

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125764 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 61/04 (2006.01) C02F 1/52 (2006.01)
B01D 65/08 (2006.01) C02F 1/56 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/70 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01) C02F 1/76 (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058072

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-082778 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平尾 孝典 (HIRAO, Takanori) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 松本 克美(MATSUMOTO, Katsumi) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 上村 啓二(UEMURA, Keiji) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 柳原 成(YANAGIHARA, Shigeru); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 1 0 番 4 号 虎ノ門ガーデン 3 1 0 号 Tokyo (JP).

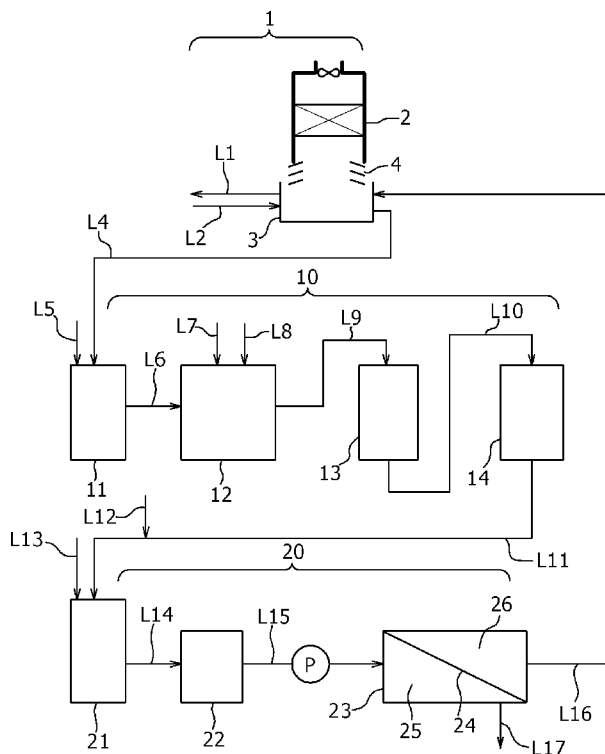
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,

[続葉有]

(54) Title: TREATMENT METHOD USING REVERSE OSMOSIS MEMBRANE

(54) 発明の名称: 逆浸透膜処理方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an efficient treatment method using a reverse osmosis membrane, which removes contaminants from water to be processed containing contaminants by means of a simple structure and simple operation, while also rendering the water inert and preventing contamination and degradation of the reverse osmosis membrane. Some cooling water from a cooling water system (1) is drawn into a tank for water to be treated (11) and an aqueous solution of a combined chlorine agent is added thereto. In a pre-processing step (10): water to be processed is supplied to a coagulation tank (12), a filtration tank (13) and an activated carbon treatment tank (14) in the presence of free chlorine; coagulation treatment, solid-liquid separation and activated carbon treatment are carried out; and the total chlorine concentration of the pre-treated water is made to be 3-10mg/L and the free chlorine concentration is made to be 0.2-10g/L. In a membrane separation step (20): before pre-treated water is introduced into a pre-treated water tank (21) a reducing agent such as sodium hydrogensulfite is added thereto; and the total chlorine concentration and free chlorine concentration of the pre-treated water are reduced to zero. Then, a combined chlorine agent is added to the pre-treated water tank (21), the total chlorine concentration of the pre-treated water is adjusted to 1-5mg/L and the free chlorine concentration is adjusted to 0.1mg/L or less, and the pre-treated water is treated using the reverse osmosis filter (24).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/125764 A1



MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

汚染物質を含む被処理水を、簡単な機構と簡単な操作により、汚染物質を除去するとともに、生物不活性状態にして、RO膜の汚染、劣化を防止して、効率よくRO膜処理する方法を提案する。冷却水系1から冷却水の一部を被処理水槽11へ引き出し、結合塩素剤の水溶液を添加し、前処理工程10において、被処理水を遊離塩素の存在下に凝集槽12、濾過槽13、活性炭処理槽14へ供給して、凝集処理、固液分離、活性炭処理を行い、前処理水の全塩素濃度が3~10mg/L、遊離塩素濃度が0.2~10mg/Lとなるようにし、膜分離工程20において、前処理水を前処理水槽21へ導入する前に亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を添加して、前処理水に含まれる全塩素濃度および遊離塩素濃度をゼロにする。そして前処理水槽21へ結合塩素剤を添加し、前処理水の全塩素濃度を1~5mg/L、遊離塩素濃度を0.1mg/L以下に調整し、RO膜24で処理する。

明 細 書

発明の名称： 逆浸透膜処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、汚染性物質を含む被処理水を逆浸透膜（以下、ＲＯ膜という場合がある）を用いて処理する方法に関し、さらに詳細には、ＦＩ（ファウリングインデックス）の高い被処理水を逆浸透膜を用いて、膜の汚染、劣化を防止して処理する方法に関するものである。

背景技術

[0002] ＲＯ膜は溶質の阻止率が高いため、ＲＯ膜処理により得られる清澄な透過水は良好な水質を有するので、各種用途に有効に再利用が可能である。しかし、被処理水に濁質や有機物などのＲＯ膜を汚染する汚染性物質が含まれていると、これらの物質によって逆浸透膜が汚染され、処理の継続に伴いＲＯ膜の透過流束が低下し、あるいは脱塩率が低下するなどの問題がある。

[0003] ＲＯ膜を用いて水処理を行う場合、このようなＲＯ膜の汚染（ファウリング）を防止し、処理効率を高めるために、ＲＯ膜装置への供給水を、ＪＩＳ Ｋ ３ ８ ０ ２に定義されているファウリングインデックス（ＦＩ）、または ＡＳＴＭ Ｄ ４ １ ８ ９に定義されているシルトデンシティインデックス（ＳＤＩ）で評価し、この値が既定値以下となるように、例えばＦＩ値又はＳＤＩ値が３～４、或いはそれ以下となるように、前処理（凝集処理、固液分離、活性炭処理）を実施し、逆浸透膜供給水をある程度清澄にすることにより、逆浸透膜装置における透過流束の低下や操作圧力の上昇などの障害を避け、安定運転を継続する方法が実施されている。

[0004] 循環冷却水系では、熱源を冷却した冷却水が冷却塔で冷却される際、一部の水が蒸発するため、濁質や有機物などの汚染性物質が濃縮される。そして外部からスライムの原因となる細菌が混入し、また冷却塔で生成したスライムが剥離して混入するため、スライム対策としての殺菌も必要になる。すなわち濁質や有機物などの汚染性物質が除去されても、被処理水中に細菌が含

まれていると、細菌が膜面で増殖し、RO膜の透過流束が低下するので、被処理水に殺菌剤を添加して殺菌し、細菌の増殖による膜面の汚染を防止している。

[0005] 殺菌剤としては、一般の水系では塩素、次亜塩素酸ナトリウム等の遊離塩素剤が広く用いられているが、これらは酸化剤としてRO膜を劣化させ、性能低下させるので、酸化性を緩和させるものとして、特許文献1（日本特開平1-104310号）には、遊離塩素剤を添加して殺菌を行った後、アンモニウムイオンを添加してクロラミンを生成させる方法が提案されている。しかし特許文献1では、汚染性物質が含まれる被処理水への適用については、どの段階で、どのように適用するかなどについては、詳細に示されていない。

[0006] 特許文献2（日本特開2006-263510号）には、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とからなる結合塩素剤を含む膜分離用スライム防止剤が提案されている。特許文献2には、上記の結合塩素剤は被処理水中では、遊離塩素が一定の割合で含まれ、平衡関係に類似の関係があることが示されている。そして殺菌効果を得るためには、被処理水中に遊離塩素が検出される濃度で使用され、実施例では遊離塩素濃度が2～6mg/L、全塩素濃度が20～60mg/Lで使用されている。

[0007] ところがRO膜、特にポリアミド、アラミド系等の窒素含有基を有する高分子膜からなるRO膜は遊離塩素に侵されやすく、脱塩率、除去率等の膜分離性能が悪化するという問題があり、遊離塩素を含まない状態でRO膜処理を行うことが重要とされている。このため特許文献3（日本特開平9-57067号）では、遊離塩素剤で殺菌した後、亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤を添加して殺菌剤を消去し、RO膜処理を行うことが示されている。特許文献3では、還元剤を添加して殺菌剤を消去しても、なお不十分であるとして、銅の濃度を限定しているが、いずれにしても遊離塩素剤で殺菌した後、遊離塩素を消去することが、RO膜の劣化を防止するために必要であるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本特開平 1－1 0 4 3 1 0 号

特許文献2：日本特開 2 0 0 6－2 6 3 5 1 0 号

特許文献3：日本特開平 9－5 7 0 6 7 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、前記のような従来の問題点を解決するため、汚染物質を含む被処理水を、簡単な機構と簡単な操作により、汚染物質を除去するとともに、生物不活性状態にして、RO膜の汚染、劣化を防止して、効率よくRO膜処理する方法を提案することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は次の逆浸透膜処理方法である。

(1) 汚染性物質を含む被処理水を逆浸透膜処理する方法であって、被処理水から遊離塩素の存在下に汚染性物質を除去する前処理工程と、前処理水を結合塩素剤の存在下に逆浸透膜により膜分離する膜分離工程とを含み、

前処理工程から得られる前処理水の全塩素濃度が3～10mg/L、遊離塩素濃度が0.2～10mg/Lであり、

膜分離工程へ供給する前処理水の全塩素濃度が1～5mg/L、遊離塩素濃度が0.1mg/L以下であることを特徴とする逆浸透膜処理方法。

(2) 前処理工程から得られる前処理水に還元剤を添加した後、結合塩素剤を添加して膜分離工程に供給することを特徴とする上記(1)記載の方法。

(3) 前処理工程において、結合塩素剤を添加して、汚染性物質を除去することを特徴とする上記(1)または(2)記載の方法。

(4) 結合塩素剤が、スルファミン酸またはその塩と、遊離塩素剤とか

らなることを特徴とする上記（１）ないし（３）のいずれかに記載の方法。

（５） 前処理工程が、凝集処理、固液分離および活性炭処理から選ばれる１以上の汚染性物質を除去操作を含む上記（１）ないし（４）のいずれかに記載の方法。

（６） 還元剤が亜硫酸水素塩である上記（２）ないし（５）のいずれかに記載の方法。

[0011] 本発明において、処理に用いるＲＯ膜は、逆浸透により被処理水から塩類、有機物等の溶質を分離、除去する透過膜であり、一般に逆浸透膜処理に用いられているものが対象となる。ＲＯ膜の材質としては、ポリアミド系、特に耐塩素性の小さい芳香族ポリアミド、ポリ尿素、ポリピペラジンアミドなどの窒素含有基を有する高分子膜に対して特に有効であるが、酢酸セルローズ系、その他のＲＯ膜であってもよい。またＲＯ膜は、スパイラル型、中空糸型、管型、平膜型など任意の構造のモジュールを構成するものでもよい。

[0012] 本発明において、ＲＯ膜処理の対象とする被処理水は、汚染性物質を含む被処理水である。汚染性物質はＲＯ膜を汚染する物質であって、ＲＯ膜に付着して、透過流束や脱塩率等の膜分離性能を低下させる物質であり、濁質、有機物、コロイドなどが一般的であるが、微生物のように増殖により汚染性を増すものも含まれる。このような汚染性物質は、通常の水源から得られる水に含まれるため、これらの水がすべて本発明の対象となるが、本発明では特にＦＩ（ファウリングインデックス）の高い被処理水を用いる処理に適している。

[0013] ＦＩはＲＯ膜に対する汚染性の指標であり、ＦＩの高い被処理水はＲＯ膜に対する汚染性が高いことを示している。このようなＦＩの高い被処理水は、濁質、有機物、コロイドなどのほか、微生物を多量に含み、微生物の増殖によりＲＯ膜に対する汚染性が高まる場合が多い。このようなＦＩの高い被処理水は、自然水よりも排水等の回収水に多いが、特に循環冷却水系では、塩類や濁質等が濃縮されるほか、冷却塔で生成したスライムが剥離して混入するため、付着性の微生物が多量に含まれることになるため、微生物の増殖

性がない状態に前処理することが要求される。

- [0014] 本発明では、このような汚染性物質を含む被処理水、特に F I の高い被処理水から、前処理工程において、遊離塩素の存在下に汚染性物質を除去することにより、R O 膜に対する汚染性を解消させ、この前処理水を膜分離工程において、結合塩素剤の存在下に逆浸透膜により膜分離する。このとき前処理工程から得られる前処理水の全塩素濃度を $3 \sim 10 \text{ mg/L}$ 、遊離塩素濃度を $0.2 \sim 10 \text{ mg/L}$ とし、膜分離工程へ供給する前処理水の全塩素濃度を $1 \sim 5 \text{ mg/L}$ 、遊離塩素濃度を 0.1 mg/L 以下とすることにより、R O 膜の汚染、劣化を防止して、効率よく R O 膜処理することができる。
- [0015] 前処理工程において遊離塩素を存在させ、前処理工程から得られる前処理水を上記の全塩素濃度および遊離塩素濃度とするためには、遊離塩素剤および／または結合塩素剤を添加することができるが、前処理工程において結合塩素剤を添加して、汚染性物質を除去し、得られる前処理水を上記の全塩素濃度および遊離塩素濃度となるように、前処理工程において添加する結合塩素剤の量を調整するのが好ましい。膜分離工程へ供給する前処理水を上記の全塩素濃度および遊離塩素濃度とするためには、前処理工程から得られる前処理水に還元剤を添加し、結合塩素剤を添加することができる。
- [0016] 本発明における遊離塩素、結合塩素および全塩素は、J I S K 0400-33-10:1999 に示されており、N, N-ジエチル-1, 4-フェニレンジアミンを用いる D P D 法により Cl_2 の濃度として測定される。遊離塩素は次亜塩素酸、次亜塩素酸イオンまたは溶存塩素の形で存在する塩素とされ、結合塩素はクロロアミンおよび有機クロロアミンの形で存在する塩素とされ、全塩素は遊離塩素、結合塩素または両者の形で存在する塩素とされている。
- [0017] 遊離塩素剤は上記遊離塩素を生成する薬剤であり、活性遊離塩素剤として元素状塩素、次亜塩素酸、潜在遊離塩素剤として次亜塩素酸塩が例示されている。結合塩素剤は上記結合塩素生成する薬剤であるが、クロロアミンは、1、2 または 3 個の水素原子を塩素原子で置換したアンモニアの塩素誘導体

(モノクロロアミン (NH_2Cl)、ジクロロアミン (NHCl_2)、三塩化窒素 (NCl_3)) および同規格の測定方法で定量されるすべての有機窒素化合物の塩素誘導体とされており、スルファミン酸の塩素誘導体も含まれる。

[0018] 本発明で利用できる遊離塩素剤としては、上記塩素ガス、次亜塩素酸またはその塩のほか、亜塩素酸またはその塩、塩素酸またはその塩、過塩素酸またはその塩、塩素化イソシアヌール酸またはその塩などを用いることができる。塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、バリウム等のアルカリ土類金属塩、ニッケル等の他の金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。これらは1種以上を用いることができる。これらの中では次亜塩素酸が取扱性に優れるため好ましい。

[0019] 本発明で使用する結合塩素剤において、上記の遊離塩素が結合する窒素化合物としては、アンモニアまたはその化合物、メラミン、尿素、アセトアミド、スルファミド、サイクロラミン酸、スルファミン酸、トルエンスルホンアミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド、イソシアヌール酸、N-クロロトルエンスルホンアミド、尿酸、サッカリンまたはこれらの塩などを挙げることができる。本発明で使用する結合塩素剤は、これらの窒素化合物に上記の遊離塩素が結合したものである。本発明で使用する結合塩素剤としては、上記の窒素化合物と遊離塩素剤とを混合して反応させたもの、特にそれぞれを水溶液の状態で混合して反応させたものが好ましい。水溶液の濃度としては、全塩素濃度換算で5～10重量%、好ましくは5.5～7.5重量%とするのが好ましい。

[0020] このような結合塩素剤としては、前記特許文献1に示されたクロラミン、前記特許文献2に示された塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とからなる結合塩素剤のほか、クロラミン-T (N-クロロ-4-メチルベンゼンスルホンアミドのナトリウム塩)、クロラミン-B (N-クロロベンゼンスルホンアミドのナトリウム塩)、N-クロロパラニトロベンゼンスルホンアミドのナトリウム塩、トリクロロメラミン、モノ-もしくはジクロロメラミンのナトリウム塩またはカリウム塩、トリクロロイソシアヌレート、モ

ノーもしくはジクロロイソシアヌール酸のナトリウム塩またはカリウム塩、モノーもしくはジクロロスルファミン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、モノクロロヒダントインもしくは1, 3-ジクロロヒダントインまたはその5, 5-アルキル誘導体等が挙げられる。

[0021] これらの中では、前記特許文献2に示された遊離塩素剤とスルファミン酸化合物とからなる結合塩素剤はスルファミン酸を含み、スライム剥離性を有するので好ましい。特にスルファミン酸化合物と遊離塩素剤との混合比は、N：有効塩素（モル比）で1：0.45～0.60、好ましくは1：0.45～0.55とするのが好ましい。水溶液の濃度としては、全塩素濃度換算で5～10重量%、好ましくは5.5～7.5重量%とするのが好ましい。スルファミン酸は、 $R^1R^2NSO_3H \cdots [1]$ で表されるアミド硫酸で、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立にH、炭素数1～6の炭化水素基である。このようなスルファミン酸としては、 R^1 、 R^2 がそれぞれHである狭義のスルファミン酸が好ましいが、N-メチルスルファミン酸、N, N-ジメチルスルファミン酸、N-フェニルスルファミン酸なども使用できる。これらのスルファミン酸は、遊離（粉末状）の酸の状態で用いても良く、またナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩などの塩であっても良い。上記のN：有効塩素（モル比）は、Nにより構成されるスルファミン酸のモル数と、前記JIS K 0400-33-10：1999により測定される塩素系酸化剤の Cl_2 のモル数との比に相当する。また水溶液の濃度は、前記JIS K 0400-33-10：1999により測定される遊離塩素および結合塩素濃度を、 Cl_2 として全塩素濃度換算で示される値である。

[0022] 本発明では、膜分離工程に先立って、被処理水から遊離塩素の存在下に汚染性物質を除去する前処理工程を行う。前処理工程において、汚染性物質を除去する操作としては、濁質、有機物、コロイド、微生物その他のRO膜に対し汚染性を示す物質を除去できる操作であれば制限はなく、公知のものが採用できる。好ましい操作としては、凝集処理、固液分離および活性炭処理から選ばれる1以上の汚染性物質の除去操作を採用でき、特に凝集処理、濾

過分離および活性炭処理の組合せが好ましい。

[0023] 本発明では、このような汚染性物質を除去する前処理工程を遊離塩素の存在下に行い、前処理工程から得られる前処理水の全塩素濃度が $3 \sim 10 \text{ mg/L}$ 、好ましくは $5 \sim 7 \text{ mg/L}$ 、遊離塩素濃度が $0.2 \sim 10 \text{ mg/L}$ 、好ましくは $1 \sim 5 \text{ mg/L}$ であるように前処理工程を行う。前処理工程を遊離塩素の存在下に行うということは、前処理工程を殺菌状態に維持することを意味する。従来の前処理でも、これらの分離操作の前または後に、殺菌処理が行われることがあるが、分離操作の前または後に設けられる液の貯留部、滞留部において微生物が増殖することがあり、これにより前処理水に微生物が流出し、RO膜で増殖する場合があったので、本発明では、前処理工程を遊離塩素の存在下に行うことにより、前処理水に微生物が流出するのを防止する。

[0024] 前処理工程から得られる前処理水の全塩素濃度が $3 \sim 10 \text{ mg/L}$ 、遊離塩素濃度が $0.2 \sim 10 \text{ mg/L}$ となるように、前処理工程を遊離塩素の存在下に行う。このためには、前記遊離塩素剤を添加してもよいが、遊離塩素剤とともに、あるいは遊離塩素剤に代えて、前記結合塩素剤を添加することができる。結合塩素剤は遊離塩素剤に比べて酸化力（ORP）は低い、窒素化合物が遊離塩素を保持して貯留し、徐々に放出する機能を有するので、持続性に優れ、また遊離塩素の放出後は遊離塩素を添加するだけで、遊離塩素を保持して貯留し、結合塩素剤として回復するので、好適である。

[0025] 前記の通り、結合塩素剤は被処理水中では、遊離塩素が一定の割合で含まれ、平衡関係に類似の関係があるので、結合塩素剤を添加することにより、前処理工程の全工程にわたり、全塩素濃度が $3 \sim 10 \text{ mg/L}$ 、遊離塩素濃度が $0.2 \sim 10 \text{ mg/L}$ となるようにコントロールできれば、結合塩素剤の添加だけで前処理工程の塩素濃度コントロールができることになる。このような結合塩素剤は、前処理工程の初めに1回だけ添加してもよく、また全塩素濃度および遊離塩素濃度を維持するように連続的または間欠的に添加してもよい。いずれにしても塩素濃度を測定してコントロールができるので、

制御が容易である。

- [0026] 前処理工程において、遊離塩素の存在下に汚染性物質を除去する操作、例えば遊離塩素の存在下に凝集処理、濾過分離等を行えば、被処理水中の微生物は殺菌され、濁質、有機物、コロイド等とともに分離除去され、しかも前処理工程を通して全塩素濃度および遊離塩素濃度が所定値以上に維持されているため、前処理水中に微生物が残留することはない。
- [0027] 本発明では、このような前処理水を膜分離工程において、結合塩素剤の存在下にRO膜により膜分離するが、前処理水的全塩素濃度が $1 \sim 5 \text{ mg/L}$ 、好ましくは $1 \sim 3 \text{ mg/L}$ 、遊離塩素濃度が 0.1 mg/L 以下、好ましくは 0.05 mg/L 以下となる条件で膜分離工程へ供給する。RO膜は遊離塩素により損傷を受ける恐れがあるため、遊離塩素濃度が 0.1 mg/L 以下とするが、このような条件では、前処理工程で殺菌されないで流出した微生物や、膜分離工程で混入した微生物が増殖する可能性を排除できない。このため膜分離工程へ供給する前処理水的全塩素濃度を上記範囲に維持する。
- [0028] 膜分離工程へ供給する前処理水を上記的全塩素濃度および遊離塩素濃度とするためには、前処理工程から得られる前処理水に還元剤を添加し、残留塩素の一部を消去することにより調整してもよいが、前処理工程から得られる前処理水に過剰の還元剤を添加し、残留塩素の全部を消去した後、結合塩素剤を添加して前記全塩素濃度および遊離塩素濃度に調整すると、膜分離工程に供給する前処理水的全塩素濃度および遊離塩素濃度を正確に調整することができ、RO膜の劣化の防止に好都合である。前処理水に添加する還元剤としては、残留塩素の少なくとも一部を消去するものであれば制限はないが、亜硫酸水素ナトリウムのような亜硫酸水素塩が好ましい。
- [0029] このようにして膜分離工程へ供給する前処理水を上記的全塩素濃度および遊離塩素濃度とすると、前処理工程において殺菌された前処理水を殺菌のまま維持し、RO膜において微生物が増殖して膜面を汚染するのを防止することができる。膜分離工程ではRO膜処理により、被処理水は濃縮されるので

、残留塩素の一部が消去されても殺菌濃度を維持することができ、このためRO膜において微生物が増殖して膜面を汚染するのを防止する状態を長く維持することができる。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、汚染性物質を含む被処理水を逆浸透膜処理する方法において、被処理水から遊離塩素の存在下に汚染性物質を除去する前処理工程と、前処理水を結合塩素剤の存在下に逆浸透膜により膜分離する膜分離工程とを含み、前処理工程から得られる前処理水の全塩素濃度が3～10mg/L、遊離塩素濃度が0.2～10mg/Lであり、膜分離工程へ供給する前処理水の全塩素濃度が1～5mg/L、遊離塩素濃度が0.1mg/L以下とすることにより、汚染物質を含む被処理水を、簡単な機構と簡単な操作により、汚染物質を除去するとともに、生物不活性状態にして、RO膜の汚染、劣化を防止して、効率よくRO膜処理を行うことができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]実施形態の逆浸透膜処理方法のフロー図である。
[図2]実施例1の生産水量と差圧の変化を示すグラフである。
[図3]実施例1の脱塩率の変化を示すグラフである。
[図4]比較例1の生産水量と差圧の変化を示すグラフである。
[図5]比較例1の脱塩率の変化を示すグラフである。
[図6]比較例2の生産水量と差圧の変化を示すグラフである。
[図7]比較例2の脱塩率の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、本発明の実施形態を図1により説明する。図1において、1は冷却水系であって、冷却塔2を含む。10は前処理工程であって、被処理水槽11、凝集槽12、濾過槽13、活性炭処理槽14を含む。20は膜分離工程であって、前処理水槽21、保安フィルタ22、RO膜処理装置23を含む。RO膜処理装置23はRO膜24により、濃縮液室25と透過液室26に区画されている。

- [0033] 冷却水系 1 では、冷却塔 2 の冷却水ピット 3 からライン L 1 を通して冷却水を供給し、ライン L 2 から戻り水を冷却水ピット 3 へ循環し、冷却塔 2 により循環水を冷却して循環するように構成されている。冷却塔 2 において水分の一部を蒸発させて冷却することにより、冷却水は濃縮され、ルーバ 4 から汚染性物質や微生物が混入するため、冷却水ピット 3 にスケール防止剤やスライムコントロール剤等を添加して冷却水処理が行われる。
- [0034] 前処理工程 10 では、冷却水ピット 3 から冷却水の一部を被処理水として、ライン L 4 を通して被処理水槽 11 へ引き出し、貯留する。ライン L 5 から被処理水槽 11 へ遊離塩素剤および／または結合塩素剤の水溶液を添加し、被処理水が遊離塩素の存在下に汚染性物質を除去できるように調製する。被処理水槽 11 からライン L 6 を通して、遊離塩素を含む被処理水を凝集槽 12 へ供給し、ライン L 7 から PAC 等の無機凝集剤、ライン L 8 からポリアクリルアミド等の高分子凝集剤を添加し、攪拌して凝集処理を行う。これにより被処理水中の濁質、有機物、コロイド、微生物等は凝集フロックに取り込まれる。
- [0035] 凝集処理液はライン L 9 から濾過槽 13 へ供給して、凝集フロックを濾過分離する。濾過水はライン L 10 から活性炭処理槽 14 へ供給して、凝集処理で除去できない有機物その他の汚染性物質を吸着除去する。これにより微生物等は殺菌された状態で、被処理水中の濁質、有機物、コロイド等の他の汚染性物質とともに除去され、前処理水は殺菌性雰囲気を維持する。前処理工程 10 から得られる前処理水の全塩素濃度が $3 \sim 10 \text{ mg/L}$ 、遊離塩素濃度が $0.2 \sim 10 \text{ mg/L}$ となるようにライン L 5 から被処理水槽 11 に添加する結合塩素剤の量を決めるが、他の場所への分割注入、あるいは連続注入を行ってもよい。なお、本実施の形態のように活性炭処理槽 14 を有する場合は、活性炭が遊離塩素を分解するため、活性炭処理槽 14 の出口において、遊離塩素濃度は 0.2 mg/L をそれほど超えて大きくなることはない。上限の 10 mg/L は活性炭処理槽 14 を有さない場合の濃度である。
- [0036] 膜分離工程 20 では、活性炭処理槽 14 の処理水、すなわち前処理工程 1

0から得られる前処理水は、ラインL 1 1から前処理水槽2 1へ導入し、貯留する。このときラインL 1 2からラインL 1 1へ亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を添加して、前処理水に含まれる全塩素濃度および遊離塩素濃度をゼロにする。そしてラインL 1 3から前処理水槽2 1へ結合塩素剤を添加し、前処理水槽2 1内の前処理水の全塩素濃度を1～5 mg/L、遊離塩素濃度を0.1 mg/L以下に調整する。

[0037] 前処理水槽2 1内の前処理水は、ラインL 1 4から保安フィルタ2 2を通して、さらにラインL 1 5からポンプPにより加圧し、RO膜処理装置2 3の濃縮液室2 5に供給し、RO膜2 4によりRO膜処理を行う。これにより透過液室2 6に透過した透過液はL 1 6から冷却塔2の冷却水ピット3へ循環し、濃縮液室2 5で濃縮した濃縮液はL 1 7から系外へ排出される。前処理水槽2 1内の前処理水の全塩素濃度を1～5 mg/L、遊離塩素濃度を0.1 mg/L以下に調整することにより、RO膜2 4に供給される前処理水の殺菌状態を維持し、RO膜において微生物が増殖して膜面を汚染するのを防止することができる。

[0038] この場合、前処理工程の全体にわたり遊離塩素の存在下に汚染性物質を除去することにより、被処理水に含まれる微生物を殺菌した状態で他の汚染性物質とともに除去して、前処理水中に微生物が残留することを防止し、しかも殺菌性の状態を維持するため、膜分離工程へ供給する前処理水の遊離塩素濃度を0.1 mg/L以下としても、結合塩素剤により殺菌性雰囲気を維持することができ、微生物の増殖によるRO膜の汚染を防止することができる。

実施例

[0039] 以下、本発明の実施例、比較例について説明する。

[0040] 〔実施例1〕：

図1に従って冷却水の前処理およびRO処理を行った。被処理水としての冷却水の水質は、pH：6.8、電気伝導度：589 mS/m、酸消費量（4.8）：28 mg/L（as CaCO_3 ）、TOC：6.6 mg/L、C

l : 1380 mg/L、SO₄ : 955 mg/L、Na : 979 mg/Lである。

[0041] 前処理工程 10 では、スルファミン酸 0.4 重量%および次亜塩素酸ナトリウム 0.3 重量%（有効塩素として）の 2 種類の水溶液をそれぞれ被処理水槽 11 へ添加して、凝集槽 12 で凝集処理、濾過槽 13 で濾過分離、活性炭処理槽 14 で活性炭処理を行った。凝集処理は PAC 80 mg/L および高分子凝集剤クリフロック PA-331（栗田工業（株）製、商標）を 2 mg/L 添加し攪拌してフロックを形成した。濾過分離は粒径 0.45 mm、均等係数 1.4 の砂および粒径 0.9 mm のアンスラサイトからなるろ材を用いる二層濾過層に SV = 10 で通液してろ過を行った。活性炭処理は石炭系活性炭クリコール WG-160（栗田工業（株）製、商標）を用いる活性炭層に SV = 15 で通液して活性炭処理を行った。被処理水槽 11 へのスルファミン酸 0.4 重量%水溶液と次亜塩素酸ナトリウム 0.3 重量%水溶液の添加量は、活性炭処理水の全塩素濃度が 5 mg/L、遊離塩素濃度が 0.5 mg/L を管理値として調整した。

[0042] 活性炭処理水の水質は、pH : 7.4、電気伝導度 : 746 mS/m、酸消費量 (4.8) : 38 mg/L (as CaCO₃)、TOC : 6.5 mg/L、Cl : 1770 mg/L、SO₄ : 1150 mg/L、Na : 985 mg/L であった。被処理水と活性炭処理水の全塩素濃度と遊離塩素濃度を表 1 に示す。

[0043] [表1]

表 1

計測地点	全塩素濃度(mg/L)	遊離塩素濃度(mg/L)	測定方法
被処理水	5.1	0.22	D P D 法
活性炭処理水	4.5	0.20	D P D 法

[0044] 活性炭処理槽 14 の活性炭処理水をライン L 11 から前処理水槽 21 へ導入する際、ライン L 12 から 10 重量%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を、亜

硫酸水素ナトリウムが15 mg/Lとなるように添加して、前処理水に含まれる全塩素濃度および遊離塩素濃度をゼロにした。そして水酸化ナトリウム10重量%、スルファミン酸16重量%および次亜塩素酸ナトリウム6重量%（有効塩素として）の混合水溶液反応物（pH>13）からなる結合塩素剤をラインL13から前処理水槽21へ結合塩素剤を添加した。なお、前処理水槽21への結合塩素剤の添加量は、前処理水槽21出口での全塩素濃度が1.2 mg/L、遊離塩素濃度が0.05 mg/Lとなるよう制御した。

[0045] 前処理水槽21内の前処理水を、ラインL14から保安フィルタ22を通して、さらにラインL15からポンプPにより1.5 MPaに加圧し、RO膜処理装置23の濃縮液室25に供給し、RO膜24によりRO膜処理を行った。RO膜処理装置は芳香族ポリアミド系RO膜の4インチスパイラル型RO膜エレメント（日東電工（株）製、ES20-D4）を1本ベッセルに充填したものを用了。

[0046] 活性炭処理槽14出口、前処理水槽21入口および出口の全塩素濃度と遊離塩素濃度を表2に示す。

[0047] [表2]

表 2

計測地点	全塩素濃度(mg/L)	遊離塩素濃度(mg/L)	測定方法
活性炭処理槽出口	4.5	0.20	DPD法
前処理水槽入口	0.5	0.0	DPD法
前処理水槽出口	1.2	0.05	DPD法
(重亜硫酸ナトリウム添加率：15 mg/L)			

[0048] 上記の条件で3ヶ月の連続運転を行ったが、その間RO膜は劣化せず、RO膜の差圧は増大せず、スライムトラブルは発生しなかった。この間の生産水量と差圧の変化を図2に、脱塩率の変化を図3に示すが、運転開始から差圧が増大せず、透過水量が低下しないことから、スライムによる閉塞障害が起こっていないことが確認できる。また運転開始から脱塩率が低下していないことから、RO膜に汚れが付着し、またはRO膜が劣化して、生産水の水質低下が起こっていないことが確認できる。

[0049] 〔比較例 1〕：

実施例 1 において、RO 膜へ供給する前処理水にさらに塩素剤を添加して、全塩素濃度が 13 mg/L 、遊離塩素濃度が 0.2 mg/L として供給したときの生産水量と差圧の変化を図 4 に、脱塩率の変化を図 5 に示すが、RO 膜の性能低下が認められる。

[0050] 〔比較例 2〕：

実施例 1 において、前処理工程における被処理水に塩素剤を添加せず、遊離塩素濃度が 0.0 mg/L のときの処理結果として、生産水量と差圧の変化を図 6 に、脱塩率の変化を図 7 に示すが、スライム生成によるフラックスの低下が認められる。

[0051] 〔参考試験例 1～3〕：

実施例 1 で用いた冷却水のブロー水とその他の廃水の混合排水を、スライムコントロール剤無添加で 3 日間通水して汚染した保安フィルタを解体して、汚染物が付着した $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ のフィルタを取出して試験片とした。この試験片を 300 mL の純水に、実施例 1 で前処理水槽 2 に添加したのと同じ結合塩素剤を添加して全塩素濃度および遊離塩素濃度を調整した試験液に 3 日間浸漬した。3 日後の、各試験液の濁度およびフィルタの目視観察結果を表 3 に示す。表 3 に示す通り、全塩素濃度が 1.7 mg/L 程度では十分にフィルタに付着した汚染物を剥離できず、全塩素濃度が 8 mg/L の液を用いたものでは十分に汚染物を剥離除去できていることから、この程度の塩素濃度で前処理を行う必要があることがわかる。

[0052] 〔表 3〕

表 3

	試験液 1	試験液 2	試験液 3
全塩素濃度(mg/L)	0.0	1.5	8.0
遊離塩素濃度(mg/L)	0.0	0.05	0.27
3 日後の試験液濁度	15.9	17.7	42.8
3 日後のフィルタ の目視観察結果	ゲル状汚染物 認められる	ゲル状汚染物 認められる	ゲル状汚染物 痕跡程度

産業上の利用可能性

[0053] 本発明は、汚染性物質を含む被処理水を逆浸透膜を用いて処理する方法、特に冷却水系等のF I（ファウリングインデックス）の高い被処理水を逆浸透膜を用いて、膜の汚染、劣化を防止して膜分離処理する方法に利用可能である。

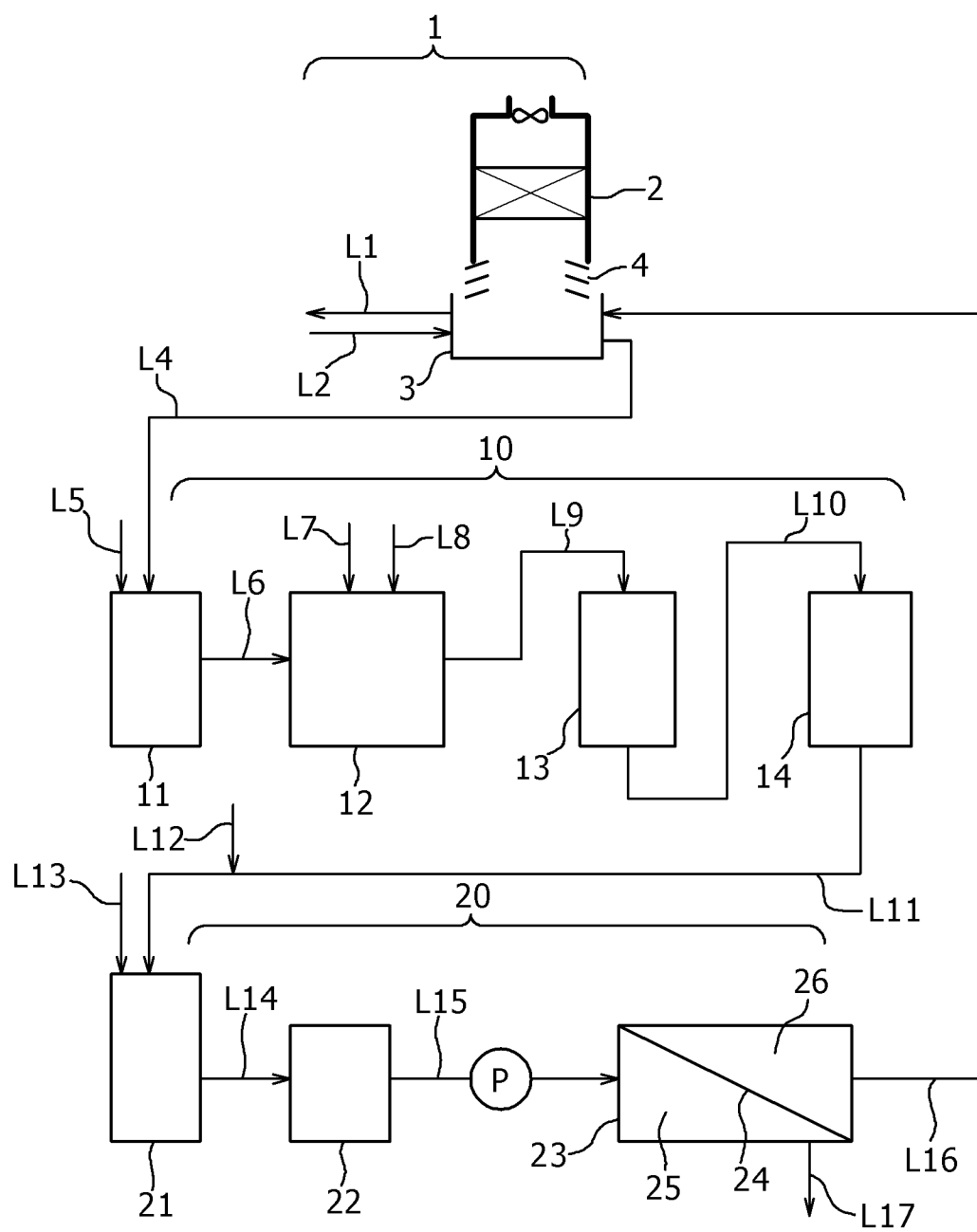
符号の説明

[0054] 1：冷却水系、2：冷却塔、3：冷却水ピット、4：ルーバ、10：前処理工程、11：被処理水槽、12：凝集槽、13：濾過槽、14：活性炭処理槽、20：膜分離工程、21：前処理水槽、22：保安フィルタ、23：RO膜処理装置、24：RO膜、25：濃縮液室、26：透過液室。

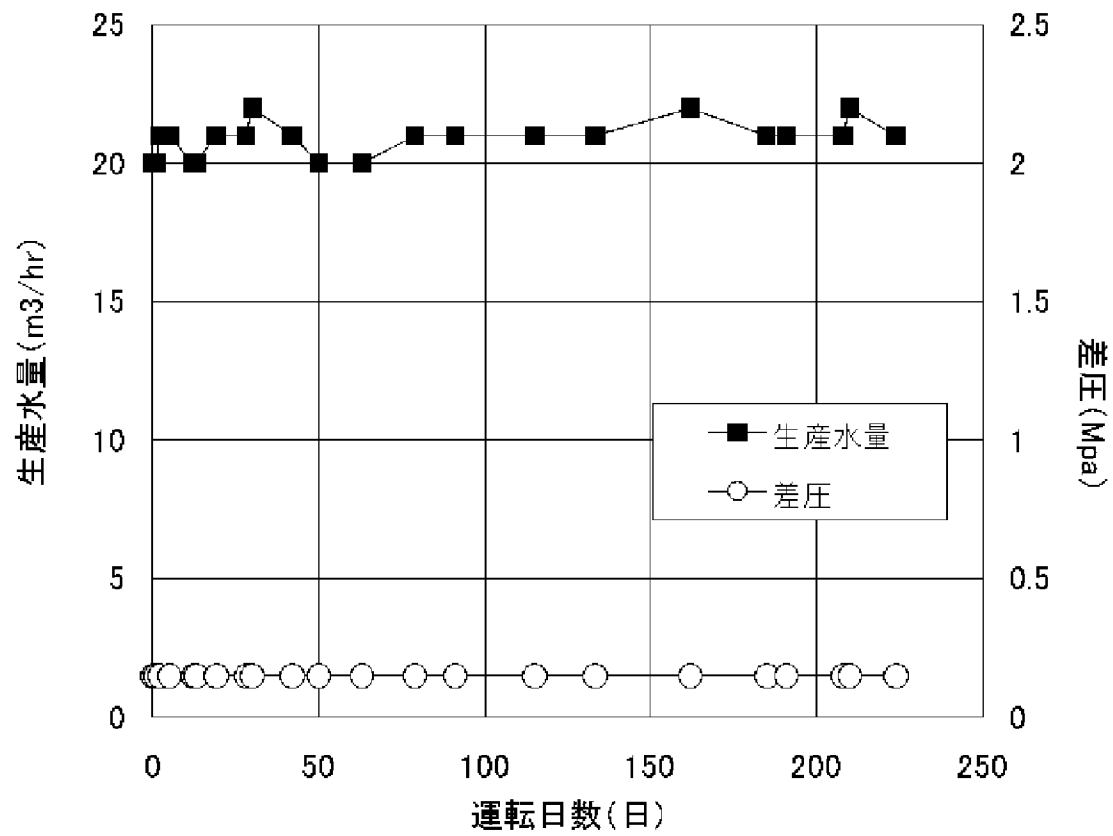
請求の範囲

- [請求項1] 汚染性物質を含む被処理水を逆浸透膜処理する方法であって、
被処理水から遊離塩素の存在下に汚染性物質を除去する前処理工程と、
前処理水を結合塩素剤の存在下に逆浸透膜により膜分離する膜分離工程とを含み、
前処理工程から得られる前処理水の全塩素濃度が $3 \sim 10 \text{ mg/L}$ 、遊離塩素濃度が $0.2 \sim 10 \text{ mg/L}$ であり、
膜分離工程へ供給する前処理水の全塩素濃度が $1 \sim 5 \text{ mg/L}$ 、遊離塩素濃度が 0.1 mg/L 以下であることを特徴とする逆浸透膜処理方法。
- [請求項2] 前処理工程から得られる前処理水に還元剤を添加した後、結合塩素剤を添加して膜分離工程に供給することを特徴とする請求項1記載の方法。
- [請求項3] 前処理工程において、結合塩素剤を添加して、汚染性物質を除去することを特徴とする請求項1または2記載の方法。
- [請求項4] 結合塩素剤が、スルファミン酸またはその塩と、遊離塩素剤とからなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。
- [請求項5] 前処理工程が、凝集処理、固液分離および活性炭処理から選ばれる1以上の汚染性物質を除去操作を含む請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。
- [請求項6] 還元剤が亜硫酸水素塩である請求項2ないし5のいずれかに記載の方法。

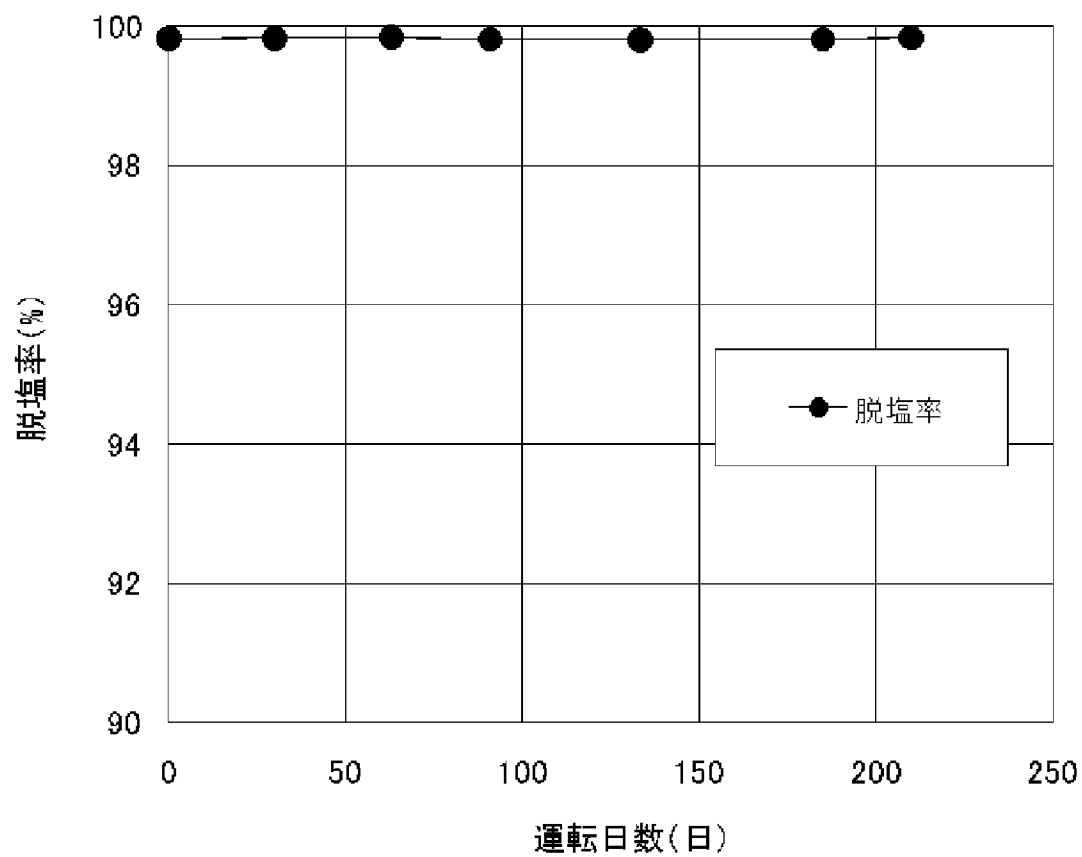
[図1]



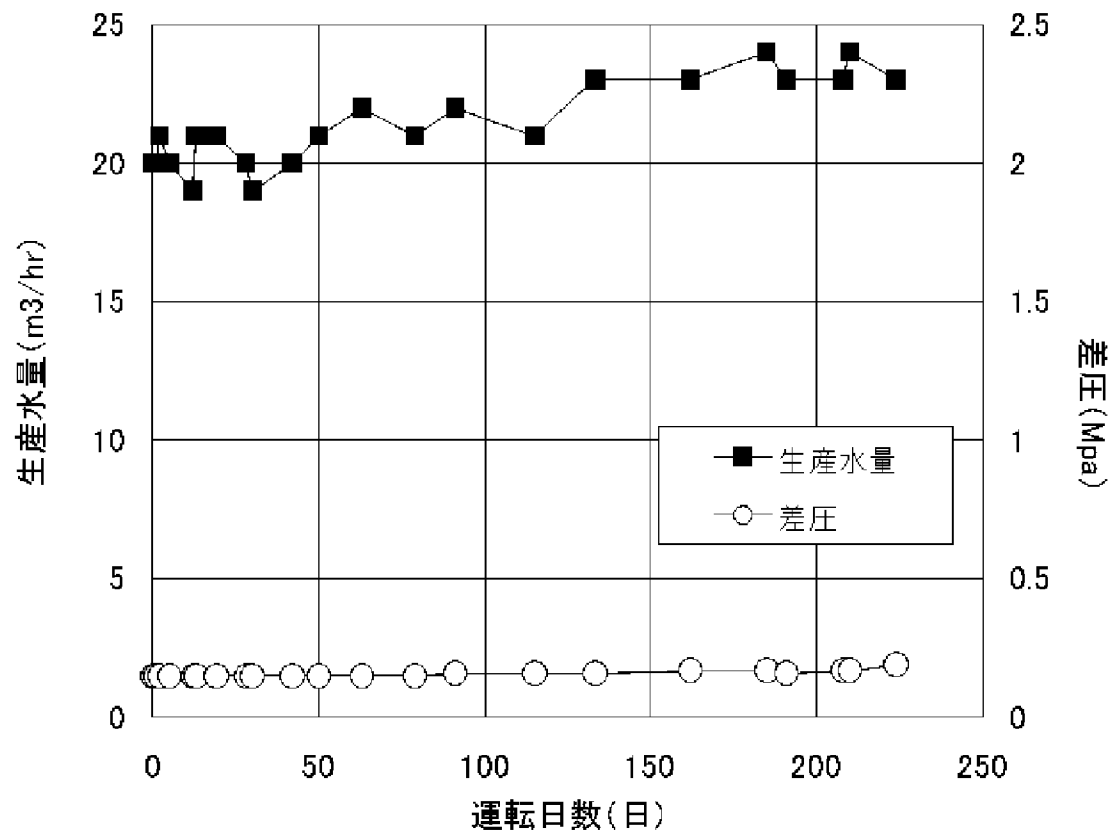
[図2]



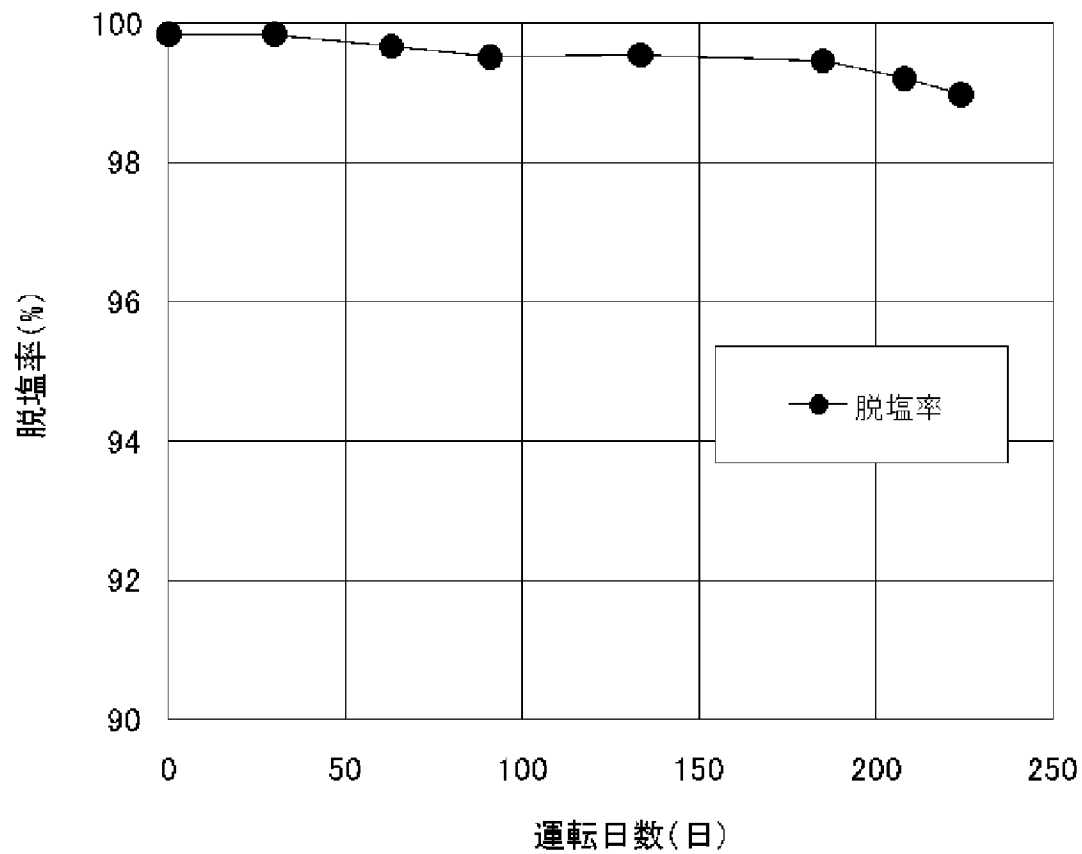
[図3]



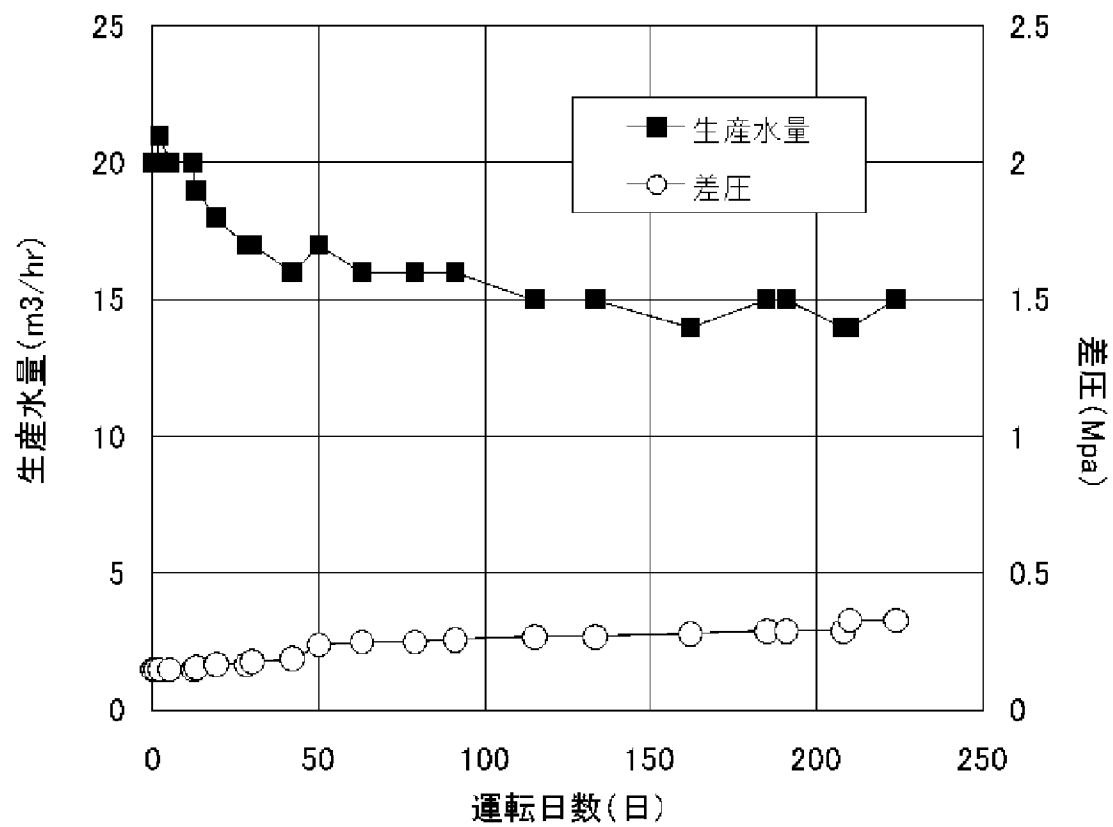
[図4]



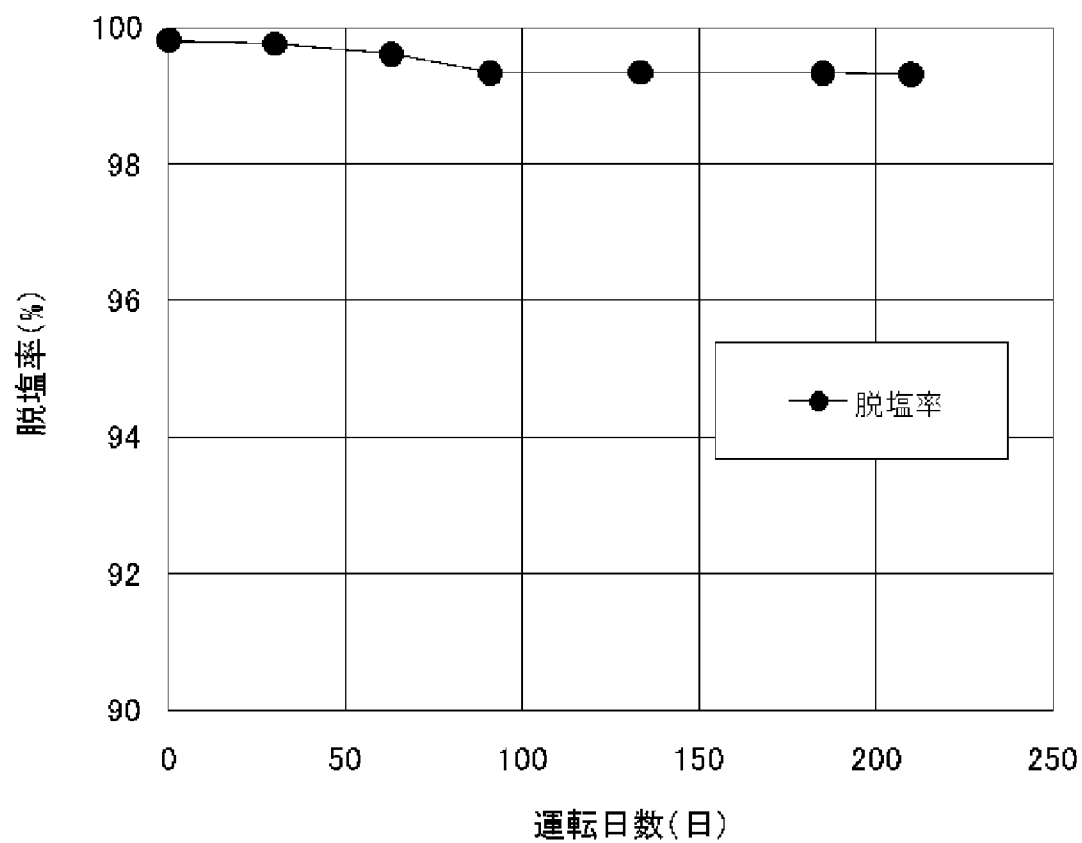
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D61/04(2006.01)i, B01D65/08(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/50(2006.01)i, C02F1/52(2006.01)i, C02F1/56(2006.01)i, C02F1/70(2006.01)i, C02F1/76(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D61/04, B01D65/08, C02F1/28, C02F1/44, C02F1/50, C02F1/52, C02F1/56, C02F1/70, C02F1/76

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-57076 A (Toray Industries, Inc.), 04 March 1997 (04.03.1997), paragraphs [0009], [0013] to [0017]; fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-263510 A (Kurita Water Industries Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims; paragraphs [0014], [0058] (Family: none)	1-6
A	WO 2009/028315 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), entire text & US 2010/0206809 A	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June, 2011 (02.06.11)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2011 (14.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058072

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-135506 A (Toray Industries, Inc.), 29 May 1989 (29.05.1989), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2009-240902 A (Toray Industries, Inc.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 1-104310 A (Kurita Water Industries Ltd.), 21 April 1989 (21.04.1989), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 9-57067 A (Toray Industries, Inc.), 04 March 1997 (04.03.1997), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D61/04(2006.01)i, B01D65/08(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/50(2006.01)i, C02F1/52(2006.01)i, C02F1/56(2006.01)i, C02F1/70(2006.01)i, C02F1/76(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D61/04, B01D65/08, C02F1/28, C02F1/44, C02F1/50, C02F1/52, C02F1/56, C02F1/70, C02F1/76

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 9-57076 A（東レ株式会社）1997.03.04, 【0009】、【0013】－【0017】、図1（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2006-263510 A（栗田工業株式会社）2006.10.05, 特許請求の範囲、【0014】、【0058】（ファミリーなし）	1-6
A	WO 2009/028315 A1（栗田工業株式会社）2009.03.05, 全文 & US 2010/0206809 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

川合 理恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4 D

4 0 4 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 1-135506 A (東レ株式会社) 1989. 05. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-240902 A (東レ株式会社) 2009. 10. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 1-104310 A (栗田工業株式会社) 1989. 04. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 9-57067 A (東レ株式会社) 1997. 03. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-6