

(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9月9日(09.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/108610 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/76 (2006.01) C02F 3/10 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C02F 3/12 (2006.01)
C02F 3/06 (2006.01) C02F 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054810
- (22) 国際出願日: 2011年3月2日(02.03.2011)
- (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 2010-049232 2010年3月5日(05.03.2010) JP
特願 2010-152324 2010年7月2日(02.07.2010) 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): 新井 伸哉 (ARAI Nobukazu) [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). 育野 望 (IKUNO Nozomu) [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).

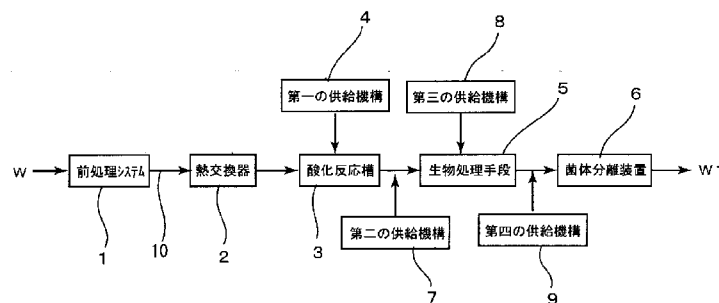
- (74) 代理人: 早川 裕司, 外 (HAYAKAWA, Yuzi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂六丁目6番15号 赤坂ウイングビル4階 特許業務法人 SANSUI 国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, 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.
- (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 (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,

[続葉有]

(54) Title: WATER TREATMENT METHOD AND ULTRAPURE WATER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 水処理方法及び超純水製造方法

[図1]



- 1 Pretreatment system
- 2 Heat exchanger
- 3 Oxidation reaction tank
- 4 First supply mechanism
- 5 Biological processing means
- 6 Bacteria separation device
- 7 Second supply mechanism
- 8 Third supply mechanism
- 9 Fourth supply mechanism

(57) Abstract: The disclosed water treatment method improves the ability to remove urea by introducing raw water, which contains organic matter (particularly urea), into a reaction tank (3); adding water soluble bromide salts and an oxidizer to induce oxidation treatment of urea and subsequently performing biological processing by using a biological processing means (5). By using the disclosed water treatment method, the total organic carbon (TOC) in the raw water, particularly urea, can be decomposed to a high degree.

(57) 要約: 水処理方法は、有機物特に尿素を含有する原水を反応槽3に導入し、水溶性臭化物塩と酸化剤を添加して尿素を酸化処理した後、生物処理手段5で生物処理することにより、尿素の除去性能を高める。かかる水処理方法によれば、原水中のTOC、特に尿素を高度に分解することができる。

WO 2011/108610 A1

WO 2011/108610 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： 水処理方法及び超純水製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、原水の水処理方法及びこの水処理方法で処理した処理水を用いた超純水製造方法に関し、特に原水中の尿素を高度に除去することができる水処理方法及びこの水処理方法で処理した処理水を用いた超純水製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、市水、地下水、工水等の原水から超純水を製造する超純水製造装置は、基本的に、前処理装置、一次純水製造装置及び二次純水製造装置から構成される。このうち、前処理装置は、凝集、浮上、濾過装置で構成される。一次純水製造装置は、2基の逆浸透膜分離装置及び混床式イオン交換装置、或いは、イオン交換純水装置及び逆浸透膜分離装置で構成され、また、二次純水製造装置は、低圧紫外線酸化装置、混床式イオン交換装置及び限外濾過膜分離装置で構成される。

[0003] このような超純水製造装置においては、その純度の向上への要求が高まってきており、これに伴いT O C成分の除去が求められている。超純水中のT O C成分のうち、特に尿素はその除去が困難であり、T O C成分を低減すればするほど尿素の除去がT O C成分の含有率に与える影響が大きい。そこで、超純水製造装置に供給される水中から尿素を除去することにより、超純水中のT O Cを十分に低減することが特許文献1及び2に記載されている。

[0004] 特許文献1には、前処理装置に生物処理装置を組み込み、原水中の尿素を、この生物処理装置で分解することが記載されている。また、特許文献2には、被処理水（原水）に臭化ナトリウム及び次亜塩素酸ナトリウムを添加し、原水中の尿素を、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{NaBr} + 3\text{NaClO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{Na}^+ + 3\text{Br}^- + 3\text{Cl}^-$ なる反応式に従って分解することが記載されている。なお、特許文献2の[0030]、[0039]段落およ

び図 1 には、臭化ナトリウム及び次亜塩素酸ナトリウムの添加によって尿素を分解処理した水を、活性炭塔に通水し、残留する次亜塩素酸ナトリウムを分解除去することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 6－6 3 5 9 2 号公報

特許文献2：特開平 9－9 4 5 8 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 に記載されるような生物処理は、負荷変動への追従性が乏しいために、原水中の尿素濃度が大きく増加した場合には、尿素除去処理が追い付かず、尿素的除去性能が低下して、処理水に残存する尿素濃度が高くなる、という問題点がある。

[0007] また、特許文献 2 に記載の水処理方法のように、臭化ナトリウム及び次亜塩素酸塩を原水に多量に添加した場合には、超純水製造プロセスにおけるイオン交換装置への負荷が徒に高くなる、という問題点がある。イオン交換装置への負荷が高くなると、イオン交換樹脂量やイオン交換樹脂の再生頻度等が増加して、超純水の製造コストが増加するとともに、超純水の製造効率が低下する等のおそれがある。

[0008] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、原水中の T O C、特に尿素を高度に分解することができる水処理方法を提供することを目的とする。また、本発明は、この水処理方法を利用した超純水製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、第一に本発明は、有機物を含有する原水に水溶性臭化物塩と酸化剤とを添加する酸化処理工程を有する水処理方法において、さらに生物処理工程を有することを特徴とする水処理方法を提供する（

発明 1)。

[0010] 上記発明（発明 1）によれば、水溶性臭化物塩及び酸化剤を添加して実施する酸化処理と、生物の働きにより有機物を分解する生物処理と、の組合せにより原水を処理することにより、水溶性臭化物塩及び酸化剤の添加量を抑えつつも、生物処理による尿素の除去作用を得ることができる。このため、超純水製造プロセスにおけるイオン交換装置への負荷を抑えるとともに尿素の除去性能を高めることができる。

[0011] 上記発明（発明 1）においては、前記生物処理工程の給水に易生分解性の有機物、及び／又はアンモニア性の窒素源を添加することが好ましい（発明 2）。

[0012] 尿素の除去には、BOD 資化細菌又は硝化細菌が関与している。上記発明（発明 2）によれば、原水に水溶性臭化物塩及び酸化剤を添加して原水中の尿素の一部を酸化分解する一方、生物処理工程の給水に易生分解性の有機物を添加することにより、炭素源として有機物を用いる従属栄養細菌である BOD 資化細菌の活性・増殖が高まり、また、有機物を分解、資化する際に一定比率（一般的には $BOD : N : P = 100 : 5 : 1$ ）で必要となる窒素源（N 源）として尿素を摂取・分解することにより、尿素の除去性能が高まると考えられる。

[0013] また、原水に水溶性臭化物塩及び酸化剤を添加して原水中の尿素の一部を酸化分解した後、生物処理工程の給水にアンモニア性の窒素源を添加することにより、炭素源として無機炭素（二酸化炭素、重炭酸、炭酸）を用いる独立栄養細菌、いわゆる硝化細菌の活性・増殖が高まる。そして、アンモニア→亜硝酸→硝酸の酸化過程において、尿素 $(NH_2)_2CO$ が分解することにより、アンモニア性窒素と無機炭素との両方が摂取できるため、尿素の除去性能が高まると考えられる。

[0014] 上記発明（発明 1, 2）においては、前記酸化処理工程を前記生物処理工程の前に行うことが好ましい（発明 3）。かかる発明（発明 3）によれば、まず酸化処理工程により、原水中の尿素を粗除去した後、生物処理工程にて

残留分の尿素の除去を行うことで、尿素などの難分解性の有機物を効率よく分解・除去することができる。

[0015] 上記発明（発明１～３）においては、前記生物処理を生物担持担体を有する生物処理手段により行うことが好ましい（発明４）。また、上記発明（発明４）においては、前記生物担持担体が活性炭であることが好ましい（発明５）。かかる発明（発明４，５）によれば、生物処理手段が生物担持担体を用いた生物膜法であるため、流動床の場合よりも生物処理手段からの菌体の流出を抑制することができ、処理の効果が高く、かつその効果を長期間維持することができる。

[0016] 上記発明（発明１～５）においては、前記生物処理の後段においてさらに還元処理を行うことが好ましい（発明６）。

[0017] 酸化処理工程においては、塩素系の酸化剤（次亜塩素酸など）などを用いることが多いが、これらはアンモニア性の窒素源と反応し結合塩素化合物を形成することがある。結合塩素は遊離塩素と比較して酸化力は低いが、後段の処理において処理部材の酸化劣化を引き起こす可能性があるため、還元処理することにより、この結合塩素化合物を無害化することができる。

[0018] また、第二に本発明は、上記発明（発明１～６）に係る水処理方法で得られた処理水を一次純水装置及び二次純水装置で処理して超純水を製造することを特徴とする超純水製造方法を提供する（発明７）。

[0019] 上記発明（発明７）によれば、一次純水装置及び二次純水装置の前段の生物処理（水処理）において、尿素が十分に分解除去されているため、高純度の超純水を効率よく製造することができる。

発明の効果

[0020] 本発明の水処理方法によれば、原水中のＴＯＣ、特に尿素を高度に分解することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図１]本発明の一実施形態に係る水処理方法を実施する処理装置を示す系統図である。

[図2] 上記実施形態に係る水処理方法を利用した超純水製造方法を実施する超純水製造装置を示す系統図である。

[図3] 実施例 2 ～ 4 の尿素除去効果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について説明する。図 1 は、本発明の一実施形態に係る水処理方法を実施する処理装置を示す概略図である。

[0023] 図 1 において、1 は図示しない原水貯槽から供給される原水 W の前処理システムであり、この前処理システム 1 で処理された原水 W は、熱交換器 2 で所定の温度に調整された後、酸化反応槽 3（以下、単に「反応槽」と称する。）に供給される。この反応槽 3 は、単槽、又は 2 槽以上の複槽構造となっていて、水溶性臭化物塩及び酸化剤を供給する第一の供給機構 4 が付設されている。反応槽 3 は生物処理手段 5 に連通していて、さらに生物処理手段 5 は、菌体分離装置 6 に連続しており、これらの各種装置で処理された後、処理水 W 1 として一次純水装置に供給される。上述したような処理装置において、反応槽 3 の後段には、還元剤を供給する第二の供給機構 7 が設けられている。また、生物処理手段 5 には、易分解性有機物又はアンモニア性の窒素源を供給する第三の供給機構 8 が付設されていて、生物処理手段 5 の給水にこれらを供給可能となっている。さらに、生物処理手段 5 の後段には還元剤及びスライムコントロール剤を供給する第四の供給機構 9 が設けられている。なお、10 は配管である。

[0024] 上述のような構成の処理装置は、有機物を含有する原水に水溶性臭化物塩及び酸化剤を添加する酸化処理工程を実施するための反応槽 3 と、原水を生物処理する生物処理工程を実施するための生物処理手段 5 と、を備える。図 1 において、酸化処理工程及び生物処理工程の順序は制限されないが、生物処理工程の前に酸化処理工程が行われるように処理装置を構成することが好ましい。この理由は、酸化処理において、原水中の尿素濃度が急激に増加した場合には、臭化物塩及び酸化剤の添加量を増加させて酸化処理水中の尿素

濃度を通常の処理水レベル程度にし、また、原水中の尿素濃度が低い場合には、臭化物塩及び酸化剤の添加量を少なくして生物処理される水中の尿素濃度レベルを通常レベルにすることができるためである。よって、酸化処理において負荷の変動を平坦化して、生物処理を安定化させることができるとともに、原水中の尿素を粗除去した後、尿素などの難分解性の有機物を効率よく分解・除去することができる。

[0025] 上述したような構成の処理装置において処理対象となる原水Wは、有機物を含むものであり、地下水、河川水、市水、その他の工業用水、半導体製造工程からの回収水等を用いることができる。この原水（処理対象水）W中の有機物中に尿素が含まれ、該原水W中の尿素濃度は、 $5 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 、特に $5 \sim 100 \mu\text{g/L}$ 程度であるのが好適である。

[0026] また、前処理システム1としては、超純水の製造工程における一般的な前処理システム又はこれと同様の処理が好適である。具体的には、凝集・加圧浮上・濾過等からなる処理システムを用いることができる。なお、原水Wとして市水を用いる場合など、濁質成分が少ない場合には、この前処理システム1は設けなくても良い。

[0027] 第一の供給機構4から反応槽3に添加される水溶性臭化物塩としては、例えば、臭化ナトリウムなどの臭化アルカリを用いることができる。また、酸化剤としては、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素等の塩素系酸化剤などを用いることができる。

[0028] また、この反応槽3の後段においては、酸化剤の残存量が多い場合には、必要に応じ第二の供給機構7から配管10に還元剤を供給するのが好ましい。この還元剤としては、二酸化硫黄等の低級酸化物；チオ硫酸塩、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硝酸塩等の低級酸素酸塩；鉄(II)塩等の低原子価金属塩；ギ酸、シュウ酸、L-アスコルビン酸等の有機酸又はその塩；ヒドラジン、アルデヒド類、糖類等を用いることができる。これらの中で、亜硝酸塩、亜硫酸塩、鉄(II)塩、二酸化硫黄、重亜硫酸塩、又はシュウ酸、L-アスコルビン酸若しくはそれらの塩を好適に用いることができる。

- [0029] また、本実施形態において、生物処理手段5とは、下水等の廃水中の汚濁物質を生物学的作用により分解、安定化させる処理を行う手段のことであり、好気性処理と嫌気性処理とに区別される。一般的に有機物は、生物処理により酸素呼吸・硝酸呼吸・発酵過程等で分解されて、ガス化されるか、微生物の体内に取り込まれ、汚泥として除去される。また、窒素（硝化脱窒法）やりん（生物学的リン除去法）の除去処理もできる。このような生物処理を行う手段を一般に生物反応槽という。このような生物処理手段5としては、特に制限はないが、生物担持担体の固定床を有するものが好ましい。特に、菌体の流出が少ない下向流方式の固定床が好ましい。
- [0030] 生物処理手段5を固定床とする場合、固定床を必要に応じて洗浄するのが好ましい。これにより、生物（菌体）の増殖による固定床の閉塞、マッドボール化、尿素の分解除去効率の低下等が生じることが防止される。この洗浄方法には特に制限はなく、例えば逆洗、すなわち、原水の通水方向と逆方向に洗浄水を通水して担体を流動化させ、堆積物の系外への排出、マッドボールの粉碎、生物の一部の剥離等を行うようにするのが好ましい。
- [0031] また、固定床の担体の種類に特に制限はなく、活性炭、アンスラサイト、砂、ゼオライト、イオン交換樹脂、プラスチック製成形品等が用いられるが、酸化剤の存在下で生物処理を実施するためには、酸化剤の消費量の少ない担体を用いるのが好ましい。ただし、生物処理手段に高濃度の酸化剤流入する可能性がある場合には、酸化剤を分解し得る活性炭等の担体を用いるのが好ましい。このような活性炭等を用いることにより、原水中の酸化剤の濃度が高い場合であっても、菌体が失活、死滅することが防止される。また、このような活性炭等を用いることにより、生物処理手段に流入する酸化剤の許容量が大きくなるために、酸化処理後の水中に残存する酸化剤の濃度を減少させるべく還元処理を行う場合には、当該還元処理を緩和できる。例えば、還元処理において、還元剤添加量を低減でき、また、還元剤添加量の制御を簡易化できる。よって、純水製造プロセスでのイオン負荷の増大をさらに抑制できる。

- [0032] また、第三の供給機構 8 により生物処理手段 5 の供給水に添加される易分解性有機物としては、酢酸、クエン酸などの有機酸、酢酸ナトリウムなど有機酸塩、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトンなど有機溶媒、その他の汎用的な易生分解性の有機物を好適に用いることができる。これらの中では、添加した有機物が処理しきれずに生物処理水に残留した場合にも、後段処理として実施する逆浸透膜処理やイオン交換樹脂によるイオン交換処理において除去可能であるという観点から、イオン性のある有機物である酢酸ナトリウムなどの有機酸塩をより好適に用いることができる。
- [0033] また、アンモニア性の窒素源としては、特に制限はなく、有機性、無機性いずれのアンモニア性窒素源も好適に用いることができる。これらのなかでは添加したアンモニア性の窒素源が処理しきれずに生物処理水に残留した場合にも、後段の処理において除去が容易であるという観点から、イオン性を有するアンモニア性の窒素源として塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムなどのアンモニウム塩を好適に用いることができる。
- [0034] また、本実施形態の水処理方法において、生物処理工程の給水に易生分解性の有機物、及び／又はアンモニア性の窒素源を添加する目的は、酸化処理及び生物処理のみを行って尿素を除去する場合と比較して、さらに高い尿素除去性能を得ることにある。そのためには、より尿素除去性に優れた菌体を獲得・保持することが好ましく、この観点からアンモニア性の窒素源として、尿素および尿素誘導体を添加しても良い。ただし、尿素および尿素誘導体の一部は、イオン性がないため、後段の処理での除去が期待できないので、多量に添加した場合には、生物処理および後段処理でも除去できず末端まで残留してしまう可能性が高い。したがって、尿素および尿素誘導体を添加する場合には、添加濃度は最小限とし、アンモニウム塩等でアンモニア性の窒素源としての必要量を補完する方法が好ましい。
- [0035] そして、生物処理手段 5 の後段での第四の供給機構 9 からの還元剤及び／又はスライムコントロール剤の配管 10 への添加、及び菌体分離装置 6 は、必ずしも必要ではなく、状況に応じていずれか 1 以上を適宜設けることがで

きるものである。具体的には、生物処理手段５の後段で酸化剤等の流出が認められる場合や、菌体の流出が認められる場合には、必要に応じ第四の供給機構９から還元剤及び／又はスライムコントロール剤を配管１０に添加することができる。この還元剤及びスライムコントロール剤のうち、還元剤としては、前述した第二の供給機構７から供給するものと同じものを用いることができる。

[0036] また、スライムコントロール剤としては、後述する一次純水装置（一次純粋システム）などにおけるＲＯ後膜処理、イオン交換処理などで酸化劣化などによる悪影響を及ぼさない殺菌剤が好ましく、例えば、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（クロラミンより安定性が高い結合塩素剤）、過酸化水素などを用いることができる。

[0037] さらに、菌体の流出が認められる場合には、菌体分離装置６を設けるのが望ましい。この菌体分離装置６は、生物処理手段５の処理水中に含まれる菌体（生物担体より剥離してしまった菌体）により引き起こされる一次純水装置などの後段処理での障害（配管の詰まり、差圧上昇といったスライム障害、ＲＯ膜のバイオフィウリングなど）の回避を目的に必要に応じて設けられるものであり、具体的には、膜ろ過（孔径０．１μm程度のカートリッジフィルタを用いた膜ろ過処理）、凝集ろ過などを用いることができる。

[0038] 次に上述したような構成の装置及び添加剤等を用いた本実施形態の水処理方法について説明する。

[0039] まず、原水Ｗを前処理システム１に供給して、原水Ｗ中の濁質成分を除去することにより、該濁質成分により後段の生物処理手段５での尿素の分解除去効率が低下するのを抑制するとともに、生物処理手段５の圧力損失の増加を抑制する。

[0040] そして、熱交換器２により、この前処理した原水Ｗを該原水Ｗの水温が低い場合には加温し、高い場合には冷却して、所定の水温、好ましくは２０～４０℃程度となるように温度調節を実施する。すなわち、後述する水溶性臭化物塩及び酸化剤を添加して尿素を粗除去する反応槽３での反応は物理化学

反応であり、水温が高いほど反応速度が高まり分解効率が向上する。一方、水温が高すぎる場合には反応槽 3 および接続配管 10 等に耐熱性を持たせる必要が生じ、設備コストの増大に繋がる。また、原水 W の水温が低い場合には、尿素の粗除去能力の低下につながる。具体的には、生物反応は水温が 40℃以下であれば、基本的には水温が高いほど生物活性および除去速度は向上する。しかしながら、水温が 40℃を超えると、逆に生物活性および除去効率は低下する傾向を示すことがある。これらの理由より、処理水温は 20～40℃程度が好ましい。したがって、原水 W の初期の温度が上記範囲内であれば、何もしなくてもよい。

[0041] このようにして、必要に応じて温度調整を行った原水 W を反応槽 3 に供給し、この反応槽 3 に第一の供給機構 4 から水溶性臭化物塩及び酸化剤を添加することにより、尿素の酸化分解（粗除去）を行う。ここで、水溶性臭化物塩の添加量は、0.5～50 mg/L（臭素イオン換算）であるのが好ましい。水溶性臭化物塩の添加量が 0.5 mg/L 未満では、有機物成分の酸化分解が十分でない一方、50 mg/L を超えると、添加量に応じて尿素の除去効果はある程度高まるものの、後段の生物処理手段 5 に悪影響を及ぼすおそれがあるばかりか、イオン負荷の増大により後段の一次純水装置の負荷の増大に繋がることから好ましくない。なお、上記一次純水装置の負荷としては、例えば、逆浸透膜処理における浸透圧増大に伴う運転コストの上昇や塩類濃度増大に伴うスケール障害、あるいはイオン交換処理に給水イオン負荷増大に伴う採水量低下（再生頻度の増加）などが挙げられる。

[0042] また、酸化剤の添加量は、使用する酸化剤の種類によって異なるが、例えば、塩素系酸化剤を用いる場合、遊離有効塩素濃度で 1～10 mg/L 程度、特に 1～5 mg/L 程度、具体的には 2 mg/L 程度とすればよい。塩素系酸化剤の添加量が 1 mg/L 未満では、有機物成分の酸化分解が十分でない一方、10 mg/L を超えても、それ以上の効果の向上が得られないばかりか、残存する酸化剤（遊離塩素を含む）が増加するため、この遊離塩素の除去のために必要となる還元剤の添加量が多くなりすぎる。

- [0043] この反応槽 3 での酸化処理した原水 W に対して、第二の供給機構 7 から還元剤を添加して還元処理を行う。この還元処理は、必ずしも必要ではなく、酸化剤の残存量が高い場合にのみ行えばよい。還元処理を行う場合における還元剤の添加量は、前述した酸化剤の残存濃度に応じて必要に応じて添加適量を添加するのが好ましい。例えば、還元剤として亜硫酸ナトリウムを用い残留塩素を還元する場合、亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) と次亜塩素酸イオン (ClO^-) とが当モルとなるように添加すればよく、安全率を考慮し 1.2 ~ 3.0 倍量を添加すればよい。処理水の酸化剤濃度には変動があることから、より好ましくは、処理水の酸化剤濃度を監視し、酸化剤濃度に応じ還元剤添加量を制御することが好ましい。また、簡易的には、定期的に酸化剤濃度を測定し、測定濃度に応じた添加量を適宜設定する方法を用いてもよい。なお、上述の遊離残留塩素濃度、全残留塩素濃度の管理値 ($< 1 \text{ mg/L} \cdot \text{as Cl}_2$) は、生物担体である粒状活性炭が残留塩素除去能を有することを前提とした管理値であり、生物担体に残留塩素除去能がない場合には、残留塩素未検出を管理値 ($< 0.02 \text{ mg/L} \cdot \text{as Cl}_2$) として制御する必要がある。
- [0044] 上述したような、酸化剤濃度の検出手段としては、酸化還元電位 (ORP) などが挙げられる。また、残留塩素に関しては残留塩素計 (ポーラログラフ法等) などが挙げられる。
- [0045] 続いて、この原水 W を生物処理手段 5 に通水する。生物処理手段 5 への通水速度は、 $\text{SV } 5 \sim 50 \text{ hr}^{-1}$ 程度とするのが好ましい。この生物処理手段 5 への給水の水温は常温、例えば $10 \sim 35^\circ\text{C}$ でよく、pH はほぼ中性、例えば 4 ~ 8 であることが好ましい。
- [0046] 本実施形態の水処理方法では、この原水 W に対し、生物処理手段 5 において第三の供給機構 8 により易分解性有機物又はアンモニア性の窒素源を添加する。
- [0047] 上記易分解性有機物の添加量は、 $0.1 \sim 2 \text{ mg/L}$ ($\text{as C} = \text{炭素換算}$) とすればよい。易分解性有機物の添加量が 0.1 mg/L 未満では、この

有機物を分解、資化する際に必要となる窒素源（N源）としての尿素を摂取・分解する能力が十分でない一方、 2 mg/L を超えても、さらなる尿素の分解が得られないばかりか、生物処理手段5からのリーク量が多くなりすぎるため好ましくない。

[0048] また、アンモニア性の窒素源を添加する場合、その添加量は、 $0.1 \sim 5\text{ mg/L}$ （ NH_4^+ 換算）とすればよい。具体的には、原水W中のアンモニウムイオンの濃度が上記範囲内となるように添加すればよい。原水W中のアンモニウムイオン濃度が 0.1 mg/L （ NH_4^+ 換算）未満では、硝化菌群の活性を維持するのが困難となる一方、 5 mg/L （ NH_4^+ 換算）を超えても、さらなる硝化菌群の活性が得られないばかりか、生物処理手段5からのリーク量が多くなりすぎるため好ましくない。

[0049] 易分解性有機物又はアンモニア性の窒素源を、原水Wに対して上記範囲で添加することにより、約10～30日経過後の生物処理手段5における処理水W1中の尿素濃度を $5\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下、特に約 $3\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下に維持することができる。

[0050] 上記易分解性有機物又はアンモニア性の窒素源は、常時添加する必要はなく、例えば生物担体交換時の立上げ期間のみ添加する方法、あるいは一定期間毎に添加、無添加を繰り返す方法等を用いることができる。このように常時アンモニア性の窒素源を添加しないことにより、易分解性有機物又はアンモニア性の窒素源の添加コストを低減することもできる、という効果も奏する。

[0051] さらに、本実施形態においては、生物処理手段5からの生物処理水中に酸化剤や菌体等の流出が認められる場合には、第四の供給機構9からの還元剤及び／又はスライムコントロール剤を添加する。

[0052] 具体的には、生物処理の給水中に遊離塩素が存在し、アンモニア性の窒素源としてアンモニウム塩等を添加する場合、遊離塩素とアンモニウムイオンとが反応し結合塩素（クロラミン）が生成する。結合塩素は遊離塩素と比較して活性炭でも除去し難い成分であり、生物処理水に結合塩素がリークする

こととなる。結合塩素は遊離塩素と比較して酸化力は低い成分と言われているが、平衡反応により結合塩素から再度遊離塩素が生成することも知られており、後段の一次純水処理システム等での酸化劣化を引き起こす可能性がある。以上の理由より生物処理手段５の後処理として必要に応じて還元処理を実施することが好ましい。

[0053] また、スライムコントロール剤は、生物処理手段５の処理水中に含まれる菌体（生物担体より剥離してしまった菌体）により引き起こされる後段処理での障害（配管の詰まり、差圧上昇といったスライム障害、ＲＯ膜のバイオフィアリングなど）の回避を目的に必要なに応じて適宜添加すればよい。

[0054] また、必要に応じて菌体分離装置６により、生物処理手段５の処理水中に含まれる菌体を除去する。

[0055] これら還元剤及び／又はスライムコントロール剤の添加や菌体分離装置６による処理は、生物処理手段５からの生物処理水の水質に応じて、１又は２以上を適宜行えばよく、水質が良好であれば行わなくてもよい。

[0056] 次に、本発明の一実施形態に係る水処理方法を利用した超純水製造方法について、図２を参照して説明する。本実施形態における超純水製造方法では、原水Ｗを、前述した生物処理装置５を備えた水処理装置２１で処理した後、処理水Ｗ１を一次純水装置２２及びサブシステム（二次純水装置）２３でさらに処理する。

[0057] 一次純水装置２２は、第１の逆浸透膜（ＲＯ）分離装置２４と、混床式イオン交換装置２５と、第２の逆浸透膜（ＲＯ）分離装置２６とをこの順に配置してなる。ただし、この一次純水装置２２の装置構成はこのような構成に制限されるものではなく、例えば、逆浸透膜分離装置、イオン交換処理装置、電気脱イオン交換処理装置、ＵＶ酸化処理装置等を適宜組み合わせて構成されていてもよい。

[0058] サブシステム２３は、サブタンク２７と、熱交換器２８と、低圧紫外線酸化装置２９と、膜脱気装置３０と、混床式イオン交換装置３１と、限外濾過膜装置（微粒子除去）３２とをこの順に配置してなる。ただし、このサブシ

ステム 23 の装置構成はこのような構成に制限されるものではなく、例えば、UV 酸化処理装置、イオン交換処理装置（非再生式）、UF 膜分離装置等を組み合わせて構成されていてもよい。

[0059] このような超純水製造システムによる超純水製造方法を以下に説明する。まず、水処理装置 21 で処理した処理水 W1 を一次純水装置 22 で、第 1 の逆浸透膜（RO）分離装置 24 と、混床式イオン交換装置 25 と、第 2 の逆浸透膜（RO）分離装置 26 とにより、処理水 W1 中に残存するイオン成分等を除去する。

[0060] さらに、サブシステム 23 では、一次純水装置 22 の処理水をサブタンク 27 及び熱交換器 28 を経て低圧紫外線酸化装置 29 に導入し、含有される TOC 成分をイオン化又は分解する。さらに膜脱気装置 30 で、酸素や炭酸ガスを除去し、続いてイオン化された有機物を後段の混床式イオン交換装置 31 で除去する。この混床式イオン交換装置 31 の処理水は更に限外濾過膜装置（微粒子除去）32 で膜分離処理され、超純水を得ることができる。

[0061] 以上説明した本実施形態の水処理方法によれば、水溶性臭化物塩及び酸化剤を添加して実施する酸化処理と、生物の働きにより有機物を分解する生物処理と、の組合せにより原水を処理するため、超純水製造プロセスにおけるイオン交換装置への負荷を抑えるとともに、尿素的除去性能を高めることができる。さらに、酸化処理単独で原水を処理する場合と比較して、薬品添加量を低減できる。よって、超純水製造プロセスでのイオン負荷増大に伴う処理コストの増大、及び処理効率の低下等を抑制できる。また、除去機構の異なる 2 種の処理の組合せであるために、処理の安定化が図られやすく、また、除去対象成分の成分比等が変化する場合にも、処理性能の低下を防止することができる。

[0062] さらに、本実施形態の水処理方法によれば、原水に水溶性臭化物塩と酸化剤とを添加して原水中の尿素的を粗除去した後、生物処理工程の給水に易生分解性の有機物を添加することにより、有機物を分解、資化する際に必要となる窒素源（N 源）として残存する尿素的を摂取・分解することにより、残存す

る尿素的除去性能を高めることができる。また、アンモニア性の窒素源を添加することにより、炭素源として無機炭素（二酸化炭素、重炭酸、炭酸）を用いる独立栄養細菌、いわゆる硝化細菌の活性・増殖が高まり、尿素（ NH_2 ） $_2\text{CO}$ が分解することにより、アンモニア性窒素と無機炭素との両方が摂取できるため、残存する尿素的除去性能を高めることができる。

[0063] また、上述したような超純水製造方法によると、生物処理手段5において、尿素を十分に分解除去し、その後段の一次純水装置22及びサブシステム23でその他のTOC成分、金属イオン、その他の無機・有機イオン成分を除去することにより、高純度の超純水を効率よく製造することができる。

[0064] 以上、本発明について添付図面を参照して説明してきたが、本発明は上記実施形態に限定されず、種々の変形実施が可能である。例えば、生物処理手段5の供給水に添加する易分解性有機物とアンモニア性の窒素源とは併用してもよい。

実施例

[0065] 以下、酸化処理及び生物処理を組合せた水処理方法の実施例（実施例1）と、酸化処理及び生物処理を組合せるとともに生物処理給水に易生分解性の有機物又はアンモニア性の窒素源を添加した実施例（実施例2～4）と、を挙げて、本発明をより詳細に説明する。

[0066] [実施例1（酸化処理及び生物処理）]

図1及び図2に示すフローに基づいて、原水W（模擬原水）として市水（野木町水）に試薬尿素（キシダ化学社製）を必要に応じて適量添加したものを用いた。なお、本実施例においては、原水Wとして市水を用いたので、浄水上で前処理に相当する処理が施されているため、前処理は行わなかった。

[0067] 酸化処理は、臭化ナトリウム（ NaBr 、キシダ化学社製） 10mg/L 、次亜塩素酸ナトリウム（キシダ化学社製） 3mg/L （有効塩素濃度として）を添加し、滞留時間30分の反応槽にて行った。なお、酸化処理でのpHは成り行きとし、pH調整は行なわなかった。酸化処理におけるpHは約8である。

- [0068] 生物処理は、生物担体として粒状活性炭（栗田工業製社製、クリコールWG160、10/32メッシュ、）を円筒容器に10L充填した充填塔に通水することにより行なった。通水速度は $SV=10/h$ r（毎時通水流量÷充填活性炭量）とした。
- [0069] なお、生物分解用充填塔としては、試薬尿素にて馴養を実施し、尿素分解能が既に発現しているものを用いた。酸化処理プロセス及び生物処理プロセスの間での還元処理は実施しなかった。
- [0070] 模擬原水を、熱交換器を用いて30℃まで加温し、酸化処理し、この酸化処理水を生物処理に供給する処理を連続的に行った。この酸化処理水及び生物処理水の尿素濃度を測定したところ、尿素濃度は、模擬原水の尿素濃度90～120 μ g/Lに対し、酸化処理水で40～60 μ g/L、生物処理水で<2～3 μ g/Lであった。
- [0071] この実施例における尿素分析の手順は以下の通りである。すなわち、まず、検水の残留塩素濃度をDPD法にて測定し、相当量の重亜硫酸ナトリウムで還元処理する。（その後、DPD法にて残留塩素を測定して、0.02mg/L未満であることを確認する。）次に、この還元処理した検水をイオン交換樹脂（栗田工業社製、「KR-UM1」）に $SV50/h$ rで通水し、脱イオン処理して、ロータリーエバポレータにて10～100倍に濃縮した後、ジアセチルモノオキシム法にて尿素濃度を定量する。
- [0072] そして、実施例1について、酸化処理水の電気伝導度は18～22mS/m、生物処理水の電気伝導度は18～22mS/mであった。
- [0073] [比較例1（酸化処理のみ）]
- 酸化処理を、滞留時間30分の反応槽にて、臭化ナトリウム（キシダ化学社製、NaBr）20mg/L、及び次亜塩素酸ナトリウム（キシダ化学社製）6mg/L（有効塩素濃度として）を添加し実施した。
- [0074] 生物処理は実施せず、酸化処理水の残留塩素濃度5.5～6.0mg/L as Cl₂の還元処理のために重亜硫酸ナトリウム（キシダ化学社製）を9mg/L添加したこと以外は、実施例1同様の処理を実施した。

[0075] 還元処理後の酸化処理水の残留塩素濃度は 0.02 mg/L as Cl_2 未満であり、残留塩素の流出はないと判断した。

[0076] 比較例1について、酸化処理水の尿素濃度は、 $30\sim40\text{ }\mu\text{g/L}$ であった。また、電気伝導度は、約 30 mS/m であった。

[0077] [比較例2（酸化処理のみ）]

滞留時間を60分としたこと以外は、比較例1同様の処理を実施した。

[0078] 比較例2について、酸化処理水の尿素濃度は、 $2\sim10\text{ }\mu\text{g/L}$ 、電気伝導度は約 30 mS/m であった。

[0079] 以上の結果より、酸化処理及び生物処理を組合せた実施例1の処理水の尿素濃度は、酸化処理のみの比較例1及び比較例2の処理水の尿素濃度よりも、著しく小さい値となった。また、実施例1の処理水の電気伝導度は、比較例1及び比較例2の処理水の電気伝導度の、約 $2/3$ となった。よって、実施例1では、後段へのイオン負荷を抑制でき、原水W中の尿素を高度に除去することができることが確認された。

[0080] 次に、酸化処理及び生物処理を組合せるとともに生物処理給水に易生分解性の有機物又はアンモニア性の窒素源を添加した実施例（実施例2～4）を挙げて、本発明をより詳細に説明する。

[0081] [実施例2]

図1及び図2に示すフローを用いて、原水Wとして市水（野木町水：平均尿素濃度 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 、平均TOC濃度 $500\text{ }\mu\text{g/L}$ ）に試薬尿素（キシダ化学社製）を必要に応じ適量添加したものを用いた。

[0082] また、生物処理手段12としては、生物担体としての粒状活性炭（栗田工業社製、「クリコール WG160, 10/32メッシュ」）を円筒容器に2L充填して固定床としたものを用いた。なお、生物処理手段12の粒状活性炭としては、試薬尿素にて馴養を実施し、尿素分解能が既に発現しているものを充填槽より抜き出した粒状活性炭 0.6 L と新炭 1.4 L とを混合及び充填したものを用いた。

[0083] まず、市水（試薬尿素無添加）に対し、尿素を約 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 添加して

原水W（模擬原水）を調製した。この原水Wの水温は13～17℃であったので、熱交換器2で20～22℃に加温した。なお、試験期間中の市水自体の尿素濃度は、7～25 $\mu\text{g/L}$ であり、アンモニア性窒素濃度は0.1 mg/L 以下であり、TOCは0.4～0.7 mg/L であった。なお、本実施例においては、原水Wとして市水を用いたので、浄水上で前処理に相当する処理が施されているため、前処理は行わなかった。

[0084] この原水Wに、第一の供給機構4から、臭化ナトリウム（キシダ化学社製、 NaBr ）2 mg/L 及び次亜塩素酸ナトリウム（キシダ化学社製）2 mg/L （有効塩素濃度として）を添加し、2槽直列構成の反応槽3（第1反応槽及び第2反応槽）により滞留時間15分間で供給し、酸化処理を行った。このとき、臭化ナトリウム及び次亜塩素酸ナトリウムは第1反応槽に添加し、この第1反応槽のpHを参照しながら、硫酸を添加してpH5.5～6.0となるようにpH調整を行った。

[0085] この酸化分解後の処理水の残留塩素濃度は、遊離残留塩素濃度、全残留塩素濃度ともに約1 mg/L ・ as Cl_2 であったため、還元処理は実施しなかった。

[0086] 続いて、この原水Wを生物処理手段5に下向流にて通水した。通水速度SVは20/h r（毎時通水流量÷充填活性炭量）とした。通水後の生物処理水について、50日間にわたり尿素濃度の分析を行った。その結果を原水Wの尿素濃度、酸化処理後の尿素濃度とともに図3に示す。なお、上記通水処理においては、1日1回、10分間の逆洗を実施した。逆洗は、生物処理水にて、円筒容器下部から上部の上向流にて、 $LV=25\text{m/h r}$ （毎時通水流量÷円筒容器断面積）にて実施した。

[0087] 尿素濃度の分析の手順は以下の通りである。すなわち、まず、検水の全残留塩素濃度をDPD法にて測定し、相当量の重亜硫酸ナトリウムで還元処理する（その後、DPD法にて全残留塩素を測定して、0.02 mg/L 未満であることを確認する。）。次に、この還元処理した検水をイオン交換樹脂（「KR-UM1」、栗田工業社製）にSV50/h rで通水し、脱イオン

処理してロータリーエバポレータにて10～100倍に濃縮した後、ジアセチルモノオキシム法にて尿素濃度を定量する。

[0088] なお、通水試験期間中にpH調整は実施しなかった。試験期間中のpHは6.0～6.5であった。また、試験期間中の原水Wの溶存酸素(DO)濃度は6mg/L以上、生物処理手段5の処理水W1の溶存酸素濃度は2mg/L以上であったため、溶存酸素不足はないと判断し、溶存酸素濃度の調節は実施しなかった。また、生物処理手段5の後段での還元剤及びスライムコントロール剤の添加も実施しなかった。

[0089] 図3から明らかなように、塩化アンモニウムを添加しない通水開始から通水7日目までは、給水の尿素濃度は100～120 μ g/Lで、酸化処理水の尿素濃度60～75 μ g/Lで、処理水の尿素濃度は約40 μ g/Lであった。

[0090] 次に、通水開始から7日目に、原水Wに対して、アンモニア性の窒素源として塩化アンモニウム(キシダ化学社製)を、アンモニウムイオン濃度が約0.5mg/L(NH_4^+ 換算)となるように常時添加を開始した。

[0091] その結果、通水開始から15日目(塩化アンモニウム添加開始より8日後)ころより徐々に尿素の低下が認められ、通水開始から25日目(塩化アンモニウム添加開始より約18日)には生物処理水の尿素濃度3 μ g/L以下で安定した。

[0092] [実施例3]

実施例2において、アンモニア性の窒素源として塩化アンモニウムの代わりに、酢酸ナトリウムをTOC濃度が約0.5mg/L(炭素換算)の常時添加を行った以外は、実施例2と同様に通水試験を行い、50日間にわたり尿素濃度の分析を行った。その結果を図4にあわせて示す。

[0093] 図3から明らかなように酢酸ナトリウムの添加開始の翌日(通水開始から8日目)より徐々に尿素の低下が認められ、その後生物処理水の尿素濃度7～20 μ g/Lで安定した。

[0094] [実施例4]

実施例 2 において、塩化アンモニウムの添加を行わなかった以外は、同様に通水試験を行い、50 日間にわたり尿素濃度の分析を行った。その結果を図 3 にあわせて示す。

- [0095] 図 3 から明らかなように、酸化処理及び生物処理を組合せた実施例 2 ～ 4 では、酸化処理のみの場合と比較して、高い尿素除去性能を得ることができると確認された。さらに、生物処理工程の給水に易生分解性の有機物、及び／又はアンモニア性の窒素源を添加した実施例 2 及び実施例 3 では、当該有機物等を添加しなかった実施例 4 と比較して、さらに高い尿素除去性能を得ることができると確認された。

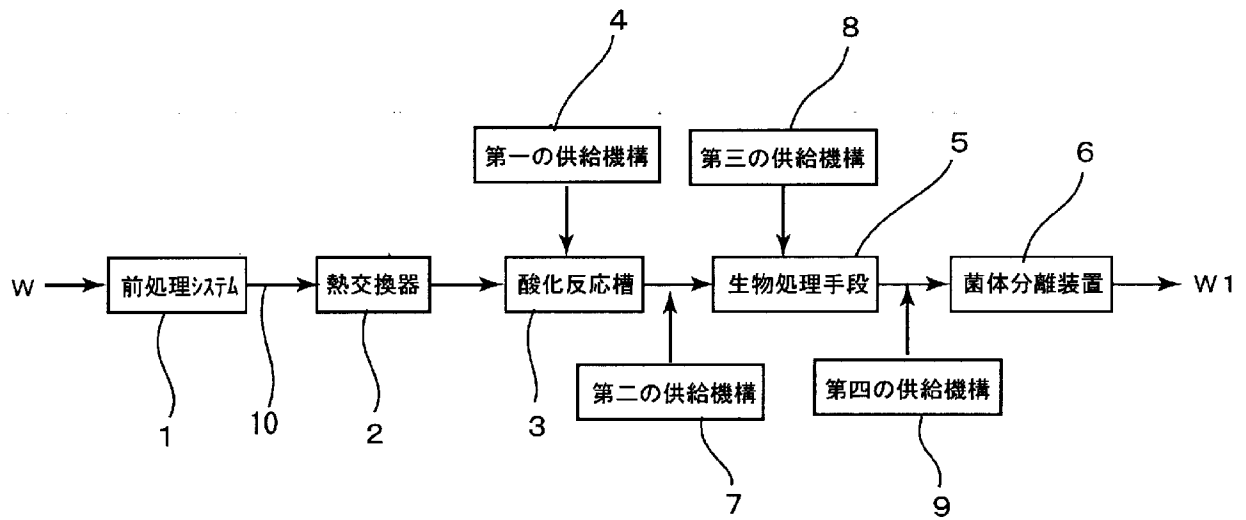
符号の説明

- [0096] 3…反応槽（酸化反応槽）
4…第一の供給機構（水溶性臭化物塩、酸化剤）
5…生物処理手段
8…第三の供給機構（易分解性有機物、アンモニア性の窒素源）
9…第四の供給機構（還元処理：還元剤、スライムコントロール剤）
22…一次純水装置
23…サブシステム（二次純水装置）
W…原水
W1…処理水

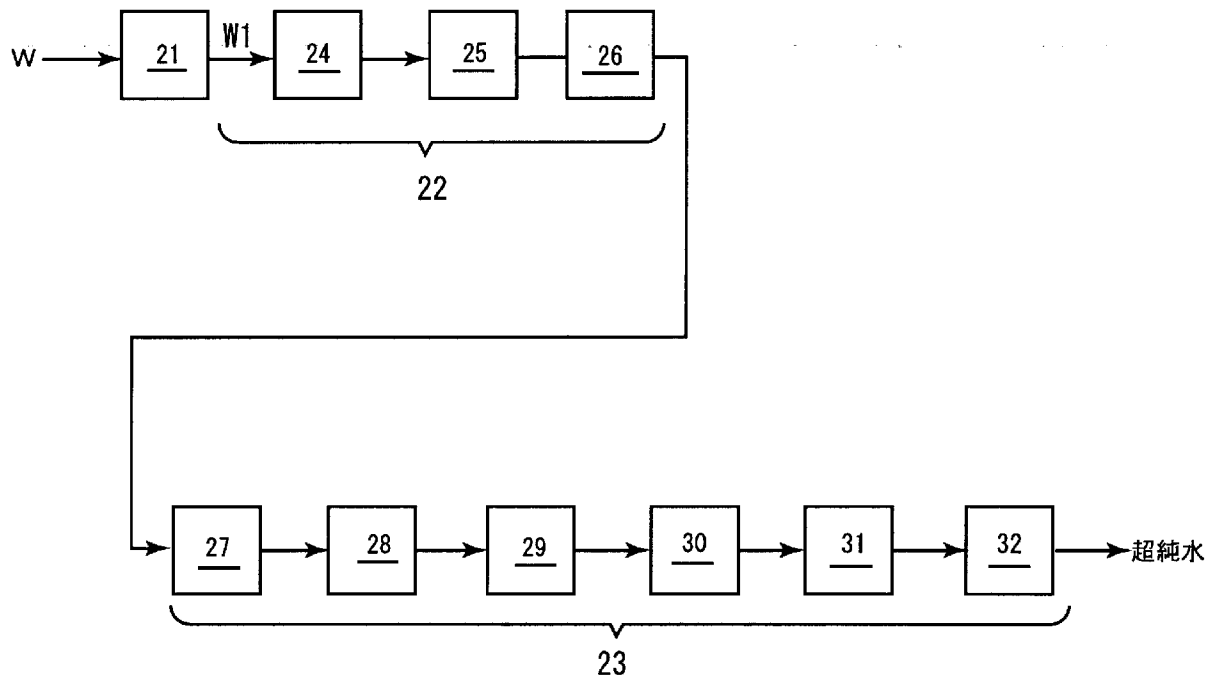
請求の範囲

- [請求項1] 有機物を含有する原水に水溶性臭化物塩と酸化剤とを添加する酸化処理工程を有する水処理方法において、
さらに生物処理工程を有することを特徴とする水処理方法。
- [請求項2] 前記生物処理工程の給水に易生分解性の有機物、及び／又はアンモニア性の窒素源を添加することを特徴とする請求項1に記載の水処理方法。
- [請求項3] 前記酸化処理工程を前記生物処理工程の前に行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の水処理方法。
- [請求項4] 前記生物処理を生物担持担体を有する生物処理手段により行うことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の水処理方法。
- [請求項5] 前記生物担持担体が活性炭であることを特徴とする請求項4に記載の水処理方法。
- [請求項6] 前記生物処理の後段においてさらに還元処理を行うことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の水処理方法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の水処理方法で得られた処理水を一次純水装置及び二次純水装置で処理して超純水を製造することを特徴とする超純水製造方法。

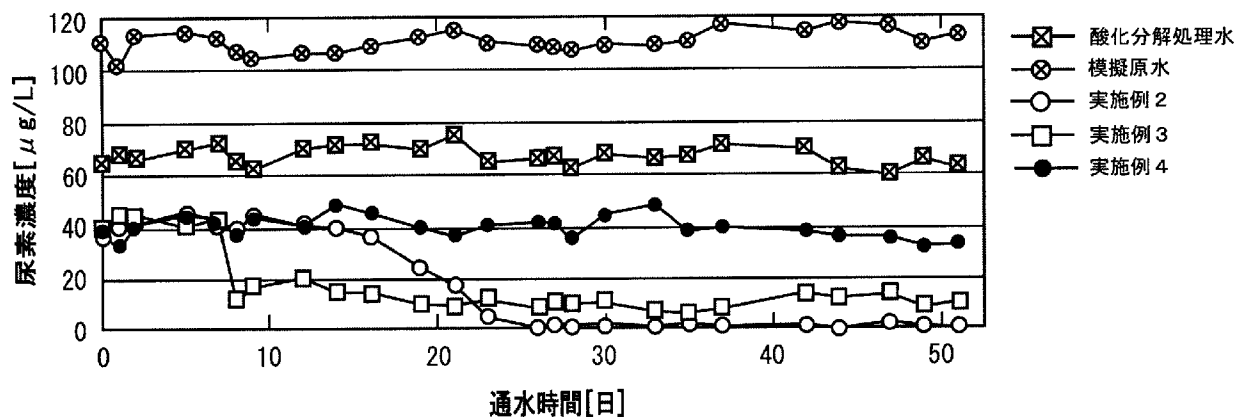
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/76(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F3/06(2006.01)i, C02F3/10(2006.01)i, C02F3/12(2006.01)i, C02F9/00(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)

C02F1/00-1/78, C02F3/00-3/34, C02F9/00

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)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6994793 B2 (Hydro-Trace Inc.), 07 February 2006 (07.02.2006), column 1, line 60 to column 2, line 22; column 3, lines 1 to 11; column 3, line 49 to column 4, line 16; column 4, lines 42 to 59; experimental examples; particularly, experimental example 1; claims; particularly, claims 16 to 20 & US 2003/0234224 A1	1-7
Y	JP 9-38670 A (Kurita Water Industries Ltd.), 10 February 1997 (10.02.1997), claims; paragraphs [0021], [0022]; examples; paragraph [0042] (Family: none)	1-7



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
09 May, 2011 (09.05.11)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054810

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-284799 A (Kurita Water Industries Ltd.), 31 October 1995 (31.10.1995), claims; paragraphs [0001], [0055] (Family: none)	1-7
Y	JP 6-63592 A (Kurita Water Industries Ltd.), 08 March 1994 (08.03.1994), claims; paragraphs [0001], [0030], [0040] & US 5385664 A & EP 585036 A1 & KR 10-0191961 B	2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F1/76(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F3/06(2006.01)i, C02F3/10(2006.01)i, C02F3/12(2006.01)i, C02F9/00(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. C02F1/00-1/78, C02F3/00-3/34, C02F9/00

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）

WPI

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	US 6994793 B2 (Hydro-Trace Incorporated) 2006.02.07, 第1欄60行-第2欄22行、第3欄1-11行、第3欄49行-第4欄16行、第4欄42-59行、実験例、特に実験例1、クレーム、特に請求項16-20 & US 2003/0234224 A1	1-7
Y	JP 9-38670 A (栗田工業株式会社) 1997.02.10, 特許請求の範囲、【0021】、【0022】、実施例、【0042】（ファミリーなし）	1-7

☒ 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 9 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 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）

小久保 勝伊

4 D

9 8 3 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

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
Y	JP 7-284799 A (栗田工業株式会社) 1995. 10. 31, 特許請求の範囲、 【0001】、【0055】 (ファミリーなし)	1 - 7
Y	JP 6-63592 A (栗田工業株式会社) 1994. 03. 08, 特許請求の範囲、【0 001】、【0030】、【0040】 & US 5385664 A & EP 585036 A1 & KR 10-0191961 B	2