

(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 2011/108478 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 3/00 (2006.01) C02F 3/02 (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01) C02F 3/06 (2006.01)
C02F 1/76 (2006.01) C02F 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054459
- (22) 国際出願日: 2011年2月28日(28.02.2011)
- (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 2010-049231 2010年3月5日(05.03.2010) JP
特願 2010-049230 2010年3月5日(05.03.2010) 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): 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

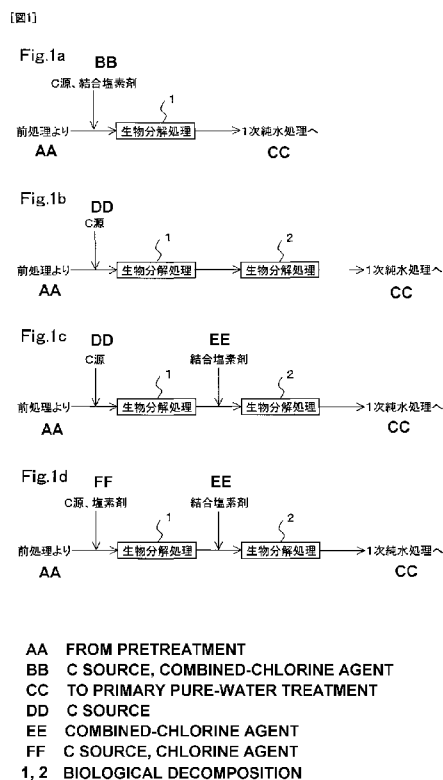
Tokyo (JP). 育野 望(IKUNO, Nozomu) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 重野剛(SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 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

[続葉有]

(54) Title: WATER TREATMENT METHOD AND PROCESS FOR PRODUCING ULTRAPURE WATER

(54) 発明の名称: 水処理方法及び超純水製造方法



(57) Abstract: A water treatment method and a process for producing ultrapure water are provided in which urea contained in raw water is decomposed to a high degree and a microorganism (cells) used in biotreatment can be inhibited from flowing out downstream. In the water treatment method in which raw water containing urea is biotreated, a carbon source is added to the raw water before the raw water is passed through a biotreatment means (1, 2) to conduct the biotreatment, the biotreatment means having a fixed bed of a support on which a microorganism is supported. By biotreating the raw water after a carbon source is added thereto, the efficiency of decomposing and removing urea is improved. By using the biotreatment means that includes a fixed bed having a microorganism supported thereon, the cells are inhibited from flowing out downstream.

(57) 要約: 原水中の尿素を高度に分解し、かつ生物処理における生物(菌体)がその下流側に流出するのを抑制することができる水処理方法及び超純水製造方法を提供する。尿素を含有する原水を生物処理する水処理方法において、炭素源を原水に添加した後、生物担持担体の固定床を有する生物処理手段1、2に通水して生物処理を行う。炭素源を原水に添加してから生物処理することにより、尿素分解除去効率が向上する。生物処理手段を生物担持担体の固定床とすることにより、菌体の下流側への流出が抑制される。



(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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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超純水製造方法に係り、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と、この水処理方法を利用し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] 近年、より高純度の超純水を製造することが求められており、そのためには、超純水中のT O Cの低減を阻む原因となっている尿素をより高度に除去する必要がある。

[0004] 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1～3に記載されている。

[0005] 特許文献1（特開平6－63592（特許3468784））では、前処理装置に生物処理装置を組み込み、この生物処理装置で尿素を分解する。特許文献2（特開平6－233997（特許3227863））では、前処理装置に生物処理装置を組み込み、被処理水（工業用水）と半導体洗浄回収水との混合水を通水する。この半導体洗浄回収水中に含有される有機物が生物処理反応の炭素源となり、尿素の分解速度が向上する。なお、この半導体洗浄回収水中にはアンモニウムイオン（ NH_4^+ ）が多量に含有されている場合があり、これが尿素と同様に窒素源となり、尿素の分解を阻害することがあ

る。特許文献3（特開平7-313994（特許3417052））には、この問題点を解決するために、被処理水（工業用水）と半導体洗浄回収水とを別々に生物処理した後に混合し、一次純水製造装置及び二次純水製造装置に通水することが記載されている。

[0006] 特許文献2のように、被処理水に炭素源を添加すると、生物処理装置の尿素分解除去効率は向上するものの、生物処理装置内の菌体の増殖量が増加し、該生物処理装置からの菌体の流出量が増加する。

[0007] また、特許文献2のように、炭素源としてアンモニウムイオンの含有量の多い半導体洗浄回収水を用いると、アンモニウムイオンが尿素の分解を阻害する。

[0008] 特許文献4（特開平9-94585（特許3919259））には、被処理水に臭化ナトリウムと次亜塩素酸ナトリウムとを添加し、水中の尿素を分解することが記載されている。なお、この特許文献4の[0030]、[0039]段落および図1には、尿素を臭化ナトリウムと次亜塩素酸ナトリウムとで分解処理した処理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。

[0009] 特許文献4では、この活性炭塔は残余の次亜塩素酸ナトリウムを分解除去するためのものであり（特許文献4の[0039]）、臭化ナトリウム及び次亜塩素酸ナトリウムを添加し分解処理した後、さらに生物活性炭処理するものではない。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平6-63592号
特許文献2：特開平6-233997号
特許文献3：特開平7-313994号
特許文献4：特開平9-94585号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、原水中の尿素を高度に分解し、かつ生物処理装置からの菌体の流出を抑制することができる水処理方法と、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第1の目的とする。
- [0012] 本発明は、アンモニウムイオンを含む被処理水でも尿素を十分に分解することができる水処理方法と、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第2の目的とする。
- [0013] 本発明は、原水中の尿素を高度に分解することができる水処理方法と、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第3の目的とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 第1態様の水処理方法は、尿素を含有する原水を生物処理する水処理方法において、原水に炭素源を添加した後、生物担持担体の固定床を有する生物処理手段に通水して生物処理を行うことを特徴とするものである。
- [0015] 第2態様の生物処理方法は、第1態様において、前記原水に酸化剤及び／又は殺菌剤を添加した後、生物処理を行うことを特徴とするものである。
- [0016] 第3態様の水処理方法は、尿素を含有する原水を生物処理する水処理方法において、原水に炭素源を添加した後、複数の生物処理手段に直列に通水して生物処理を行うことを特徴とするものである。
- [0017] 第4態様の水処理方法は、第3態様において、少なくとも最も下流側の生物処理手段が生物担持担体の固定床を有することを特徴とするものである。
- [0018] 第5態様の水処理方法は、第3又は4態様において、少なくとも1つの生物処理手段に流入する被処理水に対し、酸化剤及び／又は殺菌剤を添加することを特徴とするものである。
- [0019] 第6態様の水処理方法は、第3又は4態様において、原水に炭素源を添加した後、第1の生物処理手段に通水し、該第1の生物処理手段の処理水に対し酸化剤及び／又は殺菌剤を添加した後第2の生物処理手段に通水することを特徴とするものである。

- [0020] 第7態様の水処理方法は、第2、5及び6のいずれか1態様において、酸化剤及び／又は殺菌剤は塩素系薬剤であることを特徴とするものである。
- [0021] 第8態様の超純水製造方法は、第1ないし7のいずれか1態様に記載の水処理方法の処理水を1次純水装置及び2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ものである。
- [0022] 第1態様の水処理方法によると、原水に炭素源を添加して生物処理することにより、尿素分解除去効率が向上する。また、生物処理手段が生物担持担体の固定床よりなるため、流動床の場合よりも生物処理手段からの菌体の流出が抑制される。
- [0023] 第3態様の水処理方法によると、原水に炭素源を添加して生物処理するため、尿素分解除去効率が向上する。特に、原水を複数の生物処理手段に直列に通水して生物処理を複数回行うため、尿素分解除去効率がより向上する。また、上流側の生物処理手段から流出した菌体は、その下流側の生物処理手段で捕捉される。これにより、菌体の流出が抑制される。
- [0024] このように原水を複数の生物処理手段に直列に通水する場合、少なくとも最も下流側の生物処理手段を固定床とすることにより、菌体の流出が抑制される（第4態様）。
- [0025] 原水中に塩素剤等の酸化剤及び／又は殺菌剤を添加して生物処理することにより尿素分解効率が向上する（第2、5、6、7態様）。
- [0026] このように酸化剤及び／又は殺菌剤の存在下で生物処理すると尿素効率が向上する機構の詳細は定かではないが、酸化剤及び／又は殺菌剤が存在しない条件における優先菌種と、酸化剤及び／又は殺菌剤が存在する条件における優先菌種とでは菌種が異なり、後者の優先菌種が尿素及び尿素誘導体の分解に寄与する菌種であるためと推察される。すなわち、尿素及び尿素誘導体を効率的に分解する菌種は酸化剤及び／又は殺菌剤への耐性が高く、酸化剤及び／又は殺菌剤が存在して他の菌種が失活する条件においても活性を維持することにより優先化し、尿素の分解効率が向上するものと推察される。
- [0027] なお、原水中の酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が高過ぎると、酸化剤及び

／又は殺菌剤の酸化作用によって菌体が減少し、尿素分解効率が低下するおそれがある。また、原水中の酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が低すぎると、尿素分解効率が低くなるおそれがある。そこで、酸化剤及び／又は殺菌剤の添加量を制御したり必要に応じ酸化剤を除去したりするための還元処理を行うのが好ましい。

[0028] 原水中にアンモニウムイオンが多量（例えば $100 \sim 400 \mu\text{g/L}$ ）に含まれていると、生物処理手段における尿素の分解が阻害される。アンモニウムイオンを含む被処理水に対して、酸化剤及び／又は殺菌剤として塩素系薬剤を添加することが有効である（第7態様）。この機構の詳細は明確ではないが、アンモニウムイオンと塩素とが反応してクロラミン（結合塩素）になると、このクロラミンを生物が取り込み難くなる結果、生物が尿素を優先して分解除去するためであると推察される。

[0029] 第9態様の水処理方法は、有機物を含有する原水を生物処理する水処理方法において、この生物処理を酸化剤及び／又は殺菌剤の存在下で行うことを特徴とするものである。

[0030] 第10態様の水処理方法は、第9態様において、生物処理水中に残存する酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が所定範囲となるようにして処理を行うことを特徴とするものである。

[0031] 第11態様の水処理方法は、第10態様において、酸化剤及び／又は殺菌剤は塩素系薬剤であり、生物処理水中の全残留塩素濃度が Cl_2 として $0.02 \sim 0.1 \text{ mg/L}$ となるように該塩素系薬剤の添加又は還元処理を行うことを特徴とするものである。

[0032] 第12態様の水処理方法は、第9ないし11のいずれか1態様において、前記生物処理は原水を生物担持担体と接触させる処理であることを特徴とするものである。

[0033] 第13態様の超純水製造方法は、第9ないし12のいずれか1態様に記載の水処理方法の処理水を1次純水装置及び2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ものである。

[0034] 本発明者らは、原水中に酸化剤及び／又は殺菌剤が存在した状態で生物処理すること、特に生物処理水中に酸化剤及び／又は殺菌剤が所定量残留するようにして生物処理することにより尿素分解効率が向上することを見出し、第9～13態様を完成するに至ったものである。

[0035] このように酸化剤及び／又は殺菌剤の存在下で生物処理すると尿素効率が向上する機構の詳細は定かではないが、酸化剤及び／又は殺菌剤が存在しない条件における優先菌種と、酸化剤及び／又は殺菌剤が存在する条件における優先菌種とでは菌種が異なり、後者の優先菌種が尿素及び尿素誘導体の分解に寄与する菌種であるためと推察される。すなわち、尿素及び尿素誘導体を効率的に分解する菌種は酸化剤及び／又は殺菌剤への耐性が高く、酸化剤及び／又は殺菌剤が存在して他の菌種が失活する条件においても活性を維持することにより優先化し、尿素的分解効率が向上するものと推察される。

[0036] なお、原水中の酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が高過ぎると、酸化剤及び／又は殺菌剤の酸化作用によって菌体が減少し、尿素分解効率が低下するおそれがある。また、原水中の酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が低すぎると、尿素分解効率が低くなるおそれがある。本発明では、生物処理手段の処理水中における該酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度範囲となるように酸化剤及び／又は殺菌剤の添加量制御又は必要に応じ酸化剤を除去するための還元処理を行うのが好ましい。

発明の効果

[0037] 本発明によると尿素分解効率が向上する。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]実施の形態に係る生物処理方法を示す系統図である。

[図2]実施の形態に係る生物処理方法を利用した超純水製造方法を示す系統図である。

[図3]実施の形態に係る生物処理方法を利用した超純水製造方法を示す系統図である。

発明を実施するための形態

[0039] 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

[0040] <第1の実施の形態>

第1の実施の形態に係る水処理方法は、尿素を含有する原水を生物処理する水処理方法において、原水に炭素源を添加した後、生物担持担体の固定床を有する生物処理手段に通水して生物処理を行うことを特徴とするものである。

[0041] この水処理方法の処理対象水としては、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などが用いられる。また、これらの水を浄化処理したものであってもよい。この浄化処理としては、超純水の製造工程における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・濾過などの処理やこれらの処理の組合せが好適である。

[0042] 原水（処理対象水）中の尿素濃度は $5 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 特に $5 \sim 100 \mu\text{g/L}$ 程度が好適である。

[0043] 添加する炭素源としては、易分解性の有機物が好適である。例えば、酢酸、酢酸ナトリウム等の酢酸塩、メタノール、エタノール、アセトンなどが挙げられる。この炭素源は、生物処理時に生物（菌体）に取り込まれるため（資化）、下流側に流出することは少ないが、流出した場合に後処理で除去するという観点からは、酢酸塩などのように水溶液中でイオン化し、イオン交換樹脂等で除去し得るものが好ましい。原水に対する炭素源の添加量は、添加後の水中におけるC量と尿素のN量との比（重量比）C/Nが $100/50 \sim 100/2$ 特に $100/10 \sim 100/5$ となる程度が好適である。また、必要に応じ、リンや、鉄、ニッケル、コバルト等の微量元素など、生物活動を活発化させる栄養源を適宜添加することが好ましい。

[0044] この原水（処理対象水）を生物処理手段に導入する前に、さらに酸化剤及び／又は殺菌剤を添加することが好ましい。これにより、尿素分解効率が向上する。また、生物処理水中に残存する酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が所定範囲となるようにして処理を行うことにより、尿素分解効率がより向上す

る。

- [0045] 添加する酸化剤及び／又は殺菌剤の種類には特に制限はなく、尿素を効率的に分解する菌種を優先化し得るものが好適に用いられる。具体的には、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素等の塩素系酸化剤、モノクロアミン、ジクロアミン等の結合塩素剤（安定化塩素剤）などが好適に用いられる。
- [0046] なお、後述するように担体として活性炭を用いる場合、活性炭の触媒反応等によって遊離塩素及び結合塩素が分解するが、結合塩素の方が活性炭と接触しても分解されにくい。従って、担体として活性炭を用いる場合は、酸化剤及び／又は殺菌剤として結合塩素剤を用いるのが好ましい。特に、酸化剤及び／又は殺菌剤としては、活性炭との反応の緩やかな結合塩素剤、例えば塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物からなる結合塩素剤が好適である。
- [0047] これらの酸化剤及び／又は殺菌剤の添加量としては、生物処理水中に残存する酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が所定濃度以下となるようにするのが好ましい。この所定濃度は酸化剤及び／又は殺菌剤の種類によって異なるが、塩素系薬剤の場合、生物処理水中の全残留塩素濃度が Cl_2 として 0.1 mg 以下、例えば $0.02 \sim 0.1 \text{ mg/L}$ 特に $0.02 \sim 0.06 \text{ mg/L}$ となるようにするのが好ましい。ここで、全残留塩素とは、遊離残留塩素と結合残留塩素とを合わせたものであり、全残留塩素濃度とは、遊離残留塩素濃度と結合残留塩素濃度との合計を意味する。酸化・殺菌能力は、遊離残留塩素の方が結合残留塩素よりも高い。よって、この遊離残留塩素濃度が 0.02 mg/L $\text{as } \text{Cl}_2$ 以下又は未満であるのが好ましい。この塩素系薬剤によると、上述の通り原水中のアンモニウムイオンによる尿素分解の阻害が抑制される。
- [0048] なお、被処理水中にもともと酸化剤が含まれている場合（例えば、水道水など全残留塩素が存在する場合）や、生物処理の前段処理にて酸化剤を使用している場合などは、そのまま生物処理に受け入れることで生物処理を酸化剤存在下で実施することができる。しかしながら、生物処理給水の酸化剤濃度が低濃度の場合には、生物処理において酸化剤が早期に消費されてしまい

酸化剤存在下とすることができない。また、被処理水中の酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が過度に高い場合には、これら酸化剤及び／又は殺菌剤の殺菌作用によって生物処理手段の菌体が失活ないし死滅するおそれがある。従って、被処理水中の酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度測定を行い、この濃度が所定範囲となるように酸化剤及び／又は殺菌剤の添加量制御や、場合によっては還元処理するのが好ましい。

- [0049] 酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度測定方法には特に制限はないが、例えば、D P D (N,N-diethylphenylenediamine) 法や、ポーラログラフィーや、吸光度法により塩素濃度を測定する方法や、水系内の酸化還元電位 (Oxidation-reduction Potential ; O R P) 測定し、この酸化還元電位に基づいて酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度を推定する方法等が挙げられる。この測定結果に基づき、酸化剤及び／又は殺菌剤が過剰のときは還元剤が添加され、酸化剤及び／又は殺菌剤が不足しているときには酸化剤及び／又は殺菌剤が添加される。
- [0050] 本実施の形態では、被処理水を生物処理するための生物処理方式は、生物担持担体よりなる固定床、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。
- [0051] 生物処理手段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、マッドボールの粉砕、生物の一部の剥離などを行うようにするのが好ましい。
- [0052] 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、酸化剤及び／又は殺菌剤の存在下で生物処理を実施するためには、酸化剤及び／又は殺菌剤の消費量の少ない担体を用いることが好ましい。但し、生物分処理手段に高濃度の酸化剤及び／又は殺菌剤が流入する可能性がある場合には

、酸化剤及び／又は殺菌剤を分解し得る活性炭等の担体を用いても良い。このように活性炭等を用いた場合、被処理水中の酸化剤及び／又は殺菌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。

[0053] 生物処理手段への通水速度は、 $SV\ 5\sim50\ h\ r^{-1}$ 程度とするのが好ましい。この生物処理手段への給水の水温は常温たとえば $10\sim35^{\circ}C$ 、 pH はほぼ中性たとえば $4\sim8$ であることが好ましく、従って、必要に応じて、生物処理手段の前段に熱交換機や pH 調整剤添加手段を設けることが好ましい。

[0054] なお、第1a図は、この第1の実施の形態のフローの一例（請求項2の実施の形態）を示している。第1a図では、原水は超純水製造装置の前処理システムの処理水である。第1a図では、この前処理システム処理水に対し、炭素源と共に結合塩素剤を添加してから生物処理し、この生物処理水を1次純水システムに供給するようにしている。

[0055] <第2の実施の形態>

第2の実施の形態に係る水処理方法は、尿素を含有する原水を生物処理する水処理方法において、原水に炭素源を添加した後、複数の生物処理手段に直列に通水して生物処理を行うことを特徴とするものである。本実施の形態によると、原水を複数の生物処理手段に直列に通水して生物処理を複数回行うため、生物処理を1回行う場合と比べて尿素分解除去効率がより向上する。

[0056] 炭素源は最も上流側の生物処理手段よりも上流側で原水に添加する。但し、第2段目以降の生物処理手段への流入水に対しても炭素源を添加してもよい。これにより、第2段目以降の生物処理手段における尿素除去効率が向上する。

[0057] 本実施の形態では、特に最終段以外の生物処理手段では、被処理水を生物処理するための生物処理方式については特に制限はない。最終段以外の生物処理手段（例えば、2段処理の場合は、第1段目の生物処理手段）は、流動床や、浮遊活性汚泥法等の生物処理方式を用いても良い。最終段については

、固定床担体方式の生物処理手段が好ましい。

[0058] 固定床担体法を採用した場合には、菌体が流出して減少し、分解効率が低下することが防止される。また、菌体が流出して後段側の１次純水システム等で濁質負荷となったり、スライム障害の原因になったりすることが防止される。この固定床担体法による生物処理に用いる生物処理手段としては、生物の流出の少ない下向流式の方が好ましい。少なくとも最も下流側の生物処理手段を固定床式とすることにより、生物（菌体）の下流側への流出を抑制することが可能である。総ての生物処理手段を固定床式とすると、生物ないし担体の流出が著しく少なくなり、後段での後処理の負荷が著しく低減される。また、最下流側の生物処理手段を固定床式とし、その他の生物処理手段の少なくとも１つを流動床式とすると、流動床式の生物処理手段によって尿素的の分解除去効率が向上すると共に、この流動床式の生物処理手段から流出した生物が、その下流側の固定床式の生物処理手段で十分に捕捉されるため、生物処理手段よりも後段での負荷が低減される。

[0059] 本実施の形態にあっても、少なくとも１つの生物処理手段において、酸化剤及び／又は殺菌剤の存在下で生物処理を行うことが好ましく、これにより尿素的分解効率が向上する。例えば、原水を２個の生物処理手段に直列に通水する場合には、酸化剤及び／又は殺菌剤は、１段目の生物処理手段の前段に添加してもよく、１段目と２段目の生物処理手段の間に添加してもよく、その両方に添加してもよい。

[0060] なお、炭素源の濃度や酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度を生物処理手段ごとに異なる値に調整することにより、各生物処理手段に保持される菌体の菌相を異ならせてもよい。これにより、多様な形態による生物処理により、尿素的の分解除去の向上を図ることができる。

[0061] 第１ｂ図はこの第２の実施の形態の一例を示している。この第１ｂ図では、原水は超純水製造装置の前処理システムの処理水である。この前処理システム処理水に対し炭素源を添加し、第１の生物処理手段１に通水し、この第１の生物処理手段１からの処理水を第２の生物処理手段２に通水し、第２の

生物処理手段２の生物処理水を１次純水システムに供給する。

[0062] 前述の通り、第１の生物処理手段１は、固定床に限らず、流動床などであってもよい。第２の生物処理手段２は固定床であり、特に下向流固定床式であることが好ましい。

[0063] 第１ｃ図は第２の実施の形態の別の一例を示している。この第１ｃ図は、第１ｂ図において、第１の生物処理手段１からの処理水に殺菌剤として結合塩素剤を添加するようにしたものである。その他の構成は第１ｂ図と同様である。

[0064] 第１ｄ図は第２の実施の形態のさらに別の一例を示している。この第１ｄ図では、第１ｃ図において、前処理システムからの処理水に対して炭素源及び酸化剤（この実施の形態では塩素剤）を添加している。その他の構成は第１ｃ図と同様である。

[0065] なお、第２の実施の形態におけるその他の好適な構成は、第１の実施の形態と同様である。

[0066] 次に、本発明の水処理方法を利用して超純水を製造する方法について第２図を参照して説明する。第２図に示す超純水製造方法では、原水を、前処理システム１０、生物処理システム１１、限外濾過膜分離（ＵＦ）装置１２、一次純水処理システム２０及びサブシステム３０で処理する。

[0067] この前処理システム１０は、凝集、加圧浮上（沈殿）、濾過（膜濾過）装置等よりなる。この前処理システム１０において、原水中の懸濁物質やコロイド物質が除去される。また、この前処理システム１０では高分子系有機物、疎水性有機物などの除去も可能である。

[0068] この前処理システム１０からの流出水に炭素源や、必要に応じさらに酸化剤及び／又は殺菌剤を添加し、生物処理システム１１により上述の生物処理が行われる。生物処理システム１１は第１ａ図～第１ｄ図のいずれでもよい。この生物処理システム１１の下流側に設置された限外濾過膜分離装置１２では、生物処理システム１１から流出する微生物や担体微粒子等を分離除去する。但し、この限外濾過膜分離装置１２は省略されてもよい。

- [0069] 一次純水処理システム20は、第1逆浸透（RO）膜分離装置21と、第2逆浸透（RO）膜分離装置22と、混床式イオン交換装置23とをこの順に設置したものである。但し、この一次純水処理システム20を構成する装置はこれに制限されるものではなく、例えば、逆浸透装置、イオン交換処理装置、電気脱イオン交換処理装置、UV酸化処理装置などを組み合わせてもよい。
- [0070] サブシステム30は、サブタンク31と、熱交換器32と、低圧紫外線酸化装置33と、混床式イオン交換装置34と、UF膜分離装置35とをこの順に設置したものである。一次純水処理システム20の処理水は、サブシステム30にて、サブタンク31及び熱交換器32を経て低圧紫外線酸化装置33に導入され、含有されるTOCがイオン化ないし分解され、このうち、イオン化された有機物は、後段の混床式イオン交換装置34で除去される。この混床式イオン交換装置34の処理水は更にUF膜分離装置35で膜分離処理され、超純水が得られる。但し、このサブシステム30を構成する装置はこれに制限されるものではなく、例えば、脱気処理装置、UV酸化処理装置、イオン交換処理装置（非再生式）、限外濾過膜処理装置（微粒子除去）などを組み合わせてもよい。
- [0071] この超純水製造方法によると、生物処理システム11において尿素が十分に分解除去されるため、高純度の超純水を効率よく製造することができる。また、生物処理システム11の最終段の生物処理手段を固定床とした場合には、生物処理システム11から生物（菌体）や担体微粒子等が流出することが抑制される。これにより、菌体等が後段1次純水システム等で濁質負荷となったりスライム障害の原因になったりすることが防止される。
- [0072] この超純水製造方法によると、原水を生物処理システム11に導入する前に前処理システム10に導入して原水中の濁質を除去している。このため、生物処理システム11での尿素の分解除去効率が濁質のために低下することが防止されると共に、濁質によって生物処理システム11の圧力損失が増加することが抑制される。また、この超純水製造方法によると、生物処理シ

テム 11 の下流側に限外濾過膜分離装置 12、一次純水システム 20 及びサブシステム 30 が設けられているため、生物処理システム 11 から流出する生物ないし担体が、これら限外濾過膜分離装置 12、一次純水システム 20 及びサブシステム 30 によって良好に除去される。

[0073] なお、第 2 図では、尿素除去処理を前処理後に行っているが、前処理の前に尿素除去処理を行ってもよい。

[0074] <第 3 の実施の形態>

[0075] 以下、第 3 の実施の形態（第 9 ～ 13 態様）について詳細に説明する。

[0076] 第 9 ～ 13 態様の水処理方法では、有機物を含有する原水を生物処理する水処理方法において、この生物処理を酸化剤及び／又は殺菌剤の存在下で行う。

[0077] この水処理方法の処理対象水としては、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などが用いられる。また、これらの水を浄化処理したものであってもよい。この浄化処理としては、超純水の製造工程における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・濾過などの処理やこれらの処理の組合せが好適である。

[0078] 原水（処理対象水）中の尿素濃度は $5 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 特に $5 \sim 100 \mu\text{g/L}$ 程度が好適である。

[0079] 添加する酸化剤及び／又は殺菌剤の種類には特に制限はなく、尿素を効率的に分解する菌種を優先化し得るものが好適に用いられる。具体的には、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素等の塩素系酸化剤、モノクロアミン、ジクロアミン等の結合塩素剤（安定化塩素剤）などが好適に用いられる。

[0080] なお、後述するように担体として活性炭を用いる場合、活性炭の触媒反応等によって遊離塩素及び結合塩素が分解するが、結合塩素の方が活性炭と接触しても分解されにくい。従って、担体として活性炭を用いる場合は、酸化剤及び／又は殺菌剤として結合塩素剤を用いるのが好ましい。特に、酸化剤及び／又は殺菌剤としては、活性炭との反応の緩やかな結合塩素剤、例えば

塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物からなる結合塩素剤が好適である。

[0081] これらの酸化剤及び／又は殺菌剤の添加量としては、生物処理水中に残存する酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が所定範囲となるようにするのが好ましい。この所定範囲は酸化剤及び／又は殺菌剤の種類によって異なるが、塩素系薬剤の場合、生物処理水中の全残留塩素濃度が Cl_2 として $0.02 \sim 0.1 \text{ mg/L}$ 特に $0.02 \sim 0.05 \text{ mg/L}$ となるようにするのが好ましい。ここで、全残留塩素とは、遊離残留塩素と結合残留塩素とを合わせたものであり、全残留塩素濃度とは、遊離残留塩素濃度と結合残留塩素濃度との合計を意味する。酸化・殺菌能力は、遊離残留塩素の方が結合残留塩素よりも高い。よって、この遊離残留塩素濃度が $0.02 \text{ mg/L as } \text{Cl}_2$ 以下又は未満であるのが好ましい。

[0082] なお、被処理水中にもともと酸化剤が含まれている場合（例えば、水道水など全残留塩素が存在する場合）や、生物処理の前段処理にて酸化剤を使用している場合などは、そのまま生物処理に受け入れることで生物処理を酸化剤存在下で実施することができる。しかしながら、生物処理給水の酸化剤濃度が低濃度の場合には、生物処理において酸化剤が早期に消費されてしまい酸化剤存在下とすることができない。また、被処理水中の酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が過度に高い場合には、これら酸化剤及び／又は殺菌剤の殺菌作用によって生物処理手段の菌体が失活ないし死滅するおそれがある。従って、被処理水中の酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度測定を行い、この濃度が所定範囲となるように酸化剤及び／又は殺菌剤の添加量制御や、場合によっては還元処理するのが好ましい。

[0083] 酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度測定方法には特に制限はないが、例えば、DPD (N,N-diethylphenylenediamine) 法や、ポーラログラフィーや、吸光度法により塩素濃度を測定する方法や、水系内の酸化還元電位 (Oxidation-reduction Potential; ORP) 測定し、この酸化還元電位に基づいて酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度を推定する方法等が挙げられる。この測定結果に基づき、酸化剤及び／又は殺菌剤が過剰のときは還元剤が添加され、酸化剤

及び／又は殺菌剤が不足しているときには酸化剤及び／又は殺菌剤が添加される。

[0084] 被処理水を生物処理するための生物処理方式については特に制限はないが、菌体の流出を抑制することができる担体法が好適である。これにより、菌体が流出して減少して分解効率が低下することが防止される。また、流出した菌体が後段での濁質負荷となったりスライム障害の原因になったりすることが防止される。

[0085] この担体法による生物処理に用いる生物処理手段としては、上向流式生物分解装置であってもよく、下向流式生物分解装置であってもよい。上向流式の場合、流動床式であってもよく、担体を流動させない固定床式生物分解装置であってもよいが、菌体等の流出が少ない固定床式が好ましい。

[0086] 担体の種類にも特に制限はなく、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、酸化剤及び／又は殺菌剤の存在下で生物処理を実施するためには、酸化剤及び／又は殺菌剤の消費量の少ない担体を用いることが好ましい。但し、生物分処理手段に高濃度の酸化剤及び／又は殺菌剤が流入する可能性がある場合には、酸化剤及び／又は殺菌剤を分解し得る活性炭等の担体を用いても良い。この場合、菌体が高濃度の酸化剤及び／又は殺菌剤によって失活、死滅することが防止される。

[0087] 生物処理手段への通水速度は、 $SV\ 5\sim50\ h\ r^{-1}$ 程度とするのが好ましい。この生物処理手段への給水の水温は常温たとえば $10\sim35\ ^\circ C$ 、 pH はほぼ中性たとえば $4\sim8$ であることが好ましく、従って、必要に応じて、生物処理手段の前段に熱交換機や pH 調整剤添加手段を設けることが好ましい。

[0088] 第9～13態様の水処理方法によると、被処理水中に酸化剤及び／又は殺菌剤が存在した状態で生物処理するため、尿素分解効率が向上する。また、生物処理水中に残存する酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が所定範囲となるようにして処理を行うことにより、尿素分解効率がより向上する。

- [0089] 次に、この水処理方法を利用して超純水を製造する方法について第3図を参照して説明する。
- [0090] 第3図に示す超純水製造方法では、原水を、前処理システム10、生物処理手段11A、限外濾過膜分離（UF）装置12、一次純水処理システム20及びサブシステム30で処理する。
- [0091] 前処理システム10は、凝集、加圧浮上（沈殿）、濾過（膜濾過）装置等よりなる。この前処理システム10において、原水中の懸濁物質やコロイド物質が除去される。また、この前処理システム10では高分子系有機物、疎水性有機物などの除去も可能である。
- [0092] この前処理システム10からの流出水に酸化剤及び／又は殺菌剤を添加し、生物処理手段11Aに導入され、上述の処理が行われる。生物処理手段11Aの構成については上述した通りである。この生物処理手段11Aの下流側に設置された限外濾過膜分離装置12では、生物処理手段11Aから流出する微生物や担体微粒子等を分離除去する。
- [0093] 一次純水処理システム20は、第1逆浸透（RO）膜分離装置21と、第2逆浸透（RO）膜分離装置22と、混床式イオン交換装置23とをこの順に設置したものである。但し、この一次純水処理システム20を構成する装置はこれに制限されるものではなく、例えば、逆浸透装置、イオン交換処理装置、電気脱イオン交換処理装置、UV酸化処理装置などを組み合わせてもよい。
- [0094] サブシステム30は、サブタンク31と、熱交換器32と、低圧紫外線酸化装置33と、混床式イオン交換装置34と、UF膜分離装置35とをこの順に設置したものである。一次純水処理システム20の処理水は、サブシステム30にて、サブタンク31及び熱交換器32を経て低圧紫外線酸化装置33に導入され、含有されるTOCがイオン化ないし分解され、このうち、イオン化された有機物は、後段の混床式イオン交換装置34で除去される。この混床式イオン交換装置34の処理水は更にUF膜分離装置35で膜分離処理され、超純水が得られる。但し、このサブシステム30を構成する装置

はこれに制限されるものではなく、例えば、脱気処理装置、UV酸化処理装置、イオン交換処理装置（非再生式）、限外濾過膜処理装置（微粒子除去）などを組み合わせてもよい。

- [0095] この超純水製造方法よると、生物処理手段11Aにおいて尿素が十分に分解除去されるため、高純度の超純水を効率よく製造することができる。なお、第3図では、尿素除去処理を前処理後に行っているが、前処理の前に尿素除去処理を行ってもよい。

実施例

- [0096] [第1～8態様の実施例及び比較例]

以下に実施例及び比較例を挙げて第1～8態様をより具体的に説明する。

- [0097] [実施例1]

第1a図のフローのように、原水に対して炭素源と、結合塩素剤と、リン源とを添加した後、1段の生物処理手段に通水して生物処理を行った。

- [0098] 原水としては、市水（野木町水；平均尿素濃度 $10\mu\text{g/L}$ 、平均TOC濃度 $500\mu\text{g/L}$ ）に試薬尿素（キシダ化学製）を必要に応じ添加したものをを用いた。

- [0099] 炭素源としては酢酸ナトリウム（キシダ化学製）を用い、結合塩素剤としては栗田工業株式会社製スライムコントロール剤（結合塩素系「クリバータIK110」）を用いた。リン源としてはリン酸二水素ナトリウム（キシダ化学製）を用いた。

- [0100] 生物処理手段としては、生物担体としての粒状活性炭（「クリコールWG160、10/32メッシュ」、栗田工業株式会社製）を円筒容器に10L充填して固定床としたものをを用いた。なお、生物処理手段としては、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を用いた。

- [0101] まず、市水（試薬尿素無添加）に対し、酢酸ナトリウム、スライムコントロール剤及びリン酸二水素ナトリウムが市水に対して以下の濃度となるように添加した後、生物処理手段に下向流にて通水した。通水速度SVは $20/\text{hr}$ （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

、尿素濃度を分析した。その結果を表 1 に示す。

酢酸ナトリウム：500 μ g/L

スライムコントロール剤：0.2 mg/L a s C l₂

リン酸二水素ナトリウム：5 μ g/L

[0102] 48 時間経過後、市水に対し、上記薬剤と共に試薬尿素を 100 μ g/L の割合で添加したものを模擬原水とし、上記の生物処理手段に通水した。この通水を継続し、6 時間、12 時間及び 24 時間経過時点でそれぞれ、生物処理水の尿素濃度を分析した。その結果を表 1 に示す。

[0103] 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」、栗田工業株式会社製）に SV50/h r で通水し、脱イオン処理し、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。

[0104] なお、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 6.8～7.5 であった。試験期間中の市水の水温は 24～26℃（15℃以上）であったため、生物反応が阻害される水温ではないと判断し、水温調節も実施しなかった。試験期間中の生物処理水の溶存酸素（DO）濃度は 3.8～4.5 mg/L 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も実施しなかった。試験期間中、生物処理水中の全残留塩素濃度は 0.05～0.1 mg/L a s C l₂（遊離残留塩素濃度は 0.02 mg/L a s C l₂ 以下）であった。

[0105] 上記 24 時間経過後の生物処理水の FI（SDI）値を表 2 に示す。ここで、FI（Fouling Index）及び SDI（Silt Density Index）は逆浸透膜の給水指標として用いられる値であり、主に濁質負荷及びスライム障害の発生度合いを図る指標値として用いられるものである。この FI（SDI）値は以下の手順で求められる。すなわち、 ϕ 47 mm、公称孔径 0.45 μ

mのメンブレンフィルターを用い、0.2 MPa (30 PDI) の操作圧力にて全量濾過を行う。そして、初期500 mL 濾過に要した時間 T_1 (秒) と、濾過継続15分後における500 mL 濾過に要した時間 T_2 (秒) とから、下式を用いてFI (SDI) 値を算出する。なお、このFI (SDI) 値のRO給水基準は3~4未満である。

$$FI (SDI) = (1 - T_1 / T_2) / 15$$

[0106] [比較例1]

炭素源を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして前記模擬原水を処理した。その結果を表1及び表2に示す。

[0107] [参考例1]

スライムコントロール剤 (結合塩素剤) を添加せず、馴養時にもスライムコントロール剤を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして前記模擬原水を処理した。その結果を表1及び表2に示す。

[0108] [実施例2]

生物処理手段として実施例1と同様の生物処理手段を直列に2段に設置したものを用い、かつ市水に対してスライムコントロール剤を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして前記模擬原水を処理した。なお、このフローは、第1b図において、被処理水に対しC源だけでなくリン源も併せて添加したフローに相当する。結果を表1及び表2に示す。

[0109]

[表1]

	生物処理水の尿素濃度(μg/L)				註
	負荷変動前	負荷変動後			
		6hr後	12hr後	24hr後	
実施例1	<2	5	3	<2	1段処理
比較例1	<2	70	55	40	炭素源添加せず
参考例1	10	50	25	15	結合塩素剤添加せず
実施例2	<2	<2	<2	<2	2段処理

[0110] [表2]

	FI(SDI) 値
実施例1	3~4
比較例1	3~4
参考例1	>6
実施例2	3~4

[0111] 表1に示す通り、実施例1では、原水中の尿素濃度の変化（負荷変動）の前後における生物処理水濃度の変化は微小であった。これに対し、炭素源を添加しない比較例1では、負荷変動から（すなわち通水する原水を尿素無添加のものから前記模擬原水に切替えてから）24時間経過後の尿素濃度が依然として高く、負荷変動への追従性が不十分であった。

[0112] 結合塩素剤を添加しない参考例1では、実施例1に比べて生物処理水の水質は若干悪化するものの、負荷変動に対しある程度の追従性があることが認

められた。２段生物処理を行う実施例２では、負荷変動の前後で生物処理水の変化は認められず、負荷変動への追従性は極めて良好であった。

[0113] 表２に示す通り、スライムコントロール剤を添加した実施例１、２及び比較例１ではＦＩ（ＳＤＩ）値が３～４であるのに対し、スライムコントロール剤を添加しない参考例１ではＦＩ（ＳＤＩ）値は６超であった。この結果は菌体の流出量低減または菌体の失活に起因する結果と判断でき、スライムコントロール剤共存下で生物処理を実施することにより、後処理への負荷低減が可能と判断される。

[0114] [第９～１３態様の実施例及び比較例]

以下に実施例及び比較例を挙げて第９～１３態様をより具体的に説明する。

[0115] [実施例３～７]

原水に酸化剤及び／又は殺菌剤を添加した後、生物処理を行った。原水としては野木町水（平均尿素濃度 $21\mu\text{g/L}$ 、遊離残留塩素 0.5mg/L 、全残留塩素 0.6mg/L ）を用いた。

[0116] この原水に対し、酸化剤及び／又は殺菌剤としてスライムコントロール剤（結合塩素系「クリバータＩＫ１１０」、栗田工業株式会社製）を表３に示す添加量にて添加した後、生物処理手段に通水した。

[0117] 生物処理手段としては、生物担体としての粒状活性炭（「クリコールＷＧ１６０、１０／３２メッシュ」、栗田工業株式会社製）を円筒容器に１０Ｌ充填したものをを用いた。通水速度ＳＶは２０とした

[0118] 一ヶ月間の馴養通水後、生物処理手段の出口における尿素濃度を分析し、結果を表３に示した。

[0119] 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、 0.01mg/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」、栗田工業株式会社製）にＳＶ５０／hrで通水し、脱イオン

処理し、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。

[0120] [比較例2]

スライムコントロール剤を添加しなかったこと以外は実施例3と同様にして原水を処理した。生物処理手段の流出水中の尿素濃度の測定結果を表3に示す。

[0121] [比較例3]

SVを5としたこと以外は比較例2と同様にして原水を処理した。生物処理手段の流出水中の尿素濃度の測定結果を表3に示す。

[0122] [参考例2]

生物処理水に全残留塩素が検出されないようにスライムコントロール剤の添加量を0.1mg/L as Cl₂としたこと以外は実施例3と同様にして原水を処理した。生物処理手段の流出水中の尿素濃度の測定結果を表3に示す。

[0123] [表3]

	スライムコントロール剤 添加量 (mg/LasCl ₂)	残留塩素濃度 (mg/LasCl ₂)	生物処理水の 尿素濃度 (μg/L)
実施例3	0.2	0.04	<2
実施例4	0.5	0.1	4
実施例5	1.0	0.15	17
実施例6	1.5	0.2	22
実施例7	2	0.3	20
比較例2	0	<0.02	21
比較例3	0	<0.02	15
参考例2	0.1	<0.02	18

(比較例3のみSV=5、その他はSV=20)

[0124] 上記の通り、本発明の原水の生物処理方法によれば、尿素を効率的に分解することが可能であることが確認された。これにより、生物処理手段Bを小

型化しても尿素濃度を十分に低くすることが可能である。

[0125] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2010年3月5日付で出願された日本特許出願（特願2010-049230）及び2010年3月5日付で出願された日本特許出願（特願2010-049231）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] 尿素有含有する原水を生物処理する水処理方法において、
 原水に炭素源を添加した後、生物担持担体の固定床を有する生物処理手段に通水して生物処理を行うことを特徴とする生物処理方法。
- [請求項2] 請求項1において、前記原水に酸化剤及び／又は殺菌剤を添加した後、生物処理を行うことを特徴とする水処理方法。
- [請求項3] 尿素有含有する原水を生物処理する水処理方法において、
 原水に炭素源を添加した後、複数の生物処理手段に直列に通水して生物処理を行うことを特徴とする水処理方法。
- [請求項4] 請求項3において、少なくとも最も下流側の生物処理手段が生物担持担体の固定床を有することを特徴とする水処理方法。
- [請求項5] 請求項3又は4において、少なくとも1つの生物処理手段に流入する被処理水に対し、酸化剤及び／又は殺菌剤を添加することを特徴とする水処理方法。
- [請求項6] 請求項3又は4において、原水に炭素源を添加した後、第1の生物処理手段に通水し、該第1の生物処理手段の処理水に対し酸化剤及び／又は殺菌剤を添加した後第2の生物処理手段に通水することを特徴とする水処理方法。
- [請求項7] 請求項2、5及び6のいずれか1項において、酸化剤及び／又は殺菌剤は塩素系薬剤であることを特徴とする水処理方法。
- [請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1項に記載の水処理方法の処理水を1次純水装置及び2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。
- [請求項9] 有機物を含有する原水を生物処理する水処理方法において、
 この生物処理を酸化剤及び／又は殺菌剤の存在下で行うことを特徴とする水処理方法。
- [請求項10] 請求項9において、生物処理水中に残存する酸化剤及び／又は殺菌剤の濃度が所定範囲となるようにして処理を行うことを特徴とする水

処理方法。

[請求項11] 請求項10において、酸化剤及び／又は殺菌剤は塩素系薬剤であり、生物処理水中の全残留塩素濃度が Cl_2 として $0.02 \sim 0.1 \text{ mg/L}$ となるように該塩素系薬剤の添加又は還元処理を行うことを特徴とする水処理方法。

[請求項12] 請求項9ないし11のいずれか1項において、前記生物処理は原水を生物担持担体と接触させる処理であることを特徴とする水処理方法。

[請求項13] 請求項9ないし12のいずれか1項に記載の水処理方法の処理水を1次純水装置及び2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]

Fig.1a

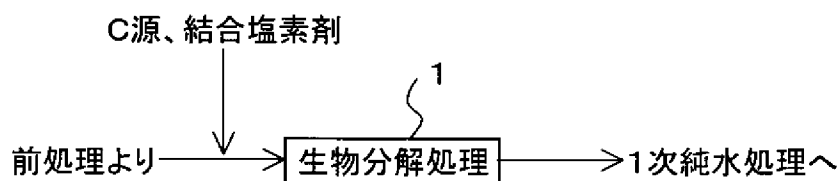


Fig.1b

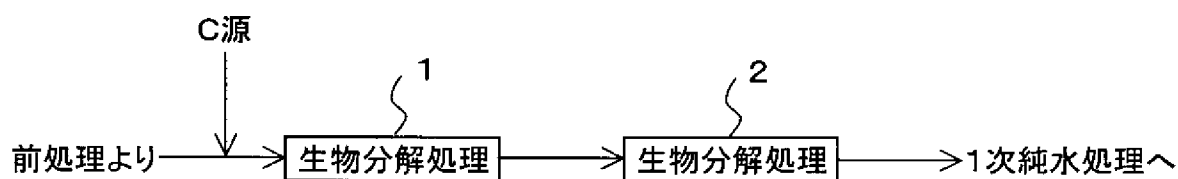


Fig.1c

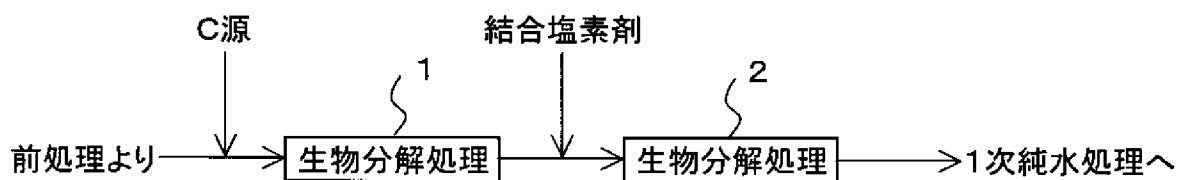
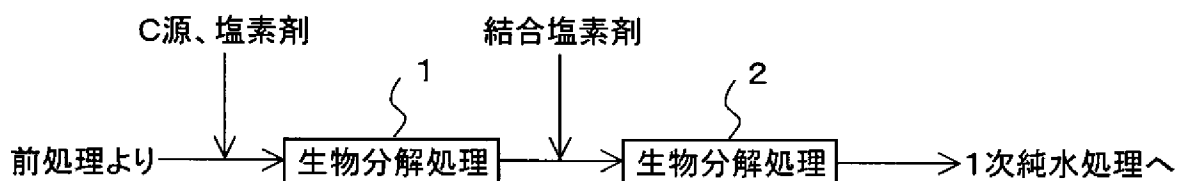
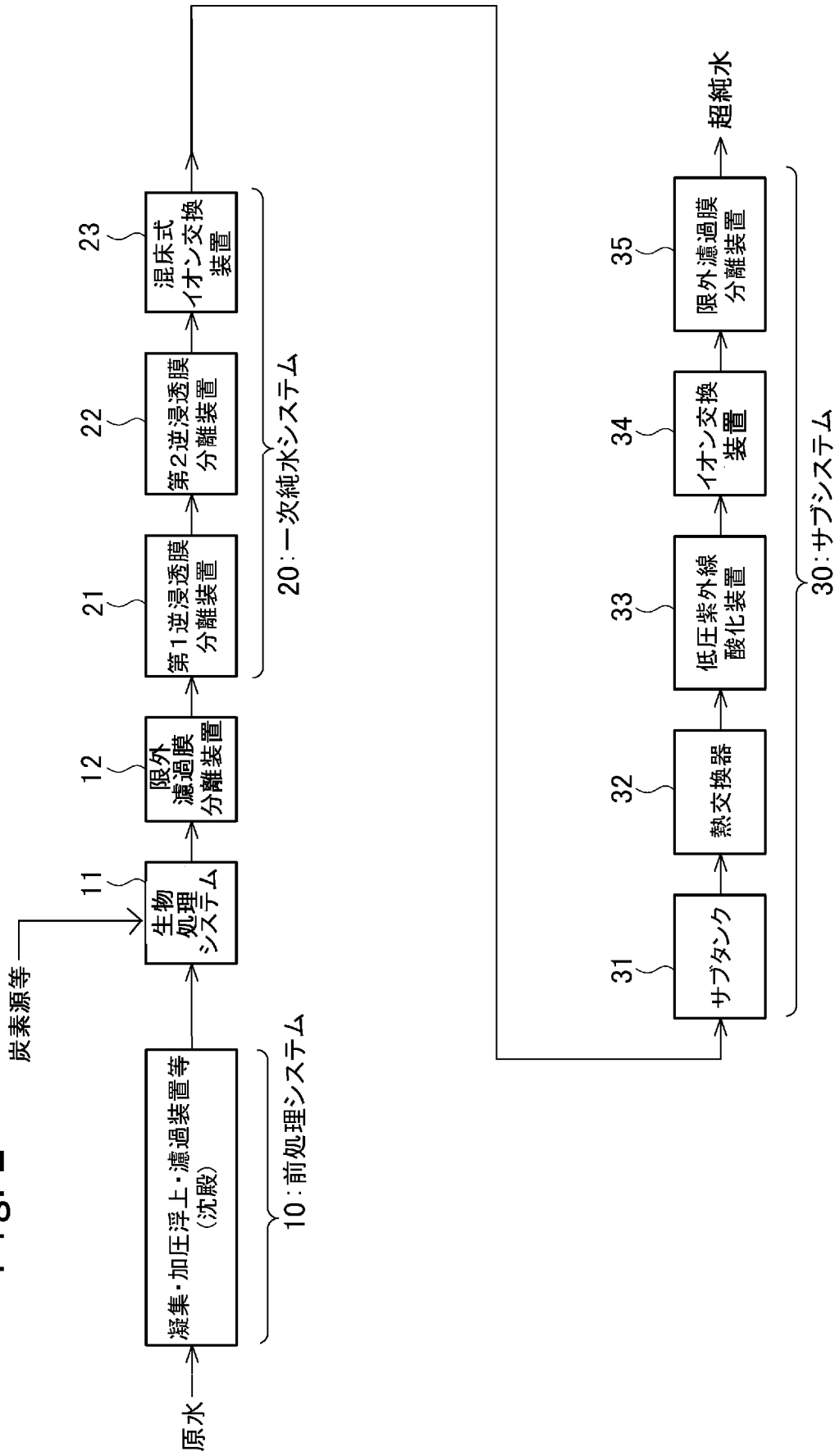


Fig.1d



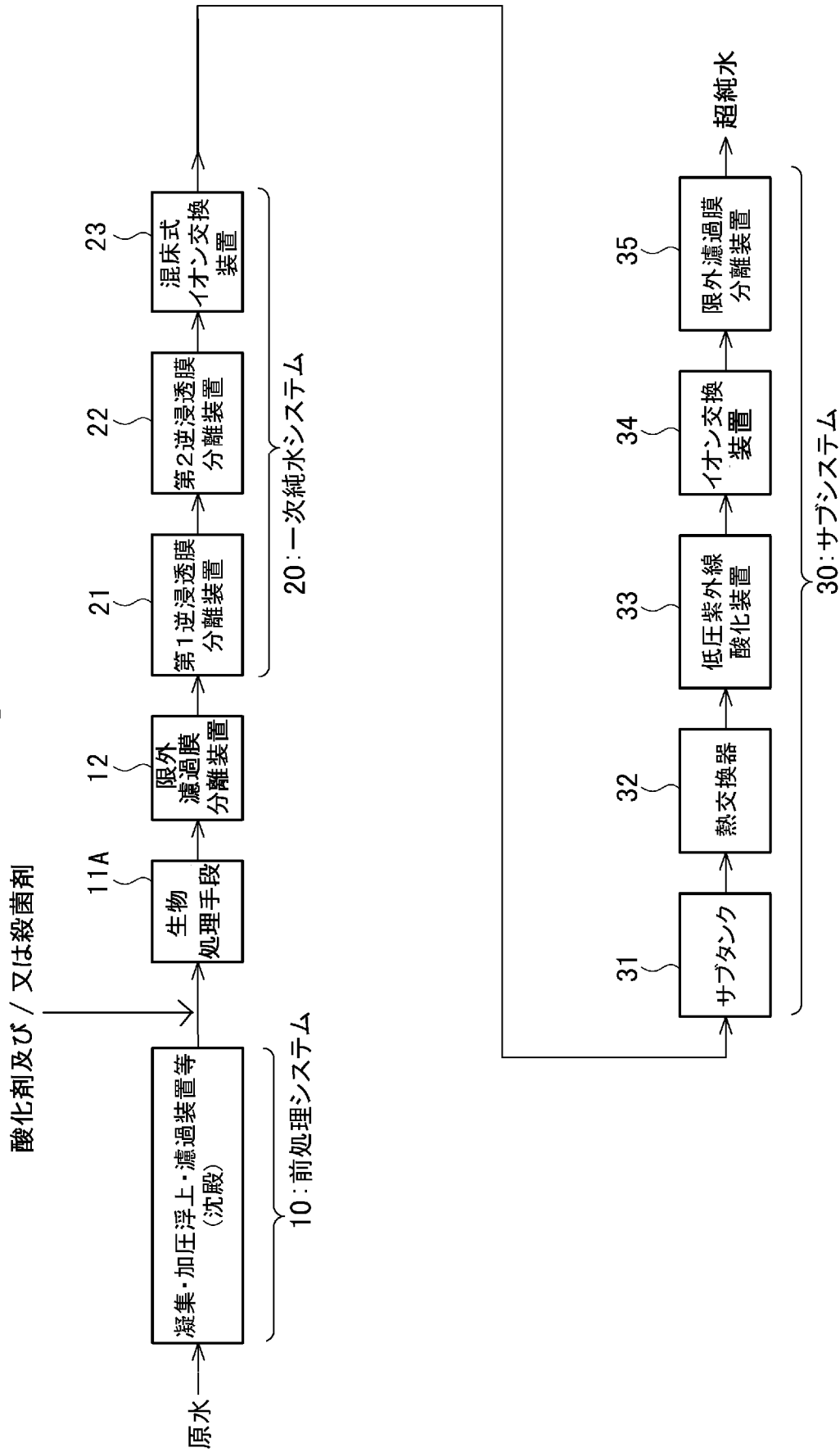
[図2]

Fig. 2



[図3]

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F3/00(2006.01)i, C02F1/50(2006.01)i, C02F1/76(2006.01)i, C02F3/02
(2006.01)i, C02F3/06(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)

C02F3/00, C02F1/50, C02F1/76, C02F3/02, C02F3/06, 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 06-233997 A (Kurita Water Industries Ltd.), 23 August 1994 (23.08.1994), claims; paragraphs [0012], [0025], [0026] (Family: none)	1-5, 7, 8 6, 9-13
X Y A	JP 2002-159984 A (Kurita Water Industries Ltd.), 04 June 2002 (04.06.2002), claims; paragraphs [0008] to [0013]; fig. 1 (Family: none)	9-13 1-5, 7, 8 6
Y A	JP 02-229595 A (EBARA-Infilco Co., Ltd., Ebara Research Co., Ltd.), 12 September 1990 (12.09.1990), fig. 1 (Family: none)	3-5, 7, 8 1, 2, 6, 9-13



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
16 May, 2011 (16.05.11)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2011 (24.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 07-112189 A (Tonen Corp.), 02 May 1995 (02.05.1995), claims; fig. 1 to 2 (Family: none)	3-5, 7, 8 1, 2, 6, 9-13
Y A	JP 05-084500 A (EBARA-Infilco Co., Ltd.), 06 April 1993 (06.04.1993), fig. 1 (Family: none)	3-5, 7, 8 1, 2, 6, 9-13
X A	JP 07-284799 A (Kurita Water Industries Ltd.), 31 October 1995 (31.10.1995), claims; fig. 1, 2 (Family: none)	9, 12, 13 1-8, 10, 11
X A	JP 2002-336887 A (Kurita Water Industries Ltd.), 26 November 2002 (26.11.2002), claims; paragraphs [0017] to [0019], [0027] (Family: none)	9-13 1-8
A	JP 07-313994 A (Kurita Water Industries Ltd.), 05 December 1995 (05.12.1995), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 2008-229484 A (Kurita Water Industries Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 06-063592 A (Kurita Water Industries Ltd.), 08 March 1994 (08.03.1994), entire text; all drawings & US 5385664 A & EP 585036 A1 & KR 10-0191961 B	1-13
A	JP 2002-336886 A (Kurita Water Industries Ltd.), 26 November 2002 (26.11.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 07-236883 A (Toshiba Corp.), 12 September 1995 (12.09.1995), entire text; all drawings (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054459

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention set forth in claim 1 and the invention set forth in claim 9 have a technical feature common therebetween that is a water treatment method in which raw water is biotreated. However, the technical feature is not considered to be a special technical feature. Any other matter common between these inventions cannot be the same or corresponding special technical features. Therefore, the set of claims involves the following two inventions (invention groups).

(Invention 1) Claims 1-8: A water treatment method which comprises adding a carbon source to raw water that contains urea and then biotreating the raw (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054459

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

water; and a process for producing ultrapure water using the method.

(Invention 2) Claims 9-13: A water treatment method in which raw water containing organic substances is biotreated in the presence of an oxidizing agent and/or a bactericide; and a process for producing ultrapure water using the method.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C02F3/00(2006.01)i, C02F1/50(2006.01)i, C02F1/76(2006.01)i, C02F3/02(2006.01)i, C02F3/06(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. C02F3/00, C02F1/50, C02F1/76, C02F3/02, C02F3/06, 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)

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 A	JP 06-233997 A (栗田工業株式会社) 1994. 08. 23, 特許請求の範囲, 【0012】、【0025】、【0026】 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8 6, 9-13
X Y A	JP 2002-159984 A (栗田工業株式会社) 2002. 06. 04, 特許請求の範 囲, 【0008】 - 【0013】、第1図 (ファミリーなし)	9-13 1-5, 7, 8 6
Y A	JP 02-229595 A (荏原インフィルコ株式会社, 株式会社荏原総合研 究所) 1990. 09. 12, 第1図 (ファミリーなし)	3-5, 7, 8 1, 2, 6, 9-13

☒ 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

1 6 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 4 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

伊藤 紀史

4 D

3 5 4 5

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 A	JP 07-112189 A (東燃株式会社) 1995. 05. 02, 特許請求の範囲, 第 1 - 2 図 (ファミリーなし)	3-5, 7, 8 1, 2, 6, 9-13
Y A	JP 05-084500 A (荏原インフィルコ株式会社) 1993. 04. 06, 第 1 図 (ファミリーなし)	3-5, 7, 8 1, 2, 6, 9-13
X A	JP 07-284799 A (栗田工業株式会社) 1995. 10. 31, 特許請求の範囲, 第 1, 2 図 (ファミリーなし)	9, 12, 13 1-8, 10, 11
X A	JP 2002-336887 A (栗田工業株式会社) 2002. 11. 26, 特許請求の範 囲, 【0017】 - 【0019】, 【0027】 (ファミリーなし)	9-13 1-8
A	JP 07-313994 A (栗田工業株式会社) 1995. 12. 05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2008-229484 A (栗田工業株式会社) 2008. 10. 02, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 06-063592 A (栗田工業株式会社) 1994. 03. 08, 全文, 全図 & US 5385664 A & EP 585036 A1 & KR 10-0191961 B	1-13
A	JP 2002-336886 A (栗田工業株式会社) 2002. 11. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 07-236883 A (株式会社東芝) 1995. 09. 12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明と請求項9に係る発明は、原水を生物処理する水処理方法という共通の技術的特徴を有しているが、当該技術的特徴は特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。したがって、請求の範囲には以下に示す2の発明（群）が含まれる。

（発明1）請求項1－8：尿素を含有する原水に炭素源を添加した後に生物処理する水処理方法の発明及びそれを用いた超純水製造方法の発明

（発明2）請求項9－13：有機物を含有する原水を酸化剤及び／又は殺菌剤の存在下で生物処理する水処理方法の発明及びそれを用いた超純水製造方法の発明

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。