

(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
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/198714 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/76 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/014606
- (22) 国際出願日: 2018年4月5日(05.04.2018)
- (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 2017-085428 2017年4月24日(24.04.2017) JP
- (71) 出願人: メタウォーター株式会社
(METAWATER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010041
東京都千代田区神田須田町一丁目
2 5 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 美馬 智(MIMA Satoru); 〒1010041 東京
都千代田区神田須田町一丁目 2 5 番地 メタ
ウォーター株式会社内 Tokyo (JP). 塩出 貞光
(SHIODE Sadamitsu); 〒1010041 東京都千代田
区神田須田町一丁目 2 5 番地 メタウォーター

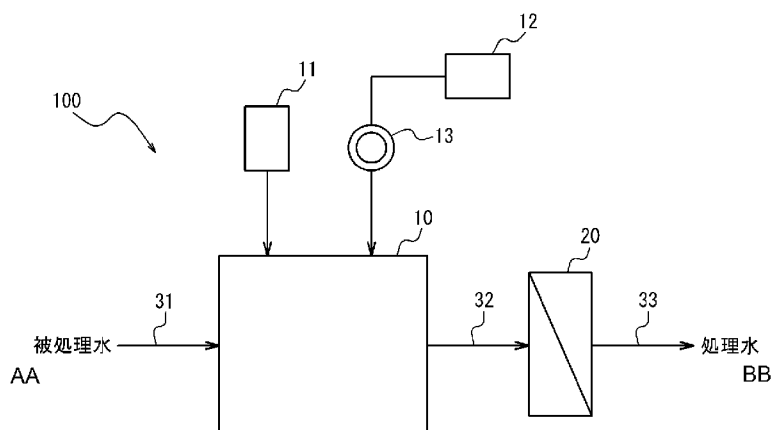
株式会社内 Tokyo (JP). 大矢知 裕行(OYACHI
Hiroyuki); 〒1010041 東京都千代田区神田須田
町一丁目 2 5 番地 メタウォーター株式会
社内 Tokyo (JP). 杉浦 清高(SUGIURA Kiyotaka);
〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2
5 番地 メタウォーター株式会社内 Tokyo (JP).
竹内 英樹(TAKEUCHI Hideki); 〒1010041 東京
都千代田区神田須田町一丁目 2 5 番地 メタ
ウォーター株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1
号 霞が関コモンゲート西館 3 6 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: METHOD FOR REMOVING SOLUBLE MANGANESE

(54) 発明の名称: 溶解性マンガン除去方法



AA Water to be treated
BB Treated water

(57) Abstract: A method for removing soluble manganese, said method comprising: a mixing step for mixing water to be treated with an activated carbon micropowder having an average particle size of 0.1-10 μm inclusive and an oxidizing agent to give a water/activated carbon mixture; and a membrane filtration step for filtering the water/activated carbon mixture through a membrane to give treated water.

(57) 要約: 被処理水と、平均粒度が 0.1 μm 以上 10 μm 以下の微粉末活性炭と、酸化剤とを混合して、水 - 活性炭混合物を得る混合工程と、水 - 活性炭混合物を膜ろ過して処理水を得る膜ろ過工程と、を含む溶解性マンガン除去方法である。

[続葉有]



WO 2018/198714 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称 ： 溶解性マンガンを除去方法

技術分野

[0001] 本発明は、溶解性マンガンを除去方法に関するものであり、特に、溶解性マンガンを含む原水を、活性炭を用いて処理することを含む、溶解性マンガンを除去方法に関するものである。

背景技術

[0002] 浄水場等において原水をろ過してろ過水を得るためのろ過方法として、ろ過砂等の粒状ろ過材を用いた急速ろ過処理が一般的に採用されてきた。ここで、溶解性マンガンを含む原水に対して塩素を添加すると、かかる急速ろ過処理では、塩素添加によりろ過砂等の粒状ろ過材がマンガンの触媒となり、原水中の溶解性マンガンを除去することが可能であった。

[0003] 近年、浄水場等において、膜処理工程を導入することが着目されてきている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照）。膜処理工程では、原水中の溶解性マンガンをろ過により直接除去することができないので、原水中の溶解性マンガンに対する措置が必要となる。特許文献1に記載の処理方法では、原水に対して塩素を混和して処理対象水を得て、かかる処理対象水を固体の二酸化マンガンの表面に接触させ、膜ろ過する。また、特許文献2に記載の処理方法では、原水中の溶解性マンガンの少なくとも一部を塩素により酸化して二酸化マンガンの表面に粉末炭を投入して有機物を除去して消毒副生成物の生成を抑制してから、被処理水を膜処理し、生物処理する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-87787号公報

特許文献2：特開2003-230895号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1による処理方法では、大規模な処理設備が必要となり、コスト面や設置スペースの面で改善の余地があった。また、特許文献2による処理方法では、生物処理を伴うため、冬季などの低温条件下での処理性能に改善の余地があった。さらに、特許文献1及び特許文献2による処理方法では、原水中に溶解状態で存在する溶解性マンガンを十分に除去することができなかった。

[0006] そこで、本発明は、水処理設備の小型化により水処理効率を向上させるとともに、得られた処理水中における溶解性マンガン濃度を十分に低減させることができる、溶解性マンガン除去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

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。ここで、本発明者らは、特定サイズの粉末活性炭を用いた場合に、溶解性マンガンの除去性能を顕著に高め得ることを新たに見出し、本発明を完成させた。

[0008] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の溶解性マンガン除去方法は、被処理水と、平均粒度が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の微粉末活性炭と、酸化剤とを混合して、水-活性炭混合物を得る混合工程と、前記水-活性炭混合物を膜ろ過して処理水を得る膜ろ過工程と、を含むことを特徴とする。このように、膜ろ過に先立って上記所定粒度の微粉末活性炭と、酸化剤とを被処理水に対して混合することで、水処理設備の小型化により水処理効率を向上させるとともに、得られた処理水中における溶解性マンガン濃度を十分に低減させることができる。

なお、本明細書において、活性炭の「平均粒度」は、JIS Z 8825に従うレーザー回折散乱法により測定した粒子径分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が50%となる体積平均粒子径D50の値である。

[0009] ここで、本発明の溶解性マンガン除去方法において、前記混合工程における前記微粉末活性炭の投入量を 0.5mg/L 以上 30mg/L 以下とすることが好ましい。混合工程における微粉末活性炭の投入量を上記範囲内とすることで、溶解性マンガンを効率的かつ迅速に不溶化することができると共

に、溶解性マンガンを一層十分に低減することができる。

[0010] また、本発明の溶解性マンガンを除去する方法において、前記混合工程にて、前記被処理水に対して、前記酸化剤を添加した後に、前記微粉末活性炭を添加することが好ましい。混合工程において、酸化剤を添加した後に、微粉末活性炭を添加することで、被処理水中に含まれる臭気物質の除去効率を高めることができるからである。

[0011] また、本発明の溶解性マンガンを除去する方法において、前記酸化剤を添加した時点から前記膜ろ過工程の終了時点までの滞留時間を1分以上30分以下とすることが好ましい。酸化剤を添加した時点から膜ろ過工程の終了時点までの滞留時間を上記範囲内とすることで一層十分な溶解性マンガンを除去効果を得ることができる。

[0012] また、本発明の溶解性マンガンを除去する方法において、前記酸化剤が、塩素系酸化剤であり、前記処理水中における残留塩素濃度が1 mg/L以下となるように、前記酸化剤の投入量を決定する酸化剤投入量決定工程を含むことが好ましい。処理水中における残留塩素濃度が1 mg/L以下となるように、酸化剤の投入量を決定することで、混合工程において過剰量の酸化剤を投入することを回避して、溶解性マンガンを効率的に除去することができる。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、水処理設備の小型化により水処理効率を向上させるとともに、得られた処理水中における溶解性マンガンを十分に低減させることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の溶解性マンガンを除去する方法を実施可能な、水処理装置の概略構成の一例を示す図である。

[図2]処理水中における溶解性マンガンの濃度と滞留時間との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について、図面に基づき詳細に説明する。なお、

本発明は、以下に示す実施形態に限定されない。本発明の溶解性マンガンを除去方法は、溶解性マンガンを含有する被処理水を処理することが必要である限りにおいて特に限定されることなく、あらゆる用途において用いられうる。より具体的には、本発明の溶解性マンガンを除去方法は、上水処理、用水処理、下水処理、排水処理などの各種水処理において被処理水中の溶解性マンガンを除去するために用いられうる。

[0016] 本発明の溶解性マンガンを除去方法は、特定の装置構成に限定されないが、例えば、図1に示す概略構成に従う水処理装置により実施することができる。図1に示す水処理装置100は、混合槽10、膜ろ過装置20を備える。そして、混合槽10は、酸化剤供給装置11と、活性炭タンク12と、該活性炭タンク12から供給された活性炭を粉砕する粉砕装置13とを有する。溶解性マンガンを含有する被処理水は、被処理水ライン31を経て混合槽10に供給され、混合槽10内にて、図示しない攪拌翼等の攪拌機構による攪拌作用を受けて酸化剤及び微粉末活性炭と混合されて、水-活性炭混合物となり、水-活性炭混合物ライン32を経て膜ろ過装置20へと移送される。そして、水-活性炭混合物は、膜ろ過装置20にて膜ろ過されて、処理水となって処理水ライン33を経て流出する。

[0017] 混合槽10は、被処理水に対して、酸化剤及び微粉末活性炭を混合することが可能である限りにおいて特に限定されることなく、各種水処理設備において一般的に採用されうる水槽でありうる。さらに、混合槽10は、内部が複数の区域に区分されており、被処理水と酸化剤とを混合する酸化剤混合区域、及び被処理水と微粉末活性炭とを混合する活性炭混合区域等を順不同でそれぞれ備えていても良い。なお、後述する酸化剤及び微粉末活性炭の添加順序にも関連するが、かかる複数領域を備える場合には、被処理水の流れ方向から見て上流側に酸化剤混合区域が配置されており、その下流側に活性炭混合区域が配置されており、酸化剤と被処理水との混合物に対して、微粉末活性炭を混合し得る構造であることが好ましい。さらに、混合槽10は、所謂「水槽」として構成されていなくても良い。即ち、混合槽10は、被処理

水を移送するライン内にて、酸化剤及び微粉末活性炭を被処理水に対して逐次又は同時に添加し得る構造により代用されることももちろん可能である。

また、所謂水槽として構成された混合槽 10 にて微粉末活性炭を添加し、混合槽 10 の前段側の被処理水ラインに対して酸化剤供給装置 11 を接続して被処理水に対して酸化剤を添加する構成とすることももちろん可能である。

[0018] 酸化剤供給装置 11 は、後述するような各種酸化剤を貯留可能なタンク、及びタンクから所望量の酸化剤を放出可能な図示しない酸化剤供給機構を備えている。酸化剤供給装置 11 により、所定量の酸化剤を混合槽 10 に対して供給することができる。

[0019] 活性炭タンク 12 は、活性炭を貯留可能なタンクであり、タンクから所望量の活性炭を粉砕装置 13 に対して供給することが可能な、図示しない活性炭供給機構を備えている。粉砕装置 13 は、特に限定されることなく、湿式粉砕装置でありうる。なお、粉砕装置 13 としては、特に限定されることなく、ビーズミル、転動ボールミル、振動ボールミル、アトライターミル、またはジェットミルなどの微粉砕装置を好適に用いることができる。

[0020] 膜ろ過装置 20 は、ろ過膜によって内部が一次側領域と二次側領域とに区分され、一次側領域から導入した被ろ過対象を、ろ過膜を介して二次側領域に流入させてろ過してろ過水を得るように機能する膜ろ過装置でありうる。ろ過膜としては、例えば、精密ろ過膜（Microfiltration Membrane：MF 膜）が挙げられる。

[0021] 以下、一例として、本発明の溶解性マンガンを除去方法を上述したような図 1 に示す水処理装置 100 を用いて実施するものとして説明する。本発明の溶解性マンガンを除去方法は、被処理水と、平均粒度が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の微粉末活性炭と、酸化剤とを混合して、水 - 活性炭混合物を得る混合工程と、水 - 活性炭混合物を膜ろ過して処理水を得る膜ろ過工程と、を含む。このように、本発明の溶解性マンガンを除去方法において、平均粒度が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の微粉末活性炭を用いることで、溶解性マンガンの不溶化を一層迅速化することができる。

[0022] ここで、溶解性マンガンの不溶化を迅速化することができるということは、酸化剤や微粉末活性炭などの添加剤と被処理水との反応時間を短縮することができるということである。一般に、反応時間を長くするためには、水処理装置 100 でいうところの混合槽 10 のような、添加剤と被処理水との反応時間を確保するための装置構成部を大型化するという方途が採られてきた。したがって、本発明の溶解性マンガンの除去方法にて、溶解性マンガンの不溶化を迅速化して添加剤と被処理水との反応時間を短縮することができるということは、混合槽 10 のような装置構成部を小型化できるということを意味する。このことは、近年、水処理設備の小型化のニーズが高まっている点に鑑みて、非常に有利である。さらに、本発明の溶解性マンガンの除去方法により添加剤と被処理水との反応時間を短縮することができるため、被処理水が有機物を含む場合に、添加剤の一つである酸化剤が有機物と反応して不所望な物質を生成することを抑制することができる。より具体的には、酸化剤として一般的に用いられる塩素系酸化剤と、有機物とが反応した場合には、副生成物としてトリハロメタンが生成されることがあるが、本発明において酸化剤と被処理水との反応時間を短縮することができるため、有機物を含有する被処理水に対して塩素系酸化剤を添加した場合であっても、トリハロメタンの生成を抑制することができる。

以下、本発明の溶解性マンガンの除去方法に含まれる各工程について詳述する。

[0023] まず、混合工程では、混合槽 10 にて、被処理水と、平均粒度が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の微粉末活性炭と、酸化剤とを混合して、水 - 活性炭混合物を得る。混合工程にてこれらを混合することで、微粉末活性炭表面上で溶解性マンガンを高効率で不溶化することができる。なお、被処理水に対して、微粉末活性炭及び酸化剤を添加する際の添加順序は、特に限定されることがなく、何れか一方を先に添加しても良いし、両方を同時に添加しても良い。中でも、被処理水に対して、酸化剤を添加した後に、微粉末活性炭を添加することが好ましい。酸化剤を添加した後に、微粉末活性炭を添加するとい

う添加順序とすることで、被処理水中に溶解性マンガン以外の臭気物質が含有される場合に、かかる臭気物質の除去効率を高めることができる。その理由は明らかではないが、臭気物質が微生物等の組織内に含有された状態で被処理水中に存在する場合に、微粉末活性炭に先立って酸化剤を添加することで、微生物を酸化処理することで微生物の組織内に含有されていた臭気物質の少なくとも一部を組織外に（即ち、被処理水中に）放出させてから微粉末活性炭と接触させることができるためであると推察される。換言すれば、微生物に包含されていた臭気物質の少なくとも一部を被処理水中に放出させて、臭気物質が微粉末活性炭により処理され易い環境を創出することができるためであると推察される。

[0024] そして、混合工程で使用する微粉末活性炭は、平均粒度が $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒度が $5\ \mu\text{m}$ 以下の微粉末活性炭を用いることで、一層高効率で溶解性マンガンを不溶化することができる。従って、混合槽10から膜ろ過装置20までの滞留時間を一層短縮することが可能となる。また、これにより、水処理装置100を一層小型化することが可能となる。

[0025] 微粉末活性炭は、例えば、ヤシ殻炭、石炭、オガ屑、木材チップ等の炭素物質を出発材料とし、塩化亜鉛、燐酸等による化学的賦活処理、または水蒸気、二酸化炭素、空気、燃焼ガス等による物理的賦活処理を施して得られる活性炭を、粉碎装置13を用いて上述したような平均粒度となるまで粉碎して調製することができる。微粉末活性炭は多孔質構造を有している。また微粉末活性炭の比表面積は、通常、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下でありうる。

[0026] なお、粉碎装置13は、粉碎により得られる微粉末活性炭の粒度を、混合槽10に導入される前の被処理水中の溶解性マンガン濃度及び臭気物質の濃度、並びに混合槽10内にて酸化剤と被処理水とが混合されることにより生成されたスラリーの濃度（以下、単に「スラリー濃度」とも称する）等に応じて、増減させることが可能である。更にまた、粉碎装置13は、膜ろ過装

置 20 を経た処理水中の溶解性マンガンの濃度及び臭気物質の濃度、並びにスラリー濃度等に応じて、粉砕により得られる微粉末活性炭の粒度を増減させることが可能である。例えば、粉砕装置 13 は、被処理水中の溶解性マンガンの濃度が高い場合、処理水中の溶解性マンガンの濃度が高い場合、及びスラリー濃度が高い場合に、微粉末活性炭の粒度が比較的小さくなるように、粉砕条件を変更することができる。また、活性炭タンク 12 に備えられた図示しない活性炭供給機構は、活性炭の供給量を、上記各種濃度に応じて増減させることができる。

このような、微粉末活性炭の粒度や供給量に関する動的制御によれば、被処理水中の性状が変化した場合に、追従して溶解性マンガンの処理条件を最適化することができる。

[0027] そして、混合工程において、微粉末活性炭の投入量を 0.5 mg/L 以上とすることが好ましく、 1 mg/L 以上とすることがより好ましく、 30 mg/L 以下とすることが好ましく、 5 mg/L 以下とすることがより好ましい。微粉末活性炭の投入量を上記範囲内とすることで、溶解性マンガンを迅速に不溶化することができ、溶解性マンガンの濃度を一層十分に低減することができる。なお、過剰量の微粉末活性炭を投入しても、溶解性マンガンの除去効果は飽和するので、上記上限値以下の投入量とすることが費用対効果の面から好ましい。

[0028] かかる微粉末活性炭の投入量は、酸化剤供給装置 11 に備えられた供給機構により調節することができる。さらに、酸化剤供給装置 11 は、混合槽 10 に導入される前の被処理水中の溶解性マンガンの濃度や、臭気物質の濃度に応じて、酸化剤の供給量を増減させることが可能である。更にまた、酸化剤供給装置 11 は、膜ろ過装置 20 を経た処理水中の溶解性マンガンの濃度や、臭気物質の濃度に応じて、酸化剤の供給量を増減させることが可能である。より具体的には、酸化剤供給装置 11 は、被処理水中の溶解性マンガンの濃度が高い場合や、処理水中の溶解性マンガンの濃度が高い場合に、酸化剤の投入量を増加させることができる。このような、酸化剤投入量の動的制御によれ

ば、被処理水中の性状が変化した場合に、追従して溶解性マンガ処理条件を最適化することができる。

[0029] また、混合工程にて使用しうる酸化剤としては、被処理水中の溶解性マンガンを酸化することが可能である限りにおいて特に限定されることなく、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、及び塩素などの塩素系酸化剤；過マンガ酸カリウム；酸素；オゾン等の酸化剤が挙げられる。中でも、酸化剤としては、次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。

[0030] そして、混合工程における酸化剤の投入量は、処理水中における残留塩素濃度が 1 mg/L 以下となるような投入量とすることが好ましい。処理水中における残留塩素濃度を 1 mg/L 以下とすることで、過剰量の酸化剤を使用することを回避して、溶解性マンガンを効率的に除去することができる。また、処理水中における残留塩素濃度を 1 mg/L 以下とすることで、処理水中において残留塩素と他の含有物質とが反応して副生成物を生じることを抑制することができる。例えば、混合工程における酸化剤の投入量は、被処理水中の溶解性マンガ濃度に基づいて、決定することができる。或いは、膜ろ過装置 20 を経た処理水中の残留塩素濃度を測定して、残留塩素濃度の値が 1 mg/L 超となった場合に酸化剤の投入量を減らすようにフィードバックすることも可能である。さらに、混合工程における酸化剤の投入量は、処理水中における残留塩素濃度が、測定機の検知下限値よりも高い値（例えば、 0.05 mg/L 以上）となるような投入量とすることがより好ましい。混合工程における酸化剤の投入量をかかると下限値以上の投入量とすることで、被処理水中の溶解性マンガを迅速に不溶化することができるとともに、処理水中における溶解性マンガ濃度を一層十分に低減することができるからである。また、酸化剤の投入量をかかると下限値以上の投入量とすることで、処理水中における雑菌等の繁殖を抑制することもできる。

[0031] 膜ろ過工程では、混合工程にて得られた水 - 活性炭混合物を膜ろ過装置 20 にて膜ろ過して処理水を得る。なお、ろ過を継続しているとろ過膜に目詰まりが生じうるが、かかる目詰まりは、所定のタイミングでろ過膜を洗浄す

ることなどにより回復することができる。洗浄方法としては、特に限定されることなく、逆流洗浄などの膜ろ過装置を採用した水処理装置において一般的に採用されている膜再生方法が挙げられる。

- [0032] 上記混合工程にて酸化剤を添加した時点から、膜ろ過工程の終了時点までの滞留時間を、1分以上とすることが好ましく、5分以上とすることがより好ましく、30分以下とすることがさらに好ましい。滞留時間を上記下限値以上とすることで、一層十分に高い溶解性マンガン除去効果を得ることができる。さらに、長時間の滞留時間を設定したとしても、溶解性マンガン除去効果は飽和状態となるため、滞留時間を上記上限値以下とすることで、十分に高い溶解性マンガン除去処理を効率的に実施することができる。更に、滞留時間を上記上限値以下とすることで、被処理水中に含まれる有機物と酸化剤（例：塩素系酸化剤）とが反応して、例えば、トリハロメタンなどの不所望な副生成物が生じることを抑制することも可能である。

実施例

- [0033] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

- [0034] 実施例、比較例において、本発明の溶解性マンガン除去方法の処理対象である被処理水、及び本発明の溶解性マンガン除去方法の膜ろ過工程を経た処理水中における溶解性マンガン濃度は、上水試験方法（日本水道協会2011年版）に従い誘導結合プラズマ-質量分析法に従って測定した。

また、滞留時間は、酸化剤投入時点から、膜ろ過工程を経た処理水の採取時点までの時間として測定した。

- [0035] （実施例1）

溶解性マンガンを含む被処理水としては、純水に対して塩化マンガンを追加して得た人工原水を用い、酸化剤としては次亜塩素酸ナトリウムを用い、微粉末活性炭としては平均粒度（JIS Z 8825に従うレーザー回折散乱法に基づく体積平均粒子径D50）が1 μm である木質系材料を原料とした微粉末活性炭を用いた。

まず、混合工程において微粉末活性炭を、水 - 活性炭混合物中における濃度が 1 mg/L となるように、添加した。そして、膜ろ過工程の終了時点までの滞留時間 5 分、10 分、30 分、60 分、及び 120 分とした場合の、得られた処理水中における溶解性マンガンの濃度を測定した。結果を図 2 に示す。また、DPD（ジエチル-p-フェニレンジアミン）法に従って測定した、各滞留時間に対応する処理水中の残留塩素濃度は、全て 0.05 mg/L 以上 1 mg/L 以下であった。

[0036] （比較例 1）

微粉末活性炭に代えて、平均粒度が $15 \mu\text{m}$ である活性炭を用いた以外は実施例 1 と同様にして、得られた処理水中における溶解性マンガンの濃度を測定した。結果を図 2 に示す。

[0037] 図 2 より明らかなように、平均粒度が $1 \mu\text{m}$ である微粉末活性炭を用いた実施例 1 では、1 分以上 30 分以下で、処理水中の溶解性マンガンの濃度が飛躍的に減少していたことが分かる。一方、平均粒度が $15 \mu\text{m}$ である活性炭を用いた比較例 1 では、実施例 1 の 5 分に匹敵する効果を得るためには、約 120 分の滞留時間を要していたことが分かる。このように、実施例 1 における溶解性マンガンの除去方法では、処理水中における溶解性マンガンの濃度を、迅速かつ十分に低下することが可能であったことが分かる。さらに、実施例 1 では、滞留時間を飛躍的に短縮することが可能であったため、水処理設備を飛躍的に小型化し得ることが分かる。

産業上の利用可能性

[0038] 本発明によれば、水処理設備の小型化により水処理効率を向上させるとともに、得られた処理水中における溶解性マンガンの濃度を十分に低減させることができる。

符号の説明

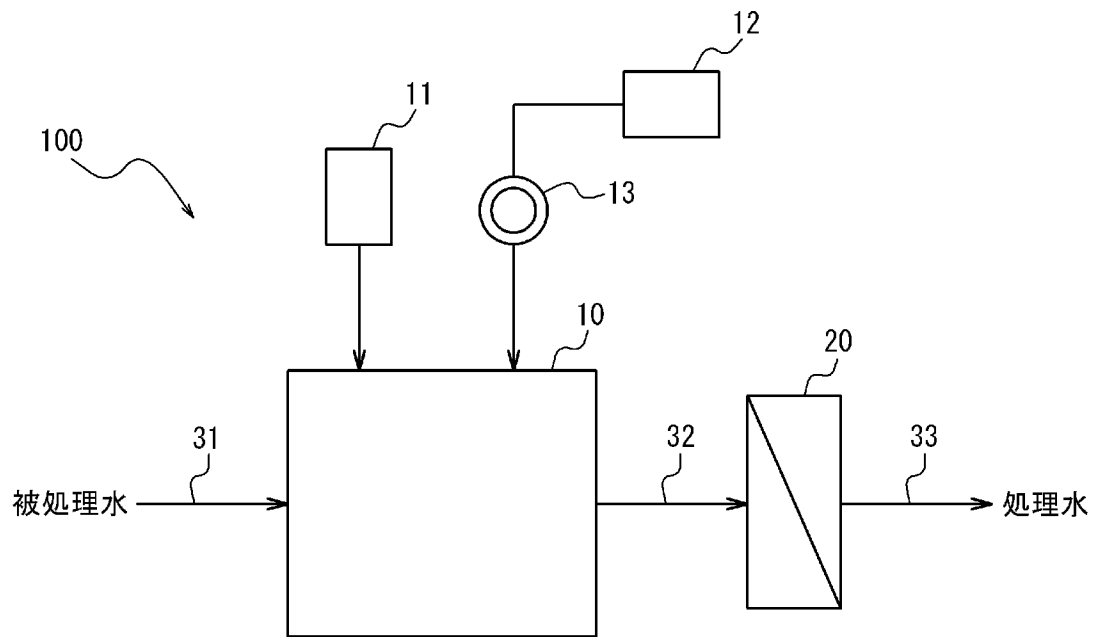
- [0039] 10 混合槽
11 酸化剤供給装置
12 活性炭タンク

- 1 3 粉砕装置
- 2 0 膜ろ過装置
- 3 1 被処理水ライン
- 3 2 水 - 活性炭混合物ライン
- 3 3 処理水ライン
- 1 0 0 水処理装置

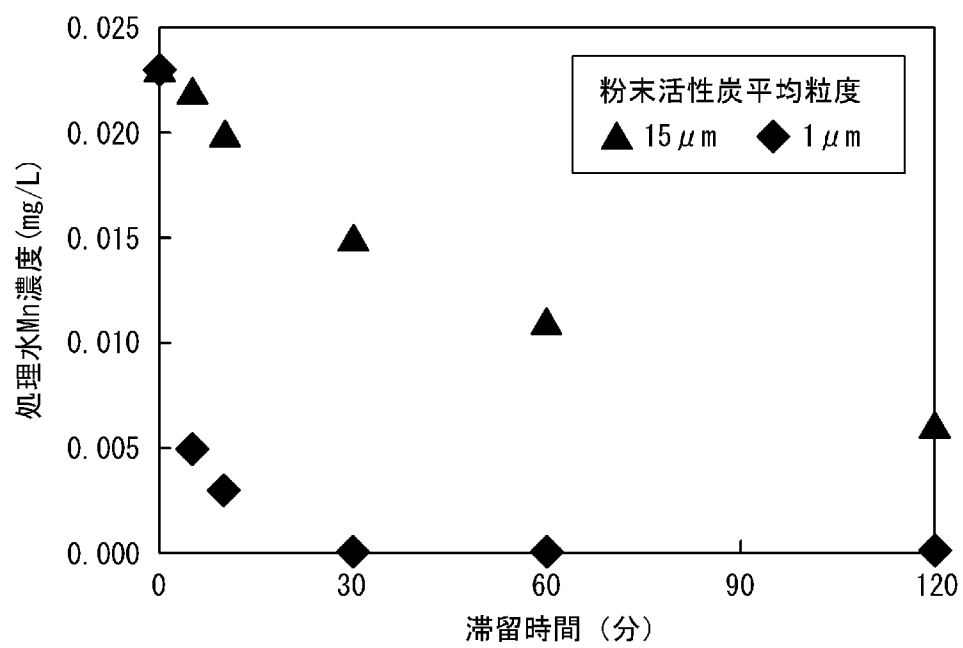
請求の範囲

- [請求項1] 被処理水と、平均粒度が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の微粉末活性炭と、酸化剤とを混合して、水-活性炭混合物を得る混合工程と、前記水-活性炭混合物を膜ろ過して処理水を得る膜ろ過工程と、を含む、溶解性マンガンを除去する方法。
- [請求項2] 前記混合工程における前記微粉末活性炭の投入量を 0.5mg/L 以上 30mg/L 以下とする、請求項1に記載の溶解性マンガンを除去する方法。
- [請求項3] 前記混合工程にて、前記被処理水に対して、前記酸化剤を添加した後に、前記微粉末活性炭を添加する、請求項1又は2に記載の溶解性マンガンを除去する方法。
- [請求項4] 前記酸化剤を添加した時点から前記膜ろ過工程の終了時点までの滞留時間を1分以上30分以下とする、請求項3に記載の溶解性マンガンを除去する方法。
- [請求項5] 前記酸化剤が、塩素系酸化剤であり、前記処理水中における残留塩素濃度が 1mg/L 以下となるように、前記酸化剤の投入量を決定する酸化剤投入量決定工程を含む、請求項1～4の何れかに記載の溶解性マンガンを除去する方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/014606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C02F1/28(2006.01)i, C02F1/44(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)

Int.Cl. C02F1/28, C02F1/44, C02F1/76

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 51-27931 B1 (ROKA GIKEN KK) 16 August 1976, claims, page 1, left column, line 36 to page 2, left column, line 14, drawings (Family: none)	1-5
Y	JP 2014-87787 A (SWING CORPORATION) 15 May 2014, claims, paragraphs [0019]-[0055], [0067]-[0093], fig. 2-3 (Family: none)	1-5
Y	JP 2009-226285 A (METAWATER. CO., LTD.) 08 October 2009, claims, paragraphs [0011], [0017], [0019]-[0032], fig. 1-3 (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-230895 A (KUBOTA CORP.) 19 August 2003, claims, paragraphs [0001], [0012]-[0034], fig. 1 (Family: none)	1-5
Y	JP 2016-175006 A (HANSHIN WATER SUPPLY AUTHORITY) 06 October 2016, claims, paragraphs [0026], [0035], fig. 1-2 (Family: none)	1-5



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

"I" 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
15 June 2018 (15.06.2018)

Date of mailing of the international search report
26 June 2018 (26.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/014606

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 7-185273 A (MAEZAWA INDUSTRIES, INC.) 25 July 1995, claims, paragraphs [0010], [0014], fig. 2 (Family: none)	1-5
A	JP 2003-305485 A (ORGANO CORP.) 28 October 2003 (Family: none)	1-5
A	JP 7-39872 A (SUIDO KIKO KAISHA, LTD.) 10 February 1995 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C02F1/28(2006.01)i, C02F1/44(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（IPC））

Int.Cl. C02F1/28, C02F1/44, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 51-27931 B1（河過技研株式会社），1976.08.16，特許請求の範囲， 1 頁左欄 36 行目-2 頁左欄 14 行目，図面，（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2014-87787 A（水 ing 株式会社），2014.05.15，特許請求の範囲， 段落 0019-0055，0067-0093，図 2-3，（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2009-226285 A（メタウォーター株式会社），2009.10.08，特許請 求の範囲，段落 0011，0017，0019-0032，図 1-3，（ファミリーなし）	1-5

☑ 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

15.06.2018

国際調査報告の発送日

26.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

高橋 成典

4 D

5806

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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 2003-230895 A (株式会社クボタ), 2003. 08. 19, 特許請求の範囲, 段落 0001, 0012-0034, 図 1, (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2016-175006 A (阪神水道企業団), 2016. 10. 06, 特許請求の範囲, 段落 0026, 0035, 図 1-2, (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 7-185273 A (前澤工業株式会社), 1995. 07. 25, 特許請求の範囲, 段落 0010, 0014, 図 2, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-305485 A (オルガノ株式会社), 2003. 10. 28, (ファミリー なし)	1-5
A	JP 7-39872 A (水道機工株式会社), 1995. 02. 10, (ファミリーなし)	1-5