

(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
2016年7月21日(21.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/114226 A1

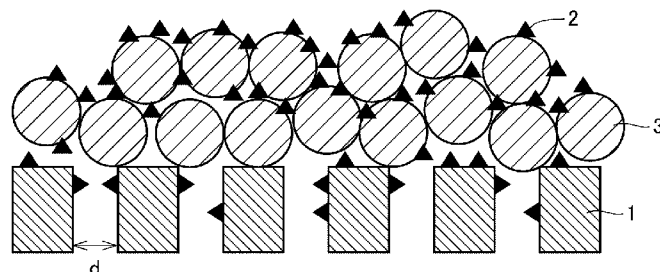
- (51) 国際特許分類:
G01N 21/3577 (2014.01) C02F 1/44 (2006.01)
B01D 65/08 (2006.01) G01N 33/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050442
- (22) 国際出願日: 2016年1月8日(08.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-003998 2015年1月13日(13.01.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 有地 章浩 (ARIJI, Akihiro); 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡株式会社内 Osaka (JP). 三浦 佑己 (MIURA, Yuuki); 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡株式会社内 Osaka (JP). 伊藤 裕二 (ITO, Yuji); 〒7400033 山口県岩国市灘町1番1号 東洋紡株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市
- 北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR EVALUATING WATER QUALITY OF WATER TO BE TREATED, QUANTIFYING METHOD, AND WATER TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 被処理水の水質評価方法、定量方法および水処理方法

【図1】

FIG.1



(57) Abstract: The present invention is a method for evaluating water quality, for evaluating the degree of contamination imparted to a separation membrane by water to be treated that is supplied to a membrane separation device having the separation membrane, the method for evaluating water quality characterized in that the degree of contamination is caused by an organic compound included in the water to be treated, and the method includes a water passing step for passing the water to be treated through a micro-filtration membrane and trapping at least a portion of the organic compound in the microfiltration membrane, an analysis step for analyzing the microfiltration membrane by infrared spectroscopy after passage of the water to be treated and obtaining an infrared absorption spectrum, and an evaluation step for evaluating the degree of contamination on the basis of the area or height of at least one peak in the infrared absorption spectrum obtained in the analysis step.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/114226 A1



分離膜を有する膜分離装置に供給される被処理水の前記分離膜に対する汚染度を評価する水質評価方法であって、前記汚染度は、前記被処理水中に含まれる有機化合物に起因するものであり、精密ろ過膜に前記被処理水を通過させ、前記有機化合物の少なくとも一部を前記精密ろ過膜で捕捉する、通水ステップと、前記被処理水が通過した後の前記精密ろ過膜を赤外分光法によって分析し、赤外吸収スペクトルを得る、分析ステップと、前記分析ステップで得られた前記赤外吸収スペクトルの少なくとも１つのピークの高さ又は面積に基づいて、前記汚染度を評価する評価ステップとを含むことを特徴とする、水質評価方法。

明 細 書

発明の名称：

被処理水の水質評価方法、定量方法および水処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、膜分離装置に供給される被処理水の水質評価方法、被処理水中に含まれる有機化合物の定量方法、および、この水質評価方法を利用した水処理方法に関する。

背景技術

[0002] 逆浸透膜（RO膜：Reverse Osmosis Membrane）、ナノろ過膜（NF膜：Nanofiltration Membrane）、限外ろ過膜（UF膜：Ultrafiltration Membrane）などの分離膜を備える膜分離装置を用いて、膜分離装置に供給される被処理水（前処理された海水など）の水処理を行うと、被処理水に含まれる粒状物質（懸濁物質）や有機化合物等の汚染物質により、次第に分離膜が汚染されて、水の透過流量が低下してしまう。

[0003] 被処理水の分離膜に対する汚染の程度（膜汚染度）の指標としては、ASTMに定義されるシルト濃度指数（SDI：Silt Density Index）、JIS K 3802に定義される汚れ指数（FI：Fouling Index）、修正ファウリング（汚れ）指数（MFI：Modified Fouling Index）などが知られている（例えば、特許文献1および2）。これらの指標はいずれも、被処理水を、細孔径0.45 μm のセルロース系樹脂からなる精密ろ過膜（MF膜：Microfiltration Membrane）でろ過し、ろ過に要した時間や透過水量の測定値に基づいて求められる値である。なお、SDI値とFI値は基本的に同義である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-213676号公報

特許文献2：特開2004-108864号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 図1を参照して、例えば、SDIの測定に用いられるMF膜1の細孔径以上の大きさの粒状物質（懸濁物質）3は確実に膜面上に捕捉される。これにより、MF膜によるろ過時間が延長されるため、粒状物質（懸濁物質）3の濃度はSDIに反映される。

[0006] 一方で、MF膜1の細孔径よりも小さな有機化合物2は、単体ではMF膜1の細孔をすり抜けてしまう可能性が高く、MF膜1の表面に吸着されたとしても、MF膜1によるろ過時間に及ぼす影響は小さい。このため、MF膜1の細孔径よりも小さな有機化合物2の濃度は、あまりSDIに反映されない。

[0007] したがって、SDIでは、粒状物質による膜汚染度を評価することはできても、MF膜の細孔径よりも小さな有機化合物等による膜汚染度を評価することは困難であった。

[0008] しかしながら、MF膜よりも除去性能の高い（孔径の小さい）逆浸透膜等の分離膜については、そのような微細な有機化合物による膜汚染への影響が大きい。このため、SDI等によって被処理水の膜汚染度が高いと評価された場合に、改善措置として、被処理水に含まれる粒状物質だけを除去しても、膜汚染が十分に改善できない場合があった。

[0009] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、膜分離装置に供給される被処理水について、微細な有機化合物に起因する膜汚染度を適正に評価することのできる水質評価方法、被処理水中に含まれる微細な有機化合物を適正に定量することのできる定量方法、および、被処理水中に含まれる微細な有機化合物に起因する分離膜の汚染を抑制することのできる水処理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

[0010] [1] 分離膜を有する膜分離装置に供給される被処理水の前記分離膜に対する汚染度を評価する水質評価方法であって、

前記汚染度は、前記被処理水中に含まれる有機化合物に起因するものであり、

精密ろ過膜に前記被処理水を通過させ、前記有機化合物の少なくとも一部を前記精密ろ過膜で捕捉する、通水ステップと、

前記被処理水が通過した後の前記精密ろ過膜を赤外分光法によって分析し、赤外吸収スペクトルを得る、分析ステップと、

前記分析ステップで得られた前記赤外吸収スペクトルの少なくとも1つのピークの高さ又は面積に基づいて、前記汚染度を評価する評価ステップとを含むことを特徴とする、水質評価方法。

[0011] [2] 前記評価ステップにおいて、

複数の前記ピークから、前記有機化合物の存在に起因する少なくとも1つの測定ピークと、前記有機化合物の存在に起因しない1つの基準ピークとを選択し、

前記基準ピークに対する前記測定ピークの高さ又は面積の比を求め、

前記高さ又は面積の比に基づいて、前記汚染度を評価する、[1]に記載の水質評価方法。

[0012] [3] 前記通水ステップの後、前記分析ステップの前に、

前記精密ろ過膜を乾燥する乾燥ステップをさらに備える、[1]または[2]に記載の水質評価方法。

[0013] [4] 前記赤外分光法は、フーリエ変換赤外分光装置を用いて実施される、[1]～[3]のいずれかに記載の水質評価方法。

[0014] [5] 前記赤外分光法は、減衰全反射法である、[1]～[4]のいずれかに記載の水質評価方法。

[0015] [6] 分離膜を有する膜分離装置に供給される被処理水中に含まれる有機化合物の定量方法であって、

前記有機化合物は前記分離膜を汚染するものであり、

精密ろ過膜に前記被処理水を通過させ、前記有機化合物の少なくとも一部を前記精密ろ過膜で捕捉する、通水ステップと、

前記被処理水が通過した後の前記精密ろ過膜を赤外分光法によって分析し、赤外吸収スペクトルを得る、分析ステップと、

前記分析ステップで得られた前記赤外吸収スペクトルの少なくとも1つのピークの高さ又は面積に基づいて、前記有機化合物を定量する、定量ステップと

を備えることを特徴とする、定量方法。

[0016] [7] 前記定量ステップにおいて、

複数の前記ピークから、前記有機化合物の存在に起因する少なくとも1つの測定ピークと、前記有機化合物の存在に起因しない1つの基準ピークとを選択し、

前記基準ピークに対する前記測定ピークの高さ又は面積の比を求め、

前記高さ又は面積の比に基づいて前記有機化合物を定量する、[6]に記載の定量方法。

[0017] [8] [6] または [7] に記載の定量方法によって定量された前記有機化合物の定量値に基づいて、前記有機化合物に起因する前記被処理水の前記分離膜に対する汚染度を評価する、水質評価方法。

[0018] [9] 前記被処理水の原水から前記有機化合物を除去し、前記被処理水中に含まれる前記有機化合物の量を低減させる前処理ステップと、

前記被処理水を分離膜を用いて処理する膜分離ステップとを備え、

前記前処理ステップにおいて、[1]～[5] および [8] のいずれかに記載の水質評価方法によって評価された前記汚染度に基づいて、前記前処理ステップにおける前記原水からの前記有機化合物の除去量を調整する、水処理方法。

発明の効果

[0019] 本発明の水質評価方法によれば、膜分離装置に供給される被処理水について、微細な有機化合物に起因する膜汚染度を適正に評価することができる。

また、本発明の定量方法によれば、被処理水中に含まれる微細な有機化合物を適正に定量することができる。また、本発明の水処理方法によれば、被処理水中に含まれる微細な有機化合物に起因する分離膜の汚染を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明に用いる精密ろ過膜に有機化合物が捕捉された状態を説明するための断面模式図である。

[図2]本発明の水質評価方法における定量ステップを説明するために参照するFTIRスペクトルの一例である。

[図3]参考としてSDIとFe濃度とは相関性を有することを示すグラフである。

[図4]比較としてSDIとFTIRスペクトルのピーク高さ比（吸光度比）との相関性がないことを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の水質評価方法、定量方法および水処理方法の実施形態について説明する。

[0022] [水質評価方法]

本発明の水質評価方法は、分離膜を有する膜分離装置に供給される被処理水の分離膜に対する汚染度を評価する水質評価方法である。ここで、汚染度は、被処理水中に含まれる有機化合物に起因するものである。

[0023] 本発明の水質評価方法は、後述する通水ステップと、分析ステップと、評価ステップとを含むことを特徴とする。

[0024] (膜分離装置)

膜分離装置は、分離膜を有する。分離膜は、MF膜より孔径が小さいものであることが好ましい。このような分離膜としては、例えば、逆浸透膜（RO膜：Reverse Osmosis Membrane）、ナノろ過膜（NF膜：Nanofiltration Membrane）、限外ろ過膜（UF膜：Ultrafiltration Membrane）と呼ば

れているものが挙げられる。

[0025] 通常、RO膜の孔径は約2 nm以下であり、UF膜の孔径は約2～100 nmである。NF膜は、RO膜のうちイオンや塩類の阻止率が比較的低いものであり、通常、NF膜の孔径は約1～2 nmである。なお、分離膜の孔径は、種々公知の測定方法によって測定できるが、例えば、バブルポイント法、細菌濾過法（バクテリアチャレンジテスト）等によって間接的に測定することができる。

[0026] 膜分離装置は、このような分離膜を用いて、膜分離によって被処理水を処理する装置である。膜分離装置としては、例えば、種々公知の逆浸透装置（逆浸透モジュール）、正浸透装置（正浸透モジュール）が挙げられる。

[0027] 膜分離装置に供給される被処理水とは、膜分離装置の処理対象となる水である。被処理水は、例えば、前処理された海水のような何らかの溶質を含む水であって、被処理水に含まれる水が分離膜を透過し、被処理水が供給される室とは別の室に移行する。

[0028] （有機化合物）

本明細書において、「有機化合物」の用語は、炭素を含む化合物を意味する。そして、本発明において分析対象となる有機化合物は、被処理水中に含まれる有機化合物であって、被処理水の膜分離処理によって経時的に膜分離装置の分離膜を汚染する有機化合物である。

[0029] ここで、分離膜の「汚染」とは、分離処理に必要な性能（分離能や分離効率など）を低下させる全ての現象を意味する。汚染の具体例としては、例えば、ファウリング（分離膜の表面や細孔内に異物が付着および堆積する現象）や、分離膜の変形および変性が挙げられる。

[0030] 本発明において、有機化合物は、MF膜の細孔径より小さいものだけでなく、MF膜の細孔径より大きいが、変形することによりMF膜の細孔をすり抜けてしまうものを含む。特に、細孔径より小さいものや、形状が変化することにより細孔をすり抜けてしまう有機化合物は、従来のSDI等の指標では評価することが難しいため、本発明が特に有利に適用される。

[0031] 分離膜を汚染する有機化合物の代表的な例としては、樹脂（例えば、セルローストリアセテートなどのセルロース系樹脂）製の分離膜（例えば、逆浸透膜）に吸着され易いヒドロキシ基を有する有機化合物が挙げられる。有機化合物は、好ましくは水溶性の有機化合物である。分離膜を汚染する有機化合物の具体例としては、多糖類（特に中性多糖類）などの糖成分、ポリペプチド、バイオポリマー、natural organic matter (NOM) が挙げられる。分離膜を汚染する有機化合物の分子量は、特に限定されないが、例えば、1000～1000万である。

[0032] （通水ステップ）

通水ステップでは、精密ろ過膜に被処理水を通過させ、有機化合物の少なくとも一部を精密ろ過膜で捕捉する。

[0033] 精密ろ過膜（MF膜）とは、本分野における一般的な用語としての意味を有する膜であり、その孔径は、通常、100nm～10μmである。なお、MF膜の孔径は、バブルポイント法、細菌濾過法（バクテリアチャレンジテスト）等によって間接的に測定することができる。

[0034] 精密ろ過膜の厚みは、特に限定されないが、微小な径の孔を加工し易い点で、薄くすることが好ましい。一方で、被処理水を通過させる際に必要な機械的強度を維持できる厚みを有する必要がある。これらの観点から、ろ過膜の厚みは、好ましくは50～500μmであり、より好ましくは100～200μmである。

[0035] なお、有機化合物を精密ろ過膜で捕捉し易くするために、精密ろ過膜の表面（孔の内表面を含む）を、有機化合物が吸着しやすいように修飾してもよい。かかる修飾としては、例えば、有機化合物と親和性の高い物質による精密ろ過膜表面のコーティングが挙げられる。

[0036] 精密ろ過膜に被処理水を通過させる方法としては、例えば、ASTM（例えば、ASTM D4189-07）に規定されるSDI測定方法に準じて実施する方法が挙げられる。具体的には、例えば、207kPaの圧力下で、孔径0.45μmのMF膜に被処理水を通過させる。MF膜を通過させる

被処理水の総量は、例えば、15～30Lである。ただし、これらの方法に限定されるものではない。

[0037] 有機化合物を「精密ろ過膜で捕捉する」とは、通水ステップの後、精密ろ過膜を水路に設けられたホルダー等から取り外した後でも、精密ろ過膜の表面（孔の内表面を含む）に直接的または間接的に有機化合物が保持されているようにすることを意味する。なお、ここでいう「保持」とは、例えば、有機化合物が、精密ろ過膜の表面に直接的または間接的に、物理的相互作用、化学的相互作用または機械的相互作用によって付着または接着している状態である。

[0038] 通水ステップの後、分析ステップの前に、精密ろ過膜を乾燥する乾燥ステップをさらに備えることが好ましい。精密ろ過膜が濡れた状態では、保持された有機化合物が水滴と共に落下すると、有機化合物の捕捉量が低下してしまい、また、赤外吸収スペクトルへの水分の影響による変動誤差が生じるため、有機化合物の定量の精度が低下してしまう場合があるからである。

[0039] 乾燥ステップにおける乾燥方法としては、例えば、風乾、防湿・乾燥保管庫内での乾燥、または、炉乾燥が挙げられる。乾燥条件は、特に限定されないが、一例としては、15～110度の温度範囲、0～70%の相対湿度範囲の条件における1時間～72時間の乾燥が挙げられる。

[0040] （分析ステップ）

分析ステップにおいては、被処理水が通過した後の精密ろ過膜を赤外分光法によって分析し、赤外吸収スペクトルを得る。

[0041] 赤外分光法に用いる分光装置としては、種々公知の装置を用いることができる。一例として、フーリエ変換赤外分光装置（FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy）が挙げられる。

[0042] 赤外分光法の測定対象は、例えば、有機化合物が捕捉された精密ろ過膜の透過光または反射光が挙げられる。反射光を測定する場合において、例えば、減衰全反射（ATR: Attenuated Total Reflec

t i o n) 法を好適に用いることができる。A T R 法は、試料の比較的浅い表面領域、例えば数 μm 厚レベルの表面分析ができる上、試料の濃度調整をしなくても 1 回で良好なスペクトルを得やすいという点で有利だからである。

[0043] 減衰全反射法に用いる A T R プリズム（高屈折率媒質）の材質は、赤外領域の光に対して透明な材質であることが好ましい。A T R プリズムの具体的な材質としては、特に限定されず、種々公知の材質を用いることができるが、例えば、ゲルマニウムを好適に用いることができる。ゲルマニウムは、屈折率が高いため異常分散の影響によるバンドの歪が少なく、エバネッセント波の侵入深さも小さいためシャープなスペクトルが得られ、M F 膜表面に付着した物質を高感度に測定できる点で有利だからである。

[0044] A T R 法のように、M F 膜の一点を分析するような場合、例えば、M F 膜の中心付近の 3 ～ 20 点について赤外分光法を用いた分析を実施し、複数の赤外吸収スペクトルを得て、各々のスペクトルにおける所定のピークの高さ又は面積値の平均値を求めることが好ましい。これにより、測定部位による分析結果のバラツキを低減し、より高精度な評価を行うことができる。

[0045] 精密ろ過膜に照射される赤外光の波数範囲（周波数範囲）は、特に限定されず、定量する対象となる有機化合物の種類に応じて適宜設定すればよい。赤外光の波数範囲は、例えば、 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内から選択される所定の範囲である。

[0046] 赤外光の光源としては、特に限定されないが、例えば、高圧水銀ランプやセラミックランプが挙げられる。なお、赤外光は、例えば、無偏光であってもよく、直線偏光であってもよい。

[0047] （評価ステップ）

評価ステップでは、分析ステップで得られた赤外吸収スペクトルの少なくとも 1 つのピークの高さ又は面積に基づいて、汚染度を評価する。

[0048] 図 2 を参照して、例えば、分析ステップで得た赤外吸収スペクトルにおいて、有機化合物に特有の結合（O－H 結合、N－H 結合など）に起因するピ

ーク（例えば、図2に矢印で示す波数 3300 cm^{-1} のピーク）を測定ピークとして選択する。そのピークの高さ又は面積と汚染度との関係を予備試験によって調べておく。その結果に基づいて、分析ステップで得た赤外吸収スペクトルにおけるピークの高さ又は面積から、汚染度を評価することができる。

- [0049] また、評価ステップにおいては、
複数のピークから、有機化合物の存在に起因する少なくとも1つの測定ピークと、有機化合物の存在に起因しない1つの基準ピークとを選択し、
基準ピークに対する測定ピークの高さ又は面積の比を求め、
高さ又は面積の比に基づいて、汚染度を評価してもよい。

- [0050] 具体的には、例えば、MF膜の材質がセルロース系樹脂である場合、MF膜の素材自体が赤外吸収スペクトルに影響するため、その影響を排除することが望ましい。このような場合、FT-IR（ATR法）で、SDIフィルターに特異的なピークが検出される波数を予め調査する。

- [0051] そして、図2を参照して、分析ステップで得た赤外吸収スペクトルにおいて、有機化合物に特有の結合（ポリペプチドのN-H結合など）に起因するピーク（例えば、図2に矢印で示す波数 1500 cm^{-1} 付近のピーク）を測定ピークとして選択する。また、有機化合物の存在に起因しない（MF膜の材質に起因する）ピーク（例えば、図2に矢印で示す、MF膜の材質であるニトロセルロースのN=O結合に起因する波数 1600 cm^{-1} 付近のピーク）を基準ピークとして選択する。

- [0052] その基準ピークに対する測定ピークの高さ又は面積の比と汚染度との関係を予備試験によって調べておく。その結果に基づいて、分析ステップで得た赤外吸収スペクトルにおける基準ピークに対する測定ピークの高さ又は面積の比から、汚染度を評価することができる。

- [0053] 図2に示されるポリペプチドのN-H結合に起因する波数 1500 cm^{-1} 付近のピークは、MF膜の材質であるニトロセルロースのN=O結合に起因する波数 1600 cm^{-1} 付近のピークと重なっており、単にポリペプチドの

N-H結合に起因するピークだけを分析すると、MF膜の材質による変動誤差が生じてしまう。したがって、このような場合は特に、上記のような基準ピークに対する測定ピークの高さ又は面積の比を基準とすることで、MF膜の材質による変動誤差を低減することができるという利点がある。

[0054] また、例えば、図2に示されるN-H結合またはO-H結合に起因する波数 3300 cm^{-1} のピークの高さを分析する場合も、波数 1650 cm^{-1} のピーク（膜素材に起因するピーク）に対する高さの比を基準としてもよい。この場合も、MF膜の材質による変動誤差を低減することができ、より高精度な評価を行うことができる。

[0055] なお、図2は、被処理水を通過させていないMF膜と、孔径の異なるマイクロカートリッジフィルターで処理された被処理水を所定量通過させたMF膜AおよびMF膜Bについて得たFT-IRスペクトルの一例を示している。また、図2に示すスペクトルチャートは、Agilent社製Cary 630 FTIRを用い、ゲルマニウムプリズムを使用し、入射角 45° で測定したものである。

[0056] また、このようなピークの高さ又は面積の比を指標とすることで、種々の測定方法に起因する測定誤差（例えば、ATR法を用いる場合、ATRプリズムの接触圧力の違いによるピーク高さの変動誤差）の影響も低減することができ、高精度な評価を行うことが可能となる。

[0057] 公知の指標であるSDIは、被処理水の検査として通常測定する必要がある。本発明の水質評価方法では、SDIの測定に用いたMF膜をそのまま赤外分光法で分析することができ、この場合、上述の通水ステップが既に実施されているため、別途通水ステップを実施する必要がなくなる。これにより、簡便に、被処理水の水質評価を実施できる。

[0058] なお、被処理水に対して、直接、赤外分光法による分析を実施して有機化合物を定量することも考えられる。しかし、本発明のように、有機化合物をMF膜に捕集することで、有機化合物をMF膜上に濃縮してから分析を行うことで、被処理水を直接分析する方法よりも、分析感度を向上させることが

できる。これにより、例えば、海水を原水とする被処理水などにおいて、微量の有機化合物を分析することが可能となる。

[0059] [定量方法]

本発明の定量方法では、分離膜を有する膜分離装置に供給される被処理水中に含まれる有機化合物を定量する。ここで、有機化合物は分離膜を汚染するものである。

[0060] 本発明の定量方法は、通水ステップと、分析ステップと、定量ステップとを備えることを特徴とする。通水ステップおよび分析ステップは上記の水質評価方法と同様であるため、その説明は省略する。

[0061] 定量ステップにおいては、分析ステップで得られた赤外吸収スペクトルの少なくとも1つのピークの高さ又は面積に基づいて、有機化合物を定量する。

[0062] 具体的には、上記の水質評価方法と同様にして、赤外吸収スペクトルにおけるピークの高さ又は面積、あるいは、基準ピークに対する測定ピークの高さ又は面積の比を求める。予備試験によって、それらの値と汚染度との関係を示す定量線を作成しておく。その定量線に基づいて、分析ステップで得た赤外吸収スペクトルにおけるピークの高さ又は面積、あるいは、基準ピークに対する測定ピークの高さ又は面積の比から、有機化合物を定量することができる。

[0063] なお、上記の定量方法によって定量された有機化合物の定量値に基づいて、上述の水質評価方法と同様にして、被処理水の分離膜に対する汚染度を評価することもできる。

[0064] [水処理方法]

本発明の水処理方法は、被処理水の原水から有機化合物を除去し、被処理水中に含まれる有機化合物の量を低減させる前処理ステップと、被処理水を分離膜を用いて処理する膜分離ステップとを備える。

[0065] 本発明の水処理方法は、前処理ステップにおいては、上記の水質評価方法によって評価された被処理水の分離膜に対する汚染度に基づいて、前処理ス

テップにおける原水からの有機化合物の除去量を調整することを特徴とする。

[0066] 前処理ステップでは、例えば、被処理水の原水中に含まれる膜汚染物質を凝集剤を用いて凝集処理することにより、分離膜を汚染する有機化合物を除去する。この場合、前処理ステップにおける原水からの有機化合物の除去量の調整は、前処理ステップで使用する凝集剤の添加量を増減することによって行われる。

[0067] 凝集剤としては、例えば、アルミニウム塩（硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、ポリ塩化アルミニウム）、塩鉄（硫酸第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、塩素化コッパラス）、ポリシリカ鉄（PSI）、クリバーター（登録商標）（BP-201、EP-301）などが挙げられる。また、凝集助剤として例えば、pH・アルカリ度調整剤（鉱酸類、アルカリ類）、酸化・還元剤（塩素、晒粉、過マンガン酸塩、硫酸第一鉄）、またフロック形成助剤として陰イオン性ポリマー（アルギン酸ナトリウム、CMCナトリウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミドの部分加水分解塩、水溶性アニリン樹脂、ポリチオ尿素、ポリエチレンイミン、第4級アンモニウム塩）が挙げられる。

[0068] また、例えば、膜汚染物質となる有機化合物を酸化分解し、被処理水中に含まれる有機化合物の量を低減させるために、前処理ステップに供される前の原水に、酸化剤を添加してもよい。この場合は、前処理ステップにおける原水からの有機化合物の除去量の調整は、酸化剤の添加量を増減することによって行われる。なお、同様の目的で、膜分離装置に供給される前の被処理水に酸化剤を添加してもよい。酸化剤としては、例えば、次亜塩素酸ナトリウム、オゾン、過酸化水素、二酸化塩素、フリーラジカル、過マンガン酸イオンが挙げられる。

[0069] 本発明の水処理方法によれば、被処理水中に含まれる微細な有機化合物に起因する分離膜の汚染を抑制することができる。これにより、膜分離装置による水処理を安定的に継続して実施することができる。

実施例

[0070] (試験例 1)

まず、被処理水のサンプルとして、海水淡水化逆浸透膜の供給水である試料水 1～7 を用意した。試験例 1 において、有機物測定される試料水は、(i) 塩化第二鉄を凝集剤として用いた凝集処理、(ii) 砂ろ過による膜汚染物質の除去処理、および、(iii) 孔径 $10\ \mu\text{m}$ のカートリッジフィルターを用いた粒径の大きな懸濁物の除去処理を行った紅海の実海水である。また、試料水 1～7 は、膜モジュールの運転において、冬季から夏季に掛けて特異的な変化が見られた際にサンプリングしたものである。

[0071] 試料水 1～7 を MF 膜（ミリポア社製 HAWP04700、孔径： $0.45\ \mu\text{m}$ 、材質：セルロース混合エステル、厚さ： $115\sim180\ \mu\text{m}$ 、直径 $47\ \text{mm}$ の円形状）に $20\ \text{L}$ 通過させた。乾燥後の MF 膜について FT-IR 分析を行い、FT-IR スペクトルを得た。得られた FT-IR スペクトルにおける波数 $1650\ \text{cm}^{-1}$ のピーク高さ（吸光度）に対する波数 $3300\ \text{cm}^{-1}$ のピーク高さの比（FT-IR ピーク比）を求めた。

[0072] なお、試料水 1～7 を MF 膜に通過させる際に、SDI を求めた。また、各試料水が通水されている時の RO 膜モジュールのモジュール差圧の上昇速度を求めた。

[0073] 上記のようにして求めた FT-IR ピーク比および膜モジュール差圧上昇速度（ bar/day ）を表 1 に示す。

[0074] また、試料水 1～7 について、実際に RO 膜モジュールを用いて、試料水 1～7 に膜分離処理を実施したときの試料水 1～7 についての評価結果を併せて表 1 に示す。

[0075]

[表1]

	F T - I R ピーク比	膜モジュール 差圧上昇速度 (b a r / d a y)	評価結果
試料水 1	0. 0 5	0. 0 0 1	被処理水としてROモジュールに 供給可。
試料水 2	0. 1 0	0. 0 0 2	
試料水 3	0. 1 5	0. 0 0 3	
試料水 4	0. 2 0	0. 0 0 5	前処理による水質改善が必要。
試料水 5	0. 2 5	0. 0 0 7	前処理による水質改善が必要であ り、RO膜の洗浄も必要。
試料水 6	0. 3 0	0. 0 1 0	
試料水 7	0. 3 5	0. 0 1 3	

[0076] 表 1 に示される実機における性能試験の結果から、波数 3300 cm^{-1} のピークの高さと波数 1650 cm^{-1} のピーク（膜素材そのものに起因するピーク）の高さの比が 0. 2 以上である場合に、RO 膜の性能低下（汚染）が生じる可能性が高い、すなわち、膜汚染度が高いと予測できることが分かる。

[0077] したがって、例えば、上記のような F T - I R ピーク比を間接的な有機化合物の定量結果とし、水質評価の閾値を 0. 2 0 とすることで、被処理水の水質評価を行うことができる。具体的には、F T - I R ピーク比が 0. 2 0 以上であれば、被処理水の膜汚染度が高い（被処理水としてそのまま供給するに適していない）と評価し、F T - I R ピーク比が 0. 2 0 未満であれば、被処理水の膜汚染度は低い（被処理水として供給可能である）と評価することができる。

[0078] （比較試験例 1）

従来の指標である S D I の測定値と、被処理水中に含まれる粒状物質の量との関係を調べるために、A S T M D 4 1 8 9 - 0 7 に記載の方法に準じて S D I フィルター（MF 膜）に捕捉された無機物量を測定した。なお、使用した MF 膜は、ミリポア社製 H A W P 0 4 7 0 0（材質：セルロース混合エステル）である。MF 膜の孔径は $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さは $115\sim180\text{ }\mu$

mであり、全体の形状は直径47mmの円形状の膜である。

[0079] その結果、被処理水に含まれる粒状物質の成分（Fe、Al、SiおよびP）の中で、特にFeの捕捉量が多く、塩鉄（粒状物質）は、RO膜等の差圧を上昇させる原因の1つであると考えられる。その塩鉄についての測定結果を図3に示す。図3に示す結果から、Feの捕捉量とSDI値との間には一応の相関関係があるとは考えられる。このため、粒状物質である塩鉄の影響に関しては、SDIにより評価できる可能性が高いと推測される。なお、ここで用いた被処理水は、試験例1で用いたものと同様の前処理を施した海水である。

[0080] （比較試験例2）

比較のために、従来の指標であるSDIを測定し、SDIの測定に使用されたMF膜について得たFTIRスペクトルにおける波数1650 cm^{-1} のピーク高さに対する波数3300 cm^{-1} のピーク高さの比（吸光度比）を測定した。複数の測定データにおけるSDIとの上記ピーク高さの比（吸光度比）との関係を図4に示す。

[0081] 図4に示される結果から、SDIとの上記ピーク高さの比（吸光度比）との間には、相関関係がないことが分かる。したがって、本発明によれば、SDI測定では、予測することが出来ない被処理水の膜汚染度を評価できることが分かる。なお、ここで用いた被処理水は、試験例1で用いたものと同様の前処理を施した海水である。

[0082] 今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0083] 1 精密ろ過膜（MF膜）、2 有機化合物、3 粒状物質。

請求の範囲

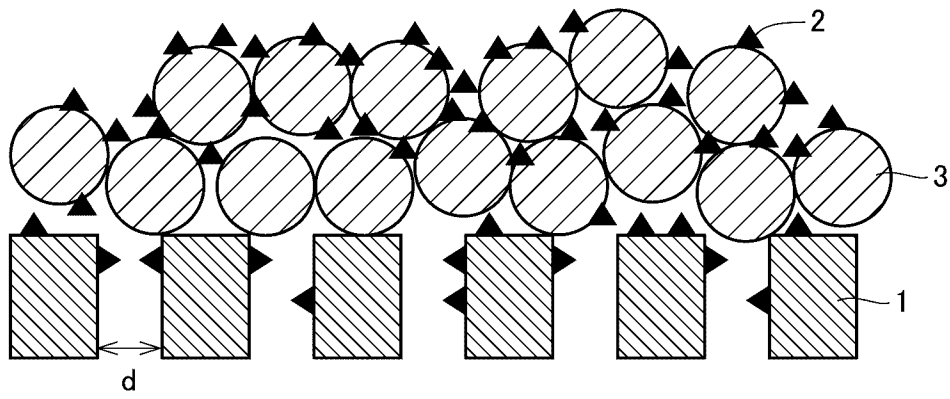
- [請求項1] 分離膜を有する膜分離装置に供給される被処理水の前記分離膜に対する汚染度を評価する水質評価方法であって、
- 前記汚染度は、前記被処理水中に含まれる有機化合物に起因するものであり、
- 精密ろ過膜に前記被処理水を通過させ、前記有機化合物の少なくとも一部を前記精密ろ過膜で捕捉する、通水ステップと、
- 前記被処理水が通過した後の前記精密ろ過膜を赤外分光法によって分析し、赤外吸収スペクトルを得る、分析ステップと、
- 前記分析ステップで得られた前記赤外吸収スペクトルの少なくとも1つのピークの高さ又は面積に基づいて、前記汚染度を評価する評価ステップと
- を含むことを特徴とする、水質評価方法。
- [請求項2] 前記評価ステップにおいて、
- 複数の前記ピークから、前記有機化合物の存在に起因する少なくとも1つの測定ピークと、前記有機化合物の存在に起因しない1つの基準ピークとを選択し、
- 前記基準ピークに対する前記測定ピークの高さ又は面積の比を求め、
- 前記高さ又は面積の比に基づいて、前記汚染度を評価する、請求項1に記載の水質評価方法。
- [請求項3] 前記通水ステップの後、前記分析ステップの前に、
- 前記精密ろ過膜を乾燥する乾燥ステップをさらに備える、請求項1または2に記載の水質評価方法。
- [請求項4] 前記赤外分光法は、フーリエ変換赤外分光装置を用いて実施される、請求項1～3のいずれか1項に記載の水質評価方法。
- [請求項5] 前記赤外分光法は、減衰全反射法である、請求項1～4のいずれか1項に記載の水質評価方法。

- [請求項6] 分離膜を有する膜分離装置に供給される被処理水中に含まれる有機化合物の定量方法であって、
- 前記有機化合物は前記分離膜を汚染するものであり、
- 精密ろ過膜に前記被処理水を通過させ、前記有機化合物の少なくとも一部を前記精密ろ過膜で捕捉する、通水ステップと、
- 前記被処理水が通過した後の前記精密ろ過膜を赤外分光法によって分析し、赤外吸収スペクトルを得る、分析ステップと、
- 前記分析ステップで得られた前記赤外吸収スペクトルの少なくとも1つのピークの高さ又は面積に基づいて、前記有機化合物を定量する、定量ステップと
- を備えることを特徴とする、定量方法。
- [請求項7] 前記定量ステップにおいて、
- 複数の前記ピークから、前記有機化合物の存在に起因する少なくとも1つの測定ピークと、前記有機化合物の存在に起因しない1つの基準ピークとを選択し、
- 前記基準ピークに対する前記測定ピークの高さ又は面積の比を求め、
- 前記高さ又は面積の比に基づいて前記有機化合物を定量する、請求項6に記載の定量方法。
- [請求項8] 請求項6または7に記載の定量方法によって定量された前記有機化合物の定量値に基づいて、前記有機化合物に起因する前記被処理水の前記分離膜に対する汚染度を評価する、水質評価方法。
- [請求項9] 前記被処理水の原水から前記有機化合物を除去し、前記被処理水中に含まれる前記有機化合物の量を低減させる前処理ステップと、
- 前記被処理水を分離膜を用いて処理する膜分離ステップとを備え、
- 前記前処理ステップにおいて、請求項1～5および8のいずれか1項に記載の水質評価方法によって評価された前記汚染度に基づいて、前記前処理ステップにおける前記原水からの前記有機化合物の除去量

を調整する、水処理方法。

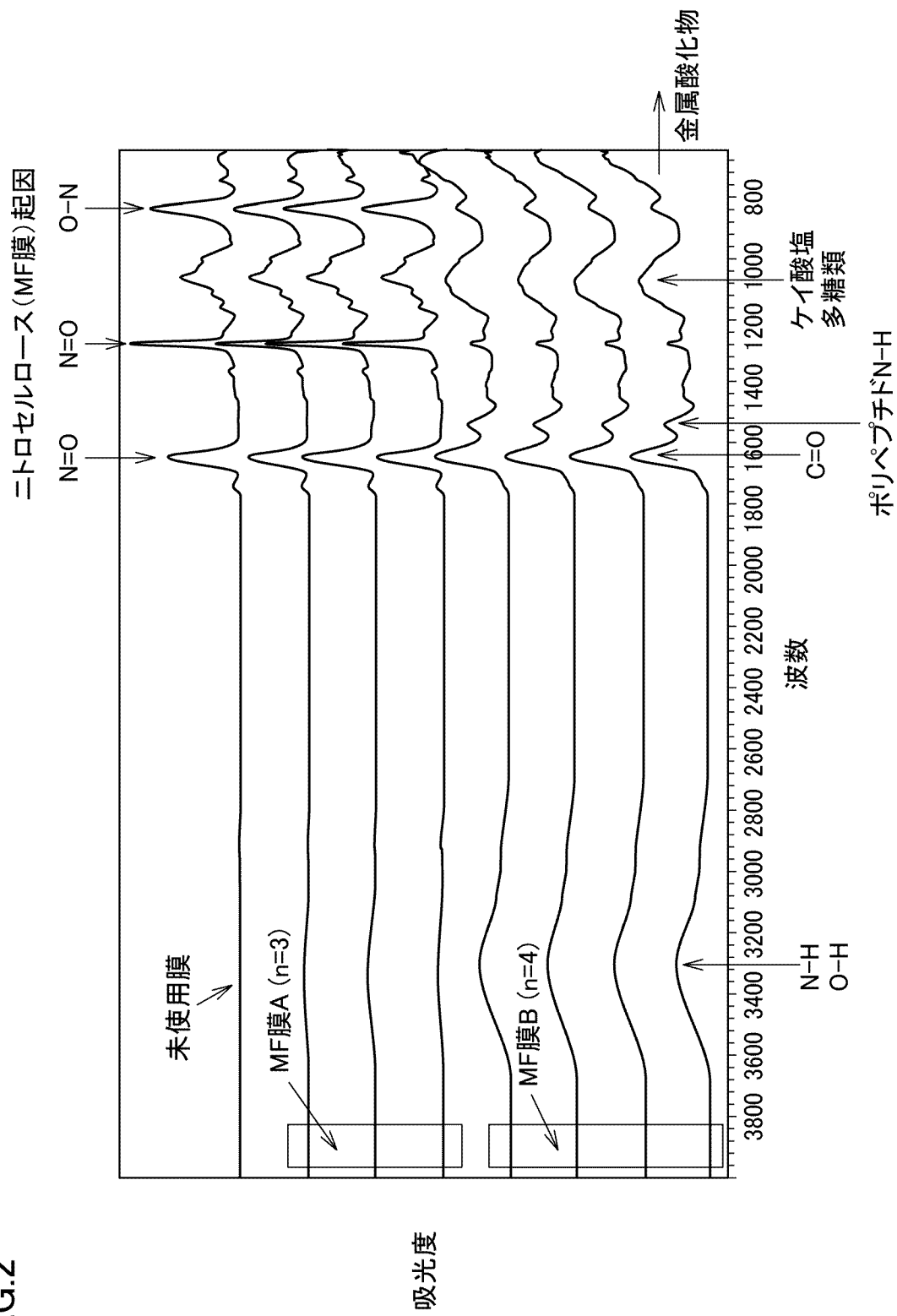
[図1]

FIG.1



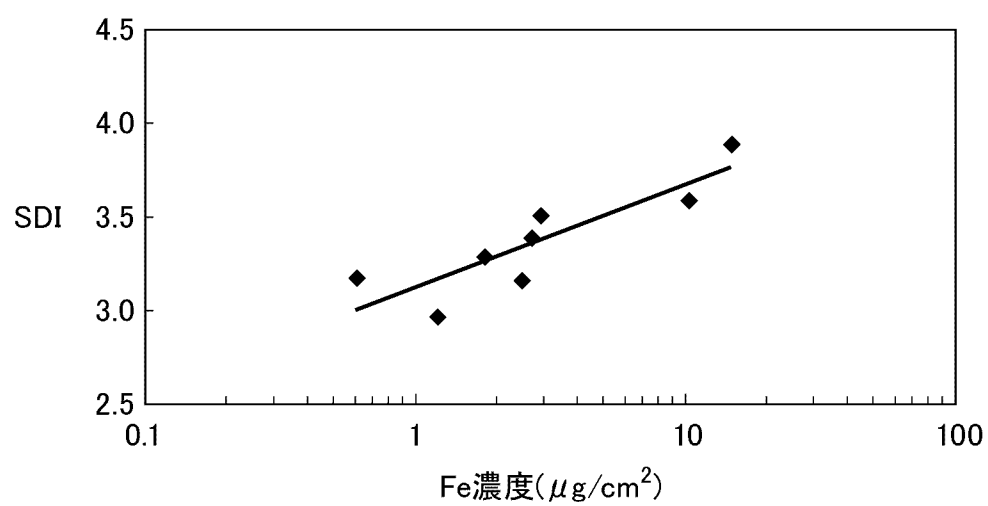
[図2]

FIG.2



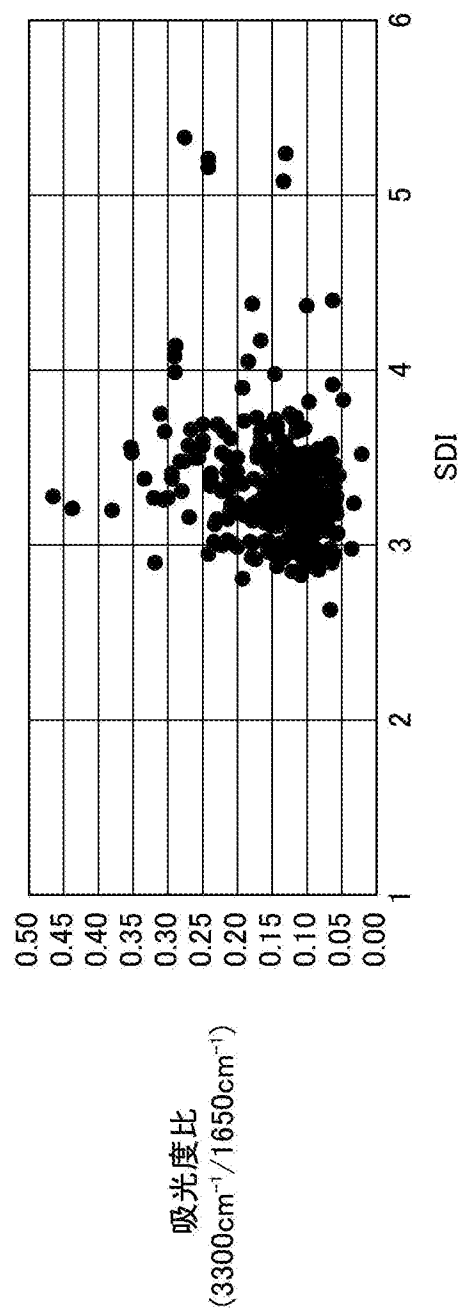
[図3]

FIG.3



[図4]

FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/3577(2014.01)i, B01D65/08(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, G01N33/18(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)

G01N21/3577, B01D65/08, C02F1/44, G01N33/18

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2003-75341 A (Japan Science and Technology Corp.), 12 March 2003 (12.03.2003), paragraphs [0012] to [0044]; fig. 1 (Family: none)	1-9
Y	JP 2014-149261 A (JASCO Corp.), 21 August 2014 (21.08.2014), paragraph [0013] (Family: none)	1-9
A	JP 60-117125 A (Hyo MATSUOKA), 24 June 1985 (24.06.1985), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

☒ 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
01 March 2016 (01.03.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

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/JP2016/050442

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 2012-213676 A (Kurita Water Industries Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	Hyun-Chul Kim , Brian A. Dempsey, Effects of wastewater effluent organic materials on fouling in ultrafiltration, Water Research, 2008.07, Volume 42, Issue 13, Pages 3379-3384	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N21/3577(2014.01)i, B01D65/08(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, G01N33/18(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. G01N21/3577, B01D65/08, C02F1/44, G01N33/18

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 2003-75341 A (科学技術振興事業団) 2003.03.12, 段落 [0012] - [0044], 第1図 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2014-149261 A (日本分光株式会社) 2014.08.21, 段落 [0013] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 60-117125 A (松岡兵衛) 1985.06.24, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9

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 1 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 6

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)

松谷 洋平

2 W

3 4 1 0

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

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 2012-213676 A (栗田工業株式会社) 2012. 11. 08, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9
A	Hyun-Chul Kim , Brian A. Dempsey, Effects of wastewater effluent organic materials on fouling in ultrafiltration, Water Research, 2008.07, Volume 42, Issue 13, Pages 3379-3384	1-9