

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133620 A1

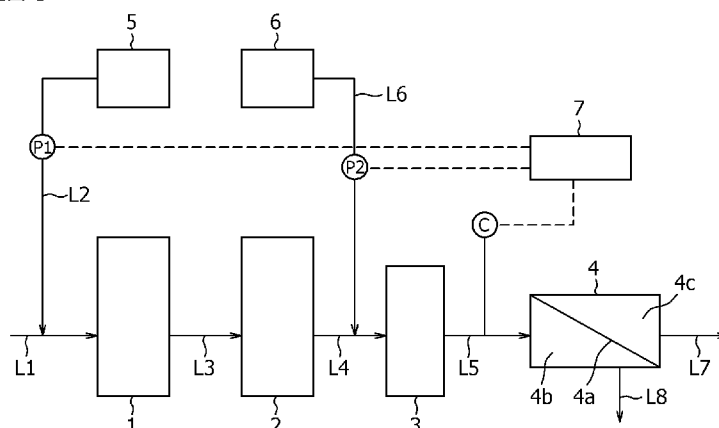
- | | |
|--|---|
| <p>(51) 国際特許分類:
 C02F 1/44 (2006.01) C02F 1/58 (2006.01)
 B01D 61/02 (2006.01) C02F 1/70 (2006.01)
 B01D 61/04 (2006.01)</p> <p>(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058314</p> <p>(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012)</p> <p>(25) 国際出願の言語: 日本語</p> <p>(26) 国際公開の言語: 日本語</p> <p>(30) 優先権データ:
 特願 2011-073989 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP</p> <p>(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).</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木幡 賢二 (KOWATA, Kenji) [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). 早川 邦洋 (HAYAKAWA, Kunihiro) [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). 川勝</p> | <p>孝博 (KAWAKATSU, Takahiro) [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).</p> <p>(74) 代理人: 柳原 成 (YANAGIHARA, Shigeru); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 1 0 番 4 号 虎ノ門ガーデン 3 1 0 号 Tokyo (JP).</p> <p>(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.</p> <p>(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, 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,</p> |
|--|---|

[続葉有]

(54) Title: MEMBRANE-SEPARATION METHOD

(54) 発明の名称：膜分離方法

[図1]



(57) Abstract: A membrane separation method in which the concentration of free chlorine is reduced and the total chlorine concentration is increased using a small amount of chemicals and a simple operation, whereby it is possible to prevent even permeable membranes having low chlorine resistance from being contaminated by slime deposition based on microbial proliferation, and to efficiently perform membrane separation over a prolonged period of time, without any reduction in the removal rate or desalination rate due to degradation of the permeable membrane. When treated water containing free chlorine is fed from L1 to a membrane separation device (4) and subjected to membrane separation by a permeable membrane (4a), one or more sulfamic acid compounds selected from the group consisting of sulfamic acid, combined-chlorine sulfamic acid, and a salt of sulfamic acid or combined-chlorine sulfamic acid are added from L2 to the treated water to convert free chlorine to combined chlorine, and a reduction agent is added as required from L6 to remove residual free chlorine and prevent slime deposition in membrane separation.

(57) 要約:

[続葉有]





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

少ない薬剤量と簡単な操作により、遊離塩素濃度を低くするとともに、全塩素濃度を高くし、これにより耐塩素性の低い透過膜においても、透過膜の劣化による除去率や脱塩率の低下を引き起こすことなく、微生物の増殖に基づくスライム付着による透過膜の汚染を防止し、長期にわたり効率良く膜分離を行うことが可能な膜分離方法である。遊離塩素を含有する被処理水を L 1 から膜分離装置 4 に供給し、透過膜 4 a により膜分離する際、スルファミン酸、結合塩素型スルファミン酸およびそれらの塩から選ばれる 1 種以上のスルファミン酸系化合物を、L 2 から被処理水に添加して、遊離塩素を結合塩素に転換し、必要により L 6 から還元剤を添加して残留する遊離塩素を除去し、スライムの付着を防止して膜分離する。

明 細 書

発明の名称：膜分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、遊離塩素を含有する被処理水を、逆浸透膜（以下、ＲＯ膜という場合がある）などの透過膜を備えた膜分離装置に供給して膜分離する方法に関する。さらに詳細には本発明は、膜分離装置の給水として、遊離塩素剤を添加して微生物の殺菌を行い、残留塩素を除去しない状態の遊離塩素を含有する被処理水に、スルファミン酸化合物を含む結合塩素系酸化剤を添加し、遊離塩素濃度を低くして膜の劣化を防止するとともに、スライムによる膜の閉塞を防止して、膜分離するようにした膜分離方法に関する。

背景技術

[0002] ＲＯ膜などの透過膜で膜処理を行うとき、被処理水に微生物が含まれていると、透過膜にスライムが付着して閉塞が起こり、これにより透過流束が低下し、あるいは分離率が低下するなどの問題がある。このような透過膜の汚染を防止し、処理効率を高めるために、膜分離装置への供給水に塩素系酸化剤を添加してスライムの付着を防止することが行われている。

[0003] 殺菌剤としては、一般の水系では塩素、次亜塩素酸ナトリウム等の遊離塩素剤が広く用いられているが、これらは酸化剤として透過膜の材質を劣化させるため、透過膜の性能低下が起こる。特にポリアミド、アラミド系等の窒素含有基を有する高分子膜からなるＲＯ膜等の透過膜は、遊離塩素に侵されやすく、脱塩率、除去率等の膜分離性能が悪化するという問題があり、遊離塩素を含まない状態でＲＯ膜処理を行うことが重要とされている。

[0004] このため、ＲＯ膜等の透過膜の前段において、遊離塩素を活性炭塔で吸着除去する方法が実施されるが、活性炭塔そのものが微生物の温床になる場合があり、ＲＯ膜モジュールへのスライム付着を助長する場合があった。またＲＯ供給水の遊離塩素がなくなるため、ＲＯ膜モジュール内での微生物汚染が進行し、フラックスの低下や脱塩率の低下を引き起こす問題があった。

[0005] また還元剤で遊離塩素を分解除去する方法が提案されているが、活性炭で除去する場合と同様に、RO膜モジュール内の微生物汚染が進行するため、問題があった。特許文献1（日本特開平9-57067号）には、遊離塩素剤で殺菌した後、亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤を添加して殺菌剤を消去し、RO膜処理を行うことが示されている。特許文献1では、還元剤を添加して殺菌剤を消去しても、なお不十分であるとして、銅を存在させてスライムの生成を防止している。しかし銅の濃度を特定範囲に制御することは困難である。

[0006] 特許文献2（日本特開2006-263510）には、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とからなる結合塩素剤を含有するスライム防止剤を添加して膜分離処理する方法が提案されている。ここでは原水水質の変動や事故によりpHが変動した場合においても、被処理水中の遊離塩素濃度は大きく変動しないため、安定した微生物の殺菌・増殖抑制効果を得られることが示されている。しかしこの結合塩素剤は高価であるため、従来行われていた安価な通常の塩素系酸化剤による殺菌を、すべてこれに替えることは困難である。

[0007] 特許文献3（日本特開2010-201312）にも、膜分離装置の給水に、スルファミン酸化合物を含む結合塩素剤を添加して膜分離処理する方法が提案されている。ここではスルファミン酸化合物を含む結合塩素系酸化剤は、水中で安定な結合塩素剤であるクロロスルファミン酸塩を形成し、この結合塩素剤により、安定した遊離塩素濃度を維持することにより、透過膜の劣化を引き起こすことなく、良好な剥離効果を発揮することが示されている。しかし特許文献3では、次亜塩素酸ナトリウムなどの遊離塩素系酸化剤で微生物の殺菌を行い、重亜硫酸ナトリウムなどの還元剤を注入して遊離塩素を還元除去することが必要であるとされ、その後結合塩素剤を添加して膜分離を行うことが示されている。

[0008] しかし被処理水に次亜塩素酸ナトリウムなどの遊離塩素系酸化剤で微生物の殺菌を行った後、重亜硫酸ナトリウムなどの還元剤を注入して遊離塩素を

還元除去することは、別の薬剤を用いる別の工程が加わることになり、操作が複雑であり、処理コストが高くなる。そのうえ還元剤を過剰に添加すると、後から加える結合塩素剤の効果を損なうことになり、その後のスライム防止を困難にし、安定して膜分離を行うことが困難になるなどの問題点がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本特開平9－57067

特許文献2：日本特開2006－263510

特許文献3：日本特開2010－201312

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、前記のような従来の問題点を解決するため、遊離塩素を含有する被処理水に対し、少ない薬剤量と簡単な操作により、遊離塩素濃度を低くするとともに、全塩素濃度を高くし、これにより耐塩素性の低い透過膜においても、透過膜の劣化による除去率や脱塩率の低下を引き起こすことなく、微生物の増殖に基づくスライム付着による透過膜の汚染を防止し、長期にわたり効率良く膜分離を行うことが可能な膜分離方法を提案することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は次の膜分離方法である。

(1) 透過膜を備えた膜分離装置に被処理水を供給して膜分離する方法であって、

遊離塩素を含有する被処理水にスルファミン酸、結合塩素型スルファミン酸およびそれらの塩から選ばれる1種以上のスルファミン酸系化合物を添加して、被処理水に含まれる遊離塩素を結合塩素に転換した後、

被処理水を膜分離装置に供給して膜分離することを特徴とする膜分離方法

。

(2) 被処理水に遊離塩素剤を添加して殺菌した後、

遊離塩素を含有する被処理水にスルファミン酸、結合塩素型スルファミン酸およびそれらの塩から選ばれる1種以上のスルファミン酸系化合物を添加して、被処理水に含まれる遊離塩素を結合塩素に転換した後、

被処理水を膜分離装置に供給して膜分離する上記(1)記載の方法。

(3) 被処理水にさらに重亜硫酸ナトリウムを添加し、遊離塩素濃度を低下させた後、膜分離装置に供給して膜分離する上記(1)または(2)記載の方法。

(4) スルファミン酸系化合物添加後の被処理水の遊離塩素濃度を連続的にまたは定期的に測定し、

被処理水の遊離塩素濃度が 0.4 mg/L 以下になるように、スルファミン酸系化合物の添加量を調整する上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の方法。

(5) 被処理水の全塩素濃度が $1\sim 100\text{ mg/L}$ になるように、スルファミン酸系化合物の添加量を調整する上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の方法。

(6) 被処理水の遊離塩素濃度を連続的にまたは定期的に測定し、

遊離塩素濃度が 0.4 mg/L 以下になるように、重亜硫酸ナトリウムを添加する上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の方法。

(7) 透過膜が逆浸透膜である上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の方法。

[0012] 本発明において、膜分離装置は透過膜を備え、この透過膜に被処理水を供給して膜分離する装置である。透過膜としてはRO膜、UF膜(限外ろ過膜)、MF膜(精密ろ過膜)など、膜分離に使用されるすべての透過膜が対象となるが、特にRO膜を備えた膜分離装置が対象として好ましい。また透過膜の材質としては、ポリアミド、特に耐塩素性の小さい芳香族ポリアミド、ポリ尿素、ポリピペラジンアミドなどの窒素含有基を有する高分子膜に対し

て特に有効であるが、酢酸セルロース系、その他の透過膜であってもよい。本発明では、特に耐塩素性の小さい透過膜に対して有効である。また透過膜は、スパイラル型、中空糸型、管型、平膜型など任意の構造のモジュールを構成するものでもよい。

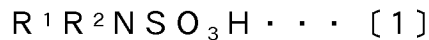
[0013] 本発明において、このような膜分離装置に供給して膜分離する被処理水は、遊離塩素を含有する被処理水である。このような遊離塩素含有被処理水としては、天然水、工業用水、排水、排水処理水など、微生物、その他の汚染物を含む被処理水に、遊離塩素剤を添加して微生物の殺菌を行った水で、残留塩素を含む被処理水、すなわち遊離塩素剤を添加して微生物の殺菌を行い、残留塩素を除去しない状態の被処理水があげられるが、水道水など、もともと遊離塩素を含有する被処理水であってもよい。上記の汚染物を含む被処理水の殺菌用に添加する遊離塩素剤としては、塩素ガス、二酸化塩素、次亜塩素酸またはその塩など、一般に殺菌剤、消毒剤、酸化剤などとして用いられているものがあげられる。遊離塩素含有被処理水に含まれる遊離塩素濃度としては、 $0.03 \sim 3 \text{ mg/L}$ 、特に $0.1 \sim 1 \text{ mg/L}$ 程度である。

[0014] 本発明において、遊離塩素、結合塩素および全塩素は、JIS K 0400-33-10:1999に示されており、N, N-ジエチル-1, 4-フェニレンジアミンを用いるDPD法により Cl_2 の濃度として測定される。遊離塩素は次亜塩素酸、次亜塩素酸イオンまたは溶存塩素の形で存在する塩素とされている。結合塩素はクロロアミンおよび有機クロロアミンの形で存在する塩素とされており、上記遊離塩素に含まれないが、DPD法により測定される塩素とされている。全塩素は遊離塩素、結合塩素または両者の形で存在する塩素とされている。

[0015] 本発明において、上記の遊離塩素を含有する被処理水に、スルファミン酸、結合塩素型スルファミン酸およびそれらの塩から選ばれる1種以上のスルファミン酸系化合物を添加して膜分離する。スルファミン酸系化合物の添加により、透過膜の劣化を引き起こす遊離塩素が、安定な結合塩素剤であるモノクロロスルファミン酸に転換される。モノクロロスルファミン酸のような

結合塩素剤は、酸化力が弱いため膜劣化を引き起こすことがなく、また優れたスライム防止効果を有する。

[0016] スルファミン酸系化合物に含まれるスルファミン酸は、式〔1〕、



(式〔1〕中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立にHまたは炭素数1～6の炭化水素基である。)

で表されるアミド硫酸である。このようなスルファミン酸としては、 R^1 、 R^2 がそれぞれHである狭義のスルファミン酸が好ましいが、N-メチルスルファミン酸、N,N-ジメチルスルファミン酸、N-フェニルスルファミン酸なども使用できる。

[0017] スルファミン酸系化合物に含まれる結合塩素型スルファミン酸は、上記式〔1〕で表されるスルファミン酸と、遊離塩素剤とから構成される結合塩素剤であり、遊離塩素剤の反応量は任意に変えられるが、モノクロロスルファミン酸を含むものが好ましい。遊離塩素剤としては、塩素ガス、二酸化塩素、次亜塩素酸またはその塩など、上記被処理水に添加するものが用いられる。

[0018] これらを含むスルファミン酸系化合物としては、上記のスルファミン酸または結合塩素型スルファミン酸を遊離（粉末状）の酸の状態で用いても良く、またナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩などの塩であっても良い。

[0019] 好ましい結合塩素型スルファミン酸としては、本特許出願人の先願であるWO 2011/125762に記載のもの、すなわち水溶液製剤中のスルファミン酸と塩素系酸化剤との含有割合がC1/N（モル比）で0.45～0.6、好ましくは0.45～0.55であり、アルカリと塩素系酸化剤との含有割合が、C1/アルカリ金属（モル比）で0.3～0.4、好ましくは0.30～0.36であり、水溶液製剤中の遊離塩素濃度が全塩素濃度の2重量%以下であるものが好ましい。水溶液製剤は、pHが13以上、水溶液製剤中のアルカリとスルファミン酸との含有割合が、N/アルカリ金属（モ

ル比)で0.5~0.7とするのが好ましい。上記のC I / N (モル比)は、前記J I S K 0400-33-10:1999により測定される塩素系酸化剤のC I₂のモル数と、Nにより構成されるスルファミン酸のモル数との比に相当する。またN / アルカリ金属 (モル比)は、上記スルファミン酸のモル数と、アルカリ金属水酸化物により構成されるアルカリのモル数との比に相当する。

[0020] 本発明において、遊離塩素を含有する被処理水に添加するスルファミン酸系化合物の添加量は、被処理水に含まれる遊離塩素を結合塩素に変えるのに必要な量である。この量は被処理水に含まれる遊離塩素の量、その他により変わるが、一般的にはスルファミン酸として10~1000mg / L、好ましくは50~500mg / L、結合塩素型スルファミン酸の場合は全塩素として1~100mg / L、好ましくは5~20mg / Lとすることができる。スルファミン酸系化合物の添加量が多くても、被処理水中の結合塩素が多くなるが、遊離塩素は少なくなる。

[0021] 遊離塩素を含有する被処理水に添加するスルファミン酸系化合物としては、スルファミン酸またはその塩でも良いが、結合塩素型スルファミン酸またはそれらの塩を用いる方が、残留遊離塩素との反応が速く、遊離塩素を結合塩素に転換し易いので好ましい。結合塩素型スルファミン酸の場合、C I / N (モル比)やC I / アルカリ金属 (モル比)が前記範囲内のものを用いることにより、被処理水中の遊離塩素を結合塩素に変えることができるので好ましい。

[0022] 本発明では、遊離塩素を含有する被処理水を、透過膜を備えた膜分離装置に供給して膜分離する際、被処理水にスルファミン酸、結合塩素型スルファミン酸およびそれらの塩から選ばれる1種以上のスルファミン酸系化合物を添加して、被処理水に含まれる遊離塩素を結合塩素に転換した後、膜分離装置に供給して膜分離する。これにより遊離塩素濃度を低くするとともに、全塩素濃度を高くすることができ、耐塩素性の低い透過膜においても、透過膜の劣化による除去率や脱塩率の低下を引き起こすことなく、微生物の増殖に

基づくスライム付着による透過膜の汚染を防止することができる。

[0023] 遊離塩素を含有する被処理水として、汚染物を含む被処理水に、遊離塩素剤を添加して微生物の殺菌を行った後の、残留塩素を含む水を被処理水とする場合、遊離塩素剤を添加して微生物の殺菌を行い、残留塩素を除去しない状態の被処理水にスルファミン酸系化合物を添加して、被処理水に含まれる遊離塩素を結合塩素に転換することができる。この場合、殺菌により消費されなかった残留塩素を除去しない状態でも、遊離塩素はスルファミン酸系化合物と反応して結合塩素に転換するため、被処理水の遊離塩素濃度は低くなる。

[0024] 被処理水にスルファミン酸系化合物を添加する位置（場所）は、透過膜と接触する前であればよいが、スルファミン酸系化合物と残留遊離塩素との反応が完了するように、透過膜と接触するまでに時間的な余裕を持って添加するのが好ましい。この場合、結合塩素型スルファミン酸の結合塩素は、ろ過装置や活性炭による除去が少ないので、これらの前の段階で添加してもよい。

[0025] 本発明では、膜分離装置の直前で被処理水の遊離塩素濃度が 0.4 mg/L 以下、好ましくは 0.3 mg/L 以下になるように、スルファミン酸系化合物を添加するのが好ましい。このためには膜分離装置の前の位置で、被処理水の遊離塩素濃度を連続的にまたは定期的に測定し、被処理水の遊離塩素濃度が 0.4 mg/L 以下、好ましくは 0.3 mg/L 以下になるように、スルファミン酸系化合物の添加量を調整することができる。この場合、被処理水の全塩素濃度が $1\sim 100\text{ mg/L}$ 、好ましくは $5\sim 20\text{ mg/L}$ になるように、スルファミン酸系化合物の添加量を調整するのが好ましい。

[0026] スルファミン酸系化合物の添加により被処理水の遊離塩素濃度を上記値に調整できない場合は、重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を被処理水に添加して、遊離塩素濃度を上記値に調整することができる。このためには膜分離装置の前の位置で、被処理水の遊離塩素濃度を連続的にまたは定期的に測定し、被処理水の遊離塩素濃度が 0.4 mg/L 以下、好ましくは 0.3 mg/L

以下になるように、重亜硫酸ナトリウムを添加することができる。

[0027] 遊離塩素を含有する被処理水にスルファミン酸系化合物を添加すると、被処理水に含まれる遊離塩素はスルファミン酸系化合物と反応して結合塩素に転換され、結合塩素型スルファミン酸が生成する。結合塩素型スルファミン酸は、酸化力が弱く、膜劣化を引き起こすことはないが、優れたスライム防止効果を有する。このため透過膜の閉塞によるフラックス（透過流束）の低下、あるいは膜劣化による分離率（脱塩率）の低下が防止される。

[0028] 本発明では、遊離塩素を含有する被処理水にスルファミン酸系化合物を添加することにより、被処理水に含まれる遊離塩素を減少させて結合塩素に転換し、これにより透過膜の劣化を防止するとともに、スライムの生成を防止することができるので、被処理水の殺菌、消毒等には従来通り安価な遊離塩素剤を使用できる。被処理水の殺菌、消毒等に遊離塩素剤を使用した場合でも、残留塩素を除去する必要はなく、遊離塩素を含有する被処理水にスルファミン酸系化合物を添加することにより、遊離塩素濃度を低くして膜の劣化を防止でき、しかも結合塩素によりスライムによる膜の閉塞を防止することができる。そして本発明で用いるスルファミン酸系化合物の量は、殺菌、消毒後に供給される被処理水中に残留する遊離塩素を結合塩素に転換するのに必要な量であればよいので、少ない薬剤量と簡単な操作により、遊離塩素を効率よく結合塩素に転換して、膜分離を行うことができる。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、遊離塩素を含有する被処理水を、透過膜を備えた膜分離装置に供給して膜分離する際、スルファミン酸、結合塩素型スルファミン酸およびそれらの塩から選ばれる1種以上のスルファミン酸系化合物を被処理水に添加して、被処理水に含まれる遊離塩素を結合塩素に転換した後膜分離することにより、少ない薬剤量と簡単な操作により、遊離塩素濃度を低くするとともに、全塩素濃度を高くし、これにより耐塩素性の低い透過膜においても、透過膜の劣化による除去率や脱塩率の低下を引き起こすことなく、微生物の増殖に基づくスライム付着による透過膜の汚染を防止し、長期にわた

り効率良く膜分離を行うことができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]実施形態の膜分離方法を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、本発明の実施形態を図面により説明する。図1は実施形態の膜分離方法を示し、1はろ過装置、2は活性炭処理装置、3は保安フィルタ、4はRO膜分離装置、5はスルファミン酸系化合物槽、6は還元剤槽、7は制御装置である。ろ過装置1は砂、アンスラサイト等のろ材充填層を通してろ過し、SS、コロイド等を除去するように構成されている。活性炭処理装置2は活性炭充填層を通して通水し、有機物、色度等を除去するように構成されている。RO膜分離装置4はRO膜モジュール4aにより濃縮液室4bと透過液室4cに区画され、RO膜分離するように構成されている。制御装置7は検出器Cの遊離塩素検出信号により、ポンプP1、P2を制御するように構成されている。

[0032] 上記の装置による膜分離方法は以下のように行われる。まず遊離塩素を含有する被処理水を被処理水路L1より供給する際、制御装置7からの指令によりポンプP1を制御して、スルファミン酸系化合物槽5からラインL2を通してスルファミン酸系化合物を添加する。被処理水路L1より供給する被処理水としては、汚染物を含む被処理水に、遊離塩素剤を添加して微生物の殺菌を行い、残留塩素を除去しない状態の残留塩素を含む水が用いられる。このような残留塩素を含む被処理水にスルファミン酸系化合物を添加することにより、被処理水中の遊離塩素とスルファミン酸系化合物が反応して、遊離塩素が結合塩素に転換される。その後被処理水はろ過装置1でろ過し、ラインL3を通して活性炭処理装置2で活性炭処理し、ラインL4を通して保安フィルタ3を経て、ラインL5からRO膜分離装置4に供給してRO膜分離が行われる。

[0033] この間ラインL5に設けられた検出器Cにより、保安フィルタ3出口の被処理水中の遊離塩素濃度を検出し、その検出信号を制御装置7に送る。制御

装置 7 は遊離塩素検出信号を受け、遊離塩素濃度が 0.4 mg/L 以下になるように、ポンプ P 1 を制御する。このようにポンプ P 1 の制御によりスルファミン酸系化合物の添加量を調整しても、遊離塩素濃度が 0.4 mg/L を超える場合は、検出器 C の遊離塩素検出信号により、遊離塩素濃度が 0.4 mg/L 以下になるように、制御装置 7 がポンプ P 2 を制御し、還元剤槽 6 からライン L 6 を通して重亜硫酸ナトリウムを添加する。

[0034] これにより被処理水中の遊離塩素は除去され、被処理水は結合塩素を含む状態でライン L 5 から RO 膜分離装置 4 の濃縮液室 4 b に供給され、RO 膜モジュール 4 a により RO 膜分離される。そして透過液は透過液室 4 c からライン L 7 を通して膜分離処理液として取出され、濃縮液は濃縮液室 4 b からライン L 8 を通して取出される。RO 膜分離装置 4 に供給される被処理水は遊離塩素を含まないので、RO 膜モジュール 4 a が損傷されることは防止されるが、結合塩素を含むため RO 膜モジュール 4 a にスライムが生成することが防止され、RO 膜の閉塞によるフラックス（透過流束）の低下、あるいは分離率（脱塩率）の低下が防止される。

[0035] 図 1 では膜分離装置として RO 膜分離装置 4 の例を示しているが、UF 膜、MF 膜などの他の透過膜を用いる膜分離装置にも同様に適用できる。また図 1 では、ろ過装置 1 および活性炭処理装置 2 の前でスルファミン酸系化合物を添加しているが、これらの後に、特に活性炭処理装置 2 の後に添加するようにしてもよい。この場合でも SBS（重亜硫酸ナトリウム）を添加する場合は、その添加前にスルファミン酸系化合物を添加する必要がある。また図 1 の活性炭処理装置 2、還元剤槽 6、ポンプ P 2 などは省略される場合がある。

実施例

[0036] 以下、本発明の実施例および比較例について説明する。各例中、%は特に表示しない限り重量%である。

[0037] [実施例 1～7 および比較例 1～3] :

図 1 の構成の RO 膜分離装置を用い、被処理水として次亜塩素酸ナトリウ

ムを添加し遊離塩素濃度 1.0 mg/L に調製して殺菌した排水処理水に、スルファミン酸系化合物および／または重亜硫酸ナトリウム（SBS）を添加し、1ヵ月間通水して膜分離を行った。RO膜としては、DOW Chemical 社製の芳香族ポリアミド製のRO膜TW-30（商品名）を使用した。

[0038] 被処理水は排水処理水に次亜塩素酸ナトリウムを遊離塩素濃度として1.0 mg/L となるように添加して調製した。また、スルファミン酸系化合物は、ろ過装置1の前で添加し、SBSは保安フィルタ3の前で添加した。スルファミン酸系化合物としては、スルファミン酸または結合塩素型スルファミン酸を用いた。そのうち結合塩素型スルファミン酸としては、次亜塩素酸ナトリウム2%（有効塩素濃度として）、スルファミン酸8%、および水酸化ナトリウム1%を合むpH13の水溶液を用いた。

[0039] 遊離塩素をモニタリングするために、検出器C（ORP計）をRO膜分離装置4の直前に設置し、遊離塩素が所定濃度以下となるようにスルファミン酸系化合物の添加量、またはSBSの添加量をコントロールした。表1には添加濃度の平均値を示した。

[0040] スライムの付着状況は、1ヵ月の通水におけるフラックス比（対初期値）および試験後の膜の外観で評価した。外観での評価は、付着なしを○、付着ありを×と評価した。フラックス比の評価は、初期のフラックスに対する最終フラックスの比が0.95～1.00である場合は○、0.90～0.95は△、～0.90は×のように評価した。RO膜の劣化状況は脱塩率で判断し、99.5%～100%の場合は○、97%～99.5%では△、～97%は×と評価した。これらの結果を表1に示す。表1中、スルファミン酸系化合物の添加量（mg/L）は、スルファミン酸の場合はスルファミン酸の全重量基準で表示され、結合塩素型スルファミン酸の場合は全塩素の重量基準で表示されている。

[0041]

[表1]

表 1

	被処理水 遊離塩素 (mg/L)	RO膜前における処理条件				RO入口水質			RO膜への効果		
		スルファアミン酸系化合物 (mg/L)		活性炭	SBS (mg/L)	遊離塩素 (mg/L)	全塩素 (mg/L)	スライム 付着 (目視)	フラックス比 (対 初期値)	脱塩率 (%)	
		スルファアミン酸	結合塩素型								
比較例 1	1.0		—	—	0	1	1	○	○	×	
比較例 2	1.0		—	有	0	0	0	×	×	△	
比較例 3	1.0		—	—	3	0	0	×	×	△	
実施例 1	1.0		1	—	0	0.6	1.3	○	○	×	
実施例 2	1.0		2	—	0	0.4	1.6	○	○	△	
実施例 3	1.0		5	—	0	0.3	2.4	○	○	○	
実施例 4	1.0		10	—	0	0.1	3.8	○	○	○	
実施例 5	1.0		5	—	1	0	2	○	○	○	
実施例 6	1.0		5	有	0	0	0.4	○	○	○	
実施例 7	1.0	100		—	0	0.3	1	○	○	○	

[0042] 〔比較例 1〕 ；

比較例 1 は、スルファミン酸系化合物および重亜硫酸ナトリウムを添加せず、遊離塩素を含む被処理水をそのまま無処理で R O 膜分離した例であり、表 1 ではスライムの付着状況は○、R O 膜の劣化状況は×と評価されている。このため遊離塩素が存在すると、膜モジュール内のスライムは抑制できるが、膜の劣化により脱塩率が低下することが分かる。

[0043] 〔比較例 2〕 ；

比較例 2 は、スルファミン酸系化合物および重亜硫酸ナトリウムを添加せず、遊離塩素を含む被処理水を活性炭処理して R O 膜分離した例であり、スライムの付着状況は×、R O 膜の劣化状況は△と評価されている。このため活性炭処理すると、被処理水に含まれる遊離塩素は除去されてスライム付着が顕著になり、膜劣化によるものではないが、付着物による濃度分極で脱塩率が低下することが分かる。

[0044] 〔比較例 3〕 ；

比較例 3 は、スルファミン酸系化合物を添加せず、遊離塩素を含む被処理水に重亜硫酸ナトリウムを添加し還元処理して R O 膜分離した例であり、スライムの付着状況は×、R O 膜の劣化状況は△と評価されている。このため S B S で遊離塩素を分解除去した場合も、比較例 2 の活性炭処理と同様の結果が得られることが分かる。

[0045] 〔実施例 1〕 ；

実施例 1 は被処理水に結合塩素型スルファミン酸を 1 m g / L 添加し、重亜硫酸ナトリウムを添加しないで R O 膜分離した例であり、遊離塩素が低下し、結合塩素（全塩素）が増加して、スライムの付着状況は○と評価された。しかし、遊離塩素が 0. 6 m g / L 検出されており、膜劣化による脱塩率の低下がみられた。

[0046] 〔実施例 2〕 ；

実施例 2 は実施例 1 において、被処理水に結合塩素型スルファミン酸を 2

m g / L 添加し、重亜硫酸ナトリウムを添加しないで R O 膜分離した例であり、遊離塩素は 0. 4 m g / L に低下し、スライム付着によるフラックスの低下はなく、膜劣化による脱塩率の低下は少なかった。

[0047] 〔実施例 3〕；

実施例 3 は実施例 1 において、被処理水に結合塩素型スルファミン酸を 5 m g / L 添加し、重亜硫酸ナトリウムを添加しないで R O 膜分離した例であり、遊離塩素は 0. 3 m g / L に低下し、スライム付着によるフラックスの低下はなく、膜劣化による脱塩率の低下はなかった。

[0048] 〔実施例 4〕；

実施例 4 は実施例 1 において、被処理水に結合塩素型スルファミン酸を 1 0 m g / L 添加し、重亜硫酸ナトリウムを添加しないで R O 膜分離した例であり、実施例 3 と同等の結果が得られた。

[0049] 〔実施例 5〕；

実施例 5 は実施例 3 において、被処理水に結合塩素型スルファミン酸を 5 m g / L 添加し、重亜硫酸ナトリウムを 1. 0 m g / L 添加して R O 膜分離した例であり、遊離塩素は検出されず、実施例 3、4 と同等の結果が得られた。このため S B S を制御して遊離塩素を低下させた場合も、膜劣化は防止され、スライム付着も防止できることが分かる。

[0050] 〔実施例 6〕；

実施例 6 は実施例 3 において、被処理水に結合塩素型スルファミン酸を 5 m g / L 添加し、重亜硫酸ナトリウムを添加せず、活性炭処理して R O 膜分離した例であり、遊離塩素は検出されず、実施例 3、4 と同等の結果が得られた。このため活性炭で遊離塩素を低下させた場合も、膜劣化は防止され、スライム付着も防止できることが分かる。

[0051] 〔実施例 7〕；

実施例 7 は被処理水にスルファミン酸を 1 0 0 m g / L 添加し、S B S を添加しないで R O 膜分離した例であり、実施例と同等の結果が得られた。このためスルファミン酸を添加すると、遊離塩素が低下して 0. 3 m g / L と

なり、スライム付着によるフラックスの低下はなく、膜劣化による脱塩率の低下もないことがわかる。

- [0052] 上記実施例および比較例の結果より、遊離塩素を含む被処理水にスルファミン酸系化合物、特に結合塩素型スルファミン酸を添加して膜分離することにより、遊離塩素を低下させ、全塩素を増加させることができ、これによりスライム付着によるフラックスの低下、および膜劣化による脱塩率の低下を防止して、膜分離できることが分かる。この場合、遊離塩素が0.4 mg/L以下、特に0.3 mg/L以下に低下するように、スルファミン酸系化合物およびSBSの添加量を制御することにより、スライム付着によるフラックスの低下、および膜劣化による脱塩率の低下を防止する効果が高いことが分かる。

産業上の利用可能性

- [0053] 本発明は、遊離塩素を含有する被処理水を、逆浸透膜などの透過膜を備えた膜分離装置に供給して膜分離する方法、特に膜分離装置の給水として、遊離塩素剤を添加して微生物の殺菌を行い、残留塩素を除去しない状態の遊離塩素を含有する被処理水にスルファミン酸化合物を含む結合塩素系酸化剤を添加し、スライムによる膜の閉塞を防止して、膜分離するようにした膜分離方法に利用可能である。

符号の説明

- [0054] 1 : ろ過装置、2 : 活性炭処理装置、3 : 保安フィルタ、4 : RO膜分離装置、4a : RO膜モジュール、4b : 濃縮液室、4c : 透過液室、5 : スルファミン酸系化合物槽、6 : 還元剤槽、7 : 制御装置、
C : 検出器、L1 : 被処理水路、L2～L8 : ライン、P1, P2 : ポンプ。

請求の範囲

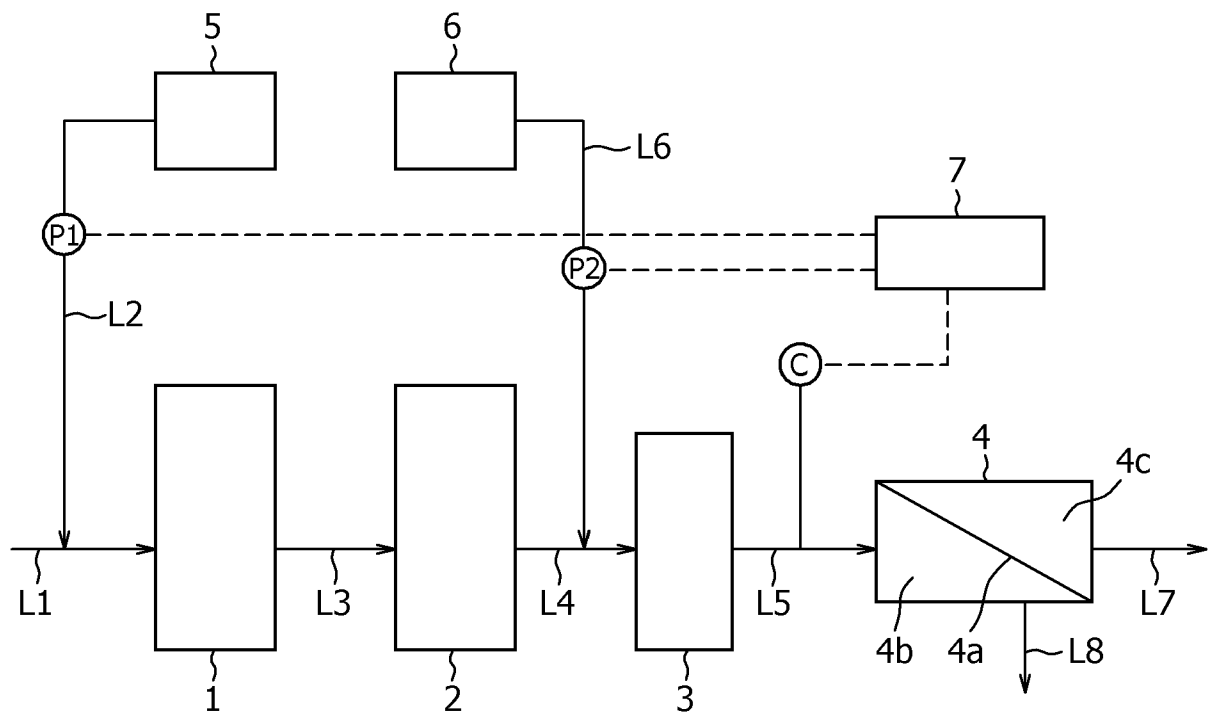
- [請求項1] 透過膜を備えた膜分離装置に被処理水を供給して膜分離する方法であって、
- 遊離塩素を含有する被処理水にスルファミン酸、結合塩素型スルファミン酸およびそれらの塩から選ばれる1種以上のスルファミン酸系化合物を添加して、被処理水に含まれる遊離塩素を結合塩素に転換した後、
- 被処理水を膜分離装置に供給して膜分離することを特徴とする膜分離方法。
- [請求項2] 被処理水に遊離塩素剤を添加して殺菌した後、
- 遊離塩素を含有する被処理水にスルファミン酸、結合塩素型スルファミン酸およびそれらの塩から選ばれる1種以上のスルファミン酸系化合物を添加して、被処理水に含まれる遊離塩素を結合塩素に転換した後、
- 被処理水を膜分離装置に供給して膜分離する請求項1記載の方法。
- [請求項3] 被処理水にさらに重亜硫酸ナトリウムを添加し、遊離塩素濃度を低下させた後、膜分離装置に供給して膜分離する請求項1または2記載の方法。
- [請求項4] スルファミン酸系化合物添加後の被処理水の遊離塩素濃度を連続的にまたは定期的に測定し、
- 被処理水の遊離塩素濃度が 0.4 mg/L 以下になるように、スルファミン酸系化合物の添加量を調整する請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。
- [請求項5] 被処理水の全塩素濃度が $1 \sim 100 \text{ mg/L}$ になるように、スルファミン酸系化合物の添加量を調整する請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。
- [請求項6] 被処理水の遊離塩素濃度を連続的にまたは定期的に測定し、
- 遊離塩素濃度が 0.4 mg/L 以下になるように、重亜硫酸ナトリ

ウムを添加する請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の方法。

[請求項7] 透過膜が逆浸透膜である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の方法

。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/44(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, C02F1/58(2006.01)i, C02F1/70(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)

C02F1/44, B01D61/02, B01D61/04, C02F1/58, C02F1/70

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X	JP 2010-201313 A (Kurita Water Industries Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims 1 to 3; paragraphs [0023], [0028], [0029], [0042] to [0044], [0048], [0049]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 04-032713 B2 (Toray Industries, Inc.), 01 June 1992 (01.06.1992), page 2, lines 39 to 44 (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
06 June, 2012 (06.06.12)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058314

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 2010-063998 A (Organo Corp.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims 1 to 8; paragraphs [0021], [0044] to [0047]; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C02F1/44(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, C02F1/58(2006.01)i, C02F1/70(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. C02F1/44, B01D61/02, B01D61/04, C02F1/58, C02F1/70

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X	JP 2010-201313 A (栗田工業株式会社) 2010.09.16, 【請求項1】 - 【請求項3】, 【0023】, 【0028】, 【0029】, 【0042】 - 【0044】, 【0048】, 【0049】, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 04-032713 B2 (東レ株式会社) 1992.06.01, 第2頁第39行~第 44行 (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 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

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)

大島 忠宏

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

4 Q

3 9 6 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-063998 A (オルガノ株式会社) 2010.03.25, 【請求項1】 －【請求項8】, 【0021】, 【0044】－【0047】, 実施例 (ファミリーなし)	1－7