

(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
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

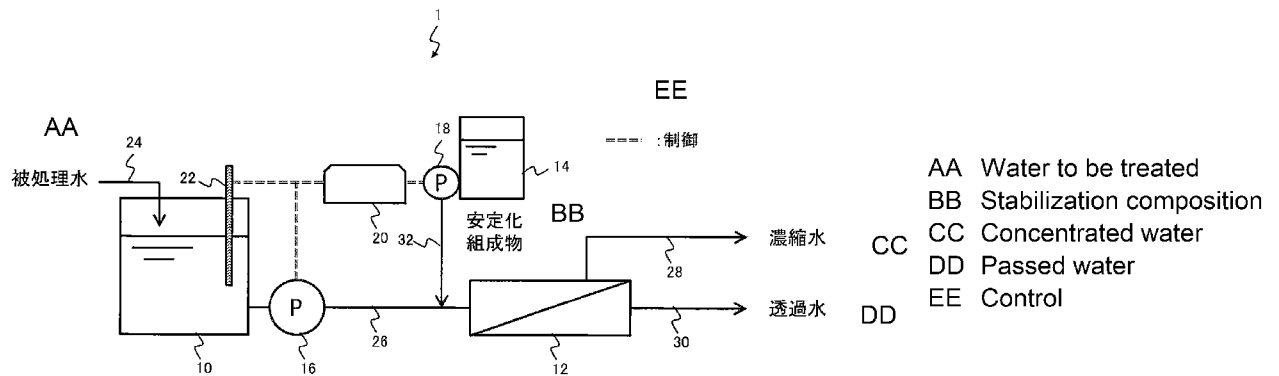
WO 2020/179789 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 61/10 (2006.01) *B01D 71/56* (2006.01)
B01D 61/12 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
B01D 65/02 (2006.01) *C02F 1/50* (2006.01)
B01D 65/06 (2006.01) *C02F 1/76* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/008929
- (22) 国際出願日: 2020年3月3日(03.03.2020)
- (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 2019-041650 2019年3月7日(07.03.2019) JP
- (71) 出願人: オルガノ株式会社 (ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 雄大(SUZUKI Yudai); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 吉川 浩(YOSHIKAWA Hiro); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 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,

(54) **Title:** WATER TREATMENT METHOD AND WATER TREATMENT DEVICE USING REVERSE OSMOSIS MEMBRANE

(54) 発明の名称: 逆浸透膜を用いる水処理方法および水処理装置

[図1]



(57) **Abstract:** Provided is a water treatment method that, in water treatment using a polyamide-based reverse osmosis membrane, can stably perform the treatment by performing sterilization while inhibiting a decrease in the amount of passed water, when a stabilized hypobromous acid composition is used. This water treatment method using a reverse osmosis membrane includes an intermittent addition step for intermittently adding a stabilization composition containing a bromine-based oxidizing agent and a sulfamic acid compound to water to be treated by a reverse osmosis membrane treatment device using a polyamide reverse osmosis membrane, wherein the intermittent addition step involves repeating of an addition period during which a reverse osmosis membrane treatment is performed while the stabilization composition

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, 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, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

is added to the water being treated, and a non-addition period during which a reverse osmosis membrane treatment is performed without addition of the stabilization composition to the water being treated, the addition period is in the range of 0.25-12 hours, the non-addition period is in the range of 3-320 hours, the addition period is 12 hours or less within any 24-hour period, and the total chlorine concentration of the water being treated during the addition period is in the range of 0.2-2.0 mg/L.

(57) 要約: ポリアミド系の逆浸透膜を用いる水処理において、安定化次亜臭素酸組成物を用いる場合に、透過水量の低下を抑制しつつ殺菌を行い、安定的に処理を行うことができる水処理方法を提供する。ポリアミド系の逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水に、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を間欠添加する間欠添加工程を含み、間欠添加工程は、安定化組成物を被処理水に添加しながら逆浸透膜処理を行う添加期間と、安定化組成物を被処理水に添加せずに逆浸透膜処理を行う無添加期間と、を繰り返して行う工程であり、添加期間は、0.25～12時間の範囲であり、無添加期間は、3～320時間の範囲であり、いずれの24時間以内においても添加期間は12時間以内であり、添加期間における被処理水の全塩素濃度は、0.2～2.0 mg/Lの範囲である、逆浸透膜を用いる水処理方法である。

明 細 書

発明の名称： 逆浸透膜を用いる水処理方法および水処理装置

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド系の逆浸透膜を用いる水処理方法および水処理装置に関する。

背景技術

[0002] 逆浸透膜（RO膜）の運転において、例えばスライム抑制を目的として各種の酸化剤を用いることが知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] また、ポリアミド系逆浸透膜の運転において、酸化剤として、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化次亜臭素酸組成物を用いることがある（例えば、特許文献2参照）。安定化次亜臭素酸組成物は、次亜塩素酸等の塩素系酸化剤に比べてポリアミド系逆浸透膜を劣化させにくいという特徴がある。しかし、安定化次亜臭素酸組成物を用いた場合、例えばpHの条件や膜の種類によっては、ポリアミド系逆浸透膜の透過水量が低下する場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5967337号公報

特許文献2：特開2016-155074号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、ポリアミド系の逆浸透膜を用いる水処理において、安定化次亜臭素酸組成物を用いる場合に、透過水量の低下を抑制しつつ殺菌を行い、安定的に処理を行うことができる水処理方法および水処理装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、ポリアミド系の逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水

に、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を間欠添加する間欠添加工程を含み、前記間欠添加工程は、前記安定化組成物を前記被処理水に添加しながら逆浸透膜処理を行う添加期間と、前記安定化組成物を前記被処理水に添加せずに逆浸透膜処理を行う無添加期間と、を繰り返して行う工程であり、前記添加期間は、0.25～12時間の範囲であり、前記無添加期間は、3～320時間の範囲であり、いずれの24時間以内においても前記添加期間は12時間以内であり、前記添加期間における前記被処理水の全塩素濃度は、0.2～2.0mg/Lの範囲である、逆浸透膜を用いる水処理方法である。

- [0007] 前記逆浸透膜を用いる水処理方法において、前記被処理水のpHが、5.5以上であることが好ましい。
- [0008] 前記逆浸透膜を用いる水処理方法において、前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.1atom%以上であることが好ましい。
- [0009] 前記逆浸透膜を用いる水処理方法において、前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.4atom%以上であることが好ましい。
- [0010] 前記逆浸透膜を用いる水処理方法において、前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.1atom%未満であることが好ましい。
- [0011] 前記逆浸透膜を用いる水処理方法において、前記被処理水の流量を測定し、前記流量が予め定めた規定値以上のときにのみ、前記安定化組成物の添加期間および無添加期間をカウントすることが好ましい。
- [0012] 本発明は、ポリアミド系の逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置と、前記逆浸透膜処理装置の被処理水に、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を間欠添加する間欠添加手段と、を備え、前記間欠添加手段は、前記安定化組成物を前記被処理水に添加しながら逆浸透膜処理を行う添加期間と、前記安定化組成物を前記被処理水に添加せずに逆浸透膜処理を行う無添加期間と、を繰り返して行う手段であり、前記添加期間は、0.25～12時間の範囲であり、前記無添加期間は、3～320時間の範囲であり、いずれの24時間以内においても前記添加期間は12時間以内であり、前

記添加期間における前記被処理水の全塩素濃度は、 $0.2 \sim 2.0 \text{ mg/L}$ の範囲である、逆浸透膜を用いる水処理装置である。

[0013] 前記逆浸透膜を用いる水処理装置において、前記被処理水のpHが、5.5以上であることが好ましい。

[0014] 前記逆浸透膜を用いる水処理装置において、前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、 $0.1 \text{ atom\%}$ 以上であることが好ましい。

[0015] 前記逆浸透膜を用いる水処理装置において、前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、 $0.4 \text{ atom\%}$ 以上であることが好ましい。

[0016] 前記逆浸透膜を用いる水処理装置において、前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、 $0.1 \text{ atom\%}$ 未満であることが好ましい。

[0017] 前記逆浸透膜を用いる水処理装置において、前記被処理水の流量を測定する測定手段と、前記流量が予め定めた規定値以上のときにのみ、前記安定化組成物の添加期間および無添加期間をカウントする制御手段と、をさらに備えることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明により、ポリアミド系の逆浸透膜を用いる水処理において、安定化次亜臭素酸組成物を用いる場合に、透過水量の低下を抑制しつつ殺菌を行い、安定的に処理を行うことができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施形態に係る水処理方法を適用する水処理装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]図1の水処理装置における制御の一例を示すフローチャートである。

[図3]実施例1および比較例1における、透過水量(Flux)保持率(%)の経時変化を示すグラフである。

[図4]実施例2および比較例2における、透過水量(Flux)保持率(%)の経時変化を示すグラフである。

[図5]実施例3および比較例3における、透過水量(Flux)保持率(%)の経時変化を示すグラフである。

[図6]実施例4 および比較例4における、透過水量（F l u x）保持率（％）の経時変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0021] <水処理方法>

本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法は、ポリアミド系の逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水に、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を間欠添加する間欠添加工程を含み、間欠添加工程は、安定化組成物を被処理水に添加しながら逆浸透膜処理を行う添加期間と、安定化組成物を被処理水に添加せずに逆浸透膜処理を行う無添加期間と、を繰り返して行う工程であり、添加期間は、0.25～12時間の範囲であり、無添加期間は、3～320時間の範囲であり、いずれの24時間以内においても添加期間は12時間以内であり、添加期間における被処理水の全塩素濃度は、0.2～2.0mg/Lの範囲である、水処理方法である。

[0022] 従来、酸化剤が膜に及ぼす影響（例えば、透過水量の低下）を支配する重要なパラメータの1つとして、CT値が考えられていた。CT値とは、酸化剤の濃度と、酸化剤と膜の接触時間とを乗じた値である。しかし、本発明者らは、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化次亜臭素酸組成物によるポリアミド系逆浸透膜の透過水量の低下現象は、CT値からは予測できず、安定化次亜臭素酸組成物と膜の接触時間、および安定化次亜臭素酸組成物と膜とが接触しない非接触時間の両者の影響を特に受けることを見出した。

[0023] ポリアミド系逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水に安定化次亜臭素酸組成物を連続で添加するのではなく、安定化次亜臭素酸組成物を被処理水に添加しながら逆浸透膜処理を行う添加期間がいずれの24時間以内のうち12時間以下となり、かつ安定化次亜臭素酸組成物を被処理水に添加せずに逆浸透膜処理を行う無添加期間が3時間以上となるように間欠的に添加

することによって、ポリアミド系逆浸透膜の透過水量が低下し難くなることを見出した。

[0024] また、殺菌力の面からも、安定化次亜臭素酸組成物の添加期間が0.25時間以上となり、かつ無添加期間が320時間以下となるように間欠的に添加することによって、十分な殺菌効果を維持できることを見出した。

[0025] これらにより、添加期間を0.25～12時間の範囲、無添加期間を3～320時間の範囲とすることで、透過水量の低下抑制と殺菌の両方の目的をともに満たすことができることを見出した。

[0026] また、本発明者らにより、被処理水のpHが5.5以上である場合、または、逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.1atom%以上である場合に、逆浸透膜の透過水量の低下現象がより顕著になることが明らかとなった。そして、本発明者らは、被処理水のpHが5.5以上である場合、または、逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.1atom%以上である場合に、本実施形態に係る水処理方法がより有効であることを見出した。

[0027] 一方、逆浸透膜の膜面の塩素含有量が0.1atom%未満であっても、本実施形態に係る水処理方法は有効である。

[0028] 「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物」は、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を含む安定化次亜臭素酸組成物であってもよいし、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含む安定化次亜臭素酸組成物であってもよい。

[0029] すなわち、本実施形態に係る水処理方法では、添加期間においてポリアミド系逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水中に、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を添加する。これにより、被処理水中で、安定化次亜臭素酸組成物が生成すると考えられる。

[0030] また、本実施形態に係る水処理方法では、添加期間においてポリアミド系逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水中に、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」である安定化次亜臭素酸組成物を添加する。

- [0031] 具体的には本実施形態に係る水処理方法では、添加期間においてポリアミド系逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水中に、例えば、「臭素」、「塩化臭素」、「次亜臭素酸」または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物」と、「スルファミン酸化合物」との混合物を添加する。
- [0032] また、本実施形態に係る水処理方法では、添加期間においてポリアミド系逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水中に、例えば、「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、「塩化臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、「次亜臭素酸とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」である安定化次亜臭素酸組成物を添加する。
- [0033] 本実施形態に係る水処理方法において、安定化次亜臭素酸組成物は次亜塩素酸等の塩素系酸化剤等の従来の殺菌剤と同等以上の殺菌効果を発揮するにも関わらず、塩素系酸化剤等の従来の殺菌剤と比較すると、ポリアミド系逆浸透膜への劣化影響が低いため、ポリアミド系逆浸透膜でのファウリングを抑制しながら、ポリアミド系逆浸透膜の酸化劣化を抑制できる。このため、本実施形態に係る水処理方法で用いられる安定化次亜臭素酸組成物は、ポリアミド系逆浸透膜を用いる水処理で用いる殺菌剤としては好適である。
- [0034] 本実施形態に係る水処理方法のうち、「臭素系酸化剤」が、臭素である場合、塩素系酸化剤が存在しないため、ポリアミド系逆浸透膜への劣化影響が著しく低い。
- [0035] 本実施形態に係る水処理方法では、添加期間においてポリアミド系逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水中に、例えば、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とを薬注ポンプ等により注入すればよい。「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とは別々に被処理水に添加してもよく、または、原液同士で混合させてから被処理水に添加してもよい。
- [0036] また、添加期間においてポリアミド系逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水中に、例えば、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を薬注ポンプ等により注入してもよい。

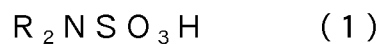
- [0037] 添加期間は、0.25～12時間の範囲であり、0.25～3時間の範囲であることが好ましい。無添加期間は、3～320時間の範囲であり、12～23.75時間の範囲であることが好ましい。いずれの24時間以内においても添加期間は12時間以内であり、3時間以内であることが好ましい。
- [0038] 本実施形態に係る水処理方法において、「臭素系酸化剤」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比は、1以上であることが好ましく、1以上2以下の範囲であることがより好ましい。「臭素系酸化剤」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比が1未満であると、ポリアミド系逆浸透膜を劣化させる可能性があり、2を超えると、製造コストが増加する場合がある。
- [0039] 添加期間における被処理水の全塩素濃度は有効塩素濃度換算で、0.2～2.0 mg/Lの範囲であり、0.2～1.0 mg/Lの範囲であることが好ましい。添加期間における被処理水の全塩素濃度が有効塩素濃度換算で、0.2 mg/L未満であると、十分な殺菌効果を得ることができない場合があり、2.0 mg/Lより多いと、ポリアミド系逆浸透膜の劣化、配管等の腐食を引き起こす可能性がある。
- [0040] 臭素系酸化剤としては、臭素（液体臭素）、塩化臭素、臭素酸、臭素酸塩、次亜臭素酸等が挙げられる。次亜臭素酸は、臭化ナトリウム等の臭化物と次亜塩素酸等の塩素系酸化剤とを反応させて生成させたものであってもよい。
- [0041] これらのうち、臭素を用いた「臭素とスルファミン酸化合物（臭素とスルファミン酸化合物の混合物）」または「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」の製剤は、「次亜塩素酸と臭素化合物とスルファミン酸」の製剤および「塩化臭素とスルファミン酸」の製剤等に比べて、臭素酸の副生が少なく、ポリアミド系逆浸透膜をより劣化させないため、殺菌剤としてはより好ましい。
- [0042] すなわち、本実施形態に係る水処理方法では、添加期間においてポリアミド系逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水中に、臭素と、スルファ

ミン酸化合物とを添加する（臭素とスルファミン酸化合物の混合物を添加する）ことが好ましい。または、添加期間においてポリアミド系逆浸透膜の被処理水中に、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を添加することが好ましい。

[0043] 臭素化合物としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、臭化アンモニウムおよび臭化水素酸等が挙げられる。これらのうち、製剤コスト等の点から、臭化ナトリウムが好ましい。

[0044] 塩素系酸化剤としては、例えば、塩素ガス、二酸化塩素、次亜塩素酸またはその塩、亜塩素酸またはその塩、塩素酸またはその塩、過塩素酸またはその塩、塩素化イソシアヌル酸またはその塩等が挙げられる。これらのうち、塩としては、例えば、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム等の次亜塩素酸アルカリ金属塩、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸バリウム等の次亜塩素酸アルカリ土類金属塩、亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム等の亜塩素酸アルカリ金属塩、亜塩素酸バリウム等の亜塩素酸アルカリ土類金属塩、塩素酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム等の塩素酸アルカリ金属塩、塩素酸カルシウム、塩素酸バリウム等の塩素酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。これらの塩素系酸化剤は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。塩素系酸化剤としては、取り扱い性等の点から、次亜塩素酸ナトリウムを用いるのが好ましい。

[0045] スルファミン酸化合物は、以下の一般式（1）で示される化合物である。



（式中、Rは独立して水素原子または炭素数1～8のアルキル基である。）

[0046] スルファミン酸化合物としては、例えば、2個のR基の両方が水素原子であるスルファミン酸（アミド硫酸）の他に、N-メチルスルファミン酸、N-エチルスルファミン酸、N-プロピルスルファミン酸、N-イソプロピルスルファミン酸、N-ブチルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、

N, N-ジメチルスルファミン酸、N, N-ジエチルスルファミン酸、N, N-ジプロピルスルファミン酸、N, N-ジブチルスルファミン酸、N-メチル-N-エチルスルファミン酸、N-メチル-N-プロピルスルファミン酸等の2個のR基の両方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、N-フェニルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数6～10のアリール基であるスルファミン酸化合物、またはこれらの塩等が挙げられる。スルファミン酸塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩、マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩等の他の金属塩、アンモニウム塩およびグアニジン塩等が挙げられる。スルファミン酸化合物およびこれらの塩は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。スルファミン酸化合物としては、環境負荷等の点から、スルファミン酸（アミド硫酸）を用いるのが好ましい。

[0047] 本実施形態に係る水処理方法において、添加期間においてポリアミド系逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水中に、さらにアルカリを存在させてもよい。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ等が挙げられる。低温の製品安定性等の点から、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとを併用してもよい。また、アルカリは、固形でなく、水溶液として用いてもよい。

[0048] 本実施形態に係る水処理方法は、逆浸透膜として昨今主流であるポリアミド系高分子膜に好適に適用することができる。ポリアミド系高分子膜は、酸化剤に対する耐性が比較的低く、遊離塩素等をポリアミド系高分子膜に連続的に接触させると、膜性能の著しい低下が起こる。しかしながら、本実施形態に係る水処理方法ではポリアミド高分子膜においても、このような著しい膜性能の低下はほとんど起こらない。

[0049] 被処理水としては、特に制限はないが、例えば、工業用水、表層水、水道水、地下水、海水、海水を逆浸透法または蒸発法等によって脱塩した海水淡

水化処理水、各種排水、例えば半導体製造工程等で排出される排水等が挙げられる。

[0050] 被処理水のpHは、例えば、2～12の範囲であり、4～11の範囲であることが好ましい。被処理水のpHの下限は、5.5以上であることが好ましく、6.5以上であることがより好ましく、7.0以上であることがさらに好ましい。被処理水のpHの上限は、9.0以下であることが好ましく、8.0以下であることがより好ましい。被処理水のpHが5.5以上である場合に、本実施形態に係る水処理方法を好適に適用することができる。

[0051] ポリアミド系逆浸透膜が塩素処理されているとは、芳香族ポリアミド系逆浸透膜のポリアミド構造の少なくとも一部が、(I)アミド基の水素結合が塩素に置換されている構造、(II)アミノ基側のベンゼン環に少なくとも1つの塩素が転移している構造、(III)アミド基の水素結合が塩素に置換されており、かつ、アミノ基側のベンゼン環に少なくとも1つの塩素が転移している構造のうち少なくとも1つを有する。(II)，(III)の構造において、ベンゼン環のどの位置に塩素が転移するかは特定されない。上記構造の確認は、X線光電子分光(XPS)とフーリエ変換赤外分光(FT-IR)によって行われる。

[0052] XPSでは、対象の束縛エネルギーを測定することで、対象に存在する原子量の定量および結合状態の特定が可能である。XPSでは、ポリアミドスキン層(膜面)に塩素が存在すると、特定の束縛エネルギー部分にピークがみられる。そのなかで、C1s(285 eV)にみられるピークはC-C結合およびN-C結合の存在を示している。すなわち、C1が上記(I)，(II)，(III)のいずれかの状態で存在していることを表している。また、ポリアミド膜の膜面の塩素量を定量することも可能である。

[0053] さらにFT-IRでは、1540 cm⁻¹および1608 cm⁻¹のうちの少なくとも1つのIRピークを確認することで、ポリアミドスキン層中のN-H結合の状態を確認できる。すなわち、XPSによりポリアミドスキン層に塩素が確認され、かつ、FT-IRによって1540 cm⁻¹および1608

cm^{-1} のうちの少なくとも1つのピークが消失していれば、アミド基の水素結合が塩素に置換していると推定される。

[0054] 「塩素処理されている」ポリアミド系逆浸透膜の膜面に含まれる塩素の含有量は、 $0.1 \text{ atom}\%$ 以上である。ポリアミド系逆浸透膜に塩素が含まれている方が、透過水量が低下しにくく、「塩素処理されている」ポリアミド系逆浸透膜の膜面に含まれる塩素の含有量は、 $0.1 \text{ atom}\%$ 以上であり、 $0.4 \text{ atom}\%$ 以上であることが好ましく、 $0.5 \text{ atom}\%$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \text{ atom}\%$ 以上であることがさらに好ましい。「塩素処理されていない」ポリアミド系逆浸透膜の膜面に含まれる塩素の含有量は、 $0.1 \text{ atom}\%$ 未満である。「塩素処理されている」ポリアミド系逆浸透膜の膜面に含まれる塩素の含有量の上限は、特にないが、例えば、 $2.0 \text{ atom}\%$ 以下である。

[0055] 本実施形態に係る水処理方法において、被処理水の $\text{pH} 5.5$ 以上でスケールが発生する場合には、スケール抑制のために分散剤を上記安定化次亜臭素酸組成物と併用してもよい。分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ホスホン酸等が挙げられる。分散剤の被処理水への添加量は、例えば、RO濃縮水中の濃度として $0.1 \sim 1,000 \text{ mg/L}$ の範囲である。

[0056] また、分散剤を使用せずにスケールの発生を抑制するためには、例えば、RO濃縮水中のシリカ濃度を溶解度以下に、カルシウムスケールの指標であるランゲリア指数を0以下になるように、逆浸透膜処理の回収率、水温、 pH 等の運転条件を調整することが挙げられる。

[0057] 逆浸透膜処理の用途としては、例えば、純水製造、海水淡水化、排水回収等が挙げられる。

[0058] <安定化組成物>

本実施形態に係る水処理方法で用いられる安定化組成物は、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とを含有するものであり、さらにアルカリを含有してもよい。

- [0059] また、本実施形態に係る水処理方法で用いられる安定化組成物は、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含有するものであり、さらにアルカリを含有してもよい。
- [0060] 臭素系酸化剤、臭素化合物、塩素系酸化剤およびスルファミン酸化合物については、上述した通りである。
- [0061] 本実施形態に係る安定化組成物としては、ポリアミド系逆浸透膜をより劣化させず、RO透過水への有効ハロゲンのリーク量がより少ないため、臭素と、スルファミン酸化合物とを含有するもの（臭素とスルファミン酸化合物の混合物を含有するもの）、例えば、臭素とスルファミン酸化合物とアルカリと水との混合物、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を含有するもの、例えば、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物と、アルカリと、水との混合物が好ましい。
- [0062] 本実施形態に係る安定化組成物、特に臭素とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物は、次亜塩素酸等の塩素系酸化剤と比較すると、ポリアミド系の逆浸透膜の殺菌効果を有しながらも、次亜塩素酸等の塩素系酸化剤のような著しい膜劣化をほとんど引き起こすことがない。通常の使用濃度では、膜劣化への影響は実質的に無視することができる。このため、ポリアミド系逆浸透膜の殺菌剤としては最適である。
- [0063] 本実施形態に係る安定化組成物は、次亜塩素酸等の塩素系酸化剤等とは異なり、逆浸透膜をほとんど透過しないため、処理水水質への影響がほとんどない。また、次亜塩素酸等と同様に現場で濃度を測定することができるため、より正確な濃度管理が可能である。
- [0064] 安定化組成物のpHは、例えば、13.0超であり、13.2超であることがより好ましい。安定化組成物のpHが13.0以下であると安定化組成物中の有効ハロゲンが不安定になる場合がある。
- [0065] 安定化組成物中の臭素酸濃度は、5mg/kg未満であることが好ましい。安定化組成物中の臭素酸濃度が5mg/kg以上であると、RO透過水等の臭素酸イオンの濃度が高くなる場合がある。

[0066] <安定化組成物の製造方法>

本実施形態に係る水処理方法で用いられる安定化組成物は、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを混合することにより得られ、さらにアルカリを混合してもよい。

[0067] 臭素とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物の製造方法としては、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程、または、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加する工程を含むことが好ましい。不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる、または、不活性ガス雰囲気下で添加することにより、安定化組成物中の臭素酸イオン濃度が低くなり、RO透過水等中の臭素酸イオン濃度が低くなる。

[0068] 用いる不活性ガスとしては限定されないが、製造等の面から窒素およびアルゴンのうち少なくとも1つが好ましく、特に製造コスト等の面から窒素が好ましい。

[0069] 臭素の添加の際の反応器内の酸素濃度は6%以下が好ましいが、4%以下がより好ましく、2%以下がさらに好ましく、1%以下が特に好ましい。臭素の反応の際の反応器内の酸素濃度が6%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。

[0070] 臭素の添加率は、安定化組成物全体の量に対して25重量%以下であることが好ましく、1重量%以上20重量%以下であることがより好ましい。臭素の添加率が安定化組成物全体の量に対して25重量%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。1重量%未満であると、改質効果が劣る場合がある。

[0071] 臭素添加の際の反応温度は、0℃以上25℃以下の範囲に制御することが好ましいが、製造コスト等の面から、0℃以上15℃以下の範囲に制御することがより好ましい。臭素添加の際の反応温度が25℃を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合があり、0℃未満であると、凍結する場合がある。

[0072] <水処理装置>

本実施形態に係る水処理方法は、例えば、排水回収用途の逆浸透膜処理への適用が考えられる。排水中にはバイオフィアリングの要因となる低分子の有機物が含まれていることが多く、それが逆浸透膜処理のRO供給水に残留した場合、殺菌剤を添加することが望ましい。

[0073] 安定化次亜臭素酸組成物は、次亜塩素酸等の塩素系酸化剤より酸化力が弱いポリアミド系逆浸透膜をほとんど劣化させず、結合塩素系酸化剤より殺菌力が強いことから、ポリアミド系逆浸透膜の殺菌剤として積極的に利用される。特に、逆浸透膜処理の被処理水のpHが5.5以上であるか、または、逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.1atom%以上である場合に殺菌剤を連続添加するとポリアミド系逆浸透膜の透過水量の低下をまねく場合があるが、本実施形態に係る水処理方法のような間欠殺菌を行うことによって、ポリアミド系逆浸透膜の透過水量の低下を抑制しつつ殺菌を行い、安定的に処理を行うことができる。このような間欠添加を実際のプラントで実施する場合は、例えば、タイマ等の制御手段によって薬注ポンプ等の間欠添加手段を制御すればよい。

[0074] 図1は、そのような制御を行う水処理装置の一例を示す概略構成図である。図1の水処理装置1は、ポリアミド系の逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置12を備える。水処理装置1は、被処理水を貯留する被処理水槽10と、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を貯留する安定化組成物槽14と、を備えてもよい。

[0075] 図1の水処理装置1において、被処理水槽10の被処理水入口には、被処理水配管24が接続され、被処理水槽10の被処理水出口と逆浸透膜処理装置12の被処理水入口とは、ROポンプ16を介して被処理水配管26により接続されている。逆浸透膜処理装置12の濃縮水出口には濃縮水配管28が接続され、透過水出口には透過水配管30が接続されている。安定化組成物槽14の出口と被処理水配管26におけるROポンプ16の下流側とは、薬注ポンプ18を介して安定化組成物添加配管32により接続されている。

被処理水槽 10 には、被処理水の流量を測定する測定手段としてレベルスイッチ 22 が設置されている。水処理装置 1 は、タイマー 20 を備え、タイマー 20 と、レベルスイッチ 22、ROポンプ 16、薬注ポンプ 18 とはそれぞれ電氣的接続等によって、制御可能に接続されている。

[0076] 被処理水は、被処理水配管 24 を通して必要に応じて被処理水槽 10 に貯留された後、ROポンプ 16 によって被処理水配管 26 を通して逆浸透膜処理装置 12 へ送液される。ここで、被処理水配管 26 において、安定化組成物槽 14 に貯留された、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物が薬注ポンプ 18 によって安定化組成物添加配管 32 を通して被処理水に間欠添加される（間欠添加工程）。逆浸透膜処理装置 12 において、被処理水の逆浸透膜処理が行われ、逆浸透膜処理で得られた透過水は、透過水配管 30 を通して排出され、濃縮水配管 28 を通して排出される（逆浸透膜処理工程）。

[0077] 間欠添加工程では、タイマー 20 によって、薬注ポンプ 18 が制御され、安定化組成物の間欠添加が行われる。ここで、安定化組成物槽 14、安定化組成物添加配管 32、薬注ポンプ 18、タイマー 20 が、逆浸透膜処理装置 12 の被処理水に安定化組成物を間欠添加する間欠添加手段として機能する。間欠添加手段は、安定化組成物を被処理水に添加しながら逆浸透膜処理を行う添加期間と、安定化組成物を被処理水に添加せずに逆浸透膜処理を行う無添加期間と、を繰り返して行う手段であり、添加期間は、0.25～12 時間の範囲であり、無添加期間は、3～320 時間の範囲であり、いずれの 24 時間以内においても添加期間は 12 時間以内であり、添加期間における被処理水の全塩素濃度は、0.2～2.0 mg/L の範囲である。

[0078] 上記の通り、添加期間を 0.25～12 時間の範囲、無添加期間を 3～320 時間の範囲とすることで、透過水量の低下抑制と殺菌の両方の目的をともに満たすことができる。例えば、無添加期間を 21 時間、添加期間を 3 時間とし間欠添加を実施することで、スライム発生リスクのほとんどない、安定した逆浸透膜装置の運転継続が可能となる。

- [0079] また、上記の通り、被処理水のpHが5.5以上の場合、または、逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.1atom%以上である場合に、本実施形態に係る水処理方法および水処理装置がより有効である。
- [0080] ここで、逆浸透膜処理の前処理装置の処理不良やメンテナンスにより逆浸透膜処理への供給水量が不足した場合、殺菌剤が過剰注入となり、逆浸透膜処理設備や逆浸透膜の酸化劣化が懸念される。そのため、逆浸透膜処理への供給水量を感知しながら間欠添加によるスライム制御を実施するのが好ましいと考えられる。そこで、本実施形態に係る水処理装置1および水処理方法では、逆浸透膜処理装置12の被処理水の流量を測定する測定手段としてレベルスイッチ22と、被処理水の流量が予め定めた規定値以上のときにのみ、安定化組成物の添加期間および無添加期間をカウントする制御手段として、タイマー20と備える。レベルスイッチ22によって逆浸透膜処理の被処理水の流量を測定し、この流量が予め定めた規定値以上のときにのみ、安定化次亜臭素酸組成物の添加期間および無添加期間をカウントし、ROポンプ16と薬注ポンプ18を制御することが好ましい。
- [0081] 図2は、制御の一例を示すフローチャートである。例えば、ステップ10（S10）で、レベルスイッチ22によって被処理水槽10の水量が測定される。測定された水量が十分である、すなわち被処理水の流量が予め定めた規定値以上のときには、ステップ12（S12）で、タイマー20によって、ROポンプ16が作動される（ON）。測定された水量が不十分である、すなわち被処理水の流量が予め定めた規定値未満のときには、ステップ14（S14）で、タイマー20によって、ROポンプ16が作動されない（OFF）。ROポンプ16が作動された後、タイマー20によって、運転時間がカウントされる。添加期間には、ステップ16（S16）で、タイマー20によって、薬注ポンプ18が作動され（ON）、安定化次亜臭素酸組成物が被処理水に添加される。無添加期間には、ステップ18（S18）で、タイマー20によって、薬注ポンプ18が停止され（OFF）、安定化次亜臭素酸組成物は被処理水に添加されない。

実施例

[0082] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0083] [安定化次亜臭素酸組成物の調製]

窒素雰囲気下で、液体臭素：16.9重量%（wt%）、スルファミン酸：10.7重量%、水酸化ナトリウム：12.9重量%、水酸化カリウム：3.94重量%、水：残分を混合して、安定化次亜臭素酸組成物を調製した。安定化次亜臭素酸組成物のpHは14、全塩素濃度は7.5重量%であった。全塩素濃度は、HACH社の多項目水質分析計DR/4000を用いて、全塩素測定法（DPD（ジエチルー-p-フェニレンジアミン）法）により測定した値（mg/L as Cl₂）である。安定化次亜臭素酸組成物の詳細な調製方法は以下の通りである。

[0084] 反応容器内の酸素濃度が1%に維持されるように、窒素ガスの流量をマスフローコントローラでコントロールしながら連続注入で封入した2Lの4つ口フラスコに1436gの水、361gの水酸化ナトリウムを加え混合し、次いで300gのスルファミン酸を加え混合した後、反応液の温度が0～15℃になるように冷却を維持しながら、473gの液体臭素を加え、さらに48%水酸化カリウム溶液230gを加え、組成物全体の量に対する重量比でスルファミン酸10.7%、臭素16.9%、臭素の当量に対するスルファミン酸の当量比が1.04である、目的の安定化次亜臭素酸組成物を得た。生じた溶液のpHは、ガラス電極法にて測定したところ、14であった。生じた溶液の臭素含有率は、臭素をヨウ化カリウムによりヨウ素に転換後、チオ硫酸ナトリウムを用いて酸化還元滴定する方法により測定したところ16.9%であり、理論含有率（16.9%）の100.0%であった。また、臭素反応の際の反応容器内の酸素濃度は、株式会社ジコー製の「酸素モニタJKO-02 LJDII」を用いて測定した。なお、臭素酸濃度は5mg/kg未満であった。

[0085] なお、pHの測定は、以下の条件で行った。

電極タイプ：ガラス電極式

pH測定計：東亜ディーケーケー社製、IOL-30型

電極の校正：関東化学社製中性リン酸塩pH（6.86）標準液（第2種）、同社製ホウ酸塩pH（9.18）標準液（第2種）の2点校正で行った

測定温度：25℃

測定値：測定液に電極を浸漬し、安定後の値を測定値とし、3回測定の平均値

[0086] このように調製した安定化次亜臭素酸組成物を殺菌剤として逆浸透膜処理装置の被処理水に添加し、逆浸透膜の通水試験を実施した。原水には井水を用いた。井水の水質は、pH=6.5~7.0、電気伝導率220~260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、菌数 $10^3\text{CFU}/\text{mL}$ 、 $\text{TOC}<0.1\text{mg}/\text{L}$ 、イオン状シリカ濃度25~35 mg/L であった。その井水に栄養源として酢酸を1 mg/L 添加した模擬排水を被処理水とし、水温は $20\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。逆浸透膜への通水時の被処理水のpHは、実施例1と実施例2では7.0とし、実施例3では5.5、実施例4では8.0となるように、塩酸または苛性ソーダを用いて調整した。殺菌剤の添加濃度は、全塩素濃度（単位： $\text{mg Cl}/\text{L}$ ）で管理した。無添加期間をA（時間）、添加期間をB（時間）、殺菌剤濃度をC（ $\text{mg Cl}/\text{L}$ ）とし、それぞれを変化させながら試験を行った。

[0087] <実施例1および比較例1>

A+Bを24時間で一定とし、添加期間Bを変化させ、逆浸透膜装置の運転データを取得した。逆浸透膜には、塩素処理されていないポリアミド系低圧逆浸透膜を用いた。通水条件を表1に示す。取得した運転データを図3に示す。図3は、透過水量（ Flux ）保持率（%）の経時変化を示すグラフである。

[0088] なお、フーリエ変換赤外分光光度計（Nicolet iS5、日立ハイテクサイエンス社製）を用いて、用いた逆浸透膜のFT-IRを測定したと

ころ、 1540 cm^{-1} および 1608 cm^{-1} のピークが存在していた。また、光電子分光装置（Quantera SXM、PHI社製）を用いて、用いた逆浸透膜のXPS測定を行ったところ、ポリアミドスキン層（膜面）の塩素含有量は、 $0.1\text{ atom}\%$ 未満であった。

[0089] [表1]

表1 通水条件(実施例1、比較例1)

	無添加期間 A	添加期間 B	殺菌剤濃度 C	CT 値
	時間	時間	mgCl/L	mg•hr/day
実施例1-1	23.75	0.25	1.0	0.25
実施例1-2	12	12	1.0	12
比較例1-1	0	24	0.2	4.8
比較例1-2	24.83	0.17	1.0	0.17
比較例1-3	11	13	1.0	13

[0090] 添加期間Bを0.25時間とした実施例1-1、添加期間Bを12時間とした実施例1-2において、透過水量の低下はほとんど見られなかった。一方、殺菌剤を24時間連続添加した比較例1-1、および添加期間Bを0.17（時間）とした比較例1-2、添加期間Bを13（時間）とした比較例1-3では透過水量の低下が見られた。比較例1-1と比較例1-3においては、安定化次亜臭素酸組成物による影響によって透過水量が低下したと考えられる。比較例1-2では、殺菌剤の不足により運転開始16日程度でバイオフィウリングが発生して透過水量が低下したと考えられる。

[0091] また、比較例1-1は実施例1-2よりCT値（＝酸化剤濃度C×添加期間B）が低く、比較例1-2は実施例1-1よりCT値が低い。この透過水量の低下抑制現象は、CT値からは予想できないことがわかる。

[0092] <実施例2および比較例2>

殺菌剤の添加期間Bを12（時間）で一定とし、無添加期間Aを実施例2-1では320時間、比較例2-1では340時間と変化させ、逆浸透膜装置の運転データを取得した。逆浸透膜には、塩素処理されたポリアミド系低圧逆浸透膜を用いた。通水条件を表2に示す。取得した運転データを図4に

示す。図4は、透過水量（F l u x）保持率（％）の経時変化を示すグラフである。

[0093] なお、フーリエ変換赤外分光光度計（N i c o l e t i S 5、日立ハイテクサイエンス社製）を用いて、用いた逆浸透膜のF T - I Rを測定したところ、 1540 cm^{-1} および 1608 cm^{-1} のピークが消失していた。また、光電子分光装置（Q u a n t e r a S X M、P H I社製）を用いて、用いた逆浸透膜のX P S測定を行ったところ、ポリアミドスキン層（膜面）に塩素が0.1 a t o m %以上存在していた。

[0094] [表2]

表2 通水条件(実施例2、比較例2)

	無添加期間 A	添加期間 B	殺菌剤濃度
	時間	時間	mgCl/L
実施例2-1	320	12	1.0
比較例2-1	340	12	1.0

[0095] 無添加期間Aを320（時間）とした実施例2-1では安定した透過水量で運転することができたが、無添加期間Aを340（時間）とした比較例2-1では運転を進めるにつれてバイオフィウリングによると考えられる透過水量の低下が見られ、その後も安定化次亜臭素酸組成物の間欠殺菌による回復は見られなかった。

[0096] <実施例3および比較例3>

被処理水pH5.5において、安定化次亜臭素酸組成物の間欠添加と連続添加とでの比較運転データを取得した。逆浸透膜には、塩素処理されたポリアミド系低圧逆浸透膜を用いた。通水条件を表3に示す。取得した運転データを図5に示す。図5は、透過水量（F l u x）保持率（％）の経時変化を示すグラフである。

[0097] なお、フーリエ変換赤外分光光度計（N i c o l e t i S 5、日立ハイテクサイエンス社製）を用いて、用いた逆浸透膜のF T - I Rを測定したところ、 1540 cm^{-1} および 1608 cm^{-1} のピークが消失していた。また

、光電子分光装置（QuanterasXM、PHI社製）を用いて、用いた逆浸透膜のXPS測定を行ったところ、ポリアミドスキン層（膜面）に塩素が1.10atom%存在していた。

[0098] [表3]

表3 通水条件(実施例3、比較例3)

	無添加期間 A	添加期間 B	殺菌剤濃度
	時間	時間	mgCl/L
実施例3-1	23.75	0.25	1.0
比較例3-1	0	24	0.2

[0099] 被処理水pH5.5において、安定化次亜臭素酸組成物を24時間連続添加した比較例3-1では通水170時間程度で透過水量保持率が80%以下に低下し、適切な通水が不可能となったが、無添加期間Aを23.75時間、添加期間Bを0.25時間として間欠添加を行った実施例3-1では透過水量保持率90%以上で安定した運転が可能であった。

[0100] <実施例4および比較例4>

被処理水pH8.0において、安定化次亜臭素酸組成物の間欠添加と連続添加とでの比較運転データを取得した。逆浸透膜には、塩素処理されているポリアミド系逆浸透膜を用いた。通水条件を表4に示す。取得した運転データを図6に示す。図6は、透過水量（Flux）保持率（%）の経時変化を示すグラフである。

[0101] なお、フーリエ変換赤外分光光度計（Nicolet iS5、日立ハイテクサイエンス社製）を用いて、用いた逆浸透膜のFT-IRを測定したところ、 1540 cm^{-1} および 1608 cm^{-1} のピークが消失していた。また、光電子分光装置（QuanterasXM、PHI社製）を用いて、用いた逆浸透膜のXPS測定を行ったところ、ポリアミドスキン層（膜面）に塩素が0.46atom%存在していた。

[0102] また、殺菌剤添加後の処理水の菌数は、 $<10^3\text{ CFU/mL}$ であり、処理前（菌数： 10^3 CFU/mL ）に比べて減少していた。菌数の測定は、微生

物簡易測定器具「サンアイバイオチェッカーＴＴＣ」（三愛石油株式会社製）を用いて行った。

[0103] [表4]

表4 通水条件(実施例4、比較例4)

	無添加期間 A	添加期間 B	殺菌剤濃度
	時間	時間	mgCl/L
実施例4-1	21	3	1.0
比較例4-1	0	24	0.2

[0104] 被処理水 pH 8.0 において、無添加期間 A を 21（時間）とした実施例 4-1 では安定した透過水量で運転することができたが、無添加期間 A を 0（時間）とした比較例 4-1 では運転を進めるにつれて安定化次亜臭素酸組成物による影響によって透過水量が低下した。

[0105] このように、実施例の方法によって、ポリアミド系の逆浸透膜を用いる水処理において、安定化次亜臭素酸組成物を用いる場合に、透過水量の低下を抑制しつつ殺菌を行い、安定的に処理を行うことができた。

符号の説明

[0106] 1 水処理装置、10 被処理水槽、12 逆浸透膜処理装置、14 安定化組成物槽、16 ROポンプ、18 薬注ポンプ、20 タイマー、22 レベルスイッチ、24, 26 被処理水配管、28 濃縮水配管、30 透過水配管、32 安定化組成物添加配管。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミド系の逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置の被処理水に、
臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を間欠添加する間欠添加工程を含み、
前記間欠添加工程は、前記安定化組成物を前記被処理水に添加しながら逆浸透膜処理を行う添加期間と、前記安定化組成物を前記被処理水に添加せずに逆浸透膜処理を行う無添加期間と、を繰り返して行う工程であり、
前記添加期間は、0.25～12時間の範囲であり、
前記無添加期間は、3～320時間の範囲であり、
いずれの24時間以内においても前記添加期間は12時間以内であり、
前記添加期間における前記被処理水の全塩素濃度は、0.2～2.0 mg/Lの範囲であることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の逆浸透膜を用いる水処理方法であって、
前記被処理水のpHが5.5以上であることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の逆浸透膜を用いる水処理方法であって、
前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.1 atom%以上であることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の逆浸透膜を用いる水処理方法であって、
前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.4 atom%以上であることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の逆浸透膜を用いる水処理方法であって、
前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.1 atom%未満であることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の逆浸透膜を用いる水処理方法であって、

前記被処理水の流量を測定し、前記流量が予め定めた規定値以上のときにのみ、前記安定化組成物の添加期間および無添加期間をカウントすることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。

[請求項7] ポリアミド系の逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理装置と、
前記逆浸透膜処理装置の被処理水に、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を間欠添加する間欠添加手段と、
を備え、

前記間欠添加手段は、前記安定化組成物を前記被処理水に添加しながら逆浸透膜処理を行う添加期間と、前記安定化組成物を前記被処理水に添加せずに逆浸透膜処理を行う無添加期間と、を繰り返して行う手段であり、

前記添加期間は、0.25～12時間の範囲であり、

前記無添加期間は、3～320時間の範囲であり、

いずれの24時間以内においても前記添加期間は12時間以内であり、

前記添加期間における前記被処理水の全塩素濃度は、0.2～2.0mg/Lの範囲であることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理装置。

[請求項8] 請求項7に記載の逆浸透膜を用いる水処理装置であって、
前記被処理水のpHが、5.5以上であることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理装置。

[請求項9] 請求項7または8に記載の逆浸透膜を用いる水処理装置であって、
前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.1atom%以上であることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理装置。

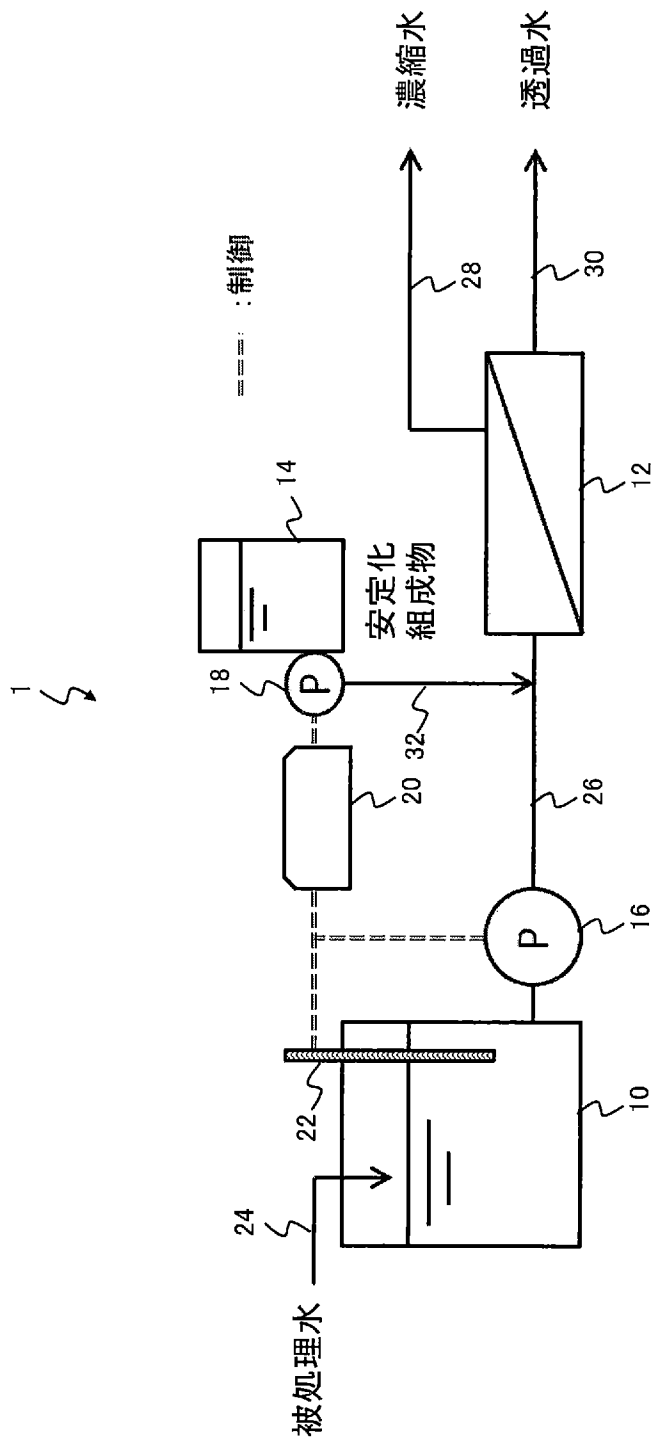
[請求項10] 請求項7～9のいずれか1項に記載の逆浸透膜を用いる水処理装置であって、

前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.4 atom%以上であることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理装置。

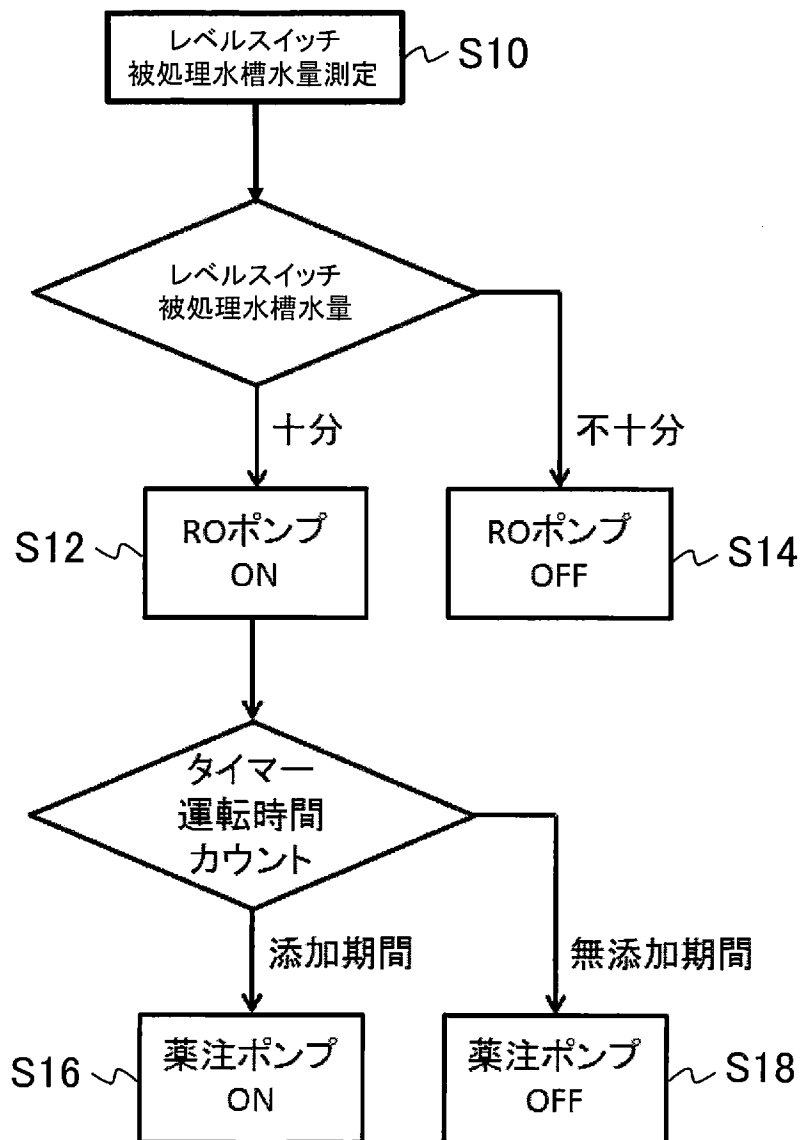
[請求項11] 請求項7または8に記載の逆浸透膜を用いる水処理装置であって、
前記逆浸透膜の膜面の塩素含有量が、0.1 atom%未満であることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理装置。

[請求項12] 請求項7～11のいずれか1項に記載の逆浸透膜を用いる水処理装置であって、
前記被処理水の流量を測定する測定手段と、
前記流量が予め定めた規定値以上のときにのみ、前記安定化組成物の添加期間および無添加期間をカウントする制御手段と、
をさらに備えることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理装置。

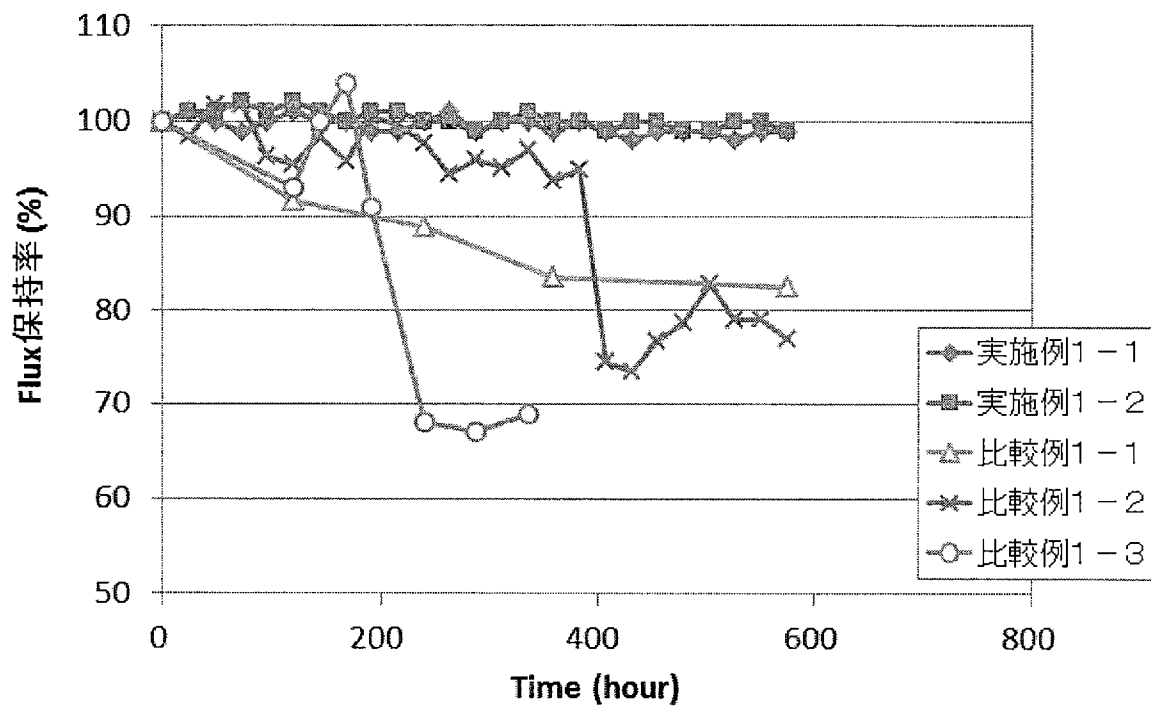
[図1]



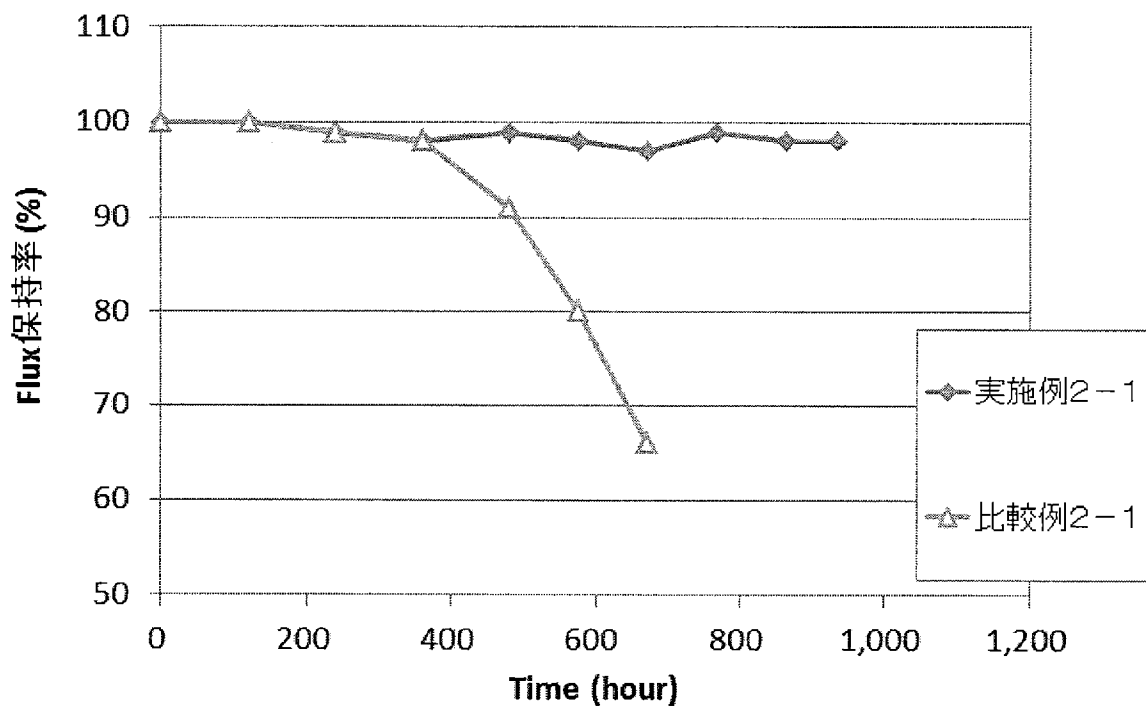
[図2]



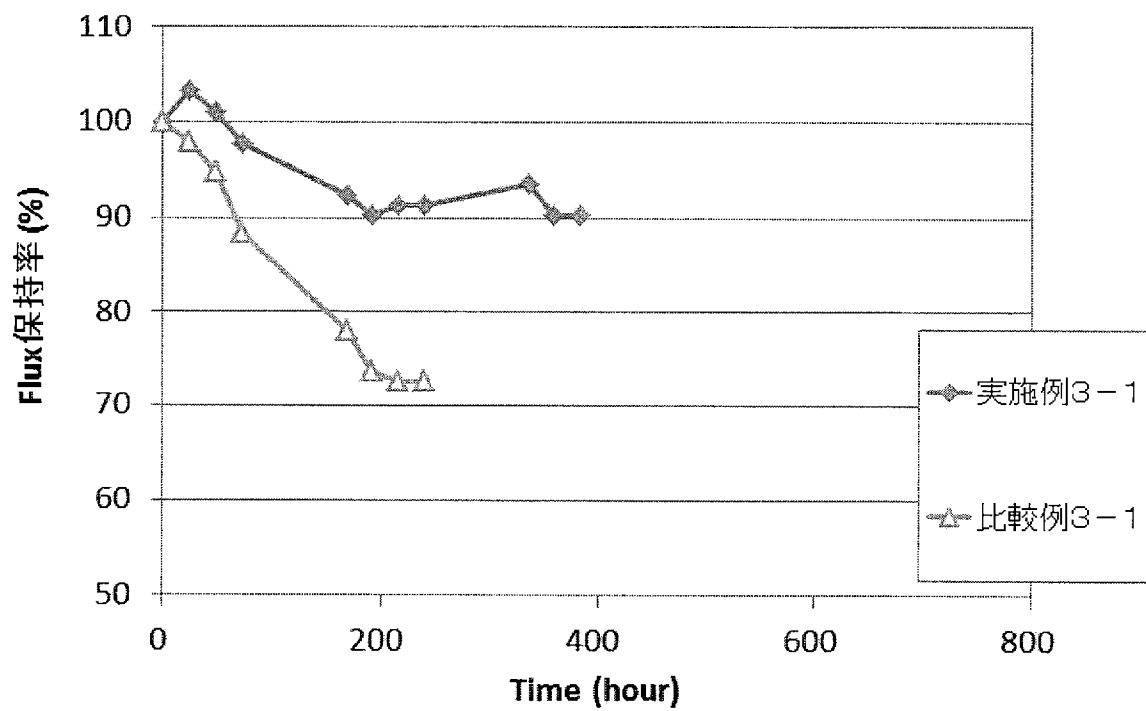
[図3]



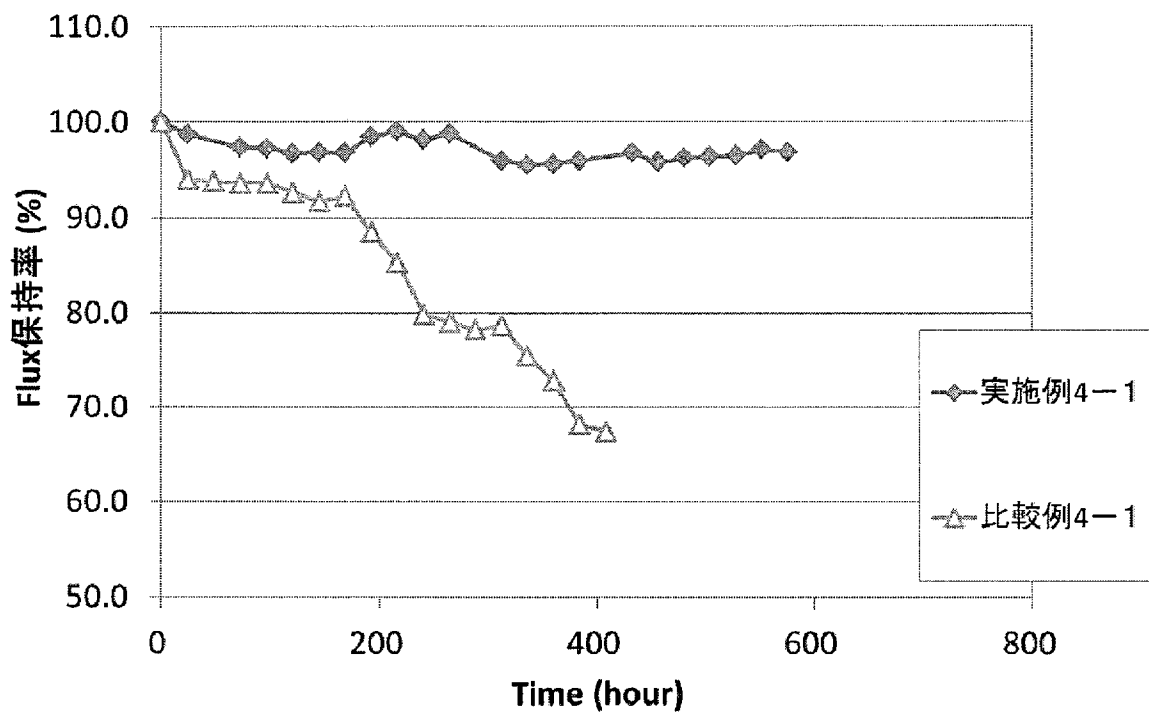
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 61/10(2006.01)i; B01D 61/12(2006.01)i; B01D 65/02(2006.01)i; B01D 65/06(2006.01)i; B01D 71/56(2006.01)i; C02F 1/44(2006.01)i; C02F 1/50(2006.01)i; C02F 1/76(2006.01)i

FI: C02F1/44 C; B01D61/10; B01D65/02 500; B01D65/06; B01D71/56;
C02F1/50 531L; C02F1/50 532E; C02F1/50 532H; C02F1/50 532J;
C02F1/50 550C; C02F1/50 550L; C02F1/50 560E; C02F1/76 A;
B01D61/12; C02F1/50 510B

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)

B01D61/10; B01D61/12; B01D65/02; B01D65/06; B01D71/56; C02F1/44;
C02F1/50; 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-120466 A (ORGANO CORP.) 07.07.2016 (2016-07-07) claims 1-10	1-12
A	WO 2018/142904 A1 (ORGANO CORP.) 09.08.2018 (2018-08-09) claims 1-18	1-12
A	JP 2018-15679 A (ORGANO CORP.) 01.02.2018 (2018-02-01) claims 1-4	1-12
A	WO 2005/019117 A1 (ACCULAB CO., LTD.) 03.03.2005 (2005-03-03) claims 1-7	1-12
A	JP 2016-538119 A (ECOLAB USA INC.) 08.12.2016 (2016-12-08) claims 1-24	1-12



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
20 April 2020 (20.04.2020)

Date of mailing of the international search report
28 April 2020 (28.04.2020)

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/008929

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-120466 A	07 Jul. 2016	(Family: none)	
WO 2018/142904 A1	09 Aug. 2018	TW 201834739 A claims 1-18	
JP 2018-15679 A	01 Feb. 2018	(Family: none)	
WO 2005/019117 A1	03 Mar. 2005	KR 10-2005-0015910 A claims 1-7	
JP 2016-538119 A	08 Dec. 2016	US 2016/0271565 A1 claims 1-24 WO 2015/073170 A1 EP 3068520 A1 CN 104624055 A AU 2014349125 A1 CA 2929494 A1 KR 10-2016-0085860 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 61/10(2006.01)i; B01D 61/12(2006.01)i; B01D 65/02(2006.01)i; B01D 65/06(2006.01)i; B01D 71/56(2006.01)i; C02F 1/44(2006.01)i; C02F 1/50(2006.01)i; C02F 1/76(2006.01)i FI: C02F1/44 C; B01D61/10; B01D65/02 500; B01D65/06; B01D71/56; C02F1/50 531L; C02F1/50 532E; C02F1/50 532H; C02F1/50 532J; C02F1/50 550C; C02F1/50 550L; C02F1/50 560E; C02F1/76 A; B01D61/12; C02F1/50 510B																				
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）） B01D61/10; B01D61/12; B01D65/02; B01D65/06; B01D71/56; C02F1/44; C02F1/50; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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） Japio-GPG/FX			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-120466 A（オルガノ株式会社）07.07.2016（2016-07-07） 請求項1-10</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/142904 A1（オルガノ株式会社）09.08.2018（2018-08-09） 請求項1-18</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-15679 A（オルガノ株式会社）01.02.2018（2018-02-01） 請求項1-4</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2005/019117 A1（ACCULAB CO., LTD.）03.03.2005（2005-03-03） 請求項1-7</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-538119 A（エコラブ ユーエスエイ インク）08.12.2016（2016-12-08） 請求項1-24</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			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 2016-120466 A（オルガノ株式会社）07.07.2016（2016-07-07） 請求項1-10	1-12	A	WO 2018/142904 A1（オルガノ株式会社）09.08.2018（2018-08-09） 請求項1-18	1-12	A	JP 2018-15679 A（オルガノ株式会社）01.02.2018（2018-02-01） 請求項1-4	1-12	A	WO 2005/019117 A1（ACCULAB CO., LTD.）03.03.2005（2005-03-03） 請求項1-7	1-12	A	JP 2016-538119 A（エコラブ ユーエスエイ インク）08.12.2016（2016-12-08） 請求項1-24	1-12
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 2016-120466 A（オルガノ株式会社）07.07.2016（2016-07-07） 請求項1-10	1-12																		
A	WO 2018/142904 A1（オルガノ株式会社）09.08.2018（2018-08-09） 請求項1-18	1-12																		
A	JP 2018-15679 A（オルガノ株式会社）01.02.2018（2018-02-01） 請求項1-4	1-12																		
A	WO 2005/019117 A1（ACCULAB CO., LTD.）03.03.2005（2005-03-03） 請求項1-7	1-12																		
A	JP 2016-538119 A（エコラブ ユーエスエイ インク）08.12.2016（2016-12-08） 請求項1-24	1-12																		
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 20.04.2020		国際調査報告の発送日 28.04.2020																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 富永 正史 4D 8616 電話番号 03-3581-1101 内線 3421																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/008929

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-120466	A	07.07.2016	(ファミリーなし)	
WO	2018/142904	A1	09.08.2018	TW 201834739	A
請求項1-18					
JP	2018-15679	A	01.02.2018	(ファミリーなし)	
WO	2005/019117	A1	03.03.2005	KR 10-2005-0015910	A
請求項1-7					
JP	2016-538119	A	08.12.2016	US 2016/0271565	A1
請求項1-24					
				WO 2015/073170	A1
				EP 3068520	A1
				CN 104624055	A
				AU 2014349125	A1
				CA 2929494	A1
				KR 10-2016-0085860	A