

(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8月9日(09.08.2018)



(10) 国際公開番号

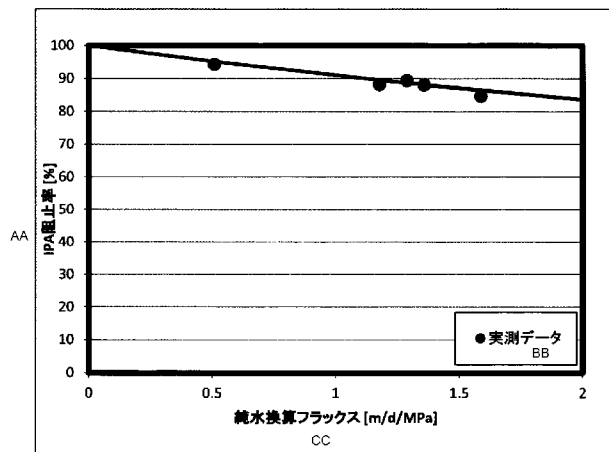
WO 2018/142904 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 71/56* (2006.01)
B01D 65/00 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/000844
- (22) 国際出願日: 2018年1月15日(15.01.2018)
- (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 2017-017643 2017年2月2日(02.02.2017) JP
特願 2017-092872 2017年5月9日(09.05.2017) 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: 高田 明広 (TAKADA Akihiro); 〒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). 中村 勇規 (NAKAMURA Yuki); 〒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 PATENT ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR MODIFYING REVERSE OSMOSIS MEMBRANE, REVERSE OSMOSIS MEMBRANE, METHOD FOR TREATING WATER CONTAINING NON-CHARGED SUBSTANCE, OPERATION METHOD FOR REVERSE OSMOSIS MEMBRANE, AND REVERSE OSMOSIS MEMBRANE DEVICE

(54) 発明の名称: 逆浸透膜の改質方法、逆浸透膜、および、非荷電物質含有水の処理方法、逆浸透膜の運転方法および逆浸透膜装置

[図2]



AA IPA rejection [%]
BB Found data
CC Flux in terms of pure water [m/d/MPa]

(57) Abstract: A method for modifying a reverse osmosis membrane is provided with which it is possible to regulate the reverse osmosis membrane so as to have a given rejection of non-charged substances. The method, which is for modifying a polyamide-based reverse osmosis membrane, comprises bringing a halogen-based oxidant into contact with the reverse



WO 2018/142904 A1

(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, 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, 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))

osmosis membrane to thereby change the rejection of non-charged substances, the modification being conducted on the basis of found flux values, in terms of pure water, of the reverse osmosis membrane. Furthermore, an operation method for a reverse osmosis membrane is provided in which a modified polyamide-based reverse osmosis membrane can be inhibited from suffering a decrease in rejection performance due to alkali cleaning. The operation method for a reverse osmosis membrane comprises: a reverse osmosis membrane treatment step in which water to be treated is passed through a polyamide-based reverse osmosis membrane that has been modified by contact with a bromine-compound oxidant, thereby obtaining penetrant water and concentrated water; and an alkali cleaning step in which the modified reverse osmosis membrane is cleaned with an alkali at a pH of 8 or higher.

(57) 要約 : 逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を所定の値に調整することができる逆浸透膜の改質方法を提供する。ポリアミド系の逆浸透膜にハロゲン系酸化剤を接触させることにより、非荷電物質の阻止率を変更する逆浸透膜の改質方法において、逆浸透膜の純水換算のフラックスの測定値に基づいて、改質処理を行う、逆浸透膜の改質方法である。また、改質したポリアミド系の逆浸透膜における、アルカリ洗浄に対する阻止性能の低下を抑制することができる、逆浸透膜の運転方法を提供する。ポリアミド系の逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて改質された改質逆浸透膜に、被処理水を通水して透過水および濃縮水を得る逆浸透膜処理工程と、pH 8以上で改質逆浸透膜をアルカリ洗浄するアルカリ洗浄工程と、を含む、逆浸透膜の運転方法である。

明 細 書

発明の名称：

逆浸透膜の改質方法、逆浸透膜、および、非荷電物質含有水の処理方法、逆浸透膜の運転方法および逆浸透膜装置

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド系の逆浸透膜の改質方法、その改質方法により改質された逆浸透膜、その逆浸透膜を用いる非荷電物質含有水の処理方法、逆浸透膜の運転方法および逆浸透膜装置に関する。

背景技術

[0002] 水資源を有効に利用するために、排水を回収し、再生処理して再利用するプロセスの導入が進んでいる。水質の高い処理水を得るためには、電解質の除去、中低分子物質の除去等を行うことができる逆浸透膜（RO膜）の使用が不可欠である。

[0003] しかし、排水に尿素、イソプロピルアルコールや、ホウ素等の非荷電物質が含まれる場合、これらの非荷電物質の除去は逆浸透膜でも困難である。例えば、荷電物質である塩化ナトリウムの阻止率が99%以上の膜であっても、非荷電物質であるイソプロピルアルコールの阻止率は90～97%程度であり、尿素の場合は数10%程度の阻止率しか得られない場合がある。したがって、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率の向上が求められている。

[0004] 逆浸透膜の透過水質改善等のための改質方法は数多く存在する。その中でも、逆浸透膜に臭素を含む遊離塩素等のハロゲン系改質剤を所定の時間接触させて性能を改善する方法がある。

[0005] 例えば、特許文献1には、ポリアミドスキン層を有する逆浸透膜エレメントを搭載した膜分離装置において、逆浸透膜エレメントを膜分離装置内の圧力容器に充填した後、前記逆浸透膜エレメントに臭素を含む遊離塩素水溶液を接触させる逆浸透膜エレメントの処理方法が記載されている。

[0006] 特許文献2には、ポリアミド系の逆浸透膜に、改質剤として次亜臭素酸安

定化組成物を接触させる逆浸透膜の改質方法が記載されている。

[0007] しかし、特許文献1, 2の方法では、改質を時間で管理しているので、逆浸透膜の阻止率を所定の値に調整することができず、膜種によって改質後の阻止性能差が大きいという問題があった。また、特許文献1, 2では、改質剤の接触条件により非荷電物質の阻止性能がどの程度向上するかについては検討されていない。

[0008] 非特許文献1には、ポリアミド系の逆浸透膜に酸性側でハロゲン系酸化剤を接触させると、透過水量が低下することが記載されている。

[0009] しかし、非特許文献1では、透過水量と非荷電物質の阻止性能との関係については記載されていない。

[0010] 非特許文献2には、逆浸透膜の孔径が小さくなると、ホウ素の除去率が向上することが記載されている。

[0011] しかし、非特許文献2では、逆浸透膜の改質と非荷電物質であるホウ素の除去率との関係については記載されていない。

[0012] 一方、逆浸透膜装置を長期間運転する場合、バイオフィウリング等の発生のため、逆浸透膜をアルカリ水溶液等によりアルカリ洗浄することが行われる。例えば、逆浸透膜スパイラル型エレメントでは、厚みが1mm程度の狭い原水流路または濃縮水流路を形成する網目状のスペーサにスライムが発生し、流路を閉塞する問題がある。この蓄積されたスライムを除去する方法として、アルカリ洗浄が一般的に知られている。

[0013] しかし、特許文献1の方法のように塩素系の酸化剤を接触させて性能を改善したポリアミド系の逆浸透膜をアルカリ洗浄すると、逆浸透膜が劣化し、阻止性能が低下してしまう。特許文献2では、実運用を想定したアルカリ洗浄に対する阻止性能改善効果の持続性について検討されていない。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開2003-088730号公報

特許文献2：特開2016-155067号公報

非特許文献

[0015] 非特許文献1：Guo-Dong Kangら、「Study on hypochlorine degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane」, Journal of Membrane Science, 300, 2007, pp.165-171

非特許文献2：辺見昌弘、小川貴史、「海水淡水化・下廃水再利用を牽引する逆浸透膜技術」、学会誌「EICA」、第15巻、第4号（2011）、第44-47ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明の目的は、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を所定の値に調整することができる逆浸透膜の改質方法、その改質方法により改質された逆浸透膜、および、その逆浸透膜を用いる非荷電物質含有水の処理方法を提供することにある。

[0017] また、本発明の目的は、改質したポリアミド系の逆浸透膜における、アルカリ洗浄に対する阻止性能の低下を抑制することができる、逆浸透膜の運転方法および逆浸透膜装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明は、ポリアミド系の逆浸透膜にハロゲン系酸化剤を接触させることにより、非荷電物質の阻止率を変更する逆浸透膜の改質方法において、前記逆浸透膜の純水換算のフラックスの測定値に基づいて、改質処理を行う、逆浸透膜の改質方法である。

[0019] 前記逆浸透膜の改質方法において、予め作成した、前記逆浸透膜の純水換算のフラックスと前記非荷電物質の阻止率との相関式に基づいて、前記改質処理を行うことが好ましい。

[0020] 前記逆浸透膜の改質方法において、前記非荷電物質は、分子量200以下の低分子物質であることが好ましい。

[0021] 前記逆浸透膜の改質方法において、前記接触が、pH4～6.5の範囲で

行われることが好ましい。

[0022] 前記逆浸透膜の改質方法において、前記接触における前記ハロゲン系酸化剤の濃度が、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/L}$ の範囲であることが好ましい。

[0023] 前記逆浸透膜の改質方法において、前記接触が、 $0.1 \sim 20 \text{ MPa}$ の範囲の加圧下で行われることが好ましい。

[0024] また、本発明は、前記逆浸透膜の改質方法により改質された逆浸透膜である。

[0025] また、本発明は、前記逆浸透膜の改質方法により改質された逆浸透膜を用いて非荷電物質含有水を逆浸透膜処理する、非荷電物質含有水の処理方法である。

[0026] 本発明は、ポリアミド系の逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて改質された改質逆浸透膜に、被処理水を通水して透過水および濃縮水を得る逆浸透膜処理工程と、 $\text{pH} 8$ 以上で前記改質逆浸透膜をアルカリ洗浄するアルカリ洗浄工程と、を含む、逆浸透膜の運転方法である。

[0027] 前記逆浸透膜の運転方法において、前記アルカリ洗浄した改質逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて再改質する再改質工程を含むことが好ましい。

[0028] 前記逆浸透膜の運転方法において、前記臭素系酸化剤の接触が、前記被処理水の pH より低い pH で行われることが好ましい。

[0029] 前記逆浸透膜の運転方法において、前記臭素系酸化剤は、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を含むことが好ましい。

[0030] 前記逆浸透膜の運転方法において、前記臭素系酸化剤は、臭素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含むことが好ましい。

[0031] また、本発明は、ポリアミド系の逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて改質された改質逆浸透膜を有し、被処理水を通水して透過水および濃縮水を得る逆浸透膜処理装置と、 $\text{pH} 8$ 以上で前記改質逆浸透膜をアルカリ洗浄するアルカリ洗浄手段と、を備え、前記アルカリ洗浄手段は、前記被処理水を前記改質逆浸透膜に所定時間通水した後、 $\text{pH} 8$ 以上で前記改質逆浸透膜にア

ルカリ溶液を接触させる、逆浸透膜装置である。

[0032] 前記逆浸透膜装置において、前記アルカリ洗浄した改質逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて再改質する再改質手段をさらに備えることが好ましい。

[0033] 前記逆浸透膜装置において、前記臭素系酸化剤の接触が、前記被処理水のpHより低いpHで行われることが好ましい。

[0034] 前記逆浸透膜装置において、前記臭素系酸化剤は、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を含むことが好ましい。

[0035] 前記逆浸透膜装置において、前記臭素系酸化剤は、臭素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含むことが好ましい。

発明の効果

[0036] 本発明により、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を所定の値に調整することができる逆浸透膜の改質方法、その改質方法により改質された逆浸透膜、および、その逆浸透膜を用いる非荷電物質含有水の処理方法を提供することができる。

[0037] また、本発明の逆浸透膜の運転方法および逆浸透膜装置では、改質したポリアミド系の逆浸透膜における、アルカリ洗浄に対する阻止性能の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明の実施形態に係る逆浸透膜装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]実施例で求めた、純水換算フラックス $[m/d/MPa]$ とTOC阻止率 [%] との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0039] 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。

[0040] <逆浸透膜の改質方法および逆浸透膜>

本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、ポリアミド系の逆浸透膜にハロゲン系酸化剤を接触させることにより、非荷電物質の阻止率を変更する逆浸透膜の改質方法において、逆浸透膜の純水換算のフラックスの測定値

に基づいて、改質処理を行う方法である。この改質方法において、予め作成した、逆浸透膜の純水換算フラックスと非荷電物質の阻止率との相関式に基づいて、改質処理を行うことが好ましい。また、本発明の実施形態に係る逆浸透膜は、この逆浸透膜の改質方法により改質された逆浸透膜である。なお、本明細書における逆浸透膜の「改質」とは、非荷電物質の阻止率の向上を指す。

[0041] 本発明者らは、膜材質がポリアミド系である逆浸透膜にハロゲン系酸化剤を接触させて純水換算のフラックス（以下、「純水換算フラックス」と呼ぶ場合がある）を制御することで、任意の非荷電物質の阻止性能（阻止率）に改質する技術を確立した。本発明者らの検討により、逆浸透膜の種類や改質の有無等に関わらず、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率と純水換算フラックスとの間に相関性があることがわかった。したがって、逆浸透膜の純水換算フラックスの測定値に基づいて、好ましくは、予め作成した、逆浸透膜の純水換算フラックスと非荷電物質の阻止率との相関式に基づいて、改質処理を行うことにより、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を所定の値に調整することができる。

[0042] 改質は、例えば、所定のハロゲン系酸化剤の濃度、pHを設定し、例えば加圧下で逆浸透膜に通水し、流量計等によって流量をモニタし、純水換算フラックスを計算しながら、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を所定の値に調整すればよい。また、例えば、所定のハロゲン系酸化剤の濃度、pHを設定し、例えば加圧下で逆浸透膜に通水し、流量計等によって流量をモニタし、純水換算フラックスを計算しながら、予め作成した上記相関式に基づいて、目標とする逆浸透膜の非荷電物質の阻止率となる純水換算フラックスに調整すればよい。複数の非荷電物質を対象とする場合は、最も阻止率が低い非荷電物質を基準に純水換算フラックスを目標とする値に調整すればよい。

[0043] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法により、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を所定の値に調整することができる。逆浸透膜の使用目的、処理水に求められる水質等に応じて、どこまで改質すればよいか、すなわち非荷電物質

の阻止率をどの程度にすればよいかを決定し、その目標の阻止率になるような純水換算フラックスが得られる程度に改質を行えばよい。この方法により、例えば、複数の逆浸透膜を用い、膜のロット差等によって各膜の阻止率が異なる場合でも、改質により各膜の阻止率を揃えて、膜のロット差を解消することができる。

[0044] 例えば、逆浸透膜装置への入口および出口の非荷電物質の濃度をモニタして、所定の非荷電物質の出口濃度になるように改質を行うことも考えられるが、一般的に非荷電物質の濃度の測定（例えば、有機物質の場合にはT O C濃度の測定、ホウ素等の無機物質の場合にはI C P発光分析等）には時間がかかるため、改質中に即時的に逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を所定の値に調整するのは困難である。しかし、本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法によれば、単に流量計等によって流量をモニタして、純水換算フラックスを計算しながら改質を行うことにより、即時的に逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を所定の値に調整することができる。

[0045] ここで、「非荷電物質」とは、非電解質有機物や、中性領域（p H 6 ~ 8）で解離しないホウ素のことをいう。低分子の非電解質有機物としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール化合物、尿素等のアミン化合物、水酸化テトラメチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウム塩等の分子量200以下の有機物質が挙げられる。

[0046] 「純水換算のフラックス（m / d / M P a）」は、透過水量を膜面積、操作圧で割ることで求められ、下記式により純水換算したものである。

純水換算フラックス [m / d / M P a] = 透過水量 / 膜面積 / (膜面有効圧 - 浸透圧)

[0047] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、ハロゲン系酸化剤により改質された膜を得るには、逆浸透膜への給水、洗浄水等の中に、ハロゲン系酸化剤を存在させて逆浸透膜に接触させればよい。

[0048] ハロゲン系酸化剤としては、塩素、臭素等のハロゲンを含有し、酸化作用があるものであればよく、特に制限はないが、例えば、塩素系酸化剤、臭素

系酸化剤、安定化次亜塩素酸組成物、安定化次亜臭素酸組成物等が挙げられる。

[0049] 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、亜塩素酸ニッケル等の他の亜塩素酸金属塩、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。

[0050] 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。

[0051] 安定化次亜塩素酸組成物は、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含むものである。「塩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塩素酸組成物」は、「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を含む安定化次亜塩素酸組成物であってもよいし、「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含む安定化次亜塩素酸組成物であってもよい。

[0052] 安定化次亜臭素酸組成物は、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含むものである。「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」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。

[0053] ハロゲン系酸化剤としては、これらのうち、安定化次亜塩素酸組成物または安定化次亜臭素酸組成物が好ましく、安定化次亜臭素酸組成物がより好ましい。安定化次亜塩素酸組成物または安定化次亜臭素酸組成物、特に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と同等以上の改質効果を発揮するにも関わらず、塩素系酸化剤と比較すると、逆浸透膜への劣化影響が低く、改質を繰り返すことによる膜劣化を抑制することができる。このため、本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法で用いられる安定化次亜塩素酸組成物または安定化次亜臭素酸組成物、特に安定化次亜臭素酸組成物は、改質剤としては好適である。

[0054] すなわち、本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法では、好ましくは、ポリアミド系の逆浸透膜に、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化次亜臭素酸組成物および塩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塩素酸組成物のうち少なくとも1つを接触させることにより、非荷電物質の阻止率を変更する際に、逆浸透膜の純水換算のフラックスの測定値に基づいて、改質処理を行う。

[0055] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、特に「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、逆浸透膜への劣化影響が著しく低く、逆浸透膜の改質効果を有する。

[0056] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、例えば、逆浸透膜への給水等の中に、改質剤として「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物、または「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を存在させればよい。これにより、逆浸透膜への給水等の中で、安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜塩素酸組成物が生成すると考えられる。

[0057] また、本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、例えば、逆浸透膜への給水等の中に、改質剤として「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、または「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」である安定化次亜塩素酸組成物を存在させればよい。

[0058] 具体的には本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、例えば、逆浸透膜への給水等の中に、改質剤として「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」との混合物を存在させればよい。または、逆浸透膜への給水等の中に、改質剤として「次亜塩素酸」と、「スルファミン酸化合物」との混合物を存在させればよい。

[0059] また、本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、例えば、逆浸透膜への給水等の中に、改質剤として「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存在させればよい。または、逆浸透膜への給水等の中に、改質剤として「次亜塩素酸とスルファミン酸化合物との反応生成物」である安定化次亜塩素酸組成物を存在させればよい。

[0060] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、逆浸透膜へのハロゲン系酸化剤の接触が、pH 3 超、8 未満の範囲で行われることが好ましく、pH 4～6.5 の範囲で行われることがより好ましい。逆浸透膜へのハロゲン系酸化剤の接触がpH 3 以下で行われると、逆浸透膜へのハロゲン系酸化剤の接触が長期的に行われた場合に逆浸透膜の劣化が起こり、阻止率が低下する場合があります、pH 8 以上で行われると、改質効果が不十分な場合がある。特に、pH 4～6.5 の範囲で接触が行われると、逆浸透膜の劣化を抑制しつつ、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を十分に改善することができる。改質剤の接触を上記pH 範囲で行うために、例えば、逆浸透膜への給水等のpHを上記範囲に維持すればよい。

[0061] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法では、例えば、逆浸透膜を備える逆

浸透膜装置の運転の際に、逆浸透膜への給水等の中に、「塩素系酸化剤」、「臭素系酸化剤」、または「臭素系酸化剤」もしくは「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とを薬注ポンプ等により注入してもよい。「臭素系酸化剤」または「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とは別々に給水等の中に添加してもよく、または、原液同士で混合させてから逆浸透膜への給水等の中に添加してもよい。

[0062] また、例えば、逆浸透膜への給水等の中に「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」または「塩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。

[0063] ハロゲン系酸化剤による改質は、例えば、逆浸透膜を備える逆浸透膜装置の運転の際に逆浸透膜への給水、洗浄水等の中に、ハロゲン系酸化剤を連続的または間欠的に添加してもよいし、逆浸透膜の阻止率が低下した場合に、逆浸透膜への給水、洗浄水等の中にハロゲン系酸化剤を連続的または間欠的に添加してもよい。

[0064] 逆浸透膜へのハロゲン系酸化剤の接触は、常圧条件下、加圧条件下または減圧条件下で行えばよいが、逆浸透膜装置を停止しなくても改質を行うことができる、逆浸透膜の改質を確実に行うことができる等の点から、加圧条件下で行うことが好ましい。逆浸透膜へのハロゲン系酸化剤の接触は、例えば、0.1～20 MPaの範囲の加圧条件下で行うことが好ましく、0.1 MPa～8.0 MPaの範囲の加圧条件下で行うことがより好ましい。

[0065] 逆浸透膜へのハロゲン系酸化剤の接触は、例えば、5℃～35℃の範囲の温度条件下で行えばよい。

[0066] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、「臭素系酸化剤」または「塩素系酸化剤」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」または「塩素系酸化剤」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、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。

[0067] 逆浸透膜に接触するハロゲン系酸化剤の濃度（全塩素濃度）は有効塩素濃度換算で、0.1～100mg/Lの範囲であることが好ましい。逆浸透膜に接触するハロゲン系酸化剤の濃度（全塩素濃度）が0.1mg/L未満であると、十分な改質効果を得ることができない場合があり、100mg/Lより多いと、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。

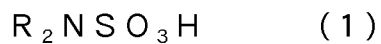
[0068] 臭素を用いた「臭素とスルファミン酸化合物（臭素とスルファミン酸化合物の混合物）」または「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」の製剤は、「次亜塩素酸と臭素化合物とスルファミン酸」の製剤および「塩化臭素とスルファミン酸」の製剤等に比べて、臭素酸の副生が少なく、逆浸透膜をより劣化させないため、改質剤としてはより好ましい。

[0069] すなわち、本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法では、好ましくは、ポリアミド系の逆浸透膜に、臭素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接触させることにより、非荷電物質の阻止率を変更する際に、逆浸透膜の純水換算のフラックスの測定値に基づいて、改質処理を行う。

[0070] この場合、逆浸透膜への給水等の中に、臭素と、スルファミン酸化合物とを存在させる（臭素とスルファミン酸化合物の混合物を存在させる）ことが好ましい。また、逆浸透膜への給水等の中に、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を存在させることが好ましい。

[0071] 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。

[0072] 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。）

[0073] 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。

[0074] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、安定化次亜臭素酸組成物および安定化次亜塩素酸組成物のうち少なくとも1つを逆浸透膜への給水等の中に改質剤として存在させる場合に、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。低温時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。

[0075] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、昨今主流であるポリアミド系高分子膜に適用される。ポリアミド系高分子膜は、酸化剤に対する耐性が比較的強く、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場合がある。しかしながら、本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法では、安定化次亜臭素酸組成物および安定化次亜塩素酸組成物のうち少なくとも1つ、特に安定化次亜臭素酸組成物を用いることにより

、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。

[0076] ポリアミド系の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置において、逆浸透膜への給水等のpH5.5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ハロゲン系酸化剤と併用してもよい。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。分散剤の給水等への添加量は、例えば、RO濃縮水中の濃度として0.1~1,000mg/Lの範囲である。

[0077] 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、逆浸透膜装置の回収率等の運転条件を調整することが挙げられる。

[0078] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法により改質されたポリアミド系の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置の用途としては、例えば、海水淡水化、排水回収等が挙げられる。特に、本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法により改質されたポリアミド系の逆浸透膜を用いてホウ素含有水等の非荷電物質含有水を逆浸透膜処理することが好ましい。本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法によりポリアミド系の逆浸透膜を改質することにより、非荷電物質の阻止率が著しく向上する。

[0079] <逆浸透膜の運転方法および逆浸透膜装置>

本発明の実施形態に係る逆浸透膜装置の一例の概略を図1に示し、その構成について説明する。図1の逆浸透膜装置1は、ポリアミド系の逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて改質された改質逆浸透膜を有する逆浸透膜処理装置10を備える。

[0080] 図1の逆浸透膜装置1において、被処理水配管12が逆浸透膜処理装置10の入口に接続されている。逆浸透膜処理装置10の透過水出口には透過水配管14が接続され、濃縮水出口には濃縮水配管16が接続されている。

[0081] 本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法および逆浸透膜装置1の動作につい

て説明する。

- [0082] 被処理水は、被処理水配管 12 を通して逆浸透膜処理装置 10 に供給され、逆浸透膜処理装置 10 において、臭素系酸化剤を接触させて改質された改質逆浸透膜を用いて被処理水の逆浸透膜処理が行われる（逆浸透膜処理工程）。逆浸透膜処理で得られた透過水は、透過水配管 14 を通して排出され、濃縮水は、濃縮水配管 16 を通して排出される。
- [0083] 所定の時間、被処理水を改質逆浸透膜に通水して逆浸透膜処理が行われた後、pH 8 以上で改質逆浸透膜がアルカリ洗浄される（アルカリ洗浄工程）。臭素系酸化剤を接触させてポリアミド系の逆浸透膜を改質することにより、改質したポリアミド系の逆浸透膜における、アルカリ洗浄に対する阻止性能の低下を抑制することができる。
- [0084] アルカリ洗浄は、例えば、アルカリ水溶液等のアルカリ溶液を改質逆浸透膜に接触させることにより行うことができる。例えば、アルカリ水溶液等のアルカリ溶液を改質逆浸透膜に所定の時間、通水してもよいし、アルカリ水溶液等のアルカリ溶液に改質逆浸透膜を所定の時間、浸漬してもよい。例えば、アルカリ溶液を改質逆浸透膜に通水するアルカリ溶液通水配管や、改質逆浸透膜をアルカリ溶液に浸漬するための浸漬槽等が、pH 8 以上で改質逆浸透膜をアルカリ洗浄するアルカリ洗浄手段として機能する。
- [0085] アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等が挙げられる。アルカリ洗浄には、アルカリの水溶液等のアルカリ溶液を用いればよい。
- [0086] アルカリ洗浄工程における pH は、8 以上であり、8 以上 13 以下の範囲であることが好ましく、10 以上 12 以下の範囲であることがより好ましい。アルカリ洗浄工程における pH が 8 未満であると、洗浄効果が低く、13 を超えると、逆浸透膜が劣化する場合がある。
- [0087] アルカリ洗浄工程における温度は、特に制限はないが、例えば、5℃～45℃の範囲であり、20℃～35℃の範囲であることが好ましい。アルカリ

洗浄工程における温度が5℃未満であると、洗浄効果が低く、45℃を超えると、逆浸透膜が劣化する場合がある。

[0088] 本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法において、アルカリ洗浄した改質逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて再改質してもよい（再改質工程）。アルカリ洗浄、改質を繰り返しても、ポリアミド系の逆浸透膜の劣化が抑制されるため、長期の運転でも安定的に逆浸透膜装置を運転することができる。

[0089] 逆浸透膜処理装置10は、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて改質された改質逆浸透膜が充填され、被処理水を通水して透過水および濃縮水を得る逆浸透膜モジュールである。

[0090] 逆浸透膜処理装置10において用いられるポリアミド系の逆浸透膜は、臭素系酸化剤を接触させて改質された改質逆浸透膜である。ここで、本明細書における逆浸透膜の「改質」とは、透過水質の改善、すなわち阻止率の向上を指す。臭素系酸化剤をポリアミド系の逆浸透膜に接触させて改質された逆浸透膜を用いることによって、被処理水を高い阻止率で逆浸透膜処理することができる。この改質方法により、逆浸透膜の劣化を抑制しつつ、逆浸透膜の阻止率を向上させ、透過水質を改善することができる。臭素系酸化剤がポリアミド系の逆浸透膜を劣化させることがほとんどないため、一時的な水質改善ではなく、臭素系酸化剤を含む水を長期的にポリアミド系の逆浸透膜に通水して接触しても、逆浸透膜の劣化が抑制され、逆浸透膜の阻止率の低下、すなわち水質の低下が抑制される。

[0091] 改質（および再改質、以下同じ。）に用いられる臭素系酸化剤としては、特に制限はない。臭素系酸化剤としては、「次亜臭素酸塩」等や、「塩素系酸化剤と臭化物イオンとの反応生成物」、「安定化次亜臭素酸組成物」等が挙げられるが、好ましくは「安定化次亜臭素酸組成物」である。「安定化次亜臭素酸組成物」は、逆浸透膜の阻止率への悪影響が特に小さく、逆浸透膜に連続的に接触させても、長期間安定して運転することができる。

[0092] 本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法における改質逆浸透膜は、ポリアミド系の逆浸透膜への給水、洗浄水等の中に、改質剤として臭素系酸化剤、例

例えば「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法によって改質された膜である。これにより、給水等の中で、安定化次亜臭素酸組成物が生成すると考えられる。

[0093] また、本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法における改質逆浸透膜は、ポリアミド系の逆浸透膜への給水、洗浄水等の中に、例えば、改質剤として「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存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法によって改質された膜である。

[0094] 具体的には本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法における改質逆浸透膜は、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、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」との混合物を存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法によって改質された膜である。

[0095] また、本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法における改質逆浸透膜は、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、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存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法によって改質された膜である。

[0096] 本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法における逆浸透膜の改質は、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置の運転の際に、逆浸透膜への給水等の中に、改質剤として臭素系酸化剤、例えば「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とを葉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」とは別々に給水等の中に添加してもよく、または、原液同士で混合させてから給水等の中に添加してもよい。また、例えば、改質剤として臭素系酸化剤、例えば「臭素系酸化剤」と「スルフ

アミン酸化合物」とを添加した水中に、ポリアミド系の逆浸透膜を所定の時間、浸漬して接触させてもよい。

[0097] また、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、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。また、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」、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」を添加した水中に、ポリアミド系の逆浸透膜を所定の時間、浸漬して接触させてもよい。

[0098] 臭素系酸化剤による改質は、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置の運転の際に逆浸透膜への給水等の中に、臭素系酸化剤を連続的または間欠的に添加してもよいし、逆浸透膜の阻止率が低下した場合に、逆浸透膜への給水等の中に臭素系酸化剤を連続的または間欠的に添加したり、臭素系酸化剤を含む水中に逆浸透膜を浸漬してもよい。例えば、臭素系酸化剤を逆浸透膜への給水等に添加する添加配管や、臭素系酸化剤を含む水に逆浸透膜または改質逆浸透膜を浸漬するための浸漬槽等が、逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて改質する改質手段、またはアルカリ洗浄した改質逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて再改質する再改質手段として機能する。

[0099] 逆浸透膜への臭素系酸化剤の接触は、常圧条件下、加圧条件下または減圧条件下で行えばよいが、逆浸透膜装置を停止しなくても改質を行うことができる、逆浸透膜の改質を確実に行うことができる等の点から、加圧条件下で行うことが好ましい。逆浸透膜への臭素系酸化剤の接触は、例えば、0.1 MPa～8.0 MPaの範囲の加圧条件下で行うことが好ましい。

[0100] 逆浸透膜への臭素系酸化剤の接触は、例えば、5℃～35℃の範囲の温度条件下で行えばよい。

[0101] 安定化次亜臭素酸組成物を用いる場合、「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、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。

[0102] 逆浸透膜に接触する全塩素濃度は有効塩素濃度換算で、0.01~100 mg/Lであることが好ましい。0.01 mg/L未満であると、十分な改質効果を得ることができない場合があり、100 mg/Lより多いと、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。

[0103] 安定化次亜臭素酸組成物に用いられる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。

[0104] 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、塩化物イオンが少なく、ポリアミド系の逆浸透膜をより劣化させず、配管等の金属材料の腐食を引き起こす可能性が低いため、より好ましい。

[0105] すなわち、本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法における逆浸透膜は、ポリアミド系の逆浸透膜に、臭素とスルファミン酸化合物とを接触させる（臭素とスルファミン酸化合物の混合物を接触させる）、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を接触させる方法によって改質された膜であることが好ましい。

[0106] 臭素化合物、塩素系酸化剤、スルファミン酸化合物については上記の通りである。

[0107] 本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法における逆浸透膜の改質において、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。低温時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。

- [0108] 本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法は、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適用される。ポリアミド系高分子膜は、酸化剤に対する耐性が比較的 low、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、臭素系酸化剤、特に安定化次亜臭素酸組成物を用いる逆浸透膜の改質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。
- [0109] 本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法における逆浸透膜の改質において、ポリアミド系の逆浸透膜への臭素系酸化剤の接触が、被処理水の pH より低い pH で行われることが好ましい。逆浸透膜の改質後、被処理水の通水のとときに臭素系酸化剤をスライム抑制剤として連続添加した場合、被処理水の pH が改質のときの pH よりも高い（すなわち、改質のときの pH が被処理水の pH よりも低い）と、改質効果が維持され、被処理水の透過流量の変動を抑制することができる。逆浸透膜の改質後、被処理水の通水のとときに臭素系酸化剤をスライム抑制剤として連続添加した場合、被処理水の pH が改質のときの pH よりも低い（すなわち、改質のときの pH が被処理水の pH よりも高い）と、改質効果と被処理水の透過流量の変動が起こる場合がある。ポリアミド系の逆浸透膜への臭素系酸化剤の接触は、例えば、pH 3 超、8 未満の範囲で行われ、または pH 4 ~ 6.5 の範囲で行われる。臭素系酸化剤の接触のときの pH が低いほど、膜の改質効果が高くなり、阻止率が向上し、透過水質を改善することができる。
- [0110] 逆浸透膜装置において、逆浸透膜への給水の 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臭素系酸化剤と併用してもよい。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。分散剤の給水への添加量は、例えば、RO 濃縮水中の濃度として 0.1 ~ 1,000 mg/L の範囲である。
- [0111] 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、逆浸透膜装置の回収率等の運転条

件を調整することが挙げられる。

[0112] 逆浸透膜装置の用途としては、例えば、純水製造、海水淡水化、排水回収等が挙げられる。

[0113] 本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法および逆浸透膜装置1において、逆浸透膜処理装置10の被処理水について処理を行う、脱気処理装置、イオン交換処理装置、UV殺菌処理装置のうちの少なくとも1つの装置を備え、逆浸透膜処理装置10（逆浸透膜処理工程）の被処理水について、脱気処理、イオン交換処理、UV殺菌処理のうちの少なくとも1つの処理を行ってもよい。

[0114] また、本実施形態に係る逆浸透膜の運転方法において、逆浸透膜処理装置10の透過水について処理を行う、イオン交換処理装置、電気式脱塩処理装置、UV殺菌処理装置、UV酸化処理装置、微粒子除去処理装置、第2の逆浸透膜処理装置のうちの少なくとも1つの装置を備え、逆浸透膜処理装置10（逆浸透膜処理工程）の透過水について、イオン交換処理、電気式脱塩処理、UV殺菌処理、UV酸化処理、微粒子除去処理、第2逆浸透膜処理のうちの少なくとも1つの処理を行ってもよい。

[0115] <逆浸透膜用改質剤>

本実施形態に係る逆浸透膜用改質剤は、ハロゲン系酸化剤を含む。本実施形態に係る逆浸透膜用改質剤は、好ましくは「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、または「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を含む安定化次亜塩素酸組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。

[0116] また、本実施形態に係る逆浸透膜用改質剤は、好ましくは「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含む安定化次亜臭素酸組成物、または「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含む安定化次亜塩素酸組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。

[0117] 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

については、上述した通りである。

[0118] 塩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塩素酸組成物の市販品としては、例えば、栗田工業株式会社製の「クリバーター I K-110」が挙げられる。

[0119] 本実施形態に係る逆浸透膜用改質剤としては、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。

[0120] 本実施形態に係る逆浸透膜用改質剤のうち、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含有する改質剤、特に臭素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含有する改質剤は、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む改質剤（クロロスルファミン酸等）と比較すると、酸化力が高く、改質効果、スライム抑制力、スライム剥離力が著しく高いにもかかわらず、同じく酸化力の高い次亜塩素酸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。また、次亜塩素酸や、臭素を含む遊離塩素等の改質剤と比較すると、ポリアミド系の逆浸透膜の改質効果を有しながらも、次亜塩素酸や、臭素を含む遊離塩素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、ポリアミド系の逆浸透膜の改質剤としては最適である。

[0121] 安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜塩素酸組成物を含む逆浸透膜用改質剤は、次亜塩素酸や、臭素を含む遊離塩素等とは異なり、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。

- [0122] 安定化次亜臭素酸組成物を含む逆浸透膜用改質剤の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。逆浸透膜用改質剤のpHが13.0以下であると改質剤中の有効ハロゲンが不安定になる場合がある。
- [0123] 安定化次亜臭素酸組成物を含む逆浸透膜用改質剤中の臭素酸濃度は、5 mg/kg未満であることが好ましい。改質剤中の臭素酸濃度が5 mg/kg以上であると、RO透過水の臭素酸イオンの濃度が高くなる場合がある。
- [0124] <逆浸透膜用改質剤の製造方法>
- 安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜塩素酸組成物を含む逆浸透膜用改質剤は、臭素系酸化剤または塩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。
- [0125] 臭素と、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含有する逆浸透膜用改質剤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、逆浸透膜用改質剤中の臭素酸イオン濃度が低くなり、RO透過水中の臭素酸イオン濃度が低くなる。
- [0126] 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。
- [0127] 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。
- [0128] 臭素の添加率は、改質剤全体の量に対して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

加率が逆浸透膜用改質剤全体の量に対して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。

[0129] 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。

実施例

[0130] 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。

[0131] [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-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。

[0132] 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 LJD11」を用いて測定した。なお、臭素酸濃度は5mg/kg未満であった。

[0133] 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

[0134] pH4、ハロゲン系酸化剤として上記で調製した安定化次亜臭素酸組成物を用い、その濃度を10ppmとした試験水をポリアミド系高分子逆浸透膜(日東電工株式会社製、SWC5)に通水した。通水時の圧力、流量を圧力計および流量計で測定しながら、純水換算フラックスの変化を確認した。純水換算フラックス[m/d/MPa]とTOC(イソプロピルアルコール(IPA))阻止率[%]との関係を図1に示す。図1の結果より、相関式は $y = 0.9x^2 - 10x + 100$ となった。逆浸透膜の種類や、改質の有無に関わらず、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率と純水換算フラックスとの間に相関性があることがわかった。

[0135] <実施例1, 2>

次亜塩素酸ナトリウム(実施例1)および上記で調製した安定化次亜臭素酸組成物(実施例2)を改質剤(ハロゲン系酸化剤)としてそれぞれ用いて

、ポリアミド系高分子逆浸透膜（日東電工株式会社製、SWC5）の改質を行った。改質は、この逆浸透膜を備える逆浸透膜装置に、操作圧2.0MPaで、上記改質剤を10ppm添加した水をpH4、25±1℃で通水した。目標IPA阻止率を97%とし、予め作成した相関式（図1）に基づいて、設定純水換算フラックスを0.28m/d/MPaとした。流量計で流量をモニタしながら下記式で求める純水換算フラックスが0.28m/d/MPaになるまで通水して実施した。その後、操作圧2.0MPaで、非荷電物質としてイソプロピルアルコールをTOC値で10ppm添加した水を、pH7、25±1℃で通水した。原水および透過水のTOC濃度を、TOC計（GEA I製、Sievers M9eシリーズ）を用いて測定し、下記のIPA阻止率を算出した。結果を表1に示す。

純水換算フラックス [m/d/MPa] = 透過水量 / 膜面積 / (給水圧 - 浸透圧)

IPA阻止率 [%] = 100 - [透過水TOC濃度 / { (給水TOC濃度 + 濃縮水TOC濃度) / 2 }] × 100)

[0136] [表1]

	ハロゲン系酸化剤	改質前 IPA 阻止率 [%]	改質後 IPA 阻止率 [%]	相関式から算出した目標阻止率 [%]
実施例 1	次亜塩素酸ナトリウム	95	97	97
実施例 2	安定化次亜臭素酸組成物	95	97	97

[0137] このように、ポリアミド系の逆浸透膜にハロゲン系酸化剤を接触させることにより、非荷電物質の阻止率を変更する逆浸透膜の改質方法において、純水換算フラックスの測定値に基づいて改質処理を行うことによって、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を所定の値に調整することができた。

[0138] <実施例 3, 4>

上記で調製した安定化次亜臭素酸組成物を改質剤として用いて、ポリアミド系高分子逆浸透膜（日東電工株式会社製、「SWC4」）（実施例3）、ポリアミド系高分子逆浸透膜（日東電工株式会社製、「SWC5」）（実施例4）の改質をそれぞれ行った。改質は、この逆浸透膜を備える逆浸透膜装置に、操作圧2.0MPaで、上記改質剤を10ppm添加した水をpH4、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で、流量計で流量をモニタしながら純水換算フラックスが0.28m³/d/MPaになるまで通水して実施した。その後、操作圧2.0MPaで、非荷電物質としてIPAをTOC値で10ppm添加した水を、pH7、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で通水した。原水および透過水のTOC濃度を、TOC計を用いて測定し、上記のIPA阻止率を算出した。結果を表2に示す。

[0139] [表2]

	逆浸透膜種類	改質前 IPA 阻止率 [%]	改質後 IPA 阻止率 [%]	相関式から 算出した 目標阻止率 [%]
実施例 3	SWC4	95.5	97	97
実施例 4	SWC5	95	97	97

[0140] このように、ポリアミド系高分子逆浸透膜の膜種が異なっても、純水換算フラックスの測定値に基づいて改質処理を行うことによって、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を所定の値に調整することができた。

[0141] <比較例 1, 2>

純水換算フラックスの測定値に基づいて改質処理を行うのではなく、特許文献1の段落[0044]に記載のように、改質の時間に基づいて改質処理を行った。上記で調製した安定化次亜臭素酸組成物を改質剤として用いて、ポリアミド系高分子逆浸透膜（FILMTEC製、「SW30HRL」）（比較例1）、ポリアミド系高分子逆浸透膜（日東電工株式会社製、「SWC5」）（比較例2）の改質をそれぞれ行った。改質は、この逆浸透膜を備える逆浸透膜装置に、操作圧2.0MPaで、上記改質剤を10ppm添加

した水を pH 4、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で所定の時間、通水して実施した。その後、操作圧 2.0 MPa で、非荷電物質として IPA を TOC 値で 10 ppm 添加した水を、pH 7、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で通水した。原水および透過水の TOC 濃度を、TOC 計を用いて測定し、上記の IPA 阻止率を算出した。結果を表 3 に示す。

[0142] [表3]

	逆浸透膜種類	改質前 IPA 阻止率 [%]	改質 15min 後 IPA 阻止率 [%]	改質 30min 後 IPA 阻止率 [%]
比較例 1	SW30HRLE	95	95.4	95.7
比較例 2	SWC5	95	95.7	96

[0143] このように、改質の時間で管理した場合、目標の TOC 阻止性能にならず、さらにポリアミド系高分子逆浸透膜の膜種によって改質効果が異なるため、膜種によって改質後の非荷電物質の阻止率差が大きくなった。

[0144] 以上の通り、実施例のように、純水換算フラックスの測定値に基づいて改質処理を行うことによって、逆浸透膜の非荷電物質の阻止率を所定の値に調整することができた。

[0145] <実施例 5, 6、比較例 3, 4>

上記で調製した安定化次亜臭素酸組成物（実施例 5）、次亜臭素酸（臭化ナトリウムと次亜塩素酸の混合物）（実施例 6）、次亜塩素酸（比較例 3）を改質剤としてそれぞれ用いて、ポリアミド系高分子逆浸透膜（日東電工（株）製「SWC5」）の改質を行った。また、改質を行わないポリアミド系高分子逆浸透膜（日東電工（株）製「SWC5」）（比較例 4）も用意した。改質は、この逆浸透膜を備える逆浸透膜装置に、操作圧 2.0 MPa で、上記改質剤を 10 ppm 添加した水を pH = 4、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で 1 時間通水して実施した。改質した実施例 5, 6、比較例 3 それぞれの改質逆浸透膜、および比較例 4 の改質していない逆浸透膜について、操作圧 2.0 MPa で、尿素（分子量 60）を TOC 値として 10 ppm 添加した水を、pH = 7、

25 ± 1℃で1時間通水した。その後、純水にアルカリとして水酸化ナトリウムを添加し、pH 12に調整したアルカリ水溶液に、それぞれの逆浸透膜を20～25℃で一晩（16時間）浸漬する工程を5回行い、再び操作圧2.0MPaで、尿素をTOC値として10ppm添加した水を、pH = 7、25 ± 1℃で1時間通水した。被処理水および透過水のTOC濃度をTOC計によって測定し、下記の尿素阻止率を算出した。結果を表4に示す。

$$\text{尿素阻止率 [\%]} = 100 - [\text{透過水TOC濃度} \div \{ (\text{給水TOC濃度} + \text{濃縮水TOC濃度}) \div 2 \} \times 100]$$

[0146] [表4]

	アルカリ洗浄前 尿素阻止率 [%]	アルカリ洗浄後 尿素阻止率 [%]
実施例 5	90	86
実施例 6	90	75
比較例 3	90	60
比較例 4	70	70

[0147] 臭素系酸化剤で改質した逆浸透膜に対し、塩素系酸化剤で改質した逆浸透膜はアルカリ洗浄により、阻止性能が大きく低下した。

[0148] <実施例 7, 8, 比較例 5 >

実施例 5、実施例 6、比較例 3 で使用した膜を再度上記方法にて改質し、それぞれ実施例 7、実施例 8、比較例 5 とする。再改質後の膜の尿素阻止率を、実施例 5, 6、比較例 3 と同様にして評価した。結果を表 5 に示す。

[0149] [表5]

	再改質後 尿素阻止率 [%]
実施例 7	90
実施例 8	87
比較例 5	80

[0150] 実施例 7, 8 では、再改質によりアルカリ洗浄前と同等の阻止性能に回復

した。

[0151] このように、実施例の逆浸透膜の運転方法および逆浸透膜装置により、改質したポリアミド系の逆浸透膜における、アルカリ洗浄に対する阻止性能の低下を抑制することができた。

符号の説明

[0152] 1 逆浸透膜装置、10 逆浸透膜処理装置、12 被処理水配管、14 透過水配管、16 濃縮水配管。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミド系の逆浸透膜にハロゲン系酸化剤を接触させることにより、非荷電物質の阻止率を変更する逆浸透膜の改質方法において、
前記逆浸透膜の純水換算のフラックスの測定値に基づいて、改質処理を行うことを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の逆浸透膜の改質方法であって、
予め作成した、前記逆浸透膜の純水換算のフラックスと前記非荷電物質の阻止率との相関式に基づいて、前記改質処理を行うことを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の逆浸透膜の改質方法であって、
前記非荷電物質は、分子量200以下の低分子物質であることを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の逆浸透膜の改質方法であって、
、
前記接触が、pH4～6.5の範囲で行われることを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の逆浸透膜の改質方法であって、
、
前記接触における前記ハロゲン系酸化剤の濃度が、0.1～100mg/Lの範囲であることを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の逆浸透膜の改質方法であって、
、
前記接触が、0.1～20MPaの範囲の加圧下で行われることを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の逆浸透膜の改質方法により改質されたことを特徴とする逆浸透膜。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の逆浸透膜の改質方法により改質された逆浸透膜を用いて非荷電物質含有水を逆浸透膜処理すること

を特徴とする非荷電物質含有水の処理方法。

[請求項9] ポリアミド系の逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて改質された改質逆浸透膜に、被処理水を通水して透過水および濃縮水を得る逆浸透膜処理工程と、

pH 8 以上で前記改質逆浸透膜をアルカリ洗浄するアルカリ洗浄工程と、

を含むことを特徴とする、逆浸透膜の運転方法。

[請求項10] 請求項9に記載の逆浸透膜の運転方法であって、

前記アルカリ洗浄した改質逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて再改質する再改質工程を含むことを特徴とする、逆浸透膜の運転方法。

[請求項11] 請求項9または10に記載の逆浸透膜の運転方法であって、

前記臭素系酸化剤の接触が、前記被処理水のpHより低いpHで行われることを特徴とする、逆浸透膜の運転方法。

[請求項12] 請求項9～11のいずれか1項に記載の逆浸透膜の運転方法であって、

前記臭素系酸化剤は、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を含むことを特徴とする、逆浸透膜の運転方法。

[請求項13] 請求項9～11のいずれか1項に記載の逆浸透膜の運転方法であって、

前記臭素系酸化剤は、臭素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含むことを特徴とする、逆浸透膜の運転方法。

[請求項14] ポリアミド系の逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて改質された改質逆浸透膜を有し、被処理水を通水して透過水および濃縮水を得る逆浸透膜処理装置と、

pH 8 以上で前記改質逆浸透膜をアルカリ洗浄するアルカリ洗浄手段と、

を備え、

前記アルカリ洗浄手段は、前記被処理水を前記改質逆浸透膜に所定時間通水した後、pH 8以上で前記改質逆浸透膜にアルカリ溶液を接触させることを特徴とする、逆浸透膜装置。

[請求項15]

請求項14に記載の逆浸透膜装置であって、

前記アルカリ洗浄した改質逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて再改質する再改質手段をさらに備えることを特徴とする、逆浸透膜装置。

[請求項16]

請求項14または15に記載の逆浸透膜装置であって、

前記臭素系酸化剤の接触が、前記被処理水のpHより低いpHで行われることを特徴とする、逆浸透膜装置。

[請求項17]

請求項14～16のいずれか1項に記載の逆浸透膜装置であって、

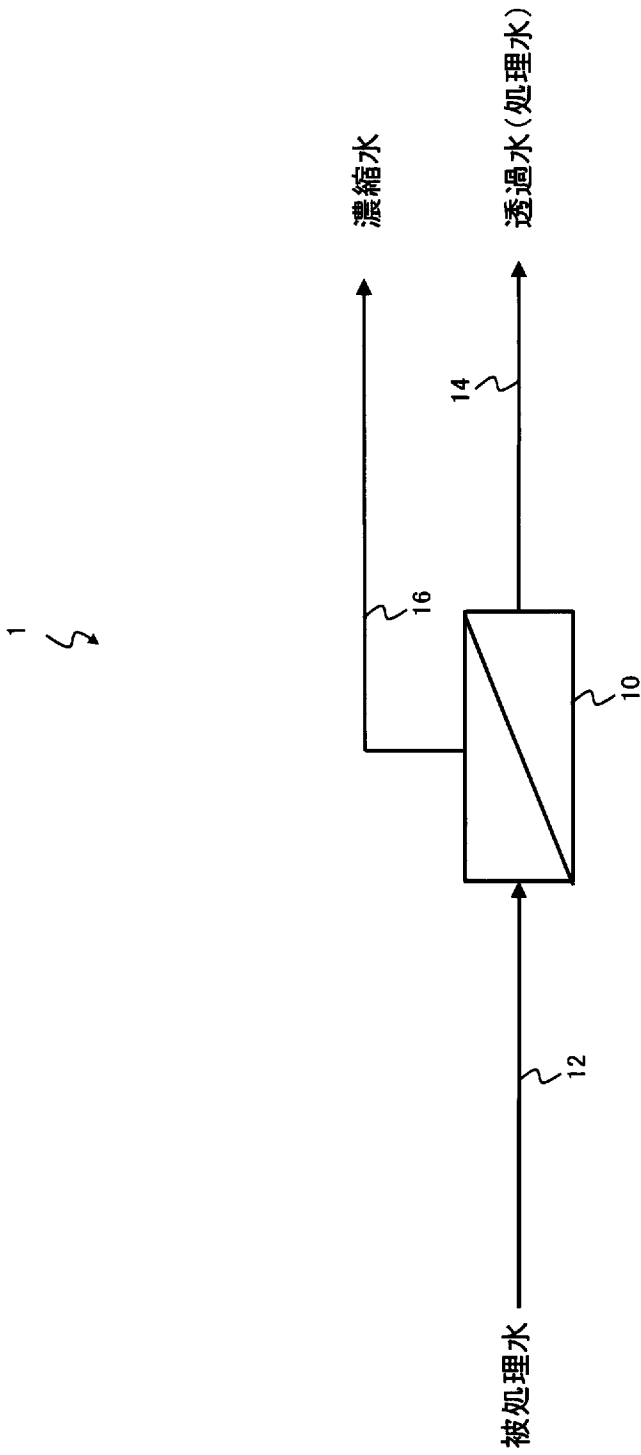
前記臭素系酸化剤は、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化次亜臭素酸組成物を含むことを特徴とする、逆浸透膜装置。

[請求項18]

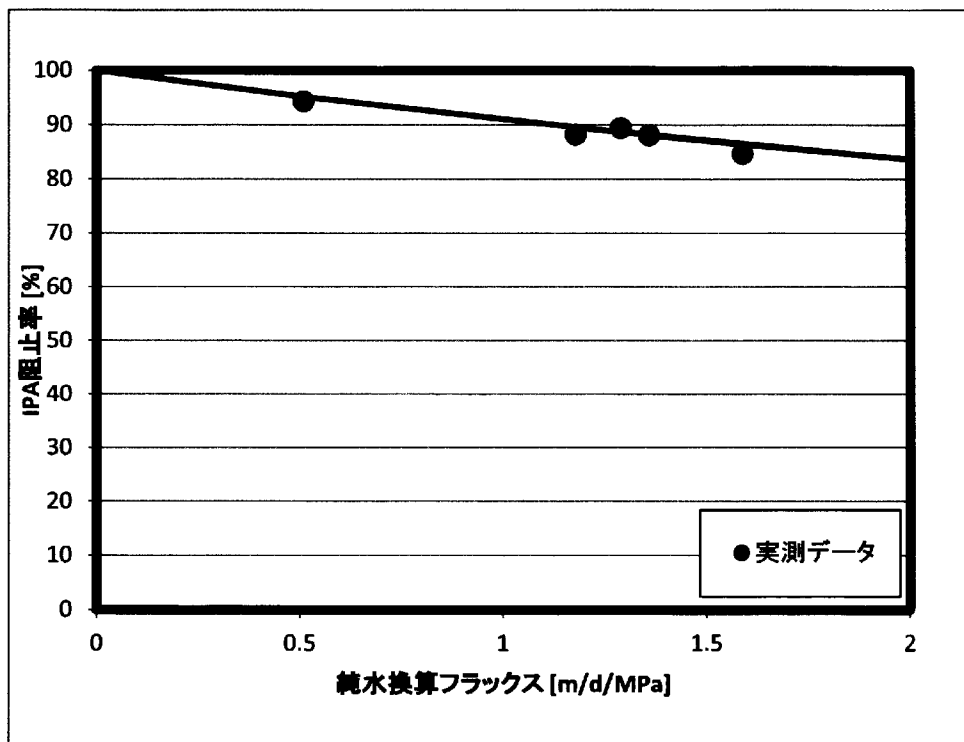
請求項14～16のいずれか1項に記載の逆浸透膜装置であって、

前記臭素系酸化剤は、臭素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含むことを特徴とする、逆浸透膜装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000844

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. B01D67/00 (2006.01) i, B01D65/00 (2006.01) i, B01D71/56 (2006.01) i, C02F1/44 (2006.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. B01D67/00, B01D65/00, B01D71/56, C02F1/44</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2018</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2018</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2018</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)</p>			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	
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										
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="vertical-align: top;">X Y A</td> <td style="vertical-align: top;">JP 2015-217353 A (KURITA WATER IND LTD.) 07 December 2015, claims 1-2, 4-5, 7, paragraphs [0001], [0045], [0051], [0060], fig. 1, 2 & WO 2015/178161 A1 & TW 201609238 A & CN 106414344 A</td> <td style="vertical-align: top; text-align: center;">1 3-18 2</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">Y A</td> <td style="vertical-align: top;">WO 2016/136304 A1 (ORGANO KK) 01 September 2016, claims 1-2, 4, 7-8, paragraphs [0001]-[0005], [0008], [0009], [0026]-[0031], [0035], [0038], [0041], [0048], [0068], [0079], [0118]-[0120] & JP 2016-155067 A & JP 2016-155074 A & KR 10-2017-0102351 A & TW 201700153 A</td> <td style="vertical-align: top; text-align: center;">3-18 1-2</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y A	JP 2015-217353 A (KURITA WATER IND LTD.) 07 December 2015, claims 1-2, 4-5, 7, paragraphs [0001], [0045], [0051], [0060], fig. 1, 2 & WO 2015/178161 A1 & TW 201609238 A & CN 106414344 A	1 3-18 2	Y A	WO 2016/136304 A1 (ORGANO KK) 01 September 2016, claims 1-2, 4, 7-8, paragraphs [0001]-[0005], [0008], [0009], [0026]-[0031], [0035], [0038], [0041], [0048], [0068], [0079], [0118]-[0120] & JP 2016-155067 A & JP 2016-155074 A & KR 10-2017-0102351 A & TW 201700153 A	3-18 1-2
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X Y A	JP 2015-217353 A (KURITA WATER IND LTD.) 07 December 2015, claims 1-2, 4-5, 7, paragraphs [0001], [0045], [0051], [0060], fig. 1, 2 & WO 2015/178161 A1 & TW 201609238 A & CN 106414344 A	1 3-18 2									
Y A	WO 2016/136304 A1 (ORGANO KK) 01 September 2016, claims 1-2, 4, 7-8, paragraphs [0001]-[0005], [0008], [0009], [0026]-[0031], [0035], [0038], [0041], [0048], [0068], [0079], [0118]-[0120] & JP 2016-155067 A & JP 2016-155074 A & KR 10-2017-0102351 A & TW 201700153 A	3-18 1-2									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 12.03.2018</p>		<p>Date of mailing of the international search report 27.03.2018</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000844

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 2016-155071 A (ORGANO KK) 01 September 2016, paragraph [0045] & WO 2016/104356 A1 & TW 201627057 A & KR 2017-0084257 A & CN 107108277 A	1-18
A	JP 2015-117216 A (KURITA WATER IND LTD.) 25 June 2015, paragraphs [0001], [0026] (Family: none)	1-18
A	JP 2016-73915 A (KURITA WATER IND LTD.) 12 May 2016, claims 5-8, paragraphs [0001], [0002], [0020], [0033], [0040]-[0042], [0053] & US 2017/0275571 A1, claims 5-8, paragraphs [0001]-[0003], [0027], [0059], [0068]-[0074], [0090]-[0092] & WO 2016/056453 A1 & EP 3205389 A1 & TW 201613685 A & AU 2015329247 A1 & CN 106999860 A	1-18
A	JP 2008-246448 A (KURITA WATER IND LTD.) 16 October 2008, paragraphs [0012], [0049]-[0052], fig. 1 (Family: none)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000844

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

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

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

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

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

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
[see extra sheet]

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

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

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/000844

(Continuation of Box No. III)

(Box No. III-I)

The invention in claim 1 and the invention in claim 9 share a technical feature wherein "the polyamide-based reverse osmosis membrane has been modified by bringing the reverse osmosis membrane into contact with a bromine-compound oxidant".

However, a search revealed that said common technical feature is not novel because the feature is described in document 2 (WO 2016/136304 A1) cited in the ISR.

Consequently, the invention in claim 1 and the invention in claim 9 do not share a special technical feature in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2.

There is no same or corresponding special technical feature between the invention in claim 1 and the invention in claim 9, and hence claims 9-18 do not comply with the requirement of unity.

Therefore, claims 1-18 involve at least two inventions classified into at least claims 1-8 and claims 9-18.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D67/00(2006.01)i, B01D65/00(2006.01)i, B01D71/56(2006.01)i, C02F1/44(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. B01D67/00, B01D65/00, B01D71/56, C02F1/44

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)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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 2015-217353 A (栗田工業株式会社) 2015.12.07,	1
Y	請求項 1-2, 4-5, 7, 段落 0001, 0045, 0051, 0060, 図 1-2	3-18
A	& WO 2015/178161 A1 & TW 201609238 A & CN 106414344 A	2
Y	WO 2016/136304 A1 (オルガノ株式会社) 2016.09.01,	3-18
A	請求項 1-2, 4, 7-8, 段落 0001-0005, 0008-0009, 0026-0031, 0035, 0038, 0041, 0048, 0068, 0079, 0118-0120 & JP 2016-155067 A & JP 2016-155074 A & KR 10-2017-0102351 A & TW 201700153 A	1-2

☑ 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

12.03.2018

国際調査報告の発送日

27.03.2018

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)

宮部 裕一

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

1196

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 2016-155071 A (オルガノ株式会社) 2016. 09. 01, 段落 0045 & WO 2016/104356 A1 & TW 201627057 A & KR 2017-0084257 A & CN 107108277 A	1-18
A	JP 2015-117216 A (栗田工業株式会社) 2015. 06. 25, 段落 0001, 0026 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2016-73915 A (栗田工業株式会社) 2016. 05. 12, 請求項 5-8, 段落 0001-0002, 0020, 0033, 0040-0042, 0053 & US 2017/0275571 A1 請求項 5-8, 段落 0001-0003, 0027, 0059, 0068-0074, 0090-0092 & WO 2016/056453 A1 & EP 3205389 A1 & TW 201613685 A & AU 2015329247 A1 & CN 106999860 A	1-18
A	JP 2008-246448 A (栗田工業株式会社) 2008. 10. 16, 段落 0012, 0049-0052, 図 1 (ファミリーなし)	1-18

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

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

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

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

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

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

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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

(第 III 欄の続き)

(第 III-I 欄)

請求項 1 に係る発明と請求項 9 に係る発明が有する共通の技術的特徴は「ポリアミド系の逆浸透膜に臭素系酸化剤を接触させて逆浸透膜が改質された」点である。

しかしながら、調査の結果、上記共通の技術的特徴は、国際調査報告で引用された文献 2 (WO 2016/136304 A1) に記載された事項であるため、新規でないことがわかった。

したがって、結果として、前記請求項 1 に係る発明と請求項 9 に係る発明とは、PCT 規則 13.2 の第 2 文の意味における特別な技術的特徴を共通に有するものでない。

それ故、請求項 1 に係る発明と請求項 9 に係る発明に同一の又は対応する特別な技術的特徴はないから、請求 9-18 は単一性の要件を満たさない。

よって、請求項 1-18 には、少なくとも請求項 [1-8], [9-18] に区分される少なくとも 2 の発明が記載されている。