

(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
2015年8月13日(13.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/119059 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/46 (2006.01) C25B 1/26 (2006.01)
A61L 2/18 (2006.01) C25B 15/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052728
- (22) 国際出願日: 2015年1月30日(30.01.2015)
- (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 2014-020876 2014年2月6日(06.02.2014) JP
特願 2015-003886 2015年1月13日(13.01.2015) JP
- (71) 出願人: 日機装株式会社(NIKKISO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1506022 東京都渋谷区恵比寿4丁目2
0番3号 Tokyo (JP). 有限会社ターナープロセス
(TANAH PROCESS, LTD.) [JP/JP]; 〒5510031 大阪府
大阪市大正区泉尾6-2-29-205 Osaka
(JP).
- (72) 発明者: 棚橋 正和(TANAHASHI Masakazu); 〒
5510031 大阪府大阪市大正区泉尾6-2-29
-205 有限会社ターナープロセス内 Osaka
(JP). 渡邊 純一(WATANABE Junichi); 〒5510031
大阪府大阪市大正区泉尾6-2-29-205
有限会社ターナープロセス内 Osaka (JP). 藤原

真人(FUJIWARA Masato); 〒1898520 東京都東村山
市野口町2-16-2 日機装技研株式会社内
Tokyo (JP). 盧 栄富(LU Rongfu); 〒4210496 静岡県
牧之原市静谷498-1 日機装株式会社 静
岡製作所内 Shizuoka (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).

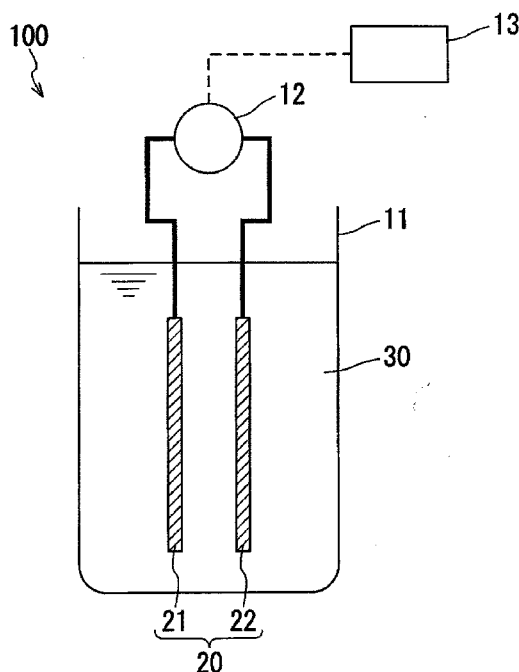
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR CONTROLLING CONCENTRATION OF FREE CHLORINE, AND STERILIZA-
TION METHOD AND STERILIZATION APPARATUS EACH UTILIZING SAID METHOD AND SAID APPARATUS

(54) 発明の名称: 遊離塩素濃度を制御する方法および装置、ならびにそれらを用いた殺菌方法および殺菌装
置



(57) Abstract: Provided are: a novel method for controlling the concentration of free chlorine easily; a sterilization method employing the method; and a novel apparatus for controlling the concentration of free chlorine easily. In the disclosed method, the concentration of free chlorine is controlled using multiple electrodes. The method comprises step (i) and step (ii) in this order. In step (i), the potential of a first anode and the potential of a first cathode are adjusted in an aqueous solution (30) containing chlorine ions so as to increase the concentration of free chlorine in the aqueous solution (30). In step (ii), the potential of a second anode and the potential of a second cathode are adjusted in the aqueous solution (30) so as to decrease the concentration of free chlorine in the aqueous solution (30). The difference between the potential of the second anode and the potential of the second cathode in step (ii) is smaller than the difference between the potential of the first anode and the potential of the first cathode in step (i).

(57) 要約:

[続葉有]



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

遊離塩素濃度を簡単に制御できる新規な方法およびそれを用いた殺菌方法、ならびに遊離塩素濃度を簡単に制御できる新規な装置を提供する。開示される方法は、複数の電極を用いて遊離塩素濃度を制御する。この方法は、工程 (i) および工程 (ii) をこの順に含む。工程 (i) では、塩素イオンを含む水溶液 30 中において、第 1 の陽極の電位と第 1 の陰極の電位とを調整することによって、水溶液 30 中の遊離塩素濃度を上昇させる。工程 (ii) では、水溶液 30 中において、第 2 の陽極の電位と第 2 の陰極の電位とを調整することによって、水溶液 30 中の遊離塩素濃度を低下させる。工程 (ii) における第 2 の陽極の電位と第 2 の陰極の電位との差は、工程 (i) における第 1 の陽極の電位と第 1 の陰極の電位との差よりも小さい。

明 細 書

発明の名称：

遊離塩素濃度を制御する方法および装置、ならびにそれらを用いた殺菌方法および殺菌装置

技術分野

[0001] 本発明は、遊離塩素濃度を制御する方法および装置、ならびにそれらを用いた殺菌方法および殺菌装置に関する。

背景技術

[0002] 塩水から次亜塩素酸塩を生成させて殺菌を行う方法が従来から提案されている。たとえば、陽イオン交換膜を用いた電気分解によって次亜塩素酸塩を生成させる方法が提案されている（特許文献１）。

[0003] 次亜塩素酸塩を用いて殺菌を行う場合、殺菌後に残存する次亜塩素酸塩を除去することが好ましい場合がある。そのため、次亜塩素酸塩を除去する方法が従来から提案されている。たとえば、有効塩素成分を含有する被処理水を単極式電解槽に供給し、陰極で有効塩素成分を分解または還元する方法が提案されている（特許文献２）。特許文献２には、陰極材料として炭素系材料を用いること、および、実質的なガス発生を伴わない低い電圧を印加することが好ましい旨が記載されている。

[0004] また、次亜塩素酸塩の生成と分解とを電圧の印加によって行う方法も提案されている（特許文献３）。特許文献３には、一对の交流電極と、所定の２つの接地電極とを用いることによって、次亜塩素酸ナトリウムの発生と還元とが可能であることが記載されている。

[0005] 特許文献１の方法では陽イオン交換膜を使用するため、陽イオン交換膜の再生が必要となり、装置の管理が複雑であるとともに維持コストが高くなる。また、特許文献２には、遊離塩素濃度を低下させる方法しか開示されていない。また、特許文献３の方法で実際にどの程度の効果があるのかについては特許文献３に示されておらず、特許文献３の方法の有効性は不

明である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平5－179475号公報

特許文献2：特開平4－78486号公報

特許文献3：特開2006－239531号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] このような状況において、本発明の目的の1つは、遊離塩素濃度を簡単に制御できる新規な方法およびそれを用いた殺菌方法、ならびに遊離塩素濃度を簡単に制御できる新規な装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために検討した結果、本願発明者らは従来知られていなかった現象を見いだした。本発明は、この新たな知見に基づくものである。

[0009] 本発明は、遊離塩素濃度を制御する1つの方法を提供する。この方法は、複数の電極を用いて遊離塩素濃度を制御する方法であって、（i）塩素イオンを含む水溶液中において、第1の陽極の電位と第1の陰極の電位とを調整することによって、前記水溶液中の遊離塩素濃度を上昇させる工程と、（i i）前記水溶液中において、第2の陽極の電位と第2の陰極の電位とを調整することによって、前記水溶液中の遊離塩素濃度を低下させる工程と、をこの順に含み、前記（i i）の工程における前記第2の陽極の電位と前記第2の陰極の電位との差が、前記（i）の工程における前記第1の陽極の電位と前記第1の陰極の電位との差よりも小さく、前記第1の陽極および前記第1の陰極はそれぞれ、前記複数の電極の一部および他の一部によって構成され、前記第2の陽極および前記第2の陰極はそれぞれ、前記複数の電極の一部および他の一部によって構成される。

[0010] さらに、本発明は、１つの殺菌方法を提供する。この殺菌方法は、遊離塩素を含む水溶液を用いて殺菌を行う殺菌方法であって、遊離塩素濃度を制御するための本発明の方法を含み、（１）上記（ｉ）の工程で処理された前記水溶液を用いて殺菌対象を殺菌する工程を含む。

[0011] さらに、本発明は、１つの装置を提供する。この装置は、遊離塩素濃度を制御する装置であって、複数の電極と、前記複数の電極に電圧を印加するための電源と、前記電源を制御するためのコントローラとを備え、前記コントローラは、上記工程（ｉ）および（ｉｉ）をこの順に実行し、前記（ｉｉ）の工程における前記第２の陽極の電位と前記第２の陰極の電位との差が、前記（ｉ）の工程における前記第１の陽極の電位と前記第１の陰極の電位との差よりも小さく、前記第１の陽極および前記第１の陰極はそれぞれ、前記複数の電極の一部および他の一部によって構成され、前記第２の陽極および前記第２の陰極はそれぞれ、前記複数の電極の一部および他の一部によって構成される。

[0012] さらに、本発明は、１つの殺菌装置を提供する。この殺菌装置は、遊離塩素を含む水溶液を用いて殺菌を行う殺菌装置であって、遊離塩素濃度を制御するための本発明の装置を含み、前記コントローラは、（１）前記（ｉ）の工程で処理された前記水溶液を用いて殺菌対象を殺菌する工程を実行する。

発明の効果

[0013] 本発明の方法および装置によれば、水溶液中の遊離塩素濃度を簡単に制御できる。また、本発明の殺菌方法および殺菌装置では、遊離塩素濃度が上昇した水溶液を用いて殺菌対象を殺菌できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図１]本発明の装置の一例を示す模式図である。

[図２Ａ]本発明で用いられる電極の一例を模式的に示す正面図である。

[図２Ｂ]本発明で用いられる電極対の一例を模式的に示す図である。

[図３]本発明について説明するための予想図である。

[図４]本発明の装置の他の一例を示す模式図である。

[図5]本発明の装置のその他の一例を示す模式図である。

[図6]実施例1の実験結果を示すグラフである。

[図7]実施例1の他の実験結果を示すグラフである。

[図8A]実施例2の実験結果を示すグラフである。

[図8B]実施例2の実験結果を示す他のグラフである。

[図9]実施例2の他の実験結果を示すグラフである。

[図10]実施例3の実験結果を示すグラフである。

[図11]実施例4の実験結果を示すグラフである。

[図12]実施例5の実験結果を示すグラフである。

[図13]実施例6の実験結果を示すグラフである。

[図14]実施例7で用いた電極ユニットの一例の構成を模式的に示すである。

[図15]実施例7で用いた電解槽の一例の構成を模式的に示すである。

[図16]実施例7の結果を示すグラフである。

[図17A]実施例8の結果を示すグラフである。

[図17B]図17Aに示したグラフの一部拡大図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の実施形態について以下に説明する。なお、以下の説明では本発明の実施形態について例を挙げて説明するが、本発明は以下に説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本発明の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。図面を用いた説明では、同様の部分に同一の符号を付して重複する説明を省略する場合がある。

[0016] (遊離塩素濃度の制御方法)

遊離塩素濃度（有効塩素濃度）を制御するための本発明の方法の一例について以下に説明する。この方法では、複数の電極を用いて遊離塩素濃度を制御する。この方法は、以下で説明する工程（i）および工程（ii）をこの順に含む。典型的には、複数の電極は、1組の電極対を構成する2つの電極からなる。ただし、本発明では、それら2つの電極以外の他の電極をさらに

含んでもよい。

[0017] 工程 (i) では、塩素イオンを含む水溶液中において、複数の電極から選ばれる2つの電極が陽極および陰極として機能するように当該2つの電極の電位を調整することによって、水溶液中の遊離塩素濃度を上昇させる。以下では、工程 (i) および (i i) で処理される水溶液を、「水溶液 (S)」という場合がある。また、工程 (i) における陽極および陰極をそれぞれ、「第1の陽極」および「第1の陰極」という場合がある。

[0018] 別の観点では、工程 (i) では、塩素イオンを含む水溶液 (S) 中において、第1の陽極の電位と第1の陰極の電位とを調整することによって、水溶液 (S) 中の遊離塩素濃度を上昇させる。第1の陽極および第1の陰極はそれぞれ、複数の電極の一部および他の一部によって構成される。複数の電極は、第1の陽極および第1の陰極を構成しない電極を含んでもよい。

[0019] 2つの電極の電位を調整する例には、2つの電極間の電位差を調整することが含まれ、たとえば、2つの電極間に直流電圧を印加することによって2つの電極間の電位差を調整することが含まれる (工程 (i i) においても同様である)。すなわち、工程 (i) の一例では、第1の陽極と第1の陰極との間に直流電圧を印加し、その電圧印加のみによってそれらの電極の電位を調整する。

[0020] 工程 (i) では、陽極の表面で塩素イオンが酸化されて塩素分子が生じる。この塩素分子は水と反応して次亜塩素酸や次亜塩素酸イオンを生じる。すなわち、工程 (i) の電圧印加によって、遊離塩素 (溶存塩素、次亜塩素酸、および次亜塩素酸イオン) の濃度が上昇する。

[0021] 水溶液 (S) は塩素イオンを含む。水溶液 (S) の好ましい一例は、アルカリ金属塩化物などの金属塩化物が溶解している水である。アルカリ金属塩化物の例には、塩化ナトリウム (NaCl) および塩化カリウム (KCl) が含まれる。水溶液 (S) の一例は、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムから選ばれる少なくとも1種が溶解している水溶液であり、塩化ナトリウム水溶液であってもよい。また、水溶液 (S) の例には、生理食塩水 (塩化ナト

リウム水溶液)や、血液処理装置で用いられる液体(たとえば人工透析装置で用いられる透析液)が含まれる。透析液の主要な成分は塩化ナトリウムであり、その濃度は約0.7wt%である。水溶液(S)の例には、水道水や地下水も含まれる。

[0022] 塩素イオン濃度が低すぎると、工程(i)において、遊離塩素濃度を十分に高めることができなかつたり、水溶液(S)における電圧降下が大きくなつたりする場合がある。一方、塩素イオン濃度が高すぎると、後述する工程(ii)において遊離塩素濃度を低減するために必要な時間が長くなる場合がある。そのため、水溶液(S)中の塩素イオン濃度は適切な範囲にあることが好ましい。水溶液(S)の塩素イオン濃度は、17ミリモル/L~582ミリモル/Lの範囲にあつてもよい。なお、塩素イオン濃度が17ミリモル/Lとなる塩化ナトリウム水溶液(塩化ナトリウムのモル質量:58.4g/モル)の濃度は、約0.1wt%($0.017 \times 58.4 \times 100 / 1000$)である。塩素イオン濃度が582ミリモル/Lとなる塩化ナトリウム水溶液の濃度は、約3.4wt%($0.582 \times 58.4 \times 100 / 1000$)である。水溶液(S)がアルカリ金属塩化物(たとえば塩化ナトリウムおよび/または塩化カリウム)の水溶液である場合には、濃度が0.7wt%~7.2wt%の範囲にあつてもよい。

[0023] 工程(ii)では、水溶液(S)中において、複数の電極から選ばれる2つの電極が陽極および陰極として機能するように2つの電極の電位を調整することによって、水溶液(S)中の遊離塩素濃度を低下させる。以下では、工程(ii)の電圧印加における陽極および陰極をそれぞれ、「第2の陽極」および「第2の陰極」という場合がある。

[0024] 別の観点では、工程(ii)では、水溶液(S)中において、第2の陽極の電位と第2の陰極の電位とを調整することによって、水溶液(S)中の遊離塩素濃度を低下させる。第2の陽極および第2の陰極はそれぞれ、複数の電極の一部および他の一部によって構成される。複数の電極は、第2の陽極および第2の陰極を構成しない電極を含んでもよい。

[0025] 本発明の方法では、工程（ i ）における2つの電極の電位差（第2の陽極の電位と第2の陰極の電位との差）を、工程（ i ）における2つの電極の電位差（第1の陽極の電位と第1の陰極の電位との差）よりも小さくする。

[0026] 工程（ i ）では、遊離塩素成分が第2の陰極の表面で分解され、その結果、水溶液（ S ）中の遊離塩素濃度が減少する。そのため、第2の陰極の表面積を大きくすることによって、遊離塩素を効率的に減少させることが可能である。たとえば、工程（ i ）における第2の陰極の表面積は、工程（ i ）における第2の陽極の表面積よりも大きくてもよい。第2の陰極の表面積を第2の陽極の表面積よりも大きくすることによって、電極全体のサイズを小さくするとともに遊離塩素濃度の減少速度を大きくすることができる。

[0027] 第2の陰極の表面積は第2の陽極の表面積よりも大きくてもよい。一例では、第2の陰極の表面積が第1の陰極の表面積よりも大きく、且つ、第2の陰極の表面積が第2の陽極の表面積よりも大きい。すなわち、第2の陰極の表面積は、第1の陰極の表面積および第2の陽極の表面積のいずれよりも大きくてもよい。第2の陰極の表面積は、第2の陽極の表面積の2倍以上や3倍以上であってもよく、20倍以下や12倍以下や9倍以下であってもよい。たとえば、第2の陰極の表面積は、第2の陽極の表面積の2～12倍の範囲や3～12倍の範囲や3～9倍の範囲にあってもよい。

[0028] 一例では、以下の（1）および（2）の条件が満たされ、さらに（3）の条件が満たされてもよい。

（1）第1の陰極の表面積が第1の陽極の表面積の0.5～2倍の範囲にある。

（2）第2の陰極の表面積が第2の陽極の表面積の2～12倍の範囲や3～12倍の範囲や3～9倍の範囲にある。

（3）第1の陽極の表面積が、第2の陽極の表面積の0.5～2倍の範囲にある。

[0029] 一例では、複数の電極は、第1の陽極として用いられる第1の電極と、第1の陰極として用いられる第2の電極と、第3の電極とを含んでもよい。こ

の一例では、工程（i）において第3の電極に電圧が印加されなくともよく、工程（i i）において第2の陰極の少なくとも一部として第3の電極が用いられてもよい。たとえば、工程（i i）において、第1の電極を第2の陽極として用い、第2および第3の電極を第2の陰極として用いてもよい。好ましい一例では、第3の電極の表面積を第1の電極の表面積の2～11倍の範囲とし、第3の電極の表面積を第2の電極の表面積の2～11倍の範囲とする。第3の電極を用いた一例については、実施例7で説明する。

[0030] 工程（i）では、遊離塩素濃度が上昇するように電極の電位を調整する。一方、工程（i i）では、遊離塩素濃度が低下するように電極の電位を調整する。遊離塩素濃度が上昇する電位およびそれが低下する電位は、それぞれ、水溶液（S）の溶質および濃度、ならびに電極の材質によって変化する可能性がある。そのため、それらを考慮して電位を調整することが好ましい。

[0031] 陽極と陰極との間に印加する直流電圧の大きさを制御することによって電位を調整する場合、工程（i）では遊離塩素濃度が上昇するように直流電圧を印加し、工程（i i）では、遊離塩素濃度が低下するように直流電圧を印加する。この場合、工程（i i）において電極間に印加される直流電圧の大きさを、工程（i）において電極間に印加される直流電圧の大きさよりも小さくする。

[0032] 工程（i）および（i i）で用いられる陽極および陰極の形状に特に限定はない。それらは、板状の電極であってもよいし、それ以外でもよい。電極表面における反応を促進させる観点から、表面積が大きい電極を用いたり、水溶液（S）が通過する流路が形成されている電極を用いたりしてもよい。たとえば、金属製のワイヤを組み合わせ形成された電極（ネット状電極など）や、多孔質電極を用いてもよい。また、貫通孔が形成された電極、たとえば、パンチングメタルやエキスパンドメタルを用いた電極を用いてもよい。

[0033] 陽極および陰極はそれぞれ、2次元方向に広がる形状を有する電極であってもよい。たとえば、陽極および陰極はそれぞれ、貫通孔が形成された平板

状の電極であってもよいし、ネット状の電極であってもよい。それらの平らな電極は、図4に示すように、それらの面内方向が水溶液（S）の流れの方向に対して直交するように配置されてもよい。あるいは、それらの平らな電極は、図15に示すように、それらの面内方向が水溶液（S）の流れの方向と平行になるように配置されてもよい。

[0034] 本発明において、複数の電極は、2つの電極からなるものであってもよい。なお、この明細書において、配線等で接続されて実質的に同電位にある複数の電極が1つの陽極または1つの陰極として機能する場合には、それら複数の電極を1つの電極として数える。

[0035] 工程（i）において電位が調整される2つの電極（第1の陽極および第1の陰極）を、工程（i i）において電位が調整される2つの電極（第2の陽極および第2の陰極）として用いてもよい。たとえば、工程（i）における陽極および陰極を、それぞれ、工程（i i）における陽極および陰極として用いてもよい。すなわち、工程（i）と工程（i i）とで、陽極および陰極を変更することなく（電圧の印加方向を変更することなく）、電圧を印加してもよい。また、工程（i）における陽極および陰極を、それぞれ、工程（i i）における陰極および陽極として用いてもよい。すなわち、工程（i i）では、工程（i）と逆方向に電圧を印加してもよい。また、工程（i i）の陽極および陰極の少なくとも一方を、工程（i）の陽極および陰極とは異なる電極としてもよい。

[0036] 本発明の一例では、工程（i）において電位が調整される2つの電極間（第1の陽極と第1の陰極との間）に直流電圧を印加することによって当該2つの電極の電位を調整し、工程（i i）において電位が調整される2つの電極間（第2の陽極と第2の陰極との間）に直流電圧を印加することによって当該2つの電極の電位を調整する。

[0037] 電極の好ましい一例は表面に白金が存在する電極である。以下では、表面に白金が存在する電極（たとえば、白金によって表面がコートされた電極）を、「白金コート電極」という場合がある。白金コート電極は、工程（i i

）の陽極として好ましく用いられる。複数の電極のすべてが白金コート電極であってもよい。電極の他の例には、表面に酸化イリジウムが存在する電極（たとえば、酸化イリジウムによって表面がコートされた電極）が含まれる。以下では、表面に酸化イリジウムが存在する電極を、「酸化イリジウムコート電極」という場合がある。

[0038] 遊離塩素濃度を低下させる工程（*i i*）では、白金コート電極を陽極に用いることが好ましい。また、遊離塩素濃度を上昇させる工程（*i*）では、酸化イリジウムコート電極を陽極に用いることが好ましい。本発明の一例では、複数の電極として、白金コート電極と酸化イリジウムコート電極とを用いてもよい。この一例では、工程（*i*）において酸化イリジウムコート電極を陽極とし白金コート電極を陰極として両者の間に直流電圧を印加し、工程（*i i*）において白金コート電極を陽極とし酸化イリジウムコート電極を陰極として両者の間に直流電圧を印加する。この構成によれば、工程（*i*）において効率的に遊離塩素濃度を上昇させることができ、工程（*i i*）において効率的に遊離塩素濃度を低下させることができる。

[0039] 電極間には、スペーサを配置してもよい。スペーサを配置する目的の1つは、陽極と陰極とが短絡することを防止することである。また、スペーサを配置することによって、電極間を水溶液（*S*）が流れやすくすることができる。スペーサには、絶縁性のスペーサを用いることができ、たとえば樹脂製のスペーサを用いることができる。スペーサの好ましい一例は、ネット状の樹脂製スペーサである。

[0040] 工程（*i*）および（*i i*）は、それぞれ独立に、バッチ方式で行われてもよいし通液方式で行われてもよい。バッチ方式では、陽極および陰極が配置された電解槽内の水溶液（*S*）は、各工程において実質的に移動されない。一方、通液方式では、各工程において、水溶液（*S*）は電解槽と電解槽の外部との間で移動する。典型的な通液方式では、水溶液（*S*）は連続的に電解槽を流れる。

[0041] 工程（*i*）における第1の陽極の電位と第1の陰極の電位との差は、4 V

以上、5 V以上、または7 V以上であってもよく、60 V以下、20 V以下、または12 V以下であってもよい。工程(i i)における第2の陽極の電位と第2の陰極の電位との差は、4 V未満、3 V以下、または2 V以下であってもよく、0.6 V以上や1.2 V以上であってもよい。

[0042] 一例では、工程(i)において第1の陽極と第1の陰極との間に4 V以上（たとえば4 V～12 Vの範囲や5 V～12 Vの範囲）の直流電圧が印加され、工程(i i)において第2の陽極と第2の陰極との間に0.6 V～3 Vの範囲（たとえば1.2 V～3 Vの範囲）にある直流電圧が印加される。この一例では、第1の陽極、第1の陰極、第2の陽極、および第2の陰極はそれぞれ、表面に白金が存在する電極であってもよい。

[0043] 本発明の一例では、工程(i i)において、第2の陽極の電位と第2の陰極の電位との差を徐々に小さくしてもよい。この構成によれば、遊離塩素濃度をより短時間で低下させたり、遊離塩素濃度を極めて低くしたりすることができる場合がある。電位差を徐々に小さくする場合、電位差を連続的に小さくしてもよいし、電位差を段階的に小さくしてもよい。たとえば、工程(i i)の初期において第2の陽極と第2の陰極との電位差を2 V～3 Vの範囲とし、その後、その電位差を1.2 V以上2 V未満としてもよい。電位差を徐々に小さくする場合、最終の電位差を0.6 V以上1.2 V未満としてもよい。たとえば、工程(i i)の初期において第2の陽極と第2の陰極との電位差を2 V～3 Vの範囲とし、工程(i i)の最終において、その電位差を0.6 V以上1.2 V未満としてもよい。

[0044] 特許文献1の方法とは異なり、本発明の方法では、イオン交換膜などのイオン交換材料を用いることなく遊離塩素濃度を制御できる。そのため、本発明の方法を実施するための装置の維持が容易である。ただし、本発明において、必要に応じてイオン交換材料を用いてもよい。

[0045] (殺菌方法)

本発明の殺菌方法について、以下に一例を説明する。本発明の殺菌方法は、遊離塩素を含む水溶液を用いて殺菌を行う方法である。この殺菌方法は、

遊離塩素濃度を制御するための本発明の方法を含む。すなわち、この殺菌方法は上述した工程（i）および（i i）をこの順に含む。遊離塩素濃度の制御方法について記載した事項は、本発明の殺菌方法に適用できるため、重複する説明を省略する場合がある。また、本発明の殺菌方法について説明した事項は、遊離塩素濃度の制御方法に適用できる。また、別の観点では、この明細書において殺菌を洗浄と読み替えることが可能である。たとえば、本発明の殺菌方法および殺菌装置は、洗浄方法および洗浄装置と読み替えることが可能である。

[0046] 本発明の殺菌方法は、工程（I）を含む。工程（I）では、工程（i）で処理された水溶液（S）を用いて殺菌対象を殺菌する。工程（i）で処理された水溶液（S）は遊離塩素濃度が高くなっているため、工程（I）によって殺菌を行うことができる。

[0047] 本発明の殺菌方法は、工程（I）の後に、工程（i i）で処理された水溶液（S）を用いて殺菌対象を洗浄する工程（I I）をさらに含んでもよい。工程（i i）で処理された水溶液（S）は遊離塩素濃度が低くなっている。そのため、工程（I I）によれば、高濃度の遊離塩素が殺菌対象に残留することを防止できる。工程（I I）を行わずに、洗浄用の水によって遊離塩素濃度を低減する場合には、洗浄に多量の水が必要となるが、工程（I I）を行うことによって、そのような水の使用を削減することができる。

[0048] 本発明の殺菌方法で殺菌される対象に特に限定はない。殺菌対象の例には、医療機器、医療器具、食器、その他の機器や物品が含まれる。医療機器の例には、血液処理装置（たとえば、人工透析装置などの血液浄化装置）が含まれる。特に、血液処理装置中の配管（たとえば、血液や透析液が通る配管）が好ましく殺菌される。本発明の殺菌方法は、医療分野に限らず、他の工業分野でも利用できる。

[0049] 本発明の殺菌方法の一例では、工程（i）および（i i）における電圧の印加が電解槽内で行われ、電解槽と殺菌対象との間で水溶液（S）を循環させた状態で工程（i）および（i i）を行うことによって殺菌対象が殺菌さ

れる。すなわち、この一例では、電解槽と殺菌対象との間で循環している水溶液（S）によって殺菌が行われる。この構成によれば、少ない水溶液（S）で十分な殺菌を行うことが可能である。また、水溶液（S）を廃棄する場合の廃液の量を減らすことができる。この構成の一例では、殺菌対象が血液処理装置の配管である。

[0050] 本発明の方法は、工程（i）と工程（i i）との間に、または、工程（i i）の後に、上記複数の電極から選ばれる2つの電極の電位を調整することによって、水溶液（S）中の遊離塩素濃度を一定の範囲に維持する工程をさらに含んでもよい。以下では、この工程を「工程（x）」という場合がある。

[0051] 別の観点では、工程（x）は、水溶液（S）中において、第3の陽極の電位と第3の陰極の電位とを調整することによって、水溶液（S）中の遊離塩素濃度を一定の範囲に維持する工程である。第3の陽極および第3の陰極はそれぞれ、複数の電極の一部および他の一部によって構成される。

[0052] 水溶液（S）を常に殺菌したり、水溶液（S）で殺菌される殺菌対象を常に殺菌したりする場合、水溶液（S）の遊離塩素濃度を一定の範囲に維持することが好ましい。そのような場合に、工程（x）が好ましく行われる。

[0053] 実施例に示すように、陽極と陰極との間の電位差を所定の値以上とすると遊離塩素濃度が上昇し、当該電位差を所定の値以下とすると遊離塩素濃度が低下する。そのため、印加する電圧を制御することによって遊離塩素濃度を一定の範囲に維持することができる。たとえば、遊離塩素濃度が設定した範囲よりも低くなった場合には高い電圧（たとえば4 V以上で、一例では4 V～10 Vの範囲）を印加し、遊離塩素濃度が設定した範囲よりも高くなった場合には低い電圧（たとえば3 V以下で、一例では0.9 V～3 Vの範囲）を印加してもよい。また、所定の電圧（たとえば1.8 V～4.0 Vの範囲の電圧）の印加を続けることによって、遊離塩素濃度を一定の範囲に維持してもよい。

[0054] 工程（i）の終了後、工程（i i）の終了後、および工程（x）中のそれ

それぞれにおける水溶液（S）の遊離塩素濃度の目標値は、用途に応じて設定すればよい。工程（i）が終了した後の水溶液（S）の遊離塩素濃度は、 $10\text{ mg/L} \sim 500\text{ mg/L}$ の範囲（たとえば $100\text{ mg/L} \sim 300\text{ mg/L}$ の範囲）の範囲にあってもよい。この範囲とすることによって、高い殺菌効果が得られる。また、工程（ii）が終了した後の水溶液（S）の遊離塩素濃度は、 $0.01\text{ mg/L} \sim 10\text{ mg/L}$ の範囲（たとえば $0.01\text{ mg/L} \sim 1\text{ mg/L}$ の範囲）の範囲にあってもよい。この範囲とすることによって、残留する遊離塩素の影響を抑制できる。また、工程（x）中の遊離塩素濃度は、 $1\text{ mg/L} \sim 100\text{ mg/L}$ の範囲（たとえば $10\text{ mg/L} \sim 50\text{ mg/L}$ の範囲）の範囲にあってもよい。

[0055] 実施例1で説明するように、工程（i）によってpHを上昇させることができる。すなわち、中性の水溶液（S）を工程（i）で処理することによって、pHが8より大きいアルカリ性の水溶液（たとえばpHが8より大きく10以下である弱アルカリ性の水溶液）で且つ遊離塩素濃度が高い水溶液を得ることができる。アルカリ性の水溶液は、油脂やタンパク質など汚れの除去に有効である。そのため、工程（i）によって得られる水溶液は、油脂やタンパク質などが付着している殺菌対象の殺菌洗浄に好ましく用いることができる。具体的には、血液処理装置の配管の殺菌洗浄などに好ましく用いることができる。

[0056] （遊離塩素濃度を制御する装置）

遊離塩素濃度を制御する本発明の装置について、一例を以下に説明する。この装置では、工程（i）および（ii）が実行され、必要に応じて他の工程（たとえば工程（x））がさらに実行される。本発明の方法について記載した事項は、本発明の装置に適用できるため、重複する説明を省略する場合がある。また、本発明の装置について説明した事項は、本発明の方法に適用できる。

[0057] 本発明の装置は、複数の電極と、複数の電極に電圧を印加するための電源と、電源を制御するためのコントローラとを備える。コントローラは、上述

した工程（i）および（i i）をこの順に実行する。

[0058] 本発明の装置は、さらに他の機器や部材を含んでもよい。たとえば、ポンプ、バルブ、流路を形成するパイプ、水溶液（S）を濾過するためのフィルタ、液体を保持するためのタンク、および各種センサなどを含んでもよい。タンクの例には、工程（i）で処理される水溶液（S）を保持するためのタンクや、上記各工程で処理された水溶液（S）を保持するためのタンクが含まれる。センサの例には、遊離塩素（溶存塩素、次亜塩素酸、次亜塩素酸イオン）の濃度をモニタするためのセンサ、pHセンサ、水溶液（S）の量や流速をモニタするためのセンサ、水溶液（S）の電気伝導度を測定するためのセンサ、などが含まれる。これらのセンサには、公知のセンサを用いることができる。遊離塩素濃度をモニタするためのセンサには、遊離塩素の濃度を直接測定するセンサに加え、遊離塩素濃度を示唆する物性値を測定するためのセンサが含まれる。

[0059] 本発明の装置は、水溶液（S）の塩素イオン濃度を調整するための装置を備えてもよい。たとえば、本発明の装置は、塩の水溶液（たとえば塩化ナトリウム水溶液）を作製したり、塩の水溶液の濃度を調整したりする装置を備えてもよい。

[0060] コントローラは、演算処理装置と記憶装置とを含む。なお、記憶装置は演算処理装置と一体化されていてもよい。記憶装置の例には、メモリや磁気ディスク（たとえばハードディスクドライブ）などが含まれる。記憶装置には、必要な工程（工程（i）、（i i）、（l）、（l l）、（x））など）を実行するためのプログラムが格納される。コントローラの一例には大規模集積回路（LSI）が含まれる。コントローラは、電源に接続されている。コントローラは、さらに、上述した各種機器およびセンサに接続されていてもよい。コントローラは、センサの出力に基づいて各種機器（電源を含む）を制御することによって各工程を実行してもよい。コントローラは、使用者の指示を入力するための入力装置、および／または、装置の状態を表示するための表示装置を備えてもよい。

[0061] 複数の電極には、上述した陽極および陰極が含まれる。複数の電極は、2つの電極からなるものであってもよい。電源には、直流電源を用いることができる。電源は、コンセントから得られる交流電圧を直流電圧に変換するAC-DCコンバータであってもよい。また、電源は、太陽電池や燃料電池などの発電装置や電池（たとえば二次電池）であってもよい。

[0062] 本発明の装置は、通常、複数の電極が配置される槽（電解槽）を備える。その槽は、水溶液（S）を保持できるものであればよく、通常は樹脂製の槽が用いられる。

[0063] （殺菌装置）

本発明の殺菌装置は、遊離塩素を含む水溶液を用いて殺菌を行う殺菌装置であり、遊離塩素濃度を制御するための本発明の装置を含む。本発明の殺菌装置は、工程（I）を行ってもよく、その後にさらに工程（II）を行ってもよい。また、本発明は、当該殺菌装置を含む装置にも適用できる。そのような装置の例には、血液処理装置（たとえば、人工透析装置などの血液浄化装置）が含まれる。

[0064] 工程（I）を行う殺菌装置は、遊離塩素濃度が高い水溶液を用いて殺菌対象を殺菌する装置である。さらに工程（I）に加えて工程（II）を行うことによって、本発明の殺菌装置は、遊離塩素濃度が低い水溶液で殺菌対象を洗浄できる。これによって、遊離塩素濃度が高い水溶液が殺菌対象に残存することを防止できる。

[0065] 本発明の殺菌装置の一例は、工程（i）および（ii）における電圧の印加が行われる電解槽（すなわち、複数の電極を含む電解槽）を含んでもよい。そして、電解槽と殺菌対象との間で水溶液（S）を循環させた状態で工程（i）および（ii）（工程（I）および（II））を行ってもよい。たとえば、電解槽と殺菌対象との間に循環流路を形成し、その流路において水溶液（S）を循環させてもよい。工程（I）では、循環する水溶液（S）によって殺菌対象が殺菌される。また、工程（II）では、循環する水溶液（S）によって殺菌対象が洗浄される。この構成によれば、上述した効果が得ら

れる。

[0066] 実施例に示すように、本発明の方法および装置では、電圧印加によって水溶液（S）のpHを変化させることができる。そのため、電圧印加によって水溶液（S）のpHを制御してもよい。また、本発明の装置は、水溶液（S）のpHを制御するための機構をさらに含んでもよい。

[0067] 本発明では、工程（i）と工程（i i）とを繰り返してもよく、工程（i）と工程（i i）とを繰り返してもよい。

[0068] 上記の説明では、工程（i）および（i i）をこの順に行う実施形態の例について説明した。しかし、以下の形態も可能である。

（A 1）工程（i）のみを行う遊離塩素濃度の制御方法。

（A 2）工程（i i）のみを行う遊離塩素濃度の制御方法。

（A 3）工程（i）および工程（i i）を任意の順序で行う遊離塩素濃度の制御方法。

（A 4）工程（i i）（工程（i i））を行わずに工程（i）を行う殺菌方法。

（A 5）工程（i）（工程（i））を行わずに工程（i i）を行う洗浄方法。

（A 6）工程（i）および工程（i i）を任意の順序で行う殺菌方法。

（A 7）上記（A 1）～（A 6）のいずれかの方法において、工程（x）をさらに行う遊離塩素濃度の制御方法または殺菌方法。

（A 8）工程（x）のみを行う遊離塩素濃度の制御方法または殺菌方法。

（A 9）上記（A 1）～（A 8）のいずれかの方法を実行する装置。

[0069] （A 1）および（A 4）の方法は、水溶液（S）中の遊離塩素濃度を上昇させる方法、および、その水溶液（S）を用いた殺菌方法として利用できる。（A 2）および（A 5）の方法は、水溶液（S）中の遊離塩素濃度を低下させる方法、および、その水溶液（S）を用いた洗浄方法として利用できる。（A 8）の方法は、水溶液（S）中の遊離塩素濃度を一定にする方法、および、その水溶液（S）を用いた殺菌方法として利用できる。

[0070] 工程（i）および（i i）を行う場合、上述したように、工程（i i）における電極間の電位差を、工程（i）における電極間の電位差よりも小さくする。しかし、（A 2）および（A 5）の方法では、工程（i）（工程（i i））を行わない。そのため、工程（i i）における第2の陽極と第2の陰極との間の電位差（電圧）は、遊離塩素濃度が低下する電位差であればよい。また、（A 2）および（A 5）の方法では、処理される水溶液は塩素イオンを含んでいてもよいし塩素イオンを含んでいなくてもよい。ただし、処理される水溶液は、遊離塩素を含む水溶液である。

[0071] 以下では、本発明の実施形態について例を挙げて説明する。以下の実施形態では、一例として、2つの白金コート電極を用いる形態について説明する。しかし、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0072] （実施形態1）

実施形態1では、本発明の方法および装置の一例について説明する。実施形態1の装置を図1に示す。

[0073] 図1の装置100は、槽11、電源12、コントローラ13、および電極対20を備える。電極対20は槽11内に配置されている。すなわち、槽11は電解槽である。

[0074] 電極対20は、第1の電極21および第2の電極22を含む。電源12は、第1の電極21と第2の電極22とに接続されている。コントローラ13の記憶装置には、各工程を実行するためのプログラムが格納されている。そのプログラムに従い、コントローラ13は電源12から出力される電圧を制御する。槽11には、水溶液（S）である水溶液30が収容される。

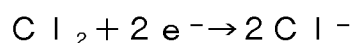
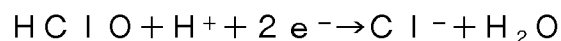
[0075] 第1の電極21の一例の正面図を図2Aに示す。図2Aの電極21は、ネット状電極21aとそれに接続されたリード21bとを含む。第2の電極22も、同様にネット状電極とリードとを含む。ネット状電極には、白金でコートされたエキスパンドメタルを用いることができる。第1の電極21は複数のネット状電極を含んでもよく、第2の電極22は複数のネット状電極を含んでもよい。電極に含まれるネット状電極の枚数を変更することによって

、第1の電極21の表面積と第2の電極22の表面積との比を変えることができる。

[0076] 第2の電極22が複数のネット状電極を含む場合の電極対20の一例の配置を図2Bに模式的に示す。図2Bには、第1の電極21が1枚のネット状電極21aを含み、第2の電極22が9枚のネット状電極22aを含む一例を示している。ネット状電極の間には、スペーサ23が配置されており、ネット状電極とスペーサ23とは積層されている。なお、図2Bではリードの図示を省略しているが、9枚のネット状電極22aはリードによって接続されている。図2Bの例ではネット状電極21aとネット状電極22aとが交互に配置されていないが、それらを交互に配置してもよい。

[0077] 装置100の動作の一例について以下に説明する。最初に、コントローラ13は工程(i)を実行する。工程(i)では、第1の電極21が陽極となり第2の電極22が陰極となるように、両者の間に直流電圧が印加される。このときの電圧は遊離塩素濃度が上昇する電圧であり、たとえば4V以上の電圧（一例では5V～12Vの範囲の電圧）や、7V以上の電圧（一例では7V～9Vの範囲の電圧）である。

[0078] 電圧印加によって、陽極（第1の電極21）の表面では、水の電気分解による酸素ガスの生成反応と、塩素イオンの酸化による塩素分子の生成反応（ $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ ）とが起きる。生成した塩素分子の一部は次亜塩素酸および次亜塩素酸イオンとなる。一方、陰極（第2の電極22）の表面では、水の電気分解による水素ガスの生成反応と、遊離塩素の分解反応とが生じる。遊離塩素の分解反応には、以下に示す、次亜塩素酸の分解反応や塩素分子の還元反応が含まれる。



[0079] 上記のように、陽極では遊離塩素が生成し、陰極では遊離塩素が消滅する。ここで、電圧が所定の値以上（たとえば4V以上）である場合には、遊離塩素の生成速度が遊離塩素の消滅速度を上回るため、電圧印加に伴って遊離

塩素濃度が上昇する。工程（i）で処理された水溶液30は、必要に応じて殺菌（たとえば殺菌洗浄）に用いられる。

[0080] 次に、コントローラ13は、工程（ii）を実行する。工程（ii）では、電極21および電極22のうちの一方が陽極となり他方が陰極となるように両者の間に直流電圧が印加される。たとえば、第1の電極21が陽極となり、第2の電極22が陰極となるように電圧を印加してもよい。また、第1の電極21が陰極となり第2の電極22が陽極となるように電圧を印加してもよい。このときの電圧は遊離塩素濃度が低下する電圧であり、たとえば3V以下の電圧（一例では0.9V～3.0Vの範囲の電圧）や、1.8V以下の電圧（一例では1.2V～1.8Vの範囲の電圧）である。

[0081] 工程（ii）の電圧印加においても、工程（i）の電圧印加と同様に、陽極では遊離塩素が生成し、陰極では遊離塩素が消滅する。しかし、工程（ii）において工程（i）よりも低い電圧を印加することによって、遊離塩素の消滅速度が遊離塩素の生成速度を上回るようにすることができる。その結果、工程（ii）では、電圧印加に伴って遊離塩素濃度が低下する。工程（ii）によって遊離塩素濃度が低下した水溶液（S）は、廃棄してもよいし、殺菌対象の洗浄に用いてもよいし、他の用途に用いてもよい。

[0082] 印加する電圧の大きさによって遊離塩素濃度を制御できる理由については、現在のところ明確ではない。しかし、予想される理由を、図3を用いて説明する。なお、図3に示すグラフは、実験結果から予想される模式的なグラフであって実際とは異なる可能性がある。また、図3は模式的な図であり、電圧の大きさの比率などは考慮していない。

[0083] 図3の横軸は電極の電位を示し、図3の縦軸は反応電流を示す。図3に示すように、実施形態1の陽極での反応では、塩素イオンの酸化反応（遊離塩素の生成反応）よりも、酸素ガスの生成反応の方が低い電位で起きやすい。そのため、低い電圧を印加することによって、陽極において、遊離塩素の生成反応をほとんど起こすことなく酸素ガスの生成反応を起こすことが可能である。すなわち、工程（ii）において、陽極の電位と陰極の電位とを調整

すること（たとえば両者の間に印加する直流電圧を適切な値とすること）によって陽極における遊離塩素の生成速度よりも陰極における遊離塩素の消滅速度を大きくすることができる。その結果、工程（i i）によって遊離塩素濃度を低下させることができる。

[0084] 遊離塩素濃度を電気分解によって低減する従来の方法では、陰極における遊離塩素の分解反応を増加させることに注意が向けられてきた。たとえば、上述した特許文献2では、陽極における反応には注目しておらず、ガス発生が生じないように電圧を印加することが好ましいことが記載されていた。特許文献2に記載の発明のように、分解すべき遊離塩素が微量の場合には、ガス発生が生じない電圧でも遊離塩素濃度を低減できる可能性がある。しかし、分解すべき遊離塩素の量が多い場合には、陽極におけるガス発生を伴う反応を生じさせることによって電極間に十分な電流を流すことが必要になる。本願発明者らは、遊離塩素を効率的に減少させるには、陰極における遊離塩素の分解に注目するだけでなく、陽極における電気分解に注目する必要があることを見出した。

[0085] 遊離塩素濃度を効率的に低下させるには、陽極における塩素イオンの酸化反応（すなわち、遊離塩素の生成反応）を抑制する必要がある。そのためには、図3の陽極における反応において、塩素イオンの酸化反応の曲線を右側にシフトさせること、および／または、塩素イオンの酸化反応の曲線と横軸とがなす角度を小さくすることが好ましい。本願発明者らはこの点に初めて注目し、以下の条件を採用することによって、塩素イオンの酸化反応の曲線を上記のように変えることができることを見出した。それらの条件は、具体的には、以下の（J 1）～（J 3）の条件である。

[0086] （J 1）工程（i i）における陽極が、表面に白金が存在する電極（白金コート電極）である。白金は、酸素ガスの生成反応に対する過電圧と、塩素イオンの酸化反応に対する過電圧との差が大きいため、白金コート電極を用いることによって、塩素イオンの酸化反応を抑制できる。

[0087] （J 2）塩素イオン濃度が所定値以下である水溶液（S）を用いる。塩素

イオン濃度が低い水溶液（S）を用いることによって、塩素イオンの酸化反応を抑制できる。具体的には、塩素イオン濃度が582ミリモル／L以下の水溶液を用いてもよく、たとえば、塩素イオン濃度が17ミリモル／L～582ミリモル／Lの範囲（一例では86ミリモル／L～205ミリモル／Lの範囲）にある水溶液を用いてもよい。水溶液（S）が塩化ナトリウム水溶液である場合には、その濃度が0.1wt%～3.4wt%の範囲（たとえば0.5wt%～1.2wt%の範囲）にあってもよい。

[0088] （J3）陽極近傍における水素イオン濃度を低くする。水の電気分解が生じると、陽極近傍の水素イオン濃度が上昇する。陽極近傍の水素イオン濃度が高くなると、液が酸性となって次亜塩素酸が生成しやすくなる。そのため、工程（ii）では、陽極近傍における水素イオン濃度を低くすることが好ましい。陽極近傍における水素イオン濃度を低減する方法の例には、以下の方法が含まれる。

（J3-1）陽極近傍における水溶液（S）の流速を速くして、陽極近傍の水素イオンの拡散を促進する。たとえば、電解槽内を流れる水溶液（S）の平均流速を3.5mm／秒以上や6mm／秒以上としてもよい。なお、平均流速の上限については特に限定はないが、たとえば、30mm／秒以下としてもよい。

（J3-2）陽極を動かして、陽極近傍の水溶液（S）を攪拌し、陽極近傍の水素イオンの拡散を促進する。たとえば、陽極を回転させることによって、陽極近傍の水溶液（S）を攪拌する。

（J3-3）陽極の近傍で乱流が生じるような構造を用いることによって陽極近傍の水溶液（S）を攪拌し、陽極近傍の水素イオンの拡散を促進する。たとえば、陽極の表面に凹凸を設けて乱流が生じるようにしてもよい。また、電極間に配置するスペーサによって陽極の近傍で乱流が生じるようにしてもよい。

[0089] 上記の条件を満たすことによって、塩素イオンの酸化反応の曲線を、図3の一点鎖線Aのように移動させることができる。それによって、工程（ii）

）において遊離塩素濃度を効率的に低下させることができる。上記の（Ｊ１）～（Ｊ３）の条件は、いずれか１つを実施しても効果があるが、複数を組み合わせることによって効果がより大きくなる。具体的には、（Ｊ１）と（Ｊ２）、（Ｊ１）と（Ｊ３）、（Ｊ２）と（Ｊ３）、または、（Ｊ１）と（Ｊ２）と（Ｊ３）の組み合わせで条件を満たしてもよい。また、これらに加えて、後述する（Ｊ４）の条件を満たすようにしてもよい。

[0090] 一方、高い電圧を印加することによって、陰極における遊離塩素の消滅速度よりも陽極における遊離塩素の生成速度を大きくすることができる。その結果、工程（ｉ）の電圧印加によって、遊離塩素濃度を上昇させることができる。

[0091] 一例では、以下の（Ｊ４）の条件が満たされるように工程（ｉ）および（ｉｉ）が行われる。

（Ｊ４）工程（ｉ）において第１の陽極と第１の陰極との間に４Ｖ以上（たとえば４Ｖ～１２Ｖの範囲）の直流電圧が印加され、工程（ｉｉ）において、第２の陽極と第２の陰極との間に０．６Ｖ～３Ｖの範囲にある直流電圧が印加される。たとえば、工程（ｉ）において５Ｖ以上（たとえば５Ｖ～８Ｖの範囲）の直流電圧が印加され、工程（ｉｉ）において０．９Ｖ～３Ｖの範囲（たとえば１．２Ｖ～３Ｖの範囲）の直流電圧が印加される。

[0092] また、工程（ｉ）および（ｉｉ）において、処理の進行に伴って電極間の電位差（印加電圧）を変化させてもよい。たとえば、工程（ｉｉ）の初期において１．８～３．０Ｖの範囲にある直流電圧を電極間に印加し、遊離塩素濃度が５０ｍｇ／Ｌまで低下したら１．２Ｖ以上で１．８Ｖ未満の直流電圧を印加してもよい。このように電圧を印加することによって、遊離塩素濃度の低下速度を大きくできる場合がある。

[0093] 本発明では、（Ｊ１）、（Ｊ２）、（Ｊ３）および（Ｊ４）からなる群より選ばれる少なくとも１つの条件を満たすようにしてもよい。たとえば、（Ｊ１）～（Ｊ４）のすべてを満たすように工程（ｉ）および（ｉｉ）を行ってもよい。

[0094] なお、別の観点では、工程（ i ）は、工程（ i' ）に置き換えることが可能である。工程（ i' ）では、（ $J1$ ）、（ $J2$ ）、（ $J3$ ）および（ $J4$ ）からなる群より選ばれる少なくとも1つの条件を満たした状態で、複数の電極から選ばれる2つの電極間に直流電圧を印加することによって水溶液（ S ）中の遊離塩素濃度を低下させる。

[0095] 本発明の一例では、工程（ i ）における陽極および陰極、ならびに、工程（ i ）における陽極および陰極がそれぞれ、表面に白金が存在する電極であり、且つ、上記（ $J4$ ）の条件を満たしてもよい。この場合、さらに、塩素イオン濃度が17ミリモル/L～582ミリモル/Lの範囲（一例では86ミリモル/L～205ミリモル/Lの範囲）にある水溶液（ S ）を用いてもよい。そして、さらに、工程（ i ）において陽極および陰極の周囲を流れる水溶液（ S ）の平均流速が3.5mm/秒以上であってもよい。なお、陽極および陰極が配置された槽における水溶液（ S ）の平均流速を、陽極および陰極の周囲を流れる水溶液（ S ）の平均流速とみなすことが可能である。

[0096] 電解槽を流れる水溶液（ S ）の平均流速を速くする方法の1つは、水溶液（ S ）が流れる方向に垂直な方向における電極の断面積（ C ）を小さくすることである。単位時間あたりに電解槽を流れる水溶液（ S ）の量が同じである場合、断面積（ C ）が小さいほど、電解槽を流れる水溶液（ S ）の平均流速が速くなる。電極面積を減らすことなく断面積（ C ）を小さくするには、電解槽およびそれに配置される電極を縦長の直方体状とし、その長手方向に沿って水溶液（ S ）を流せばよい。

[0097] また、工程（ i ）と工程（ i ）とで、電解槽を流れる水溶液（ S ）の平均流速（別の観点では、電極近傍を流れる水溶液（ S ）の平均流速）を異なるようにしてもよい。具体的には、工程（ i ）における上記平均流速を、工程（ i ）における上記平均流速よりも遅くしてもよい。工程（ i ）において上記平均流速を遅くすることによって、電極表面の電気二重層を維持することができ、遊離塩素濃度を効率的に上昇させることができる。一方、工程

(i i) における上記平均流速を速くすることによって、上述したように、工程 (i i) において効率的に遊離塩素濃度を低減できる。工程 (i) と工程 (i i) とで上記平均流速を変える方法について、3つの例を挙げる。第1の方法では、単純に、ポンプやバルブを調整することによって、単位時間に電解槽を流れる水溶液 (S) の量を変える。この第1の方法には、後述する図5に示す構成も含まれる。第2の方法では、直方体状の電解槽（およびその中に配置された直方体状の電極群）を用い、工程 (i) と工程 (i i) とで水溶液 (S) が流れる方向を変える。具体的には、工程 (i) において電解槽の断面積が大きい方向と垂直な方向に水溶液 (S) を流し、工程 (i i) において電解槽の断面積が小さい方向と垂直な方向に水溶液 (S) を流す。第3の方法では、工程 (i) と工程 (i i) とで電解槽を変える。この場合、断面積が異なる複数の電解槽を用いる。

[0098] (実施形態2)

実施形態2では、電解槽とその外部との間で水溶液 (S) を循環させる方法および装置について一例を説明する。実施形態2の装置200を図4に示す。

[0099] 図4を参照して、装置200は、槽211、電源12、コントローラ13、ポンプ14、および電極対20を備える。電極対20は槽211内に配置されている。すなわち、槽211は電解槽である。電源12、コントローラ13、および電極対20については実施形態1で説明したため、重複する説明を省略する。図4には、図2Bに示した電極対20が用いられた一例について示している。

[0100] 槽211には、流入口211aと流出口211bとが形成されている。流入口211aおよび流出口211bには、殺菌対象300を含む循環路301が形成されるように流路212が接続されている。水溶液 (S) である水溶液30は、コントローラ13で制御されたポンプ14によって循環路301を循環する。循環路301には、必要に応じて、水溶液30を供給するための流路またはタンク、殺菌に使用した後の水溶液30を排出するための流

路またはタンクなどが接続される。

- [0101] 流入口 211a および流出口 211b が形成される位置に特に限定はなく、図 4 に示すように、流入口 211a を槽 211 の下方に形成し流出口 211b を槽 211 の上方に形成してもよい。この配置によれば、電極の表面で生成したガスを速やかに電極表面から離脱させることができる。その結果、電気分解反応の速度が電極表面のガスによって低下することを抑制できる。
- [0102] 図 4 に示すように、ネット状電極の面内方向が、水溶液 30 の流れに直交するようにネット状電極を配置してもよい。また、表面積が小さい第 1 の電極 21 を流入口 211a 側に配置し、第 1 の電極 21 が陽極となるように電圧を印加して工程 (ii) を行ってもよい。これらの構成によれば、遊離塩素濃度を効率よく低下させることができる。
- [0103] 装置 200 では、槽 211 と殺菌対象 300 との間で水溶液 30 を循環させた状態で工程 (I) (工程 (i) を含む殺菌工程) が行われる。さらに、装置 200 では、槽 211 と殺菌対象 300 との間で水溶液 30 を循環させた状態で工程 (II) (工程 (ii) を含む洗浄工程) が行われてもよい。工程 (i) および (ii) は、実施形態 1 と同様の方法で実行できる。
- [0104] 殺菌対象 300 の一例は、配管である。装置 200 によれば、配管内の殺菌洗浄が可能である。配管の例には、血液処理装置の配管が含まれる。透析液が通る配管は、使用に際して殺菌しておく必要がある。一方、遊離塩素を用いて殺菌した場合、配管に残留する遊離塩素の濃度を透析前に低減する必要がある。本発明によれば、工程 (I) によって配管内を殺菌洗浄し、工程 (II) によって配管内の遊離塩素濃度を低減できる。そのため、本発明は、血液処理装置内の配管の殺菌に好ましく用いることができる。なお、殺菌対象 300 の部分に殺菌槽を設け、殺菌洗浄すべき物品をその殺菌槽内の水溶液 (S) に浸漬することによって殺菌を行ってもよい。また、実施形態 1 の槽 11 を殺菌槽として用いてもよい。
- [0105] 工程 (i) および (ii) における電圧印加時間は、目的に応じて設定すればよい。なお、遊離塩素濃度をモニタするためのセンサを槽内または流路

内などに配置してもよい。コントローラは、そのセンサの出力に基づいて電圧の大きさおよび電圧印加の時間を制御してもよい。また、コントローラは、あらかじめ決められた条件に従って電圧を印加してもよい。

[0106] なお、図5に示すように、槽211が2つの循環路の一部を構成するようにしてもよい。図5の構成では、循環路301と並列に循環路302が形成されている。循環路302における水溶液(S)の流量は、循環路302に設けられたポンプ303によって制御される。循環路302における水溶液(S)の流速を大きくすることによって、循環路301における水溶液(S)の流速とは独立に槽211内の水溶液(S)の流速(平均流速)を大きくすることが可能である。

[0107] 上記の実施形態1および2では、工程(i)および(ii)が実行される装置の一例について説明した。しかし、上記装置は、上述した(A1)～(A8)のいずれかの方法を実行することも可能である。

実施例

[0108] 本発明について、実施例によってより詳細に説明する。なお、実施例において、遊離塩素濃度は以下の方法で測定した。

[0109] (遊離塩素濃度の測定方法)

遊離塩素濃度は、DPD法(ジエチルパラフェニレンジアミン法)によって測定した。具体的には、HACH社の吸光光度計(DR3900)を用いた遊離塩素の測定方法(HACH社開示の方法8021)によって測定した。この方法では、試料および遊離塩素濃度測定用の試薬をサンプルセルに投入し、試薬によって着色した試料の吸光度を測定することによって遊離塩素濃度が算出される。

[0110] (実施例1)

実施例1では、工程(i)における印加電圧と遊離塩素濃度との関係を調べた。

[0111] 実施例1では、図2Bに示した構成を有する電極対を用いた。陽極および陰極を構成するネット状電極には、チタン製のエキスパンドメタルの表面に

白金をメッキした電極（縦35mm、横54mm、厚さ1.8mm）を用いた。図2Bに示すように、第1の電極21（この実施例では陽極）は1枚のネット状電極21aを用いて作製し、第2の電極22（この実施例では陰極）は9枚のネット状電極22aを用いて作製した。実施例1の電極では、陰極の表面積が、陽極の表面積の約9倍である。各電極板の間には、ネット状の樹脂製スペーサ（厚さ0.8mm）を配置した。

[0112] まず、濃度が0.9wt%の塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）を準備した。この水溶液に対して工程（i）を行った。具体的には、水溶液を入れたビーカー内に上記電極を投入し、第1の電極21（陽極）と第2の電極22（陰極）との間に直流電圧を印加した。電圧印加は、水溶液をスターラーで攪拌しながら行った。また、ビーカー内の水溶液は、ポンプによって150mL／分の流速で循環させた。水溶液の総量は1Lとした。実施例1では、電圧の印加方法を変えて4種類の実験を行った。具体的には、以下の4種類の条件で電圧を印加した。

（実験1－1）5Vの定電圧印加。

（実験1－2）7Vの定電圧印加。

（実験1－3）10Vの定電圧印加。

（実験1－4）電極間に2Aの定電流が流れるように電圧印加（印加された電圧は約8.5Vであった）。

[0113] 上記各実験について、電圧印加時間と遊離塩素濃度との関係を調べた。結果を図6に示す。図6に示すように、5V以上の電圧を印加することによって、遊離塩素濃度を上昇させることができた。電圧が高いほど、遊離塩素濃度の上昇速度が大きかった。

[0114] また、5Vの電圧を印加したときの水溶液のORP（酸化還元電位）およびpHの変化を、図7に示す。図7に示すように、5Vの電圧を印加した場合、ORPおよびpHは電圧印加の初期に上昇し、その後はほぼ一定であった。

[0115] （実施例2）

実施例 2 では、工程 (i i) における印加電圧と遊離塩素濃度との関係を調べた。実施例 2 では、印加電圧を変えたことを除いて実施例 1 と同様の条件で実験を行った。

[0116] 実施例 2 では、まず、実施例 1 で説明した第 1 の電極 2 1 (陽極) と第 2 の電極 2 2 (陰極) との間に 2 A の定電流が流れるように電圧を 1 5 分間印加した (工程 (i))。工程 (i) の電圧印加によって、水溶液 (生理食塩水) の遊離塩素濃度は約 2 0 0 m g / L (具体的には 1 8 1 ~ 2 5 1 m g / L の範囲) となった。

[0117] 次に、工程 (i i) を行った。実施例 2 では、印加電圧を変えて 7 種類の実験を行った。具体的には、第 1 の電極 2 1 (陽極) と第 2 の電極 2 2 (陰極) との間に、0 . 6 V (実験 2 - 1)、0 . 9 V (実験 2 - 2)、1 . 2 V (実験 2 - 3)、1 . 5 V (実験 2 - 4)、1 . 8 V (実験 2 - 5)、2 . 4 V (実験 2 - 6)、および 3 . 0 V (実験 2 - 7) の定電圧を印加する実験を行った。そして、水溶液中の遊離塩素濃度と電圧印加時間との関係を調べた。測定結果を図 8 A に示す。また、図 8 A の縦軸を対数表示にしたグラフを図 8 B に示す。図 8 A および図 8 B の電圧印加時間 0 ~ 1 5 分が工程 (i) に該当し、それ以降が工程 (i i) に該当する。図 8 A および図 8 B の判例に示されている電圧は、工程 (i i) で印加した電圧である。

[0118] 図 8 A および図 8 B に示すように、工程 (i i) を行うことによって遊離塩素濃度が低下した。遊離塩素濃度は、印加電圧が 0 . 9 ~ 3 . 0 V の範囲の場合に大きく減少し、印加電圧が 1 . 2 V ~ 3 . 0 V の範囲 (特に 1 . 2 V ~ 1 . 8 V の範囲) でより大きく減少した。なお、水溶液中の塩濃度が高い場合には、印加電圧を 1 . 8 V ~ 3 . 0 V の範囲とすることによって、遊離塩素濃度の減少速度をより大きくすることが可能である。

[0119] 図 8 A および図 8 B に示すように、工程 (i i) の初期の段階では、印加電圧が 2 . 4 V ~ 3 . 0 V の範囲にある場合に遊離塩素濃度の減少速度が大きかった。しかし、電圧印加を継続すると、印加電圧が 1 . 2 ~ 1 . 8 V の範囲にある方が遊離塩素濃度が低くなった。このことから、工程 (i i) の

初期には比較的高い電圧（たとえば2.4 V～3.0 V）の範囲の電圧を印加し、その後にそれよりも低い電圧（たとえば1.2 V～1.8 V）の電圧を印加してもよい。この構成によれば、より短時間に遊離塩素濃度を低下させることが可能である。

[0120] 実験2-5（工程（i i）における印加電圧が1.8 V）における水溶液のORPおよびpHの変化を、図9に示す。図9に示すように、印加電圧が1.8 Vの場合、図9の電圧印加時間が15分（工程（i i）の開始）～30分の間にORPが上昇しpHが低下したが、その後は両者に大きな変化はなかった。

[0121] 実施例1および2で示したように、工程（i）と工程（i i）とで同じ電極を用いているにも拘わらず、印加する電圧の大きさを変えることによって遊離塩素濃度を上昇および低下させることができた。このような方法で塩素濃度の制御が可能であることは従来全く知られていなかった。本発明は、本願発明者らの研究によって上記制御が可能であることが初めて見出されたことに基づく発明である。

[0122] （実施例3）

実施例3では、陽極の表面積と陰極の表面積との比率を変化させて実験を行った。陰極には実施例1で説明した第2の電極22、すなわち、9枚のネット状電極22aを含む電極を用いた。陽極を構成するネット状電極には実施例1で説明したネット状電極21aを用い、陽極を構成するネット状電極の枚数を1枚～9枚の間で変化させた。実施例3で用いた電極の構成について表1に示す。表1に示すように、（陰極の表面積）／（陽極の表面積）の値を、1.0（実験3-5）～9.0（実験3-1）の範囲で変化させた。実験は図1に示すようなバッチ方式で行い、スターラーで液を攪拌しながら電極間に電圧を印加した。

[0123]

[表1]

	ネット状電極の枚数		表面積比 陰極／陽極
	陰極	陽極	
実験3-1	9	1	9.0
実験3-2	9	2	4.5
実験3-3	9	3	3.0
実験3-4	9	6	1.5
実験3-5	9	9	1.0

[0124] 実施例3では、電極対の構成を変えたことを除いて、実施例2の実験（2-3）と同じ条件で実験を行った。具体的には、まず、陽極（第1の電極21）と陰極（第2の電極22）との間に2Aの定電流が流れるように電圧を15分間印加した（工程（i））。工程（i）の電圧印加によって、遊離塩素濃度は約200mg/L（具体的には194～251mg/Lの範囲）となった。

[0125] 次に、実験3-1～3-5のそれぞれについて工程（ii）を行った。具体的には、陽極（第1の電極21）と陰極（第2の電極22）との間に1.2Vの定電圧を印加した。そして、工程（ii）による水溶液中の遊離塩素濃度の変化を測定した。測定結果を図10に示す。図10に示されるように、工程（ii）の電圧印加の開始から60分経過の時点では、陰極／陽極の表面積比が3.0～9.0の範囲の場合に遊離塩素濃度が大きく低下した。一方、工程（ii）の電圧印加の開始から120分経過した時点では、陰極／陽極の表面積比による効果の差は小さかった。なお、陰極／陽極の表面積比が9.0である実験3-1よりも当該面積比が3.0～4.5の範囲にある実験3-2および3-3の方が遊離塩素濃度の減少速度が大きかったが、この結果の理由は明確ではない。この結果には、バッチ方式で実験を行ったために電極近傍の水溶液があまり移動しなかったことが影響している可能性がある。電極近傍の水溶液の移動が少ないと、電極近傍の酸濃度が上昇して次亜塩素酸が生成されやすくなる場合がある。

[0126] 図10の結果は、陰極／陽極の表面積比を3.0～9.0の範囲とするこ

とによって、遊離塩素濃度の低下速度を高めることができることを示唆している。また、図10の結果は、電圧を長時間印加する場合には、陰極／陽極の表面積比を大きくしても（すなわち陽極の使用量を少なくしても）、遊離塩素濃度を十分に低減できることを示唆している。

[0127] （実施例4）

実施例4では、水溶液中のアルカリ金属塩化物の濃度と遊離塩素濃度の変化との関係について調べた。具体的には、水溶液中の塩化ナトリウムの濃度を変えて工程（i）および（ii）を行った。電極対には、実施例1と同じ構成の電極対を用いた。

[0128] まず、塩化ナトリウムの濃度が異なる複数の水溶液を準備した。具体的には、濃度が0.7wt%～10.8wt%の範囲にある複数の塩化ナトリウム水溶液を準備した。この塩化ナトリウム水溶液に対して工程（i）を行った。具体的には、水溶液200mLを入れたビーカー内に上記電極対を投入し、第1の電極21（陽極）と第2の電極22（陰極）との間に2Aの定電流が流れるように電圧を3分間印加した。電圧印加は、水溶液をスターラーで攪拌しながら行った。この電圧印加によって、水溶液中の遊離塩素濃度が200mg/L前後となった。

[0129] 次に、工程（ii）を行った。工程（ii）では、第1の電極21（陽極）と第2の電極22（陰極）との間に1.2Vの定電圧を印加した。そして、工程（ii）による遊離塩素濃度の変化を測定した。工程（ii）を行った後の遊離塩素濃度を図11に示す。なお、塩化ナトリウム濃度と工程（ii）における電圧印加の時間は、表2に示す通りである。

[0130]

[表2]

	塩化ナトリウム濃度 (wt%)	電圧印加時間 (分)
実験4-1	0.7	40
実験4-2	0.9	30
実験4-3	0.9	40
実験4-4	1.8	50
実験4-5	2.0	60
実験4-6	2.7	
実験4-7	3.0	
実験4-8	3.2	
実験4-9	3.6	
実験4-10	4.0	
実験4-11	7.2	
実験4-12	10.8	

[0131] 図11に示すように、塩化ナトリウムの濃度が低い範囲にある場合に、遊離塩素濃度の低下が大きかった。塩化ナトリウムの濃度が0.7～3.2 wt%の範囲（特に0.7～3.0 wt%の範囲）にある場合には、遊離塩素濃度が大きく低下した。なお、1 wt%の塩化ナトリウム水溶液1 Lには、およそ、 $(10/58.4) = 0.171$ モル（171 ミリモル）の塩素イオンが含まれると考えることができる。それに基づいて塩素イオン濃度で考えると、塩素イオン濃度が120 ミリモル/L～548 ミリモル/Lの範囲（特に、120 ミリモル/L～514 ミリモル/Lの範囲）にある場合には、遊離塩素濃度が大きく低下した。

[0132] （実施例5）

実施例5では、陽極を変えて実施例4と同様の実験を行った。実施例5では、塩化ナトリウム水溶液の濃度を、0.9 wt%～3.6 wt%の範囲（具体的には0.9 wt%、1.35 wt%、1.8 wt%、および3.6 wt%）で変化させ、工程（ii）において60分間の電圧印加を行った。これら以外は、実施例4と同じ条件で実験を行った。

[0133] 実施例5では、第1の電極21（陽極）として、表面に酸化イリジウムが存在する電極を用いた。具体的には、ペルメレック電極株式会社製の電極（JP-330）を用いた。電極対のうち、陽極以外の部分は実施例1の電極対と同じ構成とした。

[0134] 実施例5の結果を図12に示す。なお、図12には、比較のために実施例4の結果もあわせて示す。図12に示すように、酸化イリジウムが表面に存在する陽極を用いた実施例5では、塩化ナトリウム濃度が約1.5wt%よりも低い場合に遊離塩素濃度を大きく低減できた。一方、表面に白金が存在する陽極を用いた実施例4では、塩化ナトリウム濃度が約3.4%よりも低い場合に遊離塩素濃度を大きく低減できた。これらの結果は、表面に白金が存在する電極を陽極として用いることによって、幅広い塩濃度の水溶液中の遊離塩素濃度を効率的に低減できることを示唆している。

[0135] （実施例6）

実施例6では、図4に示した電解槽211と同様の通液型の電解槽を用いて、遊離塩素濃度の増加および低下させる実験を行った。電極対には、実施例1で用いた電極と同じ電極対を用いた。

[0136] 水溶液には、濃度が0.9wt%の塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）を用いた。この水溶液200mLを、電解槽を含む循環流路において循環させた。そして、その状態で工程（i）および（ii）を行った。工程（i）では、第1の電極21（陽極）と第2の電極22（陰極）との間に2Aの定電流が流れるように4分間電圧を印加した。この電圧印加によって、水溶液中の遊離塩素濃度が200mg/L前後となった。次の工程（ii）では、第1の電極21（陽極）と第2の電極22（陰極）との間に1.2Vの電圧を60分間印加した。

[0137] 実施例6では、電解槽内の水溶液の平均流量を、150mL/分、400mL/分、および800mL/分として工程（i）および（ii）を行った。これらの流量はそれぞれ、電解槽内の平均流速に換算すると、1.3mm/秒、3.5mm/秒、および7.1mm/秒に相当する。工程（ii）の

電圧印加後の遊離塩素濃度を、図 13 に示す。図 13 に示すように、流速が大きいほど遊離塩素濃度が大きく低下する傾向が見られた。具体的には、流速が 3.5 mm/秒以上であると遊離塩素濃度が大きく低下した。

[0138] (実施例 7)

実施例 7 では、第 2 の陰極の表面積を第 1 の陰極の表面積よりも大きくした一例について説明する。実施例 7 で用いた電極ユニット 140 の構成を、図 14 に模式的に示す。さらに、実施例 7 で用いた電解槽を図 15 に模式的に示す。

[0139] 図 14 の電極ユニット 140 は、第 1 の電極 141、第 2 の電極 142、第 3 の電極 143、およびスペーサ 23 を含む。第 1 ～第 3 の電極 141 ～ 143 はそれぞれ、同じネット状電極からなる。ただし、それらの電極が含むネット状電極の枚数は異なる。第 1 の電極 141 は、3 枚のネット状電極によって構成した。第 2 の電極 142 は、4 枚のネット状電極によって構成した。第 3 の電極 143 は、22 枚のネット状電極によって構成した。なお、図 14 および図 15 では、図示を容易にするため、第 3 の電極 143 を構成するネット状電極の枚数を少なくしている。各ネット状電極には、サイズが 80 mm × 60 mm で厚さが 0.5 mm の白金コート電極を用いた。スペーサ 23 には、サイズが 80 mm × 60 mm で厚さが 0.5 mm である樹脂製のネット状スペーサを用いた。

[0140] 図 15 に示すように、水溶液が流れる方向に対して各ネット状電極が平行になるように、電極ユニット 140 を槽 211 内に配置した。そして、流入口 211a および流出口 211b を含む循環路を形成し、その循環路に食塩水 1.5 L 配置して循環させた。食塩水には、遊離塩素濃度が約 240 ～ 250 ppm (≒ 240 ～ 250 mg/L) であり且つ NaCl の濃度が 0.65 wt % である食塩水を用いた。循環路を流れる食塩水の流量は、0.3 L/分とした。そして、食塩水を循環させた状態で工程 (ii) を行った。

[0141] 実施例 7 では、第 2 の陽極の表面積と第 2 の陰極の表面積との比を変えて工程 (ii) を行った。各実験における電極の面積比を表 3 に示す。

[0142] [表3]

	ネット状電極の枚数		表面積比 第2の陰極／第2の陽極
	第2の陰極	第2の陽極	
実験7-1	26	3	26／3
実験7-2	16	3	16／3
実験7-3	4	3	4／3

[0143] 実験7-1では、電極ユニット140の第1の電極141を第2の陽極とし、第2の電極142および第3の電極143を第2の陰極とした。この場合、 $(\text{第2の陰極の表面積}) / (\text{第2の陽極の表面積}) = 26 / 3$ となる。すなわち、第2の陰極の表面積は、第2の陽極の表面積の約9倍である。実験7-3では、第1の電極141を第2の陽極とし、第2の電極142を第2の陰極とし、第3の電極143には電圧を印加しなかった。実験7-2では、電極ユニット140の第3の電極143を構成するネット状電極の枚数を12枚としたことを除いて実験7-1と同様に実験を行った。実験7-2では、第3の電極143を構成するネット状電極の枚数を減らしたことによって電極ユニットが薄くなり、槽211内に空間が生じる。実験7-2では、その空間に食塩水の流れが集中することを防止するため、その空間にスパーサ23を配置した。

[0144] 実験7-1～7-3における遊離塩素濃度の変化を図16に示す。図16に示すように、 $(\text{第2の陰極の表面積}) / (\text{第2の陽極の表面積})$ の値を大きくするほど、遊離塩素濃度の低下速度が大きくなった。なお、第3の電極143を含む電極ユニットを用いて工程(i)を行う場合、第3の電極143には電圧を印加せずに工程(i)を行ってもよい。たとえば、第1の電極141を第1の陽極とし第2の電極142を第1の陰極として、工程(i)を行ってもよい。

[0145] (実施例8)

実施例8では、工程(i)および(ii)を行って遊離塩素濃度の変化を測定した。実施例8の工程(ii)では、電極間に印加する電圧を段階的に小さくした。実施例8では、実施例7の実験7-1と同様の電極ユニットお

よび循環路を用いた。この循環路にNaClの濃度が0.65wt%である食塩水を配置して循環させ、その状態で工程(i)および(ii)を行った。

[0146] 工程(i)では、第1の陽極と第1の陰極との間に6Vの直流電圧を印加した。工程(ii)では、第2の陽極と第2の陰極との間に印加する直流電圧の大きさを、最初は2Vとし、次に、1.5Vとし、次に1.2Vとした。遊離塩素濃度の変化を図17Aに示す。また、図17Aの一部拡大図を図17Bに示す。

[0147] 電極間に6Vの直流電圧を印加する工程(i)では、図17Aに示すように、遊離塩素濃度が上昇する。電極間に2Vの直流電圧を印加する工程(ii)を開始すると、図17Aに示すように、遊離塩素濃度が低下する。しかし、2Vの直流電圧の印加を続けると、図17Bに示すように、遊離塩素濃度が8~9ppm以下には低下しなくなる。ここで、印加電圧を1.5Vに変更すると、再び遊離塩素濃度が低下する。しかし、1.5Vの直流電圧の印加を続けると、図17Bに示すように、遊離塩素濃度が4~5ppm以下には低下しなくなる。ここで、ここで、印加電圧を1.2Vに変更すると、再び遊離塩素濃度が低下する。最終的に、遊離塩素濃度は1ppm以下とすることができた。このように、工程(ii)において印加電圧を段階的に小さくすることによって、遊離塩素濃度を短時間に極めて低くすることができた。

[0148] なお、実施例8で用いた装置と同様の装置を用い、印加電圧を4Vとして工程(i)を行ったところ、食塩水の遊離塩素濃度が上昇した。

産業上の利用可能性

[0149] 本発明は、遊離塩素濃度を制御する方法および装置、ならびにそれらを用いた殺菌方法および殺菌装置に利用できる。

符号の説明

[0150] 11、211 槽

12 電源

- 1 3 コントローラ
- 1 4 ポンプ
- 2 0 電極対
- 2 1、1 4 1 第 1 の電極
- 2 2、1 4 2 第 2 の電極
- 1 4 3 第 3 の電極
- 2 3 スペーサ
- 3 0 水溶液
- 1 0 0、2 0 0 装置
- 3 0 0 殺菌対象
- 3 0 1 循環路

請求の範囲

- [請求項1] 複数の電極を用いて遊離塩素濃度を制御する方法であって、
- (i) 塩素イオンを含む水溶液中において、第 1 の陽極の電位と第 1 の陰極の電位とを調整することによって、前記水溶液中の遊離塩素濃度を上昇させる工程と、
- (i i) 前記水溶液中において、第 2 の陽極の電位と第 2 の陰極の電位とを調整することによって、前記水溶液中の遊離塩素濃度を低下させる工程と、をこの順に含み、
- 前記 (i i) の工程における前記第 2 の陽極の電位と前記第 2 の陰極の電位との差が、前記 (i) の工程における前記第 1 の陽極の電位と前記第 1 の陰極の電位との差よりも小さく、
- 前記第 1 の陽極および前記第 1 の陰極はそれぞれ、前記複数の電極の一部および他の一部によって構成され、
- 前記第 2 の陽極および前記第 2 の陰極はそれぞれ、前記複数の電極の一部および他の一部によって構成される、方法。
- [請求項2] 前記 (i) の工程において前記第 1 の陽極と前記第 1 の陰極との間に 4 V 以上の直流電圧が印加され、
- 前記 (i i) の工程において前記第 2 の陽極と前記第 2 の陰極との間に 0.6 V ~ 3 V の範囲にある直流電圧が印加される、請求項 1 に記載の方法。
- [請求項3] 前記第 1 の陽極、前記第 1 の陰極、前記第 2 の陽極、および前記第 2 の陰極はそれぞれ、表面に白金が存在する電極である、請求項 2 に記載の方法。
- [請求項4] 前記第 2 の陰極の表面積が前記第 1 の陰極の表面積よりも大きく、
- 前記第 2 の陰極の表面積が前記第 2 の陽極の表面積よりも大きい、
- 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。
- [請求項5] 前記複数の電極は、前記第 1 の陽極として用いられる第 1 の電極と、前記第 1 の陰極として用いられる第 2 の電極と、第 3 の電極とを含

み、

前記（i）の工程において、前記第3の電極には電圧が印加されず

、

前記（i i）の工程において、前記第2の陰極の少なくとも一部として前記第3の電極が用いられる、請求項4に記載の方法。

[請求項6] 前記（i）の工程と前記（i i）の工程との間に、または、前記（i i）の工程の後に、

（x）前記水溶液中において、第3の陽極の電位と第3の陰極の電位とを調整することによって、前記水溶液中の遊離塩素濃度を一定の範囲に維持する工程をさらに含み、

前記第3の陽極および前記第3の陰極はそれぞれ、前記複数の電極の一部および他の一部によって構成される、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

[請求項7] 前記（i i）の工程において、前記第2の陽極の電位と前記第2の陰極の電位との差を徐々に小さくする、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

[請求項8] 遊離塩素を含む水溶液を用いて殺菌を行う殺菌方法であって、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法を含み、

（l）前記（i）の工程で処理された前記水溶液を用いて殺菌対象を殺菌する工程を含む、殺菌方法。

[請求項9] 前記（l）の工程の後に、

（l l）前記（i i）の工程で処理された前記水溶液を用いて前記殺菌対象を洗浄する工程をさらに含む、請求項8に記載の殺菌方法。

[請求項10] 前記（i）および（i i）の工程における前記電位の調整が電解槽内で行われ、

前記電解槽と前記殺菌対象との間で前記水溶液を循環させた状態で前記（i）および（i i）の工程が行われる、請求項8または9に記載の殺菌方法。

- [請求項11] 遊離塩素濃度を制御する装置であって、
複数の電極と、
前記複数の電極に電圧を印加するための電源と、
前記電源を制御するためのコントローラとを備え、
前記コントローラは、
（i）塩素イオンを含む水溶液中において、第1の陽極の電位と第1の陰極の電位とを調整することによって、前記水溶液中の遊離塩素濃度を上昇させる工程と、
（ii）前記水溶液中において、第2の陽極の電位と第2の陰極の電位とを調整することによって、前記水溶液中の遊離塩素濃度を低下させる工程と、をこの順に実行し、
前記（ii）の工程における前記第2の陽極の電位と前記第2の陰極の電位との差が、前記（i）の工程における前記第1の陽極の電位と前記第1の陰極の電位との差よりも小さく、
前記第1の陽極および前記第1の陰極はそれぞれ、前記複数の電極の一部および他の一部によって構成され、
前記第2の陽極および前記第2の陰極はそれぞれ、前記複数の電極の一部および他の一部によって構成される、装置。
- [請求項12] 前記（i）の工程において前記第1の陽極と前記第1の陰極との間に4 V以上の直流電圧が印加され、
前記（ii）の工程において前記第2の陽極と前記第2の陰極との間に0.6 V～3 Vの範囲にある直流電圧が印加される、請求項11に記載の装置。
- [請求項13] 前記第1の陽極、前記第1の陰極、前記第2の陽極、および前記第2の陰極はそれぞれ、表面に白金が存在する電極である、請求項12に記載の装置。
- [請求項14] 前記第2の陰極の表面積が前記第1の陰極の表面積よりも大きく、
前記第2の陰極の表面積が前記第2の陽極の表面積よりも大きい、

請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の装置。

[請求項15] 前記複数の電極は、前記第 1 の陽極として用いられる第 1 の電極と、前記第 1 の陰極として用いられる第 2 の電極と、第 3 の電極とを含み、

前記 (i) の工程において、前記第 3 の電極には電圧が印加されず、

前記 (i i) の工程において、前記第 2 の陰極の少なくとも一部として前記第 3 の電極が用いられる、請求項 1 4 に記載の装置。

[請求項16] 前記 (i) の工程と前記 (i i) の工程との間に、または、前記 (i i) の工程の後に、前記コントローラは、

(x) 前記水溶液中において、第 3 の陽極の電位と第 3 の陰極の電位とを調整することによって、前記水溶液中の遊離塩素濃度を一定の範囲に維持する工程をさらに実行し、

前記第 3 の陽極および前記第 3 の陰極はそれぞれ、前記複数の電極の一部および他の一部によって構成される、請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の装置。

[請求項17] 前記コントローラは、前記 (i i) の工程において、前記第 2 の陽極の電位と前記第 2 の陰極の電位との差を徐々に小さくする、請求項 1 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の装置。

[請求項18] 遊離塩素を含む水溶液を用いて殺菌を行う殺菌装置であって、請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の装置を含み、前記コントローラは、

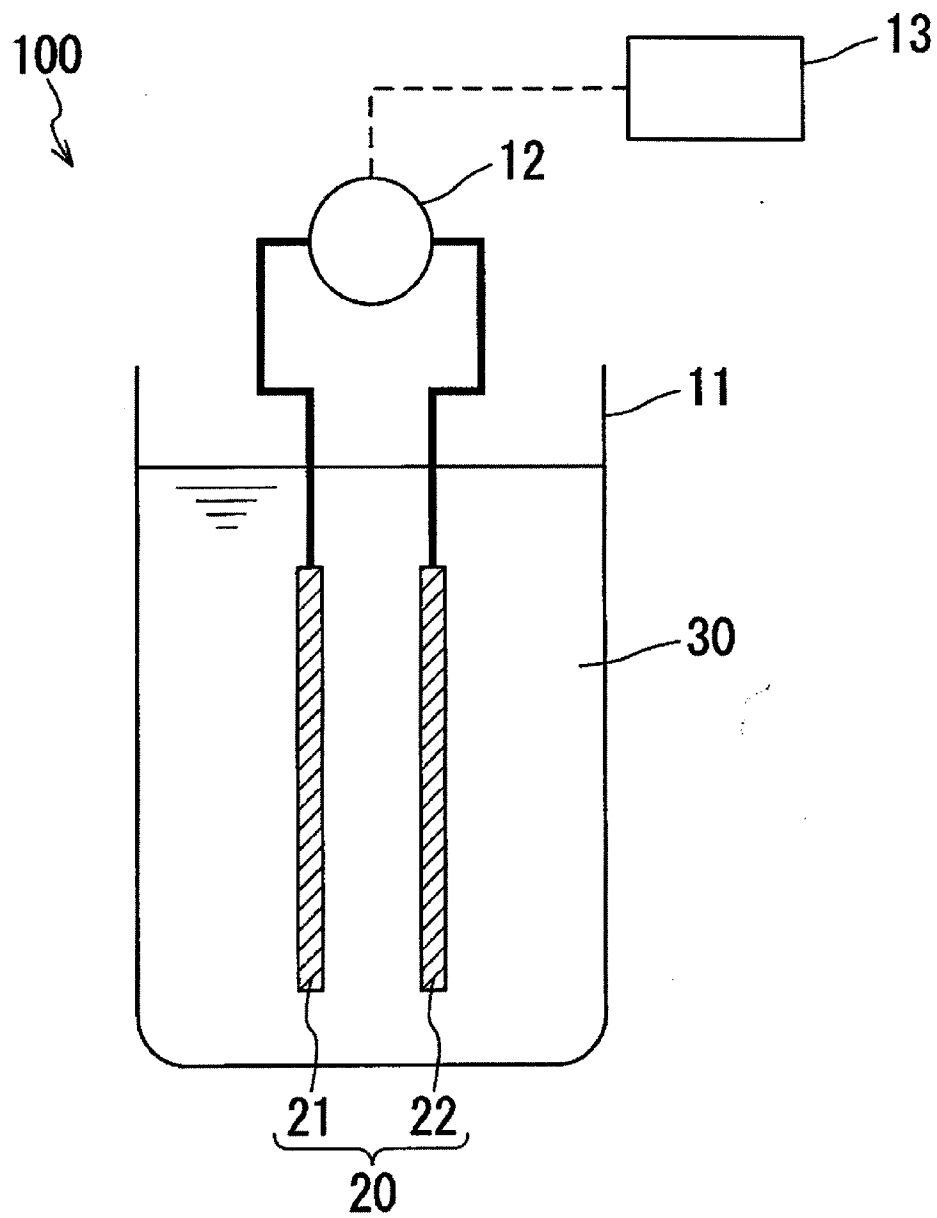
(l) 前記 (i) の工程で処理された前記水溶液を用いて殺菌対象を殺菌する工程を実行する、殺菌装置。

[請求項19] 前記コントローラは、前記 (l) の工程の後に、

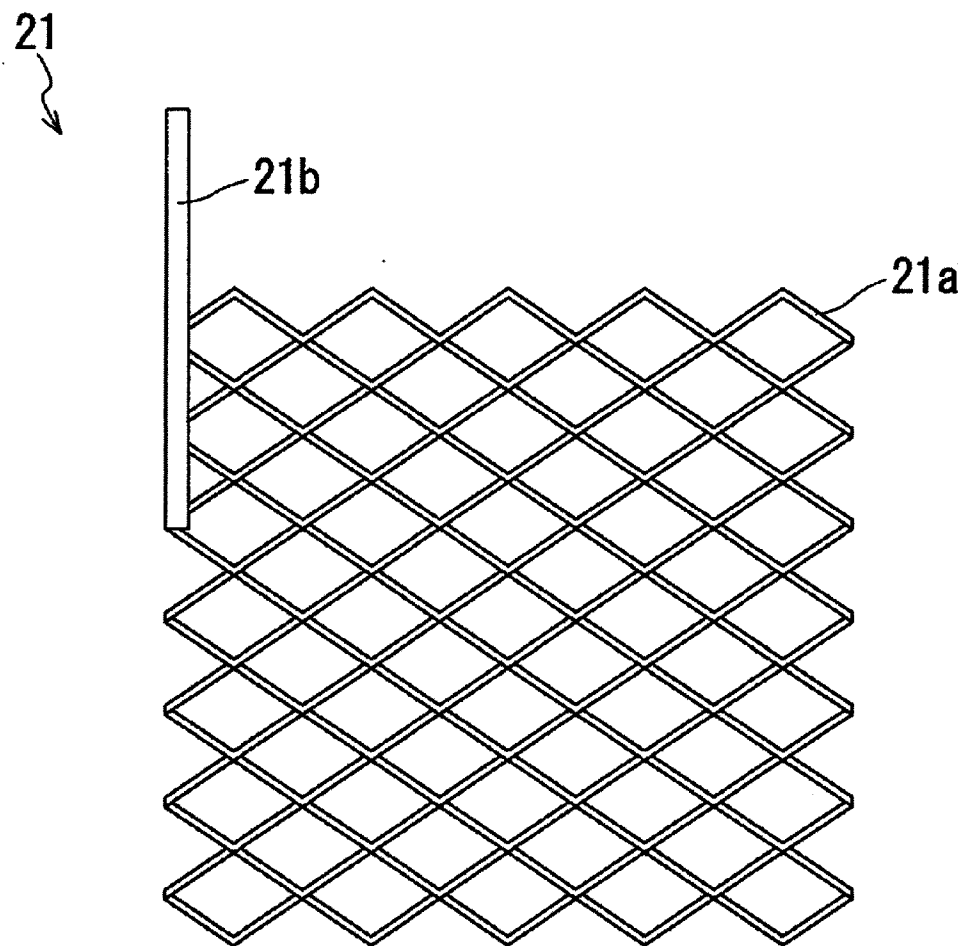
(l l) 前記 (i i) の工程で処理された前記水溶液を用いて前記殺菌対象を洗浄する工程をさらに実行する、請求項 1 8 に記載の殺菌装置。

- [請求項20] 前記（i）および（i i）の工程において前記電圧の印加が行われる電解槽を含み、
- 前記電解槽と前記殺菌対象との間で前記水溶液を循環させた状態で前記（i）および（i i）の工程を行う、請求項18または19に記載の殺菌装置。

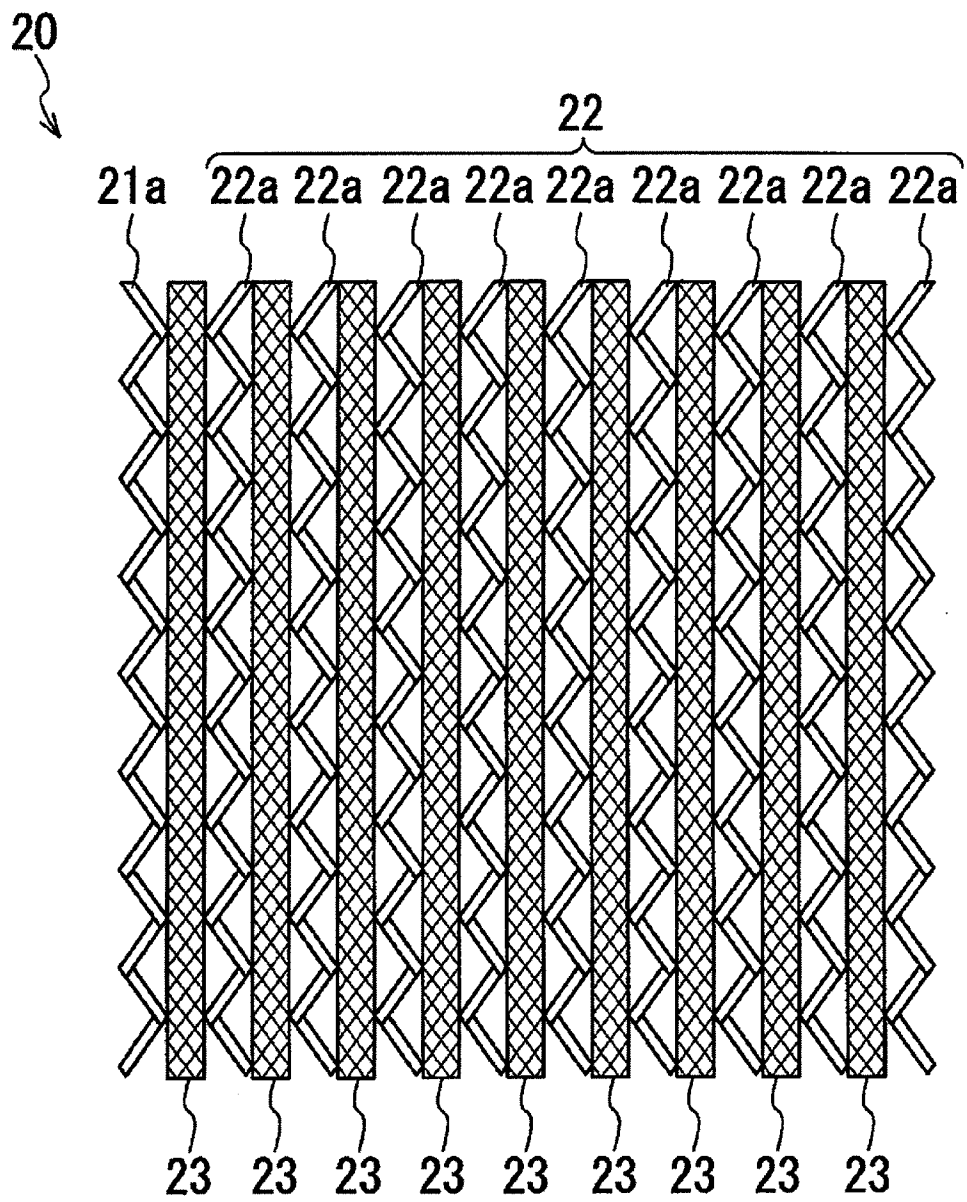
[図1]



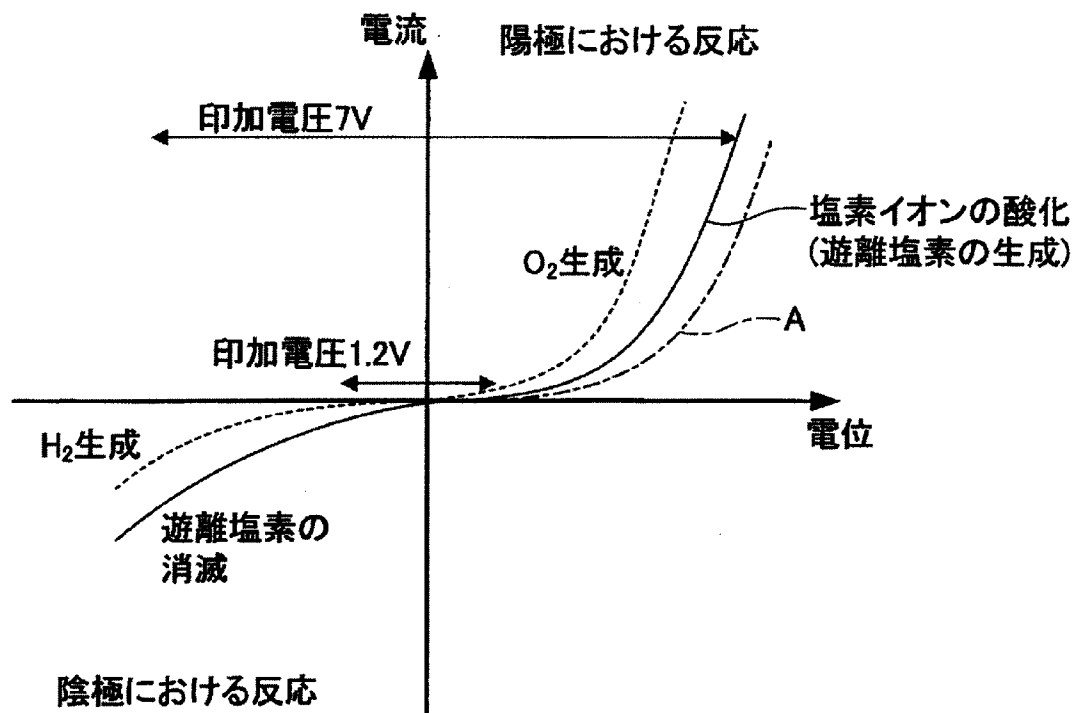
[図2A]



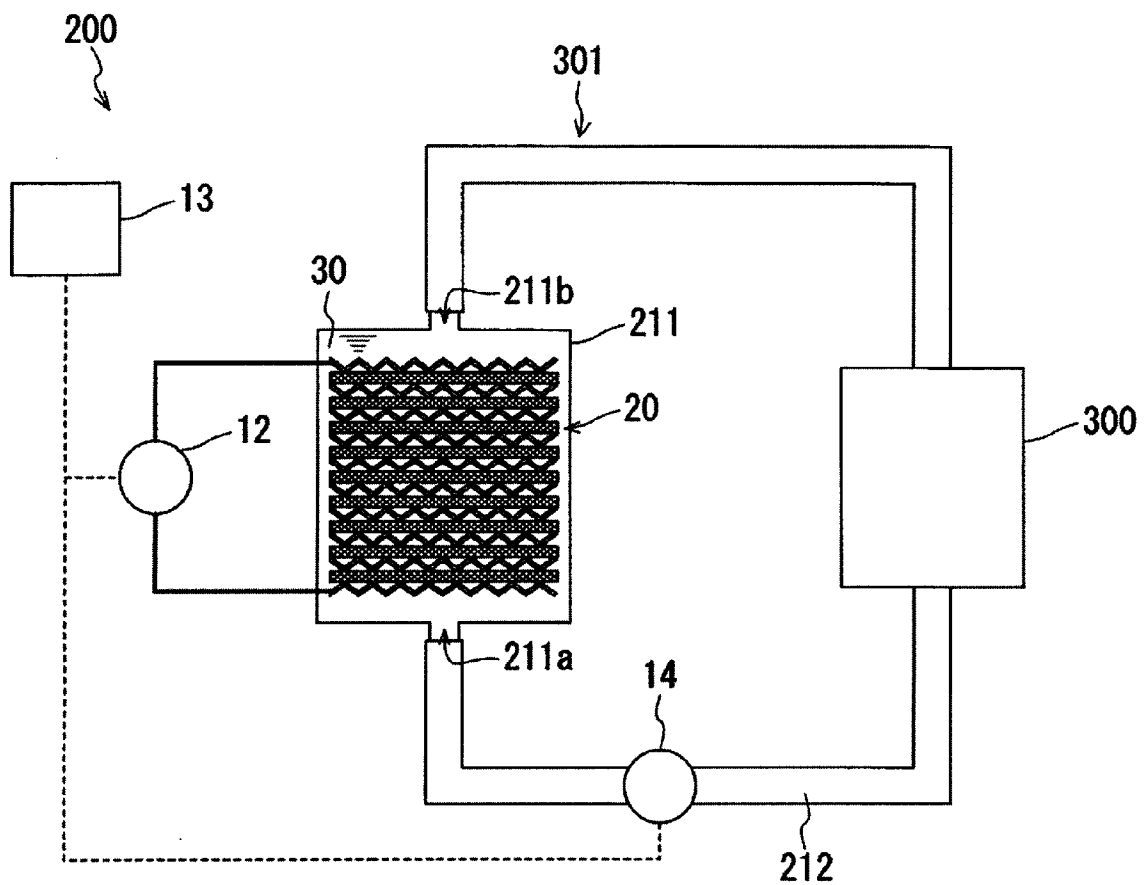
[図2B]



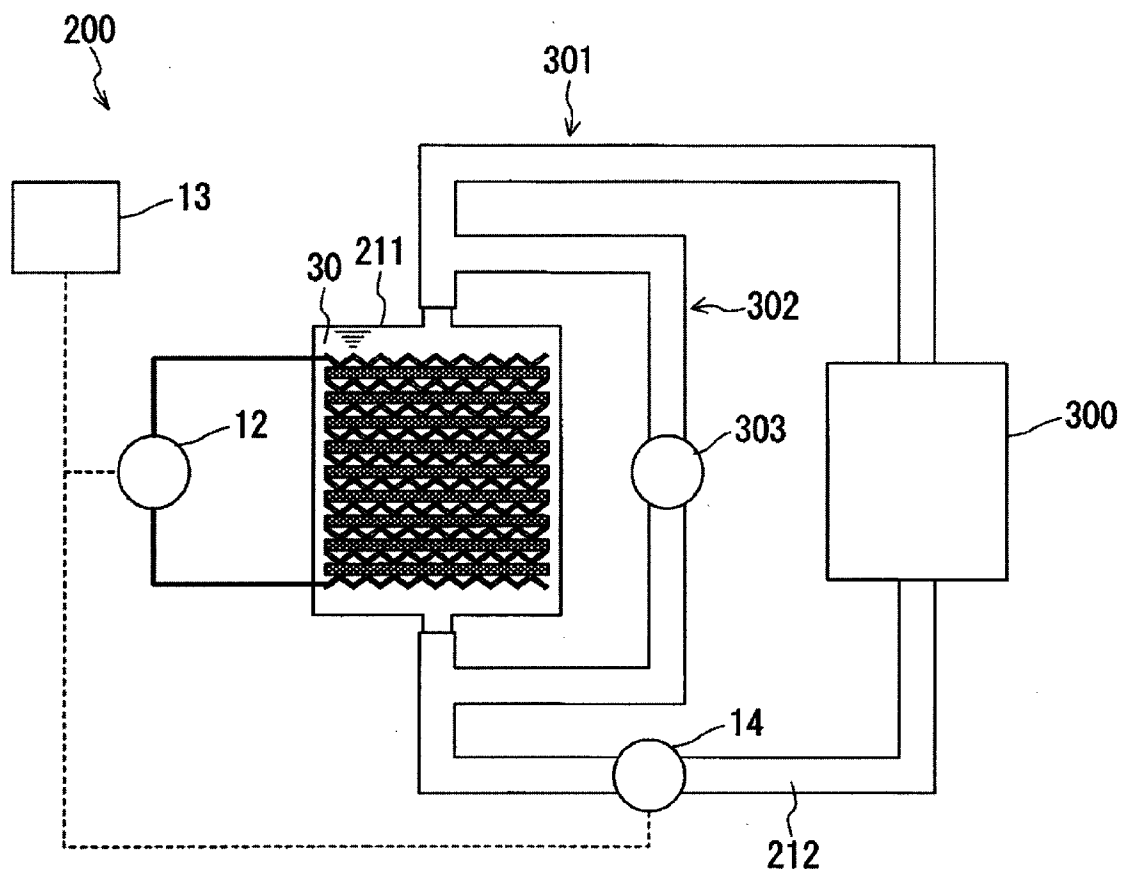
[図3]



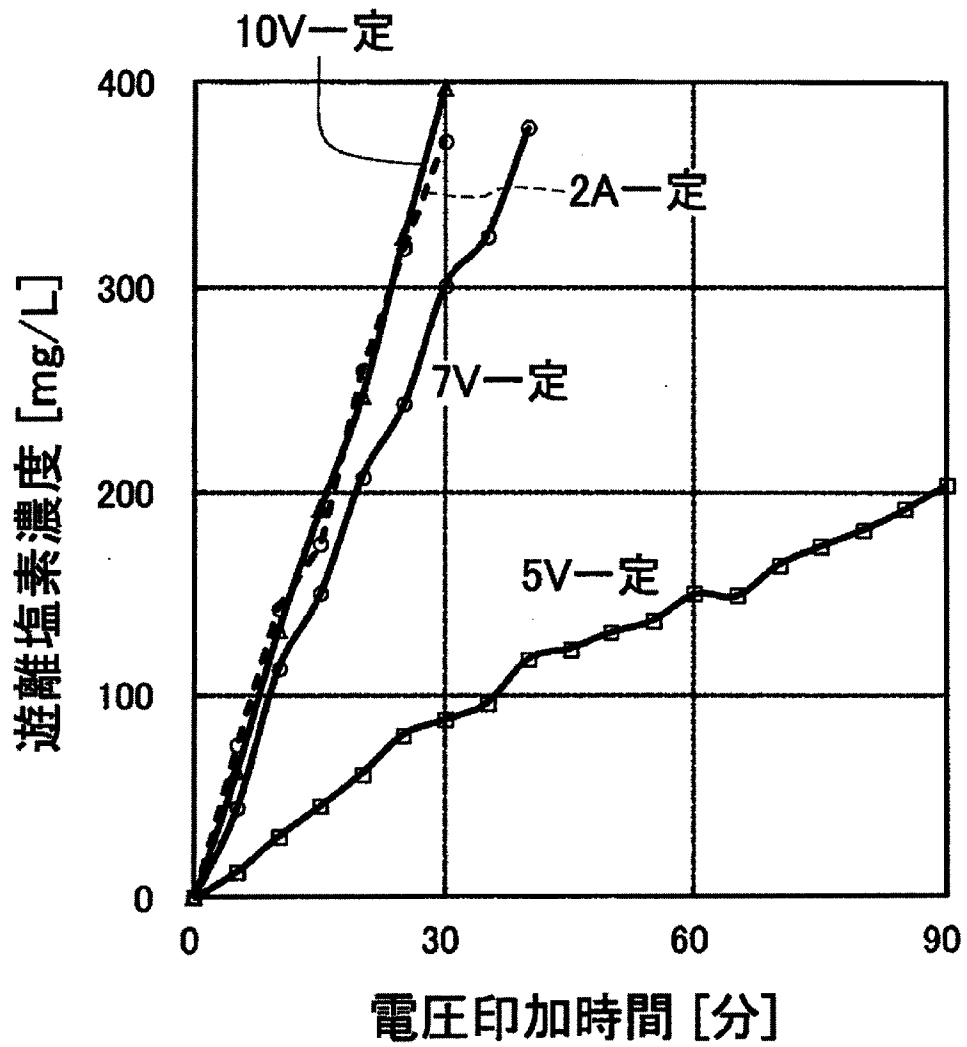
[図4]



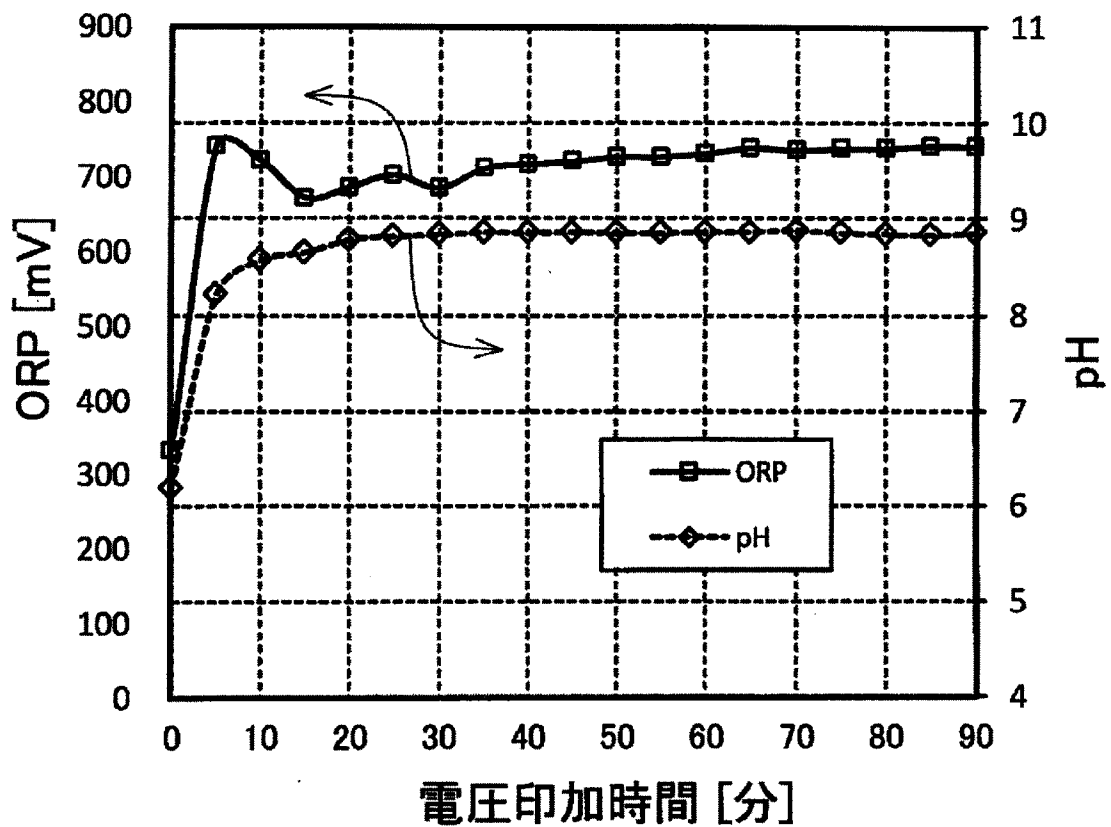
[図5]



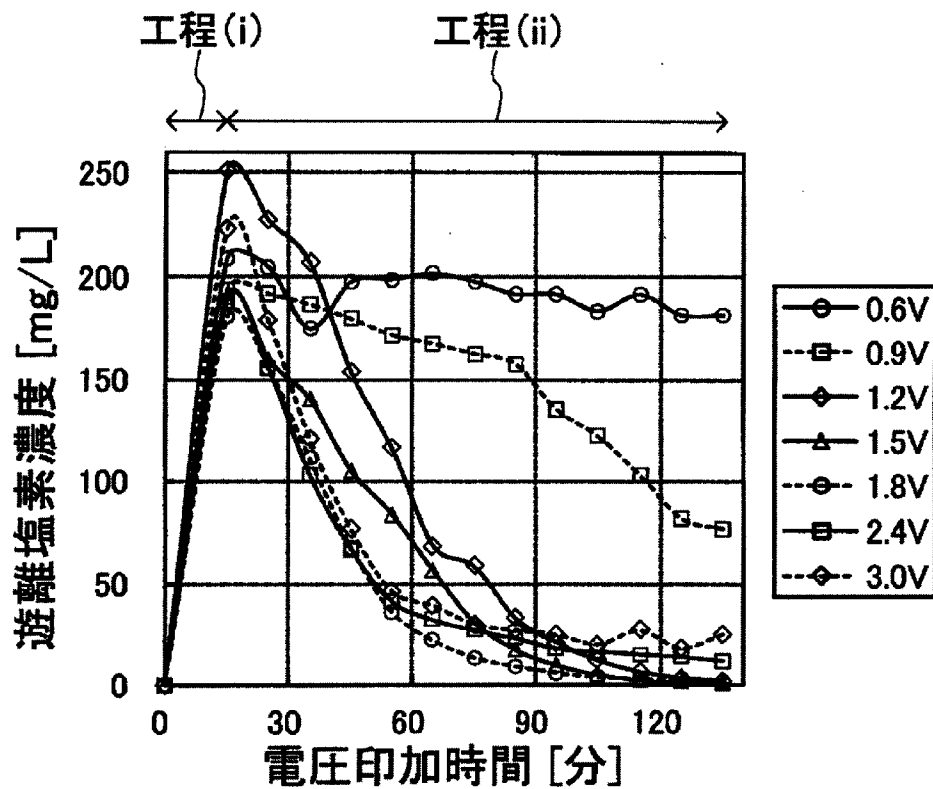
[図6]



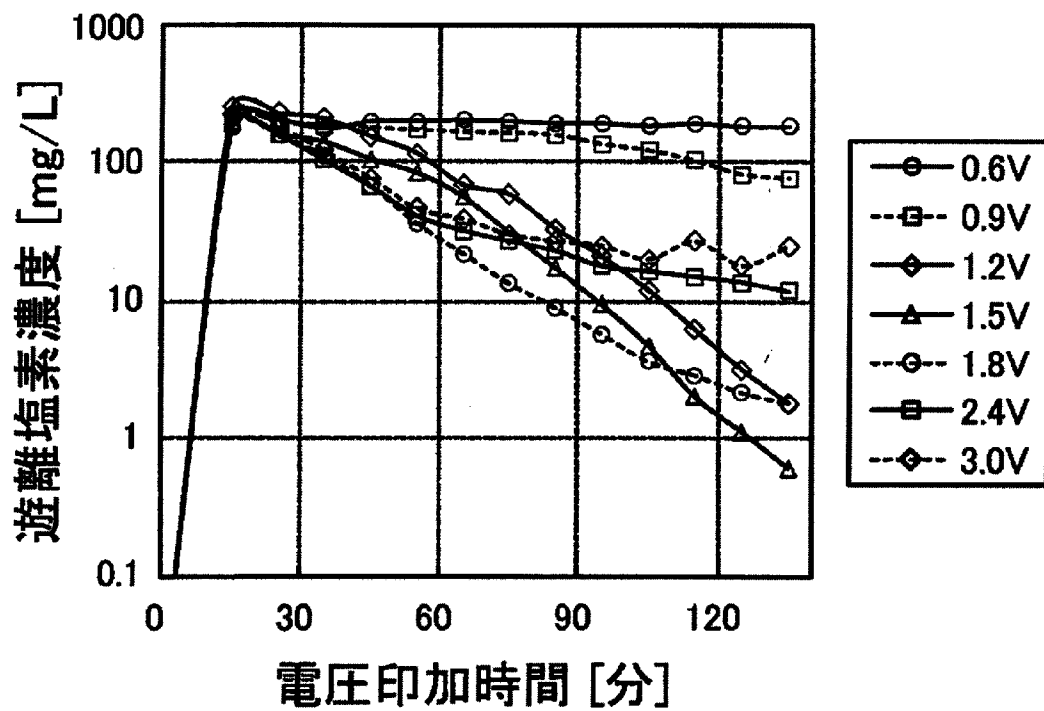
[図7]



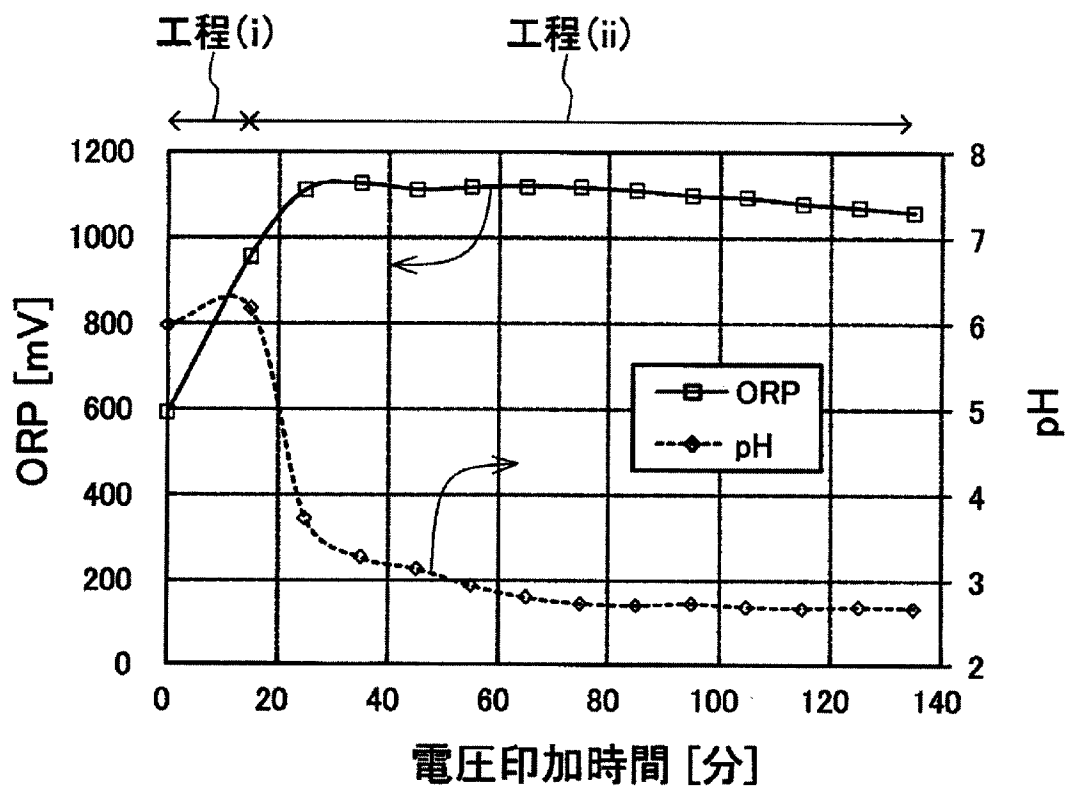
[図8A]



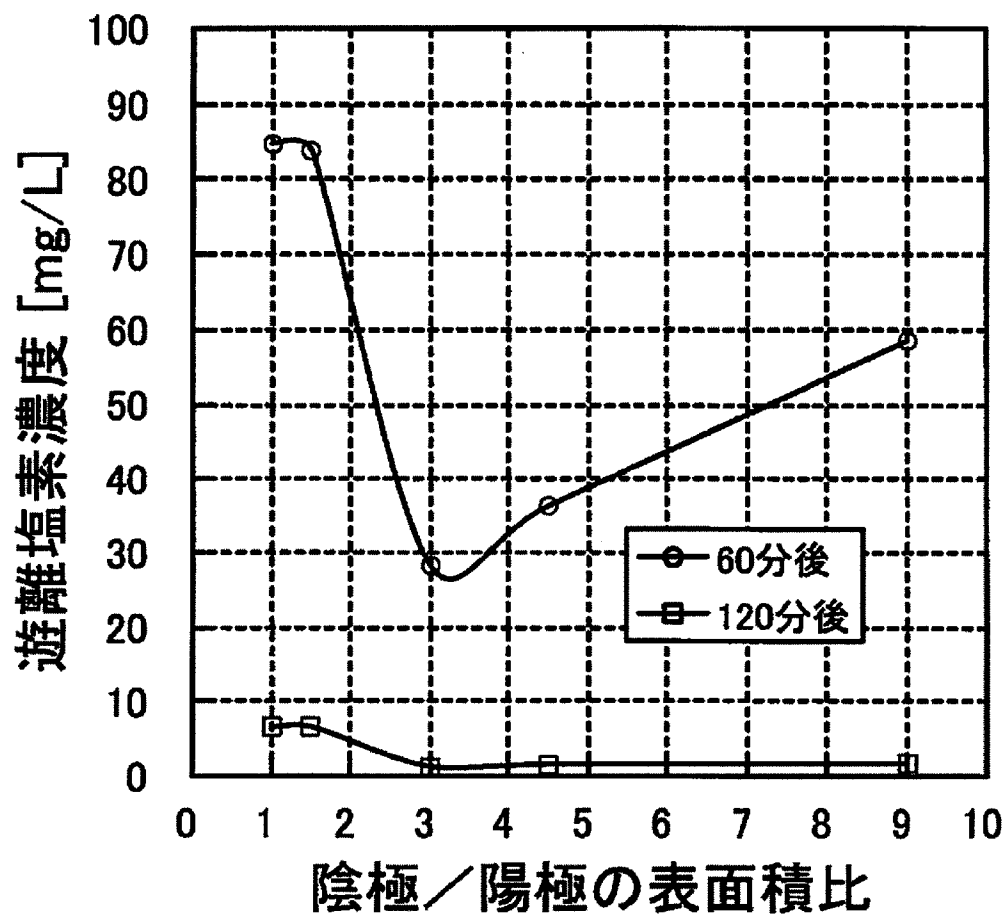
[図8B]



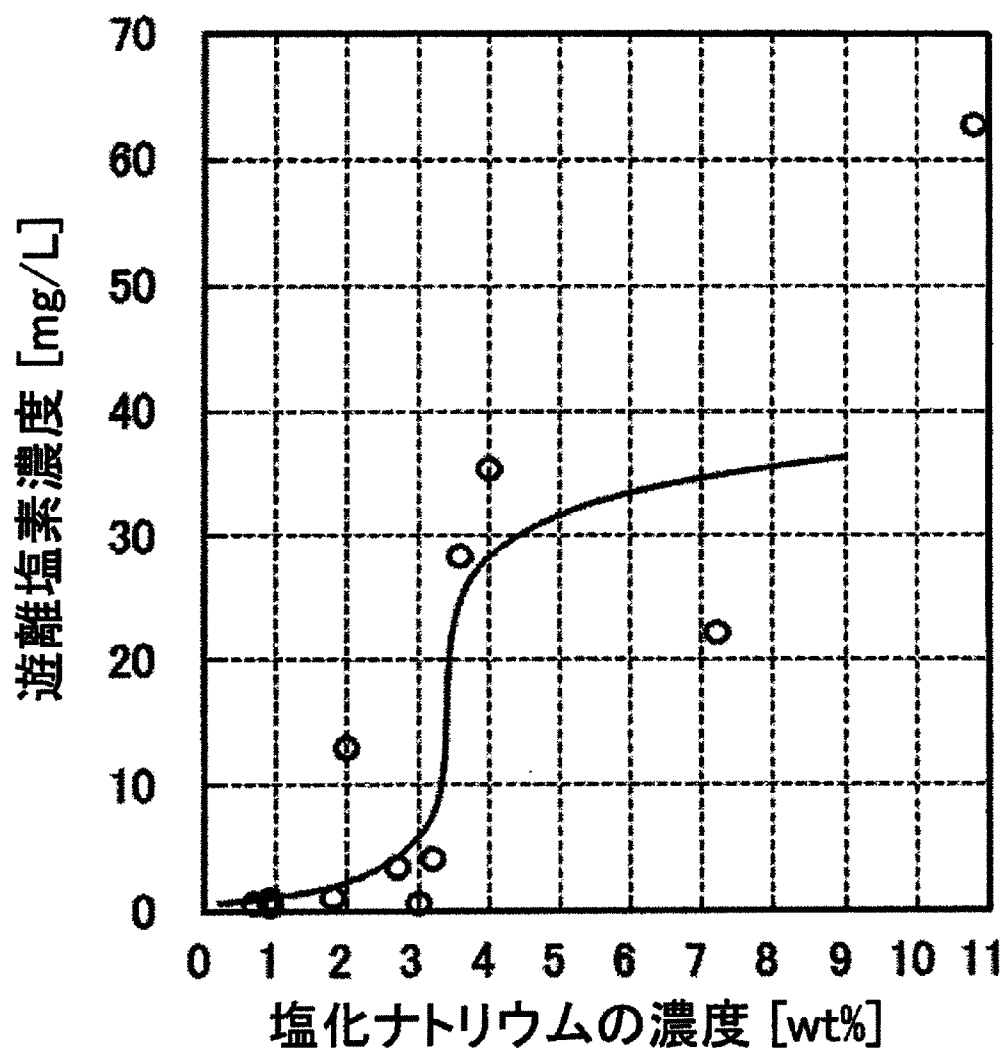
[図9]



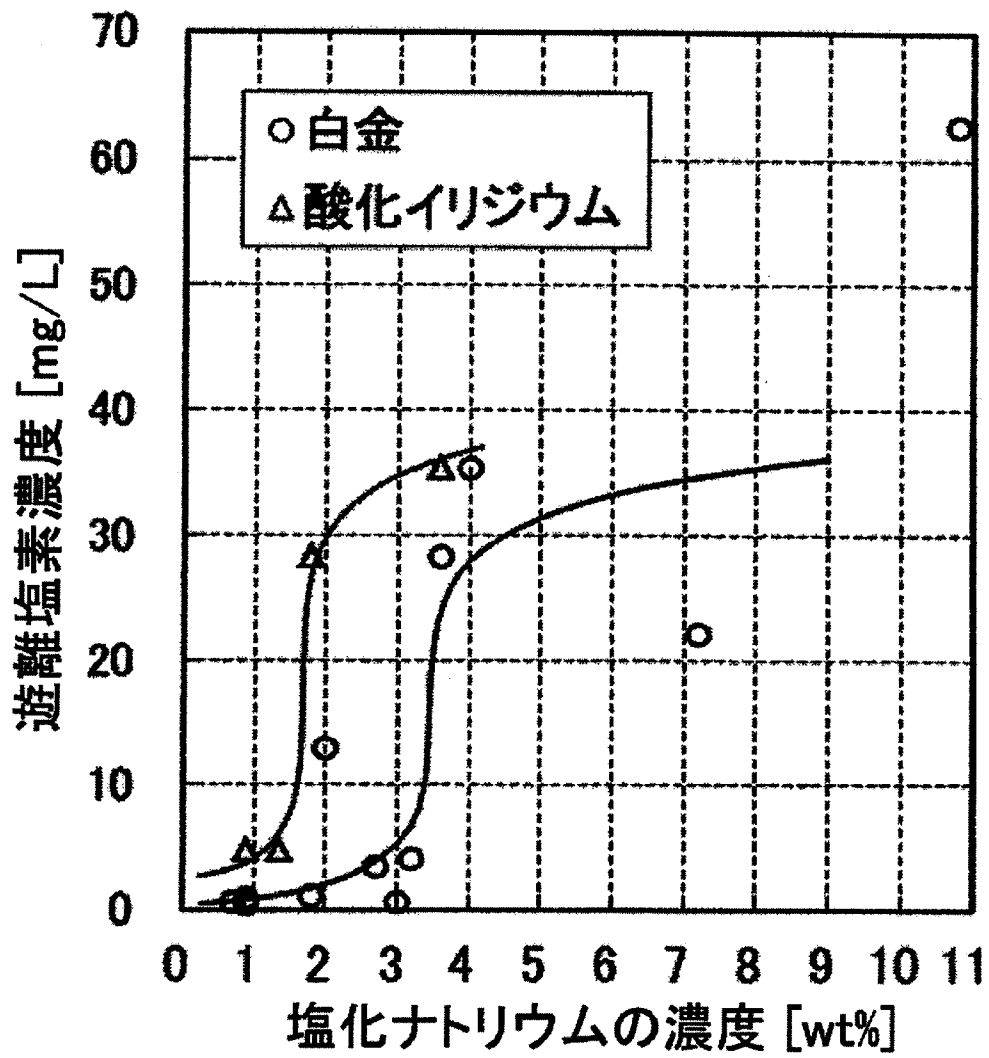
[図10]



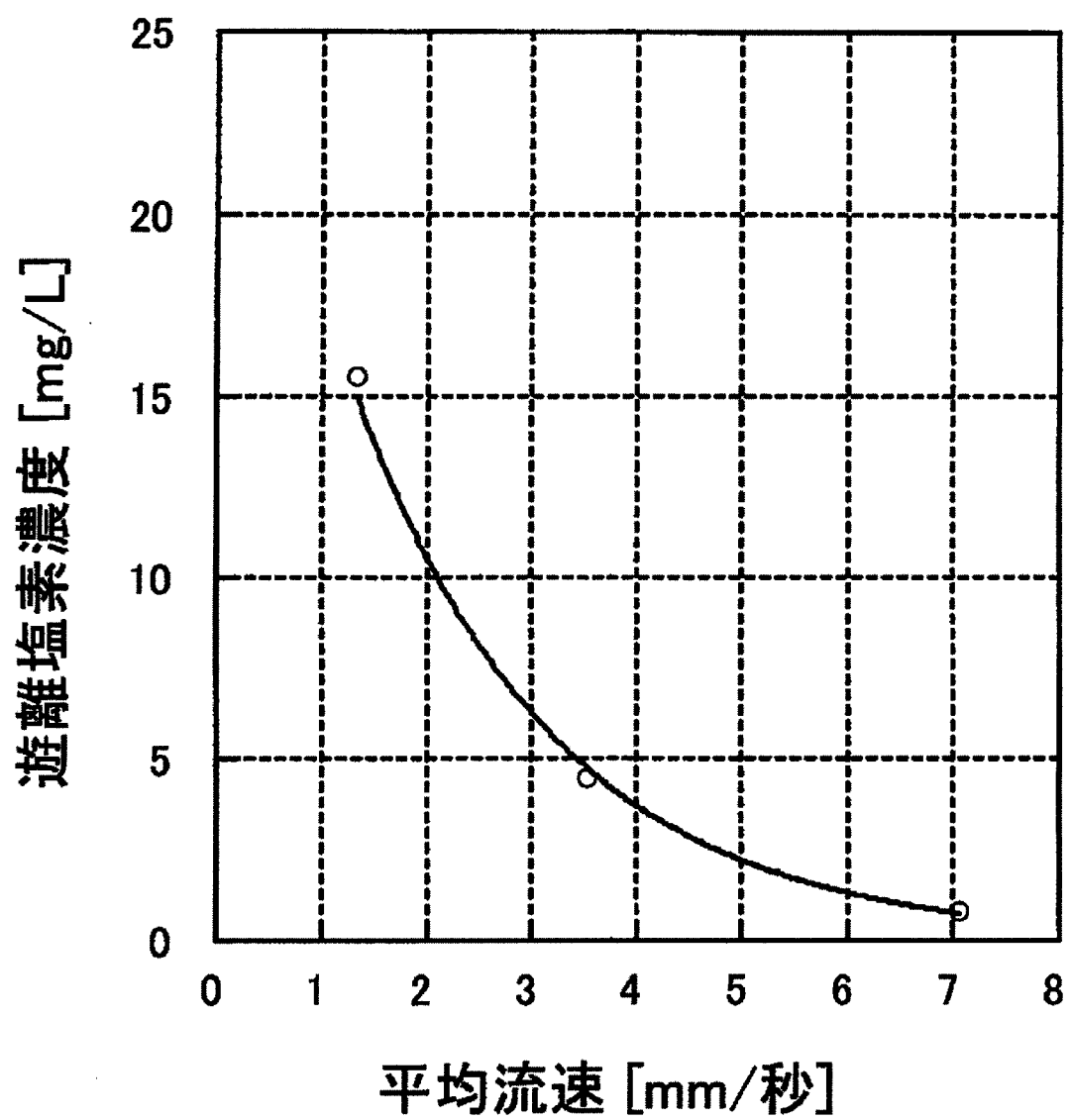
[図11]



[図12]

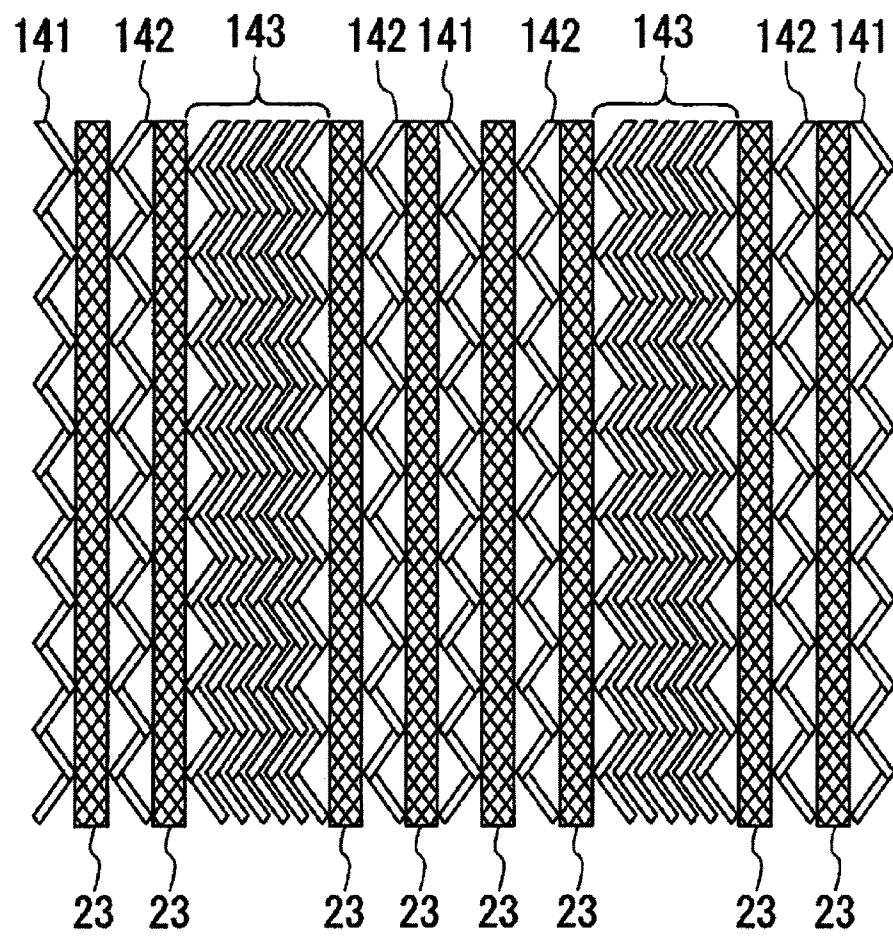


[図13]

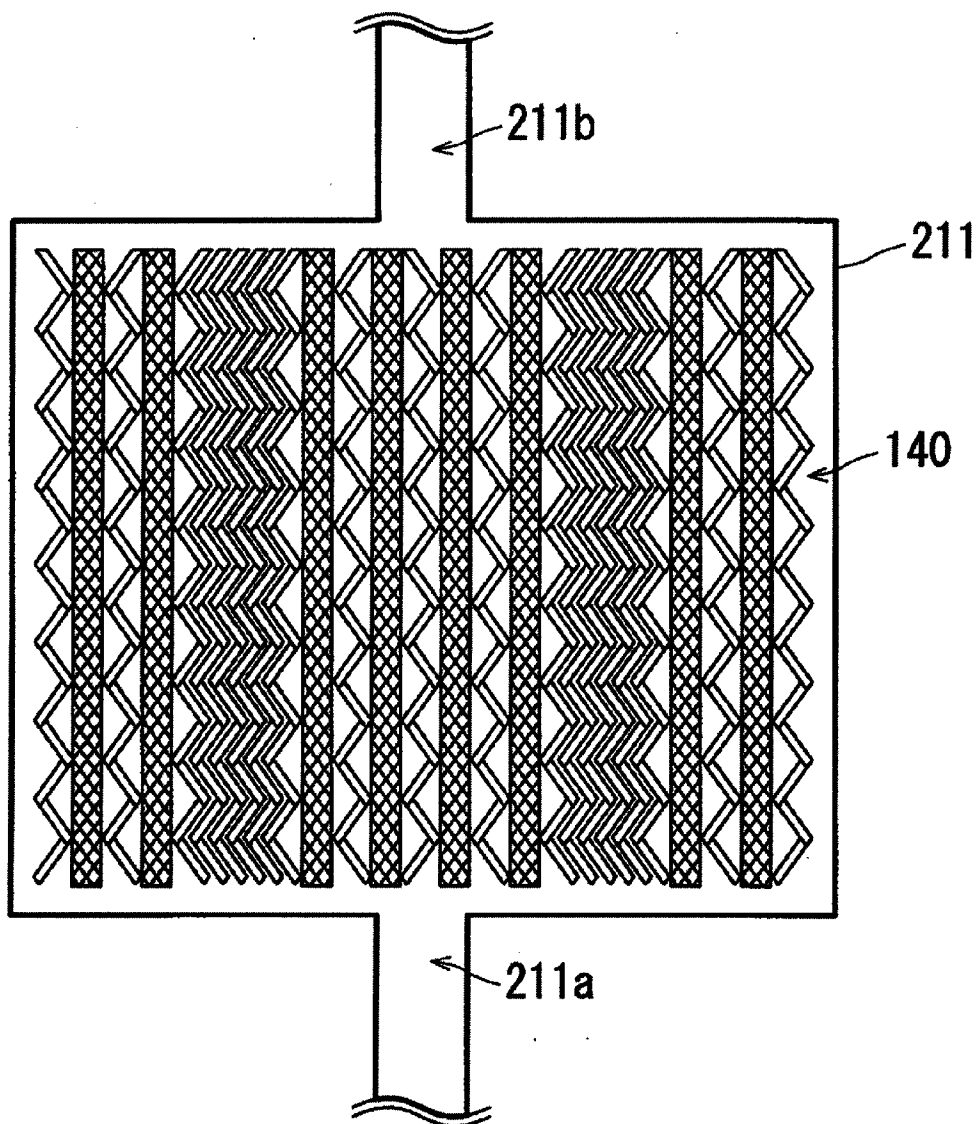


[図14]

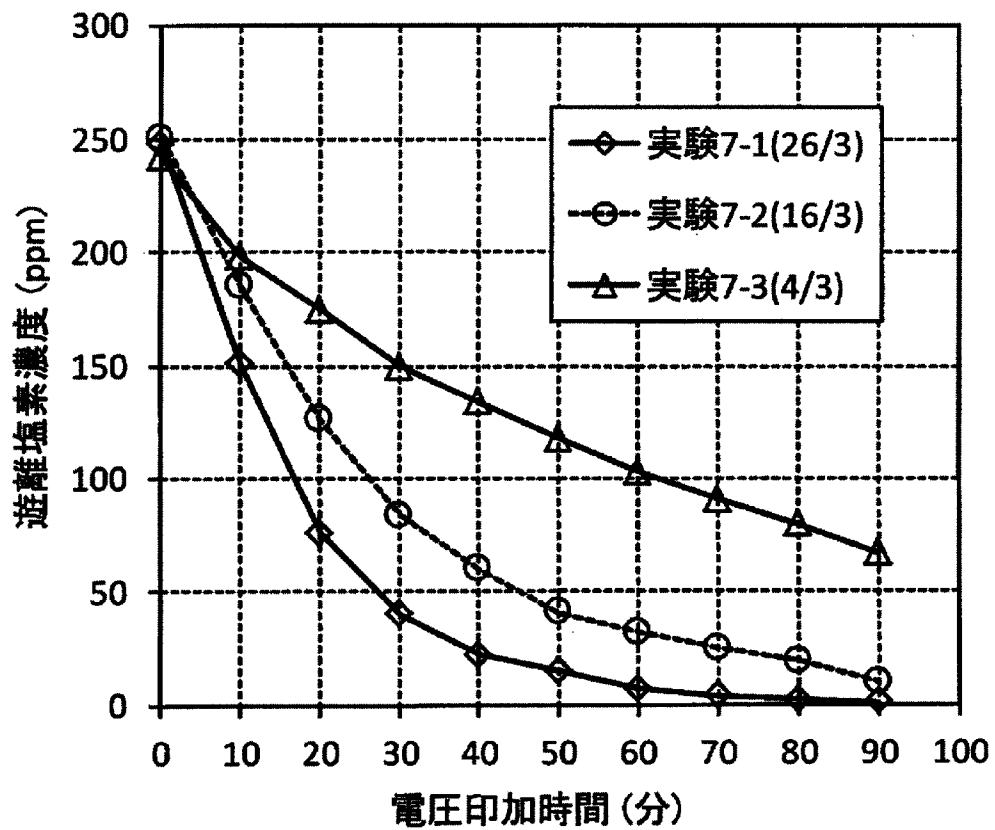
140



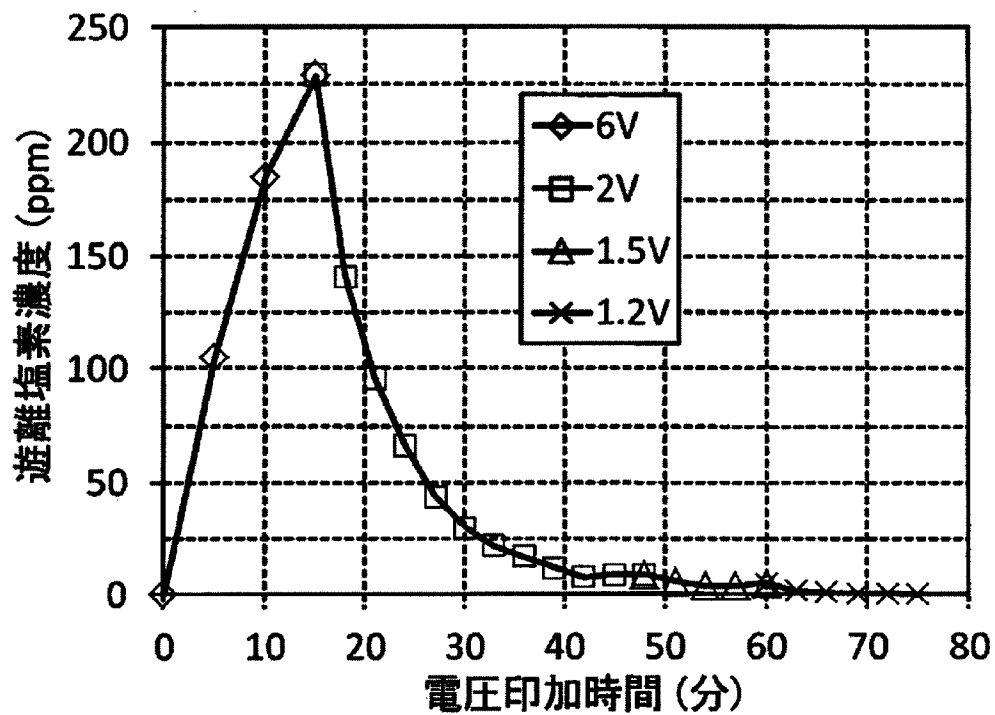
[図15]



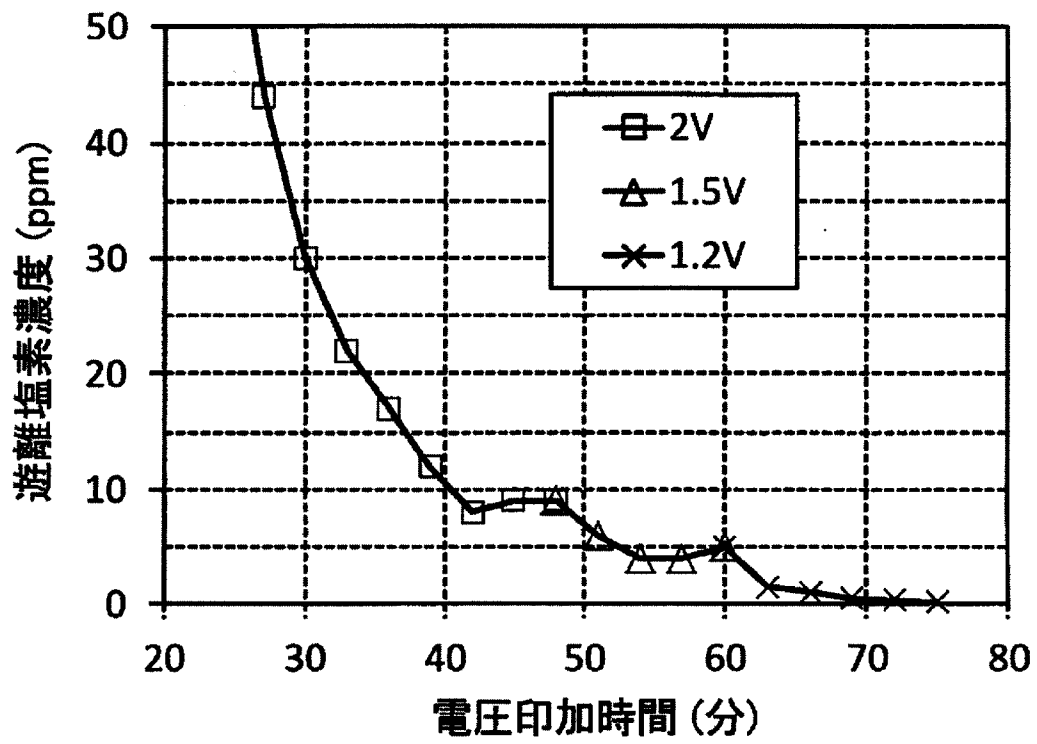
[図16]



[図17A]



[図17B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/46(2006.01)i, A61L2/18(2006.01)i, C25B1/26(2006.01)i, C25B15/02(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)

C02F1/46, A61L2/18, C25B1/26, C25B15/02

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-290855 A (Kabushiki Kaisha TRP), 26 October 1999 (26.10.1999), claims; paragraphs [0023] to [0062]; drawings	1, 3, 6, 8, 9, 11, 13, 16, 18, 19
Y	(Family: none)	2, 7, 10, 12, 17, 20
A		4, 5, 14, 15
Y	JP 2005-60761 A (DKK-Toa Corp.), 10 March 2005 (10.03.2005), claims; paragraphs [0016] to [0034]; drawings (Family: none)	2, 7, 12, 17
Y	JP 11-226092 A (Kabushiki Kaisha TRP), 24 August 1999 (24.08.1999), claims; paragraphs [0023] to [0044]; drawings & US 6106691 A	10, 20

☒ 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
03 March 2015 (03.03.15)

Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052728

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 2007-117882 A (Takenaka Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), claims; paragraphs [0064] to [0088]; drawings (Family: none)	1-20
A	JP 2004-223419 A (Fuji Electric Retail Systems Co., Ltd.), 12 August 2004 (12.08.2004), claims; paragraphs [0022] to [0043]; drawings (Family: none)	1-20
A	US 2013/0125316 A1 (Haresh Jitendrarai Bhuta), 23 May 2013 (23.05.2013), claims; paragraphs [0039] to [0075]; drawings & EP 2601142 A & WO 2012/017445 A1	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F1/46(2006.01)i, A61L2/18(2006.01)i, C25B1/26(2006.01)i, C25B15/02(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. C02F1/46, A61L2/18, C25B1/26, C25B15/02

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

Thomson Innovation

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 11-290855 A（株式会社テー・アール・ピー）1999.10.26, 特許請求の範囲、段落【0023】～【0062】、図面（ファミリーなし）	1, 3, 6, 8, 9, 11, 13, 16, 18, 19
Y		2, 7, 10, 12, 17, 20
A		4, 5, 14, 15

☒ 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 3 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 3 . 2 0 1 5

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）

金 公彦

4 D

8 9 2 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-60761 A (東亜ディーケーケー株式会社) 2005.03.10, 特許請求の範囲、段落【0016】～【0034】、図面 (ファミリーなし)	2, 7, 12, 17
Y	JP 11-226092 A (株式会社テー・アール・ピー) 1999.08.24, 特許請求の範囲、段落【0023】～【0044】、図面 & US 6106691 A	10, 20
A	JP 2007-117882 A (株式会社竹中工務店) 2007.05.17, 特許請求の範囲、段落【0064】～【0088】、図面 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2004-223419 A (富士電機リテイルシステムズ株式会社) 2004.08.12, 特許請求の範囲、段落【0022】～【0043】、図面 (ファミリーなし)	1-20
A	US 2013/0125316 A1 (Haresh Jitendrarai Bhuta) 2013.05.23, 特許請求の範囲、段落 [0039] ～ [0075]、図面 & EP 2601142 A & WO 2012/017445 A1	1-20