

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月27日(27.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/040251 A1

(51) 国際特許分類:

C02F 1/44 (2006.01) A01N 59/00 (2006.01)
A01N 35/02 (2006.01) A01N 59/08 (2006.01)
A01N 37/34 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 41/08 (2006.01) B01D 61/04 (2006.01)
A01N 43/80 (2006.01) C02F 1/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/032827

(22) 国際出願日: 2019年8月22日(22.08.2019)

(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 2018-156578 2018年8月23日(23.08.2018) JP

(71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 遠藤 由彦 (ENDO, Yoshihiko); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 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, 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,

(54) Title: METHOD FOR SUPPRESSING SLIME IN REVERSE OSMOSIS MEMBRANE APPARATUS

(54) 発明の名称: 逆浸透膜装置のスライム抑制方法

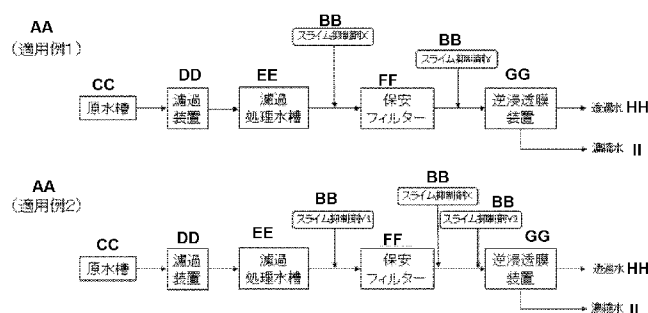


FIG. 1:

AA Application Example
BB Slime suppressing agent
CC Feed water tank
DD Filtration device
EE Filtered water tank
FF Safety filter
GG Reverse osmosis membrane apparatus
HH Permeated water
II Concentrated water

(57) Abstract: Provided is a method for suppressing slime in a reverse osmosis membrane apparatus, the method achieving the advantageous effect of suppressing generation of slime (a biofilm) and by which the advantageous effect of removing slime (a biofilm) can be achieved in a short time even if slime (a biofilm) is generated and adheres to a surface of a reverse osmosis membrane. This method for suppressing slime is used in a reverse osmosis membrane apparatus and has a water-passing step for passing water to be treated through the reverse osmosis membrane. The water-passing step includes a first water-passing step in which a slime suppressing agent X which contains 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide (DBNPA) and a slime suppressing agent Y which contains at least one type selected from the group consisting of components (A) to (D) (which are as described in the description) are added to the water to be treated which has a pH of 10 or less, and the water to be treated, which contains the slime suppressing agent X and the slime suppressing agent Y, is passed through the reverse osmosis membrane.

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)）

(57) 要約：スライム（バイオフィルム）の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム（バイオフィルム）が発生し逆浸透膜面に付着したとしてもスライム（バイオフィルム）を除去する効果が短時間で得られる、逆浸透膜装置のスライム抑制方法を提供するものであり、逆浸透膜に被処理水を通水する通水工程を有する、逆浸透膜装置に適用するスライム抑制方法であって、前記通水工程は、pHが10以下である被処理水に、2，2 - ジブロモ - 3 - ニトリロプロピオンアミド（DBNPA）を含有するスライム抑制剤Xと、成分（A）～（D）（明細書に記載したとおり）からなる群より選択される少なくとも1種を含有するスライム抑制剤Yとを添加してなる、前記スライム抑制剤X及び前記スライム抑制剤Yを含む被処理水を、前記逆浸透膜に通水する第1通水工程を含む、逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

明 細 書

発明の名称：逆浸透膜装置のスライム抑制方法

技術分野

[0001] 本発明は、逆浸透膜装置のスライム抑制方法に関する。

背景技術

[0002] 逆浸透膜装置に備えられた逆浸透膜（RO膜）は、飲料水製造、純水製造、及び排水の再利用等に用いられている。逆浸透膜装置の運転において、被処理水に含まれる細菌等の微生物がスライム（バイオフィーム）となり逆浸透膜面に付着し増殖することによって、膜目詰まりが引き起こされることが問題になっていた。

[0003] 従来においては、逆浸透膜面に付着し増殖したスライムを除去する方法として、逆浸透膜装置の運転を停止し、逆浸透膜を苛性ソーダ等の薬品により洗浄し、スライムを除去する方法が行われていた。しかし、このような方法では逆浸透膜装置の連続運転に支障をきたし、ランニングコストの増大を招いていた。

[0004] 近年においては、逆浸透膜装置の運転を停止することなく、逆浸透膜装置に供給する水系中に、スライム抑制剤を注入し、逆浸透膜面に付着したスライム（バイオフィーム）を除去する方法が行われている。このような方法には、さまざまな種類の化合物がスライム抑制剤として検討され、これを用いたスライム抑制方法が多数提案されている。

[0005] 例えば、特許文献1には、スライムコントロール剤添加工程、膜処理工程、紫外線照射処理工程、及びイオン交換処理工程を含む純水製造方法が開示されている。また、特許文献1には、膜処理工程が逆浸透膜処理であり、スライムコントロール剤として2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミドを用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-247992号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1の方法は、スライムコントロール剤を単独で用い、紫外線照射処理工程、及びイオン交換処理工程という2つの工程を経ることを必須としている。特許文献1の方法では、工程数が多くその分の手間や時間を要するため、短時間でスライムの発生を抑制する効果を得る観点から、更なる検討が求められる。

[0008] そこで本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、スライム（バイオフィルム）の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム（バイオフィルム）が発生し逆浸透膜面に付着したとしてもスライム（バイオフィルム）を除去する効果が短時間で得られる、逆浸透膜装置のスライム抑制方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、スライム抑制剤Xとして2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド（DBNPA）と、本発明で特定するスライム抑制剤Yとを組み合わせ用い、前記スライム抑制剤X及び前記スライム抑制剤Yを含む被処理水を逆浸透膜に通水することで、スライム（バイオフィルム）の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム（バイオフィルム）が発生し逆浸透膜面に付着したとしてもスライム（バイオフィルム）を除去する効果が短時間で得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は以下の通りである。

[0010] [1] 逆浸透膜に被処理水を通水する通水工程を有する、逆浸透膜装置に適用するスライム抑制方法であって、前記通水工程は、pHが10以下である被処理水に、2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド（DBNPA）を含有するスライム抑制剤Xと、下記の成分（A）～（D）からなる群より選択される少なくとも1種を含有するスライム抑制剤Yとを添加してなる、前記スライム抑制剤X及び前記スライム抑制剤Yを含む被処理水を、

前記逆浸透膜に通水する第1通水工程を含む、逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

成分(A)：5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(CIT)及び2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(MIT)の混合物

成分(B)：クロラミン化合物

成分(C)：安定化臭化物

成分(D)：グルタルアルデヒド

[2] 前記成分(B)：クロラミン化合物が、成分(B-1)、及び成分(B-2)からなる群より選択される少なくとも1種であって、前記成分(B-1)がアンモニウム塩と塩素からなるクロラミンであり、前記成分(B-2)がクロロスルファミン酸、及びクロロスルファミン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種である、前記[1]に記載の逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

[3] 前記通水工程が、更に前記スライム抑制剤X及び前記スライム抑制剤Yを含まない被処理水を前記逆浸透膜に通水する第2通水工程を含む、前記[1]又は[2]に記載の逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

[4] 前記通水工程において、第1通水工程の通水回数が1週間あたり1～14回であって、該通水回数1回あたりの通水時間が1時間以下である、前記[1]～[3]のいずれか1つに記載の逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

[5] 前記第1通水工程の通水回数が1日あたり1回である、前記[4]に記載の逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

[6] 前記第1通水工程において、下記の操作条件1～4からなる群より選択される少なくとも1つの条件で運転する、前記[1]～[5]のいずれか1つに記載の逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

操作条件1：透過水と濃縮水とに分離しないで濃縮水としてのみ取り出す
操作条件

操作条件 2：透過水と濃縮水とに分離してそれぞれ取り出し、該透過水を廃棄する操作条件

操作条件 3：透過水と濃縮水とに分離してそれぞれ取り出し、該透過水を逆浸透膜装置の原水に戻す操作条件

操作条件 4：透過水と濃縮水とに分離してそれぞれ取り出し、該透過水と該濃縮水を逆浸透膜装置の原水に戻す操作条件

発明の効果

[0011] 本発明の逆浸透膜装置のスライム抑制方法によれば、スライム（バイオフィーム）の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム（バイオフィーム）が発生し逆浸透膜面に付着したとしてもスライム（バイオフィーム）を除去する効果が短時間で得られる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明における逆浸透膜装置のスライム抑制方法の適用例を示す図である。

[図2]スライム抑制効果の評価試験で用いた、逆浸透膜装置を模擬した装置の系統図である。

[図3]微生物付着量の測定で用いたマルチウェルプレートの概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、逆浸透膜に被処理水を通水する通水工程を有する、本発明における逆浸透膜装置に適用するスライム抑制方法について詳細に説明する。

[0014] [逆浸透膜装置のスライム抑制方法]

本発明における逆浸透膜装置のスライム抑制方法は、逆浸透膜に被処理水を通水する通水工程を有する、逆浸透膜装置に適用するスライム抑制方法であって、前記通水工程は、pHが10以下である被処理水に、2，2-ジブプロモ-3-ニトリプロピオンアミド（DBNPA）を含有するスライム抑制剤Xと、下記の成分（A）～（D）からなる群より選択される少なくとも1種を含有するスライム抑制剤Yとを添加してなる、前記スライム抑制剤X及び前記スライム抑制剤Yを含む被処理水を、前記逆浸透膜に通水する第1

通水工程を含む。

成分（Ａ）：５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン（ＣＩ－ＭＩＴ）及び２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン（ＭＩＴ）の混合物

成分（Ｂ）：クロラミン化合物

成分（Ｃ）：安定化臭化物

成分（Ｄ）：グルタルアルデヒド

[0015] このような逆浸透膜装置のスライム抑制方法によれば、スライム（バイオフィルム）の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム（バイオフィルム）が発生し逆浸透膜面に付着したとしてもスライム（バイオフィルム）を除去する効果が短時間で得られる。

[0016] 本発明により得られる効果の詳細なメカニズムは明らかではないが、スライム抑制剤Ｘとして２，２－ジブロモ－３－ニトリロプロピオンアミド（ＤＢＮＰＡ）と、本発明で特定するスライム抑制剤Ｙとを組み合わせ用い、前記スライム抑制剤Ｘ及び前記スライム抑制剤Ｙを含む被処理水を逆浸透膜に通水することで、たとえスライム（バイオフィルム）が生成されても、スライム（バイオフィルム）中の微生物を囲む粘着成分を除去する機能に優れるものと推測される。

[0017] 図１に、本発明における逆浸透膜装置のスライム抑制方法の適用例を示す。

図１に示すように、本発明における逆浸透膜装置のスライム抑制方法は、逆浸透膜装置の逆浸透膜に被処理水を通水する通水工程を行う前に前処理工程を含んでもよい。

前処理工程としては、例えば、原水槽内の原水（被処理水）を、濾過装置で濾過し、濾過処理水は濾過処理水槽、及び保安フィルターを経る工程が挙げられる。

[0018] 本発明における逆浸透膜装置のスライム抑制方法は、前記の前処理工程を含んでもよいが必須ではなく、前記の前処理工程を経なくとも、本発明で特

定する通水工程を経ることで、スライム（バイオフィーム）の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム（バイオフィーム）が発生し逆浸透膜面に付着したとしてもスライム（バイオフィーム）を除去する効果が短時間で得られる。

[0019] （１）通水工程

本発明の通水工程は、スライム抑制剤Ｘ及びスライム抑制剤Ｙを含む被処理水を逆浸透膜に通水する第１通水工程を含み、更に、スライム抑制剤Ｘ及びスライム抑制剤Ｙを含まない被処理水を逆浸透膜に通水する第２通水工程を含んでもよい。

[0020] （１－１）第１通水工程

第１通水工程では、スライム抑制剤Ｘ及びスライム抑制剤Ｙを含む被処理水を、逆浸透膜装置の逆浸透膜に通水する。

なお、スライム抑制剤Ｘ及びスライム抑制剤Ｙが、逆浸透膜に与える損傷は、無視できるレベル又は許容範囲内である。

[0021] 被処理水中にスライム抑制剤Ｘ及びスライム抑制剤Ｙを含める方法は、特に限定されないが、被処理水に含まれるスライム抑制剤Ｘ及びスライム抑制剤Ｙが同時に逆浸透膜に到達することを考慮して、スライム抑制剤Ｘ及びスライム抑制剤Ｙの添加タイミングを適宜異ならせてもよい。

例えば、図１に示される適用例１のように、所定速度で通水される被処理水に、スライム抑制剤Ｘを添加し、その次にスライム抑制剤Ｙを添加する方法が一例として挙げられる。また、図１に示される適用例２のように、所定速度で通水される被処理水に、スライム抑制剤Ｙ１を添加し、次にスライム抑制剤Ｘを添加し、次にスライム抑制剤Ｙ２を添加する方法が一例として挙げられる。なお、ここでスライム抑制剤Ｙ１、Ｙ２とは、種類の異なる本発明で特定するスライム抑制剤Ｙを指す。

[0022] スライム抑制剤Ｘ及びスライム抑制剤Ｙを添加する順番は、特に限定されないが、例えば、図１の適用例１に示されるように、スライム抑制剤Ｘを添加し、その後にスライム抑制剤Ｙを添加する順番でもよいし、その逆の順番

でもよいし、スライム抑制剤X及びスライム抑制剤Yをほぼ同時に添加してもよい。また、図1の適用例2に示されるように、本発明で特定するスライム抑制剤Yを2種類以上用いてもよい。

[0023] スライム抑制剤X及びスライム抑制剤Yを添加するタイミングは、被処理水が逆浸透膜に接触する際に、その被処理水中にスライム抑制剤X及びスライム抑制剤Yが含まれていれば、特に限定されず、被処理水の通水開始直後であってもよいし、被処理水が逆浸透膜に接触する直前であってもよい。

[0024] スライム抑制剤X及びスライム抑制剤Yを添加する被処理水のpHは、10以下であり、好ましくは9.0～3.0、より好ましくは8.0～5.0である。

上記被処理水のpHが、上記範囲を超える（pH10を超える）場合、スライム抑制剤Xである2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド（DBNPA）の加水分解が進行し、スライム（バイオフィルム）の発生を抑制する効果が得られないおそれがある。

[0025] 本明細書におけるpHは、JIS Z8802:2011に記載の方法に準拠し、ガラス電極法の操作に基づいて求められる値のことをいう。

なお、pHの校正には、フタル酸塩、中性りん酸塩、及び炭酸塩の各pH標準液を用いることができる。

[0026] <スライム抑制剤X>

本発明におけるスライム抑制剤Xは、2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド（DBNPA）を含有するが、その他の成分を含有してもよい。

[0027] 2,2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド（DBNPA）は、親油性の粉末で、水に対する溶解度が低いため、親油性且つ親水性の性質を持つ溶媒を用いてDBNPA混合液とすることが好ましい。

DBNPAと混合する親油性且つ親水性の性質を持つ溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類；ジエチレングリコールモノ

メチルエーテル等のエーテル類；等が挙げられる。

また、2, 2 - ジブロモ - 3 - ニトリロプロピオンアミド (DBNPA) は、親油性且つ親水性の性質を持つ溶媒と共に、引火し難くする目的で必要に応じて任意に純水を添加してもよい。

[0028] DBNPAを親油性且つ親水性の性質を持つ溶媒と純水を用いてDBNPA混合液とする場合、DBNPAの含有量は、DBNPA混合液の全量（100質量%）中、好ましくは5～35質量%、より好ましくは10～30質量%、更に好ましくは15～25質量%である。

親油性且つ親水性の性質を持つ溶媒の含有量は、DBNPA混合液の全量（100質量%）中、好ましくは30～80質量%、より好ましくは40～60質量%、更に好ましくは45～55質量%である。

純水の含有量は、DBNPA混合液の全量（100質量%）中、好ましくは15～45質量%、より好ましくは20～40質量%、更に好ましくは25～35質量%である。

[0029] また、純水を用いず、DBNPAを親油性且つ親水性の性質を持つ溶媒を用いてDBNPA混合液とする場合、DBNPAの含有量は、DBNPA混合液の全量（100質量%）中、好ましくは20～50質量%、より好ましくは25～45質量%、更に好ましくは30～40質量%である。

親油性且つ親水性の性質を持つ溶媒の含有量は、DBNPA混合液の全量（100質量%）中、好ましくは50～80質量%、より好ましくは55～75質量%、更に好ましくは60～70質量%である。

[0030] DBNPAは、pHが高い被処理水中に存在させると加水分解が進行し、スライム抑制剤Xが有するスライム発生抑制効果やスライム除去効果が低下するおそれがある。このため第1通水工程で用いる被処理水のpHは、10以下とする必要がある。

[0031] スライム抑制剤Xは、DBNPAの系内保持濃度が好ましくは3～80 mg/L as DBNPA、より好ましくは5～60 mg/L as DBNPA、更に好ましくは10～40 mg/L as DBNPAとなるよう

に添加する。

なお、本明細書において、系内保持濃度とは、所定の通水速度で通水される被処理水 1 L あたりに含まれる対象成分の含有量を指して言い、以下においても同じである。

上記 D B N P A は、系内保持濃度が上記範囲にあることで、スライム（バイオフィーム）の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム（バイオフィーム）が発生し逆浸透膜面に付着したとしてもスライム（バイオフィーム）を除去する効果が短時間で得られ易くなる。

[0032] （その他の成分）

本発明におけるスライム抑制剤 X は、2, 2 - ジブロモ - 3 - ニトリロプロピオンアミド（D B N P A）を含有するが、スケール防止成分、純水等のその他のものを含有してもよい。

スケール防止成分としては、例えば、ポリアクリル酸またはそのナトリウム塩、アクリル酸と 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸の共重合物、酢酸ビニル・アクリル酸アルキルエステル・無水マレイン酸共重合物、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸・アクリル酸・N - t e r t - ブチルアクリルアミド 3 元重合物ナトリウム塩、ホスフィノカルボン酸、ホスホン酸またはホスホン酸塩等が挙げられる。

[0033] <スライム抑制剤 Y>

本発明におけるスライム抑制剤 Y は、下記の成分（A）～（D）からなる群より選択される少なくとも 1 種を含有するが、その他の成分を含有してもよい。

成分（A）：5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン（C I - M I T）及び 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン（M I T）の混合物

成分（B）：クロラミン化合物

成分（C）：安定化臭化物

成分（D）：グルタルアルデヒド

[0034] (成分(A) : 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン (C I -M I T) 及び2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン (M I T) の混合物)

成分(A)に含まれる5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン (C I -M I T) の含有量は、成分(A)の全量中、好ましくは0.3~14質量%、より好ましくは0.4~13質量%、更に好ましくは0.5~12質量%である。

成分(A)に含まれる2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン (M I T) の含有量は、成分(A)の全量中、好ましくは0.09~4.2質量%、より好ましくは0.12~3.9質量%、更に好ましくは0.15~3.6質量%である。

なお、成分(A)の有効成分の全量(100質量%)中、C I -M I T及びM I Tの合計量は、好ましくは80~100質量%、より好ましくは90~100質量%、更に好ましくは95~100質量%である。

また、成分(A)は純水や溶媒で希釈されてもよい。

[0035] 成分(A)として、市販品を用いることもできる。

市販品の成分(A)としては、例えば、ダウ・ケミカル日本株式会社製の「KATHON WT」、「KATHON WTA」等が挙げられる。KATHON WTは、C I -M I Tを約10.4質量%、M I Tを約3.5質量%含有する。また、KATHON WTAは、C I -M I Tを約1.1質量%、M I Tを約0.4質量%含有する。

[0036] 成分(A)は、C I -M I Tの系内保持濃度が好ましくは0.5~15 mg/L as C I -M I T、より好ましくは1.0~5.0 mg/L as C I -M I T、更に好ましくは1.0~2.0 mg/L as C I -M I Tとなるように添加する。ここで、系内保持濃度をC I -M I Tの濃度で規定するのは、成分(A)のスライム抑制効果は主にC I -M I Tに起因するためである。

上記成分(A)は、系内保持濃度が上記範囲にあることで、スライム(バ

イオフィルム)の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム(バイオフィルム)が発生し逆浸透膜面に付着したとしても、スライム抑制剤XであるDBNPAと併用することでスライム(バイオフィルム)を除去する効果が短時間で得られ易くなる。この理由は、逆浸透膜面上で、異質なスライム抑制効果が相乗効果を示すためと考えられる。

[0037] (成分(B): クロラミン化合物)

クロラミン化合物とは、窒素原子と塩素原子との結合(N-CI結合)を少なくとも1つ有する化合物を指している。

クロラミン化合物としては、成分(B-1)、及び成分(B-2)からなる群より選択される少なくとも1種であって、前記成分(B-1)はアンモニウム塩と塩素からなるクロラミンであり、前記成分(B-2)がクロロスルファミン酸、及びクロロスルファミン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

アンモニウム塩としては、例えば、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等が挙げられる。これらの中でも、硫酸アンモニウムが好ましい。

クロロスルファミン酸とは、スルファミン酸($\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}$)が有する NH_2 基のうち少なくとも1つの水素原子を塩素原子で置換したものを指している。クロロスルファミン酸としては、例えば、モノクロロスルファミン酸、ジクロロスルファミン酸等が挙げられる。

クロロスルファミン酸塩とは、スルファミン酸($\text{H}_2\text{NSO}_2\text{OH}$)が有するOH基のうち少なくとも1つの水素原子を金属イオン(例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)で置換したものを指している。クロロスルファミン酸塩としては、例えば、クロロスルファミン酸リチウム、クロロスルファミン酸ナトリウム、クロロスルファミン酸カリウム等が挙げられる。これらの中でも、クロロスルファミン酸ナトリウムが好ましい。

[0038] また、その他のクロラミン化合物としては、クロラミンT等を用いること

ができる。

[0039] クロロスルファミン酸ナトリウムの製造例としては、例えば、特許第5720964号公報の実施例1に記載の方法が挙げられる。

[0040] 成分(B-1)アンモニウム塩と塩素からなるクロラミンは、系内保持濃度が全塩素濃度として、好ましくは0.5~7.0mg/L as Cl₂、より好ましくは0.5~5.0mg/L as Cl₂、更に好ましくは1.0~3.0mg/L as Cl₂となるように添加する。

上記成分(B-1)は、系内保持濃度が上記範囲にあることで、スライム(バイオフィルム)の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム(バイオフィルム)が発生し逆浸透膜面に付着したとしても、スライム抑制剤XであるDBNPAと併用することでスライム(バイオフィルム)を除去する効果が短時間で得られ易くなる。

[0041] 成分(B-2)クロロスルファミン酸又はクロロスルファミン酸塩は、系内保持濃度が全塩素濃度として、好ましくは0.5~8.0mg/L as Cl₂、より好ましくは0.5~6.0mg/L as Cl₂、更に好ましくは1.0~4.0mg/L as Cl₂となるように添加する。

上記成分(B-2)は、系内保持濃度が上記範囲にあることで、スライム(バイオフィルム)の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム(バイオフィルム)が発生し逆浸透膜面に付着したとしても、スライム抑制剤XであるDBNPAと併用することでスライム(バイオフィルム)を除去する効果が短時間で得られ易くなる。この理由は、逆浸透膜面上で、異質なスライム抑制効果が相乗効果を示すためと考えられる。

[0042] (成分(C):安定化臭化物)

安定化臭化物とは、水中において分解などによる変化が生じ難く、生成した臭化物が水中で安定して存在することが可能な臭化物を指している。

安定化臭化物としては、例えば、「臭素系酸化剤又は臭素化合物と塩素系酸化物との反応物」と「スルファミン酸化合物」との反応生成物が挙げられる。

[0043] 臭素系酸化剤としては、例えば、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。

[0044] 臭素化合物としては、例えば、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、臭化水素酸等が挙げられる。

[0045] 塩素系酸化物としては、例えば、塩素ガス、二酸化塩素、次亜塩素酸又はその塩、亜塩素酸又はその塩、塩素酸又はその塩、過塩素酸又はその塩、塩素化イソシアヌル酸又はその塩等が挙げられる。

次亜塩素酸塩としては、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；等が挙げられる。

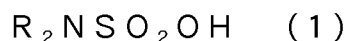
亜塩素酸塩としては、例えば、亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム等の亜塩素酸アルカリ金属塩；亜塩素酸バリウム等の亜塩素酸アルカリ土類金属塩；亜塩素酸ニッケル等の他の亜塩素酸金属塩；等が挙げられる。

塩素酸塩としては、例えば、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。

過塩素酸塩としては、例えば、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム等が挙げられる。

塩素化イソシアヌル酸塩としては、例えば、塩素化イソシアヌル酸ナトリウムが挙げられる。

[0046] 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（１）中、Rは独立して水素原子又は炭素数１～８のアルキル基である。）

スルファミン酸化合物としては、例えば、２つのR基が共に水素原子であるスルファミン酸（アミド硫酸）又はその塩；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つのR基のうち一方が

水素原子で他方が炭素数 1～8 のアルキル基であるスルファミン酸又はその塩；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 つの R 基が共に炭素数 1～8 のアルキル基であるスルファミン酸又はその塩；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；グアニジン塩；等が挙げられる。

[0047] 安定化臭素化物の製造例としては、例えば、臭化ナトリウム水溶液と次亜塩素酸ナトリウムとを混合して混合溶液 1 とし、一方、スルファミン酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを混合して混合溶液 2 とし、混合溶液 1 と混合溶液 2 を混合する方法が挙げられる。

[0048] 成分（C）安定化臭化物は、系内保持濃度が全塩素濃度として、好ましくは 0.1～7.0 mg/L as Cl_2 、より好ましくは 0.2～5.0 mg/L as Cl_2 、更に好ましくは 0.3～3.0 mg/L as Cl_2 となるように添加する。

上記成分（C）は、系内保持濃度が上記範囲にあることで、スライム（バイオフィルム）の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム（バイオフィルム）が発生し逆浸透膜面に付着したとしても、スライム抑制剤 X である DBNPA と併用することでスライム（バイオフィルム）を除去する効果が短時間で得られ易くなる。この理由は、逆浸透膜面上で、異質なスライム抑制効果が相乗効果を示すためと考えられる。

[0049] （成分（D）：グルタルアルデヒド）

グルタルアルデヒドは、有効成分の安定性を保つため、水を用いてグルタルアルデヒド溶液とすることが好ましい。

[0050] グルタルアルデヒドを水を用いてグルタルアルデヒド溶液とする場合、グ

ルタルアルデヒドの含有量は、グルタルアルデヒド溶液の全量（１００質量％）中、好ましくは５～７０質量％、より好ましくは１０～６０質量％、更に好ましくは１５～５５質量％である。

[0051] グルタルアルデヒド溶液として、市販品を用いることもできる。

市販品のグルタルアルデヒド溶液としては、例えば、キシダ化学株式会社製の「グルタルアルデヒド溶液（グルタルアルデヒドの含有量：５０質量％、水の含有量：５０質量％）」等が挙げられる。

[0052] 成分（Ｄ）は、グルタルアルデヒドの系内保持濃度が好ましくは１０～２００ｍｇ／Ｌ　　a s　グルタルアルデヒド、より好ましくは２０～１５０ｍｇ／Ｌ　　a s　グルタルアルデヒド、更に好ましくは３０～１００ｍｇ／Ｌ　　a s　グルタルアルデヒドとなるように添加する。

上記成分（Ｄ）は、系内保持濃度が上記範囲にあることで、スライム（バイオフィルム）の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム（バイオフィルム）が発生し逆浸透膜面に付着したとしても、スライム抑制剤ＸであるＤＢＮＰＡと併用することでスライム（バイオフィルム）を除去する効果が短時間で得られ易くなる。この理由は、逆浸透膜面上で、異質なスライム抑制効果が相乗効果を示すためと考えられる。

[0053] （２種以上の本発明で特定するスライム抑制剤Ｙの併用）

本発明で特定するスライム抑制剤Ｙは、前述した成分（Ａ）～（Ｄ）からなる群より選択される少なくとも１種を含有するが、前述した成分（Ａ）～（Ｄ）からなる群より２種以上を選択して含有してもよい。

本発明で特定するスライム抑制剤Ｙが、前述した成分（Ａ）～（Ｄ）からなる群より２種以上を選択して含有する場合には、当該２種以上のスライム抑制剤Ｙを溶媒に混合して１剤の薬品にして用いてもよく、当該２種以上のスライム抑制剤Ｙを別々の溶媒にそれぞれ混合して２剤以上の薬品にして用いてもよい。

[0054] （その他の成分）

本発明におけるスライム抑制剤Ｙは、下記の成分（Ａ）～（Ｄ）からなる

群より選択される少なくとも１種を含有するが、その他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、例えば、ポリアクリル酸またはそのナトリウム塩、アクリル酸と２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸の共重合体、酢酸ビニル・アクリル酸アルキルエステル・無水マレイン酸共重合体、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸・アクリル酸・N-tert-ブチルアクリルアミド三元重合体ナトリウム塩、ホスフィノカルボン酸、ホスホン酸またはホスホン酸塩等のスケール防止成分が挙げられる。

[0055] (1-2) 第２通水工程

本発明の通水工程は、第１通水工程を含む他に、飲料水製造、純水製造等を主な目的とする逆浸透膜装置の場合は、スライム抑制剤Xもスライム抑制剤Yも添加せず、スライム抑制剤X及びスライム抑制剤Yを含まない被処理水を逆浸透膜に通水する第２通水工程を含むことが好ましい。

第１通水工程は、スライムの発生を抑制することを主な目的とする工程であるのに対して、第２通水工程は、飲料水製造、純水製造等を主な目的とし、薬品が微量に透過水に残留することを避けるために薬品の添加を止める工程である。

[0056] 通水工程において、逆浸透膜に被処理水を通水する第１通水工程の通水回数が１週間あたり１～１４回で飲料水製造、純水製造等を主な目的とする場合、該通水回数１回あたりの通水時間は好ましくは１時間以下、より好ましくは０．７時間以下、更に好ましくは０．５時間以下である。

なお、第１通水工程の通水回数は１日あたり１回であることが好ましい。

上記第１通水工程の通水時間が、上記範囲（１時間以下）であっても、すなわち短時間であっても、スライム（バイオフィーム）の発生を抑制する効果と共に、たとえスライム（バイオフィーム）が発生し逆浸透膜面に付着したとしてもスライム（バイオフィーム）を除去する効果が得られる。

また、通水工程が第２通水工程を含む場合、上記第１通水工程の通水時間

が、上記範囲（１時間以下）にあることで、その分、第２通水工程の通水時間をより多く確保することができる。これにより、通水工程の次工程である分離工程でより多くの透過水が得られることから、飲料水製造、純水製造等の生産性を格段に向上させることができる。

[0057] 通水工程が第２通水工程を含む場合、第２通水工程では、スライム抑制剤Ｘ及びスライム抑制剤Ｙを含まない被処理水を逆浸透膜に通水するため、第２通水工程を経た被処理水を分離して得られた透過水は、飲料水、純水等の用途として好適に用いることができる。

[0058] 一方、通水工程に含まれる第１通水工程では、スライム抑制剤Ｘ及びスライム抑制剤Ｙを含む被処理水を逆浸透膜に通水するため、第１通水工程を経た被処理水を分離して得られた透過水は、飲料水、純水等の用途として用いることは望ましくない。

そのため、第１通水工程において、下記の操作条件１～４からなる群より選択される少なくとも１つの条件で運転することが好ましい。

操作条件１：透過水と濃縮水とに分離しないで濃縮水としてのみ取り出す
操作条件

操作条件２：透過水と濃縮水とに分離してそれぞれ取り出し、該透過水を廃棄する操作条件

操作条件３：透過水と濃縮水とに分離してそれぞれ取り出し、該透過水を逆浸透膜装置の原水に戻す操作条件

操作条件４：透過水と濃縮水とに分離してそれぞれ取り出し、該透過水と該濃縮水を逆浸透膜装置の原水に戻す操作条件

[0059] 本発明に係る逆浸透膜装置のスライム抑制方法は、処理対象となる被処理水の水質を管理するための装置（例えば、パーソナルコンピュータ）におけるＣＰＵ等を含む制御部によって実現させることも可能である。

また、本発明に係る逆浸透膜装置のスライム抑制方法は、記録媒体（不揮発性メモリ（ＵＳＢメモリ等）、ＨＤＤ、ＣＤ等）等を備えるハードウェア資源にプログラムとして格納し、前記制御部によって実現させることも可能

である。前記制御部によって、被処理水にスライム抑制剤X及びスライム抑制剤Yを添加する量やタイミング等を制御する逆浸透膜装置のスライム抑制システムを提供することも可能である。

実施例

[0060] 以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0061] [スライム抑制試験の準備]

(1) 被処理水

原水には、2016年3月29日に採取した栃木県下都賀郡野木町の水道水（以下「野木町水」と称す）を用いた。

このときの野木町水の水質は、全有機炭素（TOC）濃度が0.93 mg/L、硝酸イオン濃度が11 mg/L、リン換算で正りん酸濃度が11.9 質量ppbであった。

そして、粒状活性炭（栗田工業株式会社製、「クリコールA-WG」）を充填した活性炭濾過器により、野木町水に含まれる塩素を除去し、被処理水とした。この被処理水のpHは、7.1～7.5であった。

また、この被処理水を測定対象として、後述する[測定・評価方法]（1）全塩素濃度の測定方法により全塩素濃度を求めたところ、全塩素濃度は0.05 mg/L as Cl₂未満（検出下限値未満）であった。

[0062] (2) 栄養剤

系内に、スライム（バイオフィルム）を短期間で増殖させる目的で、以下に示す栄養剤を用いた。

酢酸が1063 mg/L、リン酸一水素カリウムが75 mg/L、及びリン酸二水素ナトリウム二水塩が19 mg/Lとなるように、純水を用いて栄養剤を調製した。

[0063] (3) スライム抑制剤X

スライム抑制剤Xとしては、以下に示す試薬を用いた。

・DBNPA試薬

2, 2-ジブロモ-3-ニトリプロピオンアミド (DBNPA) を、親油性且つ親水性の性質を持つ溶媒であるテトラエチレングリコール及び純水と混合して、DBNPA 20 質量%、テトラエチレングリコール 50 質量%、純水 30 質量%のDBNPA 試薬を調製した。

[0064] (4) スライム抑制剤 Y

スライム抑制剤 Y としては、以下に示す各試薬を用いた。

(4-1) 成分 (A) : C I - M I T と M I T の混合物試薬

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン (C I - M I T) 及び 2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン (M I T) の混合物試薬として、ダウ・ケミカル日本株式会社製の「KATHON WT」を用いた。なお、本試薬は、C I - M I T 約 10.4 質量%、M I T 約 3.5 質量%を含有する。

[0065] (4-2) 成分 (B-1) : アンモニウム塩と塩素からなるクロラミン試薬

硫酸アンモニウム (キシダ化学株式会社製) 1.24 g を純水 800 mL に添加混合した後、更に有効塩素濃度 12 質量%の次亜塩素酸ソーダ水溶液 (旭硝子株式会社製) 2.5 g を添加混合し、混合液とした。最後に、前記混合液に純水を添加することでアンモニウム塩と塩素とからなるクロラミン試薬を 1 L 調製した。なお、本試薬の全塩素濃度は 300 mg/L as Cl_2 である。

[0066] (4-3) 成分 (B-2) : モノクロロスルファミン酸ナトリウム試薬

水酸化ナトリウム (キシダ化学株式会社製) が 48 質量%となるように、純水を用いて水酸化ナトリウム水溶液を調製した。この予め調製した水酸化ナトリウム水溶液 19.5 g と純水 7.5 g とを混合した後、アミド硫酸 (キシダ化学株式会社製) 15.0 g を添加混合した。その後、更に、有効塩素濃度 12 質量%の次亜塩素酸ソーダ (旭硝子株式会社製) 58.0 g を添加混合し、モノクロロスルファミン酸試薬を調製した。なお、本試薬の全塩素濃度は 7 質量% as Cl_2 である。

[0067] (4-4) 成分 (C) : 安定化臭化物試薬

臭化ナトリウム（キシダ化学株式会社製）が45質量%となるように、純水を用いて臭化ナトリウム水溶液を調製した。次に、12質量%次亜塩素酸ソーダ（旭硝子株式会社製）63.6g、及び予め調製した臭化ナトリウム水溶液30.8gを混合し、混合溶液1とした。

水酸化ナトリウム（キシダ化学株式会社製）が48質量%となるように、純水を用いて水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

一方、アミド硫酸（キシダ化学株式会社製）14.4g、及び純水20.2gを混合し、更に、予め調製した水酸化ナトリウム水溶液20.7gを混合し、混合溶液2とした。

そして、混合溶液1、及び混合溶液2を混合し、安定化臭化物試薬を調製した。なお、本試薬の全塩素濃度は、5質量% as Cl_2 である。

[0068] (4-5) 成分(D) : グルタルアルデヒド試薬

グルタルアルデヒド試薬として、キシダ化学株式会社製の「グルタルアルデヒド溶液（グルタルアルデヒドの含有量：50質量%、水の含有量：50質量%）」を用いた。

[0069] (5) スライム抑制試験に用いた模擬装置

図2は、スライム抑制効果の評価試験で用いた、逆浸透膜装置を模擬した装置の系統図である。

図2に示す模擬装置のカラム内に、市販の1/4インチ両ニップル（内径の直径：13.8mm、長さ：26mm、内表面積：約11cm²）をテストピースとして収めた。このテストピースの内面に付着した微生物の量を後述する〔測定・評価方法〕(2)微生物付着量の測定・評価方法により求め、実施例1～5及び比較例1～2のスライム抑制効果を評価した。

[0070] 図2に示すように、第1系ではスライム抑制剤X、Yを用いず（比較例1）、第2系ではスライム抑制剤Xのみを用い（比較例2）、第3系ではスライム抑制剤X、Yを用い（実施例1～5）、模擬装置をそれぞれ運転した。

[0071] (実施例1)

図2に示す模擬装置の第3系を用い、バルブを開き前記で調製した被処理

水（原水）を1.7 L／分の条件で7日間連続通水した。なお、被処理水には、前記で調製した栄養剤を、1 mL／分の条件で7日間連続添加するとともに、1日1回30分間の頻度で、スライム抑制剤Xとして前記で調製したDBNPA試薬をDBNPAの系内保持濃度が10 mg／L as DBNPA、スライム抑制剤Yとして前記で調製した成分（B-2）：モノクロロスルファミン酸ナトリウム試薬を系内保持濃度が全塩素濃度として2.4 mg／L as Cl₂となるように添加した。

[0072]（実施例2）

実施例1において、スライム抑制剤Yの種類を成分（A）：C I-M I TとM I Tの混合物試薬に変更し、C I-M I Tの系内保持濃度が1.5 mg／L as C I-M I Tとなるように変更した以外は実施例1と同様にして通水工程を行い、実施例2のスライム抑制試験とした。

[0073]（実施例3）

実施例1において、スライム抑制剤Yの種類を成分（B-1）：アンモニウム塩と塩素からなるクロラミン試薬に変更し、クロラミン試薬の系内保持濃度が全塩素濃度として2.0 mg／L as Cl₂となるように変更した以外は、実施例1と同様にして通水工程を行い、実施例3のスライム抑制試験とした。

[0074]（実施例4）

実施例1において、スライム抑制剤Yの種類を成分（C）：安定化臭化物試薬に変更し、安定化臭化物試薬の系内保持濃度が全塩素濃度として1.0 mg／L as Cl₂となるように変更した以外は、実施例1と同様にして通水工程を行い、実施例4のスライム抑制試験とした。

[0075]（実施例5）

実施例1において、スライム抑制剤Yの種類を成分（D）：グルタルアルデヒド試薬に変更し、グルタルアルデヒドの系内保持濃度が50.0 mg／L as グルタルアルデヒドとなるように変更した以外は、実施例1と同様にして通水工程を行い、実施例5のスライム抑制試験とした。

[0076] (比較例 1)

実施例 1 において、図 2 に示す模擬装置の第 1 系に変更し、スライム抑制剤 X、及びスライム抑制剤 Y の添加を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして通水工程を行い、比較例 1 のスライム抑制試験とした。

[0077] (比較例 2)

実施例 1 において、図 2 に示す模擬装置の第 2 系に変更し、1 日 1 回 1 時間の頻度で、スライム抑制剤 X を添加し、スライム抑制剤 Y の添加を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして通水工程を行い、比較例 2 のスライム抑制試験とした。

[0078] [測定・評価方法]

(1) 全塩素濃度の測定方法

クロラミン化合物や安定化臭化物の全塩素濃度 (mg/L as Cl_2) は、ヨウ化カリウムと DPD 試薬とを用いた比色分析 (DPD 法) で測定することができる。本実施例においては、ポケット残留塩素計 (HACH 社製、「HACH 2470」) を用い、全塩素測定試薬である DPD (Total) 試薬による 300 秒後の特定波長におけるサンプルの光吸収を測定することにより求めた。DPD 法では、全塩素の他に全臭素も測定することができ、本明細書においては、全臭素濃度を全塩素濃度に換算して求めた。

[0079] (2) 微生物付着量の測定・評価方法

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 2 の通水工程を行った後に、各カラム内に収めたテストピースをそれぞれ取り出し、以下に示す手順 1 ～ 8 に従い発光量 (RLU) を測定し、スライム (バイオフィルム) の発生を抑制する効果を評価した。その結果を表 1 に示した。

なお、発光量 (RLU) は、ATP (アデノシン三リン酸) 量を表すもので生存菌数が多いほど数値が高くなるため、スライム (バイオフィルム) の発生量を表す指標とすることができる。

[0080] 手順 1 : 図 3 に示すマルチウェルプレート (コーニング株式会社製、「Falcon (登録商標) 24-well Multiwell Flat Bottom TC-treated Cell Culture

Plate」)のウェル1-1、2-1、3-1のそれぞれに超純水1 mLを注入した。

手順2：各テストピースの内面に付着したスライムを滅菌済み綿棒で拭き取った。

手順3：この綿棒をウェル1-1に入れて振った。

手順4：次いで、この綿棒をウェル2-1に入れて振り、更に、この綿棒をウェル3-1に入れて振った。

手順5：ウェル1-1の液100 μ Lを測定用ウェル1-2に移液し、更に、ウェル1-1の液100 μ Lを測定用ウェル1-3に移液した。同様に、ウェル2-1の液100 μ Lを測定用ウェル2-2に移液し、更に、ウェル2-1の液100 μ Lを測定用ウェル2-3に移液した。また、ウェル3-1の液100 μ Lを測定用ウェル3-2に移液し、更に、ウェル3-1の液100 μ Lを測定用ウェル3-3に移液した。

手順6：測定用ウェル1-2、1-3、2-2、2-3、3-2、及び3-3のそれぞれに、ATP発光試薬（キッコーマンバイオケミファ株式会社製、「ルシフェール250プラス」）を10 μ Lずつ添加した。

手順7：各ウェルの試料を試験管に移してボルテックスミキサーに当てて、試料を攪拌した。

手順8：攪拌後20秒以内にルミノメータ（キッコーマンバイオケミファ株式会社製、「ルミテスター C-110」）を用いて、測定用ウェル1-2、1-3、2-2、2-3、3-2、及び3-3の各6つの内容液を対象として発光量（Relative Light Unit；RLU）をそれぞれ測定し、その平均発光量を求め、テストピースの内表面積あたりの平均発光量（RLU/ cm^2 ）を算出した。

比較例1のテストピースの内表面積あたりの平均発光量（RLU/ cm^2 ）を100とし、実施例1～5及び比較例2の各平均発光量の算出値（RLU/ cm^2 ）をそれぞれ換算して指数化した。

この平均発光量（RLU/ cm^2 ）の指数が小さいほど、スライム（バイオ

フィルム) の発生を抑制する効果が高いと評価できる。

[0081]

[表1]

表1	スライム抑制剤X			スライム抑制剤Y			1回/24時間の頻度 における1回あたりの 添加時間(hr)	平均発光量 (RLU/cm ²)の指数
	抑制剤X	系内保持濃度	単位	抑制剤Y	系内保持濃度	単位		
実施例1	DBNPA系試薬	10	mg/L as DBNPA	成分(B-2): モノクロスルファミン酸ナトリウム試薬	2.4	mg/L as Cl ₂	0.5	36
実施例2	DBNPA系試薬	10	mg/L as DBNPA	成分(A): Cl-MITとMITの混合物試薬	1.5	mg/L as Cl-MIT	0.5	17
実施例3	DBNPA系試薬	10	mg/L as DBNPA	成分(B-1): アンモニウム塩と塩素からなるクロロミン試薬	2.0	mg/L as Cl ₂	0.5	56
実施例4	DBNPA系試薬	10	mg/L as DBNPA	成分(C): 安定化臭化物試薬	1.0	mg/L as Cl ₂	0.5	56
実施例5	DBNPA系試薬	10	mg/L as DBNPA	成分(D): グルタルアルデヒド*	50.0	mg/L as グルタル アルデヒド*	0.5	7
比較例1	—	—	mg/L as DBNPA	—	—	—	—	100
比較例2	DBNPA系試薬	10	mg/L as DBNPA	—	—	—	1	56

[0082] (結果のまとめ)

表 1 に記載されている評価結果より、以下のことが分かる。

比較例 1 は、スライム抑制剤 X もスライム抑制剤 Y も用いなかったことに起因し、スライムの発生を抑制する効果も、スライムを除去する効果も得られなかった。

一方、比較例 2 は、スライム抑制剤 X を用いたことに起因し、スライムの発生を抑制する効果やスライムを除去する効果は得られたが、第 1 通水工程 1 回／24 時間あたりの添加時間は 1 時間であった。

[0083] これに対して、実施例 1 ～ 5 は、スライム抑制剤 X とスライム抑制剤 Y とを組み合わせ用いたことに起因し、スライムの発生を抑制する効果やスライムを除去する効果が得られ、第 1 通水工程 1 回／24 時間あたりの添加時間は 30 分と比較例 2 の半分の時間であったにもかかわらず、得られた効果は比較例 2 と同等かそれ以上のレベルであることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 逆浸透膜に被処理水を通水する通水工程を有する、逆浸透膜装置に適用するスライム抑制方法であって、

前記通水工程は、pHが10以下である被処理水に、2, 2-ジブromo-3-ニトリロプロピオンアミド(DBNPA)を含有するスライム抑制剤Xと、下記の成分(A)～(D)からなる群より選択される少なくとも1種を含有するスライム抑制剤Yとを添加してなる、前記スライム抑制剤X及び前記スライム抑制剤Yを含む被処理水を、前記逆浸透膜に通水する第1通水工程を含む、逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

成分(A)：5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(CIT)及び2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(MIT)の混合物

成分(B)：クロラミン化合物

成分(C)：安定化臭化物

成分(D)：グルタルアルデヒド

[請求項2] 前記成分(B)：クロラミン化合物が、成分(B-1)、及び成分(B-2)からなる群より選択される少なくとも1種であって、

前記成分(B-1)がアンモニウム塩と塩素からなるクロラミンであり、前記成分(B-2)がクロロスルファミン酸、及びクロロスルファミン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

[請求項3] 前記通水工程が、更に前記スライム抑制剤X及び前記スライム抑制剤Yを含まない被処理水を前記逆浸透膜に通水する第2通水工程を含む、請求項1又は2に記載の逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

[請求項4] 前記通水工程において、第1通水工程の通水回数が1週間あたり1～14回であって、該通水回数1回あたりの通水時間が1時間以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の逆浸透膜装置のスライム

抑制方法。

[請求項5] 前記第1通水工程の通水回数が1日あたり1回である、請求項4に記載の逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

[請求項6] 前記第1通水工程において、下記の操作条件1～4からなる群より選択される少なくとも1つの条件で運転する、請求項1～5のいずれか1項に記載の逆浸透膜装置のスライム抑制方法。

操作条件1：透過水と濃縮水とに分離しないで濃縮水としてのみ取り出す操作条件

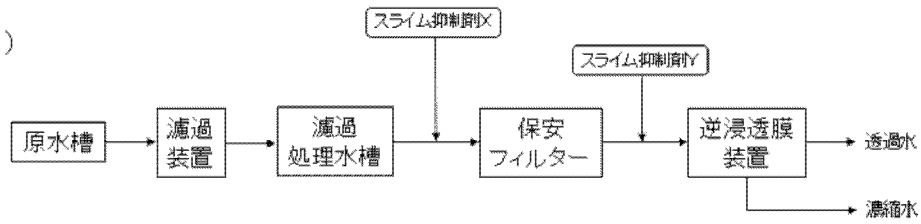
操作条件2：透過水と濃縮水とに分離してそれぞれ取り出し、該透過水を廃棄する操作条件

操作条件3：透過水と濃縮水とに分離してそれぞれ取り出し、該透過水を逆浸透膜装置の原水に戻す操作条件

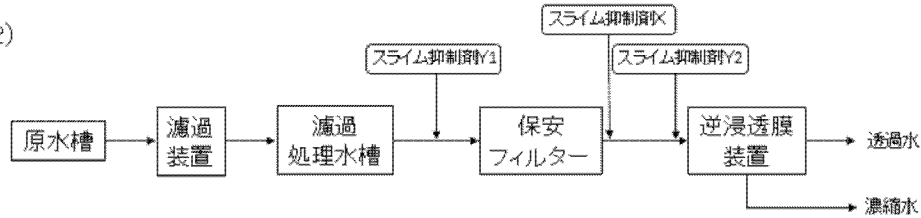
操作条件4：透過水と濃縮水とに分離してそれぞれ取り出し、該透過水と該濃縮水を逆浸透膜装置の原水に戻す操作条件

[図1]

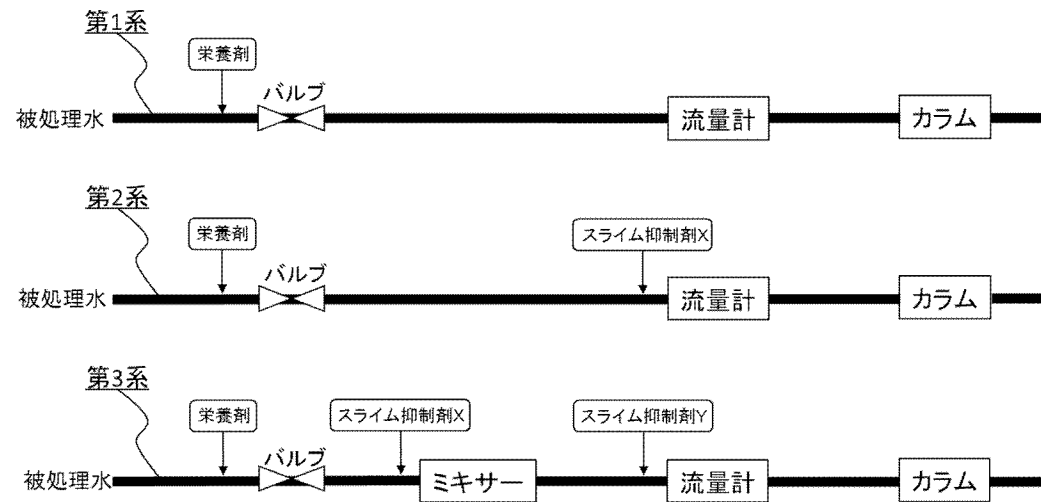
(適用例1)



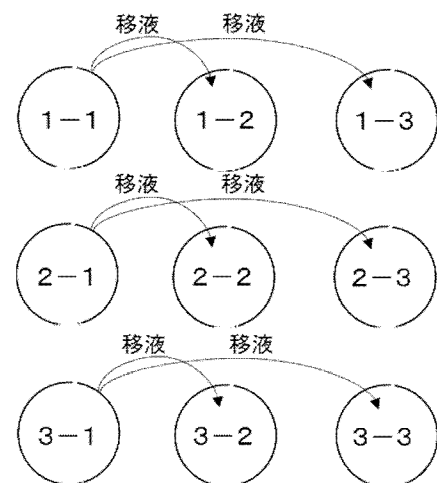
(適用例2)



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/032827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C02F1/44(2006.01)i, A01N35/02(2006.01)i, A01N37/34(2006.01)i, A01N41/08(2006.01)i, A01N43/80(2006.01)i, A01N59/00(2006.01)i, A01N59/08(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, C02F1/50(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)

Int.Cl. C02F1/44, A01N35/02, A01N37/34, A01N41/08, A01N43/80, A01N59/00, A01N59/08, A01P3/00, B01D61/04, C02F1/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2018-114471 A (MIURA CO., LTD.) 26 July 2018, claims, paragraphs [0001], [0012], [0058]-[0064], [0070], fig. 2-5 (Family: none)	1-2, 4-6 3
Y A	JP 2012-527350 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 08 November 2012, paragraph [0005] & US 2010/0314318 A1, paragraph [0005] & WO 2010/135192 A1 & EP 2432740 A1 & CN 102428037 A	1-2, 4-6 3
Y A	JP 2018-114473 A (MIURA CO., LTD.) 26 July 2018, claims, paragraphs [0001], [0015], [0062]-[0070], [0076], fig. 2-5 (Family: none)	1-2, 4-6 3



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

"I" 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
04.10.2019

Date of mailing of the international search report
15.10.2019

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/JP2019/032827

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-104310 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 21 April 1989, claims (Family: none)	2, 4-6
Y	WO 2016/194443 A1 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 08 December 2016, paragraph [0019] & JP 2016-221500 A & CN 107531516 A	2, 4-6
A	JP 2009-247992 A (JAPAN ORGANO CO., LTD.) 29 October 2009 (Family: none)	1-6
A	JP 2013-240762 A (HITACHI, LTD.) 05 December 2013 (Family: none)	1-6
A	JP 2015-199020 A (KOBELCO ECO SOLUTIONS CO., LTD.) 12 November 2015 (Family: none)	1-6
A	JP 2002-320968 A (JAPAN ORGANO CO., LTD.) 05 November 2002 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C02F1/44(2006.01)i, A01N35/02(2006.01)i, A01N37/34(2006.01)i, A01N41/08(2006.01)i, A01N43/80(2006.01)i, A01N59/00(2006.01)i, A01N59/08(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, C02F1/50(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. C02F1/44, A01N35/02, A01N37/34, A01N41/08, A01N43/80, A01N59/00, A01N59/08, A01P3/00, B01D61/04, C02F1/50

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2018-114471 A (三浦工業株式会社) 2018.07.26, 特許請求の範囲, 段落 0001, 0012, 0058-0064, 0070, 図 2-5 (ファミリーなし)	1-2, 4-6 3
Y A	JP 2012-527350 A (ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー) 2012.11.08, 段落 0005 & US 2010/0314318 A1, 段落 0005 & WO 2010/135192 A1 & EP 2432740 A1 & CN 102428037 A	1-2, 4-6 3
Y A	JP 2018-114473 A (三浦工業株式会社) 2018.07.26, 特許請求の範囲, 段落 0001, 0015, 0062-0070, 0076, 図 2-5 (ファミリーなし)	1-2, 4-6 3

☑ 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

04.10.2019

国際調査報告の発送日

15.10.2019

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)

菊地 寛

4 D

6 1 1 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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 1-104310 A (栗田工業株式会社) 1989. 04. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 4-6
Y	WO 2016/194443 A1 (栗田工業株式会社) 2016. 12. 08, 段落 0019 & JP 2016-221500 A & CN 107531516 A	2, 4-6
A	JP 2009-247992 A (オルガノ株式会社) 2009. 10. 29, (ファミリーな し)	1-6
A	JP 2013-240762 A (株式会社日立製作所) 2013. 12. 05, (ファミリー なし)	1-6
A	JP 2015-199020 A (株式会社神鋼環境ソリューション) 2015. 11. 12, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-320968 A (オルガノ株式会社) 2002. 11. 05, (ファミリーな し)	1-6