

(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
2022年9月9日(09.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/186013 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 61/02 (2006.01) *C02F 1/50* (2006.01)
B01D 61/20 (2006.01) *C02F 1/70* (2006.01)
B01D 61/58 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)
B01D 65/02 (2006.01) *C02F 1/76* (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/007345

(22) 国際出願日: 2022年2月22日(22.02.2022)

(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 2021-035669 2021年3月5日(05.03.2021) JP
特願 2021-035671 2021年3月5日(05.03.2021) JP
特願 2022-024870 2022年2月21日(21.02.2022) 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: 山本 昌平 (YAMAMOTO Shohei); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, 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, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: WATER TREATMENT METHOD AND WATER TREATMENT AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水処理方法および水処理剤組成物

(57) Abstract: Provided is a water treatment method with which, in a reverse osmosis membrane treatment conducted on water being treated that contains chlorine-based oxidants and/or bromine-based oxidants, or on water being treated that contains iodide ions, it is possible to suppress any deterioration in a reverse osmosis membrane and to suppress the formation of slime. This water treatment method includes a reverse osmosis membrane treatment step for obtaining concentrated water and filtered water by using a reverse osmosis membrane on water being treated, the water treatment method involving: adding, to water being treated that contains chlorine-based oxidants and/or bromine-based oxidants, 1 mol or more of iodide ions per mole of the free chlorine content and free bromine content of the water being treated; or adding, to water being treated that contains iodide ions, a chlorine-based oxidant and/or a bromine-based oxidant such that the free chlorine content and free bromine content reach 1 mol or less per mole of iodide ions in the water being treated.

(57) 要約: 塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つまたはヨウ化物イオンを含有する被処理水の逆浸透膜処理において、逆浸透膜の劣化を抑制するとともにスライム形成を抑制することができる水処理方法を提供する。被処理水について逆浸透膜を用いて濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理工程を含み、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する被処理水に、被処理水の遊離塩素量および遊離臭素量 1 mol に対してヨウ化物イオンを 1 mol 以上添加する、または、ヨウ化物イオンを含有する被処理水に、被処理水のヨウ化物イオン量 1 mol に対して塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを遊離塩素量および遊離臭素量が 1 mol 以下になるように添加する、水処理方法である。

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)）

明 細 書

発明の名称： 水処理方法および水処理剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、水処理方法、およびその水処理方法に用いられる水処理剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 逆浸透膜を用いる逆浸透膜処理は、純水製造、排水回収、海水淡水化等の数多くのプロセスで使用され、近年の水不足を背景に特に排水回収用途での適用事例が増加している。逆浸透膜処理は一般的に砂ろ過や膜ろ過処理等の前処理工程を経て適用されることが多く、前処理工程における微生物の増殖によるスライム形成を抑制するために次亜塩素酸等の塩素系酸化剤が用いられているが、逆浸透膜に次亜塩素酸等の塩素系酸化剤が流入すると膜性能の著しい劣化が生じるため、逆浸透膜の供給水に還元剤を添加して次亜塩素酸等を分解して逆浸透膜の劣化を抑制している。

[0003] しかし、還元剤の添加によってスライム形成の抑制効果が低い水が逆浸透膜に供給されると、膜面に微生物が増殖しバイオフィアウリングを生じ、透過水量の低下や供給圧力の上昇といったトラブルを招くことがある。

[0004] そのため、還元剤が添加された逆浸透膜の供給水にクロラミン、クロロスルファミン酸等の安定化塩素化合物や臭素等の臭素系酸化剤とスルファミン酸とを含む安定化次亜臭素酸組成物等の逆浸透膜の膜劣化を引き起こしにくい殺菌剤（スライムコントロール剤）を添加してバイオフィアウリングを抑制している。

[0005] しかし、還元剤の添加量が過剰である場合は殺菌剤が還元剤によって還元消費され、添加量および薬品コストの増大が生じ、還元剤の添加量が過小である場合は残留した次亜塩素酸等による膜劣化が生じるといった問題があった。

[0006] 例えば、特許文献 1 には、逆浸透膜処理において、次亜塩素酸ナトリウム

を添加した被処理水に逆浸透膜処理の前に還元剤としてメタ重亜硫酸ナトリウムを添加し、さらにヨウ化カリウムを添加してヨウ素を生成させることによって、微生物による汚染を抑制できることが記載されている。

[0007] しかし、次亜塩素酸等に対して必要なヨウ化カリウムの量に関する明確な記載がなく、ヨウ化カリウムの添加量が過小である場合には還元できなかった次亜塩素酸等によって逆浸透膜の劣化が生じる可能性が生じ、ヨウ化カリウムの添加量が過剰である場合には薬品コストの増大が生じることになる。

[0008] 一方、ヨウ化物塩を水に溶解したヨウ化物水溶液は、偏光板の製造のときの洗浄工程やエッチング液、様々な物質の定量のための分析用試薬、水道水等の被処理水中の残留塩素の還元剤、水処理における殺菌剤等に用いられる。

[0009] ヨウ化物水溶液は空気に触れることによって酸化されてヨウ素が遊離することが知られている。ヨウ素は昇華性や腐食性を有するため、ヨウ化物水溶液の保管容器の材質を高価なものにする必要がある。また、ヨウ素は酸化力を有するため、ヨウ化物水溶液を被処理水中の残留塩素の還元に用いる場合には、本来の還元力が得られなくなる場合がある。このようなことから、ヨウ化物水溶液においてヨウ素が遊離するのを抑制する必要がある。

[0010] 特許文献2には、実施例において5重量%ヨウ化カリウム含有1N水酸化ナトリウム水溶液が室温で1週間無色のままであることが記載されている。

[0011] また、特許文献3には、単体ヨウ素、ヨウ素元素を含む化合物、ヨウ素イオン、およびヨウ素元素を含むイオンからなる群より選択される少なくとも1種の濃度が10質量%未満である液にアルカリ化合物を添加してpHを調整することによって、蒸発濃縮のときのヨウ素の空気中への放出を抑制できることが記載されている。

[0012] しかし、特許文献2、3に記載のヨウ化物水溶液は、いずれもヨウ化物水溶液中のヨウ化物塩の含有量が低く、ヨウ化物水溶液が高濃度である場合のヨウ素の遊離を抑制する方法は記載されていない。ヨウ化物水溶液中のヨウ化物塩の含有量が低いと、例えば水処理に使用する場合は多量のヨウ化物水

溶液が必要となることがあり、ヨウ化物水溶液の使用量増加に伴う運搬コスト、保管コスト、製造コストが増加する懸念がある。そのため、ヨウ素の遊離が抑制された高濃度のヨウ化物水溶液である水処理剤組成物が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開昭56-033009号公報

特許文献2：特開2010-271141号公報

特許文献3：特開2006-232662号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の目的は、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つまたはヨウ化物イオンを含有する被処理水の逆浸透膜処理において、逆浸透膜の劣化を抑制するとともにスライム形成を抑制することができる水処理方法、およびその水処理方法に用いられる水処理剤組成物を提供することにある。

[0015] また、本発明の目的は、高濃度のヨウ化物塩を含有し、ヨウ素の遊離が抑制された水処理剤組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は、被処理水について逆浸透膜を用いて濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理工程を含み、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に、前記被処理水の遊離塩素量および遊離臭素量1mोलに対してヨウ化物イオンを1mोल以上添加する、または、ヨウ化物イオンを含有する前記被処理水に、前記被処理水のヨウ化物イオン量1mोलに対して塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを遊離塩素量および遊離臭素量が1mोल以下になるように添加する、水処理方法である。

- [0017] 前記水処理方法において、前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加した被処理水中に生成される遊離ヨウ素濃度 (mg/L) $\times$ ヨウ化物イオンの添加時間 (h) で表される遊離ヨウ素CT値が、 $1.25 (\text{mg/L} \cdot \text{h})$ 以下であることが好ましい。
- [0018] 前記水処理方法において、前記ヨウ化物イオンを含有する前記被処理水に前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを添加する場合において、前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを添加した被処理水中に生成される遊離ヨウ素濃度 (mg/L) $\times$ 塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つの添加時間 (h) で表される遊離ヨウ素CT値が、 $1.25 (\text{mg/L} \cdot \text{h})$ 以下であることが好ましい。
- [0019] 前記水処理方法において、前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加してから前記逆浸透膜に到達するまでの時間を15秒以上に設定することが好ましい。
- [0020] 本発明は、被処理水について分離膜を用いて膜ろ過処理する膜ろ過処理工程と、前記膜ろ過処理工程で得られた膜ろ過処理水について逆浸透膜を用いて濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理工程と、を含み、前記膜ろ過処理工程における塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に、前記被処理水の遊離塩素量および遊離臭素量 1mol に対してヨウ化物イオンを 1mol 以上添加する、または、前記膜ろ過処理工程におけるヨウ化物イオンを含有する前記被処理水に、前記被処理水のヨウ化物イオン量 1mol に対して塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを遊離塩素量および遊離臭素量が 1mol 以下になるように添加する、水処理方法である。
- [0021] 前記水処理方法において、前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加した被処理水中に生成される遊離ヨウ

素濃度 (mg/L) × ヨウ化物イオンの添加時間 (h) で表される遊離ヨウ素CT値が、1.25 (mg/L・h) 以下であることが好ましい。

[0022] 前記水処理方法において、前記ヨウ化物イオンを含有する前記被処理水に前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを添加する場合において、前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを添加した被処理水中に生成される遊離ヨウ素濃度 (mg/L) × 塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つの添加時間 (h) で表される遊離ヨウ素CT値が、1.25 (mg/L・h) 以下であることが好ましい。

[0023] 前記水処理方法において、前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加してから前記逆浸透膜に到達するまでの時間を15秒以上に設定することが好ましい。

[0024] 前記水処理方法において、前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加する箇所から前記逆浸透膜処理工程までを密閉系で行うことが好ましい。

[0025] 前記水処理方法において、前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加した後の被処理水の酸化還元電位が550mV以下となるように前記ヨウ化物イオンの添加量を制御することが好ましい。

[0026] 本発明は、前記水処理方法に用いられ、水とヨウ化物塩とを含有する、水処理剤組成物である。

[0027] 前記水処理剤組成物において、さらにヨウ素を含むことが好ましい。

[0028] 前記水処理剤組成物において、前記水処理剤組成物中の前記ヨウ化物塩の含有量が、ヨウ化物イオンとして20質量%以上であり、前記水処理剤組成物のpHが、下記式(1)により計算される値以上であることが好ましい。

$$\text{pH} = 5.24 \times \log(\text{ヨウ化物イオン含有量 (質量\%)}) - 8.2$$

7 (1)

[0029] 前記水処理剤組成物において、さらにアルカリ剤を含有することが好ましい。

[0030] 前記水処理剤組成物において、前記アルカリ剤が、水酸化物であることが好ましい。

[0031] 前記水処理剤組成物において、前記水処理剤組成物のT O Cが、10mg / L以下であることが好ましい。

発明の効果

[0032] 本発明によって、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つまたはヨウ化物イオンを含有する被処理水の逆浸透膜処理において、逆浸透膜の劣化を抑制するとともにスライム形成を抑制することができる水処理方法、およびその水処理方法に用いられる水処理剤組成物を提供することができる。

[0033] 本発明によって、高濃度のヨウ化物塩を含有し、ヨウ素の遊離が抑制された水処理剤組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明の実施形態に係る水処理方法を実施するための水処理装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]本発明の実施形態に係る水処理方法を実施するための水処理装置の他の例を示す概略構成図である。

[図3]次亜塩素酸の濃度を変化させてアンモニウムイオンを一定とすることによって作成した検量線を示すグラフである。

[図4]実施例5～8、比較例3～6、参考例4の水処理剤組成物におけるヨウ化物イオンの含有量（質量％）と、遊離ヨウ素が検出されなかったp Hとの関係を示すグラフである。

[図5]実施例9，10における経過時間（秒）に対する酸化還元電位（m V）の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0035] 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。

[0036] 本発明の実施形態に係る水処理方法を実施するための水処理装置の一例の概略を図 1 に示す。

[0037] 水処理装置 1 は、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも 1 つを含有する被処理水またはヨウ化物イオンを含有する被処理水について逆浸透膜を用いて濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理手段として、逆浸透膜装置 14 を備える。水処理装置 1 は、被処理水を貯留するための被処理水槽 10 を備えてもよい。水処理装置 1 は、逆浸透膜装置 14 の前段に、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも 1 つを含有する被処理水またはヨウ化物イオンを含有する被処理水について分離膜を用いて膜ろ過処理する膜ろ過処理手段として、膜ろ過装置 12 を備えてもよい。

[0038] 図 1 の水処理装置 1 において、被処理水槽 10 の被処理水入口には、被処理水配管 18 が接続されている。被処理水槽 10 の被処理水出口と膜ろ過装置 12 の被処理水入口とは、被処理水配管 20 により接続されている。膜ろ過装置 12 の膜ろ過処理水出口と逆浸透膜装置 14 の膜ろ過処理水入口とは、ポンプ 16 を介して膜ろ過処理水配管 22 により接続されている。逆浸透膜装置 14 の透過水出口には、透過水配管 24 が接続され、濃縮水出口には、濃縮水配管 26 が接続されている。被処理水槽 10 の薬剤入口、被処理水配管 20、および膜ろ過処理水配管 22 のうちの少なくとも 1 つには、ヨウ化物イオンを添加するヨウ化物イオン添加手段または塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも 1 つを添加する酸化剤添加手段として、添加配管 28 が接続されていてもよい。図 2 に示すように、被処理水配管 18、被処理水配管 20、および膜ろ過処理水配管 22 のうちの少なくとも 1 つには、還元剤を添加する還元剤添加手段として、還元剤添加配管 30 が接続されていてもよい。

[0039] 本実施形態に係る水処理方法および水処理装置 1 の動作について説明する。

[0040] 図1の水処理装置1において、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する被処理水またはヨウ化物イオンを含有する被処理水は、被処理水配管18を通して、必要に応じて被処理水槽10に貯留された後、被処理水配管20を通して膜ろ過装置12へ送液される。膜ろ過装置12において、被処理水について分離膜を用いて膜ろ過処理が行われる（膜ろ過処理工程）。膜ろ過処理工程で得られた膜ろ過処理水は、膜ろ過処理水配管22を通して、逆浸透膜装置14へ送液される。逆浸透膜装置14において、膜ろ過処理水について逆浸透膜を用いて濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理が行われる（逆浸透膜処理工程）。透過水は、透過水配管24を通して排出され、濃縮水は、濃縮水配管26を通して排出される。

[0041] 水処理装置1が膜ろ過装置12を備えない場合には、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する被処理水またはヨウ化物イオンを含有する被処理水は、逆浸透膜装置14へ送液され、逆浸透膜装置14において、被処理水について逆浸透膜を用いて濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理が行われる（逆浸透膜処理工程）。

[0042] 本実施形態に係る水処理方法および水処理装置1において、水処理装置1が膜ろ過装置12を備え、膜ろ過処理工程が行われる場合には、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する、膜ろ過処理工程における被処理水に、被処理水の遊離塩素量および遊離臭素量1m o lに対してヨウ化物イオンが添加配管28を通して1m o l以上添加される（ヨウ化物イオン添加工程）。水処理装置1が膜ろ過装置12を備えない場合には、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する、逆浸透膜処理工程における被処理水に、被処理水の遊離塩素量および遊離臭素量1m o lに対してヨウ化物イオンが添加配管28を通して1m o l以上添加される（ヨウ化物イオン添加工程）。なお、本明細書において「塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つ」を単に「塩素系酸化剤等」と記載することがある。

[0043] または、水処理装置1が膜ろ過装置12を備え、膜ろ過処理工程が行われ

る場合には、ヨウ化物イオンを含有する、膜ろ過処理工程における被処理水に、被処理水のヨウ化物イオン量 1 m o l に対して塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも 1 つが添加配管 2 8 を通して遊離塩素量および遊離臭素量が 1 m o l 以下になるように添加される（酸化剤添加工程）。水処理装置 1 が膜ろ過装置 1 2 を備えない場合には、ヨウ化物イオンを含有する、逆浸透膜処理工程における被処理水に、被処理水のヨウ化物イオン量 1 m o l に対して塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも 1 つが添加配管 2 8 を通して遊離塩素量および遊離臭素量が 1 m o l 以下になるように添加される（酸化剤添加工程）。

[0044] 塩素系酸化剤等を含有する逆浸透膜処理の被処理水にヨウ化物イオンを添加することによって逆浸透膜の劣化を生じさせる可能性のある塩素系酸化剤等を還元することができる。塩素系酸化剤等によってヨウ化物イオンは殺菌力を有するヨウ素に酸化され、逆浸透膜を劣化させることがほとんどない、スライム形成を抑制するスライム抑制剤へと形態を変える。このため、塩素系酸化剤等を含有する被処理水にヨウ化物イオンを添加することによって、逆浸透膜の劣化を抑制するとともにスライム形成を抑制することが可能となる。

[0045] また、ヨウ化物イオンを含有する逆浸透膜処理の被処理水に塩素系酸化剤等を添加することによって、塩素系酸化剤等によってヨウ化物イオンは殺菌力を有するヨウ素に酸化され、逆浸透膜を劣化させることがほとんどない、スライム形成を抑制するスライム抑制剤へと形態を変える。逆浸透膜の劣化を生じさせる可能性のある塩素系酸化剤等はヨウ化物イオンによって還元される。このため、ヨウ化物イオンを含有する被処理水に塩素系酸化剤等を添加することによって、逆浸透膜の劣化を抑制するとともにスライム形成を抑制することが可能となる。

[0046] 塩素系酸化剤等を含有する被処理水に対してヨウ化物イオンを添加する箇所、またはヨウ化物イオンを含有する被処理水に対して塩素系酸化剤等を添加する箇所は、被処理水槽 1 0、膜ろ過装置 1 2 の前の被処理水配管 2 0、

膜ろ過装置 1 2 の後の膜ろ過処理水配管 2 2 のいずれであってもよい。ヨウ化物イオンまたは塩素系酸化剤等を添加する箇所は、塩素系酸化剤等による膜ろ過装置 1 2 の劣化抑制等の点から、膜ろ過処理工程における被処理水、すなわち、被処理水槽 1 0、または膜ろ過装置 1 2 の前の被処理水配管 2 0 であることが好ましい。

[0047] 塩素系酸化剤および臭素系酸化剤としては、ヨウ素よりも酸化還元電位（O R P）の高い酸化剤であればよく、結合塩素や、臭素等の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であっても同様の効果を得られるが、反応の速さ等の点で遊離塩素として検出される形態の酸化剤であることが好ましく、遊離塩素として検出される形態の酸化剤としては、次亜塩素酸、次亜臭素酸、またはそれらの塩等が代表的なものとして挙げられる。

[0048] 塩素系酸化剤等を含有する被処理水中の塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも 1 つの濃度は、例えば、0. 0 5 ～ 1 0 m g / L の範囲である。

[0049] ヨウ化物イオンを含有する被処理水中のヨウ化物イオンの濃度は、例えば、0. 0 1 ～ 4 0 m g / L の範囲である。

[0050] 本明細書において、酸化剤の酸化力を D P D 法による全塩素または遊離塩素として表す。本明細書において、「全塩素」とは「J I S K 0 1 2 0 : 2 0 1 3 の 3 3. 残留塩素」に記載の硫酸 N, N - ジエチル - p - フェニレンジアンモニウム（D P D）を用いる吸光光度法によって求めた濃度を指す。例えば、0. 2 m o l / L リン酸二水素カリウム溶液 2. 5 m L を比色管 5 0 m L にとり、これに D P D 希釈粉末（硫酸 N, N - ジエチル - p - フェニレンジアンモニウム 1. 0 g を粉碎し、硫酸ナトリウム 2 4 g を混合したもの）0. 5 g を加え、ヨウ化カリウム 0. 5 g を加えて試料を適量加え、水を標線まで加えて溶解して約 3 分間放置する。発色した桃色から桃紅色を波長 5 1 0 n m（または 5 5 5 n m）付近の吸光度を測定して定量する。また、本明細書において「遊離塩素」とは上記「全塩素」測定方法のうちヨ

ウ化カリウムを加えずに測定して求められる酸化剤の酸化力を指す。

[0051] DPDは酸化剤によって酸化され、酸化剤としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、過酸化水素、オゾン等が挙げられ、測定対象とすることができる。全塩素として定量される塩素の形態は、次亜塩素酸、次亜塩素酸イオン、塩素やクロラミン、ジクロラミン等の結合塩素等の酸化力を有する全ての形態である。臭素やヨウ素についても同様に酸化力を有する全ての形態を測定することができる。遊離塩素として定量されるのは上記「全塩素」測定方法のうちヨウ化カリウムを加えずに測定できる形態であり、例えば次亜塩素酸、次亜臭素酸、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0052] また、「全塩素」は「全ヨウ素」に換算することが可能である。具体的には「塩素の分子量」と「ヨウ素の分子量」を元に換算する。すなわち、「全塩素」 $\times (126.9 / 35.45) \div$ 「全塩素」 $\times 3.58 =$ 「全ヨウ素」となる。「遊離塩素」も同様にして「遊離ヨウ素」に換算することが可能である。

[0053] 次亜塩素酸にヨウ化物イオンを添加する場合、次亜塩素酸に対してヨウ化物イオンが十分量添加された場合は全ての酸化力がヨウ素によるものとなるが、次亜塩素酸に対してヨウ化物イオンが十分量添加されなかった場合は一部の酸化力が次亜塩素酸によるもので、一部の酸化力がヨウ素によるものとなる。しかし、上記DPD法では、次亜塩素酸とヨウ素はいずれも遊離塩素として検出されるため、次亜塩素酸に対して十分なヨウ化物イオンが添加されているかどうかを確認することが困難であった。ヨウ化物イオンの添加量が不十分である場合、次亜塩素酸由来の遊離塩素が残留して逆浸透膜の劣化を生じる懸念があるため、次亜塩素酸とヨウ素の混合液中の次亜塩素酸由来の遊離塩素を選択的に測定することが必要である。

[0054] 本発明者が鋭意検討を行った結果、アンモニア態窒素の測定として用いられるインドフェノール青法の原理が応用できることがわかった。ヨウ素はアミン化合物に対する反応性が低いことが知られており、本法による反応をほとんど阻害することなく好適に用いることができる。

[0055] [インドフェノール青法によるヨウ化カリウムを含む次亜塩素酸溶液の測定]

「JIS K 0102:2013の42.2 インドフェノール青吸光度法」に記載されている方法は、アンモニウムイオンの測定を目的としており、次亜塩素酸の濃度を一定としてアンモニウムイオンの量を変化させることによって検量線を作成する。これに対して、今回の測定では次亜塩素酸の濃度の測定を目的としているため、まずは次亜塩素酸の濃度を変化させてアンモニウムイオンを一定とすることによって検量線の作成が可能かどうかを検証した。

[0056] そこで、水にアンモニウムイオンを10 mg/L含有するように添加し、次亜塩素酸の含有量を変化させて検量線を作成した。以下に示す手順で検量線を作成したところ、 R^2 値は0.999であった。測定結果を図3に示す。また、同様の方法で次亜塩素酸をヨウ素に変えて測定を試みたが発色せず、本方法では次亜塩素酸由来の遊離塩素のみが発色することを改めて確認した。

[0057] 1. 次亜塩素酸ナトリウムを遊離塩素として0 mg/L～1.2 mg/L含有するように50 mLメスシリンダーにとり、水を加えて25 mLとする。

2. アンモニウムイオンが10 mg/Lとなるように塩化アンモニウム溶液を加え、40 mLまで水を加えて混合する。

3. JIS K 0102に規定のナトリウムフェノキシド溶液10 mLを加えて混合する。

4. 液温を20～25℃に保って約30分間放置する。

5. この溶液の一部を630 nm付近の吸光度で測定する。

[0058] 次に次亜塩素酸を遊離塩素濃度として5 mg/Lとなるように添加し、ヨウ化物イオンが遊離塩素濃度に対して0.1 mol～10 molとなるようにヨウ化カリウムを添加した混合溶液中の次亜塩素酸の分析を行った。HACH社製の吸光光度計DR3900を用いてヨウ化カリウム添加前後で溶液

の遊離塩素濃度の測定を行ったところ、遊離塩素濃度の変化はほとんどなかった。混合溶液中の次亜塩素酸由来の遊離塩素濃度の測定は以下の手順で分析を行った。結果を表 1 に示す。

- [0059] 1. 次亜塩素酸ナトリウムを遊離塩素として 5 mg/L 含有するように 50 mL メスシリンダーにとる。
2. 遊離塩素に対して 0.1 ~ 10 mol となるようにヨウ化カリウム溶液を加え、水を加えて 25 mL とする。
3. アンモニウムイオンを 10 mg/L 含有するように塩化アンモニウム溶液を加え、40 mL まで水を加えて混合する。
4. JIS K 0102 に規定のナトリウムフェノキシド溶液 10 mL を加えて混合する。
5. 液温を 20 ~ 25 °C に保って約 30 分間放置する。
6. この溶液の一部を 630 nm 付近の吸光度で測定し、混合液中の次亜塩素酸由来の遊離塩素濃度を求める。
7. 混合液の遊離塩素濃度から次亜塩素酸由来の遊離塩素濃度を差し引くことによってヨウ素由来の遊離塩素濃度を求める。

[0060] [表1]

[I]/[遊離塩素]	次亜塩素酸由来の 遊離塩素濃度 [mg/L]	ヨウ素由来の 遊離塩素濃度 [mg/L]	遊離ヨウ素への 換算濃度 [mg/L]
0.1	3.9	1.1	3.9
0.5	0.6	4.4	15.6
1	0	5.0	17.9
2	0	5.0	17.9
3	0	5.0	17.9
5	0	5.0	17.9
10	0	5.0	17.9

- [0061] 遊離塩素に対する K I が 0.1 mol の混合液の場合、次亜塩素酸由来の遊離塩素濃度は 3.9 mg/L であり、ヨウ素由来の遊離塩素濃度は 1.1 mg/L で遊離ヨウ素に換算すると 3.9 mg/L であった。遊離塩素に対する K I が 0.5 mol の混合液の場合、次亜塩素酸由来の遊離塩素濃度は

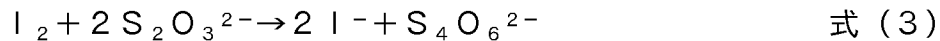
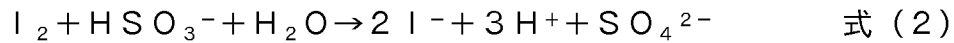
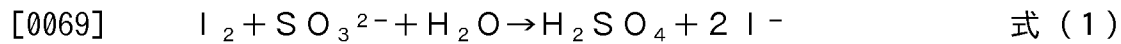
0.6 mg/Lであり、ヨウ素由来の遊離塩素濃度は4.4 mg/Lで遊離ヨウ素に換算すると15.6 mg/Lであった。遊離塩素に対するK_lが1~10 molの混合液の場合、次亜塩素酸は全て還元され、次亜塩素酸由来の遊離塩素濃度は定量されず（定量限界：0.02 mg/L）、ヨウ素由来の遊離塩素濃度は5.0 mg/Lで遊離ヨウ素に換算すると17.9 mg/Lであった。

[0062] 特許文献1では、添加剤としてヨウ素を用いる場合には約5~15 ppmの濃度が好適であるとしており、また、実施例では、次亜塩素酸を含有する溶液に対してヨウ化カリウムの水溶液を、ヨウ素を15 ppm発生させるのに十分な量で添加するとしている。しかし、上記表1より明らかな通り、ヨウ素を15 ppm（15 mg/L）発生させるヨウ化カリウムの添加量は $\frac{[I^-]}{[\text{遊離塩素}]} = 0.5$ であり、ヨウ化カリウムの添加量が不十分となり次亜塩素酸由来の遊離塩素が0.6 mg/L残留して逆浸透膜を劣化させる可能性があることがわかる。

[0063] ヨウ化物イオン添加工程において、塩素系酸化剤等を含有する被処理水の遊離塩素量および遊離臭素量1 molに対してヨウ化物イオンを1 mol以上添加して得られた被処理水中に生成される遊離ヨウ素濃度（mg/L）×ヨウ化物イオンの添加時間（h）で表される遊離ヨウ素CT値が、1.25（mg/L・h）以下であることが好ましく、1.0（mg/L・h）以下であることがより好ましい。酸化剤添加工程において、ヨウ化物イオンを含有する被処理水のヨウ化物イオン量1 molに対して塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを遊離塩素量および遊離臭素量が1 mol以下になるように添加して得られた被処理水中に生成される遊離ヨウ素濃度（mg/L）×塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つの添加時間（h）で表される遊離ヨウ素CT値が、1.25（mg/L・h）以下であることが好ましく、1.0（mg/L・h）以下であることがより好ましい。この遊離ヨウ素CT値が1.25を超えると、逆浸透膜の透過水の水質悪化を招く場合がある。

- [0064] ヨウ化物イオン添加工程または酸化剤添加工程において、ヨウ化物イオンまたは塩素系酸化剤等の被処理水への添加方法としては、被処理水へヨウ化物イオンまたは塩素系酸化剤等を連続的に添加する連続添加でもよいし、被処理水へヨウ化物イオンまたは塩素系酸化剤等を添加する添加期間と被処理水へヨウ化物イオンまたは塩素系酸化剤等を添加しない無添加期間とを設ける間欠添加でもよい。薬品コスト等の点から、間欠添加であることが好ましい。
- [0065] ヨウ化物イオン添加工程または酸化剤添加工程において、添加期間が連続して10秒以上3時間以下であり、無添加期間が連続して5秒以上48時間未満である間欠添加であることが好ましい。
- [0066] また、この無添加期間において還元剤を添加することが好ましい。還元剤は、図2に示すように、還元剤添加配管30を通して、膜ろ過処理工程における被処理水、または逆浸透膜処理工程における被処理水（膜ろ過処理水）に添加される（還元剤添加工程）。無添加期間において被処理水に対して還元剤を添加する箇所は、被処理水配管18、膜ろ過装置12の前の被処理水配管20、膜ろ過装置12の後の膜ろ過処理水配管22のいずれであってもよい。還元剤の添加箇所は、ヨウ化物イオンまたは塩素系酸化剤等の添加箇所より前であることが好ましい。
- [0067] 無添加期間に還元剤を添加しない場合、逆浸透膜の劣化を引き起こす場合がある。還元剤としては、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸水素塩、チオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、硫化水素等が挙げられる。これらのうち、安全性等の観点から亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩が好ましく、チオ硫酸塩がより好ましい。
- [0068] 亜硫酸塩、亜硫酸水素塩は、下記式（1）、（2）に示すように、還元剤に対して遊離ヨウ素が等モルで反応するのに対して、チオ硫酸塩は下記式（3）に示すように、還元剤に対して遊離ヨウ素が1/2モルで反応する。無添加期間中に還元剤を添加して残留した場合、還元剤が添加期間中に生成さ

れた遊離ヨウ素を還元するが、チオ硫酸塩を用いることによって亜硫酸塩、亜硫酸水素塩よりも還元量を抑制することができる。



[0070] 塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有す被処理水にヨウ化物イオンを添加する場合において、ヨウ化物イオンを添加してから逆浸透膜に到達するまでの時間を15秒以上に設定することが好ましく、20秒以上に設定することがより好ましい。ヨウ化物イオンを添加してから逆浸透膜に到達するまでの時間が15秒未満であると、塩素系酸化剤等がヨウ化物イオンによって十分に還元されず、逆浸透膜を劣化させる場合がある。

[0071] ヨウ化物イオンを添加する箇所から逆浸透膜処理工程を行う逆浸透膜装置14までを密閉系で行うことが好ましい。大気解放や曝気があると、遊離ヨウ素の量が低下する場合がある。この点から、ヨウ化物イオンの添加は、配管に添加するライン添加であることが好ましい。

[0072] 塩素系酸化剤等を含有する被処理水の遊離塩素量および遊離臭素量1molに対してヨウ化物イオンを1mol以上添加した後の逆浸透膜処理の被処理水の酸化還元電位(ORP)が550mV以下となるようにヨウ化物イオンの添加量を制御することが好ましい。この酸化還元電位は、540mV以下であることが好ましく、520mV以下であることがより好ましい。この酸化還元電位が550mVを超えると、逆浸透膜の劣化を招く場合がある。被処理水へのヨウ化物イオンの添加量を酸化還元電位によって容易に管理することができる。例えば、水とヨウ化物塩とを含有する水処理剤組成物としてヨウ化物イオンを添加する場合、被処理水中の遊離塩素量が安定していなくても、被処理水へのヨウ化物イオンの添加量を酸化還元電位によって管理することができる。

[0073] 被処理水に添加するヨウ化物イオンとしては、遊離塩素量および遊離臭素量1molに対して1.0mol以上のヨウ化物イオンが添加されればよい

。ヨウ化物イオンとしては、固体のヨウ化ナトリウムやヨウ化カリウム等のヨウ化物塩として添加してもよいし、ヨウ化ナトリウムやヨウ化カリウム等のヨウ化物塩をあらかじめ溶解した水溶液として添加してもよいし、ヨウ化ナトリウムやヨウ化カリウム等のヨウ化物塩を溶解した水溶液にヨウ素を溶解し、あらかじめ遊離ヨウ素を含有した水溶液として添加してもよい。ハンドリング等の観点から水溶液として添加することが好ましく、保管性等の観点から遊離ヨウ素を含有しない水溶液として添加することがより好ましい。

[0074] <水処理剤組成物>

本実施形態に係る水処理方法に用いられる水処理剤組成物は、水とヨウ化物塩とを含有する組成物である。被処理水に含まれる塩素系酸化剤等の含有量が少ない（例えば、 0.1 mg/L 以下）とヨウ化物塩によって酸化されて生成するヨウ素の量が少なくなる。このような場合には、水処理剤組成物は、さらにヨウ素を含んでもよい。

[0075] 本実施形態に係る水処理方法に用いられる水処理剤組成物は、水とヨウ化物塩とを含有し、水処理剤組成物中のヨウ化物塩の含有量は、ヨウ化物イオンとして20質量%以上であり、水処理剤組成物のpHは、下記式（1）により計算される値以上であることが好ましい。

$$\text{pH} = 5.24 \times \log (\text{ヨウ化物イオン含有量 (質量\%)}) - 8.27 \quad (1)$$

[0076] 本発明者は、水とヨウ化物塩とを含有するヨウ化物水溶液である水処理剤組成物において、pHが上記式（1）により計算される値以上であることによって、ヨウ化物塩の含有量がヨウ化物イオンとして20質量%以上という高濃度であっても、ヨウ素の遊離が抑制されることを見出した。

[0077] 水処理剤組成物のpHが上記式（1）により計算される値未満であると、保管期間中にヨウ素が遊離して、保管容器の透過や本来の還元力の低下等が懸念される。水処理剤組成物のpHは、上記式（1）により計算される値+0.35以上であることが好ましい。

[0078] 水処理剤組成物に含有されるヨウ化物塩は、ヨウ素の無機塩であり、例え

ば、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化銅、ヨウ化亜鉛等が挙げられ、コスト等の観点からヨウ化ナトリウムまたはヨウ化カリウムが好ましい。ヨウ化物塩は、水処理剤組成物に1種類含有されてもよく、2種類以上含有されてもよい。

[0079] 水としては、特に制限はないが、水道水、純水等が挙げられる。

[0080] 水処理剤組成物におけるヨウ化物塩の含有量は、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。ヨウ化物塩の含有量が20質量%未満である場合、使用量の増大による薬品の運搬、保管や添加等の薬品使用コストの増大が懸念される。ヨウ化物塩の含有量の上限は、例えば、56質量%以下である。

[0081] 水処理剤組成物がヨウ素を含む場合には、ヨウ素の含有量は、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましい。ヨウ素の含有量が3質量%未満である場合、殺菌力が不足する場合がある。ヨウ素の含有量の上限は、例えば、30質量%以下である。

[0082] 水処理剤組成物は、さらにアルカリ剤を含有してもよい。アルカリ剤としては溶液のpHを上げることができればよく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸水素塩等が挙げられる。これらのうち、安全性、製剤コスト等の観点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムがより好ましい。

[0083] また、アルカリ剤は保存安定性等の観点から、組成物中に0.01質量%以上含有することが好ましく、0.1質量%以上含有することがより好ましい。アルカリ剤の含有量の上限は、例えば、10質量%未満である。

[0084] 水処理剤組成物におけるヨウ化物塩の含有量は、ヨウ化物イオンとして2

0質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。ヨウ化物塩の含有量がヨウ化物イオンとして20質量%未満である場合、使用量の増大による薬品使用コストの増大が懸念される。ヨウ化物塩の含有量の上限は、例えば、ヨウ化物イオンとして42質量%以下である。

[0085] 水処理剤組成物における全ヨウ素は、上記DPD（N，N－ジエチル－p－フェニレンジアミン）法により求めることができる。

[0086] 本実施形態に係る水処理剤組成物には、有機物が含まれないことが好ましい。「有機物が含まれない」とは、水処理剤組成物のTOCが、100mg/L以下であることを言い、好ましくは、10mg/L以下である。

[0087] 本実施形態に係る水処理剤組成物は、被処理水中の残留塩素の還元や、被処理水の殺菌等の水処理剤として好適に用いることができる。水処理剤組成物に含有されているヨウ化物イオンが残留塩素を効果的に還元し、無害化することができる。本実施形態に係る水処理剤組成物は、特に、逆浸透膜処理における殺菌助剤として好適に用いることができる。

[0088] 水処理装置においては、一般的に殺菌やスライム形成の抑制等のために次亜塩素酸や次亜臭素酸等の酸化剤が添加されることがある。しかし、目的とする殺菌やスライム形成の抑制にこれらの酸化剤が消費されずに被処理水中に残留し、後段の水処理装置に流入することによって後段の水処理装置に悪影響を及ぼすことが知られている。残留塩素等の流入によって、例えば冷却塔では腐食を引き起こし、逆浸透膜装置では逆浸透膜の性能劣化を引き起こし、樹脂塔や電気脱イオン（EDI）システムでは著しい酸化劣化を引き起こすとされている。

[0089] 本実施形態に係る水処理剤組成物は、このような後段の水処理装置への影響を抑制することができ、冷却塔における腐食、逆浸透膜装置における逆浸透膜の性能劣化、樹脂塔や電気脱イオン（EDI）システムにおける酸化劣化等を抑制することができる。

[0090] 上記水処理剤組成物を用いて水処理を行う場合、例えば、塩素系酸化剤お

よび臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する被処理水に、上記水処理剤組成物を添加すればよい。また、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する被処理水を逆浸透膜で処理する水処理方法において、被処理水に、上記水処理剤組成物を添加してもよい。

[0091] 塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する逆浸透膜処理等の被処理水にヨウ化物塩を添加することによって逆浸透膜等の劣化を生じさせる可能性のある塩素系酸化剤等を還元することができる。塩素系酸化剤等によってヨウ化物イオンは殺菌力を有するヨウ素に酸化され、逆浸透膜等を劣化させることがほとんどない、スライム形成を抑制するスライム抑制剤へと形態を変える。このため、塩素系酸化剤等を含有する被処理水にヨウ化物イオンを添加することによって、逆浸透膜等の劣化を抑制するとともにスライム形成を抑制することが可能となる。

実施例

[0092] 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。

[0093] <実施例1、比較例1>

以下の試験条件で、逆浸透膜装置の給水（被処理水）に次亜塩素酸を遊離塩素として5 mg/Lとなるように含有させた。高圧ROポンプの後にヨウ化物イオンが遊離塩素に対して0.5 mol、1.0 mol、2.0 molとなるようにヨウ化カリウムを添加した。遊離塩素は、HACH社製の吸光度計DR3900を用いて測定した。結果を表2に示す。

[0094] (試験条件)

- ・試験装置：逆浸透膜エレメント試験装置
- ・供給圧力：0.2～0.35 MPa
- ・給水：相模原井水（脱塩素処理、菌数 2×10^3 CFU/mL）
- ・水温：16～19℃
- ・pH：7.3～7.7
- ・次亜塩素酸濃度：遊離塩素として5 mg/Lとなるように被処理水に添加

- ・ヨウ化カリウム：（株）合同資源製 99.8%ヨウ化カリウム
- ・逆浸透膜：日東電工社製、4インチ逆浸透膜エレメント（ESPA2）
- ・水量：濃縮水 500 L/h、透過水 125 L/h

[0095] [表2]

	[I ⁻]/[遊離塩素]	運転時間 [h]	EC 阻止率 [%]		イオン状シリカ阻止率 [%]	
			通水前	通水後	通水前	通水後
比較例 1	0.5	1000	98	90	98	85
実施例 1-1	1.0	1000	98	98	98	98
実施例 1-2	2.0	1000	98	98	98	98

[0096] 比較例 1 では、遊離塩素に対してヨウ化物イオンが 0.5 mol となるようにヨウ化カリウム水溶液を添加して運転を行ったところ、運転時間 1000 時間後の EC 阻止率（電気伝導度による阻止率）は 98% から 90% に低下し、イオン状シリカ阻止率は 98% から 85% に低下しており、ヨウ化物イオンによって還元されずに残留した次亜塩素酸由来の酸化力によって逆浸透膜の酸化劣化を引き起こすことがわかった。実施例 1, 2 では、それぞれ遊離塩素に対してヨウ化物イオンが 1.0 mol、2.0 mol となるようにヨウ化カリウム水溶液を添加して運転を行ったところ、運転時間 1000 時間後の EC 阻止率とイオン状シリカ阻止率に変化はほとんど見られず、逆浸透膜の劣化がほとんどないことがわかった。また、いずれの条件においても通水差圧の上昇はほとんど見られず、十分なスライム抑制効果が得られた。

[0097] <実施例 2、参考例 1>

図 1 に示す水処理装置を用いて、以下の試験条件で、（被処理水中の遊離ヨウ素（mg・L））×（ヨウ化物イオンの添加時間（h））で表される遊離ヨウ素 CT 値（mg/L・h）を表 3 に示すように変えて処理を行った。結果を表 3 に示す。

[0098] （試験条件）

- ・試験水：相模原井水（脱塩素処理、菌数 2×10^3 CFU/mL）
- ・薬剤：遊離ヨウ素を含有する水処理剤組成物（ヨウ化カリウム含有量：2

0 質量%)

・ pH : 7.0

・ 逆浸透膜 : 日東電工社製 ES20、ESPA2、LFC3、東レ社製 TML10D

[0099] [表3]

	CT 値 [mg/L・h]	被処理水中遊離ヨウ素濃度 C [mg/L]	添加時間 T [h]	透過水中遊離ヨウ素濃度 [mg/L]
参考例 1	2.5	5	0.5	1.1
	7.5	15	0.5	4.5
実施例 2	0.43	5.4	0.08	0.03
	0.46	2.7	0.17	
	0.45	0.9	0.5	
	0.5	0.25	2	
	0.67	2.7	0.25	0.1
	0.7	5.4	0.13	
	0.75	0.9	0.83	
	0.75	0.25	3	
	0.9	5.3	0.17	0.14
	0.89	2.7	0.33	
	0.9	0.9	1	
	1	0.25	4	
	1.1	0.9	1.2	0.18
	1.1	2.7	0.42	
	1.2	5.4	0.22	
	1.25	0.25	5	

[0100] CT 値を 1.25 以下にすることによって、透過水中の遊離ヨウ素濃度を抑制し、透過水質の悪化を抑制できることがわかった。なお、参考例 1 では、特許文献 1 における遊離ヨウ素 CT 値に相当する添加条件で添加した。

[0101] <実施例 3、参考例 2>

次亜塩素酸を含有する純水にヨウ化カリウム水溶液（ヨウ化カリウム含有量：20 質量%）を全塩素濃度として 0.5 mg/L となるように添加し、以下の保管条件でスターラーを用いて攪拌しながらアイボーイ広口瓶（アズワン）に保管して所定時間後の全塩素量の残留率（%）を算出した。結果を表 4 に示す。

実施例 3：ふたを閉めて密閉

参考例 2－1：ふたを外して上部解放

参考例 2－2：ふたを外して空気曝気

[0102] [表4]

保管時間 [min]	全塩素量の残留率 [%]		
	実施例 3	参考例 2-1	参考例 2-2
0	100	100	100
10	100	96	88
30	100	88	74
60	100	79	53
120	100	63	23
180	100	56	12
240	100	44	5
300	100	33	5
1140	100	0	0

[0103] 実施例 3 では 1 1 4 0 分経過しても全塩素は 1 0 0 % 残留していたが、参考例 2－1 では 1 0 分経過で全塩素の残留率が低下し、1 1 4 0 分後には 0 となっていた。参考例 2－2 では参考例 2－1 と同様に 1 0 分経過で全塩素の残留率が低下し、参考例 2－1 よりも全塩素の残留率が低かった。このように、密閉系であれば全塩素の減少がほとんどなく、十分な殺菌効果を保つことがわかった。

[0104] <実施例 4、比較例 2、参考例 3>

以下の試験条件で、試験水に次亜塩素酸ナトリウムを遊離塩素濃度として 1 m g / L となるように添加し、ヨウ化カリウムを遊離塩素量に対して 0. 1 ～ 1 0 m o l となるように添加した。酸化還元電位（O R P）は、ポータブル O R P 計（T O A D K K 製、R M－3 0 P 型）を用いて測定した。結果を表 5 に示す。ヨウ化カリウム添加前後で遊離塩素濃度の増減はほとんどなかった。

[0105] （試験条件）

・試験水：相模原井水（脱塩素）

・ pH : 7.0 (次亜塩素酸ナトリウム添加後に調整)

[0106] [表5]

	[I ⁻]/[遊離塩素]	ORP
参考例 3	0	754
比較例 2-1	0.1	708
比較例 2-2	0.5	686
実施例 4-1	1.0	546
実施例 4-2	2.0	516
実施例 4-3	3.0	507

[0107] 参考例3では、ヨウ化カリウムを添加しなかったところ、次亜塩素酸ナトリウムを遊離塩素として1mg/L含有する試験水のORPは754mVであった。比較例2-1, 2-2では、遊離塩素に対してヨウ化物イオンがそれぞれ0.1mol、0.5molとなるようにヨウ化カリウムを添加したところ、ORPはそれぞれ708mV、686mVと高く、逆浸透膜を劣化させる可能性があることがわかった。実施例4-1, 4-2, 4-3では、遊離塩素に対してヨウ化物イオンがそれぞれ1.0mol、2.0mol、3.0molとなるようにヨウ化カリウムを添加したところ、ORPはそれぞれ546mV、516mV、507mVと低く、逆浸透膜を劣化させる可能性が低いことがわかった。したがって、被処理水の酸化還元電位（ORP）が550mV以下となるようにヨウ化物イオンの添加量を制御することが好ましい。

[0108] 以上の通り、実施例によって、塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する被処理水の逆浸透膜処理において、逆浸透膜の劣化を抑制するとともにスライム形成を抑制することができた。

[0109] <実施例5～8、比較例3～6、参考例4>

表6から表10に示す組成で、ヨウ化カリウムとpH調整剤（酸またはアルカリ）と水とを混合して保存安定性試験を実施した。それぞれの組成、pHにおいて室温（25±2℃）条件で遮光密閉して、7日、14日、30日保管後の有効成分の測定を行った。遊離したヨウ素の量は、HACH社製の

吸光光度計DR3900を用いて測定した。

[0110] [表6]

表 6		比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3	比較例 3-4	比較例 3-5	比較例 3-6	実施例 5-1	実施例 5-2
組成 [質量%]	ヨウ化カリウム	55	55	55	55	55	55	55	55
	0.35% <chem>HCl</chem>	0.06	0.055	0.03	0.015	0.005	-	-	-
	0.48% <chem>KOH</chem>	-	-	-	-	-	0.015	0.08	0.7
	水	44.9	44.9	45.0	45.0	45.0	45.0	44.9	44.3
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH	4.93	6.07	6.92	7.97	8.99	10.04	10.97	12.00
	ヨウ化物イオン[質量%]	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0	42.0
保存安定性 [生成ヨウ素量 (mg/100g)]	25℃ 保管	7 日	0.65	0.23	0.10	0.15	<0.10	<0.10	<0.10
			15 日	0.73	0.33	0.25	0.28	<0.10	<0.10
			30 日	0.80	0.38	0.33	0.38	<0.10	<0.10

[0111]

[表7]

表 7		比較例 4-1	比較例 4-2	比較例 4-3	比較例 4-4	比較例 4-5	比較例 4-6	実施例 6-1	実施例 6-2
組成 [質量%]	ヨウ化カリウム	50	50	50	50	50	50	50	50
	0.35%HCl	0.06	0.04	0.03	0.015	0.005	-	-	-
	0.48%KOH	-	-	-	-	-	0.015	0.08	0.8
	水	49.9	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	49.9	49.2
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH	4.93	6.00	6.93	8.02	8.93	9.99	11.00	12.01
	ヨウ化物イオン[質量%]	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2
保存安定性 [生成ヨウ素量 (mg/100g)]	25℃ 保管	7 日	0.50	0.23	0.20	0.15	0.15	<0.10	<0.10
			0.55	0.30	0.28	0.25	0.18	<0.10	<0.10
			0.68	0.35	0.33	0.30	0.28	<0.10	<0.10

[表8]

表 8		比較例 5-1	比較例 5-2	比較例 5-3	比較例 5-4	比較例 5-5	実施例 7-1	実施例 7-2	実施例 7-3
組成 [質量%]	ヨウ化カリウム	40	40	40	40	40	40	40	40
	0.35%HCl	0.05	0.03	0.02	0.015	0.005	-	-	-
	0.48%KOH	-	-	-	-	-	0.02	0.12	1.05
	水	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	59.9	59.0
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH	4.97	6.02	6.94	7.99	9.00	10.00	10.98	12.00
	ヨウ化物イオン[質量%]	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6
保存安定性 [生成ヨウ素量 (mg/100g)]	25℃ 保管	7 日 15 日 30 日	0.13	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
			0.23	0.13	0.18	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
			0.35	0.33	0.30	0.25	<0.10	<0.10	<0.10

[表9]

表 9		比較例 6-1	比較例 6-2	比較例 6-3	実施例 8-1	実施例 8-2	実施例 8-3	実施例 8-4	実施例 8-5
組成 [質量%]	ヨウ化カリウム	30	30	30	30	30	30	30	30
	0.35%HCl	0.043	0.025	0.01	0.005	-	-	-	-
	0.48%KOH	-	-	-	-	-	0.03	0.19	1.74
	水	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	69.8	68.3
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH	4.96	6.01	6.97	7.95	9.01	10.01	11.01	12.00
	ヨウ化物イオン[質量%]	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9
保存安定性 [生成ヨウ素量 (mg/100g)]	25℃ 保管	7 日	＜0.10	＜0.10	＜0.10	＜0.10	＜0.10	＜0.10	＜0.10
			15 日	0.15	＜0.10	＜0.10	＜0.10	＜0.10	＜0.10
			30 日	0.15	＜0.10	＜0.10	＜0.10	＜0.10	＜0.10

[表10]

表 10		参考例 4-1	参考例 4-2	参考例 4-3	参考例 4-4	参考例 4-5	参考例 4-6	参考例 4-7	参考例 4-8
組成 [質量%]	ヨウ化カリウム	20	20	20	20	20	20	20	20
	0.35% <chem>HCl</chem>	0.025	0.015	0.005	0.002	-	-	-	-
	0.48% <chem>KOH</chem>	-	-	-	-	0.005	0.035	0.23	2.25
	水	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	79.8	77.8
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH	4.99	6.02	6.95	7.97	9.04	10.02	10.99	12.00
	ヨウ化物イオン[質量%]	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3
保存安定性 [生成ヨウ素量 (mg/100g)]	25°C 保管	7 日	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
			<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
			0.13	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10

[0115] 表 6（実施例 5、比較例 3）に示す配合比で、水、ヨウ化カリウム、0.

35%塩酸または0.48%水酸化カリウムを配合したところ、略均一な液体が得られた。pH4.93とした場合、製剤直後に溶液が黄色に着色し、0.0004質量%の遊離ヨウ素を検出した。その他の条件では製剤直後の溶液は無色透明で遊離ヨウ素は検出されなかった（検出下限値： $<0.10\text{ mg}/100\text{ g}$ 以下）。得られた製剤で保管試験を実施したところ、pHを11以上の条件にすることによって25℃、30日保管後のヨウ素の生成を抑制できることがわかった。結果を表11に示す。なお、表11において、「○」は、25℃、30日保管後に遊離ヨウ素は検出されなかったことを示し、「×」は、25℃、30日保管後に遊離ヨウ素が検出されたことを示す。

[0116] 表7（実施例6、比較例4）に示す配合比で、水、ヨウ化カリウム、0.35%塩酸または0.48%水酸化カリウムを配合したところ、略均一な液体が得られ、すべての条件で製剤直後の溶液は無色透明で遊離ヨウ素は検出されなかった。得られた製剤で保管試験を実施したところ、pHを11以上の条件にすることによって、25℃、30日保管後のヨウ素の生成を抑制できることがわかった。結果を表11に示す。

[0117] 表8（実施例7、比較例5）、表9（実施例8、比較例6）、表10（参考例4）に示す配合比で、水、ヨウ化カリウム、0.35%塩酸または0.48%水酸化カリウムを配合したところ、略均一な液体が得られ、すべての条件で製剤直後の溶液は無色透明で遊離ヨウ素は検出されなかった。得られた製剤で保管試験を実施したところ、pHをそれぞれ10、8、6以上の条件にすることによって、25℃、30日保管後のヨウ素の生成を抑制できることがわかった。結果を表11に示す。

[0118]

[表11]

		ヨウ化物イオン含有量 [質量%]				
		15.3	22.9	30.6	38.2	42
pH	12	○	○	○	○	○
	11	○	○	○	○	○
	10	○	○	○	×	×
	9	○	○	×	×	×
	8	○	○	×	×	×
	7	○	×	×	×	×
	6	○	×	×	×	×
	5	×	×	×	×	×

[0119] 図4に、組成物におけるヨウ化物イオンの含有量（質量%）と、遊離ヨウ素が検出されなかったpH（表11において、評価結果が「○」となったpHの下限值）との関係をグラフに示す。この結果より、 $pH = 5.24 \times 10g$ （ヨウ化物イオン含有量（質量%）） $- 8.27$ という上記式（1）が導き出された。

[0120] 遊離したヨウ素が検出された溶液の外観は薄黄色であり、濃度が上がるに従って濃い黄色になっていた。このようにヨウ素が遊離した溶液は容器の着色を引き起こすため、ヨウ素をほとんど発生させない条件で保管させることが好ましい。実施例のヨウ化物塩含有量とpHの値を満たす溶液であれば、ヨウ素をほとんど遊離させることなく、長期間安定的に保存することが可能となる。

[0121] このように、実施例では、高濃度のヨウ化物塩を含有し、ヨウ素の遊離が抑制された水処理剤組成物が得られた。

[0122] <実施例9, 10>

純水に次亜塩素酸ナトリウム（遊離塩素濃度として1mg/L）と、ヨウ化カリウム（遊離塩素量に対して1.5mol）とを混合し、経時的に酸化還元電位（ORP）を測定した。実施例9では、次亜塩素酸ナトリウム溶液に対してヨウ化カリウムを添加し、実施例10では、ヨウ化カリウム溶液に対して次亜塩素酸ナトリウムを添加した。酸化還元電位は、ポータブルOR

P計（TOA DKK製、RM-30P型）を用いて測定した。結果を図5に示す。

[0123] 実施例9では、混合前の酸化還元電位は700mV以上であったが、混合後に徐々に低下し、15秒以上経過すると酸化還元電位は550mV付近で安定した。実施例10では、混合前の酸化還元電位は400mV以下であったが、混合後に徐々に上昇し、15秒以上経過すると酸化還元電位は550mV付近で安定した。

[0124] 以上の通り、実施例9，10のどちらの場合でも、酸化還元電位は550mV付近に落ち着くが、実施例9では15秒付近までは高い酸化還元電位を保持してしまう。このため、次亜塩素酸を注入した後にヨウ化物イオンを注入する場合、ヨウ化物イオンが逆浸透膜に到達するまでの時間が15秒以上になるように注入点を設定することが好ましい。ヨウ化物イオンを注入した後に次亜塩素酸ナトリウムを注入する場合は、注入点の設定に特に制限はない。

符号の説明

[0125] 1 水処理装置、10 被処理水槽、12 膜ろ過装置、14 逆浸透膜装置、16 ポンプ、18，20 被処理水配管、22 膜ろ過処理水配管、24 透過水配管、26 濃縮水配管、28 添加配管、30 還元剤添加配管。

請求の範囲

[請求項1] 被処理水について逆浸透膜を用いて濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理工程を含み、

塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に、前記被処理水の遊離塩素量および遊離臭素量 1 m o l に対してヨウ化物イオンを 1 m o l 以上添加する、または、

ヨウ化物イオンを含有する前記被処理水に、前記被処理水のヨウ化物イオン量 1 m o l に対して塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを遊離塩素量および遊離臭素量が 1 m o l 以下になるように添加する、

ことを特徴とする水処理方法。

[請求項2] 請求項1に記載の水処理方法であって、

前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加した被処理水中に生成される遊離ヨウ素濃度 $(\text{mg} / \text{L}) \times \text{ヨウ化物イオンの添加時間} (\text{h})$ で表される遊離ヨウ素CT値が、 $1.25 (\text{mg} / \text{L} \cdot \text{h})$ 以下であることを特徴とする水処理方法。

[請求項3] 請求項1に記載の水処理方法であって、

前記ヨウ化物イオンを含有する前記被処理水に前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを添加する場合において、前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを添加した被処理水中に生成される遊離ヨウ素濃度 $(\text{mg} / \text{L}) \times \text{塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つの添加時間} (\text{h})$ で表される遊離ヨウ素CT値が、 $1.25 (\text{mg} / \text{L} \cdot \text{h})$ 以下であることを特徴とする水処理方法。

[請求項4] 請求項1に記載の水処理方法であって、

前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有

する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加してから前記逆浸透膜に到達するまでの時間を15秒以上に設定することを特徴とする水処理方法。

[請求項5] 被処理水について分離膜を用いて膜ろ過処理する膜ろ過処理工程と、

前記膜ろ過処理工程で得られた膜ろ過処理水について逆浸透膜を用いて濃縮水と透過水とを得る逆浸透膜処理工程と、

を含み、

前記膜ろ過処理工程における塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に、前記被処理水の遊離塩素量および遊離臭素量1mg/Lに対してヨウ化物イオンを1mg/L以上添加する、または、

前記膜ろ過処理工程におけるヨウ化物イオンを含有する前記被処理水に、前記被処理水のヨウ化物イオン量1mg/Lに対して塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを遊離塩素量および遊離臭素量が1mg/L以下になるように添加する、

ことを特徴とする水処理方法。

[請求項6] 請求項5に記載の水処理方法であって、

前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加した被処理水中に生成される遊離ヨウ素濃度(mg/L)×ヨウ化物イオンの添加時間(h)で表される遊離ヨウ素CT値が、1.25(mg/L・h)以下であることを特徴とする水処理方法。

[請求項7] 請求項5に記載の水処理方法であって、

前記ヨウ化物イオンを含有する前記被処理水に前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを添加する場合において、前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを添加した

被処理水中に生成される遊離ヨウ素濃度 (mg/L) $\times$ 塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つの添加時間 (h) で表される遊離ヨウ素CT値が、 $1.25 (\text{mg/L} \cdot \text{h})$ 以下であることを特徴とする水処理方法。

[請求項8] 請求項5に記載の水処理方法であって、
前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加してから前記逆浸透膜に到達するまでの時間を15秒以上に設定することを特徴とする水処理方法。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の水処理方法であって、
前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加する箇所から前記逆浸透膜処理工程までを密閉系で行うことを特徴とする水処理方法。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の水処理方法であって、
前記塩素系酸化剤および臭素系酸化剤のうち少なくとも1つを含有する前記被処理水に前記ヨウ化物イオンを添加する場合において、前記ヨウ化物イオンを添加した後の被処理水の酸化還元電位が 550 mV 以下となるように前記ヨウ化物イオンの添加量を制御することを特徴とする水処理方法。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の水処理方法に用いられ、
水とヨウ化物塩とを含有することを特徴とする水処理剤組成物。

[請求項12] 請求項11に記載の水処理剤組成物であって、
さらにヨウ素を含むことを特徴とする水処理剤組成物。

[請求項13] 請求項11または12に記載の水処理剤組成物であって、
前記水処理剤組成物中の前記ヨウ化物塩の含有量が、ヨウ化物イオンとして20質量%以上であり、
前記水処理剤組成物のpHが、下記式(1)により計算される値以

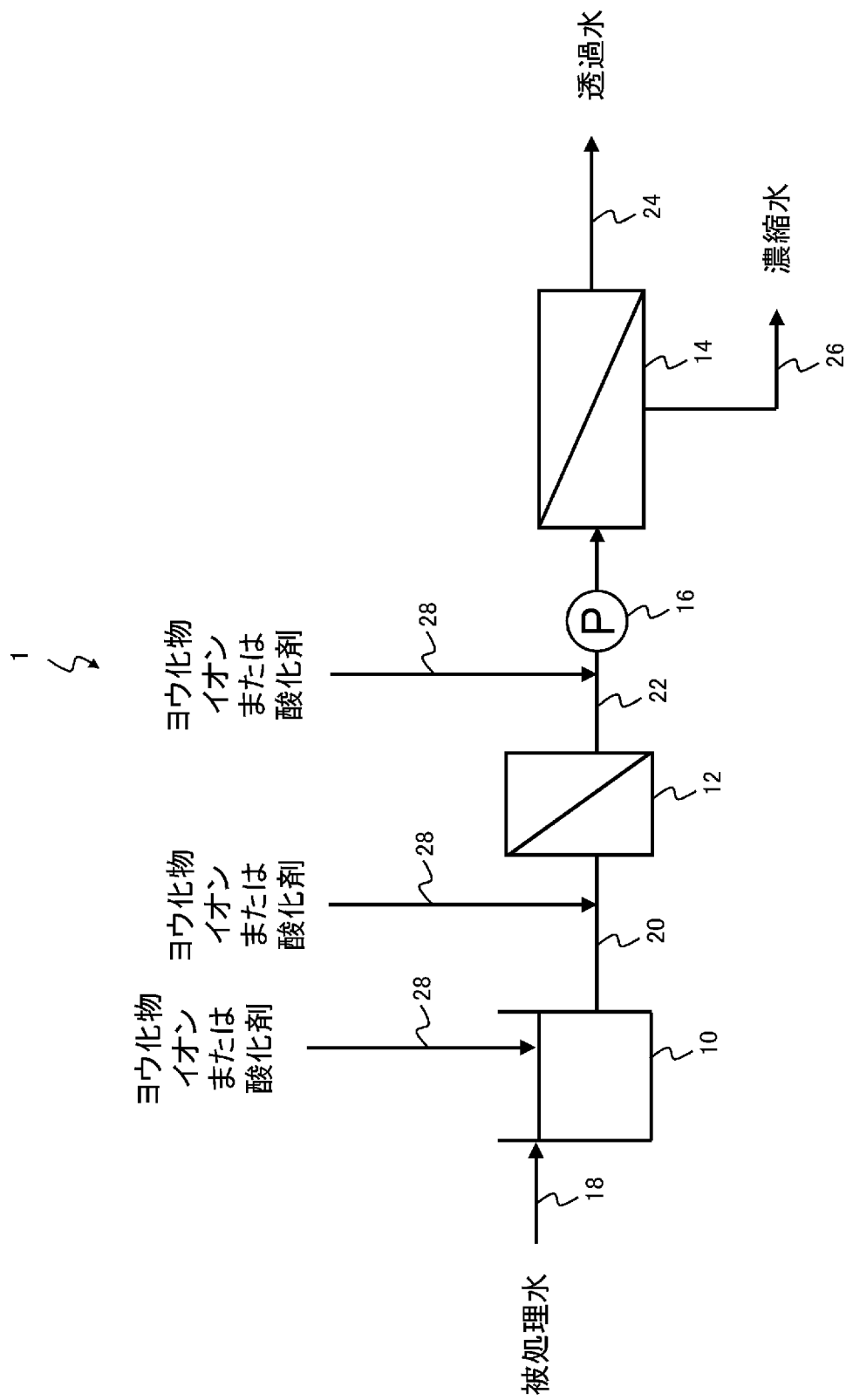
上であることを特徴とする水処理剤組成物。

$$\text{pH} = 5.24 \times \log (\text{ヨウ化物イオン含有量 (質量\%)}) - 8.27 \quad (1)$$

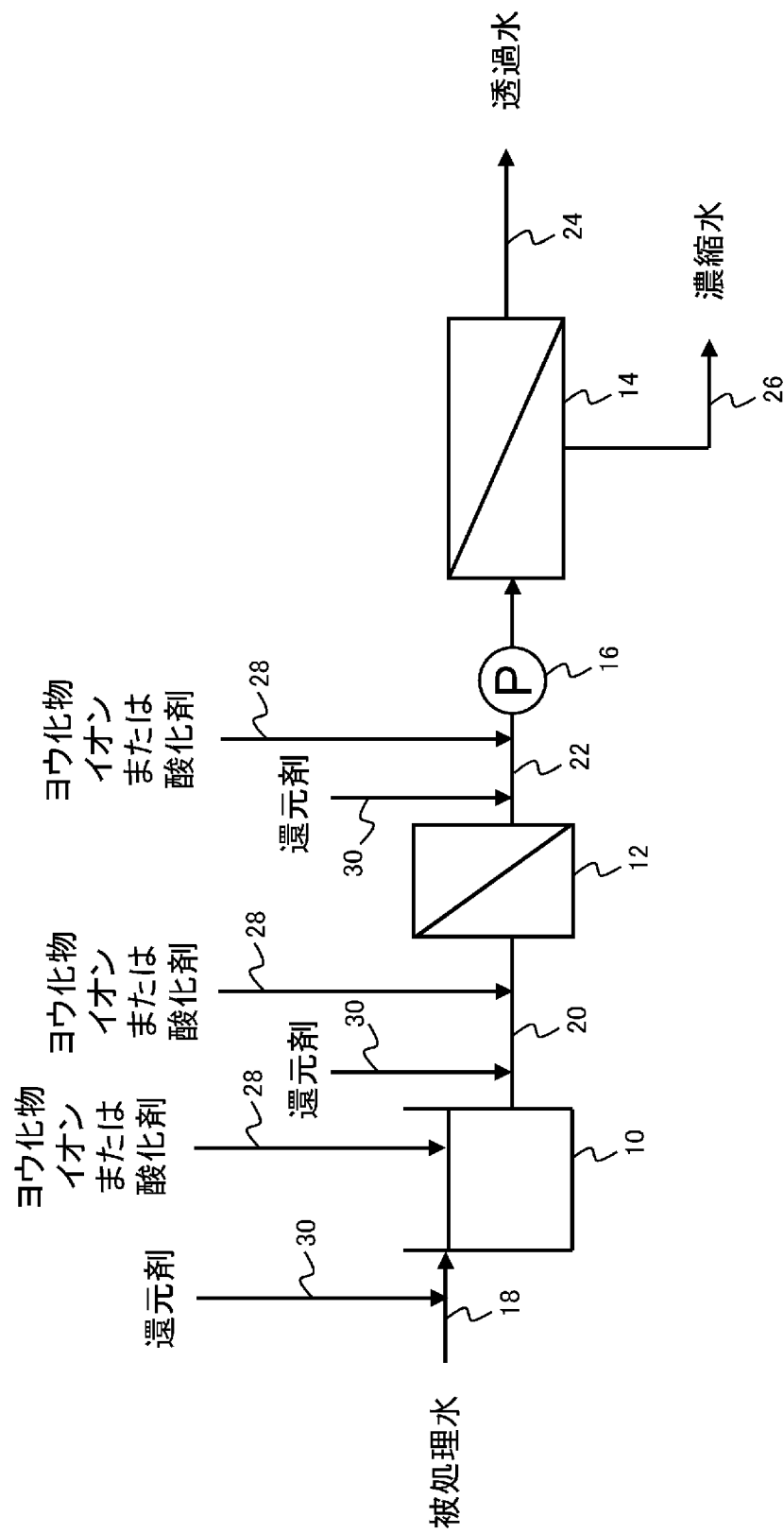
[請求項14] 請求項13に記載の水処理剤組成物であって、
さらにアルカリ剤を含有することを特徴とする水処理剤組成物。

[請求項15] 請求項13または14に記載の水処理剤組成物であって、
前記水処理剤組成物のTOCが、10mg/L以下であることを特徴とする水処理剤組成物。

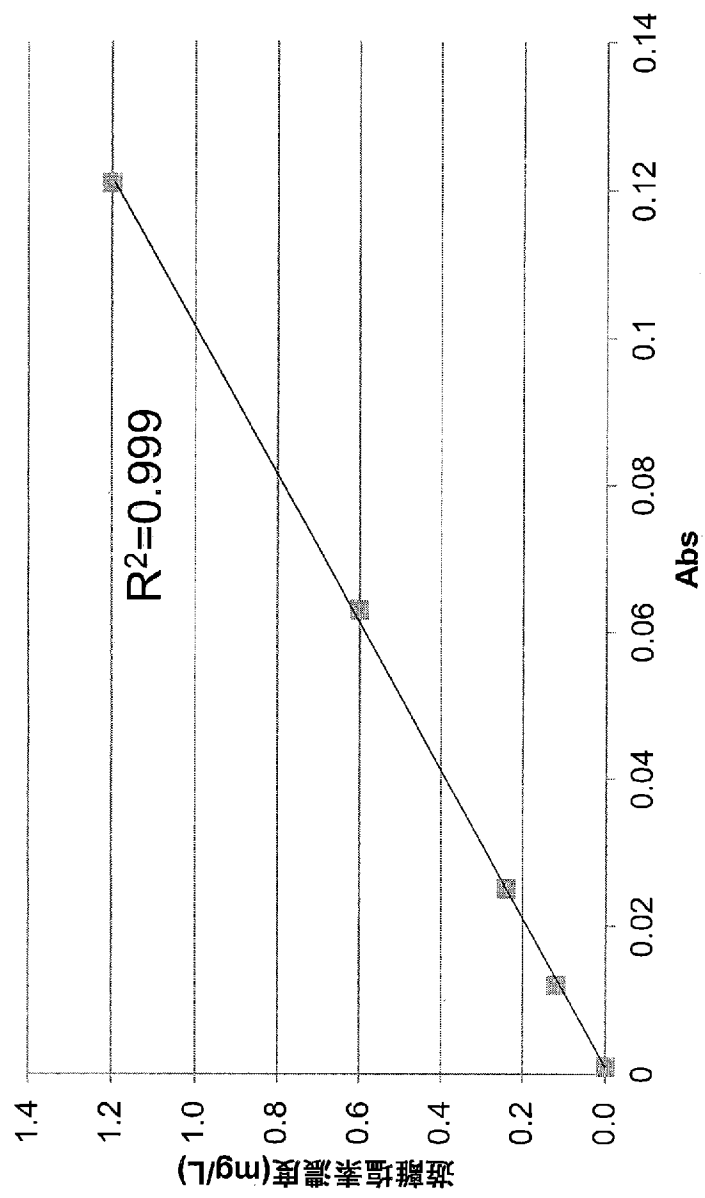
[図1]



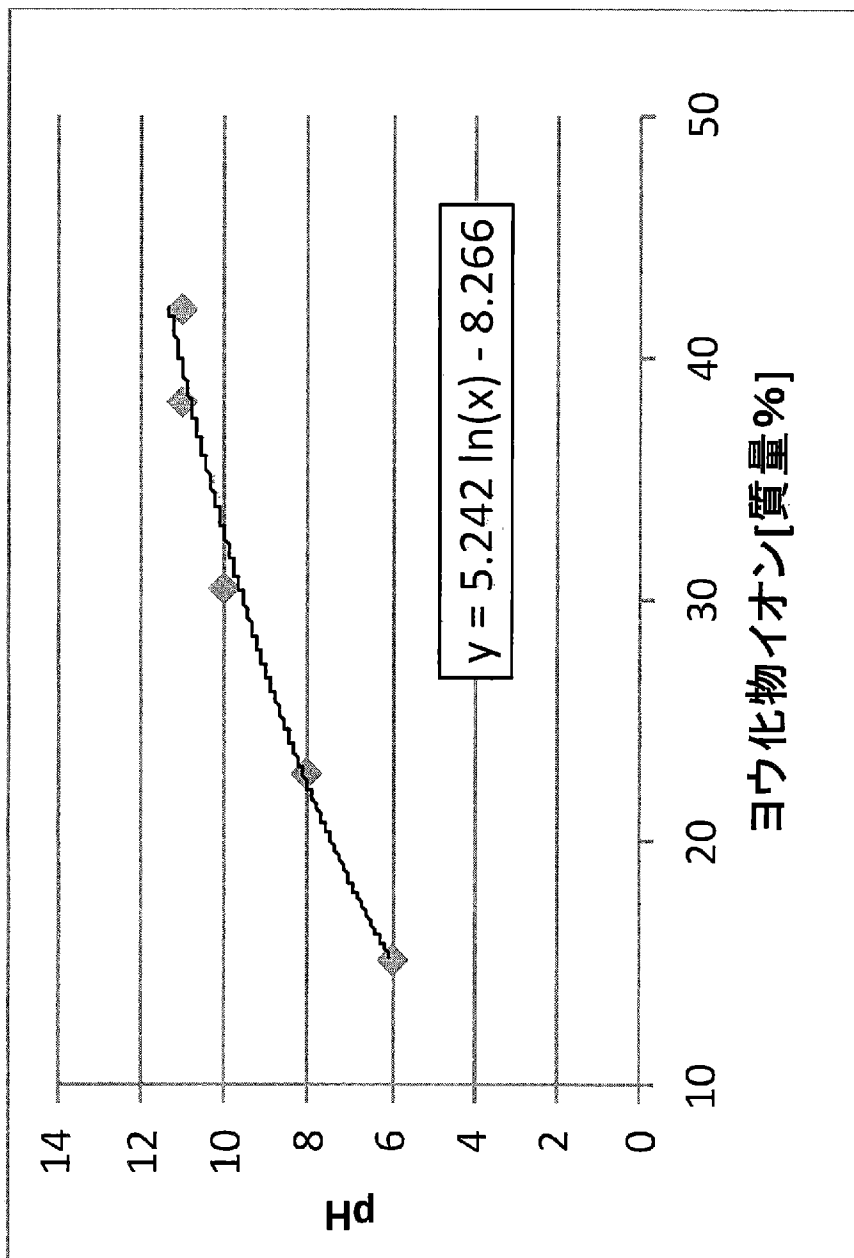
[図2]



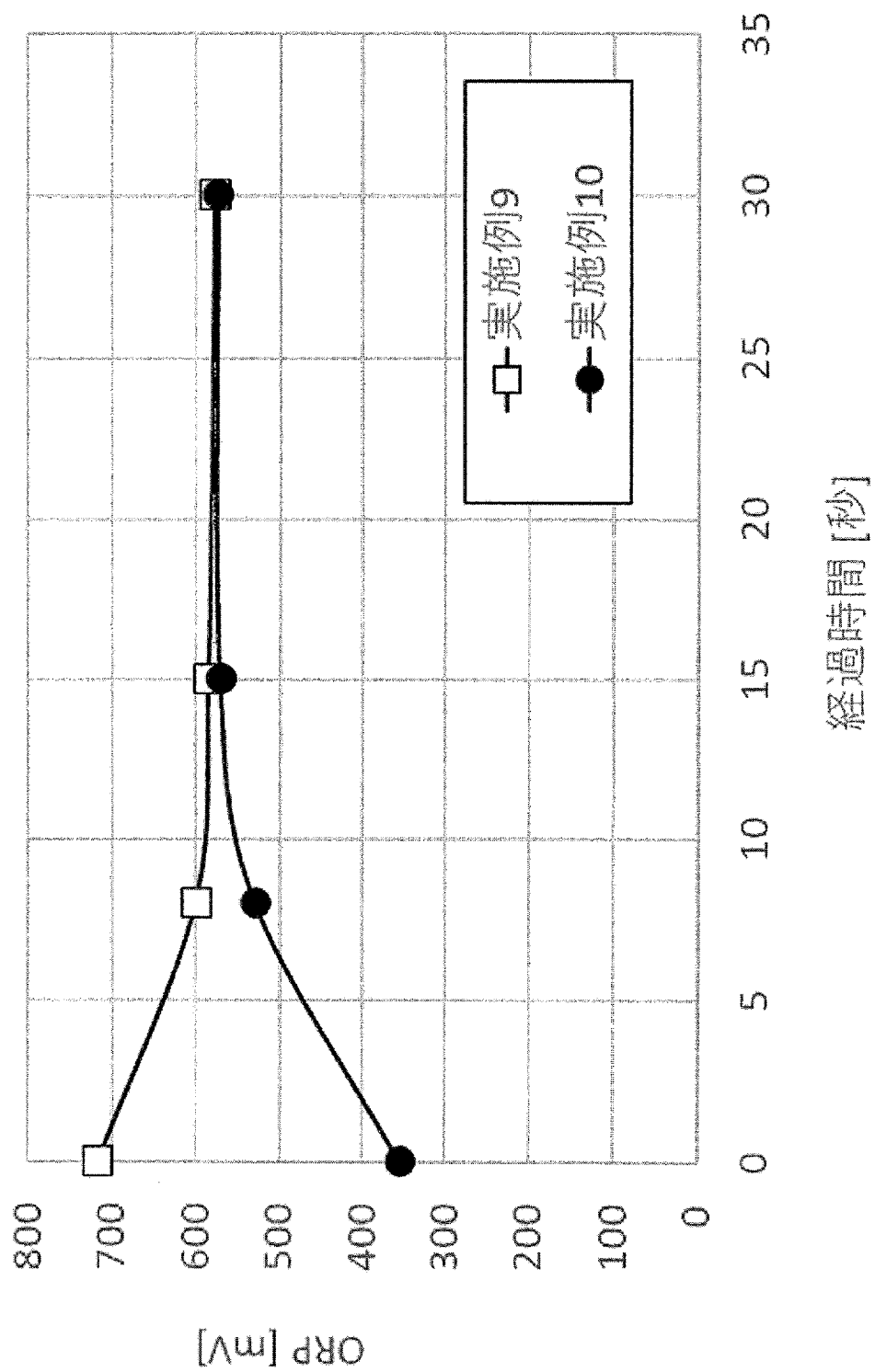
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 61/02(2006.01)i; **B01D 61/20**(2006.01)i; **B01D 61/58**(2006.01)i; **B01D 65/02**(2006.01)i; **C02F 1/44**(2006.01)i; **C02F 1/50**(2006.01)i; **C02F 1/70**(2006.01)i; **C02F 1/72**(2006.01)i; **C02F 1/76**(2006.01)i

FI: C02F1/70 Z; C02F1/44 D; B01D61/02 500; B01D61/58; C02F1/76 A; C02F1/50 510C; C02F1/50 520B; C02F1/50 531L; C02F1/50 531M; C02F1/50 540B; C02F1/50 560E; B01D65/02 500; C02F1/50 520A; C02F1/50 510A; C02F1/50 531K; B01D61/20; C02F1/70; C02F1/72 Z; C02F1/50 531P; C02F1/50 550B; C02F1/50 550C; C02F1/50 550L

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D61/02; B01D61/20; B01D61/58; B01D65/02; C02F1/44; C02F1/50; C02F1/70; C02F1/72; C02F1/76

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-186774 A (TORAY INDUSTRIES) 29 October 2015 (2015-10-29) claims, paragraphs [0002]-[0006], [0008], [0013]-[0018], [0020]-[0028], fig. 1-5	1, 5
Y		1-15
X	JP 2015-186773 A (TORAY INDUSTRIES) 29 October 2015 (2015-10-29) claims, paragraphs [0002]-[0006], [0008], [0010]-[0020], [0022]-[0024], [0030]-[0038], fig. 1-5	1, 5
Y		1-15
Y	JP 2020-163354 A (AQUAS CORP) 08 October 2020 (2020-10-08) claims, paragraphs [0008]-[0009], [0014]-[0020], [0023]-[0035]	1-2, 4-6, 8-15
Y	JP 2014-129978 A (KANTO NATURAL GAS DEVELOPMENT CO LTD) 10 July 2014 (2014-07-10) claims, paragraphs [0021]-[0022], [0038]-[0039]	2, 6, 9-15

☒ 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

11 April 2022

Date of mailing of the international search report

26 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007345**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-8182 A (ORGANO KK) 18 January 2018 (2018-01-18) claims, paragraphs [0011], [0029]	3, 7
Y	JP 2020-37059 A (ORGANO KK) 12 March 2020 (2020-03-12) paragraphs [0052], [0074], fig. 1-2	9-15
Y	JP 2006-88095 A (V-TECH CORP) 06 April 2006 (2006-04-06) claims, paragraphs [0016]-[0017]	10-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/007345

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-186774	A	29 October 2015	(Family: none)	
JP	2015-186773	A	29 October 2015	(Family: none)	
JP	2020-163354	A	08 October 2020	(Family: none)	
JP	2014-129978	A	10 July 2014	(Family: none)	
JP	2018-8182	A	18 January 2018	(Family: none)	
JP	2020-37059	A	12 March 2020	WO 2020/012786 A1	
JP	2006-88095	A	06 April 2006	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 61/02(2006.01)i; B01D 61/20(2006.01)i; B01D 61/58(2006.01)i; B01D 65/02(2006.01)i; C02F 1/44(2006.01)i; C02F 1/50(2006.01)i; C02F 1/70(2006.01)i; C02F 1/72(2006.01)i; C02F 1/76(2006.01)i FI: C02F1/70 Z; C02F1/44 D; B01D61/02 500; B01D61/58; C02F1/76 A; C02F1/50 510C; C02F1/50 520B; C02F1/50 531L; C02F1/50 531M; C02F1/50 540B; C02F1/50 560E; B01D65/02 500; C02F1/50 520A; C02F1/50 510A; C02F1/50 531K; B01D61/20; C02F1/70; C02F1/72 Z; C02F1/50 531P; C02F1/50 550B; C02F1/50 550C; C02F1/50 550L																				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01D61/02; B01D61/20; B01D61/58; B01D65/02; C02F1/44; C02F1/50; C02F1/70; C02F1/72; C02F1/76 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 国際調査で利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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリ*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-186774 A（東レ株式会社）29.10.2015（2015-10-29） 特許請求の範囲、段落0002-0006、0008、0013-0018、0020-0028、図1-5</td> <td>1,5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-186773 A（東レ株式会社）29.10.2015（2015-10-29） 特許請求の範囲、段落0002-0006、0008、0010-0020、0022-0024、0030-0038、図1-5</td> <td>1,5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-163354 A（アクアス株式会社）08.10.2020（2020-10-08） 特許請求の範囲、段落0008-0009、0014-0020、0023-0035</td> <td>1-2, 4-6, 8-15</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリ*	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 2015-186774 A（東レ株式会社）29.10.2015（2015-10-29） 特許請求の範囲、段落0002-0006、0008、0013-0018、0020-0028、図1-5	1,5	Y		1-15	X	JP 2015-186773 A（東レ株式会社）29.10.2015（2015-10-29） 特許請求の範囲、段落0002-0006、0008、0010-0020、0022-0024、0030-0038、図1-5	1,5	Y		1-15	Y	JP 2020-163354 A（アクアス株式会社）08.10.2020（2020-10-08） 特許請求の範囲、段落0008-0009、0014-0020、0023-0035	1-2, 4-6, 8-15
引用文献の カテゴリ*	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 2015-186774 A（東レ株式会社）29.10.2015（2015-10-29） 特許請求の範囲、段落0002-0006、0008、0013-0018、0020-0028、図1-5	1,5																		
Y		1-15																		
X	JP 2015-186773 A（東レ株式会社）29.10.2015（2015-10-29） 特許請求の範囲、段落0002-0006、0008、0010-0020、0022-0024、0030-0038、図1-5	1,5																		
Y		1-15																		
Y	JP 2020-163354 A（アクアス株式会社）08.10.2020（2020-10-08） 特許請求の範囲、段落0008-0009、0014-0020、0023-0035	1-2, 4-6, 8-15																		
☒ 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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																				
国際調査を完了した日 11.04.2022		国際調査報告の発送日 26.04.2022																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 高橋 成典 4D 5806 電話番号 03-3581-1101 内線 3421																		

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	JP 2014-129978 A (関東天然瓦斯開発株式会社) 10.07.2014 (2014 - 07 - 10) 特許請求の範囲、段落 0 0 2 1 - 0 0 2 2、0 0 3 8 - 0 0 3 9	2, 6, 9-15
Y	JP 2018-8182 A (オルガノ株式会社) 18.01.2018 (2018 - 01 - 18) 特許請求の範囲、段落 0 0 1 1、0 0 2 9	3, 7
Y	JP 2020-37059 A (オルガノ株式会社) 12.03.2020 (2020 - 03 - 12) 段落 0 0 5 2、0 0 7 4、図 1 - 2	9-15
Y	JP 2006-88095 A (ヴァイテック株式会社) 06.04.2006 (2006 - 04 - 06) 特許請求の範囲、段落 0 0 1 6 - 0 0 1 7	10-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/007345

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-186774	A	29.10.2015	(ファミリーなし)	
JP	2015-186773	A	29.10.2015	(ファミリーなし)	
JP	2020-163354	A	08.10.2020	(ファミリーなし)	
JP	2014-129978	A	10.07.2014	(ファミリーなし)	
JP	2018-8182	A	18.01.2018	(ファミリーなし)	
JP	2020-37059	A	12.03.2020	WO	2020/012786 A1
JP	2006-88095	A	06.04.2006	(ファミリーなし)	