

明 細 書

発明の名称：逆浸透膜を用いた水処理システムおよび水処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、逆浸透膜を用いた水処理システムおよび水処理方法に関する。

背景技術

[0002] 逆浸透膜（RO膜）を用いた水処理において、スライムの発生は度々問題となっており、現在では有機系殺菌剤の添加や、塩素系殺菌剤および臭素系殺菌剤の添加によって対応している（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。逆浸透膜の処理水質の向上のため、逆浸透膜によるこれら殺菌剤の阻止率は高い方が望ましい。

[0003] また、特許文献3のように、2段の逆浸透膜を用いて水処理を行う場合がある。特許文献3の方法において、1段目の逆浸透膜では殺菌剤の大部分が阻止されてしまうため、2段目の逆浸透膜のスライム対策には改めて殺菌剤を添加する必要がある、1段目の逆浸透膜で塩素系殺菌剤、2段目の逆浸透膜でアルカリ殺菌剤を適用している。しかし、薬注ポイントが2か所となり、殺菌剤の添加量も多くなりがちなため、装置が煩雑になり運転コストも上昇する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-263510号公報

特許文献2：特開2015-062889号公報

特許文献3：特許第5050605号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、2段以上の逆浸透膜を用いる水処理において、殺菌剤の添加量を低減することができる、水処理システムおよび水処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、２段以上の逆浸透膜を用いる水処理システムであって、少なくとも１段目の逆浸透膜装置、および前記１段目の逆浸透膜装置の透過水を処理する２段目の逆浸透膜装置と、前記２段目の逆浸透膜装置の濃縮水を前記１段目の逆浸透膜装置の供給水に循環させる循環手段と、を備え、前記２段目の逆浸透膜の供給水に、逆浸透膜での阻止率が７０％以上である殺菌剤を添加する水処理システムである。
- [0007] 前記水処理システムにおいて、前記逆浸透膜での阻止率が７０％以上である殺菌剤は、次亜臭素酸安定化組成物、クロロスルファミン酸、次亜塩素酸、次亜臭素酸、イソチアゾロン化合物およびハロシアノアセトアミド化合物のうちの少なくとも１つであることが好ましい。
- [0008] 前記水処理システムにおいて、前記逆浸透膜での阻止率が７０％以上である殺菌剤を添加する後段に、前記２段目の逆浸透膜の供給水の脱気を行う脱気膜を備えることが好ましい。
- [0009] 前記水処理システムにおいて、前記逆浸透膜での阻止率が７０％以上である殺菌剤は、アニオン性の殺菌剤であり、前記２段目の逆浸透膜装置は、アニオン荷電膜を備えることが好ましい。
- [0010] 前記水処理システムにおいて、前記１段目の逆浸透膜装置は、中性膜を備えることが好ましい。
- [0011] また、本発明は、少なくとも１段目の逆浸透膜、および前記１段目の逆浸透膜の透過水を処理する２段目の逆浸透膜を用いて、２段以上の逆浸透膜処理を行う水処理方法において、２段目の逆浸透膜の濃縮水を１段目の逆浸透膜の供給水に循環させて用い、前記２段目の逆浸透膜の供給水に、逆浸透膜での阻止率が７０％以上である殺菌剤を添加する水処理方法である。
- [0012] 前記水処理方法において、前記逆浸透膜での阻止率が７０％以上である殺菌剤は、次亜臭素酸安定化組成物、クロロスルファミン酸、次亜塩素酸、次亜臭素酸、イソチアゾロン化合物およびハロシアノアセトアミド化合物のうちの少なくとも１つであることが好ましい。

[0013] 前記水処理方法において、前記逆浸透膜での阻止率が70%以上である殺菌剤を添加する後段において、脱気膜を用いて前記2段目の逆浸透膜の供給水の脱気を行うことが好ましい。

[0014] 前記水処理方法において、前記逆浸透膜での阻止率が70%以上である殺菌剤は、アニオン性の殺菌剤であり、前記2段目の逆浸透膜は、アニオン荷電膜であることが好ましい。

[0015] 前記水処理方法において、前記1段目の逆浸透膜は、中性膜であることが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、2段以上の逆浸透膜を用いる水処理において、殺菌剤の添加量を低減することができる、水処理システムおよび水処理方法を提供することが可能である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の実施形態に係る水処理システム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システムの他の例を示す概略構成図である。

[図3]従来の水処理システムを示す概略構成図である。

[図4]実施例において逆浸透膜での阻止率の評価に用いた平膜試験装置の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0018] 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。

[0019] <水処理システムおよび水処理方法>

本発明の実施形態に係る水処理システムの一例の概略を図1に示し、その構成について説明する。水処理システム1は、1段目の第1逆浸透膜装置12と、2段目の第2逆浸透膜装置14とを備える。水処理システム1は、第1逆浸透膜装置12の前段に原水槽10を備えてもよい。

- [0020] 図1の水処理システム1において、配管16が原水槽10の原水入口に接続され、原水槽10の出口と第1逆浸透膜装置12の入口とは、配管18により接続されている。第1逆浸透膜装置12の透過水出口と第2逆浸透膜装置14の入口とは、配管20により接続され、配管24が第2逆浸透膜装置14の透過水出口に接続されている。配管22が第1逆浸透膜装置12の濃縮水出口に接続され、第2逆浸透膜装置14の濃縮水出口と原水槽10の濃縮水入口とは、循環手段としての循環配管26により接続されている。殺菌剤添加手段としての殺菌剤添加配管28が、配管20に接続されている。
- [0021] 本実施形態に係る水処理方法および水処理システム1の動作について説明する。
- [0022] 処理対象となる原水は、配管16を通して必要に応じて原水槽10に貯留された後、配管18を通して1段目の第1逆浸透膜装置12へ送液される。第1逆浸透膜装置12において、1段目の逆浸透膜処理が行われる（第1逆浸透膜処理工程）。第1逆浸透膜装置12からの第1透過水は、配管20を通して2段目の第2逆浸透膜装置14へ送液され、第1濃縮水は、配管22を通して排出される。
- [0023] ここで、2段目の第2逆浸透膜装置14の前段、例えば配管20において殺菌剤添加配管28を通して、第2逆浸透膜装置14の供給水に、逆浸透膜での阻止率が70%以上である殺菌剤が添加される（殺菌剤添加工程）。1段目の第1逆浸透膜装置12の供給水には、殺菌剤が添加されても添加されなくてもよいが、殺菌剤が添加されないことが好ましい。1段目の第1逆浸透膜装置12の供給水には殺菌剤が添加されないことにより、殺菌剤の添加量をより低減することができる。
- [0024] 第2逆浸透膜装置14において、2段目の逆浸透膜処理が行われる（第2逆浸透膜処理工程）。第2逆浸透膜装置14からの第2透過水は、配管24を通して処理水として排出され、第2濃縮水は、循環配管26を通して1段目の第1逆浸透膜装置12の供給水、例えば原水槽10へ循環される（循環工程）。循環工程において、第2濃縮水は配管16、配管18等に循環され

てもよい。

- [0025] 第2逆浸透膜装置14の供給水に添加される殺菌剤は逆浸透膜での阻止率が70%以上であるため、殺菌剤の大部分は2段目の逆浸透膜によって阻止され、第2濃縮水側に残留する。2段目の第2逆浸透膜装置14の第2濃縮水を1段目の第1逆浸透膜装置12の前段に循環させるフローでは、第1逆浸透膜装置12の供給水（原水）に第2逆浸透膜装置14の第2濃縮水由来の殺菌剤が混合されることになる。これにより、2段以上の逆浸透膜を用いる水処理において、殺菌剤の添加量を低減することができる。
- [0026] なお、図1の例では、2段の逆浸透膜を用いているが、これに限られず、2段以上の逆浸透膜を用いる水処理方法および水処理システムにおいて、2段目の逆浸透膜の濃縮水を1段目の逆浸透膜の供給水に循環させて用い、2段目の逆浸透膜の供給水に逆浸透膜での阻止率が70%以上である殺菌剤を添加することにより、殺菌剤の添加量を低減することができる。
- [0027] 代表的な有機系の殺菌剤であるイソチアゾロン化合物は、その20%程度が逆浸透膜を透過してしまい、第2逆浸透膜装置14の第2濃縮水を第1逆浸透膜装置12の前段に循環させるフローでも第1逆浸透膜装置12の前段に循環する量が少なくなる。したがって、その90%以上、好ましくは99%以上が逆浸透膜で阻止される殺菌剤を用いる方がより好ましい。
- [0028] 殺菌剤を添加した直後の第2逆浸透膜装置14では、殺菌剤成分を多く循環させた方が良いため、殺菌剤の阻止率が高いアニオン系の逆浸透膜（アニオン荷電膜）を採用した方が良い。一方、殺菌剤添加点より上流の第1逆浸透膜装置12は、殺菌剤の阻止率が比較的低い中性膜の方が後段に殺菌剤成分が残留するため、後段での殺菌剤注入量がより低減される。
- [0029] 図2に示すように、さらに1段目の第1逆浸透膜装置12と2段目の第2逆浸透膜装置14との間に、生物汚染が懸念される単位操作（例えば炭酸ガス等を脱気するための脱気膜30）がある場合、1段目の第1逆浸透膜装置12と脱気膜30等との間において殺菌剤を添加することにより、当該単位操作の生物汚染を抑制することができる。すなわち、逆浸透膜での阻止率が

70%以上である殺菌剤を添加する後段に、2段目の第2逆浸透膜装置14の供給水の脱気を行う脱気膜30等を備えることで、脱気膜30等の生物汚染を抑制することができる。

[0030] 第1逆浸透膜装置12および第2逆浸透膜装置14で用いられる逆浸透膜には、ポリアミド系高分子膜が主流として用いられ、中性膜、アニオン荷電膜、およびカチオン荷電膜がある。中性膜は、後述する実施例に記載したゼータ電位の測定方法により求めた、pH7.0におけるゼータ電位が $-15 \sim 5$ (mV)の範囲のものを指し、アニオン荷電膜は、pH7.0におけるゼータ電位が -15 (mV)未満のものを指す。第1逆浸透膜装置12の逆浸透膜に、酢酸セルロース系高分子膜を用い、第2逆浸透膜装置14の逆浸透膜に、ポリアミド系高分子膜を用いてもよい。この場合、1段目の第1逆浸透膜装置12の供給水に次亜塩素酸等の殺菌剤を添加し、第2逆浸透膜装置14の供給水に、逆浸透膜での阻止率が70%以上である殺菌剤を添加してもよい。

[0031] 市販の中性膜としては、例えば、OFR-625（オルガノ株式会社製）、BW30XFR（ダウ・ケミカル社製）、LFC3（日東電工株式会社製）、TML20（東レ株式会社製）等が挙げられる。

[0032] 市販のアニオン荷電膜としては、例えば、ES15、ES20、CPA3（以上、日東電工株式会社製）、RE-8040BLN（ウンジン社製）等が挙げられる。

[0033] 本発明の実施形態に係る水処理方法および水処理システムにおいて、1段目の第1逆浸透膜装置12が中性膜を備え、2段目の第2逆浸透膜装置14がアニオン荷電膜を備え、逆浸透膜での阻止率が70%以上である殺菌剤がアニオン性の殺菌剤であれば、アニオン性の殺菌剤が、2段目の第2逆浸透膜装置14（アニオン荷電膜）でより阻止されやすくなるため、1段目の第1逆浸透膜装置12（中性膜）に循環されやすくなる。さらに、アニオン性の殺菌剤が、1段目の第1逆浸透膜装置12を透過しやすく、2段目の第2逆浸透膜装置14の供給水中に殺菌剤成分が残留するため、殺菌剤の注入量

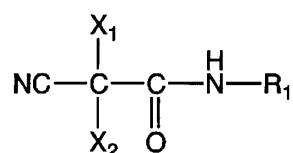
がより低減される。

[0034] 処理対象水（原水）は、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールを含有するアルコール含有水等の電子産業排水等が挙げられる。このようなアルコール含有水等の電子産業排水は、スライムが発生するリスクが高いため、電子産業排水の脱塩工程等において、本実施形態に係る水処理方法および水処理システムを好適に適用することができる。

[0035] 逆浸透膜での阻止率が70%以上である殺菌剤としては、例えば、次亜臭素酸安定化組成物、クロロスルファミン酸、次亜塩素酸、次亜臭素酸等のアニオン性の殺菌剤、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンや、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のイソチアゾロン化合物、2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド等のハロシアノアセトアミド化合物等の中性の殺菌剤等が挙げられ、逆浸透膜での阻止率が80%以上である、次亜臭素酸安定化組成物、クロロスルファミン酸、イソチアゾロン化合物、ハロシアノアセトアミド化合物が好ましく、逆浸透膜での阻止率が90%以上、特に99%以上である、次亜臭素酸安定化組成物、クロロスルファミン酸およびハロシアノアセトアミド化合物のうちの少なくとも1つであることがより好ましい。なお、本明細書において逆浸透膜での阻止率とは、後述する実施例の通り、逆浸透膜としてアニオン荷電膜「ES15」（芳香族ポリアミド系アニオン荷電膜、日東電工株式会社製）を用いた場合の阻止率のことを指す。

[0036] ハロシアノアセトアミド化合物は、例えば、下記一般式で示される化合物である。

[化1]



（上記式において、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立してF、Cl、Br、I等のハ

ロゲン原子または水素原子を表し、 R_1 は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。)

[0037] <次亜臭素酸安定化組成物>

次亜臭素酸安定化組成物は、「臭素系酸化剤」と、「スルファミン酸化合物」とを含有するものであり、さらにアルカリを含有してもよい。

[0038] また、次亜臭素酸安定化組成物は、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含有するものであり、さらにアルカリを含有してもよい。

[0039] 「臭素系酸化剤」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比は、1以上であることが好ましく、1以上2以下の範囲であることがより好ましい。「臭素系酸化剤」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比が1未満であると、逆浸透膜を劣化させる可能性があり、2を超えると、製造コストが増加する場合がある。

[0040] 臭素系酸化剤としては、臭素（液体臭素）、塩化臭素、臭素酸、臭素酸塩、次亜臭素酸等が挙げられる。なお、臭素化合物と次亜塩素酸塩等の塩素系酸化剤とを反応させて得られる「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」も「臭素系酸化剤」に含まれる。

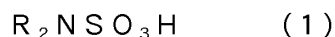
[0041] これらのうち、臭素を用いた「臭素とスルファミン酸化合物（臭素とスルファミン酸化合物の混合物）」または「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」の製剤は、「次亜塩素酸と臭素化合物とスルファミン酸」の製剤および「塩化臭素とスルファミン酸」の製剤等に比べて、塩化物イオンが少なく、逆浸透膜をより劣化させず、配管等の金属材料の腐食を引き起こす可能性が低いため、より好ましい。

[0042] 臭素化合物としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、臭化アンモニウムおよび臭化水素酸等が挙げられる。これらのうち、製剤コスト等の点から、臭化ナトリウムが好ましい。

[0043] 塩素系酸化剤としては、例えば、塩素ガス、二酸化塩素、次亜塩素酸またはその塩、亜塩素酸またはその塩、塩素酸またはその塩、過塩素酸またはそ

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

[0044] スルファミン酸化合物は、以下の一般式（1）で示される化合物である。



（式中、Rは独立して水素原子または炭素数1～8のアルキル基である。）

[0045] スルファミン酸化合物としては、例えば、2個のR基の両方が水素原子であるスルファミン酸（アミド硫酸）の他に、N－メチルスルファミン酸、N－エチルスルファミン酸、N－プロピルスルファミン酸、N－イソプロピルスルファミン酸、N－ブチルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、N，N－ジメチルスルファミン酸、N，N－ジエチルスルファミン酸、N，N－ジプロピルスルファミン酸、N，N－ジブチルスルファミン酸、N－メチル－N－エチルスルファミン酸、N－メチル－N－プロピルスルファミン酸等の2個のR基の両方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、N－フェニルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数6～10のアリール基であるスルファミン酸化合物、またはこれらの塩等が挙げられる。スルファミン酸塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩、マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、

コバルト塩、ニッケル塩等の他の金属塩、アンモニウム塩およびグアニジン塩等が挙げられる。スルファミン酸化合物およびこれらの塩は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。スルファミン酸化合物としては、環境負荷等の点から、スルファミン酸（アミド硫酸）を用いるのが好ましい。

[0046] アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ等が挙げられる。低温時の製品安定性等の点から、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとを併用してもよい。また、アルカリは、固形でなく、水溶液として用いてもよい。

[0047] 次亜臭素酸安定化組成物としては、ポリアミド系の逆浸透膜等をより劣化させず、RO透過水への有効ハロゲンのリーク量がより少ないため、臭素と、スルファミン酸化合物とを含有するもの（臭素とスルファミン酸化合物の混合物を含有するもの）、例えば、臭素とスルファミン酸化合物とアルカリと水との混合物、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を含有するもの、例えば、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物と、アルカリと、水との混合物が好ましい。

[0048] 次亜臭素酸安定化組成物は、殺菌効果を有しながらも、次亜塩素酸等のような膜劣化をほとんど引き起こすことがない。通常の使用濃度では、膜劣化への影響は実質的に無視することができる。このため、殺菌剤としては最適である。

[0049] 次亜臭素酸安定化組成物は、次亜塩素酸等とは異なり、逆浸透膜等をほとんど透過しないため、処理水水質への影響がほとんどない。また、次亜塩素酸等と同様に現場で濃度を測定することができるため、より正確な濃度管理が可能である。

[0050] 次亜臭素酸安定化組成物のpHは、例えば、13.0超であり、13.2超であることがより好ましい。組成物のpHが13.0以下であると組成物中の有効ハロゲンが不安定になる場合がある。

[0051] 次亜臭素酸安定化組成物中の臭素酸濃度は、5mg/kg未満であること

が好ましい。次亜臭素酸安定化組成物中の臭素酸濃度が5 m g / k g 以上であると、R O 透過水等の臭素酸イオンの濃度が高くなる場合がある。

[0052] <次亜臭素酸安定化組成物の製造方法>

次亜臭素酸安定化組成物は、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを混合することにより得られ、さらにアルカリを混合してもよい。

[0053] 臭素と、スルファミン酸化合物とを含有する次亜臭素酸安定化組成物、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を含有する次亜臭素酸安定化組成物の製造方法としては、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程、または、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加する工程を含むことが好ましい。不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる、または、不活性ガス雰囲気下で添加することにより、組成物中の臭素酸イオン濃度が低くなり、R O 透過水等中の臭素酸イオン濃度が低くなる。

[0054] 用いる不活性ガスとしては限定されないが、製造等の面から窒素およびアルゴンのうち少なくとも1つが好ましく、特に製造コスト等の面から窒素が好ましい。

[0055] 臭素の添加の際の反応器内の酸素濃度は6 %以下が好ましいが、4 %以下がより好ましく、2 %以下がさらに好ましく、1 %以下が特に好ましい。臭素の反応の際の反応器内の酸素濃度が6 %を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。

[0056] 臭素の添加率は、組成物全体の量に対して2 5 重量%以下であることが好ましく、1 重量%以上2 0 重量%以下であることがより好ましい。臭素の添加率が組成物全体の量に対して2 5 重量%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。1 重量%未満であると、改質効果が劣る場合がある。

[0057] 臭素添加の際の反応温度は、0 °C 以上2 5 °C 以下の範囲に制御することが好ましいが、製造コスト等の面から、0 °C 以上1 5 °C 以下の範囲に制御する

ことがより好ましい。臭素添加の際の反応温度が25℃を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合があります、0℃未満であると、凍結する場合があります。

実施例

[0058] 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。

[0059] <実施例1および比較例1, 2>

実施例1では図1の水処理システムを用い、比較例1では図3の従来の水処理システムを用いて試験を行った。図3の従来の水処理システム5では、1段目の第1逆浸透膜装置12の供給水に殺菌剤を添加するための殺菌剤添加配管32が、配管18に接続されている。図1のように殺菌剤添加配管28から1点（薬注点2）で殺菌剤の添加（薬注）を行った場合と、図3のように殺菌剤添加配管32および殺菌剤添加配管28から2点（それぞれ薬注点1および薬注点2）で殺菌剤の添加（薬注）を行った場合について、殺菌剤の種類を表1の通り変えながら添加した殺菌剤（薬剤）の量を比較した。殺菌剤は、逆浸透膜の手前で3mg/L以上になるようにした。1段目および2段目の逆浸透膜としては、アニオン荷電膜である日東電工社製の逆浸透膜「ES15」を使用した。供給水量Qは、純水200L/h、1段目逆浸透膜の回収率は50%、2段目逆浸透膜の回収率は90%とした。

[0060] [逆浸透膜のゼータ電位の測定]

逆浸透膜のゼータ電位は、大塚電子株式会社製、ゼータ電位・粒径測定システムELSZseriesを用いて、求めた。逆浸透膜のゼータ電位は、測定した電気浸透プロットより、下記森・岡本の式およびSmoluchowskiの式から計算した。

[0061] (森・岡本の式)

$$U_{obs}(z) = AU_0(z/b)^2 + \Delta U_0(z/b) + (1-A)U_0 + U_p$$

ここで、

z：セル中心位置からの距離

$U_{obs}(z)$: セル中の z 位置における見かけの移動度

$A : 1 / [(2/3) - (0.420166/K)]$

$K = a/b$: $2a$ と $2b$ はセル断面の横と縦の長さ、 $a > b$

U_p : 粒子の真の移動度

U_0 : セルの上面、下面における平均移動度

ΔU_0 : セルの上面、下面における移動度の差

(Smoluchowski の式)

$\zeta = 4\pi\eta U / \varepsilon$

ここで、

U : 電気移動度

ε : 溶媒の誘電率

η : 溶媒の粘度

[0062] 測定液として 10 mM NaCl 水溶液 (pH 約 5.4) を使用した。この水溶液と試料のペアを各試料について 2 組用意し、一方は pH を酸性 (pH 2, 3, 4, 5, 6, 7) に、他方は pH をアルカリ性 (pH 8, 9) に調整して、各 pH におけるゼータ電位を測定した。溶媒の物性値は 25℃における純水の値 (屈折率: 1.3328、粘度: 0.8878、誘電率: 78.3) を使用した。

[0063] [殺菌剤の逆浸透膜での阻止率の評価]

表 1 に示す配合組成の各殺菌剤について、殺菌剤の逆浸透膜での阻止率を、平膜試験装置を用いて下記条件で評価を行った。

[0064] (試験条件)

試験装置: 平膜試験装置 (図 4 参照)

平膜セル: メンブレンマスター C70-F フロー式平膜テストセル

平膜種類: アニオン荷電膜「ES15」(芳香族ポリアミド系アニオン荷電膜、低圧 RO 膜、日東電工株式会社製)

平膜径: 直径 75 mm

試験水: 超純水

試験水 pH : 7.0 (下記各殺菌剤を添加後、塩酸、水酸化ナトリウムで調整)

試験水量 : 50 L

試験水温 : 25℃ ± 1℃

供給圧 : 0.75 MPa

試験水量 : 5 L / min

評価殺菌剤 : 表1 参照

殺菌剤濃度 : 3 mg / L

[0065] (試験方法)

試験水に各殺菌剤を添加し、pH調整を行った後、30分間循環し、その後、各透過水を十分ブローした後、原水、透過水をサンプリングし、殺菌剤濃度の測定を行い、阻止率を算出した。殺菌剤は、3 mg / Lとなるようにタンクに直接添加した。

[0066] それぞれの殺菌剤の逆浸透膜での阻止率は、下式により求めた。

逆浸透膜での阻止率 (%) = (供給水の殺菌剤濃度 - 透過水の殺菌剤濃度) / (供給水の殺菌剤濃度) × 100

[0067] [次亜臭素酸安定化組成物の調製]

窒素雰囲気下で、液体臭素 : 16.9 重量% (wt%)、スルファミン酸 : 10.7 重量%、水酸化ナトリウム : 12.9 重量%、水酸化カリウム : 3.94 重量%、水 : 残分を混合して、次亜臭素酸安定化組成物を調製した。次亜臭素酸安定化組成物の pH は 14、有効ハロゲン濃度 (有効塩素換算濃度) は 7.5 重量%であった。次亜臭素酸安定化組成物の詳細な調製方法は以下の通りである。

[0068] 反応容器内の酸素濃度が 1% に維持されるように、窒素ガスの流量をマスフローコントローラでコントロールしながら連続注入で封入した 2 L の 4 つ口フラスコに 1436 g の水、361 g の水酸化ナトリウムを加え混合し、次いで 300 g のスルファミン酸を加え混合した後、反応液の温度が 0 ~ 15℃ になるように冷却を維持しながら、473 g の液体臭素を加え、さらに

48%水酸化カリウム溶液230gを加え、組成物全体の量に対する重量比でスルファミン酸10.7%、臭素16.9%、臭素の当量に対するスルファミン酸の当量比が1.04である、目的の次亜臭素酸安定化組成物を得た。生じた溶液のpHは、ガラス電極法にて測定したところ、14であった。生じた溶液の臭素含有率は、臭素をヨウ化カリウムによりヨウ素に転換後、チオ硫酸ナトリウムを用いて酸化還元滴定する方法により測定したところ16.9%であり、理論含有率(16.9%)の100.0%であった。また、臭素反応の際の反応容器内の酸素濃度は、株式会社ジコー製の「酸素モニタJKO-02LJDI」を用いて測定した。なお、臭素酸濃度は5mg/kg未満であった。

[0069]

[表1]

表1	実施例 1-1 比較例 1-1		実施例 1-2 比較例 1-2	実施例 1-3 比較例 1-3	実施例 1-4 比較例 1-4	比較例 2-1 比較例 2-2	実施例 2 比較例 3
	次亜臭素酸安定化 組成物		イソチアゾロン	次亜塩素酸	ハロシアノアセ トアミド化合物	クロラミン	クロロスルファミン酸
配合組成 (重量%)	水	55	75	50		50	30
	水酸化ナトリウム	13					8
	12 重量%NaClO			50		46	50
	液体臭素	17					
	スルファミン酸	11					12
	水酸化カリウム	4					
	ケーソン WT		25				
	2,2-ジプロモ-3-ニ トリプロピオンア ミド				100		
	塩化アンモニウム					4	
	※それぞれの殺菌剤の濃度が、濃縮水循環を行う 2 段目の RO の入口で、3mg/L になることとした						

[0070] [実施例 1-1 および比較例 1-1]

実施例 1-1 および比較例 1-1 では、殺菌剤として次亜臭素酸安定化組成物（アニオン性）を添加した。このとき、次亜臭素酸安定化組成物の逆浸透膜での阻止率（RO 阻止率）を測定したところ、99.1%であった。

[0071] 比較例 1-1 において、薬注点 1 から殺菌剤濃度 C 1、薬注点 2 から殺菌

剤濃度 C_2 で、殺菌剤濃度 C_1 、 C_2 ともに 3 mg/L となるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 $X_1 + X_2 = 21.5 \text{ g/d}$ であった。次に、実施例 1-1 において、薬注点 2 から、第 1 逆浸透膜装置 12 の供給水における殺菌剤濃度 C_1 が 3 mg/L になるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 X_2 は 14.5 g/d 、殺菌剤濃度 C_2 は 6.1 mg/L ($> 3 \text{ mg/L}$) であった。比較例 1-1 に比べて実施例 1-1 では殺菌剤の添加量が 7.0 g/d 低減された。結果を表 2 に示す。

[0072] [実施例 1-2 および比較例 1-2]

実施例 1-2 および比較例 1-2 では、殺菌剤としてイソチアゾロン（中性）を添加した。製剤には、イソチアゾロン化合物を含有する殺菌剤である、ケーソン（登録商標）WT（ダウ・ケミカル社製）を使用した。このとき、イソチアゾロンの逆浸透膜での阻止率を測定したところ、 81.8% であった。

[0073] 比較例 1-2 において、薬注点 1 から殺菌剤濃度 C_1 、薬注点 2 から殺菌剤濃度 C_2 で、殺菌剤濃度 C_1 、 C_2 ともに 3 mg/L となるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 $X_1 + X_2 = 20.3 \text{ g/d}$ であった。次に、実施例 1-2 において、薬注点 2 から、第 1 逆浸透膜装置 12 の供給水における殺菌剤濃度 C_1 が 3 mg/L になるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 X_2 は 16.1 mg/L 、殺菌剤濃度 C_2 は 7.3 mg/L ($> 3 \text{ mg/L}$) であった。比較例 1-2 に比べて実施例 1-2 では殺菌剤の添加量は 4.2 g/d 低減された。結果を表 2 に示す。

[0074] [実施例 1-3 および比較例 1-3]

実施例 1-3 および比較例 1-3 では、殺菌剤として次亜塩素酸（アニオン性）を添加した。このとき、次亜塩素酸の逆浸透膜での阻止率を測定したところ、 71.0% であった。

[0075] 比較例 1-3 において、薬注点 1 から殺菌剤濃度 C_1 、薬注点 2 から殺菌剤濃度 C_2 で、殺菌剤濃度 C_1 、 C_2 ともに 3 mg/L となるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 $X_1 + X_2 = 19.5 \text{ g/d}$ であった。次

に、実施例 1-3 において、薬注点 2 から、第 1 逆浸透膜装置 12 の供給水における殺菌剤濃度 C_1 が 3 mg/L になるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 X_2 は 17.8 g/d 、殺菌剤濃度 C_2 は 8.3 mg/L ($> 3 \text{ mg/L}$) であった。比較例 1-3 に比べて実施例 1-3 では殺菌剤の添加量は 1.7 g/d 低減された。結果を表 2 に示す。

[0076] [実施例 1-4 および比較例 1-4]

実施例 1-4 および比較例 1-4 では、殺菌剤としてハロシアノアセトアミド化合物を使用した。このとき、ハロシアノアセトアミド化合物の逆浸透膜での阻止率を測定したところ、 97.0% であった。

[0077] 比較例 1-4 において、薬注点 1 から殺菌剤濃度 C_1 、薬注点 2 から殺菌剤濃度 C_2 で、殺菌剤濃度 C_1 、 C_2 ともに 3 mg/L となるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 $X_1 + X_2 = 21.4 \text{ g/d}$ であった。次に、実施例 1-4 において、薬注点 2 から、第 1 逆浸透膜装置 12 の供給水における殺菌剤濃度 C_1 が 3 mg/L になるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 X_2 は 14.6 g/d 、殺菌剤濃度 C_2 は 6.2 mg/L ($> 3 \text{ mg/L}$) であった。比較例 1-4 に比べて実施例 1-4 では殺菌剤添加量は 6.8 g/d 低減された。結果を表 2 に示す。

[0078] [比較例 2-1 および比較例 2-2]

比較例 2-1 および比較例 2-2 では、殺菌剤としてクロラミン（アニオン性）を添加した。このとき、クロラミンの逆浸透膜での阻止率を測定したところ、 10.2% であった。

[0079] 比較例 2-2 において、薬注点 1 から殺菌剤濃度 C_1 、薬注点 2 から殺菌剤濃度 C_2 で、殺菌剤濃度 C_1 、 C_2 ともに 3 mg/L となるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 $X_1 + X_2 = 15.1 \text{ g/d}$ であった。次に、比較例 2-1 において、薬注点 2 から、第 1 逆浸透膜装置 12 の供給水における殺菌剤濃度 C_1 が 3 mg/L になるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 X_2 は 91.5 g/d 、殺菌剤濃度 C_2 は 40.8 mg/L ($> 3 \text{ mg/L}$) であった。比較例 2-2 に比べて比較例 2-1 では殺菌剤

の添加量は 76.4 g/d 増加した。結果を表 2 に示す。

[0080] [表2]

表2 殺菌剤の添加量検討試験								
	殺菌剤	殺菌剤の RO 膜での 阻止率 [%]	殺菌剤 添加量 X1 [g/d]	殺菌剤 濃度 C1 [mg/L]	殺菌剤 添加量 X2 [g/d]	殺菌剤 濃度 C2 [mg/L]	総殺菌剤 添加量 X1+X2 [g/d]	殺菌剤 低減量 [g/d]
実施例 1-1	次亜臭素酸	99.1	—	3.0	14.5	6.1	14.5	7.0
比較例 1-1	安定化組成物		14.4	3.0	7.1	3.0	21.5	
実施例 1-2	イソチアゾロン	81.8	—	3.0	16.1	7.3	16.1	4.2
比較例 1-2			14.4	3.0	5.9	3.0	20.3	
実施例 1-3	次亜塩素酸	71.0	—	3.0	17.8	8.3	17.8	1.7
比較例 1-3			14.4	3.0	5.1	3.0	19.5	
実施例 1-4	ハロシアノアゼ トアミド化合物	97.0	—	3.0	14.6	6.2	14.6	6.8
比較例 1-4			14.4	3.0	7.0	3.0	21.4	
比較例 2-1	クロラミン	10.2	—	3.0	91.5	40.8	91.5	-76.4
比較例 2-2			14.4	3.0	0.7	3.0	15.1	

供給水量 Q=200L/h

1 段目 RO 膜回収率=50%

2 段目 RO 膜回収率=80%

[0081] <実施例 2 および比較例 3>

実施例 2 では図 1 の水処理システムを用い、比較例 3 では図 3 の従来の水処理システムを用いて、殺菌剤としてクロロスルファミン酸（アニオン性）

を用いて試験を行った。

[0082] [実施例 2-1 および比較例 3-1]

実施例 2-1 および比較例 3-1 では、1 段目および 2 段目の逆浸透膜としては、アニオン荷電膜である日東電工社製の逆浸透膜「ES20」を使用した。このとき、クロロスルファミン酸の逆浸透膜での阻止率を測定したところ、99.6%であった。

[0083] 比較例 3-1 において、薬注点 1 から殺菌剤濃度 C_1 、薬注点 2 から殺菌剤濃度 C_2 で、殺菌剤濃度 C_1 、 C_2 ともに 3 mg/L となるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 $X_1 + X_2 = 21.6\text{ g/d}$ であった。次に、実施例 2-1 において、薬注点 2 から、第 1 逆浸透膜装置 12 の供給水における殺菌剤濃度 C_1 が 3 mg/L になるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 X_2 は 14.4 g/d 、殺菌剤濃度 C_2 は 6.0 mg/L ($> 3\text{ mg/L}$) であった。比較例 3-1 に比べて実施例 2-1 では殺菌剤の添加量は 7.2 g/d 低減された。結果を表 3 に示す。

[0084] [実施例 2-2 および比較例 3-2]

実施例 2-2 および比較例 3-2 では、1 段目の逆浸透膜としては、アニオン荷電膜である日東電工社製の逆浸透膜「ES20」を使用し、2 段目の逆浸透膜としては、中性膜である日東電工社製「LFC3」を使用した。このとき、クロロスルファミン酸の逆浸透膜での阻止率を測定したところ 97.9%であった。

[0085] 比較例 3-2 において、薬注点 1 から殺菌剤濃度 C_1 、薬注点 2 から殺菌剤濃度 C_2 で、殺菌剤濃度 C_1 、 C_2 ともに 3 mg/L となるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 $X_1 + X_2 = 21.4\text{ g/d}$ であった。次に、実施例 2-2 において、薬注点 2 から、第 1 逆浸透膜装置 12 の供給水における殺菌剤濃度 C_1 が 3 mg/L になるように殺菌剤を添加したところ、殺菌剤添加量 X_2 は 14.5 g/d 、殺菌剤濃度 C_2 は 6.1 mg/L ($> 3\text{ mg/L}$) であった。比較例 3-2 に比べて実施例 2-2 では殺菌剤の添加量は 6.9 g/d 低減され、比較例 3-1 および実施例 2-1 に比べて

、低減幅は小さかった。結果を表3に示す。

[0086] [表3]

表3 RO膜種検討試験		RO膜	殺菌剤の RO膜での 阻止率 [%]	殺菌剤 添加量 X1 [g/d]	殺菌剤 濃度 C1 [mg/L]	殺菌剤 添加量 X2 [g/d]	殺菌剤 濃度 C2 [mg/L]	総殺菌剤 添加量 X1+X2 [g/d]	殺菌剤 低減量 [g/d]
実施例 2-1 比較例 3-1	アニオン 荷電膜		99.6	—	3.0	14.4	6.0	14.4	7.2
				14.4	3.0	7.2	3.0	21.6	
実施例 2-2 比較例 3-2	中性荷電膜		97.9	—	3.0	14.5	6.1	14.5	6.9
				14.4	3.0	7.0	3.0	21.4	

殺菌剤:クロロスルファミン酸
供給水量 Q=200L/h
1 段目 RO 膜回収率=50%
2 段目 RO 膜回収率=90%

[0087] 以上の試験より、実施例は比較例に比べて殺菌剤の低減量が大きかった。

[0088] このように、実施例の水処理システムおよび水処理方法により、2段以上の逆浸透膜を用いる水処理において、殺菌剤の添加量を低減することができ

た。

符号の説明

[0089] 1, 3, 5 水処理システム、10 原水槽、12 第1逆浸透膜装置、
14 第2逆浸透膜装置、16, 18, 20, 22, 24 配管、26 循環配管、28, 32 殺菌剤添加配管、30 脱気膜。

請求の範囲

- [請求項1] 2段以上の逆浸透膜を用いる水処理システムであって、
少なくとも1段目の逆浸透膜装置、および前記1段目の逆浸透膜装置の透過水进行处理する2段目の逆浸透膜装置と、
前記2段目の逆浸透膜装置の濃縮水を前記1段目の逆浸透膜装置の供給水に循環させる循環手段と、
を備え、
前記2段目の逆浸透膜の供給水に、逆浸透膜での阻止率が70%以上である殺菌剤を添加することを特徴とする水処理システム。
- [請求項2] 請求項1に記載の水処理システムであって、
前記逆浸透膜での阻止率が70%以上である殺菌剤は、次亜臭素酸安定化組成物、クロロスルファミン酸、次亜塩素酸、次亜臭素酸、イソチアゾロン化合物およびハロシアノアセトアミド化合物のうちの少なくとも1つであることを特徴とする水処理システム。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の水処理システムであって、
前記逆浸透膜での阻止率が70%以上である殺菌剤を添加する後段に、前記2段目の逆浸透膜の供給水の脱気を行う脱気膜を備えることを特徴とする水処理システム。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の水処理システムであって、
前記逆浸透膜での阻止率が70%以上である殺菌剤は、アニオン性の殺菌剤であり、前記2段目の逆浸透膜装置は、アニオン荷電膜を備えることを特徴とする水処理システム。
- [請求項5] 請求項4に記載の水処理システムであって、
前記1段目の逆浸透膜装置は、中性膜を備えることを特徴とする水処理システム。
- [請求項6] 少なくとも1段目の逆浸透膜、および前記1段目の逆浸透膜の透過水进行处理する2段目の逆浸透膜を用いて、2段以上の逆浸透膜処理を行う水処理方法において、

２段目の逆浸透膜の濃縮水を１段目の逆浸透膜の供給水に循環させて用い、前記２段目の逆浸透膜の供給水に、逆浸透膜での阻止率が７０％以上である殺菌剤を添加することを特徴とする水処理方法。

[請求項７]

請求項６に記載の水処理方法であって、

前記逆浸透膜での阻止率が７０％以上である殺菌剤は、次亜臭素酸安定化組成物、クロロスルファミン酸、次亜塩素酸、次亜臭素酸、イソチアゾロン化合物およびハロシアノアセトアミド化合物のうちの少なくとも１つであることを特徴とする水処理方法。

[請求項８]

請求項６または７に記載の水処理方法であって、

前記逆浸透膜での阻止率が７０％以上である殺菌剤を添加する後段において、脱気膜を用いて前記２段目の逆浸透膜の供給水の脱気を行うことを特徴とする水処理方法。

[請求項９]

請求項６～８のいずれか１項に記載の水処理方法であって、

前記逆浸透膜での阻止率が７０％以上である殺菌剤は、アニオン性の殺菌剤であり、前記２段目の逆浸透膜は、アニオン荷電膜であることを特徴とする水処理方法。

[請求項１０]

請求項９に記載の水処理方法であって、

前記１段目の逆浸透膜は、中性膜であることを特徴とする水処理方法。