

明 細 書

発明の名称：逆浸透膜を用いる水処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、逆浸透膜（RO膜）を用いる水処理方法に関する。

背景技術

[0002] 逆浸透膜（RO膜）を用いる水処理方法において、バイオフィウリング対策として各種の殺菌剤（スライム抑制剤）が使用されることが一般的である。次亜塩素酸等の塩素系酸化剤は代表的な殺菌剤であり、系内の殺菌目的で通常は逆浸透膜の前段に添加される。塩素系酸化剤は逆浸透膜を劣化させる可能性が高いため、一般的には逆浸透膜の直前で塩素系酸化剤を還元分解するか、間欠的に塩素系酸化剤を逆浸透膜に流入させることで運用されている。

[0003] また、殺菌剤（スライム抑制剤）として塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とからなる結合塩素剤を逆浸透膜の被処理水中に存在させる方法（特許文献1参照）や、臭素系酸化剤、または臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物との混合物もしくは反応生成物を被処理水に添加する方法（特許文献2参照）が知られている。

[0004] 塩素系酸化剤または臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤は、殺菌能力が高いうえにポリアミド系の逆浸透膜を酸化劣化させにくく、逆浸透膜での阻止率も高く、後段の処理水（透過水）質に影響が少ないため有効である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-263510号公報

特許文献2：特開2015-062889号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、逆浸透膜で殺菌剤の大部分が阻止されてしまうため、逆浸透膜の 1 次側では殺菌剤が有効な場合でも 2 次側の透過水ラインがスライム汚染を受けることがある。特に被処理水が低分子（例えば、分子量 200 以下）の有機物を含む場合、低分子の有機物は逆浸透膜による阻止率が低いため、逆浸透膜の 1 次側では殺菌剤が有効な場合でも 2 次側で低分子の有機物に起因するスライム汚染が発生することがある。

[0007] 本発明の目的は、逆浸透膜の 2 次側においてもスライム汚染を抑制し、かつ逆浸透膜の酸化劣化を抑制する、逆浸透膜を用いる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

[0008] 本発明は、被処理水を逆浸透膜で処理する、逆浸透膜を用いる水処理方法であって、アンモニアを含有する前記被処理水中に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤を存在させる、逆浸透膜を用いる水処理方法である。

[0009] また、本発明は、被処理水を逆浸透膜で処理する、逆浸透膜を用いる水処理方法であって、アンモニアを含有する前記被処理水中に、臭素とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤を存在させる、逆浸透膜を用いる水処理方法である。

[0010] 前記逆浸透膜を用いる水処理方法において、前記被処理水中の全塩素濃度に対する前記アンモニアの濃度の比が、0.01～1の範囲となるように前記殺菌剤または前記アンモニアの濃度を調整することが好ましい。

[0011] 前記逆浸透膜を用いる水処理方法において、前記逆浸透膜が、アニオン荷電膜であることが好ましい。

[0012] 前記逆浸透膜を用いる水処理方法において、前記被処理水が、前記逆浸透膜を透過する有機物を 0.5 mg/L 以上含むことが好ましい。

[0013] 前記逆浸透膜を用いる水処理方法において、透過水をユースポイントで使わないときのみに前記殺菌剤を添加して前記被処理水中に存在させることが好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明では、逆浸透膜の２次側においてもスライム汚染を抑制し、かつ逆浸透膜の酸化劣化を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]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。

[図2]実施例および比較例におけるアンモニア／殺菌剤（全塩素）濃度比に対する殺菌剤透過率（％）を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 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。

[0017] <逆浸透膜を用いる水処理方法>

本発明の実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法は、アンモニアを含有する被処理水中に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤を存在させる方法である。「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤」は、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を含む安定化次亜臭素酸組成物を含有する殺菌剤であってもよいし、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含む安定化次亜臭素酸組成物を含有する殺菌剤であってもよい。「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤」は、「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を含む安定化次亜塩素酸組成物を含有する殺菌剤であってもよいし、「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含む安定化次亜塩素酸組成物を含有する殺菌剤であってもよい。

[0018] すなわち、本発明の実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法は、被処理水を逆浸透膜で処理する方法であって、アンモニアを含有する被処理水中に、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物、または「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を存在させる方法である。これにより、被処理水中で、安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜

塩素酸組成物が生成すると考えられる。

[0019] また、本発明の実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法は、被処理水を逆浸透膜で処理する方法であって、アンモニアを含有する被処理水中に、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」である安定化次亜臭素酸組成物、または「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」である安定化次亜塩素酸組成物を存在させる方法である。

[0020] 具体的には本発明の実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法は、被処理水を逆浸透膜で処理する方法であって、アンモニアを含有する被処理水中に、「臭素」、「塩化臭素」、「次亜臭素酸」または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物」と、「スルファミン酸化合物」との混合物を存在させる方法である。または、アンモニアを含有する被処理水中に、「次亜塩素酸」と、「スルファミン酸化合物」との混合物を存在させる方法である。

[0021] また、本発明の実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法は、被処理水を逆浸透膜で処理する方法であって、アンモニアを含有する被処理水中に、例えば、「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、「塩化臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、「次亜臭素酸とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」である安定化次亜臭素酸組成物を存在させる方法である。または、アンモニアを含有する被処理水中に、「次亜塩素酸とスルファミン酸化合物との反応生成物」である安定化次亜塩素酸組成物を存在させる方法である。

[0022] 本発明者らは検討を重ねたところ、被処理水にアンモニアが含まれるとき、安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜塩素酸組成物を含む殺菌剤が逆浸透膜を透過しやすくなることを見出した。この現象を利用して、アンモニアを含有する被処理水中に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤を存在させることにより、被処理水を逆浸透膜で処理する水処理方法において、逆浸透膜の２次側においてもスライム汚染を抑制し、かつ逆浸透膜の酸化劣化を抑制することができる。

- [0023] このように、本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法において、安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜塩素酸組成物は次亜塩素酸等の塩素系酸化剤と同等以上のスライム抑制効果を発揮するにも関わらず、塩素系酸化剤と比較すると、逆浸透膜への劣化影響が低いため、逆浸透膜でのファウリングを抑制しながら、逆浸透膜の酸化劣化を抑制できる。このため、本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法で用いられる安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜塩素酸組成物は、被処理水を逆浸透膜で処理する水処理方法で用いるスライム抑制剤としては好適である。
- [0024] 本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法のうち、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤」の場合、塩素系酸化剤が存在しないため、逆浸透膜への劣化影響がより低い。塩素系酸化剤を含む場合は、塩素酸の生成が懸念される。
- [0025] 本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法のうち、「臭素系酸化剤」が、臭素である場合、塩素系酸化剤が存在しないため、逆浸透膜への劣化影響が著しく低い。
- [0026] 本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法では、例えば、アンモニアを含有する被処理水中に、「臭素系酸化剤」または「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とを薬注ポンプ等により注入してもよい。「臭素系酸化剤」または「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とは別々に被処理水に添加してもよく、または、原液同士で混合させてから被処理水に添加してもよい。
- [0027] また、例えば、アンモニアを含有する被処理水中に、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」または「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を薬注ポンプ等により注入してもよい。
- [0028] 本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法において、「臭素系酸化剤」または「塩素系酸化剤」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比は、1 以上であることが好ましく、1 以上2 以下の範囲であることがより好ましい。「臭素系酸化剤」または「塩素系酸化剤」の当量に対する「ス

ルファミン酸化合物」の当量の比が1未満であると、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。

[0029] 逆浸透膜に接触する全塩素濃度は有効塩素濃度換算で、0.01～100 mg/Lであることが好ましい。0.01 mg/L未満であると、十分なスライム抑制効果を得ることができない場合があり、100 mg/Lより多いと、逆浸透膜の劣化、配管等の腐食を引き起こす可能性がある。

[0030] 被処理水中の全塩素濃度に対するアンモニアの濃度の比（アンモニア濃度（mg/L）／殺菌剤濃度（全塩素濃度：mg/L））が、0.01～1の範囲となるように殺菌剤を存在させることが好ましく、0.01～0.5の範囲となるように殺菌剤を存在させることがより好ましい。被処理水中のアンモニアの濃度に対する全塩素濃度の比が0.01以上となるように殺菌剤を存在させると、殺菌剤の透過率向上の効果が十分に表れるため好ましい。被処理水中のアンモニアの濃度に対する全塩素濃度の比が0.01未満であると、殺菌剤の透過率向上の効果が十分に表れない場合があり、1を超えて存在させても、アンモニア添加による殺菌剤の透過率の向上効果が表れにくくなる。

[0031] 被処理水にアンモニアが含まれていない場合は、アンモニア塩を添加してもよいし、他のアンモニア含有水を混合してもよい。

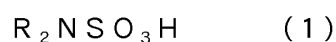
[0032] 被処理水が、逆浸透膜を透過する有機物を0.5 mg/L以上含む場合、特に1.0 mg/L以上500 mg/L以下含む場合に、本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法がより好適に適用することができる。被処理水中の、逆浸透膜を透過する有機物の含有量が0.5 mg/L未満であると、逆浸透膜の2次側においてスライム汚染が発生しにくい。

[0033] 本明細書において低分子の有機物とは、分子量が200以下の有機物を指し、例えば、分子量が200以下の、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール化合物、モノエタノールアミン、尿素等のアミン化合物、水酸化テトラメチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウム塩等が挙げられる。

- [0034] 臭素系酸化剤としては、臭素（液体臭素）、塩化臭素、臭素酸、臭素酸塩、次亜臭素酸等が挙げられる。次亜臭素酸は、臭化ナトリウム等の臭化物と次亜塩素酸等の塩素系酸化剤とを反応させて生成させたものであってもよい。
- [0035] 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、臭素酸の副生が少なく、逆浸透膜をより劣化させないため、逆浸透膜用スライム抑制剤としてはより好ましい。
- [0036] すなわち、本発明の実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法は、アンモニアを含有する被処理水中に、臭素と、スルファミン酸化合物とを存在させる（臭素とスルファミン酸化合物の混合物を存在させる）ことが好ましい。また、被処理水中に、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を存在させることが好ましい。
- [0037] 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。
- [0038] 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。

[0039] 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。)

[0040] スルファミン酸化合物としては、例えば、2個のR基の両方が水素原子であるスルファミン酸(アミド硫酸)の他に、N-メチルスルファミン酸、N-エチルスルファミン酸、N-プロピルスルファミン酸、N-イソプロピルスルファミン酸、N-ブチルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、N, N-ジメチルスルファミン酸、N, N-ジエチルスルファミン酸、N, N-ジプロピルスルファミン酸、N, N-ジブチルスルファミン酸、N-メチル-N-エチルスルファミン酸、N-メチル-N-プロピルスルファミン酸等の2個のR基の両方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、N-フェニルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数6～10のアリール基であるスルファミン酸化合物、またはこれらの塩等が挙げられる。スルファミン酸塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩、マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩等の他の金属塩、アンモニウム塩およびグアニジン塩等が挙げられる。スルファミン酸化合物およびこれらの塩は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。スルファミン酸化合物としては、環境負荷等の点から、スルファミン酸(アミド硫酸)を用いるのが好ましい。

[0041] 本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法において、さらにアルカリを存在させてもよい。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ等が挙げられる。低温時の製品安定性等の点から、水

酸化ナトリウムと水酸化カリウムとを併用してもよい。また、アルカリは、固形でなく、水溶液として用いてもよい。

[0042] 本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法は、逆浸透膜として昨今主流であるポリアミド系高分子膜に好適に適用することができる。ポリアミド系高分子膜は、酸化剤に対する耐性が比較的低く、遊離塩素等をポリアミド系高分子膜に連続的に接触させると、膜性能の著しい低下が起こる。しかしながら、本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法ではポリアミド高分子膜においても、このような著しい膜性能の低下はほとんど起こらない。

[0043] 逆浸透膜には、中性膜、アニオン荷電膜、およびカチオン荷電膜がある。本明細書では、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、 $\text{pH } 7.0$ におけるゼータ電位が $-5 \sim 5$ (mV) の範囲のものを指し、アニオン荷電膜は、 $\text{pH } 7.0$ におけるゼータ電位が -5 (mV) 未満のものを指す。

[0044] 市販の中性膜としては、例えば、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。

[0045] 市販のアニオン荷電膜としては、例えば、OFR-625 (以上、オルガノ株式会社製)、ES15、ES20、CPA3、CPA5 (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。

[0046] 本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法では、アニオン荷電膜を用いた場合、中性膜を用いた場合に比べて、殺菌剤の透過率が高く、逆浸透膜の2次側においてもスライム汚染をより抑制することができる。

[0047] 本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法では、透過水をユースポイントで使用しないときには、得たRO透過水をRO濃縮水とともに逆浸透膜の1次側に循環させてもよく、透過水をユースポイントで使用しないときのみ殺菌剤を添加して被処理水中に存在させることが好ましい。これにより、RO透過水ラインの殺菌を行いつつ、透過水を使用する際には透過水に殺菌剤が含まれなくなるという効果がある。

[0048] 本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法において、逆浸透膜を備える逆浸透膜装置へ給水される被処理水のpHが5.5以上であることが好ましく、6.0以上であることがより好ましく、6.5以上であることがさらに好ましい。被処理水のpHが5.5未満であると、透過水量が低下する場合がある。また、被処理水のpHの上限値については、通常の逆浸透膜の適用上限pH（例えば、pH10）以下であれば特に制限はないが、カルシウム等の硬度成分のスケール析出を考慮すると、pHは例えば9.0以下で運転することが好ましい。本実施形態に係る逆浸透膜を用いる水処理方法を用いる場合、被処理水のpHが5.5以上で運転することにより、逆浸透膜の劣化、処理水（透過水）の水質悪化を抑制し、十分なスライム抑制効果を発揮しつつ、十分な透過水量の確保も可能となる。

[0049] 逆浸透膜装置において、被処理水のpH5.5以上でスケールが発生する場合には、スケール抑制のために分散剤を上記殺菌剤と併用してもよい。分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ホスホン酸等が挙げられる。分散剤の被処理水への添加量は、例えば、RO濃縮水中の濃度として0.1～1,000mg/Lの範囲である。

[0050] また、分散剤を使用せずにスケールの発生を抑制するためには、例えば、RO濃縮水中のシリカ濃度を溶解度以下に、カルシウムスケールの指標であるランゲリア指数を0以下になるように、逆浸透膜装置の回収率等の運転条件を調整することが挙げられる。

[0051] 逆浸透膜装置の用途としては、例えば、純水製造、海水淡水化、排水回収等が挙げられる。

[0052] <殺菌剤>

本実施形態に係る殺菌剤は、「臭素系酸化剤または塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を含む安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜塩素酸組成物を含有するものであり、さらにアルカリを含有してもよい。

[0053] また、本実施形態に係る殺菌剤は、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合

物との反応生成物」を含む安定化次亜臭素酸組成物、または「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含む安定化次亜塩素酸組成物を含有するものであり、さらにアルカリを含有してもよい。

[0054] 臭素系酸化剤、臭素化合物、塩素系酸化剤およびスルファミン酸化合物については、上述した通りである。

[0055] 本実施形態に係る殺菌剤としては、逆浸透膜をより劣化させないため、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。

[0056] 本実施形態に係る殺菌剤のうち、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤、特に臭素とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤は、塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤（クロロスルファミン酸等）と比較すると、酸化力が高く、スライム抑制力、スライム剥離力が著しく高いにもかかわらず、同じく酸化力の高い次亜塩素酸のような著しい膜劣化をほとんど引き起こすことがない。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。

[0057] 本実施形態に係る殺菌剤は、次亜塩素酸とは異なり、逆浸透膜をほとんど透過しないため、処理水水質への影響がほとんどない。また、次亜塩素酸等と同様に現場で濃度を測定することができるため、より正確な濃度管理が可能である。

[0058] 殺菌剤のpHは、例えば、13.0超であり、13.2超であることがより好ましい。殺菌剤のpHが13.0以下であると殺菌剤中の有効ハロゲンが不安定になる場合がある。

[0059] 殺菌剤中の臭素酸濃度は、5mg/kg未満であることが好ましい。殺菌剤中の臭素酸濃度が5mg/kg以上であると、RO透過水の臭素酸イオンの濃度が高くなる場合がある。

[0060] <殺菌剤の製造方法>

本実施形態に係る殺菌剤は、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを混合することにより得られ、さらにアルカリを混合してもよい。

[0061] 臭素と、スルファミン酸化合物とを含む安定化次亜臭素酸組成物を含有する殺菌剤の製造方法としては、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程、または、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加する工程を含むことが好ましい。不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる、または、不活性ガス雰囲気下で添加することにより、殺菌剤中の臭素酸イオン濃度が低くなり、RO透過水中の臭素酸イオン濃度が低くなる。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 臭素の添加率は、シリカの阻止率向上剤全体の量に対して25重量%以下であることが好ましく、1重量%以上20重量%以下であることがより好ましい。臭素の添加率がシリカの阻止率向上剤全体の量に対して25重量%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。1重量%未満であると、殺菌力が劣る場合がある。

[0065] 臭素添加の際の反応温度は、0℃以上25℃以下の範囲に制御することが好ましいが、製造コスト等の面から、0℃以上15℃以下の範囲に制御することがより好ましい。臭素添加の際の反応温度が25℃を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合があり、0℃未満であると、凍結する場

合がある。

実施例

[0066] 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。

[0067] [安定化次亜臭素酸組成物（組成物１）の調製]

窒素雰囲気下で、液体臭素：１６．９重量％（ｗｔ％）、スルファミン酸：１０．７重量％、水酸化ナトリウム：１２．９重量％、水酸化カリウム：３．９４重量％、水：残分を混合して、安定化次亜臭素酸組成物（組成物１）を調製した。安定化次亜臭素酸組成物のｐＨは１４、全塩素濃度は７．５重量％であった。安定化次亜臭素酸組成物の詳細な調製方法は以下の通りである。

[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２Ｌの４つ口フラスコに１４３６ｇの水、３６１ｇの水酸化ナトリウムを加え混合し、次いで３００ｇのスルファミン酸を加え混合した後、反応液の温度が０～１５℃になるように冷却を維持しながら、４７３ｇの液体臭素を加え、さらに４８％水酸化カリウム溶液２３０ｇを加え、組成物全体の量に対する重量比でスルファミン酸１０．７％、臭素１６．９％、臭素の当量に対するスルファミン酸の当量比が１．０４である、目的の安定化次亜臭素酸組成物（組成物１）を得た。生じた溶液のｐＨは、ガラス電極法にて測定したところ、１４であった。生じた溶液の臭素含有率は、臭素をヨウ化カリウムによりヨウ素に転換後、チオ硫酸ナトリウムを用いて酸化還元滴定する方法により測定したところ１６．９％であり、理論含有率（１６．９％）の１００．０％であった。また、臭素反応の際の反応容器内の酸素濃度は、株式会社ジコー製の「酸素モニタＪＫＯ－０２ ＬＪＤＩＩ」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] なお、ｐＨの測定は、以下の条件で行った。

電極タイプ：ガラス電極式

pH測定計：東亜ディーケーケー社製、IOL-30型

電極の校正：関東化学社製中性リン酸塩pH（6.86）標準液（第2種）、同社製ホウ酸塩pH（9.18）標準液（第2種）の2点校正で行った

測定温度：25℃

測定値：測定液に電極を浸漬し、安定後の値を測定値とし、3回測定の平均値

[0070] [安定化次亜塩素酸組成物（組成物2）の調製]

12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液：50重量%、スルファミン酸：12重量%、水酸化ナトリウム：8重量%、水：残分を混合して、安定化次亜塩素酸組成物（組成物2）を調製した。組成物2のpHは13.7、全塩素濃度は、6.2重量%であった。

[0071] [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ELS Zseries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。

[0072] (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

[0073] 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。

[0074] <実施例 1 および比較例 1>

[試験条件および試験方法]

平膜試験にて殺菌剤の透過水濃度を測定した。平膜セルは、日東電工社製のメンブレンマスター C70-F フロー式平膜テストセルを用いた。平膜には、日東電工社製の逆浸透膜 (アニオン荷電膜「ES20」 (ポリアミド系アニオン荷電膜)) を用いた。平膜は円形で、直径が 75 mm のものを用いた。フローを図 1 に示す。

[0075] 試験水 (被処理水) は、超純水に殺菌剤を添加し、pH が 7.0 になるように塩酸または水酸化ナトリウムを用いて調製したものを使用した。殺菌剤の濃度は全塩素濃度で約 6 mg/L とした。水温は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ となるようにチラーを用いて調節した。逆浸透膜の操作圧は 0.75 MPa とした。逆浸透膜への供給水は 5 L/min で通水した。3 時間程度の通水後、被処理水および透過水の殺菌剤濃度 (全塩素濃度) を測定した。全塩素濃度は、HACH 社の多項目水質分析計 DR/4000 を用いて、全塩素測定法 (DPD (ジエチル-p-フェニレンジアミン) 法) により測定した値 (mg/L as Cl_2) である。

[0076] (実施例 1)

実施例 1 として、被処理水にアンモニア濃度が 1 m g / L となるように塩化アンモニウムを添加し、そのときの各殺菌剤の被処理水濃度および透過水濃度を測定し、透過率を求めた。結果を表 1 に示す。

[0077] (比較例 1)

また、比較例 1 として、被処理水に塩化アンモニウムを添加しなかった場合の各殺菌剤の被処理水濃度および透過水濃度を測定し、透過率を求めた。

結果を表 2 に示す。

[0078] [表1]

表 1 実施例 1 (アンモニア濃度 1mg/L)

殺菌剤	原水殺菌剤濃度 [mg/L]	透過水殺菌剤濃度 [mg/L]	殺菌剤透過率 [%]
安定化次亜臭素酸組成物	6.0	1.36	22.7
クロロスルファミン酸	6.0	0.27	4.5

[0079] [表2]

表 2 比較例 1 (アンモニア濃度 0mg/L)

殺菌剤	原水殺菌剤濃度 [mg/L]	透過水殺菌剤濃度 [mg/L]	殺菌剤透過率 [%]
安定化次亜臭素酸組成物	6.1	0.03	0.5
クロロスルファミン酸	5.9	0.11	1.9

[0080] このように、実施例 1 のように被処理水にアンモニアが存在することで、殺菌剤透過率が向上することがわかる。

[0081] <実施例 2>

実施例 2 では、平膜として、中性膜である、L F C 3 (日東電工株式会社製)、T M L 2 0 (東レ株式会社製)、アニオン荷電膜である、O F R - 6 2 5 (オルガノ株式会社製)、E S 1 5、E S 2 0、C P A 5 (以上、日東電工株式会社製) を用い、殺菌剤として、安定化次亜臭素酸組成物 (組成物 1) を用い、実施例 1 と同様に図 1 のフローで下記条件および方法で透過水濃度を測定した。

[0082] 試験水 (被処理水) は、超純水に殺菌剤を添加し、p H が 7. 0 になるよ

うに塩酸または水酸化ナトリウムを用いて調製したものを使用した。殺菌剤の濃度は全塩素濃度で 10 mg/L とした。水温は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ となるようにチラーを用いて調節した。逆浸透膜の操作圧は 0.75 MPa とした。逆浸透膜への供給水は 5 L/min で通水した。被処理水にアンモニア濃度が $0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 \text{ mg/L}$ となるように塩化アンモニウムを添加し、3時間程度の通水後、各殺菌剤の被処理水濃度（全塩素濃度）および透過水濃度（全塩素濃度）を測定し、透過率を求めた。結果を表3および図2に示す。

[0083] [表3]

	膜型番	ゼータ電位 [mV]	表面荷電	殺菌剤濃度(全塩素): 10 mg/L					
				アンモニア濃度 (mg/L)					
				0	0.1	0.5	1	5	10
				アンモニア/殺菌剤(全塩素) 濃度比 (-)					
				0	0.01	0.05	0.1	0.5	1
全塩素 透過率 (%)	ES15	-35	アニオン膜	0.7	1.5	3.9	6.6	16.6	18.2
	ES20		アニオン膜	1.3	1.7	3.7	4.8	9.2	10.1
	LFC3	-1.3	中性膜	0.1	0.2	0.1	0.5	1.2	5.1
	OFR625	-7.9	アニオン膜	0.4	0.8	1.5	2.5	10.0	10.9
	TML20	-3.9	中性膜	0.6	1.7	3.7	3.7	7.2	7.5
	CPA5	-20	アニオン膜	0.2	0.6	2.3	3.5	7.4	11.8

[0084] このように、アニオン荷電膜を用いた場合、中性膜を用いた場合に比べて、殺菌剤の透過率が高く、逆浸透膜の2次側においてもスライム汚染をより抑制することができることがわかった。

[0085] 以上の通り、実施例1の方法により、逆浸透膜の2次側においてもスライム汚染を抑制し、かつ逆浸透膜の酸化劣化を抑制することができた。

請求の範囲

- [請求項1] 被処理水を逆浸透膜で処理する、逆浸透膜を用いる水処理方法であって、
アンモニアを含有する前記被処理水中に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤を存在させることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。
- [請求項2] 被処理水を逆浸透膜で処理する、逆浸透膜を用いる水処理方法であって、
アンモニアを含有する前記被処理水中に、臭素とスルファミン酸化合物とを含む殺菌剤を存在させることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の逆浸透膜を用いる水処理方法であって、
前記被処理水中の全塩素濃度に対する前記アンモニアの濃度の比が、0.01～1の範囲となるように前記殺菌剤または前記アンモニアの濃度を調整することを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の逆浸透膜を用いる水処理方法であって、
前記逆浸透膜が、アニオン荷電膜であることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の逆浸透膜を用いる水処理方法であって、
前記被処理水が、前記逆浸透膜を透過する有機物を0.5mg/L以上含むことを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の逆浸透膜を用いる水処理方法であって、
透過水をユースポイントで使用しないときのみに前記殺菌剤を添加して前記被処理水中に存在させることを特徴とする、逆浸透膜を用いる水処理方法。