(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3641854号
(P3641854)
(45)発行日　平成17年4月27日(2005.4.27)　(24)登録日　平成17年2月4日(2005.2.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
B01D 65/02	B01D 65/02	500
B01D 61/02	B01D 61/02	500
B01D 71/16	B01D 71/16	
B01D 71/56	B01D 71/56	

請求項の数 11　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平7-219179
(22)出願日　平成7年8月28日(1995.8.28)
(65)公開番号　特開平9-57076
(43)公開日　平成9年3月4日(1997.3.4)
審査請求日　平成14年8月21日(2002.8.21)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目２番１号
(72)発明者　竹内　弘
千葉県浦安市美浜１丁目８番１号東レ株式会社東京事業場内
(72)発明者　岡田　清
滋賀県大津市園山１丁目１番１号東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　房岡　良成
滋賀県大津市園山１丁目１番１号東レ株式会社滋賀事業場内

審査官　真々田　忠博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】逆浸透膜分離方法および逆浸透膜分離装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

逆浸透膜を用いて被処理液を透過液と濃縮液とに分離する方法であって、濃縮液中の酸化剤濃度あるいは還元剤濃度を測定することを特徴とする逆浸透膜分離方法。

【請求項２】

濃縮液中の酸化剤濃度あるいは還元剤濃度の検出データに基づき、運転を制御することを特徴とする請求項１記載の逆浸透膜分離方法。

【請求項３】

濃縮液中の酸化剤濃度あるいは還元剤濃度の検出データに基づき、逆浸透膜分離を停止し、逆浸透膜を酸洗浄することを特徴とする請求項１記載の逆浸透膜分離方法。

【請求項４】

残留塩素を測定することを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の逆浸透膜分離方法。

【請求項５】

残存ＳＢＳ（重亜硫酸ナトリウム）濃度を測定することを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の逆浸透膜分離方法。

【請求項６】

酸化還元電位（ＯＲＰ）を測定することを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の逆浸透膜分離方法。

【請求項７】

濃縮液中の酸化還元電位（ＯＲＰ）が２５０ｍＶ以上のときに逆浸透膜を酸洗浄することを特徴とする、請求項６記載の逆浸透膜分離方法。

【請求項８】

逆浸透膜として、酢酸セルロース系非対象膜、ポリアミド系非対称膜およびポリアミド系複合膜のいずれかを用いることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の逆浸透膜分離方法。

【請求項９】

被処理液を昇圧するポンプと、昇圧された被処理液を透過液と濃縮液とに分離する逆浸透膜と、濃縮液の酸化剤濃度あるいは還元剤濃度の測定装置とを設けたことを特徴とする逆浸透膜分離装置。

【請求項１０】

測定装置の検出データに基づいて運転制御可能にした、請求項９に記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項１１】

請求項１～８のいずれかの方法または請求項９もしくは請求項１０の装置を用いることを特徴とする造水方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、逆浸透膜による脱塩、分離方法に関するものであり、特に、海水の淡水化や、かん水の淡水化、および廃水の再利用等に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

膜による分離技術は、海水及びカン水の淡水化、医療、工業用純水、超純水の製造、工業廃水処理など幅広い分野に利用されている。これらの膜による分離において、微生物による分離装置の汚染は、被処理液中の微粒子、ＴＯＣ（全有機炭素）を増加させ、得られる透過水の水質を悪化することや、膜面上で微生物が繁殖したり、あるいは微生物およびその代謝物などからなる有機性物質が膜面に付着したりして、膜の透過性、分離性を低下させるなどの問題を生じる。そのため膜分離装置の殺菌は膜分離を行なう上で重要な技術である。膜分離装置の殺菌法は種々提案されており、一般的には殺菌剤を常時、あるいは間欠的に供給液に添加する方法がとられている。

【０００３】

殺菌剤としては、古くから塩素系の殺菌剤が用いられてきたが、最近では、用いる膜に合せて、クロラミン類、過酸化水素、過酢酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの塩素に代る新しい殺菌方法が提案されている。しかし、その価格および操作の容易さから塩素系殺菌剤が用いられているのが現状である。逆浸透膜はその素材の特徴から塩素などの酸化性物質によって化学的に劣化を生じる。最近では耐酸化剤性の比較的高い膜素材が開発されているがその耐久性も充分なものであるとはいえない。

【０００４】

このため、一般的には塩素系などの殺菌剤を用いて供給液の殺菌を行ない、逆浸透膜に供給する前に還元剤を用い、遊離塩素を還元した後に、分離操作を行うようにしている。ここで還元剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムが広く用いられている。

【０００５】

逆浸透膜装置を安全に運転するため、酸化剤（殺菌剤）が膜装置に流入しないように、膜装置の供給水において残留塩素等の酸化剤濃度あるいはこれに相当する値である酸化還元電位（ＯＲＰ）を測定して、酸化剤の有無を検出し、運転管理を行うのが通常であった。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

従来の装置で問題なく運転されるプラントもあるが、近年の海水淡水化等の装置においては、酸化剤の存在を逆浸透膜の供給水中で検出監視し、その検出器が正常に作動している

にもかかわらず、酸化剤によって膜の性能劣化が生じるという問題のあることが解り、これまでの方法では必ずしも充分でないことが明らかになってきた。この現象は、ポリアミド系の逆浸透膜や、これよりも耐酸化剤性が高いといわれている酢酸セルロース系の膜においても起きていることが明らかとなってきた。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

課題解決のため、本発明は下記の構成を有する。

【０００８】

すなわち、「逆浸透膜を用いて被処理水を透過液と濃縮液とに分離する方法であって、濃縮液中の酸化剤濃度あるいは還元剤濃度を測定することを特徴とする逆浸透膜分離方法」および「被処理液を昇圧するポンプと、昇圧された被処理液を透過液と濃縮液とに分離する逆浸透膜と、濃縮液の酸化剤濃度あるいは還元剤濃度の測定装置とを設けたことを特徴とする逆浸透膜分離装置」に関するものである。

【０００９】

本発明において、逆浸透分離とは、逆浸透膜分離装置を用いて造水、濃縮、分離などの目的で被処理液を透過液と濃縮液に分離することをいう。また、逆浸透膜分離装置とは造水、濃縮、分離などの目的で被処理液を加圧下で逆浸透膜モジュールに供給し、透過液と濃縮液に分離するための装置をいい、通常は逆浸透膜エレメント、圧力容器、加圧ポンプなどで構成される。該逆浸透膜装置に供給される被分離液は通常、殺菌剤、凝集剤、さらに還元剤、ｐＨ調整剤などの薬液添加と、砂濾過、活性炭濾過、保安フィルターなどの前処理が行なわれる。例えば、海水の脱塩の場合には、海水を取込んだ後、沈殿池で粒子などを分離し、またここで殺菌剤を添加して殺菌を行なう。さらに、塩化鉄などの凝集剤を添加して砂濾過を行なう。ろ液は貯槽に貯められ、硫酸などでｐＨを調整した後、高圧ポンプに送られる。この送液中に亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤を添加して殺菌剤を消去し、保安フィルターを通過した後、高圧ポンプで昇圧されて逆浸透膜モジュールに供給される。ただし、これらの前処理は、用いる供給液の種類、用途に応じて適宜取捨選択される。

【００１０】

ここで逆浸透膜とは、被分離混合液中の一部の成分、例えば溶媒を透過させ他の成分を透過させない半透性を有する膜である。その素材には酢酸セルロース系ポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ビニルポリマーなどの高分子素材がよく使用されている。またその膜構造は膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い活性層を有する複合膜がある。膜形態には中空糸、平膜がある。しかし、本発明の方法は、逆浸透膜の素材、膜構造や膜形態によらず利用することができ、いづれも効果がある。代表的な逆浸透膜としては、例えば酢酸セルロース系やポリアミド系の非対称膜およびポリアミド系、ポリ尿素系の活性層を有する複合膜などがあげられる。これらのなかでも、酢酸セルロース系の非対称膜、ポリアミド系の複合膜に本発明の方法が有効であり、さらに芳香族系のポリアミド複合膜では効果が大きい。

【００１１】

酢酸セルロース系の膜としては、酢酸セルロース、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロースの有機
酸エステルの単独もしくはこれらの混合物並びに混合エステルを用いたものが挙げられる。ポリアミド系の膜としては脂肪族、芳香族のポリアミドで線状ポリマー、架橋ポリマーが挙げられる。

【００１２】

逆浸透膜モジュールとは上記逆浸透膜を実際に使用するために形態化したものであり、平膜の場合はスパイラル、チューブラー、プレート・アンド・フレームのモジュールに組み込んで、また中空糸の場合は束ねた上でモジュールに組み込んで使用することができるが、本発明はこれらの逆浸透膜モジュールの形態に左右されるものではない。

【００１３】
一般的に、逆浸透膜装置の前処理の段階で添加される殺菌剤は、供給液中あるいは前処理装置中での菌類、微生物の繁殖、付着などを防ぐために添加されるもので、塩素系殺菌剤、過酸化水素類、過酢酸類、クロラミン類などが使用できる。一般的には、殺菌力の点から酸化性物質が、さらに、価格、殺菌力、取り扱いの容易さなどから、塩素系の殺菌剤を使用することが多い。
【００１４】
殺菌剤の濃度は、用いる供給水の水質にもよるが、一般的に供給液に添加した後の残留有効濃度で０．１～１０ｍｇ／Ｌ程度であり、塩素系殺菌剤においては、あとの還元剤の添加量を減らすためと、殺菌に必要な有効濃度を考え、還元剤添加の直前濃度で、残留塩素濃度として０．１～１ｍｇ／Ｌ程度である。残留塩素とは、遊離塩素と結合塩素の合計をいい、残留塩素の濃度測定はＪＩＳ－Ｋ０１０１に記載されているオルトトリジン法などによって簡単に行なうことができる。
【００１５】
逆浸透膜は酸化力のある殺菌剤、特に塩素系の殺菌剤が直接接触すると膜性能が低下する。特にポリアミド系やポリ尿素系の複合膜は、酢酸セルロース系の非対称膜に比較して耐塩素性が劣り、酢酸セルロース系の非対称膜においてもそのｐＨなど条件によっては大きな性能低下が起こりうる。そこで、実際のプラントの多くでは塩素系殺菌剤の使用時には逆浸透膜に直接塩素が接触するのを防ぐために、被処理液を逆浸透膜モジュールに供給する前に還元剤を添加して残存する殺菌剤を連続的にあるいは一定時間還元することが必要となる。また、クロラミン類など膜性能への影響のない、あるいは少ない殺菌剤の使用時においても運転の安定化、トラブル時の対策のために、還元剤を添加することが好ましい。
【００１６】
還元剤としては、水溶性で、還元性が大きく、逆浸透膜への影響のないものを使用することができる。さらに価格が安価である、取り扱いが容易であるなどの点から、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなどが好ましい。用いる還元剤の濃度は供給液中に残存している殺菌剤を全て消去するのに充分な量が必要である。また、還元剤は供給液中に溶存している酸素とも反応するので、残存殺菌剤と溶存酸素の量、温度やｐＨなどを考慮して、殺菌剤添加量の１～１０倍当量を添加することが好ましい。さらに、殺菌剤を完全に消去することと還元剤の使用量を低減することを考慮すると殺菌剤の１．１～５倍当量の還元剤が好ましい。通常、還元剤は殺菌剤よりも過剰に加えられるので逆浸透膜装置の供給液には未反応の還元剤あるいはその反応生成物が混在している。
【００１７】
還元剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムを用いる場合でも、標準的な海水のように、銅の濃度が２μｇ／Ｌ以下の場合には、酸化性物質の生成は実質的に問題とならないレベルであるが、この濃度を超える場合には、温度、ｐＨ、全溶解性物質の濃度、反応時間、溶存酸素濃度の条件によっても異なるが、多くの場合、酸化性物質が生成される可能性があり、この場合、逆浸透膜の性能が低下する。
【００１８】
本発明者らは、逆浸透膜装置の運転に際して、殺菌剤である塩素などの酸化性物質を還元剤で完全に消去し、且つ逆浸透膜装置の供給水中に酸化剤が検出されていないにもかかわらず、膜性能が低下する問題についてその原因究明と対策について、鋭意検討した結果、銅、コバルトなどのイオンが存在している場合には、これら重金属は膜の種類によらずそのほとんどが膜を透過しないため、濃縮水でその濃度が次第に高くなること（給水中の銅が濃縮されること）と、あるいは逆浸透膜の膜面に付着ないしは沈着した給水中からの供給物である物質からの溶出があることとから、例え逆浸透膜の供給水中に酸化剤が無くとも、逆浸透膜の中を供給水が通過する間に、その膜面でこの重金属が触媒となって還元剤が反応して酸化性物質が生成されることが問題の原因であることを見いだすことに成功した。

【００１９】
このため、逆浸透膜を用いる淡水化装置においては、その逆浸透膜の濃縮水中の酸化剤の存在有無を監視することより、酸化剤が生成される初期の段階で検出可能となり、逆浸透膜の性能劣化を最小限に押さえることができるようになり、非常に効果のあることを見出し、本発明に到達したものである。
【００２０】
濃縮水中の酸化剤の検出方法は、特に規定されるものではないが、通常は酸化還元電位（ＯＲＰ）、または残留塩素の計測する方法が挙げられ、これらの値が大きいほど酸化剤が多く存在していると判定できる。また、逆に還元剤の存在量が少なければ、酸化剤が多いことが推定できるので、還元剤を検出する方法も有効であり、例えば、残存ＳＢＳ（重亜硫酸ナトリウム）濃度を計測することが挙げられ、ＳＢＳが少ないほど還元剤が少なく、即ち酸化剤が多いと判定できる。
【００２１】
また、逆浸透膜の濃縮水中の酸化剤濃度あるいは還元剤濃度の検出データに基づき、警報を出したり、装置の運転を停止し、膜の酸洗浄を実施するなどの、装置全体の運転を制御できるようにすることもできる。前記警報や各種の制御が発動されるべき検出データのレベルは、装置や膜の種類、あるいは水温などの環境条件などに応じて適宜設定されるものであるが、一例を挙げるならば、酸化還元電位（ｐＨ７．０に換算した値）としては、３００ｍＶ以上、好ましくは２５０ｍＶ以上、残留塩素としては、オルトトリジン法で発色（肉眼で０．１ｐｐｍ、装置判定で０．０１ｐｐｍ）が認められる場合、ＳＢＳ量としては０．１ｐｐｍ以下、好ましくは１ｐｐｍ以下、より好ましくは２ｐｐｍ以下のとき、膜の酸洗浄を実施するなどの制御を発動すればよい。これらのパラメータ計測やそのための測定装置を単独で用いても良いし、いくつか複数を組み合わせて用いても良い。また測定手段としては、テレメータ方式の自動測定装置でもよいし、ハンディタイプの測定装置や判定試験器で随時測定しても良いし、その他人の手で試験反応を実施する方法でも良い。
【００２２】
また、供給水側でも測定することを併せることにより、逆浸透膜中での酸化剤の存在の有無をより正確に判断することが出来るのでより好ましい。
【００２３】
なお、洗浄方法としては、前記銅化合物が除去できるものであるのならば特に限定されるものではないが、例えば該銅化合物を溶解できる水溶液、好ましくは酸性水溶液を用いた酸洗浄が挙げられる。酸洗浄としては特に限定されるものではないが、銅化合物の溶解性を考慮するとｐＨ３以下が好ましく、ｐＨ２以下がより好ましい。しかし、あまりｐＨが低すぎると逆浸透膜素材や装置や配管の金属材料などを侵す恐れがあるので材料に応じて適宜ｐＨの下限値を設定すべきである。酸洗浄としては例えば、有機酸または無機酸の水溶液、あるいはそれに塩基性物質を加えて、ｐＨ乃至は緩衝性を調製した溶液を膜の供給水側に流通、循環、乃至は静置させることにより、行われる。
【００２４】
【実施例】
実施例１
図１の装置で、海水を、圧力５６ｋｇ／ｃｍ^2、温度２５℃、回収率４０％、透過水量１２ｍ^3／ｄａｙ、ｐＨ６．７、前処理水中の残留塩素濃度０．５ｍｇ／Ｌ、逆浸透膜供給水中の脱塩素剤ＳＢＳ（$NaHSO_3$）４ｍｇ／Ｌの条件で、逆浸透膜（東レ株式会社製ＳＵ－８１０×４本）を用いて、逆浸透分離処理をした。
【００２５】
上記条件でしばらく運転したところ、濃縮水のＯＲＰが顕著に上昇する現象を捕らえることが出来た（図２実線）。
【００２６】
比較例１
実施例の処理装置において、給水のＯＲＰを測定した。実施例１のＯＲＰ（濃縮水の酸化

還元電位）が顕著に上昇する現象が起きたとき、給水のＯＲＰには、何等変化を検出することは出来なかった（図２点線）。

【００２７】

実施例２

実施例１においてＯＲＰ（濃縮水の酸化還元電位）に顕著な上昇が生じ３００ｍＶに達した時点で装置を停止し、膜の酸洗浄を実施した。即ち、２％クエン酸水溶液をアンモニアでｐＨを２．５に調製した酸性水溶液を２０Ｌ／ｍｉｎの流速で３０分間膜の供給水側に流した。流すのを停止し、３時間半放置した。次に放置した水溶液を３０分間循環させた。以上の酸洗浄処理をしたのち、運転を再開したところ、濃縮水のＯＲＰは低下し、この洗浄前後で、膜の性能はほとんど変化せず、膜の性能を維持することが出来た（図２）。

【００２８】

【発明の効果】

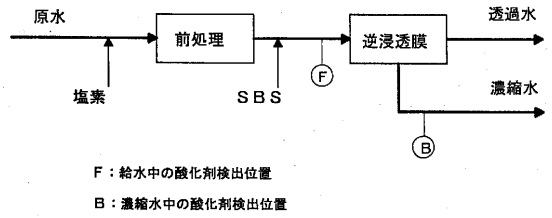
逆浸透膜の濃縮水中の酸化剤の有無を検出することにより、逆浸透膜装置の性能低下を早期に把握できるので、性能の維持安定化ができるようになり、膜の使用期間を延長でき、装置の運転費用の低減化が図れる。

【図面の簡単な説明】

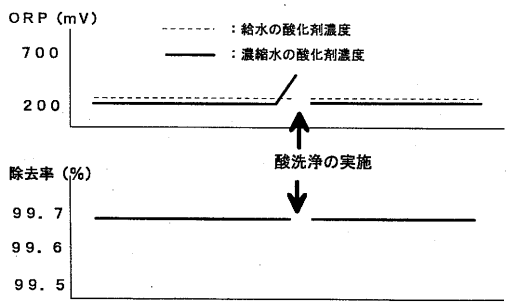
【図１】 逆浸透膜分離装置のフローと酸化剤の検出位置

【図２】 濃縮水及び給水でのＯＲＰ値と膜性能（除去率）

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開昭５４－０７４２８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B01D 61/00-71/56