

(43) 国際公開日
2015 年 6 月 4 日(04.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/080125 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 71/36 (2006.01) *B01D 71/32* (2006.01)
B01D 61/36 (2006.01) *B01D 71/34* (2006.01)
B01D 69/04 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
B01D 69/06 (2006.01) *G21F 9/06* (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) *G21F 9/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081169

(22) 国際出願日: 2014 年 11 月 26 日(26.11.2014)

(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 2013-245495 2013 年 11 月 27 日(27.11.2013) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 山口 篤 (YAMAGUCHI, Atsushi); 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目950番地 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 森田 徹 (MORITA, Toru); 〒5900458 大阪府泉南郡

熊取町朝代西一丁目950番地 住友電気工業
株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

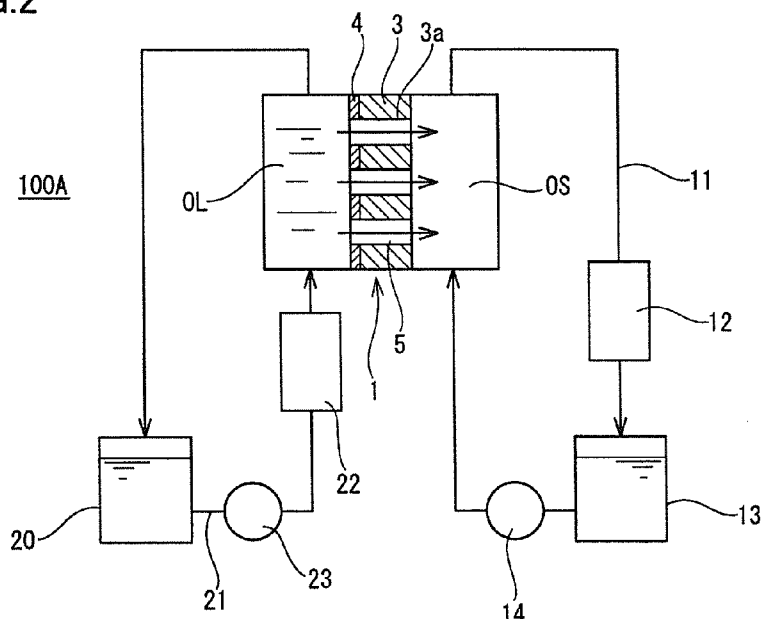
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, TM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TD), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: MEMBRANE DISTILLATION MODULE AND WASTE WATER TREATMENT DEVICE

(54) 発明の名称：膜蒸留モジュールおよび排水処理装置

FIG.2



(57) Abstract: A membrane distillation module and waste water treatment device, wherein purification processing by membrane distillation uses a porous membrane that is provided with an oil repelling layer by way of a substance with oil repelling functionality compounded and fixed on at least one surface of the base film comprising a hydrophobic porous membrane.

(57) 要約: 膜蒸留モジュールおよび排水処理装置であって、疎水性多孔質膜からなる基膜の少なくとも一方の表面に、撥油機能を有する物質を複合固定化して撥油層を設けている多孔質膜を用いて膜蒸留で浄化処理する。

WO 2015/080125 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：膜蒸留モジュールおよび排水処理装置

技術分野

[0001] 本発明は膜蒸留モジュールおよび排水処理装置に関し、特に、高温の含油排水や放射性物質汚染水の浄化処理用として好適に用いられるものである。

背景技術

[0002] 油田、ガス田などから出てくる随伴水、フローバック排水と称される含油排水は、地中の多くのイオン、塩分を含み、かつ採掘したオイルが一部残留し、さらに地中の多くの固形物を含んだ汚染度の高い排水であるため、リサイクルして再利用する場合、更に廃棄処理する場合のいずれも浄化処理する必要がある。

[0003] 一般的な浄化処理方法は、まず重力分離をした後、水中に残る油分を凝集沈殿、砂濾過、ハイドロサイロン、加圧浮上等により除去処理している。さらに、塩分を除去するために、イオン交換樹脂、逆浸透膜、エバポレータ等を用いて精製している。このように、多くの工程が必要となるため、初期コストおよび維持コストが増大する。

[0004] 一方、昨今問題となっている放射性排水等については、数多い放射性核種を吸着する吸着材等の開発が行われているが、妨害物質による性能の変化等があり、また放射性排水中に含まれる油分等による吸着サイトの閉塞等による性能低下など問題が多い。

[0005] 油田随伴水等の処理における多段の工程を１段で実施でき、また、放射性物質の浄化処理もできる方法として、水は透過しないが水蒸気は透過する疎水性多孔質膜を用いた膜蒸留方法がある。本出願人は該膜蒸留方法を用いた造水装置を特開２０１３－３４９２８号公報（特許文献１）で提供している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-34928号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 前記特許文献1で提供しているように、原水として海水、生活排水、井戸水等からなる原水を膜蒸留で浄化して造水する場合は、膜蒸留方法が好適に用いられるが、油分を多く含む含油排水の処理には膜蒸留方法は不適とされている。

[0008] これは、油分を多く含む含油排水では、油分が多孔質膜の表面に付着しやすく、付着した後に散気による膜揺動では容易に脱落せず、油分によって多孔質膜の表面が覆われて、撥水性が低下し、濡れやすくなる。その結果、多孔質膜の空孔に水が侵入し、水の滞留層が形成されて水蒸気が透過できなくなり、膜蒸留による浄水化ができなくなることによる。

[0009] 本発明は前記問題に鑑みてなされたものであり、油分を多く含む含油排水、更に放射性物質汚染排水の浄化処理に膜蒸留を用いても 処理能力を長期持続でき、メンテナンス頻度を少なくすることを課題としている。

課題を解決するための手段

[0010] 前記課題を解決するため、本発明は、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）あるいはPCTFE（ポリクロロトリフルオロエチレン）の撥水性のあるフッ素樹脂からなると共に実用上の最高使用温度が80℃を越える耐熱性を有する疎水性多孔質膜からなる基膜の少なくとも一方の表面に、撥油機能を有する物質を複合固定化して撥油層を設けた多孔質膜を備えていることを特徴とする膜蒸留モジュールを提供している。

[0011] 前記のように、疎水性多孔質膜の表面に撥油層を設けた多孔質膜としているため、排水中に含まれる油分が多孔質膜の表面に付着するのを低減・防止でき、多孔質膜のメンテナンス頻度を低減でき、ランニングコストを低下できると共に、生産性を高めることができる。特に、油分を含む水を多孔質膜に透過させないため、多孔質膜の空孔が油分や異物で閉鎖されず、排水中に

含まれる油分の含有量、異物等の固形物の大小を問わず、高濁度であっても膜蒸留で浄化することができ、精密濾過の場合に必要な多段の前処理工程を不要にできる。

[0012] 前記撥油機能とは、例えば、中空糸膜を100% n-ヘキサンに浸漬、含浸した場合に目視で膜表面の孔に油が進入しない、即ち、濡れないことを言う。また別の指標では、膜の通気性能の変化率が実質的に変化しないことを言う。

[0013] 疎水性多孔質膜の表面に撥油層を設ける方法としては、フッ素化モノマーをまたは更に重合開始剤を溶解させた溶液を調整し、多孔質膜をその溶液に浸漬する方法、あるいは多孔質膜でモジュールを作成後、前記溶液を多孔質内に圧入する方法等により、該溶液を多孔質膜に含浸させた後、溶媒を揮発除去させる方法が採用できる。実施に当たっては、モノマーを溶解させたのち、溶剤で希釈して濃度を適度に設定することで、多孔部を閉塞させることなく適正な量を保持させることができる。一方、すでに重合体となったものを適度な濃度で溶剤に溶解させ、前記疎水性多孔質膜の少なくとも一方の表面に含浸あるいは塗布させた後、乾燥させ或いは貧溶媒で析出させてもよい。これを膜モジュール化した後で実施することでも得ることができる。

[0014] 前記撥油機能を発現する物質は、フッ素化アルキル側鎖を有する重合体から選択される少なくとも1種の高分子であることが好ましい。

[0015] 表面に前記撥油層を設けて撥油機能を持たせた疎水性多孔質膜は、水等の流体は透過しないが、蒸気を透過して膜蒸留に用いられる多孔質膜からなる。具体的には平均孔径が0.01 μm ~ 1 μm の多孔質膜からなり、前記撥油層は疎水性多孔質膜の前記微細孔を閉鎖しない多孔性を持たせ、膜蒸留できる多孔質膜としている。

[0016] また、本発明の膜蒸留用の多孔質膜は気孔率は50%~90%、好ましくは65%~85%さらに望ましくは70~80%とし、厚さは10 μm ~ 5 mm が好ましい。特に疎水性多孔質膜の気孔率が高いほど、前記撥油処理の際に、各孔に均一にフッ素化モノマーや重合体を浸透できる。

- [0017] 前記のように、疎水性多孔質膜からなる基膜は、P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）およびP C T F E（ポリクロロトリフルオロエチレン）を含む実用上の最高仕様温度が100℃を超え、かつ、耐アルカリ性を備えるフッ素系樹脂製の疎水性多孔質膜からなる。即ち、処理する含油排水を水蒸気が発生する高温として多孔質膜に水蒸気を透過させるため、多孔質膜は耐熱性を有することが必要となる。さらに、前記P T F E、P V D FおよびP C T F Eは水接触角が高く疎水性に優れている。よって、表面の撥油機能を発現する物質の部分的な劣化、剥離があっても、水や油の濡れ性が悪く、多孔質膜の空孔に水が侵入せず、膜蒸留を継続できる。
- [0018] かつ、前記P T F E、P V D F、P C T F Eは耐薬品性を備えている。多孔質膜の表面に付着する油分を除去するために、アルカリ性水溶液や酸化剤水溶液による化学洗浄により溶解除去して繰り返し再生させる必要がある。耐アルカリ性、耐酸化性を備えていることで耐久性があり、長期に渡り処理性能を持続させることができる。
- [0019] なかでも、前記疎水性多孔質膜からなる基膜が延伸P T F E多孔質膜であり、前記撥油機能を有する物質のパーフルオロアキシル基を側鎖に有する高分子が前記基膜の少なくとも一方の表面に保持されていることが好ましい。
- [0020] 前記P T F E、P V D FまたはP C T F Eの中でも延伸P T F E多孔質膜が、機械的強度、耐薬品性および撥油ポリマーを保持するのに十分な気孔率を有すること、さらに製造が容易である等から特に好適に用いられる。
- [0021] 本発明の膜蒸留に用いる前記多孔質膜の形態は、（１）中空糸膜、（２）多孔質シートを巻回して巻端をシール固着して筒状としたチューブ状多孔質膜、あるいは（３）不織布の異種材料の両面にラミネートされた多孔質膜の両端を熱融着でシールし袋状としたものの内部にネットの流路材を含む袋状の複合膜であることが好ましい。
- [0022] 前記（１）中空糸膜、（２）チューブ状多孔質膜、または（３）前記複合膜は、前記撥油層をオイル成分またはガス成分を含む排水を流す外面とし、

中空部を処理済み液流路とすることが好ましい。

[0023] 前記のように、(1) 中空糸膜、(2) チューブ状多孔質膜、あるいは(3) 複合膜の中空部を処理済み液流路とすると、処理済み液の流れが良く、偏流が起こりにくく、温度差が均一になり、安定的に温度差を確保して、膜蒸留能力を安定化できる。

[0024] 前記撥油層を設けた外周面に前記高温排水の循環路を設ける一方、内周面に囲まれた中空部を前記冷却水の循環路とすることが好ましい。

[0025] 特に、延伸 P T F E 多孔質膜は耐熱性、強度、耐洗浄薬品性に優れることから最も好適に用いられ、該延伸 P T F E 多孔質膜を前記(1)～(3)の形態として用いることが好ましい。

[0026] 前記各形態の延伸 P T F E 膜自体の、平均孔径は $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ とし、気孔率は 50% 以上、好ましくは 50%～90%、より好ましくは 65%～85% とし、さらに好ましくは 70～80% である。該気孔率としている理由は、水蒸気透過性は気孔率が高いほうが拡散抵抗が小さいため速度がはやく望ましい。また、撥油剤を保持させるにあたって、高い気孔率は比表面積が大きくなるためその保持力が大きくなり、安定的な保持が実現しやすいことに因る。

[0027] 前記(1)の中空糸膜とする場合は内径 $0.5\ \text{mm} \sim 10\ \text{mm}$ 、前記(2)のチューブ状多孔質膜とする場合は内径 $3\ \text{mm} \sim 20\ \text{mm}$ が好ましい。

[0028] また、厚さは、前記(1)の中空糸膜では $0.3 \sim 1\ \text{mm}$ 、(2)のチューブ状多孔質膜では $30\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ 、(3)の複合膜の場合は $10\ \mu\text{m} \sim 5\ \text{mm}$ が好ましい。

[0029] 前記のように、延伸 P T F E 多孔質からなる(1)中空糸膜、(2)チューブ状多孔質膜、あるいは(3)複合膜は、高い強度を有していることが望ましく、25℃での抗張力は、30N 以上、好ましくは 50N 以上であることが好ましい。上限は 150N 程度である。

[0030] 前記抗張力は J I S K 7161 に準拠し、試験体としては中空糸膜そのものを用いた。試験時の引張速度は $100\ \text{mm}/\text{分}$ 、標線間距離は 50 mm

mとして測定した。これにより、前記30N以上とすると、常時高温で運転する膜蒸留においても長期にわたり、膜切れによるリーク等なしに高い信頼性で運転が可能である。

[0031] また、その耐薬品性から、高濃度のアルカリ性洗浄液や耐酸化性洗浄液で繰り返しても処理能力及び強度が低下することがなく、かつ、長期に渡り高性能の浄化機能を持続することができる。

[0032] 前記多孔質膜に蒸気のみを透過させる排水は、オイル成分を200mg/l以上、好ましくは500mg/l以上10000mg/l以下、または運転温度以下で不揮発性でかつ水溶解性の低分子有機物または溶解性塩分を50,000mg/l以上含むものとしている。

[0033] また、前記多孔質膜に蒸気のみを透過する排水は、油分または放射性物質と油分を含むものである。

[0034] 中でも、前記高温含油排水が、SAGD法又はCSS法でオイルサンドから回収した加温ビチューメン混合流体から取り出したビチューメンと分離され、温度が60～150℃である高温含油排水の処理に好適に用いられる。

[0035] 即ち、本発明の膜蒸留モジュールを用いると、オイルサンドから油層内回収法（SAGD法、CSS法）でビチューメンを生産する設備および工程を大幅に縮小でき、かつ、環境上の問題も大幅に低減できる。特に、膜蒸留方法では、排水を加熱して蒸気を発生させる必要があるため、大容量の設備と熱源が必要となり、初期コストおよび維持コストがかかる問題がある。この問題に対して、オイルサンドからビチューメンを取り出す工程で発生する高温含油排水は、加熱しなくとも水蒸気を発生している高温であるため、ランニングコストを大幅に低減できる。かつ、油層内回収法では、オイルサンド層内にある常温では流動しない高粘度の油に対し高温スチームを圧入し、加熱して油の粘度を下げて高温水と油とを回収しており、高温スチームを大量に製造するめに、油生産量の約3倍以上の水が必要となるが、取水量の制限あるため水のリサイクルは必須となっている。この高温スチームを発生させる水として前記膜蒸留した浄化水をリサイクルすると、非常に効率よく利用でき

る。

[0036] さらに、前記含油排水は大量の塩分と固形分を含む排水であり、即ち、油が浮遊する海水等の浄化処理としても好適に用いられる。

[0037] さらに、本発明は前記膜蒸留モジュールを備えた排水処理装置を提供している。

該排水処理装置は、前記膜蒸留モジュールの排水流通側に排水循環管を連結し、該排水循環管を排水槽、循環ポンプおよび加熱器を介設する一方、前記膜蒸留モジュールの処理済み流体側に冷却水循環管を連結し、該冷却水循環管を冷却水槽、循環ポンプおよび冷却器を介設していることが好ましい。

[0038] 前記膜蒸留された処理水中は、油分、ナフテン酸を含む有機物、および塩分、あるいはストロンチウム、セシウムなど無機系の放射性物質が、ほとんど含まれない。処理水質、すなわち「処理開始段階での循環する冷却水中の各物質の水中濃度分析値」対比の増分は、少なくとも1 mg/l未満、さらに0.1 mg/l未満、あるいは検出限界以下となることが期待できる。このように、油分と共に塩分も除去できるため、膜蒸留された処理水を、高純度化でき各種再利用や放流などが実施できる。

発明の効果

[0039] 前述したように、本発明の膜蒸留モジュールを用いると、耐熱性のある疎水性多孔質膜の表面に撥油性機能を保持した撥油層を設けた多孔質膜としているため、排水中に含まれる油分が多孔質膜の表面に付着するのを低減・防止でき、多孔質膜のメンテナンス頻度を低減でき、ランニングコストを低下できると共に、生産性を高めることができる。特に、油分を含む水を多孔質膜に透過させないため、多孔質膜の空孔が油分や異物で閉鎖されない。よって、排水中に含まれる油分の含有量、異物等の固形物の大小を問わず、高濁度であっても膜蒸留が浄化することができ、精密濾過や吸着処理等の場合に必要となる多段の前処理工程を不要にできる。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]第1実施形態の膜蒸留モジュールを示し、(A)は垂直断面図、(B)

は中空糸膜の拡大斜視図、（C）は中空糸膜の集束体の一部拡大断面図である。

[図2]前記膜蒸留モジュールを備えた排水処理装置の全体構成図である。

[図3]排水処理装置の変形例を示す全体構成図である。

[図4]第2実施形態を示し、膜蒸留モジュールに用いるチューブ状多孔膜を示す斜視図である。

[図5]第3実施形態を示し、（A）は従来 of 構成図、（B）は本発明の構成図である。

発明を実施するための形態

[0041] 本発明の実施形態を図面を参照して説明する。

図1に本発明の第1実施形態の膜蒸留モジュールを示す。

[0042] 実施形態の膜蒸留モジュール1は、高温含油排水を膜蒸留で浄化するものである。

膜蒸留モジュール1は膜蒸留する多孔質膜として図1（B）に示す中空糸膜2を用いている。

[0043] 該中空糸膜2は延伸PTFE多孔質膜を基膜3とし、該基膜3の外周面に基膜3の空孔3a（図2に示す）を閉鎖しない態様で、撥油機能を有するフッ素化アルキル側鎖を有する重合体からなる溶液を延伸PTFE多孔質膜に含浸させることにより保持して撥油層4を設けている。

[0044] なお、撥油層4とする撥油性ポリマーは撥油機能を有する物質であればよく、前記フッ素化アルキル側鎖を有する重合体に限定されない。

[0045] 前記撥油層4を基膜3の外周面に設けた前記中空糸膜2は、その平均孔径を水は透過させず、水蒸気だけを透過させるサイズとして膜蒸留用の多孔質膜としている。該平均孔は $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲としている。

[0046] 図1（C）および図2に示すように、中空糸膜2は撥油層4を設けた外周面を高温含油排水OLと接する面とし、中空部を膜透過した処理済み液流路5としている。

[0047] 前記処理済み液流路5となる基膜3の内径は $0.5\text{mm}\sim 4\text{mm}$ 、厚さは

10 μ m ~ 5 mm、気孔率40 ~ 90%、抗張力は30 ~ 150 Nとしている。

[0048] 図1 (A) (C) に示すように、膜蒸留モジュール1は複数本の中空糸膜2を所要間隔(0.5 mm ~ 20 mm)をあけて配置した集束体6とし、該集束体6の上下両端を各中空糸膜2の上下開口2a、2bを開口した状態で上下固定板7、8で固定している。上下固定板7、8にそれぞれキャップ9、10を外嵌し、キャップ9、10に循環冷却管11の両端を接続している。

[0049] かつ、前記上下固定板7と8とを連結する外筒15を取り付けて、集束体6を高温含油排水流通空間18をあけて囲んでいる。該外筒15の上下に排水循環管21と連続した取入口15aと排出口15bを設けている。

[0050] 図2に示すように、前記膜蒸留モジュール1を備えた排水処理装置100Aでは、膜蒸留モジュール1の循環冷却管11に、冷却器12、冷却水槽13、循環ポンプ14を介設している。冷却管12は大気中に配置することで、高温の処理済み液を冷却する冷却管として機能させている。

[0051] また、高温含油排水OLを循環させる排水循環管21に排水貯溜槽20、循環ポンプ23、加熱器22を介設している。

[0052] 図3に示す変形例の排水浄化装置100Bでは、排水貯溜槽20に複数の膜蒸留モジュール1を配置している。

[0053] 図2に示す排水浄化装置100Aおよび図3に示す排水消化装置100Bのいずれも、上下固定板7、8、上下キャップ9、10、さらに外筒25は耐熱性樹脂または金属材で形成し、モジュール全体として耐アルカリ性に優れたものとしている。

[0054] また、前記排水処理装置100A、100Bには記載していないが、アルカリ性水溶液の洗浄液で前記膜モジュール1を洗浄する洗浄装置を付設している。

[0055] 次に、前記膜蒸留モジュール1を備えた排水処理装置の作用について説明する。

なお、排水処理装置 100A、100Bにおける膜蒸留の作用は同じであるため、図2の排水処理装置100Aに基づいて説明する。

[0056] 膜蒸留モジュール1に連続的に供給される水蒸気を発生している高温含油排水OLは、水蒸気のみが多孔質膜からなる中空糸膜2を透過し、中空部の処理済み液流路5に水蒸気OSが流入する。該処理済み液流路5に流入した水蒸気OSは上昇し、上方に連続した循環冷却管11に流入する。該循環冷却管11は大気中に位置させているため、20℃～40℃であり、この循環冷却管11内で水蒸気は急速に冷却され、さらに、下流に設置した冷却器12で必要に応じて冷却して液化し、冷却水槽13に貯溜する。この冷却水槽13内の冷却水を再利用するために取り出して利用しているが、一部の冷却水は循環ポンプ14で取り出して環状冷却管11に送り込み、前記中空糸膜2の中空の処理済み液流路5に流入させ、中空糸膜2を透過する水蒸気と接触させて急速に冷却することが好ましい。

[0057] 前記膜蒸留モジュール1の中空糸膜2は、高温含油排水OLと接触する外周面に撥油層4を設けているため、油分が付着しにくく、付着した油で中空糸膜の空孔を塞ぐのを低減防止でき、処理性能を低減を抑制、防止できる。

[0058] 膜蒸留モジュール1で浄化処理する高温含油排水OLは、オイル成分が200mg/l以上含むものを非水溶性油分含有量を1mg/l未満とすることができる。

[0059] また、膜蒸留モジュール1で浄化処理する高温含油排水OLは、蒸気が発生する高温である場合に特に好適に用いられる。蒸気が発生していない場合は、排水循環管21に介設した加熱器22で蒸気が発生する温度に加熱した後に膜蒸留モジュール1へ供給している。

[0060] 図4に第2実施形態の膜蒸留モジュールを示す。

該膜蒸留モジュールで用いる中空糸膜2Bは、基膜としてPTFE多孔質製の中空糸を用いる代わりに、PTFE多孔質シート30を巻回し、巻端をシール固着して筒状したチューブ状多孔質膜を基膜3Bとして用いている。該基膜3Bの外周面には1実施形態と同様に撥油層4を設ける一方、内周面

に不織布を積層して支持層 31 を設けている。該チューブ状多孔質膜を基膜 3B とする場合、処理済み液流路 5 となる中空部の断面積は第 1 実施形態より大きくできる。

[0061] 他の構成および作用は第 1 実施形態と同様であるため、説明を省略する。

図 5 に第 3 実施形態を示す。

[0062] 第 3 実施形態では、膜蒸留モジュール 1 を備えた排水装置を、本出願人の先願に係わる特開 2010-248431 号公報に開示されたオイルサンドからピチュメンを油層内回収法で回収する工程で用いている。

[0063] 図 5 (A) は前記特開 2010-248431 号公報の図 7 に記載した従来の SAGD 法によるフローにより含油水を再利用処理する工程図である。該工程図に示すように、セバレータ 40 からスキムタンク 41 をへて供給する加温含油含塩排水を枠囲みした浄化装置 45 で浄化した後、ボイラー供給タンク 42 へ供給している。前記浄化装置 45 では、インデュースガスフローテーション、オイルリムーバルフィルタ、ホットライムソフトニング、ウイークアシッドカチオンイオン交換器を処理する多段の工程が必要となっている。

[0064] これに対して、本発明の第 3 実施形態では、図 5 (B) に示すように、前記浄化装置 45 を 1 工程の膜蒸留を利用した前記排水処理装置 100A (または 100B) に置換している。

[0065] 即ち、重力分離するセバレータ 40 からスキムタンク 41 から高温の含油含塩排水を排水処理装置 100A に供給し、膜蒸留モジュール 1 の多孔質膜 2 の撥油層 4 を設けた外面側に高温の含油含塩排水を供給し、多孔質膜 2 を透過した蒸気から高温水を再生し、この浄化した高温水をボイラー供給タンク 42 へ供給している。

[0066] このように、図 5 (A) に示す従来装置に対して本発明の図 5 (B) に示す装置では、多段の排水浄化処理工程を 1 段の工程で行うことができ、設備コストおよびランニングコストを大幅に削減できる。

符号の説明

[0067] 1 膜蒸留モジュール、2 中空糸膜、3 基膜、4 撥油層、5 処理済み液流路、6 集束体、O L 含油排水、O S 処理済み液。

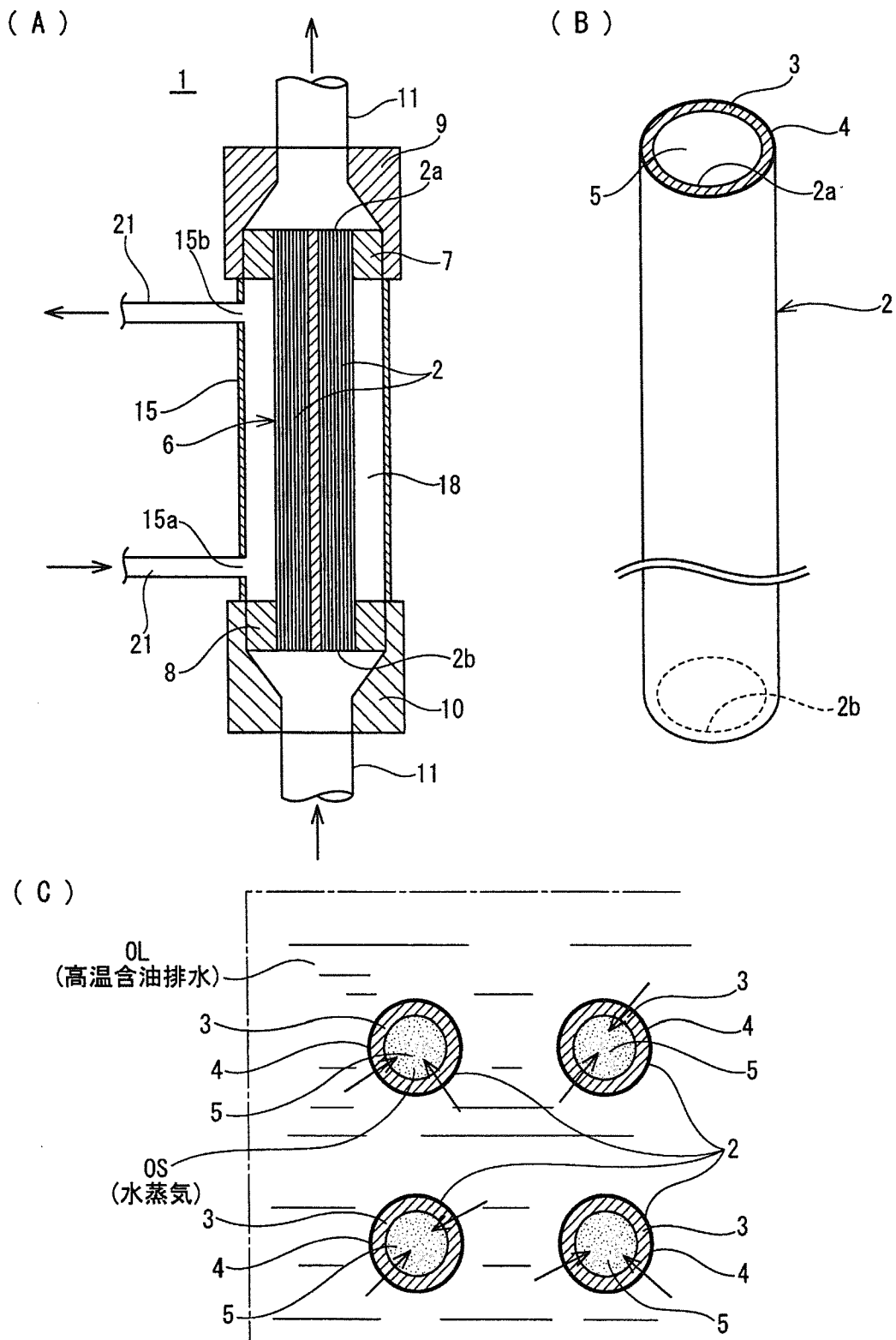
請求の範囲

- [請求項1] P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）あるいはP C T F E（ポリクロロトリフルオロエチレン）の撥水性のあるフッ素樹脂からなると共に実用上の最高使用温度が80℃を越える耐熱性を有する疎水性多孔質膜からなる基膜の少なくとも一方の表面に、撥油機能を有する物質を複合固定化して撥油層を設けた多孔質膜を備えていることを特徴とする、膜蒸留モジュール。
- [請求項2] 前記基膜となる疎水性多孔質膜の気孔率が50%以上である、請求項1に記載の膜蒸留モジュール。
- [請求項3] 前記撥油機能を有する物質が、フッ素化アルキル側鎖を有する重合体から選択される少なくとも1種の高分子である、請求項1または請求項2に記載の膜蒸留モジュール。
- [請求項4] 前記疎水性多孔質膜は、（1）中空糸膜、（2）多孔質シートを巻回して巻端をシール固着して筒状としたチューブ状多孔質膜、または（3）多孔質シート単体あるいは不織布の異種材料の両面にラミネートされ、所定幅にスリットされた2枚の多孔質膜の両端を熱融着でシールしたものの内部にネットの流路材を含む袋状の複合膜からなる、請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の膜蒸留モジュール。
- [請求項5] 前記撥油層を設けた外周面に高温排水の循環路を設ける一方、内周面に囲まれた中空部を冷却水の循環路としている、請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の膜蒸留モジュール。
- [請求項6] 前記多孔質膜に蒸気のみを透過する排水は、オイル成分を200mg/l以上または運転温度以下で不揮発性でかつ水溶解性の低分子有機物または溶解性塩分を50,000mg/l以上含むものとしている、請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の膜蒸留モジュール。
- [請求項7] 前記多孔質膜に蒸気のみを透過する排水は、放射性物質および油分を含む、請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の膜蒸留モジュール。

- [請求項8] 前記排水は、SAGD法又はCSS法でオイルサンドから回収した加温ビチューメン混合流体からビチューメンを分離した後の高温含油排水である、請求項6に記載の膜蒸留モジュール。
- [請求項9] 請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載の膜蒸留モジュールを備えた排水処理装置。
- [請求項10] 前記膜蒸留モジュールの排水流路に排水循環管を連結し、該排水循環管に排水槽、循環ポンプおよび加熱器を介設する一方、前記膜蒸留モジュールの処理済み液流路に冷却水循環管を連結し、該冷却水循環管に冷却水槽、循環ポンプおよび冷却器を介設している、請求項9に記載の排水処理装置。

[図1]

FIG.1



[図2]

FIG.2

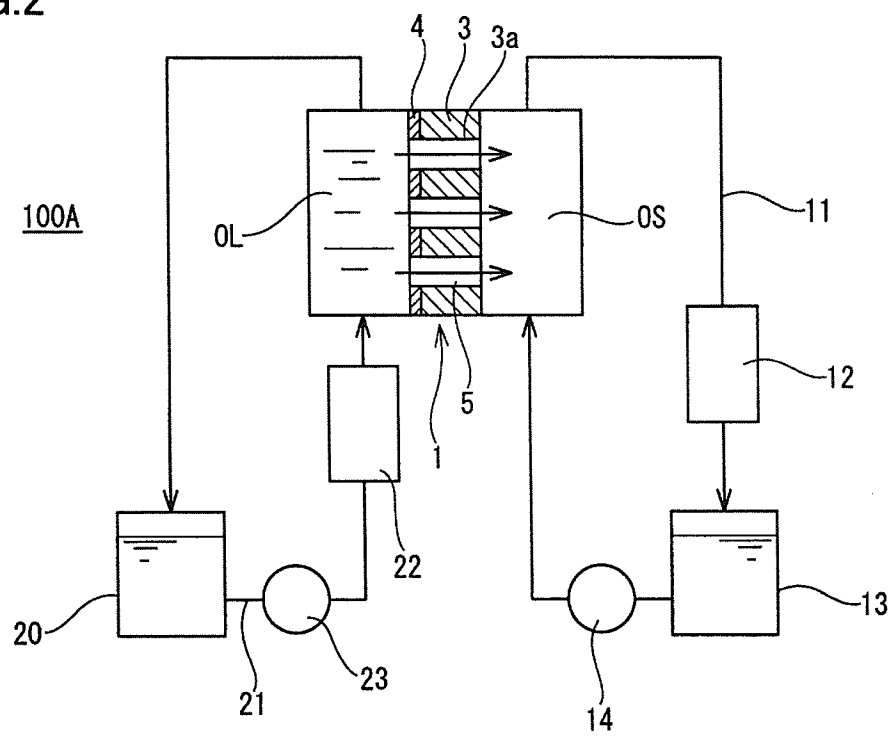


FIG.5

[illegible]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/36(2006.01)i, B01D61/36(2006.01)i, B01D69/04(2006.01)i, B01D69/06(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, B01D71/32(2006.01)i, B01D71/34(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, G21F9/06(2006.01)i, G21F9/08(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)

B01D53/22, B01D61/00-72/82, C02F1/44, C10G1/00-99/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2013-185127 A (Nitto Denko Corp.), 19 September 2013 (19.09.2013), claims 1 to 28; paragraphs [0001] to [0013], [0057] to [0093]; fig. 1 to 8 & WO 2013/133043 A1	1, 3, 6-9 2, 4-5, 10
Y	JP 4-346823 A (Hitachi, Ltd.), 02 December 1992 (02.12.1992), claim 1; paragraphs [0009], [0016]; fig. 1 (Family: none)	2, 5, 10
Y	JP 2010-214245 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), paragraphs [0014], [0020] (Family: none)	4

☒ 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
25 December 2014 (25.12.14)

Date of mailing of the international search report
13 January 2015 (13.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081169

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 6-7644 A (Hitachi, Ltd.), 18 January 1994 (18.01.1994), paragraphs [0001], [0008] to [0012]; fig. 1 (Family: none)	5, 10
Y	JP 2010-75808 A (Toray Industries, Inc.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraphs [0001], [0021]; fig. 4 (Family: none)	5, 10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D71/36(2006.01)i, B01D61/36(2006.01)i, B01D69/04(2006.01)i, B01D69/06(2006.01)i,
B01D69/08(2006.01)i, B01D71/32(2006.01)i, B01D71/34(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i,
G21F9/06(2006.01)i, G21F9/08(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（I P C））

Int.Cl. B01D53/22, B01D61/00-72/82, C02F1/44, C10G1/00-99/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X Y	JP 2013-185127 A（日東電工株式会社）2013.09.19, 請求項 1-28, 【0001】 - 【0013】, 【0057】 - 【0093】, 図 1-8 & WO 2013/133043 A1	1, 3, 6-9 2, 4-5, 10
Y	JP 4-346823 A（株式会社日立製作所）1992.12.02, 請求項 1, 【0009】, 【0016】, 図 1（ファミリーなし）	2, 5, 10
Y	JP 2010-214245 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2010.09.30, 【0014】, 【0020】（ファミリーなし）	4

☒ 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

2 5 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

長谷川 真一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

4 Q

4 0 3 8

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 6-7644 A (株式会社日立製作所) 1994. 01. 18, 【0001】, 【0008】 - 【0012】, 図 1 (ファミリーなし)	5, 10
Y	JP 2010-75808 A (東レ株式会社) 2010. 04. 08, 【0001】, 【0021】, 図 4 (ファミリーなし)	5, 10