



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103768947 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 23

(21) 申请号 201410011104. 2

*C02F 1/44*(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 08. 06

*C02F 1/28*(2006. 01)

*B01D 65/06*(2006. 01)

(30) 优先权数据

2007-205854 2007. 08. 07 JP

2007-284111 2007. 10. 31 JP

2007-284112 2007. 10. 31 JP

2008-092395 2008. 03. 31 JP

2008-092396 2008. 03. 31 JP

(56) 对比文件

JP 2000500387 A, 2000. 01. 18,

WO 9718167 A1, 1997. 05. 22,

KR 20060086293 A, 2006. 07. 31,

审查员 王维

(62) 分案原申请数据

200880102068. 3 2008. 08. 06

(73) 专利权人 栗田工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 多田景二郎 大泽公伸 佐藤茂

池田宏之

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 贾成功

(51) Int. Cl.

*B01D 61/04*(2006. 01)

*B01D 61/16*(2006. 01)

*C02F 9/02*(2006. 01)

*C02F 9/04*(2006. 01)

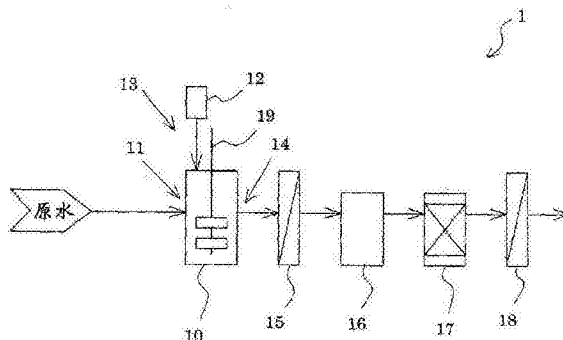
权利要求书1页 说明书31页 附图4页

(54) 发明名称

膜分离方法

(57) 摘要

本发明提供在对被处理水进行膜分离处理时,可以降低被处理水中所含的膜污染物质在膜表面的吸附,降低膜分离性能的劣化的膜分离方法及膜分离装置。在被处理水中添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子,对被处理水进行膜分离处理。



1. 一种膜分离方法,其特征在于,具有以下工序:在被处理水中添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子来进行吸附处理、通过分离膜对该吸附处理了的被处理水进行膜分离处理,所述阳离子性聚合物为选自(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯的酸盐或其季铵盐、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺的酸盐或其季铵盐、二烯丙基二甲基氯化铵的阳离子性单体和交联剂单体的共聚物,或为选自(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯的酸盐或其季铵盐、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺的酸盐或其季铵盐、二烯丙基二甲基氯化铵的阳离子性单体和交联剂单体和选自可与所述阳离子性单体共聚的阴离子性或非离子性单体的单体的共聚物。

2. 如权利要求1所述的膜分离方法,其特征在于,在所述吸附处理时,在被处理水中添加无机凝聚剂。

3. 如权利要求1所述的膜分离方法,其特征在于,所述膜分离处理具有至少利用微滤膜或超滤膜的分离处理,通过该膜分离处理,从被处理水中除去所述吸附处理后的所述粒子。

4. 如权利要求1所述的膜分离方法,其特征在于,所述膜分离处理具有利用至少一段以上的反渗透膜的分离处理。

5. 如权利要求1所述的膜分离方法,其特征在于,在所述吸附处理后,通过对被处理水进行脱离子处理来得到纯水。

6. 如权利要求1所述的膜分离方法,其特征在于,以任意的频率用pH11~14的洗涤液洗涤所述分离膜。

7. 如权利要求6所述的膜分离方法,其特征在于,所述用洗涤液的洗涤为反洗。

8. 如权利要求1所述的膜分离方法,其特征在于,基于所述吸附处理前的所述被处理水的吸光度的测定结果控制所述粒子向所述被处理水中的添加量。

9. 如权利要求8所述的膜分离方法,其特征在于,所述吸光度为对200~400nm的紫外部及500~700nm的可见部的分别1个波长以上测定的值。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的膜分离方法,其特征在于,所述被处理水为含腐殖质水。

## 膜分离方法

[0001] 本申请是申请号为 200880102068.3、申请日为 2008 年 8 月 6 日、发明名称为“膜分离方法及膜分离装置”的专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及在将工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水等的被处理水进行膜分离处理时,可以降低被处理水中所含的膜污染物质在膜表面的吸附、抑制膜分离性能的劣化的膜分离方法及膜分离装置。

### 背景技术

[0003] 作为将工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水等的被处理水进行处理而制成例如纯水等的方法,有将水通过微滤膜(MF膜)、超滤膜(UF膜)、反渗透膜(RO膜)等的膜的膜分离处理的方法。由于工业用水、城市供水、井水等通常含有腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、表面活性剂等合成化学物质等、污染膜的膜污染物质,因此存在如下问题:如果进行膜分离处理,则这些膜污染物质吸附在膜表面,膜分离性能劣化。

[0004] 因此,在膜分离处理之前进行以下方法:进行在被处理水中添加无机凝聚剂及阴离子性的高分子凝聚剂、使膜污染物质凝结等的凝聚处理,通过沉淀或加压浮上等进行固液分离后,将上清液、即除去了膜污染物质的被处理水进行膜分离处理。但是,产生如下新的问题:如果添加高分子凝聚剂,则残留在水中的高分子凝聚剂吸附在后段的膜上而污染膜,使膜的分选性能劣化。

[0005] 作为解决这种问题的方法,本申请人之前申请了如下的凝聚分离方法,即在被处理水中添加无机凝聚剂和高分子凝聚剂,凝聚反应后,在固液分离之前再添加无机凝聚剂,然后进行固液分离(参照专利文献1)。

[0006] 但是,在该专利文献1的方法中,需要在被处理水中添加无机凝聚剂和高分子凝聚剂后、再添加无机凝聚剂的工序,因此,正寻求更简便的方法。

[0007] 专利文献1:特开平11-77062号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明鉴于上述情况,目的在于,提供在对被处理水进行膜分离处理时,可以降低被处理水中所含的膜污染物质在膜表面的吸附、降低膜分离性能的劣化的膜分离方法及膜分离装置。

[0010] 本发明人等为了达到上述目的进行了潜心研究,结果发现,通过在膜分离处理之前在被处理水中添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子,可以达到上述目的,从而完成了本发明。

[0011] 即,本发明的膜分离方法的特征在于,在被处理水中添加由在水中溶胀、实质上不

溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子进行吸附处理,通过分离膜对该吸附处理了的被处理水进行膜分离处理。

[0012] 在此,在所述吸附处理时,优选在被处理水中添加无机凝聚剂。

[0013] 另外,所述膜分离处理也可以具有至少利用微滤膜或超滤膜的分离处理,通过该膜分离处理,从被处理水中除去所述吸附处理了的所述粒子。

[0014] 进而,所述膜分离处理也可以具有利用至少一段以上的反渗透膜的分离处理。

[0015] 而且,也可以在所述吸附处理之后,通过对被处理水进行脱离子处理来得到纯水。

[0016] 另外,也可以以任意的频率用 pH11 ~ 14 的洗涤液洗涤所述分离膜,所述用洗涤液中的洗涤也可以为反洗。

[0017] 进而,也可以基于所述吸附处理前的所述被处理水的吸光度的测定结果控制所述粒子向所述被处理水中的添加量。

[0018] 而且,所述吸光度优选为对 200 ~ 400nm 的紫外部及 500 ~ 700nm 的可见部的分别 1 个波长以上测定的值。

[0019] 另外,所述被处理水也可以为含腐殖质水。

[0020] 也可以为具有以下工序的膜分离方法,即具有:在被处理水中添加凝聚助剂的凝聚助剂添加工序;在该凝聚助剂添加工序后,添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的聚合物粒子添加工序;在该聚合物粒子添加工序后,搅拌被处理水的搅拌工序;在该搅拌工序后,利用分离膜对被处理水进行膜分离处理的膜分离处理工序。

[0021] 而且,所述添加凝聚助剂之前的被处理水的浊度也可以小于 5 度。

[0022] 另外,所述凝聚助剂优选为无机凝聚剂。

[0023] 另外,可以为具有以下工序的膜分离方法,即具有将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中的聚合物粒子添加工序;在该聚合物粒子添加工序后,将被处理水搅拌 10 秒以下的搅拌工序;将该搅拌工序后的被处理水通过分离膜进行膜分离处理的膜分离处理工序。

[0024] 而且,所述添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子之前的被处理水的浊度为 0.1 ~ 30 度,所述膜分离处理后的被处理水的浊度也可以设定为 0.0 ~ 1.0 度。

[0025] 另外,所述搅拌工序中的 GT 值优选为 100000 ~ 300000。

[0026] 进而,也可以在所述聚合物粒子添加工序之前,具有在被处理水中添加无机凝聚剂的无机凝聚剂添加工序。

[0027] 本发明的其它方式为一种膜分离装置,其特征在于,具备:反应槽;将被处理水导入反应槽中的被处理水导入手段;将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子在所述反应槽或反应槽的前段导入而在被处理水中添加所述粒子的聚合物粒子导入手段;将在所述反应槽中进行吸附处理了的被处理水排出的排出手段;对从所述排出手段排出的被处理水通过分离膜进行膜分离处理的膜分离处理手段。

[0028] 另外,也可以作为所述膜分离处理手段具有至少一段以上的反渗透膜、同时还具备在所述反应槽的下游侧对被处理水进行脱离子处理的脱离子处理手段的纯水制造装置。

[0029] 另外,也可以设定为还具有将 pH11 ~ 14 的洗涤液导入所述膜分离处理手段中的

洗涤液导入手段。

[0030] 而且,也可以进一步具备在所述聚合物粒子导入手段的前段测定所述被处理水的吸光度的吸光度测定手段、和基于由所述吸光度测定手段测定的吸光度来控制所述粒子向所述被处理水中的添加量的添加量控制手段。

[0031] 发明的效果

[0032] 通过在被处理水中添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子,可以在该粒子上吸附膜污染物质。而且,如果将该由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子上吸附有膜污染物质的被处理水进行膜分离处理,则与使用现有的高分子凝聚剂或无机凝聚剂的情况相比,在对被处理水进行膜分离处理时,可以降低被处理水中所含的膜污染物质在膜表面的吸附,降低膜分离性能的劣化。另外,在将该由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子上吸附有膜污染物质的被处理水进行膜分离处理的体系中,通过用 pH11 ~ 14 的洗涤液洗涤分离膜,可以除去吸附在分离膜上的膜污染物质,因此可以进一步降低膜分离性能的劣化。

[0033] 而且,通过测定作为被处理水的被处理水的吸光度、根据该吸光度控制由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加量,可以从被处理水中有效地除去溶解性有机物。因此,可以不大量地添加无机凝聚剂而从被处理水中有效地除去溶解性有机物,抑制污泥量或膜污染。

[0034] 另外,通过设定为在被处理水中添加凝聚助剂后添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子、然后进行膜分离处理的方法,即使为浊度低的被处理水也可以进行处理,可以不污染体系内或膜而得到澄清的处理水。

[0035] 而且,根据本发明,即使将凝聚处理被处理水时的搅拌时间缩短为 10 秒以下,也可以使悬浮物(濁質)等充分进行凝聚,可以通过膜分离处理得到悬浮物等少、澄清的处理水。而且,如果缩短搅拌时间,即使在将管道混合器用作搅拌机的情况下,设置面积也比较小,可以谋求膜分离装置的小型化。另外,由于也可以使膜污染物质充分进行凝聚,因此,可以抑制膜的分离性能的劣化,可以连续得到澄清的处理水。

## 附图说明

[0036] 图 1 是实施方式 1 涉及的膜分离装置的概略系统图。

[0037] 图 2 是实施方式 1 涉及的膜分离装置的概略系统图。

[0038] 图 3 是实施方式 2 涉及的膜分离装置的概略系统图。

[0039] 图 4 是表示使用实施方式 3 涉及的膜分离方法的膜分离装置的一例的概略系统图。

[0040] 图 5 是表示使用实施方式 4 涉及的膜分离方法的膜分离装置的一例的概略系统图。

[0041] 图 6 是表示实施方式 4 涉及的 GT 值和 MFF 值的关系的图。

[0042] 符号的说明

[0043] 1、50 膜分离装置、10 反应槽、11 被处理水导入手段、12 药品槽、13 药品导入手段、14 排出手段、15 膜分离处理手段、16 脱碳酸处理手段、17 活性炭处理手段、18 反渗透膜分离处理手段、19 搅拌机 20 处理水槽、21 碱液、22 洗涤液导入手段、23pH 测定手段、30 ~ 33 阀

[0044] 101 膜分离装置、111 原水槽、112 反应槽、113 被处理水导入手段、114 药品槽、115 药品导入手段、116 无机凝聚剂槽、117 无机凝聚剂导入手段、118 排出手段、119 膜分离处理手段、120 脱碳酸处理手段、121 反渗透膜分离处理手段、122 搅拌机、131 吸光度测定手段、132 添加量控制手段

[0045] 201 膜分离装置、210 被处理水导入手段、211 第 1 凝聚槽、212 第 2 凝聚槽、213 凝聚槽、214 凝聚助剂槽、215 凝聚助剂导入手段、216 溶胀性聚合物粒子槽、217 溶胀性聚合物粒子导入手段、218 排出手段、219、220 搅拌机、221 加压浮上手段、222 砂过滤手段、223 膜分离处理手段

[0046] 301 膜分离装置、311 原水槽、312 无机凝聚剂槽、313 无机凝聚剂导入手段、314 溶胀性聚合物粒子槽、315 溶胀性聚合物粒子导入手段、316 管道混合器、321 砂过滤手段、322 膜分离处理手段

### 具体实施方式

[0047] 以下，基于实施方式对本发明进行详细说明。

[0048] (实施方式 1)

[0049] 本实施方式的膜分离方法，为在被处理水中添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子后，对被处理水进行膜分离处理的方法。

[0050] 作为被处理水，可列举例如含有腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、或、表面活性剂等合成化学物质等、将在后段的膜分离处理中使用的膜污染的物质（膜污染物质）的水，具体为工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水（尤其是将来自工厂的废水进行了生物处理的生物处理水）等，但并不限定于这些。需要说明的是，所谓腐殖质，是指因植物等被微生物分解而产生的腐蚀物质，为包含腐殖酸等的物质，含有腐殖质的水具有腐殖质和 / 或来自腐殖质的溶解性 COD 成分、悬浮物质或色度成分。

[0051] 构成添加于被处理水中的粒子的在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物例如具有伯胺、仲胺、叔胺及它们的酸盐、季铵基等的官能团的阳离子性单体和为了获得实质上不溶解于水的交联剂单体的共聚物。作为阳离子性单体的具体例，可列举：(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯的酸盐或其季铵盐、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺的酸盐或其季铵盐、二烯丙基二甲基氯化铵等。作为交联剂单体，可列举亚甲基二丙烯酰胺等二乙烯基单体。另外，也可以为上述阳离子性单体和可与其共聚的阴离子性或非离子性单体的共聚物。作为共聚的阴离子性单体的具体例，可列举：(甲基)丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸及它们的碱金属盐等，其含量必须在共聚物不损害作为阳离子性聚合物的性质的程度上为少量。作为非离子性单体，可列举：(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-甲基-(N,N-二甲基)丙烯酰胺、丙烯腈、苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯或(甲基)丙烯酸乙酯等。各单体可以为 1 种，也可以为多种。需要说明的是，二乙烯基单体等交联剂单体量相对总单体，必须为 0.0001 ~ 0.1 摩尔%，通过使用该量的交联剂单体，可以调整由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的溶胀度或在水中的粒径。而且，作为由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子，例如有市售的 アコジェル C(三井サイテック株式会社制)。另外，可以将 WA20(三菱化学社制)等阴离子交换树脂用作在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物。另外，由在水中溶胀、实质上不溶

解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的平均粒径没有特别限定,反相乳液液体或悬浮状的分散液体中的平均粒径、即在水中不溶胀的状态的平均粒径优选为 100  $\mu\text{m}$  以下,进一步优选为 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$ 。这是因为,粒子越小,被处理水中所含的膜污染物质的吸附效果越高,如果过小,则难以固液分离。

[0052] 上述将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中的方式没有特别限定,例如,可以直接以粒子的方式添加,或也可以以分散于水中的状态、反相乳液液体或悬浮状的分散液体的方式添加。总之,通过在被处理水中添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子,使被处理水进行吸附处理、即被处理水与由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子接触,使被处理水中所含的膜污染物质吸附于粒子上即可。

[0053] 另外,也可以将 2 种以上的由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中。需要说明的是,由于构成上述粒子的阳离子性聚合物在水中溶胀、实质上不溶解于水,因此,由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子也与通常的高分子凝聚剂不同,在水中溶胀、实质上不溶解于水。所谓“基本上不溶解于水”,指得是水溶性的程度为在水中可以作为由阳离子性聚合物构成的粒子存在的程度即可,具体而言,例如 30 $^{\circ}\text{C}$  下的对水的溶解性为 0.1g/L 以下左右即可。另外,该粒子的水中的溶胀度相对在水中不溶胀时的粒径,在水中的粒径为 10 ~ 200 倍左右。

[0054] 在此,对设定为反相乳液液体的方式的由阳离子性聚合物构成的粒子进行以下详细说明,但并不限于该方式。需要说明的是,不是特殊的粒子,而是最一般的反相 (W/O) 乳液聚合物。

[0055] 反相乳液液体含有上述阳离子性聚合物、水、烃液体及表面活性剂。而且,各成分的质量比 (%) 为阳离子性聚合物:水:烃液体:表面活性剂=20 ~ 40:20 ~ 40:20 ~ 40:2 ~ 20,阳离子性聚合物和水的合计质量相对阳离子性聚合物、水、烃液体和表面活性剂的总质量,优选设定为 40 ~ 60 质量 %。

[0056] 作为烃液体,可列举异己烷等的异构链烷烃、正己烷、煤油、矿物油等的脂肪族系的烃液体,但并不限于这些。

[0057] 另外,作为表面活性剂,可列举例如 HLB(亲水亲油平衡值)为 7 ~ 10、碳数 10 ~ 20 的高级脂肪族醇的聚氧乙烯醚或碳数 10 ~ 22 的高级脂肪酸的聚氧乙烯酯。作为前者的实例,可列举:月桂醇、十六烷醇、硬脂醇、油醇等聚氧乙烯(EO 加成摩尔数=3 ~ 10)醚。作为后者的实例,可列举:月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸等聚氧乙烯(EO 加成摩尔数=3 ~ 10)酯。

[0058] 需要说明的是,反相乳液液体可通过将作为阳离子性聚合物的原料的阳离子性单体、交联剂单体和水、烃液体、表面活性剂混合使单体聚合(乳液聚合或悬浮聚合)来得到,但并不限于此,例如,也可以通过在使各种单体进行溶液聚合后用匀化器等粉碎、然后与表面活性剂等分散剂一起添加于烃液体中来得到。

[0059] 将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中时,优选粒子的表面积大。因此,优选在将上述反相乳液液体或悬浮状的分散液体形态的粒子添加于搅拌下的水中而形成使粒子溶胀了的状态后添加于被处理水中。

[0060] 对将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处

理水中的量没有特别限定,相对被处理水中所含的膜污染物质,优选设定为 1 ~ 50 质量 % 左右。另外,添加有由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的被处理水的 pH 没有特别限定,优选设定为低 pH、例如 pH5.0 ~ 7.5 左右。这是因为这时凝聚性特别良好。

[0061] 这样,添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子进行吸附处理后,对被处理水进行膜分离处理。

[0062] 作为膜分离处理,可列举微滤膜(MF膜)、超滤膜(UF膜)、纳滤膜(NF膜)或反渗透膜(RO膜)等。这些膜可以单独使用一段以上,另外,也可以例如设定为用MF膜或UF膜对被处理水进行膜分离处理后、用RO膜进行膜分离处理等、组合各种膜的膜分离处理。

[0063] 在此,作为被处理水的工业用水、城市供水、井水、生物处理水等通常含有腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、表面活性剂等合成化学物质等的膜污染物质,因此如果进行膜分离处理,则存在膜污染物质吸附于膜表面、膜分离性能劣化这样的问题。在本发明中,在膜分离处理之前添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子,因此,在膜污染物质吸附于该粒子上凝聚后进行膜分离处理。因此,可以将生物代谢物等的膜污染物质的溶存有机物浓度低的水进行膜分离处理,因此可以降低膜污染物质在膜上的吸附,抑制膜的分离性能的劣化。

[0064] 另外,在吸附处理时,也可以在被处理水中添加无机凝聚剂。通过添加无机凝聚剂作为膜污染物质的凝聚剂,膜污染物质凝聚,膜污染物质除去效果增大。需要说明的是,无机凝聚剂的添加可以在膜分离处理之前,也可以在将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中之前或之后,另外,也可以与由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子同时添加。无机凝聚剂没有特别限定,可列举例如硫酸铝、聚氯化铝等的铝盐、氯化铁、硫酸亚铁等的铁盐等。另外,无机凝聚剂的添加量也没有特别限定,根据处理的被处理水的性状调整即可,相对被处理水,按铝或铁换算大概为 0.5 ~ 10mg/L。另外,也取决于被处理水的性状,但在使用聚氯化铝(PAC)作为无机凝聚剂的情况下,如果将添加有由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子及无机凝聚剂了的被处理水的 pH 设定为 pH5.0 ~ 7.0 左右,则凝聚为最佳。

[0065] 另外,也可以进一步具有离子交换处理等的脱离子处理。由此,可以得到纯水或超纯水。

[0066] 进而,也可以在膜分离处理之前进行通过沉淀处理或加压浮上处理将含有吸附处理中生成的膜污染物质的由阳离子性聚合物构成的粒子从被处理水中除去的固液分离。沉淀处理或加压浮上处理在将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子、无机凝聚剂添加于被处理水中后,用苛性钠、熟石灰或硫酸等进行 pH 调节,最后,用有机类高分子凝聚剂将悬浊物絮凝化。另外也可以根据需要并用有机凝结剂。有机凝结剂没有特别限定,可列举例如以聚乙烯亚胺、乙二胺环氧氯丙烷缩聚物、聚亚烷基聚胺、二烯丙基二甲基氯化铵或(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯的季铵盐为构成单体的聚合物等、通常在水处理(膜分离处理)中使用的阳离子性有机类聚合物。另外,有机凝结剂的添加量也没有特别限定,根据被处理水的性状调整即可,相对被处理水,按固体成分计大概为 0.01 ~ 10mg/L。而且,有机类高分子凝聚剂也没有特别限定,可以使用在水处理中通常使用的高分子凝聚剂。可列举例如:聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酰胺的共聚

物及它们的碱金属盐等的阴离子类有机类的高分子凝聚剂；聚（甲基）丙烯酰胺等的非离子类的有机类高分子凝聚剂；（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙酯或其季铵盐、二甲基氨基丙基（甲基）丙烯酰胺或其季铵盐等阳离子性单体构成的均聚物、以及这些阳离子性单体和可与其共聚的非离子性单体的共聚物等的阳离子类的有机类高分子凝聚剂。另外，有机类高分子凝聚剂的添加量也没有特别限定，根据处理水的性状调整即可，相对被处理水，按固体成分计大概为 0.01 ~ 10mg/L。

[0067] 需要说明的是，也可以在膜分离处理中将吸附处理后的由阳离子性聚合物构成的粒子从被处理水中除去。例如，可以在利用微滤膜或超滤膜的分离处理中将吸附处理后的由阳离子性聚合物构成的粒子从被处理水中除去。

[0068] 而且，也可以进一步进行脱碳酸处理、活性炭处理等、被处理水的精制处理。

[0069] 另外，也可以根据需要添加凝结剂、杀菌剂、消臭剂、消泡剂、

[0070] 防腐剂等。进而，可以根据需要并用紫外线照射、臭氧处理、生物处理等。

[0071] 如上所述，根据本发明的膜分离方法，在对被处理水进行膜分离处理时，可以降低被处理水中所含的膜污染物质在膜表面的吸附、抑制膜分离性能的劣化。将使用该膜分离方法的膜分离装置的一例示于图 1 的概略系统图。

[0072] 如图 1 所示，膜分离装置 1 具有：反应槽 10、导入被处理水（原水）的泵等的被处理水导入手段 11、从保持由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子等的药品的药品槽 12 将药品导入反应槽 10 中的包括泵等的药品导入手段 13（聚合物粒子导入手段）和将反应槽 10 中进行吸附处理了的被处理水排出的排出手段 14。而且，在反应槽 10 的下游侧依次设置膜分离处理手段 15、脱碳酸处理手段 16 及活性炭处理手段 17、反渗透膜分离处理手段 18。

[0073] 在这种膜分离装置 1 中，首先，将工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水等被处理水（原水）导入反应槽 10 中。而且，保持于药品槽 12 中的由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子等的药品通过药品导入手段 13 被导入反应槽 10 中而被添加到被处理水中。而且，添加有药品的被处理水用搅拌机 19 搅拌，进行吸附处理。接着，通过排出手段 14 将吸附处理了的被处理水从反应槽 10 排出，送到具有 MF 膜的膜分离处理手段 15 中进行膜分离处理，将吸附处理后的由阳离子性聚合物构成的粒子从被处理水中除去。在本发明中，使用由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子将膜污染物质吸附后，用膜分离处理手段 15 进行膜分离处理，因此可以降低膜污染物质在膜表面的吸附、抑制膜分离性能的劣化。

[0074] 接着，将进行膜分离处理了的被处理水送到后段的脱碳酸处理手段 16、及填充有活性炭的活性炭处理手段 17 中，进行脱碳酸处理及活性炭处理。其后，送到具有 RO 膜的反渗透膜分离处理手段 18 中，进行利用 RO 膜的膜分离处理。在该反渗透膜分离处理手段 18 中进行通水的被处理水为使用由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子来吸附膜污染物质的水，进而，为用具有 MF 膜的膜分离处理手段 15 进行膜分离处理后的被处理水，因此为非常澄清的水，可以显著地抑制生物代谢物等的膜污染物质的影响大的 RO 膜的劣化。需要说明的是，如果在反渗透膜分离处理手段 18 中的膜分离处理之前或之后进行离子交换等的脱离子处理，可以得到纯水或超纯水，膜分离装置 1 为纯水制造装置或超纯水制造装置。

[0075] 在图 1 所示的膜分离装置中,示出了将药品导入反应槽 10 中的方式,但也可以使药品添加于导入反应槽 10 中之前的被处理水中。另外,虽然作为膜分离处理手段 15 示出了 MF 膜,但也可以为 UF 膜、RO 膜或 NF 膜等。而且,在上述的图 1 的膜分离装置 1 中,用膜分离处理手段 15 除去吸附处理后的由阳离子性聚合物构成的粒子,但也可以在反应槽 10 中将上述粒子进行沉淀处理或加压浮上处理而从被处理水除去。

[0076] 另外,优选以任意的频率用 pH11 ~ 14 左右、优选 pH12 ~ 13 的洗涤液洗涤分离膜。在本发明中,将使由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子上吸附有膜污染物质的被处理水进行膜分离处理,因此可以降低被处理水中所含的膜污染物质在膜表面的吸附,降低膜分离性能的劣化。但是,如果继续进行膜分离,被认为是由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子引起的固体物质吸附于膜表面。进而,通过用 pH11 ~ 14 左右的洗涤液洗涤分离膜,可以溶解除去吸附于分离膜的上述固体物质,因此可以可靠地抑制膜分离性能的劣化。需要说明的是,通常在分离膜的逆流洗涤(反洗)等中使用的 pH3 ~ 8 左右的洗涤液,在使用由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的本发明中,不能充分除去上述固体物质,但如上所述,通过使用 pH11 ~ 14 左右的高 pH 的洗涤液,可以有效地除去上述固体物质。需要说明的是,在用高 pH 的洗涤液洗涤的情况下,分离膜优选为 PVDF(聚偏氟乙烯)膜等的耐碱性优异的膜。

[0077] 作为 pH11 ~ 14 的洗涤液,可列举例如将氢氧化钠、次氯酸钠等与进行膜分离处理了的被处理水混合而成的溶液,例如,如果为氢氧化钠,则优选将以其为 1 ~ 2 重量%左右的方式与被处理水混合而成的溶液做为洗涤液,如果为次氯酸钠,则优选将以其为 10 ~ 12 重量%左右的方式与被处理水混合而成的溶液做为洗涤液。另外,作为洗涤方法,可应用通常的分离膜的洗涤所使用的方法,具体而言,可列举反洗、冲洗及浸渍洗涤等。

[0078] 洗涤的频率没有特别限定,可以根据被处理水、分离膜的性状适当设定,但例如也可以优选膜分离处理 5 分钟 ~ 3 小时、特别优选 10 ~ 60 分钟后中断膜分离处理,其后,用 pH11 ~ 14 的洗涤液进行反洗等的洗涤优选 10 ~ 120 秒、特别优选 20 ~ 60 秒。需要说明的是,用 pH11 ~ 14 的洗涤液洗涤分离膜后,优选根据需要使用进行膜分离处理了的被处理水或酸等对分离膜进行洗涤及漂洗,由此,使运转再开始时的处理水 pH 不过于升高。

[0079] 将使用具有用 pH11 ~ 14 的洗涤液洗涤该分离膜的工序的膜分离方法的膜分离装置的一例示于图 2 的概略系统图。需要说明的是,对与图 1 相同的结构赋予相同的符号,重复的说明省略一部分。

[0080] 如图 2 所示,膜分离装置 50 具有:反应槽 10;导入被处理水(原水)的泵等的被处理水导入手段 11;从保持由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子等的药品的药品槽 12 将药品导入反应槽 10 中的包括泵等的药品导入手段 13(聚合物粒子导入手段)和将在反应槽 10 中进行吸附处理了的被处理水排出的排出手段 14。而且,在反应槽 10 的下游侧依次设置膜分离处理手段 15 及贮存用膜分离处理手段 15 进行膜分离处理了的被处理水的处理水槽 20。另外,具有将在贮存于处理水槽 20 的被处理水中混合有碱液 21 的洗涤液导入膜分离处理手段 15 中的洗涤液导入手段 22、及测定在贮存于处理水槽 20 的被处理水中混合有碱液 21 的洗涤液的 pH 的 pH 测定手段 23。

[0081] 在这种膜分离装置 50 中,首先,将工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水等被处理水(原水)导入反应槽 10 中。而且,保持于药品槽 12 的由在水中溶胀、实质

上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子等、无机凝聚剂等的药品通过药品导入手段 13 被导入反应槽 10 中而被添加于被处理水中。而且,添加有药品的被处理水用搅拌机 19 搅拌,进行吸附处理。接着,通过排出手段 14 将吸附处理了的被处理水从反应槽 10 排出,送到具有 PVDF 制的 MF 膜的膜分离处理手段 15 中进行膜分离处理,将吸附处理后的由阳离子性聚合物构成的粒子从被处理水中除去。在本发明中,使用由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子将膜污染物质吸附后,用膜分离处理手段 15 进行膜分离处理,因此可以降低膜污染物质在膜表面的吸附,抑制膜分离性能的劣化。接着,进行膜分离处理了的被处理水被贮存于处理水槽 20。

[0082] 在此,膜分离处理手段 15 的 MF 膜等的分离膜,通过膜分离处理逐渐附着由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子引起的固体物质或其它悬浮物等的污染物质,由此膜分离性能劣化。因此,以任意的频率、例如在 14 分钟左右的膜分离处理后、关闭设置在反应槽 10 和膜分离处理手段 15 之间的阀 30 和设置在膜分离处理手段 15 和处理水槽 20 之间的在膜分离处理时打开的阀 31,中断膜分离处理。而且,打开连接处理水槽 20 和膜分离处理手段 15 的另一个阀 32,将在贮存于处理水槽 20 的被处理水中混合有碱液 21 的 pH11 ~ 14 的洗涤液用泵等的洗涤液导入手段 22 导入膜分离处理手段 15 中,使分离膜通过例如 1 分钟左右,由此,用洗涤液反洗分离膜。需要说明的是,洗涤液从膜分离处理手段 15 经由阀 33 作为向膜分离装置 50 外的排水而排出。

[0083] 而且,利用 pH11 ~ 14 的洗涤液的分离膜的洗涤结束后,再打开阀 30 及 31,关闭阀 32 及 33,再开始膜分离处理。这样,通过洗涤分离膜,可以除去吸附于分离膜的膜污染物质,因此可以可靠地抑制膜分离性能的劣化。

[0084] 在图 2 所示的膜分离装置中,用洗涤液进行反洗,但并不限于此,例如,也可以通过使洗涤液在分离膜的膜面以高流速流动来除去膜面的附着物的冲洗。另外,虽然作为膜分离处理手段 15 示出了 MF 膜,但也可以为 UF 膜、RO 膜或 NF 膜等,进而,也可以组合使用这些膜。

[0085] 以下,基于实施例及比较例进一步详细叙述,但本发明并不受这些实施例的任何限定。

[0086] (实施例 1-1)

[0087] 在分别加入有 1000mL 作为被处理水的含有腐殖质、生物代谢物的工业用水的各凝聚罐中,以分别为 0.5、1、2、4、10mg/L 的方式添加作为アコジェル C 的由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子(アコジェル C、三井サイテック社制),进行搅拌。

[0088] 接着,使用多孔板外径 40mm、多孔板上高度 100mm 的布氏漏斗和直径 47mm 的微细孔 0.45  $\mu$ m 的膜滤器(ミリポア社),以多孔板上的空间一直充满水的状态过滤添加有该粒子的被处理水,测定至过滤量为 500ml 的时间 T1(秒)和至过滤量为 1,000mL 的时间 T2(秒),由下述[数 1] 求出各浓度下的 MFF 值。需要说明的是,MFF 值越小,表示测定的被处理水越澄清。另外,在过滤得到的被处理水中,对 MFF 值显示最小值的被处理水,也测定波长 260nm 处的吸光度(E260:有机物浓度指标)。表 1 示出 MFF 的最小值及 MFF 为最小值时的 E260 的值。需要说明的是,用作被处理水的工业用水,通过使用 E260=0.298、高岭土标准液的透射光测定方法的浊度 =22。

[0089] [数 1]

[0090]  $MFF = [T2 - T1] / T1$

[0091] (实施例 1-2)

[0092] 使用阴离子交换树脂(三菱化学社制 WA20、由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子)取代アコジェル C,以分别为 0.5、1、2、4、10、20mg/L 的方式添加阴离子交换树脂,除此之外,进行与实施例 1-1 同样的操作。

[0093] (实施例 1-3)

[0094] 与アコジェル C 一起添加作为无机凝聚剂的聚氯化铝(PAC),除此之外,进行与实施例 1-1 同样的操作。需要说明的是,从アコジェル C 的浓度低的一方依次以为 0.5、1.5、2.5mg/L(as Al) 的方式添加 PAC(10 重量 %as  $Al_2O_3$ ) 聚氯化铝。

[0095] (比较例 1-1)

[0096] 使用聚氯化铝取代アコジェル C,除此之外,进行与实施例 1-1 同样的操作。

[0097] (比较例 1-2)

[0098] 与アコジェル C 一起使用在水中溶胀、实质上不溶解于水的由非离子性聚合物构成的粒子(アコジェル N、三井サイテック社制),除此之外,进行与实施例 1-1 同样的操作。

[0099] 其结果,实施例 1-1 ~ 1-3 及比较例 1-1 ~ 1-2 均伴随着添加浓度的增加 E260 及 MFF 降低,而且如果分别超过某浓度,则大致成为一定值。具体而言,在仅使用无机凝聚剂的比较例 1-1 中,MFF 值的最小值为 1.31,相对于此,在使用由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的实施例 1-1 及实施例 1-2 中,依次为 1.22、1.26,通过由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加,与添加有无机凝聚剂的情况相比,可以使被处理水显著地澄清。因此,得知,如果在添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子后在膜分离处理中使用被处理水,则被处理水更澄清,因此膜的污染受到抑制、可防止膜分离性能的劣化。而且,在添加有由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子及无机凝聚剂的实施例 1-3 中,MFF 值为 1.06,效果特别显著。另外,在使用在水中溶胀、实质上不溶解于水的由非离子性聚合物构成的粒子的比较例 1-2 中,MFF 值高,得不到澄清的被处理水。

[0100] [表 1]

[0101]

	实施例 1-1	实施例 1-2	实施例 1-3	比较例 1-1	比较例 1-2
<b>E260 的最小值(-)</b>	<b>0.101</b>	<b>0.108</b>	<b>0.088</b>	<b>0.110</b>	<b>0.178</b>
<b>MFF 值的最小值(-)</b>	<b>1.22</b>	<b>1.26</b>	<b>1.06</b>	<b>1.31</b>	<b>1.41</b>

[0102] (实施例 1-4)

[0103] 使用与实施例 1-1 相同的工业用水作为被处理水,使用图 1 所示的装置,以为 4mg/L、30mg/L 的方式依次添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子(アコジェル C、三井サイテック社制)及聚氯化铝(PAC),搅拌,生成凝聚物,然后将该添加有粒子及无机凝聚剂的被处理水用 0.45  $\mu m$  的 MF 膜(醋酸纤维素制)进行固液分离,除去

凝聚物,其后,进行在反渗透膜(RO膜)上将处理水进行通水的膜分离处理。测定此时的RO膜间压差上升速度。将结果示于表2。需要说明的是,アコジェルC的浓度(=4mg/L)在实施例1-1中设定为MFF值显示最小值时的浓度,聚氯化铝(PAC)的浓度(=30mg/L)在比较例1-1中设定为MFF值显示最小值时的浓度。

[0104] (比较例1-3)

[0105] 不使用アコジェルC,将聚氯化铝的浓度设定为70mg/L,除此之外,进行与实施例1-4同样的操作。

[0106] 其结果得知,与不使用由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子而仅使用无机凝聚剂的比较例1-3相比,在使用由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的实施例1-4中,可以大幅度地降低RO膜间压差上升速度,在利用RO膜的膜分离处理之前,在被处理水中添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子,由此可以抑制RO膜的分离子性能的劣化。

[0107] [表2]

[0108]

	实施例1-4	比较例1-3
RO膜间压差上升速度(kPa/天)	1.4	1.7

[0109] (实施例1-5)

[0110] 使用与实施例1-1相同的工业用水作为被处理水,使用图2所示的装置,以为2ppm、30ppm的方式依次添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子(アコジェルC、三井サイテック社制)及聚氯化铝(PAC),搅拌,生成凝聚物,然后在0.1 $\mu$ m的MF膜(PVDF制)上将该添加有粒子及无机凝聚剂的被处理水进行通水14分钟,进行固液分离而除去凝聚物。其后,使用在进行利用MF膜的膜分离处理了的被处理水中添加次氯酸而形成pH12的洗涤液,以流速2m/天将上述MF膜反洗1分钟。连续进行该膜分离处理及反洗的工序,测定此时的MF膜间压差。

[0111] 其结果,通水开始时的膜间压差为27kPa,但即使从通水开始经过480小时,膜间压差也小于50kPa,通水量不降低,膜分离处理性能没有劣化。另外确认,通水后经过480小时后的FI值为2.8, MF膜没有损伤。需要说明的是,FI(沾污指数)值为JIS K3802所示的值,主要与反渗透膜组件的沾污有关,为将供给水中的微量的悬浮物进行定量化、即表示供给水的澄清度的指标,用 $FI=[1-T_0/T_{15}] \times [100/15]$  ( $T_0$ :为用标称孔径0.45 $\mu$ m的膜过滤器在206kPa的加压下过滤试样水时的、过滤最初的500mL所需要的时间(sec),  $T_{15}$ : $T_0$ 之后,在相同的状态下继续过滤15分钟(标准值)后,再过滤500mL试样水所需要的时间)表示。

[0112] (实施例1-6)

[0113] 作为反洗的洗涤液,取代在进行利用MF膜的膜分离处理了的被处理水中添加次氯酸而形成pH12的洗涤液,而是使用在进行利用MF膜的膜分离处理了的被处理水中添加次氯酸而形成pH11的洗涤液,除此之外,进行与实施例1-5同样的操作。

[0114] 其结果,通水开始时的膜间压差为20kPa,从通水开始至经过200小时膜间压差为没有问题的值。但是,从通水开始至经过200小时后,即使进行反洗,膜间压差也开始上升,在通水经过420小时后,膜间压差为200kPa。

[0115] (实施方式 2)

[0116] 本实施方式的膜分离方法,为在工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水等的被处理水中添加在水中溶胀、实质上不溶解于水的由阳离子性聚合物构成的粒子进行吸附处理后进行膜分离处理的膜分离方法,基于吸附处理前的被处理水的吸光度的测定结果控制由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子向被处理水中的添加量。

[0117] 作为被处理水,可列举例如含有腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、或表面活性剂等合成化学物质等、将在后段的膜分离处理中使用的膜污染的物质(膜污染物质)的水,具体为工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水(尤其是将来自工厂的废水进行生物处理了的生物处理水)等,但并不限定于这些。

[0118] 构成添加于被处理水中的粒子的在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物例如为具有伯胺、仲胺、叔胺及它们的酸盐、季铵基等的官能团的阳离子性单体和为了获得实质上不溶解于水的交联剂单体的共聚物。作为阳离子性单体的具体例,可列举:(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯的酸盐或其季铵盐、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺的酸盐或其季铵盐、二烯丙基二甲基氯化铵等。作为交联剂单体,可列举亚甲基二丙烯酰胺等的二乙烯基单体。另外,也可以为上述阳离子性单体和可与其共聚的阴离子性或非离子性单体的共聚物。作为共聚的阴离子性单体的具体例,可列举:(甲基)丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸及它们的碱金属盐等,其含量必须在共聚物不损害作为阳离子性聚合物的性质的程度上为少量。作为非离子性单体,可列举:(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-甲基-(N,N-二甲基)丙烯酰胺、丙烯腈、苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯或(甲基)丙烯酸乙酯等。各单体可以为1种,也可以为多种。需要说明的是,二乙烯基单体等的交联剂单体量相对全部单体,必须为0.0001~0.1摩尔%,通过该量,可以调整由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的溶胀度或在水中的粒径。而且,作为由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子,例如有市售的アコジェルC(三井サイテック株式会社制)。另外,可以将WA20(三菱化学社制)等的阴离子交换树脂用作在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物。另外,由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的平均粒径没有特别限定,反相乳液液体或悬浮状的分散液体中的平均粒径、即在水中不溶胀的状态的平均粒径优选为100 μm以下,进一步优选为0.1~10 μm。这是因为,粒子越小,被处理水中所含的腐殖质等膜污染物质等的溶解性有机物的吸附效果越高,如果过小,则难以固液分离。

[0119] 通过将这种由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物的粒子添加于被处理水中,可以使该粒子吸附溶解性有机物,该粒子不溶于水,因此通过将粒子吸附有溶解性有机物的凝聚体进行膜分离处理,可以连粒子一起从被处理水容易地分离除去溶解性有机物。因此,通过将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物的粒子添加于被处理水中,如上述实施方式1所述,与现有的使用高分子凝聚剂或无机凝聚剂的情况相比,在对被处理水进行膜分离处理时,可以降低被处理水中所含的膜污染物质在膜表面的吸附,降低膜分离性能的劣化,同时,不大量地添加无机凝聚剂即可从被处理水除去溶解性有机物。

[0120] 上述将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被

处理水中的方式没有特别限定,例如,可以直接以粒子的方式添加,或也可以以分散于水中的状态或反相乳液液体或悬浮状的分散液体的方式添加。总之,通过在被处理水中添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子,使被处理水进行吸附处理、即被处理水与由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子接触,将被处理水中所含的腐殖质、生物代谢物等的溶解性有机物吸附在粒子上即可。

[0121] 另外,也可以将 2 种以上的由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中。需要说明的是,由于构成上述粒子的阳离子性聚合物在水中溶胀、实质上不溶解于水,因此由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子也与通常的高分子凝聚剂不同,在水中溶胀、实质上不溶解于水。所谓“实质上不溶解于水”,指的是水溶性的程度为在水中可以作为由阳离子性聚合物构成的粒子存在的程度即可,具体而言,例如 30℃ 下的对水的溶解性为 0.1g/L 以下左右即可。另外,该粒子的水中的溶胀度相对在水中不溶胀时的粒径,在水中的粒径为 10 ~ 200 倍左右。

[0122] 在此,对设定为反相乳液液体的方式的由阳离子性聚合物构成的粒子以下进行详细说明,但并不限定于该方式。需要说明的是,不是特殊的粒子,为最一般的反相 (W/O) 乳液聚合物。

[0123] 反相乳液液体含有上述阳离子性聚合物、水、烃液体及表面活性剂。而且,各成分的质量比 (%) 为阳离子性聚合物 : 水 : 烃液体 : 表面活性剂 = 20 ~ 40 : 20 ~ 40 : 20 ~ 40 : 2 ~ 20, 阳离子性聚合物和水的合计质量,相对阳离子性聚合物、水、烃液体和表面活性剂的总质量,优选设定为 40 ~ 60 质量 %。

[0124] 作为烃液体,可列举异己烷等的异构链烷烃、正己烷、煤油、矿物油等的脂肪族系的烃液体,但并不限定于这些。

[0125] 另外,作为表面活性剂,可列举例如 HLB (亲水亲油平衡值) 为 7 ~ 10、碳数 10 ~ 20 的高级脂肪族醇的聚氧乙烯醚或碳数 10 ~ 22 的高级脂肪酸的聚氧乙烯酯。作为前者的实例,可列举:月桂醇、十六烷醇、硬脂醇、油醇等的聚氧乙烯 (EO 加成摩尔数 = 3 ~ 10) 醚。作为后者的实例,可列举:月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸等的聚氧乙烯 (EO 加成摩尔数 = 3 ~ 10) 酯。

[0126] 需要说明的是,反相乳液液体可通过将作为阳离子性聚合物的原料的阳离子性单体、交联剂单体和水、烃液体、表面活性剂混合使单体聚合 (乳液聚合或悬浮聚合) 来得到的,但并不限定于此,例如,也可以通过将各种单体进行溶液聚合后用匀化器等粉碎、然后与表面活性剂等分散剂一起添加在烃液体中来得到。

[0127] 将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中时,优选粒子的表面积大。因此,优选在将上述反相乳液液体或悬浮状的分散液体形态的粒子添加在搅拌下的水中而形成使粒子溶胀了的状态后添加于被处理水中。

[0128] 将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中的量没有特别限定,但相对被处理水中所含的膜污染物质,优选设定为 1 ~ 50 质量 % 左右。

[0129] 而且,在本实施方式中,根据作为被处理水的工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水等的吸光度控制由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加量。具体而言,在吸附处理前测定被处理水的吸光度,基于该测定结果控制

由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加量。详细叙述时,首先,作为添加量控制信息,预先求出被处理水的吸光度和添加量的关系,所述添加量为适于将具有该吸光度的被处理水进行处理的由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加量、即用于使溶解性有机物凝聚的充分的添加量且不过剩的量。而且,在进行水处理(膜分离处理)时测定被处理水的吸光度,基于该吸光度的测定结果和添加量校正信息,控制粒子的添加量。

[0130] 在此,对于被处理水,对 200 ~ 400nm 的紫外部及 500 ~ 700nm 的可见部的分别 1 个波长以上测定的吸光度和溶解性有机物浓度存在下述式所示的相关关系。

[0131] 溶解性有机物浓度 =  $A \times [\text{紫外部吸光度} - \text{可见部吸光度}]$

[0132] 而且,在溶解性有机物浓度和由使用 0.45  $\mu\text{m}$  的膜滤器过滤一定量的试样水所需要的时间(以下称为“KMF 值”)所判断的粒子的最佳添加量之间存在相关关系。因此,通过对紫外部及可见部吸光度分别 1 个波长以上进行测定,可以推算由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的最佳添加量。

[0133] 具体而言,对水质不同的被处理水、例如在不同日期采取的工业用水等的被处理水,预先进行烧杯试验(jar test),求出下述式(I)所示的紫外部吸光度和可见部吸光度之差和粒子的最佳添加浓度的关系式(添加量控制信息)。需要说明的是,式(I)中, A ~ C 为依赖于被处理水的溶解性有机物的浓度等水质的常数, E260 表示波长 260nm 处的吸光度, E660 表示波长 660nm 处的吸光度。而且,在进行水处理时,测定被处理水的吸光度,由吸光度的测定结果和下述式(I)求出粒子的最佳添加浓度,将该最佳添加量的粒子添加于被处理水中。

[0134] 由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加浓度

[0135] =  $A \times (E260 - E660)^B + C$  (I)

[0136] 需要说明的是,在上述的实例中,作为添加量控制信息,例示了求出紫外部吸光度和可见部吸光度之差和粒子的最佳添加浓度的关系式的情况,但并不限于于此,例如,也可以为阈值控制。作为阈值控制,可例示在吸光度小于规定值  $a_1$  时将粒子的添加浓度设定为  $b_1$ 、在吸光度差为规定值  $a_1 \sim a_2$  时将粒子的添加浓度设定为  $b_2$ 、在吸光度差超过规定值  $a_2$  时将粒子的添加浓度设定为  $b_3$  的阈值控制等,但并不限于于此。

[0137] 这样,通过基于被处理水中所含的溶解性有机物量控制由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加量,可以将最佳量的由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中,因此,可以有效地处理被处理水。另外,即使在被处理水的水质变动的情况下,也根据变动后的被处理水的水质添加最佳量的由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子,因此,可以稳定地得到澄清度高的处理水。在此,在特开 2006-272311 号公报中公开有测定被处理水的吸光度、基于该测定结果控制无机凝聚剂的添加量的技术。但是,在特开 2006-272311 号公报中记载的添加无机凝聚剂的方法中存在如下问题:腐殖酸或黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、表面活性剂等合成化学物质等、溶解性有机物的凝聚不充分,该溶解性有机物污染膜,使膜过滤流速下降。而且,如果为了使这种溶解性有机物的凝聚充分而大量地添加无机凝聚剂,则污泥量增加。另外,也产生因无机凝聚剂而污染膜、引起压差上升这样的新问题。另一方面,本实施方式涉及的发明可以解决这些问题。

[0138] 另外,在吸附处理时,也可以在被处理水中添加无机凝聚剂。通过添加无机凝聚剂作为溶解性有机物的凝聚剂,溶解性有机物凝聚,溶解性有机物除去效果增大。需要说明的是,无机凝聚剂的添加可以在膜分离处理之前,也可以在将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中之前或之后,另外,也可以与由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子同时添加。无机凝聚剂没有特别限定,可列举例如硫酸铝、聚氯化铝等的铝盐、氯化铁、硫酸亚铁等的铁盐等。

[0139] 无机凝聚剂的添加量没有特别限定,可以根据处理的被处理水的性状调整,相对被处理水,按铝或铁换算大概为 0.5 ~ 10mg/L,但与由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加量同样,优选基于吸附处理前的被处理水的吸光度的测定结果进行控制。

[0140] 具体而言,对水质不同的被处理水、例如在不同日期采取的工业用水等被处理水,预先进行烧杯试验,求出下述式 (II) 及 (III) 所示的紫外部吸光度和可见部吸光度之差和粒子及无机凝聚剂的最佳添加量的关系式(添加量控制信息)。需要说明的是,式 (II) 及 (III) 中, D ~ I 为依赖于被处理水的溶解性有机物的浓度等水质的常数。而且,在进行水处理时,测定被处理水的吸光度,由吸光度和下述 (II) 及 (III) 求出粒子及无机凝聚剂的最佳添加浓度,将该最佳添加量的粒子及无机凝聚剂添加于被处理水中。

[0141] 由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加浓度

$$[0142] \quad =D \times (E_{260}-E_{660})^E + F \quad (II)$$

$$[0143] \quad \text{无机凝聚剂添加浓度} =G \times (E_{260}-E_{660})^H + I \quad (III)$$

[0144] 进而,也可以根据被处理水的流量使由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加量或无机凝聚剂添加量变动。

[0145] 另外,也可以在吸附处理后测定进行膜分离处理之前的被处理水的凝聚状态,根据该凝聚状态校正由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子或无机凝聚剂的添加量。由此,可以进行非常良好的凝聚处理。需要说明的是,作为测定凝聚状态的方法,可以列举使用对进行了吸附处理的被处理水的凝聚粒子(絮凝物)间的澄清度进行检测的光遮断式微粒子传感器(light shuttering microparticle sensor)或光散射式微粒子传感器等的方法。作为根据凝聚状态校正由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子或无机凝聚剂的添加量的方法,例如在测量作为凝聚状态的浊度的情况下,优选基于该浊度数据,通过在浊度为 J 以上的情况下添加率为 K 倍、在浊度为 L 以上的情况下添加率为 M 倍等、设置阈值来校正上述式 (I) ~ (III) 那样的添加量校正信息。

[0146] 这样,在添加在水中溶胀、实质上不溶解于水的由阳离子性聚合物构成的粒子进行吸附处理后,对被处理水进行膜分离处理。

[0147] 作为膜分离处理,可列举微滤膜(MF膜)、超滤膜(UF膜)、纳滤膜(NF膜)或反渗透膜(RO膜)等。这些膜可以单独使用一段以上,另外,也可以设定为例如用 MF膜或 UF膜对被处理水进行膜分离处理后、用 RO膜进行膜分离处理等、组合各种膜的膜分离处理。在此,作为被处理水的工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水等,通常含有腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、表面活性剂等合成化学物质等的膜污染物质,因此如果进行膜分离处理,存在作为膜污染物质的溶解性有机物吸附于膜表面、膜分离性能劣化的问题。在本发明中,在膜分离处理之前添加由在水中溶胀、实质上不

溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子,因此在作为膜污染物质的溶解性有机物吸附在该粒子上而凝聚后进行膜分离处理。因此,可以将作为膜污染物质的溶解性有机物浓度低的水进行膜分离处理,所以,可以降低膜污染物质在膜上的吸附,抑制膜的分离性能的劣化。

[0148] 另外,也可以在膜分离处理之前进行沉淀处理、加压浮上处理或过滤等。沉淀处理或加压浮上处理在将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子或无机凝聚剂添加于被处理水中后,用苛性钠、熟石灰或硫酸等进行 pH 调整,最后,用有机类高分子凝聚剂将悬浊物絮凝化。另外,也可以根据需要并用有机凝结剂。有机凝结剂没有特别限定,可列举例如以聚乙烯亚胺、乙二胺环氧氯丙烷缩聚物、聚亚烷基聚胺、二烯丙基二甲基氯化铵或(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯的季铵盐为构成单体的聚合物等、通常在水处理(膜分离处理)中使用的阳离子性有机类聚合物。另外,有机凝结剂的添加量也没有特别限定,根据被处理水的性状调整即可,相对被处理水,按固体成分计大概为 0.01 ~ 10mg/L。而且,有机类高分子凝聚剂也没有特别限定,可以使用在水处理中通常使用的高分子凝聚剂。可列举例如:聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酰胺的共聚物、以及、它们的碱金属盐等的阴离子类的有机类高分子凝聚剂;聚(甲基)丙烯酰胺等的非离子类的有机类高分子凝聚剂;(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯或其季铵盐、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺或其季铵盐等的阳离子性单体构成的均聚物及这些阳离子性单体和可与其共聚的非离子性单体的共聚物等的阳离子类的有机类高分子凝聚剂。另外,有机类高分子凝聚剂的添加量也没有特别限定,可以根据处理水的性状调整,相对被处理水,按固体成分计大概为 1 ~ 20mg/L。

[0149] 另外,也可以吸附处理之后,进一步进行脱碳酸处理、活性炭处理等、被处理水的精制处理。另外,也可以进一步具有离子交换处理等的脱离子处理。由此,可以得到纯水或超纯水。

[0150] 另外,也可以根据需要添加凝结剂、杀菌剂、消臭剂、消泡剂、防腐剂等。进而,也可以根据需要并用紫外线照射、臭氧处理、生物处理等。

[0151] 在此,将使用本发明的膜分离方法的膜分离装置的一例示于图 3 的概略系统图中。如图 3 所示,膜分离装置 101 具有:贮存被处理水(工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水等)的原水槽 111、反应槽 112、从原水槽 111 将被处理水导入反应槽 112 的泵等的被处理水导入手段 113、从保持由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子等的药品的药品槽 114 将药品导入反应槽 112 中的包括泵等的药品导入手段 115(聚合物粒子导入手段)和包括从保持无机凝聚剂的无机凝聚剂槽 116 将无机凝聚剂导入反应槽 112 中的包括泵等的无机凝聚剂导入手段 117 和将在反应槽 112 中进行吸附处理了的被处理水排出的排出手段 118。而且,在反应槽 112 的下游侧依次设置膜分离处理手段 119、脱碳酸处理手段 120 及反渗透膜分离处理手段 121。进而,在原水槽 111 中设置测定贮存的被处理水的吸光度的吸光度测定手段 131,设置采集用该吸光度测定手段 131 测定的吸光度数据、算出从药品槽 114 导入反应槽 112 中的由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加量以及从无机凝聚剂槽 116 导入反应槽 112 中的无机凝聚剂的添加量、控制添加量的添加量控制手段 132。在本实施方式中,添加量控制手段 132 具有通过预先将水质不同的各种吸光度的被处理水在烧瓶试验机中使用由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子及无机凝聚剂进行水处理(膜分离处理)而求

出被处理水的吸光度和由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的最佳添加量的关系的式子作为添加量校正信息。而且,在添加量控制手段 132 中,由用吸光度测定手段 131 测定的吸光度数据和该关系式(添加量校正信息)算出最佳添加量,控制由药品导入手段 115 导入的粒子的添加量。另外,同样地,添加量控制手段 132 具有预先将水质不同的各种吸光度的被处理水在烧瓶试验机中使用由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子及无机凝聚剂进行水处理而求出被处理水的吸光度和无机凝聚剂的最佳添加量的关系的式子作为添加量校正信息。而且,在添加量控制手段 132 中,由用吸光度测定手段 131 测定的吸光度数据和该关系式(添加量校正信息)算出最佳添加量,控制由无机凝聚剂导入手段 117 导入的无机凝聚剂的添加量。

[0152] 在这种膜分离装置 101 中,贮存于原水槽 111 中的被处理水的吸光度,通过吸光度测定手段 131 进行测定,作为吸光度数据被送到添加量控制手段 132 中。而且,被处理水通过被处理水导入手段 113 而导入反应槽 112 中,保持于药品槽 114 中的由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子等的药品、保持于无机凝聚剂槽 116 中的无机凝聚剂,通过药品导入手段 115 及无机凝聚剂导入手段 117 而导入反应槽 112 中添加于被处理水中。需要说明的是,由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子及无机凝聚剂的添加量由通过吸光度测定手段 131 测定的吸光度数据用添加量控制手段 132 算出,添加量控制手段 132 控制药品导入手段 115 及无机凝聚剂导入手段 117,以使达到算出的添加量。

[0153] 接着,添加有由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子等的被处理水,用搅拌机 122 搅拌,进行吸附处理。接着,用排出手段 118 将吸附处理了的被处理水从反应槽 112 排出,送到具有 MF 膜的膜分离处理手段 119,进行膜分离处理,从被处理水除去吸附处理后的由阳离子性聚合物构成的粒子。在本发明中,在使用由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子吸附作为膜污染物质的溶解性有机物后用膜分离处理手段 119 进行膜分离处理,因此可以降低膜污染物质在膜表面的吸附,抑制膜分离性能的劣化。

[0154] 接着,进行膜分离处理了的被处理水被送到后段的脱碳酸处理手段 120 中,进行脱碳酸处理。其后,被送到具有 RO 膜的反渗透膜分离处理手段 121 中,进行利用 RO 膜的膜分离处理。在该反渗透膜分离处理手段 121 中进行通水的被处理水,为使用由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子吸附膜污染物质的水,进而为用具有 MF 膜的膜分离处理手段 119 进行膜分离处理后的被处理水,因此为非常澄清的水,可以显著地抑制生物代谢物等的膜污染物质的影响大的 RO 膜的劣化。需要说明的是,如果在反渗透膜分离处理手段 121 中的膜分离处理之前或之后进行离子交换等的脱离子处理,可以得到纯水或超纯水,膜分离装置 101 为纯水制造装置或超纯水制造装置。

[0155] 在图 3 所示的膜分离装置中,示出了将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子、无机凝聚剂等导入反应槽 112 中的方式,但也可以添加于导入反应槽 112 中之前的被处理水中。另外,虽然作为膜分离处理手段 119 示出了 MF 膜,但也可以为 UF 膜、RO 膜或 NF 膜等。进而,在上述的图 3 的膜分离装置 1 中,用膜分离处理手段 119 除去吸附处理后的由阳离子性聚合物构成的粒子,但也可以在反应槽 112 中将粒子进行沉淀处理或加压浮上处理等而从被处理水除去。另外,也可以在脱碳酸处理手段 120 和反渗

透膜分离处理手段 121 之间等进一步进行活性炭处理等。

[0156] 另外,例如,也可以在反应槽 112 或其后续段设置能够测定反应槽 112 内的凝聚状态的传感器(凝聚传感器等),根据该凝聚状态测定数据校正由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子、无机凝聚剂的添加量,或在发生凝聚不良时发出警报信号。需要说明的是,根据该凝聚状态测定数据校正由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子、无机凝聚剂的添加量的控制手段,上述添加量控制手段 132 也可以兼做,另外,也可以另外设置控制手段。

[0157] 以下,基于实施例及比较例进一步详细叙述本实施方式,但本发明并不受这些实施例的任何限定。

[0158] (实施例 2-1)

[0159] 在 5 月的晴天因降雨而水质发生变动的时期(2 周),将含有腐殖质、生物代谢物的工业用水在图 3 的膜分离装置中进行通水,基于原水槽 111 的工业用水的吸光度数据添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子(アコジェル C、三井サイテック社制),进行处理。将通水试验中的原水槽 111 中的工业用水的 E260、アコジェル C 的添加浓度、无机凝聚剂(PAC)的添加浓度、吸附处理后的工业用水的 KMF 值(加上使用直径 47  $\mu\text{m}$  的膜过滤器在真空吸引压力 500mmHg 过滤时的最初的 500mL 过滤时间及其后的 500mL 过滤时间得到的值)、MF 膜的  $\Delta P$  上升速度(MF 膜间压差上升速度)示于表 3。

[0160] 需要说明的是,吸光度使用 S::CAN 传感器(S::CAN 公司制、单元(cell)宽度 35mm),对 260nm 和 660nm 进行测定。另外,反应槽 112 内以 pH 为 6.5 的方式用 pH 调节剂进行调节。另外,根据工业用水的吸光度数据、用添加量控制手段 132 控制アコジェル C 的添加量的关系式如下求出:对在不同的日期采取的工业用水使用アコジェル C 预先进行烧杯试验,由紫外部吸光度(E260)和可见部吸光度(E660)之差和アコジェル C 的最佳添加量的关系求出。求出的关系式示于下述式(1)。

[0161] アコジェル C 的添加浓度 (mg/L)

$$[0162] = 25.13 \times (E260 - E660) - 1.334 \quad (1)$$

[0163] (实施例 2-2)

[0164] 与アコジェル C 一起,以为 30mg/L 一定的方式添加作为无机凝聚剂的聚氯化铝(PAC),除此之外,进行与实施例 2-1 同样的操作。需要说明的是,该实施例 2-2 或以下所示的实施例 2-3 ~ 4 及比较例 2-1 ~ 2-2,与实施例 2-1 相同使用工业用水,因此,与实施例 2-1 并列进行。

[0165] (实施例 2-3)

[0166] 基于下述式(2)添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子,基于下述式(3)添加无机凝聚剂,除此之外,进行与实施例 2-2 同样的操作。需要说明的是,式(2)及式(3)对在不同的日期采取的工业用水使用アコジェル C 及 PAC 预先进行烧杯试验,由紫外部吸光度(E260)和可见部吸光度(E660)之差和アコジェル C 及 PAC 的最佳添加量的关系求出。

[0167] アコジェル C 的添加浓度 (mg/L)

$$[0168] = 20.14 \times (E260 - E660) - 1.06 \quad (2)$$

[0169] PAC 的添加浓度 (mg/L as PAC)

[0170]  $=121.79 \times (E260-E660) - 3.89$  (3)

[0171] (实施例 2-4)

[0172] 在图 3 所示的膜分离装置中,在反应槽 112 的出口附近进一步设置凝聚传感器(栗田工业制、クリピタリ),添加アコジェル C 及 PAC,测定形成絮凝物的工业用水的凝聚度,将アコジェル C 及 PAC 的添加量的控制在式(2)及式(3)中的控制的基础上,设定为使絮凝物和絮凝物之间的浊度(未凝聚的微小胶体引起的浊度)上升 2 度以上时的アコジェル C 及 PAC 的添加量为 1.5 倍的控制,除此之外,进行与实施例 2-3 同样的操作。

[0173] (比较例 2-1)

[0174] 使用 PAC 取代アコジェル C,基于下述式(4)添加 PAC,除此之外,进行与实施例 2-1 同样的操作。

[0175] PAC 的添加浓度 (mg/L as PAC)

[0176]  $=502.6 \times (E260-E660) - 32.7$  (4)

[0177] (比较例 2-2)

[0178] 将アコジェル C 的添加量设定为 4mg/L 的固定的值,除此之外,进行与实施例 2-1 同样的操作。

[0179] 其结果,实施例 2-1 与比较例 2-1 及比较例 2-2 相比,可得到 MF 膜  $\Delta P$  上升速度、KMF 值低、膜过滤性好的水。另外,在比较例 2-1 中,PAC 的使用量增大,污泥的产生增加。而且,在比较例 2-2 中,由于不控制添加量,因此,有时 KFM 值升高。

[0180] 确认为,实施例 2-2 与实施例 2-1 相比,膜过滤性好,通过并用 PAC,膜过滤性提高。另外,在实施例 2-3 中,由于控制アコジェル及 PAC 两者的添加量,因此,与实施例 2-2 相比,膜过滤性进一步提高。而且,在根据凝聚状态进一步控制アコジェル及 PAC 的添加量的实施例 2-4 中,膜过滤性与实施例 2-1 ~ 3 相比,也进一步提高。

[0181] [表 3]

[0182]

	实施例 2-1	实施例 2-2	实施例 2-3	实施例 2-4	比较例 2-1	比较例 2-2
原水 E260 (abs./50mm)	0.073 ~ 0.463					
原水浊度(度)	0.7 ~ 25.6					
PAC 添加浓度 (mg/L as PAC)	0	30	5 ~ 35	5 ~ 52.5	40 ~ 200	0
アコジェル C 添加浓度 (mg/L)	0.5 ~ 10.3	0.5 ~ 10.3	0.4 ~ 8.24	0.4 ~ 12.36	0	4
KFM 值 (g)	87 ~ 101	83 ~ 92	80 ~ 88	80 ~ 84	102 ~ 113	89 ~ 149
MF 膜 $\Delta P$ 上升速 度 (kPa/d)	0.31	0.20	0.15	0.11	0.38	0.67

[0183] (实施方式 3)

[0184] 本实施方式的膜分离方法具有以下工序:在被处理水中添加凝聚助剂的凝聚助剂添加工序;在该凝聚助剂添加工序后,添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的聚合物粒子添加工序;在该聚合物粒子添加工序后搅拌被处理水的搅拌工序;在该搅拌工序后,通过分离膜对被处理水进行膜分离处理的膜分离处理工序。

[0185] 首先,在被处理水中添加凝聚助剂(凝聚助剂添加工序)。作为被处理水,可列举

例如含有悬浮物、腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、或、表面活性剂等合成化学物质等的水，具体为工业用水、城市供水、河水、湖沼水、井水、工厂废水（尤其是将来自工厂的废水进行生物处理了的生物处理水）等。需要说明的是，腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、或、表面活性剂等合成化学物质等，在后段中进行膜分离处理的情况下成为污染膜的物质（膜污染物质）。

[0186] 而且，在本发明中，即使使用浊度（悬浮物（SS）的量）小于5度、例如0.1度以上且小于5度的水作为被处理水，也可以合适地进行处理。维持浊度小于5度的被处理水也可以合适地进行处理而得到澄清的处理水，另外，即使为工业用水、河水等这样的浊度通常高的被处理水，根据水质的变动等，也可以优选对浊度小于5度的水进行处理。需要说明的是，在本说明书中，浊度为利用使用高岭土标准液的透射光测定方法求出的值。

[0187] 作为凝聚助剂，只要为可以使被处理水的浊度增加的凝聚助剂，就没有特别限定，可以列举例如：膨润土或高岭土等的成为悬浮物的成分；硫酸铝、聚氯化铝等的铝盐；氯化铁、硫酸亚铁等的铁盐等的无机凝聚剂，特别优选无机凝聚剂。这是因为，无机凝聚剂也可以发挥作为凝聚剂的功能、从被处理水中除去COD成分、悬浮物，也可以降低在后段添加的由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的添加量。另外，也可以并用多种凝聚助剂。

[0188] 凝聚助剂的添加量没有特别限定，优选以添加凝聚助剂后的被处理水的浊度为5度以上的方式添加，例如为5度～10度、优选5度～7度左右。

[0189] 在凝聚助剂添加工序之后，添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子（聚合物粒子添加工序）。在此，腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、或、表面活性剂等合成化学物质等，用通常的高分子凝聚剂或无机凝聚剂凝聚不充分，难以从被处理水中除去。但是，通过添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子（以下，有时记载为“溶胀性聚合物粒子”），可以良好地使其凝聚。

[0190] 在构成添加在该被处理水中的粒子的在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物例如为具有伯胺、仲胺、叔胺及它们的酸盐、季铵基等的官能团的阳离子性单体和为了获得实质上不溶解于水的交联剂单体的共聚物。作为阳离子性单体的具体例，可列举：（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙酯的酸盐或其季铵盐、二甲基氨基丙基（甲基）丙烯酰胺的酸盐或其季铵盐、二烯丙基二甲基氯化铵等。作为交联剂单体，可列举亚甲基二丙烯酰胺等的二乙烯基单体。另外，也可以为上述阳离子性单体和可与其共聚的阴离子性或非离子性单体的共聚物。作为共聚的阴离子性单体的具体例，可列举：（甲基）丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸及它们的碱金属盐等，其含量必须在不损害共聚物作为阳离子性聚合物的性质的程度上为少量。作为非离子性单体，可列举：（甲基）丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-甲基-(N,N-二甲基)丙烯酰胺、丙烯腈、苯乙烯、（甲基）丙烯酸甲酯或（甲基）丙烯酸乙酯等。各单体可以为1种，也可以为多种。需要说明的是，二乙烯基单体等的交联剂单体量相对全部单体，必须为0.0001～0.1摩尔%，通过该量，可以调整溶胀性聚合物粒子的溶胀度或在水中的粒径。而且，作为溶胀性聚合物粒子，例如有市售的アコジェルC（三井サイテック株式会社制）。另外，也可以将WA20（三菱化学社制）等的阴离子交换树脂用作溶胀性聚合物粒子。另外，溶胀性聚合物粒子的平均粒径没有特别限定，反相乳液液体或

悬浮状的分散液体中的平均粒径、即在水中不溶胀的状态的平均粒径优选为  $100\ \mu\text{m}$  以下，进一步优选为  $0.1 \sim 10\ \mu\text{m}$ 。这是因为，粒子越小，被处理水中所含的悬浮物等的吸附效果越高，如果过小，则难以固液分离。

[0191] 这样，通过将这种在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物的粒子添加于被处理水中，如上述实施方式 1 所述，与现有的使用高分子凝聚剂或无机凝聚剂的情况相比，在对被处理水进行膜分离处理时，可以降低被处理水中所含的膜污染物质在膜表面的吸附，降低膜分离性能的劣化。

[0192] 上述将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中的方式没有特别限定，例如，可以直接以粒子的方式添加，或也可以以分散于水中的状态或反相乳液液体或悬浮状的分散液体的方式添加。总之，通过在被处理水中添加溶胀性聚合物粒子，被处理水与溶胀性聚合物粒子接触，经过后段的搅拌工序使被处理水中所含的悬浮物等吸附在溶胀性聚合物粒子上进行凝聚即可。

[0193] 另外，也可以将 2 种以上的溶胀性聚合物粒子添加于被处理水中。需要说明的是，由于构成溶胀性聚合物粒子的阳离子性聚合物在水中溶胀、实质上不溶解于水，因此，溶胀性聚合物粒子也与通常的高分子凝聚剂不同，在水中溶胀、实质上不溶解于水。所谓“基本上不溶解于水”，指得是水溶性的程度为在水中可以作为由阳离子性聚合物构成的粒子存在的程度即可，具体而言，例如  $30^\circ\text{C}$  下的对水的溶解性为  $0.1\text{g/L}$  以下左右即可。另外，该粒子在水中的溶胀度相对在水中不溶胀时的粒径，在水中的粒径为  $10 \sim 200$  倍左右。

[0194] 在此，对设定为反相乳液液体的方式的由阳离子性聚合物构成的粒子以下进行详细说明，但并不限定于该方式。需要说明的是，不是特殊的粒子，为最一般的反相 (W/O) 乳液聚合物。

[0195] 反相乳液液体含有上述阳离子性聚合物、水、烃液体及表面活性剂。而且，各成分的质量比 (%) 为阳离子性聚合物 : 水 : 烃液体 : 表面活性剂 =  $20 \sim 40 : 20 \sim 40 : 20 \sim 40 : 2 \sim 20$ ，阳离子性聚合物和水的合计质量相对阳离子性聚合物、水、烃液体和表面活性剂的全部质量，优选设定为  $40 \sim 60$  质量 %。

[0196] 作为烃液体，可列举异己烷等的异构链烷烃、正己烷、煤油、矿物油等的脂肪族系的烃液体，但并不限定于这些。

[0197] 另外，作为表面活性剂，可列举例如 HLB (亲水亲油平衡值) 为  $7 \sim 10$ 、碳数  $10 \sim 20$  的高级脂肪族醇的聚氧乙烯醚或碳数  $10 \sim 22$  的高级脂肪酸的聚氧乙烯酯。作为前者的实例，可列举：月桂醇、十六烷醇、硬脂醇、油醇等的聚氧乙烯 (EO 加成摩尔数 =  $3 \sim 10$ ) 醚。作为后者的实例，可列举：月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸等的聚氧乙烯 (EO 加成摩尔数 =  $3 \sim 10$ ) 酯。

[0198] 需要说明的是，反相乳液液体可通过将作为阳离子性聚合物的原料的阳离子性单体、交联剂单体和水、烃液体、表面活性剂混合使单体聚合 (乳液聚合或悬浮聚合) 来得到，但并不限定于此，例如，也可以通过将各种单体进行溶液聚合后用匀化器等粉碎、然后与表面活性剂等分散剂一起添加在烃液体中来得到。

[0199] 在将溶胀性聚合物粒子添加于被处理水中时，优选粒子的表面积大。因此，优选在将上述反相乳液液体或悬浮状的分散液体形态的粒子添加在搅拌下的水中使粒子溶胀了的状态后，添加于被处理水中。

[0200] 将溶胀性聚合物粒子添加于被处理水中的量没有特别限定,相对被处理水中所含的悬浮物或膜污染物质的总量,优选设定为 1 ~ 50 质量 % 左右。

[0201] 另外,可以与聚合物粒子添加工序同时或在后段设置在被处理水中添加无机凝聚剂的工序。通过添加无机凝聚剂作为悬浮物的凝聚剂,悬浮物变得容易凝聚,悬浮物除去效果增大。需要说明的是,在与聚合物粒子添加工序同时或在后段设置在被处理水中添加无机凝聚剂的工序的情况下,优选在设置于聚合物粒子添加工序的前段的凝聚助剂添加工序中添加不是无机凝聚剂的凝聚助剂作为凝聚助剂。无机凝聚剂没有特别限定,可列举例如硫酸铝、聚氯化铝等的铝盐、氯化铁、硫酸亚铁等的铁盐等。另外,无机凝聚剂的添加量也没有特别限定,根据处理的被处理水的性状调整即可,相对被处理水,按铝或铁换算大概为 0.5 ~ 10mg/L。另外,也取决于被处理水的性状,但在使用聚氯化铝 (PAC) 作为无机凝聚剂的情况下,如果将添加有溶胀性聚合物粒子及无机凝聚剂的被处理水的 pH 设定为 pH5.0 ~ 7.0 左右,则凝聚为最佳。

[0202] 在这种聚合物粒子添加工序之后,对被处理水搅拌(搅拌工序)。由此,使悬浮物等完全吸附于溶胀性聚合物粒子上而使悬浮物等凝聚。在此,在聚合物粒子添加工序的前段不进行凝聚助剂添加工序的情况下,被处理水的浊度低时,在添加溶胀性聚合物粒子的凝聚槽的壁面或后段的工序中的沉淀槽的壁面等体系内附着不吸附于悬浮物上的溶胀性聚合物粒子,污染体系内,另外,悬浮物的凝聚变得不充分。如果悬浮物的凝聚不充分,则产生得不到澄清的处理水、在后段的膜分离处理中污染膜这样的问题。悬浮物的凝聚不充分的机制尚未清楚,但如下推测。在不进行凝聚助剂添加工序的情况下,如果被处理水的浊度低,则存在不吸附于悬浮物上的溶胀性聚合物粒子,其附着于凝聚槽或沉淀槽的壁面等体系内。而且,如果溶胀性聚合物附着于壁面等,则在附着的溶胀性聚合物上进一步附着溶胀性聚合物,吸附悬浮物的溶胀性聚合物不足,悬浮物的凝聚变得不充分。

[0203] 另一方面,在本发明中,由于在聚合物粒子添加工序的前段进行凝聚助剂添加工序,因此,可以抑制凝聚槽的壁面等的污染、凝聚不足。

[0204] 在搅拌工序之后,对被处理水进行膜分离处理(膜分离处理工序)。作为膜分离处理,只要可以从被处理水中除去在搅拌工序中生成的悬浮物等的凝聚物,就没有特别限定,可列举微滤膜(MF膜)、超滤膜(UF膜)、纳滤膜(NF膜)或反渗透膜(RO膜)等。这些膜分离处理也可以单独使用一段以上,另外,也可以例如用MF膜或UF膜对被处理水进行膜分离处理后、用RO膜进行膜分离处理等、组合各种的膜分离处理。在此,在进行膜分离处理的情况下,作为被处理水的工业用水、城市供水、河水、湖沼水、井水、工厂废水等,通常含有腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、表面活性剂等合成化学物质等的膜污染物质,因此如果进行膜分离处理,存在膜污染物质吸附于膜表面,膜分离性能劣化这样的问题。在本发明中,在膜分离处理之前添加溶胀性聚合物粒子,因此,在膜污染物质吸附于该粒子上而凝聚后进行膜分离处理。因此,可以将生物代谢物等的膜污染物质的溶存有机物浓度低的水进行膜分离处理,因此可以降低膜污染物质在膜上的吸附,抑制膜的分选性能的劣化,连续得到澄清的处理水。

[0205] 另外,也可以在膜分离处理之前进行沉淀处理、加压浮上处理或过滤等。沉淀处理或加压浮上处理优选用苛性钠、熟石灰或硫酸等进行pH调节,在最后用有机类高分子凝聚剂将悬浊物絮凝化。另外,也可以根据需要并用有机凝结剂。有机凝结剂没有特别限定,可

列举例如以聚乙烯亚胺、乙二胺环氧氯丙烷缩聚物、聚亚烷基聚胺、二烯丙基二甲基氯化铵或(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯的季铵盐为构成单体的聚合物等、通常在水处理中使用的阳离子性有机类聚合物。另外,有机凝结剂的添加量也没有特别限定,根据被处理水的性状调整即可,但相对被处理水,按固体成分计大概为0.01~10mg/L。而且,有机类高分子凝聚剂也没有特别限定,可以使用在水处理中通常使用的高分子凝聚剂。可列举例如:聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酰胺的共聚物、以及、它们的碱金属盐等的阴离子类的有机类高分子凝聚剂;聚(甲基)丙烯酰胺等的非离子类有机类高分子凝聚剂;(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯或其季铵盐、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺或其季铵盐等的阳离子性单体构成的均聚物、以及、这些阳离子性单体和可与其共聚的非离子性单体的共聚物等的阳离子类有机类的高分子凝聚剂。另外,有机类高分子凝聚剂的添加量也没有特别限定,可以根据处理水的性状调整,相对被处理水,按固体成分计大概为0.01~10mg/L。

[0206] 另外,也可以在膜分离处理之后,进一步具有离子交换处理等脱离子处理。由此,可以得到纯水或超纯水。而且,可以进一步进行脱碳酸处理、活性炭处理等、被处理水的精制处理。

[0207] 另外,也可以根据需要添加凝结剂、杀菌剂、消臭剂、消泡剂、防腐剂等。进而,也可以根据需要并用紫外线照射、臭氧处理、生物处理等。

[0208] 如上所述,根据本发明的膜分离方法,在被处理水中添加凝聚助剂之后,在添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子之后进行膜分离处理,由此还可以处理浊度低的被处理水,可以不污染凝聚槽的壁面等而得到澄清的水。

[0209] 将使用该膜分离方法的膜分离装置的一例示于图4的概略系统图中。如图4所示,膜分离装置201具有:导入被处理水(原水)的泵等的被处理水导入手段210、从原水侧依次包括第1凝聚槽211和第2凝聚槽212的凝聚槽213、从保持凝聚助剂的凝聚助剂槽214将凝聚助剂导入第1凝聚槽211中的包括泵等的凝聚助剂导入手段215、从保持溶胀性聚合物粒子的溶胀性聚合物粒子槽216将溶胀性聚合物粒子导入第2凝聚槽212中的包括泵等的溶胀性聚合物粒子导入手段217、将在凝聚槽213中使悬浮物凝聚的被处理水排出的排出手段218。另外,在凝聚槽213中设置搅拌第1凝聚槽211内的被处理水的搅拌机219和搅拌第2凝聚槽212内的被处理水的搅拌机220。而且,在凝聚槽213的下游侧依次设置加压浮上手段221、砂过滤手段222以及具有MF膜的膜分离处理手段223。

[0210] 在这种膜分离装置201中,首先,将工业用水、城市供水、河水、湖沼水、井水、工厂废水等的被处理水(原水)导入第1凝聚槽211中。而且,通过凝聚助剂导入手段215将保持于凝聚助剂槽214中的凝聚助剂导入第1凝聚槽211中、添加于被处理水中,通过搅拌机219搅拌该被处理水。接着,将被处理水导入第2凝聚槽212中。而且,通过溶胀性聚合物粒子导入手段217将保持于溶胀性聚合物粒子槽216中的溶胀性聚合物粒子导入第2凝聚槽212中、添加于被处理水中,通过搅拌机220搅拌该被处理水。由此,被处理水含有的悬浮物或膜污染物质吸附于溶胀性聚合物粒子上而凝聚,形成凝聚物。接着,形成有凝聚物的被处理水用排出手段218从凝聚槽213排出,通过加压浮上手段221、砂过滤手段222及具有MF膜的膜分离处理手段223进行膜分离处理,除去凝聚物,得到澄清的处理水。

[0211] 在本实施方式中,在添加凝聚助剂后添加溶胀性聚合物粒子,因此,可以抑制第2

凝聚槽 212 的壁面等的膜分离装置 201 的体系内的污染,另外,悬浮物的凝聚也可以充分进行,因此可以得到澄清的处理水。进而,在图 4 所示的膜分离装置中,在使用溶胀性聚合物粒子使膜污染物质凝聚后进行膜分离处理,因此可以降低膜污染物质在膜表面的吸附,抑制膜分离性能的劣化,连续得到澄清的处理水。

[0212] 需要说明的是,在图 4 所示的膜分离装置中,设定为包括第 1 凝聚槽 211 和第 2 凝聚槽 212 的槽结构,但也可以设定为在配管内搅拌一个或两个凝聚槽的结构。另外,虽然作为膜分离处理手段 223 示出了 MF 膜,但也可以为 UF 膜、RO 膜或 NF 膜等。

[0213] 以下,基于实施例及比较例进一步详细叙述本实施方式,但本发明并不受该实施例的任何限定。

[0214] (实施例 3-1)

[0215] 将含有腐殖质或生物代谢物、利用使用高岭土标准液的透过光测定方法的浊度为 1.2 ~ 4.8 度、波长 260nm 处的吸光度 (E260 : 有机物浓度指标) 在 0.187 ~ 0.345 变动的工业用水作为被处理水 (原水),使用图 4 所示的包括具有凝聚槽、加压浮上手段、砂过滤手段、MF 膜 (0.45  $\mu\text{m}$ 、醋酸纤维素制) 的膜分离处理手段的膜分离装置,在第 1 凝聚槽中添加高岭土 (キシダ化学社制、300 目 (100%)),在第 2 凝聚槽中添加溶胀性聚合物粒子 (アコジェル C、三井サイテック社制),进行 1 个月水处理。需要说明的是,高岭土以第 1 凝聚槽中的被处理水的悬浮物为 5 度的量进行添加,另外,アコジェル C 以相对第 2 凝聚槽中的被处理水为 4mg/L 的量进行添加。

[0216] 进行水处理的 1 个月期间,对砂过滤后的被处理水求出 TOC 浓度及浊度,另外,对用 MF 膜进行处理后的被处理水求出 MFF 值。将结果示于表 4。需要说明的是,TOC 浓度利用湿式氧化红外吸收法求出,浊度利用使用高岭土标准液的透过光测定方法求出。另外,MFF 值使用多孔板外径 40mm、多孔板上高度 100mm 的布氏漏斗和直径 47mm 的微细孔 0.45  $\mu\text{m}$  的膜滤器 (ミリポア社制),以多孔板上的空间一直充满水的状态进行过滤,测定至过滤量为 500ml 的时间 T1 (秒) 和至过滤量为 1,000ml 的时间 T2 (秒),由下述式求出。需要说明的是,MFF 值越小,表示测定的被处理水越澄清。进而,目视观察进行 1 个月水处理后的膜分离装置内的壁面。

[0217] [数 2]

[0218]  $MFF = (T2 - T1) / T1$

[0219] (实施例 3-2)

[0220] 使用工业用聚氯化铝 (PAC) 取代高岭土,相对第 1 凝聚槽中的被处理水添加 30mg/L 的量的 PAC,除此之外,进行与实施例 3-1 同样的操作。

[0221] (比较例 3-1)

[0222] 除不添加高岭土之外,进行与实施例 3-1 同样的操作。

[0223] 其结果,在实施例 3-1 及实施例 3-2 中,在第 2 凝聚槽的壁面等膜分离装置内没有附着溶胀性聚合物粒子,第 2 凝聚槽没有被污染。

[0224] 另外,在实施例 3-1 及实施例 3-2 中,可以将砂过滤后的被处理水的 TOC 浓度及浊度维持在低值。因此确认为,通过溶胀性聚合物粒子,悬浮物的凝聚良好地连续进行。

[0225] 进而确认为,在实施例 3-1 及实施例 3-2 中,MF 膜处理后的被处理水的 MFF 值也可以维持在低值,可以连续可靠地得到澄清的处理水。需要说明的是,即使通水 1 个月后,

MF 膜也没有被污染。

[0226] 另一方面,在添加溶胀性聚合物粒子的前段不添加凝聚助剂的比较例 3 中,第 2 凝聚槽的壁面附着溶胀性聚合物粒子。另外,砂过滤后的被处理水的 TOC 浓度及浊度或 MF 膜处理后的被处理水的 MFF 值,与实施例 3-1 及实施例 3-2 相比,有时升高。因此,由于溶胀性聚合物粒子附着于凝聚槽的壁面,因此,有时悬浮物的凝聚变得不充分,作为 MF 膜处理后的处理水,不能连续得到澄清的处理水。另外,MF 膜也被污染。

[0227] [表 4]

[0228]

	实施例 3-1	实施例 3-2	比较例 3-1
原水 E260 (abs./50mm)	0.187 ~ 0.345		
原水浊度(度)	1.2 ~ 4.8		
第 2 凝聚槽的污染	无	无	有
砂过滤后的被处理水 TOC (mg/L)	0.55 ~ 0.71	0.49 ~ 0.58	0.56 ~ 0.88
砂过滤后的被处理水浊度(度)	0.01 ~ 0.13	0.01 ~ 0.09	0.01 ~ 1.89
MF 膜处理后的被处理水 MFF 值 (-)	1.08 ~ 1.23	1.09 ~ 1.19	1.13 ~ 1.77

[0229] (实施方式 4)

[0230] 本发明的膜分离方法具有以下工序:将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中的聚合物粒子添加工序;在该聚合物粒子添加工序后,将被处理水搅拌 10 秒以下的搅拌工序;将该搅拌工序后的被处理水通过分离膜进行膜分离处理的膜分离处理工序。

[0231] 首先,将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中(聚合物粒子添加工序)。

[0232] 作为被处理水,可列举例如含有悬浮物、腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、或、表面活性剂等合成化学物质等的水,具体为工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水(尤其是将来自工厂的废水进行了生物处理的生物处理水)等。需要说明的是,在腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等生物代谢物、或、表面活性剂等合成化学物质等在后段中进行膜分离处理的情况下,成为污染膜的物质(膜污染物质)。在此,腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、或、表面活性剂等合成化学物质等在通常的高分子凝聚剂或无机凝聚剂作用下凝聚不充分,难以从被处理水中除去。但是,在本发明中,通过添加由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子(以下,有时记载为“溶胀性聚合物粒子”),可以良好地使其凝聚。

[0233] 而且,在本发明中,即使使用浊度(悬浮物(SS)的量)为 0.1 ~ 30 度的水作为被处理水(原水),也可以得到澄清的水、例如浊度为 0.0 ~ 1.0 度的处理水。需要说明的是,在本说明书中,浊度为通过使用高岭土标准液的透过光测定方法求出的值。

[0234] 在构成添加于该被处理水中的粒子的在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物例如为具有伯胺、仲胺、叔胺及它们的酸盐、季铵基等的官能团的阳离子性单体和为

了获得基本上不溶解于水的交联剂单体的共聚物。作为阳离子性单体的具体例,可列举:(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯的酸盐或其季铵盐、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺的酸盐或其季铵盐、二烯丙基二甲基氯化铵等。作为交联剂单体,可列举亚甲基二丙烯酰胺等的二乙烯基单体。另外,也可以为上述阳离子性单体和可与其共聚的阴离子性或非离子性单体的共聚物。作为共聚的阴离子性单体的具体例,可列举:(甲基)丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸及它们的碱金属盐等,其含量必须为在不损害共聚物作为阳离子性聚合物的性质的程度上少量。作为非离子性单体,可列举:(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-甲基-(N,N-二甲基)丙烯酰胺、丙烯腈、苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯或(甲基)丙烯酸乙酯等。各单体可以为1种,也可以为多种。需要说明的是,二乙烯基单体等的交联剂单体量相对全部单体,必须为0.0001~0.1摩尔%,通过该量,可以调整溶胀性聚合物粒子的溶胀度或在水中的粒径。而且,作为溶胀性聚合物粒子,例如有市售的アコジェルC(三井サイテック株式会社制)。另外,也可以将WA20(三菱化学社制)等的阴离子交换树脂用作溶胀性聚合物粒子。另外,溶胀性聚合物粒子的平均粒径没有特别限定,反相乳液液体或悬浮状的分散液体中的平均粒径、即在水中不溶胀的状态的平均粒径优选为100 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为0.1~10 $\mu\text{m}$ 。这是因为,粒子越小,被处理水中所含的悬浮物等的吸附效果越高,如果过小,则难以固液分离。

[0235] 这样,通过将在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物的粒子添加于被处理水中,如上述实施方式1所述,与现有的使用高分子凝聚剂或无机凝聚剂的情况相比,在对被处理水进行膜分离处理时,可以降低被处理水中所含的膜污染物质在膜表面的吸附,降低膜分离性能的劣化。

[0236] 上述将由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子添加于被处理水中的方式没有特别限定,例如,可以直接以粒子的方式添加,另外,也可以以分散于水中的状态或反相乳液液体或悬浮状的分散液体的方式添加。总之,通过在被处理水中添加溶胀性聚合物粒子,被处理水与溶胀性聚合物粒子接触,经过后段的搅拌工序使被处理水中所含的悬浮物等吸附于溶胀性聚合物粒子进行凝聚即可。

[0237] 另外,也可以将2种以上的溶胀性聚合物粒子添加于被处理水中。需要说明的是,由于构成溶胀性聚合物粒子的阳离子性聚合物在水中溶胀、实质上不溶解于水,因此,溶胀性聚合物粒子也与通常的高分子凝聚剂不同,在水中溶胀、实质上不溶解于水。所谓“基本上不溶解于水”,指得是水溶性的程度为在水中可以作为由阳离子性聚合物构成的粒子存在的程度即可,具体而言,例如30 $^{\circ}\text{C}$ 下的对水的溶解性为0.1g/L以下左右即可。另外,该粒子的水中的溶胀度相对在水中不溶胀时的粒径,在水中的粒径为10~200倍左右。

[0238] 在此,对设定为反相乳液液体的方式的由阳离子性聚合物构成的粒子以下进行详细说明,但并不限定于该方式。需要说明的是,不是特殊的粒子,为最一般的反相(W/O)乳液聚合物。

[0239] 反相乳液液体含有上述阳离子性聚合物、水、烃液体及表面活性剂。而且,各成分的质量比(%)为阳离子性聚合物:水:烃液体:表面活性剂=20~40:20~40:20~40:2~20,阳离子性聚合物和水的合计质量相对阳离子性聚合物、水、烃液体和表面活性剂的总质量,优选设定为40~60质量%。

[0240] 作为烃液体,可列举异己烷等的异构链烷烃、正己烷、煤油、矿物油等的脂肪族系

的烃液体,但并不限于这些。

[0241] 另外,作为表面活性剂,可列举例如 HLB(亲水亲油平衡值)为 7~10、碳数 10~20 的高级脂肪族醇的聚氧乙烯醚或碳数 10~22 的高级脂肪酸的聚氧乙烯酯。作为前者的实例,可列举:月桂醇、十六烷醇、硬脂醇、油醇等聚氧乙烯(EO 加成摩尔数=3~10)醚。作为后者的实例,可列举:月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸等聚氧乙烯(EO 加成摩尔数=3~10)酯。

[0242] 需要说明的是,反相乳液液体是通过将作为阳离子性聚合物的原料的阳离子性单体、交联剂单体和水、烃液体、表面活性剂混合使单体聚合(乳液聚合或悬浮聚合)来得到,但并不限于此,例如,也可以通过将各种单体进行溶液聚合后用匀化器等粉碎、然后与表面活性剂等分散剂一起添加于烃液体中来得到。

[0243] 在将溶胀性聚合物粒子添加于被处理水中时,优选粒子的表面积大。因此,优选在将上述反相乳液液体或悬浮状的分散液体形态的粒子添加于搅拌下的水中而形成使粒子溶胀了的状态后添加于被处理水中。

[0244] 将溶胀性聚合物粒子添加于被处理水中的量没有特别限定,相对被处理水中所含的悬浮物或膜污染物质的总量,优选设定为 1~50 质量%左右。

[0245] 另外,也可以与聚合物粒子添加工序同时或在前段,设置在被处理水中添加无机凝聚剂的工序(无机凝聚剂添加工序)。通过添加无机凝聚剂作为悬浮物等的凝聚剂,悬浮物等变得容易凝聚,悬浮物等的除去效果增大。

[0246] 在这些工序中添加的无机凝聚剂没有特别限定,可列举例如硫酸铝、聚氯化铝等的铝盐;氯化铁、硫酸亚铁等的铁盐等。另外,无机凝聚剂的添加量也没有特别限定,根据处理的被处理水的性状调整即可,相对被处理水,按铝或铁换算大概为 0.5~10mg/L。另外,也取决于被处理水的性状,但在使用聚氯化铝(PAC)作为无机凝聚剂的情况下,如果将添加有溶胀性聚合物粒子及无机凝聚剂的被处理水的 pH 设定为 pH5.0~7.0 左右,则凝聚为最佳。

[0247] 在聚合物粒子添加工序之后,搅拌被处理水(搅拌工序)。由此,使悬浮物等完全吸附于溶胀性聚合物粒子上,使悬浮物等凝聚,形成凝聚物。在本发明的膜分离方法中,搅拌时间为 10 秒以下。搅拌时间的下限只要可以形成凝聚物,就没有特别限定,例如为 0.1~10 秒,优选为 1~5 秒。

[0248] 可能是由于悬浮物或膜污染物质向聚合物粒子添加工序中添加的由在水中溶胀、实质上不溶解于水的阳离子性聚合物构成的粒子的吸附快、形成凝聚物的速度快,在本发明中,可以通过 10 秒以下这样的短时间的搅拌而充分进行凝聚,可以形成粗大、坚固的凝聚物。因此,在后段的膜分离处理工序中,凝聚物没有通过膜,可以将悬浮物或膜污染物质等作为凝聚物除去,因此可以得到浊度等低的澄清的处理水。

[0249] 这样,由于搅拌时间为 10 秒这样短,因此,即使作为搅拌机使用管道混合器(配管混合机),由于管道短,设备的设置面积比较小,可以谋求膜分离装置的小型化。在此,在被处理水中添加无机凝聚剂或高分子凝聚剂后、搅拌被处理水使被处理水中所含的悬浮物等吸附于无机凝聚剂等中而使悬浮物等凝聚形成凝聚物后、进行膜分离处理的方法中,为了得到更澄清的处理水,必须将凝聚物粗大化、使其坚固。而且,在凝聚物的粗大化或强度中,添加无机凝聚剂等后的搅拌时间或搅拌强度有很大影响。例如,在搅拌时间短的情况下,悬

浮物等的凝聚变得不充分,凝聚物不能粗大化,强度也弱,因此,在后段的固液分离处理中不能捕获凝聚物,在处理水中残留悬浮物等,不能成为澄清的处理水。另外,还产生污染膜这样的问题。例如,在被处理水含有腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、表面活性剂等的合成化学物质等、污染膜的膜污染物质的情况下,凝聚变得不充分,污染膜这样的问题变得特别显著。因此,为了得到澄清的处理水,通常进行长时间搅拌、具体为 5 ~ 15 分钟左右,以使 GT 值为 300000 以上。而且,例如在使用管道混合器进行搅拌的情况下,为了进行长时间搅拌,必须延长管道,因此,产生设备的设置面积变大的问题。但是,在本发明中,通过 10 秒以下这样的短时间的搅拌可以充分进行凝聚,可以形成粗大、坚固的凝聚物,因此即使使用管道混合器等也可以谋求设备的小型化。

[0250] 作为搅拌机,除上述的管道混合器之外,可以列举涡流泵等。需要说明的是,目前也有使用管道混合器的膜分离方法,但在搅拌时间短的情况下,不能得到例如浊度 0.0 ~ 1.0 度的澄清的处理水,得到的处理水的澄清度和短时间的搅拌不能两立。

[0251] 另外,作为搅拌工序的搅拌强度的指标的 GT 值优选为 100000 ~ 300000。在此,GT 值为用下述定义的值。

[0252] GT 值 :G 值和 T 值的乘积

[0253] G 值 :用搅拌翼的能量消耗率  $\varepsilon_0$  (erg/cm<sup>3</sup> · sec) 除以水的粘性系数  $\mu$  所得的值的平方根,单位为 S<sup>-1</sup>(1/sec)。G =  $\sqrt{(\varepsilon_0/\mu)}$

[0254] T 值 :搅拌时间 (sec)

[0255] 在聚合物粒子添加工序的前后设置无机凝聚剂添加工序的情况下,也可以在各自的工序之后设置搅拌工序。需要说明的是,设置于无机凝聚剂添加工序之后的搅拌工序可以采用与上述的同样的方法。

[0256] 在搅拌工序之后,对被处理水进行膜分离处理(膜分离处理工序)。作为膜分离处理,只要可以从被处理水中除去搅拌工序中生成的悬浮物等的凝聚物,就没有特别限定,可列举微滤膜(MF膜)、超滤膜(UF膜)、纳滤膜(NF膜)或反渗透膜(RO膜)等。这些膜分离处理也可以单独以一段以上使用,另外,也可以例如用 MF 膜或 UF 膜对被处理水进行膜分离处理后、用 RO 膜进行膜分离处理等、组合各种的膜分离处理。在此,进行膜分离处理时,作为被处理水的工业用水、城市供水、河水、湖沼水、井水、生物处理水等通常含有腐殖酸·黄腐酸类有机物、藻类等产生的糖等的生物代谢物、表面活性剂等的合成化学物质等的膜污染物质,因此如果进行膜分离处理,则存在膜污染物质吸附于膜表面、膜分离性能劣化这样的问题。在本发明中,在膜分离处理之前添加溶胀性聚合物粒子,因此,在膜污染物质吸附于该粒子上而凝聚后进行膜分离处理。因此,可以将生物代谢物等的膜污染物质的溶存有机物浓度低的水进行膜分离处理,故可以降低膜污染物质在膜上的吸附,可以抑制膜的分离性能的劣化,可以连续得到澄清的处理水。

[0257] 另外,也可以在膜分离处理之前或之后进行沉淀处理、加压浮上处理或过滤等。沉淀处理或加压浮上处理在将无机凝聚剂等添加于被处理水中后,用苛性钠、熟石灰或硫酸等进行 pH 调节,最后,用有机类高分子凝聚剂将悬浊物絮凝化。另外也可以根据需要并用有机凝结剂。有机凝结剂没有特别限定,可列举例如以聚乙烯亚胺、乙二胺环氧氯丙烷缩聚物、聚亚烷基聚胺、二烯丙基二甲基氯化铵或(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯的季铵盐为构成单体的聚合物等通常在水处理中使用的阳离子性有机类聚合物。另外,有机凝结剂的添

加量也没有特别限定,根据被处理水的性状调整即可,相对被处理水,按固体成分计大概为 0.01 ~ 10mg/L。而且,有机类高分子凝聚剂也没有特别限定,可以使用在水处理中通常使用的高分子凝聚剂。可列举例如:聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酰胺的共聚物及它们的碱金属盐等阴离子类有机类高分子凝聚剂;聚(甲基)丙烯酰胺等的非离子类的有机类高分子凝聚剂;由(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯或其季铵盐、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺或其季铵盐等阳离子性单体构成的均聚物、及这些阳离子性单体和可与其共聚的非离子性单体的共聚物等的阳离子类的有机类高分子凝聚剂。另外,有机类高分子凝聚剂的添加量也没有特别限定,根据处理水的性状调整即可,相对被处理水,按固体成分计大概为 0.01 ~ 10mg/L。

[0258] 另外,也可以在膜分离处理之后,进一步具有离子交换处理等的脱离子处理。由此,可以得到纯水或超纯水。而且,也可以进一步进行脱碳酸处理、活性炭处理等、被处理水的精制处理。

[0259] 另外,也可以根据需要添加凝结剂、杀菌剂、消臭剂、消泡剂、防腐剂等。进而,也可以根据需要并用紫外线照射、臭氧处理、生物处理等。

[0260] 如上所述,根据本发明的膜分离方法,虽然被处理水进行凝聚处理时的搅拌时间为 10 秒以下这样短,但尽管例如 GT 值为 100000 ~ 300000 左右这样低,也可以使悬浮物等充分进行凝聚,可以利用固液分离处理得到悬浮物等低的澄清的处理水。而且,由于搅拌时间短,因此即使在将管道混合器用作搅拌机的情况下,设置面积也比较小,可以谋求膜分离装置的小型化。另外,由于也可以使膜污染物质充分进行凝聚,因此,在作为固液分离处理进行的膜分离处理的情况下,可以抑制膜的分离性能的劣化,可以连续得到澄清的处理水。

[0261] 将使用该膜分离方法的膜分离装置的一例示于图 5 的概略系统图中。如图 5 所示,膜分离装置 301 具有:贮存被处理水(原水)的原水槽 311、将被处理水送液的泵、从保持无机凝聚剂的无机凝聚剂槽 312 将无机凝聚剂导入被处理水中的包括泵等的无机凝聚剂导入手段 313、从保持溶胀性聚合物粒子的溶胀性聚合物粒子槽 314 将溶胀性聚合物粒子导入被处理水中的包括泵等的溶胀性聚合物粒子导入手段 315、搅拌导入有无机凝聚剂及溶胀性聚合物粒子的被处理水而使悬浮物等凝聚的管道混合器 316。而且,在管道混合器 316 的下游侧依次设置砂过滤手段 321 及具有 MF 膜的膜分离处理手段 322。需要说明的是,原水槽 311、管道混合器 316、砂过滤手段 321 及膜分离处理手段 322 通过管依次连接,管道混合器 316 由与将被处理水导入管道混合器 316 中的管的口径相同的管和配置在该管中的搅拌翼构成。

[0262] 在这种膜分离装置 301 中,首先,将工业用水、城市供水、井水、河水、湖沼水、工厂废水等的被处理水(原水)导入原水槽 311 中。接着,导入原水槽 311 中的被处理水通过泵将送液到管道混合器 316 中。而且,在向管道混合器 316 送液的管内,通过无机凝聚剂导入手段 313 注入保持于无机凝聚剂槽 312 中的无机凝聚剂、添加于被处理水中。接着,在向管道混合器 316 送液的管内,通过溶胀性聚合物粒子导入手段 315 注入保持于溶胀性聚合物粒子槽 314 中的溶胀性聚合物粒子、添加于被处理水中。而且,通过管道混合器 316 搅拌添加有无机凝聚剂及溶胀性聚合物粒子的被处理水 0.1 ~ 10 秒左右。由此,被处理水含有的悬浮物或膜污染物质吸附于溶胀性聚合物粒子或无机凝聚剂上而凝聚,形成凝聚物。接着,通过砂过滤手段 321 及具有 MF 膜的膜分离处理手段 322 对形成有凝聚物的被处理水进

行固液分离处理,除去凝聚物,得到澄清的处理水。

[0263] 在本实施方式中,尽管被处理水进行凝聚处理时的搅拌时间为 10 秒以下这样短,但可以使悬浮物等充分进行凝聚,可以通过固液分离处理得到悬浮物等低的澄清的处理水。而且,由于搅拌时间短,因此可以将管道短的管道混合器 316 用作搅拌机,因此可以谋求膜分离装置 301 的小型化。另外,由于也可以使膜污染物质充分进行凝聚,因此可以抑制 MF 膜的分离性能的劣化,可以连续得到澄清的处理水。

[0264] 需要说明的是,在图 5 所示的膜分离装置中,在溶胀性聚合物粒子导入手段 315 的上游侧设置无机凝聚剂导入手段 313,但也可以不设置无机凝聚剂导入手段 313,另外,也可以在溶胀性聚合物粒子导入手段 315 的后段设置无机凝聚剂导入手段 313。而且,溶胀性聚合物粒子导入手段 315 可以兼为无机凝聚剂导入手段 313。

[0265] 另外,将管道混合器 316 用作搅拌机,但也可以使用涡流泵等其它搅拌机。另外,虽然作为膜分离处理手段 322 示出了 MF 膜,但也可以为 UF 膜、RO 膜或 NF 膜等。

[0266] 以下,基于实施例及比较例进一步详细叙述本实施方式,但本发明并不受该实施例的任何限定。

[0267] (实施例 4-1)

[0268] 将含有腐殖质或生物代谢物、利用使用高岭土标准液的透过光测定方法的浊度为 0.8 ~ 10.8 度、波长 260nm 处的吸光度 (E260 :有机物浓度指标) 在 0.157 ~ 0.300 变动的工业用水作为被处理水 (原水),使用图 5 所示的包括具有原水槽、管道混合器、砂过滤手段、MF 膜 (0.45 μm、醋酸纤维素制) 的膜分离处理手段的膜分离装置,在管道混合器前段的管道中依次导入聚氯化铝 (PAC) 及溶胀性聚合物粒子 (アコジェル C、三井サイテック社制),进行 19 天水处理。需要说明的是,PAC 以相对被处理水为 30mg/L 的量进行添加,另外,アコジェル C 以相对被处理水为 4mg/L 的量进行添加。另外,用管道混合器搅拌被处理水的时间为 4 秒,该搅拌时的 GT 值为 200000。

[0269] 进行水处理的 19 天期间,对砂过滤后的被处理水求出 TOC 浓度及浊度,另外,对用 MF 膜进行处理后的被处理水求出 MFF 值。将结果示于表 5。需要说明的是,TOC 浓度通过湿式氧化红外吸收法求出,浊度通过使用高岭土标准液的透过光测定方法求出。另外,MFF 值使用多孔板外径 40mm、多孔板上高度 100mm 的布氏漏斗和直径 47mm 的微细孔 0.45 μm 的膜滤器 (ミリポア社),以多孔板上的空间一直充满水的状态进行过滤,测定至过滤量为 500ml 的时间 T1 (秒) 和至过滤量为 1,000ml 的时间 T2 (秒),由下述式求出。需要说明的是,MFF 值越小,表示测定的被处理水越澄清。

[0270] [数 3]

[0271]  $MFF = (T2 - T1) / T1$

[0272] (实施例 4-2)

[0273] 除使搅拌机的 GT 值分别为 10000 ~ 1000000 之外,进行与实施例 4-1 同样的操作。需要说明的是,使 G 值以 20000 固定,改变搅拌时间。图 6 示出对相对于 GT 值的 MFF 值的平均值进行绘制得到的图。

[0274] (比较例 4-1)

[0275] 除不添加アコジェル C 之外,进行与实施例 4-1 同样的操作。

[0276] (比较例 4-2)

[0277] 使用设置有具有搅拌机的凝聚槽的膜分离装置取代管道混合器,除此之外,进行与实施例 4-1 同样的操作。需要说明的是,被处理水在凝聚槽中搅拌的时间为 800 秒,在该凝聚槽中搅拌时的 GT 值为 800000。另外,通过设置凝聚槽,膜分离装置的设置面积为倍以上。

[0278] 其结果,在实施例 4-1 中,可以将砂过滤后的被处理水的 TOC 浓度及浊度维持在低值。因此确认为,虽然搅拌时间短,但是通过溶胀性聚合物粒子,悬浮物的凝聚良好地连续进行。

[0279] 进而确认为,在实施例 4-1 中, MF 膜处理后的被处理水的 MFF 值也可以维持在低值,连续得到澄清的处理水。需要说明的是,通水 19 天后, MF 膜也没有被污染。

[0280] 而且,在实施例 4-1 中,也得到了与搅拌时间延长、GT 值升高了的比较例 4-2 同程度的 TOC 浓度、浊度及 MFF 值的处理水。因此确认为,实施例 4-1 即使搅拌时间短,悬浮物等的凝聚也充分。需要说明的是,该情况从图 6 的结果也可以得知。

[0281] 另一方面,未添加溶胀性聚合物粒子的比较例 4-1 中,其砂过滤后的被处理水的 TOC 浓度及浊度与实施例 4-1 相比,显著高,另外, MF 膜处理后的被处理水的 MFF 值与实施例 4-1 相比,有时升高。因此确认为,在不添加溶胀性聚合物粒子的情况下,在 4 秒、GT 值 200000 的搅拌下,悬浮物等的凝聚变得不充分,作为 MF 膜处理后的处理水,不能连续得到澄清的处理水。另外, MF 膜也被污染。

[0282] [表 5]

[0283]

	实施例 4-1	比较例 4-1	比较例 4-2
原水 B260 (abs./50mm)	0.157 ~ 0.300		
原水浊度(度)	0.8 ~ 10.8		
砂过滤后的被处理水 TOC (mg/L)	0.45 ~ 0.75	0.88 ~ 2.77	0.55 ~ 0.73
砂过滤后的被处理水 浊度(度)	0.01 ~ 0.16	1.09 ~ 3.77	0.01 ~ 0.19
MF 膜处理后的被处 理水 MFF 值(-)	1.13 ~ 1.17	1.24 ~ 1.88	1.12 ~ 1.16

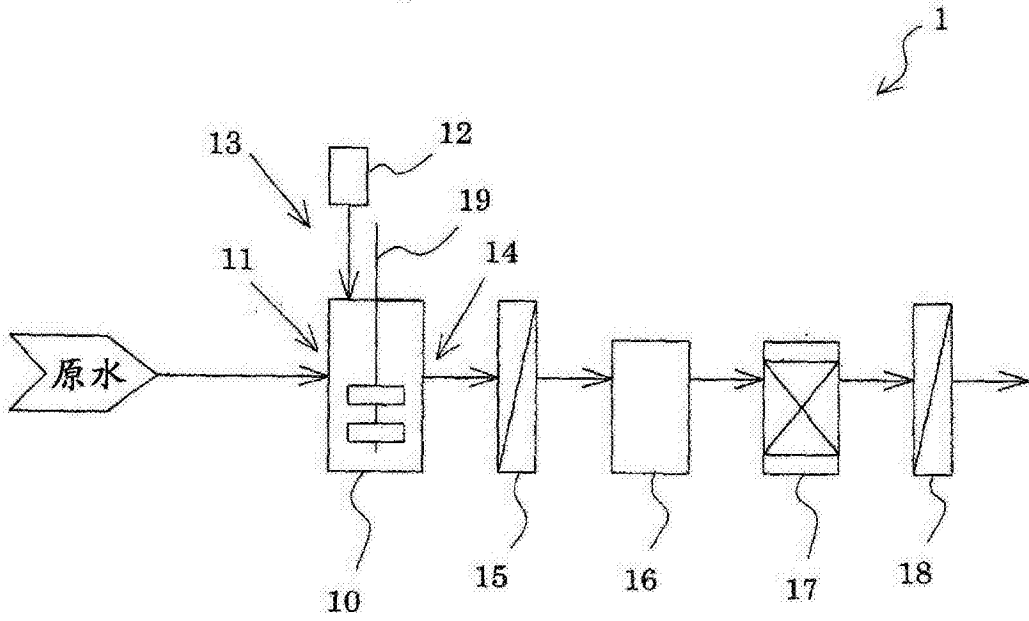


图 1

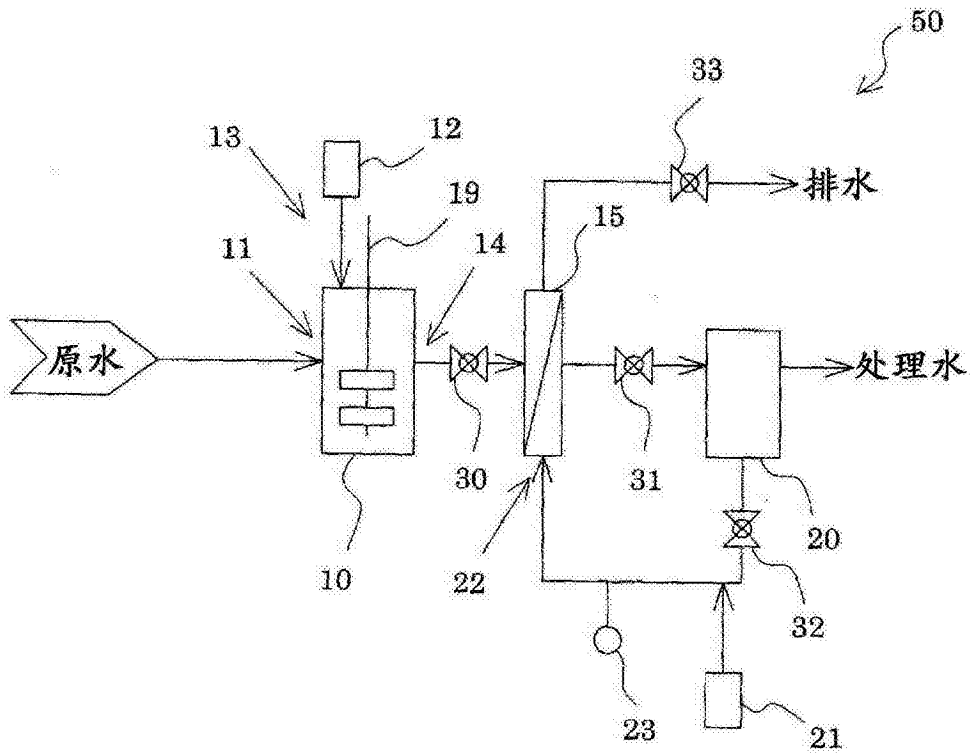


图 2

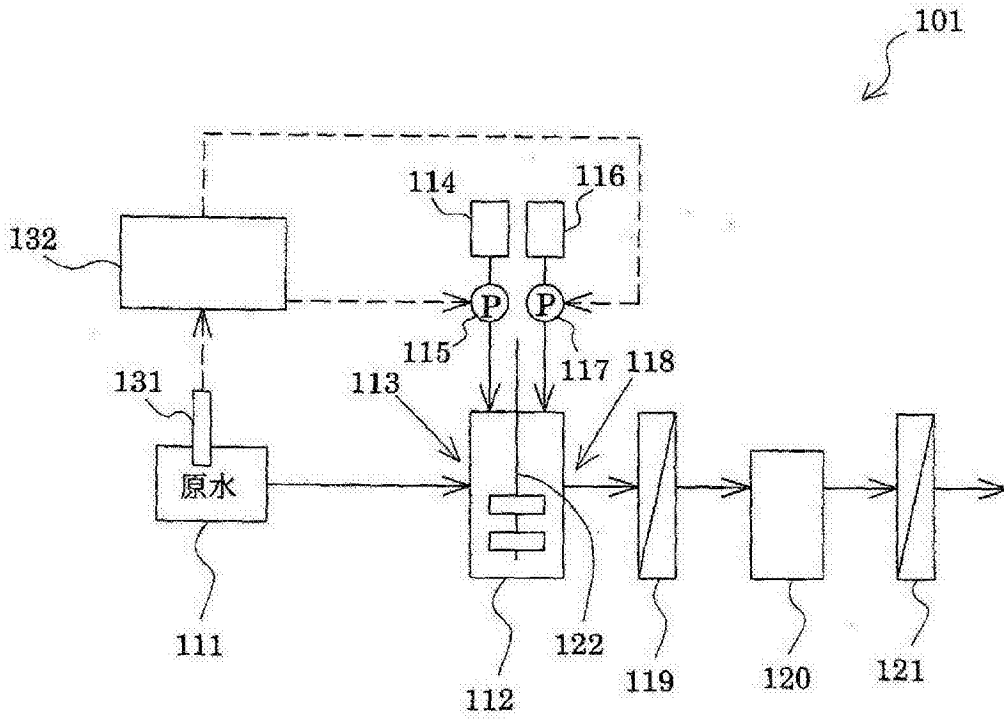


图 3

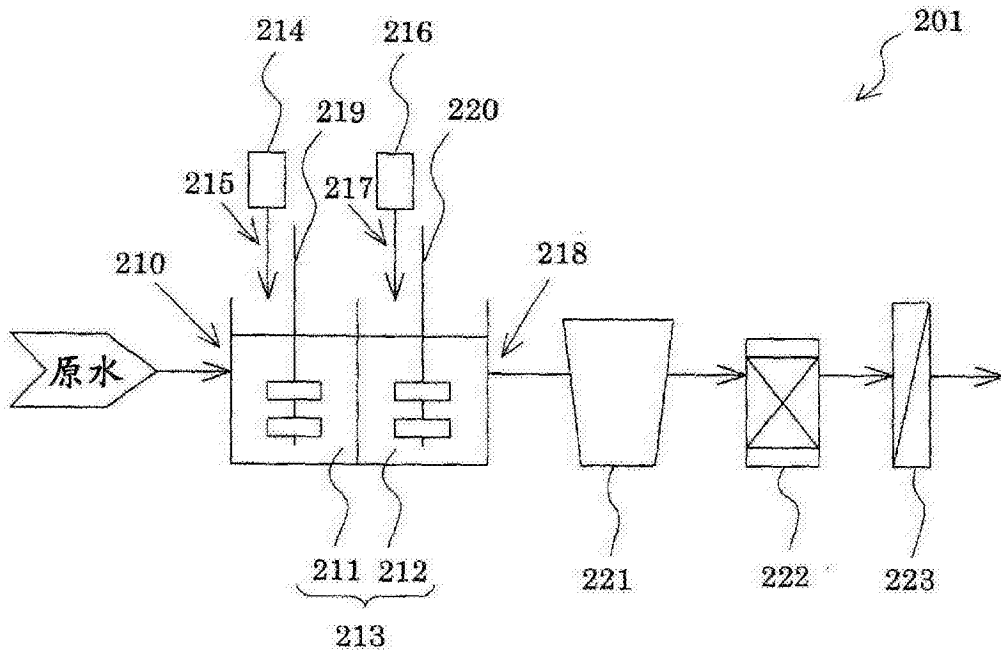


图 4

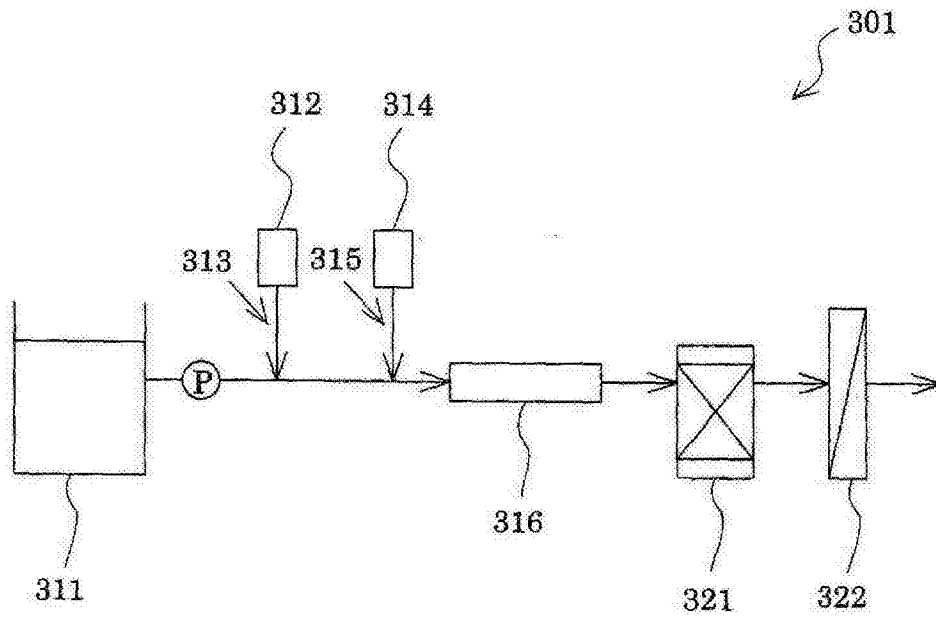


图 5

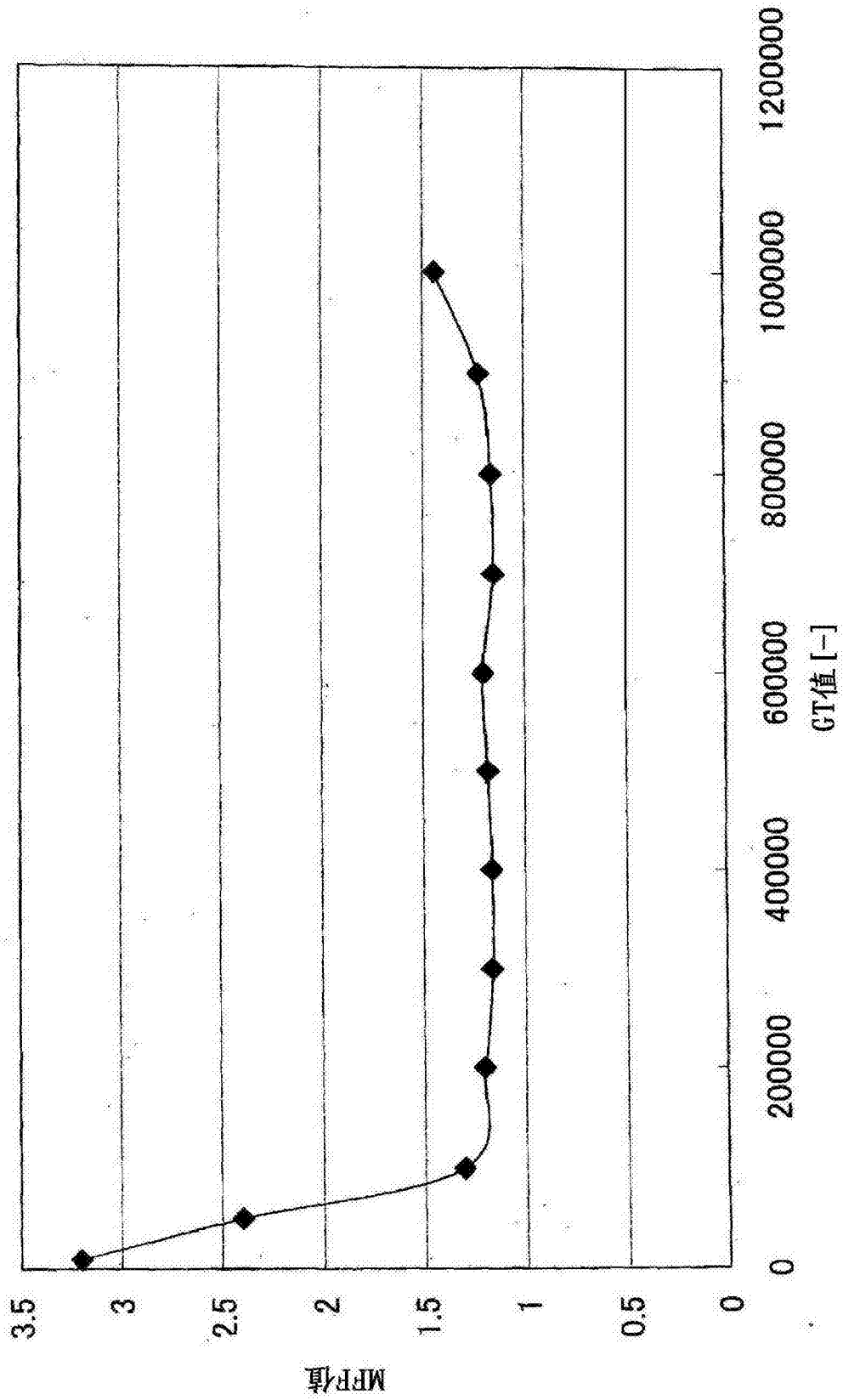


图 6