

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5151152号  
(P5151152)

(45) 発行日 平成25年2月27日 (2013. 2. 27)

(24) 登録日 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 67/00 (2006. 01)

B O 1 D 67/00

B O 1 D 61/04 (2006. 01)

B O 1 D 61/04

C O 2 F 1/44 (2006. 01)

C O 2 F 1/44 D

B O 1 D 61/02 (2006. 01)

C O 2 F 1/44 A

B O 1 D 61/02 5 0 0

請求項の数 11 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2006-355141 (P2006-355141)  
 (22) 出願日 平成18年12月28日 (2006. 12. 28)  
 (65) 公開番号 特開2007-289922 (P2007-289922A)  
 (43) 公開日 平成19年11月8日 (2007. 11. 8)  
 審査請求日 平成21年9月24日 (2009. 9. 24)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-91050 (P2006-91050)  
 (32) 優先日 平成18年3月29日 (2006. 3. 29)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001063  
 栗田工業株式会社  
 東京都中野区中野四丁目10番1号  
 (74) 代理人 100086911  
 弁理士 重野 剛  
 (74) 代理人 100075351  
 弁理士 内山 充  
 (72) 発明者 川勝 孝博  
 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
 工業株式会社内

審査官 齊藤 光子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤、阻止率向上方法、ナノろ過膜又は逆浸透膜、水処理方法、及び、水処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤であって、重量平均分子量 2,000 ~ 6,000 のポリアルキレングリコール鎖を有する化合物を含有することを特徴とするナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤。

【請求項 2】

ポリアルキレングリコール鎖に、イオン性基が導入されてなる請求項 1 記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤。

【請求項 3】

ポリアルキレングリコール鎖がポリエチレングリコール鎖である請求項 1 又は請求項 2 記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤。

【請求項 4】

無機電解質又は水溶性有機化合物からなる阻止率確認トレーサーを含有する請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤。

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が 0.01 ~ 10 mg/L の水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることを特徴とするナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上方法。

【請求項 6】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が  $0.01 \sim 10 \text{ mg/L}$  の水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなることを特徴とするナノろ過膜又は逆浸透膜。

【請求項 7】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が  $0.01 \sim 10 \text{ mg/L}$  の水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなるナノろ過膜又は逆浸透膜を用いて、被処理水を処理することを特徴とする水処理方法。

10

【請求項 8】

少なくとも 2 つの膜モジュールを用い、被処理水を第 1 の膜モジュールに通水して得られた濃縮水の少なくとも一部を第 2 の膜モジュールで処理する水処理方法であって、第 1 の膜モジュール及び / 又は第 2 の膜モジュールが、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が  $0.01 \sim 10 \text{ mg/L}$  の水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなるナノろ過膜又は逆浸透膜を用いたものであることを特徴とする水処理方法。

【請求項 9】

被処理水が、ホウ素  $3 \sim 8 \text{ mgB/L}$  を含有する請求項 7 又は請求項 8 記載の水処理方法。

20

【請求項 10】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が  $0.01 \sim 10 \text{ mg/L}$  の水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなることを特徴とするナノろ過膜又は逆浸透膜を用いた水処理装置。

【請求項 11】

少なくとも 2 つの膜モジュールを有し、第 2 の膜モジュールは、第 1 の膜モジュールの濃縮水側に接続されている水処理装置であって、第 1 の膜モジュール及び / 又は第 2 の膜モジュールが、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が  $0.01 \sim 10 \text{ mg/L}$  の水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなるナノろ過膜又は逆浸透膜を用いたものであることを特徴とする水処理装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤、阻止率向上方法、ナノろ過膜又は逆浸透膜、及び、水処理方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、透過流束を高く維持したまま、ナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率、特に非イオン性溶質に対する阻止率を向上させることができるナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤、該阻止率向上剤を用いるナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上方法、該方法により阻止率が向上したナノろ過膜又は逆浸透膜、該ナノろ過膜又は逆浸透膜を用いる水処理方法、及び、該ナノろ過膜又は逆浸透膜を用いた水処理装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

水資源を有効に利用するために、排水を回収し、再生、再利用するプロセスの導入が進んでいる。水質の高い処理水を得るためには、電解質除去、中低分子除去を行うことができるナノろ過膜や逆浸透膜の使用が不可欠である。尿素やイソプロピルアルコールなどの

50

非イオン性の有機低分子の除去は、逆浸透膜でも困難であり、塩化ナトリウムの阻止率が99%以上の膜であっても、イソプロピルアルコールの阻止率は90～97%程度であり、尿素の場合は数10%程度の阻止率しか得られない。したがって、ナノろ過膜及び逆浸透膜の阻止率向上が求められている。

【0003】

ナノろ過膜や逆浸透膜などの選択性透過膜の阻止率は、水中に存在する酸化性物質や還元性物質などの影響や、あるいはその他の理由による素材高分子の劣化によって低下し、必要とされる処理水質が得られなくなる。この変化は、長期間使用しているうちに少しずつ起こることも、事故によって突発的に起こることもあり得る。その際、装着しているモジュールから膜を取り外さずに劣化した状態から回復させ得ること、さらに可能であるならば、供給水を処理する操作を継続しながら回復させ得ることが求められている。酸化などにより阻止率の低下した逆浸透膜の阻止率を回復させることができれば、回復のレベルに応じた場所で使用することが可能となる。

10

【0004】

用水処理においては、エネルギーコストのかからない0.5MPa以下の超低压での処理が望まれている。ナノろ過膜は、超低压での使用に適しているが、有機物や電解質に対する阻止率が低く、目的に応じて阻止率を調節することができれば、適用範囲はさらに広がる期待される。

【0005】

このために、ナノろ過膜、逆浸透膜などの阻止率向上方法の開発が進められている。例えば、逆浸透膜の性能を長期にわたり維持して、逆浸透膜装置の運転を円滑化した逆浸透膜の長期的性能維持法として、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルエーテルなどの膜処理剤を高濃度の状態で逆浸透膜と接触させたのち、膜処理剤を低濃度の状態で連続して逆浸透膜と接触させる逆浸透膜の長期的性能維持法が提案されている(特許文献1)。

20

【0006】

逆浸透法などに使用する半透膜の不透過性の能力及び持続性を改善する方法として、実質的量のアセチル基を有する補助ポリマーを有効量だけ半透膜に加える半透膜の処理法が提案されている(特許文献2)。

【0007】

また、逆浸透法などに用いられる半透膜について、使用済み半透膜に限らず未使用の半透膜にも適用して、溶媒透過性と溶質分離性を向上させる半透膜処理剤として、側鎖としてアセトキシ基及び末端カルボキシル基を有する有機基を有するビニル系ポリマーを含有する処理剤が提案されている(特許文献3)。

30

【0008】

逆浸透用などの分野で利用される酢酸セルロース又はアクリロニトリル共重合体からなる分離用膜の補修方法として、該膜と相溶性があり、可塑化作用を有する液状物質を欠陥部に塗布して平滑化させる方法が提案されている(特許文献4)。

【0009】

さらに、逆浸透膜透過水中の溶質濃度低減効果を長時間持続させることができ、非電解質有機物や中性領域では解離しないホウ素なども高い阻止率で分離できる逆浸透膜の処理方法として、ポリアミドスキン層を有する逆浸透膜エレメントを搭載した膜分離装置において、逆浸透膜エレメントを膜分離装置内の圧力容器に充填したのち、逆浸透膜エレメントに臭素を含む遊離塩素水溶液を接触させる逆浸透膜エレメントの処理方法が提案されている(特許文献5)。

40

【0010】

しかし、これらの処理方法や処理剤には、対象とする膜素材に限られる、向上可能な阻止率が小さい、透過流束の低下が著しい、阻止率向上状態の持続性が不十分であるなどの問題がある。

【0011】

50

世界的な水不足により、海水淡水化逆浸透膜プラントの建設が進んでいる。しかし、海水中には3～8 mgB/Lのホウ素が含まれており、WHOガイドラインの0.5 mgB/Lを達成しなければ、淡水化を行っても十分に安全な飲料水として使用することができない。既存の逆浸透膜では、WHOガイドラインを達成することができず、回収率50～70%の条件で運転しても、ホウ素濃度1～2 mgB/L程度の処理水しか得られない。実際の逆浸透膜プラントでは、逆浸透膜処理水を飲料水として使用するために、逆浸透膜処理における回収率を下げる、逆浸透膜処理水と表層水を混合して希釈する、逆浸透膜処理を多段で行う、吸着材による除去処理を行うなどの方法でホウ素濃度を低減している。したがって、処理コストの増大とプロセスの複雑化が問題となっている。

【特許文献1】特開昭53-28083号公報

10

【特許文献2】特開昭50-140378号公報

【特許文献3】特開昭55-114306号公報

【特許文献4】特開昭56-67504号公報

【特許文献5】特開2003-88730号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、透過流束を高く維持したまま、ナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率、特に非イオン性溶質に対する阻止率を向上させることができるナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤、該阻止率向上剤を用いるナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上方法、該方法により阻止率が向上したナノろ過膜又は逆浸透膜、該ナノろ過膜又は逆浸透膜を用いる水処理方法、及び、該ナノろ過膜又は逆浸透膜を用いた水処理装置を提供することを目的としてなされたものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、重量平均分子量2,000～6,000のポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の水溶液を用いてナノろ過膜又は逆浸透膜を処理することにより、透過流束を大きく低下させることなく、阻止率を向上させることができ、この処理は、未使用のナノろ過膜又は逆浸透膜に適用して性能を向上するばかりでなく、使用により性能が低下したナノろ過膜又は逆浸透膜に適用して阻止率を回復させ得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

30

【0014】

すなわち、本発明は、

(1) 芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤であって、重量平均分子量2,000～6,000のポリアルキレングリコール鎖を有する化合物を含有することを特徴とするナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤、

(2) ポリアルキレングリコール鎖に、イオン性基が導入されてなる(1)記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤、

(3) ポリアルキレングリコール鎖がポリエチレングリコール鎖である(1)又は(2)記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤、

40

(4) 無機電解質又は水溶性有機化合物からなる阻止率確認トレーサーを含有する(1)ないし(3)のいずれか1項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤、

(5) (1)ないし(4)のいずれか1項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が0.01～10 mg/Lの水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることを特徴とするナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上方法、

(6) (1)ないし(4)のいずれか1項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が0.01～10 mg/Lの水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなることを特徴とするナノろ過膜又は逆浸透膜、

50

(7)(1)ないし(4)のいずれか1項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が0.01~10mg/Lの水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなるナノろ過膜又は逆浸透膜を用いて、被処理水を処理することを特徴とする水処理方法、

(8)少なくとも2つの膜モジュールを用い、被処理水を第1の膜モジュールに通水して得られた濃縮水の少なくとも一部を第2の膜モジュールで処理する水処理方法であって、第1の膜モジュール及び/又は第2の膜モジュールが、(1)ないし(4)のいずれか1項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が0.01~10mg/Lの水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなるナノろ過膜又は逆浸透膜を用いたものであることを特徴とする水処理方法、

(9)被処理水が、ホウ素3~8mgB/Lを含有する(7)又は(8)記載の水処理方法、  
(10)(1)ないし(4)のいずれか1項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が0.01~10mg/Lの水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなることを特徴とするナノろ過膜又は逆浸透膜を用いた水処理装置、及び、

(11)少なくとも2つの膜モジュールを有し、第2の膜モジュールは、第1の膜モジュールの濃縮水側に接続されている水処理装置であって、第1の膜モジュール及び/又は第2の膜モジュールが、(1)ないし(4)のいずれか1項に記載のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈して得たポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が0.01~10mg/Lの水溶液を、芳香族ポリアミドよりなるナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなるナノろ過膜又は逆浸透膜を用いたものであることを特徴とする水処理装置、  
を提供するものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

本発明によれば、ナノろ過膜又は逆浸透膜について、透過流束を高く維持したまま、ナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率、特に従来のナノろ過膜又は逆浸透膜では困難であった非イオン性溶質に対する阻止率を向上させることができる。本発明の阻止率向上剤及び阻止率向上方法は、未使用のナノろ過膜又は逆浸透膜のみならず、使用により劣化したナノろ過膜又は逆浸透膜に適用して、膜を使用している場所で簡便かつ安全にその性能を回復させることができる。また、本発明の水処理装置によれば、高度に浄化された透過水を高い回収率で得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0016】

本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤は、重量平均分子量2,000~6,000のポリアルキレングリコール鎖を有する化合物を含有する。ポリアルキレングリコールは、アルキレングリコールの脱水重縮合により生成したと考えられる構造を有するが、実際にはアルキレンオキシドのアルカリによるアニオン重合又はプロトン開始によるカチオン重合により製造することができる。本発明に用いる化合物が有するポリアルキレングリコール鎖としては、例えば、ポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、ポリトリメチレングリコール鎖、ポリテトラメチレングリコール鎖などを挙げることができる。これらのグリコール鎖は、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロフランなどの開環重合により形成することができる。本発明に用いるポリアルキレングリコール鎖を有する化合物としては、多分岐構造の化合物、例えば、テトラヒドロフラン-3,4-ジオールの開環重合により得られる多分岐ポリエリスリトール、グリシドールの開環重合により得られる多分岐ポリグリセロールなどを挙げることができる。

## 【 0 0 1 7 】

本発明に用いる化合物のポリアルキレングリコール鎖は、重量平均分子量が2,000～6,000であり、より好ましくは3,000～5,000である。ポリアルキレングリコール鎖の重量平均分子量が2,000未満であると、ナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率が十分に向上せず、処理後の定着性も低くなるおそれがある。ポリアルキレングリコール鎖の重量平均分子量が6,000を超えると、ナノろ過膜又は逆浸透膜の透過流束が大きく低下するおそれがある。重量平均分子量は、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の水溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により分析し、得られたクロマトグラムからポリエチレンオキシド標準品の分子量に換算することにより求めることができる。

10

## 【 0 0 1 8 】

本発明の阻止率向上剤を適用するナノろ過膜は、粒径が約2nm程度の粒子や高分子を阻止する液体分離膜である。ナノろ過膜の膜構造としては、セラミック膜などの無機膜、非対称膜、複合膜、荷電膜などの高分子膜などを挙げることができる。逆浸透膜は、膜を介する溶液間の浸透圧差以上の圧力を高濃度側にかけて、溶質を阻止し、溶媒を透過する液体分離膜である。逆浸透膜の膜構造としては、非対称膜、複合膜などの高分子膜などを挙げることができる。本発明の阻止率向上剤を適用するナノろ過膜又は逆浸透膜の素材は、芳香族系ポリアミドである。芳香族系ポリアミドに本発明の阻止率向上剤を特に好適に適用することができる。本発明の阻止率向上剤は、未使用のナノろ過膜若しくは逆浸透膜又は使用済みで性能が低下したナノろ過膜若しくは逆浸透膜のいずれにも適用することができる。ナノろ過膜又は逆浸透膜のモジュールに特に制限はなく、例えば、管状膜モジュール、平面膜モジュール、スパイラル膜モジュール、中空糸膜モジュールなどを挙げることができる。

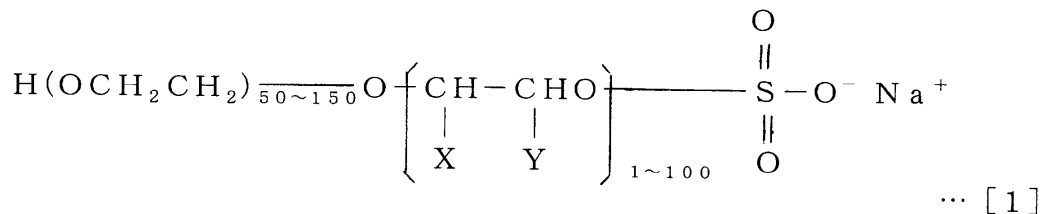
20

## 【 0 0 1 9 】

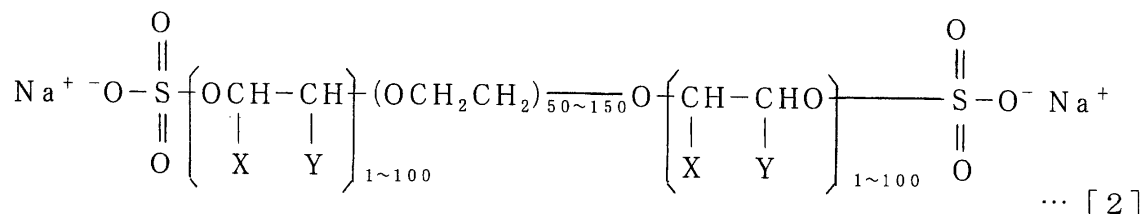
本発明においては、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物として、ポリアルキレングリコール鎖にイオン性基が導入された化合物を用いることができる。イオン性基としては、例えば、スルホ基-SO<sub>3</sub>H、カルボキシル基-COOH、アミノ基-NH<sub>2</sub>、第四級アンモニウム基-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>X<sup>-</sup>などを挙げることができる。ナノろ過膜又は逆浸透膜は、スケールの発生を防止するために、弱酸性条件でろ過操作を行うことが多く、その場合、アニオンリッチになることから、強アニオン性スルホ基の導入が有効である。ポリアルキレングリコール鎖にスルホ基を導入する方法としては、例えば、ポリエチレングリコール水溶液にエポキシプロパノールと亜硫酸ナトリウムを添加し、70～90℃、還流条件下で反応させることにより、式〔1〕又は式〔2〕で示されるスルホン化ポリエチレングリコールを合成することができる。

30

## 【化1】



40

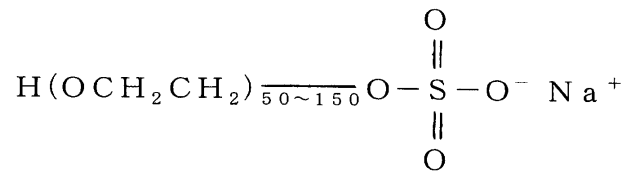


ただし、(X、Y)は、(H、CH<sub>2</sub>OH)又は(CH<sub>2</sub>OH、H)である。しかし、スル

50

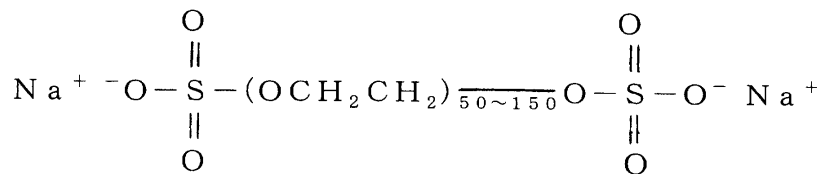
ホニ化ポリエチレングリコールは式〔 1 〕又は式〔 2 〕で示される化合物に限定されるものではなく、例えば、式〔 3 〕で示される化合物、式〔 4 〕で示される化合物などを例示することができる。

【化 2】



…〔 3 〕

10



…〔 4 〕

【 0 0 2 0 】

本発明においては、イオン性が基導入されていないポリアルキレングリコール鎖を有する水溶液でナノろ過膜又は逆浸透膜を処理し、膜にイオン性基が導入されていないポリアルキレングリコール鎖を有する化合物を吸着させることにより、非イオン性低分子の阻止率を向上させることができる。また、イオン性基が導入されたポリアルキレングリコール鎖を有する水溶液でナノろ過膜又は逆浸透膜を処理し、膜にイオン性基が導入されたポリアルキレングリコール鎖を有する化合物を吸着させることにより、イオン性溶質の阻止率を向上させることができる。前者においても、イオン性溶質の阻止率は向上するが、後者の方が向上効果は高く、逆に、後者においても、非イオン性溶質の阻止率が向上するが、前者の方が向上効果が高い。従って、分離対象、目的に応じて両者を使い分けることが望ましい。本発明は、ナノろ過膜、あるいは逆浸透膜の阻止率を向上させる発明であり、ベースとなる膜の阻止率が高い場合は、その阻止率に応じて、さらに高い阻止率を与えることが可能である。

20

30

【 0 0 2 1 】

本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤によれば、重量平均分子量 2,000 ~ 6,000 のポリアルキレングリコール鎖を有する化合物を用いることにより、逆浸透膜の透過流束を高く維持したまま、逆浸透膜の阻止率を向上し、従来の逆浸透膜では除去困難であった低分子量の非イオン性有機物や、ホウ素、シリカなどを効果的に除去することができる。

【 0 0 2 2 】

本発明においては、ポリアルキレングリコール鎖がポリエチレングリコール鎖であることが好ましい。ポリエチレングリコール鎖を有する化合物は、水溶性が大きいので阻止率向上剤として取り扱いやすく、複合膜表面に対する親和性が高いので、処理後の経時的な性能低下が少ない。

40

【 0 0 2 3 】

本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤は、無機電解質又は水溶性有機化合物からなる阻止率確認トレーサーを含有させることができる。ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物とともに、トレーサーを含有する水をナノろ過膜又は逆浸透膜に通水することにより、ナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率を経時的に確認して、処理の継続又は停止を判断することができる。通水処理時間は、通常は 1 ~ 50 時間であることが好ましく、2 ~ 24 時間であることがより好ましいが、透過水のトレーサー濃度が所定の値に達したとき、ナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率は所定の値になったと判断し、阻止率向上処理を

50

終了することができる。この方法によれば、阻止率向上剤の水溶液とナノろ過膜又は逆浸透膜との接触時間を必要十分な最小限の長さに制御することができ、ナノろ過膜又は逆浸透膜の通常運転を直ちに開始することができる。また、異なる阻止率向上剤を用いて複数回の阻止率向上処理を行う場合も、切り替えのタイミングを逸することなく、複数回の処理を効率的に行うことができる。トレーサーとして用いる無機電解質としては、例えば、塩化ナトリウムや硝酸ナトリウム、そして弱電解質のホウ酸などを挙げることができるが、取扱い性の容易さから塩化ナトリウムを好適に用いることができる。トレーサーとして用いる水溶性有機化合物としては、例えば、イソプロピルアルコール、グルコース及び尿素などを挙げることができるが、取扱い性の容易さからイソプロピルアルコールを好適に用いることができる。トレーサーの濃度は、塩化ナトリウムなどの無機強電解質の場合は、 $10 \sim 1,000 \text{ mg/L}$ であることが好ましく、 $100 \sim 500 \text{ mg/L}$ であることがより好ましい。その他のホウ酸などの無機弱電解質や、イソプロピルアルコールなどの水溶性有機物の場合は、 $1 \sim 5,000 \text{ mg/L}$ であることが好ましく、 $5 \sim 1,000 \text{ mg/L}$ であることがより好ましい。

#### 【0024】

本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上方法においては、本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈し、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が $0.01 \sim 10 \text{ mg/L}$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ mg/L}$ とした、水溶液を、ナノろ過膜又は逆浸透膜に接触、好ましくは透過液が生じる操作圧力で通水する。操作圧力は、実使用時と同程度の圧力であることが好ましい。ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度は、濃度分極を考慮して適切な濃度を選択することができる。低濃度の水溶液を通水して、ろ過操作を行うことにより、通水経路に効率的に薄い吸着層を形成し、透過流束の低下を最小限に抑えることができる。ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が $0.01 \text{ mg/L}$ 未満であると、吸着層が不完全になって、阻止率が十分に向上しないおそれがある。ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の濃度が $10 \text{ mg/L}$ を超えると、吸着層が厚くなりすぎて、透過流束が大きく低下するおそれがある。

#### 【0025】

本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上方法は、未使用のナノろ過膜若しくは逆浸透膜又は阻止率が未使用の膜と等しいナノろ過膜若しくは逆浸透膜に適用することができる。未使用のナノろ過膜若しくは逆浸透膜又は阻止率が未使用の膜と等しいナノろ過膜若しくは逆浸透膜を、阻止率向上剤を用いて処理することにより、阻止率を向上することができる。更に、他の有機物質の吸着による透過流束の経時的な低下を低減することもできる。

#### 【0026】

本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上方法は、劣化により阻止率が未使用のナノろ過膜又は逆浸透膜よりも低下したナノろ過膜又は逆浸透膜に適用することができる。阻止率が低下したナノろ過膜又は逆浸透膜を、阻止率向上剤を用いて処理することにより、阻止率を向上することができる。

#### 【0027】

本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜は、ナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈し、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の、好ましくは濃度が $0.01 \sim 10 \text{ mg/L}$ とした、水溶液を、ナノろ過膜又は逆浸透膜に接触、好ましくは通水することにより阻止率を向上させてなるナノろ過膜又は逆浸透膜である。本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜は、阻止率向上処理に使用したモジュールに装着した状態で使用することができ、あるいは、モジュールから脱着して別のモジュールに装着して使用することもできる。すなわち、モジュールAから脱着したナノろ過膜又は逆浸透膜を、モジュールBに装着して阻止率を向上させた後に脱着し、モジュールCに装着して使用するとき、モジュールA、モジュールB及びモジュールCは、同一のモジュールであっても、すべて異なるモジュールであってもよい。モジュールに装着して阻止率向上処理を施すには、阻止率向上剤の水溶液をモジュールの一次側に供給することによって行い、透過液を排出させながら



処理することが好ましい。

【0028】

本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜の用途に特に制限はなく、例えば、未使用のナノろ過膜又は逆浸透膜よりも高い阻止率が求められる水系や、未使用のナノろ過膜又は逆浸透膜よりも阻止率が低下したナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率を回復させた場合の排水処理系などを挙げることができる。本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜は、重量平均分子量2,000~6,000のポリアルキレン鎖を有する化合物の吸着によって阻止率を向上させているために、排水処理系において要求される処理水質を満たすのみならず、被処理水に含まれる汚染物質の吸着をも低減することができ、場合によっては、通常のナノろ過膜や逆浸透膜よりも高い透過流束を長期間にわたって維持することができる。

10

【0029】

本発明の水処理方法は、本発明のナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率向上剤を水で希釈し、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の、好ましくは濃度が0.01~10mg/Lとした水溶液を、ナノろ過膜又は逆浸透膜に接触、好ましくは通水することにより阻止率を向上させてなるナノろ過膜又は逆浸透膜を用いて、被処理水を処理する水処理方法である。

【0030】

本発明の水処理方法は、少なくとも2つの膜モジュールを用い、被処理水を第1の膜モジュールに通水して得られた濃縮水の少なくとも一部を第2の膜モジュールで処理する水処理方法であって、第1の膜モジュール及び/又は第2の膜モジュールが、本発明の阻止率向上剤を水で希釈し、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の、好ましくは濃度が0.01~10mg/Lとした水溶液を、ナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなるナノろ過膜又は逆浸透膜を用いることができる。

20

【0031】

本発明の水処理方法を適用する被処理水に特に制限はなく、例えば、無機電解質を含有する水、低分子量の非イオン性有機物を含有する水、ホウ素を含有する水、シリカを含有する水などを挙げることができる。これらの中で、ホウ素を含有する被処理水に本発明の水処理方法を好適に適用することができ、ホウ素3~8mgB/Lを含有する被処理水（例えば海水）の淡水化处理に特に好適に適用することができる。従来の逆浸透膜を用いた処理では、ホウ素濃度1~3mg/L程度までしか除去できなかったものが、このような濃度範囲の被処理水においても、本発明の水処理方法を適用することで、さらにホウ素濃度を低減することが可能となる。

30

【0032】

本発明の水処理装置は、本発明の阻止率向上剤を水で希釈し、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の、好ましくは濃度が0.01~10mg/Lとした水溶液を、ナノろ過膜又は逆浸透膜に接触、好ましくは通水することにより阻止率を向上させてなるナノろ過膜又は逆浸透膜を用いた水処理装置である。

【0033】

本発明の水処理装置は、少なくとも2つの膜モジュールを用い、被処理水を第1の膜モジュールに通水して得られた濃縮水の少なくとも一部を第2の膜モジュールで処理する水処理装置であって、第1の膜モジュール及び/又は第2の膜モジュールが、本発明の阻止率向上剤を水で希釈し、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の、好ましくは濃度が0.01~10mg/Lとした水溶液を、ナノろ過膜又は逆浸透膜に接触させることにより阻止率を向上させてなるナノろ過膜又は逆浸透膜を用いることができる。

40

【0034】

なお、本発明の水処理方法及び水処理装置は、ナノろ過膜や逆浸透膜を用いる水処理方法及び水処理装置に用いることができ、具体的には海水やかん水の淡水化、排水の回収、及び、純水や超純水の製造などに用いることができる。本発明の水処理方法及び水処理装置では、ナノろ過膜は逆浸透膜の目詰まりやファウリングを防止する目的で、前処理装置として活性炭塔、凝集沈殿装置、凝集加圧浮上装置、ろ過装置あるいは脱炭酸装置を設け

50

ることが好ましい。ろ過装置としては、砂ろ過装置、限外ろ過装置、精密ろ過装置、小型ろ過装置などを用いることができる。前処理装置としては、更にプレフィルターを設けてもよい。また、ナノろ過膜や逆浸透膜は酸化劣化を受けやすいため、必要に応じて原水に含まれる酸化剤（酸化劣化誘発物質）を除去する装置を設けることが好ましい。このような酸化劣化誘発物質を除去する装置としては、活性炭塔や還元剤注入装置などを用いることができる。特に活性炭塔は有機物も除去することが可能であり、上述の通りファウリング防止手段として兼用することができる。

#### 【 0 0 3 5 】

また、本発明の水処理方法及び水処理装置で超純水を製造する場合には、後段に脱炭酸手段、イオン交換装置、電気再生式脱イオン装置、UV酸化装置、ミックス樹脂装置、限外ろ過装置などが設けられる。

10

#### 【実施例】

#### 【 0 0 3 6 】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

なお、本実施例では阻止率は以下式によって算出した。

$$\text{阻止率} = 1 - (\text{溶質の透過液濃度} \times 2) / (\text{溶質の供給液濃度} + \text{溶質の濃縮液濃度})$$

#### 実施例 1

ポリエチレングリコールの重量平均分子量と、尿素水溶液の透過流束及び阻止率の関係を調べた。

20

逆浸透膜〔日東電工(株)、ES20〕を膜面積  $8 \text{ cm}^2$  の平膜セルに設置し、濃度  $50 \text{ mg/L}$  の尿素水溶液を、圧力  $0.75 \text{ MPa}$  で通水した。透過流束は  $1.024 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、阻止率は  $0.154$  であった。

逆浸透膜を設置した同じ平膜セルに、重量平均分子量  $400$  のポリエチレングリコールの濃度  $1 \text{ mg/L}$  の水溶液を、圧力  $0.75 \text{ MPa}$  で  $20$  時間通水したのち、濃度  $50 \text{ mg/L}$  の尿素水溶液を、圧力  $0.75 \text{ MPa}$  で通水した。透過流束は  $1.087 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、阻止率は  $0.148$  であった。

使用するポリエチレングリコールの重量平均分子量を、 $1,080$ 、 $1,470$ 、 $2,000$ 、 $4,000$ 、 $6,000$  又は  $7,100$  として、同じ試験を行った。重量平均分子量  $2,000$  のとき、透過流束  $0.853 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、阻止率  $0.254$  であり、重量平均分子量  $4,000$  のとき、透過流束  $0.698 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、阻止率  $0.322$  であり、重量平均分子量  $6,000$  のとき、透過流束  $0.559 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、阻止率  $0.362$  であった。

30

#### 【 0 0 3 7 】

#### 比較例 1

ポリエチレングリコール水溶液の代わりに、重量平均分子量  $22,000$  のポリビニルアルコールの濃度  $1 \text{ mg/L}$  の水溶液、又は、重量平均分子量  $75,000$  のポリエチレニミンの濃度  $1 \text{ mg/L}$  の水溶液を用いて、同じ試験を行った。

ポリビニルアルコールを用いたとき、透過流束  $0.736 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、阻止率  $0.231$  であり、ポリエチレニミンを用いたとき、透過流束  $0.750 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、阻止率  $0.218$  であった。

40

実施例 1 及び比較例 1 の結果を、第 1 表に示す。

#### 【 0 0 3 8 】

【表 1】

第 1 表

	ポリマー	重量平均分子量	透過流束 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	阻止率
実施例 1	なし	—	1.024	0.154
	PEG	400	1.087	0.148
		1080	1.157	0.157
		1470	0.911	0.197
		2000	0.853	0.254
		4000	0.698	0.322
		6000	0.559	0.362
		7100	0.421	0.392
比較例 1	PVA	22000	0.736	0.231
	PEI	75000	0.750	0.218

〔注〕 PEG：ポリエチレングリコール  
PVA：ポリビニルアルコール  
PEI：ポリエチレンジイミン

## 【0039】

第 1 表に見られるように、ポリエチレングリコールの重量平均分子量が 1,470 以下では阻止率を向上させる効果が弱く、重量平均分子量が 7,100 以上では透過流束の低下が大きく、その割には阻止率向上効果が小さい。重量平均分子量 2,000 ~ 6,000 のポリエチレングリコール、より好ましくは重量平均分子量 4,000 程度のポリエチレングリコールが、透過流束を大幅に低下させることなく、尿素の阻止率を向上させることができる。

重量平均分子量 22,000 のポリビニルアルコール又は重量平均分子量 75,000 のポリエチレンジイミンは、実施例 1 で用いたポリエチレングリコールより重量平均分子量が大きい、透過流束を低下させることなく、阻止率を向上させる効果は小さいことが分かる。

## 【0040】

## 実施例 2

ポリエチレングリコール又はスルホン化ポリエチレングリコールを用いた処理におけるイソプロピルアルコール水溶液の透過流束及び阻止率を調べた。

逆浸透膜〔日東電工(株)、ES20〕を膜面積  $8 \text{ cm}^2$  の平膜セルに設置し、濃度  $300 \text{ mg/L}$  のイソプロピルアルコール水溶液を、圧力  $0.75 \text{ MPa}$  で通水した。透過流束は  $1.069 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、阻止率は  $0.778$  であった。

逆浸透膜を設置した同じ平膜セルに、重量平均分子量 4,000 のポリエチレングリコールの濃度  $1 \text{ mg/L}$  の水溶液を、圧力  $0.75 \text{ MPa}$  で 20 時間通水したのち、濃度  $300 \text{ mg/L}$  のイソプロピルアルコール水溶液を、圧力  $0.75 \text{ MPa}$  で通水した。透過流束は  $0.624 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、阻止率は  $0.879$  であった。

重量平均分子量 4,000 のポリエチレングリコールの代わりに、スルホン化ポリエチレングリコールを用いて、同じ試験を行った。なお、スルホン化ポリエチレングリコールは、重量平均分子量 4,000 のポリエチレングリコール  $1 \text{ mmol/L}$ 、2,3-エポキシ-1-プロパノール  $100 \text{ mmol/L}$  及び亜硫酸ナトリウム  $100 \text{ mmol/L}$  の水溶液を、温度  $80^\circ\text{C}$  で 20 分間還流することで合成した。透過流束は  $0.729 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、阻止率は  $0.804$  であった。

## 【 0 0 4 1 】

## 実施例 3

濃度 3 0 0 m g / L のイソプロピルアルコール水溶液の代わりに、濃度 5 0 0 m g / L の塩化ナトリウム水溶液を用いて、実施例 2 と同じ試験を行った。

逆浸透膜にポリマー水溶液を通水しないとき、透過流束は  $0.955 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、阻止率は 0.971 であった。逆浸透膜にポリエチレングリコール水溶液を通水したとき、透過流束は  $0.589 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、阻止率は 0.978 であった。逆浸透膜にスルホン化ポリエチレングリコール水溶液を通水したとき、透過流束は  $0.619 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、阻止率は 0.986 であった。

実施例 2 ～ 3 の結果を、第 2 表に示す。

10

## 【 0 0 4 2 】

【表 2】

第2表	ポリマー	重量平均分子量	被処理水	透過流束 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	阻止率
実施例 2	なし	—	IPA水溶液 300mg/L	1.069	0.778
	PEG	4000		0.624	0.879
	スルホン化PEG	4000		0.729	0.804
実施例 3	なし	—	NaCl水溶液 500mg/L	0.955	0.971
	PEG	4000		0.589	0.978
	スルホン化PEG	4000		0.619	0.986

[注] PEG：ポリエチレングリコール  
 IPA：イソプロピルアルコール

## 【0043】

第2表に見られるように、ポリエチレングリコールを用いると、塩化ナトリウムよりもイソプロピルアルコールの阻止率向上効果が高く、透過流束が60%程度に低下している。スルホン化ポリエチレングリコールを用いると、イソプロピルアルコールの阻止率向上効果はポリエチレングリコールよりも劣るが、透過流束の低下が小さい。また、スルホン化ポリエチレングリコールを用いると、塩化ナトリウムの阻止率の向上効果が大きい。

## 【0044】

実施例 4

海水淡水化用逆浸透膜を用いて、ホウ酸水溶液について、阻止率向上効果の持続性を調べた。

海水淡水化用逆浸透膜〔東レ(株)、TM80〕を膜面積  $8 \text{ cm}^2$  の平膜セルに設置し、濃度約  $7 \text{ mg B/L}$  のホウ酸水溶液を、圧力  $3.0 \text{ MPa}$  で通水した。透過流束は  $1.11 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、供給液のホウ素濃度は  $6.83 \text{ mg B/L}$ 、濃縮液のホウ素濃度は  $12.89 \text{ mg B/L}$ 、透過液のホウ素濃度は  $2.77 \text{ mg B/L}$  であった。

逆浸透膜を設置した同じ平膜セルに、重量平均分子量  $4,000$  のスルホン化ポリエチレングリコールの濃度  $0.1 \text{ mg/L}$  の水溶液を、圧力  $3.0 \text{ MPa}$  で  $20$  時間通水した。次いで、濃度約  $7 \text{ mg B/L}$  のホウ酸水溶液を  $410$  時間にわたって通水し、透過流束と、供給液、濃縮液及び透過液のホウ素濃度を測定した。

スルホン化ポリエチレングリコール水溶液の通水終了後  $1 \sim 5$  時間の間は、透過流束は  $0.83 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、ホウ素濃度は、供給液  $6.77 \text{ mg B/L}$ 、濃縮液  $10.92 \text{ mg B/L}$ 、透過液  $1.38 \text{ mg B/L}$  であった。

スルホン化ポリエチレングリコール水溶液の通水終了後  $400 \sim 410$  時間の間は、透過流束は  $0.79 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、ホウ素濃度は、供給液  $7.04 \text{ mg B/L}$ 、濃縮液  $10.62 \text{ mg B/L}$ 、透過液  $1.07 \text{ mg B/L}$  であった。

この間の透過流束と、各液のホウ素濃度を第3表に示す。

【0045】

【表3】

第3表

経過時間 (h)	透過流束 ( $\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	ホウ素濃度 ( $\text{mg B/L}$ )		
		供給液	濃縮液	透過液
スルホン化PEG 通水前	1.11	6.83	12.89	2.77
1～5	0.83	6.77	10.92	1.38
160～170	0.82	6.89	10.69	1.35
230～240	0.81	6.93	10.86	1.24
280～290	0.81	6.98	10.69	1.09
330～340	0.81	7.02	10.67	1.08
400～410	0.79	7.04	10.62	1.07

【注】PEG：ポリエチレングリコール

【0046】

逆浸透膜にスルホン化ポリエチレングリコール水溶液を通水する前は、透過液のホウ素濃度は  $2.77 \text{ mg B/L}$  であったが、逆浸透膜にスルホン化ポリエチレングリコール水溶液を通水したのちは、透過液のホウ素濃度は  $1.07 \sim 1.38 \text{ mg B/L}$  に減少している。また、逆浸透膜にスルホン化ポリエチレングリコール水溶液を通水した直後の透過流束が  $0.83 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であったのに対して、 $400$  時間経過後の透過流束は  $0.79 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、逆浸透膜の性能は  $400$  時間以上維持されている。

【0047】

実施例5

逆浸透膜スパイラルエレメントをポリエチレングリコール水溶液で処理し、塩化ナトリウム水溶液とホウ酸水溶液について、透過流束と阻止率を調べた。

4インチ超低圧逆浸透膜スパイラルエレメント〔日東電工(株)、ES20-D4〕に、純水を圧力  $0.75 \text{ MPa}$  で通水した。透過流束は、 $1.065 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であった。この逆浸透膜スパイラルエレメントに、濃度  $400 \text{ mg/L}$  の塩化ナトリウム水溶液を、圧力  $0.75 \text{ MPa}$  で通水した。透過流束は  $0.958 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  であり、阻止率は  $0$

.9952であった。次いで、濃度7mg/Lのホウ酸水溶液を、圧力0.75MPaで通水した。透過流束は $1.08\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であり、阻止率は0.495であった。

同じ逆浸透膜スパイラルエレメントに、重量平均分子量4,000のポリエチレングリコール4mg/Lと、塩化ナトリウム400mg/Lを含む水溶液を、圧力0.75MPaで通水し、1時間後に、透過液の電気伝導率が1/2になったことを確認して処理を終了した。

ポリエチレングリコールによる処理を終了した逆浸透膜スパイラルエレメントに、純水を圧力0.75MPaで通水した。透過流束は、 $0.808\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であった。この逆浸透膜スパイラルエレメントに、濃度400mg/Lの塩化ナトリウム水溶液を、圧力0.75MPaで通水した。透過流束は $0.770\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であり、阻止率は0.9978であった。次いで、濃度7mg/Lのホウ酸水溶液を、圧力0.75MPaで通水した。透過流束は $0.82\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であり、阻止率は0.583であった。

ポリエチレングリコールによる処理前と処理後の逆浸透膜スパイラルエレメントについて、純水の透過流束、塩化ナトリウム水溶液の透過流束と阻止率、ホウ酸水溶液の透過流束と阻止率を、第4表に示す。

【0048】

【表 4】

第4表

	純水	400mg/L NaCl 水溶液		7mgB/L ホウ酸水溶液	
	透過流束 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	透過流束 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	阻止率	透過流束 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	阻止率
PEG通水処理前	1.065	0.958	0.9952	1.08	0.495
PEG通水処理後	0.808	0.770	0.9978	0.82	0.583

[注] PEG：ポリエチレングリコール

10

20

30

40

【0049】

第4表に見られるように、逆浸透膜スパイラルエレメントのポリエチレングリコールに

50



よる処理により、塩化ナトリウムの透過液濃度は1/2以下となり、ホウ素濃度も約20%減少している。スパイラル膜エレメントの場合は、平膜と比べて濃度分極が小さいために、通水するポリエチレングリコール水溶液の濃度が高くても、透過流束の低下は小さく、全体的に阻止率も高い値が得られている。

【0050】

#### 実施例6

ナノろ過膜にスルホン化ポリエチレングリコール水溶液を通水して処理したのち、塩化ナトリウム水溶液、硝酸ナトリウム水溶液又はイソプロピルアルコール水溶液を通水して透過流束と阻止率を測定した。

ナノろ過透膜〔日東電工(株)、LES90〕を膜面積 $8\text{ cm}^2$ の平膜セルに設置し、濃度 $500\text{ mg/L}$ の塩化ナトリウム水溶液を、圧力 $0.5\text{ MPa}$ で通水した。透過流束は $1.108\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であり、阻止率は $0.897$ であった。次に、濃度 $500\text{ mg/L}$ の硝酸ナトリウム水溶液を、圧力 $0.5\text{ MPa}$ で通水した。透過流束は $1.226\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であり、阻止率は $0.796$ であった。さらに、濃度 $300\text{ mg/L}$ のイソプロピルアルコール水溶液を、圧力 $0.5\text{ MPa}$ で通水した。透過流束は $1.322\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であり、阻止率は $0.439$ であった。

次いで、ナノろ過膜を設置した同じ平膜に、重量平均分子量 $4,000$ のスルホン化ポリエチレングリコールの濃度 $1\text{ mg/L}$ の水溶液を、圧力 $0.5\text{ MPa}$ で20時間通水したのち、濃度 $500\text{ mg/L}$ の塩化ナトリウム水溶液を、圧力 $0.5\text{ MPa}$ で通水した。透過流束は $0.602\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であり、阻止率は $0.955$ であった。次に、濃度 $500\text{ mg/L}$ の硝酸ナトリウム水溶液を、圧力 $0.5\text{ MPa}$ で通水した。透過流束は $0.656\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であり、阻止率は $0.915$ であった。さらに、濃度 $300\text{ mg/L}$ のイソプロピルアルコール水溶液を、圧力 $0.5\text{ MPa}$ で通水した。透過流束は $0.727\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であり、阻止率は $0.712$ であった。

ナノろ過膜を設置した同じ平膜に通水する重量平均分子量 $4,000$ のスルホン化ポリエチレングリコール水溶液の濃度を $0.5\text{ mg/L}$ 又は $0.1\text{ mg/L}$ として、同じ操作を行った。

スルホン化ポリエチレングリコール水溶液による通水処理前と、通水処理後の透過流束と阻止率を、第5表に示す。

【0051】

10

20

30

第5表

スルホン化 PEG濃度 (mg/L)	500mg/L NaCl水溶液		500mg/L NaNO <sub>3</sub> 水溶液		300mg/L IPA水溶液		
	透過流束 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d)	阻止率	透過流束 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d)	阻止率	透過流束 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d)	阻止率	
1	処理前	1.108	0.897	1.226	0.796	1.322	0.439
	処理後	0.602	0.955	0.656	0.915	0.727	0.712
0.5	処理前	1.147	0.891	1.239	0.760	1.370	0.415
	処理後	0.650	0.938	0.719	0.870	0.798	0.651
0.1	処理前	1.185	0.893	1.366	0.775	1.484	0.443
	処理後	0.904	0.924	1.019	0.829	1.141	0.580

[注] PEG：ポリエチレングリコール  
IPA：イソプロピルアルコール

第5表に見られるように、重量平均分子量4,000のスルホン化ポリエチレングリコールの濃度1mg/L、0.5mg/L又は0.1mg/Lの水溶液をナノろ過膜に通水することにより、塩化ナトリウム水溶液、硝酸ナトリウム水溶液及びイソプロピルアルコール水溶液の阻止率を、透過流束の大幅な低下を伴うことなく、向上させることができる。

【0053】

#### 実施例7

性能が劣化した逆浸透膜スパイラルエレメントの修復を行った。

酸化剤との接触によって大きく溶質阻止性能が劣化した4インチ低圧逆浸透膜スパイラルエレメント〔日東電工(株)、NTR759HR〕は、操作圧力1.2MPaで、純水の透過流束が $1.552\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であり、濃度500mg/Lの塩化ナトリウム水溶液の透過流束が $1.241\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、阻止率が0.878であった。

10

この逆浸透膜スパイラルエレメントに、重量平均分子量4,000のスルホン化ポリエチレングリコールの濃度1mg/Lの水溶液を、操作圧力1.2MPaで、20時間通水した。通水により修復した逆浸透膜スパイラルエレメントは、操作圧力1.2MPaで、純水の透過流束が $1.242\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ であり、濃度500mg/Lの塩化ナトリウム水溶液の透過流束が $0.992\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、阻止率が0.968であった。

【0054】

#### 比較例2

性能が劣化した逆浸透膜スパイラルエレメントの修復を試みた。

実施例7と同種の酸化剤との接触によって大きく溶質阻止性能が劣化した4インチ低圧逆浸透膜スパイラルエレメントについて、重量平均分子量4,000のスルホン化ポリエチレングリコールの代わりに、重量平均分子量22,000のポリビニルアルコール又は重量平均分子量75,000のポリエチレンイミンを用いて、実施例7と同じ操作を行った。

20

ポリビニルアルコールを用いたとき、修復前の純水の透過流束 $1.454\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、濃度500mg/Lの塩化ナトリウム水溶液の透過流束 $1.210\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、阻止率0.898から、処理後は、純水の透過流束 $1.045\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、濃度500mg/Lの塩化ナトリウム水溶液の透過流束 $0.891\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、阻止率0.918となった。

ポリエチレンイミンを用いたとき、修復前の純水の透過流束 $1.568\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、濃度500mg/Lの塩化ナトリウム水溶液の透過流束 $1.253\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、阻止率0.878から、処理後は、純水の透過流束 $1.197\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、濃度500mg/Lの塩化ナトリウム水溶液の透過流束 $0.970\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、阻止率0.922となった。

30

実施例7及び比較例2の結果を、第6表に示す。

【0055】

【表 6】

第6表		ポリマー	純水		500mg/L NaCl水溶液	
			透過流束 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	透過流束 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	透過流束 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	阻止率
実施例 7	スルホン化 PEG	修復前	1.552	1.241	0.878	
		処理後	1.242	0.992	0.968	
比較例 2	PVA	修復前	1.454	1.210	0.898	
		処理後	1.045	0.891	0.918	
	PEI	修復前	1.568	1.253	0.878	
		処理後	1.197	0.970	0.922	

[注] PEG : ポリエチレングリコール  
 PVA : ポリビニルアルコール  
 PEI : ポリエチレンジイミン

## 【0056】

第6表に見られるように、酸化剤との接触によって溶質阻止性能が劣化した逆浸透膜スパイラルエレメントにスルホン化ポリエチレングリコール水溶液を通水した実施例7では、塩化ナトリウム水溶液について、透過流束の低下が少なく、阻止率も向上し、中水の製造目的であれば、使用が可能な水準まで性能が回復している。

これに対して、劣化した逆浸透膜スパイラルエレメントにポリビニルアルコール水溶液又はポリエチレンジイミン水溶液を通水した比較例2では、実施例7と比べて、透過流束の低下が大きいにもかかわらず、阻止率の向上の程度が小さい。

## 実施例 8

ポリプロピレングリコールの効果を確認するために、重量平均分子量4,000のポリプロピレングリコールを用い、実施例4と同じ条件で試験を行った。結果を第7表に示す。

## 【0057】

【表 7】

第7表

経過時間 (h)	透過流束 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	ホウ素濃度 ( $\text{mg B/L}$ )		
		供給液	濃縮液	透過液
PPG通水前	1.098	6.86	12.64	2.33
21～23	0.841	6.79	11.22	1.63
110～130	0.880	7.05	11.69	1.61

【注】 PPG：ポリプロピレングリコール

10

## 【0058】

ポリプロピレングリコールでもホウ素の阻止率を向上させる効果があり、その効果が維持されることが分かる。同じ分子量のポリエチレングリコールと比較すると、阻止率向上効果は小さいものの、透過流束の低下が小さい。

## 比較例 3

2つの膜モジュールを用い、被処理水を第1の膜モジュールに通水して得られた濃縮水を第2の膜モジュールで処理する水処理方法及び水処理装置に、本発明の阻止率向上剤で処理した逆浸透膜を用いる場合の効果について確認した。

第1の膜モジュール及び第2の膜モジュールとして日東電工(株)製の4インチスパイラル逆浸透膜「NTR-759HR」をハウジングに収容してモジュールとしたものを用い、水道水の処理を行った。なお、第1の膜モジュールからの濃縮水の全量を第2の膜モジュールへ供給し、第2の膜モジュールの透過水は第1の膜モジュールへ供給水となるよう返送し、第2の膜モジュールの濃縮水は系外へ排出した。なお、運転条件は以下の通りである。

20

各モジュールからの透過水及び濃縮水の水質を、第8表に示す。

水道水の供給量： $52 \text{ m}^3/\text{h}$

第1の膜モジュールの透過水量： $49.5 \text{ m}^3/\text{h}$

第1の膜モジュールの濃縮水量： $5.5 \text{ m}^3/\text{h}$

第2の膜モジュールの透過水量： $3 \text{ m}^3/\text{h}$

第2の膜モジュールの濃縮水量： $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$

本装置全体での回収率： $95.2\%$

30

## 実施例 9

第2の膜モジュールとして、日東電工(株)製の4インチスパイラル逆浸透膜「NTR-759HR」をハウジングに収容した状態で、予め重量平均分子量4,000のポリエチレングリコールの濃度 $1 \text{ mg/L}$ の水溶液を、圧力 $0.75 \text{ MPa}$ で20時間通水処理したものを用いた以外は、比較例3と同様の条件で水道水の処理を行った。結果を第8表に示す。

## 実施例 10

第1の膜モジュール及び第2の膜モジュールとして、日東電工(株)製の4インチスパイラル逆浸透膜「NTR-759HR」をハウジングに収容した状態で、予め重量平均分子量4,000のポリエチレングリコールの濃度 $1 \text{ mg/L}$ の水溶液を、圧力 $0.75 \text{ MPa}$ で20時間通水処理したものを用いた以外は、比較例3と同様の条件で水道水の処理を行った。結果を第8表に示す。

40

## 【0059】

【表 8】

第 8 表	阻止率向上剤の有無		電気伝導率 (m S / m)			
			第 1 の膜モジュール		第 2 の膜モジュール	
	第 1 の膜モジュール	第 2 の膜モジュール	透過水	濃縮水	透過水	濃縮水
比較例 3	なし	なし	22.2	1480	316	2600
実施例 9	なし	PEG	19.7	1413	141	2940
実施例 10	PEG	PEG	16.0	1440	144	3000

〔注〕 PEG：ポリエチレングリコール

【 0 0 6 0 】

第 8 表から明らかなように、本発明の水処理方法及び水処理装置を用いることで、高い

10

20

30

40

50

回収率で逆浸透膜処理しても、高度に脱塩された透過水を得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明によれば、ナノろ過膜又は逆浸透膜について、透過流束を高く維持したまま、ナノろ過膜又は逆浸透膜の阻止率、特に従来ナノろ過膜又は逆浸透膜では困難であった非イオン性溶質に対する阻止率を向上させることができる。本発明の阻止率向上剤及び阻止率向上方法は、未使用のナノろ過膜又は逆浸透膜のみならず、使用により劣化したナノろ過膜又は逆浸透膜に適用して、膜を使用している場所で簡便かつ安全にその性能を回復させることができる。また、本発明の水処理装置によれば、高度に浄化された透過水を高い回収率で得ることができる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許出願公開第2004/0140259(US, A1)

特開2000-107758(JP, A)

特開平10-305216(JP, A)

実開昭52-050557(JP, U)

特開昭63-309536(JP, A)

特開昭62-019207(JP, A)

特開平03-038231(JP, A)

特開2002-177750(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D61/00-71/82

C02F1/44