

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年9月16日(16.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/103731 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
B01D 61/04 (2006.01) C02F 9/00 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01) C08J 7/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000890
- (22) 国際出願日: 2010年2月15日(15.02.2010)
- (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 2009-055886 2009年3月10日(10.03.2009) JP
特願 2009-269434 2009年11月27日(27.11.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所(HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中野敬子(NAKANO, Keiko) [JP/JP]; 〒2440817 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所 生産技術研究所内 Kanagawa (JP). 牛房信之(USHIFUSA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒2440817 神

奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所 生産技術研究所内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 井上学(INOUE, Manabu); 〒1008220 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 株式会社日立製作所内 Tokyo (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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: WATER-TREATING METHOD AND WATER-TREATING MEMBER

(54) 発明の名称: 水処理方法及び水処理部材

[図4]

図4

AA		BB	CC
吸着材料		吸着量 [mg]	接触角 [度]
実施例1 DD		1.9	52
実施例2 EE		1.8	49
実施例3 FF		1.4	54
実施例4 GG		1.5	63
比較例1 HH	II 親水化 ポリフッ化ビニリデン	0.9	14

AA ADSORBENT MATERIAL
BB ADSORPTION AMOUNT [mg]
CC CONTACT ANGLE [°]
DD EXAMPLE 1
EE EXAMPLE 2
FF EXAMPLE 3
GG EXAMPLE 4
HH COMPARATIVE EXAMPLE 1
II HYDROPHILIZED POLYVINYLIDENE FLUORIDE

(57) Abstract: A problem occurring in a water-treating plant is that the adsorption of organic matters dissolved in water by the surface of a reverse osmotic membrane, which is used in a high-performance treatment, causes deterioration in the membrane performance and, therefore, a reverse osmotic membrane module should be replaced at a high frequency. To solve this problem, the organic matters causing the deterioration in the membrane performance are preliminarily removed prior to the adsorption thereof by a reverse osmotic membrane by using a hydrophobic pretreating adsorbent, which is capable of selectively adsorbing the causative organic matters, to thereby lower the replacement frequency of reverse osmotic membrane, since these causative organic matters have carbonyl group and are adsorbed by a surface having a contact angle of greater than or equal to 40°. A material of the pretreating adsorbent can selectively adsorb the causative organic matters because of having a carbonyl group at the binding site of a polymer.

(57) 要約: 水処理プラントにおいて、高度処理に用いられる逆浸透膜表面に水中溶解有機物が吸着して膜性能を劣化させ、逆浸透膜モジュールの交換頻度が高いことが課題である。この課題に対し、逆浸透膜を劣化させる原因有機物はカルボニル基を持ち、接触角40度以上の表面に吸着するので、原因有機物を選択的に吸着する疎水性の前処理吸着剤により、逆浸透膜前であらかじめ原因有機物を除去し、逆浸透膜の交換頻度を低くする。前処理吸着剤の材料は、高分子の結合部位にカルボニル基を持つことで、原因有機物を選択的に吸着することができる。

WO 2010/103731 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 水処理方法及び水処理部材

技術分野

[0001] 本発明は、下水の高度処理に用いる水中溶解有機物および電解質を分離除去する逆浸透膜の前処理技術に関する。

背景技術

[0002] 水の浄化の高度処理において逆浸透膜が用いられている。逆浸透膜表面には半透膜が用いられるが、半透膜の材質は大きく分けて、酢酸セルロース系と芳香族ポリアミド系がある。このうち、芳香族ポリアミド系の逆浸透膜は水透過性や電解質除去性能が高いため、工業用に広く用いられている。その構造は、微孔多孔質支持体上に芳香族ポリアミド膜を形成した複合半透膜の構造が多く用いられ、芳香族ポリアミド部分の膜厚は1 μ m以下である。

[0003] 逆浸透膜は海水淡水化、半導体等の精密電子機器製造に用いる純水製造、上水の高度処理、下水・排水の最終処理などに水中溶解する有機物、電解質の除去に用いられる。

[0004] これらの用途のうち、下水の最終処理に用いる場合は、一般的に以下のような処理プロセスを経て水が逆浸透膜に供給される。まず、下水に含まれる粗大な夾雑物、ごみ等はスクリーンと呼ばれるふるいを通して除かれる。次に、砂などの細かい懸濁物を必要に応じて凝集剤等を添加し沈殿池で沈下させ分離する。上澄みの水にはまだ浮遊物や溶解有機物等が含まれており、微生物を用いて分解する。微生物の代謝物が汚泥として発生し、汚泥と水は沈殿池での沈降または精密ろ過膜を通すことで分離される。このようにして処理された下水一次処理水には浮遊物はほとんど含まれず、この段階で消毒等を行って、河川に放流できる水質まで浄化されている。日本国内では、この段階で河川に放流し自然浄化を活かして、水循環を行っている。しかしながら、中東、大陸内陸部、河川のない島等では自然浄化に必要な十分な河川や湖沼がないために、下水一次処理水をさらに浄化して飲料水や工業用水として

再利用する要望が高まっている。逆浸透膜はこの最終処理において下水一次処理水中の溶解有機物や電解質を除去するのに用いられる。

[0005] 下水一次処理水には、前段階までの処理などによって変化するが、有機物がT O C（全有機炭素量）に換算して5～20mg/L含まれる。これらを逆浸透膜で分離すると有機物を1mg/L以下まで低下させることが可能である。

[0006] 下水最終処理に用いられる逆浸透膜は、モジュール内の膜表面積を増加させるため、スパイラルと呼ばれる形状に折りたたまれているものが多い。中央の芯の部分に袋状の逆浸透膜を固定し、傘のように巻き上げて円筒に納めた形をしている。モジュールは4インチ、8インチなどの直径で長さが1mの円筒形が主流である。

[0007] 逆浸透膜は、分離膜の一種であるが、分離膜を用いた水のろ過方式には2方式ある。一つは、全量ろ過方式で、これは供給した水の全量を膜に通過させる方式で、膜を通過できない成分は膜面に堆積する。もう一つはクロスフローろ過方式であり、膜面に平行に水が流れ、一部が膜を透過して透過水になり、残りは溶解物濃度が高くなった状態で濃縮水としてモジュールから取り出される。逆浸透膜でのろ過には、後者のクロスフローろ過方式を用いている。この方式では、膜表面への溶解物の析出や濃度上昇による運転負荷上昇を低減する。しかし、クロスフローろ過方式でも溶解物が膜面に吸着し、透過水量が経時的に劣化する問題がある。

[0008] 膜面への吸着物には、電解質が膜面付近で濃度が高くなって析出するスケール、水中の微生物が膜面で増殖するバイオフィアウリングなどのほか、有機物が吸着する有機物ファウリングがある。定期的に膜面に清浄水を流し、せん断力によって吸着物を除去しているが、有機物が吸着した場合、せん断力では完全に除去することができず、徐々に蓄積して逆浸透膜モジュールを交換する必要があるが生じる。逆浸透膜モジュールの交換時は運転を長時間止める必要があり、また逆浸透膜モジュールは再生利用ができないため、新しい逆浸透膜モジュールに交換する必要がある、ランニングコストをあげる原因とな

っている。

[0009] このため、有機物を逆浸透膜前であらかじめ除去する前処理を追加して逆浸透膜の交換までの寿命を延ばす方法がある。前処理方法としては、有機物を分解する方法、有機物を吸着や凝集により、除去する方法などがあるが、後者の有機物を吸着する方法としては、特許文献1には、逆浸透膜と同じ材料からなる吸着剤を用いる方法が開示されている。また、特許文献2には、溶解有機物のうち親水性のものを吸着除去する方法が開示されている。

[0010] 有機物の吸着剤としては活性炭が有名である。しかしながら、活性炭を用いる方法では、下水一次処理水に含まれる有機物のほとんどを吸着するために、活性炭の交換頻度が高くなり、逆浸透膜の交換頻度を低減してもコストメリットが得られない。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許第3864817号

特許文献2：特開2007-244979号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 下排水の再生処理プロセスにおいて生物活性汚泥処理後に逆浸透膜を用いて処理する場合に、逆浸透膜表面に水中に溶解した難分解性有機物が吸着して通水率が経時劣化する問題がある。劣化した逆浸透膜の表面を清浄な水で洗浄して性能を回復するが、完全な機能回復は難しいため、逆浸透膜を交換する必要がある。逆浸透膜の寿命が短いと水処理のランニングコストが高くなる。前処理で有機物を除去する方法があるが、低コストで効果を得ることが難しい。

[0013] 本発明の目的は、上記課題を解決し、低コストな前処理を追加して逆浸透膜の寿命を延ばし、下排水の再生処理にかかるランニングコストを低減する

ことである。

課題を解決するための手段

- [0014] 逆浸透膜に供給される下水一次処理水は微生物による有機物分解処理後の水であり、難分解性有機物がT O C（全有機炭素量）に換算して5～20mg／L含まれる。難分解性有機物の種類は1つに特定できるものではない。クロスフローろ過方式においては、逆浸透膜で分離された成分は濃縮水とともに排出されるので、排出可能な有機物は逆浸透膜の劣化原因ではなく、積極的に除去する必要はない。図1に示す水処理フローにより、逆浸透膜表面に吸着する有機物のみを選択的に効率よく吸着除去する前処理吸着剤により、課題を解決する。
- [0015] まず、逆浸透膜の表面への吸着有機物を分析した。多成分が含まれるので、成分を特定できるものではないが、カルボニル基を含む有機物が吸着しやすいことが分かった。他に、Siを含むシロキサン類、アミノ基を含む成分なども吸着する成分に含まれる。
- [0016] また、逆浸透膜への難分解性有機物の吸着量を調べたところ、水中に含まれる難分解性有機物のうち、逆浸透膜に吸着するのはT O C換算して5%程度でそれ以外の有機物は水中に存在しても逆浸透膜に吸着せず、通水率劣化原因とはならないことを突き止めた。
- [0017] 次に、逆浸透膜の表面状態と有機物の吸着量の関係を調べるため、親水性すなわち水の接触角を変化させた逆浸透膜を準備し、膜への有機物吸着量を調べたところ、図2に示すように、親水性の表面では吸着量が小さくなることを突き止めた。このことから、前処理吸着剤は、比較的疎水性の高い接触角40度以上の表面とすることで、逆浸透膜に吸着しやすい有機物成分を選択的に吸着できることが分かった。
- [0018] 一方で、前処理吸着剤は水中で用い、水と接触することで水中の有機物を吸着するので、液中で気泡を生じやすくなる接触角90度以上の表面では、有機物が膜表面に接触しにくくなり吸着能力が低下する。このため、接触角は40～90度の範囲とする必要がある。

[0019] 逆浸透膜が有機物を吸着するメカニズムには大きく2つがあると言われている。1つは分子間相互作用で、分子構造の似た材料どうしに親和力が働く。吸着物の分析から、カルボニル基、アミノ基等を含む材質が、逆浸透膜劣化原因物質との親和力が高くなると考えられるので、カルボニル基やアミノ基を繰り返し単位に含む高分子が良い。一例として、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、アクリル樹脂、尿素樹脂、ポリエチレンテレフタレート、などがある。接触角を40度以上にするためには、主鎖や側鎖に炭素数4以上の炭化水素や芳香環を含むものが良い。また、シロキサン類との親和力のため、主鎖または側鎖にシロキサン構造を含むものも良い。さらに、主鎖や側鎖に含まれる構造は1種類に限らず、複数の構造を含むことによって、吸着効率を向上することができる。

[0020] 逆浸透膜表面と同等の吸着能力がある吸着表面を持つ前処理吸着剤があるとき、逆浸透膜に投入する前に逆浸透膜と同じ表面積以上の前処理吸着剤に接触させると劣化原因となる有機物を除去して、逆浸透膜の寿命を2倍化することが可能である。吸着剤の表面積を大きくするため、吸着剤の形状としては、粒子、メッシュ、繊維、フィルタなどが考えられるが、限定されるものではない。

[0021] 前処理吸着剤がフィルタなどの多孔質体の場合に、特に表面積が大きくなる。吸着剤の表面積が大きくなると、前処理に追加する設備の体積が抑えられたり、または既存設備のタンク内に吸着剤を設置したりが可能となる。ここで、多孔質体とは、厚さが10 μm ~ 5 mmの平板状のもの、もしくは、ある空間内の充填材の形状を有し、水が通過できるように内部に連通孔をもつものであり、この多孔質体は吸着剤の用途として用いることができる。

[0022] 吸着剤として用いる多孔質体の連通孔の模式図を図6に示す。図6のように多孔質体のある面から反対側の面までの孔があったとき、水が通過する方向とほぼ垂直方向の径を孔径と定義し、面内の平均孔径が5 ~ 200 μm のものが吸着剤として適する。平均孔径5 μm 以下では水の透過時の抵抗が大

きくなって処理水量が得られなかったり、吸着成分以外の成分による目詰まり発生が起きやすくなったりする。一方、平均孔径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上では、多孔質体にしたことによる表面積拡大の効果が小さく、前処理設備の体積抑制に寄与しない。

[0023] 多孔質体は空隙があるため、水の透過に対する機械強度が不十分で自立できない場合がある。また、自立する場合も水の透過に伴って圧縮され、連通孔が変形して水の透過量が低下する場合がある。そのため、多孔質体と支持体を併用することが好ましい。とくに平板状の多孔質体の場合は、多孔質体の厚さ方向に水を透過させ、多孔質体の平面と平行に支持体を設置する。

[0024] 支持体は水が抵抗なく通過可能で、水を 0.1 MPa で透過させたときに、固定端の長軸方向の長さに対して、長軸の中央部での位置変化が 5% 以内となる強度を持つような素材、厚さ、保持方法で、水への溶出物がない材質であれば良く、例えば、樹脂系ではポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン等のメッシュスペーサ、金属系ではステンレス、チタンなどのメッシュ、パンチングメタル等が良い。

[0025] 多孔質体の形成方法は、例えばポリアミドの場合、湿式法や析出法などの、良溶媒でポリアミド溶液を調製し、溶液を基材に塗布して膜としたあと、高湿度の水蒸気内に入れたり、貧溶媒を添加したりしてポリアミドを析出させるとともに良溶媒を水や貧溶媒に置換する方法がある。この場合は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の小さい孔径が形成される。または、成形時に発泡剤を入れたり、あとから溶解可能なポリマーや金属酸化物の微粒子を加える方法もあり、この場合は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の比較的大きい孔径が形成される。しかし、多孔膜の製造方法に限定を加えるものではない。

[0026] また、あらかじめ多孔質の基材表面に吸着機能を持つ材料を修飾する方法もある。吸着剤は表面のみが劣化原因有機物の吸着に寄与する。吸着剤をすべて吸着機能材料で形成すると、吸着剤部材コストが高くなるので、吸着剤の形状は低コストなガラス、汎用合成樹脂などの基材で形成し、最表面を吸着機能材料で被覆した構造とする。このとき、基材と吸着機能材料の結合を

強固なものとするための接着層や反応開始層を基材と吸着機能材料の間に形成しても良い。

[0027] このような吸着剤により、逆浸透膜前処理を行うことで、あらかじめ逆浸透膜の性能劣化原因の有機物のみを選択的に吸着して水中から除去することができ、また、吸着剤への有機物蓄積量が少ないため、吸着剤の交換頻度が低く、吸着機能を最表面だけに限定することで低コストな前処理方法が得られる。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、低コストな前処理を追加して逆浸透膜の寿命を延ばすことにより、下排水の再生処理にかかるランニングコストを低減することが可能である。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の一実施例にかかる水処理フロー図である。
[図2]表面の接触角と劣化原因有機物吸着量である。
[図3]球形吸着剤の粒径と処理可能逆浸透膜モジュール本数の関係である。
[図4]本発明の一実施例にかかるポリアミド吸着材料の検証結果である。
[図5]本発明の一実施例にかかるポリイミド吸着材料の検証結果である。
[図6]多孔体の連通孔の模式図と孔径の定義を示す図である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、実施例を用いて説明する。

[0031] 図1は、本発明にかかる水処理方法の概略図である。下水一次処理水は、ごみ等をスクリーンにかけて取り除かれ、さらに砂などの細かい懸濁物を凝集剤等を添加し沈下させ、微生物を用いて分解した水で、浮遊物や溶解有機物等が含まれている。このように処理された下水一次処理水は、溶解有機物や電解質をTOC（全有機炭素量）に換算して5～20mg/L含まれる。

[0032] 本発明にかかる水処理では、この下水一次処理水を前処理吸着剤を用いて処理し、水中の有機物を吸着除去する。

[0033] さらに、前処理を行った処理水を圧力をかけながら逆浸透膜を通すことで、処理水中の電解質を除去され、処理が完成する。除去された電解質は、濃縮水として取り除かれる。

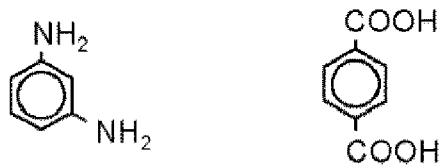
[0034] 各実施例では、逆浸透膜の寿命を延ばすための前処理吸着剤として、以下の材料の検証を行い、その結果を図4及び図5にまとめた。各々の実施例及び比較例は、以下のように行った。

(実施例1)

[0035] 材料の吸着能力について、以下の方法で検証した。吸着剤表面材質として、*m*-フェニレンジアミンとテレフタル酸（化1に示す）を重合したポリアミド（化2に示す）を用いた。

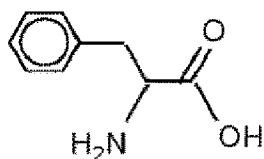
[0036] [化1]

化1



[0037] [化2]

化2



このポリアミドは逆浸透膜の表面材料の代表的な材料の1つである。

[0038] 親水化したポリフッ化ビニリデンのフィルムを*m*-フェニレンジアミンの0.5%水溶液に浸漬し、引き上げて液切後、ベンゾフェノン-4,4'-

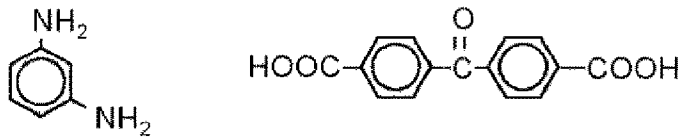
ジカルボン酸0.1% n-ヘキサン溶液に浸漬し、引き上げて液切する。これを5回繰り返し、フィルム表面に高分子膜を形成した。この高分子膜は、m-フェニレンジアミンとテレフタル酸を重合したポリアミドにより構成されている。得られた高分子膜付きフィルムは純水洗浄し、乾燥した。

[0039] 一方、逆浸透膜の劣化原因有機物のモデル物質として、アミノ酸の1つであるフェニルアラニンの0.05%水溶液を準備した（化3に示す）。

[0040] [化3]

【化3】

化3



[0041] フェニルアラニンは劣化原因有機物の特徴的な官能基であるカルボニル基、アミノ基を含み、また、逆浸透膜の骨格に含まれる芳香環との親和力も強いいため、モデル物質として選定した。

[0042] ステンレス製加圧容器の底面にm-フェニレンジアミン、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸から成る高分子膜の形成されたフィルムを45mm径の円形にして固定し、フェニルアラニン0.05%溶液50mlを加えて、窒素ガスの圧力により大気圧との差圧を0.1MPaにして3分間加圧してフィルムにフェニルアラニンを吸着させた。吸着前後のフェニルアラニン溶液の濃度をTOC計で測定し、濃度差から吸着量を算出したところ、1.9mgであった。

[0043] また、得られた高分子の水接触角は52度となり、逆浸透膜の劣化原因有機物の吸着に適した範囲である。

[0044] 逆浸透膜への汚染防止効果について、以下のように確認した。吸着剤をスライドガラス上に成膜した。吸着剤を下水一次処理水中に入れて2時間攪拌

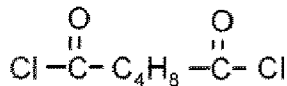
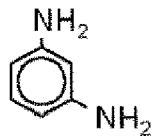
したのちに、その水を逆浸透膜で加圧ろ過して、水中の有機物濃度をTOC計で測定し、逆浸透膜への吸着量を、吸着剤がある場合とない場合とで比較した。その結果、吸着剤がある場合はない場合に比べて逆浸透膜への吸着量が60%減少し、逆浸透膜の劣化原因有機物を吸着除去する効果が確かめられた。このとき、吸着剤表面積と逆浸透膜表面積は同じ面積となるようにした。

(実施例2～4)

[0045] 実施例1と同じ方法で、吸着剤表面材質として、*m*-フェニレンジアミンとベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸(化4に示す)の組合せを実施例2としてポリアミド(化5に示す)を作製し、吸着量と接触角の測定を行った。

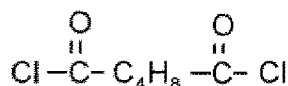
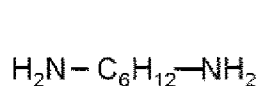
[0046] [化4]

化4



[0047] [化5]

化5

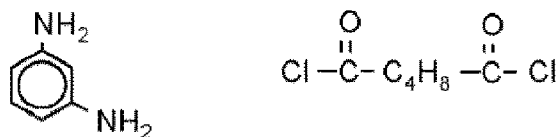


[0048] 実施例1と同じ方法で、吸着剤表面材質として、*m*-フェニレンジアミンとアジピン酸クロリド(化6に示す)の組合せを実施例3としてポリアミド(化7に示す)を作製し、吸着量と接触角の測定を行った。

[0049]

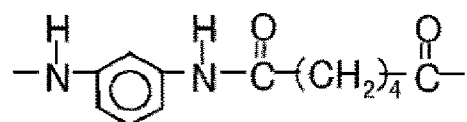
[化6]

化6



[0050] [化7]

化7



[0051] 実施例 1 と同じ方法で、吸着剤表面材質として、1, 6-ジアミノヘキサンとアジピン酸クロリド（化 8）の組合せを実施例 4 としてポリアミド（化 9 に示す）を作製し、吸着量と接触角の測定を行った。

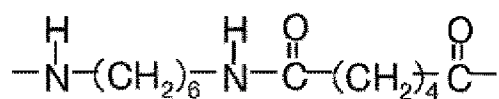
[0052] [化8]

化8



[0053] [化9]

化9



[0054] 実施例 2 では吸着量が 1.8 mg, 接触角は 49 度, 実施例 3 では吸着量が 1.4 mg, 接触角が 54 度, 実施例 4 は吸着量が 1.5 mg, 接触角が 63 度となった。(比較例 1)

[0055] 親水化表面への逆浸透膜の劣化原因有機物の吸着量を評価するため, 親水化ポリフッ化ビニリデンのフィルムを用いて, 実施例 1 と同様に吸着量を測定した。その結果, 吸着量は 0.9 mg, 接触角は 14 度であった。図 4 に示すとおり, 実施例 1 に比べて吸着量が 50%以下であり, 親水性の高い表面は吸着剤として用いるには吸着量が不十分である。

(実施例 5 ~ 7)

[0056] 吸着材料としてポリイミドを検討した。イミド結合一つあたりにカルボニル基が二つ含まれており, 高い難溶解性有機物の吸着量が期待できるからである。検討した材料は市販のポリイミド前駆体溶液で, 日立化成製 P I X (登録商標) L 1 1 0 S X (実施例 5) と日産化学製サンエバー (登録商標) 9 4 4 1 (実施例 6) である。また, 対照として実施例 1 と同じポリアミドを実施例 7 として検討した。

[0057] 吸着材料を含む溶液を希釈し, ガラス基板上にスピンコートで塗布後, 70℃で溶剤を乾燥し, 200℃で硬化して平板上の吸着剤を作製した。作製した吸着剤の接触角は, 実施例 5 が 69 度, 実施例 6 が 53 度であった。

[0058] 一方, 実施例 7 のポリアミドは, アミノ基末端をもつシランカップリング剤で処理したガラス基板をベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸 0.1% n-ヘキサン溶液に浸漬し, 引き上げて液切後, m-フェニレンジアミンの 0.5%水溶液に浸漬し, 引き上げて液切することを 5 回繰り返し, 表面に高分子膜を形成した。接触角は 52 度である。

[0059] これらの表面に, 逆浸透膜へ供給される下水一次処理水を流してその吸着量を測定した。その結果, 0.2 ml/分で供給したときの 5 分後の吸着量は, 実施例 5 が 0.52 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 実施例 6 が 0.15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 実施例 7 が 0.08 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ となり, 実施例 5, 6 は, 実施例 7 (実施例 1 と同じ材料) に比べ, 吸着量が多くなることが分かった。

[0060] 実施例 5, 6 について, 逆浸透膜への汚染防止効果を実施例 1 と同様に調べたところ, 実施例 5 では 80% 低減, 実施例 6 では 70% 低減の効果が得られた。

[0061] (比較例 2)

親水化表面のその他の比較例として, ガラス表面について, 実施例 7 と同様に吸着量を測定した。その結果, 吸着量は $0.03 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, 接触角は 7 度であった。

[0062] 図 5 に示す通り, 実施例 7 に比べて吸着量が 40% 以下であり, 親水性の高い表面は吸着剤として用いるには吸着量が不十分である。

(実施例 8)

[0063] 吸着剤が粒子状の場合の吸着剤表面積やコストを検討した。吸着剤表面の吸着能力が逆浸透膜と同等の場合, 同じ表面積の逆浸透膜の前処理に使用可能である。多孔質体でない球状粒子を最密充填の 50% つまり空間占有率 37% で, 逆浸透膜のモジュールと同一サイズに充填したとき, 粒子径と表面積の関係は図 3 のようになる。図 3 の縦軸は得られた表面積を, モジュール 1 本あたりの逆浸透膜表面積で規格化して, モジュール本数に換算している。つまり, 逆浸透膜モジュールと同一サイズの前処理吸着剤を充填したモジュール 1 本で処理できる逆浸透膜モジュール本数を表している。

[0064] 吸着剤を取り扱うには, 吸着剤の径が大きいほうが取り扱いやすい。一方, 吸着剤の径が大きいと前処理吸着剤モジュール 1 本あたりに処理できる逆浸透膜モジュール本数が減り, 前処理吸着剤の追加によって設備体積が大きくなる。少なくとも前処理吸着剤モジュール 1 本で 10 本の逆浸透膜モジュールが処理できるとすると吸着剤直径は $250 \mu\text{m}$ 以下となる。

[0065] この吸着剤の直径の範囲内で, 例として $100 \mu\text{m}$ の粒子径で, 吸着剤材料で球を作製した場合と, 安価なガラスビーズを基材として, 吸着材料膜を形成したもので材料コストを見積もったところ, 吸着剤材料が 100 k ¥ のときに, 前者は後者に比べ約 10 倍材料コストが高い。粒子径が大きくなるほど, この差が大きくなるので, 低コストの前処理吸着剤には基材の上に吸

着機能を持つ膜を形成する方法が有効である。

(実施例 9)

- [0066] 平均孔径が $5\ \mu\text{m}$ 、厚さが $40\ \mu\text{m}$ のポリアミド多孔膜を $47\text{mm}\phi$ の円形に切断し、下流側に同じ径のステンレスのパンチングメタルを支持体として設置し、リングで固定することにより、前処理吸着剤を作成した。生物処理を行った下水の一次処理水（全有機炭素量 3.7mg/L ） 300mL をこの前処理吸着剤の多孔膜に 10 分間循環して通過させた後に、全有機炭素量を測定した。別途同様に一次処理水 300mL を多孔膜に 10 分間循環したのちに、通過後の水を 100mm 角の逆浸透膜表面に接触させて 4 時間攪拌しながら放置した。このとき、逆浸透膜には加圧せず、水をろ過することとはしていない。処理後の水の全有機炭素量を測定した。さらに、比較対照としてポリアミド多孔膜を通過させずに逆浸透膜に接触させた一次処理水の全有機炭素量も測定した。
- [0067] その結果、多孔膜に通過後の水の全有機炭素量は 3.2mg/L に減少しており、有機物の一部が多孔膜に吸着したことが分かった。また、多孔膜に通過後の水を逆浸透膜表面に接触した後の水の全有機炭素量は 3.2mg/L であり、逆浸透膜への吸着は測定限界以下であった。一方、多孔膜に通過せずに逆浸透膜に接触させた水の全有機炭素量は 3.4mg/L に減少し、吸着処理をしない場合は、有機物の一部が逆浸透膜表面に吸着汚染していることが判明した。これによりポリアミド多孔膜吸着剤によって、逆浸透膜の汚染防止が可能であることが示された。

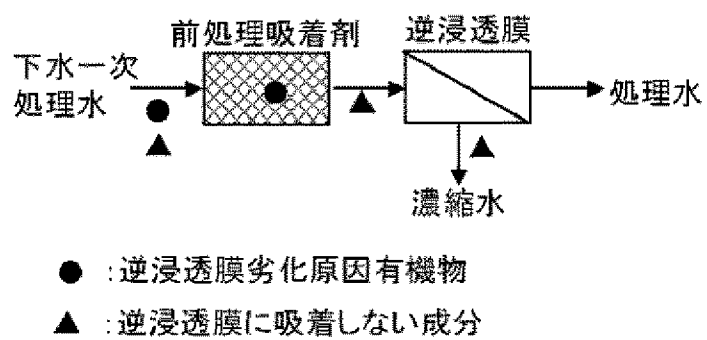
請求の範囲

- [請求項1] 被処理水を、逆浸透膜処理する水処理方法において、
前記生物分解処理の後であり前記逆浸透膜処理の前に、表面材質が前記逆浸透膜よりも疎水性が高い水処理部材に前記被処理水を接触させる処理を行うことを特徴とする水処理方法。
- [請求項2] 前記水処理部材は、表面材質の高分子の結合部位にカルボニル基を有する水処理部材であることを特徴とする請求項1に記載の水処理方法。
- [請求項3] 前記水処理部材は、表面の材料が、イミド結合を有するポリイミドであることを特徴とする請求項2に記載の水処理方法。
- [請求項4] 前記水処理部材は、表面の材料が、アミド結合を有するポリアミドであることを特徴とする請求項2に記載の水処理方法。
- [請求項5] 前記水処理部材の表面材質の材料が、その繰り返し単位にアミノ基、芳香環、炭素数4以上のアルキル鎖のいずれかもしくは複数を含むことを特徴とする請求項1に記載の水処理方法。
- [請求項6] 前記水処理部材の表面材質を平板上に形成したとき、その水の接触角が40度～90度であることを特徴とした請求項1に記載の水処理方法。
- [請求項7] 前記水処理部材は、水が通過可能な連通孔を有する多孔体であり、当該連通孔の平均孔径は5～200 μm であることを特徴とする請求項2に記載の水処理方法。
- [請求項8] 前記水処理部材が、前記多孔体と、当該多孔体を支持する支持体とを有することを特徴とする請求項7に記載の水処理方法。
- [請求項9] 被処理水を、生物分解処理した後に逆浸透膜処理する水処理で、前記生物分解処理の後であり前記逆浸透膜処理の前に、前記被処理水に接触させる水処理部材であって、
表面の材料が逆浸透膜よりも疎水性が高いことを特徴とする水処理部材。

- [請求項10] 表面の材料の高分子の結合部位にカルボニル基を有する水処理部材であることを特徴とする請求項9に記載の水処理部材。
- [請求項11] 表面の材料が、イミド結合を有するポリイミドであることを特徴とする請求項9に記載の水処理部材。
- [請求項12] 表面の材料が、アミド結合を有するポリアミドであることを特徴とする請求項9に記載の水処理部材。
- [請求項13] 表面の材料が、その繰り返し単位にアミノ基、芳香環、炭素数4以上のアルキル鎖のいずれかもしくは複数を含むことを特徴とする請求項9に記載の水処理部材。
- [請求項14] 前記表面の材料を平板上に形成したとき、その水の接触角が40度～90度であることを特徴とした請求項9に記載の水処理部材。
- [請求項15] 前記表面の材料が、水が通過可能な連通孔を有し、当該連通孔の平均孔径5～200 μm の多孔体であることを特徴とする請求項9に記載の水処理部材。

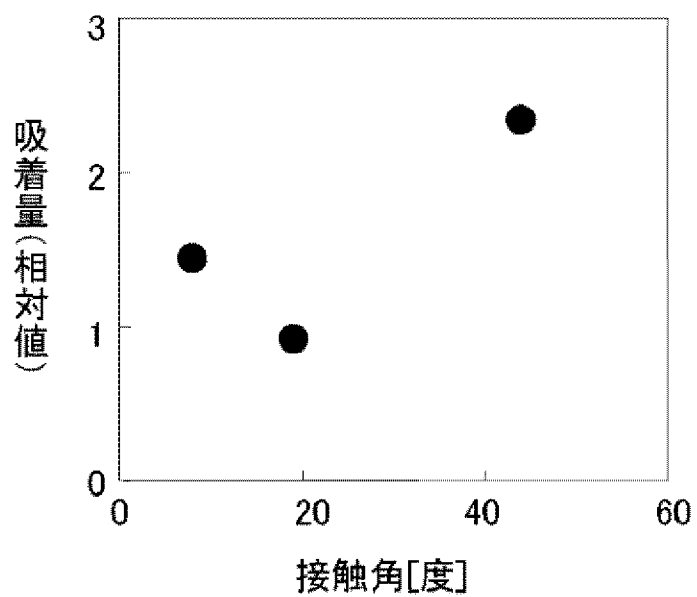
[図1]

図 1



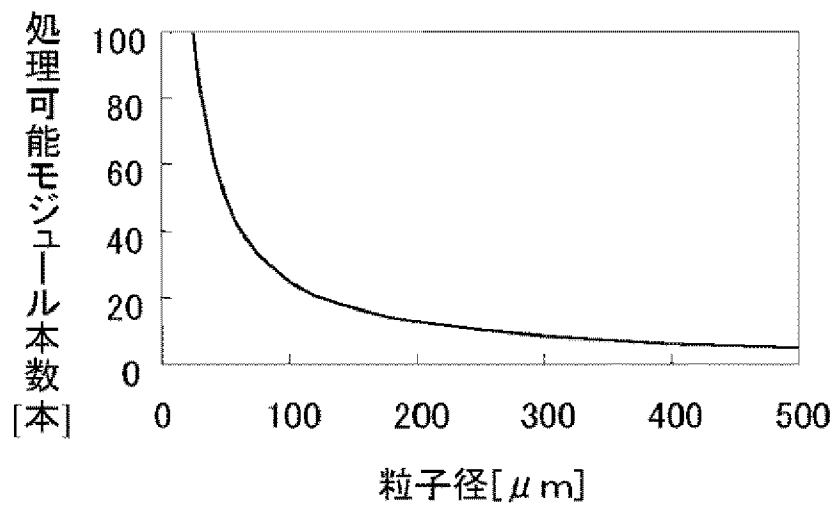
[図2]

図 2



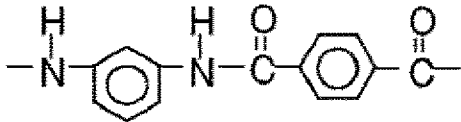
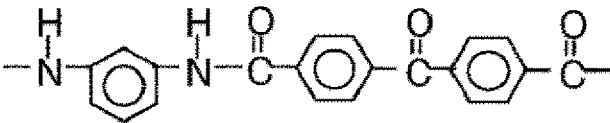
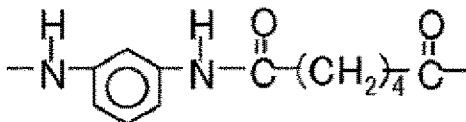
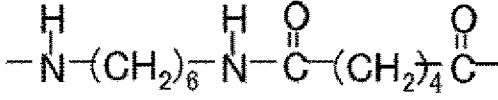
[図3]

図3



[図4]

図4

	吸着材料	吸着量 [mg]	接触角 [度]
実施例1	 <chem>*NC1=CC=C(NC(=O)C2=CC=C(C(=O)*)C=C2)C=C1</chem>	1.9	52
実施例2	 <chem>*NC1=CC=C(NC(=O)C2=CC=C(C(=O)C3=CC=C(C(=O)*)C=C3)C=C2)C=C1</chem>	1.8	49
実施例3	 <chem>*NC1=CC=C(NC(=O)C(=O)CCCC(=O)C2=CC=C(C(=O)*)C=C2)C=C1</chem>	1.4	54
実施例4	 <chem>*NC1CCCCCN1C(=O)C(=O)CCCC(=O)C2=CC=C(C(=O)*)C=C2</chem>	1.5	63
比較例1	親水化 ポリフッ化ビニリデン	0.9	14

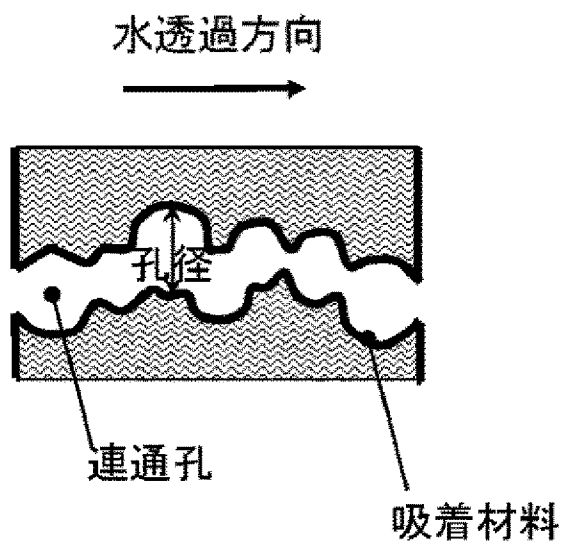
[図5]

図5

	吸着材料	吸着量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	接触角 [度]
実施例5	ポリイミド (日立化成PIX L110SX)	0.52	69
実施例6	ポリイミド (日産化学サンエバー9441)	0.15	53
実施例7	ポリアミド (実施例1と同じ)	0.08	52
比較例2	ガラス	0.03	7

[図6]

図6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/28(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, C02F1/44
(2006.01)i, C02F9/00(2006.01)i, C08J7/16(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)

C02F1/28, B01D61/04, B01J20/26, C02F1/44, C02F9/00, C08J7/16

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	JP 4-305287 A (Kubota Corp.), 28 October 1992 (28.10.1992), claims; paragraph [0002]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-15
Y	JP 11-90500 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 06 April 1999 (06.04.1999), paragraph [0007] (Family: none)	1-15
Y	JP 2008-246386 A (Kurita Water Industries Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraph [0003] & CN 101274809 A	1-15

☒ 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
17 May, 2010 (17.05.10)

Date of mailing of the international search report
25 May, 2010 (25.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000890

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 11-333454 A (Nikkiso Co., Ltd.), 07 December 1999 (07.12.1999), claim 1; examples (Family: none)	1-15
X A	JP 3-38229 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 19 February 1991 (19.02.1991), referential example 2 & US 5112941 A & EP 407172 A1	9-11, 13-15 1-8, 12
X A	JP 61-46203 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 06 March 1986 (06.03.1986), page 3, lower left column, lines 11 to 15 (Family: none)	9, 10, 12-15 1-8, 11
A	JP 59-123584 A (Kabushiki Kaisha Murayama Kagaku Kenkyusho), 17 July 1984 (17.07.1984), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2008-207077 A (NGK Insulators, Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), examples (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C02F1/28(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F9/00(2006.01)i, C08J7/16(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. C02F1/28, B01D61/04, B01J20/26, C02F1/44, C02F9/00, C08J7/16

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
Y	JP 4-305287 A (株式会社クボタ) 1992. 10. 28, 特許請求の範囲、【0 0 2】、図 1, 2 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 11-90500 A (三菱レイヨン株式会社) 1999. 04. 06, 【0 0 0 7】 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2008-246386 A (栗田工業株式会社) 2008. 10. 16, 【0 0 0 3】 & CN 101274809 A	1-15

☒ 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

1 7 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 0

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)

川 合 理 恵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

4 0 4 6

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 11-333454 A (日機装株式会社) 1999.12.07, 請求項1、実施例 (ファミリーなし)	1-15
X A	JP 3-38229 A (三菱化成株式会社) 1991.02.19, 参考例2 & US 5112941 A & EP 407172 A1	9-11, 13-15 1-8, 12
X A	JP 61-46203 A (日東電気工業株式会社) 1986.03.06, 第3頁左下欄 第11-15行 (ファミリーなし)	9, 10, 12-15 1-8, 11
A	JP 59-123584 A (株式会社山村化学研究所) 1984.07.17, 全文 (フ ァミリーなし)	1-15
A	JP 2008-207077 A (日本碍子株式会社) 2008.09.11, 実施例 (フ ァミリーなし)	1-15