

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-288266

(P2005-288266A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

B O 1 D 69/12

B O 1 D 69/10

B O 1 D 71/74

C O 2 F 1/44

F I

B O 1 D 69/12

B O 1 D 69/10

B O 1 D 71/74

C O 2 F 1/44

テーマコード (参考)

4 D O O 6

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-105172 (P2004-105172)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(74) 代理人 100075351

弁理士 内山 充

(72) 発明者 早川 邦洋

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

(72) 発明者 織田 信博

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

(72) 発明者 松下 圭宏

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

最終頁に続く

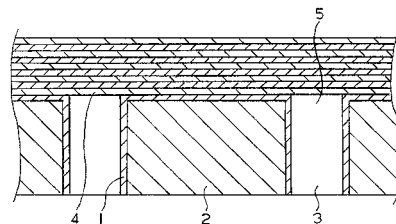
(54) 【発明の名称】 分離膜、その製造方法及び水処理装置

(57) 【要約】

【課題】 流束が大きく、優れた分離機能を有する分離膜、その製造方法及び水処理装置を提供する。

【解決手段】 カチオンポリマーとアニオンポリマーとが結合して形成されるポリイオンコンプレックスを透水性支持材上に層状に保持してなる分離膜であって、カチオンポリマーとアニオンポリマーの少なくとも一方が剛直鎖構造を有する高分子であることを特徴とする分離膜、透水性支持材上に、カチオンポリマーとアニオンポリマーとを交互に吸着させることにより、該分離膜を製造する方法であって、一方の電荷を有する高分子を吸着させる工程と、他方の電荷を有する高分子を吸着させる工程との間に、吸着された高分子膜層を乾燥させる工程を有することを特徴とする分離膜の製造方法、及び、該分離膜を備えてなることを特徴とする水処理装置。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カチオンポリマーとアニオンポリマーとが結合して形成されるポリイオンコンプレックスを透水性支持材上に層状に保持してなる分離膜であって、カチオンポリマーとアニオンポリマーの少なくとも一方が剛直鎖構造を有する高分子であることを特徴とする分離膜。

【請求項 2】

剛直鎖構造を有する高分子が、DNAである請求項 1 記載の分離膜。

【請求項 3】

透水性支持材の平均細孔径が、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載の分離膜。

【請求項 4】

透水性支持材上に、カチオンポリマーとアニオンポリマーとを交互に吸着させることにより、透水性支持材上にカチオンポリマーとアニオンポリマーとが結合して形成されるポリイオンコンプレックスを層状に保持してなり、カチオンポリマーとアニオンポリマーの少なくとも一方が剛直鎖構造を有する高分子である分離膜を製造する方法であって、一方の電荷を有する高分子を吸着させる工程と、他方の電荷を有する高分子を吸着させる工程との間に、吸着された高分子膜層を乾燥させる工程を有することを特徴とする分離膜の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の分離膜と、該分離膜の一方の側に原水を供給する手段と、該分離膜の他方の側から処理水を取り出す手段とを備えてなることを特徴とする

10

20

【請求項 6】

請求項 5 において、該分離膜の静電的反発作用により原水中の溶解性物質の透過を排除することにより脱塩処理する水処理装置であって、該分離膜に吸着されたポリイオンコンプレックスがイオンを飽和吸着した後も連続通水により脱塩率 10 % 以上の処理水を得ることを特徴とする水処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分離膜、その製造方法及び水処理装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、流束が大きく、優れた分離機能を有する分離膜、その製造方法及び水処理装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

現在、水処理分野においてはさまざまな処理技術による処理が行われているが、中でも膜処理は超純水製造や排水回収などの処理に欠かせない技術である。膜を透過する速度が物質により異なると、混合物を分離することができ、この性質は膜の選択透過性又は分離機能と呼ばれる。このような選択透過性は、膜と透過する物質との相互作用によって決まる。相互作用には、細孔による篩い分け作用と、物質の膜内への溶解、拡散などの物理化学的な作用とがある。

40

膜処理に用いられる分離膜としては、精密ろ過膜、限外ろ過膜、逆浸透膜などが用いられている。一般的に、膜分離では、圧力をかけて膜を透過した水を押し出すことにより、水中の分離対象物を膜面で排除して処理水を得るが、分離対象物が小さくなるほど、膜の細孔径を小さくする必要があり、水を押し出すためには高い圧力が必要となる。このために、他の物理化学的な作用を利用して、低い圧力で水を押し出し、流束を低下させることなく、高い分離機能が発現する分離膜が求められている。

空気清浄機などに利用できる集塵、集煙機能をもち、特に、煙や匂いの素となる粒子、分子又はイオンが侵入可能な空洞構造をなし、正の電荷をもった第 1 の帯電膜と、負の電荷をもった第 2 の帯電膜とを、基材上に交互に吸着させてなる交互吸着膜を用いたフィルターと、該フィルターとフィルターに水を通すためのろ過機構とを有する水処理装置が提

50

案され、食塩水から純水を得るための装置が開示されている（特許文献１）。しかし、このフィルターでは、正電荷を帯びた粒子が負の帯電膜中に吸着され、負電荷を帯びた粒子が正の帯電膜中に吸着され、吸着はクーロン力に基づく物理的な作用によるので、飽和状態に達すると、それ以上の粒子を吸着することは不可能である。煙の粒子で飽和に達したフィルターを９０℃の温水で３分間洗浄すると、吸着されていた煙の粒子はほとんど離脱し、吸着効率は著しく回復することが報告されているが、このフィルターを分離膜として長期的に使用することは不可能である。

【特許文献１】特開２０００－３３４２２９号公報（第２頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【０００３】

本発明は、流束が大きく、優れた分離機能を有する分離膜、その製造方法及び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。

【課題を解決するための手段】

【０００４】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、カチオンポリマーとアニオンポリマーとが結合して形成されるポリイオンコンプレックスを透水性支持材上に層状に保持してなる分離膜において、カチオンポリマーとアニオンポリマーの少なくとも一方を剛直鎖構造を有する高分子とすることにより、流束を低下させることなく、分離機能を向上し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

20

すなわち、本発明は、

（１）カチオンポリマーとアニオンポリマーとが結合して形成されるポリイオンコンプレックスを透水性支持材上に層状に保持してなる分離膜であって、カチオンポリマーとアニオンポリマーの少なくとも一方が剛直鎖構造を有する高分子であることを特徴とする分離膜、

（２）剛直鎖構造を有する高分子が、DNAである（１）記載の分離膜、

（３）透水性支持材の平均細孔径が、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である（１）記載の分離膜、

（４）透水性支持材上に、カチオンポリマーとアニオンポリマーとを交互に吸着させることにより、透水性支持材上にカチオンポリマーとアニオンポリマーとが結合して形成されるポリイオンコンプレックスを層状に保持してなり、カチオンポリマーとアニオンポリマーの少なくとも一方が剛直鎖構造を有する高分子である分離膜を製造する方法であって、一方の電荷を有する高分子を吸着させる工程と、他方の電荷を有する高分子を吸着させる工程との間に、吸着された高分子膜層を乾燥させる工程を有することを特徴とする分離膜の製造方法、

30

（５）（１）～（３）のいずれか１項に記載の分離膜と、該分離膜の一方の側に原水を供給する手段と、該分離膜の他方の側から処理水を取り出す手段とを備えてなることを特徴とする水処理装置、及び、

（６）（５）において、該分離膜の静電的反発作用により原水中の溶解性物質の透過を排除することにより脱塩処理する水処理装置であって、該分離膜に吸着されたポリイオンコンプレックスがイオンを飽和吸着した後も連続通水により脱塩率１０％以上の処理水を得ることを特徴とする水処理装置、

40

を提供するものである。

【発明の効果】

【０００５】

本発明の分離膜は、選択透過性に優れ、本発明の分離膜又は水処理装置を用いることにより、従来の逆浸透膜などを用いる膜分離及び水処理装置に比べて、低い圧力で、大きい流束と高い脱塩率を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００６】

本発明の分離膜は、カチオンポリマーとアニオンポリマーとが結合して形成されるポリ

50

イオンコンプレックスを透水性支持材上に層状に保持してなる分離膜であって、カチオンポリマーとアニオンポリマーの少なくとも一方が剛直鎖構造を有する高分子である分離膜である。

本発明に用いるカチオンポリマーには、ハロゲン化物イオンなどを対イオンとして正の電荷を有する高分子のみならず、ハロゲン化水素などと反応して塩を形成し、正の電荷を有する状態となる得る高分子も含まれる。本発明に用いるカチオンポリマーとしては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン又はこれらのハロゲン化水素塩、硫酸塩、硝酸塩、ポリオルニチン、ポリリジンなどのポリアミノ酸又はこれらの塩、ポリ(ハロゲン化ジアルキルジアルキルアンモニウム)、ジアルキルアミンとエピハロヒドリンとの縮合物、N,N,N',N'-テトラアルキルジアミンとジハロゲン化物との付加反応により生成する高分子などを挙げることができる。

10

本発明に用いるアニオンポリマーには、アルカリ金属イオンなどを対イオンとして負の電荷を有する高分子のみならず、アルカリ金属の水酸化物などと反応して塩を形成し、負の電荷を有する状態となる得る高分子も含まれる。本発明に用いるアニオンポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、DNA(デオキシリボ核酸)又はこれらのアルカリ金属塩などを挙げることができる。

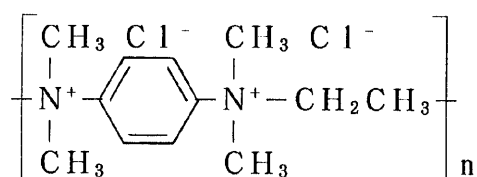
【0007】

本発明において、剛直鎖構造を有する高分子とは、溶液中でランダムコイルほど自由に屈曲することができない高分子をいう。剛直鎖構造を有する高分子としては、例えば、ポリイソシアネート、芳香族ポリアミド、二重螺旋DNA、セルロース誘導体などを挙げることができる。剛直鎖構造を有する高分子は、水素結合、共役二重結合などにより内部回転が極度に束縛された鎖、内部回転が自由でも180度に近い結合角で連結された鎖などから構成される。

20

本発明に用いる剛直鎖構造を有するカチオンポリマーとしては、例えば、式[1]で表されるN,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミンと1,2-ジクロロエタンの付加反応により生成する高分子などを挙げることができる。

【化1】



… [1]

30

本発明に用いる剛直鎖構造を有するアニオンポリマーとしては、例えば、DNAなどを挙げることができる。DNAは、2本のポリヌクレオチド鎖が共通の中心軸のまわりに螺旋状によじれあっているため、剛直な構造を有する。使用するDNAに特に制限はなく、例えば、サケの精液由来のDNA、サケの精巣由来のDNA、ウシの胸腺由来のDNA、ニシンの精巣由来のDNAなどを挙げることができる。これらの中で、サケの精液又は精巣由来のDNAを好適に用いることができる。サケの卵巣は筋子として、また、サケの卵巣からばらばらに搾り出した卵子はイクラとして重用されているが、DNAを豊富に含有するサケの精巣は、白子としての需要が少なく、現在はほとんどが産業廃棄物として捨てられている。サケの精巣に多量に含まれるDNAを、機能性高分子材料として利用することは、社会環境的にも大きい意義がある。

40

【0008】

本発明に用いる透水性支持材は、平均細孔径が0.1~10μmであることが好ましく、0.2~5μmであることがより好ましい。平均細孔径が0.1μm未満であると、分離膜の流束が小さくなりすぎるおそれがある。平均細孔径が10μmを超えると、分離膜の

50

分離機能が低下するおそれがある。本発明に用いる透水性支持材の厚さに特に制限はないが、 $0.01 \sim 1 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mm}$ であることがより好ましい。本発明に用いる透水性支持材の材質に特に制限はなく、例えば、酢酸セルロース、三酢酸セルロース、ニトロセルロース、再生セルロース、ゼラチン、芳香族ポリアミド、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレンなどを挙げることができる。透水性支持材の形状に特に制限はなく、例えば、平面膜、スパイラル、管型、中空系などを挙げることができる。管型、中空系などは、それらの外側に高分子膜層を積層し、外圧型の分離膜として用いることが好ましい。

【0009】

10

本発明の分離膜の製造方法は、透水性支持材上に、カチオンポリマーとアニオンポリマーとを交互に吸着させることにより、透水性支持材上にカチオンポリマーとアニオンポリマーとが結合して形成されるポリイオンコンプレックスを層状に保持してなり、カチオンポリマーとアニオンポリマーの少なくとも一方が剛直鎖構造を有する高分子である分離膜を製造する方法であって、一方の電荷を有する高分子を吸着させる工程と、他方の電荷を有する高分子を吸着させる工程との間に、吸着された高分子膜層を乾燥させる工程を有する。

本発明方法において、透水性支持材上に、正の電荷又は負の電荷を有する高分子を吸着させる方法に特に制限はなく、例えば、透水性支持材の表面を正又は負に帯電させたのち、帯電した電荷と異符号の電荷を有する高分子水溶液と接触させることにより、負又は正の電荷を有する高分子を疎水性支持材の表面に吸着させ、第一の高分子膜層を形成することができる。負又は正の電荷を有する高分子膜層を形成したのち、純水などを用いて高分子膜層を洗浄することが好ましい。高分子膜層を洗浄しないと、緊密に高分子膜層に取り込まれていない高分子が高分子膜層の表面に残存し、乾燥により緻密な高分子膜層を形成する妨げになる。

20

【0010】

本発明方法においては、一方の電荷を有する高分子を吸着させる工程と、他方の電荷を有する高分子を吸着させる工程との間に、吸着された高分子膜層を乾燥させる工程を設ける。乾燥工程の実施の態様に特に制限はなく、例えば、 $50 \sim 90$ の温風を $1 \sim 10$ 分間当てることにより、高分子膜層を乾燥することができる。高分子膜層の厚さは薄いので、温和な条件で容易に乾燥することができる。吸着された高分子膜層を乾燥することなく、異符号の電荷を有する高分子を吸着させると、高分子膜層が水分を含んだまま積層され、最後に水分が抜けて乾燥するときに、水分の存在した場所が空隙となり、積層された高分子膜層が疎な構造となるおそれがある。また、水分を含んだ高分子膜層内の高分子は、乾燥した高分子膜層内の高分子に比べて動きやすいので、異符号の電荷を有する高分子からなる高分子膜層の境界において、正の電荷を有する高分子と負の電荷を有する高分子が絡み合い、イオン性が失われた高分子が形成されるおそれがある。吸着された高分子膜層を乾燥することにより、緻密な高分子膜層を形成する。

30

本発明方法において、積層するカチオンポリマーからなる高分子膜層と、アニオンポリマーからなる高分子膜層の層数に特に制限はないが、それぞれの高分子膜層数が各 $1 \sim 30$ 層、合計して $2 \sim 60$ 層であることが好ましく、それぞれの高分子膜層数が各 $3 \sim 20$ 層、合計して $6 \sim 40$ 層であることがより好ましい。それぞれの高分子膜層の厚さに特に制限はないが、 $0.1 \sim 20 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $3 \sim 12 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

40

本発明の分離膜は上記製造方法に特に限定されず、例えば透水性支持材に、カチオンポリマーとアニオンポリマーとを混合状態で吸着或いは保持させることにより、透水性支持材上にカチオンポリマーとアニオンポリマーとが均一に分散されたポリイオンコンプレックス層を層状に保持させてもよい。この場合は、例えば、カチオンポリマー水溶液とアニオンポリマー水溶液とを混合した溶液に透水性支持材を浸漬することによってポリイオンコンプレックス層が形成される。

50

このような方法によって得られた分離膜においても、ポリオンコンプレックス層の厚さと層数に特に制限はないが、ポリオンコンプレックス層の層数は10～100層、総層厚100～1,000nm程度であることが好ましい。

【0011】

本発明においては、疎水性支持材上に層状に保持するポリオンコンプレックスを形成させるカチオンポリマーとアニオンポリマーの少なくとも一方が、剛直鎖構造を有する高分子である。剛直鎖構造を有する高分子は、透水性支持材の細孔においては、細孔の開口部に橋を架けた状態で吸着又は保持される。細孔の開口部に剛直鎖構造を有する高分子の橋が形成されると、それ以降に吸着又は保持される高分子は剛直鎖構造を有する高分子の橋に引っかかり、細孔の内部へ侵入しない。図1は、本発明の分離膜の一態様の模式的断面図である。本態様においては、最初に疎水性支持材に吸着される高分子は剛直鎖構造を有しない高分子1であるために、疎水性支持材2の細孔3の内部に侵入し、細孔の内部の表面にも吸着される。次いで吸着される異符号の電荷を有する高分子は、剛直性構造を有する高分子4であるために、細孔の開口部5に橋を架け、細孔の内部に侵入しない。三番目に吸着される剛直性構造を有しない高分子も、橋を架けた剛直性構造を有する高分子に引っかかり、細孔の内部には侵入しない。細孔の内部に吸着された高分子は、分離機能に寄与しないので、本発明によれば、細孔の内部に吸着される正又は負の電荷を有する高分子の量を減らし、使用する高分子を有効に利用することができる。また、細孔の内部に高分子が吸着されると、細孔の実効径が小さくなって流束の低下を招くが、本発明方法によって細孔の内部に吸着される高分子の量を減らすことにより、透水性支持材が本来有する細孔径を保ち、流束の低下を防ぐことができる。

10

20

【0012】

本発明においては、剛直鎖構造を有する高分子の疎水性支持材上への吸着又は保持を最初の数層のみにとどめ、透水性支持材に近い高分子膜層のみを剛直鎖構造を有する高分子からなる高分子膜層とし、以降は剛直鎖構造を有しない高分子からなる高分子膜層とすることもできる。

本発明の分離膜は、カチオンポリマーとアニオンポリマーとが結合して形成されるポリオンコンプレックスが層状に積層されている。水中の正の電荷を有する粒子又は負の電荷を有する粒子は、本発明の分離膜のクーロン力により反発され、分離膜の透過を阻止されるので、高い脱塩率を発現することができる。また、高分子膜層の組織が緻密なので、帯電していない微粒子に対しても高い阻止効果を得ることができる。

30

次に本発明の分離膜を用いた水処理装置について図3を参照して説明する。

図3は本発明の水処理装置の実施の形態を示す概略的な断面図である。

この水処理装置では、容器(ベッセル)10内の両端部に仕切板11、12が設けられ、原水室13と処理水室14とが形成されている。原水室13には、仕切板11、12間に中空管状の分離膜エレメント20が懸架されている。一方の仕切板12には、開口12Aが設けられ、分離膜エレメント20の一端側は、この開口12A部に取り付けられ、分離膜エレメント20の中空管が処理水室14に連通している。15は原水の導入口、16は濃縮水の取出口、17は処理水の取出口である。

導入口15からこの水処理装置に導入された原水は、例えば図1に記載の分離膜の高分子膜層上をクロスフロー方式で流れ、この分離膜エレメント20の高分子膜の積層方向に通過し、その間にイオン及びSSが除去される。高分子膜層を通過した処理水は、分離膜エレメント20の中空部から処理水室14を経て処理水取出口17から取り出される。一方、膜で排除されたイオンやSSが濃縮された濃縮水は濃縮水取出口16から取り出される。この濃縮水は、必要に応じて一部を原水導入側に戻して循環処理し、残部を系外へ取り出すようにしても良い。

40

図3には、中空管状の分離膜エレメント20を設けた水処理装置を示したが、本発明の水処理装置の分離膜の型式には特に制限はなく、中空系膜であっても平膜であっても良い。単位体積当たりの膜の表面積を大きく確保する点では中空系膜が好ましい。いずれの形式の膜も容器内に収容し、原水を加圧して容器に供給する加圧給水型とすることが好まし

50

いが、開放系の水中に分離膜を浸漬し、処理水側を減圧して処理水を得る浸漬型であっても良い。このときの給水圧力や減圧の程度についても特に制限はなく、膜を通して所望の処理水量が得られるように適宜決定される。また、平膜は、プレートアンドフレーム型で使用しても、スパイラル型で使用しても良い。それらの膜形式、装置形式は、精密濾過膜装置、限外濾過膜装置、逆浸透膜装置におけるものと同様であり、それらの既知の技術を転用して本発明の水処理装置を組み立てることができる。

分離膜への通水方式についても特に制限はなく、クロスフロー（平行流濾過）方式でもデッドエンド方式でも、いずれも適用可能であるが、デッドエンド方式では膜が目詰まりする可能性があるため、クロスフロー方式を採用することが好ましい。

本発明の水処理装置では、クーロン力による反発作用で脱イオンを行うので、原水を連続的に供給すると共に、処理水を連続して排出して処理を行うことが好ましい。しかして、長期間の連続通水により分離膜の表面がSS成分等で汚染され、通水抵抗が所定値以上に上昇するときには、膜面洗浄を実施することが望ましい。

本発明の水処理装置を脱塩装置として使用する場合、連続通水において脱塩率10%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上が得られるように分離膜を設計する。そのために分離膜の高分子膜の積層数や厚さを変化させても良い。また、より緻密で細孔径の小さい分離膜を採用して脱塩率の高い装置とすることができる。

本発明の分離膜は、透水性支持材上に積層されたポリイオンコンプレックス層のクーロン力の反発作用により、水中のイオンの通過を阻止して脱イオン効果を得るものであるために、従来の逆浸透膜などに比べて、細孔径を大きくすること及び/又は膜厚を薄くすることができる。その結果、高い脱塩率を維持したまま処理圧力を低下させ、流束を向上させる分離膜及び水処理装置を提供することができる。

【実施例】

【0013】

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。

実施例 1

透水性支持材として精密ろ過膜〔日本ミリポア(株)、メンブレンフィルター、HAWP04700、平膜、細孔径 $0.45\mu\text{m}$ 、直径 47mm 〕、正の電荷を有する高分子としてポリ-N-ビニルホルムアミドの加水分解により得られた重量平均分子量370万のポリビニルアミンの塩酸塩、負の電荷を有する高分子として、剛直鎖構造を有するDNA〔和光純薬工業(株)、サケ精液製〕を用いて、分離膜を作製した。

図2に示す膜固定容器6の支持板7上に、精密ろ過膜8の片面のみに高分子が吸着されるように載置し、支持棒9で押さえた。ポリビニルアミンの塩酸塩の 1.5g/L 水溶液を容器に注入し、1分間静置してポリビニルアミンの塩酸塩を精密ろ過膜の表面に吸着させたのち排出し、膜面を純水で洗浄し、ドライヤーで温風を5分間送って乾燥させた。次いで、DNAの 1g/L 水溶液を容器に注入し、1分間静置してDNAを吸着させたのち排出し、膜面を純水で洗浄し、ドライヤーで温風を5分間送って乾燥させた。さらに、ポリビニルアミンの塩酸塩の吸着とDNAの吸着を4回ずつ交互に繰り返し、合計して10層の高分子膜層が積層された分離膜を得た。

得られた分離膜を平膜試験装置の小径平膜セルに取り付け、脱塩性能を評価した。硫酸マグネシウムの 1g/L 水溶液を試料水とし、流量 1.4mL/min 、圧力 0.45MPa でセルに導入し、4時間通水した。

透過水の電気伝導率は $511\mu\text{S/cm}$ であり、濃縮水の電気伝導率は $852\mu\text{S/cm}$ であり、 $(1 - (\text{透過水の電気伝導率} / \text{濃縮水の電気伝導率})) \times 100(\%)$ として求めた脱塩率は40%であった。4時間後の流束は 0.525m/day であり、 1.2MPa に換算した流束は 1.40m/day であった。

実施例 2

実施例1と同様にして、ポリビニルアミンの塩酸塩の吸着とDNAの吸着を8回ずつ交互に繰り返し、合計して16層の高分子膜層が積層された分離膜を得た。

10

20

30

40

50

試験水の圧力を 0.69 MPa とした以外は、実施例 1 と同様にして、得られた分離膜の脱塩性能を評価した。透過水の電気伝導率は $394 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、濃縮水の電気伝導率は $839 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、脱塩率は 53% であった。4 時間後の 1.2 MPa に換算した流束は、 $1.22 \text{ m}/\text{day}$ であった。

実施例 3

実施例 1 と同様にして、ポリビニルアミンの塩酸塩の吸着と DNA の吸着を 10 回ずつ交互に繰り返し、合計して 20 層の高分子膜層が積層された分離膜を得た。

試験水の圧力を 1.2 MPa とした以外は、実施例 1 と同様にして、得られた分離膜の脱塩性能を評価した。透過水の電気伝導率は $268 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、濃縮水の電気伝導率は $893 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、脱塩率は 70% であった。4 時間後の流束は、 $0.78 \text{ m}/\text{day}$ であった。

10

【0014】

比較例 1

負の電荷を有する高分子として、DNA の代わりに、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム〔東ソー(株)、商品名 PS-100、重量平均分子量 100 万〕を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアミンの塩酸塩の吸着と DNA の吸着を 5 回ずつ交互に繰り返し、合計して 10 層の高分子膜層が積層された分離膜を得た。

得られた分離膜を平膜試験装置の小径平膜セルに取り付け、脱塩性能を評価した。硫酸マグネシウムの $1 \text{ g}/\text{L}$ 水溶液を試料水とし、流量 $1.4 \text{ mL}/\text{min}$ 、圧力 0.06 MPa でセルに導入し、4 時間通水した。

20

透過水の電気伝導率は $784 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、濃縮水の電気伝導率は $792 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、脱塩率は 1% であった。4 時間後の流束は $0.54 \text{ m}/\text{day}$ であり、 1.2 MPa に換算した流束は $10.8 \text{ m}/\text{day}$ であった。

比較例 2

比較例 1 と同様にして、ポリビニルアミンの塩酸塩の吸着とポリスチレンスルホン酸ナトリウムの吸着を 8 回ずつ交互に繰り返し、合計して 16 層の高分子膜層が積層された分離膜を得た。

試験水の圧力を 0.08 MPa とした以外は、実施例 1 と同様にして、得られた分離膜の脱塩性能を評価した。透過水の電気伝導率は $732 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、濃縮水の電気伝導率は $755 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、脱塩率は 3% であった。4 時間後の 1.2 MPa に換算した流束は、 $12.6 \text{ m}/\text{day}$ であった。

30

比較例 3

比較例 1 と同様にして、ポリビニルアミンの塩酸塩の吸着とポリスチレンスルホン酸ナトリウムの吸着を 10 回ずつ交互に繰り返し、合計して 20 層の高分子膜層が積層された分離膜を得た。

試験水の圧力を 0.1 MPa とした以外は、実施例 1 と同様にして、得られた分離膜の脱塩性能を評価した。透過水の電気伝導率は $755 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、濃縮水の電気伝導率は $763 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、脱塩率は 3% であった。4 時間後の 1.2 MPa に換算した流束は、 $8.5 \text{ m}/\text{day}$ であった。

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 の結果を、第 1 表に示す。

40

【0015】

【表 1】

第1表

	高分子	高分子膜層数	圧力 (MPa)	電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		脱塩率 (%)	1.2 MPa 換算 流束 (m/day)
				透過水	濃縮水		
実施例 1	ポリビニルアミン塩 /DNA	10	0.45	511	852	40	1.40
実施例 2		16	0.69	394	839	53	1.22
実施例 3		20	1.2	268	893	70	0.78
比較例 1	ポリビニルアミン塩 /ポリスチレン スルホン酸塩	10	0.06	784	792	1	10.8
比較例 2		16	0.08	732	755	3	12.6
比較例 3		20	0.1	755	763	3	8.5

第1表に見られるように、正の電荷を有するポリビニルアミンの塩酸塩からなる高分子膜層と、負の電荷を有する剛直鎖構造のDNAからなる高分子膜層を交互に精密ろ過膜の上に積層してなる実施例1～3の分離膜は、1.2MPa換算流束0.78～1.40m/dayの透水性を有する。脱塩率は、正の電荷を有する高分子膜5層と負の電荷を有する高分子膜5層を交互に積層した実施例1の分離膜の40%から、正の電荷を有する高分子膜10層と負の電荷を有する高分子膜10層を交互に積層した実施例3の分離膜の70%まで、層数が増すにつれて脱塩率が向上している。

これに対して、負の電荷を有する高分子として、剛直鎖構造を有しないポリスチレンスルホン酸ナトリウムを用いた比較例1～3の膜は、1.2MPa換算流束は8.5～12.6m/dayと大きい、脱塩率が1～3%であり、ほとんど分離機能を示さない。

10

比較例1～3の膜は孔径が大きいために、マグネシウムイオンと硫酸イオンに対する阻止効果を有しないと考えられる。実施例1～3の分離膜は、剛直鎖構造を有するDNAによって精密ろ過膜の細孔上に橋が架けられ、その上に緻密な構造を有する高分子膜層が形成されるので、脱塩率と流束のバランスのよい分離膜になると推定される。

【産業上の利用可能性】

【0017】

本発明の分離膜は、正の電荷を有する高分子からなる高分子膜層と、負の電荷を有する高分子からなる高分子膜層を交互に透水性支持材上に積層してなり、少なくとも一方の高分子が剛直鎖構造を有するので、細孔径が小さく緻密な構造を有する分離膜となり、流束と脱塩率のバランスがよく、優れた分離機能を有する。本発明方法によれば、このような

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明方法により製造された分離膜の一態様の模式的断面図である。

【図2】実施例で用いた器具の説明図である。

【図3】本発明の水処理装置の実施の形態を示す概略的な断面図である。

【符号の説明】

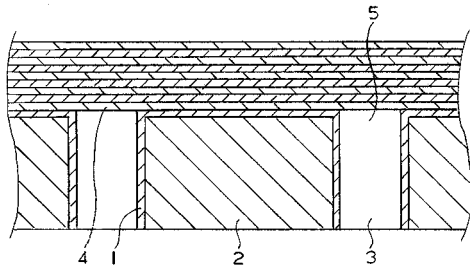
【0019】

- 1 剛直鎖構造を有しない高分子
- 2 疎水性支持材
- 3 細孔
- 4 剛直性構造を有する高分子
- 5 開口部
- 6 膜固定容器
- 7 支持板
- 8 精密ろ過膜
- 9 支持棒
- 10 容器（ベッセル）
- 11 仕切板
- 12 仕切板
- 12A 開口
- 13 原水室
- 14 処理水室
- 15 原水導入口
- 16 濃縮水取出口
- 17 処理水取出口
- 20 分離膜エレメント

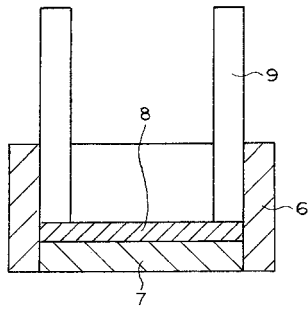
30

40

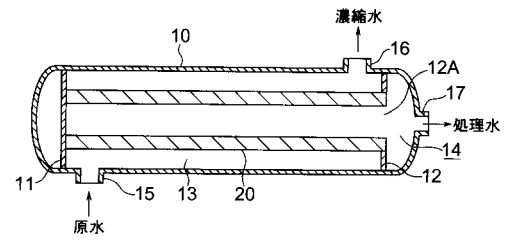
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D006 GA22 HA01 HA41 HA61 MA01 MA03 MA06 MA09 MA13 MA14
MA22 MB02 MB06 MC69X MC71X MC84 NA45 NA50 NA64 PA01
PB02