

(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  
2011 年 9 月 9 日(09.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2011/108589 A1**

- (51) 国際特許分類:  
B01D 65/06 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)  
B01D 65/02 (2006.01) C02F 1/70 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054771
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 2 日(02.03.2011)
- (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 2010-045037 2010 年 3 月 2 日(02.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 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): 前田 智宏 (MAEDA Tomohiro). 池田 啓一 (IKEDA Keiichi). 高島 寛生 (TAKABATAKE Hiroo). 谷口 雅英 (TANIGUCHI Masahide).
- (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, JP, 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, LR, 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 (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
一 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR WASHING POROUS MEMBRANE MODULE, AND FRESH WATER GENERATOR

(54) 発明の名称: 多孔質膜モジュールの洗浄方法および造水装置

[図1]

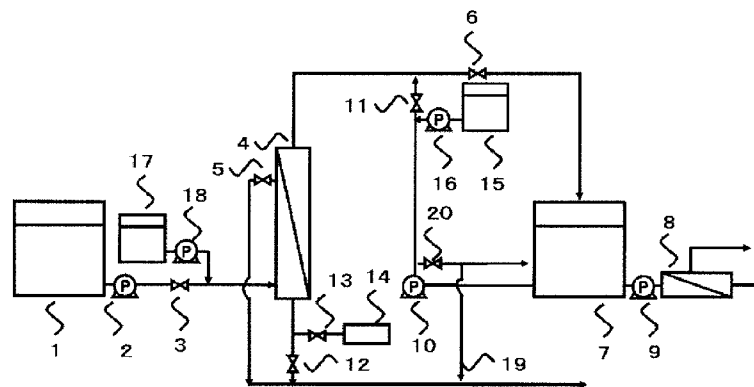


図1

(57) Abstract: Disclosed are a fresh water generator and a method for washing a porous membrane module, wherein counter-pressure wash is performed using water that contains an oxidizing agent, after which water that contains a reducing agent is filtered by means of a porous membrane module.

(57) 要約: 本発明は、酸化剤を含む水を用いた逆圧洗浄を実施した後に、還元剤を含む水を多孔質膜モジュールによってろ過することを含む、多孔質膜モジュールの洗浄方法、及び造水装置に関する。

## 明 細 書

**発明の名称：多孔質膜モジュールの洗浄方法および造水装置**

### 技術分野

[0001] 本発明は、原水を多孔質膜で膜ろ過し水を得る造水装置における、多孔質膜モジュールの洗浄方法、および造水装置に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、海水・かん水からの淡水の生成や下水二次処理水の再利用等には、脱塩効率や有害物質の除去効率が高く、維持管理が容易なために、逆浸透膜あるいはナノろ過膜（以下、これらを合わせて半透膜という）を備えた半透膜モジュールが多用されている。

[0003] 原水が清澄でない場合、半透膜の目詰まりを防止して、膜寿命を長くするために、半透膜モジュールの前段に砂ろ過、活性炭ろ過、MF膜ろ過、UF膜ろ過等の前処理手段を設けることが通例であり、濁質や微生物等を確実に捕捉、除去するMF膜、UF膜が好ましく用いられている。MF膜／UF膜のろ過運転を行う場合、膜ろ過水量に伴って、膜表面や膜細孔内にフミン質や微生物由来のタンパク質等の付着量が増大していき、ろ過水量の低下あるいは膜差圧の上昇が問題となってくる。

[0004] そこで、膜の原水側に気泡を導入し、膜を揺動させ、膜同士を触れ合わせるにより膜表面の付着物質を掻き落とす空気洗浄や、膜のろ過方法とは逆方向に膜ろ過水あるいは清澄水を圧力で押し込み、膜表面や膜細孔内に付着していた汚染物質を排除する逆圧洗浄等の物理洗浄が実用化されている。

[0005] さらに洗浄効果を高めるため、特許文献1では逆圧洗浄水に次亜塩素酸ナトリウムを添加したり、特許文献2では逆圧洗浄水にオゾン含有水を用いたりする方法が提案されている。酸化剤は、膜表面や膜細孔内に付着したフミン質や微生物由来のタンパク質等の有機物を分解・除去する効果がある。

[0006] しかし、膜表面に付着した有機物を酸化剤で酸化分解した後、膜モジュール内やろ過側の2次側配管内に酸化剤が残留していることから、ろ過開始直

後の膜ろ過水には高濃度の酸化剤が含まれることが多い。半透膜、とりわけ膜材質がポリアミド系の半透膜については酸化剤によって酸化劣化を引き起こしやすいため、膜モジュール内やろ過側の２次側配管内を原水や膜ろ過水で十分に洗い流したり、チオ硫酸ナトリウムや亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を添加して酸化剤を還元中和したりする必要がある。

[0007] 膜モジュール内やろ過側の２次側配管内を原水や膜ろ過水で洗い流すだけでは、効率良く残留した酸化剤を還元中和できないことから、半透膜モジュールの前段で還元剤を常時添加する必要性が生じ、薬品コストが高くなる。また酸化剤を添加しながら原水をろ過する造水方法において、特許文献３では定期的に膜モジュールの１次側を還元剤である亜硫酸溶液で洗浄を行う方法が、特許文献４では定期的に還元剤を含有する洗浄水で逆圧洗浄する方法が提案されている。しかし、還元剤による洗浄と洗浄との間の膜ろ過水には酸化剤が含有されていることから、半透膜モジュールの前段で還元剤を常時添加する必要性が生じ、薬品コストが高くなる。

[0008] 特許文献５では酸化剤による逆圧洗浄後、還元剤による逆圧洗浄を行う方法が提案されている。しかし、逆圧洗浄を多用していることから、水回収率及び生産水量が低下する。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0009] 特許文献１：日本国特開２００１－７９３６６号公報  
特許文献２：日本国特開２００１－１８７３２４号公報  
特許文献３：日本国特開２００６－３０５４４４号公報  
特許文献４：日本国特開２００８－２９９０６号公報  
特許文献５：日本国特許第３３８０１１４号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 原水を多孔質膜モジュールで膜ろ過する膜分離装置において、後段への酸

化剤の漏洩を防止し、水回収率及び生産水量が高く、効果的に多孔質膜モジュールを洗浄する方法、および造水装置を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するため、本発明は、以下の（１）～（１２）に関する。

（１）酸化剤を含む水を用いた逆圧洗浄を実施した後に、還元剤を含む水を多孔質膜モジュールによってろ過することを含む、多孔質膜モジュールの洗浄方法。

（２）還元剤を含む水の膜ろ過水の少なくとも一部を、逆圧洗浄ラインに設けたバイパスラインから系外に排出することを含む（１）に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。

（３）還元剤を含む水の膜ろ過水の少なくとも一部を、逆圧洗浄ラインに設けたバイパスラインから膜ろ過水貯留槽へ送水することを含む、（１）または（２）に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。

（４）還元剤を含む水をろ過する前または後に、膜ろ過水で多孔質膜モジュールを逆圧洗浄することを含む、（１）～（３）のいずれか一項に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。

（５）酸化剤を含む水を用いた逆圧洗浄を実施した後に、多孔質膜モジュール内に該酸化剤を含む水を所定時間保持することを含む、（１）～（４）のいずれか一項に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。

（６）酸化剤を含む水を用いた逆圧洗浄の実施中、実施前、実施後、及び多孔質膜モジュール内に酸化剤を含む水を保持している時間の少なくとも一部に空気洗浄を実施することを含む、（１）～（５）のいずれか一項に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。

（７）多孔質膜モジュールを用いたろ過により得られた膜ろ過水の少なくとも一部を半透膜でろ過することを含む、（１）～（６）のいずれか一項に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。

（８）多孔質膜モジュールと、  
前記多孔質膜モジュールの膜ろ過水を前記多孔質膜モジュールの２次側から

１次側に供給する逆圧洗浄ユニットと、  
前記多孔質膜モジュールの膜ろ過水を前記多孔質膜モジュールの２次側から  
１次側に供給するラインに酸化剤を供給する酸化剤供給ユニットと、  
前記多孔質膜モジュールの１次側に還元剤を供給する還元剤供給ユニットと  
、  
を含む造水装置。

（９）前記多孔質膜モジュールの２次側から１次側に膜ろ過水を供給するラインと系外排出ラインとに接続されたバイパスラインを含む、（８）に記載の造水装置。

（１０）前記多孔質膜モジュールの２次側から１次側に膜ろ過水を供給するラインと膜ろ過水貯留槽とに接続されたバイパスラインを含む、（８）または（９）に記載の造水装置。

（１１）多孔質膜モジュールの１次側に気体を供給する空気供給ユニットをさらに含む、（８）～（１０）のいずれか一項に記載の造水装置。

（１２）多孔質膜モジュールを用いたろ過により得られた膜ろ過水の少なくとも一部をろ過する半透膜モジュールを含む、（８）～（１１）のいずれか一項に記載の造水装置。

## 発明の効果

[0012] 本発明の膜モジュールの洗浄方法によれば、原水を多孔質膜モジュールで膜ろ過する膜分離装置において、後段への酸化剤の漏洩を防止し、水回収率及び生産水量が高く、効果的に多孔質膜モジュールを洗浄する方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1] 図１は、本発明が適用される造水装置の概略フロー図である。

## 発明を実施するための形態

[0014] 本発明の実施形態を、多孔質膜を備えた加圧型中空糸膜モジュール（以下、中空糸膜モジュール）ろ過装置を用いて膜ろ過する場合を例にとって、図１を参照しながら以下に説明する。ただし、本発明が以下に示す実施形態に

限定される訳ではない。

[0015] 本発明の洗浄方法を適用することができる造水装置は、例えば、図 1 に示すように、原水を貯留する原水貯留槽 1 と、原水を供給する原水供給ポンプ 2 と、原水供給時に開となる原水供給弁 3 と、原水をろ過する中空糸膜モジュール 4 と、逆圧洗浄や空気洗浄する場合などに開となるエア抜き弁 5 と、ろ過時に開となるろ過弁 6 と、中空糸膜ろ過水を貯留する膜ろ過水貯留槽 7 と、半透膜モジュール 8 と、中空糸膜ろ過水を半透膜モジュール 8 に供給するブースターポンプ 9 と、中空糸膜ろ過水を供給して中空糸膜モジュール 4 を逆圧洗浄する逆洗ポンプ 10 及び逆洗する時に開となる逆洗弁 11 を含む逆洗浄ユニットと、中空糸膜モジュール 4 の 1 次側の水を排水する場合に開となる排水弁 12 と、圧縮空気を中空糸膜モジュール 4 の 1 次側に供給し空気洗浄する場合に開となる空洗弁 13 及び圧縮空気の供給源であるコンプレッサー 14 を含む空気供給ユニットと、酸化剤を貯留する酸化剤貯留槽 15 及び逆圧洗浄水に酸化剤を供給する酸化剤供給ポンプ 16 を含む酸化剤供給ユニットと、還元剤を貯留する還元剤貯留槽 17 及び原水に還元剤を供給する還元剤供給ポンプ 18 を含む還元剤供給ユニットと、酸化剤を含む水を用いた逆圧洗浄後に中空糸膜モジュール 4 およびその 2 次側配管の洗浄水を通水するバイパスライン 19 と、酸化剤を含む水を用いた逆圧洗浄後に中空糸膜モジュール 4 およびその 2 次側配管洗浄時に開となるバイパス弁 20 が設けられている。なお、上記空気供給ユニットは、ブローを含んでもよい。

[0016] 本造水装置において、通常のろ過工程では、原水供給弁 3 が開の状態で原水貯留槽 1 に貯留されている原水が原水供給ポンプ 2 によって中空糸膜モジュール 4 の 1 次側に供給され、ろ過弁 6 を開にすることで中空糸膜モジュール 4 の加圧ろ過が行われる。ろ過時間は原水水質やろ過流束に応じて適宜設定するのが好ましいが、所定のろ過差圧に達するまでろ過継続させても良い。

[0017] 中空糸膜モジュール 4 の膜ろ過水は、一時的に膜ろ過水貯留槽 7 に貯留された後、ブースターポンプ 9 によって昇圧され、半透膜モジュール 8 に供給

され、塩分などの溶質が除去された膜ろ過水と、塩分などの溶質が濃縮水に分離される。

[0018] 所定時間のろ過運転後に定期的に中空糸膜モジュール4にろ過方向とは逆方向から洗浄水を逆流させる逆圧洗浄を行う。この洗浄は、半透膜モジュール8を運転継続しながら実施するものであるため、この期間中半透膜モジュール8は膜ろ過水貯留槽7に貯留しているろ過水を使用するものとする。原水供給ポンプ2を停止し、原水供給弁3と、ろ過弁6を閉じて、中空糸膜モジュール4のろ過工程を停止してから、エア抜き弁5と逆洗弁11が開となり、逆洗ポンプ10が稼働することで行われる。ここで、洗浄水を、酸化剤を含む水とする場合には、酸化剤貯留槽15の酸化剤を酸化剤供給ポンプ16で供給する。

[0019] 中空糸膜モジュールの逆圧洗浄は、膜ろ過を続ける途中で定期的に行われ、その頻度は通常15分～120分に1回程度である。また酸化剤を含む洗浄水を用いた逆圧洗浄は、毎回の逆圧洗浄に適用しても構わないが、薬品コスト削減や後段の半透膜モジュール8に酸化剤が漏洩するリスクを軽減する理由により、1日に数回～1週間に1回程度の頻度で実施することが好ましい。

[0020] 先述した2種類の逆圧洗浄の時間は、特に制限するものではないが、5～120秒の範囲内とするのが好ましい。1回の逆圧洗浄時間が5秒未満では、十分な洗浄効果が得られず、120秒を超えると中空糸膜モジュールの稼働効率が低くなる。逆圧洗浄時の流束は、特に制限するものではないが、ろ過流束の0.5倍以上であることが好ましい。逆圧洗浄の流束がろ過流束の0.5倍未満では、膜面に付着、堆積した有機系汚濁物質を十分に除去することが難しい。逆圧洗浄の流束は高いほうが膜の洗浄効果が高くなるので好ましいが、膜モジュール容器の破壊や膜の亀裂等の損傷を起こさない範囲内に適宜設定する。

[0021] 洗浄水に添加する酸化剤としては、次亜塩素酸ナトリウムや過酸化水素やクロラミンが使用できるが、使用しやすさとコストの観点から次亜塩素酸ナ

トリウムが好ましい。酸化剤の濃度としては、次亜塩素酸ナトリウムの場合数 $\text{mg/L}$ ～数千 $\text{mg/L}$ の範囲でよいが、中空糸膜モジュール4内に酸化剤を含む洗浄水で保持する場合は50 $\text{mg/L}$ ～1000 $\text{mg/L}$ 程度が好ましい。これは酸化剤濃度が低すぎると中空糸膜モジュール4内に酸化剤を含む洗浄水で保持している間に全て消費されてしまい洗浄効果が十分に得られないことと、濃度が高すぎると排水を処理するコストが多くかかるからである。

[0022] 中空糸膜モジュール4内に酸化剤を含む洗浄水で保持する時間は5～180分程度であることが好ましく、さらには、10分～30分程度がより好ましい。あまり接触時間が短いと洗浄力が弱く、長すぎると装置を止めている時間が長くなり、装置の運転効率が落ちるからである。

[0023] さらに、膜表面や細孔内にファウリング物質が付着蓄積している場合、空洗弁13を開にして中空糸膜モジュール4の1次側にコンプレッサー14の圧縮空気を送り込み、膜を振動させる空気洗浄を、先述した2種類の逆圧洗浄実施中や実施前後または中空糸膜モジュール4内に酸化剤を含む中空糸膜ろ過水で保持している時間の少なくとも一部に実施することが好ましい。中空糸膜モジュール4の1次側に押し出された水や中空糸膜モジュール4の1次側に供給された空気はエア抜き弁5を通して系外に排出される。この場合、圧縮空気の圧力は高い方が膜の洗浄効果が高くなるので好ましいが、膜が損傷しない範囲内で適宜設定する。

[0024] 酸化剤を含む水による中空糸膜モジュール4の逆圧洗浄を実施した直後は、中空糸膜モジュール4や2次側配管内に残留した酸化剤が後段の半透膜モジュール8に流入し、酸化劣化を起こす懸念があるため、本発明では、還元剤が添加された原水を膜モジュールでろ過する工程を実施する。逆圧洗浄および空気洗浄が終了した後、空洗弁13が閉となり、排水弁12が開となることで、膜表面や細孔内から剥離して中空糸膜モジュール4内で浮遊していたファウリング物質が系外に排出される排水工程が行われる。排水工程終了後、排水弁12が閉、原水供給弁3が開となり、原水供給ポンプ2と還元剤

供給ポンプ 18 が稼働して給水工程が行われ、中空糸膜モジュール 4 の 1 次側が満水になった後、エア抜き弁 5 が閉、バイパス弁 20 が開となり、バイパスライン 19 から系外に排出しながらろ過を行う。一定時間ろ過した後、還元剤供給ポンプ 18 が停止し、ろ過弁 6 が開、逆洗弁 11 とバイパス弁 20 が閉となることで、ろ過工程に戻り、先述した工程を繰り返す。

[0025] 酸化剤の中和に使用する還元剤としては、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムといった無機系還元剤を使用することができる。しゅう酸やアスコルビン酸といった有機系還元剤は排水 T O C 濃度を増加させ排水処理にコストがかかるという問題から本発明には適さない。還元剤の濃度としては、数  $\text{mg/L}$  ~ 数千  $\text{mg/L}$  の範囲でよく、中空糸膜モジュール 4 やろ過側の 2 次側配管内に残留した酸化剤を還元中和するのに必要な理論濃度の 1 倍 ~ 5 倍程度にするのがより好ましい。

[0026] 酸化剤が添加される水は、中空糸膜モジュール 4 の膜ろ過水、半透膜モジュール 8 の膜ろ過水あるいは濃縮水でも構わないが、半透膜モジュール 8 の膜ろ過水を用いると水回収率が低下し、濃縮水を用いると濃縮された有機物で酸化剤が消費されてしまうことから、中空糸膜モジュール 4 の膜ろ過水を用いることが好ましい。

[0027] 還元剤を含む水の膜ろ過水は、バイパスライン 19 を通水することなく、膜ろ過水貯留槽 7 に送水しても構わないが、還元中和が不十分であったり、逆洗弁 11 と酸化剤供給ポンプ 16 との間に残留した微量な酸化剤が、次の逆圧洗浄時に中空糸膜モジュール 4 の 2 次側配管に漏洩する可能性があることからバイパスライン 19 に一部または全部通水することが好ましい。

[0028] バイパスライン 19 は酸化剤供給ポンプ 16 と逆洗ポンプ 10 との間に設けることが望ましいが、逆洗ポンプ 10 が逆回転可能な場合、逆洗ポンプ 10 と膜ろ過水貯留槽 7 に設けても構わない。またバイパスライン 19 は膜ろ過水貯留槽 7 に接続されていても構わないが、還元中和が不十分な酸化剤の漏洩するリスクを軽減するために系外排出ラインに接続されていることが好ましい。

- [0029] 還元剤が添加される水は原水あるいは中空糸膜モジュール4の膜ろ過水、半透膜モジュール8の膜ろ過水あるいは濃縮水でも構わないが、中空糸膜モジュール4や半透膜モジュール8の膜ろ過水を用いると水回収率が低下し、半透膜モジュール8の濃縮水を用いると濃縮された有機物や無機物で目詰まりの発生が懸念されるため、原水を用いることが好ましい。
- [0030] 還元剤を含む水をろ過する時間としては、中空糸膜モジュール4内や中空糸膜モジュール4の2次側配管内の酸化剤が還元中和されるまで行うことが好ましく、例えば酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用いた場合、バイパスライン19中の遊離塩素濃度が0.1 mg/L程度となる程度まで実施することが好ましい。遊離塩素濃度の測定法には、DPD法、電流法、吸光光度法などが用いられる。測定は適宜採水し、DPD法および電流法により遊離塩素濃度の測定を行うか、吸光光度法を用いた連続自動測定機器により遊離塩素濃度の測定を行う。これら測定により、遊離塩素濃度を監視し、還元剤を添加した水をろ過する時間を決定および調整することが好ましい。
- [0031] 本発明における中空糸膜モジュール4としては、図1のような加圧型膜モジュール以外にも、原水の入った膜浸漬槽に浸漬させてポンプやサイフォン等で吸引ろ過する浸漬型膜モジュールのいずれでも構わない。また加圧型膜モジュールの場合、外圧式でも内圧式であっても良いが、前処理の簡便さの観点から外圧式である方が好ましい。
- [0032] モジュールを構成する多孔質膜の材質としては、多孔質の中空糸膜であれば特に限定しないが、セラミック等の無機素材、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、ポリエーテルスルホン、塩化ビニールからなる群から選ばれる少なくとも1種類を

んでいると好ましく、さらに膜強度や耐薬品性の点からはポリフッ化ビニリデン（P V D F）がより好ましく、親水性が高く耐汚れ性が強いという点からはポリアクリロニトリルがより好ましい。中空糸膜表面の細孔径については特に限定されず、精密ろ過（M F）膜であっても限外ろ過（U F）膜であっても構わず、 $0.001\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内で便宜選択することができる。

[0033] 分離膜の形状としては、特に限定しないが、中空糸膜、平膜、管状膜、モノリス膜等があるが、いずれでも構わない。

[0034] ろ過方式は、全量ろ過方式、クロスフローろ過方式のどちらでも良いが、エネルギー消費が少ないという観点から全量ろ過である方が好ましい。

[0035] ここで膜ろ過装置のろ過流量制御方法としては、定流量ろ過であっても定圧ろ過であっても差し支えはないが、ろ過水の生産水量の制御のし易さの点から定流量ろ過である方が好ましい。

[0036] 半透膜とは被分離混合液中の一部の成分、例えば溶媒を透過させ他の成分を透過させない半透性を有する膜であり、ナノろ過膜や逆浸透膜を包含する。その素材には酢酸セルロース系ポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ビニルポリマーなどの高分子素材がよく使用されている。またその膜構造は膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い分離機能層を有する複合膜などを適宜使用できる。膜形態には中空糸膜、平膜がある。本発明は、これら膜素材、膜構造や膜形態によらず実施することができいずれも効果があるが、代表的な膜としては、例えば酢酸セルロース系やポリアミド系の非対称膜およびポリアミド系、ポリ尿素系の分離機能層を有する複合膜などがあり、造水量、耐久性、塩排除率の観点から、酢酸セルロース系の非対称膜、ポリアミド系の複合膜を用いることが好ましい。

[0037] 半透膜モジュール8の運転圧力は $0.1\text{MPa}\sim 15\text{MPa}$ であり、供給水の種類、運転方法などで適宜使い分けられる。かん水や超純水などの浸透

圧の低い水を供給水とする場合には比較的低压で、海水淡水化や廃水処理、有用物の回収などの場合には比較的高圧で使用される。

[0038] また、本発明において、ナノろ過膜または逆浸透膜を備えた半透膜モジュール8は、前記半透膜エレメントを1～数本圧力容器の中に収めたモジュールはもちろんであるが、このモジュールを複数本並列に配置したものをも含むものである。組合せ、本数、配列は目的に応じて任意に行うことができる。なお、半透膜エレメントとは、前記半透膜を実際に使用するために形態化したものであり、平膜はスパイラル、チューブラー、プレート・アンド・フレーム型のエレメントとして、また中空糸膜は束ねた上でケースに組み込んで使用することができるが、本発明はこれらの半透膜エレメントの形態に左右されるものではない。

## 実施例

[0039] 以下に具体的実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

[0040] <実施例1>

図1に示すように、中空糸膜モジュール4には東レ（株）製の分画分子量15万Daのポリフッ化ビニリデン製中空糸UF膜で膜面積が72m<sup>2</sup>の加圧型膜モジュール（HFU-2020）1本を用い、原水供給弁3とろ過弁6を開いて、原水供給ポンプ2を稼動して、濁度4度、TOC2mg/L、塩濃度3.5%の海水をろ過流束3m<sup>3</sup>/dで全量ろ過した。また、半透膜モジュール8には東レ（株）製逆浸透膜エレメント（TM820-400）4本を用い、膜ろ過流量60m<sup>3</sup>/d、濃縮水流量120m<sup>3</sup>/d、回収率33%でろ過した。

[0041] 中空糸膜モジュール4は30分ろ過した後、原水供給弁3とろ過弁6を閉じて、原水供給ポンプ2を停止すると同時に、逆洗弁11と空洗弁13とエア抜き弁5を開き、逆洗ポンプ10を稼動して、流束3m<sup>3</sup>/dの逆圧洗浄と膜モジュールの下方から100L/minで空気を供給する空気洗浄を同時に1分間実施した。その後、逆洗弁11と空洗弁13を閉じ、逆洗ポンプ1

0を停止すると同時に、排水弁12を開いて、中空糸膜モジュール4内の水を系外に全量排出した。その後、原水供給弁3とろ過弁6を開いて、原水供給ポンプ2を稼動して、原水を中空糸膜モジュール4内に供給後、エア抜き弁5を閉じて、ろ過工程に戻り、先述した工程を繰り返していった。

[0042] また1日4回酸化剤貯留槽15内の次亜塩素酸ナトリウムを中空糸膜モジュール4の膜ろ過水に添加した洗浄水を用いた逆圧洗浄を実施した。逆洗弁11と空洗弁13とエア抜き弁5を開き、逆洗ポンプ10、酸化剤供給ポンプ16を稼動して、流束 $3\text{ m}^3/\text{d}$ の逆圧洗浄と中空糸膜モジュール4の1次側に $100\text{ L}/\text{min}$ で空気を供給する空気洗浄を同時に1分間実施した。この時の逆圧洗浄水中の塩素濃度を $300\text{ mg}/\text{L}$ とした。次に、逆洗ポンプ10、酸化剤供給ポンプ16を停止して、中空糸膜モジュール4内を塩素濃度 $300\text{ mg}/\text{L}$ で20分間保持した。その後、排水弁12を開いて、中空糸膜モジュール4内の水を系外に全量排出した。次に、原水供給弁3とバイパス弁20を開いて、原水供給ポンプ2と還元剤供給ポンプ18を稼動して、亜硫酸水素ナトリウムが添加された原水を中空糸膜モジュール4内に供給後、エア抜き弁5を閉じて、バイパスライン19に通水しながらろ過を1分間実施した。その後、原水供給弁3を閉じて、原水供給ポンプ2と還元剤供給ポンプ18を停止し、エア抜き弁5と排水弁12を開いて、中空糸膜モジュール4内の水を系外に全量排出した。このような還元剤リンス工程を3回実施した。また、この時の原水中の亜硫酸水素ナトリウム濃度を $300\text{ mg}/\text{L}$ とした。その後、還元剤供給ポンプ18を停止し、ろ過弁6を開いて、逆洗弁11とバイパス弁20を閉じて、ろ過工程に戻り、先述した工程を繰り返した。

[0043] その結果、中空糸膜モジュール4の水回収率は $92.7\%$ （生産水量 $162.1\text{ m}^3/\text{日}$ ）、ろ過差圧は運転開始直後 $60\text{ kPa}$ に対し、2ヶ月間も $60\sim70\text{ kPa}$ を推移し、安定運転できた。また、半透膜モジュール8の脱塩率は運転開始直後 $99.7\%$ に対し、2ヶ月後も $99.6\%$ と安定に推移した。

## [0044] (比較例 1)

次亜塩素酸ナトリウムを添加した洗浄水による逆洗後に、原水に亜硫酸水素ナトリウムの添加を行わなかったこと以外は、実施例 1 と全く同じにした。

[0045] その結果、中空糸膜モジュール 4 の水回収率は 92.7% (生産水量 162.1 m<sup>3</sup>/日)、ろ過差圧は運転開始直後 60 kPa に対し、2 ヶ月間も 60 ~ 70 kPa を推移し、安定運転できた。しかし、逆浸透膜モジュール 8 の脱塩率は酸化劣化により運転開始直後 99.7% に対し、2 ヶ月後は 92.3% に低下した。実施例 1 と比べ、中空糸膜モジュール 4 の水回収率及び生産水量は同等であるが、半透膜モジュール 8 の脱塩率は低下した。

## [0046] (比較例 2)

亜硫酸水素ナトリウムが添加された原水をバイパスライン 19 に通水しながらろ過を実施する替わりに、亜硫酸水素ナトリウムを中空糸膜モジュール 4 の膜ろ過水に添加した洗浄水を用いた逆圧洗浄を 1 分間実施したこと以外は、実施例 1 と全く同じにした。

[0047] その結果、中空糸膜モジュール 4 の水回収率は 92.6% (生産水量 159.7 m<sup>3</sup>/日)、ろ過差圧は運転開始直後 60 kPa に対し、2 ヶ月間も 60 ~ 70 kPa を推移し、安定運転できた。逆浸透膜モジュール 8 の脱塩率は運転開始直後 99.7% に対し、2 ヶ月後も 99.6% と安定した。実施例 1 と比べ、半透膜モジュール 8 の脱塩率は低下することなく安定運転できたが、中空糸膜モジュール 4 の水回収率は低下した。

[0048] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2010 年 3 月 2 日出願の日本特許出願 2010-045037 に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

[0049] 本発明の膜モジュールの洗浄方法によれば、原水を多孔質膜モジュールで膜

ろ過する膜分離装置において、後段への酸化剤の漏洩を防止し、水回収率及び生産水量が高く、効果的に多孔質膜モジュールを洗浄する方法を提供することができる。

### 符号の説明

- [0050]
- |    |           |
|----|-----------|
| 1  | 原水貯留槽     |
| 2  | 原水供給ポンプ   |
| 3  | 原水供給弁     |
| 4  | 中空糸膜モジュール |
| 5  | エア抜き弁     |
| 6  | ろ過弁       |
| 7  | 膜ろ過水貯留槽   |
| 8  | 半透膜モジュール  |
| 9  | ブースターポンプ  |
| 10 | 逆洗ポンプ     |
| 11 | 逆洗弁       |
| 12 | 排水弁       |
| 13 | 空洗弁       |
| 14 | コンプレッサー   |
| 15 | 酸化剤貯留槽    |
| 16 | 酸化剤供給ポンプ  |
| 17 | 還元剤貯留槽    |
| 18 | 還元剤供給ポンプ  |
| 19 | バイパスライン   |
| 20 | バイパス弁     |

### 請求の範囲

- [請求項1] 酸化剤を含む水を用いた逆圧洗浄を実施した後に、還元剤を含む水を多孔質膜モジュールによってろ過することを含む、多孔質膜モジュールの洗浄方法。
- [請求項2] 還元剤を含む水の膜ろ過水の少なくとも一部を、逆圧洗浄ラインに設けたバイパスラインから系外に排出することを含む請求項1に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。
- [請求項3] 還元剤を含む水の膜ろ過水の少なくとも一部を、逆圧洗浄ラインに設けたバイパスラインから膜ろ過水貯留槽へ送水することを含む、請求項1または2に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。
- [請求項4] 還元剤を含む水をろ過する前または後に、膜ろ過水で多孔質膜モジュールを逆圧洗浄することを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。
- [請求項5] 酸化剤を含む水を用いた逆圧洗浄を実施した後に、多孔質膜モジュール内に該酸化剤を含む水を所定時間保持することを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。
- [請求項6] 酸化剤を含む水を用いた逆圧洗浄の実施中、実施前、実施後、及び多孔質膜モジュール内に酸化剤を含む水を保持している時間の少なくとも一部に空気洗浄を実施することを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。
- [請求項7] 多孔質膜モジュールを用いたろ過により得られた膜ろ過水の少なくとも一部を半透膜でろ過することを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の多孔質膜モジュールの洗浄方法。
- [請求項8] 多孔質膜モジュールと、  
前記多孔質膜モジュールの膜ろ過水を前記多孔質膜モジュールの2次側から1次側に供給する逆圧洗浄ユニットと、  
前記多孔質膜モジュールの膜ろ過水を前記多孔質膜モジュールの2次側から1次側に供給するラインに酸化剤を供給する酸化剤供給ユニッ

トと、

前記多孔質膜モジュールの１次側に還元剤を供給する還元剤供給ユニットと、

を含む造水装置。

[請求項9] 前記多孔質膜モジュールの２次側から１次側に膜ろ過水を供給するラインと系外排出ラインとに接続されたバイパスラインを含む、請求項８に記載の造水装置。

[請求項10] 前記多孔質膜モジュールの２次側から１次側に膜ろ過水を供給するラインと膜ろ過水貯留槽とに接続されたバイパスラインを含む、請求項８または９に記載の造水装置。

[請求項11] 多孔質膜モジュールの１次側に気体を供給する空気供給ユニットをさらに含む、請求項８～１０のいずれか一項に記載の造水装置。

[請求項12] 多孔質膜モジュールを用いたろ過により得られた膜ろ過水の少なくとも一部をろ過する半透膜モジュールを含む、請求項８～１１のいずれか一項に記載の造水装置。

[図1]

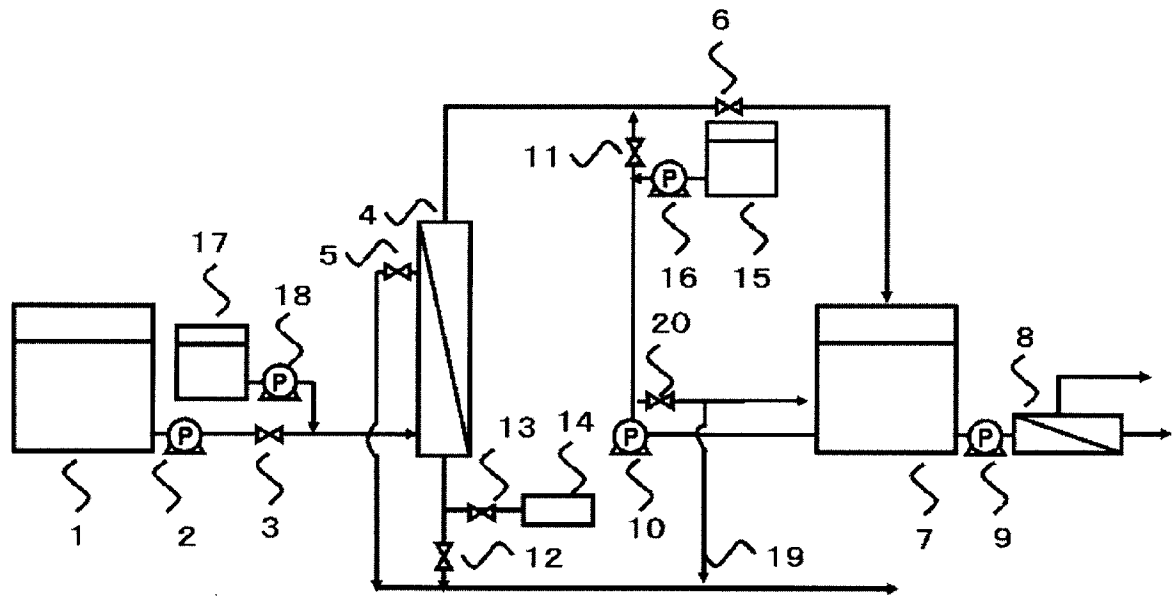


図1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054771

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D65/06(2006.01)i, B01D65/02(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/70(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)

B01D65/06, B01D65/02, C02F1/44, C02F1/70

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 | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

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 7-313850 A (Kubota Corp.),<br>05 December 1995 (05.12.1995),<br>claims 1, 3, 4, 5; paragraph [0014]<br>& US 5647988 A                               | 1-12                  |
| Y         | JP 2001-79367 A (Hitachi Plant Engineering &<br>Construction Co., Ltd.),<br>27 March 2001 (27.03.2001),<br>claim 1; paragraph [0004]<br>(Family: none) | 1-12                  |
| Y         | JP 2009-6209 A (Toray Industries, Inc.),<br>15 January 2009 (15.01.2009),<br>paragraphs [0015], [0018]<br>(Family: none)                               | 4, 6, 7, 11, 12       |

☒ 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  
12 April, 2011 (12.04.11)

Date of mailing of the international search report  
19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2006-314973 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.),<br>24 November 2006 (24.11.2006),<br>claims<br>(Family: none)     | 1-12                  |
| A         | JP 2001-232161 A (Kurita Water Industries Ltd.),<br>28 August 2001 (28.08.2001),<br>claims; examples<br>(Family: none) | 1-12                  |
| A         | JP 9-290141 A (Kubota Corp.),<br>11 November 1997 (11.11.1997),<br>claims<br>(Family: none)                            | 1-12                  |
| A         | JP 2005-74386 A (Toray Industries, Inc.),<br>24 March 2005 (24.03.2005),<br>claims<br>(Family: none)                   | 1-12                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D65/06(2006.01)i, B01D65/02(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/70(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. B01D65/06, B01D65/02, C02F1/44, C02F1/70

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 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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<br>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<br>請求項の番号  |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Y               | JP 7-313850 A（株式会社クボタ）1995.12.05, 請求項1, 3, 4, 5, 【0014】 & US 5647988 A | 1-12            |
| Y               | JP 2001-79367 A（日立プラント建設株式会社）2001.03.27, 請求項1, 【0004】（ファミリーなし）         | 1-12            |
| Y               | JP 2009-6209 A（東レ株式会社）2009.01.15, 【0015】、【0018】（ファミリーなし）               | 4, 6, 7, 11, 12 |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 1

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100-8915

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

4 D

4 0 4 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                        |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2006-314973 A (富士電機ホールディングス株式会社)<br>2006. 11. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-12           |
| A                     | JP 2001-232161 A (栗田工業株式会社) 2001. 08. 28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)        | 1-12           |
| A                     | JP 9-290141 A (株式会社クボタ) 1997. 11. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                | 1-12           |
| A                     | JP 2005-74386 A (東レ株式会社) 2005. 03. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)               | 1-12           |