

(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
2018年12月6日(06.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/220982 A1

(51) 国際特許分類:

C02F 1/44 (2006.01) B01D 71/18 (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01) B01D 71/34 (2006.01)
B01D 61/04 (2006.01) B01D 71/36 (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01) B01D 71/68 (2006.01)
B01D 61/58 (2006.01) B01J 20/24 (2006.01)
B01D 65/06 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
B01D 71/16 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)

(71) 出願人: 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川勝 孝博 (KAWAKATSU, Takahiro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 10 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 岩見 貴子 (IWAMI, Takako); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 10 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/013229

(22) 国際出願日: 2018年3月29日(29.03.2018)

(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 2017-105653 2017年5月29日(29.05.2017) JP

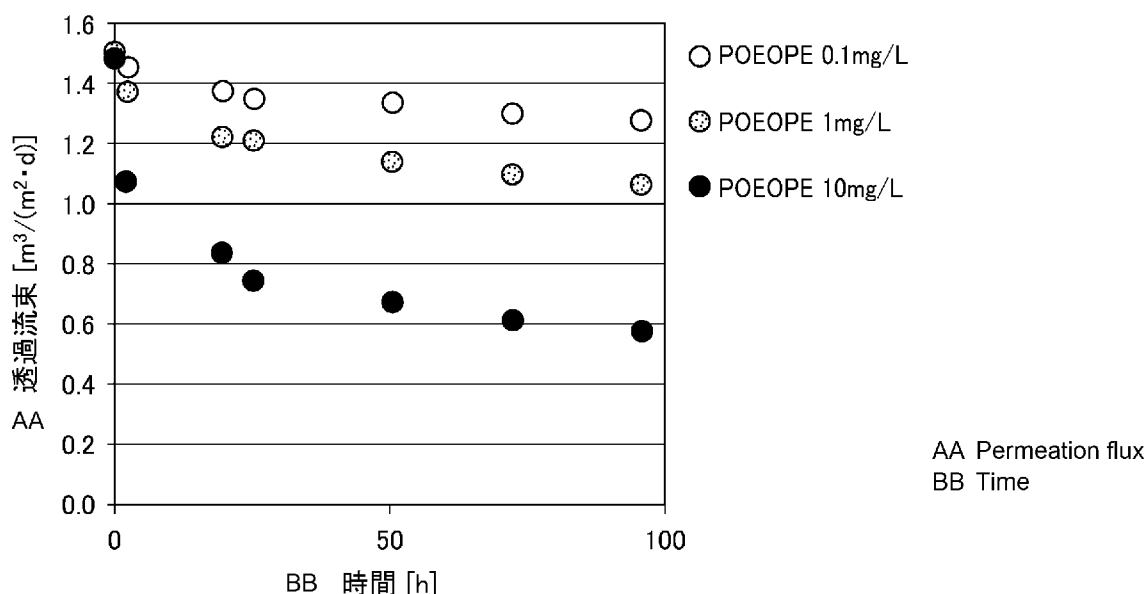
(74) 代理人: 重野 剛, 外 (SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 10 号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: METHOD FOR TREATING NONIONIC SURFACTANT-CONTAINING WATER, AND WATER TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: ノニオン界面活性剤含有水の処理方法及び水処理方法

Fig.1



(57) Abstract: Provided is a method for treating nonionic surfactant-containing water, the method comprising an adsorption step for passing nonionic surfactant-containing water as supplied water through a microfiltration membrane or ultrafiltration membrane, to obtain the filtrate having a reduced nonionic surfactant concentration as treated water, and a desorption step for bringing at least one of an alkali agent, an anionic surfactant, and an oxidizing agent into contact with the microfiltration membrane or ultrafiltration membrane, to desorb the nonionic surfactant adsorbed by the filtration membrane. Also provided is a water treatment method comprising subjecting the treated water to a permeable membrane treatment.



CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: ノニオン界面活性剤を含む水を供給水として、精密濾過膜又は限外濾過膜に透過させ、ノニオン界面活性剤の濃度が減少した透過水を処理水として得る吸着工程と、アルカリ剤、アニオン界面活性剤、及び酸化剤の少なくとも一つを、該精密濾過膜又は限外濾過膜に接触させて、該濾過膜に吸着したノニオン界面活性剤を脱着させる脱着工程とを有するノニオン界面活性剤含有水の処理方法。この処理水を浸透膜処理する水処理方法。

明 細 書

発明の名称：

ノニオン界面活性剤含有水の処理方法及び水処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、ノニオン界面活性剤を含む水からノニオン界面活性剤を除去するノニオン界面活性剤含有水の処理方法に関する。本発明はまた、本発明のノニオン界面活性剤含有水の処理方法によりノニオン界面活性剤を除去した水を逆浸透（RO）膜処理する水処理方法に関する。

背景技術

[0002] 電子産業や輸送機械産業などにおける洗浄排水中には、ノニオン界面活性剤が含まれることが多い。ノニオン界面活性剤は難分解性の低分子化合物であり、凝集処理や生物処理でも除去が困難である。ノニオン界面活性剤は、RO膜では排除することが可能であるが、近年主流となっているポリアミド系のRO膜の透過流束を低下させる汚染物質であるため、ノニオン界面活性剤が含まれる水をRO膜の供給水とすることは、安定運転の大きな障害となる。ノニオン界面活性剤で汚染されたRO膜は、洗浄で性能を回復させることが困難である。このように、ノニオン界面活性剤を含む排水の回収は困難である。

[0003] ノニオン界面活性剤を含む水を供給水とする際に、RO膜の透過流束を低下させない手段として、pH 9.5以上で通水する方法がある（特許文献1）。この方法では、比較的安定な透過流束が得られるが、供給水をアルカリ性にするために大量のアルカリ剤を必要とし、透過水の水質が悪くなる。

[0004] RO膜処理に先立ち、ポリアミド構造を模した吸着材でノニオン界面活性剤を吸着させて除去する方法が提案されている（特許文献2）。この方法では、吸着材の再生までは考慮されていない。また、特殊な吸着材を作製する手間や、コストがかかるため、より簡便にノニオン界面活性剤を除去する技術が求められる。

[0005] ノニオン界面活性剤で汚染されたRO膜の洗浄に適した洗浄剤を用いて、RO膜を洗浄する方法が提案されている（特許文献3、4）。RO膜の洗浄により膜性能を回復させることはできるが、RO膜の洗浄のためにRO膜処理装置を停止する必要がある、ノニオン界面活性剤による汚染が激しい場合には頻繁にRO膜処理装置を停止することになる。

[0006] 特許文献1：特許第4496795号公報

特許文献2：特許第3864817号公報

特許文献3：特許第4458039号公報

特許文献4：特開2015-97991号公報

発明の概要

[0007] 本発明は、ノニオン界面活性剤含有水中のノニオン界面活性剤を効率的に除去するノニオン界面活性剤含有水の処理方法と、この方法によりノニオン界面活性剤濃度が低減された処理水を供給水としてRO膜処理する水処理方法を提供することを目的とする。

[0008] 本発明者は、ノニオン界面活性剤が精密濾過（MF）膜や限外濾過（UF）膜に吸着すること、吸着したノニオン界面活性剤はアルカリ剤、アニオン界面活性剤又は酸化剤により脱着させることができること、よって、ノニオン界面活性剤含有水からノニオン界面活性剤を除去するには、MF膜又はUF膜にノニオン界面活性剤を吸着させる工程と脱着させる工程を繰り返す方法が有効であることを見出した。

[0009] 本発明は以下を要旨とする。

[0010] [1] ノニオン界面活性剤を含む水を供給水として、精密濾過膜又は限外濾過膜に透過させ、ノニオン界面活性剤の濃度が減少した透過水を処理水として得る吸着工程と、アルカリ剤、アニオン界面活性剤、及び酸化剤の少なくとも一つを、該精密濾過膜又は限外濾過膜に接触させて、該濾過膜に吸着したノニオン界面活性剤を脱着させる脱着工程とを有するノニオン界面活性剤含有水の処理方法。

[0011] [2] 前記供給水のノニオン界面活性剤の濃度が20mg/L以上である

[1] に記載のノニオン界面活性剤含有水の処理方法。

[0012] [3] 前記ノニオン界面活性剤が生物処理を経ていないことを特徴とする

[1] 又は [2] に記載のノニオン界面活性剤含有水の処理方法。

[0013] [4] 前記精密濾過膜又は限外濾過膜が、ポリビニリデンフロライド系濾過膜、セルロース系濾過膜、ポリエーテルスルホン系濾過膜、又はポリテトラフルオロエチレン系濾過膜である [1] ～ [3] のいずれかに記載のノニオン界面活性剤含有水の処理方法。

[0014] [5] 前記酸化剤が、次亜塩素酸及び／又はその塩である [1] ～ [4] のいずれかに記載のノニオン界面活性剤含有水の処理方法。

[0015] [6] [1] ～ [5] のいずれかに記載のノニオン界面活性剤含有水の処理方法で得られた処理水を、ＲＯ膜処理することを特徴とする水処理方法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、ノニオン界面活性剤含有水中のノニオン界面活性剤を効率的に除去することができ、この方法によりノニオン界面活性剤濃度が低減された処理水を供給水として安定なＲＯ膜処理を継続的に行うことが可能となる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図 1 は実験例 1 における ＰＯＥＯＰＥ 水溶液を通水したときの透過流束の経時変化を示すグラフである。

[図2]図 2 は実験例 1 における ＰＯＥＰＳＰＥ 水溶液を通水したときの透過流束の経時変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0019] [ノニオン界面活性剤含有水の処理方法]

本発明のノニオン界面活性剤含有水の処理方法は、ノニオン界面活性剤を含む水を供給水として、精密濾過（ＭＦ）膜又は限外濾過（ＵＦ）膜に透過させ、ノニオン界面活性剤の濃度が減少した透過水を処理水として得る吸着工程と、アルカリ剤、アニオン界面活性剤、及び酸化剤の少なくとも一つを

、該MF膜又はUF膜に接触させて、該濾過膜に吸着したノニオン界面活性剤を脱着させる脱着工程とを有する。

[0020] 本発明において、「濾過」と「透過」、「濾液」と「透過水」は同義である。

[0021] <供給水>

本発明に係る供給水は、ノニオン界面活性剤を含有する水である。供給水中に含まれるノニオン界面活性剤としては、特に制限はない。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸グリセリド、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、脂肪酸アルカノールアミドなどが挙げられる。

[0022] これらの内、MF膜又はUF膜への吸着性の観点からポリオキシエチレン系ノニオン界面活性剤が好ましい。ポリオキシエチレン系ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレートなどが挙げられる。

[0023] 供給水中には、これらのノニオン界面活性剤の1種のみが含まれていてもよく、2種以上が含まれていてもよい。

[0024] 供給水中のノニオン界面活性剤濃度には特に制限はないが、本発明は、後掲の比較例1～4に示されるように、通常は無機凝集剤による凝集処理では

除去し得ない、比較的高濃度でノニオン界面活性剤を含む供給水に対して有効である。供給水としては、ノニオン界面活性剤濃度 20 mg/L 以上、例えば $20 \sim 2000 \text{ mg/L}$ 程度の供給水が好ましい。

[0025] ノニオン界面活性剤含有水としては特に制限はないが、電子産業や輸送機械産業などにおける洗浄排水や、食品産業や化粧品産業などにおけるプロセス排水、生活排水などが挙げられる。

[0026] ノニオン界面活性剤が中途半端に分解されて、MF膜やUF膜への吸着が起こり難くなることから、ノニオン界面活性剤は、生物処理されていないものが好ましい。

[0027] <吸着工程>

本発明では、供給水をMF膜又はUF膜に透過させて水中のノニオン界面活性剤をこれらの濾過膜に吸着させて除去する。

[0028] MF膜又はUF膜の素材には、セルロース系、例えば酢酸セルロース（CA）、セルロース混合エステル（CE）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリビニリデンフロライド（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などがあり、これらのいずれを用いてもよい。疎水性のPVDFやPTFEについては透水性を上げるために親水化処理が施されたものが好ましい。ノニオン界面活性剤の親水基がこれらの膜の親水部位と相互作用を持つことで吸着が起こると考えられる。

[0029] 後掲の実施例1-1～1-6に示されるように、膜素材によって、ノニオン界面活性剤の吸着性や脱着性が異なり、吸着量が多いものであっても脱着量が少ないものは、継続的な使用には適当ではない。吸着量と脱着量を考慮し、処理の目的に応じて適当な膜素材を選択使用することが好ましい。

[0030] MF膜、UF膜の孔径は、小さいほどノニオン界面活性剤の吸着量が増大する傾向にある。透水性や圧力損失の観点からは、孔径は大きい方が好ましい。共存物質や処理に望まれる要求特性によっても異なるが、MF膜の孔径は $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に $0.01 \sim 0.45 \mu\text{m}$ が好ましい。UF膜の孔径は $0.002 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 、特に $0.005 \sim 0.01 \mu\text{m}$ が好ましい。

。

[0031] 濾過膜による吸着工程で得られる透過水（処理水）のノニオン界面活性剤濃度は、この処理水の用途（この処理水を更にどのように処理するか）によっても異なる。この処理水をRO膜処理する場合は、RO膜処理の安定運転のために、ノニオン界面活性剤濃度は低い程好ましい。供給水のノニオン界面活性剤濃度にもよるが、供給水中のノニオン界面活性剤の20mg/L以上をMF膜又はUF膜で吸着除去して、ノニオン界面活性剤濃度1mg/L以下の透過水が得られるように、濾過膜の素材や孔径を選択し、吸着工程の運転条件やその後の脱着工程の条件等を適宜制御することが好ましい。

[0032] <脱着工程>

本発明では、吸着工程で供給水中のノニオン界面活性剤を吸着したMF膜又はUF膜に、アルカリ剤、アニオン界面活性剤、及び酸化剤の少なくとも一つを接触させて、濾過膜に吸着しているノニオン界面活性剤を脱着させる。

。

[0033] ノニオン界面活性剤の脱着に用いるアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ剤が挙げられる。

[0034] アニオン界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩等の1種又は2種以上が挙げられる。

[0035] 酸化剤としては、過酸化水素、過酢酸、過炭酸、次亜塩素酸などのハロゲンのオキソ酸とその塩（例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩）、過酸化物、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン等の1種又は2種以上が挙げられる。これらのうち、酸化力、取り扱いの容易性、コストの観点から好ましくは、次亜塩素酸、次亜塩素酸塩である。

[0036] 脱着工程は、これらアルカリ剤、アニオン界面活性剤、及び酸化剤の1種又は2種以上を含む溶液（以下、「脱着液」と称す場合がある。）をノニオン界面活性剤を吸着したMF膜又はUF膜に透過させるか、或いは、この脱着液でMF膜又はUF膜を逆洗することにより行うのが好ましい。

[0037] 脱着液は、好ましくは、アニオン界面活性剤を0.01～1重量％程度含み、アルカリ剤でpH11～13程度のアルカリ性に調整した水溶液が好ましい。このような脱着液では、濾過膜に吸着したノニオン界面活性剤を十分に脱着し得ない場合には、酸化剤を更に0.01～5重量％程度、次亜塩素酸及び／又はその塩であれば、有効塩素濃度で0.001～1重量％程度の濃度に添加した脱着液で濾過膜を処理することが好ましい。

[0038] 脱着工程は、吸着工程でMF膜又はUF膜の吸着性能が低下したときに、例えば、供給水の通水で得られる透過水のノニオン界面活性剤濃度が供給水のノニオン界面活性剤濃度の5％を超えるようになった場合に行ってもよい。脱着工程は、定期的に、例えば、所定時間の吸着工程後に、又は所定量の供給水を透過させた後に行ってもよい。

[0039] 脱着工程では、吸着工程でMF膜又はUF膜に吸着したノニオン界面活性剤の50％以上、例えば80～100％を脱着できるように、脱着液の組成やpH、脱着液量や脱着工程の時間などを制御することが好ましい。

[0040] 吸着工程と脱着工程を交互に繰り返し行って、吸着工程でMF膜又はUF膜に吸着したノニオン界面活性剤を脱着工程で脱着させることにより、MF膜又はUF膜のノニオン界面活性剤吸着性を回復させることができる。このため、ノニオン界面活性剤含有水中のノニオン界面活性剤を効率的に除去して、RO膜の供給水等として好適なノニオン界面活性剤濃度の低い処理水を得ることができる。

[0041] [水処理方法]

本発明の水処理方法は、本発明のノニオン界面活性剤含有水の処理方法によりノニオン界面活性剤濃度を低減した処理水をRO膜処理する。ノニオン界面活性剤によるRO膜の汚染、それによる透過流束の低減を防止して、安定なRO膜処理を行える。

[0042] RO膜処理に用いるRO膜の材質には特に制限はなく、例えば、ポリアミド系RO膜、セルロースエステル系RO膜、ポリスルホン系RO膜、ポリイミド系RO膜などが挙げられる。これらのうち、ノニオン界面活性剤による

透過流束の低下の影響の大きいポリアミド系RO膜を用いた場合に、本発明による効果を顕著に得ることができる。

[0043] RO膜処理に用いるRO膜モジュールの形態にも特に制限はなく、例えば、管型モジュール、平面膜モジュール、スパイラルモジュール、中空糸モジュールなどが挙げられる。

実施例

[0044] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0045] <ノニオン界面活性剤>

ノニオン界面活性剤としては、以下のものを用いた。

キシダ化学社製 ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル「Triton X-100」(以下「POEOP E」と略記する。)

竹本油脂社製 ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル「DTD51」(以下「POEPSPE」と略記する。)

[0046] <脱着薬剤>

脱着のためのアルカリ剤、アニオン界面活性剤としては以下のものを用いた。

水酸化ナトリウム(6N溶液):キシダ化学社製

ドデシル硫酸ナトリウム:和光純薬工業社製(以下「SDS」と略記する。)

次亜塩素酸ナトリウム溶液:和光純薬工業社製

[0047] <濾過膜>

濾過膜のMF膜、UF膜としては、以下のものを用いた。

[0048] <MF膜>

MCE-M膜:メルクミリポア社製 セルロース混合エステルMF膜(孔径0.22 μ m)

MCE-Ms膜:メルクミリポア社製 セルロース混合エステルMF膜(孔径0.025 μ m)

MCE-A膜:アドバンテック社製 セルロース混合エステルMF膜(孔

径0.2 μm)

PES膜：メルクミリポア社製 ポリエーテルスルホンMF膜（孔径0.22 μm ）

PVDF膜：メルクミリポア社製 親水性ポリビニリデンフロライドMF膜（孔径0.22 μm ）

PTFE膜：メルクミリポア社製 親水性ポリテトラフルオロエチレンMF膜（孔径0.2 μm ）

CA膜：アドバンテック社製 酢酸セルロースMF膜（孔径0.2 μm ）

[0049] <UF膜>

PVDF-UF膜：東レ社製 中空糸ポリビニリデンフロライドUF膜（孔径0.01 μm ）

[0050] 液中のノニオン界面活性剤濃度は、島津製作所製蛍光分析計「Aqualog」を用いて蛍光分析により測定した。

[0051] [材質の異なるMF膜によるノニオン界面活性剤の吸着除去と脱着]

<実施例1-1>

MCE-M膜をアドバンテック社製のプラスチックホルダーPFA-47に設置し、原水として100mg/LのPOEOP水溶液を10mLずつ3回濾過し、各回毎の濾液のPOEOP濃度を測定した。次に、ノニオン界面活性剤水溶液の透過でPOEOPが吸着したMF膜に、脱着液として水酸化ナトリウム（6N溶液）でpH12に調整した0.15重量%SDS水溶液を10mL透過させ、得られた濾液のPOEOP濃度を測定した。

[0052] <実施例1-2>

MF膜として、PES膜を用いる以外は実施例1-1と同様に行った。

[0053] <実施例1-3>

MF膜として、PVDF膜を用いる以外は実施例1-1と同様に行った。

[0054] <実施例1-4>

MF膜として、PTFE膜を用いる以外は実施例1-1と同様に行った。

[0055] <実施例1-5>

MF膜として、MCE-A膜を用いる以外は実施例1-1と同様に行った。
。

[0056] <実施例1-6>

MF膜として、CA膜を用いる以外は実施例1-1と同様に行った。

[0057] 実施例1-1～1-6における吸着時と脱着時の濾液のPOEOP E濃度と、この濃度から求めた吸着量及び脱着量を表1（表1A～表1F）に示す。合計吸着量に対する脱着量の割合（百分率）を脱着率（%）として併記する。

[0058]

[表1]

<表1A:実施例1-1 (MCE-M膜)>						
累積濾液量 [mL]	吸着時			濾液中POEOP濃度 [mg/L]	濾液中POEOP脱着量 [mg]	脱着率 (%)
	10	20	30			
濾液中POEOP濃度 [mg/L]	3.6	37.7	68.1			
POEOP吸着量 [mg]	0.96	0.62	0.32	1.91		69.6
<表1B:実施例1-2 (PES膜)>						
累積濾液量 [mL]	吸着時			濾液中POEOP濃度 [mg/L]	濾液中POEOP脱着量 [mg]	脱着率 (%)
	10	20	30			
濾液中POEOP濃度 [mg/L]	67.1	94.0	98.4			
POEOP吸着量 [mg]	0.33	0.06	0.02	0.40		102.5
<表1C:実施例1-3 (PVDF膜)>						
累積濾液量 [mL]	吸着時			濾液中POEOP濃度 [mg/L]	濾液中POEOP脱着量 [mg]	脱着率 (%)
	10	20	30			
濾液中POEOP濃度 [mg/L]	71.9	93.1	98.2			
POEOP吸着量 [mg]	0.28	0.07	0.02	0.37		113.5
<表1D:実施例1-4 (PTFE膜)>						
累積濾液量 [mL]	吸着時			濾液中POEOP濃度 [mg/L]	濾液中POEOP脱着量 [mg]	脱着率 (%)
	10	20	30			
濾液中POEOP濃度 [mg/L]	71.5	91.4	97.0			
POEOP吸着量 [mg]	0.28	0.09	0.03	0.40		117.5
<表1E:実施例1-5 (MCE-A膜)>						
累積濾液量 [mL]	吸着時			濾液中POEOP濃度 [mg/L]	濾液中POEOP脱着量 [mg]	脱着率 (%)
	10	20	30			
濾液中POEOP濃度 [mg/L]	0.5	32.2	65.1			
POEOP吸着量 [mg]	0.99	0.68	0.35	2.02		66.3
<表1F:実施例1-6 (CA膜)>						
累積濾液量 [mL]	吸着時			濾液中POEOP濃度 [mg/L]	濾液中POEOP脱着量 [mg]	脱着率 (%)
	10	20	30			
濾液中POEOP濃度 [mg/L]	64.6	83.2	90.1			
POEOP吸着量 [mg]	0.35	0.17	0.10	0.62		56.5

[0059] 表1より以下のことが分かる。

いずれの実施例においても、吸着時、最初の10mLでは原水中のPOEOPが20%以上吸着除去されている。セルロース混合エステル膜のMCE-M膜、MCE-A膜は吸着量が多いが、吸着した全てのPOEOPが脱着していない。PES膜、PVDF膜、PTFE膜は吸着量は少ないが、吸着した全てのPOEOPが脱着している。吸着量よりも脱着量の方が多

いのは吸着時のPOEOP Eが一部濾液側に残存していること、液量や測定値の誤差による。

CA膜は、吸着量はMCE-M、A膜よりも少なくPES膜等よりも多いが、脱着率は低い。

[0060] [孔径の小さいMF膜によるノニオン界面活性剤の吸着除去]

<参考例1>

孔径0.025 μm のMCE-Ms膜をアドバンテック社製のプラスチックホルダー「PFA-47」に設置して、原水として100mg/LのPOEOP E水溶液を10mLずつ10回濾過し、濾液のPOEOP E濃度を測定した。

濾液中のPOEOP E濃度と吸着量を表2に示す。

[0061] [表2]

累積濾液量 [mL]	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	合計
濾液中POEOP E濃度 [mg/L]	ND	ND	ND	0.2	0.6	22.2	47.0	59.5	67.0	73.9	
POEOP E吸着量 [mg]	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.78	0.53	0.41	0.33	0.26	7.30

[0062] 表2より明らかなように、孔径0.22 μm のMCE-M膜を用いた実施例1-1の結果と比較して、濾液量50mLまでは濾液中のPOEOP E濃度が1mg/L以下に保たれている。この結果から、用いるMF膜の孔径を小さくすることで、吸着量を増加させることができることが分かる。

[0063] [UF膜によるノニオン界面活性剤の吸着除去と脱着]

<実施例2>

PVDF-UF膜を用いて、ミニモジュール（中空糸6本、膜長10cm、有効膜面積26.4 cm^2 （=4.4 cm^2 ×6本））を作製した。原水として100mg/LのPOEOP E水溶液を、フラックス1m/d、流量1.8mL/min、時間5minの通水条件で、この中空糸膜に通水し、POEOP Eを吸着させた。

[0064] 次に、POEOP Eが吸着したUF膜を、脱着液として水酸化ナトリウム

(6 N 溶液) で pH 12 に調整した 0.15 重量% SDS 水溶液を用い、フラックス 1 m/d、流量 1.8 mL/min、時間 5 min の逆洗条件で逆洗を行った。

[0065] この通水、逆洗を交互に 5 回繰り返した。通水で得られた透過水と逆洗で得られた逆洗液を採取してそれぞれ POEOP E 濃度を測定した。

通水吸着時の透過水の POEOP E 濃度及び吸着量と、逆洗脱着時の逆洗液中の POEOP E 濃度と脱着量を表 3 に示す。

[0066] [表3]

	1回目		2回目		3回目		4回目		5回目	
	通水	逆洗	通水	逆洗	通水	逆洗	通水	逆洗	通水	逆洗
透過液又は逆洗液中の POEOP E 濃度 [mg/L]	0.51	17.49	0.78	42.96	0.60	30.86	0.57	25.79	0.89	33.42
POEOP E 吸着量 [mg]	0.77		0.95		0.75		0.79		0.83	
POEOP E 脱着量 [mg]		0.20		0.32		0.20		0.24		0.32

[0067] 表 3 より明らかなように、100 mg/L 濃度の POEOP E 水溶液中の POEOP E が UF 膜に吸着除去され、その透過水の POEOP E 濃度は 1 mg/L 以下にまで低減されている。本実施例では、逆洗による POEOP E 脱着量は通水による吸着量より少ないため、逆洗液の pH を高くする、SDS 濃度を上げる、次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を加えるなどして、より強力な逆洗液を用いる必要があることが分かる。

[0068] [異なるノニオン界面活性剤の吸着除去と脱着]

<参考例 2>

PVDF 膜をアドバンテック社製のプラスチックホルダー「PFA-47」に設置して、原水として 50 mg/L の POEPSPE 水溶液を 10 mL ずつ 3 回濾過し、各回毎の濾液の POEPSPE 濃度を測定した。

[0069] <実施例 3-1>

POEPSPE 水溶液を 10 mL 濾過する吸着操作の後に、脱着液として、水酸化ナトリウム (6 N 溶液) で pH 12 に調整した 0.15 重量% SDS 水溶液を 10 mL 透過させる脱着操作を行い、この吸着、脱着を 3 回繰り返す。

返す以外は参考例 2 と同様に行った。

[0070] <実施例 3-2>

POEPSPE 水溶液を 10 mL 濾過する吸着操作の後に、脱着液として、水酸化ナトリウム（6 N 溶液）で pH 12 に調整した 0.15 重量% SDS 水溶液に更に次亜塩素酸ナトリウムを有効塩素濃度で 0.1 重量%となるように添加したものを 10 mL 透過させる脱着操作を行い、この吸着、脱着を 3 回繰り返す以外は参考例 2 と同様に行った。

[0071] 参考例 2 及び実施例 3-1～3-2 における吸着時と脱着時の POEPSPE の濾液濃度を表 4（表 4A～表 4C）に示す。

[0072] [表4]

<表4A:参考例2>

	1回目		2回目		3回目	
	吸着	—	吸着	—	吸着	—
濾液中POEPSPE 濃度 [mg/L]	21.5	—	33.6	—	39.7	—

<表4B:実施例3-1>

	1回目		2回目		3回目	
	吸着	脱着	吸着	脱着	吸着	脱着
濾液中POEPSPE 濃度 [mg/L]	20.3	29.3	22.1	30.5	21.3	33.6

<表4C:実施例3-2>

	1回目		2回目		3回目	
	吸着	脱着	吸着	脱着	吸着	脱着
濾液中POEPSPE 濃度 [mg/L]	21.6	11.7	16.4	9.1	16.7	9.8

[0073] 表 4 より以下のことが分かる。

参考例 2 において、1 回目の濾過では、原水に対して濾液の POEPSPE 濃度は約 40% に低減しており、60% の POEPSPE が除去されている。2 回目、3 回目になるに従って、除去される POEPSPE は減少した。

[0074] 実施例 3-1 では、吸着していた 60% の P O E P S P E が脱着工程で脱着しており、2 回目、3 回目の吸着が安定して繰り返されている。

[0075] 実施例 3-2 では、脱着時の濾液から検出される P O E P S P E が減少している。これは、次亜塩素酸ナトリウムによる P O E O P E の分解が起こっているためと考えられる。この結果から、次亜塩素酸ナトリウムのような酸化剤を併用することで脱着を効率的に行えと考えられる。

[0076] [無機凝集剤を用いた凝集処理によるノニオン界面活性剤の除去]

<比較例 1>

20 mg/L の P O E O P E 水溶液（原水）に、ポリ塩化アルミニウム水溶液（A l 濃度 5.3 重量%、三恵化成社製、P A C）を 40 mg/L 添加し、p H 7 で、150 r p m で 15 分間攪拌して凝集処理した。凝集処理水をメルクミリポア社製 親水性ポリビニリデンフロライド M F 膜（孔径 0.1 μ m）で濾過処理し、濾液の P O E O P E 濃度を測定した。

[0077] P O E O P E 濃度測定のための濾過処理の際は、M F 膜への P O E O P E の吸着による影響をなくすために 30 m L の共洗いを行い、M F 膜への P O E O P E の吸着が破過した後に得た濾過水を測定試料とした。

[0078] <比較例 2>

P A C の添加量を 60 mg/L とした以外は比較例 1 と同様に行った。

[0079] <比較例 3>

P A C をポリ硫酸第二鉄水溶液（F e 濃度 11.0 重量%以上、日鉄鉱業社製）に代えた以外は比較例 1 と同様に行った。

[0080] <比較例 4>

P A C をポリ硫酸第二鉄水溶液に代えた以外は比較例 2 と同様に行った。

[0081] 原水と比較例 1 ~ 4 における凝集処理水の P O E O P E 濃度を表 5 に示す。

[0082]

[表5]

	凝集剤	凝集剤添加量 [mg/L]	POEOPE濃度 [mg/L]
	なし(原水)	-	20.06
比較例1	PAC	40	19.09
比較例2	PAC	60	19.96
比較例3	ポリ硫酸第二鉄	40	19.50
比較例4	ポリ硫酸第二鉄	60	19.78

[0083] 表5より、ノニオン界面活性剤濃度が20mg/Lであっても、無機凝集剤による凝集処理ではノニオン界面活性剤はほとんど除去できないことが分かる。

[0084] これに対し、前掲の各実施例に示されるように、MF膜、UF膜による吸着除去では、濃度が100mg/Lのノニオン界面活性剤を20%以上低減することができる。また、膜材質、孔径、運転条件によっては、1mg/L以下にすることが可能であり、本発明の有効性が明らかである。

[0085] [ノニオン界面活性剤によるRO膜汚染の確認]

<実験例1>

RO膜として、日東電工社製「ES20」を用い、温度25℃、透過流束 $1\text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、回収率80%の条件で、ノニオン界面活性剤水溶液を通水し、操作圧力の変化を測定した。ノニオン界面活性剤としては、POEOPE、POEPSPEを用い、各々濃度を0.1、1、10mg/Lとした。

図1、図2に、測定された操作圧力から求めた0.75MPaにおける換算透過流束 $[\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})]$ を示す。換算透過流束は以下の式で求める。

$$\text{換算透過流束} = 1 \times 0.75 / \text{操作圧力}$$

[0086] 図1、2より、次のことが分かる。

POEPSPEの方がPOEOPEよりも膜汚染性が高い。POEOPE

は濃度を 1 m g / L 以下にすることで、P O E P S P E は濃度を 0. 1 m g / L 程度にすることで、膜汚染を低減することができる。

[0087] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

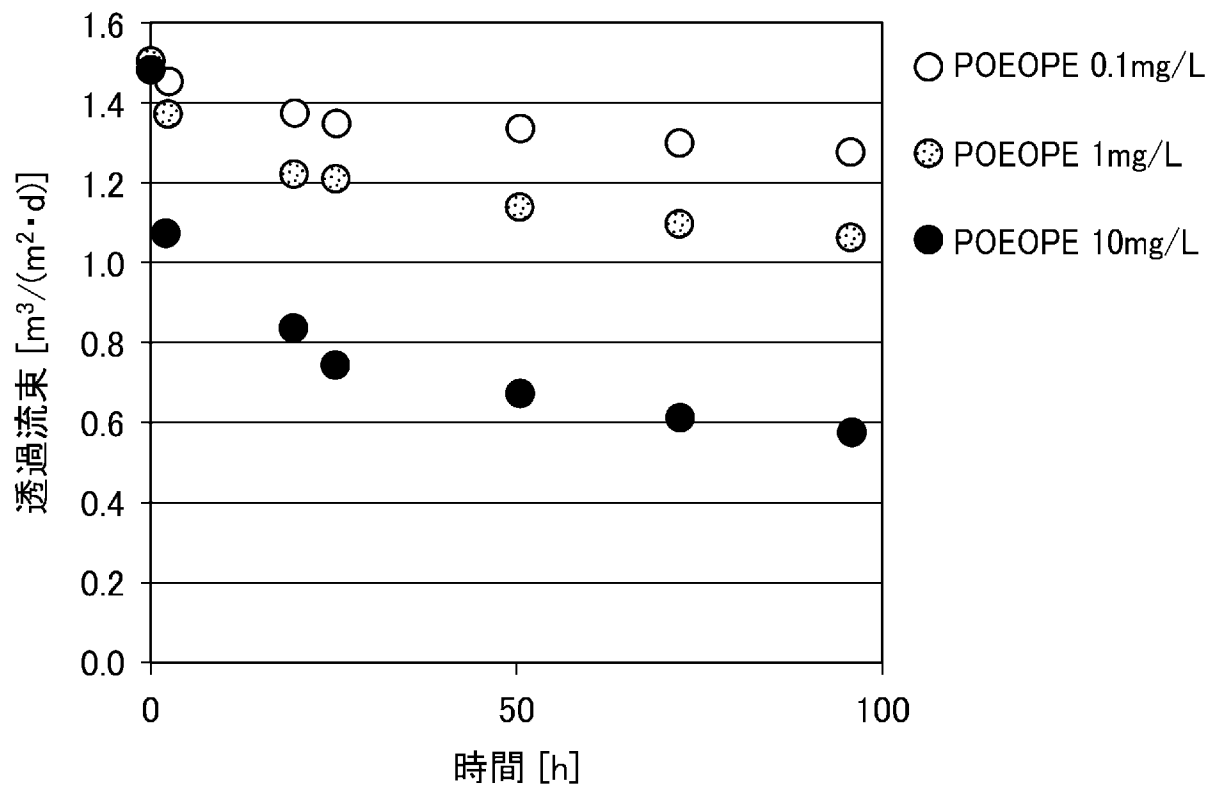
本出願は、2017年5月29日付で出願された日本特許出願2017-105653に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] ノニオン界面活性剤を含む水を供給水として、精密濾過膜又は限外濾過膜に透過させ、ノニオン界面活性剤の濃度が減少した透過水を処理水として得る吸着工程と、アルカリ剤、アニオン界面活性剤、及び酸化剤の少なくとも一つを、該精密濾過膜又は限外濾過膜に接触させて、該濾過膜に吸着したノニオン界面活性剤を脱着させる脱着工程とを有するノニオン界面活性剤含有水の処理方法。
- [請求項2] 前記供給水のノニオン界面活性剤の濃度が20mg/L以上である請求項1に記載のノニオン界面活性剤含有水の処理方法。
- [請求項3] 前記ノニオン界面活性剤が生物処理を経ていないことを特徴とする請求項1又は2に記載のノニオン界面活性剤含有水の処理方法。
- [請求項4] 前記精密濾過膜又は限外濾過膜が、ポリビニリデンフロライド系濾過膜、セルロース系濾過膜、ポリエーテルスルホン系濾過膜、又はポリテトラフルオロエチレン系濾過膜である請求項1～3のいずれか1項に記載のノニオン界面活性剤含有水の処理方法。
- [請求項5] 前記酸化剤が、次亜塩素酸及び／又はその塩である請求項1～4のいずれか1項に記載のノニオン界面活性剤含有水の処理方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のノニオン界面活性剤含有水の処理方法で得られた処理水を、RO膜処理することを特徴とする水処理方法。

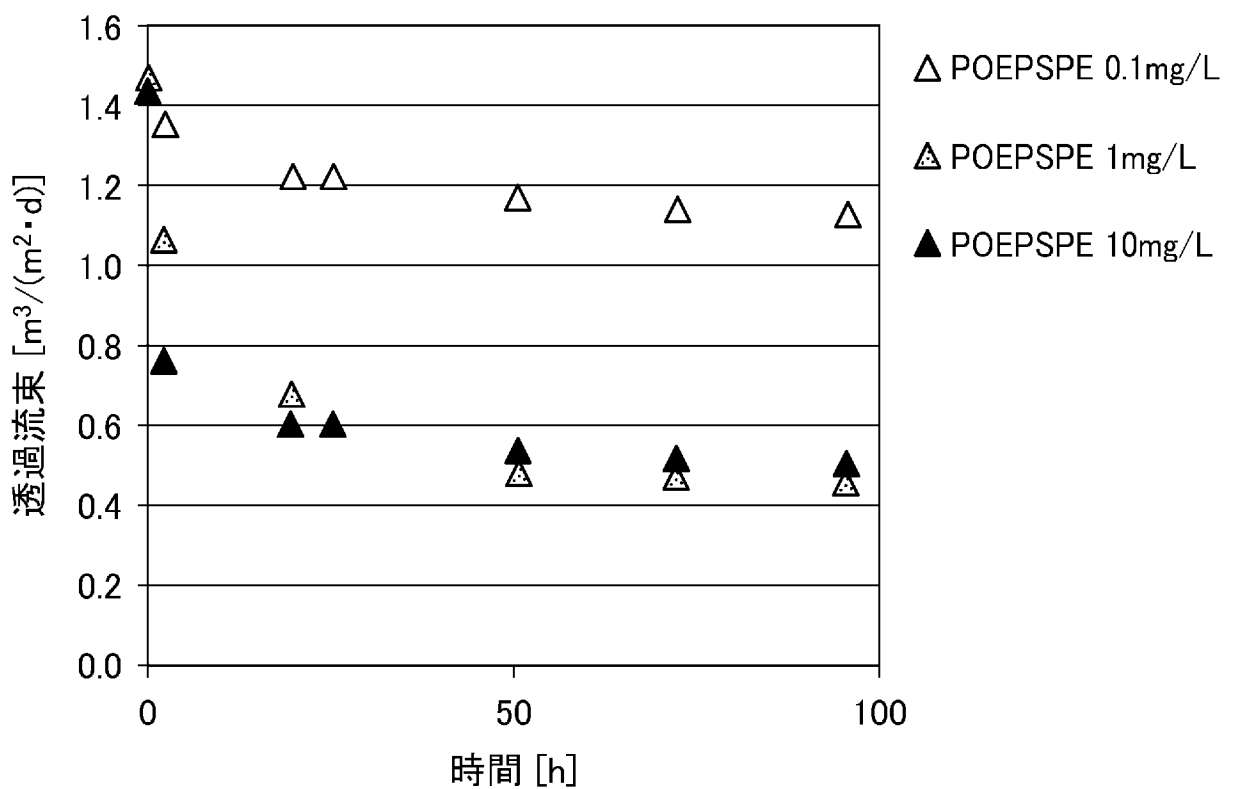
[図1]

Fig.1



[図2]

Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. [see extra sheet]

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)

Int. Cl. B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, C02F1/28, B01J20/00-20/28, B01J20/30-20/34, B01D15/00-15/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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 2004-050070 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 19 February 2004, paragraphs [0002], [0012], claim 1, fig. 2 (Family: none)	1-6
Y	JP 2003-290765 A (ASAHI KASEI CORP.) 14 October 2003, paragraph [0012] (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-007176 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 12 January 2006, paragraphs [0002], [0027]-[0029], [0032], [0035] (Family: none)	1-6
Y	JP 2004-202339 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 22 July 2004, paragraphs [0019]-[0022], [0058] (Family: none)	1-6

☒ 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
15.05.2018

Date of mailing of the international search report
22.05.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/013229

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 2004-113939 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 15 April 2004, claim 1, paragraphs [0006], [0010] (Family: none)	1-6
Y	JP 2000-126768 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 09 May 2000, claims 1-2, paragraphs [0012], [0013], [0019] (Family: none)	1-6
A	JP 2011-088104 A (ORGANO CORP.) 06 May 2011 (Family: none)	1-6
A	JP 2005-058934 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 10 March 2005 (Family: none)	1-6
A	JP 2006-122795 A (DAICEN MEMBRANE SYSTEMS LTD.) 18 May 2006 (Family: none)	1-6
A	JP 56-150403 A (TEIJIN LTD.) 20 November 1981 (Family: none)	1-6
A	JP 2003-275760 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 30 September 2003 (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013229

[continuation of Box A]

C02F1/44(2006.01)i, B01D15/00(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i,
B01D61/14(2006.01)i, B01D61/58(2006.01)i, B01D65/06(2006.01)i,
B01D71/16(2006.01)i, B01D71/18(2006.01)i, B01D71/34(2006.01)i,
B01D71/36(2006.01)i, B01D71/68(2006.01)i, B01J20/24(2006.01)i,
B01J20/26(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 特別ページ参照

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（IPC））

Int.Cl. B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, C02F1/28, B01J20/00-20/28, B01J20/30-20/34, B01D15/00-15/42

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2004-050070 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004. 02. 19, [0002], [0012], 請求項 1, 図 2 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2003-290765 A (旭化成株式会社) 2003. 10. 14, [0012] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2006-007176 A (ダイセル化学工業株式会社) 2006. 01. 12, [0002], [0027]-[0029], [0032], [0035] (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

15. 05. 2018

国際調査報告の発送日

22. 05. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

松井 一泰

4 D

5805

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 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 2004-202339 A (ダイセル化学工業株式会社) 2004. 07. 22, [0019]-[0022], [0058] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2004-113939 A (栗田工業株式会社) 2004. 04. 15, 請求項 1, [0006], [0010], (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2000-126768 A (栗田工業株式会社) 2000. 05. 09, 請求項 1-2, [0012]-[0013], [0019] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2011-088104 A (オルガノ株式会社) 2011. 05. 06, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-058934 A (栗田工業株式会社) 2005. 03. 10, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-122795 A (ダイセン・メンブレン・システムズ株式会社) 2006. 05. 18, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 56-150403 A (帝人株式会社) 1981. 11. 20, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-275760 A (栗田工業株式会社) 2003. 09. 30, (ファミリーなし)	1-6

発明の属する分野の分類

C02F1/44(2006.01)i, B01D15/00(2006.01)i, B01D61/04(2006.01)i, B01D61/14(2006.01)i,
B01D61/58(2006.01)i, B01D65/06(2006.01)i, B01D71/16(2006.01)i, B01D71/18(2006.01)i,
B01D71/34(2006.01)i, B01D71/36(2006.01)i, B01D71/68(2006.01)i, B01J20/24(2006.01)i,
B01J20/26(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i