

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97130006

※申請日期：97.8.7

※IPC 分類：B01D 21/01 (2006.01)

B01D 61/00 (2006.01)

C02F 1/56 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

膜分離方法及膜分離裝置

MEMBRANE SEPARATION METHOD AND MEMBRANE SEPARATION APPARATUS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

栗田工業股份有限公司

KURITA WATER INDUSTRIES LTD.

代表人：(中文/英文)(簽章) 藤野宏/FUJINO, HIROSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都新宿區西新宿三丁目 4 番 7 號

4-7, Nishi-Shinjuku 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, JAPAN

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 多田景二郎/TADA, KEIJIROU

2. 大澤公伸/OSAWA, MASANOBU

3. 佐藤茂/SATO, SHIGERU

4. 池田宏之/IKEDA, HIROYUKI

國籍：(中文/英文) 1. 至 4. 日本國 / JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2007年08月07日；特願2007-205854（主張優先權）
2. 日本國；2007年10月31日；特願2007-284111（主張優先權）
3. 日本國；2007年10月31日；特願2007-284112（主張優先權）
4. 日本國；2008年03月31日；特願2008-092395（主張優先權）
5. 日本國；2008年03月31日；特願2008-092396（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明有關將工業用水、城市用水、井水、河川水、湖澤水、工廠廢水等被處理水進行膜分離處理(membrane separation)時，可減低被處理水中所含之膜污染物質對膜表面的吸附以抑制膜分離性能的劣化之膜分離方法及膜分離裝置。

### 【先前技術】

處理工業用水、城市用水、井水、河川水、湖澤水、工廠廢水等被處理水以製造例如純水等之方法而言，有使水通過微過濾膜(MF 膜)、超濾膜(UF 膜)、逆滲透膜(RO 膜)等膜之膜分離處理之方法。由於工業用水、城市用水、井水等由於通常含有腐植酸(humic acid)、富烯酸(fulvic acid)系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物；或界面活性劑等合成化學物質等會污染膜之膜污染物質，故如進行膜分離處理時，則此等膜污染物質將吸附於膜表面而有膜分離性能會劣化之問題。

於是，在進行膜分離處理之前，在被處理水中添加無機凝聚劑及陰離子性等的高分子凝聚劑以進行使膜污染物質凝結等之凝聚處理，經由沈澱或加壓浮選而進行固液分離後，將上澄液，亦即，將經去除膜污染物質之被處理水進行膜分離處理之方法。然而，如添加高分子凝聚劑時，則將產生殘留在水中之高分子凝聚劑會吸附於後段的膜而污染膜，結果使膜的分離性能劣化之新的問題。

作為解決此種問題之方法，本發明申請人先前提出一種凝聚分離方法之申請案，其係於被處理水中添加無機凝聚劑及高分子凝聚劑，進行凝聚反應後，在進行固液分離前再度添加無機凝聚劑後，進行固液分離(參照專利文獻1)。

然而，在該專利文獻1的方法中，由於在被處理水中添加無機凝聚劑及高分子凝聚劑之後，需要再添加無機凝聚劑之步驟，故正尋求一種更簡便的方法。

[專利文獻1]日本特開平11-77062號公報

### 【發明內容】

#### [發明欲解決之課題]

本發明係鑑於上述之情況，目的為提供一種在將被處理水進行進行膜分離處理時，能減低被處理水中所含之膜污染物質對膜表面之吸附而減低膜分離性能的劣化之膜分離方法及膜分離裝置。

#### [解決課題之手段]

本發明人為了達成上述目的而專心研究之結果發現，經由在進行膜分離處理前，在被處理水中添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，即可達成上述目的，而完成本發明。

亦即，本發明之膜分離方法，其特徵為：於被處理水中添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子以進行吸附處理，並將該經吸附處理之被處理水藉由分離膜而進行膜分離處理。

在此，在進行前述吸附處理之際，較佳為於被處理水中添加無機凝聚劑。

又，亦可作成前述膜分離處理至少具有使用微過濾膜或超濾膜之分離處理，並藉由該膜分離處理而將前述吸附處理後的前述粒子從被處理水中去除之方式。

再者，前述膜分離處理可具有使用至少一段以上的逆滲透膜之分離處理。

並且，亦可為於前述吸附處理之後，經由將被處理水進行去離子處理而製得純水者。

又，亦可作成按任意的頻率，以 pH 11 至 14 的洗滌液洗滌前述分離膜之方式，而使用前述洗滌液進行的洗滌亦可為回洗(backwash)。

再者，亦可作成根據前述吸附處理前的前述被處理水的吸光度的測定結果而控制前述粒子對前述被處理水的添加量之方式。

並且，前述吸光度，較佳為分別測定波長 200 至 400nm 的紫外線部分及波長 500 至 700nm 的可見光部分 1 波長以上測定而得之值。

又，前述被處理水，可為含有腐植(humin)質之水。

亦可為一種膜分離方法，其特徵為具有：於被處理水中添加凝聚助劑之凝聚助劑添加步驟、在該凝聚助劑添加步驟之後添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子之聚合物粒子添加步驟、在該聚合物粒子添加步驟之後攪拌被處理水之攪拌步驟、及在該攪拌

步驟之後藉由分散膜將被處理水進行膜分離處理之膜分離處理步驟。

並且，可令在添加前述凝聚助劑前的被處理水的混濁度未達 5 度。

又，前述凝聚助劑以無機凝聚劑為佳。

又，亦可為一種膜分離方法，其特徵為具有：於被處理水中添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子之聚合物粒子添加步驟、及藉由分離膜將該攪拌步驟之後的被處理水進行膜分離處理之膜分離處理步驟。

並且，可作成於添加前述在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子前的被處理水的濁度為 0.1 至 30 度，而前述膜分離處理後的被處理水的濁度為 0.0 至 1.0 度之方式。

又，在前述攪拌步驟中的 GT 值，較佳為 100,000 至 300,000。

再者，在前述聚合物粒子添加步驟之前，亦可具有於被處理水中添加無機凝聚劑之無機凝聚劑添加步驟。

本發明之其他態樣係一種膜分離裝置，其特徵為具備：反應槽、將被處理水導入至反應槽中之被處理水導入手段、將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子在前述反應槽或反應槽前段導入，以在被處理水中添加前述粒子之聚合物粒子導入手段、將經前述反應槽中吸附處理之被處理水排出之排出手段、及將從前

述排出手段所排出之被處理水藉由分散膜而進行膜分離處理之膜分離處理手段。

又，該裝置亦可為前述膜分離處理手段至少具有一段以上的逆滲透膜，並且於較前述反應槽為下游側復具備將被處理水進行去離子處理之去離子處理手段之純水製造裝置。

又，亦可作成復具有將 pH 11 至 14 的洗滌液導入至前述膜分離處理手段之洗滌液導入手段之膜分離裝置。

並且，可復具備：於前述聚合物粒子導入手段的前段測定前述被處理水的吸光度之吸光度測定手段、及根據由前述吸光度測定手段所測定之吸光度控制前述粒子對前述被處理水的添加量之添加量控制手段。

#### [發明之效果]

因於被處理水中添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，而可使膜污染物質吸附於該粒子上。並且，如將經使膜污染物質吸附於該在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子之被處理水進行膜分離處理，則較使用以往的高分子凝聚劑或無機凝聚劑之情形，在將被處理水進行膜分離處理時，可減低被處理水中所含膜污染物質對膜表面之吸附而減低膜分離性能的劣化。又，由於經由在將經使膜污染物質吸附於該在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子之被處理水進行膜分離處理之系統中，使用 pH 11 至 14 的洗滌液洗滌分離膜，而可去除經吸附於

分離膜之膜污染物質，故可再減低膜分離性能的劣化。

並且，因測定作為被處理水之被處理水的吸光度，並按照該吸光度控制在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的添加量，而可從被處理水有效率地去除溶解性有機物。因而，可在不致於大量添加無機凝聚劑之下，從被處理水有效率地去除溶解性有機物而可抑制污泥量和膜污染。

又，因作成在被處理水中添加凝聚助劑後，添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，然後進行膜分離處理之方法，即使為濁度低的被處理水仍能處理，而可在污染系統內和膜之情形下，製得澄清的處理水。

再者，根據本發明，則即使將在將被處理水進行凝聚處理時的攪拌時間縮短成 10 秒鐘以下，仍然能使混濁物質等充分凝聚，並可藉由膜分離處理製得混濁物質等低而澄清的處理水。並且，如縮短攪拌時間，即使將管線用攪拌機(line mixer)作為攪拌機使用時，設置面積亦較小，而能實現膜分離裝置的小型化。又，由於亦能使膜污染物質充分凝聚，故可抑制膜的分離性能的劣化，而能持續製得澄清的處理水。

#### 【實施方式】

以下，根據實施形態而詳細說明本發明。

#### (實施形態 1)

本實施形態的膜分離方法，係於被處理水中添加在水

中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子後，將被處理水進行膜分離處理者。

被處理水而言，可例舉：含有腐植酸·富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物；或界面活性劑等合成化學物質等會污染後段的膜分離處理中所用之膜之物質(膜污染物質)之水，具體而言可例舉：工業用水、城市用水、井水、河川水、湖澤水、工廠廢水(特別是將來自工廠之廢水進行生物處理而得之生物處理水)等，但並不限定於此等。在此，所謂腐植質，係植物等因被微生物所分解而生成之腐蝕物質之意，為含有腐植酸等者，含有腐植質之水係具有腐植質及/或源自腐植質之溶解性 COD(化學需氧量，Chemical Oxygen Demand)成分、懸浮物質或色度成分。

構成將添加至被處理水中之粒子之在水中膨脹且實質上不溶解於水之陽離子性聚合物，係例如：一級胺、二級胺、三級胺及此等的酸鹽、具有四級銨基等官能基之陽離子性單體、與用以使其實質上不溶解於水之交聯劑單體所成之共聚物。陽離子性單體的具體例而言，可舉：二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯的酸鹽或其四級銨鹽、二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺的酸鹽或其四級銨鹽、氯化二烯丙基二甲基銨等。交聯劑單體而言，可例舉：亞甲基雙丙烯醯胺等二乙烯基單體。又，亦可作成與能與上述陽離子性單體進行共聚合之陰離子性或非離子性單體所成之共聚物。使其共聚合之陰離子性單體的具體例而言，可例舉：(甲基)丙烯酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸及該等的鹼金屬鹽

等，但其含量必須為不損及共聚物作為陽離子性聚合物的性質之程度之少量。非離子性單體而言，可例舉：(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-甲基(N,N-二甲基)丙烯醯胺、丙烯腈、苯乙烯、甲基或乙基(甲基)丙烯酸酯等。各單體可為1種，亦可為複數種。在此，二乙烯基單體等交聯劑單體量，必須相對於全單體為0.0001至0.1莫耳%，藉由此量而可調整在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子聚合物所成之粒子的膨脹度和在水中的粒徑。並且，在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子而言，市售有例如：Acogel C(三井 Scitec 股份有限公司製)。又，亦可將 WA20(三菱化學公司製)等陰離子交換樹脂，作為在水中膨脹且實質上不溶解於水之陽離子性聚合物使用。又，在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子聚合物所成之粒子的平均粒徑，並不特別加以限定，反相乳液或在懸浮狀的分散液體中的平均粒徑(亦即，未在水中膨脹之狀態的平均粒徑)較佳為 $100\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.1$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 。此乃由於粒子愈小，被處理水中所含之膜污染物質的吸附效果將愈高，但如過小時，則固液分離將變困難之故。

對於將上述在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水之形態，並不特別加以限定，例如：可直接添加粒子、或以經分散於水中之狀態，或以反相乳液或懸浮狀的分散液體的形態添加。無論如何，只要作成於被處理水中添加在水中膨脹且實質上

不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，藉以將被處理水進行吸附處理，亦即，作成被處理水與在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子相接觸後，被處理水中所含之膜污染物質即吸附於粒子上之方式即可。

又，亦可將 2 種以上的在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水中。在此，由於構成上述粒子之陽離子性聚合物係在水中膨脹且實質上不溶解於水，故在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，亦與一般的高分子凝聚劑不同，在水中膨脹且實質上不溶解於水。所謂「實質上不溶解於水」，係指只要水溶性的程度為能在水中以由陽離子性聚合物所成之粒子之形式存在之程度即可，具體上，例如：只要對 30°C 的水之溶解性在 0.1g/公升以下左右即可。又，該粒子在水中之膨脹度係，相對於未在水中膨脹時的粒徑，在水中之粒徑為 10 至 200 倍左右。

在此，就呈現反相乳液的形態之由陽離子性聚合物所成之粒子，於下述詳細說明，但並不限定於此形態。在此，此聚合物並非特殊者，而是極普通的反相(W/O)乳化聚合物。

反相乳液係含有上述陽離子聚合物、水、煙液體及界面活性劑。並且，各成分的質量比(%)較佳為令陽離子性聚合物：水：煙液體：界面活性劑=20 至 40：20 至 40：20 至 40：2 至 20，且陽離子性聚合物與水的合計質量，相對

於陽離子性聚合物與水與烴液體與界面活性劑的全體質量，為 40 至 60 質量%。

烴液體而言，可例舉：異己烷等異烷烴、正己烷、煤油(kerosene)、礦物油等脂肪族系的烴液體，但並不限定於此等。

又，界面活性劑而言，可例舉：HLB(親水親油平衡值)在 7 至 10，而碳數 10 至 20 的高級脂肪族醇的聚氧伸乙基醚、或者碳數 10 至 22 的高級脂肪酸的聚氧伸乙基酯。前者的例子而言，可舉：月桂醇、鯨蠟醇、硬脂醇、油醇等的聚氧伸乙基(EO)加成莫耳數=3 至 10)醚。後者的例子而言，可舉：月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸等的聚氧伸乙基(EO(氧化乙烯)加成莫耳數=3 至 10)酯。

另外，反相乳液可經由將作為陽離子性聚合物的原料之陽離子性單體或交聯劑單體、與水、烴液體、界面活性劑混合後進行單體之聚合(乳化聚合(emulsion polymerization)或懸浮聚合(suspension polymerization))而製得，但並不限定於此等，亦可經由例如：將各種單體進行溶液聚合後，使用均質機(homogenizer)等加以粉碎，然後與界面活性劑等分散劑一起添加至烴液體中而製得。

當將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水中時，以粒子的表面積較大為宜。因而，以將呈現上述反相乳液或懸浮狀的分散液體的形態之粒子添加至在攪拌中的水中而使粒子呈現膨脹之狀態後，再添加至被處理水中為宜。

將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水中之量，並不特別加以限制，較佳為令其相對於被處理水中所含之膜污染物質，為 1 至 50 質量%左右。又，添加有在水中膨脹且實質上不溶解於水中之由陽離子性聚合物所成之粒子之被處理水的 pH，並不特別加以限制，較佳為調整成低 pH(例如：pH5.0 至 7.5 左右)。此乃因凝聚性將變得特別良好之故。

如此，於添加在水中膨脹且實質上不溶解於水中之由陽離子性聚合物所成之粒子並進行吸附處理後，再將被處理水進行膜分離處理。

膜分離處理而言，可例舉：微過濾膜(MF 膜)、超濾膜(UF 膜)、奈米過濾膜(NF 膜)、或逆滲透膜(RO 膜)等。此等膜可單獨使用一段以上，又，亦可作成例如：以 MF 膜或 UF 膜將被處理水進行膜分離處理後，以 RO 膜進行膜分離處理等，組合各種膜之膜分離處理之方式。

在此，作為被處理水之工業用水、城市用水、井水、生物處理水等，由於通常含有腐植酸、富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物、或界面活性劑等的合成化學物質等膜污染物質，故如進行膜分離處理時，則膜污染物質將吸附於膜表面而有膜分離性能會劣化之問題。本發明中，由於在進行膜分離處理之前添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，故在膜污染物質吸附於該粒子並凝聚後再進行膜分離處理者。因而，由於能將生物代謝物等的膜污染物質的溶存有機物濃

度低的水進行膜分離處理，故可減低膜污染物質吸附於膜上，而可抑制膜的分離性能之劣化。

又，於進行吸附處理時，亦可在被處理水中添加無機凝聚劑。因添加無機凝聚劑作為膜污染物質的凝聚劑，膜污染物質會凝聚而增加膜污染物質去除效果。在此，無機凝聚劑的添加，只要是在進行膜分離處理之前即可，在將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水之前或之後均可，又，亦可與在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子同時添加。無機凝聚劑並不特別加以限制，可例舉：硫酸鋁、多氯化鋁等鋁鹽；氯化鐵、硫酸亞鐵等鐵鹽等。又，對於無機凝聚劑的添加量亦不特別加以限定，只要依所處理之被處理水的性狀加以調整即可，但相對於被處理水，換算成鋁或鐵，大約為 0.5 至 10mg/公升。又，雖因被處的性狀而有所不同，但在使用多氯化鋁(PAC)作為無機凝聚劑之情形，如令添加有在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子及無機凝聚劑之被處理水的 pH 為 pH5.0 至 7.0 左右，則凝聚情況會最佳。

又，亦可復具有離子交換處理等去離子處理。藉此，可製得純水或超純水。

再者，亦可在進行膜分離處理之前，藉由沉澱處理或加壓浮選處理而進行從被處理水去除在吸附處理中所生成之含有膜污染物質之由陽離子性聚合物所成之粒子之固液分離。沉澱處理或加壓浮選處理，係於將在水中膨脹且實

質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子或無機凝聚劑添加至被處理水中後，以苛性鈉、消石灰或硫酸等進行 pH 調整，最後，使用有機系高分子凝聚劑以使懸浮物絨屑 (flock) 化。又，需要時，亦可併用有機凝結劑。有機凝結劑而言，並不特別加以限定，可例舉：以聚伸乙亞胺、乙二胺表氯醇縮聚物、聚伸烷聚胺、氯化二烯丙基二甲基銨或二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯的四級銨鹽作為構成單體之聚合物等，通常在水處理(膜分離處理)中所使用之陽離子性有機系聚合物。又，對於有機凝結劑的添加量亦不特別加以限定，只要依被處理水的性狀加以調整即可，相對於被處理水以固形份計，大約為 0.01 至 10mg/公升。並且，有機系高分子凝聚劑亦並不特別加以限定，可使用通常在水處理中所使用之高分子凝聚劑。可例舉：聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸與(甲基)丙烯醯胺的共聚物、及此等的鹼金屬鹽等陰離子系的有機系高分子凝聚劑；聚(甲基)丙烯醯胺等非離子系的有機系高分子凝聚劑；由二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯或其四級銨鹽；二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺或其四級銨鹽等陽離子性單體所成之同元聚合物、及與能與該等陽離子性單體進行共聚合之非離子性單體的共聚物等陽離子系的有機系高分子凝聚劑。又，對於有機系高分子凝聚劑的添加量亦不特別加以限定，只要依被處理水的性狀加以調整即可，但相對於被處理水以固形份計，大約為 0.01 至 10mg/公升。

在此，亦可藉由膜分離處理，從被處理水去除吸附處

理後之由陽離子性聚合物所成之粒子。亦可藉由例如：微過濾膜或超濾膜之分離處理，而從被處理水去除吸附處後之由陽離子性聚合物所成之粒子。

並且，亦可再進行去碳酸處理、或活性碳處理等被處理水之精製處理。

又，需要時，亦可添加凝結劑、殺菌劑、除臭劑、消泡劑、防鏽劑等。再者，需要時，亦可併用紫外線照射、臭氧處理、生物處理等。

如上所述，根據本發明之膜分離方法，則在將被處理水進行膜分離處理時，可減低被處理水中所含之膜污染物質對膜表面的吸附而抑制膜分離性能的劣化。將使用該膜分離方法之膜分離裝置的一例，表示於第 1 圖的概略系統圖中。

如第 1 圖所示，膜分離裝置 1 係具有：反應槽 10、導入被處理水(原水)之泵等的被處理水導入手段 11、從保存有在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子等藥品之藥品槽 12 導入藥品至反應槽 10 之由泵等所成之藥品導入手段 13(聚合物粒子導入手段)、及排出經反應槽 10 吸附處理之被處理水之排出手段 14。然後，於反應槽 10 的下游側，依序設置有：膜分離處理手段 15、去碳酸處理手段 16、活性碳處理手段 17 及逆滲透膜分離處理手段 18。

於此種膜分離裝置 1 中，首先，將工業用水、城市用水、井水、河川水、湖澤水、工廠廢水等被處理水(原水)，

導入至反應槽 10 中。然後，將保存於藥品槽 12 中之在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子等藥品，藉由藥品導入手段 13 導入至反應槽 10 而添加至被處理水中。並且，將添加有藥品之被處理水以攪拌機 19 攪拌而進行吸附處理。接著，將經吸附處理之被處理水藉由排出手段 14 而從反應槽 10 排出後，送至具有 MF 膜之膜分離處理手段 15 進行膜分離處理而將吸附處理後之由陽離子性聚合物所成之粒子從被處理水中去除。本發明中，由於在使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子使膜污染物質吸附後藉由膜分離處理手段 15 進行膜分離處理，故可減低膜污染物質對膜表面的吸附而抑制膜分離性能的劣化。

接著，將經膜分離處理之被處理水被送至後段的去碳酸處理手段 16、及填充有活性碳之活性碳處理手段 17，以進行去碳酸處理及活性碳處理。然後，送至具有 RO 膜之逆滲透膜分離處理手段 18，以進行藉由 RO 膜之膜分離處理。通過該逆滲透膜分離手段 18 之被處理水由於為使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子以使膜污染物質吸附者，再者，為經具有 MF 膜之膜分離處理手段 15 進行膜分離處理後的被處理水，故為非常澄清者，而可顯著抑制生物代謝物等膜污染物質的影響大的 RO 膜的劣化。另外，如將離子交換等去離子處理在藉由逆滲透膜分離處理手段 18 進行的膜分離處理之前或之後進行時，則可製得純水或超純水，而膜分離裝置 1 即成

為純水製造裝置或超純水製造裝置。

第 1 圖中所示之膜分離裝置中，係表示將藥品導入至反應槽 10 之態樣者，但亦可作成藥品係在導入至反應槽 10 前添加至被處理水中之方式。又，雖表示 MF 膜作為膜分離處理手段 15，但亦可為 UF 膜、RO 膜、或 NF 膜等。再者，在上述之第 1 膜分離裝置 1 中，係作成藉由膜分離處理手段 15 去除吸附處理後之由陽離子性聚合物所成之粒子之方式，但亦可作成在反應槽 10 中將前述粒子進行沉澱處理或加壓浮選處理以從被處理水去除之方式。

又，以任意的頻率，以 pH11 至 14 左右(較佳為以 pH12 至 13)的洗滌液洗滌分離膜為宜。本發明中，由於將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子上吸附有膜污染物質之被處理水進行膜分離處理，故可減低被處理水中所含之膜污染物質對膜表面的吸附而減低膜分離性能的劣化。然而，如持續進行膜分離時，可能起因於在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子造成固形物會附著於膜表面。再者，由於使用 pH11 至 14 左右的洗滌液洗滌分離膜，可溶解去除吸附於分離膜之前述固形物之故，可確實抑制膜分離性能的劣化。在此，通常在將分離膜逆流洗滌(回洗)等時所使用之 pH3 至 8 左右的洗滌液，對使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子之本發明而言，前述固形物的去除會有不足，但如上述，經由使用 pH11 至 14 左右的高 pH 的洗滌液，即可有效去除前述固形物。在

此，如以高 pH 的洗滌液洗滌時，分離膜較佳為 PVDF(聚偏二氟乙烯)膜等耐鹼性優異的膜。

pH11 至 14 的洗滌液而言，可例舉：將氫氧化鈉、次氯酸鈉等與經膜分離處理之被處理水混合而成者，以將例如：如為氫氧化鈉則以 1 至 2 重量%、如為次氯酸鈉則以 10 至 12 重量%左右與被處理水混合而成者作為洗滌使用為宜。又，洗滌方法而言，係使用通常使用於分離膜的洗滌之方法，具體而言，可例舉：回洗、沖洗及浸漬洗滌等。

洗滌的頻率並不加以限定，只要依被處理水或分離膜的性狀適當設定即可，亦可作成例如：進行膜分離處理較佳為 5 分鐘至 3 小時(特佳為 10 至 60 分鐘)後中斷膜分離處理，然後以 pH11 至 14 的洗滌液實施回洗等洗滌較佳為 10 至 120 秒鐘(特佳為 20 至 60 秒鐘)之方式。在此，以 pH11 至 14 的洗滌液洗滌分離膜之後，需要時，使用經膜分離處理之處理水或酸等洗滌或沖洗(rinse)分離膜，藉以防止運轉再開始時的處理水的 pH 過高之情況為宜。

將使用具有以 pH11 至 14 的洗滌液洗滌該分離膜之步驟之膜分離方法之膜分離裝置的一例表示於第 2 圖之概略系統圖。在此，對與第 1 圖相同者標示相同符號，而重複之說明則部分省略。

如第 2 圖所示，膜分離裝置 50 係具有：反應槽 10、導入被處理水(原水)之泵等被處理水導入手段 11、從保存有在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子等藥品之藥品槽 12 導入藥品至反應槽 10 之由

泵等所成之藥品導入手段 13(聚合物粒子導入手段)、及排出經反應槽 10 吸附處理之被處理水之排出手段 14。然後，於反應槽 10 的下游側，依序設置有：膜分離處理手段 15 及貯存經膜分離處理手段 15 膜分離處理之被處理水之處理水槽 20。又，具有：將在貯存於處理水槽 20 之被處理水中混合鹼液 21 而成之洗滌液導入至膜分離處理手段 15 之洗滌液導入手段 22、及測定在貯存於處理水槽 20 之被處理水中混合鹼液 21 而成之洗滌液的 pH 之 pH 測定手段 23。

於此種膜分離裝置 50 中，首先，將工業用水、城市用水、井水、河川水、湖澤水、工廠廢水等被處理水(原水)，導入至反應槽 10 中。然後，將保存於藥品槽 12 中之在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子、或無機凝聚劑等藥品，藉由藥品導入手段 13 導入至反應槽 10 而添加至被處理水中。並且，將添加有藥品之被處理水以攪拌機 19 攪拌而進行吸附處理。接著，將經吸附處理之被處理水藉由排出手段 14 而從反應槽 10 排出後，送至具有 PVDF 製的 MF 膜之膜分離處理手段 15 進行膜分離處理而將吸附處理後的由陽離子性聚合物所成之粒子從被處理水中去除。本發明中，由於在使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子使膜污染物質吸附後藉由膜分離處理手段 15 進行膜分離處理，故可減低膜污染物質對膜表面的吸附而抑制膜分離性能的劣化。接著，將經膜分離處理之被處理水貯存於

處理水槽 20。

在此，膜分離處理手段 15 的 MF 膜等分離膜，因起因於在水中膨脹並由於起因於實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子造成固形物或其他混濁物質等污染物質經由膜分離處理而漸漸附著，而使膜分離性能劣化。於此，以任意的頻率，例如：進行膜分離處理 14 分鐘左右後，關閉設置於反應槽 10 與膜分離處理手段 15 之間之閥 30、及設置於膜分離處理手段 15 與處理水槽 20 之間且當進行膜分離處理時開啟之閥 31 以中斷膜分離處理。然後，開啟連接處理水槽 20 與膜分離手段 15 之間的另一個閥 32，將在貯存於處理水槽 20 中之被處理水中混合鹼液 21 而成之 pH11 至 14 的洗滌液藉由泵等洗滌液導入手段 22 而導入至膜分離處理手段 15 後，例如經由使其通過分離膜 1 分鐘，使用洗滌液將分離膜回洗。在此，將洗滌液從膜分離處理手段 15，透過閥 33 排出至膜分離裝置 50 外而成為排水。

然後，藉由 pH11 至 14 的洗滌液之分離膜的洗滌結束後，再度開啟閥 30 及 31 並關閉閥 32 及 33，以再次開始膜分離處理。由於經由如此洗滌分離膜，即可去除吸附於分離膜上之膜污染物質，故可確實抑制膜分離性能的劣化。

於第 2 圖所示之膜分離裝置中，係作成使用洗滌液進行回洗之方式者，但並不限定於此，亦可為例如：藉由於分離膜的膜面上使洗滌液以高流速沖流以去除膜面的附

著物之沖洗。又，雖表示 MF 膜作為膜分離處理手段 15，但亦可為 UF 膜、RO 膜或 NF 膜等，再者，亦可組合此等膜使用。

以下，根據實施例及比較例而更詳述本發明內容，但本發明並不受實施例所限定。

(實施例 1-1)

於分別裝有作為被處理水之含有腐植質或生物代謝物之工業用水 1000ml 之各凝聚瓶杯(jar)中，將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子(Acogel C，三井 Scitec 公司製)作為 Acogel C 分別添加至 0.5、1、2、4、10mg/公升並攪拌。

接著，將添加有該粒子之被處理水，使用孔盤外徑 40mm、孔盤上端高度 100mm 的布氏漏斗(Buchner funnel)、及直徑 47mm 的微細孔  $0.45\ \mu\text{m}$  的膜濾器(Millipore 公司製)，在孔盤上的空間經常裝滿水之狀態下進行過濾，測定過濾量達 500ml 為止的時間 T1(秒)、及過濾量達 1,000ml 為止的時間 T2(秒)，並從下述[數 1]求出在各濃度下之 MFF 值。在此，MFF 值愈小，表示所測定之被處理水愈澄清。又，過濾後所得之被處理水之中，亦對 MFF 值顯示最小值者，測定在波長 260nm 的吸光度(E260: 有機物濃度指標)。將 MFF 的最小值及在 MFF 的最小值時之 E260 值，表示於表 1 中。在此，作為被處理水使用之工業用水，係  $E260=0.298$ 、依使用高嶺土標準液之穿透光測定方法而得之濁度=22。

[數 1]

$$\text{MFF}=(\text{T2}-\text{T1})/\text{T1}$$

(實施例 1-2)

除了不用 Acogel C，使用陰離子交換樹脂(三菱化學公司製 WA20，在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子)，並分別添加至 0.5、1、2、4、10、20mg/公升之方式以外，其餘則進行與實施例 1-1 同樣之操作。

(實施例 1-3)

除了添加 Acogel C、及作為無機凝聚劑之多氯化鋁(PAC)以外，其餘則進行與實施例 1 同樣之操作。在此，PAC(以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  計為 10 重量%)多氯化鋁係從 Acogel C 之濃度較低者依序添加至 0.5、1.5、2.5mg/公升(以 Al 計)。

(比較例 1-1)

除了不用 Acogel C 而使用多氯化鋁以外，其餘則進行與實施例 1-1 同樣的操作。

(比較例 1-2)

除了不用 Acogel C 而使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由非離子性聚合物所成之粒子(Acogel N，三井 Scitec 公司製)以外，其餘則進行與實施例 1-1 同樣的操作。

結果，實施例 1-1 至 1-3 及比較例 1-1 及 1-2 等，均隨著添加濃度之增加而 E260 及 MFF 降低，並且，分別在超過某一濃度後大略成為一定值。具體而言，僅使用無機凝聚劑之比較例 1-1，MFF 值的最小值為 1.31，相對之此，

使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子之實施例 1-1 及實施例 1-2，則依序為 1.22、1.26，藉由添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，而較添加無機凝聚劑之情形更能使被處理水顯著地變澄清。因而，可知如於添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子後將被處理水用於膜分離處理時，則因被處理水更澄清故可抑制膜的污染而可防止膜分離性能的劣化。並且，在添加有在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子及無機凝聚劑之實施例 1-3，則 MFF 值為 1.06，效果特別顯著。又，在使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由非離子性聚合物所成之粒子之比較例 1-2，則 MFF 值較高，而未能製得澄清的被處理水。

[表 1]

|                  | 實施例<br>1-1 | 實施例<br>1-2 | 實施例<br>1-3 | 比較例<br>1-1 | 比較例<br>1-2 |
|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| E260 之最小值<br>(-) | 0.101      | 0.108      | 0.088      | 0.110      | 0.178      |
| MFF 之最小值<br>(-)  | 1.22       | 1.26       | 1.06       | 1.31       | 1.41       |

## (實施例 1-4)

將使用與實施例 1-1 相同的工業用水作為被處理水並使用第 1 圖所示之裝置，於將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子(Acogel C，三井 Scitec 公司製)及多氯化鋁(PAC)，依序添加至 4mg/公升、

30mg/公升並攪拌以使凝聚物生成後，將添加有該粒子及無機凝聚劑之被處理水，使用 0.45  $\mu$ m 的 MF 膜(乙酸纖維素製)進行固液分離以去除凝聚物，然後進行使被處理水通過逆滲透膜(RO 膜)之膜分離處理。測定此時的 RO 透膜壓力差上升速度。將其結果表示於表 2 中。在此，Acogel C 的濃度(=4mg/公升)係在實施例 1-1 中、多氯化鋁(PAC)的濃度(=30mg/公升)係在比較例 1-1 中，MFF 值表示最小值時之濃度。

(比較例 1-3)

除了不用 Acogel C 而將多氯化鋁的濃度變更成 70mg/公升以外，其餘則進行與實施例 1-4 同樣的操作。

結果，使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子所成之粒子之實施例 1 至 4，較不用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子而僅使用無機凝聚劑之比較例 1-1，能更大幅減低 RO 透膜壓力差上升速度，而可知經由於藉由 RO 膜進行膜分離處理之前，於被處理水中添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，即可抑制 RO 膜的分離性能的劣化。

[表 2]

|                       | 實施例 1-4 | 比較例 1-3 |
|-----------------------|---------|---------|
| RO 透膜壓力差上昇速度(kPa/Day) | 1.4     | 1.7     |

(實施例 1-5)

將使用與實施例 1-1 相同的工業用水作為被處理水並使用第 2 圖所示之裝置，於將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子(Acogel C，三井 Scitec 公司製)及多氯化鋁(PAC)，依序添加至 2ppm、30ppm 並攪拌以使凝聚物生成後，使添加有該粒子及無機凝聚劑之被處理水通過  $0.1 \mu\text{m}$  的 MF 膜(PVDF 製)14 分鐘，進行固液分離以去除凝聚物。然後，使用在經進行藉由 MF 膜之膜分離處理之被處理水中添加次氯酸而調整成 pH12 之洗滌液，按流速 2m/日將上述 MF 膜回洗 1 分鐘。連續進行此種膜分離處理及回洗之步驟，並測定此時的 MF 透膜壓力差。

結果，雖開始使水通過時的透膜壓力差為 27kPa，但即使從開始使水通過至經過 480 小時，透膜壓力差仍然為未達 50kPa，而未發生通水量的降低，膜分離處理性能並未劣化。又，使水通過後經過 480 小時後的 FI 值為 2.8，而確認 MF 膜上並未有損傷。在此，FI(Fouling Index，污垢指數)值，係於 JIS K 3802 中所示之值，主要係關於逆滲透膜模數的積垢(fouling)而將供給水中的微量的混濁物質加以定量化，亦即，為表示供給水的澄清度之指標，以  $FI=[1-T_0/T_{15}]\times[100/15]$ (在此， $T_0$ ：使用標稱孔徑  $0.45 \mu\text{m}$  的膜濾器將試樣水在 206kPa 的加壓下過濾時，過濾起初的 500ml 所需要之時間(sec)， $T_{15}$ ：在  $T_0$  之後，於同樣狀態下持續過濾 15 分鐘(標準值)後，再過濾試樣水 500ml 所需要之時間)表示。

## (實施例 1-6)

作為回洗之洗滌液，除了不用在經進行藉由 MF 膜之膜分離處理之被處理水中添加次氯酸而調整成 pH12 之洗滌液，而使用在經進行藉由 MF 膜之膜分離處理之被處理水中添加次氯酸而調整成 pH11 之洗滌液以外，其餘則進行與實施例 1-5 同樣之操作。

結果，開始使水通過時的透膜壓力差為 20kPa，而從開始使水通過至經過 200 小時左右之透膜壓力差係無問題之值。然而，從開始使水通過至經過 200 小時左右後，則即使進行回洗，透膜壓力差亦開始上升，使水通過經過 420 小時後則達透膜壓力差 200kPa。

## (實施形態 2)

本實施形態之膜分離方法，係在於工業用水、城市用水、井水、河川水、湖澤水、工廠廢水等被處理水中添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子進行吸附處理後進行膜分離處理之膜分離方法，其特徵為：根據吸附處理前的被處理水的吸光度的測定結果而控制在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子對被處理水的添加量者。

被處理水而言，可舉例如：含有腐植酸、富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物、或者界面活性劑等合成化學物質等會污染在後段的膜分離處理中所用之膜之物質(膜污染物質)之水，具體可舉：工業用水、城市用水、井水、河川水、湖澤水、工廠廢水(特別是將來自工

廠之廢水進行生物處理而得之生物處理水)等，但並不限定於此等。

構成將添加至被處理水中之粒子之在水中膨脹且實質上不溶解於水之陽離子性聚合物，係例如：一級胺、二級胺、三級胺及此等的酸鹽、具有四級銨基等官能基之陽離子性單體、與用以使其實質上不溶解於水之交聯劑單體所成之共聚物。陽離子性單體的具體例而言，可舉：二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯的酸鹽或其四級銨鹽、二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺的酸鹽或其四級銨鹽、氯化二烯丙基二甲基銨等。交聯劑單體而言，可例舉：亞甲基雙丙烯醯胺等二乙烯基單體。又，亦可作成與能與上述陽離子性單體進行共聚合之陰離子性或非離子性單體所成之共聚物。使其進行共聚合之陰離子性單體的具體例而言，可舉：(甲基)丙烯酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸及此等的鹼金屬鹽等，惟其含量必須為不損及共聚物作為陽離子性聚合物的性質之程度之少量。非離子性單體而言，可例舉：(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-甲基(N,N-二甲基)丙烯醯胺、丙烯腈、苯乙烯、甲基或乙基(甲基)丙烯酸酯等。各單體可為1種亦可為複數種。在此，二乙烯基單體等交聯劑單體量，必須相對於全單體為0.0001至0.1莫耳%，藉由此量而可調整在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子所成之粒子的膨脹度和在水中的粒徑。並且，在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子而言，市售有例如：Acogel C(三井 Scitec 股份

有限公司製)。又，亦可將 WA20(三菱化學公司製)等陰離子交換樹脂作為在水中膨脹且實質上不溶解於水之陽離子性聚合物使用。又，在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的平均粒徑並不特別加以限定，在反相乳液或懸浮狀的分散液體中的平均粒徑(亦即，未在水中膨脹之狀態下的平均粒徑)較佳為  $100\ \mu\text{m}$  以下，更佳為  $0.1$  至  $10\ \mu\text{m}$ 。此乃因粒子愈小，雖被處理水中所含之腐植質等膜污染物質等的溶解性有機物的吸附效果會愈高，但過小時則固液分離會變困難之故。

因將此種在水中膨脹且實質上不溶解於水之陽離子性聚合物的粒子添加至被處理水，而可使該粒子吸附溶解性有機物，並且由於該粒子係不溶於水，故經由如將粒子上吸附有溶解性有機物之凝聚物進行膜分離處理，即可將溶解性有機物與粒子一起輕易地從被處理水分離去除。因而，因將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物的粒子添加至被處理水中，而如同上述實施形態 1 中所述，較使用以往的高分子凝聚劑或無機凝聚劑之情形，在將被處理水進行膜分離處理時，更能減低被處理水中所含之膜污染物質對膜表面之吸附而減低膜分離性能之劣化之同時，可在不致於大量添加無機凝聚劑之下，從被處理水去除溶解性有機物。

對於將上述在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水之形態並不特別加以限定，例如：可直接添加粒子，亦可以分散在水中

之狀態、或在反相乳液或懸浮狀的分散液體的形態下添加。無論如何，只要作成經由於被處理水中添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，即可將被處理水進行吸附處理，亦即，作成被處理水與在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子相接觸，而被處理水中所含之腐植質或生物代謝物等溶解性有機物吸附於粒子之方式即可。

又，亦可將 2 種以上的在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水中。在此，由於構成上述粒子之陽離子性聚合物係在水中膨脹且實質上不溶解於水，故在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，亦與一般的高分子凝聚物不同，在水中膨脹且實質上不溶解於水中。「實質上不溶解於水」，係指只要水溶性的程度是能在水中以由陽離子性聚合物所成之粒子之形式存在之程度即可，具體而言，例如：只要對 30°C 的水的溶解性在 0.1g/公升以下左右即可。又，此粒子在水中的膨脹度係，相對於未在水中膨脹時的粒徑，在水中的粒徑為 10 至 200 倍左右。

在此，就呈現反相乳液的形態之由陽離子性聚合物所成之粒子於下述中詳細說明，但並不限定於此種形態。在此，此聚合物並非特殊者，而係極普通的反相(W/O)乳化聚合物。

反相乳液係含有上述陽離子性聚合物、水、烴液體及界面活性劑。並且，各成分的質量比(%)較佳為令陽離子

性聚合物：水：烴液體：界面活性劑=20至40：20至40：20至40：2至20，且陽離子性聚合物與水的合計質量，相對於陽離子性聚合物與水與烴液體與界面活性劑的全體質量，為40至60質量%。

烴液體而言，可例舉：異己烷等異烷烴、正己烷、煤油、礦物油等脂肪族系的烴液體，但並不限定於此等。

又，界面活性劑而言，可例舉：HLB(親水親油平衡值)在7至10，而碳數10至20的高級脂肪族醇的聚氧伸乙基醚、或者碳數10至22的高級脂肪酸的聚氧伸乙基酯。前者的例子而言，可舉：月桂醇、鯨蠟醇、硬脂醇、油醇等的聚氧伸乙基(EO加成莫耳數=3至10)醚。後者的例子而言，可舉：月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸等的聚氧伸乙基(EO加成莫耳數=3至10)酯。

另外，反相乳液可經由將作為陽離子性聚合物的原料之陽離子性單體或交聯劑單體、與水、碳氫化物液體、界面活性劑混合後進行單體之聚合(乳化聚合或懸浮聚合)而製得，但並不限定於此等，亦可經由例如：將各種單體進行溶液聚合後，使用均質機等加以粉碎，然後與界面活性劑等分散劑一起添加至烴液體中而製得。

當將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水中時，以粒子的表面積較大為宜。因而，以將呈現上述反相乳液或懸浮狀的分散液體的形態之粒子添加至在攪拌中的水中以使粒子呈現膨脹之狀態後，再添加至被處理水中為宜。

將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水中之量，並不特別加以限制，較佳為令其相對於被處理水中所含之膜污染物質，為1至50質量%左右。

並且，本實施形態中，係按照作為被處理水之工業用水、城市用水、井水、河川水、湖澤水、工廠廢水等的吸光度而控制在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的添加量。具體而言，在吸附處理前測定被處理水的吸光度，並根據其測定結果而控制在水中膨脹且實質上不溶於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的添加量。如加以詳述時，首先，預先求出被處理水的吸光度、與適於處理具有該吸光度之被處理水之在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的添加量(亦即，足以使溶解性有機物凝聚的添加量而不會過剩之量的添加量)之間的關係，作為添加量控制資訊。然後，在進行水處理(膜分離處理)時測定被處理水的吸光度，並根據該吸光度的測定結果與添加量校正資訊控制粒子的添加量。

在此，就被處理水，在分別測定波長200nm至400nm的紫外線部分及波長500nm至700nm的可見光部分1波長以上而得之吸光度、與溶解性有機物濃度之間，存在有如下述式所示之相關關係。

溶解性有機物濃度 =  $A \times [\text{紫外線部分吸光度} - \text{可見光部分吸光度}]$

並且，溶解性有機物濃度、與從使用  $0.45 \mu\text{m}$  膜濾器過濾一定量的試樣水所需要之時間(以下，簡稱「KMF 值」)所判定之粒子的最佳添加量之間，存在有相關關係。因而，經由分別測定紫外線部分及可見光部分吸光度 1 波長以上，即可推算在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的最佳添加量。

具體而言，對水質不同的被處理水(例如：在不同的日子所採取之工業用水等被處理水)預先進行瓶杯試驗(jar test)，以求出如下述式(I)所示之紫外線部分吸光度與可見光部分之間的差與粒子的最佳添加濃度之間的關係式(添加量控制資訊)。在此，式(I)中，A 至 C 係視被處理水的溶解性有機物的濃度等水質而定之常數，E260 表示波長 260nm 下的吸光度、E660 表示在波長 660nm 的吸光度。並且，在進行水處理時測定被處理水的吸光度，並從吸光度的測定結果及下述式(I)求出粒子的最佳添加濃度，然後將該最佳添加量的粒子添加至被處理水中。

在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的添加濃度  $= A \times (E_{260} - E_{660})^B + C$  (I)

另外，在上述之例中，雖表示求出紫外線部分吸光度與可見光部分吸光度之間的差與粒子的最佳添加濃度之間的關係式作為添加量控制資訊者，但並不限定於此，亦可為例如臨界值(threshold)控制。臨界值控制而言，可例示：當吸光度差未達預定值  $a_1$  時將粒子的添加濃度當作  $b_1$ ，當吸光度差在預定值  $a_1$  至  $a_2$  時將粒度的添加濃度當作

$b_2$ ，當吸光度差超過預定值  $a_2$  時將粒子的添加濃度當作  $b_3$  者等，但並不限定於此。

由於如此方式，經由根據被處理水中所含之溶解性有機物量控制在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的添加量，即可將最佳量之在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水中，故可有效率地處理被處理水。又，即使被處理水的水質變動時，由於按照變動後的被處理水的水質而添加最佳量之在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，故可穩定製得澄清度高的處理水。關於此，於日本特開 2006-272311 號公報中，揭示有測定被處理水的吸光度並根據該測定結果控制無機凝聚劑的添加量之技術。然而，在日本特開 2006-272311 號公報所記載之添加無機凝聚劑之方法中，腐植質或富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物、界面活性劑等合成化學物質等，溶解性有機物的凝聚會不完全，以致有該溶解性有機物污染膜而降低膜過濾流速之問題。並且，如為了改善此種溶解性有機物的凝聚而大量添加無機凝聚劑時，則污泥量會增加。亦會產生膜受無機凝聚劑污染而引起壓力差上升之新問題。另一方面，本實施形態之發明，係能解決此等問題者。

又，在進行吸附處理時，亦可在被處理水中添加無機凝聚劑。因添加無機凝聚劑作為溶解性有機物的凝聚劑，溶解性有機物會凝聚而增加溶解性有機物去除效果。在

此，無機凝聚劑的添加只要是在進行膜分離處理之前即可，可於將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水之前或之後，又亦可與在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子同時添加。無機凝聚劑並不特別加以限定，可例舉：硫酸鋁、多氯化鋁等鋁鹽；氯化鐵、硫酸亞鐵等鐵鹽等。

無機凝聚劑的添加量並不特別加以限定，可按照所處理之被處理水的性狀加以調整，相對於被處理水換算成鋁或鐵，大約為 0.5 至 10mg/公升，但較佳為與在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的添加量同樣，根據吸附處理前的被處理水的吸光度的測定結果控制。

具體而言，對水質不同的被處理水(例如：在不同的日子所採取之工業用水等被處理水)預先進行瓶杯試驗，以求出如下述式(II)及(III)所示之紫外線部分吸光度與可見光部分之間的差與粒子及無機凝聚劑的最佳添加量之間的關係式(添加量控制資訊)。在此，式(II)及(III)式，D 至 I 係視被處理水的溶解性有機物的濃度等水質而定之常數。並且，在進行水處理時測定被處理水的吸光度，並從吸光度及下述(II)及(III)求出粒子及無機凝聚劑的最佳添加濃度，然後將該最佳添加量的粒子及無機凝聚劑添加至被處理水。

在水中膨脹且實質上不溶解於水中之由陽離子性聚

合物所成之粒子的添加濃度= $D \times (E260 - E660)^{E+F}$  (II)

無機凝聚劑添加濃度= $G \times (E260 - E660)^{H+I}$  (II)

再者，亦可作成按照被處理水的流量而改變在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的添加量或無機凝聚劑的添加量之方式。

又，亦可作成在進行吸附處理後，測定進行膜分離處理之前的被處理水的凝聚狀態，並按照該凝聚狀態而修正在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子或無機凝聚劑之添加量之方式。藉此，即可進行極為良好的凝聚處理。另外，測定凝聚狀態之方法而言，可例舉：使用檢測經吸附處理之被處理水的凝聚粒子間的澄清度之光遮斷式微粒感測器或光散射式微粒感測器等之方法。按照凝聚狀態而修正在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子或無機凝聚劑的添加量之方法而言，以例如：測量濁度作為凝聚狀態時，根據其濁度資料，以在濁度 J 以上時將添加率作成 K 倍、在濁度 L 以上時作成 M 倍等方式，設定臨界值以修正如上述式(I)至(III)般的添加量修正資訊較為合適。

如此方式，於添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子並進行吸附處理後，將被處理水進行膜分離處理。

膜分離處理而言，可舉：微過濾膜(MF 膜)、超濾膜(UF 膜)、奈米過濾膜(NF 膜)、或逆滲透膜(RO 膜)等。此等膜可單獨使用一段以上，又，亦可作成例如：以 MF 膜或 UF

膜將被處理水進行膜分離處理後，以 RO 膜進行膜分離處理等，組合各種膜之膜分離處理之方式。在此，作為被處理水之工業用水、城市用水、井水、河川水、湖澤水、工廠廢水等，由於通常含有腐植酸、富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物、或界面活性劑等的合成化學物質等膜污染物質，故如進行膜分離處理時，則作為膜污染物質之溶解性有機物將吸附於膜表面而有膜分離性能會劣化之問題。本發明中，由於在進行膜分離處理之前添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子聚合物所成之粒子，故在作為膜污染物質之溶解性有機物吸附於該粒子並凝聚後進行膜分離處理。因而，由於能將作為膜污染物質之溶解性有機物濃度低的水進行膜分離處理，故可減低膜污染物質對膜的吸附而可抑制膜的分離性能的劣化。

又，在膜分離處理之前，亦可進行沉澱處理、加壓浮選處理或過濾等。沉澱處理或加壓浮選處理，係於將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子或無機凝聚劑添加至被處理水中後，使用苛性鈉、消石灰或硫酸等進行 pH 調整，最後使用有機系高分子凝聚劑以使懸浮物絨屑化。又，需要時，亦可併用有機凝結劑。有機凝結劑而言，並不特別加以限定，可例舉：以聚伸乙亞胺、乙二胺表氯醇縮聚物、聚伸烷聚胺、氯化二烯丙基二甲基銨或二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯的四級銨鹽作為構成單體之聚合物等，通常在水處理(膜分離處理)中所

使用之陽離子性有機系聚合物。又，對於有機凝結劑的添加量亦不特別加以限定，只要依被處理水的性狀加以調整即可，相對於被處理水以固形份計，大約為 0.01 至 10mg/公升。並且，有機系高分子凝聚劑亦並不特別加以限定，可使用在水處理中通常所使用之高分子凝聚劑。可例舉：聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸與(甲基)丙烯醯胺的共聚物、及該等的鹼金屬鹽等陰離子系的有機系高分子凝聚劑；聚(甲基)丙烯醯胺等非離子系的有機系高分子凝聚劑；由二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯或其四級銨鹽、二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺或其四級銨鹽等陽離子性單體所成之同元聚合物、及與能與該等陽離子性單體共聚合之非離子性單體所成之共聚物等陽離子系的有機系高分子凝聚劑。又，對於有機系高分子凝聚劑的添加量亦不特別加以限定，只要依被處理水的性狀加以調整即可，但相對於被處理水固形份計，大約為 1 至 20mg/公升。

又，進行吸附處理之後，亦可再進行去碳酸處理、或活性碳處理等被處理水的精製處理。又，亦可復具有離子交換處理等去離子處理。藉此，可製得純水或超純水。

又，需要時，亦可添加凝結劑、殺菌劑、除臭劑、消泡劑、防鏽劑等。再者，需要時，亦可併用紫外線照射、臭氧處理、生物處理等。

在此，將使用本發明之膜分離方法之膜分離裝置的一例，表示於第 3 圖的概略系統圖。如第 3 圖所示，膜分離裝置 101 係具有：貯存被處理水(工業用水、城市用水、井

水、河川水、湖澤水、工廠廢水等)之原水槽 111、反應槽 112、從原水槽 111 將被處理水導入至反應槽 112 之泵等被處理水導入手段 113、從保存有在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之由陽離子性聚合物所成之粒子等藥品之藥品槽 114 導入藥品至反應槽 112 之由泵等所成之藥品導入手段 115(聚合物粒子導入手段)、從保存有無機凝聚劑之無機凝聚劑槽 116 導入無機凝聚劑至反應槽 112 之由泵等所成之無機凝聚劑導入手段 117、及排出經反應槽 112 吸附處理之被處理水之排出手段 118。然後，於反應槽 112 的下游側，依序設置有：膜分離處理手段 119、去碳酸處理手段 120、及逆滲透膜分離處理手段 121。再者，原水槽 111 中，設置有測定所貯存之被處理水之吸光度之吸光度測定手段 131，並設置有接收由此吸光度測定手段 131 所測定之吸光度資料後，算出從藥品槽 114 導入至反應槽 112 之在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的添加量、及從無機凝聚劑槽 116 導入至反應槽 112 之無機凝聚劑的添加量並控制添加量之添加量控制手段 132。本實施形態中，添加量控制手段 132 係具有以預先將水質不同的種種吸光度的被處理水，於瓶杯試驗機中使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子及無機凝聚劑進行水處理(膜分離處理)，藉以求出被處理水的吸光度與在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的最佳添加量之間的關係之式子，作為添加量修正資料。

然後，在添加量控制手段 132 中，從由吸光度測定手段 131 所測定之吸光度資料與此關係式(添加量修正資訊)算出最佳添加量，控制從藥品導入手段 115 導入之粒子的添加量。又，同樣地，添加量控制手段 132 係具有以預先將水質不同的種種吸光度的被處理水，於瓶杯試驗機中使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子及無機凝聚劑進行水處理，藉以求出被處理水的吸光度與無機凝聚劑的最佳添加量之間的關係之式子，作為添加量修正資訊。然後，在添加量控制手段 132，從由吸光度測定手段 131 所測定之吸光度資料與此關係式(添加量修正資訊)算出最佳添加量，控制從無機凝聚劑導入手段 117 導入之無機凝聚劑的添加量。

於此種膜分離裝置 101 中，藉由吸光度測定手段 131 測定貯存於原水槽 111 中之被處理水的吸光度，並將吸光度資料送往添加量控制手段 132。然後，將被處理水藉由被處理水導入手段 113 而導入至反應槽 112 後，將保存於藥品槽 114 之在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子等藥品、或保存於無機凝聚劑槽 116 之無機凝聚劑，藉由藥品導入手段 115 及無機凝聚劑導入手段 117 導入至反應槽 112 而添加至被處理水中。在此，該在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子及無機凝聚劑的添加量，係從藉由吸光度測定手段 131 所測定之吸光度資料藉由添加量控制手段 132 所算出者，添加量控制手段 132 係按能成為所算出之添加量

之方式控制藥品導入手段 115 及無機凝聚劑導入手段 117。

接著，將添加有在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子等之被處理水，以攪拌機 122 攪拌並進行吸附處理。接著將經吸附處理之被處理水，藉由排出手段 118 從反應槽 112 排出後，送往具有 MF 膜之膜分離處理手段 119 並進行膜分離處理而將吸附處理後之由陽離子性聚合物所成之粒子從被處理水去除。本發明中，由於在使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子以使作為膜污染物質之溶解性有機物吸附後藉由膜分離處理手段 119 進行膜分離處理之故，可減低膜污染物質對膜表面的吸附而抑制膜分離性能的劣化。

接著，將經膜分離處理之被處理水送往後段的去碳酸處理手段 120 以進行去碳酸處理。然後，送往具有 RO 膜之逆滲透膜分離處理手段 121 進行藉由 RO 膜之膜分離處理。通過該逆滲透膜分離處理手段 121 之被處理水由於為使用在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子而使膜污染物質吸附者，再者，為經具有 MF 膜之膜分離處理手段 119 實施膜分離處理後的被處理水，故為非常澄清者，而可顯著抑制生物代謝物等膜污染物質的影響大的 RO 膜的劣化。另外，如將離子交換等去離子處理在藉由逆滲透膜分離處理手段 121 中進行的膜分離處理之前或之後進行時，則可製得純水或超純水，而膜分離裝置 101 即成為純水製造裝置或超純水製造裝置。

於第 3 圖所示之膜分離裝置中，係表示將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子或無機凝聚劑等導入至反應槽 112 之態樣者，但亦可作成在導入至反應槽 112 之前添加至被處理水中之方式。又，雖表示 MF 膜作為膜分離處理手段 119，但亦可為 UF 膜、RO 膜、或 NF 膜。再者，在上述之第 3 圖的膜分離裝置 1 中，雖作成藉由膜分離處理手段 119 去除經吸附處理後之由陽離子性聚合物所成之粒子之方式，亦可作成於反應槽 112 中將粒子進行沉澱處理或加壓浮選處理等而從被處理水去除之方式。又，亦可作成於去碳酸處理手段 120 與逆滲透膜分離處理手段 121 之間，再實施活性碳處理等方式。

又，亦可作成例如：於反應槽 112 或其後段設置能測定反應槽 112 內的凝聚狀態之感測器(例如凝聚感測器等)，並按照該凝聚狀態測定資料，而修正在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子聚合物所成之粒子或無機凝聚劑的添加量之方式，或者，當發生凝聚不良時發出警報信號之方式。在此，按照該凝聚狀態測定資料而修正在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子或無機凝聚劑的添加量之控制手段，可由上述添加量控制手段 132 兼任，亦可另外設置控制手段。

以下，根據實施例及比較例而更詳述本實施形態，但並不受實施例所限定。

#### (實施例 2-1)

於因 5 月的晴天、降雨等而發生水質變動之時期(2 星

期)，使含有腐植質或生物代謝物之工業用水通過第 3 圖的膜分離裝置，根據原水槽 111 的工業用水的吸光度資料並添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子(Acogel C，三井 Scitec 公司製)藉此進行處理。將於通水試驗中的原水槽 111 之工業用水的 E260、Acogel C 的添加濃度、無機凝聚劑(PAC)的添加濃度、吸附處理後的工業用水的 KMF 值(使用直徑  $47\mu\text{m}$  的膜濾器並以真空抽吸壓力 500mmHg 過濾時，將最初 500ml 的過濾時間及之後的 500ml 的過濾時間相加而得者)、MF 膜的  $\Delta P$  上升速度(MF 透膜壓力差上升速度)表示於表 3。

在此，吸光度係使用 S::CAN 感測器(S::CAN 公司製，槽寬度 35mm)，並對 260nm 及 660nm 進行測定。又，使用 pH 調整劑調整成使反應槽 112 內成為 pH6.5。又，按照工業用水的吸光度資料藉由添加量控制手段 132 控制 Acogel C 的添加量之關係式，係對在不同的日子所採取之工業用水使用 Acogel C 並預先實施瓶杯試驗後，從紫外線部分吸光度(E260)和可見光部分吸光度(E660)之間的差與 Acogel C 的最佳添加量之間的關係求得。將所求得之關係式表示於下述式(1)。

$$\text{Acogel C 的添加濃度(mg/公升)} = 25.13 \times (\text{E260} - \text{E660}) - 1.334 \quad (1)$$

(實施例 2-2)

除了添加 Acogel C，並按能維持 30mg/公升一定之方式添加作為無機凝聚劑之多氯化鋁(PAC)以外，其餘則進

行與實施例 2-1 同樣的操作。在此，該實施例 2-2、或以下所示之實施例 2-3 至 2-4 及比較例 2-1 至 2-2，由於使用與實施例 2-1 同樣的工業用水，故作成與實施例 2-1 同時並行之方式。

(實施例 2-3)

除了根據下述式(2)添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合所成之粒子，根據下述式(3)添加無機凝聚劑以外，其餘則進行與實施例 2-2 同樣的操作。在此，式(2)及式(3)，係對在不同的日子所採取之工業用水使用 Acogel C 及 PAC 預先實施瓶杯試驗，從紫外線部分吸光度(E260)和可見光部分吸光度(E660)之間的差與 Acogel C 及 PAC 的最佳添加量之間的關係求得。

$$\text{Acogel C 的添加濃度(mg/公升)} = 20.14 \times (\text{E260} - \text{E660}) - 1.06 \quad (2)$$

$$\text{PAC 的添加濃度(以 PAC 計之 mg/公升)} = 121.79 \times (\text{E260} - \text{E660}) - 3.89 \quad (3)$$

(實施例 2-4)

於第 3 圖所示之膜分離裝置中，除了經由再在反應槽 112 的出口附近設置凝聚感測器(栗田工業製，Kuripitari)並添加 Acogel C 及 PC 而測定形成有絨屑之工業用水的凝聚度，並將 Acogel C 及 PAC 的添加量的控制，作成依照式(2)及(3)的控制，以及當絨屑與絨屑之間的濁度(因未凝聚的微小膠體所引起之濁度)上升 2 度以上時將 Acogel C 及 PAC 的添加量控制在 1.5 倍以外，其餘則進行與實施例

2-3 同樣的操作。

(比較例 2-1)

除了不用 Acogel C 而使用 PAC，並根據下述式(4)添加 PAC 以外，其餘則進行與實施例 2-1 同樣的操作。

PAC 的添加濃度(以 PAC 計之 mg/公升)= $502.6 \times (E260 - E660) - 32.7$  (4)

(比較例 2-2)

除了將 Acogel C 的添加量維持 4m/公升一定以外，其餘則實施與實施例 2-1 同樣的操作。

結果，實施例 2-1，係較比較例 2-1 及比較例 2-2，MF 膜  $\Delta P$  上升速度或 KMF 值為低，而製得膜過濾性良好的水。又，在比較例 2-1 中，PAC 的使用量增大，而增加污泥的產生。並且，在比較例 2-2 中，由於未控制添加量，故有時 KMF 值會升高。

實施例 2-2 中，則較實施例 2-1 膜過濾性為良好，且確認藉由併用 PAC 而膜過濾性提升。又，在實施例 2-3 中，由於控制 Acogel 及 PAC 兩者的添加量，故較實施例 2-2 膜過濾性更為提升。並且，於按照凝聚狀態再控制 Acogel 及 PAC 的添加量之實施例 2-4 中，其膜過濾性較實施例 2-1 至 2-3 更為上升。

[表 3]

|                                 | 實施例 2-1       | 實施例 2-2    | 實施例 2-3    | 實施例 2-4     | 比較例 2-1   | 比較例 2-2  |
|---------------------------------|---------------|------------|------------|-------------|-----------|----------|
| 原水<br>E260(abs./50mm)           | 0.073 至 0.463 |            |            |             |           |          |
| 原水濁度(度)                         | 0.7 至 25.6    |            |            |             |           |          |
| PAC 添加濃度<br>(以 PAC 計之<br>mg/L)  | 0             | 30         | 5 至 35     | 5 至 52.5    | 40 至 200  | 0        |
| AcogelC 添加濃<br>度(mg/L)          | 0.5 至 10.3    | 0.5 至 10.3 | 0.4 至 8.24 | 0.4 至 12.36 | 0         | 4        |
| KMF 值(g)                        | 87 至 101      | 83 至 92    | 80 至 88    | 80 至 84     | 102 至 113 | 89 至 149 |
| MF 膜 $\Delta P$ 上昇<br>速度(kPa/d) | 0.31          | 0.20       | 0.15       | 0.11        | 0.38      | 0.67     |

## (實施形態 3)

本實施形態的膜分離方法，係具有：於被處理水中添加凝聚助劑之凝聚助劑添加步驟、在該凝聚助劑添加步驟之後添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子之聚合物粒子添加步驟、在該聚合物粒子添加步驟之後攪拌被處理水之攪拌步驟、及在該攪拌步驟之後藉由分散膜將被處理水進行膜分離處理之膜分離處理步驟者。

首先，於被處理水中添加凝聚助劑(凝聚助劑添加步驟)。被處理水而言，可舉例如：含有混濁物質、腐植酸·富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物、或界面活性劑等合成化學物質之水，具體可舉：工業用水、城市用水、河川水、湖澤水、井水、工廠廢水(特別是將來自工廠之廢水進行生物處理之生物處理水)等。在此，腐植酸·富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物，

或者，界面活性劑等合成化學物質等，如在後段實施膜分離處理時，將會成為污染膜之物質(膜污染物質)。

並且，於本發明中，即使使用濁度(混濁物質(SS (Suspended Solid, 懸浮固體))的量)未達 5 度(例如：0.1 度以上未達 5 度)的水作為被處理水，仍然能順利地處理。濁度維持未達 5 度之被處理水亦能順利地處理而製得澄清的被處理水。又，如工業用水、河川水等，即使通常為濁度高的被處理水，對水質的變動而濁度成為未達 5 度以下者，亦能順利地處理。在此，本說明書中，濁度係依使用高嶺土標準液之穿透光測定方法所求出之值。

凝聚助劑而言，只要是能增加被處理水的濁度者則並不特別加以限定，可例舉：膨土(bentonite)或高嶺土等混濁物質之成分；和硫酸鋁、多氯化鋁等鋁鹽，氯化鐵、硫酸亞鐵等鐵鹽等無機凝聚劑，特佳為無機凝聚劑。由於無機凝聚劑，亦能發揮作為凝聚劑之功能，而可從被處理水去除 COD 成分和混濁物質，亦可減低在後段所添加之在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的添加量之故。又，亦可併用複數種的凝聚助劑。

凝聚助劑的添加量並不特別加以限制，較佳為以添加凝聚助劑後的被處理水的濁度能達 5 度以上之方式添加，例如：5 至 10 度，較佳為 5 度至 7 度左右。

在凝聚助劑添加步驟之後，添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子(聚合物粒子添加步驟)。在此，若使用一般的高分子凝聚劑或無機凝聚

劑，則腐植酸·富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物，或者，界面活性劑等合成化學物質等凝聚會不完全而難於從被處理去除。然而，因添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子(以下，有時記載為「膨脹性聚合物粒子」)，即可使其良好地凝聚。

構成將添加至該被處理水中之粒子之在水中膨脹且實質上不溶解於水之陽離子性聚合物，係例如：一級胺、二級胺、三級胺及此等的酸鹽、具有四級銨基等官能基之陽離子性單體、與用以使其實質上不溶解於水之交聯劑單體所成之共聚物。陽離子性單體的具體例而言，可舉：二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯的酸鹽或其四級銨鹽、二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺的酸鹽或其四級銨鹽、氯化二烯丙基二甲基銨等。交聯劑單體而言，可例舉：亞甲基雙丙烯醯胺等二乙烯基單體。又，亦可作成與能與上述陽離子性單體進行共聚之陰離子性或非離子性單體所成之共聚物。使其進行共聚之陰離子性單體的具體例而言，可舉：(甲基)丙烯酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸及此等的鹼金屬鹽等，惟其含量必須為不損及共聚物作為陽離子性聚合物的性質之程度之少量。非離子性單體而言，可例舉：(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-甲基(N,N-二甲基)丙烯醯胺、丙烯腈、苯乙烯、甲基或乙基(甲基)丙烯酸酯等。各單體可為1種亦可為複數種。在此，二乙烯基單體等交聯劑單體量，必須相對於全單體為0.0001至0.1莫耳%，藉由此量而可調整膨脹性聚合物粒子的膨脹度

和在水中的粒徑。並且，膨脹性聚合物粒子而言，市售有例如：Acogel C(三井 Scitec 股份有限公司製)。又，亦可將 WA20(三菱化學公司製)等陰離子交換樹脂作為膨脹聚合物粒子使用。又，膨脹性聚合物粒子的平均粒徑並不特別加以限定，在反相乳液或懸浮狀的分散液體中的平均粒徑(亦即，未在水中膨脹之狀態下的平均粒徑)較佳為 100  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 0.1 至 10  $\mu\text{m}$ 。此乃因粒子愈小，雖被處理水中所含之混濁物質等的吸附效果會愈高，但過小時則固液分離會變困難之故。

如此，因將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物的粒子添加至被處理水中，而如同於上述實施形態 1 所述，較使用以往的高分子凝聚劑或無機凝聚劑之情形，在將被處理水進行膜分離處理時，更能減低被處理水中所含之膜污染物質對膜表面之吸附而減低膜分離性能之劣化。

對於將上述在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水之形態並不特別加以限定，例如：可直接添加粒子，亦可以分散在水中之狀態、或在反相乳液或懸浮狀的分散液體的形態下添加。無論如何，只要作成經由於被處理水中添加膨脹性聚合物粒子藉以使被處理水與膨脹性聚合物粒子相接觸，並經過後段的攪拌步驟使被處理水中所含之混濁物質等吸附於膨脹性聚合物粒子而凝聚之方式即可。

又，亦可將 2 種以上的膨脹性聚合物粒子添加至被處

理水中。在此，由於構成膨脹性聚合物粒子之陽離子性聚合物係在水中膨脹且實質上不溶解於水，故膨脹性聚合物粒子，亦與一般的高分子凝聚劑不同，在水中膨脹且實質上不溶解於水中。「實質上不溶解於水」，係指只要水溶性的程度是能在水中以由陽離子性聚合物所成之粒子之形式存在之程度即可，具體而言，例如：只要對 30°C 的水的溶解性是在 0.1g/公升以下左右即可。又，此粒子在水中的膨脹度係，相對於未在水中膨脹時的粒徑，在水中的粒徑為 10 至 200 倍左右。

在此，就呈現反相乳液的形態之由陽離子性聚合物所成之粒子於下述中詳細說明，但並不限定於此種形態。在此，此聚合物並非特殊者，而係極普通的反相(W/O)乳化聚合物。

反相乳液係含有上述陽離子性聚合物、水、烴液體及界面活性劑。並且，各成分的質量比(%)較佳為令陽離子性聚合物：水：烴液體：界面活性劑=20 至 40：20 至 40：20 至 40：2 至 20，且陽離子性聚合物與水的合計質量，相對於陽離子性聚合物與水與烴液體與界面活性劑的全體質量，為 40 至 60 質量%。

烴液體而言，可例舉：異己烷等異烷烴、正己烷、煤油、礦物油等脂肪族系的烴液體，但並不限定於此等。

又，界面活性劑而言，可例舉：HLB(親水親油平衡值)在 7 至 10，而碳數 10 至 20 的高級脂肪族醇的聚氧伸乙基醚、或者碳數 10 至 22 的高級脂肪酸的聚氧伸乙基酯。前

者的例子而言，可舉：月桂醇、鯨蠟醇、硬脂醇、油醇等的聚氧伸乙基(EO 加成莫耳數=3 至 10)醚。後者的例子而言，可舉：月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸等的聚氧伸乙基(EO 加成莫耳數=3 至 10)酯。

另外，反相乳液可經由將作為陽離子性聚合物的原料之陽離子性單體或交聯劑單體、與水、煙液體、界面活性劑混合後進行單體的聚合(乳化聚合或懸浮聚合)而製得，但並不限定於此等，亦可經由例如：將各種單體進行溶液聚合後，使用均質機等加以粉碎，然後與界面活性劑等分散劑一起添加至煙液體中而製得。

當將膨脹性聚合物粒子添加至被處理水中時，以粒子的表面積較大為宜。因而，以將呈現上述反相乳液或懸浮狀的分散液體的形態下粒子，添加至攪拌中的水中而使粒子呈現膨脹之狀態後，再添加至被處理水中為宜。

於被處理水中添加膨脹性聚合物粒子之量並不特別加以限制，較佳為令其相對於被處理水中所含之混濁物質或膜污染物質的總量，為 1 至 50 質量%左右。

又，亦可於與聚合物粒子添加步驟同時或於後段，設置在被處理水中添加無機凝聚劑之步驟。因添加無機凝聚劑作為混濁物質的凝聚劑，混濁物質容易凝聚而增加混濁物質去除效果。另外，如於與聚合物粒子添加步驟同時或於後段，設置在被處理水中添加無機凝聚劑之步驟之情形，則較佳為於設置於聚合物粒子添加步驟的前段之凝聚助劑添加步驟中，而添加非無機凝聚劑之凝聚助劑作為凝

聚助劑。無機凝聚劑並不特別加以限定，可例舉：硫酸鋁、多氯化鋁等鋁鹽；氯化鐵、硫酸亞鐵等鐵鹽等。又，無機凝聚劑的添加量，亦並不特別加以限定，可按照所處理之被處理水的性狀加以調整，相對於被處理水換算成鋁或鐵，大約為 0.5 至 10mg/公升。又，雖亦因被處理水的性狀而有所不同，但在使用多氯化鋁(PAC)作為無機凝聚劑之情形，如將添加有膨脹性聚合物粒子及無機凝聚劑之被處理水的 pH 調整為 pH5.0 至 7.0 左右，則凝聚情況將最佳。

經過此種聚合物粒子添加步驟之後，進行將被處理水攪拌(攪拌步驟)。藉此，使混濁物質等完全吸附於膨脹性聚合物以使混濁物質凝聚。在此，如在聚合物粒子添加步驟的前後不進行凝聚助劑添加步驟之情形，當被處理水的濁度較低時，不吸附於混濁物質之膨脹性聚合物粒子附著於將添加膨脹性聚合物粒子之凝聚槽的槽壁面或在後段的步驟中的沉澱槽的槽壁面等系統內，以致污染系統內，又，混濁物質的凝聚將變得不完全。如混濁物質的凝聚變得不完全時，則會產生無法獲得澄清的處理水、或在後段的膜分離處理中污染膜之問題。雖然混濁物質的凝聚變得不完全之機構不甚清楚，可推測為如下。在不進行凝聚助劑添加步驟情形，如被處理水的濁度低時，則將存在有不吸附於混濁物質之膨脹性聚合物粒子，而此等粒子會附著於凝聚槽或沉澱槽的槽壁面等系統內。並且，如膨脹性聚合物附著於槽壁面，則膨脹性聚合物會再持續附著於所附著之膨脹性聚合物上，以致於吸附混濁物質之膨脹性聚合

物不足而混濁物質的凝聚變得不完全。

另一方面，本發明中，由於在聚合物粒子添加步驟的前段進行凝聚助劑添加步驟，故可抑制凝聚槽的槽壁面等的污染、和凝聚不足。

攪拌步驟之後，將被處理水進行膜分離處理(膜分離處理步驟)。膜分離處理而言，只要能從被處理水去除在攪拌步驟中所生成之混濁物質等凝聚物則並不特別加以限定，可例舉：微過濾膜(MF 膜)、超濾膜(UF 膜)、奈米過濾膜(NF 膜)、或逆滲透膜(RO 膜)等。此等膜分離處理，可單獨使用一段以上，又，亦可例如：以 MF 膜或 UF 膜將被處理水進行膜分離處理後，以 RO 膜進行膜分離處理等，組合各種膜分離處理。在此，如進行膜分離處理時，作為被處理水之工業用水、城市用水、河川水、湖澤水、井水、工廠廢水等，由於通常含有腐植酸、富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物、或界面活性劑等合成化學物質等膜污染物質，故如進行膜分離處理，則膜污染物質將吸附於表面而有膜分離性能會劣化之問題。本發明中，由於在進行膜分離處理之前添加膨脹性聚合物粒子，故在膜污染物質經吸附於該粒子並凝聚後再進行膜分離處理。因而，由於能將生物代謝物等膜污染物質的溶存有機物濃度低的水進行膜分離處理之故，可減低膜污染物質對膜之吸附，而可抑制膜的分離性能的劣化並可持續獲得澄清的被處理水。

又，在進行膜分離處理之前，亦可進行沉澱處理、加

壓浮選處理或過濾等。沉澱處理或加壓浮選處理，較佳為以苛性鈉、消石灰或硫酸等進行 pH 調整，最後使用有機系高分子凝聚劑以使懸浮物絨屑化。又，需要時，亦可併用有機凝結劑。有機凝結劑而言，並不特別加以限定，可例舉：將聚伸乙亞胺、乙二胺表氯醇縮聚物、聚伸烷聚胺、氯化二烯丙基二甲基銨或二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯的四級銨鹽作為構成單體之聚合物等，通常水處理中所使用之陽離子性有機系聚合物。又，對於有機凝結劑的添加量亦不特別加以限定，只要依被處理水的性狀加以調整即可，相對於被處理水以固形份計，大約為 0.01 至 10mg/公升。並且，有機系高分子凝聚劑亦並不特別限定，可使用通常在水處理中所使用之高分子凝聚劑。可例舉：聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸與(甲基)丙烯醯胺的共聚物、及此等的鹼金屬鹽等陰離子系的有機系高分子凝聚劑；聚(甲基)丙烯醯胺等非離子系的有機系高分子凝聚劑；由二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯或其銨鹽、二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺或其四級銨鹽等陽離子性單體所成之同元聚合物、及與能與該等陽離子性單體進行共聚合之非離子性單體所成的共聚物等陽離子系的有機系高分子凝聚劑。又，對於有機系高分子凝聚劑的添加量亦不特別加以限定，只要依被處理水的性狀加以調整即可，但相對於被處理水以固形份計，大約為 0.01 至 10mg/公升。

又，進行吸附處理之後，亦可復具有離子交換處理等去離子處理。藉此，可製得純水或超純水。並且，亦可再

實施去碳酸處理、活性碳處理等被處理水的精製處理。

又，需要時，亦可添加凝結劑、殺菌劑、除臭劑、消泡劑、防鏽劑等。再者，需要時，亦可併用紫外線照射、臭氧處理、生物處理等。

如上所述，根據本發明之膜分離方法，因在被處理水中添加凝聚助劑後，將添加有在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子進行膜分離處理，而亦能處理濁度較低的被處理水，在不致於污染凝聚槽的槽壁面等之情形下，可製得澄清的水。

將使用此膜分離方法之膜分離裝置的一例表示於第 4 圖的概略系統圖。如第 4 圖所示，膜分離裝置 201 係具有：導入被處理水(原水)之泵等被處理水導入手段 210、從原水側依序由第 1 凝聚槽 211 與第 2 凝聚槽 212 所成之凝聚槽 213、從保存有凝聚助劑之凝聚助劑槽 213 將凝聚助劑導入至第 1 凝聚槽 211 之由泵等所成之凝聚助劑導入手段 215、從保存有膨脹性聚合物粒子之膨脹性聚合物粒子槽 216 將膨脹性聚合物導入至第 2 凝聚槽 212 之由泵等所成之膨脹性聚合物粒子導入手段 217、將經於凝聚槽 213 中使混濁物質凝聚之被處理水排出之排出手段 218。又，於凝聚槽 213 中，設置有攪拌第 1 凝聚槽 211 內的被處理水之攪拌機 219 及攪拌第 2 凝聚槽 212 內的被處理水之攪拌機 220。並且，於凝聚槽 213 的下游側，依序設置有加壓浮選裝置 221、砂過濾裝置 222、及具有 MF 膜之膜分離處理手段 223。

於此種膜分離裝置 201 中，首先，將工業用水、城市用水、河川水、湖澤水、井水、工廠廢水等被處理水(原水)，導入至第 1 凝聚槽 211 中。然後，保存於將凝聚助劑槽 214 中之凝聚助劑藉由凝聚助劑導入手段 215 導入至第 1 凝聚槽 211 而添加至被處理水中後，將該被處理水藉由攪拌機 219 攪拌。接著，將被處理水導入至第 2 凝聚槽 212。並且，將保存於膨脹性聚合物粒子槽 216 之膨脹性聚合物粒子藉由膨脹性聚合物粒子導入手段 217 導入至第 2 凝聚槽 212 而添加至被處理水中後，將該被處理水藉由攪拌機 220 攪拌。藉此，被處理水中所含有之混濁物質或膜污染物質會吸附於膨脹性聚合物粒子並凝聚，而形成凝聚物。其次，將形成有凝聚物之被處理水藉由排出手段 218 而從凝聚槽 213 排出，並藉由加壓浮選裝置 221、砂過濾裝置 222、及具有 MF 膜之膜分離處理手段 223 進行膜分離處理以去除凝聚物，而可製得澄清的被處理水。

於本實施形態中，由於在添加凝聚助劑後添加膨脹性聚合物粒子，故可抑制第 2 凝聚槽 212 的槽壁面等膜分離裝置 201 的系統內的污染，又，亦可充分進行混濁物質的凝聚，故可製得澄清的被處理水。再者，於第 4 圖所示之膜分離裝置中，由於在使用膨脹性聚合物粒子以使膜污染物質凝聚後再進行膜分離處理，故可減低膜污染物質對膜表面的吸附而抑制膜分離性能的劣化，而持續製得澄清的被處理水。

另外，於第 4 圖所示之膜分離裝置中，雖然作成由第

1 凝聚槽 211 與第 2 凝聚槽 212 所成之 2 槽構造，但亦可作成將一者或兩者的凝聚槽在配管內進行攪拌之構造。又，雖然表示 MF 膜作為膜分離處理手段 223，但亦可為 UF 膜、RO 膜、或 NF 膜等。

以下，根據實施例及比較例而更詳述本實施形態，但並不受實施例所限定。

(實施例 3-1)

將含有腐植質或生物代謝物，且藉由使用高嶺土標準液之透光測定方法之濁度在 1.2 至 4.8 度、波長 260nm 的吸光度(E260:有機物濃度指標)在 0.187 至 0.348 變動之工業用水作為被處理水(原水)，使用第 4 圖所示之由具有凝聚槽·加壓浮選裝置·砂過濾裝置·MF 膜(0.45  $\mu\text{m}$ ，醋酸纖維素製)之膜分離處理手段所成之膜分離裝置，於第 1 凝聚槽中添加高嶺土(Kishida 化學公司製，300 篩目(mesh)(100%))，於第 2 凝聚槽中添加膨脹性聚合物粒子(Acogel C，三井 Scitec 公司製)，並進行水處理 1 個月。在此，高嶺土係添加在第 1 凝聚槽內的被處理水的混濁物質達 5 度之量，又，Acogel C 係添加相對於第 2 凝聚槽內的被處理水達 4mg/公升之量。

於進行水處理之 1 個月中，對砂過濾後的被處理水求出 TOC(Total Organic Carbon，總有機碳)濃度及濁度，又，對經 MF 膜處理後的被處理水求出 MFF 值。將其結果表示於表 4 中。在此，TOC 濃度係依濕式氧化紅外線吸收法而求出，而濁度係依使用高嶺土標準液之透光測定方法而

求出者。又，MFF 值，係使用孔盤外徑 40mm、孔盤上端高度 100mm 的布氏漏斗、及直徑 47mm 的微細孔  $0.45 \mu\text{m}$  的膜濾器(Millipore 公司製)，在孔盤上的空間經常裝滿水之狀態下進行過濾，測定過濾量達 500ml 為止的時間 T1(秒)、及過濾量達 1,000ml 為止的時間 T2(秒)，並從下述式求出。在此，MFF 值愈小，表示所測定之被處理水愈澄清。再者，使用肉眼觀察進行水處理 1 個月後的膜分離裝置內的槽壁面。

[數 2]

$$\text{MFF}=(\text{T2}-\text{T1})/\text{T1}$$

(實施例 3-2)

除了不用高嶺土而使用工業用多氯化鋁(PAC)，相對於第 1 凝聚槽中的被處理水，添加達 30mg/公升之量的 PAC 以外，其餘則進行與實施例 3-1 同樣的操作。

(比較例 3-1)

除了未添加高嶺土以外，其餘則進行與實施例 3-1 同樣的操作。

結果，於實施例 3-1 及實施例 3-2 中，在第 2 凝聚槽的槽壁面等膜分離裝置內並未附著膨脹性聚合物粒子，而第 2 凝聚槽並未受污染。

又，於實施例 3-1 及實施例 3-2 中，能將砂過濾後的被處理水的 TOC 濃度及濁度維持低值。因而確認因膨脹性聚合物粒子而使混濁物質的凝聚持續良好地進行。

再者，於實施例 3-1 及實施例 3-2 中，亦能將 MF 膜

處理後的被處理水的 MFF 值維持低值，而確認確實能持續製得澄清的被處理水。

另一方面，在於添加膨脹性聚合物粒子之前段未添加凝聚助劑之比較例 3-1 中，第 2 凝聚槽的槽壁面上附著有膨脹性聚合物粒子。又，砂過濾後的被處理水的 TOC 濃度及濁度和 MF 膜處理後的被處理水的 MFF 值，係有較實施例 3-1 及實施例 3-2 為升高的情形。因膨脹性聚合物粒子附著於凝聚槽的槽壁面而有混濁物質的凝聚不充分之情形，以致未能持續製得作為 MF 膜處理後的被處理水的澄清者。又，MF 膜亦受污染。

[表 4]

|                       | 實施例 3-1       | 實施例 3-2     | 比較例 3-1     |
|-----------------------|---------------|-------------|-------------|
| 原水 E260(abs./50mm)    | 0.187 至 0.345 |             |             |
| 原水濁度(度)               | 1.2 至 4.8     |             |             |
| 第 2 凝聚槽之污染            | 無             | 無           | 有           |
| 砂過濾後之被處理水 TOC(mg/L)   | 0.55 至 0.71   | 0.49 至 0.58 | 0.56 至 0.88 |
| 砂過濾後之被處理水濁度(度)        | 0.01 至 0.13   | 0.01 至 0.09 | 0.01 至 1.89 |
| MF 膜處理後之被處理水 MFF 值(-) | 1.08 至 1.23   | 1.09 至 1.19 | 1.13 至 1.77 |

## (實施形態 4)

本發明之膜分離方法係具有：於被處理水添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子之聚合物粒子添加步驟、於該聚合物粒子添加步驟之後將被處理水攪拌 10 秒鐘以下之攪拌步驟、及藉由分散膜將該攪拌步驟之後的被處理水進行膜分離處理之膜分離處理步驟者。

首先，於被處理水中添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子(聚合物粒子添加步驟)。

被處理水而言，可舉例如：含有混濁物質、腐植酸·富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物、或界面活性劑等合成化學物質等之水，具體可舉：工業用水、城市用水、河川水、湖澤水、井水、工廠廢水(特別是將來自工廠之廢水進行生物處理而得之生物處理水)等。在此，腐植酸·富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物，或者，界面活性劑等合成化學物質等，如在後段進行膜分離處理時，將會成為污染膜的物質(膜污染物質)。在此，腐植酸·富烯酸系有機物、藻類等所生產之生物代謝物、或界面活性劑等合成化學物質等，如使用一般的高分子凝聚劑或無機凝聚劑時，凝聚將會不完全而難以從被處理水去除。然而，於本發明中，由於添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所生之粒子(以下，簡稱「膨脹性聚合物粒子」)，故可使其良好地凝聚。

並且，於本發明中，即使使用濁度(混濁物質(SS)之量)在 0.1 至 30 度的水作為被處理水(原水)，仍然能製得澄清的水(例如：濁度在 0.0 至 1.0 度的被處理水)。在此，於本說明書中，濁度係依使用高嶺土標準液之穿透光測定方法所求出之值。

構成將添加至該被處理水中之粒子之在水中膨脹且實質上不溶解於水之陽離子性聚合物，係例如：一級胺、二

級胺、三級胺及此等的酸鹽、具有四級銨基等官能基之陽離子性單體、與用以使其實質上不溶解於水之交聯劑單體所成之共聚物。陽離子性單體的具體例而言，可舉：二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯的酸鹽或其四級銨鹽、二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺的酸鹽或其四級銨鹽、氯化二烯丙基二甲基銨等。交聯劑單體而言，可例舉：亞甲基雙丙烯醯胺等二乙烯基單體。又，亦可作成與能與上述陽離子性單體進行共聚合之陰離子性單體或非離子性單體所成之共聚物。使其進行共聚合之陰離子性單體的具體例而言，可舉：(甲基)丙烯酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸以及此等的鹼金屬鹽等，惟其含量必須為不損及共聚物作為陽離子性聚合物的性質之程度之少量。非離子性單體而言，可例舉：(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-甲基(N,N-二甲基)丙烯醯胺、丙烯腈、苯乙烯、甲基或乙基(甲基)丙烯酸酯等。各單體可為1種亦可為複數種。在此，二乙烯基單體等交聯劑單體量，必須相對於全單體為0.0001至0.1莫耳%，藉由此量而可調整膨脹性聚合物粒子的膨脹度和在水中的粒徑。並且，膨脹性聚合物粒子而言，市售有例如 Acogel C(三井 Scitec 股份有限公司製)。又，亦可將 WA20(三菱化學公司製)等陰離子交換樹脂作為膨脹性聚合物粒子使用。又，膨脹性聚合物粒子的平均粒徑並不特別加以限定，在反相乳液或懸浮狀的分散液體中的平均粒徑(亦即，未在水中膨脹之狀態下的平均粒徑)較佳為 100  $\mu\text{m}$  以下、更佳為 0.1 至 10  $\mu\text{m}$ 。此乃因粒子愈小，雖被

處理水中所含之混濁物質等的吸附效果會愈高，但過小時則固液分離會變困難之故。

如此，因將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物的粒子添加至被處理水中，而如同於上述實施形態 1 所述，較使用以往的高分子凝聚劑或無機凝聚劑之情形，在將被處理水進行膜分離處理時，更能減低被處理水中所含之膜污染物質對膜表面之吸附而減低膜分離性能之劣化。

將上述在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子添加至被處理水之形態上並不特別加以限定，例如：可直接添加粒子，亦可以分散在水中之形態、或在反相乳液或懸浮化狀的分散液體的形態下添加。無論如何，只要作成經由於被處理水中添加膨脹性聚合物粒子藉以使被處理水與膨脹性聚合物粒子相接觸，並經過後段的攪拌步驟使被處理水中所含之混濁物質等吸附於膨脹性聚合物粒子而凝聚之方式即可。

又，亦可將 2 種以上的膨脹性聚合物粒子添加至被處理水中。在此，由於構成膨脹性聚合物粒子之陽離子性聚合物係在水中膨脹且實質上不溶解於水，故膨脹性聚合物粒子，亦與一般的高分子凝聚劑不同，在水中膨脹且實質上不溶解於水中。「實質上不溶解於水」，係指只要水溶性的程度是能在水中以由陽離子性聚合物所成之粒子之形式存在之程度即可，具體而言，例如：只要對 30°C 的水的溶解性是在 0.1g/公升以下左右即可。又，此粒子在水中的

膨脹度係，相對於未在水中膨脹時的粒徑，在水中的粒徑為 10 至 200 倍左右。

在此，就呈現反相乳液的形態之由陽離子性聚合物所成之粒子於下述中詳細說明，但並不限定於此種形態。在此，此聚合物並非特殊者，而係極為普通的反相(W/O)乳化聚合物。

反相乳液係含有上述陽離子性聚合物、水、烴液體及界面活性劑。並且，各成分的質量比(%)較佳為令陽離子性聚合物：水：烴液體：界面活性劑=20 至 40：20 至 40：20 至 40：2 至 20，且陽離子性聚合物與水的合計質量，相對於陽離子性聚合物與水與烴液體與界面活性劑的全體質量，為 40 至 60 質量%。

烴液體而言，可例舉：異己烷等異烷烴、正己烷、煤油、礦物油等脂肪族系的烴液體，但並不限定於此等。

又，界面活性劑而言，可例舉：HLB(親水親油平衡值)在 7 至 10，而碳數 10 至 20 的高級脂肪族醇的聚氧伸乙基醚、或者碳數 10 至 22 的高級脂肪酸的聚氧伸乙基酯。前者的例子而言，可舉：月桂醇、鯨蠟醇、硬脂醇、油醇等的聚氧伸乙基(EO 加成莫耳數=3 至 10)醚。後者的例子而言，可舉：月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸等的聚氧伸乙基(EO 加成莫耳數=3 至 10)酯。

另外，反相乳液可經由將作為陽離子性聚合物的原料之陽離子性單體或交聯劑單體、與水、烴液體、界面活性劑混合後進行單體的聚合(乳化聚合或懸浮聚合)而製得，

但並不限定於此等，亦可經由例如：將各種單體進行溶液聚合後，使用均質機等加以粉碎，然後與界面活性劑等分散劑一起添加至煙液體中而製得。

當將膨脹性聚合物粒子添加至被處理水中時，以粒子的表面積較大為宜。因而，以將呈現上述反相乳液或懸浮狀的分散液體的形態之粒子，添加至攪拌中的水中而使粒子呈現膨脹之狀態後，再添加至被處理水中為宜。

於被處理水中添加膨脹性聚合物粒子之量並不特別加以限制，較佳為令其相對於被處理水中所含之混濁物質或膜污染物質的總量，為 1 至 50 質量%左右。

又，亦可於與聚合物粒子添加步驟同時或於後段，設置在被處理水中添加無機凝聚劑之步驟(無機凝聚劑添加步驟)。因添加無機凝聚劑作為混濁物質的凝聚劑，混濁物質容易凝聚而將增加混濁物質去除效果。

於此等步驟中所添加之無機凝聚劑並不特別加以限定，可例舉：硫酸鋁、多氯化鋁等鋁鹽；氯化鐵、硫酸亞鐵等鐵鹽等。又，無機凝聚量的添加量，亦並不特別加以限定，可按照所處理之被處理水的性狀加以調整，相對於被處理水換算成鋁或鐵，大約為 0.5 至 10mg/公升。又，雖亦因被處理水的性狀而所不同，但在使用多氯化鋁(PAC)作為無機凝聚劑之情形，如將添加有膨脹性聚合物粒子及無機凝聚劑之被處理水的 pH 調整為 pH5.0 至 7.0 左右，則凝聚情況將最佳。

聚合物粒子添加步驟之後，將被處理水攪拌(攪拌步

驟)。藉此，使混濁物質等完全吸附於膨脹性聚合物以使混濁物質凝聚而形成凝聚物。本發明之膜分離方法中，攪拌時間為 10 秒鐘以下。攪拌時間的下限只要能形成凝聚物則並不特別加以限定，例如為 0.1 至 10 秒，較佳為 1 至 5 秒。

不知是否因混濁物質或膜污染物質對在聚合物粒子添加步驟中所添加之在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子的吸附快速以致形成凝聚物之速度快速所致，本發明中，攪拌 10 秒鐘以下之短時間即可充分凝聚，而可形成粗大且堅硬的凝聚物。因而，於後段的膜分離處理步驟中，由於在凝聚物不漏逸之下，即可將混濁物質或膜污染物質等作為凝聚物去除，故可製得濁度等低而澄清的被處理水。

如此，由於攪拌時間為 10 秒鐘之短時間，故即使使用管線用攪拌機(配管混合機)作為攪拌機，因管線短故設置面積較為小，仍然能達成膜分離裝置的小型化。在此，在於被處理水中添加無機凝聚劑或高分子凝聚劑後，將被處理水攪拌以使被處理水中所含之混濁物質吸附於無機凝聚劑等而使混濁物質等凝聚以形成凝聚物後進行膜分離處理之方法中，如欲製得更澄清的被處理水時，則需要使凝聚物粗大化並使其堅硬。並且，對於凝聚物的粗大化或強度，添加無機凝聚劑等後的攪拌時間和攪拌強度將會造成很大的影響。例如：攪拌時間短時，則由於混濁物質等的凝聚會不充分以致於凝聚物不會粗大化，強度亦弱，

故在後段的固液分離處理中無法捕獲凝聚物，以致被處理水中殘留混濁物質而不會澄清。又，亦會產生污染膜之問題。例如：當被處理水含有腐植酸、富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物、或界面活性劑等合成化學物質等會污染膜之膜污染物質的情形，凝聚不充分而污染膜之問題將特別顯著。因而，為了製得澄清的被處理水，通常攪拌係長時間，具體而言，按 5 至 15 分鐘左右且 GT 值達 300000 以上之方式進行。並且，例如：當使用管線用攪拌機以進行攪拌時，由於為了進行長時間攪拌，需要延長管線，故會產生設備的設置面積增大之問題。然而，本發明中，由於攪拌 10 秒鐘以下之短時間即可充分凝聚，並可形成粗大且堅硬的凝聚物，故即使使用管線用攪拌機等仍然可達成設備的小型化。

攪拌機而言，除了上述之管線用攪拌機之外，尚可舉：渦流泵等。另外，亦有在使用以往管線用攪拌機之膜分離方法，但如攪拌時間短的情形，無法製得例如濁度 0.0 至 1.0 度的澄清的被處理水，結果未能使所得之處理水的澄清度、與短時間的攪拌兩者併存。

又，作為攪拌步驟的攪拌強度的指標之 GT 值較佳為 100000 至 300000。在此，GT 值係下述中所定義之值。

GT 值：G 值與 T 值的乘積

G 值：將攪拌翼的能量消耗率  $\varepsilon_0$  (erg/cm<sup>3</sup>·sec) 除以水的黏性係數  $\mu$  所得之值的平方根，而單位為 S<sup>-1</sup> (1/sec)。G =  $\sqrt{(\varepsilon_0/\mu)}$

T 值：攪拌時間(sec)

如於聚合物粒子添加步驟的前後設置無機凝聚劑添加步驟時，則可於各步驟之後，設置攪拌步驟。在此，設置於無機凝聚劑添加步驟之後之攪拌步驟，可使用與上述者同樣的方法。

攪拌步驟之後，將被處理水進行膜分離處理(膜分離處理步驟)。膜分離處理而言，只要是從被處理水去除在攪拌步驟中所生成之混濁物質等凝聚物則並不特別加以限定，可例舉：微過濾膜(MF 膜)、超濾膜(UF 膜)、奈米過濾膜(NF 膜)、或逆滲透膜(RO 膜)等。此等膜分離處理，可單獨使用一段以上，又，亦可例如：以 MF 膜或 UF 膜將被處理水進行膜分離處理後，以 RO 膜進行膜分離處理等，組合各種膜分離處理。在此，如進行膜分離處理時，作為被處理水之工業用水、城市用水、河川水、湖澤水、井水、生物處理水等，由於通常含有腐植酸、富烯酸系有機物、藻類等所生產之糖等生物代謝物、或界面活性劑等合成化學物質等膜污染物質，故如進行膜分離處理時，則膜污染物質將吸附於膜表面而有膜分離性能會劣化之問題。本發明中，由於在進行膜分離處理之前添加膨脹性聚合物粒子，故在膜污染物質吸附於該粒子並凝聚後再進行膜分離處理。因而，由於能將生物代謝物等膜污染物質的溶存有機物濃度低的水進行膜分離處理，故可減低膜污染物質對膜之吸附，而可抑制膜的分離性能之劣化並可持續製得澄清的被處理水。

又，在膜分離處理之前或後，亦可進行沉澱處理、加壓浮選處理或過濾等。沉澱處理或加壓浮選處理，係於將無機凝聚劑等添加至被處理水中後，使用苛性鈉、消石灰或硫酸等進行 pH 調整，最後使用有機系高分子凝聚劑以使懸浮物絨屑化。又，需要時，亦可併用有機凝結劑。有機凝結劑而言，並不特別加以限定，可例舉：將聚伸乙亞胺、乙二胺表氯醇縮聚物、聚伸烷聚胺、氯化二烯丙基二甲基銨或二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯的四級銨鹽作為構成單體之聚合物等，通常在水處理中所使用之陽離子性有機系聚合物。又，對於有機凝結劑的添加量亦不特別加以限定，只要依被處理水的性狀加以調整即可，相對於被處理水以固形份計，大約為 0.01 至 10mg/公升。並且，有機系高分子凝聚劑亦並不特別加以限定，可使用在水處理中通常所使用之高分子凝聚劑。可例舉：聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸與(甲基)丙烯醯胺的共聚物、及該等的鹼金屬鹽等陰離子系的有機系高分子凝聚劑；聚(甲基)丙烯醯胺等非離子系的有機系高分子凝聚劑；由二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯或其四級銨鹽、二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺或其四級銨鹽等陽離子性單體而成之同元聚合物、及與能與該陽離子性單體共聚合之非離子性單體所成之共聚物等陽離子系的有機系高分子凝聚劑。又，有機系高分子凝聚劑的添加量方面亦不特別加以限定，只要依處理水的性狀加以調整即可，但相對於被處理水以固形份計，大約為 0.01 至 10mg/公升。

又，進行膜分離處理之後，亦可復具有離子交換處理等去離子處理。藉此，可製得純水或超純水。然後亦可再進行去碳酸處理、或活性碳處理等被處理水的精製處理。

又，需要時，亦可添加凝結劑、殺菌劑、除臭劑、消泡劑、防鏽劑等。再者，需要時，亦可併用紫外線照射、臭氧處理、生物處理等。

如上所述，根據本發明之膜分離方法，僅管將被處理水進行凝聚處理時的攪拌時間為 10 秒鐘以下之短時間，且例如：GT 值低至 100000 至 300000 左右，仍能使混濁物質等充分凝聚，而可藉由固液分離處理而製得混濁物質等低，且澄清的處理水。並且，由於攪拌時間短之故，即使將管線用攪拌機作為攪拌機使用時，設置面積仍然較為小，而可達成膜分離裝置的小型化。又，由於亦能使膜污染物質充分凝聚，故當進行膜分離處理作為固液分離處理時可抑制膜的分離性的劣化而可持續製得澄清的被處理水。

將使用此膜分離方法之膜分離裝置的一例，表示於第 5 圖的概略系統圖。如第 5 圖所示，膜分離裝置 301 係具有：貯存被處理水(原水)之原水槽 311、輸送被處理水的泵及從保存有無機凝聚劑之無機凝聚劑槽 312 將無機凝聚劑導入至被處理水之由泵等所成之無機凝聚劑導入手段 313、從保存有膨脹性聚合物粒子之膨脹性聚合物粒子槽 314 將膨脹性聚合物粒子導入至被處理水之由泵等所成之膨脹性聚合物粒子導入手段 315、及將導入有無機凝聚劑

及膨脹性聚合物粒子之被處理水攪拌以使混濁物質等凝聚之管線用攪拌機 316。並且，於管線用攪拌機 316 的下游側，依序設置有砂過濾裝置 321 及 MF 膜之膜分離處理手段 322。在此，原水槽 311、管線用攪拌機 316、砂過濾裝置 312 及膜分離處理手段 322，係藉由導管依序連接，而管線用攪拌機 316 係由與導入被處理水至管線用攪拌機 316 之導管同樣口徑的導管、及配置於此導管中之攪拌翼所構成。

於此種膜分離裝置 301 中，首先，將工業用水、城市用水、河川水、湖澤水、井水、工廠廢水等被處理水(原水)，將導入至原水槽 311。接著，將導入至原水槽 311 之被處理水藉由泵而輸送至管線用攪拌機 316。並且，將保存於無機凝聚劑槽 312 之無機凝聚劑，藉由無機凝聚劑導入手段 313 注入至輸往管線用攪拌機 316 之導管內而將添加至被處理水中。接著，將保存於膨脹性聚合物粒子槽 314 之膨脹性聚合物粒子，藉由膨脹性聚合物粒子導入手段 315 注入至輸往管線用攪拌機 316 之導管內而將添加至被處理水中。然後，將添加有無機凝聚劑及膨脹性聚合物粒子之被處理水藉由管線用攪拌機 316 攪拌 0.1 至 10 秒鐘左右。藉此，被處理水中所含有之混濁物質或膜污染物質會吸附於膨脹性聚合物粒子或無機凝聚劑並凝聚，而形成凝聚物。接著，將形成有凝聚物之被處理水，藉由砂過濾裝置 321、及具有 MF 膜之膜分離處理手段 322 而進行固液分離處理後，將凝聚物去除而製得澄清的被處理水。

本實施形態中，僅管將被處理水進行凝聚處理時的攪拌時間為 10 秒鐘以下之短時間，仍然能使混濁物質等充分凝聚，藉由固液分離處理而可製得混濁物質等低，且澄清的被處理水。並且，由於攪拌時間較短而可將管線短的管線用攪拌機 316 作為攪拌機使用，故可達成膜分離裝置 310 的小型化。又，由於亦能使膜污染物質充分凝聚，故可抑制 MF 膜的分離性能的劣化而可持續製得澄清的被處理水。

另外，雖於第 5 圖所示之膜分離裝置中，在膨脹性聚合物粒子導入手段 315 的上游側設置無機凝聚劑導入手段 313，但亦可不設置無機凝聚劑導入手段 313，又，亦可於膨脹性聚合物粒子導入手段 315 的後段設置無機凝聚劑導入手段 313。並且，亦可作成膨脹性聚合物粒子導入手段兼任無機凝聚劑導入手段 313 之方式。

又，雖然將管線用攪拌機 316 作為攪拌機使用，但亦可使用渦流泵等其他攪拌機。又，雖然表示 MF 膜作為膜分離處理手段 322，但亦可為 UF 膜、RO 膜、或 NF 膜等。

以下，根據實施例及比較例而更詳述本實施形態，但並不受實施例所限定。

#### (實施例 4-1)

將含有腐植質或生物代謝物，且藉由使用高嶺土標準液之透光測定方法之濁度在 0.8 至 10.8 度、波長 260nm 的吸光度(E260:有機物濃度指標)在 0.157 至 0.300 變動之工業用水作為被處理水(原水)，使用第 5 圖所示之由具有

原水槽·管線用攪拌機·砂過濾裝置·MF 膜(0.45  $\mu$ m, 醋酸纖維素製)之膜分離處理水所成之膜分離裝置, 依序導入多氯化鋁(PAC)及膨脹性聚合物粒子(Acogel C, 三井 Scitec 公司製)至管線用攪拌機前段的導管後, 進行水處理 19 天。在此, PAC 係添加相對於被處理水達 30mg/公升之量, 又, Acogel C 係添加相對於被處理水達 4mg/公升之量。又, 以管線用攪拌機攪拌被處理水之時間為 4 秒鐘, 而在此攪拌時的 GT 值為 200000。

於進行水處理之 19 天中, 對砂過濾後的被處理水求出 TOC 濃度及濁度, 又, 對以 MF 膜處理後的被處理水求出 MFF 值。將其結果表示於表 5 中。在此, TOC 濃度係依濕式氧化紅外線吸收法而求出, 濁度係依使用高嶺土標準液之穿透光測定方法而求出者。又, MFF 值, 係使用孔盤外徑 40mm、孔盤上端高度 100mm 的布氏漏斗, 及直徑 47mm 的微細孔 0.45  $\mu$ m 的膜濾器(Millipore 公司製), 在孔盤上的空間經常裝滿水之狀態下進行過濾, 測定過濾量達 500ml 為止的時間 T1(秒)、及過濾量達 1000ml 為止的時間 T2(秒), 並從下述式求出。在此, MFF 值愈小, 表示所測定之被處理水愈澄清。

[數 3]

$$\text{MFF}=(\text{T2}-\text{T1})/\text{T1}$$

(實施例 4-2)

除了將攪拌機的 GT 值分別變更為 10000 至 1000000 以外, 其餘則進行與實施例 4-1 同樣的操作。在此, G 值

係固定為 20000，而改變攪拌時間。將相對於 GT 值之 MFF 值的平均值標繪而成之圖，表示於第 6 圖。

(比較例 4-1)

除了未添加 Acogel C 以外，其餘則進行與實施例 4-1 同樣的操作。

(比較例 4-2)

除了不用管線用攪拌機而使用設置有具有攪拌機之凝聚槽之膜分離裝置以外，其餘則進行與實施例 4-1 同樣的操作。在此，於凝聚槽中攪拌被處理水之時間為 800 秒鐘，而於此凝聚槽中攪拌時的 GT 值為 800000。又，由於設置有凝聚槽，故膜分離裝置的設置面積則成為 2 倍以上。

結果，在實施例 4-1 中，能將砂過濾後的被處理水的 TOC 濃度及濁度維持低值。因而，確認僅管攪拌時間較短，因膨脹性聚合物粒子而使混濁物質的凝聚持續良好地進行。

再者，於實施例 4-1 中，MF 膜處理後的被處理水的 MFF 值亦能維持低值，而確認能持續製得澄清的被處理水。再者，通水 19 天後，MF 膜仍然未受污染。

並且，在實施例 4-1 中亦同樣製得與攪拌時間變長且 GT 值增高之比較例 4-2 同樣程度的 TOC 濃度、濁度以及 MFF 值的被處理水。因而，確認實施例 4-1，即使攪拌時間短，仍能充分進行混濁物質等的凝聚。此種情況，從第 6 圖的結果亦可明瞭。

另一方面，於未添加膨脹性聚合物粒子之比較例 4-1

中，砂過濾後的被處理水的 TOC 濃度及濁度，係較實施例 4-1 顯著更高，又，MF 膜處理後的被處理水的 MFF 值，有較實施例 4-1 為增高之情形。因而確認，如未添加膨脹性聚合物粒子時，僅進行 4 秒鐘、GT 值 200000 的攪拌，則混濁物質等的凝聚不足，以致無法持續製得作為 MF 膜處理後的被處理水的澄清者之事實。又，MF 膜亦受污染。

[表 5]

|                           | 實施例 4-1       | 比較例 4-1     | 比較例 4-2     |
|---------------------------|---------------|-------------|-------------|
| 原水 E260<br>(abs./50mm)    | 0.157 至 0.300 |             |             |
| 原水濁度(度)                   | 0.8 至 10.8    |             |             |
| 砂過濾後的被處理水<br>TOC(mg/L)    | 0.45 至 0.75   | 0.88 至 2.77 | 0.55 至 0.73 |
| 砂過濾後的被處理水<br>濁度(度)        | 0.01 至 0.16   | 1.09 至 3.77 | 0.01 至 0.19 |
| MF 膜處理後之被處理<br>水 MFF 值(-) | 1.13 至 1.17   | 1.24 至 1.88 | 1.12 至 1.16 |

### 【圖式簡單說明】

第 1 圖係實施形態 1 之膜分離裝置之概略系統圖。

第 2 圖係實施形態 1 之膜分離裝置之概略系統圖。

第 3 圖係實施形態 2 之膜處理裝置之概略系統圖。

第 4 圖係表示使用實施形態 3 之膜分離方法之膜分離裝置之一例之概略系統圖。

第 5 圖係表示使用實施形態 4 之膜分離方法之膜分離裝置之一例之概略系統圖。

第 6 圖係表示實施形態 4 之 GT 值與 MFF 值間的關係

之圖。

【主要元件符號說明】

- 1,50,101,201,301 膜分離裝置
- 10,112 反應槽
- 11,113,210 被處理水導入手段
- 12,114 藥品槽                      13,115 藥品導入手段
- 14,118,218 排出手段
- 15,119,223,322 膜分離處理手段
- 16,120 去碳酸處理手段    17 活性碳處理手段
- 18,121 逆滲透膜分離處理手段
- 19,122,219,220 攪拌機    20 處理水槽
- 21 鹼液                              22 洗滌液導入手段
- 23 pH測定手段                      30,31,32,33 閥
- 111,311 原水槽                      116,312 無機凝聚劑槽
- 117,313 無機凝聚劑導入手段
- 131 吸光度測定手段    132 添加量控制手段
- 211 第1凝聚槽                      212 第2凝聚槽
- 213 凝聚槽                              214 凝聚助劑槽
- 215 凝聚助劑導入手段    216,314 膨脹性聚合物粒子槽
- 217,315 膨脹性聚合物粒子導入手段
- 221 加壓浮選裝置                      222,321 砂濾裝置
- 316 管線用攪拌機

### 五、中文發明摘要：

本發明提供一種在將被處理水進行膜分離處理時，能減低被處理水中所含之膜污染物質對膜表面之吸附而減低膜分離性能的劣化之膜分離方法及膜分離裝置。詳言之，於被處理水中，添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子，以將被處理水進行膜分離處理。

### 六、英文發明摘要：

This invention provides a membrane separation method and a membrane separation apparatus for performing a membrane separation treatment of water to be treated, the method and apparatus being capable of reducing the adsorption of membrane contaminating substance contained in the water to be treated to the membrane surface, so as to reduce the deterioration of the membrane separation performance of the membrane. The method of this invention is performed by adding particles of a cationic polymer to the water to be treated, the cationic polymer being of such property that it swells in water and is substantially not soluble in water.

十、申請專利範圍：

1. 一種膜分離方法，其特徵為：於被處理水中添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子以進行吸附處理，並將該經吸附處理之被處理水藉由分離膜而進行膜分離處理。
2. 如申請專利範圍第 1 項之膜分離方法，其中，在進行前述吸附處理之際，於被處理水中添加無機凝聚劑。
3. 如申請專利範圍第 1 項之膜分離方法，其中，前述膜分離處理係至少具有使用微過濾膜或超濾膜之分離處理，並藉由該膜分離處理而將前述吸附處理後的前述粒子從被處理水中去除。
4. 如申請專利範圍第 1 項之膜分離方法，其中，前述膜分離處理係具有使用至少一段以上的逆滲透膜之分離處理。
5. 如申請專利範圍第 1 項之膜分離方法，其中，於前述吸附處理之後，經由將被處理水進行去離子處理而製得純水。
6. 如申請專利範圍第 1 項之膜分離方法，其中，按任意的頻率，以 pH11 至 14 的洗滌液洗滌前述分離膜。
7. 如申請專利範圍第 6 項之膜分離方法，其中，使用前述洗滌液進行的洗滌係回洗。
8. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之膜分離方法，其中，根據前述吸附處理前的前述被處理水的吸光度的測定結果而控制前述粒子對前述被處理水的添加

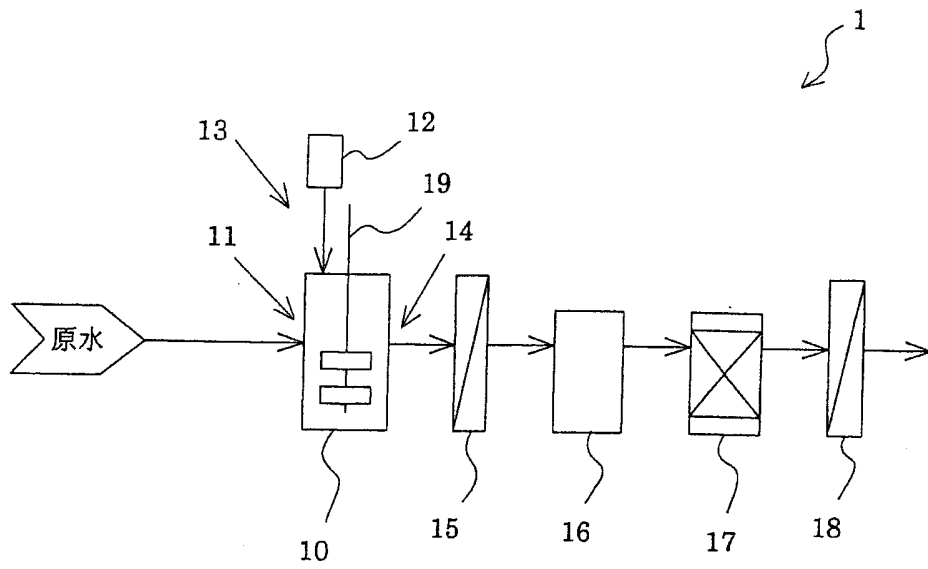
量。

9. 如申請專利範圍第 8 項之膜分離方法，其中，前述吸光度係分別測定波長 200 至 400nm 的紫外線部分及波長 500 至 700nm 的可見光部分 1 波長以上而得之值。
10. 如申請專利範圍第 1 項之膜分離方法，其中，前述被處理水係含有腐植質之水。
11. 一種膜分離方法，其特徵為具有：於被處理水中添加凝聚助劑之凝聚助劑添加步驟、在該凝聚助劑添加步驟之後添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子之聚合物粒子添加步驟、在該聚合物粒子添加步驟之後攪拌被處理水之攪拌步驟、及在該攪拌步驟之後藉由分散膜將被處理水進行膜分離處理之膜分離處理步驟。
12. 如申請專利範圍第 11 項之膜分離方法，其中，添加前述凝聚助劑前的被處理水的濁度係未達 5 度。
13. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項之膜分離方法，其中，前述凝聚助劑係無機凝聚劑。
14. 一種膜分離方法，其特徵為具有：於被處理水中添加在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子之聚合物粒子添加步驟、在該聚合物粒子添加步驟之後將被處理水加以攪拌 10 秒鐘以下之攪拌步驟、及藉由分離膜將該攪拌步驟之後的被處理水進行膜分離處理之膜分離處理步驟。
15. 如申請專利範圍第 14 項之膜分離方法，其中，於

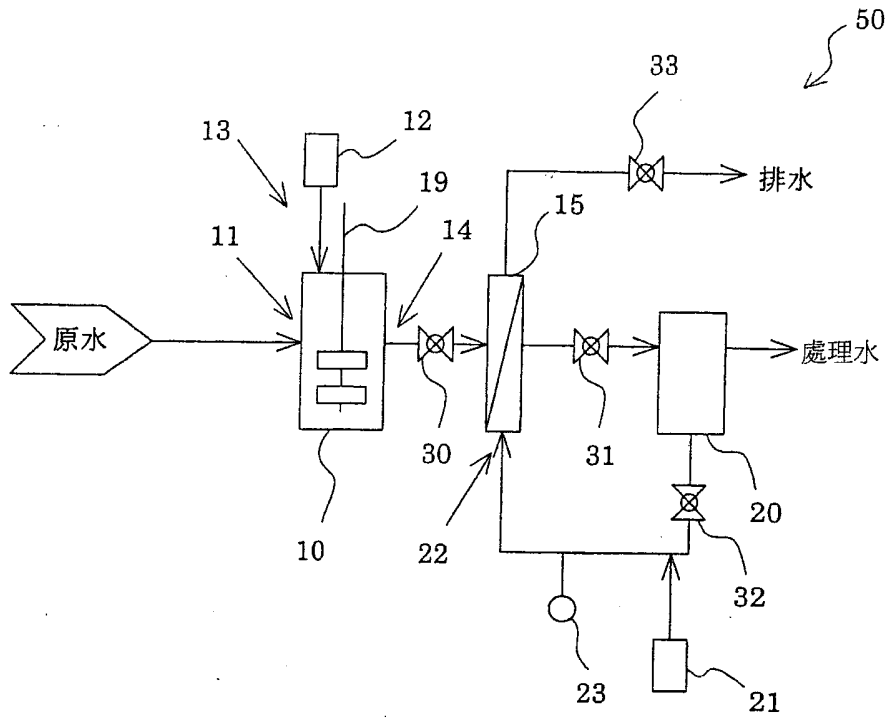
添加前述在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子前的被處理水的濁度係 0.1 至 30 度，而前述膜分離處理後的被處理水的濁度係 0.0 至 1.0 度。

16. 如申請專利範圍第 14 項或第 15 項之膜分離方法，其中，在前述攪拌步驟中的 GT 值係 100000 至 300000。
17. 如申請專利範圍第 14 項之膜分離方法，其中，在前述聚合物粒子添加步驟之前，具有於被處理水中添加無機凝聚劑之無機凝聚劑添加步驟。
18. 一種膜分離裝置，其特徵為具備：反應槽、將被處理水導入至反應槽中之被處理水導入手段、將在水中膨脹且實質上不溶解於水之由陽離子性聚合物所成之粒子在前述反應槽或反應槽的前段導入，以在被處理水中添加前述粒子之聚合物粒子導入手段、將經前述反應槽吸附處理之被處理水排出之排出手段、及將從前述排出手段所排出之被處理水藉由分散膜而進行膜分離處理之膜分離處理手段。
19. 如申請專利範圍第 18 項之膜分離裝置，其係前述膜分離處理手段至少具有一段以上的逆滲透膜，並且於較前述反應槽為下游側復具備將被處理水進行去離子處理之去離子處理手段之純水製造裝置。
20. 如申請專利範圍第 18 項之膜分離裝置，其中，復具有將 pH11 至 14 的洗滌液導入至前述膜分離處理手段之洗滌液導入手段。

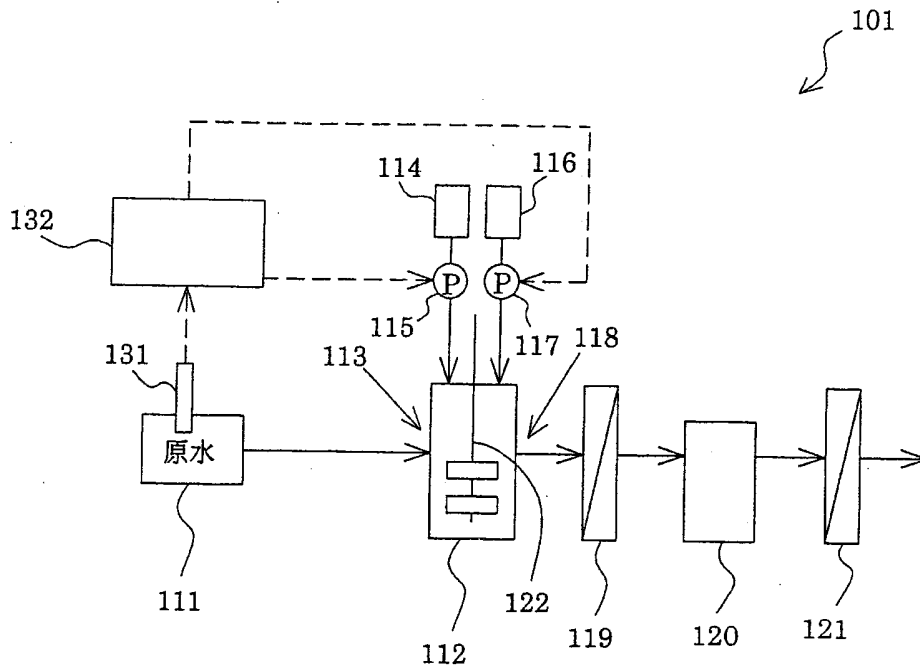
21.如申請專利範圍第18項至第20項中任一項之膜分離裝置，其中，復具備：於前述聚合物粒子導入手段的前段測定前述被處理水的吸光度之吸光度測定手段、及根據由前述吸光度測定手段所測定之吸光度控制前述粒子對前述被處理水的添加量之添加量控制手段。



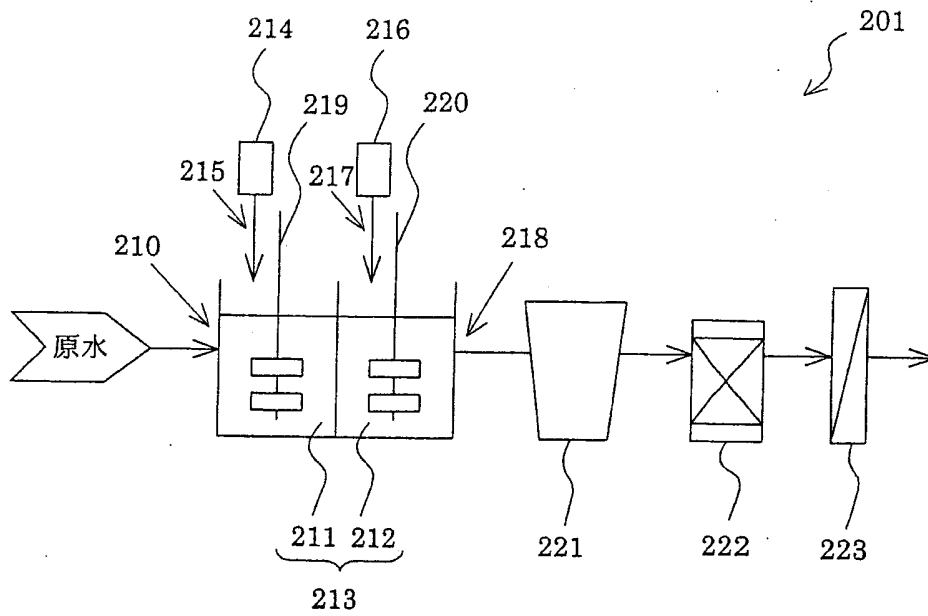
第1圖



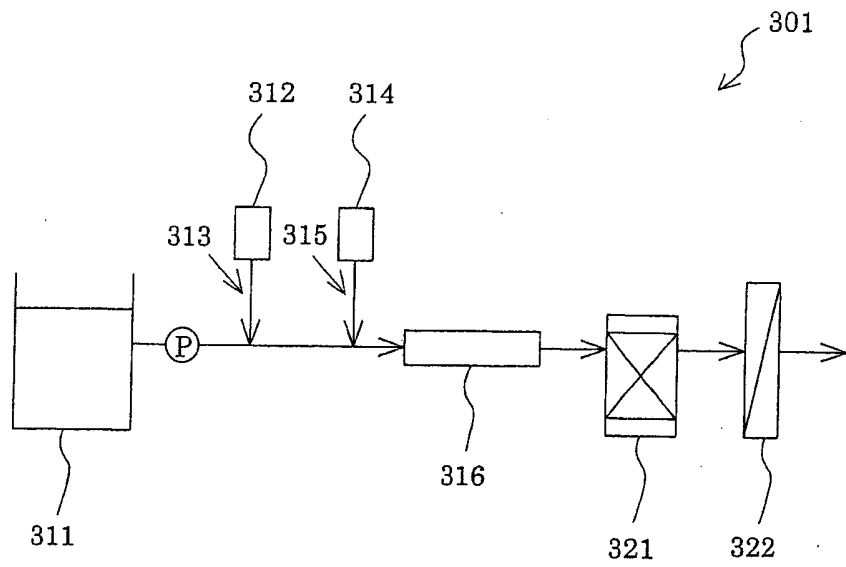
第2圖



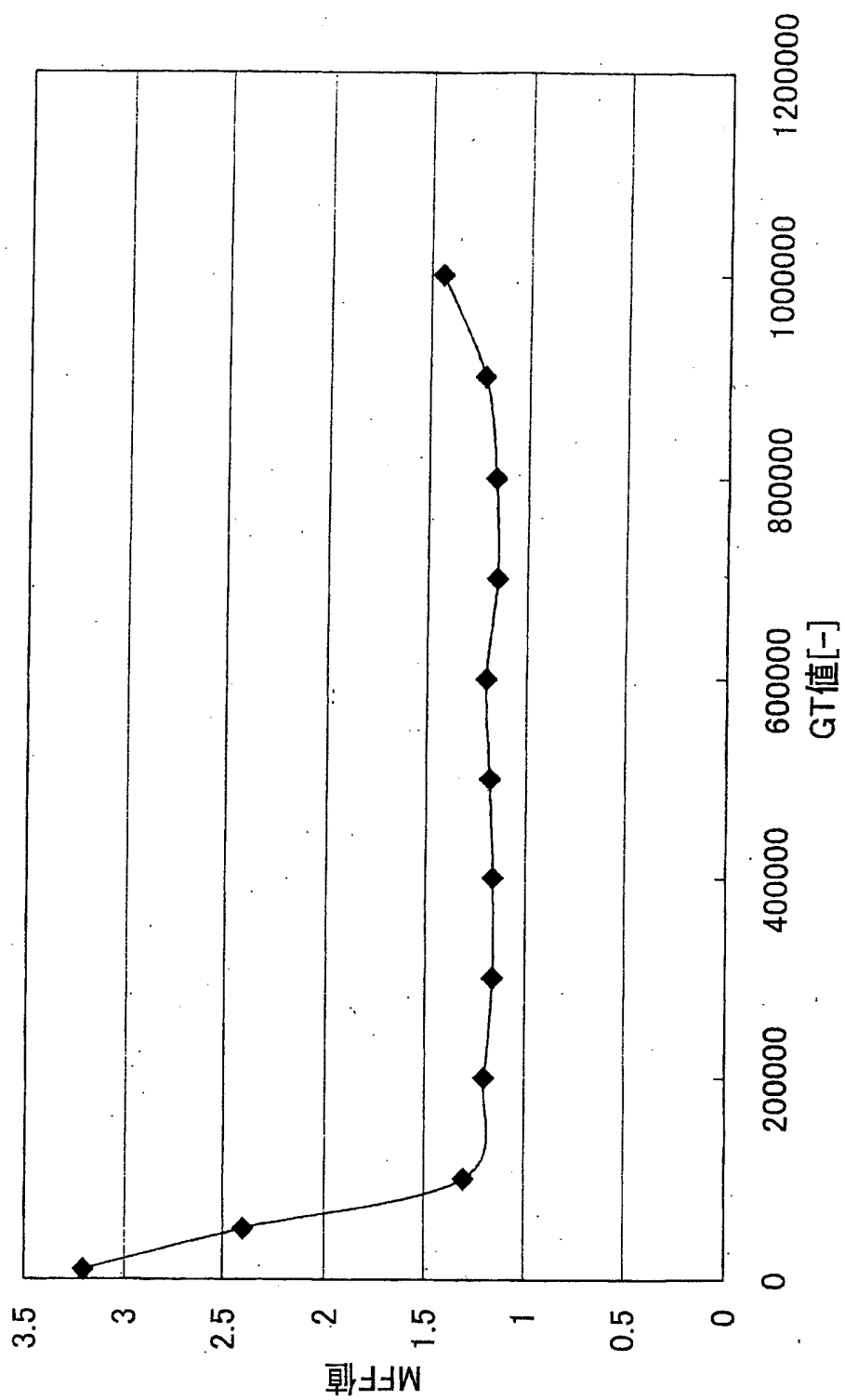
第3圖



第4圖



第5圖



第6圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

|    |            |    |         |
|----|------------|----|---------|
| 1  | 膜分離裝置      | 10 | 反應槽     |
| 11 | 被處理水導入手段   | 12 | 藥品槽     |
| 13 | 藥品導入手段     | 14 | 排出手段    |
| 15 | 膜分離處理手段    | 16 | 去碳酸處理手段 |
| 17 | 活性碳處理手段    |    |         |
| 18 | 逆滲透膜分離處理手段 |    |         |
| 19 | 攪拌機        |    |         |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式