

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-75667
(P2006-75667A)

(43) 公開日 平成18年3月23日(2006.3.23)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO2F 1/44 (2006.01)		CO2F 1/44	G	4D006
BO1D 61/02 (2006.01)		BO1D 61/02	500	
BO1D 61/12 (2006.01)		BO1D 61/12		
BO1D 61/58 (2006.01)		BO1D 61/58		

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2004-259449 (P2004-259449)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成16年9月7日(2004.9.7)	(72) 発明者	谷口 雅英 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		Fターム(参考)	4D006 GA03 HA01 HA41 KA53 KA54 KA55 KA56 KA63 KD03 KD06 KD08 KD11 KD12 KD14 KD17 KD23 KD24 KD27 KD30 KE01Q KE12R KE15Q KE16Q KE30R MB02 MB06 MC18 MC21 MC48 MC54 MC58 NA41 NA45 PA01 PB03 PB70 PC80

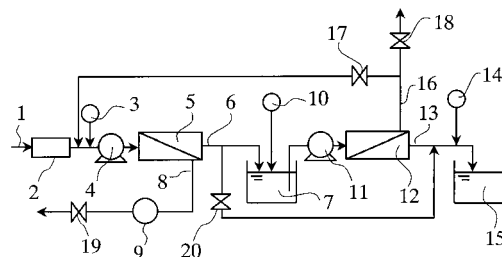
(54) 【発明の名称】 半透膜装置の運転方法および装置

(57) 【要約】

【課題】半透膜を用いてホウ素を効率的に除去し、高い水質の淡水を得ることができる実用的な淡水製造方法および淡水製造装置を提供する。

【解決手段】原水を第一の半透膜で処理し、その第一の半透膜による透過水を第二の半透膜装置で処理して淡水を得るに際し、第二の半透膜の濃縮水の特定成分濃度が原水よりも低濃度になるように、第一の半透膜と第二の半透膜の阻止率を変化させつつ、第一の半透膜の原水を還流させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原水を第一の半透膜ユニットで処理し、その第一の半透膜ユニットによる透過水を第二の半透膜ユニットで処理して透過水を得るとともに、第二の半透膜ユニットの濃縮水の少なくとも一部を第一の半透膜ユニットの原水に還流混合させることが可能な半透膜装置の運転方法において、第二の半透膜ユニットの濃縮水の特定成分濃度が前記の原水よりも低濃度になるように第一の半透膜ユニットと第二の半透膜ユニットの特定成分の阻止率を変化させることを特徴とする半透膜装置の運転方法。

【請求項 2】

前記の阻止率を変化させる方法が、原水流量に対する透過水流量である回収率の制御、または、原水、透過水、および濃縮水から選ばれた少なくとも一種の温度、pH、もしくは流量の制御によることを特徴とする請求項 1 に記載の半透膜装置の運転方法。

10

【請求項 3】

第一の半透膜ユニットの回収率を R_1 、特定成分の阻止率を r_1 、第二の半透膜ユニットの回収率を R_2 、特定成分の阻止率を r_2 とするとき、

【数 1】

$$2 \cdot (2 - R_1 - R_1 \cdot r_1) \cdot (2 - R_2 - R_2 \cdot r_2) > (1 - r_1) \cdot (4 - 2 \cdot R_1) \cdot (2 - R_2 + R_2 \cdot r_2)$$

20

を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の半透膜装置の運転方法。

【請求項 4】

前記原水が海水または海水を前処理した塩水であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の半透膜装置の運転方法。

【請求項 5】

原水を第一の半透膜ユニットで処理し、その第一の半透膜ユニットによる透過水を第二の半透膜ユニットで処理して透過水を得る半透膜装置の運転方法において、第一の半透膜ユニットの特定成分の阻止率を r_1 、第二の半透膜ユニットの特定成分の阻止率を r_2 、原水濃度を C_f 、特定成分の目標透過水濃度を C_p 以下とするとき、

【数 2】

$$r_2 \geq -0.3 \cdot r_1 - 1.8 (C_p / C_f) + 1.2$$

30

を満たすように第一の半透膜ユニットを構成する半透膜および半透膜の面積を決定し、かつ、運転条件を定めることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の半透膜装置の運転方法。

【請求項 6】

前記特定成分がホウ素であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の半透膜装置の運転方法。

【請求項 7】

第一の半透膜ユニットにおける回収率を 35% 以上 45% 以下とし、かつ第二の半透膜ユニットにおける回収率を 80% 以上 90% 以下とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の半透膜装置の運転方法。

40

【請求項 8】

原水を第一の半透膜ユニットで処理し、その第一の半透膜ユニットによる透過水を第二の半透膜ユニットで処理して透過水を得るとともに、第二半透膜ユニットの濃縮水の少なくとも一部を第一の半透膜ユニットの供給水に環流混合させることが可能な半透膜装置の運転方法において、式

【数 3】

$$2 \cdot (2 - R_1 - R_1 \cdot r_1) \cdot (2 - R_2 - R_2 \cdot r_2) > (1 - r_1) \cdot (4 - 2 \cdot R_1) \cdot (2 - R_2 + R_2 \cdot r_2)$$

を満たさない場合は、第二半透膜ユニットの濃縮水を第一の半透膜ユニットの供給水へ環流混合させないことを特徴とする半透膜装置の運転方法。

【請求項 9】

前記原水の TDS 濃度が 4 重量%以上で、かつ、ホウ素濃度が 5 mg/l 以上である、請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の半透膜装置の運転方法。

10

【請求項 10】

原水を第一の半透膜ユニットで処理し、その第一の半透膜ユニットによる透過水を第二の半透膜ユニットで処理して透過水を得るとともに、第二半透膜ユニットの濃縮水の少なくとも一部を第一の半透膜ユニットの供給水に環流混合させることが可能な半透膜装置であって、第二の半透膜ユニットの濃縮水の特定成分濃度が前記の原水よりも低濃度になるように第一の半透膜ユニットと第二の半透膜ユニットの阻止率を変化させることができる機構を有するとともに、式

【数 4】

$$2 \cdot (2 - R_1 - R_1 \cdot r_1) \cdot (2 - R_2 - R_2 \cdot r_2) > (1 - r_1) \cdot (4 - 2 \cdot R_1) \cdot (2 - R_2 + R_2 \cdot r_2)$$

20

を満たさない場合には、第二の半透膜ユニットの濃縮水を第一の半透膜ユニットの供給水に環流混合させない機構を有することを特徴とする半透膜装置。

【請求項 11】

原水を第一の半透膜ユニットで処理し、その第一の半透膜ユニットによる透過水を第二の半透膜ユニットで処理して透過水を得るとともに、第二半透膜ユニットの濃縮水の少なくとも一部を第一の半透膜ユニットの供給水に還流混合させることが可能な半透膜装置であって、前記第一の半透膜ユニットに総塩濃度 3.5 重量%、pH 7.0、温度 25 の模擬海水を圧力 5.5 MPa で透過させた場合の純水透過係数が $3.0 \times 10^{-12} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上、ホウ素透過係数が $400 \times 10^{-9} \text{ m} / \text{s}$ 以下の半透膜が用いられていることを特徴とする半透膜装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、逆浸透膜（半透膜）を用いて原水から高い水質の淡水を効率的に得ることができる半透膜装置およびその運転方法、詳しくは海水中に含有され除去が容易でないホウ素を除去するにあたり好適な半透膜装置の運転方法および半透膜装置に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

近年、水資源の枯渇が深刻になりつつあり、これまで利用されてこなかった水資源の活用が検討されつつある。とくに、もっとも身近でそのままでは利用できなかった海水から飲料水を製造する技術、いわゆる“海水淡水化”が注目されてきている。海水淡水化は、従来、水資源が極端に少なく、かつ、石油による熱資源が非常に豊富である中東地域で蒸発法を中心に実用化されてきているが、中東のように熱源が豊富でないその他の地域ではエネルギー効率の高い逆浸透法が採用され、カリブ諸島や地中海エリアなどで多数のプラントが建設され実用運転されている。最近では、逆浸透法の技術進歩による信頼性の向上やコストダウンが進み、中東においても多くの逆浸透法海水淡水化プラントが建設され始めている。

50

【0003】

しかしながら、蒸発法が水分の蒸発と凝縮から構成されるため理論的には得られる水に固形成分が含有されない一方で、逆浸透法は膜の分子間隙によるふるいによる分離であるため、100%の溶質阻止は困難である。すなわち、逆浸透法は、本質的に、蒸発法に対して水質で優位に立つことは困難であり、最近の改良された逆浸透膜の脱塩性能をもってしても、運転条件や水質基準によってはすべての成分に対して十分な除去性能を満足しているわけではない。

【0004】

とくに、海水中に約4.5mg含有されるホウ素については、植物の生育へ悪影響を及ぼしたり、不妊症などの問題が指摘されており、WHOが0.5mg/l以下の飲料水ガイドラインを設けているのをはじめ、日本国内でも平成15年に1.0mg/l以下の水質基準値が設定されているが、通常の中水中では、非解離状態ホウ酸として存在するために膜表面の電気的反発力がなく、ほかの塩類に比べて阻止性能が低く、ホウ素の除去は、現在の逆浸透膜による海水淡水化で最大の問題とされている。

10

【0005】

そこで、ホウ素除去率を高めるために、透過水を再度低圧逆浸透膜で処理する透過水二段法(特許文献1)や、ホウ素吸着剤を通過させるという後処理を複合させたと多段プロセス(非特許文献1)が採用されている。しかしながら、ホウ素吸着剤は高い除去率は得られるもののコストに問題があり、また、低圧逆浸透膜による二段処理でも、ホウ素吸着剤よりは低コストで運転できる(非特許文献2)が、ホウ素吸着剤が海水を逆浸透膜処理して透過水を全てほとんどすべて回収できるのに対して、低圧逆浸透膜による二段処理では、原理的に少なからず濃縮水が排出される。ただし、この濃縮水は、一般に海水よりも浸透圧が低いため、環流させて再度海水に混合し、原水として用いる方法が採用されている(特許文献2)。

20

【0006】

逆浸透膜でホウ素濃度を低減させる方法としては、二段目の原水をpH9.5以上に上げることによってホウ素をホウ酸イオンに解離させて除去率を上げるアルカリ添加法が提唱され(特許文献3)、実用化されている。ところが、このアルカリ添加法は、使用される逆浸透膜の耐アルカリ性、薬品量の増加による運転コストの増大の問題からそのpH調整運転には制約がある。たとえば、ポリアミド系半透膜の場合は、最近では高pH耐久性に優れたものも開発されてきているが、一般にはpH10以上での連続運転に難がある。さらに、pHが高くなりすぎると急激に総塩濃度の除去性能が低下し、水質低下を招くことも問題である。また、中東のように溶質を高濃度に含み(総塩濃度4~5重量%、ホウ素濃度5~7mg/l)かつ夏期の高湿期(30~40)のような過酷な環境ではpH10としても十分にホウ素を除去することができない。

30

【0007】

そのため、特殊な4段法(特許文献4)のようなホウ素の高度除去プロセスが提案されているが、プロセスが複雑という問題があり、季節変動などの運転条件の変動に対する制御も容易ではないという問題がある。

【0008】

また、逆浸透膜の一段目にアルカリを添加する方法も考えられるが、1段目は2段目比べて回収率が低いため、投入した薬品の大半が排水となり、その中和にもコストがかかることになる。

40

したがって、一段目のホウ素除去性能が低い場合は、二段目のpHを非常に高くする必要が生じるが、pHは、水素イオン濃度の対数なので、pH調整に必要な薬品投入量はpHが上がるにつれて指数的に増大する。さらに、一段目で十分に除去できないということは、二段目の供給水濃度が高いということの意味し、これは、一段目に還流する二段目濃縮水の濃度が上がることとなる。

すなわち、一段目や二段目の逆浸透膜の除去性能によっては、二段目の濃縮水において、ホウ素の濃度が海水よりも高くなるという問題が生じ、還流させることによって、

50

かえって一段目の逆浸透膜への負荷が大きくなって、結果的には、最終処理水の水質を悪化させていた。

これは、ホウ素に限らず各種塩分においても同様のことが言え、硬度成分の場合には、スケールが析出しやすくなったりしていた。

【特許文献1】特開2001-269543号公報（[0038]～[0039]段落）

【特許文献2】特開平9-10766号公報（[0009]段落）

【特許文献3】特許第3319321号公報（[0006]～[0013]段落）

【特許文献4】国際公開第02/068338号パンフレット（第1頁アブストラクト）

【非特許文献1】J. レドンド（J. Redondo）ら、デサリネーション（Desalination），第156巻，2003年，p229-238

10

【非特許文献2】Y. フサオカ（Y. Fusaoka），M. タニグチ（M. Taniguchi）ら、RO海水淡水化におけるホウ素除去（Boron removal in seawater RO desalination），EDS2004予稿

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上記のような問題点を解決し、原水が高濃度、高温であっても、半透膜を用いてホウ素を効率的に除去し、高い水質の淡水を得ることができる実用的な淡水製造装置の運転方法および淡水製造装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0010】

前記課題を解決するための本発明は、次の（1）～（11）を特徴とするものである。
（1）原水を第一の半透膜ユニットで処理し、その第一の半透膜ユニットによる透過水を第二の半透膜ユニットで処理して透過水を得るとともに、第二の半透膜ユニットの濃縮水の少なくとも一部を第一の半透膜ユニットの原水に還流混合させることが可能な半透膜装置の運転方法において、第二の半透膜ユニットの濃縮水の特定成分濃度が前記の原水よりも低濃度になるように第一の半透膜ユニットと第二の半透膜ユニットの特定成分の阻止率を変化させることを特徴とする半透膜装置の運転方法。

【0011】

（2）前記の阻止率を変化させる方法が、原水流量に対する透過水流量である回収率の制御、または、原水、透過水、および濃縮水から選ばれた少なくとも一種の温度、pH、もしくは流量の制御によることを特徴とする（1）に記載の半透膜装置の運転方法。

30

【0012】

（3）第一の半透膜ユニットの回収率を R_1 、特定成分の阻止率を r_1 、第二の半透膜ユニットの回収率を R_2 、特定成分の阻止率を r_2 とするとき、

【0013】

【数1】

$$2 \cdot (2 - R_1 - R_1 \cdot r_1) \cdot (2 - R_2 - R_2 \cdot r_2) > (1 - r_1) \cdot (4 - 2 \cdot R_1) \cdot (2 - R_2 + R_2 \cdot r_2)$$

40

【0014】

を満たすことを特徴とする（1）または（2）に記載の半透膜装置の運転方法。

【0015】

（4）前記原水が海水または海水を前処理した塩水であることを特徴とする（1）または（2）に記載の半透膜装置の運転方法。

【0016】

（5）原水を第一の半透膜ユニットで処理し、その第一の半透膜ユニットによる透過水を第二の半透膜ユニットで処理して透過水を得る半透膜装置の運転方法において、第一の半透膜ユニットの特定成分の阻止率を r_1 、第二の半透膜ユニットの特定成分の阻止率を r_2 、原水濃度を C_F 、特定成分の目標透過水濃度を C_P 以下とするとき、

50

【0017】

【数2】

$$r_2 \geq -0.3 \cdot r_1 - 1.8 (C_p / C_f) + 1.2$$

【0018】

を満たすように第一の半透膜ユニットを構成する半透膜および半透膜の面積を決定し、かつ、運転条件を定めることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の半透膜装置の運転方法。

【0019】

(6)前記特定成分がホウ素であることを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載の半透膜装置の運転方法。

10

【0020】

(7)第一の半透膜ユニットにおける回収率を35%以上45%以下とし、かつ第二の半透膜ユニットにおける回収率を80%以上90%以下とする、(1)~(6)のいずれかに記載の半透膜装置の運転方法。

【0021】

(8)原水を第一の半透膜ユニットで処理し、その第一の半透膜ユニットによる透過水を第二の半透膜ユニットで処理して透過水を得るとともに、第二半透膜ユニットの濃縮水の少なくとも一部を第一の半透膜ユニットの供給水に環流混合させることが可能な半透膜装置の運転方法において、式

20

【0022】

【数3】

$$2 \cdot (2 - R_1 - R_1 \cdot r_1) \cdot (2 - R_2 - R_2 \cdot r_2) > (1 - r_1) \cdot (4 - 2 \cdot R_1) \cdot (2 - R_2 + R_2 \cdot r_2)$$

【0023】

を満たさない場合は、第二半透膜ユニットの濃縮水を第一の半透膜ユニットの供給水へ環流混合させないことを特徴とする半透膜装置の運転方法。

【0024】

(9)前記原水のTDS濃度が4重量%以上で、かつ、ホウ素濃度が5mg/l以上である、(4)~(8)のいずれかに記載の半透膜装置の運転方法。

30

【0025】

(10)原水を第一の半透膜ユニットで処理し、その第一の半透膜ユニットによる透過水を第二の半透膜ユニットで処理して透過水を得るとともに、第二半透膜ユニットの濃縮水の少なくとも一部を第一の半透膜ユニットの供給水に環流混合させることが可能な半透膜装置であって、第二の半透膜ユニットの濃縮水の特定成分濃度が前記の原水よりも低濃度になるように第一の半透膜ユニットと第二の半透膜ユニットの阻止率を変化させることができる機構を有するとともに、式

【0026】

【数4】

$$2 \cdot (2 - R_1 - R_1 \cdot r_1) \cdot (2 - R_2 - R_2 \cdot r_2) > (1 - r_1) \cdot (4 - 2 \cdot R_1) \cdot (2 - R_2 + R_2 \cdot r_2)$$

40

【0027】

を満たさない場合には、第二の半透膜ユニットの濃縮水を第一の半透膜ユニットの供給水に環流混合させない機構を有することを特徴とする半透膜装置。

【0028】

(11)原水を第一の半透膜ユニットで処理し、その第一の半透膜ユニットによる透過水を第二の半透膜ユニットで処理して透過水を得るとともに、第二半透膜ユニットの濃

50

縮水の少なくとも一部を第一の半透膜ユニットの供給水に還流混合させることが可能な半透膜装置であって、前記第一の半透膜ユニットに総塩濃度 3.5 重量%、pH 7.0、温度 25 の模擬海水を圧力 5.5 MPa で透過させた場合の純水透過係数が $3.0 \times 10^{-12} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上、ホウ素透過係数が $400 \times 10^{-9} \text{ m} / \text{s}$ 以下の半透膜が用いられていることを特徴とする半透膜装置。

【発明の効果】

【0029】

本発明により、原水から高い水質の透過水、とくに、海水からホウ素濃度を低減させた飲用に適した淡水を効率的に得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

本発明を適用可能な半透膜装置の一例を図 1 に示す。図 1 に示す半透膜装置は、海水 1 に前処理を施すフィルターなどの前処理手段 2 と、前処理水を処理する第一の半透膜ユニット 5 と、第一の半透膜ユニット 5 の透過水（一次透過水 6）を一旦貯留する中間水タンク 7 と、中間水タンク 7 に貯留されていた一次透過水 6 を処理する第二の半透膜ユニット 12 とを有している。第一の半透膜ユニット 5 および第二の半透膜ユニット 12 の前段には、それぞれの供給水の圧力を高めるための高圧ポンプ 4、昇圧ポンプ 11 が設けられている。また、第一の半透膜ユニット 5 の前段には、その第一の半透膜ユニット 5 への供給水の pH を高くするための第一のアルカリ添加手段 3 が設けられており、第二の半透膜ユニット 12 の前段には、一次透過水 6 について、第二の半透膜ユニット 12 へ供給する前にさらに pH を高くする第二のアルカリ添加手段 10 が、さらに、第二の半透膜ユニット 12 の後段には、第二の半透膜ユニット 12 の透過水（二次透過水 13）の pH を下げるための酸添加手段 14 が設けられている。また、第一の半透膜ユニット 5 の濃縮水（一次濃縮水 8）側には、一次濃縮水 8 が保有するエネルギーを回収するためのエネルギー回収手段 9 が設けられている。このような半透膜装置において、海水 1 は、その濁度などに応じて、そのまま、もしくは前処理手段 2 により前処理が施された後、場合によっては、アルカリ添加手段 3 によって pH が高められて、高圧ポンプ 4 を通して第一の半透膜ユニット 5 に供給される。第一の半透膜ユニット 5 では、海水中のほとんどの溶質を除去することができ、溶質が除去された一次透過水 6 は、中間水タンク 7 に一旦溜められる。一方、第一の半透膜ユニット 5 の濃縮水（一次濃縮水 8）は、エネルギー回収手段 9 によって圧力エネルギーを回収した後に海に放流される。

【0031】

続いて、中間タンク 7 に溜められた一次透過水 6 は、場合によっては第二のアルカリ添加手段 10 によって再度 pH が高められ、第一の半透膜ユニット 5 への供給水の pH よりも高くされた後に昇圧ポンプ 11 で昇圧され、第二の半透膜ユニット 12 へ供給される。第二の半透膜ユニット 12 では、さらに溶質が除去されて高度に水質が高い二次透過水 13 を得ることができる。この二次透過水 13 は酸添加手段 14 によって、pH を下げられた後に生産水 15 として得られる。

【0032】

一方、第二の半透膜ユニット 12 の濃縮水（二次濃縮水 16）は、そのまま海に放流することができるが、第二の半透膜ユニットでは一次透過水を原水（被処理水）としているため、濁質などは十分に除去されており、かつ、海水よりも総溶質濃度が十分に低く、十分に pH が高いため、第一の半透膜ユニット 5 への供給水としてアルカリ添加手段 3 の前に還流させる。これによって、第一の半透膜ユニット 5 への供給水の総溶質濃度を低減させ、かつ、pH を上げることもできるため、第一の半透膜ユニット 5 における浸透圧の負荷を低減させることができるとともに、アルカリ添加手段 3 におけるアルカリ添加量を低減させることができる。バルブ 18 は、通常閉止されているが、万一還流に適さない高濃度の濃縮水が流れてきた場合は、バルブ 18 を開放かつバルブ 17 を閉止して生産水の水質低下を防止する。

本発明において目的とする第二の半透膜ユニットの濃縮水の特定成分濃度と海水または海

水を前処理した塩水よりも低濃度にする方法としては、第一の半透膜ユニット5の透過水濃度を低減させるか第二の半透膜ユニットの濃縮水濃度を低減させることが挙げられる、より具体的には、第一の半透膜ユニット5の回収率（原水量に対する透過水量の比率）を下げたり、第二の半透膜ユニット12の回収率（原水量に対する透過水量の比率）を上げたり、第一の半透膜ユニットにおいて原水流量を上げたり、第一の半透膜ユニット5や第二の半透膜ユニット12の原水pHを変化させることが挙げられ、これらを単独で実施することも複合実施することも差し支えない。また、エネルギー的にはあまり得策ではないが、第一の半透膜ユニット5における温度を下げたり、第二の半透膜ユニット12における温度を上げることによっても本発明の主旨である第二の半透膜ユニットの濃縮水の特定成分濃度と海水または海水を前処理した塩水よりも低濃度にする事ができる。

10

【0033】

第二の半透膜ユニットの濃縮水の特定成分濃度と海水または海水を前処理した塩水よりも低濃度に制御するための条件設定として、本発明者らが鋭意検討した結果、次の式(1)を満足させるようにすれば良いことを見出した。

(1):

【0034】

【数5】

$$2 \cdot (2 - R_1 - R_1 \cdot r_1) \cdot (2 - R_2 - R_2 \cdot r_2) > (1 - r_1) \cdot (4 - 2 \cdot R_1) \cdot (2 - R_2 + R_2 \cdot r_2)$$

20

【0035】

なお、

R_1 = 第一の半透膜ユニットにおける回収率 [= 透過水流量 / 原水流量]

R_2 = 第二の半透膜ユニットにおける回収率

r_1 = 第一の半透膜ユニットにおける阻止率 [= $1 - 2 \times C_p / (C_f + C_b)$]

r_2 = 第二の半透膜ユニットにおける阻止率

C_p = 透過水濃度

C_f = 原水濃度

C_b = 濃縮水濃度。

【0036】

ここで、具体的な制御方法としては、特に制限されるものではないが、第一の半透膜ユニットの運転条件が原水の浸透圧を考慮したエネルギー効率に基づいてほぼ決定されることから、ここで設定された第一の半透膜ユニットにおける回収率 R_1 と阻止率 r_1 に基づいて、第二の半透膜ユニットの回収率 R_2 と阻止率 r_2 を設定することが好ましい。ただし、この条件を満足し、第二の半透膜ユニットの濃縮水の特定成分濃度と原水よりも低濃度に制御できたとしても、第二の半透膜ユニットの透過水（生産水）の濃度が要求される水質を満たさなければ、装置として十分な性能が発揮されているとは言えない。この点に関しても、本発明者らが検討を行ったところ、

30

(2):

【0037】

【数6】

$$r_2 \geq -0.3 \cdot r_1 - 1.8 (C_p / C_f) + 1.2$$

40

【0038】

となるように r_2 を設定すれば、生産水質を満足させつつ本発明の目的を達成することが可能となり、非常に好ましい。

【0039】

また、本発明に適した原水としては、海水、かん水、河川水、地下水、排水やその処理水など特に制限されるものではないが、海水や海水の処理水など高濃度の塩分を含有する

50

原水への適用が好ましい。

本発明では、それぞれの半透膜ユニットにおける回収率（供給水量に対する透過水量の割合）をできるだけ高めることが望ましい。しかしながら、一方で、回収率を高くするほど供給水は高度に濃縮され、膜面浸透圧が高くなるため、エネルギーロスが大きくなるとともに、濃縮限界による溶質の析出が生じてしまう。したがって、総塩濃度4～5重量%の海水の場合、回収率の限界は50%程度であり、エネルギー効率などを考えると、45%以上にすることは好ましくないが、回収率を低くすると濃縮水の排水がふえるため、これも好ましくない。そこで、本発明においては、第一の半透膜ユニット5における回収率は、35%以上45%以下にすることが好ましい。中でも海水温度が25以上の場合は45%の回収率でも問題ないが、温度が低い場合は、膜の経時劣化やファウリングによる膜透水性の変化に応じて回収率を35%近傍まで下げることが好ましい場合があり、状況に応じて変化させることができる。続いて、第二の半透膜ユニット12においては、総塩濃度はかなり低下しているので濃縮による浸透圧の問題は第一の半透膜ユニット5に比べて小さいが、第一の半透膜ユニット5で処理されている、すなわち、コストがかかっているため、できるだけ多く回収することが好ましい。したがって、結局、高度に濃縮されることによるスケールの析出が問題となる。これは、第一の半透膜ユニットの透過水の水質と第二の半透膜ユニットの前でのアルカリ添加によるpHに大きく影響されるが、回収率を上げると供給水流量が減少し、濃度分極も増大するためスケールが析出しやすくなり好ましくない。よって、これらを鑑みるに、第二の半透膜ユニットでは、80以上90%以下にすることが好ましい。

10

20

【0040】

なお、回収率は、基本的には濃縮水バルブやポンプ圧力の制御により調整することが一般的である。しかしながら、特開2000-093751号公報で提示されているように、透過水側にバルブを設けて背圧をかけることで半透膜にかかる圧力を制御し、回収率を調整することも可能である。

【0041】

前処理手段2は、第一の半透膜ユニット5に供給される海水の水質によって必要に応じて設置すればよく、砂濾過や精密濾過膜、限外濾過膜、また、活性炭吸着塔、キレート剤添加手段、イオン交換樹脂塔などを用いることができる。

【0042】

第一のアルカリ添加手段3、第二のアルカリ添加手段10としては、特に限定されるものではなく、一般的な薬注ポンプを使用することができる。添加するアルカリも水酸化ナトリウムが一般的に用いられるが、水酸化カリウム、重炭酸ナトリウム、水酸化アンモニウムなどを使用することもできる。なお、図示しないが、アルカリ添加手段3の直後にインラインミキサーを設けたり、アルカリ添加口を海水の流れに直接接触するようにするなどして添加口へのスケール析出を防止することも好ましい。もちろん、アルカリ添加前に、海水にスケール防止剤を添加しておくことも好ましい。

30

【0043】

スケール防止剤とは、溶液中の金属、金属イオンなどと錯体を形成し、金属あるいは金属塩を可溶化させるもので、有機や無機のイオン性ポリマーあるいはモノマーが使用できる。有機系のポリマーとしてはポリアクリル酸、スルホン化ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアリルアミンなどの合成ポリマーやカルボキシメチルセルロース、キトサン、アルギン酸などの天然高分子が、モノマーとしてはエチレンジアミン四酢酸などが使用できる。また、無機系のスケール防止剤としてはポリリン酸塩などが使用できる。

40

【0044】

これらのスケール防止剤の中では入手のしやすさ、溶解性など操作のしやすさ、価格の点から特にポリリン酸塩、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）が好適に用いられる。ポリリン酸塩とはヘキサメタリン酸ナトリウムを代表とする分子内に2個以上のリン原子を有し、アルカリ金属、アルカリ土類金属とリン酸原子などにより結合した重合無機リン酸系物質をいう。代表的なポリリン酸塩としては、ピロリン酸4ナトリウム、ピロリン酸2

50

ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、ヘプタポリリン酸ナトリウム、デカポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、およびこれらのカリウム塩などがあげられる。

【0045】

また、酸添加手段14としても、特に限定されるものではなく、一般的な薬注ポンプを使用することができる。添加する酸としては、炭酸ガスや塩酸が簡便である。

【0046】

エネルギー回収手段9は、とくに限定されるものではなく、タービン、水車などによって、機械的、電氣的に代表されるエネルギー回収を行うものであればよく、これによってシステムにおけるエネルギー負荷低減を行う。

【0047】

ここで、アルカリ添加手段3、10におけるpH調整については、高濃度かつ高温度というホウ素除去が困難な環境でもできるだけ効率的にホウ素を除去するため、半透膜ユニットへの供給水中に含まれるホウ酸をできるだけ解離させつつも、pHを上げすぎてスケールを発生させることがないようにすることが必要である。定性的には溶質を高濃度に含むほどホウ酸の解離度が低pH側にシフトし、また高温になるほどホウ酸解離度が高pH側にシフトする。そこで、本発明者らが鋭意検討を実施した結果、中性領域では半透膜自体のホウ素を含むすべての溶質除去性能は高温になるほど低下するが、一方で、溶質を高濃度に含む供給水ではアルカリ性領域においてホウ素の除去率が他の溶質に比べて低下しにくいことが判明した。これらに結果に基づき、本発明者らが定量的に検討を実施した結果、現在中東で想定される総塩濃度4~5重量%、ホウ素濃度5~7mg/lの海水を処理する場合に、想定される40以下の温度領域においては、第一のアルカリ添加手段3におけるpH調整によって第一の半透膜ユニット5への供給水のpHを8以上にすることが好ましいことが判明した。これによって、本発明の目的とする生産水中のホウ素濃度低減、具体的には0.5mg/l以下を常に達成することが可能である。一方、スケール発生を抑制するためにはpHは9以下にすることが好ましいことも判明した。

【0048】

また、第二の半透膜ユニット12では、原水の総塩濃度が低くかつ温度が高いためにホウ酸の解離が高pH側にシフトしてホウ素除去率が低下するが、本発明においては、第一の半透膜ユニット5のホウ素除去性能を向上させているため、その供給水、すなわち、一次透過水6のpHを9.5以上にすることで十分にホウ素を除去することが可能となる。なお、この第二の半透膜ユニット12の透過水(二次透過水13)は、pHがアルカリ側にシフトしているため、酸成分を添加し、pHを調整することによって飲用に適した淡水(生産水15)とすることができる。

【0049】

ところで、本発明においては、前述のように第一の半透膜ユニットに供給される海水の水質によって必要に応じて、濁質成分の除去や殺菌などの前処理を施しておくことが好ましい。これらの処理により半透膜ユニット5、12や後段プロセスの性能低下を防ぐことができ、処理装置の長期に渡る安定運転を可能にする。具体的な処理は、海水の性状により適宜選択すればよい。

【0050】

濁質を除去する必要がある場合は、砂濾過や精密濾過膜、限外濾過膜の適用が効果的である。このときバクテリアや藻類などの微生物が多い場合は、殺菌剤を添加することが好ましい。殺菌には塩素を用いることが好ましく、たとえば塩素ガスや次亜塩素酸ナトリウムを遊離塩素として1~5mg/lの範囲内となるように原水に添加するとよい。この場合、なるべく供給水の流れる方向に関して上流側で添加することが好ましく、塩素濃度が高いと半透膜を劣化させるため、第一の半透膜ユニット5の原水入口側近傍にて残留塩素濃度を測定し、この測定値に基づいて塩素ガスや次亜塩素酸ナトリウムの添加量を制御したり、亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤を添加したりするとよい。また、濁質以外にバクテリアやタンパク質、天然有機成分などを含有する場合は、ポリ塩化アルミニウム、硫

10

20

30

40

50

酸バンド、塩化鉄(III)などの凝集剤を加えることも効果的である。凝集させた供給水は、その後に斜向板などで沈降させた上で砂ろ過を行ったり、複数本の中空系膜を束ねた精密ろ過膜や限外ろ過膜によるろ過を行うことによって後段の半透膜を通過させるのに適した供給水とすることができる。とくに、凝集剤の添加にあたっては、凝集しやすいようにpHを調整することが好ましく、一般的にはpH5以上8未満、好ましくは、pH7以下である。なお、本発明においては、凝集剤添加においてpHを下げた場合は、第一の半透膜の前にpHを上げないとホウ素除去率が低下するため、第一の半透膜ユニット5の前でアルカリを添加し、pHを確実に8以上にすることが非常に重要となる。

【0051】

一方、海水に溶解性の有機物が多く含まれている場合は、塩素ガスや次亜塩素酸ナトリウムの添加によってもそれら有機物を分解することはできるが活性炭ろ過を行うことによっても除去が可能である。また、溶解性の無機物が多く含まれている場合は、有機系高分子電解質やヘキサメタ燐酸ソーダなどのキレート剤を添加したり、イオン交換樹脂などを用いて溶解性イオンと交換したりするとよい。また、鉄やマンガンが可溶性状態で存在しているときは、ばっ気酸化ろ過法や接触酸化ろ過法などを用いることが好ましい。

【0052】

高圧ポンプ4は、特に限定されるものではなく、必要とする出力に応じて適宜、選定、使用することができるが、本発明においては、浸透圧以上の圧力を供給水に与える必要があるので、最低でも3MPaの圧力が必須であり、実質的には、5MPa以上の圧力を必要流量において出力する必要がある。昇圧ポンプ11についても、とくに限定されるものではないが、第一の半透膜ユニットの透過水を供給するためのものであり、浸透圧もほとんど考慮する必要がないため、高圧ポンプ4に対して、低圧かつ低流量のものでよい。具体的圧力としては、最大2MPaの圧力がかけられるものが好ましい。

【0053】

しかし、供給される原水1の浸透圧よりも著しく高い圧力を付与すると、第一の半透膜の入口部分での透過流束が大きすぎ、原水中に微量に存在する有機物などが膜面に堆積、吸着し、膜性能を低下させることになるため好ましくない。したがって、具体的には第一の半透膜ユニット5の入口部分の局所透過流束が $1.0\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ 以下、好ましくは $0.5\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ 以下となるように圧力を付与することが好ましい。

【0054】

ところで、本発明にかかる特定成分とは、ホウ素、臭素、カルシウム、マグネシウムなどを例示することができるが特に制限されるものではない。この中で、海水から飲料水を得る場合にもっとも大きな問題となっているホウ素に対して本発明を適用すると、効果が大きく好ましい。

第一の半透膜ユニット5および第二の半透膜ユニット12は、取扱いを容易にするため中空系膜や平膜を筐体に納めて流体分離素子(エレメント)としたものを用いる。この流体分離素子は、平膜で形成する場合、例えば図5に示すように、多数の孔を穿設した筒状の中心パイプ29の周りに、半透膜30と、トリコットなどの透過水流路材32と、プラスチックネットなどの供給水流路材31とを含む膜ユニットを巻回し、これらを円筒状の筐体に納めた構造とするのが好ましい。複数の流体分離素子を直列あるいは並列に接続して分離膜モジュールとすることも好ましい。この流体分離素子において、供給水25は、一方の端部からユニット内に供給され、他方の端部に到達するまでの間に半透膜30を透過した透過水27が、中心パイプ30へと流れ、他方の端部において中心パイプ29から取り出される。一方、半透膜30を透過しなかった供給水25は、他方の端部において濃縮水26として取り出される。

【0055】

半透膜30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を使用することができる。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や、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成され

た非常に薄い機能層を有する複合膜のどちらでもよい。

【0056】

しかしながら、中でも高耐圧性と高透水性、高溶質除去性能を兼ね備え、優れたポテンシャルを有する、ポリアミドを機能層とした複合膜が好ましい。特に、第一の半透膜ユニットの場合、海水から淡水を得るために、浸透圧以上の圧力をかける必要があり、実質的には少なくとも5 MPaの操作圧力が必要となる。この圧力に対して、高い透水性と阻止性能を維持できるためにはポリアミドを機能層とし、それを多孔質膜や不織布からなる支持体で保持する構造のものが適している。また、ポリアミド半透膜としては、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との重縮合反応により得られる架橋ポリアミドの機能層を支持体に有してなる複合半透膜が適している。

10

【0057】

分離機能層は、酸やアルカリに対して化学的安定性が高い架橋ポリアミドからなるもの、もしくは架橋ポリアミドを主成分とするものからなることが好ましい。架橋ポリアミドは、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重縮合により形成され、多官能アミンまたは多官能酸ハロゲン化物成分の少なくとも一方が3官能以上の化合物を含んでいることが好ましい。

【0058】

ここで、多官能アミンとは、一分子中に少なくとも2個の一級および/または二級アミノ基を有するアミンをいい、たとえば、2個のアミノ基がオルト位やメタ位、パラ位のいずれかの位置関係でベンゼンに結合したフェニレンジアミン、キシリレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸などの芳香族多官能アミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどの脂肪族アミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、1, 3-ビスピペリジルプロパン、4-アミノメチルピペラジンなどの脂環式多官能アミン等を挙げることができる。中でも、膜の選択分離性や透過性、耐熱性を考慮すると芳香族多官能アミンであることが好ましく、このような多官能芳香族アミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼンが好適に用いられる。さらには、入手の容易性や取り扱いのしやすさから、m-フェニレンジアミン(以下、m-PDAと記す)を用いることがより好ましい。これらの多官能アミンは、単独で用いたり、混合して用いてもよい。

20

30

【0059】

多官能酸ハロゲン化物とは、一分子中に少なくとも2個のハロゲン化カルボニル基を有する酸ハロゲン化物をいう。たとえば、3官能酸ハロゲン化物では、トリメシン酸クロリド、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸トリクロリド、1, 2, 4-シクロブタントリカルボン酸トリクロリドなどを挙げることができ、2官能酸ハロゲン化物では、ピフェニルジカルボン酸ジクロリド、ピフェニレンカルボン酸ジクロリド、アゾベンゼンジカルボン酸ジクロリド、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、ナフタレンジカルボン酸クロリドなどの芳香族2官能酸ハロゲン化物、アジポイルクロリド、セバコイルクロリドなどの脂肪族2官能酸ハロゲン化物、シクロペンタンジカルボン酸ジクロリド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロリド、テトラヒドロフランジカルボン酸ジクロリドなどの脂環式2官能酸ハロゲン化物を挙げることができる。多官能アミンとの反応性を考慮すると、多官能酸ハロゲン化物は多官能酸塩化物であることが好ましく、また、膜の選択分離性、耐熱性を考慮すると、多官能芳香族酸塩化物であることが好ましい。中でも、入手の容易性や取り扱いのしやすさの観点から、トリメシン酸クロリドを用いるとより好ましい。これらの多官能酸ハロゲン化物は、単独で用いたり、混合して用いてもよい。

40

【0060】

そして、本発明において、第一の半透膜ユニット5に用いる半透膜は、海水中のイオンなどをはじめとする溶質を高度に除去することができることが望ましい。とくに、他の成分に比べて阻止率が低いホウ素については、高い阻止性能を有することが好ましい。具体的には、第一の半透膜ユニット5の半透膜として、総塩濃度3.5重量%、pH7.0、

50

温度 25 の模擬海水を操作圧力 5.5 MPa で供給したときの純水透過係数が $3 \times 10^{-12} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上で、ホウ素の透過係数が $400 \times 10^{-9} \text{ m} / \text{s}$ 以下という性能を発現することができるものを適用することによって本発明の運転制御を実現しながら、高い水質の淡水を得ることができる。

【0061】

ここで、全塩濃度 3.5 重量%の模擬海水とは、 $\text{NaCl} = 23.926 \text{ g} / \text{l}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4.006 \text{ g} / \text{l}$, $\text{KCl} = 0.738 \text{ g} / \text{l}$, $\text{NaHCO}_3 = 0.196 \text{ g} / \text{l}$, $\text{MgCl}_2 = 5.072 \text{ g} / \text{l}$, $\text{CaCl}_2 = 1.147 \text{ g} / \text{l}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0.0286 \text{ g} / \text{l}$ の組成で調合したものをいう。

【0062】

また、純水透過係数 L_p とホウ素透過係数 P_b は、膜面で生じる濃度分極現象を考慮した以下の方法で得ることができる。たとえば、平膜で測定する場合は、参考文献 1 (M. タニグチ (M. Taniguchi) らによるジャーナル・オブ・メンブレン・サイエンス, 第 183 巻, 2000 年, p 259 - 267) などに示される平膜セルによって模擬海水の透過流束と阻止性能を測定し、以下の式によって L_p , P_b を算出する。

$$J_v = L_p (P - \Delta \pi)$$

$$J_s = P (C_m - C_p)$$

$$J_{sb} = P_b (C_{mb} - C_{pb})$$

$$= (C_m) - (C_p)$$

$$(C_m - C_p) / (C_f - C_p) = \exp(J_v / k)$$

$$(C_{mb} - C_p) / (C_{fb} - C_{pb}) = \exp(J_v / k_b)$$

J_v : 純水透過流束 [$\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s}$]

J_s : TDS 透過流束 [$\text{kg} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$]

J_{sb} : ホウ素透過流束 [$\text{kg} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$]

L_p : 純水透過係数 [$\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$]

P : TDS 透過係数 [m / s]

P_b : ホウ素透過係数 [m / s]

$()$: TDS 浸透圧 [Pa]

$\Delta \pi$: 浸透圧差 [Pa]

P : 操作圧力差 [Pa]

C_m : TDS 原水膜面濃度 [kg / m^3]

C_f : TDS 原水バルク濃度 [kg / m^3]

C_p : TDS 透過水濃度「 kg / m^3 」

C_{mb} : ホウ素原水膜面濃度 [kg / m^3]

C_{fb} : ホウ素原水バルク濃度 [kg / m^3]

C_{pb} : ホウ素透過水濃度「 kg / m^3 」

k : TDS 物質移動係数 [m / s]

k_b : ホウ素物質移動係数 [m / s]

【0063】

ここで、浸透圧 $\Delta \pi$ は、参考文献 1 や参考文献 2 (M. タニグチ (M. Taniguchi) らによる AICHE ジャーナル, 第 46 巻, 2000 年, p 1967 - 1973) に示されるいわゆる「三宅の式」によって知ることができる。TDS 物質移動係数 k は、評価セルによって決められる値であるが、参考文献 2 に示されている浸透圧法もしくは流速変化法によって膜面流量 Q [m^3 / s] もしくは膜面流速 u [m / s] の関数として得ることができる。

【0064】

参考文献 1 に示されている平膜セルの場合、

$$k = 1.63 \times 10^{-3} \cdot Q^{0.4053}$$

である。つづいて、ホウ素の物質移動係数 k_b であるが、これも同文献に示されるように

10

20

30

40

50

$$k / k_b = (D / D_b)^{0.75}$$

D : TDS 拡散係数 [m² / s]

D_b : ホウ素拡散係数 [m² / s]

から算出することができる。

【0065】

したがって、上記の式から未知数 L_p , P , P_b , C_m , C_{m b} を算出することができる。膜エレメントの場合は、参考文献 2 に示されているように、膜エレメントの長さ方向に積分しながら L_p , P をフィッティングによって算出することができる。

【0066】

本発明における第一の半透膜として適したこのような高いホウ素阻止性能を得られる複合半透膜を得るためには、たとえば、内部や表面に脂肪族アシル基を存在させる方法を挙げることができ、たとえば実質的に分離性能を有さない微多孔性支持膜上に実質的にイオン等の分離性能を有する分離機能層を設け、その分離機能層の内部および/または表面に脂肪族アシル基を存在せしめる。脂肪族アシル基は結合によって分離機能層中もしくは分離機能層表面に存在していればよい。

【0067】

脂肪族アシル基を分離機能層に存在させる方法は特に限定されるものではなく、たとえば、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重縮合により形成された分離機能層の表面に脂肪族酸ハロゲン化物溶液を接触させたり、多官能アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化物との界面重縮合の際に脂肪族酸ハロゲン化物を共存させることで、分離機能層中に共有結合によって存在せしめればよい。

【0068】

すなわち、微多孔性支持膜上にポリアミド分離機能層を形成するにあたり、そのポリアミド分離機能層を、多官能アミン水溶液と、多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液と、これとは異なる炭素数が 1 ~ 4 の範囲内の脂肪族酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液とを微多孔性支持膜上で接触させ界面重縮合させることでなるものとしたり、ポリアミド分離機能層を、多官能アミン水溶液と、多官能酸ハロゲン化物およびこれとは異なる炭素数が 1 ~ 4 の範囲内の脂肪族酸ハロゲン化物を含有する有機溶媒溶液とを微多孔性支持膜上で接触させ界面重縮合させてなるものとするればよい。

【0069】

その場合、本発明において用いられる脂肪族酸ハロゲン化物は、通常炭素数 1 ~ 4 を有するが、好ましくは炭素数 2 ~ 4 である。炭素数が多くなるに従って、立体障害によって脂肪族酸ハロゲン化物の反応性が低下したり、多官能酸ハロゲン化物の反応点への接近が困難になり円滑な膜形成が妨げられたりするため、膜の性能が低下する。

【0070】

かかる脂肪族酸ハロゲン化物としては、メタンスルホニルクロリド、アセチルクロリド、プロピオニルクロリド、ブチルクロリド、オキサリルクロリド、マロン酸ジクロリド、コハク酸ジクロリド、マレイン酸ジクロリド、フマル酸ジクロリド、クロロスルホニルアセチルクロリド、N , N - ジメチルアミノカルボニルクロリドなどが挙げられる。これらは単独でも 2 種以上を同時に使用しても良いが、膜を緻密構造にでき、かつ、透水性をあまり低下させないバランスのとれたものとしてオキサリルクロリドを主成分とすることが好ましい。

【0071】

そして、微多孔性支持膜を含む支持体は、実質的には分離性能を有さない層であり、実質的に分離性能を有する架橋ポリアミドの分離機能層に機械的強度を与えるために設けられるもので、布帛や不織布などの基材上に微多孔性支持膜を形成したものが用いられる。

【0072】

また、半透膜に使用される支持体としては、布帛により強化されたポリスルホン微多孔性支持膜を例示することができる。微多孔性支持膜は、実質的には分離性能を有さない層

10

20

30

40

50

で、実質的に分離性能を有する機能層に機械的強度を与えるために用いられるものであり、均一で微細な孔あるいは片面からもう一方の面まで徐々に大きな微細な孔をもっていて、その微細孔の大きさはその片面の表面が100nm以下であるような構造の支持膜が好ましい。上記の微多孔性支持膜は、ミリポア社製”ミリポアフィルターVSWP”(商品名)や、東洋濾紙社製”ウルトラフィルターUK10”(商品名)のような各種市販材料から選択することもできるが、通常は、”オフィス・オブ・セイリーン・ウォーター・リサーチ・アンド・ディベロップメント・プログレス・レポート”No.359(1968)に記載された方法に従って製造できる。その素材にはポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル、酢酸セルロース、硝酸セルロースやポリ塩化ビニル等のホモポリマーあるいはブレンドしたものが通常使用されるが、化学的、機械的、熱的に安定性の高い、ポリスルホンを使用するのが好ましい。例えば、上記ポリスルホンのジメチルホルムアミド(DMF)溶液を密に織ったポリエステル布あるいは不織布の上に一定の厚さに注型し、それをドデシル硫酸ソーダ0.5重量%およびDMF2重量%を含む水溶液中で湿式凝固させることによって、表面の大部分が直径数10nm以下の微細な孔を有した微多孔性支持膜が得られる。微多孔性支持膜の素材としては、ポリスルホン以外にポリアミドやポリエステルも好ましく用いられる。

10

【0073】

本発明はさらに図2～図4に示すような装置で変更実施することができる。ただし、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

【0074】

20

図2は、エネルギー回収手段9によって回収されるエネルギーを供給水の昇圧ポンプのエネルギーに活用した装置の例を示すもので、図1におけるエネルギー回収手段9と昇圧ポンプ11とが一体化している。この構成により、第一の半透膜ユニット5の透過水を無動力で昇圧して第二の半透膜ユニット12に供給することが可能となり、回収エネルギーを余らせることなく活用できる。なお、その他のフローについては、図1の装置と同じである。また、図示していないが、本発明においては最終段の半透膜ユニットの濃縮水の圧力エネルギーが最も大きいいため、このエネルギーも回収して再使用することが好ましい。

【0075】

図3は、第二の半透膜ユニットを2バンク構成にして第二の半透膜ユニット第一バンク12の後段にその濃縮水(第一バンク濃縮水16)を処理する第二の半透膜ユニット第二バンク21を設けたものである。ここでは、第一バンクの半透膜と第二バンクの構成を変えることで、より高濃度になった第二バンクでの処理を効率的に実施することが可能となる。しかし、このような構成であっても、第二の半透膜ユニットへの供給水のpHが9.5以上で回収率90%(すなわち、濃縮倍率は約10倍)以上であると、局所的なスケール析出が生じやすくなるため、第二の半透膜ユニットでは回収率を90%以下にすることが好ましい。さらに確実にスケール析出を防止する観点からは、第二の半透膜ユニットの回収率を85%以下にすることが好ましい。これによって、本装置の全体の回収率は、30～40%とすることができる。なお、図3のその他のフローについては、図1の装置と同じである。

30

【0076】

40

図4は、第一の半透膜ユニット5の透過水6に背圧バルブ24を設けたものである。回収率は、基本的には濃縮水バルブやポンプ圧力の制御により調整することが一般的であるが、このように構成することで、高圧ポンプ4の出力を変えずに第一の半透膜5に作用する圧力を調節することができる。さらに、第二半透膜ユニットや第三の半透膜ユニットの透過水に背圧をかけることも好ましい。なお、図4のその他のフローについては、図1の装置と同じである。

【実施例】

【0077】

透過水及び供給水中の総塩濃度は、各液の電気伝導度を電気伝導度計(横川電機製SC82)によって測定し、あらかじめ模擬海水で測定した模擬海水濃度と電気伝導度との関

50

係式から求めた。また、供給水や透過水中のホウ素濃度および陽イオン (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 濃度の測定はICP発光分析装置 (日立製作所製 P-4010) で行い、陰イオン (Cl^- , SO_4^{2-}) の濃度はイオンクロマトグラフ (日本ダイオネクス製 DX-210) で測定した。また、pH測定は横川電機製 PH82 を用いて測定した。

【0078】

実施例において使用した繊維補強ポリスルホン支持体 (限外濾過膜) は、以下の手法により製造した。

【0079】

タテ30cmヨコ20cmの大きさのポリエステル繊維からなる湿式不織布 (単繊維度0.5および1.5デシテックスの混織、通気度 $0.7 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 、平均孔径 $7 \mu\text{m}$ 以下) をガラス板上に固定し、その上にポリスルホン (ユニオン・カーバイト社製の Udel (登録商標) - P3500) の15重量%ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液を $200 \mu\text{m}$ の厚みで室温 (20) でキャストし、ただちに純水中に室温で浸漬して5分間放置することによって繊維補強ポリスルホン支持体 (以下FR-PS支持体と略す) を作製した。得られたFR-PS支持体 (厚さ $210 \sim 215 \mu\text{m}$) の透過流束は、圧力 0.1 MPa 、温度25 で測定して $1.7 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ であった。

【0080】

このようにして得られたFR-PS支持体を、m-フェニレンジアミン3.4重量%水溶液中に2分間浸漬し、該支持体を垂直方向にゆっくりと引き上げ、エアーノズルから窒素を吹き付け支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた。その後、トリメシン酸クロリド0.15重量%とオキサリルクロリド0.030重量%の組成で調製した多官能芳香族酸ハロゲン化物および脂肪族酸ハロゲン化物のn-デカン混合溶液を、表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置してから、膜を垂直に1分間保持して液切りした。続いて風乾にてデカン溶媒を蒸発させ、水道水で膜中の残存薬液を流水洗浄した。その後、90の熱水で2分間洗浄し、pH7に調整した $200 \text{ mg} / \text{l}$ 次亜塩素酸ナトリウム水溶液中に2分間浸漬してから、 $1,000 \text{ mg} / \text{l}$ 亜硫酸水素ナトリウム水溶液中に浸漬した。さらに、この膜を95の熱水で2分間再洗浄した。

【0081】

この複合半透膜を、M. タニグチ (M. Taniguchi) らによるジャーナル・オブ・メンブレン・サイエンス (Journal of Membrane Science), 第183巻, 2000年, p259-267に示される平膜セルを用いて、供給圧力 5.5 MPa 、25、pH7.0、全溶質濃度3.5重量%の模擬海水 (ホウ素濃度 $4.5 \text{ mg} / \text{l}$) を用いて流量 $3.5 \text{ l} / \text{分}$ で評価したところ、膜透過流束は $0.67 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ 、透過水TDS濃度は63ppm、透過水ホウ素濃度は $0.28 \text{ mg} / \text{l}$ であった。この複合半透膜の純水透過係数 $L_p = 3.69 \times 10^{-12} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、ホウ素透過係数 $P_b = 368 \times 10^{-9} \text{ m} / \text{s}$ であり、純水透過係数が大きく、ホウ素透過係数が小さい海水淡水化に適した半透膜となった (この膜をUTC-Aという)。

【0082】

また、東レ (株) 製SU-810膜エレメントに使用されている平膜を同様に評価したところ、 g / l であった。この複合半透膜の純水透過係数 $L_p = 4.02 \times 10^{-12} \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、ホウ素透過係数 $P_b = 543 \times 10^{-9} \text{ m} / \text{s}$ となり、UTC-Aに比べて、純水透過係数、ホウ素透過係数ともに大きな値を得た。

【0083】

続いて、得られた膜 (UTC-A) を用いて図5に示す膜エレメント (直径10cm、全長1m) を作製した。(以下、この膜エレメントをSU-Aという。) つづいて、図6に示すフローの評価装置 (以下、装置Aという) を構成した。

【0084】

装置Aは、原水タンク33、高圧ポンプ4、第一の半透膜ユニット5、昇圧ポンプ11、第二の半透膜ユニット12、第二の半透膜ユニット (第二バンク) 21などから構成さ

10

20

30

40

50

れ、高圧ポンプ4はインバーターで出力制御され、昇圧ポンプ11の出力は無調節だが、実質的には圧力調節バルブ40で制御される。第一の半透膜ユニット5の透過水6の流量は第一の半透膜ユニット濃縮水バルブ19とによって調節することができ、第二の半透膜ユニットの透過水流量は、圧力調節バルブ40と背圧バルブ42によって調節することができるものである。また、第一の半透膜ユニット5としては、直径10cm、全長1mの膜エレメントを6本直列に接続したもの2並列、第二の半透膜ユニット(第一バンク)12としては、直径10cm、全長1mの膜エレメントを2本直列に接続したもの2並列、第二の半透膜ユニット(第二バンク)21としては、直径10cm、全長1mの膜エレメントを2本直列に接続したもの1列という構成になっている。

【0085】

<比較例1>

装置Aを用いて、東レ(株)愛媛工場の近傍の海水を前処理して濁質分を除去した上で、東レ(株)製SU-820を6本直列接続したユニットを通して濃縮し、40に加温、pH8.0に調整した、全溶質濃度4.5重量%の塩水(ホウ素濃度5.4mg/l)を、流量60m³/日、第一の半透膜ユニット用膜エレメントとして東レ(株)製SU-810、第二の半透膜ユニット用膜エレメントとして東レ(株)製SU-710を用い、第一の半透膜ユニットの回収率40%、第二の半透膜ユニットの回収率85%、透過水22の流量21.7m³/日で運転させた。このとき、透過水ホウ素濃度を測定しながら、透過水ホウ素濃度が1mg/lとなるように第二のアルカリ添加手段10によってpHを調節した。1時間運転後における第二の半透膜ユニットの濃縮水(還流水)のホウ素濃度は7.3mg/lとなり、原水濃度5.4mg/lよりも大きく、還流に適しなかった。このとき、 $r_1 = 71.1\%$ 、 $r_2 = 78.4\%$ で(1)式を満足していなかった。また、目標透過水ホウ素濃度 $C_p = 1\text{mg/l}$ としたとき(2)式を満足したが、 $C_p = 0.5\text{mg/l}$ とすると(2)式を満足しなかった。なお、透過水22の総塩濃度は54ppm、第二の半透膜ユニットの原水6のpHは9.6であった。

【0086】

<実施例1>

第一の半透膜ユニットの回収率43%、第二の半透膜ユニットの回収率75%、透過水22の流量21.7m³/日とする他は比較例1と同じ構成、同じ条件で運転させた結果、第二の半透膜ユニットの濃縮水(還流水)のホウ素濃度は4.1mg/lとなり、原水濃度5.4mg/lよりも小さく、還流に適していた。このとき、 $r_1 = 73.1\%$ 、 $r_2 = 65.9\%$ で(1)式を満足していた。また、目標透過水ホウ素濃度 $C_p = 1\text{mg/l}$ としたとき(2)式を満足したが、 $C_p = 0.5\text{mg/l}$ とすると(2)式を満足しなかった。なお、透過水22の総塩濃度は27ppm、第二の半透膜ユニットの原水6のpHは9.3であった。

【0087】

<実施例2>

第一の半透膜ユニット用膜エレメントとしてSU-Aを用いる他は比較例1と同じ構成、同じ条件で運転した結果、第二の半透膜ユニットの濃縮水(還流水)のホウ素濃度は4.0mg/lとなり、原水濃度5.4mg/lよりも小さく、還流に適していた。このとき、 $r_1 = 78.1\%$ 、 $r_2 = 63.4\%$ で(1)式を満足していた。また、目標透過水ホウ素濃度 $C_p = 1\text{mg/l}$ としたとき(2)式を満足したが、 $C_p = 0.5\text{mg/l}$ とすると(2)式を満足しなかった。なお、透過水22の総塩濃度は59ppm、第二の半透膜ユニットの原水6のpHは9.2であった。

【0088】

<比較例2>

透過水ホウ素濃度が0.5mg/lとなるように第二のアルカリ手段10によってpH調整した他は実施例2と同じ構成、同じ条件で運転した結果、第二の半透膜ユニットの濃縮水(還流水)のホウ素濃度は7.2mg/lとなり、原水濃度5.4mg/lよりも大きく、還流に適しなかった。このとき、 $r_1 = 79.3\%$ 、 $r_2 = 88.5\%$ で(1)式を

10

20

30

40

50

満足していなかった。また、目標透過水ホウ素濃度 $C_p = 1 \text{ mg/l}$ としたときも $C_p = 0.5 \text{ mg/l}$ としたときも(2)式を満足した。なお、透過水 22 の総塩濃度は 84 ppm 、第二の半透膜ユニットの原水 6 の pH は 10.0 であった。

【0089】

<実施例 3>

第一の半透膜ユニットの回収率 43% 、第二の半透膜ユニットの回収率 75% 、透過水 22 の流量 $21.7 \text{ m}^3/\text{日}$ とする他は比較例 2 と同じ構成、同じ条件で運転させた結果、第二の半透膜ユニットの濃縮水(還流水)のホウ素濃度は 3.9 mg/l となり、原水濃度 5.4 mg/l よりも小さく、還流に適していた。このとき、 $r_1 = 79.9\%$ 、 $r_2 = 88.1\%$ で(1)式を満足していた。また、目標透過水ホウ素濃度 $C_p = 1 \text{ mg/l}$ としたときも $C_p = 0.5 \text{ mg/l}$ としたときも(2)式を満足した。なお、透過水 22 の総塩濃度は 44 ppm 、第二の半透膜ユニットの原水 6 の pH は 9.7 であった。

10

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図 1】本発明に係る半透膜装置の一実施態様を示す概略フロー図である。

【図 2】本発明に係る半透膜装置の他の実施態様を示す概略フロー図である。

【図 3】本発明に係る半透膜装置の他の実施態様を示す概略フロー図である。

【図 4】本発明に係る半透膜装置の他の実施態様を示す概略フロー図である。

【図 5】本発明に係る半透膜装置に用いる半透膜エレメントの一例である。

【図 6】実施例で使用した半透膜ユニット評価装置のフロー図である。

20

【符号の説明】

【0091】

1：原水

2：前処理

3：第一のアルカリ添加手段

4：高圧ポンプ

5：第一の半透膜ユニット

6：第二の半透膜ユニット原水

7：中間水タンク

8：第一の半透膜ユニット濃縮水

30

9：エネルギー回収手段

10：第二のアルカリ添加手段

11：昇圧ポンプ

12：第二の半透膜ユニット

13：第二の半透膜ユニット透過水

14：酸添加手段

15：生産水タンク

16：第二の半透膜ユニット濃縮水

17：第二の半透膜ユニット濃縮水還流バルブ

18：第二の半透膜ユニット濃縮水排水バルブ

40

19：第一の半透膜ユニット濃縮水バルブ

20：第一の半透膜ユニット透過水バイパスバルブ

21：第二の半透膜ユニット(第二バンク)

22：第二の半透膜ユニット透過水(第二バンク)

23：第二の半透膜ユニット濃縮水(第二バンク)

24：背圧バルブ

25：原水

26：濃縮水

27：透過水

28：シール材

50

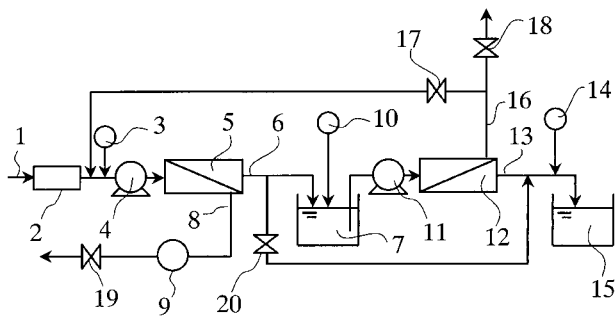
- 29 : 中心パイプ
- 30 : 半透膜
- 31 : 原水流路材
- 32 : 透過水流路材
- 33 : 原水タンク
- 34 : 原水圧力計
- 35 : 濃縮水圧力計
- 36 : 第一透過水圧力計
- 37 : 第二供給水圧力計
- 38 : 第二透過水圧力計
- 39 : 第二濃縮水圧力計
- 40 : 圧力調整バルブ
- 41 : バイパスバルブ
- 42 : 透過水背圧バルブ

【産業上の利用可能性】

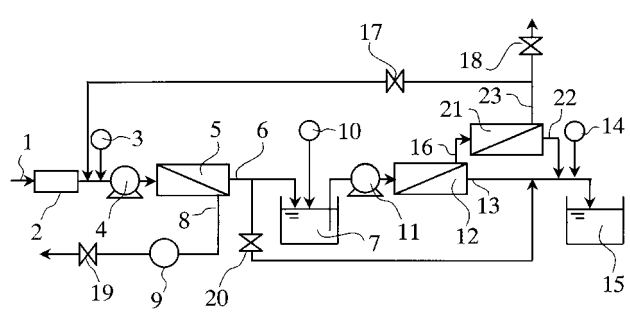
【0092】

本発明の半透膜装置の運転方法は、高い水質、とくに高度にホウ素を除去した淡水の製造を可能にする。

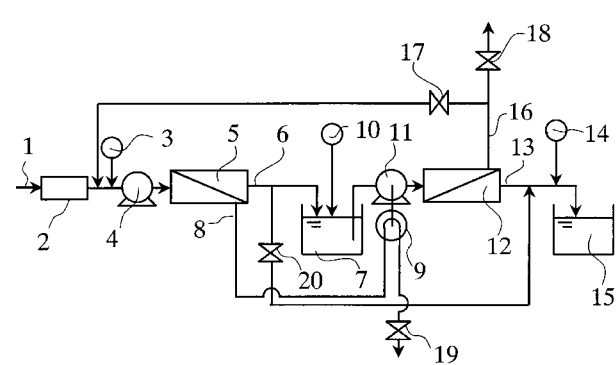
【図1】



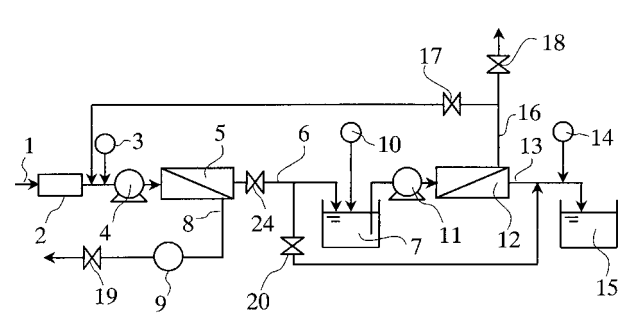
【図3】



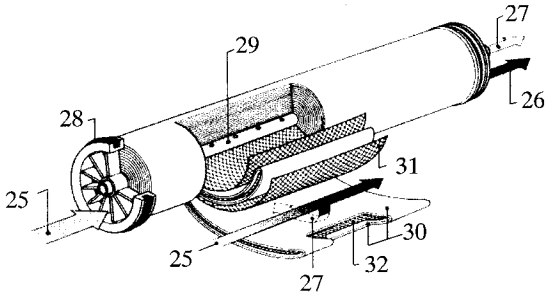
【図2】



【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】

