

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4798644号
(P4798644)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月12日(2011.8.12)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 61/10 (2006.01)

B O 1 D 61/10

B O 1 D 61/04 (2006.01)

B O 1 D 61/04

B O 1 D 65/08 (2006.01)

B O 1 D 65/08

C O 2 F 1/44 (2006.01)

C O 2 F 1/44

J

C O 2 F 5/00 (2006.01)

C O 2 F 1/44

H

請求項の数 4 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-7302 (P2001-7302)
 (22) 出願日 平成13年1月16日 (2001.1.16)
 (65) 公開番号 特開2002-210335 (P2002-210335A)
 (43) 公開日 平成14年7月30日 (2002.7.30)
 審査請求日 平成19年7月30日 (2007.7.30)

(73) 特許権者 000004400
 オルガノ株式会社
 東京都江東区新砂1丁目2番8号
 (74) 代理人 100098682
 弁理士 赤塚 賢次
 (74) 代理人 100071663
 弁理士 福田 保夫
 (72) 発明者 田辺 円
 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
 ノ株式会社内

審査官 三崎 仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 逆浸透膜を用いる脱塩方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の逆浸透膜モジュールを組み合わせてなり、前段の逆浸透膜モジュールから排出される濃縮液を後段の逆浸透膜モジュールの被処理液とする逆浸透膜モジュール集合体の被処理液入口から 0.01 ~ 10 mg/l のカルシウムと 100 ~ 1000 mg/l のフッ化物イオンを含有するか、又は 10 ~ 800 mg/l のカルシウムと 10 ~ 300 mg/l のフッ化物イオンを含有する被処理液を流入させると共に、濃縮液出口から濃縮液を排出させ、脱塩液出口から脱塩液を得る脱塩工程と、

流路切替えにより、前記逆浸透膜モジュール集合体を構成する逆浸透膜モジュールのうち、前記濃縮液出口側の逆浸透膜モジュールの被処理液入口から被処理液を流入し、前記濃縮液出口側の逆浸透膜モジュールの濃縮液出口から中間濃縮液を排出し、次いで前記被処理液入口側の逆浸透膜モジュールの被処理液入口から該中間濃縮液を流入し、前記被処理液入口側の逆浸透膜モジュールの濃縮液出口から濃縮液を排出すると共に、前記脱塩液出口より脱塩液を得、該脱塩工程における濃縮液出口側の逆浸透膜モジュールの膜面に析出したフッ化カルシウムを溶解する逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程と、を交互に行うことを特徴とする逆浸透膜を用いる脱塩方法。

【請求項 2】

前記複数は 2 つであることを特徴とする請求項 1 記載の逆浸透膜を用いる脱塩方法。

【請求項 3】

10

20

更に、被処理液にスケール防止剤を添加することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の逆浸透膜を用いる脱塩方法。

【請求項 4】

更に、被処理液の pH を 2 . 0 ~ 6 . 5 に調整することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の逆浸透膜を用いる脱塩方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、逆浸透膜を用いる脱塩方法及び脱塩装置に関するものであり、例えば、海水淡水化工業用水、半導体デバイス製造工程で使用される洗浄用超純水、ボイラ給水、又は医薬製造に用いる注射用水の製造装置において使用されるか、あるいは該製造装置が排出する脱塩排水の脱塩処理において使用される、逆浸透膜を用いる脱塩装置及び脱塩方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

逆浸透膜を用いた脱塩装置は、海水淡水化やかん水の淡水化に限らず、下排水の脱塩再利用や食塩工業などにおける有価物の濃縮等、さまざまな分野で使用されており、さらには、半導体デバイス製造工程で使用される洗浄用超純水の製造装置から排出される脱塩排水の脱塩処理に用いられている。

【0003】

従来の被処理水の脱塩処理を行う逆浸透膜モジュールは、図 1 1 に示すように、被処理水は被処理水供給配管 5 4 を流通し、不図示の流入ポートから逆浸透膜モジュール 5 0 の被処理水側 5 3 に流入し、不図示の流出ポートへ流通するとともに、一部が逆浸透膜 5 1 を透過して、脱塩水となる。生成した脱塩水は、脱塩水流出配管 5 6 から取出され、洗浄用超純水の原水等として利用されるとともに、濃縮された被処理水は、濃縮液として、濃縮液流出配管 5 5 から取出される。

【0004】

また、従来の逆浸透膜モジュールを組み合わせる逆浸透膜モジュール集合体は、例えば、図 1 2 に示すように、前段に並列接続された 2 台の逆浸透膜モジュール 6 0 a、6 0 b と、後段の逆浸透膜モジュール 6 0 c とから構成される。まず、被処理水は分岐して前段の逆浸透膜モジュール 6 0 a、6 0 b の被処理水側 6 3 a、6 3 b にそれぞれ流入し、不図示の流出ポートへ流通するとともに、一部が逆浸透膜 6 1 a、6 1 b を透過して、それぞれ脱塩水となる。一方、濃縮された被処理水は、濃縮液として取出され、それぞれ取出された濃縮液は合流して後段の逆浸透膜モジュール 6 0 c の被処理水側 6 3 c に流入し、不図示の流出ポートへ流通するとともに、一部が逆浸透膜 6 1 c を透過して脱塩水となる。生成した脱塩水は、前段の 2 台の逆浸透膜モジュール 6 0 a、6 0 b から得られた脱塩水と合流して、洗浄用超純水の原水等として利用されるとともに、濃縮された被処理水は、濃縮水として取り出される。このような逆浸透膜モジュール集合体 6 0 を使用すれば、処理量を増大できると共に、水の利用率を高めることができる。

【0005】

しかしながら、このような逆浸透膜モジュール 5 0 や逆浸透膜モジュール集合体 6 0 では、長期間の運転により、シリカや炭酸カルシウム等のスケールが逆浸透膜 5 1 の膜表面に形成され、塩除去率の低下、透過水量の低下など脱塩性能の低下をもたらす。従来から、このような膜面上のスケールを除去するために、酸洗浄や、アルカリ洗浄等の薬品洗浄が行われてきた。しかし、薬品洗浄を実施するためには、逆浸透膜を用いた脱塩装置の運転を停止する必要があるほか、薬品貯槽、薬品供給ポンプ、薬品供給配管系、薬品廃水処理系を必要とするため、これらの薬品洗浄設備コスト負担も大きいという問題がある。そこで、長期間運転しても、逆浸透膜の膜面が汚染することがなく、常設の薬品洗浄設備を要することのない逆浸透膜を用いる脱塩装置が望まれていた。

【 0 0 0 6 】

一方、半導体デバイス製造工場の洗浄工程から排出される排水、例えば、300mg/l程度のカルシウムと10mg/l程度のフッ化物イオンを含有する排水、あるいは半導体デバイス製造工場から排出される、冷却水系からの1mg/l程度のカルシウムが混入した数百mg/lのフッ化物イオンを含有する排水は、難溶性のフッ化カルシウムが膜面に析出し、急激な透過水量の低下を生じることから、逆浸透膜を用いる脱塩装置により脱塩処理することは困難であった。従って、従来、前者の排水は、河川や海洋に直接放流するか、下水道設備を経由して放流されており、後者の排水は、多量の石灰などのカルシウム化合物を投入してフッ素を凝集処理した後、放流されていた。このような処理方法は、環境保護の観点から好ましいことではない。そこで、これら半導体デバイス製造工場が発生する排水など、従来河川や海洋へ放流していた廃水も、逆浸透膜装置などの回収処理装置を設置して処理した後、再利用することが求められている。

10

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、長期間運転しても、スケールによる逆浸透膜の膜面の汚染が無いため、脱塩率の低下や透過水量の低下がなく、更には、上記した半導体デバイス製造工場の排水など、従来河川や海洋へ放流していた排水を回収再利用することを可能にする逆浸透膜を用いる脱塩装置及びこれを用いた脱塩方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

20

かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、逆浸透膜モジュール（以下、単に「RO」とも言う。）の膜面上のスケール汚染は、膜表面の流体の塩濃度が高い場合に生じ易いこと、また、高い塩濃度の液に暴露して膜面が汚染されても、その後、当該汚染部分を低い塩濃度の液に暴露すれば、汚染物質は再溶解して膜面から除去されること、従って、膜面を高濃度の液と低濃度の液に交互に暴露すれば、長期間運転しても、膜面の汚染による脱塩率の低下及び透過水量の低下がないことなどを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明は、複数の逆浸透膜モジュールを組み合わせてなり、前段の逆浸透膜モジュールから排出される濃縮液を後段の逆浸透膜モジュールの被処理液とする逆浸透膜モジュール集合体の被処理液入口から0.01～10mg/lのカルシウムと100～1000mg/lのフッ化物イオンを含有するか、又は10～800mg/lのカルシウムと10～300mg/lのフッ化物イオンを含有する被処理液を流入させると共に、濃縮液出口から濃縮液を排出させ、脱塩液出口から脱塩液を得る脱塩工程と、流路切替えにより、前記逆浸透膜モジュール集合体を構成する逆浸透膜モジュールのうち、前記濃縮液出口側の逆浸透膜モジュールの被処理液入口から被処理液を流入し、前記濃縮液出口側の逆浸透膜モジュールの濃縮液出口から中間濃縮液を排出し、次いで前記被処理液入口側の逆浸透膜モジュールの被処理液入口から該中間濃縮液を流入し、前記被処理液入口側の逆浸透膜モジュールの濃縮液出口から濃縮液を排出すると共に、前記脱塩液出口より脱塩液を得、該脱塩工程における濃縮液出口側の逆浸透膜モジュールの膜面に析出したフッ化カルシウムを溶解する逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程と、を交互に行う逆浸透膜を用いる脱塩方法を提供するものである。かかる構成とすることにより、長期間運転しても、膜面の汚染による脱塩率の低下及び透過水量の低下がなく、さらには、流路切替え工程を頻繁に行うことにより、従来、河川や海洋に放流していた程の不純物を高濃度で含む廃水、例えば、半導体デバイス製造工場の洗浄廃水を回収再利用することが可能となる。

30

40

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明の第1の実施の形態にかかる逆浸透膜を用いる脱塩装置20を図1を参照して説明する。逆浸透膜を用いる脱塩装置20は、被処理水を流入させる被処理水入口ポート4aと、濃縮水を排出させる濃縮水出口ポート5aと、脱塩水を流出させる脱塩水出口ポート

50

6 aを備えた逆浸透膜モジュール10 aと、被処理水入口ポート4 aを濃縮水出口ポートに切替え、且つ濃縮水出口ポート5 aを被処理液入口に切替える流路切替え手段を有する配管構造と、被処理水のpHを2.0~6.5に調整するためのpH調整手段8 aと、スケール防止剤添加手段9 aを備える。流路切替え手段を有する配管構造は、被処理水供給配管12、濃縮水排出配管17、及び配管14の連結箇所三方弁7 aを配設し、被処理水供給配管13、濃縮水排出配管18、及び配管15の連結箇所三方弁7 bを配設する構造である。三方弁7 a及び三方弁7 bは、後述する被処理水の脱塩方法において、流路切替え手段としての働きをするが、流路切替え手段は、三方弁に限定されるものではない。

【0016】

逆浸透膜モジュール10 aとしては、例えば、逆浸透膜3 aの膜面上の被処理水の流れ方向と、透過水の流れ方向とが直交する方式のものが挙げられる。逆浸透膜モジュール10 aは逆浸透膜と支持構造物から構成され、例えば、中空糸型、のり巻型、平板型、管状型などの公知のものが使用できる。逆浸透膜3 aとしては、特に制限されず、酢酸セルロース系非対称膜、合成高分子系複合膜など、公知の逆浸透膜を用いることができる。支持構造物はその内部に逆浸透膜3 aを納める圧力容器であって、前述の被処理水入口ポート、濃縮水出口ポート、脱塩水出口ポートをそれぞれ具備している。

【0017】

また、被処理水のpHを2.0~6.5に調整するためのpH調整手段8 aは、塩酸、硝酸、硫酸など酸性溶液を添加するポンプ、酸性溶液貯槽で構成され、必要に応じて、pH計と調節計とを用いて一定のpHを維持する制御系を設けてもよい。図1中、pH調整手段8 aは、配管81を介して被処理水供給配管11に接続されるが、これに限定されず、被処理水供給配管12、13及び配管14、15のいずれの配管に接続されるものであってもよい。また、本発明の逆浸透膜を用いる脱塩装置は、このpH調整手段8 aが省略されていてもよい。

【0018】

被処理液にスケール防止剤を添加するためのスケール防止剤添加手段9 aは、スケール防止剤を添加するポンプ、スケール防止剤貯槽で構成され、流量計と調節計とを用いて一定のスケール防止剤濃度を維持する制御系を設けてもよい。また、添加するスケール防止剤としては、特に制限されないが、ヘキサメタリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、及びホスホン酸系化合物等のリン系分散剤；ポリアクリル酸ナトリウム等のアクリル酸系分散剤、マレイン酸系（共）重合体、スルホン酸系（共）重合体などの有機高分子化合物；EDTA（エチレンジアミンテトラ酢酸）、グルコン酸、クエン酸などのキレート剤から任意に選択することができる。スケール防止剤の注入方法及び注入量は特に制限されず、適宜決定される。図1中、スケール防止剤添加手段9 aは、配管91を介して被処理水供給配管11に接続されるが、これに限定されず、被処理水供給配管12、13及び配管14、15のいずれの配管に接続されるものであってもよい。また、本発明の逆浸透膜を用いる脱塩装置は、このスケール防止剤添加手段9 aが省略されていてもよい。

【0019】

次いで、脱塩装置20を用いる脱塩方法を以下に示す。ここでは、三方弁7 aにより、被処理水供給配管12と配管14とを連通し、且つ三方弁7 bにより、配管15と配管18とを連通させて行う脱塩工程についてまず述べる。脱塩工程において、被処理水は、必要に応じて、pH調整又はスケール防止剤が添加され、被処理水供給配管11、配管12、配管14を順に流通し、ポート4 aより逆浸透膜装置10 aの被処理水側1 aに流入する。流入した被処理水は、ポート5 aに向かって流通するとともに、濃縮水が、ポート5 aより排出され、脱塩水は、逆浸透膜装置10 aの脱塩水側2 aのポート6 aより得られる。得られた脱塩水は、例えば、半導体デバイス工場の洗浄用水である超純水の製造に用いる原水として、再利用することが可能である。

【0020】

上記の脱塩工程を長時間行うにつれて、逆浸透膜3 aのポート5 aの近傍部分がスケール

10

20

30

40

50

などにより汚染され、阻止率の低下、及び透過水量の低下が起こる。ここで、三方弁 7 a 及び 7 b を、三方弁 7 b により、被処理水供給配管 1 3 と配管 1 5 とを連通し、且つ三方弁 7 a により配管 1 4 と配管 1 7 とを連通させるよう切替えを行い、次いで、逆フロー脱塩工程を行う。逆フロー脱塩工程において、被処理水は、必要に応じて、pH 調整又はスケール防止剤が添加され、被処理水供給配管 1 3 を経て、配管 1 5 から被処理水入口となるポート 5 a より逆浸透膜装置 1 0 a の被処理水側 1 a に流入し、濃縮水が、濃縮水出口となるポート 4 a より排出される。該逆フロー脱塩工程により、逆浸透膜 3 a のポート 5 a の近傍の汚染された部分が塩濃度が低い被処理水に暴露されるため、逆浸透膜面上のシリカ、硬度成分及びその他の難溶性塩類等の汚染物や析出物が少しずつ再溶解し、汚染物や析出物が消滅し、阻止率及び透過水量が回復する。また、逆フロー脱塩工程を長時間行うにつれて、逆浸透膜 3 a のポート 4 a の近傍部分がスケールなどにより汚染され、阻止率の低下、及び透過水量の低下が起こる。そして、再度、さらに、流路切替えにより、脱塩工程に切り替え、以後これが繰り返される。

10

【0021】

上記脱塩工程から逆フロー脱塩工程への切替え、あるいは、逆フロー脱塩工程から脱塩工程への切替えは、どのような時期で行ってもよいが、塩濃度が高い液中で逆浸透膜面の汚染が進行することにより、阻止率や透過水量が所定の許容限界値まで低下するに要する時間 (t) と同等又はそれより短い時間で、低濃度の液中で阻止率や透過水量が回復するように行えば、常に、阻止率や透過水量を所定の許容限界値以上に維持しながら長時間連続運転できる点で好適である。この切替えは、阻止率や透過水流量の経時的低下を最小限に抑制するためには、できるだけ短い方が良く、例えば 15 分毎に行うこともできる。しかし、切替え時には、逆浸透膜装置の運転停止を伴い、このような頻繁な起動 - 停止は、逆浸透膜エレメントの接着部や膜面に対して物理的な損傷を生じさせ、透過水量が増加するものの、阻止率が使用には適さない程度まで著しく低下してしまう可能性があるため、エレメントの寿命を長く保つためには、切替えの頻度はできるだけ少ない方が望ましい。半導体デバイス製造工場の洗浄工程から排出される排水、例えば、300 mg/l 程度のカルシウムと 10 mg/l 程度のフッ化物イオンを含有する不純物イオンを高濃度で含む排水を処理する場合、1 日 ~ 180 日に 1 回といった範囲から、所望の阻止率、透過水量を維持するために必要な最低限の頻度を経験的に設定することが、エレメントの寿命を短縮することなく、阻止率及び透過水量の低下がほとんど生じることがなく、脱塩工程を継続することができ、好ましい。また、低濃度の液中で阻止率や透過水量が回復する時間が、上記 (t) 時間より長い場合であっても、酸性溶液の添加やスケール防止剤の添加により液中への再溶解を促進し、この回復時間を短縮できる。従って、難溶性塩類を含む被処理水をその溶解度以上、例えば、フッ化カルシウム塩を構成するフッ化物イオンとカルシウムイオンのイオン濃度積が 3.5×10^{-11} 以上となるような高い回収率で安定した脱塩処理が可能となる。

20

30

【0022】

第 1 の実施の形態の脱塩装置 20 および該脱塩装置を用いる脱塩方法によれば、長期間運転しても、膜面の汚染による阻止率の低下及び透過水量の低下がない脱塩装置とすることができ、さらには、河川や海洋に放流していた排水、例えば半導体デバイス工場の洗浄工程で発生する排水を高い回収率で回収し再利用することができる。さらに、スケール防止剤により、逆浸透膜の膜面へのスケール発生を防止することができ、さらなる長期間運転が可能な装置及び脱塩方法とすることができる。また、pH 調節手段により、スケール発生の原因となるカルシウムやシリカ由来の化合物の溶解性を高めて、スケールの発生を防止することができ、安定した連続運転が可能な脱塩装置及び脱塩方法とすることができる。

40

【0023】

本発明の第 2 の実施の形態にかかる脱塩装置を図 2 を参照して説明する。逆浸透膜モジュール集合体を用いる脱塩装置 30 は、逆浸透膜モジュール 10 b、10 c を直列に組み合わせ、被処理液を流入させる被処理液入口ポート 4 b と、濃縮液を排出させる濃縮

50

液出口ポート 5 c と、脱塩液を流出させる脱塩液出口ポート 6 b、6 c とを備える逆浸透膜モジュール集合体と、前記濃縮液出口側の逆浸透膜モジュール 10 c に被処理液を流入させ、且つ前記被処理液入口側の逆浸透膜モジュール 10 b から濃縮液を排出させるように流路を切替える、流路切り替え手段を有する配管構造と、被処理水の pH を 2.0 ~ 6.5 に調整するための pH 調整手段 8 b と、スケール防止剤添加手段 9 b を備える。

【0024】

流路切り替え手段を有する配管構造は、被処理水供給配管 101、被処理水供給配管 102 及び被処理水供給配管 103 の連結箇所に三方弁 7 c を、配管 104、配管 105 及び配管 119 の連結箇所に三方弁 7 d を、配管 114、配管 115 及び配管 119 の連結箇所に三方弁 7 e を、配管 116、配管 117 及び濃縮水排出配管 118 の連結箇所に三方弁 7 f を、それぞれ配設する構造である。三方弁 7 c、7 d、7 e 及び三方弁 7 f は、後述する被処理水の脱塩方法において、流路切り替え手段としての働きをするが、流路切り替え手段は、三方弁に限定されるものではない。

10

【0025】

逆浸透膜モジュール集合体は、複数の逆浸透膜モジュールを組み合わせる集合体であって、前段の逆浸透膜モジュールから排出される濃縮水を後段の逆浸透膜モジュールの被処理水とするものである。第 2 の実施の形態例で使用する逆浸透膜モジュール、pH 調整手段 8 b 及びスケール防止剤添加手段 9 b は、第 1 の実施の形態例で使用するものと同様であるので、その説明を省略する。

【0026】

20

脱塩装置 30 を用いる脱塩方法は、逆浸透膜モジュール集合体の被処理液入口ポート 4 b から被処理液を流入させると共に、濃縮液出口ポート 5 c から濃縮液を排出させ、脱塩液出口ポート 6 b、6 c から脱塩液を得る脱塩工程と、流路切り替えにより、前記逆浸透膜モジュール集合体を構成する逆浸透膜モジュールのうち、濃縮液出口側（後段）の逆浸透膜モジュール 10 c に被処理液を流入し、且つ前記被処理液入口側（前段）の逆浸透膜モジュール 10 b から濃縮液を排出すると共に、前記脱塩液出口ポート 6 b、6 c より脱塩液を得る逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程と、を交互に行う。

【0027】

脱塩工程は次のように行われる。まず、三方弁 7 c により被処理水供給配管 101 と被処理水供給配管 102 を、三方弁 7 d により配管 119 と配管 105 を、三方弁 7 e により配管 114 と配管 119 を、三方弁 7 f により配管 117 と濃縮水排出配管 118 を連通させる。次いで、被処理水は、必要に応じて、pH 調整又はスケール防止剤が添加され、被処理水供給配管 101、102、106 を順に流通し、ポート 4 b より逆浸透膜モジュール 10 b の被処理水側 1 b に流入する。流入した被処理水は、処理水出口となるポート 5 b に向かって流通するとともに、中間濃縮水がポート 5 b より排出され、脱塩水は、逆浸透膜モジュール 10 b の脱塩水側 2 b のポート 6 b から得られる。ポート 5 b より排出された中間濃縮水は、配管 111、114、119、105 及び 107 を順に流通し、ポート 4 c より逆浸透膜モジュール 10 c の被処理水側 1 c に流入する。流入した中間濃縮水（逆浸透膜モジュール 10 c の被処理水）は、処理水出口となるポート 5 c に向かって流通するとともに、濃縮水がポート 5 c より排出され、脱塩水は、逆浸透膜モジュール 10 c の脱塩水側 2 c のポート 6 c から得られる（以上の水の流れは図中、実線の矢印で示す。）。

30

40

【0028】

上記脱塩工程を長時間行うにつれて、後段側逆浸透膜モジュール 10 c の逆浸透膜 3 c がスケールなどにより汚染され、阻止率の低下、及び透過水量の低下が起こる。ここで、流路の切り替えを三方弁で行うことにより逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程に移行する。すなわち、三方弁 7 c により配管 101 と配管 103 を、三方弁 7 d により配管 119 と配管 104 を、三方弁 7 e により配管 115 と配管 119 を、三方弁 7 f により配管 116 と配管 118 を連通させる。この切り替えにより、後段側逆浸透膜モジュール 10 c は前段側となり、前段側逆浸透膜モジュール 10 b は後段側となる。すなわち、被処理水は、

50

必要に応じて、pH調整又はスケール防止剤が添加され、被処理水供給配管101、103、107を順に流通し、ポート4cより逆浸透膜モジュール10cの被処理水側1cに流入する。流入した被処理水は、処理水出口となるポート5cに向かって流通するとともに、中間濃縮水がポート5cより排出され、脱塩水は、逆浸透膜モジュール10cの脱塩水側2cのポート6cから得られる。ポート5cより排出された中間濃縮水は、配管112、115、119、104及び106を順に流通し、ポート4bより逆浸透膜モジュール10bの被処理水側1bに流入する。流入した中間濃縮水（逆浸透膜モジュール10bの被処理水）は、処理水出口となるポート5bに向かって流通するとともに、濃縮水がポート5bより排出され、脱塩水は、逆浸透膜モジュール10bの脱塩水側2bのポート6bから得られる（以上の水の流れは図中、破線の矢印で示す。）。

10

【0029】

逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程により、逆浸透膜モジュール10cの汚染された逆浸透膜3cが塩濃度が低い被処理水に暴露されるため、逆浸透膜面上のシリカ、硬度成分及びその他の難溶性塩類等の汚染物や析出物が少しずつ再溶解し、汚染物や析出物が消滅し、阻止率及び透過水量が回復する。また、逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程を長時間行うにつれて、今度は逆浸透膜モジュール10bの逆浸透膜3bがスケールなどにより汚染され、阻止率の低下、及び透過水量の低下が起こる。そして、再度、さらに、流路切替えにより、脱塩工程に切り替え、以後これが繰り返し行われる。

【0030】

上記脱塩工程から逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程への切替え、あるいは、逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程から脱塩工程への切替えは、第1の実施の形態例における切替え時期と同様に行えばよい。また、第2の実施の形態例により、逆浸透膜モジュール集合体を用いる脱塩装置及び脱塩方法においても、上記第1の実施の形態と同様の効果を奏することができる。

20

【0031】

本発明の逆浸透膜を用いる脱塩装置及び脱塩方法の被処理水としては、特に制限されず、井戸水、工業用水、海水などを挙げることができるが、本発明の逆浸透膜を用いる脱塩装置及び脱塩方法は、特に、半導体デバイス製造工程の洗浄排水の脱塩処理に好適に用いることができる。半導体デバイスの洗浄排水としては、0.01～10mg/lのカルシウムと100～1000mg/lのフッ化物イオンを含有する排水又は半導体デバイス製造工場から排出される10～800mg/lのカルシウムと10～300mg/lのフッ化物イオンを含有する水質のものを挙げることができる。

30

【0032】

【実施例】

本明細書中、実施例1、3及び4は本発明の参考例となるものである。

実施例1下記装置仕様及び運転条件において、pH調整手段8aとスケール防止剤添加手段9aを省略した以外は、図1と同様の構成の逆浸透膜モジュールを使用した。結果を図3及び図4に示す。図3は、運転日数に対する透過流束保持率（％）の変化を示す。透過流束保持率（％）は操作圧力と水温の補正をした透過水流量を初期の透過水流量で除して百分率で表した値であり、膜面が汚染してくると低い値となる。図4は、運転日数に対するシリカ阻止率（％）の変化を示す。

40

【0033】

（運転の条件）

・被処理水；表1に示す水質を有する工業用水

・逆浸透膜モジュール（RO）；

型式；NTR-759（日東電工社製）

逆浸透膜；全芳香族ポリアミド系

回収率；50％

操作圧力；1.2MPa

・脱塩工程20日間、逆フロー脱塩工程20日間の繰り返し連続80日間運転

50

【 0 0 3 4 】

【表 1】

pH (25℃)	7.1
導電率 (μS/cm)	204.0
カルシウム (mg as ion/l)	17.8
マグネシウム (mg as ion/l)	6.5
ナトリウム (mg as ion/l)	9.1
硫酸イオン (mg as ion/l)	11.2
硝酸イオン (mg as ion/l)	3.0
塩化物イオン (mg as ion/l)	19.0
炭酸水素イオン (mg as ion/l)	61.1
シリカ (mg as ion/l)	41.0

10

20

【 0 0 3 5 】

比較例 1

逆フロー脱塩工程を行うことなく、脱塩工程を連続して行った以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。結果を図 3 及び図 4 に示す。

【 0 0 3 6 】

本例の装置において、RO の回収率 50 % は、濃縮水の濃度が、原水の約 2 倍の濃度となるが、明らかにその溶解度を超える成分は存在しないにも係わらず、約 20 日間で透過水量が初期の 80 % に、シリカの阻止率が初期の 99 % に対して 95 % にそれぞれ低下した。実施例 1 においては、その後、逆フロー脱塩工程を行ったため、流路切り替え後の RO の入口側近傍の膜面の部位、すなわち、汚染により水が透過し難くなった部位の透過水流量が徐々に回復するため、全体の透過水流量が増加してくる。一方、流路切り替え後の RO の出口側近傍の膜面の部位は、新たに汚染され、徐々に水が透過し難くなるので、全体の透過水量は減少に転じた。40 日後の再度の脱塩工程により、再び透過水流量は初期の 80 % まで減少したので、逆フロー脱塩工程に切替え、回復させた。以上の操作を繰り返し、薬品洗浄を実施することなく、透過水流束保持率 80 % 以上を維持して 80 日間、運転することができた。また、シリカ阻止率も透過水流束保持率と同様の低下傾向を示し、シリカ阻止率 95 % 以上を維持して 80 日間、運転することができた (図 4)。一方、比較例 1 は 80 日後、透過水流束保持率 50 % 程度まで減少した。また、シリカの阻止率は 87 % に低下した。

30

【 0 0 3 7 】

実施例 2

下記装置仕様及び運転条件において、pH 調整手段 8 b とスケール防止剤添加手段 9 b を省略した以外は、図 2 と同様の構成の逆浸透膜モジュール集合体を使用した。結果を図 5 及び図 6 に示す。図 5 は運転日数に対する透過水流束保持率 (%) の変化を示し、図 6 は運転日数に対する ナトリウム 阻止率 (%) の変化を示す。

40

【 0 0 3 8 】

(運転の条件)

・被処理水；半導体デバイス製造工場の廃水を水酸化ナトリウムで中和したものであって表 2 に示す水質を有するもの。

・逆浸透膜モジュール集合体で使用する逆浸透膜モジュール (RO) ；

50

型式；NTR-759（日東電工社製）

逆浸透膜；全芳香族ポリアミド系

回収率；75%

操作圧力；1.2 MPa

・脱塩工程15日間、逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程15日間の繰り返し連続90日間運転

【0039】

【表2】

pH (25℃)	6.8
導電率 (μS/cm)	1700.0
カルシウム (mg as ion/l)	0.04
ナトリウム (mg as ion/l)	310.0
フッ化物イオン (mg as ion/l)	240.0

10

【0040】

比較例2

逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程を行うことなく、脱塩工程を連続して行った以外は、実施例2と同様の方法で行った。結果を図5及び図6に示す。

【0041】

本例では、被処理水は、カルシウムとフッ化物イオンについて、フッ化カルシウムとしてのイオン濃度積が、その溶解度積である 3.5×10^{-11} を超えて、 15.9×10^{-11} となっており、過飽和の状態である。本例のROでは回収率が75%であり、濃縮水は元の濃度の約4倍となるため、上記イオン濃度積は6.4倍の 10.2×10^{-9} となる。このような状態では、フッ化カルシウムがROの膜面に析出し、透過水流量や阻止率が低下してしまう。すなわち、30日間の脱塩工程で、初期の透過水流量の70%まで、ナトリウムの阻止率は初期値95%に対して、88%に低下してしまう（比較例2）。実施例2においては、15日経過後、逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程を行ったため、後段側のROの膜が洗浄され透過水量が徐々に回復し、全体の透過水量が増加した。一方、前段側のROの膜が新たに汚染され、徐々に水が透過し難くなり、全体の透過水量は減少に転じた。30日以降の再度の脱塩工程により、再び透過水流量は初期の90%まで減少したので、逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程に切替え、回復させた。以上の操作を繰り返し、薬品洗浄を実施することなく、透過水流束保持率90%以上を維持して90日間、運転することができた。また、ナトリウム阻止率も透過水流束保持率と同様の低下傾向を示し、ナトリウム阻止率90%以上を維持して90日間、運転することができた（図6）。一方、比較例2は90日後、透過水流束保持率60%程度まで減少した。また、ナトリウム阻止率は87%に低下した。

30

40

【0042】

実施例3

下記装置仕様及び運転条件において、図2と同様の構成の逆浸透膜モジュール集合体を使用した。結果を図7及び図8に示す。図7は運転日数に対する透過流束保持率(%)の変化を示し、図8は運転日数に対するシリカ阻止率(%)の変化を示す。

【0043】

（運転の条件）

・被処理水；半導体デバイス製造工場からの廃水を電気透析装置で脱塩したものであって、表3に示す水質を有するもの

50

・逆浸透膜モジュール集合体で使用する逆浸透膜モジュール（ＲＯ）；

型式；NTR-759（日東電工社製）

逆浸透膜；全芳香族ポリアミド系

回収率；７５％

操作圧力；１．２MPa

・脱塩工程１５日間、逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程１５日間の繰り返し連続９０日間運転

・ｐＨ調整手段；被処理水をｐＨ６以下となるように調整する

・スケール防止剤添加手段；スケール防止剤として、ＡＣ－３００（オルガノ社製）を使用し、濃縮水中の濃度が６mg/lとなるように調整する

10

【００４４】

【表３】

pH（２５℃）	6.5
導電率（μS/cm）	440.0
カルシウム（mg as ion/l）	3.8
マグネシウム（mg as ion/l）	2.9
ナトリウム（mg as ion/l）	155.0
硫酸イオン（mg as ion/l）	202.6
硝酸イオン（mg as ion/l）	6.6
塩化物イオン（mg as ion/l）	109.3
炭酸水素イオン（mg as ion/l）	—
フッ化物イオン（mg as ion/l）	3.3
シリカ（mg as ion/l）	109.0

20

30

【００４５】

比較例３

逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程を行うことなく、脱塩工程を連続して行った以外は、実施例３と同様の方法で行った。結果を図７及び図８に示す。

【００４６】

本例では、被処理水は、カルシウムとフッ化物イオンについて、フッ化カルシウムとしてのイオン濃度積が 0.27×10^{-11} であり、原水のままであれば、その溶解度積である 3.5×10^{-11} を超えてはいない。しかし、本例のＲＯでは回収率が７５％であり、濃縮水は元の濃度の約４倍となるため、上記イオン濃度積は６４倍の 1.7×10^{-11} となる。このような状態では、フッ化カルシウムがＲＯの膜面に析出し、透過水流量や阻止率が低下してしまう。また、この水はシリカ濃度が $109 \text{ mg as SiO}_2 / \text{l}$ であり、ほぼ飽和濃度に達している。濃縮水は元の濃度の約４倍となるため、シリカは $440 \text{ mg as SiO}_2 / \text{l}$ もの濃度に達し、膜面にスケールとして析出し、透過水流量や阻止率が低下してしまう。本例の装置では、３０日間の脱塩工程で、初期の透過水流量の７５％に、シリカの阻止率は初期値９８％に対して、９０％にそれぞれ低下してしまう（比較例３）。このように、比較例３ではｐＨを６以下に調整しても、また、スケール防止剤を添加してもフッ化カルシウムの析出による膜面の汚染を同時に防止することはできない。実施例３においては、１５日間の脱塩工程の実施により、透過水量は徐々に減少し、初期の９０％まで達する。ここで、逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程を行ったため、後段側のＲＯの膜が洗浄

40

50

され透過水量が徐々に回復し、全体の透過水量が増加する。一方、前段側のROの膜が新たに汚染され、徐々に水が透過し難くなり、全体の透過水量は減少に転じた。30日以降の再度の脱塩工程により、再び透過水流量は初期の90%まで減少したので、逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程に切替え、回復させた。以上の操作を繰り返し、薬品洗浄を実施することなく、透過水流束保持率90%以上を維持して90日間、運転することができた。また、シリカ阻止率も透過水流束保持率と同様の低下傾向を示し、シリカ阻止率95%以上を維持して90日間、運転することができた(図8)。一方、比較例3は90日後、透過水流束保持率60%程度まで減少した。また、シリカの阻止率は88%に低下した。

【0047】

10

実施例4

スケール防止剤添加手段9bを省略した以外は、実施例3と同様の方法で行った。結果を図9及び図10に示す。

【0048】

比較例4

逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程を行うことなく、脱塩工程を連続して行った以外は、実施例4と同様の方法で行った。結果を図9及び図10に示す。

【0049】

図9に示すように、実施例4は実施例3と比較して、逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程を実施した後の回復度が小さいため、透過水量が徐々に低下していくものの、90日間運転しても80%を維持していた。シリカ阻止率の推移も、同様の傾向にあり、逆浸透膜モジュール配置変換脱塩工程を実施した後、徐々に低下していくものの、薬品洗浄を実施することなく、90日間運転してもシリカ阻止率90%以上を維持していた。また、比較例4は、透過水流量が15日間で初期の75%に低下し、シリカ阻止率は90%まで低下した。

20

【0050】

【発明の効果】

本発明(1)によれば、長期間運転しても、膜面の汚染による阻止率の低下及び透過水量の低下がない脱塩装置とすることができ、さらには、従来、河川や海洋に放流していた排水、例えば半導体デバイス工場の洗浄排水を回収再利用することが可能な装置とすることができる。また、本発明(2)によれば、逆浸透膜モジュール集合体を用いる脱塩装置においても、前記本発明(1)と同様の効果を奏することができる。また、本発明(3)によれば、本発明(1)又は(2)と同様の効果を奏する他、スケール防止剤により、逆浸透膜の膜面へのスケール発生を防止することができ、さらなる長期間運転が可能な装置とすることができる。また、本発明(4)によれば、本発明(1)~(3)と同様の効果を奏する他、スケール発生の原因となるカルシウムやシリカ由来の化合物の溶解性を高めて、スケールの発生を防止することができ、安定した連続運転が可能な装置とすることができる。

30

【0051】

また、本発明(5)によれば、長期間運転しても、膜面の汚染による阻止率の低下及び透過水量の低下がなく、さらには、流路切替え工程を頻繁に、例えば15分ごとに、行うことにより、従来、河川や海洋に放流していた排水、例えば半導体デバイス工場の洗浄排水を回収再利用することが可能となる。また、本発明(6)によれば、逆浸透膜モジュール集合体を用いる場合においても、前記本発明(5)と同様の効果を奏することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態例における逆浸透膜モジュールを使用する脱塩装置のフロー図を示す。

【図2】第2の実施の形態例における逆浸透膜モジュール集合体を使用する脱塩装置のフロー図を示す。

【図3】実施例1及び比較例1の運転時間に対する透過水流束保持率の変化を示す。

50

【図 4】実施例 1 及び比較例 1 の運転時間に対するシリカ阻止率の変化を示す。
 【図 5】実施例 2 及び比較例 2 の運転時間に対する透過水流束保持率の変化を示す。
 【図 6】実施例 2 及び比較例 2 の運転時間に対するナトリウム阻止率の変化を示す。
 【図 7】実施例 3 及び比較例 3 の運転時間に対する透過水流束保持率の変化を示す。
 【図 8】実施例 3 及び比較例 3 の運転時間に対するシリカ阻止率の変化を示す。
 【図 9】実施例 4 及び比較例 4 の運転時間に対する透過水流束保持率の変化を示す。
 【図 10】実施例 4 及び比較例 4 の運転時間に対するシリカ阻止率の変化を示す。
 【図 11】従来例における逆浸透膜モジュールを使用する脱塩装置のフロー図を示す。
 【図 12】従来例における逆浸透膜モジュール集合体を使用する脱塩装置のフロー図を示す。

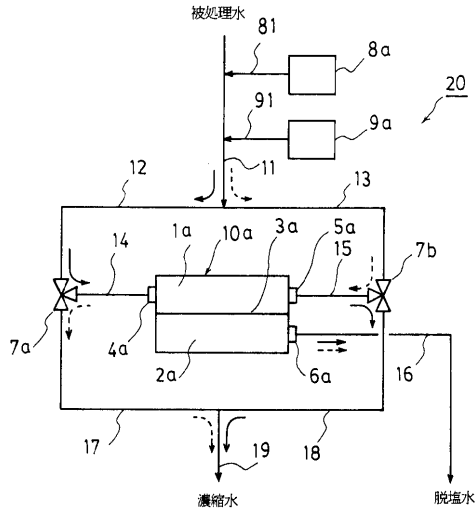
10

【符号の説明】

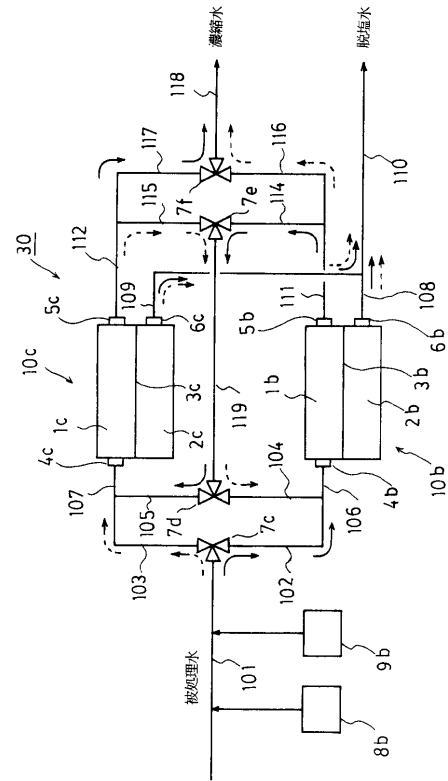
1 a ~ 1 c、5 3、6 3 a ~ 6 3 c	被処理水側
2 a ~ 2 c、5 2、6 2 a ~ 6 2 c	脱塩水側
3 a ~ 3 c、5 1、6 1 a ~ 6 1 c	逆浸透膜
4 a ~ 4 c	被処理水入口（ポート）
5 a ~ 5 c	濃縮水出口（ポート）
6 a ~ 6 c	脱塩水出口（ポート）
7 a ~ 7 f	三方弁
8 a、8 b	pH 調整手段
9 a、9 b	スケール防止剤添加手段
10 a ~ 10 c、5 0、6 0、6 0 a ~ 6 0 c	逆浸透膜モジュール
11 ~ 13、101 ~ 103、5 4	被処理水供給配管
14、15、81、91、104 ~ 109、114、115、119	配管
17、18、19、55、111、112、116、117、118	濃縮水排出配管
20、30	逆浸透膜を用いる脱塩装置
56、110	脱塩水出口配管

20

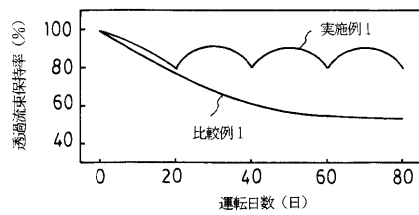
【図 1】



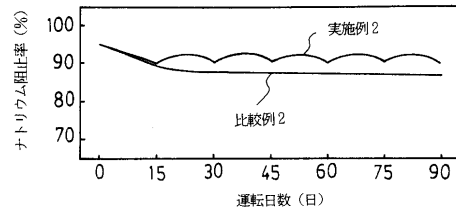
【図 2】



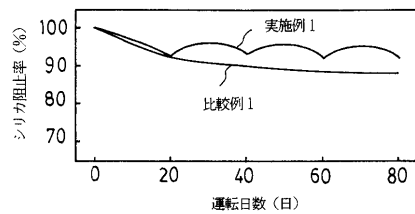
【図 3】



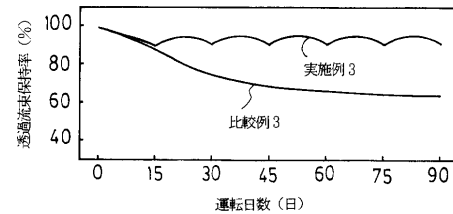
【図 6】



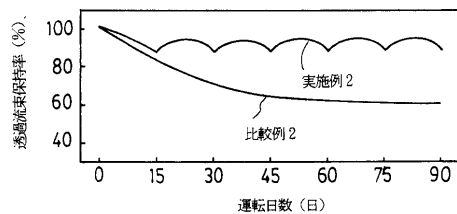
【図 4】



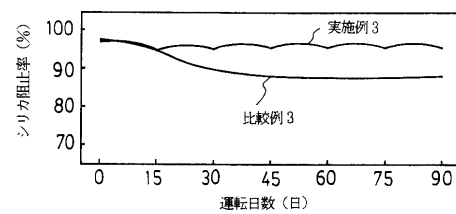
【図 7】



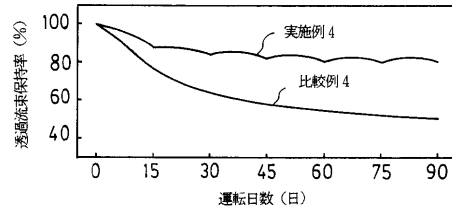
【図 5】



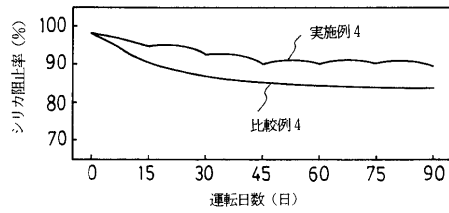
【図 8】



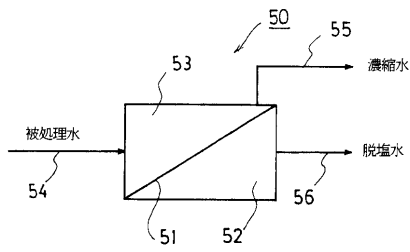
【図 9】



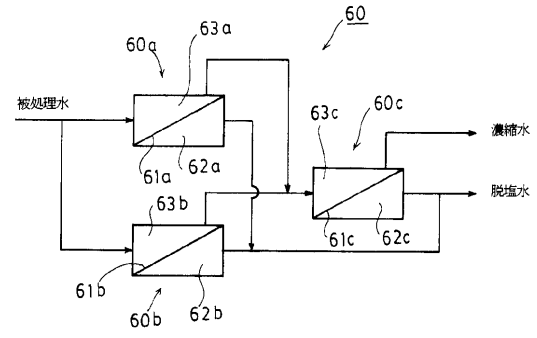
【図 10】



【図 11】



【図 12】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 2 F	5/08	(2006.01)	C 0 2 F	5/00	6 1 0 E
C 0 2 F	5/10	(2006.01)	C 0 2 F	5/00	6 1 0 F
C 0 2 F	5/12	(2006.01)	C 0 2 F	5/00	6 2 0 B
			C 0 2 F	5/00	6 2 0 C
			C 0 2 F	5/08	F
			C 0 2 F	5/10	6 2 0 A
			C 0 2 F	5/10	6 2 0 D
			C 0 2 F	5/10	6 2 0 E
			C 0 2 F	5/12	

- (56)参考文献 実開平 0 1 - 0 9 2 2 0 1 (J P , U)
 特開 2 0 0 0 - 2 0 2 4 4 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 3 0 0 9 6 6 (J P , A)
 特開平 0 6 - 0 7 9 1 4 2 (J P , A)
 特開平 0 6 - 1 3 4 4 6 0 (J P , A)
 特開平 1 1 - 3 4 7 3 7 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 B01D61/00-71/82
 C02F1/44
 C02F5/00-5/14