

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年1月19日(19.01.2017)



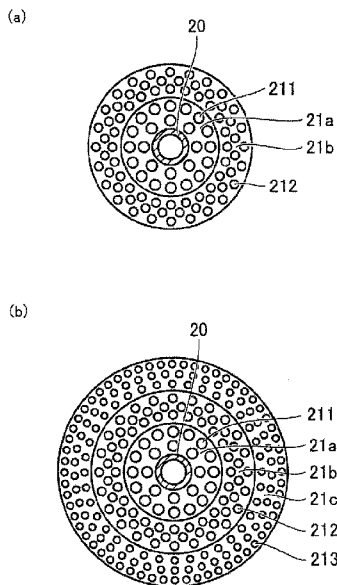
(10) 国際公開番号
WO 2017/010270 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 63/02 (2006.01) *B01D 69/08* (2006.01)
B01D 61/00 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068946
- (22) 国際出願日: 2016年6月27日(27.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-141944 2015年7月16日(16.07.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 合田 昌平 (GODA, Shohei); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 時見 忍 (TOKIMI, Shinobu); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 櫻井 秀彦 (SAKURAI, Hidehiko); 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: HOLLOW FIBER MEMBRANE ELEMENT, HOLLOW FIBER MEMBRANE MODULE, AND FORWARD OSMOSIS WATER TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 中空糸膜エレメント、中空糸膜モジュールおよび正浸透水処理方法

FIG.1



(57) Abstract: A double open-ended hollow fiber membrane element provided with a core tube having a plurality of holes in a side surface, a hollow fiber membrane group formed from a plurality of hollow fiber membranes disposed around the core tube, and a resin wall affixed at both ends of the core tube and hollow fiber membrane group, wherein both ends of the core tube and the plurality of hollow fiber membranes are open. The hollow fiber membrane group includes a first hollow fiber membrane layer constituted of a plurality of first hollow fiber membranes disposed so as to surround the periphery of the core tube and a second hollow fiber membrane layer constituted from a plurality of second hollow fiber membranes disposed so as to surround the periphery of the first hollow fiber membrane layer, and the inside diameter of the plurality of first hollow fiber membranes is larger than the inside diameter of the plurality of second hollow fiber membranes.

(57) 要約: 側面に複数の孔を有する芯管と、芯管の周りに配置された複数の中空糸膜からなる中空糸膜群と、芯管および中空糸膜群をそれらの両端で固定する樹脂壁と、を備え、芯管および複数の中空糸膜の両端が開口している、両端開口型の中空糸膜エレメント。中空糸膜群は、芯管の周りを囲むように配置された複数の第1中空糸膜から構成される第1中空糸膜層と、第1中空糸膜層の周りを囲むように配置された複数の第2中空糸膜から

構成される第2中空糸膜層と、を含み、複数の第1中空糸膜の内径は、複数の第2中空糸膜の内径よりも大きい。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

中空糸膜エレメント、中空糸膜モジュールおよび正浸透水処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、中空糸膜エレメント、中空糸膜モジュールおよび正浸透水処理方法に関する。

背景技術

[0002] 海水、河川水または排水などの処理対象液（フィード溶液）から、正浸透現象を利用して真水を回収するための正浸透水処理が知られている。正浸透現象とは、低濃度のフィード溶液（F S : F e e d S o l u t i o n）中の水がより高濃度（高浸透圧）のドロー溶液（D S : D r a w S o l u t i o n）に向かって膜を浸透して移動する現象のことである。

[0003] このような膜を用いた水処理は、膜を集合させて一つの構成要素とした膜エレメントを圧力容器に装填した膜モジュールとして用いられており、特に、中空糸膜エレメントは、膜モジュール容積当たりの膜面積を大きくとることができるため、全体として透水量を大きくとることができ、容積効率が非常に高いという利点があり、コンパクト性に優れる。

[0004] 例えば、正浸透用の両端開口型の中空糸膜モジュールとして、側面に複数の孔を有する芯管と、前記芯管の周りに交差配置された複数の中空糸膜からなる中空糸膜群とを備えたものが知られている（特許文献1：国際公開第2015／060286号）。このような正浸透用の中空糸膜モジュールでは、図3に示されるように、芯管20に設けられた多数の孔20aから中空糸膜21の外側3に流れる液の流れが、中空糸膜21の中空部の流れとほぼ直交する、所謂クロス流方式が用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2015／060286号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献 1 に開示されるようなクロス流方式のモジュールは、従来から逆浸透水処理に用いられていたが、正浸透水処理に用いる場合には、以下のような問題を生じる。
- [0007] 例えば、高浸透圧のドロース溶液（D S）が芯管 2 0 を介して中空糸膜 2 1 の外側 3 を流れ、低浸透圧のフィード溶液（F S）が中空糸膜 2 1 の中空部を流れる場合は、膜透過水は中空糸膜 2 1 の内側から外側に向かって流れる。
- [0008] この場合、図 2 を参照して、芯管 2 0 から離れるにつれて（図 2（b）の A から B に向かって）、中空糸膜 2 1 の外側 3 を流れる D S は膜透過水によって希釈されるので、芯管 2 0 の近傍（図 2 の I および III）では、D S の濃度が他の場所（図 2 の II および IV）よりも高くなる。このため、芯管 2 0 の近傍の中空糸膜 2 1 の内部を流れる F S は特に濃縮され、その下流側の部分（図 2 の III）において F S が最も濃縮された状態となる。このように F S が局所的に濃縮されると、その部分において、中空糸膜にスケール（F S 中に含まれる炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の析出物）が付着し易くなるという問題がある。なお、F S が海水である場合、組成にもよるが、海水が通常の 3.5 重量％から 9 重量％程度まで濃縮されるとスケールが発生し易くなる傾向がある。
- [0009] 反対に、高浸透圧の D S が中空糸膜 2 1 の中空部を流れ、低浸透圧の F S が芯管 2 0 を介して中空糸膜 2 1 の外側 3 を流れる場合は、膜透過水は中空糸膜 2 1 の外側から内側に向かって流れる。
- [0010] この場合、図 2 を参照して、芯管 2 0 から離れるにつれて（図 2（b）の A から B に向かって）、中空糸膜 2 1 の外側 3 を流れる F S は D S によって濃縮されるので、芯管 2 0 の近傍（図 2 の I および III）では、F S の濃度が他の場所（図 2 の II および IV）よりも薄くなる。このため、芯管 2 0 の近傍の中空糸膜 2 1 の内部を流れる D S は特に希釈され、その下流側の部分（図

2のIII)においてDSが最も希釈された状態となる。このようにDSが最も薄くなる部分では、FSに対する有効な濃度差、すなわち浸透圧差が小さくなり、正浸透処理による膜透過水量が低下してしまう。

[0011] 本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、ドロー溶液(DS)が芯管を介して中空糸膜の外側を流れ、フィード溶液(FS)が中空糸膜の中空部を流れる場合において、中空糸膜へのスケールの付着を低減し、また、DSが中空糸膜の中空部を流れ、FSが芯管を介して中空糸膜の外側を流れる場合において、正浸透による膜透過水量の低下を抑制することのできる、中空糸膜エレメント、中空糸膜モジュールおよび正浸透水処理方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] [1] 側面に複数の孔を有する芯管と、
前記芯管の周りに配置された複数の中空糸膜からなる中空糸膜群と、
前記芯管および前記中空糸膜群をそれらの両端で固定する樹脂壁と、を備え、
前記芯管および前記複数の中空糸膜の両端が開口している、両端開口型の中空糸膜エレメントであって、
前記中空糸膜群は、前記芯管の周りを囲むように配置された複数の第1中空糸膜から構成される第1中空糸膜層と、前記第1中空糸膜層の周りを囲むように配置された複数の第2中空糸膜から構成される第2中空糸膜層と、を含み、
前記複数の第1中空糸膜の内径は、前記複数の第2中空糸膜の内径よりも大きいことを特徴とする、中空糸膜エレメント。

[0013] [2] 前記中空糸膜群は、前記第1中空糸膜層および前記第2中空糸膜層からなり、
前記第1中空糸膜層の厚みに対する前記第2中空糸膜層の厚みの比率が0.5～2.0である、[1]に記載の中空糸膜エレメント。

[0014] [3] 前記複数の中空糸膜は、互いに交差するように前記芯管の周りに

螺旋状に巻回されている、〔１〕または〔２〕に記載の中空糸膜エレメント。

[0015] 〔４〕 容器と、前記容器内に少なくとも１本装填された〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の中空糸膜エレメントと、を備える、中空糸膜モジュール。

[0016] 〔５〕 〔４〕に記載の中空糸膜モジュールを用いる正浸透水処理方法であって、

前記芯管を介して前記複数の中空糸膜の外側に水と水以外の成分とを含む処理対象水を流すと共に、前記複数の中空糸膜の中空部内にドロース溶質を含むドロース溶液を流すことで、前記処理対象水中に含まれる水を前記複数の中空糸膜を介して前記ドロース溶液側に移動させる正浸透工程を含む、正浸透水処理方法。

[0017] 〔６〕 〔４〕に記載の中空糸膜モジュールを用いる正浸透水処理方法であって、

前記複数の中空糸膜の中空部内に水と水以外の成分とを含む処理対象水を流すと共に、前記芯管を介して前記複数の中空糸膜の外側にドロース溶質を含むドロース溶液を流すことで、前記処理対象水中に含まれる水を前記複数の中空糸膜を介して前記ドロース溶液側に移動させる正浸透工程を含む、正浸透水処理方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、ドロース溶液（ＤＳ）が芯管を介して中空糸膜の外側を流れ、フィード溶液（ＦＳ）が中空糸膜の中空部を流れる場合において、中空糸膜へのスケールの付着を低減し、また、ＤＳが中空糸膜の中空部を流れ、ＦＳが芯管を介して中空糸膜の外側を流れる場合において、正浸透による膜透過水量の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図１]本発明の中空糸膜エレメントの一実施形態を示す断面模式図である。

[図２]従来の中空糸膜エレメントの課題を説明するための断面模式図である。

[図3]本発明の中空糸膜エレメントおよび中空糸膜モジュールの一実施形態を示す断面模式図である。

[図4]本発明の中空糸膜エレメントの一実施形態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照して説明する。なお、図面において、同一の参照符号は、同一部分または相当部分を表す。また、長さ、幅、厚さ、深さなどの寸法関係は図面の明瞭化と簡略化のために適宜変更されており、実際の寸法関係を表すものではない。

[0021] (中空糸膜エレメント、中空糸膜モジュール)

以下、本発明の中空糸膜エレメントおよび中空糸膜モジュールの一実施形態について説明する。

[0022] 図3を参照して、本実施形態の中空糸膜エレメントは、側面に複数の孔20aを有する芯管20と、芯管20の周りに配置された複数の中空糸膜21からなる中空糸膜群と、芯管20および中空糸膜群をそれらの両端で固定する樹脂壁41、42とを備える。この中空糸膜エレメントは、芯管20および複数の中空糸膜21の両端が開口している、両端開口型の中空糸膜エレメントである。

[0023] 図1(a)を参照して、中空糸膜群は、芯管20の周りを囲むように配置された複数の第1中空糸膜211から構成される第1中空糸膜層21aと、第1中空糸膜層21aの周りを囲むように配置された複数の第2中空糸膜212から構成される第2中空糸膜層21bとから構成されている。

[0024] そして、本実施形態の中空糸膜エレメントは、第1中空糸膜層21aを構成する複数の第1中空糸膜211の内径は、第2中空糸膜層21bを構成する複数の第2中空糸膜212の内径よりも大きいことを特徴とする。

[0025] なお、本実施形態の中空糸膜エレメントは、図1(a)に示されるような2層構造の中空糸膜群を有するものであるが、本発明の中空糸膜エレメントは、これに限られず、図1(b)に示すように、さらに第2中空糸膜212よりも内径の小さい複数の第3中空糸膜213から構成される第3中空糸膜

層 2 1 c を含む 3 層構造のものであってもよく、同様に 4 層以上の構造を有するものであってもよい。

[0026] 中空糸膜群が、第 1 中空糸膜層 2 1 a および第 2 中空糸膜層 2 1 b からなる場合、第 1 中空糸膜層 2 1 a の厚みに対する第 2 中空糸膜層 2 1 b の厚みの比率は、好ましくは 0.5 ~ 2.0 である。上記厚みの比率がこの範囲内である場合、第 1 中空糸膜層 2 1 a を構成する第 1 中空糸膜 2 1 1 の内径と、第 2 中空糸膜層 2 1 b を構成する第 2 中空糸膜 2 1 2 の内径とを異なるものにしたことによる効果が、より確実に奏されることが考えられる。

[0027] 図 3 を参照して、本実施形態の中空糸膜モジュールでは、上述の中空糸膜エレメントの 1 本以上が容器 1（例えば、運転圧力に耐える耐圧性を有する圧力容器）に装填されている。

[0028] この中空糸膜モジュールは、芯管 2 0 に接続された供給口 1 0 や、中空糸膜 2 1 内に連通した供給口 1 1 および排出口 1 2 を有しており、壁部材 1 4, 1 5, 5 1, 5 2 によって固定されている。また、中空糸膜 2 1 の外側に連通した排出口 1 3 が、容器 1 の側面に設けられている。芯管 2 0 の孔 2 0 a から流出した流体は、中空糸膜の外側 3 を中空糸膜エレメントの径方向に流れる。

[0029] なお、図 2 および図 3 では、簡略化のために中空糸膜 2 1 が芯管 2 0 と平行であるように描いているが、実際には、複数の中空糸膜が平行に配列されていてもよく、また、図 4 に示されるように、中空糸膜群（第 1 中空糸膜層 2 1 a および第 2 中空糸膜層 2 1 b）を構成する複数の中空糸膜は、互いに交差するように芯管 2 0 の周りに螺旋状に巻回されていてもよい。螺旋状に巻回されているとは、言い換えれば、中空糸膜の配列が芯管の軸線と角度をもつように巻回されていることである。

[0030] 複数の中空糸膜 2 1 が互いに交差するように配置されることにより、中空糸膜の交差部 2 3 によって空隙が規則的に形成される。この規則的な空隙が存在するため、中空糸膜 2 1 の外側を流れる流体の偏流が小さくなる。また、中空糸膜の外側を流れる流体中の非溶解成分や粒子成分等が、中空糸膜間

に捕捉されることが少ないため、圧力損失の増大も生じにくい。

[0031] なお、本実施形態の中空糸膜エレメントは、例えば、芯管の周りに中空糸膜を螺旋状に巻上げ、中空糸膜が交差状に配置された状態で半径方向に積層されることによって形成される中空糸膜巻上げ体の両端部を樹脂で封止した後、樹脂（樹脂壁）の一部を切断し中空糸膜の両端部を開口させることにより作製することができる。

[0032] 以下、本実施形態の中空糸膜エレメントおよび中空糸膜モジュールの各構成部材等の具体例について説明する。

[0033] 芯管は、供給口に接続されている場合、該供給口から供給された流体を中空糸膜エレメント内の中空糸膜の外側3（外表面）に分配させる機能を有する管状部材である。芯管は、中空糸膜エレメントの略中心部に位置させることが好ましい。

[0034] 芯管の径は大きすぎると、膜モジュール内の中空糸膜が占める領域が減少し、結果として膜エレメントまたは膜モジュールの膜面積が減少するため容積あたりの透水量が低下することがある。また、芯管の径が小さすぎると、十分な流量が確保できず、結果として処理効率が低下することがある。これらの影響を総合的に考慮し、最適な径を設定することが重要である。中空糸膜エレメントの断面積に対して芯管の断面積の占める面積割合は、4～20%が好ましい。

[0035] 中空糸膜の素材は、所望の分離性能（好ましくは逆浸透膜相当レベルの高い分離性能）を発現できる限り、特に限定されず、例えば、酢酸セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂、スルホン化ポリスルホン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂が使用可能である。この中では、酢酸セルロース系樹脂、スルホン化ポリスルホンやスルホン化ポリエーテルスルホンなどのスルホン化ポリスルホン系樹脂が、殺菌剤である塩素に対する耐性があり、微生物の増殖を容易に抑制することができる点で好ましい。特に、膜面での微生物汚染を効果的に抑制できる特徴がある。酢酸セルロースの中では、耐久性の点で三酢酸セルロースが好ましい。

[0036] 中空糸膜の内径は、正浸透膜として用いられるものであれば特に限定されないが、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上 $700\mu\text{m}$ 以下である。内径が前記範囲より小さいと、中空糸膜の中空部を流れる流体の流動圧損が大きくなり問題が生じうる。一方、内径が前記範囲より大きいと、モジュールにおける単位容積あたりの膜面積を大きくすることができなくなり、中空糸膜モジュールのメリットの一つであるコンパクト性が損なわれる。

[0037] さらに、本実施形態の中空糸膜エレメントにおいては、第1中空糸膜層21aを構成する複数の第1中空糸膜の内径は、第2中空糸膜層21bを構成する複数の第2中空糸膜の内径よりも大きく、好ましくは $150\mu\text{m}$ 以上 $700\mu\text{m}$ 以下である。この場合、第2中空糸膜の内径は好ましくは、 $50\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 未満である。

[0038] なお、中空糸膜の内径、外径、中空率の測定は、例えば、以下のようにして測定することができる。まず、中空糸膜をスライドガラスの中央に開けられた直径 3mm の穴に中空糸膜が抜け落ちない程度に適当本数通し、スライドガラスの上下面に沿ってカミソリにより中空糸膜をカットし、中空糸膜断面サンプルを得る。次に、投影機N i k o n P R O F I L E P R O J E C T O R V - 1 2を用いて、中空糸膜断面1個につき2方向の短径、長径を測定し、それぞれの算術平均値を中空糸膜断面1個の内径および外径とする。5つの断面について同様に測定を行い、平均値を中空糸膜の内径、外径とする。

[0039] 中空糸膜の中空率は、正浸透膜に用いられるものであれば特に限定されず、例えば、 $15\sim45\%$ である。中空率が前記範囲より小さいと、中空部の流動圧損が大きくなり、所望の透過水量が得られない可能性がある。また、中空率が前記範囲より大きいと、正浸透処理での使用であっても十分な耐圧性を確保できない可能性がある。なお、中空率(%)は、 $\text{中空率}(\%) = (\text{内径} / \text{外径})^2 \times 100$ により求めることができる。

[0040] 中空糸膜エレメント(中空糸膜群)の外径は、好ましくは $50\sim450\text{mm}$ である。外径が大きすぎると、膜交換作業等の維持管理での操作性が悪く

なりうる。外径が小さすぎると、単位膜エレメント当りの膜面積が減少し、処理量が小さくなり、経済性の点で好ましくない。

[0041] 中空糸膜としては、例えば、特許3591618号公報に記載されているように、三酢酸セルロース、エチレングリコール（EG）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）よりなる製膜溶液を3分割ノズルより吐出し、空中走行部を経て、水／EG／NMPよりなる凝固液中に浸漬させて中空糸膜を得、次いで中空糸膜を水洗した後、熱処理することにより酢酸セルロース系中空糸膜を製造することができる。また、テレフタル酸ジクロリド及び4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ピペラジンより低温溶液重合法で得た共重合ポリアミドを精製した後、CaCl₂及びジグリセリンを含むジメチルアセトアミド溶液に溶解して製膜溶液とし、この溶液を3分割ノズルより空中走行部を経て凝固液中に吐出させ、得られた中空糸膜を水洗した後、熱処理することによりポリアミド系中空糸膜を製造することができる。また、3,3'-ジスルホ-4,4'-ジクロロジフェニルスルホン2ナトリウム塩、2,6-ジクロロベンゾニトリル、4,4'-ビフェノールを重合して得たスルホン化ポリアリールエーテルスルホンポリマーを、NMP、EGに溶解して製膜溶液を調製し、芯液としてEGと共にチューブインオリフィス型ノズルから吐出した後、塩水からなる凝固浴に浸漬し、得られた中空糸膜を熱処理することによりスルホン化ポリスルホン系中空糸膜を製造することができる。

[0042] 上記のようにして得られた中空糸膜は、従来公知の方法により中空糸膜エレメントに組み込まれる。中空糸膜の組み込みは、例えば、特許第4412486号公報、特許第4277147号公報、特許第3591618号公報、特許第3008886号公報などに記載されているように、中空糸膜を45～90本またはそれ以上を集めて1つの中空糸膜集合体とし、さらにこの中空糸膜集合体を複数横に並べて偏平な中空糸膜束として、多数の孔を有する芯管にトラバースさせながら巻き付ける。この時の芯管の長さ及び回転速度、中空糸膜束のトラバース速度を調節することによって、巻き上げ体の特

定位置の周面上に交差部が形成するように巻き上げる。次に、この巻き上げ体を、長さで交差部の位置を調整し、所定の位置で切断する。その後、中空糸の巻き上げ体の外周部に、芯管の孔のある部分と反対側を残して、非透過性フィルムを配置し、この巻き上げ体の両端部を接着した後、両側を切削して、中空糸膜開口部を形成させ中空糸膜エレメントを作製する。

[0043] なお、本発明の中空糸膜エレメントは、スパイラル型の平膜と比べてエレメントあたりの膜面積を多くとることができ、中空糸膜の大きさにもよるが、ほぼ同サイズのエレメントの場合、スパイラル型のおよそ10倍の膜面積を得ることができる。また、エレメント内の偏流が生じにくいため、濃度差を駆動力として水処理を行う場合に好適である。

[0044] (正浸透水処理方法)

上記の中空糸膜モジュールは、前記芯管を介して前記複数の中空糸膜の外側に水と水以外の成分とを含む処理対象水(FS)を流すと共に、前記複数の中空糸膜の中空部内にドロー溶質を含むドロー溶液(DS)を流すことで、前記処理対象水中に含まれる水を前記複数の中空糸膜を介して前記ドロー溶液側に移動させる正浸透工程を含む、正浸透水処理方法に、好適に用いることができる。

[0045] また、上記の中空糸膜モジュールは、前記複数の中空糸膜の中空部内に水と水以外の成分とを含む処理対象水(FS)を流すと共に、前記芯管を介して前記複数の中空糸膜の外側にドロー溶質を含むドロー溶液(DS)を流すことで、前記処理対象水中に含まれる水を前記複数の中空糸膜を介して前記ドロー溶液側に移動させる正浸透工程を含む、正浸透水処理方法にも、好適に用いることができる。

[0046] フィード溶液(FS)は、水と水以外の成分とを含む液体であれば特に限定されないが、FSがスケール成分を含んでいる場合に、本実施形態の効果が特に有効である。スケール成分としては、例えば、炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウムが挙げられる。スケール成分を含むFSとしては、例えば、海水、汽水、河川水、湖沼水、工業廃水、生活排水などが挙げられる。な

お、F S（処理対象水）が海水等の塩分濃度が高い溶液である場合、処理対象水の蒸発残留物濃度（T D S）は、好ましくは0.7～14質量%であり、より好ましくは1.5～10質量%であり、さらに好ましくは3～8質量%である。

[0047] なお、ドロー溶液（D S）とは、ドロー溶質を含む液であり、フィード溶液より高い浸透圧を有する液体であれば特に限定されない。ドロー溶液の浸透圧は、溶質の分子量等にもよるが、好ましくは0.5～10MPaである。

[0048] ドロー溶質としては、正浸透処理に用いられる種々公知のものを用いることができ、ドロー溶質は、ドロー溶液中において必ずしも溶解している必要はない。

[0049] 好適なドロー溶質としては、例えば、刺激応答性高分子が挙げられる。刺激応答性高分子としては、温度応答性高分子、pH応答性高分子、光応答性高分子、磁気応答性高分子などが挙げられる。

[0050] 温度応答性高分子とは、所定の温度を臨界点として親水性が変化する特性（温度応答性）を有する高分子である。温度応答性とは、言い換えれば、温度に応じて親水性になったり疎水性になったりする特性である。ここで、親水性の変化は可逆的であることが好ましい。この場合、温度応答性高分子は、温度を調整することで、水に溶解させたり、水と相分離させたりすることができる。

[0051] 温度応答性高分子は、モノマーに由来する複数の構造単位からなるポリマーであり、側鎖に親水性基を有していることが好ましい。

[0052] 温度応答性高分子には、下限臨界共溶温度（L C S T）タイプと上限臨界共溶温度（U C S T）タイプがある。L C S Tタイプでは、低温の水に溶解している高分子が、高分子に固有の温度（L C S T）以上の温度になると、水と相分離する。逆に、U C S Tタイプでは、高温の水に溶解している高分子が、高分子に固有の温度（U C S T）以下になると、水と相分離する（杉原ら、「環境応答性高分子の組織体への展開」、S E N' I G A K K A I S

H I（繊維と工業）、V o l. 6 2, N o. 8, 2 0 0 6 参照）。半透膜は、高温で劣化し易い素材を用いる場合においては、低温の水に溶解している温度応答性高分子が半透膜に接触している方が望ましいため、本発明に用いる温度応答性高分子はL C S Tタイプであることが好ましい。また、高温で劣化しにくい素材で構成された半透膜を用いる場合は、L C S Tタイプの他、U C S Tタイプも用いることができる。

[0053] 親水性基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、アセチル基、アルデヒド基、エーテル結合、エステル結合が挙げられる。親水性基は、これらから選択される少なくとも1種類であることが好ましい。

[0054] 温度応答性高分子は、少なくとも一部または全部の構造単位において少なくとも1つの親水性基を有することが好ましい。また、温度応答性高分子は、親水性基を有しつつ、一部の構造単位において疎水性基を有していてもよい。なお、温度応答性高分子が、温度応答性を有するためには、分子中に含まれる親水性基と疎水性基のバランスが重要であると考えられている。

[0055] 具体的な温度応答性高分子としては、例えば、ポリビニルエーテル系ポリマー、ポリ酢酸ビニル系ポリマー、（メタ）アクリル酸系ポリマーなどが挙げられる。

[0056] 本発明の正浸透水処理方法のように、中空糸型半透膜を正浸透膜として用いる場合、中空糸型半透膜の耐圧性や、高圧ポンプを必要としないといった観点から、中空糸型半透膜の中空部内に流す流体の圧力は0. 2 M P a以下にすることが望ましい。したがって、浸透工程において、ドロー溶液を流す圧力は、好ましくは0. 2 M P a以下であり、より好ましくは0. 1 5 M P a以下である。一方、中空糸型半透膜の内外での十分な有効浸透圧差を維持するために必要な流量を確保する観点からは、ドロー溶液を流す圧力は、好ましくは0. 0 1 M P a以上であり、より好ましくは0. 0 5 M P a以上である。

[0057] 本発明の正浸透水処理方法は、浸透工程の後に、ドロー溶液に含まれるドロー溶質を水と分離させる分離工程をさらに含むことが好ましい。

[0058] 分離方法としては、ドロー溶質の種類によって適合するものが選択される。例えば、無機塩や低融点物質等の場合は晶析処理、水に対する溶解度が高い気体の場合はガス放散、磁性体微粒子の場合は磁気分離、糖溶液の場合はイオン交換、刺激応答性高分子の場合はその刺激（温度、pH、電気、磁場、光など）を選択することができる。また、共通の分離方法として、例えば、蒸留、逆浸透膜処理が挙げられる。

[0059] 例えば、ドロー溶質が温度応答性高分子である場合、ドロー溶液を中空糸膜モジュールとは別のチャンバー内に流入させ、該チャンバー内のドロー溶液の温度を変化させることで、ドロー溶液に含まれるドロー溶質を水と分離させることができる。この場合、ドロー溶液の温度を変化させるだけで、ドロー溶質（温度応答性高分子）を容易に水から分離させ、回収することができる。また、回収後のドロー溶質は、容易に再利用（ドロー溶液等に再溶解）することができる。

[0060] 本発明の正浸透水処理方法は、水と分離したドロー溶質を回収する回収工程をさらに含むことが好ましい。ドロー溶質の回収は、例えば、膜分離装置、遠心分離装置、沈降分離装置などを用いて実施することができる。このドロー溶質の回収工程後に残存する水を回収することで、水処理方法の目的物である水を得ることができる。純粋な水が得られるようにドロー溶質の回収工程は多段階に分けて繰り返されてもよく、ドロー溶質の回収工程の後に、さらに得られる水の品質を高めるための処理を行ってもよい。

[0061] なお、本発明の正浸透水処理方法は、回収工程で回収されたドロー溶質をドロー溶液中に再溶解させる再利用工程をさらに含んでもよい。

実施例

[0062] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0063] （比較例1）

図3に示されるような中空糸膜エレメント1本を圧力容器に装填してなる中空糸膜モジュールについて、以下の条件での透水量のシミュレーション計

算を行った。なお、複数の中空糸膜 21 は芯管 20 に平行に配列されているものとした。

[0064] 中空糸膜 21 の上流側の開口部に連通する供給口 11 から、FS として 3.5 重量%の塩水を圧力 0.15 MPa で供給し、中空糸膜 21 の下流側の開口部に連通する排出口 12 から FS を排出させる。一方、芯管 20 に連通する供給口 10 から、DS として 8.0 重量%の塩水を流量 40 L/min で供給し、芯管 20 の複数の孔 20a を通して中空糸膜 21 の外側 3 を通過させた後、中空糸膜 21 の外側 3 に連通する圧力容器 1 の側面に配置された排出口 13 から排出させる。

[0065] 中空糸膜の内径は 100 μm 、外径は 182 μm である（中空率は 30.2% である）。中空糸膜の充填率が 50% となるように充填する中空糸膜の本数を設定した。FO での透水性を示す指標である FO A 値 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}/(\text{kgf}/\text{cm}^2)$) は、 2.50×10^{-6} とした。

[0066] 透水量の計算結果等を表 1 に示す。なお、表 1～表 4 において、中空糸膜内を流れる FS および中空糸膜外を流れる DS の各々について、流入側の流量を Q_{in} 、流入側の濃度を C_{in} 、排出側の流量を Q_{out} 、排出側の濃度を C_{out} と表示している。また、造水量を ΔQ と表示している。なお、これらは、容積が同一の容器におけるシミュレーション計算結果である。

[0067] [表1]

	Q_{in} (mL/min)	C_{in} (mg/L)	Q_{out} (mL/min)	C_{out} (mg/L)	ΔQ (mL/min)	回収率 (%)
中空糸内(FS)	18401	35000	8173	79993	10228	25.6
中空糸外(DS)	40000	80000	50228	64915		

[0068] (実施例 1)

本実施例は、中空糸膜が 2 層構造である点で比較例 1 とは異なる。すなわち、本実施例では、複数の第 1 中空糸膜からなる第 1 中空糸膜層を芯管の周りに配置し、その周りに、複数の第 2 中空糸膜からなる第 2 中空糸膜層を配置した。第 1 中空糸膜の内径は 200 μm 、外径は 365 μm である（中空率は 30.0% である）。第 2 中空糸膜の内径は 100 μm 、外径は 182

μm であり、比較例 1 と同様である。なお、第 1 中空糸膜と第 2 中空糸膜の充填率の合計が比較例 1 と同様に 50%となるように、各層に充填する中空糸膜の本数を設定した。また、第 1 中空糸膜層の厚みに対する第 2 中空糸膜層の厚みの比率は 1.0 とした。この点以外は、比較例 1 と同様の条件で、透水量のシミュレーション計算を行った。透水量の計算結果等を表 2 に示す。

[0069] [表2]

	Qin (mL/min)	Cin (mg/L)	Qout (mL/min)	Cout (mg/L)	ΔQ (mL/min)	回収率 (%)
中空系内(FS)	26325	35000	13856	66842	12469	31.2
中空系外(DS)	40000	80000	52469	61289		

[0070] 上記比較例 1 および実施例 1 の結果（表 1 および表 2）から、実施例 1 のように中空糸膜を 2 層構造とすることで、中空糸膜内に F S を流し、中空糸膜外に D S を流す場合において、中空糸膜内の F S の排出側の濃度（C o u t）が低下することが分かる。また、実施例 1 のように中空糸膜を 2 層構造とすることで、中空糸膜内に F S を流し、中空糸膜外に D S を流す場合において造水量 ΔQ （回収率）が増加することが分かる。したがって、実施例 1 の場合、中空糸膜へのスケールの付着を低減でき、かつモジュール容積当たりの造水量も増加させることができると考えられる。

[0071] （比較例 2）

本比較例では、比較例 1 とは逆に、中空糸膜内に D S を流し、中空糸膜外に F S を流す。それ以外の点は、比較例 1 と同様の条件で、透水量のシミュレーション計算を行った。透水量の計算結果等を表 3 に示す。

[0072] [表3]

	Qin (mL/min)	Cin (mg/L)	Qout (mL/min)	Cout (mg/L)	ΔQ (mL/min)	回収率 (%)
中空系内(DS)	7432	80000	15069	38692	7637	19.1
中空系外(FS)	40000	35000	32363	45254		

[0073] （実施例 2）

本実施例では、実施例 1 とは逆に、中空糸膜内に D S を流し、中空糸膜外に F S を流す。それ以外の点は、実施例 1 と同様の条件で、透水量のシミュレーション計算を行った。透水量の計算結果等を表 4 に示す。

[0074] [表4]

	Qin (mL/min)	Cin (mg/L)	Qout (mL/min)	Cout (mg/L)	ΔQ (mL/min)	回収率 (%)
中空糸内(DS)	13391	80000	23253	46229	9862	24.7
中空糸外(FS)	40000	35000	30138	47871		

[0075] 上記比較例 2 および実施例 2 の結果（表 3 および表 4）から、実施例 1（実施例 2）のように中空糸膜を 2 層構造とすることで、中空糸膜内に D S を流し、中空糸膜外に F S を流す場合においてもモジュール容積当たりの造水量 ΔQ （回収率）が増加することが分かる。

[0076] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明の中空糸膜エレメントは、膜の透水性能が高く、水処理や濃度差を駆動力としてエネルギーを生成する分野において極めて有用である。

[0078] 具体的には、有機物の濃縮および回収、排水の濃縮による減容化、海水の淡水化などに利用することができる。また、低濃度の水溶液と高濃度の加圧状態の水溶液との濃度差を駆動力として淡水を透過させ、透過した淡水により増加した加圧状態の高濃度側の水溶液の流量と圧力でタービンを回すなどしてエネルギーを生成させるために利用することができる。特に、海水または濃縮海水と淡水との濃度差による浸透圧を利用して電力などのエネルギーを生成するための造水処理などに好適に利用することができる。

符号の説明

[0079] 1 容器、10, 11 供給口、12, 13 排出口、14, 15, 51

， 5 2 壁部材、 2 0 芯管、 2 1 中空糸膜、 2 1 a 第 1 中空糸膜層、
2 1 b 第 2 中空糸膜層、 2 1 c 第 3 中空糸膜層、 2 1 1 第 1 中空糸膜
、 2 1 2 第 2 中空糸膜、 2 1 3 第 3 中空糸膜、 2 3 交差部、 3 中空
糸膜の外側、 4 1 ， 4 2 樹脂壁。

請求の範囲

- [請求項1] 側面に複数の孔を有する芯管と、
前記芯管の周りに配置された複数の中空糸膜からなる中空糸膜群と、
、
前記芯管および前記中空糸膜群をそれらの両端で固定する樹脂壁と、
を備え、
前記芯管および前記複数の中空糸膜の両端が開口している、両端開口型の中空糸膜エレメントであって、
前記中空糸膜群は、前記芯管の周りを囲むように配置された複数の第1中空糸膜から構成される第1中空糸膜層と、前記第1中空糸膜層の周りを囲むように配置された複数の第2中空糸膜から構成される第2中空糸膜層と、を含み、
前記複数の第1中空糸膜の内径は、前記複数の第2中空糸膜の内径よりも大きいことを特徴とする、中空糸膜エレメント。
- [請求項2] 前記中空糸膜群は、前記第1中空糸膜層および前記第2中空糸膜層からなり、
前記第1中空糸膜層の厚みに対する前記第2中空糸膜層の厚みの比率が0.5～2.0である、請求項1に記載の中空糸膜エレメント。
- [請求項3] 前記複数の中空糸膜は、互いに交差するように前記芯管の周りに螺旋状に巻回されている、請求項1または2に記載の中空糸膜エレメント。
- [請求項4] 容器と、前記容器内に少なくとも1本装填された請求項1～3のいずれか1項に記載の中空糸膜エレメントと、を備える、中空糸膜モジュール。
- [請求項5] 請求項4に記載の中空糸膜モジュールを用いる正浸透水処理方法であって、
前記芯管を介して前記複数の中空糸膜の外側に水と水以外の成分とを含む処理対象水を流すと共に、前記複数の中空糸膜の中空部内にド

ロー溶質を含むドロー溶液を流すことで、前記処理対象水中に含まれる水を前記複数の中空糸膜を介して前記ドロー溶液側に移動させる正浸透工程を含む、正浸透水処理方法。

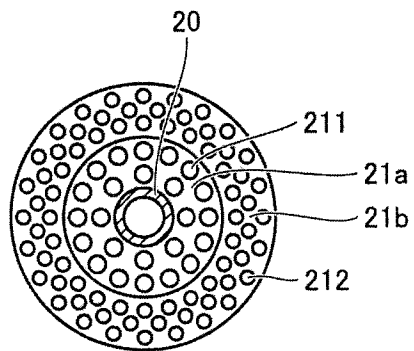
[請求項6] 請求項4に記載の中空糸膜モジュールを用いる正浸透水処理方法であって、

前記複数の中空糸膜の中空部内に水と水以外の成分とを含む処理対象水を流すと共に、前記芯管を介して前記複数の中空糸膜の外側にドロー溶質を含むドロー溶液を流すことで、前記処理対象水中に含まれる水を前記複数の中空糸膜を介して前記ドロー溶液側に移動させる正浸透工程を含む、正浸透水処理方法。

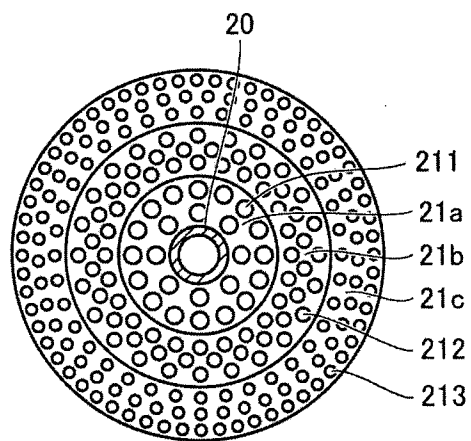
[図1]

FIG.1

(a)

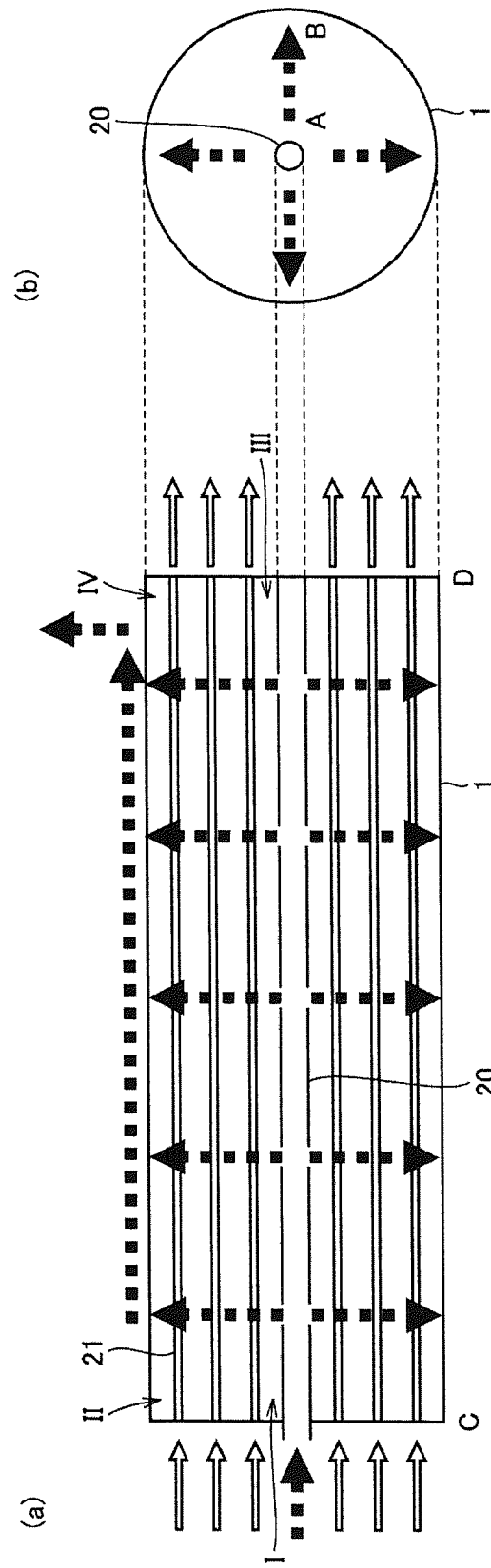


(b)



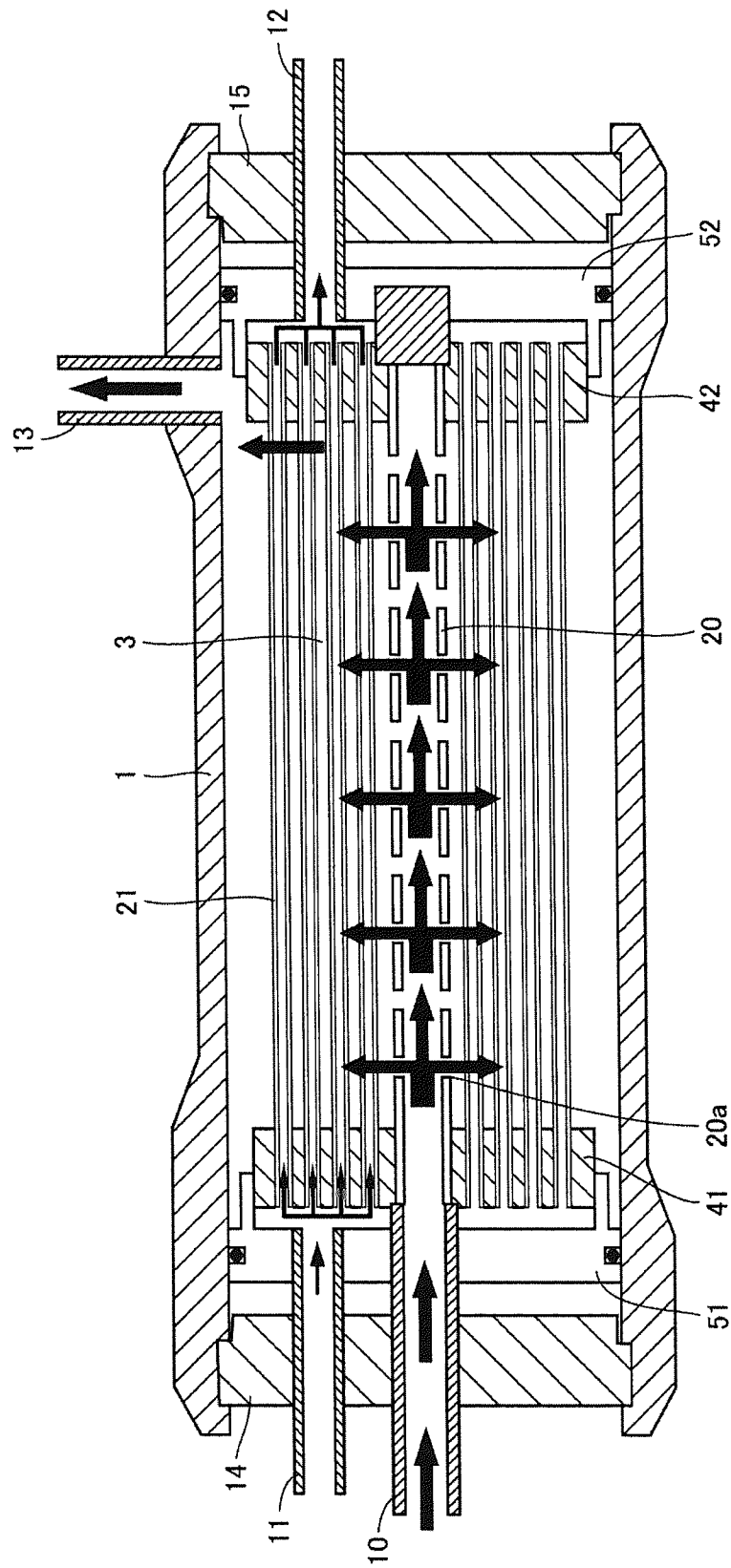
[図2]

FIG.2



[図3]

FIG.3



[図4]

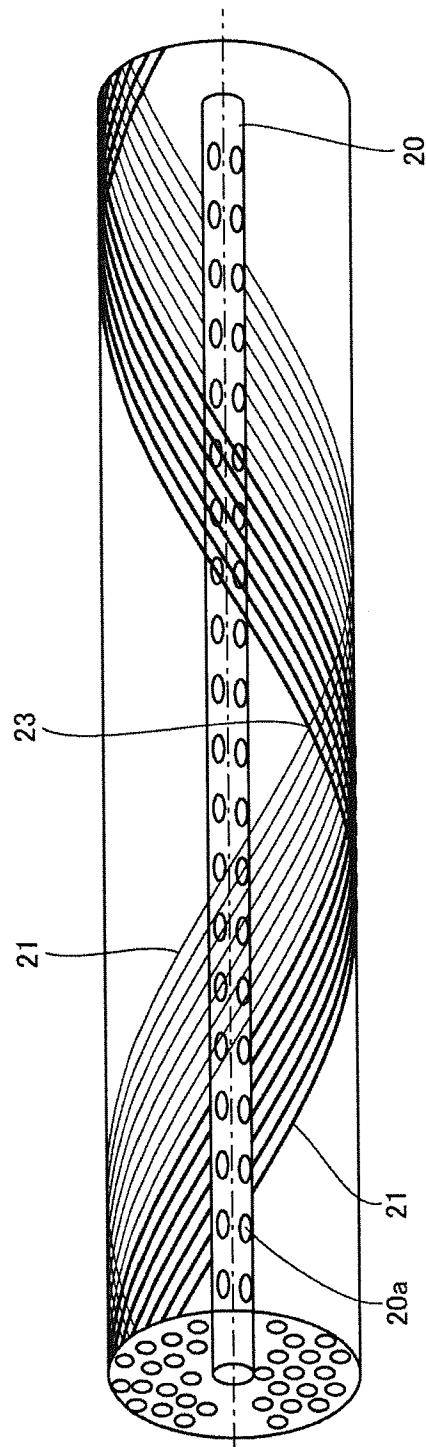


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D63/02(2006.01)i, B01D61/00(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D63/02, B01D61/00, B01D69/08, C02F1/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-209418 A (NOK Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), paragraphs [0001], [0091] to [0100], [0103] to [0105]; fig. 4, 5 (Family: none)	1-4 5-6
X A	JP 2012-518529 A (National Tank Co.), 16 August 2012 (16.08.2012), claims 1, 2, 7; paragraphs [0001], [0012], [0016] to [0018]; fig. 5, 7 & US 2010/0212501 A1 fig. 5, 7; paragraphs [0002], [0015], [0035] to [0037]; claims 1, 2, 7 & GB 2480218 A & WO 2010/096455 A1 & CA 2753143 A & TW 201039905 A & AU 2010216092 A	1-4 5-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 July 2016 (27.07.16)

Date of mailing of the international search report
09 August 2016 (09.08.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068946

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-218197 A (Hyundai Motor Co.), 24 September 2009 (24.09.2009), paragraphs [0023], [0033]; fig. 5 & US 2009/0226784 A1 fig. 5; paragraphs [0053], [0064] & KR 10-2009-0095696 A & CN 101527364 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D63/02(2006.01)i, B01D61/00(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D63/02, B01D61/00, B01D69/08, C02F1/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2004-209418 A (NOK株式会社) 2004.07.29, [0001]、[0091] - [0100]、[0103] - [0105]、[図4]、[図5] (ファミリーなし)	1 - 4 5 - 6
X A	JP 2012-518529 A (ナショナル・タンク・カンパニー) 2012.08.16, [請求項1]、[請求項2]、[請求項7]、[0001]、[0012]、[0016] - [0018]、[図5]、[図7] & US 2010/0212501 A1, Figs. 5, 7, [0002], [0015], [0035] - [0037], claims 1, 2, 7 & GB 2480218 A & WO 2010/096455 A1 & CA 2753143 A & TW 201039905 A & AU 2010216092 A	1 - 4 5 - 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 7 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 三恵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

3 7 6 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-218197 A (現代自動車株式会社) 2009. 09. 24, [0023]、 [0033]、[図 5] & US 2009/0226784 A1, Fig. 5, [0053], [0064] & KR 10-2009-0095696 A & CN 101527364 A	1 - 6