

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4736498号
(P4736498)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int.Cl.

F 1

| | | | | |
|-------------|--------------|------------------|---------|-------|
| B01D | 69/10 | (2006.01) | B 0 1 D | 69/10 |
| B01D | 69/02 | (2006.01) | B 0 1 D | 69/02 |
| C02F | 1/44 | (2006.01) | C 0 2 F | 1/44 |

A

請求項の数 3 (全 12 頁)

| | |
|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2005-92009 (P2005-92009) |
| (22) 出願日 | 平成17年3月28日 (2005.3.28) |
| (65) 公開番号 | 特開2006-272067 (P2006-272067A) |
| (43) 公開日 | 平成18年10月12日 (2006.10.12) |
| 審査請求日 | 平成20年3月3日 (2008.3.3) |

| | |
|-----------|---|
| (73) 特許権者 | 000001063 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 |
| (74) 代理人 | 100086911 弁理士 重野 剛 |
| (72) 発明者 | 早川 邦洋 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田 工業株式会社内 |
| (72) 発明者 | 小林 秀樹 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田 工業株式会社内 |
| 審査官 | 片山 真紀 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】分離膜及び水処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔性支持体と、該多孔性支持体上に形成された、直径1~1000nmの纖維よりなるナノファイバー層と、該ナノファイバー層上に形成された高分子膜とを備えてなり、前記高分子膜が高分子電解質によるものであることを特徴とする分離膜。

【請求項2】

前記高分子膜がカチオン性高分子電解質とアニオン性高分子電解質とのポリイオンコンプレックスよりなることを特徴とする請求項1に記載の分離膜。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の分離膜を備えてなることを特徴とする水処理装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排水処理や超純水製造などに好適に使用される分離膜と、この分離膜を用いた水処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、水処理分野においては様々な処理技術が提案されているが、中でも膜処理技術は超純水製造や排水回収などの処理に欠かせない技術である。膜処理に用いられる膜は、その分離能に応じて精密濾過膜(MF膜)、限外濾過膜(UF膜)、逆浸透膜(RO膜)に

20

分類される。一般的に膜処理では圧力をかけて膜を透過した水を押し出すことにより、水中の分離対象物を膜面で排除して処理水を得るが、この分離対象物が小さくなればなるほど、膜の細孔径も小さくする必要があり、この結果、水を押し出すためには高い圧力が必要となる。

【0003】

従来、この分離膜として、多孔性支持体上に高分子膜を形成したものが知られており、この多孔性支持体として、強度、コストの面から不織布を用い、この上に高分子膜（分離活性層）を設けたものが提案されている（例えば、特開2001-17842号公報など）。

【0004】

本出願人は、このような分離膜において、多孔性支持体上に形成する高分子膜として、カチオン性高分子電解質とアニオン性高分子電解質とのポリイオンコンプレックス膜を形成したものについて、種々の改良技術を提案してきた（特願2004-41682号、特願2004-43151号、特願2004-60894号）。

【特許文献1】特開2001-17842号公報

【特許文献2】特願2004-41682号

【特許文献3】特願2004-43151号

【特許文献4】特願2004-60894号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

多孔性支持体上に高分子膜を形成した分離膜では、高分子膜自体の機械的強度は十分でないことから、多孔性支持体の孔径（不織布の場合には、孔径は纖維間距離に相当する。）が大きい（例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上）と、膜処理時の圧力に高分子膜が十分に耐えることができず、高分子膜が破損してしまう。従って、多孔性支持体の孔径は、高分子膜を十分に支持できる程度に小さいことが望まれるが、不織布は、纖維間距離が大きく、従って、孔径の大きい多孔性支持体であるため、高分子膜を十分に支持し得ないという問題がある。

【0006】

本発明は上記従来の問題点を解決し、不織布のような比較的孔径の大きい多孔性支持体を用いて、高分子膜を十分に支持し得る耐圧性に優れた分離膜と、この分離膜を用いた水処理装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明（請求項1）の分離膜は、多孔性支持体と、該多孔性支持体上に形成された、直徑 $1\sim1000\text{ nm}$ の纖維よりなるナノファイバー層と、該ナノファイバー層上に形成された高分子膜とを備えてなり、前記高分子膜が高分子電解質によるものであることを特徴とする。

【0009】

請求項2の分離膜は、請求項1において、前記高分子膜がカチオン性高分子電解質とアニオン性高分子電解質とのポリイオンコンプレックスよりなることを特徴とする。

【0010】

本発明（請求項3）の水処理装置は、このような本発明の分離膜を備えてなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明で用いるナノファイバーは、直徑が $1\sim1000\text{ nm}$ の纖維からなるものであるため、ナノファイバー間の隙間も著しく小さくすることができ、孔径が著しく小さく、緻密なナノファイバー層を形成し得る。

【0012】

本発明では、多孔質支持体上にこのような緻密なナノファイバー層を形成し、この上に

10

20

30

40

50

高分子膜を形成する。即ち、本発明では、多孔性支持体上に、直径 $1\sim1000\text{ nm}$ の纖維よりなるナノファイバー層を形成し、多孔性支持体とこのナノファイバー層とからなる積層構造体を支持体（以下「積層支持体」と称す場合がある。）とし、この積層支持体上に高分子膜を形成するため、高分子膜は、この、孔径が著しく小さく、緻密なナノファイバー層に支持された状態となり、孔径の大きな多孔質支持体を用いた場合でも高分子膜を十分に支持し得る、耐圧性に優れた分離膜とすることができます。そして、この積層支持体上に形成した高分子膜により、低分子量溶解成分やイオン等をも除去可能な、高性能の分離膜を得ることができる。

【0013】

しかも、用いるナノファイバーの大きさ（直径）やナノファイバー層の形成密度を調整することにより、MF膜として作用させることも可能となり、ウィルスや比較的高分子量の汚染物質、懸濁物質などを除去した上で高い透過流束を得ることができる。10

【0014】

本発明に係る高分子膜は、高分子電解質よりなるものであり、特に、カチオン性高分子電解質（正の電荷を持つポリマー：以下「カチオンポリマー」と称す場合がある。）と、アニオン性高分子電解質（負の電荷を持つポリマー：以下「アニオンポリマー」と称す場合がある。）とが結合して形成されるポリイオンコンプレックスよりなることが好ましい。

【0015】

本発明の水処理装置は、このような本発明の分離膜を用いてなるものであり、強度、コスト面で工業的に有利な不織布を多孔性支持体として用いて、水処理性能に優れた高耐久性の水処理装置を低成本に提供することができる。20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0017】

本発明の分離膜は、多孔性支持体と、多孔性支持体上に形成されたナノファイバー層と、この積層支持体上に形成された高分子膜とを備えてなる。

【0018】

多孔性支持体としては、逆浸透圧をかけて通水しても十分な強度を持つものであれば良く、特に制限はない。その形態としては、例えば、不織布、織布、多孔質体等、いずれの形態であっても良く、また、材質としては、ポリエステル、ポリオレフィン、芳香族ポリアミド、脂肪族ポリアミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、酢酸セルロース、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PFA（ポリフルオロアルコキシフッ素樹脂）、PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）、フェノール樹脂、メラミン樹脂、PVC（ポリ塩化ビニル）等の合成高分子あるいは合成樹脂、ガラス（ガラスファイバー）、カーボン（カーボンファイバー）、金属（金属ファイバー）等各種のものを用いることができる。コスト、強度の面からは、多孔性支持体としては、不織布を用いるのが好ましい。30

【0019】

本発明においては、この多孔性支持体上に緻密なナノファイバー層を形成して孔径の小さな積層支持体とするため、用いる多孔性支持体の孔径は若干大きなものでも良く、例えば平均孔径 $0.1\sim100\mu\text{m}$ 、特に $0.2\sim50\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。多孔性支持体の平均孔径が $100\mu\text{m}$ を超えると、この上にナノファイバー層を安定に形成することが困難であり、 $0.1\mu\text{m}$ 未満では、もはやナノファイバー層を形成する必要はなく、本発明の効果を十分に得ることができない。40

【0020】

また、多孔性支持体は、その材質や形態、孔径にもよるが、十分な強度と透水性能を得るために、膜厚 $0.05\sim0.5\text{ mm}$ 、目付が $50\sim200\text{ g/m}^2$ 程度のものであるこ50

とが好ましいがこの限りではない。膜厚が薄い或いは目付が少ないと十分な強度が得られず、膜厚が厚い或いは目付が多いと圧力損失が大きくなると共にモジュールにした場合に大きくなり不都合である。

【0021】

本発明において、このような多孔性支持体上のナノファイバー層の形成に用いるナノファイバーの素材としては、特に制限されるものではないが、高分子の方が良く、特に水溶性でない高分子が良い。例えば、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化エチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどが好適な素材として挙げられるが、これらに限定されるものではない。10

【0022】

また、水溶性高分子も使用可能であるが、この場合には別途架橋処理が必要となる。水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリビニルベンジルアンモニウムクロライドトリメチルアミン、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミジン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルピリジン、とその塩などが使用できる。そして、架橋方法は高分子によって異なるが、例えば、ポリビニルアルコールであれば熱架橋、あるいは、グルタルアルデヒドなどの架橋剤と反応させることで架橋、不溶化することができる。20

【0023】

なお、本発明において使用するナノファイバーの長さに特に制限はないが、アスペクト比（縦横比）が1000以上ある方が強度が向上し好ましい。また、ナノファイバーの構造は中空糸状であっても多孔状であってもよい。

【0024】

ナノファイバー層の形成方法は特に制限されるものではないが、エレクトロスプレー法が好適である。

【0025】

以下に、図1を参照してその方法を概説する。

【0026】

キャピラリー21と下部電極（接地電極）22との間にはDC電源23より高電圧が印加されている。貯槽24からポンプPにより原料液（ナノファイバーを形成するポリマーの溶融液又は溶解液）がキャピラリー21に送給される。キャピラリー21を出た電荷を帯びた原料液は、電界中を電極22に向かって吸い寄せられる。このとき、ポリマーが低分子であればスプレー状になって、また、高分子であれば複数に分岐した纖維が電極に向かって螺旋状に吸い寄せられ、電極22上で薄い纖維の膜（不織布状の薄膜）を形成する。このとき、電圧を上げると、形成される纖維は太くなり、逆に下げると形成される纖維が細くなるか、纖維状にならず玉状になって電極22上に付着する。このように、ナノファイバーは一般には「不織布」として製造されるが、ラボスケールでは「フィラメント」にして巻き取られる方法もある。40

【0027】

本発明において、多孔質支持体上にナノファイバー層を形成するには、この方法を利用して、電極22上に多孔質支持体を載置し、或いは電極22として多孔質支持体を用い、多孔質支持体上に直接ナノファイバーを堆積させれば良い。ここで、電極（又は多孔質支持体）を面方向（X-Y方向）に移動可能としておくことにより、多孔質支持体上の全面にナノファイバーを均一厚さに堆積させることができる。このようにしてナノファイバーを多孔質支持体上に堆積させた後は、必要に応じて熱圧着してナノファイバーを多孔質支持体に固定し、ナノファイバー層とすることができます。

【0028】

なお、ナノファイバーとしては、異なる材質及び／又は異なる直径のもの2種以上混合50

して用いても良く、また、異なる材質及び／又は異なる直径よりなるナノファイバー層を2層以上積層しても良い。

【0029】

このようにして多孔質支持体上に形成させるナノファイバー層の厚さは厚過ぎるとナノファイバー層の形成コストが高くつき、薄過ぎるとナノファイバー層を形成したことによる十分な高分子膜支持効果を得ることができないことから、0.01～10μm程度であることが好ましい。

【0030】

また、ナノファイバー層の密度や纖維間距離は、ナノファイバーの直径、ナノファイバーの材質や得られる分離膜の使用目的等によっても異なるが、目付として1～100g/m²程度で見掛け上の平均孔径（平均的な纖維間距離）が0.01～10μm程度であることが好ましい。

【0031】

このようにして、多孔性支持体上にナノファイバー層を形成して得られる積層支持体上に形成する高分子膜を形成する高分子としては特に制限はなく、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化エチレン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコールなどのMF膜、UF膜、RO膜等に使用される高分子の1種又は2種以上を使用することができる。

【0032】

本発明においては、特に、この高分子膜は、カチオンポリマーとアニオンポリマーとが結合して形成されるポリイオンコンプレックスを層状に保持させたポリイオンコンプレックス層であることが好ましい。

【0033】

以下に、このポリイオンコンプレックス層よりなる高分子膜について説明する。

【0034】

ポリイオンコンプレックスの形成に用いるアニオンポリマー、カチオンポリマーは、正、又は負の電荷を有するものであれば良く、特に制限はないが、例えば、正の電荷を持つカチオンポリマーとしては、ポリアリルアミン、ポリスチレン4級アンモニウム（ポリビニルベンジルクロライドトリメチルアミン）、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリリジン、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリジメチルアミノエチルアクリレート、ポリジアリルジメチルアンモニウム、ポリビニルピリジン、ポリビニルアミジン、或いはこれらの塩などの1種又は2種以上を使用することができる。また、負の電荷を持つアニオンポリマーとしては、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリル酸、或いはこれらの塩などの1種又は2種以上を使用することができる。また、DNAなども使用することができる。また、両性ポリマーも使用することもできる。これらの素材は、強度向上のために別途界面重合させても良く、また架橋剤を併用しても良い。

【0035】

本発明においては、水処理性能、強度等に優れたポリイオンコンプレックス層を形成できることから、ポリイオンコンプレックスを形成するカチオンポリマー、アニオンポリマーとともに分子量50万以上の高分子量ポリマーを使用することが好ましい。ただし、分子量は過度に大きくなると、ポリイオンコンプレックス形成時のポリマー水溶液の粘性が高くなり、取り扱い性が悪くなると共に、均質なポリイオンコンプレックス層を形成し得なくなるため、2000万以下であることが好ましい。特に、カチオンポリマー及びアニオンポリマーの分子量は50万～1000万であることが好ましい。

【0036】

積層支持体上に、カチオンポリマーとアニオンポリマーとからなるポリイオンコンプレックス層を形成するには、これらのポリマーを積層支持体上に、スプレー、ディッピング、スピンドルコーティング等の方法で塗布すれば良い。ここで、塗布回数には特に制限はない

10

20

30

40

50

が、少な過ぎると得られる高分子膜の均一性が十分でなく、多過ぎると分離膜としての透過流束の低下につながることから、5～30回程度であることが好ましい。

【0037】

以下に本発明の分離膜の好適な製造方法について説明するが、本発明の分離膜の好適な製造方法は何ら以下の方法に限定されるものではない。

【0038】

本発明の分離膜は、具体的には次の(1), (2)の方法で製造される。

【0039】

(1) 積層支持体に、カチオンポリマーとアニオンポリマーとを交互に吸着させることにより、この積層支持体上にカチオンポリマー層とアニオンポリマー層とが交互に積層吸着された交互積層膜を形成する。例えば、カチオンポリマー水溶液と、アニオンポリマー水溶液とを準備し、これらのポリマー水溶液に積層支持体を交互に浸漬してアニオンポリマー層とカチオンポリマー層との交互積層膜を形成する。積層支持体をカチオンポリマー水溶液とアニオンポリマー水溶液とに交互に浸漬し、各ポリマーが順次積層されると、アニオンポリマーが有する多数の負の電荷部位の一部と、隣接するカチオンポリマーが有する多数の正の電荷部位の一部とが主として静電気的に結合してポリイオンコンプレックスを形成し、ポリイオンコンプレックスが層状に積層支持体に保持された状態となり、交互積層膜からなる高分子膜が積層支持体上に形成される。10

【0040】

(2) 積層支持体に、カチオンポリマーとアニオンポリマーとを混合状態で吸着させることにより、積層支持体上にカチオンポリマーとアニオンポリマーとが均一に分散された均一分散膜よりなるポリイオンコンプレックス層を形成する。例えば、カチオンポリマー水溶液とアニオンポリマー水溶液とを混合した溶液に積層支持体を浸漬することによってポリイオンコンプレックス層が形成される。即ち、カチオンポリマー水溶液とアニオンポリマー水溶液とを混合した溶液中で、アニオンポリマーとカチオンポリマーとが有する電荷部位の一部が主として静電気的に結合してポリイオンコンプレックスが生成し、このポリイオンコンプレックスを含む溶液中に積層支持体を浸漬すると、この積層支持体上にポリイオンコンプレックス層よりなる高分子膜が形成される。20

【0041】

なお、上記(1), (2)の浸漬工程間では、吸着されたポリマー層の乾燥を行うことにより、ポリマー間の隙間を小さくして緻密なポリマー層を形成することができるため好ましい。30

【0042】

以下に(1), (2)の方法についてより詳細に説明する。

(1)の方法においては、カチオンポリマー水溶液と、アニオンポリマー水溶液とを準備し、これらのポリマー水溶液に積層支持体を交互に浸漬してアニオンポリマー層とカチオンポリマー層との交互積層膜を形成するに際し、好ましくは浸漬工程の間で乾燥を行う。

【0043】

カチオンポリマー及びアニオンポリマーは、通常0.1～100mM(モノマーユニット当たり)程度の水溶液として用いられる。40

【0044】

積層支持体は、必要に応じて正、又は負の電荷を持つよう常法に従って化学処理される。積層支持体が正の電荷を持つ場合には、まず最初にアニオンポリマー水溶液に浸漬し、積層支持体が負の電荷を持つ場合には、まず最初にカチオンポリマー水溶液に浸漬して、ポリマーの吸着層を形成させる。水溶液中から引き上げた吸着層の表面は必要に応じて純水で洗浄した後、十分に乾燥させる。この乾燥方法は、積層支持体や吸着されたポリマー層に悪影響を及ぼすことのないものであれば良く、特に制限はない。例えば、乾燥炉を用いても良く、また、窒素ガス等の乾燥ガスを吹き付けて乾燥させても良い。この乾燥ガスの温度にも特に制限はなく、0～100の範囲で選択可能である。

【0045】

乾燥工程の終点は、例えば吹き付けた温風の温度が十分に低下した時点、或いは、吹き付けた温風の温度の低下がなくなった時点、或いは、温風を吹き付けた吸着層表面の温度が上昇し始める時点などから把握することができる。

【0046】

このようにして吸着層の乾燥を行った後は、吸着層と逆の電荷を持つポリマー水溶液に浸漬し、同様に洗浄、及び乾燥を行う。この浸漬、洗浄、及び乾燥の工程を繰り返してカチオンポリマー層とアニオンポリマー層との交互積層膜を形成することができる。

【0047】

図2は、このようにして製造された分離膜5を示す模式的な断面図であり、積層支持体1の一方の面にカチオンポリマー層2とアニオンポリマー層3とが交互に積層吸着された交互積層膜(ポリイオンコンプレックス層)4が形成され、また、積層支持体1の浸漬による交互積層膜の形成工程で内部透水路1Aにもカチオンポリマー層2とアニオンポリマー層3との交互積層膜4が形成される。

10

【0048】

このような分離膜5であれば、交互積層膜4側を流れる原水が交互積層膜4を通過し、その間にアニオンポリマー層3でアニオンが、カチオンポリマー層2でカチオンがそれぞれクーロン力で阻止され、また、SSが細孔で阻止され、イオン及びSSが除去された処理水が積層支持体1の透水路1Aから取り出される。

【0049】

上述の如く、浸漬工程間で乾燥を行って製造される分離膜5であれば、各ポリマー層2, 3が緻密で細孔径が小さいため、高いイオン及びSSの除去効果が得られる。

20

【0050】

なお、このような分離膜のアニオンポリマー層及びカチオンポリマー層の厚さや積層数には特に制限はなく、分離膜の用途や要求される脱イオン性能等に応じて適宜決定される。アニオンポリマー層及びカチオンポリマー層の積層数は、多い程脱イオン性能が高くなる。一般的には、アニオンポリマー層とカチオンポリマー層との各々1層の積層膜を1レイヤーとした場合、1~30レイヤー、好ましくは3~20レイヤーの積層数とすることが好ましい。また、各層の厚さは、浸漬工程で用いるポリマー水溶液の濃度や浸漬時間等に応じて決定されるが、通常一層のポリマー吸着層の厚さは0.1~20nm程度である。

30

【0051】

次に、前記(2)の方法でカチオンポリマーとアニオンポリマーとの均一分散膜よりなるポリイオンコンプレックス層を有する分離膜を製造する方法について説明する。

【0052】

上記(1)の方法で、カチオンポリマー層とアニオンポリマー層とを交互に積層吸着してポリイオンコンプレックス層を形成する場合は、積層吸着の際にポリイオンコンプレックスが生成して、両ポリマーが結合し、ポリイオンコンプレックス層を形成するが、(2)の方法では、予めポリイオンコンプレックスを生成させてから積層支持体にポリイオンコンプレックス層を形成させる。この場合には、(1)の方法と同様にして調製されるカチオンポリマー水溶液とアニオンポリマー水溶液とを混合して混合溶液を準備する。この混合溶液中のカチオンポリマーの濃度は0.01~10mM(モノマーユニット当たり)程度、アニオンポリマーの濃度は0.01~10mM(モノマーユニット当たり)程度であることが好ましい。混合状態でアニオンポリマーとカチオンポリマーとがそれぞれ有する電荷部位の一部が主として静電気的に結合してポリイオンコンプレックスを生成する。ポリイオンコンプレックスが生成した混合溶液に積層支持体を浸漬すると積層支持体の空隙に混合溶液が浸透し、ポリイオンコンプレックスの未反応のままの電荷部位が支持材の電荷部位に吸着し、また、別の未反応の電荷部位が他のポリイオンコンプレックスの未反応部位と吸着し、これが繰り返されて積層支持体にポリイオンコンプレックス層が保持され、形成されていく。

40

【0053】

50

(2)の方法では、カチオンポリマーとアニオンポリマーとの混合水溶液中に積層支持体を浸漬して、ポリマーの吸着層を形成させる。水溶液中から引き上げた後、吸着層の表面は必要に応じて純水で洗浄した後、十分に乾燥させる。そして、吸着層の乾燥を行った後、積層支持体を再び混合水溶液に浸漬し、同様に洗浄、及び乾燥を行う。この浸漬、洗浄、及び乾燥の工程を繰り返す。

【0054】

このようにして形成されたポリイオンコンプレックス層を有する分離膜では、図2に示す分離膜と同様、積層支持体表面だけではなく、内部透水路にまでポリイオンコンプレックス層が形成されたものとなるが、カチオンポリマーとアニオンポリマーとはポリイオンコンプレックス層全体にほぼ均一に分散された状態で存在する。このカチオンポリマーとアニオンポリマーとが均一に分散された均一分散膜を積層支持体上に有する分離膜に原水を通水すると、均一分散膜において水中のカチオン、アニオンはクーロン力で通過が阻止され、またSSが細孔で阻止され、イオン及びSSが除去された処理水が膜を透過し、積層支持体の内部透水路から取り出される。10

【0055】

このような分離膜においても、ポリイオンコンプレックス層の厚さには特に制限はなく、用途や要求される脱イオン性能等に応じて適宜決定される。ポリイオンコンプレックス層は厚い程脱イオン性能が高くなるが、一般的には、前述の浸漬・乾燥工程を10~100回行って、積層数10~100層、総厚さ100~1000nm程度のポリイオンコンプレックス層を形成することが好ましい。なお、この(2)の方法においても1回で形成されるポリイオンコンプレックス層の厚さは、浸漬工程で用いる混合ポリマー水溶液の濃度や浸漬時間等に応じて決定される。20

【0056】

本発明の分離膜は、水処理装置に用いて、水中のイオンやSSの除去に有効に使用されるが、水処理装置に限らず、本発明の分離膜は、ガスの除塵処理、清浄化処理にも有効であり、更に、新しい非線形光学材料としての用途も期待される。

【0057】

次に、このような本発明の分離膜を用いた本発明の水処理装置について図3を参照して説明する。

【0058】

図3は本発明の水処理装置の実施の形態を示す概略的な断面図である。30

【0059】

この水処理装置では、容器(ベッセル)10内の両端部に仕切板11,12が設けられ、原水室13と処理水室14とが形成されている。原水室13には、仕切板11,12間に中空管状の分離膜エレメント20が懸架されている。一方の仕切板12には、開口12Aが設けられ、分離膜エレメント20の一端側は、この開口12A部に取り付けられ、分離膜エレメント20の中空管内が処理水室14に連通している。15は原水の導入口、16は濃縮水の取出口、17は処理水の取出口である。

【0060】

導入口15からこの水処理装置に導入された原水は、例えば、図2に示す如く、分離膜5の交互積層膜(ポリイオンコンプレックス層)4面をクロスフロー方式で流れ、この交互積層膜(ポリイオンコンプレックス層)4を積層方向に通過し、その間にイオン及びSSが除去される。分離膜を通過した処理水は、分離膜エレメント20の中空部から処理水室14を経て処理水取出口17から取り出される。一方、膜で排除されたイオンやSSが濃縮された濃縮水は濃縮水取出口16から取り出される。この濃縮水は、必要に応じて一部を原水導入側に戻して循環処理し、残部を系外へ取り出すようにしても良い。40

【0061】

図3には、中空管状の分離膜エレメント20を設けた水処理装置を示したが、本発明の水処理装置の分離膜の型式には特に制限はなく、中空糸膜であっても平膜であっても良い。単位体積当たりの膜の表面積を大きく確保する点では中空糸膜が好ましい。いずれの形50

式の膜も容器内に収容し、原水を加圧して容器に供給する加圧給水型とすることが好ましいが、開放系の水中に分離膜を浸漬し、処理水側を減圧して処理水を得る浸漬型であっても良い。このときの給水圧力や減圧の程度についても特に制限はなく、膜を通して所望の処理水量が得られるように適宜決定される。また、平膜は、プレートアンドフレーム型で使用しても、スパイラル型で使用しても良い。これらの膜形式、装置形式は、MF膜装置、UF膜装置、RO膜装置におけるものと同様であり、それらの既知の技術を転用して本発明の水処理装置を組み立てることができる。

【0062】

分離膜への通水方式についても特に制限はなく、クロスフロー（平行流濾過）方式でもデッドエンド方式でも、いずれも適用可能であるが、デッドエンド方式では膜が目詰まりする可能性があるため、クロスフロー方式を採用することが好ましい。10

【実施例】

【0063】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0064】

実施例1

図1に示す方法で、多孔性支持体上にナノファイバー層を形成した。

【0065】

ナノファイバー原料としては、10重量%のポリ塩化ビニル - テトラヒドロフラン溶液を用い、印加電圧20kV/cm、電極間距離15cm、原料の押出速度50μL/minとした。電極側の試料台はX-Y軸方向（面方向）に移動可能であり、均一なナノファイバー層を形成することができる。20

【0066】

多孔性支持体としては、ポリエステル不織布（目付150g/m²、電子顕微鏡観察において平均孔径は約20μmであることが確認された。）を用い、この上にナノファイバーを堆積させた後、200℃で10秒間熱圧着してナノファイバー層を固定した。

【0067】

このようにして形成された積層支持体のナノファイバーの平均纖維径は100nm、ナノファイバー層の厚さは0.1μm、ナノファイバー層の目付は20g/m²で、その平均細孔径は、電子顕微鏡観察において0.5μmであった。30

【0068】

別に、濃度2g/Lのポリ-4-ビニルピリジン（分子量30万）水溶液と、濃度2g/Lのポリスチレンスルホン酸（分子量100万）水溶液とを調製した。

【0069】

図4(a)に示す膜固定容器31に、ナノファイバー層形成不織布30の片面（ナノファイバー層側）にのみポリマーが吸着されるようにナノファイバー層形成不織布30を固定した。図4(a)中、32は支持板、33は支持棒である。この状態でまず、ポリ-4-ビニルピリジン水溶液を容器31に投入して1分間静置した後、この水溶液を捨て、その後膜面を純水で洗浄して未反応高分子を除去し、更にドライヤーで5分間乾燥（65℃）させた。その後、ポリスチレンスルホン酸水溶液を容器31に投入して1分間静置した後、この水溶液を捨て、その後膜面を純水で洗浄して未反応高分子を除去し、更にドライヤーで5分間乾燥（65℃）させた。このようにしてポリ-4-ビニルピリジンの吸着層とポリスチレンスルホン酸の吸着層との積層膜を形成する工程を1レイヤーとして、これを繰り返し、レイヤー数5の交互積層膜を積層支持体上に形成して分離膜を製造した。40

【0070】

このようにして、交互積層膜よりなる高分子膜を形成した状態においては、電子顕微鏡観察の結果、纖維隙間は観察されず、分離膜が形成されていた。

【0071】

この分離膜40を図4(b)に示す平膜試験装置の小径平膜セル41に取り付け、その性能を評価する実験を行った。図4(b)において、42はポンプ、43は背圧弁である50

。試料水には1g/LのNaCl水溶液、MgSO₄水溶液又はデキストラン(分子量7万)水溶液を用い、流量1.4mL/minで平膜セル41に導入して膜分離処理した。セル41にかかる圧力は背圧弁43で調整した。膜によって圧力は異なるが、圧力と透過水量(フラックス)は比例関係にあるので、得られた透過水量はすべて1.0MPaの場合に換算して表記した(換算フラックス(m/day)=得られたフラックス×(1.0MPa/操作圧力1MPa))。連続通水後の処理水(透過水)の溶質(NaCl、MgSO₄又はデキストラン)濃度を測定し、各溶質の除去率((試料水の溶質濃度-処理水の溶質濃度)÷試料水の溶質濃度×100)(%)を算出した。得られた結果を表1に示す。

【0072】

10

比較例1

実施例1で用いた不織布をそのまま分離膜として用い、各溶質の除去率と換算フラックスを調べ、結果を表1に示した。

【0073】

比較例2

実施例1と同様にしてナノファイバー層を形成した不織布を、交互積層膜を形成せずに分離膜として用い、実施例1と同様にして各溶質の除去率と換算フラックスを調べ、結果を表1に示した。

【0074】

【表1】

20

| | 分離膜の種類 | 溶質除去率(%) | | | 換算 フラックス (m/day) |
|------|------------------------------|----------|-------------------|--------|------------------------|
| | | NaCl | MgSO ₄ | デキストラン | |
| 実施例1 | 交互積層膜及び ナノファイバー層 形成不織布 | 80 | 99 | 99 | 1.2 |
| 比較例1 | 不織布 | 0 | 0 | 0 | 200 |
| 比較例2 | ナノファイバー層 形成不織布 | 5 | 7 | 95 | 8.6 |

【0075】

表1より明らかなように、比較例1の分離膜では、除去性能を全く得ることができず、比較例2の分離膜ではイオン性の物質については十分な除去性能を得ることができなかつたが、ナノファイバー層形成不織布に交互積層膜を形成した実施例1では、いずれの溶質についても良好な除去性能を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

40

【0076】

【図1】ナノファイバーの製造方法を示す模式図である。

【図2】実施の形態に係る分離膜を示す模式的な断面図である。

【図3】実施の形態に係る水処理装置を示す概略的な断面図である。

【図4】(a)図は実施例で用いた膜固定容器を示す断面図であり、(b)図は実施例で用いた平膜試験装置を示す系統図である。

【符号の説明】

【0077】

1 積層支持体

2 カチオンポリマー層

50

3 アニオンポリマー層

4 交互積層膜(高分子膜)

5 分離膜

10 容器

13 原水室

14 処理水室

20 分離膜エレメント

21 キャビラリー

22 電極

23 DC電源

30 ナノファイバー層形成不織布

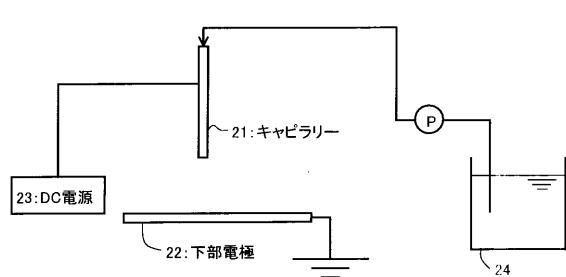
31 膜固定容器

40 分離膜

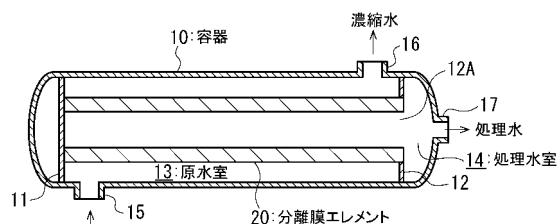
41 小径平膜セル

10

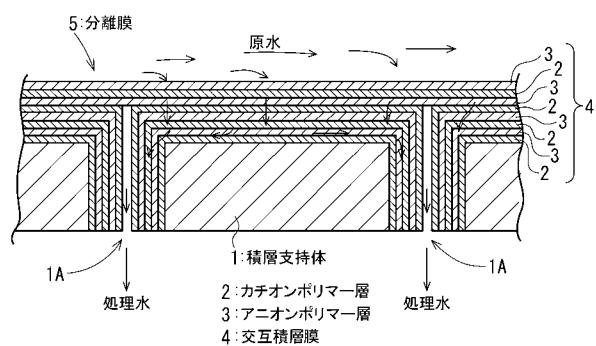
【図1】



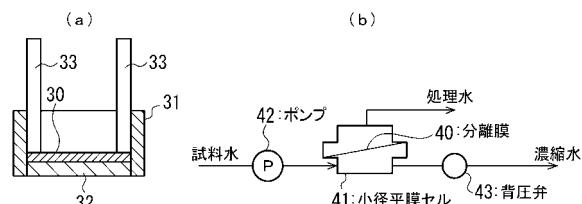
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭63-278517(JP,A)
特開平11-114383(JP,A)
特開昭61-153102(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 69/02 - 69/12
C02F 1/44