

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド系半透膜の処理方法、半透膜エレメントの製造方法および処理装置ならびに半透膜エレメントを用いた流体処理方法および流体処理装置

技術分野

[0001] 本発明は、液状混合物の選択的分離に有用な半透膜の処理方法に関し、より詳しくは、ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜の処理方法に関する。

背景技術

[0002] 液状混合物の分離に使用される半透膜には、精密ろ過膜、限外ろ過膜、ナノろ過膜、逆浸透膜などがあり、これらの膜は、例えば、塩分もしくは有害物を含んだ水からの飲料水の製造、工業用超純水の製造、排水処理、または有価物の回収などに用いられている。

[0003] 現在市販されている逆浸透膜およびナノろ過膜の大部分は複合半透膜である。代表的な複合半透膜は、微多孔支持膜と、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って得られる架橋芳香族ポリアミドからなり、微多孔支持膜を被覆する分離機能層と、を有し、高い透過性および選択分離性を有する。

[0004] しかし、半透膜の使用中に液状混合物中に存在する有機物質、無機物質、微生物などにより引き起こされる有機ファウリング、無機ファウリング（スケール）、バイオフィウリングによって、半透膜の透水性能は低下していく。ファウリングによって低下した透水性能を回復するために、酸、アルカリを含む薬液による膜の洗浄が行われる。また、配管などの洗浄のために塩素などの酸化剤を供給することがあり、これら酸化剤が半透膜に供給される液体中にも混入することで、半透膜と酸化剤が接触することがある。そのため、ファウリングの原因物質が酸やアルカリによる洗浄によって除去され、透水性能が回復しても、半透膜と酸化剤などの薬液との接触の結果、半透膜の

除去性能が低下することがある。

[0005] 特許文献1には、酸化剤によりポリアミド膜が劣化する原因として、C-N結合（アミド結合）が切断されることでふるい構造が崩壊することが挙げられている。また、特許文献1には、このように劣化した膜の阻止率向上方法として、アミド結合の切断部分に生じたカルボキシル基にアミノ化合物を結合させることが開示されている。特許文献1に記載の阻止率向上方法は、分子量200未満の第1の有機化合物、分子量200以上500未満の第2の有機化合物と、分子量500以上の第3の有機化合物をポリアミド膜に通す工程を含む。

第1および第2の有機化合物としては、アニリン、ジアミノベンゼンなどの芳香族アミノ化合物、メチルアミン、1,9-ジアミノノナンなどの脂肪族アミノ化合物などが挙げられ、第3の有機化合物として、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基または環状構造を有するもの、例として、タンニン酸およびペプチドが挙げられている。

[0006] 特許文献1によると、低分子量である第1および第2の有機化合物は、水に対する溶解性が高く、膜のカルボキシル基と反応して逆浸透膜に結合し、不溶性の塩を形成して、膜の劣化により生じた穴を塞ぎ、第3の有機化合物は膜の大きな劣化箇所を塞ぎ、いずれも膜の阻止率を高める、とされている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2012-187469号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、除去性能が所望のレベルに達しない、または除去性能が低下した半透膜について、その除去性能を向上させることのできる処理方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明の半透膜の処理方法、半透膜エレメントの製造方法および処理装置ならびに半透膜エレメントを用いた流体処理方法および流体処理装置は、以下のいずれかの構成を備える。

[1] ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜の処理方法であって、

(a) 多官能アミンを前記ポリアミドに結合させる工程と、

(b) 多官能カルボン酸および多官能酸ハロゲン化物の少なくとも一方を前記ポリアミドに結合させる工程と、

を有する処理方法。

[2] 前記工程(a)の後で前記工程(b)を行う、上記[1]に記載の処理方法。

[3] 前記工程(a)における前記結合および前記工程(b)における前記結合がいずれも共有結合である、上記[1]または[2]に記載の処理方法。

[4] 前記工程(a)は、縮合剤により前記多官能アミンを前記ポリアミドに共有結合させることを含む、上記[1]～[3]のいずれか一つに記載の処理方法。

[5] 前記工程(b)は、縮合剤により前記多官能カルボン酸を前記ポリアミドに共有結合させることを含む、上記[1]～[4]のいずれか一つに記載の処理方法。

[6] 前記工程(a)および前記工程(b)を交互に2回以上繰り返す、上記[1]～[5]のいずれか一つに記載の処理方法。

[7] 前記工程(a)および前記工程(b)の繰り返しを前記工程(b)で終える、上記[6]に記載の処理方法。

[8] 前記半透膜は半透膜エレメントに組み込まれており、初期値よりも10%以上高い塩透過率および初期値よりも10%以上高い中性分子透過率の少なくとも一方を示す前記半透膜エレメントに対して前記工程(a)およ

び前記工程（b）を行う、上記〔1〕～〔7〕のいずれか一つに記載の処理方法。

〔9〕 pH4以下の酸、pH10以上のアルカリおよび酸化剤からなる群から選択される少なくとも1種の薬剤と接触した半透膜に対して前記工程（a）および前記工程（b）を行う、上記〔1〕～〔8〕のいずれか一つに記載の処理方法。

〔10〕 ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜の処理方法であって、

（A）前記分離機能層に、多官能アミンと縮合剤とを含む水溶液を接触させる工程と、

（B）前記分離機能層に、多官能カルボン酸を含む水溶液および多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液の少なくとも一方を接触させる工程と、

を有する処理方法。

〔11〕 前記工程（A）の後で前記工程（B）を行う、上記〔10〕に記載の処理方法。

〔12〕 前記縮合剤は、カルボジイミド系縮合剤またはトリアジン系縮合剤である、上記〔4〕、〔5〕、〔10〕または〔11〕に記載の処理方法。

〔13〕 ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜を組み込んだ半透膜エレメントの製造方法であって、上記〔1〕～〔12〕のいずれか一つに記載の処理方法で前記半透膜を処理する工程を有する、半透膜エレメントの製造方法。

〔14〕 多官能アミンを含む水溶液を貯留する第1のタンクと、

多官能カルボン酸を含む水溶液および多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液の少なくとも一方を貯留する第2のタンクと、

少なくとも1つの、ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜を組み込んだ半透膜エレメントを装着するエレメント装着部と、

前記第1のタンクと前記エレメント装着部とを接続する配管と、

前記第2のタンクと前記エレメント装着部とを接続する配管と、
前記第1のタンクと前記エレメント装着部との間の第1のポンプと、
前記第2のタンクと前記エレメント装着部との間の第2のポンプと、
を備える、上記〔1〕～〔12〕のいずれか一つに記載の処理方法を行う
半透膜エレメントの処理装置。

〔15〕 上記〔13〕に記載の半透膜エレメントの製造方法により得られ
る半透膜エレメントを用いて流体を処理する流体処理装置。

〔16〕 上記〔13〕に記載の半透膜エレメントの製造方法により得られ
る半透膜エレメントを用いて流体を処理する流体処理方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、除去性能が所望のレベルに達しない、または除去性能が
低下した半透膜の除去性能を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

なお、本明細書において、「質量」は「重量」と同義である。

[0012] <処理方法>

（1）概要

以下では、ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜（ポリアミド
系半透膜）の処理方法であって、

（a）多官能アミンを前記ポリアミドに結合させる工程と、

（b）多官能カルボン酸および多官能酸ハロゲン化物の少なくとも一方を前
記ポリアミドに結合させる工程と

を有する処理方法について説明する。

[0013] 本処理方法により、所望の性能を満たしていない、または薬液との接触に
よって所望の性能を満たさなくなった半透膜の性能を向上させることができ
る。

[0014] 本実施形態に係る半透膜が備える分離機能層に含まれるポリアミドは、半
透膜に供給される原水に混入する酸化剤との接触によって加水分解され得る

。加水分解された部分は粗大孔となり、除去対象物質が透過するようになる。また、粗大孔では、ポリアミドの加水分解によってカルボキシ基が露出する。

[0015] 多官能アミンをポリアミド分離機能層中のカルボキシ基などの官能基と結合させることで、粗大孔を縮小することができる。ここで、結合とは、イオン結合、共有結合、分子間力（ファンデルワールス力、水素結合）のいずれかの結合を意味する。

また、多官能カルボン酸および多官能酸ハロゲン化物の少なくとも一方をポリアミド分離機能層中のアミノ基などの官能基と結合させることでも粗大孔を縮小することができる。

[0016] 本実施形態に係る半透膜の処理方法では、多官能アミンならびに、多官能カルボン酸および多官能酸ハロゲン化物の少なくとも一方を、ポリアミドに結合させることにより、粗大孔を縮小し、半透膜の性能を向上させることができる。

より具体的には、多官能アミンと、ポリアミド分離機能層中の末端カルボキシ基との間にアミド結合を生成することができ、多官能カルボン酸及び多官能酸ハロゲン化物は、ポリアミド分離機能層中の末端アミノ基との間にアミド結合を生成することができる。

さらには、多官能アミン、多官能カルボン酸及び多官能酸ハロゲン化物の少なくとも一方を結合させる工程を繰り返すことで、粗大孔をより縮小することができる。

[0017] (2) 多官能アミンの結合工程 (a)

多官能アミンとしては、多官能芳香族アミンおよび多官能脂肪族アミンが例示される。

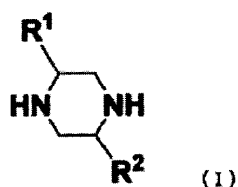
[0018] 多官能芳香族アミンとは、一分子中に第一級アミノ基および第二級アミノ基のうち少なくとも一方のアミノ基を2個以上有し、かつアミノ基のうち少なくとも1つは第一級アミノ基である芳香族アミンである。多官能芳香族アミンとしては、例えば、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン

、*p*-フェニレンジアミン、*o*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、*o*-ジアミノピリジン、*m*-ジアミノピリジン、*p*-ジアミノピリジンなどの2個のアミノ基がオルト位、メタ位、パラ位のいずれかの位置関係で芳香環に結合した化合物、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、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミンなどが挙げられる。特に、優れた選択分離性、透過性および耐熱性に優れる半透膜を得る観点から、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、または1, 3, 5-トリアミノベンゼンが好適に用いられる。

[0019] 多官能脂肪族アミンとは、一分子中に2個以上のアミノ基を有する脂肪族アミンである。多官能脂肪族アミンとしては、ピペラジンおよびその誘導体ならびにエチレンジアミンが例示される

[0020] ピペラジンおよびその誘導体は、具体的には下記一般式(1)で表される。

[0021] [化1]



[0022] (R^1 、 R^2 はそれぞれ-Hまたは $-(CH_2)_n-CH_3$ であり、 n は、0から3の整数である。)

[0023] ピペラジンおよびその誘導体としては、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 6-ジメチルピペラジン、2, 3, 5-トリメチルピペラジン、2, 5-ジエチルピペラジン、2, 3, 5-トリエチルピペラジン、2-*n*-プロピルピペラジン、2, 5-ジ-*n*-ブチルピペラジンなどが例示される。特に、ピペラジンまたはジメチルピペラジンが好ましく用いられる。

[0024] 本工程では、少なくとも1種の多官能アミンを用いればよく、多官能芳香

族アミンおよび多官能脂肪族アミンから2種類以上の化合物を選択して用いてもよい。

[0025] 上記工程(a)は、縮合剤により多官能アミンをポリアミドに共有結合させることを含んでもよい。具体的には、本工程は、分離機能層に多官能アミンと縮合剤とを含む水溶液を接触させる工程(A)として実施可能である。分離機能層への接触は、分離機能層の表面に水溶液を接触させることによって実施される。

[0026] 多官能アミン水溶液の分離機能層表面への接触時間は、1回の処理につき、1分以上72時間以内であることが好ましく、30分以上48時間以内であるとより好ましく、1時間以上24時間以内であるとさらに好ましい。

[0027] 多官能アミン水溶液の多官能アミンの濃度は0.005質量%以上0.5質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上0.3質量%以下であることがより好ましい。

[0028] 多官能アミン水溶液の縮合剤の濃度は、0.001質量%以上1.0質量%以下であることが好ましく、0.005質量%以上0.3質量%以下であることがより好ましい。縮合剤の濃度が0.001質量%以上であることで、ポリアミド分離機能層中に存在する末端カルボキシ基と多官能アミンの結合を十分に生じさせることができる。

[0029] 縮合剤の種類については後述する。

[0030] 多官能アミン水溶液の供給温度は、高いとカルボキシ基と多官能アミンの結合が促進されやすいが、高すぎると半透膜が熱による影響を受けるため、10℃以上50℃以下であることが好ましく、20℃以上45℃以下であるとより好ましい。

[0031] また、カルボキシ基と多官能アミンの結合を促進するために、多官能アミン水溶液のpHは、10以上13以下であってもよい。

[0032] (3) 多官能カルボン酸または多官能酸ハロゲン化物の結合工程(b)

多官能カルボン酸とは、一分子中に2個以上のカルボキシ基を有するカルボン酸である。多官能カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン

酸、フマル酸、グルタル酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸（以下、「トリメシン酸」）、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3-ベンゼンジカルボン酸、1, 4-ベンゼンジカルボン酸などが挙げられる。多官能カルボン酸の中でも、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸が好ましい。多官能カルボン酸として、1種の化合物のみを用いてもよく、2種類以上の化合物を組み合わせてもよい。

[0033] 多官能酸ハロゲン化物とは、一分子中に2個以上のハロゲン化カルボニル基を有する酸ハロゲン化物である。多官能酸ハロゲン化物は、末端アミノ基との反応によりアミド結合を形成することができる。

[0034] 多官能酸ハロゲン化物は、例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、トリメシン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3-ベンゼンジカルボン酸、1, 4-ベンゼンジカルボン酸などのハロゲン化物を用いることができる。酸ハロゲン化物の中でも、酸塩化物が好ましい。

[0035] 多官能酸ハロゲン化物は、多官能芳香族酸ハロゲン化物であることが好ましい。多官能芳香族酸ハロゲン化物とは、具体的には、一分子中に少なくとも2個、好ましくは2～4個の塩化カルボニル基を有する芳香族酸ハロゲン化物（すなわち多官能芳香族酸クロリド）をいう。例えば、3官能酸ハロゲン化物としては、トリメシン酸クロリドなどを挙げることができ、2官能酸クロリドとしては、ピフェニルジ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を挙げることができる。これらの多官能芳香族酸ハロゲン化物は、1種の化合物のみを用いてもよく、2種以上の化合物を組み合わせてもよい。

[0036] 工程（b）において、多官能カルボン酸は水溶液として用いられ、多官能

酸ハロゲン化物は有機溶媒溶液として用いられる。つまり、本工程は、分離機能層に、多官能カルボン酸を含む水溶液および多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液の少なくとも一方を接触させる工程（B）として実施可能である。分離機能層への接触は、工程（A）と同様に、分離機能層の表面に水溶液または有機溶媒溶液を接触させることによって実施される。

[0037] 多官能カルボン酸水溶液または多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液（以下、多官能酸ハロゲン化物溶液ともいう。）の膜面への接触時間は、1回の処理につき、1分以上6時間以内であることが好ましく、10分以上3時間以内であるとより好ましい。

[0038] 多官能カルボン酸水溶液の多官能カルボン酸の濃度は0.005質量%以上0.5質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上0.3質量%以下であることがより好ましい。

[0039] 工程（b）は、縮合剤により前記多官能カルボン酸を前記ポリアミドに共有結合させることを含んでもよい。多官能カルボン酸水溶液の縮合剤の濃度は、0.001質量%以上1.0質量%以下であることが好ましく、0.005質量%以上0.3質量%以下であることがより好ましい。縮合剤の濃度が0.001質量%以上であることで、ポリアミド分離機能層中に存在する末端アミノ基と多官能カルボン酸の結合を十分に生じさせることができる。

[0040] 多官能カルボン酸水溶液の温度は、アミノ基と多官能カルボン酸の結合を促進し、かつ半透膜に熱が与える影響を抑えるために、10℃以上50℃以下であることが好ましく、20℃以上45℃以下であるとより好ましい。

[0041] また、アミノ基と多官能カルボン酸の結合を促進するために、多官能カルボン酸水溶液のpHは、10以上13以下であってもよい。

[0042] 多官能酸ハロゲン化物を溶解する有機溶媒としては、水と非混和性のものであって、溶解性パラメータ（SP値）が15.2（MPa）^{1/2}以上、かつ、オクタノール／水分配係数（log P）が3.2以上の有機溶媒を用いる。また、有機溶媒は、支持体、特に多孔性支持層を破壊しないものであることが好ましい。上記を満たす有機溶媒の代表例として、オクタン、ノナン、

デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘプタデカン、ヘキサデカン、イソデカン、シクロオクタン、イソオクタン、エチルシクロヘキサン、1-オクテン、1-デセンなどの単体あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

- [0043] 多官能酸ハロゲン化物を含有する有機溶媒溶液の多官能酸ハロゲン化物の濃度は0.005質量%以上0.5質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上0.3質量%以下であることがより好ましい。
- [0044] 多官能酸ハロゲン化物を含有する有機溶媒溶液の温度は、高いとアミノ基と多官能酸ハロゲン化物の結合が促進されやすいが、高すぎると半透膜が熱による影響を受けるため、10℃以上50℃以下であることが好ましく、20℃以上45℃以下であるとより好ましい。
- [0045] 工程(a)および工程(b)は、工程(a)の後に工程(b)を行うことが好ましい。粗大孔では、ポリアミドの加水分解によってカルボキシ基が露出していることから、工程(a)の後に工程(b)を行うことによって、効率良くポリアミドに多官能アミンおよび多官能カルボン酸または多官能酸ハロゲン化物を結合させることができる。同様に、工程(A)および工程(B)は、工程(A)の後に工程(B)を行うことが好ましい。
- [0046] また、工程(a)および工程(b)は、交互に2回以上繰り返すことで、除去性能向上効果を高めることができる。工程(a)および工程(b)の繰り返しは、工程(b)で終わることが好ましい。アミノ基をカルボキシ基で修飾することで、除去性能および透水性能を安定させることができるためである。同様に、工程(A)および工程(B)も交互に2回以上繰り返すのが好ましく、工程(A)および工程(B)の繰り返しは、工程(B)で終わることが好ましい。
- [0047] 多官能アミン水溶液、および多官能カルボン酸水溶液または多官能酸ハロゲン化物溶液の分離機能層への接触は、ポリアミド系半透膜が半透膜エレメント（単に「エレメント」と呼ぶことがある）に組み込まれた状態で行うことができる。これらの溶液は、エレメントに連続的に供給してもよいし、エ

レメントに溶液を供給した後に静置することで半透膜をこれらの溶液に浸漬してもよいし、溶液中にエレメントを浸漬させてもよい。溶液をエレメントにおける半透膜の供給側流路に流すことで、溶液を分離機能層に接触させることができる。

[0048] なお、多官能アミン水溶液と、多官能カルボン酸水溶液と縮合剤は、同時にエレメントに供給してもよく、先に縮合剤のみを含む水溶液を半透膜エレメントに供給してから、多官能アミン水溶液または多官能カルボン酸水溶液を供給してもよい。

[0049] また、多官能アミン水溶液の分離機能層表面への接触時間は、多官能カルボン酸水溶液または多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液の分離機能層表面への接触時間に対して長い方が好ましい。多官能アミン水溶液の分離機能層表面への接触時間が、多官能カルボン酸水溶液または多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液の分離機能層表面への接触時間に対して長くすることにより、総処理時間を短くすることができる。

[0050] 本実施形態において、半透膜は半透膜エレメントに組み込まれており、初期値よりも10%以上高い塩透過率および初期値よりも10%以上高い中性分子透過率の少なくとも一方を示す半透膜エレメントに対して上記の工程（a）および工程（b）を行うことが好ましい。工程（A）および工程（B）についても同様である。

[0051] ここで、「初期値」とは、エレメントのスペックシートに記載の標準塩除去率または標準中性分子除去率から計算される塩透過率または中性分子透過率である。エレメントの塩透過率および中性分子透過率は、下記式により計算される。

$$\text{塩透過率（\%）} = 100 - \text{塩除去率（\%）}$$

$$\text{中性分子透過率（\%）} = 100 - \text{中性分子除去率（\%）}$$

[0052] （4）共有結合による結合

本実施形態において、工程（a）における結合および工程（b）における結合は、いずれも共有結合であることが好ましい。共有結合により結合され

ることにより、結合力の高い結合とすることができるため、長時間に亘って運転を行った場合や酸やアルカリなどの薬液を接触した後もより膜性能を安定的に維持することができる。工程（a）の結合を共有結合とするためには、例えば縮合剤を用いることができ、工程（b）の結合を共有結合とするために、縮合剤を用いることや多官能酸ハロゲン化物溶液を用いることができる。工程（A）および工程（B）についても同様である。

[0053] （5）縮合剤

上述の工程（a）および工程（b）、または工程（A）および工程（B）で用いる縮合剤としては、N，N′-ジイソプロピルカルボジイミド、N，N′-ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-（3-ジメチルアミノプロピル）-3-エチルカルボジイミド、1-（3-ジメチルアミノプロピル）-3-エチルカルボジイミド塩酸塩（以下、「EDC-HCl」）などのカルボジイミド系縮合剤、N，N′-カルボニルジイミダゾール、1，1′-カルボニルジ（1，2，4-トリアゾール）などのイミダゾール系の縮合剤、4-（4，6-ジメトキシ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-4-メチルモルホリニウムクロリド（以下、「DMT-MM」）、3-（ジエトキシホスホリルオキシ）-1，2，3-ベンゾトリアジン-4（3H）-オン、O-（ベンゾトリアゾール-1-イル）-N，N，N′，N′-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロリン酸塩、O-（3，4-ジヒドロ-4-オキソ-1，2，3-ベンゾトリアジン-3-イル）-N，N，N′，N′-テトラメチルウロニウムテトラフルオロホウ酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸（4，6-ジメトキシ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-（2-オクトキシ-2-オキソエチル）ジメチルアンモニウムなどのトリアジン系縮合剤、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロリン酸塩、（7-アザベンゾトリアゾール-1-イルオキシ）トリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロリン酸塩、ブromotリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロリン酸塩、クロロトリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロリン酸塩などのホスホニ

ウム系縮合剤、O-（7-アザベンゾトリアゾール-1-イル）-N，N，N'，N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロりん酸塩、O-（N-スクシンイミジル）-N，N，N'，N'-テトラメチルウロニウムテトラフルオロほう酸塩O-（N-スクシンイミジル）-N，N，N'，N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロりん酸塩、S-（1-オキシド-2-ピリジル）-N，N，N'，N'-テトラメチルチウロニウムテトラフルオロほう酸塩、O-〔2-オキソ-1（2H）-ピリジル〕-N，N，N'，N'-テトラメチルウロニウムテトラフルオロほう酸塩、などのウロニウム系縮合剤、{〔（1-シアノ-2-エトキシ-2-オキソエチリデン）アミノ〕オキシ}-4-モルホリノメチレン}ジメチルアンモニウムヘキサフルオロりん酸塩、2-クロロ-1，3-ジメチルイミダゾリニウムヘキサフルオロりん酸塩、1-（クロロ-1-ピロリジニルメチレン）ピロリジニウムヘキサフルオロりん酸塩、2-フルオロ-1，3-ジメチルイミダゾリニウムヘキサフルオロりん酸塩、フルオロ-N，N，N'，N'-テトラメチルホルムアミジニウムヘキサフルオロりん酸塩、硫酸などが例として挙げられる。

[0054] 上記の中でも、カルボジイミド系縮合剤またはトリアジン系縮合剤の縮合剤が好ましく、含水系での縮合に好ましいという点で、カルボジイミド系縮合剤であればEDC-HCl、トリアジン系縮合剤であればDMT-MMを好ましく用いることができる。

[0055] （6）他の要素

多官能アミン水溶液、および多官能カルボン酸水溶液または多官能酸ハロゲン化物を含有する有機溶媒には、それぞれ、必要に応じて、アシル化触媒、極性溶媒、酸補足剤、酸化防止剤などの化合物が含まれていてもよい。

[0056] <洗浄>

上記工程（a）および工程（b）、上記工程（A）および工程（B）による処理を行う前に、ポリアミド系半透膜に対し、薬液を用いた洗浄を行ってもよい。洗浄により膜面に堆積した物質（ファウリング）を除去することが

できる。

[0057] 無機ファウリング（スケール）に対する洗浄としては、主に酸が用いられ、塩酸、硝酸、硫酸、クエン酸、シュウ酸などが挙げられる。酸のpHは低いほど洗浄効果は大きくなるが、半透膜の劣化も大きくなるため、pHは0以上4以下が好ましく、1以上3以下がより好ましい。

[0058] 有機ファウリングに対する洗浄としては、主にアルカリが用いられ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。アルカリのpHは高いほど洗浄効果は大きくなるため、10以上14以下であることが好ましく、11以上13以下がより好ましい。

[0059] また、バイオフィウリングの洗浄のために塩素などの酸化剤を用いる場合、酸化剤としては、次亜塩素酸塩、塩素化イソシアヌル酸塩、過炭酸塩、オゾン、過マンガン酸カリウムなどが挙げられる。

[0060] 洗浄に用いる薬剤は、一種類のみを用いてもよく、複数を用いてもよい。

[0061] <半透膜>

上記処理方法は、ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜（ポリアミド系半透膜）に広く適用できる。半透膜は、逆浸透膜またはナノろ過膜としての分離性能を備えることが好ましい。

[0062] 半透膜は、さらに支持体を備えて複合膜の形態で用いられてもよい。支持体は、基材および多孔性支持層を備えてもよいし、多孔性支持体のみで構成されていてもよい。

[0063] 基材は、不織布（長繊維不織布および短繊維不織布を含む）、または織編物であることが好ましい。基材は、例えば、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリオレフィン系重合体およびこれらの混合物または共重合体により構成される。

[0064] 多孔性支持層は、基材よりも緻密な構造を有する多孔質の層である。分離機能層は多孔性支持層上に形成され、多孔性支持層における分離機能層側の面の孔径は、例えば、0.1 nm以上100 nm以下である。

[0065] 多孔性支持層を構成する材料としては、ポリスルホン、ポリエーテルスル

ホン、ポリアミド、ポリエステル、セルロース系ポリマー、ビニルポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホンおよびポリフェニレンオキシドなどが挙げられる。ここでセルロース系ポリマーとしては酢酸セルロース、硝酸セルロースなど、ビニルポリマーとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。

[0066] 分離機能層は、架橋芳香族ポリアミドを、主成分として含有することが好ましい。主成分とは分離機能層の成分のうち、50質量%以上を占める成分を意味する。分離機能層における架橋芳香族ポリアミドの含有率は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。

[0067] 架橋芳香族ポリアミドは、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸クロリドの重合物を意味する。

[0068] 多官能芳香族アミンおよび多官能芳香族酸クロリドとしては、上述の処理方法の工程(a)および(b)について挙げた化合物が好ましく用いられる。

[0069] 分離機能層は、多官能芳香族アミンを含む水溶液と、多官能芳香族酸クロリドを含む有機溶媒溶液とを用いた界面重合により形成されることが好ましい。界面重合の工程は、(i)多官能芳香族アミンを含有する水溶液を支持体に(支持体が基材と多孔性支持層を有する場合は多孔性支持層に)塗布する工程と、(ii)上記工程(i)後の支持体に(支持体が基材と多孔性支持層を有する場合は多孔性支持層に)多官能芳香族酸クロリドを含有する有機溶媒溶液を塗布する工程とを有する。

[0070] 工程(i)および(ii)において、塗布の手段としては、浸漬、シャワー、コーティングが例示される。

[0071] 工程(ii)における有機溶媒としては、上述の処理方法の工程(b)において挙げた溶媒が好ましく適用される。

[0072] <半透膜エレメント>

半透膜は、プラスチックネットなどの供給側流路材と、トリコットなどの透過側流路材と、必要に応じて耐圧性を高めるためのフィルムと共に、多数の孔を穿設した筒状の集水管の周りに巻回され、スパイラル型の半透膜エレメントとして好適に用いられる。さらに、このエレメントを直列または並列に接続して圧力容器に収納した半透膜モジュールとすることもできる。

[0073] また、半透膜やそのエレメント、モジュールは、それらに供給水を供給するポンプや、その供給水を前処理する装置などと組み合わせて、流体分離装置を構成することができる。この分離装置を用いることにより、供給水を飲料水などの透過水と膜を透過しなかった濃縮水とに分離して、目的にあった水を得ることができる。

[0074] <処理装置>

本実施形態に係る半透膜エレメントの処理装置は、上記した半透膜の処理方法を行うために、多官能アミンを含む水溶液を貯留する第1のタンクと、多官能カルボン酸を含む水溶液および多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液の少なくとも一方を貯留する第2のタンクと、少なくとも1つの、ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜を組み込んだ半透膜エレメントを装着するエレメント装着部と、前記第1のタンクと前記エレメント装着部とを接続する配管と、前記第2のタンクと前記エレメント装着部とを接続する配管と、前記第1のタンクと前記エレメント装着部との間の第1のポンプと、前記第2のタンクと前記エレメント装着部との間の第2のポンプとを備える。具体的に、本実施形態に係る半透膜エレメントの処理装置は、エレメント装着部としての半透膜エレメントを装填する容器を含む半透膜ユニットと、半透膜ユニットと各タンクを接続する配管と、該配管に接続されたポンプを備えて構成される。

第1のタンクおよび第2のタンクと半透膜エレメントを接続する配管は、半透膜の分離機能層側から各溶液が供給されるように接続されていることが好ましい。

[0075] 処理装置は、さらに洗浄用の溶液用のタンク、ポンプ、配管系を備えてい

てもよい。

[0076] 本発明の処理方法により処理されるポリアミド系半透膜は、除去性能が所望のレベルに達しない、または除去性能が低下した半透膜である。例えば、上記した洗浄処理がなされた半透膜、具体的に、pH 4 以下の酸、pH 10 以上のアルカリおよび酸化剤からなる群から選択される少なくとも1種の薬剤と接触した半透膜に対して上記した工程(a)および工程(b)、または工程(A)および工程(B)を行うと、除去性能を向上せられる。すなわち、本発明によりポリアミド系半透膜の除去性能向上方法も提供される。

[0077] また、本発明により、上記した工程(a)および工程(b)、または工程(A)および工程(B)を有する処理方法でポリアミド系半透膜を処理する工程を有する半透膜エレメントの製造方法が提供される。

[0078] <半透膜エレメントの利用>

上記の製造方法により得られる半透膜エレメントは、直列または並列に接続して圧力容器に収納されることで、半透膜モジュールとして使用される。半透膜エレメント、半透膜モジュールは、それらに流体を供給するポンプや、その流体を前処理する装置などと組み合わせて、流体処理装置を構成することができる。

[0079] 本発明の流体処理方法は、上記の製造方法により得られる半透膜エレメントを用いて流体を処理するものであり、例えば、塩分もしくは有害物を含んだ水、工場排水、生活排水等を処理するのに好適である。

実施例

[0080] 以下実施例をもって本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれにより限定されるものではない。

[0081] (膜透過流束)

エレメントにpH 6.5に調製した海水(TDS濃度3.5%、ホウ素濃度約5ppm)を操作圧力5.5MPa、回収率8%で供給して膜ろ過処理を24時間実施した後の供給水(海水)の膜透過水量を、膜面1平方メートルあたり、1日あたりの透水量(立方メートル)でもって膜透過流束($\text{m}^3/\text{m}^2\text{日}$)

m²/日)を表した。

[0082] (塩(TDS)除去率、ハウ素除去率)

エレメントにpH6.5に調製した海水(TDS濃度3.5%、ハウ素濃度約5ppm)を操作圧力5.5MPa、回収率8%で供給して膜ろ過処理を24時間実施した時点における供給水と透過水について、塩(TDS)濃度を伝導率測定により、ハウ素濃度をICP発光分析装置(アジレント・テクノロジー社製5110 ICP-OES)により求め、下記式から塩(TDS)除去率およびハウ素除去率を算出した。

塩除去率(%) = 100 × {1 - (透過水中の塩濃度 / 供給水中の塩濃度)}

ハウ素除去率(%) = 100 × {1 - (透過水中のハウ素濃度 / 供給水中のハウ素濃度)}

[0083] (酸浸漬試験)

エレメントにpH6.5に調製した海水(TDS濃度3.5%、ハウ素濃度約5ppm)を操作圧力5.5MPa、回収率8%で供給して膜ろ過処理を24時間実施した後のエレメントに、pH1.0の硫酸を含む溶液を25℃で供給し、24時間静置浸漬させた。その後、エレメント内を純水で置換した。

[0084] (アルカリ浸漬試験)

エレメントにpH6.5に調製した海水(TDS濃度3.5%、ハウ素濃度約5ppm)を操作圧力5.5MPa、回収率8%で供給して膜ろ過処理を24時間実施した後のエレメントに、pH13.0の水酸化ナトリウム水溶液を含む溶液を25℃で供給し、24時間静置浸漬させた。その後、エレメント内を純水で置換した。

[0085] (膜透過流束比、塩(TDS)透過率比、ハウ素透過率比)

膜透過流束比、塩(TDS)透過率比、ハウ素透過率比は、それぞれ下記式から算出した。

膜透過流束比 = (酸浸漬試験後、アルカリ浸漬試験後または加速劣化処理

後の膜透過流束) / (酸浸漬試験前、アルカリ浸漬試験前または加速劣化処理前の膜透過流束)

塩透過率比 = { 100 - (酸浸漬試験後、アルカリ浸漬試験後または加速劣化処理後の塩除去率) } / { 100 - (酸浸漬試験前、アルカリ浸漬試験前または加速劣化処理前の塩除去率) }

ハウ素透過率比 = { 100 - (酸浸漬試験後、アルカリ浸漬試験後または加速劣化処理後のハウ素除去率) } / { 100 - (酸浸漬試験前、アルカリ浸漬試験前または加速劣化処理前のハウ素除去率) }

[0086] [参考例 1]

東レ社製海水淡水化用逆浸透膜エレメント TM810V の性能評価 (膜透過流束、塩除去率およびハウ素除去率測定) を実施した。その後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施したエレメントについても同様に性能評価を実施した。

[0087] [参考例 2]

東レ社製海水淡水化用逆浸透膜エレメント TM810V に、pH 13.0 の水酸化ナトリウム水溶液を含む溶液を 25℃ で 24 時間供給し、次いで、pH 1.0 の硫酸を含む溶液を 25℃ で 24 時間供給することで、膜の加速劣化処理を行った。その後、当該エレメントの性能評価を実施した。

[0088] [参考例 3]

参考例 2 と同様に、東レ社製海水淡水化用逆浸透膜エレメント TM810V に対し、酸およびアルカリで膜の加速劣化処理を行った後、さらに塩素濃度が 100 ppm となるように調整した次亜塩素酸ナトリウムを含む水溶液を 25℃ で 24 時間供給することで、さらに膜の加速劣化処理を行った。その後、当該エレメントの性能評価を実施した。

[0089] [実施例 1]

参考例 2 で得られた加速劣化した半透膜エレメントに、0.05 質量% の m-フェニレンジアミン、0.10 質量% の DMT-MM を含む水溶液を 25℃ で 1.5 時間供給し、次いで 0.05 質量% のトリメシン酸、0.10

質量%のDMT-MMを含む水溶液を25℃で1.5時間供給する処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。

[0090] [実施例2]

m-フェニレンジアミン水溶液およびトリメシン酸水溶液の供給をそれぞれ2回行った以外は、実施例1と同様にして処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。処理を2回繰り返すことにより、処理後の半透膜エレメントの性能が実施例1よりもさらに向上した。

[0091] [実施例3]

m-フェニレンジアミン水溶液およびトリメシン酸水溶液の供給をそれぞれ3回行った以外は、実施例1と同様にして処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。処理を3回繰り返すことにより、処理後の半透膜エレメントの性能が実施例2よりもさらに向上し、参考例1の性能付近まで向上した。

[0092] [実施例4]

m-フェニレンジアミン水溶液とトリメシン酸水溶液の供給順序を入れ替えてそれぞれ3回供給を行った以外は、実施例1と同様にして処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。工程(b)、工程(a)の順に処理した場合は、実施例3よりも性能向上効果が低かった。

[0093] [実施例5]

m-フェニレンジアミン水溶液とトリメシン酸水溶液の供給を2回交互に行った後、m-フェニレンジアミン水溶液を供給させた以外は、実施例1と同様にして処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を

実施した。処理により半透膜エレメントの性能は十分向上したが、ポリアミドの末端がアミノ基であるため酸浸漬、アルカリ浸漬後の性能劣化が、ポリアミド末端がカルボキシ基である実施例 2 および 3 に比べて大きかった。

[0094] [実施例 6]

m-フェニレンジアミンとトリメシン酸水溶液の供給順序を入れ替えて 2 回供給を行った後、トリメシン酸水溶液を供給させた以外は、実施例 1 と同様に処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。性能向上効果は実施例 4 よりも低かったが、ポリアミドの末端がカルボキシ基であるため、酸浸漬、アルカリ浸漬後の性能劣化は、実施例 4 に比べて低かった。

[0095] [実施例 7]

0.05 質量%のトリメシン酸、0.10 質量%の DMT-MM を含む水溶液の代わりに 0.05 質量%のトリメシン酸クロリドを含むデカン溶液を 25℃で 1.5 時間供給した以外は、実施例 3 と同様に処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。トリメシン酸と DMT-MM を含む水溶液の代わりにトリメシン酸クロリドを含むデカン溶液を用いても、実施例 3 と同様に処理後の半透膜エレメントの性能が向上した。

[0096] [実施例 8]

参考例 3 で得られた加速劣化した半透膜エレメントを用いた以外は実施例 3 と同様に処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。さらに劣化が進んだ半透膜エレメントに対しては、本処理条件では、性能向上効果が不十分であった。

[0097] [実施例 9]

m-フェニレンジアミン、トリメシン酸、DMT-MM の濃度を 2 倍に増

加した以外は、実施例 8 と同様に処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。各処理の供給濃度を 2 倍にすることにより、各処理での反応率が高くなり、処理後の半透膜エレメントの性能が実施例 8 より向上した。

[0098] [実施例 10]

各処理の供給時間を 4 時間に変更した以外は、実施例 8 と同様に処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。各処理の供給時間を 4 時間にすることにより、各処理での反応率が高くなり、処理後の半透膜エレメントの性能が実施例 8 より向上した。

[0099] [実施例 11]

各処理の供給温度を 40℃に変更した以外は、実施例 8 と同様に処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。各処理の供給温度を 40℃にすることにより、各処理での反応率が高くなり、処理後の半透膜エレメントの性能が実施例 8 より向上した。

[0100] [実施例 12]

各処理の供給時間を 4 時間、供給温度を 40℃に変更した以外は、実施例 8 と同様に処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。各処理の供給濃度を 2 倍、供給時間を 4 時間、供給温度を 40℃にすることにより、各処理での反応率が高くなり、処理後の半透膜エレメントの性能が実施例 8 より大きく向上し、参考例 1 の性能付近まで向上した。

[0101] [比較例 1]

参考例 2 で得られた加速劣化した半透膜エレメントに、0.05 質量%の m-フェニレンジアミン、0.10 質量%の DMT-MM を含む水溶液を 25℃で 1.5 時間供給する処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能

評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。工程（a）のみだと、酸浸漬およびアルカリ浸漬後の性能劣化は、実施例3に比べて大きかった。

[0102] [比較例2]

参考例2に記載の加速劣化した半透膜エレメントに、0.05質量%のトリメシン酸、0.10質量%のDMT-MMを含む水溶液を25℃で1.5時間供給する処理を行った。処理後の半透膜エレメントの性能評価後、酸浸漬試験またはアルカリ浸漬試験を実施し、再度半透膜エレメントの性能評価を実施した。工程（b）のみだと、処理後の半透膜エレメントの性能向上効果が低かった。

[0103] 実施例1～12および比較例1～2の処理方法を表1に、参考例1～3で得られた半透膜エレメントの性状を表2に、参考例1、実施例1～12および比較例1～2で得られた半透膜エレメントの性能を表3に示す。

実施例1～12に示すように、本実施形態に係る処理方法を適用した半透膜エレメントの性能は、加速劣化前の初期性能に近く、短時間で優れた性能向上効果を有することが分かった。

[0104]

[表1]

表 1	処理												
	被処理膜	アミン水溶液			カルボン酸溶液				処理 繰り返し 回数	最初の 工程	最後の 工程	合計 処理時間	処理温度
		種類	質量%	縮合剤	カルボン酸または カルボン酸クロリド		縮合剤						
					種類	質量%							
								種類					
—	—	種類	質量%	質量%	種類	質量%	質量%	—	—	—	hr	℃	
実施例 1	参考例2	m－フェニレンジアミン	0.05	0.10	トリメシン酸	0.05	0.10	1.0	a	b	3.0	25	
実施例 2	参考例2	m－フェニレンジアミン	0.05	0.10	トリメシン酸	0.05	0.10	2.0	a	b	6.0	25	
実施例 3	参考例2	m－フェニレンジアミン	0.05	0.10	トリメシン酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	25	
実施例 4	参考例2	m－フェニレンジアミン	0.05	0.10	トリメシン酸	0.05	0.10	3.0	b	a	9.0	25	
実施例 5	参考例2	m－フェニレンジアミン	0.05	0.10	トリメシン酸	0.05	0.10	2.5	a	a	7.5	25	
実施例 6	参考例2	m－フェニレンジアミン	0.05	0.10	トリメシン酸	0.05	0.10	2.5	b	b	7.5	25	
実施例 7	参考例2	m－フェニレンジアミン	0.05	0.10	トリメシン酸クロリド	0.05	—	3.0	a	b	9.0	25	
実施例 8	参考例3	m－フェニレンジアミン	0.05	0.10	トリメシン酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	25	
実施例 9	参考例3	m－フェニレンジアミン	0.10	0.20	トリメシン酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	25	
実施例 1 0	参考例3	m－フェニレンジアミン	0.05	0.10	トリメシン酸	0.05	0.10	3.0	a	b	24.0	25	
実施例 1 1	参考例3	m－フェニレンジアミン	0.05	0.10	トリメシン酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	40	
実施例 1 2	参考例3	m－フェニレンジアミン	0.10	0.20	トリメシン酸	0.10	0.20	3.0	a	b	24.0	40	
比較例 1	参考例2	m－フェニレンジアミン	0.05	0.10	—	—	—	0.5	a	—	1.5	25	
比較例 2	参考例2	—	—	—	トリメシン酸	0.05	0.10	0.5	b	—	1.5	25	

[0105] [表2]

表 2

	性能					
	膜透過 流束	塩除去率	ホウ素 除去率	膜透過 流束比	塩透過率比	ホウ素 透過率比
	m ³ /m ² /d	%	%	—	—	—
参考例 1	0.87	99.73	93.77	—	—	—
参考例 2	1.17	99.57	89.64	1.34	1.59	1.66
参考例 3	1.72	99.25	68.57	1.98	2.78	5.04

[0106]

[表3]

表 3	処理後の性能					酸浸漬試験後の性能					アルカリ浸漬試験後の性能				
	膜透過 流速	塩除去率	ホウ素 除去率	膜透過 流速比	塩 透過率比	ホウ素 透過率比	膜透過 流速比	塩 透過率比	ホウ素 透過率比	膜透過 流速	塩除去率	ホウ素 除去率	膜透過 流速比	塩 透過率比	ホウ素 透過率比
	m ³ /m ² /d	%	%	-	-	-	m ³ /m ² /d	%	%	m ³ /m ² /d	%	%	-	-	-
参考例 1	0.87	99.73	93.77	-	-	-	1.05	99.63	91.10	1.21	1.37	1.43	1.02	0.74	1.37
実施例 1	1.11	99.62	90.33	1.28	1.41	1.55	1.35	99.47	85.79	1.22	1.40	1.47	1.32	1.19	1.44
実施例 2	1.00	99.69	91.34	1.15	1.15	1.39	1.23	99.57	87.44	1.23	1.39	1.45	1.20	1.20	1.41
実施例 3	0.83	99.72	92.56	0.95	1.04	1.19	1.00	99.62	89.51	1.20	1.35	1.41	0.98	1.18	1.38
実施例 4	0.90	99.66	92.19	1.03	1.26	1.25	1.14	99.52	87.89	1.27	1.42	1.55	1.16	1.29	1.52
実施例 5	0.91	99.65	92.22	1.05	1.30	1.25	1.15	99.51	87.94	1.26	1.41	1.55	1.18	1.30	1.55
実施例 6	0.89	99.62	92.02	1.02	1.41	1.28	1.07	99.48	88.67	1.20	1.36	1.42	1.04	1.17	1.38
実施例 7	0.85	99.73	92.98	0.98	1.00	1.13	1.04	99.64	89.96	1.22	1.35	1.43	1.00	1.18	1.39
実施例 8	1.44	99.41	75.96	1.66	2.19	3.86	1.71	99.21	66.10	1.19	1.34	1.41	1.73	1.20	1.40
実施例 9	1.38	99.46	78.37	1.59	2.00	3.47	1.64	99.28	69.50	1.19	1.34	1.41	1.66	1.20	1.40
実施例 10	1.21	99.56	83.25	1.39	1.63	2.69	1.44	99.40	76.05	1.19	1.36	1.43	1.44	1.19	1.39
実施例 11	1.13	99.63	86.49	1.30	1.37	2.17	1.34	99.50	80.95	1.19	1.35	1.41	1.33	1.18	1.36
実施例 12	0.89	99.73	92.39	1.02	1.00	1.22	1.07	99.63	89.35	1.20	1.37	1.40	1.04	1.17	1.38
比較例 1	0.98	99.60	90.01	1.13	1.48	1.60	1.24	99.44	84.32	1.27	1.41	1.57	1.27	1.30	1.54
比較例 2	1.04	99.59	89.92	1.20	1.52	1.62	1.26	99.44	85.48	1.21	1.36	1.44	1.24	1.19	1.39

[0107] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお、本出願は2022年12月21日付で出願された日本特許出願（特願2022-204061）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜の処理方法であって、
- (a) 多官能アミンを前記ポリアミドに結合させる工程と、
- (b) 多官能カルボン酸および多官能酸ハロゲン化物の少なくとも一方を前記ポリアミドに結合させる工程と、
- を有する処理方法。
- [請求項2] 前記工程 (a) の後で前記工程 (b) を行う、請求項 1 に記載の処理方法。
- [請求項3] 前記工程 (a) における前記結合および前記工程 (b) における前記結合がいずれも共有結合である、請求項 1 または 2 に記載の処理方法。
- [請求項4] 前記工程 (a) は、縮合剤により前記多官能アミンを前記ポリアミドに共有結合させることを含む、請求項 1 または 2 に記載の処理方法。
- [請求項5] 前記工程 (b) は、縮合剤により前記多官能カルボン酸を前記ポリアミドに共有結合させることを含む、請求項 1 または 2 に記載の処理方法。
- [請求項6] 前記工程 (a) および前記工程 (b) を交互に 2 回以上繰り返す、請求項 1 または 2 に記載の処理方法。
- [請求項7] 前記工程 (a) および前記工程 (b) の繰り返しを前記工程 (b) で終える、請求項 6 に記載の処理方法。
- [請求項8] 前記半透膜は半透膜エレメントに組み込まれており、
- 初期値よりも 10% 以上高い塩透過率および初期値よりも 10% 以上高い中性分子透過率の少なくとも一方を示す前記半透膜エレメントに対して前記工程 (a) および前記工程 (b) を行う、請求項 1 または 2 に記載の処理方法。
- [請求項9] pH 4 以下の酸、pH 10 以上のアルカリおよび酸化剤からなる群

から選択される少なくとも1種の薬剤と接触した半透膜に対して前記工程（a）および前記工程（b）を行う、請求項1または2に記載の処理方法。

[請求項10] ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜の処理方法であって、

（A）前記分離機能層に、多官能アミンと縮合剤とを含む水溶液を接触させる工程と、

（B）前記分離機能層に、多官能カルボン酸を含む水溶液および多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液の少なくとも一方を接触させる工程と、

を有する処理方法。

[請求項11] 前記工程（A）の後で前記工程（B）を行う、請求項10に記載の処理方法。

[請求項12] 前記縮合剤は、カルボジイミド系縮合剤またはトリアジン系縮合剤である、請求項4に記載の処理方法。

[請求項13] 前記縮合剤は、カルボジイミド系縮合剤またはトリアジン系縮合剤である、請求項5に記載の処理方法。

[請求項14] 前記縮合剤は、カルボジイミド系縮合剤またはトリアジン系縮合剤である、請求項10または11に記載の処理方法。

[請求項15] ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜を組み込んだ半透膜エレメントの製造方法であって、請求項1または10に記載の処理方法で前記半透膜を処理する工程を有する、半透膜エレメントの製造方法。

[請求項16] 多官能アミンを含む水溶液を貯留する第1のタンクと、
多官能カルボン酸を含む水溶液および多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液の少なくとも一方を貯留する第2のタンクと、
少なくとも1つの、ポリアミドを含有する分離機能層を備える半透膜を組み込んだ半透膜エレメントを装着するエレメント装着部と、

前記第 1 のタンクと前記エレメント装着部とを接続する配管と、
前記第 2 のタンクと前記エレメント装着部とを接続する配管と、
前記第 1 のタンクと前記エレメント装着部との間の第 1 のポンプと
、
前記第 2 のタンクと前記エレメント装着部との間の第 2 のポンプと
、
を備える、請求項 1 または 2 に記載の処理方法を行う半透膜エレメントの処理装置。

[請求項17] 請求項 1 5 に記載の半透膜エレメントの製造方法により得られる半透膜エレメントを用いて流体を処理する流体処理装置。

[請求項18] 請求項 1 5 に記載の半透膜エレメントの製造方法により得られる半透膜エレメントを用いて流体を処理する流体処理方法。