

明 細 書

発明の名称：

逆浸透膜システムのシリカ汚染抑制法およびシリカ汚染抑制剤

技術分野

[0001] 本発明は逆浸透膜（ＲＯ膜）システムにおけるシリカ汚染を抑制する方法及び抑制剤に関する。

背景技術

[0002] 海水淡水化プラントや排水回収プラントでは、電解質や中低分子の有機成分を効率的に除去することができるＲＯ膜装置が広く用いられている。ＲＯ膜装置を含む水処理装置では、通常、ＲＯ膜装置の前段に圧力濾過装置、重力濾過装置、凝集沈澱処理装置、加圧浮上濾過装置、浸漬膜装置、膜式前処理装置などの前処理装置が設けられ、被処理水はこれらの前処理装置により前処理された後、ＲＯ膜装置に供給されてＲＯ膜分離処理される。

[0003] このような水処理装置においては、被処理水中に含まれるシリカが、ＲＯ膜の閉塞を起こし、モジュール差圧の上昇や透過水量低下といった障害を引き起こすことがある。シリカによる汚染を防止するために、シリカスケールが析出しないように回収率を低く設定して運転することを余儀なくされる場合がある。

[0004] シリカスケール防止剤としては、ポリアクリルアミド（特許文献１）、ポリエチレングリコール（特許文献２）、ポリビニルホルムアミド（特許文献３）、アクリル酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、Ｎ－置換アクリルアミドのターポリマー（特許文献４）、ポリビニルピロリドン（特許文献５）等の種々の親水性ポリマーを含むものなどがある。

[0005] ＲＯ膜汚染を防止するために、ＲＯ膜の給水にクロロスルファミン酸塩系酸化剤を添加することが特許文献６に記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭61－107998号公報
特許文献2：特開平02－031894号公報
特許文献3：特開平10－323696号公報
特許文献4：特開平04－356580号公報
特許文献5：特開平11－057783号公報
特許文献6：特開2010－201312号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 上記スケール防止剤は、シリカが過飽和の状態でもシリカスケールによる汚染を起こさないようにすることを企図しており、RO膜装置内のT a i l側（濃縮水出口側）での汚染を防止する効果がある。しかし、シリカスケールは炭酸カルシウムなど他のスケール種とは異なり、RO膜装置内のL e a d側（給水側）でも汚染を引き起こすことがある。
- [0008] 本発明は、逆浸透膜装置のT a i l側だけでなく、L e a d側でもシリカ汚染を抑制することができる逆浸透膜システムのシリカ汚染抑制法及び抑制剤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] 本発明の要旨は、次の通りである。
- [0010] [1] アクリル酸系ポリマー及び／又はマレイン酸系ポリマーと、結合塩素系酸化剤及び／又は結合臭素系酸化剤とを被処理水中に存在させることを特徴とする逆浸透膜システムのシリカ汚染抑制方法。
- [0011] [2] 前記アクリル酸系ポリマー及び／又はマレイン酸系ポリマーが、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸の共重合体、アクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸とN－置換アクリルアミドのターポリマー、アクリル酸とアリルオキシヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムの共重合体、無水マレイン酸と酢酸ビニルとアクリル酸アルキルエステルの共重合体、無水マレイン酸とイソブチレンの共重合体よりなる群から選択される少なくとも1種のポリマー

であることを特徴とする〔１〕に記載のシリカ汚染抑制方法。

[0012] 〔３〕 前記アクリル酸系ポリマーが、アクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸の共重合体又はアクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸とＮ－置換アクリルアミドのターポリマーであることを特徴とする〔１〕に記載のシリカ汚染抑制方法。

[0013] 〔４〕 前記結合塩素系酸化剤がクロロスルファミン酸化合物であることを特徴とする〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のシリカ汚染抑制方法。

[0014] 〔５〕 アクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸の共重合体及び／又はアクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸とＮ－置換アクリルアミドのターポリマーと、結合塩素系酸化剤及び／又は結合臭素系酸化剤と、を含有する、逆浸透膜システムのシリカ汚染抑制剤。

[0015] 〔６〕 前記結合塩素系酸化剤がクロロスルファミン酸化合物であることを特徴とする〔３〕に記載のシリカ汚染抑制剤。

発明の効果

[0016] 本発明では、スケール防止剤としてのポリマーと、助剤としての結合塩素系酸化剤及び／又は結合臭素系酸化剤の両方を被処理水に存在させることにより、逆浸透膜システムのＴ a i l 側でのスケールが抑制されるだけでなく、結合塩素系酸化剤及び／又は結合臭素系酸化剤が膜を清浄に保つことでＬ e a d 側においてもシリカ汚染が抑制される。

図面の簡単な説明

[0017] [図１]実験結果を示すグラフである。

[図２]実験結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明では、Ｒ O 膜システムのシリカ汚染を抑制するために、アクリル酸系ポリマー及び／又はマレイン酸系ポリマーと、結合塩素系酸化剤及び／又は結合臭素系酸化剤とを被処理水中に存在させる。

[0019] 本発明のシリカ汚染抑制剤は、このアクリル酸系ポリマー及び／又はマレイン酸系ポリマーと、結合塩素系酸化剤及び／又は結合臭素系酸化剤とを併

用するものであり、それぞれ別の剤としてもよく、また、一剤化してもよい。

[0020] アクリル酸系ポリマー、マレイン酸系ポリマーとしては、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸の共重合体、アクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸とN-置換アクリルアミドのターポリマー、アクリル酸とアリルオキシヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムの共重合体、無水マレイン酸と酢酸ビニルとアクリル酸アルキルエステルの共重合体、無水マレイン酸とイソブチレンの共重合体よりなる群から選択される少なくとも1種のポリマーが好適であり、特にアクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸の共重合体又はアクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸とN-置換アクリルアミドのターポリマーが好適である。

[0021] アクリル酸(AA)とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸(AMPS)の共重合体の場合、AA:AMPS=50~99:1~50(モル比)の割合で共重合させた共重合体が好適である。アクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸とN-置換アクリルアミドのターポリマーの場合、AA:AMPS:(N-置換アクリルアミド)=60~98:1~20:1~20(モル比。三者合計で100)の割合で共重合させた共重合体が好適である。

[0022] このアクリル酸系ポリマー、マレイン酸系ポリマーとしては、重量平均分子量が1000~5000、特に1500~2500であるものが好ましい。なお、重量平均分子量はGPCによるポリアクリル酸ナトリウム換算の値である。

[0023] 結合塩素系酸化剤、結合臭素系酸化剤としては、クロロスルファミン酸化合物が好適である。

[0024] クロロスルファミン酸は、次亜塩素酸などの塩素系酸化剤とスルファミン酸塩等のスルファミン酸化合物を混合することにより得られる。すなわち、次亜塩素酸塩等の塩素系酸化剤とスルファミン酸塩等のスルファミン酸化合

物を混合すると、これらが結合して、クロロスルファミン酸塩を形成して安定化し、クロラミンのようなpHによる解離性の差、それによる遊離塩素濃度の変動を生じることなく、水中で安定した遊離塩素濃度を保つことが可能となる。

[0025] 本発明で用いる塩素系酸化剤に特に制限はなく、例えば、塩素ガス、二酸化塩素、次亜塩素酸又はその塩、亜塩素酸又はその塩、塩素酸又はその塩、過塩素酸又はその塩、塩素化イソシアヌル酸又はその塩などを挙げることができる。これらのうち、塩形のものの具体例としては、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウムなどの次亜塩素酸アルカリ金属塩、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸バリウムなどの次亜塩素酸アルカリ土類金属塩、亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウムなどの亜塩素酸アルカリ金属塩、亜塩素酸バリウムなどの亜塩素酸アルカリ土類金属塩、亜塩素酸ニッケルなどの他の亜塩素酸金属塩、塩素酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウムなどの塩素酸アルカリ金属塩、塩素酸カルシウム、塩素酸バリウムなどの塩素酸アルカリ土類金属塩などを挙げることができる。これらの塩素系酸化剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。これらの中で、次亜塩素酸塩は取り扱いが容易であり、好適に用いることができる。

[0026] 本発明で用いるスルファミン酸化合物としては、下記一般式〔1〕で表される化合物又はその塩が挙げられる。

[0027] [化1]



[0028] ただし、一般式〔1〕において、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素又は炭素数1～8の炭化水素基である。）

[0029] このようなスルファミン酸化合物としては、例えば、 R^1 と R^2 がともに水

素であるスルファミン酸のほかに、N-メチルスルファミン酸、N, N-ジメチルスルファミン酸、N-フェニルスルファミン酸などを挙げることができる。

[0030] スルファミン酸化合物の塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩などのアルカリ土類金属塩、マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩などの他の金属塩、アンモニウム塩及びグアニジン塩などを挙げることができ、具体的には、スルファミン酸ナトリウム、スルファミン酸カリウム、スルファミン酸カルシウム、スルファミン酸ストロンチウム、スルファミン酸バリウム、スルファミン酸鉄、スルファミン酸亜鉛などを挙げることができる。スルファミン酸及びこれらのスルファミン酸塩は、1種を単独で用いることもでき、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0031] アクリル酸系ポリマー及び／又はマレイン酸系ポリマーは、被処理水中の濃度が0.1～5mg/L、特に0.15～3mg/Lとなるように添加されることが好ましい。また、クロロスルファミン酸化合物は、被処理水中の濃度が Cl_2 として0.1～10mg/L、特に0.3～5mg/Lとなるように添加されることが好ましい。 Cl_2 濃度は、DPD法により測定された値である。

[0032] アクリル酸系ポリマー及び／又はマレイン酸系ポリマーと、クロロスルファミン酸化合物とは、被処理水に別々に添加されてもよい。

[0033] RO膜装置の前段に圧力濾過装置、重力濾過装置、凝集沈澱処理装置、加圧浮上濾過装置、浸漬膜装置、膜式前処理装置などの前処理装置が設けられ、被処理水はこれらの前処理装置により前処理された後、RO膜装置に供給されてRO膜分離処理される。アクリル酸系ポリマー及び／又はマレイン酸系ポリマーは、前処理後に添加される。クロロスルファミン酸化合物は、前処理後に添加するか、前処理またはその前段で使用されたクロロスルファミン酸化合物の残留物など、水系のいずれかで添加されたものが存在していれば良い。

[0034] アクリル酸系ポリマー及び／又はマレイン酸系ポリマーと、クロロスルファミン酸化合物とを一剤化した本発明のシリカスケール抑制剤中の各々の割合は、被処理水に添加された時の各成分の濃度が上記範囲となる割合であればよい。

[0035] [原水]

本発明において、水処理の対象となる原水としては特に制限はなく、ＲＯ膜による処理が適用されるすべての水に適用可能であり、工業用水、市水（水道水）、井戸水、各種排水を対象とすることができる。本発明は特に排水回収の分野におけるＲＯ膜による水処理に好適であり、例えば、ビル空調や、化学工業、製紙工業、製鉄工業、電力工業等の工業プロセスにおいて使用される冷却設備からの冷却排水が挙げられる。冷却排水としては、代表的には、冷却塔のブロー水が挙げられるが、その他、循環冷却水系から排出されるすべての排水が挙げられる。この場合、例えば、循環冷却水系の循環配管から循環冷却水の一部又は全部を引き抜いて本発明に従ってＲＯ膜処理した後当該循環冷却水系に戻すようにしても良い。また、冷却塔の冷却水や循環冷却水の濾過装置に冷却水を送給する配管から分岐して排出した排水を原水とすることもできる。その他、ボイラ用の給水システムに適用できる。

[0036] このような冷却排水を原水とする場合、原水中には既に本発明で用いられるポリマー系スケール分散剤が含まれている場合があるため、これを後述のＲＯ膜給水のポリマー系スケール分散剤として利用することができる。

[0037] [前処理]

原水は、そのままＲＯ膜給水とすることもできるが、前処理として除濁処理を行ってもよい。

[0038] 除濁処理の手段については特に制限はないが、好ましくは後述のＲＯ膜給水の水质条件に影響を及ぼすことなく、ＲＯ膜汚染の原因となる原水中の濁質やコロイダル成分を除去することができる点において、精密濾過（ＭＦ）膜、限外濾過（ＵＦ）膜、濾過器、保安フィルタ、及びストレーナのいずれ

かを用いて行うことが好ましく、これらは2以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、ストレーナで粗大な濁質や異物を除去した後、MF膜又はUF膜といった除濁膜で除濁処理してもよく、この場合には、ストレーナによる処理で、後段のMF膜又はUF膜が粗大な濁質や異物で破損するのを防止することができる。

[0039] [RO膜]

本発明で用いるRO膜は、好ましくはポリアミド系RO膜である。RO膜の形状については特に制限はなく、中空糸型、スパイラル型など、いずれのものも使用可能である。

実施例

[0040] [実施例1、比較例1]

表1の水質を有する井水を逆浸透膜装置（栗田工業株式会社製）に70～74%の回収率で通水した。通水開始時から62日目までは薬品1（アクリル酸系ポリマー（アクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸とN-置換アクリルアミドとを85：10：5のモル比で共重合させた重量平均分子量10,000のターポリマー）を含有する薬品）をアクリル酸系ポリマーとして1mg/L添加した（比較例1）。62日目から100日目までは薬品2（アクリル酸系ポリマー（アクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸とを80：20のモル比で共重合させた重量平均分子量20,000の共重合体）とクロロスルファミン酸とを含有する薬品）をアクリル酸系ポリマーとして0.35mg/L、 Cl_2 として0.5mg/L添加した（実施例1）。

[0041] RO装置の回収率は通水開始から34日目までと62日目から76日目までは70%で運転し、34日目から62日目までと76日目から100日目までは74%で運転した。

[0042] 図1にフラックス、図2にROのモジュール差圧の推移を示す。フラックスはどの条件でも安定であったが、薬品1で処理している62日目まで（比較例1）はモジュール差圧（給水圧力と濃縮水圧力の差）の上昇が認められ

、薬品２で処理している６２日目以降（実施例２）はモジュール差圧の上昇は抑制された。

[0043] 通水後のＬｅａｄ側の膜を解体してＳＥＭ－ＥＤＳで分析したところ、膜面全体にシリカ汚染が確認され、ＥＤＳで確認したところ、シリカ付着量（ $[\text{シリカ重量}] / [\text{膜重量} + \text{膜汚染物重量}] \times 100\%$ ）は１３．５ｗｔ％であった。このシリカ汚染物は通水６２日目までに付着したものであると考えられる。

[0044] この結果から、通水６２日目までの薬品１による処理では、濃縮がかかったＴａｉｌ側でのシリカスケールは抑えられているものの、給水に近いＬｅａｄ側でのシリカ複合汚染を抑制することはできず、一方薬品２で処理した通水６２日目以降は過飽和域でのシリカスケールとＬｅａｄ側でのシリカ複合汚染の両方を抑制できていることが明らかになった。

[0045] [表１]

項目	数値[mg/L]
電気伝導度	34.9
pH	7.7
全硬度	102
塩化物イオン	25
硫酸イオン	40.5
硝酸イオン	12
シリカ(SiO ₂)	50
ナトリウム	24.7
鉄	0.01未満
マンガン	0.01未満

[0046] [比較例２]

表２の水質を有する水を逆浸透膜システム（栗田工業株式会社製）に回収率８０％で通水した。スケール防止剤としてマレイン酸系ポリマー（無水マレイン酸と酢酸ビニルとアクリル酸アルキルエステルとを７０：１５：１５のモル比で共重合させた重量平均分子量１，２００の共重合体）及びアクリ

ル酸系ポリマー（ポリアクリル酸、重量平均分子量 3,000）の混合物をそれぞれポリマー成分として 0.2 mg/L 及び 0.3 mg/L 添加していたが、モジュール差圧の上昇が確認された。

[0047] 通水後に Lead 側の膜を解体して SEM-EDS で分析したところ、膜面全体にシリカ汚染が確認され、汚染した膜を切り取って XRF 分析したところ、Si が 32.0 wt % 検出された。この付着物をかき取って、酸不溶解分を分析したところ 11.4 wt % 検出された。この結果から、スケール防止剤を添加するだけでは、Lead 側で起こるシリカ汚染を防ぐことはできないことが明らかになった。

[0048] [表2]

項目	数値
電気伝導度 mS/m	27.0
pH	7.49
全硬度 [mg/L]	225.5
塩化物イオン	15.6
硫酸イオン	24.0
硝酸イオン	8.1
シリカ(SiO ₂)	4.3
カリウム	2.8
鉄	0.05

[0049] [比較例 3]

表 3 の水質を有する水を逆浸透膜システム（栗田工業株式会社製）に回収率 50 % で通水した。スケール抑制剤は添加せず、結合塩素系酸化剤（栗田工業株式会社製）を Cl₂ として 2 mg/L 添加したが、モジュール差圧の上昇が確認された。

[0050] 通水後に Lead 側の膜を解体して SEM-EDS で分析したところ、膜面全体にシリカ汚染が確認された。この付着物をかき取って、酸不溶解分を分析したところ 4.6 wt % 検出された。この結果から、結合塩素系酸化剤を添加するだけでは、Lead 側で起こるシリカ汚染を防ぐことはできない

ことが明らかになった。

[0051] [表3]

項目	数値
電気伝導度 [mS/m]	123
pH	6.9
全硬度 [mg/L-CaCO ₃]	416
塩化物イオン [mg/L]	256
硫酸イオン [mg/L]	162
シリカ(SiO ₂) [mg/L]	5
ナトリウム [mg/L]	68.6
鉄 [mg/L]	0.08未満

[0052] 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が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2021年12月15日付で出願された日本特許出願2021-203512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] アクリル酸系ポリマー及び／又はマレイン酸系ポリマーと、
 結合塩素系酸化剤及び／又は結合臭素系酸化剤と
 を被処理水中に存在させることを特徴とする逆浸透膜システムのシリ
 カ汚染抑制方法。
- [請求項2] 前記アクリル酸系ポリマー及び／又はマレイン酸系ポリマーが、ポ
 リアクリル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸とアクリルアミドメチル
 プロパンスルホン酸の共重合体、アクリル酸とアクリルアミドメチル
 プロパンスルホン酸とN－置換アクリルアミドのターポリマー、アク
 リル酸とアリルオキシヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムの共
 重合体、無水マレイン酸と酢酸ビニルとアクリル酸アルキルエステル
 の共重合体、無水マレイン酸とイソブチレンの共重合体よりなる群か
 ら選択される少なくとも1種のポリマーであることを特徴とする請求
 項1に記載のシリカ汚染抑制方法。
- [請求項3] 前記アクリル酸系ポリマーが、アクリル酸とアクリルアミドメチル
 プロパンスルホン酸の共重合体又はアクリル酸とアクリルアミドメチ
 ルプロパンスルホン酸とN－置換アクリルアミドのターポリマーであ
 ることを特徴とする請求項1に記載のシリカ汚染抑制方法。
- [請求項4] 前記アクリル酸系ポリマーが、アクリル酸（AA）とアクリルアミ
 ドメチルプロパンスルホン酸（AMPS）とを、AA：AMPS＝5
 0～99：1～50（モル比）の割合で共重合させた共重合体である
 請求項1～3のいずれかの逆浸透膜システムのシリカ汚染抑制方法。
- [請求項5] 前記アクリル酸系ポリマーの重量平均分子量が1000～5000
 0である請求項1～4のいずれかの逆浸透膜システムのシリカ汚染抑
 制方法。
- [請求項6] 前記結合塩素系酸化剤がクロロスルファミン酸化合物であることを
 特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のシリカ汚染抑制方法。
- [請求項7] 前記アクリル酸系ポリマー及び／又はマレイン酸系ポリマーを、被

処理水中の濃度が $0.1 \sim 5 \text{ mg/L}$ となるように被処理水に添加し、クロロスルファミン酸化合物を、被処理水中の濃度が Cl_2 として $0.1 \sim 10 \text{ mg/L}$ となるように被処理水に添加する、請求項1の逆浸透膜システムのシリカ汚染抑制方法。

[請求項8] アクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸の共重合体及び／又はアクリル酸とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸とN-置換アクリルアミドのターポリマーと、
 結合塩素系酸化剤及び／又は結合臭素系酸化剤と、
 を含有する、逆浸透膜システムのシリカ汚染抑制剤。

[請求項9] 前記結合塩素系酸化剤がクロロスルファミン酸化合物であることを特徴とする請求項8に記載のシリカ汚染抑制剤。