

明 細 書

発明の名称：膜分離方法およびルーズRO膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、膜分離方法およびルーズRO膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 逆浸透 (reverse osmosis: RO) 法は、半透膜で仕切られた濃厚溶液側に圧力をかけ、被処理液側と透過側との間の運転圧力差を濃厚溶液側と希薄溶液側との浸透圧の差よりも高くすることにより、半透膜を通して溶媒を選択透過させる技術である。当該技術は、海水淡水化用途などで広く普及している技術である。さらに、逆浸透法は、ROとNF (nanofiltration: ナノろ過) とに分類されることがある。逆浸透法は、熱エネルギーを用いて水を蒸発させて濃縮する蒸発法と比較して省エネ技術であることが知られている。

[0003] しかしながら、逆浸透法に用いるエレメントの耐圧などに由来して、操作可能な運転圧力差に上限があるため、逆浸透法を適用できる溶液の濃度が限定されていた。さらに逆浸透法では、分離に伴う濃度分極による膜表面の溶質濃度の上昇および溶媒透過による被処理液中の溶質濃度上昇により、実質的な浸透圧が上昇することも、逆浸透法の適用範囲制約となっている。そのため高濃度液の濃縮または低濃度液の高濃縮などの操作は、依然蒸発法で行われることが多い。

[0004] 特許文献1には、逆浸透法を用いた塩水の淡水化処理方法が記載されている。特許文献1に記載の淡水化処理方法は、半透膜で仕切られた第1室および第2室を備える半透膜モジュールを用いている。そして、前記第1室に塩水の一部を流し、前記第2室に塩水の他の一部を流し、前記第1室を加圧することで、透過側の塩水の濃度を上げることにより、浸透圧差を低減する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2018-1111号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、前記第2室に導入した塩水中の塩は、濃度分布を推進力として透過側の膜面に向かって拡散していくが、膜面から透過してくる溶媒の流れによって拡散と逆方向に押し戻される。そのため、上述の従来技術では、実質的に浸透圧に寄与する、透過側の膜面濃度を十分に上げることが困難な場合がある。

[0007] 本発明の一態様は、高い浸透圧を有する被処理液の分離もしくは濃縮法または水回収法として、逆浸透法を適用し得る、膜分離方法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

[0008] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様にかかる、浸透圧を有する被処理液の膜分離方法は、ルーズRO膜を用いた逆浸透法により、前記被処理液を第1透過液と第1非透過液とに分離する、第1工程を含み、前記被処理液は、被処理液側膜面濃度 $C_{b'}$ の浸透圧を $\pi_{C_{b'}}$ 、最大運転圧力差を ΔP_{max} とした場合、 $\pi_{C_{b'}} > \Delta P_{max}$ を満たし、前記ルーズRO膜は、前記被処理液に含まれる溶質の少なくとも一部を溶媒と共に透過させる膜である、膜分離方法である。

[0009] また、本発明の一態様にかかる、浸透圧を有する被処理液の膜分離方法は、ルーズRO膜を用いた逆浸透法により、加圧下で前記被処理液を第1透過液と第1非透過液とに分離する、第1工程を含み、前記被処理液の浸透圧は、5MPa以上100MPa以下であり、前記ルーズRO膜は、前記被処理液に含まれる溶質の少なくとも一部を溶媒と共に透過させる膜である、膜分離方法である。

[0010] 本発明の一態様にかかるルーズRO膜の製造方法は、酸化剤を含む酸化剤溶液と、RO膜と、を接触させる。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様によれば、高い浸透圧を有する被処理液の分離もしくは濃縮または水回収法として、逆浸透法を適用し得る、膜分離方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の例示的な一実施形態に係る膜分離システム1の構成を模式的に示す概略図である。

[図2]本発明の実施形態に係るルーズRO膜50の製造方法の大まかな流れを示すフロー図の一例である。

[図3]実施例1で用いた膜分離システム1Aの構成を模式的に示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明に係る膜分離方法の例示的な実施形態について以下に詳細に説明する。本発明の実施形態は、以下に示す具体例に限られるものではない。以下の実施形態において、膜分離システムは、被処理液を透過液と非透過液とに分離するシステムとして記載されるが、当該膜分離システムは、被処理液を濃縮し、透過液と濃縮液とを得る濃縮システムとしても用いられ得ることは容易に理解され得る。同様に、膜分離システムが備える分離装置についても、濃縮装置として用いられ得ることが容易に理解され得る。加えて、当該膜分離システムは、被処理液から純度の高い溶媒を回収するろ過システムとして用いられ得ることは容易に理解され得、分離装置についても、ろ過装置として用いられ得ることが容易に理解され得る。

[0014] [実施形態]

図1は、本発明の例示的な一実施形態に係る膜分離方法に用いる膜分離システム1の構成を模式的に示す概略図である。図1に示すように、膜分離システム1は、第1分離装置10と、第2分離装置20とを備える。

[0015] 第1分離装置10は、ルーズRO膜50（ルーズ逆浸透膜）を備えており、被処理液を供給する被処理液側を加圧して通液させることにより、被処理

液を第1透過液と、第1非透過液とに分離する装置である。すなわち、第1分離装置10は、ルーズRO膜を用いた逆浸透法により、前記被処理液を第1透過液と第1非透過液とに分離する第1工程を実現する装置である。第1分離装置10は、クリスマスツリー型に代表されるように、非透過液に対して、複数の膜モジュールを並列または直列に組み合わせて構成してもよい。ルーズRO膜50については、下記で詳述する。

[0016] 第2分離装置20は、逆浸透膜60を備えており、第1分離装置10から排出された第1透過液を、第2被処理液として供給する被処理液側を加圧して通液させることにより、第1透過液を第2透過液と、第2非透過液とに分離する装置である。すなわち、第2分離装置20は、第1透過液を、逆浸透膜60を用いた逆浸透法により、第2透過液と第2非透過液とに分離する、第2工程を実現する装置である。第2分離装置20は、クリスマスツリー型に代表されるように、非透過液に対して、複数の膜モジュールを並列または直列に組み合わせて構成してもよい。逆浸透膜60については、下記で詳述する。

[0017] 図1の膜分離システム1において、第1分離装置10の被処理液入口には、配管11が接続されている。第1分離装置10の第1透過液出口と、第2分離装置20の第1透過液入口とは、配管12によって接続されており、第1分離装置10の第1非透過液出口には、配管13が接続されている。第2分離装置20の第2透過液出口には、配管21が接続され、第2非透過液出口には、配管22が接続されている。配管22は、配管11もしくは第1分離装置10の被処理液側に接続されていてもよい。また、各配管において、ポンプ等で昇圧してもよく、各分離装置の供給配管は昇圧することが望ましい。

[0018] <膜分離プロセスにおける透過現象について>

まず、本願発明の理解のために、膜分離プロセスにおける透過現象に関し、(i) 阻止率と濃度分極について、および(ii) 膜透過の輸送方程式について、以下に説明する。

[0019] (i) 阻止率および濃度分極について

逆浸透膜性能は、通常溶質の阻止率と、透過流束とで表され得る。阻止率は、汎用的には、以下の式(1)で定義される見かけの阻止率 R_{obs} [－] が用いられ得る。

$$[0020] \quad R_{obs} = 1 - (C_p / C_b) \quad (1)$$

上記式中、 C_b は被処理液濃度 [mol / m^3] であり、 C_p は透過液濃度 [mol / m^3] である。

[0021] 一方、膜によって阻止された溶質が膜面に蓄積し、被処理液側膜面における濃度 $C_{b'}$ [mol / m^3] が、被処理液濃度 C_b よりも高くなる濃度分極が生じることが知られている。すなわち、膜は、実際には濃度 $C_{b'}$ の溶液を分離していることとなり、真の阻止率 R [－] は、以下の式(2)で表され得る。

$$[0022] \quad R = 1 - (C_p / C_{b'}) \quad (2)$$

上記式中、 C_p は透過液の濃度 [mol / m^3] である。

[0023] また、被処理液側膜面における濃度 $C_{b'}$ は、境膜内の物質収支から、以下の式(3)を用いて求められ得る。

$$[0024] \quad (C_{b'} - C_p) / (C_b - C_p) = \exp(J_v / k) \quad (3)$$

上記式中、 J_v は溶媒透過流束 [$\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{s}$] であり、 k は被処理液側境膜内容質物質移動係数 [m / s] である。

[0025] (ii) 膜透過の輸送方程式

膜分離プロセスにおいて、膜を透過する溶媒透過流束および溶質透過流束を記述する方程式が、膜透過の輸送方程式である。溶媒透過流束 J_v および溶質透過流束 J_s [$\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{s}$] は、例えば、それぞれ以下の式(4)および式(5)で表され得る。

$$[0026] \quad J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (4)$$

$$J_s = P (C_{b'} - C_p) + (1 - \sigma) C J_v \quad (5)$$

上記式中、 L_p は純水透過係数 [$\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$]、 ΔP は被処理液側と透過側との運転圧力差 [Pa]、 σ は反射係数 [－]、 $\Delta \pi$ は被処理液

側と透過側との浸透圧差 $[Pa]$ 、 P は溶質の透過係数 $[m/s]$ 、 C は膜両側の平均濃度 $[mol/m^3]$ である。反射係数 σ は、膜の半透性を表しており、 $\sigma = 1$ の場合には完全な半透膜であることを示し、 $\sigma = 0$ の場合には全く半透性がない（分離が起こらない）ことを示している。

[0027] また $\Delta\pi$ は、以下の式（6）で表され得る。

$$[0028] \quad \Delta\pi = \pi_{C_{b'}} - \pi_{C_p} \quad (6)$$

上記式中、 $\pi_{C_{b'}}$ は被処理液側膜面濃度 $C_{b'}$ の浸透圧 $[Pa]$ 、 π_{C_p} は透過液濃度 C_p の浸透圧 $[Pa]$ である。

[0029] 上記式（4）および式（5）は、不可逆過程の熱力学に基づき、現象論方程式を出発点としたものである。上記式（5）において、 C は膜両側の平均濃度を表しているが、膜分離法のように両側の濃度差が非常に大きい場合には平均値が意味を持たない。そこで、式（5）を微分系で膜内に適用し、膜厚について積分した輸送方程式が提案されている。積分結果は溶質透過流束 J_s の形では書き表せないが真の阻止率 R を用いて、以下の式（7）で表され得る。

[数1]

$$R \equiv \frac{C_{b'} - C_p}{C_{b'}} = \frac{\sigma[1 - \exp\{-J_v(1 - \sigma)/P\}]}{1 - \sigma \exp\{-J_v(1 - \sigma)/P\}} \quad (7)$$

<被処理液>

本実施形態に係る膜分離システム 1 は、高い浸透圧を有する被処理液に適用され得、最大運転圧力差を超える浸透圧を有する被処理液に好適に適用される。換言すると、被処理液側膜面濃度 $C_{b'}$ の浸透圧を $\pi_{C_{b'}}$ 、最大運転圧力差を ΔP_{max} とした場合、 $\pi_{C_{b'}} > \Delta P_{max}$ を満たす被処理液に好適に適用される。より具体的には、本実施形態に係る膜分離システム 1 は、 $5 MPa$ 以上 $100 MPa$ 以下の浸透圧を有する被処理液に好適に適用され得る。

[0030] <第 1 分離装置 10 およびルーズ RO 膜 50>

本実施形態に係る第 1 分離装置 10 は、ルーズ RO 膜 50 を備えている。

[0031] 本実施形態に係るルーズ RO 膜 50 は、被処理液に含まれる溶質の少なく

とも一部を溶媒と共に透過させる、RO膜である。換言すると、従来のRO膜と比較して、低い見かけの阻止率 R_{obs} を有している。具体的には、ルーズRO膜50の見かけの阻止率 R_{obs} は、ルーズRO膜50を用いた逆浸透膜処理の運転条件において、20%以上90%以下であり得る。

[0032] 運転条件における見かけの阻止率 R_{obs} が20%以上90%以下であることにより、透過液濃度 C_p を上昇させ、被処理液側の溶液と透過側の溶液との浸透圧差をコントロール可能となる。これにより、高浸透圧を有する被処理液を逆浸透処理することが可能となる。見かけの阻止率 R_{obs} が20%未満であると、濃縮プロセスに適用する場合、濃縮効率が低く、所望の濃縮度を得るために必要段数が増え、膜面積が大きくなる。見かけの阻止率 R_{obs} が90%を超えると、十分な被処理液側の溶液と、透過側の溶液との浸透圧差を確保することが困難となる。そのため、本実施形態におけるルーズRO膜50の見かけの阻止率 R_{obs} は20%以上90%以下であることが好ましく、40%以上80%以下であることがより好ましい。

[0033] 上記阻止率の対象は、溶液中の浸透圧を有する全ての溶質の総和である。一方で、本実施形態に係るルーズRO膜50が透過させる溶質は、特定のものに限定されない。

[0034] なお、当該見かけの阻止率 R_{obs} は、同じ膜であっても運転条件により変動し得る。本実施形態に係るルーズRO膜50は、例示的な運転条件として、25wt%の炭酸水素カリウム水溶液の前記被処理液を、液温40℃、運転圧力差8MPa、pH7以上9以下、回収率10%以上20%以下で逆浸透法処理した場合、20%以上90%以下の見かけの阻止率 R_{obs} を有していると定義することもできる。

[0035] あるいは、本実施形態に係るルーズRO膜50は、純水の透過係数 L_p が $1 \times 10^{-12} [m^3/m^2/s/Pa]$ 以上 $1 \times 10^{-9} [m^3/m^2/s/Pa]$ 以下、溶質の反射係数 σ が0.2以上0.9以下、および溶質の透過係数 P が $1 \times 10^{-8} [m/s]$ 以上 $1 \times 10^{-5} [m/s]$ 以下である逆浸透膜であってもよい。

[0036] (ルーズRO膜50の製造)

このようなルーズRO膜50は、例えば、従来の逆浸透膜を用いて製造することができる。図2は、ルーズRO膜50の製造方法の大まかな流れを示すフロー図の一例である。

[0037] 図2に示すように、まず、一般的に用いられている逆浸透膜を準備する(逆浸透膜準備工程:S1)。ルーズRO膜50を製造するために用いる逆浸透膜は特に限定されない。当該逆浸透膜は、ポリアミド系膜や酢酸セルロース系膜でもよく、エレメントもスパイラルタイプでも中空糸タイプでもよいが、使用可能圧力が高いものが好適であり、純水透過係数が大きい方がより好ましい。

[0038] 次に、工程S1で準備した逆浸透膜を酸化させる(酸化工程:S2)。例えば、逆浸透膜と、酸化剤とを接触させる。酸化剤は、例えば、水などの溶媒に溶解したものをを用いてもよい。酸化工程S2において用いられる酸化剤としては、無機ハロゲン系酸化剤、酸素系酸化剤、有機化合物酸化剤などを使用できる。なかでも、塩素を含む酸化剤が好適であり、より具体的には、塩素酸塩、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、二酸化塩素などを用いることができる。

[0039] 酸化工程S2は、例えば、所定濃度の酸化剤を含む水溶液に、逆浸透膜を所定時間接触させることにより実施され得る。酸化剤と、逆浸透膜とを接触させることにより、逆浸透膜の阻止率を低下させ、例えば、見かけの阻止率 R_{obs} が20%以上90%以下であるルーズRO膜を製造することができる。

[0040] さらに、酸化工程S2では、逆浸透膜と、酸化剤との接触時間を調整することにより、所望の阻止率を有するルーズRO膜を製造し得る。具体的には、酸化剤溶液の濃度が一定である場合には、酸化剤溶液と、逆浸透膜との接触時間を長くするほど、阻止率の低いルーズRO膜を得ることができる。

[0041] あるいは、酸化工程S2では、酸化剤の濃度を調整することにより、所望の阻止率を有するルーズRO膜を製造し得る。具体的には、接触時間が一定の場合、酸化剤溶液の濃度を高くするほど、阻止率の低いルーズRO膜を得

ることができる。もちろん、酸化剤濃度および接触時間の両方を調節することにより、阻止率を調整してもよい。

[0042] 酸化工程 S 2 の後、逆浸透膜と接触し得る酸化剤溶液を純水等に置換することにより、ルーズ R O 膜 5 0 を得る（洗浄工程：S 3）。接触に用いた容器中の酸化剤溶液を純水に置換してもよいし、ルーズ R O 膜を容器から取り出して、純水などにより洗浄してもよい。

[0043] 上述した逆浸透膜を用いたルーズ R O 膜の製造方法は、逆浸透膜エレメントを用いたルーズ R O 膜エレメントの製造においても同様に適用することができる。

[0044] （第 1 分離装置 1 0 の多段構成）

図 1 の膜分離システム 1 では、第 1 分離装置 1 0 が 1 つである例が示されているが、膜分離システム 1 は、第 2 分離装置 2 0 よりも上流に複数の第 1 分離装置 1 0 を備えていてもよい。前記理論式より、被処理液の浸透圧および最大運転圧力差などから、必要段数が決定され、被処理液の浸透圧が高いほど、多くの段が必要になる。しかしながら、段数が増えすぎると再圧縮動力等が増加するため、膜分離システム 1 は、1 以上 1 0 以下の第 1 分離装置 1 0 を備えることが好ましい。すなわち、膜分離方法において、第 1 工程を 1 以上 1 0 以下含んでもよい。

[0045] 膜分離システム 1 が 2 以上の第 1 分離装置 1 0 を備える場合、連続する第 1 分離装置 1 0 の少なくとも 1 つにおけるルーズ R O 膜 5 0 は、上流の第 1 分離装置 1 0 の前記ルーズ R O 膜 5 0 よりも、阻止率が高いことが好ましい。また、必要膜面積および必要段数を少なくするためには、下流にいくほど、ルーズ R O 膜 5 0 の阻止率 R_{obs} が高いことが好ましい。あるいは、ルーズ R O 膜 5 0 の性能パラメータについては、下流にいくほど、溶質透過係数 P は低く、反射係数 σ は高いことが好ましい。

[0046] 膜分離システム 1 が第 1 分離装置 1 0 を複数備えることにより、より高い浸透圧を有する被処理液を処理することができる。

[0047] <第 2 分離装置 2 0 および逆浸透膜 6 0>

本実施形態に係る第2分離装置20は、逆浸透膜60を備えている。

[0048] 本実施形態において用いられる逆浸透膜60は、一般的に海水淡水化に用いられ得るRO膜であり、通常、孔径が1nm以下であり、イオン類または低分子の有機物を除去し得る膜である。例えば、例示的な逆浸透膜60の純水の透過係数 L_p は $1 \times 10^{-13} [\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}]$ 以上 $1 \times 10^{-10} [\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}]$ 以下であり、溶質の反射係数 σ は0.95以上1以下であり、溶質の透過係数 P は $1 \times 10^{-6} [\text{m} / \text{s}]$ 以下であり得る。あるいは、例示的な逆浸透膜60の見かけの阻止率 R_{obs} は、95%以上であり得る。

[0049] <本実施形態に係る膜分離方法および膜分離システム1の動作>

被処理液（第1被処理液）は、配管11を通して第1分離装置10の被処理液側へ送液される。第1被処理液は、ポンプ等で昇圧され、ルーズRO膜50に通液されることにより、第1透過液と第1非透過液（濃縮液、塩濃縮液）とに分離される（第1工程）。第1工程で得られた第1非透過液は、配管13を通して排出される。

[0050] 第1透過液は、第2被処理液として、配管12を通して第2分離装置20の被処理液側へ送液される。第2被処理液は、ポンプ等で昇圧され、逆浸透膜60に通液されることにより、第2透過液と第2非透過液とに分離される（第2工程）。第2工程で得られた第2透過液は、配管21を通して回収され得る。溶質（例えば塩）の回収率を高めるために、第2工程で得られた第2非透過液を、配管22を通して、第1被処理液と混合することが好ましい。

[0051] このように、本実施形態に係る膜分離方法および膜分離システム1では、第1工程として阻止率の低いルーズRO膜50を用いた逆浸透膜処理を行う。これにより、第1工程において、浸透圧の高い被処理液を、透過液と非透過液とに分離することができる。より具体的には、第1分離装置10は、最大運転圧力差 ΔP_{max} より高い浸透圧 π_{Cb} を有する被処理液を、 ΔP_{max} 以下の圧力で処理することができる。また、第1工程において、運転圧力差 ΔP

は、 $\Delta P > \sigma \Delta \pi$ の条件を満たし得る。あるいは、少なくとも1つの第1工程における運転圧力差は、例えば、5 MPa以上10 MPa以下である。

[0052] なお、第1分離装置10がルーズRO膜50エレメントである場合、前記 $\Delta P_{\max}$ はルーズRO膜50エレメントの耐圧であり得る。

[0053] また、本実施形態に係る膜分離方法および膜分離システム1では、ルーズRO膜を備える第1分離装置10の後に、逆浸透膜60を備える第2分離装置を設置し、さらには第2非透過液を第1分離装置10の被処理液に戻すことで、高い浸透圧の処理が可能となるとともに、高塩回収率、高純度溶媒回収を同時に実現できる。

[0054] このような構成によれば、従来、エネルギー多消費プロセスである蒸発法を用いて処理していた高い浸透圧を有する被処理液の処理を膜分離法によって代替することができ、プロセスの省エネルギー化、ひいては持続可能な開発目標（SDGs）の達成に貢献できる。

[0055] （実施形態まとめ）

・本願発明の態様1に係る膜分離方法は、浸透圧を有する被処理液の膜分離方法であって、ルーズRO膜を用いた逆浸透法により、前記被処理液を第1透過液と第1非透過液とに分離する、第1工程を含み、前記被処理液は、被処理液側膜面濃度 $C_{b'}$ の浸透圧を $\pi_{C_{b'}}$ 、最大運転圧力差を $\Delta P_{\max}$ とした場合、以下の式（1）を満たし、

$$\pi_{C_{b'}} > \Delta P_{\max} \quad (1)$$

前記ルーズRO膜は、前記被処理液に含まれる溶質の少なくとも一部を溶媒と共に透過させる膜である、膜分離方法である。

[0056] ・本願発明の態様2に係る薄分離方法は、浸透圧を有する被処理液の膜分離方法であって、ルーズRO膜を用いた逆浸透法により、加圧下で前記被処理液を第1透過液と第1非透過液とに分離する、第1工程を含み、前記被処理液の浸透圧は、5 MPa以上100 MPa以下であり、前記ルーズRO膜は、前記被処理液に含まれる溶質の少なくとも一部を溶媒と共に透過させる膜である、膜分離方法である。

[0057] ・本願発明の態様3に係る膜分離方法は、上記態様1または態様2における前記第1工程において、被処理液側と透過側との浸透圧差を $\Delta\pi$ 、前記ルーズRO膜の溶質の反射係数を σ とした場合、運転圧力差 ΔP が、以下の式(2)を満たす範囲である、膜分離方法である。

[0058] $\Delta P > \sigma \Delta \pi$ (2)

・本願発明の態様4に係る膜分離方法は、上記態様1から3のいずれかにおいて、前記ルーズRO膜における溶質の見かけの阻止率 R_{obs} は、運転条件において20%以上90%以下である、膜分離方法である。

[0059] ・本願発明の態様5に係る膜分離方法は、上記態様4の前記第1工程において、前記被処理液が25wt%の炭酸水素カリウム水溶液であり、当該被処理液を、液温40℃、運転圧力差8MPa、pH7以上9以下、回収率10%以上20%以下で処理した場合、前記ルーズRO膜の前記見かけの阻止率 R_{obs} は、20%以上90%以下である、膜分離方法である。

[0060] ・本願発明の態様6に係る膜分離方法は、上記態様1から5のいずれかにおいて、前記第1透過液を、逆浸透膜を用いた逆浸透法により、第2透過液と第2非透過液とに分離する、第2工程を含み、前記逆浸透膜について、見かけの阻止率 R_{obs} は95%以上である、膜分離方法である。

[0061] ・本願発明の態様7に係る膜分離方法は、上記態様1から6のいずれかにおいて、前記第1工程を1以上10以下含む、膜分離方法である。

[0062] ・本願発明の態様8に係る膜分離方法は、上記態様1から7のいずれかにおいて、少なくとも1つの前記ルーズRO膜について、純水の透過係数 L_p は $1 \times 10^{-12} [\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}]$ 以上 $1 \times 10^{-9} [\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}]$ 以下であり、溶質の反射係数 σ は0.2以上0.9以下であり、溶質の透過係数 P は $1 \times 10^{-8} [\text{m}/\text{s}]$ 以上 $1 \times 10^{-5} [\text{m}/\text{s}]$ 以下である、膜分離方法である。

[0063] ・本願発明の態様9に係る膜分離方法は、上記態様1から8のいずれかにおいて、複数の前記第1工程を含み、連続する前記第1工程の少なくとも1つにおける前記ルーズRO膜は、上流の前記第1工程の前記ルーズRO膜よ

りも、阻止率が高い、膜分離方法である。

[0064] ・本願発明の態様10に係る膜分離方法は、上記態様6から9のいずれかにおいて、前記第1非透過液および／または前記第2非透過液の少なくとも一部を、当該第1被処理液および／または第2被処理液の一部として用いる、膜分離方法である。

[0065] ・本願発明の態様11に係る膜分離方法は、上記態様1から10のいずれかにおいて、少なくとも1つの前記第1工程における運転圧力差は、5MPa以上10MPa以下である、膜分離方法である。

[0066] ・本願発明の態様12に係るルーズRO膜の製造方法は、酸化剤を含む酸化剤溶液と、RO膜と、を接触させる、製造方法である。

[0067] ・本願発明の態様13に係るルーズRO膜の製造方法は、上記態様12において、前記調整された見かけの阻止率 R_{obs} は、運転条件において20%以上90%以下である、製造方法である。

[0068] ・本願発明の態様14に係る膜分離方法は、上記態様1から11のいずれかの膜分離方法において、上記態様12または13の製造方法によって製造されたルーズRO膜を用いる、膜分離方法である。

[0069] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0070] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0071] <適用例>

被処理液として、濃度 $C_w = 25 \text{ wt} \%$ の塩水を濃縮するプロセスに、逆浸透法を適用するケースについて、比較例および実施例1に従い実施した。当該塩水の濃度 $C [\text{mol} / \text{m}^3]$ および濃度 C における浸透圧 $\pi_c [\text{Pa}]$ は、以下の式(8)および式(9)より算出されるものとする。これによる

と、濃度 $C_w = 25 \text{ wt} \%$ の本被処理液の浸透圧 π_{cb} は 18.5 MPa である。

$$[0072] \quad C = 0.003286 \times C_w^3 + 0.6091 \times C_w^2 + 99.2 \times C_w \quad (8)$$

$$\pi_c = 0.7345 C^2 + 4229.9 C \quad (9)$$

(比較例)

比較例では、最大運転圧力差 $\Delta P_{\max} = 8 \text{ MPa}$ 、純水透過係数 $L_p = 8.90 \times 10^{-12} [\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}]$ 、溶質透過係数 $P = 1.00 \times 10^{-7} [\text{m} / \text{s}]$ 、反射係数 $\sigma = 0.999$ である逆浸透膜を用いて逆浸透法処理を試みる。しかしながら、本条件下では $(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \div -10.5 < 0$ であり、上記式 (4) で表される溶媒透過流束が負の値となるため、本逆浸透法処理では、被処理液を濃縮することができない。

[0073] (実施例 1)

実施例 1 では、本発明に従う膜分離方法を用いて被処理液の逆浸透法処理を試みるものである。図 3 は、実施例 1 で用いた膜分離システム 1A の構成を模式的に示す概略図である。膜分離システム 1A は、3 つの第 1 分離装置 10 (10A・10B・10C) と、第 2 分離装置 20 と、を備える。

[0074] 第 1 分離装置 10A は一番上流側に配置される装置であり、ルーズ RO 膜 50A を備えている。第 1 分離装置 10B は第 1 分離装置 10A の透過側の下流側に配置される装置であり、ルーズ RO 膜 50B を備えている。第 1 分離装置 10C は第 1 分離装置 10B の透過側の下流側に配置される装置であり、ルーズ RO 膜 50C を備えている。第 2 分離装置 20 は第 1 分離装置 10C の透過側の下流側に配置される装置であり、逆浸透膜 60 を備えている。

[0075] ルーズ RO 膜 50A およびルーズ RO 膜 50B は、最大運転圧力差 $\Delta P_{\max} = 8 \text{ MPa}$ 、純水透過係数 $L_p = 1.50 \times 10^{-11} [\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}]$ 、溶質透過係数 $P = 9.00 \times 10^{-6} [\text{m} / \text{s}]$ 、反射係数 $\sigma = 0.65$ の膜を用いた。ルーズ RO 膜 50C は、最大運転圧力差 $\Delta P_{\max} = 8 \text{ MPa}$ 、純

水透過係数 $L_p = 1.26 \times 10^{-11} [\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}]$ 、溶質透過係数 $P = 7.00 \times 10^{-6} [\text{m} / \text{s}]$ 、反射係数 $\sigma = 0.75$ の膜を用いた。

[0076] 逆浸透膜 60 は、比較例と同じ、最大運転圧力差 $\Delta P_{\text{max}} = 8 \text{ MPa}$ 、純水透過係数 $L_p = 8.90 \times 10^{-12} [\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}]$ 、溶質透過係数 $P = 1.00 \times 10^{-7} [\text{m} / \text{s}]$ 、反射係数 $\sigma = 0.999$ の膜である。

[0077] (膜分離操作の流れ)

被処理液 (第 1 被処理液) は、配管 11 を通して第 1 分離装置 10A の被処理液側へ送液される。第 1 被処理液は、ルーズ RO 膜 50A に通液され、 $\Delta P = 8 \text{ MPa}$ の条件下で、第 1 A 透過液と第 1 A 非透過液 (濃縮液) とに分離される (第 1 A 工程)。第 1 A 工程で得られた第 1 A 非透過液は、配管 13 を通して排出される。

[0078] 第 1 A 透過液は、第 1 B 被処理液として、配管 12 を通して第 1 分離装置 10B の被処理液側へ送液される。第 1 B 被処理液は、ルーズ RO 膜 50B に通液され、 $\Delta P = 8 \text{ MPa}$ の条件下で、第 1 B 透過液と第 1 B 非透過液とに分離される (第 1 B 工程)。第 1 B 工程で得られた第 1 B 非透過液は、リサイクル液として、配管 16 を通して第 1 被処理液に混合される。

[0079] 第 1 B 透過液は、第 1 C 被処理液として、配管 14 を通して第 1 分離装置 10C の被処理液側へ送液される。第 1 C 被処理液は、ルーズ RO 膜 50C に通液され、 $\Delta P = 8 \text{ MPa}$ の条件下で、第 1 C 透過液と第 1 C 非透過液とに分離される (第 1 C 工程)。第 1 C 工程で得られた第 1 C 非透過液は、リサイクル液として、配管 17 を通して第 1 B 被処理液と混合される。

[0080] 第 1 C 透過液は、第 2 被処理液として、配管 15 を通して第 2 分離装置 20 の被処理液側へ送液される。第 2 被処理液は、逆浸透膜 60 に通液され、 $\Delta P = 8 \text{ MPa}$ の条件下で、第 2 透過液と第 2 非透過液とに分離される (第 2 工程)。第 2 工程で得られた第 2 透過液は、配管 21 を通して排出される。第 2 工程で得られた第 2 非透過液は、リサイクル液として、配管 22 を通して第 1 C 被処理液と混合される。

[0081] 第 1 被処理液、第 1 B 被処理液、第 1 C 被処理液および第 2 被処理液は、

ポンプを用いて昇圧するものとし、各分離装置の運転圧力差 $\Delta P = 8 \text{ MPa}$ とした。

[0082] (収束条件の設定)

各第1分離装置10A～10Cおよび第2分離装置20における境膜内物質移動係数 k は $8.00 \times 10^{-5} [\text{m/s}]$ とした。また、各第1分離装置10A～10Cおよび第2分離装置20におけるマテリアルバランスは、以下のように計算した。すなわち、被処理液側の濃度 C_b' $[\text{mol/m}^3]$ と透過液濃度 C_p $[\text{mol/m}^3]$ を変数として、膜面積 0.001 m^2 ごとに、上記式(3)、式(4)および式(7)が成立するように収束計算を実施した。また、必要膜面積を変数として、各リサイクル液の塩濃度がリサイクル合流先の被処理液の塩濃度と等しくなることを収束条件とした。

[0083] 上述のように設定したマテリアルバランスの詳細な数値は、図3に示されている。図3に示すように、膜分離システム1Aを用いた膜分離操作により、最大運転圧力差以下の操作によって、第1被処理液を約30%脱水し、濃縮された第1非透過液を得るとともに、99.9%以上の塩回収率を達成することができた。すなわち、膜分離システム1Aは、比較例では分離することのできなかった18.5 MPaもの高い浸透圧を有する被処理液を、最大運転圧力差以下の操作で、逆浸透法処理できることが証明された。

符号の説明

[0084] 1、1A・・・膜分離システム
10、10A、10B、10C・・・第1分離装置
20 第2分離装置
50、50A、50B、50C・・・ルーズRO膜
60・・・逆浸透膜

請求の範囲

- [請求項1] 浸透圧を有する被処理液の膜分離方法であって、
ルーズRO膜を用いた逆浸透法により、前記被処理液を第1透過液と第1非透過液とに分離する、第1工程を含み、
前記ルーズRO膜は、前記被処理液に含まれる溶質の少なくとも一部を溶媒と共に透過させる膜であり、
前記被処理液は、
(i) 被処理液側膜面濃度 $C_{b'}$ の浸透圧を $\pi_{C_{b'}}$ 、最大運転圧力差を ΔP_{max} とした場合、以下の式(1)を満たすか、または
$$\pi_{C_{b'}} > \Delta P_{max} \quad (1)$$

(ii) 5MPa以上100MPa以下の浸透圧を有する、膜分離方法。
- [請求項2] 前記第1工程において、被処理液側と透過側との浸透圧差を $\Delta \pi$ 、前記ルーズRO膜の溶質の反射係数を σ とした場合、運転圧力差 ΔP が、以下の式(2)を満たす範囲である、請求項1に記載の膜分離方法。
$$\Delta P > \sigma \Delta \pi \quad (2)$$
- [請求項3] 前記ルーズRO膜における溶質の見かけの阻止率 R_{obs} は、運転条件において20%以上90%以下である、請求項1に記載の膜分離方法。
- [請求項4] 前記第1工程において、前記被処理液が25wt%の炭酸水素カリウム水溶液であり、当該被処理液を、液温40℃、運転圧力差8MPa、pH7以上9以下、回収率10%以上20%以下で処理した場合、前記ルーズRO膜の前記見かけの阻止率 R_{obs} は、20%以上90%以下である、請求項3に記載の膜分離方法。
- [請求項5] 前記第1透過液を、逆浸透膜を用いた逆浸透法により、第2透過液と第2非透過液とに分離する、第2工程を含み、
前記逆浸透膜について、見かけの阻止率 R_{obs} は95%以上である

、請求項 1 に記載の膜分離方法。

[請求項6] 前記第 1 工程を 1 以上 10 以下含む、請求項 1 に記載の膜分離方法

。

[請求項7] 少なくとも 1 つの前記ルーズ RO 膜について、純水の透過係数 L_p は $1 \times 10^{-12} [\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}]$ 以上 $1 \times 10^{-9} [\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}]$ 以下であり、溶質の反射係数 σ は 0.2 以上 0.9 以下であり、溶質の透過係数 P は $1 \times 10^{-8} [\text{m}/\text{s}]$ 以上 $1 \times 10^{-5} [\text{m}/\text{s}]$ 以下である、請求項 1 に記載の膜分離方法。

[請求項8] 複数の前記第 1 工程を含み、連続する前記第 1 工程の少なくとも 1 つにおける前記ルーズ RO 膜は、上流の前記第 1 工程の前記ルーズ RO 膜よりも、阻止率が高い、請求項 1 に記載の膜分離方法。

[請求項9] 前記第 1 非透過液および／または前記第 2 非透過液の少なくとも一部を、第 1 被処理液および／または第 2 被処理液の一部として用いる、請求項 5 に記載の膜分離方法。

[請求項10] 少なくとも 1 つの前記第 1 工程における運転圧力差は、5 MPa 以上 10 MPa 以下である、請求項 1 に記載の膜分離方法。

[請求項11] 酸化剤を含む酸化剤溶液と、RO 膜と、を接触させる、ルーズ RO 膜の製造方法。

[請求項12] 前記調整された見かけの阻止率 R_{obs} は、運転条件において 20% 以上 90% 以下である、請求項 11 に記載のルーズ RO 膜の製造方法。

。

[請求項13] 請求項 11 または 12 に記載の製造方法によって製造されたルーズ RO 膜を用いる、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の膜分離方法。