

明 細 書

発明の名称： 分離膜又は濃縮膜の洗浄方法及び洗浄装置

技術分野

[0001] 本発明は、分離膜又は濃縮膜の洗浄方法及び洗浄装置に関する。

背景技術

[0002] 膜を用いて分離又は濃縮を行うと、分離又は濃縮対象液に含まれる付着物、又は分離若しくは濃縮中に膜表面や膜内部で反応して生成した付着物が膜表面や膜内部に堆積し、透過性が低下する。そこで定期的又は透過性が低下した際に膜表面や膜内部を洗浄することで、透過性を維持しつつ分離又は濃縮を行うことができる。

洗浄は膜から付着物を除く操作であるが、前提としては膜やその他の部材にダメージを与えないことが必要条件である。

膜の洗浄は付着物をどの大きさのレベルで剥離するかで分類することがあり、すなわち汚れを固まりとして分離する方法、溶解する方法、汚れを分子構造から分解する強烈な洗浄方法に分類される。

汚れを固まりとして分離する方法としては界面活性剤がこの機構となり比較的膜材質にとっては劣化が生じないマイルドな条件となる。汚れを溶解する方法としては各種の酸、アルカリ、酸化剤や還元剤、EDTAなどがこの機構となり水溶性を高めて洗浄効果を洗浄する。汚れを分解する方法としては苛性ソーダのような強アルカリ、又は次亜塩素酸ナトリウムのような酸化剤がこの機構となるが、膜材質の強度劣化を引き起こすことがある過酷な条件でもある。

膜の付着物は単一の物質によるものもあるが、多種の物質による付着のケースが多く、例えば無機物と有機物のいずれによる付着では酸による洗浄とアルカリによる洗浄を組み合わせることもある。

[0003] 膜の薬品洗浄の例として、第1の工程を、洗浄薬液として水酸化ナトリウムと次亜塩素酸ナトリウムの混合溶液を使用して行い、第2の工程を、洗浄

薬液として重亜硫酸ナトリウム溶液、亜硫酸水素ナトリウム溶液、亜硫酸ナトリウム溶液、チオ硫酸ナトリウム溶液等の還元性酸溶液を使用して行う薬品洗浄廃液を処理する方法が知られている（特許文献1）。

[0004] また膜モジュールを洗浄の際に配管中にフィルターを設置して膜から剥がれた汚染物の再付着を防ぐ方法が知られている（特許文献2）。この方法では薬洗は特に限定されず、塩酸、硫酸、硝酸、クエン酸、シュウ酸等の酸を用いた酸洗浄と、苛性ソーダや次亜塩素酸ナトリウム等のアルカリを用いたアルカリ洗浄との組み合わせや、過酸化水素水や界面活性剤等を用いることが記載されている。

[0005] さらに薬品洗浄に続き精製水にて洗浄する膜モジュールの薬液洗浄方法であって、膜モジュールから排出される洗浄精製水を、回収膜モジュールにて処理し再利用する薬液洗浄方法も提案されている（特許文献3）。この文献では、薬液は特に限定されるものではなく塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸などの無機酸水溶液、また、クエン酸、シュウ酸などの有機酸水溶液、また、次亜塩素酸塩水溶液、過酸化水素水や重亜硫酸塩類などの酸化剤や還元剤、また洗剤や界面活性剤水溶液などが記載されている。

膜の総説論文として非特許文献1があり、その中に各膜種とその洗浄に使われた洗浄薬品が網羅的に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-193119号公報

特許文献2：特開2006-281022号公報

特許文献3：特開2005-246361号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Ram Chandra Bogati 著、「Membrane Fouling and Its Control in Drinking Water Membrane Filtration Process」、2014年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1～3に記載の方法では、強固に膜面に付着した堆積物を十分に除去できず、膜の透過性を回復できないことがあった。また上記特許文献に記載されている次亜塩素酸ナトリウムは、膜モジュールを構成する部材の強度を低下させる問題もあり、膜モジュールを長く使用する上では膜切れ等の問題を引き起こすおそれもある。

また特許文献1～3、非特許文献1に記載されている次亜塩素酸ナトリウムは膜モジュールを構成する部材の強度を低下させる問題もあり、膜モジュールを長期間長く使用する上では膜切れ等の問題を引き起こすおそれもある。

本発明者は膜の付着物を取り除くための有効手段として、洗浄液をアルカリ性側で、かつ還元性の条件とすることで付着物を溶解させることができ、また膜素材として使用される材料の酸化劣化を生じさせず、長期使用での劣化の懸念がないことを見出し、本発明に至った。

[0009] 本発明は、膜面に付着した付着物を除去でき、膜の透過性を回復させることができ、膜のろ過及び濃縮性能を維持でき、膜モジュールを構成する部材の強度劣化を生じさせない膜の洗浄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

[0010] すなわち、本発明は以下の通りである。

[1]

分離膜又は濃縮膜にpH7.0以上で還元洗浄液を接触させる洗浄工程を含む、ことを特徴とする分離膜又は濃縮膜の洗浄方法。

[2]

前記還元洗浄液の酸化還元電位が -300 mV 以下である、[1]に記載の分離膜又は濃縮膜の洗浄方法。

[3]

前記還元洗浄液のPHが7.0以上、14.0以下である、[1]又は[2]に記載の洗浄方法。

[4]

前記還元洗浄液の酸化還元電位が -1200 mV 以上、 -500 mV 以下である、[1]～[3]のいずれかに記載の洗浄方法。

[5]

前記還元洗浄液が、還元剤及びアルカリ剤を含み、

前記還元剤が、ヒドロサルファイトナトリウム、二酸化チオ尿素、ボロハイドライト、及びスルホキシル酸ナトリウムホルムアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、

前記アルカリ剤が、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、及び重炭酸ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種である、

[1]～[4]のいずれかに記載の洗浄方法。

[6]

前記洗浄工程が温度 $1\sim100^{\circ}\text{C}$ で行われる、[1]～[5]のいずれかに記載の洗浄方法。

[7]

前記還元洗浄液が界面活性剤を更に含む、[1]～[6]のいずれかに記載の洗浄方法。

[8]

前記分離膜又は前記濃縮膜が、中空糸膜又は平膜であり、

前記分離膜又は前記濃縮膜がケース内に収納され、

前記分離膜又は前記濃縮膜がケース内に収納されたモジュールがケース型モジュールであり、

前記洗浄工程が、前記還元洗浄液を前記ケース内に満たして前記分離膜又は前記濃縮膜を前記還元洗浄液に接触させる工程である、

[1]～[7]のいずれかに記載の洗浄方法。

[9]

前記分離膜又は前記濃縮膜が、中空糸膜又は平膜であり、

前記分離膜又は前記濃縮膜がケース内に収納され、

前記分離膜又は前記濃縮膜がケース内に収納されたモジュールがケース型モジュールであり、

前記洗浄工程が、前記還元洗浄液を前記分離膜又は前記濃縮膜の表面及び内部を透過させて前記分離膜又は前記濃縮膜を前記還元洗浄液に接触させる工程である、

[1] ～ [8] のいずれかに記載の洗浄方法。

[10]

前記ケース型モジュールが外圧式ろ過タイプである、[8] に記載の洗浄方法。

[11]

前記ケース型モジュールが外圧式ろ過タイプである、[9] に記載の洗浄方法。

[12]

前記分離膜又は前記濃縮膜が、廃水处理プロセス、浄水プロセス、又は海水淡水化プロセスの分離又は濃縮用の膜である、[1] ～ [11] のいずれかに記載の洗浄方法。

[13]

前記分離膜又は前記濃縮膜が、UF膜、MF膜、RO膜、FO膜又はNF膜である、[1] ～ [12] のいずれかに記載の洗浄方法。

[14]

前記分離膜又は前記濃縮膜が、PVDF、PE、PSF、PAN、PP、PTFE、ETFE、PA及びPESからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂を構成成分に含む膜である、[1] ～ [13] のいずれかに記載の洗浄方法。

[15]

前記洗浄工程が、前記分離膜又は前記濃縮膜の内表面、外表面及び内部からなる群から選ばれる少なくとも1つを前記還元洗浄液に接触させる工程で

ある、[1]～[14]のいずれかに記載の洗浄方法。

[16]

前記分離膜又は前記濃縮膜が、好気性生物処理後の溶液の分離又は濃縮に使用された膜である、[1]～[15]のいずれかに記載の洗浄方法。

[17]

分離膜又は濃縮膜を備える装置の運転において、予め定めた運転圧力に到達した場合、予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた運転時間に到達した場合、予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たした際に、前記分離膜又は前記濃縮膜にpH7.0以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する工程を含む、洗浄方法。

[18]

前記予め定めた運転圧力に到達した場合、前記予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、前記予め定めた運転時間に到達した場合、前記予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は前記予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合のいずれかの場合を満たし、且つ予め定めた第2の運転圧力に到達した場合、予め定めた第2の運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた第2の運転時間に到達した場合、予め定めた第2の分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた第2の分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たした際に、前記分離膜又は前記濃縮膜にpH7.0以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する工程を含む、[17]に記載の洗浄方法。

[19]

分離膜又は濃縮膜と還元洗浄液とを接触させる部分を有する、[1]～[18]のいずれかに記載の洗浄方法に用いる洗浄装置。

[20]

分離膜又は濃縮膜を備える装置であって、予め定めた運転圧力に到達した場合、予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた運転時間に

到達した場合、予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たした際に、前記分離膜又は前記濃縮膜に pH 7.0 以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する、装置。

[21]

前記予め定めた運転圧力に到達した場合、前記予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、前記予め定めた運転時間に到達した場合、前記予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は前記予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たし、且つ予め定めた第2の運転圧力に到達した場合、予め定めた第2の運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた第2の運転時間に到達した場合、予め定めた第2の分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた第2の分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たした際に、前記分離膜又は前記濃縮膜に pH 7.0 以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する、[20]に記載の装置。

発明の効果

[0011] 本発明の膜の洗浄方法は、上記構成を有するため、膜面に付着した堆積物を除去し、膜の透過性を回復させることができ、膜のろ過及び濃縮性能を維持でき、膜モジュールを構成する部材の強度劣化を生じさせることなく膜を洗浄できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]メンテナンス洗浄と回復洗浄の概念図である。

[図2]実施例1～3、比較例1～5に用いた膜のEDXの分析結果の図である。

[図3]比較例2のEDXの分析結果の図である。

[図4]比較例3のEDXの分析結果の図である。

[図5]実施例2のEDXの分析結果の図である。

[図6]実施例3のEDXの分析結果の図である。

[図7]実施例10～11、比較例9～10における排水処理プロセスを説明する図である。

[図8]実施例10等における湯浴を説明する図である。

[図9]実施例11等における洗浄液の循環を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明はその実施の形態のみに限定されるものではない。すなわち、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0014] {分離膜又は濃縮膜の洗浄方法}

本実施形態の膜の洗浄方法は、分離膜又は濃縮膜にpH7.0以上で還元洗浄液を接触させる洗浄工程を含む。

[0015] [分離膜及び濃縮膜]

上記分離膜及び濃縮膜は、分離又は濃縮に用いられる膜であれば特に限定されないが、圧力により分離又は濃縮を行う分離膜は、膜表面に付着物の堆積が生じやすく、ろ過と洗浄を繰り返しながら運転を継続することが必要となる点から、より効果的な洗浄が必要とされる膜である。上記分離膜又は上記濃縮膜としては、限外ろ過膜（UF膜）、精密ろ過膜（MF膜）、ナノろ過膜（NF膜）、逆浸透膜（RO膜）があげられ、本実施形態の洗浄方法に有効に用いられる。

OARO膜（浸透補助逆浸透膜）は濃縮した液の少なくとも一部を二次側に流すことにより、ろ過圧力に加え浸透圧差も利用する濃縮システムであるが、膜の表面に圧力を印加する点では同様であり付着物の堆積はろ過膜同様に発生しやすく洗浄が必要となり、本実施形態の洗浄方法に有効に用いられる。

正浸透膜（FO膜）は膜の二次側に浸透圧の高い誘導液（Draw Solution）を流すことで水などの溶媒のみが移動する、分離、濃縮に用いられる膜である。膜には圧力がかかる訳でないため、圧力による堆積は少

ないが、膜表面での濃度分極による析出の可能性はあり、本実施形態の洗浄方法に有効に用いられる。

膜蒸留用膜（MD膜）は膜の一次側を流れる液体から飽和蒸気圧の高い蒸気のみが二次側に移動するものであり、圧力は必要としない。そのため一次側の膜の表面への付着物の堆積は生じにくい、長期間使用する場合はスケール等の析出などが起こりうるため洗浄が必要になり、本実施形態の洗浄方法に有効に用いられる。

RO膜、NF膜、OARO膜、FO膜には複合半透膜とよばれる芳香族ポリアミド膜の薄膜をUF膜等の基材膜表層に形成し、その膜により分離を機構の多いが、芳香族ポリアミドは酸化による劣化が起こりやすく、酸化により洗浄を行う代表的な次亜塩素酸ナトリウムを使用できない。その点で本実施形態の洗浄方法で用いられる還元洗浄液は芳香族ポリアミドの劣化をさせず、有効な洗浄方法となりうるものである。

これら複合半透膜は分子レベルでの分離または濃縮ができるため、高純度な水を得るための廃水処理、海水淡水化に用いられる。複合半透膜の前処理には、より孔径の大きな膜を設置して、複合半透膜の汚れを軽減するプロセスが一般的である。前処理膜を洗浄したのちに微量な洗浄液の成分が前処理膜に残存し、運転を再開した際に微量な洗浄液が複合半透膜に届き、酸化劣化させることがトラブルになり得るが、上記還元洗浄液は複合半透膜の前処理膜の洗浄方法として複合半透膜に間接的にダメージを与える懸念がない。そのため本洗浄液の好適な膜として複合半透膜の前処理膜は挙げられる。

上記分離膜又は上記濃縮膜はUF膜、MF膜、RO膜、FO膜又はNF膜であることが好ましい。

なお、限外ろ過膜とは、孔径0.001～0.01 μm の膜（例えば、2nm～0.1 μm の粒子を阻止することができる膜）であってもよい。限外ろ過膜の分画分子量は1000～15万であってもよい。

また、精密ろ過膜とは、孔径が数十nm～10 μm 程度の膜をいい、0.1 μm より大きい粒子を阻止することができる膜をいう。

また、ナノろ過膜とは、孔径 $0.0005\mu\text{m}$ 以下の膜であってよく、 1nm 以下の粒子を阻止することができる膜をいう。

なお、分画分子量とは、既知の分子量をもつ標準物質（デキストラン、インシュリンなど）を含む溶液を膜で分離した際の除去率で求める方法により測定される値をいう。

RO膜、NF膜、FO膜はナノレベルの分離サイズであり、RO膜はすべての電解質イオンを阻止できる性能に対して、NF膜は2価の無機イオンのみを阻止できる膜である、RO膜やNF膜が圧力を駆動力にして透過水を得る膜構造であるのに対して、FO膜は芳香族ポリアミド層を介する2液の浸透圧差により水を透過させる原理の膜であり、耐圧性を必要としない膜構造である。

[0016] 上記分離膜及び上記濃縮膜は、有機膜であってもよいし無機膜であってもよい。

上記有機膜としては、樹脂を用いた膜（例えば、膜100質量%に対する上記樹脂の質量割合が90質量%以上（好ましくは95質量%以上）である膜）が挙げられる。上記樹脂としては、フッ化ビニリデン樹脂（PVDF）、クロロトリフルオロエチレン樹脂（PCTFE）、テトラフルオロエチレン樹脂（PTFE）、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、エチレンーモノクロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ヘキサフルオロプロピレン樹脂（HFP）、及びこれら樹脂の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つを含むフッ素系樹脂；ポリスルホン（PSF）、ポリエーテルスルホン（PES）、スルホン化ポリエーテルスルホン（S-PES）、スルホン化ポリスルホン（S-PSF）、及びこれら樹脂の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つを含むポリスルホン系樹脂；ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリブテン（PB）、ポリメチルペンテン樹脂（PMP）、シクロオレフィン樹脂（COP）、及びこれら樹脂の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つを含むポリオレフィン系樹脂；ポリアクリロニトリル（PAN）等のアクリ

ロニトリル樹脂、アクリロニトリル系共重合樹脂、及びこれら樹脂の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つを含むポリアクリロニトリル系樹脂；ポリアミド樹脂（PA）；セルロース；三酢酸セルロース；等が挙げられる。上記樹脂は、1種であってもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。上記樹脂は、PVDF、PE、PSF、PAN、PP、PTFE、ETFE、PA及びPESからなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましく、PVDF、PE、PSF、PAN、PP、PTFE、ETFE、PA及びPESからなる群から選ばれる一種のみであることがより好ましい。また有機膜は、不織布や組み紐などの補強材に膜層を形成する複合膜の構造であってもよい。

上記無機膜としては、アルミナ、ムライト、チタニア、ジルコニア等の金属酸化物などを原料にするセラミック膜が挙げられる。

[0017] 上記分離膜及び上記濃縮膜は、膜の強度、孔径の均一性、ハンドリングしやすさの観点から、PVDF、PE、PSF、PAN、PP、PTFE、ETFE、PA及びPESからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂を含む有機膜が好ましい。

[0018] 上記分離膜及び上記濃縮膜の形状は、中空糸膜、チューブラー、平膜等が挙げられ、中空糸膜又は平膜が好ましい。中空糸膜は外径が0.5mm以上5mm以下の膜であってもよく、0.7mm以上3mm以下がより好ましく、1.0mm以上2.0mm以下がさらに好ましい。中空糸膜は設置面積当たりの膜面積を最も高くできるため、ろ過システムや濃縮システムをコンパクトにでき、使いやすさや装置価格低減などの面でメリットが多い形状である。無機膜の場合は管状型、モノリス型、プレート型などの形状が採用される。

[0019] 上記分離膜及び上記濃縮膜は、ケースに収納せずに浸漬させて用いる浸漬型であってもよいし、ケース内に収納されていてもよい。

ケース内に収納される場合、上記分離膜又は上記濃縮膜がケース内に収納されたモジュールが、ケース型モジュールであってもよい。中でも、高圧を

掛けて運転できることによりフラックスを高くできるケース型モジュールが好ましい。上記ケース型モジュールは、中空糸膜又は平膜をケース内に収納したケース型モジュールが好ましく、例えば、複数の中空糸膜を束ねた中空糸膜束と、上記中空糸膜束が収容される筒状体のハウジングとからなるモジュールであってよい。

ケース型モジュールとしては、中空糸膜タイプ、それよりも径の大きなチューブラー型膜を充填したタイプ、平膜を巻回したスパイラル型、折りたたんだブリーツ型、多数枚積層したディスク型等が挙げられる。

上記中空糸膜を用いたケース型モジュールでろ過を行う場合は、全量ろ過式又は外圧式であってもよい。ろ過する膜面積の観点から膜の外表面でろ過を行う外圧式モジュールが好ましい。

[0020] 膜の洗浄には図1に示すメンテナンス洗浄と回復洗浄がある。メンテナンス洗浄は通常は一定期間ごとなどに短時間に薄い濃度の洗浄液を膜に接触させて運転圧力上昇を遅らせるものである。膜の汚れが軽微な時点で、低濃度の洗浄液による洗浄回数を増やすことで1回の洗浄回復量は小さくても膜の汚れを抑制することができる。

回復洗浄は運転圧力が実施圧力に到達するなど透過性が低下した際に行うものである。回復洗浄は汚れ付着度合いが大きいため、洗浄液の濃度は高くする必要があり、より高いPH、より低い酸化還元電位で洗浄することで回復しやすくなる。

これらメンテナンス洗浄、回復洗浄ともに、手動又は自動で行うことが可能であるが、上記還元洗浄液はいずれの洗浄にも用いることができる。

特に自動でメンテナンス洗浄又は回復洗浄を行う場合は、予め定めた運転圧力、予め定めた運転圧力の上昇幅、予め定めた運転期間、予め定めた原水の状態変化、予め定めた分離又は濃縮対象液の状態までの変化、予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性までの低下のうちいずれかの条件を満たした際に自動で還元洗浄液での洗浄が実施される。回復洗浄は、これらの条件とは異なる予め定めた第2の運転圧力に到達した場合、予め定めた第2の運転圧力

の上昇幅に到達した場合、予め定めた第2の運転期間に到達した場合、予め定めた第2の分離または濃縮対象液の状態に変化した場合、予め定めた第2の分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合のいずれかの場合になった際に自動で洗浄されるものである。

[0021] 上記分離膜及び上記濃縮膜は、分離又は濃縮に用いた膜であれば特に限定されないが、膜表面に汚染物質が付着した膜であることが好ましい。上記分離膜及び上記濃縮膜は、廃水处理プロセス、浄水プロセス、又は海水淡水化プロセスの分離又は濃縮に用いた膜表面に廃液が付着した膜であることが好ましい。特に廃水处理プロセスにおいて、生物処理（好ましくは、好気性生物処理、活性汚泥を用いた好気性生物処理）を行うプロセス後の溶液の分離又は濃縮に用いた膜が、膜表面の付着物が酸化されていることが多く、上記還元洗浄液の洗浄効果が効きやすいため、洗浄対象膜としてより好ましい。上記分離膜及び上記濃縮膜は、好気性生物処理後の溶液の分離又は濃縮に使用された膜であることが好ましい。ここで、好気性生物処理後の溶液の分離又は濃縮に使用された膜とは、例えば、好気性生物処理等の生物処理により発生したバイオポリマーが付着した膜としてよい。生物処理により発生したバイオポリマーは、膜と化学的な結合をせずに、物理的に押し付けられる用に付着していることが多いためか、上記還元洗浄液で特に洗浄しやすことを本発明者らは見いだした。

[0022] 上記膜表面に付着する上記汚染物質（例えば、上記廃水处理プロセス、浄水プロセス又は海水淡水化プロセスの際に膜表面に付着する汚染物質）としては、河川水、湖沼水、伏流水、工業用水原水、下水、下水二次処理水、工業排水、家庭排水、海水、染色廃水等に含まれる有機物や無機物の懸濁物質や溶解した有機高分子、膜表面で溶解した成分が析出する析出物などが挙げられる。また食品、飲料などの有価物濃縮、化学工業、石油精製等の工業分野の廃水处理に含まれる析出物などもある。

膜の汚染物質（ファウリング物質）としては廃水に含まれる懸濁性の微粒子、高分子化した有機物や油、膜表面で析出した無機物、またはこれらの複

合物などがある。汚染物質によっては高分子化した有機物が膜表面に付着した従来の膜の代表的な洗浄剤である次亜塩素酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合液や塩酸やクエン酸などの無機、有機酸の洗浄では十分な回復が得られないケースがある。

発明者の検討ではアルカリ性側で還元性を示す還元洗浄液を用いた場合に高い洗浄効果が得られ、膜の本来持つ透過性が回復することがわかった。アルカリ性側では元々付着した有機物汚染を溶解させる効果があることに加え、還元剤による還元作用で付着物の分子構造を変えることで一層の溶解させる効果が高まると考える。

還元洗浄液の洗浄作用により、洗浄による洗浄前後の膜の透過性の回復し、膜表面の元素解析で洗浄前に観察された酸素原子が洗浄後に観察されなくなる結果が得られている。

特に廃水処理プロセスでは好気性生物処理（例えば活性汚泥を用いた好気処理）を行うことが多く、好気性生物処理においては酸化還元電位が+50 mVから+150 mVの状態の数時間晒されていることから、廃水中の有機物や懸濁粒子などの汚染物質が酸化されており、還元洗浄液による還元作用で分解されやすい状態と考えられ、還元洗浄液の洗浄効果が大きい。

[0023] [還元洗浄液]

上記還元洗浄液は、分離膜又は濃縮膜に付着した汚染物質に電子を与え、酸素を奪う洗浄液であってよい。

上記還元洗浄液は、還元剤及びアルカリ剤を含むことが好ましく、さらに界面活性剤を含むことがより好ましい。また、上記還元洗浄液は、上記成分以外に、溶媒、添加剤、酵素などを含んでもよい。

上記還元洗浄液は、還元剤及びアルカリ剤のみからなる液体組成物であってもよいし、還元剤、アルカリ剤及び溶媒のみからなる液体組成物であってもよいし、還元剤、アルカリ剤、界面活性剤及び溶媒のみからなる液体組成物であってもよい。

本実施形態の還元洗浄液は、ハイドロサルファイトナトリウム、二酸化チ

オ尿素、ボロハイドライト、及びスルホキシル酸ナトリウムホルムアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも一種の還元剤と、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、及び重炭酸ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ剤と、を少なくとも含み、pHが7.0以上である、分離膜又は濃縮膜用の洗浄液であることが好ましい。

[0024] (還元剤)

上記還元剤としては、ハイドロサルファイト、二酸化チオ尿素、ナトリウムボロハイドライト、スルホキシル酸ナトリウムホルムアルデヒド等が挙げられる。中でも、ハイドロサルファイトナトリウム、二酸化チオ尿素、ボロハイドライト、及びスルホキシル酸ナトリウムホルムアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも一種が好ましく、ハイドロサルファイト、二酸化チオ尿素が洗浄効果及び洗浄に要する時間の点からより好ましい。

[0025] 上記還元洗浄液100質量%に対する上記還元剤の質量割合としては、膜やモジュールの強度劣化を起こしにくい観点から、0.02質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05～10質量%、さらに好ましくは0.1～5質量%である。

[0026] (アルカリ剤)

上記アルカリ剤としては、上記洗浄工程時のpHを7.0以上に維持できるものが好ましく、還元洗浄液のpHを7.0以上に維持できるものがより好ましい。上記アルカリ剤は、混合物でもよいし単一の化合物であってもよく、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。中でも、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、及び重炭酸ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種が好ましく、膜面に付着した汚染物質を一層除去しやすく、洗浄後の透水率の回復に一層優れる観点から、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、及びそれらの混合物がより好ましい。

[0027] 上記アルカリ剤の還元洗浄液100質量%に対する質量割合としては、膜やモジュールの強度劣化を起こしにくい観点から、0.02質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05～10質量%、さらに好ましくは0.1～5質量%である。

[0028] (界面活性剤)

上記界面活性剤としては、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、いずれも用いることが挙げられる。中でも、上記還元剤及び上記アルカリ剤と組み合わせると膜表面の汚染物質を一層除去しやすくなり、洗浄後の透水率が一層大きく回復する観点から、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤が好ましい。また洗浄効果に加えて泡立ちが少ないこと、少量の洗浄で洗い流せるリンス性も界面活性剤を選ぶ上で重要である。

[0029] 上記界面活性剤の還元洗浄液100質量%に対する質量割合としては、洗浄効果と界面活性剤に由来する還元洗浄液の発泡しやすさの点から、0.01～5.0質量%であることが好ましく、より好ましくは0.02～4.0質量%、さらに好ましくは0.05～3.0質量%である。

[0030] (溶媒)

上記溶媒としては、還元剤及びアルカリ剤の溶解性、還元洗浄液とした時の膜への浸透性、除去した付着物の溶解性などの観点から、水が好ましい。

[0031] (添加剤)

上記還元洗浄液は、各種公知の添加剤を含んでいてよい。添加剤の例として、乳化剤、分散剤、キレート剤、安定化剤などを用いることができる。

[0032] (pH)

上記洗浄工程において、上記分離膜又は上記濃縮膜に上記還元洗浄液を接触させる際のpHは7.0以上であり、膜面に付着した汚染物質を一層除去しやすく、洗浄後の透水率の回復に一層優れる点と還元剤の還元力がより強くなる点から、好ましくは7.0～14.0、より好ましくは9.0～14.0、さらに好ましくは10.0～14.0である。

上記還元洗浄液のpHは膜面に付着した汚染物質を一層除去しやすく、洗浄後の透水率の回復に一層優れる点と還元剤の還元力がより強くなる点から、7.0以上であることが好ましく、より好ましくは7.0～14.0、さらに好ましくは9.0～14.0、特に好ましくは10.0～14.0である。

pHの測定は一般的に販売されている各種のpH計を用いて測定することができる

[0033] (酸化還元電位)

還元洗浄液の還元力の指標としては酸化還元電位があり、ORP計はじめ各種の測定方法で測定が可能である。上記還元洗浄液の酸化還元電位は洗浄効果の点で、-300mV以下であることが好ましく、-300mV未満がより好ましく、さらに好ましくは-500mV未満である。また、-1200mV以上であってよい。

なかでも、上記洗浄工程において、上記分離膜又は上記濃縮膜に上記還元洗浄液を接触させる際のpHは7.0以上（より好ましくは7.0～14.0、さらに好ましくは10.0～14.0）であり、且つ上記還元洗浄液の酸化還元電位が-300mV以下（より好ましくは-1200mV以上-300mV未満、さらに好ましくは-1200mV以上-500mV以下）であることが好ましい。

[0034] (温度)

上記洗浄工程は、膜面に付着した汚染物質を一層除去しやすく、洗浄後の透水率の回復に一層優れる観点から、温度1～100℃でおこなわれることが好ましく、より好ましくは5℃以上、さらに好ましくは10℃以上である。また、膜モジュールを構成する部材の熱膨張や変形による破損を防ぐため、80℃以下であることがより好ましく、さらに好ましくは60℃以下、特に好ましくは40℃以下である。

[0035] (時間)

上記洗浄工程において、上記分離膜又は上記濃縮膜を上記還元洗浄液に接

触させる時間は、1分～7日であってよく、好ましくは10分～3日、さらに好ましくは20分～1日である。

上記洗浄工程において、連続して上記分離膜又は上記濃縮膜を上記還元洗浄液に接触させることが好ましい。接触時間が長いと還元洗浄液の濃度は薄くても洗浄効果が得られ、一般的な解釈としては、洗浄液濃度×洗浄時間で洗浄効果を考えてよい。例えば10分の1の濃度の洗浄液濃度の場合は10倍の長さの浸漬時間で洗浄効果が同等レベルにできると考えてよい。時間の範囲としては1から100倍、より確からしい範囲は1から50倍の長さの範囲が適正である。濃度は1から1/100、より確からしい範囲は1から1/50となる。ただし、洗浄時間が長いことは、分離又は濃縮時間が短くなることとなり、運転効率も考えた洗浄が必要となる。濃度は主に還元剤、アルカリ剤の濃度のことをいう。

[0036] 上記洗浄工程において、上記還元洗浄液の質量に対する上記分離膜又は上記濃縮膜の内外面積の割合は、洗浄効率との観点から $50\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、より好ましくは $30\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $20\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下である。

上記還元洗浄液を用いた洗浄を行ったあとに、別の洗浄液による洗浄を実施してもよい。特に膜面に付着した付着物に無機成分が多い場合は、上記還元洗浄液を用いた洗浄に続いて、酸を用いた洗浄を行うことで膜の透過性が一層回復する場合がある。使用できる酸には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、クエン酸、シュウ酸、酢酸などの有機酸などがある。

[0037] 上記洗浄工程は、膜の一方の表面（例えば、膜の内表面又は外表面）、及び膜の内部からなる群から選ばれる少なくとも1つを還元洗浄液に接触させる工程であることが好ましく、膜の一方の表面、膜の両表面、又は膜の両表面及び膜内部を還元洗浄液に接触させる工程であることがより好ましい。

[0038] 上記洗浄工程は、膜を還元洗浄液中に浸漬させてもよいし、膜を還元洗浄液で浸潤させてもよいし、還元洗浄液を循環させて膜の表面及び内部に流してもよいし、これらを組み合わせてもよい。

[0039] 上記洗浄工程において、分離又は濃縮に用いた洗浄の対象となる膜がカートリッジ型モジュールである場合、ケースから膜を取り出して膜のみを洗浄してもよいし、ケースから取り出した膜を他のケースに入れて洗浄してもよい。また、分離又は濃縮に用いた洗浄の対象となる膜がケースに入っていない場合、膜をケースに入れて洗浄してもよい。

[0040] 上記膜がケース型モジュールである場合、洗浄効率の観点から、上記還元洗浄液を上記ケース内に満たして上記分離膜若しくは上記濃縮膜を上記還元洗浄液に接触させる、又は上記還元洗浄液を上記分離膜若しくは上記濃縮膜の表面及び内部を透過させて上記分離膜又は上記濃縮膜を上記還元洗浄液に接触させることが好ましい。

上記還元洗浄液を上記ケース内に満たす方法としては、例えば、ケース内に還元洗浄液を充満させ、静置又はケース内に空気を導入し気泡により攪拌する方法等が挙げられる。この際、温度、pH、酸化還元電位を上記好適範囲に制御することが好ましい。

上記還元洗浄液を上記分離膜又は上記濃縮膜の表面及び内部を透過させる方法としては、例えば、ケース型モジュール内の中空糸膜の外部又は内部に還元洗浄液を透過させる方法等が挙げられる。例えば、圧力をかけなければ還元洗浄液は膜表面を流れるため、膜表面のみを洗浄し、膜内部を洗浄しないこともできるし、圧力をかければ、還元洗浄液が膜内部を透過して（すなわち、膜内部を流れて）膜内部も洗浄することができる。

[0041] 上記ケース型モジュールが内圧式ろ過型モジュールである場合は、還元洗浄液を中空糸膜内部から外部に透過させてもよいし中空糸膜外部から内部に透過させてもよいが、洗浄効率の観点から、中空糸膜外部から内部に透過させることが好ましい。

また、外圧式ろ過型モジュールの場合は、還元洗浄液を中空糸膜内部から外部に透過させてもよいし中空糸膜外部から内部に透過させてもよいが、洗浄効率の観点から、還元洗浄液を中空糸膜内部から外部に透過させることが好ましい。

膜の表面及び内部に薬液を流す際には、通常のろ過、濃縮運転と同じ最高圧力になるまで流量を上げることは可能である。

[0042] 上記洗浄工程は、上記分離膜又は上記濃縮膜と上記還元洗浄液との接触を止めることで終わらせることができる。

[0043] 本実施形態の洗浄方法により、膜表面又は膜内部に付着した汚染物質を洗い流して膜の透過性を維持することができる。有価物の濃縮においても濃縮対象液に含まれる有機、無機物によって膜が汚染されることがあり、透過性が低下し、分離濃縮機能が低下するため、洗浄を行い回復させることができる。

本実施形態の洗浄方法によれば、繊維やパルプの洗浄などと異なり、膜に付着した汚染物質を高温にさらさなくても落とすことができる。詳細や不明であるが、膜に付着した汚染物質は還元剤によって分解されやすいとも考えられる。さらに界面活性剤を合わせて使用することにより、極めて効率よく膜に付着した汚染物質を洗い流すことができる。特に、酸素原子を含む汚染物質に対する洗浄効果に優れる。

[0044] 本実施形態の洗浄方法は、例えば、提供された汚染物質が付着した膜に対して、還元洗浄液を接触させ、膜を洗浄させてよい。具体的には、提供された汚染物質が付着した膜に対して、適量（例えば、上述の還元洗浄液の質量に対する分離膜又は濃縮膜の内外面積の割合）の上記還元洗浄液を接触させ、上述の温度で上述の時間循環洗浄し、洗浄前と洗浄後との透水性（例えば、後述の実施例に記載の透水保持率）を比較して膜の提供元に示すことが挙げられる。

なお、洗浄廃液は、産業廃液として処理してもよく、塩酸等で中和し、排水処理設備の上流に戻して少量ずつ放流してよい。

[0045] 本実施形態の洗浄方法は、分離膜又は濃縮膜を備える装置の運転において、予め定めた運転圧力に到達した場合、予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた運転時間に到達した場合、予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性

まで低下した場合、のいずれかの場合を満たした際に、上記分離膜又は上記濃縮膜に pH 7.0 以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する工程を含むことが好ましい。

上記分離膜又は上記濃縮膜に pH 7.0 以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する工程としては、上述の工程が挙げられる。

本明細書において、予め定めた運転圧力に到達した場合、予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた運転時間に到達した場合、予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を「第1の条件」と称する場合がある。

上記第1の条件は、複数の条件を設定し、該複数の条件のうち一つが条件を満たしたときに洗浄を行ってもよい。上記第1の条件は、例えば、上記メンテナンス洗浄をする条件としてよい。

[0046] 予め定めた運転圧力は、用いる装置や用いる濃縮膜又は分離膜により適宜決定することができ、例えば、100kPaとしてよい。予め定めた運転圧力は、未使用の分離膜又は濃縮膜を設置して洗浄を開始した際の運転圧力の1.5倍の圧力としてもよいし、2.0倍の圧力としてもよい。

[0047] 予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合は、用いる装置や用いる濃縮膜又は分離膜により適宜決定することができ、例えば、100kPaとしてよい。上記上昇幅は、未使用の分離膜又は濃縮膜を設置して洗浄を開始した際の運転圧力と該運転圧力の1.5倍の圧力値との差としてもよいし、該運転圧力の2.0倍の圧力値との差としてもよい。

[0048] 予め定めた運転時間は、用いる装置や用いる濃縮膜又は分離膜により適宜決定することができ、例えば、使用開始または前回の洗浄から48時間後としてよい。

[0049] 予め定めた分離又は濃縮対象液の状態は、用いる装置や用いる濃縮膜又は分離膜により適宜決定することができ、例えば、対象液の濁度を定期的あるいは連続しておき、一定以上の濁度となった場合に、洗浄を行うことで濁質

による膜の閉塞を防ぐことができる。

上記一定以上の濁度は、例えば、100NTU以上としてよい。

上記濁度は、対象水を濁度計に流通させる方法により測定することができる。

なお、汚染物質とは、本実施形態の洗浄方法において、分離膜又は濃縮膜に付着する物質としてよい。

[0050] 予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性は、膜間に掛かる圧力と透過水量の関係から、以下の式(1)により求めることができる。

透過性能(LMH/100kPa) = {モジュールが透過した水の総液量(L/分)} × 60(分) × 透過した水温の25℃の体積への温度補正 / モジュールの膜面積(m²) / ろ過圧力(kPa) × 100 ……式(1)

この透過性能の値が例えば、50LMH/100kPaとなった状態としてもよいし、透過性能が初期の1/4となった状態としてもよい。

ここで、モジュールが透過した水の総液量とは、モジュール内に備えられる全ての中空糸膜を透過する水の総液量をいう。例えば、モジュールを用いない場合は、分離膜又は濃縮膜が透過した水の総液量としてよい。

また、モジュールの膜面積とは、モジュール内に備えられる全ての中空糸膜の表面積の合計をいい、例えば外圧式のモジュールであれば全ての中空糸膜の外表面積の合計としてよい。モジュールを用いない場合は、分離膜又は濃縮膜の表面積の合計としてよい。

[0051] 本実施形態の洗浄方法は、上記予め定めた運転圧力に到達した場合、上記予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、上記予め定めた運転時間に到達した場合、上記予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は上記予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合のいずれかの場合を満たし、且つ予め定めた第2の運転圧力に到達した場合、予め定めた第2の運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた第2の運転時間に到達した場合、予め定めた第2の分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた第2の分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、

のいずれかの場合を満たした際に、上記分離膜又は上記濃縮膜に pH 7.0 以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する工程を含むことが好ましい。

本明細書において、予め定めた第2の運転圧力に到達した場合、予め定めた第2の運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた第2の運転時間に到達した場合、予め定めた第2の分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた第2の分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を「第2の条件」と称する場合がある。

上記第2の条件は、複数の条件を設定し、該複数の条件のうち一つが条件を満たしたときに洗浄を行ってもよい。

上記第1の条件と上記第2の条件とは、同じパラメータであることが好ましい。例えば、第1の条件が運転圧力であり、第2の条件も運転圧力であることが好ましい。

上記第2の条件は、例えば、上記回復洗浄をする条件としてよい。

[0052] 上記第2の運転圧力は、上記予め定めた運転圧力と同じであってもよいし、高くてもよい。

上記第2の運転圧力は、用いる装置や用いる濃縮膜又は分離膜により適宜決定することができ、例えば、150 kPa としてよい。上記第2の運転圧力は、未使用の分離膜又は濃縮膜を設置して洗浄を開始した際の運転圧力の1.6倍の圧力としてもよいし、2.1倍の圧力としてもよい。

上記第1の条件と上記第2の条件がともに運転圧力である場合、第2の運転圧力は第1の運転圧力より高いことが好ましく、第1の運転圧力より20 kPa 以上高いことがより好ましく、第1の運転圧力より50 kPa 以上高いことがさらに好ましい。

[0053] 上記第2の運転圧力の上昇幅は、上記予め定めた運転圧力の上昇幅と同じであってもよいし、高くてもよい。

上記第2の運転圧力の上昇幅は、用いる装置や用いる濃縮膜又は分離膜により適宜決定することができ、例えば、150 kPa としてよい。上記上昇幅は、未使用の分離膜又は濃縮膜を設置して洗浄を開始した際の運転圧力と

該運転圧力の 1.6 倍の圧力値との差としてもよいし、該運転圧力の 2.1 倍の圧力値との差としてもよい。

上記第 1 の条件と上記第 2 の条件がともに運転圧力の上昇幅である場合、第 2 の運転圧力の上昇幅は第 1 の運転圧力の上昇幅より高いことが好ましく、第 1 の運転圧力の上昇幅より 20 kPa 以上高いことがより好ましく、第 1 の運転圧力の上昇幅より 50 kPa 以上高いことがさらに好ましい。

[0054] 上記第 2 の運転時間は、用いる装置や用いる濃縮膜又は分離膜により適宜決定することができ、例えば、240 時間としてよい。

上記第 1 の条件と上記第 2 の条件がともに運転時間である場合、第 2 の運転時間は第 1 の運転時間より長いことが好ましく、第 1 の運転時間より 5 時間以上長いことがより好ましく、第 1 の運転時間より 10 時間以上長いことがさらに好ましい。

[0055] 上記第 2 の分離又は濃縮対象液の状態は、用いる装置や用いる濃縮膜又は分離膜により適宜決定することができ、例えば、対象液の濁度を定期的あるいは連続しておき、一定以上の濁度となった場合に、洗浄を行うことで濁質による膜の閉塞を防ぐことができる。

上記一定以上の濁度は、例えば、150 NTU 以上としてよい。上記第 2 の分離又は濃縮対象液の状態における上記濁度は、上記予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態における濁度より高いことが好ましい。

上記濁度は、上記対象液を濁度計に流す方法により測定することができる。

なお、汚染物質とは、本実施形態の洗浄方法において、分離膜又は濃縮膜に付着する物質としてよい。

上記第 1 の条件と上記第 2 の条件がともに分離又は濃縮対象液の状態の変化である場合、第 2 の濁度は第 1 の濁度より高いことが好ましく、第 1 の濁度より 20 NTU 以上高いことがより好ましく、第 1 の濁度より 50 NTU 以上高いことがさらに好ましい。

[0056] 上記第 2 の透過性は、通常は第 1 の分離膜又は濃縮膜の透過性よりも低く

設定する。

上記第2の透過性は、30 LMH / 100 kPa となった状態としてよい。

上記第1の条件と上記第2の条件がともに透過性である場合、第2の透過性は第1の透過性より低いことが好ましく、第1の透過性より10 LMH / 100 kPa 以上低いことがより好ましく、第1の透過性より30 LMH / 100 kPa 以上低いことがさらに好ましい。

[0057] {洗浄装置}

本実施形態の洗浄装置は、分離膜又は濃縮膜と還元洗浄液とを接触させる部分を少なくとも有する。

本実施形態の洗浄装置は、上述の本実施形態の洗浄方法に用いる装置であることが好ましい。

[0058] 分離膜又は濃縮膜と還元洗浄液とを接触させる上記部分は、装置内の分離膜又は濃縮膜が備えつけられる部分としてよく、例えば、上述のケース型モジュール等が挙げられる。

[0059] 本実施形態の洗浄装置は、さらに、上記還元洗浄液を貯めるタンク、還元洗浄液の流量を調整するポンプ、圧力計、流量計、還元洗浄液の温度を調整するヒーター、状態を記録するデータロガー、運転状態異常を防ぐリミット素子、濁度計、等を含んでいてよい。

[0060] 本実施形態の洗浄装置は、分離膜又は濃縮膜を備える装置であってよい。

例えば、本実施形態の洗浄装置は、分離又は濃縮対象液を分離又は濃縮する装置と同一の装置であって、装置内を流す液体を、分離又は濃縮対象液から上記還元洗浄液に変えたものとしてよい。その際、装置内に複数の流路を設け、分離又は濃縮対象液を分離又は濃縮する際の流路と、上記洗浄工程時の流路とを変えてもよい。

上記洗浄装置は、予め定めた運転圧力に到達した場合、予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた運転時間に到達した場合、予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた分離膜又

は濃縮膜透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たした際に、上記分離膜又は上記濃縮膜に pH 7.0 以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する装置であることが好ましい。

また、上記洗浄装置は、上記予め定めた運転圧力に到達した場合、上記予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、上記予め定めた運転時間に到達した場合、上記予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は上記予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たし、且つ予め定めた第2の運転圧力に到達した場合、予め定めた第2の運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた第2の運転時間に到達した場合、予め定めた第2の分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた第2の分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たした際に、上記分離膜又は上記濃縮膜に pH 7.0 以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する装置であることがより好ましい。

本実施形態の洗浄装置は、還元洗浄液を貯めるタンク、運転圧力を測定する圧力計、運転時間を計測するタイマー、濃縮対象液の状態（例えば、濃度）を解析する解析器（例えば、濃度測定器）、透過性を解析する解析器、を備えていてよい。

[0061] {粉末混合物}

本実施形態の粉末混合物は、ハイドロサルファイトナトリウム、二酸化チオ尿素、ボロハイドライト、及びスルホキシル酸ナトリウムホルムアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも一種の還元剤と、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、及び重炭酸ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ剤と、を少なくとも含む。上記粉末混合物は、上記還元剤及び上記アルカリ剤のみからなる混合物であってもよいし、さらに他の成分を含んでもよい。

上記還元剤としては、上述の本実施形態の分離膜又は濃縮膜の洗浄方法における上記還元剤と同様のものが挙げられ、同様のものが好ましい。

上記アルカリ剤としては、上述の本実施形態の分離膜又は濃縮膜の洗浄方

法における上記アルカリ剤と同様のものが挙げられ、同様のものが好ましい。

上記粉末混合物 100 質量%に対する上記還元剤の質量割合は、10～90 質量%であることが好ましく、より好ましくは 20～80 質量%である。

上記粉末混合物 100 質量%に対する上記アルカリ剤の質量割合は、10～90 質量%であることが好ましく、より好ましくは 20～80 質量%である。

上記粉末混合物 100 質量%に対する上記還元剤と上記アルカリ剤の合計質量の割合は、80 質量%以上であることが好ましく、より好ましくは 90 質量%以上、さらに好ましくは 95 質量%以上である。

水 100 mL に上記粉末混合物 1 g をまぜ、室温で 3 分間攪拌し、粉末が完全に消失した後の、温度 25℃における pH は 7.0 以上であることが好ましく、より好ましくは 9.0～14.0、さらに好ましくは 10.0～14.0 である。

上記粉末混合物は、分子膜又は濃縮膜用の還元洗浄液の原料であることが好ましい。ここで、還元洗浄剤の原料とは、この粉末を水に 1%以上の濃度で溶解することで pH が 7 以上の還元洗浄液となることをいう。

上記粉末混合物は、上述の本実施形態の分離膜又は濃縮膜の洗浄方法における上記還元洗浄液の製造に用いることができる。

[0062] 本実施形態の還元洗浄液を製造する方法は、上述の本実施形態の粉末混合物から、上記分離膜又は上記濃縮膜に接触させる pH 7.0 以上の上記還元洗浄液を製造する方法であることが好ましい。

上記分離膜又は上記濃縮膜としては、上述の本実施形態の分離膜又は濃縮膜の洗浄方法における上記分離膜又は上記濃縮膜と同様のものが挙げられ、同様のものが好ましい。

本実施形態の還元洗浄液を製造する方法で得られる還元洗浄液は、上述の本実施形態の分離膜又は濃縮膜の洗浄方法における上記還元洗浄液として用いることができる。

実施例

[0063] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0064] <実施例 1～3、比較例 1～6>

染色工場から排出された廃水を凝集沈殿、活性炭吸着、生物処理（すなわち、嫌気性生物処理及び好気性生物処理を含む処理）を行った処理液を MF 膜でろ過を行う膜モジュール（旭化成株式会社製 UNA-620A、紡糸方法：熱誘起式、膜材質 PVDF、孔径 0.1 μm 、膜面積 50 m^2 ）を通したのちに逆浸透膜（RO 膜）にて水処理を行うシステムにて約 1 年間使用した、UNA-620A の洗浄回復試験をおこなった。

処理システムから 1 本の UNA-620A を取り外し、膜モジュールを解体して、中空糸膜を 30 cm 程度の長さで切り出した。採取位置は 2 m 長の中央部、6600 本の膜束の内側であった。一連の操作の間は膜が乾燥しないように湿潤状態を維持した。なお、処理システムから取り外した UNA-620A には、好気性生物処理に由来するバイオポリマーが付着していた。

ここで、バイオポリマーの確認は様々な手法で行うことができるが、本発明では液体クロマトグラフィー－有機炭素測定（Liquid Chromatography－Organic Carbon Detection, LC-OCD）システムを用いて測定される 104 Da 以上の糖類およびタンパク質をバイオポリマーと定義した。測定方法については“土木学会論文集 G（環境），Vol. 72，No. 7 111_535-111_541，2016”や“Kimura, K., Tanaka, K., Watanabe, Y.: Confirmation of the correlation between membrane fouling in microfiltration and biopolymer concentrations in various Japanese surface water. Water Science and Technology: Water Supply, 15 (2),

288-293., 2015”を参考に行った。

この中空糸膜を長さ12cmに切りそろえ、片端を封止した状態でもう片側から100kPaの圧力で中空糸膜の内側に純水を送液して、中空糸膜内が純水に置換されたのち1分間に膜の外側に流出した純水の重量を測定し、透水速度を測定した。この時に水温も測定した。透水速度は以下の式で定義される。

フラックス (LMH) = { (各中空糸膜から流出した水の総液量 (L/分)) × 60 (分) × 体積の25℃の温度補正 } / 膜の内面積 (m²) . . .
式 (2)

一方、製品出荷前の膜の透水速度はロットごとに測定され既知であり、透水保持率 (%) は以下の式で定義される。透水保持率が高い状態程、膜のもつ本来の透水能力を有すると判断する。

透水保持率 (%) = (その状態の膜のフラックス) / (出荷前未使用膜のフラックス) × 100 . . . 式 (3)

透水速度の測定は本発明では中空糸膜10本を選び、内容積が約35mlの試験管に入れて薬液に所定時間浸漬洗浄を行い10本の透水速度の平均で評価した。

膜モジュールから切り出した未洗浄の状態の膜の10本の透水速度の平均から求めた透水保持率は4.3%とかなり低い状態であった。

[0065] (実施例1)

ハイドロサルファイトナトリウムを2質量%、苛性ソーダを2質量%、水を96質量%の比率で混合した還元洗浄液を50g調合し、上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬して8時間21~22℃の室温に静置した。この還元洗浄液の室温におけるpHをPH計 (東亜ディーケーケー社製、HM-20P) で測定したところ、12.9、酸化還元電位はORP計 (東亜ディーケーケー社製、RM-30P) で測定し、-795mVであった。浸漬して8時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、33.8%まで

回復した。以下の実施例、比較例は上記のPH計、ORP計を用いて測定した。なお、PH計は適宜構成を行い、ORP計は標準液と比較電極を用いて起電力を測定して正常であることを定期的に確認している。

[0066] (比較例1)

次亜塩素酸ナトリウムを0.5質量%、苛性ソーダを2質量%、水を97.5質量%の比率で混合した洗浄液を50g調合し、上記洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬して8時間21～22℃の室温に静置した。この洗浄液の室温におけるpHは13.3、酸化還元電位は+310mVであった。浸漬して8時間後に試験管から膜を取り出し透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、7.8%の透水保持率であり、実施例1に比較すると洗浄効果が低いことがわかった。

[0067] (実施例2)

ハイドロサルファイトナトリウムを2質量%、苛性ソーダを2質量%、水を96質量%の比率で混合した還元洗浄液を50g調合した。上記還元洗浄液の40℃におけるpHは13.0、酸化還元電位は-800mVであった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬し、試験管を40℃の恒温槽入れ、試験管内も40℃になったことを確認してから8時間後に膜を試験管から取り出し透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、64.1%の透水保持率であった。実施例1に比べて温度を40℃にすることで一層の透水保持率向上することが確認できた。

[0068] (比較例2)

次亜塩素酸ナトリウムを0.5質量%、苛性ソーダを2質量%、水を97.5質量%の比率で混合した洗浄液を50g調合した。上記洗浄液の40℃におけるpHは13.3、酸化還元電位は+320mVであった。上記洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬し、試験管を40℃の恒温槽入れ、試験管内も40℃になったことを確認してから8時間後に膜を試験管から取り出し透水速度を同様に測定し、透水保持率を測

定したところ、12.7%の透水保持率であった。実施例2に比べて浸漬温度を40℃と同等にしているものの透水保持率向上があまり見られなかった。

[0069] (実施例3)

ハイドロサルファイトナトリウムを2質量%、苛性ソーダを2質量%、クインソープ5G（コタニ化学製アニオン界面活性剤）2質量%、水を94質量%の比率で混合した還元洗浄液を50g調合した。上記還元洗浄液の40℃におけるpHは12.8、酸化還元電位は-765mVであった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬し、試験管を40℃の恒温槽入れ、試験管内も40℃になったことを確認してから8時間後に膜を試験管から取り出し透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、74.0%の透水保持率であった。実施例2に比べて界面活性剤を加えることで一層の透水保持率向上することが確認できた。

[0070] (比較例3)

次亜塩素酸ナトリウムを0.5質量%、苛性ソーダを2質量%、クインソープ5Gを2質量%、水を95.5質量%の比率で混合した洗浄液を50g調合した。上記洗浄液の40℃におけるpHは13.2、酸化還元電位は+280mVであった。その液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬し、試験管を40℃の恒温槽入れ、試験管内も40℃になったことを確認してから8時間後に膜を試験管から取り出し透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、38.6%の透水保持率であった。透水保持率は回復されているものの、実施例3に比べると洗浄回復効果は低く効果は十分ではなかった。

[0071] (比較例4)

ハイドロサルファイトを2.0質量%、水を98.0質量%の比率で混合した洗浄液を50g調合した。上記洗浄液の40℃におけるpHは5.53、酸化還元電位は-624mVであった。その液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬し、試験管を40℃の恒温槽入れ、試

験管内も40℃になったことを確認してから8時間後に膜を試験管から取り出し透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、12.2%の透水保持率であり、洗浄回復効果は低かった。

[0072] (比較例5)

苛性ソーダを2質量%、水を98質量%の比率で混合した洗浄液を50g調合した。上記洗浄液の40℃におけるpHは13.3、酸化還元電位は-30mVであった。その液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬し、試験管を40℃の恒温槽入れ、試験管内も40℃になったことを確認してから8時間後に膜を試験管から取り出し透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、9.8%の透水保持率であり洗浄回復効果は低く効果は十分ではなかった。

[0073] (比較例6)

亜硫酸ナトリウムを2質量%、苛性ソーダを2質量%、クインソープ5Gを2質量%、水を94質量%の比率で混合した洗浄液を50g調合した。上記洗浄液の40℃におけるpHは13.3、酸化還元電位は-125mVであった。その液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬し、試験管を40℃の恒温槽入れ、試験管内も40℃になったことを確認してから8時間後に膜を試験管から取り出し透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、12.9%の透水保持率であり洗浄回復効果は低く効果は十分ではなかった。

[0074]

[表1]

	洗浄剤	洗浄条件	透水保持率 (%) (未洗浄透水保持率：4.3%)
実施例 1	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%	室温、8 時間	33.8
実施例 2	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%	40℃、8 時間	64.1
実施例 3	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、クインソープ 5 G 2 質量%	40℃、8 時間	74.0
比較例 1	次亜塩素酸ナトリウム 0.5 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%	室温、8 時間	7.8
比較例 2	次亜塩素酸ナトリウム 0.5 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%	40℃、8 時間	12.7
比較例 3	次亜塩素酸ナトリウム 0.5 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、クインソープ 5 G 2 質量%	40℃、8 時間	38.6
比較例 4	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%	40℃、8 時間	12.2
比較例 5	苛性ソーダ 2 質量%	40℃、8 時間	9.8
比較例 6	亜硫酸ナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、クインソープ 5 G 2 質量%	40℃、8 時間	12.9

[0075] 洗浄後のそれぞれの膜を凍結乾燥後に条件（日立テクノロジーズ製SU8000を用いて加速電圧15kV、収集時間60秒、測定画像幅150 μ mの条件）でEDXを測定した。

未使用のPVDF製膜は図2の通り、CとFのみが検出される。これは $-(CH_2-CF_2)_n-$ の構造に基づくものである。

洗浄効果の低かった比較例2、3を図3、4に示すが、膜材質のC、F以外にS、Cl、Siのピークが観察され、更にOのピークも観察される。これらは汚れによる付着物に起因する元素と推定される。

実施例2、3では図5、6に示すようにS、Cl、Si、Oのピークが消失している。実施例2、3は透水保持率が回復しているが、100%の回復ではなく膜表面には付着物の一部が残っていると考えられるが、Oのピークが消失していることは、還元洗浄液の還元効果により付着物からOが奪われて分解していると考えられる。

このように還元洗浄液の還元効果により、付着物の性状を変えることで膜から剥離しやすくなることと考えられる。さらに温度を1から100℃の範囲で加温すること、また界面活性剤を共存させることなどにより洗浄効果が一層向上することと考えられる。

[0076] <実施例4～8、比較例7>

液晶工場から排出された廃水を凝集沈殿、生物処理（すなわち、嫌気性生物処理及び好気性生物処理を含む処理）を行った処理液をMF膜でろ過を行う膜モジュール（旭化成株式会社製UNA-620A）を通したのちに逆浸透膜にて水処理を行うシステムにて約8か月使用した、UNA-620Aの洗浄回復試験をおこなった。

処理システムから1本のUNA-620Aを取り外し、膜モジュールを解体して、中空糸膜を切り出す操作以降は実施例1と同様な手順で透水速度、透水保持率を測定した。

未洗浄状態の膜の透水保持率は20.0%であった。

なお、処理システムから取り外したUNA-620Aには、好気性生物処

理に由来するバイオポリマーが付着していた。

[0077] (実施例4)

ハイドロサルファイトナトリウムを2質量%、苛性ソーダを2質量%、クインソープ5 Gを2質量%、水を94質量%の比率で混合した還元洗浄液を50 g 調合した。、上記還元洗浄液の室温におけるpHは13.0、酸化還元電位は-790 mVであった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬して2時間20～22℃の室温に静置した。2時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、101.2%まで回復した。透水保持率が100%を超えたことは同じロットで未使用の膜の透水速度と比べた際のばらつきと考えてよい。このことから洗浄回復は短時間で完了することができた。

[0078] (実施例5)

ハイドロサルファイトナトリウムを2質量%、苛性ソーダを2質量%、エリーズk1248 (METEL製非イオン界面活性剤)を2質量%、水を94質量%の比率で混合した還元洗浄液を50 g 調合した。上記還元洗浄液の室温におけるpHは12.9、酸化還元電位は-780 mVであった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬して2時間20～22℃の室温に静置した。2時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、100.5%まで回復した。このことから界面活性剤をうまく選定すれば洗浄回復は実施例4と同様に短時間で完了することができることがわかった。

[0079] (実施例6)

ハイドロサルファイトナトリウムを0.1質量%、苛性ソーダを0.1質量%、クインソープ5 Gを0.1質%、水を99.7質量%の比率で混合した還元洗浄液を50 g 調合した。上記還元洗浄液の室温におけるpHは11.9、酸化還元電位は-761 mVであった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬して2時間20～22℃の室温に静置した。2時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に

測定し、透水保持率を測定したところ、100.9%まで回復した。このことから還元洗浄液の濃度を低下させても、この廃水では変わらない洗浄効果があることがわかった。

[0080] (実施例7)

二酸化チオ尿素を2質量%、苛性ソーダを2質量%、エリーズk1248を2質量%、水を94質量%の比率で混合した還元洗浄液を50g調合した。上記還元洗浄液の室温におけるpHは12.9、酸化還元電位は-1012mVであった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬して2時間20~22℃の室温に静置した。2時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、101.5%まで回復した。ハイドロサルファイトだけでなく還元作用のある二酸化チオ尿素でも洗浄効果が高いことがわかった。

なお、試験後の膜を確認したところ、劣化はなかった。

[0081] (実施例8)

二酸化チオ尿素を0.1質量%、苛性ソーダを0.1質量%、エリーズk1248を0.1質量%、水を99.7質量%の比率で混合した還元洗浄液を50g調合した。上記還元洗浄液の室温におけるpHは12.1、酸化還元電位は-936mVであった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬して4時間20~22℃の室温に静置した。4時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、99.7%まで回復した。

[0082] (比較例7)

次亜塩素酸ナトリウムを0.5質量%、苛性ソーダを2.0質量%、水を97.5質量%の比率で混合した洗浄液を50g調合した。上記洗浄液の室温におけるpHは13.3、酸化還元電位は+300mVであった。上記洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬して6時間20~22℃の室温に静置した。膜表面の色が、付着物が残っている状態であったため、さらに水洗後にクエン酸1質量%、水99質量%の洗浄液

に 2 時間浸漬し、計 8 時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、39.5%までの回復であり洗浄回復効果は不十分であることがわかった。

[0083]

[表2]

	洗浄剤	洗浄条件	透水保持率 (%) (未洗浄透水保持率: 20.0%)
実施例 4	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、クインソープ 5 G 2 質量%	室温、2 時間	101.2
実施例 5	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、エリーズ k 1 2 4 8 2 質量%	室温、2 時間	100.5
実施例 6	ハイドロサルファイトナトリウム 0. 1 質量%、 苛性ソーダ 0. 1 質量%、クインソープ 5 G 0. 1 質%	室温、2 時間	100.9
実施例 7	二酸化チオ尿素 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、エリーズ k 1 2 4 8 2 質量%	室温、2 時間	101.5
実施例 8	二酸化チオ尿素 0. 1 質量%、 苛性ソーダ 0. 1 質量%、エリーズ k 1 2 4 8 0. 1 質量%	室温、4 時間	99.7
比較例 7	次亜塩素酸ナトリウム 0. 5 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%	室温、6 時間	39.5
	クエン酸 1 質量%	室温、2 時間	

[0084] <実施例 9、比較例 8>

河川水をくみ上げ、凝集沈殿を行い、その後膜でろ過して工業用水にする処理プロセスにおいて、孔径 0.1 μm 、外径 1.2 mm、内径 0.6 mm のポリエチレン製 MF 膜を 6000 本束にして両端を固定した 2 m 長ケース型モジュールを約 1 年間運転した。

その膜モジュールを解体して、中空糸膜を切り出す操作以降は実施例 1 と同様な手順で透水速度、透水保持率を測定した。

未洗浄状態の膜の透水保持率は 48.6% であった。

[0085] (実施例 9)

ハイドロサルファイトナトリウムを 2 質量%、苛性ソーダを 2 質量%、エリーズ k 1248 を 2 質量%、水を 94 質量% の比率で混合した還元洗浄液を 50 g 調合した。上記還元洗浄液の室温における pH は 12.9、酸化還元電位は -790 mV であった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を 10 本浸漬して 6 時間 21~23℃ の室温に静置した。6 時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、90.2% まで回復した。

更にクエン酸を 1 質量%、水を 99 質量% の比率で混合した洗浄液を 50 g 調合し、その洗浄液を試験管に入れて上記洗浄を行った膜を 10 本浸漬して 2 時間 21~23℃ の室温に静置した。その後十分にリンスを行ってから透水速度を測定したところ、透水保持率は 97.8% であった。

[0086] (比較例 8)

次亜塩素酸ナトリウム 0.5 質量%、苛性ソーダを 2 質量%、エリーズ k 1248 を 2 質量%、水を 95.5 質量% の比率で混合した洗浄液を 50 g 調合した。上記洗浄液の室温における pH は 13.3、酸化還元電位は +290 mV であった。上記洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を 10 本浸漬して 6 時間 21~23℃ の室温に静置した。6 時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、69.3% まで回復した。

更にクエン酸を1質量%、水を99質量%の比率で混合した洗浄液を50g調合し、その洗浄液を試験管に入れて上記洗浄を行った膜を10本浸漬して2時間21～23℃の室温に静置した。その後十分にリンスを行ってから透水速度を測定したところ、透水保持率は88.4%であった。

[0087]

[表3]

		洗淨剤	洗淨条件	透水保持率 (%) (未洗淨透水保持率: 48.6%)
実施例 9	1 段目	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、エリーズ k 1 2 4 8 2 質量%	室温、6 時間	90.2
	2 段目	クエン酸 1 質量%	室温、2 時間	97.8
比較例 8	1 段目	次亜塩素酸ナトリウム 0.5 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、エリーズ k 1 2 4 8 2 質量%	室温、6 時間	69.3
	2 段目	クエン酸 1 質量%	室温、2 時間	88.4

[0088] <実施例 10～11、比較例 9～10>

図 7 に示す排水処理プロセスで 8 か月間使用した MF 膜モジュール（旭化成製 UNA-620A、図 7 では MF 膜と表記している）4 モジュールをそれぞれ以下の方法で洗浄した。なお、取り外した MF 膜には、好気性生物処理に由来するバイオポリマーが付着していた。

[0089] （実施例 10）

1 本目の膜モジュールを 20 kPa の膜間差圧を印加して純水をろ過したところ、製品出荷前の未使用の製品の透水能力に対する使用膜の純水透水能力である透水保持率は 46.3% であった。なお、純水をろ過した際の温度は 23.9℃ であり、25℃ の体積換算した数値で透水保持率を計算してある。

図 8 に示すよう温度調整できる湯浴に浸漬し、湯浴の温度を 40℃ に調整した。ヒドロサルファイトナトリウムを 2 質量%、苛性ソーダを 2 質量%、クインソープ 5 G を 2 質量%、水を 94 質量% の比率で混合した還元洗浄液を 50 kg 調合した。上記還元洗浄液の 40℃ における pH は 12.9、酸化還元電位は -795 mV であった。膜モジュールの側管からケース内に導入して満水状態にした。この状態で 8 時間浸漬した。

その後、上記還元洗浄液を水に入れ替えて、十分にリンスを行った後に、この膜モジュールに 20 kPa の膜間差圧を印加して純水をろ過したところ、製品出荷前の未使用の製品の透水能力に対する洗浄後の透水能力である透水保持率は 95.4% であり透水保持率が回復した。なお、純水をろ過した際の温度は 24.3℃ であり、25℃ の体積換算した数値で透水保持率を計算してある。

[0090] （実施例 11）

2 本目の膜モジュールを 20 kPa の膜間差圧を印加して純水をろ過したところ、透水保持率は 44.2% であった。純水をろ過した際の温度は 23.9℃ であり、25℃ の体積換算した数値で透水保持率を計算してある。

図 9 に示すよう温度調整できるタンクにヒドロサルファイトナトリウム

を2質量%、苛性ソーダを2質量%、クインソープ5 Gを2質量%、水を94質量%の比率で混合した還元洗浄液を100 kg 調合した。上記還元洗浄液の40℃におけるpHは13.0、酸化還元電位は-800 mVであった。タンク内にヒーターを設置して40℃に還元洗浄液を保持した。還元洗浄液を膜モジュールに0.5 m³/h rの流量で送液して、膜の表面とろ過による膜内部と内表面に還元洗浄液を8時間流し続けた。

その後、還元洗浄液を水に入れ替えて、十分にリンスを行った後に、この膜モジュールに20 kPaの膜間差圧を印加して純水をろ過したところ、透水保持率は99.5%であり透水保持率が回復した。なお、純水をろ過した際の温度は24.6℃であり、25℃の体積換算した数値で透水保持率を計算してある。

[0091] (比較例9)

3本目の膜モジュールを20 kPaの膜間差圧を印加して純水をろ過したところ、透水保持率は47.6%であった。なお、純水をろ過した際の温度は23.9℃であり、25℃の体積換算した数値で透水保持率を計算してある。

図8に示すよう温度調整できる湯浴に浸漬し、湯浴の温度を40℃に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを0.5質量%、苛性ソーダを2質量%、クインソープ5 Gを2質量%、水を95.5質量%の比率で混合した洗浄液を50 kg 調合した。上記洗浄液の40℃におけるpHは13.3、酸化還元電位は+310 mVであった。膜モジュールの側管からケース内に導入して満水状態にした。この状態で8時間浸漬した。

その後洗浄液を水に入れ替えて、十分にリンスを行った後に、この膜モジュールに20 kPaの膜間差圧を印加して純水をろ過したところ、透水保持率は69.4%であり洗浄液のみ異なる実施例10に比べると回復性が低かった。なお、純水をろ過した際の温度は24.4℃であり、25℃の体積換算した数値で透水保持率を計算してある。

[0092] (比較例10)

4 本目の膜モジュールを 20 kPa の膜間差圧を印加して純水をろ過したところ、透水保持率は 48.4 % であった。純水をろ過した際の温度は 23.9 °C であり、25 °C の体積換算した数値で透水保持率を計算してある。

図 9 に示すよう温度調整できるタンクに次亜塩素酸ナトリウムを 0.5 質量%、苛性ソーダを 2 質量%、クインソープ 5 G を 2 質量%、水を 95.5 質量% の比率で混合した洗浄液を 100 kg 調合した。上記洗浄液の 40 °C における pH は 13.3、酸化還元電位は +310 mV であった。タンク内にヒーターを設置して 40 °C に洗浄液を保持した。洗浄液を膜モジュールに 0.5 m³/h r で送液して、膜の表面とろ過による膜内部と内表面に洗浄液を 8 時間流し続けた。

その後、洗浄液を水に入れ替えて、十分にリンスを行った後に、この膜モジュールに 20 kPa の膜間差圧を印加して純水をろ過したところ、透水保持率は 78.3 % であり洗浄液のみ異なる実施例 11 に比べると回復性が低かった。なお、純水をろ過した際の温度は 24.8 °C であり、25 °C の体積換算した数値で透水保持率を計算してある。

[0093]

[表4]

	洗淨剤	洗淨条件	透水保持率 (%)
実施例 1 0	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、クインソープ 5 G 2 質量%	浸漬、8 時間	95.4
実施例 1 1	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、クインソープ 5 G 2 質量%	循環、8 時間	99.5
比較例 9	次亜塩素酸ナトリウム 0. 5 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、クインソープ 5 G 2 質量%	浸漬、8 時間	69.4
比較例 1 0	次亜塩素酸ナトリウム 0. 5 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、クインソープ 5 G 2 質量%	循環、8 時間	78.3

[0094] <実施例 1 2 ~ 1 3、比較例 1 1 ~ 1 2>

洗浄液による膜の伸度の劣化を確認した。

3 5 m l の容積をもつ試験管に P V D F 膜及び P E 膜を 1 0 日間浸漬して、チャック間隔 5 c m、引張速度 2 0 0 m m / 分にした引張試験機で引張強度と引張伸度を測定した。浸漬する前の膜の強度、伸度に対して 1 0 日後と 2 0 日後の保持率で劣化の有無を調べた。

実際の膜の運転ではろ過と洗浄を繰り返して行い、2 0 日間の薬液浸漬は、膜モジュールの想定寿命の期間にろ過と洗浄を行った際の膜の強度と伸度を表す方法である。

[0095] (実施例 1 2)

ハイドロサルファイトナトリウムを 2 質量%、苛性ソーダを 2 質量%、クインソープ 5 G を 2 質量%、水を 9 4 質量%の比率で混合した。4 0 °C における p H は 1 2 . 8、酸化還元電位は - 7 9 0 m V であった。その還元洗浄液を 4 0 °C に保持した液に P V D F 膜を浸漬し、1 0 日後の強度、伸度の未使用膜に対する保持率は 1 0 1 . 1 % と 1 0 3 . 8 % であり、2 0 日後の強度、伸度の未使用膜に対する保持率は 1 0 2 . 1 % と 1 0 8 . 8 % であり、劣化が生じていないことを確認した。

[0096] (実施例 1 3)

ハイドロサルファイトナトリウムを 2 質量%、苛性ソーダを 2 質量%、クインソープ 5 G を 2 質量%、水を 9 4 質量%の比率で混合した。4 0 °C における p H は 1 2 . 8、酸化還元電位は - 7 9 0 m V であった。その還元洗浄液を 4 0 °C に保持した液に P E 膜を浸漬し、1 0 日後の強度、伸度の未使用膜に対する保持率は 9 9 . 2 % と 1 0 2 . 5 % であり、2 0 日後の強度、伸度の未使用膜に対する保持率は 1 0 2 . 5 % と 9 6 . 8 % であり、劣化が生じていないことを確認した。P E 膜は汎用的な樹脂から製造されており、その製造コストは低いものの、耐薬品性が低いことが知られているが、本技術による洗浄で 2 0 日後の強度、伸度ともに劣化しないということは長期使用できる可能性がある。

[0097] (比較例 1 1)

次亜塩素酸ナトリウムを 0.5 質量%、苛性ソーダを 2 質量%、クインソープ 5 G を 2 質量%、水を 95.5 質量%の比率で混合した。室温における pH は 13.0、酸化還元電位は +310 mV であった。その洗浄液を 20 ~ 23 °C に保持した液に PVDF 膜を浸漬し、10 日後の強度、伸度の未使用膜に対する保持率は 95.0 % と 84.0 % であり、20 日後の強度、伸度の未使用膜に対する保持率は 97.2 % と 87.1 % であり、実施例 12 の還元洗浄液に比べると劣化が生じていることを確認した。

[0098] (比較例 1 2)

次亜塩素酸ナトリウムを 0.5 質量%、苛性ソーダを 2 質量%、クインソープ 5 G を 2 質量%、水を 95.5 質量%の比率で混合した。室温における pH は 13.0、酸化還元電位は +310 mV であった。その洗浄液を 20 ~ 23 °C に保持した液に PE 膜を浸漬し、10 日後の強度、伸度の未使用膜に対する保持率は 86.2 % と 79.9 % であり、20 日後の強度、伸度の未使用膜に対する保持率は 85.6 % と 66.9 % であり、実施例 13 の還元洗浄液に比べると劣化が生じていることを確認した。

[0099]

[表5]

	PVDF膜		PE膜	
	比較例 1 1	実施例 1 2	比較例 1 2	実施例 1 3
洗浄剤	次亜塩素酸ナトリウム 0.5 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、 クイーンソープ 5 G 2 質量%	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、 クイーンソープ 5 G 2 質量%	次亜塩素酸ナトリウム 0.5 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、 クイーンソープ 5 G 2 質量%	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%、 クイーンソープ 5 G 2 質量%
洗浄条件	室温		室温	
	強度 (N/mm)	強度 (N/mm)	強度 (N/mm)	強度 (N/mm)
	伸度 (%)	伸度 (%)	伸度 (%)	伸度 (%)
0 時間	9.794	9.794	5.327	5.327
1 0 日	9.308 (95.0%)	9.90 (101.1%)	4.592 (86.2%)	5.286 (99.2%)
2 0 日	9.520 (97.2%)	10.00 (102.1%)	4.560 (85.6%)	5.460 (102.5%)

[0100] このように次亜塩素酸ナトリウムを用いる洗浄液は20～23℃と劣化しにくい条件にもかかわらず還元洗浄液を用いた場合に比べて劣化が進行していることが判明した。還元洗浄液を用いた洗浄は洗浄効果が高いことに加えて、膜の機械特性を悪化させないことが確認された。

[0101] (実施例14)

生ハムの調味液(塩分5%)から除菌、除タンパクを行うため、旭化成株式会社製ペンシルモジュールSLP-1053(ポリスルホン製UF膜、分画分子量10,000、内径1.4mm、140本、膜面積0.12m²)によりろ過を行った。

ろ過は29Lの原液を10倍濃縮するまでろ過を実施した。初期のフラックスは13L/m²/hrであったが10倍濃縮が終わる40時間後には4L/m²/hrまで低下した。

濃縮後の膜の透水保持率は5%まで低下していた。このモジュールにヒドロサルファイト2質量%、苛性ソーダ2質量%、水96質量%、40℃におけるpH13.1、ORP-795mV、温度40℃の還元洗浄液に2時間接触したところ、84%の透水保持率となり、十分な回復が行えた。

[0102] (比較例13)

実施例14と同じ原水、同じ膜モジュール、同じ条件で濃縮した。初期のフラックスは13L/m²/hrであったが10倍濃縮が終わる40時間後には4L/m²/hrまで低下した。

濃縮後の膜の透水保持率は6%まで低下していた。このモジュールに次亜塩素酸ナトリウム0.5重量%、苛性ソーダ2重量%、水97.5重量%、40℃におけるpH13.2、酸化還元電位+320mV、温度40℃の洗浄液に2時間接触したところ、61%の透水保持率となり、回復は十分ではない洗浄回復であった。

[0103]

[表6]

	洗浄剤	洗浄条件	透水保持率 (%)
実施例 1 4	ハイドロサルファイトナトリウム 2 質量%、 苛性ソーダ 2 質量%	4 0 °C 浸漬、2 時間	84
比較例 1 3	次亜塩素酸ナトリウム 0. 5 %、苛性ソーダ 2 質量%	4 0 °C 浸漬、2 時間	61

[0104] <実施例 15、比較例 14>

芳香族ポリアミド膜を用いたDUPONT社製ROエレメント：Film Tec TW30-1812-100HRを用いて染色工場の廃水を生物処理（すなわち、嫌気性生物処理及び好気性生物処理を含む処理）、砂ろ過、活性炭吸着した後の廃水（TOC10～20mg/L、TDS5000～8000mg/l）を原水として、運転圧力を一定にして、膜の透過水量が40%に低下するまで運転を行った。

その後、このエレメントを解体して、膜を切り出した。

なお、ROエレメントから切り出した膜には、好気性生物処理に由来するバイオポリマーが付着していた。

[0105]（実施例 15）

解体した汚染膜を十分に純水でリンスを行ったのちに、日東電工（株）製薄層流式平膜テストセルC10-T（膜面積60cm²）に入れて、透水保持率を測定した。

測定は液温が25℃、300ppm塩水を100kPaで加圧して、透過水の時間当たりの透過重量を測定した。また透過水の導電率を測定し、塩の除去率も計算した。

汚染した膜を測定したところ、未使用膜に対する洗浄後の膜に対する透水保持率は42%であり、塩の除去率は98.3%であった。

次に切り出した膜を0.1質量%のヒドロサルファイト、0.1質量%の苛性ソーダ、0.1質量%のクインソープ5Gを含む還元洗浄液（pH11.8、酸還元電位-740mV）に8時間浸漬した後で、同じく測定したところ、未使用膜に対する洗浄後の膜に対する透水性は92%であり、塩の除去率は97.9%であり、除去率は低下せずに透水性が回復した。

[0106]（比較例 14）

切り出した膜を0.1質量%の苛性ソーダ水溶液（pH11.9、酸化還元電位-28mV）に8時間浸漬した後で、同じく測定したところ、未使用膜に対する洗浄後の膜に対する透水性は68%であり、塩の除去率は97.

8%であり、除去率は低下しなかったものの、透水性が回復は十分ではなかった。

[0107] <実施例 16～17、比較例 15>

下水二次処理水を原水として、旭化成株式会社製膜モジュールUNA620Aでろ過し、次いでRO処理を行い、純水を得て水のリサイクルを行う水処理プロセスにおいて、メンテナンス洗浄に用いる洗浄液の効果を確認した。

運転条件は原水の水温20～25℃、ろ過時フラックス50LMHを29分、ろ過水を膜を通して原水側に送液して洗浄を行う逆洗を100LMH、1分間行う運転条件であった。さらに23時間のろ過・逆洗を行う運転のあとに1時間のメンテナンス洗浄として、膜のろ過側から原水側に洗浄液を3L/分の流量で20分流し、更に40分静置するメンテナンス洗浄を行った。

[0108] (実施例 16)

上記の洗浄液としてヒドロサルファイト0.1質量%、苛性ソーダ400質量ppmの還元洗浄液、pH7.4、酸化還元電位-685mVを用いて1か月運転したところ、運転圧力は40kPaから44kPaと急激な圧力増加することがなく運転を継続できた。

[0109] (実施例 17)

上記の還元洗浄液としてヒドロサルファイト400質量ppm、苛性ソーダ300質量ppmの還元洗浄液、pH10.7、酸化還元電位-670mVを用いて1か月運転したところ、運転圧力は40kPaから46kPaと急激な圧力増加することがなく運転を継続できた。

[0110] (比較例 15)

上記の洗浄液として次亜塩素酸ナトリウム600質量ppmの洗浄液、pH12.0、酸化還元電位+505mVを用いて1か月運転したところ、運転圧力は40kPaから110kPaと圧力増加し、メンテナンス洗浄としての効果は低かった。

[0111] <実施例 18～20、比較例 16>

半導体工場から排出された廃水を生物処理（すなわち、嫌気性生物処理及び好気性生物処理を含む処理）を行った処理液をMF膜でろ過を行う膜モジュール（旭化成株式会社製UNA-620A）を通したのちに逆浸透膜にて水処理を行うシステムにて約4か月使用した、UNA-620Aの洗浄回復試験をおこなった。

処理システムから1本のUNA-620Aを取り外し、膜モジュールを解体して、中空糸膜を切り出す操作以降は実施例1と同様な手順で透水速度、透水保持率を測定した。

未洗浄状態の膜の透水保持率は47.3%であった。

なお、処理システムから取り外したUNA-620Aには、好気性生物処理に由来するバイオポリマーが付着していた。

[0112] （実施例 18）

ハイドロサルファイトナトリウムを1質量%、苛性ソーダを1質量%、水を98質量%の比率で混合した還元洗浄液を50g調合した。上記還元洗浄液の室温におけるpHは13.0、酸化還元電位は-821mVであった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬して2時間21～23℃の室温に静置した。4時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、97.6%まで回復した。

[0113] （実施例 19）

ハイドロサルファイトナトリウムを0.1質量%、苛性ソーダを0.1質量%、水を99.8質量%の比率で混合した還元洗浄液を50g調合した。上記還元洗浄液の室温におけるpHは12.0、酸化還元電位は-789mVであった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を10本浸漬して2時間21～23℃の室温に静置した。4時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、91.8%まで回復した。

[0114] (実施例 20)

ハイドロサルファイトナトリウムを 0.05 質量%、苛性ソーダを 0.05 質量%、水を 99.9 質量%の比率で混合した還元洗浄液を 50 g 調合した。上記還元洗浄液の室温における pH は 11.8、酸化還元電位は -771 mV であった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を 10 本浸漬して 2 時間 22 ~ 24 °C の室温に静置した。4 時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、88.6 % まで回復した。

[0115] (比較例 16)

次亜塩素酸ナトリウムを 0.1 質量%、苛性ソーダを 0.1 質量%、水を 99.8 質量%の比率で混合した還元洗浄液を 50 g 調合した。上記還元洗浄液の室温における pH は 12.2、酸化還元電位は +421 mV であった。上記還元洗浄液を試験管に入れて上記モジュールから切り出した膜を 10 本浸漬して 2 時間 22 ~ 24 °C の室温に静置した。4 時間後に膜を試験管から取り出し、透水速度を同様に測定し、透水保持率を測定したところ、67.2 % までしか回復しなかった。

以上のことから実施例 18 から 20 は共に洗浄効果はあるものの、より高い PH、低い ORP の方が洗浄回復性がより高い結果となった。

[0116]

[表7]

	洗浄剤	洗浄条件	透水保持率 (%)
実施例 1 8	ハイドロサルファイトナトリウム 1 質量%、 苛性ソーダ 1 質量%	浸漬、8 時間	97.6
実施例 1 9	ハイドロサルファイトナトリウム 0. 1 質量%、 苛性ソーダ 0. 1 質量%	浸漬、8 時間	91.8
実施例 2 0	ハイドロサルファイトナトリウム 0. 0 5 質量%、 苛性ソーダ 0. 0 5 質量%	浸漬、8 時間	88.6
比較例 1 6	次亜塩素酸ナトリウム 0. 1 質量%、 苛性ソーダ 0. 1 質量%	浸漬、8 時間	67.2

[0117] <実施例 2 1、比較例 1 7>

日東電工社製 RO エlement : CAP 7-LD を用いて化学工場の廃水を生物処理（すなわち、嫌気性生物処理及び好気性生物処理を含む処理）、砂ろ過、活性炭吸着した後の廃水（TOC 10～20 mg/L、TDS 1000～2000 mg/l）を原水として、運転圧力を一定にして、膜の透過水量が 75% に低下するまで運転を行った。

その後、この Element を解体して、膜を切り出した。RO Element から取り外した膜には、好気性生物処理に由来するバイオポリマーが付着していた。

透水量は日東電工のメンブレンマスター C10-T を用いて求めた。透水量と塩の除去率は、C10-T 付属の取説に従い、以下の計算で求めた。

$$\text{透水量} = 0.24 \times f \times V / T$$

ここで f は水の温度換算係数、 V (mL) は所定時間 T (分) のろ過で得られた水量を示す。

塩の除去率は

$$\text{塩の除去率} = (\text{原水導電率} - \text{透過水導電率}) / \text{原水導電率} \times 100$$

で求めた。

[0118] (実施例 2 1)

解体した汚染膜を十分に純水でリンスを行ったのちに、日東電工（株）製薄層流式平膜テストセル C10-T（膜面積 60 cm²）に入れて、透水保持率を測定した。

測定は原水液温が 25℃、500 ppm 塩水を 700 kPa で加圧、0.8 L/分で循環して、透過水の時間当たりの透過重量を測定した。また透過水の導電率を測定し、塩の除去率も計算した。

汚染した膜を切り出して透水量と塩の除去率を未洗浄膜と同じ条件で測定したところ、未使用膜に対する洗浄後の膜に対する透水保持率は 78.0% であり、塩の除去率は 98.0% であった。

次その膜を 1 質量%のヒドロサルファイト、0.1 質量%の苛性ソーダ

を含む還元洗浄液（pH 11.8、酸還元電位 -820 mV ）に16時間浸漬した後で、純水によるリンスを行った後に未洗浄膜と同じ条件で透水量と塩の除去率を測定した。水温は 25°C であった。未使用膜に対する洗浄後の膜に対する透水性は97.9%であり、塩の除去率は97.8%であり、除去率は低下せずに透水性が19.9%回復した。

[0119]（比較例17）

汚染した膜を切り出して透水量とろ過水導電率を実施例21と同じ条件で測定したところ、未使用膜に対する洗浄後の膜に対する透水保持率は81.2%であり、塩の除去率は97.8%であった。

次にその膜を0.1質量%の苛性ソーダ水溶液（pH 11.9、酸化還元電位 -35 mV ）に16時間浸漬した後で、同じく測定したところ、未使用膜に対する洗浄後の膜に対する透水性は82.1%であり、塩の除去率は97.7%であり、除去率は低下しなかったものの、透水性が回復はわずか0.9%であり十分な洗浄回復効果は得られなかった。

[0120]

[表8]

	洗浄剤	洗浄条件	透水性回復 (%)	塩の除去率 (%)
実施例 2 1	ハイドロサルファイトナトリウム 1 質量%、 苛性ソーダ 0. 1 質量%	浸漬、1 6 時間	19.9	97.6
比較例 1 7	苛性ソーダ 0. 1 質量%	浸漬、1 6 時間	0.9	97.7

産業上の利用可能性

[0121] 本発明の膜の洗浄方法によれば、膜面に付着した堆積物で、膜の透過性を回復させることができ、膜のろ過性能を維持できる。

請求の範囲

- [請求項1] 分離膜又は濃縮膜にpH7.0以上で還元洗浄液を接触させる洗浄工程を含む、ことを特徴とする分離膜又は濃縮膜の洗浄方法。
- [請求項2] 前記還元洗浄液の酸化還元電位が -300 mV 以下である、請求項1に記載の分離膜又は濃縮膜の洗浄方法。
- [請求項3] 前記還元洗浄液のpHが7.0以上、14.0以下である、請求項1又は2に記載の洗浄方法。
- [請求項4] 前記還元洗浄液の酸化還元電位が -1200 mV 以上、 -500 mV 以下である、請求項1又は2に記載の洗浄方法。
- [請求項5] 前記還元洗浄液が、還元剤及びアルカリ剤を含み、
前記還元剤が、ヒドロサルファイトナトリウム、二酸化チオ尿素、ボロハイドライト、及びスルホキシル酸ナトリウムホルムアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、
前記アルカリ剤が、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、及び重炭酸ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種である、
請求項1又は2に記載の洗浄方法。
- [請求項6] 前記洗浄工程が温度 $1\sim100^{\circ}\text{C}$ で行われる、請求項1又は2に記載の洗浄方法。
- [請求項7] 前記還元洗浄液が界面活性剤を更に含む、請求項1又は2に記載の洗浄方法。
- [請求項8] 前記分離膜又は前記濃縮膜が、中空糸膜又は平膜であり、
前記分離膜又は前記濃縮膜がケース内に収納され、
前記分離膜又は前記濃縮膜がケース内に収納されたモジュールがケース型モジュールであり、
前記洗浄工程が、前記還元洗浄液を前記ケース内に満たして前記分離膜又は前記濃縮膜を前記還元洗浄液に接触させる工程である、
請求項1又は2に記載の洗浄方法。

- [請求項9] 前記分離膜又は前記濃縮膜が、中空糸膜又は平膜であり、
前記分離膜又は前記濃縮膜がケース内に収納され、
前記分離膜又は前記濃縮膜がケース内に収納されたモジュールがケース型モジュールであり、
前記洗浄工程が、前記還元洗浄液を前記分離膜又は前記濃縮膜の表面及び内部を透過させて前記分離膜又は前記濃縮膜を前記還元洗浄液に接触させる工程である、
請求項1又は2に記載の洗浄方法。
- [請求項10] 前記ケース型モジュールが外圧式ろ過タイプである、請求項8に記載の洗浄方法。
- [請求項11] 前記ケース型モジュールが外圧式ろ過タイプである、請求項9に記載の洗浄方法。
- [請求項12] 前記分離膜又は前記濃縮膜が、廃水处理プロセス、浄水プロセス、又は海水淡水化プロセスの分離又は濃縮用の膜である、請求項1又は2に記載の洗浄方法。
- [請求項13] 前記分離膜又は前記濃縮膜が、UF膜、MF膜、RO膜、FO膜又はNF膜である、請求項1又は2に記載の洗浄方法。
- [請求項14] 前記分離膜又は前記濃縮膜が、PVDF、PE、PSF、PAN、PP、PTFE、ETFE、PA及びPESからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂を構成成分に含む膜である、請求項1又は2に記載の洗浄方法。
- [請求項15] 前記洗浄工程が、前記分離膜又は前記濃縮膜の内表面、外表面及び内部からなる群から選ばれる少なくとも1つを前記還元洗浄液に接触させる工程である、請求項1又は2に記載の洗浄方法。
- [請求項16] 前記分離膜又は前記濃縮膜が、好気性生物処理後の溶液の分離又は濃縮に使用された膜である、請求項1又は2に記載の洗浄方法。
- [請求項17] 分離膜又は濃縮膜を備える装置の運転において、予め定めた運転圧力に到達した場合、予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、予

め定めた運転時間に到達した場合、予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たした際に、前記分離膜又は前記濃縮膜に pH 7.0 以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する工程を含む、洗浄方法。

[請求項18] 前記予め定めた運転圧力に到達した場合、前記予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、前記予め定めた運転時間に到達した場合、前記予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は前記予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合のいずれかの場合を満たし、且つ予め定めた第2の運転圧力に到達した場合、予め定めた第2の運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた第2の運転時間に到達した場合、予め定めた第2の分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた第2の分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たした際に、前記分離膜又は前記濃縮膜に pH 7.0 以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する工程を含む、請求項17に記載の洗浄方法。

[請求項19] 分離膜又は濃縮膜と還元洗浄液とを接触させる部分を有する、請求項1又は2に記載の洗浄方法に用いる洗浄装置。

[請求項20] 分離膜又は濃縮膜を備える装置であって、予め定めた運転圧力に到達した場合、予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた運転時間に到達した場合、予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たした際に、前記分離膜又は前記濃縮膜に pH 7.0 以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する、装置。

[請求項21] 前記予め定めた運転圧力に到達した場合、前記予め定めた運転圧力の上昇幅に到達した場合、前記予め定めた運転時間に到達した場合、前記予め定めた分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は前記予め定めた分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のい

れかの場合を満たし、且つ予め定めた第2の運転圧力に到達した場合、予め定めた第2の運転圧力の上昇幅に到達した場合、予め定めた第2の運転時間に到達した場合、予め定めた第2の分離若しくは濃縮対象液の状態に変化した場合、又は予め定めた第2の分離膜又は濃縮膜の透過性まで低下した場合、のいずれかの場合を満たした際に、前記分離膜又は前記濃縮膜にpH7.0以上で還元洗浄液を接触させて洗浄する、請求項20に記載の装置。