

明 細 書

発明の名称：逆浸透膜の洗浄剤、洗浄液、および洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、水処理分野で使用される逆浸透（RO）膜が、有機物や無機物で汚染され、透過水量や脱塩率などの性能が低下した際に、その性能を回復させるための洗浄剤および洗浄液に関する。本発明の洗浄剤および洗浄液は、洗浄に伴う膜の阻止率の低下を抑制する効果を有する。本発明はまた、この洗浄液を用いたRO膜の洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] RO膜システムによる分離、精製は、蒸発や電気透析を用いたシステムに比べて省エネルギーなプロセスであり、海水、かん水の淡水化や、工業用水および超純水の製造、排水回収などに広く用いられている。

[0003] RO膜が汚染されると、その性能が低下するため、定期的に洗浄を行って性能を回復させる。RO膜の洗浄に、より有効な洗浄剤と洗浄プロセスの開発が望まれている。

[0004] 従来、RO膜に使用される洗浄剤には、膜汚染物質の性質に応じて、酸（シュウ酸、クエン酸など）、アルカリ（水酸化ナトリウムなど）、界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなど）、キレート剤（EDTAなど）、結合塩素剤、酸化剤などがある（非特許文献1）。

[0005] 現在用いられているRO膜の材質は、芳香族ポリアミド系と酢酸セルロース系に大別される。芳香族ポリアミド系RO膜は、酸化剤に対する耐性は低いが、アルカリに対する耐性は高く、pH10以上のアルカリ条件での洗浄も可能である。酢酸セルロース系RO膜は、芳香族ポリアミド系RO膜よりも酸化剤（塩素など）に対する耐性が高い反面、アルカリに対する耐性が低いため、pH9以上のアルカリ条件での洗浄は行えない。

[0006] 特許文献1には、紙製造システム等の水システムの殺菌剤として、遊離塩

素、尿素およびアルカリを含むものが提案されている。特許文献1には、この殺菌剤を膜用の洗浄剤とする記載はない。特許文献1には、尿素が洗浄剤による劣化からRO膜を保護する作用があることについての記載もない。

[0007] 特許文献2には、ハロゲンの安定化に尿素誘導体を用いたバイオフィウリング抑制剤が提案されている。特許文献2には、この抑制剤がメンブレンに適用可能であるとの記載はあるが、特許文献2において、尿素はハロゲンの安定化のために配合されており、尿素が洗浄剤による劣化からRO膜を保護する作用があることを示す記載はない。

[0008] 特許文献1：特許第5339921号公報

特許文献2：特表2012-529496号公報

[0009] 非特許文献1：「膜処理技術大系（上巻）」（フジ・テクノシステム発行）p 836（1991）

発明の概要

[0010] 洗浄剤の使用目的は、RO膜の透水性を回復させることであるが、洗浄によって、RO膜の阻止性能が低下することがしばしば起こる。例えば、芳香族ポリアミド系RO膜を、pHの高い洗浄液を用いて洗浄する場合、洗浄液のpHが高いほど高い洗浄効果が期待できるが、反面、RO膜の阻止率が低下するリスクが高まる。

[0011] 従来、非特許文献1に記載されているように、RO膜の洗浄効果を高めるための洗浄剤の成分に関する報告はあるが、洗浄によるRO膜の阻止率の低下を抑制する、即ち、RO膜を保護する洗浄剤の成分の検討は行われていない。

[0012] 本発明は、洗浄によるRO膜の阻止率の低下を抑制する効果を有する洗浄剤、洗浄液、および該洗浄液によるRO膜の洗浄方法を提供することを目的とする。

[0013] 本発明者は、洗浄によるRO膜の阻止性能が低下する現象について検討し、以下の知見を得た。

（1）洗浄によって、RO膜の脱塩率やシリカ阻止率、特に中性溶質である

I P A（イソプロピルアルコール）阻止率が低下する。

（２）阻止率の低下を引き起こす洗浄液の条件は、p H 10以上のアルカリ性条件であり、p Hが高くなるほどその影響が強くなる。結合塩素剤や酸化剤によっても阻止率の低下が引き起こされる。

[0014] 本発明者は、尿素やビウレット等の尿素誘導体を洗浄剤の成分として加えることで、洗浄によるRO膜の阻止率の低下を抑制できることを見出した。

[0015] 本発明は、以下を要旨とする。

[0016] [1] 尿素誘導体を含むことを特徴とする逆浸透膜の洗浄剤。

[0017] [2] [1]において、前記尿素誘導体が尿素および／又はビウレットであることを特徴とする逆浸透膜の洗浄剤。

[0018] [3] [1]又は[2]において、更に、アルカリ剤、結合塩素剤および酸化剤よりなる群から選ばれる１種又は２種以上とを含むことを特徴とする逆浸透膜の洗浄剤。

[0019] [4] [1]ないし[3]のいずれかの洗浄剤を希釈した水溶液であることを特徴とする逆浸透膜の洗浄液。

[0020] [5] 尿素誘導体と、アルカリ剤、結合塩素剤および酸化剤よりなる群から選ばれる１種又は２種以上を含むことを特徴とする逆浸透膜の洗浄液。

[0021] [6] [4]又は[5]において、p Hが10～14であることを特徴とする逆浸透膜の洗浄液。

[0022] [7] [4]ないし[6]のいずれかに記載の洗浄液に逆浸透膜を接触させることを特徴とする逆浸透膜の洗浄方法。

[0023] [8] [7]において、前記逆浸透膜が芳香族ポリアミド系逆浸透膜であることを特徴とする逆浸透膜の洗浄方法。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、RO膜の洗浄における、高アルカリ条件、結合塩素剤、酸化剤などによるRO膜の阻止性能の低下を抑制することができる。従って、RO膜の阻止性能の低下を引き起こし易いが、洗浄効果の高い洗浄方法を採用することが可能となり、RO膜に対してより効果的な洗浄を実施するこ

とが可能となる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]実験Ⅰ～Ⅳで用いた試験装置を示す系統図である。

[図2]比較例Ⅴ－１および実施例Ⅴ－１の塩透過率の測定結果を示すグラフである。

[図3]比較例Ⅴ－１および実施例Ⅴ－１のフラックスの測定結果を示すグラフである。

[図4]比較例Ⅴ－２および実施例Ⅴ－２の塩透過率の測定結果を示すグラフである。

[図5]比較例Ⅴ－２および実施例Ⅴ－２のフラックスの測定結果を示すグラフである。

[図6]実施例Ⅴ－３および実施例Ⅴ－４の塩透過率の測定結果を示すグラフである。

[図7]実施例Ⅴ－３および実施例Ⅴ－４のフラックスの測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0026] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0027] [作用機構]

本発明による作用機構は以下の通りである。

[0028] 尿素 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) やビウレット ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) などの尿素誘導体は、RO膜に吸着して、洗浄液から膜を保護する作用を発揮する。特に、尿素及びビウレットは、芳香族ポリアミド系RO膜のアミド結合に近い構造をしており、アミド結合部分との親和性が強い。このため、芳香族ポリアミド系RO膜のアミド結合部分に吸着することで、洗浄液によるアミド結合の切断を抑制すると考えられる。

[0029] 尿素及びビウレットは、低分子であるため、洗浄液をフラッシングした後は、アミド結合部分に吸着したまま残存することはない、除去される。

[0030] [RO膜]

本発明において、洗浄対象となるRO膜は、芳香族ポリアミド系RO膜であってもよく、酢酸セルロース系RO膜であってもよい。芳香族ポリアミド系RO膜のアミド結合部分への尿素誘導体の吸着作用の点において、本発明は芳香族ポリアミド系RO膜の洗浄に有効である。

[0031] [洗浄剤]

本発明の洗浄剤は、尿素誘導体を含むことを特徴とするものである。本発明の洗浄剤は、通常、尿素誘導体と、必要に応じて用いられるアルカリ剤、結合塩素剤、その他の薬剤等を水に溶解させて調製される。

[0032] 本発明において、「洗浄剤」は製品の流通、保管のために、使用时よりも薬剤濃度を高めに設定して調製されたものをさす。「洗浄液」は、この洗浄剤を水で希釈して、実際に膜面の洗浄を行う濃度に調整したものをさす。

[0033] <尿素誘導体>

本発明の洗浄剤に含まれる尿素誘導体としては、分子量300以下程度の低分子化合物であることが、洗浄液のフラッシング後の残留がない点において好ましい。尿素誘導体としては、例えば、下記一般式(1)で表されるものが挙げられる。具体的には尿素($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$)、ビウレット($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$)、ポリウレア、その他、セミカルバジド、アラントイン、シトルリン、チオ尿素、チオセミカルバジド、チオ尿素誘導体などが挙げられる。

[0034] $(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ (1)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、各々独立して水素原子、アルキル基、アリール基、又は $-\text{R}^5\text{CONH}_2$ (式中、 R^5 は単結合又はアルキレン基を表す。)を有するアミドアシル基を表す。)

[0035] これらの尿素誘導体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0036] これらの尿素誘導体のうち、RO膜の保護効果、溶解性、入手の容易性の面で尿素、ビウレットが特に好ましい。

[0037] <その他の成分>

本発明の洗浄剤には、尿素誘導体以外に、RO膜の洗浄に必要な、アルカリ剤、結合塩素剤、酸化剤、その他の薬剤や水以外の溶媒が含有されていてもよい。

[0038] 本発明の洗浄剤に用いるアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物が挙げられる。

[0039] 結合塩素剤としては、クロラミン化合物が挙げられる。

[0040] クロラミン化合物は、1級アミノ基を有する化合物、アンモニア、及びアンモニウム塩のいずれか（以下、これらを「NH₂系化合物」と称す。）と、次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩とを混合することにより生成させることが好ましい。1級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族アミン、芳香族アミン、スルファミン酸、スルファニル酸、スルファモイル安息香酸、アミノ酸などを挙げることができる。アンモニウム塩としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらのNH₂系化合物の中でもスルファミン酸（NH₂SO₂OH）が好ましい。スルファミン酸を用いてモノクロロスルファミンを生成させると安定なクロラミン化合物となる。スルファミン酸は、炭素を含まないため洗浄剤のTOC値を増加させない。スルファミン酸とアルカリ剤とを併用することで、非常に有効な洗浄剤となる。

[0041] NH₂系化合物と反応させる次亜塩素酸塩としては、次亜塩素酸ナトリウム等の次亜塩素酸のアルカリ金属塩、次亜塩素酸カルシウム等の次亜塩素酸のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0042] NH₂系化合物と次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩を混合してクロラミン化合物を生成させる場合、NH₂系化合物と次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩とは、次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩由来の有効塩素（Cl₂）と、NH₂系化合物由来の窒素原子Nとのモル比であるCl₂/Nモル比が、0.1～1となるように用いることが、クロラミンの生成効率と安定性の点において好ましい。

[0043] Cl_2/N モル比が上記上限よりも大きいと遊離塩素が生成する可能性がある。 Cl_2/N モル比が上記下限よりも小さいと使用した NH_2 系化合物に対してクロラミンの生成効率が低くなる。

次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩の量が洗浄剤中のクロラミン化合物量となる。

[0044] 酸化剤としては、過酸化水素、過酢酸、過炭酸、次亜塩素酸などのハロゲンのオキソ酸とその塩（例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩）、過酸化物、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン等の1種又は2種以上が挙げられる。

[0045] 溶媒としては、エタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどのポリオール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類、アセトンなどのケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類などが挙げられる。

[0046] その他の薬剤としては、界面活性剤、分散剤などが挙げられる。界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルのようなノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

[0047] これらのうち、特に分散効果の面でアニオン系界面活性剤が好ましい。

[0048] 分散剤としては、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、グリコールエーテルジアミン四酢酸（EGTA）、ポリリン酸、ホスホノブタントリカルボン酸（PBTC）、ホスホン酸、ポリマレイン酸、クエン酸、シュウ酸、グルコン酸などおよびそれらの塩が挙げられる。

[0049] これらはいずれも1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] 洗浄剤は、尿素誘導体と、アルカリ剤、結合塩素剤、酸化剤、その他の薬

剤、溶媒等が予め混合された１剤型であってもよく、これらの一部が別の薬剤として供給される２剤型、或いはそれ以上の剤型であってもよい。

[0051] 本発明の洗浄剤を水で希釈して調製される本発明の洗浄液についても、１剤型であっても、２剤型、或いはそれ以上の剤型であってもよい。２剤型、或いはそれ以上の剤型の場合、例えば、尿素誘導体を含む洗浄液でＲＯ膜を洗浄した後、酸等、他の薬剤を含む洗浄液で洗浄するようにしてもよい。

[0052] 本発明の洗浄剤は、水、好ましくは純水で５～１００重量倍程度に希釈したときに、後述の本発明の洗浄液に好適な各薬剤の濃度となるように、それぞれの薬剤濃度が洗浄液における薬剤濃度の５～１００重量倍程度となるように調製される。

[0053] [洗浄液]

本発明の洗浄液は、上述の本発明の洗浄剤を水で希釈してなる水溶液である。本発明の洗浄液は、本発明の洗浄剤を水で希釈すると共に、更に、必要に応じて、アルカリ剤、結合塩素剤、酸化剤、その他の薬剤、溶媒等を添加して所定の濃度に調整したものであってもよい。

[0054] 本発明の洗浄液は、本発明の洗浄剤を経ることなく、直接、所定の薬剤濃度に調製されたものであってもよい。

[0055] 本発明の洗浄液中の尿素誘導体濃度は、洗浄液のｐＨや、その他の洗浄薬剤濃度などによっても異なるが、０．０１～１０重量％程度であることが好ましい。尿素誘導体濃度が上記下限より低いと、尿素誘導体を用いることによるＲＯ膜の保護効果を十分に得ることができず、洗浄による阻止率低下のおそれがある。尿素誘導体濃度が上記上限より高いと、洗浄効果が低下するおそれがある上、洗浄廃液の窒素含有量を不必要に上昇させてしまう。

[0056] 本発明の洗浄液は、その洗浄効果の面で、ｐＨが１０～１４であることが好ましい。

[0057] 洗浄液のｐＨが１０未満であると、洗浄により膜の透過性を十分に回復させることができない場合がある。洗浄液のｐＨは高い方が洗浄効果に優れるが、高過ぎると、洗浄液としての取り扱い性が悪くなり、ＲＯ膜が劣化する

危険性が高くなる。洗浄液のpHは好ましくは14以下、より好ましくは11以上13以下である。

[0058] 本発明の洗浄液は、アルカリ剤の添加により、上記好適pHとなるように調製される。

[0059] 本発明の洗浄液が結合塩素剤、好ましくはクロラミン化合物を含む場合、本発明の洗浄液中のクロラミン化合物濃度は0.0001～0.5Mであることが好ましく、特に0.001～0.05Mであることが好ましい。洗浄液のクロラミン化合物濃度が低過ぎると十分な洗浄効果を得ることができず、高過ぎるとRO膜を劣化させるおそれがある。クロラミン化合物濃度0.0001～0.5Mとは全塩素濃度で7.1～35,500mg-Cl₂/Lに相当する濃度である。全塩素濃度はJIS K0400-33-10.1999等で規定するDPD法により測定することができる。

[0060] 本発明の洗浄液が酸化剤を含む場合、本発明の洗浄液中の酸化剤濃度は0.000001～10重量%、特に0.00001～1重量%であることが好ましい。洗浄液中の酸化剤濃度が低過ぎると十分な洗浄効果を得ることができない。洗浄液中の酸化剤濃度が高過ぎるとRO膜を劣化させるおそれがある。

[0061] 本発明の洗浄液が界面活性剤を含む場合、本発明の洗浄液中の界面活性剤濃度は、0.005～2重量%であることが好ましく、特に0.02～0.5重量%であることが好ましい。界面活性剤濃度が低過ぎると界面活性剤による分散効果、洗浄作用の向上効果を十分に得ることができない。界面活性剤濃度が高過ぎるとむしろ界面活性剤の会合が強くなって洗浄効果を低下させるおそれがある。

[0062] 本発明の洗浄液が分散剤を含む場合、本発明の洗浄液中の分散剤濃度は、0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.1～2重量%であることが好ましい。分散剤濃度が低過ぎると分散剤による分散効果を十分に得ることができない。分散剤濃度が高過ぎると、濃度に対して洗浄効果が上がらなくなる。

[0063] <洗浄剤及び洗浄液の製造方法>

本発明の洗浄剤は、水に尿素誘導体と、必要に応じて配合されるアルカリ剤、結合塩素剤、酸化剤、その他の薬剤、溶媒等を混合して調製される。

[0064] クロラミン化合物を含む洗浄剤を調製する場合、アルカリ剤の水溶液にスルファミン酸等の NH_2 系化合物を添加して溶解し、得られた NH_2 系化合物水溶液に、次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩を添加して混合することにより調製することができる。アルカリ剤の水溶液は、水の量を50～90重量％とすることが好ましい。

[0065] 界面活性剤を含む洗浄剤を調製する場合、界面活性剤は洗浄剤の調製工程のうち、いずれの工程で添加されてもよく、アルカリ剤の水溶液に予め含まれていてもよく、 NH_2 系化合物水溶液に次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩を添加する際に添加してもよく、次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩の添加の前後で添加してもよい。好ましくは、界面活性剤は次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩の添加の後に添加される。

[0066] スルファミン酸等の1級アミノ基を有する化合物は、塩の形で添加してもよい。この塩としては、本発明の洗浄液としたときに可溶性のものが挙げられ、スルファミン酸ナトリウム、スルファミン酸カリウム、スルファミン酸アンモニウム等を用いることができる。

[0067] NH_2 系化合物は、本発明の洗浄剤を希釈して得られる本発明の洗浄液中のクロラミン化合物濃度が上記濃度となるように添加される。 NH_2 系化合物の添加量は、アルカリ剤と NH_2 系化合物との含有割合が、N／アルカリ金属（モル比）で0.5～0.7とするのが好ましい。 NH_2 系化合物は、粉末状態で、あるいは水溶液の状態で添加される。 NH_2 系化合物としてスルファミン酸塩を用いる場合、スルファミン酸塩に含まれるアルカリ金属の量は、アルカリとして加算される。水溶液を用いる場合は、水溶液に含まれる水の量は、前記アルカリ水溶液の水の量として加算される。

[0068] 次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩は、有効塩素（ Cl_2 ）濃度として5～20重量％、好ましくは10～15重量％の水溶液として添加するのが好ま

しい。次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩は、本発明の洗浄剤を希釈して得られる本発明の洗浄液中のクロラミン化合物濃度が上記濃度となるように、また、 NH_2 系化合物と次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩との含有割合が、前述の Cl_2/N モル比となるように添加される。これにより発泡や塩素臭の発生はなく、反応性、安定性、取扱性、無塩素臭等に優れた水溶液製剤からなる本発明の洗浄剤を効率よく製造することができる。次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩は徐々に添加して混合するのが好ましい。

[0069] 本発明の洗浄液は、このようにして製造された本発明の洗浄剤を水、好ましくは純水で希釈し、必要に応じて、アルカリ剤、結合塩素剤、酸化剤、その他の薬剤、溶媒等を添加して製造される。ただし、本発明の洗浄液は本発明の洗浄剤を経ることなく、直接上記と同様の方法で製造することもできる。

[0070] <洗浄方法>

本発明の洗浄液を用いてRO膜を洗浄する方法としては、この洗浄液にRO膜を接触させればよく、特に制限はない。通常、RO膜モジュールの原水側に洗浄液を導入して静置する浸漬洗浄が行われる。

[0071] 本発明の洗浄剤、洗浄液が2剤型或いはそれ以上の剤型の場合、これらを混合して洗浄に用いてもよく、別々の剤を用いて、順次洗浄を行うようにしてもよい。例えば、尿素誘導体を含む洗浄液で洗浄した後、酸及び／又はその他の洗浄剤を含む洗浄液で洗浄してもよい。

[0072] 本発明の洗浄液による洗浄の前後で、他の洗浄液による洗浄を行ってもよい。例えば、本発明の洗浄液による洗浄の前後でアルカリ水溶液や酸水溶液を用いる洗浄を行ってもよい。他の洗浄液による洗浄の場合も、通常、上記と同様の浸漬洗浄が採用される。

[0073] 本発明の洗浄液以外の洗浄液による洗浄として、本発明の洗浄液による洗浄後に、尿素誘導体を含まないアルカリ水溶液による洗浄を行うことができる。このアルカリ水溶液のアルカリ剤としては、本発明の洗浄液に用いるアルカリ剤として前記したものをを用いることができる。このアルカリ水溶液の

pHは、洗浄効果と取り扱い性の面から、pH10以上、特にpH11～13であることが好ましい。

[0074] スケールや金属コロイド除去に有効な酸洗浄を行ってもよい。酸洗浄には、塩酸、硝酸、クエン酸、シュウ酸などの酸の1種又は2種以上を含む水溶液を用いることができる。酸水溶液のpHは、洗浄効果と取り扱い性の面から、pH4以下、特にpH1～3であることが好ましい。

[0075] 本発明の洗浄液、その他の洗浄液による浸漬洗浄時間には特に制限はなく、目的とする膜性能の回復率が得られる程度であればよいが、通常2～24時間程度である。

[0076] 本発明の洗浄液による洗浄と、アルカリ水溶液及び／又は酸水溶液による洗浄とを組み合わせで行う場合、その洗浄手順には特に制限はない。酸水溶液による酸洗浄は、本発明の洗浄液による洗浄の前に行うと、スケール成分の除去に有効である。

[0077] 上記の洗浄液による洗浄後は、通常、純水等の高純度水を通水して仕上げ洗浄を行う。その後、RO膜システムの運転を再開する。

実施例

[0078] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0079] 以下の実験Ⅰ～Ⅴにおいて用いた試薬のうち、塩化ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム9水和物（シリカ溶液調製用）、塩酸、イソプロピルアルコール（IPA）、尿素、ビウレット、水酸化ナトリウムは、いずれも和光純薬社から入手した。次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度10%）はシグマアルドリッチ社から入手した。

プロピレングリコール（PG）、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、グルコン酸、トリエタノールアミン（TEA）は和光純薬社から入手した。

[0080] 以下の実験において、洗浄液への浸漬実験では、阻止率が低下せず、もしくは塩透過率が上昇せず、また、フラックスの増加が抑えられていることが好ましい。フラックスは、洗浄液による膜の劣化で上昇するため、浸漬実験後にフラックスが増加することは好ましくない。

[0081] ただし、汚染膜においては、洗浄後にフラックスが増加することが好ましい。

[0082] [実験 I]

以下の条件で、洗浄液への浸漬回数が阻止率と純水フラックスに及ぼす影響と、汚染膜の洗浄性を調べる実験を行った。

[0083] <RO膜>

- (1) 新膜：芳香族ポリアミド系RO膜「ES20」（日東電工社製）未使用品
- (2) 汚染膜：上記新膜に、非イオン性界面活性剤を含む水溶液（200mg/LセミクリーンKG（横浜油脂工業社製）水溶液）を0.75MPaで3日間通水してフラックスが低下した膜

[0084] <試験装置と算出式>

図1に示す平膜試験装置を用いた。

この平膜試験装置において、RO膜供給水は、配管11より高圧ポンプ4で、密閉容器1のRO膜をセットしたRO膜セル2の下側の原水室1Aに供給される。RO膜セル2の下側の原水室1A内はスターラー3で攪拌子5を回転させることにより攪拌される。RO膜透過水はRO膜セル2の上側の透過水室1Bを経て配管12より取り出される。濃縮水は配管13より取り出される。密閉容器1内の圧力は、給水配管11に設けた圧力計6と、濃縮水取出配管13に設けた圧力調整バルブ7により調整される。

[0085] RO膜のフラックス、阻止率は、それぞれ下記式より算出した。

フラックス $[m/d a y] =$

透過水流量 $[m^3/d a y] /$ 膜面積 $[m^2] \times$ 温度換算係数 $[-]$

阻止率 $[\%] =$

$\{1 - (\text{透過水濃度 } [mg/L] / \text{濃縮水濃度 } [mg/L])\} \times 100$

[0086] <実験手順>

<洗浄液への浸漬回数が阻止率と純水フラックスに及ぼす影響>

- (1) 新膜の純水フラックスを測定した。また、阻止率測定用標準液（塩化ナ

トリウム、メタケイ酸ナトリウム 9 水和物および IPA を水に混合して調製した 500 mg/L 塩化ナトリウム、20 mg/L シリカ、15.7 mg/L IPA の水溶液) を 0.75 MPa、25℃ で通水して、塩化ナトリウム (NaCl)、シリカおよび IPA の阻止率を測定した。

[0087] (2) 洗浄液に、(1) の膜を 15 時間浸漬し、その後純水で 2 時間フラッシングを行った後、純水フラックスの測定と、阻止率測定用標準液による塩化ナトリウム (NaCl)、シリカおよび IPA の阻止率の測定を行った。

[0088] (3) (1) と同様、洗浄液に膜を 15 時間浸漬し、その後純水で 2 時間フラッシングを行う操作を繰り返し、4 回目、8 回目、12 回目の浸漬、フラッシング操作の後に純水フラックスの測定と阻止率測定用標準液による塩化ナトリウム (NaCl)、シリカおよび IPA の阻止率測定を行った。(洗浄液への浸漬を繰り返すことにより、複数回の洗浄を想定した加速試験とした。)

[0089] <汚染膜の洗浄性>

新膜の純水フラックスを測定した。また上述の方法で汚染膜とし、汚染膜の純水フラックスを測定した。その後、洗浄液に汚染膜を 15 時間浸漬した後、純水で 2 時間フラッシングを行い、洗浄後の純水フラックスを測定した。

[0090] 新膜の純水フラックスを汚染前の純水フラックス、汚染膜の純水フラックスを汚染後の純水フラックス、洗浄後の膜の純水フラックスを洗浄後の純水フラックスとする。

[0091] <比較例 1-1>

pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0092] <実施例 1-1>

洗浄剤として、尿素 40 重量% を含む 0.8 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を調製した。この洗浄剤を純水で 5 重量% (20 倍) に希釈して、pH 12 の 2 重量% 尿素含有水酸化ナトリウム水溶液を調製し、この洗浄液を用い

て、上記の実験を行った。

[0093] <実施例 1-2>

洗浄液として、pH 12 の 2 重量%ピウレット含有水酸化ナトリウム水溶液を用いて、上記の実験を行った。

[0094] <結果>

比較例 1-1，実施例 1-1，1-2 の<洗浄液への浸漬回数が阻止率と純水フラックスに及ぼす影響>の実験結果をそれぞれ表 1 a ~ 1 c に示す。<汚染膜の洗浄性>の実験結果を表 2 に示す。

[0095]

[表1]

<表1a:比較例 I-1(洗浄液:pH12 水酸化ナトリウム水溶液)>

浸漬回数 [回]	NaCl阻止率 [%]	IPA阻止率 [%]	シリカ阻止率 [%]	純水フラックス [m/day]
0	99.1	82.9	98.4	1.50
1	99.0	74.8	97.9	1.74
4	98.9	69.5	97.4	1.90
8	98.8	65.8	97.3	1.97
12	98.7	64.8	97.1	2.01

<表1b:実施例 I-1(洗浄液:pH12 2重量%尿素水溶液)>

浸漬回数 [回]	NaCl阻止率 [%]	IPA阻止率 [%]	シリカ阻止率 [%]	純水フラックス [m/day]
0	98.5	80.7	97.9	1.50
1	98.5	84.8	98.1	1.33
4	98.6	85.1	97.8	1.39
8	98.7	86.7	98.3	1.28
12	98.4	84.2	97.9	1.43

<表1c:実施例 I-2(洗浄液:pH12 2重量%ピウレット水溶液)>

浸漬回数 [回]	NaCl阻止率 [%]	IPA阻止率 [%]	シリカ阻止率 [%]	純水フラックス [m/day]
0	99.0	82.8	98.2	1.54
1	98.7	75.6	97.8	1.72
4	98.6	73.5	97.4	1.67
8	98.5	73.6	97.2	1.61
12	98.5	72.9	97.1	1.50

[0096] [表2]

	純水フラックス [m/day]		
	汚染前	汚染後	洗浄後
比較例 I-1	1.50	0.66	1.15
実施例 I-1	1.50	0.64	1.11
実施例 I-2	1.54	0.65	1.22

[0097] <考察>

表1より明らかなように、比較例1-1では、NaCl、IPA、およびシリカの阻止率が低下し、純水フラックスが増加しているのに対して、実施例1-1では、阻止率の低下が見られず、純水フラックスもほぼ一定である。実施例1-2では、NaClとシリカの阻止率は比較例1-1と同等であるが、IPAの阻止率が比較的高く維持されており、純水フラックスも安定している。

[0098] 表2より、汚染膜の洗浄性は、実施例1-1は比較例1-1と同等であり、実施例1-2は比較例1-1よりも洗浄効果が向上していることが分かる。

[0099] [実験II]

以下の条件で、洗浄液浸漬が阻止率と純水フラックスに及ぼす影響と、汚染膜の洗浄性を調べる実験を行った。

[0100] <RO膜>

- (1) 新膜：芳香族ポリアミド系RO膜「ES20」（日東電工社製）未使用品
- (2) 汚染膜：上記新膜に、非イオン性界面活性剤を含む水溶液（200mg/LセミクリーンKG（横浜油脂工業社製）水溶液）を0.75MPa、25℃で3日間通水してフラックスが低下した膜

[0101] <結合塩素系洗浄剤>

スルファミン酸、次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素12重量%）、水酸化ナトリウム、水を重量比で18：50：11：21の割合で混合して（Cl₂/Nモル比0.46）、結合塩素化合物であるモノクロロスルファミン酸を0.85M含有する洗浄剤を調製した。

[0102] <試験装置と算出式>

実験Iと同一

[0103] <実験手順>

<洗浄液浸漬が阻止率と純水フラックスに及ぼす影響>

(1) 新膜の純水フラックスを測定した。また阻止率測定用標準液（塩化ナトリウムおよびIPAを水に混合して調製した500mg/L塩化ナトリウム、15.7mg/L IPAの水溶液）を0.75MPa、25℃で通水して、塩化ナトリウム（NaCl）とIPAの阻止率を測定した。

[0104] (2) 洗浄液に、(1)の膜を15時間浸漬し、その後純水で2時間フラッシングを行った後、純水フラックスの測定と、阻止率測定用標準液による塩化ナトリウム（NaCl）、およびIPAの阻止率の測定を行った。

[0105] <汚染膜の洗浄性>

新膜の純水フラックスを測定した。また、上述の方法で汚染膜とし、汚染膜の純水フラックスを測定した後、洗浄液に汚染膜を15時間浸漬し、その後純水で2時間フラッシングを行った。洗浄後の純水フラックスを測定した。

[0106] 新膜の純水フラックスを汚染前の純水フラックス、汚染膜の純水フラックスを汚染後の純水フラックス、洗浄後の膜の純水フラックスを洗浄後の純水フラックスとする。

[0107] <比較例II-1>

塩酸と水酸化ナトリウムでpH6.5に調整した水を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0108] <比較例II-2>

塩酸でpH6.5に調整した、結合塩素系洗浄剤2重量%の水溶液を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0109] <実施例II-1>

塩酸でpH6.5に調整した、結合塩素系洗浄剤2重量%と、尿素2重量%の水溶液を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0110] <結果>

比較例II-1、II-2、実施例II-1の<洗浄液浸漬が阻止率と純水フラックスに及ぼす影響>の実験結果を表3a~3cに示す。<汚染膜の洗浄性>の実験結果を表4に示す。

[0111] [表3]

<表3a:比較例Ⅱ-1(洗浄液:pH6.5 水)>

浸漬	NaCl阻止率 [%]	IPA阻止率 [%]	純水フラックス [m/day]
前	99.1	84.7	1.54
後	99.1	84.7	1.54

<表3b:比較例Ⅱ-1(洗浄液:pH6.5 2重量%結合塩素系洗浄剤水溶液)>

浸漬	NaCl阻止率 [%]	IPA阻止率 [%]	純水フラックス [m/day]
前	99.1	84.8	1.54
後	99.1	83.5	1.58

<表3c:実施例Ⅱ-1(洗浄液:pH6.5 2重量%結合塩素系洗浄剤、2重量%尿素水溶液)>

浸漬	NaCl阻止率 [%]	IPA阻止率 [%]	純水フラックス [m/day]
前	99.1	84.7	1.54
後	99.1	86.5	1.50

[0112] [表4]

	純水フラックス [m/day]		
	汚染前	汚染後	洗浄後
比較例Ⅱ-1	1.54	0.67	0.69
比較例Ⅱ-2	1.54	0.67	0.81
実施例Ⅱ-1	1.54	0.67	0.80

[0113] <考察>

表3より明らかなように、比較例Ⅱ-2では、比較例Ⅱ-1と比較して、IPAの阻止率が僅かに低下し、純水フラックスが微増している。実施例Ⅱ-1では、IPAの阻止率の低下が見られず、純水フラックスは若干低下している。

[0114] 表4より明らかなように、実施例II-1は比較例II-2と同等の洗浄効果
が得られている。

[0115] [実験III]

以下の条件で、洗浄液浸漬が阻止率と純水フラックスに及ぼす影響を調べる実験を行った。

[0116] <RO膜>

(1) 新膜：芳香族ポリアミド系RO膜「ES20」（日東電工社製）未使用
品

[0117] <試験装置と算出式>

実験Iと同一

[0118] <実施例III-1>

新膜の純水フラックスを測定した。また、実験IIにおけると同様に、阻止
率測定用標準液（500mg/L塩化ナトリウム、15.7mg/L IPA
水溶液）を0.75MPa、25℃で通水して、塩化ナトリウム（NaCl）
とIPAの阻止率を測定した。

[0119] pH12の、尿素0.5重量%を含む水酸化ナトリウム水溶液を洗浄液と
して用い、洗浄液に膜を15時間浸漬し、その後純水で2時間フラッシング
を行った後、純水フラックスの測定と、阻止率測定用標準液による塩化ナト
リウム（NaCl）、およびIPAの阻止率測定を行った。

[0120] <結果>

結果を表5に示す。

[0121] [表5]

<実施例III-1(洗浄液:pH12 0.5重量%尿素水溶液)>

浸漬	NaCl阻止率 [%]	IPA阻止率 [%]	純水フラックス [m/day]
前	99.0	82.3	1.41
後	98.9	81.2	1.43

[0122] <考察>

実施例III-1の結果は、洗浄液としてpH12の水酸化ナトリウム水溶液を用いた比較例I-1（実験I）の浸漬回数1回目と比較して、IPA阻止率の低下と純水フラックスの増加が抑制されていることが分かる。

[0123] [実験IV]

以下の条件で、洗浄液浸漬が阻止率と純水フラックスに及ぼす影響と、汚染膜の洗浄性を調べる実験を行った。

[0124] <RO膜>

- (1) 新膜：芳香族ポリアミド系RO膜「ES20」（日東電工社製）未使用品
- (2) 汚染膜：上記新膜に、非イオン性界面活性剤を含む水溶液（200mg/LセミクリーンKG（横浜油脂工業社製）水溶液）を0.75MPa、25℃で3日間通水してフラックスが低下した膜

[0125] <試験装置と算出式>

実験Iと同一

[0126] <実験条件>

<洗浄液浸漬が阻止率と純水フラックスに及ぼす影響>

- (1) 新膜の純水フラックスを測定した。また、実験IIにおけると同様に、阻止率測定用標準液（500mg/L塩化ナトリウム、15.7mg/L IPAの水溶液）を0.75MPa、25℃で通水して、塩化ナトリウム（NaCl）とIPAの阻止率を測定した。

- [0127] (2) 洗浄液に、(1)の膜を15時間浸漬し、その後純水で2時間フラッシングを行った後、純水フラックスの測定と、阻止率測定用標準液による塩化ナトリウム（NaCl）、およびIPAの阻止率の測定を行った。

[0128] <汚染膜の洗浄性>

新膜の純水フラックスを測定した。また、上述の方法で汚染膜とし、汚染膜の純水フラックスを測定した後、洗浄液に汚染膜を15時間浸漬し、その後純水で2時間フラッシングを行い、洗浄後の純水フラックスを測定した。

- [0129] 新膜の純水フラックスを汚染前の純水フラックス、汚染膜の純水フラックス

スを汚染後の純水フラックス、洗浄後の膜の純水フラックスを洗浄後の純水フラックスとする。

[0130] <比較例IV-1>

pH 13の水酸化ナトリウム水溶液を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0131] <実施例IV-1>

尿素2重量%を含むpH 13の水酸化ナトリウム水溶液を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0132] <結果>

比較例IV-1、実施例IV-1の<洗浄液浸漬が阻止率と純水フラックスに及ぼす影響>の実験結果を表6a～6bに示す。<汚染膜の洗浄性>の実験結果を表7に示す。

[0133] [表6]

<表6a:比較例IV-1(洗浄液:pH13 水酸化ナトリウム水溶液)>

浸漬	NaCl阻止率 [%]	IPA阻止率 [%]	純水フラックス [m/day]
前	98.9	80.5	1.58
後	98.4	66.4	2.03

<表6b:実施例IV-1(洗浄液:pH13 2重量%尿素水溶液)>

浸漬	NaCl阻止率 [%]	IPA阻止率 [%]	純水フラックス [m/day]
前	98.7	81.0	1.54
後	98.5	70.6	1.92

[0134] [表7]

	純水フラックス [m/day]		
	汚染前	汚染後	洗浄後
比較例IV-1	1.58	0.66	1.36
実施例IV-1	1.54	0.65	1.33

[0135] <考察>

表 6 より、実施例 IV-1 では、比較例 IV-1 と比較して、IPA 阻止率の低下と純水フラックスの増加が抑制されていることが分かる。

[0136] 表 7 より、比較例 IV-1、実施例 IV-1 とともに、pH を 13 にすることで、比較例 I-1（実験 I）よりも高い洗浄効果が得られていることが分かる。

[0137] [実験 V]

以下の条件で、洗浄液浸漬による塩透過率とフラックスの変化を調べる実験を行った。

[0138] <RO 膜>

(1) 新膜：海水淡水化用芳香族ポリアミド系 RO 膜「TM-810-V」（東レ社製）未使用品

[0139] <試験装置と算出式>

試験装置として、平膜試験機 SEPA CF2 ユニット（GE エナジー・ジャパン社製）を使用した。

[0140] 塩透過率およびフラックスは以下の式で求めた。

[0141] [数 1]

$$\text{塩透過率}[\%] = \frac{\text{透過水塩濃度}[\text{mg/L}] \times 2}{\text{供給水塩濃度}[\text{mg/L}] + \text{濃縮水塩濃度}[\text{mg/L}]} \times 100$$

$$\text{フラックス}[\text{m}^3/\text{day}] = \frac{\text{透過水流量}[\text{m}^3/\text{day}]}{\text{膜面積}[\text{m}^2]} \times \text{温度換算係数}[-]$$

[0142] <実験手順>

(1) 新膜に、海水淡水化用阻止率測定用標準液（32000 mg/L 塩化ナトリウム水溶液、pH 8）を 5.5 MPa、25℃ で通水して、塩化ナトリウムの透過率（塩透過率）とフラックスを測定した。

[0143] (2) 洗浄液に、(1) の膜を 150 時間浸漬した後、純水に 24 時間浸漬し、

その後、海水淡水化用阻止率測定用標準液による塩透過率とフラックスの測定を行った。（洗浄液に長時間浸漬することにより、複数回の洗浄を想定した加速試験とした。）

[0144] <比較例 V-1>

pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0145] <実施例 V-1>

尿素を 1 重量%含む pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0146] <比較例 V-2>

プロピレングリコール (PG) 2 重量%、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 0.15 重量%、グルコン酸 0.5 重量%を含む pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0147] <実施例 V-2>

PG 2 重量%、SDS 0.15 重量%、グルコン酸 0.5 重量%、尿素 0.5 重量%を含む pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0148] <実施例 V-3>

トリエタノールアミン (TEA) 2 重量%、SDS 0.15 重量%、グルコン酸 0.5 重量%、尿素 0.5 重量%を含む pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0149] <実施例 V-4>

TEA 2 重量%、SDS 0.15 重量%、グルコン酸 0.5 重量%、尿素 1 重量%を含む pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液を洗浄液として用い、上記の実験を行った。

[0150] <結果>

比較例 V-1 および実施例 V-1 の塩透過率とフラックスの測定結果を図 2, 3 に示す。比較例 V-2 および実施例 V-2 の塩透過率とフラックスの

測定結果を図4，5に示す。実施例V-3および実施例V-4の塩透過率とフラックスの測定結果を図6，7に示す。

[0151] <考察>

図2、図3より、実施例V-1では、尿素を1重量%含むことにより、塩透過率とフラックスの上昇が抑えられていることが分かる。膜がアルカリ水溶液によってダメージを受けると、膜の緻密性が悪くなり、阻止性能が低下するとともにフラックスが上昇すると考えられる。洗浄液に尿素が含まれることによって、膜のダメージが軽減されたと言える。

[0152] 図4、図5より、実施例V-2では、尿素を0.5重量%含むことにより、塩透過率の上昇が抑えられ、膜のダメージが軽減されたことが分かる。フラックスに関しては、実施例V-2の方が比較例V-2よりも上昇の傾きが小さく抑えられている。

[0153] 図6、図7より、尿素の濃度が0.5重量%の実施例V-3よりも、1重量%の実施例V-4の方が、塩透過率とフラックスの上昇が抑えられ、膜のダメージが軽減されていることが分かる。

[0154] 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、2014年10月6日付で出願された日本特許出願2014-205704に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0155]
- 1 容器
 - 2 RO膜セル
 - 3 スターラー
 - 4 高圧ポンプ
 - 5 攪拌子
 - 6 圧力計
 - 7 圧力調整バルブ

請求の範囲

- [請求項1] 尿素誘導体を含むことを特徴とする逆浸透膜の洗浄剤。
- [請求項2] 請求項1において、前記尿素誘導体が尿素および／又はピウレットであることを特徴とする逆浸透膜の洗浄剤。
- [請求項3] 請求項1又は2において、更に、アルカリ剤、結合塩素剤および酸化剤よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を含むことを特徴とする逆浸透膜の洗浄剤。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項の洗浄剤を希釈した水溶液であることを特徴とする逆浸透膜の洗浄液。
- [請求項5] 尿素誘導体と、アルカリ剤、結合塩素剤および酸化剤よりなる群から選ばれる1種又は2種以上とを含むことを特徴とする逆浸透膜の洗浄液。
- [請求項6] 請求項4又は5において、pHが10～14であることを特徴とする逆浸透膜の洗浄液。
- [請求項7] 請求項4ないし6のいずれか1項に記載の洗浄液に逆浸透膜を接触させることを特徴とする逆浸透膜の洗浄方法。
- [請求項8] 請求項7において、前記逆浸透膜が芳香族ポリアミド系逆浸透膜であることを特徴とする逆浸透膜の洗浄方法。