

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6277346号  
(P6277346)

(45) 発行日 平成30年2月14日(2018. 2. 14)

(24) 登録日 平成30年1月26日(2018. 1. 26)

(51) Int. Cl.		F 1
<b>BO1D 61/22</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 61/22
<b>BO1D 63/08</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 63/08
<b>BO1D 69/06</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 69/06

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-245425 (P2013-245425)	(73) 特許権者	309020127
(22) 出願日	平成25年11月27日(2013. 11. 27)		尾池 哲郎
(65) 公開番号	特開2015-100774 (P2015-100774A)		
(43) 公開日	平成27年6月4日(2015. 6. 4)	(72) 発明者	尾池哲郎
審査請求日	平成28年11月15日(2016. 11. 15)		

審査官 富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 孔拡散型膜分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

0.01～100 μmの平均孔径をもつ多孔性平膜を備え、一次側および二次側に流速調整機構を設け、一次側の流体は膜表面でのひずみ速度で2 /秒以上の流速で流し、該流速調整機構で間接的に膜間差圧が0.01 MPa 以下になるように調整し、該平膜の平均孔径の1 /2 以下の粒子径の分離対象物質を分離することを特徴とする孔拡散型膜分離装置を使用するにあたり、該平膜の表面あるいは／および内部に、処理対象液に含まれる分離対象物質に対し親和力を有する物質あるいは官能基を担持させて使用し、処理対象液に含まれる分離対象物質と他成分との親和力の違いにより分離することを特徴とする分離方法。

【請求項2】

請求項1 の分離方法において、分離対象物質が1 価あるいは2 価の陽イオンであり、親和力を有する物質として鉄コロイド粒子、鉄シアン錯体、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホ基のいずれかを使用することを特徴とする孔拡散型膜分離方法。

【請求項3】

請求項1 あるいは請求項2 の分離方法において、複数の前記膜分離装置を前段から後段に多段に連結させる際に、前段の一次側出口を後段の一次側入口に連結し、かつ後段の二次側の出口を前段の一次側入口に連結し、二次側ろ液を前段の一次側に還流させることを特徴とする多段式孔拡散型膜分離方法。

【請求項4】

請求項1あるいは請求項2の分離方法において、複数の前記膜分離装置を前段から後段に多段に連結させる際に、前段の一次側出口を後段の一次側入口に連結し、かつ後段の二次側の出口を前段の二次側入口に連結し、膜を介して一次側と二次側の流体の流れを対流させることを特徴とする多段式孔拡散型膜分離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は平膜を利用した膜間差圧が0.02MPa以下の低圧力条件下で、分子および粒子の拡散の速度差を主に利用し、さらに物質の孔拡散による分離法、および該分離法に膜間差圧と流速分布によって生じる揚力とを併用した流導分別効果を併用した孔拡散型膜分離法に関する。詳しくは平膜を用いた膜分離方法、あるいは平膜中の孔を介した物質の拡散現象を利用した孔拡散型物質分離精製方法であり、特定の粒径を持つ分子あるいは粒子、たとえば有用な高分子、生理活性物質、ガス成分の分離精製および、有害性微粒子、感染性微生物、イオン等の高度な除去を実現する方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

平膜を利用した温和な低圧力条件下で、分子および粒子の拡散の速度差を主に利用した物質の孔拡散による分離法として、特開2012-223704「平膜を利用した温和な低圧力条件下で、分子および粒子の拡散の速度差を主に利用した物質の孔拡散による分離法」が提案されている。この技術は、孔拡散型の膜カートリッジを用い、分離対象溶液を膜表面におけるひずみ速度2/秒以上で200/秒未満で流し、かつ前記膜カートリッジの出口部における静圧表示での膜間差圧が0.05MPa以下となるように、一次側流路に接続したポンプの流量および吐出圧を調節して行う分離法である。この分離法によって、デッドエンド式ろ過によって生じる目詰まりを抑制し、タンジェンシャルフロー式ろ過における流速、膜間差圧の安定性を改善し、精密な分離操作を可能にし、装置の大型化を防ぐことができるとしている。

30

【0003】

ここで孔拡散型膜分離法とは、平均孔径と膜間差圧との関係で実現される。平均孔径より大きな流体中の成分の内、その存在量が最も大きい成分が明らかであれば、該成分のブラウン運動の速度が膜間差圧で生じる流体の流れ速度（これを以降、ろ過速度と略称）よりも大きくなるように膜間差圧を定める。具体的な膜間差圧としては0.05MPa以下でありかつ該平膜の平均孔径によって指定される圧力以下であるとしている。また一次側流路の流れによる膜表面のひずみ速度において10/秒以上でかつ100/秒未満であり、200/秒以上で流す場合においてもっとも分離効果を発揮できるとしている。

40

【0004】

主な要件となる膜間差圧を調整する方法としては、流速を制御するためのポンプの吐出圧を用いるか、あるいは一次側流路に連結した流体用タンク内にかかる気体圧を負荷する加圧装置を用いるか、あるいは液体の水頭圧を利用するために該タンクの高さを維持する装置を用いるとしている。すなわち従来はろ過速度を調整するのに膜間差圧を制御している。該膜間差圧は採用する膜の平均孔径によって決定しなくてはならなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 5 】

【 特許文献1 】 特開2 0 1 2 - 2 2 3 7 0 4

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

前記特開2 0 1 2 - 2 2 3 7 0 4 では、主に膜間差圧を調整して孔拡散型膜分離を実現し、その膜間差圧を調整する方法として、一次側に設置したポンプの吐出圧や、タンクの水頭圧、あるいは気体圧を利用しているが、これらの方法では0 . 0 1 MP a 以下の

10

【 0 0 0 7 】

ろ過速度を調整する場合、一次側の圧力に依存した操作に限定され、二次側流量の調整範囲に限界が生じていた。特に孔径の大きな平膜での分離操作の場合、一次側流量を確保するために流速を速めると、膜間差圧が大となり、その結果、二次側流量が大きくなりすぎる場合があった。

【 0 0 0 8 】

20

粒子の分離特に除去性能を高くするためには、孔径の小さな多層構造を持つ多孔性平膜を選択することになるが、その場合は二次側の流量が小さくなる。この場合でも膜間差圧を直接制御する方式では実用的には煩雑となるという課題があった。超低圧力帯の必要とする場合は平膜の平均孔径が0 . 1 μ mを越える場合に対応する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

前記課題を解決するため、孔拡散型膜分離装置を用いて、流速と流量の調整法、膜カートリッジの形状、圧力源の選定、その他操作方法などに関し、多種多様な手法を試みた。特に、膜表面においてより温和で、均質的な環境を作り出すことが、孔拡散型膜分離にはき

30

【 0 0 1 0 】

40

一次側と二次側の流量調整機能、たとえば開閉弁を調整することで、膜間差圧を0 . 0 1 MP a 以下の超低圧力帯でもより精密な調整が可能となった。その結果、大きな孔径の平膜を使用した場合も、二次側流量が大きくなりすぎることなく使用できるようになり、前記特開2 0 1 2 - 2 2 3 7 0 4 よりもより安定的に孔拡散型膜分離を行うことができるようになった。

【 0 0 1 1 】

二次側の流量調整機構の存在によって、一次側のひずみ速度を一定以上に保ちつつ、二次側の流量の調整が可能となった。その結果、膜表面では、高いひずみ速度のまま温和な条件の維持が達成でき、すなわち拡散現象が起きやすい環境下となる。一定以上の大きさを

50

持つ粒子は平膜の孔径に関わらず、自身の拡散力と、ひずみ速度に対する追従性によって一次側流路のとどまることになり、二次側への流出が起きにくくなった。

【 0 0 1 2 】

さらに第二の発見として、より低圧力帯での孔拡散型膜分離が実現できるようになり、分離操作を繰り返した結果、0 . 0 1 MP a 以下の圧力帯における孔拡散型膜分離では、孔径以下の粒子に対する除去性が得られることを見出した。平膜の孔径以下の粒子の挙動が、より定常孔拡散型に近づき、その結果二次側流路への流出が少なくなり、平膜の孔径の1/2~1/5以下の粒子の分離が可能であることを発見した。

【 0 0 1 3 】

10

このように、膜間差圧が0 . 0 1 MP a 以下で、2 / 秒以上のひずみ速度を維持し、膜表面を均質な環境下に保ちつつ、なおかつ大きな孔径の平膜を使用できることを見出したことで、さらに膜へ親和力等の弱い力を付加することでも孔拡散型膜分離をより高度に機能させることができるのではないかとの発想に至った。すなわち、高い膜間差圧下で膜の変形を伴うデッドエンド式ろ過や、激しい乱流を伴うタンジェンシャルフロー式ろ過では、膜表面の特性はほぼ無視される程の流れが生じ、その結果、平膜の物理的な孔径のみが分離性能を決定する因子となってしまっていた。しかし上記のとおり、温和で高度な条件が整った孔拡散型膜分離の場合は、膜と粒子との親和力が生かせる可能性があることを見出した。

20

【 0 0 1 4 】

たとえばイオンなど極めて小さな粒子を分離する場合は、孔径1 0 n m ~ 1 0 0 μ m の平膜を用いた孔拡散型膜分離法に、親和力を用いた分離メカニズムを併用する必要がある。たとえば陽イオン粒子を分離する場合に、該粒子に対して親和力を有する物質を平膜に担持させることによって、該粒子の膜中での拡散係数は著しく減少する。ここで親和力とは、電荷によるクーロン力、双極子モーメントによるファンデルワールス力、極性の3つの力のことである。これらの3つの力によって発生する引きあう力あるいは反発しあう力を、ここで親和力と呼ぶ。

【 0 0 1 5 】

30

具体的には、分離対象物質が陽イオンの場合は、プラスに帯電している鉄コロイド粒子を担持させることで、大きな孔径の平膜をもちいても分離できることを見出し、またセシウムイオンに対しては、高い親和力を持つ鉄シアン錯体を担持させることで、分離が可能であることを実験的に見出した。さらにセルロース平膜をもちいる際に、セルロース中の水酸基をカルボキシル基に酸化することで、陽イオンに対する選択的イオン交換性を持たせ、陽イオンへの分離性能が得られることを見出した。その他に、アミノ基、スルホ基についてもセルロースに対する付加が容易であり、孔拡散型の温和な環境下で様々なイオンの分離ができることを見出した。

【 0 0 1 6 】

40

細菌、ウイルス、プリオン等の分離対象粒子が小さくなる場合には除去率を高くしなくてはならないので、この場合には多段構造が考えられる。そのため発明者らは多くの形式の中から、孔拡散型膜分離操作に最も適切な多段方式を苦心検討し、設計と試作を繰り返し、実験を行った。その結果、原水中の分離対象物質を濃縮する場合、あるいは希釈する場合は、還流式の多段形式が最も適することが分かった。一方、原水中の分離対象物質を二次側の拡散液中に回収する場合には、対流式の多段形式が最も適する結果を得た。ここで還流式とは、複数の膜分離装置を前段から後段に多段に連結させる際に、前段の一次側出口を後段の一次側入口に連結し、かつ後段の二次側の出口を前段の一次側入口に連結することによって、二次側ろ液を前段の一次側に還流させることを特徴とする多段式孔拡散型

50

膜分離装置の構造のことである。また対流式とは、複数の前記膜分離装置を前段から後段に多段に連結させる際に、前段の一次側出口を後段の一次側入口に連結し、かつ後段の二次側の出口を前段の二次側入口に連結することによって、膜を介して一次側と二次側の流体の流れを対流させることを特徴とする多段式孔拡散型膜分離装置の構造のことである。

【 0 0 1 7 】

その結果、還流式あるいは対流式の多段構造を持つ膜分離装置を構築することで、分離係数が小さく、かつ二次側流量が小さい場合でも、最終的に得られる処理水量を一定以上に確保することが可能となり、工業的な活用ができるようになった。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 1 8 】

本発明を採用することにより、有用な高分子、生理活性物質、有害性微粒子、感染性微生物、イオン等を分離、除去あるいは精製することが可能となる。熱的、力学的、化学的に不安定な物質の分離精製には膜分離が最適であると考えられていたが、工業的には膜分離には前述のような多くの障害がある。本発明では拡散の持つ最大の欠点であった分離速度の小さい点と処理容量を大きくする点を改善し、孔拡散を利用することにより、広い分子量範囲（粒子径範囲）での分離回収が可能となる。かつ、複雑になりがちであった膜分離装置も、孔拡散法に適した、かつ単純で操作が簡便な装置を発明することで、膜の目詰まりの進行が遅く、かつ再生が容易であり、繰り返し使用できるようになる。さらに装置が簡素化されることで低コスト化、低価格化の効果もある。様々な成分が混ざり合った液体、生活排水や工業排水、塩水に対して本発明方法を適用することにより有用な水質に変換させることが可能になる。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図1 】 膜セット 概略図

【 図2 】 膜カートリッジ概略図

【 図3 】 膜分離装置の例

【 図4 】 膜分離装置の例

30

【 図5 】 膜分離装置の例

【 図6 】 膜セット 概略図2

【 図7 】 膜カートリッジ概略図2

【 図8 】 多段式膜分離装置の例

【 図9 】 多段式膜分離装置の例2

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

本発明で使用する多孔性平膜1は、孔拡散型膜分離が可能な孔特性を持つ分離膜であり、平均孔径5 nm以上500 μm以下、望ましくは平均孔径10 nm～100 μmで、多孔性平膜が不織布の場合の平均孔径としては、例えば1 μm以上100 μm以下であり、望ましくは5 μm以上50 μm以下で、空孔率30%以上90%以下、膜厚1 μm以上3 mm未満の平膜であり、材質は特に選ばないが、望ましい材質としては親水性高分子であるセルロース製平膜で、膜の再生の容易さと、目詰まりの起こりにくさ、加工しやすさが特徴である。具体的なセルロース製平膜としてはマイクロ相分離法で作製された多層構造平膜の他、ろ紙状物や不織布を用いる場合もある。平均孔径が5 nm未満であれば溶解・拡散機構による寄与が大きく、拡散係数が小さくなりすぎる。空孔率の上限は90%以下であり、これを超えると膜の力学的性質の低下が著しく、ピンホールなど欠陥の発生確率も高くなる。膜厚は望ましくは30 μm以上で、膜厚を厚くすることで膜の強度、取り扱いやすさが増し、ピンホールの発生が減少する点から微生物除去にも効果的である。

40

50



## 【 0 0 2 1 】

平均孔径は「粘度・膜厚・濾過速度／膜間差圧・空孔率」の平方根で与えられる。ここで濾過速度は一平方メートル当りの純水の濾過速度で  $\text{ml} / \text{min}$  の単位で測定され、膜厚はミクロン単位、粘度はセンチポイズ、膜間差圧は  $\text{mmHg}$  単位で、空孔率は無次元単位である。この際の平均孔径は  $\text{nm}$  単位となる。空孔率は「 $1 - \text{膜の密度} / \text{素材高分子の密度}$ 」で与えられる。膜の密度は「 $\text{膜の重量} / \text{膜の面積} * \text{膜の厚さ}$ 」で算出される。素材高分子の密度は空孔率 0 % の時の膜の密度で、これはすでに文献で与えられている。多層構造膜とは膜の断面方向から電子顕微鏡で観察すると  $10 \sim 1000 \text{ nm}$  の厚さの層が認められ、膜の表面からの観察では網目状または粒子間の隙間が孔として、また粒子相互は融着した様子が観察される膜である

10

## 【 0 0 2 2 】

多層構造を持つ多孔性平膜とは、フィールドエミッション型走査型電子顕微鏡によって膜中に孔の存在が認められる膜で平均孔径  $5 \text{ nm}$  以上、空孔率が 30 % 以上で、厚さ約  $0.2 \mu\text{m}$  の層が 10 層以上に積層された膜を意味する。

## 【 0 0 2 3 】

例えば銅安法再生セルロース平膜は親水性素材として最適であるが膜厚を  $100 \mu\text{m}$  以上にまた平均孔径を  $100 \text{ nm}$  以上にするのが難しい。該膜の製法は特公昭 62-044019 号及び特公昭 62-044017 号と特公昭 62-044018 号に与えられている。広い範囲の平均孔径を持つ再生セルロース製の平膜の製法として多孔性アセテート膜を作成し、湿潤状態の膜を 0.1 規定の苛性ソーダでケン化処理することによって作製できる。アセテート膜の製法は上出健二、真鍋征一、松井敏彦、坂本富男、梶田修司、高分子論文集、34 巻 3 号 205 頁～216 頁（1977 年）に与えられている。この方法により  $0.01 \sim$  数ミクロンの平均孔径を持つ多孔性膜が得られ、膜厚は  $20 \mu\text{m} \sim$  数  $\text{mm}$  まで可能である。

20

## 【 0 0 2 4 】

原液とは分離対象物質（分子あるいは粒子）を含む溶液であり、拡散液とは、該分離対象物質を拡散させる溶液のことであり、流導分別ろ過の場合には二次流路に満たされる液体が拡散液の役割を果たす場合もある。

30

## 【 0 0 2 5 】

得られた多孔性平膜 1 を図 1 に示すような支持体 2 に固定する。平膜を固定する際に、厚さ  $0.1 \text{ mm} \sim 1 \text{ mm}$  程度の薄いプラスチック板の支持板を用いてあらかじめ固定しておいてもよい。ピンホール発生を防止するためには該平膜を複数枚重ね合わせた方が望ましい。二枚の多孔性平膜を両側に固定した支持体を膜セット 5 と呼ぶ。

## 【 0 0 2 6 】

膜セット 5 をベース 4 上にて並べ連ねることで膜カートリッジ 6 が作製できる。この膜カートリッジ 6 の側面全体がそれぞれ一次側流路 3 となり、原水（原液と同義）が一次側流体流れ 8 のように流れる。膜カートリッジ 6 の側面のうち、ベース 4 に連結される面が二次側流路 7 につながり、ろ液（拡散液と同義）10 は二次側流体流れ 9 のように流れる。二次側流路 7 には開閉弁 11 が設置され、ろ液 10 の排出速度が調整される。この膜カートリッジ 6 が膜分離装置 12 のポンプ 1 手前、原水流れ 8 の途中にセットされる。

40

## 【 0 0 2 7 】

支持体 2 は、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリカーボネートやポリエチレンテレフタレートやナイロン等の高分子縮合重合体、さらにフッ素系樹脂やポ

50

リ塩化ビニルなどの側鎖として極性基を持つ樹脂製か、あるいは金属製の織物、編物あるいは不織布などが使用される。

【 0 0 2 8 】

膜セット 5 は望ましくは接着せずに積層し、面に対して垂直方向に面圧をかけて膜カートリッジ 5 とする。あるいは少量の接着剤、たとえばシリコンやポリウレタン樹脂や溶剤などを用いて積層し、膜カートリッジ 6 とする。

【 0 0 2 9 】

以上の手順で組み立てた膜分離装置 1 2 には、流体を循環させるためのポンプ 1 3 と循環流路 1 4、流体用タンク 1 5 があり、場合によってポンプ 1 6、あるいは気体圧源 1 7 を有する。ここでポンプ 1 3、ポンプ 1 6、気体圧源 1 7 が一次側流速調整機構となる。また、開閉弁 1 1 が二次側流速調整機構となる。流体用タンク 1 5 に導入された流体は、ポンプ 1 6、あるいはポンプ 1 3 によって一定のひずみ速度以上で膜カートリッジ 5 と膜分離装置内を一次側流体流れ 8、循環流路 1 4 の方向に循環する。ひずみ速度  $\tau$  は次式で与えられる。「 $\tau = V / T$  (秒<sup>-1</sup>)」ここで  $V$  は流速 (mm/秒)、 $T$  は流路幅 (mm) である。ひずみ速度の条件は除去対象粒子によるが、たとえば除去対象粒子が 0. 数  $\mu$  m である場合、ひずみ速度を 2 0 / 秒以上、および膜間差圧 (原液と拡散液との静圧の差) を 0. 0 2 MP a に設定することによって目詰まりをほぼ起こさずにろ過を行うことができる。また、一次側の流体は膜表面でのひずみ速度で 2 / 秒以上の流速で流し、膜間差圧が 0. 0 1 MP a 以下になるように調整することで、目詰まりをほぼ起こさずに平膜の平均孔径の 1 / 2 以下の粒子径の粒子を分離できる。

【 0 0 3 0 】

孔拡散型膜分離では膜間差圧を平膜の平均孔径によって指定される圧力  $\Delta P$  以下となるように流体 (液体) を供給する。 $\Delta P$  は次式で与えられる。「 $\Delta P \leq k d D \eta / r_f^2$ 」ここで  $d$  は膜厚、 $D$  は微粒子の拡散係数、 $\eta$  は分離対象とする液体の粘度、 $r_f$  は平均孔径、 $k$  は膜の孔構造を反映した定数で非多層構造膜では 4 0 0 0、多層構造膜では  $2 \times 1 0^5$  である。この式を満足する  $\Delta P$  での孔拡散分離法では目詰まりがほぼ完全に防止できる。膜セット間の流路幅と、膜分離装置内の流路とポンプは、一定のひずみ速度で流体が流すことができるように、流体の粘度、流路の圧力損失から決定される。

【 0 0 3 1 】

ポンプ 1 3 およびポンプ 1 6 を同時に用いる場合は、二つのポンプの吐出力と流速、および開閉弁 1 1 を調整することで、膜カートリッジ 5 の一次側流路における流速と同時に結果として膜間差圧を制御する。その結果、十分なひずみ速度で流れる流体によって分離対象粒子は膜表面に堆積せずに一定のろ過速度を得ることができる。

【 0 0 3 2 】

ポンプ 1 3 あるいはポンプ 1 6 のいずれかのみを用いる場合は、一次側流路に接続された流体用タンク 1 5 に気体圧源 1 9 から気体圧をかけ、開閉弁 1 1 を調整することによって、膜間差圧を制御する。あるいは、流体用タンク 1 5 に貯められた流体の水頭圧 2 0 を調節することによって膜間差圧を制御する。

【 0 0 3 3 】

分離対象物質に親和力を有する物質を利用した親和力型孔拡散膜分離を行う場合には、多孔性平膜 1 に親和力を有する物質を担持させて使用する。具体的には、分離対象物質が粒径 2 n m 以下の粒子、たとえば 1 価あるいは 2 価の陽イオンの場合、親和力を有する物質として鉄コロイド粒子、鉄シアン錯体、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホ基のいずれかの使用が考えられる。たとえば Na イオンや Ca イオン、Cs イオンなどの陽イ

10

20

30

40

50

オン粒子を分離する場合には、該粒子に対して親和力を有する物質として、プラスに帯電した鉄コロイド粒子や、Cs イオンに親和力を有する鉄シアノ錯体を平膜に担持させる。Ca イオンに対してはカルボキシル基が有効であり、一方、塩化物イオンなどの陰イオンの場合にはスルホ基が有効である。

#### 【 0 0 3 4 】

平膜への担持の方法としては、鉄コロイド粒子は水中に分散させた後、ろ過操作を行うことで平膜表面にケーキ層として担持させる方法がある。鉄シアノ錯体の場合は、ケーキ層として担持させる他、前駆体としてのフェロシアノ化カリウム水溶液を平膜に浸漬させた後、3 価の鉄イオンを反応させ、平膜中に鉄シアノ錯体を析出させる方法がある。官能基を平膜に負荷して親和力物質として担持させる場合は、たとえばカルボキシル基の場合は、過酸化水素や過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を使用し、セルロース製平膜中の水酸基を酸化してカルボキシル基とする方法がある。アミノ基、スルホ基の付加は、それぞれプラズマ処理によるアミノ基の付加、および共役ジエンのスルホン化物との反応などがある。

10

#### 【 0 0 3 5 】

分離対象物質に対する分離性能（濃縮度あるいは希釈度）が低い場合に、膜カートリッジ 6 をセットした膜分離装置 1 2 を図 8 のように還流式多段構造に組むこともできる。複数の膜分離装置 1 2 を前段から後段に多段に連結させる際に、前段の一次側出口を後段の一次側入口に連結し、かつ後段の二次側の出口を前段の一次側入口に連結し、二次側ろ液を前段の一次側に還流させることで徐々に濃縮度あるいは希釈度を上げていくことができる。ここで前段、後段とは一次側流体の流れに対する呼称であって、一次側流体の流れの上流側が前段、下流側が後段である。この際、二次側の流体の流れは考慮に入れない。

20

#### 【 0 0 3 6 】

また膜セット 5 には図 6 に示すような二次側流体入口 2 1 を設置することもできる。その結果、図 7 に示すように膜カートリッジ 6 にも二次側流体入口 2 1 と二次側流体出口 7 が設置され、図 9 に示すような対流式多段構造が可能となる。複数の膜分離装置 1 2 を前段から後段に多段に連結させる際に、前段の一次側出口を後段の一次側入口に連結し、かつ後段の二次側の出口を前段の二次側入口に連結し、膜を介して一次側と二次側の流体の流れを対流させることで、徐々に濃縮度あるいは希釈度を上げていくことができる。

30

#### 【 実施例 1 】

#### 【 0 0 3 7 】

セルロース誘導体の銅安法で作製された再生セルロース長繊維不織布（旭化成繊維製ベンリーゼ NE107、目付が 1 0 0 g / 平米、厚さ 3 9 0  $\mu$  m、平均孔径約 2 0  $\mu$  m）をプレス加工し、厚さ 1 0 1  $\mu$  m、空孔率 3 9 %、透水速度 2 1 4 2 8 6 L / ( 平米・h r )、平均孔径 7 . 0  $\mu$  m の加工済み不織布を得た。当該不織布を多孔性平膜 1 とした。

40

#### 【 0 0 3 8 】

この多孔性平膜 1 を、2 0 0 m m 角に切り取り、塩化ビニル製支持体 2 にセットし、1 6 層に積層して膜カートリッジを作製した。

#### 【 0 0 3 9 】

処理用原水として下水系排水を凝集剤で処理をしたものを使用した。排水に含まれる粒子の粒径をダイナミック光散乱粒径アナライザー（大塚電子）にて測定したところ、約 0 . 0 5  $\mu$  m から 2 0 0  $\mu$  m に粒径分布を持ち、約 1 7  $\mu$  m にピークを有し、平均粒径は 3 1  $\mu$  m であった。

#### 【 0 0 4 0 】

50



50 L /分の送液ポンプをポンプ13として使用し、ポンプ13の回転数をインバーターで制御し、一次側流量調整機構とした。また二次側流路に開閉弁11を設け、二次側流量調整機構とした。一次側流路における流速は9.8 cm /秒、ひずみ速度は24.5 /秒である。一次側を原水が定常的に流れていることを確認後、開閉弁11をゆっくり開き、二次側浸出液流速を時間当たり約50 L /平米に調整することにより、一次側流路における膜間差圧を約0.002 MPa に設定した。

【 0041 】

流体の循環開始後、二次側流路7からろ液10が排出され、12時間にわたり一定の流速であった。ろ液の目視外観は透明であり、含まれる粒子の粒径をダイナミック光散乱粒径アナライザー(大塚電子)にて測定したところ、平均粒径は約1 μmであった。

10

【 実施例2 】

【 0042 】

再生セルロース長繊維不織布(旭化成繊維製ベンリーゼNE107、目付が100 g /平米、厚さ390 μm、平均孔径約20 μm)を、フェロシアン化カリウム(黄血塩)の水溶液に浸漬し、十分に浸透させた。その後3価の鉄イオン水溶液を平膜に滴下し、平膜の層内に鉄シアン錯体を析出させ、担持させた。

【 0043 】

20

この多孔性平膜1を、200 mm角に切り取り、塩化ビニル製支持体2にセットし、16層に積層して膜カートリッジを作製した。膜カートリッジの各膜セット5間の一次側流路の幅は4 mmである。

【 0044 】

膜カートリッジを実施例1と同様の膜分離装置にセットし、水道水を循環させながら、鉄シアン錯体ブロックを一次側流路に導入し、緩やかにろ過しながら、平膜表面に鉄シアン錯体ブロックをケーキ状に積層させた。

【 0045 】

30

処理用原水(原液)として塩化セシウム水溶液(セシウム濃度約500 ppm)を作成した。その原液をタンク15に入れ、50 L /分の送液ポンプをポンプ13として使用し、ポンプ13の回転数をインバーターで制御し、一次側流量調整機構とした。また二次側流路に開閉弁11を設け、二次側流量調整機構とした。一次側流路における流速は9.8 cm /秒、ひずみ速度は24.5 /秒である。一次側を原水が定常的に流れていることを確認後、開閉弁11をゆっくり開き、二次側浸出液流速を時間当たり約5 L /平米に調整することにより、一次側流路における膜間差圧を約0.002 MPa に設定した。原水に含まれる粒子の粒径をダイナミック光散乱粒径アナライザー(大塚電子)にて測定したところ、約0.95 μmと約27 μmに二つのピークを有し、平均粒径は約27 μmであった。

40

【 0046 】

2時間処理を継続し、原液と浸出液のイオン濃度およびセシウム濃度をそれぞれ電気伝導率計(堀場製作所、B-173)および原子吸光光度計(日立製Z-2300)を用いて測定した。その結果、1時間後において一次側電気伝導度420 μS /cm、セシウム濃度334.1 ppm、二次側電気伝導度390 μS /cm、セシウム濃度312.0 ppm、除去率6.6%(セシウム濃度)であり、2時間後において一次側電気伝導度410 μS /cm、セシウム濃度330.0 ppm、二次側電気伝導度400 μS /cm、セシウム濃度312.7 ppm、除去率5.2%(セシウム濃度)であった。ろ液の目視外観は透明であ

50

り、含まれる粒子の粒径をダイナミック光散乱粒径アナライザー（大塚電子）にて測定したところ、粒子は不検出であった。

【産業上の利用可能性】

【0047】

温和な条件下で分離、精製が求められる産業（例、製薬産業、食品産業）、特にタンパク質などの生理活性を持つ物質の分離、精製に本発明は利用できる。また、下水処理、排水処理などの水処理に利用することができる。特に高い粒子除去性と、目詰まりが起こりにくい特徴を持つ安価な分離用不織布膜として、従来の高価な膜分離技術の適用が不可能と考えられていた水処理用として利用される。また、コロイド系を取り扱う工業においてコロイド粒子を含めて特定の微粒子を精製、分離する方法として工業的プロセスに組み込むことができる。また、医療用、環境用、特に水処理用として、ウイルスや細菌、重金属類、COD原因物質、染料などの汚染物質、有害性微粒子の除去に用いられる。

10

【符号の説明】

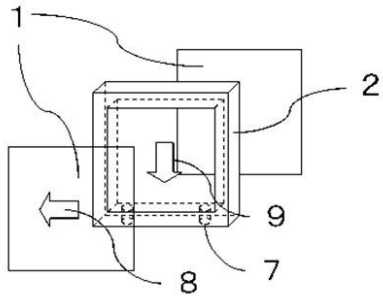
【0048】

- 1, 多孔性平膜あるいは不織布
- 2, 二次側支持体
- 3, 一次側流路
- 4, ベース
- 5, 膜セット
- 6, 膜カートリッジ
- 7, 二次側ろ液出口
- 8, 一次側流体
- 9, 二次側流体
- 10, ろ液
- 11, 開閉弁
- 12, 膜分離装置
- 13, ポンプ1
- 14, 循環流路
- 15, タンク
- 16, ポンプ2
- 17, 気体圧源
- 18, 水頭圧
- 19, 洗浄水タンク
- 20, 一次側流体入口
- 21, 二次側流体入口

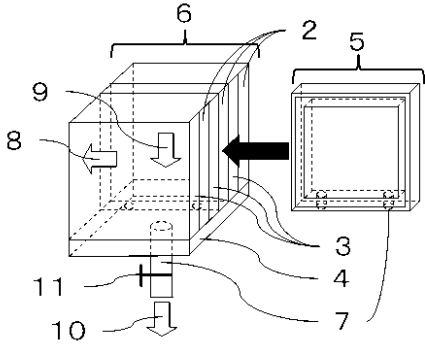
20

30

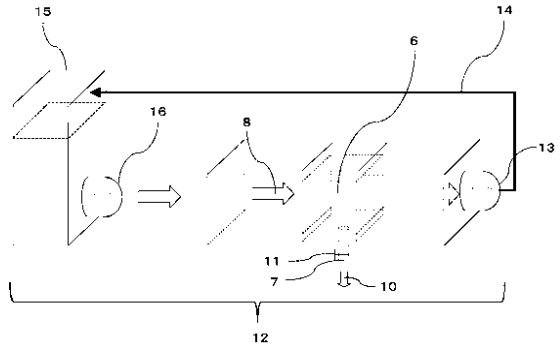
【 図 1 】



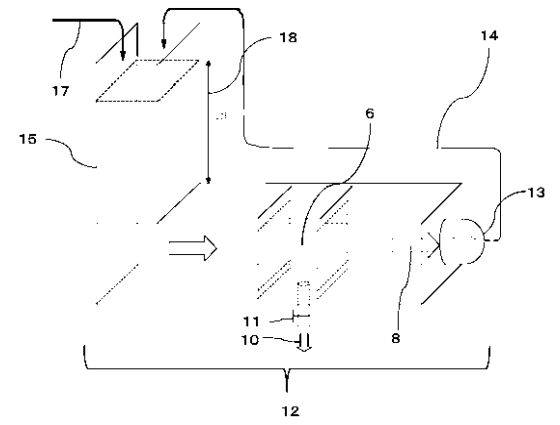
【 図 2 】



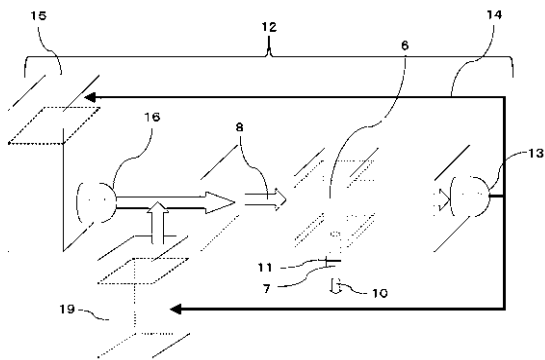
【 図 3 】



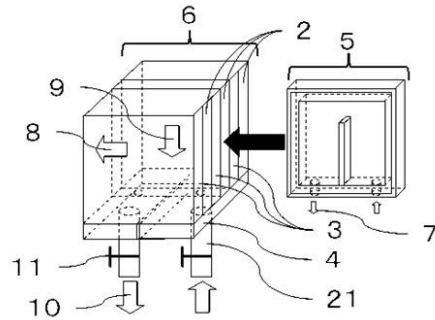
【 図 4 】



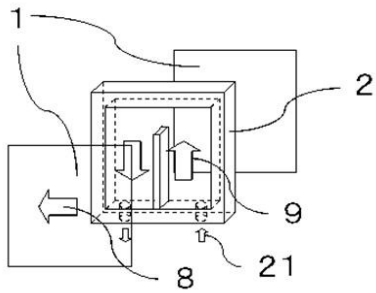
【 図 5 】



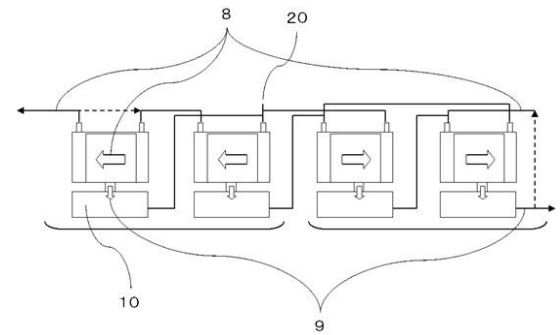
【 図 7 】



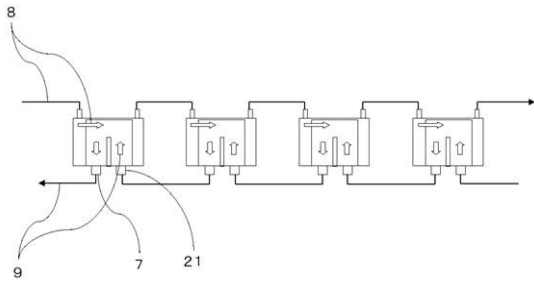
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



---

フロント ページの続き

- (56) 参考文献 特開2012-223704 (J P, A)  
特開2012-148240 (J P, A)  
特開2005-349268 (J P, A)  
特開2013-237016 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl., DB名)

B01D 61/00-71/82

B01D 53/22

C02F 1/44