

# ナイロン6を用いる逆浸透膜の研究 (その1)

—逆浸透膜の調整とその性能について—

Studies on the Reverse Osmosis Membranes

Prepared from Nylon-6

吉田 章一郎\*・山辺 武郎\*

Shoichiro YOSHIDA and Takeo YAMABE

## はじめに

半透膜を用いて溶液中の溶媒と溶質を分離する逆浸透法は、塩水の淡水化、廃水処理等に期待が寄せられている。最近その実用化への動きが出ているが、まだ種々の問題が残されている。その中でも、耐圧性、耐久性の高い安定した半透膜の開発が大きな課題である。

著者らは膜の材料にナイロンを用いて製膜を試み、脱塩しうる不均質膜を得た。<sup>1)</sup>さらに製膜法を改良して透過速度の大きい膜を作り、その膜性能と製膜条件との関係について検討したので報告する。

## 1. 実験

### 1.1 製膜

膜材料のナイロンは、ペレット状のナイロン6 (CM-1017, 東レ製) を使用した。製膜は流延法によって以下の順序で行なった。

- 1) ナイロン6をギ酸に溶解し、それに添加剤を加えたキャスト液を作る。
- 2) キャスト液を薄層クロマトグラフ用アプリケーション器を用いて室温にてガラス板上に薄膜にひき(厚さ: 250  $\mu$ )、一定温度下で一定時間そのまま放置して溶媒の一部を蒸発させる。
- 3) 薄膜をガラス板とともに水中に2時間以上浸漬して、膜中のギ酸と添加剤を除去しゲル化させる。ガラス板からはがした膜は純水中に保存した。
- 4) 膜の透過試験を行なう前に熱処理する。

### 1.2 透過試験

選択透過性の試験はバッチ型浸透槽を、膜性能試験はフロー型浸透槽 (Photo. 1) を用いた。浸透槽はSUS32ステンレス製で、有効膜面積はバッチ型が22.0  $\text{cm}^2$ 、フロー型が12.6  $\text{cm}^2$  である。バッチ型では原液(容量: 1  $\ell$ ) を常に攪拌しながら、窒素ガスで加圧して行なった。フロー型の原液流量は1  $\ell$ /hr. で行なった。原液、透過液の塩濃度はモル法と原子吸光法(403型

原子吸光分析装置Perkin Elmer社製) で定量した。

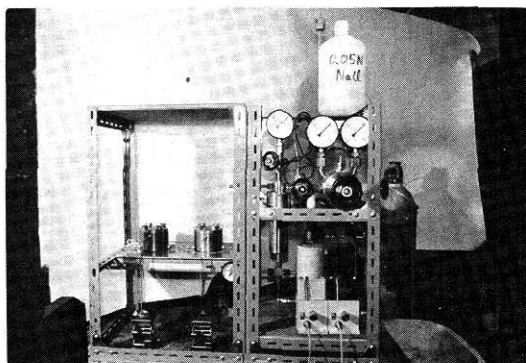


Photo. 1 Apparatus for Reverse Osmosis Experiments (Flow type)

## 2. 結果と考察

半透膜による溶質(主として無機イオン)の分離機構について、Reid<sup>2)</sup>、Sourirajan<sup>3)</sup>らの説があるけれども明確に実証されていず定説はない。しかし、水の透過、無機イオンの排除において、膜基材が水の配位する吸着座席を持つことは必要とされている。著者らは水の配位しうる酸アミド結合(—NH—CO—)を有するナイロンを膜材料として選び、その中でも酸アミド結合の濃度が比較的高いナイロン6を使用した。また現在一般に使われているアセチルセルロースに比べて耐薬品性、耐圧性の点で有利であると考えられる。キャスト液を作るための溶媒には、膜材料の良溶媒で水によく溶け、添加剤より揮発性が高く、しかも添加剤と化学反応を起こさずよく混和するものを選ぶ必要がある。本実験ではナイロン6の溶媒中で比較的条件のよかったギ酸を用いた。

添加剤としてフェノール類を用いて90%以上の塩排除率(Rejection)をもった膜を得たが、透過水量(Flux)があまり大きくなかった。<sup>1)</sup>そこで塩排除率を低下させずに透過水量を大きくするために、次の3

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

点について検討した. ( $R\% = (Cr - Cp) \times 100 / Cr$ ,  $R\%$ : 塩排除率,  $Cr$ : 原液濃度,  $Cp$ : 透過液濃度)

- 1) 多孔質層をより多孔質にするためにキャスト液の組成を変える.
- 2) 表面の活性層を薄くするために蒸発時間を短縮する
- 3) 膜全体をあまり収縮させずに活性層を効果的に緻密にするために熱処理条件を緩和にする.

2・1 キャスト液中の添加剤の効果

Table 1 に、使用したキャスト液の組成を、Table 2 に、そのキャスト液で作った膜の性能を示した. ナイロン6の含量を35%から30%に減らすと塩排除能力が落ちるけれども、B, C, DのR%の差に比して、透過水量の差が大きい. したがって添加剤の種類によって透過水量が変化することがわかった.

Table 1 Composition of Casting Solution (wt.%)

| Component              | A    | B    | C    | D    |
|------------------------|------|------|------|------|
| Nylon-6                | 35.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 |
| Formic acid            | 35.0 | 37.7 | 37.7 | 37.7 |
| o-Chlorophenol         | 30.0 | 32.3 | 27.0 | 27.0 |
| Formamide              | —    | —    | 5.3  | —    |
| N, N-Dimethylformamide | —    | —    | —    | 5.3  |

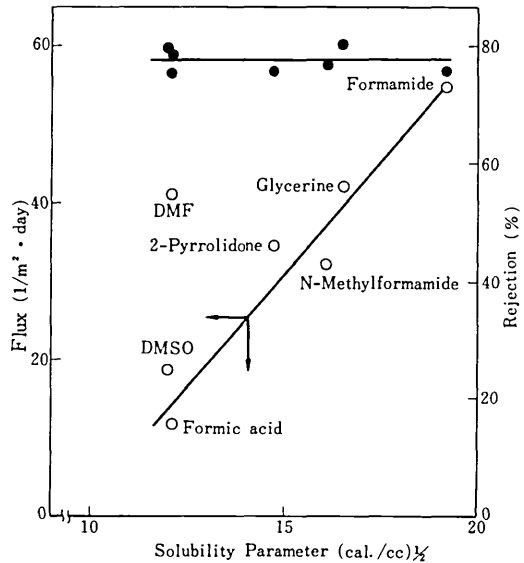
Table 2 Effect of Additive in Casting Solution on Membrane Performance

| Casting solution | Evaporation period (min.) | Flux $l/m^2 \cdot day$ | Rejection % |
|------------------|---------------------------|------------------------|-------------|
| A                | 1                         | 21.0                   | 26.5        |
|                  | 2                         | 23.7                   | 21.6        |
|                  | 3                         | 27.4                   | 19.4        |
|                  | 4                         | 2.6                    | 66.2        |
|                  | 5                         | 1.5                    | 77.5        |
| B                | 5                         | 25.5                   | 21.7        |
| C                | 5                         | 124.8                  | 19.5        |
| D                | 5                         | 71.3                   | 12.0        |

Raw solution : 0.05 mole/l NaCl aq. soln.  
 Operating pressure : 50kg/cm<sup>2</sup>  
 Operating temperature : Ambient

そこで、ナイロン6:30%、ギ酸:65%、添加剤:5%から成るキャスト液を用いて種々の添加剤による効果を調べた. 蒸発時間はTable 2の膜より短く、90℃の恒温槽中で1分間加熱したのち、外気(室温)に1分間さらした. Table 3に各キャスト液で作った膜の性能と含水率を示した. その結果、R%の差に比べて、透過水量に大きな差がある. ギ酸だけの系(a)と比較すると添加剤の効果(b~h)がよく現われており、使用した中ではホルムアミドが最も効果的であった. 同程度のR%をもつ従来の膜(i)に比べて透過水量の差は顕著である.

一方含水率は、ギ酸だけの系以外はほとんど同じである. このことは添加剤が膜全体よりも表面の緻密な活性層に影響を与えていると言える. ナイロンの良溶媒であるが親水性の小さいo-クロロフェノールを用いた場合、ゲル化する時に相分離を起こし、なめらかな表面にならない. したがって脱塩能力をもたせるた



Operating Pressure : 100kg/cm<sup>2</sup>  
 Operating Temperature : Ambient

○ : Flux  
 ● : Rejection

Fig. 1 Relationship Between Solubility Parameter and Membrane Performance

めに蒸発時間を長くしてナイロンの濃度を高くしたため膜全体が密になって透過水量が小さくなった.

アセチルセルロース膜における添加剤は主に膜の多孔性を支配すると考えられ、strathmanら<sup>4)</sup>は浸漬中に膜内に入る水の拡散速度と膜から抜け出る溶媒と添加剤の拡散速度の差によって多孔性の違いを説明している. ナイロン膜においても同様の働きをしていると推定されるが、以上の結果から説明することは困難である. しかし、Fig. 1から添加剤の溶解パラメータが<sup>5)</sup>大きいほど透過水量の大きい膜が得られることがわかる.

2・2 蒸発および熱処理の影響

蒸発工程は熱処理後の膜に活性層を与えて二層構造を持たせるための操作である. すなわち、キャスト後の膜表面から溶媒が蒸発することによって表面のナイロン濃度が高くなった層が、浸漬、熱処理後に活性層となり、ガラスに接した側が多孔質層になる. したがって、Table 4に示されるように蒸発時間が長くなれば

Table 3 Effect of Additive in Casting Solution on Membrane Performance

| Additive  | Flux<br>1/m <sup>2</sup> ·day | Rejection<br>% | Moisture content (%) |          |
|---|-------------------------------|----------------|----------------------|----------|
|   |                               |                | Unannealed           | Annealed |
| a) Formic acid  | 11.6                          | 75.3           | 44.9                 | 40.7     |
| b) Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> +Water<br>(1:4) | 16.0                          | 86.4           | —                    | —        |
| c) Dimethylsulfoxide                                  | 18.6                          | 79.6           | 51.4                 | 48.6     |
| d) 2-Pyrrolidone                                      | 34.5                          | 76.8           | —                    | —        |
| e) N-Methylformamide                                  | 32.2                          | 76.8           | 51.3                 | 49.1     |
| f) N,N-Dimethylformamide                              | 41.0                          | 78.4           | 51.7                 | 49.0     |
| g) Glycerine  | 42.2                          | 80.1           | 53.3                 | 50.4     |
| h) Formamide  | 55.0                          | 75.8           | 51.3                 | 48.7     |
| i) o-Chlorophenol *                                   | 4.3                           | 72.0           | —                    | —        |

Casting solution: 30% Nylon-6, 65% Formic acid, 5% Additive

\*35% Nylon-6, 35% Formic acid, 30% o-Chlorophenol

Evaporation Period: 1 min.(90°C)-1 min.(Ambient)

Raw solution: NaCl aq. soln.(0.05N), Operating pressure: 100 kg/cm<sup>2</sup>

Operating temperature: Ambient

活性層が厚くなって透過水量が減少する。透過水量を大きくするためには蒸発時間を短くするほどよい。しかし、一定レベルの塩排除能力を持たせるためには、適当な蒸発時間がある。あまり短時間では原液が拡散しうる孔ができるためである。Table 4 では、90°Cで一度加熱したのち外気にさらした膜(b, c, e)が他と比べて、R%が10%高かった。Table 4 から最適の蒸発条件はbである。ここで、以前に蒸発速度の大きい方がR%が高くなるという結果を得ているので<sup>1)</sup>、ギ酸の沸点に近い温度(90°C)で加熱操作を行なった。

Table 4 Effect of Evaporation Period on Membrane Performance

|    | Evaporation period |                  |               | Flux<br>1/m <sup>2</sup> ·day | Rejection<br>% |
|----|--------------------|------------------|---------------|-------------------------------|----------------|
|    | 90°C<br>min.       | R. Temp.<br>min. | Total<br>min. |                               |                |
| a) | 0.5                | 0                | 0.5           | 126.84                        | 64.2           |
| b) | 0.5                | 0.5              | 1.0           | 104.68                        | 72.6           |
| c) | 0.5                | 1.0              | 1.5           | 101.52                        | 70.1           |
| d) | 1.0                | 0                | 1.0           | 95.52                         | 61.8           |
| e) | 1.0                | 1.0              | 2.0           | 75.02                         | 71.6           |

Casting-Solution: 30% Nylon-6, 65% Formic acid, 5% Formamide  
Raw solution: NaCl (0.05N)  
Operating pressure: 100kg/cm<sup>2</sup>  
Operating temperature: Ambient

水中に浸漬してゲル化した膜は適当な方法で熱処理されて、半透膜としての特性が与えられる。Table 5 に示されるように、未処理膜はR%が低く、このままでは逆浸透膜としての分離効率が低い。しかし、熱処理による膜収縮によって透過水量は減少するから、透

過水量をあまり犠牲にせずにR%を高めることが要求される。Table 5 のように、4通りの方法(いずれも100°C)によって行なった結果からは、乾燥器中で加熱するより(e)、液体中に浸漬した方が(d)、さらにナイロンに水が配位した状態で加熱した方が(b, c)より透過水量の犠牲は少なかった。熱処理温度による透過水量と塩排除率の変化は、Fig. 2 に示されるように相反する挙動を示す。透過水量のより大きい膜を得るには低温で処理した方がよいが、ナイロン膜ではR%への影響が大きいので、沸騰水中で熱処理する方法をとった。

以上の方法で作った膜の電子顕微鏡写真(Photo. 2)から、ナイロン膜には表裏があって二層構造を持っていることを確認した。

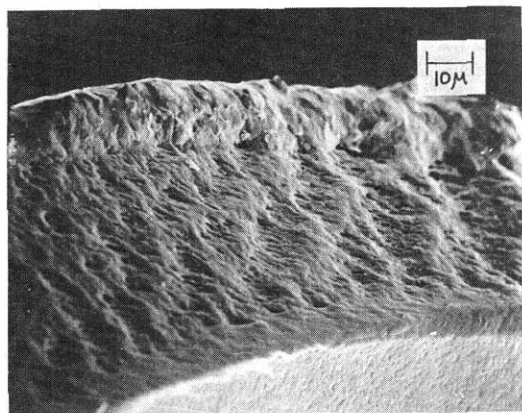
フェノール系添加剤からホルムアミドに置き換えたことによって、各製膜工程の効果が大きくなり、透過水

Table 5 Effect of Annealing on Membrane Performance

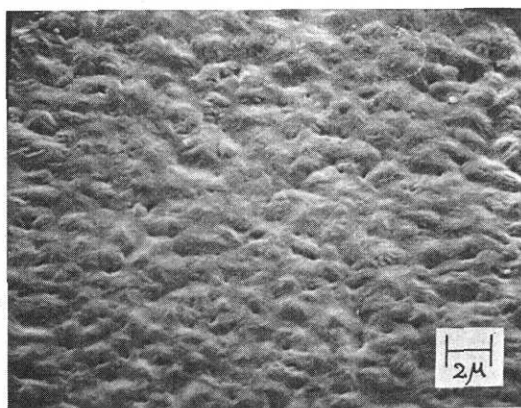
| Annealing condition<br>(Temp.: 100°C) | Flux<br>1/m <sup>2</sup> ·day | Rejection<br>% |
|---------------------------------------|-------------------------------|----------------|
| a) Unannealed                         | 134.67                        | 46.7           |
| b) in Boiling water                   | 45.27                         | 70.9           |
| c) in Steam                           | 47.18                         | 74.5           |
| d) in Silicon oil                     | 20.73                         | 81.5           |
| e) Heated                             | 4.67                          | 84.7           |

Casting-Solution: 30% Nylon-6, 65% Formic acid, 5% Formamide  
Evaporation period: 1 min.(90°C)-1 min.(R. Temp.)  
Raw solution: NaCl (0.05N)  
Operating pressure: 100kg/cm<sup>2</sup>  
Operating temperature: Ambient

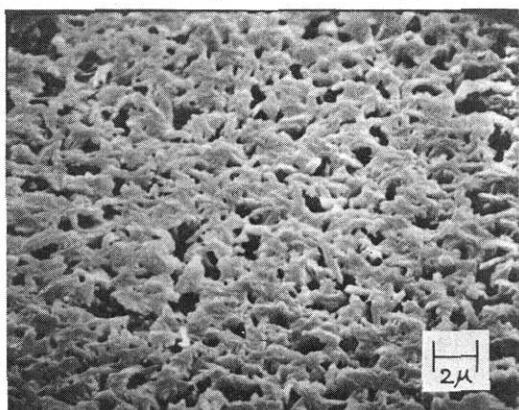
量をより大きくすることができた。したがって同じ膜材料でも、キャスト液組成の選択が膜性能を大きく左右すると言える。



a) cross section

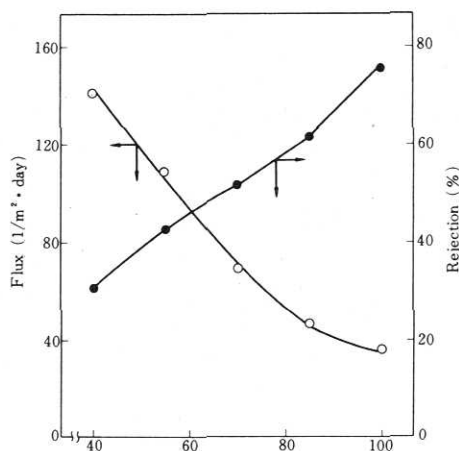


b) evaporated surface



c) bottom surface

Photo. 2 Scanning Electron Photomicrograph of the Nylon Membrane



Casting —Solution:

30% Nylon—6, 65% Formic acid  
5% Formamide

Evaporation Period:

1 min. (90 °C) — 1 min. (R. Temp)

Raw Solution: NaCl (0.05N)

Operating Pressure: 100 kg/cm<sup>2</sup>

Operating Temperature: Ambient

Fig. 2 Relationship Between Annealing Temperature and Membrane Performance

### 2・3 無機イオンの選択透過性

逆浸透膜の種々のイオンに対する選択性については単一成分の溶液についてR%を求めて比較されることが多い。しかし、R%だけでは他のデータとの比較に不便であるばかりでなく、試験中の膜の履歴による影響がでてくる可能性がある。そこで次に示す選択透過係数を求めて、ナイロン膜の選択性を調べてみた。

一般に膜の選択透過係数は次式で示される。

$$T_b^a = \frac{Z_a \cdot J_{sa}}{Z_b \cdot J_{sb}} \cdot \frac{Z_b \cdot C_{rb}}{Z_a \cdot C_{ra}} \quad (1)$$

但し、膜界面の濃度は原液濃度に等しいと仮定する。

$$C_{pa} = J_{sa} / \bar{J}_w \quad (2)$$

であるから

$$J_{sa} = C_{pa} \cdot \bar{J}_w \quad (3)$$

同様に

$$J_{sb} = C_{pb} \cdot \bar{J}_w \quad (4)$$

である。(3)、(4)式を(1)式に代入して整理すると、

$$T_b^a = \frac{C_{pa} / C_{ra}}{C_{pb} / C_{rb}} = \frac{1 - R_{sa}}{1 - R_{sb}} \quad (5)$$

となる。

T<sub>b</sub><sup>a</sup>: a, bイオンの選択透過係数

## 研究速報

$Z_a, Z_b$ : 各々 a, b イオンのイオン価

$J_{sa}, J_{sb}$ : 各々 a, b イオンの流束

$\bar{J}_w$ : 水の流束

$C_{ra}, C_{rb}$ : 各々原液中の a, b イオンの濃度

$C_{pa}, C_{pb}$ : 各々透過液中の a, b イオンの濃度

$R_{sa}, R_{sb}$ : 各々 a, b イオンに対する排除率

食塩と他の塩化物との2成分混合水溶液を原液として透過試験を行ない、 $\text{Na}^+$ を基準にして求めた選択透過係数をTable 6に示す。Tが1より大きいほど $\text{Na}^+$ より透過しやすく、1より小さいほど $\text{Na}^+$ より透過しにくいことを意味する。ナイロン膜において、 $\text{K}^+$ と $\text{Pb}^{2+}$ 以外は $\text{Na}^+$ より透過しにくく、イオン価の大きいほど排除し易い傾向が見られる。 $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ は90%台の塩排除能力を有しており、重金属除去のための膜としての可能性がある。今後、選択性についての詳細な検討が必要である。

## おわりに

本研究の経費の一部は、昭和48年度選定研究によるものである。

(1974年10月16日受理)

## 参考文献

- 1) 吉田, 高井, 山辺  
日本海水学会誌 第26巻 第5号 279 (1973)
- 2) C. E. Reid, E. J. Breton,  
J. Appl. Polym. Sci., 1 133 (1959)

Table 6 Selectivity of Nylon-6 Membrane to Several Solutes

| Another solute  | Flux  | Selective permeability |
|-----------------|---|------------------------|
|                 | $1/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ coefficient | $T_{\text{Na}}^M$      |
| KCl             | 51.18                                       | 1.43                   |
| $\text{MgCl}_2$ | 52.73                                       | 0.36                   |
| $\text{CaCl}_2$ | 42.24                                       | 0.45                   |
| $\text{CuCl}_2$ | 51.22                                       | 0.32                   |
| $\text{ZnCl}_2$ | 51.92                                       | 0.51                   |
| $\text{CdCl}_2$ | 52.39                                       | 0.96                   |
| $\text{NiCl}_2$ | 44.76                                       | 0.46                   |
| $\text{CoCl}_2$ | 44.70                                       | 0.39                   |
| $\text{PbCl}_2$ | 45.86                                       | 1.22                   |
| $\text{FeCl}_2$ | 43.81                                       | 0.51                   |
| $\text{FeCl}_3$ | 46.58                                       | 0.47                   |
| $\text{AlCl}_3$ | 42.80                                       | 0.08                   |

Raw solution: Mixed aqueous solution (0.05N) of

$\text{NaCl}$  (0.025N) and other chloride (0.025N)

Operating pressure:  $100\text{kg}/\text{cm}^2$

Operating temperature: Ambient

- 3) S. Sourirajan,  
Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 2 51 (1963)
- 4) H. Strathmann, P. Scheible and R. W. Barker,  
J. Appl. Polym. Sci., 15 811 (1971)
- 5) J. Brandrup, E. H. Immergut,  
Polymer Handbook IV-341 Interscience.