

逆浸透法について

UDC 663.63.064
532.71 : 541.183.12
678.544.4-416
678.65-416

On the Reverse Osmosis

—II 逆浸透膜とその特性—

—Reverse Osmosis Membranes and their Performances—

山 辺 武 郎*

Takeo YAMABE

前説¹⁾に引き続き逆浸透法において²⁾⁻¹³⁾、逆浸透膜とその膜特性について論じた。まずもっとも多く用いられるアセチルセルロース膜について、製膜方法、製膜条件と性質との関係などについて述べ、ついでその他の逆浸透膜としてポリアミド系膜などを論じた。浸透槽としてはアセチルセルロース膜を用いるチューブ型、スパイラル型、ポリアミド系膜を用いるホロー・ファイバー型についてその得失を述べ、ついで用途について簡単にふれた。

1. 逆浸透用アセチルセルロース膜の

製法とその性質

(1) アセチルセルロース膜の製法

(a) 原料のアセチルセルロース

原料のアセチルセルロースは、たとえば Eastman 398-3 (アセチル化度 39.8%) などが用いられる。アセチル化度の上限はアセトンに対する溶解度からきまり、また水の透過性も下がるので限界がきまる。下限は膜特性とくに排除率が下がるので限界を示す。アセチル化度 37.5~40.1% 程度が用いられる。

(b) Loeb 膜の一般的製法¹⁴⁾¹⁵⁾

Loeb 膜の製法は次の 5 工程から成る。

(i) 原料のアセチルセルロースに溶媒と添加剤とを加えて混合する。これをキャスト液 (casting solution) という。

(ii) 一定の温度条件でキャスト液をガラス板のような平滑な面に流す (流延工程)。

(iii) 空気とふれながら一定時間放置する (蒸発工程)。

(iv) 氷と水との混合物に一定時間つける (浸漬工程)。

(v) 一定温度の熱水中に一定時間つける (熱処理工程)。

流延工程で膜状となり、蒸発工程で溶媒 (アセトン) の一部が蒸発し、ついで浸漬工程で脱溶媒ゲル化し、最後の熱処理工程で半透膜としての特性を与える。

(c) 過塩素酸マグネシウム系キャスト液を用いる方法

Loeb, Sourirajan¹⁴⁾ が始めに用いたキャスト液で, Eastman 398-3, 22.2%, アセトン 67.7%, 水 10.0%, 過塩素酸マグネシウム ($Mg(ClO_4)_2$) 1.1% の組成をもつ。このキャスト液を $-5^{\circ}C \sim -10^{\circ}C$ に冷却した冷却箱に保存, その箱の中でガラス板上にひろげ, 空気とふれ

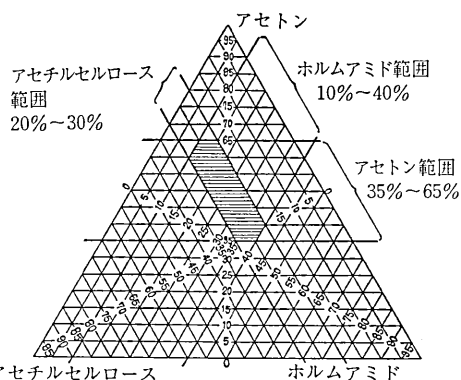


図1 アセチルセルロース-ホルムアミド-アセトン系キャスト液の混合割合

ながら, 3~4 分間放置する。ついで氷と水との混合物に 30 分~1 時間つけ, $65 \sim 85^{\circ}C$ の熱水に 3~10 分間つけて膜とする¹⁶⁾。 $Mg(ClO_4)_2$ の量を増すとキャスト液による流延工程の温度を常温まで上げることができる。

(d) ホルムアミド系キャスト液を用いる方法

アセトンの代わりにホルムアミドを用いる試みが行なわれた結果, 逆に水および $Mg(ClO_4)_2$ の代わりにホルムアミドを用いる方が有効であることが分った。

キャスト液の組成は図1の範囲で選ばれる。組成の一例はアセチルセルロース: 25%, ホルムアミド: 30%, アセトン: 45%である。このキャスト液を常温 ($20^{\circ}C$) でガラス板上に流しこみ, 1~3 分間空気にふれさせ, アセトンの一部を蒸発させ, 液膜をガラス板ごと約1時間水水中に浸漬して, アセトンおよびホルムアミドを溶解除去し, ついで $70 \sim 90^{\circ}C$ 熱水中で約5分間加熱処理する。¹⁷⁾⁻¹⁹⁾

(e) 膜の構造

Loeb らによって開発された膜の外観は淡いオパール色であるが, その構造は電子顕微鏡により観察され,²⁰⁾ 2層から成り, ち密な表面層は数ミクロンの厚さで半透膜としての性質を与え, 多孔性の支持層は100ミクロン

* 東京大学生産技術研究所 第4部

の厚さで機械的に補強する役をしていることが分った。
21) 22)

ち密な表面層は活性層 (active layer) ともいい、蒸発工程におけるアセトン蒸発過程で生じ、その時間は1~5分の間で行なう必要がある。¹⁹⁾ また多孔性の支持層は浸漬工程で生じ、その孔径は100Å程度である。

キャスト液に過塩素酸マグネシウム系あるいはホルムアミド系のいずれを用いても表面層の構造に差はない。熱処理工程は表面層を収縮させて穴をふさぎ、実際に半透膜としての性質を与える。

キャスト液に含まれていたアセトンおよび過塩素酸マグネシウムあるいはホルムアミドはでき上がった膜には含まれていない。またこの膜の半透膜としての性質はち密な表面層が高圧側にあるときのみ生ずる。

Riley らは流延工程を2回連続して行ない、微孔性の支持層の上に数百Åの厚さのち密な層を形成させ、薄い膜を製造した。²³⁾

(2) アセチルセルロース膜の製膜条件とその性質

(a) アセチル化度^{24) 25)}

アセチル化度が進むと水の透過性は悪くなるが、それ以上に塩の透過性が下るので半透膜としての性質は大となる。しかし水の透過性があまり下ると実用的でないのでその点も考慮すべきであろう。

(b) キャスト液の組成

キャスト液に加える無機電解質の研究は数多く行なわれているが何れも理論的根拠は乏しい。Kesting はアセチル基の有する親核的 (nucleophilic) な酸素と配位化合物をつくる陽イオンが有効であるとした。²⁶⁾ その結果電解質として $ZnCl_2$ が有効であることを確かめた。²⁷⁾ しかし、Loeb, McCutchan¹⁶⁾ はむしろ陰イオンが重要で、有効な陰イオンとして1価、球対称のイオンをあげ、とくに ClO_4^- 、さらに IO_4^- 、 MnO_4^- 、 ReO_4^- 、 BF_4^- 、さらに2価イオンでも HgI_4^{2-} 、 $PtCl_6^{2-}$ をあげた。さらに陰イオンとして NCS^- 、有機陰イオンのテトラフェニルホウ素イオン $[B(C_6H_5)_4]^-$ 、サリチル酸イオンなども挙げている。これに組合わせる陽イオンは多価で小さいイオンがよく Mg^{2+} が挙げられ、さらに $La(ClO_4)_3$ もよいとされている。¹³⁾

添加剤としての電解質の意味はでき上がった膜には存在しないので、その電解質が溶解流出した後の空孔が含水率を増加させ、かつその形状により水と膜の官能基の間の配位になんらかの関係があるものと考えられている。

過塩素酸マグネシウムに代わりうる無機電解質以外のものとして、尿素、グリオキサール、過酸化水素などがあり、水に代わるものとしてエチレングリコールがあげられる。

ホルムアミドも電解質と同じような作用をするものと考えられているが、これに代わるものとして酢酸、ジメ

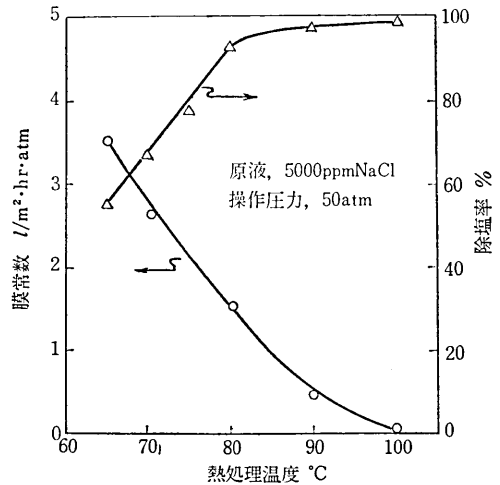


図2 熱処理温度の膜特性への影響

チルホルムアミドが考えられた。

溶媒についてもアセトンの代わりに酢酸メチル、メチルエチルケトン、メチルアルコール、エチルアルコール、ギ酸、ギ酸メチルなどがあげられている。

しかしこれらのキャスト液がアセトン、水、過塩素酸マグネシウム系あるいはアセトン、ホルムアミド系よりとくに優れているという報告はない。

(c) 蒸発時間と熱処理温度

蒸発工程の蒸発時間は1~5分では性能は変わらないといわれている。熱処理温度は温度を高くすると排除率 (除塩率) の向上はいちじるしいが、同時に水透過量も減少するといわれている。¹⁹⁾ 図2は熱処理温度と水の透過性、除塩率 (排除率) との関係を示した。

(d) 膜の厚み

膜の厚みを薄くすると水と塩の透過率の両者を同じ割合で上昇させる。したがって水透過率は上昇し、塩排除率は膜の厚みに無関係となる。それゆえ膜の厚みをできるだけ薄くすることは逆浸透膜として望ましい。

(e) 水透過率と排除率

現在のアセチルセルロース膜の使用圧力は40気圧までが望ましく、その水透過量は $0.3 m^3/m^2 \cdot day$ 、排除率は95%程度と考えられる。

(3) アセチルセルロース膜のその他の性質

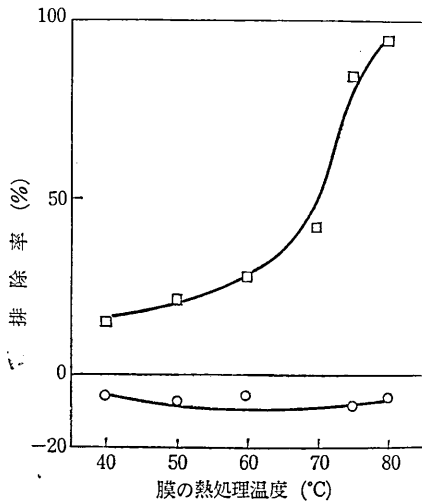
(a) 透析

アセチルセルロース膜は浸透のみがおこるとはいえない。図3に示すように電解質は排除されるが、吉草酸は負の排除率すなわち透析がおこる。またこの透析の場合透過性は熱処理温度に無関係である。

(b) 操作圧力の効果

操作圧力を大にすると水透過量は圧力に比例して増大するが塩透過量は変わらない。一般に加圧の下に配位水が多くなり水透過量のみが増大するといわれている。^{24) 25)}

28) 29)



○ : n-グルクロン酸水溶液
 □ : 塩化ナトリウム水溶液
 図 3 n-グルクロン酸と塩化ナトリウムの排除率

(c) その他の操作条件の効果

原水温度を大にすると、水透過量も塩透過量も増大する。原水濃度が大になると浸透圧差が大になるため水透過量が減少し、塩透過量が増大し、塩排除率が小となる。

(d) 膜の劣化

加圧下で水透過量が減少する現象を圧密現象といい、膜の多孔構造が加圧によって非可逆的収縮が生ずるためと考えられる。³⁰⁾ 現在のところこれをさけるのは圧力を40気圧以下にするか、熱処理温度を高くし水透過率を下げるかしている。

アセチルセルロースの性能を下げる原因の一つとして加水分解が考えられている。³¹⁾ この場合は水透過量はほぼ一定であるが塩透過量が増加する。これを防ぐためには原水のpHを5~7に調節すると最低になるといわれている。

原水に存在する微細な浮遊物が膜面に付着することも水透過量を減少させ、同時に塩排除率を下げる。³²⁾

2. その他の逆浸透膜の製法とその性質

(1) ポリアミド系膜

du Pont社が考案したホロー・ファイバー型浸透槽に用いる膜としてポリアミド系膜が開発された。

始めにナイロン型の“B-5 Permasep Permeator”が出たが、ついで芳香族系ポリアミドを用い、不均質な構造をもつ“B-9 Permasep Permeator”が開発された。これは排除率(90%以上)がよくなり、水透過量が10倍以上増加し、汚れと濃度分極の傾向が減少し、寿命が増加したといわれている(表1参照)。

キャスト液を用いるポリアミド系膜として、ナイロン4あるいはナイロン6に対し、ギ酸水溶液とメタクレゾ

表 1 B-9 の膜特性

	4"	8"
長さ (ft.)	4	4
外径 (In.)	5-1/4	9-1/2
内径 (In.)	4-1/2	8-1/2
重量 (lb.)	64	165
生成水量 (GPD)	2,000	7,000
塩透過量 (%)	<10	<10
pH 範囲	4 to 10	4 to 10
操作圧力 (psi)	400	400
塩素 (ppm)	<0.1	<0.1

ールを含むキャスト液で製膜を試みているが、まだ十分な逆浸透膜は得られていない。

(2) その他の無荷電膜

アセチルセルロース以外のセルロース系膜として、エチルロース¹⁵⁾、酪酸セルロース、プロピオン酸セルロースなどが考えられた。

アセチルセルロース系逆浸透膜が二層構造をしていることが明らかとなったので、アセチルセルロースと硝酸セルロースの混合物からつくった支持層の上に41.6%のアセチルセルロースの表面層をのせた膜が開発された。⁷⁾

ビニル系ポリマーであるポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアルコール³³⁾などが考えられ、また無機質の膜も研究されている。

(3) 荷電膜

始めにイオン交換膜を用いる研究が行なわれたが成功しなかった。

最近発表された荷電膜としてはポリ(2,6ジメチルフェニレンオキシドスルホン酸)などがある。

3. 逆浸透法に用いる浸透槽

(1) 総論

逆浸透では浸透槽の開発に重点がおかれ、今日までにチューブ型、スパイラル型などがアセチルセルロース膜の浸透槽として開発され、他にホロー・ファイバー型浸透槽がある³⁴⁾。

浸透槽は高压に耐え、かつ浸透した生成水をできるだけ抵抗なしに流出させるくふうが必要である。

初めに開発され、今日でも研究用として価値のあるものとしてプレート・フレーム型浸透槽がある。

(2) アセチルセルロース系浸透槽

(a) プレート・フレーム型浸透槽

円筒状の容器の中に多数の円板状の耐圧プレートを入れ、その両面に膜をおき、膜の周辺をO-リングでシールして多数重ねる。プレートの外側を加圧した塩水が流れ、生成淡水はプレートの中側の多孔性支持体を通して集められる。耐圧プレートは合成樹脂で被覆した炭素鋼

が用いられ、多孔性支持体は多孔性ガラスせんいなどが用いられる。

しかしこの浸透槽は実用的には関心を寄せられなくなった。

(b) チューブ型浸透槽

チューブ型浸透槽は、Loeb らによって開発され、キャスト液として過塩素酸マグネシウム、³⁵⁾ホルムアミドを用いた膜、³⁶⁾³⁷⁾を使用し、brackish water を原水とした長期運転が行なわれ、一応の成果を収めた。Envirogenics Co. はこの型の浸透槽を用いた海水淡水化を試みている。

この浸透槽はチューブの表面を膜の支持体とし、チューブの壁を耐圧器として用いる。普通の場合は膜はチューブの内壁におき、中を加圧の下に塩水が流れ、膜を浸透した生成淡水は低圧となり、チューブの外に出て集められている。チューブに銅管を用い、一定の間隔をおいて小さな穴をあけ、チューブと膜との間にナイロン布を入れ、生成淡水の通路をつくっている。

日本専売公社はチューブの外側に膜を形成させた。図

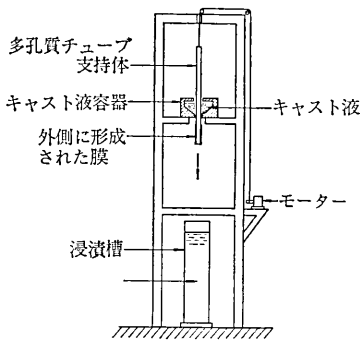


図 4 チューブ型浸透槽に用いる膜の製造装置

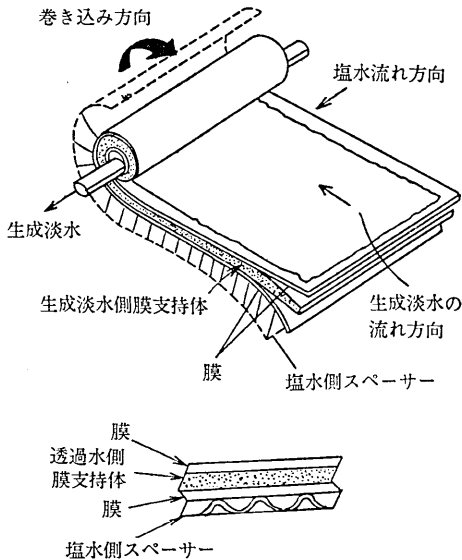


図 5 スパイラル型浸透槽の組み方

4 に示すように、中心に垂直方向に円筒状の孔を有する容器にキャスト液を入れ、この孔を通して上方からチューブ状の多孔質の支持体を懸垂降下させて、容器底部の流出口付近で支持体の外表面にキャスト液を塗布したのち、支持体を冷水中に浸漬し、ついで熱処理を行なってつくる。

(c) スパイラル型浸透槽

この方法は図5に示すように膜と支持体をのり巻状に巻きこんだもので、あまり高圧は用いられないが、特別な耐圧容器を必要としない。スペーサー、膜、支持体、膜の順序に巻きこむ。スペーサーは粗いポリエチレンのスクリーンを用い、支持体はプラスチックあるいはガラスせんいを用いた多孔質のもので、2枚の膜で袋状にした中に収められている。この浸透槽は Gulf Environmental Systems Co. で製造している。

(3) ホロー・ファイバー型浸透槽

du Pont 社によって開発されたホロー・ファイバー型浸透槽は図6に示すように、ホロー・ファイバーの一端を閉じ、開口した他の端はプラスチックでシールしてファイバーを固定する。このファイバーは内径 25 ミクロン程度で耐圧性である。加圧下で膜を浸透した生成淡水は中空部を通して外部に取り出される。現在のファイバーは芳香族ポリアミド製で、水透過量は 8t/day, 排除率 90% である。

4. 逆浸透法の操作と用途

(1) 逆浸透法の操作

逆浸透法の操作は図7に示すように塩水取入、ろ過、注入ポンプ、浸透槽などの主装置に、pH調節、圧力回収、タンクなどが付帯設備として取り付けられ、前処理した塩水を浸透槽に送り、生成淡水と廃濃縮塩水とに分ける。前処理として pH 調節の他、塩素処理、ろ過、脱気などを行なう。ろ過の前に凝集剤を加える場合もある。

(2) 塩水淡水化への用途

(a) brackish water の淡水化



図 6 ホロー・ファイバー型浸透槽

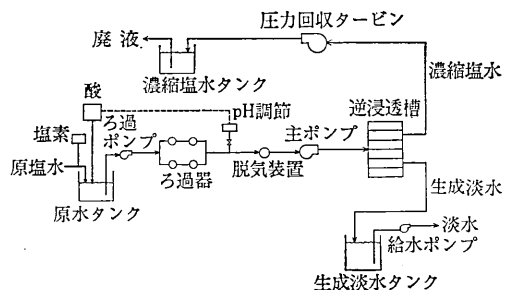


図 7 逆浸透による脱塩のフローシート

米国カリフォルニア州 Coalinga でカリフォルニア大学 Los Angeles グループ (UCLA) によって試験が行なわれた。Coalinga の brackish water は原水濃度 2500 ppm で、40 気圧で 220 ppm の淡水を得て、そのコストは 37~50 円/t 程度を示した。

鹿島の住友金属の工場が最近大型装置が取り付けられた。Gulf Environmental Systems Co. のスパイラル型透槽を用い、栗田工業によって前処理に凝集法を取り入れ、4000 t/day のスケールのものである。

逆浸透法は電気透析法と比較すると、brackish water でもやや塩分の高いもの、たとえば 3000~5000 ppm 程度の原水の脱塩に適しているといわれている。

(b) 海水の淡水化

海水の淡水化については1段階脱塩と2段階脱塩の両者についていずれが有利かが論じられている。またこの場合は100気圧程度の高圧が必要であるのでチューブ型が有利といわれている。

1段階脱塩は排除率が99%以上で相当水透過率を示す膜が得られれば可能であるが、2段階脱塩はエネルギー的にも有利といわれ、少なくとも現在の90~95%程度の排除率では2段階脱塩を行なわざるを得ないと思われる。

海水への逆浸透法の適用のときも他の淡水化の方法と同様に海水の利用率が問題になる。利用率を上げるとと膜現象により膜面濃度が上昇し、効率を落とすとともに場合によっては、硫酸カルシウムのスケールが生成する。海水の場合利用率は50%が適当と考えられるが、さらに利用率を高めるためには縮合リン酸塩を用いてスケールの析出を防ぐ方法が考えられる。

(3) その他の用途

逆浸透は塩水淡水化のみならず、廃水から水を再生する用途³⁸⁾、無機物質と有機物質との分離などの用途が考えられる。逆浸透膜が一般に電解質を排除し、水を含む非電解質を良く透過することを利用する。

下水をスクリーンなどで1次処理して浮遊物を除去し、活性汚泥法などで2次処理して溶解有機物を除去した水の3次処理として活性炭処理、電気透析、逆浸透などが考えられている。

逆浸透では2次処理水を直接処理する方法と一度活性炭処理した水を処理する方法とが考えられている。活性炭処理した水の場合の方がややその程度が少ないが、いずれにしても水透過量は次第に下り、膜面に付着物があるものと考えられるが、不純物とくに電解質の排除率は良好である。³⁹⁾

逆浸透膜はNaClにくらべて重金属あるいは2価のイオンに対し排除率が大きい。表2は75°C処理の半透膜であるが、NaClの排除率は小さい(75%)が水透過量の比較的大きい膜の排除率を示したもので、Mg、Caなどの2価金属、Mn、Ni、Cu、Cdなどの重金属さらにNa⁺

表2 75°C処理の半透膜における各種塩類の透過性

塩類	原水濃度 (ppm)	水透過量 m ³ /m ² ·day	透過液濃度 (ppm)	排除率 (%)
水	—	0.97	—	—
NaCl	600	0.96	150	75.0
Na ₂ SO ₄	2050	0.89	37	98.2
NiSO ₄	1700	0.95	17	99.0
CdSO ₄	2300	0.95	30	98.7
MgCl ₂	1050	0.92	71	93.2
CaCl ₂	1220	0.91	82	93.3
MnCl ₂	1390	0.90	96	93.1
NiCl ₂	1300	0.91	100	92.3
CuCl ₂	1480	0.90	99	93.3
CdCl ₂	1840	0.91	182	90.1

でも硫酸塩の場合はいずれも排除率が90%以上でかつ透過液量も減少しないことを示している。この結果はメッキ廃液など有害な重金属を含む液から重金属の除去などに有効と考えられる。³⁸⁾

5. おわりに

逆浸透法はbrackish waterの淡水化に適した脱塩方法であり、また電解質と非電解質の分離に用い得る。

塩水淡水化ではもし良好な膜が開発されたら、30円/t以下で造水できると期待されている。

Aセチルセルロース膜は今日最も多く用いられている膜であるが、pH調節の必要なこと、高圧が用いられないこと(40気圧以下)、寿命の点で疑問がある点など種々の難点があり、新しい膜の開発が要望されている。

ポリアミド系膜はホロー・ファイバー型浸透槽に用いるファイバーとして発達したものであるが、この発展は今後の一つの課題となると思われる。

浸透槽としてチューブ型、スパイラル型、ホロー・ファイバー型があり、それぞれ特長を持っているが、なお新しい浸透槽の開発の余地があると思われる。

逆浸透法はまだ発展の段階にあり、今後なお新しい進展が予想される。(1972年5月30日受理)

参考文献

- 1) 山辺武郎, 生産研究, 24, 377 (1972)
- 2) 山辺武郎, 表面, 9, 65 (1971)
- 3) K. S. Spiegler, Salt-Water Purification, John Wiley & Sons, Inc., New York (1962)
- 4) 山辺武郎, 生産研究, 20, 84 (1968)
- 5) 山辺武郎, 海水誌, 25, 8 (1971)
- 6) 山辺武郎, 海水誌, 19, 311 (1966)
- 7) U. Merten, 海水誌, 23, 206 (1970)
- 8) C. E. Reid, H. G. Spencer, J. Appl. Polym. Sci., 4, 354 (1960)
- 9) U. Merten ed., Desalination by Reverse Osmosis (1960) The M. I. T. Press, Cambridge, Mass.
- 10) 石坂誠一, 化学工業資料, 33, 269 (1966)
- 11) 岡本速雄, 海水誌, 22, 125 (1968)
- 12) J. S. Johnson, Jr., L. Dresner, K. A. Kraus, Principles of Desalination, K. S. Spiegler ed. p. 345

- (1966) Hyperfiltration (Reverse Osmosis), Academic Press
- 13) 鈴木 彰, 海水誌, **23**, 209 (1970)
 - 14) S. Loeb, S. Sourirajan, University of California, Los Angeles, Department of Engineering Report **60**, 60 (1960)
 - 15) S. Loeb, S. Sourirajan, Advan. Chem. Ser., **38**, 117 (1963)
 - 16) S. Loeb, J. W. McCutchan, I & EC Product Res. & Develop., **4**, 114 (1965)
 - 17) S. Manjikian, University of California, Los Angeles, Department of Engineering Report, **65**, 13 (1965)
 - 18) S. Manjikian, I & EC Product Res. & Develop., **6**, 23 (1967)
 - 19) 神沢千代志, 増田等, 石坂誠一, 海水誌, **21**, 194 (1968)
 - 20) R. L. Riley, J. O. Gardner, U. Merten, Science, **143**, 801 (1964)
 - 21) R. L. Riley, U. Merten, J. O. Gardner, Desalination, **1**, 30 (1966)
 - 22) W. Banks, A. Sharples, J. Appl. Chem., **16**, 28 (1966)
 - 23) R. L. Riley, H. K. Lonsdale, C. R. Lyons, U. Merten, J. Appl. Polym. Sci., **11**, 2143 (1967)
 - 24) C. E. Reid, E. J. Breton, J. Appl. Polym. Sci., **1**, 133 (1959)
 - 25) H. K. Lonsdale, U. Merten, R. L. Riley, J. Appl. Polym. Sci. **9**, 1341 (1965)
 - 26) R. E. Kesting, J. Appl. Polym. Sci., **9**, 363 (1965)
 - 27) R. E. Kesting, M. K. Barsh, A. L. Vincent, J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1873 (1965)
 - 28) W. E. Clark, Science, **138**, 148 (1962)
 - 29) W. E. Skiens, H. I. Mahon, J. Appl. Polym. Sci., **7**, 1549 (1963)
 - 30) C. E. Reid, J. R. Kupperts, J. Appl. Polym. Sci., **2**, 264 (1959)
 - 31) K. D. Vos, A. P. Hatcher, U. Merten, I & EC Product Res. & Develop., **5**, 211 (1966)
 - 32) S. Loeb, J. S. Johnson, Chem. Eng. Progr. **63**, No. 1, 90 (1967)
 - 33) C. E. Reid, H. G. Spencer, J. Phys. Chem. **64**, 1587 (1967)
 - 34) B. Keilin, C. G. De Haven, Proc. Int. Symp., Water Desalination, 1st., Washington, D. C., SWD/28, 1965, **2**, 367 (1967)
 - 35) S. Loeb, S. Manjikian, I & EC Process Des. & Develop., **4**, 207 (1965)
 - 36) S. Loeb, Desalination **1**, 35 (1966)
 - 37) S. Loeb, E. Selover, Eur. Symp. Fresh Water Sea, Preprints Pap., 2nd. Athens, **6** No. 68, 13 (1967)
 - 38) 石坂誠一, “逆浸透法による廃水処理” 第 13 回海水技術研修会, 国立教育会館 (1972. 3. 2)

