総説

逆浸透膜の研究開発の現状

栗原 優

1. はじめに

逆浸透法は海水淡水化の一方法として提案され、1960年から1970年代前半に米国政府(O.S.W., 現O.W.R.T.)の強力な資金援助をバックにして、初期に基礎応用面で著しい進歩をもたらした技術である。一方、日本では1970年代から企業による研究開発が活発化している。その後、逆浸透法のマーケットは着実に伸びており、用途展開も多様化しつつある。これは、逆浸透膜の研究開発に基づいた新規膜エレメントの寄与も大きい。ここでは、逆浸透膜の技術進歩と逆浸透マーケットの多様化を中心に現状を考察し、逆浸透膜研究の問題を考えたい。

2. 逆浸透膜の用途展開と技術指向

逆浸透法はその原理から多くの分野への用途展開が期

待され、それを技術指向との関係でみると図1になる¹⁾。逆浸透膜研究の大きなターゲットが海水淡水化にあることは変わっていない。しかし、最近の研究開発の特徴として、用途に合わせた品種の多様化も大きな流れとしてあげられる。酢酸セルローズ(CA膜)、ポリアミド(PA膜)に代表される従来膜はカン水脱塩分野で広く実用化され、逆浸透法が膜分離技術として定着した実績は大きい。これらCA膜、PA膜を用いた海水淡水化は、膜、エレメント技術の進歩とフィールドテスト、プラントの実績を踏まえて、2段法、部分1段法、さらに1段法と着実に進歩し、一部実用化されている。しかし、中近東の海水にみられる高塩濃度、高温海水に対しても完全に1段法で経済的に運転できる高性能膜の開発は必須であり、これも最近合成複合逆浸透膜の技術で可能になりつつある^{2~4)}。一方、カン水脱塩分野の研究指向として、

図1 逆浸透膜用途展開と技術指向

Present Status of Research and Development
on Reverse Osmosis Membranes

MASARU KURIHARA

Toray Industries, Inc.

東レ株式会社開発研究所兼開発部 主席研究員(工博)

より省エネルギーを指向した低圧カン水淡水化膜が研究目標となり、各種エレメントが上市されつつある。また、有用物濃縮、回収分野において、省資源、省エネルギー、公害防止の立場から、逆浸透法への期待は大きかったが、従来膜では性能不十分のため限定された範囲にしか使用されていなかった。しかし、最近各種合成複合逆浸透膜が開発され、この分野の応用展開も広がりつつある^{2,4,5)}。上記三つのいずれの分野を指向する場合にも基本的には膜性能自身の向上であり、膜に対する要求特性もきびしくなっている。膜素材も広く研究され、かつ膜形態も従来膜が非対称膜であるのに対し、合成ポリマーを用いた複合膜形態の研究が活発化している。

3. 膜技術の進歩

3.1 市販段階の膜、モジュール

逆浸透膜技術は膜素材-膜形態-エレメント(モジュール)の形式で構成され、現時点で市販段階の膜、エレメントを整理した結果を表1に示した⁵⁾。PEC-1000, FT-30に代表される合成複合逆浸透膜分野では、FT-40, FT-50, 日東電工の進出があり、Du Pontはポリアミド系非対称膜でスパイラルエレメントに進出した点が最近の動きの一つである。さらに、市販段階と考えられる合成複合逆浸透膜エレメントを用途指向と組み合わせて整理したのが表2である⁵⁾。各種膜のもつ性能と耐久性の関係で用途別にみると指向している分野が異なっ

表1 市販段階の膜、モジュール

膜 素 材	膜 形 態	モジュール型式	膜・モジュールの製造メーカー	
1. 酢酸セルロース系	①②③④⑤⑥⑦⑧⑨⑩⑪ 非対称膜	ス パ イ ラ ル	①東レ, UOP, Envirogenics, Desalination, Osmonics, Du Pont, Hydranautics, ダイセル ④Du Pont ⑦UOP-PA-300, LP-300, RC-100, Hydranautics, 日東電工, Desalination ⑧PEC-1000(東レ), FT-30, FT-40, FT-50(Film Tech)	
2. ポリアミド系				
3. 複素環ポリマー系				
4. 水溶性ポリマー架橋系	⑦⑧⑨⑩⑪ 複合膜	中 空 系	②Dow, 東洋紡 ⑤Du Pont	
5. 重合性モノマー(架橋)系		管 状	③UOP, Envirogenics, Universal Water Corp., Raypak, Abcor, PCI, 日本電工, ダイセル, Wafilin ⑥帝人-PBIL ⑨PCI その他, 住友化学: SOLROX	
		プレート&フレーム	⑩DDS ⑪DDS	

表2 市販合成複合逆浸透膜の種類と用途指向

膜 名 称	メーカー	モジュール型式*	海 水 淡 水 化			カン水淡水化		そ の 他	
			2 段 法 / 部分 1 段	1 段 法 *2	完全 1 段 法 *1	中 圧	低 圧	食 品 分 野	有 価 物
						30~40K	15~20K		
PA-300	U.O.P	SW(4,8 ^B)	○	△		○			
LP-300	U.O.P	SW(4 ^B)					○		
RC-100	U.O.P	SW(4,6 ^B)	○	△					
PEC-1000	東レ	SW(4,8 ^B)			○	○			○
FT-30	Film Tec	SW(2,4 ^B)	○	△			○		
(HR98, 95)	DDS	P & F						○	
(ZF99)	PCI	Tube						○	
NTR-7100	日東電工	SW(4 ^B)				○			
NTR-7200	日東電工	SW(4 ^B)					○		
CPA, CVP	Hydranautics	SW(6 ^B)	○	△					
B-400, B-800	Desalination	SW(2,4,8 ^B)				○	○		

*1 中近東海水基準 *2 その他の低濃度海水で低回収率運転の場合の可能性△

* SW:スパイラル P & F:プレート&フレーム Tube:管状

ている。

3.2 膜素材

逆浸透膜の性能は、膜素材と膜形態の組み合わせで性能発現するため、膜素材と膜形態の研究が不可分である。過去にかなりの組み合わせが検討され、結果的に表1になっている。①線状ポリマーを非対称膜化していく、②複合膜を前提にした膜素材のグループの二つのグループに大別される。①では、CA系、PA系、複素環ポリマー系に大別するとほとんど含まれ、それぞれの膜性能に依存した用途展開が進行している。研究の中心は、同一素材を用途に合わせて高性能化することを目的に、製膜条件の最適化にあり、企業ノウハウによる部分が多い。②について、初期の研究段階の各種膜素材は文献を参照されたい^{1,2)}。しかし、表1での代表例であるPEC-1000やFT-30にしても、膜素材自身は公表されていないので推測の域を出ない。しかし、最近の研究開発は、①から②のグループへ指向している。これは、膜性能の高性能化と用途の多様化に対し②の方が対処しやすいことが明確になりつつあるからである¹⁾。

3.3. 膜形態

逆浸透膜の膜形態の研究は、非対称膜についていえば、1970年代前半までの米国の研究以降それほど進展していない。しかし、複合膜については、各種複合膜の膜形態が分類され、その構造が膜素材-製膜法との関連において予測でき、逆浸透性能を支配する超薄膜部(100~300 Å)が実測できるようになった¹⁾。複合膜断面形態模式を図2に示した。タイプⅡ(図3)はPA-300(米国UOP社)とタイプⅢ(図4)はPEC-1000(東レ)の例を示した。いずれも超薄膜層はそれぞれ100 Å、300 Åであることが観察される^{1,6)}。タイプⅠの例で、FT-30(米国Film Tec)の場合超薄膜層が数百から数千Åになりしかも超薄膜層が不均質であることが最近報告された(図5)⁷⁾。しかし、実際の膜性能と膜素材/膜形態の関係については、

図2 複合膜の断面形態模式図

図3 PA-300膜の電子顕微鏡写真と模式図

図4 PEC-1000膜の電子顕微鏡写真と模式図

図5 FT-30膜の電子顕微鏡写真と模式図

ほとんど未検討の段階である。しかし、超薄膜層の膜厚だけでなくその内部を光回折法で解析しようとする新しい試みも行なわれている⁷⁾。

3.4 逆浸透膜の性能解析

逆浸透膜の透過機構解明および性能解析を目的に基礎データの蓄積は継続している。その一例として、西独 Max Planck 研究所、Pusch 教授らは、表1に記載の代表的な膜を用い同一条件で、非平衡熱力学の現象方程式に基づき、 l_p (Hydrodynamic permeability), l_π (Osmotic permeability), r_∞ (Asymptotic salt rejection), σ (Reflection Coefficient) を測定し、その数字の比較において膜性能比較を客観的に行なっている。海水淡水化の例を表3に示した。PEC-1000膜は表3および過去に蓄積した彼のデータからも海水淡水化用で最も優れた膜であることを示している⁸⁾。大矢教授らもROシステム設計に参考になる基礎解析をPEC-1000, NS-100, CA膜を用いて有用物を対象に検討している^{5,9)}。以上の代表的解析例は対象溶質と性能の関係で客観的な基礎データとなる。

表3 Transport parameters of several hyperfiltration membranes

Membrane	r_∞	$L_p \cdot 10^5$ (cm/s · bar)	L_π / L_p	$L_\pi \cdot 10^5$ (cm/s · bar)	Ref.
PEC-1000/2	0.9995	1.763	1.018	1.795	
PA-300/2	0.9972	1.661	1.110	1.844	(1)
B-10	0.9941	0.117	1.003	0.117	(2)
Teljin 1091-4/1	0.9994	0.694	1.010	0.702	
SOLROX SC-200/1	0.9701	1.515	1.223	1.853	

(1) W. Pusch and R. Riley, Desalination 22 (1977) 191.

(2) W. Pusch, Presented at the ACS Meeting in Washington, D. C. Sept. 9-14, 1979.

4. 用途展開別の逆浸透分離特性

4.1 海水淡水化

いずれの逆浸透膜も当初は、この分野を指向してきたことは明らかである^{1,2,4)}。しかし、最近、前述の表2でもみられるように、他の用途を指向している例は多くみられる。これは、膜開発の立場でみると、この分野が最も魅力的だが、技術的に膜に対する要求特性は最もきびしいといえる。従って、現状で海水淡水化用膜としては、Du Pont社のB-10, UOP

社のPA-300(RC-100), Film Tec社のFT-30, 東レのPEC-1000, 東洋紡のHollosepに限られる。スパイラルエレメントは全て複合膜であり、中空糸エレメントは非対称膜である。これらの市販膜および研究開発段階の膜性能を、海水条件で性能比較したのが図6である^{2,8)}。海水淡水化において、海水塩濃度、海水温度と膜、エレメントの逆浸透性能、耐圧、耐熱性との関係で、どういう経済的な運転条件(回収率、運転圧力、温度)が決まってくる。これらの因子によって海水2段法、部分1段法、1段法、完全1段法とに分類される。ここでいう完全1段淡水化は、中近東での高塩濃度海水を高回収率で、冷却なしに運転できることを意味している²⁾。

(1) 標準海水(低濃度海水)の淡水化

平均3.5%(3.0~4.0)%塩濃度海水を標準海水として、中近東の高塩濃度海水と区別した。この範囲での実績を

図6 Comparison of membrane performance at the condition of seawater desalination. (3.5% seawater, 56Kg/cm², 25°C)

表4 標準海水(低濃度海水)淡水化の実証プラント性能

エレメント	場 所	プラント	海水塩濃度 (%)	回収率 (%)	プロセス	透過水水質 (ppm)
B-10	カダフェ/ベネゼエラ キウエスト/米国 マルタ島/イタリア	3000 t/日	3.98%	30	2 段法	580
		1.1 万 t/日	3.8%	30	1 段法	370
		2 万 t/日	3.65%	33	1 段法	380
PA-300	ライトビレ/米国 —	—	3.6%	40	2 段法	150
		245 t/日	3.2%	25	1 段法	868
FT-30	ライトビレ/米国	—	3.2%	5	1 段法	400
Hollosep	造水促進センター	800 t/日	3.5	40	1 段法	300
PEC-1000						160 以下

表4にまとめた。B-10は最も実績があり、代表プラントの性能をみると、カダフェ(3000 t/日)プラントでは、3.98%海水、30%の回収率、2段法で580 ppmレベルの水質であり、キウエスト(1.1 万 t/日)プラントでは3.8%海水、30%回収率、1段法で370 ppmの水質が報告されている。また、イタリア、マルタ島の2 万 t/日プラントでは、3.65%海水、30%回収率、1段法で380 ppmの水質が得られている。PA-300の場合、3.6%海水、40%回収率では2段法で150 ppmレベル、3.2%海水、25%回収率、1段法で868 ppmレベルと飲料水基準をオーバーしている。FT-30の場合は、3.2%海水、5%回収率、1段法では400 ppmと性能的にはかなり後退する。一方PEC-1000(図7)Hollosep(図8)は、800 t/日規模で造水センターで稼動している。3.5%海水、56 kg/cm²、40%回収率、1段法の運転でそれぞれ160 ppm以下、

300 ppmレベルの水質がそれぞれ得られている¹⁰⁾。以上の結果から、標準海水において1段法となるとPEC-1000、Hollosep、B-10にしばらく、高回収率でしかも高性能(透過水水質)であること、および水質の経時変化が少ない点でPEC-1000が優れている。

(2) 高塩濃度海水(中近東)の淡水化

中近東の海水は、前記標準海水と塩濃度、海水温度で大幅に異なる。海水の水質分析の一例(表5)を示すと、紅海で4.25%、アラビア湾(ペルシャ湾)では5.0%である。このような高塩濃度海水での淡水化は、(1)の場合と大きく異なってくる。高塩濃度海水でのプラント実績を表6に示した。ここで、PA-300はサウジアラビアのジェッタでの1.2 万 t/日プラントがある。4.2%海水で部分1段法で運転されているが、1段法の部分は30%回収率で900 ppm TDS程度の水質であり、2段法での透過水

図7 スパイラル型モジュールの性能の経時変化

図8 中空糸型8インチ径モジュールの性能の経時変化

表5 Typical seawater quality in the Middle East (the Red Sea and the Arabian Gulf)

Constituent	Seawater in the Middle East	
	Arabian Gulf	Red Sea
E.C. (μs/cm)	62,700	55,300
TDS (ppm)	50,600	42,500
Total Hardness (mg/l)	8,600	7,280
pH (—)	8.0	8.0

とのブレンドが必要である。また、B-10は4.0%以上の海水については2段法か部分1段法で対処することであり、4.2%海水の場合、30%回収率で720 ppm TDS程度の水質が得られるとの設計データが報告されている¹¹⁾。そして実プラント(サウジアラビア、アルバーク、タナジブ)でも4.2、4.4%海水の場合、30%回収率で2

段法である。PEC-1000の場合は、中近東模擬海水5.1%、4.1%、35%回収率でそれぞれ350、250ppmの水質(表7)⁹⁾、またサウジアラビアでの実プラント(2300 t/日)規模で4.4%海水を1段法、40%回収率で500ppm以下の水質が得られており、中近東海水を1段法で500ppm以下の水質を得た点で画期的である¹²⁾。同プラントのROエレメントは図9の写真の8インチエレメントを使用している。

4.2 カン水淡水化/低圧カン水淡水化

カン水淡水化分野では、CA系、PA系膜など非対称膜を中心にして確固たる地位を築いている。膜素材、エレメント型式に対する信頼性をもとに、用途に合わせた品種の多様化と性能向上によるコスト低下等が最近の動きと思われる。一方、研究開発の中心は低圧カン水淡水化の分野を指向している。使用圧力を従来の半分にして同一性能を出すという高性能膜が合成複合逆浸透膜で達成されつつある(表2)。この分野でLP-300、FT-30、

表6 高濃度海水(中近東)淡水化の実証プラント性能

エレメント	場 所	プラント	海水塩濃度 (%)	回収率 (%)	プロセス	透過水水質 (ppm)
PA-300	ジェッダ/サウジアラビア	1.2 万 t/日	4.2	30	部分1段法 1段法	900
B-10	—	設計例	4.2	30	部分1段法	724
	アルビカ/サウジアラビア	2,300 t/日	4.2	30	1段法	—
	タナジブ/サウジアラビア	13,700 t/日	4.4	30	2段法	—
PEC-1000	タナジブ/サウジアラビア	2,300 t/日	4.4	40	1段法	≤500

表7 Performance test results of PEC-1000 membrane modules (4 elements in series (SP-110)) for the complete single-stage SWRO using feed-seawater as present in the Middle East.

	Run 1 (Adjusted as the seawater at the Arabian Gulf)	Run 2 (Adjusted as the seawater at the Red sea)
Operating Conditions ^{a)}		
Feed-seawater Salinity (ppm)	51,000	41,000
Pressure (Kg/cm ² (psi))	70(1,000)	63(900)
Temperature (°C(°F))	35(95)	35(95)
Water Recovery (%)	35	35
Brine Flow Rate (l/min.(GPM))	10	10
pH (—)	6.5	6.5
Performance		
Permeate Salinity (ppm)	350	220
Salt Rejection (%)	99.4	99.58
Permeate Flow Rate (m ³ /day(GPD))	7.0(1,850)	6.5(1,720)

1) 80 ppm SBS dosing.

図9 PEC-1000 エLEMENT(4 & 8インチ)の写真

NTR-7200 等がある。とくに、カン水淡水化分野の中で半導体洗浄用の超純水製造に逆浸透膜は不可欠な技術となって実用化されている。この分野への低圧カン水淡水化膜の応用も近いと思われる。

4.3 有用物濃縮、回収/食品分野への展開

海水淡水化、カン水淡水化等で開発された合成膜は、

図10 Comparison of organic solute rejection of PEC-1000 membrane and other membranes.

従来のCA、PA膜に比較し、有用物に対して高性能を示す。従ってCA、PA膜の膜性能に限定された有用物回収、濃縮分野は、合成膜の活用で広がつつある。それぞれの膜のもつ耐久性によって用途は多岐にわたると考えられる^{4,5)}。ここで有用物回収、濃縮に適した膜といわれているPBIL、SOLCON-P、PA-300等とPEC 1000 膜とを低分子有用物に対して比較したのが図10である。PEC-1000 膜はこれら低分子有用物に対し高い溶質排除率を示し、これらの化合物に対しても、濃縮、回収の可能性がある。図10の中で、ε-カプロラクタムについては、すでに実プラント(300 t/日原液)で順調に稼動している^{6,13)}。また、酢酸、エチレングリコール等もフィールドテストでの耐久性は確認されている^{6,13)}。FT-30 については、現在の合成複合逆浸透膜の中では耐酸化性に優れていることから食品分野への展開が指向されている⁶⁾。従来限外口過(UF)主体であり、今後その主体性は変わらないにしろ、逆浸透膜でも従来の膜性能で限界のあった用途展開がかわろうとしている。その他PA-300、PBIL、SOLCON-Pについても、それぞれこの分野での用途展開が活発に行なわれている⁴⁾。

5. 今後の課題

逆浸透法の用途展開は膜技術の進展に依存している面が大きい。この膜に対する要求特性は、海水淡水化、カン水淡水化、有用物濃縮、回収等の用途に応じて異なりと同時に同一分野の中でも、用途との関連で大幅に異なってきている。基本的には、次の①～⑤があげられる。①分離特性〔Rej.(%)、Flux (m³/m²日)〕と耐久

性[m 値: Fluxの経時変化], ②耐圧性, ③耐熱性, ④耐酸化性, ⑤使用pH領域, ①は逆浸透膜の基本であり, 経済性向上のために可能な限り用途に合わせて向上させる必要がある。②③は, とくに海水淡水化, 有用物回収, 濃縮分野での用途で, 今後とも向上が不可欠の分野である。④は逆浸透法が, 水を対象とする以上微生物との関係で重要なテーマである。CA膜を除く全ての合成複合膜が, 現在④については不十分であるが, プロセス的に解決している。耐酸化性(耐塩素性)と Cl_2 にかわる滅菌剤の開発とは矛盾するが, 新規逆浸透膜研究にとって不可欠のテーマである。⑤は現在かなり広がってきていると思うが, まだまだ用途との関連で不十分と思われる。さらに, ⑤とも関連するが, 現在の膜自身, 荷電膜に分類されるものが多く, 荷電膜による分離透過現象も未解決の分野であり, この分野の解明ものぞまれる。また, 実用の立場から膜性能回復剤の開発, 耐洗浄性の向上も逆浸透膜研究開発の周辺で重要である。

参 考 文 献

- 1) 栗原, “膜技術の基礎” p.94~115, 日本膜学会編集, 喜多見書房(1983).
- 2) 栗原, 膜, **8**, No.2, 97(1983).
- 3) M. Kurihara et al., Desalination, **46**, 101(1983).
- 4) 栗原, ケミカルエンジニアリング, **27**, No.5, 45(1982).
- 5) 栗原, ケミカルエンジニアリング, **28**, No.13, 34(1983).
- 6) 栗原, 第19回高分子の基礎と応用講座, 高分子学会関西支部主催, 59年6月13日, 大阪市立工業研究所.
- 7) 植村, 井上, 第1回日欧膜学会講演要旨集49頁, Stresa, Italy May 1984.
- 8) W. Pusch et al., Desalination, **46**, 379(1983).
- 9) 大矢ら, 化学工学論文集, **7**, No.4, 372(1981), **8**, No.2, 144(1982).
- 10) 国定ら, 日本工業用水協会, 第19回研究発表会講演要旨, 117頁, 119頁(1984.3.22).
- 11) C. T. Sackinger, Desalination, **40**, 271(1982).
- 12) R.A. Doelle et al., Poster Presentation, No.29, at First World Congress on Desalination and Water Reuse, Florence, Italy, May, 26(1983).
- 13) 山本ら, 化学工場, **27**, No.4, 51(1983).

(昭和59年8月23日受理)