逆浸透圧法の汚水処理への利用*

松 浦 剛**

1. ま え が き

世界的な人口の増大, 人口の都市集中, 社会の高度な工業化に伴って人間の重要な環境の一つである水の汚染度は急ピッチに進行している。

いくつかの大都市あるいは工業地帯を流れる川が自己浄化作用を失ってしまったのをはじめ, 洗剤, 殺虫剤などによる水質の悪化, リン化合物による藻類の異常繁殖, あるいは今では世界中の問題と化した有機水銀化合物の水中への混入など最近の水質汚濁に関する話題には枚挙のいとまがない。

逆浸透圧法は過去約 10 年間にわたって主として海水淡水化の見地から開発の努力がなされてきた。最近では同法を各種の都市・工業廃水処理に利用する例がぼつぼつあらわれている。もとより文献にあらわれたものは世界中でなされているこの種の研究のごく小さな部分にすぎないであろうが, 一応それらを総括してその中に横たわっている問題点を浮彫りにしようというのが本論文の目的である。

2. 利用の実例

2-1 下水処理場の廃水処理

下水道から汚水処理場に流れ込んでくる水は通常 sedimentation などの物理操作による一次処理, 活性汚泥タンク中での微生物の作用による二次処理, さらに塩素による消毒を受けた後に放出されるが, この方法では約 50ppm の分解困難な有機化合物および 300~400ppm の無機化合物が除去されずに残る。これらの残留物質を去除するために Advanced Waste Treatment として種々の方法が考案されたが, 逆浸透圧法はそれらの中で最も有望視されているものの一つである。Advanced Waste Treatment は当初一次, 二次処理に付随的に用いられて三次処理としての役割を果たすであろうが, 後には一次, 二次処理を完全に駆逐して一段で汚水処理が可能となるであろう。

さて現在は 50~75 基の逆浸透圧法プラントが 1,000~100,000gallon/day 程度の処理量で働いているといわれるが⁷⁾, その内で文献にあらわれているのは Gulf General Atomic 社がカリフォルニア州 Pomona で行なった実験である⁸⁾。これにひきつづいて同社では処理量 5,000gallon/day の試験を行なった⁹⁾。操作圧は 400psig で 80~85% の浄化された水を回収することができる。実験中膜上に褐色の沈着物を生じ時間と共に水の膜透過速度は減少した。フィード液は二次処理後の廃水で, これを活性炭カラムを通して前処理をほどしたが上記の沈着物を除くことはできず, 結局フラッシングによる膜の洗浄は毎日行なうようにしている。フィード液および浄化された水の分析結果を表 1 に示す。このプラントは 1968 年半ばに 2,800 時間の運転を終了し 1969 年 2 月にもまだ運転中であつたと伝えられる。

また Dorr-Oliver 社では非セルローズ系有機高分子化合物の膜を用い 20 ないし 50psig という低圧で廃水処理を行なっているが, これはむしろ Ultra Filtration として分類されるべきもので逆浸透圧法とは区別して考えるべきであろう¹⁰⁾。

イギリスでも Water Pollution Research Laboratory, Stevenage で生下水の処理について小規模の実験を行ない, これに基づいて Atomic Energy Research Establishment, Harwell においてスケールのより大きな研究を数カ月にわたって続行した。廃水は沈降タンクおよび percolating filter による前処理の後に逆浸透圧装置を通したが, 廃水中に含まれる物質の除去率はきわめて高く, 膜は 6,000 時間にわたる使用の後にも十分に働いていたという¹¹⁾。

表 1 逆浸透圧法による下水処理の分析例

単位 [ppm]

	PO ₄	COD*	NH ₃ -N	NO ₃ -N	TDS**
フィード	30.9	10.8	9.2	2.4	623
浄化された水	0.57	1.7	1.7	0.8	73
濃縮液	177	43.8	94	7.5	3402
分離率 (%)	98.2	84	82	67	88

* Chemical Oxygen Demand

** Total Dissolved Solids

* 昭和 45 年 12 月 7 日受理

** Takeshi Matsuura (カナダ国立研究所 Division of Chemistry National Research Council, Ottawa 7, Ont., Canada)

表 2 野戦病院炊事場からの廃水処理に逆浸透圧法を利用した例

	フィード [ppm]	濃縮液 ⁽¹⁾ [ppm]	浄化され た水 ⁽²⁾ [ppm]	分離率 [%]
カルシウム (Ca)	41	984	0.1	99.9
マグネシウム (Mg)	8	203	0.1	99.9
ナトリウム (Na)	171	7150	20	99.7
カリウム (K)	10	230	0.9	99.6
銅 素 (B)	—	0.2	0.1	50.0
溶解した鉄 (Fe)	1.3	140	0.1	99.9
アンモニア (NH ₃)	4	67	4	94.0
シリカ (SiO ₂)	50	60	11	81.7
硝酸根 (NO ₃)	—	1.0	0.1	—
弗 素 (F)	—	0.1	0.1	—
塩 素 (Cl)	170	4340	28	99.4
硫酸根 (SO ₄)	66	10450	3	99.97
重炭酸塩 (HCO ₃)	181	3355	0	—
炭 酸 塩 (CO ₃)	0	0	0	—
遊離炭酸ガス (CO ₂)	—	—	193	—
全リン酸塩 (PO ₄)	28	588	0.1	99.98
オルソリン酸塩 (PO ₄)	25	163	—	—
油とグリース	878	15	—	—
Dissolved Solids (計算値)	730	27567	67 ⁽³⁾	99.7
Dissolved Solids (蒸発後)	1071	37420	45 ⁽³⁾	99.9
Suspended Solids	2498	492	—	—
Total Solids	3552	37912	45 ⁽³⁾	99.9
COD	2800	10900	20	99.8
pH	6.0	4.6	3.6	—
比電導度 [micromhos/ cm at 25°C]	950	25500	221	99.1

注 (1) 逆浸透圧モジュール入口および出口濃度の平均値

(2) 後処理を受ける前の分析値

(3) 遊離炭酸ガスを除く

2.2 パルプ廃水の処理

製紙・パルプ工場では大量の水を消費する。たとえば 150~500 トンのセルローズパルプを製造する工場では 5~50 百万 gallon/day の水を使用する。一度使われた用水の再使用が重要となるゆえである。逆浸透圧法の利用はパルプ洗浄液に対して行なわれ、洗浄廃液を再使用可能な程度に清めると同時にその中に含まれている 1% 程度のリグニンその他の溶存物質を 10% 程度に濃縮する。この液はさらに蒸留など通常の濃縮方法にかけられて商品価値のある有用な物質を回収することができる⁵⁸⁾。Wiley, Ammorlaan らは 2,000~3,000 gallon/day の実験室規模の段階を経て、トレーラーにひかせる 50,000~100,000 gallon/day の装置のフィールドテストを行なっている¹⁾。膜には Havens 社の円筒状膜を用い最大圧力 1,000 psig で膜透過速度は 7 gallon/day・ft² を得ている。固形分 85~90, BOD70~80, COD85~90, カルシウム 96~98, Color96~98% を濃縮液中に回収しているが揮発性酸の回収は 25~40% ときわめて低い。またテスト中硫酸カルシウムのスケールが生じそれを除くためにエチレンジアミンテトラアセティックアシッドや縮合リン酸などを用いて膜を洗浄した。膜上析出物質はスポンジ状ボールをフラッシュさせて採取し wood pitch, ケイ

酸塩などの混合物であることを確認した。

このプロセスはウィスコンシン州 Green Bay, Green Bay Packing 社のパルプ工場で 1972 年 6 月までに実用化されるというが、その暁には逆浸透圧法による廃水処理の世界最初の商業プラントとなるであろう¹⁰⁾。

2.3 病院、アパートの廃水処理

The AiResearch Manufacturing Company, Arizona では U.S. Army Medical Service の援助のもとに移動軍事病院での逆浸透圧装置を開発した¹⁶⁾。用途は野戦病院からでる各種の廃水処理とその再使用で、トラック、ヘリコプターなどで輸送可能な 3,500 gallon/day 程度の処理能力を有するユニットを開発することを目的とする。汚水は screening, floatation などの前処理をほどこし更に pH を 5 に調節した上で逆浸透圧装置をとす。この装置は Havens 社製 Type 6A で 60 コのモジュールが 6 本ずつ 10 列に配列されている。流速は 3gallon/min であって圧力は膜の劣化と共に上昇させて一定の膜透過速度を保つようにしている。圧力範囲は 400~900 psig である。逆浸透圧装置からでてくる水は電導度によって純度コントロールを行ない更に活性炭で味、臭いおよび界面活性剤などをとりのぞき次いで pH を 7 に調節、更にカルシウムハイポクロライト溶液を加えて塩素含量を 5ppm にした後飲料に供する。また劣化を除くにはチューブの中にポリウレタンプラグを通して洗浄を行なうようにしている。これによって飲料水として回収可能な水は 90% におよび水中の溶存塩の分離は 99% におよんでいる。表 2 に原料廃水、浄化水、濃縮水の分析結果を掲げる。

カナダ Central Mortgage and Housing Corporation では Ontario Research Foundation に依頼し 1,000 世帯を収容するアパートの用水を完全に循環するシステムの設計をしているが、各種の廃水処理用装置を比較して逆浸透圧法が最も有望であるとの結論を得ている⁶⁾。

3. 逆浸透圧法による廃水処理の問題点

3.1 コストの問題

これまで逆浸透圧法の廃水処理に関する利用例を 2, 3 のべてきたが、もちろんこれだけではなくメッキ工場廃水処理²⁰⁾、乳奨の処理³⁵⁾その他の広範な利用が期待されている。これらの応用例に共通な点を抜き出して見ると逆浸透圧法による廃水処理は次の 3 つの条件のいずれかを満すプロセスに適用されていることがわかる。すなわち (1) プロセスが大量の水を必要とし、それに伴って大量の廃水を出すこと (2) プロセスの用水にほぼ完全な循環系が必要とされること (3) プロセスの廃水中に有用な物質が含まれ逆浸透圧法によって回収が可能で

あること。

ここで第2の条件は宇宙船内の廃尿の処理⁴⁶⁾、野戦病院の廃水処理¹⁶⁾などいけば必要に迫られて生ずるものであるが第1と第3の条件は逆浸透圧法の経済性と深く結びついているのでこの問題についてやや詳述する。

通常の化学プラントと同様に逆浸透圧プラントについてもスケールエフェクトがあってプラントの規模が大きくなると共に水の値段は安くなる。アメリカ海水局(Office of Saline Water)では約 7,000ppm の TDS (Total Dissolved Solid) を含む石油化学工業廃水の処理費をそれぞれ 1,000 万 gallon/day および 5,000 万 gallon/day について試算しているが、その Capital Cost はそれぞれ 4,799,150 ドルおよび 20,036,930 ドルでありまた得られる水の値段の内訳は表3のようで 1,000 万 gallon/day の処理量では水 1,000gallon あたり約 35 セント、5,000 万 gallon/day では 25 セントと見積もられる⁷⁾。一方海水局では 3,000 万 gallon/day の能力を有する下水処理プラントについても 2 次処理のみおよび 2 次処理と逆浸透圧法の combination につきコスト計算を行ない、その処理に要する費用は 1,000gallon あたりそれぞれ 16.7 セントおよび 39.1 セントとしている。すなわち逆浸透圧法単独に要する処理費は 1,000gallon あたり 22.4 セントである。

これらのコスト計算の結果から 2 次処理後の下水または工業廃水を逆浸透圧法による処理にかけた場合 1,000 gallon あたり 20~35 セントで再使用可能な水の得られることがわかる。この値段は今後の逆浸透圧法の技術の進歩によってさらに低下することが期待される。

さて一方工業用水の値段は比較的水不足のカリフォルニアにおいて 1,000gallon あたり 25~30 セントと算定される。これをくらべると逆浸透圧法の処理によって再使用される水の値段がいかに高くつくようであるが実はそうではない。図 1 において 1,000gallon の用水中 600gallon が廃水として川に流される場合と逆浸透圧装置を付設してその内の 420gallon を回収 120gallon を廃水として流す場合を比較するが、それによると新鮮な水を供給する費用と廃水を廃棄する費用の低下により水の全コストは 1,000gallon あたり 39 セントから 34.8 セントに低下したことがわかる。もしも逆浸透圧法処理によって有用な物質が回収されそれを売ることができるならば、水の値段は逆浸透圧装置の付設によってさらに下ることになる。

また図から明らかなように廃水による川の汚染は逆浸透圧法処理を加えることによって減少するが、もしも河川への廃水の規準が上昇するならばその設置はむしろ必

図 1 逆浸透圧法による用水の再使用を伴う場合と伴わない場合の水のコストの比較

表 3 逆浸透圧法による工業廃水処理の費用 (単位 ¢/1000gallons)

	1000 万 gallon	5000 万 gallon
1. 年間の固定費	12.0	10.0
2. 運 転 費		
a. 運転保守費	0.7	0.6
b. 薬 品	0.3	0.3
c. 動力費	8.2	8.0
d. 人件費	9.3	4.2
e. 管理費	4.6	2.0
合 計	35.1	25.0

要条件となる。

3・2 逆浸透圧法の欠点

これまで逆浸透圧法の利点だけをあげてきたが逆浸透圧法にも欠点がない訳ではない。むしろ現在行なわれている研究はこれらの欠点を補って逆浸透圧法による廃水処理費をいかに下げるかという努力に他ならない。逆浸透圧法の欠点は要約すれば次の 4 点につきる。(1) 膜の劣化がおこること (2) 膜透過性の著しく良い物質があること (3) 廃水の 10% 程度が濃度の高い Liquid Waste として出ること (4) まだ浄化された水のコストが比較的高くつくこと¹³⁾。膜の劣化がおこれば膜のとりかえに費用がかかる。膜透過性の大きな物質を分離しようとすれば、逆浸透圧装置の段数を増すかまたは熱処理温度を上げて膜を密にし水の透過度を犠牲にせねばならない。このことはそのまま装置の巨大化、動力費の増加につながる。Liquid Waste は更になんらかの処置の方法を講ぜねばならず、それはまた浄化された水のコストにはねかえる。結果として逆浸透圧法で処理をした水はまだ比較的高価になるのである。

第 1 の膜の劣化には次のような原因があげられる。

(a) 廃水中の有機物による変性または不適当な pH での操作による加水分解によってセルローズアセテートそのものが変化してしまう、その結果膜の分離能力は悪化する。(b) 廃水中のバクテリアがセルローズアセテートを食べてしまう⁴⁰⁾。(c) 操作圧によって膜の多孔性裏相 (product water に接する側) または膜を支える backing material がつぶされる。この結果水の透過速度は比較的短い期間に初期値の 85~90% にまで低下する。

これらの劣化の原因を取除くには pH を適切な値に調節すること¹⁶⁾、紫外線照射によるフィード液の滅菌⁴²⁾などが行なわれているが、本質的な改善には膜構成物質そのものに変化を与えなくてはならない。これについて行なわれた研究の総括は他の文献^{43, 46, 54)}に詳しいが、そのいくつかを示すとセルローズアセテートにフォルムアルデヒド、ジソシエネート、置換メラミン誘導体 (Cymel 300)、チタニウムキレート (Tyzol TE)、スルフォン (Sulfoset 60)、または高エネルギーの radiation^{2, 37)}などによってクロスリンキングを与えること、セルローズアセテートのアセテートグループに他の重合物中のアシル基をつけて、クロスリンキングを行なうことなどがある。

他の方法はセルローズアセテート中のアセテート含量をますことであるが、これには通常の 2.46 アセテートに少量の 3- アセテートを混入するかまたは 2.46 よりもアセテート含量の高い homopolymer を作ればよい。一般には 2.59 アセテートがもっとも良いといわれている⁴⁷⁾。

セルローズアセテートブチレートも強い膜を作るといわれている^{31, 48)}。またスチレンによるセルローズアセテートのグラフト共重合も行なわれている⁵²⁾。

セルローズアセテート膜が 1μ 以下の緻密な膜とそれを支える 75~100 μ のスポンジ状の膜から成っていることはよく知られているが、この緻密な膜を分離してしまえばスポンジ状膜の圧縮による水透過性の低下はおこらなくなる。この考えに基づいているアセテートのうす膜をセルローズまたはニトロセルローズの上にはりつけること¹¹⁾、500~4,000 $\text{\AA}$ のセルローズアセテートうす膜を水上にキャストレボリスルフォンなどの上にはりつける方法⁴⁹⁾、またポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、セルローズ 2-アセテート、セルローズ 3-アセテートなどをニトロセルローズなどの上にコーティングすることが試みられたが^{38, 44)}、あまり成功していないようである。

上述したもの外に活性劣化の原因を求めると：(d) 膜の緻密な表層 (feed water に接する側) に空いている細孔がふさがってしまう。この場合には膜に対する圧力を膜の反対側 (product water 側) からかけて細孔中につまっている分子ないしは粒子を追いだせば元の水透過速度を取戻すことができる⁴⁾。(e) 膜の表面に沈着物を

生じこれが圧縮されて緻密なケーキを生ずる。これを防ぐにはフィード液の前処理を適切に行なうか^{16, 18, 55)}、逆浸透圧装置のデザインを変えるか (これまで開発された Plate and Flame, Spiral Wound Module, Tubular Membrane, Hollow Fibers の 4 種のデザインの中で前 2 者は多くの沈着物を生ずる廃水の処理には全く不向きである)、またはできたケーキを時々洗浄するしかない。洗浄にはスポンジ状ボール¹⁾、ポリウレタンプラグ¹⁶⁾をチューブの中を通したり、エチレンジアミンテトラアセテート、縮合リン酸¹⁾、ナトリウムヒドロサルファイト、酵素、酢酸⁵⁾を洗液として膜を洗うなどケーキの性質に応じて種々の方法が用いられる。

膜劣化のメカニズムとその除去に関しては技術的な報告は多くあるが、これに触れる基礎研究がほとんどないのは触媒の活性劣化の問題に非常に類似している。

第 2 の膜透過性については尿素⁴⁶⁾、揮発性有機酸¹⁾、アンモニウム、硝酸塩¹⁰⁾など水中の汚濁物質として重要なものが透過度の高いことはよく知られている。フェノール物質に至っては product water 側に濃縮し負の分離率を示す。この改善のためには尿素、フェノールなどの場合には各種の無機・有機化合物とアダクトを作り、分子を巨大化するかまたは複合電解質としてイオンの電荷による膜との反、を期待しているが、いずれも成功していない。現在とられている解決策は多少とも膜による分離がある場合には熱処理温度を高めて分離率を増加する一方、水の透過速度を犠牲にすることであるが、これは本質的な解答とはならない。この目的を果たすためにもセルローズアセテートとはまったく異なった膜を使ってみることは興味あることである。最近湯浅電池で塩化ビニルを基質とした半透膜の製造が報ぜられているが、膜の耐性とともセルローズアセテートでは果たすことのできなかった溶質の分離という意味で興味を持たれる⁴⁾。

第 3 の Liquid Waste の処理については最も重要視されているにもかかわらずその解決法に関しては報告が一つもない。

以上逆浸透圧法による廃水処理の問題点を上げてきたが前にも述べたように逆浸透圧法の技術の改良はこれらの問題点の解決と密接に結びついていて現在各国で行なわれている研究のいずれかが何らかの形でこれとつながっている。ここにもう一つ忘れてはならないのは逆浸透圧法の技術が開発された当初からあった課題、いかにして同じ分離率で水の透過速度を大きくするかということである。これを含めて次節では主として逆浸透圧法による廃水処理の基礎研究について述べる。

4. 逆浸透圧法を廃水処理に利用した若干の基礎研究

前述した技術的な研究が生る廃水について比較的大きな逆浸透圧装置を用いてなされるのに対し基礎研究は汚濁物質と目されるものを単一または単純な混合物の形で水に溶かし、実験室規模の逆浸透圧装置で溶質の分離を試みる場合が多い。

この種の実験においては次の3点が基本的に重要である。(1) セルローズアセテート膜を用いる限りpHが4~7の間に入っていること。この外側では膜の加水分解が起こり膜をいためることとなり、それ以後の実験データはあてにならない。(2) 膜の特性値が得られていること。膜製造のプロセス、膜の熱処理温度を報告していても、現在の膜製造技術では得られる膜の正確な再現性は期待できない。そこで各種の溶液について、水の透過速度、溶質の分離率などを比較するには実験に用いた膜の特性値を報告することが必要である。National Research Council ではKimura-Sourirajan Analysis^{18,19)}によって得られる Pure Water Permiability Constant, A [$\text{g} \cdot \text{mole H}_2\text{O}/\text{sq} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$] および食塩についての Solute Transport Parameter, $D_{AM}/K\delta$ [cm/sec] を与えることを習慣としている。(3) フィード液が完全な溶液であること。溶液中に不溶性の粒子が含まれている場合には膜の Ultrafiltration の性質を利用した分離となり、得られるデータは溶液中の溶質の分離率を示さない。

実際にはこれまで公表されている報告にもたったこれだけの基本的な事項を満たしているものはなかなかない。したがって異なった報告者間におけるデータの比較は困難である。

Hindin および Benett は Schleicher and Schuell Type B-18 Membrane を 82°C で 30 分間熱処理しこれを用いて 102 気圧 (1500 psig) で多数の無機塩の溶液について逆浸透圧法による溶質の分離を試みた²¹⁾。これらの無機塩はいずれも廃水の中に非常にしばしば見いだされるものである。表4にその結果の一部を示す。陽陰イオンについての分離の順位は次のとおりである。

陽イオンはおおよそ離液順列 (Lyotropic Series) に従っている。

かれらはまた Trickling Filter, 活性汚泥などによる処理を受けた下水を逆浸透圧装置に通し廃水中に含まれる各種無機イオンの分離率を測定したがその結果は表5のようになる。単一溶液にくらべるとこれら廃水中で

表4 水溶液中における無機溶質の逆浸透圧法による分離

溶 質	水の膜透過速度 [gallon/ day·ft ²]	フィード		浄化された水		分離率 [%]
		[ppm]	[pH]	[ppm]	[pH]	
Na ⁺	14.8	10,700	—	1,500	—	86.5
(NaCl)	7.0	105,600	—	21,600	—	83.5
	5.5	1040,600	—	218,000	—	79.0
K ⁺	22.2	5,500	—	0,600	—	90.0
(KCl)	17.6	53,400	—	13,500	—	74.3
	15.5	521,000	—	316,000	—	39.4
NH ₄ ⁺ -N	6.8	10,800	—	0,300	—	97.2
(NH ₄ Cl)	5.2	48,800	—	1,400	—	97.1
	4.5	250,000	—	24,000	—	90.4
Ca ²⁺	11.6	10,800	—	3,900	—	63.0
(CaCl ₂)	11.0	48,800	—	20,000	—	59.0
	9.9	250,000	—	97,200	—	61.1
Mg ²⁺	16.4	11,100	—	4,000	—	63.9
(MgCl ₂)	14.2	54,000	—	21,700	—	60.0
	12.2	102,20	—	39,500	—	61.5
	11.0	266,800	—	102,800	—	61.5
Cd ²⁺	25.8	0,097	—	0,030	—	69.0
(CdCl ₂)	22.3	0,950	—	0,300	—	68.0
	20.8	9,250	—	2,790	—	70.0
Cu ²⁺	14.6	0,960	5.50	0,040	5.61	95.9
(CuCl ₂)	14.0	9,960	5.47	1,390	5.25	86.0
	13.2	100,50	5.20	17,800	5.20	82.3
Fe ²⁺	5.9	0,140	—	0,007	—	95.0
(FeCl ₂)	14.1	1,090	—	0,074	—	93.2
	12.4	9,550	—	0,250	—	97.3
	9.2	93,600	—	1,98	—	97.9
Al ³⁺	11.8	1,260	4.82	0,017	5.31	98.7
(AlCl ₃)	13.0	10,290	4.38	0,510	4.65	95.1
	11.2	150,100	4.08	5,600	3.90	96.2
Mn ²⁺	10.7	1,070	—	0,360	—	66.2
(KMnO ₄)	8.7	10,800	—	3,650	—	66.2
	7.8	106,800	—	47,600	—	55.4
Cr ²⁺	12.3	0,078	—	0,001	—	98.7
(K ₂ Cr ₂ O ₇)	11.1	0,475	—	0,008	—	98.3
	10.5	5,010	—	0,250	—	95.0
	9.7	49,600	—	3,220	—	93.5
Cl ⁻	18.1	12,100	—	1,100	—	90.9
(NaCl)	15.8	109,800	—	18,400	—	83.2
	14.4	1080,000	—	284,000	—	73.9
F ⁻	10.3	0,680	—	0,085	—	87.5
(NaF)	10.8	6,040	—	0,900	—	85.1
	10.5	58,800	—	1,000	—	98.3
NO ₃ ⁻ -N	9.2	0,438	5.60	0,075	6.10	82.9
(NaNO ₃)	9.2	4,430	5.68	0,990	6.12	77.7
	8.3	40,100	—	11,250	—	72.0
NO ₃ ⁻ -N	18.3	2,530	6.00	0,810	6.80	68.0
(NaNO ₃)	18.3	25,600	6.35	8,110	6.27	68.3
	18.4	254,000	5.27	67,900	4.92	73.3
CN ⁻	18.0	0,770	7.60	0,130	5.30	83.1
(NaCN)	17.8	7,550	9.00	1,105	6.50	85.1
	18.2	78,100	10.30	16,390	9.00	79.0
SO ₄ ²⁻	14.9	13,800	5.75	<1.0	6.1	>93.0
(Na ₂ SO ₄)	14.8	154,000	5.75	2.0	6.1	98.0
	14.8	1480,000	5.72	<1.0	6.1	>99.9
B ₂ O ₇ ²⁻ -B	16.2	1,310	8.70	0,820	5.90	37.0
(Na ₂ B ₄ O ₇)	15.8	13,300	9.00	6,600	7.50	50.3
	15.9	132,000	9.10	64,000	8.30	51.0
SiO ₂ ²⁻	22.0	1,800	8.9	0,415	8.9	77.0
(Na ₂ SiO ₂)	23.0	17,000	10.2	1,400	10.2	91.8
	23.3	175,000	11.3	11,460	11.3	93.5
PO ₄ ³⁻	42.5	2,900	7.00	0,350	—	88.0
(Na ₂ HPO ₄)	40.6	29,700	7.50	3,550	—	88.0
	35.8	238,000	7.70	80,000	—	66.0

表 5 逆浸透圧法による無機イオンの分離
(混合溶液および単一溶液)

		分 離 率			
		(1)	(2)	単一溶質 の水溶液	同左、イオン 強度に基づく
アンモニア	N	96	98	97	91
硬 度	CaCO ₃	87	94	—	—
カルシウム	Ca	92	>99	61	61
マグネシウム	Mg	83	90	64	62
ナトリウム	Na	79	91	82	80
カリウム	K	96	95	88	60
鉄	Fe	—	87	95	97
全アルカリ度	CaCO ₃	84	85	—	—
塩 素	Cl	81	89	91	80
弗 素	F	97	93	88	>98
硝酸塩	N	53	—	68	75
亜硝酸塩	N	—	65	83	72
硫酸塩	SO ₄	90	90	93	99
リン酸塩	PO ₄	97	93	88	66
シリカ	SiO ₂	—	81	92	95
ポリリン酸塩	PO ₄	—	95	—	—

(1) Trickling Filter による処理を受けた液

(2) 活性汚泥による処理を受けた液

の陽イオンの分離率は一般に上昇するので無機イオンの大部分は逆浸透圧法でよく取除かれることがわかる。例外は硝酸および亜硝酸イオンでこれはきわめて低い分離率を示す。

次に Cr-51 をクロム酸塩の形で水にとかし逆浸透圧法で分離したときにその分離率は Cr が非放射性の場合と同様 98~99% という高い値を示すことがわかった。放射性は膜の分離率に影響をおよぼさない。

さらに下水の中に通常発見される微生物の分離が試みられ、これらはいずれも膜を全く通過しないことがわかった。

かれらの広汎な実験は非常に興味深い結果を示しているが、表 4 をみると CN^- , $\text{B}_2\text{O}_3^{2-}$, SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} などに対して非常に高い pH 値が記されていて膜がその実験の都度痛められたか、または実験のたびごとに膜をとりかえたことが類推される。したがってこれらの物質についての実験結果には高い信頼性を与えることができない。

Hindin らは二次処理を受けた下水中にしばしば見いだされる有機物の単一溶液または単純な混合溶液を作ってその逆浸透圧法による分離を試みた^{8,22)}。実験条件は無機物の分離の場合と等しい。分析にはガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、スペクトロフォトメトリーなどを用いて有機物の非常に低い濃度において実験を進めている。実験結果の一部を表 6 に示す。この結果に基づいて Hindin らは有機物の逆浸透圧法による分離度を次の 3 つの条件によって分類した。(1) 有機物が水中で真の溶液になっているかまたは多数の分子の凝集の結果分散状態になっているか。(2) 有機物の単一溶液と思われるものも実は複数個の化学種 (たとえば分子

とイオン) から成り立っているのではないか。(3) それらの化学種の揮発性はどうか。たとえば表 6 中洗剤、石ケン、モーターオイル、タンニン、DDT、TDE、たんばく質、セルローズ、デンプン、フミン酸などはコロイド、凝集物、ミセル、高分子などの形で水中に存在している。これらの有機物はいずれも 80~90% の分離率で逆浸透圧法による分離を受ける。次にリンディン、BHC などの殺虫剤は水中では分子状態で存在し各分子の揮発度はきわめて低い、そのような場合の分離率は 50~80% となる。

また分子の揮発度が水よりも高いパラクロロニトロベンゼン、低分子のエステルなどにおいては 14~40% の分離率が得られている。最後に有機酸においては水中でイオンと分子の 2 種の化学種の存在が考えられ、そのような場合の分離率は揮発性の低い単分子種、リンディン、BHC などと同程度になる。Hindin らのこの研究は今のところもっとも広汎な有機物を網羅したものであるが、水の透過速度の欄からわかるように種々の異なる膜を用いているので異なる有機物の分離率の比較は困難と思われる。

Ironside および Sourirajan は 512ppm のアルキルベンゼンスルフォネートおよび 370ppm のジオクチルスルフォンはく酸ナトリウム塩について 99% 以上の分離度を報告している²⁴⁾。また Sourirajan および Sirianni はポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤に対して Schleicher and Schuell 膜を用いて 69~97% の分離率、実験室で製造した膜を用いて 90~99% の分離率を得ている⁵⁰⁾。

Hauk および Sourirajan はパッチ式逆浸透圧装置および CA-NRC-18 Film を用いて 200~1,000psig で硬水および種々の廃水の逆浸透圧法による処理を行なった。常法によって半透膜の特性値として A および $D_{AM}/K\delta$ をデータとしてかかっている。CaCO₃ 300~800ppm を含む硬水を 68 気圧 (1,000psig) で処理、90% の回収率で CaCO₃ 含有率 2ppm の軟水を得た。平均膜透過速度は 38gallon/ft²·day であった。得られた水をもう一度逆浸透圧処理にかけ濃度 0.1~0.25ppm の超純水 (Ultra Pure Water) を得ている。同報告はさらに逆浸透圧法のメッキ廃水、1 次処理後の下水に対する応用の可能性を示唆している¹⁹⁾。

海水淡水化にくらべて廃水処理の場合は溶質の濃度がきわめて低く、したがってその浸透圧も比較的低い。たとえば海水の浸透圧 375psia にくらべて二次処理後の下水のそれはわずかに 5~30psia である。このことは廃水処理に要する逆浸透圧法の操作圧が海水淡水化にくらべてはるかに小さくてよいことを示している。

Kunst および Sourirajan は²⁷⁻³⁰⁾ 最近低圧下に大きな分離率と膜透過速度を与える新しいセルローズアセター

表 6 逆浸透圧法による有機溶質の分離

溶 質	水の膜透過速度 [gallon/day·ft ²]	フ ィ ード		浄化された水		分 離 率 [%]
		amt/l	pH	amt/l	pH	
アルキルベンゼン スルフォネート (ABS)	16	1.06mg	—	0.06mg	—	94.0
	14	5.30 "	—	0.52 "	—	90.0
	18	10.60 "	—	1.94 "	—	82.0
直鎖アルキル ベンゼンスルフォ ネート (LAS)	19	0.935 "	1.2	0.120 "	7.4	97.2
	18	9.600 "	5.0	0.095 "	5.6	99.1
	18	10.100 "	5.0	0.073 "	5.8	99.3
オレイン酸ナトリウム	7	38.800 "	—	0.004 "	—	99.9
ステアリン酸 ナトリウム	10	40.000 "	—	0.005 "	—	99.9
ラウリン酸 ナトリウム	10	25.000 "	—	<0.005 "	—	>99.9
モーターオイル (SAE-2D)	18	10.000 "	—	<0.06 "	—	>99.7
	19	10.000 "	—	<0.06 "	—	>99.7
	12	1.110 "	4.7	0.100 "	5.80	90.0
タンニン酸	11	11.100 "	4.6	0.880 "	7.30	92.1
	11	56.000 "	3.9	2.880 "	5.10	94.9
	18	50 ng*	—	8.0 ng	—	84.0
リンディン	16	500 "	—	133 "	—	73.4
	20	910 "	—	<3 "	—	>97.3
	19	5940 "	—	<3 "	—	>99.5
PP'-DDT	17	7000 "	—	14 "	—	99.5
	15	23 μg	—	<0.006 μg	—	>99.9
	15	69 "	—	<0.006 "	—	>99.9
テクニカル TDE	14	532 "	—	<0.006 "	—	>99.9
BHC	14	638 "	—	306 "	—	52
カゼイン	18	100mg	6.6	<1.0mg	6.4	>99
	17	1000 "	7.8	1.6 "	7.1	99
	17	100 "	4.5	<2.0 "	6.0	>98
ベプトン	17	1000 "	4.0	<2.0 "	6.1	>99
	24	8.4 "	—	3.3 "	—	61
	25	47.0 "	—	14.6 "	—	69
可 溶 性 デンプン	15	1.18 "	—	<0.3 "	—	>74
	16	8.30 "	—	<0.3 "	—	>91
	13	12.80 "	—	<0.3 "	—	>97
テクニカル フミン酸	11	1000 units**	6.5	<5 units	6.4	>99
	12	2000 "	6.5	<5 "	6.3	>99
	9	11000 "	9.2	<5 "	6.5	>99
パラクロロ-	12	22000 "	9.9	<5 "	6.4	>99
	9	95 μg	5.5	69 μg	5.9	27.3
	9	98 "	5.3	72 "	5.9	26.5
ニトロベンゼン	10	80mg	5.4	69mg	5.4	14
メチルフォルメート	9	93 "	5.5	69 "	5.2	44
メチルアセテート	6	9.4 μg	—	<0.02 μg	—	>99.7
2,4-D-イソプロピル-	5	59.4 "	—	0.11 "	—	99.8
エステル	12	97.2 "	—	4.30 "	—	95.6
アセトン	9	673.0 "	—	102.00 "	—	84.6
	9	90mg	5.3	69mg	5.9	47

* ng: nanogram (10⁻⁹mg)

** color units

ト膜の開発に成功した。その後この膜を用いてメッキ廃水²⁰⁾、リン酸塩・含窒素 nutrients 溶液²³⁾、有機化合物の溶液²⁴⁾、合成下水¹⁷⁾などの逆浸透圧処理が試みられているのでそのようすをここに記してみたい。

逆浸透膜製造においてキャスト液温度と製膜温度は通常同一に保たれている。Kunst および Sourirajan はこれらの温度を異にしさらに製膜中、膜周辺のアセトン蒸気圧を変化させることによって新しい分離率、膜透過速度においてより優れたセルローズアセテート膜を開発し

Batch 301 と名付けた²⁷⁾。Kunst らによるとキャスト液温度が高く製膜中のアセトン蒸発速度がキャスト液組成および温度に対応したある最適の値をとると性能のよい半透膜を得ることができるという。アセトン蒸発速度は製膜時の膜周辺の温度およびアセトン蒸気圧の変化によって調節される。この製膜条件検索の基礎には Kesting らの phase separation²⁵⁾の考え方が横たわっている。

図 2 に種々のキャスト液温度およびキャスト雰囲気温度、キャスト雰囲気のアセトン蒸気圧と平衡状態にある

図2 キャスト液温度および製膜条件の膜性能に及ぼす影響

表7 異なる製膜条件下におけるアセトン蒸発速度恒数^{a)}と膜透過速度

膜番号	製膜条件			アセトン蒸発速度恒数 ^{a)} [min ⁻¹]	90%分離率における水の膜透過速度 ^{b)} [gallons/day·ft ²]
	キャスト液温度 [°C]	キャスト雰囲気温度 [°C]	キャスト雰囲気と平衡にあるアセトン水溶液濃度重量%		
1	-10	-10	0	0.030	9.3
2	-10	-10	30	0.030	9.3
3	-10	0	0	0.051	9.3
4	0	0	30	0.048	12.3
5	0	24	0	0.145	17.6
6	0	24	30	0.121	19.4
7	0	24	80	0.104	21.0

a) キャスト液組成: アセトン 68.0%, セルロースアセテート (アセチル含量 39.8%) 17.0% 過塩素酸マグネシウム 1.5%, 水 13.5%

b) 蒸発速度恒数, k は次のように定義される

$$W_1 - W_\infty = (W_0 - W_\infty)e^{-kt}$$

ここに W_0 は蒸発時間 0 における膜重量

W_1 は " " "

W_∞ は " " "

c) フィード液濃度: 3500 ppm NaCl-H₂O, 操作圧 250 psig, 高圧側の物質移動係数 45×10^{-4} cm/sec

アセトン水溶液濃度の分離率, 膜透過速度に及ぼす影響を示す。表7には図2にあらわれたキャスト液温度と製膜条件に対応するアセトン蒸発速度恒数を示すが, 図2および表7からあきらかなように, キャスト液温度0°C, 製膜時のアセトン蒸発速度恒数 0.104 min^{-1} が最良の逆浸透膜を与える組合せである。なお表および図中6番目の膜はキャスト雰囲気温度24°C, キャスト雰囲気のアセトン蒸気圧はアセトン30重量%水溶液と平衡である

が, この製膜条件にはアセトン蒸発速度恒数 0.121 min^{-1} が対応している。かれらはこの膜を Batch 301 とよんだ。ところでこれと全く同じアセトン蒸発速度恒数はキャスト雰囲気温度18°C アセトン蒸気圧0気圧においても得られるが, この製膜条件によって製造される逆浸透膜は Batch 301 と全く同じ分離率および膜透過速度を示すことがわかった。つまり与えられたキャスト液組成および温度に対してはアセトン蒸発速度恒数が膜の性能を一義的に決定している²⁹⁾。

Kunst および Sourirajan はさらに Batch 301 と同じキャスト液温度および製膜条件 (製膜中の膜雰囲気温度およびアセトン蒸気圧) 下にキャスト液組成にわずかな変化を与えて Batch 316 を得た。この膜も Batch 301 と同様に特に低圧において分離能力および膜透過速度において優れているのでこの膜の開発後は廃水処理関係の実験にはもっぱら Batch 316 を用いている。表8に Batch 316 のキャスト液組成およびキャスト条件を示す³⁰⁾。

Sourirajan および Govindin³¹⁾, Manjikian, Loeb および McCatchan³²⁾ によって報告されたこれまでもっともよいとされている逆浸透膜を Batch 18 および Batch 47 と呼びこれらと新しい膜 Batch 301, Batch 316 の性能を比較すると次のようになる。たとえば 250 psig の圧力下で 3,500 ppm の食塩を 90% 分離するときの膜透過速度は Batch 18, 47, 301 および 316 についてそれぞれ 9.7, 10.8, 19.3, 21.5 gallons/day·ft² である。これによって Batch 301 および 316 が従来の膜の約2倍の透過速度を持つことがわかる。

鍍金工場から出る廃水中には多くの回収可能な金属イオンが含まれていて、それらは一般に強度の毒性を有する。一方鍍金工場で用いられる洗浄水の量はきわめて多く、その処理は重要な意味を持っている。Hauk および Sourirajan は特にニッケル鍍金溶液を例としてとりあげ、Batch 316 膜を用いてその処理を試みた¹⁰⁾。逆浸透圧装置には Flow および Batch の両タイプを用い、膜の特性を生かして操作圧は 300psig 以下で実験を行なった。ニッケル鍍金廃水の pH は通常 4~6 である。実験結果を図 3 に示す。膜 5, 6, 9, 11, 7, 12 はそれぞれ 75, 75, 68, 74, 72 および 65°C の熱処理を受けたもので膜の特性値 $D_{AM}/K\delta$ は 3.0~11.20 cm/sec にわたっているが図中に与えられた条件 (操作圧 300psig, 流量 400cc/min, フィード液中の Ni 濃度 100~12,000psig) ではどの膜も 99.5% 以上の分離率を示している。低温で処理された膜 12 では 100ppm の低濃度で実に 36gallon/day·ft², 12,000ppm の高濃度でも約 20gallon/day·ft² の膜透過速度を示す。Hauk および Sourirajan はさらに 1,000ppm の Ni をふくむ鍍金廃水の処理を上述の膜を用い同じ実験条件で行なった。45 日にわたる長時間運転の後に膜透過速度は膜 5, 6, 9, 11, 7, 12 について運転開始時の 91.0, 90.0, 88.5, 84.8, 87.5, 81.7% に低下した。

洗剤中に大量に含まれる縮合リン酸は家庭の台所・風呂場などから下水を通して下水処理場に送られそこで十分に分離されることなく河川に放流される。これがしだいに河川、湖、河口などのリン酸濃度を増し藻類の異常な繁殖を誘発した。これら藻類の増大は水の COD (化学的酸素要求量) を低下させ、また自らは分解して水に好ましからざる色、臭いなどを与える。いわゆる Entrophication である。これを取除くには現在用いられているリン酸系洗剤の使用をやめさらに下水処理場に流入するリン酸の 80% を除去せねばならぬという。これによって現在活性汚泥による二次処理後のリン酸濃度 10ppm は 0.6ppm まで減少する。

Matsuura および Sourirajan は Batch 316 膜を用いて 250psig の低圧下でオルソー、ピロー、トリポリー、ヘキサメタリン酸、さらに有機のリン酸の分離を試みた。

フィード液には 30~2,000ppm の単一または混合溶液を用いて無機リン酸の 98.5% 以上が分離できることをしめた。75°C で熱処理を受けた特性値 $D_{AM}/K\delta$, 13.2 の膜を用いるならば上述の分離率で 32gallon/day·ft² の膜透過速度を得ることができる。有機リン酸の分離は悪く上述の膜による分離率はわずか 72% である¹¹⁾。

有機カルボンおよびその金属塩は各種の工業廃水および 2 次処理後の下水中にしばしば見いだされ、水質汚濁の重要な原因となる物質である。この逆浸透圧法による分離については従来多くの実験がなされているが、一例

表 8 Batch 316 膜のキャスト液組成および製膜条件

キャスト液組成、重量%	
セルローズアセテート (イーストマン 398-3)	17
アセトン	69.2
過塩素酸マグネシウム	1.45
水	12.35
キャスト液温度: 0°C	
キャスト雰囲気温度: 23-24°C	
キャスト雰囲気: 30 重量% のアセトン水溶液と平衡のアセトン蒸気圧	
溶媒蒸発時間: 6 分	
水水中の膜浸漬時間: > 1 時間	
公称の膜厚み: 0.005 inch

図 3 希釈したニッケル鍍金廃水におけるニッケル濃度の膜性能に及ぼす影響

として酢酸を上げると面白いことに有機酸の形では分離率がきわめて低くナトリウム塩にすると分離率はむしろ NaCl より高いくらいになる¹²⁾。カルボン酸は膜を構成しているセルローズアセテートと類似の構造を持つ物質でしかも強力な水素結合を作り得る水素原子を末端にそなえているので、膜の透過はきわめて容易であることがわかる。一方その金属塩はイオンに解離しているので電荷をもったイオンと膜との反発で膜の透過が困難になることが想像される。

それでは解離度の高いカルボン酸は(塩ではなくて)塩と同様の高い分離率を示すであろうか? この間に解答を与えるために Matsuura および Sourirajan は安息香酸の芳香環に置換基を加え酸の解離恒数を変化させることおよび酸の濃度の変化によってその解離度を種々変化させ

図4 芳香族カルボン酸における分離率とイオン化率の関係

それらの酸の逆浸透圧法による分離を試みた。結果は図4のようでカルボン酸の解離度と分離率の間には一義的な関係の成立することがわかる。未解離の酸および解離した酸の陰イオンの分離率をそれぞれ一定と考え、未解離の酸分子と解離後の陰イオンの複合形（カルボン酸分子と解離したカルボン酸陰イオンの間に相互の索引力がはたらきイオンと膜の反発が弱められるからと考えられる³⁴⁾）

Hamoda および Sourirajan は合成下水についてBatch 316を用いた逆浸透圧法による処理を250~300 psigの低圧下で試み、洗剤、タンパク質、炭水化物などについてそれぞれ高い分離率を得ることができることを示した¹⁷⁾。

さて以下には逆浸透圧法による汚水処理のユニークな研究例を若干あげることとする。

前述のように宇宙船内での人体から排せつされる尿の処理においてまたは家庭からの廃水処理について逆浸透圧法は尿素を分離しにくいことが大きな欠点となっている³⁵⁾。Melpar Inc. の J. H. Fossum は種々の無機および有機物と尿素とのアダクトを作り、電荷をもたせるかあるいは溶質のサイズを増加することによって尿素分離率の増大をはかりとした¹⁵⁾。彼は0.25Nの尿素溶液を尿または食塩との混合溶液の形でフィードとして用いこれに4g/lのAgNO₃, CrCl₃, FeCl₃, MgCl₂, FeSO₄などを加えてセルローズアセテート膜により1,000 psigの圧力下で尿素の分離を試みた。分離率は平均35%であって添加物を用いないときと比較してほとんど増加を示さなかった。彼はまたテトラヒドロナフタリン、酒石

酸、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド、蓚酸、フォルムアルデヒド、*p*-ベンゾキノン、1,2-ナフトキノン、酢酸などの有機物を加えて同様の試みをしたが結果は蓚酸添加のときにわずかな分離率の増加をみただけであった。

分離率の悪い有機物に添加物を加えてその増加を期待する試みはたとえばフェノールについてFeCl₃を加えるなどのことがIronsideによって行なわれているが、いずれもうまくいかないようである²³⁾。

Cole および Genettelli は du Pont 社の Hollow Fiber (中空ファイバー) の膜を用い水中に溶存するCO₂、空気などのガスまたは揮発性物質の分離を試みた¹²⁾。かれらの実験によるとデクロン、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの中空ファイバー中ではポリプロピレンが最良で7.7 ft³の容積によって1,000 gallon/dayのフィード液流量を与えるとき250 ppmのCaCO₃を99%まで脱炭酸することができる。同じ中空ファイバーを用いての脱酸素は溶存酸素の96%におよぶ。なおこの中空ファイバーは脱アンモニアおよび工業廃水中の揮発性有機溶媒、特に低分子量の炭化水素の分離に適するのではないと思われる。

さらに最近のニュースではMonsant社がセルローズアセテート中空ファイバーを用いて二次処理後下水の処理を試みていると伝えられる³⁾。セルローズアセテート中空ファイバーの製法については文献(41)に詳しい説明がある。

結 語

逆浸透圧法の種々の廃水処理に対する利用法を概括した。ここに十分に語り尽すことはできなかったが、筆者の短い研究の経験では化学工学者のこの分野に果たす役割はきわめて大きいと思う。膜による分離も本質的には他の分離技術と同じで平衡論と移動速度論の重ね合わせでありわれわれの持っているそれらの知識は常に用いることが可能だからである。しかしそれと共に重要視されなくてはならないのは逆浸透圧法による廃水処理を効率よく行なうにあたって要請されるのは他の分野の専門家とのよき協力ということである。それには高分子化学、分析化学、衛生工学、細菌学など自然科学の各分野の専門家がそれぞれの特色を生かして参加することができるであろう。

この比較的新しい技術がわれわれの前に大きく立ちほだかる水質汚濁の問題の解決に有効に用いられることを願ってやまない。

【謝辞】 この解説を書くにあたって多くの材料を提供されたDr. S. Sourirajan, 執筆を示唆された大矢晴彦博士および

引用文献

- 1) Ammerlaan, A.C.F., and A.J. Wiley: *Chem. Eng. Prog. Sym. Ser.*, No.97, 85, 148 (1969)
- 2) Baum, B., S. Margosiak and W. Holley at Reference (48)
- 3) Bennett, P.J., S.S. Narayarian and E. Hindin: Proceeding 23rd Industrial Waste Conference, Purdue Univ., Ext. Ser. 53, 1000 (1969)
- 4) Bray, D.T., U. Merten and M. Augustus: "Reverse Osmosis for Water Reclamation", *Gulf General Atomic Rept.*, NO. GA-63, 37 (1965)
- 5) Bregman, J.L.: *Env. Science and Technology*, 4, 296(1970)
- 6) Ontario Research Foundation Report #WR-70-04: "Domestic Water Reuse" for Central Mortgage and Housing Corporation
- 7) Channabassappa, K.C.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, No. 97, 85, 140 (1969)
- 8) *Chem. Eng.*, 50, Aug. 10 (1970)
- 9) *Chem. Eng.*, 51, Nov. 16 (1970)
- 10) *Chem. Eng. News*, 48, June 29, 42 (1970)
- 11) Cohen, M.E., B.M. Riggleman and P.D. Drechel at Ref. (54), page 47
- 12) Cole, C.A., and E.J. Genetelli: *Env. Science and Technology*, 4, 514 (1970)
- 13) Dlouhy, P.E., G.L. Shell and D.A. Dahlstrom: "Physical, Chemical and Biological Treatment of Industrial Waste" 19th Canadian Chemical Engineering Conference, Edmonton, Oct. 19-22, 1969
- 14) Eliassen, R., and G. Tchobanoglous: *Chem. Eng.*, 96, Oct. 14 (1968)
- 15) Fossum, J.H.: "Water Reclamation by Reverse Osmosis", American Medical Research Laboratory Report, AMRL-TR-68-190 (1969)
- 16) Gouveia, A. and K.A.H. Hooton: *Chem. Eng. Prog. Sym. Ser.*, No.90, 84, 280 (1968)
- 17) Hamoda, M. and S. Sourirajan, Unpublished Data
- 18) Hardwick, W.H.: *Chemistry and Industry*, 9, 297 (1970)
- 19) Hawk, A.R. and S. Sourirajan: *Env. Science and Technology*, 3, 1269 (1969)
- 20) Hawk, A.R. and S. Sourirajan: "Treatment of Dilute Nickel Solutions by Reverse Osmosis at Low Pressures Using Improved Porous Cellulose Acetate Membranes", submitted to *Env. Science and Technology*
- 21) Hindin, E. and P.J. Bennett: *Water and Sewage Works*, 116, 66 (1969)
- 22) Hindin, E., P.J. Bennett and S.S. Narayarian: *Water and Sewage Works*, 116, 466 (1969)
- 23) Ironside, R.: private communication
- 24) Ironside, R. and S. Sourirajan: *Water Research*, 1, 179 (1967)
- 25) Kesting, R.E., M.K. Baush and A.L. Vincent: *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1873 (1965)
- 26) Kimura, S., S. Sourirajan: *A. J. Ch. E. J.*, 13, 497 (1967)
- 27) Kunst, B. and S. Sourirajan: *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 723 (1970)
- 28) Kunst, B. and S. Sourirajan: *Desalination*, 8, 139 (1970)
- 29) Kunst, B. and S. Sourirajan: "Evaporation Rate and Equilibrium Phase Separation Data in Relation to Casting Conditions and Performance of Porous Cellulose Acetate Reverse Osmosis Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, (1970) in press
- 30) Kunst, B., S. Sourirajan: "Performance of Some Porous Cellulose Acetate Membranes for Reverse Osmosis Desalination", Proc. 3rd International Symp. on Fresh Water from the Sea, Dubronik, 14-16 Sept. (1970)
- 31) Manjikian S. at Ref. (48)
- 32) Manjikian S., S. Loeb and J.W. McCutchan: Proceedings of the First International Symposium on Water Desalination, Oct. 3-9, 1965, Vol. 2, U.S. Dept. of Interior, Office of Saline Water, Washington D.C., 1967, page 159-173
- 33) Matsuura, T. and S. Sourirajan: "Reverse Osmosis Treatment of Aqueous Solutions Containing Low Concentrations of Phosphates, Nitrogen Compounds and Other Pollutants Using Porous Cellulose Acetate Membranes, submitted to *Env. Science and Technology*
- 34) Matsuura, T. and S. Sourirajan: unpublished data
- 35) McDonough, F.E.: *Food Tech.*, 40 (3), 125 (1968)
- 36) Ohya, H. and S. Sourirajan: *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, 8, 131 (1969)
- 37) OSW Conversion Report 1969-1970, page 92
- 38) OSW Conversion Report 1969-1970, page 96
- 39) OSW Conversion Report 1969-1970, page 93
- 40) OSW Research and Development Progress Report No.430, 1969
- 41) OSW Research and Development Progress Report No.518, 1970
- 42) Peterson, W.S.: private communication
- 43) Podall, H.E.: AIChE Meeting, San Juan, P.R., May 1970
- 44) Riley, R.L., H.K. Lonsdale, C.R. Lyons and U. Merten at Ref. (48)
- 45) Rozelle, L.T., J.E. Cadotte and D.J. McClure at Ref. (54) page 61
- 46) Rudek, F.P.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, No.78, 83, 210 (1967)
- 47) Saltonstall, C.W. and P.A. Canton, OSW Conversion Report 1969-70, page 91 and 95
- 48) Second Reverse Osmosis Symposium of the OSW, Miami, Fla., April 20-25, 1969
- 49) Sourirajan, S.: "Reverse Osmosis", Logos Press, London Academic Press, New York, 1970
- 50) Sourirajan, S. and A.F. Sirianni: *Ind. Eng. Chem. Product Research and Development*, 5, 30 (1966)
- 51) Sourirajan, S. and T.S. Govindin: Proceedings of the First International Symposium on Water Desalination, Oct. 3-9, 1965, Vol. 1, U.S. Dept. of Interior, Office of Saline Water, Washington D.C., 1967 page 251-274
- 52) Stannett, V.T. and H.B. Hopfenberg: OSW Conversion Report 1969-70, page 98-101
- 53) Sudak, R.G. and I. Nusbaum: *Gulf General Atomic Rept.* No. GA-8515 (1968)
- 54) Turbak, A.: editor "Membranes from Cellulose and Cellulose Derivatives" 157th National Meeting, American Chemical Society, Cellulose, Wood, and Fiber Chemistry Division, April 16-17, 1969, Wiley-Interscience Applied Polymer Symposium No.13, New York, 1970
- 55) Weissman, B.J., C.V. Smith Jr. and R.W. Okey: *Chem. Eng. Prog. Sym. Ser.*, No.90, 84, 285 (1968)
- 56) Wiley, A.J., A.C.F. Ammerlaan and G.A. Dubey: *Tappi*, 50, 455 (1967)