RO/NF 膜の現状と課題

植村忠廣*・谷口雅英

東レ (株) 水処理技術開発センター
〒520-0842 滋賀県大津市園山3-3-3

Present State and Prospective of Reverse Osmosis and Nano-Filtration Membranes

Tadahiro Uemura * and Masahide Taniguchi

Water Treatment Technology Center, Toray Industries, Inc.
3-3, Sonoyama 3-chome, Otsu, Shiga 520-0842, Japan

The water shortage and pollution have been in serious situation in the world, especially in Asia and Africa, and will be more serious in USA, China and EU in the near future. In order to solve such water problems, reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) membranes have been developed and applied for the production of safe water. RO membranes were developed in 1960's for seawater desalination, and improved for the higher performance and the lower cost, which realized large number of RO desalination plants to produce drinking water such as in the Middle East, Caribbean Islands, and the Mediterranean. In addition, the new RO membranes with low fouling properties were developed recently, and have been applied to the wastewater reclamation plants. On the other hand, NF membranes have been used for softening the hard water and for removing the toxic materials such as organic solvent and agricultural chemicals in the environment. The RO and NF membranes are expected to improve for the higher performance such as selectivity, water permeability and durability, which enables the lower cost water treatment, and it will be achieved by the advanced polymer science and processing technologies.

Key words : membrane / reverse osmosis / nanofiltration / seawater desalination / reclamation

1. はじめに

世界的な水不足と水源水質の悪化は、アジア・アフリカを中心にますます深刻化している。世界65億人のうち、約11億人が生活用水に困り、約24億人が衛生的な下水処理設備に問題がある状況にあり、さらに、Fig. 1に示すように2025年には米国、中国、欧州全域にまで水不足が拡大すると予測されている。地球は水の惑星であるが、人間が利用できる水は非常に限られており、その中で、持続可能な水源を確

保する目的で、河川水や地下水に加え、海水や下廃水を水源として利用する動きが進められている。海水から淡水を製造する技術は蒸発法を中心として中東で推進されてきたが、逆浸透 (RO) 膜の技術進歩によって、20世紀終わりから、カリブ諸国、地中海沿岸域に加え、これまで適用が困難とされてきた中東においても分離膜による海水淡水化が急速に導入され、また、低コスト高水質を目指した技術開発が推進されている。一方、近年は下廃水を再度処理して産業用水や間接飲用水として利用する技術が確立され、シンガポールのNEWATERなどアジア諸国をはじめとした世界各国でRO膜を適用した下廃水再利用システムの導入が始まっている。さらに、これまで主な取水源であった河川水や地下水においても、

Fig. 1 Water shortage presumed in 2025.

Fig. 2 Cross-sectional image of RO/NF composite membrane.

環境汚染による水質悪化が問題となっており、低エネルギーで水を浄化するために、RO膜よりも低圧で環境汚染物質を除去可能なナノろ過（NF）膜も広く適用されるようになってきている。

以下、RO膜とNF膜に関する技術動向と課題について述べる。

2. RO膜の技術動向

2.1 RO膜の特徴

逆浸透（RO）法とは、膜を介して濃厚溶液と希薄溶液を接触させたときに生じる浸透圧以上の圧力を濃厚溶液側にかけて、濃厚溶液から純水を取り出す技術であり、1960年代の海水淡水化用酢酸セルロース膜にその端を発する。その後、世界各国でRO膜の素材研究開発が進められ、酢酸セルロース系とポリア

Fig. 3 SEM image of functional layer of composite RO membrane.

Fig. 4 Spiral wound type RO/NF element and module.

ミド系に収斂した。ポリアミドでは、Fig. 2に示すように架橋芳香族ポリアミドを薄膜化し、ポリスルホンの多孔質支持膜とポリエステル不織布の三層構造の平膜とすることによって塩排除率と透水性能が大幅に向上した。RO膜の機能を発現する分離機能層は、界面重縮合反応で形成され、Fig. 3に示すような数百nmのひだ構造を有している。このような三層構造を有するRO膜は、Fig. 4に示すような流路材と膜を交互に巻回したスパイラル型のエレメントにし、それを数本直列して耐圧容器に装填したモジュールとして使用に供される。このスパイラル型のエレメントが世界のRO膜の標準仕様となりつつある。

2.2 海水淡水化

RO膜は国内では超純水・純水製造に広く使用されてきたが、近年では、1996年には沖縄（4万 m³/日）

Fig. 5 Trend of water production cost in seawater desalination plants.

が稼働開始し、順調に運転されている¹⁾のをはじめ、2005年には、福岡(5万 m³/日)が建設、稼働にいたっている²⁾。世界的には、かん水・海水淡水化を中心として市場が拡大し、中東、北米、中米、欧州を中心に多数の10万 m³/日以上のかん水・海水淡水化プラントが建設、稼働し始めている³⁾。今後、中国、アジア地域も含め益々大規模化が進むと見られている。

この背景には、RO膜による造水コストが急激に低下してきたことがある。これは、RO膜の性能向上が進められると共にRO膜の製造コストも低減されたためであり、Fig. 5のようにRO膜を用いた海水淡水化コストは著しく低減してきていた⁴⁾。しかし、2003年以降は、資材や原油の高騰によって造水コストが上昇する傾向にあり、さらなる造水コストの低減技術開発と水質の向上が求められている^{5,6)}。現在、従来の8インチサイズのRO膜エレメントを16インチに大型化してコストを低減したり⁷⁾、カリフォルニアのADC(The Affordable Desalination Collaboration)⁸⁾のように前処理技術、高性能ROの適用、高効率エネルギー回収を適用した省エネ海水淡水化プロセスへの取り組みが積極的に推進されている。

水質面では、近年、生体への悪影響が指摘されている特定物質の除去が求められるようになっており、海水淡水化では、海水中に4~7 mg/l含有されるホウ素の除去(WHO飲料水ガイドライン0.5 mg/L以下)が要求されるケースが急増しており、国によっては非常に厳しく要求される場合もある。ところが、ホウ素(ホウ酸)は分子直径が約0.4 nmと小さく、さらに中性領域では非解離状態で存在するため、RO膜でも除去が難しいとされ、せいぜい95%以下の除去性能しか得られていないのが現状である。現在、

Fig. 6 Relationship between boron rejection and pore size measured with PALS.

ホウ素濃度の要求が高い場合は、透過水を再度RO処理する二段プロセスが適用されているのが一般的である。したがって、近年は、ホウ素を効率的に除去するRO膜の開発が世界的に推進されているが、ホウ素はRO膜を形成するポリマーに存在するサブnm程度の分子鎖間隙を透過すると考えられており、その細孔は高分解能電子顕微鏡を用いても観察することはできないため、その阻止性能を制御することはもちろん、膜の特性を分析評価することも容易でなかった。そこで、ホウ素を効率的に除去するRO膜を開発することを目的とし、RO膜のポリアミド分子鎖間隙を直接測定するために、陽電子寿命測定法(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS)というサブナノレベルの非破壊分析技術や分子動力

Fig. 7 Results of membrane biofouling (MBP) assay.

学 (Molecular Dynamics, MD) シミュレーションによる解析の適用が試みられ, Fig. 6に示すようにRO膜の空隙の大きさとホウ素除去率との間に相関関係があることを明らかにすることに成功した. この分析技術によって得られた知見を元にした分子設計によってホウ素除去性能が95%を超える海水淡水化用RO膜が開発されるに至っている⁹⁾.

2.3 下廃水再利用

最近では, 海水淡水化に続く持続可能な水源確保手段として, 下廃水再利用が注目されている. 通常の下水処理施設では有機物を微生物で分解 (活性汚泥処理) した後, 沈殿池で汚泥を沈降分離し, その上澄み (清澄水) を放流しているが, この放流水をRO膜に通して, 溶解性塩類や低分子量有機物, さらに硝酸イオンなどを除去し, 回収再利用するものであり, 水不足地域, とくにアメリカ, オーストラリア, 中東, シンガポールなどといった深刻な水不足を抱える地域では, 海水淡水化に加えて, RO膜を適用した大規模な下水再利用が推進されている. しかしながら, 下水処理再利用プラントで従来のRO膜を用いると, 下水処理水に含まれる様々な有機物によるケミカルファウリング (化学的な汚れ) や, 微生物由来のバイオフィファウリングが起これ, 透水性能が低下するという問題が生じやすい. この問題を解決するために, RO膜の表面荷電を制御したり, RO膜の表面を親水性ポリマーで修飾したり平滑性を向上させることによって, 微生物や有機物の付着を抑制する技術が生み出されている. Fig. 7には表面修飾によって表面特性を改善した低ファウリングRO膜の微生物付着特性比較を示すが, 異なる性状を有する2種類の微生物の付着が著しく抑制されていることが分かる.

このような, 低ファウリング特性を有するRO膜が世界最大のクウェート/スレビア (生産水量32万m³/日) をはじめとする数多くの下廃水再利用プラントで採用され稼働している.

3. NF膜の技術動向

3.1 NF膜の特徴

1996年のIUPACによる定義では, NF膜は, 「圧力によって2 nmよりも小さな物質を分離する膜」とされ, かつてはルースRO膜と呼ばれたこともあるROよりも分離可能なサイズが大きな膜である. RO膜と同様に逆浸透と同様のメカニズムによる分離を行う膜であるが, 高い透過流束を有するとともに, 細孔による分離機能に加え, 膜表面に正もしくは負の荷電を積極的に付加した静電分離効果を有するものが多い. ただし, 水処理で分離対象となる物質は負に荷電しているものが多く, 一般的には負荷電のNF膜が適用される. これらの特性を制御することによって, 様々なサイズと荷電特性を有する多様なNF膜が開発されてきている. とくに, 膜荷電を積極的に付与したものは, 1価イオンを阻止せずに2価イオンを阻止することが可能となるが, 溶解しているイオンや有機物の種類によって大きく分離性能が変化するため, プロセス設計に注意が必要な膜である.

3.2 NF膜の適用領域

水処理においては, 多価イオンや農薬を選択的に除去し, イオン半径の小さな1価イオンを透過させる選択的除去性を利用して, (I) 脱塩硬度処理, (II) 上水高度処理, (III) 石油二次回収, (IV) 海淡前処理, といった様々な用途で普及が進められている.

Fig. 8には, NF膜の除去対象と適したNF膜の例を

用途	目的	主な市場	無機塩				NOM、農薬類 ヒ素
			NaCl	MgSO ₄	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	
脱塩硬度処理	脱塩 硬度除去	米	ゾーン I SU-620 NF270 ESNA1-LF2				ゾーン II NF90, NF200
上水高度処理	有害物 除去	米、欧					
石油二次回収	硫酸イオン 除去	米、欧				ゾーン III SR90	
海淡前処理	スケール 防止	中東				ゾーン IV SR90	

Fig. 8 Markets and separation targets of NF membranes.

Fig. 9 Seawater desalination system utilizing NF membranes as pretreatment.

示す。ゾーン I, II は、欧米を中心とした地下水や河川水からの飲料水製造への適用である。近年では環境悪化によって河川水や地下水に有機溶剤や農薬等の毒物が含有していることが問題となっており、これらを除去可能な NF 膜の適用が急速に進められている。RO 膜に比べると未だ市場は小さいものの、年 10% 以上で市場が拡大し、大型浄水プラントの建設も進められている。

ゾーン III は、事例はそれほど多くはないが、油田への注入海水中の硫酸イオンを除去することによってスケール生成を防止する目的に適用されている¹⁰⁾。

ゾーン IV は、中東を中心に MSF や RO の前処理として、Fig. 9 に示すように、海水中的の多価イオンを NF 膜で除去して MSF や RO におけるスケール析出を防止し、回収率を上げるというもの¹¹⁾であり、本格的な実用化には至っていないが、今後期待される適用分野である。

その他、NF 膜は食品工業分野におけるアミノ酸、乳酸、糖類の回収分離のような用途への展開も進められつつある。

4. RO, NF 膜の未来

RO, NF 膜は、今後、さらに水処理の中心存在としての位置づけを大きくしていくものと期待される。

そのためには、次の 3 つの特性を向上させることが必要である。

4.1 高阻止性、高選択性

RO 膜が高い阻止性能を有するためには、水をできるだけ通し、溶質を通さないことが求められる。また、NF 膜の場合も小さな分子を通し、それよりも大きな分子を阻止する選択性が求められるが、サイズによる分離という観点からは、細孔径を均一に制御することが非常に重要である。現在の NF 膜では例えばシリカが 10% 程度の阻止性能でもシマジンやアトラジンといった農薬の除去性能が 80% 程度しか発現できない。目指す NF 膜は孔径のそろった分画がシャープな膜であり、これが実現すれば、シリカの阻止率が非常に小さく（すなわち、シリカの膜面析出がないため、回収率を高くすることが出来る）、かつ、農薬の除去性能が高い膜が得られ、環境浄化や飲料水の高度処理などへの低コストでの適用可能性が高まる。RO 膜に関しても、高いホウ素除去率と透水性能が両立でき、ホウ素濃度の要求レベルが高い場合においても一段処理で要求を満たすことが可能となり、低コスト海水淡水化が実現される。また、近年では特定の分子に対する“鑄型”を細孔として有する分子認識膜の開発も進められている。この技術が実用化すれば、特定の有害物質に対して高い除去性

能を発現することができるようになると期待される。

4.2 高透過性

RO/NF 膜で水の透過性を高めるためには、膜厚を薄くすることが最も直接的であり、前述のような三層構造の製膜技術を確立してきた。表面の機能層部分は、そのベースとなっている微多孔膜に一部浸入するような形で形成し、機能層が微多孔膜に接着、剥離しないようになっている。機能層が浸入するということは機能層の厚みが増すことを意味するため、水の透過性を阻害する要因となる。これを改善するためには、①機能層自体の厚みを薄くする、②微多孔膜への浸入を抑えつつ剥離しない接着強度を有することが求められるが、阻止性能を維持しつつ薄膜化するためには、分子間隙を均一に制御できるポリマー設計、界面重縮合反応の制御が重要である。また、機能層の接着強度を高めるためには、機能層と微多孔膜の親和性を高めることはもちろんであるが、微多孔膜の細孔分布や細孔密度の制御も重要な因子である。複合膜の作成には、機能層のみならず、微多孔膜、支持体の技術開発も重要である。

4.3 高耐久性

RO/NF 膜で耐久性と言った場合、耐薬品性、耐熱性、耐圧性といったものが挙げられる。RO/NF 膜は高分子であるため、全ての薬品に耐久性を持たせることは容易ではない。ポリアミドの場合は、次亜塩素酸などの酸化剤に対して非常に弱いことが知られており、現在主流となっているポリアミド系の RO/NF 膜の運転に際しては、酸化還元電位の制御が必須となっている。ポリアミドに代わる高耐久性ポリマーや耐久性に優れる無機膜をベースにした高透過・高選択性 NF 膜の開発が期待される。

5. おわりに

21 世紀は石油から水の時代となり、低コスト、高効率の水処理技術開発を進めるために膜分離技術が貢献できる時代が到来しつつある。この要求に応えるために、用途に合わせた分離膜の高機能化が必須であり、ポリマー設計、加工技術の進展が期待される。また、高性能の分離膜を適切に活用するためのプロセス、システムの開発が重要であり、インテグレートドメンブレンシステムを核とした高度水処理技術の開発が重要である。このような世界の水環境の中で分離膜技術の中心である日本の果たすべき役割、期待は大きい。

文 献

- 1) Kurihara M, Kuniyoshi C, Yamazato T, Takeuchi H : *Proceeding of AWWA Desal. Symp.* (2006)
- 2) Kotera H, Kumano A, Marui K, Fujiwara N, Tanaka T, Sekino M : *Proceeding of IDA World Congress* SP05-158 (2005)
- 3) Shea AL, Voutchkov N : *Design-Build Dateline*, Feb. 10-14 (2005)
- 4) Truby R : *IDA news Water*, 15, 9-10 (2006)
- 5) Desalination Market Analysis 2003, Aqua Resources Int.
- 6) Pique GG : *Desalination & Water Reuse*, 15 (3) 47-52 (2005)
- 7) "Water & Wastewater Asia," January/February 23-25 (2008)
- 8) Dundorf S, MacHarg J, Seacord TF : *Proceeding of IDA World Congress*, MP07-150 (2007)
- 9) 栗原 優, 富岡洋樹, 川上智教, 辺見昌弘 : 日本膜学会第 28 年会, 33 (2006)
- 10) 前田恭志 : NF 膜を利用した最新水処理技術, 技術情報センター, 35-37 (1997)
- 11) Hassan AM, Al-Sofi AK, Al-Amoudi AS, Jamaluddin ATM, Farooque AM, Rowaili A, Dalvi AGI, Mustafa GM, Al-Tisan AIR : *Desalination*, 118, 35-51 (1998)

(Received 30 June 2008 ;

Accepted 7 July 2008)

著者略歴

植村 忠廣 (うへむら ただひろ)

所長 (理事), 工学博士

1974 年 3 月 東京工業大学大学院理工学専修科化学工学課程修了

同 年 4 月 東レ (株) 入社

2002 年 6 月 地球環境研究所 所長

2005 年 10 月 現職

1992 年 日本化学会 化学技術賞

2008 年 化学工学会 技術賞

専門 : 高分子分離膜, 水処理工学

谷口 雅英 (たにぐち まさひで)

水処理技術開発課長

1991 年 3 月 東京大学大学院工学系研究科化学工学専攻修了

同 年 4 月 東レ (株) 入社

2007 年 7 月 現職

2002 年 5 月 日本膜学会 研究奨励賞

専門 : 膜分離工学, 水処理工学