改質 RO 膜を用いた軟水化

佐藤長久*・柳瀬 聡

株式会社サムスン日本研究所 AR Center
〒230-0027 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7

Water Softening by Using the Modified Reverse Osmosis Membrane

Nagahisa Sato*, and Satoshi Yanase

AR Center, Samsung R&D Institute Japan
Sugasawa-Cho 2-7, Tsurumi-ku, Yokohama 230-0027, Japan

The water softening performance of the modified reverse osmosis (RO) membranes were investigated. The commercial RO membranes of polyamide type (ES15) were modified by chlorine treatment and sulfonic acid polymer coating. The values of flux and total hardness rejection of the modified membranes were $32.2 \text{ L m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$, over 90%, respectively, when tested at 0.35 MPa of feed pressure, 66% of recovery ratio and 25°C on $250 \text{ mg as CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ hard water. The degree of flux down for the modified RO membranes was negligible in this study comparing with that for the unmodified RO membranes.

Key words : hard water / water softening / total hardness / sulfonic acid polymer / modified RO membrane

1. 緒 言

硬度成分は自然界に存在するほとんどすべての水に存在しており、飲料水としての硬度レベルは地域や水源によって大きく異なる。世界保健機関 (WHO) の飲料水水質ガイドラインでは、炭酸カルシウム換算で硬度 $0 \sim 60 \text{ mg L}^{-1}$ が軟水、中程度の軟水が硬度 $60 \sim 120 \text{ mg L}^{-1}$ 、硬水は硬度 $120 \sim 180 \text{ mg L}^{-1}$ 、非常な硬水は、硬度 180 mg L^{-1} 以上となっている¹⁾。飲料水の硬度に関して、健康に基づくガイドライン値は提示されていないが、水の硬度成分は、私たちの生活環境でさまざまな問題を引き起こす。例えば、家庭では食品の調理において味覚への影響があり、洗濯や食器洗いなど洗剤消費量が増え、余分な洗剤を消費すると同時に洗浄品質を低下させる。また、入浴の際にも高い硬度成分は肌に影響を与えるといわれている。

産業においては、洗浄工程での洗剤の過剰消費、硬度成分によるスケールの付着によるボイラーの性能低下や配管の詰まり等が発生する。さらに、純水製造などの高度な水処理を行う際にも、スケールを発生させる硬度成分は問題となっている。

硬度成分の除去方法、軟水化は、装置の規模や被処理水の水質によって、さまざまである。例えば、凝析沈殿法は、大規模に高硬度成分を除去する場合に適しており、強アルカリを利用して炭酸カルシウムを晶析させる方法である。イオン交換法は、イオン交換樹脂にカルシウム、マグネシウムの硬度成分を吸着させることができる。樹脂の再生には高濃度の塩化ナトリウム溶液で樹脂を再生させる必要があるが、比較的取り扱いが容易で信頼性も高いため、広く利用されている²⁾。電気再生式脱塩装置 (EDR) は、イオン交換体とイオン交換膜により構成され、連続的に硬度除去が可能である³⁾。また、電気再生のため薬品による再生作業が不要で、再生廃液が発生しない。しかしながら硬度の高い被処理水には不向きのため、逆浸透 (RO) 膜と組み合わせて、RO 透過水の高純水化に用いられるケースが多い。RO 膜を利用した浄水器は、上水中の硬度成分を除去するた

* Corresponding Author
Tel: 045-510-2662
Fax: 045-510-3339
E-mail: nsato@samsung.com

めに多くの家庭に普及している。また災害時の非常用浄水器⁴⁾としても用いられている。一般家庭で普及しているRO膜を使った多くの浄水器では生活に必要なレベル以上の硬度成分の除去を行っているが、硬度成分の析出を防止するため排水となる濃縮水量が透過水量に対して2～3倍以上必要という問題点がある。

この問題を解決する手段としてNF (Nanofiltration) 膜の利用が考えられる。NF膜は、細孔による分離と膜表面の荷電による静電反発を利用した分離効果が組み合わされて、その膜特有のFlux, 阻止率が示されることが特徴である。NF膜には様々な種類の膜が存在する。例えば、スキン層素材がスルホン化ポリエーテルスルホン系のアニオン荷電型NTR-7400シリーズ⁵⁾またはピペラジニアミド系のNTR-7250⁶⁾では、水道水圧で硬度成分に対しての阻止率が低く、PVA系のNTR-729HF⁷⁾膜では水道水圧で十分なFluxを得られない。一方、ポリアミド系複合膜であるLES90⁸⁾は、低圧でFlux, 阻止率ともに高く、軟水化用途へ利用が可能と考えられる。しかしながらNF膜は、細孔径を製造法により制御できるとされているものの実際には、Flux, 阻止率の性能に幅広ばらつきが見られることが多く、この点が使用に当たった懸念点とされている。

本論文では、低圧RO膜を塩素処理し、硬度成分を膜表面で分散させる作用を付与するためスルホン系ポリマーでコーティングした改質膜を用いて、生活必要レベルの硬度成分除去および軟水の回収率向上について検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試験水の製造方法

試験水は、IEC 60734 B方式⁹⁾による硬水製造方法(許容誤差は上限・下限10 ppm)に基づいて塩化カルシウム(無水)2056 mg, 硫酸マグネシウム780 mg, 炭酸水素ナトリウム2788 mgを10 Lの蒸留水に溶解し、1 N塩酸でpH 7.0に調整し総硬度(Total hardness: T-H)250 mg as $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ としたものを用いた。pH計は、TOA-DKK製P30を用いた。

2.2 T-H測定

T-Hの測定は、ICP分光発光分析装置(Thermo Fisher Scientific社製: iCAP 6000)により Ca^{2+} および Mg^{2+} を分析し、総硬度を計算¹⁰⁾した。

2.3 低圧RO膜改質方法

次亜塩素酸ナトリウムによる塩素処理とスルホン

Fig. 1 Chemical formulae of WRS-SP82.

酸系ポリマーを用いたコーティングを以下の手順で実施した。低圧RO膜には日東電工製の全芳香族ポリアミド系ES15を用いた。

2.3.1 塩素処理方法

新品の平膜ES15 (Unmodified ES15) 60 cm^2 の膜面積に対して、室温で遮光した状態で遊離塩素濃度200 ppmの次亜塩素酸ナトリウム水溶液100 mLに浸した。塩素濃度を200 ppmに保つため24 hr毎に新規の200 ppm遊離塩素濃度溶液に平膜を浸漬した。遊離塩素濃度は100倍に希釈してDPD (N, N-diethyl-p-phenylenediamine)法で測定した。塩素処理は、55時間実施し、塩素処理後の膜(Chlorine treated ES15)は十分に洗浄し、残留塩素を除去した。

2.3.2 コーティング方法

Fig. 1に示す小西化学工業株式会社製のスルホン系酸ポリマーWRS-SP82 (分子量: 15200) 30 mgを1 Lの純水に溶解させ30 mg L^{-1} の溶液を作製し、さらに1000倍希釈を行い、0.03 mg L^{-1} の溶液とし1 L用意した。その溶液を0.1 M酢酸でpH 4.0に調整し、圧力0.35 MPaで1時間、Fig. 2に示す全量循環方式で通水した。膜面速度は、30 cm sec^{-1} とした。コーティング終了後の膜(Modified ES15)の表面を純水で1分間通水洗浄した。

2.4 膜評価方法

Fig. 3に示す平膜用ROテスト装置にUnmodified ES15, Chlorine treated ES15, Modified ES15 (膜面積: 60 cm^2)をセットした。平膜セルは、薄層流式平膜セル(日東電工製: メンブレンマスター C10-T)を使用した。

その後、2.1で造られたT-H 250 $\text{mg as CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ の硬水を送水圧0.35 MPaで2時間通水した。通水条件は、濃縮水: 透過水を1: 2とし、透過水回収率を66%とした。透過水と濃縮水の温度、総溶解性蒸発残留物(TDS), T-Hを測定した。TDSメーターは、

Fig. 2 Process diagram of lab-scale cross flow system (1).

Fig. 3 Process diagram of lab-scale cross flow system (2).

HM Digital, Inc.社のTDS-3 Handheld Meter およびDM-2: Commercial In-Line Dual TDS Monitorで測定した。T-Hの測定は、2.2の測定方法で実施した。

これらの通水試験では、膜性能の安定性を評価するため同じ製法で作製した膜で3回試験を実施し、その平均値をもってFlux, 阻止率の差異を確認した。さらに比較のためNF膜であるLES90についても同様の通水試験を実施した。また、Modified ES15についてはFig. 3のフローで45時間の連続運転した。Fluxについては膜面積 (m^2) 当たりの透過流量 (L hr^{-1}) に温度補正係数を乗じて算出した。T-H, TDSの阻止率については、それぞれの透過水中の濃度を原水濃度で割り算出した。

2.5 コーティングによる硬度成分析出抑制検討

Chlorine treated ES15, Modified ES15を用いて、Fig. 4のフローで透過水を連続回収し、タンク内の硬度成分を濃縮することでコーティングによる硬度成分析出抑制効果について検討した。

2.5.1 実験方法

T-H $250 \text{ mg as CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ の原水2 Lをタンクに入れ、タンク内のpHを8.0とした。0.35 MPaで送水し、透過水を連続回収し、1時間ごとのFlux, 温度, TDS,

T-Hを測定した。タンク内の原水も同様に測定した。回収率は、透過水量を原水量 (2 L) で割り算出した。

3. 結果および考察

3.1 膜評価

それぞれの膜のFlux, 阻止率の安定性を評価した結果をTable 1に示した。Unmodified ES15を用いた通水試験では安定したFlux, 阻止率が得られた。Chlorine treated ES15に関しては、Unmodified ES15よりFluxが増加し、阻止率が下がりNF膜であるLES90と同等のFluxを示した。また、Flux, 阻止率の標準偏差 (SD) は小さく、膜性能は安定していた。WRS-SP82をコーティングしたModified ES15膜は、Chlorine treated ES15と比べると約 $5 \text{ L m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ のFlux低下がみられたが、T-H阻止率を約5%向上させることができた。

一方、比較対象としたNF膜であるLES90は、Fluxは $30.4 \sim 44.8 \text{ L m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ となり、平均値は、 $35.7 \text{ L m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ で、SDは $\pm 5.8 \text{ L m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ となった。T-H阻止率に関しても $60.8 \sim 93.7\%$ となり、平均値で70.4%, SDは $\pm 14.7\%$ となりFlux, 阻止率の性能に幅広いばらつきがあった。

Fig. 4 Process diagram of lab-scale cross flow system (3).

Table 1 Results of flux and rejection in each test

Items	Operation time	Flux	T-H rejection	TDS rejection
Units	hr	$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	%	%
Unmodified ES15	2	16.5 ± 0.1	98.6 ± 0.1	94.4 ± 0.1
LES90 (NF)	2	35.7 ± 5.8	79.6 ± 13.3	70.4 ± 14.7
Chlorine treated ES15	2	37.8 ± 0.3	85.5 ± 0.7	80.9 ± 0.7
Modified ES15	2	32.0 ± 1.0	91.1 ± 0.3	83.6 ± 1.6
Modified ES15	50	32.2 ± 0.6	90.5 ± 0.3	80.4 ± 1.3

今回改質した膜は、ポリアミド系低圧RO膜を塩素処理し、スキン相に欠陥を生じさせる¹¹⁾ことでFluxおよび阻止率を変化させることが可能であった。塩素処理の定義としては、遊離塩素濃度(C)×接触時間(T)で示されるCT値を使用し、CT値とFlux、T-H除去率の関係をFig. 5に示した。Fig. 5からは、CT値により、FluxおよびT-H阻止率の調整が可能であり、CT値の増加とともにFluxも増加するが、T-H阻止率は減少するトレードオフの関係にあることが分かる。さらにCT値9600 ppm・hr以降は急激なFlux上昇とT-H阻止率の減少が起こった。その理由については、塩素処理により架橋ポリアミドで構成されるスキン相の欠陥部分が大きくなり、硬度成分の透過がより起こりやすくなったためと推測できる。そのため、T-H除去率を90%以上達成するためには、CT値を9600 ppm・hr以下で塩素処理する必要があると考えられる。

Chlorine treated ES15膜とLES90を比較するとChlorine treated ES15膜は安定した性能を示し、一方でNF膜は性能のばらつきがあった。その理由としては、Chlorine treated ES15のベースとなっているES15とLES90は同じ素材であるポリアミドを用いており、製造方法もポリスルホン支持膜上で界面重合を起こしポリアミドスキン層を形成させているとこ

ろは類似しているが、界面重合反応をある一定の条件で製造しているRO膜に対し、条件をコントロールして製造しているNF膜は、わずかな製造条件の違いで脱塩阻止率、Fluxなど膜性能のばらつきが生じるものと推測される。今回の結果からRO膜を塩素処理することで、Flux、阻止率をNF膜相当に調整が可能で、安定した阻止率、Fluxを保つことが分かった。

Modified ES15膜を用いて45時間運転した時のFlux、阻止率をFig. 6に示した。サンプリングを1時間毎に行い、T-H、TDS透過水量を測定した結果、Flux、阻止率は一定に維持しており、少なくとも45時間は、コーティング層が剥離することなく効果が継続されていることが分かった。

その理由として、塩素処理したChlorine treated ES15膜にスルホン酸系ポリマーであるWRS-SP82を加圧通水することで、膜表面上で電子吸引性の強いビスフェノールS構造と架橋ポリアミドとの相互作用およびスルホン酸基とアミノ基のイオン結合が生じ、これらの相互作用により、WRS-SP82がスキン層から剥離せず、さらに塩素処理により生じたポリアミドのスキン層断絶欠損部分をコーティングしたことで硬度成分の除去率が上昇したと考えられる。コーティングについては、塩素処理したChlorine treated ES15膜に2.3.2に示す同条件でWRS-SP82を

Fig. 5 Relationship between flux and T-H rejection of ES15 treatment by chlorine, — Flux, ----- T-H rejection.

Fig. 6 Relationship between flux and rejection of Modified ES15 on a continuous operation, — Flux, ... TDS rejection, ----- T-H rejection.

0.05 mg L⁻¹の濃度でコーティングするとFluxが27.8 L m⁻² hr⁻¹となり、さらに1.0 mg L⁻¹の濃度でコーティングするとFluxが18.1 L m⁻² hr⁻¹となり大きく減少する傾向が見られた。それは、高分子量のWRS-SP82がスキン層のポリアミドとの強い相互作用でスキン層全体を完全に覆ってしまい、透水抵抗が大きくなったためと考えられる。

3.2 硬度成分の析出抑制効果

運転開始直後の初期Fluxを J_0 、数時間後のFluxを J とし、縦軸を J/J_0 、横軸を回収率としFig. 7に示した。Chlorine treated ES15は、塩素処理によりスキン層が欠損し硬水が透過しやすい状況にもかかわらず

Fig. 7 Relationship between flux reduction ratio and recovery ratio for Chlorine treated ES15 and Modified ES15, * J/J_0 = Flux/Initial Flux, ● Unmodified ES15, ▲ Chlorine treated ES15, ■ Modified ES15.

初期Fluxからの低下率がModified ES15よりも大きく、回収率増加とともにFluxの減少も顕著であったが、Modified ES15では、回収率を50%にしてもFluxをほぼ低減させることなく運転ができた。また、Unmodified ES15についてはChlorine treated ES15と同様の傾向を示し、Modified ES15とは異なる傾向となった。

このような傾向が見られる理由の一つとしては、コーティングされたWRS-SP82のスルホン酸基がプロトン解離し、硬度成分であるカルシウム、マグネシウムを膜近傍で効率よく分散することでスケールの生成が抑制された可能性がある。この現象は、RO膜設備のスケール防止剤として使用されているホスフィン基、カルボキシル基、スルホン酸基を有するファウリング防止剤の作用と類似している。

このように本研究の手法によれば、硬水を原水としろ過する過程で硬度成分の析出を防ぐために低回収率運転であった従来の方法から、WRS-SP82をコーティングにより硬度成分の析出を防止し、軟水の回収率を向上できる可能性がある。

4. 結 言

本研究では、NF膜に特有な性能(Flux, 阻止率)ばらつきを考慮し、膜法による生活必要レベルの硬度除去と軟水回収率の向上を検討するため、全芳香族ポリアミド系の低圧RO膜(ES15)を塩素処理およびスルホン酸系ポリマーのコーティングによって

改質された膜による硬度除去性能の検討を行った。

本研究の手法により改質された膜は、250 mg as $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ の硬水に対して、0.35 MPaの通水圧力、回収率 66%の条件下で、 $32.2 \text{ L m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ のFluxと90%以上のT-H除去率を示した。

塩素処理のみの場合においてはNF膜相当のFlux, T-H除去率を示したが、軟水の回収率増加によるFluxの減少が顕著であった。しかしながらこの膜にスルホン酸系ポリマーをコーティングすることにより、軟水の回収率増加によるFluxの減少を抑えることが可能であった。

文 献

- 1) WHO Hardness in Drinking-water-World Health Organization (2009)
(http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/hardness.pdf)
- 2) Park J. S, Song J. H, Yeon K.H, and Moon S. H: *Desalination*, **202**, 1-8 (2007)
- 3) Yeon KH, Song JH, Kim JB, Moon SH : *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79**, 1395-1404 (2004)
- 4) Loo S. L, Anthony G. F, William B. K, Lim T.T : *Water Research*, **46**, 3125-3151 (2012)
- 5) Ikeda K, Nakano T, Ito H, Kubota T and Yamamoto S : *Desalination*, **68**, 109-119 (1988)
- 6) Kamiyama Y, Yoshioka N, Matsui K and Nakagome K : *Desalination*, **51**, 79-92 (1984)
- 7) Kawada I, Inoue K, Kazuse Y, Ito H, Shintani T and Kamiyama Y : *Desalination*, **64**, 387-401 (1987)
- 8) 廣瀬雅彦 : *Membrane*, **24**, 72-75 (1999)
- 9) International Electrotechnical Commission “INTERNATIONAL STANDARD IEC 60734 Third Edition”, 11 (2001)
- 10) E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton, and L. S. Clesceri : “Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater 22ND EDITION”, 2-44 (2012), American Publish Health Association, Washington.
- 11) Koo JY, Petersen RJ, Cadotte JE : *ACS polym. Prepr.*, **27**, 391-392 (1986)

(Received 9 July 2013 ;

Accepted 19 August 2013)