かん水淡水化・超純水製造用極超低圧逆浸透膜

房 岡 良 成

東レ(株) ☎ 520-0842 大津市園山3丁目2-1

Super Ultra Low Pressure Composite Reverse Osmosis Membrane Elements for Brackish Water Desalination and Ultrapure Water Production

Yoshinari Fusaoka

Toray Ind. Inc., 3-Chome 2-1, Sonoyama, Otsu 520-0842, Japan

We have already developed several kinds of high performance polyamide composite membranes for reverse osmosis (RO). They have replaced cellulose acetate membranes in the field of ultrapure water production, seawater desalination, softening and desalination of brackish water, and recovery of valuable materials. RO membranes are mainly used in ultrapure water production system for semiconductor manufacturing in Japan, and the RO process is already indispensable fundamental technique in it.

Today, as a much lower pressure operation is required from a view point of energy saving, improvement of a water productivity of membrane element is one of the technological trends in the field of low pressure RO membrane elements.

Recently, we have developed a new crosslinked fully aromatic polyamide super ultra low pressure composite RO membrane which can be used at around 0.5 MPa. The new composite RO membrane has approximately 50% higher water flux than UTC-70U keeping the high solute rejection of UTC-70U.

Key words : composite membrane/reverse osmosis/super ultra low pressure/chemical structure/micro morphology

1. はじめに

近年、逆浸透 (RO) 膜は、酢酸セルロース膜に代わってより高性能なポリアミド系複合膜が主流となり、海水淡水化、かん水淡水化などの脱塩分野、超純水製造、有価物回収や廃水処理など、

様々な水処理プロセスに普及している。

中でも、架橋全芳香族ポリアミド系複合膜を用いた RO 膜エレメント “SU-700” シリーズは圧力 1.5 MPa 程度の低圧で運転可能であり、かん水淡水化や超純水製造の分野で広く用いられている¹⁾。また、この “SU-700” をベースとした

Fig. 1 Salt concentration of feed and operating pressure of RO membrane

Fig. 3 Progress on RO membrane

“SU-800”シリーズは海水淡水化などに用いられている。

2. 逆浸透膜の技術動向

酢酸セルロースの非対称膜に替わってポリアミド系の複合膜が出現したことによって、逆浸透膜の高性能化が進んだ。種々の膜素材が検討された結果、架橋全芳香族ポリアミド系複合膜が開発され、1980年代後半には1.5 MPaで運転可能な低压膜が主流となった。その後、運転コストの低減を目指して高造水量化、すなわち運転圧力の低下が進んできた。

最近の逆浸透膜における技術動向には Fig. 1 に示すように、2つの方向がある。1つは海水淡水化などの高濃度領域における動きであり、ここでは造水コスト低減の観点から淡水回収率を従来の40%から60%に向上することが指向され、高

Fig. 2 An example of recent ultrapure water production system

効率2段法が提唱されて実用化されつつある。また、そのためにより超高压、高濃度で運転できるように耐圧性、脱塩率を向上した膜エレメントの開発が行われている^{2, 3)}。

もう1つはかん水淡水化、超純水製造などの低濃度領域における動きであり、ここでは省エネルギー（ランニングコスト削減）の観点から、より低い圧力（1.0 MPa以下）での運転が指向され、そのため分離性能を維持した膜エレメントの造水量向上が技術課題の1つとなっている。

Fig. 2に超純水製造プロセスの例を示す。超純水プロセスにおいては取水原水を砂ろ過した後、脱塩処理する前置用RO膜と、イオン交換樹脂の後で有機物を除去する後置用RO膜がある。前置用RO膜には高い脱塩性能と、高い透過水量が要求される。また、後置用RO膜ではさらに、高い有機物除去性能と低溶出性が要求される。いずれのRO膜においても、超純水の製造コスト低減のために運転圧力の低減が要求されている。

3. 逆浸透膜の極超低压化の流れ

Fig. 3に当社逆浸透膜エレメントの極超低压化の流れを示す。1987年に架橋全芳香族ポリアミド膜を用いた1.5 MPa低压用RO膜エレメント(SU-700)を上市し、1988年には1.0 MPa用の膜エレメント(SU-700L)を開発した。その後1996年には従来の低压RO膜の溶質排除性能を

Table 1 Typical performance of Toray's Brackish water RO Element

Types of Membrane	Low Pressure RO- I	Low Pressure RO- II	Ultra Low Pressure RO	Super Ultra Low Pressure RO
Name of Membrane Element (Sales year)	SU-720 (1987)	SU-720L (1988)	SUL-G20 (1996)	
Performance				
Salt Rejection (%)	99.4	99.0	99.4	99.4
Water Permeability (m^3/day)	26.0	22.0	26.0	26.0
Test condition				
Operating Pressure (MPa)	1.5	1.0	0.75	0.5
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	25	25	25	25
Feed Conc. (mg/l as NaCl)	1500	1500	1500	1500
Brine Flow Rate (l/min)	80	80	80	80

Fig. 4 Structure of typical spiral wound module

維持したまま膜透過流束 (Flux) を 2 倍に向上させた架橋全芳香族系ポリアミド複合膜を開発し、この膜を用いて、従来の半分の圧力である 0.75 MPa の超低圧で運転可能なかん水淡水化用複合膜エレメント“SUL-G”シリーズおよび超純水イオン交換後置き用複合膜エレメント“SUL-GP”シリーズを開発し、広く用いられている^{4, 5)}。

また、今回はより省エネルギー、低コストを目指し、従来の 1/3 の圧力である 0.5 MPa の極超低圧で運転可能な膜エレメントを開発した。この極超低圧膜は 0.5 MPa で従来の SU-700 と同程度の脱塩率、および造水量を得ることができる。

4. 極超低圧逆浸透膜の特徴

各種逆浸透膜エレメントおよび極超低圧膜エレメントの性能の一例を Table 1 に示す。供給液 1,500 ppm NaCl, pH 6.5 の条件で極超低圧膜は従来の低圧膜や超低圧膜と同等の脱塩率を維持し

Fig. 5 Structure of composite RO membrane

ており、使用圧力だけが 1.5 MPa から 0.5 MPa へと 1/3 に低減している。この極超低圧膜により、運転コストの更なる削減が可能であり、また、逆浸透膜設備のコストも低減できると期待される。

これらの膜エレメントは平膜を封筒状にして中心パイプのまわりに巻きつけたスパイラル型で、その形態を Fig. 4 に示す。また、膜は Fig. 5 に示す平膜の複合膜で基材、ポリスルホン多孔質支持膜および超薄膜の分離機能膜からなっている。

分離機能膜は架橋全芳香族系ポリアミドである。架橋全芳香族ポリアミドの代表的化学構造を Fig. 6 に示す^{6, 7)}。Table 1 に示す低圧、超低圧、極超低圧エレメントに使用している膜はいずれも架橋全芳香族ポリアミドの複合逆浸透膜である。

分離機能膜の架橋全芳香族ポリアミドは、界面

重縮合によって形成する。Fig. 7に界面重縮合の模式図を示す⁷⁾。多官能芳香族酸塩化物を水と非混和性の有機溶媒に溶解し、これを多孔質支持膜表面で多官能芳香族アミンの水溶液と接触させると水/有機溶媒が界面を形成する。この界面で水溶液中のアミンが水相から有機相に拡散し、有機相中の酸塩化物と反応してポリアミドを形成する。ポリアミドは界面で析出してここに非常に薄い分離機能膜が製膜できる。この製膜時に酸塩化物の反応を促進する触媒や、その他の添加物を存在させると、界面重縮合反応を制御できる。これによって、膜性能をコントロールすることができ、超低压、極超低压膜を得ている。

得られた分離機能膜の形態を複合膜の断面のFE-SEM写真でFig. 8に示す。いずれの膜でも分離機能膜部分は特徴のあるひだ構造を示している。1.5 MPaで使用するLow Pressure RO-Iに比べて1.0 MPaで使用するLow Pressure RO-IIはこのひだが大きくなっているが、0.75 MPa使用のUltra Low Pressure ROおよび

Fig. 6 Chemical structure of Toray's cross-linked fully aromatic polyamide composite membrane (UTC-70)⁶⁾

0.5 MPa使用のSuper Ultra Low Pressure ROはいずれもLow Pressure RO-IIと同程度のひだの大きさである。

一方、Table 2に各種複合膜による水溶性有機物の排除率を示す。これらの水溶性有機物はほとんどがpH中性領域で非荷電であるため、分離機能膜の微小孔あるいは分子の隙間で分離されると考えられる。従って有機物の分子サイズあるいは分子サイズの代表値としての分子量で分離機能膜の微小孔あるいは分子の隙間のサイズを推定することができる。Table 2から、各種有機物の排除率は膜の種類によって若干異なるところがあるが、おおむね等しくなっている。このことから、各種膜の分離機能膜の孔径はほぼ同程度であると判断できる。

Fig. 7 Formation of composite reverse osmosis membrane via interfacial polycondensation

Fig. 8 Cross sectional micromorphology of RO membrane (UHR-FE-SEM)

Table 2 The separation performance of UTC-70 series membrane for organic compounds

Compounds (Molecular Weight)	Rejection. (%)			
	Low Pressure RO- I	Low Pressure RO- II	Ultra Low Pressure RO	Super Ultra Low Pressure RO
Methyl Alcohol (32)	14	8	4	1
Ethyl Alcohol (46)	54	40	42	30
Isopropyl Alcohol (60)	96	91	92	88
Urea (60)	63	46	49	36
Acetone (58)	70	55	58	41
Acetic Acid (60)	55	41	46	44
Ethylenediamine (60)	95	84	83	81
Operating Pressure (MPa)	1.5	0.75	0.75	0.5

Test Condition : 1,000 ppm, °C, pH 6.5

5. ま と め

かん水、超純水用途の逆浸透膜で運転圧力の低減を目指して従来の超低压膜 (0.75 MPa) よりも低い圧力 0.5 MPa で従来と同程度の性能を有する極超低压膜を開発した。極超低压膜は従来と同じ架橋芳香族ポリアミドの分離機能膜を有し、従来と同じひだ構造、有機物除去性能を有している。同じ膜素材、形態であるため極超低压膜の耐薬品性、耐圧性、耐熱性や分離特性などは従来の低压膜、超低压膜とほぼ同等である。

この極超低压膜が、RO 水処理プロセスに広く使用されていくものと期待する。

文 献

- 1) M. Kurihara, Y. Himeshima and T. Uemura,

Proceedings of ICOM '87, 428 (1987) Tokyo.

- 2) 山村弘之, 栗原 優, 木原正浩, 神野俊一郎, 膜, **23** (5), 245-250 (1998).
- 3) 木原正浩, 房岡良成, 山村弘之, 造水技術, **25** (1), 48 (1999).
- 4) T. Ikeda, Y. Fusaoka, T. Uemura, T. Tono-uchi and H. Fujino, Proceedings of ICOM '96, 182 (1996) Yokohama.
- 5) 栗原 優, 房岡良成, 南口尚士, 斗内利夫, 膜, **22** (3), 165 (1997).
- 6) T. Uemura, Y. Himeshima and M. Kurihara, U.S. Patent 4, 751, 234 (1988)
- 7) 栗原 優, 植村忠廣, 姫島義夫, 上野賢司, 梅林寺良一: 日本化学会誌, 97-107 (1994)
(受付 1999 年 10 月 7 日 掲載決定 10 月 12 日)