

3.4.3 日本における産業廃棄物処理

(1) 産業廃棄物の中間処理業

産業廃棄物とは、事業活動に伴って発生する廃棄物のことで、住民の生活に伴って発生する厨芥やごみなどの一般廃棄物と区別される。後者の処理が市町村の役割であるのに対し、前者は事業者が自らの責任において処理する義務を負っている。事業者が自ら処理しない場合であれば、都道府県により許可を受けた中間処理業者に処理を委託することになる。また、中間処理業への処理委託の方法についても法律で規定されている。

事業活動に伴い廃棄物が発生することは避けがたい。廃棄物を規制せずに投棄すれば、公害の原因となる。しかし、すべての事業者が廃棄物の処理設備を設けることは、社会的には無駄を生じる。そこで適切な処理設備と処理技術を有する中間処理業者を育成することにより、公害の防止と処理の効率化を図る政策が日本ではとられている。

図 3.4.3は、日本における産業廃棄物の発生量、中間処理量及び最終処分量を示す。(昭和60年度)

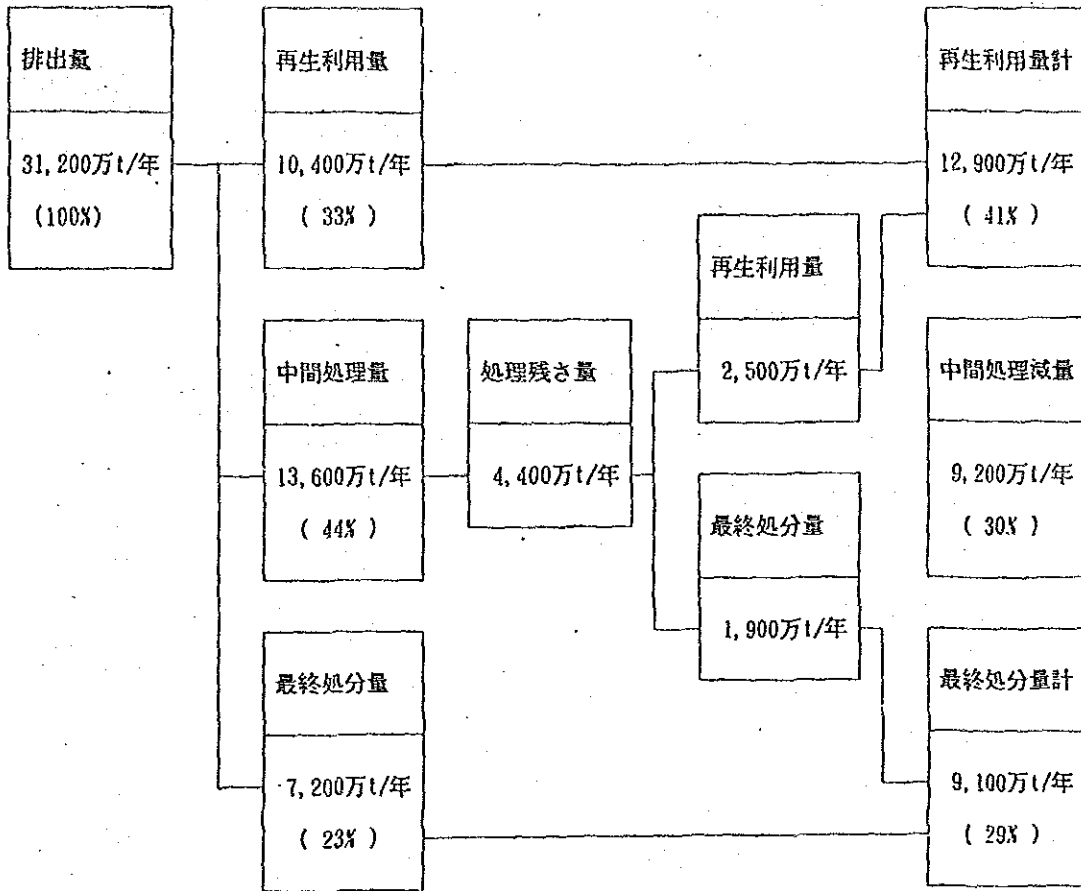


図 3.4.3 日本の産業廃棄物の発生量、中間処理量、最終処分量⁹⁾

(2) 事業活動により排出される排水の委託処理

事業活動に伴い発生する排水は、公共水域に放流される場合であれば、前項で述べた排水基準を満たす水質まで、事業者が浄化しなければならない。

また、下水道の敷かれている地域であれば、下水道法に定める水質まで、事業者が浄化しなければならない。しかし、事業者が処理設備を持たない場合、あるいは間欠的に発生する排水で、事業者の持っている処理設備では処理できない場合などは、中間処理業者に処理を委託することになる。

東京都の中間処理業者の処理施設設置状況を表 3.4.1 に示す。(平成2年3月31日現在)

表 3.4.1 東京都の中間処理業者の処理施設設置状況 ⁶⁾

施設の種類	処理能力 (m ³ /日)	設置数
汚泥の脱水施設	2, 840	8
汚泥の乾燥施設	2	2
汚泥の焼却施設	5	2
廃油の油水分離施設	77	4
廃油の焼却施設	7	5
廃酸、廃アルカリの中和施設	248	24
廃プラスチック類の破碎施設	288.2	8
廃プラスチック類の焼却施設	17.6	13
シアン化合物の分解施設	1.4	3
計	3, 486.2	

備考 本表は、平成2年3月31日現在の、施設能力及び数を示す。

また、コンクリートの破碎施設、木屑の破碎焼却施設などは、本表に記していない。

3.5 RO海水淡水化装置の排水処理

1991年10月～11月の第一次現地調査団とSWCCとの会議で、日本の排水処理の情報を求められた。本項では、排水処理技術の一般事項の紹介を行うとともに、200,000 m³/日のRO海水淡水化装置を想定し、これに対する排水処理設備を考察した。また、より高度の処理を行う場合に、考えられる技術の紹介を行った。

3.5.1 排水処理の一般事項

1) 汚濁物質と適合する単位操作

汚濁物質と、これを除去するために用いられる排水処理の単位操作を表3.5.1に示す。

表 3.5.1 排水処理に適用する単位操作

Pollution term	Pollutants	Example of waste water	Unit operation for treatment
Turbidity	Suspended matters	Coal mine drainage, Pulp and Paper mill, Pigment industries, Smelting industries	Screening, Sedimentation, Flootation, Coagulation, Filtration
Colour	Dyestuff, Humic acid lignin, Heavy metal ions, Coloured solids	Pulp mill, Fermentation industries, Dyestuff industries, Dyeing, Tannery, Plating	Screening, Sedimentation, Coagulation, Filtration, Adsorption, Ion exchange, Oxidation/Reduction, Extraction
Odor Taste	Ammonia, H ₂ S, SO ₂ , Phenol, Mercaptane, Indol, Scatol, Fatty acid	Food industries, Pulp mill, Carbonization refineries, Fine chemical industries	Aeration, Adsorption, Oxidation/Reduction, Extraction

Pollution term	Pollutants	Example of waste water	Unit operation for treatment
pH	Acid, Alkali	Mining, Smelting, Pickling liquor, Dyeing, Plating, Tannery, Fine chemical industries	Neutralization, Ion exchange, Evaporation
BOD	BOD components (Organics, Saccharides, Starch, Proteins, Fats, etc.)	Fermentation industries, Pulp mill, Petrochemical industries, Food industries, Tannery, Textile	Screening, Sedimentation, Flootation, Coagulation, Filtration, Activated sludge process, Anaerobic digestion, Aerobic digestion, Adsorption, Ion Exchange, Oxidation
COD	Chemically reducing materials (Sulfites, Sulfides, Fe ²⁺ , Organics, etc.)	(Waste containing COD)	Screening, Sedimentation, Flootation, Coagulation, Filtration, Activated sludge process, Anaerobic digestion, Aerobic digestion, Adsorption, Ion Exchange, Oxidation
Oil Fatty	Oil and Fat	Refineries, Petrochemical industries, Machinery, Rolling mill, Textile	Flootation, Coagulation, Micro-filtration, Extraction, Activated sludge process, Adsorption, Oxidation

Pollution term	Pollutants	Example of waste water	Unit operation for treatment
Salt (Dissolved solids)	Dissolved salts	Smelting industries, Pickling liquor, Plating, Pulp mill	Evaporation, Precipitation, Ion exchange, Reverse osmosis, Electro dialysis, Ion floatation
Toxic Materials	Heavy metal ions, Cyan, Phenol, Organomercurial-compounds	Mining, Fine chemical industries, Pesticides industries, Plating	Sedimentation, Coagulation, Adsorption, Ion Exchange, Oxidation/Reduction, Extraction
Radio-active Materials	(Radio-active wastes)	Radio-active materials	Above methods may be applied

2) 処理システムの選定手順

単独の単位操作で、処理が完了する排水処理設備は少ない。汚濁物質の種類と濃度、また、要求される処理水質に応じ、経済性を考慮の上、単位操作を適切に組み合わせて処理システムを構成する。処理システムの構成の模式図を、図 3.5.1 に示す。

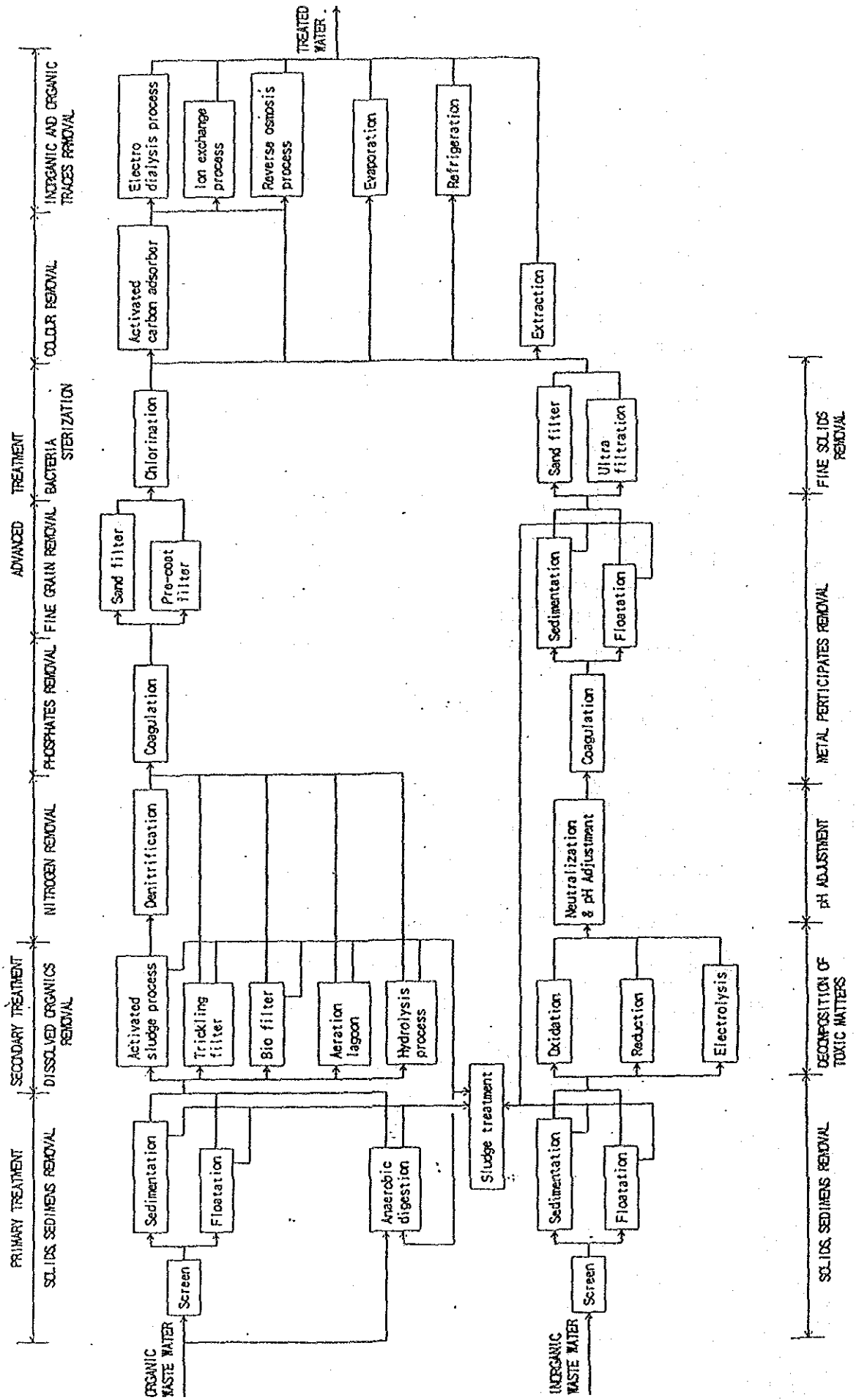


図 3.5.1 排水処理システムの構成

3.5.2 RO海水淡水化装置の排水処理設備の計画

(1) 排水の質と量

1) RO海水淡水化装置の仕様

200,000 m³/日の生産水量のRO海水淡水化装置について、排水の質及び量を想定する。RO海水淡水化装置の仕様を表 3.5.2 に示すものとする。

表 3.5.2 RO海水淡水化装置の想定仕様

海水の条件	TDS: 43,300 ppm , COD: 1mg/l 温度 : 24~35℃ , SS : 3mg/l
製造水の水質	TDS: 1,000 ppm 以下 Clイオン: 250 ppm 以下 その他: WHO (January 1984) の基準
製造水能力	200,000 m ³ /日
回収率	35%
RO膜装置	トレイン数: 40 (5,000 m ³ /日×40トレイン)

排水の種類	排水量の算出	排水水質の推定
リンス水	複層ろ過洗浄後の放出水継続時間を90min とすると、リンス排水量は、 $594,000 \text{ m}^3/\text{日} \times 1/24\text{h}/\text{日} \times 1.5\text{h}/\text{回} \times 24\text{h}/\text{日}/36\text{h}/\text{回} = 24,750 \text{ m}^3/\text{日}$	SSはほぼ0 mg/l COD : 1mg/l
濃縮海水	回収率35% より、濃縮海水量は、 $200,000 \text{ m}^3/\text{日} \times 0.65/0.35 = 371,000 \text{ m}^3/\text{日}$	回収率35% より、濃縮海水のTDS は、 $43,300 \times 1/0.65 = 66,600\text{ppm}$ SSはほぼ0 mg/l, pH6.5, COD : 1mg/l
薬液洗浄排水	2%クエン酸を使用し、年4回洗浄するものとする。また、1トレイン当たりの排水量を、 $50 \text{ m}^3/\text{回}$ とする。排水量は、 $50 \text{ m}^3/\text{回} \cdot \text{トレイン} \times 40 \text{ トレイン} \times 4 \text{ 回}/\text{年} = 8,000 \text{ m}^3/\text{年}$ 貯留して、毎日均等に排出するとすれば、 $8,000 \text{ m}^3/\text{年} \times 1/365 \text{ 日}/\text{年} = 21.9 \text{ m}^3/\text{日}$	2%クエン酸のCOD _{cr} を10,800mg/lとし、膜の汚れ成分によるCODの増加が10% とすると、排水中のCODは、 $10,800 \text{ mg}/\text{l} \times 1.1 = 11,880 \text{ mg}/\text{l}$ SSを300 mg/lとする。
保存液排水 (建設時)	0.5%ホルマリンを使用する。1トレイン当たりの保存液排出量を7 m ³ とすると、保存液の総排出量は、 $7 \text{ m}^3/\text{トレイン} \times 40 \text{ トレイン} = 280 \text{ m}^3$ 建設時の保存液廃液を、1年間で処理し、毎日均等に排出するとすれば、 $280 \text{ m}^3 \times 1/365 \text{ 日}/\text{年} = 0.77 \text{ m}^3/\text{日}$	0.5%ホルマリンのCOD _{cr} を、4,100 mg/lとする。 SSを5 mg/lとする。

排水の種類	排水量の算出	排水水質の推定
保存液排水 (交換時) 保存液排水 (交換時)	0.5%ホルマリンを使用する。1トレイン当たりの保存液排出量を0.7 m ³ とし、膜の交換頻度を1回/5年とすると、保存液の年間排出量は、 $0.7 \text{ m}^3 / \text{トレイン} \times 40 \text{トレイン} \times 1/5 \text{年} = 5.6 \text{ m}^3 / \text{年}$ 膜交換時の保存液廃液を貯留し、毎日均等に排出するとすれば、 $5.6 \text{ m}^3 / \text{年} \times 1/365 \text{日/年} = 0.015 \text{ m}^3 / \text{日}$	0.5%ホルマリンのCOD _{cr} を、4,100 mg/lとする。 SSを5 mg/lとする。
保存液排水 (長期保管時)	0.1%ホルマリンを使用する。年間5トレインの長期休止があり、1トレイン当たりの保存液量を50m ³ とすると、保存液の年間排出量は $50 \text{ m}^3 / \text{トレイン} \times 5 \text{トレイン/年} = 250 \text{ m}^3 / \text{年}$ 長期保管時の保存液廃液を貯留し、毎日均等に排出するとすれば、 $250 \text{ m}^3 / \text{年} \times 1/365 \text{日/年} = 0.68 \text{ m}^3 / \text{日}$	0.1%ホルマリンのCOD _{cr} を、820 mg/lとする。 SSを5 mg/lとする。

2) 排水発生箇所と排水の質と量

表 3.5.3 排水量と排水水質の推定

排水の種類	排水量の算出	排水水質の推定
<p>スクリーン洗浄排水</p> <p>複層ろ過洗浄排水</p>	<p>トラペリングスクリーン 8台、1台当たり 洗浄水量を100 m³/h×5min/12hとする。</p> <p>排水量合計 100 m³/h×5/60×24/12 ×8 =133 m³/日</p> <p>複層ろ過装置 60 m³かける48池、洗浄水量を 0.8 m³/ m²・min ×15min/36h とする。</p> <p>排水量合計 60m³/池×0.8m³/min×15min ×24/36 ×48池 =23,040m³/日</p>	<p>海水と同じ</p> <p>TDS : 43,300 ppm</p> <p>COD : 1mg/l</p> <p>SS : 3mg/l</p> <p>複層ろ過装置への供給海水量は、 200,000 m³/日×1/0.35 +23,040m³/日=594,000 m³/日</p> <p>海水中のSSを平均 3mg/lとすると、海水から発生するSS量は、 594,000 m³/日×3 ×10⁻³kg/ m³ =1,782kg/日</p> <p>FeCl₃ の注入率を、平均3mg/l とすると、Fe(OH)₃ としてSSとなる量は、 594,000 m³/日×3 ×10⁻³kg/ m³ ×106.8/162.3 =1,173kg/日</p> <p>SS量合計 1,782kg/日+1,173kg/日=2,955kg/日</p> <p>排水のSS平均濃度は、 2,955kg/日×1/23,040m³/日 =0.128kg/m³:128mg/l</p> <p>COD : 15mg/l</p>

(2) 全量混合時の排水性状

薬液洗浄排水、保存液廃液などの不定期な排水があるが、これらを年間で均等排出するものとし、このときの混合排水の性状の試算結果を、表3.5.4に示す。

表 3.5.4 混合排水の性状の試算 ⁹⁾

排水の種類	排水量(平均) m ³ /日	TDS mg/l	SS mg/l	COD mg/l	備考
スクリーン洗浄排水	133	43,300	3	1	粗大SSを除く
複層ろ過洗浄排水	23,040	43,300	128	15	
リンス水	24,750	43,300	0	1	
濃縮海水	371,000	66,600	0	1	pH 6.5
薬液洗浄排水	21.9		300	11,880	クエン酸 2%
保存液排水—建設時	0.77		5	4,100	ホルマリン0.5%
保存液排水—交換時	0.015		5	4,100	ホルマリン0.5%
保存液排水—保管時	0.68		5	820	ホルマリン0.1%
合計	418,946.365	(26784t/日)	(2956kg/日)	(1005kg/日)	
平均濃度		63,930	7.06	2.40	pHは6.5程度 クエン酸0.3ppm ホルマリン 0.01ppm

(3) 全量混合排水の放流の可否

日本の排水基準に照らしてみた場合、全量混合排水は、COD、SS、pHのいずれも排水基準を下回る。したがって、全量が平均して排出され、かつ、十分に攪拌混合されるならば、無処理で放流することは支障ない。ただし、このためには、複層ろ過洗浄排水、薬液洗浄排水、保存液排水のそれぞれを、貯留して均等排水するための設備が必要となる。

また、ホルマリンは殺菌剤であり、高濃度で排出することはできないのは当然であるが、日本の法規では、CODの規制のみがホルマリンに該当する。したがって、全量混合できれば、法律的には何ら問題はない。

(4) 汚濁物質の排出量削減のための技術

前項で述べたように、全量が平均して排出され、かつ、十分に攪拌混合されるならば、日本の一律排出基準を満足する水質となる。しかし、法律の規制は環境への悪影響を避ける最低線を示すものであり、より高度の処理が望ましいのは言うまでもない。まして、大規模海水淡水化装置は、閉鎖性水域の紅海あるいはアラビア湾より取水し、ここに放流することになる。この点を考慮すれば、単に希釈して濃度を低下させるばかりではなく、排出汚濁物質の総量を削減する技術についても視野に入れておくべきである。そこで、単独で放流することのできない、複層ろ過洗浄排水、薬液洗浄排水およびホルマリンについて、処理方法を述べる。

1) 複層ろ過洗浄排水

この排水の汚濁物質は、主として無機性のSS（浮遊物質）である。凝集剤として塩化第二鉄が加えられており、沈降性はよい。したがって、この種の排水の経済的な処理方法は、沈殿である。沈殿により、上澄水のSSは10mg/l程度となることが予想され、容易に処理が可能である。ただし、沈殿した汚泥の処理が別途必要になる。汚泥はさらに重力濃縮して機械脱水するか、天日乾燥すれば、固形物として廃棄できる。

2) 薬液洗浄排水

この排水は、CODが非常に高く、単独では放流できない。CODの主成分はクエン酸などの有機酸で、場合により、界面活性剤が加わっている。この種の排水の処理は、通常、生物処理法が選択される。もっとも、一般的な生物処理法である好気性処理を用いるとすれば、50倍程度に希釈して濃度を下げ処理を行う。プラントの生活排水と合わせて、処理を行うことができる。また、この排水が高濃度であることを利用して、嫌気性の生物処理も適用可能である。嫌気性の処理方法は、処理速度が遅いこと、処理水質が好気性処理法より劣ることなどの短所があるが高濃度の処理が可能なこと、エネルギー回収ができることなどの長所をもち、近年、日本では注目されている。嫌気性処理した排水を、プラントの生活排水と合わせて好気性処理すると、良好な処理水質を得られるとともに、希釈水の節約が可能になる。

また、サウジアラビアの気候を考慮すると、自然乾燥も経済的な処理方法となると思われる。浅い処理池を複数設け、乾燥終了した池に順次薬液洗浄排水を供給し、天日により乾燥を行う方法が考えられる。

3) 保存液の排水

保存液として何を選択するかにより、排水の処理方法は異なる。重亜硫酸ソーダを用いる場合は、曝気により酸化され、無害化が可能である。一方、ホルマリンの場合は、次の方法がある。

(1) 生物処理

活性汚泥法で処理する場合、希釈して処理する必要がある。ホルマリンの初期濃度と処理時間については、表 3.5.4 のように報告されている。(文献 29)

表 3.5.5 ホルマリン含有排水の生物処理実験結果

活性汚泥種類	MLSS mg/l	ホルマリン 初期濃度 mg/l	分解時間 h	実験方法
未馴致汚泥	840	75	約12	回分実験
馴致汚泥	1000~1300	200	約8	回分実験

保存液排水のホルマリン濃度は5000 mg/lであるから、25倍の希釈が必要となる。薬液洗浄排水を50倍希釈で好気性処理を行うとすれば、この排水との混合により、ホルマリン濃度は100 mg/l程度となり、混合処理が可能である。

(2) 化学処理 一1, 2

ホルマリン廃液の処理の化学処理法として、毒劇物廃棄法基準に示されている処理方法は次の方法である。

・次亜塩素酸塩による酸化法

多量の水を加えて希薄な水溶液とした後、次亜塩素酸塩水溶液を加えて分解させ廃棄する。

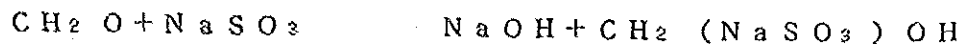
・過酸化水素による酸化法

水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ性とし、過酸化水素を加えて分解させ多量の水で希釈して処理する。

(3) 化学処理 ー3

毒劇物廃棄法基準には示されていないが、実際に多く用いられているのは、次の化学処理法である。

ホルマリンは、亜硫酸ソーダと次式で反応する。



(4) 化学処理 ー4

ホルマリンの中和剤も開発されている。現在紹介されている製品は、カナダの化学会社の製品で、37%濃度のホルマリンを1.5の中和剤で無害化できるとされている。中和剤の性質は、次のように紹介されている。

Appearance	Pink Liquid
Actives	60 %
Toxity	Very mildly acidic
Specific Graviyy	1.14
pH (pure)	2.5
Odour	none

商品名 VYTAC FNC 製造会社 CARTIER CHEMICALS LTD., Quebec, CANADA)

(5) 燃焼法

毒劇物廃棄法基準に示されている方法であり、また、産業廃棄物の中間処理業者で実際に用いられている方法である。燃焼処理の場合、ホルマリンの沸点が低いため、必ずアフターバーナーを設けて、排ガスの燃焼を行う。第1段の炉では、600°C程度の燃焼温度で、アフターバーナーは、800°C程度で燃焼することにより、処理が可能である。反応速度が速いためコンパクトな処理装置である。ただし、燃焼法の通常の適用範囲より廃液濃度が低いため、燃料費は高い。

また、燃焼法の一つで、湿式酸化法がある。これは、排水中の有機物を高温高压化で空気により酸化させる方式で、水中燃焼法ともいわれる。蒸発を起こさせない加圧下で有機物の酸化を行うため、沸点の低いホルマリンも液中での処理ができる。連続的に運転ができる場合は、熱効率が高く、コンパクトな処理装置となる。日本では、COD_{cr}が2000 mg/l以上の濃度で経済的となるとされているが、燃料単価が低ければ、低濃度廃液にも有望な方法である。

(6) その他の方法

・フェントン法

本処理法は、過酸化水素・鉄触媒により、有機物を酸化分解する方法である。過酸化水素の酸化力はさほど強くないが、触媒として鉄、銅が存在すると強力な酸化力を示す。生物処理に適さない難分解性CODの除去法として、化学工場排水、めっき廃水などの処理に用いられている。500 mg/lのホルマリンが、90分の反応時間でほとんど分解可能と報告されている。(文献34)

・電解酸化法

本処理法は、廃水に電気エネルギーを与え、電気分解をおこさせ、陽極において発生する酸素によりホルマリンをCO₂とH₂Oに酸化分解するものである。3000 ppmのホルマリンが、電解液中の数時間の処理で1 ppm以下になると報告されている。また、水中でも、ホルマリンの分解が可能とされている。(文献27, 28)

3.6 RO海水淡水化装置からの排水処理の現状と課題

RO海水淡水化設備の排水と排水処理について、文献調査およびメーカーからの情報収集により、調査を行った。この調査より、RO海水淡水化設備の排水処理についての現状と課題を以下にまとめる。

- 1) 逆浸透膜法による海水淡水化設備に、排水処理設備を設けている例は少ない。これは、単独では環境に悪影響を与える排水であっても、大量に発生する濃縮海水によって希釈されるため、濃度は低下し、日本などの法律では排水処理の必要が生じないためである。
- 2) しかし、大規模な設備になると、大量の排水が発生することになり、濃度では法律を満足しても汚濁物質の排出総量は非常に大きい。今後逆浸透膜法による海水淡水化設備が大規模化するばかりではなく、狭い地域へ集中する事態も予測される。したがって、逆浸透膜法海水淡水化設備からの排水が環境に与える影響について、国内法の整備とともに、検討を開始することが望ましい。
- 3) 一方、排水処理技術については、地域特性に合った処理技術の模索が今後の課題と言える。さらに、排水処理技術だけにとどまらず、有害薬液を排出しない洗浄方法、処理の容易な保存液の開発なども今後の課題である。また、将来の産業の集積を考慮するならば、産業活動に伴う廃棄物処理の社会的なシステムを確立することも、一つの方向と言える。

4.5 R-4 膜の選定に関する研究

RO 海水淡水化

文献調査研究、その5、R-4

膜の選定に関する研究

1992年7月

谷口良雄

国際協力事業団

Abdulrahman Abanmy

SALINE WATER CONVERSION CORPORATION

目 次

1. 緒言	4.5.1
2. 調査方法	4.5.1
3. 調査結果	4.5.2
3.1 RO膜の開発経緯と今後技術開発動向	4.5.2
3.2 膜形態に基づくRO膜の分類	4.5.3
3.2.1 均一膜	4.5.3
3.2.2 非対称膜	4.5.3
3.2.3 複合膜	4.5.4
3.3 複合膜の分類	4.5.4
3.4 分離性能に基づくRO膜の分類	4.5.7
3.5 操作圧力に基づくRO膜の分類	4.5.7
3.6 モジュール別RO膜の分類	4.5.7
3.6.1 PLATE & FRAME 型モジュール	4.5.8
3.6.2 SPIRAL型モジュール	4.5.8
3.6.3 HOLLOW FIBER型モジュール	4.5.9
3.6.4 TUBULAR型モジュール	4.5.9
3.7 膜素材（化学構造）に基づくRO膜の分類と膜特性	4.5.10
3.7.1 酢酸セルロース系（非対称膜）	4.5.10
3.7.2 三酢酸セルロース系（非対称膜）	4.5.13
3.7.3 線状全芳香族ポリアミド（非対称膜）	4.5.16
3.7.4 架橋全芳香族ポリアミド（複合膜）	4.5.17
3.7.5 アリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素系	4.5.23
3.7.6 ピペラジンポリアミド系（複合膜）	4.5.25
3.7.7 スルホン化ポリスルホン系	4.5.27
3.7.8 架橋ポリエーテル-複合膜	4.5.30
3.7.9 まとめ	4.5.32

3.8 高耐熱性RO膜	4.5.33
3.9 RO膜の耐塩素性および使用可能pH範囲	4.5.33
3.10 各種RO膜の相互比較	4.5.34
3.11 メーカー別RO膜一覧	4.5.39
3.12 海水淡水化用RO膜	4.5.41
3.12.1 標準海水用RO膜	4.5.41
3.12.2 高濃度海水用RO膜	4.5.42
3.12.3 一段法用RO膜	4.5.43
3.12.4 二段法用RO膜	4.5.45
3.13 海水淡水化用RO膜の膜特性のまとめ	4.5.46
4. RO法海水淡水化重要特許リスト	4.5.48
引用文献	4.5.55

表 目 次

表 3.2.1	複合膜の特徴と欠点(一般的) -----	4.5.4
表 3.3.1	代表的複合膜スキン層 -----	4.5.6
表 3.5.1	各種RO膜の操作圧 -----	4.5.7
表 3.7.1	酢酸セルロース系RO膜製造メーカー -----	4.5.11
表 3.7.2	東レ(株)RO膜のカタログデータ ---	4.5.12
表 3.7.3	CA系逆浸透法膜の製法ならびに膜特性比較 -----	4.5.13
表 3.7.4	三酢酸セルロース系RO膜製造メーカー -----	4.5.13
表 3.7.5	東洋紡(株)RO膜カタログデータ(低圧) -----	4.5.14
表 3.7.6	東洋紡(株)RO膜カタログデータ(中圧) -----	4.5.14
表 3.7.7	東洋紡(株)RO膜カタログデータ (高圧タイプ<HRシリーズ>) -----	4.5.15
表 3.7.8	東洋紡(株)RO膜カタログデータ (高圧タイプ<HMシリーズ>) -----	4.5.15
表 3.7.9	線状全芳香族ポリアミドRO膜製造メーカー -----	4.5.16
表 3.7.10	B-10Tパーマセップパーミエーター主要諸元 -----	4.5.17
表 3.7.11	架橋全芳香族ポリアミド系RO膜製造メーカー -----	4.5.18
表 3.7.12	低圧高脱塩膜(UTC-70)の無機塩除去性能 -----	4.5.18
表 3.7.13	低圧高脱塩膜の有機塩除去性能(Rej.%) -----	4.5.19
表 3.7.14	Film TEc. 架橋全芳香族ポリアミド系RO膜 -----	4.5.20
表 3.7.15	東レ(株)架橋全芳香族ポリアミド系RO膜(その1) -----	4.5.20
表 3.7.16	東レ(株)架橋全芳香族ポリアミド系RO膜(その2) -----	4.5.21
表 3.7.17	日東電工(株)架橋全芳香族ポリアミド系 RO膜(その1) -----	4.5.21
表 3.7.18	日東電工(株)架橋全芳香族ポリアミド系 RO膜(その2) -----	4.5.22
表 3.7.19	アクリル-アルキルホリイミド/ホリイ尿素系RO膜製造メーカー -----	4.5.23

表 3.7.20	日東電工(株)アリル-7Nキルホリミド/ホリ尿素系RO膜 カタログデータ -----	4.5.24
表 3.7.21	ビハツソホリミド系RO膜製造メーカー -----	4.5.25
表 3.7.22	日東電工(株)ビハツソホリミド系RO膜 カタログデータ -----	4.5.26
表 3.7.23	スルホ化ホリスルホ系RO膜カタログデータ -----	4.5.28
表 3.7.24	日東電工(株)スルホ化ホリスルホ系RO膜 カタログデータ -----	4.5.29
表 3.7.25	架橋ホリエーテル系RO膜製造メーカー -----	4.5.30
表 3.7.26	東レ(株)製架橋ホリエーテル系カタログデータ -----	4.5.31
表 3.7.27	市販逆浸透膜の化学構造による分類 -----	4.5.32
表 3.8.1	市販高耐熱性RO膜 -----	4.5.33
表 3.10.1	膜特性の比較 -----	4.5.37
表 3.10.2	各種RO膜モジュール比較表(8インチ・スハイム型)-----	4.5.38
表 3.11.1	メーカー別RO膜一覧 -----	4.5.39
表 3.12.1	海水淡水化用RO膜 -----	4.5.41
表 3.12.2	標準海水(低濃度海水)淡水化の実証プラント性能 ---	4.5.41
表 3.12.3	高濃度海水(中近東)淡水化の実証プラント性能 -----	4.5.43
表 3.13.1	代表的海水淡水化用RO膜の特性 -----	4.5.47

目 次

図 2.1.1	逆浸透膜用途展開と技術指向	4.5.2
図 3.1.1	RO膜の断面状態	4.5.3
図 3.3.1	RO複合膜の断面状態	4.5.5
図 3.6.1	スパイラル型モジュールの構造	4.5.8
図 3.6.2	Permasep B-9パーミエータ	4.5.9
図 3.7.1	逆浸透膜断面模式図	4.5.10
図 3.7.2	製膜工程	4.5.10
図 3.7.3	セフェルロース膜の加水分解速度に及ぼすpHの影響	4.5.11
図 3.7.4	全芳香族ポリアミドの化学構造	4.5.17
図 3.7.5	トリアルキルアミンポリマーの化学構造	4.5.23
図 3.7.6	ポリビニルピロリドンポリマーの化学構造	4.5.25
図 3.7.7	スルホン化ポリスルホン代表的化学構造	4.5.27
図 3.7.8	架橋ポリエーテル複合限外濾過膜(SA膜)の分画性能	4.5.30
図 3.9.1	各種膜の耐遊離塩素性およびpH性	4.5.33
図 3.10.1	各種RO膜の性能	4.5.34
図 3.10.2	商業化スパイラル型エレメント膜の標準化RO性能分布	4.5.35
図 3.10.3	日東電工(株)製各種RO膜の透過水量と阻止率との関係	4.5.36
図 3.12.1	一段法RO装置フローシート	4.5.43
図 3.12.2	海水淡水化用RO膜の性能分布比較	4.5.44
図 3.12.3	海水二段脱塩プロセスのフローシート	4.5.45
図 3.12.4	二段法RO装置物質収支	4.5.45

1. 緒言

海水を淡水化し飲料水を得る技術としては、従来多段フラッシュ蒸発法(MSF)が多く用いられてきたが、最近逆浸透法(RO)が海水淡水化の重要な位置を占めつつある。これは下記のような理由に基づく。

- ① RO法がMSF法に比べてプロセスが簡明であり、エネルギー消費も少ない。
- ② 不断の技術開発により、RO膜自体の性能・信頼性が著しく向上してきた。

当初RO膜材質はほとんど酢酸セルロースであったが、その後各種RO膜が開発され、いわゆる複合膜も開発されている。しかし、これら材質の選定に当たっては膜の仕様目的、使用条件、運用技術、地域条件等を考慮する必要がある。

したがって本研究では現在使用されているRO膜の性能を比較・調査し、サウディアラビアにおける下記条件に適したRO膜とはどのような膜であることを明らかにすることを目的とする。

- ① RO膜に供給される原海水の溶解塩類が高濃度である。
- ② RO膜に供給される原海水の温度が高い。

2. 調査方法

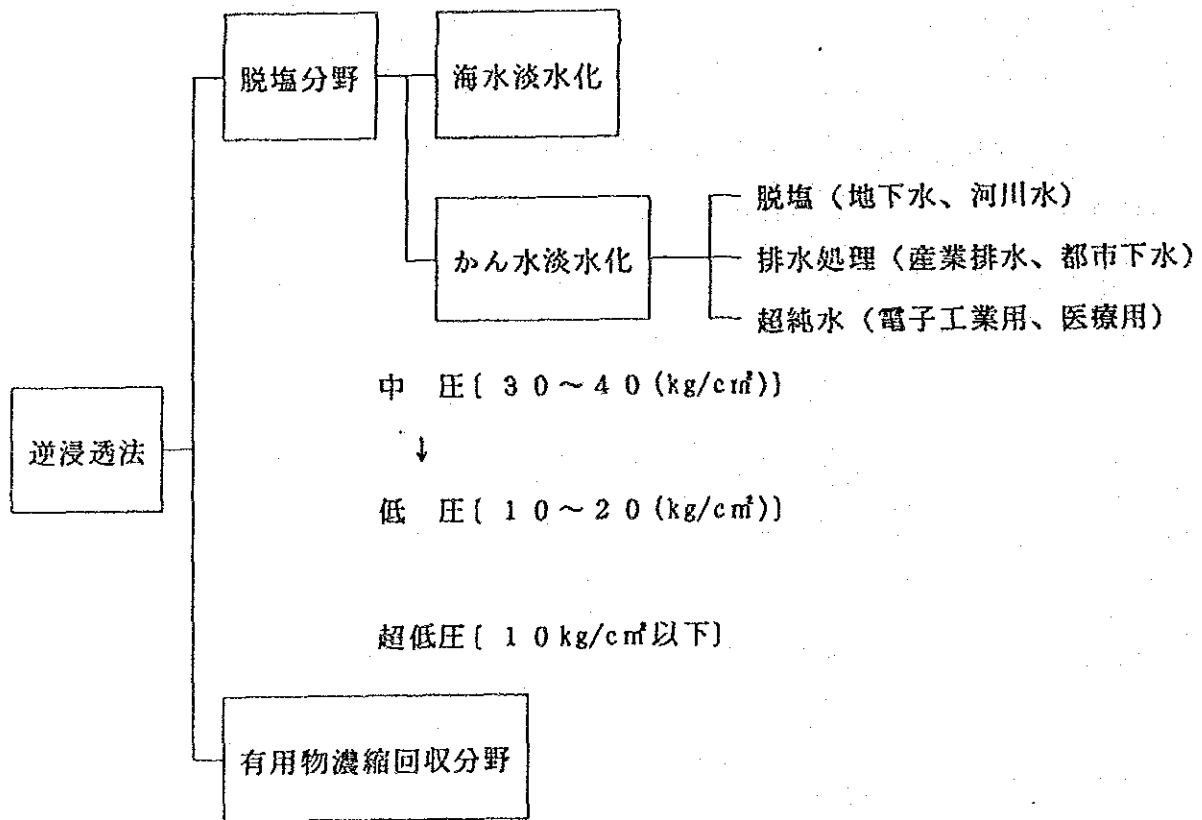
本調査は文献調査及びメーカーカタログにより実施する。なお文献調査はJIOS, DIALOG、その他公開試料に基づくものとする。

3. 調査結果

3.1 RO膜の開発経緯と今後の技術開発動向

RO膜は、当初脱塩分野を指向して開発されたため、膜素材の開発は無機塩と水の分離を目的として行われたという経緯がある。とくに海水淡水化においては、複合膜による高脱塩化が達成されたのであるが、その過程でこの種の膜の低分子量有機物の除去性にも優れていることが見いだされた。この結果、RO膜の用途範囲は従来の海水淡水化のみならず、食品産業、半導体産業、有価物の回収、医療用途等に拡大している。

一方カン水(brackish water)淡水化においては、従来の中圧膜を低圧膜または超低圧膜に置き換えようとする動きが活発化している。カン水淡水化においては原水の塩濃度が低い場合が多く、膜性能さえ許せば、より低圧で運転することが可能であるのは、浸透圧の原理からも支持される。以上の状況を図 2.1.1 に示す。



CA膜 PA膜→複合膜による用途拡大

図 2.1.1 逆浸透膜用途展開と技術指向³⁾

3.2 膜形態に基づくRO膜の分類

RO膜は、その画面形態に基づいて、図 3.1.1 に示すように均一膜、非対称膜、複合膜の3つに分類することができる。²⁾

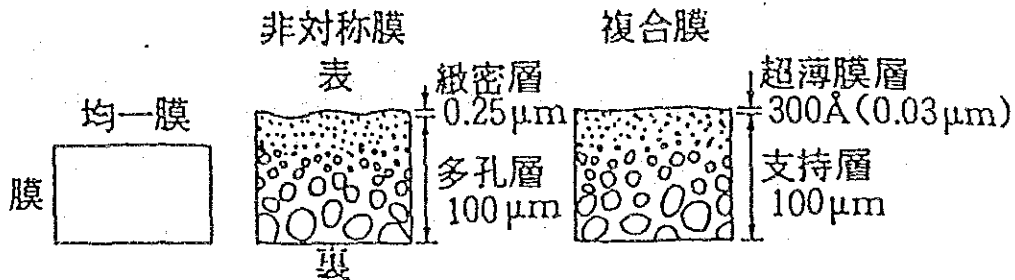


図 3.1.1 RO膜の断面形態²⁾

3.2.1 均一膜

均一膜は通常のプラスチックフィルムと同一とみなされ、通常はポリマー溶液を用いてキャスト製膜とし、次に溶媒を乾燥除去して得られる（乾式製膜）。これは膜素材の基礎的データの集積、解析用に用いられるが、現在実用化されているRO膜には適用されたものはない。

3.2.2 非対称膜

非対称膜とは複合膜と区別する意味で、表面緻密層と多孔層が同一素材であり、一般に同時に形成された膜である。表面緻密層が分離機能を有し、多孔層は単に物理的に表面緻密層を支持するものと考えられている。

代表例は酢酸セルロース系（モジュールは平膜モジュール又は、中空糸膜モジュール）と芳香族ポリアミド系（モジュールは中空糸膜モジュール）がある。後に詳しく述べるが、これは現在でも継続的に実用されている。

非対称膜の欠点は、下記のようにまとめることができる¹⁰⁾。

- (1) 脱塩率と透過水量のバランスが低い。
- (2) 耐久性（耐熱性、耐圧性、経時性能安定性）が低い。
- (3) 耐バクテリア性が低い。
- (4) 適用範囲（使用PH範囲、温度、圧力）が狭い。

3.2.3 複合膜

複合膜とは、膜の分離機能を有する超薄膜（非対称膜の表面緻密層に相当する）と支持層（非対称膜の多孔層に相当する）が、異種素材で構成される膜であり、分離機能を有する高分子を微多孔性支持層（通常はポリスルホン系素材）上に極薄に（100～300Å）被覆したものである。

歴史的には、非対称膜の提案に数年遅れて基礎研究はスタートしている。非対称膜の製膜法及びその構造がわかり、それぞれの機能が明確になった時点からである。

RO膜の高機能化のため超薄膜技術と組合わさって、近年の膜形態はますます複合膜を指向している。最近の商品膜は全て複合膜であると言っても過言ではない。

複合膜の特徴・欠点は、表 3.2.1の用にまとめることができる⁹⁾。

表 3.2.1 複合膜の特徴と欠点（一般的）

特 長	<ul style="list-style-type: none"> ① 膜素材と支持体を機能別に分け別々に選択、最適化できる ② 超薄膜化技術が使用できる ③ 支持体表面での薄膜化 ④ 高性能（高分離率、高透過流束）で耐久性（m値、耐熱性）が期待でき ⑤ 乾燥膜として扱える ⑥ 多目的の有用物回収が可能
欠 点	<ul style="list-style-type: none"> ① 超薄膜技術の問題……パラツキと収率 ② 超薄膜技術による問題点 ③ 支持体と薄膜化の2工程となる

3.3 複合膜の分類

複合膜は断面形態に基づいて図 3.3.1に示すように、ポリマーコーティング型（Ⅰ）、モノマー重合型（Ⅱ）、ポリマー表面架橋型（Ⅲ）、表面閉塞型（Ⅳ）、界面重合型（Ⅴ）の5つに分類することができる²⁾。

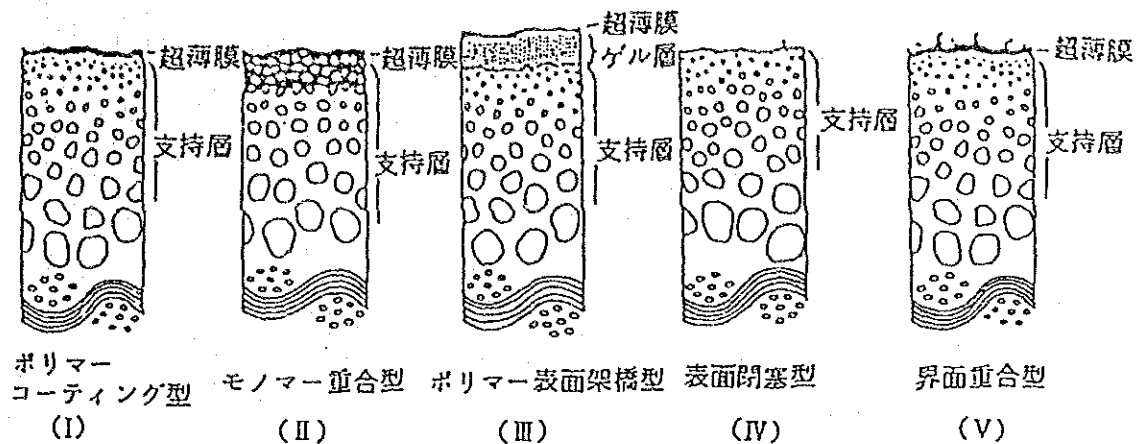


図 3.3.1 RO 複合膜の断面状態

(A) ポリマーコーティング型 (I)

支持層の上に超薄膜をコーティングするか積層するタイプであり、超薄膜は線状ポリマーである場合が多い→UOPのCTA複合膜

(B) モノマー重合型 (II)

超薄膜と支持層の2層からなる点でポリマーコーティング型と同様であるが、異なる点は超薄膜が架橋ポリマーであり、しかも超薄膜が支持層の内部(孔)にまで浸透して、両者が一体不可分となっている点である。→東レのPEC-1000

(C) ポリマー表面架橋型 (III)

超薄膜と支持層の間に緩衝層(ゲル層)が存在するもの→UOPのPA-300, RC-100

(D) 表面閉塞型 (IV)

支持層の表面を物理的あるいは化学的に閉塞する(例、プラズマ処理による閉塞)タイプ。超薄膜の化学構造は多少の違いはあるが、基本的に支持層の化学構造と同一である。

(E) 界面重合型 (V)

支持層表面で界面重合により超薄膜を形成させたもの。

また、実際の複合膜に係る超薄膜 (skin layer) の化学構造の例を表 3.3.1 に示す¹¹⁾。

表 3.3.1 代表的複合膜スキン層¹¹⁾

NS-100	$\begin{array}{c} \text{OCN} \quad \text{NCO} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \leftarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \\ \\ \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \leftarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \\ \\ \text{OCHN} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NHCONHCH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
PA-100	$\begin{array}{c} \text{ClCO} \quad \text{COCl} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} + \begin{array}{c} \leftarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \\ \\ \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \leftarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \rightarrow \\ \\ \text{---OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OCHNCH}_2\text{CH}_2 \end{array}$
PA-300 LP-300	$\begin{array}{c} \text{ClCO} \quad \text{COCl} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} + \begin{array}{c} \leftarrow \text{CHCH}_2\text{O} \rightarrow \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \leftarrow \text{CHCH}_2\text{O} \rightarrow \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \end{array}$
RC-100	$\begin{array}{c} \leftarrow \text{CHCH}_2\text{O} \rightarrow \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{OCN} \quad \text{NCO} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \leftarrow \text{CHCH}_2\text{O} \rightarrow \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NHCO} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
NS-200	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_5\text{O} \end{array} \quad (\text{H}_2\text{SO}_4)$	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_5\text{O} \end{array} \right)_m \text{---} \left(\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$
NS-300	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CO} \end{array} + \begin{array}{c} \text{ClOC} \quad \text{COCl} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NHCO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NHCO} \text{---} \text{N} \end{array}$
FT-30	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} + \begin{array}{c} \text{ClOC} \quad \text{COCl} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{COCl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---HN} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NHCO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \\ \\ \text{CO} \end{array}$

3.4 分離性能に基づくRO膜の分類

(A) 高脱塩膜

海水の一段淡水化などに使用される脱塩率〔溶解除去率〕が99%以上の膜

(B) 中脱塩膜

カン水や工業用水の脱塩などに使用される脱塩率が90%程度の膜

(C) 低脱塩膜

分子量の有機物と無機イオンの分離などに使用される脱塩率が30~70%程度の膜

3.5 操作圧力に基づくRO膜の分類

表 3.5.1 各種RO膜の操作圧

RO膜のタイプ	操作圧 (MPa)	一般的な用途
高圧タイプ	> 4	海水脱塩
中圧タイプ	3	水脱塩
低圧タイプ	1	一次供給純水
超低圧タイプ	< 1	超純水ポリッシング TOC除去

3.6 モジュール別RO膜の分類

上記のRO膜に20~70 Kg/cm²という高圧をかけて海水淡水化等を行うのであるが、膜の厚さは100μ前後と非常に薄いので、何らかの工夫が必要となる。工業的に利用可能な形状に膜を収納した装置をモジュールと呼んでいる。

3.6.1 PLATE & FRAME型モジュール

円形又は長方形の平板状のRO膜と処理液の流路を構成するスペーサーおよび多孔性支持板とを交互に重ね合わせて、フィルタープレス型にはめ込み、高圧の原水側と低圧の透過水側を交互にシールし、加圧容器中に入れ耐圧構造とし、中央の集水管を通して透過水を取り出す形式のものと、膜、支持板、スペーサーを交互に重ね合わせてフィルタープレス型に締め付け、透過水を各室から取り出す形式のものがある。

3.6.2 SPIRAL型モジュール

2枚の長方形の平板状のRO膜を、内部に多孔質パッキング材を入れたままで、3辺を封筒状に接着し（この封筒状の膜をリーフという）、未接着の1辺（開放されている）を集水管（穴の多数あいた中心パイプ）に接続する。一般には複数のリーフが中心パイプに接続されている。原水を流すためのスペーサー（膜間隔保持材）と共にこの複数のリーフを中心パイプをコアーにして、のり巻き状に巻き込んで仕上げる。図 3.6.1にSPIRAL型モジュールの構造を示す。

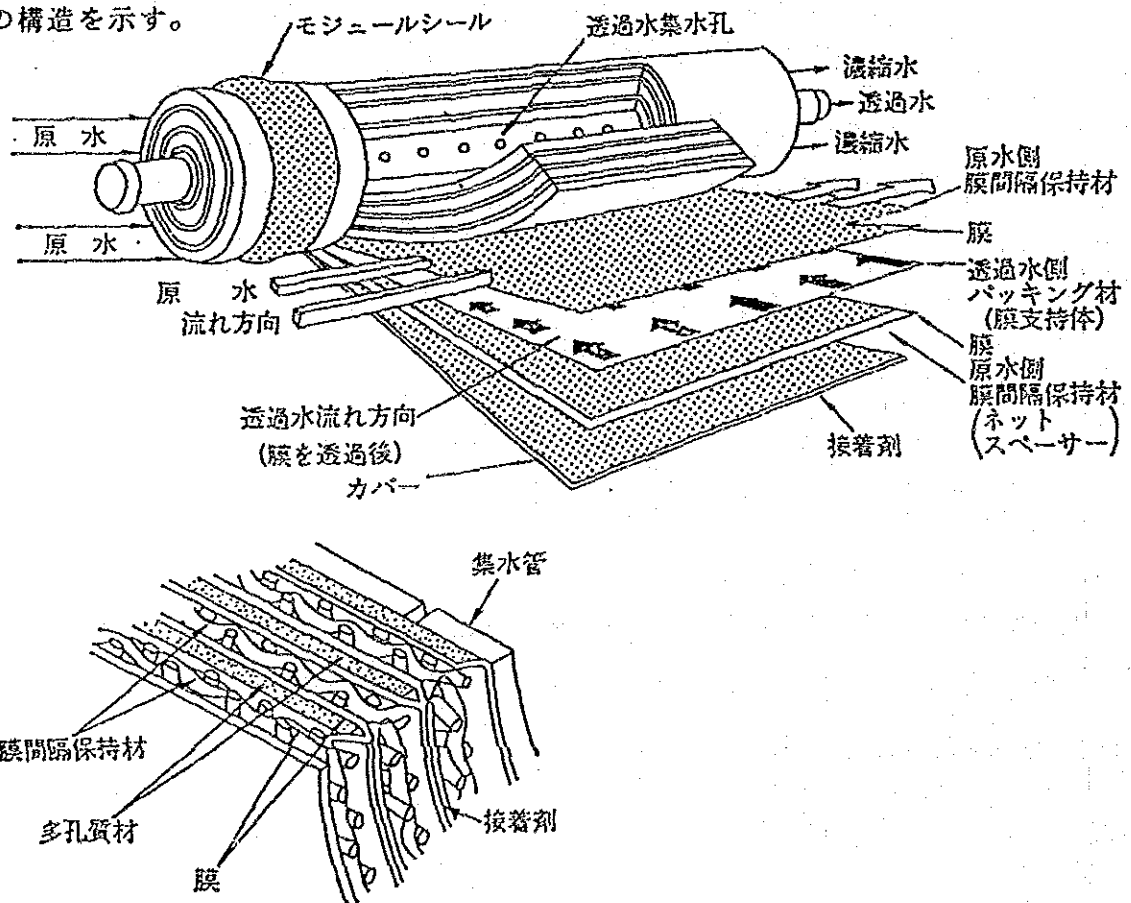


図 3.6.1 スパイラル型モジュールの構造

3.6.3 HOLLOW FIBER型モジュール

HOLLOW FIBER 型モジュールはRO膜を、例えば外径85 μ 、内径42 μ のHOLLOW FIBERとし、これを数十万本から百万本近く束ねて、圧力容器に取めたものである。原水は加圧されてHOLLOW FIBERの外側に沿って流れて行く間に、水だけがRO膜を透過してHOLLOW FIBERの内部に入り、各HOLLOW FIBERからの透過水は集水されてモジュールの外に取り出される。

本モジュールの特徴としては、膜の支持体が不要で、中空糸の径を小さくすることにより、容積当たりの膜面積を大きくし、かつ中空糸を充填する密度を上げることにより、極めてコンパクトにすることができる。しかし、反面、透過水側の圧力損失は中空糸の内径が小さくなるほど大きくなり、細糸化には限界がある。また充填密度が高いだけに、汚れやすさや汚れ除去困難の問題があり、原水は十分前処理する必要がある。

図 3.6.2にHOLLOW FIBER型モジュールの構造を示す⁹⁾。

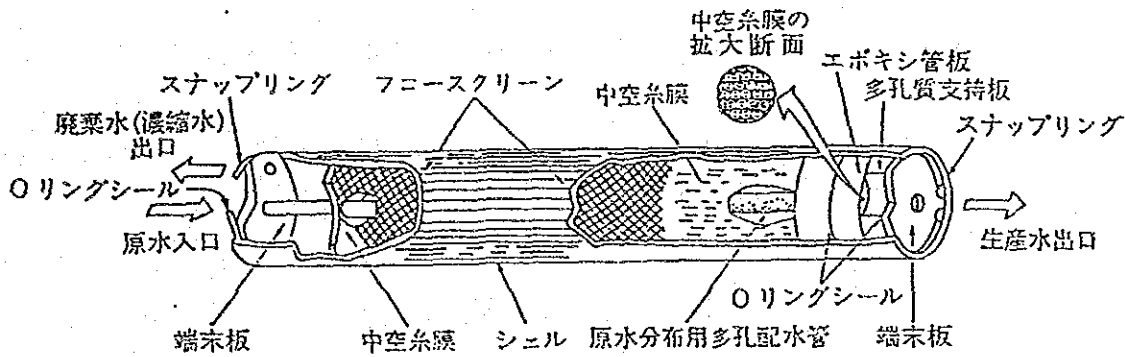


図 3.6.2 Permasep B-9A[®]-ミエター⁹⁾

3.6.4 TUBULAR型モジュール

TUBULAR 型モジュールには内圧型と外圧型がある。内圧型は多孔性パイプ(内径1/2インチ程度)の内壁にRO膜を張り付け、パイプの内側に高圧の原水を通し、透過水はRO膜と多孔性パイプを通過してパイプの外側に取り出される。各パイプはU字管で末端を連結し、18本程度を一組として一つのモジュールにしたものである。

このモジュールの特徴としては、スポンジボールによる膜面洗浄が可能である点と、パイプ内に乱流促進材を入れることができる点にある。

外圧型は多孔性パイプの外壁にRO膜を張り付け、パイプの外側に高圧の原水を通し、透過水はRO膜と多孔性パイプを通過してパイプの内側に取り出される。このモジュールの特徴としては、圧力損失が少なく、膜洗浄が容易であり、パイプは繰返し利用することができる点にある。

3.7 膜素材（化学構造）に基づくRO膜の分類と膜特性

RO膜の特性、すなわち脱塩機能や広い意味での分離機能、あるいは透過水量、耐久性（耐熱性、耐塩素性、耐圧性等）、耐バクテリア性、使用可能PH範囲等は、殆ど膜素材（複合膜の場合は超薄膜の膜素材）のみにより決定されてしまう。すなわち当該膜素材（複合膜の場合は超薄膜の膜素材）がどのような化学構造を有しているかにより、RO膜としての上記の各種特性が決定されてしまう。また、膜特性が決まってしまうと、自ずから当該膜の用途も決まってしまう。このように膜素材は、RO膜を選択する場合には、非常に重要な観点となる。ここでは、RO膜を素材別すなわち化学構造別に分類し、かつそれぞれの分類毎にRO膜の特性を整理した。

3.7.1 酢酸セルロース系（非対称膜）

Loeb&Sourirajan以来の古典膜であり、いわゆる非対称膜である。今日なお優れた膜素材として、広く使用され、実用に供されている。膜断面構造を図 3.7.1に示す。

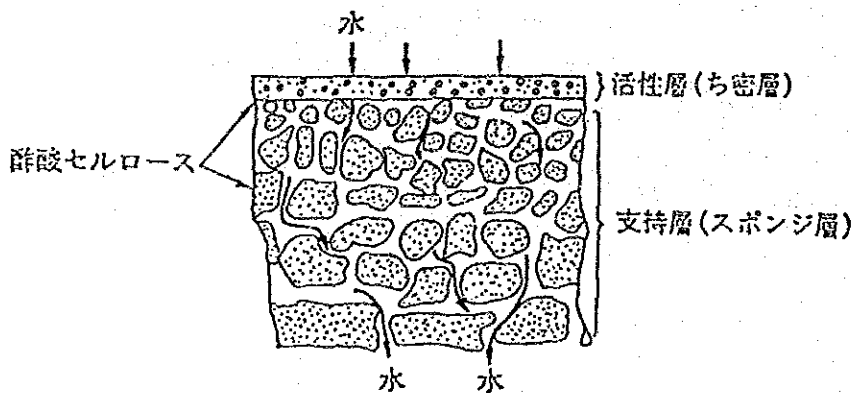


図 3.7.1 逆浸透膜断面模式図

(A) 膜の製法

酢酸セルロース系膜の製法を図 3.7.2に示す⁸⁾。即ち、重量比で、酢酸セルロース25、アセトン45、ホルムアミド30を混合して溶解し、キャスト液を調整する。次にこの液を常温ガラス板の上に流延し、厚さを100~200 μ とし、20~60秒間でアセトンを蒸発させる。次にガラス板とともに氷水中に1hr以上浸漬する。この工程で残存するアセトン、

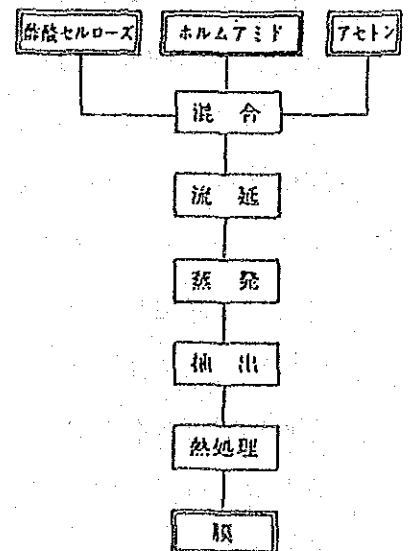


図 3.7.2 製膜工程

ホルムアミドを溶脱（抽出）させると、膜はゲル化し、全体的に不透明な膜となる。これをガラス面からはがし取る。この膜を十分に水洗いした後、熱処理して所定の膜透過性をもつ膜を得る。

(B) 商品³⁾

表 3.7.1 酢酸セルロース系RO膜製造メーカー

メーカー	膜型番	モジュール形状
東レ	SC-1000, SC-3000	SPIRAL
UOP	ROGA-4160	SPIRAL
Du Pont	C-1	SPIRAL
Hydronautics	400B-1620CA	SPIRAL
DSI	8054-98	SPIRAL

(C) 特徴

①脱塩率(rejection)は95~98%である。

②加水分解されやすい

加水分解速度は、PH4~5で最低となり、その前後において増大する。また、温度が高いほど増大する。⁴⁾この様子を図3.6.3に示す。

③適性PH範囲が狭い (PH3~8)⁵⁾

適性PH範囲とは、加水分解されにくいPH範囲のことをいう。

従って、強酸・弱アルカリに使えない

④耐バクテリア性(バクテリア・アタック)

が低い⁶⁾。これは、バクテリアの酵素作用により、膜素材が加水分解されるためである。

⑤各種の有機溶媒(アルコール、有機酸、ケトン、

アルデヒド、アミド等)に溶解されやすい⁷⁾

⑥耐塩素性が高い

遊離塩素耐性範囲は 0~2.0ppm⁵⁾である。

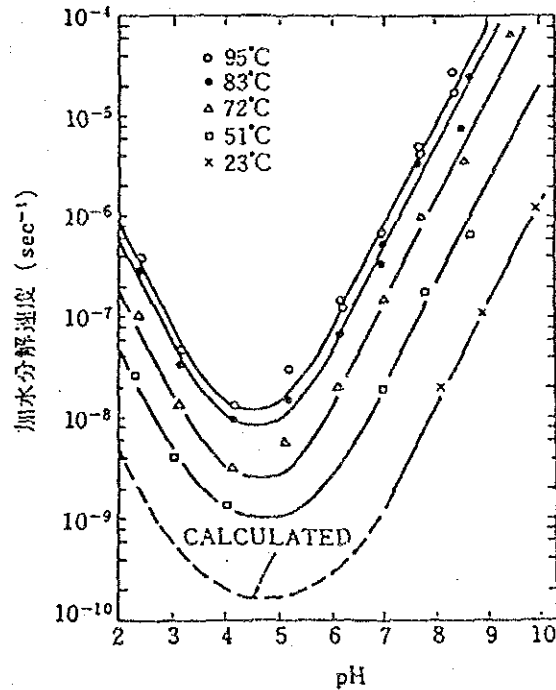


図 3.7.3 アセチルセルロース膜の加水分解速度に及ぼすpHの影響

⑦耐熱性に限界がある。

これは、高温になると加水分解が促進されるからである。

(D) カタログデータ

東レカタログデータを表3.7.2に示す²⁴⁾。

表 3.7.2 東レ(株)RO膜のカタログデータ²⁴⁾

性能タイプ				標準タイプ			
品番				SC-1100	SC-1200	SC-2100	SC-2200
*1 性能	塩排除率	平均	%	95	95	95	95
		最低	%	94	94	92.5	92.5
	透過水量	平均	m ³ /日	5.8	23.2	8.8	35.2
		最低	m ³ /日	5.2	20.8	7.6	30.4
測定条件	操作圧力	kg/cm ²	30	30	30	30	
	操作温度	°C	25	25	25	25	
	供給水濃度	ppm	1500	1500	1500	1500	
	濃縮水量	ℓ/分	10	40	10	40	
寸法	直径	mm	101	201	101	201	
	全長	mm	1016	1016	1016	1016	
	重量	kg	6	22	6	22	

性能タイプ				高排除率タイプ			
品番				SC-3100	SC-3200	SC-4100	SC-4200
*1 性能	塩排除率	平均	%	97	97	97	97
		最低	%	96	96	96	96
	透過水量	平均	m ³ /日	4.4	17.6	6.8	27.2
		最低	m ³ /日	4.0	16.0	5.5	22.0
測定条件	操作圧力	kg/cm ²	30	30	30	30	
	操作温度	°C	25	25	25	25	
	供給水濃度	ppm	1500	1500	1500	1500	
	濃縮水量	ℓ/分	10	40	10	40	
寸法	直径	mm	101	201	101	201	
	全長	mm	1016	1016	1016	1016	
	重量	kg	6	22	6	22	

※1 SCシリーズは加圧運転後、1時間値。SPシリーズは、20時

※2 ポリエーテル系合成複合膜“PEC-1000”

※3 許容設計条件をはずれた範囲の使用については、当社

3.7.2 三酢酸セルロース系（非対称膜）

本膜は酢酸セルロース系膜の改良膜であり、いわゆる非対称膜である。膜形状としては中空糸膜のみが実用化されている。本膜素材は一段法海水淡水化が可能な数少ない膜の一つであり、特に海水淡水化分野においては今日なお優れた膜素材として、広く使用され、多数の実績がある。

(A) 膜の製法

三酢酸セルロース系膜の製法及び膜特性を表 3.7.3 に示す²⁵⁾。

表 3.7.3 CA系逆浸透膜の製法ならびに膜特性比較²⁵⁾

膜の形態	平膜		中空繊維	
モジュール型式	チューブ型 スパイラル型		中空繊維型 (東洋紡ホロセツプ)	
膜製法の特長 CAポリマ濃度 成膜時の延伸 熱処理温度	低い なし～小 低い		高い 大 高い	
膜特性 膜の緻密度 高分子の配向度	低い 低い		高い 高い	
水透過速度 (m ³ /d) 塩除去率 (%)	1.0～0.6* 94～98%	0.3** 94～96	0.2* 98	0.05** 99.8
主な用途	かん水脱塩 純水	海水淡水化 (二段法)	純水 無菌水 かん水脱塩	海水淡水化 (一段法)

* 測定条件 1,500 ppm 食塩水, 25°C, 30 kg/cm² G

** " " 35,000 ppm 食塩水, 25°C, 55 kg/cm² G

(B) 商品³⁾

表 3.7.4 三酢酸セルロース系RO膜製造メーカー³⁾

メーカー	膜型番	モジュール形状
東洋紡	Hollosep	中空糸膜

(C) 膜特性

① 高脱塩率であり、海淡一段脱塩が可能である。

② 加水分解されやすい→適性PH範囲がやや狭い (PH 2～9)⁵⁾

③適性PH範囲が狭い (PH3~8)⁵⁾

強酸・中アルカリに使えない

④耐バクテリア性(バクテリア・アタック、Damage)が低い⁶⁾

これは、バクテリアの酵素作用により、膜素材が加水分解されるためである。

⑤耐塩素性が高い(遊離塩素耐性範囲 0~2.0ppm)⁵⁾

⑥耐熱性に限界がある

これは、高温になると、膜素材の加水分解が促進されるためである。

(D) カタログデータ

三酢酸セルロース膜に係る東洋紡カタログデータを表 3.7.5, 表 3.7.6に示す。

東洋紡(株)RO膜カタログデータ

表 3.7.5 (低 圧)

タイプ		低圧タイプ	
銘柄		HA3110	HA5110
モジュール			
エレメント数	本	1	1
直 径	mm	90	140
全 長	mm	420	420
重 量	kg	4	11
材 質			
耐 圧 管		FRP	FRP
端 板		SUS304	SUS304
接続寸法			
供給水		PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$
透過水		PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$
濃縮水		PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$
透過水量 ^{*1} 公称値	m ³ /日	0.9	2.5
最小値	m ³ /日	0.6	2.0
塩除去率 ^{*2} 公称値	%	94	94
最小値	%	92	92
測定条件			
食塩濃度	ppm	500	500
操作圧力	kg/cm ²	10	10
温 度	℃	25	25
回 収 率	%	30	30
操作範囲			
操作圧力	kg/cm ²	15以下	15以下
温 度	℃	5~35	5~35
濃縮水量 ^{*4}	m ³ /日	1~4	3~12
供給水基準			
F.I.(備註)		4.0	4.0
pH ^{*5}		3~8	3~8
残留塩素 ^{*3}	ppm	0.2~1.0	0.2~1.0

表 3.7.6 (中 圧)

中圧タイプ		
HA5230	HA5330	HA8130
1	1	1
150	150	295
840	1240	1320
21	31	100
FRP	FRP	FRP
SUS304	SUS304	SUS304
PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$
PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$
PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$
15	24	60
11	20	54
94	94	94
92	92	92
1500	1500	1500
30	30	30
25	25	25
75	75	75
40以下	40以下	40以下
5~35	5~35	5~35
7.5~60	10~90	25~150
4.0	4.0	4.0
3~8	3~8	3~8
0.2~1.0	0.2~1.0	0.2~1.0

*1. 透過水量および塩除去率は、測定条件下において運転2時間後に得られた最小値です。

*2. 塩除去率は $(1 - \frac{\text{透過水塩濃度}}{\text{供給水塩濃度}}) \times 100(\%)$ の値です。

*3. 接続要部の材質はSUS316です。

*4. 濃縮水量は、記載範囲内でも、供給水の硬度・水温によって制限されます。

*5. 供給水の硬度・水温によって制限されます。

HRシリーズ

表 3.7.7 (高圧タイプ<HRシリーズ>)

タイプ		高圧タイプ				
銘柄		HR5155	HR5255	HR5355	HR8355	
モジュール						
エレメント数	本	1	1	1	1	
直径	mm	153	210	210	305	
全長	mm	444	816	1216	1330	
重量	kg	13	30	40	125	
材質						
耐圧管		FRP	FRP	FRP	FRP	
端板		FRP	SUS316	SUS316	SUS316	
接続寸法						
供給水		PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{3}{4}$	
透過水		PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{1}{2}$	PT $\frac{3}{4}$	
濃縮水		PT $\frac{3}{8}$	PT $\frac{3}{8}$	PT $\frac{3}{8}$	PT $\frac{3}{4}$	
透過水量 ¹⁾ 公称値		m ³ /日	1.2	3.0	5.0	12
	最小値	m ³ /日	0.9	2.4	4.0	10
塩除去率 ^{1,2)} 公称値		%	99.4	99.4	99.4	99.4
	最小値	%	99.2	99.2	99.2	99.2
測定条件						
食塩濃度	ppm	35000	35000	35000	35000	
操作圧力	kg/cm ²	55	55	55	55	
温度	℃	25	25	25	25	
回収率	%	30	30	30	30	
操作範囲						
操作圧力	kg/cm ²	60以下	60以下	60以下	60以下	
温度	℃	5~40	5~40	5~40	5~40	
濃縮水量 ⁴⁾	m ³ /日	2~10	3~60	5~90	15~150	
供給水基準						
F.I. (汚れ係数)		4.0	4.0	4.0	4.0	
pH ⁵⁾		3~8	3~8	3~8	3~8	
残留塩素 ⁵⁾	ppm	0.2~1.0	0.2~1.0	0.2~1.0	0.2~1.0	

HMシリーズ

表 3.7.8 (高圧タイプ<HMシリーズ>)

高圧タイプ	
HM8255	HM9255
2	2
298	360
2640	2665
205	310
FRP ³⁾	FRP ³⁾
SUS304	SUS304
PT 1	PT 1
2-PT $\frac{3}{4}$	2-PT $\frac{3}{4}$
PT 1	PT 1
27.5	35
25	32
99.4	99.4
99.2	99.2
35000	35000
55	55
25	25
30	30
65以下	70以下
5~40	5~40
35~120	50~150
4.0	4.0
3~8	3~8
0.2~1.0	0.2~1.0

*このカタログの内容及び仕様等は、予告なく変更することがあります。ご了承ください。

一般的注意事項

- ホロセップへの直射日光を避けて下さい。
- ホロセップの性能維持のために保存液を充填していますので、使用に先立ち放流して下さい。
- ホロセップを絶対に凍結または乾燥させないで下さい。

3.7.3 線状全芳香族ポリアミド系（非対称膜）

線状全芳香族ポリアミド系RO膜は、いわゆる非対称膜（古典膜）である。膜形状としては中空糸膜のみが実用化されている。本中空糸膜は外径85 μ 、内径42 μ 程度の毛髪よりも細い管で、外側に厚さ0.1 μ 程度の緻密層をもった非対称構造の膜である。高圧に加圧された原水は外側の緻密層に接し、透過水はこの層を通過して内部へ移動し、中空糸の内側に集められる。

本膜素材は一段法海水淡水化が可能な数少ない膜の一つであり、特に海水淡水化分野においては今日なお優れた膜素材として、広く使用され、多数の実績がある。

(A) 商品³⁾

表 3.7.9 線状全芳香族ポリアミド系RO膜製造メーカー³⁾

メーカー	膜型番	モジュール形状
Du Pont社	Permasep B-9, B-10	中空糸膜
	Permasep B-15	SPIRAL

(B) 膜特性

①高脱塩率であり、海淡一段脱塩が可能である⁸⁾。

②適性PH範囲が広い（PH3～11）⁵⁾

耐アルカリ性が高い

強酸、強アルカリに使えない

③耐塩素性が非常に低い（遊離塩素耐性範囲 0～0.1ppm）

(C) カタログデータ

線状全芳香族ポリアミド系膜に係るDu Pont社のカタログデータを表 3.7.10に示す³⁵⁾。

表 3.7.10 B-10Tパーマセップパーミエータ主要諸元²⁶⁾

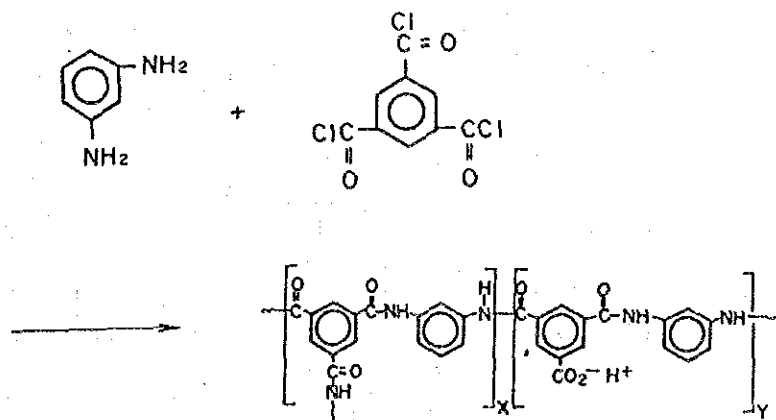
B-10T モデル	6410		6440		6840			6842	6845			
	-T	-TA	-T	-TA	-T	-TA	-TR	-TR	-T	-TA	-TR	
初期製造水量 (m ³ /日・公称)	2.46±15%		7.57±15%		23.8±15%			22.7±15%	26.5±15%			
脱塩率* (%)	公称	99.2		99.2		99.2			99.2	99.2		
	最小	98.7		98.7		98.7			98.7	98.7		
運転圧力 (kPa)	5515	5515	5515	5515	5515	5515	5515	5515	5515	5515	5515	
	-8274	-6895	-8274	-6895	-8274	-6895	-8274	-6895	-8274	-6895	-8274	
運転温度 (°C)	0-40		0-40		0-40			0-40	0-40			
運転 pH	4-9		4-9		4-9			4-9	4-9			
最小ブライン流量 (ℓ/分)	海水	1.1		5.3		15.9			15.9	15.9		
	高温度かん水	2.1		8.3		26.5			26.5	26.5		
最大ブライン流量 (ℓ/分)	9.9		39.4		105.2			105.2	105.2			
モジュール容器寸法 (cm)	外径	15.5	14.6	15.5	14.6	27.9	26.6	20.3	20.3	27.9	26.6	20.3
	内径	11.75	11.75	11.75	11.75	21.6	21.6	—	—	21.6	21.6	—
	長さ	58.7	49.3	126	119	149.9	149.9	99	99	149.9	149.9	99
概略重量 (kg)	10	10	31.7	22.7	122	102	27.2	27.2	122	102	30	
接続口径 NPT ネジ インチ	給水	½		½		¾			6840と互換性有	¾		
	製造水	½		½		¾			—	¾		
	ブライン	¾		¾		¾			—	¾		
	ブラインサンプル	⅛		⅛		¾			—	¾		
標準試験条件 (*)	給水濃度 (mg/ℓ)	35,000mg/ℓ NaCl										
	給水温度 (°C)	25										
	給水圧力 (kPa)	6,895										
	回収率 (%)	30										

3.7.4 架橋全芳香族ポリアミド系 (複合膜)

これまでに触れた膜は非対称膜であったが、これから先に述べる膜はすべて複合膜である。

(A) 膜の化学構造

図 3.7.4 に架橋全芳香族ポリアミド系複合膜の超薄膜の化学構造の代表例を示す。



Ex. BW-30, NF-50, NF-70 (Film Tec)

図 3.7.4 全芳香族ポリアミドの化学構造

(B) 膜の製法

架橋全芳香族ポリアミドの超薄膜は、水溶性多官能アミンと油溶性多官能酸塩化物との Schotten-Baumann 界面反応に基づく in situ 重合法によって形成される。いわゆる界面重合型複合膜である。

例えば、Film Tec 社製の FT-30 (BW-30 に同じ) の製法は次のようである。まずポリエステル製の不織布をつやだし機にかけ、強度のある、かつ平滑な表面に仕上げ、この上にポリスルフォンの微細孔の層をキャストする。表層の細孔度は約 150 Å に制御する。この圧密に強いポリスルフォンを支持層として、厚さ約 2500 Å の超薄膜がコーティングされて、完成する。³⁾

(C) 商品³⁾ 表 3.7.11 架橋全芳香族ポリアミド系 RO 膜製造メーカー³⁾

メーカー	膜型番	モジュール形状
Film Tec	TW、BW-30、NF-50、NF-70、SW、HR-30	SPIRAL
DDS社		PLATE&FRAME
PCI社		TUBULAR
東レ	SU-700、SU-800、SU-900、UTC-70	SPIRAL
日東電工	NTR-759HR、NTR-70SWC-S4	SPIRAL
東洋紡	HS5230、HS5530	中空糸

(D) 膜特性

- ① バランスよく各種 RO 膜機能を有している。最も将来性あり。
- ② 架橋度が高い・親水性が高い
- ③ 操作圧力が低い
- ④ 高脱塩率である。

UTC-70 に係る脱塩率を表 3.7.12 に示す³⁾。

表 3.7.12 低圧高脱塩膜 (UTC-70) の無機塩除去性能³⁾

		NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄
排除率 (%)	カチオン	99.48	99.87	99.88	99.93
	アニオン	99.53	99.04	99.75	99.94
フラックス (m ³ /day)		7.0	7.5	6.7	7.3

Test conditions

Concentration : 1500ppm
Operating Pressure : 15kg/cm² (214psi)
Water Temperature : 25°C (77°F)
pH : 6.5
Brine flow rate : 20ℓ/min (5.28gpm)

⑤High Flux

⑥適性PH範囲が広い (PH3~11)⁵⁾

耐アルカリ性が高い

強酸、強アルカリに使えない

⑦耐酸化性〔耐久性〕が高い

⑧耐塩素性が非常に低い (遊離塩素耐性範囲 0~0.1ppm)

この対策として、次の方法をとることができる。

イ)塩素を殺菌剤に用いずに、膜に影響の少ない殺菌剤(例、クロラミン)を用いる

ロ)塩素は用いるが、膜には接触させない。

ハ)塩素殺菌を間欠的に行う。

⑨過酸化水素耐性が高い⁸⁾

⑩バクテリア耐性が高い

⑪高SiO₂除去率

⑫高TOC除去率

UTC-70に係るTOC除去率を表 3.7.13 に示す。

表 3.7.13 低圧高脱塩膜の有機物除去性能 (Rej.%)

溶 質	M _w	UTC-70	BW-30
メチルアルコール	32.04	13.9	11.1
エチルアルコール	46.07	54.1	52.7
イソプロピルアルコール	60.10	96.2	90.8
アセトン	58.08	69.5	66.9
ホルムアルデヒド	30.03	32.3	28.9
尿素	60.06	63.0	58.7
酢酸	60.05	55.0	54.4
クエン酸	210.14	99	99
エチレンジアミン	60.10	95.0	91.0
シュクロース	342.30	99.79	99.71

Feed Conc. 1000ppm, Press. 15kg/cm², Temp. 25°C

(E) カタログデータ

- ① 架橋全芳香族ポリアミド系複合膜二係るFilm Tec.社製のFT-30 (BW-30に同じ)、FT-40 (BW-40に同じ)、FT-50 (BW-50に同じ)に係るデータを表 3.7.14に示す¹¹⁾。

表 3.7.14 Film Tec.架橋全芳香族ポリアミド系RO膜¹¹⁾

	ET-30	ET-40	ET-50
Flux, GFD	22-28	30-35	70-80
Rejection			
Sodium Chloride	98%	55%	55%
Magnesium Sulfate	99%	95%	95%
Glucose	>99%	95%	95%
Sucrose	>99%	99%	99%
Raffinose	>99%	>99%	>99%
Maltotetrose	>99%	>99%	>99%
Colloids	>99%	>99%	>99%
Chlorine Tolerance	Fair	Good	Poor

- ② 架橋全芳香族ポリアミド系複合膜に係る東レ(株)データ²⁴⁾

表 3.7.15 東レ(株)架橋全芳香族ポリアミド系RO膜 (その1)²⁴⁾

		SU-810	SU-820
性能	塩排除率* 平均(%)	99.4	99.4
		最低(%)	99.2
	透過水量 平均(m ³ /日)	4.0	16.0
		最低(m ³ /日)	3.5
測定条件	操作圧力 (kg/cm ²)	56	56
	操作温度 (°C)	25	25
	供給水濃度 (% asNaCl)	3.5	3.5
	濃縮水量 (ℓ/分)	20	80
寸法	直径 (mm)	101	201
	全長 (mm)	1016	1016
	重量 (kg)	4.5	16.5

*標準海水(3.5%TDS)の場合、約99.6%です。

表 3.7.16 東レ(株)架橋全芳香族ポリアミド系RO膜 (その2) ²⁴⁾

				SU-710	SU-720
性能	塩排除率	平均	%	99.4	99.4
		最低	%	99.0	99.0
	透過水量	平均	m ³ /日	6.5	26.0
		最低	m ³ /日	5.5	22.0
測定条件	操作圧力		kg/cm ²	15	15
	操作温度		°C	25	25
	供給水濃度		mg/l	1500	1500
	濃縮水量		l/分	20	80
寸法	直径		mm	101	201
	全長		mm	1016	1016
	重量		kg	4.5	16.5

※表中の平均値はエレメント100本以上における期待値です。

③ 架橋全芳香族ポリアミド系複合膜に係る日東電工データ ²⁵⁾

表 3.7.17 日東電工(株)架橋全芳香族ポリアミド系RO膜 (その1) ²⁵⁾

	項目	分類				
		単位	型番	NTR-759HR ²⁾		
				S2	S4	S8
性能	阻止率	%	99.5			
	透過水量(平均値)	m ³ /day	1.6	7.0	30	
		m ³ /h	0.07	0.29	1.2	
	評価条件	評価液	—	0.15%NaCl		
		圧力	kgf/cm ²	15		
		温度	°C	25		
ph		—	6.5			
回収率		%	10~20			
	分画分子量(公称)	—	—			
使用範囲	最高圧力	kgf/cm ²	30			
	最高温度	°C	40			
	最大供給水量※2	l/min	25	42	200	
	供給水濁度	FI	4以下			
	供給水塩素※3	ppm	1以下			
	供給水 ph	—	2~10			
圧	最大圧力損失	1エレメント	0.8			
		6エレメント	4.2			

411 表 3.7.18 日東電工(株)架橋全芳香族ポリアミド系RO膜 (その2)²³⁾

特性 日東電工 海水淡水化用逆浸透膜モジュール

型番 (注記1)	NTR-70SWG-S4	NTR-70SWG-S8
タイプ	4インチ 917"	8インチ 917"
サイズ (直径×長さ: mm)	102 × 1016	201 × 1016

性能	塩阻止率 (公称値)	%	99.5
性能	透過水量 (公称値)	m ³ /day	4.3
	最小値	m ³ /day	3.6
評価条件	原水	—	32,000 ppm NaCl
	圧力	kgf/cm ²	5.6
	温度	°C	25
	pH	—	6 - 7
	回収率	%	7

使用範囲	最高圧力	kgf/cm ²	7.0
	最高温度	°C	45
	最大供給水量	liter/min	80
	最大回収率	%	10
	(1エレメント当たり)		
	最大供給水濁度	NTU	1.0
	最大許容 FI値	—	4
	最大許容Cl ₂ 濃度	ppm	0.1
	供給水 pH	—	3 - 10
	最大圧力損失	kgf/cm ²	
	(1エレメント当たり)		0.56
	(6エレメント当たり)		3.36

膜素材

芳香族ポリアミド系複合膜

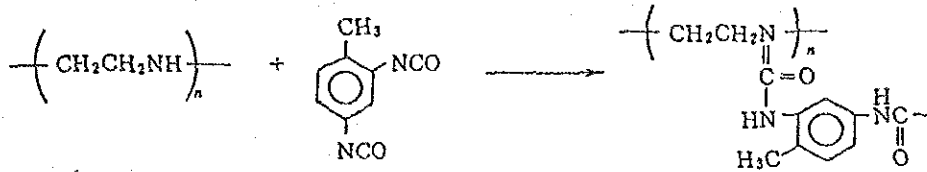
(注記1) 当製品番号のモジュールはハイドロノーティクス社のスパイラル型エレメントと同寸法の設計構造となっています。

従いまして、NTR-1698膜スパイラルモジュールシリーズとの互換性を有します。

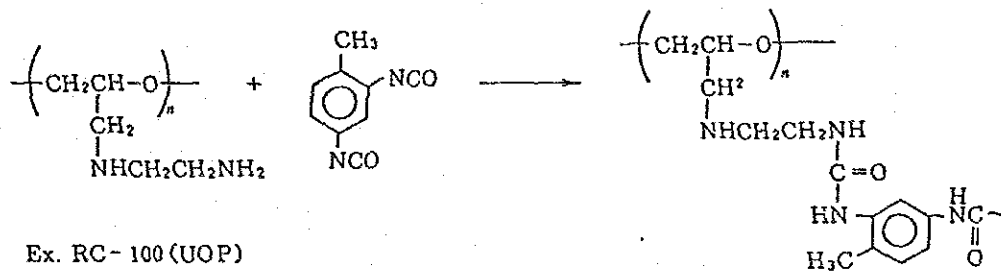
3.7.5 アリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素系

(A) 膜の化学構造

図 3.7.5 にアリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素系複合膜の超薄膜の化学構造の代表例を示す。



Ex. NS-100 (North Star Res.), TFC Series (UOP)



Ex. RC-100 (UOP)

図 3.7.5 アリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素系の化学構造¹³⁾

(B) 膜の製法

アリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素の超薄膜は、Schotten-Baumann界面反応に基づく in situ 重合法によって形成される。本膜は、いわゆる界面重合型複合膜である。

(C) 商品³⁾

表 3.7.19 アリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素系RO膜製造メーカー³⁾

メーカー	膜型番	モジュール形状
UOP	RC-100, PA-300, TFC	SPIRAL
Hydronautics	CPA	SPIRAL
日東電工	NTR-7197, NTR-739HF	SPIRAL
Du Pont	Permasep A-15	SPIRAL

(D) 膜特性

アリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素系複合膜の膜特性を要約すると下記の様である。

- ①高脱塩率→架橋全芳香族ポリアミド系と同程度
- ②High Flux
- ③耐酸化性〔耐久性〕が非常に低い
- ④高TOC除去率→架橋全芳香族ポリアミド系と同程度
- ⑤高SiO₂除去率→架橋全芳香族ポリアミド系と同程度

(E) カタログデータ

アリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素系複合膜に係る日東電工社のデータを表 3.7.20に示す。

表 3.7.20 日東電工(株)アリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素系RO膜カタログデータ

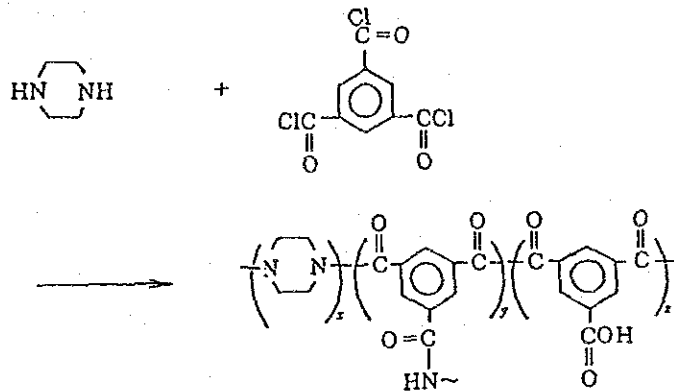
	項 目	分 類	NTR-7197		
		型番			
		単位	S2	S4	S8
性	阻 止 率	%	98		
	透過水量(平均値)	m ³ /day	1.6	6.8	30
		m ³ /h	0.07	0.28	1.2
能 ※1	評 価 条 件	評 価 液	0.2%NaCl		
		圧 力	30		
		温 度	25		
		ph	6.5		
		回 収 率	10~20		
	分画分子量(公称)	—	—		
使 用 範 圍	最 高 圧 力	kgf/cm ²	42		
	最 高 温 度	°C	40		
	最大供給水量※2	ℓ/min	25	42	200
	供給水濁度	FI	4以下		
	供給水塩素※3	ppm	0.00		
	供給水 ph	—	4~11		
固	最大圧力損失	1エレメント	0.8		
		6エレメント	4.2		

3.7.6 ピペラジンポリアミド系（複合膜）

ピペラジンポリアミド系複合膜は、優れた耐塩素性を有している点に最大の特徴を有する。ピペラジンポリアミドは、当初Montedisonにより耐塩素性膜として線状ピペラジンポリアミドの非対称膜に関する検討が行われた。²¹⁾その後、J. E. Cadotteはこの素材の複合膜化に成功し²²⁾、逆浸透と限外濾過の中間レベルの分離性能を有するいわゆる「ルースRO」膜として、実用化されている。

(A) 膜の化学構造

図 3.7.6にピペラジンポリアミド系複合膜の超薄膜の化学構造の代表例を示す。



Ex. NF-40, NF-40HF (FilmTec)

図 3.7.6 ピペラジンポリアミドの化学構造¹³⁾

(B) 膜の製法

ピペラジンポリアミドの超薄膜は、Schotten-Baumann界面反応に基づくin situ 重合法によって形成される。本膜は、いわゆる界面重合型複合膜である。

(C) 商品³⁾

表 3.7.21 ピペラジンポリアミド系RO膜製造メーカー³⁾

メーカー	膜型番	モジュール形状
Film Tec社	NF-40, NF-40HF	SPIRAL
日東電工社	NTR-7250, NTR-729HF	SPIRAL
東レ	SU-200, 500, 600	SPIRAL

(D) 膜特性³⁾

この種の膜は「ルースRO」の名のとおり低分子量有機物にはあまり高い除去率を示さない。しかし、シュクロース(分子量342)程度の分子量以上の有機物はほぼ除去できることか

ら食品分野への用途が期待される。

ピペラジンポリアミド系複合膜の膜特性を要約すると下記の様である。

- ①High Flux
- ②高耐塩素性
- ③耐過酸化水素性
- ④Low Rejection→ルースRO膜、食品工業用途

(E) カタログデータ

ピペラジンポリアミド系複合膜に係る日東電工社のデータを表 3.7.22に示す。

表 3.7.22 日東電工(株)製ピペラジンポリアミド系RO膜カタログデータ ²³¹

項目	分類	NTR-7250						NTR-729HE			
		型番	NTR-7250			NTR-729HE					
			S2	S4	S8	S2	S4	S8			
阻止率	%	60			93						
透過水量(平均値)	m ³ /day	3.6	12	48	3.6	12	54				
	m ³ /h	0.15	0.5	2.0	0.15	0.5	2.2				
性能条件	評価液	0.15%NaCl			0.15%NaCl						
	圧力	kgf/cm ²	15			15					
	温度	°C	25			25					
	ph	—	6.5			6.5					
	回収率	%	30~35			15~25					
分画分子量(公称)	—	—			—						
使用範囲	最高圧力	kgf/cm ²	30			30					
	最高温度	°C	40			40					
	最大供給水量※2	ℓ/min	25	42	200	25	42	200			
	供給水濁度	FI	4以下			4以下					
	供給水塩素※3	ppm	1以下			1以下					
	供給水 ph	—	2~8			2~8					
最大圧力損失	1エレメント	kgf/cm ²	0.8			0.8					
	6エレメント		3.2(4エレメント)			3.2(4エレメント)					

3.7.7 スルホン化ポリスルホン系膜²⁾(複合膜)

耐久性に優れたRO膜を開発する目的で、耐久性に優れた疎水性ポリマーに親水性基を導入するというアプローチから開発された膜素材である。この膜の特性としては、食塩阻止率が10%程度で、前述の「ルースRO」に分類されるものであり、かつ分画分子量のシャープさ、溶質分離性能などにカチオン交換性のRO膜に特有の特異な挙動を示す。

そこで食品分野などのように高濃度の塩素殺菌を行ったり、強酸、強アルカリによる洗浄が行われる用途への展開が行われている。

本膜は当初 Rhone-Poulenc、ICI、Albanyなどで開発された経緯があるが、現在では Milipore、DSI、日東電工社が商品化している。

(A) 膜の化学構造

図 3.7.7 にスルホン化ポリスルホン系複合膜の超薄膜の化学構造の代表例を示す。

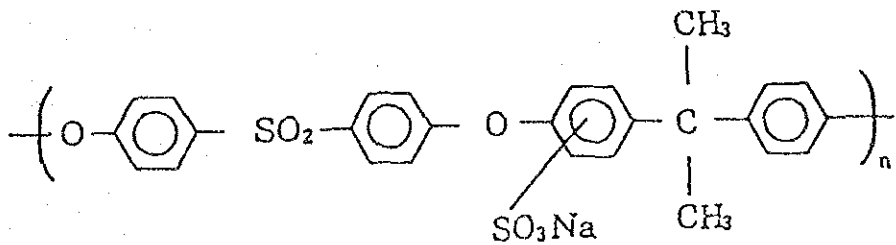


図 3.7.7 スルホン化ポリスルホン系の代表的化学構造

(B) 膜の製法

上記の架橋全芳香族ポリアミド、アリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素、及びピペラジンポリアミドの超薄膜がSchotten-Baumann界面反応に基づくin situ 重合法によって形成されるのに対し、スルホン化ポリスルホンは線状ポリマーであることから、本膜はポリマー薄膜法により形成されるものであり、いわゆるポリマーコーティング型複合膜である。

(C) 商品³⁾

表 3.7.23 スルホン化ポリスルホン系RO膜製造メーカー³⁾

メーカー	膜型番	モジュール形状
Millipore	PSRO	SPIRAL
DSI社	Desal Plus	SPIRAL
日東電工	NTR-7410, NTR-7450	SPIRAL

(D) 膜特性

スルホン化ポリスルホンは耐熱性に加え、スルホン酸基の電子吸引性により求電子置換反応を受けにくく、化学的にも安定なポリマーとなる。

スルホン化ポリスルホン系複合膜の膜特性を要約すると下記の様である。

- ①高耐熱性
- ②Low Rejection→ルースRO膜
- ③高耐塩素性→食品工業用途

(B) カタログデータ

スルホン化ポリスルホン系複合膜に係る日東電工社のカタログ・データを表 3.7.24 に示す。

表 3.7.24 日東電工(株)製スルホン化ポリスルホン系RO膜カタログデータ

項目	分類	膜				
		型番		膜		
		NTR-7410		NTR-7450		
単位	S2	S4	S2	S4		
阻 止 率	%	10		50		
透過水量(平均値)	m ³ /day	8	25	4.5	13	
	m ³ /h	0.33	1.0	0.19	0.54	
性能条件	評価液	0.2%NaCl		0.2%NaCl		
	圧 力	kgf/cm ²	5		10	
	温 度	°C	25		25	
	ph	—	6.5		6.5	
	回 収 率	%	50		50	
分画分子量(公称)	—	—		—		
使用範囲	最 高 圧 力	kgf/cm ²	30		30	
	最 高 温 度	°C	40		40	
	最大供給水量※2	ℓ/min	25	42	25	42
	供給水濁度	FI	4以下		4以下	
	供給水塩素※3	ppm	100以下		100以下	
	供給水 ph	—	2~11		2~11	
最大圧力損失	1エレメント	kgf/cm ²	0.8		0.8	
	6エレメント		4.2		4.2	

3.7.8 架橋ポリエーテル³⁾→複合膜

架橋ポリエーテル系のRO膜としては、1980年代の初期にPEC-1000(東レ)が上市し、99.9%という現在でも最高レベルの食塩阻止率により完全一段海水淡水化を可能にした。

(A) 膜の製法

架橋ポリエーテルの超薄膜は、重合触媒、重合性モノマーを支持膜に塗布または浸漬し、加熱処理によって重合させるin situ 重合法により形成される。本膜はいわゆるモノマー重合型複合膜である。

(B) 商品³⁾

表 3.7.25 架橋ポリエーテル系RO膜製造メーカー³⁾

メーカー	膜型番	モジュール形状
東レ	PEC-1000	SPIRAL

(C) 膜特性

- ① Super High Rejection(食塩阻止率99.9%)。完全一段海水淡水化が可能である。
- ② 耐酸化性が非常に低い→溶存酸素に対する耐性が低い
- ③ 耐熱性、耐薬品性を有するセグメントを導入することにより、耐久熱性、耐薬品性を高めることができる。
- ④ 分子量500付近の化合物に対し図 3.7.8に示すようなシャープな分画性能を有する³⁾。

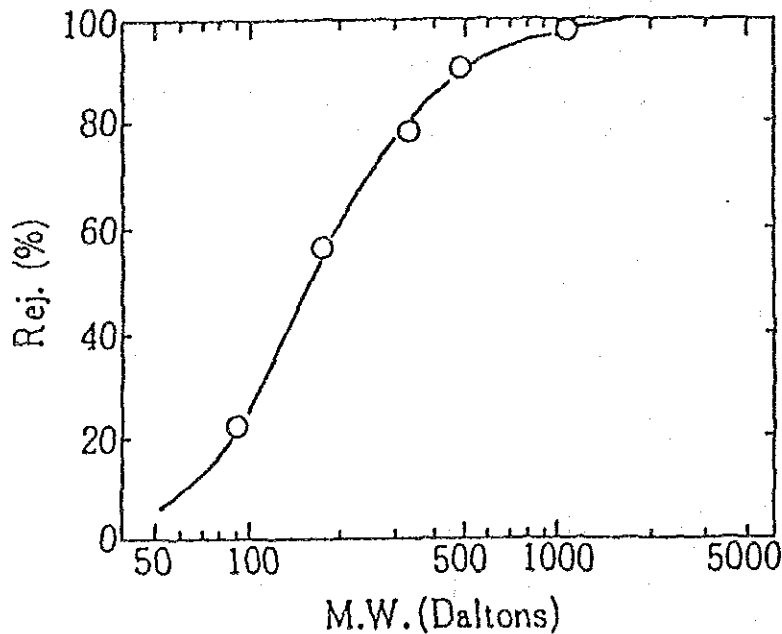


図 3.7.8 架橋ポリエーテル複合限外濾過膜 (SA膜) の分画性能³⁾

(E) カタログデータ

架橋ポリエーテル系のRO膜に係る東レのカタログ・データを表 3.7.26に示す。

表 3.7.26 東レ(製架橋ポリエーテル系RO膜カタログデータ^{※1})

膜・エレメントタイプ		合成複合膜スパイラル型 (SPシリーズ)		
		SP-110	SP-120	
性能	塩排除率	平均 (%)	99.7	99.7
		最低 (%)	99.5	99.5
	透過水量	平均 (m ³ /H)	2.25	9.0
		最低 (m ³ /H)	1.9	7.6
測定条件	操作圧力 (kgf/cm ²)	56	56	
	操作温度 (°C)	25	25	
	供給水濃度 (ppm)	35,000	35,000	
	濃縮水量 (ℓ/分)	10	40	
寸法	直径 (mm)	101	201	
	全長 (mm)	1,016	1,016	
	重量 (kg)	6	22	

3.7.9 まとめ

これまで、RO膜の化学構造による分類と、その各々の膜特性を詳しく述べて来たが、以上をまとめたものを表 3.7.27に示す。

表 3.7.27 市販逆浸透膜の化学構造による分類

膜素材/会社名	商 品 名	モジュール形式
架橋全芳香族ポリアミド FilmTec (DDS) (PCI) 東レ 日京電工	TW/BW/SW/HR-30* HR-95*, HR-99* ZF-99* SU-700*, SU-800*, SU-900*, UTC-70 NTR-759*, NTR-705WC	spiral plate & frame tubular spiral spira
線状全芳香族ポリアミド DuPont DuPont	Permasep B-9, B-10 Permasep B-15	hollow fine fiber spiral
アリアルールキルポリアミド/ ポリウレア UOP Hydranautics 日京電工 DuPont North Star Res	RC-100 (and PA-300)*, TFC CPA* NTR-7197*, NTR-739HF* Permasep A-15* NS-100	spiral spiral spiral spiral
ポリピペラジニアミド FilmTec 日京電工 東レ	NF-40*, NF-40HF* NTR-7250*, NTR-729HF* SU-200*, SU-600* SU-500*	spiral spiral spiral
セルロースアセテート 東レ UOP Hydranautics DSI DuPont	SC-1000, 3000 ROGA-4160 400B-1620CA 8054-98 C-1	spiral spiral spiral spiral spiral
セルローストリアセテート 東洋紡	Hollosep	hollow fiber
架橋ポリエーテル 東レ	PEC-1000*	spiral
ポリアクリロニトリル 住友化学	Solrox	tubular, spiral
ポリベンズイミダゾロン 帝人	PBIL	tubular, spiral
スルホン化ポリスルホン DSI Millipore 日京電工	Desal Plus* PSRO* NTR-7410, 7450*	spiral spiral spiral

3.8 高耐熱性RO膜

市販されている35℃以上の耐熱性を有するRO膜には次のものがある。

表 3.8.1 市販高耐熱性RO膜

メーカー	膜	膜特性
帝人	PBIL ¹⁶⁾	耐熱 60℃。ポリベンツイミダゾロンを超薄膜として いる。耐薬品性がよい, 使用可能なPH範囲は PH 1~12
North Star Research	NS-100	イソをトリスノリソアットと架橋重合したものを超薄膜 としている
North Star Research	NS-200	超薄膜として、フアリルアコ-ルを支持層上に含浸重合し たもの
Film Tec	FT-30	耐熱 50℃。
UOP	PA-300	耐熱 45℃。超薄膜としてジアミンを支持層上に界面 重合したもの。
東洋紡	Hollosep	耐熱 40℃
東レ	PEC 1000	耐熱 40℃
Du Pont	B-10	耐熱 35℃

3.9 RO膜の耐塩素性および使用可能PH範囲

各種のRO膜の耐塩素性および使用可能PH範囲を図 3.9.1に示す。

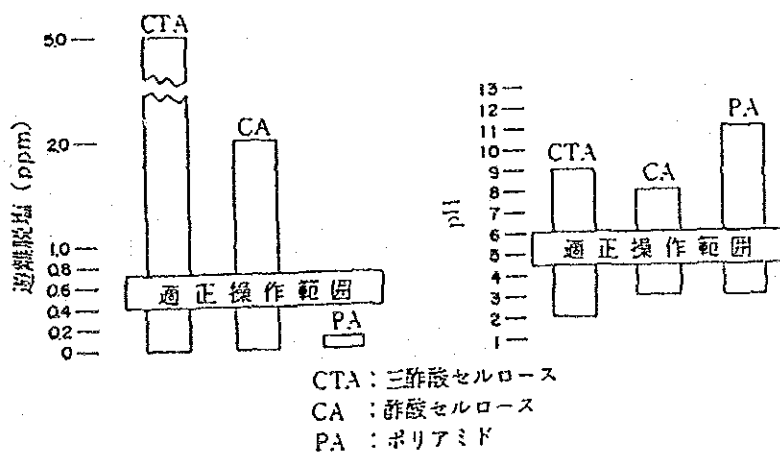


図 3.9.1 各種膜の耐遊離塩素性およびpH性⁵⁾

出典: R.E.Kesting & S.Sourirajan, Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, Theory-Technology-Engineering, National Research Council Canada, Ottawa, p89, (1977)

3.10 各種RO膜の相互比較

(1) 各種RO膜につき、0.5wt%NaCl、42Kg/cm²、25°Cの条件におけるPERFORMANCE DIAGRAM (各種膜につきRejectionとFluxを対比させたDIAGRAM) を図 3.10.1に示す¹⁾⁾。

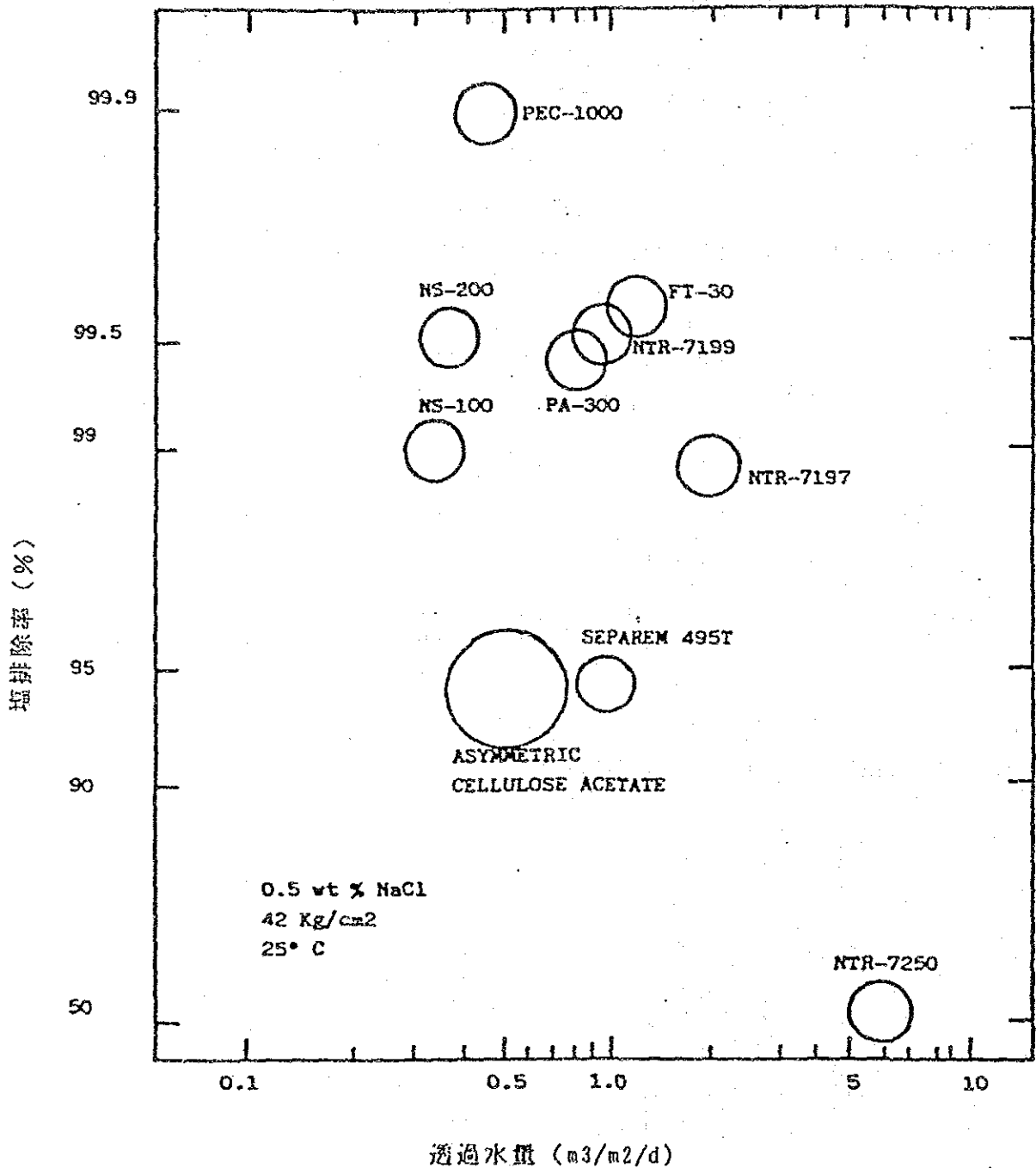


図 3.10.1 各種RO膜の性能¹⁾⁾

出典: E. Driori, Desalination, 63, p57, (1987)

(2) 各種RO膜につき、原水 (0.20 W% NaCl)、操作圧力 (30Kg/cm²)、操作温度 (25°C) の条件におけるPERFORMANCE DIAGRAMを図 3.10.2 に示す²³⁾。

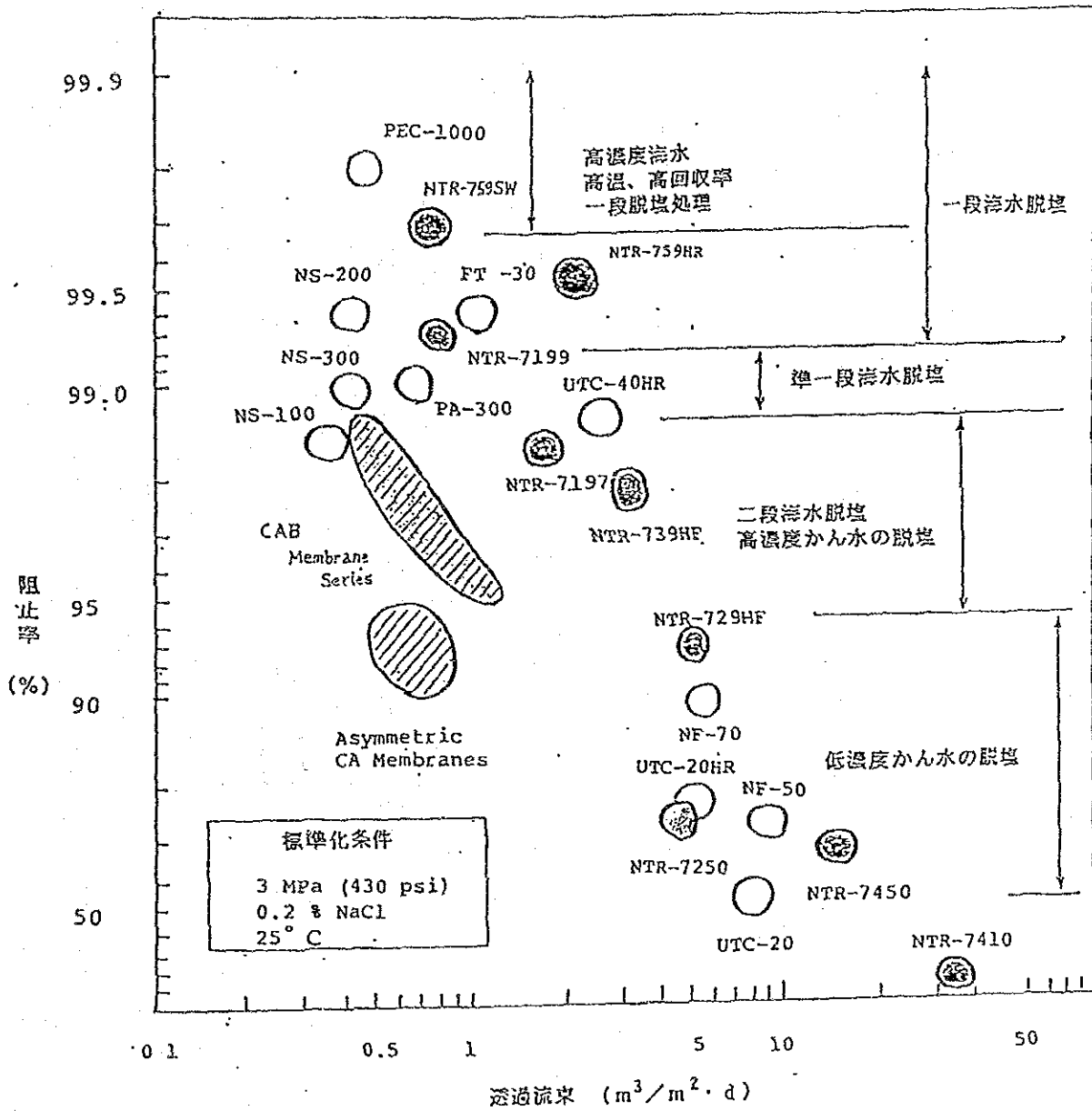
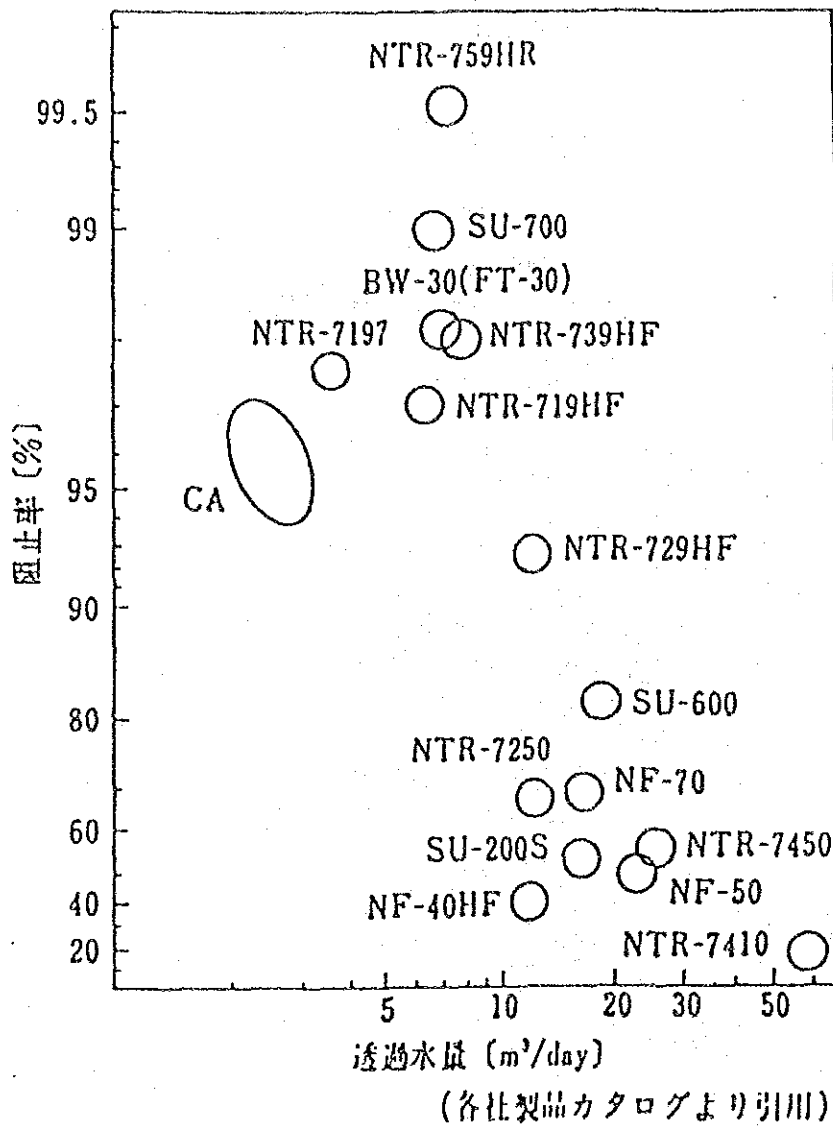


図 3.10.2 商業化スパイラル型RO膜の標準化RO性能分布²³⁾

(3) 各種RO膜につき、原水(0.15 W% NaCl)、操作圧力(15 Kg/cm²)、操作温度(25°C)の条件におけるPERFORMANCE DIAGRAM を図 3.10.3示す。²⁰⁾



(規格化条件)
 $\phi 4 \times 40(L)$ in エレメント
 0.15% NaCl
 1.5MPa(15kgf/cm²)
 25°C

図 3.10.3 日東電工(株)製各種RO膜の透過水量と阻止率との関係²⁰⁾

(4) 各種RO膜につき、原水(4 W% NaCl)、操作圧力(59Kg/cm²)、操作温度(25°C)の条件における膜特性の比較を表 3.10.1に示す。

表 3.10.1 膜特性の比較

エレメント	透過水量 (GPD/ft)	塩排除率 (%)	耐塩素性	塩素以外の 耐薬品性	最高使用 温度(°C)	使用pH範囲	
ス パ イ ラ ル	FT-30	2,400	98.5	Fair	Good	50	2-11
	PA-300	1,600	98.1	Poor	Good	45	2-11
	PEC-1000	1,200	99.2	Poor	Poor	40	1-12
	Toray CA	1,200	94	Good	Good	30	4-7
中 空 糸	B-10	1,400	98.4	Poor	Fair	35	4-9
	Toyobo CTA	900	99.0	Good	Good	40	3-8

注) 40,000ppmの海水を850psi, 25°C, 30%回収率で1年間使用した場合の性能

(5) スパイラル型の各種ROモジュールの比較を表 3.10.2に示す。

表 3.10.2 各種ROモジュール比較表(8インチ・スパイラル型)⁽¹⁴⁾

型 材	番 号	中 庄 タ イ プ			低 庄 タ イ プ			備 考
		SC-3200	NTR-7197	SU-220S	SU-720	NTR-7250	NTR-729HF	
メ カ 質		東 レ 酢酸セルロース	日 東電工 ポリアミド系複合膜	東 レ ポリアミド系複合膜	東 レ ポリアミド系複合膜	日 東電工 ポリビニルアルコール系 複合膜	日 東電工 ポリビニルアルコール系 複合膜	
基本性能		30 17.6(16.0)	30 35(25)	7.5 44(38)	15 26(22)	20 60(50)	10 36(29)	10 22(19)
操作 条件		42(25-30) 3-8.5(5-6.5) 40(30-) 1(0.1-0.7)	42(25-30) 4-11(5-9) 40(30-) 0	15(3-10) 3-9(6-8) 40(35-) 0.2(0)	42(10-20) 3-9 45(35-) 常川0	30(15-20) 2-8 40(30-) 1(0-0.5)	30(7-15) 2-8 40(30-) 1(0-0.5)	(1)94は 最小値
塩類除去 (%)		97(96) -	98(97) -	60(50) 99(98)	99(98) 99.9	50 98(97)	92(90)	(1)94は 最小値
有機 物 排 除 率 (%)		5 9 36 11 42 92 0	19 51 90 77 81 95 64	0 12 23 -	14 54 96 -	9 26 43 27 50 67 5	- 25 70 52 - - -	- 30 75 64 - - -
		99< 99< 99<	99< 99< 99<	96 99< -	99< -	94 98 99	97 99< -	97 99< -
		6 68 99	34 -	4 35 86	54 -	9 36 92	- -	- -
		26 33 76	52 33 -	10 -	63 32 95	11 20 -	- -	- -

メーカー 商品名	膜素材	NaCl 排除率(%)	モジュール形式
旭硝子 MVP	ポリエチレンイミン縮合体		スパイラル
アルバックサービス RM-97, -89 RM-90S, -30S, -15S	酢酸セルロース	97, 89 (Sucrose 90, 30, 15)	平膜
住友化学工業 Solcon P	変性ポリアクリロニトリル	80, 90, 95, 98	チューブ (二重管式)
タイセル化学工業 DRS-97, -95, -90 DRA-99, -98	酢酸セルロース	97, 95, 90	チューブ (5 インチ), プリーツ (2.5, 3, 4, 8 インチ), 平膜
DRS-10	合成高分子 酢酸セルロース	99, 98 10~20	スパイラル, 平膜 プリーツ
帝人 PEIL TL	ポリベンツイミダピロン ポリエーテルアミド	98 98	チューブ(Φ1/2インチ), スパイラル
東洋紡 Hollow Sep -HR, -HM, -HA	三酢酸セルロース	99, 90	中空糸 (外径/内径 165/70μm, 2, 4, 8, 12インチ)
東レ CA	酢酸セルロース ポリアミドカルボン酸	95, 96	スパイラル (3, 4, 8 インチ) スパイラル (3, 4, 8 インチ)
PEC-1000 SU-700, -300	架橋ポリエーテル複合膜 架橋ポリアミド系複合膜	99.7 99	スパイラル (4, 8 インチ) スパイラル (4, 8 インチ)
日東電工 NTR-1500 NTR-7100, -7200	酢酸セルロース ポリイミド	97, 95, 90, 70, 50, 30, 10 99, 97, 50	チューブ (Φ15mm) スパイラル (4 インチ)
日本触媒 三菱レイヨン・エンジニアリ ング 6048, 60410, 60412 20834, 20843, 20852	ポリエチレンイミン縮合体 酢酸セルロース		スパイラル スパイラル
Celanese DDS HR-98, 95	ポリベンツイミダゾール 酢酸セルロース 複合膜	98, 97, 96 98, 97, 96	スパイラル (4 インチ) スパイラル (8 インチ)
Desalination Systems B-400, B-800	酢酸セルロース 合成高分子複合膜	95, 98 98.5	スパイラル (2, 4, 8 インチ) スパイラル (4, 8 インチ)
Dow Chemical Dowex 4K Dowex 20K	酢酸セルロース 酢酸セルロース	98.7 90	中空糸 (外径/内径 96/40μm, 6.5, 8 インチ), スパイラル (4, 6, 12インチ) 中空糸 (8 インチ)
Du Pont B-9, -10 B-15 C-1	芳香族ポリアミド 芳香族ポリアミド 酢酸セルロース	90, 99 96 96~98	中空糸 (4, 8, 10インチ) スパイラル (4, 8 インチ) スパイラル (4, 8 インチ)
Elgastat Spectrum SC-30, -31, -32	ポリアミド		スパイラル スパイラル(4, 8 インチ), チュ ーブ
Envirogenics CTA	三酢酸セルロース	95, 97	スパイラル (2, 4, 8 インチ) スパイラル (2.4, 4, 8 インチ)
Film Tech FT-30, 40, 50 SW-30, -30HR BW TW-30 NF-40, -40HF	複合膜 複合膜 複合膜 複合膜 複合膜	98 99, 99.5 98 92 45, 98	スパイラル (2, 4, 8, 11イン チ) スパイラル (2, 2.4, 3.9, 4.6イ ンチ) スパイラル (8 インチ)

表3.11.1 メーカー別RO膜一覧(つづき)

メーカー 商品名	膜素材	NaCl 排除率(%)	モジュール形式
Fluid Systems ROGA-SD, -LP, -HR, -MP 4600, 8600, 4101	酢酸セルロース	95.5, 97, 98, 98.5	スパイラル
GE	酢酸セルロース スルホン化フェニレンオキシド	98.5, 96	スパイラル
Hydronautics Water Systems CPA, SPV	酢酸セルロース 複合膜	95, 98 99	スパイラル (4, 8.5インチ) スパイラル (6インチ)
Kalle Film UO-98, -97, -95	酢酸セルロース	98, 97, 95	平膜, チューブ (Φ24mm)
Monsanto	酢酸セルロース		中空糸
Montedison	ポリピペラジンアミド		
North Star Research NS-100	ポリエチレンイミン-トル エンジイソシアナート		チューブ, スパイラル
NS-101	ポリエチレンイミン-酸ク ロリド		
NS-200, -300	スルホン化ポリフルフリル アルコール	99	スパイラル (4, 8インチ), 中空 糸
Nuclepore Nuclepore-RO	三酢酸セルロース	95	
Osmonics SEPA-CA PR, SR, HR	酢酸セルロース 酢酸セルロース	90, 95, 97.5	スパイラル (2, 4インチ) スパイラル (2, 4, 8インチ)
Paterson Candy Interna- tional Type B-1 ZF-99	酢酸セルロース		チューブ (Φ1.2インチ), ロッドタ イフ (6.1, 8.6cm) チューブ
Polymetrics T, S	ポリアミド	85, 90	中空糸
L, H	ポリアミド	95, 99	スパイラル, 中空糸
L, N, H, J	酢酸セルロース	90	スパイラル
N, J, H	酢酸セルロース	95	スパイラル
TFC	複合膜	95	スパイラル
Ray Pak	酢酸セルロース		チューブ (Φ12mm, 外圧式)
Rhone-Poulance	スルホン化ポリスルホン	95-97	平膜 (プレート & フレーム)
Universal Water UOP	酢酸セルロース		チューブ
PA-100, -300	酢酸セルロース		スパイラル (4, 6, 8, 12イン チ)
RC-100	ポリエーテルアミド複合膜	95, 98	スパイラル (6, 8, 12インチ)
OSMOTIK-320, -420, -520, -620	ポリエーテル尿素		スパイラル (6, 8, 12インチ)
LP-300	酢酸セルロース	62-80, 88-94, 95-97, 97-98.4	チューブ (Φ8.9cm)
Westinghouse	合成複合膜 酢酸セルロース		スパイラル (4インチ) チューブ (4インチ)

3.12 海水淡水化用RO膜

海水淡水化は膜に対する技術的要求が最も高い分野の一つであり、そのためこの分野で実際に使用できる膜は多くはなく、表 3.12.1 のものに限定される¹⁹⁾。

表 3.12.1 海水淡水化用RO膜

メーカー	膜	モジュール形状
Du Pont	B-10	中空糸膜
UOP	PA-300(RC-100)	スパイラル
Film Tec	FT-30(BW-30)	スパイラル
東レ	PEC-1000	スパイラル
東洋紡	Hollosep(HR5355)	中空糸膜
日東電工社	NTR-70SWC	スパイラル

3.12.1 標準海水用RO膜¹⁹⁾

3~4.5%(平均3.5%)の塩濃度の海水を原水とする平均的プラントを 表 3.12.2 に示す。

Du PontのB-10は実績的にみて最大の容量をもつ。

表 3.12.2 標準海水(低濃度海水)淡水化の実証プラント性能¹⁹⁾

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	カダフニ/ベネズエラ	3,000 m ³ /日	3.98	30	2段法	580
	キーウエスト/米国	1.1万 m ³ /日	3.8	30	1段法	370
	マルタ島/イタリア	2万 m ³ /日	3.65	33	1段法	380
PA-300	ライトビル/米国	—	3.6	40	2段法	150
	—	24.5 m ³ /日	3.2	25	1段法	868
FT-30	ライトビル/米国	—	3.2	5	1段法	400
Hollosep	造水促進センター	800 m ³ /日	3.5	40	1段法	300
PEC-1000						160以下

3.12.2 高濃度海水用RO膜¹⁹⁾

中近東の海水は塩濃度、海水温度において標準海水とは大幅に異なる。たとえば塩濃度は紅海では4.25%、アラビア湾では5.0%である。このような高塩濃度での脱塩は標準海水の脱塩とは大いに異なる。いくつかのプラント実績を図 3.12.3に示す。

UOPのPA-300はサウジアラビア、ジェッダの1.2万m³/Dで用いられている。ここでは4.2%の海水で部分1段法で運転されているが、1段法の部分は30%回収率で900ppm TDS低度の水質であり、2段法での透過水とのブレンドが必要である。

またDu PontのB-10は4.0%以上の海水については部分1段法で対処するとのことであり、4.2%海水の場合、30%回収率で720ppm TDS低度の水質が得られるとしている。実プラント（サウジアラビア、アルパーク、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。

東レのPEC-1000の場合は中近東疑似海水5.1%、4.1%で、回収率35%でそれぞれ350、250ppmの水質が、またサウジアラビアの実プラント（2,300m³/D）で、4.4%海水を1段法、40%回収率で500ppm以下の水質を得ている。

表 3.12.3 高濃度海水（中近東）淡水化の実証プラント性能¹⁹⁾

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 m ³ /日	4.2	30	部分1段法	900					
					1段法						
B-10	—	設計例	4.2	30	部分1段法	721					
					1段法						
					アルパーク/サウジアラビア		2,300 m ³ /日	4.2	30	2段法	—
					タナジブ/サウジアラビア		13,700 m ³ /日	4.4	30	2段法	—
PEC-1000	タナジブ/サウジアラビア	2,300 m ³ /日	4.4	40	1段法	≤500					

3.12.3 一段法用RO膜²⁰⁾

一段法とは、海水淡水化のRO法のうち、3,500mg/lの塩分濃度を有する原海水を70~100 kgf/cm²の圧力で脱塩率〔溶質除去率〕99%以上の膜プロセスに供給して、one passで塩分濃度500mg/l以下の脱塩水を得る方法をいう。(脱塩率=1-500/35000=0.986)

濃縮度は、透過水質、濃縮海水の浸透圧の上昇を考慮するとあまりあまり上げるわけにいかず、およそ1.3~1.4程度である。回収率に言い換えれば、0.23~0.29となる。

(1) 一段法のフローシート

一段法のフローシートを図 3.12.1に示す。

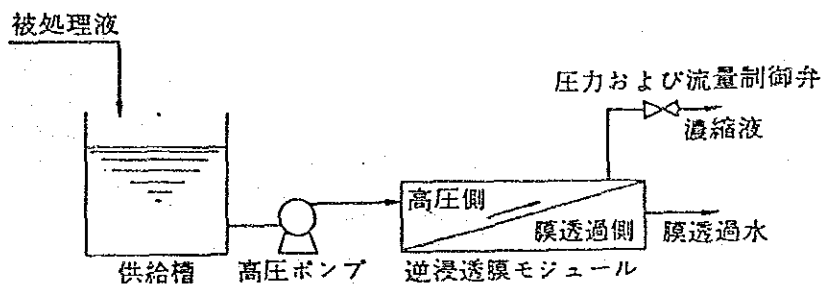


図 3.12.1 一段法RO装置フローシート

(2) 一段法適用可能膜^{20,23,24,25)}

一段法による海水淡水化が可能なRO膜は少数であり、それを下に示す。

- | | |
|--------------------|----------------------------------|
| 1 CTA 中空糸膜 | HOLLOSEP(HR-8350)、脱塩率99.5%以上 |
| 2 線状芳香族ポリアミド膜 | B-10 |
| 3 架橋全芳香族ポリアミド膜 | BW-30、SU-810、SU-820、NTR-70SXC-S4 |
| 4 架橋ポリエーテル膜 | PEC-1000、脱塩率99.8%、 |
| 5 7リル-7メチルアミド/利尿素膜 | PA-300、NTR-7199 |

(3) 海水淡水化用RO膜のPERFORMANCE DIAGRAM

海水淡水化用RO膜のPERFORMANCE DIAGRAMを図 3.12.2に示す。本図によれば、1段法による海水淡水化が可能であるためのRO膜の最低限塩分阻止率は99.3%であることがわかる。

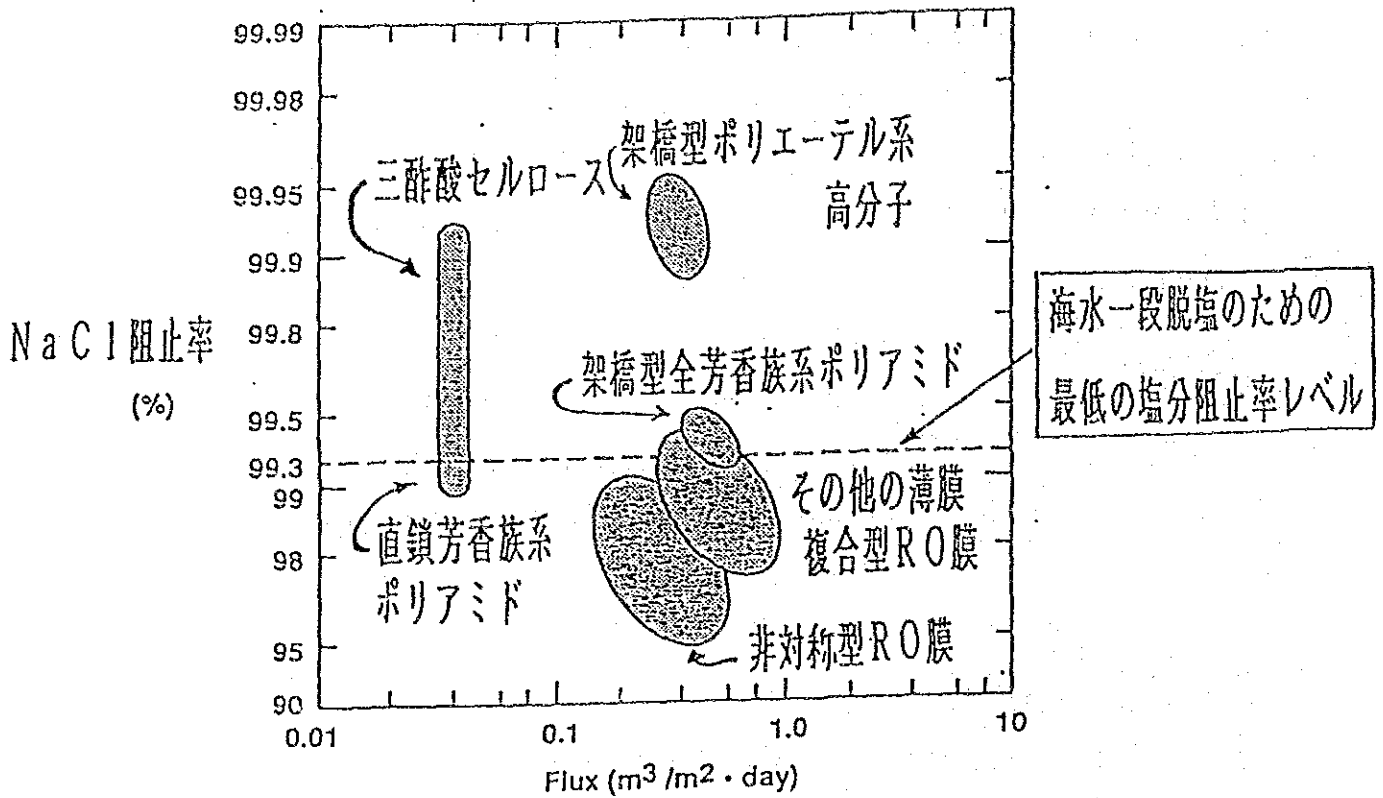


図 3.12.2 海水淡水化用RO膜の性能分布比較
 (海水を用いた56Kgf/cm², 25°Cの場合)²³⁾

3.12.4 二段法用RO膜

2段法とは、海水淡水化のRO法のうち、第一段、第二段ともに脱塩率〔溶質除去率〕90～95%の膜を使用して、先ず3,500mg/ℓの塩分濃度を有する原海水を第一段膜プロセスに供給し、50～70kgf/cm²の圧力で塩分濃度3000～4500mg/ℓ以下の脱塩水を生産し(脱塩率 $=1-3000\sim4500/35000=0.871\sim0.914$)、これを第二段膜プロセスに供給し、50～70kgf/cm²の圧力で塩分濃度500以下の脱塩水を生産する(脱塩率 $=1-500/3000\sim4500=0.833\sim0.888$)方法をいう。

(1) 二段法のフローシート

2段法のフローシートと物質収支を図 3.12.3、図 3.12.4に示す。

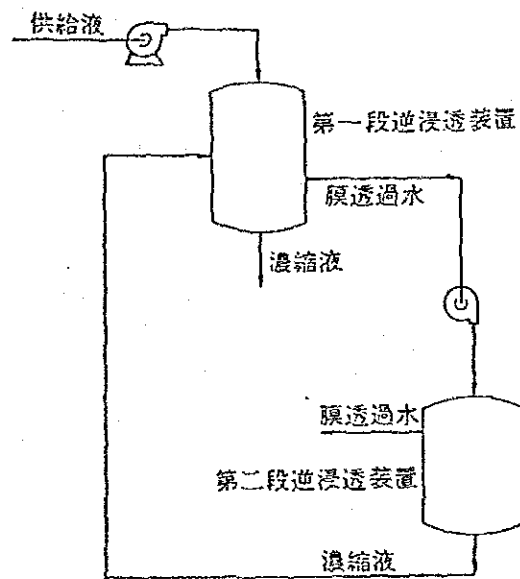


図 3.12.3 海水二段脱塩プロセスのフローシート⁸⁾

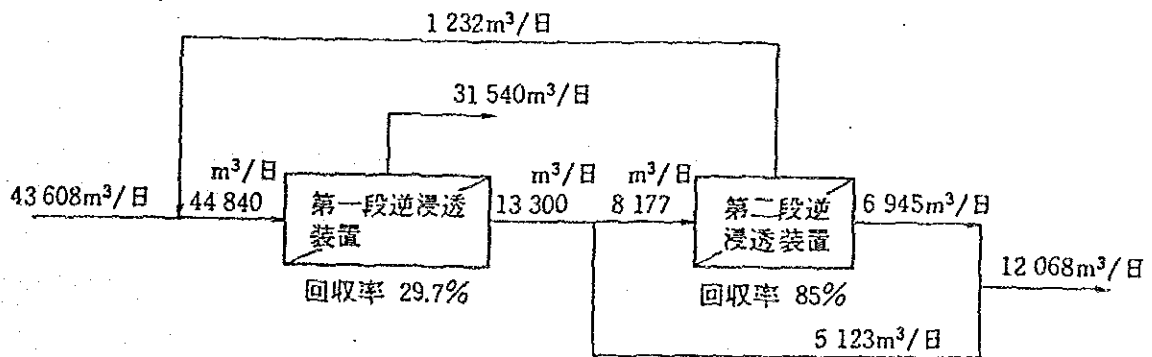


図 3.12.4 二段法RO装置物質収支⁸⁾

(2) 2段法の特徴

2段法による海水淡水化脱塩法の特徴をまとめると下記のようなになる。⁸⁾

- 1) 運転上の信頼性は高い
- 2) 膜プロセスが2つになるので、コスト高、運転複雑となる。メンテ複雑。
- 3) トータルのエネルギー消費量は1段法より低い
- 4) 運転圧力が低いので、膜の圧密化が減少し、膜ライフが増大する
- 5) カン水(brackish water)脱塩用としてすでに多量の実績のある膜をそのまま使用することができる
- 6) 生産水の水質の向上、安定化、回収率の向上を図ることができる。
- 7) 総合的には2段法が有利か

3.13 海水淡水化用RO膜の膜特性のまとめ

最後に、代表的な海水淡水化用RO膜の膜特性を表 3.13.1に示す。

表 3.13.1 代表的海水淡水化用RO膜の特性²⁵⁾

膜メーカー	日東電工	東レ	フイルムテック	東洋紡	デュポン
モジュールのタイプ	スパイラル	スパイラル	スパイラル	中空糸	中空糸
型式	NTR-70SWC	SP-120	SW30HR-8040	HR5355	6840T
サイズ (mm) (直径×全長)	203×1016	201×1016	203×1016	210×1216	203×1500
膜材質	ポリアミド	ポリエーテル	ポリアミド	酢酸セルロース	ポリアミド
	／ポリスルホン	／ポリスルホン	／ポリスルホン		(B-10)
除塩率 (%)	99.5公称	99.7平均	99.2以上	99.4公称	99平均
透過流量 (m ³ /日)	18.9	9.0	15	5	18.9
運転条件					
供給水SDI	4	5	Max. 5	4	3
pH	2-11	1-12	2-11	3-8	4-9
Cl ₂ (mg/l)	0.1未満	0	0.1未満	0.2-1.0	0.01未満
DO (mg/l)	制限なし	Max. 0.5	制限なし	制限なし	制限なし
Max. 水温(°C)	45	40	45	40	40
圧力(kgf/cm ²)	70	70	70	60	56-84

4. RO法海水淡水化重要特許リスト

本調査の最後の締めくくりとして、海水淡水化RO法技術の今後の進展・動向を把握する一助とならしめるため、1986年1月1日から1991年10月31日までの直近の5年間の特許・実用新案のリストを次頁以降に示す。リスト中*は「審査請求あり」を表す。

◆公開特許

〈公開番号 [公開日]〉	〈発明の名称〉	〈出願人〉
特開昭61- 4510[S61. 1. 10]	造水装置	ヤマハ発動機 (株)
特開昭61- 18406[S61. 1. 27]	熱拡散型多重効用蒸留装置	造水促進センター:(財)
特開昭61- 36337[S61. 2. 21]	微多孔性膜の製造方法	大日本インキ化学工業 (株)
特開昭61- 54208[S61. 3. 18]	逆浸透分離法における被処理原液の 処理法	東レ (株)
*特開昭61- 57208[S61. 3. 24]	塩水の淡水化方法	日立製作所:(株), パナソニック日立 (株)
特開昭61- 57205[S61. 3. 24]	サーモバレーパレーション法によ る水溶液の処理方法	日東電工 (株)
特開昭61- 82885[S61. 4. 26]	逆浸透膜式海水淡水化装置の前処理 方法	石川島播磨重工業 (株)
特開昭61- 86988[S61. 5. 2]	逆浸透膜方式海水淡水化装置のろ過 塔逆洗装置	石川島播磨重工業 (株)
*特開昭61- 86905[S61. 5. 2]	淡水化の前処理法	久保田鉄工 (株)
*特開昭61- 93274[S61. 5. 12]	海水淡水化装置のエネルギー回収装置	本多機工 (株)
*特開昭61- 93890[S61. 5. 12]	逆浸透淡水化装置	日立造船 (株)
特開昭61- 97097[S61. 5. 15]	水処理装置	松下電器産業 (株)
特開昭61-101295[S61. 5. 20]	造水装置	三井造船 (株)
特開昭61-107904[S61. 5. 26]	逆浸透膜淡水分離装置	三井造船 (株)
特開昭61-114704[S61. 6. 2]	電気透析法による脱塩装置	川崎重工業 (株)
特開昭61-136402[S61. 6. 24]	中空糸状逆浸透膜	東洋紡績 (株)
特開昭61-149206[S61. 7. 7]	低流速膜分離処理方法およびその装 置	新日本製鉄 (株)
*特開昭61-209004[S61. 9. 17]	分離膜及びその製造方法	日本碍子 (株)
*特開昭61-209005[S61. 9. 17]	分離膜及びその製造方法	日本碍子 (株)
特開昭62- 27011[S62. 2. 5]	逆浸透分離装置	東レ (株)
特開昭62- 33504[S62. 2. 13]	膜蒸留装置	日東電工 (株)
特開昭62- 33506[S62. 2. 13]	膜蒸留装置	日東電工 (株)
*特開昭62- 57630[S62. 3. 13]	向流式パーミエータ	日本鋼管 (株)

〈公開番号 [公開日]〉	〈発明の名称〉	〈出願人〉
特開昭62- 57614 [S62. 3. 13]	界面重合多孔質膜の製造方法	エヌオーケー (株)
特開昭62- 57611 [S62. 3. 13]	透過膜式蒸溜装置	笹倉機械製作所 (株)
特開昭61- 95037 [S61. 5. 13]	プラズマ処理による全体の孔性の高められた重合体構造物及びその製造法	アメリカ サイナミック CO
特開昭62-110705 [S62. 5. 21]	逆浸透装置の殺菌法	東レ (株)
特開昭62-163707 [S62. 7. 20]	膜モジュール汚染防止方法	笹倉機械製作所 (株)
特開昭62-169754 [S62. 7. 25]	新規ベンズアニリド化合物	東レ (株)
特開昭62-176506 [S62. 8. 3]	選択透過性膜	東洋紡績 (株)
*特開昭62-183807 [S62. 8. 12]	原液からの液体分離装置	日本鋼管 (株)
特開昭62-191005 [S62. 8. 21]	中空繊維状逆浸透膜の製造方法	東洋紡績 (株)
特開昭62-191006 [S62. 8. 21]	半透性複合膜の製造法	東レ (株)
特開昭62-216604 [S62. 9. 24]	複合半透膜	東レ (株)
特開昭62-225290 [S62. 10. 3]	疎水性多孔質膜を用いた蒸溜方法	日立製作所 (株)
特開昭62-247807 [S62. 10. 28]	半透性複合膜の製法	東レ (株)
特開昭62-244403 [S62. 10. 24]	選択透過性膜	東洋紡績 (株)
特開昭62-244404 [S62. 10. 24]	選択透過性膜	東洋紡績 (株)
特開昭62-250989 [S62. 10. 31]	逆浸透法造水機	ヤンマーディーゼル (株)
特開昭62-254804 [S62. 11. 6]	逆浸透淡水化装置のフラッシング方式	京セラ (株)
特開昭62-266103 [S62. 11. 18]	複合半透膜	東レ (株)
特開昭62-279808 [S62. 12. 4]	膜蒸溜装置	オルガノ (株)
特開昭62-282603 [S62. 12. 8]	選択透過性高分子膜	東洋紡績 (株)
特開昭63- 16006 [S63. 1. 23]	パーパーレーション蒸溜装置の運転方法	笹倉機械製作所 (株)
特開昭63- 16004 [S63. 1. 23]	高性能口過膜	ユニコロイド (株)
*特開昭62-121603 [S62. 6. 2]	複合半透膜及びその製造方法	東レ (株)
特開昭62- 57908 [S62. 3. 13]	微孔質重合体中空繊維の内部破裂圧を増大する方法	ベンド リサーチ INC
特開昭63- 12307 [S63. 1. 19]	サーモパーパーレーション装置	日東電工 (株)

〈公開番号 [公開日]〉	〈発明の名称〉	〈出願人〉
特開昭63- 39686[S63. 2. 20]	海水の処理方法	日本鋼管 (株)
特開昭63- 54905[S63. 3. 9]	半透性複合膜の製造方法	東レ (株)
特開昭63- 59312[S63. 3. 15]	逆浸透淡水化装置の逆浸透膜モジュール洗淨方法	京セラ (株)
特開昭63- 59313[S63. 3. 15]	逆浸透淡水化装置の逆浸透膜モジュール構造	京セラ (株)
特開昭63- 59309[S63. 3. 15]	サーモパーバレーション装置	日東電工 (株)
特開昭63- 59310[S63. 3. 15]	サーモパーバレーション装置	日東電工 (株)
特開昭63- 93304[S63. 4. 23]	逆浸透膜モジュールによる淡水化装置のフラッシング方法およびその装置	荏原製作所:(株)
特開昭63-137705[S63. 6. 9]	膜蒸留装置	日立製作所:(株)
特開昭63-158186[S63. 7. 1]	海水の処理方法	日本鋼管 (株)
特開昭63-158104[S63. 7. 1]	電気透析法淡水化装置	バブコック日立 (株)
特開昭63-209705[S63. 8. 31]	膜を使用した濃縮器	日立製作所:(株)
特開昭63-214302[S63. 9. 7]	選択透過性膜	東洋紡績 (株)
特開昭63- 22835[S63. 1. 30]	スルホン化重合体、その製法および複合膜	仏ベリヤ CHEM IND PLC
特開昭63-229106[S63. 9. 26]	逆浸透膜保管液の監視方法	三菱重工業 (株)
特開昭63-236503[S63. 10. 3]	複合膜の製造方法	東レ (株)
特開昭63-256101[S63. 10. 24]	膜分離処理装置	新日本製鉄 (株)
特開昭63-270592[S63. 11. 8]	逆浸透膜モジュールによる淡水化装置	荏原製作所:(株)
特開平01- 18406[H 1. 1. 23]	選択透過性中空糸複合膜及びその製造法	東洋紡績 (株)
特開平01- 18411[H 1. 1. 23]	選択透過性中空糸複合膜及びその製造方法	東洋紡績 (株)
特開平01- 43304[H 1. 2. 15]	逆浸透法における供給水の加熱方法	丸山製作所:(株)
特開平01- 67204[H 1. 3. 13]	逆浸透膜法における造水プラントの制御法	三菱重工業 (株)

<公開番号[公開日]>	<発明の名称>	<出願人>
特開平01-75004[H 1. 3. 20]	電気透析淡水化方法及び装置	日立製作所:(株),バブコック日立(株)
特開平01-99612[H 1. 4. 18]	海水淡水化設備の蓄圧装置	神鋼テクノ(株)
特開平01-119306[H 1. 5. 11]	逆浸透膜の洗浄方法	三菱重工業(株)
特開平01-123605[H 1. 5. 16]	逆浸透膜を用いた塩水淡水化設備の エネルギー回収方法	日本鋼管(株)
特開平01-135506[H 1. 5. 29]	精製水の製造方法	東レ(株)
特開平01-135507[H 1. 5. 29]	電気透析法淡水化装置および該装置 の運転方法	バブコック日立(株)
特開平01-160819[H 1. 6. 23]	海水からの食塩・淡水併行製造方法	バブコック日立(株)
特開平01-180208[H 1. 7. 18]	複合半透膜の製造方法	東レ(株)
特開平01-266808[H 1. 10. 24]	スパイラル型液体分離素子	東レ(株)
特開平01-288303[H 1. 11. 20]	流体分離素子	東レ(株)
特開平02-9489[H 2. 1. 12]	造水装置	姫路気象(株)
特開平02-187189[H 2. 7. 23]	深層濾過装置	城口研究所:(株)
特開平03-137984[H 3. 6. 12]	波力利用海水淡水化装置	三菱重工業(株)
特開平03-213192[H 3. 9. 18]	造水装置	共立:(株)
特開平03-221103[H 3. 9. 30]	濾過装置	三菱重工業(株)

◆公開実用新案◆

<公開番号[公開日]>	<発明の名称>	<出願人>
実開昭61-8494[S61. 1. 18]	海水淡水化装置	日立造船(株)
実開昭61-11904[S61. 1. 24]	透過蒸発分離装置	小松製作所:(株)
*実開昭61-11995[S61. 1. 24]	光発電を備えた電気透析式海水淡水 化装置	バブコック日立(株)
*実開昭61-15003[S61. 1. 28]	保護外筒付中空糸濾過膜集束体	日揮(株),クラレ:(株)
実開昭61-15098[S61. 1. 28]	淡水化プラントの洗浄装置	石川島播磨重工業(株)
実開昭61-37201[S61. 3. 7]	蒸気圧縮式膜蒸留装置	小松製作所:(株)
実開昭61-37202[S61. 3. 7]	蒸気圧縮式膜蒸留装置	小松製作所:(株)
*実開昭61-64392[S61. 5. 1]	塩水淡水化装置	久保田鉄工(株)

〈公開番号 [公開日]〉	〈発明の名称〉	〈出願人〉
*実開昭61- 64304[S61. 5. 1]	電気透析装置	バブコック日立 (株)
実開昭61- 67805[S61. 5. 9]	遠心型半透膜分離装置	三井造船 (株)
実開昭61- 75897[S61. 5. 22]	逆浸透膜による造水装置	三井造船 (株)
*実開昭61- 79604[S61. 5. 27]	波力式造水装置	三井造船 (株)
実開昭61- 79605[S61. 5. 27]	遠心型逆浸透膜淡水分離装置	三井造船 (株)
実開昭61- 79606[S61. 5. 27]	遠心型淡水分離装置の生産水エネルギー回収装置	三井造船 (株)
実開昭61- 79607[S61. 5. 27]	溶液分離用モジュール	三井造船 (株)
実開昭61- 87505[S61. 6. 7]	膜分離装置	栗田工業 (株)
実開昭61-111501[S61. 7. 15]	膜蒸留装置	小松製作所:(株)
*実開昭61-200103[S61. 12. 15]	膜分離装置	栗田工業 (株)
*実開昭62- 5890[S62. 1. 14]	携帯用海水淡水化装置	川崎重工業 (株)
実開昭62- 50706[S62. 3. 30]	サーモパーペーレーション装置	日東電工 (株)
実開昭62- 56200[S62. 4. 7]	海水淡水化装置	神戸製鋼所:(株)
実開昭62- 73194[S62. 5. 11]	逆浸透モジュール用ヘツダ管	神戸製鋼所:(株)
実開昭62- 95701[S62. 6. 18]	水処理装置	日本建鉄 (株)
実開昭62- 95702[S62. 6. 18]	水処理装置	日本建鉄 (株)
*実開昭62- 95795[S62. 6. 18]	淡水化装置	インタック:(株)
実開昭62-174690[S62. 11. 6]	膜法淡水化用前処理装置	石川島播磨重工業 (株)
実開昭62-194495[S62. 12. 10]	逆浸透淡水化装置	京セラ (株)
実開昭63- 6095[S63. 1. 16]	逆浸透装置	神戸製鋼所:(株)
実開昭63- 6096[S63. 1. 16]	海水淡水化装置	栗本鉄工所:(株)
実開昭63- 16802[S63. 2. 4]	太陽熱を利用した淡水化装置	笹倉機械製作所:(株)
実開昭63- 25194[S63. 2. 19]	海水淡水化装置	三菱重工業 (株)
実開昭63-115404[S63. 7. 25]	逆浸透装置	日立造船 (株)
実開昭63-118913[S63. 8. 1]	濾過装置	三菱重工業 (株)
実開昭63-126003[S63. 8. 17]	流体分離膜装置	日立造船 (株)
実開昭63-144896[S63. 9. 22]	造水プラントの製造水流量制御装置	三菱重工業 (株)
実開平01- 25304[H 1. 2. 13]	中空糸膜ユニット	クラレ:(株)

〈公開番号 [公開日]〉	〈発明の名称〉	〈出願人〉
実開平01- 36093 [H 1. 3. 6]	回分式電気透析造水装置	バブコック日立 (株)
実開平01- 65601 [H 1. 4. 26]	逆浸透法による海水淡水化装置の動力回収装置	三菱重工業 (株)
実開平01- 83488 [H 1. 6. 2]	容器密封膜モジュール	宇部興産 (株)
実開平01- 92202 [H 1. 6. 16]	逆浸透膜法造水プラント	三菱重工業 (株)
実開平01-139893 [H 1. 9. 25]	淡水化用海水の前処理装置	三菱重工業 (株)
実開平01-174094 [H 1. 12. 11]	濃塩水の排出装置	三菱重工業 (株)
実開平02- 20996 [H 2. 2. 13]	簡易型造水装置	オルガノ (株)
*実開平02- 66290 [H 2. 5. 18]	水圧利用海水淡水化装置	浦中 立身
実開平03- 59092 [H 3. 6. 10]	海流海水圧利用海水淡水化装置	浦中 立身

引用文献

- 1 S. Loeb and S. Sourirajan, UCLA Rept. of Eng., Rept. No. 60-60 (1960)
- 2 栗原優 「機能性有機薄膜」、日本化学会編、化学総説、No45、P30、学会出版センター(1983)
- 3 栗原優、表面、vol29, 10, p836(1991)
- 4 Vos, K. D., et al. ; J. Appl. Polym. Sci., 10, p825, (1966)
- 5 R. E. Kesting, in S. Sourirajan, Reverse Osmosis and Synthetic Membranes , Theory--
Technology--Engineering, National Research Council Canada, Ottawa, 1977, pp89
- 6 H. Motomura, Y. Taniguti, Symposium, Cellulose Division, ACS, Las Vegas(1980)
- 7 Lacey, R. E. and Loeb, S. ; Industrial Processing with Membranes, p138, Wiley Interscience , Tronto(1972)
- 8 井出哲夫「水処理工学」、p596、技報堂出版(1990)
- 9 大矢晴彦「純水・超純水製造法」、p57、58、61、63、幸書房(1985)
- 10 中垣正幸「膜処理技術体系(上巻)」、p451、フジ・テクノシステム(1991)
- 11 E. Driori, Desalination, 63, p57, (1987)
- 12 栗原 優、液体膜による分離操作研究会第三回講演討論会、化学工学協会(1980. 7. 22)
- 13 R. J. Petersen, 1st Biennial, Conference of N. W. S. I. A. (1986)
- 14 木村尚史他「膜分離技術マニュアル」、P13、アイピーシー(1990)
- 15 木村尚史、別冊化学工業、VOL34, 4, P324, (1990)
- 16 横山晴一、日本海水学会誌、VOL32, P158, (1978)
- 19 神沢千代志、日本海水学会誌、VOL40, 5, P275, (1987)
- 20 池田健一、化学装置、P88, 11, (1990)
- 21 L. Credali, A. Chiolle, P. Parrini, Desalination, 14, 137(1974)
- 22 J. E. Cadotte, W. J. Steuk, R. J. Petersen. Research on In situ-Formed Condensation
Polymer for Reverse Osmosis Membranes, NTIS Report No. PB-288387(1978)
- 23 日東電工社カタログ
- 24 東レ社カタログ
- 25 東洋紡社カタログ
- 26 Du Pont社カタログ

4.6 R-5 汚れた膜の化学洗淨に関する研究

RO 海水淡水化

文献調査研究、その6、R-5

汚れた膜の化学洗浄に関する研究

1992年7月

倉友録治

国際協力事業団

Talal Al-Jerfaiey

SALINE WATER CONVERSION CORPORATION

目 次

1. 緒言	4.6.1
2. 調査方法	4.6.1
3. 調査結果	4.6.2
3.1 文献調査	4.6.2
3.1.1 文献調査の結果	4.6.2
3.1.2 文献調査結果のまとめ	4.6.9
3.2 膜性能低下原因の究明	4.6.10
3.3 RO膜汚染と性能維持方法	4.6.11
3.4 膜汚染原因の究明	4.6.15
3.4.1 分析による推定	4.6.15
3.4.2 膜汚染原因の究明実験	4.6.16
3.5 膜汚染物の除去	4.6.17
3.5.1 膜汚染物の除去方法	4.6.17
3.5.2 化学的洗剤のメカニズム	4.6.18
3.5.3 洗剤	4.6.19
3.5.4 洗剤の選択	4.6.21
3.5.5 膜の洗浄方法	4.6.22
3.6 膜汚染物質除去実験計画	4.6.23
3.6.1 基本的考え方	4.6.23
3.6.2 研究計画	4.6.25
引用文献	4.6.27

表 目 次

表 3.1.1	文献調査結果 J O I S	4.6.3
表 3.1.2	文献調査結果 S T N	4.6.6
表 3.1.3	文献調査結果 D I A L O G	4.6.8
表 3.2.1	膜性能低下とその現象	4.6.10
表 3.5.1	膜汚染物質の除去法	4.6.17
表 3.5.2	膜汚染物質と洗浄法	4.6.19
表 3.5.3	実用ROモジュールの使用スペック	4.6.21
表 3.5.4	膜の種類とその洗浄法	4.6.22

目 次

図 3.4.1	実験設備の基本フロー	4.6.16
図 3.6.1	洗浄結果の評価	4.6.24

1. 緒言

逆浸透法(RO)プラントを運転する上で最も注意をしなければならないものの一つに膜の汚染(ファウリング)防止がある。RO膜は供給水中の各種の成分が濃縮され、汚染物質として膜面上に沈着して膜の性能を低下させる。汚染物質としてはアルミニウム成分、鉄・ニッケル・銅などの水和金属酸化物、鉄・シリカ等のコロイド物質、硫酸カルシウム、有機物の堆積物、バクテリアの生成物等がある。汚染された膜はその汚染原因を解明した上で適切な洗浄を行うことにより性能を回復することが出来るが、汚染原因の究明とそれに応じた適切な洗浄法を選ぶ技術を確立する必要がある。

なお最近アラビア湾岸地帯では、湾岸戦争や海難事故による油汚染が重大な問題になっているので、今回は主としてRO膜に油分が流入したときの膜性能への影響及び油分除去法に付いて行うこととする。

2. 調査方法

(1) 日本側メーカー(東洋紡、東レ、日東電工)から提供された資料、実績及びSWCCから提供された資料、実績等を収集、整理する。

(2) DIALOG, STN, JOIS, PATOLIS等オンライン情報検索システムを利用して文献、特許の調査を行い、抄録及び原報を入手し整理・検討する。

(3) メーカーから提供された資料及び文献調査結果を基について提案する。

- ① 膜性能の低下の原因を究明する方法
- ② 膜汚染原因の究明に必要な実験設備
- ③ 膜汚染物質を除去するために必要な実験設備
- ④ 膜汚染物質の究明、及び除去の実験に必要な分析設備
- ⑤ 膜汚染物質除去実験の結果についての評価方法
- ⑥ 基礎研究からパイロット研究までのタイムスケジュール

3. 調査結果

3.1 文献調査

3.1.1 文献調査の結果

(1) 日本側メーカーから提供された資料

洗浄方法についての資料のほとんどは無機系の汚れに対するものであり、油汚れに対する洗浄方法としては界面活性剤の記述があるのみである。又油汚れが生じたときのRO性能への影響について定量的な記述はない。

(2) オンライン情報検索システムによる文献調査結果

(a) JOIS (JICST NETWORK)

キーワード: 半透膜、油、汚染、洗浄

検索件数 = 53件、 原報入手 = 10報

表3.1.1 文献調査 JOIS

著者	論文名、出典	内容
M. Farinas J. M. Granda L. Gurtubai M. Villagra	Pilot experiences on the recovery of polluted reverse osmosis membranes Desalination VOL. 66 P. 385-402 1987	DUPONT膜のカルシウム、マグネシウムの沈澱はEDTAで容易に除去できる。 ナトリウムは混合洗剤5%, PH11.8で除去できる シリカの堆積は薬品では溶解しにくい 鉄は1-2%ナイトロサルファイト PH 3.2-3.8で容易に除去できる。 Ca, Mgは動的洗浄の方が速い。
D. Ren	Cleaning and regeneration of membranes Desalination VOL. 62 P. 363-371 1987	膜の再生方法に物理的、化学的方法がある。その他として超音波処理、電気的振動法がある。 洗浄剤としてシュウ酸、クエン酸、過酢酸塩EDTA、等の紹介
田辺忠裕	プラント洗浄技術の実際 膜装置の洗浄と殺菌 化学装置 VOL. 32 No. 12 P. 38-42 1990	洗浄に影響を及ぼす4つのファクターがある 1)時間 2)温度 3)機械力 4)薬品 洗浄効果は処理前後の純水透過流束で比較できる。 殺菌剤は膜材料のPH適合性と耐薬品性にかかっている。

表3.1.1 (続き)

著者	論文名 . 出典	内容
Stanley F. Rak	Reverse osmosis membrane fouling and pretreatment considerations Ind Water Eng VOL. 21 No. 4 P. 12-15 1984	フアウリングの発生原因別に解説 1) Scale Formation 2) Biological Slime Formation 3) Suspended Solids Formation 4) Colloidal Fouling 5) Metal Oxide Deposition 6) Oil and Grease Deposition 油やグリースは膜表面を覆い膜性能を低下させる。これはしばしば不可逆である。
中西祥晃	逆浸透法・限外濾過法による分離とその実際的応用 化学装置 VOL. 26 No. 7 P. 50-58 1984	RO, UFの概要 汚染物質毎に洗浄法を紹介 含油排水の処理で最大の問題は浮上油の処理である。浮上油の膜面への付着は急速なFlux低下を招く。この様な時の洗浄は通常の方法他に7M加液の循環などを追加する必要がある。
D. D. Spatz	Multiyear experience with oily and organic chemical waste treatment using reverse osmosis ACS Symp Ser No. 154 P. 221-236 1981	1000HrのA'イロットリストの結果織物工業の排水処理にROを使用。8時間毎に洗浄藻の繁殖トラブルがあったが洗浄剤に塩素を添加して透過係数は回復した。

表3.1.1 (続き)

著者	論文名, 出典	内容
O. Kutowy W. L. Thayer J. Tigner	Tubular cellulose acetate reverse osmosis membranes for treatment of oily wast water Ind Eng Chem Prod Res Dev VOL. 20 No. 2 P. 354-361 1981	120ppmまでは油の濃度とTurbidity (NTU)直線関係にある。 供給水中の油濃度の増加につれて透過水量は減少する。
R. G. Traeg	Membrane cleaning Desalination VOL. 71 No. 3 P. 325-335 1989	前処理、洗浄について詳説 膜種類の違いでPH, 温度、化学薬品は注意深く決定される。 洗浄の研究はtrial-and-errorである
S. Ebrahim A. Malik	Membrane fouling and cleaning at DROP Desalination VOL. 66 P. 201-227 1987	UOP, DUPONT, STEINMULLERの膜でそれぞれ膜メーカーの推奨する方法で洗浄テストを実施 共通しているのはクイ酸洗浄であるが膜メーカーによって洗浄条件が異なる
G. Peptow F. Vernon	Trace metal fouling and cleaning of seawater R.O. membrane Desalination VOL. 66 P. 271-284 1987	膜面上に堆積した金属はクイ酸によりほとんどが減少できる。 強酸による洗浄のみが全ての金属を完全に除去できるがこの技術は実際の使用には認められていない。

(b) STN (JICST NETWORK)

キーワード: MEMBRANE、 OIL、 CLEANING、 SEAWATER、 REVERSE OSMOSIS

検索件数 = 50件 原報入手 = 6報

表3.1.2 文献調査結果 STN

著者	論文名、出典	内容
Leitner F. Gordon	Oil field applications for water desalting Tech. Proc. Annu. Conf Natl. Water Supply Improv. Assoc., 7th, Paper No. 6, 17pp	油田地域でのROプロセスの経済性を記述
Grover J. Rorer	Improvements in or relating to the recovery of oil GB1520877 9 Aug 1978	2段のROで35000ppmNaClの海水から100000ppmNaClの濃縮水を得る。
S. Lee Y. Aurelle H. Roques	Concentration polarization, membrane fouling and cleaning ultrfiltration of soluble oil J. Memr. Sci., 19(1), P. 23-38 1984	溶解性油をUFで処理すると約40%の油分のゲル分極ができる。 膜フoulingは主に油の膜表面への吸着である。 洗浄は1.9%NaDS、3.7%n-pentanolが効果的である。

表3.1.2 (続き)

著者	論文名、出典	内容
H. Paul	Two phase ultrafiltration as an economical unit operation for recycling of detergents Desalination VOL. 47 p. 293-304 1983	MF/UFの組合せが効果的 MFで透過水中の油濃度は20ppmにならなかった(供給7000-8000ppm)。
S. I. Graham R. L. Reitz C. Hickman	Improving reverse osmosis performance through periodic cleaning Desalination VOL. 74 P. 113-124 1989	ROプラントのフロッティングに於ける実質的なメンテナンスは定期的な洗浄である。 ジョイントシカの除去には一般的に高PHが良い。 中空糸型装置では一般にモジュールでの圧力損失で洗浄時期を決める。 FLOCREANは効果的な洗浄薬品である。
S. Takadono H. Iwahori Yabushita Y. Imamura	Treatment of highly fouling waste waters with tubular membrane systems Desalination VOL. 49 P. 347-355 1984	チューブ型RO, UFは自動のスポンジボール洗浄設備を備えることで高フロッティングの供給水でも膜性能を維持できる。

(c) D I A L O G

キーワード: REVERSE OSMOSIS, OIL, FOULING, SEAWATER, CLEANING

検索件数 = 108 原報入手 = 4報

表3.1.3 文献調査結果 D I A L O G

著者	論文名, 出典	内容
R. Brandt M. Hoodlebr ink	Apparatus for proces sing coolant US4895649 23 Jan1990	金属加工機に付属する冷却装置にRO, UFをつけて油や微粒子を除去する。
W. Light J. Perlman A. Riedinge r D. Needham	Desalination of non- chlorinated surface seawater using TFC ^R Desalination VOL. 70 P. 47-64 1988	Fluid systemのTFC ^R 膜は表面海水に硫酸銅を添加して膜面上の微生物の増殖を防止する。 この方法はchlorine-dechlorine法より経済的である。 1年間使用した膜を培養したがバクテリアの増殖はみられなかった。
L. Applegat e C. Erkenbre cher	Monitoring and cont- rol of biological activity in permasep seawater RO plant Desalination VOL. 65 P. 331-359 1987	モニター: プラントの起動時及び3ヵ月毎に分析、分析はAODC, INT法。 前処理システムの洗浄は100-1000ppmの塩素処理(12-24Hr, PH 6-7)。 ROは1% HCOH, 24HrとDupontの認めた洗剤0.5%, PH10-11が効果的である。 膜の洗浄には塩素の無いTDS5000ppm以下の水を使用する。 配管等は日光を遮ること。

表3.1.3 (続き)

著者	論文名 . 出典	内容
S. Ebrahim A. Malik	Pretreatment of surface seawater feed at DROP Desalination VOL. 63 P. 95-107 1987	3種類の膜でテストし各々の膜に応じた前処理を実施 (SDI<4) 適切な前処理により洗浄頻度を減少できる。 Dupont膜は回収率が40%以下であればSHMPは不要(ノカ-推奨)。 他の膜はSHMP注入。

3.1.2 文献調査結果のまとめ

膜メーカーから提供された資料、オンライン検索システムで検索し入手した資料を調査したが、RO膜に対する油の影響及び除去に関する情報はほとんど無かった。この結果からRO膜に対する油の影響及び除去方法についてはこれからの実験で明らかにしなければならないテーマである。

また当初は膜の種類別に膜性能への影響を整理しようと計画したが情報が少なかったために出来なかった。これらについても今後の実験で明らかにしなければならないテーマである。

全般的なファウリングについての文献検索結果も併せて整理したがこの場合も使用されている膜種類が少なく、膜種類毎に整理するだけの実施例がなかった。

なお3種類の検索システムを使用した。それらの間で重複している文献が多く実際に全文を調査したのは少なかった。

3.2 膜性能低下原因の究明

膜性能の低下原因、及びその現象を分類すると次のようになる。

表3.2.1 膜性能低下とその現象

分類	内容		現象		
			透過水量	塩除去率	流動抵抗
膜劣化	物理的劣化	圧密化	減少	減少	不変
		物理的損傷	増加	減少	不変
		乾燥	減少	減少	不変
	化学的劣化	加水分解	増加	減少	不変
		酸化劣化	増加	減少	不変
	生物的劣化	バクテリア付着	増加	減少	不変
膜汚染	ファウリング	無機系ファウリング	減少	減少	増加
		有機系ファウリング	減少	減少	増加
	スケーリング	無機スケーリング	減少	減少	増加

膜性能の低下原因の究明にはこのような現象の解析が必要であり、供給水条件、運転条件等と総合的に判断して真の原因を究明する必要がある。また膜劣化は膜

汚染が原因となっている場合もあるので慎重に解析する必要がある。

3.3 RO膜汚染（ファウリング）と性能維持方法

RO膜汚染には以下のような種類がある。

- (1) 供給水中に存在するコロイド状物質の膜面上での堆積
- (2) 膜表面近傍において少し溶解している有機または無機物の沈澱
- (3) システムにおいて微生物の増殖、または膜への付着
- (4) 供給水中の成分の膜表面における物理的または化学的作用
- (5) 有機または無機成分が膜面で凝集して大分子化し、不溶化して堆積する。

膜ファウリングのメカニズムは次のように提案されている。

(1) 濃度分極 (Concentration Polarization)

濃度分極は全ての分離プロセスで固有の可逆的現象である。濃度分極は溶質の選択的排除または溶液の除去により生じ、供給流から膜表面までの濃度勾配によって両溶質と溶媒の対流輸送をひきおこす。高濃度の境界面では与えられた駆動力に対し局所的な高浸透圧になり透過流量や品質を減少させる。

(2) ゲルの形成 (Gel Formation)

圧縮性ゲル汚染物 (Compressible Gel Fouling)

圧縮性ゲルの形成は膜／フィードの組合せ、に依存し、圧縮性ゲルは非常に低い拡散係数の分子が供給されたときに形成される。最も一般的なこのタイプの種類は、フミン質、生物的スライム、フェノール、殺虫剤、巨大分子（タンパク質、チーズホエイ、グリース、オイル、タンニン）である。

非圧縮性ゲル汚染物 (Noncompressible Gel Fouling)

非圧縮性ゲルの形成は膜表面での沈澱と密接に関係する。特に一般的な組成は硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、硫酸ストロンチウム、水酸化鉄、硫酸バリウムである。他の多くの金属水酸化物の多くはゲル形

成の傾向にある。非晶質シリカは一度ゲルが生じたら供給水あるいは膜から除去しにくい最悪のファウリング物質の1つである。ROモジュールに供給してファウリングの生じない最高濃度は結晶形態で10ppm、非晶質で120ppmである。

(3) 沈澱 (Precipitation)

沈澱は非圧縮性ゲルの形成と類似している。しかし沈澱の場合ファウリングはスケールの形成を通じて膜透過性を減少させる。それは水中の汚染物の溶解度に起因するメカニズムであることが一般に認められている。

100ppmの炭酸カルシウムは8インチ径の中空糸型ROモジュールに100g/hrの CO_3^{2-} を沈積し、48hrでモジュールの内側を1cmの厚みにコートした例がある。

膜上の鉄の沈澱は一般に供給溶液中の Fe^{3+} イオンの加水分解能のある凝集反応により Fe_2O_3 または $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を形成する。この種の沈澱は一般に濃度約4ppm、回収率80%以下の時は問題とならない。

(4) 閉塞 (Plugging)

膜プロセスにおける閉塞は一般に分散または懸濁した微細な溶質により生じる。膜モジュールを閉塞する主なファウリング物は鉄、有機または無機コロイド、フミン質である。フミン酸は塩素で反応し塩化物は CHCl_3 の様なハロホルムを形成しやっかいである。シリカを含むいくつかのコロイドは供給水から非常に除去しにくいためにフミン酸以上にやっかいである。

コロイドの分画サイズは一般に40 μm でありそれ以上の大きなコロイドは0.45 μm ~2 μm である。

膜プロセスで無機コロイドの最も一般的なものは硝酸アルミニウム、シリカ、粘土、鉄、アルミナ、シリカである。膜への供給水の前処理にアルミニウムを使用している場合、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ によりポアが閉塞れる。

タンパク質（疎水性ファウリング）は膜に密着する。いくつかの研究においてコロイドの凝集と安定性に2層効果が見積られている。コロイドの安定性は粒子の外層に存在する電位と膜表面から粒子までの距離で決定できる。これ

らのパラメータは供給溶液のゼータ電位から予測できる。ゼータ電位は拡散層内の電荷を測定する。ゼータ電位指数 ζ の値が負で最大のコロイドは最も安定である。コロイドのゼータ電位は高PHで減少する。汚水処理でのコロイドのファウリングはPHとイオン強度に依存する。

フミン質と高度に酸化されたポリ核酸は自然界にあり、膜のブロッキングを生じる。これら無定形物質の分子量は代表的には 10^2 から 10^4 の間にある。これらは Fe^{3+} や Al^{3+} とともに非常に活性で、粘土コロイドに強く吸着する。

(5) 生物的ファウリング

生物的ファウリングには通常2つのメカニズムがある。1つは微粒子や沈澱のようなブロッキングである。生物的ファウリングでは主としてセル、セルの残骸、ウイルス、フミン酸から生成された物からなる。これら成物ファウリングは膜表面だけでなく微細孔内に形成して透過水量を抑制する。生物的ファウリング層の厚みは約10-20 μm である。

二番目のメカニズムは膜への微生物の直接のアタックで分解が生じる。生物的ファウリング層の形成はセルロースアセテート膜には特に悪い影響を与える。芳香族ポリアミド膜は微生物の増殖にそれほど敏感でない。

膜上のバイオフィームは耐高塩素膜と耐低塩素膜で違う。耐高塩素膜では、形成されたバイオフィームは一般に塩素に不活性な、自己分解されたセルから成る。バイオフィームは耐高塩素膜上では耐低塩素膜上の有機体の場合より圧縮される。更に耐高塩素濃度は膜の表面への吸着を防止する必要がない。この事実は塩素処理を決定するときに最適化に必要である。芳香族ポリアミド膜装置ではポリマーが塩素に高い反応性を持つために塩素は使用できない。

これらの膜ファウリングを予測し、コントロールするためにいくつかの方法がとられている。

- (1) 供給水と／または膜の前処理
- (2) 定期的な膜の洗浄
- (3) パイロットプラントでシステムの性能を評価する。
- (4) 予測モデルの使用

これらの中で供給水の前処理が最も一般的で、効果的である。膜面をコーティングしたり処理することで膜ファウリングを少なくする方法も検討されているが一般的ではない。

定期的に膜洗浄をすることで膜性能を長期間維持することが出来る事は広く認められている。実際の洗浄においてはファウリング物質のみならず膜の種類や膜の形態によってそのシステムに最適の洗浄方法が使われている。洗浄のタイミングについてもシステムの性能の推移をチェックしながら決定するように提言されている。

コマーシャルプラントではパイロットプラントを併設し、そのパイロットプラントを用いて数1000時間のテストをしてシステムの性能を評価しているケースもあるが、コストと時間を必要とするため一般的ではない。

又予測モデルも種々検討されているが、まだ一般の使用に対して確立していないのが現状である。

従って、膜ファウリングを防止するためには供給水の前処理を最適化し、更にはファウリング物質に応じ、使用する膜の種類や膜の形態に適した定期的な洗浄が膜システムの性能維持に欠くことができない技術といえる。

3.4 膜汚染原因の究明

3.4.1 分析による推定

膜性能の低下原因が膜ファウリングであると推定された場合、そのファウリングの原因を究明することが膜性能の回復、再発防止に必要である。そのためにはファウリング物の物質を分析をすることがファウリング、スケーリングの形成過程を推定するうえで、また除去方法を決定するために重要である。

膜表面上のファウリング物質の分析手段としては次のような事が提案されている。

- 付着物の目視観察、臭気分析（感覚的分析）
- 付着物量の定量
- 膜表面のSEM観察
- 膜表面のXMA分析 膜表面に付着した元素の分析
- 付着物のX線回折、発光分析 . . 無機物の分析
- 付着物のIR分析 有機物の分析
- 膜表面のFT-IR分析 有機物の分析
- 微生物の培養、同定 微生物の分析

膜表面に付着した物質の分析と共に供給水の分析もファウリング原因の究明に必要である。またこの供給水の分析は膜システムの運転されている間は定期的実施し、そのデータを蓄積、解析することが必要である。供給水の分析には次のような手段がある。

- SDI (FI) の測定
- 微生物の培養、同定
- 油分分析
- 溶解性無機成分の分析
- 溶解性有機成分の分析
- PH
- 界面活性剤の分析

3.4.2 膜汚染原因の究明実験

膜表面上のファウリング物質の分析や供給水の分析でファウリング原因のほとんどは推定することが出来るが、真の原因究明のためには仮説を設定してモデルテストを実施し、検証することが必要な場合もある。この時の実験設備としては以下の機能が必要である。

- 前処理設備 低SDIの供給水を安定して供給できること
原水中の微生物、油分、界面活性剤も除去できること
PH、温度がコントロールできること
- RO設備 各種形態の膜が実験できること
運転条件が任意にコントロールできること
運転条件、性能が逐次記録できること
- 薬品供給設備 仮説を実証するための薬品等が安定に供給できること
- 後処理設備 注入した薬品が環境に悪影響する場合はそれを除去、無害化できること

実験設備は基本的には以下のフローが考えられる。

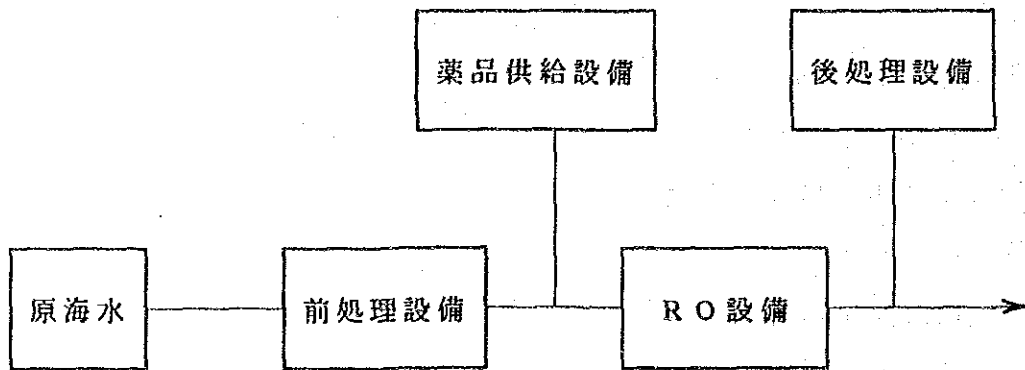


図3.4.1 実験設備の基本フロー

3.5 膜汚染物の除去

3.5.1 膜汚染物の除去方法

膜汚染物を除去する方法としては次のように分類できる。

表3.5.1 膜汚染物質の除去法

分類	方法	内容
物理的方法	フラッシング	低圧高流速で滞留物を排出
	スポンジボール洗浄	スポンジボールで膜付着物を剥ぎ取る。
	超音波洗浄	超音波を膜に与え付着物を剥離、排出する。
化学的洗浄	酸洗浄	クエン酸、シュウ酸等による無機塩類の可溶化
	キレート化剤洗浄	EDTA等による難溶無機物の除去
	酸化剤洗浄	NaOCl等による有機物質の酸化分解除去
	殺菌剤洗浄	ホルマリン等によるバクテリアの殺菌洗浄
	界面活性剤洗浄	有機物の浸透剥離除去

海水の淡水化用として使用されているROプラントはスパイラル型と中空糸型がほとんどであり、そのために物理的洗浄方法としてはフラッシングだけが適用されている。フラッシングは薬品を使用しないため、プラントの起動、停止時に自動的に実施するようにされている場合もある。

超音波洗浄は文献等には記載されているが実用プラントで実施されている例はない。これは大型のプラントに適用するのが難しいのと、超音波が膜に物理的な損傷を与えるためであろう。

スポンジボール洗浄はチューブラー型のモジュールにのみ可能な洗浄方法でありスパイラル型や中空糸型では適用できない。

3.5.2 化学的洗浄のメカニズム

洗浄の反応は洗剤溶液とファウリング層間の異成分からなる反応であり以下の6段階に分類できると言われている。

① 洗剤の大部分の反応(Bulk reaction of detergents.)

ファウリングの度合いが高いとき洗剤は大部分が消費されてしまう。そのため多くのファウリング物質があると予想される場合には洗剤を添加する前に水ですすぎ流すことが大切である。

② 洗剤の汚染物表面への輸送 (Transport of detergents to the fouled surface.)

洗剤の境界層への物質移動

③ 汚染層への輸送(Transport into the fouled layer)

洗剤は毛細管現象または分子拡散によりファウリング層に移動する。界面活性剤の表面張力を低下させる作用で細孔や割れ目を通して浸透し、それらの吸着特性で膜表面に吸着する。それによって膜とファウリング物の結び付きは弱くなる。

④ 洗浄反応(Cleaning reactions.)

洗剤はファウリング層に接したとき物理化学的な変質や化学反応に再分化できる。物理的、物理化学的な変質は融解、機械的や化学的なストレス、湿潤、浸漬、膨潤、溶解、収縮、乳化を含む。化学反応は加水分解、解コウ、コロイド化、酸化、可溶化、分散、封鎖である。これらの反応は常に何かの溶解生成物を作り、また最終的には分散生成物を作り出す。これらの反応は膜表面とファウリング粒子間の付着力、結合力に打ち勝つための助力となる。

⑤ 洗浄反応生成物の境界層への輸送(Transport of cleaning reaction products back to the interface)

⑥ 生成物の大部分の溶液への輸送(Transport of products to the bulk solution.)

洗浄反応の生成物は境界層を濃度勾配または乱流によって運ばれる。機械的や熱的ストレス、物理的や物理化学的作用は膜表面とファウリング物表面、

ファウリング物同士の結合を弱める。乱流状態の洗浄溶液の流れはファウリング層を侵食する。この機械的な洗浄メカニズムはファウリング物同士の結合が物理的な変化または④以前に示した反応で弱められたとき強勢される。

3.5.3 洗浄剤

ファウリング物質に対応した洗浄剤の例として以下に示す。

表3.5.2 膜汚染物質と洗浄法

洗浄剤	ファウリング物質						
	CaCO ₃	CaSO ₄	金属酸化物	無機コロイド	SiO ₂	微生物	有機物
塩酸 (PH 4.0)	X			X			
2% クエン酸 + NH ₄ OH (PH 4.0)	X		X	X			
5% Nutek NT-600	X						
2% クエン酸 + NH ₄ OH (PH 8)		X					
1.5% Na ₂ EDTA ¹ + NaOH (PH 7-8)		X					
1.5% Na ₄ EDTA + HCl (PH 7-8)		X					
NaOH (PH 11)				X	X		X
1% Na ₂ S ₂ O ₄		X	X				
2% クエン酸 + 2% Na ₂ EDTA + NH ₄ OH (PH 4.0)	X		X				
0.5% "Biz" ² (with phosphate) + NaOH (PH 11.0)				X	X		X
1% NaHMP			X	X			X
1% Drewperse 738				X			
1/4-2% ホルマリン 0.25% "Biz" (with phosphate)						X	

1. EDTA : ethylenediaminetetracetic acid.

2. "Biz": Procter and Gamble, U. S. A. より販売されている洗剤