

図 3.3 総括移動係数の測定法

$$1 - \frac{C_2}{C_2^\infty} = \exp \left[ - \frac{(V_1 + V_2)}{V_1 \cdot V_2} AKt \right] \quad (3.8)$$

これを書き換えて、

$$\ln \left( 1 - \frac{C_2}{C_2^\infty} \right) = - \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1 \cdot V_2} \right) AKt \quad (3.9)$$

(3.9)式に従い、図 3.3 のように実験データを図示し、この勾配から  $K$  が求められる。

このような実験を、セルに取りつけられた攪拌装置の回転数を、最低 3 水準変化させて行い、次のようにして境膜抵抗を取り除く。

一般に、境膜の物質移動係数、 $k$ 、は攪拌の回転数、 $n$ 、に関してセル内の流れが乱流の場合、次のような関係がある。

$$k_1 = k_2 = f(n) = a \cdot n^{0.7} \quad (3.10)$$

これから

$$\frac{1}{K} = \frac{2}{k} + \frac{1}{P_m} = \frac{2}{a \cdot n^{0.7}} + \frac{1}{P_m} \quad (3.11)$$

これから図 3.4 のように、 $n \rightarrow \infty$ 、すなわち、 $1/n^{0.7} \rightarrow 0$  のときの  $1/K$  の値を  $1/P_m$  として  $P_m$  を求める。

#### 記号

$A$	膜面積 [ $\text{m}^2$ ]	$J$	溶質透過流束 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$C$	溶液中の溶質濃度 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	$K$	総括物質移動係数 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$c$	膜中の溶質濃度 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	$K_m$	分配係数 [—]
$D_m$	膜内溶質拡散係数 [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$k$	境膜物質移動係数 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

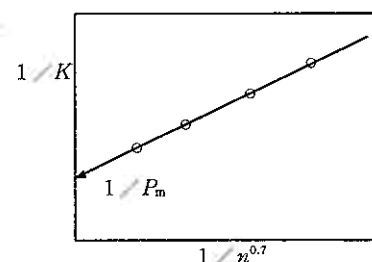


図 3.4 ウィルソンプロット

$l$	膜厚 [ $\text{m}$ ]	添え字
$n$	攪拌器回転数 [ $\text{s}^{-1}$ ]	$m$ 膜
$P_m$	溶質透過係数 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$s$ 溶質
$t$	時間 [ $\text{s}$ ]	$w$ 水
$V$	体積 [ $\text{m}^3$ ]	$0$ 最初
		$\infty$ 最後

### 3.3 逆浸透法

#### 3.3.1 逆浸透法の発展

逆浸透法は新しい海水淡水化のための技術として、1953 年にアメリカで研究が開始された。当時アメリカでは“世界平和のための水”というテーマを掲げて、内務省のなかに塩水局 (Office of Saline Water, OSW) をつくり、ここが中心となって、既存の海水淡水化の技術の改良と新しい方法の開発のために、多額の研究費を投入していた。この OSW に対して、新しい方法として逆浸透法を提案したのはフロリダ大学のリードであった<sup>2)</sup>。

彼は物理化学の教授であったが、その教科書の浸透圧に関する説明のところに浸透平衡の図があるのに着目し、平衡にある状態で微小の圧力を加えれば、塩水側から純水側に水が移動することに気づいた (図 3.5)。そしてその水の移動方向が浸透現象の逆方向であることから、逆浸透法と名づけた。

この方法は従来の蒸発法や冷凍法とは異なり相変化がなく、機械的な圧力のみを使用する点から興味をもたれた。この提案は取り上げられ、研究が開始されたが、そこでの最大の問題は教科書に書かれている“半透膜”をみつ

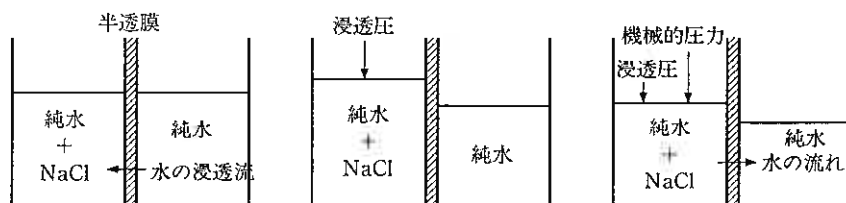


図 3.5 逆浸透法の発想

けることであった。海水淡水化が可能な逆浸透膜がもつべき性能は、塩の阻止率、水の透過流束、耐久性の3点である。

まず、阻止率、 $Rej$ 、は供給液濃度、 $C_f$  と透過液濃度、 $C_p$ 、によって次式で与えられるが、

$$Rej = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100(\%) \quad (3.12)$$

$C_f$ を海水中の食塩濃度として 35,000 ppm、 $C_p$ を WHO の飲料水基準として 500 ppm を採用すると、阻止率として 98.6 % となる。実際には、ペルシャ湾の海水中の塩分濃度は約 43,000 ppm と大きいうえに、水を回収するために装置内の塩分濃度が上昇するので、阻止率は最低でも 99.2 % 以上必要となる。

透過流束としては大きいほうが望ましいが、 $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$  から  $1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$  程度は必要である。耐久性は、耐圧性、耐熱性、耐薬性などが必要で、寿命として約 3 年は必要である。このような性質をもつ膜を探さなければならない。

リードらがまず行ったことは市販のいろいろの膜を試験することであり、実験を行った結果、デュポン社の酢酸セルロース膜がかなりよい性能を示すことを見出したが、膜透過流束は小さく、耐久性も十分でなかった。そしてこの後もよい膜を発見できず、研究は中止されてしまった。

一方、OSW とは独立に、カリフォルニア州の研究プロジェクトとして海水淡水化の研究に取り組んでいたのが、カリフォルニア大学ロスアンゼルス (UCLA) のグループであった。ここでもいろいろの方法を提案し研究を行ってきたが、そのなかに“表面かきとり法 (surface skimming)”があった。一般

に、電解質水溶液の表面張力は、界面活性剤の場合と異なり、濃度の増加とともに増加する。これはギブスの吸着等温式から考えると、表面に負の吸着、すなわち表面近くは水分子のみからなり、電解質イオンは表面にないことを示す。そこでこの表面の純水層をすくい取って (skim) やれば海水淡水化ができる、というアイデアであった。

もちろんこのようなことは現実に行うことは困難であるが、しかし同じようなことが固液界面で起こらないであろうか、もし固液界面で水が選択的に吸着する固体面があったら、この固体面の小さな孔を開けてそこから水を取り出せばよい、とこの研究者は考えた。そして選択的に水を吸着する材料を探す、ということから、結局はフロリダ大学と同じように膜材料を探索することになり、同じように酢酸セルロース膜が塩透過を阻止することを見出した。ところが同じ酢酸セルロース膜でも製造する会社によって性能が異なること、スライチャー・シュエル社の酢酸セルロース膜はそのままでは阻止性能を示さないが、これを熱水中で熱処理すると阻止性能を示すこと、などを見出した。さらに透過流束が小さいのは、膜にある孔の数が少ないからだ、

表 3.4 キャスト液

	A	B
酢酸セルロース (E 398-3)	22.2	25.0
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.1	—
HCl	—	—
水	10	—
ホルムアミド	—	30
ピリジン	—	—
アセトン	66.7	45
ジオキサン	—	—
キャスト温度 (°C)	-5 ~ -10	室温
蒸発時間 (分)	4	<1

ゲル化時間：1~2 時間、通常の膜厚さ 80~160 μm

という考えるにいたり、酢酸セルロースの粉末を買って自分で製膜することになった。これを実行したのが大学院生であったロブとその指導にあたったスリラーヤンであった。彼等は酢酸セルロースの溶剤としてアセトンに(膜の孔の数を増すために)水と、(酢酸セルロースの良溶媒である)過塩素酸マグネシウムを加え、製膜して、その組成、製膜条件、熱処理条件の最適化を行い、ついに1960年夏に阻止率、透過流束、ともに優れた逆浸透膜をつくることに成功した<sup>3)</sup>。これが今日の膜技術の発展の原点となったのである。その製膜液組成と製膜条件を表3.4に示す。4成分系の製膜液組成は後に、やはりUCLAのマンジキアンによって表のBの3成分系のものに変化し<sup>4)</sup>、現在でも実験室で簡単にできる製膜法となっている。

### 3.3.2 現在までに開発された逆浸透膜

ロブとスリラーヤンの膜の構造が電顕によって調べられ<sup>5)</sup>、それは図3.6に示されるような、表面にち密な分離機能をもつ、厚さ約1 $\mu\text{m}$ 程度の薄膜があり、残りはスポンジ状の分離機能をもたない支持層からなることが判明し、非対称膜とよばれるようになった。この構造によって実質的な膜の厚さが減少し、水の透過抵抗が減少したと考えられる。しかしこの膜はスポンジ状の支持層が機械的な圧力によって圧密化し、耐圧性がないことがわかり、改良が図られた。最初は表3.5に示されるように、セルロース系材料を用いて耐圧性のある支持体の上に分離機能をもつ薄膜を形成する複合膜が検討されたが、後に、より耐熱性に優れたポリアミド系の薄膜を、ポリスルホン支持体膜の表面に形成した非対称構造の複合膜が開発された。薄膜を形成する方法としては、ポリマーをコーティングする方法、コーティングしたポリマーの表面を橋かけする方法、モノマーを表面で重合あるいは界面重縮合する

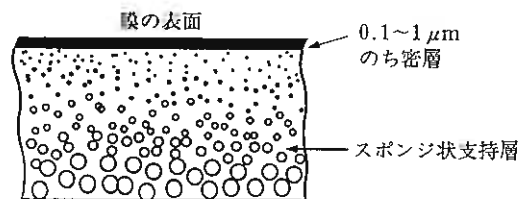


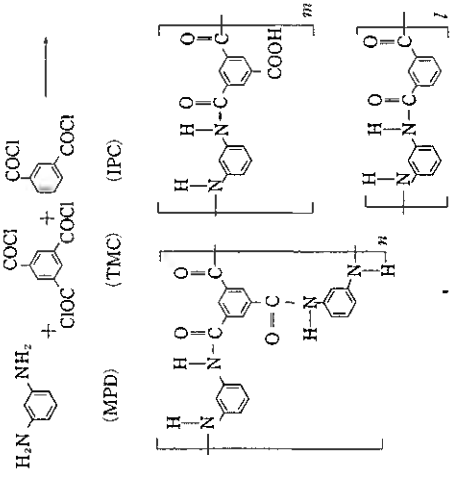
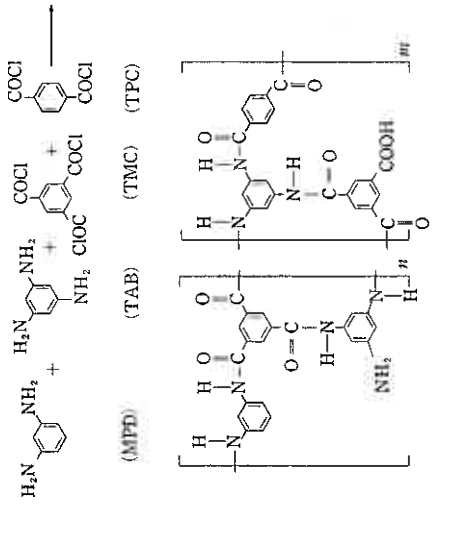
図3.6 膜の非対称構造

方法、プラズマ重合する方法、などがある。アメリカのノーススター研究所のカドッチが界面重合法で製膜したNS-シリーズの膜はなかでも著名であり、フィルム・テック社からFT-シリーズの膜として市販された。日本では同様の膜が東レ(SU-80シリーズ)と日東電工(NTR-70シリーズ)で開発され、市販されている。一方、支持層のない、それ自身で耐圧性をもつ中空糸状の膜の開発も進められ、デュポン社から芳香族ポリアミド系の中空糸(Permasep)が、かなり早い段階でつくられ、後に東洋紡で三酢酸セルロースの

表3.5 種々の逆浸透膜

膜 材 料	膜 の 種 類	特 徴
セルロース膜	酢酸セルロース非対称性膜 (Loeb&Sourirajan 1960)	表面に1 $\mu\text{m}$ 厚さのち密層を有する。圧密化、加水分解などの問題点
	酢酸セルロース複合膜(TFC)	圧密化を防止する耐圧性支持膜を使用
	酢酸セルロース中空糸膜	東洋紡、外径200 $\mu\text{m}$ 、100 $\mu\text{m}$ の中空糸を使用、膜面積大。Hollosep
非セルロース膜	中空糸膜(芳香族ポリアミド)	デュポン製、Permasep B9, B10 (1973)
	複合膜(Composite membrane)  NS-100, NS-200 FT-30, FT-40 SU-800 NTR-7199 R 15 A	耐圧性支持膜(ポリサルホン)の表面に、塗布または界面重合などにより薄膜を形成したもの。スパイラル型 North Star Res. Inst. → Film Tec. Film Tec. Toray Nitto Denko Millipore
無機材料膜	多孔質ガラス膜 Dynamically Formed Memb. 分子ふるい膜 (CVD, ゼオライト, ゾルゲル, 熱分解法などによる)	Schotte Glass ORNL → Clemson Univ.

表 3.6 ポリアミド膜

メーカー	日東電工	東レ
品名	NTR-70 SWC	UTC-80 (SU-800)
膜材質	架橋全芳香族ポリアミド	架橋全芳香族ポリアミド
膜構造式		
出典	特許番号：特公平 6-73617	栗原優，『橋かけ芳香族ポリアミド複合逆浸透膜の開発』日本化学会誌，1994，p.97

中空糸膜 (Hollosep) がつくられた。これらの膜はいずれも 1 段で海水淡水化が行える性能を有している。ポリアミド系の膜の化学構造式の例を表 3.6 に示す。

一方、日本における逆浸透膜の市場は、海水淡水化よりも超純水製造目的のほうが大きく、このために超純水製造のための低圧逆浸透膜の開発が積極的に行われた。この膜への要求される性質として、脱塩性能のほかに、有機成分 (TOC) の除去性能も要求された。これに対して膜メーカーは、基本的には海水淡水化用のポリアミドを目的に応じて改質処理を行い、荷電基を導入するなどして性能を変化させている。この低圧逆浸透膜は現在では“ナノ濾過膜”として分類されるようになっている。

### 3.3.3 逆浸透膜の分離機構

逆浸透膜がなぜ電解質イオンを透過させないかに関しては、その開発当初からいろいろの理論が考えられた。リードらは逆浸透膜を発見するには至らなかったが、酢酸セルロース膜がよい分離を示したので、その分離機構については図 3.7 のように考えた。酢酸セルロース膜の孔の表面に水分子が水素結合によって結合し、孔を埋めている。圧力を加えると水分子は水素結合のサイトを順に移動して膜を透過するが、水和したイオンは孔に入ることができない。しかし孔の径が大きくなると、水分子のみでは孔を埋めきれず、それによってできた欠陥の孔 (ホール) を通って拡散する、と考えた。

一方、スリラーヤンは、酢酸セルロース逆浸透膜を開発した経過から考えて、選択吸着・キャピラリー流れモデルを提出した<sup>9)</sup>。それは図 3.8 に示されるように、膜表面に選択的に吸着した水分子が加えられた圧力によって孔を通過する。この際、吸着層の厚さと孔の径とが、うまくマッチングしているとイオンは透過できないが、大きな孔ではイオンが漏れてしまう、という考え方である。

以上のような初期の素朴な理論から発展して、多くの考え方や理論が提出されてきた。それに関しては文献<sup>7)</sup>を参照していただきたい。しかし膜も先にみたように酢酸セルロース以外の膜が沢山、開発されてきているし、これらを包括するような理論はまだ完成されていない。ここでは、上に述べた素朴な理論は結構あたっていると著者は考えていることを述べるにとどまる。

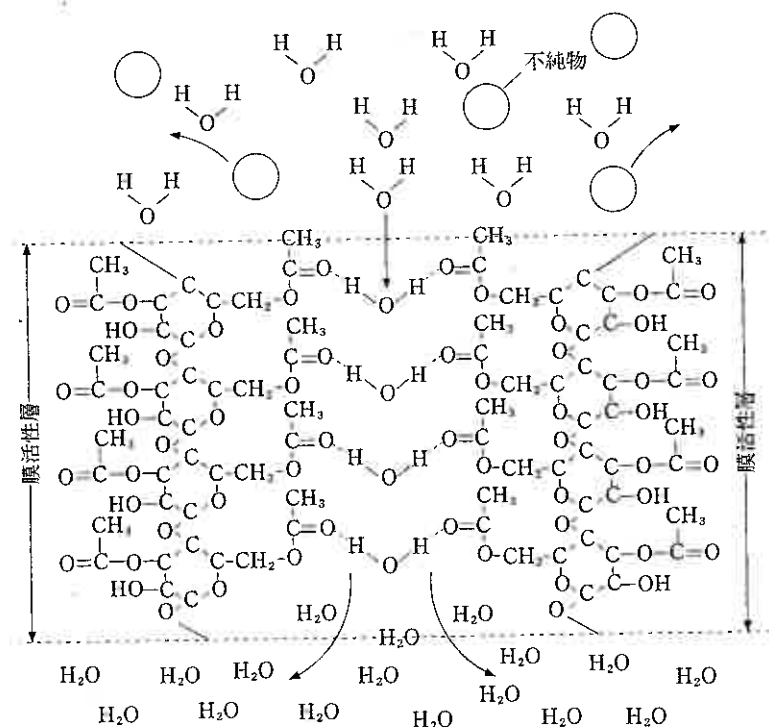


図 3.7 ホールと配列拡散モデル

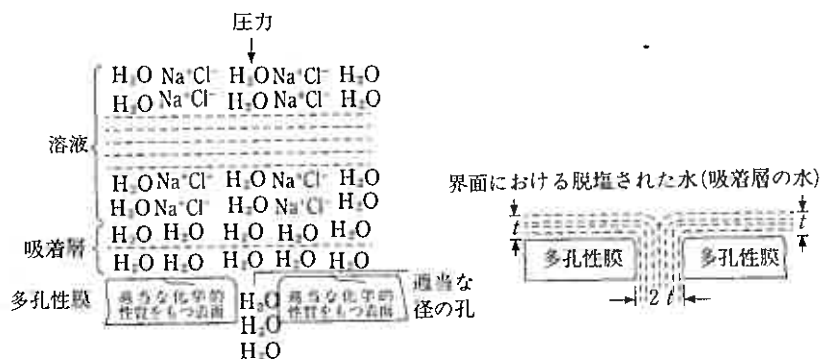


図 3.8 選択吸着-毛管流れモデル

### 3.3.4 逆浸透法における輸送現象

逆浸透膜の近傍の境膜と膜中の溶質の濃度分布を考えてみると、図 3.9 のようになる。膜の左側から圧力によって膜透過流束、 $J_v$ 、で水が透過している。これによって膜面にもって来られた溶質は、ごく少量が透過液濃度、 $C_p$ 、で膜を透過しているが、大部分は膜を透過できず、膜面近傍にとどまるためにそこでの濃度が增加する。これによって生じた濃度勾配によって、逆に左側の方に拡散して戻っている状態で定常状態を保っている。この図のように膜面の溶質濃度、 $C_m$ 、が液本体の濃度、 $C_b$ 、よりも大きくなっている状態を、濃度分極とよんでいる。この図からわかるように、この場合には膜の外側の境膜内の起きる濃度分極現象と、膜の内部で、溶質濃度が  $C_m$  から  $C_p$  へ低下する輸送現象とが直列に起きている。そして  $C_m$  がその接点になっている。以下、それぞれの現象に分けて考える。

#### (1) 膜外の輸送現象-濃度分極現象

図 3.9 に示された膜近傍の境膜内での物質収支から次式が得られる<sup>8)</sup>。

$$J_v \cdot C - D \frac{dC}{dx} = J_v \cdot C_p \quad (3.13)$$

境界条件は次のようになる。これを用いて (3.13) 式を解くと (3.14) 式を得る。

$$x=0, C=C_b; x=\delta, C=C_m$$

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp \frac{J_v}{k}, k = \frac{D}{\delta} \quad (3.14)$$

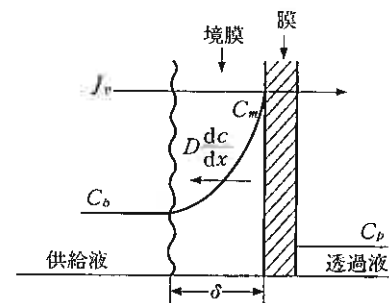


図 3.9 膜面近傍の濃度分極現象

これからわかるように、透過流束、 $J_v$ 、が大きくなると膜面濃度は大きくなること、これを低下させるためには、物質移動係数、 $k$ 、を大きくする必要があり、 $k$ の値がわかれば $C_m$ の値が計算できること、がわかる。一般に $k$ の値は、通常、化学工学で用いられている以下に示されるような無次元の相関式を用いて計算される。例えば、円管内の流れの場合には、層流の場合はレベックの式：

$$N_{Sh} = 1.62 \cdot (N_{Re} \cdot N_{Sc} \cdot d_h / L)^{1/3} \quad (3.15)$$

乱流の場合はグイスラーの式：

$$N_{Sh} = 0.023 \cdot N_{Re}^{0.875} \cdot N_{Sc}^{0.33} \quad (3.16)$$

以上の式を用いて計算された、 $k$ 、の値を一般に用いている。複雑な形状のセルやエレメントの場合で、 $k$ の値がわからない場合には、以下に説明する流速変化法を用いて推定することができる。

まず(3.14)式を以下のように変形する。

$$\ln\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right) = \ln\left(\frac{1-R}{R}\right) + \frac{J_v}{k} \quad (3.17)$$

ここで、

$$R_{obs} = \frac{C_b - C_p}{C_b}, \quad R = \frac{C_m - C_p}{C_m} \quad (3.18)$$

一般に $k$ は膜面に平行な流れの流速、 $u$ 、もしくは攪拌用の回転翼の回転数、 $n$ 、などの関数で次のように与えられる。

$$k = b \cdot u^a, \quad k = b \cdot n^a \quad (3.19)$$

この関係を(3.17)式に代入すると、

$$\ln\left(\frac{1-R_{obs}}{R_{obs}}\right) = \ln\left(\frac{1-R}{R}\right) + \frac{J_v}{b \cdot u^a} \quad (3.20)$$

$R_{obs}$ を測定する実験を $u$ もしくは $n$ を数回変化して行い、(3.20)式の左辺と $1/u^a$ とをプロットして、 $1/u^a$ を0に外挿して右辺の第1項の値を求めて、膜の真の阻止率、 $R$ 、を求める。 $R$ がわかれば、再び(3.17)式より $k$ の値が求められる。この測定に用いる溶質と膜は $u(n)$ を変化したときに $R_{obs}$ が大きく変化するものを用いるのがよく、 $R_{obs}$ として0.6～0.8程度のものがよいようである。他の溶質に対しては、シュミット数により補正する。

ここで注意すべき点として、(3.14)式で求められた膜面濃度、 $C_m$ 、が実測値と一致するかどうかという点である。現実には $C_m$ を測定することは困難であり、この式を用いて実験データを整理しても、全体的に矛盾が生じなければよい、という立場をとるより仕方がない。

## (2) 膜内の輸送現象

溶質、溶媒の膜透過に関する輸送方程式については、溶解拡散モデルによるものと、不可逆過程の熱力学に基づいて導出されたもの、の二つが代表的なものである。

溶解拡散モデルに従う輸送方程式は次のように表される<sup>9)</sup>。

$$J_v \approx J_w = A \cdot (\Delta P - \Delta \pi), \quad \Delta \pi = \pi(C_m) - \pi(C_p) \quad (3.21)$$

$$J_s = B \cdot (C_m - C_p) \quad (3.22)$$

すなわち、溶媒である水は機械的な圧力と浸透圧の差に比例して透過するとし、溶質は濃度差に比例して膜を透過する、とするものであり、輸送現象を表す係数としては、水の透過係数、 $A$ 、と溶質の透過係数、 $B$ 、の二つが用いられている。

一方、不可逆過程の熱力学に基づく輸送方程式は、ケデムとカチャルスキーによって次の式が導かれている<sup>9)</sup>。

$$J_v = L_p \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (3.23)$$

$$J_s = \omega \cdot \Delta \pi + J_v(1 - \sigma) \cdot \bar{C} \quad (3.24)$$

$$= P \cdot \Delta C + J_v(1 - \sigma) \cdot \bar{C}, \quad P = \omega RT \quad (3.25)$$

これらの式には係数として、 $A$ に相当する $L_p$ 、と $B$ に相当する $P$ 、以外に、反射もしくは反発係数とよばれる $\sigma$ の、三つの係数が用いられている。 $\sigma$ はこれを始めて定義した人の名をつけて、ステバーマンの反射係数とよばれるもので、膜の半透性の程度を示す値であり、これが1であると完全な半透膜であり、0だとまったく選択性のない膜を表す。後にみるように負の値をとる場合もある。(3.21)、(3.22)式と(3.23)、(3.24)、(3.25)式とを比べてみて、 $\sigma$ が1の場合には両方の式が一致するようにみえるが、 $\sigma$ が1の場合は完全な半透膜の場合であり、 $\omega(P)$ は0になってしまうのである。

(3.24)、(3.25)式中にある $\bar{C}$ は膜の両側の溶質の平均濃度を表す。しかし、一般に逆浸透膜はその阻止率が99%もあるために、膜の両側の濃度差

は非常に大きくなってしまい、その平均をとることに疑問が生じる。そこでケデムとスピグラーは(3.25)式を次のように微分形で書き、これを膜厚方向に積分することによって(3.28)式を導いた<sup>10)</sup>。

$$J_s = -D_m \frac{dC}{dx} + J_v(1-\sigma) \cdot C \quad (3.26)$$

境界条件は

$$x=0, C=C_m; x=l, C=C_p$$

さらに次の関係を用いる。

$$J_s/J_v = C_p \quad (3.27)$$

これから

$$R = \frac{C_m - C_p}{C_m} = \frac{\sigma \cdot [1 - \exp(-J_v(1-\sigma)/P)]}{[1 - \sigma \cdot \exp(-J_v(1-\sigma)/P)]} \quad (3.28)$$

ただし

$$P = \frac{D_m}{l} \quad (3.29)$$

このようにして、不可逆過程の熱力学に基づく輸送方程式を用いて、逆浸透膜のデータを整理する場合には、(3.23)式と(3.28)式とを用いて輸送係数を求めることになる。その際に、膜面濃度、 $C_m$ を求めるには(3.14)式を用いることになる。通常、 $L_p$ の値は、純水の透過係数と等しいとして測定する。次に  $P$  と  $\sigma$  は 1 回の実験データでは決定できず、圧力を変えて、 $J_v$  を変化させて  $R$  を求める実験を数回行い、これを(3.28)式にあてはめることによって決定する方法がとられる。すなわち、(3.28)式から  $J_v$  が無限大になったとき、 $R$  が  $\sigma$  に収束することを用いる。その際、 $R$  と  $1/J_v$  とをプロットとして  $1/J_v \rightarrow 0$  となることから  $\sigma$  を決定し、カーブフィッティング法で  $P$  を決定する<sup>11)</sup>。図 3.10 には酢酸セルロース膜を用いて無機塩類を分離したデータを用いて、(3.22)式にあてはめた 1 例が示されている。この場合には  $\sigma$  の値が極めて 1 に近いことがわかる<sup>12)</sup>。 $\sigma$  の値が 1 に近い場合には、(3.28)式は展開されて次のようになる。

$$R = \frac{J_v}{J_v + P/\sigma} \quad (3.30)$$

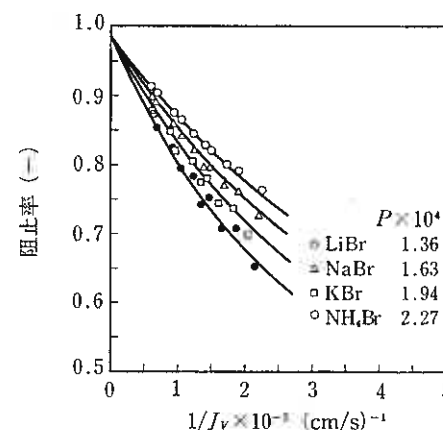


図 3.10 酢酸セルロース膜による無機塩の阻止率

一方、(3.21)、(3.22)式からは次式が得られる。

$$R = \frac{J_v}{J_v + B} \quad (3.31)$$

これから  $\sigma$  が 1 に近いときは、 $B$  と  $P$  とは数値的にはほぼ等しいことがわかる。

酢酸セルロース膜を用いた場合、フェノール類に多くみられるが、溶質が透過液側に濃縮される場合がある。この場合には  $\sigma$  の値が負の値を示すのであるが、そのような場合にも(3.28)式によるカーブフィッティングが可能であり、その例を図 3.11 に示す<sup>13)</sup>。

### 3.3.5 逆浸透膜を用いるモジュール

逆浸透膜を実用規模で用いるために、大きな膜面積を内蔵する装置が必要となる。その基本となるのがエレメントとよばれるもので、さらにこのエレメントを数個あるいは数十個まとめたモジュールとよばれる、基本となる装置単位がある。これには、平面膜型、管型、スパイラル巻型、中空糸型、の 4 種類のものが今までに開発されている。逆浸透法では 60~70 atm とかなり大きな圧力を使用するために、高压側と透過側のシールが重要となり、また濃度分極を低下させるために液流速を大きくした場合に、圧力損失が大き

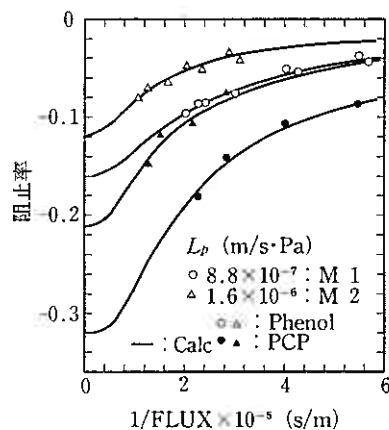


図 3.11 酢酸セルロース膜によるフェノール、  
パラクロロフェノールの阻止率

くならないような流路構造をとる必要がある。そのためそれぞれのエレメントでは工夫がなされている。

直径 5 cm 程度の実験用の膜の次につくられたのは、より直径の大きな円板状の膜であった。これを多数重ねて圧力容器に入れた構造のものが最初につくられたが、圧力容器の肉厚が大きくなり、重くなることから次の管型のモジュールの開発の方向に展開した。一方、平面膜のほうは、圧力容器を用いずに、真ん中に孔の開いた、ドーナツ状の膜の中心に棒を通して、これによって膜とスペーサーとを締めつける形式の DDS 社のモジュール(図 3.12)が開発された。

管型のモジュールは、FRP でつくられた釣竿の内面に膜をつけたもので、

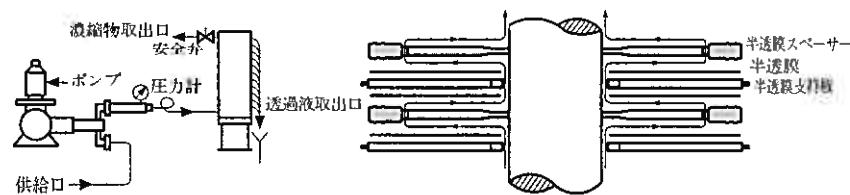


図 3.12 DDS 型平面膜型装置の概念図

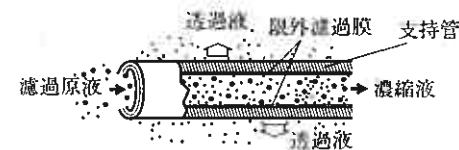


図 3.13 管型モジュール  
(日東電工(株)資料)

ロスアンゼルス釣竿屋の Heavens によってつくられ、モジュール化された。また UCLA でもこの形の膜が製作され、テストされた。日本でも最初に市販されたのはこの形式のものであった。日東電工社では直径 1 cm、長さ約 3 m の管内面に膜を装着したもの 18 本を束ねたモジュール(図 3.13)を市販した。

このモジュールは原水中に懸濁物質が多く含まれていても閉塞することがなく、汚れてもスポンジボールを管内に流して洗浄できるという特徴を有しているが、原水のホールドアップが大きいこと、膜面積に比して大容量のポンプが必要であること、などの欠点を有している。

スパイラル巻モジュールは UOP 社で作成され、市販された。この形式のエレメントは図 3.14 に示されるように、3 方を接着剤によってシールされた逆浸透膜(リーフ)の接着されていない 1 端を、中心の集水管のところに接着し、スペーサーの網とともに集水管の周りに巻き込んだものである。原水はブラインシールによって強制的にスペーサーのところを集水管に平行に流

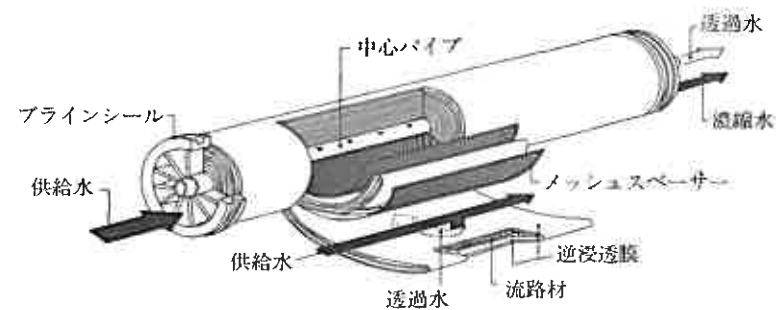


図 3.14 スパイラル型エレメント  
(東レ(株)資料)



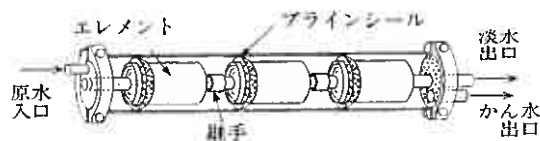


図 3.15 スパイラル巻きモジュール

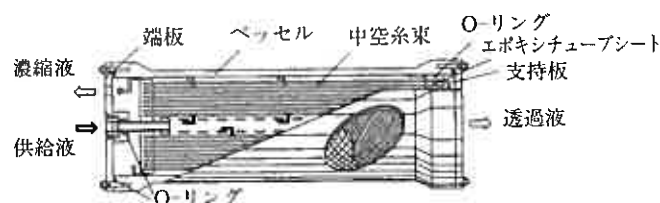


図 3.16 中空糸エレメント  
(東洋紡(株)ホロセップ)

れ、透過水はこれと直角に流れて集水管内に入る。リーフは数枚用いるのが普通である。このようなエレメントを最大6本、耐圧容器(図3.15)に入れて接続させて用いる。これによってかなり大きな膜面積の装置ができる。すでに述べた複合膜形式の膜はこのスパイラル巻型として市販されている。

中空糸型モジュールはデュポン社において、ポリアミド中空糸を用いるものがつくられ、1973年にはB-10とよばれる、海水淡水化が1段で行える世界最初の膜として市販された。その後、日本では三酢酸セルロースを用いる中空糸モジュールが東洋紡によってつくられ、同様に海水淡水化の1段脱塩が可能となっている。後者のエレメントは図3.16に示されるように直径約200  $\mu\text{m}$ の中空糸を用い、これを束ねて耐圧容器に入れてあるが、この際、中空糸外部の物質移動係数が大きくなるように液の流れを工夫し、うまく中空糸を束ねている。このエレメントを二つ装着したダブルエレメント形式のものが市販されている。

以上の各モジュールのうち、最後の二つのものが逆浸透法の大型装置として、1日数万 $\text{t}$ の淡水を得る海水淡水化装置として、現在、世界の各地で運転されている。

### 3.3.6 逆浸透法の多段プロセス

エレメントやモジュールを用いて実際のプロセスを設計するためには、目標となる水質や回収率が重要な因子となる。この目標によってモジュールの組み立て方が異なってくる。

#### (1) クリスマスツリー方式

一般に濃度分極や圧力損失の点から、モジュール内の原水流量、もしくは流速がメーカーによって定められている場合が多い。そのような条件で目的の回収率が達成できない場合は、図3.17に示されるような直列に多数のモジュールを並べて用いるクリスマスツリー方式がとられる。

#### (2) 2段もしくは多段プロセス

膜を1回透過させただけでは目的の水質が達成できない場合には、図3.18に示されるように2回(あるいはそれ以上)膜を透過させる必要が生じる。この場合、各段の運転条件は目的に応じて最適化していく必要があるが、一

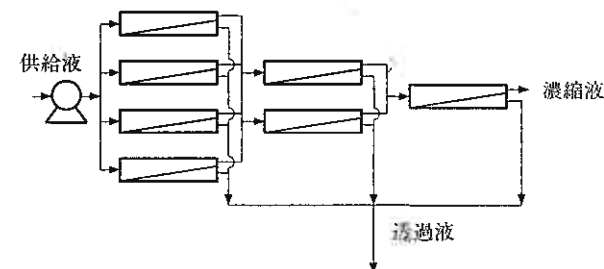


図 3.17 クリスマスツリー方式

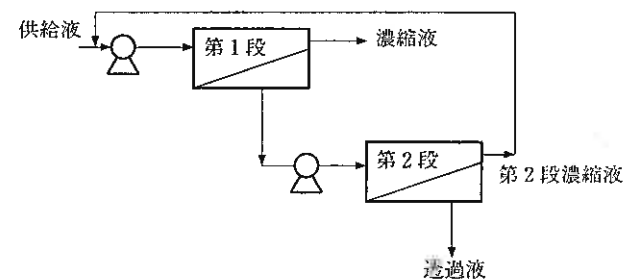


図 3.18 2段処理

般には2段階からの濃縮液は供給液に戻せるような濃度にするのが望ましい<sup>14)</sup>。

### (3) 高回収率方式

回収率を大きくするためには(1)の方式をとればよいが、そうすると①供給液の濃度が大きくなる、あるいは②懸濁物の濃度が大きくなる、③モジュールの圧損が増加する、などの理由から図3.19に示すように後段の部分に、ブースターポンプを設けて昇圧する、循環ポンプによってモジュール内の流速を増加する、などの対策が必要となる。モジュール本数を増やさずに回収率を上げるには、モジュール出口の濃縮液の一部を供給液にリサイクルする方式がとられるが、この場合、供給液タンク内の濃度が回収率に応じて大きくなるので、上に述べた理由からリサイクル量を増加する必要がある、使用エネルギーは増加する。

### (4) ダイアフィルトレーション方式

これは次の限外濾過法で多くとられる方式であるが、供給液中の膜を透過

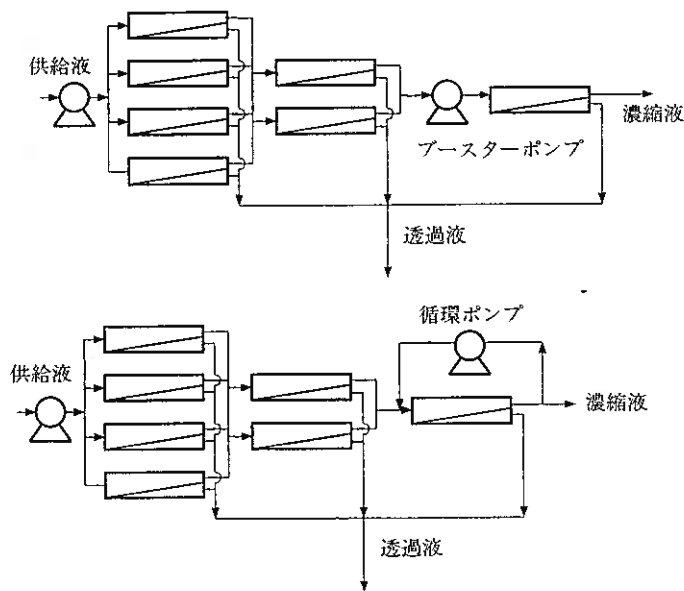


図3.19 中間ポンプ方式

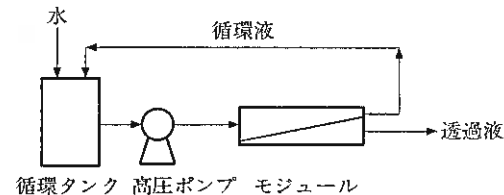


図3.20 ダイアフィルトレーション方式

する成分を水とともに透過液側に出し、供給液へはこの操作の前後に水を加えて、透過しない成分の濃度を一定に保つ方式である(図3.20)。

### 3.3.7 逆浸透法の装置

#### (1) 海水淡水化プロセス

逆浸透モジュールを使用した海水淡水化装置のフローシートの例として、平成8年6月に供用が開始された沖縄県北谷浄水場の海水淡水化施設のフローシートを図3.21に、また造水能力1日1万tのユニットの写真を図3.22に示す。まず最初に必要なのは海水の前処理である。モジュールの性能劣化を防ぐために、まず海水中の濁度成分を取り除くことが必要であり、この図においては凝集剤(ここではFeCl<sub>3</sub>)を添加したインライン凝集処理を行っており、つぎに濾過器により、凝集フロックが除去されている。さらにスケール防止や膜素材のためにpH調整を行い、膜材料によっては溶存塩素も除去する。その後、高圧ポンプによってモジュールに通水され、脱塩水と濃縮水に分離され、後者はその圧力を回収タービンで回収されている。

前処理されて、除濁された水の水質を表す指標として、通常の濁度計では測定できない範囲の濁質濃度を表すとされる、次式で定義されるFI値(Fouling Index)が用いられる。

$$F.I. = \frac{(1 - T_1/T_2) \times 100}{15} \quad (3.32)$$

ここでT<sub>1</sub>はメンブレンフィルター(通常は0.45μmの孔径のものを用いる)を用いて、最初の500cm<sup>3</sup>の処理水を濾過するのに必要な時間であり、T<sub>2</sub>はT<sub>1</sub>の後に15分間濾過を続けた後、さらに500cm<sup>3</sup>を濾過するのに要した時間である。これから、きれいな水ではT<sub>1</sub>=T<sub>2</sub>でFI値は0となり、汚い水

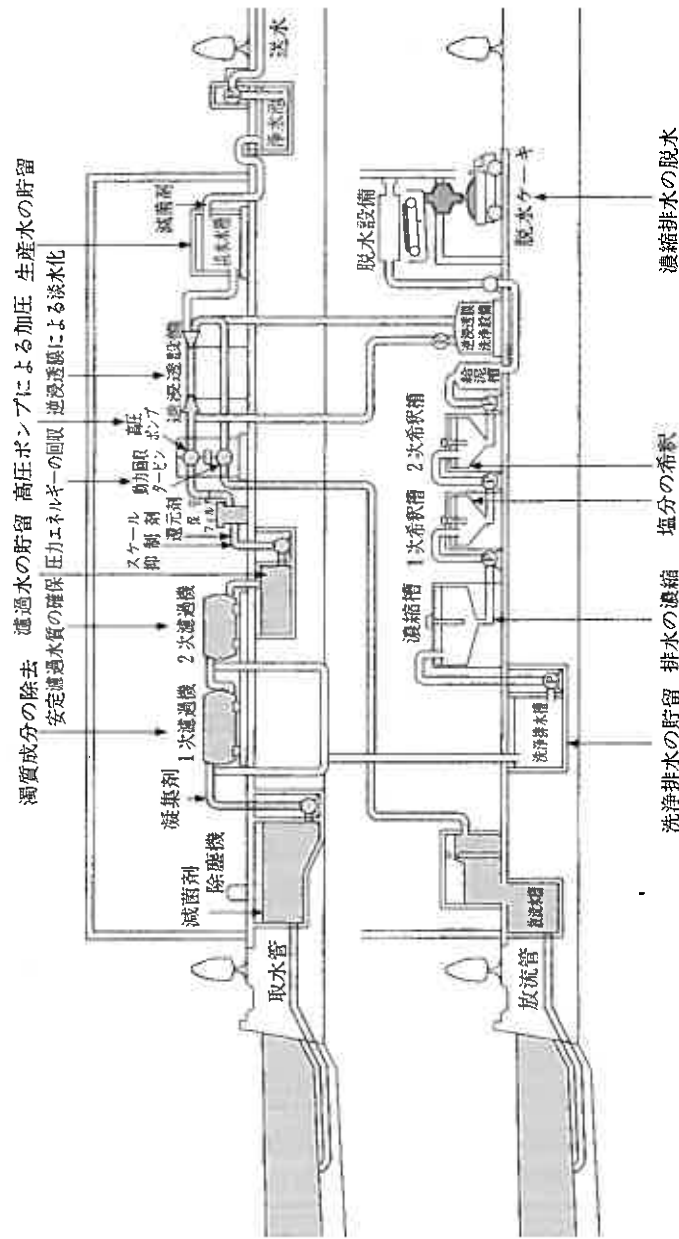


図 3.21 北谷浄水場、海水淡水化施設フロー  
(沖縄県企業局資料)

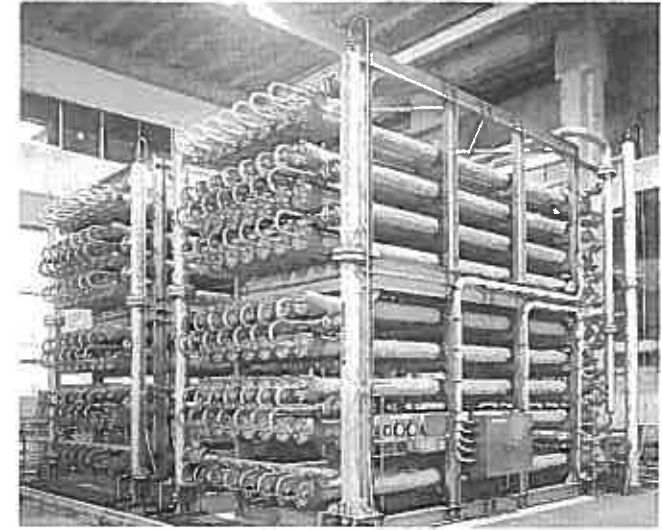


図 3.22 造水能力 1 万 m³ のユニット  
(沖縄県企業局資料)

では  $T_2 \rightarrow \infty$  となり、FI 値は 6.67 となる。デュポン社のモジュールには FI 値で 3 以下の水を通水することが求められている。ただし FI 値の理論的根拠は不明で、より根拠のある指標が必要である。

このような淡水化装置を、長時間にわたり安定して運転することが、実用上、重要となる。そのためには十分な前処理を行い、海水水質の変化に応じた前処理装置の維持管理が重要となる。それによって膜やモジュールの性能変化を最小にとどめることができるが、設備費や維持管理費が多く必要となる。逆に前処理を簡略化すれば、モジュールの劣化が促進され、膜の交換費用が増大する。このようなことから、膜、モジュールの劣化速度と前処理水質、や維持管理条件との関係を十分把握する必要がある。逆浸透法による海水淡水化プロセスは、従来の主たるプロセスである多段フラッシュ蒸留法にとって変わりつつあるが、今だ十分な信頼性を得るには至っておらず、今後の研究が必要である。

## (2) 超純水製造プロセス

日本国内における逆浸透法のマーケットは、海水淡水化よりも半導体製造

のための超純水製造プロセス用のほうが大きく、日本の半導体製造技術を支える重要な役割を担っている。そのフローは図3.23に示されるように、イオン交換樹脂の負担軽減のための、逆浸透膜による前脱塩、ならびに限外濾過膜による微粒子や菌体の除去、といった形の応用が主体であった。しかしICの集積度が高まるとともに、超純水の水質に対する要求も厳しくなった。逆浸透膜は脱塩だけではなく、TOCを構成する有機溶質の除去も担当することが要求され、またTOCを発生すると考えられるイオン交換樹脂の代わりに、逆浸透膜による2段階処理の形のプロセスになりつつある。ここで用いられている逆浸透膜の性能に関してはナノ濾過膜の項を参照されたい。

### (3) 埋立地浸出水の処理

ごみの最終処分場として山間部に建設されている埋立地から発生する浸出

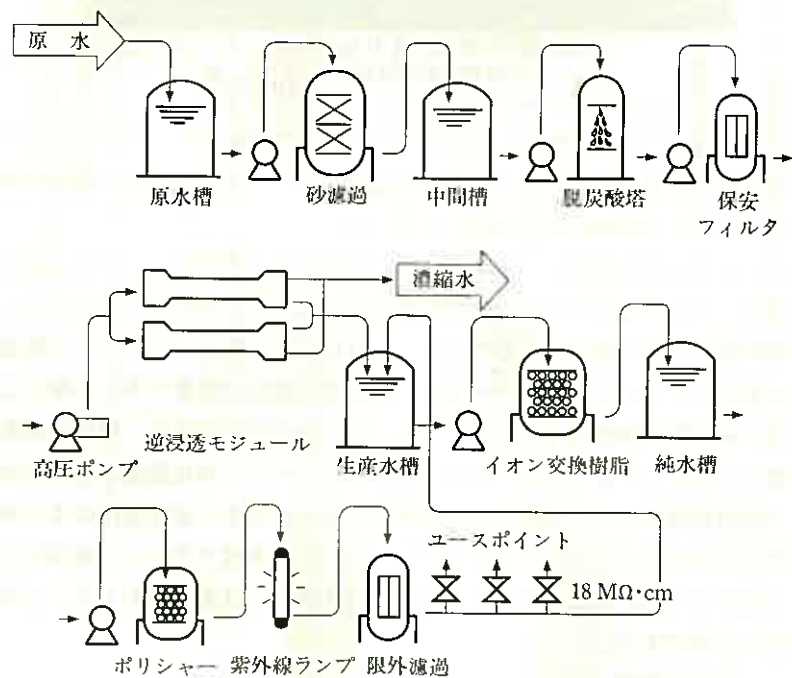


図3.23 超純水製造プロセス (東レ(株)資料)

水は、河川水や地下水を汚染する恐れが指摘されている。この浸出水の浄化に逆浸透法を適用する例がスイスのロッケム社によって行われている。ここで用いられているモジュールは図3.24に示されるようなディスク型であり汚れに強いとされている。これを用いて図3.25に示されるような2段階処理

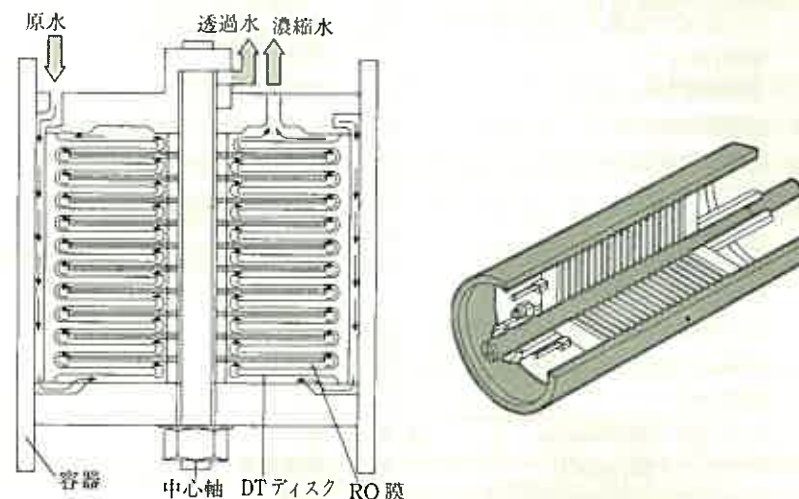


図3.24 ロッケムDTモジュールの構造 (神鋼バンテック(株)資料)

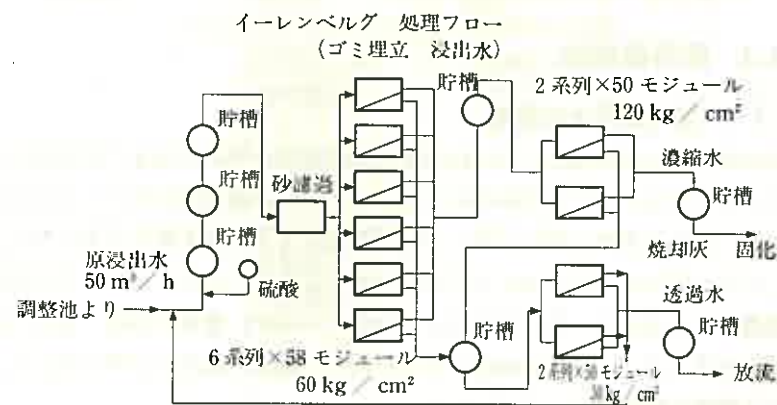


図3.25 浸出水処理プロセス (神鋼バンテック(株)資料)

で、汚水を純化して水道水なみの水を得ている。

## 記号

$A$	(3.15)式で定義される水透過係数 $[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$	係数 $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$	
$B$	(3.16)式で定義される溶質透過係数 $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$	$R$	阻止率 $[-]$
$C$	溶質濃度 $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$	$R_{\text{os}}$	見かけの阻止率 $[-]$
$D$	拡散係数 $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$x$	距離 $[\text{m}]$
$D_m$	膜内拡散係数 $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$\delta$	境膜厚さ $[\text{m}]$
$d_h$	動水直径 $[\text{m}]$	$\mu$	粘度 $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$
$J$	透過流束 $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	$\pi$	浸透圧 $[\text{Pa}]$
$J_v$	体積透過流束 $[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	$\sigma$	反射係数 $[-]$
$k$	物質移動係数 $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$	$\rho$	密度 $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
$L_p$	(3.17)式で定義される溶液透過係数 $[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$	$\omega$	(3.18)式で定義される溶質透過係数 $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$
$l$	膜厚 $[\text{m}]$	添え字	
$N_{Re}$	レイノルズ数 $(d_h u \rho / \mu)$	$b$	バルク
$N_{Sc}$	シュミット数 $(\mu / \rho D)$	$f$	供給液
$N_{Sh}$	シャーウッド数 $(k d_h / D)$	$m$	膜
$P$	圧力 $[\text{Pa}]$	$p$	膜透過液
$P$	(3.19)式で定義される溶質透過	$s$	溶質
		$w$	水

## 3.4 限外濾過法

### 3.4.1 限外濾過法の発展

限外濾過法は逆浸透法に比べれば歴史的には古い方法である。歴史的に1番古い膜分離法として透析法があるが、この方法は濃度差に基づく拡散操作であり、膜透過速度が遅い。そこで圧力を加えてより速く膜を透過させようとしたのが限外濾過法の始まりであると考えられる。このように圧力を加えて透過させる方法は一般に濾過法とよばれているが、普通の濾紙に比べて膜の孔は小さく、コロイドを透過させないので、従来の濾過の限界を越えた、という意味で限外濾過と名づけられた。

現在でもよく知られている初期の限外濾過膜としてコロジオン膜がある。

これは硝酸セルロースをアルコールとエーテルの混合溶媒に溶解したものである。この膜の、製膜液組成や製膜条件を変化することによって、膜の孔径などが制御できることが文献<sup>15)</sup>に記載されている。そしていろいろの会社から膜がメンブレンフィルターなどという名称で市販されるようになった。この膜の孔径範囲は $0.01 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 程度であり、これは現在では精密濾過膜として分類される範囲の膜である。

その後、セロファン膜がつくられるようになり、現在、限外濾過膜として分類される膜がつくられるようになった。1960年の逆浸透膜の開発に刺激されて多くの膜が開発されたが、逆浸透膜はなかなかできなかったが、限外濾過膜は比較的容易につくることができるために、数多くの高分子膜や無機材料膜が開発され、逆浸透法のエレメントやモジュールによく似た形式のものが開発されてきている。

表3.7 限外濾過膜の主な素材とメーカー

膜 素 材	主 な メ ー カ ー 名	
	日 本	外 国
PAN および PAN 系	旭化成 ダイセル化学 三菱レイヨン	ローヌ・プーラン(仏)
ポリスルホン	旭化成 クラレ 三菱レイヨン 日東電工	ロミコン(米) PCI(英) アミコン(米) DDS(デンマーク) アブコー(米) ミリポア(米) デサリネーション(米)
酢酸セルロース	ダイセル化学	アミコン(米) ロミコン(米)
ポリエーテルサルホン ポリオレフィン ポリイミド フッ素系	ダイセル化学 日東電工 日東電工	PCI(英)   ローヌプーラン(仏) DDS(デンマーク) アブコー(米) ミリポア(米)