
逆浸透法による各種塩類水溶液の分離

Separation of Salts from Aqueous Solutions by Reverse Osmosis

内野 和博(Kazuhiro Uchino) 小笠原 武司(Takeshi Ogasawara)

要旨：

膜を用いる用廃水処理技術のひとつである逆浸透法について、鉄鋼業廃水に関係のあるいくつかの塩類水溶液および水を用いて基礎実験を行った。装置は管型—外圧型の逆浸透膜モジュールを組込んだものである。装置特性および膜性能の評価のために約 $5000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ NaCl 水溶液による圧力 $40\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 付近での透過試験が有効である。膜特性の表示は水の透過係数 A, NaCl の透過係数 B を含む膜インデックス A^3/B によるのが便利で、これにより膜特性の比較や汚染状況のチェックが可能となる。各種無機イオンの透過性は供給液濃度, pH, 共存イオンの種類によって変り統一的な評価が難しい。また膜汚染防止のためには膜への付着を防止するための前処理が必要である。

Synopsis :

Experiments on reverse osmosis (RO) with two sets of tubular membrane were carried out to study the permeation property and separation efficiency of water and aqueous solutions of inorganic salts related to steel plant wastewaters. It has been confirmed that the characteristics of RO system or membranes can be estimated by a test using an about $5000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ NaCl solution at a pressure of $40\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. It is useful to express the membrane characteristics by the membrane index, A^3/B , where A and B are the membrane and salt-permeation constants, respectively. This index can be applied to comparing different membranes and to detecting membrane contamination. The membrane permeability series for these inorganic ions are also obtained under limited conditions. The effective prevention of the membrane contamination requires not only the removal of contaminants but also the pre-treatment of the feed solution.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

逆浸透法による各種塩類水溶液の分離

Separation of Salts from Aqueous Solutions by Reverse Osmosis

内野和博*
Kazuhiro Uchino

小笠原武司**
Takeshi Ogasawara

Synopsis:

Experiments on reverse osmosis (RO) with two sets of tubular membrane modules were carried out to study the permeation property and separation efficiency of water and aqueous solutions of inorganic salts related to steel plant wastewaters.

It has been confirmed that the characteristics of RO systems or membranes can be estimated by a test using an about $5\,000\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ NaCl solution at a pressure of $40\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. It is useful to express the membrane characteristics by the membrane index, A^3/B , where A and B are the membrane and salt-permeation constants, respectively. This index can be applied to comparing different membranes and to detecting membrane contamination. The membrane permeability series for these inorganic ions are also obtained under limited conditions.

The effective prevention of the membrane contamination requires not only the removal of contaminants but also the pre-treatment of the feed solution.

1. はじめに

比較的最近になってから、膜の機能を利用した各種の液処理技術が特に省資源、省エネルギー、環境保全の観点から実用化されるようになった。それらのうち膜による分離技術の代表的なものは逆浸透法および電気透析法である。これらは主として海水、還水の脱塩・塩類濃縮に用いられており、そのほか廃水処理システムにおける高度処理、ガス分離、エネルギー変換などへの応用が一部で実用化され、あるいは検討されている段階である。

筆者らも膜分離技術の鉄鋼業への応用を目的としていくつかの実験を行っているが、今回は逆浸透法について鉄鋼業廃水に関係のある数種の塩類水溶液、塩化ナトリウム水溶液および水を用いて基礎実験を行った。本報では最初に逆浸透法の概要を述べ、次に実験およびその結果について報告

する。

2. 逆浸透法の概要¹⁻⁶⁾

逆浸透 (Reverse Osmosis, RO) とは、ある種の水溶液 (たとえば NaCl 水溶液) と純水とを、ほぼ溶媒の水のみを選択的に透過させる半透膜を介して接触させたとき、水溶液側に浸透圧以上の圧力をかけると水溶液中の水が純水側へ移動する現象である。これにより水溶液中の溶質の分離除去 (淡水化) あるいは濃縮が可能である。

RO に用いる膜の代表的なものは酢酸セルロース (CA) 膜であり、CA (通常アセチル化度が 40% 程度のものを用いる) とアセトンおよびホルムアミド (膨潤剤) から成るキャスト液をガラス板上に流延し、アセトンを蒸発させた後水中に浸漬して得られた膜を 80°C 前後の水中で処理することにより作製される。膜の厚さはふつう 100 ~

* 技術研究所環境科学研究室主任研究員
(昭和55年11月11日原稿受付)

** 技術研究所資源エネルギー研究室主任研究員

200 μm である。製膜時に空気と接触していた側は光沢があり、表面下0.25~1 μm 程度まで非常に緻密なスキン層またはアクティブ・レイアと呼ばれる層をなしており、脱塩に大きな効果がある。

RO膜を高圧に耐えうるユニットにしたものは膜モジュールと呼ばれ、フィルタプレス型（または耐圧板構造型）、管型（外圧型および内圧型）、中空繊維型（またはホロー・ファイバ型）、スパイラル型（またはり巻構造型）の4種類がある。本実験で用いたのは管型-外圧型の膜モジュールである。

ここで膜内部における溶媒と溶質との透過について簡単にまとめておく^{1,2)}。溶媒・溶質の透過機構については多くの研究者がモデルを提唱している。それらは①水素結合説、②拡散-細孔流説、③選択吸着-細孔流説、④細孔説、⑤溶解-拡散説、などであって、①~④は構造論的な、⑤は現象論的なモデルといえる。⑤の溶解-拡散説⁶⁾では膜を溶解・拡散の場と考え、水分子および溶質はいったん膜の中に溶解し、ついで化学ポテンシャルの差によって膜の一方から他方へ向かって拡散するとしている。それによれば、水および溶質の膜透過はそれぞれ次の式で表される。

$$J_w = A(\Delta P - \Delta \Pi) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$J_s = B \cdot \Delta C = (D_{AM}/K\delta) \cdot \Delta C \quad \dots (2)$$

ただし、 J_w : 透過水量 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

A : 水の膜透過係数 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$)

ΔP : 膜の両側の圧力差 (atm)

$\Delta \Pi$: 同じく浸透圧差 (atm)

J_s : 溶質透過量 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

B : 溶質の膜透過係数 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

ΔC : 膜の両側の溶質の濃度差 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

D_{AM} : 溶質の膜内への拡散係数 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

K : 膜-溶液間の溶質の分配係数(---)

δ : アクティブ・レイアの厚み (cm)

である。また溶質（多くの場合NaClである）の除去率（脱塩率） R は次式により求められる。

$$R(\%) = \{1 - (C_2/C_1)\} \times 100 \quad \dots (3)$$

ただし、 C_1 および C_2 ：それぞれ供給液および透過液の濃度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、であって、それぞれの液の電気伝導度をNaCl濃度に換算した値を用いることが多い。また $\Delta C = C_1 - C_2$ であるから、 R と A 、 B との関係は(1)~(3)式より次のようになる。

$$\frac{R}{100 - R} = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\rho} \times \frac{A}{B} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 ρ ：透過液の密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、である。

さて、元来、海水や還水の淡水化技術として開発されたROは、膜性能の向上と物理化学的耐久性のすぐれた各種の特色をもった膜の出現と国産化、高容量の大型膜モジュールの開発と周辺技術の進歩などにより、省エネルギー型の高選択性・高能率性をもった分離技術として、その用途は各分野において急速に拡大した。鉄鋼業に関連したROの応用分野としては、海水、還水の淡水化、超純水の製造、含油廃水の処理、イオン交換樹脂再生廃液の処理、めっき廃水の処理、酸洗廃水の処理などがあり、一部は実用化されているものの、システム設計や経済性などいろいろな面からの検討が続けられている。

3. 実 験

3-1 実験の概要

実験に用いた装置は住友重機械工業(株)製の住友/ローパック型テスト機である。装置の概要をFig.1およびTable 1に示す。

実験操作としては、装置を作動させ主ポンプおよび迂過ポンプにより供給液を循環させてから圧力調整弁の操作で一定の圧力をかけ、供給液温、膜透過水量および透過液の電気伝導度(EC)を連続監視して定常状態になったところで供給液および透過液を採取し、それぞれのpH、ECを測定後各種イオンの定量分析を行った。

次に示すような5項目の実験を行った。

実験I (圧力 ΔP と透過水量 J_w との関係)：純水を用いて18~22°Cで $\Delta P = 0 \sim 60 \text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の範囲での J_w を測定した。

実験II (NaCl水溶液の透過試験)：濃度範囲0~8900 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のNaCl水溶液を用いて $\Delta P = 20, 40, 60 \text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ における水およびNaClの透過量を測定した。また実験IIIおよびIVの前後あるいは実験期間中に約5000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ NaCl水溶液を用いて、 $\Delta P = 40 \text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ における水およびNaClの透過量を測定した。

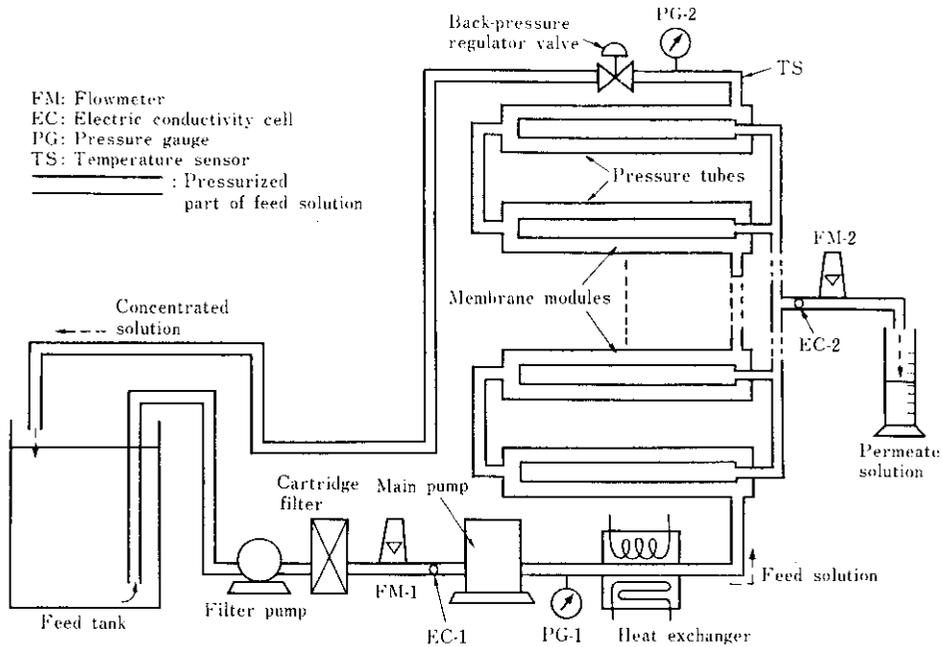


Fig. 1 Diagram of the experimental apparatus for reverse osmosis

Table 1 Specifications of the reverse osmosis test apparatus (Sumitomo/Ropak-type)

1) Reverse osmosis membrane modules
Type: Tubular membrane units pressurized outside/singlecore (membrane supporter) 0.915m×8
Membrane material: Cellulose acetate (NaCl rejection: 98%)
Total effective area of the membranes: 0.368m ² (Outside diameter of the cores: 1.59×10 ⁻² m)
Core material: Ceramics
2) Flow path for feed solution (Pressure tubes)
Inside diameter: 2.21×10 ⁻² m
Cross section: 1.85×10 ⁻⁴ m ²
Material: Stainless steel SUS 316
3) Other constituents
Main pump (for pressurizing): AC 200 V-3P, 50Hz, 22kW
Heat exchanger: Warming by an immersion heater and cooling with water
Meters: Pressure gauges, flowmeters, a thermometer, an electric conductometer and an operation time indicator

実験Ⅲ (各種塩類水溶液の透過実験): 実験を行った無機塩の種類および設定濃度(単位はmg・l⁻¹)は次のとおりである(なお実験Ⅲ～Ⅴではすべて $\Delta P = 40\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2} = 38.7\text{atm}$ (一定)である)。

NaCl	: 25.4～3 300 (6水準)
Na ₂ SO ₄	: 222～739 (3水準)
Na ₂ HPO ₄	: 4.48～149 (同上)
NaHCO ₃	: 700～2 800 (同上)
CaCl ₂	: 138～692 (同上)

MgCl ₂	: 196～979 (同上)
CdCl ₂	: 1.63, 16.3 (2水準)
CuCl ₂	: 21.1, 211 (同上)
PbCl ₂	: 13.4, 134 (同上)
K ₂ CrO ₄	: 37.3, 373 (同上)

実験Ⅳ (NaCl共存下での各種塩類水溶液の透過実験): NaCl濃度(設定値)を0, 1 000, 3 000, 5 000mg・l⁻¹の4水準としたときの次の各種イオンの透過におよぼす影響を調べた。()内は用いた

塩の形, 数字は認定濃度 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) である。

- Cd^{2+} (CdCl_2) : 10
- Mn^{2+} (MnCl_2) : 20
- Zn^{2+} (ZnCl_2) : 20
- PO_4^{3-} (NaHPO_4) : 100
- AsO_4^{3-} (KH_2AsO_4) : 0.2

実験V (膜汚染に関連した実験): 実験II~IVに伴う膜汚染の観察および次の組成の供給液による実験を行った。 Na^+ : 2095, Ca^{2+} : 120, Mg^{2+} : 100, Cl^- : 1000, SO_4^{2-} : 300, CO_3^{2-} : 1200 (単位 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)。

3-2 実験結果

実験Iの結果を Fig. 2 に示す。Run 1, Run 2とも昇圧過程のみを示している。

実験IIの結果を Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 および Table 2 に示す。Fig. 3~Fig. 5 は昇圧過程のみを示した。

実験IIIの結果を Table 3 に, 実験IVの結果を Table 4 に, それぞれ示す。いずれも実験順序にしたがって並べてある。

実験Vの結果を述べる。実験IIと実験IIIとの間に膜面に褐色の物質が付着した。これは主として水酸化第二鉄であり, この場合はスポンジによる物理的洗浄により膜性能を損うことなく除去することができた。また 3-1 節の実験Vに示した組成の供給液では供給液タンク内および膜面に

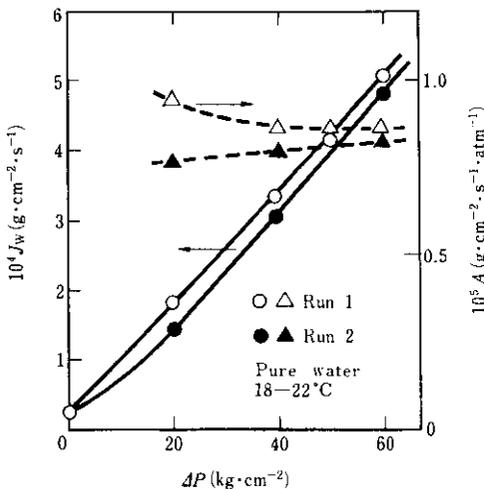


Fig. 2 Relation between water permeation flux and pressure (Test I)

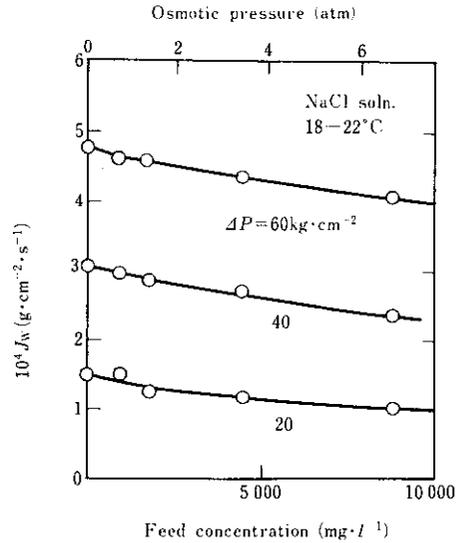


Fig. 3 Effect of NaCl concentration on water flux (Test II)

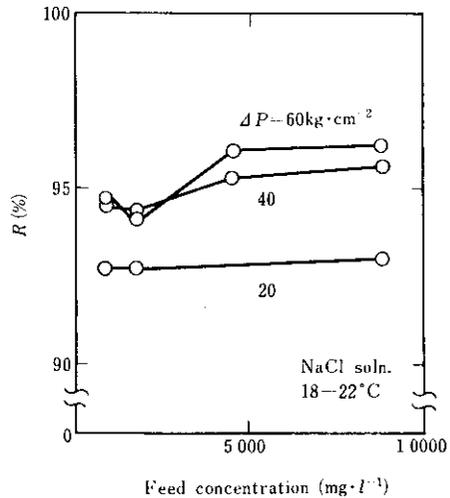


Fig. 4 Effect of NaCl concentration on rejection (Test II)

白色の付着物が見られた。これらを採用して粉末X線回折測定を行った結果, 主成分は CaCO_3 (カルサイト) で次に多いのは CaCO_3 (アラゴナイト) であった。 CaCO_3 系の付着物の場合は物理的な汚染除去が不可能であった。

4. 考 察

4-1 装置および膜の特性

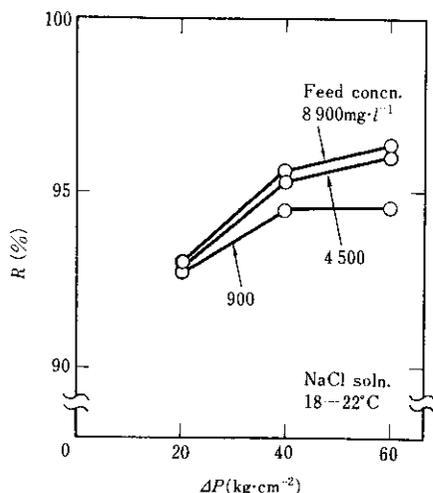


Fig. 5 Influence of pressure on rejection (Test II)

供給液の圧力管内流速は、 $\Delta P = 20$ および $60 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ のときそれぞれ 3.70 および $3.50 \text{ gal}\cdot\text{min}^{-1}$ であった

から、それぞれ 1.26 および $1.19 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ となる。

Table 1 の数値を用いると流体力学的相当径は $6.20 \times 10^{-3} \text{ m}$ となるので、 $\Delta P = 20$ および $60 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ のときのレイノルズ数はそれぞれ 9700 および 9200 となり、 $\Delta P \leq 60 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ では膜表面の濃度分極および膜への汚染物質の付着が起りにくい条件で実験が行われていることになる。

さて Fig. 2 (実験 I) では J_w は ΔP にほぼ正比例しており、 J_w を ΔP で割って得られた A はいくらかは ΔP に依存しているが $\Delta P \geq 40 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ではほぼ一定となっている。

Fig. 3 (実験 II) では、供給液の NaCl 濃度の増加に伴う浸透圧の増加のために J_w が減少しているのがわかるが、 J_w を $(\Delta P - \Delta \Pi)$ で割って得られた A は供給液濃度の増加に伴いやや減少する傾向がある。また Fig. 4 および Fig. 5 より $5000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上の NaCl 溶液に対する R は $\Delta P \geq 40 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で

Table 2 Reverse osmosis test with $5000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ NaCl solution (Test II) ($\Delta P = 40.0 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2} = 38.7 \text{ atm}$)

No. of membrane modules	Cumulative operation time h	Temp.		Water perm. flux $10^4 J_w$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	NaCl concns.		NaCl rejection R (%)	Osmotic pressure $\Delta \Pi$ atm	NaCl perm. flux $10^3 J_s$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Membrane const. $10^5 A$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$	NaCl perm. const. $10^5 B$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	The other tests
		Feed	Perm.		Feed	Perm.						
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$		$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$						
.....												Tests I & II
218	26.5	25.0	3.43	4790	221	95.39	3.6	7.61	0.977	1.67		a, a' in Fig. 7
.....												Test III
410	29.0	27.0	3.29	4850	177	96.35	3.6	5.84	0.937	1.25		b, b' in Fig. 7
.....												Test V
456	31.0	30.0	3.91	4900	225	95.41	3.6	8.82	1.114	1.88		c, c' in Fig. 7
.....	Change of membrane modules											Test V
748	27.7	26.0	5.48	4930	199	95.96	3.7	10.93	1.566	2.31		Test IV
755	25.0	24.5	5.27	4930	210	95.57	3.7	11.10	1.506	2.35		
787	28.3	27.8	6.00	4890	205	95.81	3.6	12.35	1.709	2.64		
801	29.5	28.0	6.20	4790	254	94.70	3.5	15.79	1.761	3.48		
810	29.3	28.3	6.09	4810	232	95.18	3.6	14.18	1.735	3.10		
819	30.0	28.5	6.14	4850	214	95.59	3.6	13.18	1.749	2.84		
840	29.5	28.3	6.24	4810	275	94.28	3.5	17.22	1.773	3.80		
865	28.5	27.5	5.87	4820	175	96.37	3.6	10.30	1.672	2.22		
889	29.6	28.9	5.89	4950	215	95.92	3.7	12.71	1.683	2.68		
917	33.0	31.0	6.37	5290	245	95.37	3.9	15.71	1.833	3.11		

Table 3 Experimental data associated with the permeation of inorganic salts (Test III)
 $(\Delta P = 40.0 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2} = 38.7 \text{ atm})$

Chem. formula	Salt		Water perm. flux $10^3 J_s$ $g \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Membrane const. $10^3 A$ $g \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	Converted NaCl concns.*		NaCl rejection $R(\%)$	Cation & Anion	Ion concns.		Ion rejection $R(\%)$ **	Ion perm. const. $10^5 B$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	pH's	
	Concn. (planned)	Temp.			Feed	Perm.			Feed	Perm.			Feed	Perm.
	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$			$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$			$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$				
NaCl	25.4	27.0	4.13	1.067	27.3	1.87	92.3	{ Na ⁺ Cl ⁻	10.4 16.2	0.8 1.2	92.3 92.6	{ 3.45 3.31 }	5.88	6.05
	254	27.0	4.22	1.096	256	12.6	95.1	{ Na ⁺ Cl ⁻	100 162.5	5.2 7.2	94.8 95.6	{ 2.32 1.96 }	6.12	6.22
	2 540	27.3	3.88	1.057	2 720	106	96.1	{ Na ⁺ Cl ⁻	1 000 1 780	41.8 112	95.8 93.7	{ 1.70 2.62 }	6.02	5.86
	824	27.5	4.09	1.073	830	45.4	94.5	{ Na ⁺ Cl ⁻	320 538	17.1 32.5	94.7 94.0	{ 2.32 2.64 }	5.90	6.08
	1 650	27.3	3.96	1.056	1 620	79.0	95.1	{ Na ⁺ Cl ⁻	640 1 250	32.2 50.0	95.0 96.0	{ 2.11 1.66 }	6.00	6.08
	3 300	27.5	3.72	1.030	3 440	141	95.9	{ Na ⁺ Cl ⁻	1 300 2 180	56.0 71.3	95.7 96.7	{ 1.68 1.26 }	6.10	6.08
Na ₂ SO ₄	222	28.5	4.07	1.054	191	4.74	97.5	{ Na ⁺ SO ₄ ²⁻	74.4 175	2.0 9.2	97.3 94.7	{ 1.13 2.27 }	5.99	6.40
	443	30.0	4.06	1.057	352	4.92	98.6	{ Na ⁺ SO ₄ ²⁻	142.8 310	2.1 9.2	98.5 97.0	{ 0.61 1.25 }	6.19	6.48
	443	26.9	4.15	1.081	348	4.68	98.7	{ Na ⁺ SO ₄ ²⁻	147.0 300	2.1 7.4	98.6 97.5	{ 0.60 1.05 }	6.30	6.40
	739	27.0	4.01	1.047	580	5.04	99.1	{ Na ⁺ SO ₄ ²⁻	242.0 515	2.2 13.0	99.1 97.5	{ 0.37 1.04 }	6.41	6.40
Na ₂ HPO ₄	4.48	27.0	4.16	1.075	3.64	0.81	77.8	{ Na ⁺ PO ₄ ³⁻	1.7 3.05	0.4 0.05	76.5 98.4	{ 12.86 0.70 }	6.89	6.49
	44.8	26.9	4.06	1.049	33.2	1.03	96.9	{ Na ⁺ PO ₄ ³⁻	15.6 33.2	0.6 0.60	96.2 98.2	{ 1.63 0.75 }	7.69	6.73
	44.8	26.7	4.17	1.077	31.2	1.19	96.2	{ Na ⁺ PO ₄ ³⁻	16.9 33.1	0.6 0.51	96.4 98.5	{ 1.54 0.66 }	7.50	6.58
	149	27.0	4.10	1.062	104	1.19	98.9	{ Na ⁺ PO ₄ ³⁻	50.4 103	0.7 0.10	98.6 99.9	{ 0.58 0.04 }	7.91	6.91
NaHCO ₃	700	26.5	4.20	1.091	328	7.60	97.7	{ Na ⁺ CO ₃ ²⁻	197 358	4.3 15.3	97.8 95.7	{ 0.94 1.88 }	8.55	7.52
	1 680	26.5	4.11	1.084	980	12.4	98.7	{ Na ⁺ CO ₃ ²⁻	552 950	6.7 40.2	98.8 95.8	{ 0.51 1.83 }	8.68	7.09
	2 800	27.0	3.90	1.040	1 620	17.5	98.9	{ Na ⁺ CO ₃ ²⁻	836 1 470	9.3 45.9	98.9 96.9	{ 0.44 1.26 }	8.77	7.05
CaCl ₂	138	27.5	4.23	1.096	154	4.42	97.1	{ Ca ²⁺ Cl ⁻	48.9 94.7	0.4 2.2	99.2 97.7	{ 0.35 1.01 }	6.45	6.72
	332	28.0	4.23	1.099	320	9.20	97.1	{ Ca ²⁺ Cl ⁻	113 217	0.8 6.2	99.3 97.1	{ 0.30 1.25 }	6.65	6.55
	692	28.0	4.23	1.110	740	12.3	98.3	{ Ca ²⁺ Cl ⁻	246 474	0.8 3.5	99.7 99.3	{ 0.14 0.32 }	6.61	6.52
MgCl ₂	196	27.8	4.18	1.086	239	6.10	97.4	{ Mg ²⁺ Cl ⁻	50.1 140	1.46 3.1	97.1 97.8	{ 1.26 0.95 }	6.21	6.55
	392	29.0	4.24	1.099	467	8.40	98.2	{ Mg ²⁺ Cl ⁻	103 246	2.18 4.7	97.9 98.1	{ 0.92 0.83 }	6.15	6.30
	979	30.2	4.21	1.114	1 140	12.8	98.9	{ Mg ²⁺ Cl ⁻	256 738	2.18 3.5	99.1 99.5	{ 0.36 0.20 }	6.30	6.75
CdCl ₂	1.63	30.3	4.40	1.137	2.90	0.88	69.7	{ Cd ²⁺ Cl ⁻	0.83 1.0	< 0.05 0.2	> 94 80.0	{ - 11.05 }	6.31	6.49
	16.3	29.4	4.38	1.132	11.5	0.88	92.3	{ Cd ²⁺ Cl ⁻	8.60 6.6	0.13 0.2	98.5 97.0	{ 0.68 1.37 }	6.02	6.74
CuCl ₂	21.1	31.0	4.62	1.194	21.9	0.97	95.6	{ Cu ²⁺ Cl ⁻	9.77 11.8	< 0.2 0.2	> 98 98.3	{ - 0.80 }	5.01	5.84
	211	29.6	4.51	1.168	191	7.00	96.3	{ Cu ²⁺ Cl ⁻	100 152	2.7 3.4	97.3 97.8	{ 1.26 1.04 }	4.71	5.09
PbCl ₂	13.4	30.8	4.48	1.158	6.80	0.64	90.6	{ Pb ²⁺ Cl ⁻	8.2 3.67	< 0.5 0.2	> 94 94.6	{ - 2.59 }	5.40	6.01
	134	30.6	4.51	1.165	61.6	1.29	97.9	{ Pb ²⁺ Cl ⁻	91.0 32.5	0.6 0.2	99.3 99.4	{ 0.30 0.28 }	4.99	5.55
K ₂ CrO ₄	37.3	28.6	4.48	1.158	32.4	1.43	95.6	{ K ⁺ Cr(VI)	15.8 11.0	0.76 0.31	95.2 97.2	{ 2.28 1.31 }	7.15	6.35
	373	29.0	4.40	1.137	272	6.30	97.7	{ K ⁺ Cr(VI)	152 109	3.20 2.20	97.9 98.0	{ 0.95 0.91 }	7.56	6.95

* The values of converted NaCl concns. are determined with those of the electric conductivity

** R' values are also calculated according to eq. (3)

Table 4 Influence of NaCl concentration on the permeation of some toxic ions (Test IV)
($\Delta P = 40.0 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2} = 38.7 \text{ atm}$)

Ion (Formula of salt)	NaCl concn. (planned) $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	Temp.		Water perm. flux $10^4 J_w$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Membrane const. $10^3 A$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$	Converted NaCl concns*		NaCl rejection R (%)	Ion concns.		Ion rejection** R' (%)	Ion perm. const. $10^5 B$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
		Feed	Perm.			Feed	Perm.		Feed	Perm.		
		$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$			$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$		$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$		
PO_4^{3-} (Na_2HPO_4)	0	26.2	25.8	6.48	1.683	216	2.59	98.8	86.0	0.40	99.5	0.29
	1 000	27.0	26.2	6.41	1.696	1 150	27.0	97.7	85.0	0.30	99.6	0.23
	3 000	28.5	27.6	6.37	1.745	3 000	120	96.0	85.5	1.00	98.8	0.76
	5 000	28.3	27.8	6.00	1.709	4 890	205	95.8	86.0	1.10	98.7	0.78
Cd^{2+} (CdCl_2)	0	29.0	27.9	6.77	1.754	156	4.28	97.3	8.36	0.08	99.0	0.66
	1 000	29.5	28.5	6.59	1.739	1 030	37.8	96.3	8.48	0.11	98.7	0.87
	3 000	29.7	28.5	6.77	1.850	2 910	183	93.7	8.45	0.36	95.6	3.02
	5 000	29.5	28.0	6.20	1.761	4 790	254	94.7	8.08	0.22	97.3	1.74
Mn^{2+} (MnCl_2)	0	29.3	28.3	6.92	1.793	186	6.10	96.7	18.7	0.38	98.0	1.44
	1 000	29.0	28.0	6.62	1.747	1 110	40.2	96.4	18.8	0.33	98.2	1.17
	3 000	29.0	28.0	6.37	1.745	2 990	136	95.5	19.1	0.46	97.6	1.58
	5 000	29.3	28.3	6.09	1.735	4 810	232	95.2	19.0	0.46	97.6	1.52
Zn^{2+} (ZnCl_2)	0	28.0	27.5	6.65	1.723	174	5.22	97.0	11.4	0.36	96.8	2.18
	1 000	28.8	28.0	6.62	1.747	1 110	40.6	96.3	13.9	0.32	97.7	1.56
	3 000	29.5	28.0	6.41	1.756	2 990	123	95.9	15.3	0.34	97.8	1.46
	5 000	30.0	28.5	6.14	1.749	4 850	214	95.6	14.0	0.38	97.3	1.72
AsO_4^{3-} -As (KH_2AsO_4)	0	29.3	28.0	6.97	1.806	138	5.54	96.0	0.27	0.24	11.1	559
	1 000	30.0	28.7	6.83	1.797	1 040	49.6	95.2	0.27	0.24	11.1	548
	3 000	30.0	29.0	6.50	1.781	2 940	152	94.8	0.27	0.24	11.1	522
	5 000	29.5	28.3	6.24	1.773	4 810	275	94.3	0.27	0.24	11.1	501

*, ** See the footnotes in Table 3

はほぼ一定となっており、膜特性を調べるための試験は供給液濃度 $5\,000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ $\Delta P = 40 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 付近で行うのが妥当である。

このように水およびNaCl(または塩類などの溶質)の膜透過についてはそれぞれ J_w と A および R と B とを用いて個別に評価することができるが、異なるRO膜(または膜の組)の性能比較のためには二つの膜透過係数 A および B をひとまとめにして表示する必要がある。そこでTable 2の約 $5\,000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ NaCl水溶液による試験データを用い、栗原⁵⁾の提案している膜インデックス A^3/B によるRO膜-1とRO膜-2との性能比較を試みた。(1)お

よび(4)式により R と A^3/B との関係は次式のように表される。

$$\frac{A^3}{B} = \frac{J_w^2 \cdot \rho}{(\Delta P - \Delta \Pi)^3} \times \frac{R}{100 - R} \dots\dots (5)$$

$$\log \frac{R}{100 - R} = -2 \log J_w + \log \frac{A^3}{B} + \log \frac{(\Delta P - \Delta \Pi)^3}{\rho} \dots\dots (6)$$

この(6)式を用いて2組の膜モジュールの性能を表示したのがFig. 6である。この図では横軸を J_w の対数に、縦軸を $R/(100 - R)$ の対数 (R の単調

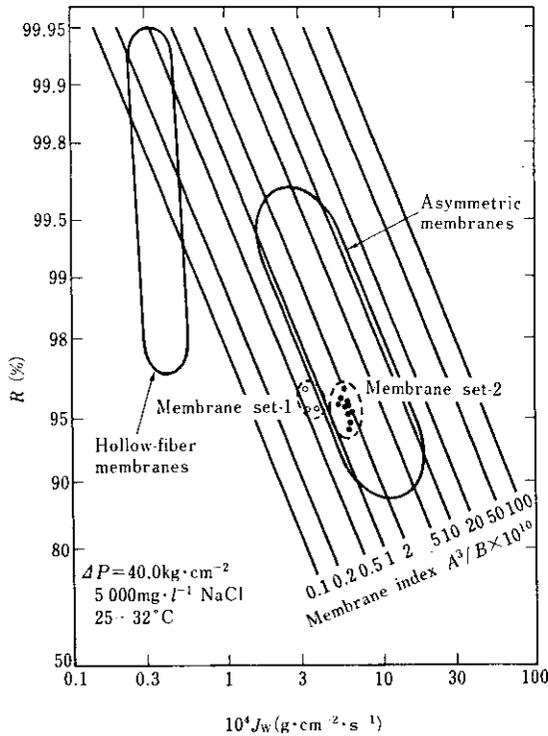


Fig. 6 Expression of membrane characteristics by the membrane index, A^3/B

増加関数) にとってあり、 A^3/B が一定ならば J_w と R との関係がほぼ直線で表される。さて Fig. 6 より、RO膜-1と-2とは脱塩率 R はほぼ同じであるが透過水量 J_w はRO膜-2のほうが大きく、こちらのほうがすぐれた膜であることが明らかである。(4)式より R は A/B に対応しているの、 A 、 B がそれぞれ2倍になっても R は変らないが、 A^3/B はもとの4倍となる。同じ R ならば J_w がより大きいことがよい膜の条件であるから、膜インデックス表示は R と J_w とのより望ましい関係を明確に示しうるよい方法といえる。今回の実験に用いたような膜は非対称膜と呼ばれる。一般に非対称膜は Fig. 6 に示すように A^3/B が $0.9 \times 10^{10} \sim 12 \times 10^{10}$ の値をとるが、RO膜-2はRO膜-1よりはすぐれているものの、非対称膜としては比較的小さい A^3/B 値をもつ膜であることがわかる。

次に膜透過係数 A および B の温度依存性について考察するために、Table 2のデータを Fig. 7 に示すようにプロットした。水の膜透過係数 A については2組の膜ともそれぞれ実線で示すように明確な温度依存性が認められる。温度上昇に伴う A

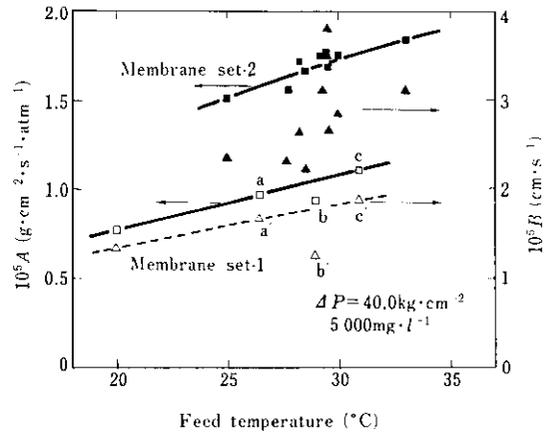


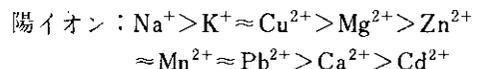
Fig. 7 Temperature dependence of membrane constant, A and salt permeation constant, B

値の増大は直接的には水の粘度 η の減少によるものであり、純水については $J_w \cdot \eta = \text{一定}$ 、すなわち $A \cdot \eta = \text{一定}$ という関係が知られている⁷⁾。一方、NaClの膜透過係数 B の温度依存性は A ほど明確ではないが、温度上昇に伴う増加傾向が見られる。なお Fig. 7 中の点 b, b' は RO膜-1 の汚染状態に対応するものであり、4.3節で改めて述べる。

4.2 各種塩類の透過特性

Table 3 (実験III)のデータより、透過液のpHが供給液に比べて7 (実際には溶解 CO_3^{2-} イオンの影響で6.4付近)に近づく傾向があること、塩の供給液濃度が変わるとイオンの除去率 R' も変化すること⁸⁾、EC測定値によるNaCl換算濃度から計算した脱塩率 R は Na^+ の脱イオン率 R' とほぼ一致すること、などがわかる。

さらに供給液のイオン濃度と透過液のイオン濃度との関係を陽イオンと陰イオンとに分けてそれぞれ Fig. 8 および Fig. 9 に両対数目盛で表示した。同一の塩のデータの組のうち Na^+ または Cl^- の組は実線で、その他は破線でそれぞれ結んである。これらのデータは低濃度領域での分析限界、データ数の不足、あるいは相手イオンの違いなどのため完全ではないが、実験に用いたCA膜におけるイオンの透過しやすさの序列はおおよ次のようになろう。



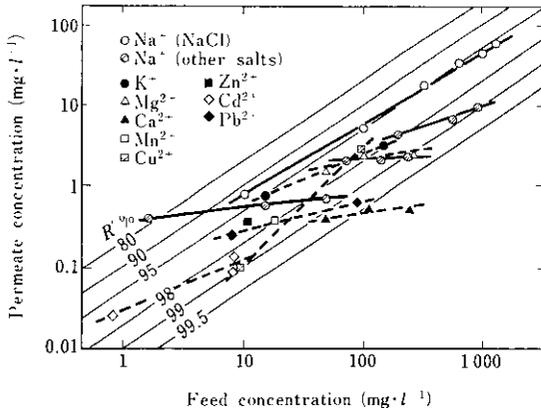


Fig. 8 Cation concentration of permeate solution versus that of feed solution

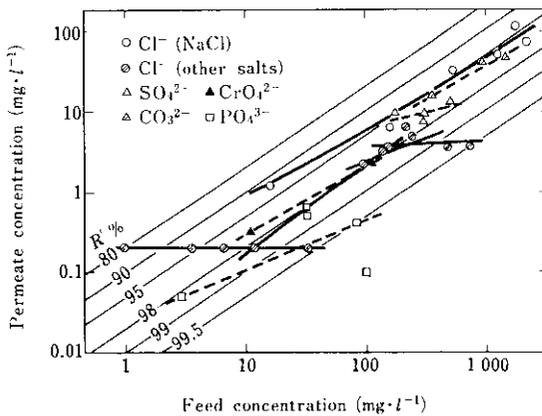


Fig. 9 Anion concentration of permeate solution versus that of feed solution

陰イオン： $\text{Cl}^- \approx \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-}$
 $> \text{PO}_4^{3-}$

Table 3(およびTable 4の一部)のデータは供給液のpHの効果などを反映していないので、イオンの膜透過特性の一断面を示しているにすぎず、上の序列も絶対的なものではない。イオンの膜透過は電荷、イオン半径などその物理化学特性に依存しており、あるいは水-イオン-膜の相互エネルギーの大小関係によってきまるといわれ、多くの研究者によりいろいろな透過性序列が示されているが⁹⁾、上の序列はこれらとは部分的に一致しているにすぎない。

またTable 4(実験IV)より、 $0 \sim 5000 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲で共存するNaClは PO_4^{3-} などのイオンの R' に対してほとんど影響を与えないことがわかった。

4.3 膜の汚染とその除去

Table 2の $5000 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ NaCl水溶液による試験データから膜の汚染状態を知ることができる。このデータをプロットしたFig. 7において、 $a \rightarrow b$ および $a' \rightarrow b'$ は水酸化第二鉄による膜の汚染を、 $b \rightarrow c$ および $b' \rightarrow c'$ はスポンジ洗浄による汚染除去をそれぞれ示している。すなわち膜表面への水酸化第二鉄の付着により膜透過係数 A および B はともに減少し脱塩率 R はむしろ増加するが、物理的洗浄によりこの場合は完全に膜性能が回復した。このことは膜インデックス A^3/B による表示からも知ることができる。

しかし実験Vの Ca^{2+} を含む供給液による実験で付着した CaCO_3 (カルサイト、アラゴナイト)はうまく除去することができなかった。これは汚染除去より付着物の採取を優先させ汚紙で膜面をこすったりしたことによる結果である。

水酸化第二鉄の付着の原因は高濃度NaCl溶液や腐食性塩類水溶液の通過による供給液流路の鋼管の腐食であり、 CaCO_3 の付着は実験Vの供給液組成からわかるようにイオン平衡の成立に伴う Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} の析出が原因である。膜汚染防止のためには、有効な付着物の除去だけでなく付着を防止するための原水のろ過・軟化のような前処理が必要である。

5. まとめ

今回の逆浸透法に関する基礎実験の結果、次のことが明らかになった。

- (1) 膜性能の評価のためには約 $5000 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ NaCl水溶液による圧力 $40 \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 付近での透過試験が有効である。膜性能の表示は水の膜透過係数 A 、NaClの膜透過係数 B の両方を含む膜インデックス A^3/B によるのが便利で、これにより膜同士の性能比較だけでなく膜の汚染度のチェックも可能となる。
- (2) 各種の無機イオンの膜透過性は供給液濃度、pH、共存イオンの種類などによって変り統一的な評価が難しい。実廃水処理のためには、具体的に供給液組成などを設定した予備実験が必要である。
- (3) 膜汚染は、原水の組成や流路の材質などが原

因となって発生するが、膜汚染防止のためには付着物の物理的・化学的洗浄による除去だけでなく、付着を防止するための原水の適当な前処理が必要である。

参 考 文 献

- 1) 井出編：水処理工学—理論と応用、(1976)、557〔技報堂出版〕
- 2) 大矢：逆浸透法・限外濾過法—I理論、(1976)、14〔幸書房〕
- 3) 木村：ケミカル・エンジニアリング、24 (1979) 6, 471
- 4) 西村：ケミカル・エンジニアリング、24 (1979) 6, 474
- 5) 栗原：ケミカル・エンジニアリング、24 (1979) 6, 484
- 6) H. K. Lonsdale, U. Merten & R. L. Riley : J. Appl. Polym. Sci., 9 (1965), 1341
- 7) J. Kopecek & S. Sourirajan : J. Appl. Polym. Sci., 13 (1969), 637
- 8) E. Hindin & P. J. Bennett : Water Sewage Works, 116 (1969), 66
- 9) 菅原：環境技術、5 (1976) 11, 947