

RO 膜(逆浸透膜)を長寿命化する脱塩性能回復剤の開発

Rejuvenation Chemical Agent for the Deteriorated RO Membrane



上戸 龍*1
Ryo Kamito

伊藤 嘉晃*2
Yoshiaki Ito

大久保 宏樹*3
Koki Okubo

横川 翔*4
Sho Yokogawa

堀 孝義*5
Takayoshi Hori

世界的な淡水不足の解決手段となっている海水淡水化プラントでは、従来の蒸発法に代わり、省エネを見込める膜法 (RO (:Reverse Osmosis) 膜) が主流となっている。RO 膜の脱塩性能は経年的に劣化していき、やがては必要な脱塩性能を満足しなくなる。その場合、RO 膜は新膜へ交換され、使用済みの RO 膜は埋め立て処分されるが、この膜交換コストや環境負荷の低減が課題となっている。そこで三菱重工株式会社 (以下、当社) では、酢酸セルロース製 RO 膜の劣化部位を選択的に修復し、脱塩性能を回復させることで、膜交換頻度を低減 (長寿命化) させる薬剤 (脱塩性能回復剤) を開発した。本報では、酢酸セルロース製 RO 膜向けの脱塩性能回復剤の特徴とその効果について紹介する。

1. はじめに

今日、世界的な懸念の一つとして淡水不足が挙げられ、この問題を解決するために淡水化技術、特に実質的に無限の資源を持つ海水からの淡水化が注目されている。近年の淡水化技術は、従来主流であった蒸発法からエネルギー消費量が少ない膜法へシフトしており、全体の淡水化能力 115Mm³/d のうち 88Mm³/d が RO 膜 (逆浸透膜) を使用しており⁽¹⁾、当社でも膜法を採用した大型海水淡水化プラントの納入実績を有している。

RO 海水淡水化プラントでは、RO 膜のファウリング・スケーリングによる水の透過性低下・差圧上昇や、膜劣化による脱塩性能の低下が稼働率や運転コストに影響するため、RO 膜の給水処理 (砂ろ過、膜ろ過等) や運用方法の適正な設計が必要となる。万が一、ファウリングやスケーリングが発生した場合は酸やアルカリによる膜洗浄が効果を示すが、膜劣化 (膜構造の欠陥) は不可逆的であるため膜の交換以外に対処法がなく、交換コストや廃棄による環境負荷の増大の要因になっており、本課題に対応可能な新規メンテナンス方法が強く求められている。

最も有望な方法として、薬剤を用いた脱塩性能の回復が挙げられる。この方法は、膜劣化部位に脱塩性能回復剤を選択的に被覆させることで塩の膜透過を抑制し、脱塩性能を回復させるものであり、これにより膜交換の頻度を低減 (長寿命化) できるため、膜交換コストや環境負荷の低減が期待される。市販 RO 膜には、ポリアミド製と酢酸セルロース製の 2 タイプがあるが、シェアが大きい前者向けの脱塩性能回復剤は既に報告されている^{(2)~(5)}。一方で、当社納入プラントで適用実績が多い酢酸セルロース製 RO 膜に対しては、脱塩性能回復剤が商用化された事例はなかった。そこで当社では、酢酸セルロース製 RO 膜向けの脱塩性能回復剤を独自に開発し、商用化

*1 総合研究所 化学研究部

*2 総合研究所 化学研究部 主席チーム統括

*3 総合研究所 サービス技術部

*4 エナジードメイン エナジートランジション&パワー事業本部 SPMI 事業部 長崎ソリューション営業部

*5 エナジードメイン エナジートランジション&パワー事業本部 SPMI 事業部 長崎プラント技術部 主席プロジェクト統括

を実現した。本報では、本薬剤の特徴とその効果について述べる。

2. 脱塩性能回復剤の開発方針

酢酸セルロース製RO膜の劣化メカニズムは、**図1**に示すような加水分解と酸化分解の2つがある⁶⁾。加水分解は、酢酸セルロース中のアセチル基(-COCH₃)がヒドロキシ基(-OH)に置換される現象で、酸化分解は、バイオフィアウリングの対策として注入される塩素などの酸化剤によって、酢酸セルロースの主鎖が切断される現象である。これらの現象で生じるサイトの欠陥が塩の透過経路となることで、脱塩性能の低下が引き起こされる。

提案した脱塩性能の回復方法の概念は、**図2**に示すとおり、脱塩性能回復剤が加水分解、又は酸化分解によって生じた欠陥を選択的に被覆し、塩の膜透過を抑制するというもので、脱塩性能回復剤に必要な性質は、酢酸セルロース製RO膜の欠陥部位(劣化部位)に対する高い親和性である。そこで当社では、数多くの候補薬剤から有望な薬剤を選定し、その脱塩性能回復効果をラボスケール試験やパイロットスケール試験にて検証した。

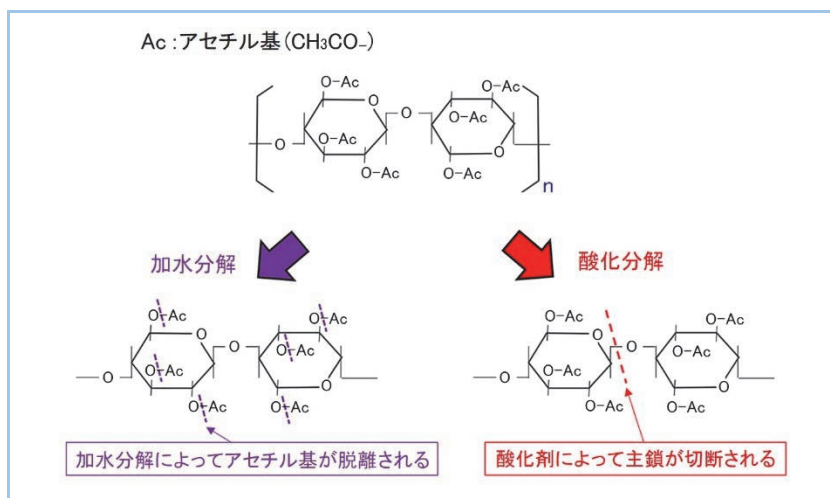


図1 酢酸セルロース製RO膜の劣化メカニズム

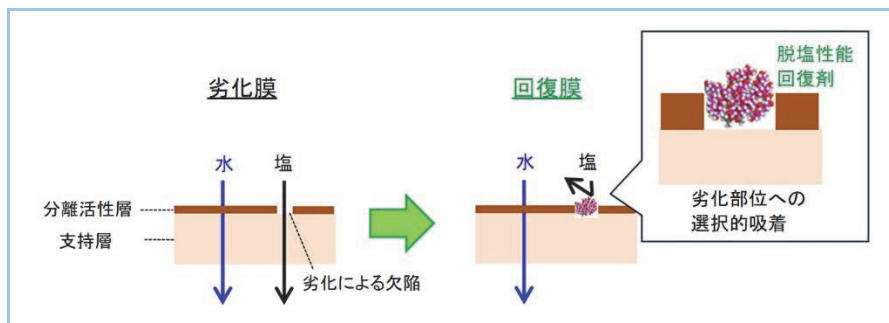


図2 脱塩性能回復剤による回復メカニズム

3. 脱塩性能回復剤の効果

3.1 ラボスケール試験

ラボスケール試験を**図3**に示す手順で実施した。劣化したRO膜は、新品の酢酸セルロース製RO膜(平膜, 有効膜面積 140cm²)を薬品で強制的に加水分解もしくは酸化分解させることで調製された。これに対し、選定された薬剤による回復処理を行い、劣化と回復処理の前後における分離性能(NaCl: 35000mg/L, 供給流量: 3L/min, 供給圧力: 3MPa, 水温: 30℃, 評価時間: 2時間)を比較することで、脱塩性能回復剤の効果を検証した。その結果、**図4**に示すとおり、加水分解と酸化分解、どちらの劣化膜でも、低下した脱塩性能(塩除去率)が、回復処理によって増大(回復)していることが確認された。これは、当該薬剤が劣化メカニズムに関係なく脱塩性能を回

復させる効果を有していることを示しており、有望な脱塩性能回復剤であることが確認された。

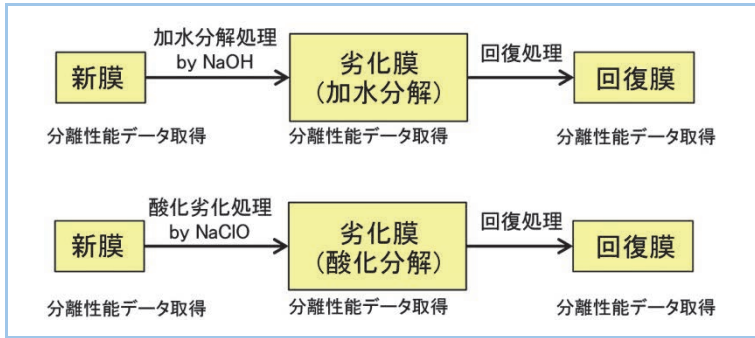


図3 ラボスケール試験の手順

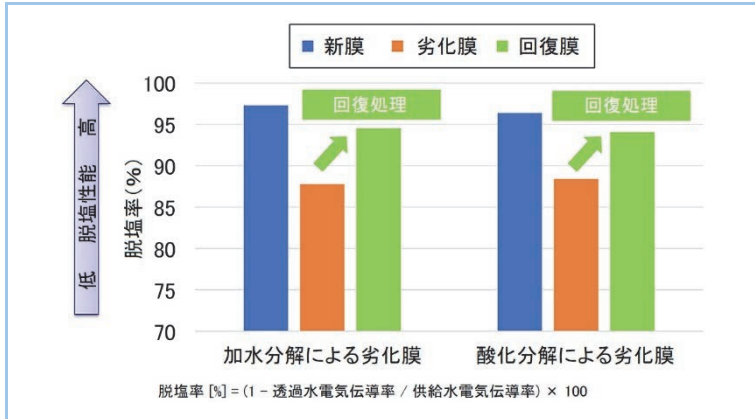


図4 ラボスケール試験における試験結果

3.2 パイロットスケール試験

パイロットスケール試験を図5に示す手順で実施した。本試験では、サウジアラビアで商用運転中の海水淡水化プラントで使用された RO モジュールで、その透過水塩濃度が新膜に比べて 10 倍以上高い膜を使用した。これに対し、ラボスケール試験で検証された条件で回復処理を行い、その回復処理の前後における分離性能データ (NaCl: 35 000mg/L, 回収率: 30%, 供給圧力: 5.4MPa, 水温: 25℃, 評価時間: 2時間) を取得し、A 値 (水透過係数), B 値 (溶質透過係数) 及び透過水電気伝導率の変化率から、開発した脱塩性能回復手法の有効性を検証した。A 値と B 値は以下の溶解-拡散理論の基礎方程式によって定義される。

$$A = J_w / (\Delta P - \Delta \pi)$$

ここで、 J_w は水透過流束 (質量流束 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ あるいは体積流束 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$), ΔP は供給水と透過水の圧力差 (kgf/cm^2), $\Delta \pi$ は供給水 (膜表面) と透過水の浸透圧差 (kgf/cm^2) である。

$$B = J_s / (C_M - C_P)$$

ここで、 J_s は塩透過流束 ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$), C_M は膜表面の塩濃度 (kg/m^3), C_P は透過水の塩濃度 (kg/m^3) である。

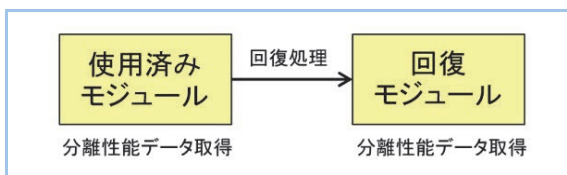


図5 パイロットスケール試験における試験手順

試験結果として、回復処理前後における A 値, B 値及び透過水電気伝導率を図6～8に示す。この結果、当該薬剤が A 値を低下させることなく、B 値及び透過水塩濃度を低減できていることから、当該薬剤が実際の使用済み RO モジュールに対しても有効に機能することを確認できた。

次に、脱塩性能回復剤の長期安定性を確認するために約 1000 時間の運転を行った結果を **図9**に示す。その結果、回復処理により透過水電気伝導率を $3600 \mu\text{S}/\text{cm}$ から $1200 \mu\text{S}/\text{cm}$ 程度に低減できており、その状態を1000時間維持できることを確認した。これより、当該薬剤が脱塩性能回復効果とその長期安定性を有しており、実機への適用性が高いことを確認できた。

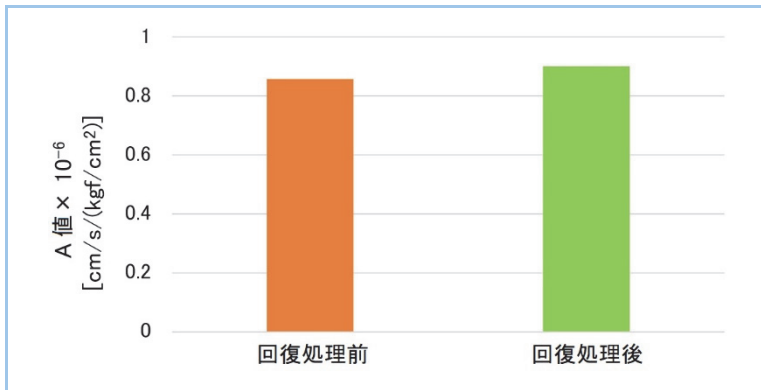


図6 パイロットスケール試験における試験結果(A値)

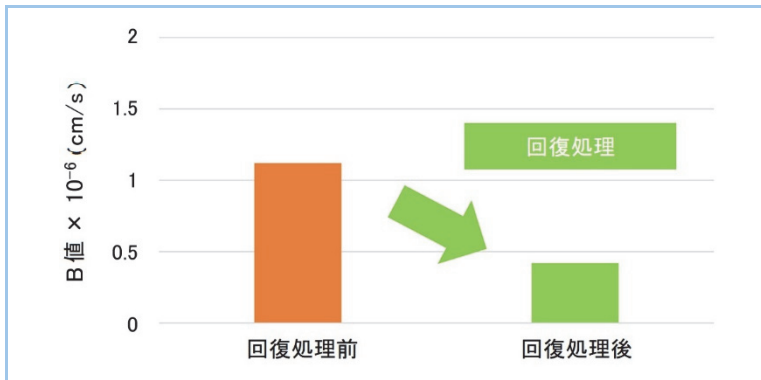


図7 パイロットスケール試験における試験結果(B値)

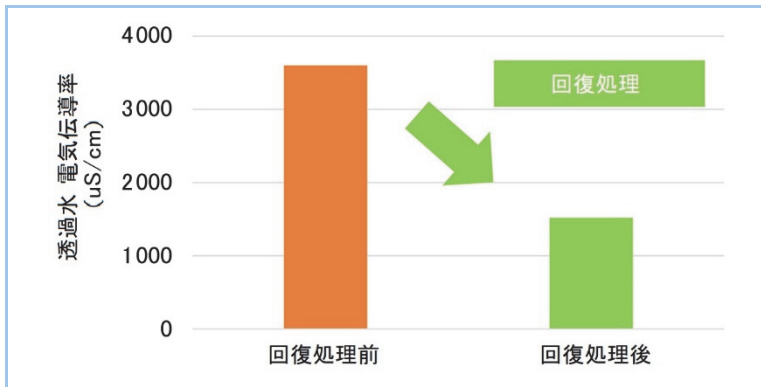


図8パイロットスケール試験における試験結果(透過水電気伝導率)

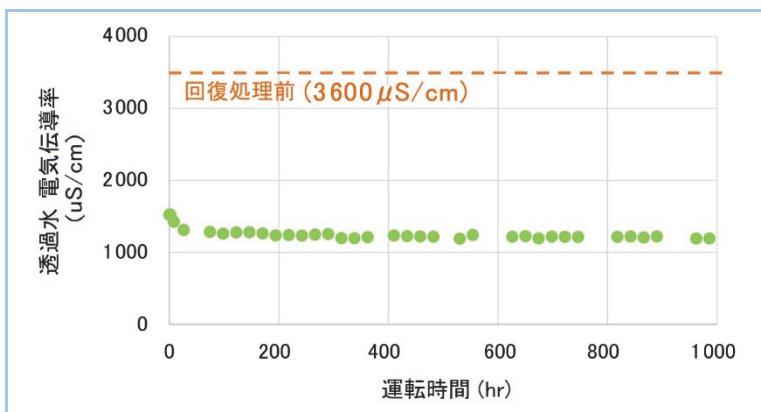


図9 脱塩性能回復効果の長期安定性試験結果

4. まとめ

本報では、劣化した酢酸セルロース製 RO 膜に対し、適正な脱塩性能回復剤とその適用条件を見出し、実機へ適用できる目途が得られたことを報告した。また本成果は、IDA* 2022 WORLD CONGRESS でも報告した。2022年9月には、サウジアラビアの大型海水淡水化プラント向けに初受注し、本薬剤の商業適用が開始された。今後はその適用拡大や脱塩性能回復剤の改良に取り組んでいく。尚、本薬剤に関し特許取得済みである。

*International Desalination Association, 国際脱塩協会

参考文献

- (1) Nirajan Dhakal et al., Is Desalination a Solution to Freshwater Scarcity in Developing Countries?, Membranes, Vol.12 No.381 (2022)
- (2) S.P. Chester et al., Result from 99 sea water RO membrane autopsies, IDA Journal of Desalination and Water Reuse, 5 (2013), p.40-47
- (3) Jin-Yang et al., Research on refurbishing of the used RO membrane through chemical cleaning and repairing with a new system, Desalination, 320 (2013), p.49-55.
- (4) S. T. Mitrouli et al., Application of hydrophilic macromolecules on thin film composite polyamide membranes for performance restoration, Desalination, 278 (2011), p.105-116.
- (5) Taeko Nakamura et. al., Innovative chemicals for deteriorated RO membranes, IDA15WC, 51420 (2015), p.3-9
- (6) Mohammed Al-Abri et. al., Chlorination disadvantages and alternative routes for biofouling control in reverse osmosis desalination, Clean Water, 2 (2019)