

グリーンナノ企画特集＜第13回＞

グローバルな水問題解決に活躍するナノ構造水処理用分離膜技術

東レ株式会社 地球環境研究所 辺見昌弘所長に聞く



1. はじめに

近年の地球環境の変化の中で水不足や水質汚染などの水問題は、二酸化炭素等の大気問題と並ぶ重要課題となっている。東レ株式会社（以下東レ）は早くからこの課題に取り組み、技術開発と事業展開を進めてきており、その実績は次の例のような数多くの受賞歴からも理解することができる。

- 1992 年 日本化学会技術賞
- 1994 年 日本化学工学会技術賞
- 2003 年 大河内記念生産賞
- 2008 年 2007 年度化学工学会技術賞、第18回 日経地球環境技術賞
- 2008 年 国連協会ニューヨーク本部「2008 ヒューマニタリアン賞」

これら技術の中核には膜のナノレベルの構造が深く係わっており、その進化と有効活用は今後深刻さを増す水問題解決の大きな力となるものと思われる。今回、その研究開発を指揮しておられる東レ株式会社 地球環境研究所 辺見昌弘所長にお話を伺った。

2. 水問題と東レの活動

2.1 深刻化する水問題

20 年来水の問題は議論されてきたが、昨今、地球温暖化の議論が高まるなかで、大気の問題と同列に水の問題が大きく取り上げられるようになってきた。水の問題には水不足と水質悪化の二つの問題がある。図1は IWMI (International Water Management Institute) が 2006 年

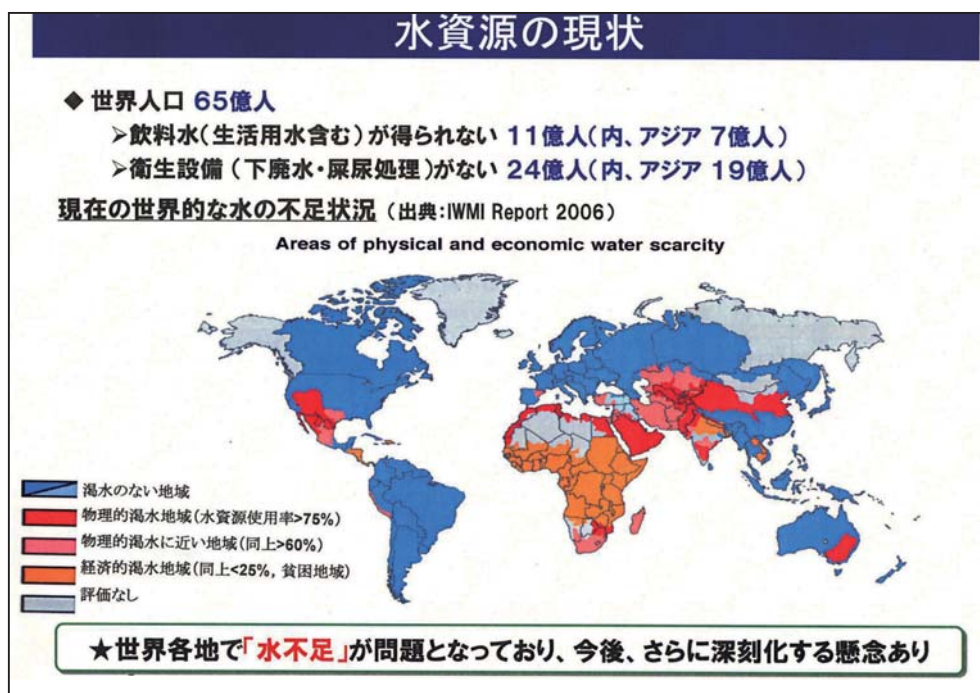


図1 世界各地の水資源の不足状況 (提供: 東レ)

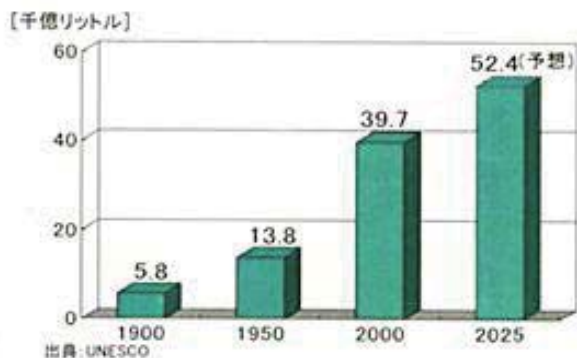


図2 世界の水使用量の増加 (提供: 東レ)

に報告したもので、物理的渇水地域（水源利用率 75% 以上）や経済的渇水地域（水源利用率 25% 以下の貧困地域）の世界分布状況を示している。また、国連の報告によると、世界人口 65 億人のうち、飲料水など生活用水が得られない人口は 11 億人、衛生設備（下排水、尿尿処理）がない人口は 24 億人となっている。一方で水使用量は図 2 に示すように急上昇している。このなかには農業用水、工業用水、生活用水が含まれる。最近では水を食料とエネルギーの関係で見ていく動きが出てきている。食料生産には水が必要であり、これも人が必要とする水という見方があり、バーチャルウォーターと言われている。日本が食料を輸入することは水を輸入することにもなるわけである。また、水は水力発電でエネルギーを創出するが、海水の淡水化などの水処理過程ではエネルギーを消費する。このように水問題は食糧問題、エネルギー問題と一体化して考えるべき世界的課題と言える。

また、世界の水需要が急増する一方で、飲み水や衛生設備の無い人口を半減するという 5 年前の国連の目標も未達であり、課題となっている。

2.2 東レの水問題への対応

東レは繊維製造メーカーとして創業したが、現在では、有機合成化学、高分子化学、バイオテクノロジー、ナノテクノロジーの 4 つのコア技術の深化と融合により、各種先端材料を創出している。そのなかの一つに水処理に使う分離機能材料がある。事業展開には次の 4 つの事業領域、即ち、情報・通信・エレクトロニクス、自動車・航空機、ライフサイエンス、そして環境・水・エネルギーを重点領域に設定しており、このなかで環境・水・エネルギーはライフサイエンスと共に戦略的育成事業として位置づけられており、重点的に投資している。

東レの水分離膜技術と水処理事業の変遷を図 3 に示す。ここで RO 膜（逆浸透膜, Reverse Osmosis Membrane）、NF 膜（ナノ濾過膜, Nanofiltration Membrane）、UF 膜（限外濾過膜, Ultrafiltration Membrane）、MF 膜（精密濾過膜, Microfiltration Membrane）、MBR（Membrane Bio-Reactor）については、図 4 で説明する。

海水の淡水化について、米国では 1960 年当時上院議員だった J.F.Kennedy がスピーチしており、大統領になってから国家プロジェクトをスタートさせている。東レは 1968 年に逆浸透膜 RO の研究を始め、1980 年に超純水プラント向けに RO 膜の販売を開始した。当時は海外メーカーが先行していた。本格的に事業が展開しだしたのは 1990 年代後半に大型かん水^(注)淡水化プラントの納入があってからで、それから 10 年間、市場が急速に拡大してきた。

(注) かん水：海水よりは低いですが、塩分濃度が高い井戸水や河川水のこと



図3 東レの膜技術と水処理技術の変遷 (提供: 東レ)

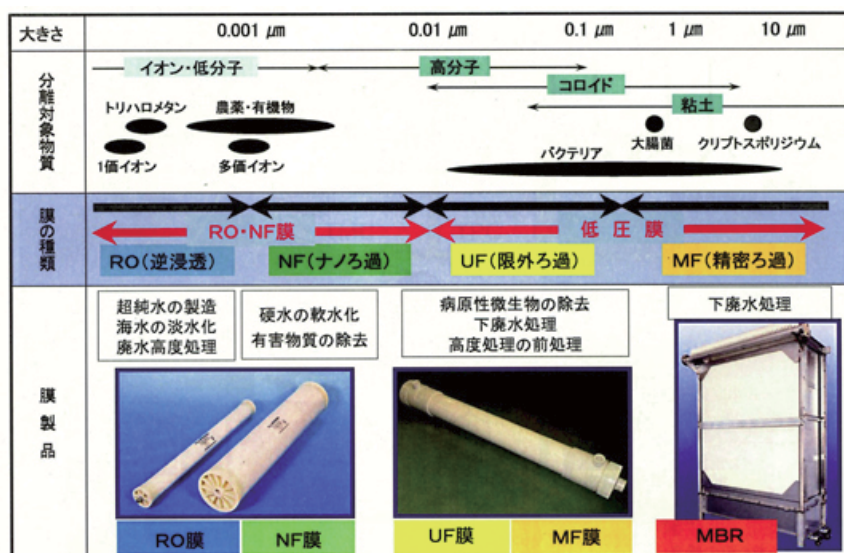


図4 膜の種類、その分離対象物質および東レの製品例（提供：東レ）

もう少し孔径の大きい限外濾過膜などは一般には1970年代から工業用に使われるようになっていたが、東レはRO膜に力をいれていたため、本格的に始めたのは1990年からで、ここ10年で事業化が進化した。

ここで図4に膜の種類とその分離対象物質および東レの製品例を示す。この図で左に行くほど分離対象物質は小さくなっており、農薬や水と多価イオンは数nm位、1価の水和イオンは0.8～1.0nmであるが、RO膜はこれらをほとんど通さない。小さいイオンでも水合して大きくなっていることで、膜で通過を阻止している。なおRO膜とNF膜とはモジュールの外見は同じで、20cm ϕ × 1mのモジュールにしている。UF膜とMF膜のモジュールは20cm ϕ × 2mである。この他に下廃水処理用にMBRが最近使われるようになってきている。

2.3 東レにおけるナノに向けた技術の追求

東レでは既に基盤となっている事業においても常にコア技術の極限追求による革新素材の創出に努めてきた。繊維では汎用繊維から1 μm のマイクロファイバーになって人工皮革が出来たが更に細さを追求し100nm以下のナノファイバーの領域の開発が進んでいる。フィルムでは薄層を積層する構造で一層の厚みが数十nm付近で熱収縮率が急激に低下する現象を把握しており、現在研究的には一層の厚み5nmのものまで得られている。また樹脂の場合では、従来技術はポリマアロイの分散径は1～10 μm であったが、新技術では可視光の波長以下での分散が可能になり、透明な樹脂が得られるだけでなく、10nm以下の超微細分散の世界では、飛躍的な特性向上も確認されている。

「このように夫々の事業分野は、当初は独立に技術開発を進めてきたが、ナノ領域の微細化分野では相互に活用

しあう技術が出来てきて、横の繋がりを持ちながら技術展開を行うようになってきている。RO膜も40年近い歴史があって、もう飛躍的な高性能化の余地がないかと思うと、そうではなく、微細化技術の進展、分析・解析技術の進歩により研究課題は山ほど出てきて、ここ数年新しい製品技術が輩出している」と辺見氏は語る。

3. 逆浸透（RO）膜技術とその進化

3.1 逆浸透（RO）膜の構成について

図5に逆浸透膜の原理と構成を示す。浸透とは半透膜を通過して希薄溶液から濃厚溶液に溶媒が移行する現象である。移行させる力が浸透圧であり、濃厚溶液に浸透圧以上の圧力をかけると溶媒が濃厚溶液から希薄溶液に移行する。これが逆浸透である。

逆浸透（RO）で分離機能を果たすのは、架橋芳香族ポリアミドの厚み200nmの膜である。厚み150 μm のポリエステル不織布の上に厚み45 μm のポリスルホン支持層を重ねた上に形成されている。ポリエステル不織布が圧力に対する強度を保ち、ポリスルホン支持層は不織布の表面の凹凸を平坦化する役目を果たす。海水の淡水化では5.5MPa（約55気圧）の圧力をかけて1回この膜を通すだけで分離対象物を99%以上除去できるとのことである。RO膜エレメント（モジュール）の構造は、この膜を二つ折りにたたんだものを筒状に巻いた形状をしており、筒の一方から圧力を加えて注入した供給水は筒の中を流れながら二つ折りの膜の外側から内側に水のみが透過する。透過した水は円筒の中央にあるパイプに集められる仕組みになっており、残った供給水は濃縮されて筒の入口の反対側から流出する。このエレメントを用いたプラントで海水100に対して採れる淡水は40である。

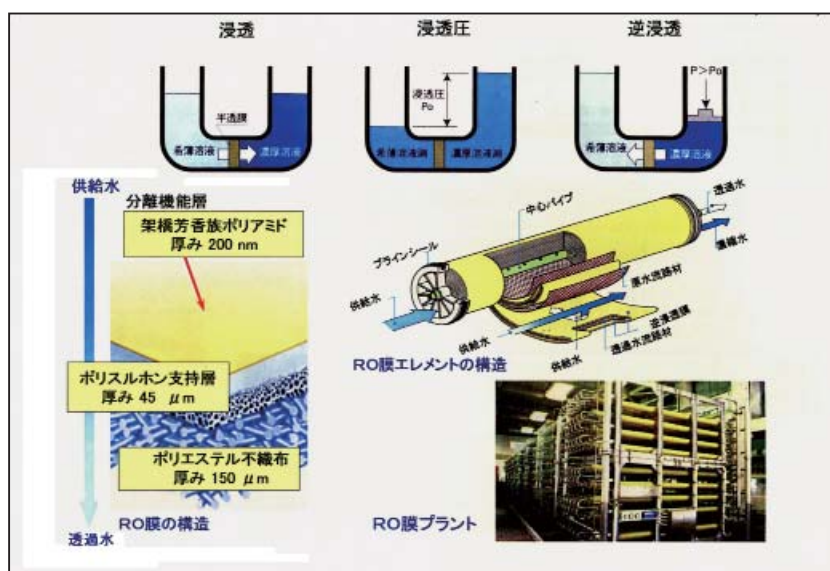


図5 逆浸透（RO）膜の原理と構成（提供：東レ）

残った塩分の高い水は海に戻されることになるが、これは将来的には環境負荷の点で問題になるとの指摘もあり、環境影響調査が行われており、その対策も検討され始めているとのこと。

架橋芳香族ポリアミド膜形成のモデル実験を図6に示す。アミンの水溶液に酸塩化物の有機溶媒溶液を加えると、後者は軽いので浮き、両者の界面に重縮合反応でポリアミド膜が形成される。この反応は速く、アミンと酸塩化物が出会えば直ちに反応が進む。図のように形成された膜を上部に引き上げることが可能であり、連続的に製膜できることが分かる。ちなみにRO膜の用途別の市場比率は図7の通りで、今後かん水・海水淡水化および下廃水再利用が比率を高める傾向にある。

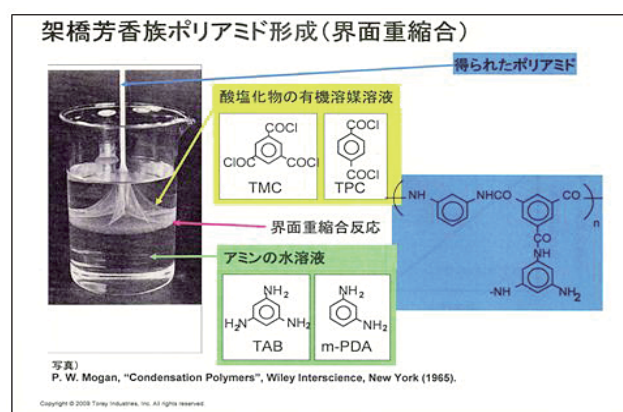


図6 架橋芳香族ポリアミド膜形成の実験（提供：東レ）

3.2 最先端逆浸透（RO）膜の追及 --- ホウ素を除去する [1]

RO膜は長い歴史の中で、顧客の要望に基づく水の透過性と分離能力の向上を続けてきた。すでに、イオン（NaイオンやClイオンの水和物）類の除去は可能になり、次のターゲットはホウ素（B）の除去であった（図8、図9）。ホウ素は海水中に5～7ppm存在する。ホウ素は動物体内に摂取されると特に生殖阻害毒性を示すことが動物実験で実証されており、飲料水中の規制物質の一つとなっている。これまで90%のホウ素は除去できていたが、分離率を95%にすることを開発目標にした。

しかし、ホウ素はホウ酸の形で存在し、分子の寸法は0.4nmで、水が0.3nmであることからその分離除去の困難性が伺える。従来のような経験にたよる材料開発では不可能であり、より精密な膜構造の解析が必要である。そこで、陽電子消滅寿命測定法（PALS）（陽電子をプローブとして高分子の自由体積空孔を測定する方法）による

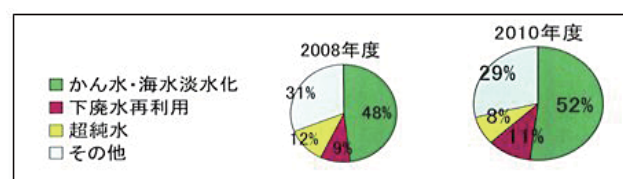


図7 RO膜の用途別の市場比率（提供：東レ）

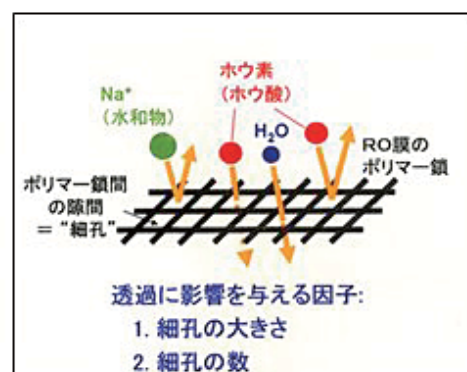


図8 RO膜における溶質透過現象の予想図（提供：東レ）

空孔解析を行い、空孔半径とホウ素除去率との相関関係データを得た（図9）[2]。このデータを基に分子動力学計算によるシミュレーションで素材のアミンと酸塩化物の設計を行い目標に近い分離性能の膜が実現できた。この際、水とホウ酸の分子の寸法差が小さいので、空孔の寸法値のばらつきが問題で、その分布をシャープにすることがホウ素分離の目標達成の鍵であった。

水の透過性を上げるためには、空孔の数を増やす必要がある。そのために膜の表面積を大きくしたい。厚さ200nmの分離機能膜は「ひだ構造」をしており、表面を見ると突起の集合体に見える（図10）。突起の高さが高いほど水の透過性が高まることもわかった。「ひだ構造」

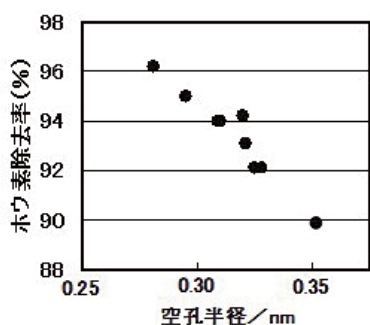


図9 空孔半径とホウ素除去率の関係（提供：東レ）

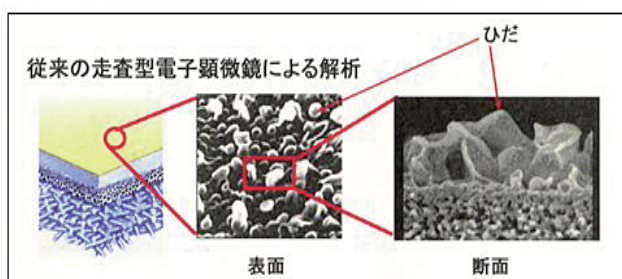


図10 RO膜の「ひだ構造」（提供：東レ）

造」をしている真の膜厚は20nm程度であり、突起が高いほど表面積が増えているためである。透過型電子顕微鏡（TEM）の性能がよくなって、「ひだ」の膜厚も定量的に測定できるようになりつつある。

このホウ素除去能力を高めた淡水化用逆浸透膜の開発は2008年に第18回日経地球環境技術賞を受賞している。ここで、RO膜進化の総括例としてかん水用RO膜の技術進歩の経緯を図11に示す。素材の進歩と形態の進歩が塩除去率を上げ運転圧力を下げてきて、分子設計が更なる性能向上を実現しつつあることを示している。

4. UF膜、MF膜での中空糸膜技術の進展

UF（限外濾過）膜とMF（精密濾過）膜は、RO膜とNF膜が分離対象とする極微細なイオンや低分子よりも大きい高分子、コロイド、粘土などを分離対象とし、飲料水（例えば浄水場で砂濾過したものと同じ）、産業用水、海水淡水化などのRO膜の前処理、下水処理等に適用され、その市場規模もRO膜、NF膜に匹敵するものになってきている。膜に要求される性質は、洗浄に耐える物理的・化学的耐久性、優れた透水性能、汚れに強いことなどである。

膜素材やモジュールは各社各様である。素材については、第一世代のポリアクリロニトリル（PAN）や親水性のセルロース系、第二世代のより強度のある疎水性のポリスルホン（PS）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）を経て、第三世代のポリフッ化ビニリデン（PVDF）が多く使われるようになってきた。強くてしなやかであり、孔構造を作り易く、化学的・物理的に強いので薬品で洗って長期間使うことが出来るなどの特徴があるからである。

高分子多孔質分離膜の形成法については、溶融法と相分離法があるが最近はほとんど後者である。また、相分離法には非溶媒誘起相分離と熱誘起相分離の二つの方法

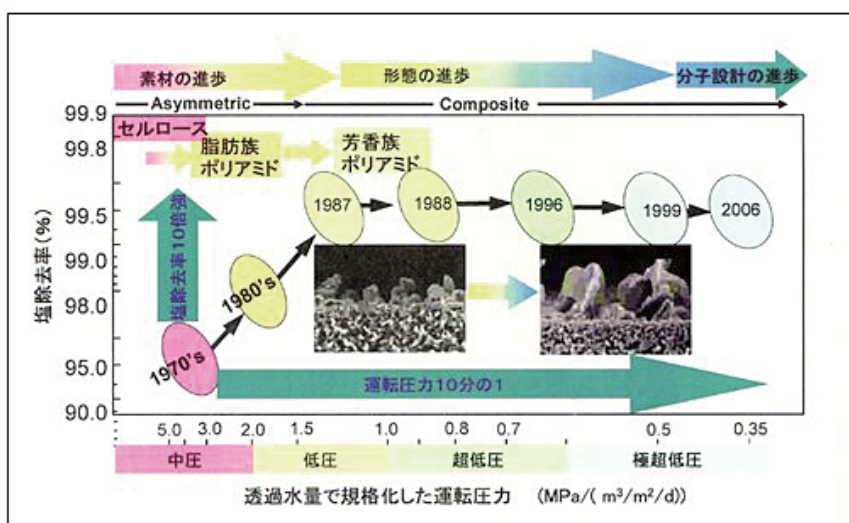


図11 かん水用RO膜の進歩（提供：東レ）

がある。初期は非溶媒誘起相分離法が主流であった。高分子溶液を非溶媒と接触させ、相互に流入しあって高分子の濃厚相と希薄相に相分離が起こり、多孔化するものであるが、孔の精度は高くできても、高透水性と高強度の両立が困難という欠点があった。約 20 年前に登場した熱誘起相分離は、比較的溶解性の低い溶媒を用いて高温の高分子溶液を作りその温度を下げて行くことによって相分離を起こさせるもので、非溶媒の拡散に比べて熱伝導の方が圧倒的に早いので、孔径のばらつきが少なくでき、孔以外の部分の強度を高めることが出来る、即ち高透水性と高強度の両立が容易になるので、膜形成法の主流となった。ただ小さな孔をつくるのは困難である。

東レは、この分野での最先端の PVDF 中空糸 UF 膜を開発した [3]。その設計思想は、①物理的・化学的耐久性の高い PVDF を採用、②ポリマー屋の強みを生かした独自の紡糸法により高強度と高透水性を両立、③世界初の複合中空糸膜で低ファウリング特性の実現であり、「ナノ相分離製膜技術」を創出している。汚濁の多い水源への適用が可能となり、また濾過圧力を下げることが出来、低コストで高品質な水の提供が可能となったとのこと。

複合中空糸膜は図 12 に示すように、熱誘起相分離膜の中空糸構造の表面に孔径の小さい非溶媒誘起相分離膜を低ファウリング層として重ねたものである。ファウリングとは、原水に含まれる被分離成分等が分離層の表面や細孔内に沈着して濾過流速を低下させる現象である。これを回復させるため、定期的に水を逆流させ、ファウリング物質の除去を行うが、完全には除去できず流水に対する不可逆抵抗が発生する。この洗浄による回復率、あるいは不可逆抵抗の上昇度は空孔を小径化することで改善される。空孔径を数十 nm に小径化した低ファウリング層を付加することで、洗浄回復率は大幅に向上し、不可逆抵抗上昇度は 4 分の 1 に低下した。30 分に 1 回の洗浄操作で 5 ～ 7 年の連続使用が可能になった。

東レは「①独自のナノ相分離製膜技術による高透水性、高強度、低ファウリング性 PVDF 中空糸膜・モジュール、②これによる膜濾過プロセスの経済的優位性、水循環再利用システムとしての環境への貢献」が評価され、2007 年度化学工学会技術賞を受賞した。

5. 下廃水の処理・再利用への先端膜技術の展開 --- 膜分離活性汚泥法 (MBR) 用膜技術

従来からある活性汚泥法では活性汚泥槽で微生物が有機物を分解し、生じた活性汚泥 (余剰汚泥) 等を沈殿池で除去する方式を採っており (図 13 a)、処理水質が不十分であったり大量の余剰汚泥が発生したりする問題があった。この沈殿池の代わりに分離膜を活性汚泥槽に沈め、吸引することで水を取り出す MBR (Membrane Bioreactor) (図 13 b) は、汚泥 (微生物) の濃度を高めることが可能であるため余剰汚泥を削減することができ、汚泥を膜でろ過するため、処理水質も良くなる。

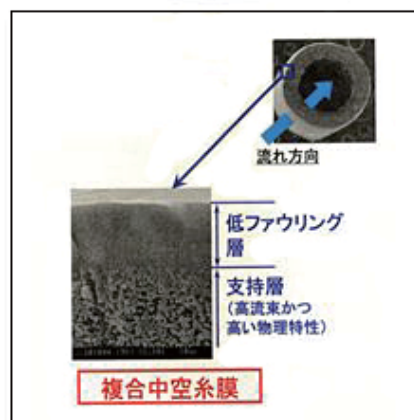


図 12 複合中空糸膜の構成 (提供：東レ)

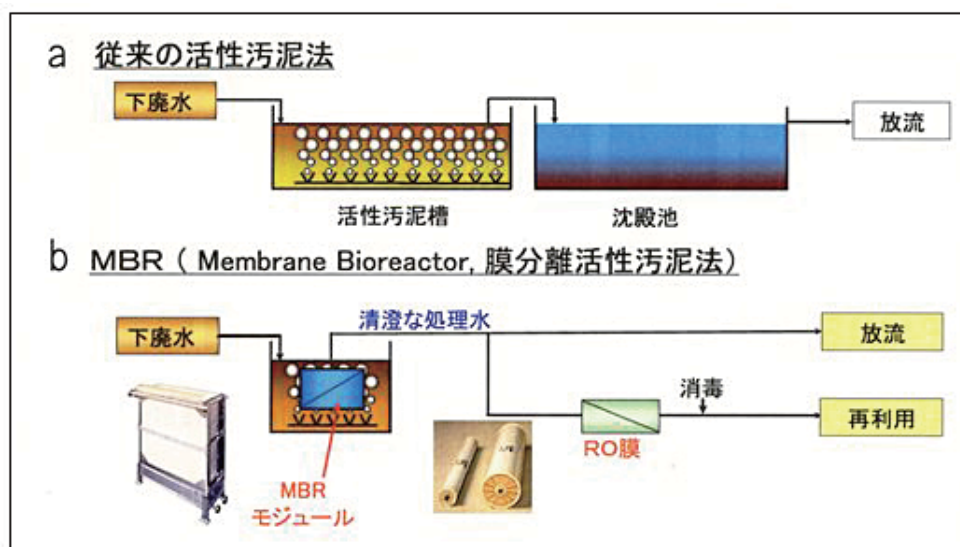


図 13 膜分離活性汚泥法のシステム構成 (提供：東レ)

東レも 2003 年に MBR を開発した。この分離膜には、物理的・化学的耐久性および透水性能と共に汚れに対する強さ・洗浄の容易性の要求に対応して平膜型の PVDF 膜を採用した。膜は図 14 に示すように PVDF 分離膜をポリエステル不織布で補強している。分離膜は、空孔径が微生物の桿菌の頭の大きさ 400nm に対して 80nm と十分小さく、孔径分布が狭くかつ空孔密度を高めており、低ファウリング性と透水性を実現した。なお、膜表面は活性汚泥槽に供給する空気の気泡で常時汚れが落とされるようになっている [4]。

6. 今後の課題

分離膜技術の進歩により、海水淡水化の性能向上、運転エネルギーの低減、および水処理コストの低減は図 15 に示すように進んできている。東レは、その最先端の技術を用いてグローバルな水問題に対してソリューションを提供しようとしている。そこには地域による環境の違いもある。例えば、中東においては、気温も 40℃ になり海水の塩分も 4.5% (通常は 3.5%) であり、冬は気温が下がるので、膜設計の条件が大変厳しくなる。

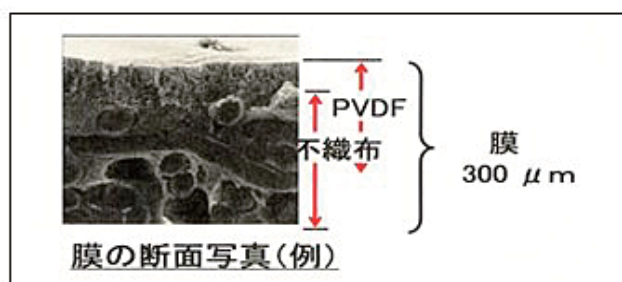


図 14 MBR 用分離膜の構成 (提供：東レ)

地球環境問題が大きくなるなか、「研究開発の今後の目標は、更なる水質の向上、省エネルギー化、そして低コスト化にあり、特にエネルギーとコストの低減が重要課題」と辺見氏は語る。エネルギーの低減は逆浸透圧力を現状の 5.5MPa から更に下げることであり、分離膜の透水性をさらに高めることである。また、モジュール構造や配管で発生する圧力損失も低減させる必要がある。現在、モジュール径は 10cm から 20cm に主流が移っているが、さらに 40cm も使われ始めているという。

分離膜の進歩にはナノテクノロジーが重要な役割を果たしている。逆浸透膜では実質的にナノ領域の微細構造で膜が機能しており、最近では、ナノ領域の観察・評価技術により膜の空孔寸法や膜の形状や構造を明確にすることが出来、膜の分子設計と結びつけることが可能となってきた。今後こうしたナノテクノロジーの活用を更に追及する。更にまた、ポリアミドに代わる新しい素材や薄膜形成技術の進化に期待したいとのことである。

7. むすび

辺見氏のお話を伺い、グローバルに起っている水問題と、分離膜技術がその問題への対処に大変重要な役割を果たしていることを知ることが出来た。しかもその分離膜技術では、ナノ領域の極微細構造により除去対象物の分離と水の透過機能が効果的に働いており、繊維分野のコア技術とナノテクとの融合により、より制御された極微細な膜構造実現を目指している。低運転エネルギーと低運転コストの一層の進化により、分離膜によるソリューションがより広範に地球上の水問題解決に貢献することであろう。

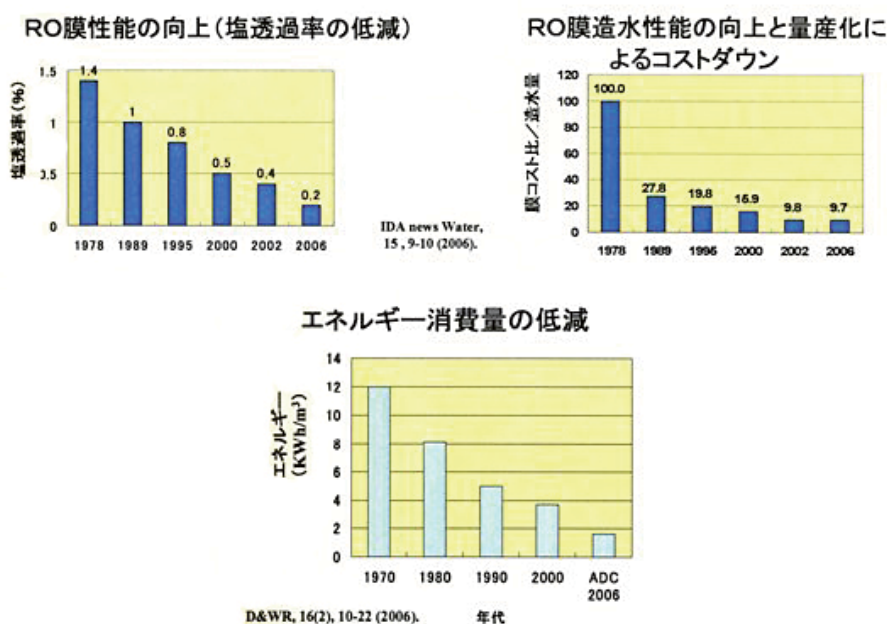


図 15 海水淡水化 RO 膜の技術進歩と造水コストの低減

参考文献

- [1] 辺見昌弘, “逆浸透膜による海水淡水化技術”, 日本化学会講演予稿集 Vol.89th, No.1, p.329 (2009.03.13)
- [2] 細見博之, 山根常幸, 富岡洋樹, 川上智教, 辺見昌弘, 栗原優, “陽電子ビーム法による逆浸透膜の細孔評価”, KURRI KR (CD) (CD-ROM) No.9, ROMBUNNO.11 (2006)
- [3] 辺見昌弘, “水処理技術 PVDF 中空糸 MF 膜モジュールの技術と展開”, JETI Vol.51, No.14, pp.47-48 (2003.12.26)
- [4] 辺見昌弘, “膜分離活性汚泥法用 PVDF 膜モジュール”, ケミカルエンジニアリング Vol.51, No.5, pp.54-58 (2006)

(向井久和)

取材日：平成 21 年 8 月 10 日