



膜蒸留法に適した高耐水圧 PTFE 多孔質中空糸膜

PTFE Hollow Fiber Membrane Designed for Membrane Distillation

宮田 大輝*

Hiroki Miyata

矢萩 聡

Satoshi Yahagi

福永 篤史

Atsushi Fukunaga

鈴木 悠太

Yuta Suzuki

石躍 新

Arata Ishiodori

河邊 真介

Shinsuke Kawabe

当社はフッ素樹脂ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の延伸加工による多孔質化技術を世界に先駆けて開発し、2000年代初頭には、中空糸膜状の水処理膜モジュールを上市し、PTFEの耐薬品性、高強度を強みに国内外の様々な地域で、上下水処理用途や産業排水処理用途に納入してきた。一方で、近年増加している海水淡水化やかん水中のレアアース回収といった塩成分の分離ニーズの増加に対して、PTFEの有する疎水性を活かし、かつ海水中の塩成分や水資源中のレアアースといった溶質を分離できる膜蒸留法に着目し、膜蒸留法に必要である耐水圧と気体透過性を両立したPTFE中空糸膜を開発したので報告する。

Sumitomo Electric Industries, Ltd. developed polytetrafluoroethylene (PTFE) porous membranes ahead of the world. In the early 2000s, utilizing the membranes, the Company develop hollow fiber membrane water modules with excellent chemical resistance and strengths. The modules have been widely applied to water purification, sewage treatment, and industrial wastewater treatment around the world. With the increasing demands for the recovery of salt components, we focused on the application of these modules to membrane distillation for the separation of trace components such as salt in seawater and rare-earth elements in water resources, taking advantage of the excellent hydrophobicity of PTFE. This paper reports on the development of a PTFE hollow fiber membrane with superior water pressure resistance and gas permeability, both of which are critical for membrane distillation.

キーワード：PTFE、多孔質膜、中空糸膜、膜蒸留、水処理

1. 緒言

住友電工は、フッ素樹脂ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の延伸加工による多孔質化技術を世界に先駆けて開発し、多孔質材料「ポアフロン」として供給してきた⁽¹⁾。2000年代初頭には、中空糸膜状のポアフロンを用いた水処理膜モジュールを開発し、PTFEの耐薬品性、高強度を強みに日本国内のみならず、アジア、北米など様々な地域で、上下水処理用途や産業排水処理用途に納入してきた⁽²⁾。

一方で近年は、海水淡水化や水資源中のレアアース回収といった塩成分の分離ニーズが増加しているが、ポアフロンと従来の膜ろ過による水処理技術の組み合わせでは対応できていなかった。そこでPTFEの有する疎水性 (低表面張力) を活かし、かつ塩成分を分離できる膜蒸留法に着目した。膜蒸留法では多孔質膜が原水で濡れてしまうと分離機能を喪失するため、高い耐水圧^{*1}が要求される。今回は耐水圧と気体透過性を両立し、高い塩成分分離性能のPTFE中空糸膜を開発したので報告する。

2. 膜蒸留法

従来の膜ろ過による水処理と膜蒸留法との方式の違いを図1に示す⁽³⁾。従来水処理では、独自の親水化処理を施したポアフロンの微細孔がフィルター的作用を果たし、固形物は通さず、水だけを通すので、きれいにろ過された処理

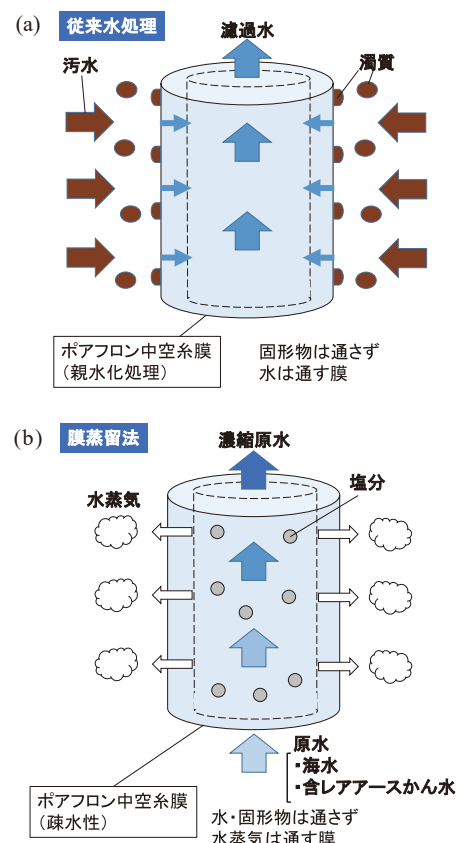


図1 (a) 従来の膜ろ過による水処理、と (b) 膜蒸留法

水が得られる。これに対し、膜蒸留法は疎水性のポアフロ
ンが水・固形物は通さず水蒸気だけを通すため、例えば海
水中の塩成分のような溶質を分離できる。

塩成分の分離技術として、膜蒸留法の他に蒸発法^{*2}や逆
浸透膜による濾過法^{*3}があり、それぞれの特徴を表1に示
す。膜蒸留法はこれらの技術と比較して、多孔質膜を介し
ているため水質に優れる、高温高圧といった高エネルギー
を必要とせず100℃以下の低温で水蒸気を作製できる、省
スペースで機能する、といったメリットがある^{(4),(5)}。

表1 各分離方式の特徴

	蒸発法	逆浸透膜濾過法	膜蒸留法
水質	△	○	○
エネルギー効率	△	○	◎
設備サイズ	△	○	○

膜蒸留法における水蒸気透過の主な駆動力は、加熱原水
側と冷却側の飽和水蒸気圧差^{*4}である。水蒸気の回収方式
によって膜蒸留法はいくつかに分類でき⁽⁶⁾、代表的な3方
式を図2に、それらの長所短所を表2に示す。当社は、加
熱した原水から水蒸気が生じ、膜を透過した水蒸気を真
空引きで回収する、真空膜蒸留法 (Vacuum Membrane
Distillation法 : VMD法) を用いて評価している。VMD法
は原水側と冷却側が直接接触しないため熱損失が少なく、
また真空引きにより水蒸気回収効率に優れる、という特長
があるが、膜に高い耐水圧が要求される。

表2 各膜蒸留方式の長所短所

	直接接触膜蒸留法	エアギャップ 膜蒸留法	真空膜蒸留法
長所	シンプルな機構 水蒸気移動抵抗小	熱損失小	熱損失小 水蒸気移動抵抗小
短所	熱損失大	水蒸気移動抵抗大	要求膜耐水圧大

膜蒸留法はこれまでに多くの研究がなされており、ポ
リプロピレン (PP) やポリフッ化ビニリデン (PVDF) と
いった材料の適用が検討されてきたが⁽⁷⁾、膜蒸留法で要求
される疎水性に課題があり、商用で活用されている膜蒸留
法向けの多孔質膜はほとんどない。ポアフロンの材料であ
る PTFE は表面自由エネルギーが非常に低く、一般的な樹
脂材料の中では最も高い疎水性を有するため、膜蒸留法へ
の適応性が高いと考え、膜蒸留法に適したポアフロ中空
糸膜の開発に着手した。

3. 膜蒸留法に適した中空糸膜の開発

3-1 中空糸膜の仕様

VMD法では、中空糸膜に高い耐水圧が要求され、膜の
耐水圧が低いと原水成分で膜が濡れてしまい、原水が冷却
側に漏れ出すことで膜を介して原水のパスラインが形成さ
れ、溶質分離機能を喪失してしまう。VMD法の運転時、
膜の加熱原水側には原水循環ポンプによる加圧が、冷却側
には水蒸気回収のための真空ポンプによる減圧がかかる。
これらを考慮して、中空糸膜として耐水圧150kPa以上を
満たせば原水によるパスラインが形成されることなく、実
使用に耐えられると考えた。本開発では、中空糸膜の内外
径設計、およびモジュールへの中空糸膜充填設計、により
耐水圧150kPa以上を満たしつつ、高い気体透過性が得ら
れる PTFE 多孔質中空糸膜および中空糸膜モジュールにつ
いて検討した。

3-2 中空糸膜製造技術開発

PTFE 中空糸膜の製造プロセスについて図3に示す。PTFE
樹脂粉末と成形助剤を混合後、均一になるように攪拌する。
あらかじめ円筒状に圧縮成型した予備成形体を作り、押出
用のシリンダーに充填し、ピストンで中空糸状に押出す。

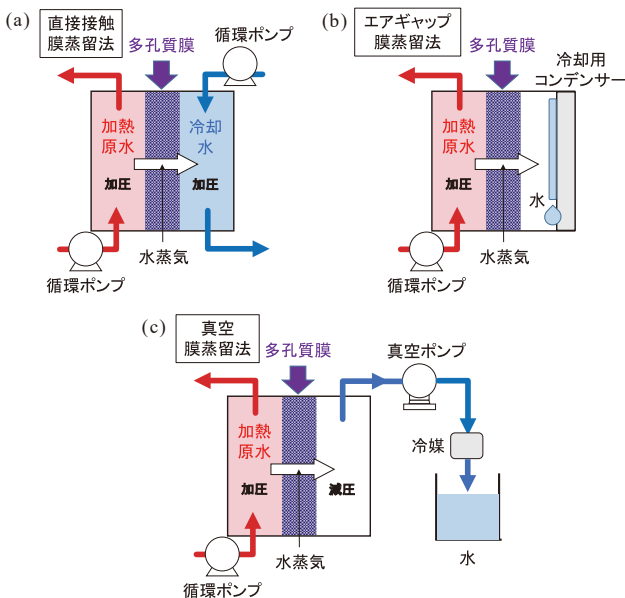


図2 (a) 直接接触膜蒸留法、(b) エアギャップ膜蒸留法、
および (c) 真空膜蒸留法

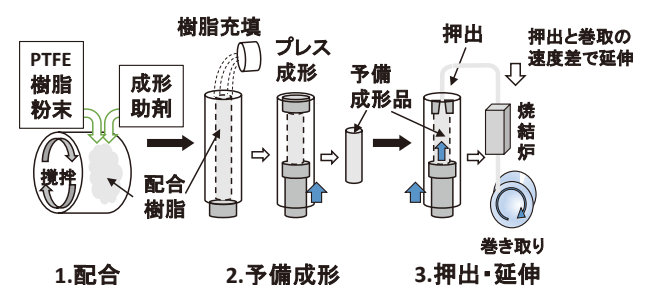


図3 PTFE 中空糸膜製造プロセス

中空糸状の押出品は延伸過程で多孔質化し焼結され中空糸膜となる。

開発の膜蒸留法向け中空糸膜の内外径についての検討結果を、親水化処理を施していない従来水処理膜と比較して表3に示す。開発中空糸膜はいずれも耐水圧150kPa以上を満たした。

表3 膜蒸留法向け中空糸膜の特性

	水処理用従来中空糸膜	膜蒸留法用開発中空糸膜A	膜蒸留法用開発中空糸膜B	膜蒸留法用開発中空糸膜C
外径 [mm]	2.3	1.4	1.6	2.2
内径 [mm]	1.1	1.0	1.0	1.5
肉厚 [mm]	0.6	0.2	0.3	0.35
空隙率 [%]	80	40	53	52
耐水圧 [kPa]	30	240	200	200

従来中空糸膜と開発中空糸膜Bの断面SEM画像を写真1に示す。従来中空糸膜と比べると、開発中空糸膜Bは樹脂の繊維長が短くなり、孔径を小さくすることができたため耐水圧を大幅に向上することができた。

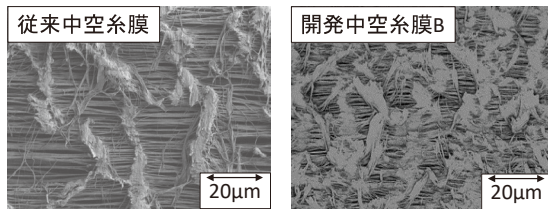


写真1 膜蒸留法向け中空糸膜の断面SEM画像

膜蒸留法での実験評価用モジュール外観を写真2に示す。内径φ22mmの筒に有効膜長200mmの中空糸膜同士が互いに接触しないように配列し、熱硬化性樹脂で両端を固定して作製した。



写真2 膜蒸留法実験評価用モジュール

表4に、原水温度75℃、膜間差圧^{*5}115kPaでのモジュールの膜蒸留法評価結果を示す。水流量は、回収した水蒸気

を冷却し得られた水の量を内側膜面積で規格化した値とした。3種のモジュールで比較評価した結果、開発中空糸膜Bモジュールで最も高い水流量が得られた。

表4 膜蒸留法向け中空糸膜モジュールの水流量

	開発中空糸膜Aモジュール	開発中空糸膜Bモジュール	開発中空糸膜Cモジュール
実験評価用モジュール断面画像			
膜本数 [本]	82	66	39
充填率 [%]	33	35	39
内側膜面積 [cm ²]	1030	829	735
水流量 [L/(m ² ・h)]	8	16	13

3-3 模擬海水での膜蒸留法検討

開発中空糸膜Bモジュールを用いて、塩分濃度3.5%の市販模擬海水での膜蒸留法を検討した。原水温度75℃、膜間差圧115kPaでの運転結果を図4に示す。塩分の除去率は、回収した水蒸気から生成した水の導電率測定により算出した。原理検証の運転で塩分除去率は99%以上と高い値が得られた。水流量は平均17L/(m²・h) が得られた。

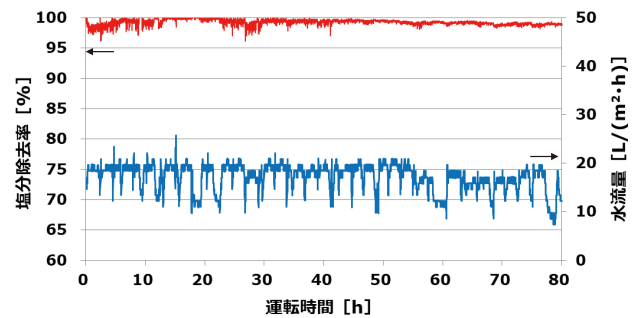


図4 模擬海水の膜蒸留法運転時の除去率および水流量

4. 結 言

塩成分の回収ニーズの増加に対して、PTFEの疎水性を活かして、膜蒸留法に適した多孔質のPTFE中空糸膜を開発した。耐水圧と気体透過性を両立した中空糸膜を充填したモジュールは、模擬海水を膜蒸留法で運転すると、水流量17L/(m²・h) が得られ、塩分除去率は99%以上を達成した。

今後は海水の淡水化やレアアースの回収といった幅広い分野での活用が期待される。

用語集

※1 耐水圧

多孔質膜への水の濡れ性能を示す値。この圧力を超えると、水が多孔質膜の孔を透過する。

※2 蒸発法

膜を介さず、原水を加熱し水蒸気を冷却して水を得る方法。

※3 逆浸透膜による濾過法

ナノメートルサイズの孔の多孔質膜で、濃縮原水側と希薄液側を仕切り、濃縮原水側から浸透圧を超える圧力をかけると、孔を水だけが透過し希薄液側に流れる。

※4 飽和水蒸気圧

水蒸気が飽和状態の空気全圧のうち水蒸気がしめる圧力。

※5 膜間差圧

膜内側にかかる原水循環のための加圧と、膜外側にかかる水蒸気真空引きのための減圧を足し合わせた総圧。

・ポアフロンは住友電気工業(株)の登録商標です。

執筆者

宮田 大輝* : エネルギー・電子材料研究所 主査



矢萩 聡 : エネルギー・電子材料研究所 主席



福永 篤史 : エネルギー・電子材料研究所
グループ長
博士 (エネルギー科学)



鈴木 悠太 : 水処理事業開発部



石躍 新 : 水処理事業開発部 グループ長



河邊 真介 : 水処理事業開発部 グループ長



* 主執筆者

参考文献

- (1) 当社HP、URL <http://www.sei-sfp.co.jp/poreflon/about/>
- (2) 住友電気工業(株)、住友電工グループ・未来構築マガジンid、vol.04 (2018)
- (3) 住友電気工業(株)、住友電工グループ・未来構築マガジンid、vol.15 (2021)
- (4) 谷口雅英、「RO膜を使った海水淡水化技術の現状と今後の展望」、Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 63, pp214-220 (2009)
- (5) R. Schwantes, K. Chavan, D. Winter, C. Felsmann, J. Pfafferott, Techno-economic comparison of membrane distillation and MVC in a zero liquid discharge application, Desalination 428, pp. 50-68 (2018)
- (6) A. Alkhdhiri, N. Darwish, and N. Hilal, Membrane distillation: A comprehensive review, Desalination 287, pp. 2-18 (2012)
- (7) Global & Regional Membrane Distillation Market, Credible Markets. Ltd. pp.48, 57 (2022)