



膜分離水処理技術を支える ポリウレタン樹脂

廣瀬 成相 ひろせ まさはる

樹脂材料研究所 ウレタン研究グループ

森林など緑に囲まれた日本の国土は、山紫水明「山は紫にかすみ、川は澄み切っている」と表現され、きれいで清純な空気と水は、自然の恵みの代表として豊かさの象徴でもあった。あらゆる生命の源である水は、人の生活においても生活用水、農業用水、工業用水として使われてきた。太陽エネルギーで暖められた海水は、水蒸気として雲になり、雨となって陸地に戻り、淡水として私たちの生活だけでなく自然への恵みとなる。水は、循環する大切な資源である。

しかし、地球規模での視点からは、世界は深刻な水不足の問題を抱えている。地球上の水は、約14億km³で、97.5%が海水で、残り2.5%の淡水は、南極や氷河、地下水、永久凍結層、地表および大気中にある(図1)。

人が使用できるのは、淡水の1%以下であり、家庭用の一般的な200ℓのユニットバスを地球全体の水にたとえると、人が使える水の量は、約50cc程度すなわち、コップ1/4でしかない。

2000年時点の世界の水需要量は、約4,000km³/年であるのに対して、2050年にはそれよりも約3割増の約5,200km³/年まで増加すると見込まれている。さらにこのような量的な不足に加え、気象条件や蒸発量は、地域により著しく異なり、地域的不均衡は現実の大きな問題である。トイレの汚水処理などの不適切な衛生状態の地域の人口は約24億人とされ、毎年1千万人が不衛生な水によって

死亡している。国連のミレニアム開発目標では、安全な飲料水とトイレなど衛生設備を利用できない人の割合を2015年までに半減させることを掲げている。

本稿では膜分離による水処理技術を説明し、現在注目されている中空糸膜モジュールと当社のウレタン技術を活かした低溶出でかつ安全性、耐久性に優れた2液ポリウレタン樹脂について述べる。

1. 世界をリードする上水技術

水使用量は、生活水準・文化のバロメータといわれてきた。水の豊かな日本においては、水の安全性や水に対する危機意識は低いと言われている。使用した水の回収・再利用などの水利用・水循環の高度化は、持続可能な社会を成立させるためには必要条件である。また、土地、食料、生態系、エネルギーなどとも密接に関連している水は、それらとの調和が不可欠である。

日本における水の処理方法は、緩速ろ過法や凝集沈殿、急速ろ過法、生物・活性炭処理など、さまざまな上水処理技術を組み合わせて上水をつくってきた。浄水場で処理された上水は水道で、家庭や店舗、学校などに供給される。特に病院や研究機関などでは上水にさらに処理を施し、無菌水や精製水として利用する。工場では、河川水や地下水を工業用水として利用している。

地球上の水の量 約13.86億km³

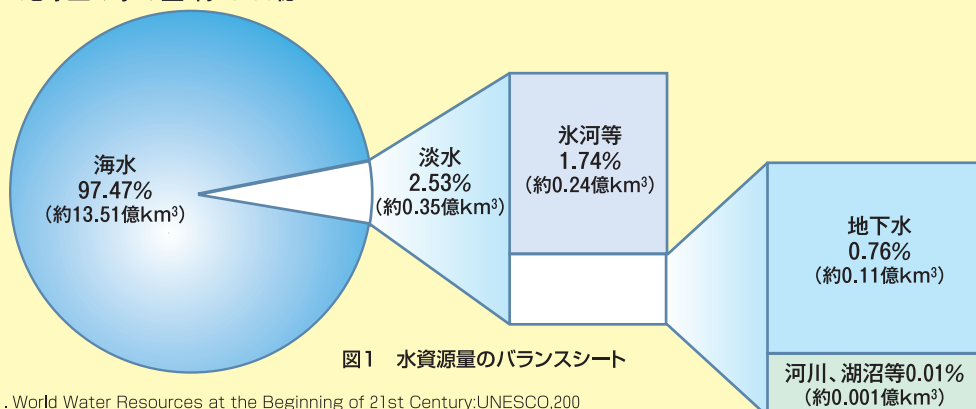


図1 水資源量のバランスシート

注: 1. World Water Resources at the Beginning of 21st Century; UNESCO, 200

2. 南極大陸の地下水は含まれていない。

(出典) 国土交通省 土地・水資源局水資源部「平成19年版日本の水資源」

これらの水処理には、膜利用水処理技術が使われている。たとえば、浄水場では精密ろ過 (MF) 膜または限外ろ過 (UF) 膜が、半導体製造、医療用水、研究用純水には逆浸透 (RO) 膜、ナノろ過 (NF) 膜、海水の淡水化には逆浸透 (RO) 膜が使用されている。膜分離法は、相変化や化学変化を伴わないため、他の分離法に比べて省エネルギーでかつ有害な副生成物を生じないという特長があり、環境にやさしい分離技術で、近年水道分野を中心に上水用中空糸膜が普及している (図2)。

なかでも、海水の淡水化での膜処理技術は、日本の技術力が世界をリードしており、約6割の市場シェアを有している。特に、技術的に高度とされ、エネルギー効率に優れている逆浸透 (RO) 膜技術では、日本企業が世界市場の約7割のシェアを占めている。

さらに膜の形状から、平膜型、中空糸型、管状型、モノリス型の4種類に分けられる。管状型と中空糸型は、同じストロー状であるが、管状型の内径が1cm程度に対し、中空糸型は1mm以下と細く、糸状であり、膜の集積度、容積効率が非常に高いことが特長である。

2. 上水用中空糸膜の物性

上水用膜設備には、2010年厚生労働省により「水道施設の技術的基準を定める省令 (設備基準)」の一部を改正する省令 (平成22年厚生労働省令第18号) および「資機材等の材質に関する試験」の一部を改正する件 (平成12年厚生省告示第45号) などの水道法により規格化されている。

上水用膜としての使用には、細菌除去性能、通水能力、耐圧性などが必要となる。直接飲料となる家庭用では、低溶出性が重要視され、浄水場や大規模工場などの工業用途では、数年単位の耐久性が求められるなど、用途ごとに優先される性能は異なる。また、普及には費用面の課題もあり設備費用と維持管理費用の双方からのコストダウンが求められる。特に今後普及が見込まれる大型設備では、水圧を利用して物理的に膜表面の付着物を除去する物理洗浄と化学的に付着物を分解除去する薬品洗浄が用いられ、長期間使用できることが必要となる。

これらは、上水用膜だけでなくモジュール全体を構成する部材にも低溶出性、耐薬品性、耐久性の向上が求め

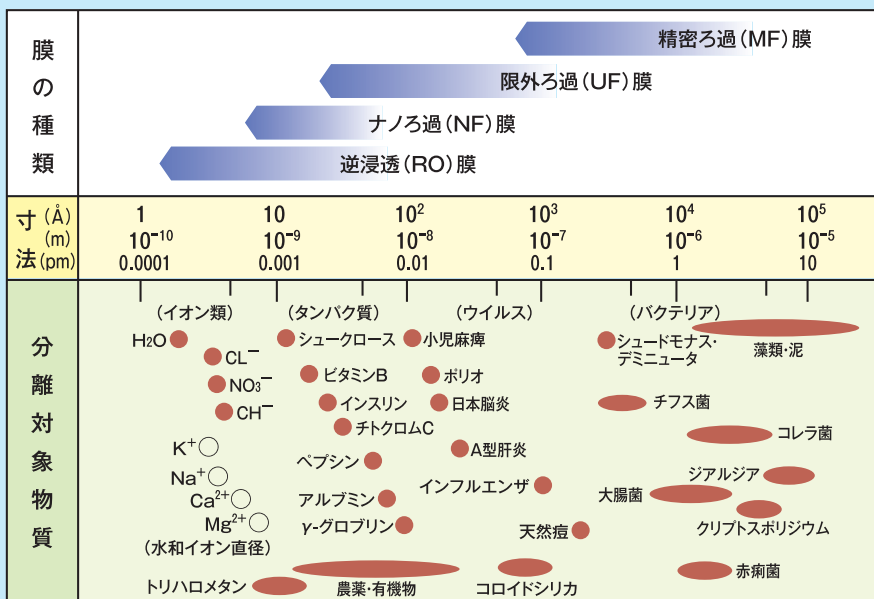


図2 分離膜の種類と分離対象物質

られる。中空糸膜同士を束ねて膜モジュール外筒に接着し、密封性を保持する接着剤についても同様であり、膜モジュール全体の機能を保持する重要な部材のひとつである(図3)。

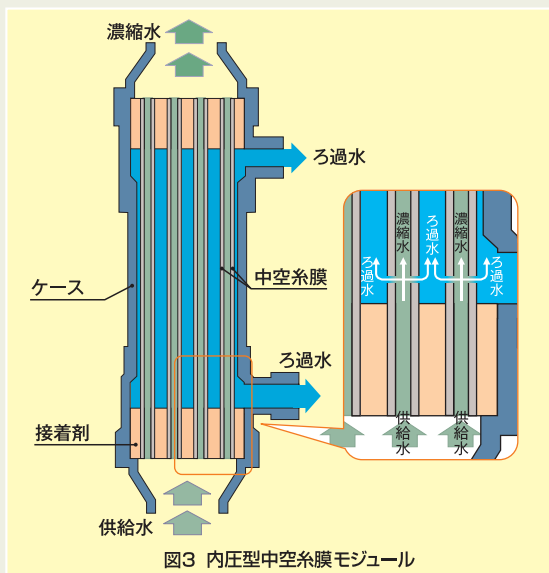


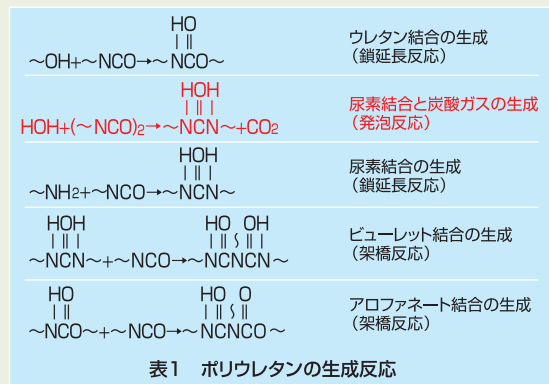
図3 内圧型中空糸膜モジュール

また中空糸膜モジュール製造にあたり、接着剤の注型時に必要な流動性の向上や常温硬化などは、生産性を上げるためには必要な性能である。

3. 2液型ポリウレタンとは

膜モジュールに使用される接着剤は、近年ではエポキシ樹脂よりポリウレタン樹脂が目立っている。

ポリウレタン樹脂とは、ポリオールとポリイソシアネートとの反応によって得られる、分子内にウレタン結合を有する高分子化合物の総称である(表1)。



2液型ポリウレタン樹脂は、ポリウレタン樹脂の最も一般的な形態で、水酸基を有するポリオール成分とイソシアネート基を有するポリイソシアネート成分からなる。この2成分の選択と組み合わせにより、粘度や硬度などの性能が制御できる。

具体的には、2液型ポリウレタン樹脂は注型時に必要な流動性や、反応後の硬化するまでの可使用時間の調整が可能で、製造時の取り扱いが容易である。

加えて、柔らかいものから硬いものまでの樹脂硬化物の硬度調整が可能である。ポリオール成分内のソフトセグメントを選ぶことで、可とう性や屈曲性に優れる。

またポリウレタン結合、尿素結合など極性の高い結合を有するため、モジュール外筒に用いられる種々のプラスチック材料に対して良好な接着性を発現する。

2液型ポリウレタン樹脂をモジュールへ注型する際には、専用の注型設備を用いて2液を混合する方法が一般的となっている。

4. 接着剤としてのポリウレタン材料

1) 硬化物から水への溶出試験

接着剤としての評価・検討には、まずは初期試験として、硬化物試験片を水中浸漬後の全炭素量(TC)を測定した(図4)。

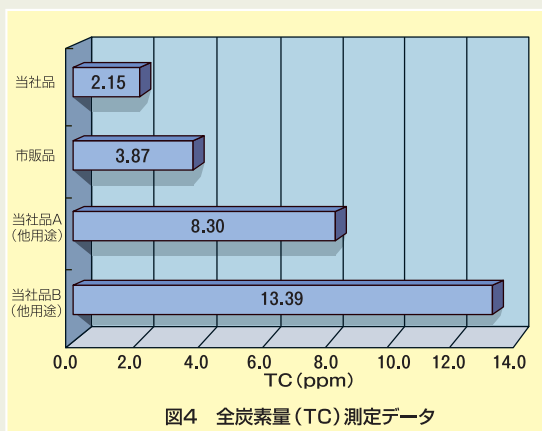


図4 全炭素量(TC)測定データ

純水への溶出物の測定方法としては、硬化物試験片をその重量の10倍の純水に浸し、水温100℃で16時間煮沸処理後、浸漬した水のTCを測定した。

試験結果としては、市販品、当社品(他用途)と比べて低い値を得た。

2) 外部専門機関での評価

次に外部専門機関で、食品衛生法、水道法に基づく、水への溶出試験を実施した。

まず、食品衛生法に基づく規格試験である、食品添加物等の規格基準（昭和34年厚生省告示第370号）に基づいて、合成樹脂製の器具または容器包装の一般規格試験を行った。また、水道法に基づく水質基準の判定基準値の試験（平成12年厚生省告示第45号）を実施した。

これらの試験において、測定値が示すとおり「食品衛生法に基づく規格」と「水質基準」の判定基準値以下であった（表2）（表3）。

項目		試験結果
材質試験	鉛	昭和34年厚生省告示第370号に適合する
	カドミウム	昭和34年厚生省告示第370号に適合する
溶出試験	重金属	昭和34年厚生省告示第370号に適合する
	過マンガン酸カリウム消費量	昭和34年厚生省告示第370号に適合する

試験方法：昭和34年厚生省告示第370号、一部改正 平成22年厚生労働省告示第336号
「食品、添加物等の規格基準」合成樹脂製の器具又は容器包装の一般規格

表2 浸出液分析結果1

項目	分析結果(ppm)	判定基準値*(ppm)
非イオン界面活性剤	< 0.005	0.005以下
有機物 (TOC)	< 0.5	0.5以下
ホルムアルデヒド	< 0.008	0.008以下
アミン類	< 0.01	0.01以下

試験方法：平成12年厚生省告示第45号、一部改正 平成22年厚生労働省告示第50号
「資機材等の材質に関する試験」

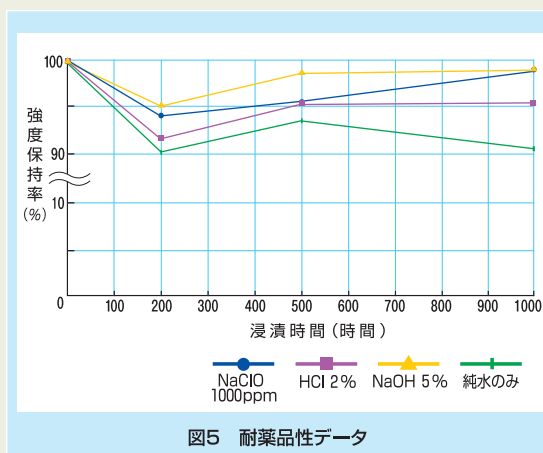
*：平成12年厚生省令第15号、最終改正 平成22年厚生労働省令第18号
「水道施設の技術的基準を定める省令別表第二」

表3 浸出液分析結果2（一部抜粋）

3) 耐薬品性試験

網目状構造を特長とするポリウレタン樹脂を試験体とした。工業用中空糸膜モジュールを長期継続使用するには、薬品による膜の洗浄が行われるため、ポリウレタン樹脂の耐薬品性について試験を行った。試験方法としては、試験体（10cm×0.5cm×0.1cm）を液温40℃に調整された次亜塩素酸ナトリウム水溶液、塩酸水溶液、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した。比較対象として純水を用いた。試験体の浸漬後、23℃×24時間放冷した後、引っ張り強度を測定した。

試験での浸漬温度は、膜モジュールの実用気温が最大40℃と仮定し設定した。浸漬時間は、年間10回で各10時間洗浄を10年間繰り返すことと仮定し1000時間と設定した。この試験において、引っ張り強度の保持率は90%以上であり、良好な結果が得られた（図5）。



5.おわりに

ポリウレタン樹脂の持つ特長と当社が検討した低溶出、耐薬品性技術を生かすことで、上水用中空糸膜モジュールに用いる接着剤として好適な結果が得られた。今後、同用途は、水資源の少ない中東地域などでの海水淡水化技術や排水を再利用する地球環境保全循環型技術、省資源型環境負荷低減化に向けて検討を進める考えである。

本用途を通じて、水問題の解決、環境保護・保全省資源化に一層寄与できる機会が増えることを期待している。

参考文献

- 1) 膜分離技術と水処理市場の新動向 (株)大阪ケミカル・マーケティング・センター
- 2) 浄水膜 浄水膜編集委員会 編 技報堂出版(株)
- 3) 水資源政策研究会報告書 平成20年7月経済産業省
- 4) ポリウレタン樹脂ハンドブック 岩田敬治 編 日刊工業新聞社