# ダブルパス RO システム「Î P L P I

# Double Pass RO System "II PLP"



The unique technology of water-purification using a double-pass reverse osmosis unit was introduced from Arrowhead Industrial Water Inc., U.S.A.

After the laboratory test operation, the first IIPLP assembled domestically has been delivered to a customer.

The operation result, including a study comparing the II PLP with conventional ion exchangers, is well satisfied to show that the II PLP could, from the fact that it eliminates silica, bacteria, TOC and particles, surpass the ion exchangers which has been a mere demineralizer.

### まえがき

当社は、米国のアローヘッド社より逆浸透膜2段処理による構造が極めて簡単な純水製造装置(『PLPと称す。)を技術導入した。諸条件における運転結果をテストプラントで確認した後、国産1号機を納入しその運転を開始した。本稿では、それらの運転結果を報告すると同時に、純水製造装置として従来からよく用いられているイオン交換装置や、脱ガス塔を用いた逆浸透装置との比較・検討を行った。

その結果 **『PLP**は適切な領域において従来の純水装置 より低コストで良質な純水を得ることが確認された。

### IPLPの概要

装置の説明・特長については,既に報告 $^{1)}$  しているが,概要を次に述べる。

一般に,逆浸透膜法(RO法)は比較的高塩濃度水の脱塩に対し優れた能力を備えているが,低塩濃度水に対しては,溶存する  $CO_2$  や膜荷電の影響により充分な脱塩率を得ることができない。従ってROによる水処理は,処理水の電気伝導度として  $2\sim10~\mu\text{S/cm}$  (比抵抗  $0.1\sim0.5~\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ )が限度とされていた。

これに対し、低圧合成膜 2 段から成る  $\mathbb{I}$  PL P は、前段 R O 透過水に対し、ごく微量のアルカリ剤を添加することにより溶存  $CO_2$  を  $HCO_3$ -、 $CO_3$ -- にイオン化し、これを

Feed water TOC SiO<sub>2</sub> Product SiO<sub>2</sub> Particulate Bacteria Second-pass RO Alkali Second-pass RO

第1図 IPLPの概念図 Fig. 1 Ideal flow on II PLP

後段ROで完全に排除するという  $\P$ PLP特有のプロセスにより良質の透過水を得ることを可能にした。  $\P$ PLPの透過水は電気伝導度が $0.2\sim1~\mu$ S/cm(比抵抗 $1\sim5~M_{\Omega}$ ·cm)である。同時に,RO膜を2度透過することにより,従来の純水製造プロセスでは除去しにくい $\Pi$ OC・シリカ・微粒子・バクテリアをほぼ完全に排除することが可能となった。この方法は米国において既に特許が成立し,日本特許も申請中である。

**第1図**, **第1表**にそれぞれ, **▮** P L P の概念図および標準仕様を示す。

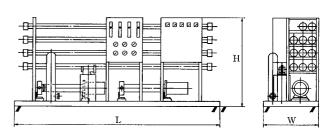
#### 2. テストプラントによる運転結果

### 2. 1 装置概要

第2図にテストプラントのフローシートを示す。この装置は、**『PLP**と,脱ガス塔を用いた2段RO処理との性能比較ができるように途中に脱ガス塔が設けられている。

第 1 表 標準仕様一覧表 **Table 1** Standard specification

36.33	Capacity m³/h	Dimensions			
Model		W mm	L mm	H mm	
IPLP-05	0. 5	800	3 000	1 500	
IPLP-1	1	800	3 500	1 600	
IPLP-2	2	1 200	3 500	1 700	
<b>I</b> P L P−3	3	1 200	3 500	2 000	
IPLP-4	4	1 200	4 500	2 000	
IPLP-5	5	1 200	4 500	2 300	
IPLP-6	6	1 200	4 500	2 300	
<b>I</b> P L P−8	8	1 400	5 000	2 500	
IPLP-10	10	1 600	5 000	2 500	
<b>I</b> P L P−15	15	1 800	5 000	2 500	
<b>I</b> P L P−20	20	1 800	5 000	2 800	
<b>I</b> P L P−50	50	1 800	10 000	2 800	



装置の仕様を次に示す。

能 力:純水 600 ℓ/h

R O:ポリアミド系低圧合成膜

(4インチモジュール)

脱 ガス 塔:200 mm径×1700 mm 充填高さ

送 風 量: 0.65 Nm³/min

アルカリ剤:NaOH

#### 2. 2 運転結果

実験は.

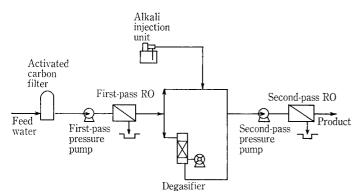
Case 1. RO→RO (NaOH 無添加)

Case 2. RO→DG→RO (NaOH 無添加, 脱ガス塔付)

Case 3. IPLP

(NaOH 添加, RO→RO)

の3条件で行った。第2表 および第3表 に運転結果を示す。各プロセスにおける処理水比抵抗は,それぞれ0.31,0.60, $2.74 M_\Omega$ ·cmであり,Case. $30 \mathbb{IPLPoNa^+}$ , $C\ell$ -の除去率はそれぞれ99.5%以上,99.9%以上であった。本結果では,アルカリ剤添加の効果が顕著であり,脱ガス塔を用いた2段RO処理システムよりも良好な処理水が得られた。



第2図 テストプラントのフローシート Fig. 2 Schematic diagram for test plant

第2表 実験装置による運転結果 Table 2 Operation results on test plant

		-		
Item Feed water		Conductivity μS/cm@25°C	Resistivity MQ•cm@25°C	
		342	0. 0029	
	Case 1 R O→R O	3. 2	0. 31	
Product	Case 2 RO→DG→RO	1. 7	0. 60	
	Case 3 IPLP	0. 36	2. 74	

第3表 実験装置による Case 3 【PLPの運転結果 Table 3 Operation result in case 3 (II PLP) on test plant

Item	Na⁺ mg/ℓ as ion	Cl- mg/ℓ as ion	
Feed water	23. 9	32. 3	
Product	0. 11	0. 0045	
Rejection rates	99. 54%	99. 99%	

# 2. 3 テスト結果の検討

後段RO入口水の $CO_2$  濃度が低い程,透過水の水質(特に比抵抗)が良くなるので,通常2段ROの中間で $CO_2$ を除去する。その方法として,

- (1) アルカリ剤添加による CO<sub>2</sub> のイオン化
- (2) 脱ガス塔による CO<sub>2</sub> の除去

などが考えられる。(1)のアルカル剤添加の場合,液中の $CO_2$  は次のとおり解離する。

$$CO_2+NaOH \rightarrow Na^++HCO_3^-$$
  
 $Na^++HCO_3^-+NaOH \rightarrow 2Na^++CO_3^{--}+H_2O$ 

アルカリ添加後の pH により  $CO_2$  濃度は変化し、pH が 8.3 以上になると  $CO_2$  はほぼ完全にイオン化する。前段 R O 透過水に対して pH 8.3 以上とするための NaOH 添加量は, $5 \, \text{mg/\ell}$  以下である。イオン化した  $HCO_3$ -,  $CO_3$ -の大部分が後段 R O により除去される。

(2)の脱ガス塔による  $CO_2$  除去の場合,気液接触の制約から, $CO_2$ を完全に除去することが難しいため,(1)に比較して処理水水質が低いものと考えられる。

### 3. 1号機による運転結果

M社納入の『PLP1号機が,1988年12月に運転を開始し順調に稼動している。次にその結果を報告する。

#### 3. 1 装置概要

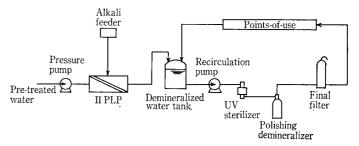
M社に納入した $\mathbf{IPLP}$ は,第 $\mathbf{3}$ 図のフローシートに示すように,超純水製造設備の一次純水装置として組込まれている。 $\mathbf{IPLP}$ の能力は,純水製造量で $\mathbf{9}$   $\mathbf{m}^3$ / $\mathbf{h}$  である。

#### 3. 2 運転結果

第4表にアルカリ剤添加後のpHが8.6における  $\mathbb{I}$  PLPの入口および出口の水質を,第4図に後段 ROの入口におけるアルカリ剤添加後のpHと純水比抵抗,TOC除去率の関係をそれぞれ示す。比抵抗は pH8.6 近辺において最大となった。これは,次のように考えられる。

- (1) pH 8.6 以下のとき
- 2.3 に記したとおり、pH が高いほど  $CO_2$  濃度が低くなるため、処理水比抵抗が大きくなる。
- (2) pH 8.6 以上のとき

CO<sub>2</sub> 濃度はほとんどゼロであるが、pH が高いほどアルカリ剤の添加量が多く、処理水中にOH



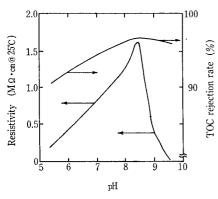
第3図 1号機フローシート

Fig. 3 Schematic diagram for the first commercial IIPLP plant

#### 第 4 表 1号機による運転結果

Table 4 Operation results on the first commercial II PLP plant

Item	Units	II PLP inlet	II PLP outlet	Rejection rates
Conductivity	μS/cm @25°C	112	0. 617	
Resistivity	MΩ•cm @25°C	0. 00893	1. 62	
TOC	μg/ <b>ℓ</b>	1 570	54. 4	96. 5%
SiO <sub>2</sub>	μ <b>g/l</b>	6 200	5以下	99. 9%以上



第4図 アルカリ剤注入後の pHと純水比抵抗。TOC除去率 Fig. 4 Dependency of resistivity and TOC rejection of product water for the changes of pH.

アルカリ度が出てくるために比抵抗値は低下する。

また、アルカリ剤添加後の pH が高いほどTOC除去率が高い。 この現象は十分には 把握できないが、 1段目 RO を通過したごく微量 の 低分子有機酸などが、NaOH添加により解離して除去されているとも考えられる。

# 4. イオン交換装置との比較

ボイラー給水や超純水一次処理水を製造する脱塩技術と してはイオン交換法や逆浸透膜法が一般的である。他に電 気透析法や蒸留法もあるが,電気透析は処理水水質が低く, また蒸留法は経済性に問題があって一般的でない。

TDSが 数百 mg/ℓ 以下の低塩濃度水に対する 脱塩技術として、イオン交換装置が多く用いられている。イオン交換装置のプロセスの決定に際しては、設備費、運転管理費、操作性、設置場所などの諸条件を考慮に入れて単位操作を選定している。一方、逆浸透膜は高塩濃度の原水に対してイオン交換樹脂に対する負荷を低減するための前処理としてのみ使用されてきた。

イオン交換法は長年実用に供されている技術であり,製造技術や運転操作技術も高い水準にある。またシリカも含めた各種イオンの除去率も優れている。

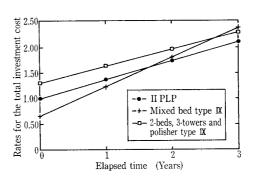
しかし一方では、樹脂の再生用として危険性のある薬品 (HCl, NaOH など)を多量に必要とし、それらの薬品貯 槽の管理、運搬・搬入、再生状況の管理が必要である。また、再生排液の処理が必要であり、更に、これらの操作を自動化することにより、周辺装置・計装設備がイオン交換装置本体のコストに匹敵する場合もある。またイオン交換装置はイオン交換樹脂の再生工程を必要とするためにそれ自体バッチ・プロセスであり、連続プロセスに比較して運

第 5 表 『PLPとイオン交換装置の経済比較

**Table 5** Economics on II PLP and conventional type ion-exchangers

Design base		
Capacity		20 m <sup>3</sup> /h as product
Quantity		240 m <sup>3</sup> /d as product
Total cation in raw water		water 150 mg/l as CaCO <sub>3</sub>
Quality in pro	duct	-
Resistivity more than 1 MΩ•cm @25 °C		
Silica		less than 20 ppb
Utility base		
Water		40 ¥/m³
Electricity		15 ¥/kWh
Chemicals	NaOH	$40  \text{\fine}/\text{kg} \text{ as } 25  \%\text{conc.}$
	HCl	30 \ Y/kg as 35 %conc.
Interest		5 %/year

miciest	o 70/ year				
Cost rates	II PLP	Mixed bed type IX	2-beds, 3-towers and polisher type IX		
Initial cost	1. 00	0. 66	1. 30		
Running cost					
Water	1.00	0. 92	0. 81		
Electricity	1.00	0.12	0. 15		
Chemicals	1.00	62. 0	18. 0		
Consumables and others	1.00	0. 34	0. 64		
Running cost total	1.00	1. 55	0.90		

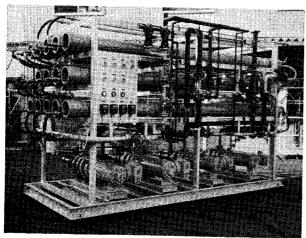


第5図 『PLPとイオン交換装置の経済比較

Fig. 5 Feasibility study on II PLP and ion-exchangers

転が複雑である。更に処理水質は再生後の時間経過により変動し易い弱点を有する。 2 床 3 塔式の一般的なイオン交換装置では通常 99 % の脱塩率が得られ、処理水のシリカ 濃度は 50 ppb 以下である。これに対して、逆浸透膜 1 段で処理すると通常の場合、脱塩率は90~95 %、シリカの除去率も、イオン交換装置より劣る。それゆえに逆浸透膜法はこれまで、イオン交換装置の前処理として、荒取りの役目で使われてきた。

しかし、TFC (Thin Film Composite) 膜の開発により、逆浸透 2 段処理でイオン交換樹脂法には見られない特長を有する脱塩処理が可能になった。TFC膜はポリエステル製の不織布を支持層とし、その上に微細孔をもつポリサルフォン製の中間層を配し、更にその上に、ポリアミド系超薄膜の活性層をもつ 3 層から形成されている。この構造的特長により、RO膜を透過するのに必要とされる圧力を滅じることができるばかりでなく、従来のセルロース膜に比し、第4表に示したように透過水のシリカは10 ppb以下にまで低下した例もありシリカの除去率が高い。



写 真 1 【PLP 2号機 (電子工業向)

Photo. 1 The second II PLP installation for electronics industry

第5表に、『PLPとイオン交換装置の経済比較結果の一例を示す。イオン交換装置は、混床型と2床3塔型(ポリシャー付)の2とおりで試算した。その結果、設備費では混床型が最安価であり、以下『PLP,2床3塔型の順になる。運転費は設備費の逆順になる。第5図に、経過年数と投下費用の関係を上記3種の装置について比較した結果を示す。運転開始後1年では、混床型が、2年後以降では、『PLPが最も経済的である。

経済比較のための設計条件および計算条件は次のとおりである。

### (1) 設計条件

設備能力 20 m³/h 純水製造量 240 m³/d

原水TC 150 mg/l as CaCO<sub>3</sub>

純水水質

比抵抗 1 MΩ·cm @25°C 以上

シリカ 20 ppb 以下

### (2) 計算条件

原水 40 円/m³ 電力 15 円/kWh

薬品 NaOH 40 円/kg (濃度25%)

HCl 30 円/kg (濃度35%)

利率 5%/年

### (3) 設備費比率計算条件

本体設備・薬注設備・排液中和設備を含める。ただし、 原水槽・純水槽は含めない。

# (4) 運転費比率計算条件

原水・電力・薬品、ROモジュール・イオン交換樹脂の交換費用、設備費の金利、運転経費を含める。

## 5. 『PLPの適用分野

# 5. 1 半導体製造用超純水装置

■PLPは、超純水装置の一次純水製造装置として用いられる。従来の再生型イオン交換装置、廃液中和装置、脱ガス装置などが不要になるため、設備がコンパクトで省スペースとなる。また連続運転方式のため、安定した処理水が得られる。水質的にも、シリカ、コロイダルシリカと共にTOC・バクテリア・微粒子の除去率が従来型1段RO法に比べて大幅に向上するため、ユース・ポイントの水質向上に役立つとともに2次純水装置の負担を軽減し、非再生ポリシャーなどの交換部品の寿命を長くする。従って、運転費が安価であり、また、薬品の使用がごく少量であるために安全面からも注目される。

# 5. 2 製薬・医薬用水製造装置

医薬用水製造法としてイオン交換法やRO法が用いられているが、水質向上のためにはこれらの組合せが必要とされている。 『PLPはイオン交換法と組合せることなくそれ自身単独で脱塩装置となり得る。イオン交換法では除去できないバクテリア、パイロゼンや微粒子も『PLPでは除去されるため、より高度な水質が得られるとともに、イオン交換法のような再生操作を必要としないため取扱も簡単である。

### 5. 3 ボイラー給水製造装置

ボイラー給水の水質としては、電気伝導度の外にシリカの低濃度化が求められている。シリカはスケーリングに直接影響を及ぼすので、純水中のシリカ濃度は厳しく規制される。従来よりボイラー給水製造装置としてイオン交換法が最も一般的であるが、シリカおよびコロイダルシリカ除去の点で IPLPの方が優れている。水質・設備費・運転費などの比較は前述のとおりである。

以上の分野への適用のほか、 **『PLP**は被電解研磨材や レンズなどの洗浄用純水製造装置としても有望視される。

### むすび

**【PLP** のテストプラント および 1号機の 運転結果から、次の知見を得た。

- (1)  $\[ \]$  PLPは,それ自身単独で脱塩装置として適用できる。その処理水として,比抵抗  $\[ \]$   $\[ \]$  北級度  $\[ \]$  10 ppb 以下が可能である。
- (2) **I** PLPは、中間にアルカリ剤を注入しない2段R O装置および脱ガス塔を用いた2段RO装置と比較 し、性能的に優れている。
- (3) **『PLP**とイオン交換装置の経済比較を行うと,一 定設計条件下では,**『PLP**の方が従来型の純水装置 よりも経済的に有利である。
- (4) **IPLPは**, 半導体・製薬・ボイラー関係など幅広い分野で脱塩技術として適用できる。

1号機に引続き,1989年3月,2号機が運転を開始した(**写真1**)。3,4号機が製作中である。

#### 〔参考文献〕

1) 宝月, 牛越「超純水製造の新技術」神鋼フアウドラー技報 1988 Vol. 32 No. 3 p. 45