

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02449

研究課題名(和文) 海水からの資源回収を目的とした逆浸透膜

研究課題名(英文) Reverse osmosis membranes for resource recovery from seawater

研究代表者

遠藤 守信 (Endo, Morinobu)

信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・特別荣誉教授

研究者番号：10021015

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：海水淡水化プラントの濃縮排水(ブライン)を利用して、そこから希少資源を回収して造水コストに還元することが有望視されている。高圧逆浸透によってブラインを原水の3倍以上に濃縮できる強靭な逆浸透(RO)膜が必要である。そこで、海水の高濃縮および有価物資源回収を目的に、高耐圧が期待されるカーボンナノチューブとポリアミドのナノ複合RO膜を用いた効率的な濃縮システムの開発を目指した。耐高圧性RO膜を用いて、超高圧(最大12MPa)下で循環濃縮実験を行った結果、ブラインを原水に用いて循環濃縮試験を行い、塩濃度は13%まで濃縮でき、例えばLiの濃縮率は、海水濃度に対して3.7倍を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海水淡水化時に排出されるブライン処理は大きな問題となっており、RO膜を用いた濃縮による資源回収は環境的視点でも社会的に意義がある。また、本研究によってCNTを複合したロバスト性ナノ複合RO膜による有価物回収の可能性を示したことは、学術的にも大変有意義である。

研究成果の概要(英文)：The use of concentrated wastewater (brine) from desalination plants to recover scarce resources from it and return them to desalination costs is promising. Robust reverse osmosis (RO) membranes capable of concentrating brine more than three times as much as raw water through high-pressure reverse osmosis are needed. Therefore, we aimed to develop an efficient concentration system using a nano-composite RO membrane of carbon nanotubes and polyamide, which is expected to have high pressure resistance, for the purpose of high concentration of seawater and recovery of valuable resources. Using the high-pressure resistant RO membrane, circulation concentration experiments were conducted under ultrahigh pressure (up to 12 MPa). As a result of circulation concentration tests using brine as raw water, the salt concentration could be concentrated up to 13%, and the concentration ratio of Li was confirmed to be 3.7. This result will also contribute to the conservation of the marine environment.

研究分野：工学

キーワード：逆浸透膜 資源回収 カーボンナノチューブ 海水淡水化

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

海水淡水化用逆浸透膜は架橋芳香族ポリアミド膜が圧倒的に主流であり、これまでに多くの科学技術が蓄積されて現在の機能、すなわち、海水(塩分濃度3.2%)の脱塩率は99.8%、透水性は $0.7\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ に到達した。この逆浸透(RO)膜を使ってモジュールが構成され脱塩プラントになり、世界の造水事業が展開されている。その造水コストは1\$/tであり、家庭レベルに換算すると、一家で使う大型冷蔵庫の年間の電気料に匹敵する。近年、価格の低下が強く要請されており、0.5\$/tのレベルとなってきた。膜機能の改善に伴う造水コストの低減はすでに限界にきており、投資資本効率や太陽光発電電源などを使った電力コスト対策が検討され、加えて耐ファウリング性や塩素耐性の向上した膜による運転コスト低減策も重要である。近年の気候変動や人口増加などの要因により世界的な水資源不足はますます顕在化してきており、造水コストの低減は喫緊の課題となっている。

かかるコスト問題を解決する別のアプローチが期待されている。RO膜による海水淡水化で発生する濃縮排水(ブライン)を使って、そこから希少資源を回収しようとするものである。有効なブライン処理も課題となっており、これによって淡水化のコスト削減に寄与でき、場合によっては主客が逆転して希少資源回収が目的となって海水淡水化はコストを要しなくなる可能性も考えられる。現状のRO膜淡水化によれば回収率45%、平均脱塩率99.6%とすると、ブライン中に含まれる金属成分等は通常の年間資源生産量に匹敵するかそれ以上と試算される。さらに、近年はアラビア海等の閉鎖系海洋で淡水化プラントや温暖化の影響で海水の塩濃度が上昇して生態系に影響が出ており、海水淡水化によるブラインを放出しない環境にやさしい次世代型淡水化技術にも繋がる。ブラインには希少資源にはLi, Mg, Mn, Sr, NaClなどが含まれており、資源的にも有望である。我が国は世界屈指の膜産業を有しているが、昨今の中国、韓国、シンガポール、台湾企業の追い上げは厳しく、これまでの優位さが後退している。それはプラント建設や運用費も含めたコスト競争が過酷になったことも一因だが、膜技術が飽和しつつあって膜科学関連のイノベーションが起きていないことも背景にある。このような状況から、海水淡水化の際に付随して発生するブラインを利用して海洋の希少資源を回収して造水コスト削減に還元し、かつ海水淡水化に伴うブラインによる海洋の環境汚染を低減できるゼロエミッションに向けた新たな概念を実現する膜科学がまさに今、必須の状況にある。

### 2. 研究の目的

逆浸透(RO)膜を用いた海水淡水化による造水コストは0.5\$/t程度に下がってきているが、依然途上国にとって大きな経済負担になり、SDGsの水問題の解決も遅れている。海水淡水化システムの低コスト化策は、RO膜による海水淡水化のブラインを利用して、そこから希少資源を回収して造水コストに還元することが有望視されている。原水の約45%がRO膜で淡水化されるので、廃液の海水に含まれる資源は約2倍の濃度に濃縮される。この際、RO膜処理(一次)の際に、高透水性RO膜が重要となり、さらに二次的に高圧逆浸透を実施して高濃度廃水を原水の3倍程度に濃縮できる強靱なRO膜が必要である。そこで、海水の高濃縮および有価物資源回収を目的に、高耐圧が期待されるカーボンナノチューブ(CNT)とポリアミド(PA)の複合膜を用いた効率的な濃縮システムの開発を目指した。なお、用いたCNT/PA複合RO膜は、CNTの複合効果によって高塩除去性、高透水性、目詰まりしにくい高耐ファウリング性に加えて、機械的強度、特に高圧下での耐コンパクション性能が優れていると予測され、市販膜と比べてより高圧下で安定して透水できると考えられる。

### 3. 研究の方法

当初の計画ではRO膜の透水試験は平膜を用いて一次(5.5MPa)、二次圧力(7~8MPa)の2段階の濃縮試験の予定だったが、濃縮実験を繰り返す中で平膜の場合は想定より回収率(原水に対する透過水の比率)が低くなるため十分に濃縮できないことが分かった。そのため、濃縮水を原水に戻して循環して透水するシステムに変更して濃縮実験を実施した(図1)。すなわち、循環濃縮用の耐高圧に優れたCNT/PA複合RO膜を用いた濃縮処理について検討した。CNT/PA複合RO膜は、高透水性に加えて優れた耐ファウ

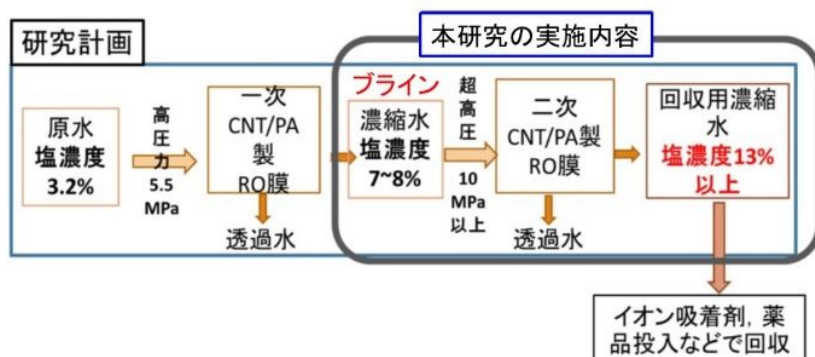


図1 研究計画(当初)と本研究の実施内容

図1) すなわち、循環濃縮用の耐高圧に優れたCNT/PA複合RO膜を用いた濃縮処理について検討した。CNT/PA複合RO膜は、高透水性に加えて優れた耐ファウ

リング性が特長であり、特に高耐圧性を有している。調製した高圧性のCNT/PA膜(平膜)を用いて、海水淡水化で用いられているクロスフローシステムに塩水をより低圧で高濃縮させる手段の方法の一つである浸透圧補助逆浸透法(OARO)(6MPa)を組み合わせ、超高压(最大12MPa)下で濃縮実験を行った(図2)。なお、福岡市の海水淡水化センターから発生している実際のブラインを使用した。その後、採水した二次濃縮水などはICP-MSで特に価値の高い有価物であるリチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)について分析し溶存金属濃度を評価した。

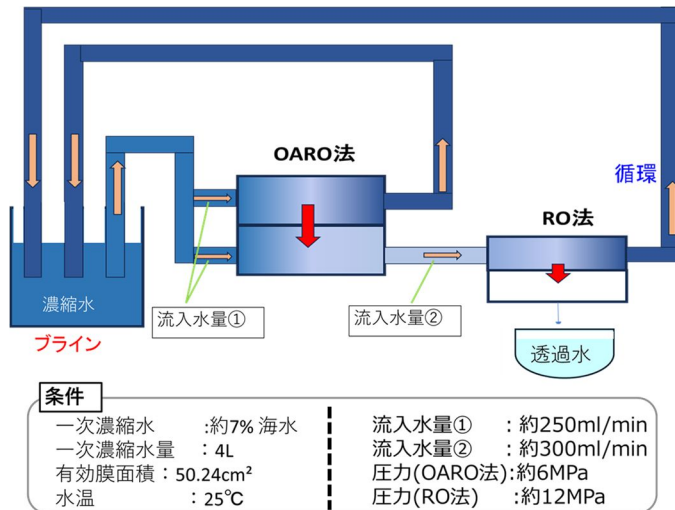


図2 本研究のCNT/PA膜を用いたクロスフローによる海水高濃縮実験システム

#### 4. 研究成果

図2に示す濃縮システムを用いて、海水淡水化プラントから発生するブラインを原水に用いて循環して約12MPaの高圧濃縮試験を行うことで、塩濃度は13%超まで濃縮できることを確認した(図3)(Sea Water:3.5%, First Brine: 7%, Second Brine: 13%)さらに、それぞれの濃縮水をICP-MSにより分析した結果、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)の濃縮率は、海水濃度に対してそれぞれ3.7倍、3.7倍、3.4倍で当初の目標の3倍以上が得られた(図4、図5、図6)。

今回特にOARO法とRO法の併用により最高圧力を減少させ、高効率で二次濃縮水と透過水が得られるシステムが構築できた。特に耐高圧性と高透水性を有するCNT/PA膜を用いることにより濃縮率(3倍以上)が実現できた。濃縮率は金属の溶存形態(水和半径や価数など)が関係し、これらの性質を利用した選択的排除性も可能であると考えられる。

今後、モジュール化した膜によるシステムの作製等により濃縮効率(透水性)の向上を図ることで、更なる省エネが期待できる。また、高塩濃度溶液中の金属イオン回収後、例えば浸透圧発電に利用することで二次濃縮水の再々利用に期待できる。

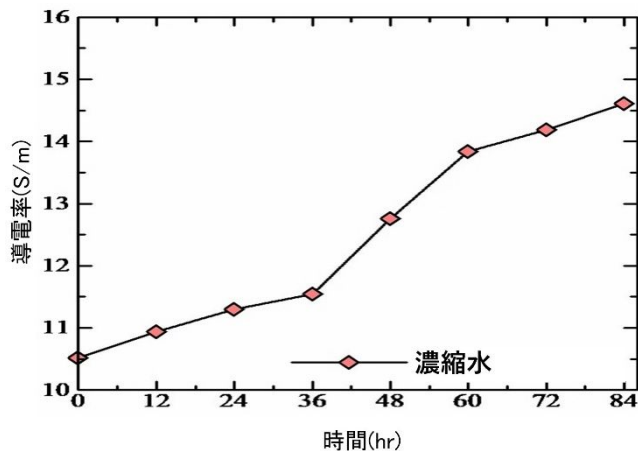


図3 CNT/PA膜を用いたクロスフローによる海水濃縮水の導電率の変化(濃縮水の導電率は10.52(S/m)から14.61(S/m)塩濃度換算すると約7%から約13%濃縮)

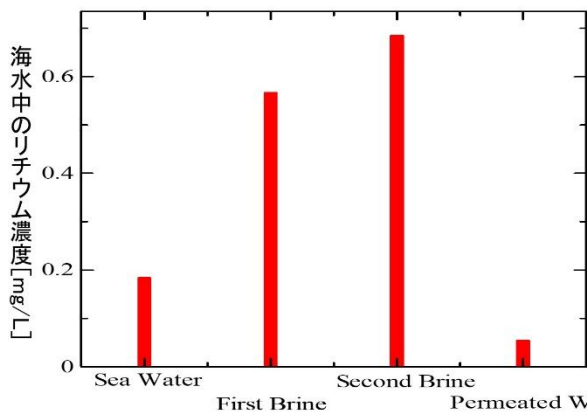


図4 各濃縮過程におけるリチウム濃度

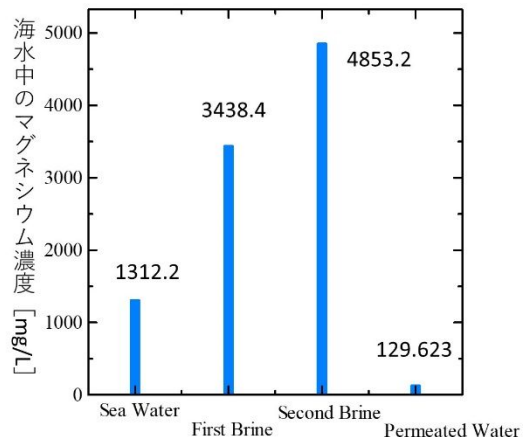


図5 各濃縮過程におけるマグネシウム濃度

本研究を通して、ロバスト性を有する CNT/PA 膜を用いることで、ブラインの更なる濃縮が可能であることを示し、当該分野の進展並びに SDGs や TNFD に貢献を果たしている。現在、海水淡水化が急速に拡大している中でブラインも大量に発生しており、そこに溶存する希少金属を回収できればブラインの有効活用と造水コストの低減が期待される。さらに海洋環境、特に中東地域において、ブラインによる海洋自然の劣化が危惧されている。各種ミネラルや NaCl など資源回収と並んで同様に大きく期待される所である。

今後、本研究で得られた研究成果を更に進化させて、CNT/PA モジュールを用いてより高濃縮、高効率なブライン濃縮システムの構築をサウジアラビア等と連携して進めていきたい。

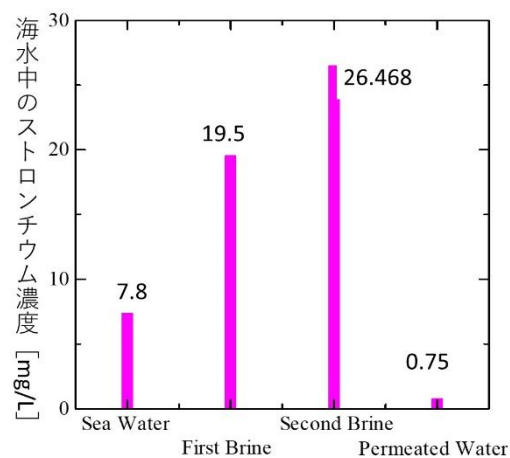


図6 各濃縮過程におけるストロンチウム濃度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Rodolfo Cruz-Silva
2. 発表標題 Quasi-2D Polyamides Reinforced with 1D Nanotubes and Nanofibers for Novel Desalination Membranes
3. 学会等名 MRS Fall Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Aaron Morelos-Gomez
2. 発表標題 Machine Learning for Polyamide Carbon Nanotube Composite Membranes
3. 学会等名 MRS Fall Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Rodolfo Cruz-Silva
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Cellulose Nanofiber Reinforced Aromatic Polyamide Membranes
3. 学会等名 2020 Virtual MRS Spring/Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Aaron Morelos Gomez
2. 発表標題 Oil Dynamic Shell Surrounding Fullerenes
3. 学会等名 MRS Fall Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Aaron Morelos Gomez
2. 発表標題 Graphene Oxide Membranes for Water Filtration
3. 学会等名 LatinXChem (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中野紘汰, 竹内健司, 前田潤, 遠藤守信
2. 発表標題 逆浸透膜による海水の高濃縮化システムの構築
3. 学会等名 日本水環境学会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	藤澤 一範  (Fujisawa Kzunori)  (00724634)	信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・准教授(特定雇用)    (13601)	
研究分担者	モレロス・ゴメス アーロン  (Morelos-Gomez Aaron)  (00793746)	信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・特任教授    (13601)	
研究分担者	手島 正吾  (Tejima Shogo)  (10502015)	信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・特任教授    (13601)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	竹内 健司 (Takeuchi Kenji)  (20504658)	信州大学・学術研究院工学系・准教授  (13601)	
研究分担者	Cruz Rodolfo (Cruz-Silva Rodolfo)  (30597878)	信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・特任教授  (13601)	
研究分担者	林 卓哉 (Hayashi Takuya)  (80313831)	信州大学・学術研究院工学系・教授  (13601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関