

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年6月24日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18280

研究課題名(和文)有機溶媒含有廃水を対象とした正浸透膜分離法の開発

研究課題名(英文)Development of a forward osmosis membrane system targeting to oily wastewater

研究代表者

安川 政宏 (Yasukawa, Masahiro)

山口大学・大学院創成科学研究科・助教

研究者番号：20647309

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：正浸透(FO)膜法の適用先として、ゼロリキッドディスチャージ(ZLD)を志向した廃水の高濃度濃縮が挙げられる。本研究では、有機溶媒を含有する水溶性廃液をその対象とし、FO膜法による濃縮分離を検討した。得られた結果は以下のようである。有機溶媒耐性を有するFO膜を作製した。FO膜の分離活性層と多孔支持層のそれぞれの性能が、有機溶媒の種類および含有濃度に応じてどのように変化するかを詳細に把握した。系を適切に選定することにより有機溶媒含有廃液から効率的に水のみを選択的に分離することが可能であり、有機溶媒含有濃度50wt%以上もの高濃度濃縮が可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Forward osmosis (FO) membrane system has gained significant research attentions in wastewater treatment, especially targeting to zero liquid discharge (ZLD). In this research, we have developed a FO system as well as organic solvent resistance FO membrane in order to treat a wastewater including partial organic solvents. The results are as follows: 1) We successfully developed organic solvent resistant FO membrane; 2) We got a precise knowledge about types of partial organic solvent and their concentrations which influenced the active layer performance of the prepared FO membrane. We also confirmed that the support layer was not influenced by any conditions; 3) Usage of the prepared organic solvent resistant FO membranes under optimum operating condition enabled to concentrate the wastewater up to 50 wt% of the partial organic solvent.

研究分野：化学工学、膜分離

キーワード：正浸透 正浸透膜 界面重合 有機溶媒耐性 濃縮

1. 研究開始当初の背景

浸透圧差を駆動力とする正浸透(Forward osmosis: FO)膜法は、海水淡水化・廃水処理・浸透圧発電等の様々な分野への適用が期待されている。近年、高まる廃水規制やそのマネジメントの観点から、FO 膜法の有望な適用先として廃水の高濃度濃縮が注目されている。従来の逆浸透(RO)膜法では浸透圧の観点から適用できない新規なプロセスであり、今後 FO 膜法による高濃度濃縮を達成することができれば、究極的には廃水ゼロ(Zero-liquid discharge: ZLD)のプロセス構築が可能となる。

一方、現状の市販化されている FO 膜は三酢酸セルロース(CTA)やポリスルホン(PSf)を膜マトリクスに利用しているものがほとんどであり、薬品・溶媒耐性等の問題で、これらのマトリクスが使用できない状況下においてはこれらから構成される FO 膜を用いることができない。したがって、これまで FO 膜法による濃縮廃水の対象としてシェールガス随伴水などの有機溶媒を含む廃水も有益な処理対象候補として挙げられているものの、現状の FO 膜を用いた場合には十分な薬品・溶媒耐性を有しているとは言い難いため十分な検討を行うことが困難な状況であり、FO 膜法の適用先を制限してしまっているのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、ZLD を志向した FO 膜法の適用範囲を拡大することを目的とし、対象廃液に有機溶媒が含有する廃液を選定し、そのような過酷な運転条件下においても適用が可能な FO 膜プロセスを新たに開発することを目的として研究を行った。有機溶媒含有廃水を対象とした場合、市販の FO 膜を使用することは膜の溶媒耐性の観点から不可能であるため、今回、有機溶媒耐性を有する FO 膜を新たに作製し、検討に用いた。まずは得られた FO 膜の有機溶媒耐性を詳細に検討することにより、実際にどこまでの対象溶液条件にまで本 FO 膜プロセスが適用可能であるかについて詳細に検討し、その汎用性と限界条件を把握することを試みた。最後に、有機溶媒含有水溶液をモデル廃水とした FO 駆動による高濃度濃縮試験を実施することにより、有機溶媒含有廃水を対象とした FO 膜プロセスを構築し、限界濃縮条件について検討を実施した。

3. 研究の方法

(1) Thin-film composite (TFC) FO 膜の作製:

脂肪族ポリケトン(PT)を膜マトリクスとし、非溶媒誘起相分離(Non-solvent induced phase separation: NIPS)法により、多孔支持膜を作製した[1, 2]。ポリマー濃度 10 wt%としてレソルシノール水溶液に溶解させ、キャスト厚みが 400 μm 、凝固浴中の水/メタノール濃度が 70/30 (w/w)の条件で多孔支持膜を作製した。

その後、得られた多孔支持膜上にトリメソイルクロライド(TMC)と *m*-フェニレンジアミン(MPD)を用いて界面重合処理を施すことでポリアミドの分離活性層を作製し、TFC-FO 膜を得た。

(2) 多孔支持膜の溶媒耐性試験:

得られた多孔支持膜を 3 cm \times 3 cm の正方形に切断し、それぞれの多孔支持膜、及び市販の逆浸透(RO)膜を NMP、DMSO、DMF、DMAc、MeOH、EtOH に浸漬させ、24 h 後の多孔支持膜の状態を観察した。

(3) TFC-FO 膜の溶媒耐性試験:

モデル有機溶媒として *N*-メチルピロリドン(NMP)を選定し、種々の濃度の NMP 水溶液に 24 h 浸漬後の TFC-FO 膜の性能を評価した。評価方法として、浸透圧駆動の FO 透水試験と、圧力駆動の RO 透水試験の両方を実施した。FO 透水試験は、有効膜面積が 42 cm²の透水試験セルに浸漬後の膜をセットし、高濃度側溶液(DS)として 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 M の NaCl 水溶液を、低濃度側溶液(FS)として超純水を、それぞれ膜の両側に供給した。膜の向きは分離活性層が FS 側を向いた条件(AL-FS 条件)で試験を行い、FS 側から DS 側への水の透水速度(J_w^{FO} , L/m²h (= LMH))および DS 側から FS 側への塩の逆拡散(J_s^{FO} , mol/m²h)を測定した。RO 透水試験は有効膜面積が 8.04 cm²のクロスフロー型透水試験装置に膜をセットし、超純水および 500 ppm の NaCl 水溶液を用いて試験を行った。超純水を用いた試験結果から活性層の水透過係数 (A , LMH/bar) を、500ppm NaCl を用いた試験結果から塩透過係数(B , LMH)をそれぞれ求めた。得られた A 値、 B 値、及び各 DS 濃度条件における J_w^{FO} を以下の式に代入することにより支持体の構造パラメータ(S , μm)を以下の式より求めた。ここで、 S 値は DS 濃度条件の依存性を考慮し、すべての誤差が最も小さくなるよう算出した。

$$J_w^{\text{FO}} = \frac{D}{S} \ln \left(\frac{B + A\pi_{\text{DS},b}}{A\pi_{\text{FS},b} + B + J_w} \right) \quad (\text{Eq.1})$$

(4) モデル廃水を用いた濃縮試験:

モデル有機溶媒含有廃水として NMP を選定し、NMP 含有水溶液の FO 駆動による濃縮試験を実施した。作製した TFC-FO 膜を用いて、DS に 5.0 M NaCl 水溶液を、FS に各初期濃度(5、10、40、75 wt%)の NMP 水溶液を用いた。FO 試験後、FS 中の NMP 濃度は全有機炭素計(TOC)で測定した。FO 濃縮試験後の膜性能について、使用後の膜を用いて FO 駆動による透水試験を行い、FO 濃縮試験後の膜の性能を調査した。

4. 研究成果

それぞれの有機溶媒へ脂肪族ポリケトン多孔支持膜を浸漬した直後および 24 h 後の様子を図 1 に示した。外観から脂肪族ポリケトン多孔支持膜が溶解や膨潤をした様子は観察されなかった。また、浸漬 24 h 後の脂肪

族ポリケトン多孔支持膜の大きさを測定した結果、有機溶媒への浸漬前後で脂肪族ポリケトン多孔支持膜の大きさに変化はなく、有機溶媒による変形はないことがわかった。このことから、脂肪族ポリケトン多孔支持膜は耐有機溶媒性が高く、有機溶媒を含む廃水処理プロセスに用いる FO 膜の支持膜として有用であると言える。

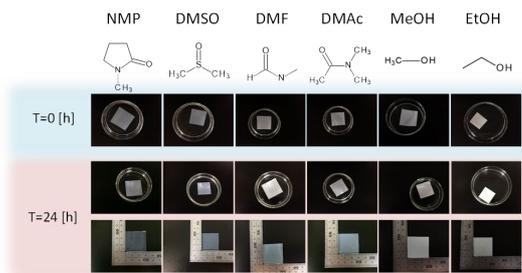


図1 多孔支持膜の有機溶媒浸漬試験の結果

次に種々の濃度の NMP 水溶液へ浸漬後 24 h 経った TFC-FO 膜の浸透圧駆動(DS: 0.6 M NaCl, FS: DI water, AL-FS)時の水フラックス(J_w^{FO})および塩の漏洩速度(J_s^{FO})の測定結果を図2に示した。 J_w^{FO} は NMP 濃度が 50 wt% まではほぼ一定の値であるが、60 wt% 以上の NMP 濃度に浸漬させた後では、 J_w^{FO} が増加する挙動が観察された。 J_s^{FO} についても同様に、NMP 濃度が 40 wt% までは一定値を示しているが、50 wt% 以上の NMP 濃度に浸漬させた後では、 J_s^{FO} が大きく増加する挙動が観察された。

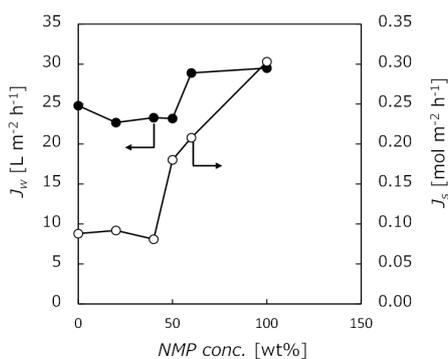


図2 J_w^{FO} と J_s^{FO} の有機溶媒濃度依存性

NMP 水溶液への浸漬による膜性能の変化を評価するため、浸漬させた NMP 水溶液濃度と J_w^{FO}/J_s^{FO} の関係を図3に示した。FO フラックスの値が大きく、塩の逆拡散が少ないほど FO 性能が高いと言えるため、 J_w^{FO}/J_s^{FO} の値が大きいほど FO 膜としての性能が高いと言える。NMP 濃度が 40 wt% 以下の条件では J_w^{FO}/J_s^{FO} が一定、つまり膜性能は一定であるが、50 wt% 以上の条件では J_w^{FO}/J_s^{FO} の値が低下していることから、FO 膜としての性能が低下していることがわかる。このことから浸漬する NMP 濃度が 50 wt% 付近で FO 膜に何らかの変化が生じ、FO 性能が変化したことがわかった。

高濃度の有機溶媒に浸漬後の FO 膜の性能

が変化した原因を詳細に検討するため、圧力駆動による RO 試験を実施し、水透過係数(A 値)および塩透過係数(B 値)について検討した。RO 試験では、TFC-FO 膜の活性層のみの性能について議論を行うことができる。図4に RO 試験から算出した A 値および B 値の NMP 濃度依存性を示した。グラフより A 値は NMP 濃度が 50 wt% までは一定値をとるが、60 wt%

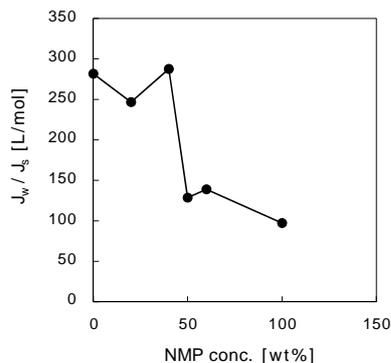


図3 J_w^{FO}/J_s^{FO} の有機溶媒濃度依存性

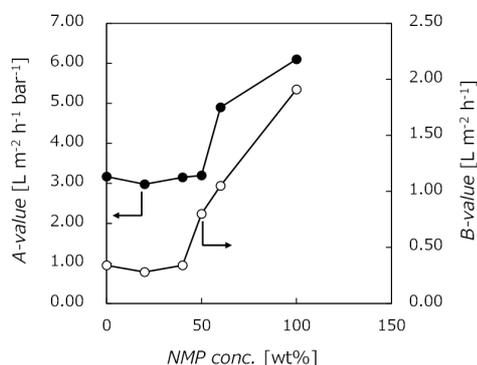


図4 A 値、B 値の有機溶媒濃度依存性

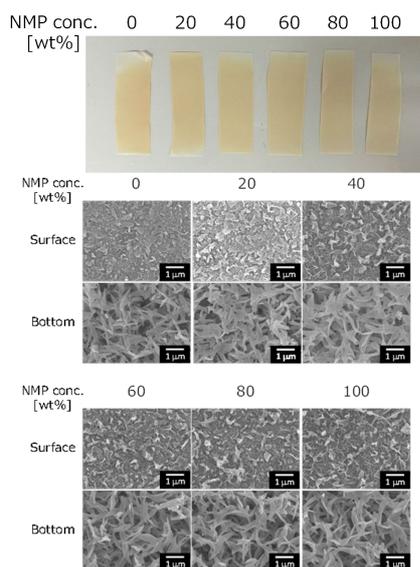


図5 溶媒浸漬後の TFC-FO 膜の目視、SEM 観察結果

以上の条件では増加する傾向が見られた。これは図2の J_w^{FO} の変化と同様の挙動である。一方、B 値についても同様のことが言え、NMP 濃度 40 wt% までは一定値をとるが、50 wt% 以上の条件で増加する傾向が観察された。こちらについても、図2の J_s^{FO} の変化と同様の

挙動である。これらの結果より、浸漬させる NMP 濃度が 50 wt%以上の条件では活性層の水および塩の透過性が、どちらも増加したと言える。したがって浸漬させる NMP 濃度が 50 wt%以上の場合は芳香族ポリアミドで構成される活性層に影響を与えたことがわかった。また活性層の性能が変化したことにより FO 膜性能が変化したことがわかった。これの原因として、芳香族ポリアミドと NMP の HSP 値が近いことから互いに親和性が高いため、3 次元架橋した芳香族ポリアミドの活性層が膨潤し、活性層の孔の広がりが大きくなったためであると考えられる。このような芳香族ポリアミドの膨潤挙動は W. N. Gill らや A. G. Livingstone らにより報告されており、本検討でも同様な現象が起きたため活性層の透過性が上昇したと推察される。また各濃度の NMP に浸漬後の TFC-FO 膜の活性層の目視による観察および SEM による観察を行った結果を 図 5 に示した。目視による観察からは変化が全く観察されず、一方、SEM 観察から浸漬させる NMP 濃度が高くなるほど、表面の芳香族ポリアミドのひだ構造が若干ルーズに変化する様子が観察された。

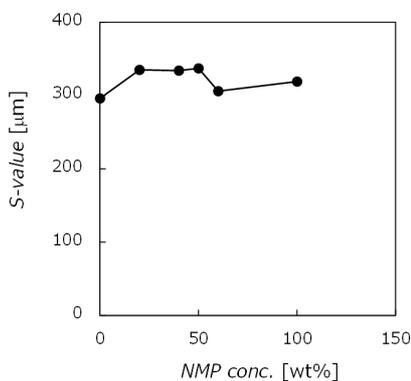


図 6 S 値の有機溶媒濃度依存性

TFC-FO 膜の活性層の性能が有機溶媒濃度に依存して影響を受けることが明らかとなったため、次は同様に浸漬させる NMP 濃度が支持膜に与える影響について検討した。図 6 に各 NMP 濃度の水溶液に浸漬させた支持膜の構造パラメータ(S 値)を示した。このグラフから、S 値は浸漬させた NMP 濃度に依らず一定値をとる結果が得られた。S 値は TFC-FO 膜の内部濃度分極の度合いを表す支持体の多孔構造に由来する固有値であるため、この結果は支持膜の多孔構造が有機溶媒の浸漬に応じて変化していないことを表しており、いかなる浸漬濃度条件においても影響を受けていないことが明らかとなった。また図 5 に示した SEM 観察結果からも、裏面の脂肪族ポリケトン多孔膜の多孔構造に全くもって変化が見られなかったことから、優れた有機溶媒耐性(NMP 濃度が 100%においても TFC-FO 膜の支持体として性能低下が見られない)を有していることがわかった。以上の活性層と多孔支持層に関する検討から、NMP 水溶液へ浸漬させることにより TFC-FO

膜の FO 性能が変化する理由は、活性層の性能変化が主な原因であり支持膜の影響はないことがわかった。よって、NMP 水溶液を FO 膜で処理する場合、脂肪族ポリケトン多孔膜は処理水溶液の影響を受けず有用であると言えるが、活性層である芳香族ポリアミドが膨潤し性能変化を起こす可能性があるという課題が明らかとなった。

続いて、NMP 水溶液への浸漬時間に関する検討を行った。濃度 20 wt%の NMP 水溶液への浸漬試験を行い、浸漬時間による TFC-FO 膜の性能変化について評価を行った。浸透圧駆動時の J_w^{FO} 、 J_s^{FO} 、 J_w^{FO}/J_s^{FO} 、A 値、B 値および S 値の浸漬時間依存性を 図 7 に示した。すべての性能、およびパラメータに関して変化が見られず、NMP 水溶液 20 wt%の条件では浸漬時間依存性はないことがわかった。このことから、NMP 水溶液への浸漬時間よりも浸漬時の濃度が支配的であると言える。

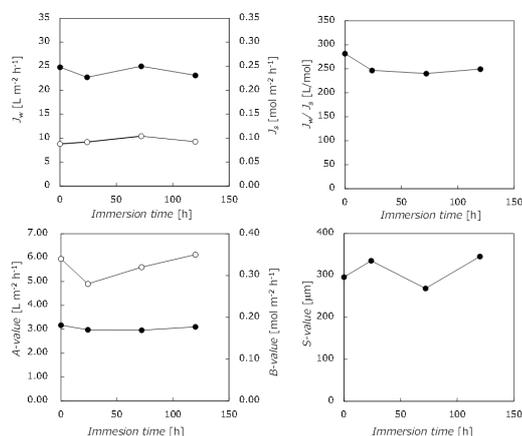


図 7 各性能パラメーターの有機溶媒浸漬時間依存性

図 8 に作製した TFC-FO 膜を用いて、DS に 5.0 M NaCl 水溶液を、FS に各初期濃度の NMP 水溶液を用いた FO 試験で測定した J_w^{FO} の経時変化を示した。また表 1 に FO 試験後に TOC で測定した FS 中の NMP 濃度を示した。表より初期濃度が 5、10、40 wt%の NMP 水溶液については FO 膜法により FS 中の NMP の濃縮を達成することができた。これは市販の FO 膜を用いた場合には検討することすらできず、有機溶媒耐性を有する本 TFC-FO 膜を用いた場合にのみに達成可能な成果と言える。透過流束と試験時間の関係から、FS の NMP 水溶液の濃度が高いほど FO フラックスは低下する傾向が観察された。これは NMP 水溶液の濃度が高い条件ほど FS の浸透圧が高くなり、駆動力となる実効浸透圧が低下したためである。FS の NMP 水溶液が 5、10、40 wt%の条件と NMP 水溶液濃度 75 wt%の透過流束の経時変化を比較すると、透過流束は 5、10、40 wt%の場合、時間経過とともに低下する傾向があり、経時変化とともに NMP 濃縮が進み、浸透圧が増加している様子を表している。一方、75 wt%の条件では時間経過とともに透過流束は上昇し、60 min 経過後一定値を示すことがわかった。75 wt%

の場合、FS の濃度が高く浸透圧差が非常に小さいため測定開始時のフラックスは低くなるはずであり、通常であれば、5, 10, 40 wt% の場合と同様に FS の濃縮と DS の希釈のため浸透圧差が低下し流束は小さくなるはずである。したがってこの結果から、膜性能が継続的に変化していると考えられる。つまり、前述の浸漬試験の結果から NMP 濃度が 50 wt% 以上の場合、活性層の膨潤により透過性能が増加することが確認されているため、75 wt% の NMP 水溶液を供給すると活性層の膨潤が時間の経過とともに進行していき、透過性が上昇したため透過流束が上昇したと考えられる。一方、濃縮前後で NMP 濃度が変化していなかった理由は、膨潤により活性層の阻止性能が低下したため、NMP も DS 側へ透過したためであると考えられる。

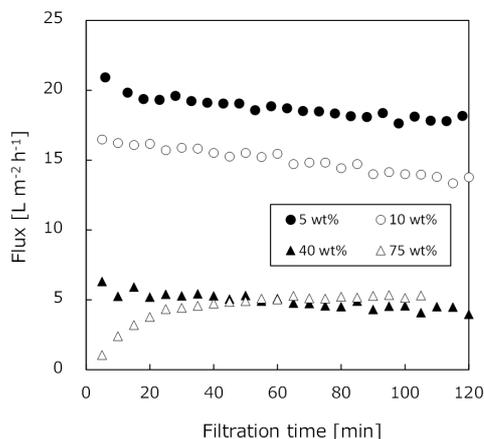


図8 FO試験時のフラックスの経時間変化 (DS: 5M NaCl aq., FS: NMP aq.)

表1 FO試験後のFS中のNMP濃度

濃縮時間 [h]	初期濃度 [wt%]	濃縮後の濃度 [wt%]
2	5	8.3
10	10	39.4
10	40	54.8
2	75	73.6

図9にそれぞれのNMP初期濃度のFSに用いたFO試験前後のTFC-FO膜の膜性能を示した。図9はNMP水溶液を用いたFO試験前後における5.0Mの濃度のNaCl水溶液をDS、イオン交換水をFSに用いた時の水流束と塩の逆拡散を示している。5, 10, 40 wt%のNMP水溶液をFSに用いたFO試験前後では、膜のFO性能に変化は見られなかった。一方、75 wt%の濃度のNMP水溶液を用いたFO試験前後ではFO試験後の膜の透水性能と塩の逆拡散が増加していることがわかった。これは、前述のようにNMPによりTFC膜の活性層が膨潤し透過性が増加したためであると考えられる。

以上の検討から、本研究で検討した有機溶媒耐性を有するTFC-FO膜は、従来の市販FO膜では検討が困難であったNMP、DMSO、DMF、DMAc、MeOH、EtOHといった有機溶媒を含んだ廃液においても使用が可能であると

が示唆され、実際のFO膜法による濃縮処理ではモデル有機溶媒であるNMP水溶液を約55 wt%の濃度まで濃縮することが可能であり、濃縮前後でTFC-FO膜の劣化は認められなかった。一方、NMP濃度が75 wt%と極めて高い高濃度NMP水溶液を濃縮する場合においては、活性層の膨潤が生じ、NMPの濃縮が困難であった。したがって、更に広い有機溶媒濃度条件への適用を目指すためには、TFC-FO膜の活性層の膨潤を防ぐため、芳香族ポリアミドの低分子量鎖が生じないように重合度を上げるまたは、活性層の材質を変更する等の課題も見出された。

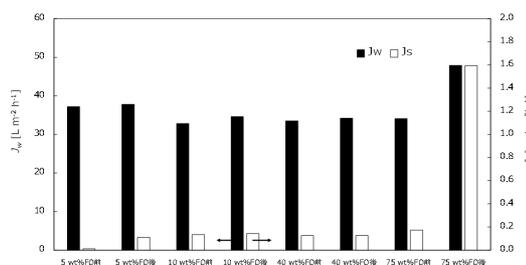


図9 FO濃縮試験後の膜性能変化

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計6件)

1. M. Yasukawa, D. Shigefuji, M. Shibuya, Y. Ikbe, R. Horie, M. Higa, Effect of DS concentration on the PRO performance using a 5-inch scale cellulose triacetate-based hollow fiber membrane module, *Membranes*, **8(2)** (2018) 22 (査読有り)
2. 安川 政宏, 垣花 百合子, 比嘉 充, 水・エネルギー問題を解決するための荷電膜, *繊維学会誌*, **74(4)** (2018) 134-138 (査読無し)
3. M. Shibuya, M. Yasukawa, S. Mishima, Y. Tanaka, T. Takahashi, H. Matsuyama, A thin-film composite-hollow fiber forward osmosis membrane with a polyketone hollow fiber membrane as a support, *Desalination*, **402** (2017) 33-41 (査読有り)
4. M. Yasukawa, S. Mishima, Y. Tanaka, T. Takahashi, H. Matsuyama, Thin-film composite forward osmosis membrane with high water flux and high pressure resistance using a thicker void-free polyketone porous support, *Desalination*, **402** (2017) 1-9 (査読有り)
5. M. Higa, D. Shigefuji, M. Shibuya, S. Izumikawa, Y. Ikebe, M. Yasukawa, N. Endo, A. Tanioka, Experimental study of a hollow fiber membrane module in pressure-retarded osmosis: module performance comparison with volumetric-based power output,

- Desalination*, **420** (2017) 45-53 (査読有り)
6. 比嘉充, 安川 政宏, 機能性分離膜を用いた濃度差発電システム, *化学と工業*, **70(8)** (2017) 684-686 (査読無し)

〔学会発表〕(計5件)

1. M. Yasukawa, R. Horie, M. Shibuya, M. Higa, A pilot scale module performance comparison in pressure-retarded osmosis, The 11th International Congress on Membranes and Membrane Process (ICOM 2017), (2017/7/29-8/4), San Francisco, (CA, USA)
2. 安川 政宏, 櫻田 朋之, 堀江 竜翔, 久野 雅弥, 比嘉 充, 浸透圧発電と逆電気透析発電プロセスの性能評価および発電特性の比較, 日本膜学会第39年会, (2017/5/26-5/27), 早稲田大学西早稲田キャンパス, (東京都)
3. 安川 政宏, 比嘉 充, 塩分濃度差と分離膜を利用してエネルギーを得る, 第8回学生研究発表会(招待講演), (2017/3/2-3/3), 海峡メッセ下関, (山口県下関市)
4. 安川 政宏, 松山 秀人, 正浸透膜を利用した省/創エネ型膜分離プロセス開発に向けた取り組み, 第10回中四国若手CE合宿(招待講演)(2016/9/28), ホテル常盤, (山口県山口市)
5. 安川 政宏, 分離膜を用いた濃度差エネルギーの有効活用法について, H28年度先端膜工学研究推進機構 秋季講演会(招待講演), (2016/9/20), 神戸大学工学部, (兵庫県神戸市)

〔図書〕(計1件)

1. M. Yasukawa, T. Suzuki, M. Higa, Membrane-Based Salinity Gradient Processes for Water Treatment and Power Generation (1st Edition): Chapter 1, Salinity Gradient Processes: Thermodynamics, Application, and Future Prospects, Elsevier, in press (2018) July

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:

種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

1. [http://piano.chem.yamaguchi-u.ac.jp/1_Research_Topics\(Japanese\).html](http://piano.chem.yamaguchi-u.ac.jp/1_Research_Topics(Japanese).html)
2. [http://piano.chem.yamaguchi-u.ac.jp/3_Publication\(Japanese\).html](http://piano.chem.yamaguchi-u.ac.jp/3_Publication(Japanese).html)

6. 研究組織

(1)研究代表者

安川 政宏 (YASUKAWA, Masahiro)
山口大学・大学院創成科学研究科・助教
研究者番号: 20647309

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号:

(4)研究協力者

()