

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05665

研究課題名(和文) 布繊維の高温処理で得られる炭化繊維膜の水処理プロセスへの応用に関する研究

研究課題名(英文) Application of carbonized fiber membrane prepared by high temperature treatment of cloth fiber to water treatment process

研究代表者

清野 竜太郎 (Kiyono, Ryotaro)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：90214915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：天然繊維の絹や合成繊維のキュプラ等の布繊維を高温で炭化処理すると、布繊維が元来有する高い多孔性を維持したまま、非常に疎水性の高い炭化繊維材料が得られる。海水、随伴水の淡水化プロセスの構築を最終目的とし、これらの膜がどのような膜蒸留性能を示すかを調査した。その結果、従来膜蒸留に利用されるポリフッ化ビニリデン膜と比較して、炭化繊維膜は非常に高い撥水性を示すことを確認した。3wt% NaClを供給液とした膜蒸留測定では、炭化繊維膜はPVDF膜より5倍程度高い透過流束が得られた。親水性を付与した複合膜の膜蒸留では、油分の透過はほとんど観測されなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

膜蒸留は、工場等で発生する廃熱を熱源として利用できれば、膜上に廃熱で加温した塩水を循環させるだけで塩水から淡水が得られる極めて省エネルギーなプロセスである。今回提案した炭化繊維膜はその高い疎水性と多孔性のため、従来、膜蒸留に利用されている多孔質ポリフッ化ビニリデン膜よりもはるかに高い透過流束を示し、その高い塩除去率から、新たな膜蒸留用の膜としての大きな可能性を示した。大きなエネルギーを供給することなく海水や随伴水から水のみを回収できれば、経済的な効果も非常に大きいと予想される。

研究成果の概要(英文)：The degree of hydrophobicity and porosity of the carbonized fiber membrane were measured together with the polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane used for conventional membrane distillation. The membrane distillation performance for desalination of these membranes was investigated. Furthermore, the possibility of constructing a desalination process for oil-containing seawater by membrane distillation using a membrane in which a hydrophilic membrane is compounded with this membrane was also investigated.

As a result, the carbonized fiber membrane shows extremely high hydrophobicity as compared with the PVDF membrane. Membrane distillation measurement using 3 wt% NaCl as a feed solution showed that the carbonized fiber membrane had a permeation flux about 5 times higher than that of the PVDF membrane. In the membrane distillation of the composite membrane imparted with hydrophilicity, almost no oil permeation was observed.

研究分野：分離工学

キーワード：膜蒸留 海水淡水化 炭化繊維膜

### 1. 研究開始当初の背景

世界的な人口増加や工業技術の発展にともない、地球の約 98 % を占める海水を淡水化し、生活用水や飲用水として活用することへの注目が近年ますます高まりを見せている。現在実用化されている海水淡水化技術として、蒸留や逆浸透 (RO) 膜を利用する逆浸透法などがあるが、大規模施設が必要なこと、高温、高圧プロセスであること、膜のファウリングが発生することなど、多くの課題がある。

膜蒸留は温度の異なる二つの液体あるいは溶液が膜により分けられている系で観測されるプロセスで、海水淡水化や揮発性有機化合物の除去などに利用される。海水淡水化に利用される膜としては、水蒸気は透過させるが、液体の水は通さない、疎水性の高い多孔質膜が利用される。疎水性多孔質膜の上部に 60°C 程度に加熱した塩水 (供給液) を置くと、膜の高い疎水性のため塩水は膜を透過しないが、供給側 (高温) と透過側 (低温) の蒸気圧差に基づき多孔性膜を通して水蒸気が透過する。透過側を冷却する (室温程度でも可) ことで水蒸気が凝縮して淡水が得られる。一般に膜蒸留には膜としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) やポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などの炭化フッ素系の膜が利用される。膜蒸留を大量処理可能な技術として展開するには膜の高面積化が必要であるが、含フッ素膜は高価であったり、燃焼により廃棄処理する際にフッ素系の気体が発生し機器の腐食や身体への悪影響を及ぼしたりするなど扱いにくい点が多々ある。これに対し、今回の研究対象の炭化繊維膜はフッ素を含まない繊維材料を高温で炭化処理して容易に得られる膜で、焼却廃棄処理にも全く支障がなく、材料によっては非常に安価に作製できる。すでに予備的な実験から、これらの炭素膜は非常に高い疎水性を有し多孔性の高い膜であることが確認できており、これらの炭化繊維膜は膜蒸留用の膜として非常に期待できる膜である。

膜蒸留は、工場等で多量に発生する廃熱を熱源として利用できれば、膜上に廃熱で加熱した塩水を循環させるだけで塩水から淡水が得られる極めて省エネなプロセスである。今回提案する炭化繊維膜はその高い疎水性と多孔性のため膜蒸留に最適な膜であるが、材料の稀有性もあり膜蒸留に利用する試みはこれまでなかった。炭化繊維膜自体を、また、これに親水性膜を複合した膜を用いて、大きなエネルギーを供給することなく海水や随伴水から水のみを回収できれば、経済的な効果も非常に大きいと思われる。

他方、世界的なエネルギー需要を受け、原油や天然ガスの採掘量は相変わらず高い状態を保っており、この採掘に伴い、塩水に大量の油分を含んだ随伴水が生成される。従来の随伴水処理は、複数の前処理の後に膜を用いて最終処理するなど、多段工程を経るため容易な処理ではない。しかし、今回検討する炭化繊維膜上に、親水性膜を積層した複合膜を用いて膜蒸留を行えば、親水性膜で油分を除去し、炭化繊維膜で水蒸気を透過させることができ、ワンステップ膜蒸留で随伴水から淡水を得ることも可能となる。

### 2. 研究の目的

炭化繊維膜を利用した海水、随伴水の淡水化プロセスの構築を最終目的とし、以下の二点についての調査、検討を行うことを本研究の目的とした。

炭化前の繊維材料の種類や布の編み方、炭化処理温度等の炭化条件が、得られる炭化繊維材料の疎水性の程度や多孔度、形成される細孔のサイズ等の材料物性に与える影響の調査。

炭化繊維材料が塩水淡水化を目的とした膜蒸留用の疎水性多孔質膜としてどのような性能を示すかの調査、および、この炭化繊維膜に親水性膜を複合化した膜を使用した膜蒸留による、随伴水のワンステップ淡水化プロセスの構築の検討。

### 3. 研究の方法

本研究においては、炭化繊維材料の物性評価と炭化繊維膜を利用した水処理プロセスの構築を目指し、以下について検討を行った。

#### 炭化繊維材料の物性評価試験

膜蒸留では膜の表面疎水性の程度と膜の多孔性が水処理性能に大きな影響を与える。そこで、繊維を高温で炭化処理した炭化繊維材料について、

- ・ SEM や TEM による炭素膜の断面や表面構造の観察、
- ・ 多孔度測定装置を用いた多孔度の測定、
- ・ 接触角測定による膜の疎水性の程度の測定

等を行った。

#### 炭化繊維材料の膜蒸留への応用

膜蒸留測定は、供給液循環型膜蒸留装置 (Fig. 1) を新たに作製して行った。膜の上方に送液ポンプを用いて加熱した塩水を流し、膜を透過した水蒸気を膜の下

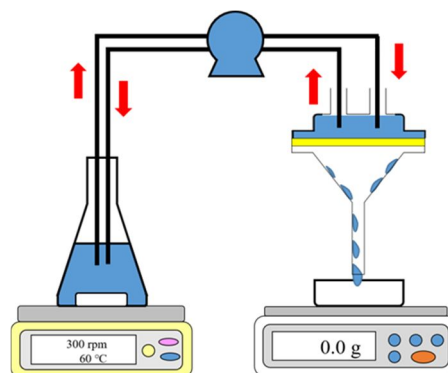


Fig. 1. Diagram of membrane distillation measurement.

側の区画を冷却または室温で放置することにより液化させる。回収した液体の量や電解質の濃度を測定することにより膜の脱塩性能を評価した。炭素膜の種類や塩水の温度等の測定条件を変えるなどして膜蒸留測定を行い、膜特性と膜蒸留性能の関係について考察した。また、膜蒸留によく利用されるポリフッ化ビニリデン膜などの比較検討も行った。

加えて、炭化繊維膜上に親水性膜を付与したワンステップ随伴水処理のための複合膜の作製も行った。親水性膜としては、膜母体としてポリビニルアルコール等の親水性の高い膜を、架橋度を変える等して作製する。供給、透過液中の電導度や油分濃度を測定することにより脱塩率、脱油分率を見積もり、膜蒸留による随伴水処理の可能性について検討した。

### 3.1. 膜

#### 3.1.1 炭化繊維膜

炭化繊維膜として、繊維材料や製布工程を変えて布繊維を作製し、これらを高温炭化処理することで作製されたのが炭化繊維膜である。本実験では、絹の織物および編物、キュプラの編物および織物の計4種類の炭化繊維膜を使用した。

#### 3.1.2 多孔質 PVDF 膜の作製

多孔質 PVDF 膜は非溶媒誘起相分離法 (NIPS 法) により作製した。初めに溶媒である *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP、富士フィルム和光純薬株式会社) および孔形成剤としてポリエチレングリコール (PEG、平均分子量 600、富士フィルム和光純薬株式会社) を所定の量加え、25°C、180 rpm、0.5 h かく拌し均一な分散溶液を得た。この溶液に PVDF (ARKEMA 社、Kynar720) を加え、60°C、180 rpm、4 h かく拌し、均一なポリマー溶液とし、脱泡処理のため、60°C、1 h 静置した。その後、ガラス板上に膜厚 300 μm でキャストし、直ちに蒸留水へと浸漬し、30 min 放置した。溶媒を完全に除去するため流水で 24 h 洗浄し PVDF 膜とした。作製した膜は全て 1 mol L<sup>-1</sup> NaCl 水溶液中で保存した。

### 3.2 膜特性測定

#### 3.2.1 膜形態

膜形態は FE-SEM (株式会社日立ハイテクノロジーズ、S-4100) を用いて、膜表面および膜断面を観察した。観察試料は液体窒素に浸漬して粉碎し、得られた試料片を台座上にカーボンテープを用いて固定した。最後に、試料に導電性を持たせるため Pt スパッタリング処理を行った。

#### 3.2.2 疎水性評価

##### 3.2.2.1 水接触角

水接触角  $\theta$  はデジタルマイクロスコープ (株式会社キーエンス、VHX-900) を用いて測定した。観察試料は膜を 3 × 3 cm に切り取りスライドガラス上に両面テープで固定し作製した。観察前処理として、エタノールおよび蒸留水で膜表面を洗浄し、50 °C で一晩乾燥させた。接触角の測定では、蒸留水 2 μL を膜表面上の 3 つの異なる箇所へ滴下し、3 箇所の平均値を接触角とした。接触角の算出には  $\theta/2$  法を使用した。接触角は (1) 式から見積もった。

$$\theta = 2 \tan^{-1}(h/r) \cdots (1)$$

ここで、 $\theta$  は接触角[°]、 $r$  は液滴の接触半径[mm]、 $h$  は液滴の高さ[mm]である。接触角の経時変化についても観察を行った。

##### 3.2.3 多孔性評価

膜の表面多孔度画像分析により測定した。まず FE-SEM(日立ハイテクノロジーズ、S-4100)を用いて膜表面を観察した。続いて画像解析ソフト (Image-J) により膜表面積を算出し、異なる 3 箇所の平均値を表面多孔度とした。

### 3.3 膜蒸留測定

膜蒸留は Fig. 1 に示した装置を用いて行った。前処

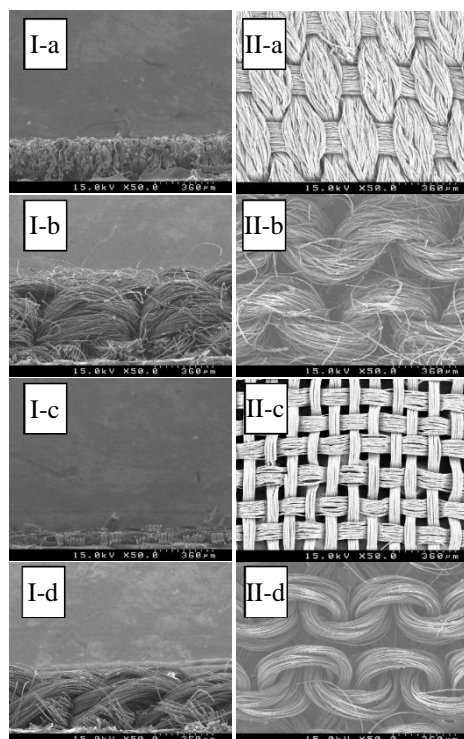


Fig. 2. SEM images of cross-section (I) and surface (II) of carbonized fiber membranes of Silk textile (a), Silk knit (b), Cupra textile (c) and Cupra knit (d).

理として、全ての膜をイソプロパノール(富士フィルム和光純薬株式会社)中で15 min、脱イオン水中で15 min 洗浄し、その後50°Cのオープン中で一晚乾燥処理を行った。供給液には約60°Cに温めた3 wt% NaCl水溶液または3 wt% NaCl水溶液に1,000 ppmのエンジンオイル(カストロール GTX10W-30, カストロール社)を加えた混合水溶液を用いた。供給液を流量40 mL min<sup>-1</sup>で膜上に循環させた。有効膜面積は51.4 cm<sup>2</sup>であった。5 min毎に透過液量を測定し、各膜の透過流束J[L mm h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>]を見積もった。

また、膜蒸留後の供給液と透過液の電気伝導度を電気伝導度計(東亜 DKK 株式会社、WN-22EP)で測定し、脱塩率R[%]を算出した。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 膜特性

###### 4.1.1 炭化繊維膜の膜形態

Fig. 2に炭化繊維膜の断面と表面のSEM画像を示す。全ての炭化繊維膜において織物、編物に由来する特徴的な布の構造を有していることを確認した。また、同一の繊維材料を用いた場合の膜厚は織物が薄く、編物が厚かった。

###### 4.1.2 疎水性評価

Fig. 3に多孔質PVDF膜と炭化繊維膜の水接触角の経時変化を示した。接触角は、水滴下後1 min毎に観察し、15 min後まで行った。いずれの炭化繊維膜もPVDF膜と比較して極めて高い水接触角を示した。また編物の接触角は織物より高く、製布工程によって接触角に差が見られることを確認した。これは編物は表面の空気層の割合が高く、Cassie-Baxterモデルに基づき接触角が増加したのではないかと考えられる。いずれの膜においても接触角は時間とともに減少した。また全ての時間で炭化繊維膜の接触角はPVDF膜と比較して非常に高い値を示した。

###### 4.1.3 表面多孔性評価

Fig. 4に多孔質PVDF膜と炭化繊維膜の表面多孔度( $\epsilon_s$ )を示した。炭化繊維膜の表面多孔度はPVDF膜と比較し高い値を示した。これは、PVDF膜はNIPS法に起因する表皮層を有しているのに対し、炭化繊維膜にはPVDF膜のような表皮層が無く、表面に多くの隙間が存在していることによるものと考えられる。また炭化繊維膜の表面多孔度は繊維素材や製布工程によって差が見られた。ただ、あまりに高い表面多孔度は膜蒸留実験の際に液漏れを引き起こしてしまう恐れがあると考えられる。

#### 4.2 膜蒸留

##### 4.2.1 海水淡水化プロセス

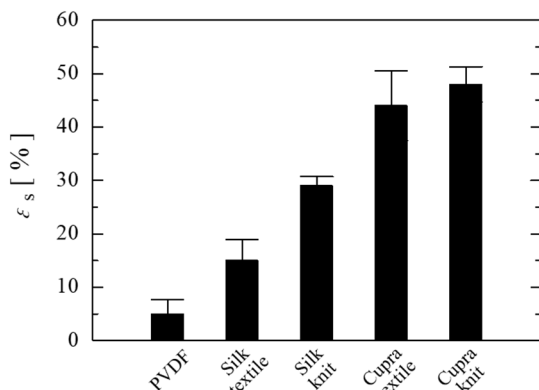


Fig. 4. Surface porosity of porous PVDF membrane and carbonized fiber membranes.

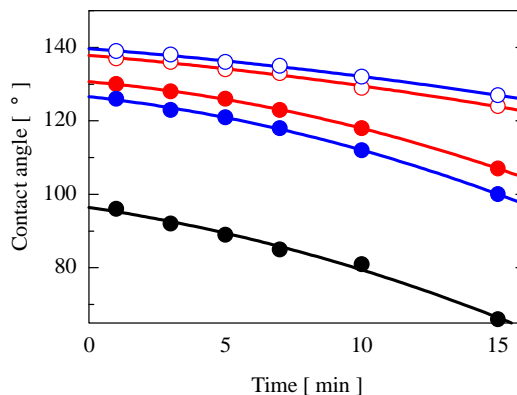


Fig. 3. Time dependence of water contact angle.   
 : PVDF membrane, : Silk textile, : Silk knit, : Cupra textile, : Cupra knit.

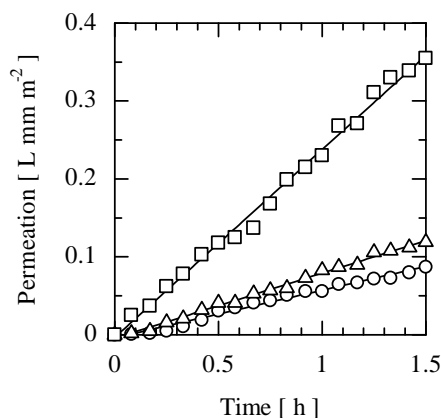


Fig. 5. Time dependence of membrane distillation permeation.   
 : PVDF, : Silk textile, : Silk knit.

供給液として 3wt% NaCl 水溶液を用いて膜蒸留測定を行った。Fig. 5 に、多孔質 PVDF 膜と炭化繊維膜の透過量を時間に対して図示した結果を示す。繊維素材にキュブラを使用した膜は、Fig. 8 で示した通り、絹よりも優れた多孔性を示したが、そのあまりにも高い多孔性のため膜蒸留実験の途中で供給液の漏れが一部で発生してしまい膜蒸留を続けることができなかった。それら以外の膜については、膜蒸留透過量と時間には線形関係が確認された。

この線形関係の傾きから見積もった透過流束を Fig. 6 に示した。塩除去率も併せて示した。炭化繊維膜の透過流束は PVDF 膜よりも高い値を示した。特に絹の編物は PVDF 膜と比較し約 5 倍高い透過流束を示した。これは、絹の編物の優れた疎水性および多孔性に起因するものではないかと考えられる。また、いずれの膜も脱塩率は 99.9% と極めて高い値を示した。

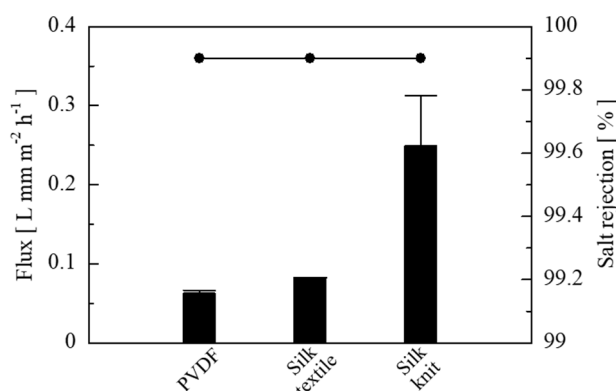


Fig. 6. Membrane distillation flux and salt rejection of PVDF and carbonized fiber membranes.

#### 4.2.2 随伴水淡水化プロセス

PVDF 多孔質膜とその表面に親水性を有するポリビニルアルコール (PVA) を被覆して PVA/PVDF 複合膜を作製した。供給液として 3 wt% NaCl に 1,000 ppm のエンジンオイルを含む混合溶液を用いて膜蒸留測定を行った。実験後の透過液と供給液の油分濃度を油分濃度計 (OCMA-505, 株式会社堀場製作所) で測定することにより脱油率を算出した。Table 1 に多孔質 PVDF 膜と PVA/PVDF 複合膜について、得られた透過流束、脱塩率および脱油率をまとめた。透過流束は PVA 層の被覆により 2/3 程度に減少した。これは、PVA 層が透過の抵抗になったためと考えられる。脱塩率は PVA/PVDF 膜が 99.9% であったのに対し、PVDF 多孔質膜では若干の塩の漏れが確認された。これは、油分による膜汚染の影響ではないかと考えられる。PVDF 多孔質膜の脱油率は 44.4% であった。これは、PVDF 膜と油分が持つ疎水性のために、疎水性相互作用によって引き合い、膜を容易に透過してしまっただけではないかと考えられる。これに対し、PVA/PVDF 複合膜の脱油率は 95.6% で、ほとんど油分を透過していないことが確認された。これは、PVA 層が持つ親水性により油分が膜表面から弾かれ、油分以外だけが PVA 層を透過できたためではないかと考えられる。

Table 1. Flux, salt rejection and oil rejection across porous PVDF and PVA/PVDF membranes.

Membrane	Flux [L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	Salt rejection [%]	Oil rejection [%]
PVDF	0.29	96.4	44.4
PVA/PVDF	0.19	99.9	95.6

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 清野 竜太郎, 松木 達, 関 徳明, 錦織 広昌	4. 巻 30
2. 論文標題 ポリジメチルシロキサン膜の多孔質構造に与える孔形成剤の影響と低圧膜ろ過によるインク溶液からの溶媒回収	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 環境化学	6. 最初と最後の頁 100-106
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5985/jec.30.100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 4件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 清野竜太郎、松木達、河村晃輝、カデンエン
2. 発表標題 疎水性多孔質膜を利用した膜蒸留と低圧膜ろ過
3. 学会等名 日本膜学会第43年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清野竜太郎
2. 発表標題 インク廃液からの低圧膜ろ過処理による有機溶媒回収
3. 学会等名 分離技術会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂田拓海、清野竜太郎
2. 発表標題 陽イオン交換膜の抵抗が膜容量性脱イオンの脱塩性能に与える影響
3. 学会等名 膜シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河村晃輝、梶田浩平、清野竜太郎
2. 発表標題 疎水性多孔質膜および親水/疎水性複合膜の膜蒸留性能
3. 学会等名 日本海水学会第72年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清野竜太郎
2. 発表標題 多孔材料の構造と分離の基礎
3. 学会等名 ナノファイバーシンポジウム2021（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梶田浩平、下里光司、清野竜太郎
2. 発表標題 炭素化繊維由来の疎水性多孔質膜を用いた膜蒸留
3. 学会等名 膜シンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂田拓海、清野竜太郎、谷岡明彦
2. 発表標題 活性炭素電極を用いた容量性脱イオンと膜容量性脱イオンにおける脱塩性能
3. 学会等名 第58回高分子と水に関する討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂田拓海、塩冶一馬、清野竜太郎
2. 発表標題 陽イオン交換膜の性質が膜容量性脱イオンの脱塩性能に及ぼす影響
3. 学会等名 日本膜学会第42年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂田拓海、塩冶一馬、川端優希、清野竜太郎
2. 発表標題 活性炭素繊維電極を用いた容量性脱イオンにおける脱塩性能の経時変化
3. 学会等名 2020年度日本海水学会第71年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清野竜太郎
2. 発表標題 MCDIの現状について
3. 学会等名 日本海水学会 第48回荷電膜コロキウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清野竜太郎、松木達、関徳明
2. 発表標題 異なる孔形成剤による多孔質シリコン膜の非対称構造形成と低圧膜ろ過での有機溶媒回収
3. 学会等名 日本膜学会 膜シンポジウム2019
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 梶田浩平、下里光司、清野竜太郎
2. 発表標題 種々の測性多孔質高分子膜の膜蒸留性能
3. 学会等名 高分子学会 第57回高分子と水に関する討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川端優希、塩冶一馬、中川敬三、新谷卓司、吉岡朋久、清野竜太郎
2. 発表標題 活性炭素繊維電極を用いた膜容量性脱塩
3. 学会等名 日本膜学会第41年会
4. 発表年 2019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

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