

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月27日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360411

研究課題名（和文） 新規イオンバリアー荷電膜を用いた浸透圧発電システムの開発

研究課題名（英文） Development of pressure retarded osmosis system using a novel ionic-barrier charged-membrane

研究代表者

比嘉 充 (HIGA MITSURU)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30241251

研究成果の概要（和文）：本研究では優れた FO 特性を有するイオンバリアー（IB）荷電膜の開発を目的とした。まずこの膜の FO 性能評価を行うため、FO/PRO システム用の平膜評価装置を作製し、評価方法の確立を行った。次に作製した IB 荷電膜の FO 性能評価を行った結果、この膜は市販 FO 膜よりも高いイオンバリアー性、高い水選択透過を有した。この結果より、IB 荷電膜を用いた PRO システムは高い浸透圧発電特性を有することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：A forward osmosis (FO) membrane with high ionic barrier properties and high water permeability is needed for commercial pressure retarded osmosis (PRO) power plants that use the FO phenomenon caused by the osmotic difference between salty water and fresh water. A novel ionic-barrier (IB) charged-membrane was developed which has high FO performance. An FO/PRO performance evaluation system for a flat-sheet membrane was developed. The prepared IB charged membrane has higher ionic barrier properties and higher water permselectivity than commercial FO membranes with no charged groups because of the fixed-charged groups of the IB charged membrane. Hence, a PRO system using the IB charged membrane will have high performance for PRO power generation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2011年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2012年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	13,000,000	3,900,000	16,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学、エネルギー学

キーワード：浸透圧発電、正浸透、イオンバリアー膜、積層荷電膜

1. 研究開始当初の背景
- | | |
|---------------------|---|
| 再生可能エネルギーの 1 つとして浸透 | 圧発電 (PRO) がある (文献 1)。これは海水と淡水の間に生じる浸透圧差 (図 1) |
|---------------------|---|

を利用して水力発電システムで落差約300mに相当する浸透圧差を僅か1m長さ程度の膜モジュールで実現する(図2)。河川水との海水の混合に伴って発生するエネルギーは全世界で 2.43×10^9 kW になると試算されており、そのためこの方式は風力や太陽光などの自然エネルギーに特有な時間変動が殆どなく、設備面積が少ないため都市部においても安定した電力供給が可能である。

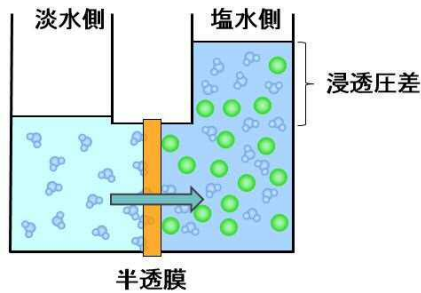


図1 半透膜に生じる浸透圧差

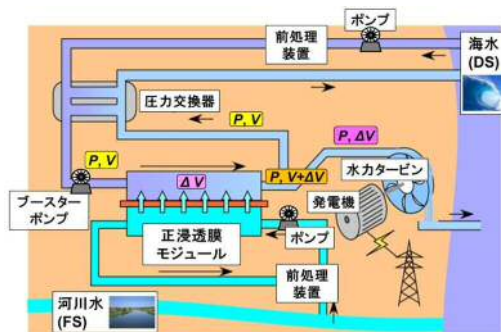


図2 浸透圧発電システムの模式図

これまで正浸透 (F0) 現象を利用した水処理システム、及びPROシステムの発電実験における研究では市販逆浸透 (RO) 膜等を用いたが行われているが、まだ実用化までには解決すべき課題が多い。浸透圧発電の実用化には (1) 高いイオンバリアー性、(2) 高い水透過性、(3) 耐膜汚染性、を持つ膜の開発が必要不可欠である。しかし市販の逆浸透膜は酢酸セルロースなどの膜表面に水分子が選択的に透過する孔を持つ構造であるためイオンバリアー性は高いが、高い水透過性を得るのは困難である。また水中の不純物の膜表面の付着 (膜汚染) により性能が大きく低下することからこれらの問題を克服した新しい膜の開発が求められている (文献2)。

我々のこれまでの研究で正荷電層 (P層) と負荷電層 (N層) のPN荷電構造膜を作製し、計算機実験によりイオン輸送

特性の解析を行った (文献3)。その結果NPN型バイポーラ荷電膜は中性膜と比較して100倍以上高いイオンバリアー性を示すことが判明した。また親水性高分子であるポリビニルアルコール (PVA) と高分子電解質をブレンドして不均一な架橋構造を形成することで高い水透過性を有するイオン交換膜の開発を行った。この膜は市販RO膜よりも10倍以上高い水透過性を示した。これらの研究結果に基づいてPVAベースのモノリシック積層荷電構造を形成することで浸透圧発電の実用化に不可欠な高水透過性イオンバリアー荷電膜が得られると考えた。

文献: (1) S. Loeb, "Production of Energy from concentrated brines by pressure retarded osmosis I and II", *J. Membr. Sci.*, 1, 49-63, 249-269 (1976).
 (2) 谷岡明彦, "浸透圧発電", 日本海水学会誌, 60, 4-7 (2006).
 (3) M. Higa, et al., *J. Phys. Chem. B*, 104(49), 11674, (2000).

2. 研究の目的

本研究の目的は海水と淡水間の濃度差エネルギーを駆動力とする正浸透 (F0) 現象を利用した環境にやさしい新規発電システムを実用化するため F0 膜の開発である。このシステムは風力や太陽光などの自然エネルギーに特有な時間変動が殆どなく、設備面積が少ないため都市部においても容易に安定した電力供給が可能である。本研究ではPROシステムに適した F0 性能を有するイオンバリアー (IB) 荷電膜の作製、PRO/F0用平膜評価方法の確立、作製したIB荷電膜と市販F0膜のF0性能の評価と比較を行った。

3. 研究の方法

(1) 平膜用 FO/PRO 性能評価方法の確立

- ① 図 3 に示す高圧条件下で測定が可能なステンレス製評価装置を作製した。
- ② 市販膜 FO-1、FO-2 (HTI 社製) を用いて発電特性評価を行うことで、FO/PRO 性能評価条件の確立を行った。

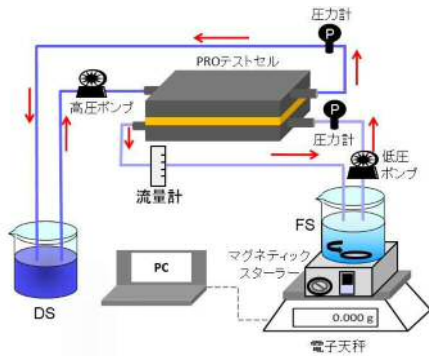


図 3 FO/PRO 性能評価システムの模式図

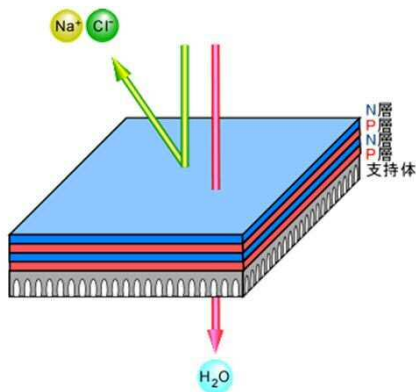


図 4 IB 荷電膜の模式図

(2) IB 荷電膜の作製

- ① ポリビニルアルコール (PVA) に種々の正荷電基、負荷電基を共重合させたポリマーを合成した。
- ② テフロン基板を PVA と①で合成した共重合ポリマーのブレンド溶液に交互に浸漬した後、アセトン中に浸漬させてゲル化させる。この操作 (交互積層法) を繰り返すことで基板上に負荷電層 (N 層)、正荷電膜 (P 層) の PN 接合構造を形成した。
- ③ ②で作製した PN 接合膜を 180°C、30 分間、窒素雰囲気下において熱処理を行い、さらに種々の組成のグルタルアルデヒド-0.1NHCl 水溶液で化学的架橋を行うことで不均一架橋構造を形成した。

- ④ 得られた膜を 2 つのセルで挟み、この 2 つのセルにそれぞれイオン交換水と NaCl 水溶液を入れて、イオン交換水側のイオン濃度変化を伝導度計で、また水の移動を毛細管により測定することでこの膜のイオンバリエーション性、水透過性を評価した。
- ⑤ 荷電構造の作製条件とイオンバリエーション性、水透過性との関係より、荷電構造の最適な作製条件を検討した。
- ⑥ ②と同様の手法で種々の空孔率を有するビニロン製多孔支持体上に PN 接合構造を形成することで IB 荷電膜を作製した。

(4) IB 荷電膜及び市販 FO 膜の特性評価の比較検討

作製した IB 荷電膜及び市販 FO 膜を、作製した平膜用 FO/PRO 性能評価装置を用いて FO 性能評価を行い、その性能の比較を行った。

4. 研究成果

図 5 に種々の濃度の NaCl 水溶液における水流束 (J_w) と印加圧力差 (ΔP) との関係を示す。この図から、FO-1、FO-2 共に ΔP の増加に伴い J_w が減少していることが確認できた。これは、 ΔP の増加に伴い、駆動力である浸透圧差が減少したためである。また、 J_w が 0 の点、すなわち ΔP - J_w 曲線と X 軸との交点から実効浸透圧差を求めることができる。このとき、実験に使用した 0.6 mol/dm³ NaCl 水溶液の理論浸透圧差は Van' t Hoff 式から 2.97 MPa と算出される。しかし、実効浸透圧差はそれぞれ、FO-1 では 2.0 MPa、FO-2 では 2.7 MPa であり、理論浸透圧差より低い値を示した。これは、支持層内部でおこる ICP によって実効浸透圧差が減少したためであると考えられる。膜の正浸透 ($\Delta P = 0$) における J_w の比較を行うと、0.6 mol/dm³ NaCl 水溶液において FO-1 では 10.6 L/m²h、FO-2 では 16.7 L/m²h を示した。FO-2 の方が水透過性が高い理由としては、Table 1 に示すように A 値は FO-1 と FO-2 において同程度の値であるが、FO-2 の B 値、S 値は FO-1 の 1/2 の値であることから FO-2 は ICP が低減され、 J_w が増加したと考えられる。

Table 1 Membrane characteristics

Sample membrane	Water permeability A[10 ⁻¹² m/sPa]	Salt permeability B[10 ⁻⁷ m/s]	Structural parameter S[10 ⁻⁴ m]
FO-1	2.50	5.07	16.7
FO-2	2.40	2.53	8.13

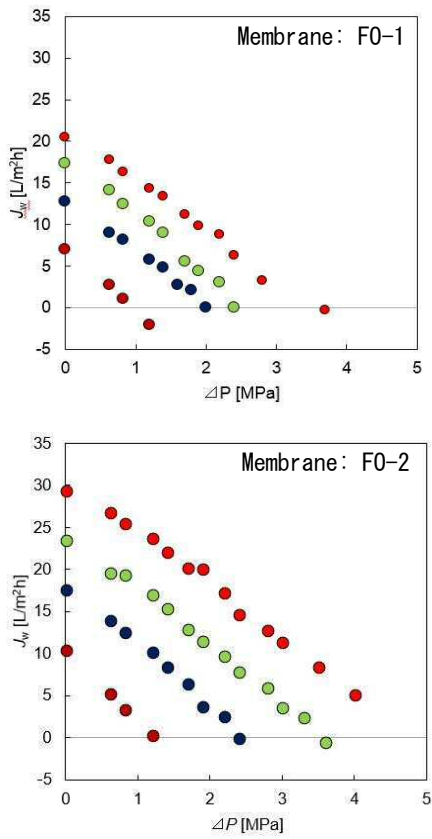


図5 水流束と印加圧力差との関係

図6に種々の濃度のNaCl水溶液における出力密度(PD)と印加圧力差(ΔP)との関係を示す。この図から、F0-1、F0-2共に ΔP の増加に伴い PD が増加していることが確認でき、実効浸透圧差の1/2の値で最大値をとることが確認できた。0.6 mol/dm³、1.2 mol/dm³のときそれぞれ、F0-1では1.8 W/m²、5.5 W/m²、F0-2では3.3 W/m²、11 W/m²の PD であることが確認できた。このことからF0-2はF0-1の1.5倍のPRO発電性能を有していることが確認できた。これは前述したように、F0-2の J_w がF0-1の J_w と比べて大きいためである。

Table 2に高分子電解質溶液をDSに用いた場合の電解質濃度と水流束との関係を示す。この表から、電解質濃度の増加に伴い水流束が増加することが確認できた。これは、電解質濃度の増加に伴い駆動力である溶液間の浸透圧差が増加するためである。また、本研究で作製したIB荷電膜は市販されているF0-1と比較して、約1.5倍の水透過性能を示した。

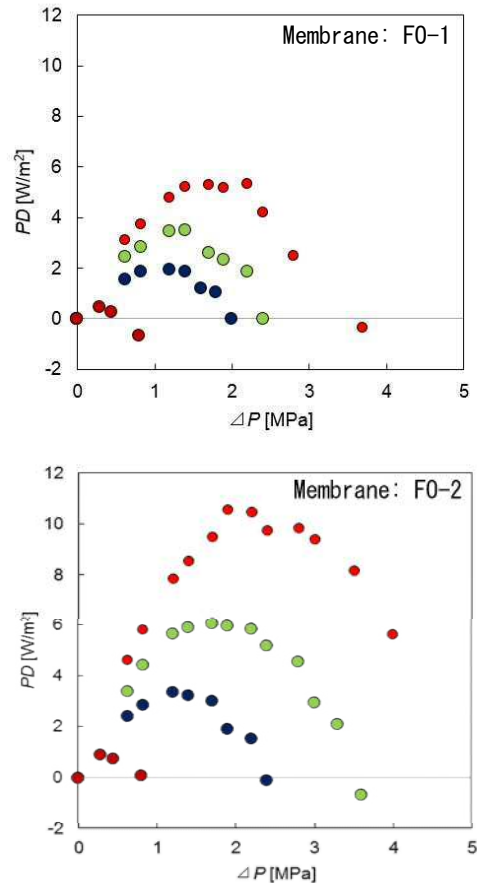


図6 出力密度と印加圧力差との関係

これは、IB荷電膜は非荷電膜である市販膜よりも荷電基を導入したことにより、イオンバリアー性が向上し、水がより選択的に透過したためであると考えられる。このことから、本研究で作製したIB荷電膜は、高イオンバリアー性・水透過性を有していることが示唆された。今後は、この膜のPROにおける発電特性評価を行うことで、PROへの応用や海水やかん水の淡水化、超純水製造、硬水の軟水化、家庭用浄水器などへの応用が期待できる。

Table 2 高分子電解質濃度と水流束との関係

試料膜	高分子電解質濃度(DS)	FS	水流束
FO-1	10 wt. %	DI	2.86
FO-1			1.63
FO-1	5.0 wt. %	DI	2.36
FO-1			1.60
IBM-1	10 wt. %	DI	4.38
IBM-1	5.0 wt. %	DI	4.06

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1件)

① F0膜を用いた水処理技術

比嘉 充

膜, 37(5), 224-229 (2012) 査読無し

[学会発表] (計24件)

- ① 渋谷真史、泉川慎介、重藤大輔、比嘉充
「種々のFS濃度における浸透圧発電システムの最適運転条件の検討」化学工学会第78年会2013.03.19 大阪大学(豊中市)
- ② 遠藤宣隆、重藤大輔、渋谷真史、泉川慎介、比嘉充「海水を駆動溶液としたフォワード・オスモシス排水処理システム(II):システム性能と運転条件との関係」化学工学会第78年会2013.03.19 大阪大学(豊中市)
- ③ 比嘉充「濃度差発電の原理と技術開発動向」JDA Forum2013 (InterAqua 2013) 2013.01.31 東京ビックサイト(江東区)
- ④ 渋谷真史、泉川慎介、重藤大輔、比嘉充
「三酢酸セルロース系正浸透膜を用いた海水・河川水からのエネルギー回収」第50回高分子と水に関する討論会2012.12.07 東京工業大学(目黒区)
- ⑤ 渋谷真史、泉川慎介、重藤大輔、比嘉充
「正浸透法を用いた淡水化プロセスの前処理における膜特性評価」膜シンポジウム2012 2012.11.06-07 神戸大学(神戸市)
- ⑥ Mitsuru Higa “Poly(vinyl alcohol) based ion-exchange membranes for RED applications” The 5th International Desalination Workshop 2012. 10.29 済州島(韓国)
- ⑦ 渋谷真史、泉川慎介、重藤大輔、比嘉充
「正浸透法を用いた淡水化プロセスの前処理における高駆動溶液の検討」ナノファイバー学会 第3回年次大会2012.10.12 東北大学金属材料研究所(仙台市)
- ⑧ 照屋悠、渋谷真史、比嘉充「Forwarded Osmosis 膜を用いた圧力駆動モードにおける輸送係数の評価と膜構造による影響の検討」ナノファイバー学会 第3回年

次大会 2012.10.12 東北大学金属材料研究所(仙台市)

- ⑨ 渋谷真史、泉川慎介、重藤大輔、比嘉充
「正浸透法を用いた淡水化プロセスの前処理における高駆動溶液の検討」ナノファイバー学会 第3回年次大会2012.10.12 東北大学金属材料研究所(仙台市)
- ⑩ Masafumi Shibuya, Daisuke Shigefuji, Mitsuru Higa “Evaluation of optimal PRO test conditions for flat sheet membranes under various DS concentrations” EURO membrane2012 2012.09.25(London, England)
- ⑪ Daisuke Shigefuji, Masafumi Shibuya, Nobutaka Endo, Mitsuru Higa “Performance of forward osmosis hollow fiber membrane modules for pressure retarded osmosis” EURO membrane2012 2012.09.25(London, England)
- ⑫ Hayato Toyama, Daisuke Shigefuji, Kouta Kinoshita, Mitsuru Higa “Evaluation of the water permeability and salt permeability through forward osmosis membranes in osmotically driven mode” EURO membrane2012 2012.09.25(London, England)
- ⑬ Masafumi Shibuya, Daisuke Shigefuji, Mitsuru Higa “Evaluation of power generation with a PRO test cell for flat sheet membranes” AMS7 2012.07.04-06 (Busan, Korea)
- ⑭ Yu Teruya, Mitsuru Higa “Estimation of water permeability coefficient and salt permeability coefficient through forward osmosis membranes” AMS7 2012.07.04-06 (Busan, Korea)
- ⑮ 渋谷真史、重藤大輔、遠藤宣隆、比嘉充
「様々なDS濃度における浸透圧発電システムでの発電特性評価」第49回化学関連支部合同九州大会 2012.06.30 北九州国際会議場(北九州市)
- ⑯ 照屋悠、比嘉充「正浸透膜における水透過係数及び塩透過係数の測定法と評価法の検討」第49回化学関連支部合同九州大会 2012.06.30 北九州国際会議場(北九州市)
- ⑰ 渋谷真史、重藤大輔、遠藤宣隆、比嘉充
「浸透圧発電システムにおける正浸透用膜および膜モジュールの膜特性評価」日本海水学会第63年会 2012.06.07 日本大学(習志野市)

- ⑱ 重藤大輔、渋谷真史、遠藤宣隆、比嘉充
「様々な正浸透膜モジュールを用いた浸透圧発電モードにおける発電特性評価」
分離技術会 年会 2012 2012.06.01-02
関西大学 (吹田市)
- ⑲ 遠山隼人、比嘉充 「正浸透膜の構造因子 S 値と水透過性、溶質透過性の評価」
分離技術会 年会 2012 2012.06.01-02
関西大学 (吹田市)
- ⑳ 渋谷真史、重藤大輔、遠藤宣隆、比嘉充
「Pressure Retarded Osmosis 用平膜評価システムにおける正浸透膜の性能評価」日本膜学会第 34 年会 2012.05.08
早稲田大学(東京都)
- ㉑ 照屋悠、比嘉充 「正浸透膜の水透過係数及び塩透過係数の算出と膜構造の影響」日本膜学会第 34 年会 2012.05.08
早稲田大学(新宿区)
- ㉒ 遠山隼人、重藤大輔、木下弘太、比嘉充
「浸透圧駆動における正浸透膜の拡散電位評価とその水透過性、溶質透過性との関係」日本膜学会第 34 年会 2012.05.08
早稲田大学(新宿区)
- ㉓ 比嘉充 「F0 膜を用いた水処理技術」
日本膜学会第 34 年会 2012.05.08 早稲田大学(新宿区)
- ㉔ 渋谷真史、重藤大輔、比嘉充 「浸透圧発電用平膜評価装置における膜特性評価:印加圧力および DS 濃度と水流束との関係」
膜シンポジウム 2011 2011.11.18 健康文化村 カルチャーリゾートフェスター (宜野湾市)

[図書] (計 2 件)

- ① フォワードオスモシス (F0) を用いた水処理技術の現状と課題
比嘉 充
水処理膜の製膜技術と材料評価, サイエンス&テクノロジー, 268-277 (2012)
- ② 次世代ナノ構造水処理膜
比嘉 充
ナノファイバー実用化技術と用途展開の最前線, シーエムシー出版, 85-92 (2012)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

比嘉 充 (HIGA MITSURU)
山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号 : 30241251

(2) 研究分担者

遠藤 宣隆 (ENDOU NOBUTAKA)
山口大学・大学院理工学研究科・助教授
研究者番号 : 40314819

(3) 連携研究者

()
研究者番号 :