

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 12 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656493

研究課題名（和文）セラミック逆浸透膜の創製とマイクロポア透過特性

研究課題名（英文）Development of ceramic reverse osmosis membranes and permeation properties through microporous membranes

研究代表者

都留 稔了 (TSURU TOSHINORI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20201642

研究成果の概要（和文）：

橋かけアルコキシドとしてビス（トリエトキシシリル）エタン（BTESE）を用いて、有機無機ハイブリッド逆浸透膜の開発を行ない、その透過特性の評価を行った。BTESE 膜は 95% 以上の脱塩率を示し、逆浸透膜として可能性を明らかとした。90℃でも安定な濾過性能を示ただけでなく、塩素に対しても良好な耐性を示した。さらに、透過機構について、供給溶液濃度、操作圧力、温度依存性を検討した。操作圧力の増加とともに、透過流束および阻止率が上昇したのに対して、塩濃度の増加とともに両者ともに低下した。一方、操作温度とともに阻止率および透過流束が向上したが、その温度依存性は水粘度の温度依存性よりも大きいことから、透過機構は粘性流れとは異なることを明らかとした。

研究成果の概要（英文）：

Hybrid organosilica membranes were successfully prepared using bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) and applied to reverse osmosis (RO) desalination. The organosilica membranes exhibited high rejection over 95%, which showed a potential for desalination membranes, and exceptional hydrothermal stability in temperature cycles up to 90 °C. Increasing the operating pressure led to an increase in water flux and salt rejection, while the flux and rejection decreased as salt concentration increased. Observed activation energies for permeation were larger for membranes with a smaller pore size, and were considerably larger than the activation energy for water viscosity, suggesting that the water permeation mechanism differed from the viscous flow.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学工学，膜工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・ 化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：膜分離，ゾルゲル法，有機無機ハイブリッド，逆浸透

1. 研究開始当初の背景

「20 世紀は石油の世紀, 21 世紀は水の世紀」と呼ばれており、高効率で安全な水の製造が世界的にも重要な研究課題となっている。省エネルギー・シンプルプロセスである膜分離は、今日では水処理に必要不可欠となっており、特に高度浄化水を得ることができる逆浸

透膜は界面重合法によるポリアミド (PA) で製膜されており、脱塩率 99%以上の高阻止率を示す。分離膜の実用上の最大の問題点はバイオフィアウリングによる透過性低下であり、次亜塩素酸ソーダによる膜洗浄が一般的に行なわれる。しかしながら、芳香族に結合し

たアミドは 0.1ppm レベルの残留塩素によって容易に酸化分解されるため、PA 膜の耐塩素性向上が大きな課題となっている。

一方、シリカなどのセラミック材料を含む無機膜は優れた機械的強度・耐熱性・耐溶剤性を有することから、多孔質膜材料として、約 20 年前から研究・開発が開始された。最近では、シリカ膜やゼオライト膜は、高分子膜をはるかに凌ぐ高い分離性と透過性を示すことが明らかとなり、大きな注目を集め活発に研究が進められている。申請者の研究グループでは、アモルファス性シリカ[1-3]、シリカジルコニア複合酸化物[4-7]、チタニア[8]などを用い、ゾルゲル法によって数 Å ~ 数 nm の範囲における細孔径の精密制御に成功し、高い透過性と高い選択性が実現可能であることを明らかとしている[9-10]。しかしながら、これまで無機膜が分離対象としてきたのは、水素/窒素、窒素/二酸化炭素などの高温での気相系や有機溶媒系など、高分子膜の適用が困難な分離系が多く、また液相系分離としては細孔径が 1nm 程度以上のナノ濾過膜や限外濾過膜にとどまっていた。

2. 研究の目的

本研究では、諸耐性に優れるセラミック材料を用いて、従来全く報告例のないセラミック逆浸透膜をゾルゲル法により創製することを目的とし、以下を具体的な目標とした。

・アモルファス構造を制御したシリカ膜の創製：シリカアモルファスネットワークの細孔径制御技術として、従来法の珪酸エチルにかわり、有機官能基が Si 原子に直接結合した Si-C 結合を有する構造化アルコキシドの利用を提案する。本研究では、Fig. 1 に示すように、アルコキシドの Si 原子数が 2 個の構造化アルコキシドを用いてスパーサー法によりシリカネットワーク制御技術の確立を目的とする。

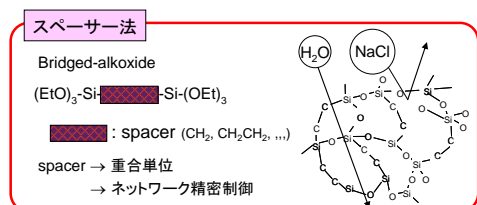


Fig.1 スパーサー法によるネットワーク制御

・セラミック RO 膜の目標性能：無機 RO 膜は高分子逆浸透膜とは全く異なる製膜機構を想定しているが、汎用ポリアミド逆浸透膜の標準性能である NaCl 阻止率 90%以上、純水透過係数 $1 \times 10^{-12} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ を開発目標

とする。

3. 研究の方法

3-1 ゾル調製および製膜

アモルファスシリカネットワークの細孔径制御技術として、構造化アルコキシドの利用を提案する。構造化アルコキシドでは、有機官能基が Si 原子に直接結合した Si-C 結合を有し、加水分解後も残存しゲル化する。本研究では、アルコキシドの Si 原子数 2 個の構造化アルコキシドとして、(EtO)₃≡Si-R-Si≡(OEt)₃ (アルキル R=C_nH_{2n+1} など) や (EtO)₃≡Si-R-Si≡(OEt)₃ (アルキレン基：R=C_nH_{2n} など)を用いて、Fig. 1 に示すスパーサー法によりシリカネットワーク制御技術の確立を目的とする。

本研究では、n=2 のアルコキシドとして BTESE (bis(triethoxysilyl)ethane ; R=C₂H₄) および BTESEtyl (bis(triethoxysilyl)ethylene ; R=C₂H₂)を用いた。

エタノールに BTESE あるいは BTESEtyl, H₂O と HCl を加え、室温で 60 分間加水分解・縮重合させ BTESE ゾルを調製した。H₂O/アルコキシド=60, HCl/BTESE=0.1, BTESE 濃度 5wt% とした。製膜は α-Al₂O₃ 多孔質管(外径 10 mm, 平均細孔径 1 μm, 空隙率 50%)に α-Al₂O₃ 微粒子, SiO₂-ZrO₂ コロイドゾル, BTESE ゾルの順に塗布・焼成 (100-300°C) し BTESE 膜を作製した。

3-2 逆浸透特性の評価

透過実験に用いた実験装置の概略を Fig. 2 に示す。

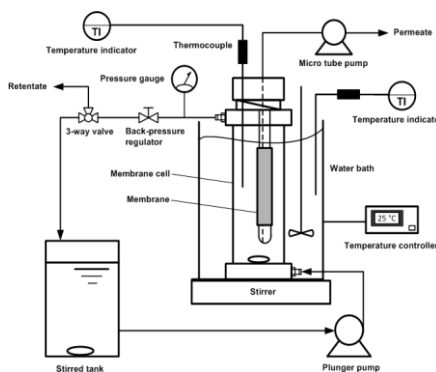


Fig. 2 逆浸透実験装置の概略

純水あるいは溶質を含む水溶液は、供給ポンプによって体積 250cc のセル内に連続的に供給した。セルに供給された液は膜により透過側と非透過側に分かれる。透過液および非透過液ともに供給タンクへ戻る全循環形式とした。圧力は供給流量およびニードルバルブで 0.5-1.5MPa に制御し、モジュールを浸

漬した恒温水槽で透過温度を 25~90℃とした。配管には耐酸性、耐アルカリ性を持つテフロンチューブを用いた。電解質として NaCl および MgSO4 を用いた。分画分子量の測定には、各種アルコール（エタノール、イソプロパノール、グルコース）500ppm を用いた。また、有機物濃度の測定には全炭素分析計（TOC）を用いた。

4. 研究成果

4.1 橋かけ逆浸透膜の創製

現在の RO 膜の主流はポリアミド系高分子であるが、本研究で開発するセラミック RO 膜はケイ素元素を骨格に含むケイ素ポリマーであり、従来の炭化水素系高分子 RO 膜と全く異なる。Si-O および Si-C 結合の結合エネルギーは極めて大きく、フリー塩素に対しても極めて安定であると考えられる。Fig. 3 には、ビストリエトキシシリルエタン ((EtO)₃Si-C₂H₄-Si≡(OEt)₃, BTESE) ズルを用い 300℃焼成した BTESE-300 膜の各種溶質の阻止率と透過流束を示す。NaCl の阻止率は 98% 以上を示し、また IPA 阻止率も 95% 以上を示した。これらの値は、海水淡水化膜とほぼ同じレベルの阻止率であり、シリコン系有機無機ハイブリッド膜は逆浸透膜としての透過性能を示すことが確かめられた。

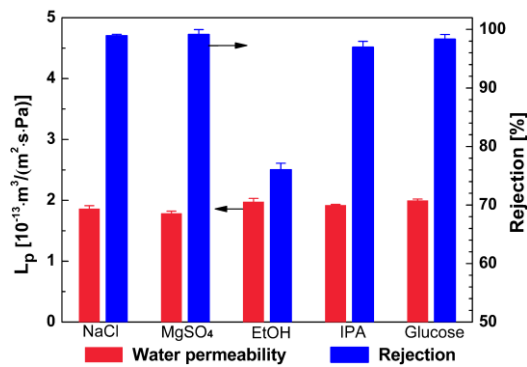


Fig.3 各種溶質溶液における BTESE-300 膜の阻止率と純水透過係数

Fig. 4 には、浸漬実験法による耐塩素性実験結果を示す。BTESE 膜を遊離塩素濃度 100ppm, 500ppm および 1000ppm の NaClO 溶液に所定時間浸漬し、その後純水で洗浄し NaCl 阻止率を測定した。遊離塩素濃度 (ppm) と浸漬時間 (h) の積で表される塩素負荷 0-35,000 ppm h において、阻止率および純水透過係数ともにほぼ一定であった。図中に示した海水淡水化用のポリアミド膜 SW30HR は 15000 mmp h 程度で阻止率が大幅に低下することが報告されていることを考えると、BTESE 膜の耐塩素性は明らかである。

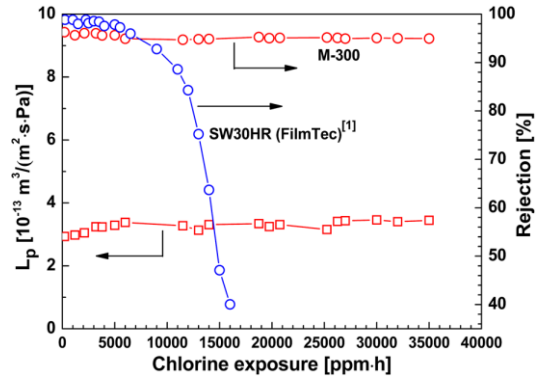


Fig. 4 浸漬法耐塩素性試験における NaCl 阻止率と純水透過係数の経時変化

溶解拡散モデルでは以下の関係式が与えられている。

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta\pi) \quad (1)$$

$$J_s = B(C_f - C_p) = C_p J_v \quad (2)$$

$$R_{obs} = (1 - C_p/C_f) \quad (3)$$

$$R = \frac{L_p(\Delta P - \Delta\pi)}{L_p(\Delta P - \Delta\pi) + B} \times 100\% \quad (4)$$

Fig. 5 には、25℃, NaCl2000ppm における透過流束 J_v および阻止率 R , さらに溶解拡散モデルによる溶質透過係数 B および純水透過係数 L_p の圧力依存性を示す。

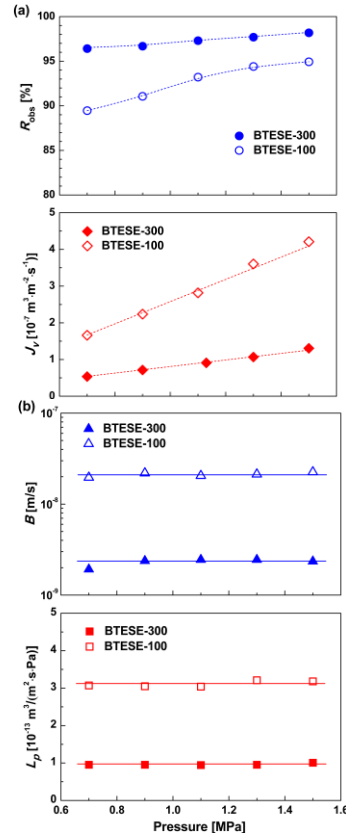


Fig. 5 NaCl 阻止率 R と透過流束 J_v (a) および溶質透過係数 B および純水透過係数 L_p の圧力依存性

Fig. 5(a)は実験データとしての J_v と R であり、その実験データを式(1)-(3)より求めた L_p および B をFig. 5(b)に示す。Fig. 5(a)中の実線はFig. 5(b)の平均した L_p と B から、式(1)(4)式を用いて求めた計算線である。解析の結果、操作圧力にかかわらず L_p および B は一定であることから、本BTESE膜は従来の溶解拡散機構で透過しているものと推察される。本研究で取り扱っているような超微細孔を有するシリカ膜の気体および液体透過機構ははまだ明確ではなく、液体としての水（この場合は逆浸透RO）なのか、あるいは蒸気として透過（この場合は浸透気化PV）しているのかは極めて興味深い点である。液体および蒸気の場合の化学ポテンシャルは、次式で表される。

$$\mu_i^l = \mu_i^{l,0}(P_0, T) + RT \ln a_i + \bar{v}_i(P - P_{i,0})$$

$$\mu_i^g = \mu_i^{g,0}(P_0, T) + RT \ln \frac{P_i}{P_{i,0}}$$

供給側が液体のため、逆浸透法(RO)および浸透気化(PV)での化学ポテンシャル差は次式となる。

$$\begin{aligned} \text{RO: } \Delta\mu_i &= \mu_{i,1} - \mu_{i,2} \\ &= RT \ln(a_{i,1}/a_{i,2}) + \bar{v}_i(P_1 - P_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{PV: } \Delta\mu_i &= \mu_{i,1} - \mu_{i,2} \\ &= RT \ln a_{i,1} + \bar{v}_i(P_1 - P_{i,0}) - RT \ln \left(\frac{P_{i,2}}{P_{i,0}} \right) \\ &= RT \ln \left(\frac{P_{i,1}}{P_{i,2}} \right) + \bar{v}_i(P_1 - P_{i,0}) \end{aligned}$$

化学ポテンシャル項の中では、圧力項の寄与は非常に小さく、右辺第1項に比べて無視できる。つまり、化学ポテンシャル差式において、第1項の水蒸気分圧項が支配的であり、圧力を1.0MPa程度に増加させても化学ポテンシャル差は増大しない。従って、BTESE膜の透過は液体としてであり、蒸気として透過している訳ではないと考えられる。

Fig. 6にNaCl2000ppm溶液の阻止率および透過係数の透過温度依存性を示す。室温から測定を開始し、40°C、60°C、80°C、90°Cへ、各温度で2-3時間ずつ取りながら往復測定を行った。往復測定において、ほぼ同じ阻止率と透過係数を示したことから、開発したハイブリッド膜の水熱安定性が確認された。この温度依存性で極めて興味深い点は、温度の上昇とともに透過流束が大幅に増加するとともに、阻止率は一定～やや増加する傾向を示した点である。通常の高分子逆浸透膜は阻止率は低下する傾向を示すが、この現象は高分子鎖の運動性が増大し、有効細孔径が増大するためと説明されている。温度とともに阻止率の低下がみられなかったことは、シリカネットワークが強固な構造であるからと考えられる。

さらに興味深い点は、温度が25°Cから90°Cに上昇するにつれて、透過係数が 0.9×10^{-13} から 7×10^{-13} へに、約8倍大きくなったことである。多孔体の移動では粘性流れが支配的であるとされるが、粘度は0.890から0.315mPasへと2.8倍しか変化しない。従って、マイクロポア内の液体透過は粘性流れとは異なることが明らかとなった。

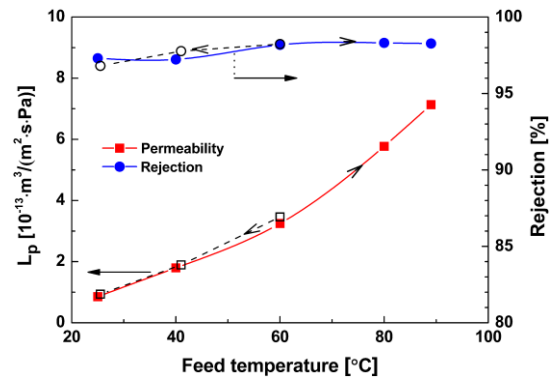


Fig. 6 NaCl2000ppm 溶液におけるNaCl 阻止率と純水透過係数の温度依存性

しかしながら、現時点での純水透過係数 L_p は $1 \times 10^{-13} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ レベルであり、現状の海水淡水化膜と比べて1桁程度小さく、実用性に欠ける。本研究において、この問題を解決するために、(a)製膜プロセス、(b)出発アルコキシドの設計と合成、の2つの観点から研究を進めているところである。

4.2 橋かけ官能基の制御による高透水性逆浸透膜の創製

Fig. 7に、橋かけ有機架橋基RがエタンおよびエチレンであるBTESE膜およびBTESEthy膜の分画分子量曲線を示す。BTESE膜およびBTESEthy膜はほぼ同じ分画曲線を示したことから、その細孔径はほぼ同一と判断できる。

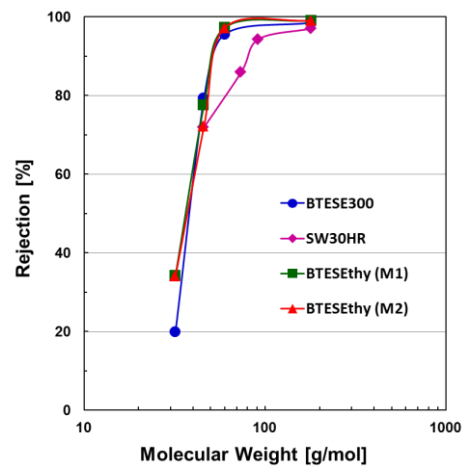


Fig. 7 BTESE および BTESEthy 膜の分画特性

イソプロパノールに対して約 95%の阻止率を示し、海水淡水化膜 SW30HR よりも高い阻止率を示した。

Fig. 8 には、BTESE 膜および BTESE_{thy} 膜における、NaCl の阻止率と純水透過係数 L_p の関係を示す。両膜ともコーティング回数は 2 回で統一した。図から分かるように、BTESE 膜と比べて、BTESE_{ty1} 膜はほぼ同じ阻止率を有しながら、透過流束が向上する傾向を示した。両者の分画分子量がほぼ同一であるにもかかわらず、透過流束は 2-3 倍程度向上する傾向を示した。また、NaCl 阻止率については、BTESE 膜と BTESE_{ty1} 膜はほぼ同一、あるいはわずかながら向上する傾向を示した。

これはエチレンに存在する π 電子により水との親和性が増したからではないかと推察される。今後より高透過性を達成するためには、計算機科学による製膜支援として、密度汎関数法による新規アルコキシドの分子設計が必要不可欠と思われる。

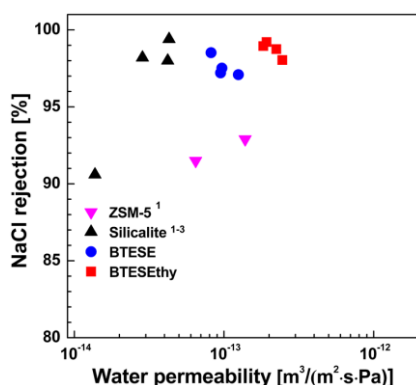


Fig. 7 BTESE 膜および BTESE_{thy} 膜の分画特性

本研究で開発したオルガノシリカ膜は現状の膜よりもコストが増大する可能性もあるが、その一方で、前処理コストを大幅に低減でき、トータルコストとしても低減する可能性もある。当然ではあるが、原水ごとに必要とされる耐性は異なる可能性もある。そこでシステムコストおよびエネルギーコストと技術的要求水準(膜の耐性など)について、モデル溶液および実液試験の結果を踏まえながら、既存の膜システムと比較・評価することで開発 Robust 膜のターゲットを明らかにすることも研究対象とする必要がある。

引用文献

[1] T. Yoshioka, E. Nakanishi, T. Tsuru, and M.i

Asaeda, Experimental studies of gas permeation through microporous silica membranes, *AIChE Journal*, 47 (2001) 2052-2063.

[2] T. Tsuru, H. Kondo, T. Yoshioka, M. Asaeda, Permeation of Nonaqueous Solution through Organic/Inorganic Hybrid Nanoporous Membranes, *AIChE J.*, 50 (2004) 1080-1087.

[3] M. Kanezashi, Yamamoto, T. Yoshioka, and T. Tsuru, Characteristics of Ammonia Permeation Through Porous Silica Membranes. *AIChE J.*, 56 (2010) 1204-1212.

[4] T. H. Takezoe and M. Asaeda, Ion separation by porous silica-zirconia nanofiltration membranes, *AIChE Journal*, 44 (1998) 765-768

[5] T. Tsuru, S. Izumi, T. Yoshioka, M. Asaeda, Temperature Effect on Transport Performance by Inorganic Nanofiltration Membranes, *AIChE Journal*, 46 (2000) 565-574.

[6] T. Tsuru, K. Yamaguchi, T. Yoshioka, M. Asaeda, Methane Steam Reforming by Microporous Catalytic Membrane Reactors, *AIChE J.*, 50(2004) 2794-2805

[7] T. Tsuru, M. Miyawaki, T. Yoshioka, M. Asaeda, Reverse osmosis of non-aqueous solutions through porous silica-zirconia membranes, *AIChE J.*, 52 (2006) 522-531

[8] T. Tsuru, K. Ogawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, Permeation Characteristics of Electrolytes and Neutral Solutes through Titania Nanofiltration Membranes at High Temperatures, *Langmuir*, 26(2010)10897-10925

[9] T. Tsuru, Inorganic Porous Membranes for Liquid Phase Separation, Separation and Purification Methods, 30 (2001) 191-220.

[10] T. Tsuru, Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 46(2008) 349-361

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. Rong Xu, Jinhui Wang, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Reverse osmosis performance of organosilica membranes and comparison with the pervaporation & gas permeation properties, *AIChEJ*, 59 (2013) 1298-1307 DOI: 10.1002/aic.13885 査読有

[学会発表] (計5件)

1. 都留稔了, ニューメンブレンテクノロジー, ハイブリッドシリカ膜の開発と応用, 2012年11月27日, 広島大学
2. Toshinori Tsuru, 12th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM12), Silica network engineering of sol-gel derived membranes for improved molecular-separation and increased stability, in special session "ICIM without borders: The fathers of inorganic membrane", Twente University, The Netherlands, 2012/7/12
3. Toshinori Tsuru, The 4th International symposium on inorganic membranes (ISIM), T. Tsuru, Characterization of nano/subnanoporous membranes by Nanopermporometry (NPP) and Normalized Knudsen-based Permeance (NKP), Daejeon, Korea, 2012/07/07
4. Toshinori Tsuru, The 7th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS7), T. Tsuru, Hybrid silica membranes with controlled pore-size for improved molecular separation, Busan, Korea, 2012/07/05
5. 都留稔了, 日本オゾン協会, 「膜を活用した水再利用の最前線」 ロバストRO/NF膜への挑戦, 広島大学, 2012/06/20

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 逆浸透膜フィルタ

発明者: 都留稔了, 吉岡朋久, 金指正言

権利者: 国立大学法人広島大学

種類: 特許

番号: 特許公開2012-254449

出願年月日: 2012年05月16日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/membrane/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

都留 稔了 (TSURU TOSHINORI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 20201642

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし