

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360320

研究課題名(和文) 自発的水透過膜によるゼロエネルギー廃水濃縮

研究課題名(英文) Wastewater concentration with zero energy consumption by novel forward osmosis membrane having spontaneous water transport

研究代表者

松山 秀人 (Matsuyama, Hideto)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50181798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、エネルギーコストの極端に低い廃水・汚染水浄化濃縮技術の開発を目的として、自然エネルギー源である海水と汚染水間の浸透圧差を利用した自発的水透過を生じる革新的正浸透(FO)膜の創製を行った。新規FO膜としては、高い透水性能と高いイオン阻止能の双方を両立する膜を目指して、水のみを選択的に透過可能な生体模倣型ウォーターチャネル膜、並びに荷電反発機能を有するマイクロ相分離ハイドロゲル膜の2つの方向から検討を行った。さらに、FO膜プロセスの実用化では避けることができない課題である膜ファウリングについても評価を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, innovative forward osmosis membranes (FO membranes) were developed for the purpose of concentration with low energy consumption of wastewater and radioactive water pollution. FO enables spontaneous transport of water molecules through a selective membrane from a lower concentration solution to a higher concentration solution by an osmotic pressure gradient. Thus, FO membrane process is regarded as a low energy consumption process promising an emerging technology. Both water channel membrane with biomimetic property and hydrogel membrane with micro-phase separation were prepared as FO membrane and their performances were evaluated. In addition, FO membrane fouling was also investigated because this fouling reduction is crucial to commercialize the FO membrane process.

研究分野：膜分離工学

キーワード：正浸透膜 汚染水濃縮 水チャネル ハイドロゲル 膜ファウリング

### 1. 研究開始当初の背景

廃水濃縮は水処理プロセスの省エネルギー化のために重要であるが、現行の濃縮法である蒸発法は非常に大きなエネルギーを要するプロセスであり、これに代わる処理法を開発する必要性は高い。また放射性物質で汚染された水の浄化技術の創製は、国家的戦略の元で実施すべき現在の最優先課題と言っても過言ではない。放射性汚染水は外部環境に排出することができないため、できる限り濃縮して貯蔵する必要がある。さらに緊急時には電力供給量が限られるため、その濃縮法は可能な限り低消費エネルギーであることが望ましい。

本研究では全く新規な廃水・汚染水濃縮法として、正浸透(forward osmosis; FO)膜法を開発する(図1)。FO膜を用いた水処理は最近急速に関心が高まっており、海水の淡水化等での検討がなされている。水処理膜の市場において、日本企業の膜生産は現在、世界の60%のシェアを占めていると言われているが、次世代技術と言われるFO膜を用いた水処理については、海外の検討が先行しており、我が国での検討は残念ながら出遅れている感が強い。廃水・汚染水濃縮等の水処理は急務の課題であることを考え合わせると、我が国において集中的にFO膜に関する研究を活性化させる必要がある。

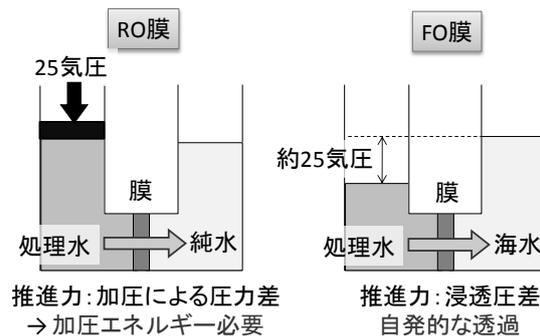


図1 逆浸透と正浸透の原理

FO膜を廃水・放射性汚染水処理プロセスに適用するための最大の課題は、高い透水性能と高いイオン阻止能の双方を両立する膜を創製することである。本提案では、生体模倣型ウォーターチャネル膜および荷電反発機能を有するマイクロ相分離ハイドロゲル膜の2つの検討方向からFO膜の創製を行う。また、FO膜では膜を挟んで2つの溶液間の浸透圧差で自発的な水透過を行わせるため(図1右)、低浸透圧溶液と高浸透圧溶液間の浸透圧差(例えば真水と海水では浸透圧差は約25気圧)にも耐えうる機械的強度を有することもFO膜に必要な不可欠な性能である。本提案では、以上の特性を基本性能として併せ持つ高性能なFO膜開発に注力する。

一方、膜の使用時の性能低下もFO膜プロセスの実用化では避けることができない課題である。膜性能を低下させる最大の要因は、有機物や微生物が膜に付着することによる透水性能の低減である。このような現象は膜

ファウリングと呼ばれ、有機物の付着が原因で起こるオーガニックファウリングと微生物の付着に伴うバイオフィーム形成が原因のバイオフィウリングに大別される。従って、オーガニックファウリングとバイオフィウリングの両方の抑制について詳細な検討を加える必要がある。申請者は膜ファウリングに関してもこれまでに長期にわたる研究を実施してきた実績があり、ファウリングを起しにくい膜の設計に関する有益な指針を得ている。本提案では、これまでに得た知見を基に、膜ファウリング抑制に効果的な材料を用いたFO膜の創製を行う。

### 2. 研究の目的

本研究では、全く独創的な廃水・放射性物質汚染水の浄化濃縮技術の開発を目的として、革新的FO膜の創製に関する研究開発を行う。FO膜は浸透圧を駆動力として自発的に水を透過させることができる。水の透過に自然エネルギー源である海水と汚染水間の塩分濃度差(浸透圧差)を利用することができるため、エネルギーコストの極端に低い水浄化濃縮技術の実現が可能である。

### 3. 研究の方法

本研究では、①水のみを選択的に透過可能な生体模倣型ウォーターチャネル膜の創製、並びに、②荷電反発機能を有するマイクロ相分離ハイドロゲル膜の創製、の2つの検討方向から、(1)新規FO膜の創製に関する基礎的研究と、(2)FO膜プロセスにおけるファウリング挙動の評価、を行った。各々の研究方法を以下に記載する。

#### (1) 新規FO膜の創製に関する基礎的研究

##### ① ウォーターチャネルFO膜の創製

生体膜を構成する脂質二重層中では、単純拡散する水透過性の数十倍の水透過性が測定されている。これは水チャネルが機能しているためである(図2)。水チャネルは、水のみを特異的に透過する生体分子集合体が、極めて薄いリン脂質二重膜内に自発的に配向した分子集合体である。すなわち、水チャネルを有する生体膜は究極の機能性水輸送膜である。本研究では、このような生体模倣膜を多孔性支持膜上に形成させることで、極めて高い透水性とイオン阻止率を兼ね備えた全く新規なFO膜の創製を目指した。

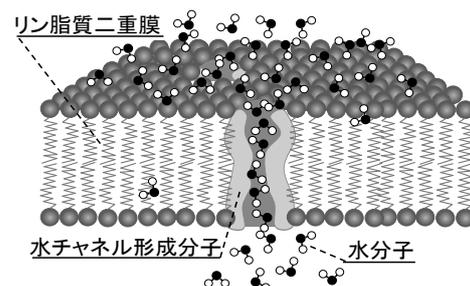


図2 ウォーターチャネル膜の模式図

リポソーム懸濁液は孔径  $0.1\mu\text{m}$  のポリカーボネート膜を用いてエクストルージョン法により調製した。リン脂質には、相転移温度の異なる POPC, DMPC, DPPC の3種類を用いた。脂質薄膜形成の際の溶媒として、リン脂質には chloroform を、チャンネル物質である gramicidin A (GA) には 2,2,2-trifluoroethanol を用いた。得られた GA 含有リポソーム懸濁液に、octadecyltrichlorosilane を用いてアルキル鎖を導入した陽極酸化多孔性アルミナ膜 (孔径  $0.2\mu\text{m}$ ) を浸漬し、アルミナ膜上にリン脂質二分子膜 (supported lipid bilayer; SLB) を形成させた。SLB の流動性は共焦点レーザー蛍光顕微鏡 (CLSM) を用いた光退色後蛍光回復法 (FRAP) により評価した。水処理膜としての性能は、膜をガラスセルにはさみ、膜の両側に NaCl 水溶液と Milli-Q 水を加え、浸透圧を駆動力として水を透過させ、体積変化から透水量を、電気伝導度から NaCl 漏出率を評価した。

## ② 荷電反発機能を有するマイクロ相分離ハイドロゲル FO 膜の創製

高性能な FO 膜を創製するために、これまでの RO 膜のように活性層中の分子網目による溶媒と溶質分子のふるい分けによる分離機構に加え、高い水透過性を示すポリビニルアルコール (PVA) をマトリクスとした親水性活性層を持ち、さらに荷電反発という新規分離機構を同時に発現する新規ハイドロゲル FO 用イオンバリアー膜 (FO-IB 膜、図 3) の作製を行った。

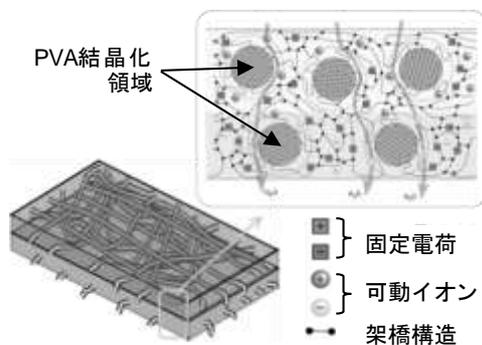


図 3 FO-IB 膜の模式図

PVA をベースとしたイオン交換ポリマーは PVA の結晶化領域と水チャンネル構造をマイクロ相分離させることで、FO 膜に必要な高い水透過性と高いイオンバリアー性を有する膜の作製が可能である。さらに正荷電層と負荷電層を積層化した構造により、荷電反発により、荷電を有さない FO 膜よりも高いイオンバリアー性を得ることが期待できる。しかし以前の研究において、膜の水選択性を高めるために正荷電層、負荷電層の荷電密度を上げると、機械的強度が低下するという問題が生じた。この問題を解決するため正荷電層、負荷電層、及びナノファイバーを用いた支持体を全て同一高分子マトリクス (PVA) にし、

熱処理や化学的架橋を行うことで不均一架橋構造を形成した FO-IB 膜の作製を検討した。

膜材料は PVA およびポリスチレンスルホン酸からなるブロック共重合体 (PSS) と、PVA およびポリベンジルトリメチルアンモニウムからなるブロック共重合体 (QBm) を用いた。PSS 水溶液をキャスト板上にスキージ法にてキャストし、5 分乾燥した後に脱イオン水にあらかじめ浸漬した支持体を上から被せ、乾燥することで負荷電層を形成した。その後、減圧下で熱処理することで負荷電膜とした。この膜をさらに同様の方法で QBm 溶液をキャストした上に被せて乾燥し、表面に正荷電層を形成することでバイポーラ膜とした。この膜を減圧下で熱処理し、その後酸性条件下でグルタルアルデヒド (GA) 水溶液に 24 時間浸漬し、化学的架橋を行うことで FO-IB 膜を作製した。FO-IB 膜の水流束および塩流束は二室セル (図 4) を使用した拡散透析装置により評価した。このセルでは試料膜で隔てた Cell I 側に対象溶液 (FS) として脱イオン水を 100 ml、Cell II 側に所定の濃度の駆動溶液 (DS) を 400 ml 入れ、溶液を攪拌した。その後 Cell I の溶液濃度の変化から塩流束  $J_s$  を、溶液体積の変化から水流束  $J_w$  を算出した。

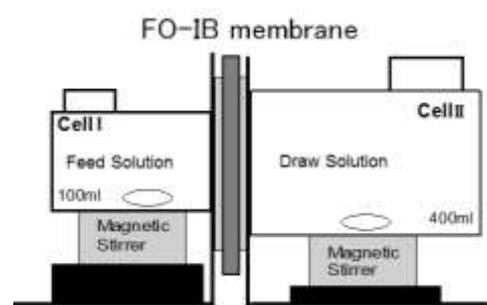


図 4 拡散透析用セルの模式図

## (2) FO 膜プロセスにおけるファウリング挙動評価

ファウリング挙動実験装置の概略を図 5 に示す。高浸透圧側の駆動溶液 (DS) と低浸透圧側の供給溶液 (Feed solution, FS) をそれぞれポンプで循環させ、膜ユニットセルに供給した。DS と FS はそれぞれ所定量の NaCl と  $\text{CaCl}_2$  を用いて作成し、モデルファウラントとして牛血清アルブミン (BSA)、アルギン酸ナトリウム (Alginate)、フミン酸ナトリウム (HA) を FS 側にそれぞれ添加した。FO 膜 (有効膜面積:  $138\text{ cm}^2$ ) を透過した水透過流束 (Flux) は DS の重量変化より算出した。

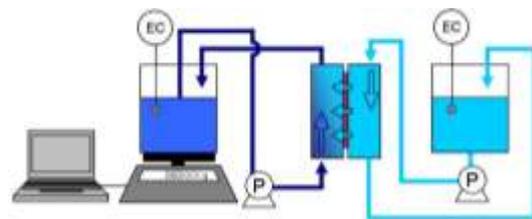


図 5 FO 膜のファウリング挙動の測定実験装置の模式図

膜は Hydration technology Inc (HTI)製の FO 膜を用いた。ファウラントの種類、膜の向き、Ca<sup>2+</sup>イオンの有無がファウリング挙動にどのように影響するかを調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 新規 FO 膜の創製に関する基礎的研究

##### ① ウォーターチャンネル FO 膜の創製

リン脂質二分子膜中での GA の構造を評価するため、GA を導入したリポソームの円二色性 (CD) スペクトルを測定した。その結果、GA を 5 mol% 導入した場合に水分子に対する高い透過性を示すチャンネル構造が確認された (図 6)。

FRAP による SLB の流動性評価の結果、GA 導入量の増加に伴い SLB の膜流動性の低下が観察された (図 7)。GA はリン脂質の疎水部との疎水性相互作用により二分子膜の流動性を低下させることが報告されており、SLB に GA が導入されていることが示唆された。

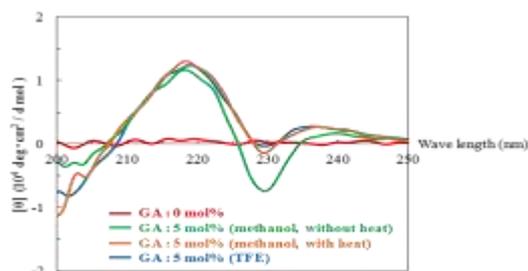


図 6 GA (5 mol%) を含むリポソームと含まないリポソームの CD スペクトルの比較

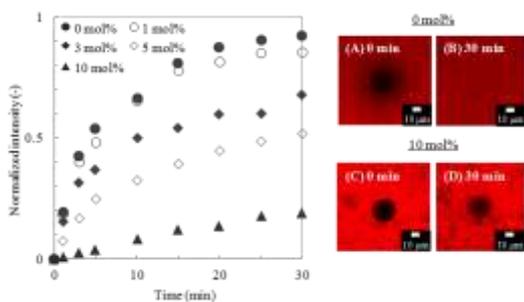


図 7 多孔性アルミナ膜上に形成させた POPC/Rhod-PE を脂質組成とする SLB の FRAP アッセイ結果。GA の取込量を増加させると、SLB の膜流動性の低下が観察された。(A、B) GA を含まない SLB の CLSM 画像 (測定開始時と同 30 分後)、(C、D) GA を 10 mol% 含有させた SLB の CLSM 画像 (測定開始時と同 30 分後)。

次に、SLB の NaCl 漏出率を測定した。その結果、いずれの条件においても 2% 以下の非常に低い漏出率を示した (図 8)。さらに SLB 中の GA 含有率の上昇に伴い、低 NaCl 漏出率を維持したまま透水量の大幅な向上が見られ、市販膜の性能を超えることがわかった (図 9)。一方、GA 導入量が 5 mol% 以

上になると、透水量の低下が見られた。CD スペクトルにおいて、GA 導入量が 10 mol% ではチャンネル構造の割合の減少を示唆する結果が得られており、GA がチャンネル構造を形成できなくなったために透水量が低下したと考えられる。

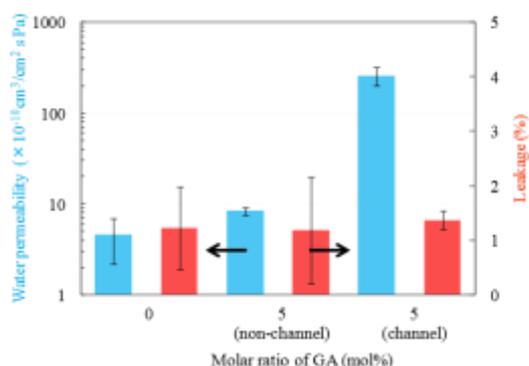


図 8 リン脂質二重膜における GA のコンフォメーションが SLB の透水量と NaCl 漏出率に及ぼす影響

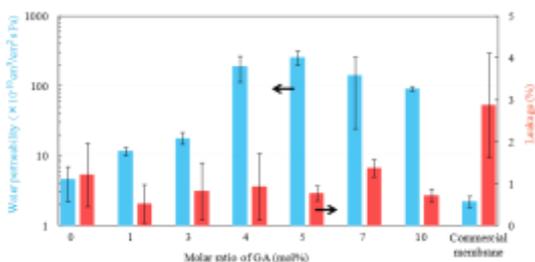


図 9 GA 含有率と SLB の透水量および NaCl 漏出率との関係

リン脂質の相転移温度が SLB の安定性 (NaCl 漏洩率) に与える影響を評価した (図 10)。相転移温度が測定条件である 25 °C 以下の POPC、DMPC では、2.0 wt% 以上で NaCl が漏出したのに対し、相転移温度の高い DPPC では 3.0 wt% 以上でも NaCl は漏出しなかった。リン脂質は相転移温度以上では流動性が低く配向性の高いラメラゲル相を形成することが知られており、高浸透圧下においてもイオンの漏出を阻止できたと考えられる。

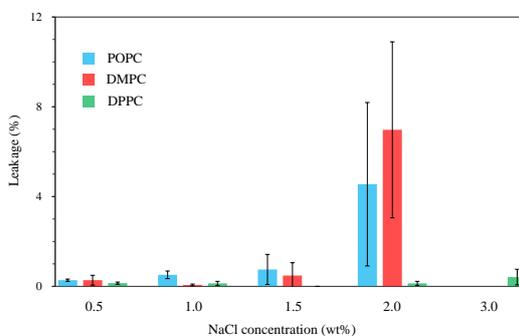


図 10 相転移温度の異なる 3 種類のリン脂質を用いた SLB の NaCl 漏出量の測定結果。POPC と DMPC の 3.0 wt% NaCl と DPPC の 1.5 wt% NaCl は未測定。

## ②荷電反発機能を有するマイクロ相分離ハイドロゲル FO 膜の創製

本法で得られた PVA 系 FO 膜の FO モードにおける水透過性を測定した結果、市販 FO 膜より 2 倍高い値が得られた。この結果に基づき、薄膜化が可能なブロック共重合体を新規合成し、より薄層化した正荷電層と負荷電層を形成した FO-IB 膜の構造と FO 特性との関係を検討した。FO-IB 膜の表面と破断面の SEM 写真を図 1 1 に示す。これより PSS 層と QBm 層の厚みはともに  $10\mu\text{m}$  であり、薄膜荷電層の形成が確認できた。またグルタルアルデヒド濃度を変化させて化学的架橋した膜の水透過性を測定した結果、緻密化により水選択透過性が向上することが確認された。高分子電解質溶液を DS に用いた拡散透析において、CGA=0.05 vol% において架橋した FO-IB 膜の  $J_s$  は  $0.05\text{ mol/m}^2\text{h}$  であり、市販 FO 膜 ( $0.42\text{ mol/m}^2\text{h}$ , AL-facing-DS) と比較して約 10 倍の優れた塩バリア性を示した。これは PN 層の静電反発によるイオンバリア性の寄与と考えられる。この時、 $J_w$  はそれぞれ  $0.57, 2.36\text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  を示した。この結果より算出される水選択透過性  $\alpha (=J_w/J_s)$  は 633, 308 となり、FO-IB 膜は静電反発による高い塩バリア性により、市販 FO 膜の約 2 倍の水選択透過性を示すことが示された。

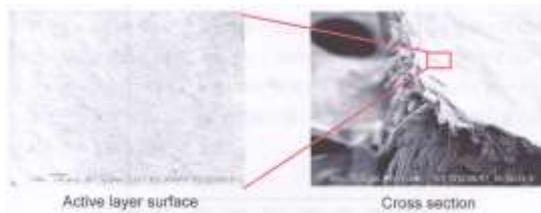


図 1 1 FO-IB 膜の SEM 像

## (2) FO 膜プロセスにおけるファウリング挙動評価

図 1 2 にファウリング実験結果を示す。ファウリング有りの水透過流束 ( $\text{Flux}(\text{fouling})$ ) をファウリング無しの水透過流束 ( $\text{Flux}(\text{non-fouling})$ ) で規格化している。AL-DS 条件 (活性層が DS 側) ではファウリングが起りやすい様子が観察された (図 1 2 a)。一方で図 1 2 b の AL-FS 条件 (活性層が FS 側) ではファウリングによる水透過流束の減少が観察されなかったことより、支持層側が主にファウリングに寄与しており、 $\text{HA} > \text{Alginate} > \text{BSA}$  の順に FO 性能が低下しやすいことが分かった。非対称膜構造に由来する内部濃度分極より、膜透過流束は AL-DS が AL-FS よりも有利であるが、ファウリング耐性は AL-FS が有利であるため、膜透過流束が逆転する現象が観察された (図 1 3 a)。また  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが存在する条件では約 20% の FO 性能の低下が見られた (図 1 3 b)。これは  $\text{Ca}^{2+}$  イオンがファウラント・膜表面間およびファウラント・ファウラント間の相互作用を強めたためと考えられる。以上より FO 膜のファウリング特性を把握できた。

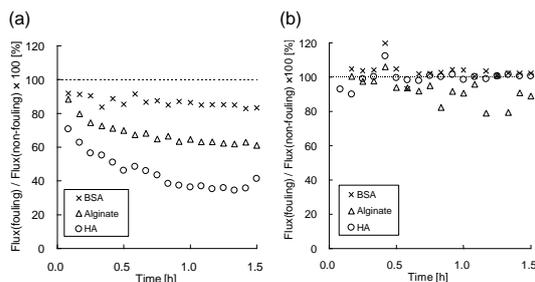


図 1 2 3 種類のファウラントを用いて測定した FO 膜のファウリング挙動。ファウリング有りの水透過流束をファウリング無しの水透過流束で規格化して表示した。(a) FO 膜の活性層を DS 側とした (AL-DS)。(b) 同活性層を FS 側とした (AL-FS)。FS 組成:  $5\text{ mM CaCl}_2 + 45\text{ mM NaCl} + 500\text{ mg/L foulant}$ , DS 組成:  $5\text{ M NaCl}$ 。

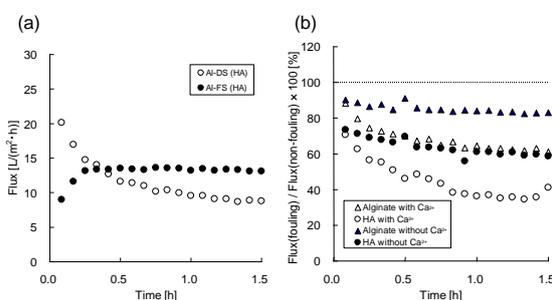


図 1 3 FO 膜のファウリング特性の解析。(a) HA をファウラントとして、AL-DS と AL-FS モードでのファウリング挙動比較。(b) アルギン酸あるいは HA をファウラントとしたときの  $\text{Ca}^{2+}$  の影響。FS 組成:  $50\text{ mM NaCl} + 500\text{ mg/L foulant}$ , DS 組成:  $5\text{ M NaCl}$ , モードは AL-DS。

## 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 18 件)

1. M. Yasukawa, S. Mishima, M. Shibuya, D. Saeki, T. Takahashi, T. Miyoshi, H. Matsuyama, Preparation of a forward osmosis membrane using a highly porous polyketone microfiltration membrane as a novel support, *Journal of Membrane Science*, 487, 51–59 (2015) (査読有)
2. M. Shibuya, M. Yasukawa, T. Takahashi, T. Miyoshi, M. Higa, H. Matsuyama, Effects of operating conditions and membrane structures on the performance of hollow fiber forward osmosis membranes in pressure assisted osmosis, *Desalination*, 365, 381–388 (2015) (査読有)
3. M. Shibuya, M. Yasukawa, T. Takahashi, T. Miyoshi, M. Higa, H. Matsuyama, Effect of operating conditions on osmotic-driven membrane performances of cellulose triacetate forward osmosis hollow fiber membrane, *Desalination*, 362, 34–42 (2015)

(査読有)

4. M. Higa, M. Shibuya, Y. Kakihana, M. Yasukawa, H. Matsuyama, Evaluation of membrane fouling in a pressure retarded osmosis system, Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn, 68, 102-103 (2014) (査読有)
5. 安川政宏, 比嘉充, 松山秀人, 中空糸膜型正浸透膜の透水性能解析手法の開発、日本海水学会誌, 68, 94-101 (2014) (査読有)
6. M. Higa, N. Tanaka, M. Nagase, K. Yutani, T. Kameyama, K. Takamura, Y. Kakihana, Electrolytic properties of aromatic and aliphatic type hydrocarbon-based anion-exchange membranes with various anion-exchange groups, Polymer, 55, 3951-3960 (2014) (査読有)
7. M. Higa, M. Yasukawa H. Matsuyama, A novel evaluation method of forward osmosis performance of cellulose triacetate hollow fiber membranes, Membrane, 39, 106-111 (2014) (査読有)
8. E. Kamio, M. Yasukawa, H. Matsuyama, Applicability of a forward osmosis membrane process for the enhancement of xylose concentration to achieve an effective biomass fermentation process, Membrane, 39, 97-105 (2014) (査読有)

[学会発表] (計 80 件)

1. D. Saeki, F. Sako, T. Yamashita, H. Matsuyama, Development of biomimetic water treatment membranes using phospholipid bilayer and channel forming peptides via molecular self-organization, 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14)、2014.10.30、奈良県新公会堂 (奈良)
2. M. Shibuya, M. Yasukawa, M. Higa, H. Matsuyama, Effect of operating condition and membrane structure for pressure assisted osmosis process、10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14)、2014.10.30、奈良県新公会堂 (奈良)
3. S. Mishima, M. Yasukawa, T. Takahashi, T. Miyoshi, H. Matsuyama, Development of a novel thin-film composite forward osmosis membrane, 10th International Congress on Membrane and Membrane Processes (ICOM2014)、2014.7.20、蘇州 (中国)
4. F. Sako, D. Saeki, H. Matsuyama, Immobilization of phospholipid bilayers and gramicidin A onto a porous alumina substrate by hydrophobic interaction for forward osmosis membrane、10th International Congress on Membrane and Membrane Processes (ICOM2014)、2014.7.20、蘇州 (中国)

[図書] (計 3 件)

1. 佐伯大輔、松山秀人 他、コロナ社、低コスト・ハイパフォーマンス技術による水処理革命、2013、242 (41-70)
2. 松山秀人 他、三恵社、ここまできた膜分離プロセス～基礎から応用 2 章、2013、212 (4-15)
3. 比嘉充 他、三恵社、ここまできた膜分離プロセス～基礎から応用 3 章、2013、212 (16-26)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 選択性透過膜及びその製造方法

発明者: 松山秀人、佐伯大輔 他

権利者: 神戸大学 他

種類: 特許

番号: 特許願 2015-042528

出願年月日: 平成 27 年 3 月 4 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

神戸大学 松山研究室:

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~matuyama/cx14>

HP/index\_j.html

山口大学 比嘉研究室:

<http://piano.chem.yamaguchi-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松山 秀人 (MATSUYAMA, Hideto)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 50181798

### (2) 研究分担者

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

神尾 英治 (KAMIO, Eiji)

神戸大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 30382237

高橋 智輝 (TAKAHASHI, Tomoki)

神戸大学・大学院工学研究科・特命助教

研究者番号: 80535518

佐伯 大輔 (SAEKI, Daisuke)

神戸大学・大学院工学研究科・特命助教

研究者番号: 70633832

安川 政宏 (YASUKAWA, Masahiro)

神戸大学・大学院工学研究科・特命助教

研究者番号: 20647309

### (3) 連携研究者

該当なし