

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25550092

研究課題名(和文)フォワードオスモシス用イオンバリアー膜を用いた高効率水処理システムの開発

研究課題名(英文)High efficiency water treatment system using forward osmosis ion barrier membranes

研究代表者

比嘉 充(HIGA, Mitsuru)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：30241251

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、変性ポリビニルアルコール(PVA)ポリアニオンおよびポリカチオンによる正荷電(P)層と負荷電(N)層を有するFO用イオンバリアー膜(FO-IB膜)を作製した。得られたFO-IB膜の水流束は2.6 L/m<sup>2</sup>hで、市販のFO膜の1.6倍高い値を示した。このP層およびN層の膜電位とイオン透過との関係を解析した結果、膜電位が増加すると、対象溶液(FS)側からDS側への陰イオン透過は減少し、陽イオン透過は逆に増加した。また膜モジュールによる排水処理を想定した透過試験において、DS側から模擬多価イオンのCa<sup>2+</sup>は検出されず、FSは3.7倍に濃縮され、有害イオン除去への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：There has been a growing interest in forward osmosis (FO) systems. In this research, we prepared PVA-based charged FO membranes (FO-IB membranes) and measured membrane potential and ion permeability coefficient in an FO system to investigate the relationship between membrane potential and ionic permeability. The water flux of the FO-IB membranes was 2.6 L/m<sup>2</sup>h, which is 1.6 times greater than the value for commercially available FO membranes. In the P and N layers of the FO-IB membranes, the permeability coefficient of anions increased, and that of cations decreased, with increasing membrane potential of the layers. In the FO permeation test using an FO test membrane module, and FS containing calcium ions as a model for harmful ions, Calcium ions were not detected on the DS side, and were concentrated by a factor of 3.7 in the FS solution.

研究分野：環境学

科研費の分科・細目：環境創成学・持続可能システム

キーワード：正浸透膜 ポリビニルアルコール 荷電膜 膜電位 駆動電解質 膜モジュール

### 1. 研究開始当初の背景

現行の水処理法として普及している逆浸透 (RO) 法などより優れた次世代水処理技術として正浸透 (FO) 法が注目されている。圧力駆動の RO 法に対して、FO 法では駆動溶液 (Draw Solution : DS) の浸透圧により水を移動させるため、(1)省エネルギー、(2)膜汚染に強い、(3)高い原水回収率、という利点を有する。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) や、膜内外の濃度分極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。

我々はこれまで、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架橋構造を形成させた膜は市販 RO 膜よりも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高水透過性イオンバリア荷電膜が得られると考え、研究を行った。

### 2. 研究の目的

本研究では、従来の膜中の溶質と溶媒の移動度の違いによる分離機構に加えて、荷電反発による新規分離機構を付与することで、FO 法の実用化に不可欠な高イオンバリア性と高水透過性を有する膜を開発する。そのため、親水性高分子のポリビニルアルコール (PVA) をベースにした正荷電層 (P 層) と負荷電層 (N 層) を多孔質膜の支持材上に交互に積層した後、不均一架橋構造を形成した FO 用新規イオンバリア (FO-IB) 膜の作製とこれを用いた FO 水処理システムの構築を行う。

また FO-IB 膜の P 層、N 層に発生する膜電位とイオン透過との関係について検討するために、上記 N 層、P 層における膜電位を測定し、その膜電位と FS 中に含まれるイオンの輸送現象との関係を検討する。

さらに実用化を考慮して、実機サイズに近い大膜面積を有する膜モジュールにおける透過水流束と DS 供給量、処理水 (FS) 供給量との関係を検討した。

これらの検討により、FO 膜法において最大の問題である膜内濃度分極と透過水流束及びイオン流束との関係を、膜モジュールレベルにおいて解析することが出来れば、FO 水処理法の問題点をより明確にすることが可能になる。そのため本課題で得られる知見は低造水コストの水処理方法の提案に役立つと考える。また、製造・医療・資源回収等へのフィードバックが可能であり、非常に広範囲なシナジー効果が期待できる。

### 3. 研究の方法

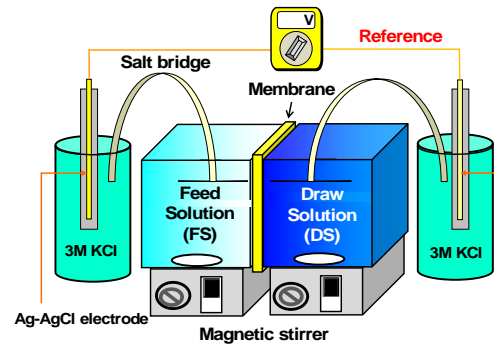


図1 膜電位測定セルの模式図

高濃度溶液 (DS) 側と低濃度溶液 (FS) 側の膜電位差を測定するために膜電位測定を行った。この実験では、市販 FO 膜をフォルダで挟み、図1のセルにセットし、その2つのセル内に濃度の異なる水溶液を入れた。測定温度は 25 とし、水溶液の種類、濃度を变化させて膜電位の経時変化を測定した。このとき、電位は高濃度側を基準として測定した。

また、拡散透析実験を行い、実験前後の FS 濃度 ( $C_0, C_t$ ) をイオンクロマトグラフで測定し、体積 ( $V_0, V_t$ )、FS と DS の濃度差 ( $\Delta C$ )、膜厚 ( $d$ )、実行膜面積 ( $S$ ) より、式(1)、(2)を用いて FS 側から DS 側へのイオン流束 ( $J_i$ ) および透過係数 ( $P$ ) を算出した。

$$J_i = \frac{C_t V_t - C_0 V_0}{\Delta t S} \quad (1)$$

$$P = \frac{d J_i}{\Delta C} \quad (2)$$

さらに市販の膜モジュールを用いて、FO 法による排水処理システムの検討を行った。DS 再生システムを有する膜モジュール試験装置を用い、DS には模擬海水 (0.6M NaCl) を、FS に種々の濃度の塩溶液を模擬排水として供給し、モジュール前後の流量、濃度を測定することで塩透過量や濃縮率を算出し、評価した。

### 4. 研究成果

本研究では、親水性高分子である poly(vinyl alcohol) (PVA) の主鎖に荷電基を有する PVA 系高分子アニオン、及び PVA 系高分子カチオンを使用した正荷電 (P) 層と負荷電 (N) 層をそれぞれ有する FO 用イオンバリア膜 (FO-IB 膜) の作製を行った。得られた FO 膜を使用して FO 性能評価を行った結果、同条件における市販 FO 膜 (HTI 社製) の水透過流束  $J_w$  が  $1.6 \text{ L/m}^2\text{h}$  に対して、FO-IB 膜の水透過流束は  $2.6 \text{ L/m}^2\text{h}$  となり、1.6 倍高い値を示した。

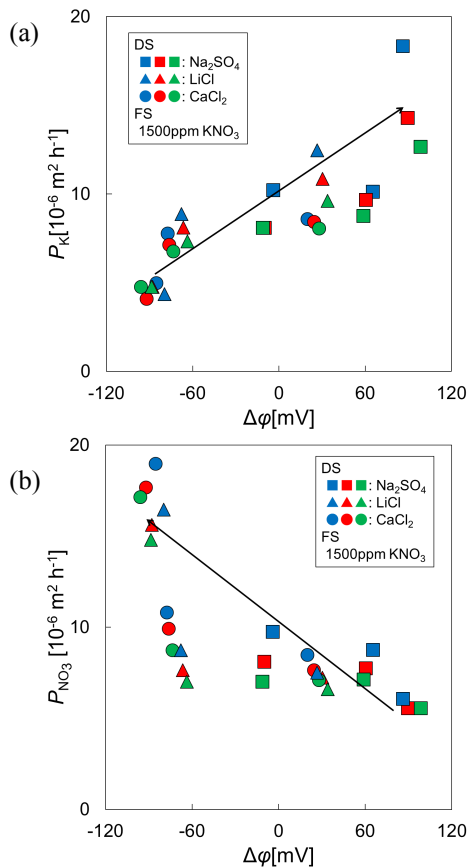


図2 膜電位  $\Delta\phi$  と陽イオン透過係数  $P_K$  (a)および陰イオン透過係数  $P_{\text{NO}_3}$  (b)との関係

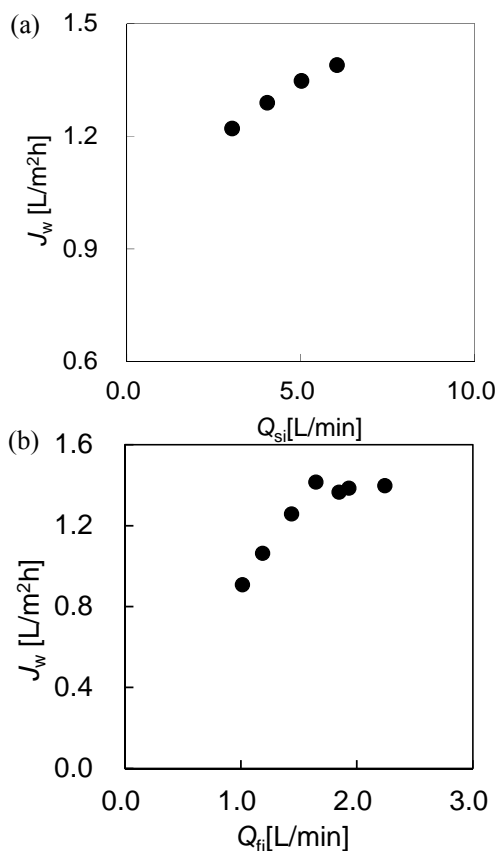


図3 水透過流束  $J_w$  における DS 供給流量  $Q_{\text{si}}$  (a) および FS 供給流量  $Q_{\text{fi}}$  (b) との関係

また FO 膜の両界面間に発生する膜電位とイオン透過との関係について検討するために、上記 N 層、P 層における膜電位を測定した。その結果を図 2 に示す。その結果、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を DS に使用した場合、DS 側を基準にそれぞれ約  $-80\text{mV}$ 、 $+60\text{mV}$  の膜電位が生じた。また同じ DS においては P 層が N 層より高い値を示した。対象溶液 (FS) 側から DS 側への陰イオンの透過は膜電位が増加すると低下し、陽イオンの透過は逆に、電位増加と共に増加した。これらの結果は、FS 中に含まれる有害イオンの除去等の解析に役立つと考えられる。

次に実用化を考慮して膜モジュールにおける FO 性能評価を行った。その結果を図 3 に示す。DS に  $0.6\text{M NaCl}$ 、FS にイオン交換水を種々の供給流量で送液し、 $J_w$  の測定を行った。 $J_w$  は DS 供給流量の増大と共に直線的に増加した。これは DS 流量の増大により、膜表面における膜透過水による外部濃度分極が抑制され、駆動力である浸透圧差が高く保たれたためと考えられる。また FS 供給流量 ( $Q_{\text{fs}}$ ) の増加と共に  $J_w$  は増加し、 $Q_{\text{fs}}$  が  $1.5\text{L}/\text{min}$  以上においてほぼ一定の値  $1.4 \text{ L}/\text{m}^2 \text{ h}$  を示した。これは  $Q_{\text{fs}}$  が低い条件下では膜モジュールに供給される FS のほぼ全量が DS 側に透過したためである。次に重金属イオンを含む産業排水の模擬水として種々の濃度の  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを含む溶液を FS として透過実験を行った。その結果の詳細はここで示していないが、DS 出口溶液から  $\text{Ca}^{2+}$  イオンは検出されず、FS におけるイオン濃縮率は 3.7 倍を示した。これらより、FO 法は重金属イオンを含む廃水などの処理に応用できることが示唆された。

## 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 2 件)

- 1) 比嘉 充, 藤井 将矢, "分離膜を用いた新規再生可能エネルギー", MRS News, 4(1) (2013) 3-6, 査読無
- 2) 比嘉 充, 渋谷 真史, 泉川 慎介, "次世代水処理膜の展望", ナノファイバー学会, 49 (2013) 49-50, 査読無

〔学会発表〕(計 7 件)

- 1) 惠元啓太, 樋上直樹, 遠山隼人, 比嘉 充, "シミュレーションを用いた FO プロセスにおける膜電位とイオン透過性との関係", 第 28 回中国四国地区高分子若手研究会, 2013 年 11 月 14-17 日, アークホテル (岡山市)
- 2) 樋上直樹, 遠山隼人, 比嘉 充, "種々の

荷電構造を有するPVA系FO膜における膜電位とイオン透過性との関係”, 第28回中国四国地区高分子若手研究会, 2013年11月14-17日, アークホテル(岡山市)

- 3) Naoki Hinoue, Hayato Toyama, Mitsuru Higa, “Relationship between membrane potential and ionic permeability in forward osmosis process”, The 6th Membrane Conference of Visegrad Countries permea2013, 2013年9月15日~19日, Warsaw(Poland)
- 4) Hayato Toyama, Naoki Hinoue, Mitsuru Higa, “Relationship between membrane potential and salt transport properties of forward osmosis processes”, The 8th Conference of Aseanian Membrane Society(AMS8), 2013年7月16日-7月19日, 西安(中国)
- 5) 樋上直樹, 遠山隼人, 惠元啓太, 比嘉充, “PVA系正浸透荷電膜を用いたシミュレーションによる膜電位とイオン透過性の解明”, 第50回化学関連支部合同九州大会, 2013年7月6日, 北九州国際会議場および AIM ビル(北九州市)
- 6) 樋上直樹, 遠山隼人, 比嘉充, “正浸透現象下での膜電位とイオン透過性におけるシミュレーションの考案”, 分離技術会年会, 2013年5月24日, 日本大学 生産工学部 津田沼キャンパス(習志野市)
- 7) 遠山隼人, 比嘉充, “三酢酸セルロース系膜を用いた正浸透プロセスにおける膜電位と溶質輸送特性との関係”, 日本膜学会第34年会, 2013年5月18日, 早稲田大学西早稲田キャンパス 63号館(東京都新宿区)

## 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 (ENDO, Nobutaka)  
山口大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号: 40314819