

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550062

研究課題名(和文)膜構造のモディフィケーションによる次世代型超高性能RO膜の開発

研究課題名(英文)Development of novel RO membranes by modifying the physico-chemical structure of commercial RO membranes

研究代表者

鈴木 祐麻 (SUZUKI, TASUMA)

山口大学・理工学研究科・講師

研究者番号：00577489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、既存の市販逆浸透膜の物理化学的構造をモディファイすることにより、簡易なプロセスで膜性能(汚染物質の除去率、目詰まり)を向上させることである。まず、一年目は塩素を用いて意図的にポリアミドの架橋構造を破壊することにより、膜性能の向上を検討した。しかし、本研究で対象とした逆浸透膜では、塩素処理条件を変えても膜性能を向上することはできなかった。二年目は、膜表面のポリビニルアルコールコーティング量が異なる膜を対象とすることにより、ポリビニルアルコールコーティングが目詰まりに与える影響を評価した。その結果、ポリビニルアルコールコーティングは目詰まりを軽減する効果があることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study was to develop novel reverse osmosis membranes which are capable of providing high contaminants removal efficiencies and low fouling propensity. In the first year of this project, we focused on the improvement of membrane performance by intentional expose of commercial reverse osmosis membranes by chlorine. However, it was found that chlorine treatment of commercial reverse osmosis membranes negatively influence membrane performance. In the second year of this project, we investigated the influence of polyvinyl alcohol layer on top of polyamide active layer on the fouling propensity. Experimental data demonstrated that the presence of polyvinyl alcohol layer alleviated fouling propensity by humic acid.

研究分野：浄水処理

キーワード：逆浸透膜

1. 研究開始当初の背景

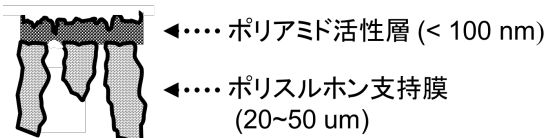


図1 ポリアミド複合逆浸透膜の構造

上水処理技術として逆浸透膜(図1)の重要性が今後一層高まることを踏まえ、数多くの研究者が様々な観点から逆浸透膜の研究に取り組んでいる。その中でも盛んに研究されているテーマは、既存の逆浸透膜の中心であるポリアミド系逆浸透膜より水透過性が高くかつ汚染物質の除去率も高いRO膜の開発である。しかし、製造工程の煩雑さやコスト、そして実用化されるためには使用素材の毒性評価が厳しく求められることなどの理由から、多くの研究が行われているにも関わらず実用化された例はほぼ皆無である。この現状から判断するに、既存の逆浸透膜をシンプルな方法で改良することが、高性能な次世代型逆浸透膜を開発・実用化する一番の近道と言える。しかし、新しい逆浸透膜の開発は多くの研究者によって行われてきたが、汚染物質の除去率と水の透過性にはいつも“トレードオフ”の関係があり、高い水透過性を示しながらも高い汚染物質の除去率を示す逆浸透膜の開発は困難であった。また、汚染物質の除去率と水の透過性と同時に重要である目詰まりについては、表面をポリビニルアルコール等の親水性のポリマーをコーティングすることにより目詰まりが抑制されることが過去に報告されているが、汚染物質の除去率との関係はいまだ未解明である。

2. 研究の目的

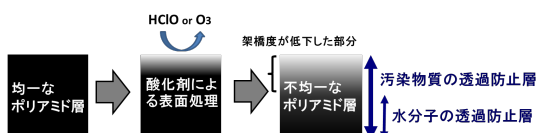


図2 『不均一化構造を有するポリアミド層』を形成するために本研究で検討したアイデア

本研究で検討した項目およびその背景は下記にまとめる。

(1) 現在、業界では、“ポリアミド層が破壊されて性能が劣化するため、逆浸透膜を酸化剤に曝露してはいけない”というのが通説である。特に塩素のような反応性が高い酸化剤と逆浸透膜の接触は御法度である。しかし、それは同時に、これらの酸化剤ならばポリアミド層の内部にまで拡散することなく表面にて速やかにポリアミド層と反応する可能性があることを意味している。塩素およびオゾンが有するこの特徴を上手く利用して『不均一化構造を有するポリアミド層』を形成できた暁には、既存の研究が超えることが出来

なかったトレードオフの壁を乗り越え、高い水透過量と高い汚染物質の除去率を同時に実現することができる(図2)。

(2) リアミド活性層をコーティングしているポリビニルアルコールの量が異なる市販膜を用いて、フミン酸によるファウリングにポリビニルアルコールの量が与える影響および汚染物質の除去率に与える影響を評価する。

3. 研究の方法

(1) ろ過実験

逆浸透膜の水透過流束と汚染物質の除去率は、GE Water & Process Technologies社のクロスフロー式平膜試験機 SEPA CFII (膜面積 140 cm²) を用いて測定した。セル内にフィードスペーサー (Sepa CF Medium Foulant Spacer) および透過水キャリアーと共に RO膜をセットし、サターンポンプ (SH10-5V, 富士ポンプ (株)) を用いて 1 L/min のクロスフロー流量で処理原水をセルに供給した。その際、未透過水および透過水が処理原水タンクに戻るよう水流路を設計することで処理原水の体積が一定に保たれるようにした。また、恒温水循環装置 (MTC-1500, アズワン (株)) により処理原水の温度を 24 に保ち、自動滴定装置 (AUT-701, 東亜ディーケーケー (株)) を用いて HCl を滴定することにより処理原水の pH を 6.5 に調節した。

未使用の逆浸透膜は使用の初期段階にてポリアミド層および支持層の圧密化が起こり、それに伴って膜性能が変化する。そのため、膜性能を評価する前に約 3 MPa の水圧で 1 週間膜の圧密化を行い、1 週間後に透過水流束が安定したことを確認した後に汚染物質およびフミン酸を添加してろ過実験を開始した。処理原水中の汚染物質の濃度は 500 mgCl/L (NaCl で供給)、500 mgNO₃/L (NaNO₃ で供給) および 20 mgH₃BO₃/L とし、アルドリッチフミン酸については 10 mgC/L とした。また、Ca²⁺添加時の実験では、CaCl₂ を 0.5 mmol/L となるように添加した。なお、水透過流束は RO 膜のファウリングに影響を与える重要な因子であることを踏まえ、本研究では 2 種類の膜の初期水透過流束が同程度 (0.70 m/day) となるように圧力を調節してからろ過実験を開始した。

(2) ろ過実験で得られたデータは、溶解/拡散-移流モデルを用いて解析を行った。溶

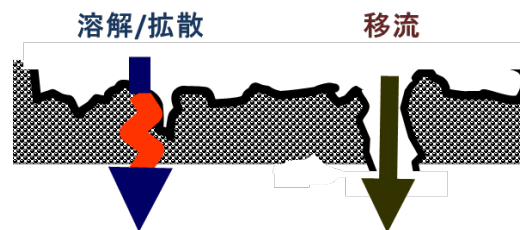


図3 溶解/拡散-移流モデルの概念

解/拡散-移流モデルとは、膜への溶解および膜内での拡散により水および汚染物質が膜を透過する溶解/拡散プロセスと、膜に存在するナノスケールレベルの欠陥から水や汚染物質が透過する移流プロセスを組み合わせたモデルである。溶解/拡散-移流モデルの概念図を図3に示す。

4. 研究成果

(1) ポリアミド活性層の塩素暴露が膜性能に与える影響

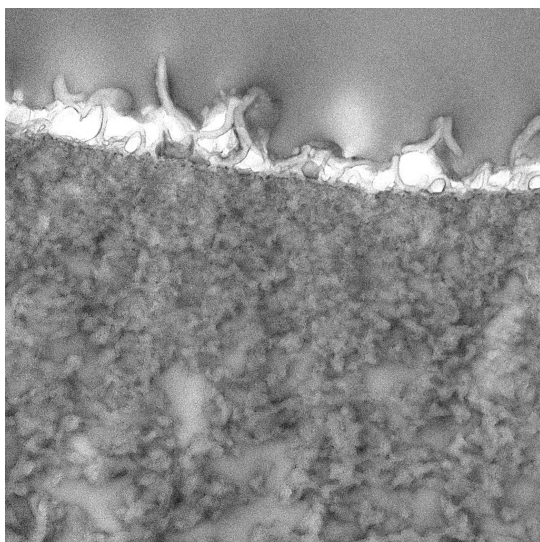


図4 本研究で使用した逆浸透膜の断面図

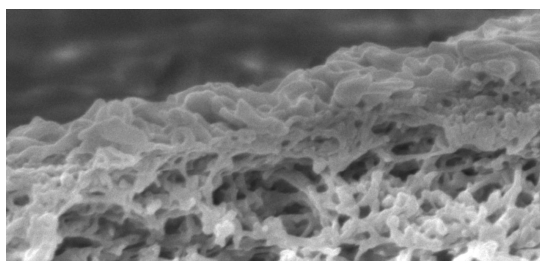


図5 表面の凹凸が少ない逆浸透膜の例

まず、本研究の一年目には、種々の条件にて市販逆浸透膜を塩素に晒し、膜性能への影響を検討した。しかし、今回使用した逆浸透膜では、すべての条件において水流束が増加する一方で、汚染物質の除去率が同時に低下した。さらに、得られた実験データを溶解/拡散-移流モデルを用いて解析した結果、溶解/拡散プロセスにおける透過係数および水透過流束のうち移流により膜を透過した水の割合の両方が増加していることが明らかになった。つまり、水流束と汚染物質の除去率のトレードオフの関係を打破することはできなかった。この要因としては、本研究で使用した市販逆浸透膜が非常に凹凸に富んだ膜であった(図4)ことが挙げられる。よって、今後、より凹凸が少ない逆浸透膜(例: 図5)を使用することで、汚染物質の除去率を高く保ちながらも水流束を向上すること

ができると考えている。

(2) ポリビニルアルコールのコーティング量がフミン酸による目詰まりに与える影響

ポリビニルアルコールのコーティング量が異なる2種類の膜を用いて、フミン酸による目詰まりを評価した結果、特に Ca^{2+} 添加時の実験においてポリビニルアルコールのコーティング量が多い膜の方が目詰まりしにくいことが分かった。また、汚染物質の除去率については、有機汚染物質のサロゲートとして用いたローダミン-WT の除去率が上昇する傾向が得られた。これは、ポリビニルアルコールのコーティング量が多く、より親水性が高い膜の方がローダミン-WT との親和性が低いことが要因と考えられる。その一方で、ポリビニルアルコールのコーティング量が多い膜では、ホウ酸の除去率が低下することが示唆された。これは、ポリビニルアルコールとホウ酸が水素結合することにより、膜表面におけるホウ酸濃度が上昇したことが要因と考えられる。

また、汚染物質の除去率の経時変化を検討した結果、塩化物イオンおよび硝酸イオンの除去率が徐々に増加していることが分かった。そして、その増加率は、ポリビニルアルコールのコーティング量が少ない膜の方が顕著であった。その一方で、ホウ酸の除去率は一定であり、塩化物イオンおよび硝酸イオンとは異なる結果となった。

この要因を解明するため、得られた実験データを溶解/拡散-移流モデルを用いて解析した。その結果、ホウ酸の場合は溶解/拡散プロセスが支配的な透過メカニズムであるのに対して、塩化物イオンおよび硝酸イオンの場合は移流プロセスも無視できないこと、そしてフミン酸によりナノスケールレベルの欠陥が閉塞されて水透過流束のうち移流により膜を透過した水の割合が減少した結果、除去率が向上したことが分かった。

5. 主な発表論文等

[学会発表](計3件)

(ポスター発表) Tanaka, R; Tahara, M, Suzuki, T, Niinae, M, Lin, L, Luh, J; Coronell, O. Physicochemical properties of polyamide composite reverse osmosis membrane used in a seawater desalination plant and its relevance to performance deterioration. The 13th Japan / Korea international symposium on resources recycling and materials science. 2015/5/14 京都ガーデンパレス(京都府京都市)

(ポスター発表) 田中良平, 鈴木祐麻, 新苗正和: 「淡水化施設で長期間使用されたポリアミド系複合逆浸透膜のフミン酸によるファウリング挙動」日本海水学会若手会第7回学生研究発表会, 2015年3月3日 海水総合研究所(神奈川県小田原市)

Tanaka, R; Tahara, M, Suzuki, T, Niinae, M, Lin, L, Coronell, O. Physicochemical properties of polyamide active layer and its relevance to performance deterioration of reverse osmosis membrane during the usage in a seawater desalination plant. 2nd international symposium on technologies for a safe and environmental friendly society. 2014/11/28 国際ホテル宇部 (山口県 宇部市)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 祐麻 (SUZUKI, Tasuma)

山口大学・大学院理工学研究科・講師

研究者番号：00577489