

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630392

研究課題名(和文) 正浸透膜システムで用いる駆動溶液の創製に基づくゼロエネルギー究極海水淡水化の実現

研究課題名(英文) Zero-energy seawater desalination based on development of draw solutions for forward osmosis

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：正浸透膜法による次世代型のゼロエネルギー海水淡水化の実現を目指し、高浸透圧の発現と磁性回収を両立する機能性微粒子の開発を行った。作製した磁性粒子は、10回以上の磁場回収試験後も良好な再分散性を示した。しかしながら、粒子分散液の浸透圧は海水の2/3程度であった。次いで開発したポリアミン型駆動溶液は、海水以上の高い浸透圧発現に成功し、さらには温度相転移による再生が可能であることを示した。これらF0膜の水輸送に関して理論的な解析を行った結果、F0膜の固有パラメータ(A、B、S値)を用いることにより、異なる駆動溶液の水流量を予測可能なモデル式を提案した。

研究成果の概要(英文)：Magnetic nanoparticles having high osmotic pressure were developed for seawater desalination by forward osmosis. Fabricated functional particles as draw solute showed performance of two-thirds in comparison with the osmotic pressure of seawater. This magnetic particles showed good dispersibility more than ten times after regeneration using magnetic force. Moreover, various polyamine derivatives were developed as draw solutes. These polymer solutions showed the high osmotic pressure and phase transition behavior of the lower critical solution temperature type. Therefore, this draw solute can be regenerated by low-grade heat. Furthermore, the flux model equation which can predict the F0 flux using by various draw solutes was also proposed in this work.

研究分野：膜工学

キーワード：正浸透法 駆動溶液 海水淡水化 浸透圧 磁性粒子 温度応答性高分子

### 1. 研究開始当初の背景

世界の広範な地域での水不足(高い水ストレス)が報告されており、20世紀は「石油の時代」であったのに対し、21世紀は「水の時代」と言われている。水不足を解決する手段としては、膜技術がその根幹をなすものと言え、膜を用いた水処理は現在多くの関心を集めている。2025年には、世界における水処理分野は「100兆円」という巨大市場に発展することが予測されている。

最近、次世代の水処理技術として正浸透(フォワードオスモシス、FO)膜法が注目されている(Fig. 1参照)。海水淡水化において現在主流である逆浸透(RO)膜法では、水流束の駆動力として加压が必要であるが、このFO膜法では高浸透圧溶液(駆動溶液: DS)の浸透圧を駆動力とするため、海水側から自発的な水透過が起こる究極の省エネルギープロセスである。FO膜プロセスの実現には、高性能の膜の開発も重要であるが、むしろより不可欠な開発要素は、DS物質の開発である。現状はこのDS物質に最適な物質が見出されていないため、実用化が足止めされていると言っても過言ではなく、世界各国がしのぎを削ってDS物質の開発に昼夜を問わず注力している。

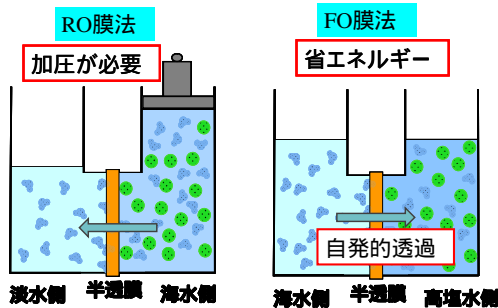


Fig. 1 Comparison of reverse osmosis and forward osmosis.

本研究では再生・回収が容易なDS物質の開発を目指し、まったく新しく高分子電解質被覆磁性微粒子に着目した(Fig. 2参照)。高分子電解質の持つ対イオンが高い浸透圧性能を担保し、且つ磁性微粒子に固定化することにより、永久磁石の磁場による再生・回収(Fig. 3参照)が可能であることから、再生にかかるエネルギーを極限まで低減させたDS物質となりうる。

すなわち、高浸透圧を有する磁性微粒子を究極的に高性能化することが出来れば、FO膜法による次世代型のゼロエネルギー海水淡水化が実現可能である。

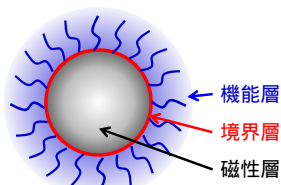


Fig. 2 Polyelectrolyte coated magnetic nanoparticles.

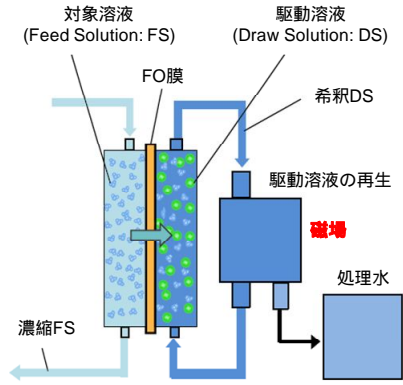


Fig. 3 Forward osmosis process using magnetic nanoparticles as draw solution.

### 2. 研究の目的

本研究では、磁性微粒子を機能化した高浸透圧物質を創製し、永久磁石を利用した再生・回収プロセスを含むトータルのエネルギー消費を限りなく低減することにより、既存の逆浸透膜法を凌駕する究極のゼロエネルギー海水淡水化技術の確立を目指す。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 高浸透圧の発現と磁性回収を両立する機能性微粒子の創製

磁場による回収が可能な駆動溶液(DS)の開発を目指し、高分子電解質で修飾された磁性粒子の作製を行った。

コア部となる磁性粒子の作製はソルボサーマル法により、またシェル部はゾル-ゲル反応を利用することにより、150–360 nmの範囲で粒径およびシェル厚みが制御されたシリカシェルを有する磁性粒子を作製した。

次に、APTSとBIBBから合成した重合開始点を有するシランカップリング剤(BTMS)を粒子表面に修飾し、SI-ATRP法による高分子電解質(poly(NaAA))の修飾を行った(Fig. 4参照)。作製条件を最適化することにより、3種類の異なる粒子径をもつ磁性粒子に対して、それぞれ修飾量が異なる3種類(計9種類)の粒子を作製した。

得られた粒子は、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。また、X線光電子分光分析(XPS)を用いてシランカップリング剤と高分子電解質による修飾を確認し、熱重量(TG)測定によりその修飾量を求めた。

作製した磁性粒子のDSとしての性能を評価するために、繰り返し試験、分散液の浸透圧の測定、および磁場を用いた粒子の回収試験を行った。

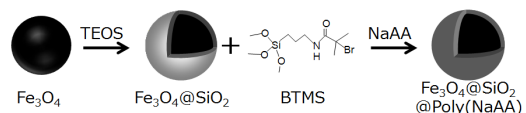


Fig. 4 Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Poly}(\text{NaAA})$ .

### 3.2 温度応答性と二酸化炭素吸収性を有するポリアミン型 DS の創製

本項目では磁性粒子を用いるコンセプトにとらわれず、低エネルギーで回収可能な DS の創出を目的として、温度応答性と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)吸収性を有するポリアミン型 DS について検討を行った。

*N,N*-Dimethylaminoethyl methacrylate (以下 DM)と *N,N*-Diethylaminoethyl methacrylate (以下 DE) との共重合体 poly(DM-co-DE)、又は 2-*N*-Morpholinoethyl methacrylate (以下 MOP) との共重合体 poly(DM-co-MOP)を種々の組成比で合成した (Fig. 5 参照)。

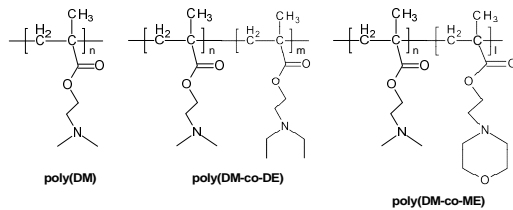


Fig. 5 Chemical structure of copolymers

得られたポリマーをそれぞれ超純水に溶解し、10、20、30 wt %のポリマー水溶液を調製した。各水溶液に対して温度応答性及び CO<sub>2</sub> バブリングによる吸収試験、加熱攪拌による放散試験を行った。また、CO<sub>2</sub> 吸収・放散試験前後のポリマー水溶液の浸透圧を測定し、DS としての性能評価を行った。

### 3.3 異なる駆動溶質における正浸透膜法の水輸送に関する理論的解析

様々なタイプの DS 開発が進む一方で、異なる DS 種が FO 膜の透水性能にどのような影響を及ぼすか十分に議論されておらず、そのプロセス設計は経験に頼らざるを得ないのが現状である。そこで本項目では、異なる DS 種を用いた場合の FO 膜の水輸送に関して理論的に解析を行い、プロセス設計に役立つ知見を得ることを目的に検討を行った。DS のモデルとして、分子量の異なるポリエチレングリコール(PEG)を用い、PEG 分子量が FO 膜の透水性能にどのような影響を与えるのかについて検討した。

試験に用いた FO 膜(CTA-FO, HTI 社製の基礎特性を把握するため、純水または NaCl 水溶液を用いた逆浸透(RO)試験より FO 膜の水透過係数(A 値)、塩透過係数(B 値)を求めた。その後、NaCl 水溶液を用いた FO 試験結果を良好に満たす構造パラメーター(S 値)をフィッティングにより算出し、PEG 試験の解析に用いた。

透明塩ビ製 FO セル(有効膜面積: 42 cm<sup>2</sup>)に循環ポンプを接続し、クロスフロー条件下で PEG を用いた FO 透水試験を行った。低浸透圧溶液(Feed Solution: FS)に超純水、DS に所定濃度の PEG(Mn: 200, 3,000, 8,300)水溶液を用い、膜面方向は活性層を FS 側向きに固定した。膜透過水流束(J<sub>w</sub>)は FS 側にセットした重量天秤の差分より算出した。また各濃度にお

ける DS の浸透圧( DS)は浸透圧測定装置 (Wescor 5600)を用いて計測した。

## 4. 研究成果

### 4.1 高浸透圧の発現と磁性回収を両立する機能性微粒子の創製

ソルボサーマル法により作製した粒子の TEM 像の一例を Fig. 6A に示す。TEM 像より、粒径 231.5 ± 69.8 nm の球状の微粒子であることを確認した。また、前駆体溶液の濃度を変えることで粒子径を 150-360 nm の範囲で制御することができた。

磁性粒子へのシリカ修飾では、TEOS 濃度を調整することでシェル厚さ十数 nm に統一した(Fig. 6B)。Poly(NaAA)の修飾量の制御は、グラフト時の NaAA 濃度を調整することで行い、修飾量 7.5 × 10<sup>-20</sup>-4.3 × 10<sup>-17</sup> mg/nm<sup>2</sup> の粒子(合計 9 種類)を作製した。

これらの粒子は、すべて永久磁石による回収が可能であり(Fig. 6C)、磁場による回収を 10 回の繰り返し試験後、DLS を用いて粒度分布を評価したところ、粒子の凝集は確認されなかった。このことから本粒子は、磁場による回収後も容易に再分散することがわかった。このことから、高分子電解質は安定に粒子表面に固定化されていると考えられる。

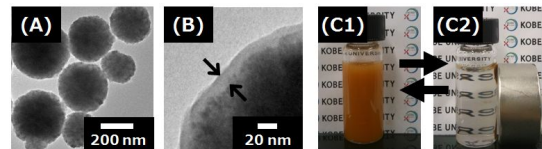


Fig. 6 TEM images of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles (A) and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (B). Magnetic property of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Poly(NaAA) without eternal magnet (C1) and with eternal magnet (C2).

粒径および高分子被覆量が浸透圧および粒子の回収性に及ぼす影響を Fig. 7 に示す。粒子分散液の浸透圧は、最大で 800 mmol/kg の浸透圧を発現することがわかった。これは、海水の 2/3 程度の浸透圧であり、廃水処理などへの適用が期待される。

粒径と高分子電解質の修飾量が浸透圧に及ぼす影響を調べたところ、高い浸透圧を発現するためには、粒径を小さくすることと高分子電解質の修飾量を大きくすることが必要であることがわかった。

また、分光光度計を用いた回収試験からは、粒径が小さく、高分子電解質の修飾量が大きいほど磁性粒子の回収に要する時間が、大きくなることがわかった。

このことから、浸透圧の発現と磁場による回収性は、トレードオフの関係があることが明らかとなり、磁性粒子を用いた DS では、目的とする浸透圧や磁場回収方法に応じた最適な粒子が存在することを明らかにした。

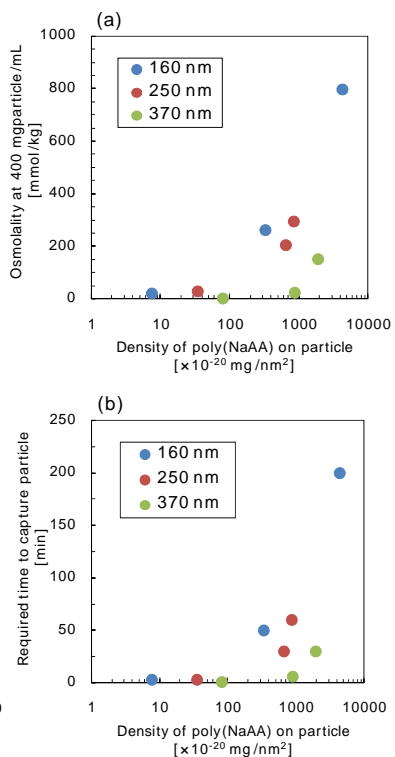


Fig. 7 Relationship between (a) Osmolality (b) Require time and several particles.

#### 4.2 温度応答性と二酸化炭素吸収性を有するポリアミン型DSの創製

合成した共重合体の組成を Table 1 に、組成と相転移温度の関係を Fig. 8 に示す。これらの共重合体水溶液は下限臨界溶液温度(LCST)型の相転移挙動を示すとともに、共重合体の組成変化により、相転移温度を 24 から 41 の範囲で制御可能であることを明らかにした。このように、比較的温和な条件においても、液-液相転移により DS 濃厚相と DS 希薄相に分離し、DS を再利用することが可能である。

次に CO<sub>2</sub> 吸収前後のポリマー水溶液の浸透圧を Fig. 9 に示す。共重合体水溶液は CO<sub>2</sub> を HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンとして三級アミンに化学的に吸収することにより、海水以上の浸透圧(1400 mmol/kg)を発現した。さらに、単独重合体(poly(DM))と共重合体(poly(DM-co-DE))を比較すると、CO<sub>2</sub> 吸収量は同程度であるにもかかわらず、放散率は共重合体で増加する傾向を示した (Fig. 10 参照)。

本研究で作製したポリアミンは、高い浸透圧と迅速な CO<sub>2</sub> 放散能を有しており、さらには LCST 型相転移を制御可能であることから、低エネルギー回収プロセスの構築が可能である。

Table 1 Characteristic of synthesized polymers

Polymers	Feed DM molar fraction [-]	$M_w$ [kDa]	$M_w/M_n$ [-]
poly(DM)	1	23.7	1.62
poly(DM-co-DE)	0.9	33.9	1.83
	0.8	26.5	1.61
poly(DM-co-ME)	0.9	15.4	1.43
	0.8	15.3	1.7
	0.5	27.0	3.04

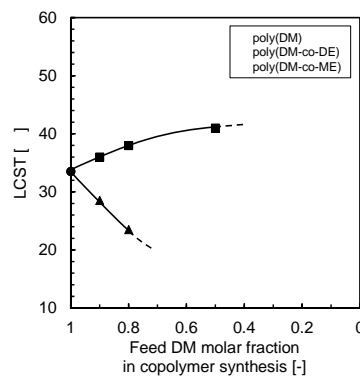


Fig. 8 LCST of the polymer solutions without CO<sub>2</sub> as a function of feed DM molar fraction in copolymer synthesis.

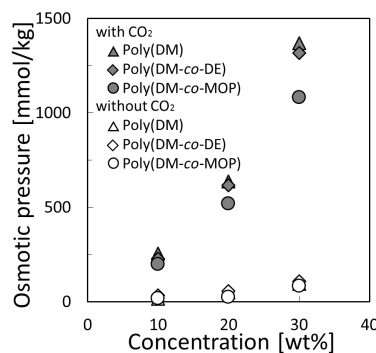


Fig. 9 Osmotic pressure of the polymer solutions with/without CO<sub>2</sub> (feed DM molar fraction is 0.8 in copolymer synthesis).

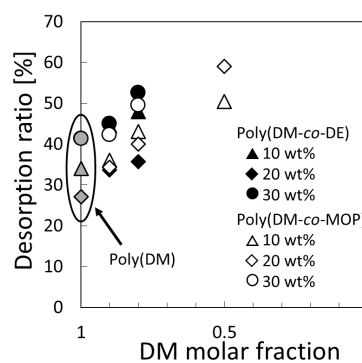


Fig. 10 Desorption ratio of polymer solutions on CO<sub>2</sub> desorption / absorption test.

#### 4.3 異なる駆動溶質における正浸透膜法の水輸送に関する理論的解析

異なる DS における  $J_w$  の測定結果を Fig. 11 中のプロットで示す。同じ駆動浸透圧差にも関わらず、DS 分子量の増加に伴い  $J_w$  が減少しており、この原因は DS 種によって内部濃度分極の度合いが異なるためであると考えられる。これを明らかとすべく以下の既存の透水理論式を用いて  $J_w$  の解析を行った。

$$J_w = \frac{D}{S} \ln \left( \frac{B + A\pi_{DS}}{A\pi_{FS} + B + J_w} \right) \quad Eq.(1)$$

Eq. (1) を用いた計算結果を、Fig. 11 中の点線で示す。NaCl を用いた透水試験結果に対しては良好な一致が得られたが、PEG に対しては実験結果と大きく異なる解析結果となった。これは Eq. (1) の導出過程において、van't Hoff 式が成立するという仮定が含まれているため、高分子である PEG には不適切であったためであると考えられる。

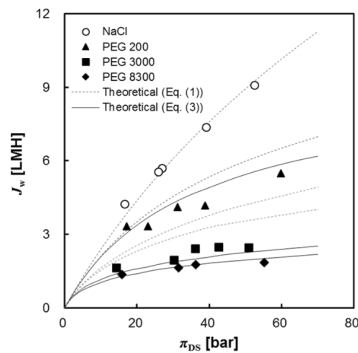


Fig. 11 Results of FO flux using PEGs of various molecular weight

そこで van't Hoff 式ではなくピリアル係数 ( $V_2, V_3$ ) を用いて導出した、以下の透水理論式 (Eqs. (2), (3)) を用いて、PEG の透水結果の解析に用いた。Eq. (2), (3) を導出するため、PEG の DS 側から FS 側への漏洩は無視できると仮定した ( $B_{(PEG)} = 0, \pi_{FS} = 0$ )。

$$J_w = A \left( \frac{RT}{M_n} C_{DS,m} + V_2 C_{DS,m}^2 + V_3 C_{DS,m}^3 \right) \quad Eq.(2)$$

$$C_{DS,m} = C_{DS,b} \exp \left( -J_w \frac{S}{D} \right) \quad Eq.(3)$$

式中の膜面 DS 濃度 ( $C_{DS,m}$ ) に含まれる  $D$  は溶質の相互拡散係数であり、各分子量の  $C_{DS,m}$  における  $D$  は文献より引用した。 $R$  は気体定数、 $T$  は DS の絶対温度、 $C_{DS,b}$  は DS のバルク濃度である。 $V_2$  と  $V_3$  は浸透圧測定結果より算出した値を用いた。 $J_w$  を求めるために必要な  $D$  が  $C_{DS,m}$  によって変動するため、 $J_w$  と  $C_{DS,m}$  がそれぞれ 0.1% 以内誤差となるようループ計算を行い、収束値を得た。Eqs. (2),(3) を用いた計算結果を Fig. 11 中の実線で示す。計算結果は実験結果と良好に一致している

ことから、浸透圧と拡散係数を厳密に考慮することにより、FO 膜の固有パラメータ ( $A, B, S$  値) を用いて異なる DS 種の水流量を予測することが可能であ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 6 件)

1. T. Takahashi, S. Nishimori, M. Yasukawa, H. Matsuyama, Fabrication of osmotic agents with controlled LCSTs for application to PRO system utilizing low-grade heat, Bulletin of the Society of Sea Water Science, 70, 120-121 (2016) (査読有).
2. 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).
3. M. Yasukawa, Y. Tanaka, T. Takahashi, M. Shibuya, S. Mishima, H. Matsuyama, Effect of molecular weight of draw solute on water permeation in forward osmosis process, Industrial & Engineering Chemistry Research, 54, 8239-8246 (2015) (査読有).
4. 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).
5. 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).
6. T. Takahashi, M. Yasukawa, S. Nishimori, S. Onoda, T. Miyoshi, H. Matsuyama, Characterization of osmotic agent-added salt solution properties for a novel pressure-retarded osmosis system utilizing low-grade energy, Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, 69, 120-121 (2015) (査読有).

[学会発表] (計 3 4 件)

1. 安川政宏、田中裕大、三嶋翔司、高橋智輝、松山秀人、正浸透プロセスにおける駆動溶質の分子量と透水性能の関係、膜シンポジウム 2015、2015.11.25、神戸大学(兵庫県)
2. 松山秀人、世界におけるドロー溶液の開発状況/IDA(国際脱塩会議)方向を中心に、第 32 回ニューメンブレンテクノロジーシ

- ンポジウム、2015.11.17、東京（東京）
3. Y. Tanaka, M. Yasukawa, M. Shibuya, S. Mishima, T. Takahashi, T. Miyoshi, M. Higa, H. Matsuyama, Analysis of flux behavior in forward osmosis by using various draw solutions having different molecular weights, The 9th Conference of Aseanian Membrane society (AMS9), 2015.7.19、台北（台湾）
  4. 田中裕大、安川政宏、渋谷真史、高橋智輝、三好太郎、松山秀人、異なる駆動溶液における正浸透法の水輸送の理論的解析、日本膜学会第 37 年会、2015.5.14、早稲田大学（東京都）
  5. 小川大地、三野泰志、高橋智輝、松山秀人、浸透圧の発現と磁性回収を両立する機能性微粒子の開発、化学工学会第 80 年会、2015.3.19、芝浦工業大学（東京都）
  6. 田中裕大、安川政宏、渋谷真史、高橋智輝、三好太郎、松山秀人、異なる駆動溶液における正浸透膜法の水輸送に関する理論的解析、第 17 回化学工学会学生発表会、2015.3.7、徳島大学（徳島県）
  7. 西森塩穂美、高橋智輝、安川政宏、松山秀人、正浸透膜法への応用を指向したポリアミン系駆動溶液の創製、第 17 回化学工学会学生発表会、2015.3.7、徳島大学（徳島県）
  8. 小川大地、三野泰志、高橋智輝、松山秀人、温度応答性高分子を用いた正浸透プロセスにおける駆動溶液の再生、膜シンポジウム 2014、2014.11.26、神戸大学（兵庫県）
  9. 小川大地、三野泰志、高橋智輝、松山秀人、温度応答性コロイド粒子を用いた正浸透プロセスにおける駆動溶液の再生、化学工学会第 46 回秋季大会、2014.9.17、九州大学（福岡県）
  10. D. Ogawa, Y. Mino, T. Takahashi, H. Matsuyama, Development of thermoresponsive colloidal particle draw solutes in forward osmosis, 10th International Congress on Membrane and Membrane Processes (ICOM2014), 2014.7.20、蘇州（中国）

〔図書〕（計 6 件）

1. 安川政宏、佐伯大輔、高橋智輝、FO 膜プロセスの要素技術に関する開発動向、機能材料、35(8)、19-28 (2015)
2. 松山秀人、高橋智輝、安川政宏、膜による水処理技術の現状と最新動向、膜、39(4)、209-216 (2014)

〔産業財産権〕

出願状況（計 2 件）

名称：正浸透膜を使用して膜分離する方法  
発明者：松山秀人、高橋智輝、高瀬一郎、浜田豊三  
権利者：同上

種類：特許

番号：2016-061981

出願年月日：2016 年 3 月 25 日

国内外の別：国内

名称：正浸透膜分離で使用するドロ－溶質およびその製造方法

発明者：松山秀人、高橋智輝、西森塩穂美、高瀬一郎、浜田豊三

権利者：同上

種類：特許

番号：2016-032845

出願年月日：2016 年 2 月 24 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻膜工学グループ HP

[http://www2.kobe-u.ac.jp/~matuyama/cx14HP/index\\_j.html](http://www2.kobe-u.ac.jp/~matuyama/cx14HP/index_j.html)

## 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

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

三好 太郎 (MIYOSHI, Taro)

神戸大学・大学院工学研究科・特命助教

研究者番号：80587791

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

三野 泰志 (MINO, Yasushi)

神戸大学・大学院工学研究科・特命助教

研究者番号：70709922

### (3) 連携研究者

該当なし