

X213

ロバスト RO/NF 膜の開発：多様な水源への応用を目指して

広島大院(工) 都留稔了

1. はじめに

膜分離技術は、健全な水循環と持続可能な水利用を図るために必要不可欠な分離プロセスとなっている。膜水処理技術は、膜細孔径の順に精密ろ過膜(MF)、限外濾過(UF)、ナノろ過(NF)、逆浸透(RO)に分類される。¹⁻³⁾ これらの膜分離手法の中でも、ポリアミドが典型的な膜材料であるRO/NFはこれまで超純水の製造や、硬度の高い原水の浄水処理や海水淡水化に活用されてきた。世界的な人口増と水不足に伴い、水循環使用を促進し、水ストレスの高い地域や汚濁の進んだ原水を利用せざるを得ない地域に適用されつつある。

ここでは、戦略的創造研究推進事業(CREST)「持続可能な水利用を実現する革新的な技術とシステム」で支援(2011~2016年)を受け、広島大学(膜工学グループ、ケイ素化学グループ、水処理技術グループ)、福山市立大学、および日東電工株式会社が、「多様な水源に対応できるロバストRO/NF膜の開発」(Fig.1)を目的として、共同研究を進めている。その概要と進行状況を紹介したい。

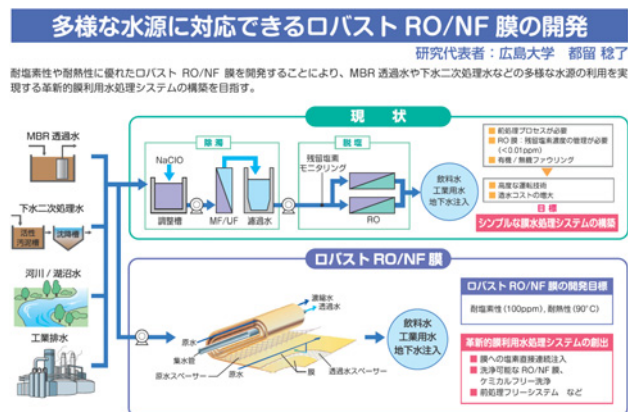


Fig. 1 研究概要

2. ロバスト膜の提案

ロバスト(Robust)とは「強靱な、丈夫な」といった意味であり、もともと制御関係で用いられていたが、分離膜の応用が多方面に拡大するにつれて分離膜にもRobust性が求められるようになり、ここ数年では一般的な用語となってきた。分離膜に求められるロバスト性には①耐塩素性、②耐汚濁性、③耐熱性、④耐酸・塩基性、⑤耐有機溶媒、⑥耐傷性などが考えられる。すべてのロバスト性が必要なわけではなく、一つの優れたロバスト性があれば、実用可能性は拡大するものと考えられる。本研究では、耐塩素性と耐熱性に注目し、ロバスト膜の開発を進めている。

分離膜は様々な水処理システムにおいて徐々に実用化されているが、最も重大な課題はファウリングである。¹⁾ 微生物が膜面に付着し増殖してバイオフィルムが形成される

と、塩阻止率および透過水量の低下が起こる。そのために連続あるいは間欠的に次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)など塩素系薬品が汎用されているが、ポリアミド膜を劣化させることが知られている。Fig. 1に示すように、現状ではまず原水に塩素注入し、逆浸透膜に供給する直前に遊離塩素を除去した後に、ポリアミド膜へ供給する操作が行われている。本研究では、原水を前処理なしに直接にRO/NFできるようなシンプルプロセスが期待される。

3. ロバスト膜の開発状況

Robust膜の創製では、シリコン系、炭化水素・ハイブリッド系および気相蒸着系の3手法でRO/NF膜を作製するとともに、計算機科学による製膜支援、およびモデル溶液によるRobust性評価を行い、Robust膜開発へのフィードバックを行う。さらに、作製したRO/NF膜を多様な水源でのRobust性を評価し、最終的にはRobust性RO/NF膜モジュールを製造し、Robust性の有効性をフィールド試験により実証することを研究開発項目とする。

現在のところ、新規ポリアミド系で耐塩素性に優れた有望な材料が見つかりつつあるが、ここではシリコン系ロバスト膜を紹介したい。シリカなどのセラミック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。しかし、これまでの水処理用セラミック膜の実用化は分画分子量5,000の限外濾過膜までであり、研究開発でも1nm程度(分画分子量500-1,000)のナノ濾過膜に留まっていた。^{2,3)} 本研究では、Fig.2に示すような橋架けアルコキシドを用いたスペーサー法⁴⁾によりシリカネットワーク制御技術の確立を行い、有機シリカRO膜(細孔径0.4nm程度以下)の創製⁵⁻⁸⁾を行っている。

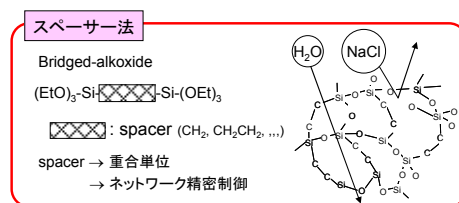


Fig. 2 スペーサー法によるネットワーク制御

まず、有機架橋基がエタン型のビストリエトキシシリルエタン((EtO)₃Si-C₂H₄-Si(OEt)₃, BTESE)を用いて製膜を開始した。Table1に有機高分子膜、およびゼオライト膜とともにまとめたように、開発したBTESE膜のNaClの阻止率は98%以上を示した。またIPA阻止率も95%以上を示し、海水淡水化膜とほぼ同じレベルの阻止率を示したことから、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。

Table 1 NaCl 分離特性の比較⁵⁾

Membrane type	Permeability, L_p [$m^3/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$]	Rejection [%]	Testing condition
ZSM-5, Si/Al=50	1.4×10^{-13}	92.9	25 °C, 2.76 MPa, 0.1M-NaCl
Silicalite	1.4×10^{-14}	90.6	
Silicalite	4.3×10^{-14}	99.4	
BTESE	$(0.9-2.8) \times 10^{-13}$	96.3-99	25 °C, 1.15 MPa, 2000 ppm-NaCl
SW30HR (FilmTec)	$(2.2 \pm 0.5) \times 10^{-12}$	98.5 ± 0.7	21 ± 1 °C, 2.76 MPa, 2000 ppm-NaCl
ES10 (Nitto Denko)	$(1.2 \pm 0.16) \times 10^{-11}$	99.2	24 °C, 1.0 MPa, 104 ppm-NaCl

Fig.3 には、浸漬法による耐塩素性実験結果を示す。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 ppm 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。

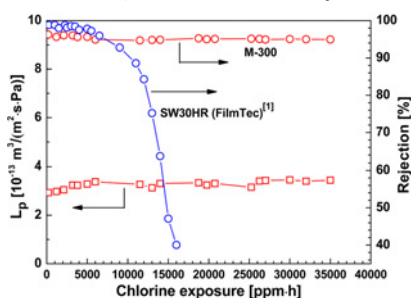
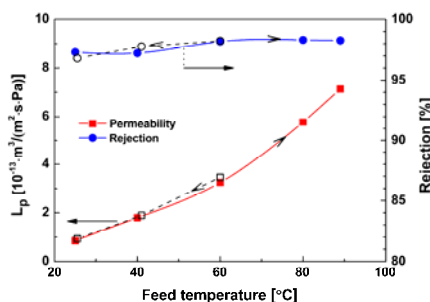
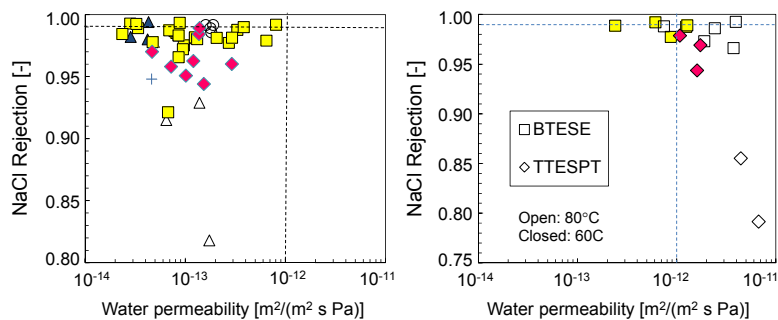
Fig. 3 浸漬法耐塩素性試験における NaCl 阻止率と純水透過係数 L_p の経時変化⁵⁾

Fig. 4 には、NaCl2000ppm 溶液を 90°C まで加熱し、阻止率および透過係数を測定した結果を示す。往復測定したところ、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の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。

Fig. 4 NaCl2000ppm 溶液における NaCl 阻止率と純水透過係数 L_p の温度依存性⁵⁾

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。^{5,6)}

しかしながら、現時点での純水透過係数 L_p は $1 \times 10^{-13} m^3/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$ であり、海水淡水化膜と比べても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。たとえば、有機架橋基のエタンをエチレンやアセチレンと変えると透過性能が向上することを見出した。⁷⁾また、新規アルコキシドとして、トリアジン基を有するアルコキシド(TTESPT)についても、その合成と製膜の観点から研究を進めている。⁸⁾各種アルコキシドで、様々な製膜条件で得られている、現状でのオルガノシリカ RO 膜性能を NaCl 阻止率と L_p の関係として Fig.5 にまとめた。25°C での L_p は 10^{-12} 以下であるが、透過温度が 60-80°C では 10^{-12} 以上に向上し、海水淡水化 RO レベルの値を示す。また、高い NaCl 阻止率を示すことから、高温 RO への可能性が期待される。

Fig. 5 NaCl 阻止率と純水透過係数 L_p の関係(25°C(左), 60-80°C(右))

オルガノシリカ膜は小スケールでの研究段階であり、製膜の最適化およびスケールアップ技術の検討を開始しているところである。一方、新規ポリアミド系膜に関しては、今年度より下水 2 次処理水を用いてフィールドテストを開始する予定である。

4. まとめ

Robust 膜は、膜開発指針のパラダイムシフトをもたらす革新的なコンセプトである。本研究では耐塩素性や耐熱性に着目しているが、様々なロバスト性が考えられ、新規な膜分離プロセスを創出する。日本の膜技術と膜利用システムが世界を引き続きリードするためにも、ロバスト性が不可欠になると確信している。

参考文献

- 1) 膜学実験法, 日本膜学会編, CD-ROM (2009)
- 2) T. Tsuru, *Sep. Purif. Methods* 30 (2001) 191-220.
- 3) T. Tsuru, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 46 (2008) 349-361.
- 4) M. Kanezashi et al. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 414-415.
- 5) R. Xu et al., *Langmuir* 27 (2011) 13996-13999.
- 6) R. Xu et al. *AIChEJ*, 59 (2013) 1298-1307.
- 7) R. Xu et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5(2013) 6147-54.
- 8) M. Suhaina et al. *RSC Advances* 4 (2014) 23759-23769