

■受領No.1398 (中間報告)

逆浸透膜のナノスケールレベルの欠陥を簡易に修復する 『ナノスケールバンドエイド』の開発

代表研究者

鈴木 祐麻 山口大学大学院 准教授



1. 研究目的

人口増加による水需要の増加や地球温暖化による降水日数の減少により、世界各地で飲用水の不足が今後ますます顕在化することが予想されている。その対策として、逆浸透膜 (RO 膜) を用いた海水淡水化や下水処理水の間接・直接飲用再利用が着目されている。下水処理水の間接・直接的な飲用再利用はシンガポールやアメリカのテキサスなど一部の地域でのみ行われているのが現状であり、我が国を含む世界各地で既に幅広く行われている海水淡水化に比べると普及率は低い。しかし、下水処理水の浸透圧は海水のそれより低いために低い操作圧力で運転ができること、そして内陸の都市でも安定した供給が可能なことなど下水処理水の水資源としての長所は多く、RO 膜を用いた下水処理水の間接・直接飲用再利用はこれから徐々に普及すると考えられる。

ポリアミド系複合 RO 膜の問題点の一つとして、ポリアミド活性層にはナノスケールレベルの欠陥が存在し、汚染物質が移流により RO 膜を透過してしまうことが挙げられる。例えば RO 膜はウイルスに対して高い除去効率を示すが、その一部はナノスケールレベルの欠陥により RO 膜を透過するために除去率は 100%ではないことが知られている 1)-3)。また、ナノスケールレベルの欠陥が存在することは、ろ過実験データのモデリングを試みた結果からも支持されている 4)-6)。

ポリアミド活性層に存在するナノスケールレベルの欠陥は、100 nm 以下と非常に薄いポリアミド活性層の形態制御は未だに困難であることに起因する。一般的には、ポリアミド活性層を厚くすることでナノスケールレベルの欠陥の形成を避けることが出来るが、同時に透水性が減少するためにこのアプローチは好ましくない。そこで本研究では、少量のポリビニルアルコール (PVA) 水溶液をろ過することによりナノスケールレベルの欠陥を選択的に塞ぎ、透水性を犠牲にすることなく移流による汚染物質の RO 膜透過を抑制することを試みた。汚染物質としては NaCl およびウイルスの除去率との相関 1)が認められているローダミン-WT (R-WT) を選択し、PVA 水溶液の濃度が膜性能に及ぼす影響を検討した。

2. 研究内容

2.1 実験方法

2.1.1 対象とした市販 RO 膜と使用した PVA

本研究で使用した RO 膜は、m-フェニレンジアミンと塩化トリメソイルをモノマーとして用いた界面重縮合反応により形成されたポリアミド活性層を有する市販の RO 膜である。PVA は重合度が約 2,000 でありケン化度が 98.5 mol.%以上の試薬をナカライテスク社から購入した。

2.1.2 市販 RO 膜の PVA 処理

エレメントから切り取った平膜をデッドエンド

型セル (C-40B, 日東電工 (株)) にセットし、0-100 mg/L に調節した PVA 水溶液を 0.1 MPa で 1 分間攪拌せずにろ過することでナノスケールレベルの欠陥を PVA で塞いだ。そして、 H_2SO_4 で pH2 に調節した 25 wt.% のグルタルアルデヒド水溶液に 24 時間浸漬することで PVA の架橋安定化を行った。なお、このグルタルアルデヒド水溶液には、PVA の水溶解性を下げて欠陥からの脱着を抑制することを目的として、 Na_2SO_4 を 200 g/L となるように添加した。24 時間後、膜サンプルを超純水でよく洗浄した後に次節に記述する性能評価を行った。

本研究では、予め定めた PVA 濃度で処理を行った RO 膜を 2 つ作成して再現性を確認した。その 2 つの膜は (#1) と (#2) の表記で区別する。例えば、PVA-10 (#1) は 10 mg/L の PVA 水溶液で処理した RO 膜の 1 つ目のサンプルである。

2.2 実験結果

2.2.1 透水性に与える影響

RO 膜の水流束 J_v と圧力 $\Delta\rho$ の関係を図1に示す。PVA の濃度に関わらず、同じ PVA 濃度で処理を行った 2 つの膜は比較的高い再現性を示した。前節で示した結果から予想されたように、PVA-10 および PVA-20 は処理を行っていない RO 膜 (Original RO) とほぼ変わらない透水性を示したのに対して、PVA-50 および PVA-100 は Original RO より透水性が 27% 程度低下しており、RO 膜の表面に堆積した PVA が水抵抗となっていることが確認された。しかし、文献によると、RO 膜を透過した水全体の中でナノスケールレベルの欠陥を移流により透過した水の割合は 0.03 以下と小さく、下記に示すように本研究で対象とした RO 膜もこのことは当てはまるため、図1に示した J_v と $\Delta\rho$ の関係からは PVA がナノスケールレベルの欠陥を塞いだか否かは判断できないことはできない。

2.2.2 汚染物質の除去率に与える影響

図1には処理を行っていない RO 膜 (Original RO)

と PVA 処理を行った RO 膜の汚染物質除去率を比較した結果も示した。データのばらつきを考慮すると、PVA 濃度が汚染物質の除去率に与える影響は傾向が得られなかったが、PVA 処理により大幅に汚染物質除去率が向上した。Original RO (#1) と PVA-20 (#1) の 2.0 MPa におけるデータを例として具体的に説明すると、PVA 処理により NaCl の除去率は 97.4% から 98.8% に上昇した。除去率で表現するとこの上昇率は 1.4% と小さいが、NaCl の透過量で表現すると 67% と非常に大きい削減効果が得られたことが分かる。同様に、R-WT の除去率は 99.74% から 99.96% に上昇したが、これは R-WT の透過量を 85% 削減できたことを意味する。これらの結果は、PVA 処理を行うことにより、ナノスケールレベルの欠陥が効果的に塞がった結果、移流による汚染物質の RO 膜透過が抑制されたことを示している。また、PVA 処理の効果が NaCl より R-WT により強く表れたのは、NaCl がポリアミド活性層を移流のみならず溶解拡散でも透過するのに対して、NaCl より大きい R-WT は移流にのみ RO 膜を透過するために「ナノスケールバンドエイド」の効果がより強く表れたと解釈することができる。

参考文献

- 1) Yoon, S.H., Potential and limitation of fluorescence-based membrane integrity monitoring (FMIM) for reverse osmosis membranes, *Water Res.* 154 (2019) 287–297.
- 2) Adham, S.S., Trussell, R.S., Gagliardo, P.F., Trussell, R.R., Rejection of MS-2 virus by RO membranes, *J. Am. Water Work. Assoc.* 90 (1998) 130–135.
- 3) Mi, B., Eaton, C.L., Kim, J.H., Colvin, C.K., Lozier, J.C., Mariñas, B.J., Removal of biological and non-biological viral surrogates by spiral-wound reverse osmosis membrane elements with intact and compromised integrity, *Water Res.* 38 (2004) 3821–3832.
- 4) Urama, R., Mariñas, B., Mechanistic interpretation

of solute permeation through a fully aromatic polyamide reverse osmosis membrane, *J. Memb. Sci.* 123 (1997) 267–280.

5) Coronell, O., Mi, B., Mariñas, B.J., Cahill, D.G., Modeling the effect of charge density in the active layers of reverse osmosis and nanofiltration membranes on the rejection of arsenic(III) and potassium iodide, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 420–428.

6) Suzuki, T., Tanaka, R., Tahara, M., Isamu, Y., Niinae, M., Lin, L., Wang, J., Luh, J., Coronell, O., Relationship between performance deterioration of a

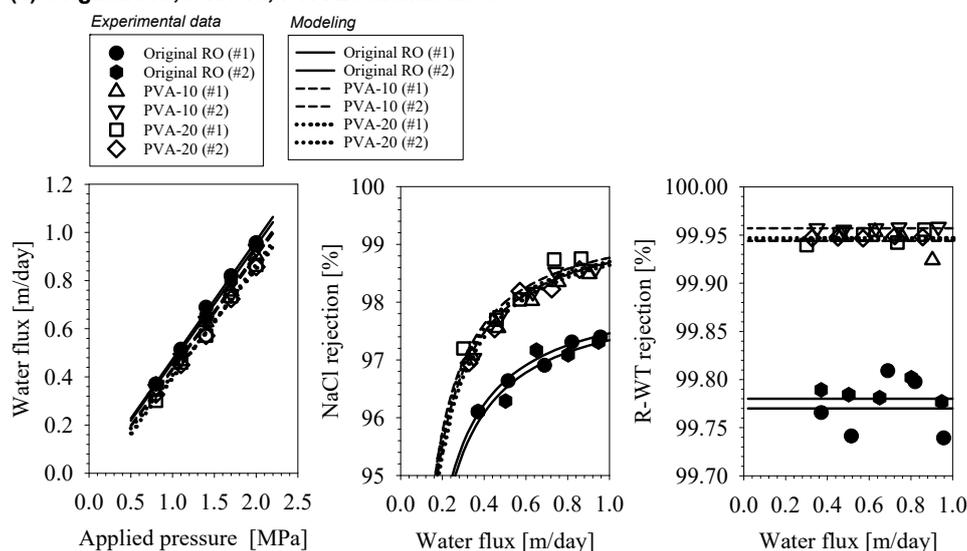
polyamide reverse osmosis membrane used in a seawater desalination plant and changes in its physicochemical properties, *Water Res.* 100 (2016) 326–336.

3. 発表 (研究成果の発表)

原田美冬, 岡村正樹, 鈴木祐麻, 新苗正和:「ポリアミド系複合逆浸透膜に存在するナノスケールレベルの欠陥を修復する簡易技術の開発」環境システム計測制御学会第32回研究発表会, 2020年, 25(2-3), 105-110

※ 環境システム計測制御学会奨励賞 受賞

(a) Original RO, PVA-10, PVA-20 membranes



(b) Original RO, PVA-50, PVA-100 membranes

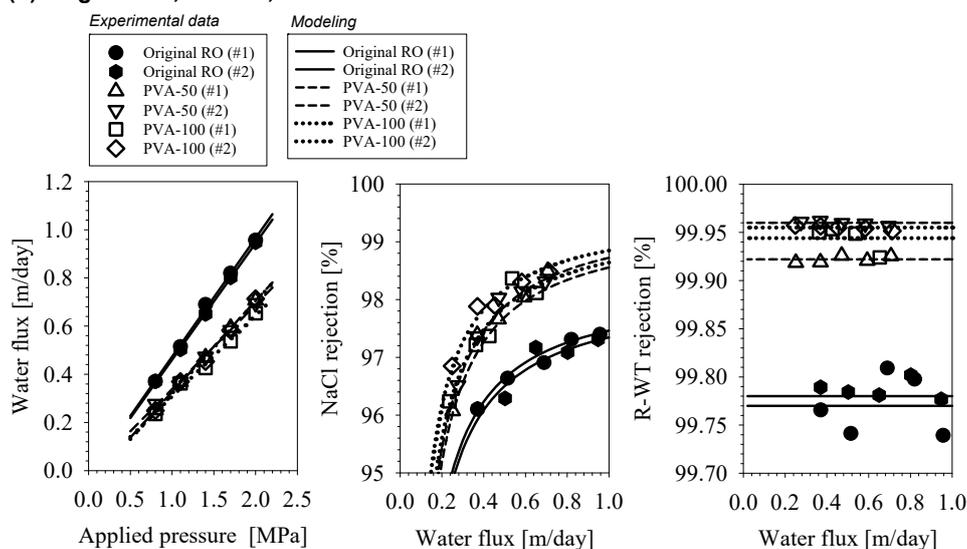


図1 処理を行っていないRO膜 (Original RO) とPVA処理を行ったRO膜の性能比較