

海水淡水化システムの低コスト化に貢献

『天然有機物に対して優れた耐防汚性を有する

カーボンナノチューブ/ポリアミド逆浸透膜を開発』

発表者；遠藤守信 (COI 拠点研究リーダー、信州大学特別特任教授)、Rodolfo Cruz-Silva (信州大学特任教授)、Aaron Morelos-Gomez (信州大学特任准教授)、竹内健司 (信州大学工学部准教授)、林卓哉 (信州大学工学部教授) 手島正吾 (信州大学特任教授、高度情報科学技術研究機構)

発表のポイント

- ◇原水中に含有する天然有機物に対して耐ファウリング性を有する優れた逆浸透膜を開発。
- ◇その機構をコンピュータシミュレーションによって解明し、分離膜の科学と技術に貢献。
- ◇本研究成果は、米国化学会 (ACS) の Environmental Science & Technology 誌の電子ジャーナルに掲載されました。

1. 発表の概要

現在、世界中で 95%以上の海水淡水化水は逆浸透膜濾過法によって生産されています。この膜淡水化プロセスは、他の方法と比べて比較的簡易で大型化が可能で、そのエネルギー効率も高いためです。しかしながら、逆浸透膜表面に発生する膜汚損 (ファウリング) は、逆浸透膜濾過法の最大の課題の 1 つとなっています。

膜汚損 (ファウリング) は、膜の供給側表面に原水中に存在する様々な不純物が堆積して膜機能を著しく低下させる現象です。堆積汚損物質は供給水の水質に依存し、例えば高い塩分含有量を有する地下水の場合には一般に炭酸カルシウム等の無機物であり、海水では様々な有機物、河川水の場合には樹木の葉などから由来する天然有機物があります。特に天然有機物 (NOM) は、その組成が場所によって、そして季節によっても異なり、多様なグループ化合物を総称したものです。この NOM に存在する 2 つの代表的な化合物は、アルギン酸塩およびフミン酸であり、これらの化合物に対して良好な耐防汚性を有する逆浸透膜を開発することは現在、極めて重要なテーマとなっており活発な研究が展開されています。

NOM の代表的物質にアルギン酸塩とフミン酸があり、その起源が異なる無毒の化合物です。アルギン酸塩は海洋に存在する海藻等から生産される多糖類であり、またフミン酸は植物の分解に由来する湖沼や河川水では一般的な含有物です。一般的な膜濾過法では、アルギン酸塩およびフミン酸物質の大部分は前処理化学プロセスで凝固せしめてナノ濾過プロセスを介して逆浸透膜段階前に除去されますが、それでも少量の低分子量アルギン酸塩およびフミン酸が逆浸透膜に到達する可能性

が指摘されています。ここで、それらの不純物が問題となります。アルギン酸塩もフミン酸も脱塩膜の表面に容易に吸着される粘着性化合物であり、時間と共にこの汚損層の厚さが増加して逆浸透造水プロセスに悪影響を及ぼします。これらの堆積物は膜表面に水を逆転して流す逆洗工程によっても除去することが困難であり、また薬品処理でも除去しにくく、膜表面に不可逆的に付着する厄介なファウラントを形成します。汚損層が増加すると、膜の透過水が著しく減少し、一定量の造水に要する電気エネルギー量の増加をきたし、結果として造水コストを上げてしまいます。また時間とともに増加する汚れによって、膜は使用不能になり膜モジュールの交換が必要になります。

これらの理由から、近年、かかる天然有機物 (NOM) に対して良好な防汚機能を有する強固な膜開発に大きな期待が寄せられています。これまでに検討されたアプローチには、膜表面の化学的修飾、供給水中への添加剤の使用、断続的逆洗、および超音波処理等がありますが、十分な効果を得るには至っておりません。したがって、NOM の防汚特性を有する逆浸透膜を開発しその機構を解明することは、造水膜の科学と技術において極めて重要な貢献を果たすこととなります。

これまで信州大学 COI 拠点では、カーボンナノチューブを芳香族ポリアミドに埋め込んだナノ複合膜を開発し成果を上げてきました。すなわち、この RO 膜は、海水等の優れた淡水化性能と耐塩素性を有し、さらにタンパク質や無機スケール、そして今回明らかとした天然有機物などの幅広い含有不純物群に対して優れた防汚性を有することが明らかとされました。特に本研究の成果で強調されることは、NOM に対する当ナノコンポジット膜の優れた防汚性能のメカニズムを解明するために、詳細な分子動力学シミュレーションおよび実験法を開発した点にあり、これによって開発膜の複数の固有の機能が組み合わさって優れた NOM 防汚挙動を発現することを明らかにしたことです。すなわち、より低い表面粗さ、より低い負電荷密度、および低いポリマー分子の運動などの効果が明らかとされました。これらの要因が組み合わさって、膜表面へのアルギン酸塩とフミン酸の両方の物質の初期吸着を低減することを実験とコンピュータシミュレーションで示しました。膜表面への不純物の堆積すなわちファウリング現象はこの初期の“吸着過程”を経て発生するもので、この段階での吸着現象を当開発膜の機能によって低減でき、それは分子レベルでの膜機能の強化によるものです。

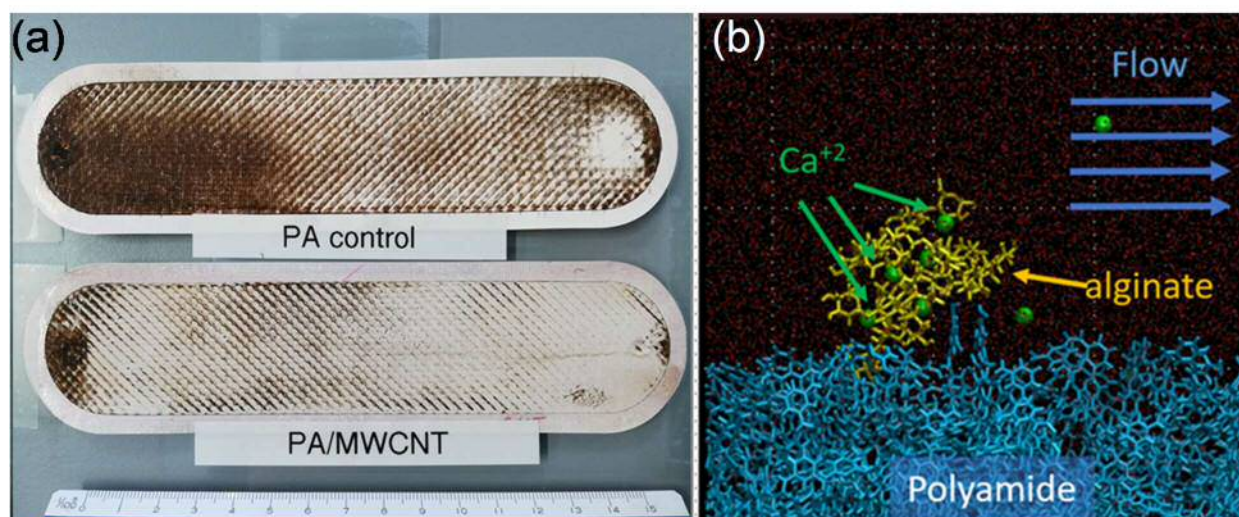


図1 (a) 天然有機物 (NOM) であるフミン酸カルシウム錯体が逆浸透膜表面に付着した様子。上；通常のポリアミド膜、下：新規開発の CNT/PA ナノ複合膜で濃褐色のファウラント付着が著しく少ない。(b) RO 膜に NOM が吸着する分子動力学シミュレーションのスナップショット

2. 今後の展開

今回実証された天然有機物に対する優れた特性は、現行 RO 膜の弱点を克服する上で重要な意味を持ち、本拠点が掲げる造水膜の開拓と運転上のコスト低減に対しても大いに寄与するものです。本論文の意義は特に重要で広範囲に及ぶものです。すなわち、天然有機物に対する防汚性能が向上した RO 膜の開発だけでなく、そのメカニズムを解明することによって、防汚性を備えた逆浸透膜を設計する新しい提案にもつながるものです。本研究は、世界で広く実用されている海水淡水化技術の発展に貢献し、21世紀の世界の水の世紀において廃水処理、灌漑用水、工業用水さらに健康で清潔な造水技術に大きな貢献を果たすものです。

連携する企業とともに脱塩モジュールの完成（モジュール化）、プラントにおける全体最適システム化を経て、「地球上の誰もがきれいな水を手に入れられる社会」の実現に寄与するべく、産学官連携により社会実装を目指して研究・開発をさらに推進してまいります。

論文発表；米国化学会（ACS）、Environmental Science & Technology 誌、電子ジャーナルに掲載

New Insights in the Natural Organic Matter Fouling Mechanism of Polyamide and Nanocomposite Multiwalled Carbon Nanotubes-Polyamide Membranes

Rodolfo Cruz-Silva, Yoshihiro Takizawa, Auppatham Nakaruk, Michio Katouda, Ayaka Yamanaka, Josue Ortiz-Medina, Aaron Morelos-Gomez, Syogo Tejima, Michiko Obata, Kenji Takeuchi, Toru Noguchi, Takuya Hayashi, Mauricio Terrones, and Morinobu Endo (Corresponding Author)

Environmental Science & Technology, Article ASAP, DOI: 10.1021/acs.est.8b07203

** センター・オブ・イノベーション(COI)プログラム

科学技術振興機構（JST）による公募型研究開発プログラムの1つです。将来社会に潜在する課題とあるべき社会の姿、暮らしの在り方を見据えたビジョンに基づき、企業だけでは実現できない革新的なイノベーションを創出すると共にイノベーションプラットフォームを整備することを目的として、産学連携による研究開発に取り組んでいます。

信州大学は、ビジョン3「活気あふれる持続可能な社会の構築」の1つで、「世界の豊かな生活環境と地球規模の持続可能性に貢献するアクア・イノベーション拠点」の中核機関です。

- ・プロジェクトリーダー(PL) 都築浩一（日立製作所）
- ・研究リーダー(RL) 遠藤守信（信州大学特別特任教授）
 - 《中核機関》国立大学法人信州大学
 - 《中心企業》（株）日立製作所、東レ（株）
 - 《サテライト機関》国立研究開発法人理化学研究所
 - 《共同実施機関》一般財団法人高度情報科学技術研究機構、昭和電工株式会社、北川工業株式会社、トクラス株式会社、栗田工業株式会社
 - 《COI-S 機関》国立研究開発法人海洋研究開発機構
 - 《共同実施機関》学校法人中央大学
- ・研究開発期間 平成25年度～平成33年度(予定)

3. お問い合わせ先

〈研究に関すること〉

竹内健司（アクア・イノベーション拠点サブ研究リーダー、水環境・土木工学科准教授）

Tel 026-269-5626

E-mail takeuchi@endomoribu.shinshu-u.ac.jp

〈プロジェクトに関すること〉

田中厚志

アクア・イノベーション拠点研究推進機構・副機構長（戦略支援統括）

TEL 026-269-5766 or 5747, FAX 026-269-5710

E-mail attanaka@shinshu-u.ac.jp