

海水淡水化システムの低コスト化に貢献 『耐スケーリング性を具備した多層カーボンナノチューブ/ ポリアミド複合逆浸透 (RO) 膜の機能発現メカニズムと性能』

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)、手島正吾 (信州大学特任教授、高度情報科学技術研究機構)、林卓哉 (信州大学教授)、竹内健司 (信州大学准教授)

発表のポイント

- ◇実験と分子動力学法を用いた理論的アプローチにより、開発した多層カーボンナノチューブ (MWCNT)/ポリアミド (PA) 複合 RO 膜において、前回 (平成 29 年 9 月 20 日付プレス発表) の有機ファウラントのウシ血清アルブミン (BSA) に加えて、無機ファウラントの炭酸カルシウム (CaCO_3) の汚れがつきにくい現象とその優れた耐スケーリング性の発現メカニズムを解明しました。
- ◇その結果、MWCNT-PA ナノ複合 RO 膜は、海水淡水化システムにおけるスケーリングに対する透水性劣化を抑制し、これによりメンテナンス作業の大幅な低減による低コスト化、さらにスケール防止剤の削減による低環境負荷の造水に貢献することが期待できます。
- ◇本研究成果は、米国化学会の ACS OMEGA 誌に 2018 年 6 月 5 日 (米国時間) に掲載されました。

1. 発表の概要

近年の途上国の経済成長や気候変動等により世界的な水資源不足が問題となっており、水処理は国連が進める持続可能な開発目標 (SDGs) の取り組みの一つでもあります。造水におけるコスト効率、および操作の簡便さから、逆浸透 (RO) 膜による水の浄化または脱塩処理、淡水化が主要なプロセスとなっています。一般的な RO 膜は、優れた透水性と脱塩率を有する芳香族ポリアミド (PA) をベースに構成されています。一般的に逆浸透膜造水プロセスではスケーリングによる膜の汚れを最小限に抑えるため、膜工程に先立ってスケール防止剤の投入、ナノ濾過等の前処理が行われています。しかし、近年低環境負荷の観点からスケール防止剤のような薬品の使用が極力抑えられる傾向になってきているため、高耐スケーリング性造水膜の開発は極めて重要になっています。また膜上に付着した無機ファウラントが有機ファウラントと反応して洗浄が困難な汚染物の堆積を促すため、膜表面に無機スケーリングが生じない膜の開発が課題となっています。しかしながら、PA 膜表面に

は表面積を増やして透水性向上を図るための独特のひだ構造を有するために、ひだ間にスケーリングが生じやすいという問題があります。これらを解決できる高耐スケーリング性造水膜によって洗浄や電力等のコストの削減、環境負荷の低減が期待されます。

信州大学 COI 拠点の研究グループでは、これまでのナノカーボンに関する研究実績を基盤とし MWCNT-PA ナノ複合 RO 膜を開発し、高い脱塩率に加え高透水性と耐ファウリング性（有機系）を兼備していることを報告しました。今回、蛍光剤を用いた無機スケーリング現象の可視化とナノ複合 RO 膜の優れた耐スケーリング性の発現メカニズムを示す新たな研究成果が米国化学会の ACS OMEGA に掲載されました。すなわち、MWCNT-PA ナノ複合 RO 膜について、実験的手法と分子動力学法を用いた理論的手法により高い耐スケーリング性発現メカニズムを解明しました。実験的手法として、スケーリング試験によって付着した CaCO_3 を蛍光成分 Calcein で着色し、膜表面への CaCO_3 の付着の様子を蛍光顕微鏡でその場観察しました。その結果、膜上へのスケーリングの付着は、通常の PA 膜や市販 PA 膜に比べて顕著に少ないことを確認しました(図 1)。さらに、 CaCO_3 付着による透水量については、研究室で調製した PA 膜および市販 PA 膜のいずれも透水率が 30%低下して時間とともに徐々に低下する傾向があります。MWCNT-PA ナノ複合膜についても同様に一度透水率が 30%低下するものの、13 wt.%以上の MWCNT を添加した MWCNT-PA ナノ複合膜は時間とともに透水量が回復する傾向を確認しました(図 2)。これにより、開発膜の極めて高い耐スケーリング性を発現することを見出しました。

実験的手法と分子動力学法を用いた解析によって、MWCNT が PA 中に存在すると、①複合膜表面の電荷が電氣的に中性になるために CaCO_3 の要因となる Ca^{2+} イオンが近づきにくいこと、②膜の表面構造がより平滑になることでひだの間にスケーリングが生成しにくくなること、また③PA から MWCNT への電荷移動による効果によって膜表面に一樣に薄い界面水が形成、覆うことで、膜表面に CaCO_3 の形成が起きにくくなることが理論的にも証明しました。さらに、一度付着した CaCO_3 がクロスフローシステムの水流により離脱して透水性能が自己回復する優れた新機能も見出され、付着した CaCO_3 が離れやすいという耐スケーリング性が発現するメカニズムも解明しました(図 3)。

今回、MWCNT-PA ナノ複合 RO 膜の耐スケーリング性の実証およびその発現メカニズムを解明したことで、今後、更なる高い耐ファウリング及びスケーリング性を有する高ロバスト性（頑強性）の先進 RO 膜の開発を進めることが可能となりました。

本成果により、我々の開発した革新的な MWCNT-PA ナノ複合 RO 膜を用いることで、スケーリングに対するメンテナンスや前処理の所要作業を低減し、低コストでさらに低環境負荷の運用が可能な海水淡水化システムの実現が期待されます。

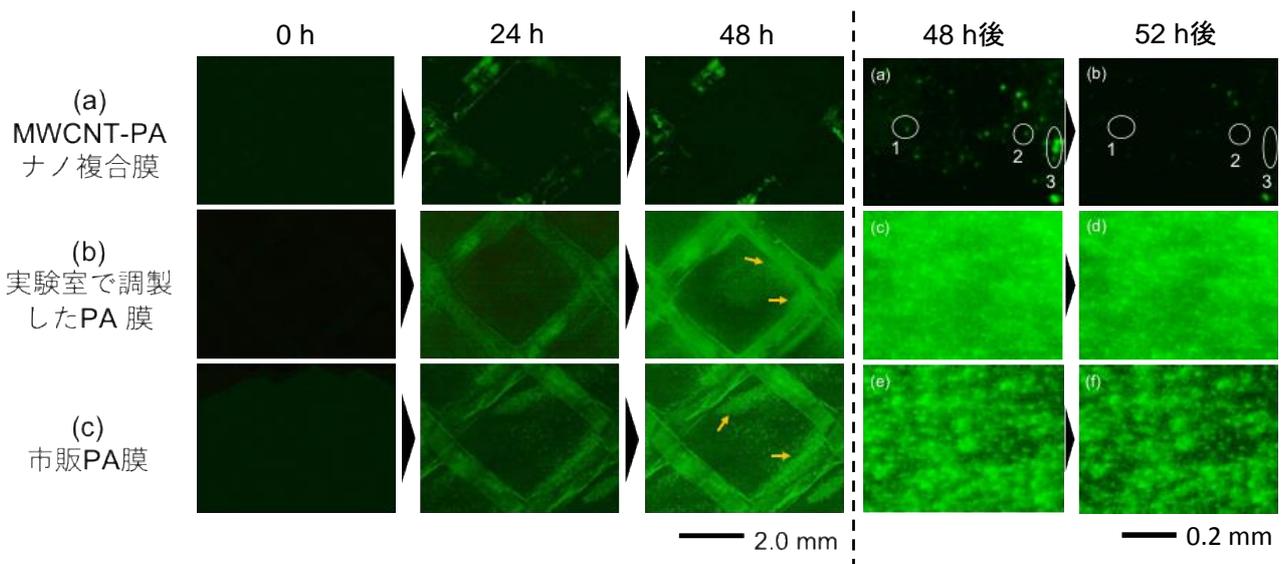


図1 耐汚染性試験における各膜への CaCO_3 の付着評価 (a) MWCNT/PA 膜, (b)内製 PA 膜, (c)市販 PA 膜。緑色部はスケーリングが生じている部分を示す。すなわち、MWCNT/PA 複合膜 (a) へのスケーリングは、研究室調製 PA 膜 (b) と市販膜-A に比べて著しく少ないことを確認。また、48h 後と 52h 後の定点観察によって MWCNT/PA 膜においてスケーリングの離脱を観察。

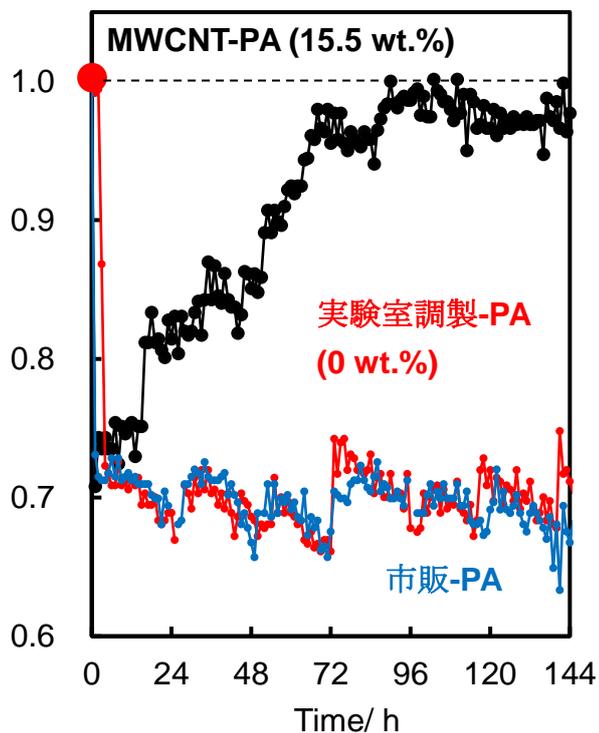


図2 15.5 wt.%以上の MWCNT を添加した MWCNT/PA ナノ複合膜の透水率が時間経過とともに回復することを確認

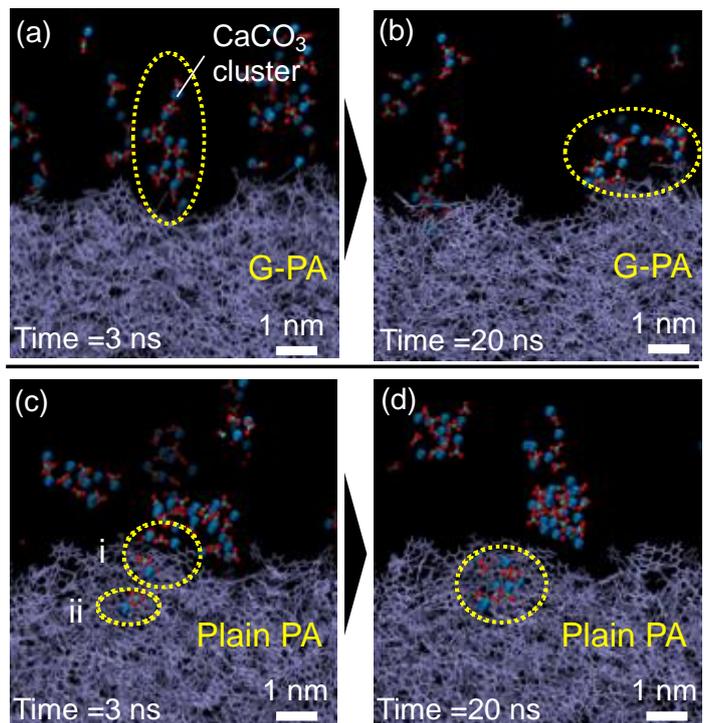


図3 分子動力学法による MWCNT/PA ナノ複合膜とプレーン PA 膜上への CaCO_3 の付着シミュレーション

2. 発表の背景

この研究成果は、科学技術振興機構（JST）が推進するセンター・オブ・イノベーション（COI）プログラム「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」**のプロジェクトから得られた成果です。同プロジェクトは、「活気ある持続可能な社会の構築」という将来ビジョンの下、信州大学を中核機関として、革新的な造水・水循環システムの構築を目指す研究開発を行っています。

プロジェクトチームが SDGs の開発目標でもある世界的な水不足の解消のために注目したのは、海水、石油随伴水、かん水という3つの水源です。これらは、すべて塩分を含んでおり、脱塩のためにキークテクノロジーとして取り組んでいるのが、ナノカーボンを使った新たなコンセプトによるRO膜やナノ濾過膜等の研究開発です。今回の発表は2015年9月7日付けでプレス発表した『カーボンナノチューブ・ポリアミドのナノ複合膜による高性能、多機能性RO膜の開発に成功～革新的な造水システムにより地球規模の持続可能性に貢献～』の研究で得られた新規RO膜の優れた特性を発展させ、かつその機構を解明した研究成果です。

3. 今後の展開

今回実証された無機スケールリング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の低減に対しても大いに寄与するものであります。次世代の革新的な造水膜として、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、産学官連携により早期の社会実装を目指して研究・開発を推進してまいります。

* ACS OMEGA 誌（コピー配布）

Yoshihiro Takizawa, Shigeki Inukai, Takumi Araki, Rodolfo Cruz-Silva, Josue Ortiz-Medina, Aaron Morelos-Gomez, Syogo Tejima, Ayaka Yamanaka, Michiko Obata, Auppatham Nakaruk, Kenji Takeuchi, Takuya Hayashi, Mauricio Terrones and Morinobu Endo, Effective Antiscalting Performance of Reverse-Osmosis Membranes Made of Carbon Nanotubes and Polyamide Nanocomposites

（リンクはこちらへ・・・<http://doi.org/10.1021/acsomega.8b00601>）

** 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》株式会社日立製作所、東レ株式会社
 - 《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)

4. お問い合わせ先

〈研究に関すること〉

竹内健司 信州大学カーボン科学研究所准教授

TEL 026-269-5656, FAX 026-269-5667

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

〈プロジェクトに関すること〉

田中厚志 信州大学環境・エネルギー材料研究所教授

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