

都留 稔了

広島大学大学院工学研究院  
教授

多様な水源に対応できるロバスト RO/NF 膜の開発

## § 1. 研究実施体制

### (1) 都留グループ

- ① 研究代表者: 都留 稔了 (広島大学大学院工学研究院, 教授)
- ② 研究項目
  - ①-1 Robust 膜の創製
    - (a)-2 シリコン系 RO/NF 膜の作製と評価
    - (c) 気相蒸着系膜
  - ①-2 計算機による製膜支援
    - (a) 分子動力学法を用いた膜構造および透過シミュレーションによる製膜支援
  - ①-3 Robust 性とファウリング性評価と製膜へのフィードバック

### (2) 大下グループ

- ① 主たる共同研究者: 大下 浄治 (広島大学大学院工学研究院, 教授)
- ② 研究項目
  - ①-1 Robust 膜の創製
    - (a)-1 シリコンモノマー・オリゴマーの構造制御と評価
  - ①-2 計算機科学による製膜支援
    - (b) 密度汎関数を用いた分子設計による製膜支援

### (3) 西嶋グループ

- ① 主たる共同研究者: 西嶋 渉 (広島大学環境安全センター, 教授)
- ② 研究項目
  - ② 多様な水源での Robust 性の評価
  - ③ Robust 膜を用いたファウリング制御
  - ④-2 Robust モジュールの実証

#### (4) 安藤グループ

① 主たる共同研究者: 安藤 雅明(日東電工株式会社メンブレン事業部開発部, 部長)

#### ② 研究項目

##### ①-1 Robust 膜の創製

(b) 炭化水素・ハイブリッド系膜

##### ①-3 Robust 性とファウリング性評価と製膜へのフィードバック

##### ④-1 Robust モジュールの製造

##### ④-2 Robust モジュールの実証

#### (5) 堤グループ

① 主たる共同研究者: 堤 行彦(福山市立大学都市経営学部, 教授)

#### ② 研究項目

##### ④-3 システム評価

## § 2. 研究実施の概要

### ① Robust ロバスト膜の開発

#### ①-1 Robust 膜の創製

シリコン系については、有機無機ハイブリッドシリカ膜のさらなる高性能化を目指し、製膜前駆体に供するさまざまな親水基や剛直性の高い架橋基を導入した新規なアルコキシシランの合成や、post-treatment による膜性能の改質について検討を行った。さらに、これまでに製膜実績のあるエタン型架橋基を有する BTESE 膜を高分子基材上に製膜した layered-hybrid 膜について、大面積に向けたコーティング法の検討を行った。また、高流速タイプの検討として、シリカ-ジルコニア複合酸化物を用いたナノろ過膜の開発を行った。炭化水素・ハイブリッド膜については、これまでに確立した製膜法により、実証試験に用いる耐塩素性ポリアミド膜の製膜を行い、再現性の確認を行った。気相蒸着系については、新たなプラズマ源として大気圧プラズマを用いた製膜法を開発し、シリコン系膜の製膜に成功した。

#### ①-2 計算機による製膜支援

有機無機ハイブリッドシリカを構成する有機架橋基に OH 基を導入した仮想構造を作製し、OH 基の導入が親水性や拡散性にどのように影響し、透水性が変化するか確認した。また、従来困難であった液相状態の水の透過について Fluctuating wall MD 法を用いてシミュレーションを行い、ハイブリッドシリカ構造の透水性を計算機により予測できることを示した。

#### ①-3 Robust 性とファウリング性評価と製膜へのフィードバック

シリコン系については、アニオン性及びカチオン性界面活性剤によるファウリング試験を実施し、これらの界面活性剤によりファウリングが発生しても、90°C の温水で洗浄することにより膜性能を回

復できることを明らかにした。炭化水素系については、広島大学実験排水を用いて耐塩素性試験を行い、開発した耐塩素性ポリアミド膜が遊離塩素負荷量として 120,000 ppm・hr 以上の非常に高い耐塩素性を有することを確認することができた。また、耐塩素性試験終了後、エレメントの薬品洗浄試験を行ったが、洗浄前後で性能変化はほとんど見られず、開発膜が良好な耐薬品性を有していることを確認した。

## ② 多様な水源での Robust 性の評価

本研究で明らかにしたバイオフィウリング抑制に有効な次亜塩素酸洗浄条件（塩素添加量、洗浄頻度等）及びその洗浄条件における膜劣化から耐塩素性の観点における実用的な Robust 条件を提示した。これに基づき、耐塩素性を有する開発膜の Robust 条件として 1 回当たりの塩素曝露強度が 2 mg・h/L 以上必要であることを明らかにした。また、開発膜（耐塩素ポリアミド膜）が必要な耐塩素性を満たしているかを、パイロットプラントにおける実証試験により評価した。さらに、次亜塩素酸洗浄における様々な水質の影響を評価するため、金属イオン共存下での耐塩素ポリアミド膜の Robust 性についても評価した。

## ③ Robust 膜を用いたファウリング制御

H27 年度から多様なファウリングに対応した洗浄技術の開発という検討項目を新たに追加し、無圧力でフラッシング操作可能かつファウリングの様子を外部から目視で確認可能な評価用連続ろ過装置の作製と試運転を完了した。上記の連続ろ過装置を用いて、モデル水を対象とした粒子及び有機物ファウリングの顕微鏡画像撮影による空間分布を確認し、ファウリングに伴う透過流束の時間的变化を確認した。また、次亜塩素酸ナトリウムによる洗浄効果を評価した。

## ④ Robust 膜モジュールの製造と実証

### ④-1 Robust 膜モジュールの製造

これまでに確立したモジュール製造条件で実証試験用の耐塩素性 Robust 膜モジュールを作製した。作製したモジュールは、広島大学実験排水を用いた耐塩素性比較試験や大分市内の浄水プラントでのフィールド試験で各種評価を行っている。

### ④-2 Robust 膜のジュールの実証

次亜塩素酸ナトリウムによるバイオフィウリング抑制を達成するために、上記、『②多様な水源での Robust 性の評価』で明らかになった有効な塩素洗浄条件に基づいて、耐塩素ポリアミド膜の耐塩素性の評価を広島大学環境安全センターに設置したパイロットプラントにより実証した。約 6 か月間の連続試験を行い、塩排除率を 5%減少させた時の塩素曝露強度を比較したところ、耐塩素ポリアミド膜は既存膜より約 10 倍高い耐塩素性を有していることが明らかとなった。また、同プラントにおいて広島大学の実験系洗浄廃水を対象としたバイオフィウリング抑制試験において、本研究の塩素洗浄条件でバイオフィウリングを抑制できることを実証した。また、多様な水源での Robust 性評価の一貫として、地下水を原水とする大分市内の浄水プラントに開発した耐塩素性 Robust 膜モジュールを設置しフィールド試験を開始した。

#### ④-3 システム評価

開発 Robust 膜を適用する場合に、国内外で要求されるコスト及びエネルギーレベルをどのようなシステムで達成可能か、前処理を含めたシステム構成方法についてフィールド実験のデータを参考に検討した。開発膜を二次処理水の処理に適用したケースにおいては、砂ろ過等の前処理とバイオフィウリング抑制のための塩素添加を含めたシステムとすることで、MBR 等の前処理がある従来の一般的な RO 膜システムより、全体システムのコスト・エネルギーにおいて優位性を発揮する可能性があることを示した。

#### 【代表的な原著論文】

- 1) Gong, G.H., Nagasawa, H., Kanezashi, M., Tsuru, T. (2015) Reverse osmosis performance of layered-hybrid membranes consisting of an organosilica separation layer on polymer supports, *Journal of Membrane Science*, 494, 104-112. (DOI: 10.1016/j.memsci.2015.07.039)
- 2) Yamamoto, K., Ohshita, J., Mizuho, T., Kanezashi, M., Tsuru, T. (2015) Preparation of hydroxyl group containing bridged organosilica membranes for water desalination, *Separation and Purification Technology*, 156, 396-402. (DOI: 10.1016/j.seppur.2015.10.028)
- 3) Ohno, M., Manalo, C., Rossetto, L., Okuda, T., Nakai, S., Nishijima, W. (2016) Effect of coexisting metal ions on the degradation of polyamide reverse osmosis membrane by hypochlorite treatment, *Desalination*, 381, 126-134. (DOI: 10.1016/j.desal.2015.12.005)