

都留 稔了

広島大学工学研究院・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 (広島大学工学研究院, 教授)
- ②研究項目
  - ①-1 Robust 膜の開発
    - ①-1 (a) シリコン系膜
    - ①-2 (c) 気相蒸着系膜
  - ①-2 計算機科学による製膜支援
  - 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 (広島大学工学研究院, 教授)
- ②研究項目
  - ①-1 Robust 膜の開発
    - ①-1 (a) シリコン系
  - ①-2 計算機科学による製膜支援

### (3) 西嶋グループ

- ①主たる共同研究者:西嶋 渉 (広島大学工学研究院, 教授)
- ②研究項目
  - ② 多様な水源での Robust 性の評価
  - ③ Robust 膜モジュールの製造と実証

### (4) 新谷グループ

- ①主たる共同研究者:新谷 卓司 (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 膜の開発      ①-1 (b) 炭化水素・ハイブリッド系
- 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
- ③ Robust 膜モジュールの製造と実証

(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
- ③ Robust 膜モジュールの製造と実証

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

### ①-1 Robust 膜の創製

#### ①-1(a) シリコン系膜

##### ①-1(a)-1 シリコンモノマー・オリゴマーの構造制御と評価(大下グループ)

架橋シリコンアルコキドのうち、剛直な有機架橋部位としてアセチレン構造を持つ系、およびノルボルナン構造を持つ系、トリアジン環を有する系<sup>1)</sup>など6種を合成した。アセチレン型やノルボルナン型についてはゾルゲル法によって膜化し、水分離特性を検討し、得られた新規シリコン膜が多孔質であり、塩分や有機成分の分離能を有することを明らかにした。膜は疎水性であり透過性の低さが顕著に現れることも見出された。親水性官能基として水酸基を導入した系や、アミノ基を導入した系<sup>2)</sup>も検討し、高い親水性を付与できることを明らかとしたが、膜化には耐熱性の低さなどの課題があることも明らかとなった。さらに、アセチレン型膜については不活性雰囲気下、1000°Cの加熱によってケイ素-炭素結合を有するセラミックスが得られることを明らかにした。セラミックス膜への展開を検討中である。一方、ヒドロシランからハロシランを反応系中で発生させられることも明らかとし<sup>3)</sup>、アルコキドの合成経路を広げた。

##### ①-1(a)-2 シリコン系 RO/NF 膜の作製と評価(都留グループ)

H23年度までに製膜を行った BTESE 膜<sup>4)</sup>に加えて新たに炭素二重結合を有する市販のアルコキドである BTESEthy  $((\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OEt})_3)$ による製膜と逆浸透膜としての膜性能評価を行った。作製した BTESEty膜は BTESE 膜と同等の塩素阻止率を有するとともに、BTESE膜に比べて高い水透過性を有することが明らかとなった。また、BTESEty膜のオゾン処理により二重結合を開裂して水酸基を導入することによる、膜の親水化とそれに伴う高透水化の可能性について検討を行った。オゾン処理により透水性に向上が見られたが、塩阻止率も低下したため、今後は新たな親水化法検討することとした。さらに、大下グループから提供を受けた炭素三重結合を有するアルコキドである BTESA  $((\text{EtO})_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{OEt})_3)$ について製膜に供するためのゾル調製条件等の基礎的な評価を行った。

#### ① -1(b) 炭化水素・ハイブリッド系膜(新谷グループ)

H23 年度分子構造的に耐性を有する新規ジアミン 20 種類からモデルポリマーを合成してスクリーニング検討を実施した。H24 年度はその結果から、RO/NF 膜の製膜性や膜性能 (Rej./Flux) 及び平膜としての耐塩素性について評価を行い、新規ジアミンを 1 種類に絞った。その新規ジアミンを用いてラボスケールでの製膜条件検討と共に耐塩素性試験を実施した。結果、目標としている膜性能を達成することと、更に耐塩素性を有することも確認することが出来、スケジュールに対し約1年間の前倒しで来ている。現在、ラボスケールの結果を踏まえ、ラボテスト機及び生産実機スケールでの製膜検討を実施中である。

#### ① -1(c) 気相蒸着系膜(都留グループ)

H24 年度は新たに導入したプラズマ製膜装置を用いて、多孔質支持体上に各種炭化水素及びシリカ含有化合物を前駆体としてプラズマ化学気相蒸着法によりアモルファスカーボン膜及びアモルファスシリカ膜の製膜を行った。プラズマ化学気相蒸着における多孔質支持体への薄膜形成過程を観察するとともに、気体透過特性を評価することによりアモルファスカーボン膜の分離膜としての利用可能性を検討した<sup>6)</sup>。

#### ①-2 計算機による製膜支援

##### ①-2(a) 分子動力学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(都留グループ)

材料開発シミュレーション統合ソフトウェア (MATERIALS STUDIO) を用いて有機-無機ハイブリッド膜構造モデルの構築を行い、各種ガス分子の吸着・拡散シミュレーションより気体透過性の予測と実測値との比較および水分子の吸着量をシミュレーションにより評価した<sup>5)</sup>。

##### ①-2(b) 密度汎関数を用いた分子設計による製膜支援(大下グループ)

架橋型シリコンアルコキシドをシリコン膜化した際の細孔径を密度汎関数計算によって予測した。計算レベルを B3LYP/6-31G(d)//MM2 とし、有機架橋部位としてアセチレン結合などの剛直鎖を導入することで大環状のケイ素-酸素環が得られることを明らかにした。また、得られた細孔の親水・疎水性の評価手法として静電ポテンシャルを計算し、 $\pi$  電子系を架橋基とすることで親水性を増す可能性があることを見出した。

#### 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

##### ①-3(a) Robust 性評価と製膜へのフィードバック(都留グループ)

BTESE 膜の耐塩素性についてこれまでの 100ppm に加えて、500 および 1000ppm での耐性を確認した。また、複数の BTESE 膜で評価を行うことにより膜の耐性の再現性を確認した。

### ①-3(b) Robust 性評価と製膜へのフィードバック(新谷グループ)

ラボスケールで得られた平膜を用い Robust 性の一つの評価指標として、200ppm Cl + CaCl<sub>2</sub> 500ppm pH7 に室温で 4 日間浸漬させて膜性能評価を実施し製膜条件を絞り込んだ。

### ② 多様な水源での Robust 性の評価(西嶋グループ)

クロスフロー式の卓上連続ろ過システムにて市販 RO 膜(ポリアミド)の塩素耐性について検討を行い、実海水と同塩分濃度に調整した塩化ナトリウム水溶液、各種イオンを添加した水溶液を用いた実験から、共有イオンが膜の塩素耐性に強い影響を及ぼすことを明らかにした。特に実海水下では同塩分濃度の塩化ナトリウム水溶液と比較して膜の塩素劣化が著しく、現在膜の塩素劣化を促進するイオンの特定を行っている。さらに対象水質あるいは対象膜に対するバイオフィーム形成ポテンシャルを評価する手法開発を行っている。開発中の手法において下水二次処理水他異なるバイオフィーム形成ポテンシャルを有すると想定される水に対して、数日の培養試験で膜面上にバイオフィームを形成させ、染色により定量化することを試みている。すでに一定の結果が得られているが、さらに検討を進める。

### ③ Robust 膜モジュールの製造と実証

#### ③-1 Robust モジュールの製造(新谷グループ)

H24 年度は部材の選定検討を実施。具体的なモジュール化は H25 年度以降。

#### ③-2 Robust モジュールの実証(西嶋グループ)

H27 年度以降の研究項目であるため、H24 年度は本項目の研究は実施していない。

#### ③-3 システム評価(堤グループ)

福岡地区水道企業団及び沖縄県企業局海水淡水化施設、東京都下水道局排水再利用膜処理施設、GWST ウォータープラザ北九州及び周南再利用膜処理実証施設の実地調査及び文献等資料の収集を実施した。その収集した技術基準、エネルギー・コストのデータをベースに既存 RO 膜処理のシステム評価を実施し、砂ろ過及び MBR 等による前処理レベルと後段の RO 膜のコスト・処理性能との関連を国内既存ベースでの試算例として示した。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

1. Naka, A., Fukuda, R., Kishimoto, R., Yamashita, Y., Ooyama, Y., Ohshita, J., Ishikawa, M. (2012) Nanosized starlike molecules. Synthesis and optical properties of 2,4,6-tris(disilanylenebithienylene)-1,3,5-triazine derivatives, *J. Organomet. Chem.*, 702, 67-72 (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2011.121.029)
2. Kaneko, Y., Shoiriki, M., Mizumo, T. (2012) Preparation of cage-like octa(3-aminopropyl)silsesquioxane trifluoromethanesulfonate in higher yield with a shorter reaction time, *J. Mater. Chem.*, 22, 14475- 14478 (DOI: 10.1039/c2jm32355a)
3. Lu, Z., Ohshita, J., Mizumo, T. (2012) Palladium-catalyzed formation and reactions of iodo- and bromosiloxane intermediates, *J. Organomet. Chem.*, 697, 51-56 (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2011.10012).
4. Xu, R., Wang, J., Kanezashi, M., Yoshioka, T., Tsuru, T. (2013) Reverse osmosis performance of organosilica membranes and comparison with the pervaporation & gas permeation properties, *AIChE J.*, 59, 1298-1307 (DOI: 10.1002/aic.13885)
5. Shimoyama, T., Yoshioka, T., Kanezashi, M., Nagasawa, H., Tsuru, T., Molecular dynamics simulation study on characterization of bis(triethoxysilyl)-ethane and bis(triethoxysilyl)ethylene derived silica-based membranes, *Desalination and Water Treatment* (in press) (DOI:10.1080/19443994.2013.768747)
6. Nagasawa, H., Shigemoto, H., Kanezashi, M., Yoshioka, T., Tsuru T., Characterization and Gas Permeation Properties of Amorphous Silica Membranes Prepared via Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, *J. Memb. Sci.* (accepted).