

逆浸透膜の欠陥を修復するための “ナノスケールバンドエイド”の開発

所属：山口大学大学院 創成科学研究科 建設環境系専攻

助成対象者：鈴木 祐麻

共同研究者：

概要

本研究の目的は、逆浸透膜（RO膜）に存在するナノスケールレベルの欠陥を簡易に修復し、透水性を低下することなく汚染物質の除去率を効果的に向上する「ナノスケールバンドエイド」を開発することである。少量のポリビニルアルコール（PVA）水溶液をろ過することでRO膜に存在する欠陥をPVAで塞ぎ、グルタルアルデヒドでPVAの安定化を行った。その結果、透水性を保ったままNaClおよびR-WTの透過量を大幅に削減することができた。また、モデリングの結果からもPVAによりナノスケールレベルの欠陥が塞がっていることが確認できた。そして、この「ナノスケールバンドエイド」はクエン酸とEDTAにより繰り返し洗浄を行っても安定であることが確認できた。

abstract

The objective of this study is to inhibit advective solute passage through reverse osmosis (RO) membranes by filtering a small volume of polyvinyl alcohol (PVA) aqueous solution to selectively plug nanoscale imperfections. The PVA plugging the nanoscale imperfections was stabilised by cross-linking with glutaraldehyde. Experimental data showed that PVA treatment with PVA concentrations of up to 20 ppm did not decrease the water permeability, but it improved the solute removal efficiencies significantly. Specifically, at an applied pressure of 2.0 MPa, the NaCl and

Rhodamine-WT rejection improved from 97.4% to 98.8% (a 67% decrease in NaCl flux) and 99.74% to 99.96% (a 85% decrease in Rhodamine-WT flux), respectively. Experimental data also showed that the cross-linked PVA plugging the nanoscale imperfections was stable under repeated exposure to citric acid, sodium hydroxide, and ethylenediaminetetraacetic acid.

研究内容

1. はじめに

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。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. 実験方法

2.1 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。

2.2 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。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。

2.3 RO 膜の性能評価

RO 膜の性能はクロスフロー型平膜試験セルを用いて評価した。処理原液 (NaCl 0.05 mol/L, R-WT 5 mg/L) をセルに供給し、未透過液および透過液が原液タンクに戻るようにより、水流路を設計することにより、処理原液の体積が保たれるようにした。処理原水の pH は滴定装置を用いて 6.0 ± 0.1 に調節した。そして、NaCl の除去率は電気伝導度に基づいて、R-WT の除去率は分光蛍光光度計を用いて測定した濃度に基づいて算出した。

2.4 「ナノスケールバンドエイド」の安定性評価

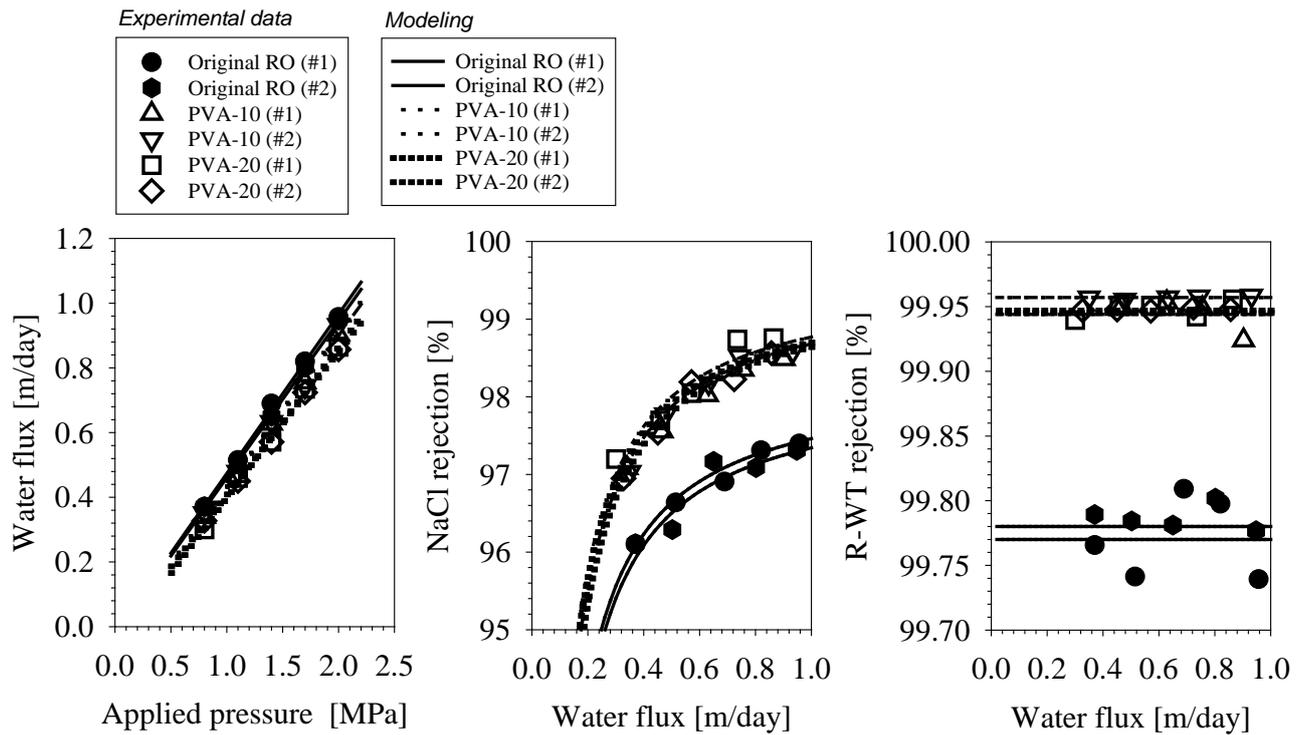
「ナノスケールバンドエイド」の安定性は、RO 膜の洗浄に幅広く使用されるクエン酸と EDTA を用いて評価した。具体的には、2.3 節に記述した条件 (水圧は 2.0 MPa) で 2 日間運転を行った後に膜性能 (透水性および汚染物質の除去率) を評価した。その後、0.1 wt.% のクエン酸水溶液を 1 時間 (40 mL/min、無圧力) 流し、超純水でクエン酸を洗い流した後に pH を NaOH で 11 に調節した 0.1 wt.% Na_4EDTA 水溶液を 1 時間流した。そして、超純水で EDTA を洗い流した後に再び同条件で 2 日間運転を行った。この 2 日間に 1 回のペースで RO 膜を洗浄するサイクルを 7 回繰り返した。

3. 結果と考察

3.1 PVA 処理が RO 膜の性能に与える影響

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を Fig.1 に示す。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、

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



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

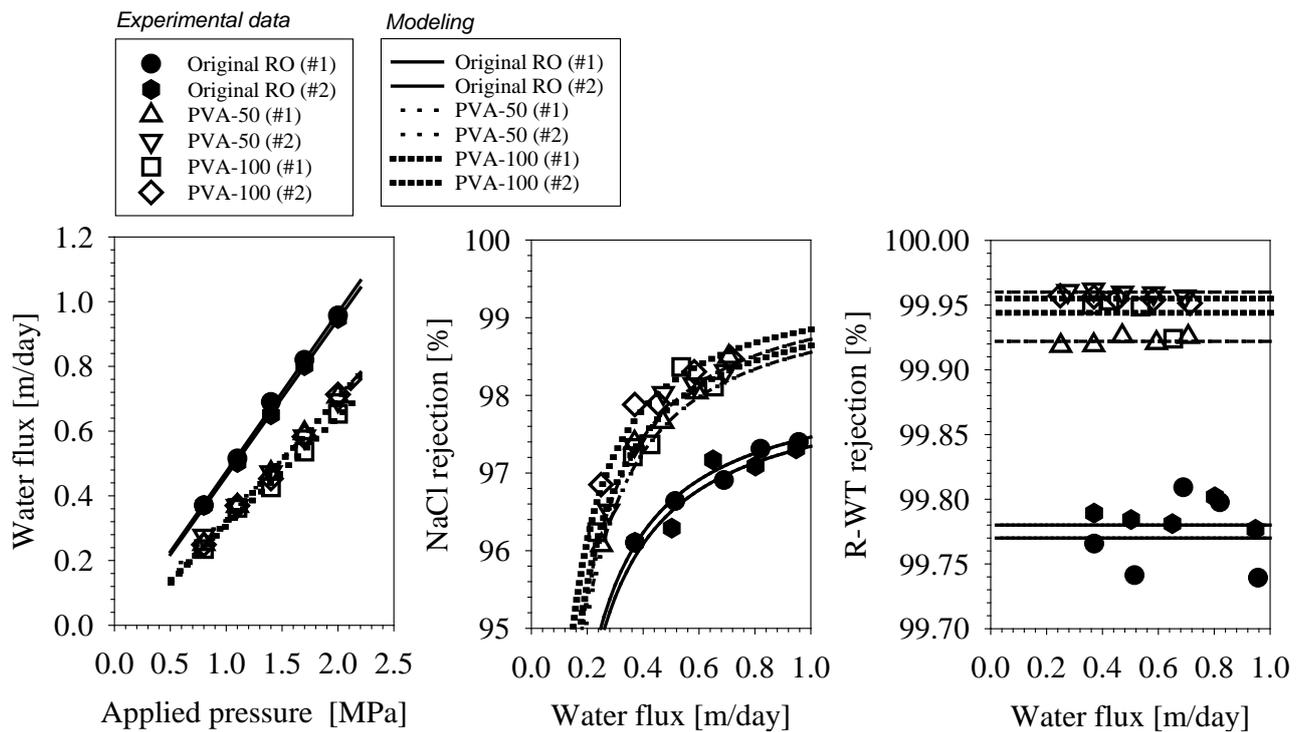


Fig. 1 Experimental (symbols) and modelled (lines) of (a) original RO, PVA-10, and PVA-20 membranes, (b) original RO, PVA-50, and PVA-100 membranes. Data of original RO membranes are shown in both (a) and (b) for comparison with PVA-treated membranes.

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。

3.2 「ナノスケールバンドエイド」の安定性評価

14 日間の安定性評価実験の間、PVA-10 は Fig. 1 に示した値とほぼ同じ膜性能を示し、除去率は安定して Original RO より高い値を示した。つまり、欠陥を塞いだ「ナノスケールバンドエイド」は、クエン酸と EDTA により 7 回の洗浄を行っても安定して存在おり、容易に剥がれないことが確認できた。

本助成に関わる成果物

[論文発表]

Suzuki, T. (責任著者); Okamura, M.; Niinae, M. Plugging nano-scale imperfections in the polyamide active layer of thin-film composite reverse osmosis membrane for inhibiting advective solute transport. *Desalination*. 2020, 487, 114506

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

[口頭発表]

環境システム計測制御学会奨励賞,「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」, 第 32 回環境システム計測制御学会研究発表会, 2020 年 10 月

[その他]

環境システム計測制御学会奨励賞,「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」, 第 32 回環境システム計測制御学会研究発表会, 2020 年 10 月