



浸透圧補助型逆浸透法の実用化を志向した高コンパクト耐性を有する中空糸膜の開発および事業化戦略の提案

中尾, 崇人

(Degree)

博士 (科学技術イノベーション)

(Date of Degree)

2023-03-25

(Date of Publication)

2024-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8679号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100482427>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

浸透圧補助型逆浸透法の実用化を志向した
高コンパクション耐性を有する中空糸膜の開発
および事業化戦略の提案

2023年1月

神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科

中尾 崇人

目次

第1章 序論	
1.1. 背景	p. 1
1.2. 膜分離法に使用される分離膜およびモジュールの種類	p. 5
1.3. 浸透圧補助型逆浸透法について	p. 8
1.4. OARO 膜および OARO 法の実用化に向けた開発課題	p. 11
1.5. 本論文の構成	p. 13
第2章 ラマン分光法を活用した中空糸膜ナノポーラス構造の in situ 解析	
2.1. 序論	p. 16
2.2. 材料と方法	p. 20
2.2.1. SPAES 膜の製膜	p. 20
2.2.2. CTA 膜の製膜	p. 21
2.2.3. 膜形状と機械特性の測定	p. 22
2.2.4. RO 条件下での膜性能の測定	p. 22
2.2.5. SEM 観察	p. 24
2.2.6. ラマン分光法による測定	p. 24
2.3. 結果と考察	p. 25
2.3.1. SPAES 膜の分析	p. 25
2.3.2. CTA 膜の分析	p. 31
2.4. まとめ	p. 36
第3章 高コンパクション耐性を有する CTA 非対称中空糸 OARO 膜の開発	
3.1. 序論	p. 38
3.2. 材料と方法	p. 41
3.2.1. CTA 膜の製膜	p. 41
3.2.2. 膜の機械特性および膜構造測定	p. 43
3.2.3. 実験室スケールの膜モジュールの作製	p. 43
3.2.4. 商業用サイズの膜モジュールの作製	p. 44
3.2.5. RO および OARO 条件下での膜性能評価	p. 44
3.3. 結果と考察	p. 47
3.3.1. 中空糸膜の作製とその機械特性	p. 47
3.3.2. 蒸留水を供給液とした OARO 条件下での膜性能評価	p. 50

3.3.3.	OARO 条件下での水透過係数に対する供給液塩濃度の影響	p. 54
3.3.4.	OARO 条件下における長時間運転前後の膜構造解析	p. 56
3.3.5.	商業用サイズの膜モジュールを用いた OARO 条件下での長時間 運転試験	p. 61
3.4.	まとめ	p. 64
第 4 章 従来の水処理ビジネスの転換に向けた提案		
4.1.	序論	p. 66
4.2.	事業戦略	p. 69
4.2.1.	OARO 法が適用可能な市場とアプリケーション	p. 69
4.2.2.	食品、化学品・医薬品濃縮におけるビジネススキーム	p. 70
4.3.	知財戦略	p. 72
4.3.1.	OARO 法の過去知財出願状況	p. 72
4.3.2.	OARO 法の事業化に向けた特許出願戦略	p. 73
4.4.	まとめ	p. 74
第 5 章 まとめ		
		p. 76
参考文献		
		p. 79
発表論文一覧		
		p. 87
学会発表一覧		
		p. 88
謝辞		
		p. 89

第 1 章

序論

1.1. 背景

高濃度塩水は水処理プロセスから排出される溶液の 1 つであり、その塩濃度は基本的に元の供給液塩濃度よりも高いため、環境中に排出された際の負荷が大きい溶液である。海水淡水化プロセスから生成される高濃度塩水であるブラインは長年にわたって直接海洋放出されてきたが（図 1-1）、ブラインの塩濃度は供給液である海水の 1.5~2.5 倍である。さらに海水淡水化プロセスに熱を用いたプロセスである多段フラッシュ蒸留（MED; Multi-stage flash distillation）を用いたプラントの場合には排出されるブラインは供給液と比較して塩濃度に加えて、温度も高い問題がある [1-4]。また、ブラインには先述したような塩濃度や温度の違いに加えて、ポンプ、配管、熱交換器などの機器から排出される腐食物質

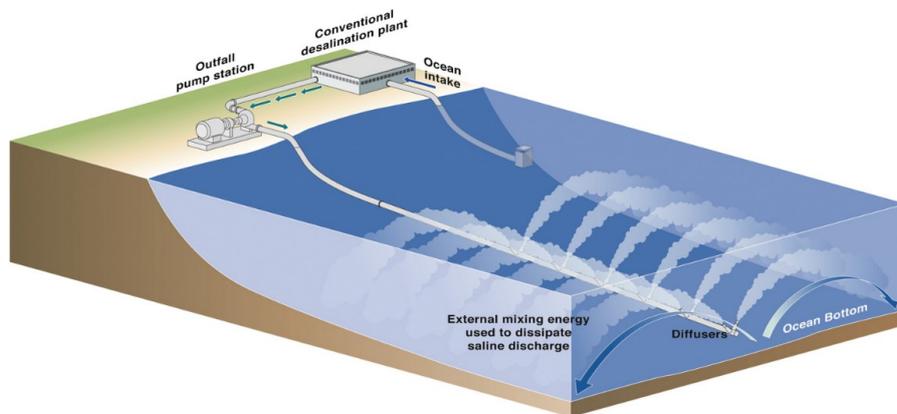


図 1-1. 海水淡水化プラントからのブラインの排出システム [4]。

やスケール防止剤、凝固剤、その他の反応性の高い化学物質も含まれている [2-7]。多くの研究結果では、長期間におよぶブラインの海洋放出による海水の塩濃度の増加がわずかであったとしても、海洋生態系に悪影響を与える可能性がある」と結論付けている [2-4,8]。

ブラインの処理方法については、海洋放出や河川水への放流以外にも都市下水処理場での処理、地下への注入、蒸発池が利用されている [9]。地方自治体での下水処理は、低塩濃度溶液のみ処理可能な生物処理プロセスを採用しているため、かん水淡水化プラントから得られる比較的低濃度のブラインのみが処理可能であり、海水淡水化プラントから得られる高塩濃度ブラインへの適用は不可能である [10]。ブラインの地下への注入は、上述したのブライン処理方法の中で最もコストが高く、飲料水の供給源として利用されている地下の帯水層を汚染する可能性がある [11]。蒸発池によるブライン処理は、特に高温の場所において最も環境に優しい方法の1つとされてきた [12-14]。しかしながら、整備の不十分な蒸発池からのブラインのリークによる水質悪化や地下水の汚染など、環境面での懸念があることも報告されている [5,14,15]。このように、現在利用されているブライン処理方法には環境面からの問題が存在し、早急に代替手法を開発する必要がある。

無排水化 (ZLD; Zero liquid discharge) は、持続可能な環境調和型プロセスとして有望なプロセスの1つである [16]。典型的な ZLD システムは、2つのプロセスで構成されている (図 1-2)。最初のブライン濃縮プロセスで供給液が飽和濃度近くまで濃縮され、次の結晶化プロセスにおいて供給液中の固体と液体が完全に分離される [16,17]。多重効重用蒸留

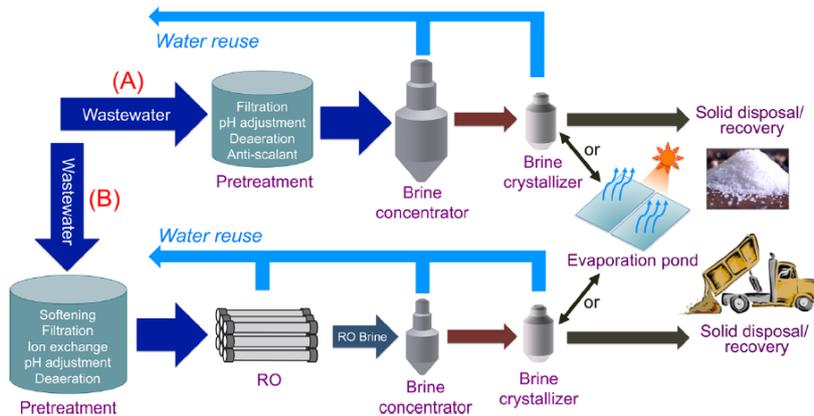


図 1-2. 典型的な ZLD システムの一例 [16]。

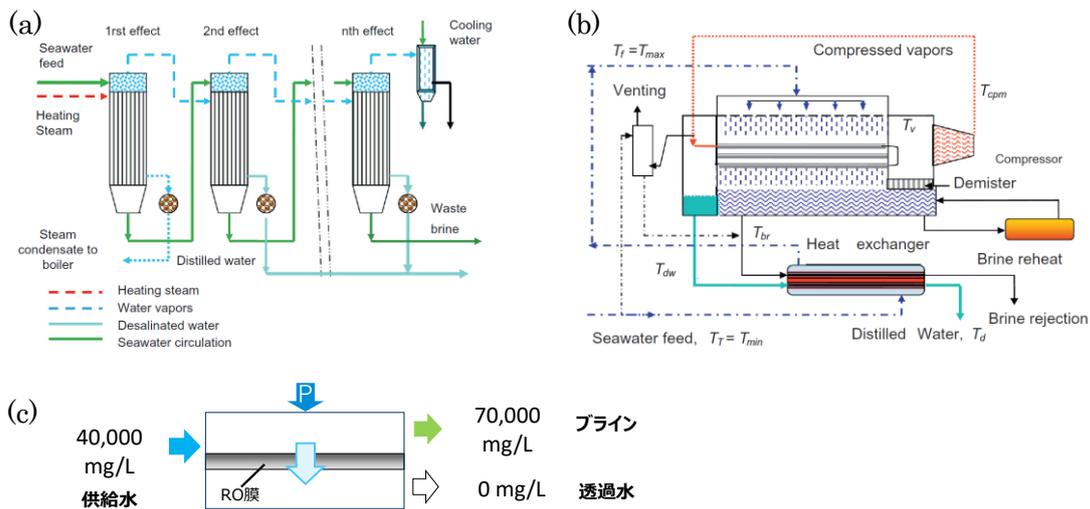


図 1-3. MED (a)、MVC (b) および RO 法 (c) の概念図 [22]。

(MED; Multi-effect desalination) や機械的蒸気圧縮 (MVC; Mechanical vapor compression) などの熱蒸発プロセス (図 1-3 (a), (b)) は、供給液をほぼ飽和濃度までの濃縮するためのブライン濃縮プロセスに長く利用されてきた [18-22]。しかし、液体から気体への相転移を必要とする熱蒸発プロセスはエネルギー消費量が非常に大きい。そのため、相転移を必要とせず、エネルギー消費量が小さい逆浸透 (RO; Reverse osmosis) 法などの膜を用いたブラ

イン濃縮プロセスが供給液のプレ濃縮プロセスとして利用されている。しかし、RO 法での濃縮濃度は、膜を介した水の透過の駆動力である印加圧力が供給液浸透圧よりも高い必要があり、市販の RO 膜の耐圧上限（70～80 bar）の制約から、達成可能な最大濃縮濃度は約 $60\sim 70\text{ g L}^{-1}$ である [16,23,24]（図 1-3 (c)）。従って、濃縮プロセスでのエネルギー消費量の削減は、経済的、社会的、環境的に持続可能な ZLD システムの構築に向けた最も大きな大きな課題であると言える。

近年では、電気透析（ED; Electrodialysis）法、正浸透（FO; Forward osmosis）法（図 1-4）および RO 法と同等の原理でより高圧を印加する超高压逆浸透（UHPRO; Ultra high pressure reverse osmosis）法などの相転移を必要としない膜によるブライン濃縮技術が複数提案されている [25]。これらの技術では、RO 法よりも高濃度への濃縮が可能であるため、得られた濃縮産物は追加の熱濃縮プロセスを経ることなく結晶化プロセスに直接導入が可能である。Korngold ら [26] は、RO ブラインを使用して ED 法を用いた濃縮実証試験を実施した。その結果、ED 法では $7\sim 8\text{ kWh m}^{-3}$ のエネルギー消費量で RO 法よりも高濃度のブライン得

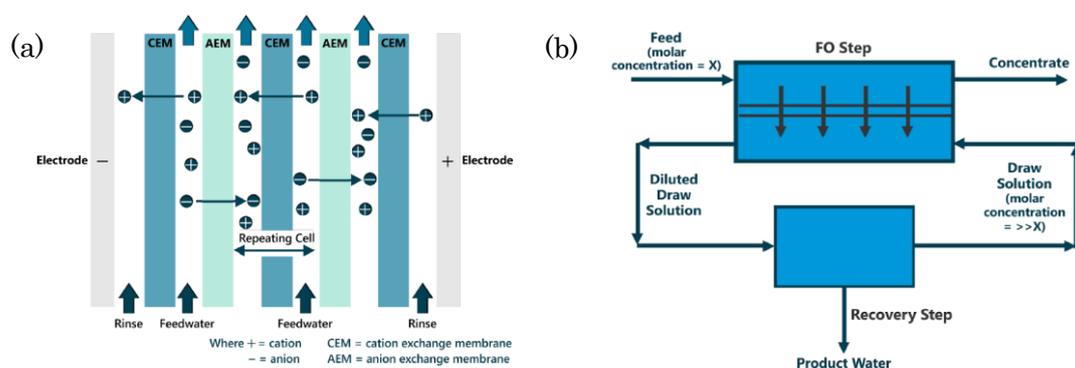


図 1-4. ED 法 (a) および FO 法 (b) の概念図 [25]。

られること示した。Loganathan ら [24] はバンクーバーの地下帯水層水を使用して、逆電気透析 (EDR; Electrodialysis reversal) 法と RO 法を組み合わせたシステムの実証試験を実施した。彼らの実証試験においては、システムが 17 kWh m^{-3} のエネルギー消費量で最大 $125,000 \text{ mg L}^{-1}$ まで濃縮可能であることを示し、さらにシステムの最適化により 10 kWh m^{-3} 以下まで削減可能と推定した。McGinnis ら [27] は、FO 法で高塩濃度塩水を濃縮するための実証試験を実施し、 $70,000 \sim 80,000 \text{ mg L}^{-1}$ の供給溶液を最大 $180,000 \text{ mg L}^{-1}$ まで濃縮するために必要なエネルギー消費量が 21 kWh m^{-3} であることを示した。これらの値は MVC を利用した場合に必要となる約 37 kWh m^{-3} と比較してはるかに小さいエネルギー消費量であることを示した。UHPRO は最大 150 bar 程度の耐圧性を有する RO 膜の 1 種であり、典型的な RO 膜の耐圧性である 80 bar と比較して高い [28]。 150 bar 運転での UHPRO 法の理論エネルギー消費量は前処理プロセスやその他の付随するプロセスを含まずに計算すると約 10 kWh m^{-3} であり、濃縮濃度としては 150 g L^{-1} 程度である。上述の 3 つのプロセスは、熱プロセスよりもはるかに低いエネルギー消費量で RO 法よりも高濃縮を達成できる一方、経済的に持続可能な ZLD プロセスの実現には、十分に低いエネルギー消費量とは言えず、より効率的な膜分離法による高濃縮技術の開発が望まれている。

1.2. 膜分離法に使用される分離膜およびモジュールの種類

一般的な膜分離法に使用される膜の種類とそれぞれの膜が有する孔径および分離対象物

質について図 1-5、1-6 に示す。膜の孔径が大きい種類の膜から MF（Microfiltration; 精密ろ過）膜、UF（Ultrafiltration; 限外ろ過）膜、NF（Nanofiltration; ナノろ過）膜および RO 膜と呼称される。それぞれに大腸菌、バクテリア、タンパク質、低分子物質、イオンを含む水を透過させた際の挙動を図 1-6 に示した。特に最も孔径の小さい RO 膜は 2 nm 以下の孔径を有するとされており、イオンと水の分離が可能である。そのため、排水処理での水再

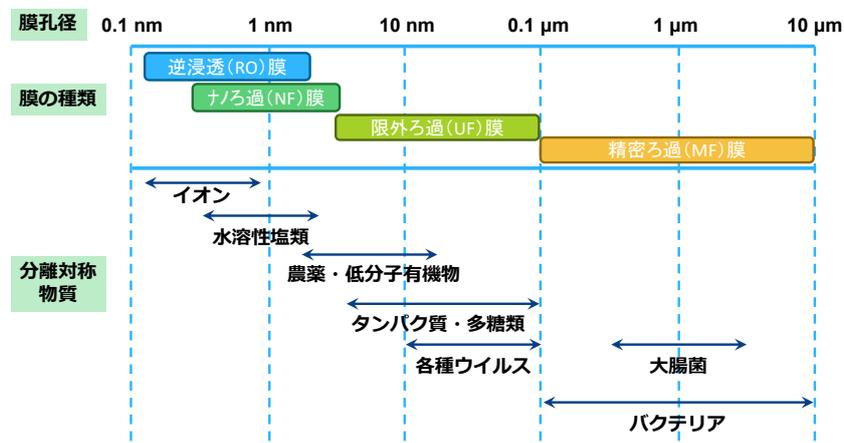


図 1-5. 膜分離法に使用される膜の種類とそれぞれの膜孔径、および分離対象物質。

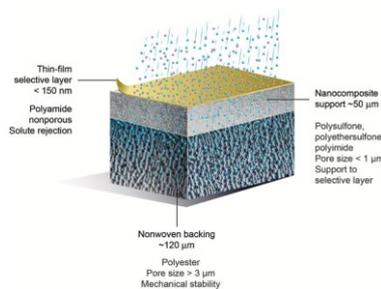
		大腸菌	バクテリア	タンパク質	低分子物質	イオン	水
MF膜	原水	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	膜ろ過水						
UF膜	原水	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	膜ろ過水						
NF膜	原水	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	膜ろ過水						
RO膜	原水	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	膜ろ過水						

図 1-6. MF 膜、UF 膜 NF 膜および RO 膜における分離挙動。

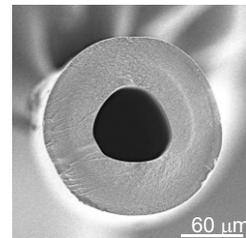
利用プロセスや海水から飲料水を製造するための海水淡水化プロセスなどに主に利用されている。ZLD プロセスにおいても、水とそれ以外の塩類などの完全な分離が目的とされているため、RO 膜のような孔径を有する膜の使用が必要である。

商業的に膜を利用する際には、膜単体では使用できず、エレメントやモジュールのようなカートリッジ形状に組むことが必要とされる。RO 膜として現在商業的に利用されている膜の形状は中空糸膜と平膜の 2 種類である。中空糸膜はストロー状の形状を有する膜であり、平膜はろ紙状の形状を有する膜である [29,30]。平膜は図 1-7 (a) に示すように、3 層構造となっており、不織布上に運転時の圧力に耐える構造体である支持層、さらにその上に水と塩の分離を担う分離活性層を有する。一般的に支持層はポリエーテルスルホン

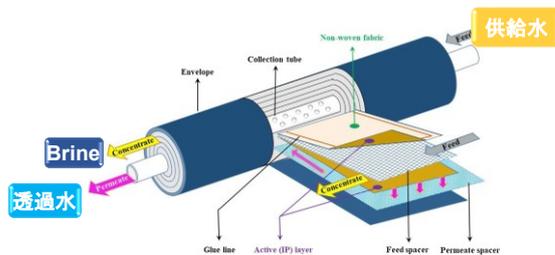
(a) 平膜



(b) 中空膜



(c) 平膜 (スパイラル) 型モジュール



(d) 中空糸型モジュール



図 1-7. 平膜 (a)、中空糸膜 (b)、平膜 (スパイラル) 型モジュール (c)、中空糸型モジュール (d)のそれぞれの構造図 [29-31]。

(PES; Polyether sulfone)、分離活性層にはポリアミド (PA; Polyamide) が使用される。一方、中空糸膜に関しては、図 1-7 (b) に示すように 1 種類の高分子材料を用いて成形され、一般的に膜外側に水と塩の分離を担う緻密な分離活性層、膜内側に運転圧力に耐える支持層を有しているとされ、非対称構造となっている。膜素材としては現在商業化されているものは三酢酸セルロース (CTA; Cellulose Triacetate) が使用されている。これらの 2 種類の膜をモジュール化した際の形状を図 1-7 (c) および (d) に示す [29,31]。平膜型モジュールはスパイラル型膜モジュールとも称され、ろ紙状の膜を中心管の周囲に巻き付けるような構造となっている。一方、中空糸型膜モジュールは中心管の周囲に中空糸膜を配置した構造となっている。平膜 (スパイラル) 型膜モジュールにおいては透過水を片側から得る構造となっている一方、中空糸型膜モジュールでは透過水を両側から得ることが可能な構造となっている。

1.3. 浸透圧補助型逆浸透法について

近年、相転移なしで供給液をほぼ飽和濃度まで濃縮できる浸透圧補助型逆浸透 (OARO; Osmotically assisted reverse osmosis) 法が提案されている [32–36]。OARO 法は RO 法を応用したプロセスであり、RO 法と同様に水と塩の分離が可能な 2 nm 以下の孔径を持つ分離膜を使用したプロセスである。図 1-8 (a), (b) に RO 法と OARO 法のコンセプトを示す。

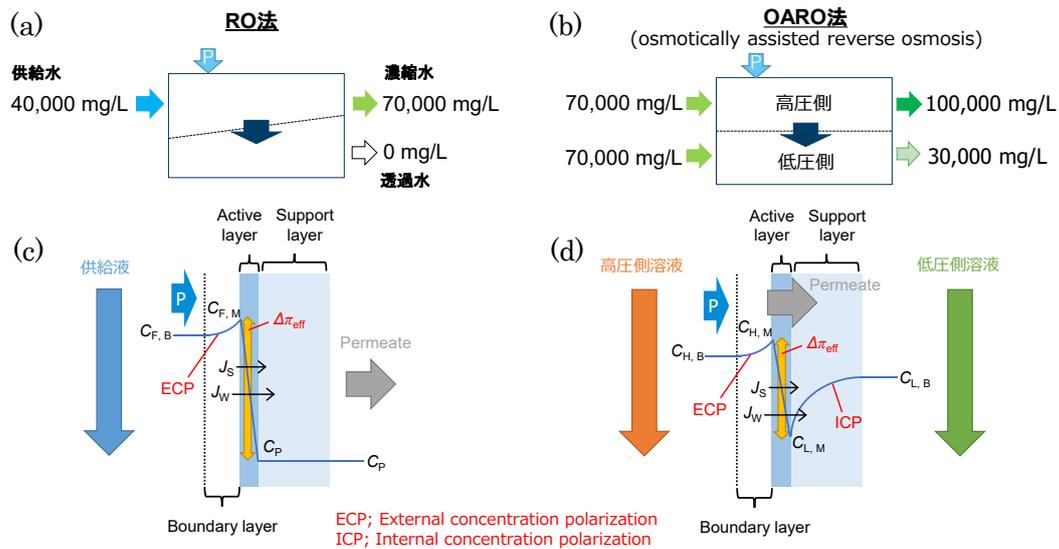


図 1-8. (a) RO 法と (b) OARO 法の基本概念図。(c) RO 法および (d) OARO 法における濃度分極のモデル図。OARO 法では、2つの溶液 ($C_{H,B}$ および $C_{L,B}$) の浸透圧はほぼ同じであり、浸透圧差は非常に小さいが、膜表面 ($C_{H,M}$ および $C_{L,M}$) での有効浸透圧差 ($\Delta\pi_{eff}$) は、高圧側の外部濃度分極 (ECP; External concentration polarization) と低圧側の内部濃度分極 (ICP; Internal concentration polarization) により大きくなる。

RO 法は膜の片側に供給液を流し、供給液の浸透圧以上の圧力を印加することで水を透過させる手法である。一方、OARO 法では、浸透圧差が低いかもしくは同じ程度の塩濃度および浸透圧を有するの2つの溶液を半透膜の高圧側と低圧側にそれぞれ流し、一方を加圧することで濃縮液と希釈液を得るプロセスである。このコンセプトでは、膜両面の浸透圧差を最小化できるため、水が膜を透過するのに必要な運転圧力を大幅に低減可能である。このように、OARO 法では2つの溶液の浸透圧差を最小化した運転を実施しているが、図 1-8 (d) に示すように高圧側から低圧側への透水が生じるとすぐに膜の内部濃度分極 (ICP; Internal concentration polarization) が生じる。そのため、水と塩の分離を担う分離活性層 (Active layer) 両面での有効浸透圧差 ($\Delta\pi_{eff}$) は膜両面に流す供給液の浸透圧差よりも大

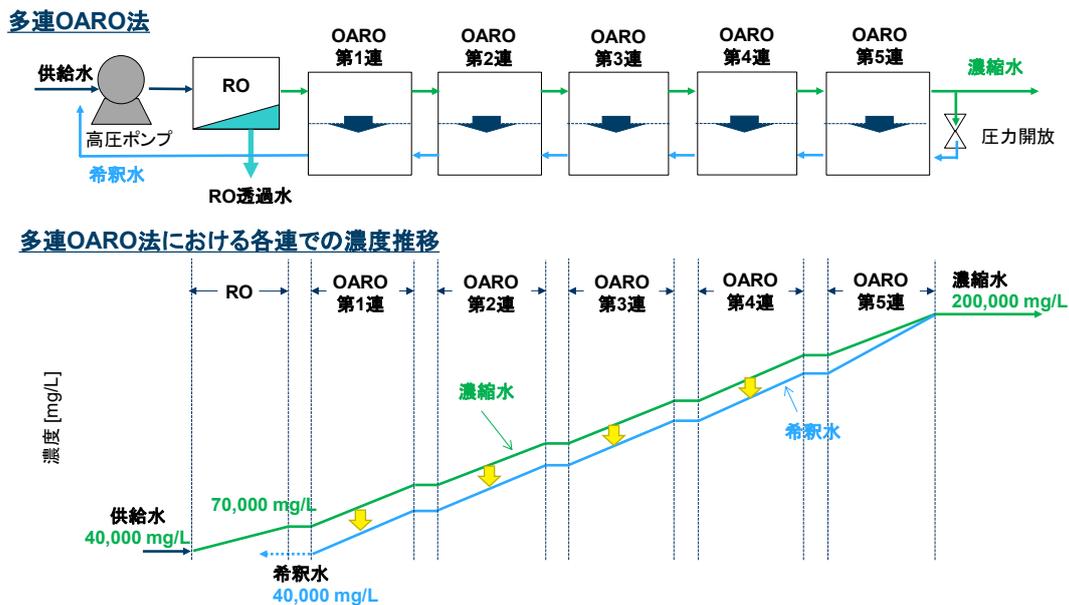


図 1-9. 多連 OARO 法のプロセス例と各連における溶液濃度の推移。

きくなる。OARO 法の透水理論は RO 法と同様で、膜両面の浸透圧差よりも高い圧力を印加することで水透過を実現している。膜の片側が濃度を持たない透過水であり、膜両面の浸透圧差が大きくなる RO 法と比較して、膜両面の浸透圧差を小さく保つ運転が可能な OARO 法は供給液の塩濃度に関わらず濃縮操作が可能である。すなわち、運転圧力を上昇させることなく RO 法よりも高い濃縮濃度を達成することができる [32]。さらに、OARO 法は多連構成とすることで飽和濃度近くまで濃縮濃度を上げることが可能となっている (図 1-9)。OARO 法は、CFRO (Counterflow reverse osmosis) [34] や COMRO (Cascading osmotically mediated reverse osmosis) [35] とも呼ばれている。また、OARO 法は図 1-9 に示すように、前段の RO 法の供給液送液ポンプのみで多連 OARO 法も運転可能であるため、ED 法 [26,37] や FO 法 [27] および UHPRO 法 [27] などの他の新しいブライン濃縮技術よ

りもはるかに低いエネルギーで濃縮が可能である [28,38]。いくつかの理論的研究 [32-36] によると、OARO 法では 10 kWh m^{-3} 未満のエネルギー消費量で約 150 g L^{-1} の濃度まで濃縮が可能であることを示した。さらに、Bouma ら [34] は、 200 g kg^{-1} の濃度までの濃縮に必要なエネルギーについて理論的計算を実施し、MVC で必要な消費電力が 14.1 kWh m^{-3} と算出した一方、CFRO ではわずか 3.9 kWh m^{-3} のエネルギー消費量で達成できることを示した。しかし、これらの研究は、膜性能パラメーターを用いた理論計算のみに基づくものである。OARO 法を実用化するためには、実試験に使用可能な OARO 膜の開発と実際のプロセスを志向した最適化検討の両方を行う必要がある。

1.4. OARO 膜および OARO 法の実用化に向けた開発課題

OARO 法において使用できる膜は、RO 法と同様に膜形状としては平膜と中空糸膜の 2 種類の選択肢がある。一方、先述したようにこれら 2 種類の膜を用いたモジュールにおいては構造の違いがある。図 1-10 に RO 法と OARO 法のコンセプトおよび平膜型モジュールと中空糸型モジュールの 2 種類の構造を示す。RO 法においては、供給水の入口とブラインおよび透過水の出口の 3 ポートが必要であるのに対して、OARO 法では、膜の両面でそれぞれ入口と出口の 4 ポートが必要となる。平膜型モジュールは 3 ポートに最適化された構造となっている一方、中空糸型モジュールは RO 法での運転条件において透過水を両側

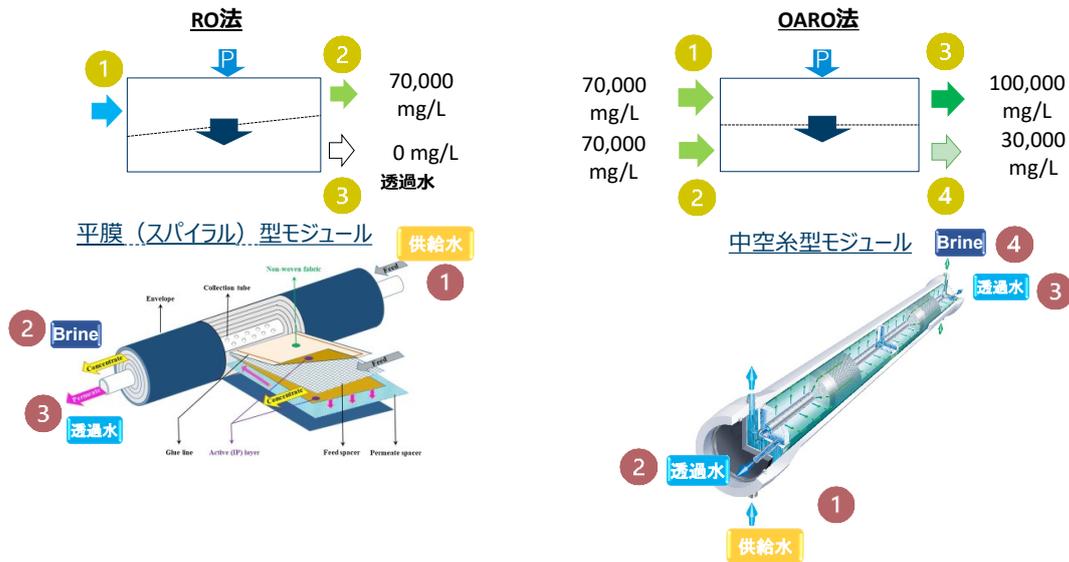


図 1-10. RO 法と OARO 法のコンセプトおよび平膜型と中空糸型の膜モジュールの構造 [29,31]。

から得る構造となっており、4ポート構造である。そのため、OARO 法には中空糸膜および中空糸型モジュールのみが適用可能である。すなわち、OARO 法の実用化には中空糸膜および中空糸型モジュールの開発が必要となる。

中空糸型の OARO 膜を開発するための課題として、まずは、2 nm 以下の孔を有する中空糸膜の構造を正確に把握し、理想的な膜構造を実現することが必須である。分離膜中の 2 nm 以下の細孔を分析する手法として陽電子消滅法 (PALS; Positron annihilation lifetime spectroscopy) が近年着目されている。PALS はこれまで金属の欠陥や疲労の特性評価に広く使用されてきており、ナノスケールの自由体積を検出できるため、高分子膜研究での活用の可能性に大きな注目を集めている [39-42]。PALS は、膜内部のナノスケール細孔を効果的に解析することができることが複数の研究で実証されている一方、これらの手法にお

いては膜を完全に乾燥させて分析に供する必要があるため、膜の乾燥による膜構造変化に対する懸念が残り、湿潤状態での *in situ* 膜構造解析手法の開発が期待されている。

また、先述したようにこれまで OARO 法の先行研究は膜性能パラメーターに基づいて算出した理論的解析のみであった [32–36]。近年、市販の RO 膜を使用した研究例 [43,44] や OARO 法に適した膜開発の報告 [45,46] がいくつかある。いずれの研究においても、特に OARO 膜を使用した実運転の実験時間が数時間程度と非常に短く、実用化時の商業運転期間を想定すると、長時間運転時の膜の挙動および長時間運転に適用可能な膜の開発という両面で検討が不十分であり、さらなる膜開発の検討が期待されている。

1.5. 本論文の構成

本研究では、OARO 膜で必要な水と塩の分離を担う膜の孔構造の解析手法を開発した。さらに開発した膜構造解析手法を用いて、各種製膜条件で作製した OARO 膜の長時間運転前後の膜構造解析を実施することで、長時間運転に最適な OARO 膜の膜構造について提案・開発を実施した。また、OARO 法の商業化に必要なイノベーション・ストラテジー戦略についても提案した。

第2章では、*in situ* 条件下で膜内部のナノポーラス構造を調べるための手法として、ラマン分光法が活用可能であることを示した。スルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン (SPAES; Sulfonated poly(arylene ether sulfone)) および三酢酸セルロース (CTA; Cellulose

triacetate) を膜材料とした非対称中空糸膜を作製し、それらのナノポーラス構造をラマン分光法により解析した。併せて、膜の形状、機械特性および RO 条件下での膜性能も測定を実施した。ラマン分光法によって測定された膜構造は、機械特性および RO 条件下での膜性能と非常によく相関していた。ラマン分光法が膜内部のナノポーラス構造を検出するための有望な方法であり、さらに、ナノポーラス構造を最適化し、より高性能な膜を開発するために必要な膜構造を実現するための優れたツールとなることを示した。

第3章では、CTA を用いた中空糸型の OARO 膜を開発し、膜構造と 7.0 MPa の高圧下での長時間運転における耐コンパクション性との関係を明らかにした。RO 条件下での膜性能と機械特性は、OARO 条件下での膜の長期性能および形状安定性と相関性が高い結果を得た。さらに、ラマン分光法により、長期運転前後の膜の非対称性の違いを明らかにした。最後に、商業用サイズの膜モジュールを用いて OARO 条件下で 700 時間以上の長期運転を行った結果、実験室スケールの膜モジュールで得られた結果から想定される通りの長期膜性能および耐コンパクション性の結果を得た。より高いコンパクション耐性を志向して開発された膜は、700 時間以上の運転後でも初期性能の 95%の透水性能を維持した。以上の結果から、OARO 法の実用化において非常に重要となる耐コンパクション性と膜構造の関係を明らかにした。

第4章では、OARO 膜の商業化に際して、適切なビジネスモデルを検討した。従来の水処理プロセスにおいては、膜メーカーに対して激しいコストダウン圧力がかかり、単純な

価格競争市場となってしまう。さらに水処理プラントのビジネスモデルにおいては、運転管理などの定期的な収益を得られるサービスとは異なり、膜の交換は目詰まりや性能低下時に不定期に行われるため、膜メーカーにとっては不定期な収益構造となっている。

すなわち、水処理ビジネスは単純コスト競争期に突入し、さらに、既に確立されている水処理ビジネスのスキームが膜メーカーの収益を不安定にさせていることから、魅力的ではないビジネスになりつつある。OARO 法の商業化に際しては、運転管理サービスを膜メーカー側から最終ユーザーに提供するようなビジネスモデルの転換を図り、膜メーカーが安定的に高収益を確保可能なビジネスモデルを提案した。

第2章

ラマン分光法を活用した中空糸膜ナノポーラス構造の in situ 解析

2.1. 序論

RO 膜は、40 年以上にわたって主に海水淡水化用途に商業的に使用されてきた [47–49]。多くの大規模海水淡水化プロジェクトに採用されてきた RO 膜は、高塩除去率と高透水性を同時に達成可能な薄膜複合 (TFC; Thin-film composite) ポリアミド (PA; polyamide) 膜と CTA 中空糸膜の 2 種類の膜である [49–51]。これらの膜の分離活性層のナノスケール構造解析は、海水の水と塩の分離に寄与する構造体であるため、非常に重要な研究対象とされている。そのため、ナノスケールの構造解析を対象とする多くの研究が盛んに実施されてきている。

RO 膜の分離活性層の細孔径は一般に 2 nm 未満であるとされており、一般的な顕微鏡分析による観察は困難なサイズ領域である。透過型電子顕微鏡 (TEM; Transmission electron microscope) による TFC-PA 膜の観察に関する研究例はこれまでに複数ある。これらの研究は TFC-PA 膜分離活性層のひだ構造の観察に焦点を当てており、分離活性層中の孔構造観察は実施されていない [52–54]。また、非対称ナノろ過膜 [55] や TFC-RO 膜 [56] を材料として、原子間力顕微鏡 (AFM; Atomic Force Microscope) による膜表面の形態観察と膜

性能との相関に関する研究例があるが、この方法では膜のナノポーラス構造の解析は困難である。

膜のナノポーラス構造の孔径分布を間接的に測定するためにいくつかの方法が開発されている [57,58]。都留ら [57] は、膜の分離活性層内での蒸気による凝縮と非凝縮性窒素ガス透過量との関係に基づく独自のナノパーンプポロメトリー法を用いて無機膜のナノポーラス構造を解析した。木曾ら [58] は長さや幅の異なる非荷電性有機溶質の膜による分離特性を測定することで TFC-PA 膜の細孔半径を予測する手法を開発した。この研究では、分離特性測定試験に使用された種々の溶質の分子形状を考慮し、非球面モデルを使用して細孔径を計算することで、膜の溶質除去性と細孔径との関係に相関があることを示した。

PALS はこれまで金属の欠陥や疲労の特性評価に広く使用されてきており、ナノスケールの自由体積を検出できるため、高分子膜研究での活用の可能性に大きな注目を集めている [39–42]。Albo ら [39] は、TFC-PA 膜の分離活性層の自由体積を PALS の活用により測定した。また、ナノパーンプポロメトリー法および独自に開発した Knudsen-based Permeance 法を用いて、前処理条件が異なる複数の TFC-PA 膜のナノスケールの自由体積孔径を評価し、2つの別々の方法から推算された平均自由体積孔径が RO 条件下での透水性の結果と相関することを確認した。新谷ら [40] は PALS および分子動力学 (MD; Molecular dynamics) 法を使用して、TFC-PA 膜製膜時に使用するジアミンモノマーのメチル置換が細孔径分布に与える影響を解析した。PALS から得られた自由体積細孔径分布の結果は、MD 法で得られ

た結果と良く相関することが確認された。さらに、彼らは膜の塩除去性能が自由体積孔径の増加とともに低下することも確認した。結論として彼らは PALS と MD 法が RO 膜の分離性能を予測するための適切なツールであることを実証した。萩原ら [41] は、脱塩用の CTA 非対称中空糸膜のサブナノスケールの自由体積の深さ方向でのプロファイリングを行ったところ、最小の穴は最表面ではなく、表面の少し内側の領域にあることを示した。

ナノパームポロメトリー法や PALS は、膜内部のナノスケール細孔を効果的に解析することができる一方、これらの手法においては膜を完全に乾燥させて分析に供する必要があるため、膜の乾燥による膜構造変化に対する懸念が残り、湿潤状態での *in situ* 膜構造解析手法の開発が期待されている。非荷電溶質の分離特性を使用する方法では、湿潤状態での膜孔径の計算が可能であるが、ここで計算される細孔径は分子の形状の仮定に大きく依存することが課題である。

光散乱技術の一種であるラマン分光法は、1928 年に Dr. C. V. Raman によって提案された [59]。O-H 伸縮振動の吸光度が非常に強く観測される赤外分光法 (IR: Infrared spectroscopy) などの他の振動分光法と比較して、ラマン分光法においては分極率の変化が非常に小さい O-H 伸縮振動に対する感度は非常に低い [60]。そのため、水由来のピークがノイズとなりにくく、ラマン分光法は水処理膜を含む湿潤性サンプルの測定に非常に適している。また、顕微ラマン分光法の空間分解能は約 $1 \mu\text{m}^2$ と IR (約 $10 \mu\text{m}^2$) と比較して小さいため、小さい試料や微細な測定にも適している。これは、ラマン分光法が IR と比較して測定に短い波

長を利用していることも理由の1つである [60]。ラマン分光法のこれらの特性を利用して、Scherer ら [61] は湿度制御された条件下で CTA 膜ならびアニール条件の異なる酢酸セルロース (CA; Cellulose acetate) 膜を用いてラマン分光法での測定を実施し、膜内のポリマーとポリマー、ポリマーと水、および水と水の相互作用を解析した。その結果、アニールされていない CA 膜では、CTA 膜やアニール処理された CA 膜に比べてポリマー近傍における水分子同士の相互作用が大きいいため、膜中に大きな水のクラスターが存在することで、水和したイオンの除去性能が極めて低くなることを示した。Scharfer ら [62] はラマン分光法を用いて直接メタノール型燃料電池膜の内部に存在する水とメタノールの解析を実施した。著者らは、ラマン分光法が、さまざまな気流、温度およびメタノール濃度条件において、膜厚方向での水とメタノールの含有比率プロファイルをサブマイクロメートルの空間分解能で測定できることを示した。

このように、高分子膜内部に含まれる溶液をラマン分光法によりモニタリングした研究結果が複数報告されているが、膜内部のナノポーラス構造の観察に活用した報告例はまだない。しかしながら、湿潤サンプルの分析に適したラマン分光法を用いることで、膜内部のナノポーラス構造を *in situ* で調べることができる可能性は非常に高いと考えられる。本研究では、ラマン分光法を用いた *in situ* でのナノポーラス構造解析のために、非対称中空糸膜の膜材料として CTA とスルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン (SPAES; Sulfonated poly(arylene ether sulfone)) の2種類を選択した。CTA 非対称中空糸膜は市販の

RO 膜の 1 つであり、その優れた耐塩素性により、特に中東の大規模海水淡水化プロジェクトに広く採用されている [49,50,63]。SPAES は、塩素耐性が高くかつ広い pH 範囲で海水を脱塩する可能性を持つ新たな膜材料として提案されている [64–67]。これら 2 種類の膜を用いて *in situ* でラマン散乱強度分布解析を行った。ラマン分光法による実験結果の中では、これらの 2 種類の膜の非対称性の違い、また膜構造と膜性能の関係について解析を実施した。

2.2. 材料と方法

2.2.1. SPAES 膜の製膜

図 2-1 に示す SPAES ポリマーを、坂口ら [68] の報告に従って合成した。SPAES ポリマーを用いた非対称中空糸膜は、東ら [69] の報告に記載されている方法に従って、非溶媒誘起相分離法 (NIPS; Nonsolvent-induced phase separation) および乾湿式製膜法 (Dry-jet wet spinning) によって作製した。まず、SPAES ポリマーを N-メチル-2-ピロリドン (NMP; N-Methyl-2-pyrrolidone、三菱化学株式会社、東京、日本) に 35 wt.% の濃度で調合し、180°C で溶解させることで、中空糸膜製膜用のドープを調製した。次に、エチレングリ

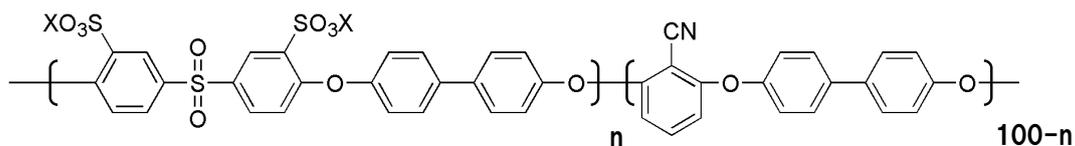


図 2-1. SPAES ポリマーの化学構造。本研究では、 $X = \text{Na}$ 、 $n = 26.5$ のポリマーを合成して用いた。

コール (EG; Ethylene glycol、三菱化学株式会社、東京、日本) および NMP の混合液を内液として、中空糸膜製膜用ドープと共に 160~170°C に加熱した中空ノズルからエアギャップ (15~25 mm) に同時に押し出した。押し出された中空状の膜は 20~30°C の蒸留水で満たされた凝固浴を通過させた後、蒸留水での洗浄工程に供された。洗浄された膜を熱水 (70°C) 中で 20 分間後アニール処理を行った。異なる内液組成 (異なる EG と NMP の比率) で 3 種類の非対称中空糸膜を作製した。

2.2.2. CTA 膜の製膜

CTA 非対称中空糸膜の製膜についても NIPS および乾湿式製膜法で製膜を実施した。具体的には、CTA (LT-35、株式会社ダイセル、大阪、日本) 41 wt.%、NMP41.3 wt.%、EG17.7 wt.%を 180°C 程度で混合溶解し、中空糸膜製膜用ドープを調製した。得られたドープを真空中で脱泡した後、150~160°C の温度でアーク型ノズルからエアギャップ (15~25 mm) に押し出し、押し出された中空糸膜を 10~20°C の凝固浴中に供した。凝固浴組成は 21 wt.%の NMP、9 wt.%の EG、および 70 wt.%の蒸留水の混合溶液とした。最後に、中空糸膜を蒸留水で洗浄した後、98°C の熱水中に 20 分間浸漬させることでアニール処理を実施した。この製膜手法で中空糸膜形状 (外径および内径) の異なる 2 種類の非対称中空糸膜 (CTA-1 および CTA-2) を作製した。

2.2.3. 膜形状と機械特性の測定

湿潤状態の中空糸膜をスライドガラス中央に作製した数ミリメートル径の穴に挿入し、カミソリを用いてスライドガラスの両面に沿って切断することで中空糸膜切片を作製した。作製した中空糸膜切片を用いて湿潤状態の中空糸膜の内径と外径および膜厚を、万能投影機 V-12（株式会社ニコン、東京、日本）を使用して測定した。膜厚（ μm ）は、式 (1) を用いて算出した。

$$\text{膜厚} = \frac{(OD - ID)}{2} \quad (1)$$

ここで、 OD (μm) と ID (μm) はそれぞれ中空糸膜の外径と内径を表す。

SPAES 膜および CTA 膜のヤング率、破断強度、破断伸度などの機械特性を、引張試験機 (RTC-1210A、株式会社エー・アンド・デイ、東京、日本) を用いて測定した。中空糸膜は測定に供する前に蒸留水に 8 時間以上浸漬した。中空糸膜サンプルを水から取り出した直後に、チャック間距離 100 mm、温度 25°C で 1 mm min^{-1} の一定ひずみ速度で測定を実施した。

2.2.4. RO 条件下での膜性能の測定

中空糸膜を束ねてプラスチックスリーブに挿入した後に、エポキシ樹脂を用いてスリーブ内で硬化させた。RO 条件下での膜性能評価用のモジュールを作製するために、エポキシ樹脂で硬化した中空糸膜の端面を切断して開口部を作製した。評価用モジュールの膜面

積は、中空糸膜の外径基準で算出したところ、約 0.1 m^2 であった。次に、塩化ナトリウム水溶液 (1500 mg L^{-1}) を、 25°C で 5 bar の圧力を加えて中空糸膜モジュールの外部に供給した。1 時間運転後、中空糸膜の内側からの透過水を回収し、透過水の体積をメスシリンダーによって測定した。透過水の導電率は電気伝導率計 (LIBROR EB-3200D、株式会社島津製作所、京都、日本) で測定した。

水透過流速 ($J_w; \text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)、水透過係数 ($A; \text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)、塩除去率 ($R; \%$) および塩透過係数 ($B; \text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) の計算にはそれぞれ式 (2)–(5) を用いて算出した [70,71]。

$$J_w = \frac{V}{S \cdot \Delta t} \quad (2)$$

$$A = \frac{J_w}{\left((P_f - P_p) - (\pi_f - \pi_p) \right)} \quad (3)$$

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$B = \frac{J_s}{C_f - C_p} \quad (5)$$

ここで、 $V (\text{L})$ は透過水の体積、 $S (\text{m}^2)$ は有効膜面積、 $\Delta t (\text{h})$ はサンプリング時間、 π_f および $\pi_p (\text{bar})$ は供給側および透過側の浸透圧、 P_f および $P_p (\text{bar})$ は供給側および透過側における圧力、 C_f および $C_p (\text{g L}^{-1})$ は供給側および透過液側における濃度であり、 $J_s (\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1})$ は塩透過流速である。

2.2.5. SEM 観察

湿潤状態の膜を液体窒素中で凍結破碎し、観察に供するための膜断面を作製した。膜の断面及び外表面を SEM (VE-9800、株式会社キーエンス、大阪、日本) を用いて観察した。

2.2.6. ラマン分光法による測定

中空糸膜を氷包埋し、マイクロトームを用いて断面を形成した (図 2-2)。水に浸漬させた各断面試料のマッピング解析は、レーザー走査ラマン顕微鏡 (RAMAN-11、ナノフoton株式会社、大阪、日本) を用いて、レーザー波長 532 nm、対物レンズの倍率 100 倍 (SPAES) もしくは 50 倍 (CTA)、開口数 0.60 倍 (SPAES) もしくは 0.55 倍 (CTA)、マッピング間隔 1.0 μm の条件で測定した。分析には 1610 cm^{-1} (SPAES) および 2937 cm^{-1} (CTA) のラマンピークを用いた。各ピークの面積算出には、レーザー走査ラマン顕微鏡に付属のピーク面積積分計算ソフトウェアを使用して、それぞれ 1400~1800 cm^{-1} (SPAES) および 2800~3100 cm^{-1} (CTA) をベースラインとして算出した。

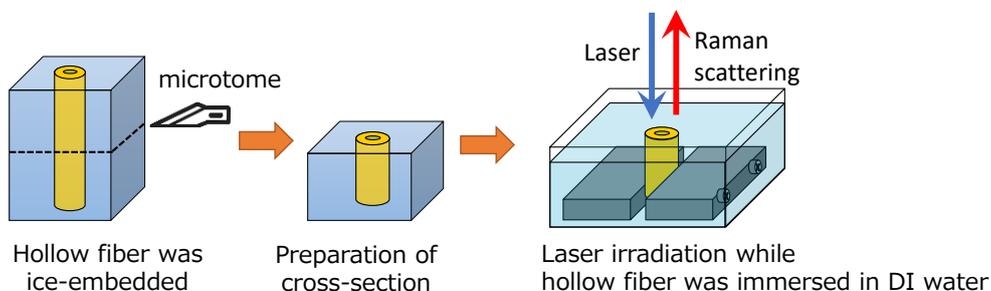


図 2-2. ラマン分光法に供する膜サンプルの調整方法と測定方法。

2.3. 結果と考察

2.3.1. SPAES 膜の分析

SPAES 膜の膜形状、機械特性、および RO 条件下での膜性能を表 2-1 にまとめた。本研究では、内液の溶媒（NMP）と非溶媒（EG）の組成のみを変更し、膜性能と膜構造への影響を検討した。

表 2-1 に示すように、湿潤状態測定で測定した中空糸膜の外径と内径は、それぞれ約 180–185 μm と 90–100 μm であった。製膜に使用した内液は膜の高分子材料に対する溶媒と非溶媒の混合溶液であり、内液中の溶媒比率が増加するに従って塩除去率は下がり、塩フラックスは増加した。内液中の溶媒比率が高くなると水フラックスと水透過係数は増加したが、この効果は限定的であった。機械特性に関しては、内液中の溶媒比率が増加するに従ってヤング率と破断強度が低下し、破断伸度が大きくなった。これらの結果から、内液中の溶媒比率が高いほど膜内側の構造がより多孔化したことにより中空糸膜がより脆くなったことが示唆された。従って、内液組成は膜内側の多孔構造の形成に対して大きな影

表 2-1. SPAES 膜の膜形状、機械特性、および RO 条件下での膜性能。

内液組成	外径 [μm]	内径 [μm]	ヤング率 [MPa]	破断 強度 [MPa]	破断 伸度 [%]	水 フラックス [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$]	水透過係数 [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$]	塩 フラックス [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$]	塩 除去率 [%]
EG のみ	181 ± 2	98 ± 4	118 ± 4	15.2 ± 0.6	72.4 ± 3.7	1.88 ± 0.17	0.489 ± 0.055	0.255 ± 0.033	89.5 ± 2.1
EG/NMP= 7/3	181 ± 3	93 ± 2	112 ± 5	14.9 ± 0.4	73.1 ± 2.9	3.07 ± 0.62	0.760 ± 0.132	1.05 ± 0.40	75.8 ± 4.1
EG/NMP= 3/7	184 ± 2	94 ± 5	84.8 ± 5.6	12.7 ± 0.9	75.0 ± 4.0	3.59 ± 1.23	0.862 ± 0.276	1.83 ± 0.90	67.8 ± 4.4

響を与えたと考えられる。NIPS をベースとした乾湿式紡糸法による中空糸膜作製時は、ドープをノズルから押し出した直後に中空糸膜外側と内側の両側から相分離が起こる。この相分離プロセスにおいてはエアギャップ条件、内液組成、凝固浴組成などの複数の紡糸条件が膜構造と膜性能に複雑に影響を及ぼす。本研究では、膜外側からの相分離に影響を与える可能性が高いエアギャップ条件と凝固浴組成については条件を固定して製膜を実施した。一般に、海水淡水化用の非対称中空糸膜は、海水から塩を分離する薄い活性層と、分離に関与しないが運転圧力に対する耐圧性に寄与する厚い支持層で構成されている。中空糸膜の膜内側の構造に主に影響を与えたと考えられる内液組成を変更し、溶媒比率を増加させると、得られた膜の塩除去性能が低下した。これは、内液中の溶媒比率の増加により、膜内側からの相分離の進行が速くなり、膜の分離活性層を含む膜外側の構造にも影響を及ぼしたと推察される。Liu ら [72] は、非対称ポリエーテルスルホン中空糸膜の孔径に対する内液組成の効果を純水フラックスおよびウシ血清アルブミン (BSA; Bovine serum albumin) の除去率の観点から検証を実施した。さらに、パームポロメトリー法 [73] を用いて細孔径測定も実施した。その結果から内液中の溶媒比率が高いほど、純水フラックスが高く、BSA 除去率が低くなり、さらに平均細孔径が大きくなることが確認された。この結果は内液組成が中空糸膜内側の構造だけでなく膜外側の構造にも影響を及ぼし、溶質除去率低下の原因となったことを示唆している。

図 2-3 は、EG のみを含む内液で作製した SPAES 膜の断面および外表面の SEM 画像を示す。図 2-3 (a) の SEM 画像から測定された外径はそれぞれ 138 μm と 90 μm であった。SEM による外径および内径の測定値は、湿潤状態での測定結果とは異なる (表 2-1)。これは SEM 測定時のサンプル作製の脱水プロセス中に膜が収縮することを示唆しており、SEM 画像で観察された膜構造が実際の運転操作中の構造を反映していないことをさらに示唆する。なお、図 2-3 (b)、(c)、(d) に示すより拡大観察した SEM 画像においても細孔構造は確認できなかった。これらの結果から、SPAES 膜内部の細孔構造は乾燥過程で収縮したか、あるいは SEM の検出限界以下のナノポーラス構造であることが示唆された。

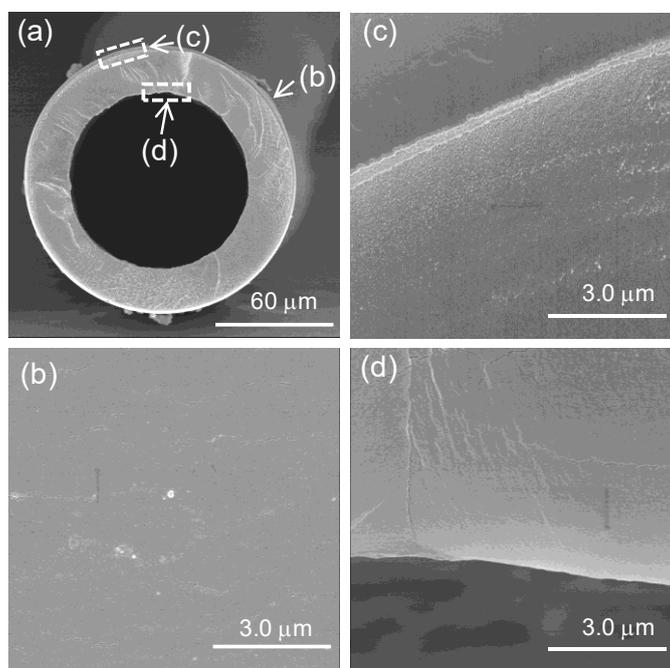


図 2-3. EG のみを含む内液で作製した SPAES 膜の (a) 断面、(b) 外表面、(c) 外表面近傍の断面、および (d) 内表面近傍の断面の SEM 画像。

エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS; Energy dispersive X-ray spectroscopy) は、乾燥条件下で膜内の化学元素の空間的な存在比をマイクロスケールで測定することを可能とする手法がある。EG のみを含む内液で調製した SPAES 膜について EDS による構造解析を実施した結果を図 2-4 に示す。

EDS においては SPAES ポリマー中の硫黄原子 (S) を $0.65\ \mu\text{m}$ 間隔で検出し、S の検出強度をマーカーとして膜の非対称構造を解析した。図 2-4 に示すように、膜厚方向に走査した際の EDS の検出強度に差が見られた。この結果は、硫黄原子密度が膜厚方向で変化することを示し、さらに膜厚方向で非対称構造が形成されていることを示唆している。しかしながら、EDS で検出された膜厚は $35\ \mu\text{m}$ であり、表 2-1 に示す結果から算出した湿潤状態の膜厚である $41\ \mu\text{m}$ と乖離がある。このことから、EDS 測定用サンプルの調製に必要な膜の乾燥工程中に収縮が起こっていることが示唆される。また、EDS は検出可能なイオン性

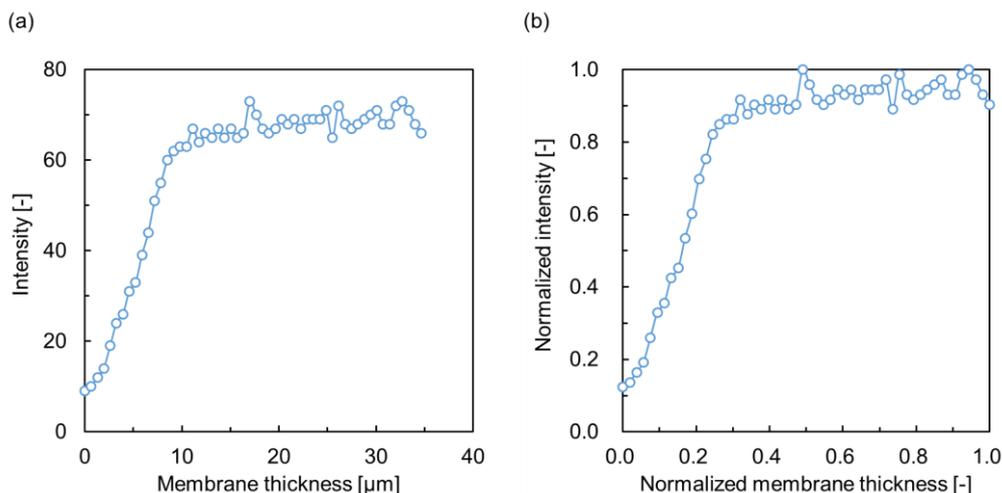


図 2-4. (a) EG のみを含む内液で作製した SPAES 中空糸膜の膜厚方向での EDS 分析結果。(b) 最大強度および膜厚を 1.0 として標準化した EDS 分析結果。標準化膜厚の値は膜内側から外側に向かって増加する。

官能基を含む膜材料にのみ適用可能であり、CTA などの炭水化系ポリマーには適用できないという課題も存在する。

異なる内液組成で作製された SPAES 膜のより詳細な分析のため、水中に中空糸膜を浸漬した状態で 1.0 μm のマッピング間隔でラマン分光測定を行った (図 2-5)。このラマン分光分析では、測定空間範囲は膜厚よりも広い範囲で実施し、湿潤状態で測定した膜厚に基づいて不要な範囲のデータを削除した。図 2-5 (b) は、EG のみを含む内液で作製した SPAES 膜のラマン強度を、膜外側から内側にかけて波長に対してグラフ化したものである。1180 cm^{-1} 、1290 cm^{-1} 、1610 cm^{-1} 、2240 cm^{-1} のラマンピークは、それぞれ S=O 伸縮、C-O 伸縮、芳香環の C-C 伸縮、C \equiv N 伸縮振動に帰属されるピークである。この後の詳細解析には、最も振動強度が強い 1610 cm^{-1} の伸縮振動ラマンピークを使用して SPAES 膜の構造分析を実施した。図 2-5 (b) に示すように、最外層 (測定領域 1) のピーク強度は他の層よりも高く、

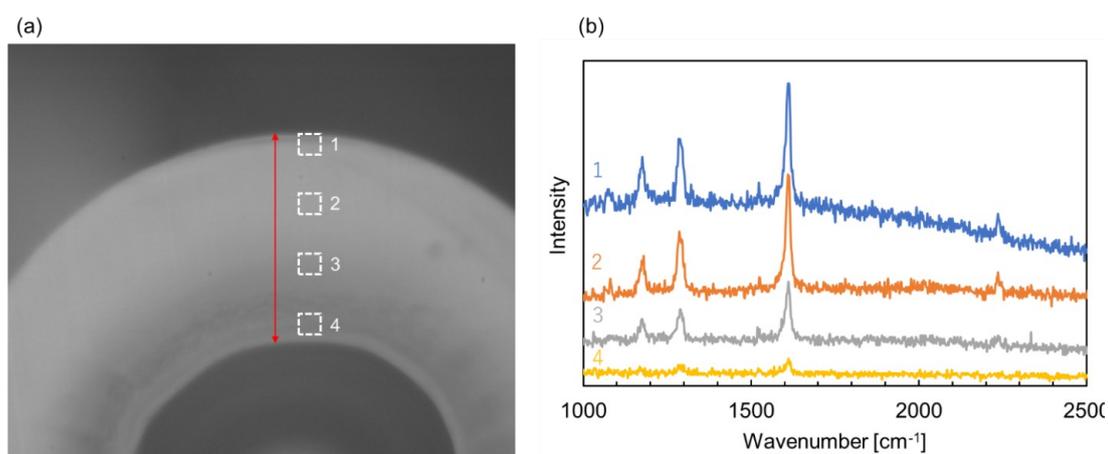


図 2-5. (a) EG のみを含む内液で作製した SPAES 中空糸膜をレーザーラマン顕微鏡観察した断面像。赤い両方向矢印は、実際の膜厚部分を示す。(b) 膜の外側 (1) から内側 (4) にかけてのラマン強度マッピング測定。最も強いピークである 1610 cm^{-1} (芳香環の C-C 伸縮振動) を詳細解析に使用した。

ピーク強度は膜厚方向に沿って外側から内側に向かって徐々に減少していた。この測定においては、ピーク強度は膜中の単位体積あたりに存在する SPAES ポリマーの密度に比例する。これらの結果から、SPAES の化学構造（図 2-1）のベンゼン環に由来するピーク強度は膜厚方向で大きな差があり、中空糸膜の非対称構造がラマン分光分析で検出可能なことが示された。

図 2-6 (a) は膜厚方向に沿った各位置でのラマン強度を示し、図 2-6 (b) は、最大強度および膜厚を 1.0 に規格化した標準化ラマン強度を示している。これらのデータでは、散乱強度が強いほど特定の空間領域に存在するポリマーの密度が高いことを示し、空隙率が低いことを意味する。図 2-6 (b) に示すように、SPAES 膜は一般に膜外側の領域でラマン強度が高く、膜内側の領域で強度が低くなっている。これは、SPAES 膜が膜外側により密な層を有する非対称構造であることを示唆している。さらに、非対称性はそれぞれの膜によっ

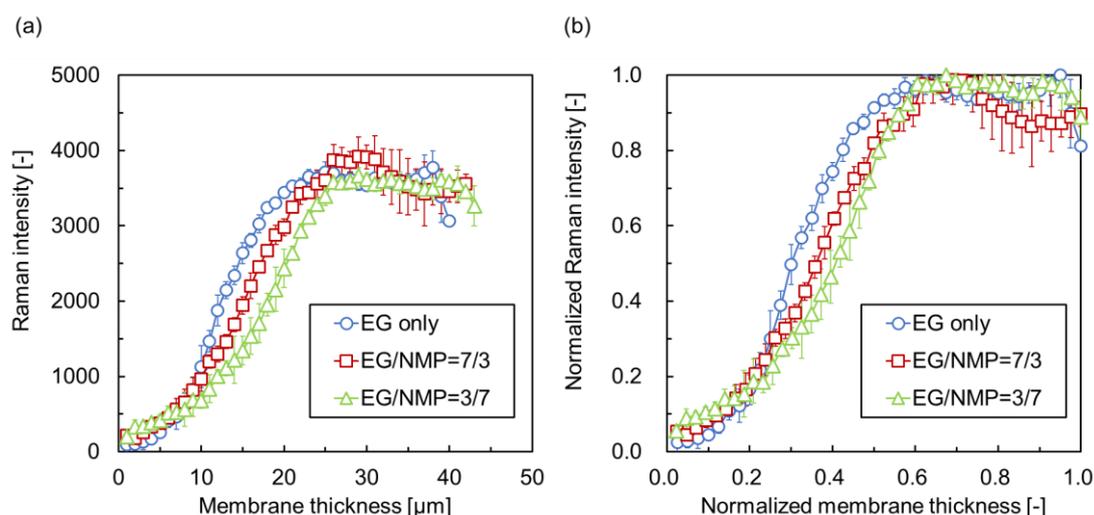


図 2-6. (a) 膜厚方向に測定した SPAES 膜のラマン分光分析結果。(b) 標準化した SPAES 膜のラマン分光分析結果。ラマン強度および膜厚は、最大強度および膜厚を 1.0 として標準化した。標準化膜厚の値は膜内側から外側に向かって増加する。

て異なり、製膜条件に依存していた。具体的には、内液の溶媒比率が高いほど、膜内側の空隙率が高くなっていた。Rahbari-Sisakht ら [74] は、CO₂ 分離用の非対称ポリスルホン中空糸膜を作製した。彼らの作製した中空糸膜の断面 SEM 画像から、内層の細孔半径は内液中の溶媒比率の増加とともに大きくなり、より多孔質構造になることが示された。本研究で示唆された結果も同様に内液中の溶媒比率が高いほど膜内側においてより空隙率の高い構造となることを示唆しており、Rahbari-Sisakht らの結果とよく一致した。

本研究で初めてラマン散乱強度測定により SPAES 膜の膜厚方向での非対称構造を確認できた。ラマン散乱強度の測定では、膜厚方向に沿った各位置での散乱強度が各位置における膜高分子材料の密度を効果的に反映しているため、膜内の細孔分布を明確に示していると言える。また、SEM 画像の観察はナノポーラス構造の同定には不十分であったが、今回適用したラマン分光法は膜のナノポーラス構造解析が可能であった。さらに、開発したラマン分光法は膜を水中に浸漬した状態で測定できるため、湿潤状態での *in situ* 構造解析も実現可能であった。

2.3.2. CTA 膜の分析

CTA 膜の膜形状、機械特性、および RO 条件下での膜性能を表 2-2 に示す。今回作製した 2 種類の CTA 膜である CTA-1 と CTA-2 は、ほぼ同等の水透過係数（それぞれ 0.0996 および 0.103 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹）および塩フラックス（それぞれ 4.08 x 10⁻³ および 4.18 x 10⁻³ L m⁻²

表 2-2. CTA 膜の膜形状、機械特性、および RO 条件下での膜性能。

膜	外径 [μm]	内径 [μm]	ヤング率 [10 ³ MPa]	破断 強度 [MPa]	破断 伸度 [%]	水 フラックス [L m ⁻² h ⁻¹]	水透過係数 [L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]	塩 フラックス [10 ⁻³ L m ⁻² h ⁻¹]	塩 除去率 [%]
CTA -1	137 ±4	53 ±2	1.26 ±0.04	75.3 ±6.3	93.4 ±3.3	0.369 ±0.028	0.0996 ±0.0008	4.08 ±0.13	99.6 (±0.03)
CTA -2	198 ±4	86 ±3	1.18 ±0.04	60.3 ±1.8	106 ±4	0.380 ±0.046	0.103 ±0.001	4.18 ±0.24	99.6 (±0.05)

h⁻¹) を示した。これら 2 種類の膜の機械特性に関しては、式 (6) を使用して計算された中空率がそれぞれ異なることから、中空率の違いに起因する機械特性の違いが見られたと考えられる。

$$\text{Hollow ratio} = \left(\frac{ID}{OD} \right)^2 \quad (6)$$

CTA-1 および CTA-2 の中空率はそれぞれ 0.15 および 0.19 であった。CTA-2 の中空率が大きいことから、CTA-1 と比較して機械強度が低くなった可能性が高いと推察される。

CTA-2 の SEM 画像を図 2-7 に示す。この SEM 画像から測定した中空糸膜外径と内径はそれぞれ 173 μm と 73 μm であった。SPAES 膜と同様に、CTA 膜においても SEM 画像測定用サンプル調整中にある程度の膜収縮が起こったものと推察され、SEM 画像からは膜内部の細孔の存在を確認することはできなかった (図 2-7 (b)、(c)、および(d))。これらの結果から CTA 膜においても SEM 観察の検出限界以下のナノポーラス構造を有しているか、もしくは SPAES 膜と同様に乾燥過程での膜内部の細孔収縮により、孔を観察できなかったことが強く示唆された。

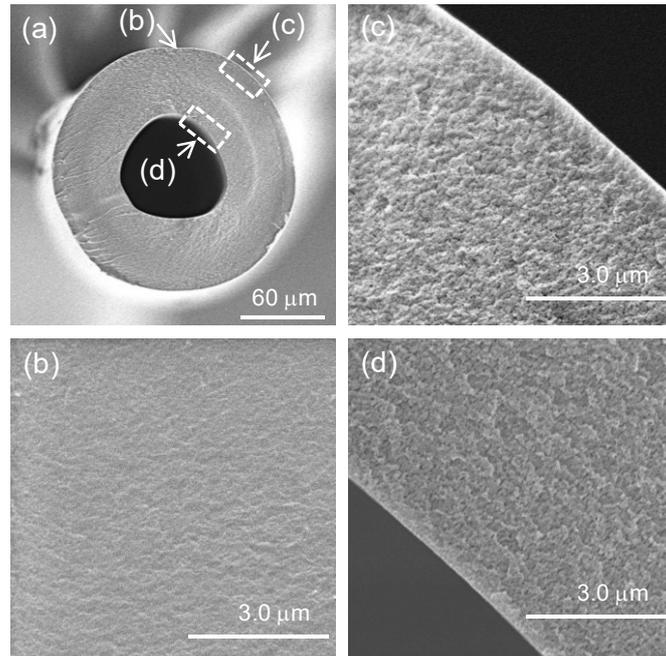


図 2-7. CTA-2 の(a) 断面、(b) 外表面、(c) 外表面近傍断面および (d) 内表面近傍断面 SEM 画像。

図 2-8 と図 2-9 に膜厚方向に沿って測定した 2 種類の CTA 膜 (CTA-1 および CTA-2) のラマン分光分析の結果を示した。SPAES 膜と同様に、膜厚よりも広い空間領域からのラマンスペクトル測定を行い、湿潤状態で測定された膜厚値に基づいて膜が存在しない空間の不要データを削除した。図 2-8 (b) は、膜外側から内側にかけて測定した各波長でのラマンスペクトル強度を示している。観察された 1367 cm^{-1} 、 1743 cm^{-1} 、 2937 cm^{-1} の振動ピークは、それぞれ C-H 変角振動、C-H 伸縮振動、および C=O 伸縮振動に帰属されるピークであった。以降の詳細分析には最も強度が強いピークである 2937 cm^{-1} の振動伸縮ピークを使用した。図 2-8 (b) から膜外側から内側に向かってピーク面積がわずかに減少していることが示された。この結果から膜厚方向に CTA ポリマーの密度に差があることが示唆された。SPAES 膜よりも非対称性は低いものの、CTA 膜においても非対称構造を有していることが

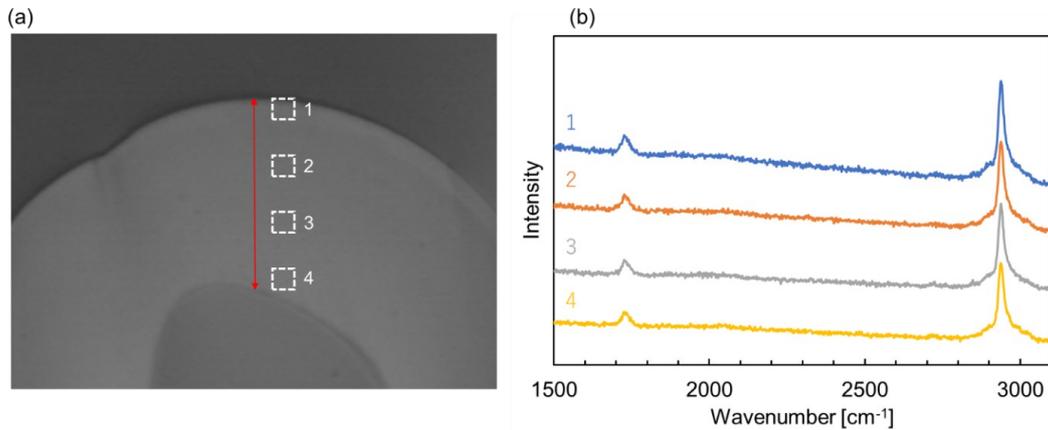


図 2-8. (a) レーザーラマン顕微鏡を用いて得られた CTA-2 の断面画像。四角の破線 1~4 は、ラマン分光法で測定した領域を示す。赤い両方向矢印は、実際の膜厚を示す。(b) CTA-2 の膜の外側 (1) から内側 (4) へのラマン強度マッピング測定結果。最も強度の強い 2937 cm^{-1} (C=O 伸縮振動) のピークを詳細分析に使用した。

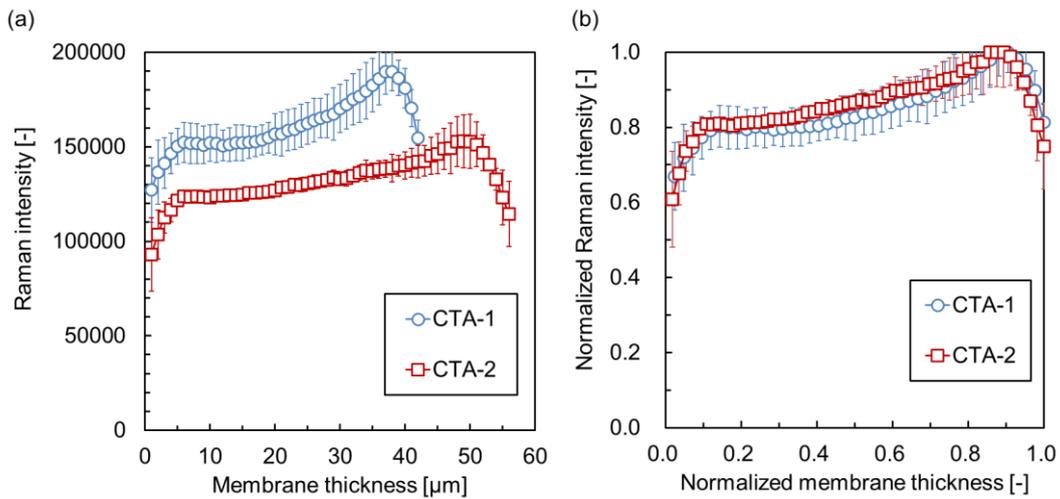


図 2-9. (a) 膜厚方向に沿って測定した CTA 膜のラマンマッピング分析。(b) 標準化したラマンマッピング分析結果。ラマン強度および膜厚は、最大強度および膜厚を 1.0 として標準化した。膜厚の値は、膜内側から外側に向かって増加している。

わかった。SPAES 膜よりも非対称性が低い要因としては、CTA 膜においては内液を使用せずに製膜されたため、CTA 膜の膜内側からの相分離による影響が SPAES 膜よりも小さかったことが原因と考えられる。図 2-9 (a) は膜厚方向に沿ったラマン強度のマッピング解析を

示しており、図 2-9 (b) は、最大強度および膜厚を 1.0 に規定することで標準化されたデータを示している。これらの結果から作製した 2 種類の CTA 膜 (CTA-1 と CTA-2) の非対称性の差が非常に小さいことがわかり、その結果として 2 種類の CTA 膜が類似した膜性能を示したことが推定される。また、CTA 膜では中空糸膜の膜厚方向に走査してラマンスペクトルを測定した際に、最も強い散乱強度を示す位置は膜の最外層ではなく、膜の最外層から約 5 μm 内側であった。この結果は作製した CTA 非対称膜の実際の膜構造を反映している可能性が高い。萩原ら [41] は市販の CTA 膜を用いてナノスケールの自由体積のプロファイルを PALS により確認した。萩原らの実験の結果、最もポリマー密度の高い層は膜の最外層ではなく、最外層のわずかに内側であることを明確に示した。この結果は、膜のポリマー密度を上げる目的で実施している熱水中での膜のアニール工程の結果であることが推察される。アニール工程では、膜内に含まれる水分が徐々に系外に排出され、膜内の水分量が減少する。しかし、アニール工程は膜を熱水中に浸漬させた状態で実施するため、膜最外層の含水率はアニール工程を実施しているにも関わらず、膜外の熱水と接触し続けている影響を受けるため、アニール工程中でも含水率が維持されていた可能性が高い。これにより、膜の最表面の内側約 5 μm の位置に最もポリマー密度が高い緻密な層が形成されたと考えられる。

本研究では、SPAES および CTA の 2 種類のポリマーを用いて非対称中空糸膜を作製し、*in situ* での膜構造解析を実施した。膜厚方向でのラマン散乱強度を測定することにより、

SPAES 膜と CTA 膜の両方の非対称構造を検出することに成功した。ラマン散乱強度は膜に使用するポリマー材料のそれぞれのラマン振動スペクトルに依存するため、SPAES 膜と CTA 膜のようなポリマー材料が異なる 2 種類の膜での非対称構造と膜性能との関係を解析することは難しい。しかし、本研究の結果は、特に湿潤状態での *in situ* の膜の非対称構造を分析する上でラマン分光法が非常に有用な方法であることを示した。さらに、ラマン分光法は、ナノポーラス構造を最適化し、膜性能向上を目指すための手法としての大きな活用可能性がある手法として期待できる。

2.4. まとめ

本章では、ナノポーラス構造を有する 2 種類の非対称中空糸膜の湿潤状態 (*in situ* 条件) での構造解析について報告した。SPAES 膜においては、SEM 観察では細孔が観察されなかったものの、ラマン分光法を用いて非対称構造を検出することができた。EDS での非対称構造の結果はラマン分光法から得られた結果と非常に類似していたが、この手法は膜を乾燥させて測定する必要があること、また適用可能なポリマー種が非常に限られていることが課題となる。従って、ラマン分光法は膜を湿潤状態 (*in situ* 条件) で解析することができ、実際の膜の運転操作中の構造をより正確に把握できるため、非常に優れた手法であると言える。CTA 膜においても、ラマン分光法を用いて膜の非対称構造の検出に成功し、その結果、CTA 膜は SPAES 膜よりも非対称性が低いことが明らかになった。この非対称性

の違いは、CTA 膜の製膜時に内液使用していないことが主要因と推察された。以上の結果から、ラマン分光法を用いて *in situ* での膜構造を正しく解析が可能であること、さらに解析により得られた膜の非対称性は製膜条件から理論的に推定される膜構造と良く相関することも示された。

本章では、ラマン散乱強度の最大値を基準とした相対的な非対称構造を解析した。膜構造のより詳細な解析や、ラマン散乱強度の絶対値と膜性能の関係を解明するためには、ラマン散乱強度とそれぞれの高分子膜材料の密度との関係を今後解明していく必要がある。

第3章

高コンパクション耐性を有する CTA 非対称中空糸

OARO 膜の開発

3.1. 序論

ブライン濃縮は、一般的な ZLD プロセスの中の 2 つの主要な工程のうちの 1 つである。ZLD プロセスでは、まずブライン濃縮工程で被処理水の濃度を飽和濃度近くまで高め、続いて晶析工程においてブライン濃縮工程から得られる濃縮された被処理水を固体と液体を完全に分離する [17]。MED や MVC などの熱濃縮プロセスは、飽和濃度近くまでの濃縮を行うブライン濃縮プロセスとしてこれまで長く使用されてきた [18–21]。しかしながら、これらの熱濃縮プロセスは液体から気体への相転移を伴うプロセスであり、エネルギー消費量が非常に大きいプロセスである。近年、相転移を伴わずにほぼ飽和レベルまで濃縮が可能な膜濃縮技術である OARO 法が提案されている [32–36]。

中空糸膜を用いて OARO 法の実験的研究を行った研究はいくつかある [43,44]。東郷ら [43] は、5 インチ中空糸膜モジュールを用いた OARO 法の試験と膜透過の理論式を用いた解析を実施した。中川ら [44] は、実験室スケールの中空糸膜モジュールを使用して多段での OARO 法の実験を実施した。どちらの研究も、OARO 法が RO 法よりも高濃縮が可能であることを示した。さらに、供給液の浸透圧よりも小さい圧力でも濃縮が可能であるこ

とを示した。しかし、これら2つの研究では市場で入手可能な一般的な半透膜を利用しており、OARO法を実用化するためにはOARO法に適した膜性能と膜構造の最適化を行う必要がある。

近年、OARO膜開発に関するいくつかの研究例がある。OARO法は、正浸透（FO; Forward osmosis）法と同様に膜の両面に塩水を流す手法であるため、ICPの存在が膜性能に大きな影響を与える可能性が高い [75–77]。Ghanbariら [75] はポリスルホン支持層上に親水性ハロイサイトナノチューブ（Halloysite nanotube）を導入することにより、FO膜の空隙率を高め、ICPを低減することに成功した。Emadzadehら [76] は酸化チタンナノ粒子の導入により、空隙率を高めることでICPを抑制した。Songら [77] は支持層に荷電紡糸ナノファイバーを利用することでICPの低減に成功した。これらの研究では、FO法に求められる耐圧性がOARO法と比較して非常に低いため、支持層の空隙率を高めることでICP低減を目指す戦略が大きな成果を上げた。しかしながら、OARO法では、高い運転圧に対する耐久性が重要な要素となるため、FO膜開発で利用されたような空隙率の向上によるICP低減手法は適用できない可能性が高い。OARO法において、水が膜を通過する際の駆動力は、膜への印加圧力と膜両面の溶液の浸透圧差の差である。OARO法では通常RO法と同じように高圧条件下で運転される。従って、OARO法に最適な膜は、圧力に対する耐久性が高く、ICPが低い膜である [45,46]。Askariら [45] およびLiangら [46] によるOARO膜開発

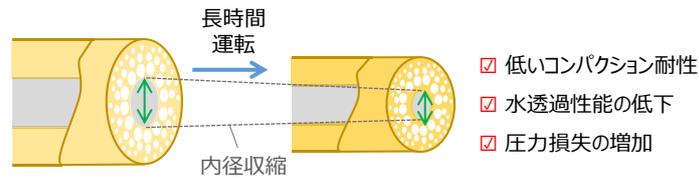


図 3-1. 長時間運転時の膜のコンパクト現象。

に関する最近の研究では、高圧運転下での中空糸膜の破裂に対して高い耐久性を持つ膜の開発に焦点を当てた。これらの研究での膜性能測定時の運転圧力は、実験室の使用可能なポンプに制約があったため評価圧力が 30 bar と低く、また膜性能評価の時間は長くても数時間であった。特に中空糸膜では、高い印加圧力での長時間運転中に見られる膜のコンパクト化が深刻な問題であるため、高圧かつ長時間の運転試験が必要となる (図 3-1)。膜のコンパクト化に関する先行研究は全て RO 条件下でのコンパクト化に関する研究である [78–80]。RO 法においては中空糸膜内側は透過水回収のみを行うため、OARO 法と比較して、中空糸膜内側を流れる溶液の量が少なく、中空糸膜内側の圧力損失が膜性能に与える影響は小さい。対照的に、OARO 法では、2つの溶液のうち1つは中空糸膜内側に送液する必要があり、また、一般的な外内ろ過の中空糸膜では、水が膜外側から膜内側に透過することで、膜内側を流れる溶液量が増える。そのため、膜内側を流れる溶液量が RO 法と比較して非常に多いため、膜のコンパクト化による中空糸膜内側の圧力損失の増大が膜性能を大幅に低下させる可能性がある。さらに、FO 法などの低圧プロセスにおいても膜のコンパクト化が観察されたという報告もある [81]。膜のコンパクト化は透過水量

低下の原因となり、造水コストに直接影響する。高効率な水処理システムを構築するためにはコンパクト化に対する高い安定性を実現するための膜構造最適化が不可欠である。

本章では、OARO 法に適用可能な CTA 非対称中空糸膜を異なる製膜条件で作製した。製膜条件を変更して作製された複数の膜を使用して膜性能測定、長時間運転時の膜形状安定性および供給液塩濃度の影響について検討した。CTA を膜素材とした中空糸膜は半透膜の一種であり、特に RO 法による海水淡水化用途で多くの商業的ケースで使用されている [48–51]。さらに、CTA 膜は、FO 法、PRO (Pressure retarded osmosis) 法や OARO 法といった新しい用途でも活用されている [29,82,83]。製膜条件の異なる膜を用いた長時間運転結果に基づき、高圧 OARO 条件下でのコンパクト化に対して高い安定性を実現できる最適な非対称中空糸膜の開発について、特に膜構造の観点から議論した。

3.2. 材料と方法

3.2.1. CTA 膜の製膜

CTA 非対称中空糸膜は、以前の研究 [84] に従い、製膜条件の異なる 7 種類の非対称中空糸膜を作製した。各非対称中空糸膜の製膜条件を表 3-1 に示す。ドープは、CTA (LT-35、ダイセル株式会社、大阪、日本) の濃度を 41 wt.% に固定し、1-メチル-2-ピロリドン (NMP、三菱化学株式会社、東京、日本) とエチレングリコール (EG、三菱化学株式会社、東京、日本) の混合比を変更して調整し、180°C 程度で加温溶解させた。NMP:EG =

70:30 のドープ（ドープ A）の混合溶媒比で調製したものを「MA」と表記し、NMP:EG = 55:45 の混合溶媒比で調製したもの（ドープ B）を「MB」と表記する。ドープを 150°C 付近の温度で長さ 20 mm のエアギャップに押し出し、凝固浴に導入した。凝固浴には製膜条件によって、蒸留水、EG および NMP の混合比および温度が異なる溶液を使用した。凝固浴中の EG と NMP の混合比はドープ中の混合比率と同等とした。中空糸膜は凝固浴から取り出した後、蒸留水でよく洗浄し、熱水（98°C）中で 20 分間アニール処理を実施した。得られた膜は製膜条件ごとに「MA または MB-（NMP と EG の混合比） / （凝固浴の温度）」と表記した。

中空糸膜形状は、数ミリ径の穴が開いたスライドガラスを用いて湿潤状態で観察した。湿潤状態の中空糸膜を穴に挿入し、カミソリを使用してガラスの両側に沿って切断することとで膜の断面サンプルを作製した。膜内径および外径は、万能投影機（V-12、株式会社ニコンソリューションズ、東京、日本）を用いて測定した。

表 3-1. 作製した中空糸膜の製膜条件及び膜形状。

膜	ドープ中の溶剤(NMP)/非溶剤(EG)組成 [-]	凝固浴条件		膜形状	
		NMP/EG 混合溶媒濃度	温度	外径	内径
		[wt.%]	[°C]	[μm]	[μm]
MA-31/10	(A) NMP/EG = 70/30	31	10	198 ±4	88 ±4
MB-31/10	(B) NMP/EG = 55/45	31	10	208 ±8	88 ±5
MB-45/14	(B) NMP/EG = 55/45	45	14	214 ±11	93 ±4
MB-45/12	(B) NMP/EG = 55/45	45	12	211 ±7	93 ±4
MB-45/10	(B) NMP/EG = 55/45	45	10	208 ±8	91 ±6
MB-38/14	(B) NMP/EG = 55/45	38	14	212 ±11	88 ±6
MB-31/14	(B) NMP/EG = 55/45	31	14	208 ±6	88 ±3

3.2.2. 膜の機械特性および膜構造測定

破断強度および破断伸度は、テンシロン万能材料試験機（RTC-1210A、株式会社エー・アンド・デイ、東京、日本）を用いて測定した。蒸留水に浸漬した中空糸膜を取り出してすぐにテンシロン測定に供した。室温において初期試料長さ 50 mm、引張速度 50 mm min⁻¹ で測定を実施した。

ラマン分光法を用いた膜構造解析は、以前の研究 [84] と同様の方法で実施した。中空糸膜を氷包埋した後に、マイクロトームによって切断することで断面を作製した。膜を蒸留水に浸漬し、レーザー走査ラマン顕微鏡（RAMAN-11、ナノフォトン株式会社、大阪、日本）を用いて、マッピング間隔 1 μm で膜厚方向に沿ってラマンスペクトルを測定した。

3.2.3. 実験室スケールの膜モジュールの作製

中空糸膜を束ね、配管の両端に 2 つの T ユニオンを取り付けたステンレス製配管に導入した（図 3-2）。エポキシ樹脂を中空糸膜の両端から導入し、硬化させた。RO 条件と OARO 条件の両方で中空糸膜を評価するために、エポキシ樹脂硬化物を切断して両面に開口部を作った。モジュールに導入された中空糸膜は 360 本であり、膜モジュールの有効長は 250



図 3-2. 実験室スケールの膜モジュールの写真。

mm であった。中空糸膜の外径を基準として算出したモジュールの有効膜面積は、約 0.06 m² であった。

3.2.4. 商業用サイズの膜モジュールの作製

中空糸膜の束を、複数の孔を有する芯管の周りにらせん状に巻き付けた。中空糸膜の外側への溶液は芯管の周りにおける複数の孔から供給される。中空糸膜を芯管に巻き付けた後に両端をエポキシ樹脂で硬化させ、切断することで開口部を得た。商業用の膜モジュールのサイズは渋谷ら [85] の論文に記載の内容と同様であり、膜モジュールの直径、長さ、および膜表面積は、それぞれ 280 mm、1400 mm、および 540~600 m² であった。膜モジュールの詳細をセクション 3.3.5. の表 3-4 に示す。得られた膜を圧力容器内に装填し、評価に供した。

3.2.5. RO および OARO 条件下での膜性能評価

RO 条件下での評価のために、水フラックス、透水性、塩フラックス、塩除去などのパラメーターを以前の研究 [84] と同様に、35 g L⁻¹ の塩化ナトリウム溶液を供給溶液として使用し、外圧ろ過条件で 25°C で 5.39 MPa の圧力で評価を実施した。評価装置の運転状況が安定した後に、回収した透過水の重量を測定した。

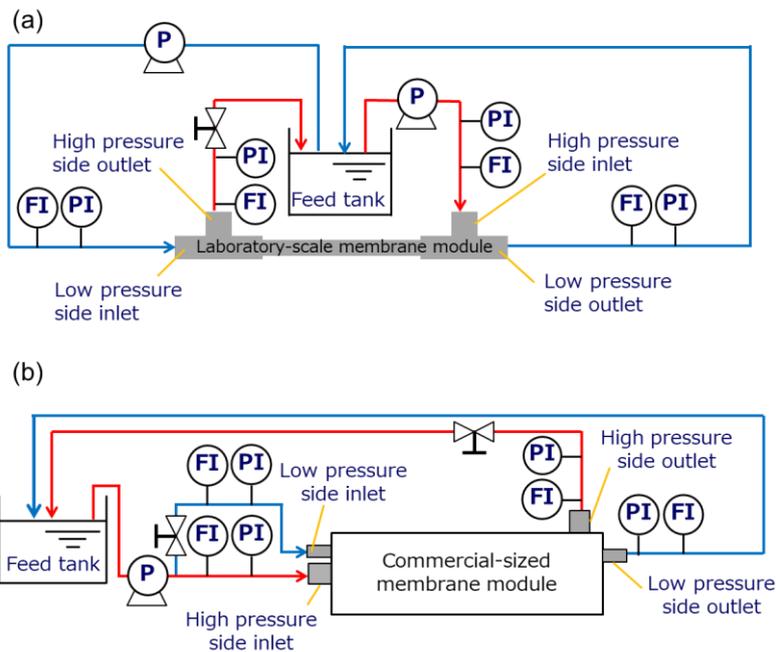


図 3-3. (a) 実験室スケールの膜モジュールおよび (b) 商業用サイズの膜モジュールを用いた OARO 試験装置の概略図。供給液を膜両側に流し、両側からの出口溶液を供給タンクで回収、再循環させた。

OARO 条件下でのすべての評価では、膜の両側に同じ濃度の溶液を流し、外圧ろ過条件で膜の外側を 7.0 MPa に加圧した。試験装置の概略図を図 3-3 に示す。温度 30~40°C で濃度 0~200g L⁻¹ の供給液を用いた実験室スケールの膜モジュール評価では、膜外側への入口流量は 70 mL min⁻¹、膜内側への入口流量は 5 mL min⁻¹ とした。流速は中空糸膜外側で 33 mm sec⁻¹、内側で 36 mm sec⁻¹ であった。商業用サイズの膜モジュールでは、供給溶液濃度 95 g L⁻¹、温度 30°C、膜外側への入口流量 20 L min⁻¹、膜内側への入口流量は 10 L min⁻¹ の条件で試験を実施した。流速は中空糸膜の外側で 2.1 mm sec⁻¹、内側で 34 mm sec⁻¹ であった。中空糸膜の外側および内側の出口では、流量を重量で測定し、濃度は屈折率計 (PAL-RI、

表 3-2. 実験室スケールの膜モジュールと商業用サイズの膜モジュールを用いた試験条件のまとめ。

条件	運転モード	モジュール	供給液塩濃度 [g L ⁻¹]	供給液浸透圧 [MPa]	運転圧力 [MPa]	温度 [°C]	詳細	関連する図表
-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	RO	実験室スケール	35	2.77	5.39	25	供給液回収率 30%	表 3-3
2	OARO	実験室スケール	0	0	7.0	30-40	高圧側; 70 mL min ⁻¹ 低圧側; 5 mL min ⁻¹	図 3-4、3-5
3	OARO	実験室スケール	0-200	0-20.1	7.0	30-40	高圧側; 70 mL min ⁻¹ 低圧側; 5 mL min ⁻¹	図 3-6、3-7、3-9、3-10
4	RO	商業用サイズ	35	2.77	5.39	25	供給液回収率 30%	表 3-4
5	OARO	商業用サイズ	95	8.08	7.0	30	高圧側; 20 L min ⁻¹ 低圧側; 10 L min ⁻¹	図 3-11、3-12

株式会社アタゴ、東京、日本) または電気伝導率計 (CM-42X、東亜ディーケーケー株式会社、東京、日本) を用いて測定した。運転条件の概要を表 3-2 に示す。

水フラックス (J_w ; L m⁻² h⁻¹) および水透過係数 (A ; L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹) は、中空糸膜の RO および OARO 条件の両方において、それぞれ式 (1) および式 (2) を用いて算出した。

$$J_w = \frac{V}{S} \quad (1)$$

$$A = \frac{J_w}{((P_o - P_i) - (\pi_o - \pi_i))} \quad (2)$$

ここで、 V (L h⁻¹) は入口と出口の間の差流速、 S (m²) は有効膜面積、 π_i および π_o (bar) はそれぞれ中空糸膜内側と外側の対数平均浸透圧、 P_i および P_o (bar) は、それぞれ中空糸膜の内側と外側に印加された圧力の対数平均である。長期運転と分析の下で、特定の時間 (t 時間) における OARO 条件下での水透過係数は、 A_{t-OARO} として示した。

特定の時間における理論的に推定された内径 (ID_t) の計算はハーゲン・ポアズイユ式 [43] を基とした式 (3) を用いて計算した。

$$ID_t = ID_0 \times \left(\frac{Q_t/Q_0}{P_t/P_0} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

ここで、 $ID_0(\mu\text{m})$ は中空糸膜の初期内径、 P_0 および $P_t(\text{bar})$ は初期および特定の時間 (t 時間) における膜内側の圧力損失、 Q_0 および $Q_t(\text{L min}^{-1})$ は、それぞれ初期および特定の時間 (t 時間) における膜内側の対数平均流速を示す。ハーゲン・ポアズイユ式では、圧力損失は膜内側の流速に比例し、内径の 4 乗に反比例する。圧密化によって運転時間とともに中空糸膜の内径が変化すると仮定すると、特定時間における推定内径は式 (3) で算出することができる。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 中空糸膜の作製とその機械特性

RO 条件下での中空糸膜の性能と機械特性を表 3-3 に示す。本研究では、ドープ中の溶媒 (NMP) と非溶媒 (EG) の組成と凝固浴条件 (濃度と温度) を表 3-1 に示すように変更した 7 種類の膜を作製した。これらの 7 種類の膜を用いて、OARO 条件下での膜構造と膜性能への影響を明らかにすることを目的とした。作製した 7 種類の膜の中空糸膜内径、外径はそれぞれ約 $90 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ であった。

ドープ組成の影響は MA-31/10 と MB-31/10 を比較することにより解析できる。ドープ中の溶媒比率が減少するにつれて、水フラックスが低下し、塩フラックスと機械強度の両方

表 3-3. 作製した中空糸膜の RO 条件下での膜性能と機械特性。

膜	RO 条件下での膜性能				機械特性	
	水フラックス	水透過係数	塩フラックス	塩除去率	破断強度	破断伸度
	[L m ⁻² h ⁻¹]	[L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]	[10 ⁻³ L m ⁻² h ⁻¹]	[%]	[MPa]	[%]
MA-31/10	2.17 ±0.13	0.088 ±0.006	0.71 ±0.20	99.9 (±0.01)	63.5 ±3.9	126 ±8
MB-31/10	1.61 ±0.07	0.063 ±0.003	1.73 ±0.33	99.9 (±0.02)	70.7 ±4.0	134 ±3
MB-45/14	2.14 ±0.05	0.083 ±0.002	5.37 ±1.22	99.7 ±0.1	74.0 ±3.7	122 ±7
MB-45/12	2.04 ±0.04	0.079 ±0.002	5.25 ±1.68	99.7 ±0.1	74.3 ±3.5	125 ±5
MB-45/10	1.71 ±0.02	0.067 ±0.001	2.93 ±1.15	99.8 ±0.1	79.4 ±3.4	124 ±4
MB-38/14	2.14 ±0.02	0.083 ±0.001	5.00 ±0.86	99.7 ±0.1	71.6 ±4.9	134 ±4
MB-31/14	1.99 ±0.05	0.081 ±0.002	2.43 ±0.61	99.8 (±0.04)	70.1 ±3.2	138 ±4

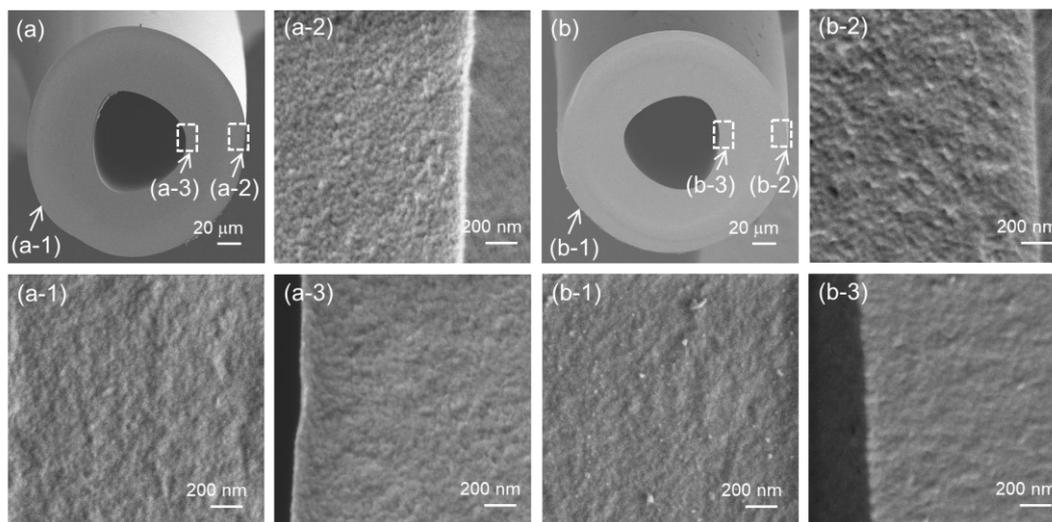


図 3-4. MA-31/10 (a, a-1, a-2, a-3) および MB-31/10 (b, b-1, b-2, b-3) の SEM 画像。画像はそれぞれ、(a, b) 断面、(a-1, b-1)外表面、(a-2, b-2) 外表面近傍断面、(a-3, b-3) 内表面近傍断面を示す。

が増加した。しかし、図 3-4 からわかるように、MA-31/10 と MB-31/10 の SEM 画像に違いを見出すことはできず、2つの膜の構造差がナノレベルでの違いしかないことが示唆される。Soroko ら [86] は、ドープ中の非溶媒比率が高いほど、塩フラックスが低くなり、塩除去率が高くなり、さらに膜構造が緻密になる傾向を示すことから、ドープ中の非溶媒比

率を高めることで機械強度が高くなる可能性がある」と報告した。MB-31/10 は表 3-3 に示すように、MA-31/10 よりも塩フラックスが高かった。しかし、両膜の塩除去率は 99.9%とほぼ完全な塩除去率であり、両膜とも欠陥のない構造であることが示唆された。

MB-45/14、MB-45/12、MB-45/10 の性能比較により凝固浴温度の効果を比較した。凝固浴温度低下に従って水フラックス、透水率、塩フラックスが低下し、破断強度が高くなった。これは凝固浴温度が下がるほどに相分離の進行が遅くなることが原因と推察される。

Saljoughi ら [87] によると、凝固浴温度が高くなると、水フラックスが上がり、塩除去率が下がり、また膜の空隙率が高くなっていることが報告されており、本研究で得られた結果と非常に良く一致していた。

凝固浴濃度が異なる MB-38/14 と MB-31/14 を比較すると、凝固浴濃度の低下とともに水と塩のフラックスは減少したが、機械特性への影響は限定的であることが示された。水と塩のフラックスが減少した原因は主に、相分離機構の違いが主要因と推察され、遅延型脱混合よりも瞬間型脱混合が優先的に起こったことが原因である可能性が高いと考えられる。機械特性にほぼ変化がなかったことは、2つの脱混合プロセスの優先度の差が非常に小さかったことが原因であると考えている [88]。

作製した中空糸膜の水透過係数は、0.063 から 0.088 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ の範囲であり、平膜型の RO 膜に比べて小さかった。実際に海水やかん水の淡水化に実用化されている中空糸非対称膜は、平膜よりも水透過係数が低い。しかし、同一体積の膜モジュールを作製するこ

と想定した場合に、中空糸型モジュールの膜面積は平膜型モジュールの膜面積よりもはるかに大きくなり、中空糸型モジュールから得られる透過流量は単位膜面積、単位時間、単位圧力あたりの水透過係数から予想される流量よりもはるかに大きい。

3.3.2. 蒸留水を供給液とした OARO 条件下での膜性能評価

紡糸条件が長期膜性能に及ぼす影響を明らかにするため、蒸留水を供給液として OARO 条件下で 96 時間連続運転し、水透過係数の測定を実施した (図 3-5)。初期検討として蒸留水を供給液として選択した理由は、製膜条件が膜の長期運転挙動に与える影響を可能な限り正確に検証するためである。塩分を含む溶液を供給溶液として使用する場合には、膜モジュール内の塩分濃度変化や濃度分極などが発生し、膜性能の異なる膜同士の長期運転挙動を正確に比較することが非常に複雑になるためである。従って、より公平で単純な比較を実施するために蒸留水を供給液として使用した。図 3-5 (a)、(c)、(e)は表 3-1 に示すように、異なる製膜条件で調製した中空糸膜の水透過係数の時間変化を示し、図 3-5 (b)、(d)、(f)は水透過係数の保持率 (特定の運転時間に水透過係数を初期水透過係数で割った値) を示す。

ドープ中の溶媒/非溶媒組成の影響を解析するため、図 3-5 (a) および (b) を比較した。初期水透過係数については、MB-31/10 ($0.081 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) が MA-31/10 ($0.117 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) と比較して低かったが、長期運転時の水透過係数保持率は MB-31/10 ($A_{96\text{-OARO}}/A_0$)

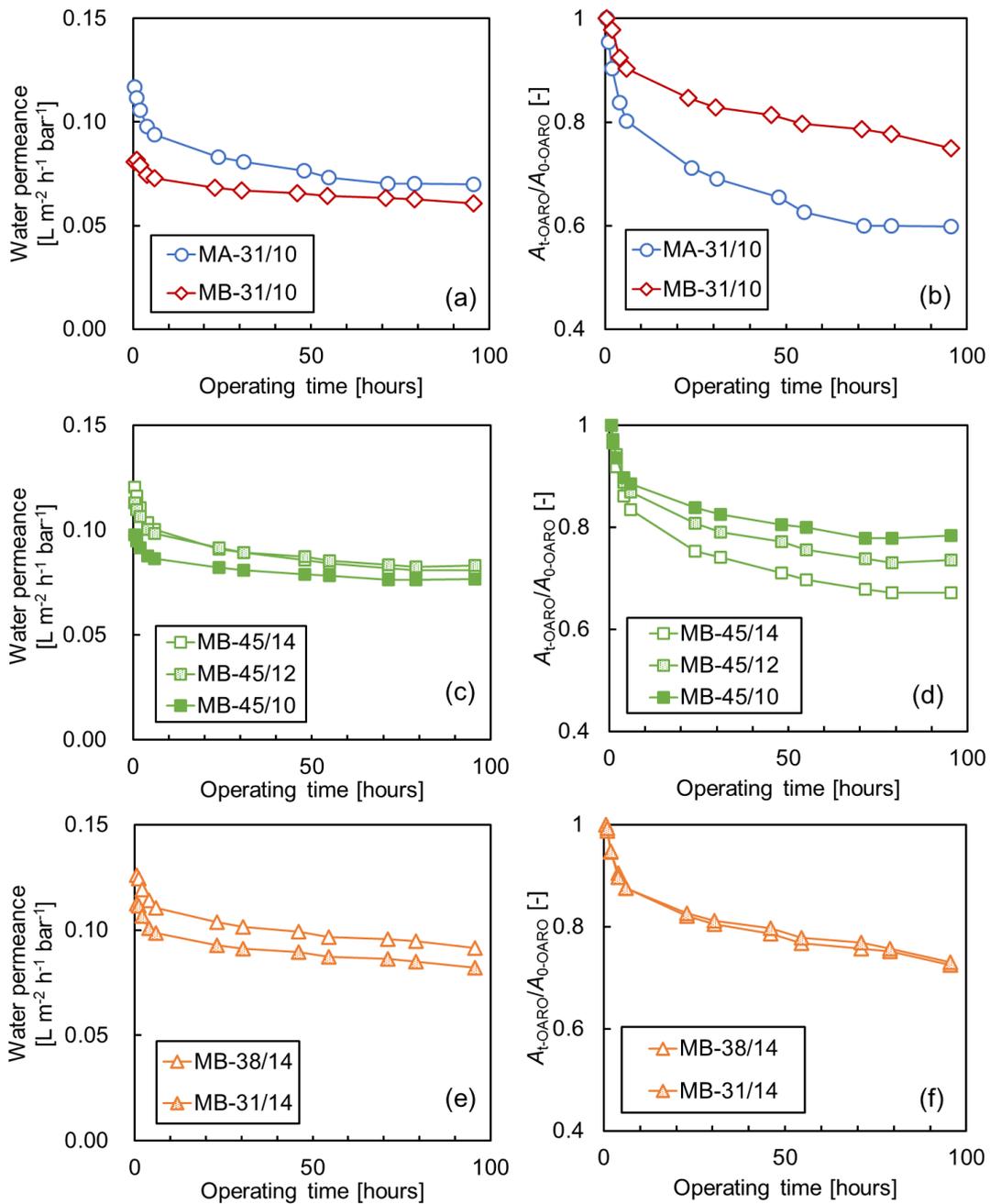


図 3-5. OARO 条件下での長時間運転時の水透過係数 (a, c, e) および水透過係数保持率 (b, d, f)。 (a, b) MA-31/10 (溶媒/非溶媒=70/30) と MB-31/10 (溶媒/非溶媒=55/45) の比較による溶媒/非溶媒組成の影響、(c, d) MB-45/14 (14°C)、MB-45/12 (12°C)、MB-45/10 (10°C) の比較による凝固浴温度の影響、(e, f) MB-38/14 (38 wt.%) と MB-31/14 (31 wt.%) の比較による凝固浴濃度の影響。

$A_{96-OARO} = 0.75$) の方が MA-31/10 ($A_{96-OARO}/A_{0-OARO} = 0.60$) と比較して高かった。これは、MB-31/10 の膜構造がより緻密であり、水フラックスが低く、印加圧力が高い運転条件下での耐

久性が高いためであると考えられる。

長時間運転時の凝固浴温度の影響を検証するため、図 3-5 (c) および (d) に示す 3 つの膜を比較した。凝固温度が低い条件で製膜した MB-45/10 が初期の水透過係数が最も低く、水透過係数保持率が最も高かった。OARO 条件下の初期水透過係数の順序は表 3-3 に示す RO 条件下での水透過係数の順序と同じであった。しかし、長時間運転時の水透過係数保持率 (図 3-5 (d)) は全く逆の順序となった。これは、相分離条件の違いに起因するそれぞれの膜の機械強度と膜構造が原因である可能性がある。一般的には凝固浴温度が高いほど相分離の速度が速くなり、その結果、空隙率が高くなることで機械強度が低下するためと推察される。

凝固浴濃度の効果については、図 3-5 (e) および (f) に示す。初期水透過係数については MB-31/14 ($0.112 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) よりも MB-38/14 ($0.126 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) の方が高かった。しかしながら、長時間運転時の水透過係数保持率は 2 つの膜でほぼ同じであった ($A_{96\text{-OARO}}/A_{0\text{-OARO}} = 0.72 \sim 0.73$)。これは表 3-3 に示すように 2 つの膜の機械特性が類似していることに起因すると考えられる。

図 3-6 は、異なる製膜条件で作製した中空糸膜を使用した長時間運転における経時的な内径保持率の変化を示している。96 時間運転時の推定中空糸膜内径は、膜内側の圧力損失と流量からハーゲン・ポアズイユ式に基づく式 (3) を用いて算出した。図 3-6 (a)、(b)、(c) にそれぞれ内径保持率に対するドープ中の溶媒/非溶媒組成、凝固浴温度及び凝固浴濃度の

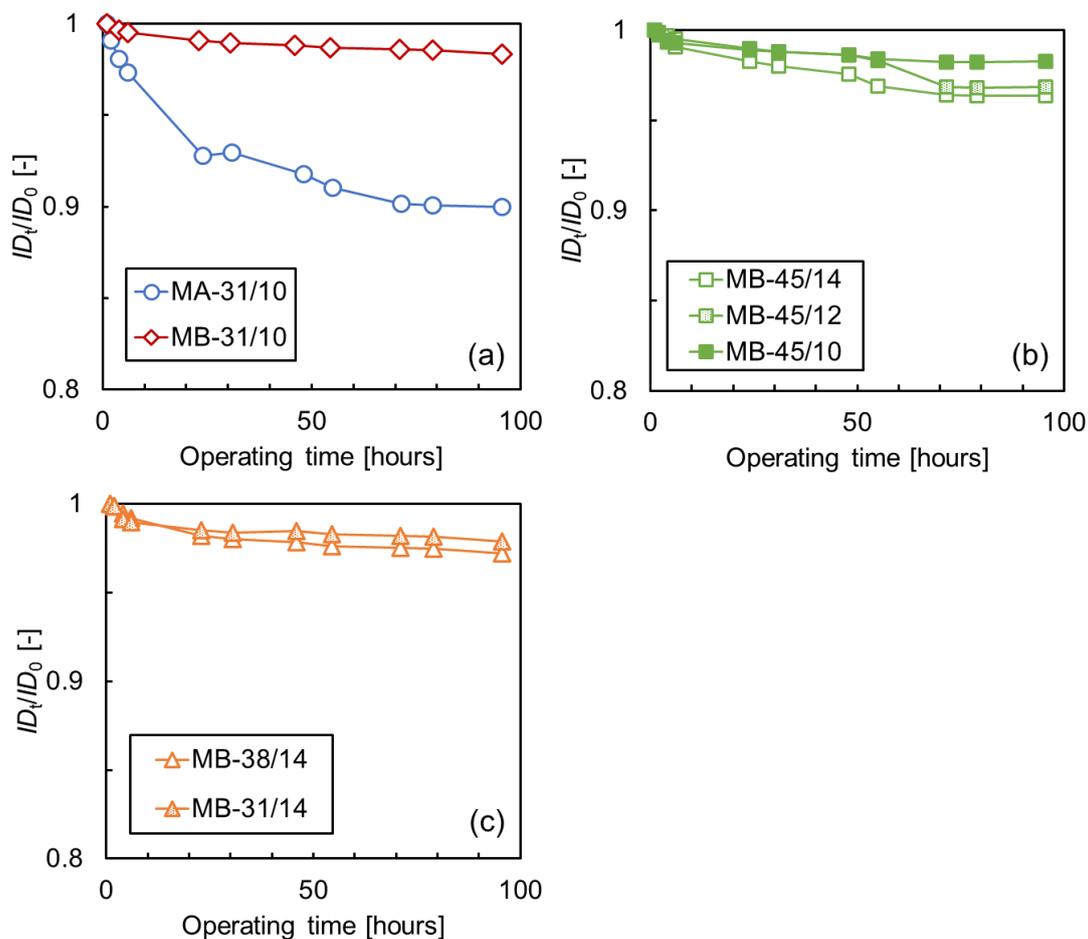


図 3-6. OARO 条件下での長時間運転時の経時的な内径保持率の変化に対する (a) 溶媒/非溶媒組成の影響 (MA-31/10 (溶剤/非溶剤=70/30) と MB-31/10 (溶剤/非溶剤=55/45) の比較)、(b) 凝固浴温度の影響 (MB-45/14 (14°C)、MB-45/12 (12°C)、MB-45/10 (10°C) の比較) および (c) 凝固浴濃度の影響 (MB-38/14 (38 wt.%) と MB-31/14 (31 wt.%) の比較)。OARO 条件下での運転は 96 時間連続して行い、特定の時間における内径保持率はハーゲン・ポアズイユ式に基づいて式 (3) により理論的に計算した。

影響をそれぞれ示した。その結果、図 3-5 (b)、(d)、(f) に示す OARO 条件下の水透過係数安定性とほぼ同じ傾向が見られた。これらの結果から、OARO 条件下での水透過係数低下の主要因は中空糸膜のコンパクションである可能性が示唆された。膜のコンパクションは中空糸膜内径の収縮を引き起こし、膜内の圧力損失を増加させる。RO 条件下で運転した

中空糸膜のコンパクション挙動に関する過去の研究 [78,89,90] では、主に長時間運転中の透水性の低下に着目して研究が行われた。RO 条件においては、膜外側に供給水が流れ、膜内側は透過液の回収のみであるため、膜内径の収縮による影響にはほとんど着目されていなかった。しかし、中空糸膜内側に溶液を供給しなければならない OARO 条件下での運転では、中空糸膜内側の圧力損失が大きいほど膜を介した膜外側と膜内側での静水圧差が小さくなり、フラックスが大幅に減少するため、膜コンパクションの影響は比較的大きくなると考えられる。

3.3.3. OARO 条件下での水透過係数に対する供給液塩濃度の影響

作製した7種類の膜のうち、MA-31/10 と MB-31/10 の2つの膜を選択し、OARO 条件下での製膜条件の違いに起因する膜性能の影響をさらに詳細に調査した。これらの2つの膜を選択した理由は、2つの膜の差が本研究で準備した全ての膜を比較した組み合わせの中で最も大きく、最も明確であったためであり、OARO 条件下での水透過性能に対する供給液塩濃度の影響の調査に適していると考えた。

図 3-7(a) および (b) は、MA-31/10 および MB-31/10 の OARO 条件下での長時間運転時の供給液塩濃度による水透過係数保持率を示す。これらの2つの結果から供給液塩濃度が高くなるに従って2つの膜でともに水透過係数が低くなることが示された。

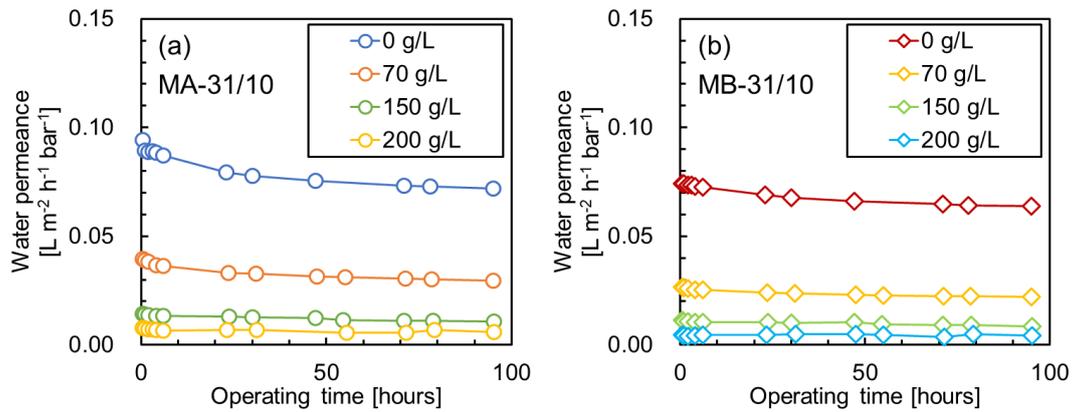


図 3-7. (a) MA-31/10 および (b) MB-31/10 の OARO 条件下での長時間運転時の水透過係数保持率。OARO 条件下での運転は 0~200 g L⁻¹ の塩濃度溶液を供給液として 96 時間連続して行った。

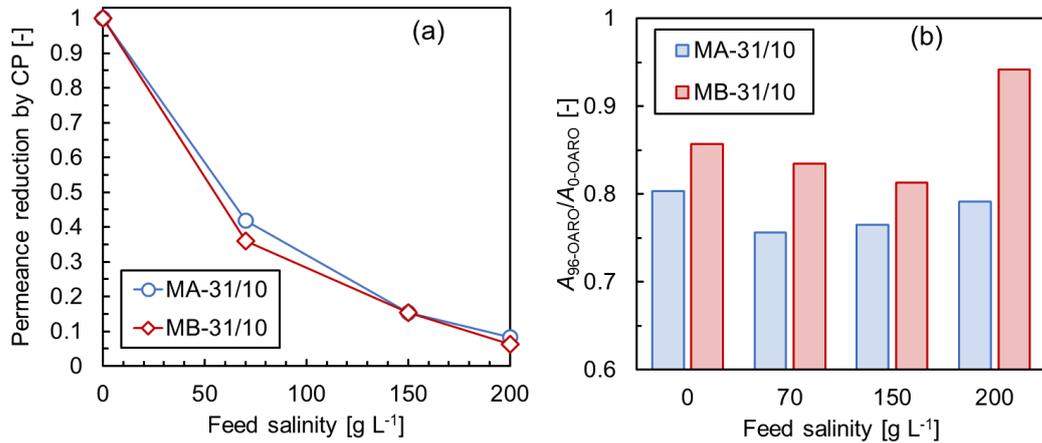


図 3-8. (a) OARO 条件下での濃度分極による水透過係数の低減に対する供給液塩濃度の影響。MA-31/10 および MB-31/10 の純水を供給液としたときの初期水透過係数 (A_{0-OARO}) を基準として、各塩濃度の供給液での初期水透過係数の保持率を算出した。(b) MA-31/10 および MB-31/10 初期水透過係数 (A_{0-OARO}) を基準とした 96 時間運転後の水透過係数 ($A_{96-OARO}$) の保持率に対する供給液塩濃度の影響。

図 3-8 (a) は、OARO 条件下での初期水透過係数に対する供給液塩濃度の影響を示す。これらの解析では、OARO 条件下での供給液塩濃度による初期水透過係数の差を濃度分極 (CP; Concentration polarization) による影響に起因するとして仮定した。さらに、蒸留水 (濃度 0 g L⁻¹) を用いた OARO 条件下での初期透水率を 1.0 に設定し、図 3-7 (a) および

(b) に示す各供給液塩濃度における初期水透過係数の値を用いて標準化した。ここで、CP による水透過係数の低減は、式 (4) により算出した。

$$\text{Permeance reduction by CP} = \frac{A_{0\text{-OARO at each feed salinity}}}{A_{0\text{-OARO at 0 g/L feed salinity}}} \quad (4)$$

図 3-8(a) からわかるように、MA-31/10 と MB-31/10 の水透過係数に対する供給液塩濃度および CP の影響はほぼ同じであったが、図 3-5 と図 3-6 で示されたように、長時間運転時の水透過係数および中空糸膜内径の保持率の挙動は全く異なる結果であった。図 3-8(b) は、OARO 条件下での各供給液塩濃度における初期水透過係数を基準とした 96 時間運転後の水透過係数保持率を示す。MB-31/10 の水透過係数保持率は MA-31/10 と比較して全ての供給液塩濃度条件において高いことがわかった。これらの結果から、2つの膜の初期の膜構造の差が小さいために初期水透過係数への CP への影響は小さい一方、2つの膜のコンパクションに対する耐性の違いによって高圧運転下における長期安定性への影響は大きかったことが示唆される。すなわち、高い印加圧力によって引き起こされる膜コンパクションに対する耐性の向上は、非対称中空糸膜においては CP を低減させることよりもはるかに効果が大きい可能性を示している。

3.3.4. OARO 条件下における長時間運転前後の膜構造解析

MA-31/10 と MB-31/10 において供給液塩濃度に対するコンパクションの挙動をより詳細に調べるために、ラマン分光法を用いた膜構造解析を行った。図 3-9(a) および (c) は中空

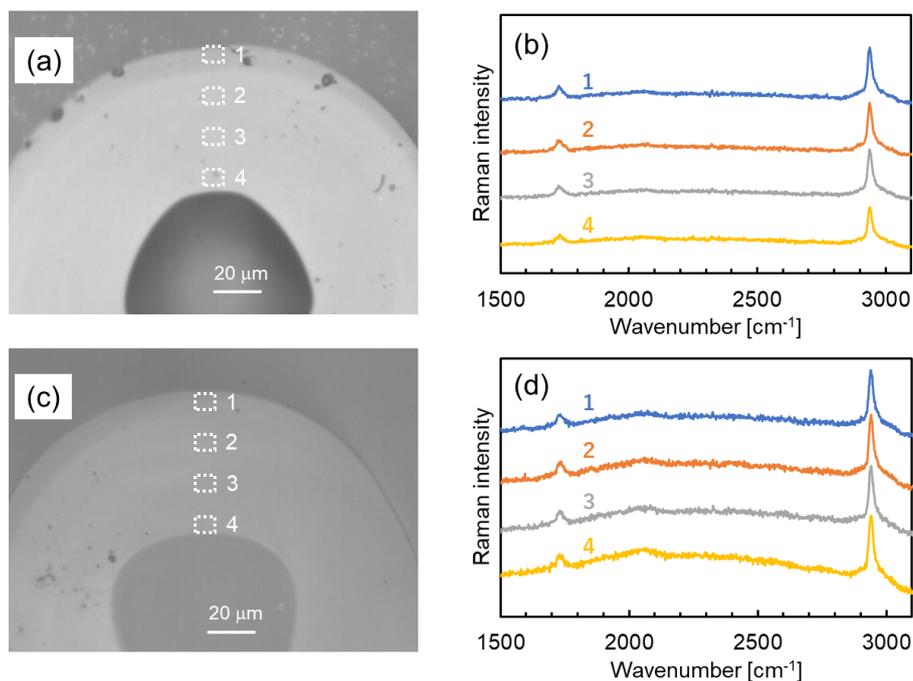


図 3-9. レーザーラマン顕微鏡による (a) MA-31/10 および (c) MB-31/10 の中空糸膜断面観察画像。
(b) MA-31/10 および (d) MB-31/10 の膜外側 (1) から内側 (4) へのラマン分光分析結果。

糸膜の断面画像を示し、図 3-9 (b) および (d) は、それぞれ MA-31/10 および MB-31/10 から得られたラマンスペクトルの測定結果を示す。1743 cm^{-1} と 2937 cm^{-1} のピークは、それぞれ C-H 伸縮振動と C=O 伸縮振動に帰属されるピークであった。本研究では、最も強度が強いピークである C=O 伸縮振動を示す 2937 cm^{-1} を膜構造解析のためのマーカーとして用いた。この分析においては、ラマンスペクトルの強度が強いほど、特定の空間領域に存在する CTA の密度が高いことを示しているため、これは逆に測定した空間領域での空隙率が低いことを意味している。

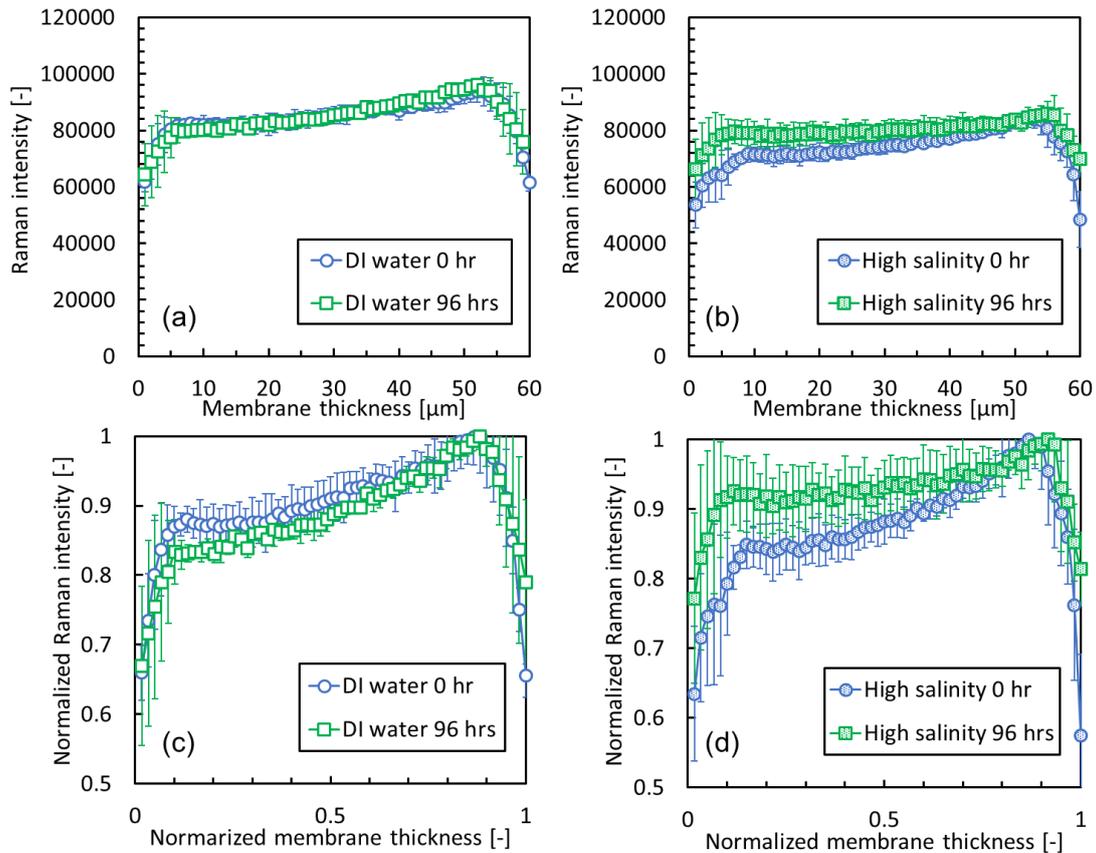


図 3-10. ラマン分光法による(a) 蒸留水を供給液とした場合および (b) 供給液塩濃度 200 g L^{-1} の場合の OARO 条件下での 96 時間運転前後の MA-31/10 の膜構造解析結果。ラマン強度の最大値を 1.0 および膜厚を 1.0 として標準化した (c) 蒸留水を供給液とした場合および (d) 供給液塩濃度 200 g L^{-1} の場合の標準化データ。膜厚の値は、膜内側から外側に向かって大きくなっている。

供給液塩濃度 200 g L^{-1} として OARO 条件下での運転前後の顕微ラマン分光測定を実施した。さらに、蒸留水を供給液とした OARO 条件下での運転前後の結果と比較し、膜構造に対する供給液塩濃度の影響を明らかにした。

図 3-10 に MA-31/10 の OARO 条件下での長時間運転前後の膜構造解析結果を示す。図 3-10 (a) および (b) は中空糸膜の膜厚方向で $1.0 \mu\text{m}$ ピッチでマッピング測定を実施した際のラマンスペクトルである。図 3-10 (c) および (d) は、図 3-10 (a) および (b) を元データと

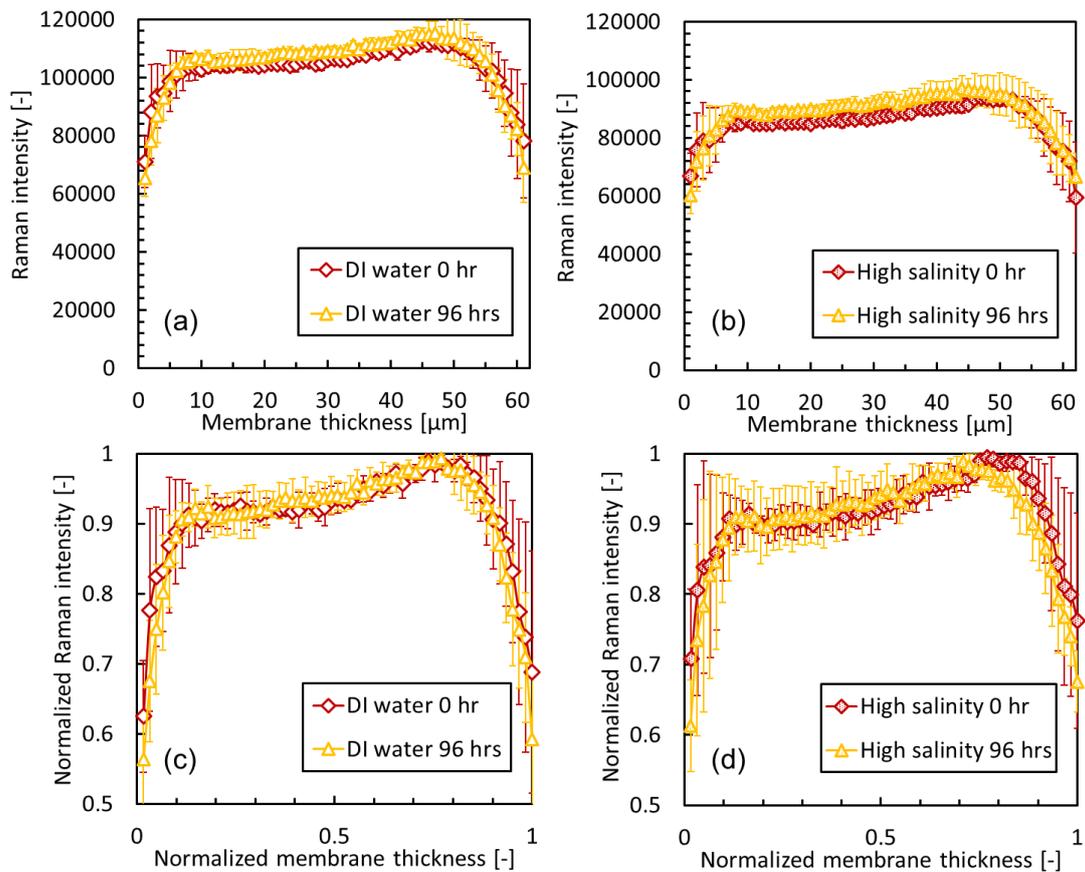


図 3-11. ラマン分光法による(a) 蒸留水を供給液とした場合および (b) 供給液塩濃度 200 g L^{-1} の場合の OARO 条件下での 96 時間運転前後の MB-31/10 の膜構造解析結果。ラマン強度の最大値を 1.0 および膜厚を 1.0 として標準化した (c) 蒸留水を供給液とした場合および (d) 供給液塩濃度 200 g L^{-1} の場合の標準化データ。膜厚の値は、膜内側から外側に向かって大きくなっている。

して、最大ラマン強度および膜厚を 1.0 として標準化されたデータである。図 3-10 (a) および (c) から、蒸留水を供給液として用いた場合、運転前 (0 時間) と運転後 (96 時間) の膜の非対称性はほとんど変化していなかった。しかしながら、図 3-10 (b) と (d) から、供給液塩分濃度 200 g L^{-1} の場合、96 時間運転後の膜の非対称性は大きく変化していた。初期の膜構造においてが比較的空隙が多かった中空糸膜内側のラマン強度が 96 時間運転後に増

加し、膜外側と膜内側のラマンスペクトル強度の差が小さくなったことから、非対称性が小さくなったことを示す。

図 3-11 は、OARO 条件下での MB-31/10 の長時間運転前後の膜構造解析を示している。

図 3-11 (a) および (c) からわかるように、蒸留水を供給液として使用した場合、運転前 (0 時間) と運転後 (96 時間) の膜の非対称性はほとんど変化しなかった。興味深いことに供給液塩分濃度 200 g L^{-1} の場合 (図 3-11 (b) および (d)) も同様の傾向が見られた。

図 3-10 および図 3-11 を比較することで、MA-31/10 が MB-31/10 と比較して長時間運転中に膜のコンパクションがより進んでいること明確に示している。この膜コンパクションの発生によって、図 3-5 および図 3-6 に見られる水透過係数の低下および中空糸膜内径の収縮が起こったことが示唆される。2つの溶液をそれぞれ膜内側と外側の両方に流す OARO 条件下での商業運転を考えると、水透過係数と膜内径の保持率が安定していることは、高圧ポンプ、ブースターポンプ、バルブ、配管などの膜周辺機器の設計や選定にとって非常に重要である。さらに、図 3-8 に示す OARO 条件下での水透過係数への供給水塩濃度の影響で検討したように、MA-31/10 と MB-31/10 への CP の影響の差はほぼ無視できる程度であった。従って、より膜構造がより対称に近い MB-31/10 は、MA-31/10 と比較して OARO 法に適している可能性が高い。これら 2つの膜を用いて長期的な商業運転を考慮した検討をさらに実施した。

3.3.5. 商業用サイズの膜モジュールを用いた OARO 条件下での長時間運転試験

膜表面積 0.06 m^2 の実験室スケールの膜モジュールを用いて長時間運転時の膜性能と膜構造変化の詳細な解析が完了したため、膜面積 $540 \sim 600 \text{ m}^2$ の商業用サイズの膜モジュールを用いて OARO 条件下での長時間運転を行った。商業用サイズの膜モジュールの仕様を表 3-4 に示す。モジュール A は中空糸膜として MA-31/10 を使い、モジュール B には MB-31/10 を用いた。図 3-12 と図 3-13 に、2 つの商業用のモジュールであるモジュール A とモジュール B を用いて、700 時間以上の連続運転を行った結果を示す。

表 3-4. 商業用サイズの膜モジュールの仕様。

モジュール 種類	中空糸膜 膜モジュールのスペック				RO 条件下での膜性能			
	種類	直径 [mm]	長さ [mm]	膜面積 [m^2]	造水量 [$\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$]	水透過係数 [$\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$]	塩フラックス [$10^{-3} \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]	塩除去率 [%]
A	MA-31/10	280	1,400	606	23.9	0.083	3.10	99.9
B	MB-31/10	280	1,400	542	13.0	0.052	5.35	99.9

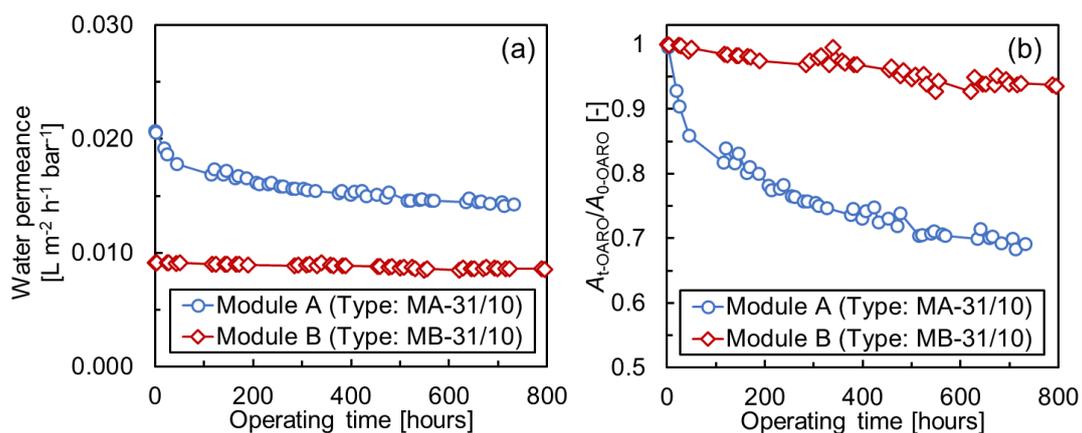


図 3-12.モジュール A (中空糸膜: MA-31/10) およびモジュール B (中空糸膜: MB-31/10) の OARO 条件下での長時間運転時の (a) 水透過係数と (b) 水透過係数保持率。OARO 条件下での運転は、供給液塩濃度 95 g L^{-1} で 700 時間以上連続して行った。

図 3-12 (a) からわかるように、MA-31/10 (水透過係数 $0.021 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) を用いて作製したモジュール A は、MB-31/10 (水透過係数 $0.009 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) を用いて作製したモジュール B に比べて初期水透過係数が高かった。これは、中空糸膜自体の透水性の違いと、2つのモジュールの膜表面積の違いによるものと考えられる。しかし、図 3-12 (b) に示す水透過係数保持率の観点から見ると、700 時間の連続運転後、モジュール A は $A_{t\text{-OARO}}/A_{0\text{-OARO}}$ が 0.70 未満であるのに対して、モジュール B は $A_{t\text{-OARO}}/A_{0\text{-OARO}}$ が 0.95 であることから、モジュール B の安定性ははるかに高いことがわかった。図 3-13 (a) は中空糸膜内側の圧力損失を示し、図 3-13 (b) は 700 時間以上の運転時間における中空糸膜内径の保持率を示す。圧力損失については、モジュール A の方がモジュール B に比べて初期値と増加率の両方が高かった。初期圧力損失が大きいのは、図 3-5 と同様に MA-31/10 中空糸膜自体の水透過係

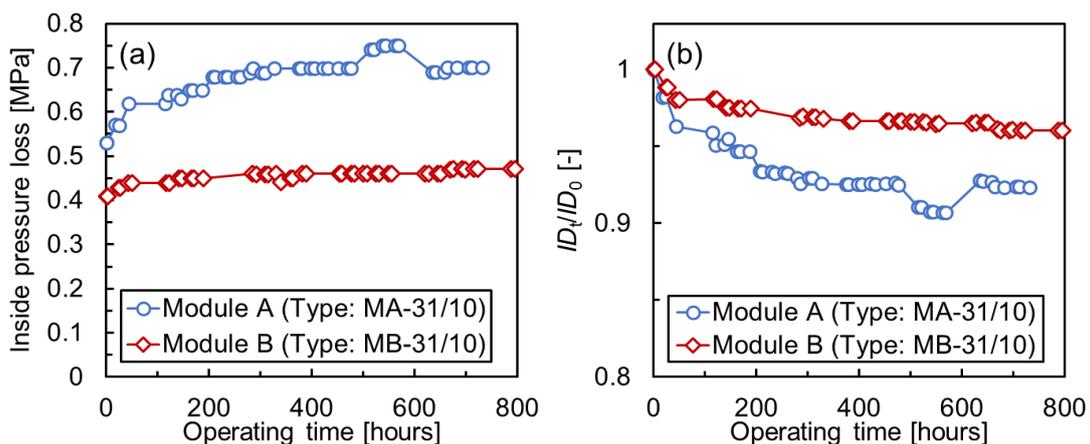


図 3-13. モジュール A (中空糸膜: MA-31/10) とモジュール B (中空糸膜: MB-31/10) の OARO 条件下での長時間運転時の (a) 中空糸膜内側の圧力損失と (b) 中空糸膜内径保持率。OARO 条件下での運転は、供給液塩濃度 95 g L^{-1} で 700 時間以上連続して行った。中空糸膜内径は、ハーゲン・ポアズイユ式に基づいて式 (3) により理論的に算出した。

数が大きく、膜モジュール A の膜面積が大きいことによるものと考えられる。増加率が高い点に関しては、図 3-10 および図 3-11 の膜構造解析の結果から、MA-31/10 のコンパクション耐性が低いことが要因となっていると考えられる。図 3-13 (a) から見た中空糸膜内径保持率は、図 3-6 に示す実験室スケールの膜モジュールによって得られた結果と非常によく相関していた。

また、700 時間運転後においても MA-31/10 (水透過係数 $0.014 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) を用いて作製したモジュール A の水透過係数は、MB-31/10 (水透過係数 $0.009 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) を用いたモジュール B よりも依然として高く、同じ水処理量ベースのプラントを考えた際に、モジュール B を使用した場合の方が、より設備投資額が高くなることが示された。しかし、中空糸膜内側の圧力損失は、モジュール A (圧力損失 0.70 MPa) の方がモジュール B (圧力損失 0.47 MPa) の約 1.5 倍であった。これは、モジュール B を用いたプラントの場合では、はるかに低い耐圧性の配管で十分であることを意味する。さらに、モジュール B の場合は、中空糸膜内側に溶液を流すためのポンプを考えた際に、初期圧力損失が低く、長期運転中の安定性が高いため、ポンプ導入のためのコストが大幅に削減されることが期待される。

本研究では、紡糸条件の異なる 7 種類の中空糸膜を用いて、OARO 条件下での長期運転検討と膜構造解析を行った。その結果、CP と膜コンパクションが OARO 条件下での膜性能に及ぼす影響を明確に示した。さらに、ラマン分光法によって、長時間運転前後の膜構

造の違いも明確にした。これらの結果は、実験室スケールおよび商業用の膜モジュールの両方を使用した OARO 条件下での長時間運転結果と非常によく相関していた。本研究は、非対称中空糸膜においては商業的な長期運用を考えると CP の低減と比較してコンパクションに対する耐性の方が重要である可能性を示した。しかしながら、商業用サイズの膜モジュールを用いた試験においては、700 時間運転後でも依然としてコンパクション耐性の低いモジュール A が高い水透過係数を示した。高いコンパクション耐性と高い水透過係数を両立する膜開発がさらに必要である。本検討では、ドープ組成以外の製膜条件（凝固浴条件など）を固定して検討を実施したため、製膜条件の検討を広範囲に広げたさらなる最適化検討が必要となると考えられる。

3.4. まとめ

本章では、異なる製膜条件で作製した CTA 非対称中空糸膜を用いて、OARO 条件下での長時間運転検討を行った。長時間運転試験により、製膜条件（ドープ液中の溶媒/非溶媒比および凝固浴条件）が OARO 条件下での水透過係数と膜形状保持率に及ぼす影響が明らかになった。また、異なる塩分濃度の供給液を用いた OARO 条件下での試験は CP と比較してコンパクションに対する耐性と膜形状の安定性がより重要であることを示した。さらに、長時間運転前後の膜構造解析を実施し、長時間運転結果と中空糸膜非対称構造の相関について考察した。ラマン分光法から得られた長時間運転前後の膜構造の解析結果は、水透過

係数保持率および中空糸膜形状保持率の結果と非常によく相関していた。最後に、膜面積が 540~600 m² の商業サイズの膜モジュールを使用して、OARO 条件下で 700 時間運転試験を実施した。得られた結果は、実験室スケールの膜モジュールから得られた結果から予想される通りの結果であった。

本章では、OARO 条件下での長時間運転検討を行うことにより、膜性能と膜形状の長時間安定性に着目し、ラマン分光法を用いて構造の安定性を解析した。水透過係数保持率と初期水透過係数はトレードオフの関係であった。長時間運転後には MA-31/10 と MB-31/10 の2種類の膜で水透過係数の差は小さくなったが、初期水透過係数が高く、安定性が低い MA-31/10 の方が依然として水透過係数は高かった。本研究では、長時間運転時に、より安定性が高くなる製膜条件を明らかにすることに成功した。高い安定性と高い初期水透過係数を両立する膜を開発するためにさらなる検討を行う必要がある。膜の両側に供給する溶液の塩分濃度が大きく異なる FO 条件と比較して、膜の両面に同じ塩濃度の供給液を流す OARO 条件下では ICP の影響が小さくなるため、今回開発した OARO 膜の ICP を正確に測定するには、FO と近い条件での測定が必要になると考えられる。また、本章で用いたラマン分光法は、運転前後の膜構造を測定可能であるが、将来的には、高圧運転条件下においてリアルタイムでの中空糸膜コンパクションの挙動を直接測定する手法の開発が望まれる。高い水透過係数と低 ICP を両立するの膜開発に加えて OARO プロセスの開発と最適化に関しても今後の商業化を促進していくためには必須となる。

第4章

従来の水処理膜ビジネスモデルの転換に向けた提案

4.1. 序論

現在、膜による水処理ビジネスの最大の市場はRO法による海水淡水化である。RO法による海水淡水化は1970年代に提唱され、従来技術であった熱を用いた海水淡水化から徐々に置き換わっていった方法である。熱を用いた海水淡水化では、多段フラッシュ法（MSF; Multi Stage Flash）、MED、MVRなどが挙げられる。MSFやMEDにおいては、電力消費量は 4 kWh m^{-3} 程度であるものの、淡水の造水量に応じてボイラーからスチームを供給する必要があり、総エネルギー消費量としては非常に大きい。MVRにおける造水動力は電力ではあるものの消費電力が 20 kWh m^{-3} 以上となっていること、またMSFやMEDと比較して大型化が難しいことが課題となっていた。RO法による海水淡水化は、開発当初の消費電力は 10 kWh m^{-3} 程度であったものの、現在までの間に膜・プロセスの両面からイノベーションが起こり、図4-1に示すように必要な消費電力が大幅に低下している。図4-1から、RO法に必要な消費電力は開発当初の1970年代から2005年あたりまでは技術イノベーションが連続的に起こり、必要電力が 10 kWh m^{-3} から 5 kWh m^{-3} 程度まで下がってきていたものの、おおむね2005年以降は消費電力が熱力学的な理論計算から算出される値にほぼ近くなってきており、これ以上の大幅な消費電力の低下は期待できない状況になっている [91]。

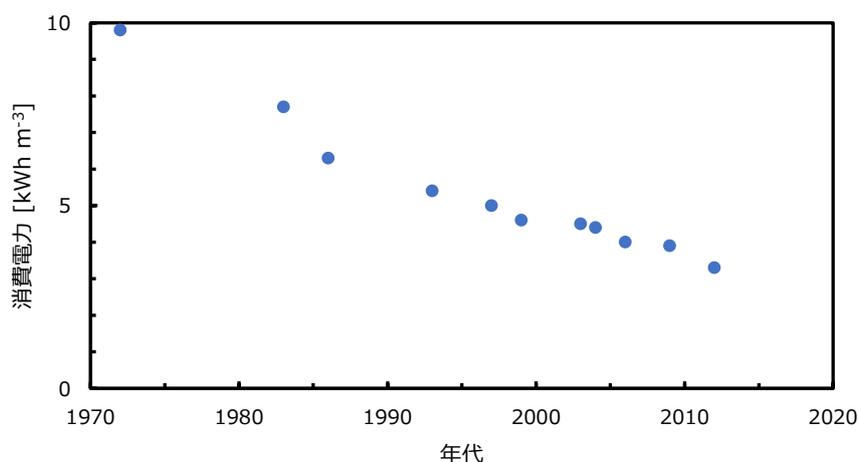


図 4-1. RO 法による海水淡水化の消費電力の推移。[91] の文献情報を基に作成。

そのため、造水コストにより入札が実施される海水淡水化プロジェクトにおいては、激しいコストカットが行われており、膜メーカーにとっては単純な価格競争市場となってしまう。

また、価格競争に加えて、水処理プラント運営時のビジネススキームについても膜メーカーにとっては大きな課題がある。図 4-2 に一般的な水処理プラントのビジネススキームを示す。水処理プラントの建設時には膜メーカーは EPC (Engineering, procurement & construction) を担うエンジニアリング会社に膜モジュールを納入し、エンジニアリング会社が水処理プラントの運営を目的とした SPC (Special purpose company) にプラントを納め、SPC の運営により得られた最終成果物である水が最終ユーザーに納められる。この水処理プラントを運営する際の製品とサービスの流れを図 4-3 に示す。先述したように、SPC は最終成果物である水を定期的に最終ユーザーに納入する。また、プラントを運営していく上で欠かせない O&M (Operation & maintenance) についても、日常の運営管理や定期的

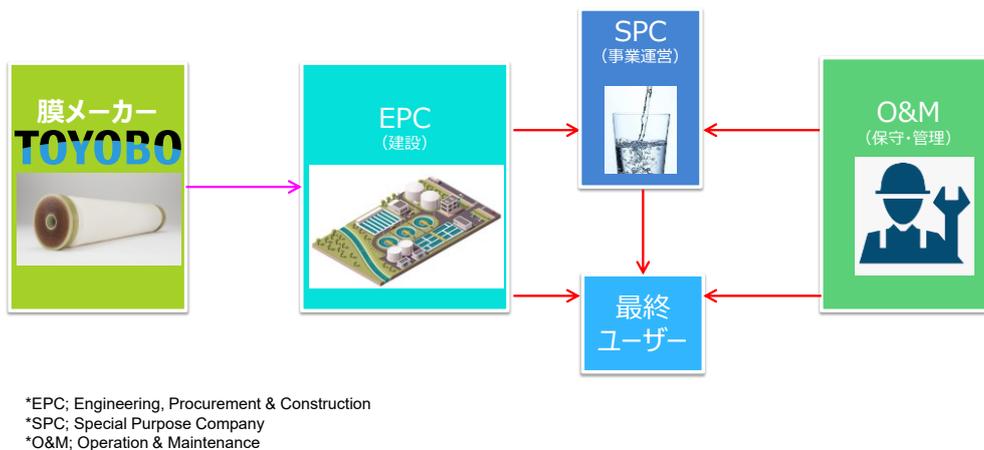


図 4-2. 水処理プラントにおけるビジネススキーム。

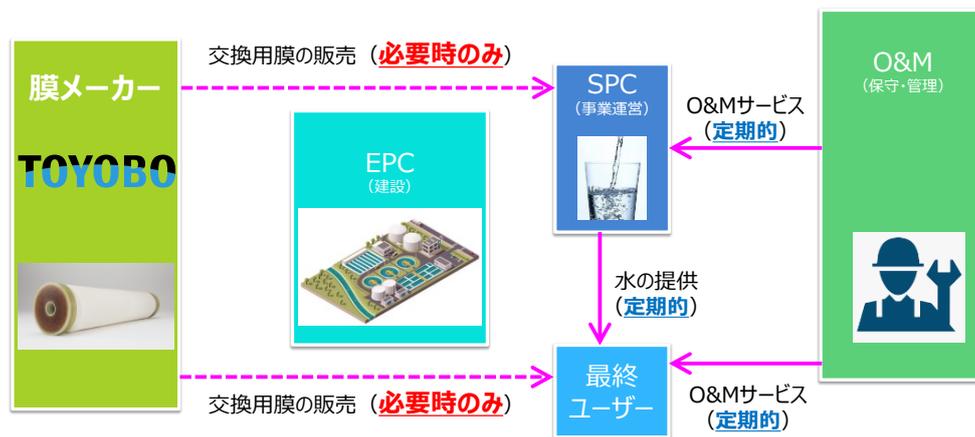


図 4-3. 水処理プラント運営時の製品とサービスの流れ。

な設備メンテナンスのサービスが O&M を担う事業者から SPC に対して提供される。その一方、膜メーカーはプラント運営中に膜の目詰まりや性能低下が起こった際には交換用の膜を販売することにはなるが、そのタイミングは不定期となっている。また、顧客側としても不定期な支出であるがゆえに可能な限りコストを抑えたいため、膜メーカーに対するコストダウン圧力が強く働く状況となっている。

OARO 膜はこれまでの常識を覆すような画期的な膜による濃縮プロセスを実現可能な製

品である。従来は OARO 膜を主に水処理プロセス向けに適用することを検討していたが、上述したように水処理ビジネスは単純コスト競争期に突入し、さらに、既に確立されている水処理ビジネスのスキームが膜メーカーの収益を不安定にさせており、魅力的ではないビジネスになりつつある。OARO 膜の上市に際して、このような状況を脱却し、膜メーカーが安定的に高収益を確保可能なビジネスモデルを検討した。

4.2. 事業戦略

4.2.1. OARO 法が適用可能な市場とアプリケーション

OARO 法の適用可能性が潜在的に存在する市場について図 4-4 に示す。現状、東洋紡においては、海水や排水を供給液とした濃縮プロセス（海水処理・濃縮、排水処理・濃縮、製塩工業）への OARO 法の適用を検討している。これらのプロセスでは OARO 法の 2 つの

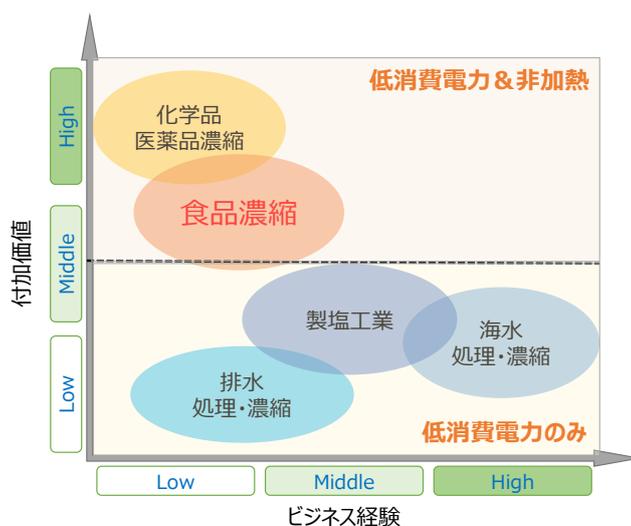


図 4-4. OARO 法の適用可能性がある市場と東洋紡のビジネス経験ならびにプロセスの付加価値。

メリットのうち、低消費電力のみを訴求したプロセスになる。また、これらのプロセスは処理流量が比較的多い一方、膜プロセスにより生産される産物の付加価値が低いことや、プロセス自体の競合が多く、単純なコスト競争になることから、OARO 膜法によって新たな付加価値を訴求することが難しいプロセスとなっている。一方で食品濃縮や化学品・医薬品濃縮については低消費電力と非加熱の両方のメリットを訴求できるプロセスである。食品や化学品・医薬品の成分中には加熱により分解されてしまう物質や揮発して消失してしまう物質などが含まれており、既存技術では濃縮ができない、もしくは濃縮により付加価値が失われるがコスト削減のために致し方なく既存技術で濃縮を実施しているケースが多く存在していると考えられる。また、処理原水そのものの価値が海水や排水よりも高いため、新たな濃縮方法の提案による付加価値を与えやすいプロセスとなっている。一方、処理流量の観点では、海水処理や排水処理と比較して小さいこと、また、東洋紡としては、この分野でのビジネス経験が全くないことが1つの大きな課題である。事業戦略では、食品や化学品・医薬品濃縮への OARO 法の適用に向けた戦略の検討を実施した。

4.2.2. 食品、化学品・医薬品濃縮におけるビジネススキーム

図 4-5 に食品、化学品・医薬品濃縮におけるビジネススキームを示す。こちらの市場においても水処理市場と同様に膜メーカーからの交換用膜の販売は不定期であり、収益の安定性には欠ける市場であることがわかった。また、海水淡水化の市場と異なる点として

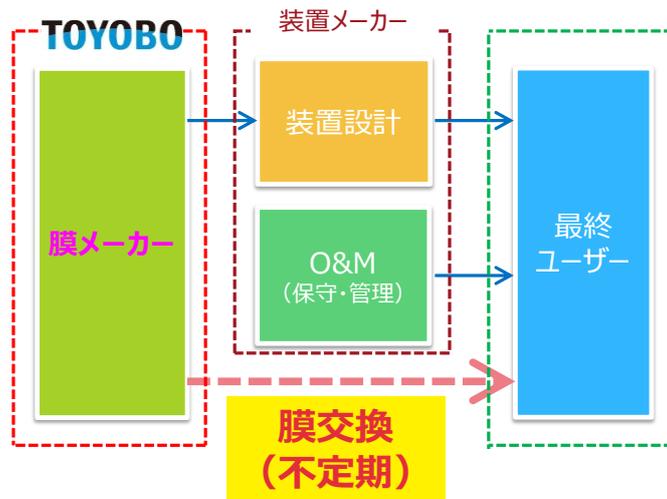


図 4-5. 食品および化学品・医薬品濃縮におけるビジネススキーム。

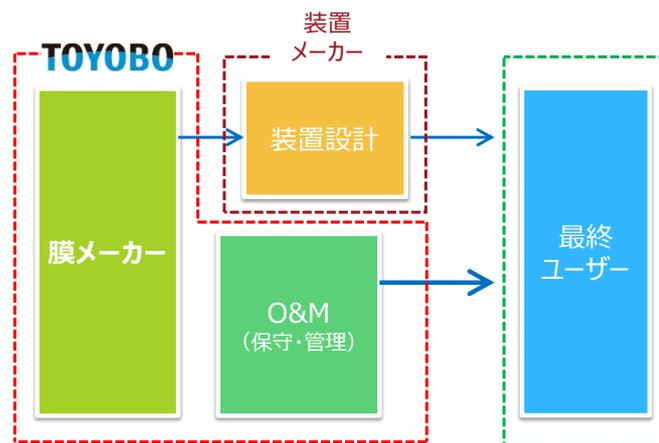


図 4-6. OARO 法を新規な市場に展開する上で提案するビジネスモデル。

は、装置メーカーが O&M のサービスを提供している点である。先述したように食品や化学品・医薬品濃縮においては、処理溶液量が小さく、SPC を設立して運営管理するような状況にない。そのため、設備を納入した装置メーカーやエンジニアリング会社が O&M のサービスも同時に提供していると考えられる。このような状況において、膜メーカーが収益を確保する方法として、O&M サービスを膜メーカー側が取り込むモデルを考案する

(図 4-6)。OARO 法は新規な膜濃縮方法であり、現状は、装置メーカー、エンジニアリングメーカーには O&M を実施するノウハウはないと推定される。OARO 法の商業化を開始する段階で O&M サービスを膜メーカー側から最終ユーザーに提供するようにビジネスモデルの転換を図ることで、膜メーカーにとっては定期的な収益を安定的に確保できるような状況を創り出すことができると考えられる。

4.3. 知財戦略

4.3.1. OARO 法の過去知財出願状況

OARO 法の過去の知財出願状況を図 4-7 に示す。OARO 法は RO 法を応用したプロセスであり、RO 法が考案された 1970 年代には既に基礎特許が出願されていた [92]。さらに図 4-8 に示すように、RO と OARO の組み合わせプロセスの提案や中空糸膜が OARO プロセスに最適であることもこの当時、すでに特許に記載されていた。しかしながら、1970 年代

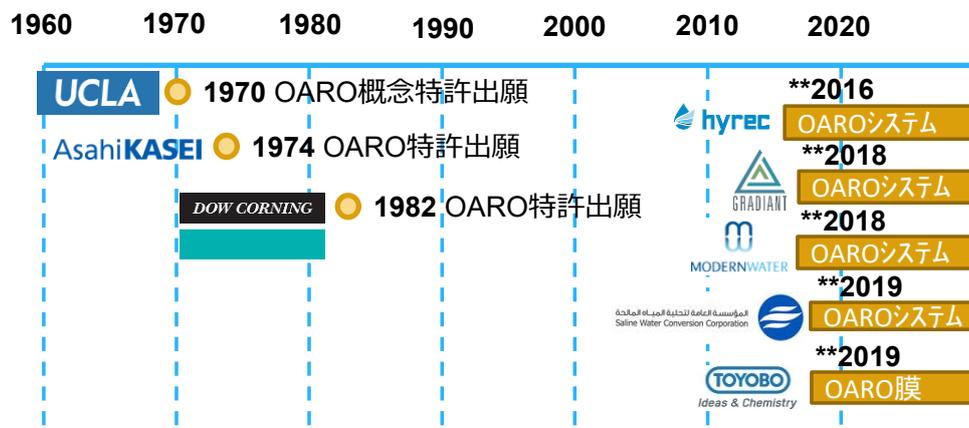


図 4-7. OARO 法に関する特許の出願状況。

当時は OARO 法を必要とするような濃縮アプリケーションが存在しなかったため、事業化されることなく、特許が失効してしまった。2016 年ごろから環境保護や SDGs に注目が集まるようになり、いくつかの会社が OARO 法の事業化を検討し始め、このころから OARO 法の特許出願が再度始まった。しかしながら、先述したように基礎出願は 1970 年代に出願され、公知化していたために 2016 年ごろから出願されている特許は各社が持つ特徴ある技術にフォーカスしたプロセスの特許であり、逆に言うと請求項のカバーする範囲が狭い特許が出願されている。

4.3.2. OARO 法の事業化に向けた特許出願戦略

先述のように OARO 法の特許は基礎出願特許が失効し、各社が特徴のある請求項のカバーする範囲が狭い特許出願を継続的に実施している。東洋紡は膜メーカーであり、膜および膜モジュールを販売していくためには、まずは膜や膜モジュールに関する特許の出願と権利確保が必須である。また、OARO 法のプロセス特許に関しては本質的には装置を製造するメーカーやエンジニアリング会社の技術範疇である。しかし、特定のエンジニアリ

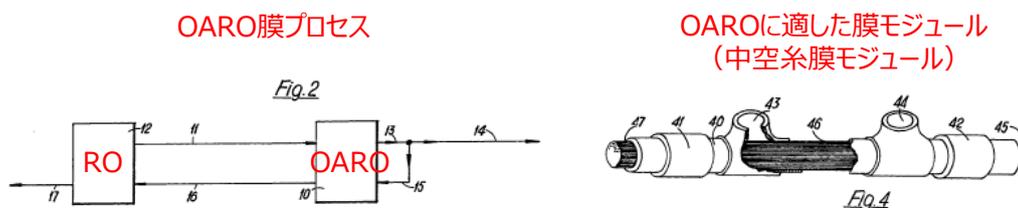


図 4-8. 1970 年出願の OARO 法特許の抜粋 [92]。

ング会社が請求項のカバーする範囲の広い特許を取得してしまった場合には、他のエンジニアリング会社の実施権を侵害してしまう可能性があるため、東洋紡としては OARO 膜の販売先が限定されてしまうことになる。また、4.2.2.で述べたように、東洋紡として O&M サービスを実施するのに備えて、東洋紡としてもプロセスの特許も出願しておく必要がある。そのため、東洋紡は膜メーカーではあるものの、OARO 法のプロセス特許も出願し、膜販売先の確保と O&M サービスへの参入の準備を進めている。OARO 膜そのものに関する特許は 2 件取得済みである（特許 6912019 号および特許 6989048 号）。また、OARO 法のプロセス特許については、10 件以上の特許を出願済みであり、今後も継続的に出願していくことを計画している。

4.4. まとめ

本章では、水処理膜メーカーの現状のビジネスモデルについて現状把握を実施し、OARO 膜を実用化する上で最適なビジネスモデルの検討を実施した。水処理膜プラントでは一般的に膜メーカーは初期建設時の膜納入以外には、性能低下時やトラブル時に必要に応じて交換用の膜を納入することが通常となっており、不安定な収益モデルとなっている。また、ユーザー側にとっても膜交換は定期的な事象ではないため、追加コストと考えられており、コストをできるだけ抑えたい意向があり、膜メーカーへの価格交渉圧力につながる。このような現状を打破するビジネスモデルとして、膜メーカーが O&M に関与するモ

デルを提案した。水処理膜はすでにコモディティとなっているため、O&M は比較的容易なビジネスとなっている一方、OARO 法は新たな膜処理手法であるため、実用化の段階で OARO 膜を最も良く知っている膜メーカーが O&M ビジネスを組み合わせることは理にかなっており、さらに膜メーカーの安定収益を実現可能と考えられる。

さらに知財戦略についても検討を実施した。OARO 法の基本概念は 1970 年代に特許出願されており、すでに権利は失効している。そのため、OARO 法と前処理や後処理を組み合わせた特許の出願が現在は主流となっている。膜メーカーとしては、OARO 膜そのものの特許を確保し、さらに OARO 法に関するプロセス特許の出願を進める戦略を実施することとした。OARO 法のプロセスに関する特許は本来プロセスを実施するエンジメーカーなどの範疇ではあるが、特定のエンジメーカーが範囲の広い特許を万が一取得してしまった際には販売先が限定されてしまうため、プロセス特許の出願も並行して積極的に進めることで販売先を確保する戦略が重要となる。本研究の 2 章および 3 章で確立した膜構造解析手法をもとに 2 件の OARO 膜の登録特許を取得し、OARO 法のプロセス特許はすでに 10 件以上出願しており、今後も継続的に出願予定である。

第5章

まとめ

本論文のまとめを以下に示す。

第2章では、RO膜やOARO膜、NF膜などの水とイオンの分離に寄与する膜構造研究における最大の課題の1つである膜内部のナノポーラス構造を観察について検討した。最近の研究の多くでは、ナノポーラス構造の解析手法として、陽電子消滅法（PALS; positron annihilation lifetime spectroscopy）が広く使用されている一方、本研究では *in situ* 条件下で膜内部のナノポーラス構造を調べるための手法として、ラマン分光法が活用可能であることを示した。スルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン（SPAES; Sulfonated poly(arylene ether sulfone)）およびセルローストリアセテート（CTA; Cellulose triacetate）を膜材料とした非対称中空糸膜を作製し、それらのナノポーラス構造をラマン分光法により解析した。併せて、膜の形状、機械特性および逆浸透（RO; Reverse osmosis）膜性能も測定を実施した。ラマン分光法によって測定された製膜条件の異なる膜のそれぞれの膜構造は、機械特性およびRO膜性能の違いを明確に説明可能な結果を示した。本研究は、ラマン分光法が *in situ* で脱塩用に使用される膜内部のナノポーラス構造を検出するための有望な方法であり、さらに、ナノポーラス構造を最適化し、より高性能な膜を開発するために必要な膜構造情報を得るための優れたツールとなることを示した。

第3章では、高塩濃度塩水の濃縮用途における新しい膜濃縮法である浸透圧補助型逆浸透（OARO; Osmotically assisted reverse osmosis）法に適した中空糸膜開発を検討した。長期に及ぶ商業運転を考慮すると OARO 膜の長期的な性能安定性は非常に重要なファクターである。本研究では、セルローストリアセテート（CTA; Cellulose triacetate）を用いた中空糸型の OARO 膜を開発し、膜構造と 7.0MPa の高圧下での長時間運転における膜の不可逆変化であるコンパクション性に対する耐性との関係を明らかにした。逆浸透（RO; Reverse osmosis）条件下での膜の機械特性と膜性能は、OARO 条件下での膜の長期性能と形状安定性と相関性が高い結果を得た。さらに、ラマン分光法により、長期運転前後の膜の非対称性の違いを明らかにした。最後に、商業用の膜モジュールを用いて OARO 条件下で 700 時間以上の長期運転を行い、実験室スケールの膜モジュールで得られた結果から想定される通りの長期運転の結果を得た。より高いコンパクション耐性を志向して開発された膜は、700 時間以上の運転後でも初期性能の 95% の透水性能を維持した。本研究によって、OARO 法の実用化において非常に重要となる高圧条件下での耐コンパクション性と膜構造の関係が明らかになった。一方、運転圧力を変化させた際の膜のコンパクションは本研究では調査されていない。OARO 膜を商業化するためには、各運転圧力でのコンパクション挙動を明らかにすることで、消費電力、必要な膜本数および長期運転時のコンパクション挙動の 3 つの点および経済性の観点から、最適な運転圧力と使用する OARO 膜の構造を提案していくことが今後必要になる。

第4章では、水処理膜メーカーの現状のビジネスモデルについて現状把握を実施し、OARO膜を実用化する上で膜メーカーがO&Mに関するモデルを提案した。OARO法は新たな膜処理手法であるため、実用化の段階でOARO膜に関するノウハウを最も多く有している膜メーカーがO&Mビジネスを組み合わせることで膜メーカーの安定収益も実現可能と考えられる。さらに知財戦略についても検討を実施した。膜メーカーとして最重要なOARO膜そのものの特許は本研究の2章および3章で確立した膜構造解析手法をもとに2件の登録特許を取得した。一方、OARO法のプロセスに関する特許は本来プロセスを実施するエンジメーカーなどの範疇ではあるが、特定のエンジメーカーが範囲の広い特許を万が一取得してしまった際には販売先が限定されてしまうため、プロセス特許の継続出願を検討し、すでに10件以上出願している。今後も継続的に出願予定である。

参考文献

- [1] L. Cornejo-Ponce, C. Moraga-Contreras, P. Vilca-Salinas, Analysis of Chilean legal regime for brine obtained from desalination processes, *Desalin. Water Treat.* 203 (2020) 91–103.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26202>.
- [2] D.A. Roberts, E.L. Johnston, N.A. Knott, Impacts of desalination plant discharges on the marine environment: A critical review of published studies, *Water Res.* 44 (2010) 5117–5128.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.036>.
- [3] C. Kenigsberg, S. Abramovich, O. Hyams-Kaphzan, The effect of long-term brine discharge from desalination plants on benthic foraminifera, *PLoS One.* 15 (2020) 1–20.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0227589>.
- [4] N. Voutchkov, Overview of seawater concentrate disposal alternatives, *Desalination.* 273 (2011) 205–219. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.018>.
- [5] A.M.O. Mohamed, M. Maraqa, J. Al Handhaly, Impact of land disposal of reject brine from desalination plants on soil and groundwater, *Desalination.* 182 (2005) 411–433.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.035>.
- [6] T.M. Missimer, R.G. Maliva, Environmental issues in seawater reverse osmosis desalination: Intakes and outfalls, *Desalination.* 434 (2018) 198–215. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.07.012>.
- [7] T. Hoepner, S. Lattemann, Chemical impacts from seawater desalination plants - A case study of the northern Red Sea, *Desalination.* 152 (2003) 133–140. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01056-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01056-1).
- [8] K.L. Petersen, A. Paytan, E. Rahav, O. Levy, J. Silverman, O. Barzel, D. Potts, E. Bar-Zeev, Impact of brine and antiscalants on reef-building corals in the Gulf of Aqaba – Potential effects from desalination plants, *Water Res.* 144 (2018) 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.009>.
- [9] N. Ahmad, R.E. Baddour, A review of sources, effects, disposal methods, and regulations of brine into marine environments, *Ocean Coast. Manag.* 87 (2014) 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2013.10.020>.
- [10] A. Valipour, N. Hamnabard, K.S. Woo, Y.H. Ahn, Performance of high-rate constructed phytoremediation process with attached growth for domestic wastewater treatment: Effect of high TDS and Cu, *J. Environ. Manage.* 145 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.06.009>.
- [11] A. Panagopoulos, K.J. Haralambous, M. Loizidou, Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review, *Sci. Total Environ.* 693 (2019) 133545.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.351>.

- [12] M. Ahmed, W.H. Shayya, D. Hoey, A. Mahendran, R. Morris, J. Al-Handaly, Use of evaporation ponds for brine disposal in desalination plants, *Desalination*. 130 (2000) 155–168.
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00083-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00083-7).
- [13] A. Izady, M. Reza, P. Hashempour, A. Al-maktoumi, M. Chen, S. Prigent, Journal of Water Process Engineering Risk-based Stochastic Optimization of Evaporation Ponds as a Cost-Effective and Environmentally-Friendly Solution for the Disposal of Oil-Produced Water, *J. Water Process Eng.* 38 (2020) 101607. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101607>.
- [14] A.N. Roychoudhury, J. Petersen, Geochemical evaluation of soils and groundwater affected by infiltrating effluent from evaporation ponds of a heavy mineral processing facility, West Coast, South Africa, *J. Geochemical Explor.* 144 (2014) 478–491.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.02.016>.
- [15] H. Bhandary, C. Sabarathinam, A. Al-Khalid, Occurrence of hypersaline groundwater along the coastal aquifers of Kuwait, *Desalination*. 436 (2018) 15–27.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.004>.
- [16] T. Tong, M. Elimelech, The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 6846–6855.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01000>.
- [17] H.W. Chung, K.G. Nayar, J. Swaminathan, K.M. Chehayeb, J.H. Lienhard V, Thermodynamic analysis of brine management methods: Zero-discharge desalination and salinity-gradient power production, *Desalination*. 404 (2017) 291–303. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.022>.
- [18] B. Ericsson, B. Hallmans, Treatment of saline wastewater for zero discharge at the Debiensko coal mines in Poland, *Desalination*. 105 (1996) 115–123. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(96\)00065-3](https://doi.org/10.1016/0011-9164(96)00065-3).
- [19] S. Pinnu, S. Bigham, Multiple-effect desiccant-based zero liquid discharge desalination systems, *Desalination*. 502 (2021) 114942. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114942>.
- [20] A. Ghalavand, M.S. Hatamipour, Y. Ghalavand, Clean treatment of rejected brine by zero liquid discharge thermal desalination in Persian Gulf countries, *Clean Technol. Environ. Policy*. 23 (2021) 2683–2696. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02187-9>.
- [21] R. Schwantes, K. Chavan, D. Winter, C. Felsmann, J. Pfafferott, Techno-economic comparison of membrane distillation and MVC in a zero liquid discharge application, *Desalination*. 428 (2018) 50–68. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.026>.
- [22] V. Belessiotis, S. Kalogirou, E. Delyannis, Indirect Solar Desalination (MSF, MED, MVC, TVC), *Therm. Sol. Desalin.* (2016) 283–326. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809656-7.00006-4>.
- [23] R. Xiong, C. Wei, Current status and technology trends of zero liquid discharge at coal chemical industry in China, *J. Water Process Eng.* 19 (2017) 346–351.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.09.005>.

- [24] K. Loganathan, P. Chelme-Ayala, M. Gamal El-Din, Pilot-scale study on the treatment of basal aquifer water using ultrafiltration, reverse osmosis and evaporation/crystallization to achieve zero-liquid discharge, *J. Environ. Manage.* 165 (2016) 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.09.019>.
- [25] M. Mickley, *Emerging Technologies for High Recovery Processing*, (2020).
- [26] E. Korngold, L. Aronov, N. Daltrophe, Electrodialysis of brine solutions discharged from an RO plant, *Desalination*. 242 (2009) 215–227. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.008>.
- [27] R.L. McGinnis, N.T. Hancock, M.S. Nowosielski-Slepowron, G.D. McGurgan, Pilot demonstration of the NH₃/CO₂ forward osmosis desalination process on high salinity brines, *Desalination*. 312 (2013) 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.032>.
- [28] D.M. Davenport, A. Deshmukh, J.R. Werber, M. Elimelech, High-Pressure Reverse Osmosis for Energy-Efficient Hypersaline Brine Desalination: Current Status, Design Considerations, and Research Needs, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5 (2018) 467–475. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00274>.
- [29] T. Nakao, Y. Miura, K. Furuichi, M. Yasukawa, Cellulose Triacetate (CTA) Hollow-Fiber (HF) Membranes for Sustainable Seawater Desalination: A Review, *Membranes (Basel)*. 11 (2021) 183. <https://doi.org/10.3390/membranes11030183>.
- [30] J.A. Idarraga-Mora, A.S. Childress, P.S. Friedel, D.A. Ladner, A.M. Rao, S.M. Husson, Role of nanocomposite support stiffness on TFC membrane water permeance, *Membranes (Basel)*. 8 (2018) 3–5. <https://doi.org/10.3390/membranes8040111>.
- [31] B.Z. Chen, X. Ju, N. Liu, C.H. Chu, J.P. Lu, C. Wang, S.P. Sun, Pilot-scale fabrication of nanofiltration membranes and spiral-wound modules, *Chem. Eng. Res. Des.* 160 (2020) 395–404. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.011>.
- [32] T. V. Bartholomew, L. Mey, J.T. Arena, N.S. Siefert, M.S. Mauter, Osmotically assisted reverse osmosis for high salinity brine treatment, *Desalination*. 421 (2017) 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.04.012>.
- [33] T. V. Bartholomew, N.S. Siefert, M.S. Mauter, Cost Optimization of Osmotically Assisted Reverse Osmosis, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 11813–11821. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02771>.
- [34] A.T. Bouma, J.H.L. V, Split-feed counter flow reverse osmosis for brine concentration, *Desalination*. 445 (2018) 280–291. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.07.011>.
- [35] X. Chen, N.Y. Yip, Unlocking High-Salinity Desalination with Cascading Osmotically Mediated Reverse Osmosis: Energy and Operating Pressure Analysis, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 2242–2250. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05774>.
- [36] C.D. Peters, N.P. Hankins, Osmotically assisted reverse osmosis (OARO): Five approaches to dewatering saline brines using pressure-driven membrane processes, *Desalination*. 458 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.01.025>.

- [37] K. Loganathan, P. Chelme-Ayala, M. Gamal El-Din, Treatment of basal water using a hybrid electro dialysis reversal-reverse osmosis system combined with a low-temperature crystallizer for near-zero liquid discharge, *Desalination*. 363 (2015) 92–98.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.01.020>.
- [38] D.M. Davenport, C.L. Ritt, R. Verbeke, M. Dickmann, W. Egger, I.F.J. Vankelecom, M. Elimelech, Thin film composite membrane compaction in high-pressure reverse osmosis, *J. Membr. Sci.* 610 (2020) 118268. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118268>.
- [39] J. Albo, H. Hagiwara, H. Yanagishita, K. Ito, T. Tsuru, Structural characterization of thin-film polyamide reverse osmosis membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 1442–1451.
<https://doi.org/10.1021/ie403411w>.
- [40] T. Shintani, A. Shimazu, S. Yahagi, H. Matsuyama, Characterization of Methyl-Substituted Polyamides Used for Reverse Osmosis Membranes by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy and MD Simulation, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 1757–1762. <https://doi.org/10.1002/app.29885>.
- [41] H. Hagihara, K. Ito, N. Oshima, A. Yabuuchi, H. Suda, H. Yanagishita, Depth profiling of the free-volume holes in cellulose triacetate hollow-fiber membranes for reverse osmosis by means of variable-energy positron annihilation lifetime spectroscopy, *Desalination*. 344 (2014) 86–89.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.015>.
- [42] H. Hagihara, B. O'Rourke, K. Ito, Subnanoscaled Holes Elucidated by Positron Annihilation Techniques, *MEMBRANE*. 41 (2016) 2–8. <https://doi.org/10.5360/membrane.41.2>.
- [43] N. Togo, K. Nakagawa, T. Shintani, T. Yoshioka, T. Takahashi, E. Kamio, H. Matsuyama, Osmotically Assisted Reverse Osmosis Utilizing Hollow Fiber Membrane Module for Concentration Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 6721–6729. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00630>.
- [44] K. Nakagawa, N. Togo, R. Takagi, T. Shintani, T. Yoshioka, E. Kamio, H. Matsuyama, Multistage osmotically assisted reverse osmosis process for concentrating solutions using hollow fiber membrane modules, *Chem. Eng. Res. Des.* 162 (2020) 117–124.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.07.029>.
- [45] M. Askari, C.Z. Liang, L.T. (Simon) Choong, T.-S. Chung, Optimization of TFC-PES hollow fiber membranes for reverse osmosis (RO) and osmotically assisted reverse osmosis (OARO) applications, *J. Membr. Sci.* 625 (2021) 119156. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119156>.
- [46] C.Z. Liang, M. Askari, L.T. Choong, T.-S. Chung, Ultra-strong polymeric hollow fiber membranes for saline dewatering and desalination, *Nat. Commun.* 12 (2021) 2338.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22684-1>.
- [47] B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, Distillation vs. membrane filtration: Overview of process evolutions in seawater desalination, *Desalination*. 143 (2002) 207–218.
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00259-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00259-X).

- [48] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Res.* 43 (2009) 2317–2348. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010>.
- [49] K.P. Lee, T.C. Arnot, D. Mattia, A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potential, *J. Membr. Sci.* 370 (2011) 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036>.
- [50] A. Kumano, N. Fujiwara, Cellulose Triacetate Membranes for Reverse Osmosis, in: *Adv. Membr. Technol. Appl.*, John Wiley & Sons, Inc., 2008: pp. 21–46. <https://doi.org/10.1002/9780470276280.ch2>.
- [51] S.S. Shenvi, A.M. Isloor, A.F. Ismail, A review on RO membrane technology: Developments and challenges, *Desalination*. 368 (2015) 10–26. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.042>.
- [52] F.A. Pacheco, I. Pinnau, M. Reinhard, J.O. Leckie, Characterization of isolated polyamide thin films of RO and NF membranes using novel TEM techniques, *J. Membr. Sci.* 358 (2010) 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.032>.
- [53] H. Yan, X. Miao, J. Xu, G. Pan, Y. Zhang, Y. Shi, M. Guo, Y. Liu, The porous structure of the fully-aromatic polyamide film in reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.* 475 (2015) 504–510. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.052>.
- [54] F. Pacheco, R. Sougrat, M. Reinhard, J.O. Leckie, I. Pinnau, 3D visualization of the internal nanostructure of polyamide thin films in RO membranes, *J. Membr. Sci.* 501 (2016) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.061>.
- [55] W.R. Bowen, T.A. Doneva, Atomic force microscopy studies of nanofiltration membranes : surface morphology , pore size distribution and adhesion, *Desalination*. 129 (2000) 163–172.
- [56] S. Kwak, M. Yeom, I.J. Roh, D.Y. Kim, J. Kim, Correlations of chemical structure, atomic force microscopy (AFM) morphology, and reverse osmosis (RO) characteristics in aromatic polyester high-flux RO membranes, *J. Membr. Sci.* 132 (1997) 183–191.
- [57] T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshioka, M. Asaeda, Permporometry characterization of microporous ceramic membranes, *J. Membr. Sci.* 186 (2001) 257–265. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00692-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00692-X).
- [58] Y. Kiso, K. Muroshige, T. Oguchi, M. Hirose, T. Ohara, T. Shintani, Pore radius estimation based on organic solute molecular shape and effects of pressure on pore radius for a reverse osmosis membrane, *J. Membr. Sci.* 369 (2011) 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.005>.
- [59] C. V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation [11], *Nature*. 121 (1928) 501–502. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- [60] L.G. Thygesen, M. Marie, E. Micklander, S.B. Engelsen, Vibrationalmicrospectroscopyof food. Raman vs.FT-IR, *Trends Food Sci. Technol.* 14 (2003) 50–57.

- [61] J.R. Scherer, G.F. Bailey, S. Kint, R. Young, D.P. Malladi, B. Bolton, Water in polymer membranes. 4. Raman scattering from cellulose acetate films, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 312–319. <https://doi.org/10.1021/j100248a027>.
- [62] P. Scharfer, W. Schabel, M. Kind, Mass transport measurements in membranes by means of in situ Raman spectroscopy-First results of methanol and water profiles in fuel cell membranes, *J. Membr. Sci.* 303 (2007) 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.051>.
- [63] E. Curcio, G. Di Profio, E. Fontananova, E. Drioli, Membrane technologies for seawater desalination and brackish water treatment, in: *Adv. Membr. Technol. Water Treat.*, Elsevier, 2015: pp. 411–441. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-121-4.00013-7>.
- [64] C.H. Lee, D. Vanhouten, O. Lane, J.E. McGrath, J. Hou, L.A. Madsen, J. Spano, S. Wi, J. Cook, W. Xie, H.J. Oh, G.M. Geise, B.D. Freeman, Disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymer blends tuned for rapid water permeation via cation complexation with poly(ethylene glycol) oligomers, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1039–1049. <https://doi.org/10.1021/cm1032173>.
- [65] M. Paul, H.B. Park, B.D. Freeman, A. Roy, J.E. McGrath, J.S. Riffle, Synthesis and crosslinking of partially disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers as candidates for chlorine resistant reverse osmosis membranes, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 2243–2252. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.039>.
- [66] H.B. Park, B.D. Freeman, Z.B. Zhang, M. Sankir, J.E. McGrath, Highly chlorine-tolerant polymers for desalination, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 6019–6024. <https://doi.org/10.1002/anie.200800454>.
- [67] C.H. Lee, B.D. McCloskey, J. Cook, O. Lane, W. Xie, B.D. Freeman, Y.M. Lee, J.E. McGrath, Disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymer thin film composite membrane fabricated using a benign solvent for reverse osmosis applications, *J. Membr. Sci.* 389 (2012) 363–371. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.11.001>.
- [68] Y. Sakaguchi, K. Kitamura, M. Yamashita, S. Takase, K. Takasugi, Y. Akitomo, Synthesis and Properties of Sulfonated Poly(arylene ether)s with Flexible Oligomeric Phenylene Ether Segments, *Macromolecules*. 45 (2012) 5403–5409. <https://doi.org/10.1021/ma300665x>.
- [69] M. Higashi, T. Nakao, J. Morita, T. Kitagawa, Nanofiltration Hollow Fiber Membranes Made from Sulfonated Polysulfone having a Cyanophenylene Group, *J. Membr. Sep. Technol.* 5 (2016) 57–61. <https://doi.org/10.6000/1929-6037.2016.05.02.2>.
- [70] Y. Zhang, K. Nakagawa, M. Shibuya, K. Sasaki, T. Takahashi, T. Shintani, T. Yoshioka, E. Kamio, A. Kondo, H. Matsuyama, Improved permselectivity of forward osmosis membranes for efficient concentration of pretreated rice straw and bioethanol production, *J. Membr. Sci.* 566 (2018) 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.046>.

- [71] Y. Okamoto, J.H. Lienhard, How RO membrane permeability and other performance factors affect process cost and energy use: A review, *Desalination*. 470 (2019) 114064. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.07.004>.
- [72] Y. Liu, G.H. Koops, H. Strathmann, Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution, *J. Membr. Sci.* 223 (2003) 187–199. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00322-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00322-3).
- [73] M.G. Katz, G. Baruch, New insights into the structure of microporous membranes obtained using a new pore size evaluation method, *Desalination*. 58 (1986) 199–211. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(86\)87004-7](https://doi.org/10.1016/0011-9164(86)87004-7).
- [74] M. Rahbari-Sisakht, A.F. Ismail, T. Matsuura, Effect of bore fluid composition on structure and performance of asymmetric polysulfone hollow fiber membrane contactor for CO₂ absorption, *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.12.012>.
- [75] M. Ghanbari, D. Emadzadeh, W.J. Lau, H. Riazi, D. Almasi, A.F. Ismail, Minimizing structural parameter of thin film composite forward osmosis membranes using polysulfone/halloysite nanotubes as membrane substrates, *Desalination*. 377 (2016) 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.09.019>.
- [76] D. Emadzadeh, W.J. Lau, T. Matsuura, A.F. Ismail, M. Rahbari-sisakht, Synthesis and characterization of thin film nanocomposite forward osmosis membrane with hydrophilic nanocomposite support to reduce internal concentration polarization, *J. Membr. Sci.* 449 (2014) 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.014>.
- [77] X. Song, Z. Liu, D.D. Sun, Nano Gives the Answer : Breaking the Bottleneck of Internal Concentration Polarization with a Nanofiber Composite Forward Osmosis Membrane for a High Water Production Rate, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3256–3260. <https://doi.org/10.1002/adma.201100510>.
- [78] H. Ohya, An expression method of compaction effects on reverse osmosis membranes at high pressure operation, *Desalination*. 26 (1978) 163–174. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)82198-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)82198-0).
- [79] M.C. Dale, M.R. Okos, Reverse Osmosis Membrane Performance as Affected by Temperature and Pressure, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 452–456. <https://doi.org/10.1021/i300011a013>.
- [80] K. Chen, C. Xiao, H. Liu, H. Ling, Z. Chu, Z. Hu, Design of robust twisted fiber bundle-reinforced cellulose triacetate hollow fiber reverse osmosis membrane with thin separation layer for seawater desalination, *J. Membr. Sci.* 578 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.038>.
- [81] D.Y.F. Ng, Y. Chen, Z. Dong, R. Wang, Membrane compaction in forward osmosis process, *Desalination*. 468 (2019) 114067. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.07.007>.
- [82] T. Nakao, Development of Brine Concentration Membrane for Treating High Salinity Solutions, *Membrane*. 45 (2020) 330–333. <https://doi.org/10.5360/membrane.45.330>.

- [83] H.T. Madsen, T. Bruun Hansen, T. Nakao, S. Goda, E.G. Sogaard, Combined geothermal heat and pressure retarded osmosis as a new green power system, *Energy Convers. Manag.* 226 (2020) 113504. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113504>.
- [84] T. Nakao, M. Akashi, M. Ishibashi, M. Yao, K. Nakagawa, T. Shintani, H. Matsuyama, T. Yoshioka, In situ nanoporous structural characterization of asymmetric hollow fiber membranes for desalination using Raman spectroscopy, *J. Membr. Sci.* 631 (2021) 119337. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119337>.
- [85] M. Shibuya, M. Yasukawa, S. Goda, H. Sakurai, T. Takahashi, M. Higa, H. Matsuyama, Experimental and theoretical study of a forward osmosis hollow fiber membrane module with a cross-wound configuration, *J. Membr. Sci.* 504 (2016) 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.040>.
- [86] I. Soroko, M.P. Lopes, A. Livingston, The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Part A. Effect of polymer/solvent/non-solvent system choice, *J. Membr. Sci.* 381 (2011) 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.027>.
- [87] E. Saljoughi, M. Amirilargani, T. Mohammadi, Effect of PEG additive and coagulation bath temperature on the morphology, permeability and thermal/chemical stability of asymmetric CA membranes, *Desalination.* 262 (2010) 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.046>.
- [88] J. Xu, Y. Tang, Y. Wang, B. Shan, L. Yu, C. Gao, Effect of coagulation bath conditions on the morphology and performance of PSf membrane blended with a capsaicin-mimic copolymer, *J. Membr. Sci.* 455 (2014) 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.076>.
- [89] S. Kimura, S. Sourirajan, Performance of porous cellulose acetate membranes during extended continuous operation under pressure in the reverse osmosis process using aqueous solutions, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 7 (1968) 197–206. <https://doi.org/10.1021/i260026a008>.
- [90] L. Baayens, S.L. Rosen, Hydrodynamic resistance and flux decline in asymmetric cellulose acetate reverse osmosis membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 663–670. <https://doi.org/10.1002/app.1972.070160311>.
- [91] M.A. Sanz, Energy as Motor of Seawater Reverse Osmosis Desalination Development, in: *Wex 2012 Water Energy Exch.*, 2012.
- [92] L. Sidney, R.B. Moshe, Improvements in or relating to process and apparatus for reverse osmosis, GB1320429, 1970.

発表論文一覧

- 1) Takahito Nakao, Mayumi Akashi, Miharuru Ishibashi, Miyuki Yao, Keizo Nakagawa, Takuji

Shintani, Hideto Matsuyama, Tomohisa Yoshioka

In situ nanoporous structural characterization of asymmetric hollow fiber membranes for desalination using Raman spectroscopy.

Journal of Membrane Science, 631, 2021, 119337

- 2) Takahito Nakao, Shohei Goda, Yuki Miura, Masahiro Yasukawa, Miharuru Ishibashi, Keizo

Nakagawa, Takuji Shintani, Hideto Matsuyama, Tomohisa Yoshioka

Development of cellulose triacetate asymmetric hollow fiber membranes with highly enhanced compaction resistance for osmotically assisted reverse osmosis operation applicable to brine concentration.

Journal of Membrane Science, 653, 2022, 120508

学会発表一覧

- 1) 中尾 崇人、明石 真由美、石橋美晴、中川敬三、新谷卓司、松山秀人、吉岡朋久

ラマン分光法を利用した中空糸 RO/NF 膜ナノポーラス構造の in situ 解析

膜シンポジウム 2021、神戸、2021 年 11 月 16 日

- 2) Takahito Nakao, Shohei God, Yuki Miura, Masahiro Yasukawa, Miharuru Ishibashi, Keizo

Nakagawa, Takuji Shintani, Hideto Matsuyama, and Tomohisa Yoshioka

Development of CTA asymmetric hollow fiber membranes for osmotically assisted reverse osmosis and long-term operational study using commercial-sized membrane modules.

AMS13, Singapore, 4th July 2022

- 3) Takahito Nakao, Shohei Goda, Yuki Miura, Masahiro Yasukawa, Keizo Nakagawa, and Tomohisa

Yoshioka

Development of hollow fiber asymmetric membrane for osmotically assisted reverse osmosis (OARO) applicable to brine concentration and its long-term experimental study.

IDA 2022 World Congress, Sydney, Australia, 11th October 2022

謝辞

本論文の執筆にあたり多くの方々にご協力いただきました。

本研究の遂行にあたり、指導教官として終始多大なご指導を賜った、神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科准教授 中川敬三先生に深く感謝いたします。また、イノベーション・ストラテジー研究成果書の執筆にあたり、終始丁寧にご指導を賜りました、同研究科教授 尾崎弘之先生に深く感謝いたします。

同研究科教授 吉岡朋久先生、同研究科特命教授 北河享先生、並びに京都大学高等研究院・物質－細胞統合拠点特任教授 新谷卓司先生には本研究の遂行、投稿論文の執筆にあたり、いつも丁寧な指導と適切な助言をいただきました。また、神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科教授 吉田健一先生には、本博士論文の作成にあたり、副査として適切なお助言を賜りました。ここに深謝の意を表します。

また、本研究の遂行にあたり、東洋紡株式会社アクア膜事業部、総合研究所分析センター、機能膜開発センター、並びに岩国機能膜工場メンバーには実験データの取得や論文作成のご協力などをいただきました。ありがとうございます。

最後に、本論文を執筆するにあたり協力してくださった全ての方に厚く御礼申し上げます。

神戸大学博士論文「浸透圧補助型逆浸透法の実用化を志向した高コンパクション耐性を有する中空糸膜の開発および事業化戦略の提案」全89頁

提出日 2023年1月25日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ **Kernel** にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当 ページ上に掲載されます。

© 中尾 崇人

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。