



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

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。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 _____ 中尾 崇人 _____

専 攻 _____ 科学技術イノベーション専攻 _____

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

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

指導教員 _____ 中川 敬三 准教授 _____

(注) 2,000 字～4,000 字でまとめること。

本研究では、浸透圧補助型逆浸透法の実用化を志向し、新規膜構造解析手法に基づいて、長期間運転時の膜のコンパクションを大幅に抑制した新規中空糸膜の開発を実施した。また、開発した中空糸膜を事業化する際の新規戦略の提案を実施した。

第1章 序論

近年、持続可能な水循環型社会の確立は大きな社会的課題となっており、各国での排水基準強化が進んでいる。ブラインと呼ばれる高濃度塩水は海水の淡水化プロセスや排水の再利用プロセスから排出される副産物であり、供給水と比較して高濃度の溶質を含み、さらに水処理プロセスに必要な化学薬品が含まれていることなどから環境負荷が高い溶液である。そのため、ブラインをさらに濃縮し、水と固形分に完全に分離することで環境中へブラインを排出しない無排水化 (ZLD; Zero Liquid Discharge) プロセスやブラインからの有価物回収などのプロセスが検討されている。

浸透圧補助型逆浸透 (OARO; Osmotically Assisted Reverse Osmosis) 法は従来ブラインの高濃縮に必須であった熱法による濃縮プロセスを膜法で置き換えることが可能であり、大幅なエネルギー削減が期待できる技術である。OARO 法は従来法である RO 法を応用した技術であり、RO 法の理論的濃縮限界である 70,000 mg/L を大幅に超える濃縮が実現可能であり、画期的な膜濃縮技術である。

これまで OARO 法に関わる研究開発は膜性能パラメーターを使用した理論的解析のみであった。近年、市販の半透膜を使用した研究例や、OARO 法に適した膜開発の報告がいくつかあるが、今後の OARO 法の商業化を見据えると、膜開発とプロセス開発の両面において、さらなる研究開発が必要である。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、さらに開発した膜構造解析手法を用いて、OARO 法に最適な膜構造について提案した。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検討を実施した。

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

脱塩用途で使用する膜内部のナノポーラス構造を観察することは、膜研究における最大の課題の1つである。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、種々の手法のうちでも、陽電子消滅法 (PALS; positron annihilation lifetime spectroscopy) が広く使用されている。本報告では、*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膜構造は、機械特性および RO 膜性能と非常によく相関していた。本研究は、ラマン分光法

が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の優れたツールとなることを示した。

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

OARO 法は、高濃度塩水の濃縮用途における新しい膜を用いた濃縮法である。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、膜材料として CTA 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耐コンパクション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。本研究により、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が明らかになった。

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

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ため、適切なビジネスモデルを検討し、商業化する必要がある。従来は OARO 膜を主に海水や排水の濃縮などの水処理プロセス向けに適用することを検討していた。水処理プロセスの最も大きな市場である RO 法を用いた海水淡水化プロセスでは、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る。しかしながら、2005 年以降は大幅な消費電力の低下は期待できない状況になっていたため、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、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5章 まとめ

- 1) 膜内部のナノポーラス構造をin situで解析可能な手法として、ラマン分光法を適用可能であることを示し、SPAES膜およびCTA膜を用いて構造解析を実施した。
- 2) OARO法の長期運転時の課題であるコンパクションに対する高い耐性を持つOARO膜を開発し、さらに膜構造解析によって、耐コンパクション性と膜構造の関係を明らかにした。
- 3) OARO膜の商業化に際して、単純なコスト競争、不定期的な収益となっている従来の水処理事業とは異なる新たなビジネスモデルへの転換を提案した。

氏名	中尾 崇人		
論文 題目	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		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	准教授	中川 敬三
	副 査	教 授	吉岡 朋久
	副 査	教 授	吉田 健一
	副 査	特命教授	北河 享
	副 査	教 授	尾崎 弘之
要 旨			
本論文は、浸透圧補助型逆浸透法の実用化を志向し、ラマン分光法を活用した新規膜構造解析手法に基づいて、長期間運転時の膜のコンパクションを大幅に抑制した新規中空糸膜の開発、また、開発した中空糸膜を事業化する際の新規戦略の提案についてまとめたものである。 第1章 序論 近年、持続可能な水循環型社会の確立は大きな社会的課題となっており、各国での排水基準強化が進んでいる。ブラインと呼ばれる高濃度塩水は海水の淡水化プロセスや排水の再利用プロセスから排出される副産物であり、供給水と比較して高濃度の溶質を含み、さらに水処理プロセスに必要な化学薬品が含まれていることなどから環境負荷が高い溶液である。そのため、ブラインをさらに濃縮し、水と固形分に完全に分離することで環境中へブラインを排出しない無排水化（ZLD; Zero Liquid Discharge）プロセスやブラインからの有価物回収などのプロセスが検討されている。 浸透圧補助型逆浸透（OARO; Osmotically Assisted Reverse Osmosis）法は従来ブラインの高濃縮に必須であった熱法による濃縮プロセスを膜法で置き換えることが可能であり、大幅なエネルギー削減が期待できる技術である。OARO 法は従来法である RO 法を応用した技術であり、RO 法の理論的濃縮限界である 70,000 mg/L を大幅に超える濃縮が実現可能であり、画期的な膜濃縮技術である。 これまで OARO 法に関わる研究開発は膜性能パラメーターを使用した理論的解析のみであった。近年、市販の半透膜を使用した研究例や、OARO 法に適した膜開発の報告がいくつかあるが、今後の OARO 法の商業化を見据えると、膜開発とプロセス開発の両面において、さらなる研究開発が必要である。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、さらに開発した膜構造解析手法を用いて、OARO 法に最適な膜構造について提案した。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検討を実施した。 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 脱塩用途で使用する膜内部のナノポーラス構造を観察することは、膜研究における最大の課題の1つである。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、種々の手法のうちでも、陽電子消滅法（PALS; positron annihilation lifetime spectroscopy）が広く使用されている。本報告では、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膜構造は、機械特性および RO 膜性能と非常によく相関していた。本研究は、ラマン分光法が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の優れたツールとなることを示した。			

氏名	中尾 崇人
----	-------

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

OARO 法は、高濃度塩水の濃縮用途における新しい膜を用いた濃縮法である。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、膜材料として CTA を用いた中空糸型の OARO 膜を開発し、膜構造と 7.0MPa の高压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。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。本研究により、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が明らかになった。

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

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ため、適切なビジネスモデルを検討し、商業化する必要がある。従来は OARO 膜を主に海水や排水の濃縮などの水処理プロセス向けに適用することを検討していた。水処理プロセスの最も大きな市場である RO 法を用いた海水淡水化プロセスでは、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/m³ から 5 kWh/m³ 程度まで下がってきている。しかしながら、2005 年以降は大幅な消費電力の低下は期待できない状況になっていたため、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、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5章 まとめ

- 1) 膜内部のナノポラス構造を in situ で解析可能な手法として、ラマン分光法を適用可能であることを示し、SPAES 膜および CTA 膜を用いて構造解析を実施した。
- 2) OARO 法の長期運転時の課題であるコンパクションに対する高い耐性を持つ OARO 膜を開発し、さらに膜構造解析によって、耐コンパクション性と膜構造の関係を明らかにした。
- 3) OARO 膜の商業化に際して、単純なコスト競争、不定期な収益となってしまう従来の水処理事業とは異なる新たなビジネスモデルへの転換を提案した。

本論文は、RO 法よりも高い濃縮濃度を達成できる OARO 法に注目し、OARO 膜で必要とされる分離性能を有する膜の孔構造の解析手法を新たに開発している。また、その開発した膜構造解析手法を用いて、実用化に必要な長時間運転に適した構造を有する OARO 膜の開発に成功している。さらに、事業化戦略について、OARO 膜の商業化に適切な戦略構築が行われていると判断できる。提出された論文は科学技術イノベーション研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の中尾 崇人は、博士 (科学技術イノベーション) の学位を得る資格があると認める。