



Development of polyamide thin-film composite polyvinylidene difluoride hollow fiber forward osmosis membrane and its commercialization strategy

Yabuno, Youhei

(Degree)

博士 (科学技術イノベーション)

(Date of Degree)

2021-03-25

(Date of Publication)

2022-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8097号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1008097>

※ 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。



論文内容の要旨

氏 名 _____ 藪 野 洋 平 _____

専 攻 _____ 科学技術イノベーション _____

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Development of polyamide thin-film composite
polyvinylidene difluoride hollow fiber forward osmosis
membrane and its commercialization strategy

ポリアミド薄膜複合ポリフッ化ビニリデン中空糸型正浸透
膜の開発とその事業化戦略

指導教員 _____ 吉 岡 朋 久 _____

本論文は、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 多孔質中空糸膜を支持層としたポリアミド薄膜複合正浸透 (FO) 膜の研究とその事業化戦略について纏めた。FO 膜の性能を向上させるために、新たな PVDF 中空糸膜を開発し、高い FO 膜性能を実現した。また、FO 膜を用いた事業戦略を検討した結果、FO 膜製造からプラントまで一貫したバリューチェーンを構築し、排水ゼロ化 (ZLD) 市場に挑戦すれば商機があることが明らかになった。以下、各章の詳細を要約した。

■第一章

世界的な人口増加を背景に、深刻な水不足が懸念されており、水問題の解決は、世界的な共通課題の 1 つとなっている。

水問題の解決技術の 1 つとして、逆浸透 (RO) 膜が利用されてきた。しかし、RO 膜の技術変遷、造水コストの推移を調査した結果、持続的なイノベーションによる造水コストの低減は、収束を始めていることが明らかになった。一方、ポンプ加圧を駆動力とする RO 膜に対して、自然の浸透圧差を駆動力とする FO 膜は、イノベーションを起こしえる新たな水処理技術として注目されているが、純水透過流速が低いという技術課題があることを明らかにした。

そこで、FO 膜の技術変遷を調査し、FO 膜の高性能化には、内部濃度分極抑制が可能な支持層に、ポリアミドを界面重合したポリアミド薄膜複合法が最も可能性が高いことを示した。

■第二章

本章では、PVDF を含む高分子多孔質膜の技術で、最も一般的使用されている高分子添加剤であるポリエチレングルコール (PEG) とポリビニルピロリドン (PVP) の熱誘起相分離 (TIPS) 過程における機能について、PVDF/ ϵ -カプロラクトン/高分子添加剤のシステムを対象に研究した。

添加剤である PEG と PVP の添加量を変更した場合で、下限臨界溶液温度 (LCST)、上限臨海溶解温度 (UCST)、結晶化温度 (T_c) を測定し、TIPS 過程における相平衡図を作成した。その結果、PEG は、一相状態の領域を狭め、結晶化温度を高める効果があり、S-L 型相分離を誘起することがわかった。一方で、PVP は、一相状態の領域を狭めるが、結晶化温度を下げる効果があることがわかり、L-L 型相分離を誘起することがわかった。また、実際にキャスト膜を作製した場合、高分子添加剤によって、キャスト膜の表面構造が変化することも確認できた。

本研究では、高分子添加剤である PEG と PVP の機能を明らかにし、高分子添加剤の選択によって、PVDF の相構造を制御できることを明らかにした。

■第三章

本章では、ポリビニルアルコール (PVA) diffusion 法という PVDF 中空糸膜を親水化する方法を研究した。この方法は、PVA を中空糸の芯側から外表面側に拡散させることで、PVDF 中空糸膜全体を親水化することができる。この方法を使用して、PVA 親水化 PVDF 中空糸膜と、PVA 親水化ポリサルホン (PSF) 中空糸膜を作製した。本研究では、これらの中空糸膜支持層に、ポリアミドを界面重合し、ポリアミド薄膜複合中空糸膜とし、支持層の構造と親水性が RO および FO 性能に与える影響について評価した。

親水化 PVDF 膜と親水化していない PVDF 膜を支持層とした場合について、RO 性能と FO 性能を評価した結果、RO 性能では、親水化した支持層を用いた方が、塩除去性能が高いことが明らかになった。FO 性能では、親水化の有無によって、大きな性能差は観測されなかった。しかし、中空糸膜を乾燥してから FO 性能を測定すると、親水化した支持層を用いた FO 膜は、湿潤状態同等並みの性能を示したが、親水化していない支持層を用いた FO 膜は、大幅に性能が低下することを明らかにした。これらの結果より、PVA diffusion による親水化によって、湿潤状態、乾燥状態のいずれの状態でも同等並みの FO 性能が得られることを明らかにした。

■第四章

HTR-NIPS 法という新たな PVDF 中空糸膜の製膜技術を研究した。HTR-NIPS 法を用いて、共連続相構造を有する PVDF 膜支持層を得るための条件を調査した結果、①原液はゲル化温度を持たない。②原液の UCST よりも高い凝固浴温度で製造しなければならない。ということが明らかになった。これらの条件を満たす原液として、PVDF/ γ -ブチロラクトン/PVP の原液を使用して、非常に大きな共連続構造を有する PVDF 膜の製作に成功した。この PVDF 膜の純水透過性能と強度は、過去の PVDF 膜の報告と比べても高い水準であった。

この PVDF 膜を支持層として、ポリアミド活性層を界面重合し、FO 膜の製作を行った。AL-FS 条件にて、FO 性能測定を行った結果、純水透過流束 J_w は、支持層が薄膜化するほど増加する傾向を示した。また、構造パラメータ S から推定される曲路率 τ が低いほど、 J_w が上昇する傾向が確認できた。これらの結果から、PVDF 膜の共連続構造が FO 膜性能向上の重要な因子であることを明らかにした。

■第五章

ZLD 市場における FO 膜を用いた ZLD システムの事業化について研究を行った。

内部環境分析の結果、バリューチェーンの一貫性を高める戦略が効果的であることが明らかになった。また、FO 膜の価格を下げることであれば、FO 膜を用いた ZLD システムに経済合理性があることがわかった。外部環境分析の結果、ZLD 市場では、非常に高い水

処理コストにより経済合理性がないにも関わらず、政治的な規制強化を背景に導入が進んでいることがわかり、ZLD 水処理コストの削減が望まれていることがわかった。しかし、ZLD の技術は、FO 膜以外にも代替技術が多く、魅力的ではないことも明らかになったが、FO 膜によって ZLD 水処理コストを下げることであれば、業界構造が変わる可能性があることが示唆された。

FO 膜による ZLD システムで、社会に価値提供するには、ZLD 水処理コストを削減することが重要である。そこで、想定価格をシミュレートした結果、RO 膜並みの製造規模にできれば、FO 膜モジュールのコストを半分に抑えることができ、ZLD 水処理コストを低減でき、ZLD 市場にて競争力を獲得できることを明らかにした。

FO 膜を商品化して競争力を獲得していくには、ZLD システムまで含めたバリューチェーンの拡大が重要である。そのためには、FO 膜メーカーとプラントメーカーがビジネスパートナーとして、例えば、共同出資による合弁会社を設立するなどのビジネスモデルを構築すれば、競争優位の獲得に役立つことを明らかにした。

氏名	数野 洋平		
論文題目	Development of polyamide thin-film composite polyvinylidene difluoride hollow fiber forward osmosis membrane and its commercialization strategy (ポリアミド薄膜複合ポリフッ化ビニリデン中空糸型正浸透膜の開発とその事業化戦略)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	吉岡 朋久
	副査	教授	山本 一彦
	副査	教授	島並 良
	副査	特命教授	幸田 徹
	副査	教授	蓮沼 誠久
	副査	准教授	中川 敬三
要 旨			
<p>本研究は、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の多孔質中空糸膜を支持層に用い、ポリアミドを活性層として薄膜複合した正浸透 (FO) 膜の研究結果とその事業化戦略について纏めている。PVDF 中空糸膜を支持層の構造制御、親水化技術について詳細に研究し、ポリアミドを薄膜複合した FO 膜を製膜することで、高性能な FO 膜の開発に成功した。また、本研究で開発した高性能な FO 膜を用いた事業化戦略について検討し、FO 膜製造からプラントまで一貫したバリューチェーンを構築すること、排水ゼロ化 (ZLD) 市場に挑戦することで、商機を見出せることを論じている。以下、各章を要約した。</p> <p>■第一章 研究背景として、世界的な人口増加による深刻な水不足が懸念されており、世界共通課題の1つである水問題に着目し、研究に取り組んだ。 水問題の解決策として、逆浸透 (RO) 膜が活用されてきたが、RO 膜の技術変遷、造水コストの推移を調査した結果、持続的なイノベーションによる RO 膜の造水コストの低減は、限界を迎えている。ポンプ加圧を駆動力とする RO 膜に対して、自然の浸透圧差を駆動力とする FO 膜は、より省エネルギーかつ低コスト化が期待できる新たな水処理技術として注目されているが、透水性能が低いという課題があった。 著者は、FO 膜の過去の技術変遷を調査し、ポリアミドを薄膜複合 (thin-film composite) した中空糸型正浸透膜が高性能化の可能性があることを調査し、本研究の研究対象とした。FO 膜の高性能化には、内部濃度分極 (ICP) の抑制が重要と考え、水処理用の多孔質膜で最も汎用的な材料である PVDF に着目し、PVDF 中空糸膜を支持層としたポリアミド薄膜複合 FO 膜を研究対象とした。</p> <p>■第二章 PVDF の多孔質膜を製造する技術として使用される相分離法に着目した。相分離法で、最も一般的に使用される高分子添加剤であるポリエチレングリコール (PEG) とポリビニルピロリドン (PVP) の熱誘起相分離 (TIPS) 過程におけるそれぞれの機能について、PVDF/<i>ε</i>-カプロラクトン/高分子添加剤のシステムを対象に研究を行った。 添加剤である PEG と PVP の添加量を変更した場合で、下限臨界溶液温度 (LCST)、上限臨界溶解温度 (UCST)、結晶化温度 (<i>T</i>_c) を測定し、相平衡図を作成した。その結果、PEG は、一相状態の領域を狭め、結晶化温度を高める効果があり、S-L 型相分離を誘起することを見出した。一方で、PVP は、一相状態の領域を狭めるが、結晶化温度を下げる効果があることがわかり、L-L 型相分離を誘起することを見出した。また、これらの添加剤を用いて、キャスト膜を製した場合、高分子添加剤によって、相分離機構が変化し、キャスト膜の表面構造が変化することを見出した。 二章では、高分子添加剤である PEG と PVP の機能を明らかにし、高分子添加剤の選択によって、PVDF の相構造を制御できることを明らかにした。</p>			

氏名	数野 洋平		
■第三章	<p>ポリビニルアルコール (PVA) 拡散法という PVDF 中空糸膜を親水化する改質する方法を研究した。本研究で開発した方法は、PVA を中空糸の芯側から外面側に拡散させることで、PVDF 中空糸膜表面の全体を親水化することができる。本研究では、PVA 親水化 PVDF 中空糸膜支持層に、ポリアミドを薄膜複合し、ポリアミド薄膜複合中空糸膜として、支持層の構造と親水性が RO および FO 性能に与える影響について評価を行った。 PVA で親水化した PVDF 膜と、親水化していない PVDF 膜をそれぞれ支持層とした場合について、それぞれ RO 性能と FO 性能を評価した結果、RO 性能では、親水化した支持層を用いた方が、塩除去性能が高い傾向を見出した。一方、FO 性能は、親水化の有無によって、大きな性能差は観測されないことも見出した。しかし、中空糸膜を乾燥してから FO 性能を測定すると、親水化した支持層を用いた FO 膜は、湿潤状態同等並みの性能を示したが、親水化していない支持層を用いた FO 膜は、性能が低下することを明らかにした。PVA 拡散法による親水化によって、湿潤状態、乾燥状態のいずれの状態でも同等並みの FO 性能が得られ、本研究で開発した親水化方法の有効性を明らかにした。</p>		
■第四章	<p>PVDF を支持層とするポリアミド薄膜複合 FO 膜の高性能化に取り組んだ。ICP 抑制に効果的な支持層構造を製膜するために、HTR-NIPS 法という新たな PVDF 中空糸膜の製膜技術を開発し、その研究を行った。HTR-NIPS 法を用いて、ICP 抑制効果が期待できる共連続相構造を有する PVDF 膜支持層を得るための条件を研究した結果、①製膜原液はゲル化温度を持たない、②製膜原液の UCST よりも高い凝固浴温度で製造しなければならない、ということを見出した。これらの条件を満たす製膜原液として、PVDF/γ-ブチロラクトン/PVP の製膜原液を活用し、大きな共連続構造を有する PVDF 膜の製作に成功した。この PVDF 膜の純水透過性能と強度は、過去の PVDF 膜の報告と比べて非常に高い水準であった。 この PVDF 膜を支持層として、ポリアミド薄膜複合 FO 膜の製作を行った。FO 性能測定を行った結果、本 FO 膜の透過流束 J_w は、支持層が薄膜化するほど増加する傾向を見出した。また、構造パラメータ S から推定される曲率 r は、相構造が大きいくほど低くなり、J_w が上昇する傾向が見出した。これらの結果から、PVDF 支持層の共連続構造が FO 膜性能向上に重要な因子であることを明らかにした。</p>		
■第五章	<p>FO 膜の事業化戦略について研究を行った。FO 膜は、現状では、RO 膜よりもコスト劣位にあり、それが普及阻害因子であることを明らかにした。そこで、FO 膜の高濃縮が可能という特徴に着目し、ZLD システムに FO 膜を活用する戦略を提案した。 内部環境分析では、バリューチェーンの一貫性を高める戦略が効果的であることを明らかにした。さらに、FO 膜の価格を下げることであれば、FO 膜を用いた ZLD システムに経済合理性があることを明らかにした。外部環境分析では、ZLD 市場は、経済合理性がないにも関わらず、政治的な規制強化を背景に導入が進んでいることを明らかにし、ZLD 水処理コストの削減が望まれていることを明らかにした。一方、ZLD 技術は、FO 膜以外にも代替技術が多く、魅力的ではないことも明らかにしたが、FO 膜によって ZLD 水処理コストを下げることであれば、業界構造が変わる可能性があることを示した。 FO 膜による ZLD システムで、社会に価値提供するには、ZLD 水処理コストに経済的価値を提供することが重要である。そこで、著者は、想定価格のシミュレーションを行い、大量生産できれば、FO 膜のコストを現状の半分以下に抑えることができ、ZLD 市場にて競争力を獲得できることを明らかにした。 FO 膜を商品化して競争力を獲得していくには、ZLD システムまで含めたバリューチェーンの拡大が重要である。そのためには、FO 膜メーカーとプラントメーカーがビジネスパートナーとして、例えば、共同出資による合併会社を設立するなどすると、競争優位の獲得に役立つことを明らかにした。</p> <p>本研究は、PVDF の多孔質中空糸膜を支持層とした FO 膜について、その高性能化と事業化を研究したものであり、支持層の性質と構造が性能に及ぼす影響、および事業化に必要な戦略について重要な知見を得たものとして価値ある集積である。 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、学位申請者の数野洋平は、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。</p>		