

博士論文

ポリアミド系複合逆浸透膜の物理化学的構造および
溶質除去メカニズムに関する研究
(Physico-chemical properties and solute rejection mechanisms of
polyamide composite reverse osmosis membranes)

平成 30 年 3 月

田中 良平

山口大学大学院理工学研究科

目次

第1章 序論	
1-1 我が国および世界を取り巻く水環境	1
1-2 海水淡水化	1
1-3 膜分離法	2
1-4 逆浸透膜	3
1-5 芳香族ポリアミド複合膜	4
1-6 膜の物理化学的構造と性能との関連性	6
1-7 研究目的および本論文の構成	7
参考文献	8
第2章 ポリアミド活性層の深さ方向の不均一性評価	11
2-1 緒言	11
2-2 実験方法	12
2-2-1 対象 RO 膜	12
2-2-2 XPS および RBS を用いたポリアミド層の電荷密度の測定	12
2-3 結果および考察	13
2-3-1 RBS および XPS による電荷密度の測定結果	13
2-3-2 ポリアミド層裏面のカルボキシル基濃度の測定および結果	16
2-4 結言	18
参考文献	19
第3章 除去率に pH が与える影響の定量的モデリング	20
3-1 緒言	20
3-2 実験方法	20
3-2-1 ろ過実験	20
3-2-2 pH5.4 で得たろ過実験データのモデリング	21
3-2-3 pH10.4 における塩化物イオンの除去率の予測	22
3-2-4 測定方法	23
3-3 結果および考察	24
3-3-1 水透過流束および pH5.4 における塩化物イオンの除去データのモデリング	24
3-3-2 pH10.4 における塩化物イオン除去率の予測	28
3-4 結言	29
参考文献	29

第4章 水晶振動子マイクロバランスを用いた電荷密度の測定.....	32
4-1 緒言.....	32
4-2 実験方法.....	33
4-2-1 対象RO膜.....	33
4-2-2 QCMを用いた電荷密度の測定.....	33
4-3 結果および考察.....	36
4-3-1 QCMを用いた電荷密度の測定結果.....	36
4-4 結言.....	41
参考文献.....	41
第5章 長期間使用されたRO膜の物理化学的構造の評価.....	43
5-1 緒言.....	43
5-2 実験方法.....	43
5-2-1 長期使用膜の使用条件および表面洗浄.....	43
5-2-2 透過実験.....	44
5-2-3 ポリアミド層の表面形態の評価.....	44
5-2-4 X線光電子分光法を用いた膜表面の元素分析.....	45
5-2-5 接触角計を用いた膜表面の親水性評価.....	45
5-2-6 ラザフォード後方散乱分光法によるポリアミド層の元素分析.....	45
5-2-7 フーリエ変換赤外分光光度計を用いた化学官能基の同定.....	45
5-2-8 陽電子消滅法によるポリアミド層内の空孔半径の測定.....	45
5-3 結果および考察.....	46
5-3-1 SEMおよびEDSによる膜表面の観察および汚れ成分の同定.....	46
5-3-2 透過実験による膜性能評価.....	48
5-2-3 ポリアミド層の表面形態の評価.....	49
5-3-4 X線光電子分光法を用いた膜表面の元素分析.....	49
5-3-5 接触角による膜表面の親水性評価.....	50
5-3-6 ラザフォード後方散乱分光法によるポリアミド層の元素分析.....	51
5-3-7 フーリエ変換赤外分光光度計を用いた化学官能基の同定.....	53
5-3-8 陽電子消滅法によるポリアミド層内の空孔半径の測定.....	54
5-4 結言.....	55
参考文献.....	56
第6章 PVAコーティングが膜性能に与える影響の評価.....	58
6-1 緒言.....	58
6-2 実験方法.....	59
6-2-1 ファウリングが膜性能に与える影響の評価方法.....	59

6-2-1-1	対象 RO 膜.....	59
6-2-1-2	フミン酸水溶液の作製.....	59
6-2-1-3	ろ過実験.....	59
6-2-1-4	ろ過実験結果のモデリング.....	60
6-2-2	PVA コーティングが溶質除去に与える影響の評価方法.....	61
6-2-2-1	ESPA2 膜の PVA コーティングおよびグルタルアルデヒドによる架橋.....	61
6-2-2-2	PVA-ESPA2 膜の膜性能評価.....	62
6-2-2-3	測定方法.....	63
6-3	結果および考察.....	63
6-3-1	ファウリングが膜性能に与える影響評価の結果.....	63
6-3-1-1	ろ過実験.....	63
6-3-1-2	溶解/拡散-移流モデルを用いたモデリング結果.....	67
6-3-2	ファウリングが膜性能に与える影響評価の結果.....	70
6-3-2-1	ESPA2 膜の PVA コーティング量の決定.....	70
6-3-2-2	グルタルアルデヒドによる PVA コーティングの架橋条件の決定.....	73
6-3-2-3	PVA-ESPA2 膜の溶質除去率の評価.....	77
6-4	結言.....	79
	参考文献.....	80
第 7 章	総括.....	83
	謝辞.....	86

第1章 序論

1-1 我が国および世界を取り巻く水環境

UNESCO が発表した *World Water Resources at the Beginning of the 21st Century*¹⁾によると、現在、地球上に存在する水は約 14 億 km³ である。そのうちの約 97.47% は海水であり、海水を除いた残りの約 2.53% が淡水である。そして地上に存在する淡水の多くは氷河などの固体で存在しており、液体として存在する淡水は地球上に存在する水全体の 0.77% ほどである。さらに、0.77% の液体として存在する淡水のうち、大部分が地下水として存在する。そして、人が生活するうえで使用する水資源は河川水、湖水および一部の地下水などが挙げられることから、我々の生活の上で使用が可能な水資源は地球上全体の 0.01% 未満とかなり低い。この限られた水資源を地球上の生物と共有しながら、我々の生活は成り立っている。そして現在、世界各地にはこの限られた水資源が不足する地域が存在する。2005 年では世界の人口 65 億人に達し、そのうち約 20 億の人々が生活する上で水が不足する事態に陥っている²⁾。そして、2050 年にはさらなる人口増加（推定世界人口 90 億人）³⁾に伴い、食糧生産の増加や発展途上国の経済発展によってますます水の需要が高まることが容易に想像できる。さらに、地球温暖化により世界各地の降水量が大きく変化し、乾燥化が進む地域が増加する一方で豪雨洪水により水質が悪化する地域も多発することが予想されている。このように世界の水不足問題が深刻化していく中、この水不足問題は淡水資源に比較的恵まれている日本においても影響を及ぼす可能性がある。それは我々の生活する上での食料に関する問題である。我が国の食料自給率は平成 23 年度で自給率 39% と先進国では最下層にあり、日本は食料の大部分を海外に依存した状態である³⁾。仮想水（Virtual water）⁴⁾の観点から考えると、日本の輸入品（農産物）のために使用される淡水はおおよそ 800 億 t にまでおよび、世界中から大量の淡水を輸入し消費し続けていることになる。つまり、国内で消費される食物の半数以上を輸入に頼る日本経済は海外生産国の水不足により間接的に被害を受けることは容易に想像できる。したがって、近年の世界的な水不足は水資源に恵まれているとされる日本においても無関係な問題ではなく、近い将来に起こりえる世界的な水危機に向けて真剣に取り組むべき問題である。

1-2 海水淡水化

現在、世界各地で深刻化する水不足の問題に対し、国際機関や各国の研究機関では十分な水資源の確保を行えるための対策が進められている。その対策の一つとして、海水淡水化が注目を集めている。1-1 で述べたように、海水は地球上に存在する水は全体の約 97.47% である。この無尽蔵に存在する海水から大量の淡水を確保が可能であれば、現在直面して

いる水不足問題そして今後予想される水危機の解決に繋がる。現在、実用化されている主な海水淡水化は、蒸発法と膜分離法の二つに分類される⁵⁾。蒸発法は海水を熱して蒸発させ、発生した水蒸気を再び冷やすことで淡水を作り出す方式であり、膜分離法は水処理膜を用いて海水中に含まれる塩分と淡水に分離する方式である。なお、この二つの方法以外にも海水淡水化には、冷凍法および透過気化膜法などが存在するが、実験研究を除き実用例は少ない。蒸発法と膜分離の二つの方法にはそれぞれの長所と短所が存在し、実際の現場の条件と合致した方法が用いられている。まず、蒸発法は海水から大量の淡水を作り出すことができ、かつ原水となる海水の品質を問わないという特徴がある。その一方で多量の海水を蒸発させるために必要な熱エネルギーを投入するため、一般的に膜分離法よりも造水コストが高いとされている。そのため、海水淡水化に蒸発法を採用している地域は、電力の単価が低い中東産油地域が中心となっており、主に火力発電施設に隣接し発電時の排熱のエネルギーを利用して運転が行われている。次に膜分離法は、造水に必要なエネルギーはポンプなどの稼働に必要な電力のみであるため、蒸発法よりも造水に必要なエネルギーは少なく済む。しかし、膜分離法では処理を行う海水の品質に大きく影響を及ぼす⁶⁾。膜分離法は膜に取水した海水を通す際、海水中に析出物や微生物などが含まれていると膜表面に堆積し目詰まりを引き起こす可能性がある。そのため、一般的な膜処理では必ず事前に海水を凝集剤や殺菌剤などを用いて析出物および微生物の処理を行う必要がある。海水の品質によってはより多くの前処理を必要とする場合があるため、処理を行う際はよく考慮しなければならない。これら二つの方法は各国の水不足問題に伴い現在でも建設および造水コストの削減が行われている。蒸発法は装置の大型化によって容量当たりの建設単価が低下するため、プラント全体の大型化がコスト削減の有力な方法と見なされている。膜分離法もまた、高性能なポンプの導入や動力源の回収など現在でも造水コストの削減に尽力がなされている⁵⁾。両者ともに今後の水不足問題について欠かせない技術であるが、蒸発法はプラントの大型化に適した広大な土地面積を有し、かつ産油国であるためエネルギー単価が低い中東地域向きの技術であり、それ以外の地域では適さない方法である。確かに現状で水資源を必要とする地域は、エジプトやサウジアラビアを中心とする中東地域であるが、近年急激な人口増加が生じているインドなど今後の経済発展によって水危機に陥る可能性がある国々では、経済性に優れかつ立地に対する柔軟性の高い膜分離法の需要が拡大すると予想される。

1-3 膜分離法

一般的に膜分離法とは、特定の選択性を持つ膜に液体を通すことで目的物を濾し分ける

操作である。現在、液体に用いられる分離膜は細孔径の違いによって大きく4つに分類することができる。Fig.1-1 に分離膜の種類と細孔径との関係⁵⁾を示す。まず、0.1 μm 以上のバクテリアやコロイドなどの除去に用いられる精密ろ過膜 (Micro filtration : MF), 次に 0.1 μm 以下のウイルスや高分子などの除去に用いられる限外ろ過膜 (Ultra filtration : UF), そして多価イオンの除去が可能であるナノろ過膜 (Nano filtration : NF) および一価イオンの除去を得意とする逆浸透 (Reverse Osmosis : RO) 膜である。海水淡水化施設では、原水を MF 膜または UF 膜を用いて析出物やバクテリアなどを除去し、その後は前処理では除去が難しいイオンや低分子を NF 膜および RO 膜によって処理している。なお、RO 膜はその高いイオン選択性から海水淡水化への利用だけではなく、工業排水の再利用の際に処理プロセスに組み込まれる場合や半導体基板の洗浄に用いられる超純水の製造など幅広い用途で使用されている⁶⁾。

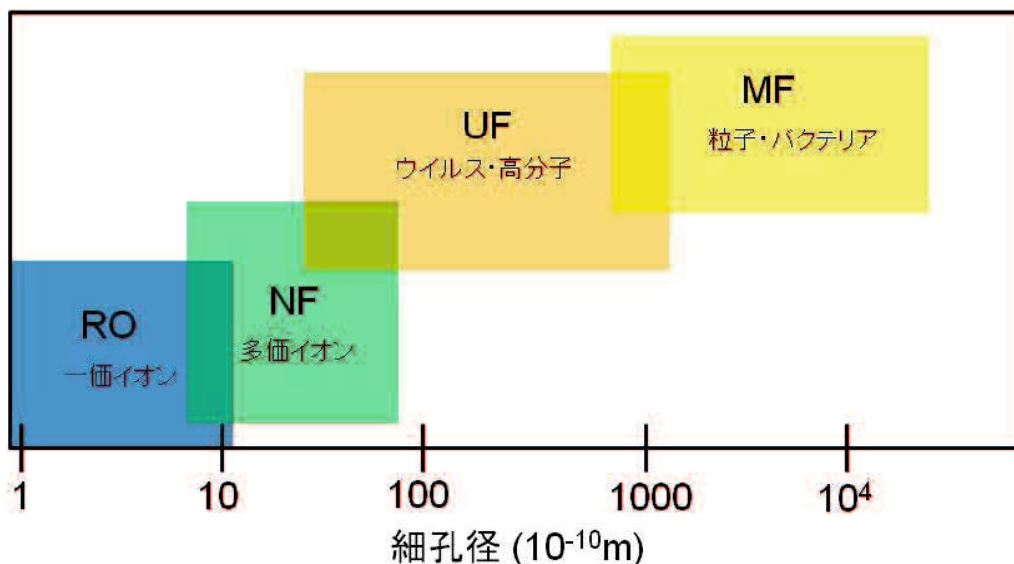


Fig.1-1 Range of nominal pore diameters for commercially available membranes

1-4 逆浸透膜

逆浸透 (Reverse-Osmosis : RO) とは、海水に代表される高濃度の溶液と低濃度溶液の二液相間を半透膜で仕切ると、その浸透圧の差によって低濃度側から高濃度側へと水の移動が見られるが、この時の高濃度側に浸透圧以上の圧力をかけると水は高濃度側から低濃度側へと押し出されるように移動を開始する。この現象を逆浸透という。この原理より、RO 膜では浸透圧以上の圧力を供給水側 (高濃度側) にかける事で水を低濃度側へと押し出し水と不純物との分離を行う。

現在世界で利用されている RO 膜の分類は酢酸セルロース膜と芳香族ポリアミド複合膜の二種類に分類される。まず酢酸セルロース膜は RO 膜開発当初に RO 用に開発された非対称多孔質膜である。酢酸セルロース膜の特徴としては、脱塩性に優れかつ耐塩素性が高いことから殺菌剤として使用される次亜塩素酸を用いることができる。次に芳香族ポリアミド複合膜は、表面層に厚さ 100nm 以下のポリアミド層を有し、ポリアミド層の下には支持膜のポリスルホン層およびポリエステル樹脂を有する複合膜である。芳香族ポリアミド複合膜は、酢酸セルロース膜に比べて耐塩素性が低いため塩素系殺菌剤の使用際には注意を払わなければいけないが、水透過性に優れイオン性溶質などに対する高い阻止率を示し、かつ膜からの不純物が溶け出さないため、海水淡水化以外にも様々な用途で使用されている RO 膜である⁷⁾。現在では幅広い用途で使用されている芳香族ポリアミド複合膜が世界中で多くのシェアを占め、今後の水不足問題の解決や経済産業の発展には必要不可欠な要素となることは明らかである。

1-5 芳香族ポリアミド複合膜

芳香族ポリアミド複合膜は、アニオンなどの負電荷を有するイオン性溶質に高い除去性能を示す。これは芳香族ポリアミド複合膜の構造が大きく関係している。一般的に芳香族ポリアミド複合膜の構造は複数のポリマー層が積み重なった構造を有している。芳香族ポリアミド複合膜の構造は、まず基材としてポリエステル不織布 (~200 μ m)、その上に多孔質層のポリスルホン層 (~50 μ m)、さらにポリスルホン層の上部にはポリアミド層 (~100nm) となっている。そして、イオン性溶質に対する芳香族ポリアミド複合膜の除去性能は、主に膜の最上部に存在するポリアミド層の電荷によって決定されている。一般的に市販されている芳香族ポリアミド複合膜の膜表面は、負の電荷を有することが知られている⁸⁾。この負電荷を有する原因については、ポリアミド層の製膜時の工程が深く関係している。一般的なポリアミド層の製膜方法は、芳香族ポリアミドの原料である m-フェニレンジアミン (m-phenylenediamin : MPD) およびトリメソイルクロリド (Trimesoylchloride : TMC) の界面重縮合反応によって製膜されている。なお、Fig.1-2 に TMC および MPD の化学構造を示す。

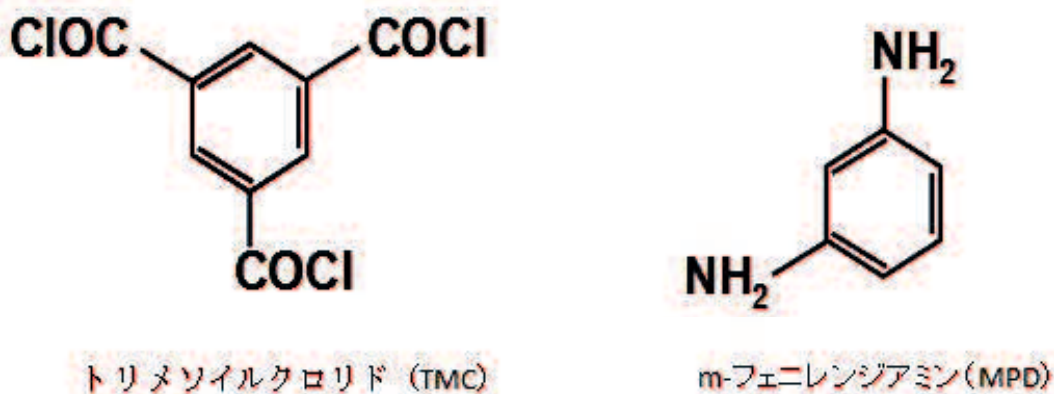


Fig.1-2 Chemical structures of TMC and MPD

界面重縮合反応を説明すると、まず支持体のポリスルホン層の上にアミンである MPD を塗布し、その後ハロゲン化アシルの TMC を溶解させたヘキサン溶液中に MPD を塗布した支持体を浸し、支持体表面で MPD と TMC を反応させる。この時 MPD と TMC の二成分間では、両者が接触した直後に縮合反応によってアミド結合を形成し、界面上に芳香族ポリアミド層が生成される。よって、ポリアミド層生成後には二成分は接触しないため縮合反応は停止し、結果として支持体表面には非常に厚さが薄いポリアミド層が形成される。そして、Fig.1-2 より TMC と MPD が同量の場合、TMC に含まれるハロゲン化アシル基の数は、MPD に含まれているアミン基よりも多いことが分かる。よって、必然的に形成されたポリアミド層には、未反応のハロゲン化アシル基が存在することになる。そして、この未反応のハロゲン化アシル基は加水分解を経てカルボキシル基へと変化することが知られている⁸⁾。なお、MPD に含まれるアミン基もまた TMC とは反応せずアミン基の状態でポリアミド層内に存在しているが、その濃度は未反応のハロゲン化アシル基より非常に少ないことが確認されている⁹⁾。ハロゲン化アシル基の加水分解によって生成されたカルボキシル基は、溶液の pH によって脱プロトン化し膜表面の電荷を負に帯電させる効果を有する。そして、脱プロトン化したカルボキシル基は溶液中の同じ負電荷を持つイオン性溶質に対し電荷的反発を生じ、アニオンなどの除去率向上の要因となっている¹⁰⁾。この他にもポリアミド層の構造に関する情報としては、ポリアミド層の粗さが挙げられる。PA 膜の膜表面は、界面縮合反応の条件によって形成されるポリアミド層がヒダ状の凹凸構造を有するもの、または比較的フラットな平面構造を有するものに分けられる。凹凸構造のポリアミド層の特徴としては、処理水に接する有効面積が平面構造のものよりも広いことが挙げられ、フラットな構造を有するポリアミド層では膜の目詰まりが起きにくいなどの特徴がある。もちろん、これらポリアミド層の構造は、製膜会社ごとによって異なるため、たとえ同じ膜

名を有するシリーズ内でも膜ごとによって膜構造それに伴う膜性能は異なってくる。

1-6 膜の物理化学的構造と性能との関連性

逆浸透膜の物理化学的構造と膜性能との関連性については、これまで多くの研究者によって研究が行われてきた。そして、逆浸透膜表面に存在するポリアミド活性層の物理化学的構造が膜性能（つまりは水透過流束、塩除去率および膜表面の目詰まりのしやすさなど）に影響を及ぼすことが知られている¹¹⁻¹³⁾。例えば、Baker ら¹¹⁾は、1995年に膜内での物質の透過モデルとして広く知られている溶解/拡散モデルを用いて、溶質または気体を対象に溶解/拡散モデルの有用性を証明した。その中で、物質の膜内での透過性は物質の膜内への溶解性および膜内での拡散性、そして膜厚に依存し、膜厚を薄くすることで水透過性が向上することを明らかにした。また、2000年には Elimelech ら¹²⁾によって、膜表面のゼータ電位を測定することでポリアミド活性層が有する電荷密度が評価され、ポリアミド活性層の電荷密度とイオン性溶質の除去率との相関性についての研究が行われた。そして、ポリアミド活性層内の電荷密度を大きくすることでイオン性溶質の除去率が向上することが明らかとなっている。2001年には同じく Elimelech ら¹³⁾によって、膜構造とコロイド粒子の膜表面への目詰まりとの相関性について評価が行われた。Elimelech らは、数種類の市販膜を対象に、各膜の膜表面の粗さ、親水性および膜表面付近の電位をそれぞれ原子間力顕微鏡、接触角計、そしてゼータ電位計を用いて測定し、コロイド粒子の目詰まりによる水透過流束の変化量との比較を行った。その結果、膜表面付近の電位と膜表面の親水性は水透過流束の変化量に対して相関性は得られなかったが、膜表面の粗さに関しては高い正の相関性を示し、コロイド粒子の堆積は膜表面の粗さの程度に依存することが明らかとなった。この他にも一般的なポリアミド活性層の物理化学的構造の評価として、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡による活性層の観察¹⁴⁾¹⁵⁾、X線光電子分光による表面の元素分析¹⁶⁾¹⁷⁾、フーリエ変換赤外分光光度法による官能基の同定¹⁸⁾、陽電子消滅法によるポリアミド分子間距離の測定¹⁹⁾などが行われ、膜性能に影響を及ぼすとされるポリアミド活性層の物理化学的構造の解明が行われてきた。このように、これまでの多くの研究報告があるにも関わらず、ポリアミド活性層の物理化学的構造の完全な解明には至っていない。この要因としては、ポリアミド活性層の物理化学的構造を評価する際、分析するポリアミド活性層が非常に薄いこと、そして現在の物理化学的構造の分析方法が上記に示した方法に限られているため評価項目が少ないことが挙げられる。ポリアミド活性層は厚さが約 100nm 以下と非常に薄く、そして活性層の下には活性層の数百倍の厚さのあるポリサルホン層が存在するため、選択的にポリアミド活性層の物理化学的構造を分析することが難しく、それに伴

い活性層を分析する方法も限られている。したがって、いまだ不明確な要素を含む物理化学的構造では膜性能との関係をすべて解明したとは言い切れない。もちろん既存の分析方法は現代の膜評価において重要な評価項目として挙げられるが、より高性能な膜の開発や膜使用時の最適化な条件の決定には従来の分析方法で得られた情報の他にも、多くの物理化学的構造に関する情報が必要不可欠である。

1-7 研究目的および本論文の構成

上述した研究背景を踏まえ、本研究ではポリアミド層内を中心とした物理化学的特徴を評価し、得られた物理化学的特長と膜性能との関連性について理解を深めることを目的とした。

本学位論文は 7 章で構成される。Fig.1-3 に本研究の構成と各章の題目を示す。まず第 1 章は序論であり、本研究の研究背景と目的および本学位論文の構成を述べた。第 2 章では、市販 RO 膜のポリアミド活性層の深さ方向の不均一性を、電荷密度の観点から評価した。そして第 3 章では、第 2 章で得られたポリアミド活性層の電荷密度が pH により変化することを踏まえ、pH 5.4 における塩化物イオンの除去率から pH10.4 における除去率の定量的予測を行った。第 4 章では、ポリアミド活性層の電荷密度の測定方法に水晶振動子マイクロバランスを用い、電荷密度の測定への有用性を検討した。次に第 5 章では、海水淡水化プラントで長期間使用された RO 膜を対象として、長期間の使用に伴う物理化学的特性の変化と膜性能の変化との関係性について評価を行った。第 6 章では、市販膜の膜表面をポリビニルアルコール (PVA) でコーティングし、PVA コーティングが RO 膜の溶質除去率に与える影響を評価した。最後に、第 7 章は本研究の総括であり、本研究で得られた結論を要約した。

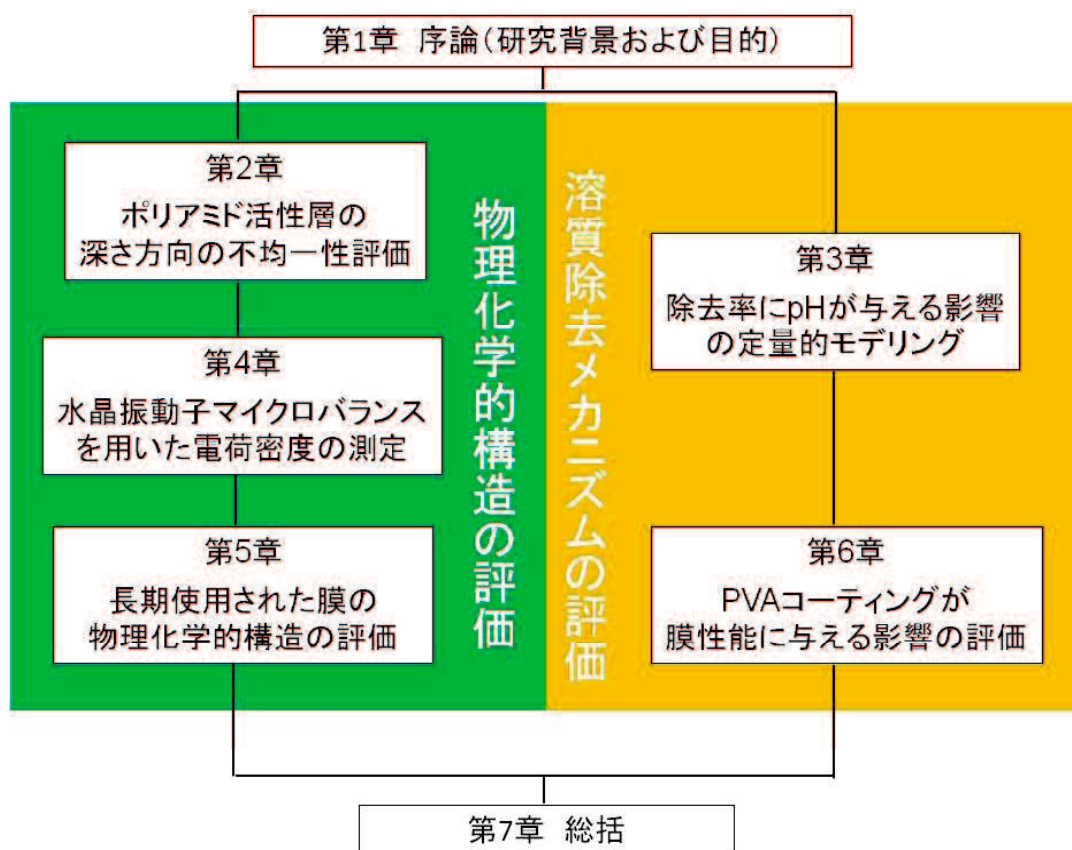


Fig.1-3 The composition and title of the chapter

参考文献

- 1) S. Watanabe, T. Oki, T. Ota, "Computation of the virtual water attendant on the import of lumber" *水利科学*, **53**, 119-132 (2009)
- 2) I. Togo, "Technical Proposal for Seawater-Mainly, the Treatment of the Wastewater Derived from RO Process-" *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **69**, 84-89 (2015)
- 3) M. Yamawaki, "Proposal for the Worldwide Water Shortage Problem" *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **55**, 122-129 (2001)
- 4) M. Hasegawa, "Present and Future of Exploitation of Sea Water Resources in Japan" *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **62**, 72-75 (2008)
- 5) A. Widjaya, T. Hoang, Geoff W. Stevens, Sandra E. Kentish, "Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges" *water research*, **43**, 2317-2348 (2009)
- 6) I. Hiroshi, "Spiral-wound Type Separation Membrane Module for Seawater Desalination" *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **60**, 422-425(2006)

- 7) C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens and T. Melin, "State-of-the-art of reverse osmosis desalination" *Desalination*, **216**, 1–76 (2007)
- 8) H. Matsumoto, "Surface Electrochemical Properties of Charged Membranes" *MEMBRANE*, **29**, 345-349 (2004)
- 9) O. Coronell, M. I. González, B. J. Mariñas and D. G. Cahill, "Ionization behavior, stoichiometry of association, and accessibility of functional groups in the active layers of reverse osmosis and nanofiltration membranes", *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 6808-6814 (2010)
- 10) O. Coronell, B. J. Mariñas and D. G. Cahill, "Depth heterogeneity of fully aromatic polyamide active layers in reverse osmosis and nanofiltration membranes", *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 4513-4520 (2011)
- 11) J.G.Wijmans, R.W.Baker, "The solution-diffusion model: a review" *Journal of Membrane Science*, **107**, 1-21 (1995)
- 12) A. Childress, M. Elimelech, "Relating Nanofiltration Membrane Performance to Membrane Charge (Electrokinetic) Characteristics" *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3710-3716 (2000)
- 13) E. M. Vrijenhoek, S. Hong and M. Elimelech, "Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes" *Journal of Membrane Science*, **188**, 115-128 (2001)
- 14) H. Matsuyama, "Development of New Reverse Osmosis Membrane with High Chlorine Resistance" *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **64**, 256-262 (2010)
- 15) C. Y. Tang, Y. N. Kwon and J. O. Leckie, "Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes—A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements" *Journal of Membrane Science*, **287**, 146–156 (2010)
- 16) V. T. Do, C. Y. Tang, M. Reinhard and J. O. Leckie, "Effects of hypochlorous acid exposure on the rejection of salt, polyethylene glycols, boron and arsenic(V) by nanofiltration and reverse osmosis membranes", *Water research*, **46**, 5217–5223 (2012)
- 17) R. Bernstein, S. Belfer, and V. Freger, "Surface Modification of Dense Membranes Using Radical Graft Polymerization Enhanced by Monomer Filtration", *Langmuir*, **14**, 12358-12365 (2010)
- 18) A. Widjaya, T. Hoang, G. W. Stevens and S. E. Kentish, "A comparison of commercial reverse osmosis membrane characteristics and performance under alginate fouling conditions", *Separation and Purification Technology*, **89**, 270–281 (2012)

19) S. H. Kim, S. Y. Kwak, T. Suzuki, “Positron annihilation spectroscopic evidence to demonstrate the flux-enhancement mechanism in morphology controlled thin-film-composite (TFC) membrane”, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1764-1770 (2015)

第2章 ポリアミド活性層の深さ方向の不均一性評価

2-1 緒言

1-4 で述べたように、芳香族ポリアミド複合膜のポリアミド層は原料である TMC および MPD の界面重縮合反応によって形成される。その際に TMC に含まれる一部のハロゲン化アシル基は MPD 内のアミン基 (R-NH_2) と反応せず、加水分解を経てカルボキシル基 (R-COOH) としてポリアミド層に存在する。同時に、ハロゲン化アシル基と反応しなかった R-NH_2 がそれぞれポリアミド層には存在する。これらの官能基は pH により一部が脱プロトン化 (R-COO^-) あるいはプロトン化 (R-NH_3^+) することでポリアミド層に電荷を与え、ドナン排除効果¹⁾により塩分などのイオン性溶質の除去率向上に寄与している。このことから、これらの官能基は RO 膜の膜性能を決定する重要な物理化学的特長の一つと認識されており、多くの研究者たちにポリアミド層内の R-COOH および R-NH_2 に関する分析が行われてきた。例えば 2003 年に Freger²⁾は、透過型電子顕微鏡 (TEM) によるポリアミド層断面の画像からポリアミド層に含まれるこれら官能基の分布を評価している。TEM では試料内の質量が大きい元素ほど照射される電子を阻み、画像で確認する際には電子が阻まれた部分は変色しその位置を確認することができる。Freger は R-COO^- および R-NH_3^+ をそれぞれ UO_2^{2+} および WO_4^{2-} で電荷的に飽和させ、これら官能基の分布を視覚的に評価した。その結果、数種類の市販膜のうち UO_2^{2+} および WO_4^{2-} による変色がポリアミド層表面に集中し、膜表面に高濃度の R-COO^- および R-NH_3^+ を有する膜が確認された。このことから、現在市販されている一部の芳香族ポリアミド複合膜にはポリアミド層の構造が不均一な膜が含まれていることが確認されている。しかし、この TEM による不均一性の評価は視覚に基づいた定性的な評価であり、定量評価は困難である。つまり、この評価方法は実験者の感性に強く依存する評価方法と言える。このことから、ポリアミド層の R-COO^- および R-NH_3^+ を定量的、つまりは数値による指標を設けることで人の感受性に依存しない評価方法が必要である。そこで本研究ではこれらの官能基の定量方法として、近年膜分析に応用され始めたラザフォード後方散乱分光法 (RBS) に着目した。RBS を用いた膜分析は、 R-COO^- および R-NH_3^+ をそれぞれ Ag^+ および WO_4^{2-} で電荷的に飽和し、これらのプローブイオンを RBS で定量することで R-COO^- および R-NH_3^+ のポリアミド内平均濃度を求めることができる³⁾。Coronell ら⁴⁾はこの方法により 3 種類の市販 RO 膜 (FT30, LF10, ESPA3 膜) の分析・モデリングを行い、(1)総 R-COOH 濃度 (R-COOH と R-COO^- の合計) は総 R-NH_2 濃度 (R-NH_2 と R-NH_3^+ の合計) より高く、その比は 43 ± 26 であること、(2)ポリアミド内には孔径および誘電率が異なる 2 種類の孔 (network pore および aggregate pore) が存在し、その結果、酸解離定数 pK_a

が 4.8 ± 0.8 および 7.8 ± 1.7 と異なる 2 種類の R-COOH が存在すること、そして(3) R-NH₃⁺の pKa は 4.1 ± 0.5 であることを報告している。これらの結果は、海水淡水化を行う際に適用される pH 領域(5.0 以上)では R-NH₃⁺濃度は非常に小さく、ポリアミド層の電荷密度は R-COO⁻濃度により決定されていることを示している。勿論、温度を含む界面重縮合反応の条件は膜により異なるため、これらの値が膜により異なる。市販の RO 膜の多くは MPD と TMC をモノマーとした芳香族ポリアミドであることを踏まえると、他の RO 膜でも同様に R-COO⁻濃度がポリアミド層の電荷密度をコントロールしていることが示されている。以上の報告より RBS を用いた膜分析は、ポリアミド層内の R-COO⁻濃度および R-NH₃⁺濃度の定量に長けた分析方法と言える。

本研究では、RBS および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて、ポリアミド層の R-COO⁻濃度および R-NH₃⁺濃度を測定し、二つの分析方法の測定対象領域の違いから市販膜である ESPA2 のポリアミド層の深さ方向の不均一性について評価を行った。そして、文献に報告されている ESPA3 膜との結果⁴⁾との比較を行った。

2-2 実験方法

実験は全て室温で行った。XPS および RBS に使用した水溶液の調製には比抵抗 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の蒸留イオン交換水 (WA200, ヤマト科学 (株)), QCM に用いた水溶液の調製には超純水 (Direct-Q UV, メルク (株)) を用いた。使用した試薬は全てナカライテスク (株) あるいは和光純薬工業 (株) の特級試薬である。

2-2-1 対象 RO 膜

本研究で対象とした芳香族ポリアミド複合膜は、日東電工 (株) の ESPA2 膜および ESPA3 膜である。これらの RO 膜をラザフォード後方散乱分光法 (RBS) で分析し、ポリアミドの密度は 1.24 g/cm^3 であるという仮定⁵⁾の下でポリアミド層の平均厚さおよび化学組成を求めた結果、ESPA2 の平均厚さは 86 nm であり化学組成は $\text{C}_{0.47}\text{H}_{0.31}\text{O}_{0.11}\text{N}_{0.10}\text{Cl}_{0.015}$ であった。また、ESPA3 については筆者らの既往研究⁶⁾に分析結果が報告されており、平均厚さは 101 nm であり化学組成は $\text{C}_{0.49}\text{H}_{0.33}\text{O}_{0.093}\text{N}_{0.085}\text{Cl}_{0.0074}$ である。

2-2-2 XPS および RBS を用いたポリアミド層の電荷密度の測定

ポリアミドに含まれる R-NH₂ は界面重合反応の際にアミド結合を形成しなかった R-NH₂ に由来し、pH によりその一部がプロトン化 (R-NH₃⁺) してポリアミドに正電荷を与える。また、ポリアミドに含まれる R-COOH は、界面重合反応の際に R-NH₂ と反応しなかった酸クロライドが加水分解することで形成され、pH によりその一部が脱プロトン化 (R-COO⁻) してポリアミドに負電荷を与える。本研究では、文献³⁾に報告されている方法に基づき、

R-NH₃⁺およびR-COO⁻をそれぞれWO₄²⁻とAg⁺で飽和した。そして、そのWとAgをX線光電子分光法(XPS)あるいはラザフォード後方散乱分光法(RBS)で定量することにより、間接的にポリアミド層内のR-NH₃⁺およびR-COO⁻濃度を求めた。ここで2種類の分析手法を用いてWとAgを定量した目的は、ポリアミド層の均一性を評価するためである。XPSは表面数nmを測定対象領域とするのに対し、RBSは深さ方向の元素分析を非破壊で行うことができる分析手法であり、本研究で使用したRBS装置の深さ方向の分解能は10-20nm程度である。しかし、表面の凸凹が大きいRO膜の場合はその分解能は若干低下する。このことを踏まえ、本研究でRBSスペクトルを解析する際にポリアミド層を均一層と仮定して、得られたW/Ag濃度はポリアミド層の平均濃度とみなした。そして、RBSで求めた平均W/Ag濃度とXPSで求めた表面W/Ag濃度を比較することで、ポリアミド層の深さ方向の不均一性を評価した。なお、RO膜のXPS分析はK-Alpha™+XPSシステム(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株))を用いて行った。RO膜のRBS分析は、筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門が所有する1MVタンデトロン加速器を使用し、2MeVのHe²⁺を用いて行った。また、He²⁺の照射により膜の物理化学的特長が変化することを避けるため、予備実験により影響がないことが確かめられた4.2×10¹³ He²⁺/cm²の照射量となるように膜サンプルを動かしながら分析を行った。得られたRBSスペクトルは市販のソフトウェアSIMNRA® version 6.04を用いて解析することで各層の元素組成、投影原子濃度(Projected atomic density)、半値全幅(Full width at half maximum)を決定した。そして、各層の厚さがガンマ分布に従い、XPSと同様にポリアミドの密度を1.24 g/cm³と仮定⁵⁾して投影原子濃度と半値全幅を平均厚さ[nm]と標準偏差[nm]に変換し、活性層内のAg濃度を求めた。ポリアミド系複合RO/NF膜をRBSで分析する際の実験方法およびSIMNRA®を用いた解析方法の詳細は、文献^{3), 7), 8)}を参照されたい。

2-3 結果および考察

2-3-1 RBSおよびXPSによる電荷密度の測定結果

RO膜をRBSで分析した例として、ポリスルホン支持層およびAg⁺処理を行っていないESPA2膜のRBSスペクトルをFig.2-1(a)に、pH6.5でAg⁺処理を行ったESPA2膜およびpH10.1でAg⁺処理を行ったESPA2膜のRBSスペクトルをFig. 2-1(b)に示す。まず、ポリスルホン支持層とAg⁺処理を行っていないESPA2膜のスペクトルを比較すると、ESPA2膜のスペクトルにはNのピークがあり、これはポリアミドに含まれるNに由来するものである。また、Sのピークの立ち上がりが高エネルギー側にシフトしており、これはSを含むポリスルホン層の上にSを含まない層(本研究の場合はポリアミド層)が存在することを意味している。

次に、 Ag^+ 処理を行っていない ESPA2 膜と Ag^+ 処理を行った ESPA2 膜を比較すると、 Ag^+ 処理した膜では 1.7-1.8 MeV に Ag の存在を示すピークが確認できる。そして、SIMNRA® による解析からこのピークはポリアミド層に存在する Ag に由来することが確認できた。なお、全てのスペクトルにおいて 1.65 MeV 付近にピークが確認できるが、これはノイズであり膜サンプルに由来するものではない。

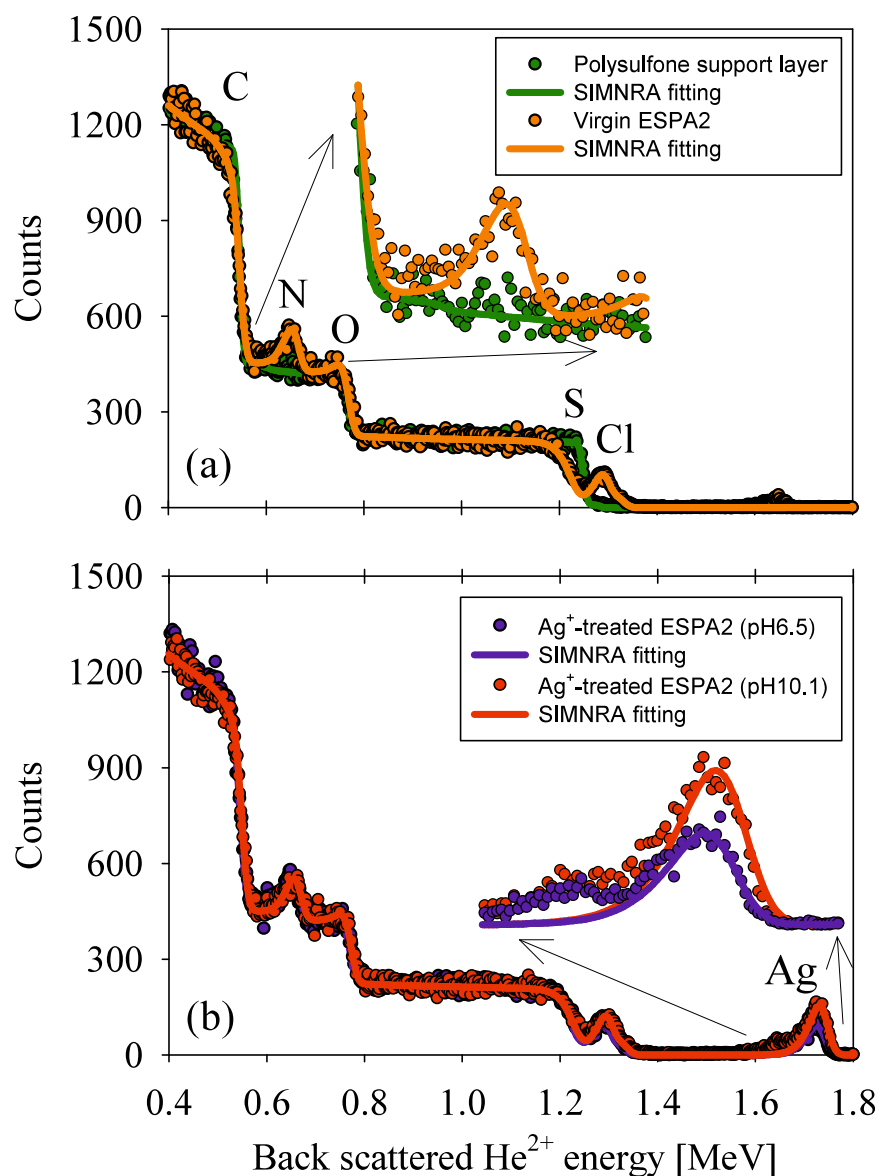


Fig.2-1 Representative RBS spectra obtained for (a) polysulfone support and virgin ESPA2 membranes, and (b) Ag^+ -treated ESPA2 membranes at pH6.5 and pH10.1. The average and standard deviation in Gamma distribution of active layer thickness were determined from the nitrogen peak, oxygen peak, and the energy shift of the frontal peak for sulfur. The H/C ratio was assumed to be 0.67 (value for fully aromatic polyamide).

Fig.2-1 にスペクトルの例を示した RBS 分析から算出した pH と ESPA2 膜の R-COO⁻濃度の関係を Fig. 2-2 に示す. さらに Fig. 2-2 には, RBS で測定したサンプルを XPS で測定した結果も示した. まず, pH が R-COO⁻濃度に与える影響を考察すると, 測定手法 (XPS あるいは RBS) に依らず pH5.4 より pH10.4 の方が高い R-COO⁻濃度を示すことが分かる. これは高 pH ではより高い割合の R-COOH が解離することを考えれば当然の結果である. 次に, XPS で求めた R-COO⁻濃度と RBS で求めた R-COO⁻濃度を比較することでポリアミド層の深さ方向の不均一性を評価すると, pH7 以上の領域において XPS で求めた R-COO⁻濃度が RBS で求めた R-COO⁻濃度より高いことが分かる. つまり, ESPA2 膜はポリアミド層表面により多くの負電荷を有する不均一な膜であると結論づけることができる. この結果は, 既往研究⁷⁾において, XPS で求めた R-COO⁻濃度と RBS で求めた R-COO⁻濃度が同じことから均一なポリアミド層を有した RO 膜と結論づけられた ESPA3 膜とは異なる結論である.

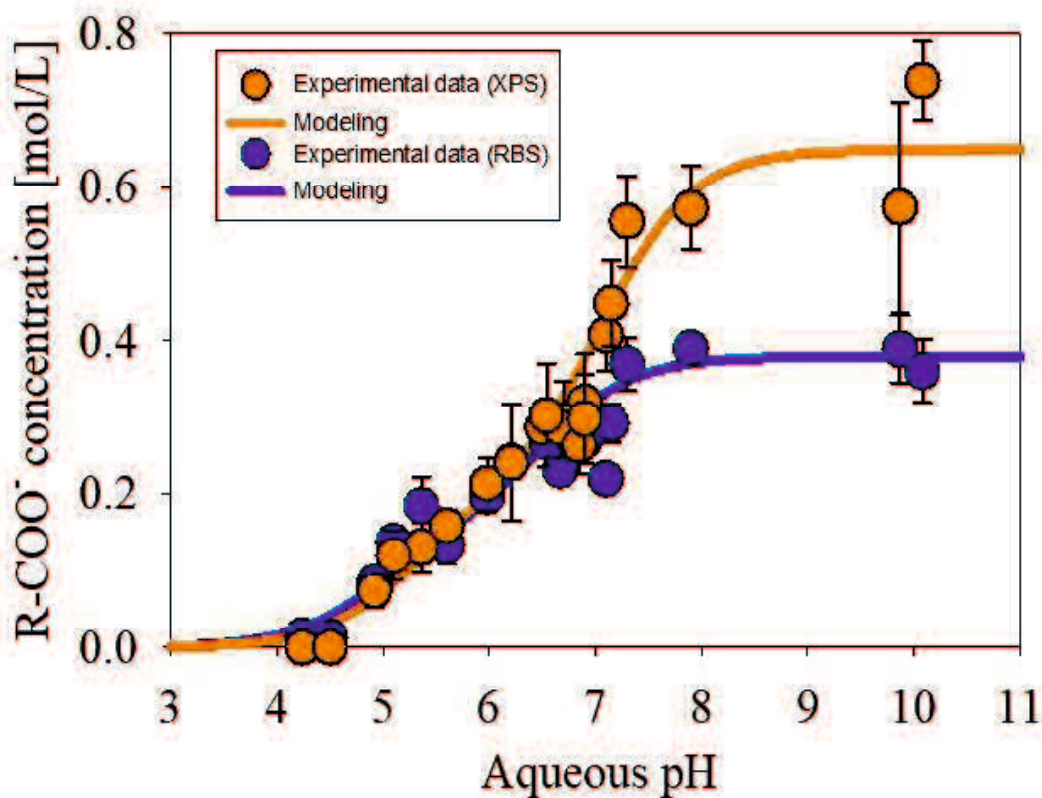


Fig.2-2 Concentrations of deprotonated carboxy group (R-COO⁻) in the polyamide active layers of ESPA2 membrane as a function of aqueous pH. Orange circles represent R-COO⁻ concentrations near the active layer surface measured by XPS, and blue circles represent average R-COO⁻ concentrations in the active layer measured by RBS. Error bars indicate standard deviation of triplicate.

次に、式(2-1)³⁾を用いて、Fig.2-2 に示したデータのモデリングを行った。

$$[\text{R} - \text{COO}^-] = C_{\text{T,R-COOH}} \sum_{i=1}^n \left(w_i \frac{10^{-\text{pKa},i}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-\text{pKa},i}} \right) \quad (2-1)$$

ここで、 $C_{\text{T,R-COOH}}$ は R-COOH と R-COO⁻ を合計した総カルボキシ基濃度[mol/L]、 pKa,i は i 番目の pKa を有する R-COOH の酸解離定数 ($\text{pKa},i < \text{pKa},i+1$)、そして w_i は i 番目の pKa を有する R-COOH の割合である。まず、 $n=1$ で実験データのモデリングを行った結果、実験データを再現できないことが分かった。これは、RO 膜には大きさが異なる network pore および aggregate pore⁹⁾が存在し、pKa を支配する因子の一つである誘電率が異なる複数の環境が存在することが要因と考えられる。このことを踏まえ、 $n=2$ でモデリングを行った。その結果を Fig.2-2 および Table.2-1 にまとめる。また、Table.2-1 には、モデリングにより得たパラメーターを用いて算出した pH5.4 および 10.4 における負電荷密度も合わせて示した。なお、 WO_4^{2-} 処理を行った ESPA2 膜を RBS および XPS で分析した結果、最も pH が低い pH3.1 においても W は定量限界 (XPS ≈ 0.05 atom%, RBS ≈ 0.02 atom%) 以下であった。そのため、pH による電荷密度の違いを踏まえてドナン排除効果を計算する際には、ポリアミドに含まれる正電荷 (R-NH₃⁺) は無視して負電荷 (R-COO⁻) のみを考慮した。

Table.2-1 Summary of modeling results of R-COOH ionization behavior in the active layer of ESPA2 and ESPA3 RO membranes.

		$C_{\text{T,R-COOH}}$	w_1	$\text{pKa},1$	w_2	$\text{pKa},2$	$C_{\text{R-COO}}$	
		[mol/L]	[-]	[-]	[-]	[-]	[mol/L]	
							pH5.4	pH10.4
ESPA2	XPS	0.65	0.30	5.25	0.70	7.05	0.12	0.65
	RBS	0.38	0.40	4.95	0.60	6.50	0.12	0.38
ESPA3	XPS ^a	0.63	0.14	3.91	0.86	5.86	0.22	0.63
	RBS ^a	0.64	0.08	3.91	0.92	5.86	0.20	0.64

^a Data were obtained from literature⁷⁾

2-3-2 ポリアミド層裏面のカルボキシル基濃度の測定および結果

2-3-1 より ESPA2 膜はポリアミド層表面に多くの負電荷を有する不均一な膜であることが確認された事を踏まえれば、ESPA2 膜のポリアミド層の裏面（つまり、ポリアミド層とポリサルホン層が接する面）の R-COO⁻濃度はポリアミド層表面に比べて低いことが予測され

た. そこで, Ag^+ 処理を施した ESPA2 膜からポリアミド層とポリスルホン層を剥がしとり, 市販の水晶基盤にポリスルホン層が上向きになるように固定し, シクロヘキサノンをを用いてポリスルホン層のみを溶解させた. そして水晶基盤上に残ったポリアミド層を XPS で分析することによりポリアミド層裏面に含まれる Ag^+ つまり R-COO^- 濃度を測定した.

まず Ag^+ 処理を行った ESPA2 膜を測定する前に, Ag^+ 処理をしていない ESPA2 膜を用いてポリアミド層の裏面の元素組成を XPS で分析を行った. その結果, H を除く元素組成は $\text{C}_{0.70}\text{O}_{0.16}\text{N}_{0.11}\text{Cl}_{0.026}\text{S}_{0.010}$ であった. S はポリスルホン層 (ポリアミド層の組成に S は含まれない) にのみ含まれているため, ポリスルホンはシクロヘキサノンによって完全に溶解されていないことが分かった. しかし, より多くのシクロヘキサノンの量およびより長い時間を用いてポリスルホンの溶解除去を行っても S の濃度は低下しなかった. これは, 残存したポリスルホンが物理的にポリアミド層に取り込まれている可能性があることを意味する. 従って, $\text{C}_{0.70}\text{O}_{0.16}\text{N}_{0.11}\text{Cl}_{0.026}\text{S}_{0.010}$ はポリアミドとポリスルホンの混合物の結果であると仮定し, H/C 比は 0.67 (完全芳香族ポリアミドの場合) と仮定した. そしてこれらの仮定の下で, ポリアミド層の裏面の元素組成は, $\text{C}_{0.45}\text{H}_{0.30}\text{O}_{0.12}\text{N}_{0.11}\text{Cl}_{0.025}$ であると決定された.

次に, Ag^+ 処理したポリアミド層の裏面の元素組成を XPS で測定し, ポリアミドの密度が $1.24\text{g}/\text{cm}^3$ である⁵⁾と仮定して R-COO^- 濃度に変換した. その結果を Fig.2-3 に示す. なお, ポリスルホンは負に荷電した官能基を有していないので, ポリスルホンに付随する Ag^+ はポリアミドに関連するものに比べて無視できるものである. Fig.2-3 には, XPS によるポリアミド層表面の R-COO^- 濃度, RBS によるポリアミド層の平均 R-COO^- 濃度, そして XPS によるポリアミド層裏面の R-COO^- 濃度を示す. Fig.2-3 より R-COO^- 濃度の順位は, ポリアミドの裏面<ポリアミドの平均<ポリアミドの表面であることが判明した. よって, ポリアミド層中の R-COO^- の濃度が表面で最も高く, 表面から遠ざかるにつれて徐々に減少することから, ESPA2 膜はポリアミド層表面により多くの負電荷を有する不均一な膜であると結論づけることができた.

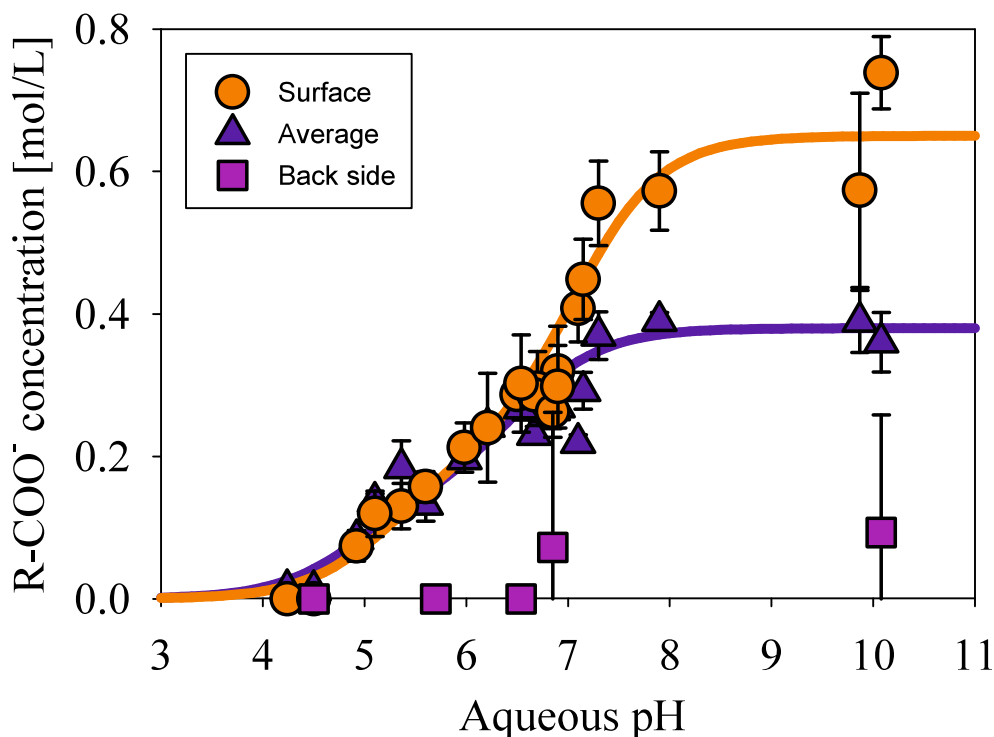


Fig.2-3 Concentrations of deprotonated carboxy group ($R-COO^-$) at the back side of polyamide active layers of ESPA2 membrane as a function of aqueous pH (squares).

2-4 結言

本章では、現在 $R-COO^-$ 濃度の測定に用いられている X 線光電子分光法 (XPS) とラザフォード後方散乱分光法 (RBS) を用いて、ポリアミド層のごく表面 (~数 nm) の負電荷密度と平均電荷密度をそれぞれ測定した。そして XPS および RBS を用いて測定した負電荷密度の比較からポリアミド層の不均一性について検討した。以下に本章で得られた結果をまとめた。

- XPS および RBS の結果から、ポリアミド層内の $R-COO^-$ 濃度は pH が高くなるにつれて徐々に増加する結果が得られた。これは pH の上昇に伴い $R-COOH$ が脱プロトン化し、ポリアミド層表面が負電荷に帯電していることを意味する。この結果は文献などの報告と一致する結果であった。
- XPS および RBS によって得られた $R-COO^-$ 濃度を比較した結果、 $R-COO^-$ 濃度の順位は、ポリアミドの裏面<ポリアミドの平均<ポリアミドの表面であった。つまり、ESPA2 膜は表面の $R-COO^-$ の濃度が最も高く、その量は表面から遠ざかるにつれて徐々に減少する不均一な膜構造を有する膜であることが分かった。

参考文献

- 1) E. L. Cussler, "Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 3rd ed.", Cambridge University Press, United States of America (2009)
- 2) V. Freger, "Nanoscale Heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization", *Langmuir*, **19**, 4791-4797 (2003)
- 3) O. Coronell, B. J. Mariñas, X. Zhang and D. G. Cahill, "Quantification of functional groups and modeling of their Ionization behavior in the active layer of FT30 reverse osmosis membrane", *Environ. Sci, Technol.*, **42**, 5260-5266 (2008)
- 4) O. Coronell, M. I. González, B. J. Mariñas, and D. G. Cahill, " Ionization behavior, stoichiometry of association, and accessibility of functional groups in the active layers of reverse osmosis and nanofiltration membranes", *Environ. Sci, Technol.*, **44**, 6808-6814 (2010)
- 5) X. Zhang, D. G. Cahill, O. Coronell and B. J. Mariñas, " Absorption of water in the active layer of reverse osmosis membranes", *J. Membr. Sci.*, **331**, 143–151 (2009)
- 6) T. Suzuki and B. J. Mariñas, "Determination of partition and diffusion coefficients of arsenous acid into(in) the active layer of thin-film composite reverse osmosis and nanofiltration membranes", *Bull, Soc, Sea Water Sci. Jpn.*, **70**, 185–195 (2016)
- 7) O. Coronell, B. J. Mariñas and D. G. Cahill, "Depth heterogeneity of fully aromatic polyamide active layers in reverse osmosis and nanofiltration membranes", *Environ. Sci, Technol.*, **45**, 4513-4520 (2011)
- 8) T. Suzuki, Y. Lu, W. Zhang, J. S. Moore and B. J. Mariñas, " Performance characterization of nanofiltration membranes based on rigid star amphiphiles", *Environ. Sci, Technol.*, **41**, 6246-6252 (2007)
- 9) S. H. Kim, S.-Y. Kwak and T. Suzuki, "Positron annihilation spectroscopic evidence to demonstrate the flux-enhancement mechanism in morphology controlled thin-film-composite (TFC) membrane", *Environ. Sci, Technol.*, **39**, 1764-1770 (2015)

第3章 除去率に pH が与える影響の定量的モデリング

3-1 緒言

第2章では、X線光電子分光法 (XPS) とラザフォード後方散乱分光法 (RBS) を用いてポリアミド層のごく表面 (~数 nm) の負電荷密度と平均電荷密度をそれぞれ測定し、これら2種類の方法で測定した負電荷密度の比較からポリアミド層の不均一性について評価を行った。その結果、ESPA2 膜はポリアミド層表面により多くの負電荷を有する不均一な膜であること、pH が高くなるにつれてポリアミド層の負電荷密度 (カルボキシル基の脱プロトン化) が増加することが確認された。これらの結果を踏まえ、本章では塩化ナトリウムを対象として、RO 膜による塩化物イオンの除去率に pH が与える影響の定量的モデリングを試みる。塩化ナトリウムのようなイオン性溶質の除去率に pH が与える定性的な評価については、これまでも多くの研究例¹⁻⁴⁾があり、pH が高くなるにつれて除去率が向上することが報告されている。そしてこの要因として、pH が高くなるにつれてポリアミド層の負電荷密度が増加^{1,2)}してドナン排除効果が大きくなることが挙げられている。しかし、既存研究の多くはドナン排除効果が溶質除去率に与える定性的な評価に留まっており、定量的な評価を行った研究は非常に少ない³⁻⁷⁾。そこで、本研究では pH5.4 と pH10.4 における負電荷密度の違いを踏まえることにより、pH5.4 における塩化物イオンの除去率から pH10.4 における除去率の予測を試みた。

3-2 実験方法

水溶液の調製には比抵抗 18 M Ω ·cm 以上の蒸留イオン交換水 (WA200, ヤマト科学(株)) を用いた。なお、使用した試薬は特に断りのない限りナカライテスク (株)、シグマアルドリッチ社、あるいは和光純薬工業 (株) の特級試薬である。対象とした RO 膜は、第2章と同様に日東電工 (株) の ESPA2 膜および ESPA3 膜である。また、ポリアミドの密度が 1.24 g/cm³ であるという仮定⁸⁾の下でそれぞれのポリアミド層の平均厚さおよび化学組成は、ESPA2 膜の平均厚さは 86 nm であり化学組成は C_{0.47}H_{0.31}O_{0.11}N_{0.10}Cl_{0.015}、そして ESPA3 膜の平均厚さ⁹⁾は 101nm および化学組成は C_{0.49}H_{0.33}O_{0.093}N_{0.085}Cl_{0.0074} である。

3-2-1 ろ過実験

RO 膜の水流束と塩化物イオンの除去率は GE Osmonics 社の SEPA CFII 平膜試験セル (膜面積 155 cm²) を用いて測定した。フィードスペーサー (Sepa CF Medium Foulant Spacer, GE Osmonics 社) および透過液キャリアー (GE Osmonics 社) と共に RO 膜をセルにセットし、ハイドラセルポンプ (G03 型, Wanner Engineering 社) を用いて 6 L/min のクロスフロー流量で

原液をセルに供給した。その際、未透過液および透過液が原液タンクに戻るよう水流路を設計することで原液の体積が一定に保たれるようにした。また、恒温水循環装置により原液の温度を 24°C に保った。RO 膜は使用の初期段階にてポリアミド層および支持層の圧密化が起こり、それに伴って膜性能が変化する。よって、膜性能を評価する前に約 3 MPa の水圧で膜の圧密化を行った。水流束を随時モニタリングし、約 1 週間後に水流束が安定したことを確認した後に塩化ナトリウムを 0.0564 mol/L (2,000 mgCl/L) となるように原液に添加し、pH 自動滴定装置により塩酸を添加することで pH を 5.4 に保ちながらろ過実験を開始した。透過液および原液のサンプリングは 24 時間に 1 回のペースで行い、サンプリングを行った後にニードルバルブにより水圧を調節することで水圧が膜性能に及ぼす影響を検討した。その後、水酸化ナトリウムを用いて pH を 10.4 に上げ、pH5.4 と同様に水圧が膜性能に及ぼす影響を検討した。なお、本実験では膜面積 155 cm² の小さな平膜を使用して膜性能の評価を行ったため、平膜により膜性能が異なる可能性がある。このことを考慮して、ろ過実験が終了した後に膜を交換し、別の平膜を使用して同様の実験を再度行った。

3-2-2 pH5.4 で得たるろ過実験データのモデリング

pH5.4 で得たるろ過実験データは溶解拡散-移流モデル¹⁰⁻¹²⁾を用いて解析を行った。水の流束 J_v [m/day] は式(3-1)で表現される。

$$J_v = A_D (\Delta p - \Delta \pi) + A_A \Delta p = A_D (\Delta p - \Delta \pi) + \alpha J_v \quad (3-1)$$

ここで A_D [m/(MPa-day)] は溶解拡散による水の透過係数、 A_A [m/(MPa-day)] は移流による水の透過係数、 $\Delta p = p_f - p_p \approx p_f$ [MPa] は原液側 (p_f) と透過液側 (p_p) の水圧の差、 $\Delta \pi = \pi_f - \pi_p \approx \pi_f$ [MPa] は原液側と透過液側の浸透圧の差である。そして α [-] は膜を透過した水全体の中でナノスケールレベルの欠陥を移流により透過した水の割合である。一方、溶質の流束 J_s は式(3-2)で表現される。

$$J_s = B(C_w - C_p) + \alpha J_v C_w = J_v C_p \quad (3-2)$$

ここで、 B [m/day] は溶解拡散における溶質の膜透過係数、 C_w [mol/L] は濃度分極層内の膜表面における溶質の濃度、そして C_p [mol/L] は透過液中の溶質の濃度である。式(3-2)から濃度分極現象を表す式(3-3)¹³⁾を用いて C_w を削除することで式(3-4)が導かれる。

$$\frac{C_w - C_p}{C_f - C_p} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (3-3)$$

$$R = \frac{1}{\left(\frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{B}{1-\alpha} \frac{1}{J_v} \right) \exp\left(\frac{J_v}{k} \right) + 1} \quad (3-4)$$

ここで、 C_f [mol/L]は原液中の溶質の濃度、 R [-]は溶質の除去率($R=1-C_p/C_f$)、そして k [m/day] は濃度分極層内における溶質の物質移動係数である。 B , α , そして k の値は、式(3-4)から導いた式(3-5)を用いて求めることができる。

$$\frac{1}{R} = \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{B}{1-\alpha} \frac{1}{J_v} \right) \exp\left(\frac{J_v}{k} \right) + 1 \quad (3-5)$$

つまり、 y 軸と x 軸にそれぞれ $1/R$ と $1/J_v$ をプロットし、 k が水透過流束 J_v に比べて十分に大きく濃度分極の影響が無視できる領域 ($\exp(J_v/k) \approx 1$) で得られる傾きが $B/(1-\alpha)$ で y 軸切片が $1/(1-\alpha)$ の直線から B と α を求めることができる。また、 J_v が大きい領域における $1/R$ の増加から k を求めることができる。

3-2-3 pH10.4 における塩化物イオンの除去率の予測

本研究では、pH5.4 と pH10.4 における負電荷密度の違いを踏まえ、pH5.4 において求めた溶解拡散における塩化物イオンの膜透過係数 B から pH10.4 における B を計算し、 α および k は pH に依存せず一定として pH10.4 における塩化物イオンの除去率を算出した。下記にそのステップの概要を示す。

まず、溶解拡散における塩化物イオンの膜透過係数 B は、塩化物イオンの水-ポリアミド層分配係数 K_{PA-w} 、塩化物イオンのポリアミド層内における拡散係数 D_{PA} [m²/day]、そしてポリアミド層の厚さ δ_{PA} [m]を用いて式(3-6)により表現できる。

$$B = \frac{K_{PA-w} D_{PA}}{\delta_{PA}} \quad (3-6)$$

式(3-6)において、 δ_{PA} は RO 膜により異なるが pH には依存せず一定である。次に D_{PA} についてであるが、比誘電率が水より著しく低いポリアミドの中では塩化物イオンはナトリウムイオンとイオン対を形成して拡散していると考えられる。実際、式(3-7)¹⁴⁾から推定したポリアミド内における塩化ナトリウムの解離定数 \bar{K}_{NaClPA} は 10^{23} L/mol であり、ポリアミド内においてはほぼ全ての塩化物イオンがナトリウムイオンとイオン対を形成していることが分かる。

$$p\bar{K}_{NaClPA} = p\bar{K}_{NaClw} + \frac{z_{ion}^2 e^2}{2.303rkT} \left(\frac{1}{\epsilon_w} - \frac{1}{\epsilon_{PA}} \right) \quad (3-7)$$

ここで、1:1 電解質の場合は $z_{\text{ion}} = 1$, e は電子の電荷 (4.8×10^{-10} esu), ϵ_w および ϵ_{PA} はそれぞれ水 (24°Cでは 78.9) およびポリアミド ($\approx 3.5^{15}$) の比誘電率, r はイオン対の半径であり塩化物イオンとナトリウムイオンの結晶半径の合計 (2.8×10^{-8} cm¹⁶), k はボルツマン定数 (1.381×10^{-16} erg/K), そして T は絶対温度 (本研究では 297 K) である. また, $\bar{K}_{\text{NaCl},w}$ は水中における塩化ナトリウムの解離定数 [L/mol] であるが, $\bar{K}_{\text{NaCl},w}$ の値が入手できなかったため, 298 K における塩化カリウムの解離定数 ($10^{-0.7}$ L/mol¹⁷) を用いた. ポリアミド内においてはほぼ全ての塩化物イオンがナトリウムイオンとイオン対を形成していることを示すこの計算結果から, δ_{PA} のみならず D_{PA} も pH に依らず一定とみなすことができる. つまり, pH5.4 における塩化物イオンの膜透過係数 B ($B_{\text{pH5.4}}$) と pH10.4 における B ($B_{\text{pH10.4}}$) とでは式(3-8)の関係が成立する.

$$\frac{B_{\text{pH10.4}}}{B_{\text{pH5.4}}} = \frac{K_{\text{PA-w, pH10.4}}}{K_{\text{PA-w, pH5.4}}} \quad (3-8)$$

ここで, $K_{\text{PA-w, pH10.4}}$ および $K_{\text{PA-w, pH5.4}}$ はそれぞれ pH10.4 および pH5.4 における塩化物イオンの水-ポリアミド層分配係数である. さらに, $K_{\text{PA-w}}$ と XPS あるいは RBS で求めたポリアミド層の負電荷密度 $C_{\text{R-COO}^-}$ [mol/L] の関係を示す式(3-9)⁷⁾ を用いれば, 式(3-8)の右辺は式(3-10)により表現できる.

$$K_{\text{PA-w}} = \frac{\gamma_w}{\gamma_{\text{PA}}} \exp \left[-\text{arcsinh} \left(\frac{C_{\text{R-COO}^-}}{2z_{\text{ion}} C_{\text{ion}}} \right) \right] = \frac{\gamma_w}{\gamma_{\text{PA}}} E \quad (3-9)$$

$$\frac{K_{\text{PA-w, pH10.4}}}{K_{\text{PA-w, pH5.4}}} = \frac{\gamma_{w, \text{pH10.4}}}{\gamma_{w, \text{pH5.4}}} \frac{E_{\text{pH10.4}}}{E_{\text{pH5.4}}} \quad (3-10)$$

ここで, γ_w および γ_{PA} はそれぞれ水中およびポリアミド中における塩化物イオンの活量係数であり, そして C_{ion} は水中の塩化物イオン濃度 [mol/L] である. つまり, それぞれの pH における $C_{\text{R-COO}^-}$ および C_{ion} から $E_{\text{pH5.4}}$ と $E_{\text{pH10.4}}$ を算出し, さらに γ_{PA} は pH に依存しないと仮定した上で $\gamma_{w, \text{pH5.4}}$ および $\gamma_{w, \text{pH10.4}}$ を Debye-Hückel の式を用いて求めれば, 式(3-10)から $K_{\text{PA-w, pH10.4}} / K_{\text{PA-w, pH5.4}}$ が求まる. そして $B_{\text{pH5.4}}$ を用いれば式(3-8)から $B_{\text{pH10.4}}$ を求めることができる. さらに, α および k は pH に依存せずに一定と仮定すれば, 式(3-4)から pH10.4 における水の流束 J_v と塩化物イオン除去率との関係を予測することができる.

3-2-4 測定方法

塩化物イオンおよびナトリウムイオンの濃度はイオンクロマトグラフ（Prominence HPLC システム, 島津製作所（株））により測定した。

3-3 結果および考察

3-3-1 水透過流束および pH5.4 における塩化物イオンの除去データのモデリング

まず, ESPA2 膜および ESPA3 膜の水透過流束と水圧の関係を Fig. 3-1 に示す。Fig. 3-1 より両 RO 膜とも 2 枚の平膜がほぼ同じ水透過性を示すこと, そして ESPA3 膜は ESPA2 膜より水透過流束が 30%程度高いことが分かる。式(3-1)において膜を透過した水のうち移流により膜を透過した割合 α が小さい場合に成立する式 $J_v = A_D (p_f - \pi_f)$ を用いて Fig. 3-1 に示したデータを解析した結果, π_f は 0.28 - 0.35 MPa と算出された。浸透圧係数を 1.0 と仮定して van't Hoff の式を用いて初期原水(NaCl 0.0564 mol/L)の π_f を計算すると 0.28 MPa となることを踏まえると, この算出値は妥当な値である。溶解拡散による水の透過係数 A_D を算出した結果を Table 3-1 に示す。

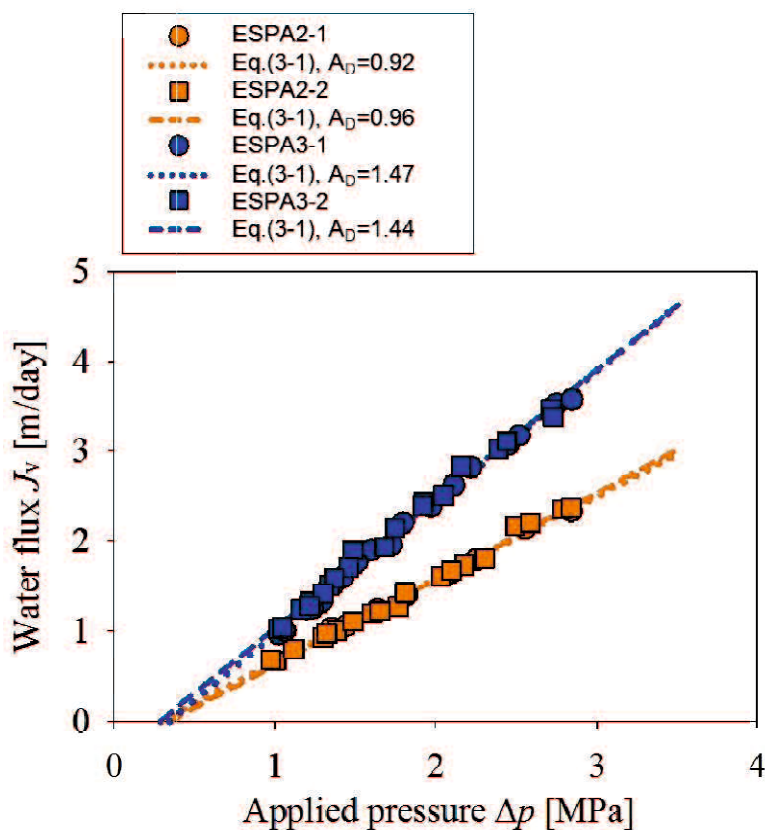


Fig. 3-1 Water flux as a function of applied pressure for ESPA2 and ESPA3 membranes

Table 3-1 The water and solute transport parameters for ESPA2 and ESPA3 RO membranes.

	A_D	α	B		
	[m/MPa-day]	[-]	[m/day]		
			pH5.4	pH10.4	
				XPS	RBS
ESPA2-1	0.92	0.0030	0.0027	0.00060	0.00105
ESPA2-2	0.96	0.034	0.0029	0.00065	0.00113
ESPA3-1	1.47	0.011	0.018	0.0067	0.0060
ESPA3-2	1.44	0.014	0.019	0.0070	0.0064

次に、ESPA2 膜および ESPA3 膜の塩化物イオン除去率と水透過流束の関係を Fig. 3-2 に示す。両 RO 膜とも、pH10.4 における塩化物イオン除去率が pH5.4 におけるそれより高いことが分かる。そしてこの結果は、pH が高くなるにつれてポリアミド層の負電荷密度が増加してドナン排除効果が大きくなることから説明ができる。次に、2 枚の平膜による塩化物イオン除去率の違いを考察する。ESPA3 膜については 2 枚の平膜がほぼ同じ塩化物イオン除去率を示しており平膜による大きな違いがなかった。その一方、ESPA2 膜は ESPA2-2 の方が ESPA2-1 より低い塩化物イオン除去率を示した。しかし、式(3-2)に示したように溶質の膜透過は溶解/拡散と移流の 2 つのプロセスが関係していることから、この段階では ESPA2-2 が ESPA2-1 より低い塩化物イオン除去率を示した理由を結論づけることはできない。そこで、Fig. 3-2 に示した実験結果を式(3-2)-(3-5)でモデリングすることにより、溶解/拡散における塩化物イオンの膜透過係数 B 、移流により膜を透過した水の割合 α 、そして濃度分極層内における塩化物イオンの物質移動係数 k を求めた。モデリングによる解析例として、pH5.4 における ESPA2-1 および ESPA2-2 のデータを y 軸と x 軸がそれぞれ $1/R$ と $1/J_v$ となるように再プロットした図を Fig. 3-3 に示す。式(3-5)に従えば、水流束 J_v が高くなるにつれて ($1/J_v$ が小さくなるにつれて) 濃度分極の影響が徐々に現れ、最終的には塩化物イオン除去率の低下に至る ($1/R$ が大きくなる)。しかし、今回の実験条件下においては水流束 J_v の上昇に伴い塩化物イオン除去率 R も上昇し、 $1/R$ と $1/J_v$ は直線関係が得られた。この結果は、今回の実験条件下においては k が J_v に比べて十分に大きく濃度分極の影響を無視できることを意味している。このことを踏まえ、直線の傾き ($=B/(1-\alpha)$) と y 軸切片 ($=1/(1-\alpha)$) から B と α を求めた。Table 3-1 に示した結果から分かるように、ESPA2-1 と ESPA2-2 はほぼ同じ B 値を示しているのに対して ESPA2-2 は ESPA2-1 より高い α 値を示している。つまり、ESPA2-1 と ESPA2-2 が異なる塩化物イオン除去率を示した要因は溶解/拡散による塩化物イオンの透過量の違いでは

なく, ESPA2-2 に多く存在するナノスケールレベルの欠陥を通る移流による塩化物イオンの透過量の違いであると結論づけることができる。最後に, ESPA2-1 と ESPA2-2 がほぼ同じ水透過性を示すにも関わらず塩化物イオン除去率が異なる理由を述べておく。ドナン排除効果により膜への分配が抑制される塩化物イオンは溶解/拡散による膜透過量が低いため, H_3AsO_3 などの中性の溶質と比較すると相対的にナノスケールレベルの欠陥からの移流が重要な膜透過メカニズムとなる¹⁸⁾。そのため, Fig. 3-3 に示したように α 値が異なる ESPA2-1 と ESPA2-2 では塩化物イオン除去率に大きな違いが生じる。その一方, ESPA2-2 の場合でも α 値は 0.034 であり, これは移流により膜を透過した水の割合は 3.4%と無視できる程度であることを意味している。そのため, Fig. 3-3 に示したように ESPA2-1 と ESPA2-2 はほぼ同じ水透過性を示したと考えられる。なお, 本章で記載したデータは膜面積 155 cm^2 の平膜を用いて得たデータであり膜エレメントの性能を必ずしも代表していないことを添えておく。また, ESPA2-2 が示した比較的大きな α 値はハンドリングの際に実験者の不手際によりポリアミド層が傷ついてしまったことが原因と考えられる。しかし, 3-2-3 に記述したように本研究では pH によらず α 値は一定と仮定しているため, α 値の大小は研究の結論に影響しない。

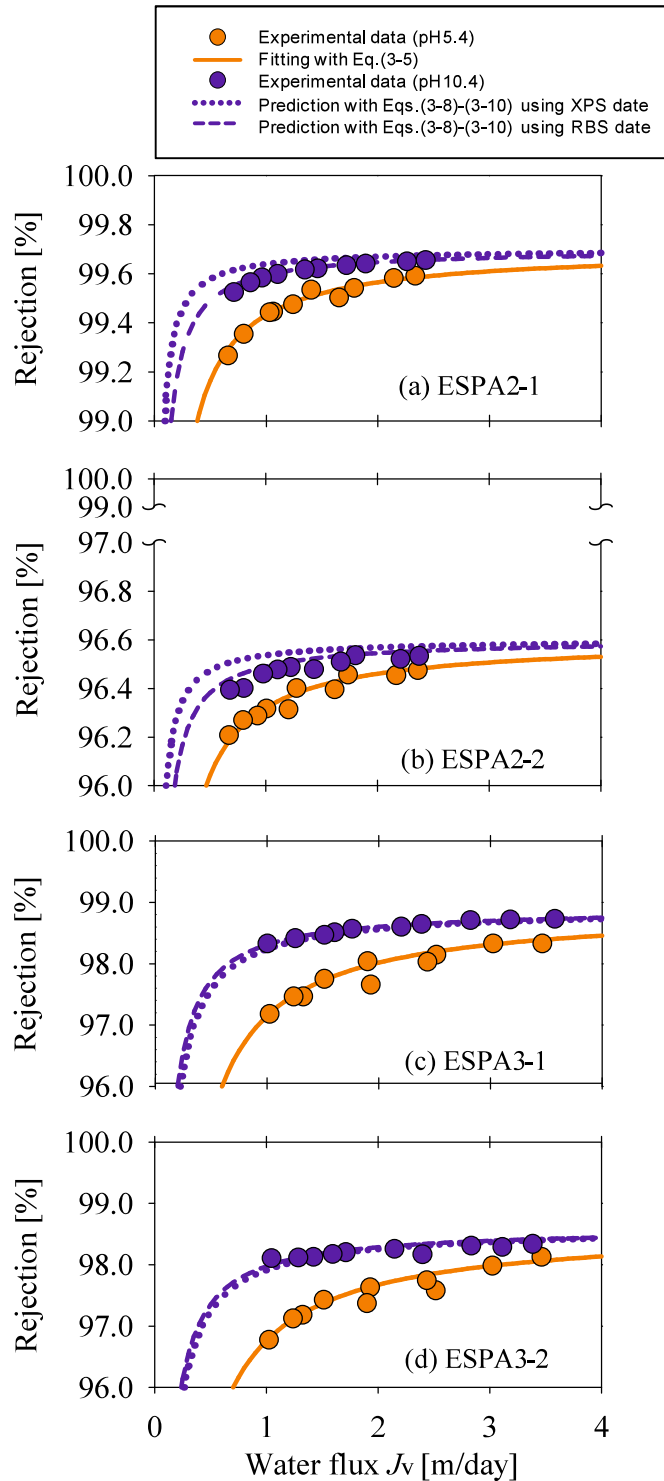


Fig. 3-2 Cl⁻ removal efficiency as a function of water flux at pH5.4 and pH10.4 by ESPA2 and ESPA3 membranes. Continuous lines for pH 5.4 were obtained by fitting experimental data with Eq.(3-5) (see Fig.3-3 for representative data analysis). Dotted and short dash lines for pH10.4 represent predicted values according to Eqs.(3-8)-(3-10) using XPS and RBS data, respectively.

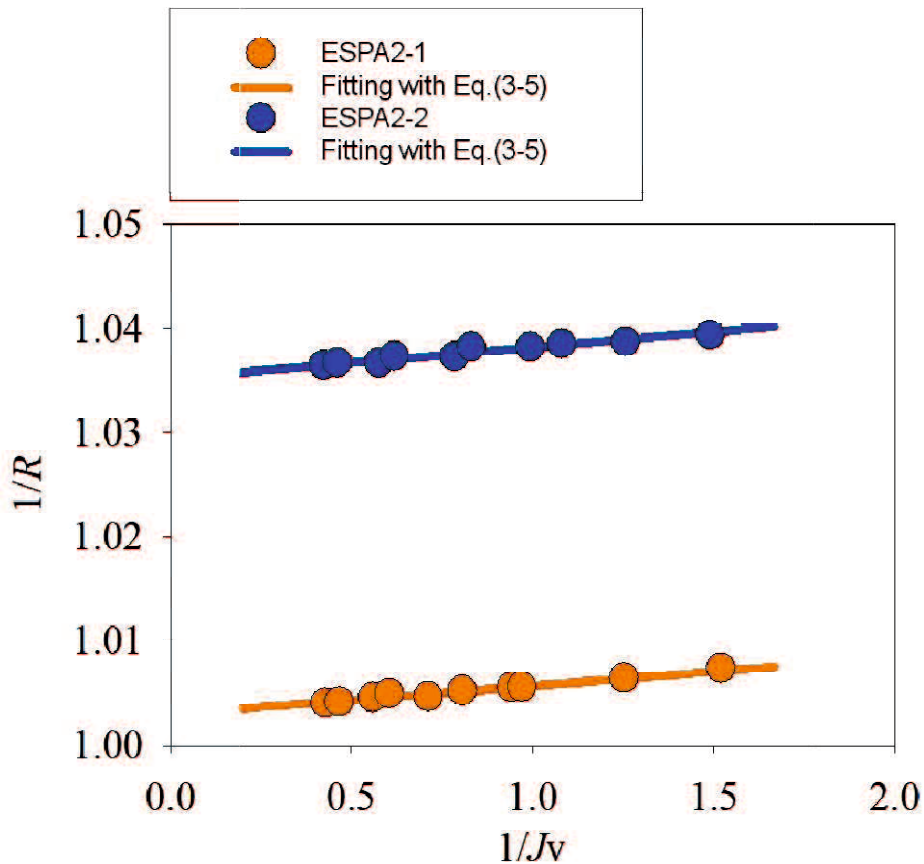


Fig. 3-3 Representative data analysis to obtain B , α , and k at pH5.4. Plotting $1/R$ in the vertical axis and $1/Jv$ in the horizontal axis according to Eq.(3-5) visually provides useful information on solute permeation mechanism. More specifically, under experimental conditions at relatively high $1/Jv$ ($\exp(Jv/k) \approx 1$), Eq.(3-5) represents the linear line with the slope of $B/(1-\alpha)$ and the intercept of $\alpha/(1-\alpha)$.

3-3-2 pH10.4 における塩化物イオン除去率の予測

XPS あるいは RBS で測定したポリアミド層の負電荷密度を用いて、式(3-8)-(3-10)から pH10.4 における塩化物イオン除去率を予測した結果を Fig. 3-2 に示す。まず、XPS で測定したポリアミド層のごく表面の負電荷密度を用いて計算を行った場合（青色の点線）に注目すると、ESPA3 膜の場合は予測値が実際の実験データとよく一致している一方で、ESPA2 膜の場合は ESPA2-1 も ESPA2-2 も予測値が塩化物イオン除去率を過大評価していることが分かる。この結果は、ESPA3 膜のポリアミド層が均一であるのに対して ESPA2 膜のポリアミド層は不均一であるため、ポリアミド層ごく表面の負電荷密度がドナン排除効果を支配する唯一の因子ではないことを示している。実際、RBS で測定したポリアミド層の平均負

電荷密度を用いて同様の予測を行った結果（青色の破線）は、均一なポリアミド層を有する ESPA3 膜の場合はもちろんのこと、ESPA2-1 も ESPA2-2 も比較的良い精度で実験データを予測していることが分かる。これら結果から、ドナン排除効果はポリアミド層ごく表面の負電荷密度ではなく、ポリアミド層全体の平均電荷密度に起因することが分かった。したがって、ドナン排除効果を考慮する際には、RBS によるポリアミド層全体の平均電荷密度を使用することで、膜構造の不均一性に関係なく評価が可能であることが確認された

3-4 結言

本章では、2 種類の市販ポリアミド系複合 RO 膜を対象として、pH 変化によるポリアミド層の負電荷密度の変化、そしてそれに伴うドナン排除効果の変化を定量的に評価することを試みた。塩化物イオンを対象溶質として実験およびモデリングを踏まえた予測を行った。その結果を以下にまとめる。

- 均一なポリアミド層を有する ESPA3 膜については、実測したポリアミド層ごく表面の負電荷密度を踏まえたドナン膜平衡を適用することで、pH5.4 における塩化物イオン除去率から pH10.4 における除去率を精度よく予測することができた。しかし表面の負電荷密度が高い不均一なポリアミド層を有する ESPA2 膜については、ごく表面の負電荷密度を用いて算出した予測値は実際の除去率より高い値を示した。これはごく表面の負電荷密度ではドナン排除効果を過大評価したためと考えられる。これらの結果から、ドナン排除効果を考慮する際には、RBS によるポリアミド層全体の平均電荷密度を使用することで、膜構造の不均一性に関係なく評価が可能であることが確認された。

参考文献

- 1) A. E. Childress, M. Elimelech, “Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics”, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3710–3716 (2000)
- 2) A. Yaroshchuk, “Rejection of single salts versus transmembrane volume flow in RO/NF: Thermodynamic properties, model of constant coefficients, and its modification”, *J. Membr. Sci.*, **198**, 285–297 (2002)
- 3) J. J. Waypa, M. Elimelech and G. J. Hering, “Arsenic removal by RO and NF membranes”, *J. Environ. Eng.*, **89**, 102-114 (1997)
- 4) E. M. Vrijenhoek, J. J. Waypa, ”Arsenic removal from drinking water by a “loose” nanofiltration membrane”, *Desalination*, **130**, 265-277 (2000)

- 5) Y. Sato, M. Kang, T. Kamei and M Yasumoto, "Performance of nanofiltration for arsenic removal", *Water Res.*, **36**, 3371-3377 (2002)
- 6) O. Coronell, B. J. Mariñas, X. Zhang and D. G. Cahill, "Quantification of functional groups and modeling of their ionization behavior in the active layer of FT30 reverse osmosis membrane", *Environ. Sci, Technol.*, **42**, 5260-5266 (2008)
- 7) O. Coronell, B. J. Mariñas and D. G. Cahill, "Depth heterogeneity of fully aromatic polyamide active layers in reverse osmosis and nanofiltration membranes", *Environ. Sci, Technol.*, **45**, 4513-4520 (2011)
- 8) O. Coronell, B. Mi, B. J. Mariñas and D. G. Cahill, "Modeling the effect of charge density in the active layers of reverse osmosis and nanofiltration membranes on the rejection of arsenic (III) and potassium iodide", *Environ. Sci, Technol.*, **47**, 420-428 (2013)
- 9) X. Zhang, D. G. Cahill, O. Coronell and B. J. Mariñas, "Absorption of water in the active layer of reverse osmosis membranes", *J. Membr. Sci.*, **331**, 143-151 (2009)
- 10) T. Suzuki, B. J. Mariñas, "Determination of partition and diffusion coefficients of arsenous acid into(in) the active layer of thin-film composite reverse osmosis and nanofiltration membranes", *Bull, Soc, Sea Water Sci. Jpn.*, **70**, 185-195 (2016)
- 11) R. I. Urama, B. J. Mariñas, "Mechanistic interpretation of solute permeation through a fully aromatic polyamide reverse osmosis membrane", *J. Membr. Sci.*, **123**, 267-280 (1997)
- 12) T. Suzuki, Y. Lu, W. Zhang, J. S. Moore and B. J. Mariñas, "Performance characterization of nanofiltration membranes based on rigid star amphiphiles", *Environ. Sci, Technol.*, **41**, 6246-6252 (2007)
- 13) T. Suzuki, R. Tanaka, M. Tahara, Y. Isamu, M. Niinae, L. Liu, J. Wang, J. Luh and O. Coronell, "Relationship between performance deterioration of a polyamide reverse osmosis membrane used in a seawater desalination plant and changes in its physicochemical properties", *Water Res.*, **100**, 326-336 (2016)
- 14) E. Matthiasson, B. Sivik, "Concentration polarization and fouling", *Desalination*, **35**, 59-103 (1980)
- 15) B. J. Mariñas, R. E. Selleck, "Reverse osmosis treatment of multicomponent electrolyte solutions", *J. Membr. Sci.*, **72**, 211-229 (1992)
- 16) R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallogr. A.*, **32**, 751-767 (1976)

- 17) R. M. Smith, A. E. Martell, "Critical Stability Constants, Vol. 4, Inorganic Complexes", Plenum Press, New York (1976)
- 18) T. Suzuki, R. Tanaka and M. Niinae, "A mechanistic study of solutes permeation through polyamide reverse osmosis membranes", *J. MMIJ*, **129**, 585-590 (2013)

第4章 水晶振動子マイクロバランスを用いた電荷密度の測定

4-1 緒言

ポリアミド層に含まれるカルボキシル基 (R-COOH) は、pH により一部が脱プロトン化 (R-COO^-) することでポリアミドに電荷を与え、イオン性溶質の除去率向上に寄与している¹²⁾。このことから、 R-COOH 濃度は RO 膜の膜性能を決定する上で重要な物理化学的特長の一つと認識されている。そして主な R-COOH の定量方法としては、ごく表面 (~数 nm) の電荷密度を得る X 線光電子分光法 (XPS) と平均電荷密度を得ることができるラザフォード後方散乱分光法 (RBS) が挙げられる。これまでの各章で述べたように、膜表面に高濃度の R-COOH を有する膜を対象とする場合、XPS で得られた値が RBS で得られた値を大きく上回り、膜の電荷とイオン性溶質との間で生じる電荷的反発 (ドナン排除効果) を過大評価することが分かっている。なお、RBS によって得られた平均電荷密度を用いることで、膜構造の不均一性に関係せずドナン排除効果を正確に把握できることが確認された。したがって、RBS を用いた平均電荷密度はドナン排除効果の評価において、その有用性が証明されたと言える。この RBS は、カルボキシル基濃度の定量以外にも平均膜厚および膜表面の粗さなどを求めることができる優れた分析方法である³⁴⁾。しかし、RBS による膜分析の報告例はいまだ少なく、世界中で数か所の大学・研究機関のみでしか分析が行われていない。これは、RBS の測定にはタンデム加速器などの大掛かりなイオン加速装置を必要とし分析を容易に行うことが難しく、分析が長期間に及ぶ場合や測定方法に精通した人材を必要とするためである。そこで、比較的容易に膜の測定が可能な評価方法の確立が望まれている。

これらの背景を踏まえ、本研究では水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance: QCM) を用いてポリアミド活性層内の R-COO^- 濃度を測定することを試みた。QCM は、水晶振動子の電極表面に物質が付着するとその付着した物質の重量に応じて共振周波数が減少する性質を利用して、ng オーダーの微量な質量変化を測定する装置である。QCM はタンデム加速器などの大掛かりな装置を必要とする RBS に比べては圧倒的に安価・省スペースでありさらに維持管理も簡単であるため、比較的多くの研究者が使用することができる利点がある。QCM は膜分野でも近年適用が報告⁵⁶⁾されており、ポリアミド活性層内の R-COO^- 濃度の測定にも適用が報告⁷⁾されているが、知見の蓄積が不十分であり手法の確立には至っていないのが現状である。これらのことを踏まえ、本研究では市販 RO の R-COO^- 濃度を測定し、RBS を用いた既存手法で得た結果との比較を行うことで、QCM を用いる手法の妥当性を検討した。

4-2 実験方法

実験は全て室温で行った。XPS および RBS に使用した水溶液の調製には比抵抗 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の蒸留イオン交換水 (WA200, ヤマト科学 (株)), QCM に用いた水溶液の調製には超純水 (Direct-Q UV, メルク (株)) を用いた。使用した試薬は全てナカライテスク (株) あるいは和光純薬工業 (株) の特級試薬である。

4-2-1 対象 RO 膜

本研究で対象とした RO 膜は、ポリアミド複合 RO 膜である日東電工 (株) の ESPA2 膜である。これらの RO 膜をラザフォード後方散乱分光法 (RBS) で分析し、ポリアミドの密度は 1.24 g/cm^3 であるという仮定⁸⁾の下で活性層の平均厚さおよび化学組成を求めた結果、ESPA2 の平均厚さは 86 nm であり化学組成は $\text{C}_{0.47}\text{H}_{0.31}\text{O}_{0.11}\text{N}_{0.10}\text{Cl}_{0.015}$ であった。

4-2-2 QCM を用いた電荷密度の測定

本研究で使用した水晶振動子は、約 100 nm のチタン下地の上に電極材料として金を約 300 nm スパッタリングした電極直径 5 mm の 9 MHz AT カット水晶振動子 (セイコー・イージーアンドジー (株)) である。水晶振動子は実験に使用する前に、文献に報告されている手順⁷⁾をもとに洗浄を行った。RO 膜のポリアミド活性層は 100 nm 以下と非常に薄く機械的強度が弱いので、 $\sim 50 \mu\text{m}$ のポリスルホン膜および不織布により支持されている。このことを踏まえ、本研究は下記の手順 (Coronell ら⁷⁾の方法を一部改良) を用いてクリーニングを行った水晶振動子へのポリアミド活性層の固定を行った (Fig.4-1)。まず、不織布をピンセットで剥がした後に、水晶振動子とポリアミド活性層が面するようにステンレス 316 製の枠組みを用いて水晶振動子と RO 膜を固定した。この際、RO 膜の水晶振動子への密着性を高めることを目的として、エタノールで RO 膜を平らに伸ばした。次に、 N,N -ジメチルホルムアミド 2 mL を枠組みの内側に滴下することでポリスルホンを溶解除去した。溶解時間は 1 分 とし、 1 分 後にキムワイプ (キンバリークラーク社) で吸収することにより N,N -ジメチルホルムアミドを取り除いた。そして、この一連の作業を合計 25 回繰り返した後にポリアミド活性層と水晶振動子の密着性を高めるために 12 時間自然乾燥し、その後超純水で十分にリンスした。

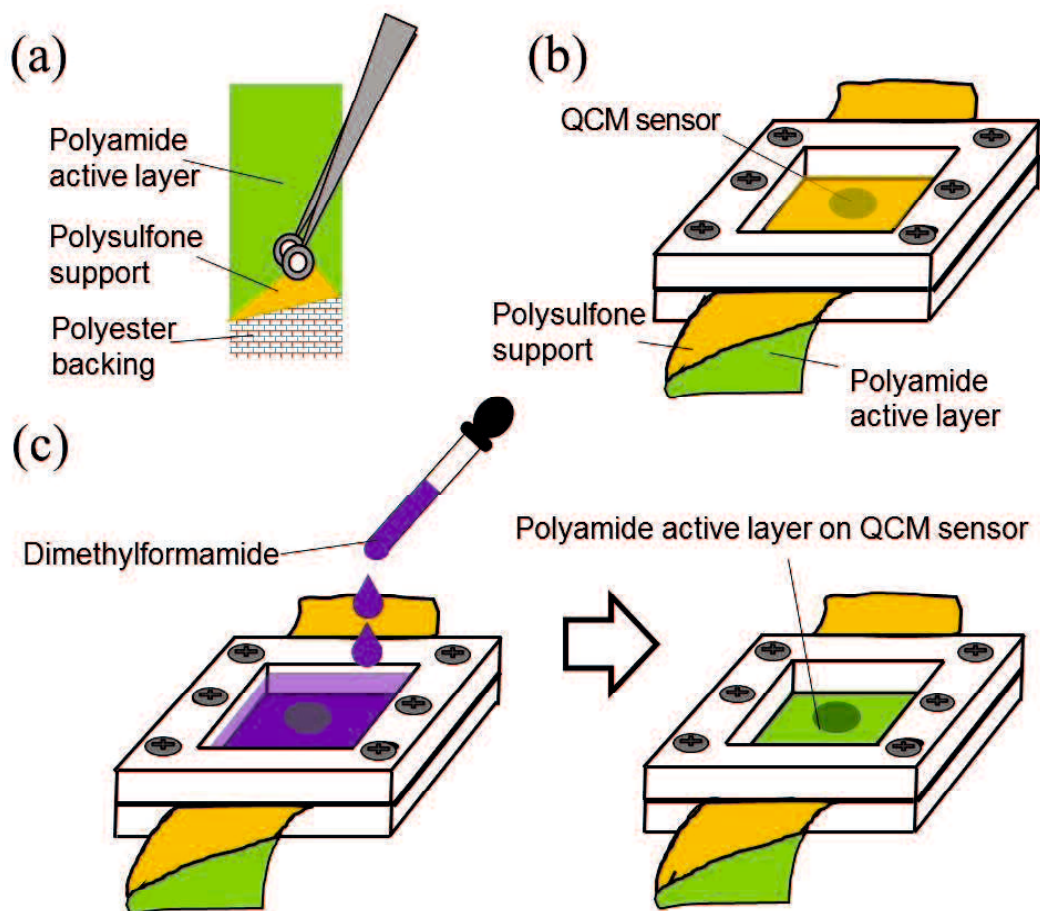


Fig.4-1 Schematic of the procedures used for the isolation of active layers of ESPA2 RO membrane on a quartz crystal microbalance sensor. (a) The polyester backing is peeled off from the active layer and polysulfone support. (b) The membrane coupon minus polyester backing is placed against the QCM sensor with the active layer facing the sensor and secured to each other using a custom SS316 assembly, and (c) the polysulfone support is dissolved using dimethylformamide.

次に、ポリアミド活性層を固定した水晶振動子をディップセル QA-CL3（セイコー・イージーアンドジー（株））に固定し、1~5 mmol/L の CsCl 水溶液を 500 mL 入れたガラスビーカーに浸した。そして、恒温水循環装置により水温を 23°C に保ち、マグネチックスターラーを用いて水溶液をゆっくりと攪拌しながら、CsOH あるいは HCl 水溶液で pH を変化させた際の共振周波数と共振抵抗値の変化を水晶振動子測定システム QCM922A（セイコー・イージーアンドジー（株））を用いて測定した。

R-COO⁻濃度を測定する際の具体的な手順およびその妥当性を、pH9.0 における R-COO⁻濃度を測定した場合を例に説明する。まず、CsOH を添加することにより、CsCl を含む水溶液の pH を 9.0 に調整した。pH の上昇に伴い R-COOH の一部が脱プロトン化して R-COO⁻ となり、式(4-1)に示すイオン交換反応により Cs⁺ がポリアミド内に取り込まれる。



ここで、添え字(w)および(p)はそれぞれ水中およびポリアミド内を示している。Cs⁺がポリアミド内に取り込まれた結果、水晶振動子に固定されたポリアミドの重量が増加するため、式(4-1)の進行は共振周波数の低下をモニタリングすることで把握することができる。次に、共振周波数が安定したことを確認した後に、HClを添加することによりpHを3.5に調整した。Coronellは⁹⁾市販RO膜の分析・モデリングを行い、それぞれのRO膜に2種類存在するR-COOHの酸解離定数pKaは4.8±0.8および7.8±1.7の範囲にあると報告している。つまり、pHを3.5に下げることにより式(4-1)の逆反応である式(4-2)が進行し、ほぼ全てのカルボキシ基がR-COOHとして存在すると考えることができる。



そして、式(4-2)が進行するに伴いCs⁺が水中に放出されてポリアミドの重量が減少するため、共振周波数は増加する。QCMにより測定した共振周波数変化Δf[Hz]は、共振抵抗値が一定であるならば、式(4-3)に示すSauerbreyの式により質量変化Δm[ng]に変換することができる。

$$\Delta m = -\frac{A\sqrt{\mu_q\rho_q}}{2F_0^2}\Delta f = -1.07\Delta f \quad (4-3)$$

ここでAは水晶振動子の電極面積(0.196 cm²)、μ_qは水晶のせん断応力(2.95×10¹⁰ kg/(m·s²))、ρ_qは水晶の密度(2.65×10³ kg/m³)、F₀は基本共振周波数(≈9 MHz)である。さらに、式(4-4)によりΔmからR-COO⁻濃度(C_{R-COO⁻}[mol/L])を算出した。

$$C_{\text{R-COO}^-} = \frac{(\Delta m \times 10^{-9} / 131.9)}{(2.5 \times 2.5 \times \pi \times 86 \times 10^{-12})} = 0.00449 \times \Delta m \quad (4-4)$$

ここで、右辺の分母は水晶振動子に固定されたポリアミドの体積[L]であり、分子はpHの変化に伴うCs⁺とH⁺のイオン交換反応に携わったCs⁺のモル数[mol]である。ただし、式(4-1)および(4-2)から分かるようにCs⁺とH⁺の重量差がΔmに反映されることを踏まえ、Cs⁺のモル数を算出する際にはCsの原子量(132.9)からHの原子量(1.0)を差し引いた131.9を用いていることに注意されたい。

R-COO⁻をプローブする対イオンとしてCs⁺を選択した理由は2つある。まず1つめの理由は、本手法では式(4-1)および(4-2)に示したイオン交換反応に伴う重量変化をQCMにより測定するため、出来るだけ原子番号が大きく重い元素をプローブとして使用することで精度の高い結果が得られるためである。そして2つめの理由は水和水の影響を最小限に抑えるためである。ポリアミドの誘電率は水のそれより小さいため、水和したイオンがポリア

ミドに取り込まれる際には一部の水和水は除去されると考えられる。しかし、その程度は不明であるため、水中における水和数ができるだけ小さいイオンをプローブとして用いることが望ましい。アルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) の場合、水中にてこれらのイオンに水和している水分子の数は原子番号が大きくなるにつれて減少し、 Cs^+ では1個以下になる¹⁰⁾。つまり、これらのアルカリ金属イオンの中で重量が最も重く水和水が最も少ない Cs^+ を用いることで、水和水に起因する R-COO^- の測定誤差を最小限に抑えることができる。繰り返しになるが、本手法では重量変化に伴う共振周波数変化からポリアミド内の R-COO^- 濃度を算出しているため、式(4-1)および(4-2)に示したイオン交換反応以外の反応によるポリアミドの重量変化が十分に小さいことを確認しておく必要がある。例えば、 HCl により pH を 3.5 に下げた際には、一部の R-NH_2 がプロトン化されて R-NH_3^+ となり、式(4-5)に従って Cl^- がポリアミド内に取り込まれてポリアミドの重量が変化すると予想される。



しかし、市販 RO 膜の総 R-COOH 濃度 (R-COOH と R-COO^- の合計) は総 R-NH_2 濃度 (R-NH_2 と R-NH_3^+ の合計) より十分に高いこと⁹⁾、そして Cl^- の原子量は 35.4 であり Cs^+ の原子量 132.9 と比べて小さいことを踏まえると、式(4-5)によるポリアミドの重量変化は小さく、 R-COO^- 濃度の測定に与える影響は無視できると考えられる。また、ポリアミド内に存在する Cs^+ の一部は Cl^- とイオン対 (Cs^+Cl^-) を形成していると考えられる。しかし、ポリアミドへの Cs^+ の分配はその低い誘電率により抑制される (dielectric exclusion^{11), 12)} ためにポリアミド内の Cs^+Cl^- 濃度は水溶液中の Cs^+ 濃度 (1~5 mmol/L) より低いこと、そしてポリアミド内の R-COO^- 濃度は水溶液中の Cs^+ 濃度より十分に高いことを踏まえると、 Cs^+Cl^- によるポリアミドの重量変化も $\text{R-COO}^-\text{Cs}^+$ に比べて十分に小さいと考えられる。これらのことを踏まえると、 pH を変化させた際のポリアミドの重量変化のほぼ全ては、式(4-1)および(4-2)に示したイオン交換反応に起因すると結論づけることができる。

4-3 結果および考察

4-3-1 QCM を用いた電荷密度の測定結果

水晶振動子およびポリアミド活性層を固定した水晶振動子を走査型電子顕微鏡 (JSM-7600F, 日本電子 (株)) で観察した結果を Fig.4-2 に示す。水晶振動子自体の表面には微小な凸凹があるのに対して、ポリアミド活性層を固定した水晶振動子の表面はスムーズであり、ポリアミド活性層が均一に固定されていることが分かる。また、ポリアミド活性層を固定した水晶振動子の表面を X 線光電分光 (K-Alpha+, サーモフィッシャーサイエンティフィック社) で複数ポイント測定した結果、全てのポイントにおいて水晶振動子に

由来する金は~0.02 atom%と小さく、ポリスルホン支持膜に由来する硫黄は~0.5 atom%であった。これらの結果から、本研究で使用した方法によりポリアミド活性層は水晶振動子全体を均一に覆っており、N,N-ジメチルホルムアミドによりポリスルホンはほぼ完全に溶解除去されていることが確認できた。次に、ポリアミドを固定した水晶振動子を用いて実験する前に、ポリアミドを固定していない水晶振動子を用いて pH が共振周波数と共振抵抗値に与える影響を調べた。その結果、pH3.5-9.5 の範囲では共振周波数と共振抵抗値は pH に影響を受けないことが分かった。この結果は、次段落に結果を示す実験で得られた共振周波数と共振抵抗値の変化は、水晶振動子ではなく水晶振動子に固定されたポリアミドに起因していることを意味している。

この結果を踏まえ、ポリアミドを固定した水晶振動子を用いて実験を行った。まず、1 mmol/L の CsCl を含む水溶液を用いて pH6.0 における R-COO⁻濃度を求めた際に得た共振周波数と共振抵抗値のデータの一部を Fig.4-3 (a)に示す。まず、共振抵抗値は実験を通してほぼ一定の値となっていることから、共振周波数変化 Δf から質量変化 Δm を算出する際には Sauerbrey の式 (式 4-3) が適用可能であると言える。次に共振周波数の変化に着目すると、pH を 6.0 から 3.5 に下げた際には共振周波数が上昇し、3.5 から 6.0 に上げた際には共振周波数が低下していることが分かる。この変化は、式(4-1)および(4-2)に示したように、Cs⁺と H⁺がイオン交換されることでポリアミドの重量が変化することに起因する。また、pH を上昇させた際の共振周波数の低下幅と pH を低下させた際の共振周波数の増加幅がほぼ同じとなっていることから、イオン交換反応が可逆反応であることも確認できる。

次に、pH9.5 における R-COO⁻濃度を測定したデータの一部を Fig.4-3(b)に示す。Fig.4-3(a)と Fig.4-3(b)との比較から分かるように、pH6.0 における R-COO⁻濃度を測定したデータと pH9.5 における R-COO⁻濃度を測定したデータとでは、異なった挙動が見られた。まず共振抵抗値についてであるが、先述したように、pH6.0 における R-COO⁻濃度を測定した際は pH を上げた際も下げた際も共振抵抗値は変化しなかった。それに対して、pH9.5 における R-COO⁻濃度を測定した際は、pH を 9.5 から 3.5 に下げた際のみ共振抵抗値が一定であり、pH を 3.5 から 9.5 に上げた際には共振抵抗値が増加した。この共振抵抗値の増加を引き起こしている現象は不明である。しかし、可逆反応ではないこと (可逆反応ならば 9.5 から 3.5 に下げた際に共振抵抗値が減少するはずである)、そして pH を 3.5 から 9.5 に上げた際には毎回共振抵抗値が増加したことを踏まえると、pH を変化させた際に膜と水晶振動子の密着性が変化したことが要因と推測される。Sauerbrey の式 (式 4-3) が適用できるのは共振抵抗値が一定に保たれている場合のみである。従って、Sauerbrey の式および式(4-4)により

R-COO⁻濃度を求める pH 領域は, pH を変化させた際の共振抵抗値が一定であった 9.0 以下とした.

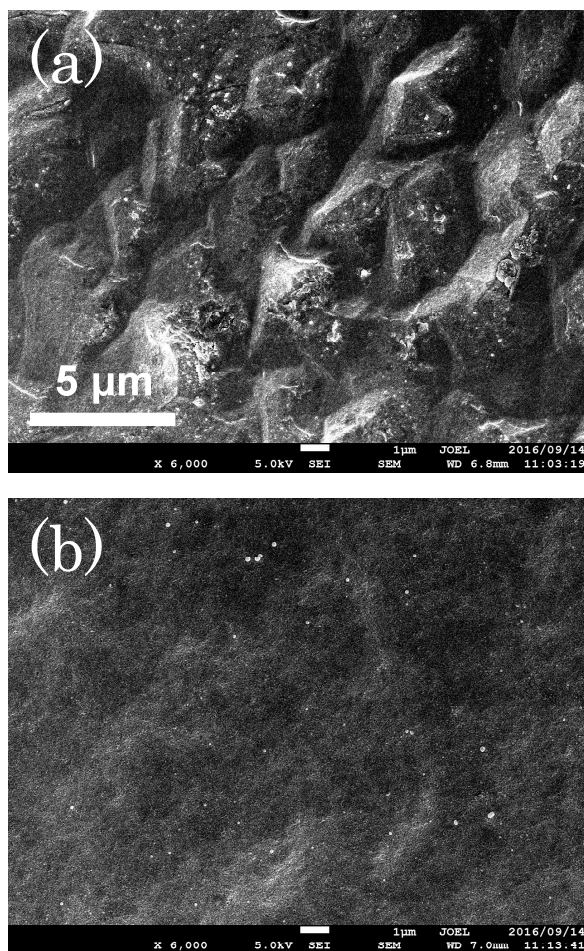


Fig.4-2 Representative SEM surface images of QCM sensors (a) before and (b) after isolation of active layers of ESPA2 RO membrane.

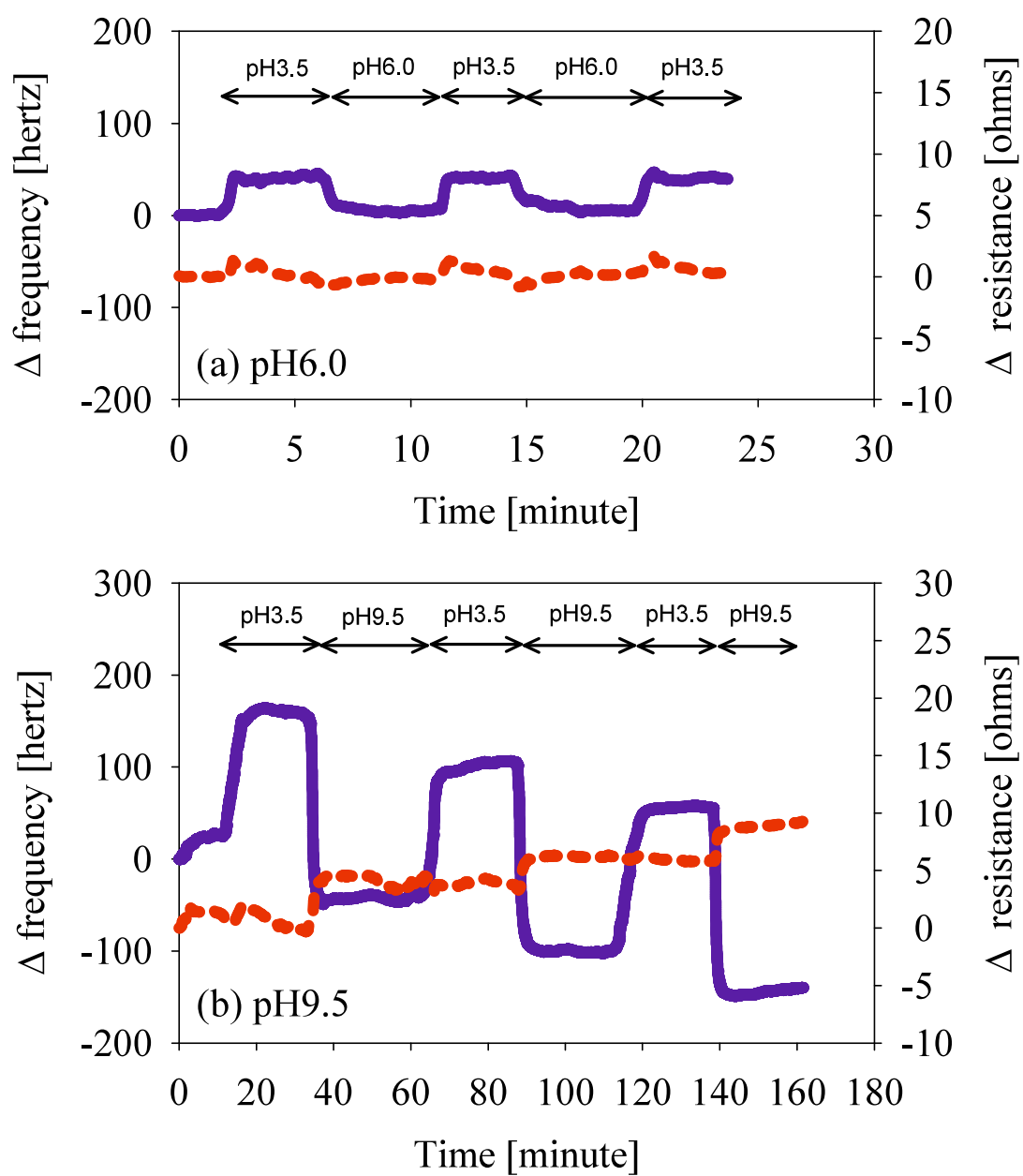


Fig.4-3 Representative changes in resonance resistance (solid lines) and resonance frequency (short dash lines) during QCM measurement for the determination of R-COO⁻ concentration in polyamide active layer at (a) pH6.0 and (b) pH9.5.

次に、本実験で用いた測定手順では CsOH および HCl を用いて pH の調整を繰り返すために水溶液中の CsCl 濃度が徐々に上昇することを踏まえ、初期 CsCl 濃度を 1 mmol/L から 2 mmol/L あるいは 5 mmol/L に増加して同様の実験を行うことで、CsCl 濃度が R-COO⁻濃度に与える影響を検討した。pH5.0 および 8.0 で得た結果を Fig.4-4 に示す。Fig.4-4 から分かるように、得られた R-COO⁻濃度は CsCl 濃度に依存せず一定であった。この結果は、初期 CsCl 濃度が 1 mmol/L でも式(4-1)に示したイオン交換反応が十分に起こることを示している。この結果を踏まえ、初期 CsCl 濃度 1 mmol/L で pH4.0~9.0 における R-COO⁻濃度を求めた。その結果を Fig4-5 に示す。なお Fig.4-5 には、第 2 章で得られた RBS を用いたポリアミド層内の平均 R-COO⁻濃度も示した。RBS の結果は pH が高くなるにつれて徐々に R-COO⁻濃度が増加しているが、QCM を用いて測定した R-COO⁻濃度も同様の挙動を示し、さらに両手法の結果はよく一致していることが分かる。この結果から、QCM を用いた本手法は簡易に RO 膜の電荷密度を測定する手法として有効であることが実証された。

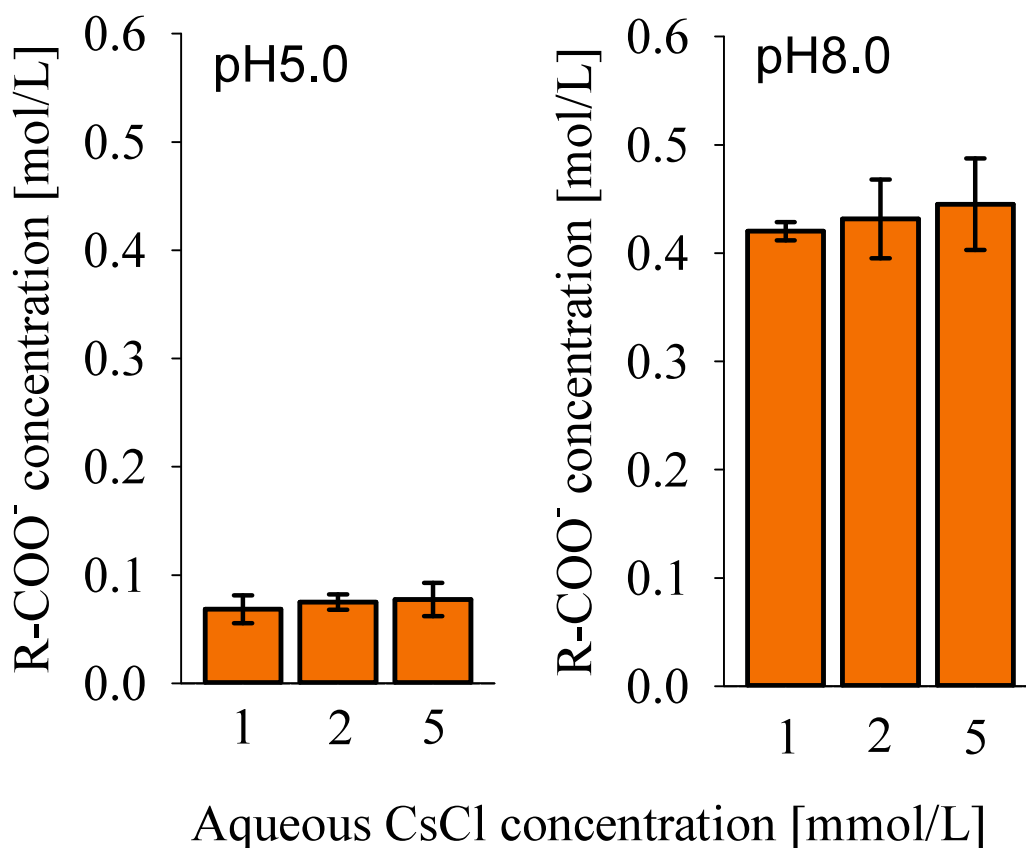


Fig.4-4 Influence of aqueous CsCl concentration on the changes in resonance frequency at pH5.0 and pH8.0. Error bars indicate standard deviation of six replicates.

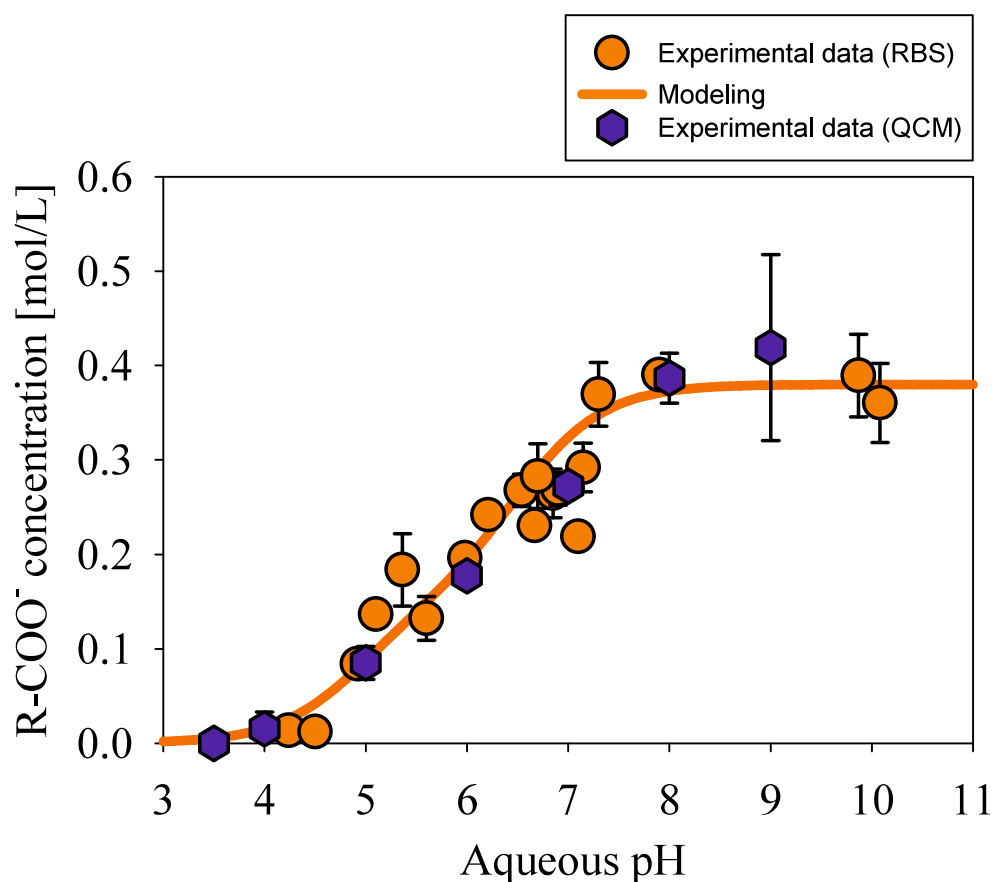


Fig.4-5 Concentrations of deprotonated carboxy group (R-COO⁻) in the polyamide active layers of ESPA2 membrane as a function of aqueous pH. Orange circles represent R-COO⁻ concentrations measured with an existing method and derived from our previous study²⁾. Error bars of orange circles indicate standard deviation of triplicate. Blue hexagons represent R-COO⁻ concentrations obtained in this study. Error bars of blue hexagons indicate standard deviation of six replicates.

4-4 結言

本章では、現在 R-COO⁻濃度の測定に用いられているラザフォード後方散乱分光法 (RBS) に代わる測定方法として、水晶振動子マイクロバランス (QCM) に着手し、RBS を用いて得た R-COO⁻濃度と QCM で得られた R-COO⁻濃度の比較を行うことで、QCM を用いる手法の妥当性を検討した。以下に本章で得られた結果をまとめた。

- ・ QCM より得た R-COO⁻濃度は RBS を用いた結果と同様の挙動を示し、両者の結果がよく一致していることが確認された。この結果から、QCM を用いた本手法は簡易に RO 膜の電荷密度を測定する手法として有効であることが実証された。

参考文献

- 1) O. Coronell, B. J. Mariñas, X. Zhang and D. G. Cahill, "Quantification of functional groups and modeling of their ionization behavior in the active layer of FT30 reverse osmosis membrane", *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 5260-5266 (2008)
- 2) R. Tanaka, T. Suzuki and M. Niinae, " Modeling the pH effect on rejection of sodium chloride by reverse osmosis membranes", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, Accepted.
- 3) B. Mia, O. Coronell, B. J. Mariñas F. Watanabe, D. G. Cahill and I. Petrov, " Physico-chemical characterization of NF/RO membrane active layers by Rutherford backscattering spectrometry" *Journal of Membrane Science*, **282**,71–81 (2006)
- 4) T. Suzuki, Y. Lu, W. Zhang, J. S. Moore and B. J. Mariñas, " Performance characterization of nanofiltration membranes based on rigid star amphiphiles", *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6246-6252 (2007)
- 5) A. E. Contreras, Z. Steiner, J. Miao, R. Kasher and Q. Li, "Studying the role of common membrane surface functionalities on adsorption and cleaning of organic foulants using QCM-D", *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 6309-6315 (2011)
- 6) D. Saeki, T. Tanimoto and H. Matsuyama, "Prevention of bacterial adhesion on polyamide reverse osmosis membranes via electrostatic interactions using a cationic phosphorylcholine polymer coating", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **443**, 171-176 (2014)
- 7) L. A. Perry, O. Coronell, "Reliable, bench-top measurements of charge density in the active layers of thin-film composite and nanocomposite membranes using quartz crystal microbalance technology", *J. Membr. Sci.*, **429**, 23-33 (2013)
- 8) X. Zhang, D. G. Cahill, O. Coronell and B. J. Mariñas, " Absorption of water in the active layer of reverse osmosis membranes", *J. Membr. Sci.*, **331**, 143–151 (2009)
- 9) O. Coronell, M. I. González, B. J. Mariñas, and D. G. Cahill, " Ionization behavior, stoichiometry of association, and accessibility of functional groups in the active layers of reverse osmosis and nanofiltration membranes", *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 6808-6814 (2010)
- 10) E. L. Cussler, "Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 3rd ed. ", Cambridge University Press, United States of America (2009)
- 11) S. Bandini, D. Vezzani, "Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization", *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 3303-3326 (2003)
- 12) A. Szymczyk, P. Fievet, " Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model", *J. Membr. Sci.*, **252**, 77–88 (2005)

第5章 長期間使用された RO 膜の物理化学的構造の評価

5-1 緒言

1-2 で述べたように、RO 膜を用いた水処理は溶存有機化合物や塩分を含む幅広い汚染物質に対して高い除去性能を示すことから、海水淡水化や工事排水の再利用など様々な用途に用いられている優れた水処理技術である。今後より深刻化する世界的な水不足を踏まえると、RO 膜の需要は今後より高まることが予想される。そのため、RO 膜の需要拡大には、RO 膜の運用時にかかるコストの削減が重要な課題となっている¹⁾。現在 RO 膜の運用に消費されるコストの大部分は、長年使用された膜を交換する際にかかる新品の膜本体のコストおよび、RO 膜の機材を稼働する上で消費されるランニングコストである²⁾。一般的な水処理膜では、処理原水に含まれる夾雑物による膜表面の汚染や前処理に使用される添加材および処理水に含まれる化学種によって膜構造の変化などが生じ、これらの現象が長年の積み重なりにより膜の除去性能が低下する³⁾⁴⁾。よって、常に膜を稼働し続ける水処理施設では、数年の間で新品の膜への交換を行っている⁴⁾。そして、大型の水処理施設になれば、その交換に必要な費用は計り知れない。そのため、水処理膜を扱う水処理施設では、膜寿命の延命のために運転条件の最適化が求められている。しかし、運転条件の最適化には、長期間の使用による物理化学的構造の変化に関する情報が不可欠である。そこで本章では、長年使用された膜を日本国内の水処理施設から提供を受け、使用された膜の物理化学的構造の評価を通して、運転条件の最適化に必要な情報を得ることを目的とした。具体的には、長年の使用の間に侵攻した水透過流束および溶質除去率の低下の要因を、物理化学的構造の観点から解明することを試みた。

5-2 実験方法

水溶液の調製には比抵抗 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の蒸留イオン交換水 (WA200, ヤマト科学(株)) を用いた。なお、使用した試薬は全てナカライテスク (株) あるいは和光純薬工業 (株) の特級試薬である。

5-2-1 長期使用膜の使用条件および表面洗浄

本研究で対象とした RO 膜は、Dow FILMTEC 社製の SW30 HR-380 (SW30) である。淡水化施設で長年使用された SW30 の膜エレメントは、日本国内の淡水化施設から提供を受けた施設で3年間使用された膜エレメントを使用した。この淡水化施設では、海水を 50~70% を含む原水を処理しており、前処理として殺菌剤の次亜塩素酸ナトリウム (NaClO)、次亜塩素酸ナトリウムの回収剤として重亜硫酸ソーダ (NaHSO_3)、凝集剤のポリ塩化アルミニウム

(PAC)を使用し、RO 膜の駆動圧力は約 2.5MPa で処理が行われていた。

淡水化施設から提供された SW30 の膜エレメントを解体することで得た平膜は、膜表面に長年の使用による堆積物が存在しているため、以下に示す手順を用いて膜表面の堆積物の除去を行った。この洗浄の手順は、膜を提供していただいた淡水化施設で定期的に行われていた膜洗浄方法である。まず、エレメントから得た平膜をイオン交換水で濯ぎ、表面の大まかな汚れを洗い流し、NaOH を用いて pH12 に調整した EDTA0.1w%水溶液に 5 分間浸漬させた。次に、イオン交換水で EDTA 水溶液を洗い流し、クエン酸 0.1w%水溶液を作成し、クエン酸溶液に 5 分間浸漬を行った。最後にイオン交換水で表面のクエン酸溶液を洗い流した。以上の手順から膜表面を洗浄した膜 (used 膜) および洗浄前の膜エレメントから得た平膜、そして未使用の SW30 (virgin 膜) を、電界放出形走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-7000F, 日本電子株式会社) およびエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS, JED-2300F, 日本電子株式会社) を用いて、表面の観察および堆積物の化学種と除去の確認を行った。

5-2-2 透過実験

virgin 膜および used 膜の透過実験は、クロスフロー式平膜試験機 (SEPA CFII, GE Water Technologies) を用いて行った。試験機の有効ろ過面積は 140cm^2 であり、セル内の供給液側には厚さ 65 ミルのフィードスペーサーおよび厚さ 10 ミルのシム、透過液側にはキャリアースペーサーを使用した。実験中に圧力または高圧ポンプによる原水の温度上昇を防止するため、恒温水循環装置 (MTC-1500, AS ONE) を使用し水温 $24\pm 0.3^\circ\text{C}$ に保った。処理原水内の pH は、ガラス電極水素イオン濃度指示計 (AUT-701, 東亜ディーケーケー株式会社) を用いて塩酸 HCl 1M を滴定し、pH6.5 に調節した。処理原水内に添加する化学種の濃度は、塩化物イオン 500mg/L、硝酸イオン 500mg/L、ホウ素 20 mg/L (H_3BO_3 として供給) に調整した。以上の条件下で得られた各圧力の水透過流束および各化学種の除去率をもとに、第 3 章に示した溶解/拡散-移流モデル⁵⁾を用いて virgin 膜および used 膜の膜性能の比較を行った。

5-2-3 ポリアミド層の表面形態の評価

virgin 膜および used 膜のポリアミド層の表面形態を、透過型電子顕微鏡を用いて評価を行った。透過型電子顕微鏡による分析は、加速電圧 80kV の透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL 100CX II, 日本電子株式会社) によりポリアミド層断面を視覚的な評価を行った。ソフトウェア ImageJ 1.47v (Rasband, 1997-2014) を用いて TEM 画像からポリアミド層の空隙率を計算した。なお、膜試料の調製には、膜サンプルを 100%エタノールで脱水して浸潤させ、エタノールで希釈した LR ホワイト樹脂で包埋した。そして、樹脂に埋め込まれた膜サンプルを 48°C で 3 日間硬化させ、ウルトラマイクロトームを用いて薄い (約 90-100nm) 切片に切

断した。その後、TEM 画像より virgin 膜および used 膜の断面形態の確認を行った。

5-2-4 X 線光電子分光法を用いた膜表面の元素分析

本章で使用した SW30 は、一般的に海水淡水化用に用いられ、その膜表面は溶存有機化合物の付着を抑制する⁴⁾ためのポリビニルアルコール (*polyvinyl alcohol* : PVA) コーティングがなされていることが予想された。そこで、PVA の存在を確認するために、X 線光電子分光法(XPS)によって virgin 膜および used 膜の元素分析を行った。なお、XPS で測定を行う膜試料は予め、フッ素を含むラベル化試薬として無水トリフルオロ酢酸($C_4O_2F_6$)によって PVA のヒドロキシ基(OH 基)と反応させた。そして、XPS によって $C_4O_2F_6$ 由来元素の F の有無から両膜の PVA を確認した。

5-2-5 接触角計を用いた膜表面の親水性評価

virgin 膜および used 膜の膜表面の親水性を評価するために、接触角計 (Drop Master DM 300, 協和界面化学株式会社) を用いて膜表面の接触角を測定した。接触角を測定するために、膜試料表面をまず窒素ガスで吹き付け乾燥させた。その後直ちに膜試料表面に水滴を滴下し、30 秒後に接触角を測定した。

5-2-6 ラザフォード後方散乱分光法によるポリアミド層の元素分析

virgin 膜および used 膜のポリアミド層の元素組成および膜厚を求めるために、タンデム加速器および半自動ターゲットシステムを用いて、膜サンプルのラザフォード後方散乱分光法 (RBS) スペクトルを得た。RBS の測定条件は、入射角度 22.5° 、出射角度 42.5° 、散乱角度 160° で 2-MeV He^{2+} ビームを用いた。ポリアミド層の元素組成および原子面積密度 ($atom.cm^{-2}$) は、市販のソフトウェア SIMNRA 6.06v⁶⁾を用いて、RBS スペクトルを解析することにより求めた。そして、RBS によって得られたポリアミド層の原子面積密度を、ポリアミド層の密度を $1.24 g/cm^3$ ⁷⁾と仮定して膜厚に変換した。

5-2-7 フーリエ変換赤外分光光度計を用いた化学官能基の同定

virgin 膜および used 膜の支配的な化学官能基を、Tang ら⁸⁾によって記載されている全反射測定法-フーリエ変換赤外分光法 (ATR-FTIR) によって同定を行った。ATR-FTIR 分析は、ATR PRO450-S 単一反射アクセサリおよび PKS-ZnSe ZnSe 結晶キットを備えた FT-IR (FT/IR-4600, 日本分光 (株)) を用いて行った。複数個所に分けて virgin 膜および used 膜の膜表面を測定し、各 ATR-FTIR スペクトルは、 $1cm^{-1}$ の分解能で $1,400-4,000cm^{-1}$ の波数範囲内で計 256 回のスキヤンの平均として得た。

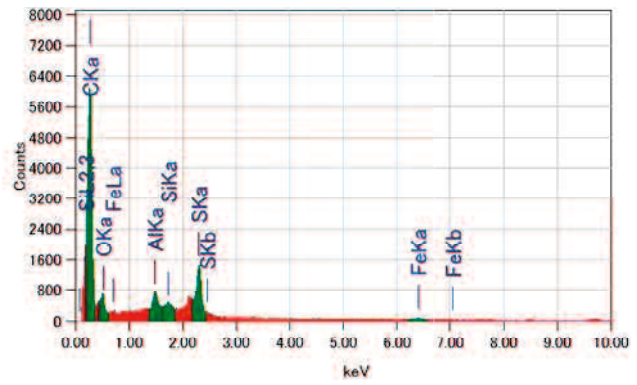
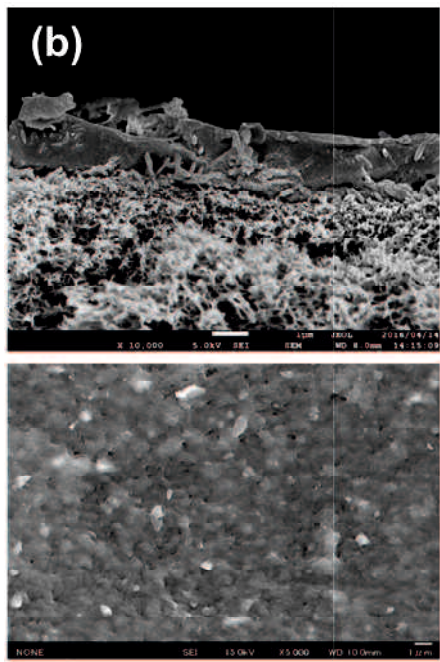
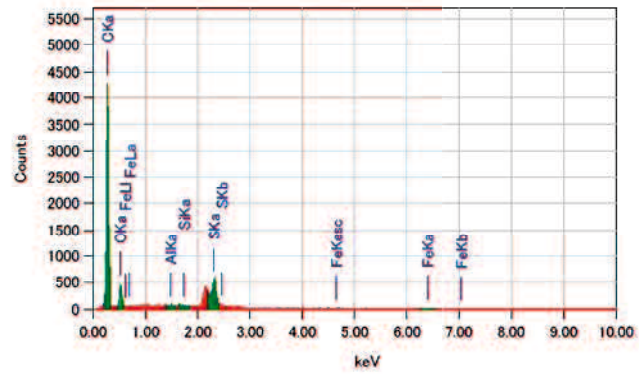
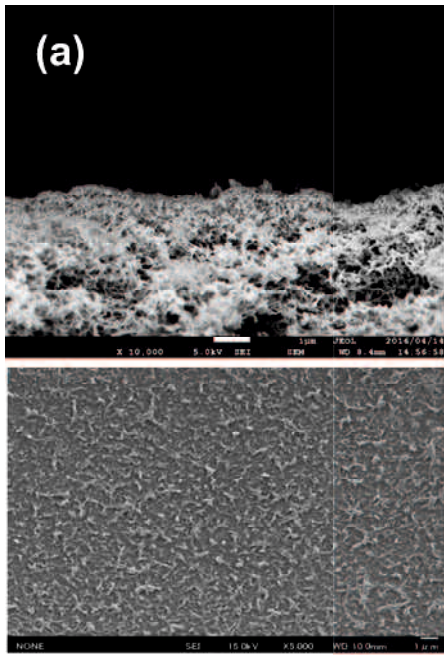
5-2-8 陽電子消滅法によるポリアミド層内の空孔半径の測定

ポリアミド層中内に存在する孔の存在量およびサイズ分布を、陽電子消滅寿命分光法 (PALS) を用いて分析を行った。PALS 分析は、Na-22 系パルス低速陽電子ビームを用いて行われ、陽電子寿命スペクトルは、パルスシステムからの信号と、BaF2 シンチレータによる γ 線の消滅の検出との間の時間間隔を測定することによって得られた。入射エネルギーは 1keV であり、これは膜試料表面から約 100nm の測定深度に相当する。得られた各陽電子寿命スペクトルは 500 万カウントであり、CONTIN⁹⁾を用いて自由体積の孔半径分布を評価するために各スペクトルを分析した。

5-3 結果および考察

5-3-1 SEM および EDS による膜表面の観察および汚れ成分の同定

Fig.5-1 に、*virgin* 膜、膜エレメントより直接得た洗浄前の膜、そして *used* 膜の順に角膜の SEM 画像と EDS による元素分析の結果を示す。Fig.5-1(b)より洗浄前の平膜には、長年の蓄積による汚れが堆積しているが分かる。この汚れの成分は EDS の分析結果より、Si, Fe, および Al であった。これらの汚れ成分に関しては、Si 系および Fe 系の堆積物は処理原水に含まれるもの、あるいは配管などの錆によるものであると予想される。一方 Al 系の堆積物については、膜エレメント提供もとの淡水化施設内で前処理時に凝集剤のポリ塩化アルミニウム(PAC)を使用していたことから、PAC の残留物と考えられる。次に、(c) の画像を見ると、(b) の画像で確認された堆積物の層が除去され、(a) の膜表面に近い状態へと戻っているが分かる。さらに、(b) および (c) の EDS 結果を比較すると、(b) で確認されていた Si, Fe, および Al のピークが (c) の結果ではなくなっていることが分かる。この結果は、5-2-1 に示した洗浄方法を用いることで膜表面の堆積物を問題なく除去を行えたことを意味する。



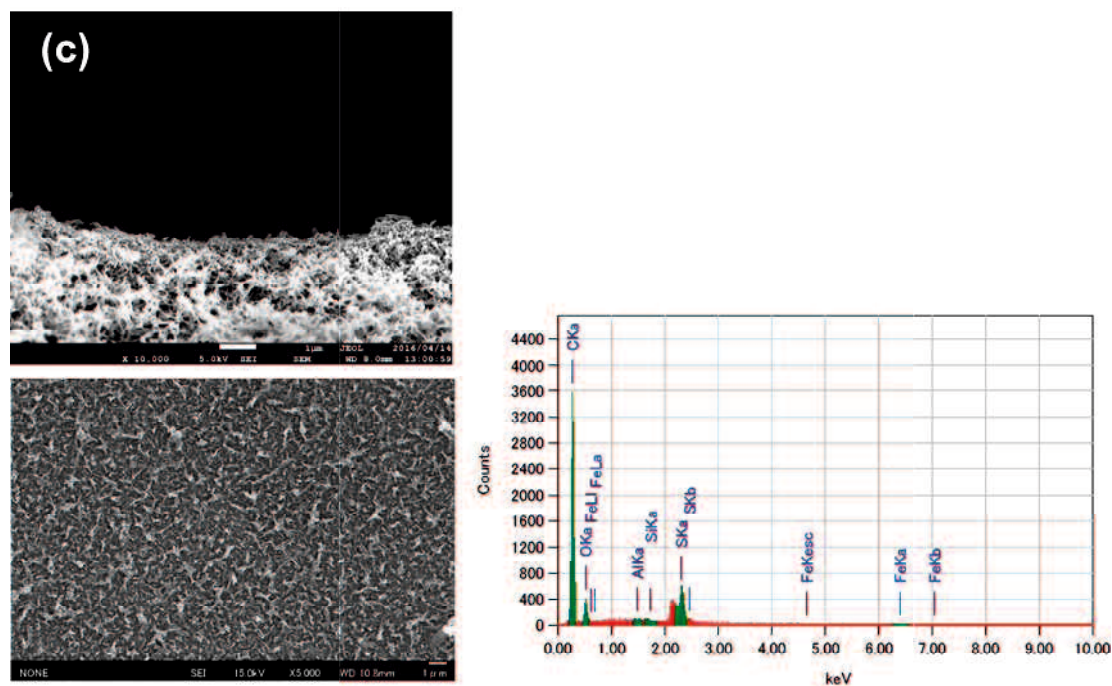


Fig.5-1 Representative FE-SEM images and EDS spectra of (a) virgin membrane, (b) uncleaned used membrane, and (c) cleaned used membrane samples.

5-3-2 透過実験による膜性能評価

透過実験より virgin 膜および used 膜の水透過流束そして処理原水に供給した Cl^- , NO_3^- および H_3BO_3 の除去率を得た結果、まず、used 膜の水透過流束は virgin 膜と比較して著しい減少が確認された。次に Cl^- , NO_3^- および H_3BO_3 の除去率の順位については、両膜ともに $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{H}_3\text{BO}_3$ であった。そして、used 膜が示す各溶質の除去率は、virgin 膜のものと比較して低いことが確認された。これらの結果を、溶解/拡散-移流モデル⁵⁾を用いてモデリングを行い、各溶質の透過係数 B および水が移流で膜を透過する割合 α を求めた。その結果を Table 5-1 に示す。

Table 5-1 Modeling results of virgin and used membranes

Membranes	α (-)	B (m/day)		
		Cl^-	NO_3^-	H_3BO_3
Virgin	0.004	0.001	0.003	0.035
Used	0.013	0.003	0.004	0.045

5-2-3 ポリアミド層の表面形態の評価

Fig.5-2 に TEM によって撮影された virgin 膜および used 膜のポリアミド層の断面図を示す。画像から今回対象とした SW30 は, Petersen¹⁰⁾の報告にもあるように, ポリアミド層特有のヒダ状構造を有することが確認できる。なお, ヒダ状のポリアミド層内に見られる隙間は, Lin ら¹¹⁾の報告にもあるようにポリアミド層形成時に生じた空隙と考えられる。

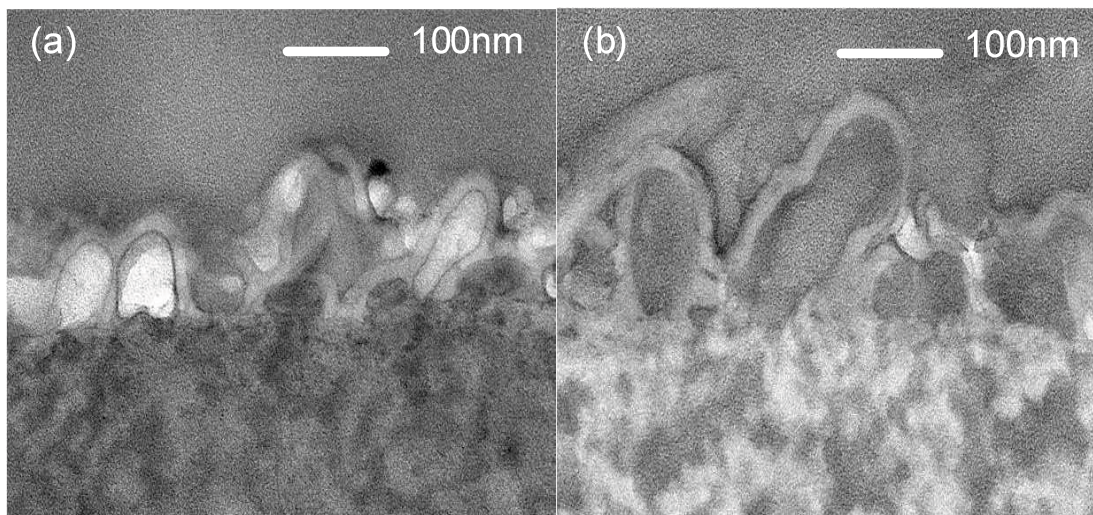


Fig.5-2 Representative cross-section TEM images of the virgin membrane

5-3-4 X線光電子分光法を用いた膜表面の元素分析

Table 5-2 に XPS を用いて測定した virgin 膜および Used 膜の膜表面の元素比率を示す。なお, 本来の PVA およびポリアミド層に含まれないフッ素の値は, 予め PVA のヒドロキシ基と反応させた無水トリフルオロ酢酸 ($C_4O_2F_6$) 由来成分である。Table 5-2 より virgin 膜および Used 膜の膜表面より無水トリフルオロ酢酸 ($C_4O_2F_6$) 由来成分の F が検出されたことから, SW30 の膜表面には膜の親水性を高める PVA がコーティングされていることが分かった。そして, virgin 膜の F の値は 28.0 ± 3.5 (atomic%) に対し, Used 膜の F の値は 13.1 ± 1.5 (atomic%) に低下していることから, 長年の膜使用に伴って膜表面の PVA が減少していることが分かった。よって, used 膜は virgin 膜と比較して膜表面の親水性が低下していることが予想された。なお, PVA 減少の要因については, PVA が表面のポリアミドと化学結合によって固定をされておらず, 使用されていく間に処理水に含まれる混流物との接触によって PVA が物理的に剥離した可能性が挙げられる。

Table5-2 The element ratio of virgin and used membrane of surface by XPS

Membranes	C (atomic %)	O (atomic %)	N (atomic %)	F (atomic %)
Virgin membrane	50.4±3.8	19.3±2.1	2.3±1.8	28.0±3.5
Used membrane	50.5±9.0	25.5±7.0	5.8±1.8	13.1±1.5

5-3-5 接触角による膜表面の親水性評価

5-3-4 に示す XPS の結果より, used 膜は膜表面の親水性を高める PVA の量が減少しており, used 膜の膜表面は virgin 膜と比較して膜表面の親水性が低下することが予想された. そこで実際に膜表面の親水性を評価するべく接触角計を用いて両膜の接触角を測定した. その結果を Fig.5-3 に示す. Fig.5-3 内には, 左側に virgin 膜, 右側には used 膜の結果を示す. Fig.5-3 より used 膜の接触角が virgin 膜の接触角と比較して明らかに大きいことが分かる. そしてこの結果は, 5-3-3 に示す XPS の結果と一致する. よって, used 膜の膜表面は, 親水性を高める PVA の量が減少することで, 親水性が低下していることが確認された. したがって, used 膜の親水性の低下から, 水溶液の膜表面への浸透性が低下することや溶存有機化合物などによる膜表面への付着増大が懸念された. なお, 5-3-2 で示したように, used 膜は virgin 膜と比較して水透過流束の減少が確認されている. そして 5-3-4 および 5-3-5 の結果をから, used 膜の水透過流束の減少が, used 膜の膜表面の疎水性化に起因するものと結論付けることができる.

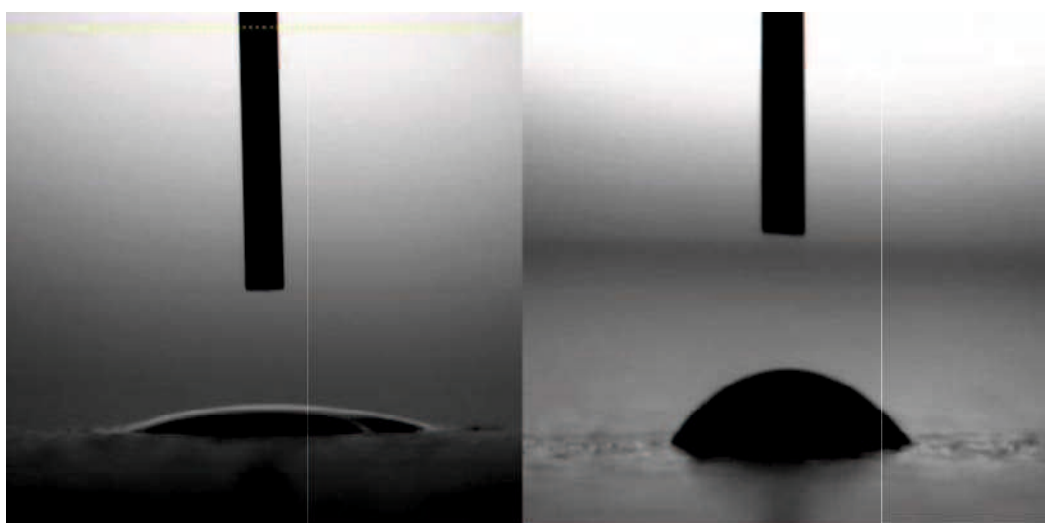


Fig.5-3 Representative images of contact angle analyses for virgin (left) and used (right) membranes

5-3-6 ラザフォード後方散乱分光法によるポリアミド層の元素分析

Fig.5-4 に RBS およびソフトウェア SIMNRA 6.06v⁶⁾を用いた virgin 膜および Used 膜の膜表面の RBS スペクトルを示す。Fig.5-4 に示すグラフ内のオレンジ色のプロットおよび曲線は virgin 膜の RBS による実測値および SIMNRA 6.06v によるフィッティング曲線、そして、青色のプロットおよび曲線は Used 膜の実測値および SIMNRA 6.06v によるフィッティング曲線である。Fig.5-4 より両者の比較を行ったところ、散乱イオンのエネルギー1600keV 付近のピークに大きな差が確認できる。SIMNRA 6.06v によるフィッティングの結果により、このピークは臭素 (Br) であることが分かった。そして検出された Br の元素比率はポリアミド由来成の N と比較するとおよそ $\text{Br}/\text{N}=0.45$ ($\text{C}_{0.48}\text{H}_{0.28}\text{O}_{0.11}\text{N}_{0.084}\text{Br}_{0.038}$)であった。以上の RBS の結果を踏まえ、ポリアミド層の臭素化のメカニズムについて検討を行った。

一般的に芳香族ポリアミドは、前処理時に殺菌剤として添加される次亜塩素酸 (HOCl) と高い反応性を示すことが広く知られている³⁾。よって、Cl と同じハロゲン元素である Br もまた同様の反応機構を示すと仮定し、文献³⁾に報告される HOCl と芳香族ポリアミドの反応機構をもとに次亜臭素酸 (HOBr) と芳香族ポリアミドの反応機構 (Fig.5-5) を予想した。

Fig.5-5 内の化学種については、(A) の化学種は一般的な芳香族ポリアミドである。次に、

(B) の化学種は、N-bromination によって (A) の N-H 間結合が Br に置換された化学構造である。(C) は、芳香族ポリアミド内のベンゼン環内に Br が取り込まれた化学構造。そして (D) は、(B) の化学種が加水分解すること C-N 間結合が切れた化学構造である。以上より、Used 膜のポリアミドがこれらの化学種に該当するか検討を行った。

まず、(D) の化学種については、(B) の化学種が加水分解によって C-N 間結合が切れたことにより新たな R-COO⁻を有している。そこで、2-2-2 で示した手法と同様に、ポリアミド層内の R-COO⁻に Ag⁺を飽和させ、得られた Ag の量から (D) の化学種の有無を検討した。その結果、virgin 膜から得た Ag の平均元素比率は 0.0041 ± 0.00047 、used 膜から得られた Ag の平均元素比率は 0.0042 ± 0.00038 と両者の値に変化は見られなかった。よって、ポリアミド層内の R-COO⁻の量には変化はなく、加水分解によるアミド基の切断は生じていないことから (D) の化学構造は、Used 膜内に存在しないことが確認された。

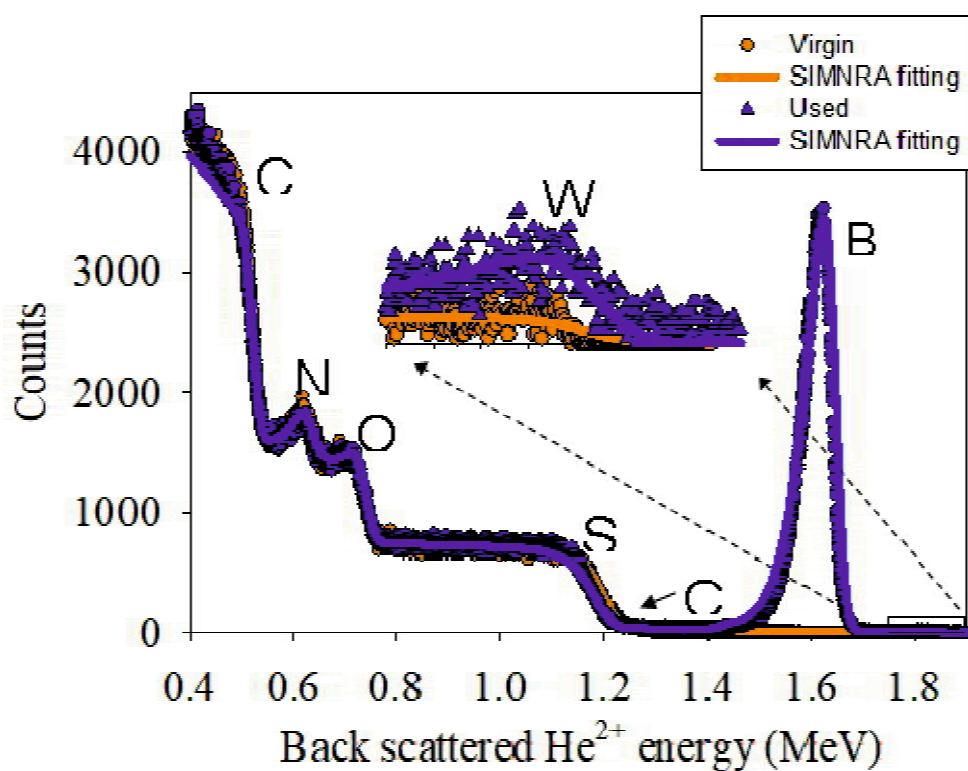


Fig.5-4 RBS spectra obtained for virgin and used membranes

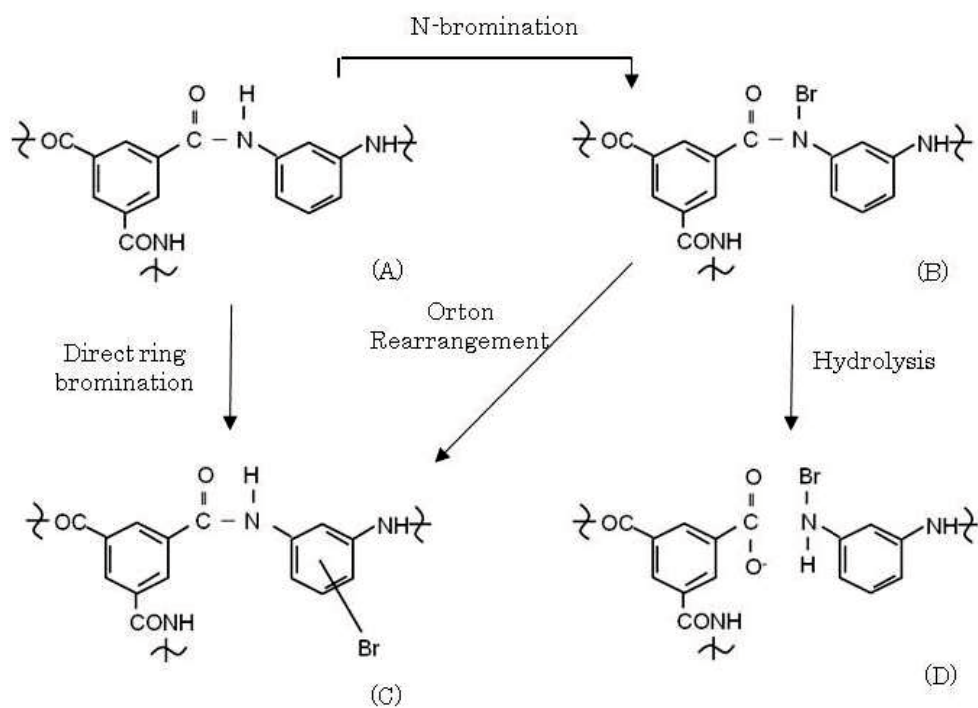


Fig.5-5 Reaction mechanism of aromatic polyamide and hypobromous acid

5-3-7 フーリエ変換赤外分光光度計を用いた化学官能基の同定

5-3-6 より used 膜のポリアミド層内に含まれる R-COO⁻の量は virgin 膜と変わらないことから、加水分解によるアミド基の切断は生じていないがわかった。そこで次に、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いて virgin 膜および used 膜に含まれる官能基の分析を行い、ポリアミドの臭素化のメカニズムを検討した。Fig.5-6 には、virgin 膜と used 膜、そして pH10.3 の NaOH 溶液に 2 か月間浸漬させた used 膜の IR スペクトルを示す。まず Fig.5-6 内のオレンジおよび青色の virgin 膜および used 膜を比較すると、used 膜のスペクトル内の波長 1541cm⁻¹ および 1609 cm⁻¹ のピークが消失していることが確認された。これら二つのピークは、文献⁸⁾よりアミド基内(-CONH-)の伸縮振動および変角振動を表していることが分かっている。波長 1541cm⁻¹ は C-N 間および N-H 間結合の伸縮振動、波長 1609cm⁻¹ のピークは N-H 間結合の変角振動を示している。この二つのピークの消失により、アミド基内の N-H 間結合の減少したことがわかった。この結果をもとに、Fig.5-5 の HOBr と芳香族ポリアミドの反応機構の検討に戻ると、(C) の化学種については、ベンゼン環への Br が直接する置換、もしくは (B) の化学構造を経由した Br の再配置(オートン転位)であるため N-H 間結合の低下は生じない。よって、アミド基内の N-H 間結合の減少を引き起こす (B) の化学種が Used 膜のポリアミド層に存在することが確認された。なお、今回の臭素化の原因である HOBr の混入については、膜提供もとの水処理施設では前処理時に殺菌剤として次亜塩素酸 (HOCl) が用いられており、この HOCl と海水に含まれる Br が反応し HOBr を生成した (HOCl + Br⁻ → HOBr + Cl⁻) と考えられる。

次に、Fig.5-6 内に水色の点線で示す pH10.3 の NaOH 水溶液に 2 か月間浸漬させた used 膜についてであるが、Kang ら¹²⁾および Powell ら¹³⁾の報告によると、HOCl による芳香族ポリアミドの塩素化は部分的に可逆反応であり、アルカリ水溶液に浸すことでポリアミド構造が再生し、膜性能が回復する可能性があるとして示している。しかし、今回 HOBr によるポリアミドの劣化は、NaOH 水溶液中に 2 か月間浸漬させた後も、used 膜の減少したピーク (波長 1541cm⁻¹ および 1609 cm⁻¹) はもとに戻らないことが確認できる。したがって、HOBr によるポリアミドの臭素化は不可逆反応であることが分かった。また、HOBr の N-ハロゲン化反応の速度定数は、HOCl よりも約 1~2 桁大きい¹⁴⁾ことにも留意されたい。したがって、塩素系添加剤を使用し、かつ処理水に海水が含まれる処理施設では、不可逆的なポリアミドの劣化が著しく速く起こる可能性がある。

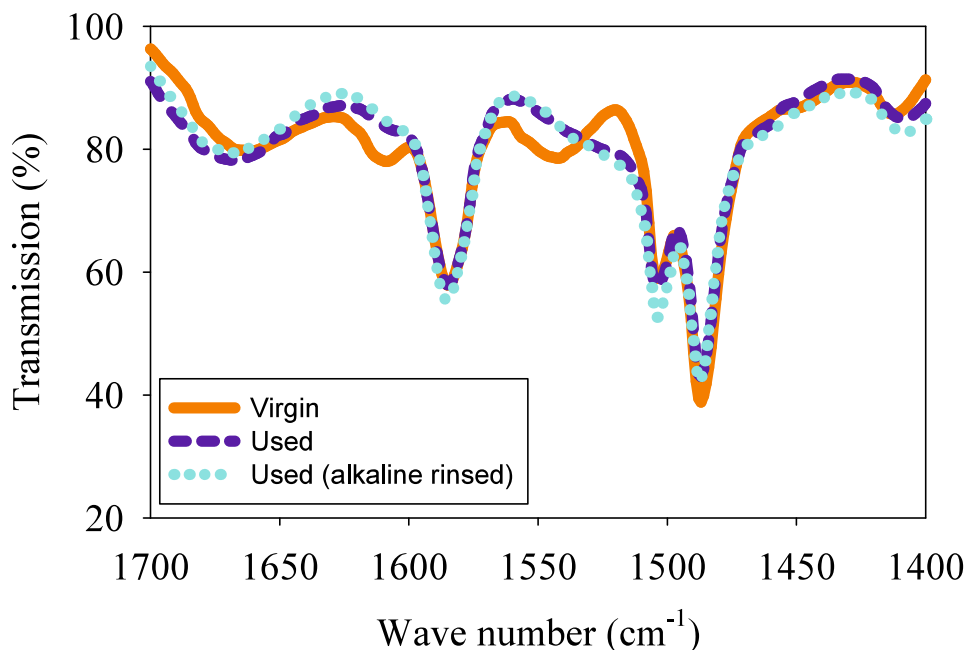


Fig.5-6 ATR-FTIR spectra obtained for virgin membrane, used membrane, and used membrane subjected to alkaline rinse

5-3-8 陽電子消滅法によるポリアミド層内の空孔半径の測定

virgin 膜および used 膜のポリアミド分子間による空孔サイズを陽電子消滅法 (PALS) より測定した。PALS における自由体積の孔の大きさおよび存在量の評価は、照射されるオルト-ポジトロニウム (o-Ps) の寿命ピークシグナルから得られることができる。その結果、virgin 膜および used 膜から、それぞれ 1 つの o-Ps ピークが検出され、o-Ps の平均生存期間 τ_3 および強度 I_3 は得た。そして I_3 値から各自由体積孔の平均半径 R_3 および体積 V_3 を算出した。その結果を Table 5-3 にまとめた。Table 5-3 より used 膜の平均半径 R_3 は virgin 膜に比べて拡大していることが分かる。この used 膜の空孔の拡大は、4-3-6.の ATR-FTIR の結果より説明することができる。ATR-FTIR ではポリアミド内の N-H 間結合が減少している事が確認されている。この N-H 間結合は、ポリアミド間で水素結合を結合し、ポリアミドの分子間を一定の距離に留める役割を持つ。したがって、N-H 間結合が減少した used 膜は、水素結合の減少に伴う分子間力の低下が生じ、結果ポリアミド分子間の空孔が拡大したと考えられる。なお、ポリアミド間の空孔の拡大は、水や汚染物質の透過量増大に大きな影響を与える¹⁵⁾。実際に used 膜は virgin 膜より低い溶質除去能を示すが、Cl⁻、NO₃⁻、および H₃BO₃ の除去率に低下が見られた。Cl⁻および NO₃⁻に関しては、両者とも負電荷を有するイオン性

溶質であるためドナン排除効果¹⁶⁾の影響を大きく受ける。そのため、Cl⁻およびNO₃⁻の主な透過メカニズムは3-2-2で示した移流とみなされ、ポリアミド間の空孔の影響はないと予想できる。一方、H₃BO₃については、今回のpH条件下ではほぼ電気的中性を示すためドナン排除効果の影響は皆無であり、ポリアミド間の空孔による透過が大きく影響を及ぼすと考えられる。よって、ポリアミド間の空孔が拡大したused膜は、空孔による透過が増大しH₃BO₃の除去率に低下が見られたと本研究では結論づけた。なお、Cl⁻およびNO₃⁻の主な透過メカニズムである移流については、5-3-2に示した水が移流によって透過する割合 α が、used膜はvirgin膜の値の約3倍を示すことが分かっている。したがって、Cl⁻およびNO₃⁻の除去率の低下は、移流の増大によって引き起こされたと考えられる。

Table 5-3 Results for the analysis of the *o*-Ps signal in PALS tests for virgin and used membranes.

Parameter	Unit	Virgin membrane	Used membrane
Average <i>o</i> -Ps lifetime (τ_3)	ns	1.46	1.95
Average free-volume hole radius (R_3)	nm	0.229	0.28
Average free-volume volume (V_3) ^a	nm ³	0.051	0.092
Intensity (I_3)	%	16.1	4.1
$V_3 \times I_3$	nm ³ %	0.82	0.38

^a V_3 is the volume of a free-volume hole calculated as $4\pi R_3^3/3$ under the assumption that the free-volume hole is spherical in shape.

5-4 結言

本章では、長年使用された膜を日本国内の水処理施設からの提供を受け、水処理施設における使用条件の最適化に有意義な情報を得ることを目的とした。本研究では主に、長年使用された膜の物理化学的構造の変化を分析し、得られた膜構造の情報と膜性能との関連性について評価を行った。以下に本章で得られた結果を示す。

- ・ 長期間使用された膜の透過試験を行った結果、膜性能（水透過流束および各化学種の除去率）の低下が確認された。
- ・ 長期間使用された膜のポリアミド層は、膜表面のPVAコーティングが剥離し、膜表面の親水性に著しい低下が見られた。また、ポリアミド内への臭素の取り込みによってポリアミド間の空孔サイズの拡大が確認された。

参考文献

- 1) H. Yamamura, M. Kurihara, M. Kihara and S. Jinno, “Development of new RO seawater desalination technologies for cost and energy saving”, *MEMBRANE*, **23**, 245–250 (1998)
- 2) M. Taniguchi, “Present State and Prospective of Seawater Desalination Technologies using Reverse Osmosis Membranes”, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **63**, 214–220 (2009)
- 3) H. Matsuyama, “Development of New Reverse Osmosis Membrane with High Chlorine Resistance”, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **64**, 256–262 (2010)
- 4) T. Goto, “Future Direction of Seawater Desalination by Reverse Osmosis Process”, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **63**, 63–75 (2009)
- 5) R. I. Urama, B. J. Mariñas, “Mechanistic interpretation of solute permeation through a fully aromatic polyamide reverse osmosis membrane”, *J. Membr. Sci.*, **123**, 267–280 (1997)
- 6) O. Coronell, B. J. Mariñas and D. G. Cahill, “Depth heterogeneity of fully aromatic polyamide active layers in reverse osmosis and nanofiltration membranes”, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 4513-4520 (2011)
- 7) X. Zhang, D. G. Cahill, O. Coronell and B. J. Mariñas, “Absorption of water in the active layer of reverse osmosis membranes”, *J. Membr. Sci.*, **331**, 143–151 (2009)
- 8) C. Y. Tang, Y. N. Kwon and O. J. Leckie, “Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes-A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements”, *J. Membr. Sci.*, **287**, 146–156 (2007)
- 9) R. B. Gregory, Y. Zhu, “Analysis of positron annihilation lifetime data by numerical laplace inversion with the program CONTIN”, *Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. A.*, **290**, 172–182 (1990)
- 10) R. J. Petersen, “Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes.”, *J. Membr. Sci.*, **83**, 81-150 (1993)
- 11) L. Lin, R. Lopez, G. Z. Ramon, O. Coronell, “Investigating the void structure of the polyamide active layers of thin-film composite membranes”, *J. Membr. Sci.*, **497**, 365-376 (2016)
- 12) G. Kang, C. Gao, W. Chen, X. Jie, “Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane.”, *J. Membr. Sci.*, **300**, 165-171 (2007)
- 13) J. Powell, J. Luh, O. Coronell, “Bulk chlorine uptake by polyamide active layers of thin-film

composite membranes upon exposure to free chlorine-kinetics, mechanisms, and modeling.”, *Environ. Sci, Technol.*, **48**, 2741–2749 (2014)

14) M. Deborde, U.von Gunten, “Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review”, *Water Res.*, **42**, 13-51 (2008)

15) E. L. Cussler, “Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 3rd ed. ”, Cambridge University Press, United States of America (2009)

16) S. H. Kim, S.-Y. Kwak and T. Suzuki, “Positron annihilation spectroscopic evidence to demonstrate the flux-enhancement mechanism in morphology controlled thin-film-composite (TFC) membrane”, *Environ. Sci, Technol.*, **39**, 1764-1770 (2015)

第6章 PVA コーティングが膜性能に与える影響の評価

6-1 緒言

RO 膜による淡水化処理は、塩分に対して高い除去率を示す反面、処理水の浸透圧を上回る機械的な圧力を必要とするためより高出力なポンプの運用が求められる。そのため RO 膜のランニングコストはポンプ運用によるランニングコストが大部分を占め、比較的高い RO 膜のランニングコストの要因となっている¹⁾。さらに、処理原水に含まれる夾雑物が膜表面に堆積する現象（ファウリング）により水透過流束の低下および透過水の水質悪化²⁾が引き起こされ、ランニングコストの増大に繋がる。膜のファウリングを引き起こす原因物質は処理原水の水質により様々であるが、フミン酸を代表とする比較的疎水性が高い溶存有機化合物はその代表的な物質である³⁾。そのため、疎水性物質によるファウリングを抑制することを目的として、現在市販されている RO 膜の一部は親水性のポリビニルアルコール（PVA）によりコーティングされている⁴⁾⁵⁾。本研究では、第5章に示したように、淡水化施設より使用を終えた RO 膜の提供を受け、その物理化学的構造の変化と膜性能との関連性を評価した。結果として、提供された RO 膜（SW30 膜）の膜表面にはもともと PVA コーティングがなされており、そして長期使用に伴って PVA コーティングの剥離が生じることが分かった。これは膜表面の親水性を低下させ、水透過流束の低下を引き起こした要因であることが分かった。そして、親水性の低下から溶存有機化合物などの膜表面への付着より増大する可能性が示唆された。このことから、膜表面の PVA コーティングが RO 膜の膜性能に影響を与える要素を有することが分かる。この PVA コーティングが膜性能に与える影響であるが、ファウリングの抑制という好ましい効果があるのみであり、溶質の除去率には負の影響を与えないと考えられてきた⁶⁾。ところが近年 Dražević ら⁷⁾は、PVA コーティングにより 12-クラウン-4 などの親水性の有機性溶質の除去率が低下することを報告した。しかし、そのメカニズムを含め、PVA コーティングが溶質除去率に与える影響については知見の蓄積が不十分である。

これらの背景を踏まえ、本章ではまず、PVA の剥離が確認されている淡水化施設で長期間使用された RO 膜を対象とし、フミン酸を含む処理原水を用いたろ過実験を行うことで、フミン酸による RO 膜のファウリングの挙動および汚染物質の除去率に与える影響より、ファウリングに対する PVA の有用性を評価した。次に、PVA コーティングが RO 膜による溶質除去率に与える影響を検討するために、市販 RO 膜の表面を PVA でコーティングした後、グルタルアルデヒドを用いて架橋することで PVA-RO 膜を作成した。そして、海水淡水化の際に重要な除去対象溶質となる塩化ナトリウムおよびホウ酸を対象溶質として、PVA

コーティングを行った RO 膜および PVA コーティングを行う前の RO 膜の性能と比較することで、PVA コーティングが RO 膜の溶質除去率に及ぼす影響を検討した。

6-2 実験手方法

水溶液の調製には比抵抗 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の蒸留イオン交換水 (WA200, ヤマト科学(株)) を用いた。なお、使用した試薬は全てナカライテスク (株) あるいは和光純薬工業 (株) の特級試薬である。

6-2-1 ファウリングが膜性能に与える影響の評価方法

6-2-1-1 対象 RO 膜

ファウリングが膜性能に与える影響を評価する上で対象とした RO 膜は、Dow FILMTEC 社の複合 RO 膜 SW30HR-380 (SW30) である。第 5 章にも示したように、本研究で使用した SW30 エレメントは淡水化施設で長期間使用された膜エレメントであり、この膜エレメントを解体することで得た平膜の表面堆積物を淡水化施設で使用されていた洗浄方法を用いて除去した平膜を実験に使用した。なお、使用後の膜 (used 膜) は長期間使用される間に PVA コーティングの一部が剥離して未使用の膜 (virgin 膜) に比べて膜表面の親水性が低下していること、そして海水中に含まれる Br⁻と前処理工程で殺菌剤として添加された HClO が反応することで HBrO が生成し、ポリアミドが N-bromination により臭素化していることが明らかになっている。

6-2-1-2 フミン酸水溶液の作製

フミン酸 (シグマアルドリッチ社) 1.0 g を蒸留イオン交換水 1 L に加え、NaOH より pH を 10.5 に調節した後にマグネットスターラーを用いて攪拌することでフミン酸を溶解させた。24 時間後、HCl で水溶液の pH を 6.5 に調節した後に卓上小型遠心機を用いて 15 分の遠心分離 ($2,300 \times g$)を行った。そして、上澄みを $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルター (メルクミリポア (株)) および $0.2 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルター (アドバンテック社) でろ過することで得られたろ液をフミン酸ストック水溶液とした。フミン酸ストック水溶液の不揮発性有機炭素 (NPOC) 濃度は、全有機体炭素測定装置 (TOC-Vcph, 島津製作所 (株)) を用いて定量を行った。

6-2-1-3 ろ過実験

RO 膜の水透過流束と汚染物質の除去率は、GE Water & Process Technologies 社のクロスフロー式平膜試験機 SEPA CFII (膜面積 140 cm^2) を用いて測定した。セル内にフィード Spacer (Sepa CF Medium Foulant Spacer) および透過水キャリアーと共に RO 膜をセットし、

サターンポンプ (SH10-5V, 富士ポンプ (株)) を用いて 1 L/min のクロスフロー流量で処理原水をセルに供給した。その際、未透過水および透過水が処理原水タンクに戻るよう水流路を設計することで処理原水の体積が一定に保たれるようにした。また、恒温水循環装置 (MTC-1500, アズワン (株)) により処理原水の温度を 24°C に保ち、自動滴定装置 (AUT-701, 東亜ディーケーケー (株)) を用いて HCl を滴定することにより処理原水の pH を 6.5 に保持した。

未使用の virgin 膜は使用の初期段階にてポリアミド層および支持層の圧密化が起り、それに伴って膜性能が変化する。そのため、膜性能を評価する前に約 3 MPa の水圧で 1 週間膜の圧密化を行い、1 週間後に透過水流束が安定したことを確認した後に汚染物質およびフミン酸を添加してろ過実験を開始した。処理原水中の汚染物質の初期濃度は 500 mgCl/L (NaCl で供給), 500 mgNO₃/L (NaNO₃ で供給), および 20 mgB/L とし、フミン酸については 10 mgC/L とした。また、Ca²⁺ 添加時の実験では、CaCl₂ を 0.5 mmol/L となるように添加した。なお、水透過流束は RO 膜のファウリングに影響を与える重要な因子であることを踏まえ、本研究では virgin 膜と used 膜の初期水透過流束が同程度 (0.70 m/day) となるように圧力を調節してからろ過実験を開始した。そして、水透過流束の経時変化をモニタリングしながら、処理原水および透過液を同時にサンプリングした。

ろ過実験後、処理原水および透過水に含まれる Cl⁻ および NO₃⁻ の濃度をイオンクロマトグラフ (Prominence HPLC システム, 島津製作所 (株)) により測定して汚染物質の除去率を求めた。なお、本実験では HCl を添加することにより処理原水の pH を 6.5 に保持したが、初期 Cl⁻ 濃度が十分に高いために、HCl の添加による Cl⁻ 濃度の上昇は無視できる程度であった。H₃BO₃ の濃度は JIS K0102 に基づき、紫外可視分光光度計 (UV-2550, 島津製作所 (株)) を用いた比色分析により定量を行った。

6-2-1-4 ろ過実験結果のモデリング

ろ過実験で得られたデータは、溶解/拡散-移流モデル⁸⁾を用いて解析を行った。溶解/拡散-移流モデルとは、膜への溶解および膜内での拡散により水および汚染物質が膜を透過する溶解/拡散プロセスと、膜に存在するナノスケールレベルの欠陥⁹⁾から水や汚染物質が透過する移流プロセスを組み合わせたモデルである。溶解/拡散-移流モデルでは水透過流束 J_v (m/day) は式 (6-1) で表現される。

$$J_v = A_D (\Delta p - \Delta \pi) + A_A \Delta p = A_D (\Delta p - \Delta \pi) + \alpha J_v \quad (6-1)$$

ここで A_D (m²/(MPa-day)) は溶解/拡散による水の透過係数、 A_A (m²/(MPa-day)) は移流による

水の透過係数, $\Delta p = p_f - p_p \approx p_f$ (MPa)は処理原水側(p_f)と透過液側(p_p)の水圧の差, $\Delta \pi$ (MPa)は処理原水側と透過液側の浸透圧の差である. そして α (-)は水透過流束 J_v のうち移流により膜を透過した水の割合を表しており (式 6-2), Δp が $\Delta \pi$ が比べて十分に大きい場合 ($\Delta \pi \ll \Delta p$) は一定と見なすことができる.

$$\alpha = \frac{A_A \Delta p}{A_D (\Delta p - \Delta \pi) + A_A \Delta p} = \frac{1}{\frac{A_D}{A_A} \left[1 - \frac{\Delta \pi}{\Delta p} \right] + 1} \quad (6-2)$$

一方, 汚染物質の透過流束 J_s は式 (6-3) で表現される.

$$J_s = B(C_w - C_p) + \alpha J_v C_w = J_v C_p \quad (6-3)$$

ここで, B (m/day)は溶解/拡散における汚染物質の膜透過係数, C_w (mol/L)は濃度分極層内の膜表面における汚染物質の濃度, そして C_p (mol/L)は透過液中の汚染物質の濃度である. 式 (6-3) から濃度分極現象を表す式 (6-4) を用いて C_w を削除することで式 (6-5) が導かれる.

$$\frac{C_w - C_p}{C_f - C_p} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (6-4)$$

$$R = \frac{1}{\left(\frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{B}{1-\alpha} \frac{1}{J_v}\right) \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) + 1} \quad (6-5)$$

ここで, C_f (mol/L)はバルク処理原水中の汚染物質の濃度, R (-)は汚染物質の除去率 ($R=1-C_p/C_f$), そして k (m/day) は濃度分極層内における汚染物質の境膜物質移動係数である.

6-2-2 PVA コーティングが溶質除去に与える影響の評価方法

6-2-2-1 ESPA2 膜の PVA コーティングおよびグルタルアルデヒドによる架橋

PVA コーティングを施す RO 膜は, 日東電工 (株) の ESPA2 膜を使用した. 予備実験として X 線光電分光法 (XPS) により ESPA2 膜の分析を行った結果, 元素組成は $C_{0.48}H_{0.32}O_{0.11}N_{0.073}Cl_{0.0061}$ であり (H/C 比は全芳香族ポリアミドの 0.67 と仮定), O/N 比は 1.5 であった. Tang ら⁵⁾は種々の市販 RO 膜およびナノろ過膜 (NF 膜) を XPS, 透過型電子顕微鏡, そして全反射型フーリエ変換赤外分光光度計で分析を行い, PVA によりコーティングされている RO/NF 膜は O/N 比が 2.0 以上であると結論づけている. また, ESPA2 膜

をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-4600, 日本分光 (株)) で測定した結果, 直鎖状 C-H の伸縮振動を示す $2900 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ の領域⁵⁾に顕著なピークは見られなかった. これらの結果を踏まえると, ESPA2 膜は PVA でコーティングされていない RO 膜と結論づけることができる.

ESPA2 膜の PVA コーティング量およびグルタルアルデヒドによる架橋時間の決定は, 有効膜面積 14.6 cm^2 のデッドエンド型セル HP4750 (Steritech 社) を用いて行った. ナカライテスク (株) から購入した PVA (重合度 2000, ケン化度 98.5 mol%以上) 700 mg を 90°C に加熱した蒸留イオン交換水 1L に添加し, 2 時間マグネチックスターラーで攪拌を行うことで PVA を溶解した. その後, 水温が室温に下がった後に孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の混合セルロースエステルフィルターでろ過を行い, 残存している PVA の塊を除去した. ろ過後の PVA 水溶液に含まれる有機炭素を全有機体炭素分析計 (TOC-VCPN, (株) 島津製作所製) を用いて測定した結果, PVA 濃度は 583 mg/L であった. そして, 得られた PVA 水溶液を圧力 0.5 MPa で完全にろ過を行うことにより, ESPA2 膜の表面に PVA コーティング層を形成した. なお, ろ過を行った際の ESPA2 膜の乾燥を避けるため, 加圧は湿潤窒素を用いて行った.

次に, ESPA2 膜上に形成した PVA の架橋安定化¹⁰⁾を行った. 25 wt%のグルタルアルデヒド水溶液の pH を硫酸で 2.0 に調節し, さらに硫酸ナトリウムを 200 g/L となるように加えることで架橋水溶液を作製した. なお, 硫酸ナトリウムを加えた目的は, 塩析により PVA の水溶解性を下げ, ESPA2 膜表面からの PVA の脱離を抑制するためである. PVA がコーティングされた ESPA2 膜をこの架橋水溶液に浸漬し, あらかじめ定めた時間が経過した後に蒸留イオン交換水で架橋水溶液を十分に洗い流した.

上述の実験では ESPA2 膜の PVA コーティング量およびグルタルアルデヒドによる架橋時間の決定を目的としたため, 有効膜面積 14.6 cm^2 のデッドエンド型 HP4750 セルを用いて実験を行った. しかし, 次節に示すように, PVA コーティングした後にグルタルアルデヒドによる架橋を行った ESPA2 膜 (以後 PVA-ESPA2 膜と略記) の膜性能評価は有効膜面積 155 cm^2 のクロスフロー型 SEPA CFII 平膜試験セルを用いて行った. そのため, 膜性能の評価を行う PVA-ESPA2 膜の作製は, カスタムメイドのデッドエンド型セル (有効膜面積 259 cm^2) を用いて行った. ただし, 有効膜面積が HP4750 セルの 17.7 倍であることを考慮して, PVA 水溶液のろ過量は HP4750 セルを用いた際の 17.7 倍とした.

6-2-2-2 PVA-ESPA2 膜の膜性能評価

ESPA2 膜および PVA-ESPA2 膜の水流束および溶質除去率の測定は GE Osmonics 社のクロスフロー型 SEPA CFII 平膜試験セル (有効膜面積 155 cm^2) を用いて測定した. フィードス

ペーサー (Sepa CF Medium Foulant Spacer, GE Osmonics 社) および透過液キャリアー(GE Osmonics 社)と共に ESPA2 膜あるいは PVA-ESPA2 膜をセルにセットし、サターンポンプ (SH10-5V, 富士ポンプ (株)) を用いて 26 cm/s のクロスフロー流量で原液をセルに供給した。その際、未透過液および透過液が原液タンクに戻るよう水流路を設計することで原液の体積が一定に保たれるようにした。また、恒温水循環装置により原液の温度を 24°C に保った。RO 膜は使用の初期段階にてポリアミド層および支持層の圧密化が起こり、それに伴って膜性能が変化する。よって、膜性能を評価する前に約 3 MPa の水圧で膜の圧密化を行った。水流束を随時モニタリングし、約 1 週間後に流束が安定したことを確認した後に塩化ナトリウムおよびホウ酸をそれぞれ 113 mmol/L と 9.25 mmol/L になるように原液に同時に添加し、pH 自動滴定装置により水酸化ナトリウムおよび塩酸を添加することで pH を 6.0 に保ちながらろ過実験を開始した。透過液および原液のサンプリングは約 24 時間に 1 回のペースで行い、サンプリングを行った後にニードルバルブにより水圧を調節することで水圧が膜性能に及ぼす影響を検討した。

6-2-2-3 測定方法

塩化物イオンの濃度はイオンクロマトグラフ (Prominence HPLC システム, 島津製作所 (株)) により測定した。ホウ酸の濃度は日本工業規格 JIS K 0102 に従ったアゾメチン H 吸光光度法により測定した。膜サンプルの表面観察は走査型電子顕微鏡 (JSM-7600F, 日本電子 (株)) を用いて行い、表面の元素組成は K-Alpha™+ XPS システム (Thermo Fisher Scientific 社) を用いた XPS 分析により行った。水接触角は接触角計 (DropMaster DM-300, 協和界面科学 (株)) を用いて測定し、水滴を垂らしてから 30 秒後に測定を行った。

6-3 結果および考察

6-3-1 ファウリングが膜性能に与える影響評価の結果

6-3-1-1 ろ過実験

Ca^{2+} 未添加時および添加時における、RO 膜の初期相対水透過流束 (J_v/J_{v0}) の経時変化を Fig.6-1 に示す。まず、 Ca^{2+} 未添加の場合は virgin 膜も used 膜もほぼ一定の初期相対水透過流束を示し、ファウリングによる水透過流束の低下は見られなかった。一方、 Ca^{2+} を 0.5 mmol/L 添加した場合は時間経過に伴い virgin 膜と used 膜の水透過流束は低下した。この結果から、 Ca^{2+} の濃度は RO 膜のファウリングによる水透過流束の低下に大きな影響を与える一因であることが確認された。これは、RO 膜のポリアミド内に存在する負電荷 ($-\text{COO}^-$) とフミン酸が有する負電荷が Ca^{2+} により架橋されることによりファウリングが促進された

結果と考えられる。そしてこの結果は、文献¹¹⁾に報告されている結果と一致する結果である。また、virgin 膜と used 膜の水透過流束の変化を比較すると、used 膜の方がより著しい水透過流束の低下が見られた。この結果は、virgin 膜と used 膜の表面親水性の違いが原因と考えられる。第 5 章より、これらの膜の表面は親水性を高めるために PVA によりコーティングされていること、そして used 膜は長期間使用の間に PVA が剥離して親水性が低下していることが明らかになっている。つまり、used 膜ではより多くのポリアミドが膜表面に晒されており、Ca²⁺によるフミン酸との架橋が促進された結果、ファウリングがより著しく進行したと考えられる。

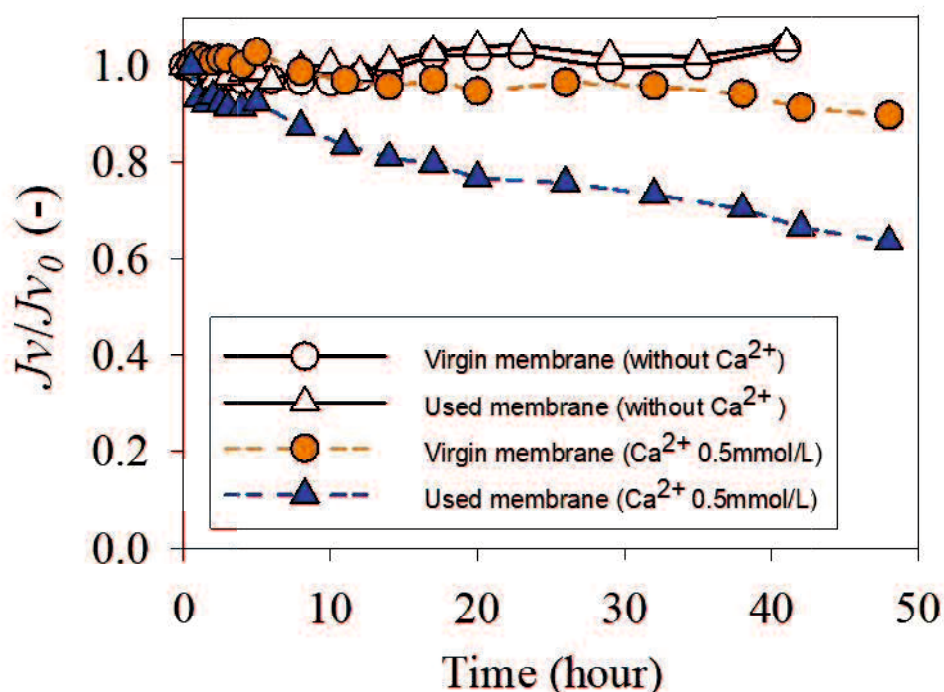


Fig.6-1 Comparative flux decline of virgin and used membranes. The feed solution contained 10 mgC/L of Aldrich humic acid. Initial water flux (J_{v0}) was 0.70 m/day for both virgin and used membranes.

Ca²⁺未添加時および添加時の virgin 膜と used 膜による汚染物質の除去率 R の経時変化を Fig.6-2 および Fig.6-3 に示す。まず、Ca²⁺の有無に関わらず、virgin 膜と used 膜ともに汚染物質の除去率は、 $H_3BO_3 < NO_3^- < Cl^-$ であった。この順は、処理 pH におけるポリアミド層の電荷および汚染物質の電荷を考慮することにより説明することができる。今回の処理 pH である pH6.5 においては virgin 膜と used 膜ともにポリアミド層が負に帯電している。つまり、

同じ負電荷の Cl^- および NO_3^- は膜による電荷的反発により高い Cl^- と NO_3^- の除去率が得られたのに対して、酸解離定数が $\text{pKa } 9.24^{12)}$ であり今回の処理 pH では中性化学種である H_3BO_3 はドナン排除効果が得られずに低い除去率となったと考えられる。また、*virgin* 膜および *used* 膜の除去率を比較すると、 Ca^{2+} の有無に関わらず、全ての汚染物質に対して *used* 膜は *virgin* 膜より低い除去率を示すことが分かるが、これはポリアミドの臭素化に起因する孔径の拡大が原因である。

次に、各汚染物質の除去率を経時変化の観点から比較する。 Ca^{2+} を添加した場合の *used* 膜については実験開始直後に 10%程度 H_3BO_3 の除去率が上昇しているものの、 Ca^{2+} 未添加の場合および *virgin* 膜については H_3BO_3 の除去率がほぼ一定に保たれていることが分かる。その一方で、 Cl^- および NO_3^- の除去率は、 Ca^{2+} の有無に関わらず *virgin* 膜と *used* 膜の両膜において上昇する傾向が見られた。 Cl^- および NO_3^- の除去率が上昇した要因として、始めに水透過流束の減少による濃度分極の軽減を検討した。濃度分極とは、濃度分極層内の膜表面における汚染物質の濃度 C_w がバルク処理原水中の汚染物質の濃度 C_f より高くなり、その結果、みかけの除去率が膜本来の除去率よりも低下する現象である¹³⁾。式 (6-4) から分かるように、濃度分極の程度は、汚染物質の境膜物質移動係数 k の増加あるいは水透過流束 J_v の低下により軽減される。しかし、今回の実験では、フミン酸が膜表面に堆積することにより k が低下する可能性は考えられるものの、 k が増加する要因は考えられない。その一方で、 Ca^{2+} 添加時の場合は *Virgin* 膜も *Used* 膜も J_v が徐々に低下していることから (Fig.6-1)、式 (6-4) に従い濃度分極の影響が徐々に小さくなり除去率の上昇が見られたと解釈することができる。しかし、この要因だけでは、 J_v がほぼ一定の値を示した Ca^{2+} 未添加時の場合にも見られた除去率の上昇を説明することができない。そこで本研究では、ポリアミド層に存在するナノスケールレベルの欠陥がフミン酸により徐々に閉塞された結果、除去率が徐々に上昇したと考えた。次節では、溶解/拡散-移流モデルを用いたモデリングを通して、フミン酸によるナノスケールレベルの欠陥の閉塞を定量的に評価する。

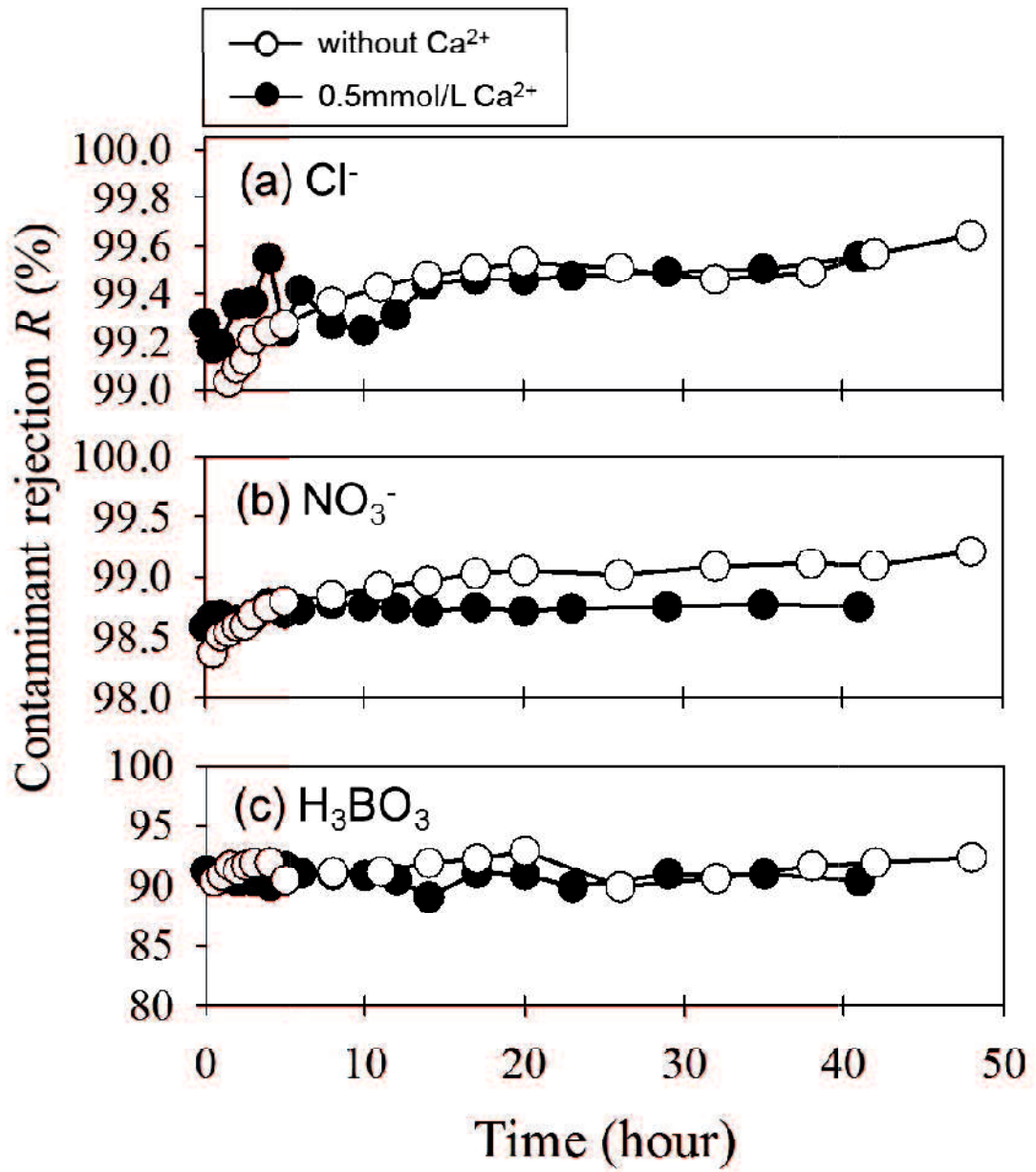


Fig.6-2 Rejection of (a) Cl⁻, (b) NO₃⁻, and (c) H₃BO₃ by virgin membrane.

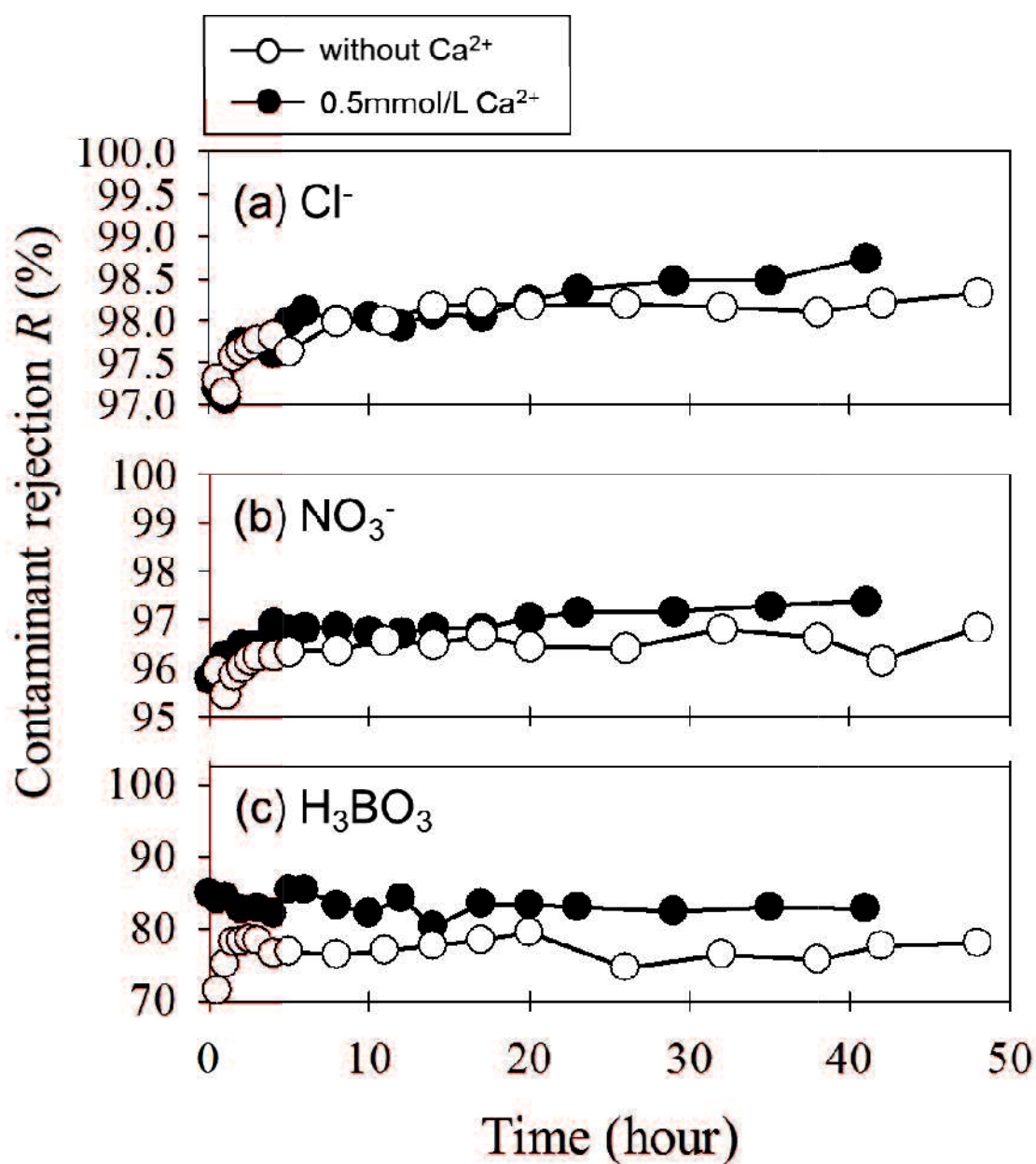


Fig.6-3 Rejection of (a) Cl^- , (b) NO_3^- , and (c) H_3BO_3 by used membrane.

6-3-1-2 溶解/拡散-移流モデルを用いたモデリング結果

ポリアミド層にはナノスケールレベルの欠陥が存在し、汚染物質がその欠陥を通過して移流により膜を透過する現象については、文献に多くの報告例がある⁸⁾⁹⁾¹⁴⁾。例えば、膜と同じ負電荷を有する Cl^- および NO_3^- は溶解/拡散プロセスによる膜透過量が低く、その結果、移流が重要な膜透過メカニズムとなっていることが報告されている¹⁴⁾。このことを踏まえると、Fig.6-2 および Fig.6-3 に示した Cl^- と NO_3^- の除去率の上昇は、フミン酸によりナノスケールレベルの欠陥が徐々に閉塞され、ナノスケールレベルの欠陥を透過する汚染物質の量

が減少した結果と考えられる。そこで、溶解/拡散-移流モデルに基づいて水が膜をナノスケールレベルの欠陥より透過した割合 α を算出し、フミン酸によるナノスケールレベルの欠陥の閉塞を定量的に評価した。

α は式 (6-5) から導いた式 (6-6) を用いて算出することができる。

$$\alpha = \frac{J_v(1-R) - \left\{ B \cdot R \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \right\}}{J_v \left\{ (1-R) + R \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \right\}} \quad (6-6)$$

式 (6-6) より α を求めるためには、実験から求まる水透過流束 J_v および除去率 R に加えて、各汚染物質の透過係数 B および k の値が必要である。 B および k の算出方法については次段落にて説明する。なお、モデリングによる α の算出には Ca^{2+} 未添加時の結果のみを対象とし、 Ca^{2+} 添加時の結果は対象としなかった。その理由としては、次段落に説明するように α を算出には濃度分極層内における汚染物質の k の値が必要となるが、 Ca^{2+} 添加時はその k を算出することが困難であるからである。

k は濃度分極層内における汚染物質の拡散係数 D に依存する。つまり、水透過流束の減少から (Fig.6-1) フミン酸による膜表面へのファウリングが進行していると考えられる Ca^{2+} 添加時の場合は、フミン酸により形成されたケーキ層内における D を k の算出に用いる必要があるが、この D の算出は容易ではない。一方、 Ca^{2+} 未添加時の J_v は一定の値を示しており、 Ca^{2+} 未添加時はフミン酸によるファウリング層が形成しなかったと仮定できることから、文献に報告されている水溶媒中での D の適用が可能である。

各汚染物質の B 値については、 B が A_D と同様に活性層の厚さに反比例することを踏まえ、第 5 章で示した virgin 膜および used 膜の B 値に今回の実験より得られた J_v を式 (6-1) でモデリングすることで算出した A_D と第 5 章の条件で得られた A_D の比率を乗ずることで算出した。 virgin 膜の B_{Cl^-} を例とすると、第 5 章で示した $B_{\text{Cl}^-}=0.0009$ に、今回の実験より得られた $A_D=0.26$ と第 5 章の条件で得られた $A_D=0.18$ の比率 1.46 を乗ずることで 0.0013 と算出した。他の汚染物質についても同様の計算を行い $B_{\text{NO}_3^-}=0.0039$ および $B_{\text{H}_3\text{BO}_3}=0.0509$ と算出し、

Used 膜については $B_{\text{Cl}^-}=0.0040$ 、 $B_{\text{NO}_3^-}=0.0054$ 、そして $B_{\text{H}_3\text{BO}_3}=0.0603$ と算出した。次に各汚染物質の k 値については、まず $k_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ の算出を行った。中性の汚染物質である H_3BO_3 はドナン排除効果が得られないため、溶解/拡散プロセスにおける除去率が Cl^- や NO_3^- に比べて低い。つまり、 H_3BO_3 の場合は Cl^- や NO_3^- とは異なり、溶解/拡散による膜透過が重要であり

移流により膜を透過する割合は無視できる程度である。そしてこの考えは、RO膜による除去率が H_3BO_3 と同程度に低い H_3AsO_3 を対象に検討を行った結果¹⁴⁾からも妥当である。このことを踏まえ、式(6-5)において $\alpha=0$ と仮定した後に k について変換した式(6-7)を用いて $k_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ の値を算出した。

$$k_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{J_v}{\ln\left[\frac{J_v(1-R)}{B \cdot R}\right]} \quad (6-7)$$

$B_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ の値 (virgin 膜 : 0.0509, used 膜 : 0.0603) および実験から得られた J_v と H_3BO_3 の R を式(6-7)に代入して時間経過毎の $k_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ を計算した結果, virgin 膜と used 膜の $k_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ の値はそれぞれ 1.08~4.00 および 0.67~1.01 の範囲内であり, データにばらつきがあったものの $k_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ の減少傾向は確認できなかった。フミン酸が膜上に堆積した場合, 濃度分極層内での汚染物質の拡散係数が低下して k の値は徐々に低下することが予想される。このことを踏まえると, 今回の結果はフミン酸が膜表面に堆積していないことを示唆しており, Ca^{2+} 未添加の条件では膜表面への堆積は進行しないという本研究の仮定の妥当性を支持する結果である。次に, 算出した $k_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ の値を用いて, 膜表面へのファウリングが発生していない場合に適用可能な式(6-8)および式(6-9)⁸⁾から k_{NaCl} と k_{NaNO_3} を算出した。

$$\frac{k_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{k_{\text{NaCl}}} = \left(\frac{D_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{D_{\text{NaCl}}}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (6-8)$$

$$\frac{k_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{k_{\text{NaNO}_3}} = \left(\frac{D_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{D_{\text{NaNO}_3}}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (6-9)$$

式(6-8)および式(6-9)における D は溶液中での各汚染物質の拡散係数であり, $D_{\text{H}_3\text{BO}_3}=1.41 \times 10^{-5}$ (cm^2/s)¹⁵⁾, $D_{\text{NaCl}}=1.50 \times 10^{-5}$ (cm^2/s)⁸⁾, および $D_{\text{NaNO}_3}=1.57 \times 10^{-5}$ (cm^2/s)¹⁶⁾を使用した。各汚染物質の B および k の値を算出後, これらの値および J_v , そして Cl^- および NO_3^- の R を用いて式(6-6)より α を算出した。 Cl^- と NO_3^- それぞれについて求めた α の平均値を Fig.6-4 に示す。Fig.6-4 より virgin 膜と used 膜の α が徐々に減少している事が分かる。特に used 膜については減少傾向が顕著であり, 実験開始時の α が 0.0121 であったのに対し 40 時間後は α が 0.0018 まで低下したことから, フミン酸による閉塞により移流による汚染物質の膜透過が 80%以上減少したことが分かる。なお, virgin 膜に比べて used 膜について α の減少がより顕著であった原因としては, virgin 膜の場合は膜表面をコーティングする PVA がフミン酸のナノスケールレベルの欠陥の閉塞を抑制したのに対し, PVA が長期間使用の間に剥離している used 膜の場合はフミン酸のナノスケールレベルの欠陥へのアクセスがよ

り容易であることが考えられる。

これらの結果から、フミン酸によりナノスケールレベルの欠陥が閉塞し、移流により汚染物質が膜を透過する割合が低下したことで Cl^- と NO_3^- の除去率が増加したと結論付けることができる。なお、このナノスケールレベルの欠陥の閉塞による除去率の上昇は、 J_v を低下させることなく汚染物質の除去率を向上させる好ましい現象であり、本研究で対象とした RO 膜を使用していた淡水化施設においても Cl^- などの汚染物質の除去率の増加に多かれ少なかれ貢献していたと考えられる。

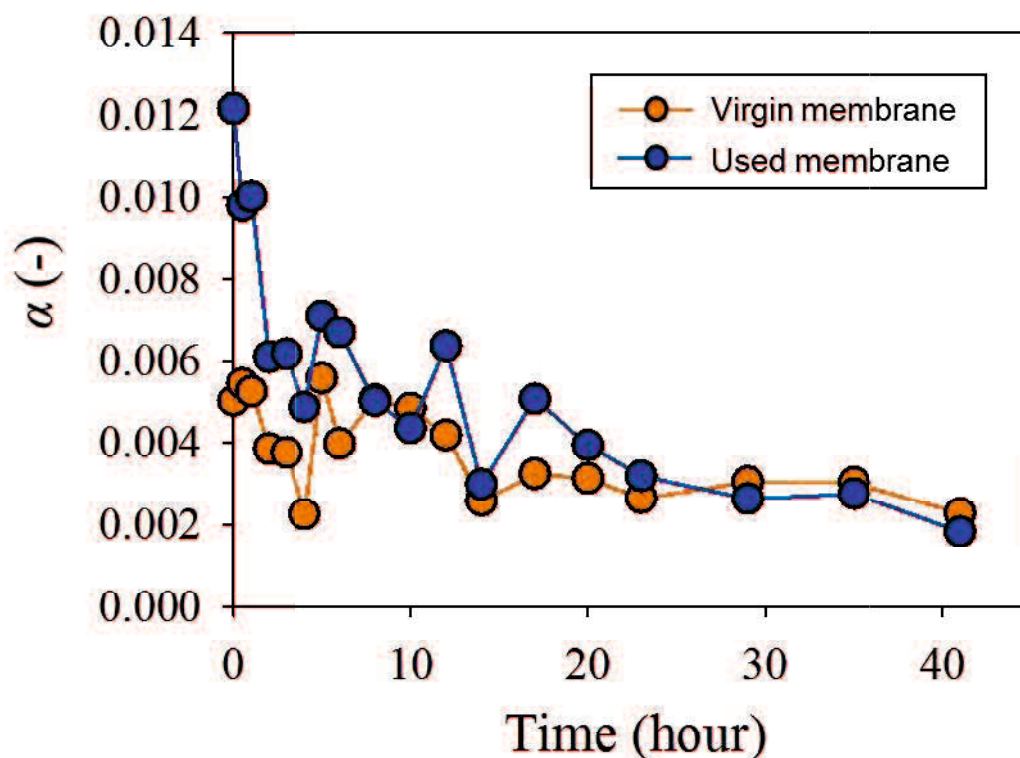


Fig.6-4 Time course of the advective fraction of the total water flux passing through nano-scale pinholes in active layers (α) for virgin and used membranes in the case where Ca^{2+} was not added in the feed.

6-3-2 ファウリングが膜性能に与える影響評価の結果

6-3-2-1 ESPA2 膜の PVA コーティング量の決定

583 mg/L の PVA 水溶液のろ過量を変化させた際の PVA-ESPA2 膜の SEM 表面画像および XPS による元素分析の結果を Fig.6-5 および Fig.6-6 に示す。また、Fig.6-7 には PVA-ESPA2

膜の水接触角を示す。なお、本研究では膜有効面積が異なる 2 種類のデッドエンド型セルを用いて PVA-ESPA2 膜を作製していることを踏まえ、PVA 水溶液に含まれる全ての PVA が ESPA2 膜によりろ過され、さらに密度 1.0 g/cm^3 の層を形成していると仮定した際の PVA 層の厚さで PVA 水溶液のろ過量を示した。Fig.6-6 から分かるように、PVA のコーティング量が増えるに伴い O/C 比が増加し、 $0.4 \mu\text{m}$ 以上のコーティング量では PVA の理論 O/C 比である 0.5 とほぼ一致する値となった。また、N/C 比は PVA のコーティング量が増えるに伴い減少し、 $0.4 \mu\text{m}$ のコーティング量では 0.01 以下の小さな値となった。XPS 分析で得られる情報はサンプルのごく表面 (~数 nm) を反映している。また、N は PVA には含まれず、ポリアミドのみに含まれる。これらのことを踏まえると、 $0.2 \mu\text{m}$ のコーティング量では不十分であるものの、 $0.4 \mu\text{m}$ のコーティング量では PVA がポリアミドをほぼ覆っていると結論づけることができる。実際、Fig.6-5 に示した SEM 画像からも ESPA2 膜の表面にはヒダ状のポリアミドが見られるものの、PVA コーティングにより徐々に凹が埋まり、 $1.2 \mu\text{m}$ のコーティング量では凸凹も分からなくなるほど完全に PVA がポリアミドを覆っていることが分かる。さらに、Fig.6-7 に示した水接触角の結果も上述した結論をおおよそ支持しており、PVA のコーティングにより表面の親水性が増加して水接触角が低下するものの、 $0.4 \mu\text{m}$ 以上のコーティング量では水接触角がおおよそ一定となっている。本研究の目的は PVA コーティングが溶質除去率に与える影響の評価であることを考えると、ポリアミドの表面は PVA で完全に覆われていることが望ましい。しかしその一方で、必要以上の PVA コーティングは濃度分極層の形成につながるため、望ましくない。これらのことを踏まえ、下記の実験では PVA のコーティング量を $0.4 \mu\text{m}$ にした。

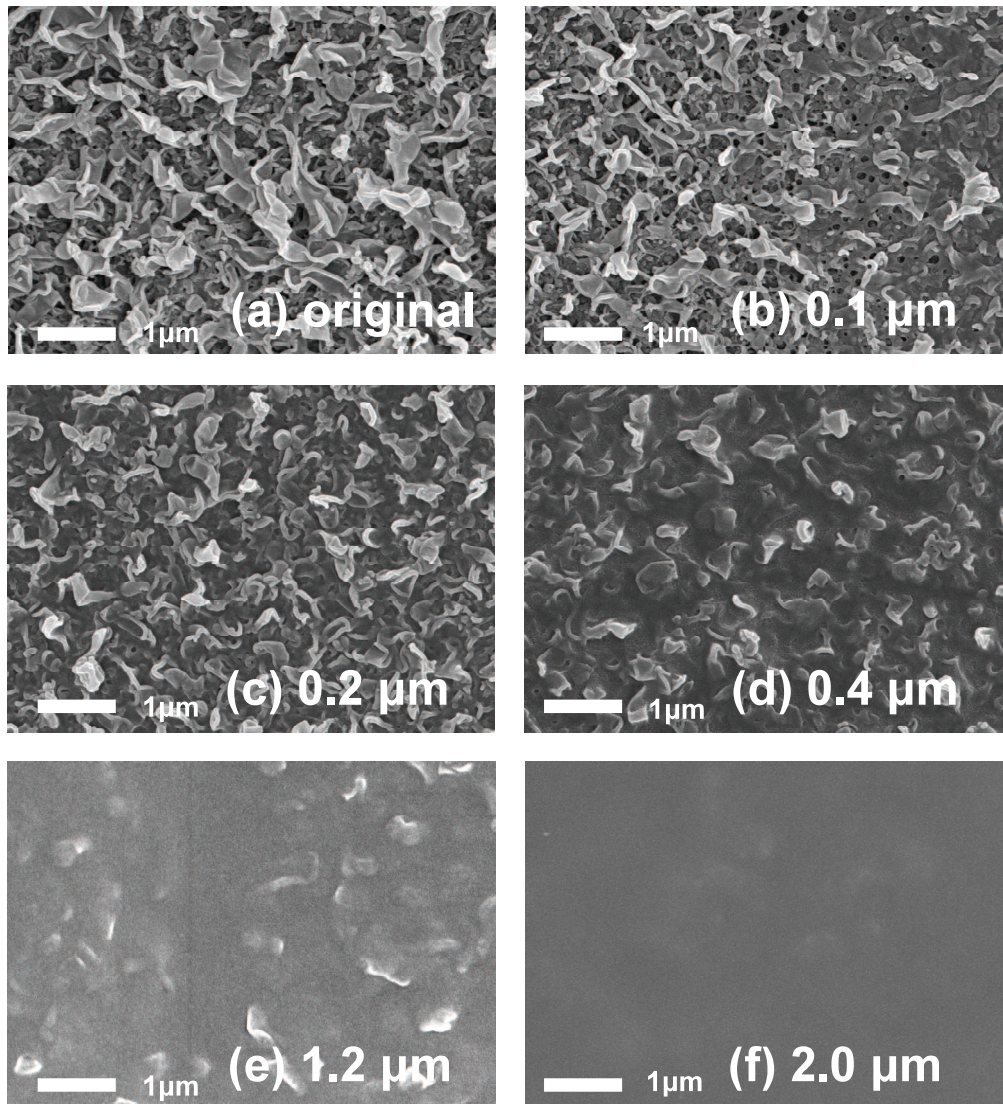


Fig.6-5 SEM images of (a) original ESPA2 membrane and (b)-(f) ESPA2 membranes coated with different amount of PVA.

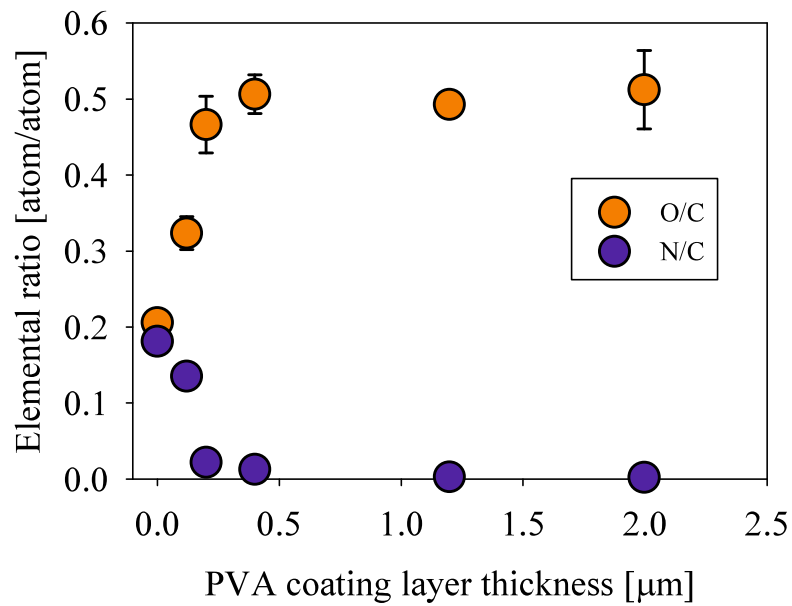


Fig.6-6 O/C and N/C ratios determined by XPS for original ESPA2 and PVA-coated ESPA2 membranes.

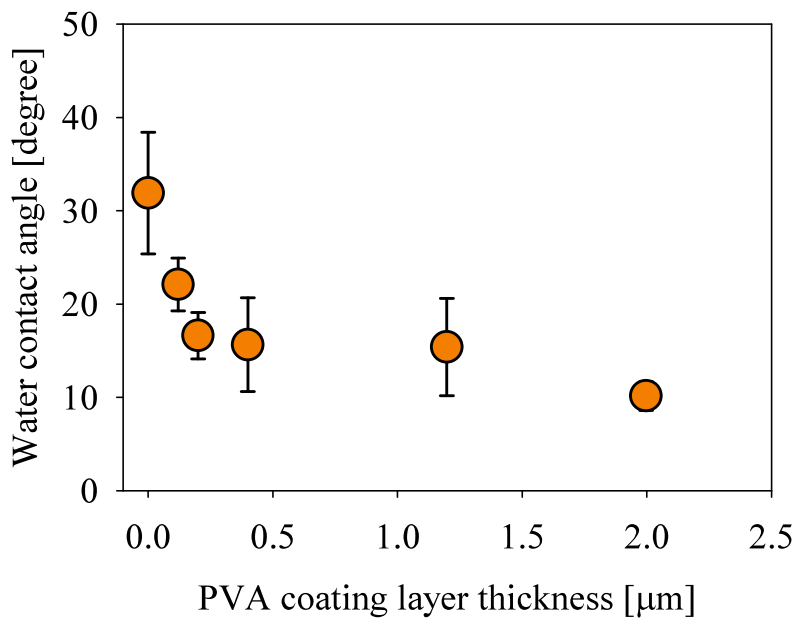


Fig.6-7 Water contact angles for original ESPA2 and PVA-coated ESPA2 membranes.

6-3-2-2 グルタルアルデヒドによる PVA コーティングの架橋条件の決定

次に、PVA の安定化を目的として行うグルタルアルデヒドによる架橋条件の決定を行った。 Fig.6-8 および Fig.6-9 にグルタルアルデヒドによる架橋時間を変化させた際の

PVA-ESPA2 膜の SEM 画像および XPS による元素分析の結果を示す。また、Fig.6-10 には同様の実験を行った際の水接触角の変化を示す。まず、Fig.6-10 に示した水接触角の増加から分かるように、架橋時間を長くするにつれて PVA-ESPA2 膜表面の親水性は低下した。これは、架橋によりグルタルアルデヒドに含まれる疎水性の炭化水素部分が PVA に導入されることを考えると妥当な結果である。次に Fig.6-8 に示した SEM 画像を見ると、架橋時間が 10 分まではポリアミドの凸凹が確認できたが架橋時間を長くするに伴いポリアミドの凸凹が確認できなくなり、架橋時間 3 時間では PVA と思われる層が膜表面を覆っていることが分かる。つまり、架橋反応が進行するにつれて、ポリアミドの凹を埋めていた PVA が押し出されていることが分かる。そしてさらに架橋時間を延ばすと、PVA 層に穴の形成が確認された。架橋によるこれらの PVA の形状変化は、PVA 同士の架橋により生まれた引張応力が要因と考えられる。そして最後に、Fig.6-9 に示した O/C 比の変化から、架橋前は 0.5 であった O/C 比が架橋により徐々に減少し、架橋時間 24 時間では 0.33 になっていることが分かる。グルタルアルデヒド 1 分子に含まれる 2 つのアルデヒド基の両方がそれぞれ 2 つのヒドロキシ基と脱水縮合反応したと仮定すると、アルデヒド基と反応したヒドロキシ基の割合で定義される PVA の架橋度は、O/C 比の関数として式 (6-10) により表現される。

$$\text{架橋度 (\%)} = 100 \times \frac{13}{5} (1 - 2 \times \text{O/C}) \quad (6-10)$$

そして、Fig.6-9 に示した O/C 比から式 (6-10) を用いて架橋度を計算すると、架橋時間 10 分では架橋度は 52% となり、架橋時間 1 時間では 69% となった。本研究にて PVA を架橋する目的は PVA の安定化であり、溶質除去能を有する PVA 活性層の形成ではない。また、必要以上の架橋は水接触角の増加 (Fig.6-10) につながり、表面を親水化するという PVA コーティングの本来の目的に反する。さらに、Fig.6-8 に示したように、30 分以上の架橋は PVA の形状を変化させてしまう。これらのことを踏まえ、本研究では、架橋時間を 10 分とした。

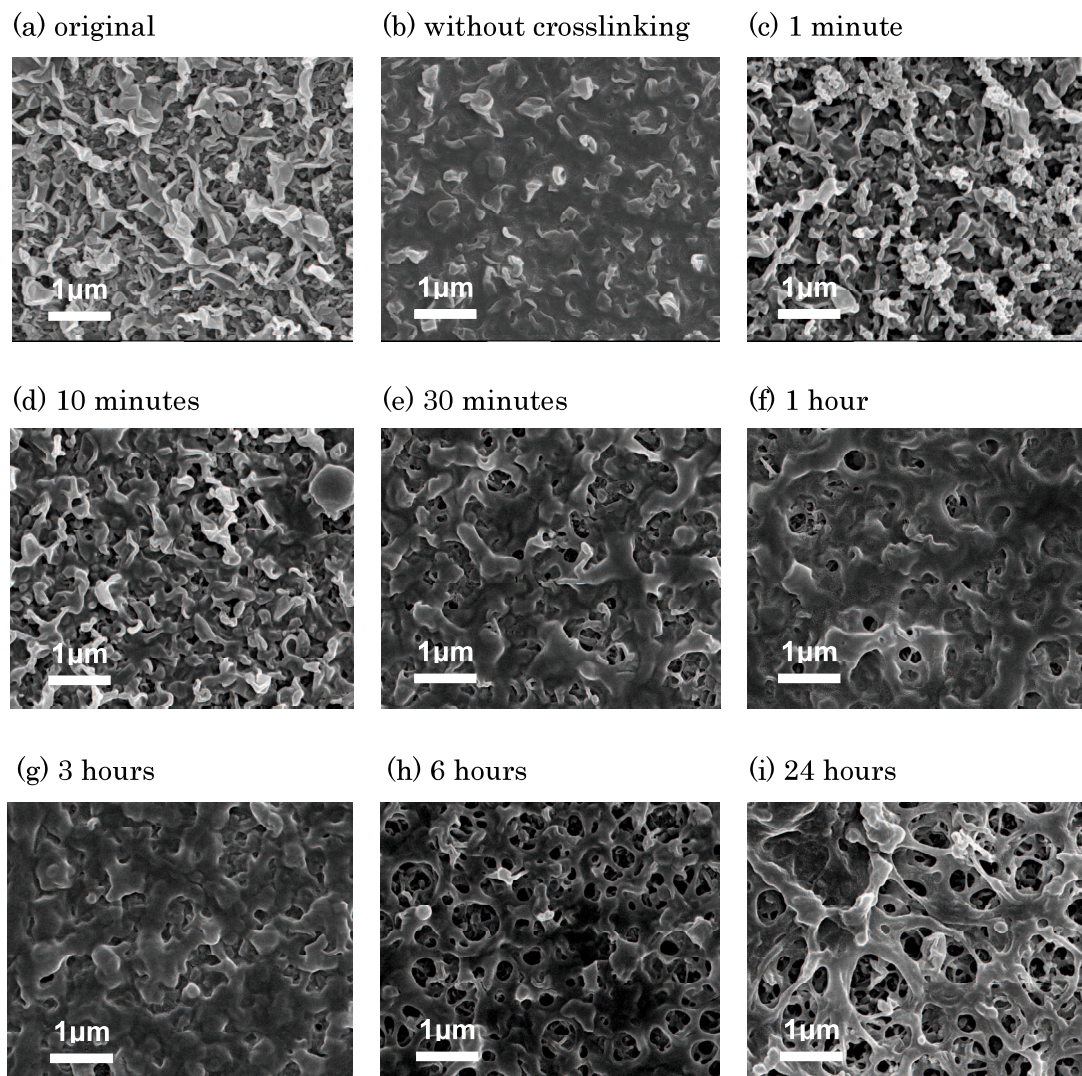


Fig.6-8 Representative SEM images of (a) original ESPA2 membrane (b) ESPA2 membranes coated with 0.4 μm of PVA without crosslinking, and (c)-(i) ESPA2 membranes coated with 0.4 μm of PVA with different crosslinking time.

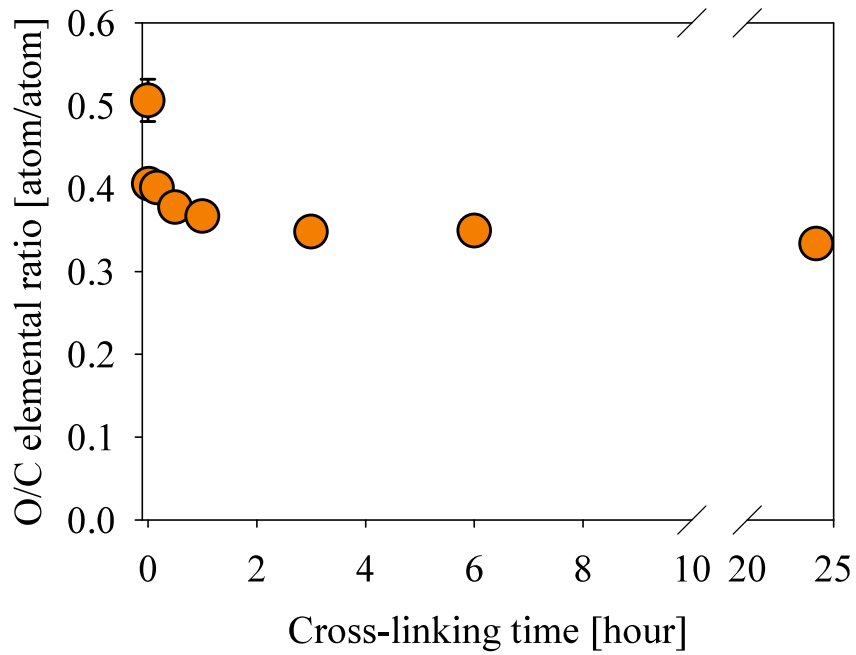


Fig. 6-9 The effect of crosslinking time on O/C ratio for ESPA2 membranes coated with 0.4 μm of PVA.

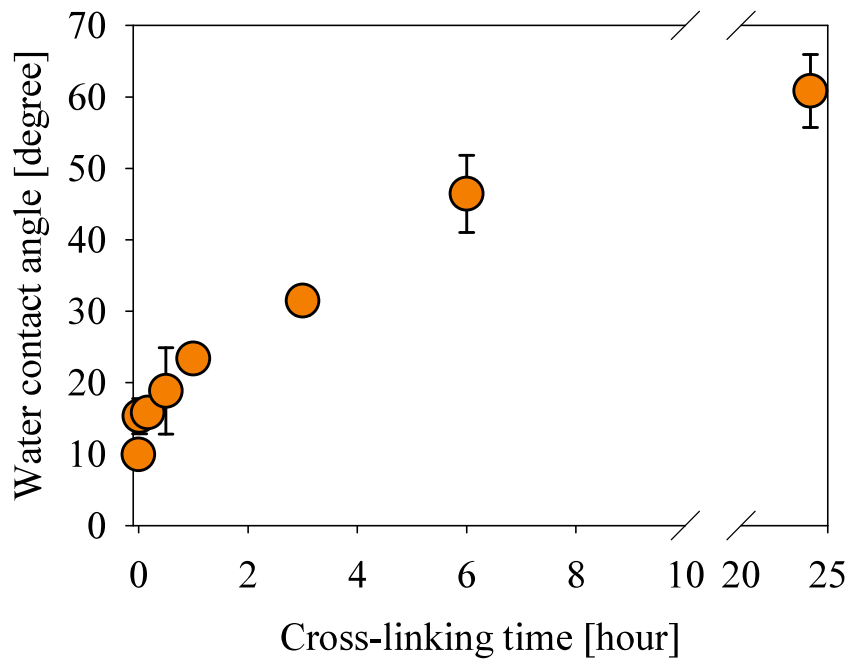


Fig.6-10 The effect of crosslinking time on water contact angles for ESPA2 membranes coated with 0.4 μm of PVA.

6-3-2-3 PVA-ESPA2 膜の溶質除去率の評価

ESPA2 膜および PVA-ESPA2 膜 (PVA コーティング量 $0.4 \mu\text{m}$, 架橋時間 10 分) の水流束と圧力の関係を Fig.6-11 に, 塩化物イオンおよびホウ酸の除去率と水流束の関係を Fig.6-12 に示す. まず, Fig.6-11 に示したデータを近似直線した際の傾きから, PVA-ESPA2 膜の水透過性は ESPA2 膜より 39%低下していることが分かる. PVA によりコーティングされている市販 RO 膜の場合, PVA コーティングが水透過性の低下にどれほど寄与しているかは不明である. しかし, 市販の PVA コーティング RO 膜の O/N 比がおおよそ 10 以下である⁹⁾のに対して, 本研究で作製した PVA-ESPA2 膜の O/N 比が 10 以上であったことから判断すると, 本研究で作製した PVA-ESPA2 膜は市販の PVA コーティング RO 膜より PVA 層が厚く, その厚い PVA 層が原因となって無視できない水透過性低下を招いたと思われる.

このように, PVA による表面コーティングは水透過性を低下させたが, 同じ水流束で比較すると PVA-ESPA2 膜と ESPA2 膜はほぼ同じ溶質除去率を示した. このことは, PVA コーティングはポリアミド活性層による塩化物イオンおよびホウ酸の除去率に影響を与えないことを意味している. Dražević ら⁷⁾は, PVA コーティングは塩化ナトリウムの除去率には影響を与えないものの, 12-クラウン-4 などの親水性の有機性溶質の除去率に負の影響を与えると報告した. そしてその要因として, PVA との相互作用によりポリアミド活性層近傍の溶質濃度 (水中に溶解している溶質と PVA に吸着した溶質の合計) が上昇することを挙げている. 本研究で対象としたホウ酸は親水性であることに加えて PVA と錯体を形成する¹⁷⁾¹⁸⁾ことが知られているため, 12-クラウン-4 と同様にポリアミド活性層近傍の濃度 (水中に溶解しているホウ酸と PVA に吸着したホウ酸の合計) は上昇していると思われる. それにもかかわらず, 今回の実験結果はポリアミド活性層による除去率が PVA コーティングに影響されないことを示した. この実験結果は, 溶質の RO 膜透過現象を表すモデルとして幅広く使用されている溶解-拡散モデル⁸⁾に基づいて, ポリアミド活性層へのホウ酸の溶解を考えることで説明できる. 本実験における PVA の架橋度は 52%程度にすぎず, さらに PVA と相互作用しない塩化物イオンの除去率が PVA コーティングにより変化していないことを踏まえると, PVA コーティング層は水と溶質を物理的に分離する能力を有しておらず, PVA コーティング層内にはバルク水溶液が存在すると考えられる. つまり, 溶解-拡散モデルに従えば, ホウ酸がポリアミド活性層を透過する第一ステップは, PVA コーティング層に含まれるバルク水溶液からポリアミドへの溶解である. さらに溶解-拡散モデルでは, ポリアミドと水溶液の界面における溶質の平衡分配を仮定している. つまり, ホウ酸と錯体を形成する PVA の有無にかかわらず, ポリアミドに溶解するホウ酸濃度は PVA コーティング層

に含まれるバルク水溶液のホウ酸濃度により決定されるため、PVA コーティングはポリアミドに溶解するホウ酸濃度に影響を与えない。そして、ポリアミド内のホウ酸拡散係数はPVA コーティングに影響されないため、結果としてPVA コーティングは塩化物イオンのみならずホウ酸の除去率にも影響を与えなかったと考えられる。

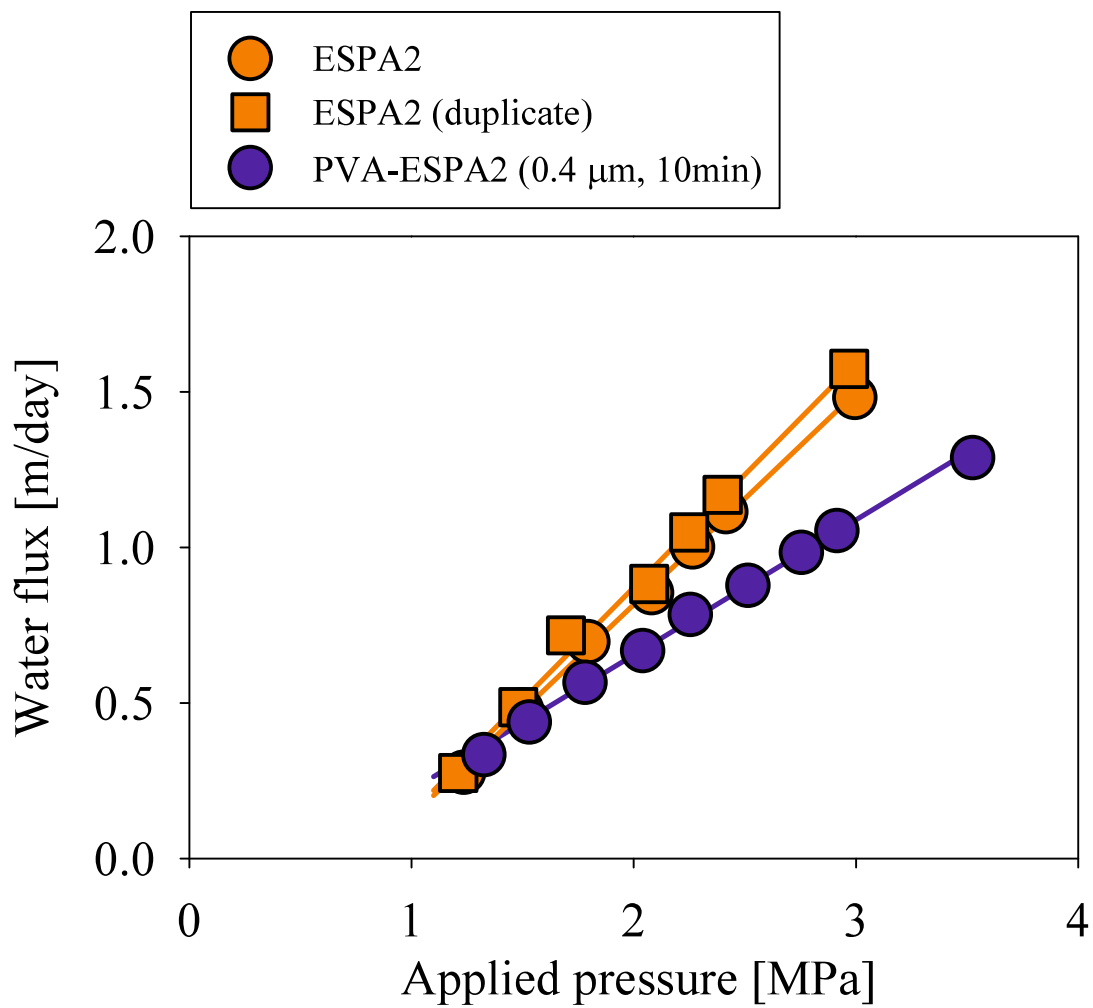


Fig.6-11 Water flux as a function of applied pressure for ESPA2 and PVA-coated ESPA2 membranes.

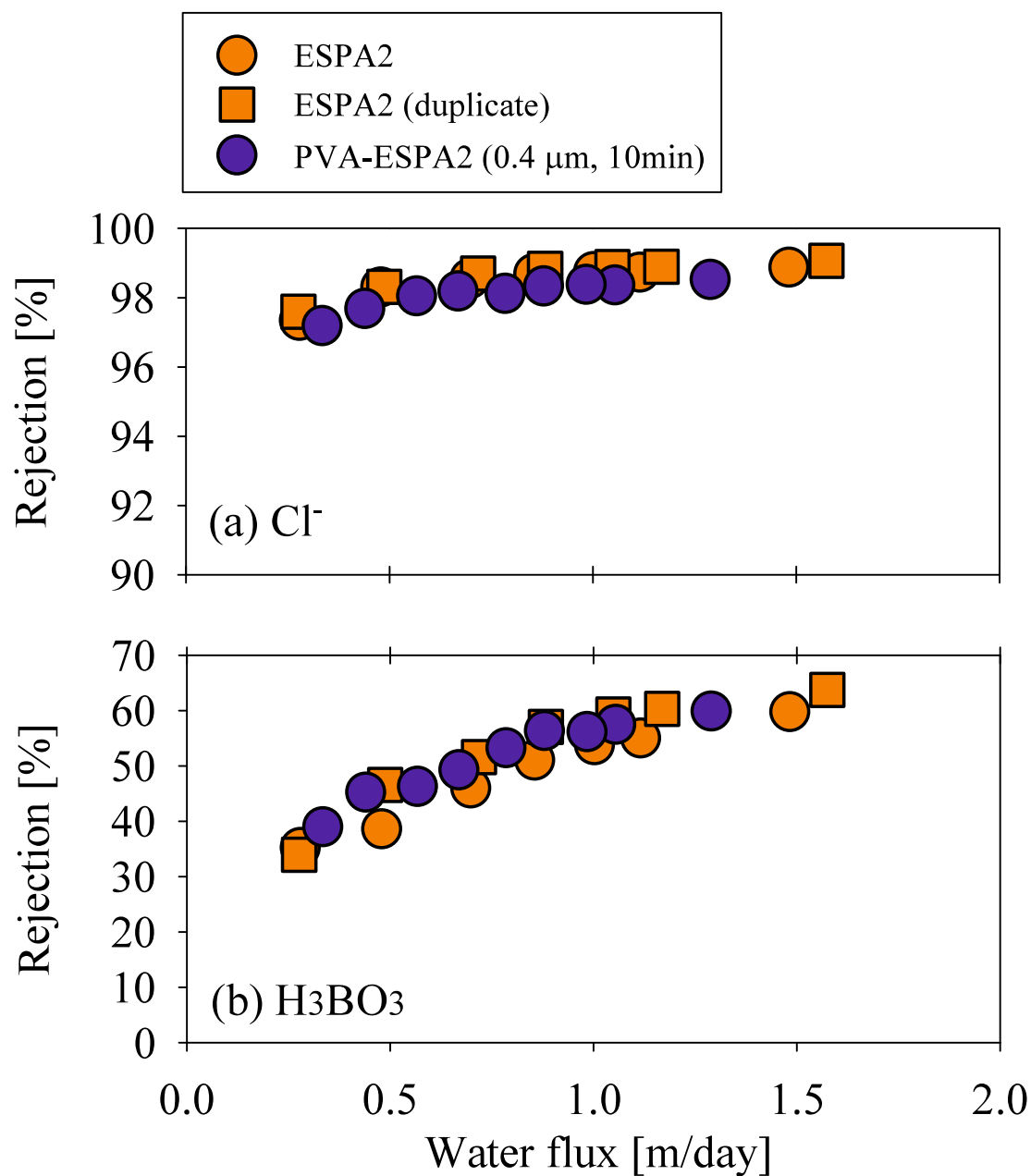


Fig.6-12 Cl⁻ and H₃BO₃ removal efficiencies as a function of water flux at pH6.0 by ESPA2 and PVA-coated ESPA2 membranes.

6-4 結言

PVA の剥離が確認されている淡水化施設で長期間使用された RO 膜 (used 膜) を対象とし、フミン酸を含む処理原水を用いたろ過実験を行うことで、ファウリングに対する PVA の有用性を評価した。次に、PVA コーティングが RO 膜による溶質除去率に与える影響を検討するために、市販 RO 膜の表面を PVA でコーティングした PVA-RO 膜を作成し、塩化

ナトリウムおよびホウ酸を対象溶質として、PVA コーティングが RO 膜の溶質除去率に及ぼす影響を検討した。以下に本章で得られた結果を述べる。

- フミン酸とともに Ca^{2+} を添加した透過実験では、時間経過に伴い used 膜および新品の膜 (virgin 膜) の水透過流束は低下した。これは、 Ca^{2+} がポリアミド内の負電荷とフミン酸の負電荷を架橋してファウリングを進行させたことが要因と考えられた。そして、膜表面の親水性を高める PVA の量によってファウリングの程度は異なり、PVA の量が少ない used 膜ではより著しく水透過流束が低下した。この結果の要因は、used 膜の膜表面は virgin 膜に比べて PVA によって覆われている面積が小さく、よりポリアミド層が剥き出しの状態となっていることが挙げられる。つまり、PVA コーティングは、フミン酸などの負電荷を有する溶存有機化合物とポリアミド層との間で架橋を引き起こすイオン性溶質からポリアミド層を保護し、ファウリングの促進を抑える効果を有することが分かった。なお、フミン酸とともに添加した汚染物質 (Cl^- , NO_3^- および H_3BO_3) の除去率の経時変化は、 Ca^{2+} の濃度に関わらず、 H_3BO_3 の除去率は一定であったのに対し、 Cl^- および NO_3^- の除去率は上昇傾向が見られた。そこで、溶解/拡散-移流モデルによるモデリングを行った結果、水がナノスケールレベルの欠陥より膜を透過した割合 α は時間の経過とともに減少していることが分かった。この減少傾向は PVA の量が少ない used 膜により顕著に現れ、ナノスケールレベルの欠陥の閉塞により移流による汚染物質の膜透過量が 80%以上減少したことが分かった。
- PVA 水溶液をろ過することにより市販のポリアミド系複合 RO 膜を PVA コーティングし、さらにグルタルアルデヒドで架橋することで PVA を安定化した。これらの PVA でコーティングした RO 膜の塩化物イオンおよびホウ酸の除去率を測定した結果、同じ水流束で比較すれば PVA コーティング膜は PVA 未コーティング膜とほぼ同じ溶質除去率を示した。つまり、PVA コーティングはポリアミド活性層による塩化物イオンおよびホウ酸の除去率に影響を与えないことが分かった。

参考文献

- 1) M. Taniguchi, "Present State and Prospective of Seawater Desalination Technologies using Reverse Osmosis Membranes", *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **63**, 214–220 (2009)

- 2) R. W. Baker, "Membrane technology and applications, 2ed Edition", Wiley-Interscience, New York (2004)
- 3) G. Kang, Y. Cao, "Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review", *Water Res.*, **46**, 584-600 (2012)
- 4) R. J. Petersen, "Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes", *J. Membrane Sci.*, **83**, 81-150 (1993)
- 5) C. Y. Tang, Y. N. Kwon and J. O. Leckie, "Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes-A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements", *J. Membrane Sci.*, **287**, 146–156 (2007)
- 6) H. Hachisuka and K. Ikeda, "Reverse osmosis composite membrane and reverse osmosis treatment method for water using the same". US Patent 6,413-425 (2002)
- 7) E. Dražević, K. Košutić, V. Dananić and D. M. Pavlović, "Coating layer effect on performance of thin film nanofiltration membrane in removal of organic solutes", *Sep. Purif. Technol.*, **118**, 530-539 (2013)
- 8) R. I. Urama, B. J. Mariñas, "Mechanistic interpretation of solute permeation through a fully aromatic polyamide reverse osmosis membrane", *J. Membr. Sci.*, **123**, 267–280 (1997)
- 9) B. Mi, C. L. Eaton, J. –H. Kim, C. K. Colvin, J. C. Lozier and B. J. Mariñas, "Removal of biological and non-biological viral surrogates by spiral-wound reverse osmosis membrane elements with intact and compromised integrity", *Water Research*, **38**, 3821-3832 (2004)
- 10) K. Lang, S. Sourirajan, T. Matsuura and G. Chowdhury, "A study on the preparation of polyvinyl alcohol thin-film composite membranes and reverse osmosis testing", *Desalination*, **104**, 185–196 (1996)
- 11) S. Hong, M. Elimelech, "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **132**, 159-181 (1997)
- 12) W. Bouguerra, A. Mnif, B. Hamrouni and M. Dhahbi, "Boron removal by adsorption onto activated alumina and by reverse osmosis", *J. Membr. Sci.*, **223**, 31-37 (2008)
- 13) E. Matthiasson, B. Sivik, "Concentration polarization and fouling", *Desalination*, **35**, 59-103 (1980)
- 14) T. Suzuki, R. Tanaka and M. Niinae, "The Effects of Humic Acid Fouling on the Performane of Polyamide Composite Reverse Osmosis Membranes" *Journal of MMIJ.*, **129**, 585-590 (2013)

- 15) R. Bernstein, S. Belfer, V. Freger, "Toward Improved Boron Removal in RO by Membrane Modification: Feasibility and Challenges", *Environmental Science & Technology*, **45**, 3613-3620 (2011)
- 16) R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications Second Edition", *Wiley-Interscience*, pp.533 (2004)
- 17) A. Harada, T. Takagi, S. Kataoka, T. Yamamoto and A. Endo, "Boron adsorption mechanism on polyvinyl alcohol", *Adsorption*, **17**, 171-178 (2011)
- 18) C. Dilek, H. Özbelge, N. Biçak and L. Yılmaz, "Removal of boron from aqueous solutions by continuous polymer-enhanced ultrafiltration with polyvinyl alcohol", *Separ. Sci. Technol.*, **37**, 1257-1271 (2002)

第7章 総括

世界各地の淡水資源の枯渇や水質悪化に伴い、逆浸透膜（RO 膜）による海水淡水化は今後ますます普及することが予想される。そのため、より高い塩分除去特性および高い水透過性を示す RO 膜の開発を目指して、RO 膜の膜性能に密接な関連性があるポリアミド層の物理化学的構造の最適化に多くの研究者が取り組んできた。しかし、これまでに多くの研究報告があるにも関わらず、ポリアミド層の物理化学的構造の完全な解明には至っていない。この要因としては、ポリアミド層の物理化学的構造を評価する際、分析するポリアミド活性層が非常に薄いこと、そして現在の物理化学的構造の分析方法が限られており評価手段が少ないことが挙げられる。よって、いまだ不明確な要素を含む物理化学的構造では膜性能との関係をすべて解明したとは言い切れない。より高性能な膜の開発や膜使用時の最適化な条件の決定するためには、従来の分析方法で得られる情報の他に、より多くの物理化学的構造に関する情報が必要不可欠である。

これらの背景を踏まえて、本研究ではポリアミド層内を中心とした物理化学的特長を評価し、得られた物理化学的特長と膜性能との関連性について理解を深めることを目的とした。

具体的には、ポリアミド活性層の深さ方向の不均一性を電荷密度の観点から評価し、その結果を踏まえて市販 RO 膜による塩化物イオンの除去率に pH が与える影響の定量的モデリングを試みた。次に、海水淡水化施設で長期間使用された RO 膜を対象とし、使用前と使用後の物理化学的構造および膜性能の変化から、長期間の使用に伴う膜の劣化および目詰まりに関する知見と膜性能に与える影響を評価した。本論文で得られた結果を以下にまとめた。

- ・ X 線光電子分光法（XPS）およびラザフォード後方散乱分光法（RBS）を用いてポリアミド層の表面、裏面および平均の R-COO⁻濃度を比較することでポリアミド層の不均一性について検討した。結果、XPS および RBS を用いて得られた R-COO⁻濃度の比較を行った結果、R-COO⁻濃度の順位は、ポリアミドの裏面<ポリアミドの平均<ポリアミドの表面であることが判明した。よって、ポリアミド活性層中の R-COO⁻の濃度が表面で最も高く、表面から遠ざかるにつれて減少することから、今回対象とした ESPA2 膜は活性層表面により多くの負電荷を有する不均一な膜であると結論づけた。
- ・ 2 種類の市販ポリアミド系複合 RO 膜を対象として、pH 変化によるポリアミド層の負電荷密度の変化、そしてそれに伴うドナン排除効果の変化を定量的に評価することを試みた。塩化物イオンを対象溶質として実験およびモデリングを踏まえた予測を行った結果、均一な活性層を有する ESPA3 膜については、実測した活性層ごく表面の負電荷密度を踏まえたドナン膜平衡を適用することで、pH5.4 における塩化物イオン除去率から pH10.4 における除去率を精度よく予測することができた。しかし表面の負電荷密度が高い不均一な活性層を有する ESPA2 膜については、ごく表面の負電荷

密度を用いて算出した予測値は実際の除去率より高い値を示した。これはごく表面の負電荷密度ではドナン排除効果を過大評価したためと考えられる。これらの結果から、ドナン排除効果を考慮する際には、RBSによるポリアミド層全体の平均電荷密度を使用することで、膜構造の不均一性に関係なく評価が可能であることが確認された。

- 現在ポリアミド活性層内の R-COO⁻濃度の測定には RBS が用いられている。本研究では新たに水晶振動子マイクロバランス (QCM) を用いた R-COO⁻濃度の測定を試み、RBS を用いた既存手法で得た R-COO⁻濃度と QCM で得た R-COO⁻濃度の比較を行うことで、QCM を用いる手法の妥当性を検討した。結果、QCM より得た R-COO⁻濃度は既存手法である RBS を用いた結果と一致することが確認された。したがって、QCM を用いた R-COO⁻濃度の測定が有効であることが実証された。
- 長年使用された膜を日本国内の水処理施設から提供を受け、長年使用された膜の物理化学的構造の変化を分析し、得られた膜構造の情報と膜性能との関連性について評価を行った。結果、長期間使用された膜の透過試験を行った結果、膜性能（水透過流束および各化学種の除去率）の低下が確認された。長期間使用された膜のポリアミド層は、膜表面の PVA コーティングが剥離し、膜表面の親水性に著しい低下が見られた。また、ポリアミド内への臭素の取り込みによってポリアミド間の空孔サイズの拡大が確認された。
- PVA の剥離が確認されている淡水化施設で長期間使用された RO 膜 (used 膜) を対象とし、フミン酸を含む処理原水を用いたろ過実験を行うことで、ファウリングに対する PVA の有用性を評価した。フミン酸とともに Ca²⁺ を添加した透過実験では、時間経過に伴い used 膜および新品の膜 (virgin 膜) の水透過流束は低下した。これは、Ca²⁺ がポリアミド内の負電荷とフミン酸の負電荷を架橋してファウリングを進行させたことが要因と考えられた。そして、膜表面の親水性を高める PVA の量によってファウリングの程度は異なり、PVA の量が少ない used 膜ではより著しく水透過流束が低下した。この結果の要因は、used 膜の膜表面は virgin 膜に比べて PVA によって覆われている面積が小さく、よりポリアミド層が剥き出しの状態となっていることが挙げられる。つまり、PVA コーティングは、フミン酸などの負電荷を有する溶存有機化合物とポリアミド層との間で架橋を引き起こすイオン性溶質からポリアミド層を保護し、ファウリングの促進を抑える効果を有することが分かった。なお、フミン酸とともに添加した汚染物質 (Cl⁻, NO₃⁻ および H₃BO₃) の除去率の経時変化は、Ca²⁺ の濃度に関わらず、H₃BO₃ の除去率は一定であったのに対し、Cl⁻ および NO₃⁻ の除去率は上昇傾向が見られた。そこで、溶解/拡散-移流モデルによるモデリングを行った結果、水がナノスケールレベルの欠陥より膜を透過した割合 α は時間の経過とともに減少し

ていることが分かった。この減少傾向はPVAの量が少ないused膜により顕著に現れ、ナノスケールレベルの欠陥の閉塞により移流による汚染物質の膜透過量が80%以上減少したことが分かった。

- PVAコーティングがRO膜による溶質除去率に与える影響を検討するために、市販RO膜の表面をPVAでコーティングしたPVA-RO膜を作成し、塩化ナトリウムおよびホウ酸を対象溶質として、PVAコーティングがRO膜の溶質除去率に及ぼす影響を検討した。結果、同じ水流束で比較すればPVAコーティング膜はPVA未コーティング膜とほぼ同じ溶質除去率を示した。つまり、PVAコーティングはポリアミド活性層による塩化物イオンおよびホウ酸の除去率に影響を与えないことが分かった。

謝辞

本研究の遂行および博士論文の作成にあたり，有益なご指導ならびに数々の貴重な助言を頂きました，山口大学大学院創成科学研究科 鈴木祐麻准教授，山口大学大学院創成科学研究科 新苗正和教授に深く感謝致します。