

## 海水淡水化を目的とした炭化繊維膜の膜蒸留に関する研究

清野 竜太郎

信州大学工学部水環境土木工学科

**概要** 膜蒸留(MD)は疎水性多孔質膜を介した両側に生じる蒸気圧差を駆動力とする膜分離プロセスであり、工場廃熱などが利用できれば極めて低コストで脱塩が可能である。一般に MD ではポリフッ化ビニリデン(PVDF)膜などが利用されているが、フッ素は毒性が懸念されており代替膜の開発が望まれている。他方、天然繊維の絹や合成繊維のキュブラ等の布繊維を高温で炭化処理すると、布繊維が元来有する高い多孔性を維持したまま、非常に疎水性の高い炭化繊維材料が得られる。本研究課題では、繊維材料および製布工程が異なる炭素化繊維膜を用いて疎水性、多孔性および膜蒸留測定を行い、炭素化繊維膜の素材および製布工程が膜物性に与える影響について調査した。比較として非溶媒相分離法を用いて作製した多孔質 PVDF 膜も用いた。

炭素化繊維膜は中津山熱処理株式会社と新潟県工業試験場が作製したものを使用した。膜表面の疎水性の程度は、水接触角の経時変化と表面自由エネルギーから評価した。また、画像解析から表面多孔度を評価した。MD 測定では約 60°C に加温した 3 wt% NaCl 水溶液を供給液とし、ポンプを用いて膜上に循環させた。

炭素化繊維膜は PVDF 膜と比較し、高い接触角および低い表面自由エネルギーを示した。また、炭素化繊維膜は PVDF 膜と比較し、極めて高い表面多孔度を示した。これらのことから炭素化繊維膜は優れた疎水性多孔性材料であることが確認された。MD 測定では透過液量と時間の間に線形関係が確認された。この線形関係の傾きから透過流束を算出した。繊維材料に絹、製布工程に編物を用いた炭素化繊維膜の透過流束は、PVDF 膜と比較し約 5 倍の値を示した。これは炭素化繊維膜の高い疎水性および多孔性に起因するものではないかと考えられる。また、全ての膜の脱塩率は 99.9 %を示した。このことから、現状で膜蒸留に最も適した膜は繊維素材に絹、製布工程に編物を用いた膜であることが確認された。

### 1. 研究目的

世界人口の増加や工業技術の発展にともない、水不足が世界規模で深刻な問題になっている<sup>(1,2)</sup>。そのため世界的に水需要は高まり、それに伴い海水淡水化の市場規模も拡大し、今後もさらに伸び続けると予想されている<sup>(3)</sup>。現在、世界には約 13,000 基の海水淡水化プラントが存在している<sup>(2)</sup>。これらプラントの処理方法には逆浸透法(RO)<sup>(4,5)</sup>、蒸発法<sup>(4,6)</sup>、電気透析法<sup>(3,7,8)</sup>が採用されており、全体の 9 割以上の造水量をこれらのプロセスが占めている。しかし、これらの技術は、大規模施設が必要であることや高

温、高圧プロセスであること、膜のファウリングが発生することなど、多くの課題もあり、これらに代わる、またはこれらを補完する技術が必要とされている。

膜蒸留法は膜を介した両側の温度差に基づく蒸気圧差を駆動力に水蒸気が膜内部を拡散し脱塩を行うプロセスである。海水淡水化や揮発性有機化合物の除去などに利用される。一般の蒸留では、海水を 100°C まで沸騰させる必要があるが、膜蒸留では蒸気圧差を駆動力にするため 60 ~ 70°C で脱塩が可能となる低温駆動プロセスである。加えて、理論上の脱塩率は 100% で、簡易な装置系であるといったメリットを持つプロセスである<sup>(9,10)</sup>。膜蒸留の原理

を Fig. 1 に示した。膜の片側に 60°C 程度に加熱した塩水（供給液）を置くと供給液中に水蒸気が発生する。発生した水蒸気は供給側（高温）と透過側（低温）の蒸気圧差に基づき膜を透過する。透過側を冷却する（室温程度でも可）ことで水蒸気が凝縮して淡水が回収される。

Wang らは、膜蒸留プロセスで 1,000 kg の淡水を製造する場合、RO プロセスと比較して 2~300 倍である約 628 kWh のエネルギーが必要となると計算している<sup>(10)</sup>。しかしこれは、海水を電気等で加熱する場合であり、工場等で多量に発生する廃熱を熱源として利用すれば、原理的には、消費エネルギーは膜上に供給液を循環させるためのポンプの動力だけとなる。廃熱を給湯や空調に利用する技術はすでにあり、これを利用すれば、廃熱を利用して供給液を加熱することは十分可能である。

現在は派生した 4 種類の膜蒸留方法が知られている<sup>(9-11)</sup>。それらの模式図を Fig. 2 に示した。膜を介した両側の液体が膜に接した直接接触膜蒸留 (DCMD)、不活性ガスを用いて透過水蒸気を回収するスイープガス膜蒸留 (SGMD)、透過側にエアギャップを介して壁を置き、その壁面を冷却して水蒸気を回収するエアギャップ膜蒸留 (AGMD) および透過側を真空引きする真空膜蒸留 (VMD) である。中でも AGMD 法は熱損失が低く、高い流束が得られるプロセスである。

Fig. 1 に示した原理のため膜蒸留には疎水性多孔質膜が一般に利用されている。疎水性多孔質膜を利用する利点として、疎水性であれば供給液が膜内部に侵入するのを抑制し、高い除去率が達成できる点や、多孔質であれば蒸気の透過が促進されより高い透過流束が達成できる点にある<sup>(9-11)</sup>。

膜蒸留のような温度差に基づく物質の透過量は、圧力差や電位差に基づく透過量と比較して概して小さいものの、上述の通り、廃熱利用により省エネルギー化ができるため、最近研究例が増えている。国際的な膜誌の *J. Membrane Sci.* でも、ここ数年は年間 200 件を超える研究報告があり、この数は、十数年前の 3-4 倍となっている。膜蒸留に利用される疎水性多孔質膜にはフッ素系ポリマーであるポリフッ化ビニリデン (PVDF) 膜やポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 膜などがある。Bhadra らは PTFE 膜上にカーボンナノチューブをスプレーコーティングすることで膜の耐濡れ性および透過流束が向上したことを報告した<sup>(12)</sup>。

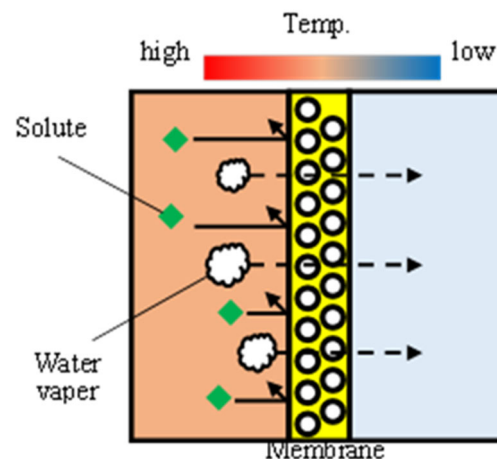


Fig. 1. Principle of membrane distillation.

また Zhao らは PVDF ポリマー溶液に活性炭を添加した中空糸膜を調製し、優れた透過流束および 16 h の安定した脱塩性能を報告した<sup>(13)</sup>。他方、任意の膜表面を設計し膜蒸留性能の向上を試みる研究も行われており、Zheng らは PVDF 膜上にシリカナノ粒子 (SiNP) およびポリスチレン球を化学修飾し任意の表面を設計することで、水および油に対する良好な耐濡れ性および安定した透過流束を報告している<sup>(14)</sup>。また Zhang らも同様に SiNP を用いて任意の表面を設計することで水および油に対する良好な耐濡れ性および安定した透過流束を報告した<sup>(15)</sup>。この様に、膜蒸留に関する報告は増加しているものの、実はその多くは、従来使用されている PVDF 膜や PTFE 膜にカーボンファイバーやシリカ粒子などを添加した改質膜に関するものである<sup>(12-19)</sup>。フッ素樹脂材料は C-F 結合に起因される低い分極率、短い結合距離、高い結合エネルギーのため、良好な熱安定性、高い耐薬品性および撥水性などの特徴を示す<sup>(20,21)</sup>。しかし、フッ素材料は高価な点や使用時や焼却処分時にフッ素ガス発生のおそれがあり人体への健康被害が危惧され<sup>(22)</sup>、大量処理には不適であり、代替材料の開発が急務である。

疎水性の高い多孔質膜として、天然繊維の絹や合成繊維のキュプラ等の布繊維を高温で炭化処理した材料がある。これは、株式会社中津山熱処理と新潟県工業技術総合研究所が開発した材料であり、布繊維が元来有する高い多孔性を維持したまま、非常に高い疎水性が付与された膜である。これらの膜は作製が容易であること、

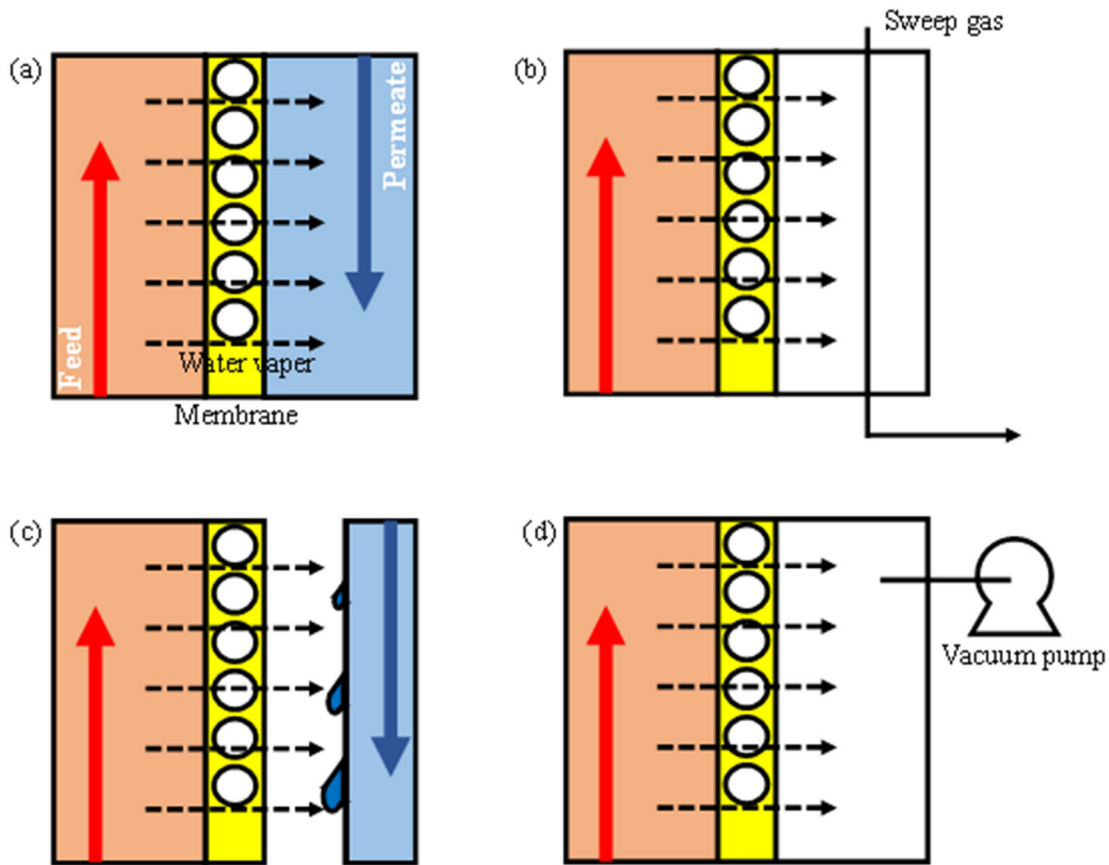


Fig. 2. Diagram of membrane distillations. (a) DCMD, (b) SGMD, (c) AGMD, (d) VMD.

フッ素樹脂と比較し低環境負荷であること、繊維材料や製布工程によって膜物性を変化させることができることなどの優位性を持つ。炭素化繊維膜は、繊維材料、製布工程を変えることで様々なアプリケーションに適した膜物性で製造することが可能であり、シールド材<sup>(23)</sup>や人工血管<sup>(24)</sup>への幅広い分野での応用が期待されている。しかし、これらの高い疎水性と多孔性を有する炭素化繊維材料を膜蒸留用の膜として利用した研究はこれまで報告されていない。炭素化繊維膜の高い疎水性と多孔性を考慮すれば、極めて優れた膜蒸留膜としての利用が期待できる。本研究課題では膜蒸留に利用するための新規な膜材料の開発を目的として、繊維材料に絹とキュプラ、製布工程に織物と編物を用い、これらを高温処理することにより得られた炭素化繊維膜について、疎水性や多孔性の程度の評価および膜蒸留実験を行い、炭素化繊維膜の素材や製布工程が、疎水性、多孔性および膜蒸留性能に与える影響について調査した。

## 2. 研究方法

### 2. 1. 膜調製

#### 2. 1. 1 炭素化繊維膜

炭素化繊維膜は中津山熱処理株式会社および新潟県工業試験場が作製したものを使用した。繊維材料や製布工程を変えて布繊維を作製し、これらを高温炭化処理することで作製されたのが炭素化繊維膜である。本実験では、絹の織物および編物、キュプラの編物および織物の計 4 種類の炭素化繊維膜を使用した。

#### 2. 1. 2 多孔質 PVDF 膜の作製

多孔質 PVDF 膜は非溶媒誘起相分離法 (NIPS 法) により作製した<sup>(25)</sup>。初めに溶媒である *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP, 富士フィルム和光純薬株式会社) および孔形成剤としてポリエチレングリコール (PEG, 平均分子量 600, 富士フィルム和光純薬株式会社) を所定の量加え、25°C, 180 rpm, 0.5 h かく拌し均一な分散溶液を得た。この溶液に PVDF (ARKEMA 社, Kynar720) を加え、60°C, 180 rpm, 4 h かく拌し、均一なポリマー溶液とし、脱泡処理のた

め、60°C、1 h 静置した。その後、ガラス板上に膜厚 300  $\mu\text{m}$  でキャストし、直ちに蒸留水へと浸漬し、30 min 放置した。溶媒を完全に除去するため流水で 24 h 洗浄し PVDF 膜とした。作製した膜は全て 1 mol L<sup>-1</sup> NaCl 水溶液中で保存した。

## 2. 2 膜特性測定

### 2. 2. 1 膜形態

膜形態は FE-SEM(株式会社日立ハイテクノロジーズ, S-4100)を用いて、膜表面および膜断面を観察した。観察試料は液体窒素に浸漬して粉碎し、得られた試料片を台座上にカーボンテープを用いて固定した。最後に、試料に導電性を持たせるため Pt スパッタリング処理を行った。

### 2. 2. 2 疎水性評価

#### 2. 2. 2. 1 水接触角

水接触角  $\theta$  はデジタルマイクロスコープ(株式会社キーエンス, VHX-900)を用いて測定した。観察試料は膜を 3  $\times$  3 cm に切り取りスライドガラス上に両面テープで固定し作製した。観察前処理として、エタノールおよび蒸留水で膜表面を洗浄し、50 °Cで一晩乾燥させた。接触角の測定では、蒸留水 2  $\mu\text{L}$  を膜表面上の 3 つの異なる箇所に滴下し、3 箇所の平均値を接触角とした。接触角の算出には  $\theta/2$  法を使用した<sup>(26)</sup>。接触角は(1)式から見積もった。

$$\theta = 2 \tan^{-1}(h/r) \dots (1)$$

ここで、 $\theta$  は接触角[°]、 $r$  は液滴の接触半径[mm]、 $h$  は液滴の高さ[mm]である。接触角の経時変化についても観察を行った。

#### 2. 2. 2. 2 膜表面の自由エネルギー

膜表面エネルギー  $\gamma_s$  は Owens-Wendt 法を用いて測定した<sup>(27)</sup>。表面自由エネルギーが既知である 2 種類の試薬(脱イオン水とグリセリン)を用いて接触角を上記の手法で測定し、得られた値を(2)式へ代入することで膜表面自由エネルギーを見積もった。

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2} \dots (2)$$

ここで、 $\gamma$  は表面自由エネルギー[ $\text{mJ m}^{-2}$ ]、 $\theta$  は接触角[°]である。また下付きの添え字 S および L は固体および液体を示し、上付きの添え字 d および h は極性成分および非極性成分を示している。

## 2. 2. 3 多孔性評価

### 2. 2. 3. 1 多孔度

膜の多孔度  $\varepsilon$  は重量法を用いて測定した<sup>(11)</sup>。3  $\times$  3 cm の膜を 3 枚切り抜き蒸留水に 24 h 浸漬し、濡れたろ紙で表面の余分な水分を取り除き、膜湿潤重量を測定した。続いて、これらの膜を 50°C、24 h 乾燥させ膜乾燥重量を測定した。これらの測定値を用いて(3)式から膜の多孔度  $\varepsilon$  [%]を見積もった。

$$\varepsilon = \frac{(W_w - W_d) / \rho_w}{(W_w - W_d) / \rho_w + W_d / \rho_m} \times 100 \dots (3)$$

ここで、 $W_w$  は膜湿潤重量[g]、 $W_d$  は膜乾燥重量[g]、 $\rho_w$  は蒸留水の密度[ $\text{g cm}^{-3}$ ]、 $\rho_m$  は PVDF の密度[ $\text{g cm}^{-3}$ ]である。

### 2. 2. 3. 2 表面多孔度

膜の表面多孔度  $\varepsilon_s$  は画像分析により測定した。まず FE-SEM(日立ハイテクノロジーズ, S-4100)を用いて膜表面を観察した。続いて画像解析ソフト(Image-J)により膜表面積を算出し、異なる 3 箇所の平均値を表面多孔度とした。

## 2. 3 膜蒸留測定

膜蒸留は Fig. 3 に示した装置を用いて行った。前処理として、全ての膜をイソプロパノール(富士フィルム和光純薬株式会社)中で 15 min、脱イオン水中で 15 min 洗浄し、その後 50°C のオープン中で一晩乾燥処理を行った。供給液には約 60°C に温めた 3 wt% NaCl、300 mL を用い、流量 40 mL min<sup>-1</sup> で膜上に循環させた。有効膜面積は 51.4 cm<sup>2</sup> であった。5 min 毎に透過液量を測定した。各膜の透過流束  $J$  [L mm h<sup>-1</sup> m<sup>2</sup>] は(4)式から見積もった。

$$J = \frac{\Delta m \cdot \ell}{A \cdot \Delta t} \dots (4)$$

ここで、 $\Delta m$  は透過量変化[L]、 $\ell$  は膜厚[mm]、 $A$  は膜面積[m<sup>2</sup>]、 $\Delta t$  は測定時間[h]である。

また、膜蒸留後の供給液と透過液の電気伝導度を電気伝導度計(東亜 DKK 株式会社, WN-22EP)で測定し、(5)式から脱塩率  $R$  [%]を算出した。

$$\times R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) 100 \dots (5)$$

ここで、 $C_p$  は透過液の、 $C_f$  は供給液の塩濃度[ $\text{mol L}^{-1}$ ]である。

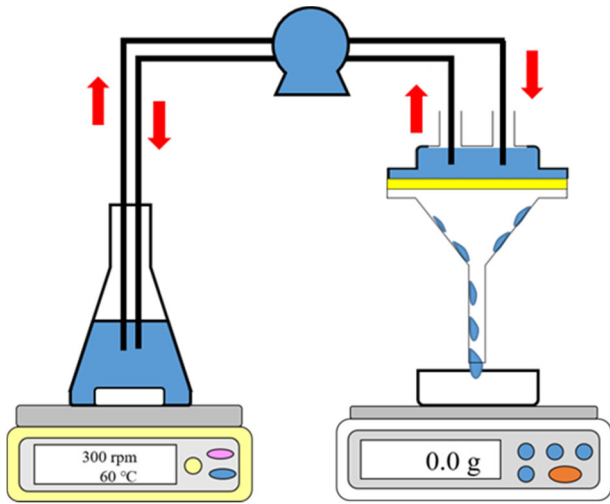


Fig. 3. Diagram of membrane distillation measurement

### 3. 研究結果と考察

#### 3. 1 膜特性

##### 3. 1. 1 炭素化繊維膜の膜形態

Fig. 4 に炭素化繊維膜の断面と表面の SEM 画像を示す。全ての炭素化繊維膜において織物、編物に由来する特徴的な布の構造を有していることを確認した。また、同一の繊維材料を用いた場合の膜厚は織物が薄く、編物が厚かった。

##### 3. 1. 2 疎水性評価

###### 3. 1. 2. 1 水接触角

Fig. 5 に多孔質 PVDF 膜と炭素化繊維膜の水接触角を示した。いずれの炭素化繊維膜も PVDF 膜と比較して、極めて高い水接触角を示した。また編物の接触角は織物より高く、製布工程によって接触角に差が見られることを確認した。これは編物は表面の空気層の割合が高く、Cassie-Baxter モデルに基づき接触角が増加したのではないかと考えられる<sup>(28)</sup>。

###### 3. 1. 2. 2 接触角経の時変化

Fig. 6 に多孔質 PVDF 膜と炭素化繊維膜の水接触角の経時変化を示した。接触角は、水滴下後 1 min 毎に観察し、15 min 後まで行った。いずれの膜においても接触角は時間とともに減少した。また全ての時間で炭素化繊維膜の接触角は PVDF 膜と比較して非常に高い値を示した。

###### 3. 1. 2. 3 膜表面自由エネルギー

Fig. 7 に PVDF 膜および炭素化繊維膜の膜表面自由エネルギーを示した。いずれの炭素化繊維膜においても膜表面自由エネルギーは PVDF 膜と比較し極めて低い

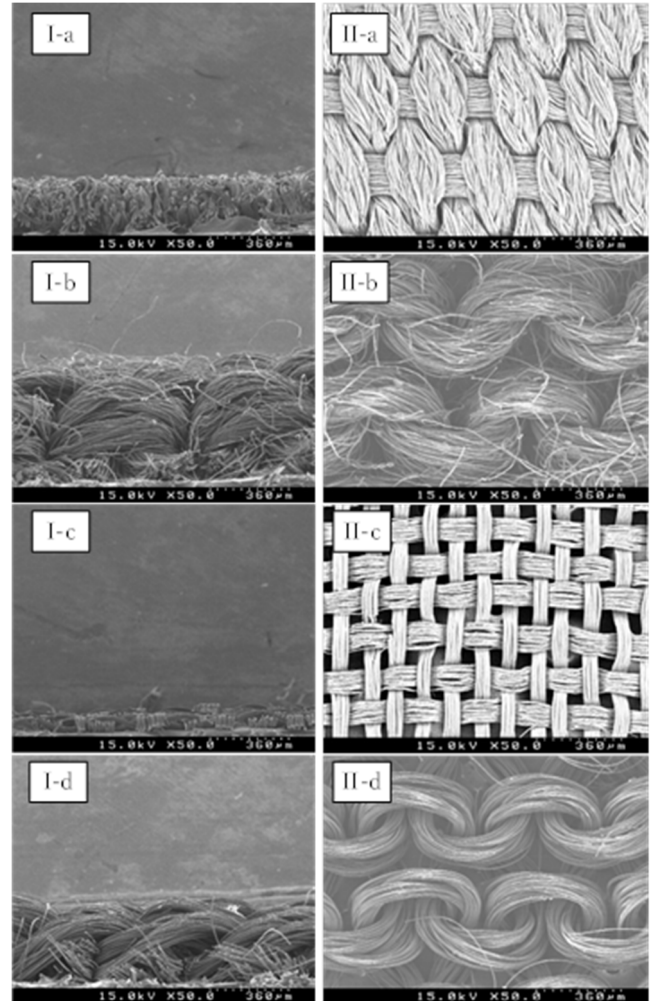


Fig. 4. SEM images of cross-section (I) and surface (II) of carbonized fiber membranes of Silk textile (a), Silk knit (b), Cupra textile (c) and Cupra knit (d).

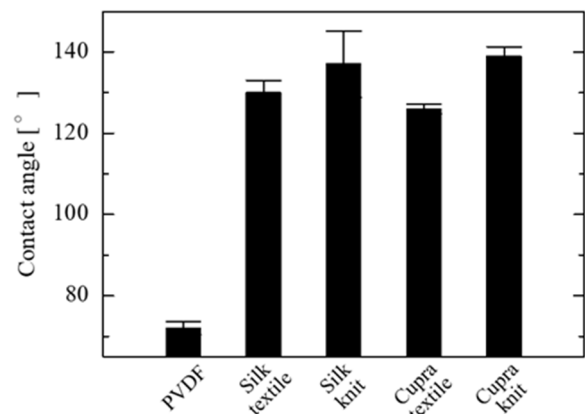
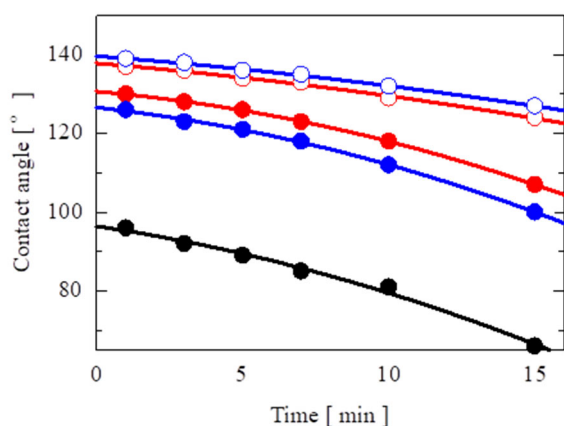
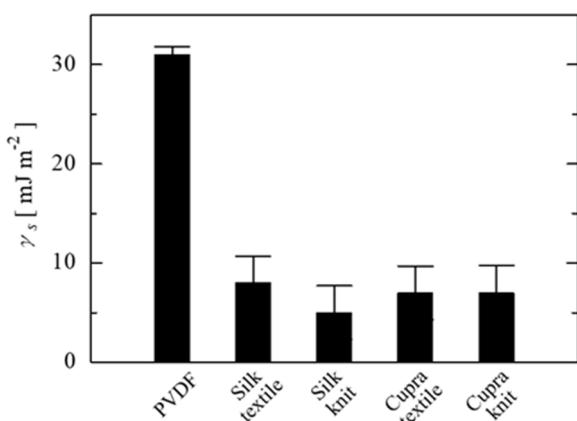


Fig. 5. Contact angles of porous PVDF membrane and carbonized fiber membranes.



**Fig. 6.** Time dependence of water contact angle. ●: PVDF membrane, ●: Silk textile, ○: Silk knit, ●: Cupra textile, ○: Cupra knit.

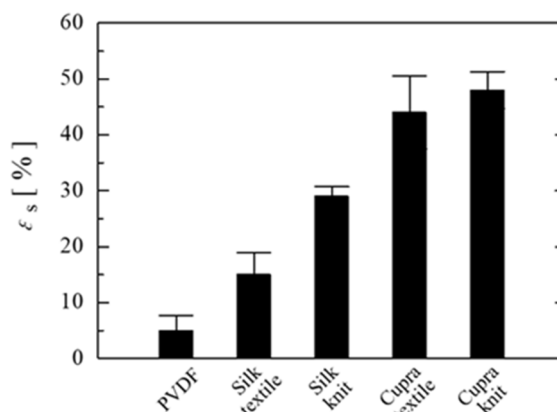


**Fig. 7.** Surface free energy of porous PVDF membrane and carbonized fiber membranes.

値を示した。このことから炭素化繊維膜は高い疎水性を有していることが確認できた。また炭化繊維膜中では繊維素材に絹、製布工程に編物を用いたものが最も低い膜表面自由エネルギーを示した。

### 3. 1. 3 表面多孔性評価

**Fig. 8** に多孔性 PVDF 膜と炭素化繊維膜の表面多孔度を示した。炭素化繊維膜の表面多孔度は PVDF 膜と比較し高い値を示した。これは、PVDF 膜は NIPS 法に起因する表皮層を有しているのに対し、炭素化繊維膜には PVDF 膜のような表皮層が無く、表面に多くの隙間が存在していることによるものと考えられる。



**Fig. 8.** Surface porosity of porous PVDF membrane and carbonized fiber membranes.

また炭素化繊維膜の表面多孔度は繊維素材や製布工程によって差が見られた。ただ、あまりに高い表面多孔度は膜蒸留実験の際に液漏れを引き起こしてしまう恐れがあると考えられる。

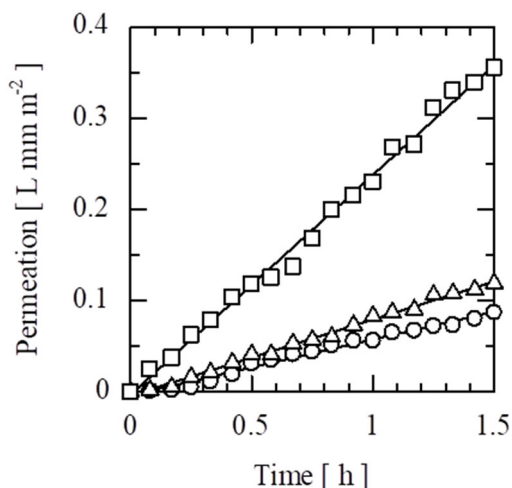
### 3. 2 膜蒸留

**Fig. 9** に多孔質 PVDF 膜と炭素化繊維膜の透過量を時間に対して図示した結果を示す。繊維素材にキュプラを使用した膜は、**Fig. 8** で示した通り、絹よりも優れた多孔性を示したが、そのあまりにも高い多孔性のため膜蒸留実験の途中で供給液の漏れが一部で発生してしまい膜蒸留を続行することができなかった。それら以外の膜については、膜蒸留透過量と時間には線形関係が確認された。

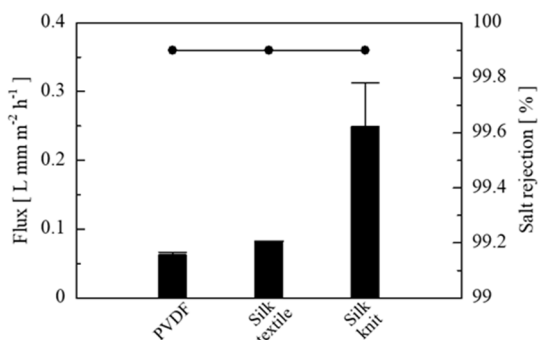
この線形関係から、(4)式を用いて見積もった透過流束を **Fig. 10** に示した。(5)式を用いて見積もった塩除去率も併せて示した。炭素化繊維膜の透過流束は PVDF 膜よりも高い値を示した。特に絹の編物は PVDF 膜と比較し約 5 倍高い透過流束を示した。これは、絹の編物の優れた疎水性および多孔性に起因するものではないかと考えられる。また、いずれの膜も脱塩率は 99.9%と極めて高い値を示した。

### 4. まとめと今後の課題

本研究課題では膜蒸留に利用するための新規な膜材料の開発を目的として、繊維材料に絹とキュプラ、製布工程に織物と編物を用い、これらを高温処理することにより得られた炭素化繊維膜について、疎水性や多孔性の程度の評価および膜蒸留実験を行い、炭素化繊維膜の素



**Fig. 9.** Time dependence of membrane distillation permeation.  
○: PVDF-PEG600-3, △: Silk textile, □: Silk knit.



**Fig. 10.** Membrane distillation flux and salt rejection of PVDF and carbonized fiber membranes.

材や製布工程が、疎水性、多孔性および膜蒸留性能に与える影響について調査した。炭素化繊維膜は、比較のために作製した多孔質 PVDF 膜よりもはるかに高い接触角および低い膜表面自由エネルギーを示した。このことから炭素化繊維膜は優れた疎水性材料であることが判明した。また、炭素化繊維膜は PVDF 膜と比較し高い表面多孔度を示した。このことから炭素化繊維膜は優れた多孔性材料であることが判明した。繊維材料に絹、製布工程に編物から得られた炭素化繊維膜の膜蒸留透過流束は多孔質 PVDF 膜と比較し約 5 倍の値を示した。これは炭素化繊維膜の高い疎水性および高い多孔性に起因しているものと思われる。現状で膜蒸留に最も適した膜は繊維素材に絹、製布工程に編物を用いた膜であることが確認された。現段階では、炭素化繊維膜として絹とキュブラを中心に検

討してきているが、それ以外の炭素化繊維膜も多数得られる状況になってきている。竹やレーヨン、ちりめんを炭化処理した膜材料も入手できる予定であり、引き続き、これら膜材料の疎水性や多孔性等の基礎的膜物性評価や膜蒸留性能の調査を行う。また、膜蒸留も膜プロセスであるため、膜のファウリングは大きな課題となる。次年度は、疎水性多孔質膜上にポリビニルアルコールを母体とする親水性膜などを付与した複合膜を作製し、膜蒸留における耐ファウリング性能についても評価を行う予定である。加えて、この複合膜は、塩水に油分を含む随伴水処理にも応用できるのではないかと予想される。供給、透過液中の電導度や油分濃度を測定することにより脱塩率、脱油率を見積もり、膜蒸留による随伴水処理の可能性についても検討を始める予定である。

## 5. 謝辞

本研究課題は信州大学大学院総合理工学研究科修士課程に在籍した下里光司氏、梶田浩平氏とともに遂行されたものである。株式会社中津山熱処理様と新潟県工業技術総合研究所様には炭素化繊維膜をご提供いただいた。谷岡明彦東京工業大学名誉教授には多くの助言を頂戴した。すべての関係者各位に深い感謝の意を表す。

## 6. 文献

- [1] 国土交通省 水資源：水資源の問題の原因．  
[http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo\\_mizsei\\_tk2\\_000021.html](http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo_mizsei_tk2_000021.html)(2018-12-28)
- [2] 沖明, 水の世界地図 第2版 - 刻々と変化する水と世界の問題, 丸善出版株式会社 (2010)
- [3] 吉村和就, 最新水ビジネスの動向とカラクリがよ〜くわかる本[第2版], 株式会社秀和システム (2017)
- [4] Peng Wang, Tai-Shung Chung, Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring, *J. Membrane Sci.*, 474, 39-56 (2015)
- [5] 宮武修, 海水淡水化技術の動向と課題, *日本海水学会誌*, 50, 220-224 (1996)
- [6] 宮武修, フラッシュ技術の応用, *日本海水学会誌*, 40, 78-82 (1986)
- [7] 吉村二三隆, これでわかる 水処理技術, 工業調査会 (2002)

- [8] Marcel Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London (1996)
- [9] Enrico Drioli, Amer Ali, Francesca Macedonio; Membrane distillation: Recent developments and perspectives, *Desalination*, 356, 56-84 (2015)
- [10] Peng Wang, Tai-Shung Chung; Recent advances in membrane distillation processes, Membrane development, configuration design and application exploring, *J. Membrane Sci.*, 474, 39-56 (2015)
- [11] Jingli Xu, Akira Ito, Air-sweep vacuum membrane distillation using fine silicone, rubber, hollow-fiber membranes, *Desalination* 191, 223-231 (2006)
- [12] Madhuleena Bhadra, Sagar Roy, Somenath Mitra; Flux enhancement in direct contact membrane distillation by implementing carbon nanotube immobilized PTFE membrane, *Sep. Purif. Technol.*, 161, 136-143 (2016)
- [13] Lihua Zhao, Xiaolong Lu, Chunrui Wu, Qinglei Zhang; Flux enhancement in membrane distillation by incorporating AC particles into PVDF polymer matrix, *J. Membrane Sci.*, 500, 46-54 (2016)
- [14] Rui Zheng, Ying Chena, Jin Wang, Jianfeng Songa, Xue-Mei Lia, Tao He; Preparation of omniphobic PVDF membrane with hierarchical structure fortreating saline oily wastewater using direct contact membrane distillation, *J. Membrane Sci.*, 555, 197-205 (2018)
- [15] Wei Zhang, Ying Li, Jun Liu, Baoan Li, Shichang Wang; Fabrication of hierarchical poly (vinylidene fluoride) micro/nano-composite membrane with anti-fouling property for membrane distillation, *J. Membrane Sci.*, 535, 258-267 (2017)
- [16] XuemeiLu, YuelianPeng, LeiGe, RijiaLin, ZhonghuaZhu, ShaominLiu; Amphiphobic PVDF composite membranes for anti-fouling direct contact membrane distillation, *J. Membrane Sci.*, 505, 61-69 (2016)
- [17] Dieling Zhao, Jian Zuo, Kang-Jia Lu, Tai-Shung Chung; Fluorographite modified PVDF membranes for seawater desalination via irect contact membrane distillation, *Desalination* 413, 119-126 (2017)
- [18] Ming Wen, Min Chen, Guang-Kun Ren, Pei-Long Li, Chao Lv, Yong Yao, Yin-Ke Liu, Sun-Jie Deng, Zhe Zheng, Ci-Gang Xu, De-Li Luo, Enhancing the selectivity of hydrogen isotopic water in membrane distillation by using graphene oxide, *J. Membrane Sci.*, 610, 118237 (2020)
- [19] Yue Li, Cailan Jin, Yuelian Peng, Quanfu An, Zhengping Chen, Jiacheng Zhang, Lei Ge, Shaobin Wang; Fabrication of PVDF hollow fiber membranes via integrated phase separation for membrane distillation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 1-8 (2018)
- [20] 黒川孝臣, 機能性含フッ素高分子, 日刊工業新聞社 (1982)
- [21] 独立行政法人日本学術復興会フッ素化学第 155 委員会編, フッ素化学入門-先端テクノロジーに果すフッ素化学の役割, 三共出版株式会社 (2004)
- [22] 東京労災病院産業中毒センター, 化学物質被害の実態 フッ素樹脂燃焼による中毒, <https://www.research.johas.go.jp/sanchu/teflon-2.pdf> (参照 2017-6-19)
- [23] 新潟県工業技術試験場, 炭素化繊維による電磁波シールド材の研究開発, [http://www.iri.pref.niigata.jp/randd/randd\\_pdf/h28\\_kyodo4.pdf](http://www.iri.pref.niigata.jp/randd/randd_pdf/h28_kyodo4.pdf) (参照 2019-1-29)
- [24] 赤羽紀武, 炭素化繊維で構成された人工血管の開発, *人工臓器*, 26, 872-877 (1997)
- [25] 松山秀人, 熱誘起相分離法による多孔質膜の作製と微細構造制御, *膜*, 26, 116-123 (2001)
- [26] 株式会社東レリサーチセンター調査研究部, 撥水技術, 株式会社黎明社 (2011)
- [27] D.K.Owens, R.C.Wendt ; Estimation of the surface free energy oh polymers, *J. Appl. Polym. Sci*, 3, 1741-1747 (1969)
- [28] 今林 慎一郎, 固体表面の濡れ性に対する表面粗さの効果, *Review of Polarography*, 54 (2008)



## Membrane Distillation of Carbonized Fiber Membrane for Seawater Desalination

Ryotaro Kiyono

Department of Water Environment and Civil Engineering, Shinshu University

### Summary

Membrane distillation (MD) is a membrane technology that uses a vapor pressure difference as a driving force based on the temperature difference across a hydrophobic porous membrane. When cloth fibers such as natural fiber silk and synthetic fiber Cupra are carbonized at a high temperature, a highly hydrophobic carbonized fiber material can be obtained while maintaining the high porosity inherent in the cloth fibers. In this study, MD was measured using carbonized fiber membranes with different fiber materials and fabric making processes. For comparison, a porous polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane was also used. The effects of the carbonized fiber membrane materials and fabric making processes on the physical properties and MD performance of the membrane were investigated.

PVDF membrane was prepared by the non-solvent phase separation method. The water contact angle and the surface free energy were estimated. The surface porosity was also evaluated. In the MD measurement, a 3 wt% NaCl aqueous solution heated to about 60°C was used as a feed solution and circulated on the membrane using a pump.

The carbonized fiber membrane showed a higher contact angle and lower surface free energy than the porous PVDF membrane. In the porosity measurement, the carbonized fiber membrane showed extremely high surface porosity compared to the PVDF membrane. It was concluded that the carbonized fiber membrane is an excellent hydrophobic porous material. In MD measurement, a linear relationship was confirmed between the permeation and time. The permeation flux was calculated from the slope of the obtained linear relationship. The permeation flux of the carbonized fiber membrane using silk as the fiber material and knitting in the fabric making process was about 5 times higher than that of the porous PVDF membrane. This will be due to the high hydrophobicity and porosity of the carbonized fiber membrane. The salt rejection was 99.9% for all membranes.