

炭素化繊維膜の性質や構造が膜蒸留の透過・脱塩性能におよぼす影響

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、キュプ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。本研究では、まず、高い疎水性を示す PVDF、ポリスルホン(PSf)およびポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いてそれらの多孔質膜を作製した。これらの疎水性多孔質膜に加えて炭素化繊維膜を用いて MD 測定を行い、膜の種類や形態が MD 性能に与える影響について考察した。さらに、実際の海水には微生物や汚濁などのタンパク質が存在することを考慮し、PVDF 膜に親水性層を付与した複合膜も作製し、たんぱく質に対する膜の耐ファウリング性能についても評価した。

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。多孔質 PVDF と PSf 膜は非溶媒誘起相分離法により作製した。膜表面の疎水性の程度は、水接触角から評価した。また、画像解析から表面多孔度を評価した。MD 測定では供給液として海水を模した 3 wt% NaCl 水溶液を用いた。膜の耐ファウリング評価の際には、3 wt% NaCl 水溶液にウシ血清アルブミン(BSA)の濃度が 150 mg/L となるように加えて調整した NaCl/BSA 混合溶液も用いた。供給液を、膜上で 60°Cとなるように流量 40 mL min⁻¹で膜上に循環させた。有効膜面積は 51.4 cm²であった。多孔質膜の断面や表面画像から、PDMS、PSf、PVDF および炭素化繊維膜のどの膜も多孔質構造を有することを確認した。このうち、PDMS 膜は孤立孔が多いことがわかった。疎水性多孔質膜の MD 測定において PDMS 膜では透過は観測されなかった。他の膜の中では、炭素化繊維膜が最も高い透過流束を示し、その量は PVDF や PSf 膜の 2 倍以上であった。今回使用した膜の中では、炭素化繊維膜が最も膜蒸留に適した膜であることが確認された。NaCl 水溶液とこれに BSA を加えた NaCl/BSA 混合水溶液を供給液として行った MD 測定では、PVDF 膜の場合は BSA の添加により透過流束が約 20%低下したのに対し、PVA/PVDF 複合膜では透過流束の低下はほとんど観測されなかった。これは、複合膜では PDMS 膜上に PVA 層を付加したことにより BSA の付着を抑制できたためではないかと思われる。

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^{1,2)}。そのため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³⁾。現在、プラント化した海水淡水化の処理方法には逆浸透法(RO)^{4,5)}、蒸発法^{4,6)}、電気透析法^{3,7,8)}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(以下 MD)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、MD 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^{9,10}。MD の原理を Fig. 1 に示した。膜の片側に 60°C程度に加温した塩水(供給液)を置くと一部の水は気体の水蒸気となる。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。

MD 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。Wang らは、MD 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¹⁰。しかしこれは、海水を電気等で加温する場合である。もし、一部の工場等で多量に発生する廃熱を、海水を加温するための熱源として利用できれば、後に示す測定装置からもわかるとおり、原理的には、ほとんど実質的な消費エネルギーなしで海水から淡水を得ることができる。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温することは十分可能である。そのためか、近年、MDに関する研究の報告例が増えている。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。

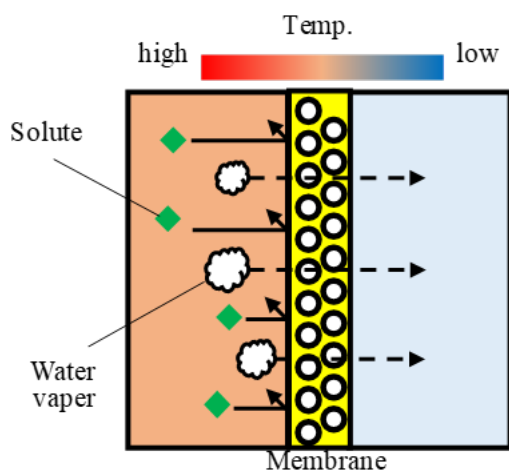


Fig. 1 Principle of membrane distillation.

MD には疎水性多孔質膜が利用される。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と、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⁹⁻¹¹。MD 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。PVDF は主に相分離法によって、PTFE は延伸法によって多孔質化できる。相分離法を利用した PVDF 膜の製造方法は初めに均一なポリマー溶液を調製し、得られたポリマー溶液の相分離を温度差によって引き起こす熱誘起相分離(TIPS)法¹²、ポリマーの溶媒に対する溶解度特性を利用した非溶媒誘起相分離(NIPS)法⁸およびこれら二つを同時に利用するN-TIPS法¹³が知られている。

MD に関する報告は増加しているものの、その多くは、従来使用されている PVDF 膜を膜母体とし、これ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¹⁴⁻¹⁹。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^{20,21}。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²²、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、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²³や人工血管²⁴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 MD 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 MD 膜としての利用が期待できる。

膜プロセスでは、膜のファウリングが大きな課題となる。処理水中に微生物や汚濁物質などのタンパク質が存在すると、これらは疎水性多孔質膜に付着し、膜の目詰まりなどを引き起こす。これは、海水淡水化効率の低下や膜寿命の低下などの原因となる。淡水化や有機物の除去、排水処理および有価物の回収などを目的とした MD でも、耐ファウリング性能の検討がなされている^{25,26}。ファウリングは膜表面特性の変化や膜細孔構造の変化、膜の濡れを引き起こし、最終的には膜透過性能の低下を引き起こす可能性があるため大きな課題である²⁷。Singh は、ファウリング現象のうち 50%は有機ファウリングによるもので、ミネラルファウリングは 30%、コロイドファウリングは 20%であったと報告しており、MD プロセスのファウリングでは、特にタンパク質ファウリングについて注意する必要があると指摘している²⁸。ファウリングを防止する方法の一つに、疎水性多孔質膜の表面を親水性層で被覆する手法がある。疎水性膜を親水性膜で被覆することでタンパク質の付着を防ぎ、MD 性能の低下の防止が期待できる。

本研究課題では MD に最適な膜の調査を目的として、様々な疎水性多孔質膜を用いて MD 測定を行った。膜として、繊維材料にキュブラを用い、これらを高温処理することにより炭素化繊維膜や、MD に主に利用される PVDF 膜、疎水性の高いポリジメチルシロキサン (PDMS) 膜とポリスルホン (PSf) 膜を用いた。これら膜について、供給液として 3 wt% NaCl 水溶液を用いて MD 測定を行い、膜の種類や疎水性の程度、多孔性が MD 性能に与える影響について調査した。また、実際の海水では微生物や汚れなどのタンパク質が存在することを考慮し、本研究ではたんぱく質に対して耐ファウリング性を持つ膜の開発も目的とした。疎水性多孔質膜に親水性薄膜としてポリビニルアルコール (PVA) 層を付与した複合膜を作製し、MD 測定を行い、膜のファウリング性能について調査した。

2. 研究方法

2.1 試薬

膜材料として PVDF (ARKEMA 社, Kynar720), PSf (Solvay Advanced Polymer 社, UDEL, P1700 ポリスルホン), PDMS (東レ・ダウコーニング株式会社, SILPOT 184 Silicone Elastomer Base) および PVA (和光純薬株式会社, 重合度 900~1100, 完全けん化型) を用いた。溶媒として、PVDF と PSf 膜の作製には N-メチル-2-ピロリドン

(NMP, 和光純薬工業株式会社, 試薬特級) を、PDMS 膜の作製には n-ヘプタン (和光純薬工業株式会社, 試薬特級) を用いた。PVDF, PSf および PDMS 膜の多孔質化のため、孔形成剤として平均分子量が 600 のポリエチレングリコール (PEG 600, 富士フィルム和光純薬株式会社) を用いた。PVA 膜の架橋剤として、オルトけい酸テトラエチル (TEOS, 富士フィルム和光純薬株式和, 試薬特級) を使用した。

MD 実験の供給液の調整には、塩化ナトリウム (NaCl, 富士フィルム和光純薬株式和, 試薬特級) とウシ血清アルブミン (BSA, 富士フィルム和光純薬株式会社, 試薬一級) を用いた。BSA の染色剤として Coomassie Brilliant Blue (CBB, 富士フィルム和光純薬株式会社, CBB G-250) を用いた。測定前の膜処理には、イソプロパノール (富士フィルム和光純薬株式和, 試薬特級) を使用した。

2.2 疎水性多孔質膜

2.2.1 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。合成繊維のキュブラを高温炭化処理することで得られる膜である。

2.2.2 PVDF 膜の作製

多孔質 PVDF 膜は NIPS 法により作製した。初めに溶媒である NMP 15 g と孔形成剤として PEG 600 6 g を加え 60°C, 350 rpm, 0.5 h かく拌し均一な分散溶液とした。この溶液に PVDF 3 g を加え 60°C, 350 rpm, 4 h かく拌した。PVDF が完全に溶解した後、蒸留水を 0.7 g 加え 60°C, 350 rpm, 3 日間かく拌して均一なポリマー溶液とした。その後、ガラス板上に膜厚 300 μm でキャストし、直ちに蒸留水へと浸漬し、0.5 h 放置した。溶媒を完全に除去するため流水に一晩浸漬し PVDF 膜を得た。

2.2.3 PSf 膜の作製

多孔質 PSf 膜は NIPS 法により作製した。初めに溶媒である NMP 18 g に孔形成剤として PEG 600 6 g を加え、60°C, 350 rpm, 0.5 h かく拌し均一な分散溶液を得た。この溶液に PSf 2 g を加え 60°C, 350 rpm, 4 h かく拌した。PSf が完全に溶解した後、蒸留水を 0.9 g 加え 60°C, 350 rpm, 3 日間かく拌した均一なポリマー溶液とした。その後ガラス板上に膜厚 300 μm でキャストし、直ちに蒸留水へと浸漬し、0.5 h 放置した。溶媒を完全に除去するため流水に一晩浸漬し PSf 膜を得た。

2. 2. 4 多孔質 PDMS 膜の作製

PDMS の主剤 10 g に溶媒であるヘプタンを 5 g, 孔形成剤である PEG 600 を 5 g および硬化剤 1 g を加え, 自転・公転ミキサー (株式会社シンキー, ARE-310) で 25°C, 2000 rpm, 10 min の条件でかく拌し, 均一なポリマー溶液とした。2000 rpm, 2 min 脱泡処理も施した。その後ガラス板上に膜厚 300 μm でキャストし, 送風定温乾燥機 (EYELA 東京理化工機株式会社, WFO 400) 中で 80°C, 2 h, 120°C, 2 h の条件で加熱架橋させ膜を調製した。ガラス板から膜をはがし, 24 h 以上蒸留水に浸漬し孔形成剤を抽出した。その後, 膜を 120°C, 2 h で乾燥させ多孔質 PDMS 膜とした。

2. 2. 5 親水性/疎水性複合膜の作製

2. 2. 5. 1 PVA 膜の作製

PVA 3 g と蒸留水 10 g をビーカー入れ, オートクレーブ (アルプ株式会社, MC-3032L) で 15 min, 100°C, 160 kPa の条件で加熱, 加圧処理し PVA 水溶液を調整した。これに, 蒸留水 20 g と架橋剤として TEOS 0.3 g と 0.1 M 塩酸水溶液 1 ml を加え, マグネチックスターラー (EYELA 東京理化工機株式会社) を用いて 180 rpm, 80°C の条件で 24 h かく拌し架橋した。その後, 自動公転ミキサー (シンキー株式会社, ARE310) を用いて混合, 脱泡した。この溶液を, ガラス板に膜厚 200 μm でキャストし, 室温で 60 min 乾燥させた後, 送風定温乾燥機 (EYELA 東京理化工機株式会社, WFO-400) で 50°C, 90 min, 80°C, 15 min および 100°C, 10 min 乾燥した。室温まで冷却した後, 冷凍庫で 24 h 凍結させた。その後, 蒸留水に 24 h 浸漬させ, ガラス板から剥離した。

2. 2. 5. 2 PVA 膜の作製

2.2.2 節で作製した PVDF 膜をテフロン板上に置いた。その上に 2.2.5.1 節で作製した PVA 膜を置き, PVDF 膜が PVA 膜で完全に被覆された状態とした。これを送風定温乾燥器中で 50°C, 24 h 乾燥させた。最後にテフロン板から膜を剥離して余分な PVA 膜を切り取り PVA/PVDF 複合膜とした。

2. 3 膜特性

2. 3. 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。PVDF 膜, PSf 膜, PDMS 膜および PVA/PVDF 複合膜は

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。炭素化繊維膜は導電性を有しており, カッターナイフで所定の大きさに切り取った後試料台に固定し, そのまま電解走査型電子顕微鏡での撮影を行った。

2. 3. 2 疎水性評価

水接触角 θ 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 で一晚乾燥させた。接触角の測定では, 蒸留水 2 μL 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²⁹⁾。接触角は(1)式から見積もった。

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

ここで, θ は接触角[$^{\circ}$], 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. 3. 3 膜蒸留測定

MD 測定は Fig. 2 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 24 h 乾燥処理を行った。供給液には海水を模した 3 wt% NaCl 水溶液を用いた。膜のファウリング評価の際には, 3 wt% NaCl 水溶液に BSA の濃度が 150 mg/L となるように加えて調整した NaCl/BSA 混合溶液も用いた。供給液を, 膜上で 60°C となるように流量 40 mL min^{-1} で膜上に循環させた。有効膜面積は 51.4 cm^2 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 $\text{mm}^{-1} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$] は(2)式から見積もった。

$$J = \frac{\Delta m \cdot \ell}{A \cdot \Delta t} \quad \dots (2)$$

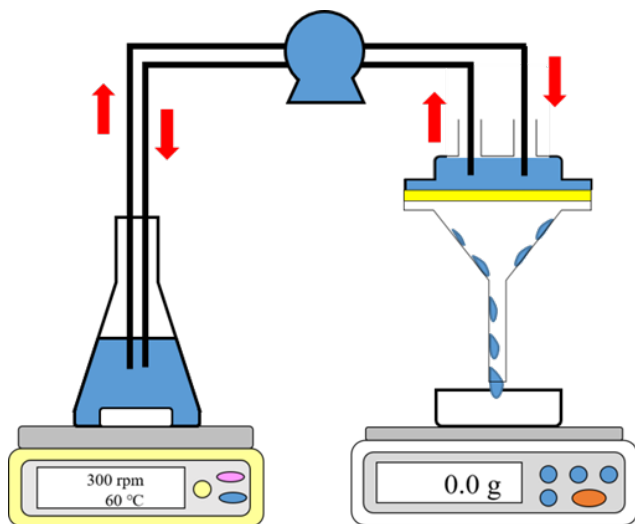


Fig. 2 Diagram of membrane distillation measurement.

ここで、 Δm は透過量変化[L], ℓ は膜厚[mm], A は膜面積[m^2], Δt は測定時間[h]である。

また、MD 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、(3)式から脱塩率 R [%]を算出した。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \cdots (3)$$

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

3. 結果と考察

3.1 疎水性多孔質膜の膜特性と膜蒸留性能

3.1.1 膜特性

3.1.1.1 膜形態

Fig. 3 に PVDF, PSf, PDMS および炭素化繊維膜の膜断面 SEM 画像を示した。併せて、PVDF, PSf および PDMS 膜については、膜作製でガラスにキャストした際のガラス側の表面画像を下部に、空気側の表面画像を上部に示した。炭素化繊維膜に関しては両表面を示した。

膜断面形態から、いずれの膜も多孔質構造であることを確認した。PVDF および PSf 膜は空気側表面が緻密層になっており、その下にスポンジ状の多孔質構造が形成され支持層となっていることが確認できた。PDMS 膜については膜全体に様々な大きさの孔が偏在していることを確認した。一部の孔同士は繋がっているものの、空気側表面からガラス側表面まで貫通している孔はほとんど見ら

れなかった。そのため、ほとんどの孔は膜内部で閉鎖している半貫通状態と考えられる。炭素化繊維膜については網目の隙間に貫通孔が存在することを確認した。

表面形態から、PVDF と PSf 膜について、空気面側はち密でガラス側は多孔質という、NIPS 法で作製した膜によくみられる構造であった⁸⁾。それでも、ち密層にも小さな孔は確認できた。PDMS 膜については両表面ともに数 μm 程度の孔が多数存在する表面であることを確認した。炭素化繊維膜については両面ともに編み物特有の表面構造を確認した。

3.1.1.2 疎水性評価

Fig. 4 に PVDF, PSf および PDMS 膜の空気面側表面に、炭素化繊維膜については一方の表面に水滴を滴下した際の接触角を示した。PVDF, PSf および PDMS 膜の中では、PDMS 膜が最も高い水接触角を示した。これは、高い疎水性によるものと考えられる。MD で良く利用される PVDF 膜の水接触角は 90° 程度であった。他方、炭素化繊維膜の水接触角は 140° 程度と、今回使用した膜の中では最も高い値を示した。これは炭化による素材自体の高い撥水性と表面が他の膜表面に比べて凹凸が激しく、空気層の割合が多いことに起因するのではないかと考えられる³⁰⁾。

3.1.1.3 表面多孔性評価

Table. 1 に PVDF, PSf, PDMS および炭素化繊維膜の空気側表面の多孔度をまとめた。PVDF, PSf および膜はほぼ同様の値であった。使用した膜の中で、炭素化繊維膜の表面多孔度が最も大きかった。

3.1.2 膜蒸留性能

PVDF, PSf, PDMS および炭素化繊維膜について MD 測定を行った。PDMS 膜については透過液を回収できなかった。これは 3.1.1.1 節で考察したように PDMS 膜の孔が独立孔であり、水蒸気が透過しなかったためと考えられる。他方、PVDF, PSf および炭素化繊維膜については、いずれも測定開始から一定時間後から透過量が観測された。いずれの膜においても透過量と時間との間に線形関係が認められた。これらの直線の傾きから、(2)式を用いて透過流束を求めた。

Fig. 5 に得られた透過流束をまとめた。(3)式を用いて見積もった脱塩率も併せて示した。PDMS 膜は透過流束は 0 であった。疎水性多孔質膜を利用した膜蒸留におい

て、炭素化繊維膜が他の膜の約 2 倍以上の透過流束を示すことがわかった。これは炭化繊維膜の高い疎水性と多孔性によるものと考えられる。脱塩率は透過流束が得ら

れていずれの膜においても 99.5%以上の高い値を示した。今回使用した膜の中では、炭素化繊維膜が最も膜蒸留に適した膜であることが確認された。

Table. 1 Surface porosity of PVDF, PSf, PDMS and Carbon fiber membranes.

membrane	Surface porosity [%]
PVDF	36
PSf	37
PDMS	38
Carbon fiber	59

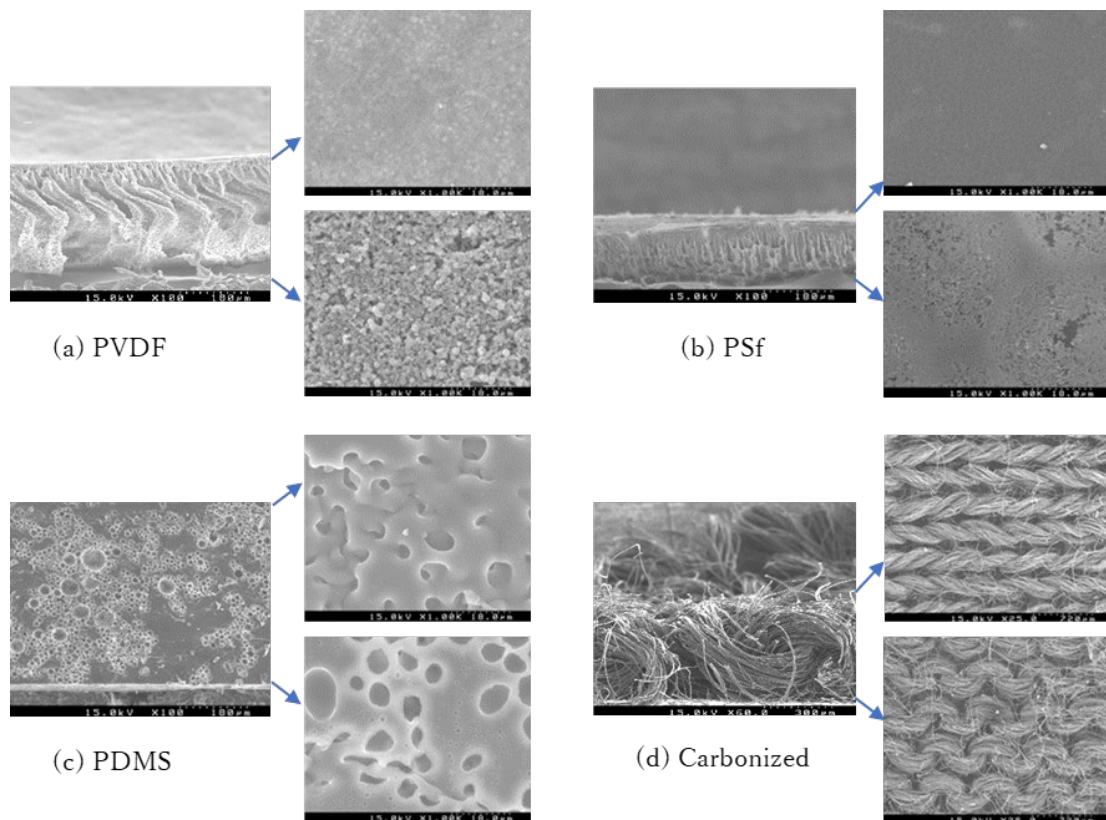


Fig. 3 SEM images of cross-section, top surface and bottom surface of (a) PVDF, (b) PSf, (c) PDMS and (d) Carbonized fiber membranes.

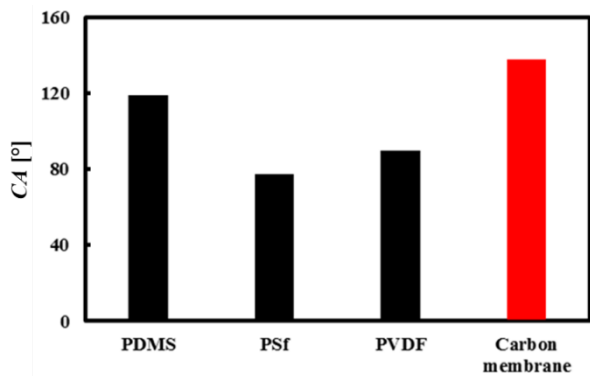


Fig. 4 Contact angle (CA) of PVDF, PSf, PDMS Carbon fiber and PVA membranes.

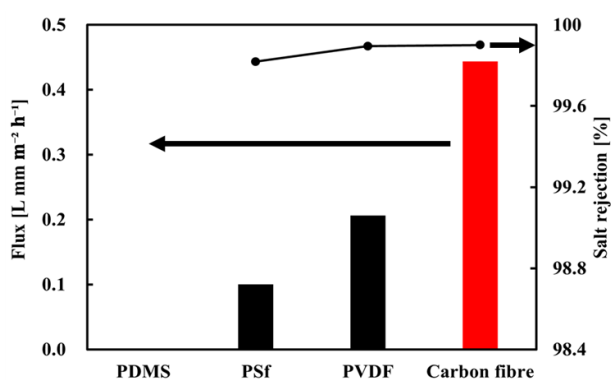


Fig. 5 MD flux and salt rejection of PDMS, PSf, PVDF and Carbon fiber membranes.

3. 2 親水性/疎水性複合膜の膜特性と膜蒸留性能

3. 2. 1 膜形態

Fig. 6 に PVA/PVDF 複合膜の膜断面を示した。PVA/PVDF 複合膜では典型的な PVDF 膜の多孔質構造と PVDF 膜の上部に薄い PVA 膜が存在することが確認された。また、接着面あたりの拡大画像から PVA 層が PVDF 膜に密着しており、PVDF 膜を PVA 層が被覆できていることを確認した。

3. 2. 2 膜蒸留性能

PVDF 膜と PVA/PVDF 複合膜について、供給液として NaCl 水溶液とこれに BSA を加えた NaCl/BSA 混合水溶液を用いて膜蒸留測定を行った。いずれの膜と供給液においても、透過量と時間との間には、測定初期を除き、線形関係が得られた。これらの直線の傾きから、(2) 式を用いて透過流束を求めた。

得られた透過流束を、膜ごとに、供給液が NaCl 水溶液の場合と NaCl/BSA 混合水溶液の場合でまとめた結果が Fig. 7 である。PVDF 膜では、供給液が NaCl だけの場合に比べて、これに BSA を加えた NaCl/BSA 混合水溶液では、透過流束が 20%程度低下することが確認された。これは、MD 測定中に BSA が膜表面に付着してしまい、水蒸気の透過が抑制されたためではないかと考えられる。これに対し、PVA/PVDF 複合膜では、供給液が NaCl 水溶液の場合と NaCl/BSA 混合水溶液の場合とでは透過流束の違いはほとんど観測されなかった。これは、PDMS 膜上に PVA 層を付加したことにより BSA の付着を抑制できたためではないかと思われる。なお、いずれの膜と供給液においても塩除去率は 99.5%以上で、実用上支障のない淡水化が実現できることが確認された。

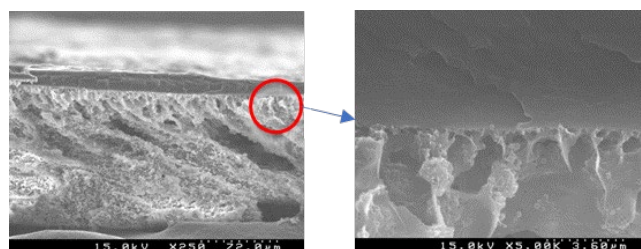


Fig. 6 SEM images of cross-section of PVA/PVDF composite membrane.

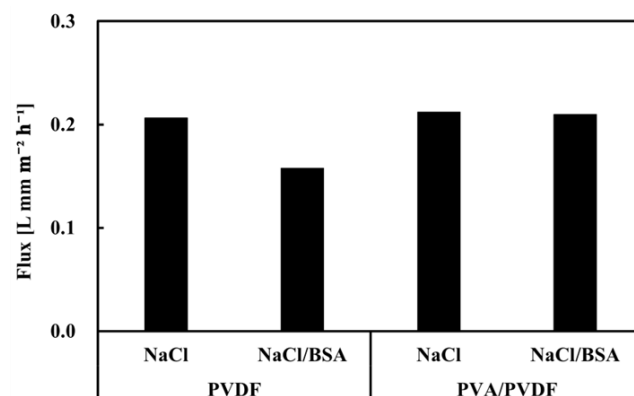


Fig. 7 MD flux across PVDF and PVA/PVDF membranes using NaCl aqueous solution and NaCl/BSA mixed aqueous solution as feed solution.

4. まとめと今後の課題

本研究では、まず、高い疎水性を示す PVDF, PSf および PDMS を用いてそれらの多孔質膜を作製した。これらの疎水性多孔質膜に加えて炭素化繊維膜を用いて MD 測定を行い、膜の種類や形態が MD 性能に与える影響について考察した。さらに、実際の海水には微生物や汚濁などのタンパク質が存在することを考慮し、PVDF 膜に親水性層を付与した複合膜も作製し、膜の耐ファウリング性能についても評価した。その結果、以下の結論を得た。

- 多孔質膜の断面や表面画像から、PDMS, PSf, PVDF および炭素化繊維膜のどの膜も多孔質構造を有することを確認した。このうち、PDMS 膜は孤立孔が多いことがわかった。
- 疎水性多孔質膜の MD 測定において PDMS 膜では透過は観測されなかった。他の膜の中では、炭素化繊維膜が最も高い透過流束を示し、その量は通常膜蒸留に利用される PVDF 膜の 2 倍以上であることを確認した。
- NaCl 水溶液とこれに BSA を加えた NaCl/BSA 混合水溶液を供給液として行った MD 測定では、PVDF 膜単独の場合は BSA の添加により透過流束が約 20% 低下したのに対し、PVA/PVDF 複合膜では透過流束の低下はほとんど観測されなかった。
- いずれの膜と供給液においても塩除去率は 99.5% 以上の高い値であった。

このように、炭素化繊維膜の高い膜蒸留性能は確認できているが、実用的な展開を考えると、長期的に安定な測定が継続できるかを調査することが必須である。今後は、膜蒸留の長期間の測定を実施する予定である。また、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。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 MD 性能の測定を行い、より優れた炭素化繊維膜の調査を続ける。

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梶田浩平氏、寛長勇人氏、下里光司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る。

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(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, Aamer 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. 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)
13. 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, *J Taiwan Inst Chem Eng*, 95, 487-494 (2019)
14. 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)
 15. 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)
 16. 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)
 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 (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. Deyin Hou, Guohua Dai, Hua Fan, Hongjing Huang, Jun Wang; An ultrasonic assisted direct contact membrane distillation hybrid process for desalination, *J. Membr. Sci.*, 476, 59-67 (2015)
 26. May May Teoh, Tai-Shung Chung: Membrane distillation with hydrophobic macrovoid-free PVDF-PTFE hollow fiber membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 66, 229-236 (2009)
 27. Deyin Hou, Dichu Lin, Changwei Zhao, Jun Wang, Chaochen Fu; Control of protein (BSA) fouling by ultrasonic irradiation during membrane distillation process, *Sep. Purif. Technol.*, 175, 287-297 (2017)
 28. Rajindar Singh: *Membrane Technology and Engineering for Water Purification (Second Edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford (2015)
 29. 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)
 30. D.K.Owens, R.C.Wendt ; Estimation of the surface free energy oh polymers, *J. Appl. Polym. Sci*, 3, 1741-1747 (1969)

Effects of Properties and Structure of Carbonized Fiber Membranes on Membrane Distillation Performance

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 caused by the temperature difference between the feed and permeate solutions across a hydrophobic porous membrane. When cloth fibers such as 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 with carbonized fiber membranes. For comparison, a porous polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane, polysulfone (PSf) membrane and polydimethylsiloxane (PDMS) membrane were also used. The effect of the type and morphology of the membrane on MD performance was discussed. Furthermore, a composite membrane of PVDF with a hydrophilic polyvinyl alcohol (PVA) layer was also prepared, and the anti-fouling performance of the PVA/PDMS composite membrane was evaluated.

PVDF and PSf membranes were prepared through the non-solvent induced phase separation process. The water contact angle and the surface porosity were evaluated. In the MD measurement, a 3 wt% NaCl aqueous solution and mixed solution of NaCl and bovine serum albumin (BSA) heated to about 60°C were used as a feed solution.

The carbonized fiber membrane showed a higher contact angle than the porous PVDF, PSf and PDMS membranes. It was concluded that the carbonized fiber membrane is an excellent hydrophobic porous material. In MD measurement, a linear relationship was observed between the permeation and time. The permeation flux was calculated from the slopes. The permeation flux across the carbonized fiber membrane was more than 2 times higher than that of other porous membranes. In the MD measurement using a NaCl aqueous solution and a NaCl/BSA mixed aqueous solution as feed solutions, the permeation flux decreased by about 20% due to the addition of BSA in the case of PVDF membrane. On the other hand, no decrease in permeation flux was observed for the PVA/PVDF composite membrane. This is because the attachment of BSA could be suppressed by adding the PVA layer on the PDMS membrane.