

炭化繊維膜を用いた膜蒸留による海水淡水化と濃縮および 膜モジュール化に関する研究

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る。一般にMDではポリフッ化ビニリデン(PVDF)膜などのフッ素系膜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。バンブーレーヨン布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、PVDF多孔膜と炭化繊維膜を用いてMD測定を行い、膜表面の形態や撥水性の程度がMD性能に与える影響について考察した。さらに、これらの膜のタンパク質に対する耐ファウリング性能についても評価した。

炭化繊維膜として、中津山熱処理株式会社と新潟県工業試験場が作製したバンブーレーヨン布を300°Cで炭化処理することにより得た膜を使用した。PVDF多孔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。MD測定では供給液として海水を模した3 wt%に加え、NaCl濃度が飽和溶液に近い26 wt%までの種々の濃度の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)を加えたNaCl/BSA混合溶液も用いた。供給液を、膜上で60°Cとなるように循環させた。

膜の断面や表面画像から、PVDF、炭化繊維膜とも多孔質構造を有することを確認した。水接触角の測定結果から、炭化繊維膜はPVDF膜よりもはるかに高い撥水性を示すことが確認された。炭化繊維膜の透過流束はPVDF膜のそれよりも平均して12%ほど高い値を示した。また、炭化繊維膜の塩除去率は安定して99.8%以上であった。供給液のNaCl濃度を変えて行ったMD測定では、塩除去率はいずれの濃度でも99.8%以上であったが、透過流束は、供給液の濃度が増加すると減少した。それでも、26 wt% NaCl水溶液を供給液とした場合、3 wt%の場合の8割程度の透過流束は維持した。継続的なMDでは海水から水を得るだけでなく、それと同時に、かなりNaCl濃度の高い濃縮海水も生成できることが確認された。NaCl水溶液とこれにBSAを加えた混合水溶液を供給液として行ったMD測定では、PVDF膜では、供給液として3 wt% NaCl水溶液を用いた場合と比較して、透過流束が18%減少した。これに対し、炭化繊維膜では、透過流束の減少は5%にとどまった。

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^{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 程度に加熱した塩水(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 1000 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、海水を電気等で加熱する場合である。もし、一部の工場等で多量に発生する廃熱を、海水を加熱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熱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。

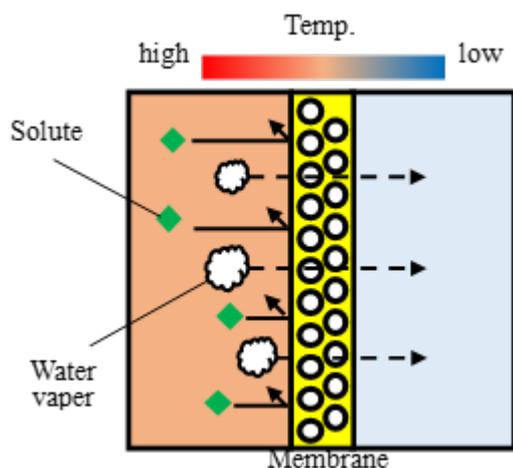


Fig. 1 Principle of membrane distillation.

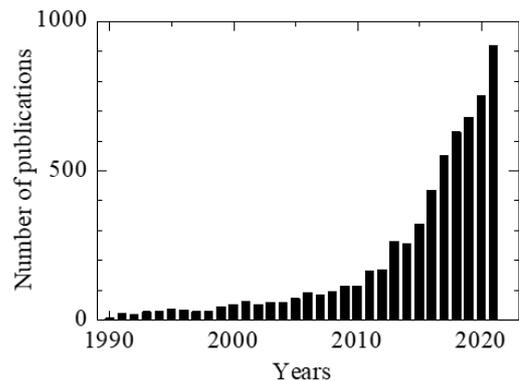


Fig. 2 Research results with “Web of Science” by the key word “Membrane distillation”.

Fig. 2 は Web of Science で Membrane distillation をキーワードとして検索した際の論文数の推移である。2010 年あたりから急激に研究数が増えている。このところは年間 1000 件程度の研究報告があり、この数は、十数年前の 10 倍で、MD に関する関心の高さがうかがえる。

MD には疎水性多孔質膜が利用される。疎水性多孔質膜が利用されるのは、疎水性により供給液が液体の状態でも膜内部に侵入するのを抑制し、高い除去率が達成できるためと、多孔質により蒸気の透過に対して大きな抵抗にならず高い透過流束が達成できるためである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)膜などがある。PVDF は主に相分離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。NIPS 法では、キャスト溶液にポリエチレングリコール(PEG)などの水溶性の孔形成剤を添加して膜を作製し、相分離中に孔形成剤を水中に抽出してより多孔化するプロセスなどもある。

前述の通り、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 膜のような有機フッ素化合物を膜母体とし、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¹⁴⁻²¹⁾。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^{22, 23)}。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恐れがあるなど、大量処理には不適である。加えて近年は、有機フッ素化合物の人体や環境に対しての有害性が指摘される^{24, 25)}など、フッ素系疎水性材料に代わる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、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²⁶⁾や人工血管²⁷⁾への幅広い分野での応用が期待されている。炭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。これまで、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を用い、これらを高温処理することにより得られた炭化繊維膜について、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てきた^{28, 29)}。その結果、炭化繊維膜として絹を炭化処理して得られた炭化繊維膜が高い膜蒸留性能を示すことが分かった。しかし、天然繊維の絹は高価で入手が難しい場合もある。最近になって、合成繊維のバンブーレーヨンの布繊維から得られた炭化繊維膜が、300°C程度の炭化処理でも高い撥水性を示すことがわかってきた。バンブーレーオンは絹よりもはるかに廉価で、炭化温度もそれほど高くないため、絹よりもコストパフォーマンスの高い材料である。しかし、これまでバンブーレーオン布由来の炭化繊維膜を用いた MD に関しては、著者が知る限りではその報告例はない。

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、

排水処理および有機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^{30, 31)}。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³²⁾。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³³⁾。炭化繊維膜を海水淡水化などの実用的な水処理膜として利用するにあたっては、炭化繊維膜それ自体がタンパク質に対してどのような耐ファウリング性能を有するかの調査も重要な課題である。

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、繊維材料にバンブーレーオン布を用い、これらを高温処理することにより炭化繊維膜を作製した。比較のため、膜蒸留に主に利用される PVDF 多孔膜も使用した。PVDF 多孔膜と炭化繊維膜について、供給液の NaCl 濃度を変えるなどして MD 実験を行い、膜の多孔度や疎水性の程度が MD 性能に与える影響を調査した。併せて、供給液として塩化ナトリウム水溶液にタンパク質の一種であるウシ血清アルブミン (BSA) を加えた混合溶液を用いた MD 測定もを行い、PVDF 多孔膜と炭化繊維膜の耐ファウリング性能についても調査した。

2. 研究方法

2.1 疎水性多孔質膜

2.1.1 炭化繊維膜の作製

炭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。これは、バンブーレーオン布を 300°C で炭化処理して作製したものである。

2.1.2 多孔質 PVDF 膜の作製

多孔質 PVDF 膜は NIPS 法⁸⁾により作製した。初めにペレット状の PVDF (ARKEMA 社, Kynar720) を溶媒である N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc, 試薬特級, 富士フィルム和光純薬株式会社) に溶解させた。これに、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, 試薬一級, 富士フィルム和光純薬株式会社) を加え、マグネチックスターラーを用いて攪はんした。その後、少量の脱イオン水 (H₂O) を加え 50°C, 350 rpm で 1~4 日間攪はんし均一なキャスト溶液とした。PVDF:DMAc:PEG:H₂O の重量比は

15:75.7:6:3.3 とした。その後、キャスト溶液をガラス板に膜厚 300 μm でキャストナイフを用いて薄く広げ、直ちに蒸留水に浸漬させた。溶媒を完全に除去するため流水で 24 h 洗浄した。

2. 2 膜特性

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。PVDF 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撮影を行った。

2. 2. 2 疎水性評価

水接触角は自動接触角計(DSA30S, KRUS)を用いて測定した³⁴⁾。観察試料は膜を 3 × 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、イソプロピルアルコールおよび蒸留水で膜表面を洗浄し、50°C で 24 h 乾燥させた。脱イオン水 1 μL を膜表面上に滴下し、3 枚の膜について測定した値の平均値を接触角とした。

2. 2. 3 多孔性評価

膜の多孔性は、表面多孔度で評価した。膜の表面多孔度は画像分析により測定した。2.2.1 節で示した通りに FE-SEM を用いて膜表面を観察した。その後、画像解析ソフト(Image-J)により膜表面積を算出し、異なる 3 か所の平均値を表面多孔度とした

2. 3 膜蒸留測定

MD 測定は 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中で 15 min、脱イオン水中で 15 min 洗浄し、その後 50°C のオーブン中で 24 h 乾燥処理を行った。供給液には海水を模した 3 wt% NaCl 水溶液に加え、NaCl 濃度が飽和溶液に近い 26 wt%までの種々の濃度の 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 \cdot min⁻¹ で膜上に循環させた。

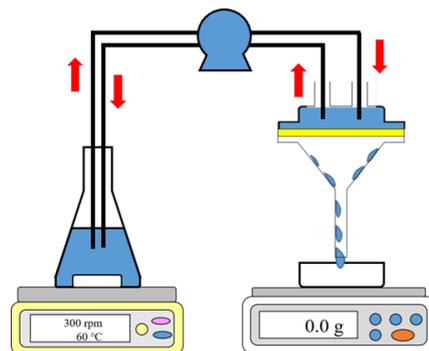


Fig. 3 Diagram of membrane distillation measurement

有効膜面積は 51.4 cm² であった。5 min 毎に透過液量を測定した。各膜の透過流束 $J(\text{L mm h}^{-1} \text{m}^{-2})$ は(1)式から見積もった。

$$J = \frac{\Delta m \cdot \ell}{A \cdot \Delta t} \quad \dots (1)$$

ここで、 Δm は透過量変化(L)、 ℓ は膜厚(mm)、 A は膜面積(m²)、 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、(2)式から脱塩率 $R(\%)$ を算出した。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad \dots (2)$$

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. 研究結果と考察

3. 1 膜形態と膜特性

3. 1. 1 膜形態

作製した PVDF 膜には、NIPS 法で作製した膜に特有の、キャスト時の空気面側に表皮層を持ち、その下に指状の孔を有する多孔構造が確認された²⁸⁾。表面には微細孔が確認された。

Fig. 4 にバンブーレーヨン布とこれを炭化処理した後の炭化繊維膜の外観を示した。バンブーレーヨン布は炭化処理により黒色に変化した。Fig. 5 にバンブーレーヨンを高温処理して得られた炭化繊維膜の断面と表面の FE-SEM 画像を示す。高温処理前のバンブーレーヨン由来の隙間の多い表面構造が確認された。

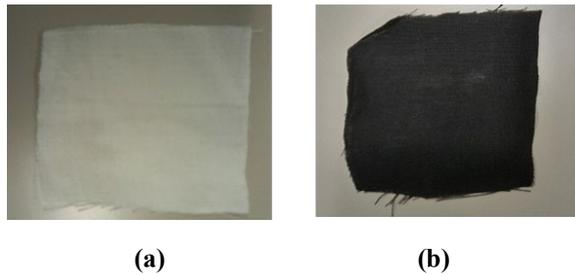


Fig. 4 Bamboo rayon cloth (a) and carbonized (b).

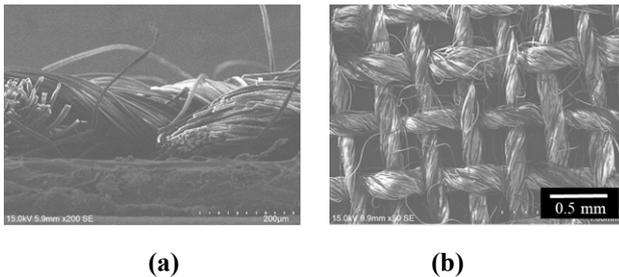


Fig. 5 Diagram of membrane distillation measurement

3. 1. 2 表面多孔性

SEM 画像の解析から炭化繊維膜と PVDF 膜の表面多孔度を見積もった。その値を Table. 1 にまとめた。膜の多孔度には大きな差は観測されなかった。

3. 1. 3 疎水性

Fig. 6 に PVDF 膜の表皮側表面と炭化繊維膜の表面に水滴を滴下した際の接触角の経時変化を示した。炭化繊維膜の水接触角は PVDF 膜よりもはるかに高い値を示した。また、滴下から 120 s 後の接触角は、PVDF 膜では滴下直後から 11%低下したのに対し、炭化繊維膜では 1.7%の低下のみであった。これらの結果から、炭化繊維膜は、PVDF 膜よりもはるかに高い撥水性を示す表面を有することが確認された。

Table. 1 Surface porosity of carbonized fiber and PVDF membranes.

Membrane	Surface porosity (%)
Carbonized fiber	37.4
PVDF	37.0

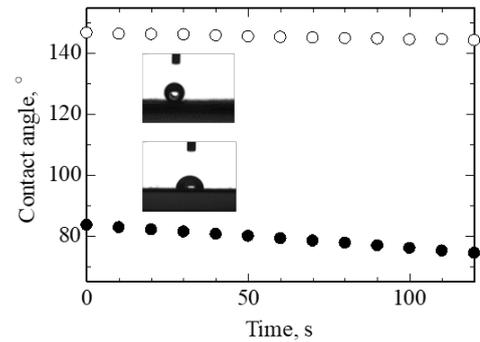


Fig. 6 Time dependence of contact angle of carbonized fiber (○) and PVDF (●) membranes.

3. 2 膜蒸留性能

3. 2. 1 炭化繊維膜と PVDF 膜の透過流束と塩除去率

Fig. 7 は、供給液に 3wt% NaCl 水溶液を用いて行った炭化繊維膜と PVDF 膜の MD 測定結果から求めた透過流束と塩除去率を膜ごとに示したものである。炭化繊維膜の透過流束は PVDF 膜のそれよりも平均して 12%ほど高い値を示した。また、炭化繊維膜の塩除去率は安定して 99.8%以上を示した。これは、炭化繊維膜の高い撥水性によるものではないかと考えられる。

3. 2. 2 透過流束と塩除去率の供給水溶液中の塩濃度依存性

Fig. 8 は、供給液の NaCl 濃度を 3 wt%からほぼ NaCl の飽和溶液に近い 26 wt%まで変化させて行った MD 測定から求めた透過流束と塩除去率を NaCl の濃度に対して図示した結果である。供給液の NaCl 濃度が増加すると透過流束はいずれの膜においても減少した。これは、塩濃度の増加とともに水の量が減少し、水の蒸気圧が低下したためと考えられる。しかし、26 wt% NaCl 水溶液を供給液とした場合でも、3 wt% NaCl 水溶液の場合の 8 割程度の透過流束は維持した。脱塩率も 99.8%以上であった。海水淡水化に広く普及している逆浸透プロセスでは高い浸透圧のために供給液を十数%程度までしか濃縮できないのに対し、MD プロセスでは NaCl 水溶液を飽和近くまで濃縮できることが確認された。この様に、MD は海水から水を得るだけでなく、それと同時に、かなり NaCl 濃度の高い濃縮海水も生成することができるプロセスである。濃縮された海水は海水中の有価物質の回収や濃度差発電用の高濃度塩水にも利用できる可能性があり、MD は非常に興味深いプロセスであると考えられる。

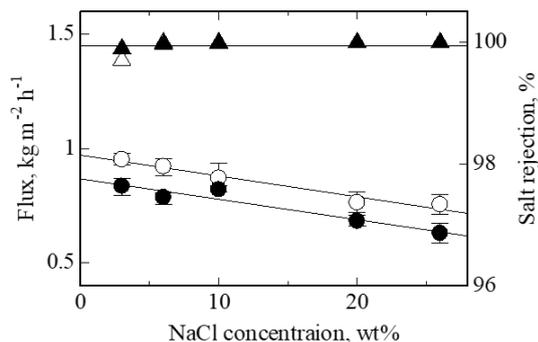


Fig. 7 MD flux and salt rejection across carbonized fiber and PVDF membranes.

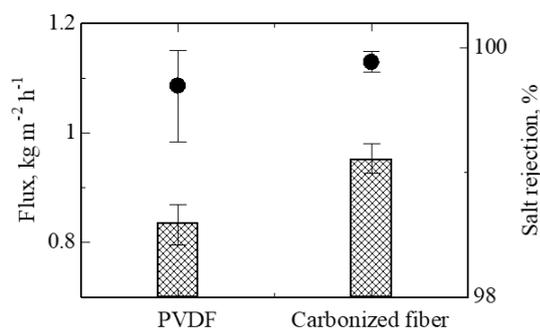


Fig. 8 MD flux (circle) and salt rejection (triangle) across carbonized fiber (open) and PVDF (solid) membranes.

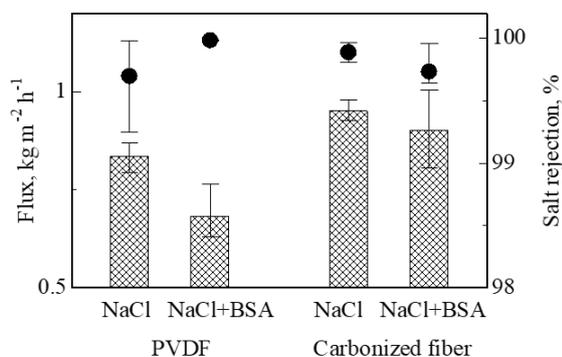


Fig. 9 MD flux and salt rejection across carbonized fiber and PVDF membranes for NaCl and NaCl + BSA aqueous solutions as feed.

3. 2. 3 耐ファウリング性能

炭化繊維膜と PVDF 膜について、供給液として 3 wt% NaCl 水溶液と、これに 150 mg/L となるように BSA を加えた NaCl/BSA 混合溶液を用いた MD 測定を行い、得られた透過流束と塩除去率を膜ごとにまとめて示した結果が Fig. 9 である。PVDF 膜では、供給液として NaCl/BSA 混合溶液を用

いた場合の透過流束は、供給液として 3 wt% NaCl 水溶液を用いた場合と比較して 18%減少した。これに対し、炭化繊維膜では、供給液として NaCl/BSA 混合溶液を用いた場合の透過流束は、供給液として 3 wt% NaCl 水溶液を用いた場合と比較して 5%の減少にとどまった。このことは、炭化繊維膜は PVDF 多孔膜よりもタンパク質に対して高い耐ファウリング性を有することを示している。これも、炭化繊維膜の高い撥水性によるものではないかと考えられる。なお、いずれの膜においても塩除去率は 99%以上であった。

4. 結言と今後の課題

本研究課題では MD に利用するための新規な膜材料の開発を目的として、繊維材料にバンブーレーヨンを用い、これらを高温処理することにより得られた炭化繊維膜と NIPS 法で作製した PVDF 多孔膜を用いて MD 測定を行った。その結果、以下の結論を得た。

- バンブーレーヨン由来の炭化繊維膜は PVDF 膜と比較して非常に高い撥水性を示した。
- PVDF 多孔膜と比較して、炭化繊維膜はそれよりも 12%高い透過流束を示した。
- 飽和に近い NaCl 水溶液を供給液とした場合でも、3 wt% NaCl 水溶液の場合の 8 割程度の水透過流束を維持した。このことは、MD は海水から水を得るだけでなく、それと同時に、かなり NaCl 濃度の高い濃縮海水も生成することができるプロセスであることを示している。
- 炭化繊維膜は PVDF 多孔膜よりもタンパク質に対する高い耐ファウリング性を有した。

このように、バンブーレーヨンを炭化処理することにより得られた炭化繊維膜は、PVDF などのフッ素含有膜と比較しても高い膜蒸留性能を示すことが確認できた。ただ、実用的な展開を考えると、MD の装置化や長期的に安定な測定が継続できるかの調査が必要である。今回の調査では、これらに関してはまだ十分な確認ができなかったため、今後も継続的に調査を行う予定である。

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河村晃輝氏、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. 参考文献

- [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, 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] 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] Hao Peng, Vatsal Shah, Kang Li; Unprecedented water permeation in nanostructured PVDF membranes prepared by unidirectional freezing and surface melting method, *J. Membrane Sci.*, 669, 121299 (2023)
- [16] 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)
- [17] 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)
- [18] 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)
- [19] 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)
- [20] 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)
- [21] Yu-Xian Lin, Yun-Ke Liou, Sher Ling Lee, Shao-Yu Chen, Fang-Ting Tao, Tung-Wen Cheng, Kuo-Lun Tung; Preparation of PVDF/PMMA composite membrane with green solvent for seawater desalination by gap membrane distillation, *J. Membrane Sci.*, 679, 121676 (2023)

- [22] 黒川孝臣, 機能性含フッ素高分子, 日刊工業新聞社 (1982)
- [23] 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)
- [24] 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)
- [25] Heather D. Whitehead, Marta Venier, Yan Wu, Emi Eastman, Shannon Urbanik, Miriam L. Diamond, Anna Shalin, Heather Schwartz-Narbonne, Thomas A. Bruton, Arlene Blum, Zhanyun Wang, Megan Green, Meghanne Tighe, John T. Wilkinson, Sean McGuinness, and Graham F. Peaslee; Fluorinated Compounds in North American Cosmetics, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 8, 538-544 (2021)
- [26] 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)
- [27] 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)
- [28] 清野竜太郎, 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 (2007), ソルト・サイエンス研究研究報告書 (2020)
- [29] 清野竜太郎, 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 (2106), ソルト・サイエンス研究研究報告書 (2021)
- [30] 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)
- [31] May May Teoh, Tai-Shung Chung: Membrane distillation with hydrophobic macrovoid-free PVDF-PTFE hollow fiber membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 66, 229-236 (2009)
- [32] 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)
- [33] Rajindar Singh: *Membrane Technology and Engineering for Water Purification (Second Edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford (2015)
- [34] 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)

Research on Seawater Desalination, Concentration and Membrane Modularization by Membrane Distillation using Carbonized Fiber Membranes.

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. Fluorine-based membranes such as polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes are generally used in MD, but there are concerns about the toxicity of fluorine, and the development of alternative membranes is desired. Carbonization of bamboo rayon cloth at high temperature produces a highly hydrophobic carbonized fiber material that retains the high porosity of the original cloth fiber. In this study, MD measurements were performed on porous PVDF and carbonized fiber membranes, and the effects of the morphology and the hydrophobicity of the membrane surface on MD performance were discussed. In addition, the anti-fouling properties to proteins were also evaluated.

The carbonized fiber membranes were obtained by carbonizing bamboo rayon cloth at 300°C. The porous PVDF membranes were prepared by a non-solvent induced phase separation method. The degree of hydrophobicity of the membrane surface was evaluated from the water contact angle. In the MD measurements, 3 - 26wt% NaCl aqueous solutions were used as the feed solution. A mixture of 3 wt% NaCl solution and bovine serum albumin (BSA) was used to evaluate the anti-fouling properties of membranes. The feed solution was circulated at 60°C on the membrane.

Water contact angle of the carbonized fiber membrane was much higher than that of the PVDF membrane. The MD flux across the carbonized fiber membrane was 12% higher than that across the PVDF membrane. The salt rejection was consistently higher than 99.8%. The permeate flux in 26wt% NaCl aqueous solution as feed was 80% of that in 3wt% solution, confirming that MD produces not only water, but also concentrated seawater with a much higher NaCl concentration from seawater. The anti-fouling property to BSA of the carbonized fiber membranes was higher than that of the PVDF membranes.