

海水を用いた正浸透膜処理の高効率化

藤岡 貴浩

長崎大学

概要

正浸透膜は、さまざまな溶液を低い圧力で濃縮できる優れた技術である。例えば、高い圧力を使うことなく都市下水を濃縮することが可能であり、この濃縮された都市下水からより高い効率でメタン発酵などの嫌気性消化を行うことでバイオガスの製造が可能である。しかし、商用化されている正浸透膜の支持層は 50~150 μm と厚く、処理が進むにつれて内部濃度分極が大きくなり、水の流束を決定づける実際の浸透圧差を減少させる。本研究は、厚さ 25~40 μm で円筒状の孔を持つ非常に薄いポリイミド膜を支持層とすることで超薄膜のポリアミド正浸透膜を開発することを目的とした。

まず、*m*-フェニレンジアミン(MPD)濃度を 3wt%で固定してトリメソイルクロリド(TMC)濃度を 0.1wt%から 0.2wt%に増加すると、水透過流束も 13.2 L/m² h から 16.2 L/m² h とわずかに増加した。一方、塩の逆拡散流束は TMC 濃度の増加と共に 72.6 g/m² h から 4.5 g/m² h まで減少した。次に、TMC 濃度を 0.15wt%で固定して MPD 濃度を 0.5wt%から 3.0wt%に増加すると、水透過流束は 20.1 L/m² h から 14.1 L/m² h に減少した。塩の逆拡散流束も同様に、MPD 濃度の増加と共に 20.3 g/m² h から 1.7 g/m² h まで大幅に減少した。これまでの結果をまとめた結果、MPD 濃度 2.0wt% および TMC 濃度 0.15wt%が正浸透膜として適していると言える。ポリイミド支持膜上に形成したポリアミドスキン層の断面観察を行った。結果、数百 nm 厚のポリアミドスキン層が確認され、スキン層中には空洞やひだが形成されていることが判った。空洞は数十 nm~数百 nm であり、ひだ部分の肉厚は 20~40 nm であった。

支持膜であるポリイミド支持膜の細孔はこれまで 0.08 μm のものが共通して使われていたが、この細孔が正浸透膜の性能に多大な影響を及ぼしている可能性がある。そこで、3 種類の異なる細孔径を持つポリイミド支持膜を比較した結果、正浸透膜の水透過流束は、支持膜であるポリイミド支持膜の細孔が大きいほど減少した(17.2 L/m² h から 9.8 L/m² h)。一方、塩の逆拡散流束は、支持膜の細孔径にそれほど依存せず、1.9 g/m² h から 3.6 g/m² h 程度の違いだけであった。水透過流束と塩の逆拡散流束を考慮した J_w/J_s で評価したところ、細孔径 0.08 μm の正浸透膜が最も数値が低く、これまで共通して使用してきた細孔径 0.08 μm が最適と言える。本研究において開発した正浸透膜のパラメータ *S* 値(193 μm)は、文献で報告されている他のほとんどの正浸透膜よりも低くなった。本研究を通して、開発した正浸透膜の優位性が明らかになった。

1. 研究目的

正浸透膜は、さまざまな溶液を低い圧力(=低い消費電力)で濃縮できる優れた技術である。例えば、高い圧力を使うことなく都市下水を濃縮することが可能であり、この濃縮された都市下水からより高い効率でメタン発酵などの嫌気性消化を行うことでバイオガスの製造(つまり下

水と海水を介したエネルギー生成)が可能である。具体的な濃縮原理としては、低浸透圧溶液(都市下水など)中の水分子が正浸透膜を介して高浸透圧溶液(海水など)へ移動してこの濃縮が達成される。しかし、商用化されている正浸透膜の支持層は 50~150 μm と厚く、処理が進むにつれて内部濃度分極が大きくなり、水の流束を

決定づける実際の浸透圧差を減少させる。よって、より薄い支持層を適用することで、正浸透膜の有効性を飛躍的に向上させることができる。そこで本研究は、厚さ 25～40 μm で円筒状の孔を持つ非常に薄い膜を支持層とすることで超薄膜のポリアミド正浸透膜を開発し、この正浸透膜・海水・下水を使ったエネルギー生成プロセスの妥当性を評価することを目的とした。

2. 研究方法

2.1 材料と試薬

ポリアミドフィルム (**Table 1**) は東京応化工業株式会社 (神奈川県) から入手した。ドデシル硫酸ナトリウム (SDS), 10-カンフルスルホン酸 (CSA), 塩化ナトリウム (NaCl) は富士フィルム和光純薬株式会社 (東京) から購入した。トリエチルアミン (TEA), *m*-フェニレンジアミン (MPD), トリメチルクロリド (TMC), ヘキサンはシグマアルドリッチ (米国ミズーリ州セントルイス) から購入した。MPD 溶液は、100 mL の超純水に 4wt% CSA, 2wt% TEA, 0.25wt% SDS, 1.0～4.0wt% の MPD を溶解して調製した。TMC 溶液は、100 mL のヘキサンに 0.05～0.2wt% TMC を溶解して調製した。モノマー溶液は蓋付きの褐色ボトルで少なくとも 1 時間よく混合した。超純水は Simplicity® 超純水システム (メルクジャパン, 東京) から入手した。

2.2 膜の作製

ポリアミド活性層は、界面重合 (Interfacial polymerization, IP) プロトコルに従って作製した。MPD 溶液をポリアミドフィルム表面にゆっくりと注ぎ、自動コーターを用いて薄い MPD 層を作製した。その後、ポリアミドフィルムを PTFE フレームの間に静かに置き、TMC 溶液を膜表面に注ぎ込んだ。30 秒間の界面重合反応後、TMC 溶液を排出した。得られた異なる MPD および TMC 濃度のポリアミド支持膜ベースの正浸透膜を、恒温槽 (ヤマト科学株式会社, 東京, 日本) で 100°C, 5 分間加熱した。加熱処理後、作製した正浸透膜を室温 (22°C) で冷却し、4°C の純水中に保存した。

Table 1 Polyimide film properties¹.

Substrate	Pore size, [nm]	Thickness, [μm]
PI 0.08	80	25
PI 0.1	100	40
PI 0.3	300	40

¹ Manufacturer information (<https://www.tok-pr.com>)

2.3 透過試験

作製した正浸透膜の水および塩の逆拡散流束は、実験室規模のクロスフロー正浸透膜処理システムを用いて評価した。正浸透膜処理試験は、活性層 (AL) を供給側 (FS) に向けて実施した (AL-FS モード)。特に指定がない限り、1.0 M NaCl 溶液を誘導溶液 (DS) として、純水を供給溶液として使用した。両溶液の温度は 25°C に維持した。システムは、1000 mL/分 (両側) の一定流量で再循環させた。これは、流速 16.9 cm/s に相当する。膜の水透過流束 (J_w , L/m²h) は、時間 (Δt) に対する FS の体積変化 (ΔV) を測定することによって評価した。塩の逆拡散流束 (J_s , g/m²h) は、FS の塩濃度変化 (ΔC) を測定することによって算出した。実験は、安定化のための 0.5 時間を含む 1.5 時間実施した。

水透過性能 (A , L/m²hbar), 塩分透過性能 (B , L/m²h), および塩除去率 (R_s , %) は、クロスフロー逆浸透 (RO) 膜ろ過システムを用いて測定した。膜はまず、純水を圧力 1.0 MPa, 温度 25°C で 1 時間処理して調整した。水流束が安定した後、純水透過性能を測定した。塩除去率試験では、20 mM NaCl 溶液を供給タンクに加え、同じ圧力 1.0 MPa で 1 時間ろ過試験を実施した。その後、供給水と透過水のサンプルを採取し、導電率分析を行った。 A 値 (L/m²h·bar) は、透過流束 (J , L/m²h) および膜透過圧 (ΔP , bar) を用いて (1) 式のように計算された。

B 値 (L/m²h) は (2) 式のように計算された。

ここで、 $\Delta\pi$ (bar) は供給水と透過水間の浸透圧差を表す。塩除去率 (R_s , %) は、透過液 (C_p) および供給液 (C_f) 中の NaCl 濃度を定量化することで、(3) 式のように算出した。

内部濃度分極効果の指標である構造パラメータ (S 値, μm) は、逆浸透膜試験および正浸透膜試験に基づいて決定され、(4) 式のように計算した。

ここで、 $D(\text{m}^2/\text{s})$ はDSのバルク拡散係数、 π_{DS} および $\pi_{\text{FS}}(\text{bar})$ はそれぞれDSおよびFSの浸透圧を表す。水透過流束($J_w, \text{L}/\text{m}^2\text{h}$)は正浸透モードで測定した。

$$A = J/\Delta P \quad (1)$$

$$B = A (\Delta P - \Delta\pi) (1/R_s - 1) \quad (2)$$

$$R_s = (C_f - C_p)/C_f \times 100\% \quad (3)$$

$$S = \frac{D}{J_w} \ln \left(\frac{B + A\pi_{\text{DS}}}{B + J_w + A\pi_{\text{FS}}} \right) \quad (4)$$

2. 4 膜物性の評価

ポリイミド支持膜の接触角は、接触角ゴニオメーター (Simage AUTO 100, エキシマ社, 神奈川, 日本) を使用して測定した。純水をプローブ液として使用し、各サンプルの6つの異なる場所で接触角を測定した。ポリイミドフィルム膜ベースの正浸透膜の構造は、電界放出走査電子顕微鏡 (FE-SEM) SU-8220 (日立製作所, 東京, 日本) を用いて特性を評価した。膜は慎重に乾燥され、液体窒素を用いた凍結乾燥法を採用した。カミソリ刃はまず液体窒素に浸漬され、液体窒素から抽出後、サンプルを素早く半分に切断した。電気伝導率は、導電率計 (EC-33B, LAQUAtwin, HORIBA, 京都, 日本) を用いて測定した。ポリイミドフィルムの内面は、ImageJ®ソフトウェアを使用してSEM画像(50000倍)を用いて観察した。

3. 研究結果・考察

3. 1 モノマー組成の影響

まず、MPD濃度を3wt%で固定して製膜した場合の正浸透膜の性能への影響を評価した。結果、TMC濃度が0.1wt%から0.2wt%に増加すると、水透過流束も13.2 L/m²hから16.2 L/m²hとわずかに増加した (Fig. 1)。一方、塩の逆拡散流束はTMC濃度の増加と共に72.6 g/m²hから1.7 g/m²hまで大幅に減少し、その後4.5 g/m²hまで増加した。水透過流束と塩の逆拡散流束を考慮した J_w/J_s を用いて評価したところ、TMC濃度が0.2wt%の際に最も数値が低く、0.2wt%が最適値と言える。また、TMC濃度が0.1wt%と0.15wt%では塩の逆拡散流束に10倍以上の差が見られた。これにより、MPD濃度が3wt%の場合にはTMC濃度は0.1wt%のように低い濃度を使うのではなく、より高い濃度である0.15~0.20wt%が望ましいと言える。

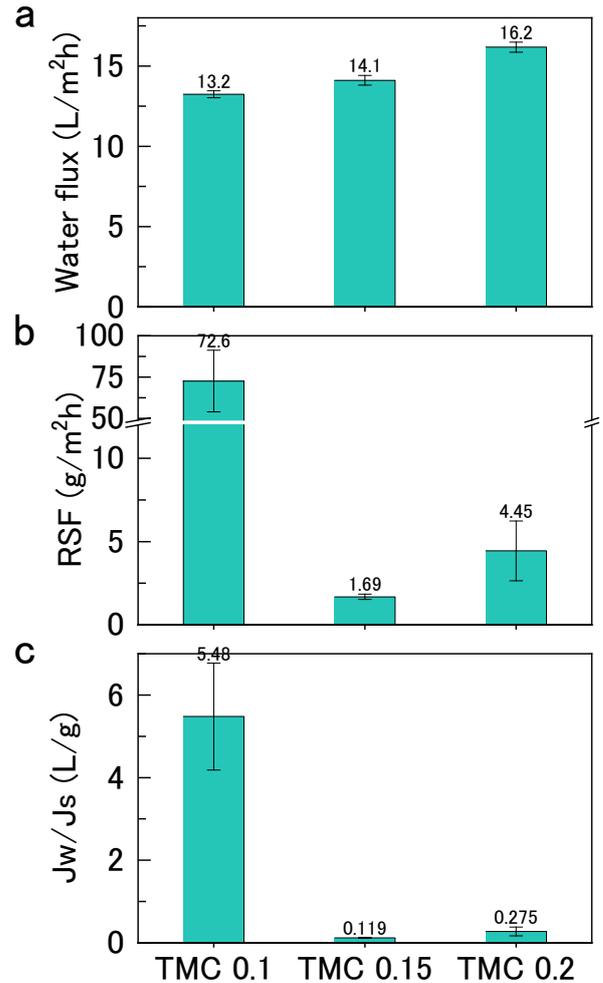


Fig. 1 The effect of membranes prepared with TMC concentrations of 0.1, 0.15, and 0.2wt% and MPD concentration of 3wt% on (a) water flux, (b) reverse salt flux, and (c) J_w/J_s . Operating conditions: 1.0 M NaCl as the draw solution, pure water as the feed solution, and the process temperature was $25.0 \pm 1^\circ\text{C}$.

これらの結果と共に、正浸透膜を逆浸透膜ろ過装置で評価した場合の純水透過性能(A値)・塩透過流束(B値)・塩除去率を評価した (Fig. 2)。正浸透膜として評価した場合と異なり、TMC濃度が0.15wt%の場合に一番低い水透過性能が得られた。一方、塩の透過流束は低く、結果として塩除去率は最も高くなった。TMC濃度が0.15wt%の場合には、水透過性能は低いものの、塩の逆拡散流束が低く塩除去率も高いことから、膜として最適であると言える。

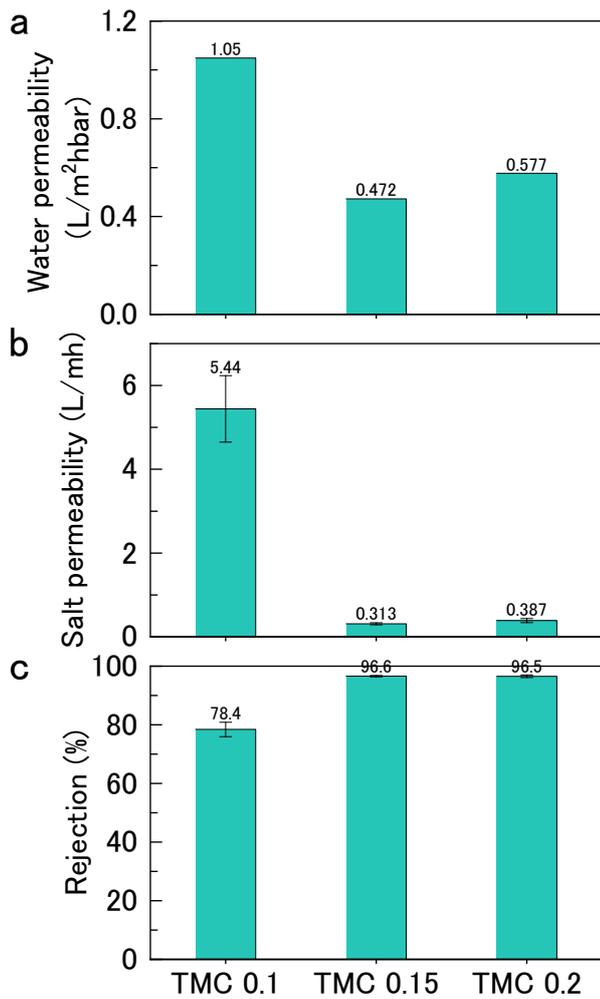


Fig. 2 (a) Water permeability, (b) salt permeability, and (c) salt rejection of membranes prepared with TMC concentrations of 0.1, 0.15, and 0.2wt% and MPD concentration of 3wt%. Operating conditions: pressure: 1.5 MPa, 20 mM NaCl as feed solution, temperature $25.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$.

界面重合は TMC と MPD の界面で起こり、TMC 濃度は重合速度と架橋度を決定することが分かっている。一般的に支持膜として使われるポリサルホン膜ベースで製膜した逆浸透膜では、TMC 濃度が増加すると、活性層の厚さが増加するため、水透過性が低下することが分かっている。今回のポリアミド支持膜ベースで製膜した正浸透膜も同様に、TMC 濃度の変動による影響が高かった。これは、ポリサルホン膜ベースとポリアミド支持膜ベースの正浸透膜の間で、活性層の物理化学的特性（多孔度や架橋度など）が類似している可能性を示す。

次に、TMC 濃度を 0.15wt% で固定した場合の正浸透膜の性能への影響を評価した。MPD 濃度を 0.5wt% から 3.0wt% に増加すると、水透過流束は $20.1 \text{ L/m}^2\text{h}$ から $14.1 \text{ L/m}^2\text{h}$ に減少した (Fig. 3)。塩の逆拡散流束も同様に、MPD 濃度の増加と共に $20.3 \text{ g/m}^2\text{h}$ から $1.7 \text{ g/m}^2\text{h}$ まで大幅に減少した。水透過流束と塩の逆拡散流束を考慮した J_w/J_s に関しては、MPD 濃度が 2.0wt% で最低となり、MPD 濃度 2.0wt% が正浸透膜の製造において最適値となることが分かった。MPD 濃度 0.5wt% では MPD 濃度 2.0wt% に比べて塩の逆拡散流束に 20 倍以上と非常に高い値が有られた。これにより、MPD 濃度は 1.0wt% 以上を使うことが望ましい。

さらに、正浸透膜を逆浸透膜ろ過装置で評価した場合の純水透過性能 (A 値)・塩透過流束 (B 値)・塩除去率も評価した (Fig. 4)。正浸透膜として評価した場合と同様に、MPD 濃度を増加することで水透過性能が低下した。一方、塩の透過流束はそれほど差がなく、共通して低い値であった。なお、MPD 濃度の増加に伴う正浸透膜の水透過性能の減少は、ポリアミドの架橋度の増加に加えて、活性層の厚さ（すなわち単層壁の厚さ）の増加といったポリアミド層の特性の変化に起因すると考えられる。

これまでの結果をまとめた結果 (Table 2)、MPD 濃度 2.0wt% および TMC 濃度 0.15wt% において最も S 値が小さくなった。S 値は膜構造内部の塩の内部分極の程度を表し、小さい値ほど内部分極が小さいことを示す。このことから、MPD 濃度 2.0wt% および TMC 濃度 0.15wt% が正浸透膜として適していると言える。

ポリアミド支持膜上に形成したポリアミドスキン層の形態や厚み、ポリアミド支持膜とスキン層の繋がりを観察するため、正浸透膜について、断面 SEM 観察を行った (Fig. 5)。その結果、数百 nm 厚のポリアミドスキン層が確認され、スキン層中には空洞やひだが形成されていることが判った。空洞は数十 nm～数百 nm であり、ひだ部分の肉厚は 20～40 nm であった。また、活性層とポリアミド支持膜の界面は密着しており、ポリアミド支持層内の流路をポリアミド層で閉塞しないことが明らかになった。

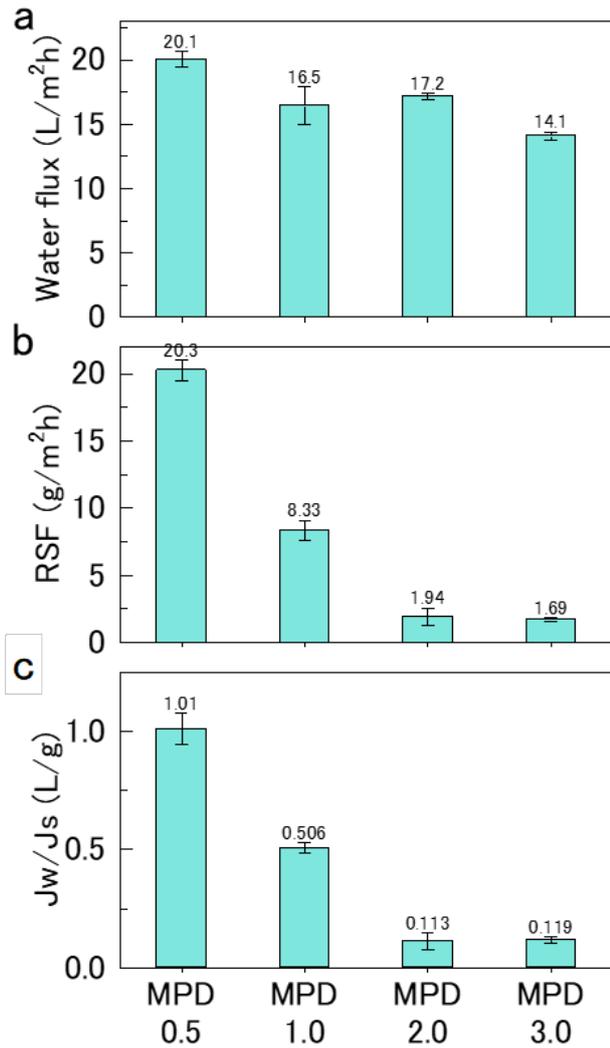


Fig. 3 The effect of the membranes fabricated with TMC concentration of 0.15wt% and MPD concentration of 0.5-3.0wt% on (a) water flux, (b) reverse salt flux, and (c) J_w/J_s . Operating conditions: 1.0 M NaCl as the work solution, pure water as the feed solution, and the process temperature of $25.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$.

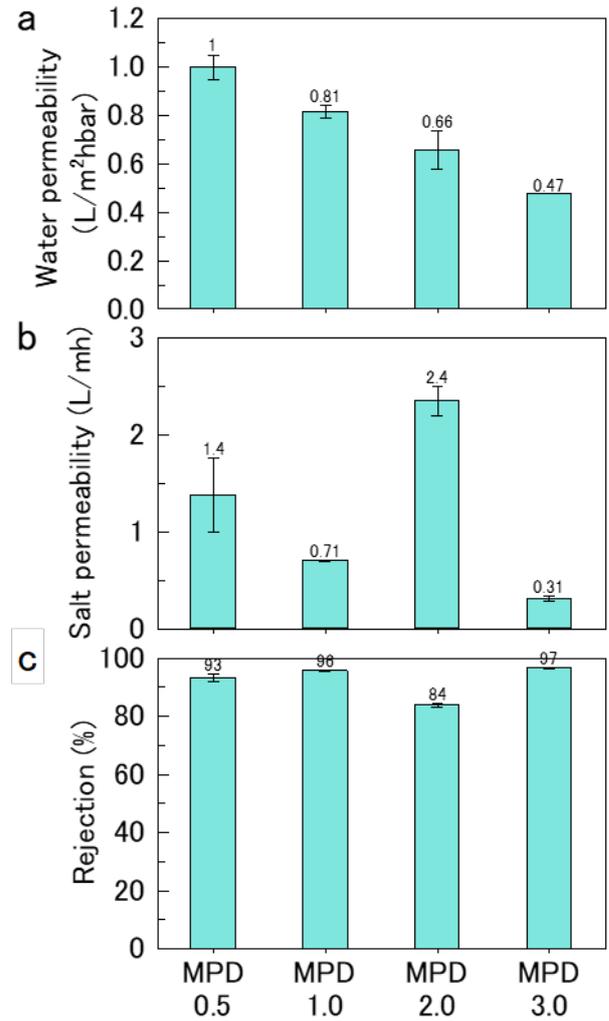


Fig. 4 (a) Water permeability, (b) salt permeability, and (c) salt rejection of membranes prepared with TMC concentrations of 0.1, 0.15, and 0.2wt% and MPD concentration of 3wt%. Operating conditions: pressure: 1.5 MPa, 20 mM NaCl as feed solution, temperature $25.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$.

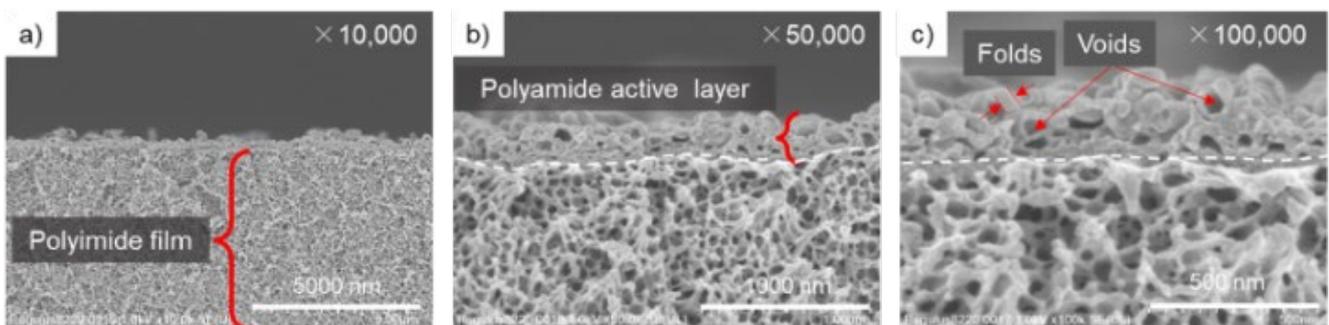


Fig. 5 FE-SEM cross-sectional image of a forward osmosis membrane based on a polyimide support membrane (pore size = 80 nm) prepared under conditions of 2.0wt% MPD concentration and 0.15wt% TMC concentration

Table 2 *S* value of forward osmosis membrane made on polyimide support membrane (pore diameter 80 nm).

Membrane	<i>S</i> -value, nm
MPD 3.0/TMC 0.1	490.9
MPD 3.0/TMC 0.15	203.6
MPD 3.0/TMC 0.2	200.0
MPD 0.5/TMC 0.15	248.7
MPD 1.0/TMC 0.15	307.1
MPD 2.0/TMC 0.15	192.9

3. 2 ポリイミドフィルム構造の影響

支持膜であるポリイミド支持膜の細孔はこれまで 0.08 μm のものが共通して使われていたが、この細孔が正浸透膜の性能に多大な影響を及ぼしている可能性がある。そこで、3 種類の異なる細孔径を持つポリイミド支持膜を支持層として使って正浸透膜に製膜し、その性能を評価した。結果、一般的に、正浸透膜の水透過流束は、支持膜であるポリイミド支持膜の細孔が大きいほど減少した (17.2 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ から 9.8 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) (Fig. 6)。一方、塩の逆拡散流束は、支持膜の細孔径にそれほど依存せず、1.9 $\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ から 3.6 $\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 程度の違いだけであった。水透過流束と塩の逆拡散流束を考慮した J_w/J_s で評価したところ、細孔径 0.08 μm の正浸透膜が最も数値が低く、これまで共通して使用してきた細孔径 0.08 μm が最適と言える。なお、これより低い細孔径を持つポリイミド支持膜は商用膜としては存在していないため、評価できなかった。膜の透水性の違いの一つの要因として膜の親水性の違いが考えられた。しかし、膜表面の接触角 (Fig. 7) を調べる限りではほとんど差がないため、活性層であるポリアミド層の物性は比較的類似している可能性がある。

これまでと同様に、正浸透膜を逆浸透膜ろ過装置で評価した場合の純水透過性能 (*A*値)・塩透過流束 (*B*値)・塩除去率も評価した (Fig. 8)。正浸透膜として評価した場合と異なり、水透過性能にはそれほど差が見られなかった。このことから、ポリイミド支持膜を支持層として製膜した逆浸透膜を使用する (つまり加圧したろ過を行う) 場合には、ポリアミドの活性層が最大のろ過抵抗となるが、細孔径の違いは透過性に大きな影響を与えないことが分かった。つまり、ポリアミドの活性層の厚みや空隙率は類似している (つまりろ過抵抗は同等である) 可能性を示している。

正浸透膜では、支持膜の厚みが薄いほど水が透過しやすく、正浸透膜としての透水性能が高いことが予想される。今回使用したポリイミド支持膜のうち、0.08 μm の膜は最も薄いため、この厚みが正浸透膜の際の影響に大きく影響したことが考えられる。なお、0.08 μm の細孔径の膜には他の細孔径と同様の厚みの製品がなかったため、純粋に細孔径の影響を調べるためには、0.1 μm と 0.3 μm の結果を比較するしかない。この場合、細孔径が大きい 0.3 μm の膜の方が正浸透膜として性能が劣っており、細孔径が大きい方において性能が高いということが必ずしも言えないことが明らかになった。

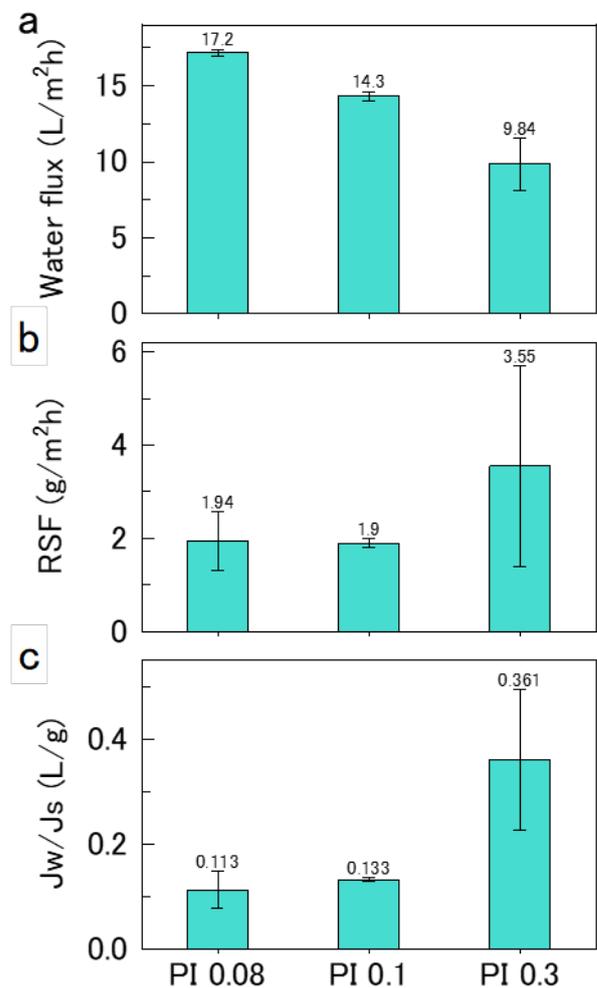


Fig. 6 Effect of pore size of polyimide support membrane on (a) water flux, (b) reverse salt flux, and (c) J_w/J_s of forward osmosis membranes fabricated under conditions of MPD concentration 2.0wt% and TMC concentration 0.15wt%. Operating conditions: 1.0 M NaCl as working solution, pure water as feed solution, and treatment temperature of $25.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$

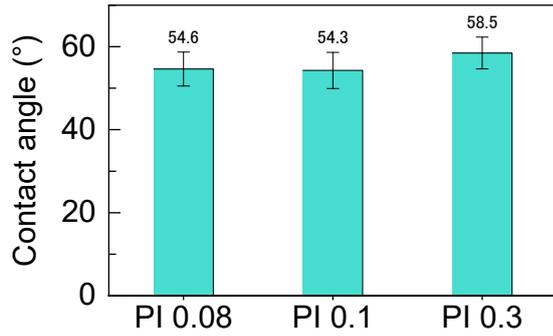


Fig. 7 The effect of the pore size of the polyimide support membrane of a forward osmosis membrane on the hydrophilicity (contact angle) of the forward osmosis membrane.

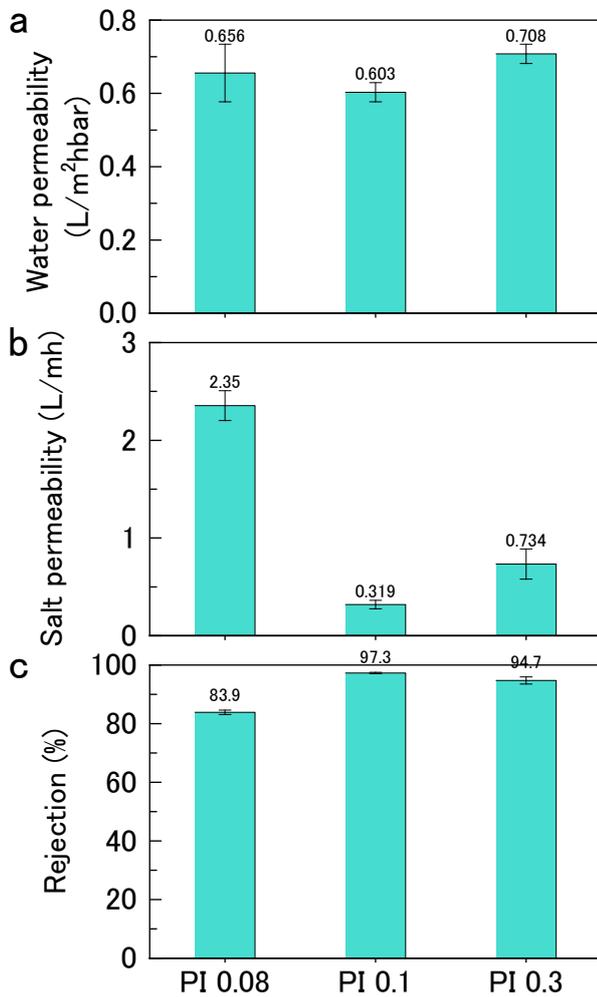


Fig. 8 Effect of pore size of polyimide support membrane of forward osmosis membrane prepared under the conditions of MPD concentration 2.0wt% and TMC concentration 0.15wt% on (a) water permeability, (b) salt permeability, and (c) salt rejection. Operating conditions: pressure: 1.5 MPa, 20 mM NaCl as feed solution, temperature 25.0 ± 1.0°C.

3.3 ポリイミドフィルム構造特性

作製したポリイミド支持膜ベースの正浸透膜の構造特性を、ポリエチレン (PE), ポリビニルアルコール (PVA) ハイドロゲル, ポリスルホン (PSF), ポリフッ化ビニリデン (PVDF) ナノファイバー, ポリアクリロニトリル (PAN) などの異なる支持膜材料上のこれまでに報告されている他の正浸透膜と比較した (Table 3)。結果, 本研究において開発した正浸透膜のパラメータ S 値 (193 μm) は, 文献で報告されている他のほとんどの正浸透膜よりも低くなった。本研究を通して, 開発した正浸透膜の優位性が明らかになった。

Table 3 Comparison of forward osmosis membranes with polyamide active layers (n/a = unavailable).

Support material	Support layer thickness [μm]	Support layer porosity [%]	S value [μm]	Ref.
Polyimide	25	n/a	193	This study
Polycarbonate (track-etched)	25	13.8	469	(1)
CTA	n/a	n/a	607	(1)
PE	8	54	161	(2)
PVA hydrogel	40	68	184	(3)
PVDF nanofibers	67	57	325	(4)
PSF-nanocomposite	57	81	148	(5)
PAN	80	74	376	(6)

4. 今後の課題

研究では、従来の界面重合法を改良することにより、ポリイミド支持膜ベースの正浸透膜の製造方法を確立した。ポリサルホン膜ベースの正浸透膜は通常、濾紙、エアノズルまたはペイントローラーを使用して支持層表面から過剰な MPD 溶液を除去した後、TMC 溶液を使って製造される。これは、MPD 溶液の一部が多孔質支持層構造内に残るためである。一方、非吸湿性であるポリイミド支持膜を支持膜として使う場合には、余分な MPD 溶液の一部を除去してポリイミド支持膜表面に薄く塗布し、厚さを制御したバーコーターで薄い層を形成することで、膜表面を覆う必要があった。膜表面に乾燥部分や欠陥を残さずに塗布するには、慎重な取り扱いが必要である。さらに、ポリイミド支持膜は界面重合プロセスの条件変化に敏感であるため、一貫した膜性能と再現性を得ることがより困難になる可能性がある。したがって、今後は、さらにモノマー濃度、反応時間、後処理方法などの反応条件の適切な組み合わせを見つけ、より性能の高い正浸透膜を製作する必要がある。

5. 文献

- (1) A. Popova, T. Shintani and T. Fujioka, Track-etched membrane as a thin substrate with straight pores to fabricate polyamide forward osmosis membrane. *Journal of Membrane Science Letters*, 2024, 4, 100068.
- (2) S. J. Kwon, S.-H. Park, M. S. Park, J. S. Lee and J.-H. Lee, Highly permeable and mechanically durable forward osmosis membranes prepared using polyethylene lithium ion battery separators. *Journal of Membrane Science*, 2017, 544, 213-220.
- (3) D. Y. Kim, H. Park, Y.-I. Park and J.-H. Lee, Polyvinyl alcohol hydrogel-supported forward osmosis membranes with high performance and excellent pH stability. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 2021, 99, 246-255.
- (4) M. Tian, C. Qiu, Y. Liao, S. Chou and R. Wang, Preparation of polyamide thin film composite forward osmosis membranes using electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofibers as substrates. *Separation Purification Technology*, 2013, 118, 727-736.
- (5) P. Lu, S. Liang, L. Qiu, Y. Gao and Q. Wang, Thin film nanocomposite forward osmosis membranes based on layered double hydroxide nanoparticles blended substrates. *Journal of Membrane Science*, 2016, 504, 196-205.
- (6) H.-E. Kwon, S. J. Kwon, S.-J. Park, M. G. Shin, S.-H. Park, M. S. Park, H. Park and J.-H. Lee, High performance polyacrylonitrile-supported forward osmosis membranes prepared via aromatic solvent-based interfacial polymerization. *Separation Purification Technology*, 2019, 212, 449-457.

High Efficiency Forward Osmosis Membrane Treatment Using Seawater

Takahiro Fujioka

Nagasaki University

Summary

Forward osmosis is an excellent technology for concentrating various solutions at low pressures. For example, it is possible to concentrate urban wastewater without using high pressure, and biogas can be produced from this concentrated urban wastewater by more efficient anaerobic digestion, such as methane fermentation. However, the support layer of commercially available forward osmosis membranes is 50-150 μm thick, and as the treatment progresses, the internal concentration polarization increases, reducing the actual osmotic pressure difference that determines the water flux. This study aimed to develop an ultra-thin polyamide forward osmosis membrane using a very thin polyimide membrane with a thickness of 25-40 μm and cylindrical pores as the support layer.

First, when the m-phenylenediamine (MPD) concentration was fixed at 3 wt% and the trimesoyl chloride (TMC) concentration was increased from 0.1 to 0.2 wt%, the water permeation flux also increased slightly from 13.2 L/m²h to 16.2 L/m²h. In contrast, the reverse diffusion flux of salt decreased from 72.6 g/m²h to 4.5 g/m²h with increasing TMC concentration. Second, when the MPD concentration was increased from 0.5 to 3.0 wt% while keeping the TMC concentration fixed at 0.15 wt%, the water permeation flux decreased from 20.1 L/m²h to 14.1 L/m²h. Similarly, the reverse diffusion flux of salt also decreased significantly from 20.3 g/m²h to 1.7 g/m²h with increasing MPD concentration. In summary, an MPD concentration of 2.0 wt% and TMC concentration of 0.15 wt% are suitable for forward osmosis membranes. A cross-section of the polyamide skin layer formed on the polyimide support membrane was also observed. As a result, a polyamide skin layer several hundred nanometers thick was confirmed, and cavities and folds were formed in the skin layer. The cavities were several tens to several hundred nanometers in size, and the thickness of the folds was 20–40 nm.

The pores of the polyimide support membrane, which is the support membrane, have been commonly used up to now, and it is possible that these pores have a significant effect on the performance of the forward osmosis membrane. As a result of comparing three types of polyimide support membranes with different pore sizes, the water permeation flux of the forward osmosis membrane decreased with the increase in the pore size of the polyimide support membrane (from 17.2 L/m²h to 9.8 L/m²h). On the other hand, the reverse salt flux did not depend significantly on the pore size of the support membrane, and only differed from 1.9 g/m²h to 3.6 g/m²h. When evaluated using J_w/J_s , which considers the water permeation flux and reverse salt flux, the forward osmosis membrane with a pore size of 0.08 μm had the lowest value, indicating that a pore size of 0.08 μm is optimal. The S value of the forward osmosis membrane developed in this study (193 μm) was lower than that of most other forward osmosis membranes reported in the literature. This study highlights the advantages of the developed forward osmosis membrane