

逆浸透膜のナノスケールレベルの欠陥を簡易に修復する 『ナノスケールバンドエイド』の開発

鈴木 祐麻

山口大学大学院創成科学研究科建設環境系専攻

概要 人口増加による水需要の増加や地球温暖化による降水日数の減少により、世界各地で飲用水の不足が今後ますます顕在化することが予想されている。その対策として、逆浸透膜(RO 膜)を用いた海水淡水化や下水処理水の間接・直接飲用再利用が着目されている。ポリアミド系複合 RO 膜の問題点の一つとして、ポリアミド活性層にはナノスケールレベルの欠陥が存在し、汚染物質が移流により RO 膜を透過してしまうことが挙げられる。例えば RO 膜はウイルスに対して高い除去効率を示すが、その一部はナノスケールレベルの欠陥により RO 膜を透過するために除去率は 100%ではないことが知られている。ポリアミド活性層に存在するナノスケールレベルの欠陥は、100 nm 以下と非常に薄いポリアミド活性層の形態制御は未だに困難であることに起因する。一般的には、ポリアミド活性層を厚くすることでナノスケールレベルの欠陥の形成を避けることが出来るが、同時に透水性が減少するためにこのアプローチは好ましくない。そこで本研究の目的は、逆浸透膜(RO 膜)に存在するナノスケールレベルの欠陥を簡易に修復し、透水性を低下することなく汚染物質の除去率を効果的に向上する「ナノスケールバンドエイド」を開発することである。少量のポリビニルアルコール(PVA)水溶液をろ過することで RO 膜に存在する欠陥を PVA で塞ぎ、グルタルアルデヒドで PVA の安定化を行った。その結果、PVA 水溶液の濃度を適切に選択することで、透水性を保ったまま NaCl および R-WT の透過量を大幅に削減することができた。具体的には、透水性を損なうことなく 2.0 MPa における NaCl およびローダミン-WT の透過量を約 67%および約 85%減らすことができた。また、モデリングの結果からも、PVA によりナノスケールレベルの欠陥が塞がっていることが確認できた。そして、この「ナノスケールバンドエイド」はクエン酸と EDTA により繰り返し洗浄を行っても安定であることが確認できた。

1. はじめに

人口増加による水需要の増加や地球温暖化による降水日数の減少により、世界各地で飲用水の不足が今後ますます顕在化することが予想されている。その対策として、逆浸透膜(RO 膜)を用いた海水淡水化や下水処理水の間接・直接飲用再利用が着目されている。下水処理水の間接・直接的な飲用再利用はシンガポールやアメリカのテキサスなど一部の地域でのみ行われているのが現状であり、我が国を含む世界各地で既に幅広く行われている海水淡水化に比べると普及率は低い。しかし、下水処理水の浸透圧は海水のそれより低いために低い操作圧力で運転ができること、そして内陸の都市でも安定した供給が可

能なことなど下水処理水の水資源としての長所は多く、RO 膜を用いた下水処理水の間接・直接飲用再利用はこれから徐々に普及すると考えられる。

ポリアミド系複合 RO 膜の問題点の一つとして、ポリアミド活性層にはナノスケールレベルの欠陥が存在し、汚染物質が移流により RO 膜を透過してしまうことが挙げられる。例えば RO 膜はウイルスに対して高い除去効率を示すが、その一部はナノスケールレベルの欠陥により RO 膜を透過するために除去率は 100%ではないことが知られている¹⁾³⁾。また、ナノスケールレベルの欠陥が存在することは、ろ過実験データのモデリングを試みた結果からも支持されている⁴⁾⁶⁾。

ポリアミド活性層に存在するナノスケールレベルの欠陥は、100 nm 以下と非常に薄いポリアミド活性層の形態制御は未だに困難であることに起因する。一般的には、ポリアミド活性層を厚くすることでナノスケールレベルの欠陥の形成を避けることが出来るが、同時に透水性が減少するためにこのアプローチは好ましくない。そこで本研究では、少量のポリビニルアルコール(PVA)水溶液をろ過することによりナノスケールレベルの欠陥を選択的に塞ぎ、透水性を犠牲にすることなく移流による汚染物質のRO膜透過を抑制することを試みた。汚染物質としてはNaClおよびウイルスの除去率との相関¹⁾が認められているローダミン-WT(R-WT)を選択し、PVA水溶液の濃度が膜性能に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 対象とした市販RO膜と使用したPVA

本研究で使用したRO膜は、m-フェニレンジアミンと塩化トリメソイルをモノマーとして用いた界面重縮合反応により形成されたポリアミド活性層を有する市販のRO膜である。PVAは重合度が約2,000でありケン化度が98.5 mol.%以上の試薬をナカライテスク社から購入した。

2.2 市販RO膜のPVA処理

エレメントから切り取った平膜をデッドエンド型セル(C-40B, 日東電工(株))にセットし、0-100 mg/Lに調節したPVA水溶液を0.1 MPaで1分間攪拌せずにろ過することでナノスケールレベルの欠陥をPVAで塞いだ。そして、H₂SO₄でpH2に調節した25 wt.%のグルタルアルデヒド水溶液に24時間浸漬することでPVAの架橋安定化を行った。なお、このグルタルアルデヒド水溶液には、PVAの水溶解性を下げて欠陥からの脱着を抑制することを目的として、Na₂SO₄を200 g/Lとなるように添加した。24時間後、膜サンプルを超純水でよく洗浄した後に次節に記述する性能評価を行った。

本研究では、予め定めたPVA濃度で処理を行ったRO膜を2つ作成して再現性を確認した。その2つの膜は(#1)と(#2)の表記で区別する。例えば、PVA-10(#1)は10 mg/LのPVA水溶液で処理したRO膜の1つ目のサンプルである。

2.3 RO膜の性能評価

RO膜の性能は、有効膜面積7.5 cm²のクロスフロー型平膜試験セルを用いて評価した。デュアルポンプを用いて

40 mL/minの流量および0-2.0 MPaの水圧で処理原液(NaCl 0.05 mol/L, R-WT 5 mg/L)をセルに供給し、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により、処理原液の体積が保たれるようにした。処理原水のpHは滴定装置を用いて6.0 ± 0.1に調節した。そして、NaClの除去率は電気伝導度(HQ14D, ハック社)に基づいて、R-WTの除去率は分光蛍光光度計(FP-8200, 日本分光(株))を用いて測定した濃度に基づいて算出した。

2.4 ろ過実験データモデリング

ろ過実験データは溶解拡散-移流モデル³⁾⁻⁶⁾を用いて解析を行った。この溶解拡散-移流モデルでは、水流束 J_v (m/day)は式(1)により表現される。

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

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)は処理原液側(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RO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、汚染物質の流束 J_s は式(2)で表現される。

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

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(2)から濃度分極現象を表す式(3)を用いて C_w を削除することで式(4)が導かれる。

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

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

ここで、 C_f (mol/L)は原液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物質移動係数である。

B , α , そして k の値は, 式(4)から導いた式(5)を用いて求めることができる。

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

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。

2.5 「ナノスケールバンドエイド」の安定性評価

「ナノスケールバンドエイド」の安定性は, RO 膜の洗浄に幅広く使用されるクエン酸と EDTA を用いて評価した。具体的には, 2.3 節に記述した条件(水圧は 2.0 MPa)で 2 日間運転を行った後に膜性能(透水性および汚染物質の除去率)を評価した。その後, 0.1 wt.%のクエン酸水溶液を 1 時間(40 mL/min, 無圧力)流し, 超純水でクエン酸を洗い流した後に pH を NaOH で 11 に調節した 0.1 wt.% Na_4EDTA 水溶液を 1 時間流した。そして, 超純水で EDTA を洗い流した後に再び同条件で 2 日間運転を行った。この 2 日間に 1 回のペースで RO 膜を洗浄するサイクルを 7 回繰り返した。

3. 結果と考察

3.1 RO 膜表面の元素分析と SEM 観察

PVA 処理を行っていない RO 膜(Original RO)および最大 100 mg/L の PVA 水溶液で処理を行った RO 膜を XPS および SEM で分析した結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。まず, Original RO の O/N 比は 1.38 ± 0.04 となり, m-フェニレンジアミンと塩化トリメソイルをモノマーとしたポリアミドの理論値である 1.00 より高い値を示した。これは, 塩化トリメソイルの一部がアミド結合を形成せずに加水分解してカルボキシ基が生成されたことが要因⁷⁻⁸⁾と考えられる。次に PVA 処理を行った RO 膜に着目すると, 10 mg/L の PVA 水溶液で処理を行った RO 膜(PVA-10)では O/N は Original RO とほぼ同じ値を示していることが分かる。これは, PVA が RO 膜の表面に堆積していないことを示しており, 実際に SEM 画像(Fig. 2(b))からも PVA の堆積は観察されなかった。しかし, PVA 濃度を増やすにつれて N を含まない PVA が RO 膜の表面に堆積するために O/N は増

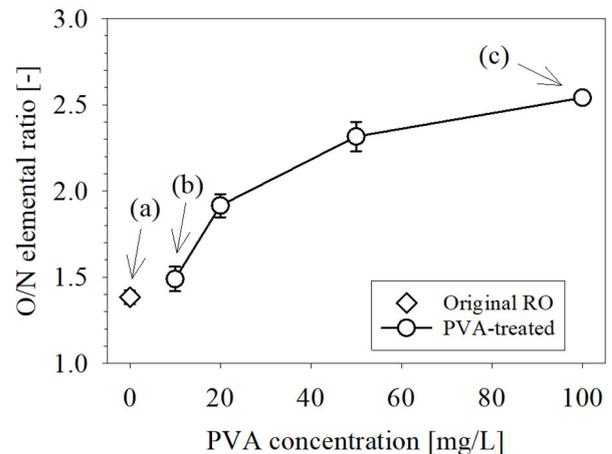


Fig. 1 O/N elemental ratio of original RO membrane and PVA-treated membranes. SEM images of the samples indicated by arrows are shown in Fig. 2

加し, 100 mg/L の PVA 水溶液で処理を行った RO 膜(PVA-100)では SEM 画像(Fig. 2(c))からも多くの PVA 堆積物が観察された。これらの結果から, 10 mg/L のような低濃度では PVA 処理を行っても透水性は低下しないのに対して, 100 mg/L のような高濃度の PVA 水溶液で処理を行った RO 膜では表面に堆積した PVA により透水性が低下することが予想された。

3.2 PVA 処理が RO 膜の性能に与える影響

(1) 透水性に与える影響

RO 膜の水流束 J_v と圧力 Δp の関係を Fig. 3 に示す。また, 式(1)に用いてモデリングを行うことで得た A_D を Table 1 に示す。PVA の濃度に関わらず, 同じ PVA 濃度で処理を行った 2 つの膜は比較的高い再現性を示した。前節で示した結果から予想されたように, PVA-10 および PVA-20 は処理を行っていない RO 膜(Original RO)とほぼ変わらない透水性を示したのに対して, PVA-50 および PVA-100 は Original RO より A_D が 27%程度低下しており, RO 膜の表面に堆積した PVA が水抵抗となっていることが確認された。しかし, 文献によると, RO 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 α は 0.03 以下³⁻⁶⁾と小さく, 下記に示すように本研究で対象とした RO 膜もこのことは当てはまるため, Fig. 3 に示した J_v と Δp の関係からは PVA がナノスケールレベルの欠陥を塞いだか否かは判断できないことはできない。

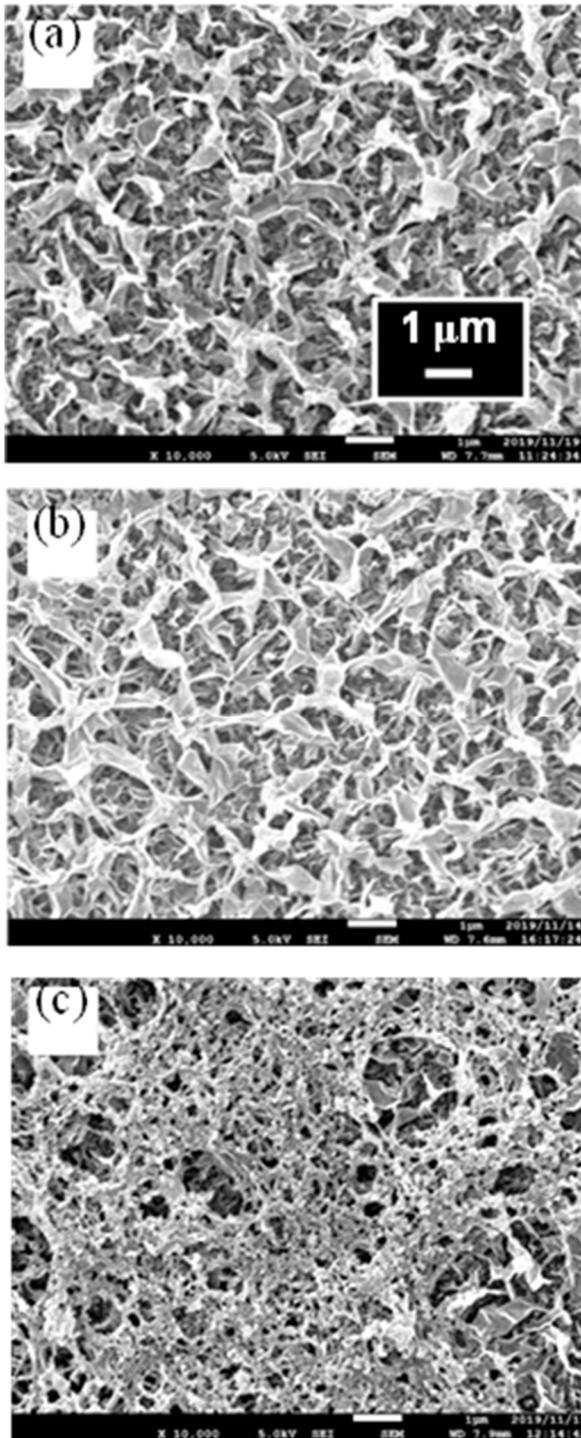


Fig. 2 Representative SEM images of (a) original RO, (b) PVA-10, and (c) PVA-100 membranes. Refer to Fig. 1 for the PVA treatment conditions for (b) and (c).

(2) 汚染物質の除去率に与える影響

処理を行っていない RO 膜 (Original RO) と PVA 処理を行った RO 膜の汚染物質除去率を比較した結果を **Fig. 3** に示す。データのばらつきを考慮すると、PVA 濃度が汚

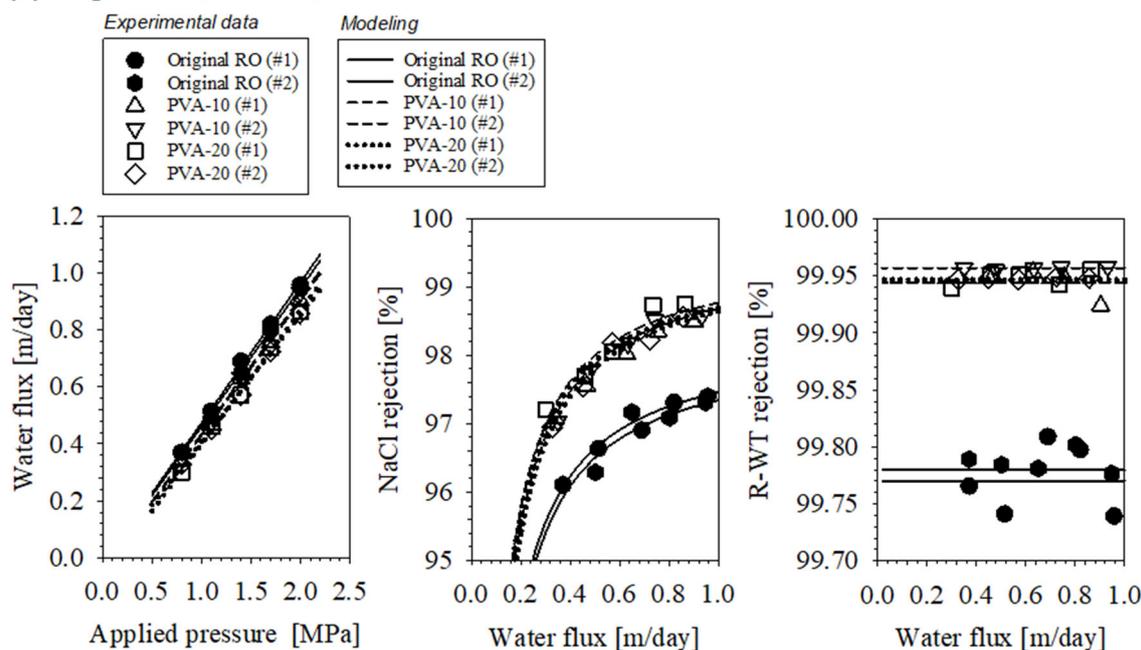
染物質の除去率に与える影響は傾向が得られなかったが、PVA 処理により大幅に汚染物質除去率が向上した。Original RO (#1) と PVA-20 (#1) の 2.0 MPa におけるデータを例として具体的に説明すると、PVA 処理により NaCl の除去率は 97.4% から 98.8% に上昇した。除去率で表現するとこの上昇率は 1.4% と小さいが、NaCl の透過量で表現すると 67% と非常に大きい削減効果が得られたことが分かる。同様に、R-WT の除去率は 99.74% から 99.96% に上昇したが、これは R-WT の透過量を 85% 削減できたことを意味する。これらの結果は、PVA 処理を行うことにより、ナノスケールレベルの欠陥が効果的に塞がった結果、移流による汚染物質の RO 膜透過が抑制されたことを示している。また、PVA 処理の効果が NaCl より R-WT により強く表れたのは、NaCl がポリアミド活性層を移流のみならず溶解拡散でも透過するのに対して、NaCl より大きい R-WT は移流にのみ RO 膜を透過するために「ナノスケールバンドエイド」の効果がより強く表れたと解釈することができる。

3.3 ろ過実験データのモデリング

ろ過実験データのモデリングを行った結果の例として、(#1) のデータを式(5)に基づいて解析した結果を **Fig. 4** に示す。また、(#2) の膜についても同様の解析により得られたパラメーター B および α を **Table 1** にまとめる。なお、 $1/R$ と $1/J_v$ は直線関係を示したことから、**Fig. 4** では濃度分極の影響は無視して (濃度分極層内における溶質の物質移動係数 $k = \infty$) 解析を行った。まず、Original RO のデータに着目すると、**Table 1** から分かるように、溶解拡散における R-WT の膜透過係数 B は 0 となっている。これは前述したように、R-WT は NaCl より大きい汚染物質であるために溶解拡散プロセスでは RO 膜を透過しないことを意味している。また、R-WT のデータを用いて求めた Original RO の α (α_{R-WT}) は 0.0023 であり、この値は NaCl のデータを用いて求めた α (α_{NaCl} , 0.018) より小さい。この結果は、R-WT の方が NaCl より大きい汚染物質であるために移流により通り抜けることができる欠陥が少ないことを踏まえると妥当な結果である。

次に PVA 処理を行った RO 膜のデータに着目すると、PVA 処理により B は大きくは変化していないのに対して α は大きく減少し、 α_{NaCl} は 0.018 から ~0.0050 まで、そして α_{R-WT} は 0.0023 から ~0.00050 まで低下していることが分かる。この解析結果は、PVA 濃度に関わらず PVA によりナノ

(a) Original RO, PVA-10, PVA-20 membranes



(b) Original RO, PVA-50, PVA-100 membranes

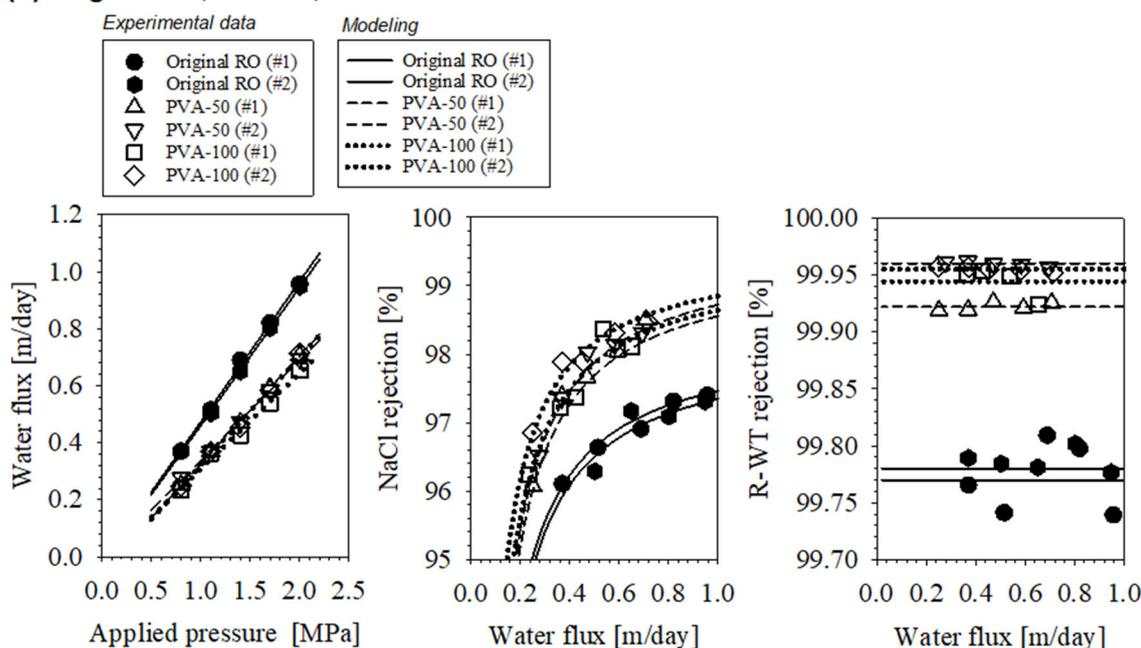


Fig. 3 Experimental (symbols) and modelled (lines) of (a) original RO, PVA-10, and PVA-20 membranes, (b) original RO, PVA-50, and PVA-100 membranes. Data of original RO membranes are shown in both (a) and (b) for comparison with PVA-treated membranes

スケールレベルの欠陥が効果的に塞がれたことを意味している。また、PVA-10 および PVA-20 では透水性の低下がみられない(**Fig. 3**)ことを踏まえると、PVA 濃度が 20 mg/L 以下とすることにより、RO 膜の表面に PVA を堆積さ

せることなく選択的にナノスケールレベルの欠陥を塞いで移流による汚染物質の透過を抑制するという本研究の目的を達成できたと結論づけることができる。

Table 1 Summary of water, NaCl, and R-WT transport parameters of original RO and PVA-treated membranes

		A_D	B		α	
		[m/MPa·day]	NaCl	R-WT	NaCl	R-WT
Original RO	(#1)	0.49	0.0086	0	0.017	0.002
	(#2)	0.48	0.0088	0	0.018	0.002
	Average	0.49	0.0087	0	0.018	0.0023
PVA-10	(#1)	0.48	0.0085	0	0.0059	0.0005
	(#2)	0.48	0.0083	0	0.0050	0.0004
	Average	0.48	0.0084	0	0.0055	0.00050
PVA-20	(#1)	0.47	0.0079	0	0.0045	0.0005
	(#2)	0.44	0.0086	0	0.0051	0.0005
	Average	0.46	0.0083	0	0.0048	0.00054
PVA-50	(#1)	0.38	0.0089	0	0.0057	0.0007
	(#2)	0.35	0.0087	0	0.0042	0.0004
	Average	0.37	0.0088	0	0.0050	0.00059
PVA-100	(#1)	0.34	0.0080	0	0.0057	0.0005
	(#2)	0.38	0.0070	0	0.0046	0.0004
	Average	0.36	0.0075	0	0.0052	0.00051

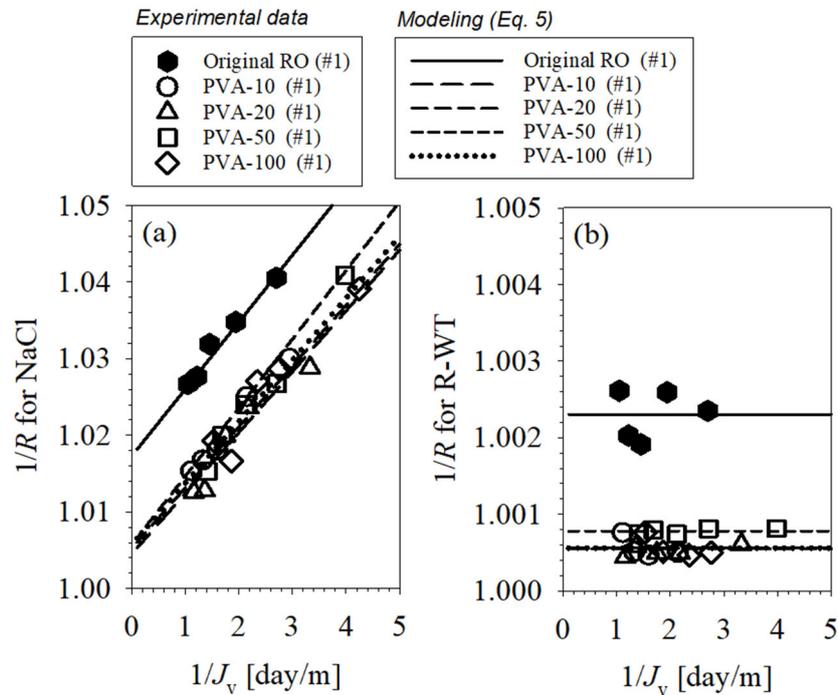


Fig. 4 Data analysis to obtain B and α values of original RO (#1) and PVA-treated (#1) membranes. Plotting $1/R$ on the vertical axis and $1/J_v$ on the horizontal axis according to Equation 5 yields a linear line with a slope of $B/(1 - \alpha)$ and an intercept of $1/(1 - \alpha)$. Obtained parameters are summarised in Table 1

3.4 「ナノスケールバンドエイド」の安定性評価

14日間の安定性評価実験の間、PVA-10はFig. 3に示した値とほぼ同じ膜性能を示し、除去率は安定してOriginal ROより高い値を示した。つまり、欠陥を塞いだ「ナノスケールバンドエイド」は、クエン酸とEDTAにより7回の洗浄を行っても安定して存在しており、容易に剥がれないことが確認できた。

4. まとめ

既存のRO膜にはナノスケールレベルの欠陥が存在し、汚染物質が移流により膜を透過してしまう。そこで本研究では少量のPVA水溶液をろ過することで選択的にナノスケールレベルの欠陥を塞ぎ、透水性を犠牲にすることなく汚染物質の除去率を効果的に向上させる技術の開発を行った。その結果、PVA水溶液の濃度を適切に選択することで、透水性を保ったままNaClおよびR-WTの透過量を大幅に削減することができた。また、モデリングの結果からも、PVAによりナノスケールレベルの欠陥が塞がっていることが確認できた。そして、この「ナノスケールバンドエイド」はクエン酸とEDTAにより繰り返し洗浄を行っても安定であることが確認できた。

5. 参考文献

- 1) Yoon, S.H., Potential and limitation of fluorescence-based membrane integrity monitoring (FMIM) for reverse osmosis membranes, *Water Res.* 154 (2019) 287–297.
- 2) Adham, S.S., Trussell, R.S., Gagliardo, P.F., Trussell, R.R., Rejection of MS-2 virus by RO membranes, *J. Am. Water Work. Assoc.* 90 (1998) 130–135.
- 3) Mi, B., Eaton, C.L., Kim, J.H., Colvin, C.K., Lozier, J.C., Mariñas, B.J., Removal of biological and non-biological viral surrogates by spiral-wound reverse osmosis membrane elements with intact and compromised integrity, *Water Res.* 38 (2004) 3821–3832.
- 4) Urama, R., Mariñas, B., Mechanistic interpretation of solute permeation through a fully aromatic polyamide reverse osmosis membrane, *J. Memb. Sci.* 123 (1997) 267–280.
- 5) Coronell, O., Mi, B., Mariñas, B.J., Cahill, D.G., 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 (2013) 420–428.
- 6) Suzuki, T., Tanaka, R., Tahara, M., Isamu, Y., Niinae, M., Lin, L., Wang, J., Luh, J., Coronell, O., 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 (2016) 326–336.
- 7) Tang, C.Y., Kwon, Y.N., Leckie, J.O., Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, *Desalination* 242 (2009) 149–167.
- 8) Tanaka, R., Suzuki, T., Niinae, M., Heterogeneous Elemental Composition and Carboxy Group Distribution Across a Polyamide Active Layer of ESPA2 Thin-film Composite Reverse Osmosis Membrane, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Japan* 71 (2017) 352–353.

Plugging Nanoscale Imperfections in the Polyamide Active Layer of Thin-Film Composite Reverse Osmosis Membrane to Inhibit Advective Solute Transport

Tasuma Suzuki

Department of Sustainable Environmental Engineering, Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

Summary

The objective of this study is to inhibit advective solute passage through reverse osmosis (RO) membranes by filtering a small volume of polyvinyl alcohol (PVA) aqueous solution to selectively plug nanoscale imperfections. The PVA plugging the nanoscale imperfections was stabilised by cross-linking with glutaraldehyde. Experimental data showed that PVA treatment with PVA concentrations of up to 20 ppm did not decrease the water permeability, but it improved the solute removal efficiencies significantly. Specifically, at an applied pressure of 2.0 MPa, the NaCl and Rhodamine-WT rejection improved from 97.4% to 98.8% (a 67% decrease in NaCl flux) and 99.74% to 99.96% (a 85% decrease in Rhodamine-WT flux), respectively. Experimental data also showed that the cross-linked PVA plugging the nanoscale imperfections was stable under repeated exposure to citric acid, sodium hydroxide, and ethylenediaminetetraacetic acid.