

5年間浄水処理場で使用した逆浸透膜の膜性能評価 - 長期間の使用により膜性能が劣化する原因を解明する -

Characterization of reverse osmosis membranes performance after used in a water purification plant for 5 years

山口大学大学院 理工学研究科 環境共生系専攻・助教 鈴木 祐麻

(研究計画ないし研究手法の概略)

世界各地の淡水資源の枯渇や水質悪化に伴い、塩を含む種々の汚染物質に対して高い除去率を示す逆浸透膜（RO膜）の重要性は今後更に高まることが予想される。現在、新しいRO膜の開発および洗浄プロセスの最適化に関しては多くの研究者が取り組んでおり、まだまだ未解明の点も多いものの数多くの報告例がある。しかし、長期間海水淡水化施設で使用される間に少しずつ進行する活性層（ポリアミド層）の物理化学的構造の変化、そしてこれらの構造の変化が膜性能に及ぼす影響に関しては、重要であることは十分に認識されているにも関わらず知見は非常に乏しい。このことを踏まえ、本研究の最終目的は、長期間の使用に伴うRO膜の物理化学構造の変化および膜性能の評価を行うことで膜性能の変化の原因に関する知見を得ることである。

今回対象としたRO膜はFilmTec社の芳香族ポリアミド系複合膜SW30HR-380である。日本の海水淡水化施設で3年間使用したエレメントから切り取った平膜をエチレンジアミン四酢酸（EDTA）とクエン酸で繰り返し洗浄することで目詰まり物質を除去した（この膜を“Cleaned膜”と呼ぶ）。また、未使用のSW30HR-380エレメントから得た平膜をイオン交換水で十分に洗浄し、これを“New膜”とした。そして、これら2種類の膜を、透過型電子顕微鏡：TEM（膜の断面図観察）、水接触角（膜表面の親水性評価）、X線光電子分光分析法：XPS（膜表面のPVA分子内の水酸基をラベル化試薬（トリフルオロ無水酢酸）により気相修飾し、そのサンプルに含まれるフッ素を定量することによる膜表面に存在するPVA量の定量的評価）、ラザフォード後方散乱分光法：RBS（ポリアミド層の元素組成およびカルボキシル基の濃度）、そしてフーリエ変換赤外分光法：FT-IR（ポリアミド層内に存在する官能基）により分析を行った。また、Osmonics社のSEPA CF平膜試験セルを用いて、Cleaned膜および未使用のSW30HR-380エレメントから得た平膜（“New膜”）のpH6.5における水透過性および H_3BO_3 、 NaCl 、そして NaNO_3 の除去率を評価した。New膜、Used膜およびCleaned膜の表面をSEMで観察した結果をFig.1に示す。Used膜の表面に蓄積していた目詰まり物質が洗浄によって除去されていることが分かる。

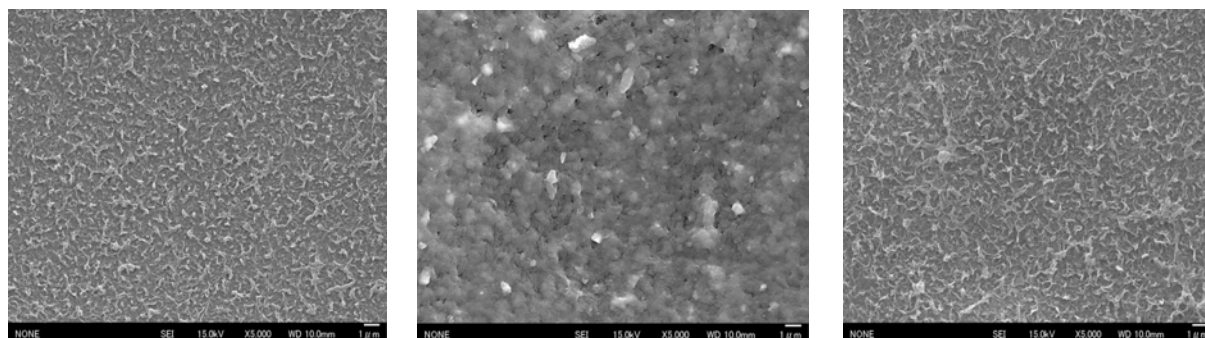


Fig.1. SEM surface images of “New”, “Used”, and “Cleaned” membranes.

(実験調査によって得られた新しい知見)

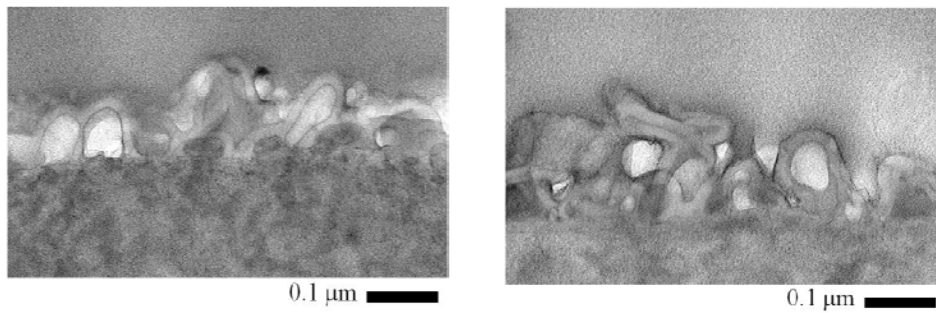


Fig.2. TEM cross-section images of New membrane (left) and Cleaned membrane (right).

膜断面図の観察 TEMによりNew膜およびCleaned膜のポリアミド層を観察した結果をFig.2に示す。Cleaned膜もNew膜と同様にヒダ状のポリアミドを確認することができることから、3年間の使用の間にポリアミド層の形状は大きくは変化していないことが分かる。

膜表面の親水性の評価 New膜とCleaned膜の水接触角はそれぞれ 38 ± 9.3 度と 11 ± 2.2 度 ($n = 4$)であり、3年間の使用の間に膜表面の親水性が低下していることが分かった。この要因としては、親水性を高めるためにNew膜の表面コーティングに使用されているPVAが3年間の使用の間に減少していることが考えられる。実際、トリフルオロ無水酢酸でPVA分子内の水酸基をラベル化した後にXPSで測定したF/N比はNew膜が $5.5 \sim 79.0$ ($n = 4$)であったのに対して、Cleaned膜は $1.5 \sim 3.6$ ($n = 4$)と著しく減少していた。これらのことから、Cleaned膜の表面親水性はNew膜に比べて低く、溶存有機物等による目詰まりが進行しやすいことが示唆された。

ポリアミド層の元素分析 RBSによりNew膜およびCleaned膜を分析したデータおよびSIMNRA[®](version 6.04)を用いたフィッティングの結果をFig.3に示す。New膜のポリアミド層の元素組成は $C_{0.48}H_{0.32}O_{0.095}N_{0.095}$ であり、全芳香族ポリアミド系複合膜の理論元素組成

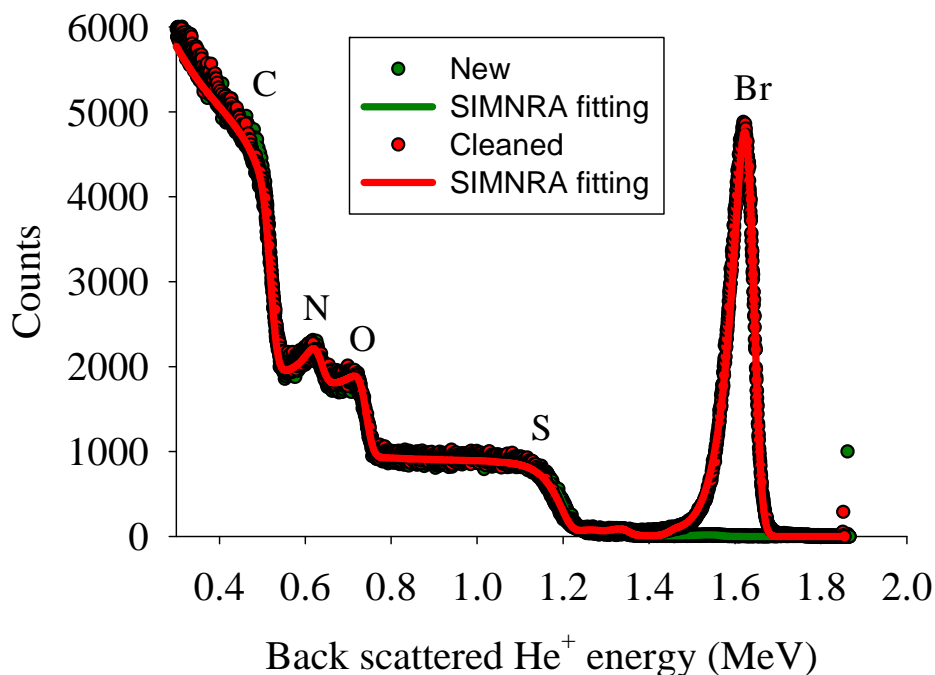


Fig.3. RBS spectra of New and Cleaned membranes.

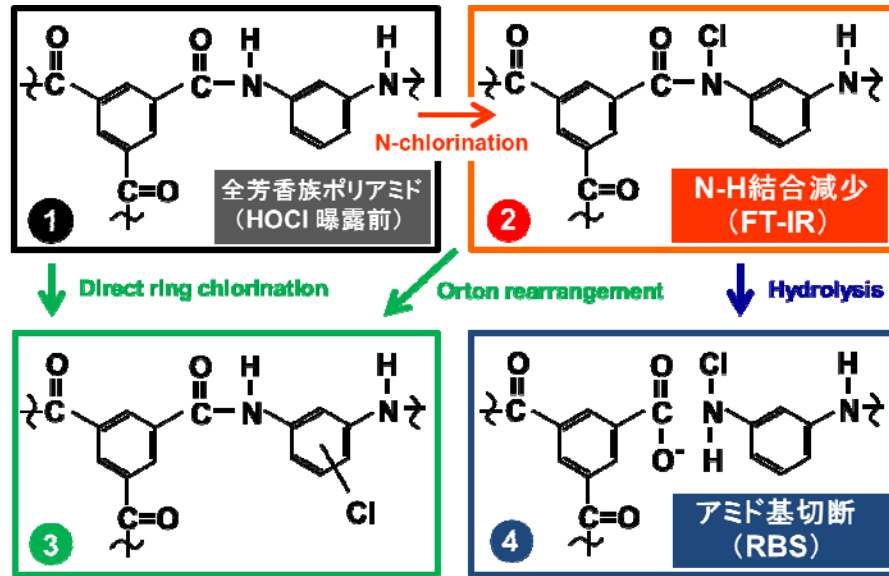


Fig.4. Reaction pathways between fully-aromatic polyamide RO membranes and HOCl.

$C_{0.50}H_{0.33}O_{0.083}N_{0.083}$ と良く一致した。また、Cleaned膜のポリアミド層の元素組成は $C_{0.45}H_{0.30}O_{0.12}N_{0.091}Br_{0.039}$ であり、 $Br/N = 0.43$ に相当する非常に高い濃度のBrが検出された。これは、海水淡水化施設において細菌による目詰まりを抑制するために前処理として添加されているNaOClが海水に含まれるBrと反応して生成したHOBr ($HOCl + Br^- = HOBr + Cl^-$) がポリアミドと反応した結果と考えられる。

ポリアミドとHOBrの反応生成物 ポリアミド系RO膜がHOClに対して低い耐性を示すことは広く認識されており、反応初期の生成物としてFig.4に示す3種類の生成物が報告されている。しかし、ポリアミド系RO膜とHOBrの反応については知見が少ない。よって、HOBrの場合もHOClと同様にFig.4に示す機構により反応が進行すると仮定する。生成物②ではアミド結合内のN-H結合が消滅し、生成物④では更に加水分解によりアミド結合内のC-N結合が切れてカルボキシル基が生成していることが分かる。このことを踏まえ、まず、pH10.5でポリアミド層内のカルボキシル基が有する負電荷を Ag^+ で飽和し、その Ag^+ 濃度をRBSで測定することによりポリアミド層内のカルボキシル基の濃度を測定した。その結果、ポリアミドの密度を 1.24 g/cm^3 と仮定した際のNew膜とCleaned膜のカルボキシル基の濃度はそれぞれ $0.57 \pm 0.06 \text{ mol/L}$ と $0.58 \pm 0.06 \text{ mol/L}$ ($n = 3$)であり、カルボキシル基の濃度は増加していないことが分かった。つまり、生成物④は生成されていないことが分かった。次に、FT-IRを用いてN-H結合を分析した結果、Cleaned膜ではN-H結合を示すピークが半分程度に減少しており、この結果をRBSによる元素分析の結果($Br/N = 0.43$)と照らし合わせると、ほぼ全てのBrは生成物②として存在している(アミド結合内の約43%の水素が臭素により置換されている)ことが分かった。

水透過係数および汚染物質の除去率 New膜とCleaned膜の水透過係数 A_{H_2O} (m/MPa-d)を比較した結果をFig.5に示す。Cleaned膜はNew膜に比べてややばらつきが大きいものの、3年間の使用後も水透過係数は大きくは変化していないことが分かる。また、今回対象とした3種類の汚染物質の除去率は $Cl^- > NO_3^- > H_3BO_3$ であった。また、全ての汚染物質に対してNew膜の除去率はClean膜より高かった。一例として H_3BO_3 の除去率をFig.6に示す。これらの膜の水透過性

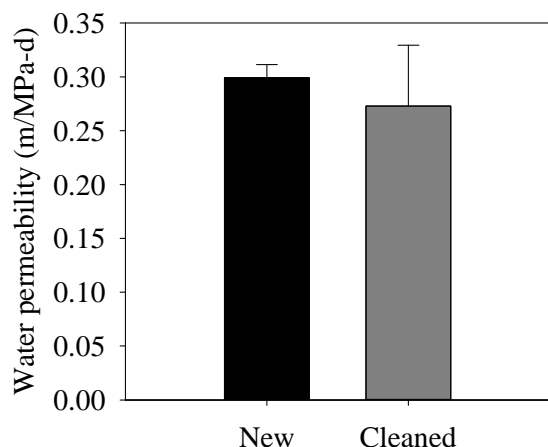


Fig.5. Water permeability of New and Cleaned membranes

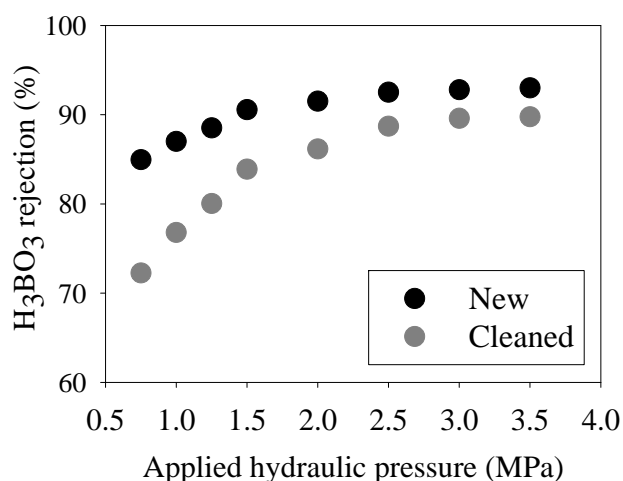


Fig.6. H₃BO₃ rejection by New and Cleaned membranes at pH = 6.5

はほぼ変わらないのにも関わらずH₃BO₃の除去率は大きく異なり、New膜の除去率が85%-92%であるのに対しCleaned膜の除去率は73%-89%であった。つまり、3年間の使用によりH₃BO₃の除去率が低下していることが分かった。H₃BO₃のような中性の汚染物質の場合、除去率はポリアミド層内の孔径に依存するため、Fig.6に示した結果から、3年間使用する間にポリアミド層の孔径が大きくなっていることが推測される。実際、陽電子消滅法によりNew膜とCleaned膜を分析した結果、New膜の孔は0.2nm-0.27nmであるのに対し、Cleaned膜の孔はNew膜より大きい0.25nm-0.31nmであった。

(発 表 論 文)

特に無し