

〈研究発表〉

高い汚染物質除去率を示す RO/NF 膜の物理化学的特長

鈴木 祐麻^{1) 5)}, David G. Cahill^{2) 5)}, Jeffrey S. Moore^{3) 5)}, Benito J. Mariñas^{4) 5)}

1) 山口大学 大学院理工学研究科 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1, E-mail: tsuzuki@yamaguchi-u.ac.jp)

2) イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校 Department of Materials Science and Engineering

3) イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校 Departments of Chemistry and Materials Science and Engineering

4) イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校 Departments of Civil and Environmental Engineering

5) NSF Science and Technology Center of Advanced Materials for the Purification of Water with Systems, イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校

概要

ポリアミド系逆浸透膜およびナノろ過膜のポリアミド層は 150nm 以下と非常に薄いため、その物理化学的構造は明らかになっていない。本研究は、ラザフォード後方散乱分析法により、ポリアミドの元素組成、平均厚さ、表面粗さ、架橋度を測定し、これらの物理化学的情報と砒素酸(H_3AsO_3)の除去率との関係を調べた。その結果、高い砒素酸除去率を示す膜は、ポリアミドの架橋度が高いことがわかった。また、ポリアミド層の不均一性が砒素酸の除去率をコントロールしている重要な因子であることが示唆された。

キーワード: 逆浸透膜, ナノろ過膜, 拡散, 架橋度, ポリアミドの不均一性

1. はじめに

1.1 水処理における RO/NF 膜の有効性と問題点

淡水資源の水質悪化や枯渇は世界各地で顕著化しており、海水淡水化と排水再利用による水の有効利用は、今後より重要なテーマとなることが考えられる。このことは、より多くの種類の汚染物質がより高い濃度で含まれる原水を処理する必要があることを意味するが、その一方で処理後の水に適用される各水質基準はますます厳しくなることが予想される。よって、様々な汚染物質に対して高い除去率を示し、かつ低コストな水処理技術の開発が必要である。

逆浸透膜 (RO 膜) / ナノろ過膜 (NF 膜) は病原性汚染物質、有機化合物、塩分を含む様々な汚染物質に対して高い除去率を示す優れた水処理方法である。しかし、砒素酸(H_3AsO_3)やホウ酸(H_3BO_3)に代表されるような低分子量で非荷電の汚染物質は、既存の RO/NF 膜では十分に除去されないことが報告されている。また、十分な処理水量を得るためには高い機械的圧力で運転する必要があり、それは RO/NF 膜が比較的多くのエネルギーを消費する水処理方法であることの原因の一つとなっている。

1.2 RO/NF 膜の開発が困難な理由と本研究の目的

より高い水透過係数と汚染物質除去率を示す RO/NF 膜を開発するためには、ポリアミド層のどのような物理化学的特長が水透過係数や汚染物質除去率をコントロールしているのかという情報が必要である。

しかし、現在の RO/NF 膜の主流であるポリアミド系 RO/NF 膜のポリアミド層は 150 nm 以下と非常に薄く、さらに約 $50 \mu\text{m}$ (ポリアミド層の 300 倍以上) のポリスルホン支持膜からの妨害があるため、ポリアミド層だけを選択的に分析することは容易ではなく、その結果、ポリアミド層の物理化学的構造は明らかになっていない。本研究では、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) により、ポリアミド層の元素組成、平均厚さ、表面粗さ、架橋度を測定し、これらの物理化学的情報と H_3AsO_3 の除去率との関係を調べることで、高い汚染物質除去率を示す RO/NF 膜の物理化学的特長を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 対象膜と対象汚染物質

本研究で用いたポリアミド系 RO/NF 膜は、ESNA1-LF (Hydranautics), ESPA3 (Hydranautics), ESPAB (日東電工), ES10 (日東電工), SWC5 (日東電工), TFC-HR (Koch Membrane Systems), TFC-S (Koch Membrane Systems), NF90 (Dow Liquid Separation) の 8 種類である。対象とした汚染物質は As(III) である。As(III) の酸解離定数は $\text{pK}_a = 9.2$ であり、 $\text{pH} = 9.2$ 以下では中性の H_3AsO_3 が支配的の化学種である。

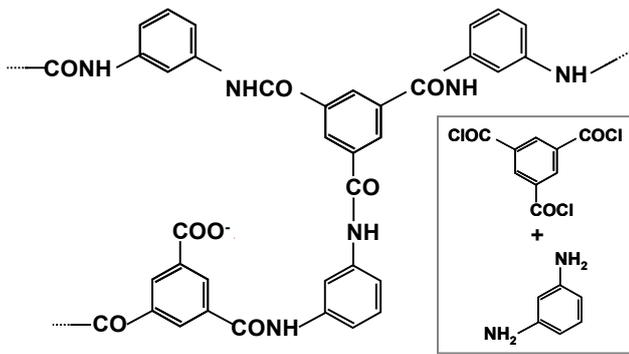


Fig.1: Chemical structure of fully aromatic polyamide active layers. Carboxyl groups in polyamide active layers are formed as a result of the hydrolysis of acryl chloride groups that did not react with amide groups during the interfacial polymerization.

2.2 RBSによる膜の分析

(1) ポリアミド層の元素組成、平均厚さ、表面粗さ^{1,2)}

RBSにより分析するRO/NF膜は、pH = 3.0のHCl溶液に続いてpH = 10.3のNaOH溶液で十分にリンスすることで、ポリアミド層に含まれる $-\text{COO}^-$ 基とイオン会合をしている Ca^{2+} を Na^+ に置換した。なお、この前処理を行った理由は以下の二つである。まず、一つの理由は、RBSスペクトルにおいてSのピークの近くに現れるCaのピーク(Fig.2)を最小限にすることで、ポリアミド層の平均厚さと表面粗さを決定するのに重要なSのピークを明確にするためである。そして二つ目の理由は、RBSにおける各原子の感度は原子番号の二乗に比例し、原子番号が20のCaは原子番号が11のNaに比べて感度が4倍近く高い(すなわちRBSスペクトルにより大きな妨害ピークが現れる)ためである。

前処理を行った膜サンプルのRBS分析は2 MeVの He^+ を用いて行い、得られたRBSスペクトルは市販のソフトウェアSIMNRA[®]で解析することでポリアミド層の元素組成、投影原子濃度(Projected atomic density)、半値全幅を決定した。そして、ポリアミド層の厚さがガンマ分布に従い密度は 1.24 g/cm^3 であるという仮定の下、投影原子濃度と半値全幅を平均厚さ(nm)と標準偏差(nm)に変換した。

(2) ポリアミド中の $-\text{COOH}$ 濃度^{2,3)}

ポリアミドに含まれる $-\text{COOH}$ は、界面重合反応の際にアミンと反応しなかった酸クロライドが加水分解することで形成される(Fig.1)。よって、ポリアミドの中に含まれる $-\text{COOH}$ 濃度とポリアミドの架橋度は負の相関があり、 $-\text{COOH}$ 濃度が高いポリアミドほど、よりオープンな構造を持ったポリアミドと表現できる。本研究では、pH = 10.3下で $-\text{COO}^-$ を Ag^+ によって飽和し、その Ag^+ をRBSで定量することでポリアミド中の $-\text{COOH}$ 濃度を求めた。

2.3 ろ過実験²⁾

RO/NF膜の透過流速と H_3AsO_3 の除去率はOsmonics社のSEPA CF-HP平膜試験セルを用いて測定した。供給水の H_3AsO_3 濃度は 2.5 mmol/L とし、pHはHCl/NaOHを必要に応じて添加することによりpH = 5.4に調節した。

2.4 ろ過実験結果のモデリング²⁾

ろ過実験で得られたデータは溶解拡散-移流モデルを用いて解析を行った。ここではその概要のみを説明する。溶解拡散による H_3AsO_3 の透過流速 J_{As} ($\text{mol/m}^2\cdot\text{d}$)は式1で表される。

$$J_{As} = B_{As}(C_w - C_p) = \frac{K_{As}D_{As}}{\delta_{PA}}(C_w - C_p) \quad (1)$$

ここで B_{As} (m/d)は H_3AsO_3 の透過係数、 K_{As} (-)は H_3AsO_3 の水-活性層分配係数、 D_{As} (cm^2/s)は H_3AsO_3 の活性層内における拡散係数、 δ_{PA} (nm)はポリアミドの厚さ、 C_w は活性層近傍(供給水側)の水相の H_3AsO_3 濃度、そして C_p は活性層近傍(膜透過水側)の水相の H_3AsO_3 濃度である。一方、溶解拡散による水の透過流速 J_{H_2O} (m/d)は式2で表される。

$$J_{H_2O} = A_{H_2O}\Delta P \quad (2)$$

ここで A_{H_2O} ($\text{m/MPa}\cdot\text{d}$)は水の透過係数、 ΔP (MPa)は浸透圧の差を考慮した供給水と膜透過水との圧力差である。水の透過係数 A_{H_2O} は式3のように表される。

$$A_{H_2O} \propto \frac{K_{H_2O}D_{H_2O}}{\delta_{PA}} \quad (3)$$

H_3AsO_3 の除去率(Re)は H_3AsO_3 の透過流速と水の透過流速の比によって決定され、

$$Re = f\left(\frac{J_{As}}{J_{H_2O}}\right) \quad (4)$$

式1~4と組み合わせることにより式5が導かれる。

$$Re = f'\left(\frac{B_{As}}{A_{H_2O}}\right) = f''\left(\frac{K_{As}D_{As}}{K_{H_2O}D_{H_2O}}\right) \quad (5)$$

$K_{As}D_{As}$ と $K_{H_2O}D_{H_2O}$ はそれぞれ、 H_3AsO_3 と水の膜透過性である。

3. 結果と考察

3.1 ポリアミド層の元素組成、平均厚さ、表面粗さ、 $-\text{COOH}$ 濃度

RBSスペクトルの例として、ポリスルホン支持膜と Ag^+ 処理したESPABのRBSスペクトルをFig.2に示す。二つのスペクトルを比較すると、ESPABのスペクトルにはNのピークがあり、これはポリアミドに含まれるNに由来するものである。また、Sのピークの

Table 1: Elemental compositions, average thickness, surface roughness, -COOH concentration, the partition-diffusive water permeability (A_{H_2O}), and the H_3AsO_3 permeation coefficient (B_{As}) of polyamide layers

	RBS active layer analysis (%) ^a				Thickness		-COOH conc	A_{H_2O}	B_{As}
	C	N	O	Cl	Average (nm)	SD (nm)	(mol/L)	(m/MPa)	(m/d)
TFC-S	74.3	11.3	13.1	1.3	45	41	0.64 ± 0.05	1.9	1.5
ESPA3	72.5	12.6	13.8	1.1	101	62	0.57 ± 0.03	1.4	0.19
NF90	74.5	13	12.5	0	106	53	0.22 ± 0.01	1.4	0.19
ES10	71.1	13.1	13.7	2.1	81	48	0.52 ± 0.03	1.1	0.26
ESNA1-LF	75.5	10.9	13.6	0	86	50	0.48 ± 0.01	0.95	0.28
ESPAB	74.8	12.5	12.7	0	117	55	0.26 ± 0.02	0.81	0.051
SWC5	73.5	12.3	12.9	1.4	83	53	0.31 ± 0.01	0.69	0.14
TFC-HR	71.8	11.5	15.2	1.5	95	47	0.35 ± 0.03	0.68	0.13

^{a)} C/H = 0.67 (value for fully aromatic polyamide) was assumed during RBS spectra analysis to determine elemental composition, average thickness and surface roughness of active layers. The values shown in this table were calculated with excluding hydrogen.

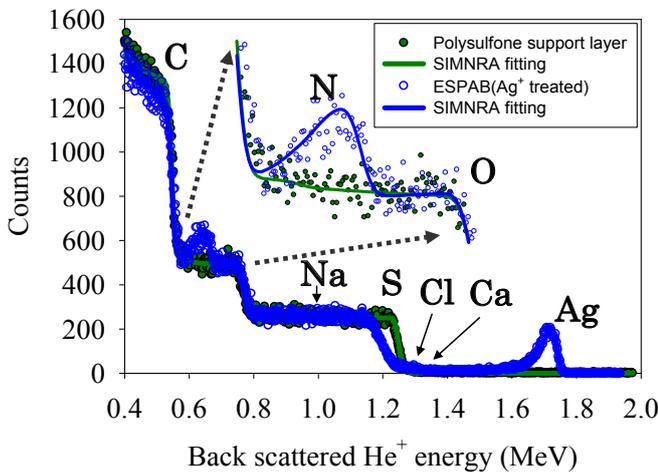


Fig.2: RBS spectra of polysulfone support layer (closed circle) and Ag⁺ treated ESPAB membrane (open circle).

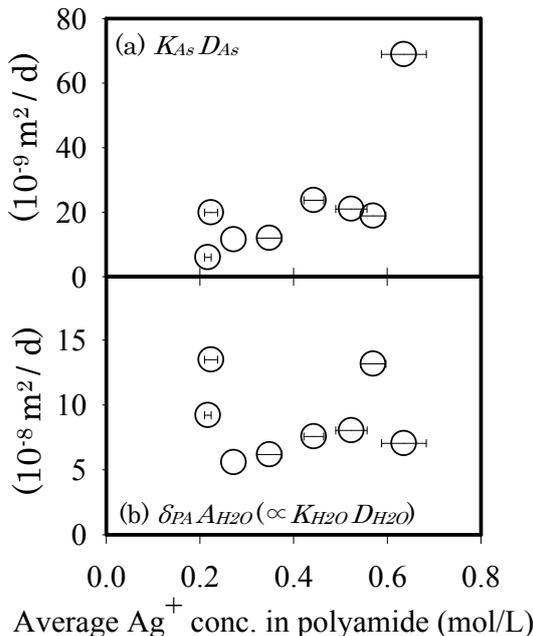


Fig.3: Correlation between the average crosslinking degree of entire polyamide active layers (expressed by Ag⁺ concentration) and water/ H_3AsO_3 transport parameters.

立ち上がりが左にシフトしており、これはSを含むポリスルホンの上にSを含まない層、つまりこの場合ではポリアミド層が存在することを意味している。最後に、Ag⁺処理したESPABのRBSスペクトルにはAgのピークがあり、このピークの高さからポリアミド内のAg濃度を決定することができる。RBSスペクトルをSIMNRA[®]で解析することで得られた各RO/NF膜のポリアミド層の元素組成、平均厚さ、表面粗さ、そして-COOH濃度をTable 1にまとめた。

3.2 ろ過実験結果のモデリング²⁾

ろ過実験データを溶解拡散-移流モデルを用いて分析することで得た H_3AsO_3 と水の透過係数(A_{H_2O} , B_{As})をTable 1に示す。これらの透過係数と平均厚さ(Table 1)を用いることで、式1と式3に従って H_3AsO_3 と水の膜透過性を計算することができる。

3.3 高い H_3AsO_3 除去率を示すRO/NF膜の物理化学的特長

ポリアミド層の平均Ag⁺濃度と H_3AsO_3 の膜透過性の関係をFig.3(a)に、水の膜透過性との関係をFig.3(b)に示す。Fig.3(a)に示されるように、ポリアミド層の平均Ag⁺濃度と H_3AsO_3 の膜透過性の間には正の相関が得られた。つまり、高い架橋度を持つポリアミド膜は低い H_3AsO_3 の膜透過性を示すことが実験的に確認された。次に、水の膜透過性に関してであるが、本研究で対象とした8種類のRO/NF膜は元素組成がほぼ同じ(Table 1)ということ考えると、水の膜透過性も H_3AsO_3 の膜透過性の場合と同じく、ポリアミド層の平均Ag⁺濃度と正の相関

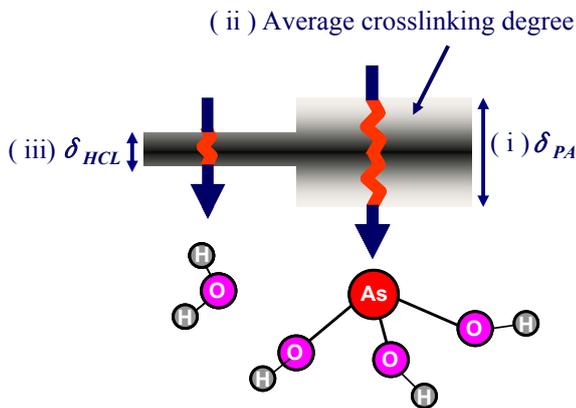


Fig.4: Physico-chemical properties of active layers controlling water/ H_3AsO_3 permeability.

があることが予想される。しかし、Fig.3(b)に示すように、ポリアミド層の平均 Ag^+ 濃度と水の膜透過性には相関が得られなかった。このことは、ポリアミド全体が水の透過を抑制していることを仮定した式3は妥当ではなく、水の膜透水性をコントロールしているのはポリアミドの一部であることを示唆している。つまり、水の膜透過性 $K_{H_2O}D_{H_2O}$ を計算するためには式6を用いる必要があると考えられる。

$$A_{H_2O} \propto \frac{K_{H_2O}D_{H_2O}}{\delta_{HCL}} \quad (6)$$

ここで、 δ_{HCL} (nm) はポリアミドの内側に存在し、100%に近い架橋度を持つ層 (Highly Crosslinked Layer, HCL) の厚さである (Fig.4)。

本研究がろ過実験の結果に基づいて提唱したポリアミド層の不均一構造 (Fig.4) は、Freger が $-COO^-$ を UO_2^{2+} によって染色して透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果⁴⁾と一致する。さらに、物質移動という観点から重要なのは、 H_3AsO_3 に対する有効な活性層の厚さと水に対する有効な活性層の厚さが異なるということである。水よりも分子サイズが大きい H_3AsO_3 は、ポリアミドの内側に存在して 100%に近い架橋度を持つ層 (HCL) により拡散が抑制されることは言うまでもないが、外側に存在する架橋度が比較的低いポリアミドによっても拡散が効果的に抑制される。このことは、ポリアミド全体が H_3AsO_3 の透過を抑制していると仮定した式1によって計算された H_3AsO_3 の膜透過性がポリアミド層の平均 Ag^+ 濃度と正の相関がある (Fig.3(a)) ことからわかる。その一方で、分子サイズが小さい水は、外側に存在する架橋度が低いポリアミドでは拡散が効果的に抑制されず、HCL によってのみ拡散が抑制されると考えられる。Fick の第一法則が示すように、水および H_3AsO_3 の透過流速は有効な活性層の厚さに反比例する。つまり、高い H_3AsO_3 除去率を示す膜を開発するためには、平均架橋度が高いだけでなく厚いポリアミド層を形成することにより H_3AsO_3 の透過流速を減少させると同時に、薄い

HCL を形成することにより高い水透過流速を得ることが重要である。実際、本研究で対象とした8種類の RO/NF 膜の中で高い H_3AsO_3 除去率 (低い B_{As}/A_{H_2O}) を示した ESNAB, ESNA3, NF90 膜は、最も厚いポリアミド層を持つ膜であり (Table1)、同時に最も高い水の膜透過性 ($? ?_{PA}A_{H_2O}$) を示した。さらに、最も高い H_3AsO_3 除去率を示した ESNAB は最も高いポリアミド架橋度を持つ膜であった (Table1)。

4. おわりに

本研究では、高い汚染物質除去率を示すポリアミド系 RO/NF 膜の物理化学的特長を明らかにすることを目標に、RBS により分析したポリアミド層の物理化学的情報と H_3AsO_3 および水の膜透過性との関係を調べた。その結果、以下の3点が H_3AsO_3 の除去率をコントロールしているポリアミド層の物理化学的特長であることがわかった。

1. ポリアミドの平均架橋度
2. ポリアミドの厚さ
3. ポリアミドの内側に存在する、100%に近い架橋度を持つ層 (Highly Crosslinked Layer, HCL) の厚さ

謝辞

本研究は全米科学財団補助金 (CTS-0120978) の支援を受けて実施された。また、RBS による膜の分析は、米国エネルギー省から一部の助成 (DE-FG02-07ER46453 及び DE-FG02-07ER46471) を受けているイリノイ Seitz Materials Research Laboratory Central Facilities で行われた。また、日東電工株式会社には ESPAB、ES10、SWC5 膜の提供を受けた。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Mi, B.; Coronell, O.; Mariñas, B.J.; Watanabe, F.; Cahill, D.G.; Petrov, I. Physico-chemical characterization of NF/RO membrane active layers by Rutherford backscattering spectrometry. *Journal of Membrane Science*. Vol. 282, No. (1-2), pp.71-81(2006).
- 2) Suzuki, T. A Mechanistic Study of Arsenic (III) Rejection by Reverse osmosis and Nanofiltration Membranes. Ph.D. Dissertation. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2009.
- 3) Coronell, O.; Mariñas, B.J.; Zhang, X.; Cahill, D.G. Quantification of functional groups and modeling of their ionization behavior in the active layer of FT30 reverse osmosis membrane. *Environmental & Science Technology*. Vol. 42, No. (14), pp.5260-5266(2008).
- 4) Freger, V. Nanoscale Heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization. *Langmuir*. Vol. 19, No. (11), pp.4791-4797(2003).