

# 親水性フッ素樹脂コーティングによる 使用済みRO膜への耐油性および抗菌性付加技術の確立

## Hydrophilic fluoropolymer coating for anti-oil and anti-bacterial properties: technology for upcycling used reverse osmosis membranes

19N3100004F 井上 光希 (水代謝システム研究室)  
Koki INOUE / Sustainable water metabolic system engineering Lab.

**Key Words :** anti-oil, anti-bacterial, fluoropolymer, reverse osmosis membrane, upcycling

### 1. はじめに

世界では人口増加や工業化に伴って淡水資源の枯渇が生じている。淡水の確保が困難な国や地域では、海水から安定して安全な淡水の確保を可能にする逆浸透(reverse osmosis: RO)の利用が主流となっている。それに伴い、使用済みとなったRO膜の廃棄量が増加し、埋立や焼却により処分され大きな環境負荷となっている<sup>1)</sup>。

一方で、東南アジアの工業地帯では水需要の増加が顕著であり、排水の再生や再利用が前提となった水環境システムの構築が不可欠となっている。このような地域においては工業排水の不十分な処理による環境問題が危惧されており、排水再利用には低圧RO膜やナノろ過膜による水処理が必要となっている中、廃棄処分されている使用済みRO膜の排水処理への導入が提案されている。

これまでに我々の研究グループでは脱塩率50%の使用済みRO膜を用いることで膜分離活性汚泥法(MBR)後の工業排水を冷却水レベルの水質まで処理できることを見出した。しかし、工業排水には油脂や有機物が多く含まれており、膜表面への油膜や微生物膜の形成によって透水性能が低下することが明らかとなっている<sup>2)</sup>。使用済みRO膜を工業排水処理へ適用するためには、耐油性および抗菌性といった機能を使用済みRO膜へ付加する「アップサイクル」が不可欠であると考える。

使用済みRO膜をアップサイクルする際には、引き取った膜を薬品洗浄した後に、任意の脱塩率にまで改質し、機能性コーティング剤を膜表面に塗布する工程が必要となる。既に我々の研究グループでは、RO膜を任意の脱塩率に変換する技術を確立している。本研究では、RO膜のアップサイクルシステムの確立を目指して、使用済みRO膜の洗浄技術およびアップサイクル技術の確立に取り組んだ。

膜洗浄は現場の経験に基づいて実施されており、複数の化学薬品を用いて2日以上をかけて実施されている。使用済みRO膜の使用履歴によって膜目詰まり物質が異なることを鑑みると<sup>3)</sup>、洗浄時間や薬品条件が異なるこ

とが想定される。我々は、洗浄薬品中に溶出する物質をモニタリングすることで、最適な洗浄時間を決定できると考えた。

RO膜のアップサイクル技術として、これまでにグラフト法や荷電積層法など様々に提案されているが、運転時にかかる高い膜面剪断力に耐え、かつ非破壊のまま簡単に膜面を改質する手法は存在しなかった。我々は、耐油性および抗菌性を有する親水性官能基(メタクリレート)を含有するフッ素樹脂(以降、親水性フッ素コート剤と表記する)に着目し、膜面と強い相互作用を有するコート剤を使用することで、耐汚染性能と耐油性を膜に付加できるものとする。

よって本研究では、最適洗浄時間を決定づけるモニタリング物質の特定、親水性フッ素コート剤による膜への付加機能の探索、長期ろ過試験における親水性フッ素コート剤の残存性評価を目的とした。

### 2. 実験方法

#### 2.1. 使用済みRO膜の洗浄

使用済みRO膜(SU-710L, TORAY)を0.2%の水酸化ナトリウムおよび0.2%の硝酸で循環および浸漬洗浄した。洗浄条件は温度35-45 °C, 循環流量10 L/min, 圧力0.1 MPaとした。アルカリ洗浄は5時間循環洗浄した後、17時間浸漬洗浄そして30分間再度循環洗浄を行った。酸洗浄は3時間循環洗浄した後、20時間浸漬洗浄そして30分間再度循環洗浄を行った。また、洗浄をアルカリ、酸、アルカリの順番で行ったときの洗浄液中の無機イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(iCAP 7200, Thermal Fisher)で測定した。

#### 2.2. 膜のコーティングと親水性評価

使用済みRO膜を模擬的に作成するために0.015 m<sup>2</sup>に切り取った平膜(SW30HR, FILMTECH)のRO新膜を5000 mg-Cl/L(pH 11)の次亜塩素酸ナトリウム水溶液と19.5 時間循環接触させた。以降、ここで作成した膜を劣化膜と呼ぶ。次に1.5 MPa, クロスフロー流速0.2 m/sの条件で2000 mg/Lの塩化ナトリウム水溶液をろ過し、脱塩率および透過水量を測定した。脱塩率は以下の式により算出し

た(式1).

$$\text{脱塩率 (\%)} = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (\text{式1})$$

ここで $C_f$ と $C_p$ は供給水と膜透過液の電気伝導度(mS/m)を示す。

0.01%(w/v)の親水性フッ素コート剤水分分散液を500 mL作成し、その中に劣化膜を30分間、25°Cの条件で浸漬させた。コート剤は数平均分子量 $M_n$ 約15000、重量平均分子量 $M_w$ 約300000の含フッ素共重合体を使用した。以降、ここで劣化膜にコーティングし作成した膜をコーティング膜と呼ぶ。コーティング膜の脱塩率および透過水量は2.2と同様の条件で測定した。

コーティング前後の膜表面の親水性を、接触角計(DMe-211, Kyowa)を用いて接触角で評価した。劣化膜およびコーティング膜に水を1  $\mu$ L滴下しそれぞれの膜を10回測定した。また、滴下5秒後の値を接触角として採用した。

## 2.4. 耐油性試験

作成した劣化膜およびコーティング膜の疎水性を接触角計(DMe-211, Kyowa)を用いて接触角で評価した。まず、作成した膜を凍結乾燥機で乾燥させた。その後、 $n$ -ヘキサデカン $0.8 \mu$ L滴下しそれぞれの膜を繰り返し8回で測定した。また、滴下直後の値を接触角として採用した。

次に、1000 mg/Lの $n$ -オクタンと100 mg/Lのツイン20の人工乳化液を10 L作成し、劣化膜およびコーティング膜を用いて圧力1.5 MPa、クロスフロー流速0.2 m/s、26°Cの条件で人工乳化液のろ過を行った(図-1(a))。この時、濃縮液は供給水タンクに返送し、透過液は別のタンクに回収した。回収した透過液量が6 Lになった時点でろ過を終了し、標準化透過流量を算出した(式2)。

$$\text{標準透過流量} = \frac{f_e}{f_s} \quad (\text{式2})$$

ここで $f_s$ と $f_e$ はろ過開始時とろ過終了時の透過水量(mL/min)を示す。

## 2.5. 抗菌性試験

人工下水(OECD synthesis sewage)10 Lに培養した大腸菌を $OD_{600}=0.01$ となるよう加え大腸菌含有人工下水を作成した。37°Cの条件で、劣化膜およびコーティング膜の膜表面に大腸菌含有人工下水を流量250 mL/minで循環接触させた(図-1(b))。48時間後、循環接触を止め、膜表面をMQでリンスし染色液(SYTO9)に30分間浸漬した。余分な染色液をMQでリンスし除去した後、蛍光顕微鏡で膜表面上の染色された微生物をそれぞれの膜で25か所ずつ撮影し、細菌被覆面積を算出した。細菌被覆面積を撮影したそれぞれの膜の総面積で除して細菌被覆率を算

出した(式3)。

$$\text{細菌被覆率 (\%)} = \frac{A_b}{A_a} \times 100 \quad (\text{式3})$$

ここで $A_a$ は撮影した膜総面積( $\text{cm}^2$ )、 $A_b$ は染色された面積( $\text{cm}^2$ )を示す。

## 2.6. パイロットスケールろ過試験

2.5インチスパイラルRO膜(SW30-2540, FILMTECH)2本を用いて、親水性フッ素コート剤の膜面への残存性の検証を行った。ウォータープラザ北九州にて2021年4月20日から2021年6月29日まで都市下水MBR処理水を原水としてろ過試験を実施した(図-2)。2本の膜を次亜塩素酸ナトリウムで劣化させ劣化膜を作成した。そして片方の膜に0.01%(w/v)の親水性フッ素コート剤を500 mL/minで30分間流し圧力容器を親水性フッ素コート剤で満たしたのち、2時間浸漬コーティングした。以降、ここでコーティングした膜をA膜と呼び、この流路をAラインと呼ぶ。一方、コーティングを行っていない膜をB膜と呼び、この流路をBラインと呼ぶ。ろ過試験は0.5 MPaで定圧、回収率40%として行った。また、透過水量を測定した。ここで、回収率は透過水量を供給水量で除した値に100をかけて算出した。

運転終了後の膜を解体し、A膜、B膜およびコーティング膜の単位乾燥膜重量あたりのフッ素の重さを燃焼管式酸素法イオンクロマトグラフィーで測定した。ま

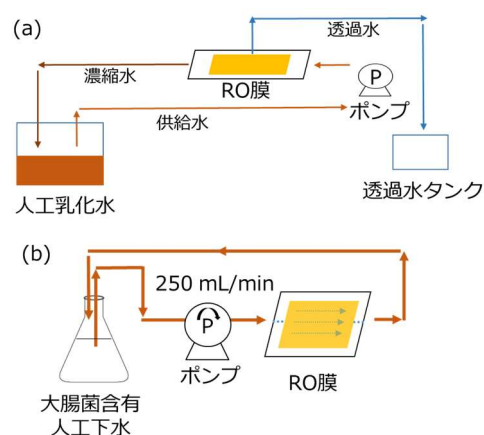


図-1 耐油性試験(a), 抗菌性試験(b)

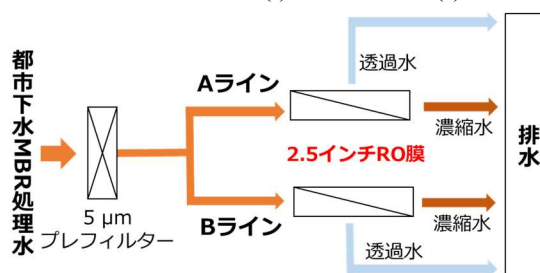


図-2 パイロットスケールろ過試験

た、ろ過試験後の付加性能残存性を検証するため、抗菌性試験は2.5.と同様の方法で、耐油性試験はn-ヘキサデカンとの接触角で評価した。接触角の測定条件は液適量0.8  $\mu$ L、繰り返し8回とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 使用済みRO膜の薬品洗浄結果

洗浄液中の無機イオン濃度の経時変化を図-3に示す。アルカリ洗浄においてはSiイオンの溶出が顕著に確認されており、酸洗浄においても鉄イオンについてSiイオンの溶出が多く確認された。またアルカリおよび酸洗浄においても洗浄開始240分経過時点で無機イオンの溶出量の増加が緩やかになっていることが明らかとなった。2回目のアルカリ洗浄において、Siイオンの溶出量がわずかであることから、1回目のアルカリ洗浄の開始240分経過時点ではほぼすべてのSiイオンが溶出したことが明らかとなった。

以上より、アルカリおよび酸洗浄において多く溶出が確認されたSiイオン濃度を、洗浄時にモニタリングすることで他のイオンの溶出の変化も同時に予想でき、適切な洗浄時間終了時間を決定できると考えられる。

#### 3.2. コーティングによる親水性と基本水処理性能の変化

水との接触角は劣化膜が $35.6^\circ$ でありコーティング膜は $83.5^\circ$ まで増加した。このことから、親水性フッ素コート剤の付着が確認できた。劣化膜およびコーティング膜の脱塩率はそれぞれ44.5%, 57.4%であり、フラックスはそれぞれ $186.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,  $152.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ を示した。コーティング膜における脱塩率の上昇およびフラックスの低下は親水性フッ素コート剤により膜の孔が緻密化したことが原因であると考えられる。

2000 mg/Lの塩化ナトリウム水溶液を1.5 MPa, 0.2 m/sの条件で1時間ろ過した後、コーティング膜表面の水との接触角が $78.6^\circ$ を示したことから、ろ過後も膜表面に親水性フッ素コート剤が残存していることが明らかとなった。したがってろ過時に膜表面に生じる剪断力にも耐え得る残存性を有していると推測される。

#### 3.3. 耐油性試験

劣化膜およびコーティング膜とn-ヘキサデカンとの接触角はそれぞれ $4.8^\circ$ と $31.8^\circ$ を示した。劣化膜に比べコーティング膜で接触角の増加および有意差( $p < 0.05$ )がみられたことから、膜への耐油性の付加が示唆された。

次に、人工乳化液のろ過開始時の透過流量は劣化膜、コーティング膜でそれぞれ18.5 mL/min, 14.3 mL/minであり、ろ過終了時透過流量はそれぞれ2.3 mL/min, 5.0 mL/minとなった。したがって標準透過流量はそれぞれ0.1, 0.3であり、油分による膜の目詰まりがコーティン

グ膜では抑制された(図-4)。したがって、親水性フッ素コート剤をコーティングすることで膜に耐油性が付加されることが明らかとなった。これは親水性フッ素コート剤に含有されるC-F結合の効果であると考えられ、油分存在下における膜の利用が可能となると考えられる。

#### 3.4. 抗菌性試験

劣化膜およびコーティング膜に細菌含有人工下水を接触させた結果、それぞれの膜表面の細菌被覆率は22.8%, 14.2%となった(図-5)。また、t検定を行った結果、有意差( $p < 0.05$ )が見られた。以上より、親水性フッ素コ

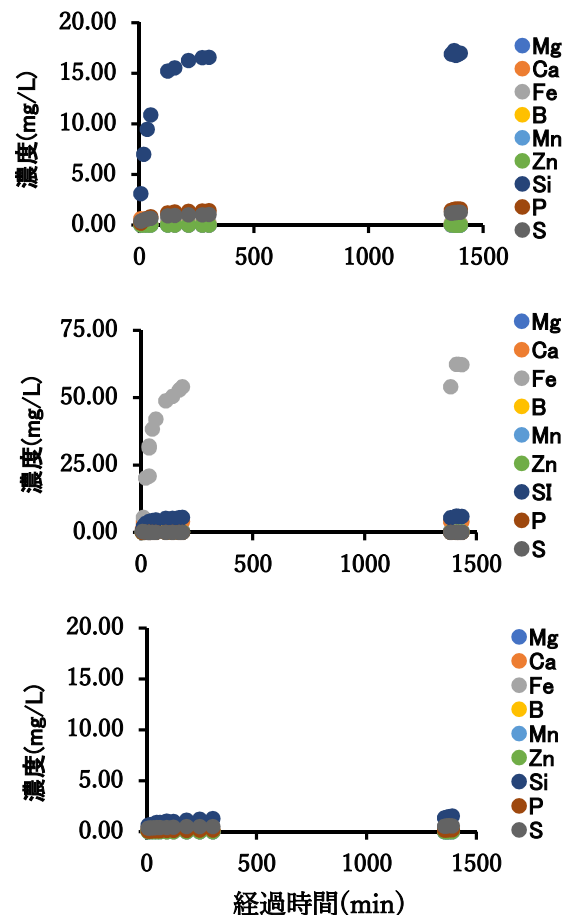


図-3 洗浄液中の無機イオン濃度の経時変化(上からアルカリ洗浄1回目、酸洗浄1回目、アルカリ洗浄2回目)

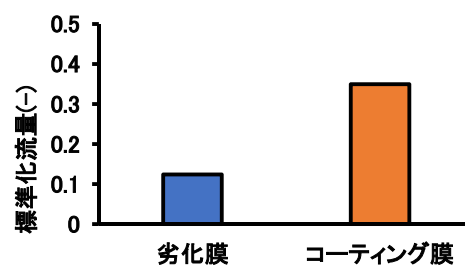


図-4 耐油試験における標準透過流量

ート剤をコーティングすることで膜表面上の細菌の増殖を抑制することが示された。したがって、コーティング膜は微生物による膜の目詰まりを抑制できる可能性を有し、膜寿命の延長が期待される。

### 3.6. パイロットスケールろ過試験

初期透過流量はA膜、B膜それぞれ2.0 L/min, 2.2 L/minであり、終了時はともに1.3 L/minまで低下した(図-6)。したがって、A膜およびB膜どちらも40%程度、透過流量が低下がみられた。また、コーティングの有無による膜閉塞の傾向に差は見られなかった。

ろ過後のA膜、B膜とn-ヘキサデカンとの接触角はそれぞれ6.4°, 7.1°を示した。平膜の耐油性試験の結果と比較すると、A膜、B膜および劣化膜のそれぞれの間では差が見られず( $p>0.05$ )、親水性フッ素コート剤由来の撥油性は長期運転後に消失していることが明らかとなった。

また、細菌被覆率はA膜、B膜それぞれ53.6%, 50.0%を示した。A膜およびB膜の間に差は見られなかった( $p>0.05$ )。こちらも平膜の結果と比較すると、A膜はコーティング膜と比べて細菌被覆率に有意差( $p<0.05$ )が見られ、細菌増殖抑制効果の減少が明らかとなった。したがって抗菌性においても長期運転後ではコーティングの効果は消失が明らかとなった。

次に、連続ろ過運転終了後に測定したA膜、B膜、劣化膜およびコーティング膜のフッ素濃度はそれぞれ $120\times 10^6$  g/g,  $7.00\times 10^6$  g/g,  $5.00\times 10^6$  g/g,  $89.0\times 10^6$  g/gであった。このことからコーティング膜で確認された親水性フッ素コート剤は約2か月の連続ろ過運転において剥離せず、膜に残存していることが明らかとなった。

以上の結果より、長期運転後の親水性フッ素コート剤の効果消失は、長期ろ過運転により膜表面に堆積した物質がコーティング層を覆ったことが原因であると考えられる。

## 4. 結論

使用済みRO膜を薬品洗浄し溶出した無機イオン濃度測定した結果、モニタリング物質としてSiイオンが挙げられ、Siイオンをモニタリングすることで適切な洗浄時間の予測が可能であると考えられる。

親水性フッ素コート剤の劣化膜との付着は確認され、親水性フッ素コート剤を平膜にコーティングすることで耐油性に加え抗菌性の付加が確認された。スパイラル状の膜にもコーティングでき、膜をスケールアップした際にもコーティングが可能であると示された。そして親水性フッ素コート剤は約2か月のろ過運転においては剥離しない残存性を保有しているが、ろ過時に膜表面に生じた堆積層によりコーティングの効果は消失

が明らかとなった。今後は堆積層の付着を抑制するコート剤の開発が必要である。

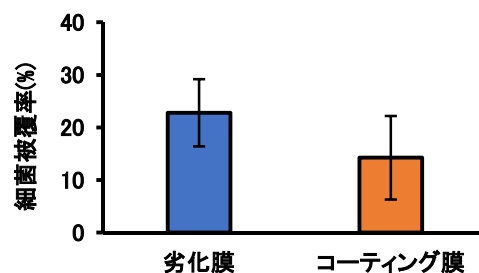


図-5 細菌被覆率(n=25), エラーバーは標準偏差

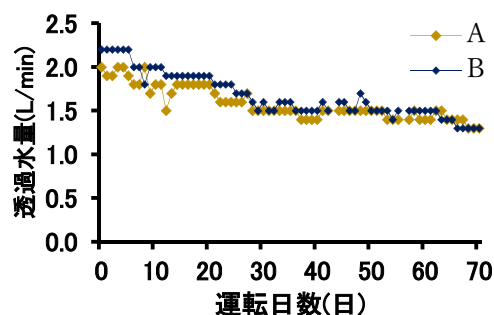


図-6 透過水量の経日変化

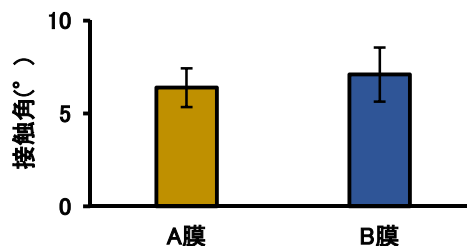


図-7 ろ過後の膜の耐油性(n=8)

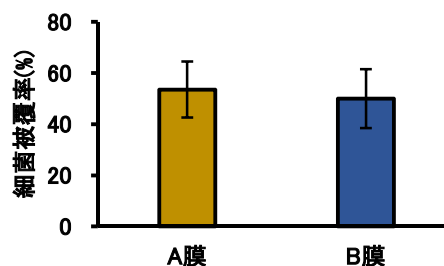


図-8 ろ過後の膜の抗菌性(n=25)

## 参考文献

- 1) Lawler, W. et al. : Towards new opportunities for reuse, recycling and disposal of used reverse osmosis membranes, *Desalination*, 299, 103-112, 2012.
- 2) Chakrabarty, B. et al. : Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes, *Chemical Engineering Journal*, 165, 447-456, 2010.
- 3) Garcia-Pacheco, R., et al. : Fouling prevention, preparing for re-use and membrane recycling. Towards circular economy in RO desalination, *Desalination*, 393, 16-30, 2016.