

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「持続可能な水利用を実現する革新的な  
技術とシステム」  
研究課題「多様な水源に対応できるロバスト  
RO/NF 膜の開発」

## 研究終了報告書

研究期間 平成23年10月～平成29年3月

研究代表者: 都留 稔了  
(広島大学大学院工学研究院、教授)

## 目次

### § 1. 研究実施の概要

1. 実施概要
2. 顕著な成果
  - (1) 優れた基礎研究としての成果
  - (2) 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果

### § 2. 研究実施体制

1. 研究チームの体制について
2. 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

### § 3. 研究実施内容及び成果

#### 1. Robust 膜の開発【研究項目 1】

- (1) Robust 膜の創製
    - i) シリコン系膜
      - a) シリコンモノマー・オリゴマーの構造制御と評価 (広島大学・大下グループ)
      - b) シリコン系 RO/NF 膜の作製と評価 (広島大学・都留グループ)
    - ii) 炭化水素・ハイブリッド系膜 (日東電工(株)・廣瀬グループ)
    - iii) 気相蒸着系膜 (広島大学・都留グループ)
  - (2) 計算機による製膜支援
    - i) 分子動力学を用いた膜構造および透過シミュレーションによる製膜支援  
(広島大学・都留・吉岡グループ)
    - ii) 密度汎関数を用いた分子設計による製膜支援 (広島大学・大下グループ)
  - (3) Robust 性とファウリング性評価と製膜へのフィードバック  
(広島大学・都留グループ, 日東電工(株)・廣瀬グループ)
2. 多様な水源での Robust 性の評価【研究項目 2】 (広島大学・西嶋グループ)
  3. Robust 膜を用いたファウリング制御【研究項目 3】 (広島大学・西嶋グループ)
  4. Robust 膜モジュールの製造と実証【研究項目 4】
    - (1) Robust モジュールの製造 (日東電工(株)・廣瀬グループ)
    - (2) Robust モジュールの実証 (広島大学・西嶋グループ, 日東電工(株)・廣瀬グループ)
    - (3) システム評価 (福山市立大学・堤グループ)

### § 4. 成果発表等

1. 原著論文発表
2. その他の著作物 (総説、書籍など)
3. 国際学会発表及び主要な国内学会発表
  - (1) 招待講演
  - (2) 口頭発表
  - (3) ポスター発表
4. 知財出願
  - (1) 国内出願
  - (2) 海外出願
  - (3) プログラムの著作物
  - (4) データベースの著作物
5. 受賞・報道等
  - (1) 受賞
  - (2) マスコミ (新聞・TV等) 報道

(3) その他

## **6. 成果展開事例**

- (1) 実用化に向けての展開
- (2) 社会還元的な展開活動
- (3) 他分野への波及効果

## **§5. 研究期間中の活動**

- 1. 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

## **§6. 最後に**

## § 1. 研究実施の概要

### 1. 実施概要

膜分離技術，なかでも逆浸透/ナノろ過膜（RO/NF 膜）による高度処理プロセスは，汚濁の進んだ水を再生・再利用し，健全かつ持続可能な水利用を達成する上で必要不可欠な技術である。しかしながら，多様な水源に RO/NF 膜を適応するためには，膜ファウリングの発生とその対策を十分に施すことが必要である。当研究チームでは，膜ファウリング対策として従来では困難な膜の直接洗浄や塩素の連続注入，高温水などの過酷な条件にも耐えうる「Robust RO/NF 膜」を創製するとともに，RO/NF 膜による高度処理を中心とした「革新的膜利用水処理システム」を構築することを目的とした。本研究で提案する耐塩素性や耐熱性を有する「Robust RO/NF 膜」が実用化されれば，塩素の連続注入により膜ファウリングの発生を抑制し，前処理や洗浄処理などを簡素化したシンプルな水処理システムや，高温水を RO/NF 処理できる新規な水処理システムを構築することが可能である。これらの革新的システムにより，従来は利用が困難だった様々な水源の利用が可能となり，安定した水質の水をより効率的に得られるようになると考えている。

本研究では，シリコン系，炭化水素・ハイブリッド系，および気相蒸着系の 3 手法で RO/NF 膜の作製を行ってきた。シリコン系では，有機無機ハイブリッドシリカによる RO 膜を世界で初めて報告した。有機架橋構造を有する様々な前駆体を合成し，それらを用いて有機無機ハイブリッドシリカ膜を作製した。得られたハイブリッドシリカ膜は，99%を超える高い塩阻止率を示すとともに，従来の高分子系 RO 膜では適用することが困難な 35,000 ppm・h を超える高い塩素暴露量や，90°C の熱水中でも安定した性能を示し，優れた Robust 性（耐塩素性および耐熱性）を有することが明らかとなった。ハイブリッドシリカ膜の透過流束は操作温度とともに増大し，高温下では海淡 RO 膜と同レベルの透水性および塩阻止率を有することを明らかにし，高温 RO のコンセプトを世界に先駆けて報告した。また，こうした有機無機ハイブリッドシリカ膜を高分子基材に製膜する *layered hybrid* という新たな製膜概念を提案し，ポリスルホンやポリエーテルスルホンで構成される高分子ナノろ過膜への大面積製膜法の開発を行った。炭化水素系では，従来品に比べて耐塩素性に優れるポリアミド膜を開発し，ラボスケールでの試験を経て，フィールド実証試験用に供する実機スケールの 8 インチモジュールの製造に成功した。気相蒸着系では，従来の減圧プラズマに代わる，実用的なプラズマ技術である大気圧プラズマを用いた製膜法の開発を行った。

また，本研究で開発した膜の Robust 性の評価や，優れた Robust 性を活用した塩素洗浄等によるファウリング制御手法の開発を行った。具体的には，水質や膜表面性状によるバイオフィウリングの起こりやすさを示すバイオフィウリングポテンシャルの評価手法を開発し，開発した評価手法に基づいてバイオフィウリングの抑制に有効な塩素洗浄条件について検討した。さらに，水質の異なる多様な水を対象に，膜の耐塩素性などの Robust 性を評価するとともに，膜の劣化に及ぼす水質の影響を明らかにした。本研究ではさらに，Robust 膜を用いて前処理を簡略化した場合に生じうる有機物あるいは粒子によるファウリングについても，より高濃度での塩素洗浄やフラッシングとの組み合わせにより抑制することを検討した。

実機スケールでのモジュール化を達成した耐塩素性ポリアミド膜については，下水二次処理水をはじめとした水処理の現場における実証試験を実施した。塩素を 10~100ppm 連続注入しながら約 6 か月間の連続試験を行った結果，開発膜は従来膜に比べて 10 倍以上の塩素暴露強度にも耐えうる高い耐塩素性を有することが実証された。また，塩素洗浄を行うことにより，バイオフィウリングを抑制できることも実証した。これらの実証試験を通じて得られたデータに基づいてシステム評価を行った結果，耐塩素膜を用いてファウリングを抑制することで，定期的に必要となる膜モジュールの薬品洗浄の頻度を軽減でき，膜寿命を大幅に延長しうること，また，膜寿命の延長により膜交換に要する費用が減少し，造水コストを大きく低減可能であるという試算を得た。

## 2. 顕著な成果

### (1) 優れた基礎研究としての成果

#### ① 有機無機ハイブリッドシリカによるロバスト RO/NF 膜の開発

概要：有機架橋構造を有するシリカ系ハイブリッド材料を用いた RO 膜を世界に先駆けて開発し、その透過特性を明らかにした。中でも、有機架橋構造として Si 間にエチレン基を有するハイブリッドシリカ膜は、99%を超える高い塩阻止率を示すとともに、35,000 ppm・h を超える高い塩素暴露量や、90°C の熱水中でも高い RO 特性を維持することが可能であり、優れた Robust 性を有することを明らかにした。これらの研究成果は 7 報の学術論文として国際誌に掲載されており、非高分子材料による RO 膜として国際的に高く評価されている。

#### ② 新規なシリコンモノマー・オリゴマーの合成とそれらを用いた膜構造制御

概要：様々な構造を有する有機架橋型シリカ前駆体の合成と重合による膜形成を行った。すなわち、剛直性や極性の異なる構造、また親水性置換基を有する各種の前駆体を合成し、それらを重合することによって RO 膜を作製した。RO 特性の評価を行った結果、これら前駆体の構造が透過特性や Robust 性に与える影響を明らかにした。これらの研究成果は、高性能分離膜の分子設計指針を与えるものとして重要であり、10 報の学術論文として国際誌に掲載され、その学術的レベルは国際的にも評価できるものである。

#### ③ Layered hybrid 膜によるシリコン系ロバスト RO/NF 膜の開発

概要：架橋型アルコキシシランを前駆体とした有機無機ハイブリッドシリカ膜を、有機ナノろ過膜である NTR-7450 上に製膜する、layered hybrid という全く新しい製膜概念を提案し、得られた膜の RO 特性を評価した。Layered hybrid 膜はセラミック支持体に製膜した従来のハイブリッドシリカ膜と遜色ない安定な RO 特性を示した。ハイブリッドシリカ膜を高分子支持体上に製膜できるようになったことで、実用的なスケールでの大面積製膜への可能性が示された。さらに、A4 サイズまでスケールアップした layered hybrid 膜を作製し、それらを用いた A4 サイズのスパイラル型モジュールの作製を達成した。

### (2) 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果

#### ① 耐塩素性ポリアミド膜の開発とモジュール化

概要：バイオフィアウリングは膜を用いた水処理における主要なトラブルである。バイオフィアウリングへの対策として塩素を用いた殺菌方法が挙げられるが、現在の汎用ポリアミド膜では塩素に対する耐性が乏しく、塩素を用いることができない。本研究で開発した耐塩素性 Robust 膜モジュールは実用上十分な耐塩素性を有することが確認された。この耐塩素性 Robust 膜モジュールを用いることで塩素注入運転が可能となり、バイオフィアウリングトラブルの解決に貢献することが可能である。

#### ② 多様な水源でのファウリング制御手法の開発と実証

概要：本研究で開発した耐塩素性ポリアミド膜と次亜塩素酸ナトリウムを組み合わせることで、従来オンサイトでは制御できず、製造元での薬品洗浄が必要であったバイオフィアウリングと有機ファウリングを、オンサイトで同時に制御する技術を開発した。オンサイトでのファウリング制御が可能になったことで、膜寿命を縮める原因で、コスト増の要因となっていた薬品洗浄の頻度を低減できることを明らかにした。

#### ③ ロバスト RO 膜のフィールド試験とシステム評価

概要：本研究で開発した耐塩素性ポリアミド Robust 膜の 4 インチモジュールを用いて、オンサイト洗浄で想定される次亜塩素酸ナトリウム負荷を加えたフィールド加速試験を行った。その結果、開発膜が 5 年以上の使用に相当する塩素負荷に耐えうる実用上十分な耐塩素性を有するとともに、バイオフィアウリングによる差圧上昇や水質の変化は見られず、安定運転が可能であることを明らかにした。オンサイト洗浄が可能になったことで薬品洗浄

頻度が低下し、システム全体のコストを 2 割程度低減できる、従来技術に対する高いコストメリットを有する技術であることを実証した。

## § 2. 研究実施体制

### 1. 研究チームの体制について

#### (1) 都留グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
都留 稔了	広島大学大学院工学研究院	教授	H23.10～H29.3
吉岡 朋久	広島大学大学院工学研究院	准教授	H23.10～H28.3
	神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科	教授	H28.4～H29.3
金指 正言	広島大学大学院工学研究院	准教授	H23.10～H29.3
長澤 寛規	同上	特任助教	H24.4～H29.3
李 剛	同上	研究補助職員	H24.11～H25.10
Gong Genghao	同上	特任助教	H25.11～H29.3
Xu Rong	広島大学大学院工学研究科	D3	H25.4～H25.9
Suhaina Binti Mohd Ibrahim	同上	D1～D3	H25.4～H27.9
Waravut Puthai	同上	D1～D3	H26.4～H29.3

研究項目

1. (1) Robust 膜の創製
  - i) b) シリコン系 RO/NF 膜の作製と評価
  - iii) 気相蒸着系膜
1. (2) 計算機による製膜支援
  - i) 分子動力学法を用いた膜構造および透過シミュレーションによる製膜支援
1. (3) Robust 性とファウリング性評価と製膜へのフィードバック

#### (2) 大下グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
大下 浄治	広島大学大学院工学研究院	教授	H23.10～H29.3
水雲 智信	同上	助教	H23.10～H25.9
山本 一樹	同上	研究員	H24.4～H29.3
仲 章信	倉敷芸術科学大学生命科学科	教授	H24.4～H29.3
金子 芳郎	鹿児島大学大学院理工学研究科	准教授	H25.4～H29.3
郡司 天博	東京理科大学理工学部	教授	H26.11～H29.3

田中 大樹	広島大学大学院工学研究科	D1～D3	H23.10～H26.3
呂 洲	同上	D2～D3	H23.10～H25.3
中島 真実	同上	D1～D2	H26.4～H29.3
村上 和也	同上	D1～D2	H26.4～H29.3

研究項目

1. (1) Robust 膜の創製
  - i) a) シリコンモノマー・オリゴマーの構造制御と評価
1. (2) 計算機科学による製膜支援
  - ii) 密度汎関数を用いた分子設計による製膜支援

(3) 西嶋グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
西嶋 渉	広島大学環境安全センター	教授	H23.10～H29.3
奥田 哲士	広島大学環境安全センター	助教	H23.10～H28.3
	龍谷大学理工学部	准教授	H28.4～H29.3
大野 正貴	広島大学環境安全センター	研究員	H24.10～H28.3
大野 正貴	同上	助教	H28.4～H29.3
下郡 典代	同上	契約技術職員	H24.12～H29.3
天野 亜希子	同上	契約技術職員	H27.10～H29.3
Cervinia Manalo	広島大学大学院工学研究科	D1～D3	H25.4～H28.3
Cervinia Manalo	広島大学環境安全センター	研究員	H28.4～H29.4
矢野ひとみ	同上	D1～D3	H25.4～H28.3

研究項目

2. 多様な水源での Robust 性の評価
3. Robust 膜を用いたファウリング制御
4. (2) Robust モジュールの実証

(4) 廣瀬グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
廣瀬 雅彦	日東電工(株) メンブレン事業部開発部	部長	H23.10～H29.3
安藤 雅明	同上	部長	H27.5～H28.3
新谷 卓司	同上	部長	H23.10～H27.4
藤岡 宏樹	日東電工(株) メンブレン事業部開発部製品開発課	課長	H27.8～H29.3
井上 真一	同上		H23.10～H29.3
宇田 康弘	同上		H24.4～H29.3

岡崎 友葉	同上		H25.11～H29.3
中野 順子	同上		H23.10～H25.10
榊原 康之	同上		H24.4～H26.6
能見 俊祐	日東電工(株) メンブレ ン事業部開発部新技術 開発課	課長	H26.7～H29.3
釜田 卓	同上		H27.7～H29.3
高本 敦人	日東電工(株) メンブレ ン事業部開発部製品設 計課	課長	H23.10～H27.8
西山 真哉	同上		H23.3～H27.6

#### 研究項目

1. (1) Robust 膜の創製
  - ii) 炭化水素・ハイブリッド系膜
1. (3) Robust 性とファウリング性評価と製膜へのフィードバック
4. (1) Robust モジュールの製造
4. (2) Robust モジュールの実証

#### (5) 堤グループ

#### 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
堤 行彦	福山市立大学都市経営 学部	教授	H23.10～H29.3

#### 研究項目

4. (3) システム評価

## 2. 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

### (1) 池田チームとの Quorum Sensing に関する連携 (西嶋)

本研究では、RO 膜の主要なファウリングであるバイオフィアリングの制御を、塩素耐性膜の開発と次亜塩素酸ナトリウムの組み合わせで達成してきた。同じ CREST 研究領域で研究をしている池田チーム「ナノテクノロジーとバイオテクノロジーの融合による革新的な水処理微生物制御技術の開発」では、全く別のアプローチである、微生物が生産・分泌するシグナル物質制御による生物膜形成をはじめとする、様々な微生物活動を制御する技術を開発している。本研究チームと池田チームでは、共通の研究領域である RO 膜上の微生物膜形成制御に関して、シグナル物質制御技術の適用を検討する共同研究を実施するとともに、合同シンポジウムを開催した。シグナル物質制御の実用化にはまだ課題は多いが、主として微生物の研究者が進めてきた研究が、企業も参画している本研究チームの実用的な知見と結びつき、ラボスケールにおいてシグナル物質加水分解酵素 AiiM を固定化した不織布を用いることによりバイオフィアリングを抑制できる可能性が示唆された。耐塩素膜を使用したバイオフィアリング制御とあわせて、RO 膜におけるバイオフィアリングの新しい制御法の開発が両チームの連携によって生み出される可能性を示した。

### (2) 北海道大学 北島 正章氏への膜の提供 (廣瀬)

淡水資源の乏しい島国シンガポールでは、NEWater と呼ばれる下水高度処理水を生産 (処理工程に逆浸透膜を使用) し国内の水需要の一部を賅っている。本研究の目的は、逆浸透



膜のバイオフィウリング抑制のために用いられる酸化剤（モノクロラミンや過酸化水素）が膜の損傷・劣化を引き起こすメカニズムを明らかにするとともに、酸化剤が膜に損傷を与えない上限（許容）濃度を決定することである。具体的には、パイロットスケールの逆浸透膜処理システムを実験室及び NEWater 処理施設に設置し、セルに設置した膜サンプル（日東電工製 LFC3 および耐塩素膜）の膜面上に人為的にバイオフィウムを形成した後、酸化剤によるバイオフィウリング抑制効果を調べるとともに、膜間差圧、流量および塩除去率を測定することで酸化剤処理に伴う膜の損傷を明らかにすることを目的とした。酸化剤処理に伴う水中および膜面上バイオフィウム中の細菌の不活化率（培養法および LIVE/DEAD 染色による）、膜面上に蓄積した多糖類とタンパク質の分析、バイオフィウム厚さの測定により、酸化剤の殺菌効果とバイオフィウリング抑制効果を明らかにした。

### § 3. 研究実施内容及び成果

#### 1. Robust 膜の開発【研究項目 1】

##### (1) Robust 膜の創製

##### i) シリコン系膜

##### a) シリコンモノマー・オリゴマーの構造制御と評価（広島大学 大下グループ）

###### ①研究のねらい

オルガノシリカ膜の原料となるシリコンモノマーとしては、これまで主にエタン架橋型トリエトキシシラン（bis(triethoxysilyl)ethane, BTESE）が用いられ、膜の作製・評価が行われてきた。一方で、架橋部位を他の有機構造にしたシリコンモノマーを用いたオルガノシリカ膜はこれまでに報告されていない。また、親水性基や剛直な構造を導入したシリコンモノマーを用いることで分離膜の水透過性の向上が期待される。そこで、既存または新規に合成された様々なシリコンモノマーを原料としてオルガノシリカ膜を作製および評価をすることで、モノマー構造が与える水透過性能、ロバスト性への影響を調査した。

###### ②研究実施方法

種々のシリコンモノマーを用いてオルガノシリカ膜の検討を行った。原料は、市販されている場合は市販品を使用し、市販されておらず論文でのみ報告されている化合物については、論文を参考に合成した。また、新規にモノマー分子を設計し合成した。分離膜の評価は、主にセラミック基材にコーティング・焼成することで作製した膜を、NaCl 水溶液（2000ppm）を用いて RO 実験を行った。

###### ③研究成果

まず、本研究において用いたアルコキシモノマー・オリゴマーの化学構造式を図 1 に示す。これら化合物群は、都留グループに提供もしくは当グループによって水分離膜として評価をした。モノマーはそれぞれゾル-ゲル法により高分子化させ、基材にコーティングすることでオルガノシリカ膜を作製し、水透過性および塩阻止率の評価を行った。当グループで行ったオルガノシリカ膜における水透過率と NaCl 阻止率の関係の結果を表 1 に示した。例えば、水透過係数が  $10^{-14} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$  であるビス（トリエトキシシリル）ノルボルナン（BTESNor）、ビス（トリエトキシシリルプロピル）オキサリルウレア（BTESPOU）、トリエトキシシリルエチル修飾かご型シルセスキオキサン（TESE-POSS）はアルキル基の成分が多く、その結果膜が疎水性となり BTESE と比べ水透過係数が減少した。一方で、ヒドロキシメチルトリエトキシシラン（HMTES）や、ビス（トリエトキシシリルメチル）オキサリルウレア（BTESMOU）、ビス（トリエトキシシリルプロピル）アミン（BTESPA）は比較的アルキル成分の少ない親水的な構造でありその結果 BTESE を上回る水透過性を示した。また、これらの膜は、熱水を用いた実験や塩素処理によってもほとんどの場合で劣化を見せず、ロバスト膜としての利用が可能であることを明らかにした。

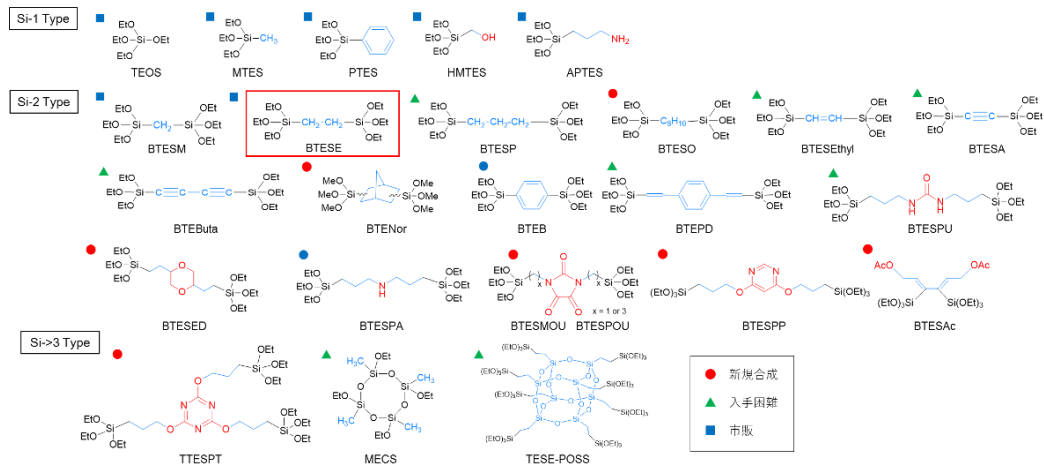


図 1 分離膜へと適用したシリコンモノマー・オリゴマーの化学構造

表 1 シリコンモノマーから作製した水分離膜の性能の比較

Membrane	Water permeability [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·s·Pa]	NaCl rejection [%]
BTESE	1.0 × 10 <sup>-13</sup>	98
HMTES-BTESE (1:1)	3.4 × 10 <sup>-13</sup>	95.5
BTESEAc-BTESE (1:1)	3.46 × 10 <sup>-13</sup>	95.7
BTESNor	6.27 × 10 <sup>-14</sup>	95.4
BTESMOU	8.98 × 10 <sup>-13</sup>	85.6
BTESPOU	9.55 × 10 <sup>-14</sup>	85.3
BTESED	1.84 × 10 <sup>-13</sup>	98.5
BTESPA	4.56 × 10 <sup>-13</sup>	93
TESE-POSS	7.64 × 10 <sup>-14</sup>	88

## b) シリコン系 RO/NF 膜の作製と評価 (広島大学 都留グループ)

### ①研究のねらい

シリコン系分離膜は、Si-O-Si 結合を主骨格とする rigid なネットワーク構造を持ち、分子ふるい効果による高い透過選択性を持つ。本研究では、シリコン系分離膜の前駆体として有機架橋構造を有するシリコンモノマーに着目し、ネットワークサイズをコントロールすることで、世界初の有機無機ハイブリッドシリカ材料による RO 膜を提案し、その設計指針を明らかにすることを目的とした。有機無機ハイブリッドシリカ膜の主骨格を成す Si-O-Si 結合は、化学的に極めて安定で、塩素などの酸化剤や熱に対して優れた Robust 性を示すことが期待される。また、高流速タイプの Robust 膜としては、シリカ-ジルコニア複合酸化物を膜材料とした NF 膜の開発を行った。さらに、シリコン系膜の大面积製膜を見据えた高分子基材への製膜について検討し、layered-hybrid 膜という全く新しい製膜概念を提案するとともに、作製した layered-hybrid 膜を用いたスパイラル型モジュールの作製を行った。

### ②研究実施方法

有機架橋構造を有する各種シリコンモノマーを用いて、ゾルゲル法による製膜を行い、ゾル調製条件や焼成条件等の製膜条件や post-treatment が RO 特性に及ぼす影響を評価した。シリカ-ジルコニア膜に関しては、ゾル調製条件や焼成条件を中心に、ろ過特性に及ぼす影響を検討した。Layered-hybrid 膜に関しては、有機ナノろ過膜である NTR-7450 上に有機無機ハイブリッドシリカ膜を製膜し、得られた膜の RO 特性を評価した。

### ③研究成果

#### ア) 有機無機ハイブリッドシリカ RO 膜

H23年度は、Si原子間にエタン構造を有する前駆体である bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ) を用いて製膜を行い、逆浸透特性を評価した。得られた膜は99%を超える高い塩阻止性を有すること、35,000ppmh を超える塩素曝露量や90°Cの熱水でも高い塩阻止性を維持できる優れた耐塩素性と耐熱性を有することを明らかにした。H24年度は、BTESEに加えて新たに炭素二重結合を有する市販のアルコキシドである bis(triethoxysilyl)ethylene (BTESEthy,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ) による製膜を行った。BTESEthy膜はBTESE膜と同等の塩素阻止率を有するとともに、BTESE膜に比べて高い水透過性を有することが明らかとなった。H25年度は、大下グループから提供を受けた炭素三重結合を有するアルコキシドである bis(triethoxysilyl)acetylene (BTESA,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ) およびトリアジン環を有する新規アルコキシドによる製膜を行った。図2に示すように、BTESA膜は、これまで検討を行ってきた炭素単結合を有するBTESEや炭素二重結合を有するBTESEthyと比較して剛直な構造を持ち細孔径の拡大が可能であることから、高い水透過性を有する膜の作製が可能であることを明らかにした。

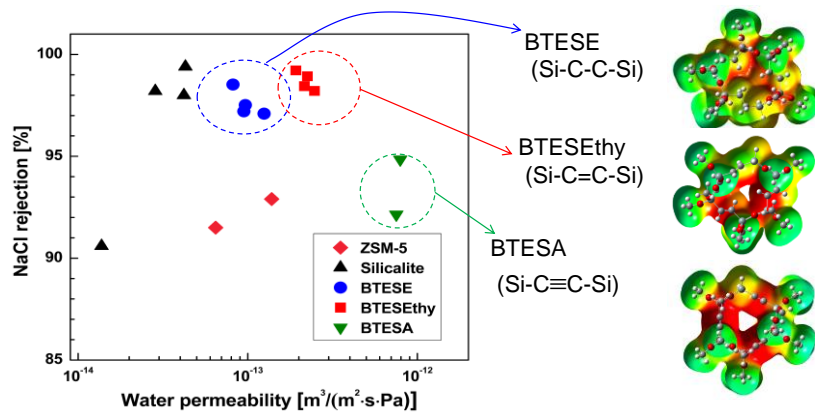


図2 直鎖架橋型シリコン系膜のRO特性

H26年度以降は、膜材料をエタン型架橋構造を有するBTESEに絞り、膜構造の更なる最適化を目指して、製膜条件の詳細検討を行った。具体的には、ゾル調製時の水/アルコキシド比、焼成温度、焼成雰囲気の詳細検討を行った。ゾル調製時の水/アルコキシド比を3から240まで変化させて検討を行った結果、水/アルコキシド比が高い場合には、加水分解・重縮合反応が促進され、緻密なネットワーク構造を有し分画性能の高い膜が、水/アルコキシド比が低い場合には、反応が抑制され、ルースで透水性の高い膜が得られた。例えば、図3に示すように、水/アルコキシド比を3で作製した膜は、水/アルコキシド比が240の膜に比べて10倍程度の透水性が向上することを明らかにした。焼成温度や焼成雰囲気については、図4に示すように、高温かつ酸化的雰囲気で焼成を行った膜ほど、前駆体に含まれるエトキシ基の分解が促進され、透水性の高い膜が得られることを明らかにした。さらに、BTESE膜では中性溶質の阻止率と透水性の間に一般的なトレードオフ関係が見られたが、NaCl阻止率については透水性に関係なく高い値を示すことを見出した。これは多孔質無機膜における特徴的な現象として大変興味深い。各種の製膜条件の最適化を行った結果、高透水化には焼成雰囲気と焼成温度が重要で、空気雰囲気350°Cで焼成することにより、BTESE膜のNaCl阻止率を維持したまま、水透過係数を開発目標である $10^{-12} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ に近いレベルまで向上させることに成功した。

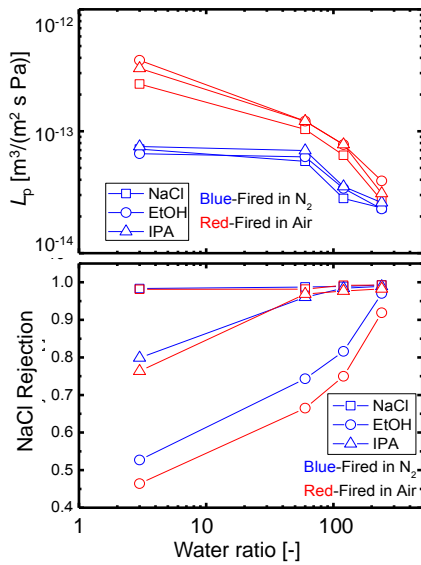


図 3 BTESE 膜の逆浸透特性に及ぼす水/アルコキシド比の影響

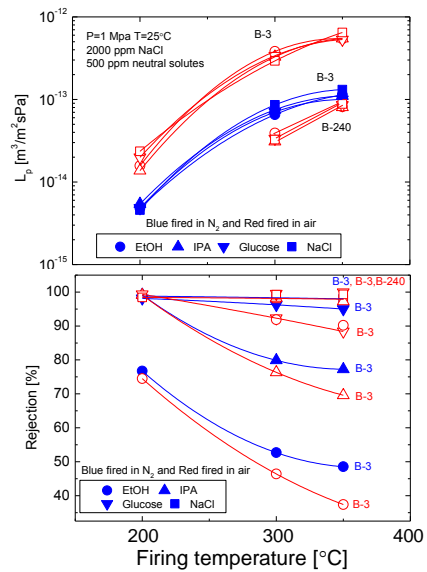


図 4 BTESE 膜の逆浸透特性に及ぼす焼成温度の影響

膜の post-treatment による高透水化に関しては、H24 年度に、BTESE<sub>ethy</sub> 膜にオゾン処理を施すことにより、架橋構造内に存在する二重結合を開裂して水酸基を導入することによる膜の親水化と、それに伴う高透水化の可能性について検討を行った。オゾン処理により透水性に向上が見られたが、塩阻止率も低下したため、新たな親水化法を検討することとした。H25 年度から H27 年度にかけては、図 5 に示すように、BTESE 膜に塩酸処理を施し、ハイブリッドシリカが作るネットワークに親水基である OH 基を導入することにより、膜全体を親水化する方法について検討した。塩酸処理によりネットワークに OH 基を導入するためには、塩酸を触媒として加水分解を起こし、OH 基を生成するエトキシ基がネットワーク内に数多く存在している必要がある。このようなエトキシ基が多量に存在し、塩酸処理に供することができる BTESE 膜を作製するために、まずはじめに、ゾル調製時の水/BTESE 比を制御して BTESE 膜の製膜を行った。水/BTESE 比を小さく制御すると、エトキシ基の加水分解が抑制され、末端のエトキシ基が多く残存した膜が得られることが分かったため、このようなエトキシ基を多く含む BTESE 膜を塩酸に暴露し、その前後で透水性及び塩あるいは中性溶質であるイソプロピルアルコール (IPA) の阻止率  $R$  と水透過係数  $L_p$  の経時変化である。塩酸処理前の BTESE 膜は  $L_p = 5.0 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ ,  $R_{\text{NaCl}}$  および  $R_{\text{IPA}} = 50\%$  で定常値を示した。その後、加圧ろ過方式で塩酸処理を行った結果、 $L_p$  は約 3 倍、 $R_{\text{NaCl}}$  および  $R_{\text{IPA}}$  はそれぞれ 93% と 75% まで向上した。これは、塩酸処理により未反応エトキシ基が加水分解して OH 基が導入され、水の透過パスが増加したことや、酸触媒により OH 基が縮合

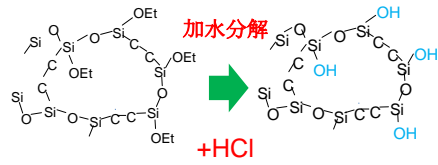


図 5 塩酸処理によるネットワークの親水化

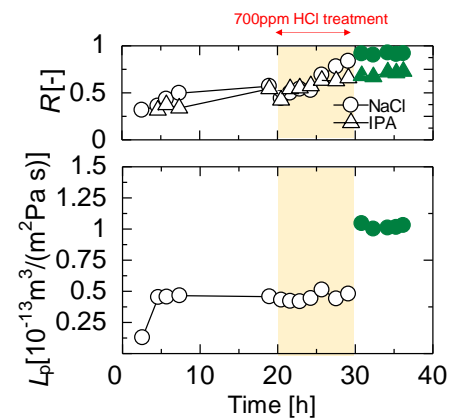


図 6 塩酸処理前後における BTESE 膜の RO 特性の変化

し、Si-O-Si からなる架橋構造が形成されたためと考えられる。この様に、製膜工程に post-treatment を導入することにより、阻止率を維持したまま（あるいは向上させながら）膜を高透水化できる可能性を見出した。

これまでに得られた膜性能をトレードオフカーブとして図 7 に示す。透過温度 25°C（左図）では NaCl 阻止率 99%，開発目標値  $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$  にわずかに及ばないものの、水透過係数  $L_p=0.8 \times 10^{-12} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$  を達成した。また、透過温度を増加させると、オルガノシリカ膜の透水性は、塩阻止率を 95%以上の高い値で保ったまま、大きく増大した。透過温度 60, 80°C（右図）では、NaCl 阻止率 99%，水透過係数  $L_p=4 \times 10^{-12} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$  を示し、開発目標を達成した。

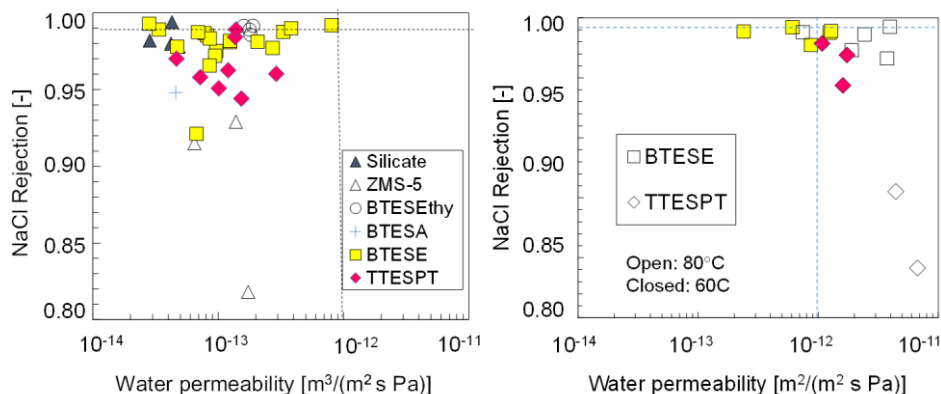


図 7 各種架橋型シリコン系膜の RO 特性（左）25°C，（右）60 および 80°C

#### イ) 高透水性シリカ-ジルコニア NF 膜

高阻止タイプの Robust 膜とともに、本研究のもう一方の開発目標である高流束タイプの Robust 膜として、H27 年度より、シリカ-ジルコニア複合酸化物を膜材料としたナノ濾過膜の開発を行った。シリカ-ジルコニア膜は数ナノメートルの平均細孔径を持つ多孔膜で、完全なセラミック膜であることから、有機無機ハイブリッドシリカ膜以上に過酷な環境での運転に適している。本研究では、複合酸化物を構成するシリカとジルコニアの比や焼成条件、熱水による post-treatment により、分画性と透水性を両立した高流束 Robust 膜の開発を行った。図 8 に示すように、シリカ-ジルコニアを用いることにより、透水係数が  $10^{-11} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$  レベルで分画分子量 200 のナノ濾過膜、および従来のセラミック膜では難しかった分画分子量 200 以下のナノろ過膜の作製に成功した。

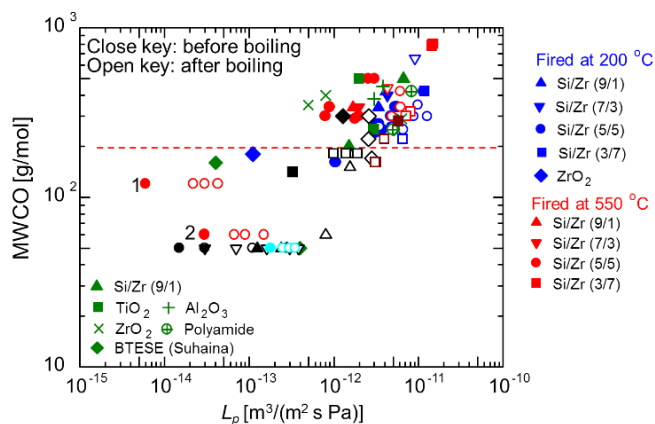


図 8 シリカ-ジルコニア複合酸化物膜のナノろ過特性

#### ウ) Layered hybrid 膜

高分子基材への製膜に関しては、検討を開始した H25 年度には、精密ろ過レベルの高分子膜を基材として製膜を行い、有機無機ハイブリッドシリカを分離層に持つ layered hybrid 膜の製膜に成功した。H26 年度は、ナノ濾過レベルの有機膜も基材の対象に加えて検討を行った。これまで検討してきた限外濾過レベルの支持体では、コーティング時にゾル粒子が細孔内に深く浸入することにより、分離層の圧膜化や欠陥が生成することが問題となっていたが、ナノ濾過レベルの膜（NTR-7450）を基材として用いることにより、コーティング



ゾルの基材細孔内への浸入を抑制することが可能となり、分離層の均一化や薄膜化が実現され、膜の高性能化を達成した（図9）。

さらにH27年以降は、大面積製膜を目指して、様々なコーティング法の検討を行った。はじめに、スプレーコーティング法について検討を行ったが、図10にSEM像を示すように、スプレーコーティングでは割れ等の無い均一なBTESE膜を得ることは困難であることが分かった。

そこで、図11に示すキャスト法を検討した。具体的には、型枠にはめた高分子基材上にBTESEゾルを流し広げ、余分な液を除く（Method I）あるいは溶媒を蒸発させる（Method II）ことによって均一なゲル層を作り、それを熱処理して架橋することによりBTESE膜を得る方法を検討した。各種製膜条件で製膜を行った結果、Method Iで2回コーティングを行うと、水透過係数が $3\sim 5 \times 10^{-13} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、NaCl 阻止率が95~96.5%のRO特性を示す、11 cm × 11 cm サイズのBTESE膜を得ることができた。特に、BTESE濃度3%のゾルを用いた場合99%を超える高いNaCl阻止率を示す膜が得られた。また、この方法で作製したBTESE膜は、図12に示すようにロールしても、その阻止率が変化しないことも確認され、一般的に硬いと考えられている有機無機ハイブリッド材料でも、高分子基材上で薄膜化することによりフレキシブルな膜として利用できることを明らかにした。H28年度は、大面積で製膜したlayered hybrid膜を用いて、既存ポリアミド膜のようなスパイラル型式でのモジュール化について検討を行っており、廣瀬グループの協力を得て、A4サイズのBTESE膜でベンチスケールのスパイラス型モジュールを作製し、RO特性を確認した。

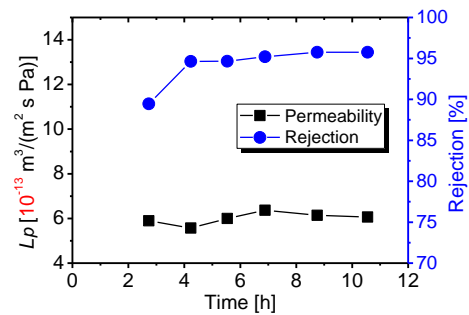
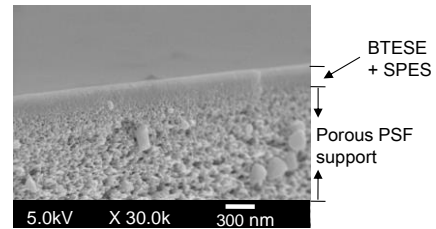


図9 Layered hybrid 膜の逆浸透特性

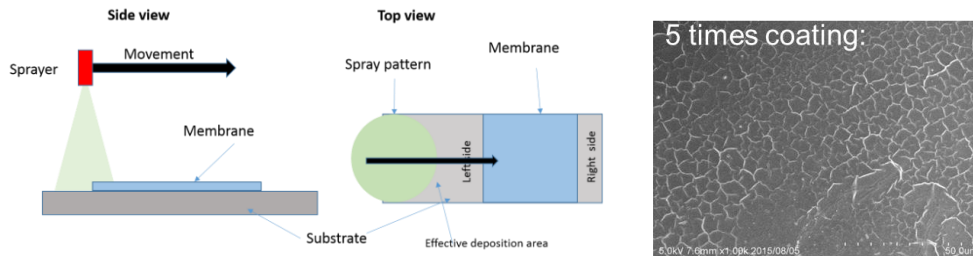


図10 スプレーコーティングによる製膜とスプレーコーティング膜の表面SEM

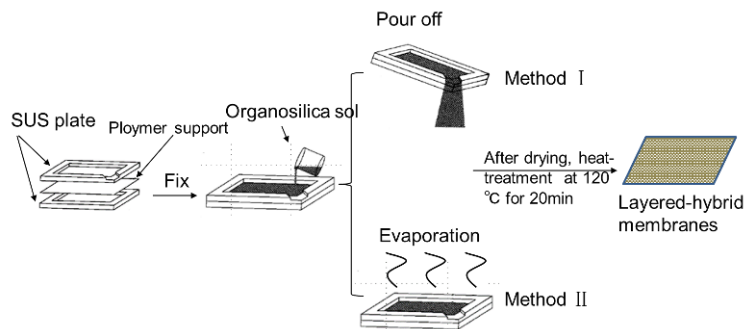


図11 キャスティング法による高分子基材へのBTESE膜の製膜手順

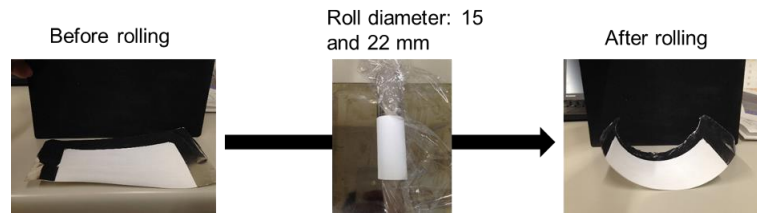


図 12 BTESE layered hybrid 膜の曲げ試験の様子

## ii) 炭化水素・ハイブリッド系膜（日東電工㈱ 廣瀬グループ）

### ①研究のねらい

バイオフィウリングトラブルの対策の一つとして塩素を用いた殺菌方法が挙げられるが、現在の汎用ポリアミド膜では塩素に対する耐性が乏しいため、殺菌法として塩素を用いることができない。耐塩素性 Robust 膜を開発することにより、塩素を用いたバイオフィウリングの抑制が可能となる。本研究では塩素を用いたバイオフィウリング抑制による安定運転が可能となる Robust 膜の創製を目的としている。

### ②研究実施方法

耐塩素性を有するジアミンのスクリーニングを行った結果、得られた耐塩素性ジアミンを用いて耐塩素性ポリアミド膜の製膜を実施した。製膜については、ラボスケールからスタートし、徐々にスケールアップを行った。最終的には実用スケールまでのスケールアップを行い商用サイズである 4 インチ, 8 インチエレメントモジュールの作製の検討を行った。

### ③研究成果

耐塩素性 Robust 膜の作製に先駆け、膜素材の設計を実施した。ポリアミド膜はジアミンと酸ハライドの界面重合反応によって生成される。耐塩素性 Robust 膜の基本的な設計としては、このジアミンに耐塩素性を付与させ、そのジアミンを用いることで耐塩素性を有するポリアミド膜を得ることとした。そこでまず耐塩素性を有するジアミンの選定を実施した。

ポリアミドの塩素による膜劣化は、(1) 塩素によるポリアミド膜の分解、(2) 分解ポリアミドオリゴマーの溶解による膜欠陥の生成という段階で進むと推定されている。それら (1), (2) の段階を抑制することが出来れば耐塩素性を有するポリアミド膜を作製できると考え、(1) に対しては作製したポリアミドの塩素に対する結合の強さを、(2) に対しては塩素によるアミド結合切断後ポリアミドの溶解性の確認を行い、17 種類のジアミンの耐塩素性についての評価を実施した。

評価方法としては、(1) については図 13 に示すように、ジアミン(図 13 では meta phenylene diamine (MPD) を例として用いている)と二官能性酸クロライドである isophthaloyl dichloride (IPC) を反応させ、生成したポリアミドを塩素溶液に浸漬させ、浸漬前後の分子量変化(式 1)によりアミド結合の強さを評価した。

$$\text{アミド結合の強さ} = \frac{\text{塩素浸漬後のポリアミドの分子量}}{\text{塩素浸漬前のポリアミドの分子量}} \quad (1)$$

次に、(2) については図 14 に示すように、ジアミン(図 14 では図 13 同様 MPD を例として用いている)と三官能性酸クロライドである trimesoyl chloride (TMC) を反応させ、生成したポリアミドを pH をアルカリ性 (pH = 11.6) に調整した塩素溶液に浸漬させ、浸漬前後の重量変化(式 2)により塩素によるアミド結合切断後のポリアミドの溶解性を評価した。

$$\text{ポリアミドの溶解性} = \frac{\text{塩素浸漬後のポリアミドの重量}}{\text{塩素浸漬前のポリアミドの重量}} \quad (2)$$

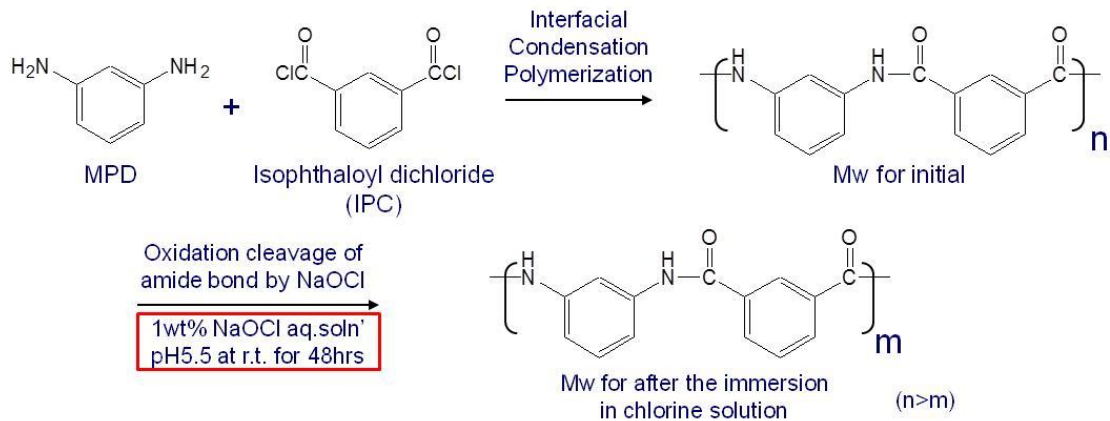


図 13 アミド結合の強さの評価方法

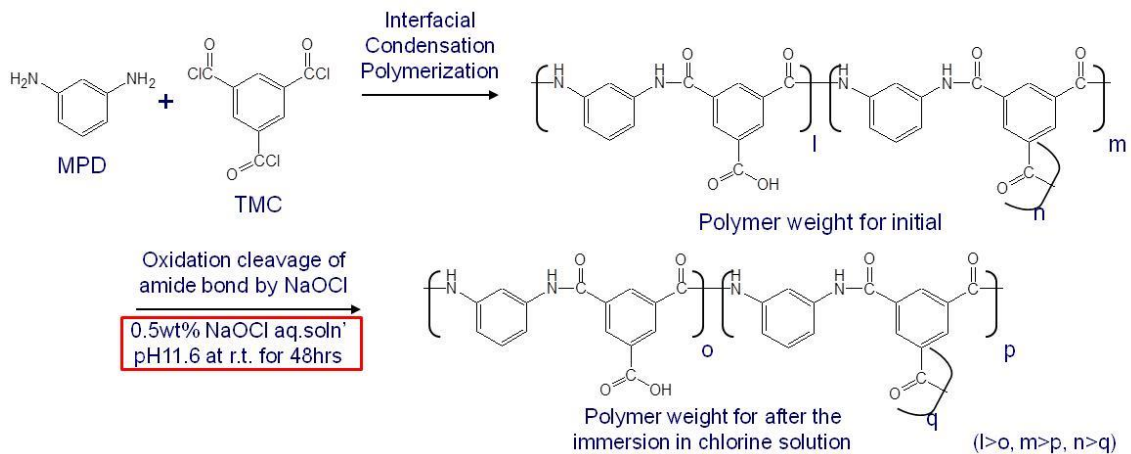


図 14 ポリアミド溶解性の評価方法

式 1, 2 から算出された値について、図 15 に示すように、式 1 の値を Y 軸に式 2 の値を X 軸にとりグラフ上にプロットした。図 15 の右上に位置するジアミンが塩素に対してアミド結合が強く、溶解性も低い耐塩素性の高いジアミンとなる。今回調査を行った 17 種類のジアミンの中でそれぞれの性質が良好なジアミン A を耐塩素性ジアミンとして選定し、ポリアミド膜の材料として用いることとした。

このジアミン A を用いたポリアミド膜の作製についてはラボスケールで種々条件を調整し、ターゲットである評価条件 NaCl 1500ppm, 1.5 MPa での評価時の阻止率=95%, 透過水量  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  を達成した。

ラボスケールでの知見を活かし、徐々にスケールアップの検討、及び製膜条件の検討を行い、最終的には汎用モジュールサイズにおいても、図 16 に示すように、阻止率 = 95% 以上、透過水量  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  以上の耐塩素性 Robust 膜を得ることができた。さらにこの膜の耐塩素性を確認するため、塩素含有液に浸漬させたところ、汎用 RO 膜と比較して塩素に接触させた際の性能の変化が小さく、非常に高い耐塩素性を有することが確認され耐塩素性 Robust 膜を完成させることができた。

この膜を用いて 4 インチ及び 8 インチの汎用モジュールサイズのエレメントモジュールを作製した。



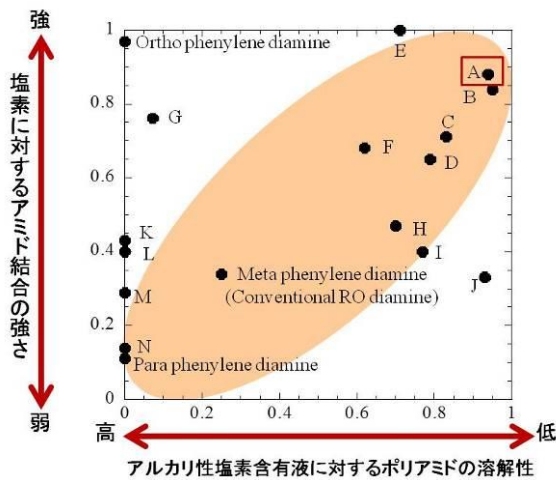


図 15 耐塩素性ジアミンのスクリーニング結果

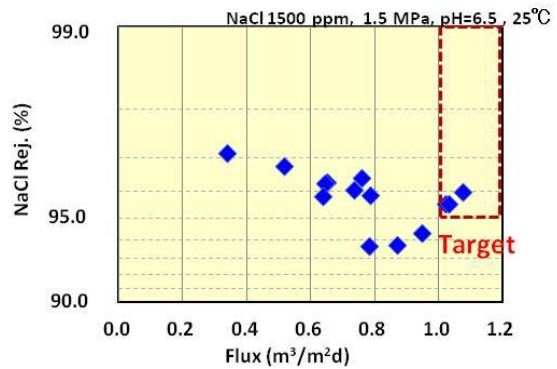


図 16 耐塩素性 Robust 膜性能

### iii) 気相蒸着系膜（広島大学 都留グループ）

#### ①研究のねらい

気相蒸着法は、前駆体となるモノマーの気相あるいは基材表面における反応を利用して超薄膜を形成する技術である。本研究では、気相蒸着法の中でも、製膜の自由度が高く低温での製膜が可能なプラズマ化学気相蒸着法（プラズマ CVD 法）を用いた Robust 膜の開発を行った。また、従来は減圧条件で行われていたプラズマ CVD 法による製膜を、実用上好ましい大気圧で実現するために、プラズマ源として大気圧プラズマを用いる新規な製膜法を世界で初めて提案し、製膜技術として確立するとともに、得られた膜の特性評価を行った。

#### ②研究実施方法

炭化水素化合物あるいはケイ素含有化合物を前駆体として、多孔質基材上に製膜を行い、構造評価、透過特性評価を行うことにより、RO/NF 膜の製膜に好適な条件を選定した。最適化した条件で製膜を行い、得られた膜の RO 特性を評価した。

#### ③研究成果

H24 年度は、新たに導入した減圧型プラズマ製膜装置を用いて、多孔質支持体上に各種炭化水素及びシリカ含有化合物を前駆体としてプラズマ CVD 法によりアモルファスカーボン膜及びアモルファスシリカ膜の製膜を行った。プラズマ CVD 法における多孔質支持体への薄膜形成過程を観察するとともに、気体透過特性を評価することによりアモルファスカーボン膜の分離膜としての利用可能性を検討した。H25 年度は、これまで検討してきた分子内に Si を 2 個有するジシロキサン系前駆体に加えて、分子内の Si が 1 個のみのモノシラン系前駆体による製膜を行った。各種前駆体で製膜を行った結果、前駆体に含まれる Si 原子に対する O 原子の比率が増加すると、膜構造がより無機的で緻密に変化し、分離性能が大きく向上することを明らかにした。H26 年度は、プラズマ CVD 法で作製した膜の水透過特性の評価に着手し、水の透過が分子ふるい的に行われ、RO 特性を示すことを確認した。

H27 年度以降は、従来の減圧型プラズマに代わる技術として大気圧プラズマを用いた製

膜法について検討を行った。大気圧プラズマは、これまで検討してきた減圧型プラズマに比べて新しいプラズマ技術であり、真空系の設備が不要であるなど実用性が高く、従来より簡便に製膜を行うことができる。大気圧プラズマ CVD 法では大気圧で放電を引き起こし、放電部の下流のラジカル多量に存在する反応場に製膜前駆体を導入し、重合反応を引き起こすことで、減圧型プラズマ CVD 法と同様に、気相反応を介して薄膜を得ることができる。H27 年度は、3 種類の異なるガス (Ar, O<sub>2</sub>/Ar, N<sub>2</sub>/Ar) を用いて大気圧プラズマを作製し、製膜前駆体としてヘキサメチルジシロキサンを用いて、大気圧プラズマ CVD 法によるシリカ膜の作製を行った。このうち、N<sub>2</sub>/Ar を放電ガスとして用いて作製したシリカ膜は、高い分子ふるい性を示し、大気圧プラズマ CVD 法でも分子ふるい膜が作製できることを世界で初めて明らかにした。また、RO 特性評価においては、図 17 に示すように、グルコース阻止率が 98% となることを確認し、大気圧プラズマ CVD 法により RO/NF レベルの膜が作製できることを明らかにした。

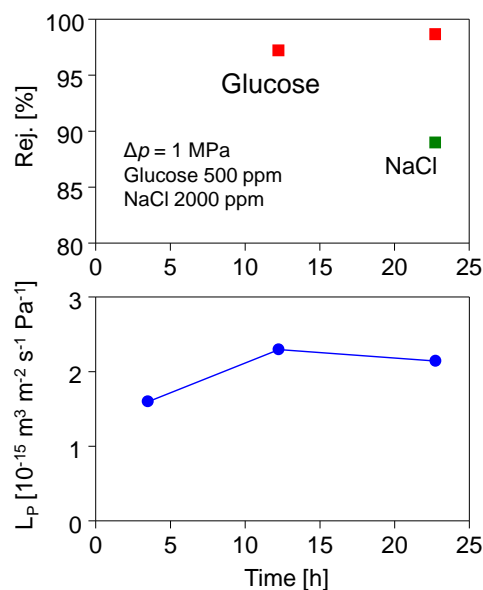


図 17 大気圧プラズマ CVD 膜の RO 特性

## (2) 計算機科学による製膜支援

### i) 分子動力学法を用いた膜構造および透過シミュレーションによる製膜支援 (広島大学都留・吉岡グループ)

#### ①研究のねらい

計算機上に Robust 膜構造として、種々の細孔径と官能基を有するネットワーク細孔を構築し、水分子の透過機構について分子シミュレーションを行い、最適なシリコン系 RO 膜の膜構造 (細孔径, 官能基, 親疎水性など) の設計指針を明らかとした。

#### ②研究実施方法

材料開発シミュレーション統合ソフトウェアである MATERIALS STUDIO を用いて膜表面構造を構築し、さらに非平衡分子動力学法を組み込むことで水透過シミュレーションを可能とした。はじめに膜構造モデルの構築を行い、次に、分子動力学法を組み込んだ水の拡散シミュレーションを行った。構造および透過特性が既知の材料によりモデル計算の妥当性を検証した後、さまざまな膜構造を作製して水の拡散シミュレーションを行うことにより、最適な膜構造の探索を行った。

#### ③研究成果

H24 年度までに、材料開発シミュレーション統合ソフトウェア (MATERIALS STUDIO) を用いて有機-無機ハイブリッド膜構造モデルの構築を行い、各種ガス分子の吸着・拡散シミュレーションより気体透過性の予測と実測値との比較および水分子の吸着量をシミュレーションにより評価し、計算機上で現実的な膜構造を構築できることを確認した。

H25 年度および H26 年度は、3 つの異なる有機架橋基 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>) を有するオルガノシリカ膜の構造モデルを構築し、各種ガス分子および水分子の吸着・拡散シミュレーションより気体状態での透過性の予測と実測値との比較を行った結果、シミュレーションにより得られた結果が、実験により得られた膜の透過性を良好に再現できていることを明らかにした。さらに、作製した膜構造モデルを用いて、Fluctuating wall MD 法による液相透

過シミュレーションを行い、液相透過においても、シミュレーションにより実験結果を再現できることを確認し、Fluctuating wall MD 法を用いてオルガノシリカ構造の透水性を推定することが可能であることを明らかにした。

H27 年度以降は、計算機による新規な膜構造の探索として、実在材料である BTESE に親水基を修飾した構造を作製し、その構造及び透過特性を評価した。BTESE の有機架橋基に OH 基を導入すると、細孔内の親水性は向上する一方、OH 基自身のサイズにより細孔径は減少する傾向がみられた。この結果は、Si 原子間の架橋基としては、エチル基では架橋基が短く、OH 基の導入が水の透過を阻止する方向に作用することを示している。また、この結果より、BTESE より長い炭素架橋基を持つオルガノシリカ構造を用いれば、細孔を狭めることなく、OH 基導入による親水性向上効果を得られる可能性があることを明らかにした。

## ii) 密度汎関数を用いた分子設計による製膜支援 (広島大学 大下グループ)

### ①研究のねらい

前駆体構造を基にした密度汎関数計算によって、生成する膜の分子レベルでの立体構造・電子状態の予測を行い、前駆体の効率的な分子設計を支援する。

### ②研究実施方法

極力実際に近い単純化モデルを用いて、最安定構造の計算から細孔径などの膜構造に関する情報を得ると共に、静電ポテンシャル計算から、細孔内の極性を評価する。

### ③研究成果

エタン、エチレン、アセチレンと架橋基が変化するにつれて、水透過性が向上する原因を架橋基の剛直性による細孔径の拡大と極性の向上によるものであることを示した。また、これらの架橋基が異なる前駆体の反応機構についても中間体の安定性から議論し、その違いを明らかにした。同時に、各種の架橋シリカ前駆体のシミュレーションによるシリカ構造の予測などを行った。

## (3) Robust 性とファウリング性評価と製膜へのフィードバック (広島大学 都留グループ)

### ①研究のねらい

本研究で開発する逆浸透膜材料の耐塩素性、耐熱性およびファウリング性評価を行い、開発した RO/NF 膜の Robust 性を明らかにする。

### ②研究実施方法

本研究で作製した有機無機ハイブリッドシリカ膜を用い、塩素暴露試験、高温ろ過試験を行い、耐塩素性及び耐熱性を評価した。さらに、界面活性剤等をモデルファウラントとしたファウリング試験を行い、ファウリングの生じ易さや、洗浄性を評価し、膜の Robust 性を明らかにした。

### ③研究成果

BTESE 膜の耐塩素性については、塩素濃度 100ppm に加えて、500 および 1000ppm での耐性を確認した (図 18)。また、複数の BTESE 膜で評価を行うことにより膜の耐塩素性の再現性を確認した。また、BTESE、BTESEethyl および BTESA 膜について、高温耐性に関する評価を行った結果、90°C の熱水中でも安定した脱塩性能を示すことを確認した (図 19)。

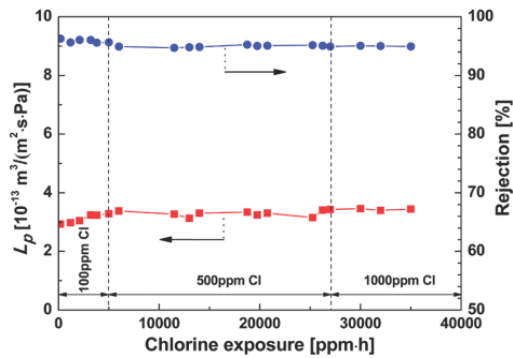


図 18 BTESE 膜の耐塩素性試験結果

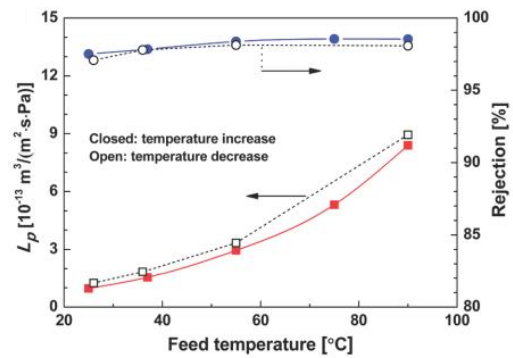


図 19 BTESE 膜の耐熱性評価

ファウリング性に関しては、アニオン性界面活性剤である sodium dodecyl sulfate (SDS) 及びカチオン性界面活性剤である dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) を用いて評価を行った。アニオン性界面活性剤である SDS では、透過フラックスの減少はほとんど見られなかったのに対し、カチオン性界面活性剤である DTAB では、すべての濃度において透過フラックスの大きな減少がみられた。BTESE 膜の表面ゼータ電位はマイナスであったことから、これらの界面活性剤のファウリングは表面荷電による吸着ファウリングであることが示唆された (図 20)。また、このような吸着ファウリングが起きた場合にも、80°C の熱水で洗浄すると、透過フラックスは速やかに回復した。この結果は、有機無機ハイブリッドシリカ膜の高い耐ファウリング性、さらには Robust 膜のケミカルフリー洗浄の可能性を示すものである (図 21)。

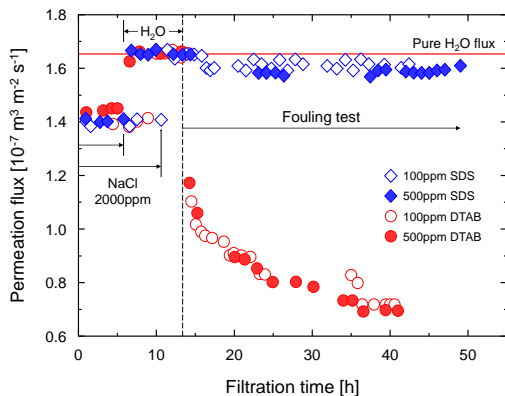


図 20 界面活性剤によるファウリング時の透過フラックスの推移

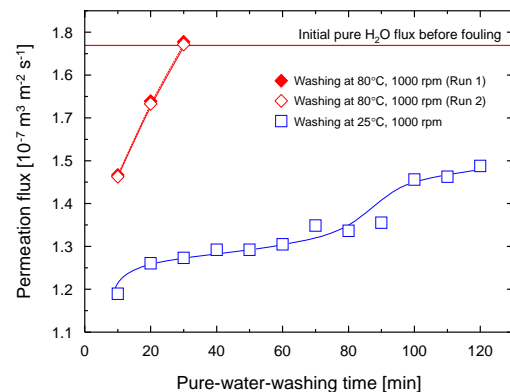


図 21 温水洗浄によるファウリング (DTAB) の除去

### (3) Robust 性とファウリング性評価と製膜へのフィードバック (日東電工(株) 廣瀬グループ)

#### ①研究のねらい

製膜した平膜について、耐塩素性 Robust 膜が汎用ポリアミド膜と比較して耐塩素性を有することを確認し、さらにエレメントモジュールにおいても耐塩素性を有するか確認し、得られた結果を製膜条件にフィードバックする。

#### ②研究実施方法

製膜した耐塩素性 Robust 膜に対して塩素を含む試験液への浸漬法により耐塩素性を確認した。さらに、耐塩素性 Robust 膜のエレメントモジュール化を行い、モジュールにおいても塩素耐性試験を実施し、実用上耐えうる耐塩素性を有するかを確認した。

### ③研究成果

完成させた耐塩素性 Robust 平膜の耐塩素性を NaClO 200ppm, CaCl<sub>2</sub> 500ppm (塩素劣化加速目的のため使用) の溶液に浸漬させて耐塩素性を確認した。その結果汎用 RO 膜と比較して耐塩素性 Robust 膜は性能変化が小さく非常に高い耐塩素性を有することが確認された (図 22, 23)。

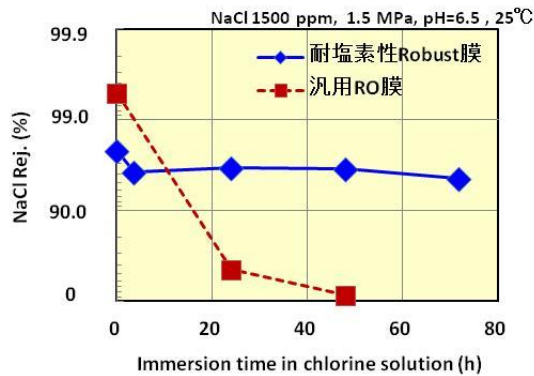


図 22 塩素浸漬時の阻止率の推移

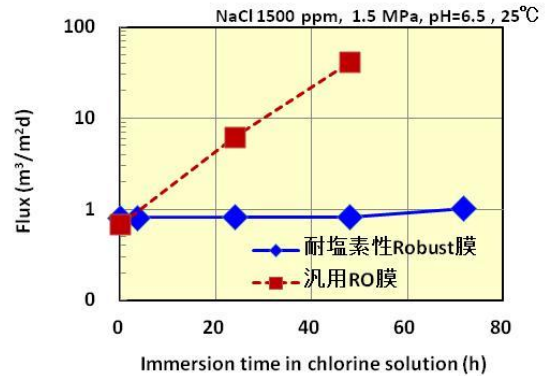


図 23 塩素浸漬時の透過水量の推移

また、この耐塩素性 Robust 膜を用いてエレメントモジュールを作製し、エレメントモジュールにおける耐塩素性を確認した。4 インチサイズのエレメントモジュールを用いた耐塩素性試験の原水は、広島大学環境安全センターの実験排水処理施設の処理水を用いた。原水の水質を表 2 に示す。この原水に対して、図 24 に示すようなフローで常時 10ppm の塩素注入を行いながら運転し、汎用 RO 膜との耐塩素性比較試験を行った。

その結果を図 25, 26 に示す。汎用 RO 膜は実験開始後すぐに阻止率の低下および、換算透過速度 (粘度の温度依存性を考慮した補正を行い、実測値を 25°C における透過速度に換算) の増加が生じ、膜が劣化していることが確認された。一方耐塩素性 Robust 膜は塩素濃度 10ppm で約 5 カ月運転を行ったが、阻止率の低下が見られなかったため、塩素濃度を 10ppm から 100ppm と上昇させてさらに 1 カ月運転を行った。最終的には 120,000 ppm-h の塩素負荷量においても阻止率の著しい低下および透過速度の増加が見られず、エレメントモジュールにおいても非常に高い耐塩素性を有することが確認された。

さらに上記耐塩素性試験終了後にエレメントの薬品洗浄試験を行った結果、薬品洗浄 (酸洗浄及びアルカリ洗浄) 前後、耐塩素性試験前後での性能変化はほとんど見られず (表 3)、良好な耐塩素性、耐薬品性を有していることを確認した。

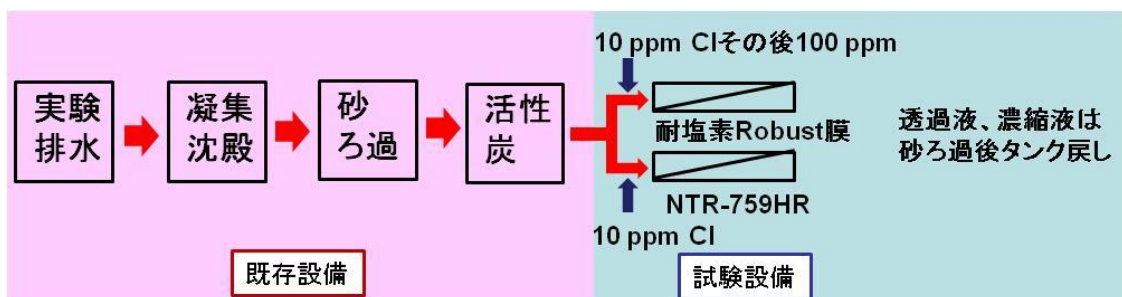


図 24 広島大学実験排水を用いた耐塩素性比較試験フロー図



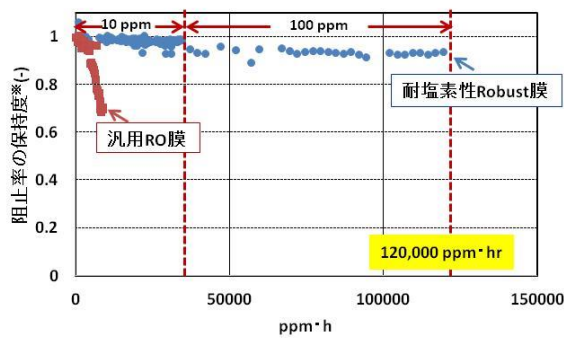


図 25 阻止率の保持率の推移

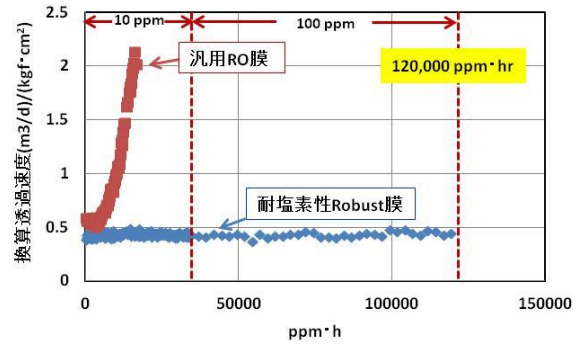


図 26 透過流量（単位圧力あたり）の推移

表 2 広島大学での耐塩素性比較試験における原水水質

項目	平均	Max	Min.	項目	平均	Max	Min.	
pH	(-)	7.1	7.3	7.0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	10.8	12.8	9.7
電気伝導度	(μS/cm)	184.5	209	168	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ppm)	0.3以下	0.3以下	0.3以下
全有機物量(TOC)	(ppm)	3.7	4.1	3.4	Na <sup>+</sup> (ppm)	20.7	22.3	19.8
浮遊物質(SS)	(ppm)	0.086	0.1	0.067	K <sup>+</sup> (ppm)	1.9	2.0	1.7
全窒素(TN)	(ppm)	1.1	1.5	0.9	Li <sup>+</sup> (ppm)	0.1以下	0.1以下	0.1以下
Cl <sup>-</sup>	(ppm)	28.7	34.3	26.7	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ppm)	0.1以下	0.1以下	0.1以下
Br <sup>-</sup>	(ppm)	0.2	0.4	0.2	Mg <sup>2+</sup> (ppm)	1.2	1.5	1.0
F <sup>-</sup>	(ppm)	0.2以下	0.2以下	0.2以下	Ca <sup>2+</sup> (ppm)	12.8	15.1	11.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(ppm)	3.8	4.1	3.6				

表 3 耐塩素性 Robust 膜モジュール（4 インチ）評価結果

試験結果	NaCl Rej. (%)	Flux (m³/d)
耐塩素性試験開始前	95	6.0
耐塩素性試験終了後 (120,000 ppm·h塩素通水後)	93	6.2
2%クエン酸、 pH=12 NaOHaq洗浄後	95	6.4

## 2. 多様な水源での Robust 性の評価（広島大学 西嶋グループ）【研究項目 2】

### ①研究のねらい

本研究では、開発した Robust 膜を多様な対象水に適用するに際し、ロバスト性を活用した塩素洗浄等ファウリング制御手法開発とロバスト性の評価を目指している。そのために、水質及び膜表面のバイオフィウリングのしやすさを示すバイオフィウリングポテンシアル (BFP) を評価する手法を開発するとともに、バイオフィウリングの抑制に有効な塩素洗浄条件を検討した。本研究では、高濃度の塩素注入に伴うトリハロメタン前駆物質等の塩素化物の発生や、常時注入に伴う塩素耐性細菌の発生を防止するために、間欠的な塩素洗浄を想定した。また、一旦形成されたバイオフィームは、細菌等の微生物の殺菌を目的とした塩素濃度では膜面上から剥離できない可能性があることから、より高濃度での洗浄が必要となる可能性も想定した。さらに、開発膜に求められる耐塩素性等の Robust 条件を提示した。また、水質の異なる多様な水を対象に膜の塩素耐性などのロバスト性を評価すると同時に、膜の劣化に関与する水質項目を明らかにした。

### ②研究実施方法

バイオフィウリングは対象水質だけでなく、膜自身の特性も関与する。そのため、両方の BFP を評価可能であり、塩素等による BFP の低減効果等も評価可能な BFP 評価手法を開

発する必要がある。下水二次処理水に資化可能有機物としてグルコース及び細菌として *Bacillus subtilis* を添加した高バイオフィーム形成水に対して、37℃で1日の培養試験で膜面上にバイオフィームを形成させ、染色により定量化することを試みた。BFP バイオフィーム形成の評価について、LIVE/DEAD BacLight 染色を用いた顕微鏡撮影と画像解析を組み合わせた視覚的な方法によるバイオフィームの被覆率と、蛍光光度計を用いて迅速に厚みも反映された蛍光強度を測定する光学的な方法の2つの定量法を開発した。この手法を用いて、開発 Robust 膜を含めた多種の膜の BFP を定量した。さらに、バイオフィーム抑制に有効な次亜塩素酸洗浄条件（塩素濃度、洗浄頻度、洗浄時間）を明らかにし、次亜塩素酸ナトリウムを用いたバイオフィーム抑制における実用的な開発膜の Robust 条件を提示した。

膜の劣化に関与する水質項目を明らかにするため、各種無機イオンを個別に添加した塩化ナトリウム水溶液あるいは各種表流水及び実排水等 300 mL に膜面積 37.4 cm<sup>2</sup> の既存 RO 膜および開発 Robust 膜を浸漬し、200ppm 次亜塩素酸ナトリウム存在下で48時間振とうし、その後クロスフロー式の卓上連続ろ過システムを用いて圧力 1.5 MPa、クロスフロー流速 50 mL/min、25℃の条件下で 2,000ppm (pH8) の NaCl 溶液に対する塩阻止率および透過流束から膜劣化を評価した。

また、塩素洗浄以外の方法によるバイオフィーム制御として、オゾンの利用を検討した。既存膜と開発 Robust 膜を、塩素による膜の劣化試験と同様に、7 mg/L のオゾン水溶液に浸漬し、その後クロスフロー式卓上連続ろ過システムを用いて圧力 1.5 MPa、クロスフロー流速 50 mL/min、25℃の条件下で 2,000ppm (pH8) の NaCl 溶液に対する塩阻止率および透過流束から膜劣化を評価した。

### ③研究成果

対象水に膜を 24 時間浸漬することによって形成される生物膜を蛍光染色し、蛍光強度と被覆率で定量化する手法を開発した。開発した手法では、図 27 に示すように水の BFP に最も関与すると考えられる微生物に資化されやすい有機物（ここではグルコース）の濃度に応じて 24 時間の浸漬後の被覆率が増加し、開発手法の妥当性が示された。本開発手法は、膜面上に形成されるバイオフィーム量を定量することから、水の BFP を定量化できるだけでなく、膜自身の BFP を評価できる。

本手法を用いて、既存のポリアミド系 RO 膜 3 種 (A, B, C) と開発膜 2 種 (a, b) を評価した結果を図 28 に示す。開発膜 a, b とともに既存膜と比較して同等以下の BFP となったが、特に開発膜 a の BFP が低く、バイオフィームが起きにくいことが確認された。開発膜が既存膜に比べてバイオフィームを生じにくかった理由として、既存膜の膜表面の SEM 画像で見られたヒダ構造が開発膜では粗く、微生物が膜表面に比較的付着しにくかった可能性がある。本手法を使うことによって、膜の BFP を開発段階で評価しながら、バイオフィームが起きにくい膜開発を行うことができる。

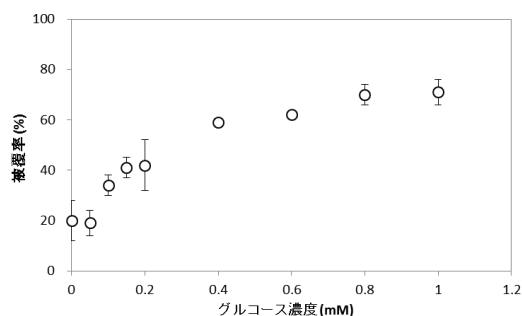


図 27 異なる濃度のグルコースを含む下水二次処理水中での膜表面の生物膜形成

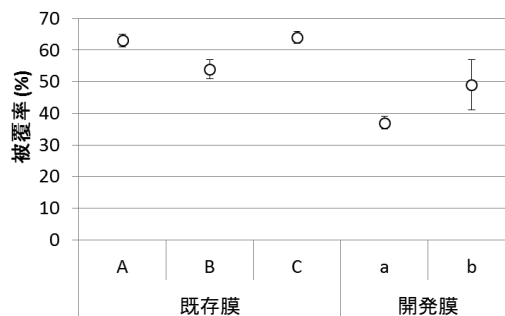


図 28 開発膜及び既存膜のバイオフィーム抑制性

次に、膜の洗浄やバイオフィリング制御に必要な塩素洗浄条件を決定するため、先のBFP測定方法を用いて洗浄試験を行った。種々の洗浄条件によるRO膜に形成したバイオフィームの制御の結果を図29に示す。ここではグルコースと *Bacillus subtilis* を加えた下水二次処理水である高バイオフィーム形成水と既存ポリアミド膜を組み合わせ、1日に1回(24時間毎)、2回(12時間毎)および4回(6時間毎)、種々の遊離塩素濃度で1~50分洗浄した時の48時間経過後に膜面上に残留しているバイオフィーム量を評価した。48時間経過後にバイオフィームが残留した塩素洗浄条件でのバイオフィーム形成量を比較すると、遊離塩素濃度、洗浄頻度、及び洗浄時間のいずれの項目においても数値が高いほどバイオフィーム形成量は小さくなった。洗浄頻度の検討において、6時間毎と12時間毎の両方で遊離塩素濃度10ppmでバイオフィーム形成を抑制可能であることが分かったため、次亜塩素酸ナトリウムの使用量が少なくなる洗浄頻度12時間毎を選択し、遊離塩素濃度と洗浄時間の検討を行った。最適な洗浄条件を求めたところ、洗浄頻度12時間毎、塩素濃度10ppm、洗浄時間10分であった。最適化した洗浄条件を、遊離塩素濃度と洗浄時間の積で表される塩素曝露強度(CT値)で評価すると、次亜塩素酸ナトリウムを用いた間欠的な塩素洗浄において、バイオフィリング抑制に有効な洗浄1回当たりのCT値は2 ppm・h以上であることが明らかとなった。本実験は、高バイオフィーム形成水での結果であり、ほとんどの場合この試験水よりバイオフィリング性の低い水が処理対象になると考えられる。その意味で、本実験で完全にバイオフィリングを抑制できた洗浄頻度12時間毎、洗浄1回当たりのCT値2 ppm・hが開発膜に要求される耐塩素性の目安になると考えられ、この値を耐塩素性Robust膜のRobust条件として提示できた。

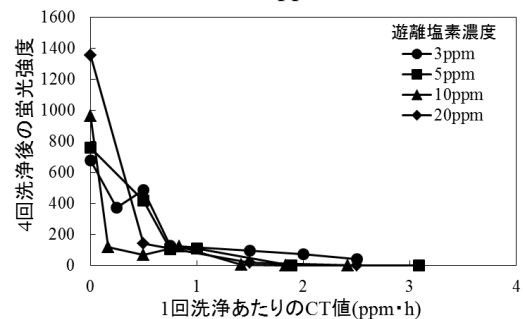


図29 種々の洗浄条件によるRO膜に形成したバイオフィーム制御

さらに、次亜塩素酸を用いた洗浄に際して膜の劣化に関与する水質項目を明らかにするため、クロスフロー式の卓上連続ろ過システムにて各種無機イオンの影響を評価した結果、既存ポリアミド膜の塩素耐性について共存するイオンの中でも1価より2価の金属イオンが膜劣化を促進することが明らかとなった(図30)。また、 $\text{Na}^+$ については海水と同濃度域(約470 mM)において膜劣化を促進するが、100 mM以下では膜劣化は促進されず、 $\text{Na}^+$ によるポリアミドの劣化の促進には閾値が存在することが明らかとなった。実際の原水では、それぞれのイオンが異なる濃度で含まれるが、海水を想定した場合において $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ が主要な膜劣化原因イオンであることが分かった。そこで、各地で採取した共存金属イオン濃度の異なる地下水を用いた膜劣化試験を行い、共存金属イオン濃度と膜劣化の関係を評価した。地下水は国内14か所から採取し、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、浸漬による膜劣化処理に用いた。

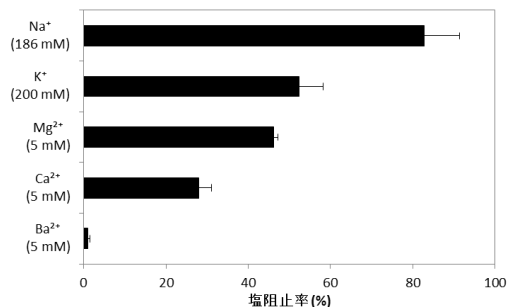


図30 各種無機イオン溶液中に浸漬されたRO膜の膜劣化

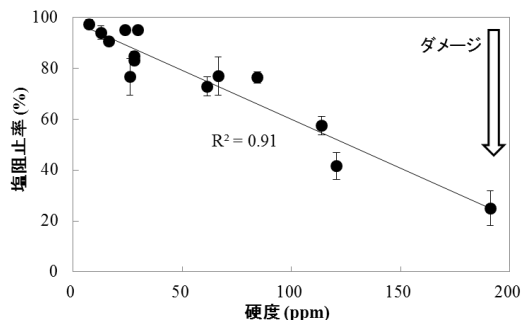


図31 次亜塩素酸添加した地下水(pH8)中に浸漬されたRO膜の膜劣化



地下水の水質は  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が 0.04~1.38 mM (平均値 0.41 mM),  $\text{Mg}^{2+}$ 濃度が <0.01~0.53 mM (0.17 mM), 及び硬度が 4~138ppm (41 mM) の範囲であった。膜劣化試験の結果, 地下水の硬度と劣化試験後の塩阻止率の間に相関関係があることが分かり (図 31), ポリアミド膜の塩素洗浄において, 硬度が高い原水では 2 価金属イオンを中心とした水質に注意が必要であることが明らかとなった。また, 共存金属イオン濃度をはじめとした地下水水質が次亜塩素酸による膜劣化に及ぼす影響を定量的に評価するため, 劣化試験後の塩阻止率と原水中の  $\text{Ca}^{2+}$ 及び  $\text{Mg}^{2+}$ 濃度について多変量解析を行った。その結果, 塩阻止率とこれらの共存陰イオン濃度の間に, 次式のような重回帰式が得られた。

$$\text{塩阻止率 (\%)} = -12.9 [\text{Mg}^{2+}] - 48.7 [\text{Ca}^{2+}] + 98.5$$

この重回帰式に基づいて, 地下水中の  $\text{Ca}^{2+}$ 及び  $\text{Mg}^{2+}$ 濃度から算出された塩阻止率予測値は劣化試験によって得られた塩阻止率実測値と有意に相関することが明らかとなった (図 32)。これにより, ポリアミド膜の次亜塩素酸ナトリウムを用いた洗浄による膜劣化は, 原水水質として主要なイオンを分析することにより, あらかじめ予測することが可能であることが分かった。

本研究では, 耐塩素性ポリアミド膜や有機・無機ハイブリッド膜を開発しているため, 開発膜でも上記の既存ポリアミド膜と同様な劣化が起こるのかを確認した。また, 洗浄で使用される塩素レベルでの膜劣化の進行についても検討を行った。これまでの検討で,  $\text{Ca}^{2+}$ 共存下では次亜塩素酸ナトリウムによるポリアミド膜の劣化が促進されることが明らかとなっているため, 耐塩素性ポリアミド膜についてもラボ実験で同様の膜劣化試験を行った。試験条件は, 遊離塩素濃度 200ppm,  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度 5 mM, 浸漬時間 48 時間とした。 $\text{Ca}^{2+}$ 共存下における塩阻止率の変化量は,  $\text{Ca}^{2+}$ 非共存下で次亜塩素酸水溶液に浸漬した膜の NaCl 阻止率を基準とし, その割合で評価した。 $\text{Ca}^{2+}$ 共存次亜塩素酸ナトリウムに浸漬した膜の NaCl 阻止率 (標準化塩阻止率) は, 既存膜では 0.29 であったが, 耐塩素ポリアミド膜では 0.96 であり, 開発膜が既存膜よりも約 3 倍の耐塩素性を有していることが分かった (図 33)。同様に海水と同濃度 (470 mM) の  $\text{Na}^+$ に対しても比較した結果, 開発膜は約 3 倍の耐塩素性を有していることが分かった。さらに, 実際の海水淡水化プラントで直列に設置された RO 膜の最終段での供給水を想定し, 海水濃度の 2 倍である  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度 20 mM と  $\text{Na}^+$ 濃度 940 mM における耐塩素性試験を行ったところ, 開発膜の標準化塩阻止率は 0.97 と 0.96 であり, 膜性能の劣化はほとんど見られなかった。開発した耐塩素ポリアミド膜は, 既存膜で顕著であった, 共存イオンによる塩素劣化の促進の影響をほぼ受ないことが分かった。また, 開発した耐塩素ポリアミド膜が必要な耐塩素性を満たしているかを, パイロットプラントにおける長期間の実証試験により評価した。詳細は, 4. (2) Robust モジュールの実証に記載する。

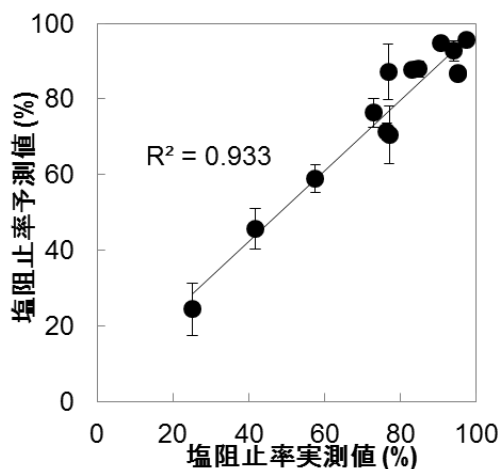


図 32 水質から予測される塩阻止率の妥当性

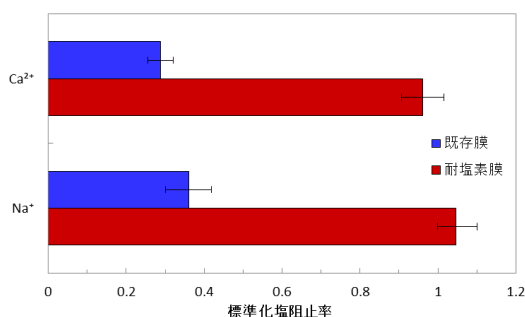


図 33 開発膜と既存膜の耐塩素性の比較

塩素洗浄以外の方法によるバイオフィアウリング制御について、オゾンの利用を検討したところ、膜の塩素阻止率が既存膜では浸漬 10 分間、開発 Robust 膜では 30 分間で 70%まで低下した。開発 Robust 膜は既存膜よりオゾンに耐性があったものの、どちらも短時間で劣化が見られたため、ポリアミド RO 膜の洗浄方法としてオゾンは適用できないことが明らかとなった。

### 3. Robust 膜を用いたファウリング制御 (広島大学 西嶋グループ) 【研究項目 3】

#### ①研究のねらい

本研究の「2. 多様な水源での Robust 性の評価」において確立される次亜塩素酸を用いたバイオフィアウリング抑制によって、バイオフィアウリング制御が容易となり、RO 膜処理の適用範囲の拡大が期待される。これは、従来のバイオフィアウリング制御のために原水に対して一旦塩素殺菌を行い、膜処理の直前で脱塩素するといった前処理をなくし、直接膜上で塩素によるバイオフィアウリング制御を行うことに特徴があり、前処理で用いられる MF/UF 膜 (MBR を含む) を省いた簡易な前処理との組み合わせプロセスまで発展する技術と考えている。しかし、前処理の簡略化による RO 膜への有機・粒子負荷への対応が重要となる。バイオフィアウリング制御のための塩素添加 (2 ppm-h) では、有機ファウリングは完全に抑制できない可能性がある。また、粒子ファウリングについてもバイオフィアウリング以上に抑制が困難であり、現状粒子ファウリングの抑制は困難である。「3. Robust 膜を用いたファウリング制御」を研究項目に加え、「多様なファウリングに対応した洗浄技術の開発」を行うことで、主要なファウラントを網羅した制御技術となり、RO 膜の適用範囲が飛躍的に拡大すると考えている。当初のバイオフィアウリングに加えて、粒子ファウリングについても現状より抑制することが可能となれば、RO 膜の前処理の簡素化は大きく進むと考えている。

#### ②研究実施方法

RO 膜のファウリング制御について、多様なファウリング制御としてバイオ・有機・粒子の 3 種類のファウリングを対象として、制御方法の開発及び評価に取り組んだ。本研究では、バイオフィアウリングは膜上に付着した微生物と膜上で増殖した微生物由来のバイオポリマーを含むバイオフィルムによる膜ファウリング、有機ファウリングは原水中に含まれる有機物が膜上に堆積した膜ファウリングと定義した。従って、膜上での微生物の増殖に由来しない原水中に含まれる微生物由来の有機物 (腐食物質やバイオポリマー、バクテリアの破片) によるファウリングは有機ファウリングとした。バイオフィアウリングは微生物個体を主体としているため、核染色により蛍光強度として評価できる。ファウリング制御方法の開発及び評価の進め方としてスパーサー付フローセルを用いたラボスケールにおいて、(i)それぞれ単独のファウリングを細菌、有機物、又は無機粒子をモデル物質として用いて RO 膜に形成させることにより標準汚染膜を作製した。ファウリングの形成は、塩化ナトリウム水溶液による透過流束を測定することにより確認した。各種ファウリング制御のための流量、圧力及び通水方向の変化による物理洗浄や塩素洗浄等の有効な制御方法及び条件を見出した。(ii)上記の組み合わせで 2 種類以上のファウリングを同時に生じさせる系列を組み、複合ファウリングを形成させた。単独ファウリングの制御において見出した制御方法及び条件を基に、複合ファウリングの制御を行い、条件及び効果を評価した。(iii)実液として下水二次処理水を用いて複合ファウリングを形成させ、上記の制御方法及び条件を適用した。(iv)ラボスケールで確認したバイオ・有機・粒子ファウリングの同時制御を、パイロットプラントを用いたフィールド試験で実証試験を行った。この点については、④-2 Robust モジュール実証で報告する。

### ③研究成果

多様なファウリングに対応した洗浄技術の開発として、バイオ・有機・粒子ファウリングを対象に、モデル物質によってファウリングを形成させた標準汚染膜の作製を実施した。バイオファウリングには原水として無機培地に資化可能有機物としてグルコース及び *Pseudomonas aeruginosa* PA01 株を添加した水を、有機ファウリングには腐葉土から抽出したフルボ酸含有水、ウシ血清アルブミン (BSA) 水溶液、0.1 mM CaCl<sub>2</sub> を添加したアルギン酸ナトリウム (AlgNa) 水溶液を用い、膜上にファウリングの形成を確認した (図 34)。バイオ及び有機ファウリングは塩素洗浄による洗浄効果の比較のため、膜上に同程度のファウリングを形成させる必要がある。ここで、ファウリング形成の評価を塩化ナトリウム水溶液による透過流束 (フラックス) で確認し、膜の初期フラックスからファウリングにより減少したフラックスと洗浄後のフラックスを評価した (図 35, 36)。

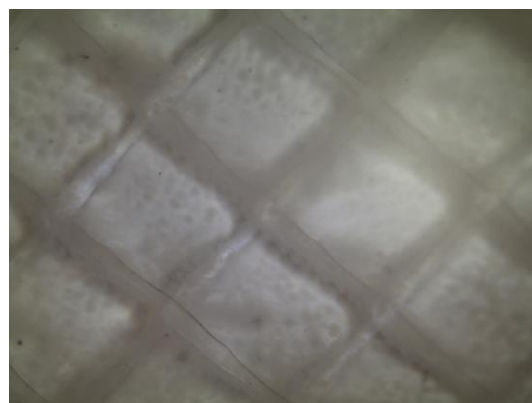


図 34 PA01 株による膜上のバイオファウリング

バイオファウリングでは 15 時間のファウリング形成によりフラックスが初期 0.84 m/d から 0.36 m/d (43%) まで減少することを確認した。形成させたバイオファウリングの洗浄は塩素濃度 10ppm で 5 時間行い、フラックスを 83% まで回復することができた。バイオファウリングした膜の外観は、塩素洗浄により元の外観に戻っており、バイオ単独のファウリングを塩素洗浄で制御できた。

一方、有機ファウリング (TOC として 100 mg/L のフルボ酸抽出液で 11 時間ファウリング形成させた) では、フラックスが 50% まで減少することを確認した。また、BSA および AlgNa ではフラックスが 57% (12 時間) および 48% (1 時間) まで減少した。TOC として 10 mg/L の AlgNa では、9 時間のファウリング形成により、フラックスが 58% まで減少した。3 種の有機物によるフラックスの減少は、多糖類である AlgNa が最も高く、フルボ酸と BSA は同等であった。

これらの有機ファウリングについて、バイオファウリングより高い塩素濃度 100ppm で洗浄を行った結果、TOC として 100 mg/L のフルボ酸抽出液におけるフラックスは 100% まで回復できたが、BSA と AlgNa では 63% と 58% までしか回復できなかった。また、TOC として 10 mg/L の AlgNa では、フラックスは 96% まで回復できた。高濃度で塩素洗浄することにより、フルボ酸抽出液では高濃度であっても容易に有機ファウリングを制御可能であり、下水二次処理水約 600 倍相当の AlgNa の多糖類濃度でも有機ファウリング制御が可能であることが示された。

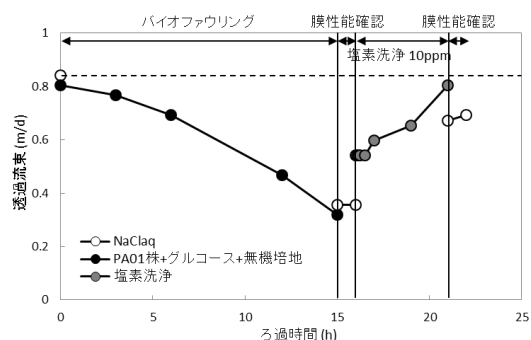


図 35 バイオファウリングにおける透過フラックスの変動

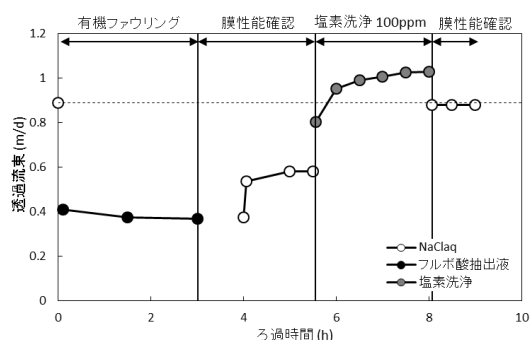


図 36 有機ファウリング (フルボ酸抽出液) における透過フラックスの変動

また、粒子ファウリングは膜上にあらかじめ無機粒子を 16 mg 堆積させ、フラックスは初期の 0.89 m/d から 0.84 m/d (94%) まで減少した。粒子が堆積されていたにもかかわらず、フラックスはほとんど減少しなかった。粒子ファウリングの制御は NaCl 水溶液を用いた無圧力下で 2 倍の流量を通常のろ過運転と逆向きに通水するフラッシングにより行った。バイオフィームを伴わない粒子ファウリングは NaCl 水溶液による無圧フラッシングでほぼ完全に回復し、無圧フラッシングは効果的に粒子を除去可能であることが示された。

バイオ・有機・粒子による単独ファウリングの形成及び制御を達成できたため、バイオ・有機、バイオ・粒子の 2 つのパターンの複合ファウリングの制御についても評価した。バイオ・有機ファウリングには、下水二次処理水から 0.45 μm~1 μm のフィルターろ過により 600 倍に濃縮したバイオポリマー水を用いた。TOC として 10 mg/L のバイオポリマーでは、9 時間のファウリング形成により、フラックスが 51% まで減少した。バイオ・有機複合ファウリングが形成されたバイオポリマー水では、3 種の有機物の単独の有機ファウリングよりも大きなフラックスの減少が見られた。バイオポリマーによる複合ファウリングを塩素濃度 100ppm で洗浄した際のフラックスは 78% まで回復できた。下水二次処理水を 600 倍に濃縮したバイオポリマーでは、完全なフラックスの回復は達成できなかったが、塩素洗浄により複合ファウリングを程度制御可能であることが示された。

また、バイオ・粒子複合ファウリングの制御については、はじめにバイオフィームを形成させ、フラックスを初期の 60% まで減少させた膜上に粒子を堆積させることにより複合ファウリングした膜を作製し、それらを塩素洗浄することで評価した。バイオ・粒子複合ファウリングした膜のフラックスは 10 ppm の塩素洗浄により 96% まで回復し、バイオ・粒子による複合ファウリングは塩素洗浄により制御可能であることが分かった。

以上の、各種ファウリングに対する洗浄の効果については表 4 にまとめている。

表 4 様々なファウリングに対する洗浄効果

様々なファウリング	ファウリング後		洗浄方法	
	形成時間 (h)	初期値に対するフラックス (%)	洗浄液	初期値に対するフラックス (%)
バイオフィウリング	15	43	塩素 10ppm	83
有機ファウリング				
100ppm フルボ酸抽出液	11	50	塩素 100ppm	100
100ppm BSA	12	57	塩素 100ppm	63
100ppm AlgNa	1	48	塩素 100ppm	58
10ppm AlgNa	9	58	塩素 100ppm	96
粒子ファウリング	-	94	純水	99
バイオ+有機複合ファウリング				
10ppm バイオポリマー	9	51	塩素 100ppm	78
バイオ+粒子複合ファウリング	12	60	塩素 10ppm	96

#### 4. Robust 膜モジュールの製造と実証【研究項目 4】

##### (1) Robust モジュールの製造 (日東電工株 廣瀬グループ)

###### ①研究のねらい

開発した耐塩素性 Robust 膜を用いて、従来のスパイラルエレメントモジュール化のノウ

ハウを用いて製造工程上、及び実使用において問題のない商用規模のモジュール化の検討を行った。

### ②研究実施方法

開発した耐塩素性 Robust 膜をモジュールサイズまでスケールアップし、スパイラル型エレメントとしてモジュール化を行った。また西嶋研究室と協業し、実使用において問題が生じないか確認するために様々な水源を用いた実証試験を行った。

### ③研究成果

作製したスパイラル型エレメントモジュールのサイズを表 5 に写真を図 37 に示す。

従来のスパイラルエレメントモジュール化のノウハウを用いて商用サイズである 4 インチ、8 インチサイズのエレメントモジュールの作製が可能であることを確認した。さらに作製したエレメントモジュールは、平膜ターゲットと同等の NaCl 阻止率を発現し、実使用上問題のないモジュールであることを確認した。その他の代表的な溶質の阻止性能については、表 6 に示すような結果であった。



図 37 エレメントモジュール写真

表 5 エレメントモジュールサイズ

サイズ	4インチ	8インチ
膜面積(m <sup>2</sup> )	7.0	37.0
長さ(mm)	1016	1016
直径(mm)	100	200

表 6 各種溶質阻止率

Solute (M.W.)	Rejection (%)
NaCl (58)	95
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (142)	99
MgCl <sub>2</sub> (94)	88
MgSO <sub>4</sub> (120)	98
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (80)	81
エタノール (46)	9
イソプロピルアルコール (60)	31
グルコース (180)	95
スクロース (342)	96

## (2) Robust モジュールの実証 (広島大学 西嶋グループ)

### ①研究のねらい

次亜塩素酸ナトリウムによるバイオフィウリング抑制を達成するために、上記の『②多



様々な水源での Robust 性の評価』で明らかになった有効な塩素洗浄条件に基づいて、開発膜の耐塩素性の評価及びバイオフィウリング抑制をパイロットプラントにより実証した。

## ②研究実施方法

開発膜の実装を想定し、実規模モジュールに近い 4 inch×1 m モジュール×2 本を組み込んだパイロットプラントを広島大学環境安全センターに設置し、広島大学の実験系の洗浄排水を対象としてパイロットスケールでの評価を行った (図 38)。具体的には、開発された耐塩素性ポリアミド膜の耐塩素性評価、及び『② 多様な水源での Robust 性の評価』で提示した塩素洗浄条件の適用によるバイオフィウリング抑制の実証試験を行った。パイロットプラントでは、実験系の洗浄排水を 10 μm カートリッジフィルターによる簡易濾過で前処理した後、並列に配置した 2 台の 4 inch×1 m モジュール (膜面積 7.0 m<sup>2</sup>) に通水し、透過流束 0.5 m/d の定流量運転を行った。耐塩素性試験では、比較のために開発膜と既存膜を並列に配置し、塩素洗浄条件として提示した遊離塩素濃度 10ppm を基準に、塩素連続添加による評価を行った。連続添加を選択したのは、膜劣化までの試験期間を短縮するためである。膜の耐塩素性は、塩阻止率の経時変化とその時の塩素曝露強度 (CT 値、遊離塩素濃度と洗浄時間の積) から評価した。また、次亜塩素酸ナトリウムをさらに高濃度 (100ppm) 添加したケースについても検討した。

また、バイオフィウリング抑制試験では、ラボ試験により決定したバイオフィーム形成を抑制できる洗浄条件を基準にして、次亜塩素酸ナトリウムの間欠添加による連続運転で様々な水源に対して塩素洗浄の効果を確認した。様々な水源として、広島大学の実験系の洗浄排水、貯水池、及び下水二次処理水を対象とした。本試験では、塩素洗浄を行う系列と行わない系列を並列して配置した。



図 38 広島大学に設置された開発膜評価のためのパイロットプラント

## ③研究成果

耐塩素性試験において約 6 か月間の連続試験を行い (図 39), 既存膜 (初期塩阻止率 92%) では 10ppm の連続的な塩素洗浄により、CT 値の増加とともに塩阻止率の減少が確認され、CT 値約 12,000 ppm・h で 86% まで減少、その後著しく減少した。一方、開発膜 (初期塩阻止率 89%) では CT 値約 34,000 ppm・h においても塩阻止率は 88% とほぼ変化しなかった。さらに、遊離塩素濃度 100ppm に変更し、試験を加速させて継続したところ、CT 値約 120,000 ppm・h までで塩阻止率は 84% 程度であった。今回行った耐塩素性試験では、開発膜が既存膜と比較して、10 倍以上の優れた耐塩素性を有していることが実証された。阻止率は電気伝導度で評価しており、次亜塩素酸が一部透過することにより見かけの阻止率が低下しているが、耐塩素性評価の前後の膜性能として NaCl 単独での阻止率と透水性を比較しても、性能は変化しておらず問題ない。

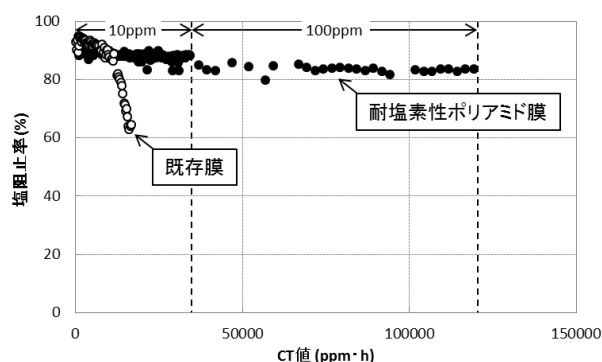


図 39 開発膜と既存膜の耐塩素性実証試験 (塩素洗浄条件 既存膜: 10 ppm 連続注入, 耐塩素膜: 10 ppm 連続注入, 34000 ppm・h 以降 100 ppm 連続注入)

また、バイオフィウリング抑制試験において、広島大学の実験系の洗浄排水、貯水池水、下水二次処理水を対象とした実証試験を行った (図 40)。広島大学実験排水処理水を対象とした場合、塩素洗

浄を行わない系列では各時間における換算透過速度（25°C 換算）を初期値で除した標準化換算透過速度（膜透過方向へのファウリングを示す）が 0.8 まで減少し、膜モジュール間差圧（膜モジュール原水側の入口と出口の差圧、バイオフィアウリングやスケーリングによる流路閉塞を示す）が初期 0.02 MPa から 0.08MPa まで増加した。一方、塩素洗浄を行う系列では換算透過速度は減少せず、膜モジュール間差圧は 0.03 MPa までの増加に抑えられた。

同時に、パイロットプラントに並設したスパーサー付きフローセルを約 2 週間運転し、塩素洗浄の有無によるバイオフィーム形成の抑制を確認した。バイオフィーム形成の確認は、これまでに本研究で開発した方法を基に蛍光強度として測定した。塩素洗浄を行わない系列ではバイオフィームの形成は確認されたが、塩素洗浄を行う系列ではバイオフィアウリングの形成は確認されなかった。このことから、本試験で観測された膜モジュール間差圧の上昇を引き起こす膜モジュールの流路閉塞はバイオフィアウリングによって起こったこと、本研究で提示した塩素洗浄条件でバイオフィアウリングを長期間抑制可能であることが明らかとなった。

また、貯水池水や下水二次処理水を対象とした場合でも、塩素洗浄の有無によって換算透過速度の減少が抑制され、膜モジュール間差圧の増加も抑制されることが確認された。特に、下水二次処理水では、当初から想定された通り、他の水源と比べて膜ファウリングや流路閉塞が最も起きやすい傾向が見られたものの、塩素洗浄を行わない場合の変化量に比べて 50%以下の変化量にファウリングを抑制できた。しかし、塩素洗浄を行ってもバイオフィアウリングの完全な抑制は達成できず、バイオフィアウリング以外の有機や粒子ファウリングも起きていることが想定されたため、より強い洗浄が必要になることが考えられた。

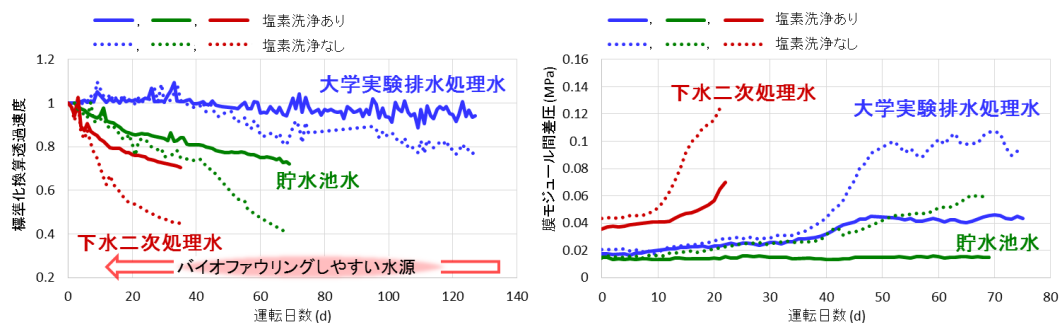


図 40 多様な水源を対象とした提示した塩素洗浄条件による開発膜のバイオフィアウリング抑制実証試験（塩素洗浄条件：12 時間毎，10ppm，10 分間）

さらに、上記で塩素洗浄でも制御しきれなかった有機ファウリングを対象としたファウリング抑制実証試験を行った（図 41）。有機ファウリング抑制には、バイオフィアウリング制御では十分であった塩素濃度 10ppm（図 40 と同条件）より高い 100ppm での試験を検討した。10ppm の塩素洗浄の場合、換算透過速度は初期から 0.6 まで減少し、膜モジュール間差圧は初期 0.04 MPa から 0.12 MPa まで増加した。一方、100ppm の塩素洗浄の場合、換算透過速度は 0.8 となり、有機ファウリングによる透過速度の減少は抑えられた。また、膜モジュール間差圧は初期 0.05 MPa から 0.12 MPa まで増加した。高濃度の塩素洗浄により、膜ファウリングを示す換算透過速度の減少は抑制されたものの、流路閉塞を示す膜モジュール間差圧に違いは見られなかった。このことから、バイオフィアウリングのような流路閉塞には、10ppm の塩素濃度で十分であることが改めて明らかとなった一方で、有機ファウリングにはより高濃度の塩素洗浄が必要であることが示された。

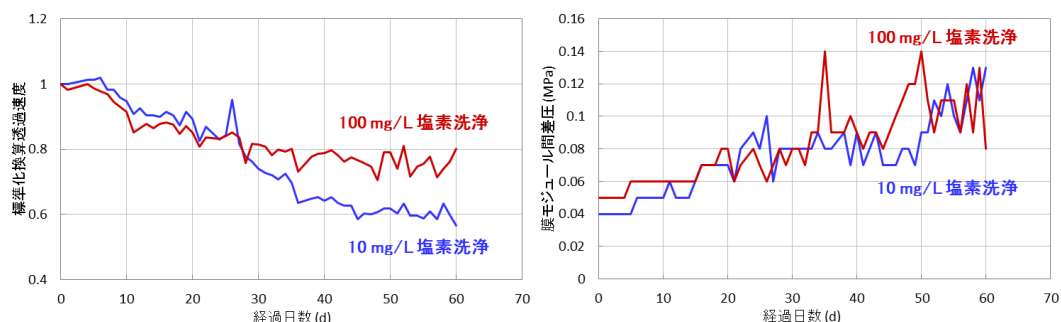


図41 下水二次処理水を対象とした塩素濃度10ppmと100ppmによる開発膜のバイオおよび有機ファウリング抑制実証試験（塩素洗浄条件：12時間毎、10分間）

## （2）Robust モジュールの実証（日東電工(株) 廣瀬グループ）

### ①研究のねらい

作製した耐塩素性 Robust 膜モジュールを用いて、塩素通水による安定運転が行えるか実証することを目的とした。

### ②研究実施方法

実証試験では開発された Robust 膜モジュールと次亜塩素酸を用いて、バイオフィアウリング抑制に有効な運転条件を連続試験で実証した。（株）ウェルシィ殿に協力していただき、設備構造上の理由からバイオフィアウリングの発生要素を含む九州某所の地下水を原水とする膜浄水設備現場で、耐塩素性 Robust 膜モジュールと通常 RO 膜の並列試験を行い、開発した Robust 膜モジュールの安定運転および優位性の確認を行った。具体的には図 43 に示すように、適正に管理された既存フロー設備の後段に位置し、バイオフィアウリング発生要素を含むプロセス中に本件 RO 試験装置を配置した。

### ③研究成果

実証試験のフロー図を図 42 に示す。地下水を除鉄除マンガン装置に通し、さらに活性炭、UF を経た水を原水とした。この原水に耐塩素性 Robust 膜には 1-2ppm の塩素を注入し、汎用 RO 膜には塩素を注入せずに運転を行い、塩素注入有無でバイオフィアウリングの発生に伴う差圧の変化に差異が生じるかを確認した。供給水の水質を表 7 に、実証試験時の差圧の推移を図 43 に示す。

実証試験を開始し、約 2500 時間経過しても汎用 RO 膜の差圧の上昇が生じなかったことから、その後濃縮流量を減らし、よりバイオフィアウリングが生じやすい条件での試験を行った。その結果汎用 RO 膜においては約 3800 時間より差圧の上昇が生じ、バイオフィアウリングが発生していることが示唆された。一方、塩素注入を行っている耐塩素性 Robust 膜においては差圧の上昇が見られず、安定運転が今後も継続すると予想される結果が得られ、塩素によるバイオフィアウリング抑制の有効性が実証された。

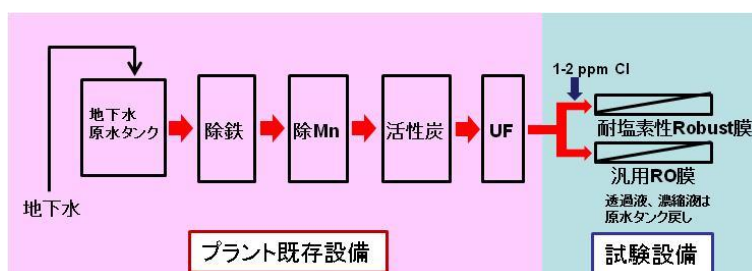


図 42 九州某所実証試験フロー図



表7 九州某所実証試験での供給水水質

項目		原水	項目		原水
pH	(-)	7.5	Li <sup>+</sup>	(ppm)	0.0
電気伝導度	(μS/cm)	4580	Na <sup>+</sup>	(ppm)	619.5
溶存有機物量(DOC)	(ppm)	0.53	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(ppm)	0.0
F <sup>-</sup>	(ppm)	0.07	K <sup>+</sup>	(ppm)	23.5
Cl <sup>-</sup>	(ppm)	1180	Mg <sup>2+</sup>	(ppm)	101.0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(ppm)	0.0	Ca <sup>2+</sup>	(ppm)	164
Br <sup>-</sup>	(ppm)	4.36	Fe	(ppm)	0.00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(ppm)	0.00	Mn	(ppm)	0.01
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	(ppm)	0.00	Cu	(ppm)	0.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(ppm)	44.7			

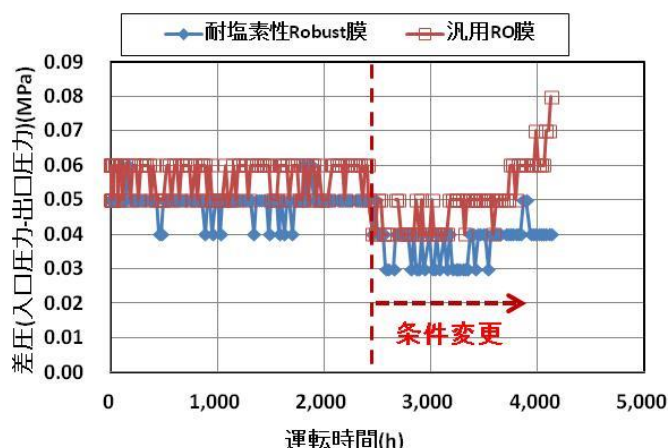


図43 九州某所実証試験における膜モジュール入口出口差圧の推移

### (3) システム評価 (福山市立大学 堤グループ)

#### ①研究のねらい

多様な水源に対応可能な Robust 性を有する開発膜が、既存膜に対しエネルギー・コストで優位性を発揮しうるかどうかについて、システム評価を行うことを狙いとした。

#### ②研究実施方法

国内・海外を中心にヒアリング・情報収集を行い、現状のコスト・エネルギーを把握した上で、Robust 性を有する開発膜の実証実験データをもとにシステム評価を行った。

#### ③研究成果

ア) 既存膜のコスト・エネルギー (消費電力) に関するシステム評価

国内・海外における処理水量 2,200~265,000 m<sup>3</sup>/d の MBR 施設及び RO 膜利用の下水処理施設 (実証実験も含む) の稼働実績をベースに、前処理方法の違いによる造水コスト及びエネルギーを試算した。膜単価は既存膜と同じとして計算した。2,200~265,000 m<sup>3</sup>/d の範囲で、下水二次処理水+直接 RO 膜施設に導入するシステムでは 106 円~51 円/m<sup>3</sup> (=399.5X<sup>-0.167</sup>; X: 処理水量), 下水二次処理水+砂ろ過+RO 膜施設のシステムでは 116 円~52 円/m<sup>3</sup> (=510.1X<sup>-0.183</sup>) 及び 0.5~0.6 kWh/m<sup>3</sup>, MBR 又は (下水二次処理水+MF 又は UF 膜)+RO 膜施設では 183 円~80 円/m<sup>3</sup> (=765.2X<sup>-0.182</sup>), 0.7~0.8 kWh/m<sup>3</sup> となることが推算された。例えば、RO 膜施設の前処理を MBR や MF 又は UF 膜などの代替として砂ろ過にすることが可能であれば 51 円~11 円/m<sup>3</sup> の造水コスト低減効果が期待できる。以上、Robust 性を有する RO 膜開発は、上記の造水コストの範囲内を目標とする必要があることを明らかにした。

$$\text{造水コスト (円/m}^3\text{)} = \text{建設コスト} + \text{ランニングコスト}$$

ランニングコスト = 電気代 + 薬品費 + 膜交換費 (既存膜の寿命 2 年)

イ) Robust 性を有する開発膜 (耐塩素膜) の造水コスト (維持管理コスト) に与えるインパクト

図 44 は、既存膜と耐塩素膜の造水コスト (維持管理コスト) の比較として、造水規模 15,000 m<sup>3</sup>/d における下水二次処理水の膜処理 (MF/UF) + RO の試算例である。本試算では、既存膜については、ファウリングの発生による薬品洗浄を一般的な洗浄頻度である 5 回/年で行うものとした。また、酸/アルカリ洗浄による不可逆劣化を考慮し、10 回の洗浄を目安に膜交換を行うものとした。従って、既存膜の膜寿命は 2 年となり、2 年に 1 度の頻度で膜交換が必要となる。一方、耐塩素膜については、広島大学環境安全センターにおける実験結果から、ファウリング防止のために 2ppm の前塩素連続注入を行うことで、薬品洗浄頻度を 2 回/年まで低減できることが示されている。従って、10 回の洗浄を目安に膜交換を行う場合、膜交換の頻度は 5 年に 1 度となるとの想定で試算を行った。その結果、耐塩素膜は、薬品費 (塩素) は増加するものの膜寿命が 2 年から 5 年に延ばせる可能性があることで膜交換費、薬品洗浄費が大きく低下できるため、造水コスト (維持管理コスト) を約 20% 低減可能であることが試算できた。従って、膜コストが 1.5~2 倍程度になっても、コスト面で十分な優位性が確保できる可能性がある。

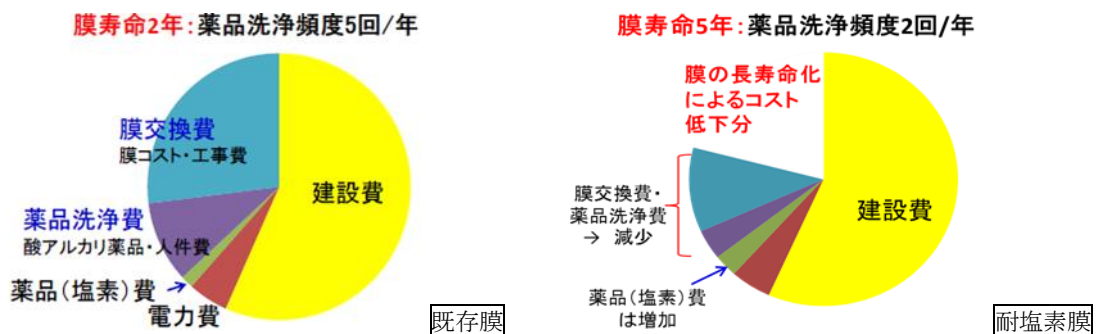


図 44 既存膜と耐塩素膜の造水コスト比較 (維持管理コスト) : 15,000 m<sup>3</sup>/d の場合

ウ) Robust 性を有する開発膜 (耐塩素膜) のシステム評価

表 8 に下水二次処理水と地下水 (浄水用) を原水とした、開発膜 (耐塩素膜) 及び既存膜の造水コストの試算と消費電力を、前処理別にシステム全体としてまとめた。RO 膜の消費電力、Flux については、広島大学環境安全センターでの実証実験データから既存膜も耐塩素膜も同じと仮定した。また、前処理のない下水二次処理水を直接処理するシステムは、東広島浄化センターの実証実験では SS 濃度の影響が大きく検証データが得られていないため比較からはずした。

下水二次処理水に対する前処理の違いについては、SDI が砂ろ過では 2.5~3.5 で膜処理の 0.5~2.5 に比してかなり高いことから、消費電力、前塩素注入量、薬品洗浄回数等コストに影響する可能性がある。今後の実証実験結果にもよるが、既存膜より膜寿命が 2~3 年以上延び、膜交換頻度が減らせる可能性のある耐塩素膜の実用性は高いと考えられる。また、従来と同じ膜の前処理であれば、薬品洗浄頻度の低減により膜交換回数の低減によって造水コスト低減効果も耐塩素膜に期待できる。

地下水の前塩素 + 除鉄・除マンガン処理の浄水システムの実証実験では、既存膜では脱塩素のため活性炭塔が前処理に設置されているが、耐塩素膜では活性炭で脱塩する必要がなく薬品洗浄回数の削減で膜寿命も延長することができ造水コストの低下を図れる可能性を示す結果が得られた。

表 8 耐塩素膜と既存膜のシステム評価（試算）一覧

原水	前処理	RO/NF膜					システム全体		
		被RO水性状	対応膜	電力	Flux	膜寿命	電力	造水コスト	
				(kWh/m <sup>3</sup> )	(m/d)	(年)		(kWh/m <sup>3</sup> )	(円/m <sup>3</sup> )
二次処理水 硬度(度) 40~60 SS(mg/l) 1~3 pH 6.8~7.3 SDI >3.5	①砂ろ過 LV=180~210 (m/d)	硬度(度) 40~60	耐塩素膜	-	0.5	5	0.5~0.54	37~100 (674.5X <sup>-0.234</sup> )	<p>Bar chart showing water production costs (円/m³) for 2,200 and 265,000 m³/d. The chart compares '耐塩素膜' (blue) and '既存膜' (red). For 2,200 m³/d, costs are approximately 100 (RO) and 120 (existing). For 265,000 m³/d, costs are approximately 40 (RO) and 50 (existing).</p>
		pH 6.8~7.3	既存膜	-	0.5	2	0.5~0.54	52~116 (510.1X <sup>-0.183</sup> )	
	②UF/MF Flux=0.6~0.7(m/d)	硬度(度) 40~60	耐塩素膜	0.4~0.5	0.5	5	0.6~0.7	48~151 (1140X <sup>-0.254</sup> )	
		pH 6.8~7.3	既存膜	0.4~0.5	0.5	2	0.6~0.7	80~183 765.2X <sup>-0.182</sup>	
	③MBR Flux=0.6~0.7(m/d)	硬度(度) 40~60	耐塩素膜	0.4~0.5	0.5	5	0.7~0.8	48~151 (610.5X <sup>-0.183</sup> )	
		pH 6.8~7.3	既存膜	0.4~0.5	0.5	2	0.7~0.8	80~183 (765.2X <sup>-0.182</sup> )	
地下水 (前塩素+除鉄・除マンガン処理)	① UF	-	耐塩素膜	0.4~0.5	0.5	5	-	168	<p>Bar chart showing water production costs (円/m³) for 2,200 and 265,000 m³/d. The chart compares '耐塩素膜' (blue) and '既存膜' (red). For 2,200 m³/d, costs are approximately 150 (RO) and 180 (existing). For 265,000 m³/d, costs are approximately 50 (RO) and 80 (existing).</p>
	②活性炭+UF	-	既存膜	0.4~0.5	0.5	2.5	-	251	

※造水コストのカッコ内は、処理水量 2,200~265,000m<sup>3</sup>/d の RO 膜利用下水再生利用施設の造水コスト試算式

※下水二次処理水の処理システム

- ①砂ろ過の場合
  - 下水二次処理水→砂ろ過→連続塩素注入→RO/NF（耐塩素膜）
  - 下水二次処理水→砂ろ過→間欠塩素注入→還元剤注入→RO/NF（既存膜）
- ②UF/MF・③MBR の場合
  - 下水二次処理水→UF/MF または MBR→連続塩素注入→RO/NF（耐塩素膜）
  - 下水二次処理水→UF/MF または MBR→間欠塩素注入→還元剤注入→RO/NF（既存膜）

※地下水の処理システム

- ①地下水→前塩素→除鉄・除マンガン→UF→RO/NF（耐塩素膜）
- ②地下水→前塩素→除鉄・除マンガン→活性炭→UF→RO/NF（既存膜）

## 5. 本研究のまとめ

最後に本研究のまとめとして、検討した各種 Robust 膜の開発状況及び今後展開期待される応用分野を表 9 に示す。耐塩素性ポリアミド膜は実機スケールのモジュール化を達成するとともに、フィールド実証において Robust 膜の有効性を明らかにした。オルガノシリカ膜においては、膜構造の最適化が進み、将来的な大面積化を見据えた layered-hybrid 膜の開発に成功している。また、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 膜の開発においては、オールセラミック膜としては世界最高水準の分画分子量を達成した。気相蒸着系については、基礎的研究から研究を開始し、透水性は低いものの RO レベルの分離性を有する膜の作製に成功するとともに、大気圧プラズマを導入してより生産性の高いプロセスの構築に資する知見を得た。

耐塩素性ポリアミド膜は、塩素洗浄を有効に利用し、水処理分野のみならず、食品産業等、当初想定していなかった分野へも展開が期待できる。オルガノシリカ膜及び SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 膜は、従来の高分子膜の適用が困難な高温あるいは酸化力の強い原水等での応用が期待される。

表 9 Robust 膜の開発状況と展開分野

	オルガノシリカ膜	耐塩素ポリアミド膜	SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 膜	気相蒸着膜
耐塩素性	○	○	○	○
耐熱性	○		○	
耐pH性			○	
開発状況	Layered-hybrid膜による大面積化	実機スケールのモジュールの製造	分画分子量200セラミック膜で初	ROレベルを達成気相蒸着法で初
今後の課題	さらなる高透水化	低圧化を実現するための高透水化	透水性や分画性の制御	さらなる高透水化
展開分野	高温ろ過 随伴水処理 オイル回収	塩素洗浄によるバイオフィアウリングの抑制 殺菌用途の塩素含有水の処理	高温ろ過 食品・飲料CIP 繊維、パルプ レアメタル回収	

## §4. 成果発表等

### 1. 原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 38 件)

#### 【2013】

1. Rong Xu, Jinhui Wang, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Reverse Osmosis Performance of Organosilica Membranes and Comparison with the Pervaporation and Gas Permeation Properties, *AIChE Journal*, 59 (2013) 1298-1307. (DOI: 10.1002/aic.13885)
2. Genghao Gong, Jinhui Wang, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshiori Tsuru, Sol-gel spin coating process to fabricate a new type of uniform and thin organosilica coating on polysulfone film, *Materials Letters*, 109 (2013) 130-133.
3. Hiroki Nagasawa, Hironobu Shigemoto, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Characterization and gas permeation properties of amorphous silica membranes prepared via plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Membrane Science*, 441 (2013) 45-53.
4. Rong Xu, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Tetsuji Okuda, Joji Ohshita, Toshinori Tsuru, Tailoring the Affinity of Organosilica Membranes by Introducing Polarizable Ethenylene Bridges and Aqueous Ozone Modification, *ACS Applied Materials & Interface*, 5 (2013) 6147-6154.
5. Takashi Shimoyama, Tomohisa Yoshioka, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Molecular dynamics simulation study on characterization of bis(triethoxysilyl)-ethane and bis(triethoxysilyl)ethylene derived silica-based membranes, *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) 25-27.
6. Jinhui Wang, Genghao Gong, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Kenji Ito, Toshinori Tsuru, Pervaporation performance and characterization of organosilica membranes with a tuned pore size by solid-phase HCl post-treatment, *Journal of Membrane Science*, 441 (2013) 120-128.

#### 【2014】

7. Hiroki Nagasawa, Toshihiro Minamizawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, High-temperature stability of PECVD-derived organosilica membranes deposited on TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> intermediate layers using HMDSO/Ar plasma, *Separation and Purification Technology*, 121 (2014) 13-19.
8. Kazuki Yamamoto, Joji Ohshita, Tomonobu Mizumo, Toshinori Tsuru, Polymerization behavior and gel properties of ethane, ethylene and acetylene-bridged polysilsesquioxanes, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 71 (2014) 24-30.
9. Genghao Gong, Jinhui Wang, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshiori Tsuru, Fabrication of a layered hybrid membrane using an organosilica separation layer on a porous polysulfone support, and the application to vapor permeation, *Journal of Membrane Science*, 464 (2014) 140-148.
10. Genghao Gong, Jinhui Wang, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshiori Tsuru, Synthesis and characterization of a layered-hybrid membrane consisting of an organosilica separation layer on a polymeric nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 472 (2014) 19-28.
11. Suhaina M. Ibrahim, Rong Xu, Hiroki Nagasawa, Akinobu Naka, Joji Ohshita, Tomohisa Yoshioka, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, A closer look at the development and performance of organic-inorganic membranes using 2,4,6-tris-[3(triethoxysilyl)-1-propoxy]-1,3,5-triazine (TTESPT), *RSC Advances*, 4 (2014) 12404-12407.
12. Suhaina M. Ibrahim, Rong Xu, Hiroki Nagasawa, Akinobu Naka, Joji Ohshita, Tomohisa Yoshioka, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Insight into the pore tuning of triazine-based nitrogen-rich organoalkoxysilane membranes for use in water desalination, *RSC Advances*, 4 (2014) 23759-23769.
13. Rong Xu, Suhaina M. Ibrahim, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Kenji Ito, Joji

- Ohshita, Toshinori Tsuru, New Insights into the Microstructure-Separation Properties of Organosilica Membranes with Ethane, Ethylene, and Acetylene Bridges, *ACS Applied Materials & Intereface*, 6 (2014) 9357-9364.
14. Yoshiro Kaneko, Hisaya Toyodome, Tomonobu Mizumo, Kazuhiro Shikinaka, Nobuo Iyi, Preparation of a sulfo-group-containing rod-like polysilsesquioxane with a hexagonally stacked structure and its proton conductivity, *Chemistry - A European Journal*, 20 (2014) 9394-9399.
  15. Takahiro Tokunaga, Miki Shoiriki, Tomonobu Mizumo, and Yoshiro Kaneko, Preparation of low-crystalline POSS containing two types of alkylammonium groups and its optically transparent film, *Journal of Materials Chemistry C*, 2 (2014) 2496-2501.
  16. Takuhiro Ishii, Tomonobu Mizumo, and Yoshiro Kaneko, Facile preparation of ionic liquid containing silsesquioxane framework, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 87 (2014) 155-159.
  17. Hiroki Nagasawa, Takuya Niimi, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Modified gas-translation model for prediction of gas permeation through microporous organosilica membranes, *AIChE Journal*, 60 (2014) 4199-4210.

#### [2015]

18. Joji Ohshita, Haruna Muragishi, Kazuki Yamamoto, Tomonobu Mizumo, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Preparation and Separation Properties of Porous Norbornane-Bridged Silica Membrane, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 73 (2015) 365-370.
19. Kazuki Yamamoto, Joji Ohshita, Tomonobu Mizumo, Toshinori Tsuru, Efficient Synthesis of SiOC Glasses from Ethane, Ethylene, and Acetylene-bridged Polysilsesquioxanes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 408 (2015) 137-141.
20. Kazuki Yamamoto, Joji Ohshita, Tomonobu Mizumo, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Preparation of hydroxyl group containing bridged organosilica membranes for water desalination, *Separation and Purification Technology*, 156 (2015) 396-402.
21. Suhaina M. Ibrahim, Hiroki Nagasawa, H., Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Robust organosilica membranes for high temperature reverse osmosis (RO) application: Membrane preparation, separation characteristics of solutes and membrane regeneration, *Journal of Membrane Science*, 493 (2015) 515-523.
22. Genghao Gong, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Reverse osmosis performance of layered-hybrid membranes consisting of an organosilica separation layer on polymer supports, *Journal of Membrane Science*, 494 (2015) 104-112.
23. Hiroki Nagasawa, Toshihiro Minamizawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Microporous organosilica membranes for gas separation prepared via PECVD using different O/Si ratio precursors, *Journal of Membrane Science*, 489 (2015) 11-19.

#### [2016]

24. Masaki Ohno, Cervinia Manalo, Laura Rossetto, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Effect of coexisting metal ions on the degradation of polyamide reverse osmosis membrane by hypochlorite treatment, *Desalination*, 381 (2016) 126-134.
25. Waravut Puthai, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, Katsumi Wakamura, Hiroshi Ohnishi, Toshinori Tsuru, Effect of firing temperature on the water permeability of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> membranes for nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 497 (2016) 348-356.
26. Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of amorphous carbon molecular sieve membranes for gas separation, *RSC Advances*, 6 (2016) 59045-59049.
27. Waravut Puthai, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, Toshinori Tsuru, Nanofiltration performance of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> membranes in aqueous solutions at high temperature, *Separation and Purification Technology*, 168 (2016) 238-247.
28. Genghao Gong, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Tailoring the Separation Behavior of Polymer-Supported Organosilica Layered-Hybrid Membranes via Facile Post-Treatment Using HCl and HN<sub>3</sub> Vapors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 11060-11069.
29. Cervinia V. Manalo, Masaki Ohno, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Rapid

novel test for the determination of biofouling potential on reverse osmosis membranes, *Water Science and Technology*, 73 (2016) 2978-2985.

30. Cervinia V. Manalo, Masaki Ohno, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Effect of Biofilm on Inorganic Suspended Solids Accumulation on Reverse Osmosis Membranes, *Journal of Water and Environment Technology*, 14 (2016) 308-318.
31. Kazuki Yamamoto, Joji Ohshita, Tomonobu Mizumo, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Synthesis of organically bridged trialkoxysilanes bearing acetoxymethyl groups and applications to RO membranes, *Applied Organometallic Chemistry*, 31 (2016) e3580.
32. Ricardo Abejon, Suhaina Ibrahim Waravut Puthai, Hiroki Nagasawa, Toshinori Tsuru, Evaluation of non-commercial ceramic SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and organosilica BTESE membranes in a highly oxidative medium: Performance in hydrogen peroxide, *Journal of Membrane Science*, 520 (2016) 740-748.

#### 【2017】

33. Kazuki Yamamoto, Sayako Koge, Takahiro Gunji, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Joji Ohshita, Preparation of POSS-derived robust RO membranes for water desalination, *Desalination*, 404 (2017) 322-327.
34. Hiroki Nagasawa, Yuta Yamamoto, Nobukazu Tsuda, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Atmospheric-Pressure Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Microporous Silica Membranes for Gas Separation, *Journal of Membrane Science*, 524 (2017) 644-651.
35. Waravut Puthai, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, Toshinori Tsuru, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanofiltration membranes of different Si/Zr molar ratios: Stability in hot water and acid/alkaline solutions, *Journal of Membrane Science*, 524 (2017) 700-711.
36. Suhaina M. Ibrahim, Hiroki Nagasawa, H., Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Organosilica bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) membranes for gas permeation (GS) and reverse osmosis (RO): The effect of preparation conditions on structure, and the correlation between gas and liquid permeation properties, *Journal of Membrane Science*, 526 (2017) 242-251.
37. Eri Nasuno, Yuto Abe, Ken-ichi Iimura, Masaki Ohno, Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, Norihiro Kato, Isolation of Biofilm-Forming Bacteria from the Secondary Effluent of the Wastewater Treatment Plant and its Ability to Produce N-Acylhomoserine Lactone as Quorum Sensing Signal, *Applied Mechanics and Materials*, 863 (2017) 135-140.
38. Kazuki Yamamoto, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru and Joji Ohshita, Preparation of bridged polysilsesquioxane-based membranes containing 1,2,3-triazole moieties for water desalination, *Polymer Journal*, 49 (2017) 401-406.

#### 2. その他の著作物(総説、書籍など)

1. 都留 稔了, 多様な水源に対応できるロバスト RO/NF 膜の開発, *水環境学会誌*, 36 (2013) 8-10.
2. 都留 稔了, 長澤 寛規, 無機 RO/NF 膜の最前線, *膜*, 40 (2015) 191-196.
3. 都留 稔了, Suhaina M. Ibrahim, Waravut Puthai, 多孔質セラミック膜の細孔径制御と Robust ナノ濾過・逆浸透膜への応用, *セラミックス*, 50 (2015) 121-125.
4. 山本 一樹, 大下 浄治, 有機架橋型元素ブロックを用いたオルガノシリカ連続膜の作製とその分離能, *セラミックス*, 51 (2016) 770-772.
5. Genghao Gong, Toshinori Tsuru, DEVELOPMENT AND APPLICATIONS OF A NEW TYPE OF POLYMER-SUPPORTED ORGANOSILICA LAYERED-HYBRID MEMBRANES, in *Hybrid Membrane Systems, Emerging Technologies and Applications*, Nova Publishers (2016).

### 3. 国際学会発表及び主要な国内学会発表

(1) 招待講演 (国内会議 26 件、国際会議 19 件)

#### 【国内会議】

1. 都留 稔了, ロバスト RO/NF 膜への挑戦, 膜を活用した水再利用の最前線, 日本オゾン協会, 広島大学, 2012/06/20.
2. 都留 稔了, ハイブリッドシリカ膜の開発と応用, ニューメンブレンテクノロジー, 2012/11/27.
3. 都留 稔了, 無機膜による水処理技術の現状と今後の展望, 食品膜・分離技術研究会 (MRC) 第 25 回春季研究例会, 2013/06/05.
4. 都留 稔了, ロバスト RO/NF 膜の開発を目指して: 無機膜およびハイブリッド膜による水処理膜の現状と展望, 第 13 回 JDA 総会・特別講演会, 2013/07/25.
5. 都留 稔了, 多様な水源に対応できるロバスト RO/NF 膜の開発, ファウリング研究会, 北海道大学, 2013/09/04.
6. 都留 稔了, 化学プロセスへの逆浸透/ナノろ過および膜型反応器の応用, 平成 25 年度第 1 回環境・エネルギー研究交流会, 広島グランドインテリジェントホテル, 2013/11/13.
7. 都留 稔了, 架橋型アルコキシシランを用いたシリカネットワークエンジニアリングと気相および液相系分離膜への応用, 第 52 回セラミック基礎科学討論会, ウィンクあいち, 名古屋市, 2014/1/09.
8. 奥田 哲士, 膜を用いた水処理の研究紹介 他, 富山高等専門学校, 2014/2/18.
9. 都留 稔了, 膜分離技術の現状と今後の展望, 一般社団法人膜分離技術振興協会, 技術講演会, 東京, 2014/05/15.
10. 都留 稔了, 無機およびハイブリッド膜によるナノ濾過および逆浸透分離への応用, 分離プロセス部会・最新技術講座, 広島, 2014/09/05.
11. 都留 稔了, ロバスト RO/NF 膜の開発: 多様な水源への応用を目指して, 化学工学会第 46 回秋季大会 展望講演, 福岡, 2014/09/18.
12. 都留 稔了, 高分子膜および無機膜の高機能化と陽電子消滅法による評価, 平成 26 年度 陽電子ビーム利用材料評価コンソーシアム研究会, つくば, 2014/10/17.
13. 都留 稔了, 膜輸送機構と膜開発: 溶解拡散モデルとオルガノシリカ膜を例として, シンポジウム「膜工学研究の最先端」, 東京, 2014/10/18.
14. 都留 稔了, シリカおよびハイブリッド膜の開発と浸透気化分離への応用, 化学プラントへの膜利用技術研究会, 広島, 2014/11/06.
15. 都留 稔了, シリカ膜による気体分離とその応用, サイエンス&テクノロジー セミナー, 東京, 2015/1/13.
16. 都留 稔了, オルガノシリカ膜の開発とガス・浸透気化・逆浸透分離への応用, 第 1 回キッチン・キトサンフォーラム, 東京, 2015/5/12.
17. 都留 稔了, 多孔性分離膜の開発とプロセス強化への応用, 化学工学会秋季大会, 札幌, 2015/9/10.
18. 都留 稔了, オルガノシリカ膜のネットワークチューニングと環境・エネルギーへの応用, 第 64 回高分子討論会, 仙台, 2015/9/17.
19. 大野 正貴, NF/RO 膜の処理システムにおける次亜塩素酸の利用-ファウラント抑制と膜劣化・CREST でのこれまでの成果-, NF/RO 膜処理における若手研究者の挑戦, 広島, 2015/8/7.
20. 都留 稔了, ロバスト RO/NF オルガノシリカ膜の開発と各種分離プロセスへの展開, 近畿化学協会 高機能材料セミナー, 大阪, 2015/9/30.
21. 都留稔了, シリカおよびハイブリッドシリカ膜のネットワークエンジニアリングと分離プロセスへの応用, 第 34 回無機高分子研究討論会, 東京, 2015/11/5.
22. 都留 稔了, 多様な水源に対応できるロバスト RO/NF 膜の開発, 化学工学会懇話会セミナー, 大竹, 2015/11/6.
23. 都留 稔了, プラズマ CVD 法を用いた多孔質分離膜の研究開発の現状と今後の展望,



日本学術振興会第 153 委員会, 東京, 2016/2/9.

24. 都留 稔了, 多様な水源に対応できるロバスト RO/NF 膜の開発と応用, 水環境学会シンポジウム特別講演, 秋田大学, 秋田, 2016/9/13.
25. 大野 正貴, RO 膜を用いた造水におけるバイオフィウリングの抑制, スマートエンジニアリング TOKYO2016, 東京, 2016/10/27.
26. 都留 稔了, セラミック多孔膜による高度分離: ナノ~サブナノ細孔の設計, 評価と応用, 日本化学会第 97 春季年会 ATP セッション, 慶応大学, 神奈川, 2017/3/16.

#### 【国際会議】

1. Toshinori Tsuru, Hybrid silica membranes with controlled pore-size for improved molecular separation, The 7th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS7), Busan, Korea, 2012/07/05 (Plenary Talk).
2. Toshinori Tsuru, Silica network engineering of sol-gel derived membranes for improved molecular-separation and increased stability, in special session "ICIM without borders: The fathers of inorganic membrane", 12th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM12), Twente University, The Netherlands, 2012/7/12.
3. Tetsuji Okuda, Current researches in water and waste treatments with biotechnology, Bioenvironmental Engineering Research Centre (BERC), International Islamic University Malaysia, Malaysia, 2013/07/05.
4. Toshinori Tsuru, Pore-size evaluation of nano/subnano-porous membranes and preparation of amorphous silica membranes with zeolite-like pore structure, The 15th Asian Chemical Congress, Singapore, 2013/08/23.
5. Toshinori Tsuru, Hybrid Membranes for Improved Molecular Separation in Gas and Liquid-Phase, in Plenary: Advanced Separations for Sustainability, AIChE Annual Meeting, 2013/11/04.
6. Tetsuji Okuda, Membrane Technologies for Water Treatment, Department of Civil & Environmental Engineering, University of Ulsan, Korea, 2013/11/22.
7. Toshinori Tsuru, Nano/subnano-tuning of microporous membranes and pore-size evaluation by nanoporometry and normalized Knudsen-based permeance, ICIM2014 (International Conference on Inorganic Membranes), Brisbane, Australia, 2014/07/6-9 (Plenary).
8. Toshinori Tsuru, ICCS5 (The fifth International Congress on Ceramic), Sol-gel processing of Robust membranes for water purification, Beijing, 2014/08/17-21 (Keynote lecture).
9. Toshinori Tsuru, Silica-based robust membranes for expanding liquid-phase separation, The 5th Kobe University Brussels European Centre Symposium "Innovation, Environment, and Globalisation", Belgium, 2014/10/14.
10. Toshinori Tsuru, Nanoporometry (NPP) and Normalized Knudsen-based permeance (NKP) for pore-size evaluation of nano/subnano-porous membranes, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, 2015/03/27.
11. Joji Ohshita, Kazuki Yamamoto, Masakoto Kanazashi, and Toshinori Tsuru, Bridged Silica Membranes for Water Desalination, Information for East Asian Symposium on Polymers for Advanced Technology (EASPAT 2015), Awaji Yumebutai International Conference Center, Reception Hall B1, 2015/7/27.
12. Toshinori Tsuru, Robust organosilica membranes for expanding liquid-phase separation, Aseanian Membrane Society (AMS), Taipei, 2015/7/21.
13. Toshinori Tsuru, High-performance organosilica membranes and expanding applications, International Symposium on Inorganic Membranes (ISIM), Taipei, 2015/7/22.
14. Toshinori Tsuru, Nano/subnano-porous membranes for expanding applications: design and evaluation of porous structures, 化学工学会年会国際シンポジウム, 大阪, 2016/3/15.
15. Masaki Ohno, Use of sodium hypochlorite for fouling-control of NF/RO membranes, VII Congreso Internacional de Investigacion Cientifica, Dominica Republic, 2016/6/8-10.
16. Toshinori Tsuru, Robust reverse osmosis and nanofiltration membranes for expanding applications, International Conference on Inorganic Membranes, Atlanta, 2016/7/10-13 (Keynote lecture).
17. Toshinori Tsuru, Development of SiO<sub>2</sub>-based nano/subnano-porous membranes and pore-size

evaluation by nanoporometry (NPP) and normalized Knudsen-based permeance (NKP), Dalian, China, 2016/8/20-23 (Plenary).

18. Toshinori Tsuru, Nano/subnanoporous ceramic membranes for molecular separation in gas and liquid phase, Advanced Materials Conference 2016, Malaysia, 2016/11/27 (Keynote lecture).
19. Toshinori Tsuru, Robust reverse osmosis (RO)/nanofiltration (NF) membranes with thermal stability and chlorine tolerance for expanding applications to various types of water resources, keynote, The 3rd Asian Symposium on Water Reuse, Seoul, Korea, 2017/4/25.

(2) 口頭発表 (国内会議 41 件、国際会議 17 件)

【国内会議】

1. 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, プラズマ CVD 法によるアモルファスカーボン膜の作製と透過特性評価, 化学工学会第 78 年会, 大阪, 2013/03/17-19.
2. 長澤 寛規, 南澤 俊宏, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 及び TiO<sub>2</sub> 中間層を用いて作製したプラズマ CVD シリカ膜の高温耐性, 日本膜学会, 第 35 年会, 早稲田大学, 東京, 2013/05/20-21.
3. 山本 一樹, 水雲 智信, 大下 浄治, 都留 稔了, アセチレン架橋シルセスキオキサン合成および SiOC セラミックスへの応用, 第 62 回高分子討論会, 金沢, 2013/09/11-13.
4. 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, ダイヤモンドライクカーボン膜のプラズマ CVD 製膜および透過特性評価, 化学工学会, 第 45 回秋季大会, 岡山大学, 岡山, 2013/09/16-18.
5. 山本 一樹, Rong Xu, 水雲 智信, 大下 浄治, 都留 稔了, エタン, エチレン, アセチレンで架橋したシルセスキオキサン系水分離膜における重合機構と環構造の解析, 第 32 回無機高分子研究討論会, 東京, 2013/11/07-08.
6. 大野 正貴, Laura Rossetto, 奥田 哲士, 中井 智司, 都留 稔了, 西嶋 渉, 様々な水質に対するポリアミド系逆浸透 (RO) 膜の次亜塩素酸耐性, 第 16 回日本水環境学会シンポジウム, 琉球大学, 2013/11/10.
7. 山本 一樹, 大下 浄治, 都留 稔了, 親水基を有するアルコキシシランからの有機-無機ハイブリッド水分離膜の作製と評価, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014/3/27-30.
8. Cervinia Manalo, Masaki Ohno, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, and Wataru Nishijima, Evaluation of Biofouling Potential on RO Membranes, 第 48 回日本水環境学会, 東北大学, 2014/03/17-19.
9. 長澤 寛規, 新見 拓矢, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, 修正 gas translation モデルによる多孔性オルガノシリカ膜の気体透過特性の解析, 化学工学会第 79 年会, 岐阜, 2014/03/18-20.
10. 長澤 寛規, 南澤 俊宏, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, オルガノシリカ気体分離膜のプラズマ CVD 製膜: 前駆体の影響と熱処理効果, 日本膜学会第 36 年回, 東京, 2014/03/12-13.
11. 長澤 寛規, 徐 栄, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, 有機無機ハイブリッドシリカを用いたロバスト RO 膜の開発, 日本海水学会第 65 年会, 沖縄, 2014/06/19-20.
12. 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, プラズマ CVD アモルファスカーボン膜の分子ふるい特性, 化学工学会第 46 回秋季大会, 福岡, 2014/9/17-19.
13. 山本 一樹, 大下 浄治, 都留 稔了, 親水基を有するアルコキシシランからのポリシルセスキオキサン系逆浸透膜の開発, 第 63 回高分子討論会, 長崎, 2014/9/24-26.
14. 村岸 春奈, 大下 浄治, 都留 稔了, パラバン酸骨格を持つ架橋型アルコキシシランからの水分離膜の作製, 第 63 回高分子討論会, 長崎, 2014/9/24-26.
15. 山本 一樹, 大下 浄治, 都留 稔了, 親水基を持つポリシルセスキオキサン膜のガス・水分離特性, 第 33 回無機高分子研究討論会, 東京, 2014/11/13-14.
16. 大野 正貴, Cervinia MANALO, 奥田 哲士, 中井 智司, 西嶋 渉, 次亜塩素酸による RO 膜上のバイオフィルムの洗浄とその効果, 第 49 回日本水環境学会年会, 金沢, 2015/3/16-18.

17. Genghao Gong, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Reverse osmosis performance of layered-hybrid membranes consisting of organosilica separation layer on polymer supports, 化学工学会第 80 年会, 東京, 2015/3/19-21.
18. 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, プラズマ CVD 法により作製したアモルファスカーボン膜の透過特性, 日本膜学会第 37 年会, 東京, 2015/5/14-15.
19. 小田川 俊也, 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, オルガノシリカ膜の逆浸透特性と後処理による効果, 化学工学会第 47 回秋季大会, 札幌, 2015/9/9-11.
20. 成清 慎太郎, 吉岡 朋久, 長澤 寛規, 金指 正言, 都留 稔了, 分子動力学法を用いた OH 基を有するオルガノシリカ膜の分子透過性評価, 化学工学会第 47 回秋季大会, 札幌, 2015/9/9-11.
21. 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, プラズマ CVD 法による炭素膜の作製とその透過特性, 化学工学会第 47 回秋季大会, 札幌, 2015/9/9-11.
22. 奥田 哲士, 大野 正貴, Cervinia Manalo, 中井 智司, 西嶋 渉, 次亜塩素酸によるポリアミド逆浸透膜の劣化に及ぼす様々な水質の影響とその予測, 第 18 回日本水環境学会シンポジウム, 長野, 2015/9/15.
23. 山本 一樹, 大下 浄治, 都留 稔了, ゴル-ゲル法によるかご型シリケート膜の作製と気体分離特性, 第 34 回無機高分子研究討論会, 東京, 2015/11/5-6.
24. 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, プラズマ CVD 法による気体分離膜の作製とその透過特性, 膜シンポジウム 2015, 神戸, 2015/11/25-26.
25. 山本 裕太, 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, 大気圧プラズマを用いたシリカ系分離膜の作製, 化学工学会中国四国支部・関西支部合同支部大会, 岡山, 2015/12/12.
26. 西本 直, 大野 正貴, 奥田 哲士, 中井 智司, 西嶋 渉, 次亜塩素酸による RO 膜上のバイオフィルム抑制, 第 18 回化学工学会学生発表会, 福岡, 2016/3/5.
27. 大野 正貴, Cervinia Manalo, 奥田 哲士, 中井 智司, 西嶋 渉, 次亜塩素酸によるポリアミド RO 膜の劣化と共存金属イオンの影響, 第 50 回日本水環境学会年会, 徳島, 2016/3/16.
28. 中渡瀬 広貴, Cervinia Manalo, 大野 正貴, 奥田 哲士, 中井 智司, 西嶋 渉, 次亜塩素酸による RO 膜およびスパーサー上の堆積物の低減と除去, 第 50 回日本水環境学会年会, 徳島, 2016/3/16.
29. 長澤 寛規, 山本 裕太, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, 大気圧プラズマ CVD 法によるシリカ膜の作製, 化学工学会第 81 年会, 大阪, 2016/3/14-16.
30. Genghao Gong, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Polymer-supported organosilica layered-hybrid membranes for reverse osmosis desalination, 化学工学会第 81 年会, 大阪, 2016/3/14-16.
31. 山本 一樹, 高下 紗矢子, 大下 浄治, 甲斐 裕之, 郡司 天博, 都留 稔了, かご型シルセスキオキサンおよびシリケート膜の多孔性評価と気体分離特性, 日本化学会第 96 春季年会, 京都, 2016/3/24-27.
32. 長澤 寛規, 山本 裕太, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, 大気圧プラズマ CVD 法によるオルガノシリカ分子ふるい膜の作製, 日本膜学会第 38 年会, 東京, 2016/5/10-11.
33. 山本 裕太, 長澤 寛規, 金指 正言, 都留 稔了, 大気圧プラズマを用いた気体分離シリカ膜の低温製膜, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島, 2016/9/6-8.
34. 長澤 寛規, 小田川 俊也, Suhaina Ibrahim, 金指 正言, 都留 稔了, オルガノシリカロバスト逆浸透膜のファウリング特性評価とケミカルフリー洗浄の提案, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島, 2016/9/6-8.
35. 大野 正貴, Cervinia Manalo, 奥田 哲士, 中井 智司, 西嶋 渉, ポリアミド系逆浸透膜の塩素化と加水分解における pH の影響, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島, 2016/9/6-8.
36. 西本 直, 大野 正貴, Cervinia Manalo, 奥田 哲士, 中井 智司, 西嶋 渉, 塩素と pH の影響によるポリアミド系逆浸透膜の劣化, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島, 2016/9/6-8.
37. 山本 一樹, 大下 浄治, 都留 稔了, トリアゾールを導入した架橋型ポリシルセスキオキサン膜の調製と水分離特性, 第 35 回無機高分子研究討論会, 東京, 2016/11/17-18.

38. 内田 達也, Cervinia Manalo, 大野 正貴, 奥田 哲士, 中井 智司, 西嶋 渉, 次亜塩素酸ナトリウムを用いた逆浸透膜におけるバイオフィウリング制御, 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本, 2017/3/15-17.
39. 中渡瀬 広貴, Cervinia Manalo, 大野 正貴, 奥田 哲士, 中井 智司, 西嶋 渉, 逆浸透膜における粒子ファウリングの制御, 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本, 2017/3/15-17.
40. 西本 直, Cervinia Manalo, 大野 正貴, 奥田 哲士, 中井 智司, 西嶋 渉, 次亜塩素酸ナトリウムによる逆浸透膜の有機ファウリング制御, 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本, 2017/3/15-17.
41. 笹原 健司, 高下 紗矢子, 山本 一樹, 大下 浄治, 都留 稔了, アミノ基を有する有機架橋型ポリシルセスキオキサンを用いた逆浸透膜の調製と水分離特性, 日本化学会第 97 春季年会, 神奈川, 2017/3/16-19.

#### 【国際会議】

1. Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, Atsunori Ootoshi, Srinivasa Reddy Mallampati, Satoshi Nakai, Mitsumasa Okada, Fouling in membrane bioreactors with microbial autolysis caused by endogenous respiration, 3rd International conference on biotechnology (ICBioE'13), Kuala Lumpur, Malaysia, 2013/07/04.
2. Rong Xu, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, Tomohisa Yoshioka, and Toshinori Tsuru, Adjusting the Bridged Group of Organosilica membranes toward High Water Permeability, The 8th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS8), Xian, China, 2013/07/16-19.
3. Suhaina M. Ibrahim, Hiroki Nagasawa, Joji Ohshita, Akinobu Naka, Tomohisa Yoshioka, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Tailoring the Pore Size and Gas Separation Properties of Organic/Inorganic Membranes Using 2,4,6-tris[3(triethoxysilyl)-1-propoxy]-1,3,5-triazine (Triazine) as a triple-Silicon Alkoxide and Comparison With mono and di-Silicon Alkoxides, International Conference on Membrane Science and Technology, Kuala Lumpur, Malaysia, 2013/08/27-29.
4. Hiroki Nagasawa, Takuya Niimi, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Modified gas-translation model for characterization of gas permeation in microporous organosilica membranes, 13th International Conference on Inorganic Membranes, Brisbane, Australia, 2014/07/06-09.
5. Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Plasma-enhanced CVD-derived amorphous carbon membranes for molecular sieve separation, The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2014/07/20-25.
6. Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Preparation of Amorphous Carbon Molecular Sieve Membranes Via Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, AIChE Annual Meeting, Atlanta, 2014/11/16-21.
7. Cervinia V. Manalo, Masaki Ohno, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Rapid novel test for the determination of biofouling potential on reverse osmosis membranes, IWA Regional Conference on Membrane Technology 2014, Ho Chi Minh City, Vietnam, 2014/12/3-6.
8. Waravut Puthai, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Hydrothermally stable SiO-ZrO<sub>2</sub> membranes for nanofiltration in aqueous solution, Aseanian Membrane Society (AMS), Taipei, 2015/7/19-21.
9. Hirki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Plasma-enhanced CVD-derived amorphous carbon membranes and their permeation characteristics, Aseanian Membrane Society (AMS), Taipei, 2015/7/19-21.
10. Genghao Gong, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Fabrication and application of a layered hybrid membrane consisting of an organosilica separation layer on a porous polymer support, Aseanian Membrane Society (AMS), Taipei, 2015/7/19-21.
11. Masaki Ohno, Cervinia Manalo, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Control of a biofilm on reverse osmosis membrane by hypochlorite washing, Water and Environment Technology Conference 2015, Tokyo, 2015/8/6.
12. Cervinia Manalo, Masaki Ohno, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Effect of

- biofilm on suspended solid accumulation on reverse osmosis membranes, Water and Environment Technology Conference 2015, Tokyo, 2015/8/6.
13. Masaki Ohno, Cervinia Manalo, Testuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Estimation of degradation mechanism of polyamide reverse osmosis membrane by hypochlorite treatment with coexisting metal ions, 第 24 回日韓水環境シンポジウム, Korea Institute of Science and Technology, 2015/10/19.
  14. Masaki Ohno, Cervinia Manalo, Testuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Control of biofilm formation and inorganic particle accumulation on reverse osmosis membrane by hypochlorite washing, 18th International Conference on Water and Wastewater Treatment Plants, Singapore, 2016/1/8.
  15. Hiroki Nagasawa, Yuta Yamamoto, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Atmospheric-pressure plasma deposition of microporous silica membranes for molecular separation, 14th International Conference on Inorganic Membranes, Atlanta, 2016/7/10-13.
  16. Masaki Ohno, Cervinia Manalo, Testuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Effect of pH on the degradation of polyamide reverse osmosis membrane by hypochlorite treatment, Water and Environment Technology Conference 2016, Tokyo, 2016/8/27-28.
  17. Cervinia Manalo, Hiroki Nakawatase, Masaki Ohno, Testuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Suspended solid deposition and removal by hypochlorite and nanobubble treatment on reverse osmosis membranes, Water and Environment Technology Conference 2016, Tokyo, 2016/8/27-28.

(3) ポスター発表 (国内会議 18 件、国際会議 13 件)

【国内会議】

1. 村岸 春奈, 水雲 智信, 都留 稔了, 大下 浄治, 剛直なスパーサーを持つ架橋アルコキシドからの有機・無機ハイブリットシリカ膜の作製および分離特性, 第 2 回 JACI/GSC シンポジウム, 大阪, 2013/6/6-7.
2. 村岸 春奈, 水雲 智信, 都留 稔了, 大下 浄治, ノルボルナンをスパーサーとする架橋アルコキシドの合成と膜化および分離特性, 第 59 回高分子研究発表会, 神戸, 2013/7/12.
3. 山本 一樹, 水雲 智信, 大下 浄治, 都留 稔了, アセチレン架橋型ポリシルセスキオキサンの合成とセラミックスへの応用, 第 59 回高分子研究発表会, 神戸, 2013/7/12.
4. 村岸 春奈, 水雲 智信, 都留 稔了, 大下 浄治, 分離膜前駆体としての架橋アルコキシシランの合成と物性評価, 日本ゾル-ゲル学会第 11 回討論会, 広島, 2013/8/1-2.
5. 山本 一樹, 水雲 智信, 大下 浄治, 都留 稔了, エタン, エチレン, アセチレン架橋型ポリシルセスキオキサンのゾル-ゲル条件の検討, 日本ゾル-ゲル学会第 11 回討論会, 広島, 2013/8/1-2.
6. Rossetto Laura, Masaki Ohno, Manalo Cervinia, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Reverse Osmosis Polyamide Membrane Degradation with Hypochlorite Enhanced by Metal Ions, 第 79 回化学工学会, 岐阜大学, 2014/3/18-20.
7. Suhaina M. Ibrahim, Rong Xu, Hiroki Nagasawa, Akinobu Naka, Joji Ohshita, Tomohisa Yoshioka, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Fabrication of triazine-based nitrogen-rich organoalkoxysilane membrane for water desalination, 日本海水学会第 65 年会, 沖縄, 2014/06/19-20.
8. 山本 一樹, 大下 浄治, 金指 正言, 都留 稔了, 水酸基を有するポリシルセスキオキサン膜のガス・水分離特性, 日本ゾル-ゲル学会第 12 回討論会, つくば, 2014/8/7-8.
9. 高下 紗矢子, 水雲 智信, 金子 芳郎, 都留 稔了, 大下 浄治, 梯子型ポリシルセスキオキサンの薄膜化と分離膜への応用, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 東京, 2014/10/14-16.
10. 高下 紗矢子, 水雲 智信, 金子 芳郎, 都留 稔了, 大下 浄治, アンモニウム置換シルセスキオキサンの薄膜化と CO<sub>2</sub> 吸着特性, 第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム, 栃木, 2014/10/17-18.
11. 小田川 俊也, 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, BTESEthy 膜の後処理およびその膜透過特性への影響, 膜シンポジウム 2014, 神戸, 2014/11/26-27.
12. 山本 裕太, 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, 大気圧プラズマ CVD 法による

シリカ膜の作製, 日本膜学会第 37 年会, 東京, 2015/5/14-15.

13. 高下 紗矢子, 山本 一樹, 水雲 智信, 金子 芳郎, 都留 稔了, 大下 浄治, アンモニウム置換シルセスキオキサン薄膜化による水分離特性, 第 19 回ケイ素化学協会シンポジウム, 滋賀, 2015/10/23-24.
14. 富山 裕規, 山本 一樹, 高下 紗矢子, 村岸 春奈, 大山 陽介, 大下 浄治, 金指 正言, 都留 稔了, 環状シロキサン-C2 架橋アルコキシラン共重合膜の多孔性評価と気体分離膜特性, 2015 年日本化学会中国四国支部大会, 岡山, 2015/11/14-15.
15. 山本 裕太, 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, 大気圧プラズマを用いたシリカ系分離膜の作製および透過特性, 膜シンポジウム 2015, 神戸, 2015/11/25-26.
16. 山本 一樹, 大下 浄治, 高下 紗矢子, 都留 稔了, 甲斐 裕之, 郡司 天博, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 広島, 2016/9/7-9.
17. 山本 一樹, 大下 浄治, 都留 稔了, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 広島, 2016/10/7-8.
18. 長澤 寛規, 山本 裕太, 金指 正言, 都留 稔了, 大気圧プラズマを用いた多孔性シリカ分離膜の製膜と気体透過特性, 第 64 回応用物理学学会春季学術講演会, 横浜, 2017/3/14-17.

#### 【国際会議】

1. Genghao Gong, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Fabrication of a Uniform and Defect-Free Hybrid Organosilica Thin Layer on Polysulfone Film, The 8th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS8), Xian, China, 2013/07/16-19.
2. Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Preparation of Amorphous Carbon Membranes by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Their Gas Permeation Characteristics, The 8th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS8), Xian, China, 2013/07/16-19.
3. Genghao Gong, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Layered hybrid membranes consisting of organosilica separation layer on porous polymer supports, The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2014/07/20-25.
4. Hiroki Nagasawa, Toshihiro Minamizawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Pore-Size Tuning of Plasma-Deposited Organosilica Membranes for Gas Separation, AIChE Annual Meeting, Atlanta, 2014/11/16-21.
5. Kazuki Yamamoto, Joji Ohshita, Toshinori Tsuru, Gas and water separation properties of acetoxo group-containing bridged polysilsesquioxane membrane, Pacificchem2015, Honolulu, 2015/15-20.
6. Masaki Ohno, Cervinia Manalo, Testuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Control of a biofilm on reverse osmosis membrane by hypochlorite washing, Water and Environment Technology Conference 2015, Tokyo, 2015/8/6.
7. Cervinia Manalo, Masaki Ohno, Testuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Effect of biofilm on suspended solid accumulation on reverse osmosis membranes, Water and Environment Technology Conference 2015, Tokyo, 2015/8/6.
8. Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Microporous organosilica membranes prepared via plasma-enhanced chemical vapor deposition, 14th International Conference on Inorganic Membranes, Atlanta, 2016/7/10-13.
9. Hiroki Nagasawa, Shunya Odagawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Enhanced Performance of Organosilica Reverse Osmosis Membranes Using Acid-Post Treatment, 10th Conference of Aseanian Membrane Society, Nara, 2016/7/26/29.
10. Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Plasma-Enhanced CVD of Amorphous Carbon Membranes: Gas Permeation Behavior at High Temperature, 10th Conference of Aseanian Membrane Society, Nara, 2016/7/26/29.
11. Masaki Ohno, Cervinia Manalo, Testuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Effect of pH on the degradation of polyamide reverse osmosis membrane by hypochlorite treatment, Water and Environment Technology Conference 2016, Tokyo, 2016/8/27-28.
12. Cervinia Manalo, Hiroki Nakawatase, Masaki Ohno, Testuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru



Nishijima, Suspended solid deposition and removal by hypochlorite and nanobubble treatment on reverse osmosis membranes, Water and Environment Technology Conference 2016, Tokyo, 2016/8/27-28.

13. Kazuki Yamamoto, Joji Ohshita, Toshinori Tsuru, Bridged polysilsesquioxane membrane containing 1,2,3-triazole moieties for water desalination, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), Fukuoka, 2016/12/13-16.

#### 4. 知財出願

(1) 国内出願 (5 件)

- ① 分離膜の製造方法, 都留稔了, 王金輝, 龔耿浩, 金指正言, 吉岡朋久, 広島大学, 2013/11/14, 2013-225304, 日本  
② 複合半透膜の製造方法, 井上真一, 西山真哉, 中野順子, 日東電工株式会社, 2014/2/7, 2014-022380, 日本  
③ スパイラル型分離膜エレメント, 中野順子, 西山真哉, 井上真一, 日東電工株式会社, 2014/2/7, 2014-022386, 日本  
④ 複合半透膜の製造方法, 西山真哉, 中野順子, 井上真一, 日東電工株式会社, 2014/2/7, 2014-022239, 日本  
⑤ 気体分離フィルタの製造方法, 都留稔了, 長澤寛規, 金指正言, 広島大学, 2016/1/29, 2016-014990

(2) 海外出願 (0 件)

なし

(3) プログラムの著作物

なし

(4) データベースの著作物

なし

#### 5. 受賞・報道等

(1) 受賞

Outstanding Paper Award, Journal of Chemical Engineering of Japan (Micropore Filling Phase Permeation of a Condensable Vapor in Silica Membranes: A Molecular Dynamics Study, Journal of Chemical Engineering of Japan, 46 (2013) 659-671)

(2) マスコミ(新聞・TV等)報道

水道新聞 2014年5月

水道産業新聞 2014年5月

MaximsNewsNetwork インタビュー 2013年6月

(3) その他

広島大学「特に優れた研究を行う教授職 (DP: Distinguished Professor)」

2016年度認定 都留 稔了

2014年度認定 大下 浄治

#### 6. 成果展開事例

(1) 実用化に向けての展開

本研究で得られた製膜，モジュール技術について 5 件の特許を出願した。上市のために具体的な市場，ユーザー，用途の調査を行っており，現在行われているフィールド試験を通じて取得した膜の長寿命化に関する実証データをもとに，Robust 膜を用いた水処理システムの提案を行っていく予定である。

### (2) 社会還元的な展開活動

本研究の成果をもとに，各種学会（水環境学会，化学工学会，日本化学会等）および講演会において，Robust 膜を用いた革新的水処理システムの提案・提言を行っている。

科学技術振興機構（JST）研究開発戦略センター（CRDS）が開催した科学技術未来戦略ワークショップ「分離工学イノベーション」で，膜分離工学に関する提言を行った。膜開発の歴史，なぜ日本の膜技術が世界 top レベルであるかを考察し，今後の研究開発方向について論じた。膜分離は他の分離技術に比較して圧倒的な技術的優位性を持つ必要があり，高選択性のみならず耐久性（Robust 性）がその重要な因子であることを強調した。この CRDS での提言は，化学工学会第 48 秋季大会（2016 年 9 月）でもシンポジウムが組まれており，今後は大きなプロジェクトへ発展する可能性がある。

また，本研究成果を広島大学工学研究院化学工学専攻分離工学研究室ホームページ（URL：<http://home.hiroshima-u.ac.jp/membrane/CREST.html>）に掲載し，一般に情報提供を行っている。

### (3) 他分野への波及効果

本研究で開発したシリコン系 Robust 膜は，高温での耐性が特に優れているため，高温での逆浸透およびナノろ過が今後の展開として最も期待されると考えられる。たとえば，ボイラー水のろ過，オイル随伴水の浄化，オイルサンドでのオイル回収技術における温水再生（100-120°C）等，従来膜では適用不可能であった水処理への展開が考えられる。

## §5. 研究期間中の活動

### 5-1. 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2012/1/12	International Symposium on Computational Chemistry for Development of Microporous Membranes	広島大学	40 人	計算化学的手法の膜材料設計への応用に関する国際シンポジウム
2012/6/15	第 179 回講演会 (中国地区化学工学懇話会と共同主催)	広島大学	35 人	ゾルゲル法及び陽電子消滅法に関する講演会
2012/6/20	2012 年度 第 1 回 Robust 講演会 「膜を利用した水利用の最前線」	広島大学	40 人	膜利用水処理技術に関する講演会
2012/12/11	2012 年度 第 1 回 Robust 講演会	広島大学	30 人	ナノろ過に関する講演会
2014/1/24	水再生利用とそのシステムに関する CREST 合同シンポジウム	東京大学	200	膜ファウリングに関するシンポジウム 中尾チームと合同で開催
2014/10/24	講演会 「化学蒸着によるシリカ膜の最先端」	広島大学	30	シリカ膜の製膜技術に関する学術講演会
2015/3/9	CREST シンポジウム 「新たな水処理システムを目指した技術開発: バイオフィルムと膜ファウリングへの挑戦」	私学会館	70	中尾チーム, 池田チームとの合同シンポジウム
2015/4/2	分離工学セミナー 「サブナノポア測定技術の最新動向: 多孔質吸着剤および分離膜の開発に向けて」	広島大学	60	サブナノ細孔を有する多孔質材料の計測技術に関する講演会
2015/8/7	講演会 (担当: 西嶋) 「NF/RO 膜処理における若手研究者の挑戦」	広島大学	40	膜利用水処理技術に携わる若手研究者による講演会
2015/10/29	第 191 回講演会 (中国地区化学工学懇話会, 共同主催) 「Advanced	広島大学	35	機能性高分子膜の開発・評価に関する講演会

	functional polymeric membranes」			
2016/2/2	第192回講演会 (中国地区化学工学懇話会, 共同主催) 「An Approach to Prepare HF PVDF based MF, UF & NF Membranes for Clean Water」	広島大学	30	ナノろ過・限外ろ過膜に関する講演会
2016/2/2	第193回講演会 (中国地区化学工学懇話会, 共同主催) 「シンガポールにおける特徴的な水利用と水環境工学研究の最新動向」	広島大学	30	シンガポールにおける膜利用水処理技術に関する研究紹介と研究動向に関する講演会
2016/7/30	International Symposium on Inorganic Membranes (共催)	芝浦工業大学	60	無機分離膜に関する国際シンポジウム
2017/2/17	第195回講演会 (中国地区化学工学懇話会, 共同主催) 「環境対策、材料加工・合成における静電気応用技術ー大気圧プラズマとエレクトロスプレー」	広島大学	18	プラズマ利用環境技術, 材料合成技術に関する講演会

## § 6. 最後に

CREST に採択されたことは、大学人として極めて光栄であり、誇りを持って研究を進めています。

CREST では研究領域ごとの明確な戦略目標のもとに、複数のチームが切磋琢磨しながら研究を進めてゆきますが、この研究スタイルは、とても刺激的です。また、各チームの研究代表のアイデアを尊重しながら、研究の主体性は各研究代表者にゆだね、全体としての研究進捗状況を研究総括が把握してゆくスタイルは研究として本来あるべき姿であると考えます。

一方で、水は極めて対象とする範囲が広く、本領域の中でも膜を用いた水処理だけでなく、森林、地下水、水循環システムなど、お互いの研究範囲があまりオーバーラップしないケースもあります。このような場合は、研究内容の近接したチームごとの協同を促していることが、ややもすれば孤立しがちな各研究グループ間でのディスカッションを促すことになり、場合によってはチーム間の共同研究につながります。例えば、膜開発に関しては中尾チームと合同シンポジウムを H26 年 1 月に開催し、さらに H27 年 3 月にはファウリングについて池田チームおよび中尾チームと合同シンポジウムを開催しました。目的の一致した研究グループとの合同シンポジウムは、研究の意義づけが深まるとともに、検討すべき項目が明確になってきます。

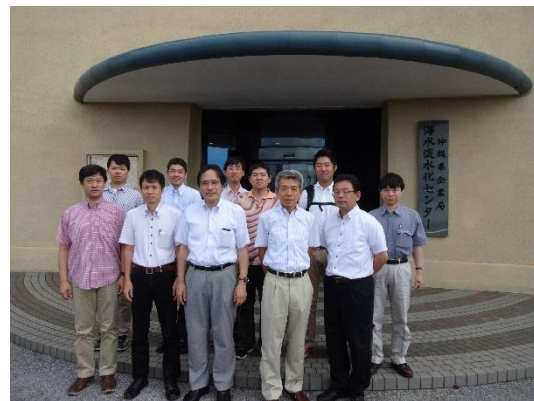
本 CREST 終了後においても、継続的に、ある程度の規模を保った形で、研究を継続してゆきたいと考えています。本 CREST の後継的な研究領域を提案・実行していただきたいと考えています。

CREST は若手研究者の将来を考えて、科学研究費を若手博士研究員も応募できる仕組みにしていることは極めてありがたく思っています。他の研究プログラムでは、科研費への応募が困難であるとも伺っています。若手研究員のキャリアパスを配慮いただいた仕組みは是非とも継続していただきたいと考えています。

今回の CREST は、従来と異なり、出口（science, technology, society への）を重視したプログラムであるとは大垣先生、依田先生からは何度か言われていましたが、他の研究支援と比べて、研究を重んじていただき、感謝いたします。



実証プラントでの作業の様子



北谷海水淡水化施設の見学会での集合写真