

排水処理用高分子分離膜の作製

納崎克也*・佐藤清明**・荒井純子***・柳下宏***

Preparation of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes
for Waste Water TreatmentKatsuya NOUZAKI*, Kiyooki SATO**, Junko ARAI***,
and Hiroshi YANAGISHITA***

本研究では、高懸濁排水の処理に利用可能な分離膜の開発を目的として、ポリアクリロニトリル（PAN）製限外ろ過膜の製膜方法について検討を行った。分離性能及び透過性能の向上を図るため、水溶性高分子であるポリビニルピロリドン（PVP）を添加剤として用いた。低分子量のPVPを2wt%の割合で添加し製膜した分離膜は、添加しなかった場合と比較して透過流束が13倍増加した。分離性能もPVPの添加量を変えることによって2倍程度、上昇させることができた。また、PVPは製膜段階のゲル化時に膜内に残存する傾向が見られたが、60℃の水の中下で熱処理することにより除去が可能であることが分かった。

1. 緒 言

近年、環境問題が重要視される中、各種製造業の分野において排水・廃液処理対策は重要な課題とされている。その対策として、これらの工場では排水のリサイクル化を目指しているが、主に、イオン交換樹脂によるイオン交換法や逆浸透膜及びナノフィルトレーション膜による膜分離法等が利用されている。前処理には、従来型の凝集沈殿法が用いられているケースが多いが、大型タンクやろ過池を設置しなければならないことから広いスペースが必要となっている。また、凝集沈殿法は水和物と水との比重差による沈降分離であるため処理に時間が掛かると共に、沈降しきれない浮遊物が生じたりすることから分離精度に信頼性がないなどの問題点がある。そこで、その代替技術として設置スペースが小さく、迅速な処理が可能である限外ろ過や精密ろ過などの膜分離技術が検討されている。

膜分離法の問題点は汚染等による処理性能低下にあるが、現状の洗浄技術では性能を完全に回復させることは困難であることから、洗浄の度に最大処理能力が低下していくことになる。よって、洗浄頻度は膜寿命を推測するバロメーターとしてとらえることができる。そこで、運転方法を工夫することで汚染を最小限に止めるための様々な方法が考案されてきた。すなわち、クロスフロー、逆洗、フラッシング等はその代表的な方法であり、あらゆる膜分離プロセスで採用されている。しかしこれらの方法も、より高濃度の懸濁排水処理には限界があり新たな技術開発が望まれていた。このような背景の下、通商産業省（現、経済産業省）の大型プロジェクト「アクアルネッサンス'90」が実施され、企業、大学、国立研究

所（現、産業技術総合研究所）等の参画により研究が実施され、浸漬型膜モジュール等の開発が行われた。その成果の一つとして回転平膜モジュールがあげられる¹⁾。

回転平膜モジュールは、円形ディスクの表面に分離膜をはり合わせた平膜ディスクを複数の回転軸に取り付け、交互にかみ合わせるように配置し、同一方向に回転させることによって膜表面に激しい乱流が発生することから汚染されにくい構造になっている¹⁾。これは、既存の膜処理技術の中でも高懸濁排水に対して特に優れた処理能力を有していることが報告されている^{2)~4)}。

これまでに我々は、無機系排水であるめっき工場排水のリサイクルに関する研究に取り組み、従来の排水処理法である凝集沈殿法に代わる回転膜分離法の導入について検討を進め、一連の成果を得ることができた^{5,6)}。しかし、現在、この回転膜分離法に使用されている高分子膜は分子量分画が50万のポリスルホン製限外ろ過膜の1種類に限定されており、多種多様な排水・廃液に対してその処理能力が過剰であったり不十分である場合もある。また、価格面においても高価であることから普及を妨げる原因となっている。

そこで本研究では、回転膜分離法に利用可能な分離膜の開発を目的として、ポリアクリロニトリルを膜素材に用いた限外ろ過膜を作製した。また、分子量分画を制御する方法として、水溶性高分子の添加・除去法等の製膜条件について検討すると共に、光グラフト法を用いたアクリル酸重合により膜表面を親水化処理することによって、水処理能力の高い限外ろ過膜の作製条件についても検討を行った。

2. 実験方法

膜素材には、阿波製紙(株)製のPAN繊維状樹脂（分子量：70,000及び400,000）を用いた。

製膜液の作製方法は、5～20wt%のPAN濃度になる

* 材料開発部

** 緒方工業株式会社

*** 産業技術総合研究所

問い合わせ先：nouzaki@kmt-iri.go.jp

ようにDMAc（ジメチルアセトアミド）を溶媒として加え、60～80℃のオイルバス中で溶解させた。また、孔径制御を行うことを目的として分子量の異なるPVP（ポリビニルピロリドン）を2～10wt%の範囲で添加して製膜液の作製を行った。

製膜には、図1に示す製膜装置を用い、製膜液を不織布（阿波製紙(株)製A-20、材質：ポリエステル）上に、膜厚250μm、送り速度5m/minの条件で流延した後、純水中でゲル化させる転換法で作製した。

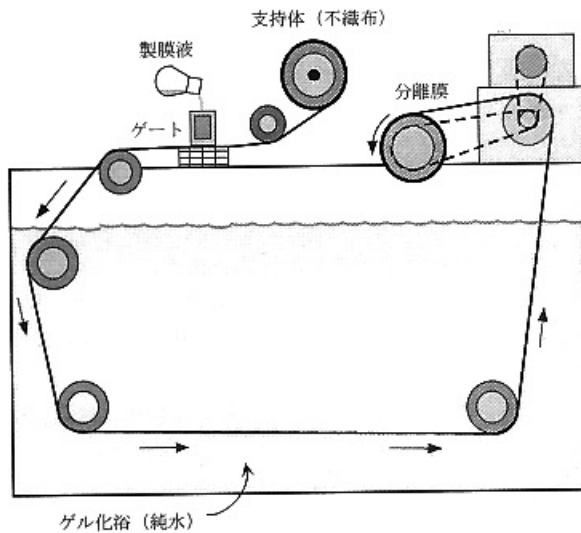


図1 製膜装置

作製した分離膜の評価試験に用いた透過性能測定装置のフローを図2に示す。本装置で測定する分離膜の有効膜面積は最大30.0cm²まで可能であるが、今回の実験では12.0cm²とした。操作圧力は0.05Mpaとし、試験液の膜面での線速度は1.0m/secにコントロールした。試験液には、純水及び0.1wt%デキストランの分子量200,000及び500,000の水溶液を用い、その温度は25℃に設定した。なお、溶質成分の阻止率の測定はGPC液体クロマトグラフィ（カラム：東ソー(株)製, TSK-gelG3000PWL）で行い、原液濃度と透過液濃度の比から得られた見かけの阻止率で評価した。

作製した分離膜の断面構造は、真空乾燥後、エタノールに浸漬してから液体窒素中で割り、再度真空乾燥機で十分乾燥させた後、その破断面に白金を蒸着させて走査型電子顕微鏡（(株)日立製作所製S-800）を用いて観察した。

また、親水性を高める方法として光グラフト重合法による膜の表面改質試験を行った。増感剤としてベンゾフ

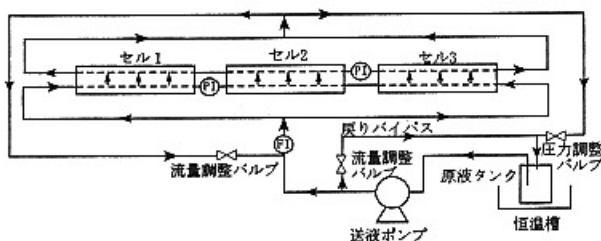


図2 MF膜評価装置フロー図

ェノンを用い、分離膜を3時間以上浸漬させた後、1.0vol%アクリル酸水溶液中で光を照射しグラフト重合を行った。

3. 結果及び考察

3.1 PAN分子量と分離性能

まず、分子量の異なる70,000と400,000の繊維状PANをDMAc中に溶解させ製膜液を作製した。分子量70,000のPANはポリマー濃度20wt%までの溶解が可能であったが、分子量400,000のPANはポリマー濃度10wt%程度が溶解限界であった。この製膜液を不織布上に流延し、限外ろ過膜を作製し、その分離特性について評価した。

純水による透過試験では、分子量400,000のものがポリマー濃度5wt%で透過流束8t/m²・dを示したが、ポリマー濃度が上昇するに従いその量は極端に減少し、ポリマー濃度10wt%で1/8以下となった。一方、分子量70,000のものはポリマー濃度10wt%の時に2.1t/m²・dの透過流束を示したが、ポリマー濃度の上昇と共にその値はほぼ比例して低下する傾向を示した。

次に、デキストラン水溶液を試験液に用い、その分離性能について比較した結果を図3に示す。分子量70,000のPANは、ポリマー濃度を変えることによって広範囲の阻止率を示す分離膜を作製することができたが、いずれの場合も高い透過流束を得ることはできなかった。これは、PAN重合体そのものが疎水性を示すことが大きな要因であると考えられる。分子量400,000では、高い阻止率を示す分離膜を作製することはできず、ポリマー濃度5wt%においては溶質系の透過流束としては比較的高い値を示したが、阻止率は5%程度だった。これは、ポリマー濃度が低いため直接水中に浸漬させて溶媒と水を

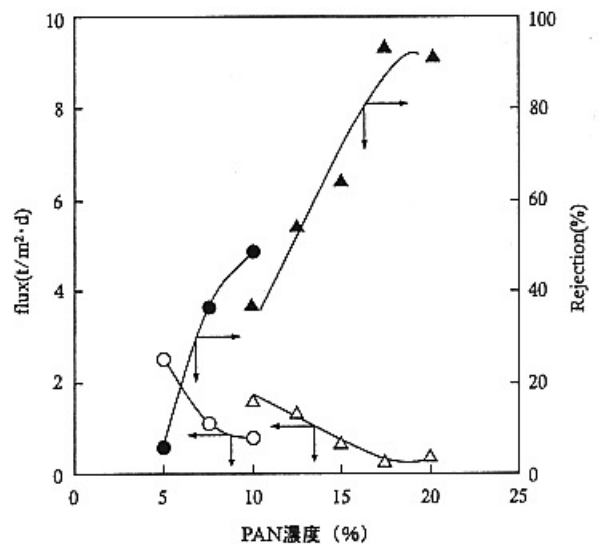


図3 PAN分離膜の分離性能

●●: PAN分子量400,000 △▲: PAN分子量70,000
操作圧力: 0.05MPa 試験液: 0.1%Dextran500,000水溶液

置換させる相転換法ではポリマーの絶対量が不足し、本溶質に対して、分離性能を有するまでの膜形成ができなかったためと推察される。

ポリマー濃度10wt%で製膜した2種類のPANについてその性能を比較すると、分子量70,000の膜は透過流束で2倍以上の値を示すが阻止率では数%低い程度であった。

3.2 水溶性高分子添加による分離性能への影響

そこで、PAN分子量70,000でポリマー濃度10wt%を基準として、その透過性能の向上を図るため水溶性高分子であるPVPを添加して製膜し、分離性能の評価を行った。

添加する分子量が40,000と630,000のPVPを用いて純水による透過性能試験を行った結果を図4に示す。PVPの添加が透過性能に与える影響は添加しない場合と比較して、分子量40,000では2wt%添加した時に約13倍増加したのをピークに添加割合を増やすと徐々に低下する傾向を示した。分子量630,000においても2wt%添加時に透過流束は約5倍増加したが、添加割合を増やしていくと分子量40,000の場合と同様にその値は低下していく傾向を示した。

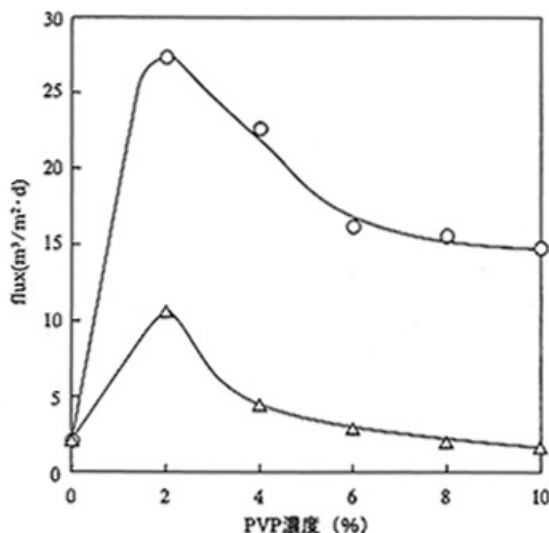


図4 PAN-PVP系分離膜の透過性能

○: PVP分子量40,000 △: PVP分子量630,000
操作圧力: 0.05MPa PANポリマー濃度: 10%
試験液: 純水

溶質に対する分離性能は図5に示すとおり、分子量40,000よりも630,000のPVPの方が高い阻止率を示している。また、PVPの添加量を増やすと溶質であるデキストランの阻止率は上昇したが、分子量が大きいほど阻止率が高くなるという結果が得られた。

一方、透過流束は純水の場合と同様に添加量2wt%で最も高い透過量を示し、添加量を増やすに従ってわずかながら低下する傾向を示し、阻止率を反映した結果となった。

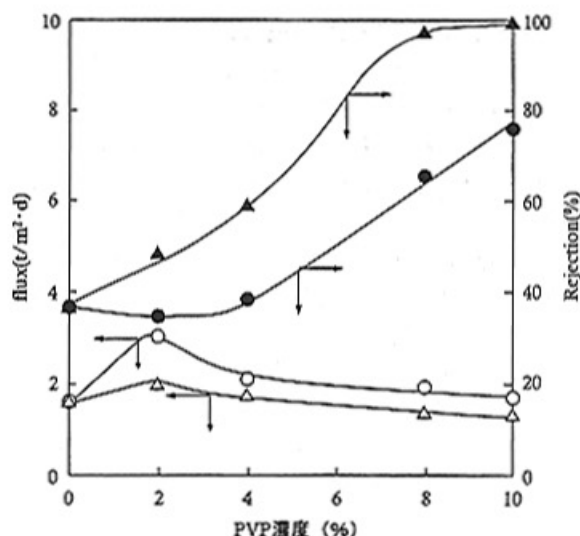


図5 PAN-PVP系分離膜の分離性能

○●: PVP分子量40,000 △▲: PVP分子量630,000
操作圧力: 0.05MPa PANポリマー濃度: 10%
試験液: 0.1%Dextran500,000水溶液

このことは、我々が想定したものと異なる結果となった。製膜時において、親水性高分子であるPVPは相転換浴である水に溶解してPANのゲル化相から抜け出ると想定していたことから、PVP分子量が大きいほど膜表面の孔径及び膜内の空洞は大きくなるとともに、添加濃度が高いほど孔の絶対数は増加すると考えられた。この理論はCabassoら²⁾により、ポリスルホンとPVPの製膜液を用いて水をゲル化浴として非対称膜を作製すると、PVPとポリスルホンは相溶しにくい相分離してドメインができ、そのドメインである水溶性のPVPが膜中から抜けて多孔質の分離膜が作製できると報告されている。

また、荒井ら³⁾は孔径の大きな分離膜を作製することを目的に、PVPを添加したポリイミド膜を作製した場合、ポリイミドは親水性であるため、PVPと相溶しやすくマイクロ相分離構造をとりにくくなるため、ポリマー同士が絡まりあって膜中から抜けにくくなると共に、高分子量になるほど水に溶解しにくくなるのが膜中に残存する原因ではないかと報告している。

一方、今回の実験では比較的疎水性とされるPANを膜母材に用いたにもかかわらず、分離性能試験の結果からはPVPは膜中から抜け切れておらず残存していると推察される。このことは、膜母材が親水性であるか疎水性であるかよりもゲル化速度と溶解速度の差による影響の方が大きいことを意味している。よって、分子量が高いほど抜け難く、それも分離性能に影響を及ぼす緻密層内でもその現象が起きていると考えられる。また、透過流束への影響が少ないのは、PVPが水溶性高分子であるため親水化度が非常に高いことから、膜内に残存していると仮定しても水の移動には大きな影響を与えないものと推察される。

3.3 PAN-PVP系分離膜の熱処理

次に、PVPを膜内から抜き出す方法として熱処理による検討を行った。製膜液組成がPAN:PVP:DMAc=10:4:86で製膜した分離膜を60℃の水中下で1、2、3、4時間とそれぞれ熱処理を行い、純水の透過量の変化を調べた結果を図6に示す。また、溶質に対する分離性能試験の結果について図7に示す。熱処理前後の透過性能を比較すると、分子量40,000のPVPを添加した膜では熱処理1時間で透過流束は上昇したが、それ以上熱処理時間を長くしても透過流束は減少する傾向を示した。溶質に対する分離性能は3時間の熱処理で阻止率はピークを示し、それ以上熱処理を行っても阻止率は向上しなかった。分子量630,000においては、熱処理を行うほど透過流束は減少する結果となった。溶質に対する阻止

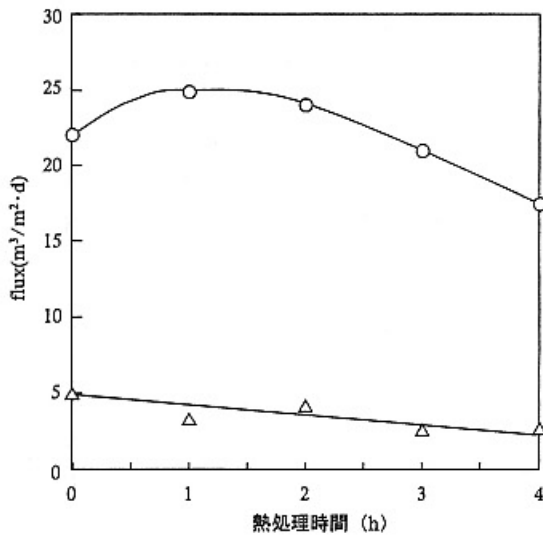


図6 PAN-PVP系分離膜の熱処理効果(1)

○: PVP分子量40,000 △: PVP分子量630,000
操作圧力: 0.05MPa 試験液: 純水

率は熱処理1時間で95%以上を示し、それ以上の熱処理による効果は見られなかった。

このことから、分子量40,000については熱処理の初期段階において、透過流束の上昇など膜中に残存するPVPが抜け出していると思われる挙動を示しているが、熱処理の時間が長くなると透過流束は減少し、阻止率は上昇傾向であることから、膜が緻密化の方向へ進んでいると考えられる。分子量630,000については、始めから熱処理によって透過流束は減少し、阻止率は上昇するという膜が緻密化する方向に進んでいることが分かった。

緻密化の原因としては、膜母材であるPANはDMAcに溶解する時点で60℃以上に加熱しており、その影響は受けにくいことから、膜中のドメイン内に残存するPVPの影響によるものと推察される。

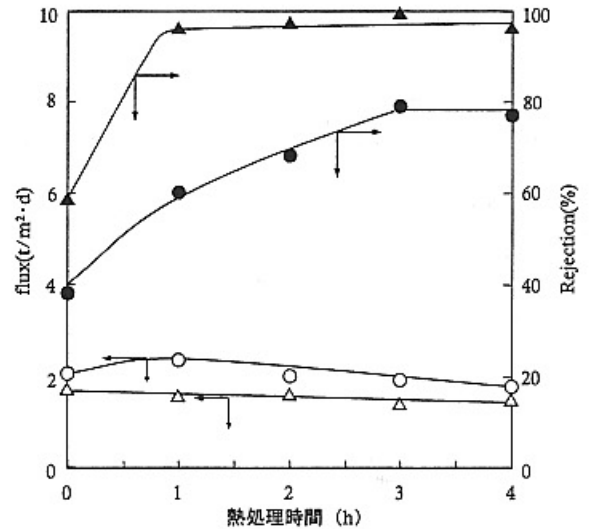


図7 PAN-PVP系分離膜の熱処理効果(2)

●: PVP分子量40,000 ▲: PVP分子量630,000
操作圧力: 0.05MPa 試験液: 0.1%Dextran500,000水溶液

3-4 作製した分離膜の断面構造の観察

今回の実験に使用した分離膜の断面構造について走査型電子顕微鏡で観察した結果を図8に示す。(a)はPAN分子量70,000ポリマー濃度10%、(b)は(a)をベースにPVP分子量40,000を4%添加、(c)は(a)をベースにPVP分子量630,000を4%添加したものである。

膜はスポンジ構造を有しており、そのドメインの大きさから判断して膜表面から内部方向にかけて密から粗に変化している様子が見られる。(b)(c)膜についてはフィンガーライク構造化しており、PVPを添加することによってドメインの構造が変化することが分かった。(a)膜がスポンジ構造を有した理由としては、溶媒であるDMAcは水との親和性が非常に高いため置換速度が速くなり、ポリマー濃度10%程度であればフィンガーライク構造を有すると想定していたが、PANが疎水性を示すことから水の浸入を妨げる働きをし、フィンガーライク構造を構成するに至らなかったと考える。一方、PVPを添加した膜は親水性であるPVPを介して膜内への水の浸入速度が速くなったことがフィンガーライク構造に変化した原因であると考えられる。

また、(b)膜は(c)膜よりも多孔化している様子が見られる。これは、PVP分子量の差に起因していると考えられ、膜中に存在するPVP重合体の数があるまま孔に変換すると想定すると、低分子量である方が数多くの孔を形成することとなる。また、(c)膜は(b)膜と比較して表面への貫通孔が少ないが、これは分子量の違いによる水への溶解度の差が起因していると推察される。よって、この像からもPVPが高分子量であるほど膜内のドメインに残存していると判断することができる。

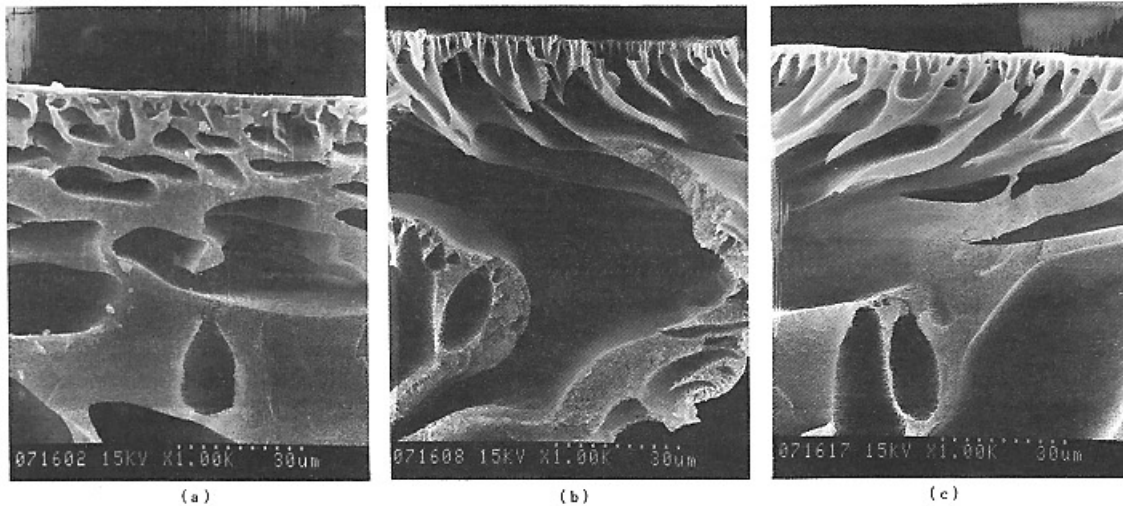


図8 PAN分離膜の断面構造

3-5 膜表面へのアクリル酸重合による親水化処理

分離膜表面の親水性を高め水処理能力を向上させることを目的として、アクリル酸による光グラフト重合を行った。まず、光の照射時間を変化させた場合の膜重量の増加率について測定した結果を図9に示す。光グラフト重合時間を0.5h、1.0h、2.0h、3.0hと変化させて膜面にアクリル酸を重合させたところ、その増加率は重合時間に対してほぼ比例の関係を示した。

さらに、これらアクリル酸による光グラフト重合膜の分離性能について測定した結果を表1に示す。純水による透過試験の結果からも、重合前の膜と比較して透過流束の上昇が見られることから膜面にアクリル酸が重合し親水化の傾向にあることが確認された。しかし、重合時間を長くしても透過流束に変化は見られなかった。試験液にデキストランを用いた溶質分離試験では、透過流束は重合前の性能よりも若干低下しているが、阻止率は分

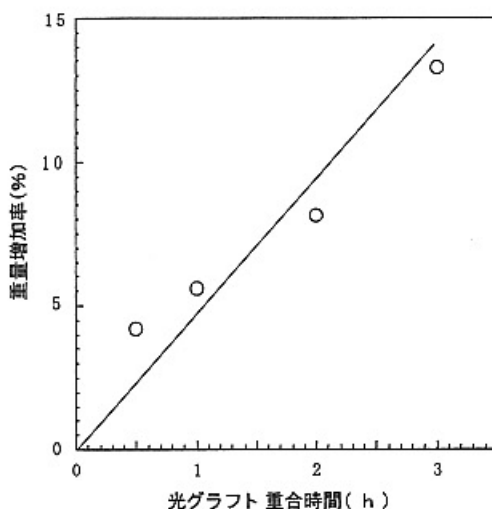


図9 重合時間と重量増加率の関係

重合液: 1.0vol%アクリル酸水溶液
分離膜: PAN(分子量70,000)10%+PVP(分子量40,000)4%

子量200,000、で20%以上、分子量500,000で2倍程度に上昇していることが分かった。

表1 重合時間と分離性能の関係

重合時間(h)	H ₂ O Flux (L/m ² ·d)	Dextran200,000		Dextran500,000	
		Flux (L/m ² ·d)	Rejection (%)	Flux (L/m ² ·d)	Rejection (%)
0	22.6	2.29	36.3	2.11	38.7
0.5	26.4	2.17	50.4	1.88	57.2
1.0	25.6	1.98	57.9	2.00	76.4
2.0	26.9	2.17	56.7	1.90	64.7

基本膜: PAN(分子量70,000)10%+PVP(分子量40,000)4%
試験液: 0.1wt% Dextran水溶液 操作圧力: 0.05MPa

光グラフト重合時間を長くすれば、膜全体の重量は増加する傾向を示すことから、アクリル酸が膜面に重合し親水化度を高めていると想定されるが、透過流束を大きく上昇させるには至らなかった。逆に、溶質の分離性能が上昇していることから、アクリル酸が表面に着くことによって膜の緻密化が起きていると考えられる。

4. 結 言

本研究では、多種多様な排水・廃液に対応するため製膜条件によって任意の分子量分画を有しながらも高い透過性能を維持した限外ろ過膜の製膜技術および膜表面の親水化処理技術について検討し、以下の結果を得た。

- 1) PANを膜素材として用いる場合、低分子量である方が溶媒に対する溶解度が大きいことから、広範囲の分子量分画を持った分離膜を作製することができる。
- 2) 高分子量のPVPを添加剤に用いた場合は、その濃度を変化させることで広範囲の分子量分画を得ることができたが、高い透過水量を得ることはできなかった。また、PVPが膜内に残存する傾向を示すことから、孔制御するには不向きであることが分かった。
- 3) 低分子量のPVPを添加剤に用いた場合は、水の透過量が飛躍的に向上するが、溶質に対する阻止率には

ほとんど変化はなかった。また、膜内に残存している PVP は熱水処理によって除去される傾向を示すことから、孔制御が可能であると推察された。

- 4) 今回の結果から低分子量の PVP を添加剤に用いることによって、PAN の濃度を変化させれば、より広範囲の分子量分画を得るための孔制御技術を確立できる可能性が見出された。
- 5) アクリル酸を用いた光グラフト重合法による膜表面の親水化処理については、透過流束が上昇していることから効果があると判断されるが、重合時間を長くした場合、重量増加率は上昇するものの、0.5 時間以上では透過流束、阻止率共にほとんど効果は見られなかった。

文 献

- 1) 大熊那夫紀, 堀田正見, 奥野裕, 回転膜モジュールの廃水処理への適用, 膜, Vol. 20, No. 5, p346-354, 1995
- 2) 松下幸之助, 国伸彦, 野垣久, 板倉邦夫, 清水康利, 渡辺敦夫, 回転型円盤膜モジュールによる醤油おりの濾過, 化学工学論文集, Vol. 21, No. 1, p66-73, 1995
- 3) K. Matsumoto, T. Kawamura, M. Tanabe, Y. Yoshikawa : 化学工学会第26会秋季大会講演要旨集, 110(1993)
- 4) 松下幸之助, 清水康利, 渡辺敦夫, 膜回転型平膜モジュールと多管状膜モジュールによる酵母破砕液のクロスフロー濾過, 化学工学論文集, Vol. 20, No. 5, p725-728, 1994
- 5) 納崎克也, 永田正典, 瀬口雄大, 本藤拓磨, 豊田稔, 柳下宏, 中根堯, ナノフィルトレーション膜によるめっき洗浄排水の再生処理, 熊本県工業技術センター研究報告, p72, 1998
- 6) 納崎克也, NF 膜を用いるめっき洗浄排水のリサイクル化, ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム2000, p221-228, 2000
- 7) I. Cabasso, E. Klein, J. K. Smith, Polysulfone Hollow Fibers. I. Spinning and Properties, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 20, p2377-2394, 1976
- 8) 荒井純子, 松田博行, 柳下宏, 北本大, 中根堯, 原谷賢治, 井出本康, 小浦延幸, 不織布上へのポリイミド非対称膜の作製, 膜, Vol. 26, No. 3, p148-154, 2001