

排水処理用高分子分離膜の作製

○佐藤清明、豊田稔（緒方工業㈱）、納崎克也（熊本県工業技術センター）
荒井純子（東京理科大）、柳下宏（産業技術総合研究所）

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・廃液処理は重要な課題とされている。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。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・廃液に十分に対応しきれない状況にあり、普及の妨げとなっている。よって、今後用途拡大を図るにはさらに処理効率を高めるなどの対策が必要となる。

そこで本研究では、処理効率の向上を目指して回転膜分離法に利用可能な分離膜の開発するために、ポリアクリロニトリル（PAN）を膜素材に用いた限外ろ過膜の作製を行った。その中で、透過量と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を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験方法

膜素材には、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 濃度になるように DMAc（ジメチルアセトアミド）を溶媒として加え、60～80℃で溶解させた。また、孔制御には分子量の異なる PVP（ポリビニルピロリドン）を 2～10wt%の割合で添加した。

製膜は、製膜液を不織布上に、膜厚 250 μm 、送り速度 5 m/min の条件で流延した後、純水中でゲル化させる相転換法で作製した。

作製した分離膜は性能評価装置において、有効膜面積 12.0cm²、操作圧力 0.05MPa・流速

1.0m/sce の条件で測定した。試験液には、純水及び 0.1%デキストラン（分子量 200,000・500,000）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ーで行い、原液濃度と透過液濃度の比から得られた阻止率で評価した。

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 2 種類の PAN を DMAc 中に溶解させ製膜液を作製した。分子量 70,000 の PAN は濃度 20wt%まで溶解が可能だったが、分子量 400,000 の PAN は濃度 10%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、製膜を行い、分離性能について評価した。

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 1 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

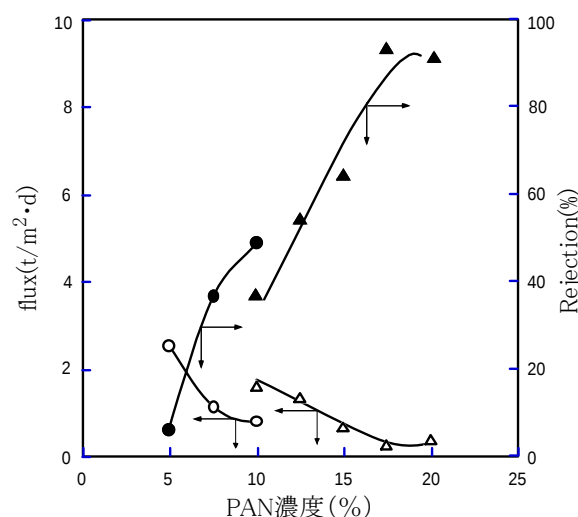


図1 PAN分離膜の分離性能

○●：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

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重合体の水に対する親和性の問題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%において透過流束は高い値を示したが、阻止率は5%程度だった。これは、ポリマー濃度が低い相転換法ではポリマーの絶対量が不足し、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、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2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

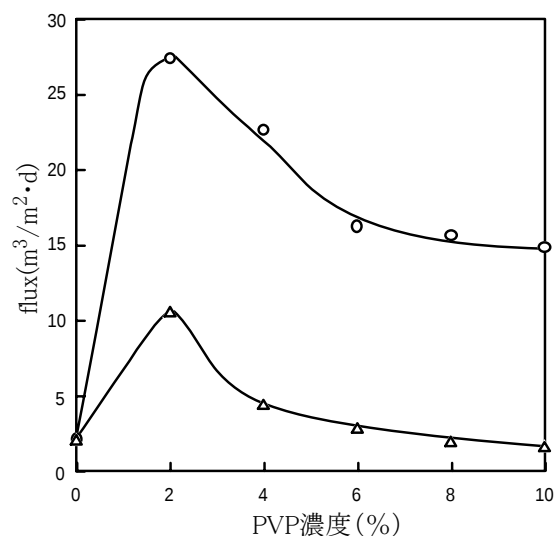


図2 PAN-PVP系分離膜の透過性能

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

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。溶質に対する分離性能は、分子量 40,000 よりも 630,000 のPVPの方が高い阻止率を示した。また、PVPの添加量を増やすと溶質の阻止率は上昇した。

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ではあるが低下する傾向を示し、阻止率を反映した結果となった。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ことが推察される。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。

3.3 PAN-PVP系分離膜の熱処理

次に、PVPを膜内から取り除くために熱処理による検討を行った。60℃の水中下で1、2、3、4時間とそれぞれ熱処理を行い、純水の透過量と溶質の阻止率の変化を調べた。PVP分子量 40,000 を添加した膜は熱処理の初期段階で透過流束の上昇がみられ、膜内に残存するPVPが抜け出していると思われる挙動を示した。その後は、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。溶質に対する阻止率は徐々に上昇し、3時間の熱処理でピークを示した。PVP分子量 630,000 を添加した膜は、熱処理を行うほど透過流束は減少する傾向となった。溶質の阻止率は熱処理1時間で95%以上に上昇した。熱処理によって、PVP分子量 40,000、630,000 を添加した膜のいずれの場合も、透過流束は減少傾向を示し、溶質の阻止率は上昇傾向を示す結果となった。

その要因としては、熱処理によって分離膜の構造が変化し、分離膜自体が緻密化の方向に進んでいると推察される。

問い合わせ先 :

緒方工業株式会社 佐藤清明

TEL : 096-352-4450 e-mail : ksatou@ogic.ne.jp