

機関番号：14501
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20360351
 研究課題名（和文） 階層的検討を統合化した新規中空糸膜による健全な浄水処理プロセスの構築
 研究課題名（英文） Development of water treatment process with new hollow fiber membrane based on integrated hierarchical studies
 研究代表者
 松山 秀人（MATSUYAMA HIDETO）
 神戸大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：50181798

研究成果の概要（和文）：本申請研究では、孔構造の設計に関する基礎的なシミュレーションの検討から、実際の中空糸膜の作製およびそのモジュール化、さらには膜ファウリングに関する性能評価といった各階層での検討を詳細に行った。膜による浄水処理に関する従来の研究では、例えば市販中空糸膜を用いてそのファウリング特性を検討するといった、ある一つの側面での検討に留まっていたように思われる。本研究では、基礎的な検討（シミュレーション）から、材料（中空糸膜）開発および応用的（ファウリング）評価に至る一連の検討を行った。

研究成果の概要（英文）：In this work, respective hierarchical studies such as membrane formation simulation, preparation of hollow fiber membrane and practical study of membrane fouling were investigated in detail and integrated. In the previous work, study from only one direction such as evaluation of fouling property by using commercial membrane has been focused. This work aimed at integration of a series of studies from fundamental to application.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2009年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：膜工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：膜分離、浄水処理、中空糸膜、相分離、多孔膜

1. 研究開始当初の背景

中近東はもとより、アメリカ、中国、オーストラリア、ヨーロッパ等の広範な地域での水不足（高い水ストレス）が報告されており、水処理への関心が、最近急速に高まっている。20世紀は「石油の時代」であったのに対し、21世紀は「水の時代」と言われる所以である。

近年、日本において、水道水源の悪化により、トリハロメタンの生成やクリプトスポリジウム等の病原性原虫類などの様々な問題

が発生し、新たな浄水技術の開発が早急に求められている。膜技術を用いた浄水膜ろ過法では、従来法である凝集沈殿・急速ろ過法に比べプロセスを簡素化でき、濁度の低減や大腸菌群の除去に優れているため、水道が抱えている問題を解決できうる。

浄水処理での膜分離操作では、疎水性相互作用による孔の目詰まりによる性能劣化（膜ファウリング）が起こるため、この膜ファウリングの問題を解決する必要がある。また薬品洗浄を行うため、膜の高い耐薬品性や高い

機械的強度、耐熱性も要求される。しかしながらこれまでの研究では既存の膜を用い、それを水処理に適用することにより、処理水質の状態を追跡する研究が多く行われてきた。これは、大学等の研究機関において実際に製膜を行えるところがなかったためである。膜のファウリングを抑制させるには、どのような膜表面構造が必要であるかと言った点に関してさえ、まだ統一的な見解には達していなかった。

2. 研究の目的

本申請研究は、孔構造の設計に関する基礎的なシミュレーションの検討から、実際の中空糸膜の作製およびそのモジュール化、さらには膜ファウリングに関する性能評価といった各階層での検討を詳細に行う点に特徴がある。

まず、多孔構造形成のシミュレーションを行うことにより、孔のサイズを有効に制御する手法の確立を目指す。従来の膜開発では主に試行錯誤法により膜の作製が行われてきたが、その様な手法には限界を感じる。ここで行う理論解析がなされて初めて望ましい孔径、多孔度、非対称性およびさらに高次の微細構造を備えた膜の設計開発が可能と言える。

高分子としては基本的に、耐熱性や耐薬品性に優れ、機械的強度も高いポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用い、熱誘起相分離法 (Thermally induced phase separation, TIPS 法) による新規中空糸膜の作製を行う。TIPS 法は、高温で高分子を融解させ、冷却させることにより相分離を誘起して多孔構造を形成させる手法である。一般に膜の親水性が高いほど耐ファウリング性が高いと言われていたことから、本研究では、PVDF にポリビニルピロリドン (PVP) をブレンドすることにより、親水性の付与と耐ファウリング性の向上について検討を行った。

膜ファウリングに影響を及ぼす因子として、膜表面の粗さや電位、多孔度、親水性などがあると考えられている。そこで本研究では、セルロースアセテートブチレート (CAB) を用い、熱誘起相分離 (TIPS) 法および非溶媒誘起相分離 (NIPS) 法により表面構造を制御した多孔性中空糸膜を作製し、膜表面粗さや膜構造の違いがファウリング挙動に及ぼす影響について検討した。

膜による浄水処理に関する従来の大学における研究では、例えば企業から提供された中空糸膜を用いてそのファウリング特性を検討するといった、ある一つの側面での検討に留まっていたように思われる。本研究は、基礎的な検討 (シミュレーション) から、材料 (中空糸膜) 開発および応用的 (実用的) 評価に至る一連の検討を行う点に独創性が

ある。

水問題の解決は、人類にとって最優先の検討課題の一つである。本研究で目指している膜を用いた有効な浄水処理法の確立は早急になされるべき課題であり、その成果の社会への貢献は極めて大きく、水環境問題の解決に向けて大きなインパクトを与えるものと言える。

3. 研究の方法

(1) 多孔構造形成のシミュレーション

TIPS 操作での不安定領域における spinodal 分解過程について、Cahn-Hilliard 理論をもとに Cell dynamical System (CDS 法) を用いて、多孔構造形成のシミュレーションを行った。

Cahn-Hilliard 理論による spinodal 分解機構に基づく拡散方程式は次式で与えられる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \left[M(\phi) \nabla \left(\frac{\partial f(\phi)}{\partial \phi} - 2\kappa \nabla^2 \phi \right) \right] \quad (1)$$

ここで ϕ は高分子体積分率、 $M(\phi)$ は易動度、 f は単位体積当たりの混合自由エネルギー、 κ は勾配エネルギーパラメータである。(1)式を差分法により解き、2次元の CDS (Cell Dynamics System) モデルにより高分子濃度の時間変化を数値計算により求めた。計算結果に離散的フーリエ変換を行い、構造周期を求めた。計算に用いた対象の高分子は EVOH (エチレン含有量 38%)、溶媒はグリセリンである。

従来より TIPS 法によりどの程度小さな孔が形成されるかは興味を持たれていた。ここでは TIPS 法を用いて NF 膜を作製する可能性を示すべく、相分離シミュレーションを用いて TIPS 法で作製できる最小の孔径を探索した。

(2) PVDF/PVP ブレンド中空糸膜の作製

ポリマーとして PVDF ($M_w = 322,000$)、PVP および PMMA、溶媒としてジエチルフタレート (DEP) を用いた。また、ファウラントとしてタンパク質の一種である牛血清アルブミン (BSA) を用いた。

TIPS 法用中空糸膜作製装置の攪拌タンクに所定量のポリマーと溶媒を仕込み、190°C で 60 min 攪拌することにより均一溶液を作製した。90 min 静置して脱気した後、二重管構造の口金の外側にこの PVDF 溶液を、内側に DEP を供給して水槽に押し出し、急冷することにより中空糸膜を作製した。得られた中空糸膜の外側から $\Delta P = 0.05$ MPa、流速 16.6 ml/min で BSA 溶液 (1000 ppm) を供給し、外圧式でファウリング実験を行った。

(3) 水処理用中空糸膜の膜表面構造と膜ファウリングの相関に関する研究

中空糸膜の作製条件を表1に示す。TIPS2-A、TIPS2-Cは、TIPS法にて紡糸ノズルを改造し表面形状を制御した膜である。作製した膜について50 ppmのアルギン酸ナトリウム (Sodium alginate : SA) 水溶液を用いた外圧式定圧濾過実験を行った。その際、1 hr毎に1 minの逆洗操作を行った。

表1 中空糸膜の作製条件

	高分子濃度 [wt%]	Air gap [mm]	冷却槽組成
NIPS1	15	30	水
NIPS2	15	30	DMSO:水 =8:2
TIPS1	20	5	水
TIPS2	20	0	水
TIPS3	25	0	水
TIPS2-A	20	0	水
TIPS2-C	20	0	水

(4) AFM および QCM-D を用いた膜ファウリング挙動に関する検討

ポリエチレンーポリビニルアルコール共重合体 (EVOH, エチレンコンテンツ38%), ポリエーテルスルホン (PES), ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を *N,N*-dimethylformamide (DMF) に 16 wt% で溶解させ中空糸状に押し出すことで中空糸膜を得た。作製した膜に関してSEM観察、ウシ血清アルブミン (BSA) によるファウリング実験等の評価を行った。

QCM測定のために、EVOH、PES、PVDFをDMFに0.5 wt%で溶解させ、水晶センサー上へスピコートした。また、BSAを0.1 MのPBSバッファ (pH 7.2) へ5-1000 mg/Lで溶解させ、各濃度のBSA溶液を調製した。コーティングセンサーへ所定濃度のBSA溶液を30 min供給した。BSAの吸着量は次のSauerbrey式を用いて算出した。

$$\Gamma = -\frac{\Delta f \cdot C}{n} \quad (2)$$

ここで Γ は質量変化、 C はセンサー固有の定数で、本検討では基本振動数4.95 MHz、 $C=17.7 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$ を用いた。 Δf は振動数の変化、 n はオーバートーン次数 ($n=3, 5, 7$) である。

AFM測定のために、窒化シリコンカンチレバー ($k=0.05 \text{ N/m}$) に、表面をBSAで修飾したシリカ粒子を取り付け、コロイドプローブを得た。測定は液中 (1 mM NaHCO_3 , pH 7.8) で行い、30箇所を得られた値の平均を付着力とした。

4. 研究成果

(1) 多孔構造形成のシミュレーション

まず、高分子濃度が膜の形成過程に及ぼす影響を検討するためクエンチ深さを 40 K と一定にし、高分子濃度を変化させシミュレーションを行った。そのときの構造変化の様子を図1に示す。低濃度のときは、高分子が粒子構造もしくは二相連続構造を形成している。それに対して高濃度では海島構造を呈した。高分子濃度が高くなると明確に孔径が小さくなるのが分かる。

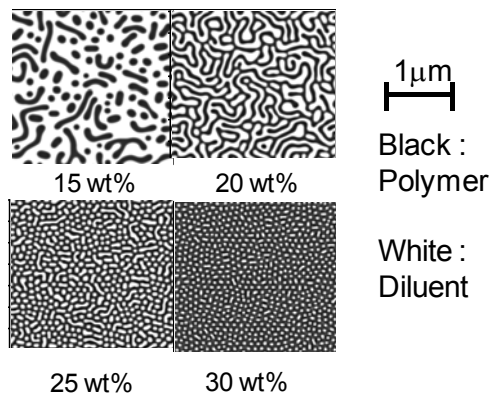


図1 構造形成に及ぼす高分子濃度の影響。クエンチ深さ：40K、相分離時間：0.03s

次に、濃度を 20 wt% で一定にし、クエンチ深さを変化させた場合の計算結果を図2に示す。この図からクエンチ深さが大きいほど孔が小さくなったことがわかる。しかし、この条件では最小の孔径が 20 nm 程度であり、NF膜に要求される孔径にはまだ至っていない。

次に、高分子濃度を 30 wt%、クエンチ深さを 40 K で一定にし、高分子の分子量 (重合度) を変化させた場合のシミュレーションを行った。図3に示されるように、重合度 96 (分子量約 3500) であれば、孔径 1.5 nm と NF膜レベルの膜を作製することができた。このように製膜に関わるパラメータを最適化することにより TIPS法によるNF膜作製の可能性が示された。

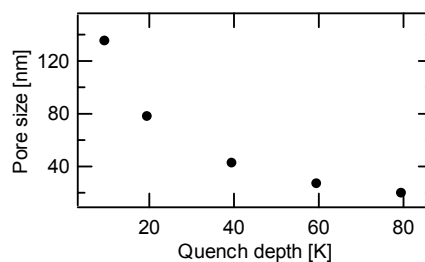


図2 構造形成に及ぼすクエンチ深さの影響。高分子濃度：30wt%、相分離時間：0.03s

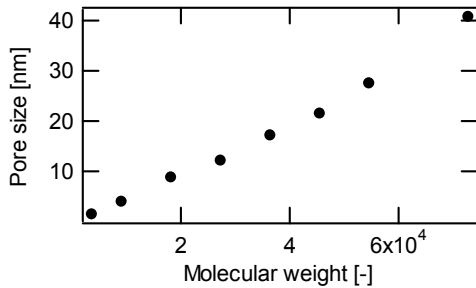


図3 構造形成に及ぼす高分子分子量の影響。
高分子濃度：30wt%、クエンチ深さ：40K

(2)PVDF/PVP ブレンド中空糸膜の作製

TIPS 法で製膜するにあたり、各組成で均一溶液から相分離する結晶化温度を把握する必要がある。PVDF 濃度を 25 wt%で固定し、PVP, PMMA を添加した溶液の結晶化温度を図4に示す。PVDF 一成分の場合は高分子濃度が高いほど結晶化温度は上昇した。一方、PVP、PMMA を添加した場合には結晶化温度は低下した。これらのポリマーは非晶質であるため、PVDF の結晶化を阻害した結果と考えられる。PVP の方が PMMA よりも PVDF との親和性が低いため、結晶化温度の低下効果は大きくなっている。

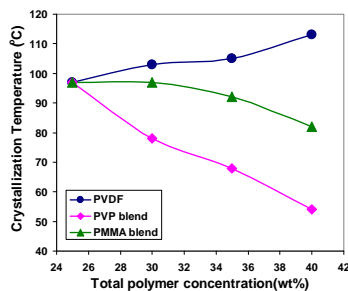


図4 PVDF 及びブレンド溶液の結晶化温度
(ブレンド系の PVDF 濃度：25 wt%)

作製した中空糸膜外表面の SEM 画像を図5に示す。PVDF のみの系においては、膜表面に球晶が確認でき、球晶間に孔が形成している。また PMMA ブレンド系でも球晶が確認できるものの、やや球晶間の孔が小さくなっている。PVP ブレンド系では緻密な構造となり、大きなサイズの球晶は確認できない。

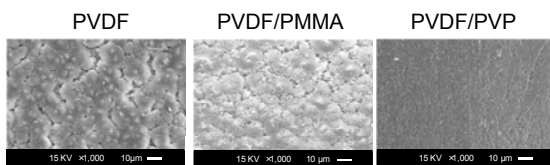


図5 PVDF 及びブレンド膜の外表面 SEM 画像 (PVDF 濃度：25 wt%)

作製した中空糸膜外表面における接触角測定結果を図6に示す。これより、PMMA, PVP

を添加した場合に接触角が減少しており、親水性向上の効果が確認された。特に PVP ブレンド膜では大きく接触角が低下しており、PVDF 膜表面の改質に成功したといえる。

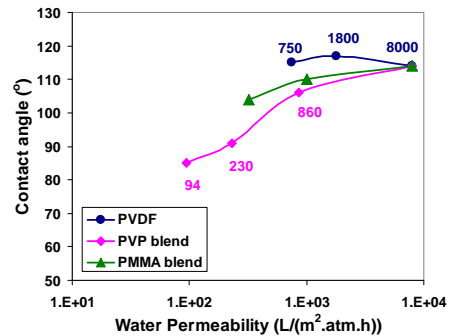


図6 PVDF およびポリマーブレンド膜の接触角に対するポリマー濃度の影響

作製した中空糸膜を用いてファウリング試験を行った。得られた透水量の挙動を図7に示す。これらの膜の初期透水量はほぼ同じ値に統一されている。透水量の挙動からわかるように、PVDF 膜と PMMA ブレンド膜ではほぼ同じ挙動を示したのに対し、PVP ブレンド膜では透水量の低下が抑制され、3 h 経過後も初期透水量の7割という高い透水量を示し

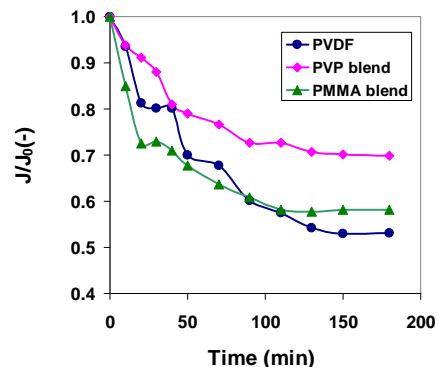


図7 PVDF およびポリマーブレンド膜のファウリング挙動 (ファウラント：BSA)

た。これより、PVP ブレンド膜は高い耐ファウリング性を示すことが明らかとなった。このように、PVDF 膜をベースとして親水性ポリマーを添加することにより、高い耐ファウリング性を有する高分子膜の作製に成功した。本知見は、水処理膜のファウリングを抑制して長寿命化を図る上で、非常に有用であるといえる。

(3) 水処理用中空糸膜の膜表面構造と膜ファウリングの相関に関する研究

図8に表面形状を制御した膜の SEM 写真を示す。TIPS2、TIPS2-A、TIPS2-C の順に外表面の凹凸が大きくなっていることが分かる。図9には相対透過性能及び SA 阻止率の経時変化を示す。これより、TIPS2-C が最もファ

ウリングを抑制できることが分かった。この要因として、凹凸による膜表面近傍での流れの乱れが挙げられる。さらに、TIPS2-C は逆洗による透過性能の回復率も最大であった。これは、平滑面では全体的にファウラントが堆積するのに対して、凹凸面では凹部にファウラントが多く堆積しやすく、凸部が比較的清潔に保たれているため、逆洗によって凸部のファウラントが容易に除去できたためと考えられる。

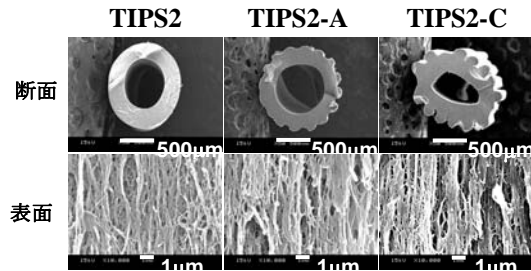


図8 中空糸膜のSEM写真

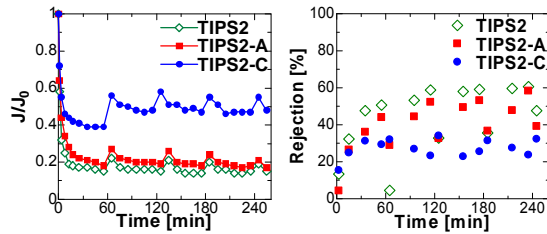


図9 ファウリング実験結果 (SA 50ppm)

図10に、4種類の異なる構造を有する膜のSEM写真を示す。また、これらの膜についてのファウリング実験結果を図11に示す。これより、外表面の孔径が小さい膜の方がファウリングしにくく、逆洗効果も大きいことが分かった。また、NIPS2は外表面に大きな孔、内表面に緻密層を有しており、孔内部にSA分子が捕捉されやすいため、ファウリングが最も顕著に起こったと考えられる。

このように、ファウリングに及ぼす膜の外

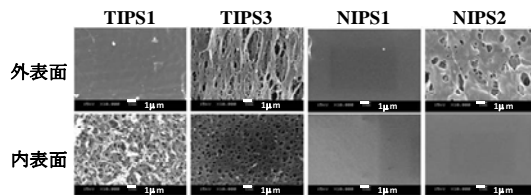


図10 中空糸膜の表面SEM画像

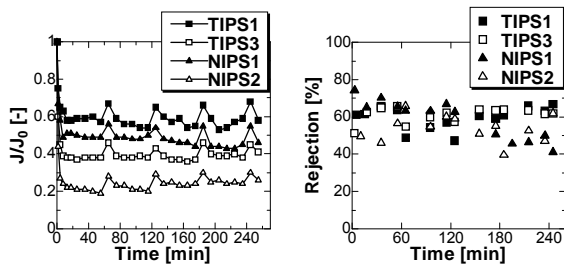


図11 ファウリング実験結果 (SA 50 ppm)

表面構造の影響を詳細に解明することに成功した。

(4) AFMおよびQCM-Dを用いた膜ファウリング挙動に関する検討

50 ppm BSA溶液を用いて、各種高分子材料から作製した中空糸膜のファウリング挙動を検討した。各中空糸膜の純水透過性能はほぼ同等であったが、BSA溶液を透過させた場合PVDF膜で大幅に透水量が低下した。また20 min毎に逆洗を行いファウラントの除去を試みたが、明確な効果は得られなかった。

QCM-DによるBSA吸着量の測定結果を図12に示す。全てのBSA濃度においてPVDF, PES, EVOHの順に高い吸着量を示し、これはファウリングによる透水量の減少の順と一致した。また、吸着量をLangmuir吸着式に当てはめ実験値とのフィッティングを行ったところ全てよく合致し、したがって高分子表面にBSAは単層で吸着していると考えられる。

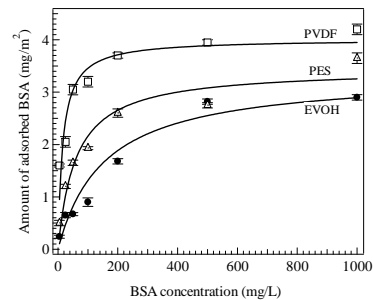


図12 EVOH, PES, PVDF表面に対するリン酸バッファ中でのBSA吸着等温線

AFMによる付着力の測定結果を図13に示す。コロイドプローブと高分子表面間の付着力は、いずれの場合も1.3 nN程度を示すことがわかった。またPVDF表面にBSAを吸着させた場合に同様に付着力を測定したところ、付着力は非常に小さい値となった。従ってBSA-BSA間の付着力は低いものの、BSA-膜材料間の付着力は大きく、これにより前述のように、BSAは単層吸着したと考えられる。またファウリング実験において逆洗効果が得られなかったことは、単層で膜表面に吸着

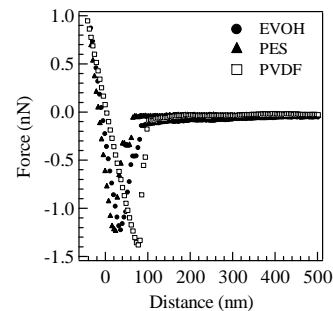


図13 ポリマー表面に対するBSAコロイドプローブの付着力

したファウラントへ十分な剥離力が働かなかったためと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

1. M. Hashino, K. Hirami, T. Katagiri, N. Kubota, Y. Ohmukai, T. Ishigami, T. Maruyama, H. Matsuyama, Effects of three natural organic matter types on cellulose acetate butyrate microfiltration membrane fouling, *J. Membr. Sci.* in press (査読有)

2. M. Hashino, T. Katagiri, N. Kubota, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama, Effect of surface roughness of hollow fiber membranes with gear-shaped structure on membrane fouling by sodium alginate, *J. Membr. Sci.* **366** (2011) 389-397. (査読有)

3. M. Hashino, T. Katagiri, N. Kubota, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama, Effect of membrane surface morphology on membrane fouling with sodium alginate, *J. Membr. Sci.*, **366** (2011) 258-265. (査読有)

4. 渋谷崇, 丸山達生, 北浦敏彦, 付珣瑶, Nasrul Arahman, 曾谷知弘, 中塚修志, 綿部智一, 松山秀人, 熱誘起相分離法により作製されたセルロースアセテート誘導体中空糸膜の膜特性に及ぼす両親媒性添加剤効果, *化学工学論文集*, **35** (2009) 117-121. (査読有)

5. S. Rajabzadeh, T. Maruyama, Y. Ohmukai, T. Sotani, H. Matsuyama, Preparation of PVDF/PMMA blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method, *Sep. Purif. Technol.*, **66** (2009) 76-83. (査読有)

6. S. Rajabzadeh, T. Maruyama, T. Sotani, H. Matsuyama, Preparation of PVDF hollow fiber membrane from a ternary polymer/solvent/nonsolvent system via thermally induced phase separation (TIPS) method. *Sep. Purif. Technol.*, **63** (2008) 415-423. (査読有)

[学会発表] (計11件)

1. 平見啓祐、橋野昌年、久保田昇、大向吉景、石神徹、神尾英治、丸山達生、松山秀人、AFMおよびQCM-Dを用いたタンパク質の膜ファウリング挙動に関する検討、化学工学会第76年会、E306、2011.3.24、小金井

2. K. Nakatsuka, Y. Ohmukai, T. Ishigami, T. Maruyama, H. Matsuyama, The possibility of NF membrane preparation via TIPS method by simulation of spinodal decomposition, AMS6/IMSTEC10, P-390, 2010.11.23, Sydney

3. 中塚啓介、大向吉景、丸山達生、松山秀人、Spinodal分解による構造形成過程のシミュレーションを用いたTIPS法でのNF膜創製の可能性の検討、化学工学会第42回秋季大会、W2P15、2010.9.7、京都

4. R. Saeid, R. Nikenya, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama, Preparation and characterization of PVDF/PVP blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method、化学工学会第75年会、A124、2010.3.18、鹿児島

5. Y. Ohmukai, T. Katagiri, T. Maruyama, T. Sotani, H. Matsuyama, Effect of surface morphology on antifouling property of porous hollow fiber membranes, IWA-MTC 2009, 2009.9.1, 北京

6. T. Katagiri, Y. Ohmukai, T. Maruyama, T. Sotani, H. Matsuyama, Effect of surface morphology of hollow fiber membrane on membrane fouling property, *The 5th Conference of the Aseanian Membrane Society*, P8-1, 2009.7.13、神戸

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：中空糸多孔膜および水処理方法
発明者：橋野昌年、久保田昇、松山秀人
権利者：旭化成ケミカルズ、神戸大学
種類：特許
番号：特願2009-033866
出願年月日：2009年2月17日
国内外の別：国内

[その他]

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松山 秀人 (MATSUYAMA HIDETO)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50181798

(2) 研究分担者

大向 吉景 (OHMUKAI YOSHIKAGE)
神戸大学・大学院工学研究科・特命助教
研究者番号：20513542
曾谷 知弘 (SOTANI TOMOHIRO)
神戸大学・大学院工学研究科・技術専門職員
研究者番号：10397797

(3) 連携研究者

該当なし