

# 水ストレス低減に貢献する膜分離技術

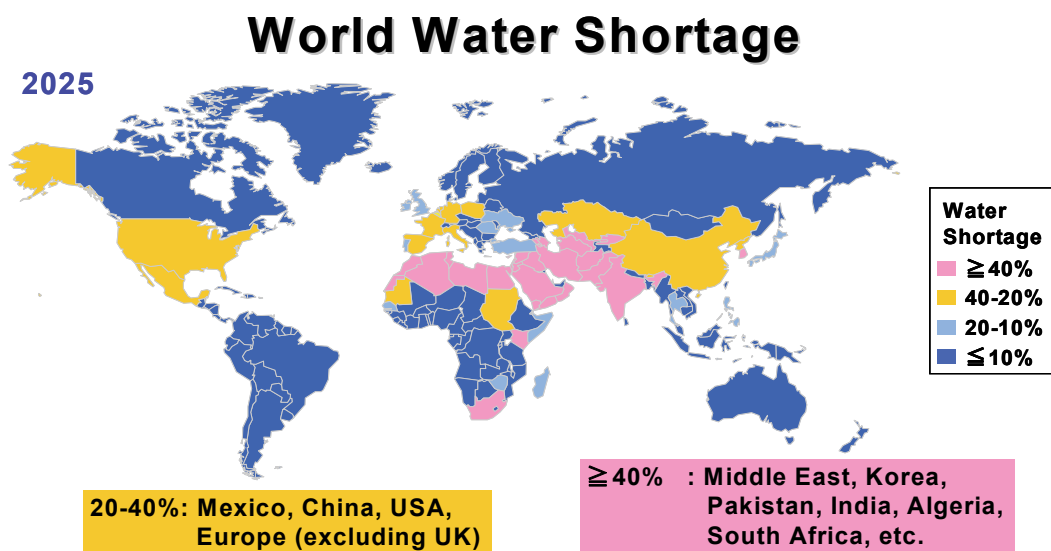
神戸大学大学院工学研究科 教授

神戸大学先端膜工学センター長

松山 秀人

## 1. 世界的な水不足

2003年3月、京都・滋賀・大阪で開催された「第3回世界水フォーラム」。ここでは“水資源”が21世紀の人類生存の鍵を握っていることが、あらためて国際的に確認されました。図1にはWMOによる2025年における世界の水不足予測を示します。中近東はもとより、アメリカ、中国、ヨーロッパ等の広範な地域での水不足が予測されています。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ります。現在の世界の人口は約60億人とされており、そのうち約10億人が安全な飲み水を飲んでおらず、総人口の半分の約30億人が殺菌されていない水を飲んでいます。国連ミレニアム開発目標（MDGs）によれば、「2015年



(資料:WMO, 1996)

図1 2025年における世界水不足予測

までに安全な飲料水にアクセスできない人口を半減」させることを目標としています。

世界の水ビジネスは、2025年には100兆円市場にも達するという予測もあります。

## 2. 水ストレス低減に貢献する膜

水不足を解決する有効な手段の一つとして膜法が近年盛んに行われるようになってきています。膜の種類としては精密ろ過 (microfiltration; MF) 膜、限外ろ過 (ultrafiltration; UF) 膜、逆浸透 (reverse osmosis; RO) 膜などがあります。各膜の孔径と対象とする分離物質を図2に示しました。膜法を用いた主な水処理技術は、RO膜による海水淡水化、MF/UF膜による上水処理、MF/UF/RO膜による下水・排水処理です。RO膜を用いた海水淡水化技術については、エネルギー回収の高効率化と低コスト化が進み、中東、中国、オーストラリアの沿岸部を中心にして大型の海水淡水化プラントの建設が加速的に進んでいるようです。また、下水・排水処理分野においても、MBR (membrane Bioreactor) を中心に膜法の利用が拡大しており、ヨーロッパやシンガポール等で大規模膜利用下水再利用設備が導入されています。このような排水処理に関しても RO 膜は重要であり、その適用範囲も沿岸部での海水淡水化に留まらず、内陸部での排水処理へと発展しています。

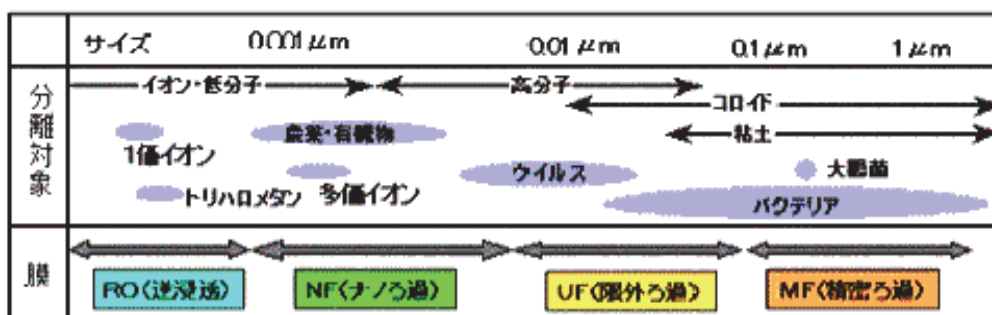
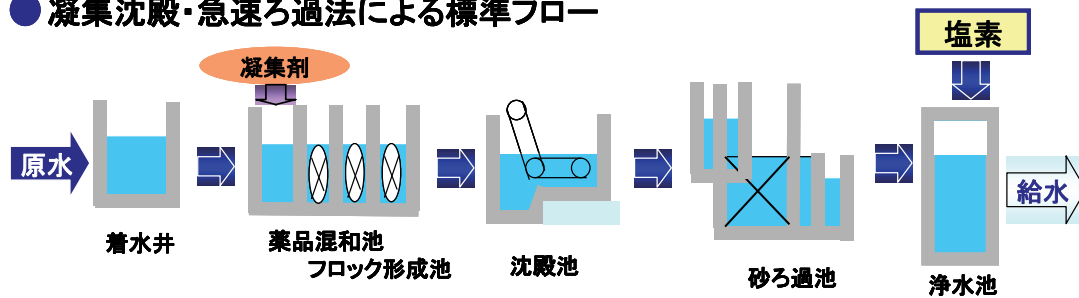


図2 各膜の孔径と対象とする分離物質

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カビ臭、トリクロロエチレン汚染、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ます。図3には従来法である凝集沈殿・急速ろ過法と、膜技術を用いた浄水膜ろ過法のフローを示します。

●凝集沈殿・急速ろ過法による標準フロー



●浄水膜ろ過による標準フロー

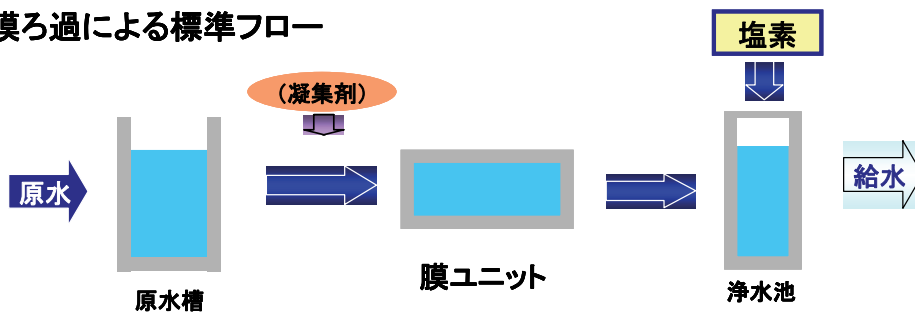


図3 膜ろ過法と凝集沈殿・急速ろ過法のフローの比較

膜技術は従来の浄水処理法を簡素化でき、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することが可能です。表1には、膜ろ過法と従来法の除去性の比較を示しました。膜法は、格段に優れた除去性能を有しています。さらに、膜ろ過法は用地が従来法の約半分であり、無人操作が可能という利点を有しており、また、建設費が安価であり、工期が短く、維持管理費も低いという特長があります。

表1 膜法と従来砂ろ過法の除去性能比較

水質項目	浄水膜ろ過	急速ろ過	緩速ろ過
濁度	◎	○	○
一般細菌	◎	△	○
大腸菌群	◎	△	○
アンモニア性窒素	×	×	○
有機物等 (KMnO <sub>4</sub> 消費量)	△	△	○

東京都水道局には最近、処理能力8万 m<sup>3</sup>/日の国内最大規模の膜ろ過設備が導入されました。また平成20年3月には、松山市の浄水場で7.3万 m<sup>3</sup>/日の膜ろ過施設が完成しました。水道技術研究センターの調査によれば、水道用膜ろ過浄水施設は建設予定のものも含め、18年度末現在で586施設、総施設能力は75万 m<sup>3</sup>/日とのこと。

### 3. 中空糸膜の作製方法

浄水処理用の膜としては、多孔性の中空糸膜が主に用いられます。中空糸膜はマクロニ形状のもので、モジュール（膜を多数組み込んだもの）単位体積当たりの膜面積が大きくできる利点があります。通常膜の外側に汚れた水を流すと、膜の内側にきれいな水が透過されるという仕組みです。

当研究室で作製した中空糸膜の一例を図4に示します。多孔性中空糸膜の作製方法としては、高分子溶液の相分離を利用する方法が一般的です。相分離法には、非溶媒誘起相分離法(Nonsolvent Induced Phase Separation : NIPS 法)と熱誘起相分離法(Thermally Induced Phase Separation : TIPS 法)があります。

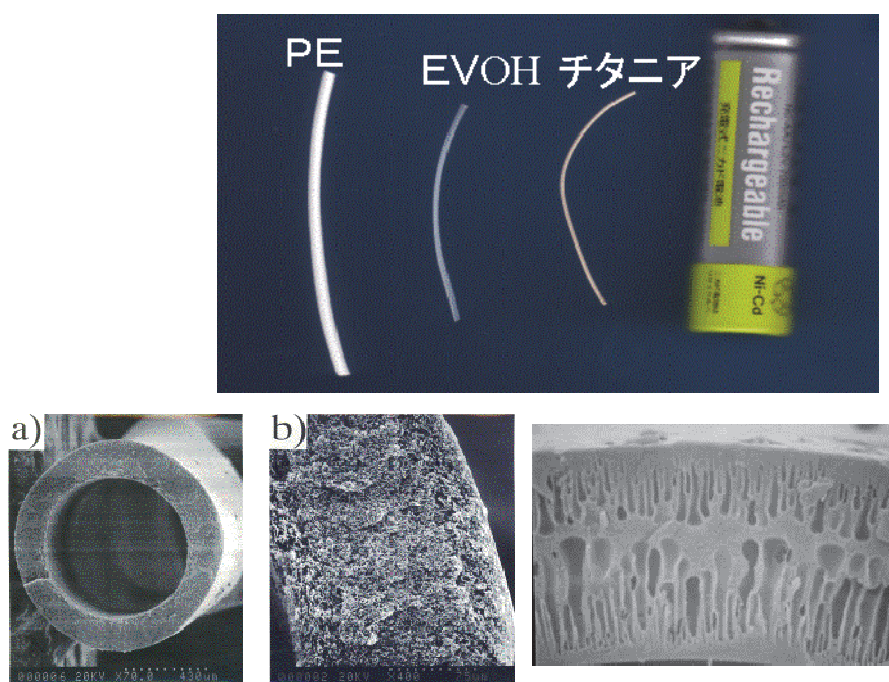


図4 当研究室で作製した中空糸膜の例

NIPS 法と TIPS 法で用いる典型的な相図と膜作成時の状態変化を図 5 に示します。

NIPS 法とは、図 5(a)に示されるように、均一な高分子溶液に非溶媒を取り込むことにより組成が一相領域から二相領域にシフトし、相分離を誘起させる方法です。

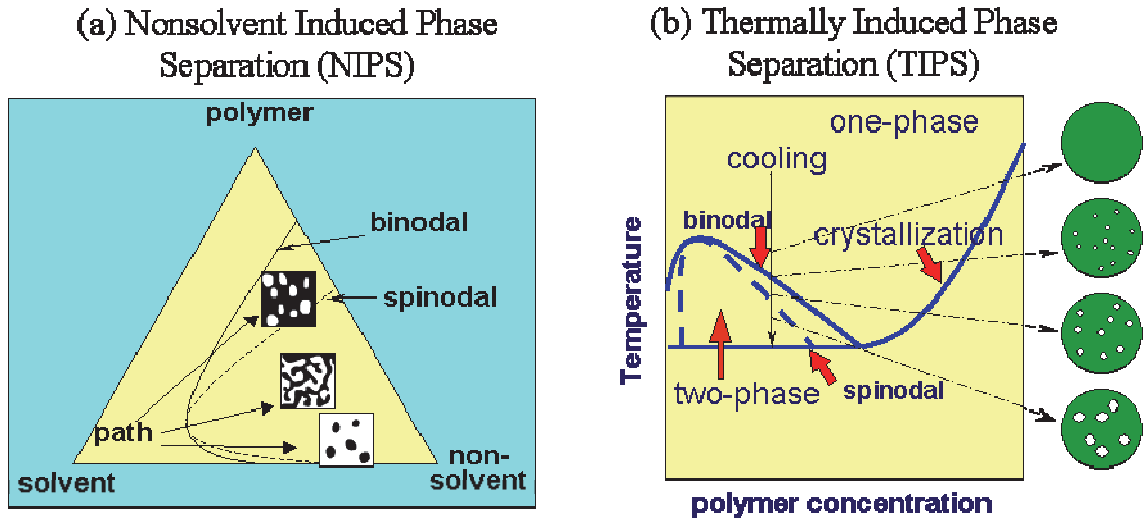


図 5 NIPS 法と TIPS 法で用いる典型的な相図と膜作成時の状態変化

現在では逆浸透膜(RO)、限外濾過膜(UF)、精密濾過膜(MF)、ガス分離膜の作製に広く用いられています。NIPS 法は溶媒蒸発による相分離、蒸気相からの非溶媒の取り込みによる相分離および非溶媒槽への浸漬による相分離に分けられます。溶液蒸発による相分離では、高分子/溶媒/非溶媒からなる三成分溶液について、揮発性の高い溶媒の蒸発により相対的に非溶媒の濃度が高まり、相分離が誘起されます。また、蒸気相からの非溶媒の取り込みによる相分離では、通常外部雰囲気より非溶媒である水蒸気を取り込むことで相分離が起こることになります。非溶媒への浸漬による相分離は、多孔膜の作製に最も一般的に用いられる手法です。中空糸状に押し出された高分子溶液を非溶媒の入った凝固浴に浸漬し、膜内への非溶媒（水）の取り込みにより相分離が誘起されます。

一方 TIPS 法は、比較的新しい多孔膜作製法です。図 5 (b)に示されるように、高温で融解させた均一な高分子溶液を、一相領域と二相領域の境界の温度以下に冷却させ

る（クエンチさせる）ことにより、相分離を誘起し、高分子の結晶化（結晶性高分子）やガラス転移（アモルファス高分子）により構造を固定します。

**TIPS** 法は以下のステップよりなります。

- 1) 高分子と高い沸点を持った溶媒の混合物を高温で熔融させる。
- 2) 溶液を中空糸状に押し出す。
- 3) 溶液は相分離を誘起するために、適当な速度で冷却する。望ましい孔径を得るために、場合によっては一定の温度で保持し、相分離した滴の粗大化を起こさせる。最終的に高分子は結晶化やガラス転移により固化させる。
- 4) 用いた溶媒を揮発性の溶剤で抽出する。
- 5) 抽出に用いた溶剤を蒸発させる。

**TIPS** 法が従来の **NIPS** 法と比較して有利な点は次のような点です。

- 1) **TIPS** 法では高温で融解させるため、室温では溶解させる溶媒がないために **NIPS** 法が適用できない結晶性の高分子（ポリエチレン、ポリプロピレン等）への適用が可能である。このような汎用性の結晶性高分子は、化学的安定性や熱的安定性が高いために利用価値が高い。したがって、**TIPS** 法では結晶性の高分子を対象とすることが多い。
- 2) 大きな孔径の孔（マクロポイド）が形成しない。マクロポイドは膜の強度を弱めるため望ましくなく、従来の **NIPS** 法ではその形成の抑制に努力が払われる。
- 3) **NIPS** 法では溶媒の他、非溶媒も必要であり、そのために膜作製過程の制御が難しく、再現性も低い。一方、**TIPS** 法では非溶媒は必要でなく、プロセスの制御が容易で再現性も高い。
- 4) 得られた孔の多孔度が大きく（90%以上）、また孔径分布がシャープである。
- 5) 液体の熱拡散係数は物質拡散係数に比べ2桁程度大きいいため、**TIPS** 法では温度分布が均一になりやすく、均一な孔構造が得られやすい。

**TIPS** 法は大きく三種類のタイプに分類することができます。冷却時に液-液相分離

(高分子濃厚相と高分子希薄相への相分離) が起こる場合を L-L 型 TIPS、高分子の固化 (結晶化) が起こる場合を S-L 型 TIPS、溶媒の結晶化が起こる場合を L-S 型 TIPS と呼びます。

#### 4. TIPS法による多孔構造形成に及ぼす熱力学的要因

TIPS 法による構造形成を理解するためには、高分子溶液の熱力学的相平衡関係を明らかとする必要があります。TIPS 法に用いられる系について典型的な相図と得られる構造を図 6 に示します。図中の実線は binodal 線と呼ばれるものであり、この線で囲まれた内側の領域で相分離を起こします。また点線は spinodal 線を表し、binodal 線と spinodal 線は臨界点 (C.P.) で接します。binodal 線と spinodal 線で囲まれた領域は準安定領域と呼ばれ、小さな濃度揺らぎの対しては安定ですが、大きな濃度揺らぎに対しては相分離を起こし、高分子希薄相と高分子濃厚相に分かれます。

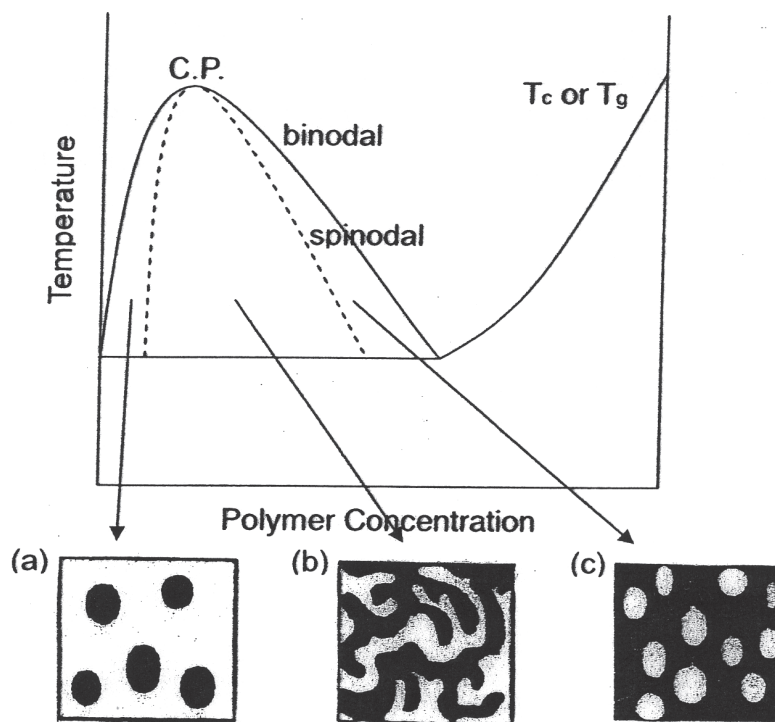


図 6 TIPS 法で用いられる相図と得られる構造

また **spinodal** 線の内側は不安定領域と呼ばれます。この領域ではどのような小さな濃度揺らぎに対しても相分離を起こすこととなります。準安定領域では相分離は核化と成長機構 (**nucleation and growth**) により進行します。この機構ではまず均一な溶液中に核が形成され、それが成長していくこととなります。従って得られる構造は図6の(a)、(c)に示すような海島構造です。高分子濃度が臨界点よりも高い場合には、高分子濃厚相がマトリックス相(連続相)、高分子希薄相が島相となり、多孔膜が得られますが、高分子濃度が臨界点よりも低い場合には、高分子濃厚相が島相となり、得られる構造は高分子微粒子となります。一方、不安定領域では **spinodal** 分解により相分離が起こります。得られる構造は図6の(b)のような二相連続構造ですが、その過程の後期では海島構造に移行します。

図7に、結晶性高分子の場合について、種々の溶媒を用いた場合の相図を示します。

(a)は高分子と溶媒の親和性が最も高い場合であり、液-液相分離の境界である **binodal**

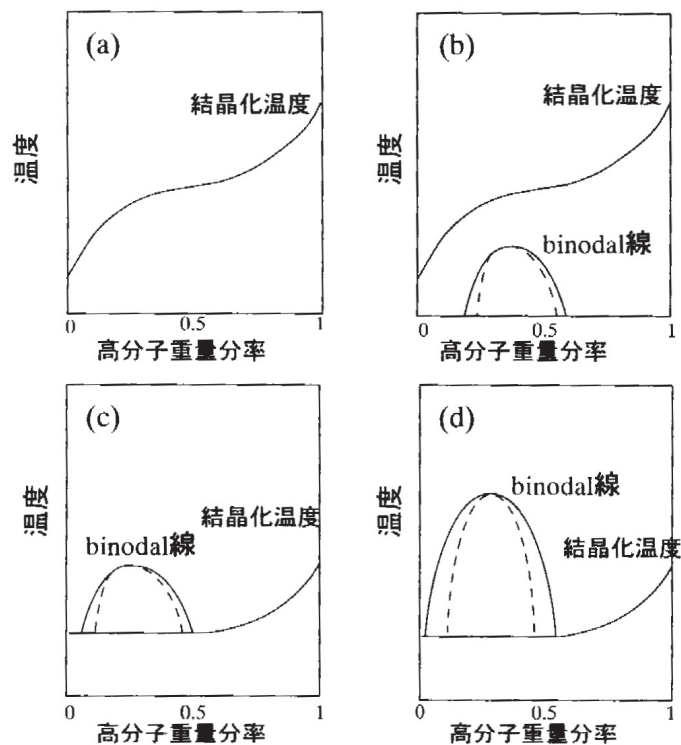


図7 相図に及ぼす溶媒の影響



線は低温領域にシフトするため、高分子の結晶化のみが起こります。

この場合に得られる TIPS は、前述の S-L 型 TIPS です。通常は膜中には球晶 (spherulite) が形成しますが、溶媒が存在するために球晶間や球晶の内部に孔が形成され分離膜として機能する膜となります。高分子と溶媒の親和性が低下すると、binodal 線は高温側にシフトし、(b)から(d)のような相図となります。(c),(d)の場合には、binodal 線が結晶化温度  $T_c$  よりも高いため、L-L 型 TIPS が起こることになります。TIPS 法では、(c),(d)のような相図の系について製膜を行うことが多いと言えます。この様に、溶媒の選択は膜の最終構造を決定する非常に重要な因子です。

## 5. TIPS法による多孔構造形成に及ぼす動力学的要因

相平衡は相分離のパターンに関する情報を与えますが、相分離構造のサイズ（言い換えると膜中の孔径）は、動力学に大きく依存しています。L-L 型 TIPS の場合、高分子濃厚相の連続相の中に高分子希薄相が滴として存在します。滴は界面張力のためできるだけ界面積を小さくする方向に変化します。つまり、滴径が大きくなりその数は減少しますが、この過程は滴の粗大化と言われます。

TIPS 法による膜の作製では、高温の高分子溶液を押し出した後、水浴に浸漬して急冷するために、通常は初期の段階では spinodal 分解により相分離が起こることになります。このような相分離挙動は、光散乱法を用いて追跡することができます。光散乱法による動力学の測定の一例を図 8 に示しました。20 wt % のポリエチレン溶液を 180°C で均一に溶解後、130°C/min という速度で冷却した場合の結果です。散乱強度と散乱角度のプロットには極大値が認められ、これは相分離が核化と成長機構ではなく、spinodal 分解機構によることを示しています。構造が成長するために、時間の経過とともに極大値を示す散乱角度が低角側にシフトしています。TIPS 法で用いられる系における spinodal 分解機構に基づく相分離初期構造の成長過程については、詳細に検討されています<sup>1)</sup>。

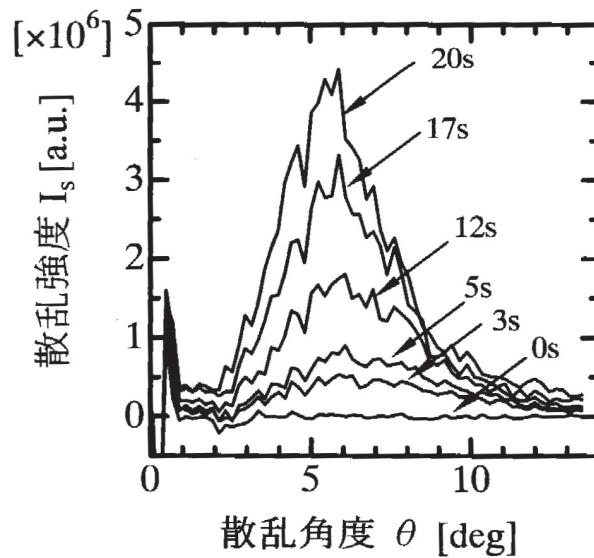


図8 冷却過程における光散乱測定結果  
ポリエチレン-ジイソデシルフタレート系

膜の最終的な孔径は、相分離後期の粗大化過程により決定されるため、粗大化過程の動力学的検討は非常に重要と言えます。滴の粗大化の機構としては、凝集機構 (coalescence mechanism) やオストワルドライプニング機構 (Ostwald ripening mechanism) が考えられています。両場合とも滴径  $d$  は時間  $t$  と次の関係があります。

$$d \propto t^{1/3} \quad (1)$$

TIPS 法で得られた実際の滴の成長は、 $d \propto t^\lambda$  の指数則に従うことが多く、 $\lambda$  の値は 0.2 ~ 0.4 の範囲にあると報告されています。

## 6. 当研究室での中空糸作製および膜作製時における制御因子

当研究室では、TIPS 法および NIPS 法についてそれぞれの中空糸膜作製装置を有しています。図9にその模式図を示します。TIPS 法では、まず高温でポリマー溶液を溶解させた後、二重管構造の口金より押し出し、エアーギャップ（口金から水面下での

距離) を経て、バス槽に浸漬することにより冷却され、相分離が誘起され多孔構造が形成されます。NIPS法による中空糸膜作製でも、同様な装置を用いますが、高分子溶液は高温下で溶解させる必要はありません。また、バス槽に浸漬後は、冷却ではなく、非溶媒 (通常は水) の取り込みにより相分離が誘起されます。

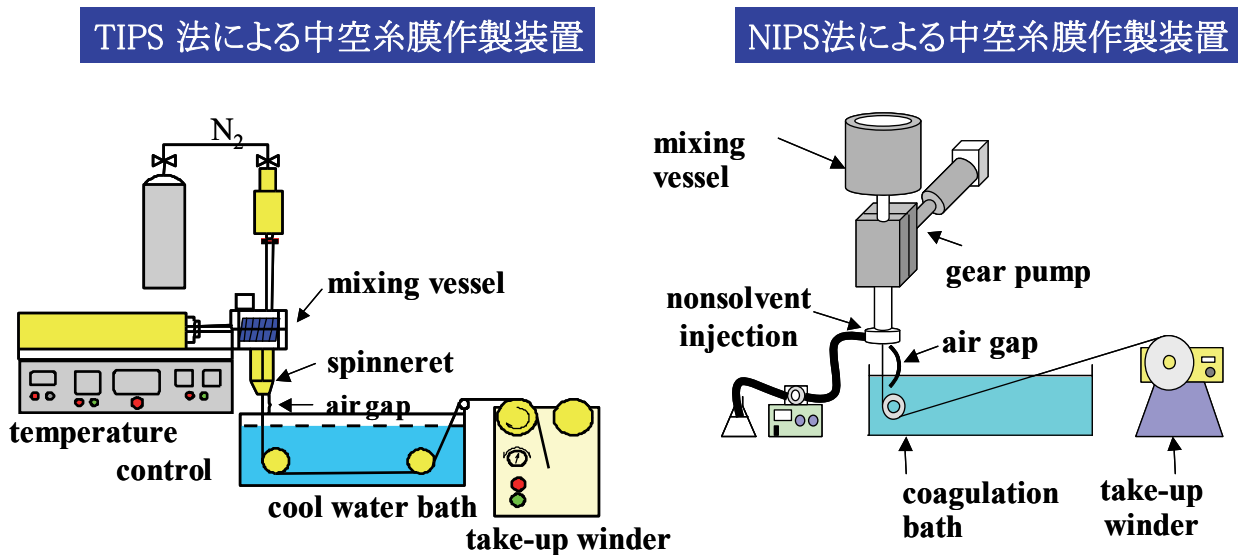


図9 TIPS 法および NIPS 法による中空糸膜作製装置の概略図

これまでに作製した中空糸膜の材料を表 2 に示します。

ポリオレフィン (ポリエチレン、ポリプロピレン)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリエーテルスルホン等の種々のポリマーについて中空糸膜の作製を行っています。また、アルミナやチタニアといった無機材料の中空糸膜についても検討を行っています。

中空糸膜の性能に影響を与える因子としては、高分子溶液濃度、高分子溶液押し出し速度、エアーギャップ長さ、バス組成、バス温度、巻き取り速度、内部溶液組成などがあります。特に TIPS 法による製膜では、エアーギャップ長さは得られた膜の透水量に非常に大きな影響を与えます。また、場合によっては高分子溶液中に、種々の添加剤 (非溶媒、親水性高分子等) を加えることがあります。

表2 当研究室でこれまでに中空糸膜作製の検討を行った材料

- ・ポリエチレン
- ・ポリプロピレン
- ・PVDF
- ・ポリスルホン
- ・ポリエーテルスルホン
- ・ポリ乳酸
- ・ナイロン
- ・ポリアセタール(POM)
- ・エチレン-メタクリル酸共重合体(イオノマー)
- ・酢酸セルロース(親水性ポリマー)
- ・ポリブチラール
- ・エチレン-ビニルアルコール共重合体(親水性ポリマー)
- ・アルミナ(無機材料)
- ・チタニア(無機材料)

## 7. 計算機シミュレーションによる相分離過程の解析<sup>2)、3)</sup>

TIPS法による多孔構造の設計指針を得る目的において、構造形成や成長過程のシミュレーションは非常に重要です。しかしながら、多孔膜の作製においては孔構造形成のシミュレーションは確立されているとは言い難く、実際の中空糸多孔膜の作製は試行錯誤法に頼る場合がほとんどのようです。

以下において、ポリプロピレン (PP)/ジフェニルエーテル (DPE)溶液の片方から溶媒を蒸発させることで、高分子溶液内に濃度勾配を形成させ非対称性構造の形成を行い、そのような濃度勾配形成下における相分離過程のシミュレーションを行った結果<sup>3)</sup>について紹介します。逆浸透膜、限外ろ過膜や精密ろ過膜では、分離層で孔径が小さく下方の支持層で孔径の大きな非対称構造の膜が用いられます。この膜形態では、緻密層で分離機能を発現し、支持層で透過速度の増大と機械強度の増大が得られることとなります。

溶媒蒸発過程の計算結果で得られた濃度分布を初期値に与えて、相分離過程のシミュレーションを行いました。spinodal分解機構による相分離構造の成長過程の解析には以下の式を用いました。

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

ここで、 $\phi$ :高分子体積分率,  $M(\phi)$ :易動度,  $T$ :温度,  $\kappa = RT \chi R_G^2/6$ ,  $R_G$ :慣性半径,  $\chi$ : $\chi$ パラメータ,  $f$ :格子あたりの自由エネルギーです。

図10に高分子濃度が15wt%のPP/DPE溶液を105°Cに急冷した場合のシミュレーション結果を示します。図中の黒い部分は高分子希薄相を示し、白い部分は高分子濃厚相です。相分離初期では二相連続構造ですが、時間の経過とともに高分子希薄相が高分子濃厚相に囲まれた海島構造となり、滴構造は成長しています。

図11に溶媒を片側から所定の時間蒸発させた後に、105°Cで相分離した場合における構造成長の経時変化を示します。図の右側が蒸発面、左側が底面です。蒸発面では構造が成長せず、密な構造（スキン層構造）となっています。これは、蒸発面近傍においては溶媒の蒸発により高分子濃度が増加し、105°Cにおけるbinodal濃度を大きく超えたためです。しかし、それ以外の領域では時間とともに構造が成長しています。

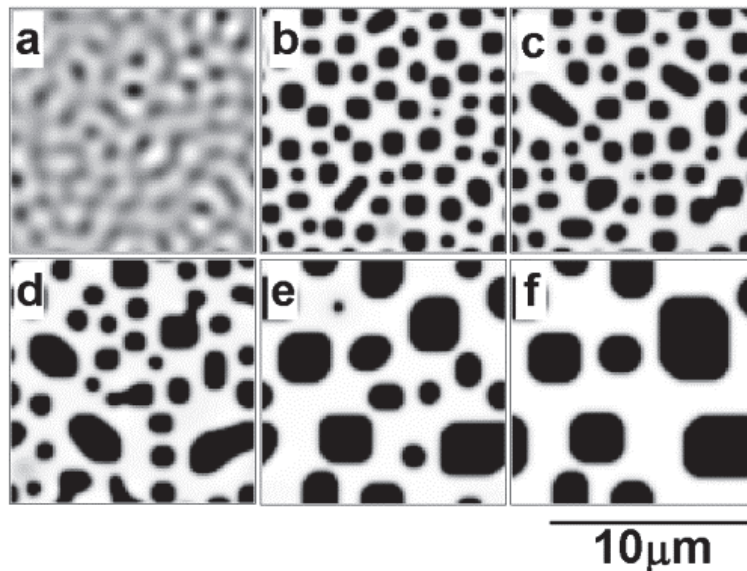


図10 相分離過程のシミュレーション結果  
(a)t=0.1s; (b)t=0.5s; (c)t=1s; (d)t=2s; (e)t=5s; (f)t=60s

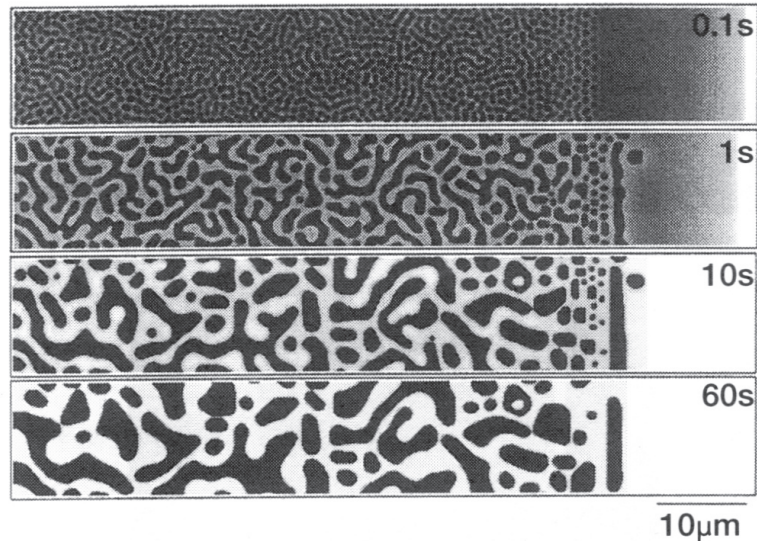


図 11 非対称性構造のシミュレーション結果  
右側：蒸発面，左側：底面

従って、蒸発面から底面に向かって孔径が大きくなるという非対称性構造を良好にシミュレートすることができました。得られたシミュレーション結果と実験結果の比較を行ったところ、スキン層厚みや底面での孔構造の大きさは、良好に一致することが確認されました。

また最近、シミュレーションに冷却過程を組み込み、より実際の TIPS 過程に近い条件下での検討も行っています<sup>4)</sup>。この様に、非対称性構造の形成や構造成長に関するシミュレーションは実験結果と良好に比較しうる段階にまできており、TIPS 法による多孔構造形成について、理論的な面からの最適構造の設計が確立されつつあると言えます。

## 8. 浄水用中空糸膜に要求される性能と今後の検討課題

市販されている浄水用中空糸膜の材質としては、PVDF、ポリエチレン、酢酸セルロース、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリル等があります。要求される性能は、高い透水量、シャープな孔径、高い機械的強度、高い耐化学薬品性です。

膜法による水処理では、膜のファウリング（性能劣化）をいかに抑えるか、あるいは

は劣化した膜をいかに回復させるかが大きな問題と言えます。膜材質、膜構造、膜操作法等に関して低ファウリング性を達成させるための設計指針の確立が望まれています。また、膜作製に関しても試行錯誤に頼るケースが多く見られます。目的とする孔径、多孔度、非対称性構造を得るための膜作製プロセスの定量的な解析も早急に解決すべき課題と言えます。

## 9. おわりに

水資源の有効利用は21世紀の大きな課題であり、膜技術はそのための中心技術となることは疑うべくもありません。水資源有効利用を考え、実現させていくには膜技術や水処理技術に関して、個々の事情に合わせた個別の技術開発が必要です。水なしには人間は生きられません。膜技術を基盤とした水資源有効利用システムが実現するか否かは、21世紀の人類の存続に関する問題と言っても過言ではないと思います。

平成19年4月、本格的な膜センターとしては日本初となる「先端膜工学センター」を神戸大学に設置いたしました。このような水処理を含め広範囲の膜工学に関する拠点形成に向けて、先導的な役割を果たしたいと考えています。

## 参考文献

- 1) Matsuyama, H., S.Kudari, H.Kiyofuji and Y.Kitamura, Kinetic studies of thermally induced phase separation in polymer-diluent system *J.Appl.Polym.Sci.*, **76**, 1028-1036 (2000)
- 2) 牧泰輔、松山秀人、寺本正明、高分子溶液のスピンノーダル分解にともなう非対称構造成長のシミュレーション、化学工学論文集、27, 742-748 (2001)
- 3) 高地健太、牧泰輔、松山秀人、寺本正明、熱誘起相分離法を用いた高分子濃度勾配に基づく非対称性膜の作製と構造成長のシミュレーション、化学工学論文集、29, 673-679 (2003)
- 4) 片桐健、曾谷知弘、牧泰輔、松山秀人、熱誘起相分離法による冷却過程での多孔構造成過程のシミュレーション：化学工学会第39回秋季大会講演要旨集 B109 (平成19年9月)