

「低ファウリング特性を有する新浄水膜の研究」

## 研究報告書

平成 26 年 9 月

公益財団法人 水道技術研究センター

# — 目 次 —

1. はじめに	1
2. 研究の概要と目標	2
2-1. 不可逆的ファウリング抑制の重要性	2
2-2. 研究の目標	3
3. 研究経過	5
4. 研究結果	6
4-1. UV（紫外線）グラフト重合による PES 膜表面への両性モノマー付与	6
4-2. 両性イオン含有コポリマーとコポリマーブレンド膜の作製及び評価	10
4-3. 実河川水を用いた評価	15
5. おわりに	19
参考文献	20

# 1. はじめに

我が国における膜ろ過浄水施設の導入実績<sup>注1)</sup>は、図1-1に示すとおりであり、平成24年度末で施設数777か所、給水量1,369,000 m<sup>3</sup>/日に達している。また、図1-2は平成18年度末から平成24年度末における施設能力と水源種別の関係、図1-3は施設数と水源種別の関係を示したものである。図に示すとおり、水源として表流水の利用が増加しており、今後もその傾向は続くと予想される。

注1) (公財) 水道技術研究センターの平成25年度アンケート調査結果による。(MF膜又はUF膜を用いた施設を対象とし、各年度末の時点で建設中又は建設予定のものを含む。)

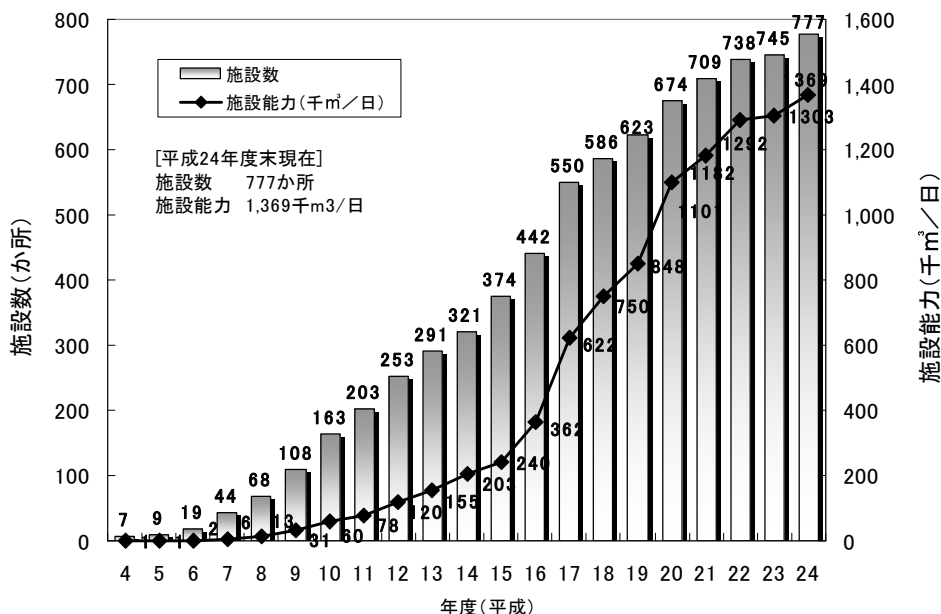


図1-1 膜ろ過浄水施設 (MF・UF膜処理) の導入実績

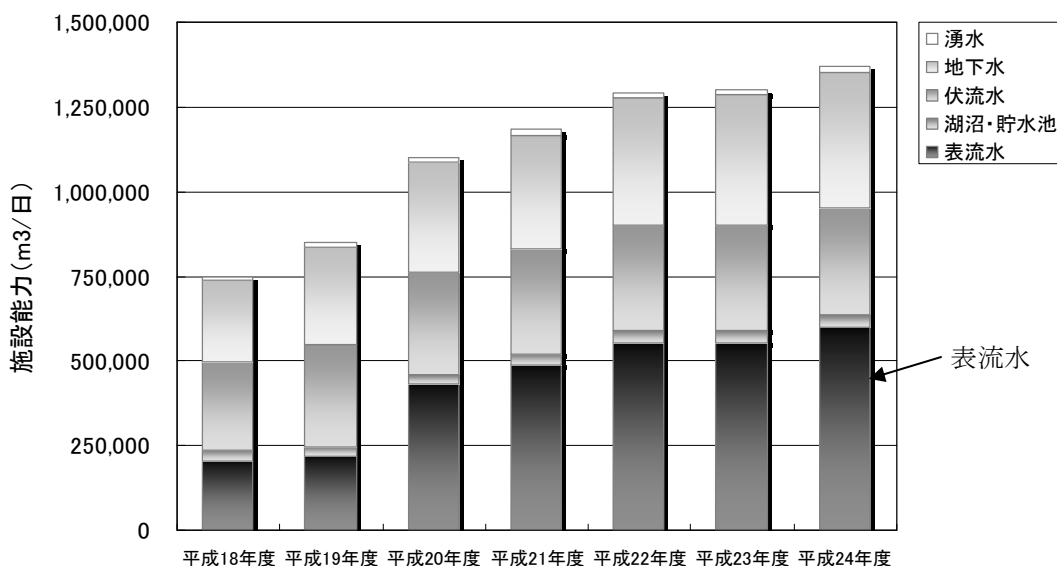


図1-2 膜ろ過浄水施設の施設能力と水源種別の関係

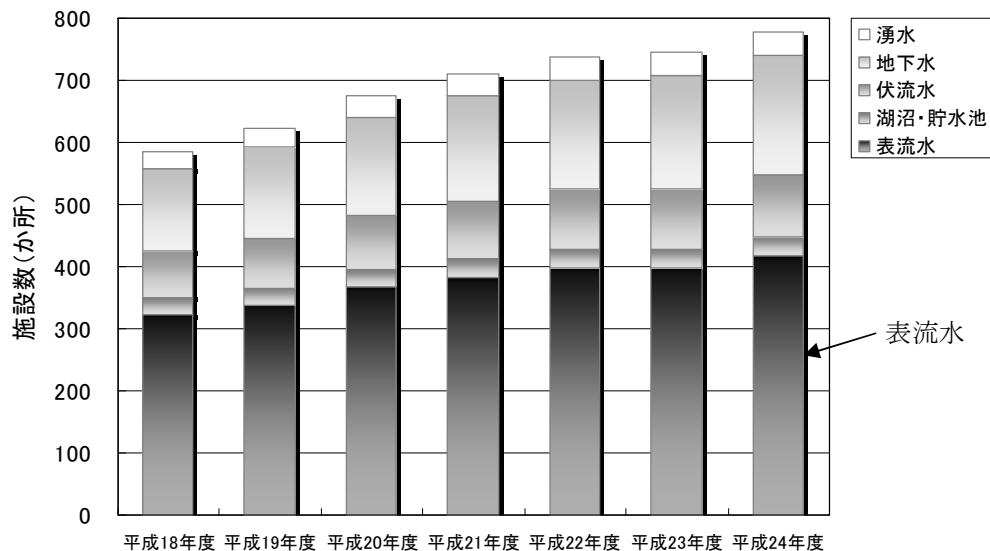


図1-3 膜ろ過浄水施設の施設数と水源種別の関係

膜ろ過浄水施設では、膜のファウリングによる処理効率の低下が大きな課題の一つであり、特に表流水は地下水、伏流水に比べ、一般的にファウリングの要因となる物質の濃度が高く、かつ変動も大きいことから、表流水の利用の増加に対応して、ファウリングを抑制する技術も向上させる必要がある。

ファウリング抑制に関するこれまでの研究では、浄水処理システムの視点から検討された凝集操作等の膜の前処理による原水水質の制御が注目されている。一方、膜素材の視点で見ると、メーカーの製品開発において検討されているものの、研究報告の事例は少ない。このような背景から、本研究では、新しいファウリング抑制技術の開発と普及展開へ寄与すべく、膜素材特性の視点によるアプローチとして、両性イオンポリマーを用いて既存の膜素材を親水化する革新的な技術について検討を行うこととしたものである。

## 2. 研究の概要と目標

### 2-1. 不可逆的ファウリング抑制の重要性

ファウリングとは運転による膜の性能低下であり、現象として透水性能の低下を生じる。膜の単位時間当たり単位面積当たりの透過水量として定義される膜ろ過流束は次式で表され、ファウリングによって  $RO$ 、 $Ri$  が増加することによって、流束は低下（定流量ろ過方式の場合には膜差圧  $\Delta P$  が上昇）する。

$$J = \Delta P / \mu R_t = \Delta P / \mu (R_m + RO + Ri)$$

ここで、 $J$ ：膜ろ過流束、 $\Delta P$ ：膜差圧、 $\mu$ ：水の粘性係数、 $R_t$ ：膜ろ過抵抗、 $R_m$ ：膜自体の抵抗、 $RO$ ：膜表面の堆積物による抵抗、 $Ri$ ：膜内部の目詰まりによる抵抗<sup>1)</sup>

$RO$  の増加は物理洗浄によって回復する可逆的ファウリング、 $Ri$  の増加は物理洗浄では回復せず薬品洗浄によって回復する不可逆的ファウリングによるものである。このうち、不可逆的ファウリングは薬品洗浄を実施しても完全には回復せず徐々に進行し、所定の透水性能が得られなくなる段階において膜交換が必要となる。図2-1に、定流量ろ過方式におけるろ過時間の経過とファウリングによる膜差圧との一般的な関係を示す。

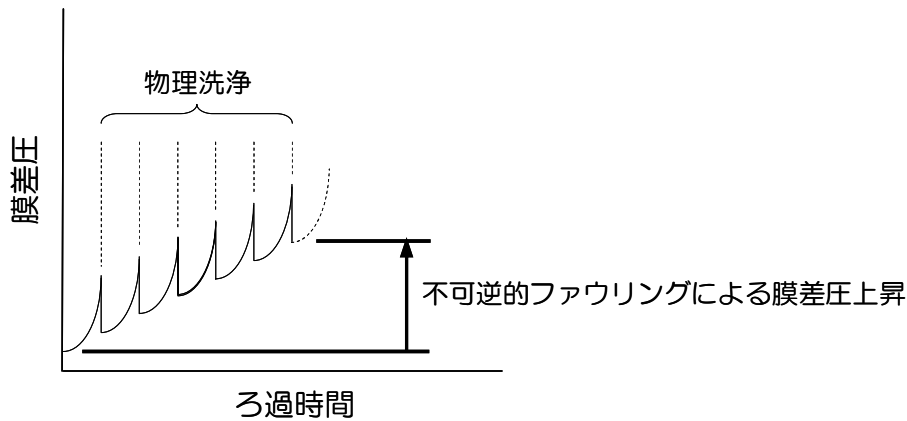


図 2-1 ろ過時間と膜差圧との関係（定流量ろ過方式の場合）

膜ろ過浄水施設では、維持管理費のうち、膜交換費や薬品洗浄費の占める割合が一般的に大きく、それらの実施頻度には不可逆的ファウリングが大きく影響する。また、膜ろ過システムの設計では、膜面積を決定する際に、薬品洗浄頻度、膜交換周期を考慮することが多く、不可逆的ファウリングは建設費にも関連する。このように、不可逆的ファウリングは膜ろ過浄水施設の LCC に大きく影響することから、その抑制技術の向上は恒久的な課題である。

## 2-2. 研究の目標

膜素材の性質として、親水性を示すものはファウリングしにくく、疎水性のものはファウリングしやすいことが知られている。また、高分子ポリマーを素材とする膜において、機械的強度、耐薬品性に優れるものは、一般的に疎水性を示す性質がある。このトレードオフに対し、厚生労働科学研究費補助金による研究「健康リスク低減のための新たな浄水プロセスに関する研究」（平成 20 年度～22 年度）のうち、「水道事業体のニーズに合った浄水膜の性能・仕様等の検討」において、有機膜の素材の中で機械的強度、耐薬品性に優れた PVDF（ポリフッ化ビニリデン）に既知の親水化材料である PVP（ポリビニルピロリドン）をブレンドし、ファウリング抑制効果を高めた中空糸膜の検討を行った。この知見をベースに、本研究では、図 2-2 に示すとおり、膜交換を要するまでの延べろ過時間が既存 PVDF 膜の 2 倍程度となる新浄水膜について、この開発に

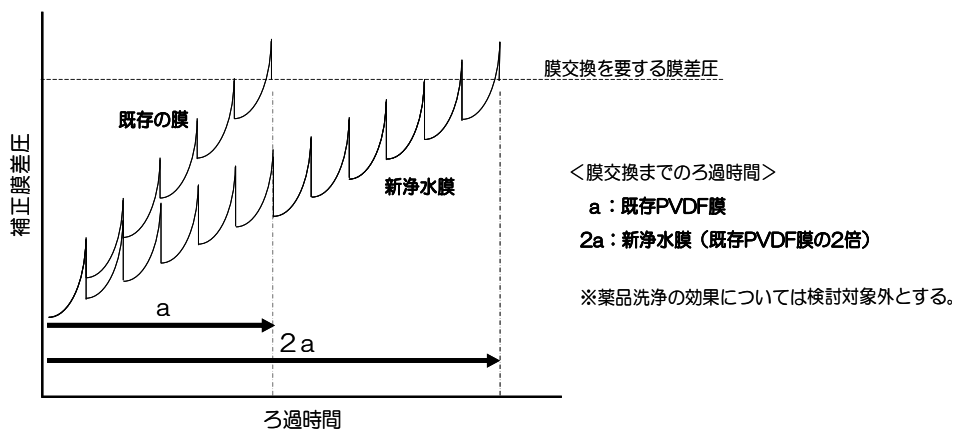


図 2-2 新浄水膜の特性イメージ

資する成果を目標に検討を行うこととした。検討手法としては、PVP よりもさらに高いファウリング抑制効果が期待できる両性イオンポリマーを用いて改質した PVDF 膜を実験的に作製し、親

水化によるファウリング抑制効果の評価を行った。

近年の研究によって、処理原水中の自然由来有機物（NOM : Natural Organic Matter）に含まれる親水性画分の、主として多糖類が不可逆的ファウリングに大きく関与し、このような親水性 NOM は、疎水性ポリマーとの間に大きな親和力を有すると考えられている<sup>3)</sup>。また、膜表面に有機物や糖、タンパク質が付着すると微生物が繁殖し、その代謝物によって形成されたバイオフィームは不可逆的ファウリングを引き起こすことが知られている。本研究で親水化材料として用いる両性イオンポリマーは、正荷電と負荷電の両方を持つ性質から、これら要因物質の膜への付着に対し、従来の材料に比べて飛躍的なファウリング抑制効果が期待できる。

本研究は、得られた成果を広く公表し、新しい膜の開発が促進されることを目的としている。前述のとおり、浄水処理の水源として表流水の利用が増加する一方、近年の気候変動の影響を受け、特に河川表流水では、顕著な水質の悪化や急激な変動が生じており、このような傾向は今後さらに増大するものと予想される。このような状況に対し、本研究によって示される低ファウリング特性に優れた膜の製造技術が実用化され、研究の進む前処理による原水水質制御と融合した対応技術が確立されることにより、安定的な水道の持続への貢献が期待される。

### 3. 研究経過

本研究は、公益財団法人水道技術研究センター（以下「JWRC」という。）の特別研究等推進事業「水道における膜利用型新技術等に関する研究」において平成23年度～25年度に実施し、以下に示す研究委員会を設置して推進した。このうち、実験については神戸大学とJWRCの共同型協力研究により、神戸大学大学院 工学研究科 松山秀人教授が実施した。

- 委員長 松山 秀人（神戸大学大学院 工学研究科 教授）
- 委員 大谷 真巳（阪神水道企業団 技術部水質試験所 主査）
- 事務局 高嶋 渉（JWRC 浄水技術部長）※平成23年度
- 富井 正雄（JWRC 浄水技術部長）※平成24年度～25年度
- 安積 良晃（JWRC 浄水技術部 主任研究員）

研究委員会の開催状況及び活動内容を表3-1、実験のスケジュールを表3-2に示す。

表3-1 研究委員会の開催状況及び活動内容

年度	開催日	名称	活動内容
平成23年度	平成23年9月1日	第1回研究委員会 (於：JWRC)	・平成23年度研究内容及びスケジュールの協議
	平成23年12月6日	第2回研究委員会 (於：ホテルコンサルト新大阪、大阪市水道局柴島浄水場)	・平成23年度研究成果中間報告 ・大阪市水道局柴島浄水場及び最適先端処理技術実験施設見学
	平成24年3月30日	第3回研究委員会 (於：JWRC)	・平成23年度研究成果報告 ・平成23年度研究報告書のまとめの協議 ・平成24年度研究内容及びスケジュールの協議
平成24年度	平成24年8月8日	第1回研究委員会 (於：JWRC)	・平成24年度研究成果中間報告
	平成25年3月22日	第2回研究委員会 (於：JWRC)	・平成24年度研究成果報告 ・平成24年度研究報告書のまとめの協議 ・平成25年度研究内容及びスケジュールの協議
平成25年度	平成25年11月25日	第1回研究委員会 (於：神戸大学)	・平成25年度研究成果中間報告
	平成26年2月14日	第2回研究委員会 (於：神戸大学)	・平成25年度研究成果報告 ・平成25年度研究報告書のまとめの協議 ・研究成果の普及促進の協議

表3-2 実験のスケジュール

実験内容	平成23年度												平成24年度												平成25年度											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
両性イオンを用いて表面改質(グラウト重合)するPES膜の製造及び性能評価(予備的実験)																																				
両性イオンを用いて改質(共重合体のブレンド)するPVDF膜の製造及び一部性能評価																																				
上記PVDF膜の性能評価																																				
両性イオンを用いて改質(ブロック重合体のブレンド)するPVDF膜の製造及び一部性能評価																																				
両性イオンブレンドPVDF膜の河川水を用いた室内実験による性能評価																																				
両性イオンブレンドPVDF膜を用いた実験用膜モジュールの製作及び実河川でのフィールド実験による性能評価																																				

#### 4. 研究結果

有機膜の素材として機械的強度が大きく耐薬品性に優れている PVDF は MF/UF 膜に広く用いられているが、一方で疎水性が強く、疎水性相互作用によってタンパク質等が付着しやすいことから、ファウリングを起こしやすい性質がある。こうしたことから、ファウリングを抑制する手法の開発が強く望まれている。PVDF 膜の特徴を図 4-1 に示す。

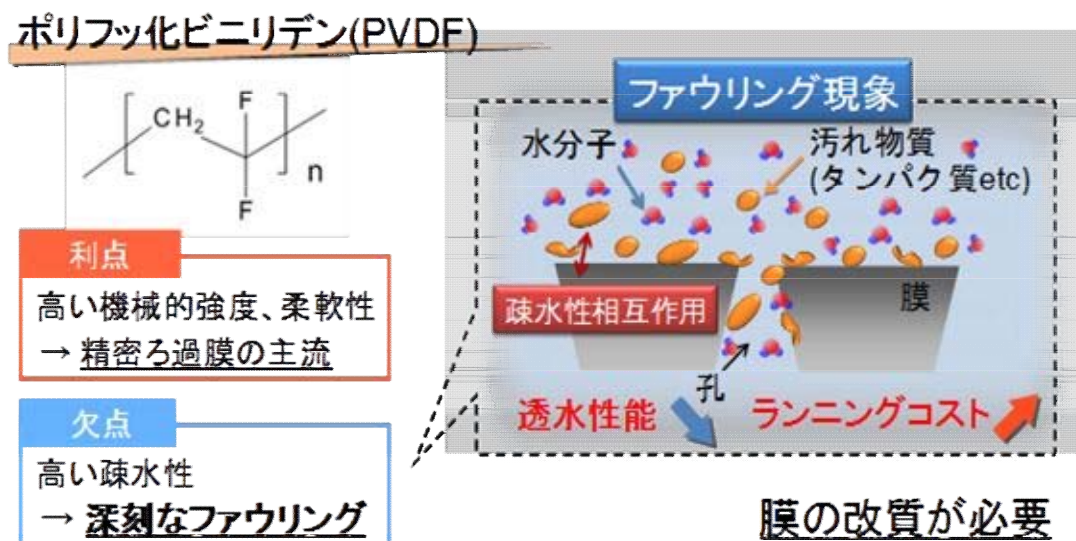


図 4-1 PVDF 膜の特徴

ファウリングの抑制には、これまでポリエチレングリコール等の親水性材料を用いて膜表面を改質する方法が多く用いられてきたが、近年、両性イオンポリマーを用いて膜表面を改質する方法が注目を集めている。また、この方法では、膜表面において、両性イオンポリマー周辺の水が自由水に近い状態となるためにファウラントが堆積しにくくなるという、興味深い報告もなされている。しかしながら、この方法に関する研究例は少ないため、系統的な検討が必要である。本研究では、まず、両性イオンポリマーの膜への修飾による予備的な検討として、PES（ポリエーテルスルホン）膜へのグラフト重合を行い、性能評価を行った。次に、両性イオン基を有するモノマーと MMA（メチルメタクリレート）からコポリマー（共重合体）を合成して PVDF にブレンドし、TIPS 法（熱誘起相分離法）を用いて PVDF 中空糸膜を作製した。このコポリマー合成のコンセプトは、MMA 部で PVDF との親和性を保ち、両性イオン部で親水性を高めたポリマーの開発である。ブレンドによる両性イオンの導入は、膜の製造工程において材料を混合するだけの容易な方法である。また、一般的に TIPS 法は NIPS 法（非溶媒誘起相分離法）よりも高い強度が得られる製造方法である。このような方法で作製した PVDF 膜について、人工原水や実河川水を用いた実験を行い、ファウリング抑制効果等の確認を行った。

##### 4-1. UV（紫外線）グラフト重合による PES 膜表面への両性モノマー付与

###### 1) 実験方法

UV グラフト重合により、PES 膜の表面修飾を行った。分画分子量 150 kDa の PES 膜を 0.1 M ベンゾフェノン/メタノール溶液中に浸漬して乾燥した後、両性イオンモノマーである MEDSAH (2-methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide)、あるいは、MPC (2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine) モノマー水溶液中に浸漬した。



次に、 $170 \text{ mW/cm}^2$ 、 $350 \text{ nm}$  の強度で UV を照射することにより UV ラジカル重合を開始させ、 $35^\circ\text{C}$ 、アルゴン雰囲気下で反応を行った。重合反応が完了した後、十分にメタノール水溶液及び水で洗浄することで未反応モノマーを除去し、グラフト重合膜を得た。得られた膜をそれぞれ、PES-g-MEDSAH、PES-g-MPC と称する。これらの膜について SEM（走査型電子顕微鏡）による観察を行い、表面形状の評価を行った。グラフト重合を行っていない膜（以下「未処理膜」という。）及びグラフト重合膜について、XPS、接触角測定、透水性試験、ファウリング特性等の評価を行った。ファウリング特性の試験に用いた装置の構成を図4-2に示す。この試験では、中空糸膜1本を装置のモジュール内にセットして  $50 \text{ ppm}$  BSA ( $M_w = 67 \text{ kDa}$ ) 水溶液を膜外部から  $\Delta P = 0.05 \text{ MPa}$  の圧力で透過させ、透水量の経時変化からファウリングの挙動を検討した。

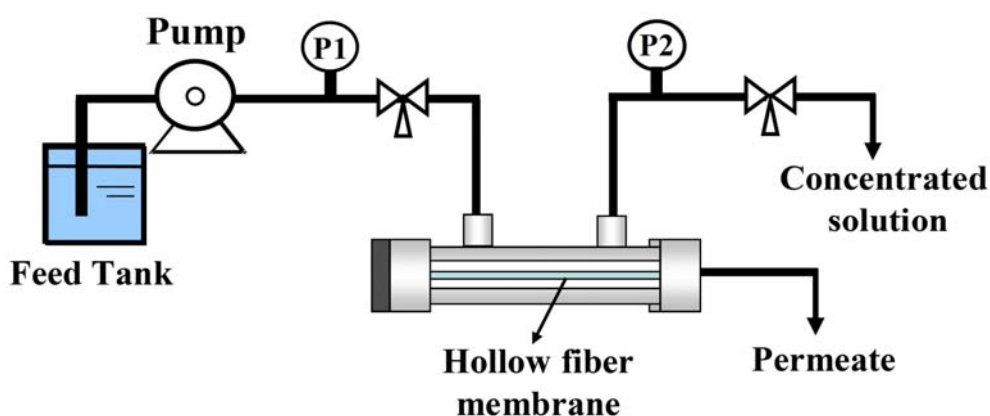


図4-2 ファウリング試験装置の構成

## 2) 結果と考察

### (1) グラフト重合の評価

未処理膜及びグラフト重合膜の外表面 SEM 画像を図4-3に示す。未処理膜では、サブミクロンサイズの比較的大きな孔が確認できるが、グラフト重合膜では、画像での確認が難しい程度の孔径となっている。

次に、これらの膜を FT-IR を用いて分析した結果を図4-4に示す。未処理膜では  $1,577 \text{ cm}^{-1}$  と  $1,460 \text{ cm}^{-1}$  に強いピークが見られるが、これは芳香環の振動モードによるものである。PES-g-MEDSAH では  $954 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1,100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1,730 \text{ cm}^{-1}$  に新しいピークが見られ、これは、それぞれ、四級アンモニウム基、スルホン酸基、カルボニル基に起因するものである。また、PES-g-MPC のスペクトルでは、四級アンモニウム基とカルボニル基に起因するピークが確認された。これらの結果から、UV グラフト重合により膜表面に両性イオン基が導入されたと判断できる。

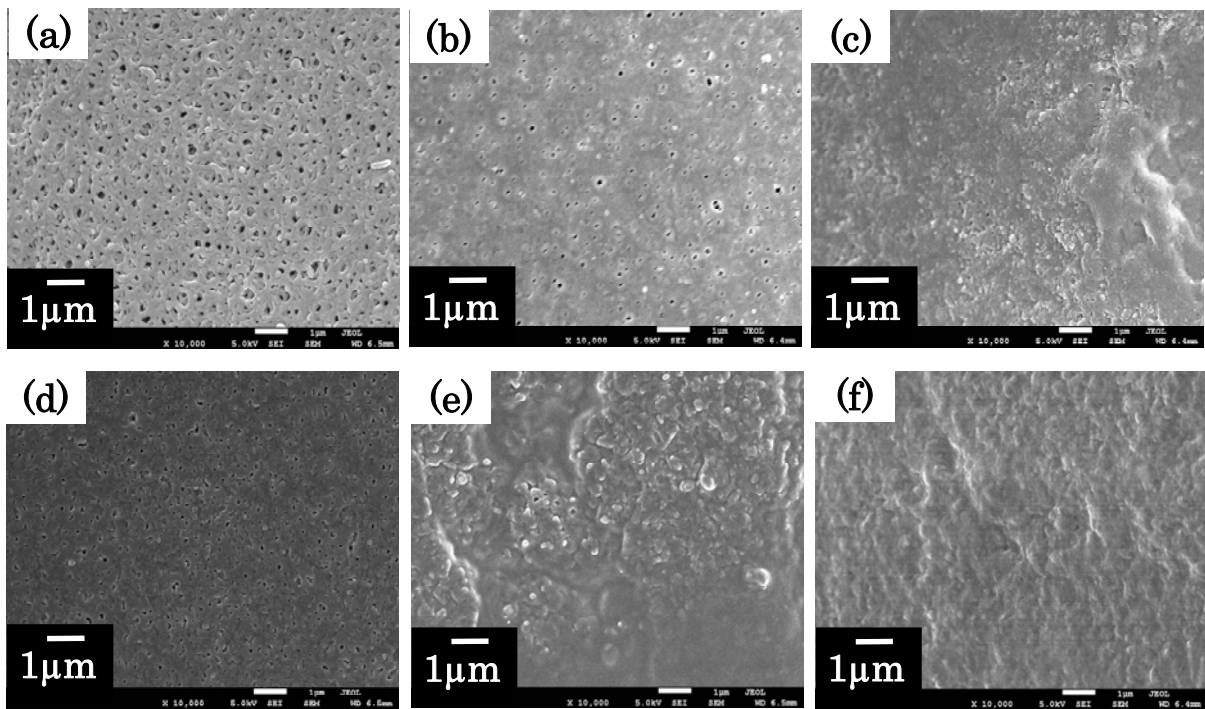


図 4-3 未処理膜・グラフト重合膜の外表面SEM画像

(a) 未処理膜、(b) PES-g-MEDSAH(0.4 mg/cm<sup>2</sup>)、(c) PES-g-MEDSAH (1.2 mg/cm<sup>2</sup>)、  
 (d) PES-g-MPC (0.4 mg/cm<sup>2</sup>)、(e) PES-g-MPC (1.2 mg/cm<sup>2</sup>)、(f) PES-g-MPC (1.67 mg/cm<sup>2</sup>)

注2) ( ) 内はグラフト量を示す。

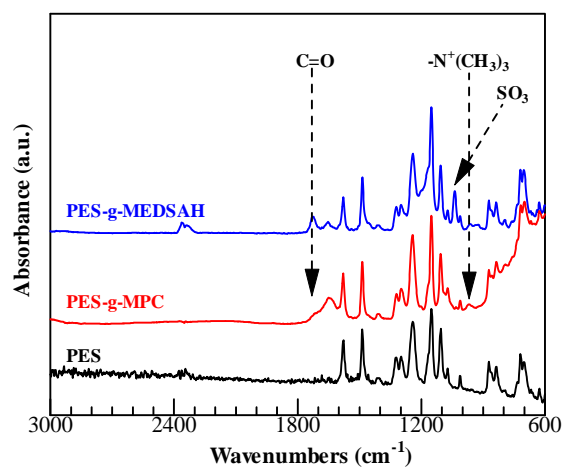


図 4-4 各種 PES 膜の FT-IR 分析結果

## (2) グラフト重合膜の特性評価

グラフト量が膜特性に及ぼす影響を図 4-5 に示す。(a) の透水量は、PES-g-MEDSAH、PES-g-MPC とともにグラフト量の増加に伴って、ほぼ一定の割合で減少し、いずれのグラフト量でも透水量は PES-g-MPC の方が大きい値を示した。一方、(b) の接触角は、グラフト量増加の初期に急激な減少が見られた。また、いずれのグラフト量でも接触角は PES-g-MPC の方が小さい値を示した。これは、同じグラフト量であっても MPC の方が高い親水性を有しており、接触角への影響が大きかったためと考えられる。

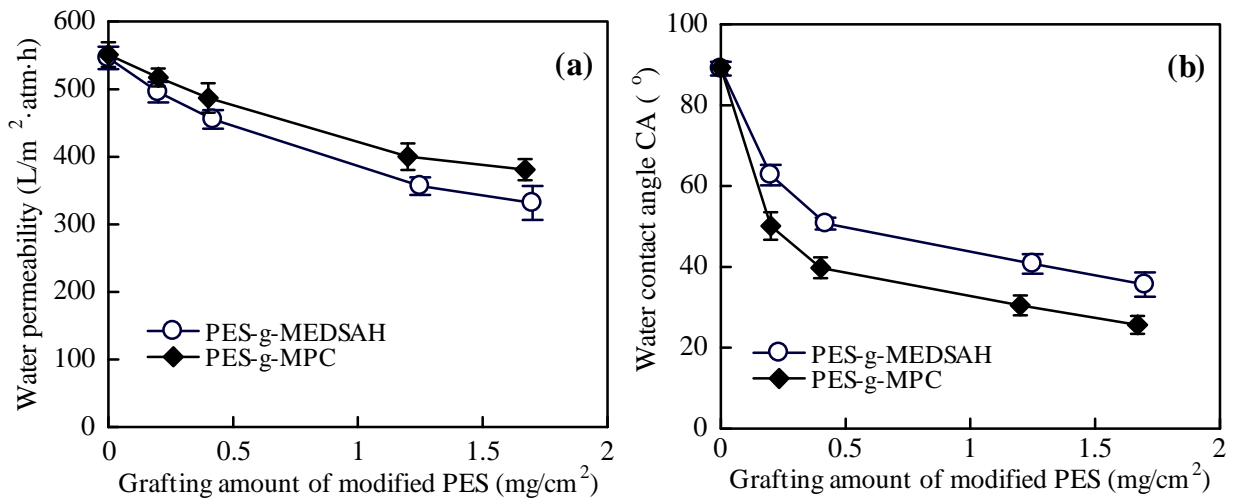


図 4-5 グラフト量が膜特性に及ぼす影響  
(a) 透水量の変化、(b) 阻止率の変化

次に、これらの未処理膜及びグラフト重合膜に、ファウラントとして 50 ppm BSA (タンパク質のモデル物質) 水溶液を透過させたときのファウリング特性を図 4-6 に示す。(a) の透水量は、未処理膜の場合、BSA との疎水性相互作用によってファウリングの進行が顕著となり、透水量が大きく減少した。一方、グラフト重合膜の場合には透水量の減少は緩やかであり、特に PES-g-MPC では最も小さい結果となった。この要因として、両性イオンのグラフト重合による BSA 吸着抑制と膜表面の開孔率減少が挙げられたため、より小さい表面孔径を有する未処理膜 (分画分子量 30 kDa) を用いてファウリング試験を行った。その結果、BSA 分子と比較して表面孔径が十分小さいにも関わらずファウリングの進行が顕著であったことから、グラフト重合膜のファウリング抑制効果は主に両性イオン基を導入したことによる物理化学的な BSA 吸着抑制によるものであることが示された。これは、両性イオンが表面に自由水を多く保持しており、タンパク質が膜表面に到達しても吸着しない特性となったことによるものと考えられる。また、(b) の阻止率は、分画分子量 30 kDa の未処理膜が最も高い阻止率を示したが、これは BSA 分子よりも表面孔径が小

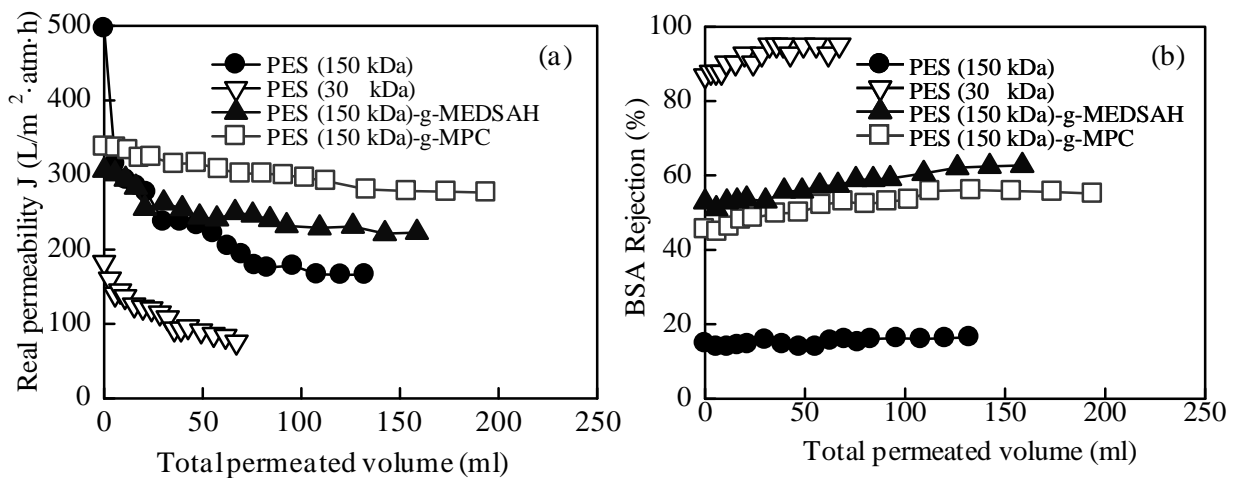


図 4-6 未処理膜・グラフト重合膜のファウリング特性 (50 ppm BSA)  
(a) 透水量の変化、(b) 阻止率の変化

さいためである。その他の膜においては、未処理膜よりもグラフト重合膜の方が高い阻止率を示

したが、これは図4-3に示した SEM 画像の観察結果から、グラフト重合膜の表面細孔が未処理膜よりも小さいためと考えられる。

以上の結果から、両性イオンポリマーの表面修飾はファウリング抑制に非常に大きな効果を示すことが明らかとなった。

## 4-2. 両性イオン含有コポリマーとコポリマーブレンド膜の作製及び評価

### 1) 両性イオン含有コポリマーの作成及び評価

両性イオン基を有するモノマーと MMA からランダム共重合体の合成を行った。合成方法の概略を図4-7に示す。

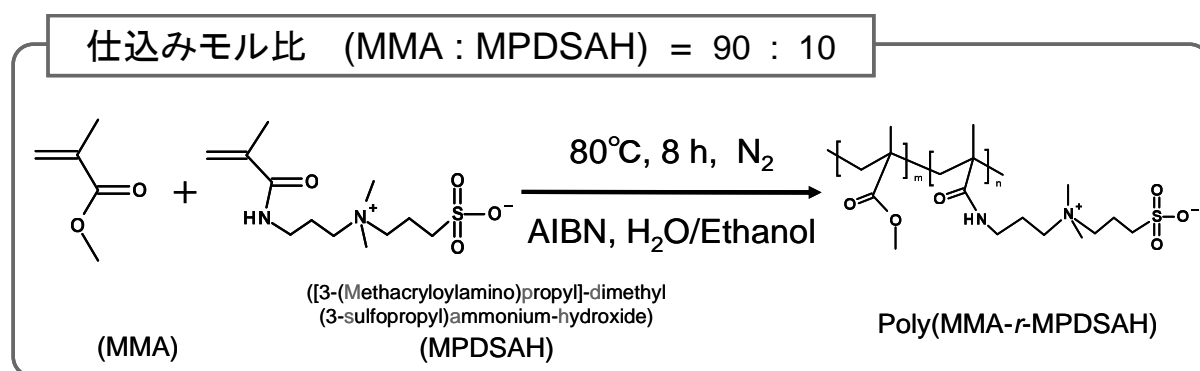


図4-7 両性イオン部を有するコポリマーの合成方法

GPC (ゲル浸透クロマトグラフ) 測定の結果、得られたコポリマーの質量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は 120,000、多分散度 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は 1.4 であった。また、CHN (元素分析) 測定の結果、得られたコポリマーの共重合比はモル比で MMA : 両性イオン = 94 : 6 であった。仕込み比が 90 : 10 であったことから、仕込み比よりも両性イオンの割合が小さいことがわかった。

次に、QCM (水晶振動子マイクロバランス) 法により測定したブレンドポリマー及び PVDF 表面に対する BSA 平衡吸着量の結果を図4-8に示す。図のように、コポリマーをブレンドした PVDF ではタンパク質吸着を抑制する顕著な効果が見られた。

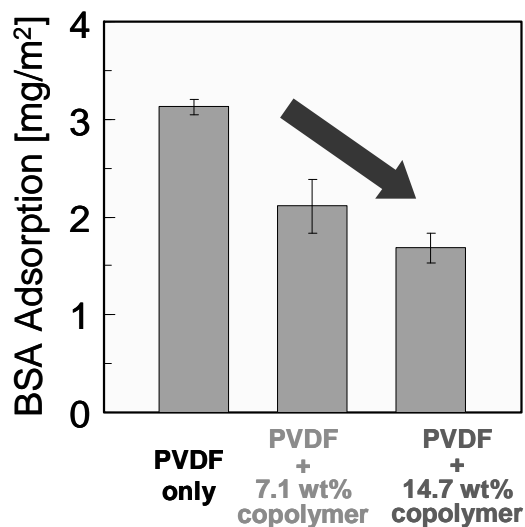


図4-8 BSA 吸着量の変化

### 2) コポリマーブレンド膜の作製

TIPS 法 (熱誘起相分離法) により PVDF (M<sub>w</sub> = 322,000)、ランダム共重合体 (M<sub>w</sub> = 120,000) を用いて製膜条件を変化させ、以下に示す 3 種類の中空糸膜を作製した。

- ・中空糸膜① : PVDF only
- ・中空糸膜② : PVDF + 7.1 wt% poly(MMA-*r*-MPDSAHA)
- ・中空糸膜③ : PVDF + 14.7 wt% poly(MMA-*r*-MPDSAHA)

溶媒には DEP (ジエチルフタレート) を用いた。高分子溶液を 190°C で加熱攪拌し、二重管口金から吐出した後冷却槽で急冷することにより相分離を誘起し、多孔性の中空糸膜の作製を行っ

た。中空糸膜作製装置の構成を図4-9に示す。

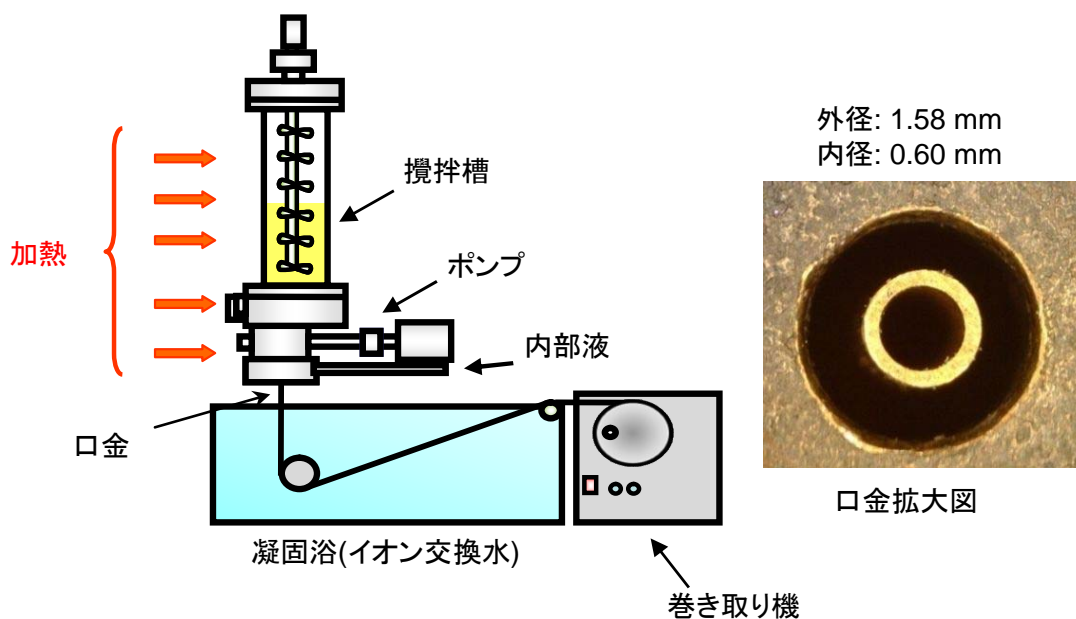


図4-9 中空糸膜作製装置の構成

次に、図4-2に示した外圧式透水量測定装置を用いて中空糸膜(1本)のファウリング試験を行った。試験水にはBSA溶液(1,000 ppm、pH 7.0)、フミン酸(フミン質のモデル物質)溶液(50 ppm、pH 8.4)及びアルギン酸ナトリウム(多糖類のモデル物質)(50 ppm)を用いた。この装置に中空糸膜1本をセットし、初期の透過流束  $L/(m^2 \cdot h)$  を統一するために圧力を調整すると同時に膜を圧密化させるため、純水を温度  $25^\circ C$ 、流量  $15 \text{ mL/min}$  の条件で30 min以上透過させた。その後、試験水を温度  $25^\circ C$ 、流量  $15 \text{ mL/min}$  の条件で透過させ、一定の経過時間ごとに透過流束を測定した。

### 3) コポリマーブレンド膜の性能評価

#### (1) コポリマーブレンドの評価

作製したPVDF膜の断面及び外表面のFE-SEM(電界放出型走査電子顕微鏡)観察画像を図4-10に示す。すべての膜において球晶が見られ、固-液相分離によって成長した球晶の間に孔が存在する膜であることが確認できた。外表面においては、コポリマーをブレンドした中空糸膜②、③では、ブレンドしていない中空糸膜①に比べて孔径がやや小さくなる傾向が見られた。また、外表面及び断面構造には大きな違いがないことが確認できた。

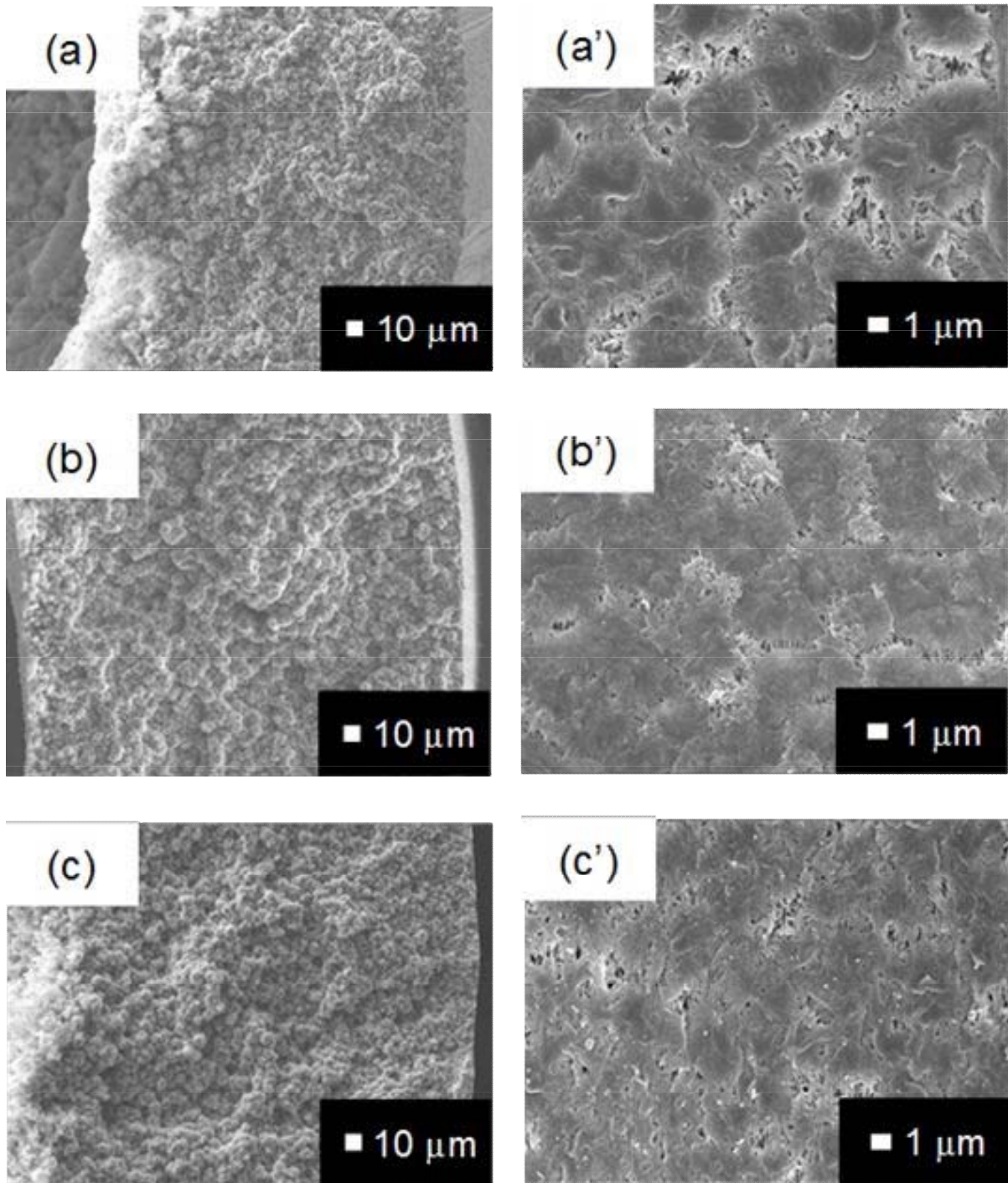


図 4-10 作製した PVDF 膜の FE-SEM 画像 (左 : 断面、右 : 外表面)

(a)・(a') 中空糸膜① : PVDF only

(b)・(b') 中空糸膜② : PVDF + 7.1wt% copolymer

(c)・(c') 中空糸膜③ : PVDF + 14.7wt% copolymer

## (2) コポリマーブレンド膜の特性評価

作製した PVDF 膜の透水量と 50 nm の Polystyrene 粒子の阻止率を図 4-1-1 に示す。透水量は、中空糸膜①が最も大きく、中空糸膜②と中空糸膜③の透水量は、ほぼ同じ値を示した。一方、阻止率は、中空糸膜①が最も小さく、中空糸膜②と中空糸膜③はほぼ同じ値を示した。これは、コポリマーをブレンドしていない中空糸膜①では、ブレンドした中空糸膜②、③よりも膜表面の孔径が大きいためと考えられる。また、コポリマーの残存率について CHN 測定を行った結果、中空糸膜③ (PVDF + 14.7wt% copolymer) では 89.7% となり、ほとんどのコポリマーが膜中に存在していることがわかった。これは、コポリマーが水に不溶性であり、膜の作製過程で凝固浴へ溶解しなかったためと考えられる。

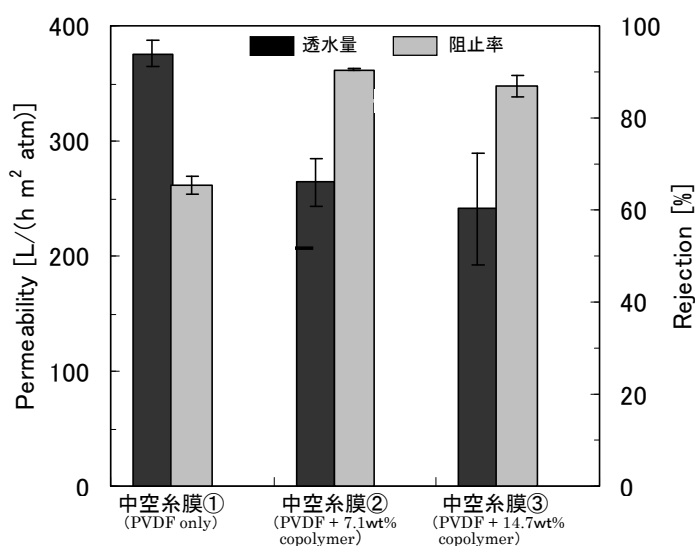


図 4-1-1 作製した PVDF 膜の性能評価 (透水量・阻止率)

## (3) ファウリング試験

BSA 溶液を用いたファウリング試験結果を図 4-1-2 に示す。(a) の透過流束は、中空糸膜①では試験開始直後から著しい低下が起こり、2 時間後には当初の 3 割程度まで低下した。これは、BSA が膜の細孔表面に吸着して孔が閉塞したためと考えられる。一方、中空糸膜②、③では透過流束の低下が中空糸膜①に比べて小さく、コポリマーブレンド膜ではタンパク質の膜表面への吸着が抑制されたことを示している。(b) の阻止率は、いずれの膜でも試験開始 20 min 後にほぼゼロとなったが、当初には中空糸膜②、③が高い値を示し、中空糸膜①は最も低い値を示した。これは、中空糸膜①では、中空糸膜②、③よりも膜表面の孔径が大きいためと考えられる。

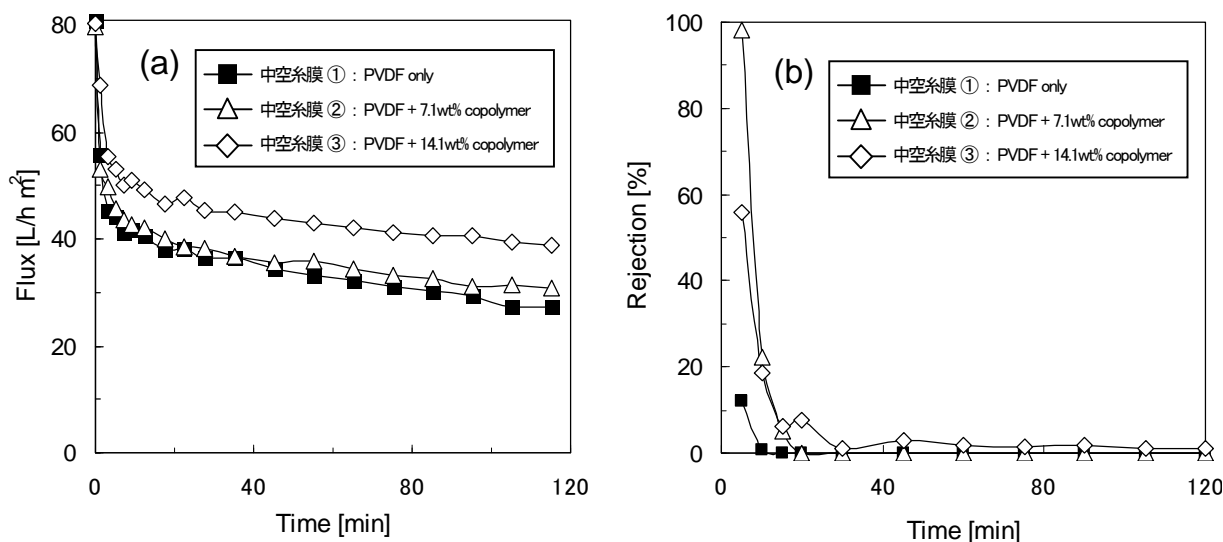


図 4-1-2 作製した PVDF 膜の BSA によるファウリング試験結果 (1,000 ppm BSA)

(a) 透過流束の変化、(b) 阻止率の変化

次に、フミン酸溶液を用いたファウリング試験結果を図4-13に示す。フミン酸は河川や湖沼に存在するフミン質の代表物質であり、分子構造中に多数の疎水基を有することから疎水性が強い物質といわれている。そのため、PVDFなどの疎水性の高い材質の膜でろ過を行う場合には疎水性相互作用によって吸着し、ファウリングを引き起こすことが知られている。(a)の透過流束は、BSA溶液を用いた試験と同様に試験開始直後から急激に低下し、中空糸膜①では2時間後に当初の6割程度まで低下した。一方、中空糸膜③では、2時間後における透過流束の低下が当初の7割程度に抑えられ、ファウリングが抑制されていることが示された。一方、(b)の阻止率は、中空糸膜①が中空糸膜③よりも大きく、この理由として中空糸膜①ではフミン酸が膜表面に吸着し、その結果、孔径が小さくなったためと考えられる。

次に、多糖類の代表物質であるアルギン酸ナトリウム溶液を用いたファウリング試験結果を図4-14に示す。(a)の透過流束は、BSA溶液、フミン酸溶液を用いた試験と同様に試験開始直後直後から急激に低下し、中空糸膜①では2時間後に当初の6割程度まで低下した。一方、中空

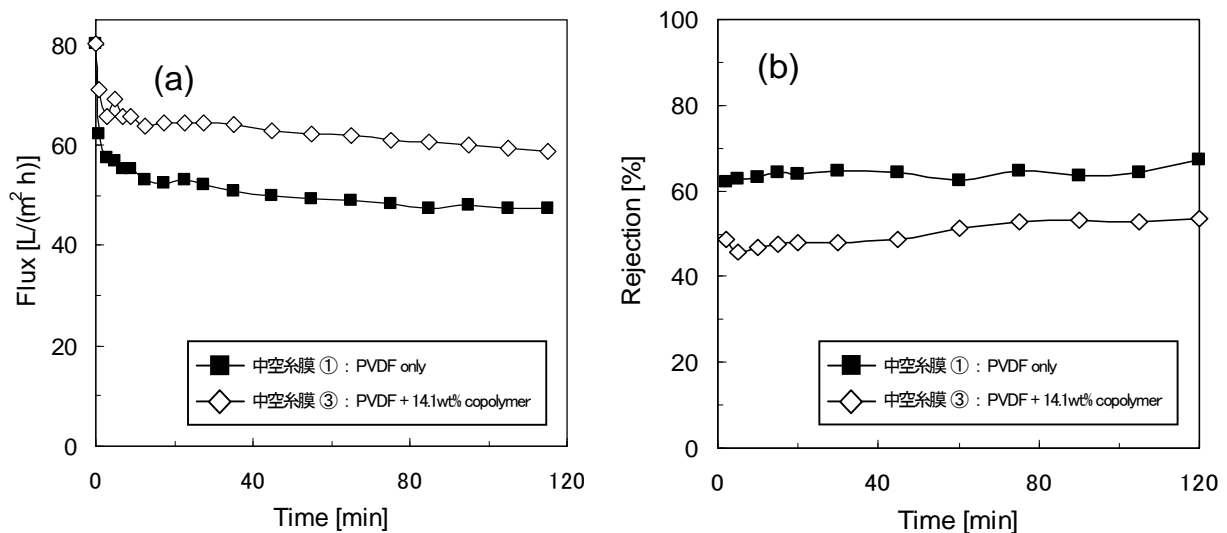


図4-13 作製したPVDF膜のフミン酸によるファウリング試験結果 (50 ppm フミン酸)  
(a) 透過流束の変化、(b) 阻止率の変化

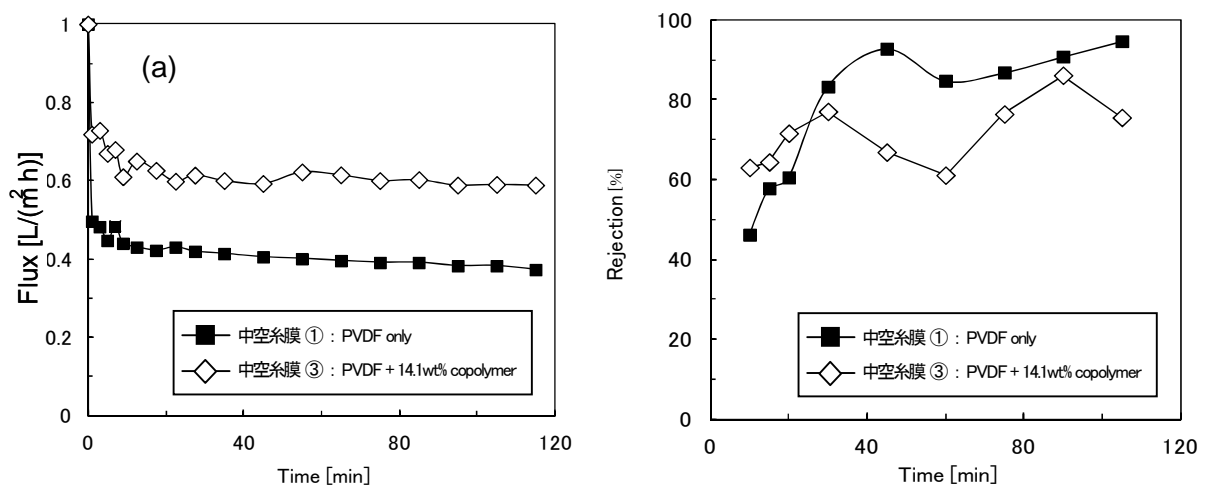


図4-14 作製したPVDF膜のアルギン酸ナトリウムによるファウリング試験結果 (50 ppm アルギン酸ナトリウム)  
(a) 透過流束の変化、(b) 阻止率の変化



糸膜③では、2 時間後の透過流束が当初の 7 割程度に抑えられ、ファウリングが抑制されていることが示された。(b) の阻止率は、中空糸膜①が中空糸膜③よりも大きくなり、この理由として中空糸膜①ではアルギン酸ナトリウムが膜表面に吸着し、その結果、孔径が小さくなったためと考えられる。

前述のフミン酸溶液を用いたファウリング試験後における膜の外観を図 4-15 に示す。図のように、コポリマーをブレンドしていない中空糸膜①では、フミン酸の吸着によって茶褐色の汚れが見られたが、ブレンドした中空糸膜③では中空糸膜①よりも汚れが少ないことが分かる。このような観察結果においても、コポリマーブレンド膜にはフミン酸の吸着抑制効果があり、ファウリング耐性があることが示された。

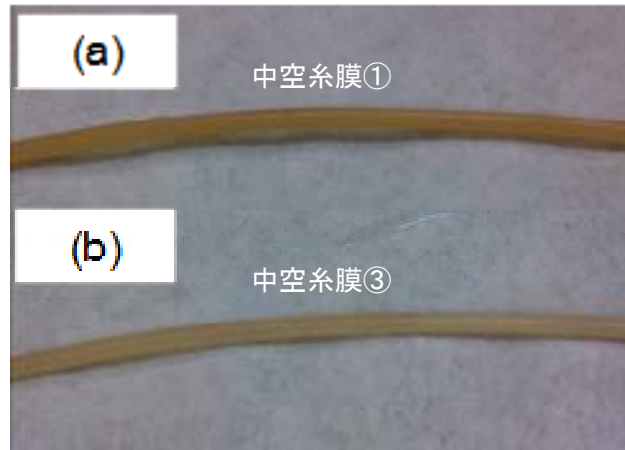


図 4-15 フミン酸によるファウリング試験後の中空糸外観

- (a) 中空糸膜① : PVDF only
- (b) 中空糸膜③ : PVDF + 14.7wt% copolymer

#### 4-3. 実河川水を用いた評価

図 4-16 に、実験室において行った実河川水（二級河川 明石川から採水）によるファウリング試験の結果を示す。この河川水の TOC は 9.87 mg/L であった。図のように、コポリマーをブレンドした中空糸膜③は、ブレンドしていない中空糸膜①に比べて顕著なファウリング抑制効果を示し、両性イオンポリマーがファウラントの吸着や堆積を抑制したことが明らかとなった。また、この試験において、中空糸膜③は、中空糸膜①に対し、透過流束が同じ値に低下するまでの時間が 3 倍を超える結果となった。このように、ファウラントを添加した人工原水だけでなく、

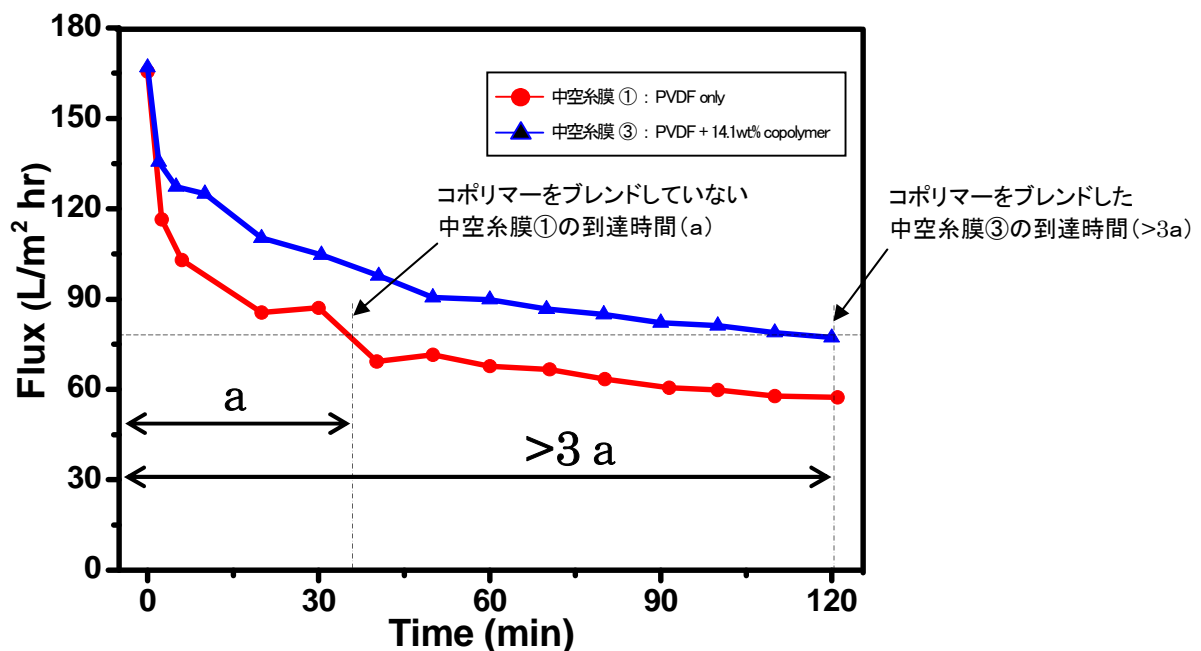


図 4-16 実河川水を用いたコポリマーブレンド膜のファウリング試験結果

実河川水を用いた評価によって、膜への両性イオンポリマー導入による明確なファウリング抑制効果が確認されたことは、本研究の目標である低ファウリング特性を有する浄水膜の実用化に向けて大きな意義がある。

次に、これらの中空糸膜をおのおの 20 本セットした実験用膜モジュールを作製し、神戸大学キャンパス（神戸大学発達科学部内）に設置した膜モジュール評価装置を用いて実河川水（二級河川 六甲川から採水）によるファウリング特性の評価を行った。実験用膜モジュールの外観を図 4-17、膜モジュール評価装置の設置場所を図 4-18 に示す。また、膜モジュール評価装置の外観を図 4-19、装置の内部を図 4-20 に示す。なお、原水は六甲川からこの装置まで引



図 4-17 実験用膜モジュールの外観

- (a) 中空糸膜① : PVDF only
- (b) 中空糸膜③ : PVDF + 14.7wt% copolymer



図 4-18 膜モジュール評価装置の設置場所

き込まれ、同時に4本の膜モジュールについて評価が可能である。評価は、圧力 0.5 atm で連続的な原水のろ過を行い、相対透水率（透水開始時に対する一定時間後の透水量の割合）を測定して行った。なお、ろ過時間 30 分ごとに1回、圧力 1 atm で1分間の逆洗を行い、逆洗水には次亜塩素酸ナトリウムを 2 ppm 添加した。原水水質は、濁度が 0.09~0.20 NTU、TOC が 0.31 mg/L、E260 が 0.0082L であり、評価の期間をとおして清澄であった。まず、予備的な評価として、中空糸膜①と市販 PES 中空糸膜の比較を行った。中空糸膜①は純水透水量（内径基準）573 L/(m<sup>2</sup>・h・atm)、50nm ラテックス粒子の阻止率 0.91、市販 PES 中空糸膜は分画分子量 15 万（10 nm



図 4-19 膜モジュール評価装置の外観



図 4-20 膜モジュール評価装置の内部

相当)、純水透水量 (内径基準)  $1,800\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{atm})$ であり、中空糸膜①は市販 PES 中空糸膜に比べて孔径が大きく、純水透水量が小さい膜であった。図4-21のとおり、相対透水性率は同様の挙動を示し、中空糸膜①の方がやや高い値となった。この理由として、孔径が小さい市販 PES 中空糸膜の方が目詰まりを起こしやすく、ファウリングの程度が大きかったことが考えられる。

次に、中空糸膜①と中空糸膜③の比較を行った。中空糸膜①は純水透水量(内径基準)  $573\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{atm})$ 、50nm ラテックス粒子の阻止率 0.91、中空糸膜③は純水透水量 (内径基準)  $567\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{atm})$ 、50nm ラテックス粒子の阻止率 0.87 であり、純水透水量と孔径はほぼ等しい。図4-

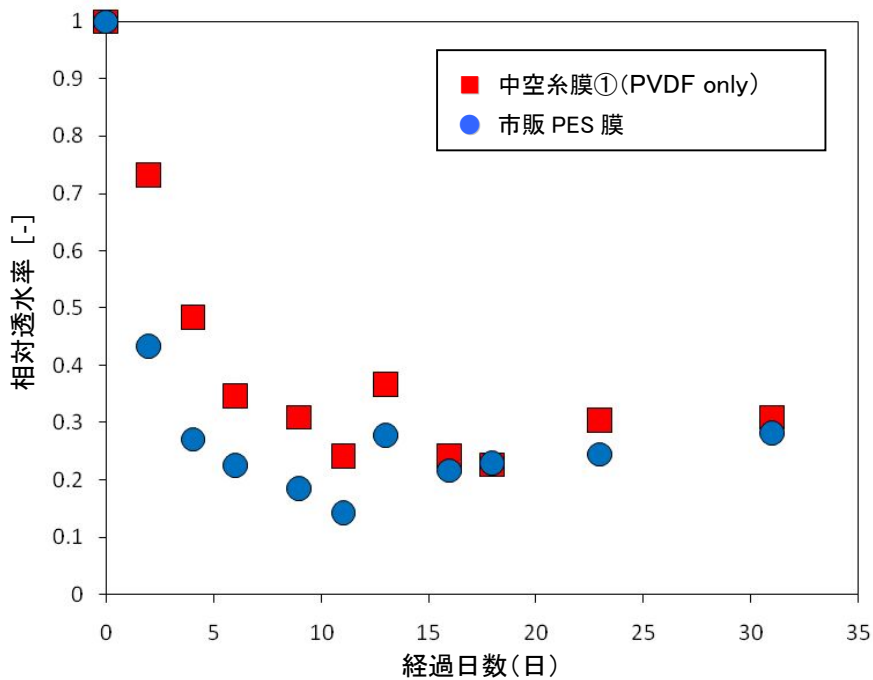


図4-21 実験用膜モジュールの相対透水性率の変化 (PVDF only 膜・市販 PES 膜)

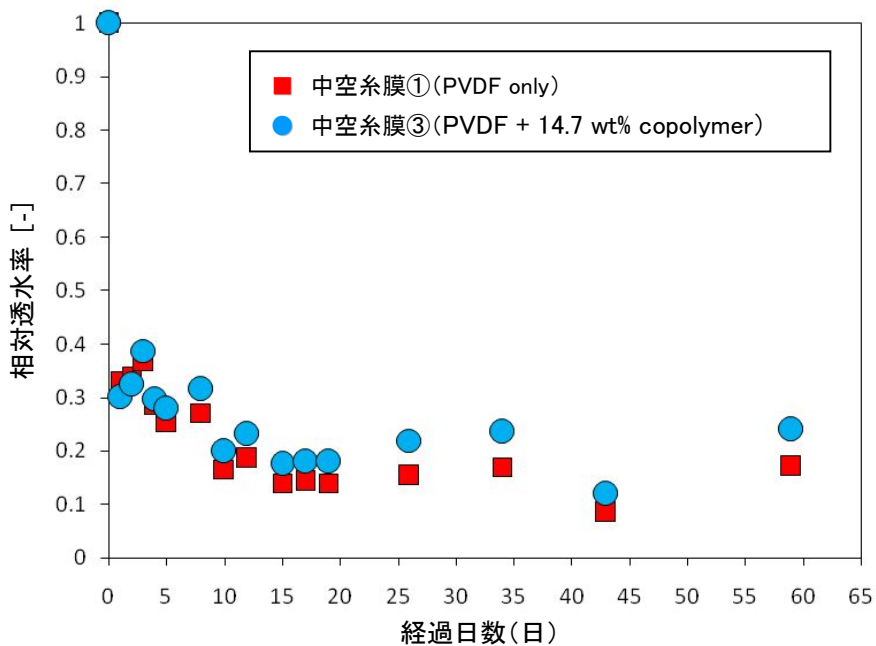


図4-22 実験用膜モジュールの相対透水性率の変化 (PVDF only 膜・コポリマーブレンド PVDF 膜)

22のとおり、透水開始初期の相対透水率にほとんど差がないものの、時間経過とともに、中空糸膜③が若干高い値を示した。このように、コポリマーをブレンドした中空糸膜③は、前述の図4-16に示したとおり、TOCが9.87mg/Lの原水に対して顕著なファウリング抑制効果が見られたものの、清澄な実河川水においてはコポリマーをブレンドしていない膜とファウリングの程度の違いが小さい結果となった。

## 5. おわりに

膜ろ過施設の水源として利用の増加が予想される河川表流水は、地下水、伏流水に比べ、一般的にファウリングの要因となる物質の濃度が高く、かつ変動も大きい。ファウリング物質の特定やファウリング抑制技術については、これまでに多くの研究が行われてきたが、ファウリングには多くの影響因子が存在し、まだ完全な理解には至っておらず、効果的なファウリング低減方法も提案されていない。一方、MF/UF膜では、物理洗浄と薬品洗浄でも回復しない不可逆的ファウリングが膜の寿命に大きな影響を与えている。このような背景から、本研究では有機膜の中で普及が進んでいるPVDF中空糸膜のファウリング低減を課題とし、生体内のリン脂質に代表される両性イオンポリマーに着目して、これを親水化材料として用いたファウリング抑制技術に関する検討を行った。

平成23年度においては、予備的な検討として膜表面に両性イオンポリマーのグラフト重合を行ったPES膜を作製し、優れた低ファウリング特性を確認した。

平成24年度においては、MMA部と両性イオン部からなるコポリマーの合成を行った。これは、MMA部でPVDFとの親和性を保ち、両性イオン部で親水性を高めたものであり、これをPVDFにブレンドし、TIPS法を用いてPVDF中空糸膜を作製した。この中空糸膜について、モデルファウラント（BSA、フミン酸、アルギン酸ナトリウム）を用いたファウリング試験を行ったところ、いずれもコポリマーブレンド膜は顕著な低ファウリング特性を示した。

平成25年度においては、実河川水（二級河川 明石川から採水）を用いて、コポリマーブレンド膜のファウリング特性を評価した。この評価では、定圧ろ過での2時間程度のろ過において一定の透過流束に低下するまでの時間を比較した結果、コポリマーブレンド膜はブレンドしていない膜の3倍を超える値を示し、両性イオンポリマーによる膜の親水化が実河川水に対して有効であることが示された。

さらに、コポリマーブレンド膜を20本セットした実験用膜モジュールを作製し、神戸大学キャンパス内に設置した膜モジュール評価装置を用いた実河川水（二級河川 六甲川から採水）によるファウリング特性の評価を行った。この評価は、約2か月間、連続的な膜ろ過運転を行ったものであり、六甲川のような清澄な水質の河川水に対しては、効果は小さいものの、コポリマーブレンド膜はブレンドしていない膜よりもファウリングが抑制される結果となった。

両性イオンポリマーを用いた膜の親水化によるファウリング抑制技術は、今後、さらに多くの実河川水を用いた評価を行い、原水水質とファウリング抑制効果との関連等について系統的な検討が必要である。そのためには、本研究で実施したように、化学工学的な検討とフィールドでの評価という衛生工学的な検討を併せて行い、ファウリング抑制を目的とした膜の設計指針を確立することが重要である。

【参考文献】

- 1) 膜の劣化とファウリング対策, (株)エヌ・ティー・エス, 2008年