

限外ろ過膜の製造と溶質分離性

株奥村組技術研究所(正)高野晴男
大阪市立工業研究所 小山 清

1. まえがき

膜分離法は水処理分野においてビルの雑排水再利用システムに組み込まれているほか、家庭用浄水器の普及や浄水処理への応用研究などますます適用範囲が広がっている。膜分離法には限外ろ過膜が多く用いられているが、シャープな分画性能を有するとともに物理的強度が必要である。そのため補強材を用いて物理的強度と取扱易さを付加した複合膜が多く使用されている。本稿では、膜素材にポリフェニルスルホン(PFSと略記)を用い、補強材としてポリエステル不織布を用いた複合膜について製造条件を変えた場合の膜性能について調べた結果について述べる。

2. 限外ろ過膜の製造

所定量のPFSをN-メチル-2-ピロリジノン(N-MPと略記)に溶解させてキャスト液を調整した。これを水平に保持した多孔性支持体の表面に一定の厚さの薄膜状に流延した。続いて20°Cで所定時間静置して溶媒を部分蒸発させたのち水中あるいはメタノール混合液中に浸漬、ゲル化して膜を得た。多孔性支持体は充填密度と厚さ、平均気孔径の異なる3種類の日本バイリーン㈱製のポリエステル不織布を用いた。

3. 膜性能の測定

膜性能はバッチ型の限外ろ過装置MC-2A(アルバッカサービス㈱社製、有効膜面積12.8cm²)を用いて20°C、2ないし4kg/cm²の操作圧下で測定した。透過流束(Flux)の測定には蒸留水を使用し、溶質阻止性能は500ppm水溶液を用いて測定し、小山らの方法¹⁾で算出した。また、有機溶質の濃度は全有機炭素分析装置TOC-1L W(柳本製作所製)を用いて測定した。

4. 結果及び考察

(1) ポリマー濃度

ポリマー濃度とFluxの関係は図1に示すようにポリマー濃度が高いほどFluxが低くなつた。ポリマー濃度15%では溶液の粘性が低く、流延によって形成された液膜が支持体に浸透しやすくゲル化後支持体表面に均一な膜が形成されなかつた。ポリマー濃度が高いと液の粘性が高いので支持体内に浸透しにくく、またキャスト液中のポリマー密度が増加してゲル層の密度が増加するためにゲル化によって形成される膜の微細構造が変化したものと思われる。

(2) キャスト厚さ

図2に示すようにキャスト厚さが厚くなるほどFluxが低下した。キャスト厚さ0.10mmの場合には非常に大きなFluxの膜が得られた。流延時にポリマー溶液が支持体内に浸透するが、キャスト厚の薄い場合には支持体表面上に留まるポリマー溶液量が少なくて均一な光沢のあるスキン層が形

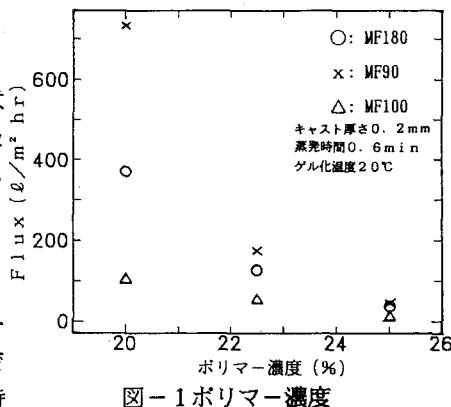


図-1 ポリマー濃度

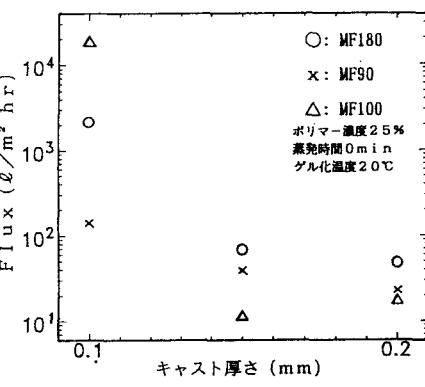


図-2 キャスト厚さ

成されにくいためと考えられる。

(3) 溶媒蒸発時間

溶媒蒸発時間とFluxの間には図3に示すように支持体がMF90の場合、蒸発時間が長くなるとFluxは大きくなつたが、MF180、MF100では異なる変化が見られた。充填密度が低くて膜厚の薄い支持体ではキャスト液が浸透拡散し表面に均一な膜が形成されないが、充填密度が高く膜厚の大きな支持体を用いた場合にはキャスト液の浸透が少なく、蒸発時間とともに表面の残留ポリマー濃度が増加して緻密で厚い活性層をもつ構造になることが分かった。

(4) ゲル化温度

蒸発時間が0 minの時にゲル化温度が4°Cの製造膜のFluxを20°Cの場合と比べると図4のようにゲル化温度が高いとFluxが大きくなる傾向が見られた。この傾向はキャスト厚の大きいほど、またポリマー濃度の高いほうが著しかった。ゲル化温度が20°Cのほうが水が支持体内部に浸入しやすく、溶媒の水中への拡散速度が早いので、孔が開き易いが、温度が低いと水は支持体に浸入しにくいが溶媒は流出するので表面がち密な膜になると考えられる。

(5) ゲル化浴組成(図-5参照)

ポリマー濃度22.5%, 蒸発時間0.6min, ゲル化温度20°Cの場合にゲル化浴のメタノール濃度を変えて製造した膜のFluxを比較すると図5のようになった。ゲル化浴のメタノール濃度が増加すると急速にFluxが小さくなつたが、濃度50%以上では低下割合は少なかつた。これはゲル化浴中の溶剤濃度が増加すると濃度勾配減少のためにキャスト液からの溶媒の流出拡散速度が低下し、ゲル化生成する膜の微細構造がよりち密になり分子集合体間の間隙が小さくなるためと考えられる。

(6) 分子分画性

ゲル化浴組成実験に使用した膜の分子分画性能を表1に示した。溶質阻止率90%をもつて膜の分画分子量とするとメタノール濃度0%で製造したものは分画分子量300,000である。メタノール濃度が増加すると溶質阻止率が低下したが、膜構造が大きな孔で厚く変化したものと考えられる。

5. あとがき

流延法による複合型の限外ろ過膜製造に関してFluxに及ぼす製膜条件について検討した。使用する多孔性支持体と限外ろ過膜の製造条件によって膜の性能が変化するので、膜の性能と取扱い条件を考慮した組合せ方法を検討する必要があることが確認できた。さらに実用に際しては対象原Dextran, Pullulan使用、溶質の阻止率(%)を示す水の特性や利用条件、維持管理条件を検討することが必要で、今後この点についても検討する予定である。
文献1)小山清, 西村正人:膜, Vol.9, No.4, pp231-235, (1984)

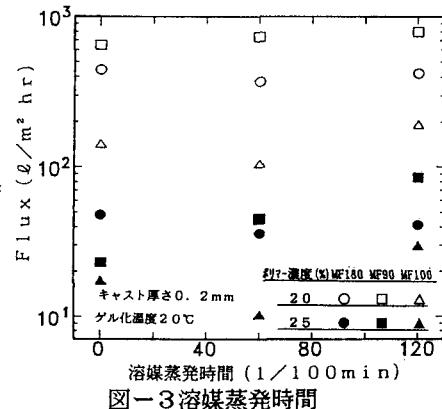


図-3 溶媒蒸発時間

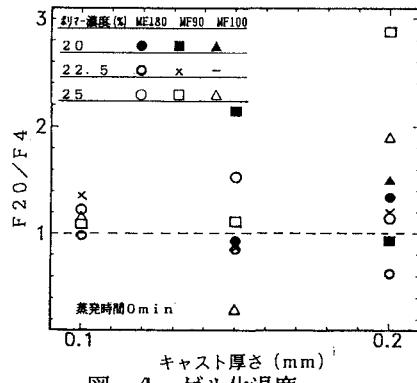


図-4 ゲル化温度

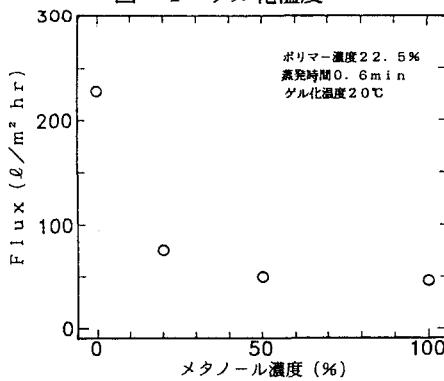


図-5 ゲル化浴組成

表-1 分子分画性

メタノール濃度(%)	0	20	100
分子量 10500	2.7	4.6	0
分子量 40000	18.2	8.1	2.1
分子量 64200	26.8	14.3	15.8
分子量 300000	90.8	87.1	120.2