

平成29年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「排水リサイクル時の逆浸透膜のファウリングを防止することで

造水コストを削減することができる

サブミクロンファイバーを使った水処理装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成30年5月

担当局 九州経済産業局

補助事業者 事業管理機関 公益財団法人長崎県産業振興財団

研究実施機関 協和機電工業株式会社

研究実施機関 国立大学法人長崎大学

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	7
(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	
1-3 成果概要	9
1-4 当該研究開発の連絡窓口	10

第2章 本論

2-1. 最小サイズのファイバーを紡糸するための熔融射出紡糸条件の調整	11
2-2. 吸着能力アップのためのファイバー表面の改質	16
2-3. 通水抵抗低減が可能なサブミクロンファイバーのカートリッジ形状の設計	30
2-4. 連続運転に適した制御条件の設計と自動制御処理ユニットの開発	35

最終章 全体総括	42
----------	----

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

【顧客ニーズ・技術背景】

- 協和機電工業(株)は水処理関連設備の設計・製造・施工・メンテナンスを行っている企業であり、膜を使った浄水設備、海水淡水化設備のほかにも長崎を中心とした九州全域での排水処理、排水リサイクル設備の納入実績がある。近年は東京方面での営業活動も行っており、大手発動機メーカーの排水処理の納入実績や火力発電所の排水処理の提案等も行っている。
- 協和機電工業(株)の中国法人である協和環境科技(シンセン)有限公司では民間工場の水処理設備エンジニアリングに特化した業務を行っており、中国市場で多くの実績がある。
- それらの顧客や協力商社などから「排水処理と排水リサイクル設備のコストを下げたい」という要望が非常に多く寄せられており、水処理設備企業として早急にこのニーズに応える必要がある。
- 以上のような民間工場における水処理設備と各種の水の流れを以下の図1に示す。

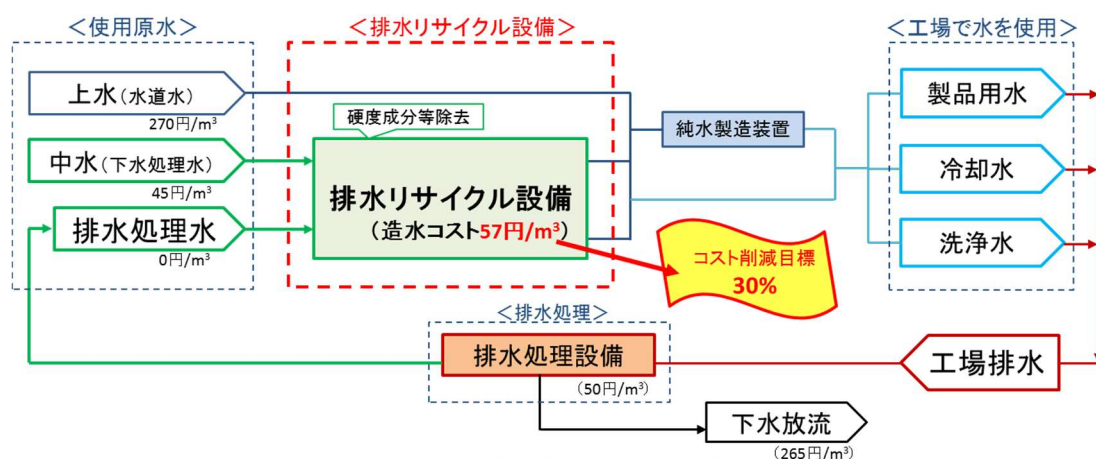


図1. 民間工場における水処理設備と各種の水の流れ

- このような民間工場においては、一般的には排水リサイクル設備は図2のような装置構成になっている。しかし、排水リサイクル設備で用いられる逆浸透膜(RO膜)にかかるコストとUF膜などの前処理に必要な電力およびUF膜費用が高いことが問題となっている。

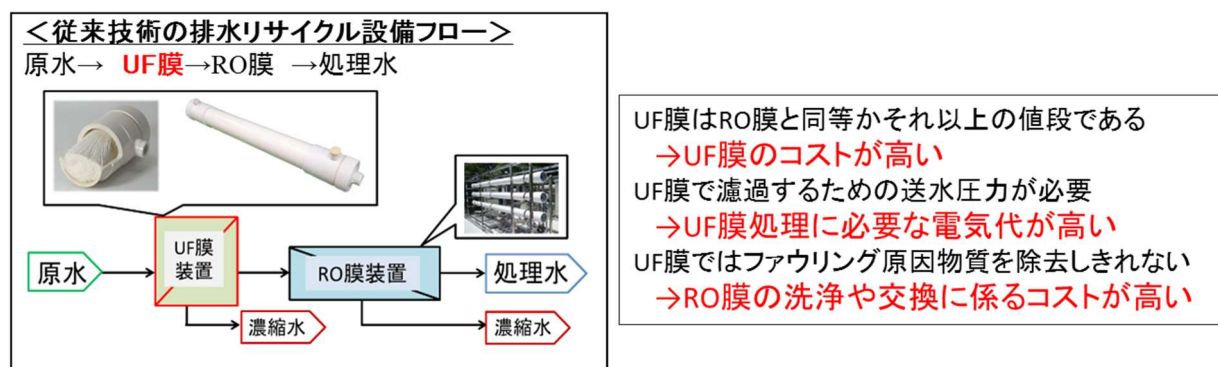


図2. 従来の工場での排水リサイクル設備とコスト問題

◆従来技術（UF 膜処理）での、一般的な排水リサイクル時の造水コストは 57 円/m³ 程度
これは、従来技術で主として使用されている UF 膜処理に大きな要因がある。

- ・既存 UF 膜は RO 膜のファウリング原因物質を効率良く除去できないこと
（RO 膜のファウリングの原因となる物質は、排水を微生物処理した後に残留している蛋白質やフミン質を主とした微量有機物であるが、これらは UF 膜では分離することが難しい）
→UF 膜では溶解性の低分子量の有機物を除去することが出来ない。（図 3）
- ・UF 膜そのものが高価であること
- ・UF 膜処理に必要なエネルギー（電気代）が大きいこと
（微量有機物の分解にはオゾン処理のような高度技術を用いることもあるが、UF 膜以上のコストを要する）

粒径	0.001 μm	0.01 μm	0.1 μm	1 μm	10 μm
分離対象	● 水 ● 食塩 イオン	● 大きなイオン ● 高分子有機物 農薬・有機物	● 染料・顔料 ウイルス バクテリア	● コレラ菌 ● 大腸菌	● シルト 藻類・原生動物
膜の種類	RO膜 排水リサイクル 心臓部	NF膜	UF膜 排水リサイクル RO膜の前処理	MF膜	
使用用途	超純水製造 海水淡水化 排水リサイクル	硬水の軟水化 上水浄化（農薬除去） 海淡水前処理	上水製造（除濁・除菌） 工業用水浄化 排水・下水高度処理	家庭用浄水器	

図 3. 水処理分野で使用される分離膜の種類と分離対象の関係

◇そこで本事業では、工場における排水リサイクル時の造水コストを削減するため、従来の UF 膜装置に替わり RO 膜のファウリングを防止可能で、UF 膜を使用する場合よりもランニングコストを抑えることが出来る技術を開発する。

そのため、RO 膜のファウリング原因物質を選択的に除去することが出来る素材を表面積が大きく微細な繊維状に成形した部材を RO 膜の前に置くことで、RO 膜に付着するファウリング原因物質を事前に吸着除去するための、サブミクロンファイバーを用いた技術を開発する。（図 4）

【原水の中の汚れ物質（有機物、微生物等）】

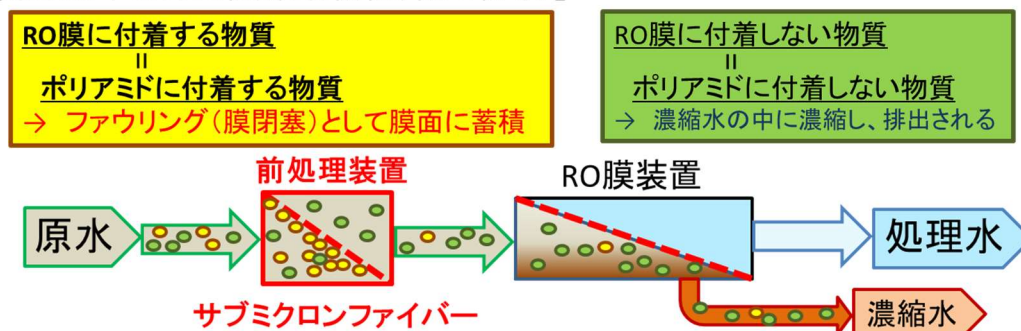


図 4. サブミクロンファイバーによるファウリング原因物質除去のイメージ

上記のように、サブミクロンファイバーによる前処理を行うことで、排水リサイクル設備のコストを削減する。(図 5)

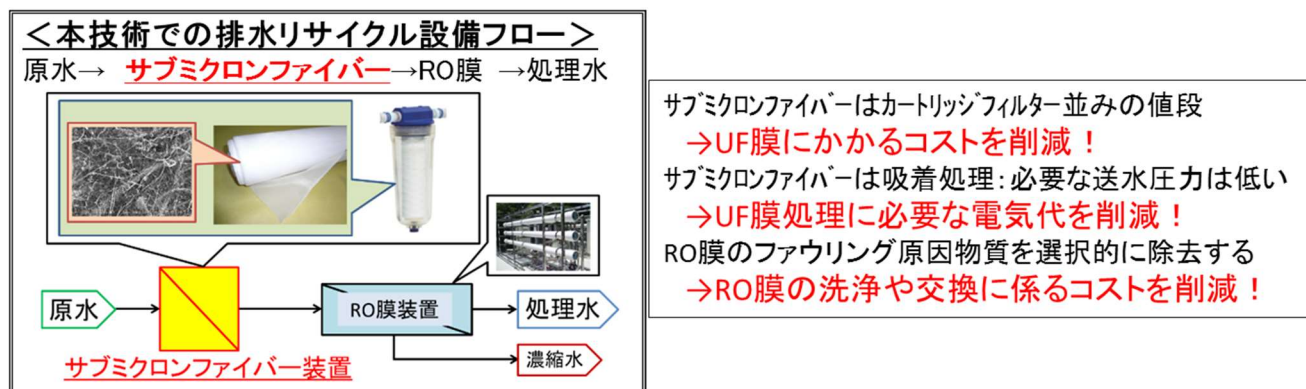


図 5. 本事業サブミクロンファイバー処理での排水リサイクル設備

これは、特定ものづくり基盤技術高度化指針のうち、以下の項目に対応する。

(四) 製造環境に係る技術に関する事項

1 製造環境に係る技術において達成すべき高度化目標

(3) 川下分野横断的な共通の事項

① 川下製造業者等の共通の課題及びニーズ

イ. 低負荷環境下での製造

ウ. 低コストでの製造

【本事業の最終目標】

本事業の目標は新技術導入による造水コストの削減である。そのため、低コストで膜ファウリング物質の吸着能力が高いサブミクロンファイバーカートリッジとその水処理装置(システム)を開発し、RO膜処理に係る費用を大幅に低下し、排水リサイクル処理設備における造水コストを30%削減する。

◇排水リサイクルコスト30%削減、造水コストを40円/m³未満にする

従来技術に対する本技術(サブミクロンファイバー処理)が目指す目標値は以下のようになる。(表1)

大項目	中項目	＜従来技術の課題＞		＜本技術の特徴＞	
性能	処理能力	× 微細な濁質を取るのみ(濾過) 有機物除去能力30%程度		○ 膜閉塞(ファウリング)原因物質を除去 ファウリング原因物質90%除去	
	生産性	× 逆洗水や濃縮水が発生 回収率95%		○ 逆洗水や濃縮水は発生しない 回収率100%	
維持管理	消耗品の交換	○ 長期間無人運転が可能		△ 月1回程度のファイバーカートリッジの交換が必要	
設備投資費	装置費用	× UF膜だけで2150万円		○ サブミクロンファイバーカートリッジだけで3.6万円	
		装置全体で3500万円程度		装置全体で2000万円程度	
ランニングコスト	装置消耗品	× UF膜の定期的な交換費用が高い UF膜:50万円/本×43本 /7年		○ サブミクロンファイバーカートリッジは格安 600円/本×40本 /1ヶ月	
		UF膜交換コスト 9.3円/m ³		サブミクロンファイバーカートリッジコスト 1.3円/m ³	
	消費電力	× 高圧力損失(0.3MPa)		○ 低圧力損失(0.1MPa)、電力消費1/3	
		電力消費額 3.7円/m ³		電力消費額 1.2円/m ³	
	RO膜コスト	× 30万円/本×50本 1500万円 RO膜交換5年に1回		○ RO膜のファウリングを防止し、寿命を延長 RO膜交換8年に1回	
		RO膜交換コスト 9.1円/m ³		RO膜交換コスト 5.7円/m ³	
	薬品コスト	× RO膜のファウリングが発生 RO膜洗浄:年4回		○ RO膜のファウリングを防止 RO膜洗浄:年1回	
		膜洗浄コスト 3円/m ³		膜洗浄コスト 0.7円/m ³	
ランニングコスト削減効果				19.6円/m ³	

※1000m³/dの排水リサイクル設備(UF+低圧RO/サブミクロンファイバーカートリッジ+低圧RO)として試算

表1. 従来技術と本技術の場合での排水リサイクル設備の比較、コスト削減効果

これは、特定ものづくり基盤技術高度化指針のうち、以下の項目に対応する。

(四) 製造環境に係る技術に関する事項

1 製造環境に係る技術において達成すべき高度化目標

(3) 川下分野横断的な共通の事項

② 上記を踏まえた高度化目標

ウ. コスト削減

【開発目標に向けた検討課題】

◇ 開発戦略:【ファイバー径最小】×【表面改質高吸着能】×【低圧損高密度充填】

◇ 開発指針1:製造コストが1本あたり600円以下となることを指針とする。

本事業の目標は新技術導入による造水の低コスト化である。そのため、サブミクロンファイバー製造や表面処理法の開発、高密度充填カートリッジの試作段階で常にコスト削減効果の評価を行い、本開発において実用に資する「安価なサブミクロンファイバー吸着カートリッジ」を目指す。

◇ 開発指針2:開発製品の標準原水として公共下水処理場の処理水を用いて評価を行う。

◇ 開発指針3:RO膜のファウリング抑制効果がUF膜処理の2倍以上となることを指針とする。

これらの問題を解決することができるサブミクロンファイバーを使った水処理装置を開発するためには、処理能力が高く、安価であることが必要である。そのためには以下のような課題を解決する必要がある。(表2)

○本事業で取り組む技術課題と目標

課題		目標	課題解決手法
開発戦略	ナノファイバー・サブミクロンファイバーを作る方法として普及しているESD法は、製造能力が低く、製造コストが非常に高価	製造コストが1本あたり600円以下となるようなサブミクロンファイバーカートリッジを作る	大量生産に適した溶融射出紡糸法を活用した製造に取り組む。そのため解決すべき技術課題についての研究開発を行う。
技術課題	溶融射出紡糸法では半径400nm以下のものを作ることが難しい。このため、単位重量当たりの表面積が小さくなり、処理能力が低い。	半径250nm以下のサブミクロンファイバーを製作し、単位重量当たりの表面積を2.5倍に増やして処理能力を向上させる。	溶融射出紡糸条件の最適化 ポリアミドを原料として射出温度や圧力、射出ノズル形状などを最適化することで目標を達成する。
	溶融射出紡糸法に適した熱可塑性高分子(ポリアミドも含む)のファイバーでは疎水性が強く、吸着能力が不足している。	吸着能力を2倍以上にするための表面改質を行う	ファイバー表面の改質 ポリアミドは分子構造的に他の熱可塑性高分子よりも表面修飾しやすいため、乾式/湿式表面処理で吸着能力をコントロールする。
	サブミクロンサイズのファイバーを安易に充填したカートリッジでは、水の通り道が無くなり、通水抵抗が非常に大きくなる。	初期通水抵抗が0.1MPa以下のサブミクロンファイバーカートリッジを製作する	最適な形状の設計 ナノファイバー/サブミクロンファイバーに対して直角に通水させることで通水抵抗が低くなる現象(スリップフロー効果)を利用したカートリッジ化を行う。
	サブミクロンファイバーを利用した排水処理用製品は世の中になく、運転方式や通水条件の知見が無い	実証試験において連続運転を1ヶ月できる自動制御型の処理ユニットを作る	連続運転に適した設計・ユニット化 協和機電工業(株)の豊富な水処理設備の経験、機械装置・電気制御装置製造技術を活用してユニット化する。

表2. 技術課題及び目標一覧表

【具体的な研究開発項目と目標】

【1. 最小サイズのファイバーを紡糸するための熔融射出紡糸条件の調整】

(熔融射出紡糸法ではサブミクロンサイズのファイバーを紡糸できない課題への対応)

従来の熔融射出紡糸法では半径 400nm 以下のファイバーを製作することが出来なかったため、熔融射出紡糸法における射出ノズルの調整や紡糸時の温度、射出圧力などを調整し、さらには添加剤による素材粘度の調整を行うことで、半径 250nm 以下のサブミクロンファイバーを製作する。これにより表面積が 2.5 倍になるサブミクロンファイバーを熔融射出紡糸法で大量生産できるようにする。

【最終目標 : ポリアミドのサブミクロンファイバー250nm(半径)の大量生産法を確立する】

【2. 吸着能力アップのためのファイバー表面の改質】

(未処理のポリアミドファイバーでは表面吸着能力が不足する課題への対応)

通常のポリアミドをファイバー状にしたものでは、ポリアミド本来の疎水性の性質が強すぎて、汚れ原因物質を十分に吸着できないことが予想されるため、ポリアミド表面の性状を変える為の湿式表面改質や乾式表面改質を行い、膜ファウリング物質の単位面積当たりの吸着能を 2 倍以上に高める。

【最終目標 : 吸着能力を 2 倍以上にする改質法を確立】

【3. 通水抵抗低減が可能なサブミクロンファイバーのカートリッジ形状の設計】

(サブミクロンファイバーを無造作にカートリッジ化すると通水抵抗が高くなる課題への対応)

サブミクロンファイバーの充填方法によっては、通水抵抗が非常に高くなってしまうことが予想される。カートリッジフィルターとして製品化するために、カートリッジ内の形状と充填方法を最適化することで、通水抵抗が 0.1MPa 以下の高密度のサブミクロンファイバー充填カートリッジを試作する。

【最終目標 : 初期通水抵抗が 0.1MPa 以下のサブミクロンファイバー充填カートリッジを開発】

【4. 連続運転に適した制御条件の設計と自動制御処理ユニットの開発】

サブミクロンファイバーを活用した排水リサイクル設備の運転知見が無いという課題への対応

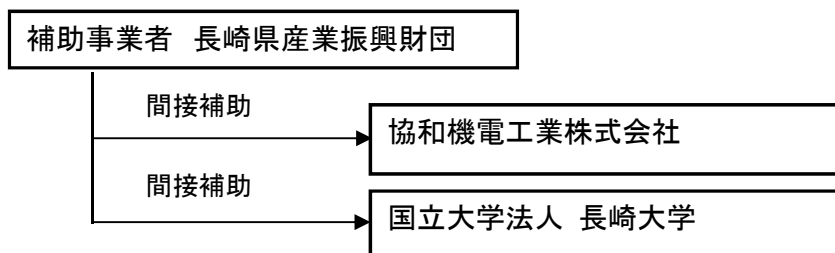
サブミクロンファイバーを利用した排水リサイクル用の水処理装置の研究開発は世界的にも行われていないため、実設備での実用稼働の際に運転制御上の不具合が発生することが予想される。これに対応するため、最小の通水抵抗を維持して安定して連続運転できるシステムを設計し、その自動運転制御システムを組み込んだ装置を開発する。ユーザーニーズであるメンテナンスの簡易性にも重点を置いた装置開発を行うことで、ニーズに合った製品を世に送り出す。同時に、既存技術である UF 膜処理に比べてファウリング抑制効果が 2 倍以上となる製品を目指す。

【最終目標 : 1ヶ月以上の連続通水で、UF 膜処理に比べてファウリング抑制効果が 2 倍以上となるユニットを開発】

1-2 研究体制

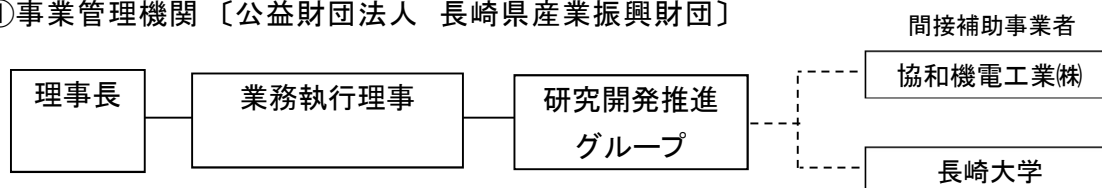
(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織

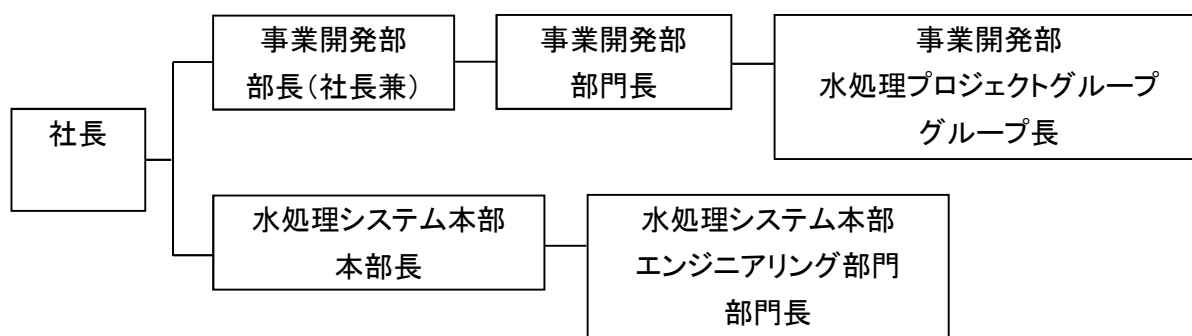


2) 管理体制

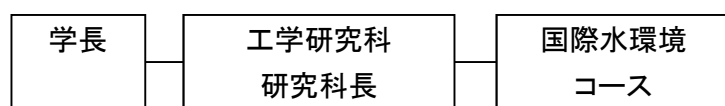
① 事業管理機関〔公益財団法人 長崎県産業振興財団〕



② 研究実施機関〔協和機電工業株式会社〕



〔国立大学法人 長崎大学〕



(2) 研究員及びプロジェクト管理員(役職・実施内容別担当)

【総括研究代表者(PL)】(プロジェクト管理者)

氏 名	所属・役職
上山 哲郎	協和機電工業株式会社 事業開発部 水処理プロジェクトグループ グループ長

【副総括研究代表者(SL)】

氏 名	所属・役職
板山 朋聡	国立大学法人 長崎大学 大学院工学研究科 教授

【事業管理機関】 公益財団法人 長崎県産業振興財団

氏名	所属・役職
門司 英樹	理事(研究開発支援担当)
宮崎 康則	研究開発推進 Gr 技術統括部長
里 謙二	研究開発推進 Gr 技術相談・事業化支援室 室長
松原 雄二	研究開発推進 Gr 技術相談・事業化支援室 事業化支援 CD
川原 芳彦	研究開発推進 Gr 技術相談・事業化支援室 事業化支援 CD
川村 誓子	研究開発推進 Gr 総務管理チームスタッフ

【研究実施機関(研究員)】

協和機電工業株式会社

氏名	所属・役職	研究開発実施内容
上山 哲郎	事業開発部 水処理プロジェクトグループ グループ長	1、2、3、4
松山 慧	事業開発部 水処理プロジェクトグループ	3、4
川原 優紀	事業開発部 水処理プロジェクトグループ	1、2、3、4
眞壁 良	事業開発部 水処理プロジェクトグループ	1、2、3、4
末吉 麟	事業開発部 電気エネルギープロジェクト グループ	4
入江 守裕	水処理システム本部エンジニアリング部門 主任 (平成 29 年 7 月まで事業開発部)	1、3、4
古川 雄勢	水処理システム本部エンジニアリング部門 (平成 29 年 7 月まで事業開発部)	3、4

国立大学法人 長崎大学

氏名	所属・役職	実施内容
板山 朋聡	大学院工学研究科 教授	2、3、4
藤岡 貴浩	大学院工学研究科 准教授	4
田邊 秀二	大学院工学研究科 教授	2、3
村上 裕人	大学院工学研究科 准教授	2、3

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属・氏名

【事業管理機関】 公益財団法人 長崎県産業振興財団

(経理担当者) 研究開発推進 G 総務管理チーム GM 高田満生

(業務管理者) 研究開発推進 G 事業化支援 CD 川原芳彦

(4) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

氏名	所属・役職
谷岡 明彦	東京工業大学 名誉教授
松本 英俊	東京工業大学 物質理工学院 材料系 准教授
比嘉 充	山口大学 大学院創成科学研究科 教授
安川 政宏	山口大学 大学院創成科学研究科 助教
松浦 俊彦	北海道教育大学 教育学部 函館校 国際地域学科 教授
その他	民間企業数社より選任

1-3 成果概要

最終目標である RO 膜のファウリングを防止して造水コストを 30%削減するためのサブミクロンファイバー装置の開発について、平成 27 年 10 月から平成 29 年 3 月までの 2 年 6 ヶ月で、4 つの研究開発項目について取り組んだ。その成果を以下に記す。(表 3)

サブテーマ	目標値	達成度	達成根拠	達成に係るコメント
1. 最小サイズのファイバーを紡糸するための熔融射出紡糸条件の調整	サブミクロンファイバー 250nm(半径)未満の製造を達成する	90%	・半芳香族ポリアミドで半径 1 μm 程度の量産レベルのサブミクロンファイバーを製造した。 ・ポリプロピレンでの半径 250nm の量産レベルのサブミクロンファイバーを製造し、そのファイバーでのカートリッジも製造した。	当初予定していたポリアミドでは量産レベルでは最小半径で 1 μm 程度が限界である。最終年度にポリプロピレンでのファイバーに切り替えた。
2. 吸着能力アップのためのファイバー表面の改質	吸着能力を 2 倍以上にする表面改質法を確立	50%	・RO 膜のファウリング原因物質として LPS が重要な成分であるとして、その吸着能力を上げるための水酸化ナトリウム処理を実施した。 ・カートリッジの吸着性能をシミュレーションにより算出した。	ポリアミド系のファイバーからは有機物の溶出が見られたため最終年度にポリプロピレンでのファイバーに切り替えた。事業終了後の補完研究で表面処理条件を設定する。
3. 通水抵抗低減が可能なサブミクロンファイバーのカートリッジ形状の設計	初期通水抵抗が 0.1MPa 以下の水処理用サブミクロンファイバーカートリッジを完成	100%	・半芳香族ポリアミド原料と、ポリプロピレン原料での通水抵抗 0.05MPa のカートリッジが完成した。 ・この製造法による特許を出願した。	結晶化速度を調整しながらファイバー紡糸と巻取りを行うことで、任意の密度のカートリッジを製造することが出来た。
4. 連続運転に適した制御条件の設計と自動制御処理ユニットの開発	1 ヶ月以上の連続通水で、UF 膜処理に比べてファウリング抑制効果が 2 倍以上になることを確認する	75%	・下水処理水中の濁質を除去した後にポリプロピレンのサブミクロンファイバーカートリッジで処理することで、有機物による RO 膜のファウリングを防止することが出来た。UF 膜処理に比べて 10 倍以上の効果が得られた。	排水リサイクル設備に適用するためには、カートリッジの吸着容量を増加する必要がある。そのためのサブミクロンファイバーの更なる性能アップとコスト低減に取り組む。

表 3. 目標達成度一覧表

1-4 当該研究開発の連絡窓口

協和機電工業株式会社

事業開発部 水処理プロジェクトグループ

グループ長 上山 哲郎

Tel: 095-881-2597 Fax: 095-882-7240

E-mail: ueyama@kyowa-kk.co.jp

公益財団法人 長崎県産業振興財団

研究開発推進 Gr 技術相談・事業化支援室

事業化支援 CD 川原 芳彦

Tel: 0957-52-1138 Fax: 0957-52-1140

E-mail: kawahara.yoshihiko@joho-nagasaki.or.jp

第2章 本論

【2-1. 最小サイズのファイバーを紡糸するための溶融射出紡糸条件の調整】

(溶融射出紡糸法ではサブミクロンサイズのファイバーを紡糸できない課題への対応)

【開発目標: ポリアミドのサブミクロンファイバー250nm(半径)の大量生産法を確立】

(2-1-1) 溶融射出紡糸装置の導入

平成 27 年度に協和機電工業(株)に溶融射出紡糸装置や紡糸試験設備を導入した。(図 6)

溶融射出紡糸装置メーカーにてポリアミドでのファイバー試作条件を模索し、その条件を元にして協和機電工業(株)内でファイバーの試作を繰り返してファイバー半径最小 300nm 程度の製造が可能となった。平均半径では 600nm 程度となった。



図 6. 溶融射出紡糸装置

(2-1-2) 高性能顕微鏡の導入

平成 28 年度は高性能顕微鏡として卓上走査型電子顕微鏡を導入した。(図 7)これにより各種紡糸条件を変更した際に得られるファイバーのサイズをその場で測定して判断することが可能となり、紡糸条件設定のスピードアップが出来た。



図 7. 高性能顕微鏡(卓上 SEM)

(2-1-3) 溶融射出紡糸装置の改良

平成 27 年度および平成 28 年度前半までの研究により、ファイバーの紡糸における溶融射出紡糸時の周辺温度の影響が大きいことがわかった。そのため、紡糸装置のノズル周辺に独自設計の防温ジャケットを設置し、大型ドライヤーを設置した。(図 8) これによって溶融射出時のファイバーが引き伸ばされながら冷却・成形される空間の空気の温度を高温に保つことが出来るようになり、ファイバーサイズを小さくしながら均一にすることが出来た。(図 9 および図 10)



図 8. 防温ジャケットを追加した溶融射出紡糸装置

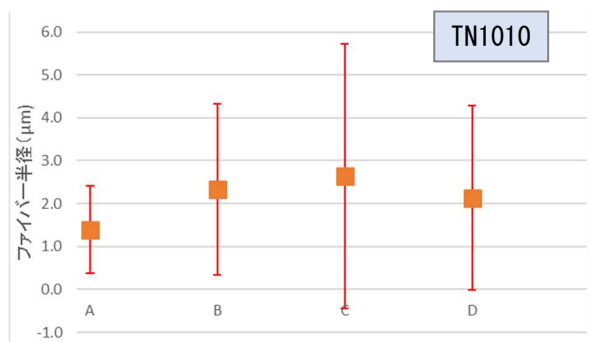


図 9. 防温ジャケットと大型ドライヤー設置前の紡糸ファイバーの平均半径分布

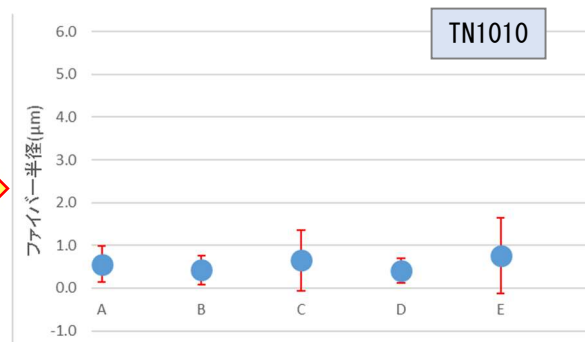


図 10. 防温ジャケットと大型ドライヤー設置後の紡糸ファイバーの平均半径分布

(2-1-4)ファイバー大量生産のためのノズルの改良により8時間以上の連続紡糸を達成

ファイバーの大量生産を見込んだ連続紡糸のためには、平成27年度に明らかになった「ノズルとニードルの接続部からのペレット素材の漏洩」を改善する必要があった。(図11および図12)

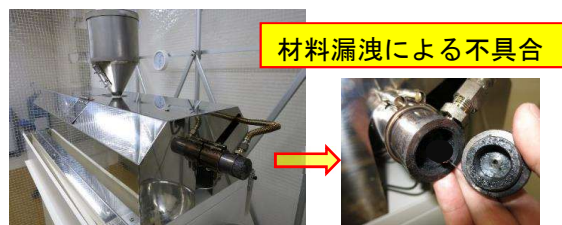


図11. 平成27年度の紡糸装置不具合

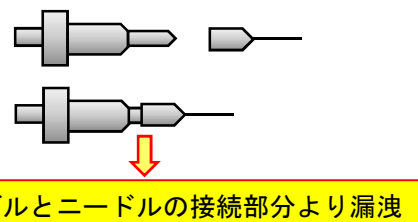


図12. 平成27年度のノズル模式図(分割式)



図13. 新型ノズル模式図

この問題を改善するため、ノズルとニードルが一体となっている新しいノズルを設計し、先端部の長さの異なる内径0.3mmのノズルを2種類製作した。(図13) これにより、ノズル周辺からの溶融ペレットの漏洩を防ぐことで、連続紡糸時に発生していた漏洩素材が炭化したものによるホットエア一流路の閉塞頻度が減少したため、安定してファイバーの紡糸が可能となった。

(2-1-5)ファイバーサイズの微細化のためのノズルの改良により最小72nm, 平均254nmを達成

平成27年度および平成28年度の研究により、ポリアミド系の素材を使ってファイバーサイズを最小化するためのノズル形状を検討した。新型ノズルを使ったファイバー試作の結果、TN1010(ナイロン6)では最小半径で72nm, 平均半径254nmのファイバー(図14)を、6N-MXD33(再生MXD-6ナイロン)では最小半径で105nm, 平均半径で506nmのファイバーを、MXナイロンS6001(キシリレンアジパミド)では最小半径で57nm, 平均半径で575nmのファイバーを紡糸することに成功した。

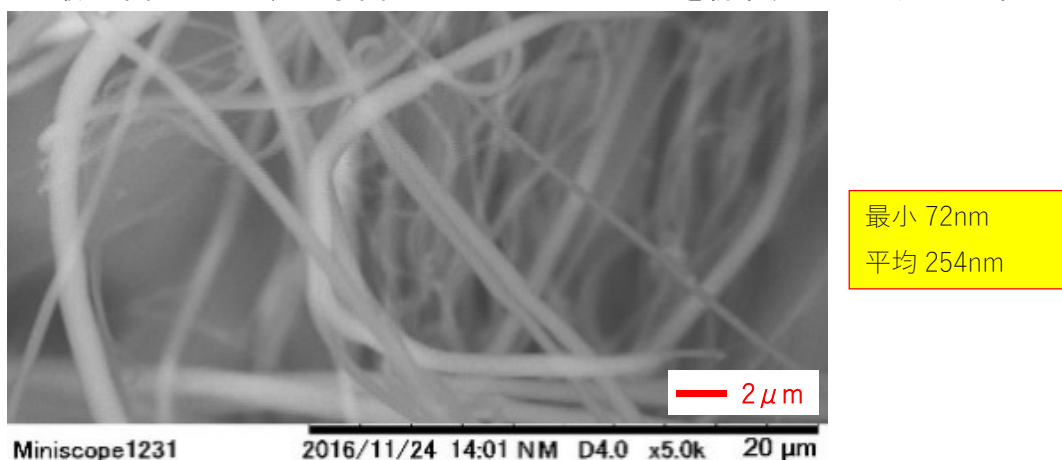


図14. ファイバー(TN1010)のSEM画像

(2-1-6) 各種のペレット素材を使ったファイバーの紡糸

ポリアミド系(ナイロン)、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンなどでのサブミクロンファイバーの紡糸と、最適条件の設定を行った。

この結果、ポリアミド系(ナイロン)の素材はポリスチレンやポリエチレンよりもファイバーの紡糸に適していることが確認できた。また、出来上がったファイバーの性質においても、ファイバーの柔軟性や成型加工性、濡れ性においてはポリアミド系のファイバーのほうが優れており、水処理用カートリッジとして使用する優位性が確認できた。結果の一部を表 4 に示す。

品名	材質	最小半径	平均半径
TN1010	ナイロン6	72nm	254nm
6N-MXD33	ナイロン6ベースのMXD6	105nm	506nm
PWN00H	ポリプロピレン	91nm	287nm
MXナイロンS6001	メタキシリレンアジパミド	57nm	575nm
LEXTER8000	メタキシリレンセバサミド	575nm	1.48μm

表 4. 各種ペレット素材を用いたファイバーの紡糸結果

(2-1-7) 溶融射出紡糸条件の最適化

サブミクロンファイバーの素材にポリアミド系の素材を用いて、微細化のための最適条件を設定した。

1) 素材選定の理由

①ポリアミド系の素材であること : RO 膜の素材はポリアミドであり、詳しくは”架橋構造を有する芳香族ポリアミド”である。RO 膜にファウリングしやすいファウリング原因物質を選択的に吸着するファイバーを作るためには、RO 膜に近い素材を用いることが本研究のコンセプトであり、このコンセプトによれば、いくら TOC 吸着能力が高くても、選択性が発揮できないと意味がない。つまり、単に TOC 除去能力が高い素材は RO 膜にファウリングしやすい物質以外の有機物も吸着するため、ファウリング原因物質を吸着するための吸着剤としての寿命が短くなってしまう可能性が高い。そのため、ポリアミド系の素材に限定することとした。

②芳香族ポリアミドの一種であること : 上記のように、RO 膜の素材に近いものを使用することが適切であるが、RO 膜の素材は架橋構造の芳香族ポリアミドであり、それは化学的に非常に強い構造を有しているために溶融射出紡糸に適さない。サブミクロンファイバーの素材としては溶融射出紡糸が可能である、半芳香族ポリアミドが適していると考えた。

③結晶化する素材であり、結晶化速度を調整できること : これまでの研究により、カートリッジの製造方法としてはファイバーを直接、フィルターコアに巻きつける方法で成形しているが、この際、ファイバーを「均一に、高密度で」フィルターコアに巻きつけることが重要であり、これによってファイバーカートリッジの吸着能力に大きく影響が出ると考えている。試作実績では、カートリッジに巻き取りながらファイバーを高密度化できる素材として 6N-MXD33 が適合していた。この理由は、巻き取り時に素材の結晶化が進行してファイバーが収縮・高密度化しているためであるということがこれまでの研究で結論付けられた。そして、同じ作用を発揮することが出来る素材として半芳香族ポリアミドである MX ナイロン S6001 と LEXTER8000 を選定した。

④吸着能力が高く、ファイバーからの TOC 成分の溶出が少ないこと : 上記のような必要条件が

ある中で、吸着能力が発揮されてファイバーからの溶出も少ないことが要求される。6N-MXD33 は上記の①～③の条件を満たしていたが、ファイバーからの溶出が多いことが問題であった。これに対して MX ナイロン S6001 および LEXTER8000 は 6N-MXD33 よりも溶出が少ないことが確認できている。

2) 最適条件設定のための溶融射出紡糸装置の改造

当協和機電工業㈱が導入した溶融射出紡糸装置を使って、ポリアミド系の素材で微細なファイバーを作るためにはいくつかの改造が必要であることが分かったため、以下の項目の改造を行った。(表 5 および図 15)

改造項目	改造内容	改造結果	得られた効果
スクリーンの改造	シリンダー内のデッドスペースを減少させるためのスクリーンの改造	シリンダー内の焦げ付きを防止 ガスの発生を防止	長時間の紡糸においてもノズルの閉塞頻度が減少、糸切れが減少
水冷機構の追加	スクリーン根元の冷却を行うための冷却水循環機構を追加	ホッパー内でのペレットのブリッジ現象を防止	ペレットの送り出し不良が減少し、安定した紡糸が可能となった
スクリーンの送り出しモーターの減速機を交換	モーターの減速比を上げて低回転・高トルクに変更	モーター過負荷による送り出しの異常停止を防止	安定してペレットを低速で供給可能となり、ファイバーサイズを最小化

表 5. 各溶融射出紡糸装置の改造実施項目と効果

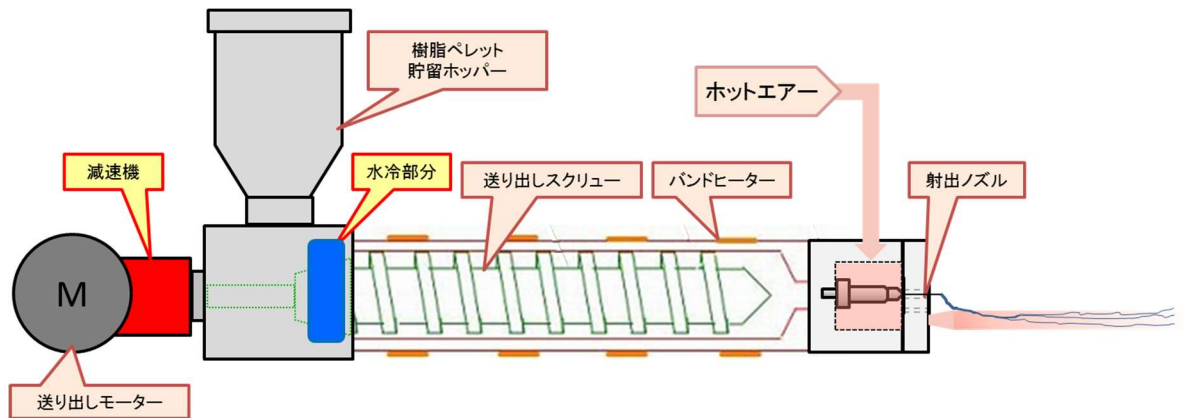


図 15. 溶融射出紡糸装置の各部イメージ図

3) ポリアミド系素材での量産レベルでの最適紡糸条件の設定

素材選定の理由に記載したように、サブミクロンファイバーカートリッジの性能としては、単にファイバー径を細くするだけでは不十分であり、充填密度を可能な限り高くすることも必要である。そのため、ファイバー径を出来るだけ細くしつつ、充填密度を高くすることが出来る量産レベルの紡糸条件を設定した。その結果を下表に示す。(表 6)

素材名	素材の説明	平均半径 (μm)	備考
6N-MXD33	再生 MXD-6 ナイロン	0.625	微細ファイバー紡糸容易
MX ナイロン S6001	キシリレンアジパミド	1.220	微細ファイバー紡糸可能 (図 16 参照)
LEXTER8000	キシリレンセバサミド	2.325	微細ファイバー紡糸が難しい

表 6. 半芳香族ポリアミド系ペレットでのファイバー紡糸結果



図 16. MX ナイロン S6001 ファイバーの SEM 写真

4) ポリプロピレン素材での最適条件の設定

最終年度末には、ポリアミド系ペレットだけでなく、ポリプロピレンペレットでのファイバー紡糸及びカートリッジ製作を行った。これは後述する「ポリアミド系ファイバーからの TOC 成分の溶出の問題」が主要因となって、ポリアミド系素材でのファウリング防止効果が望めないことが判明したためであり、表 2 に記載した各ペレットでのファイバー紡糸の容易性と、後述する図 17 の吸着試験結果から、PWH00N を選定してファイバー紡糸及びカートリッジ製作を行った。

その結果、平均半径で $1.4 \mu\text{m}$ 程度のファイバー及びカートリッジの製作に成功し、最小平均半径では $0.25 \mu\text{m}$ のファイバーを得ることが出来た。

【2-2. 吸着能力アップのためのファイバー表面の改質】

(未処理のポリアミドでは表面吸着能力が不足する課題への対応)

【開発目標：吸着能を2倍以上にする改質法を確立】

ポリアミドファイバーの吸着能を2倍以上に向上するには、高分子表面と膜ファウリング物質の相互作用(分子間力、親疎水性)と表面微小凹凸を変化させることが必要である。そこで、以下の処理法で表面状態を変化させ、膜ファウリング物質の吸着能を実際の現場水を用いて評価し最適改質条件を検討した。

(2-2-1)ファイバーの表面改質方法の検討

平成 27 年度は長崎大学にて試作段階のポリアミドファイバーを用い、モデル物質(アルギン酸、BSA)や下水 2 次処理水に対する吸着能力及び膜ファウリング評価のための試験設備を導入し基礎試験を実施した。その結果、短期間の膜ファウリング試験では効果の差を見いだせず、短期で効果を明らかにするため、ファウリング防止評価加速試験が必要であることが判明した。

同時に、今後のファイバー表面処理基礎試験として、酸処理(1N-H₂SO₄)、アルカリ処理(1N-NaOH)、低温・大気圧 N₂ プラズマ処理による試験を実施し、吸着能力確認試験手法を確立するとともに、ファイバー表面処理方式の絞り込みを行うことができた。NaOH 処理は無処理に比べ高い吸着効果を示し、有望であることが判明した。

(2-2-2)素材選択試験

サブミクロンファイバーのための原料ペレットを用い、先ず吸着能の高い素材選択のためのバッチ吸着試験を実施した。試験水には実際の下水 2 次処理水を用いた。3 次元蛍光分光分析の結果から、ファウリングの原因となるフミン様物質は 340nm 励起/430nm 蛍光で評価できることが判ったので、この蛍光定量法を用い吸着能を評価した。なお、TOC による評価も試みたがペレットからの溶出量が多い素材があり、評価が出来なかった。

各ペレット(10g)と下水 2 次処理水(30mL)を混合して 25℃で 12 時間震盪し、蛍光強度差(ペレット無し-有り)で吸着量を評価した。このとき、超純水試験での溶出蛍光強度で補正した。

幾何学的表面積(cm²)当たりの吸着量を図 17 に示した。

吸着量が 20 を超え、溶出が少ない、6N-MXD33, PLA00A, TN1010 が吸着剤として優れていた。6N-MXD33 はベンゼン環を持つポリアミド系樹脂で、TN1010 はナイロン 6 である。PLA00A はポリプロピレンである。

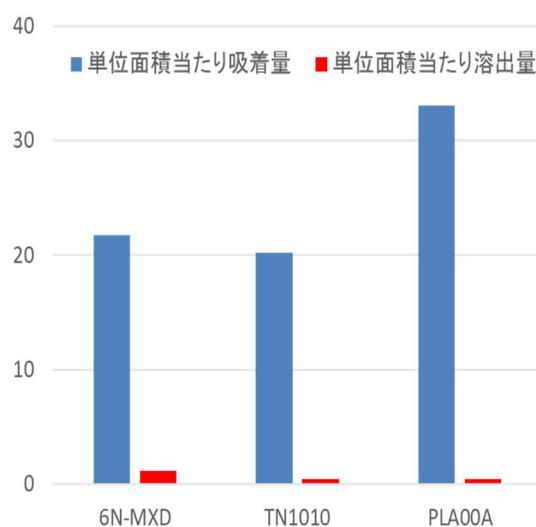


図 17. 素材選択試験結果

(2-2-3)ファイバー表面改質試験

表面改質試験は、分子構造的に処理効果の可能性が高い、RO 膜に近い素材のポリアミド系 (TN1010) に関して表面処理を実施した。N₂ プラズマ処理 (乾式処理) は吸着能改善の顕著な効果は見られなかった。さらに湿式処理 (25℃、1 時間) として、メタノール (MtOH) 洗浄処理と希硫酸処理 (1N) と NaOH 処理 (1N)、オゾン水 (5ppm) 処理を実施し、表 7(a) の結果が得られた。NaOH 処理でメチレンブルー吸着能 (24 時間、30℃) が 1.7 倍に増加した。メタノール処理の効果は低い、油分等を落とす洗浄の意味もあることを考え、次の試験でも、6N-MXD33 と TN1010 の原料ペレットに対して 1N の NaOH 処理 (1 時間) とメタノール処理 (1 時間) の組み合わせで吸着試験を行い、リボフラビン (RO 膜のファウリングを起こすフミン物質の構造に似た構造) の吸着能の変化を評価した (24 時間、30℃で吸着試験)。表 7 (b) に示した結果から、1N の NaOH 処理 (1 時間) とメタノール処理 (1 時間) の組み合わせで未処理に比べ 1.7 倍弱の吸着能強化が可能であった。NaOH はアミド結合を部分的に切断し有効吸着面積を増加させ、またメタノールは疎水性が高い芳香族ポリアミドの高分子鎖間に入り込むことで、鎖を解し NaOH の効果を高めるのではないかと推察された。NaOH の濃度、処理時間、温度の条件を最適化することで、2 倍以上の吸着能の向上ができると考えられた。

(a) メチレンブルー吸着試験

1:水	1.0
2:NaOH (1N)	1.7 倍
3:H ₂ SO ₄ (1N)	0.9 倍
4:O ₃ (5ppm)	1.3 倍
5:MeOH	1.1 倍
* ピラニア溶液 過酸化水素 + 硫酸	処理中に溶ける
* N ₂ プラズマ処理	効果無し:一度に 均一な処理が困難

(b) リボフラビン吸着試験

メタノール前処理	NaOH(1N)	6NMXD	TN1010
無し	無し	1.0	1.0
Me	無し	0.7	1.0
無し	NaOH	1.3	2.0
Me	NaOH	1.7	1.3

表 7. 表面処理試験結果

(2-2-4)ファウリング防止効果加速評価試験

1) 試験装置の構築

RO 膜のファウリングは通常のプラント運転では数週間～数か月以上かけて引き起こされるため、短期間で評価することが難しい。そこで、RO 膜の代わりに、膜単位面積当たりの透過性能が高いポリアミド製のナノ濾過膜を使用することで、単位時間当たりより多くの水を膜に供給してファウリングを起こりやすくし、膜ファウリング防止効果評価のための加速試験システムを構築した (図 18)。

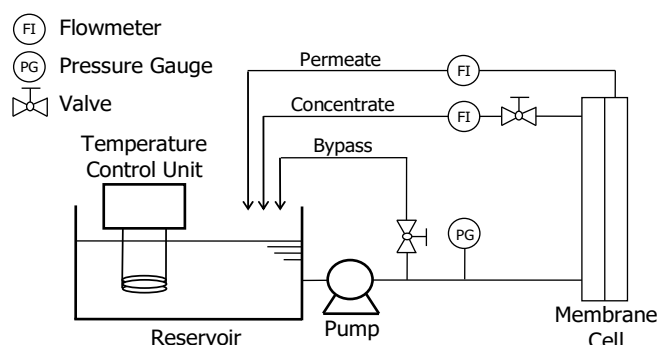


図 18. 膜ファウリング評価加速試験システム

2) 平膜テストセルでのファウリング防止評価加速試験

試験原水として試験1では、下水二次処理水(長崎市内下水処理場)、試験2ではアルギン酸人工下水(20mM-NaCl、1mM-CaCl₂、1mM-NaHCO₃、アルギン酸 50 mg/L:超純水希釈)、試験3ではフミン酸人工下水(試験2の塩溶液+フミン酸 50 mg/L)を用いた。

各試験では、吸着濾過装置としてカラム直径 30 mm、充填高さ約 320 mm、充填体積 200 mL のものに試作ファイバー(TN1010)を 15g 充填して用いた。吸着濾過処理条件は濾過流量=10 mL/min、空間速度 SV=3/hr であった。ファウリング試験膜として、ポリアミド製ナノ濾過膜(ESNA1-LF、Hydranautics: 46mm×180 mm(有効膜面積=60 cm²))を用い、膜差圧=0.03 MPa(一定圧力)、クロスフロー流量=0.6 L/min、水温=20.0 °Cで膜濾過試験を行い、濾過流束(Flux)の低下から膜ファウリングを評価した。

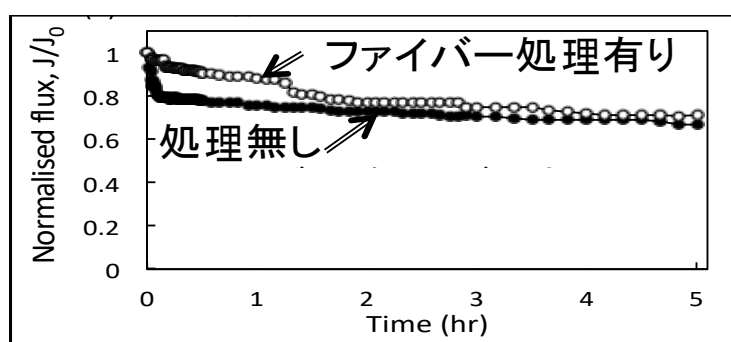


図 19. アルギン酸人工下水の試験原水に対するファイバー処理有・無の場合の膜透過流束

試験1で下水二次処理水を使用した場合と、試験3でフミン酸を含んだ人工下水の場合では、膜透過流束の減少はファイバー処理有・無に関して吸着処理の効果は明確ではなかった。試験2のアルギン酸人工下水を5時間濾過した結果、膜透過流束の減少は原水の方が33%、前処理した供給水の方が29%であった(図 19)。前処理した方でファウリングの進行が緩やかであり、アルギン酸溶液に対してファウリング低減効果が確認できた。

3) 小型 RO 膜でのファウリング試験

サブミクロンファイバーをカートリッジ形状にしたものを使用して、その透過水が RO 膜のファウリングを引き起こさないかを確認する試験を行った。その結果、6N-MXD33 カートリッジの透過水は RO 膜に目詰まりするような物質が溶出して RO 膜の性能低下を引き起こすことが確認された。これにより、6N-MXD33 はサブミクロンファイバー化およびカートリッジ化は可能であるが、溶出物による影響が有るためにファウリング防止用の素材としては適していないことが判った。

この 6N-MXD33 による結果を踏まえて、似た物性の溶出が少ない素材を調査したところ、MX ナイロン S6001 と LEXTER8000 という素材が見つかり、簡易試験結果では溶出が少ないことが確認できたため、引き続きその検証を行った。

(2-2-5) ファイバー素材の解析と表面改質試験

サブミクロンファイバーの原料であるペレットとして、研究項目1. の実施内容に記載の理由によりポリアミド系の素材、特に芳香族環を含む 6N-MXD33(6N-MXD)、MX ナイロン S6001(S6001)、

LEXTER8000(LEXTER)を用い、これまでの試験でもっとも効果が高いアルカリ処理による表面改質条件の最適化を行った。このときの吸着性能評価では下水2次処理水とモデルファウリング物質(タンパク質、リポ多糖類等)を用いて試験を実施し、さらにファウリングに影響するファイバーからの溶出について検討した。

1) 各種ペレットによる有機物吸着試験 (BSA、下水処理水)

ポリアミド系のファイバー素材として、6N-MXD、S6001、LEXTER の各ペレット 10g を、BSA 溶液および下水2次処理水 30mL に入れて、25℃、24 時間、120rpm で震盪し、280nm(タンパク)と 340nm(フミン酸)を励起光とした蛍光スペクトルを測定し、吸着前と吸着後の差スペクトル(吸着量が多いほど高いピーク)を計算し、さらに表面積 cm² 当たりとして相対値を求めた。その結果を図 20 に示した。それらの結果からタンパク様物質では LEXTER が、フミン酸様物質では 6N-MXD の吸着量が多い結果となった。

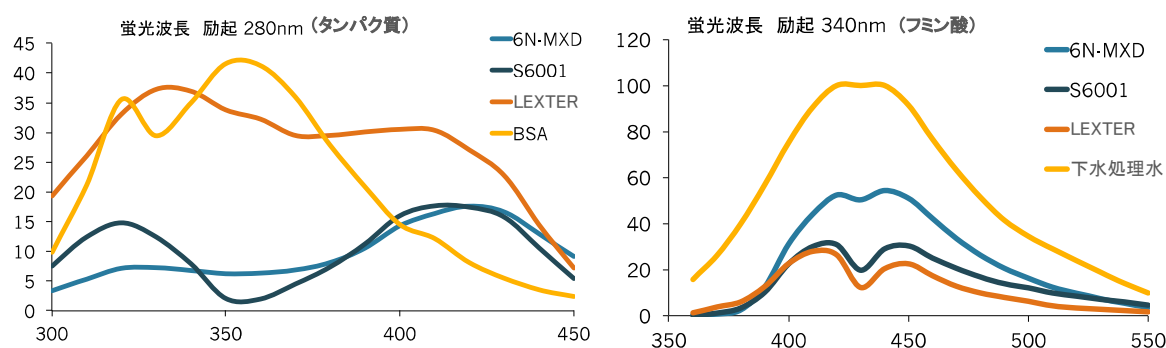


図 20. 芳香族環を持つ各ポリアミド系ペレットの有機物吸着特性比較

2) 各種ペレットからの有機物溶出試験

これまでの試験からファイバーからの溶出物質がファウリングを起こすことが示唆されているため、各ファイバー素材ペレットからの溶出量を評価した。6N-MXD、S6001、LEXTER の各ペレットを純水に入れて1日間震盪し溶出量を蛍光強度で評価した。その結果、LEXTER は 6N-MXD、S6001 の約1/3の溶出量であった。また、NaOH 処理は溶出量に殆ど影響しないことも判明した。

3) LEXTER ペレットのモデルファウリング物質を用いた吸着試験

前の試験から、LEXTER が優れていることが判明した。そこで、LEXTER の吸着特性への NaOH 処理の効果を評価するために、モデルファウリング物質を用いた吸着試験を実施した。モデルファウリング物質には、BSA(牛血清アルブミン)とファウリング能が高い物質である LPS(リポ多糖類)を用いた。希薄 BSA 溶液は蛍光法で、LPS は UV スペクトル法で定量した。吸着実験は、NaOH 処理(1N, 1時間)と無処理の LEXTER ペレットを BSA 溶液と LPS 溶液に入れて2時間震盪した。その結果を図 21 に示した。この結果から明らかなように、BSA が LPS よりも多く吸着された。また、NaOH による表面処理効果は BSA 吸着に対しては見られなかったが、一方、LPS に関しては NaOH による表面処理は極めて効果的であり、約3倍の吸着能に改善できることが示された。

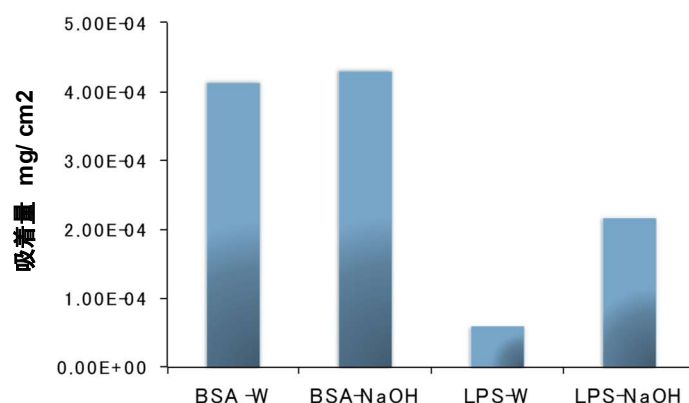


図 21. LEXTER の BSA および LPS 吸着に対する NaOH 処理効果

4) 下水2次処理水を用いた場合のペレット吸着能に対する表面処理効果試験

下水2次処理水は、分子量数万の高分子から LPS 等の数千程度の有機物質までが広く分布しており、NaOH 処理が効果的であるかどうかを検討した。今後のカートリッジの吸着容量を求めるため全有機態炭素(TOC)で評価した。TOC 測定で問題となる有機物溶出を減らすために、以下の十分な洗浄を S6001 と LEXTER のペレットに対して行った。2 プロパノール、またはメタノールのアルコール洗浄と対照系として超純水(MilliQ 水)洗浄を行った。次に、NaOH 処理を行い、その後、超純水(MilliQ 水)洗浄した。その結果、0.5mgC/L 以下に溶出を低下させることができた。しかし、メタノール洗浄の場合はペレットにメタノールが残留し、TOC 測定による吸着試験が実施できなかった。図 22 から、NaOH 処理では、TOC 評価での吸着能は向上しなかった。しかし、本来の目的はファウリング物質を選択的吸着することであるので、実際のファウリング抑制効果の改善があれば、NaOH の処理が有効であると考えられる。

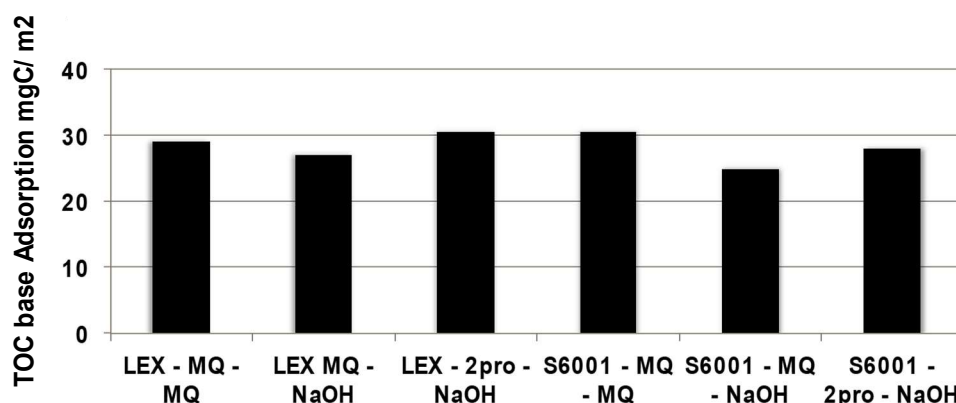


図 22. 下水2次処理水の LEXTER と S6001 の2プロパノール洗浄と NaOH 処理の効果

(2-2-6) ペレットとミニカートリッジを用いた設計のための吸着特性解析

サブミクロンファイバーを用いたカートリッジを製品として使用する際に重要な評価項目は、カートリッジの吸着容量と吸着速度であるので、これらの推定値を得るための実験を行い、その結果から飽和到達時間、カートリッジの吸着に関する数値シミュレーションの基礎パラメータを得た。

1) ファイバー素材ペレットへの吸着能と吸着速度、吸着平衡定数の推算

BSA がファイバー上に単層吸着した場合、約 $8\text{mg}/\text{m}^2$ の最大吸着量と計算できたが、下水2次処理水の TOC 吸着能では $30\text{mg}/\text{m}^2$ となり、多層吸着が起こっていると考えられた。次に、BSA を用い吸着速度を評価した結果を図 23 に示した。吸着が擬一次反応で近似できるとして、指数関数に回帰し、吸着速度 $k = 0.075\text{min}^{-1}$ を推定した。

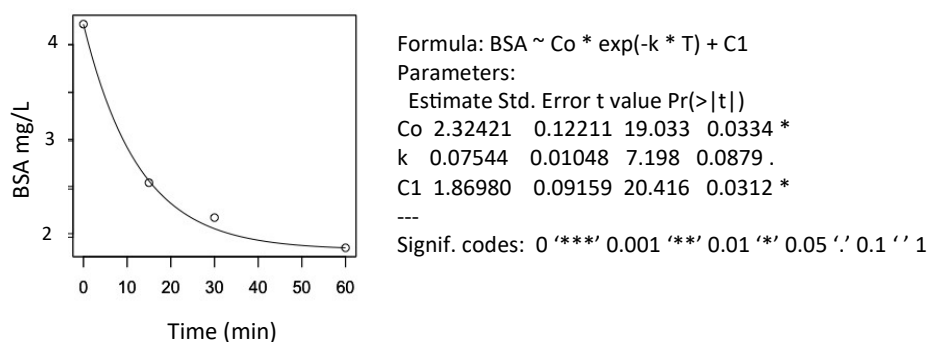


図 23. BSA の LEXTER への一次吸着速度式への回帰

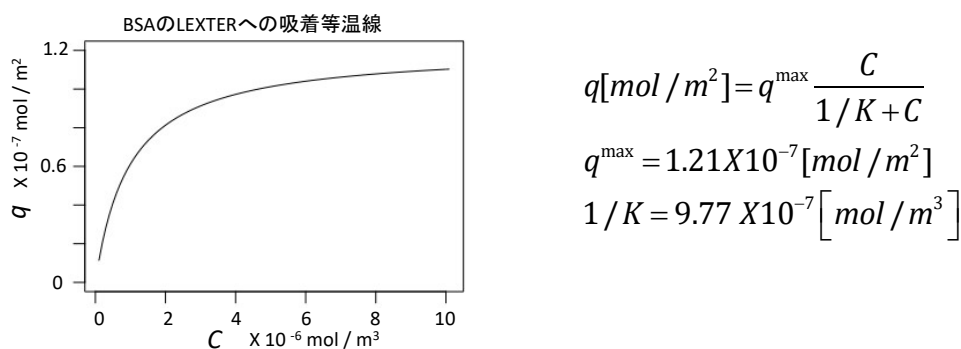


図 24. LEXTER ペレットへの BSA の吸着等温平衡曲線

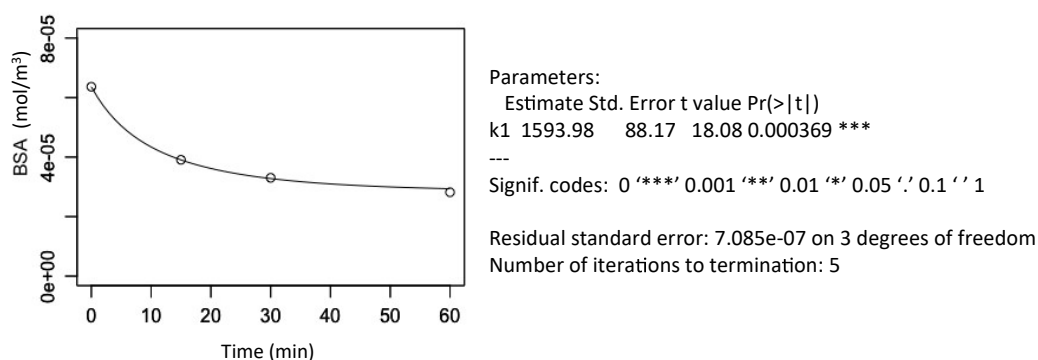


図 25. 吸着速度 k_1 の推定

次に、BSA の単層吸着反応 $BSA + LEX \rightleftharpoons BSA \cdot LEX$ を仮定して解析を進める。溶液中の BSA の濃度を $C(t)[\text{mol}/\text{m}^3]$ 、LEXTER に吸着された BSA の体積中のモル濃度 $q(t)[\text{mol}/\text{m}^3]$ とした。 $k_1[\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})]$ は吸着速度(右方向)で、 $k_2[\text{min}^{-1}]$ は解離速度(左方向)とすれば、吸着速度方程式は、 $\frac{dC}{dt} = -k_1 C(q^{\max} - q) + k_2 q$ となる。ここで、最大吸着モル濃度 $q^{\max}$ には BSA 吸

着の理論値 $8\text{mg}/\text{m}^2$ を、BSA の分子量を 66000 として体積当たりのモル濃度に換算して用い、**図 24** のラングミュア吸着等温式を得た。次に、吸着反応速度定数 k_1 をこの微分方程式から推定し、 $k_1=1594 [(\text{mol}/\text{L})^{-1}\text{min}^{-1}]$ の値を得た。(**図 25**)

2) カートリッジ化したサブミクロンファイバーへの吸着特性の評価

カートリッジ化ファイバーの吸着速度を解析するために、吸着モデル式を円筒座標で記述し、外側($r=R_1$)から内側($r=R_0$)方向への押し出し流れの擬一次反応吸着モデルを用いた。 C が TOC 濃度、 Q は流量、 C_{in} は流入 TOC 濃度、 C_{out} は流出 TOC 濃度、 ε はポロシティーである。(**図 26**)

$$-\frac{Q}{2\pi L \varepsilon r} \frac{\partial C}{\partial r} = -kC$$

$$\Rightarrow \int_{C(R_1)}^{C(R_0)} \frac{dC}{C(r)} = k \frac{\varepsilon 2\pi L}{Q} \int_{R_1}^{R_0} r dr \Rightarrow \ln \frac{C_{out}}{C_{in}} = k \frac{(1-\varepsilon)2\pi(R_0^2 - R_1^2)L}{Q}$$

$$\Rightarrow -\ln \frac{C_{out}}{C_{in}} = k \frac{(1-\varepsilon)V}{Q}$$

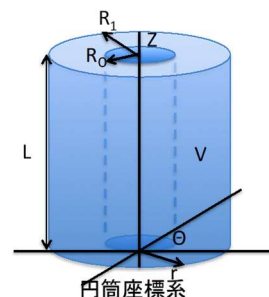


図 26. 円筒座標系を用いた擬一次吸着反応の押し出し流れの方程式

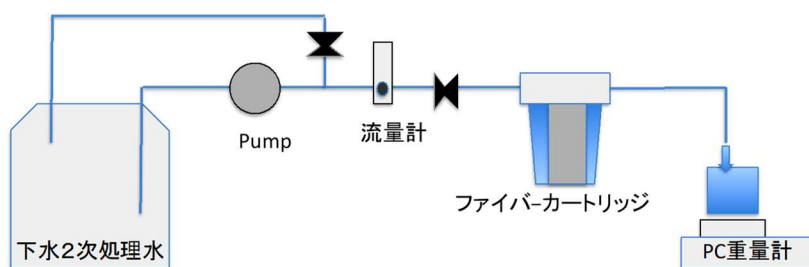
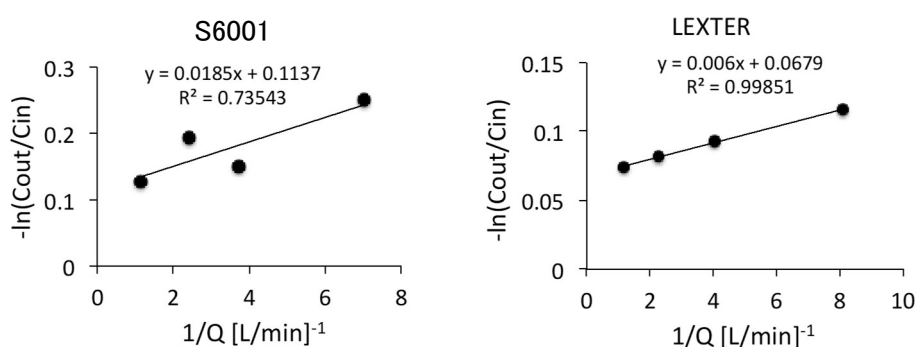


図 27. ファイバーカートリッジの下水2次処理水を用いた連続通水吸着試験装置



S6001、LEXTER のカートリッジの $V = 0.294\text{L}$, $\varepsilon=0.4$ として

S6001: $k=0.10\text{min}^{-1}$, LEXTER: 0.034min^{-1}

図 28. S6001 と LEXTER のファイバーカートリッジを用いた、連続通水吸着試験結果

流入原水の流量 Q 「 mL/min 」を変化させ、流出(処理水)の TOC を測定し速度定数を推定し

た。LEXTER は直線には乗っているが、原点を通過していない。また、S6001 の回帰はさらにバラツキが大きく、共に押し出し流れ一次反応リアクターモデルでは上手く説明できなかった。一方で、得られた吸着速度は BSA と同程度であり、吸着の一次反応速度は 0.1min^{-1} 程度と考えられた。(図 27 および図 28)

3) サブミクロンファイバーの径の分布と表面積の測定

カートリッジ化ファイバーの吸着容量は、紡糸し巻き取ったファイバー表面積から吸着容量が決定される。紡糸したファイバー径は一様ではなく分布しているので、径の分布関数から幾何学表面積、さらに表面積／体積(重量)比率を得る必要がある。そこで、ファイバー径の分布特性(確率密度関数)を SEM 画像を用いて評価した。図 29 は S6001 の SEM 画像の例である。ランダムにサンプルを選んで径を測定した結果、直径分布は正規分布関数で近似できることが判った。

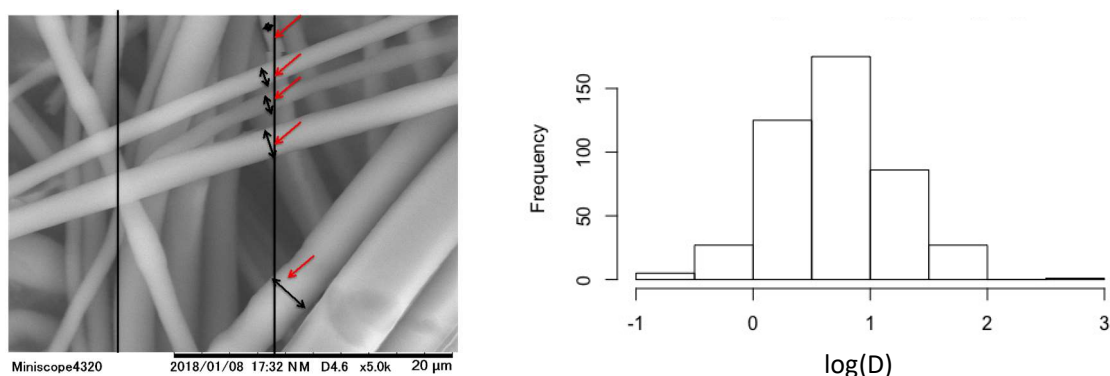


図 29. SEM 画像からのファイバー径分布の推定

表 8 に実際の S6001 ファイバーのカートリッジの特性値を示した。最適条件での試作ではないので直径で $2\mu\text{m}$ 以上であった。100g のファイバーの BSA の吸着量、および下水 2 次処理水中の TOC の吸着量を推定し、 $7\text{mgC/L}=7\text{g/m}^3$ 除去を目安とした場合の処理水量を試算した。

(μ は、対数平均、 σ は対数分散で D_0 はファイバーのスケール因子)

D0=1 μm 比重 ρ 1.21g/cm ³ (ρD_0) ⁻¹ =0.826 m ² /g		平均直径 (μm)	S/W (m ² /g)	BSA-g/ Fib100g	下水 2 次処理水 TOC 除去 gC/Fib100g 7gC/m ³ 除去時の処理容量
μ	σ				
#1	μ : 0.673 σ : 0.484	2.20	1.188	理論から 0.950 実測から 0.475	2.97g C 0.42m ³
#2	μ : 1.131 σ : 0.484	3.32	0.867	0.694 0.347	2.17g C 0.31m ³
#3	μ : 1.195 σ : 0.402	3.56	0.786	0.629 0.314	1.96g C 0.28m ³
#4	μ : 0.742 σ : 0.700	2.68	0.755	0.605 0.302	1.89g C 0.27m ³

表 8. 直径分布が対数正規分布の場合に推定したファイバーの特性値

4) BET 法による S6001 ファイバーの表面積の測定

3)では幾何学的表面積を求めたが、実際の物質吸着に関係する表面積とは異なる場合がある。そこで、多孔性の物質の表面積測定に使われている窒素ガスの吸着を利用した BET 法によるファイバーの表面積測定を一点法(以下の近似式)で、 V_m を求め表面積を評価した。

$$Vm = V(1 - x), x = P / P_0$$

ここで、 P は窒素ガスの吸着平衡圧で V はそのときの吸着量、 P_0 は飽和蒸気圧、 V_m は単分子層吸着量である。BET 法を用いて、加熱処理(105℃、2時間)のファイバー表面積への影響について検討した。測定の結果、加熱前の吸着表面積は $1.7\text{m}^2/\text{g}$ で、加熱後は $0.87\text{m}^2/\text{g}$ に低下した。加熱することでファイバー表面のミクロな凹凸が減り、吸着に有効な表面積の低下に繋がると考えられた。表面が滑らかになると、幾何学表面積に近くなると考えられ、実際に加熱後の値は SEM 画像から求めた幾何学的表面積と同じ程度であった。逆に言えば、凹凸を増やすことは、当然、吸着量の増加につながる。

(2-2-7) サブミクロンファイバーカートリッジの表面改質と洗浄試験

サブミクロンファイバーから溶出する物質が RO 膜にファウリングを起こすことが示唆されており、表面改質処理と共に溶出物を低減させるための洗浄条件の最適化が極めて重要である。

1) ファイバー原料となるペレットを用いた洗浄および溶出試験

洗浄条件として1L フラスコに 500mL の超純水(MilliQ 水)、または 50%のメタノール(MtOH)と 10g の LEXTER または S6001 のペレットを入れて、温度条件を 20℃、30℃、40℃、50℃とし、160rpm で震盪洗浄を実施した。0、10、30、60、120 min でサンプル水をフラスコから採取し、 $Ex=205\text{nm}$, $Em=285\text{nm}$ と、 $Ex=225\text{nm}$, $Em=285\text{nm}$ で蛍光測定して溶出量の評価とした。試験結果から 50%MtOH の 50℃が最も高い洗浄効果であることが明かとなった。

2) カートリッジ化したファイバーの洗浄試験(溶出試験)

カートリッジ化したファイバーを 50%MtOH、50℃の条件で洗浄した。LEXTER は溶出量は少ないが、価格が高いことと、熔融紡糸が難しいこともあり、S6001 をファイバー素材として選定した。50℃、50%の MtOH を 200mL/min の流量でカートリッジ化したファイバーに通水した。その後、50℃の超純水を 400mL/min の流量で通水して、洗浄効果を評価した。評価には、励起波長 $Ex=205\text{nm}$ 、蛍光波長 $Em=290\text{nm}$ の蛍光強度の変化で評価した。図 30 に連続通水による洗浄効果の結果を示した。

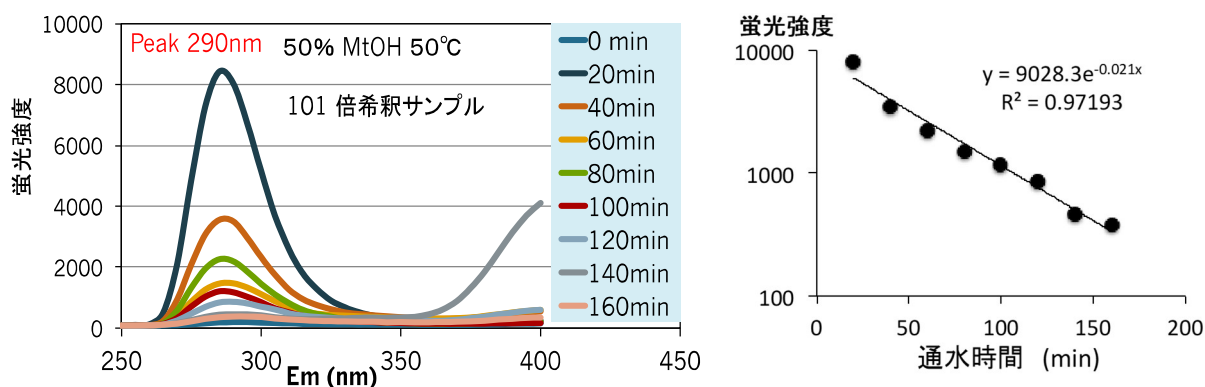


図 30. 50%MtOH、50℃の連続通水による溶出量の変化

290nm の蛍光強度を片対数プロットすると直線的に減少し、以下の指数減衰の回帰式が得られた。

$$E = E_0 10^{-t/T} : T = 109.6 \text{ min}$$

溶出が 10 分の 1 に減るには凡そ2時間の通水が必要であった。次に、超純水(MilliQ 水)を通したときに、さらに溶出が継続するかどうかを検討するため、超純水を 50℃に加温して 400mL/min の速度で通水した時の、透過水の蛍光強度を測定した。(図 31)

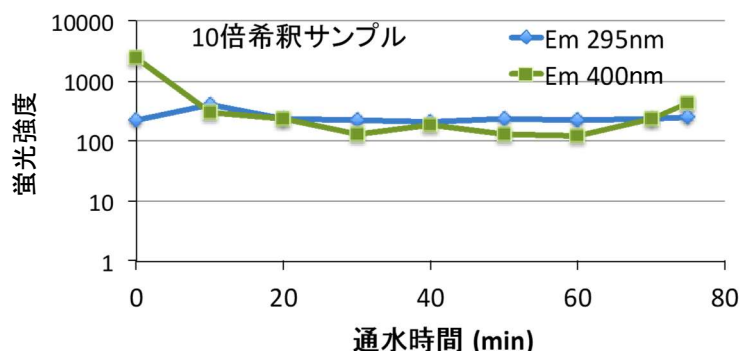


図 31. 超純水(50℃)の通水時間に対する溶出量の変化

Em=295nm の蛍光測定では、約1時間強の通水では溶出量は殆ど変化しないことが解った。Em=400nm の蛍光測定では、最初に減少が見られ、その後は安定し、1時間以降に再び増加する傾向が見られた。この結果から、50℃の 50%MtOH 洗浄で S6001 中の有機物を効果的に除去したが、その後の超純水の通水でも溶出する有機物が未だあることが判明した。また、全体に収縮しており、洗浄後のカートリッジファイバーは簡単に層毎に剥離し機械的強度が著しく減少した。

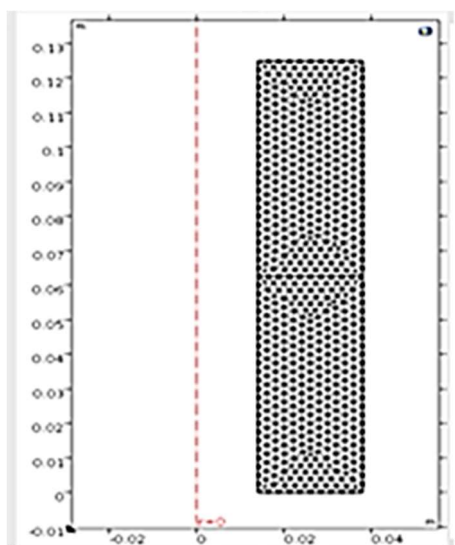
3)ファイバーからの溶出物質の回収

蛍光測定で、50%MtOH で相当量の有機物が溶出することが判明し、また、洗浄後も超純水の通水でも一定量の溶出が続くことが判明した。そこで、メタノールによるソックスレー抽出方法により、実際に溶出有機物の回収を試みた。その重量を測定した結果、710mg の有機物が回収できた。これは、初期ファイバー重量の 2%に当たり、ペレット原料中の微量の添加物の溶出量としては多すぎると考えられた。可能性の高い原因としては、ファイバー原料を溶融紡糸する際に 300℃近い高温の気流にさらされることもあるため、ポリアミドの分子鎖の一部が熱分解して、低分子化したのではないかと考えられる。そのため、強度の低下等も生じており、MtOH の溶媒によって溶出しやすくなったのではないかと考えられる。また、ポリアミドには親水性官能基も多いために、水によってもなかなか溶出が止まらない原因と考えられた。

(2-2-8)カートリッジ化ファイバーの数値シミュレーション

ファイバー素材ペレットへの吸着特性、また、実際のカートリッジ化したファイバーを用いた試験からも速度定数を求めることに成功した。そこで、得られた特性値を基にした数値シミュレーションを実施した。モデルとしては図 26 に示した円筒座標系(r, θ, z)を採用した。カートリッジの外側に水压を印加し、内側の空洞から処理水が流出する。すなわち、流動はカートリッジ内部の半径方向とした。ここで、 L はカートリッジの z 軸方向の長さ、 d はポロシティ(空隙率)、 r は半径方向の長さで、 $r=R_0$ が

内側半径、 $r=R_1$ が外側半径とした。



$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_r \frac{\partial C}{\partial r} = D \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right\} - k_1 c (q^{\max} - q) + k_2 q$$

移流分散+吸着反応式

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 c (q^{\max} - q) - k_2 q$$

ファイバー吸着方程式

$$u_r = -Q / (\varepsilon 2 \pi r L)$$

$$C(r = R_1, t) = C_{in} = 7.58 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{m}^3, \frac{\partial C(r = R_0, t)}{\partial r} = 0$$

$$q(r, 0) = 0$$

図 32. シミュレーションで用いた有限要素分割とモデル方程式

図 32 に示した、移流分散方程式に吸着反応を加えた式と、ファイバーによる吸着の式の両方を連立することで、吸着飽和も含めたファイバーの吸着過程を時間依存で解くことができる。

試験用カートリッジ化ファイバーのサイズ $L=0.125\text{m}$ 、 $R_0=0.014\text{m}$ 、 $R_1=0.034\text{m}$ とし、吸着速度に関する定数としては、(2-2-5)の1)で求めた BSA に対する $q^{\max}$ 、 k_1 、 $k_2(=k_1/K)$ をもとに決定し、

$$q^{\max}=0.6\text{mol}/\text{m}^3, \quad k_1=26.567\text{sec mol}/\text{m}^3, \quad k_2=2.6046 \times 10^{-5}\text{sec mol}^2/\text{m}^6 \quad \text{を用いた。}$$

また、ファイバーの分散係数 D は求められないので、地下水流の典型値 $D=5 \times 10^{-8}\text{m}^2/\text{sec}$ で代用した。有限要素法の汎用シミュレーションは COMSOL5.3a を用いて解を求めた。

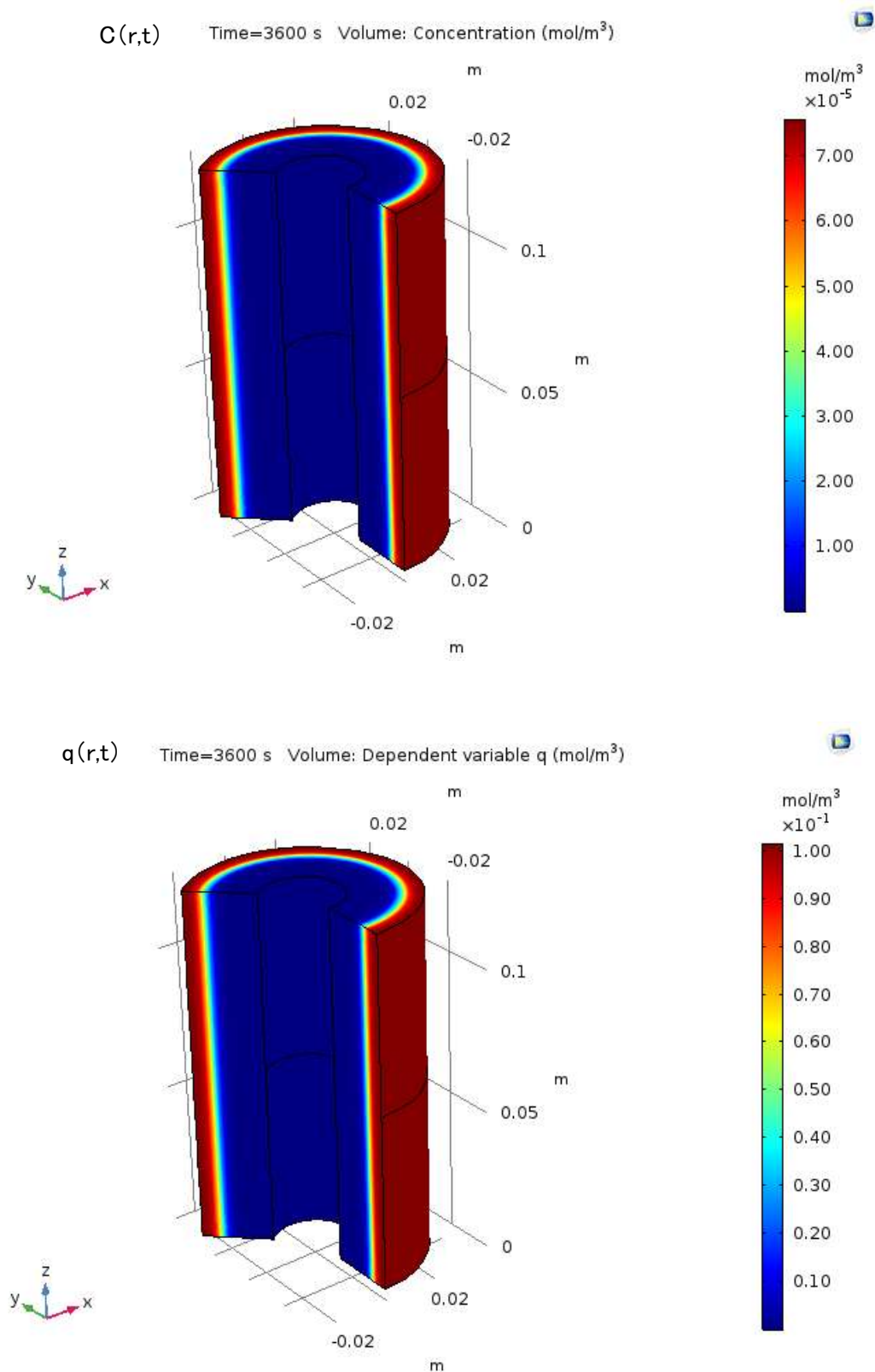


図 33. T=3600sec のカートリッジ内の間隙水の BSA 濃度(上)と吸着された BSA 濃度(下)の分布

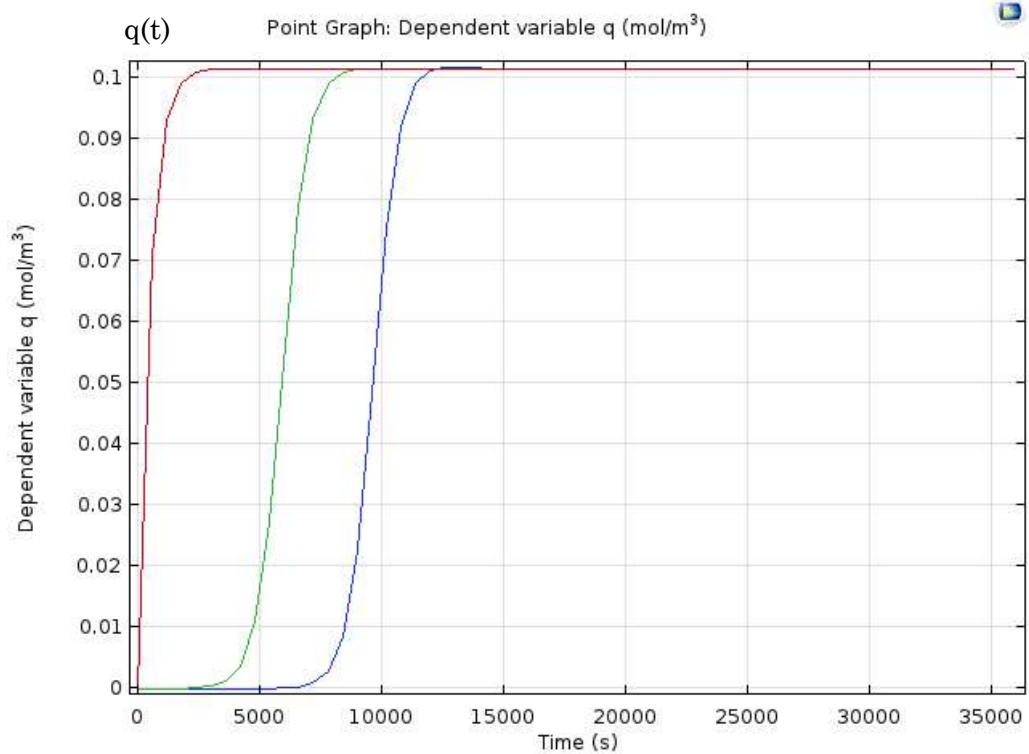
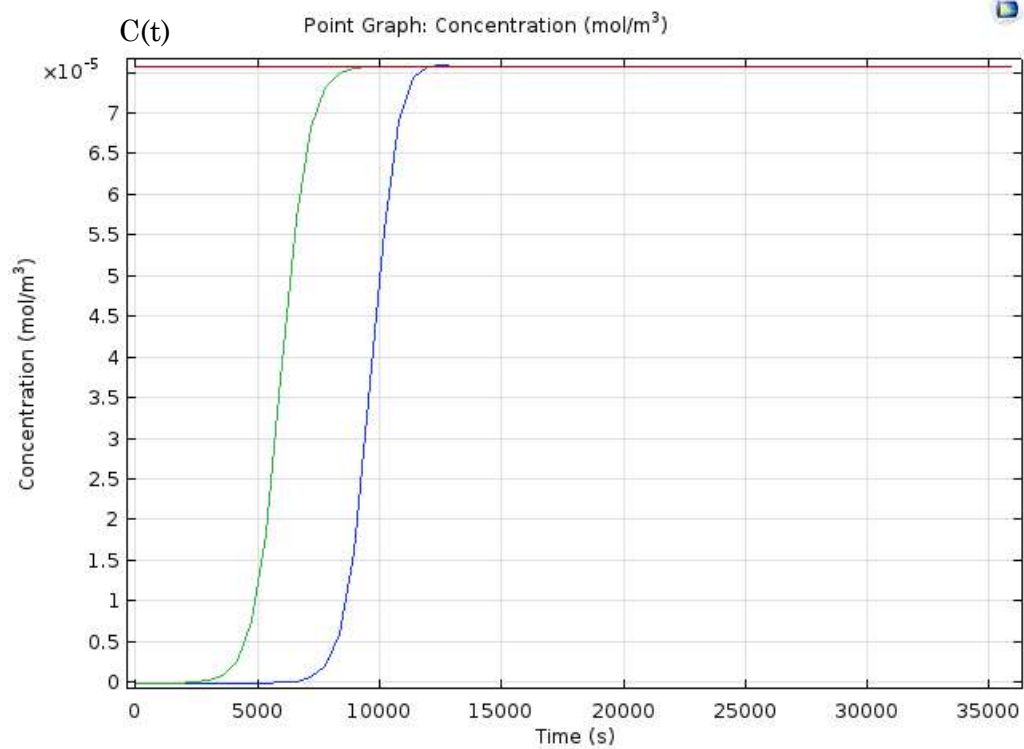


図 34. $T=12000\text{sec}$ のカートリッジ内の間隙水の BSA 濃度 $C(t)$ と吸着された BSA 濃度 $q(t)$ の分布

赤線は、カートリッジのフィルター外側面（流入）、緑線はカートリッジのフィルター層の丁度中央で、青線はカートリッジのフィルター内側面（流出）点での値を示す。

この図 33 から解るように、1 時間後では、まだ吸着が進行中である。カートリッジの外周付近のファイバーは吸着飽和値程度までファイバーへの吸着が進行しているが、中心方向はまだ吸着が進行していない。そのため、流出水(処理水)の濃度は殆ど0である。しかしながら、図 34 から、12000sec(≒ 3.3hr)で、このサイズのカートリッジへの1.2L/min(=1.7m³/日)の通水速度でほぼ、吸着容量に達していることがわかった。今回の計算に用いた値は、BSA が単層吸着することを想定している。実際の下水2次処理水を用いた吸着実験からは、多層吸着によってより多くの有機物が実際に吸着される可能性がある。実際に BSA で 8mg/m²であったので炭素換算では 5mgC/m²程度になるが、下水2次処理水では 30mgC/m²程を吸着することができた。その場合 6 倍程の寿命になる。すなわち、約 20 時間程度の処理が可能となる。更に表面積を10倍の大きさにすれば、200 時間、すなわち、1週間程度の寿命にすることが可能となる。

【2-3. 圧力損失低減が可能なサブミクロンファイバーのカートリッジ形状の設計】

(サブミクロンファイバーを無造作にカートリッジ化すると圧力損失が高くなる課題への対応)

【開発目標：初期通水抵抗が 0.1MPa 以下のサブミクロンファイバー充填カートリッジを開発】

2-1および2-2の結果を元に、従来技術に替わる新しい水処理装置を開発する。通水抵抗を最小にするためには、サブミクロンファイバーを使ったカートリッジとして、充填方法に大きな開発要素がある。様々な充填方法での通水性能を評価し、最終的なカートリッジの形状を決定する。

(2-3-1) 各種市販フィルターの形状を調査し、比較表に基づいて試作するサブミクロンファイバー充填カートリッジの形状を仮設定した。

平成 27 年度は数種類の市販のカートリッジフィルターの形状を調査し、形状の違いによる性能の比較を行った。これにより、サブミクロンファイバーを用いたカートリッジは「平膜の積層型」が効果的であると仮定して進めた。

(2-3-2) 予備試験(サブミクロンファイバーカートリッジの試作、通水試験及び性能評価)

平成 28 年度はサブミクロンファイバーカートリッジを試作し、通水試験と性能評価の予備試験を行った。

1) 積層型カートリッジ(ナイロン 6:TN1010)

最初に、これまでのサブミクロンファイバーの紡糸で最も実績のある TN1010 を用いた積層型のカートリッジを作成した。

(図 35)



図 35. 積層型カートリッジ

2) 自己収縮型カートリッジ(再生 MXD-6 ナイロン:6N-MXD33)

積層型カートリッジの通水試験では、予想以上に通水抵抗が高いという結果となった。これは、サブミクロンファイバーによる通水抵抗というよりは、基材であるポリプロピレン不織布の通水抵抗による影響が大きいことがわかった。現在市場で販売されている濾過用のカートリッジも、基材による影響が大きいようである。その為、基材を使わずにサブミクロンファイバーのみでカートリッジを形成する方法を検討した。

6N-MXD33 を用いたものは紡糸後に一定時間の間に収縮する現象が見られたため、この自己収縮現象を利用したカートリッジ成形を行った。(図 36)



図 36. 自己収縮型カートリッジ

これにより、市販のカートリッジフィルター並みの、初期通水抵抗が 0.05MPa 以下のカートリッジを作ることに成功した。

3) 試作カートリッジを使ったファウリング抑制効果確認試験

長崎市内の下水処理場内の協和機電工業(株)の試験サイトに設置している、ファウリング試験装置を使って、サブミクロンファイバーカートリッジによるファウリング抑制効果の確認試験を行った。(図 37)

サブミクロンファイバーカートリッジの運転条件に合わせて



図 37. ファウリング試験装置

ポンプや計測機器の改造を行い、連続運転できる状態で通水試験を実施した。この試験により、市販のカートリッジフィルターよりも RO 膜の圧力上昇を抑えることが出来ることがわかった。

4) カートリッジの量産方法の検討

カートリッジの形状の検討およびプロトタイプのカートリッジ試作は協和機電工業(株)にて行い、上記のような確認試験を行った。カートリッジ専門業者と打ち合わせを実施した結果、今後のプレ量産は専門業者でも可能であると確認できた。

5) MX ナイロン S6001 および LEXTER8000 を使った自己収縮型カートリッジ

6N-MXD33 では自己収縮型のカートリッジを作成することに成功したが、ファイバーからの溶出の問題が有ったため、似たような物性の素材を調査した。その結果、研究項目 2-1 に記載したように、MX ナイロン S6001 と LEXTER8000 という素材を選定し、サブミクロンファイバー化に成功している。これを 6N-MXD33 と同じように自己収縮型カートリッジに成形する手法を開発することに成功し、試作が完了した。

(2-3-3) 自動巻き取り装置の導入

平成 29 年度にはサブミクロンファイバーカートリッジを使った実証試験でのファウリング防止効果を確認するため、サブミクロンファイバーカートリッジを量産する試みを行った。カートリッジの作成方法は、熔融射出紡糸装置で紡糸されるサブミクロンファイバーを直接、カートリッジコアに吹き付けて巻き取る方法とした。巻き取り機構を自動化して生産能力を上げるため、【自動巻き取り装置】を導入した。(図 38)

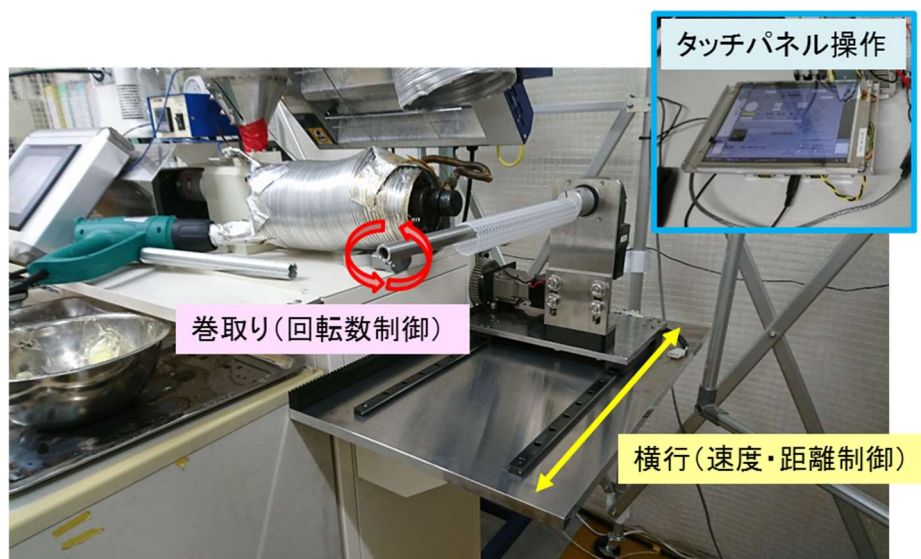


図 38. 自動巻き取り装置

(2-3-4) ポリアミド系素材でのサブミクロンファイバーカートリッジの試作

改良を行った熔融射出紡糸装置及び自動巻き取り装置を使用して、半芳香族ポリアミド素材のサブミクロンファイバーカートリッジを製作し、通水試験を行った。カートリッジは以下のような形状となった。

① 6N-MXD33 でのサブミクロンファイバーカートリッジ(図 39)

ファイバー径: 最小平均 $1.5 \mu\text{m}$ 程度、充填密度: 0.42g/mL

特長:カートリッジ巻取り時に柔軟な状態で収縮させやすく、充填密度を高くすることが出来る。

②MX ナイロン S6001 でのサブミクロンファイバークートリッジ(図 40)

ファイバー径:最小平均 $1\mu\text{m}$ 程度、充填密度:0.13~0.32g/mL 程度

特長:収縮スピードが遅いため、高温側で自己収縮現象を発現させる必要がある。

③LEXTER8000 でのサブミクロンファイバークートリッジ(図 41)

ファイバー径:最小半径 $5\mu\text{m}$ 程度、充填密度:0.15~0.3g/mL 程度

特長:ファイバー紡糸の難度が高く、収縮スピードも遅いために製造が難しい。



図 39. 6N-MXD33 カートリッジ

図 40. MX ナイロン S6001 カートリッジ

図 41. LEXTER8000 カートリッジ

上記のサブミクロンファイバークートリッジに通水する試験を繰り返したが、6N-MXD33 カートリッジは有機物成分(TOC 成分)の溶出が非常に多く、30 分以上の純水洗浄でも洗い切れない問題が判明した。これは 6N-MXD33 素材が再生ペレットであるためであると仮定し、バージンペレットである MX ナイロン S6001 及び LEXTER8000 を使用素材に切り替えた。

しかし、MX ナイロン S6001 及び LEXTER8000 でも TOC 成分の溶出が多く、純水洗浄、温水洗浄、NaOH 洗浄やメタノール洗浄でも完全に溶出を防ぐことが出来ないことがわかった。(図 42)ポリアミド系の素材は水に馴染みやすい反面、水への親和力が強い。更に、紡糸する際の高温で熱分解が進んでポリマーが低分子化しているために溶出が進むということがわかった。また、そのような性質の素材を微細ファイバーにすることで表面積が増え、溶出効率が上がることも原因である。そのため、最終年度の後半にはポリアミド系以外の素材の模索を行った。

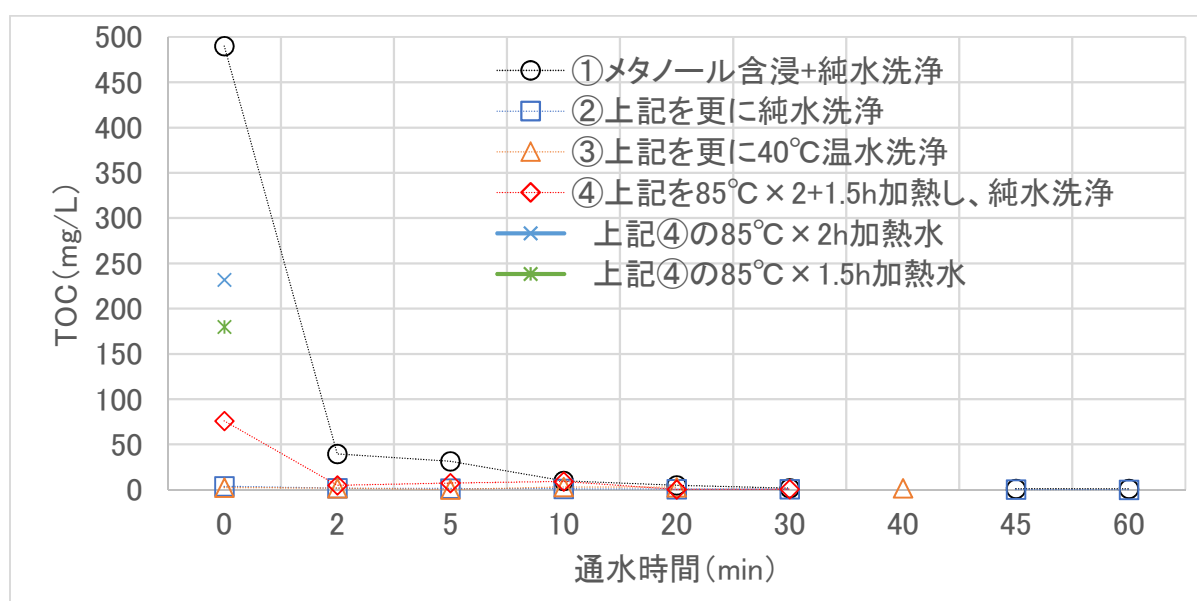


図 42. MX ナイロン S6001 サブミクロンファイバークートリッジの洗浄水の TOC 測定結果

(2-3-5) ポリプロピレン素材でのサブミクロンファイバークートリッジの試作

上記のように、ポリアミド系の素材でのサブミクロンファイバークートリッジ製作を一旦中断し、RO膜の素材とは分子構造は異なるが、有機物の吸着効果が高く、微細ファイバー化が可能なポリプロピレンを使用したサブミクロンファイバークートリッジを製作することとした。

ポリプロピレンは結晶化速度がポリアミドよりも低温側で速く、それまでのカートリッジ製造条件では自己収縮が発現しないことが分かっていたため、自己収縮カートリッジにするためにファイバー巻取り時の表面温度を上げて結晶化速度を遅くし、巻き取りながら結晶化が進むような条件を見出してカートリッジの製作を行った。

その結果、以下のサブミクロンファイバークートリッジを得た。

① PWH00N でのサブミクロンファイバークートリッジ (図 43)

ファイバー径：最小平均 1.4 μm 程度、充填密度：0.3g/mL 程度

特長：高温で巻き取ることで自己収縮カートリッジを製造可能。

ファイバーの微細化も容易。



図 43. PWH00N カートリッジ

このポリプロピレンのサブミクロンファイバークートリッジでの TOC 溶出を確認した。(図 44) この結果、ポリアミド素材よりも格段に溶出物が少なく、20 分以上の純水洗浄を行うことで溶出物をほぼ除去できることが分かった。

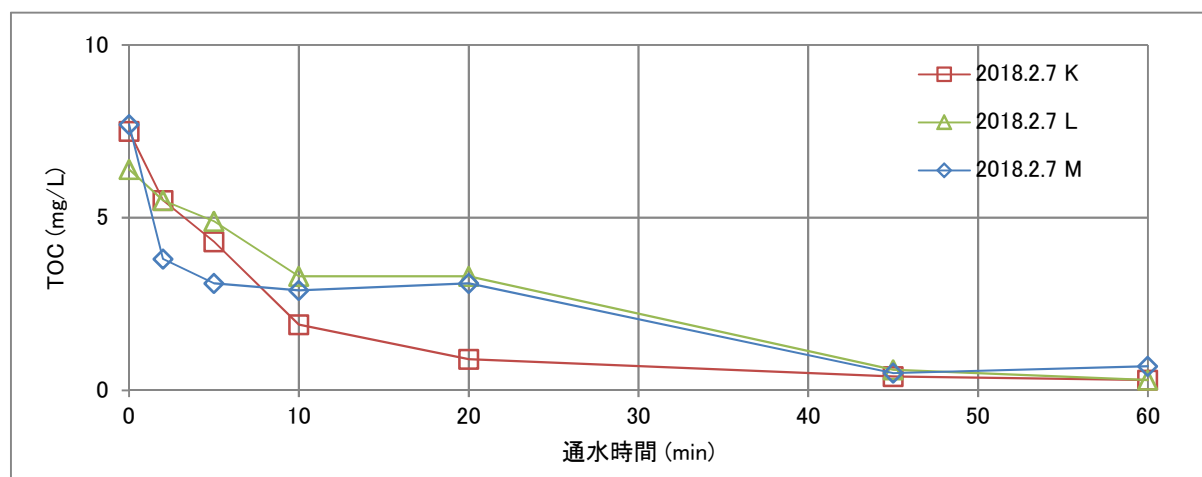


図 44. PWH00N サブミクロンファイバークートリッジの洗浄水の TOC 測定結果

(2-3-6) 自己収縮型サブミクロンファイバークートリッジの通水圧力の測定

ポリアミド系素材及びポリプロピレン素材を使って作成したサブミクロンファイバークートリッジの各流量における通水圧力を測定した。その結果、125mm 長さのサブミクロンファイバークートリッジでの通常の通水流量である 1L/min 程度であれば、当初目標としていた 0.1MPa 以下の通水抵抗を十分に達成していることが分かった。(図 45) また、ポリプロピレンのサブミクロンファイバークートリッジの方がポリアミドのサブミクロンファイバークートリッジよりも通水抵抗が高いことが確認できた。これはポリプロピレンの方が素材の疎水性が強いために通水の抵抗になっていると考えられ、当初から予想していた、通水性の高さにおいてはポリアミド素材の方が有利であることを証明する結果となった。

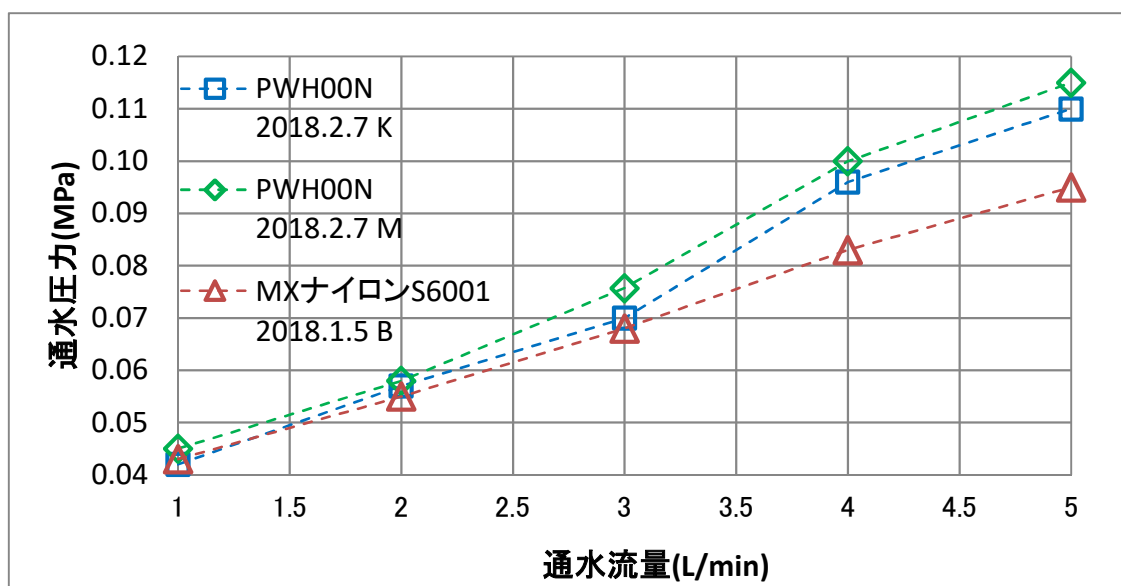


図 45. サブミクロンファイバークカートリッジの通水時の通水圧力

【2-4. 連続運転に適した制御条件の設計と自動制御処理ユニットの開発】

(サブミクロンファイバーを活用した排水リサイクル設備の運転知見が無いという課題への対応)

【開発目標： 1ヶ月以上の連続通水で、UF 膜処理に比べてファウリング抑制効果が2倍以上となるユニットを開発】

研究項目3. の結果を基に製作したサブミクロンファイバーカートリッジを使った水処理装置を開発した。

(2-4-1) 製品コンセプトおよび全体システムの検討

平成 27 年度は計2回のデザインレビュー会議(推進委員会と名称変更)を行った。

また、中国でのユーザーニーズの調査も行い、ユーザー視点での製品化アドバイスを収集することができた。サブミクロンファイバーカートリッジの交換の容易性、使用済みカートリッジの廃棄方法、ユニットの簡易性、ユニットのコンパクト性とメンテナンス性が重要であるということで今後の装置設計に盛り込むこととした。

全体システム設計の面では、サブミクロンファイバーを使った水処理装置の前に、微粒子を除去するための前処理を設置するかどうかを検討し、繊維濾過方式の低圧損(省エネ)、大流量対応の特徴に着目して、その評価試験機を製作し、性能試験を行った。

(2-4-2) 前処理装置としての繊維濾過装置の特許出願

サブミクロンファイバーカートリッジの前処理の必要性を、平成 27 年度に引き続いて評価試験機を用いて検証した結果、繊維濾過機による前処理を行うことが有効であると判断した。この繊維濾過機は従来技術である砂濾過機よりも逆洗復帰性が高く、濾過精度も砂濾過機と同等以上の性能を発揮できるものであり、開発を行う中で独自の内部機構を考案したことでこれらの技術的特徴を更に伸ばすことが出来た。この繊維濾過機を用いることで、サブミクロンファイバーを用いたファウリング原因物質の除去をより効果的に、低コストで行うことが可能となる。この特殊機構を持った繊維濾過機については国際特許として PCT 出願を行った。その後、日本国内の審査請求を経て、平成 30 年 4 月に特許登録された。(特許番号第 6325746 号)

(2-4-3) サブミクロンファイバーを使った水処理システムの最適化

平成 27 年度より実施していた繊維濾過評価試験機の試験結果を踏まえ、【繊維濾過→サブミクロンファイバーカートリッジ→RO 膜】の流れでのファウリング試験を実施した。この結果、繊維濾過で前処理することでサブミクロンファイバーカートリッジの汚れの蓄積も最小限にしながら、システム全体の運転動力を UF 膜による前処理の場合よりも低くすることが可能であると確認できた。

このファウリング試験を実施する中で、繊維濾過機の逆洗排水の処理が必要であることが判明したため、凝集沈殿試験装置を導入した。この結果、ファウリング試験を継続的に行うことが可能となった。

また、繊維ろ過器の逆洗排水を効率良く処理できるシステムを構築しておくことが、今後のサブミクロンファイバーを用いたファウリング防止装置の製品販売においても重要であるという観点からも、本事業完了後の事業展開に活用できる実証試験データを得ることが出来た。

これらの研究成果より、本事業で開発するサブミクロンファイバーを用いた水処理ユニットの標準前処理として繊維濾過ユニット(独自製品)を組み合わせることに決定した。事業化においても標準で【繊維濾過ユニット+サブミクロンファイバーユニット】の組み合わせで展開していく。(図 46)

ただし、原水が MBR 処理などの膜濾過を行っている場合は繊維濾過機を省略できる。

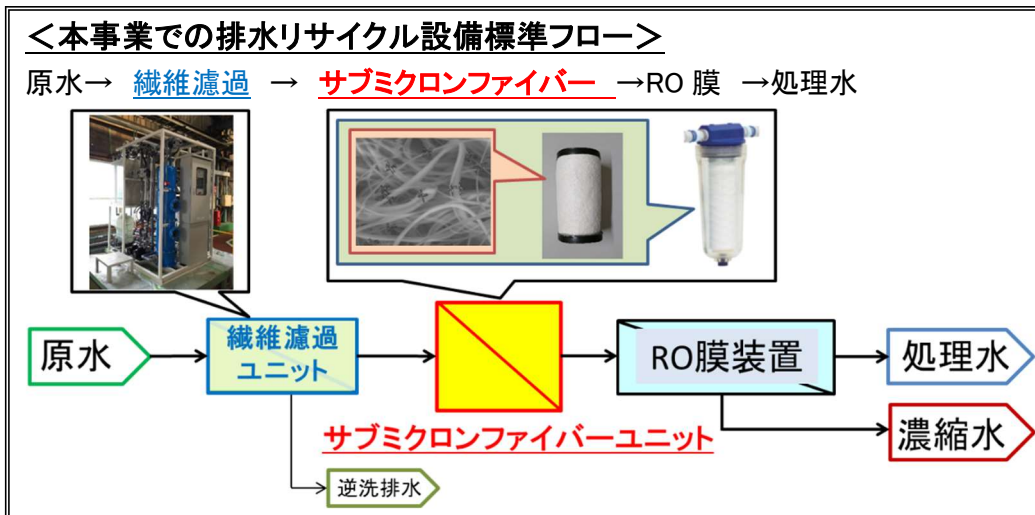


図 46. 本事業での排水リサイクル設備標準フロー

(2-4-4) サブミクロンファイバーを使った水処理装置の特許出願のための事前調査(特許庁事業活用)

サブミクロンファイバーを使ったファウリング防止用の水処理装置を市場展開時に優位な立場で販売することが出来るよう、サブミクロンファイバーを使ったファウリング防止技術の特許化のための出願前調査を行った。これは特許庁の「平成 28 年度中小企業等特許情報分析活用支援事業」に申請・採択を受けて実施することが出来た。この結果、当事業で開発を進めている【RO 膜と同じ素材でのサブミクロンファイバーを使ったファウリング原因物質を選択的に除去する技術】は、新規性がある当事業特有の技術であることが確認できた。平成 29 年度に、特許出願内容を精査して PCT 出願を行った。

(2-4-5) サブミクロンファイバーを使った水処理装置および全体システムの基本設計

サブミクロンファイバーカートリッジを用いたファウリング抑制効果を、ファウリング試験装置を用いて確認した。この結果、従来のカートリッジフィルターと同等程度の通水抵抗で通水することが可能であることが確認できた。これは従来技術の UF 膜濾過等の 3 分の 1 程度の通水抵抗であり、当事業で目標としている低エネルギーな水処理ユニットの条件を達成できるものである。この結果を基にユニット化のための容量計算を行い、基本設計を行った。

- ・現在の溶融射出紡糸装置や周辺設備で製造可能なものは長さ 250mm 程度までのカートリッジとなる。その 250mm 長さのカートリッジで処理が可能な水量は一日に 10m^3 程度までであると試算し、当事業では一日の処理能力 7m^3 ($5\text{L}/\text{min}$) の実証試験装置を採用することとした。
- ・サブミクロンファイバーカートリッジの前に繊維濾過機を設置することにより微粒子を除去し、カートリッジの汚れを最小限に抑えるシステムを採用した。そのため、実証試験装置にも連続運転が可能な繊維濾過機を導入することとした。

(2-4-6) 卓上試験装置での RO 膜ファウリング試験

市販の RO 膜(DOW BW60-1812-75)に、数種の原水を供給した際のファウリング挙動を調査

し、サブミクロンファイバーによるファウリング防止効果の確認を行った。

試験装置は図 47 および図 48 に示すものを使用した。



図 47. 卓上型ファウリング試験装置
(平膜テストセルタイプ)



図 48. 卓上型ファウリング試験装置
(スパイラル膜モジュールタイプ)

試験 1) 半導体工場の排水処理水

平成 28 年度に長崎県内の半導体工場の排水処理水を使用した RO 膜のファウリング試験を実施した。排水処理水をそのまま RO 膜に供給するとすぐに RO 膜の供給圧力が上昇したため、市販のろ過精度の高いフィルター(20 μm)で処理を行った後に RO 膜に供給する場合と、サブミクロンファイバーカートリッジで処理を行った後に RO 膜に供給する場合で比較を行った。サブミクロンファイバーカートリッジには LEXTER8000 カートリッジを使用し、テスト前に純水で 60 分間洗浄したものを使用した。

試験結果を図 49 に示す。結果、協和機電工業(株)の LEXTER8000 カートリッジは市販カートリッジに比べて格段に良いファウリング防止効果が得られた。サブミクロンファイバーカートリッジは繊維径が半径 5 μm 程度であり、市販のフィルターよりも充填密度が高く、フィルターの厚さも数十倍厚い。このため、高度な濾過能力が発揮され、排水処理水に含まれる数 μm ～数十 μm 程度の微粒子が除去されて、RO 膜のファウリングを防止することが出来たと考えられる。

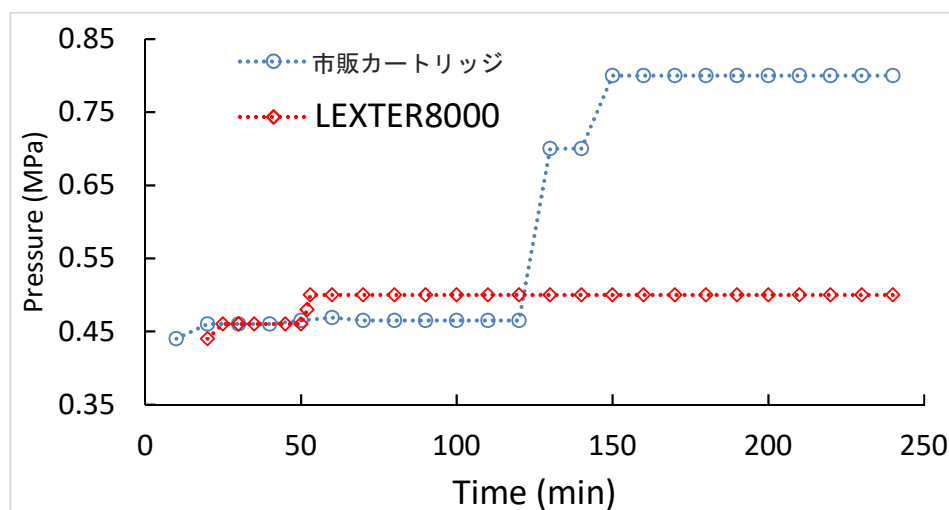


図 49. 試験 1) 半導体工場の排水処理水でのファウリング試験結果(平膜テストセルを使用)

試験 2) 池の水(協和機電工業(株) 時津事業所内)

平成 29 年 11 月 7 日から 16 日にかけて、協和機電工業(株)の時津事業所内にある、防火水槽の水を原水として使用して、RO 膜のファウリング挙動を検証した。サブミクロンファイバーカートリッジには LEXTER8000 のカートリッジを使用した。この水は工場の屋根に降る雨水を集約して防火

水槽に溜めているもので、鯉などの水生生物が存在する。そのため、相当量の濁質が含まれるため、繊維濾過ユニットで濾過を行った後に RO 膜に供給した。

結果を図 50 に示す。繊維濾過処理水を RO 膜に供給した場合は RO 膜の圧力の上昇が見られ、ファウリングが短時間で進むということが確認できた。原水を繊維濾過処理した後にサブミクロンファイバー処理した処理水を RO 膜へ供給した場合も同様に、RO 膜の圧力上昇が見られ、ファウリング防止効果は確認できなかった。これは、試験 1 では微粒子の除去によるファウリング防止効果が得られたものの、試験 2 では繊維濾過処理で微粒子を除去したものを試験水に使用してファウリング試験を実施したため、微粒子除去によるファウリング防止効果が得られなかったと考えられる。また、本試験ではカートリッジを 180 分時点で交換しているが、交換後のカートリッジは洗浄が不十分であったため、サブミクロンファイバーからの TOC 成分の溶出がファウリングを加速する原因になったようである。

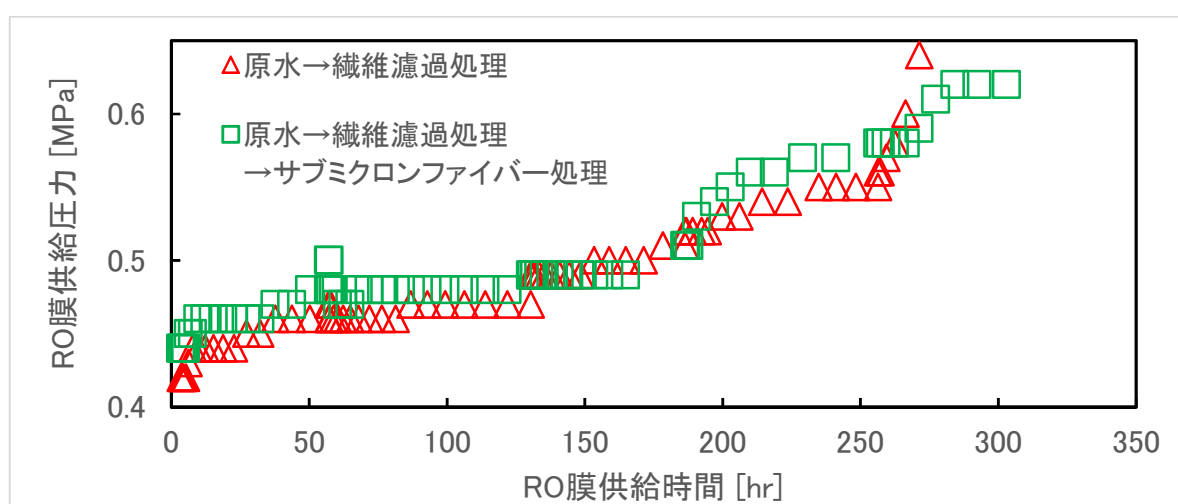


図 50. 試験2) 池の水でのファウリング試験結果(スパイラル膜モジュールを使用)

試験3) 下水処理場の放流水(長崎市内)

平成 30 年 1 月 29 日に長崎市内の下水処理場内にある協和機電工業㈱の試験場所にて、下水処理水を使った RO 膜のファウリング挙動を検証した。サブミクロンファイバーカートリッジには MX ナイロン S6001 のカートリッジを使用した。試験装置はスパイラル膜モジュールタイプの卓上試験装置を使用した。

結果を図 51 に示す。市販カートリッジでの処理の場合よりもサブミクロンファイバー処理の方が RO 膜への供給圧力が高くなるという結果となった。これは試験 2 と同様にサブミクロンファイバーからの TOC 成分の溶出の問題によって RO 膜のファウリングが進んだためであると考えられる。この試験結果により、MX ナイロン S6001 のサブミクロンファイバーカートリッジではファウリング防止効果が望めないという結論が得られた。解決するためにはポリアミド素材からの TOC 成分の溶出を防ぐためのサブミクロンファイバーの洗浄方法の開発や溶出が少ない素材への切り替えが必要であると示唆された。

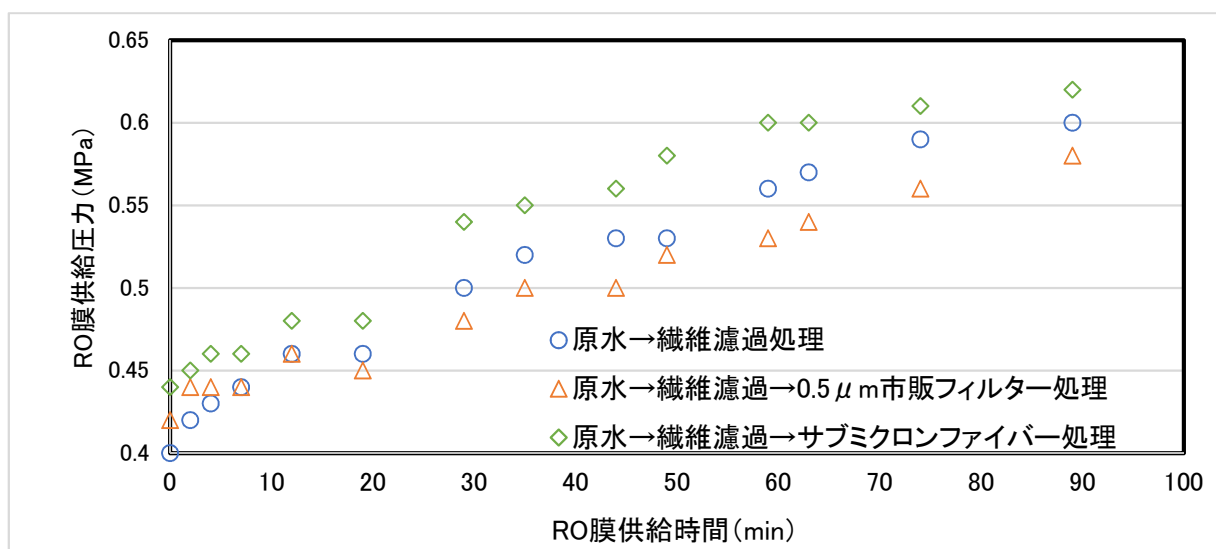


図 51. 試験3) 下水処理水でのファウリング試験結果(スパイラル膜モジュールを使用)

上記の3つの試験により、ポリアミド系の素材ではファウリング原因物質を十分に除去できていないことやサブミクロンファイバーからの TOC 成分の溶出が問題となり、その性能に不適合な部分があることが明らかとなった。この問題の改善のために各種洗浄方法の開発を試みたが、十分な結果が得られなかったために、ポリアミド系素材でのサブミクロンファイバーカートリッジでの性能試験を一時中断することとした。

(2-4-7) 実証試験装置の製作

サブミクロンファイバーを使ったファウリング防止装置を製品化するという当初の目的を果たすために、下水処理場からの下水処理水(放流水)を使った試験データを収集するための実証試験装置の製造を行った。

(2-4-5)の結果により、＜原水＞→【繊維濾過ユニット】→【サブミクロンファイバーユニット】→＜処理水＞の構成となるように、繊維濾過装置とサブミクロンファイバーユニットを製作した。

1) 繊維濾過ユニット(図 52)

原水: 下水処理水(滅菌前)

処理方式: 独自の繊維を充填した、特殊構造の高性能繊維濾過装置

水質: 原水 SS 濃度 15mg/L 程度、処理水 SS 濃度 1mg/L 程度

2) サブミクロンファイバーユニット(図 53)

原水: 下水処理水の繊維濾過処理水

処理方式: 独自のサブミクロンファイバーカートリッジを使用して水中の微量有機物を吸着除去

使用カートリッジ: 直径 67mm 程度 × 長さ 250mm のカートリッジ 2 本

設計水質: 原水 SDI: 6 程度、原水 TOC: 15mg/L 程度、処理水 TOC: 8mg/L 程度

処理能力: 最大 5L/min (7m³/d)

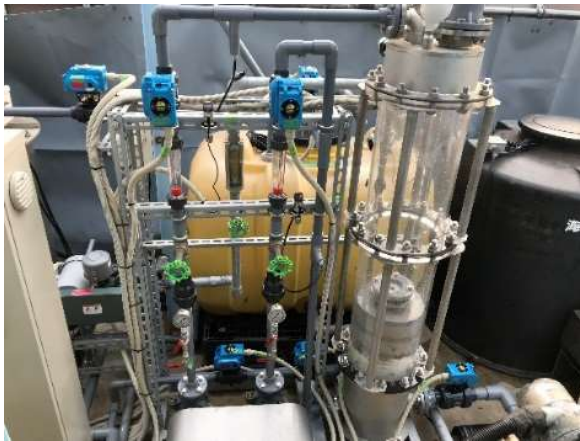


図 52. 繊維濾過ユニット



図 53. サブミクロンファイバーユニット

(2-4-8) ポリアミド系素材のサブミクロンファイバーカートリッジによる下水処理水での実証試験
(2-4-7) で製作した実証試験装置を使用して、長崎市内の下水処理場の放流水での RO 膜のファウリング防止効果の確認試験を行った。

カートリッジには、ポリアミド系の素材の MX ナイロン S6001 を使用した。しかし、並行して行った卓上試験装置での結果((2-4-6)の試験3))のように、ポリアミド系の素材では RO 膜のファウリングを防止する効果が見られないばかりか、サブミクロンファイバーからの TOC 成分の溶出によって RO 膜のファウリングが促進する傾向も見られた。そのため、実証試験装置の試運転調整と連続通水試験条件の設定を行うところまでで評価試験を中断した。

(2-4-9) ポリプロピレン素材のサブミクロンファイバーカートリッジによる下水処理水での実証試験
ポリアミド系の素材では RO 膜のファウリング防止効果を確認することができていなかったが、その後(2-2-4)に記載のポリプロピレン製のサブミクロンファイバーカートリッジの製造に成功した。

そのため、これを用いた実証試験を実施した。結果を図 54 に示す。

- ・下水処理水を繊維濾過したものを RO 膜に供給した場合には通水直後より明確なファウリングが進み、6 時間程度で RO 膜の性能低下が 30%を超えるということが判った。これは通常の排水リサイクル設備では RO 膜の洗浄もしくは交換を実施すべき値である。

- ・RO 水を RO 膜に供給した場合の RO 膜の Flux の挙動を比較対象として計測した。これは、海水淡水化設備で製造した処理水であり、高圧 RO 膜で得た透過水であるために有機物などの不純物がほとんど無いものである。そのため、この RO 水を RO 膜に通水させることで発生する透過水量(Flux)の低下は、有機物等のファウリング原因物質によるファウリングの影響ではなく、RO 膜に水を加圧条件下で通水することによる RO 膜の圧密化による通水性能の低下である。この結果、新品の RO 膜は所定の通水条件において 9~13%程度の初期性能低下が起こると判断した。

- ・下水処理水を繊維濾過処理した後にポリプロピレンのサブミクロンファイバーカートリッジで処理した場合(下水処理水→繊維濾過処理→サブミクロンファイバー処理)は、12 時間通水後の Flux が初期値の 13%減に留まっているという結果となった。つまり、RO 膜のファウリングは進行

しなかったという結果を得ることが出来た。

・下水処理水を繊維濾過処理した後に UF 膜処理した場合には、通水開始 1 時間程度からファウリングの進行が見られた。12 時間後には初期値に比べて 25% の性能低下が確認された。UF 膜処理では下水処理水に含まれるファウリング原因物質を十分に除去できておらず、ある程度の時間を掛けて RO 膜のファウリングが進行することが確認できた。

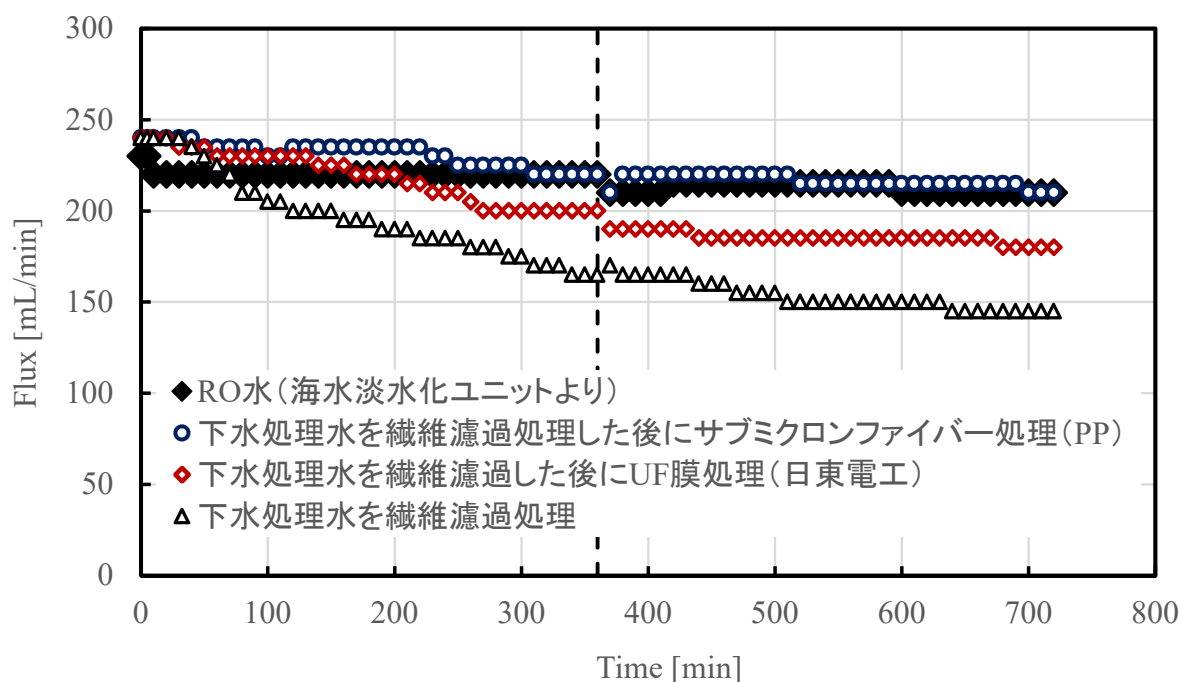


図 54. 下水処理水での実証試験結果 (ポリプロピレンのサブミクロンファイバーカートリッジを使用)

上記の結果により、ポリプロピレンのサブミクロンファイバーカートリッジによる処理は、UF 膜処理よりも遥かに高いファウリング防止効果を発揮することが確認できた。

TOC の測定値では、下水処理水の繊維濾過処理水が 10mg/L 程度に対し、UF 膜処理及びサブミクロンファイバー処理は 6mg/L 程度であり、TOC の除去性能に大きな差は無い。つまり、サブミクロンファイバー処理は TOC の中でも RO 膜のファウリングに影響を与える有機物を除去する性能に優れているという、当初の目標としていた選択吸着性能を発揮している可能性が高いことが判明した。

(2-4-10) 事業展開のための知的財産権の確保

上記の結果を踏まえて、サブミクロンファイバーによる水処理技術の基本特許を出願した。

(2-4-4)に記載した平成 28 年度の特許調査結果を鑑みて、協和機電工業(株)の独自技術であるサブミクロンファイバーを高密度に充填したサブミクロンファイバーカートリッジに関する内容とした。

最終章 全体総括

平成 27 年度から平成 29 年度の 3 ヶ年でサブミクロンファイバーによるファウリング防止技術の開発を行った結果、ポリプロピレンのサブミクロンファイバーカートリッジはファウリング防止効果に優れ、UF 膜処理に比べて 10 倍以上の有機物由来のファウリングを防止出来ていると判断できた。ポリプロピレン及びポリアミド系の微細なサブミクロンファイバーを高密度に充填したカートリッジを作成し、その通水抵抗が 0.05MPa 以下であることも確認することが出来た。また、サブミクロンファイバーの表面改質においては、NaOH を使った処理で吸着性能の向上に効果があるという結果が見られ、詳細の条件を設定するための研究を継続することとした。サブミクロンファイバーはポリアミド系で半径 1 μm 程度、ポリプロピレンでは最小で半径 0.25 μm 程度のファイバーを紡糸することに成功した。

これらの結果を踏まえて下水処理水を RO 膜に通水した際の RO 膜のファウリングを防止する試験を継続し、更なる性能の向上と運転データの蓄積を目指す。

今後の研究課題としては、サブミクロンファイバーカートリッジの吸着容量の向上が必要である。そのためにはサブミクロンファイバーの更なる微細化と高密度充填が必要であり、ファイバーの表面改質による吸着性能アップや、必要に応じて吸着性能を向上する添加剤を使用することを検討している。

これによって、直径 70mm×長さ 1000mm のカートリッジで 10 m^3 の対象水を処理することが出来れば、サブミクロンファイバーカートリッジのコストを 1 m^3 あたり 10 円台にすることが可能となる。また、RO 膜のファウリングを UF 膜に比べて 4 倍程度防止することが出来ると、1 m^3 あたり 15 円程度のコスト削減となり、排水リサイクル設備のランニングコストを 25%削減することが可能である。

この性能向上のためには協和機電工業(株)の技術力のレベルアップのみならず、外部からの技術導入が必要と考えており、いくつかの素材メーカーや研究機関と協議を進めている。飛躍的な性能向上のための添加剤による表面改質等については、長崎大学が有する技術を融合した製品化を目指して開発を続ける計画である。

事業展開については、協和機電工業(株)及び協力商社のネットワークでの販売活動を平成 30 年度より開始する。既に実証試験や提案活動を実施しており、いくつかのユーザーにおいてはコストメリットが図れる可能性の高いケースも見られる。まずはコストメリットの高いケースでの設備導入を優先し、実用データの収集を行い、その結果による製品の改良を進める。その為、国内民間工場向けはもちろん、特に中国市場での早期展開を実現するための特許権の取得を進め、平成 30 年度中には 3 件の実証試験を完了し、実証試験先への優先販売や展示会での広報活動を進める予定である。

また、独自のサブミクロンファイバーカートリッジの用途展開も考えている。例えば、ポリプロピレンのサブミクロンファイバーカートリッジでは油分を吸着除去する性能が見られるため、RO 膜のファウリング防止だけではなく、含油排水からの油分の除去が可能である。さらにポリアミドのサブミクロンファイバーカートリッジでは酸性染色剤の吸着性能が確認できているため、着色排水の処理にポリアミドファイバーを応用できる可能性があると思われる。これらについての研究を行って行き、さらなる市場展開を狙って行きたい。