

## 【グループ・テーマ1 シーケンシャル・ユース・プロセス技術の開発】

サブテーマ名：1-3 無機廃棄物のシーケンシャル・ユースによる新規水環境浄化技術の開発  
 小テーマ名：1-3-2 多孔質無機材料からのハイブリッド分離膜の製造と環境浄化技術への適用

## サブテマリーダー(所属、役職、氏名)

京都大学大学院工学研究科 教授 前 一廣

## 研究従事者(所属、役職、氏名)

神戸大学工学部 教授 松山 秀人

京都大学大学院工学研究科 准教授 牧 泰輔

日東電工(株) メンブレン事業部開発部 部長 田原 伸治

## 研究の概要、新規性及び目標

## ①研究の概要

サブテーマ3-1の調査から、これら無機廃棄物の効果的なシーケンシャル・ユース技術を開発するとともに、水を高度浄化しシーケンシャル・ユースする技術を開発することが不可欠であることが明らかになった。本サブテーマでは、混合廃プラスチックを溶剤分離後、あるいはそのまま浄水処理用の中空糸膜としてシーケンシャル・ユースする技術の開発、無機多孔質材料に廃棄中間膜や上記膜を組み合わせることで多機能を有する有機-無機ハイブリッド膜を製造する技術を開発する。また、これら開発した膜を水処理に適用することで、水のシーケンシャル・ユース技術を確立する。

## ②研究の独自性・新規性

- ・ 多孔膜の作製方法として熱誘起相分離法を用いる点と、高分子混合系から中空糸膜を作製する。
- ・ 熱誘起相分離法により微細な無機廃棄物を高分子膜中に均一分散させ高強度膜を製造する。
- ・ PVB系膜(中間膜)中の水素結合距離を制御することで、優れたアルコール透過特性を発現させると同時に接着性、形状記憶性に優れた膜を製造する。これによって、バルク無機廃棄物や他の多孔性材料と物理的に接合した全く新しいタイプの有機-無機ハイブリッド膜を製造する。

## ③研究の目標(各フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に)

## フェーズⅠ：

- ・ 各種高分子混合物から中空糸多孔膜を作製し、透水量  $1 \times 10^{-9} \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{sPa})$ 、 $0.1 \mu\text{m}$  溶質の95%以上の阻止を達成する。
- ・ 廃中間膜からアルコール透過膜として再生する方法を確立する。また、中間膜特有の接着性を活かして多孔性無機膜とのハイブリッド膜を製造し有機-無機ハイブリッド膜に必要な条件を明らかにするとともに、エタノール分離能として  $0.06 \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  以上、透過側エタノールモル分率0.35以上を達成する。

## フェーズⅡ：

- ・ 複合高分子を用いた膜の作製と、水接触角  $50^\circ$  以下の低ファウリング性の親水性表面の達成
- ・ 無機物を高分散させたハイブリッド高分子膜の製造技術の確立
- ・ 廃中間膜からの有機-無機ハイブリッド膜の酢酸濃縮や環境触媒としての可能性検討
- ・ 上記膜と多孔質水酸化鉄吸着材を組合せた水浄化モジュールの開発

## 研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)

## [フェーズⅠ]

まず、混合高分子廃棄物からの水処理用ハイブリッド膜の製造のための基礎検討として、熱誘起相分離法を用い、二重管を有する混練り装置より押し出すことにより、ブチラール樹脂やポリプロピレンから中空糸膜を作製する。得られた膜について透水量、溶質阻止率および膜強度を測定し、浄水処理に必要な膜性能を評価中である。

一方、廃中間膜を付加価値の高い有機-無機ハイブリッド膜としてシーケンシャル・ユースするための要素技術を開発するための第一ステップとして、廃中間膜をアルコールに溶解しガラス板上にキャストしたのち、これを水中に放置して相分離を誘起する方法と真空乾燥して溶媒を除去する方法で緻密膜の製造を試みた。また、アルコールに溶解した液にPVB(ポリビニルブチラール)を添加して膜を生成し、接着性、膜構造への影響を検討している。これら製造した膜でエタノール透過速度を測定し、目標を達成可能な条件を探索中である。フェーズⅠの目標を達成した。

## [フェーズⅡ]

PVBは延伸性、接着性の向上、無機添加物は高強度、親水性の向上を期待できる。それぞれの材料が有する機能を発現し、組合せて新たな材料の創製を試みた。これらのハイブリッド膜は、CO<sub>2</sub>分離膜やアルコール分離膜として利用でき、従来PDMS膜(シリコン膜)と比較したところ、選択係数が20倍向上できることを確認した。

一方、非溶媒誘起相分離法により、PVBとチタニア(TiO<sub>2</sub>)を利用して有機-無機ハイブリッド膜を作製した。その特性を評価したところ、透水性を向上でき、機械的強度も向上できることを確認した。

また、排水処理実験装置を製作し、有機-無機ハイブリッド膜の耐久性を評価した。実河川水(六甲川)を利用して連続水浄化試験を実施したところ、安定して水浄化できることを確認した。フェーズⅡの目標を達成した。

## 主な成果

### [フェーズⅠ]

廃複合高分子系での膜作製の基礎的な知見としてポリプロピレン、ポリエチレンおよびブチラール樹脂を用いて中空糸多孔膜を作製した。ポリプロピレン膜では、廃水からの金属イオンの回収が可能であることを明らかとした。また、ブチラール樹脂を用いた膜の作製にも既に成功しており、 $1 \times 10^{-9} \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{sPa})$ の透水量と $0.1 \mu\text{m}$ 溶質の95%以上の阻止を達成した。

一方、廃中間膜に関しては、添加剤量によって膜内の水素結合状態をコントロールし、接着性及び細孔の大きさを自在に制御できること、形状記憶膜となりえることを見いだした。また、廃中間膜を単純に相分離で製造した緻密膜によって、エタノール分離能として $0.06 \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上、透過側エタノールモル分率を0.35以上というフェーズⅠの目標値を達成した。

### [フェーズⅡ]

PVBとクレイ、アミンを混合してCO<sub>2</sub>分離膜を作製し、従来の膜より高いCO<sub>2</sub>透過特性を得た。

PVBとチタニアによる有機-無機ハイブリッド膜を作製し、実河川水にも対応可能であることを実証した。

特許件数：2

論文数：27

口頭発表件数：73

## 研究に関する評価

### 1 国内外における水準との対比

ブチラール樹脂膜では透水量、阻止率、膜強度は十分実用レベルにある。従来の多孔膜は、ほとんどが疎水性の素材から作製されており膜特性が劣化しやすいという欠点があったが、ブチラール樹脂は親水性であるため市販膜よりも低ファウリング性を有している。

一方、水素結合制御という発想で透過特性、接着性、形状記憶性機能を制御するという発想は全く新しいものである。これによって、これまでにない無機多孔質バルク材料と高分子膜の接合によるハイブリッド膜、触媒分離膜の製造という新しい技術を創出している。

### 2 実用化に向けた波及効果

得られた膜は、浄水処理への適用が可能であるため水資源の確保に大いに貢献しうる。また多孔膜中にキャリアーを含浸することにより廃水からの金属イオンの回収と言った廃水処理の分野にも適用可能である。一方、廃中間膜は現在大量に燃焼廃棄されているが、この中間膜がもつ物性を最大限に生かした有機-無機ハイブリッド膜としてシーケンシャル・ユースされれば、中間膜製造工場の環境負荷の大幅な低減、資源生産性の向上に留まらず、ハイブリッド膜を応用することで、これまでにない反応・分離プロセスの創出を誘引でき、その波及効果は水処理プロセスに留まらず各種生産プロセスに展開でき大きな波及効果が期待できる。

## 今後の課題と研究開発方針について

水浄化プロセス、反応分離プロセスの膜モジュールとして事業化検討を進める。

	J S T負担分(千円)							地域負担分(千円)							合計
	H14年	H15年	H16年	H17年	H18年	H19年	小計	H14年	H15年	H16年	H17年	H18年	H19年	小計	
人件費	0	0	494	731	676	606	2,507	0	0	3,150	3,800	2,500	3,340	12,790	15,297
設備費	0	0	1,733	317	0	6	2,057	0	0	0	0	0	0	0	2,057
その他研究費*	0	0	13,866	12,309	7,607	4,164	37,946	0	0	0	1,000	1,020	0	2,020	39,966
旅費	0	0	58	114	81	84	337	0	0	120	120	120	120	480	817
その他	0	0	544	1,610	1,667	1,399	5,221	0	0	100	100	100	100	400	5,621
小計	0	0	16,695	15,081	10,032	6,259	48,067	0	0	3,370	5,020	3,740	3,560	15,690	63,757
<b>代用的な設備名と仕様[既存(事業開始前)の設備含む]</b> JST 負担による設備：固液界面解析システム 地域負担による設備：フーリエ変換赤外分光光度計、細孔容積測定装置、熱重量分析装置、元素分析計、ICP 分析装置、液体クロマトグラフ、X 線回折装置、SEM、エタノール透過実験装置															

※複数の研究課題に共通した経費については按分する。