排水処理における限外濾過膜・ 精密濾過膜の利用

近年、膜による分離技術の発展は著しいものがあり、すでに生産の多くの分野において利用されつつある。しかし排水処理においては、ようやく応用が始まりつつあるというところといえよう。排水処理への膜分離技術の導入は、既存の排水処理技術の立場からすれば、装置のコンパクト化、省エネルギー化をもたらすだけでなく、最重要課題であった(固液)分離の過程を考慮することなく、適用技術の枠組を大幅に拡大できる可能性を与えるものである。本特集はこうした膜分離の排水処理への導入の現状とその可能性を探ることを目的としている。排水処理に係わる方々に止まらず、広く会員諸兄に興味を持っていただければ幸いである。

(担当 米澤義堯*)

精密濾過膜の開発と利用の現状と下・排水処理への応用の可能性**

松 尾 繁

1. はじめに

下・排水処理において、省エネルギー・資源で、しかも、水が再利用できる処理水質の高度化をねらった

Shigeru Matsuo

富士写真フィルム(株)
産業材料部

革新的な技術が求められている。もちろん、これは残存処理量の削減、設備のコンパクト化や運転管理の簡素化のものでなければならない。これらのために、建設省と通産省が、国の施策として、それぞれプロジェクトをすすめている。

これらの研究開発は、近年急速に発展しつつあるバイオテクノロジーと膜分離技術について、各々やその組み合わせで活用しようとするもので、従来にない水処理技術をめざすもので、資源利用の一貫として、発酵技術によるメタンガスやエタノールなどの有価物の生成も狙っている。汚泥に含まれるセルロースなどの炭水化物を酵素によって糖化し、酵母菌によってエタノールを合成することは、原理的には可能なものである。

そして、求められる具体的技術として、バイオリアクターと膜分離技術が有用微生物群の探索などとあわせて基礎となるテーマである。バイオリアクターについ

* Yoshitaka Yonezawa, 工業技術院公害資源研究所, 本誌編集企画委員

** The Development and Present Use of Micron Filtration and the Possibility of Applications to Sewage and Wastewater, 昭和62年12月24日受理

ては、微生物や酵素の高濃度保持技術として、膜を用いたメンブレンリアクターも開発されてきている。また、分離膜は、固液や溶質分離膜とガス分離膜が必要であるが、これらの膜には、次のようなものが求められる。例えば、目詰まりが少なく定常状態で透過流量が高く、耐久性がある材質、シャープな分離性能、耐熱性や耐薬品性などが用途に適した水準にある膜とモジュールおよび膜機能の維持・回復技術などが液体学に求められる技術である。

ところで、分離膜として実績のある高分子分離膜は、分離膜の処理対象物質や処理原理、駆動力などによって異なり、(a)逆浸透(RO)、(b)限外濾過(UF)、(c)精密濾過(MF)、(e)電気透析等がある。これらの膜分離技術は、オーバーラップしている。精密濾過(MF)膜は、主に、液体や気体中の微生物や微粒子などの固体粒子の分離を目的としたものであり、医薬品工業や電子工業での応用が多い。医薬品は、使用者の健康や生命に直接影響するもので、一步誤れば、人に害を与える危険性をもっている。特に、医薬品の中で注射剤などは、その例で、他の剤形などと違い、薬効などは優れているが、微生物汚染などの危険も大きく、MF膜の応用の典型的な実例である。半導体生産では、加速度的な高集積化、高信頼性をめざすと同時に歩留りの向上も重要な課題であり、そのために、微生物や微粒子汚染対策として、MF膜が、各種の純水、エッチング用薬品類やプロセスガスに多用されている。

これらの用途の特長は、付加価値の高い実例が多く、高性能ではあるが、概して高価な膜でも、十分に使いこなしている。下・排水処理への応用も、現在取りくまれている研究のような従来にない目標であるなら、膜とモジュールの開発と利用技術の対応もできる。

以上を前提に、膜・モジュールの開発とその利用の現状と展望などについて述べていきたい。

2. MF膜の開発

MF膜の開発は、各種の素材による膜開発と膜分離の高能率化と高量化をねらい濾過面積の高集積化を実現するための各種モジュールへの加工研究が重要なテーマになっている。

膜形状については、古くからもっと実績のある平板膜が多く使用されている。最近では、中空糸状のものも開発されてきている。膜素材としては、物理、化学的に安定したものがよい。求められるレベルは用途によっても異なるが、化学的には薬品・酸化・溶出・バクテリア耐性があり、汚染に強く洗浄性が優れていること、物理的には、圧力・熱耐性があり、加工性のある機械的強度が必要である。これらのことは、膜として必要であるだけでなく加工したモジュールとしても、求められることはもちろんである。

2.1 平板膜とモジュール化

平板膜の製法は、膜素材の特性によって、相分離法、抽出法、延伸法、荷電粒子照射法などが実用化している。膜素材としては、表1のようなものがある。このうち、セルロース系の膜は、もっとも汎用されているものであるが、相分離法でつくられている。相分離法は、高分子素材を良溶媒で溶解し、さらに非良媒を混合し均一なドープ溶液をつくり、良溶媒を選択的に除去して微細孔膜をつくる方法で、乾燥法と凝固液に接触または浸せきさせる凝固浴浸せき法とがある。

微細孔形成の機構は、Kestingらによって解析されているので参考にされたい²⁾。ここで、形成された膜の微細孔は、均一でしかも70%前後の圧倒的部分が空孔である。また、相分離から微細孔形成の過程の制御によって非対称膜をつくることができる。写真1は、その一例である。この膜は、固体粒子の捕捉保持量を向上させることができるので、目詰まり対策上きわめて

表1 MF膜の素材と特長

膜 素 材	孔径(市販) (μm)	濡 れ 性	耐 熱 性 (オートクレーブ)	耐薬品性	そ の 他
ニトロセルロース	0.2~5	弱い疎水性	弱	弱	吸着性
トリアセチルセルロース	0.1~5	弱い疎水性	可	中程度	加工性弱い
再生セルロース	0.2~2	親水性	可	強い	
ポリカーボネート	0.05~1	親水性	可	中程度	
ポリ塩化ビニール	0.2~1	親水性	可	中程度	
ポリアミド	0.1~0.45	親水性	可	中程度	吸着性
ポリサルホン	0.1~0.45	弱い疎水性	可	中程度	
ポリエーテルサルホン	0.2~0.45	親水性	可	中程度	
2フッ化ビニリデン	0.1~0.45	疎水性	可	強い	
4フッ化エチレン	0.1~1	疎水性	可	強い

C 断面全体(×10,000)

(上方が in-let 面で, 下方が out-let 面)

写真1 非対称MF膜の電子顕微鏡写真

有効である。

非セルロース系膜の素材として古くから実績のある素材は、ポリカーボネートである。この膜は、孔のない均一なプラスチックフィルムに、原子炉から発生する荷電粒子を照射し飛跡をつくり、さらにエッチング・処理をやって微細孔を形成させる。照射やエッチングの処理時間によって孔径や空孔率を制御することができる。この膜の特長は、円柱状の微細孔構造のため、初期流量は大きい、目詰まりが早く積算流量が少ない。

エンジニアリングプラスチックとしてすぐれているポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンやフッ化ビニリデンを素材とする膜が、耐熱性や耐薬品性のレベルアップを狙って開発されている。これらの素材は、多くの場合、良溶剤を使用した凝固浴浸せきによる相分離法でつくられ、微細孔を形成させている。なお、素材の特性からくる吸着性や酸化性のある場合もあるので用途によっては、素材の選択を十分考慮する必要がある。また、親水化処理も透過性上重要で、素材によってはプラズマ処理など物理的手段にもよれるが、化学的処理によるときは、逆に溶出性などが問題にならないようにしなければならない。

ポリエチレンや4フッ化エチレンなどは延伸や抽出法によって微細孔を形成させることもできる。

非セルロース系素材膜は、今後も、大きな進展がみられるだろうが、問題は、孔径と空孔率の制御といかに大量に安価な生産ができるかがポイントである。

次に、膜の集積化のためのモジュール加工が必要である。現在のところ、ブリーツ、デスクやチューブ状などの集積型が実用化されている。これらの基本構造は、円筒状や平板状サポートに膜を集積させ、必要に

よって末端をシールさせる。膜の保護にサポート膜をサンドイッチさせることもある。

このモジュール加工で重要なことは、MF膜の加工適性のある強度と、膜と構成材料との接着性で、接着は、接着剤による化学的処理か熱融着などの物理的な処理が行われているが、構成材料の選択が、その意味で重要である。通常、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスルホンやフッ素系プラスチックなどが使用されている。もちろん、構成材料と接着加工によって、用途に障害になるような溶出性があるてはならない。また、構造上、流量・圧力損失特性の良好な設計をしなければならない。そのため、膜の集積度や流体抵抗少ない流れ構造にする必要がある。

これらのモジュールは、専用のフィルタハウジングが必要となるが、最近では、やはり、エンジニアリングプラスチックによるハウジングに密封したディスクポーザブルアセンブリモジュールも開発され多用されるようになってきている。平板膜とブリーツ状集積型モジュールの一例を図1に示しておきたい。

2.2 中空糸膜とモジュール

中空糸膜の特長は、膜の集積度の大きなモジュールをつくれることが特長である。ただ、中空糸膜は、特に、モジュール化したとき、平板膜の場合と異なり、サポートなしで、濾過圧力に膜形状を保持することが

①ガード	———	ポリプロピレン
②外層濾材①	———	ポリプロピレン
③内層濾材②	———	ポリプロピレン
④メンブレンフィルター	———	PTFE
⑤サポート	———	ポリプロピレン
⑥コーア	———	ポリプロピレン
⑦ガスケット	———	ポリプロピレン
⑧平パッキン	———	EPDM(シリコン, バイトン)
⑨Oリング	———	EPDM(シリコン, バイトン)
- ④⑤は密着してあります。

PTFE膜マイクロフィルターを3枚のプレフィルター・サポートでブリーツ状にし熱融着接合

図1 ブリーツ状モジュールの構造と材料例
(膜素材は四フッ化エチレン)

求められるので、分離性能が、 $0.1\mu\text{m}$ 前後の小さな領域のものが今のところ多い。また、中空糸膜内径と長さに依存する圧力損失も無視できない。

膜素材としては、ポリビニールアルコール、ポリエチレン、ポリエーテルサルホン、ポリオレフィンやフッ素系のものが開発されており、相分離法や溶融紡糸後延伸することによって微細孔を形成している。その微細孔機構としては、厚み方向に均一な微細網状や微細なスリット状のものがある。空孔率も60%前後である。

モジュール構造は、中空糸をエポキシやウレタンなどの接着剤でシールし、プラスチックケースで密封してある。シールやケースなどの材料は、耐熱性や耐薬品性なども考慮して選択しなければならないことは、膜素材の選択の場合と同様である。

3. 膜の孔径評価および透過と捕捉機構

3.1 膜の孔径評価

MF 膜の微細孔構造は、製法によって異なるが、複雑な構造で、単純に評価できない。そのため、いわゆる孔径やその分布は、円筒や円錐型などにモデル化して解析を進めなければならない。詳細は、研究例などを参照されたい^{3),4)}。

ここでは、実用的な意味もあり、しかも再現性のある破壊的な方法として、表面張力と圧力、流量と圧力などの関係からバブルポイントやエアフロー法が、行われている⁵⁾。そして古くから行われているもので、水銀を微細孔に注入させる圧力と表面張力から求める水銀圧入法も行われている。

これらの方法が、微生物除去に活用されてきた歴史的経過もあり、実用的で世界的に認められた指標菌の除去性との関係が重要である。通常、無菌状態を確保するためには、いわゆる孔径 $0.2\mu\text{m}$ グレードの膜を使用するわけだが、このためには、*Pseudomonas clininuta* ATCC 19146 を指標菌として膜の分離性能を試験することが求められている。また、 $0.45\mu\text{m}$ のものには、*Serratia marucescens* が使用されている。その他、市販の均一粒子を使用するのも、実効果のある方法である。

3.2 完全性実験

最近、特に、平板型膜やモジュールを対象に、確実な無菌（滅菌）効果を得るために、濾材と使用工程に「バリデーション」の導入が厚生省の指導で、行われている^{6),7)}。バリデーションとは、方法の科学的妥当性を追求し、検証していくシステムである。

そのためには、濾材について、非破壊試験による評価と除菌性との相関性を求めていることが必要である。これは、対数減少値 (LRV) として表示されるが、

$\log_{10}(\text{総チャレンジ菌数}) \times (\text{濾液中の菌数})^{-1}$ で計算され、濾液が無菌の場合は、分母に 1 を代入して計算する。図 2 は、この相関を示した一例である。

3.3 透過と捕捉の機構

MF 膜が、多く使用されている医薬品や純水の濾過では、ケーキ濾過の前に、濾過を中止することが多く、膜の表面や内部で微粒子が捕捉されている。膜の透過と捕捉に関する現象は、完全閉塞、標準閉塞および中間閉塞濾過の機構で、概略まとめられるが、詳細は、研究例を参照されたい⁸⁾。透過機構の基礎式は、表 2 のようになる。

4. 濾過について

MF 膜は圧力を駆動力にして流体を濾過するが、流体の流れ方向と膜の位置との関係で、垂直流濾過（全流体濾過）と平行流濾過（クロスフロー濾過）とがあり、特に、後者は、膜面にケーキが積層されにくい。

中空糸膜では、流体の濁度の程度により、濾過方式を選択するが、平板膜では、多くの場合、垂直流濾過が行われている。そのため、目詰まり防止と長い寿命を得るための運転管理が行われてきている。

膜やモジュールについては、前述したように、目詰

図 2 完全性試験値と除菌性の相関例
(ブリーツ状モジュール)

表 2 濾過機構解析の基礎式

濾過機構	全濾過量 $V(\text{m}^3)$	濾過流量 $Q(\text{m}^3/\text{sec})$
完全閉塞	$V = \frac{Q_0}{K_b}(1 - e^{-K_b\theta})$	$Q = Q_0 e^{-K_b\theta}$
標準閉塞	$\frac{\theta}{V} = \frac{K_s}{2}\theta + \frac{1}{Q_0}$	$Q = Q_0 / (1 + \frac{K_s}{2}Q_0\theta)^2$
中間閉塞	$K_i V = \ln(1 + K_i\theta Q_0)$	$\frac{1}{Q} = K_i\theta + \frac{1}{Q_0}$
ケーキ濾過	$\frac{\theta}{V} - \frac{K_c}{2}V = \frac{1}{Q_0}$	$Q = Q_0 / (1 + K_c Q_0^2\theta)^{1/2}$

$K_b(1/\text{sec})$, K_s , $K_i(1/\text{m}^3)$, $K_c(\text{sec}/\text{m}^3)$: 各濾過定数,
 θ : 時間(sec), Q_0 : 初期濾過流量(m^3/sec)

まりのしにくい非対称膜で集積度が大きく濾過圧損の少ない構造することは、もちろんである。一般的に、MF膜は、高い空孔率なため、高压では大流量が得られるが、目詰まりも早く、積算流量が低下する。図3はその一例で、経済的に効率のよい運転条件を設定する必要があることを示している。図4は、工業的な大規模生産に成功した事例であるビールの無菌濾過の場合も、図7のような関係があり、ランニング・コストを検討する上で重要なデータである。

また、装置設計上、前濾過を併用する(図5)ことも

図3 カートリッジフィルタの流量と総濾過量(寿命)

図4 ビールにおける濾過流速と濾過量の関係

供給水: 市水

精密濾過 (MF) カートリッジの孔径 $0.45 \mu\text{m}$

通水量: 500 L/hr

プロセス: (I)市水→MF ($0.45 \mu\text{m}$)

(II)市水→デブスフィルタ ($3 \mu\text{m}$)→MF ($0.80 \mu\text{m}$)→MF ($0.45 \mu\text{m}$)

図5 プレフィルタ併用の効果

重要な技術である。さらに、定期的な殺菌処理をやることによって、圧損の上昇をある程度までおさえることもできる(図6)。このような運転管理によって、相当長期間にわたり、装置内での微生物汚染と圧損上昇を防止し、大量の無菌流体を得ることができる。

5. MF膜の応用

MF膜はその機能を活用し多くの分野に利用されているが、注目されている用途を中心に若干紹介したい。

医薬品・化粧品への応用は、前述したが、これらの微生物や不溶性異物の汚染除去目標は、日本薬局方⁹⁾などに法的に規制されている。膜やモジュールに対しては、除菌性のみでなく、耐熱性、耐薬品性、耐吸着・溶出性なども、特に求められる。滅菌処理は、インラインスチーム処理を施すことが多い。前述の完全性試験なども、確実に実施しなければならない。

アルコール飲料などの液体食品は、成分や風味などの面から、加熱殺菌処理ができないものや、やらない

図6 プリーツ型MFモジュールの濾過寿命と薬剤殺菌処理の効果

圧力: 1 kgf/cm^2 , 温度: 25°C , 膜孔径: $1.2 \mu\text{m}$,
有効面積: 118 cm^2 , 運転モード

加圧 2分15秒

停止 45秒

加圧 連続

図7 クロスフロー精密濾過による酵母菌の分離

方がよいものも多く、ビール・ワインや日本酒などが例である。工場の規模での成功例は、ビールであるが、ワインや日本酒でも、膜処理がとりくまれてきている¹⁰⁾。この分野で重要なことは、醗酵菌の除去のみでなく、火落菌など特有の腐敗菌も考慮した膜選定が重要である。また、膜使用によって、逆に、風味を損なうことがあっては意味のないことで、この点でも留意も重要である。

半導体製造では、フォトリソスト、酸・溶剤などのプロセス薬品や各種のプロセス用不活性・活性ガスの汚染粒子除去は、半導体の信頼性と生産の安定化にとって避けて通れない問題である。そのため、モジュールの構成材料の選択も含め急速に濾材の開発が進められてきている。なお、ここでも、耐薬品性、耐熱性の考慮はもちろん、抽出物も汚染物質にならないような配慮が必要である。

原子力発電では、腐食汚染生成物の発生と放射化による被曝が重要な問題である。ここでも、膜が生成物の除去で重要な役割を果たしている。

ところでこれらの産業で使用される各グレードの製造用水の造水プロセスにMF膜が使用されている。とりわけ、医薬品や半導体の生産には、大量の無菌純水が必要で、特に、前者の場合、公的な水質基準も定められている⁹⁾。

6. 発酵生産への応用

バイオテクノロジーの分野の1つである酵母菌などの菌体分離による発酵生産にRO膜やUF膜とともに、MF膜がクロスフローで適用されてきている。発酵生産の主要な工程は、発酵→菌体分離→濃縮→晶出→精製などである。この工程で、菌体分離は、従来、遠心分離やケーキ濾過などの手段で行われてきたが、プロセスの連続化や菌の失活化などの点で問題がある。そこで、菌体処理上、MF膜グレードの選択が問題解決にふさわしい手段であるが、発酵・菌分散液のため、膜の目詰まりと透過流量の低下が、どうしても避けられない。

そこで、最近、平膜型薄層循環装置などによって、長期間安定して透過流量の得られるための膜透過現象の解析と運転管理モードの研究が、相次いで行われてきている^{10)~15)}。これらの特長は、短時間の間欠的な逆洗や送液停止により、目詰まりを防止し膜機能を回復させ長期間に大量の酵母菌分離を試みたものである。図7に一例を示しておきたい。

7. おわりに

発酵生産でのプロセスの連続化と装置の小型化は、膜分離技術の応用によって可能になりつつある。特に品種装備の進んでいるMF膜は、目的物に応じて膜選択をすれば、連続的な選択分離が可能となる。また、従来の下・排水処理は、複雑なプロセスと高度な運転管理を要し、広大な場所と汚泥廃棄も必要であった。

そこで、MF膜をクロスフロー方式で、菌体分離などに応用する膜分離技術は、高透過流量を長期間にわたり得られるもので、これまで実用化されてきた濾過技術とあわせて、これらの問題解決の1つの手段となる可能性がある。さらに、この技術は、酵母や他の菌体を反応器の中に固定することにより、バイオリアクターへの応用もできるものである。

ところで、微粒子や微生物などの固体粒子の分離除去は、粒子の表面と膜の微細孔形状や荷電特性および媒液の性能の相互作用に大きく影響される。そのため、今後のMF膜とモジュールの開発は、素材の開発とともに、これらの相互作用を考慮した付加機能の高いものをめざしたものにならう。もちろん、高度な下・排水処理や発酵生産では、膜の耐汚染性と回復性のある膜の選択と運転モードの確立が重要になる。

本稿が、下・排水処理の専門家のみならずのMF膜のご理解に多少なりとも、ご参考になれば、幸いである。

文 献

- 1) 石関忠一 (1974), 防菌防霉 2, 6, 13.
- 2) Kesting R. E. (1964) Synthetic Polymeric Membrane.
- 3) 近藤連一 (1978) 多孔材料, 疫報堂, 東京.
- 4) 金岡千嘉男 (1974) 化学工学, 34, 8, 233.
- 5) ASTM F316-76.
- 6) 厚生省 (1985) GMP テクニカルレポート III, 薬業時報社.
- 7) 松尾繁, バリデーション研究班, メンブランフィルターによる濾過滅菌のバリデーション, Pharmtech Japan 1.9(1985) ~2.3(1986).
- 8) Grace H.P. (1956) A ICh E, 2, 323.
- 9) 厚生省 (1986) 日本薬局方第11改正, 公定書協会, 東京.
- 10) 松尾繁 (1985) 最近の醸造技術, 日本醸造協会, 東京.
- 11) 松本幹治, 大矢晴彦ほか (1986) 逆洗を伴う精密濾過膜による酵母の分離, 日本膜学会第8回年会.
- 12) 松本幹治, 大矢晴彦ほか (1986) 同上, 日本醸酵工学会大会.
- 13) 松本幹治, 大矢晴彦ほか (1986) dead-end 型濾過装置による酵母の分離特性, 日本醸酵工学会大会.
- 14) 中尾真一, 木村尚史ほか (1986), クロスフロー精密濾過による酵母の分離, 日本醸酵工学会大会.
- 15) 谷口正之ほか (1986) 濾過培養とその利用, 日本醸酵工学会大会.