水処理を支える高分子

Polymeric Materials for Water Treatment

中塚修志 ダイセル化学工業(株)
Shuji NAKATSUKA

高分子は、浄水、排水および汚泥処理と幅広い水処理分野にこれまで利用されてきた。現在、さまざまな水環境における水質の保全と水資源の確保が重要視されるなかで、革新的な水処理技術の開発が要求されている。高分子材料は、その物理化学的機能によって新たな水処理技術を生み出し、ますます重要な役割を担うものと期待される。

①——はじめに

地球温暖化、森林破壊、有用資源の枯渇化などのさまざまな地球規模の環境問題が顕在している現在、環境保全、資源確保および省エネルギー化は、21世紀を迎えるわれわれの極めて重要な課題といえる。特に、海域、河川、湖沼、地下水などの水環境における水質の保全と水資源の確保は、今日的な問題として対策が急がれている。例えば、廃水中の有機物と過剰な栄養塩による富栄養化や異臭味の問題、トリクロロエチレンなどの有機塩素化合物や硝酸性窒素による地下水汚染、水道水中の発がん性の消毒副生成物、水道水源への原虫や病原性微生物の混入、またごく最近では環境ホルモンの流出などは大きな社会的問題となっている。これらの水質汚染問題の多くは、旧来の水処理技術では対応が困難であり、微量汚染物質をも効果的に除去できるより高度な水処理技術の開発が急速に進められている。また、水資源の確保の観点から、災害や渇水時にも安定した水供給が行えるように、下水処理水の再利用や雨水利用などの新たな水循環システムが構築されようとしており、この点でも革新的な水処理技術が要求されている。

このような水処理技術の進展はこれに用いられる材料の進歩に大いに依存しているといって過言でない。高分子材料もまた、浄水、排水および汚泥処理と幅広い分野の水処理技術をこれまで支えてきており、今後ますます重要な役割を担うものと思われる。本稿では、水処理に用いられる高分子のうち、物理化学的機能をもつ高分子に絞り、特に、分離膜、イオン交換樹脂、高分子凝集剤および固定化担体が最近の水処理動向の中でどのように適用されているか、その現状を概説する。

②——水処理に用いられる機能性高分子材料

現在、水処理に実用レベルで用いられている機能性高分子として、分離膜、イオン交換樹脂、高分子凝集剤および固定化担体が挙げられる。これらはそれぞれの材質がもつ電氣的、親水・疎水的、熱的、機械的などの物性に加えて、構造的な特性をもっており、主要物性を変えずに構造を変えたり、構造を変えずに機能のみを変えることが可能である。そのため、原水水質や目的とする処理水質に応じて、その処理に使用すべき材料を多種多様に選ぶことができる。表1にはここで挙げた4つの高分子材料をそれぞれ分類し、代表的な材質を示した。

一方、水処理は浄水、排水および汚泥処理と適用範囲が広く、その処理対象物質はÅからmm, pgからton、無機物から有機物などと極めて多岐にわたっている。このため処理技術もろ過、圧搾、沈殿などの物理学的処理、凝集、吸着、酸化・還元分解などの物理化学的処理、活性汚泥法などの生物学的処理と非常に多様である。さらに近年では、これらの処理に電場、磁場、紫外線や光場などを利用して処理効果を上げる検討がされている。

効率的な水処理システムを組むためには、処理対象物質の性質を十分に把握し、最適な処理方法と材料を選ぶことが重要である。以下に各種高分子材料の各種水処理への適用とその開発動向を述べる。

2-1. 分離膜

分離膜は1960年に海水淡水化用の非対称酢酸セルロース逆浸透膜が開発されて以来、メッキ排水¹⁾、パルプ排水²⁾、染色工業排水³⁾、電着塗装排水⁴⁾等の各種工業排水処理に広く利用されるようになった。元来、膜分離技術の利点はこれが相変化を伴わず省エネルギー的であることと、サブミクロンの粒子や分子をふるい効果によって高性能に分離できることであった。一方、この技術を

表 1 水処理に用いられる機能性高分子材料の種類

高分子材料	分類	材質の例
分離膜	精密ろ過膜 (孔径: $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$)	ポリプロピレン, ポリフッ化ビニリデン, ポリスルホン
	限外ろ過膜 (孔径: $5 \sim 20 \text{ nm}$)	セルロース系, ポリスルホン系, ポリアクリロニトリル系
	ナノろ過膜 (孔径: $2 \sim 5 \text{ nm}$)	ポリアミド系, スルホン化ポリスルホン
	逆浸透膜 (孔径: 2 nm 以下)	酢酸セルロース, ポリアミド系
イオン交換樹脂	陽イオン交換樹脂	強酸性 (母体: スチレン-ジビニルベンゼン共重合体)- SO_3H
		弱酸性 $-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$
	陰イオン交換樹脂	強塩基性 (I, II 型) $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+\text{Cl}^-$
		弱塩基性 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n\text{H}$
高分子凝集剤	ノニオン系高分子凝集剤	ポリアクリルアミド, ポリエチレンオキシド
	カチオン系高分子凝集剤	ポリアミノメチルアクリルアミド, キトサン
	アニオン系高分子凝集剤	ポリアクリルアミド部分加水分解物
固定化担体	包括固定化	ポリエチレングリコール, ポリビニルアルコール
	結合固定化	ポリプロピレン, ポリビニルホルマール, ポリウレタン

図 1 分離膜を用いた浄水処理法

浄水や下水処理などの大規模処理に適用する場合、スケールメリットの小さい膜分離法はコストの面で従来法に比べて不利といわれている。しかし、近年、水環境保全と水資源確保が要求されるなかで、より高度な処理と効率的な水循環が可能である膜分離技術は水処理法の重要な地位を占めつつある。

分離膜の種類は表1のように膜孔径の大きさによって分類される。製膜法は相転換法、延伸法および塗布法等がある⁹⁾。相転換法は貧溶媒等を含む高分子溶液を非溶媒に接触させたり、溶媒を蒸発させたりすることにより液相から固相に転換する方法であり、逆浸透膜から精密ろ過膜まで幅広く膜孔径を制御できる。延伸法は半結晶性の高分子を押出成形し、これを押出し方向に平行に延伸させ結晶構造を破壊して微細孔を形成する方法であり、精密ろ過膜が形成できる。塗布法は多孔性支持膜に

浸漬や界面重合法で高分子を塗布することにより、複合型の逆浸透膜やナノろ過膜を形成する方法である。モジュール形式は平膜、スパイラル膜、中空糸膜、管状膜等がある。

膜モジュールは、浄水・排水処理への適用に向けて開発が急速に進められている。中でも浄水処理への適用に向けて、わが国では厚生省プロジェクトが1991年度より6年間にわたって実施された⁶⁾。図1には、膜利用型浄水処理法（膜ろ過法）の概念図を従来の急速ろ過法と比較して示した。

膜ろ過法には従来の凝集、沈殿、砂ろ過を膜ろ過で置き換えることによって、処理スペースが減少する、維持管理が容易である、安定した処理水質が得られる等の特徴がある。一方、膜ろ過法では処理対象物質が膜表面や孔内部に付着・堆積する、いわゆる膜ファウリングによってろ過流速が著しく低下することが問題となる。

筆者らはこのファウリングを抑制して高いろ過流速が維持できる酢酸セルロース製の中空糸限外ろ過膜およびそのモジュールを浄水処理向けに開発した^{7)~9)}。酢酸セルロースは親水性である上に膜表面の ζ 電位が -30 mV と比較的大きく負に帯電しているため、負の ζ 電位をもつ懸濁物質が静電反発によって付着しにくいという特徴がある。

これによって従来のポリスルホン系やポリアクリロニトリル系の膜に比べて2倍以上のろ過流速が得られることを明らかにした。ファウリングを抑制するために膜の透過側から原水側に圧縮ガスを定期的に透過させて膜目詰まり物質を瞬時に取り除くことができるユニークな膜モジュールも開発されている¹⁰⁾。この膜は伸縮性の大きいポリプロピレン中空糸膜であり、圧縮ガスにより膜の細孔を膨張させて洗浄することができる。

排水処理では、活性汚泥法に膜ろ過法を組み込み高濃度の活性汚泥処理を可能とする、いわゆる膜分離活性汚泥法に向けてさまざまな膜モジュールが開発されている¹¹⁾。中でも膜モジュールを活性汚泥の曝気槽内に浸漬して吸引圧や水頭圧でろ過する浸漬型膜モジュールは、活性汚泥をポンプ循環する従来法に比べてかなり省エネ

ルギー的であるといわれている。これには精密ろ過膜が用いられ、ポリエチレン中空糸膜をスクリーン状にした膜モジュール¹²⁾、塩素化ポリ塩化ビニルの平膜を並列した膜モジュール¹³⁾が代表的である。これらの膜モジュールは尿、浄化槽、産業排水等の処理に用いられている。

逆浸透膜による海水淡水化は海外では数十万 m³/日の規模で、日本でも沖縄県で4万 m³/日の規模で実用化されている¹⁴⁾。最近では、ポリアミド系の逆浸透膜やナノろ過膜が水道水源からの農薬、硝酸性窒素、消毒副生成物の前駆物質、臭気物質の除去に適用されている¹⁵⁾。

2-2. イオン交換樹脂

代表的なイオン交換樹脂はスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を母体としてスルホン化した強酸性陽イオン交換樹脂とクロロメチル化後、トリメチルアミン (I型) やジメチルエタノール (II型) で第四級化した強塩基性陰イオン交換樹脂である。また、クロロメチル化後、第一、第二級アミンを導入した弱塩基性陰イオン交換樹脂、アクリル酸エステル-ジビニルベンゼン共重合体を加水分解した弱酸性陽イオン交換樹脂もある。

イオン交換樹脂の水処理への利用はボイラー給水の軟水化¹⁶⁾に始まり、各種メッキ廃液の回収・精製¹⁷⁾、冶金分野の各種金属の回収¹⁸⁾、原子力発電用水としての復水処理¹⁹⁾、超純水製造¹⁶⁾等と非常に幅広い。中でも超純水用途への展開はイオン交換樹脂の技術を一段と高め、電子産業の発展を大きく推進したと思われる。これらの用途の多くには強酸性陽イオン交換樹脂や強塩基性陰イオン交換樹脂が用いられている。また、最近では水環境保全を目的として、弱酸性陽イオン交換樹脂を用いたし尿処理水の脱色¹⁹⁾、強酸性陰イオン交換樹脂を用いた地下水中の硝酸性窒素除去²⁰⁾等の用途にも開発や実用化が行われている。一方、イオン交換樹脂は実用的には樹脂再生と有機物汚染が問題となる。このため再生容易な樹脂および再生方法、有機物等を除く前処理方法などが開発されている。キレート樹脂もまた廃液中の有害重金属の除去²¹⁾、灌漑用水中のホウ素の除去²²⁾等の水処理分野に幅広く用いられている。

イオン交換膜は地下灌水の脱塩、海水からの製塩を目的として開発され、電気透析法や拡散透析法といった水処理技術を確立した²³⁾。この膜の代表的なものはスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を高分子ネット上にて重合し、スルホン化 (陽イオン交換膜) あるいはアミノ化 (陰イオン交換膜) したものである。排水や用水処理への適用例も多く、各種メッキ廃液からの金属回収²⁴⁾、写真現像液に蓄積するハロゲン化物イオンの除去²⁵⁾、地下水中の硝酸性窒素の除去²⁶⁾等がある。電気透析法では、電気エネルギーを利用して膜中にイオンを移動させるが、このエネルギーを著しく減少させ実用化に導いたのは、

イオン交換基と反対の電荷をもつ高分子電解質を膜面に薄層させた1価イオン選択透過膜の発明によることが知られている²³⁾。これは高分子の技術が水処理技術を進展させた典型的な例である。

2-3. 高分子凝集剤

高分子凝集剤は下水・し尿処理、紙パルプや化学工業などの各種産業排水処理、土木・建築用途など広い分野に利用されており、現在、わが国で年間3万トンを上回る量が消費されているといわれる²⁷⁾。この全体消費量のうち、約半分近くが下水・し尿処理用途であり、年々増加の傾向にある。この傾向はわが国の下水道の普及率の上昇に伴い、下水汚泥量が増加していることに起因している。高分子凝集剤は無機凝集剤に比べて少量添加で凝集性が高く、その種類は極めて多いが大別すると、カチオン系、アニオン系、ノニオン系に分かれる。下水・し尿処理用途にはおもにカチオン系凝集剤が用いられ、産業排水用途にはアニオン系、ノニオン系が用いられることが多い。代表的な合成高分子凝集剤はポリアクリルアミドであり、これそのものはノニオン系であるが、アクリル酸と共重合、加水分解、スルホメチル化などすることによってアニオン系が、ジメチルアミノエチルメタクリレートと共重合、ホフマン分解、マンニヒ化などすることでカチオン系凝集剤が得られる²⁸⁾。最近では合成高分子凝集剤の安全性や環境面の問題が指摘され、セルロース系やキトサンなどの天然高分子凝集剤も注目されている²⁹⁾。近年の下水汚泥処理では、汚泥の脱水性を上げて減量化することが切望されている。このため凝集および脱水効果の高い高カチオン度の高分子凝集剤が開発されている³⁰⁾。また、リン等を含む難処理性の汚泥の凝集には、アニオン基とカチオン基を合わせもつ両性高分子凝集剤と無機凝集剤を併用することで大型で強固なフロックを形成し、脱水効果を上げる方法が提案されている³¹⁾。さらに、従来の粉末型の凝集剤のもつ溶解性や作業性の悪さを改善したエマルジョン型の高分子凝集剤のニーズも高まっており³²⁾、今後ともより機能性の高い高分子凝集剤の開発が期待されている。

2-4. 固定化担体

高分子は下水等の排水中の有機物や栄養塩類を微生物で分解する生物処理プロセスにおいても適用されている。その一つは微生物を材料に担持させた固定化担体であり、下水処理を中心に実用化が進んでいる。近年の下水処理では、湖沼や海域の富栄養化対策として窒素、リンを効率的に除去する高度処理技術の開発が最重要課題の一つとなっている。下水からの窒素除去方法としては、活性汚泥循環変法 (図2) が開発されているが、増殖速度の遅い硝化細菌を系内に保持するために広大な曝気槽が必要となる。そこで、微生物を高濃度に固定化した

図 2 包括固定化担体を用いた下水処理

担体を硝化槽に添加し、硝化を促進する硝化促進型循環変法が開発された^{33), 34)}。これにより窒素除去プロセスが図2のように大幅にコンパクト化された。これは建設省のプロジェクト「バイオフィーラス WT」で開発されたが、ここで用いられたのが微生物をポリエチレングリコールで包括固定化したキューブ状の担体であった。その後、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどによる包括固定化担体も開発されている。包括固定化担体は微生物の保持性や保護性に優れる反面、経済性や強度耐久性に課題がある。そこで、微生物を担体表面または細孔内に自然発生的に付着・増殖させた結合固定化担体の開発も進んでいる³⁵⁾。例えば、ポリプロピレン製の中空円筒表面を粗面化した担体、ポリウレタン製の多孔質担体、ポリビニルホルマール製の多孔質担体、円筒状のポリエチレン多孔質担体などがある。これら固定化担体は硝化反応を含むさまざまなプロセスへの適用が現在試みられており、下水処理水中の窒素のさらなる低減を目指すとともに、下水以外の各種工場排水処理、土壌汚染修復にも利用されていくものと思われる。

③—おわりに

本稿では、水処理に実用化されている4つの機能性高分子材料を紹介した。これら以外にも温度変化に応じて可逆的に膨潤・収縮する吸水性高分子ゲルを汚泥脱水プロセスに適用する新たな水処理技術も開発されつつある³⁶⁾。このように高分子はそれがもつ機能の多様さゆえに、膜ろ過、イオン交換、凝集といった水処理プロセスを生み出し、従来法では除去困難であった物質を効率的に除去できるようにした。紙面の関係でこれらの利用動向のほんの一部を記すに留めたが、高分子が水処理分野に幅広く利用され、重要な役割を果たしていることは明らかである。一方、水処理は基本的に低コストであるこ

とが要求されるため、極めて高性能な材料を開発してもそれが高価であれば、普及しないのが現実である。機能性高分子材料として性能向上を目指すことは当然であるが、同時にその製法改善や材質転換等を行って低コスト化することが非常に重要である。また、単一の材料を駆使した処理方法を考えるのではなく、従来技術や新技術と融合してトータルにみて最適なシステムを組むことも大切である。今後、これらの課題を解決していく中で、高分子を用いた水処理技術が信頼性を確保し、水環境の保全に大いに貢献することを期待する。

文 献

- 1) 光上義道: 水質汚濁研究, 13, 157 (1985)
- 2) 別役仁士: 造水技術, 12(3), 29 (1985)
- 3) 金山彦喜, 山本和夫: 工業用水, No. 384, 41 (1990)
- 4) 安田利行: 工業用水, No. 389, 75 (1991)
- 5) 例えば, 滝沢 章: 膜, アイビーシー, (1992) 第12章
- 6) 国包章一, 眞柄泰基: 科学と工業, 69(2), 54 (1995)
- 7) 中塚修志: ケミカルエンジニアリング, 40(5), 47 (1995)
- 8) S. Nakatsuka, I. Nakate, T. Miyano: *Desalination*, 106, 55 (1996)
- 9) 中塚修志: 分離技術, 28(2), 21 (1998)
- 10) 三浦邦夫, 岡崎 稔: 膜 (MEMBRANE), 20(5), 328 (1995)
- 11) 山本和夫: 用水と廃水, 34(11), 911 (1992)
- 12) 上原 勝: 用水と廃水, 37(10), 823 (1995)
- 13) 清水健二, 石田宏司, 山田 豊, 和泉清司, 師 正史: 季刊環境研究, No. 91, 6 (1993)
- 14) 幸喜 稔: ニューメンブレンシンポジウム '97, 日本膜学会, 8-1-1 (1997)
- 15) 前田恭志: ニューメンブレンシンポジウム '97, 日本膜学会, 8-3-1, (1997)
- 16) 大矢晴彦: 純水・超純水製造法, 幸書房, 149, 162 (1985)
- 17) 松下武志: イオン交換膜およびイオン交換樹脂の応用現況とその動向, 衛生技術会, 2-1 (1987)
- 18) M. Streat: *NATO Conf. Ser.*, 10, 539 (1984)
- 19) 小林義隆, 堀 雅宏, 小林裕徳, 阿部健蔵: 水処理技術, 30(1), 15 (1989)
- 20) 三宅西作: 用水と廃水, 34(7), 25 (1992)
- 21) 北條舒正: キレート樹脂・イオン交換樹脂, 講談社, (1984)
- 22) 安田誠二: 水処理技術, 34(8), 3 (1993)
- 23) 仲川 勤: 最新分離機能膜, シエムシー (1987) p. 53
- 24) R. P. Tison, Y. M. Mikhail: *J. Memb. Sci.*, 11, 147 (1982)
- 25) N. Yamada, S. Matsushita, H. Hirai, I. Tsuyuki, Y. Ogawa: *J. App. Photog. Eng.*, 7, 53 (1981)
- 26) R. Rautenbach, W. Kopp, G. Opberqen, R. Hellekes: *Desalination*, 65, 241 (1987)
- 27) 化学経済研究所編集: 化学経済 (1994)
- 28) 橋田 勲: 水処理技術, 38(10), 1 (1997)
- 29) 木村光雄, 若井睦己, 清水慶昭: 水処理技術, 27(7), 1986
- 30) 芹田 元, 妹尾 学, 岩本和敏, 村井幸一: 高分子論文集, 45, 457 (1988)
- 31) 田中茂幸, 嶋岡忠敬, 清水良晃, 菅野悦次: 下水道協会誌, 29(336), 55 (1992)
- 32) 石坂典広, 橋本浩伸: 水処理技術, 38(6), 315 (1997)
- 33) 田中和博: 水道公論, 25(3), 29 (1989)
- 34) 佐藤和明: 用水と廃水, 40(4), 12 (1998)
- 35) 局 俊明, 高橋正宏, 石井正敏: 下水道協会誌, 32(13), 50 (1995)
- 36) 黄 霞, 海野 肇, 明昌高司, 平佐興彦: 水処理技術, 29(5), 277 (1988)

中塚修志 ダイセル化学工業(株)総合研究所 (671-1283 姫路市網干区新在家 1239) 主任研究員, 工博
1983 年名古屋大学工学部化学工学科卒, 1988 年同大学院工学研究科博士課程修了, 1989~90 年ノースカロライナ州立大学ポスドク, 1990~91 年リサーチ・トライアングル研究所研究員, 1991 年ダイセル化学工業(株)入社。専門は膜分離工学・趣味)旅行