

論文の内容の要旨

論文題目 : Study on Preparation, Characterization and Application of Activated Carbon Membrane with Carbon Whiskers

(和訳 : カーボンウィスカーを有する活性炭膜の製法、特性解析および応用に関する研究)

氏 名 : 裴 尚大 (ペー サンデー)

近年は、耐熱性や耐溶剤性に優れている無機素材膜への期待が大きくなっており、アルミナを中心としたセラミック膜が精密ろ過や限外ろ過の分野で実用化されている。このような状況のなか、われわれは無機素材のうち、特に、カーボン素材とする膜の開発とその利用について検討してきた。カーボンは各種セラミックと同様に、耐熱性耐溶剤性に大変優れているほか、疎水性、導電性あるいは有機物吸着性といった分離膜素材としての特性を備えている。別の言い方をすれば、われわれの目的は、これらカーボンが持っている特性を膜と組み合わせること、すなわち吸着とろ過といった操作を融合させ、新しい分離技術への展開を実現することである。一方、これらの実用化に当たっては、現場用途に合う膜が必要になる。カーボンはその優れた特性にもかかわらず、薄膜として単独利用では、物理的強度に難点があり、使用に十分耐えられないのが現状であった。そこで、われわれは既成のセラミック支持体を膜の担体とし、その表面にカーボンをさまざまな形態の薄膜として固定し、この弱点を改善した。特に本学位論文では、膜上に形成するカーボンの形態として(1)活性炭膜、(2)カーボンウィスカー膜、(3)カーボンウィスカーを有する活性炭膜の3種類の膜の開発と実用化を目指してきた。活性炭膜は高度水処理の代表的な技術である活性炭吸着操作と膜分離操作を組み合わせた溶存物質の吸着除去機能と浮遊物質のろ過機能とを併せ持つ分離膜であると同時に、カーボンの導電性を利用し、電熱再生法による吸着能力の再生が可能であり、長期間の連続操作を可能とした分離膜である(第2章)。しかしながら一方で、溶存有機物質によるファウリングや浮遊物質によるケーキ層形成による膜透過流束の低下は、他の膜分離操作同様、同活性炭膜の実用化の上で大きな課題となった。これらの問題は、膜表面への分離対象物質の直接的な接触を避けることで回避できる。その一手段として、表面に突起状の炭素(カーボンウィスカー)を、鉄を触媒とし

て CVD 法により高密度で成長させたカーボンウィスカー膜の開発を行った（第 3 章）。最後にこれら 2 つの膜、すなわち活性炭膜とカーボンウィスカー膜の長所を融合した、カーボンウィスカーを有する活性炭膜の開発を行った（第 4 章）。以上、本研究で開発したカーボン素材膜開発の流れの概略を述べた。以下は各膜の製法、特性解析および応用能について要約する。

(1)活性炭膜（第 2 章）

活性炭膜製造は、担体として商品化されているセラミック支持体（外径 13mm、内径 9mm、孔径 2.3 μ m）を用いて、その表面上に炭素層を作成することで実施した。具体的には、ポリマーラテックス粒子（ポリ塩化ビニリデン（PVdC）及びポリ塩化ビニル（PVC）の混合物）を懸濁液として支持体上に吸引・充填し、乾燥・焼結・炭化させた。ラテックス懸濁液濃度は 25wt%、乾燥温度は 120 $^{\circ}$ C、熱分解温度は 300 $^{\circ}$ C、炭化温度は 900 $^{\circ}$ Cとした（昇温速度=10 $^{\circ}$ C/min）。この操作は窒素ガス雰囲気下で行った。また、製膜終了後には、活性炭膜の重量を測定し、担体だけの重量との差を計算し活性炭付着量とした。なお、上記温度は、熱重量測定の結果から、300 $^{\circ}$ C付近での重量減少が著しかったことや、900 $^{\circ}$ C付近で重量減少がほぼ見られなくなることから決定した。また、吸着に寄与する細孔は、ポリ塩化ビニリデンからの塩素脱離によって形成された。結果として得られた活性炭膜は吸着と膜分離の二つの機能を合わせ持ち、吸着除去可能な分子量 1000 以下の低分子有機物から、数万程度以上の大分子や懸濁物質が共存するような、除去対象物質が極めて広範囲に渡る水の単独一括処理が可能であることが分かった。特に、ラテックス微粒子を炭化したことが、膜透過時の接触面積の増大につながった。このことは吸着質の物質移動が速やかに起こることを意味し、結果として吸着速度が非常に速くなり、装置のコンパクト化が可能であることを明らかにした。一方、再生法では、膜に通電することで膜温度を上げ、吸着質を脱着させる電熱再生法を用いることで活性炭を取り出すことなく連続的に吸脱着操作を行うことが可能であることを示した。また、加熱平衡脱着モデルにより、瞬時の昇温が初期脱着液濃度を決めていることから、温水接触ではある熱容量を持つカラムなどは必要になり、瞬時昇温が難しくなるが、電熱再生では担体を小さくすることで、ほぼ理想的な瞬時昇温が可能であり、初期脱着ピーク濃度を多角でき、少ない脱着液量で脱着を終了でき、加熱平衡脱着が可能であることが分かった。

(2)カーボンウィスカー膜（第 3 章）

カーボンウィスカーの生成、工業材料としての利用は、20 年以上も前に、研究がされており、用途に応じたウィスカーの形状の制御についても研究がなされている。しかし、このウィスカーを分離膜の表面に形成し、その特徴的な表面構造を利用し、ゲル層やケーク層に強く、洗浄もしやすい、いわゆる、耐汚染性膜としての利用は見当たらなかった。そこで本研究では、同方法の分離膜表面改質への応用性を検討した。具体的には、担体に

なるセラミック支持体（前述）を濃度 0.1M 或いは 0.5M の $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の水溶液中に浸漬し、引き上げて表面を乾燥させた後に石英管の中に置き、炭素源となるメタンを 1000 - 1100°C の窒素バランス中にて 5 - 40 分間流通させることで、CVD によりカーボンウィスカー膜が容易に形成されることを実証した。さらに、触媒濃度が高いほどウィスカー密度が高く、またメタンの濃度が高く、蒸着時間が長いほど、密度が高く長いウィスカーが形成されるといったように、製膜条件による膜表面上のカーボンウィスカーの制御が可能であることを明らかにした。一方、モデル粒子として直径 (0.8 μm) のポリメチルメタアクリレート粒子 (PMMA) を 1000 mg/l 含んだ水を対象としてろ過実験を行い、膜形状細孔径あるいは操作条件に対して透過及び洗浄性能を測定した。結果として膜表面にあるカーボンウィスカーの密度が高い方が、透過流束の減少が制御され、逆洗浄の効果も高かった。しかしながら一方で、透過流速の実用レベルまでの上昇が必要であることも課題として残った。

(3)カーボンウィスカーを有する活性炭膜（第4章）

上述の検討にて、吸着能を有する活性炭膜、及びカーボンウィスカー膜の製法ならびにその特性解析に関して結論を得た。しかしながら、前述のように、前者に関してはろ過性能の長時間維持、後者に関しては高透過流速の達成が課題として残った。その対策として、両者を組み合わせた膜の製法の検討を行った。結果として、活性炭膜の製造において用いられるラテックス粒子溶液の浸漬を Fe 溶液浸漬に先駆けて行うことで、カーボンウィスカー膜に吸着性能を持たせられるばかりでなく、カーボンウィスカー膜形成におけるウィスカー成長の触媒である Fe 溶液の膜支持体深部への浸透を防げることを明らかにした。さらに、ラテックス粒子の PVdC/PVC 存在比、ならびにその支持体への付着量を制御することで、形成されるウィスカーのサイズが自由に制御できること、併せて膜透過に対して支配的に働く膜支持体近傍のウィスカー密度を低く抑えることで、高い透過流束が得られることを明らかにした。また、同操作によって得られるカーボンウィスカー膜を有する活性炭膜の実水処理への適用性の評価を行った。まず、ウィスカーの有無が懸濁粒子による閉塞に起因するろ過性能劣化にどのような影響を与えるのかを実験と数理モデル解析で明らかにした。具体的には、モデル粒子として Poly(methyl methacrylate) (PMMA) を用いたろ過実験及び膜細孔の不完全閉塞と粒子のケーキ層透過を考慮した精密ろ過モデルによる解析を実施した。その結果、ウィスカーの存在によってケーキ層ろ過抵抗、非閉塞面積、膜の閉塞効率、ならびにケーキ層の粒子補足効率が低下することが明らかとなった。さらに実用的な系のデモンストレーションとして、懸濁物質による閉塞、および溶存有機物によるいわゆるカーボンファウリングによる膜性能低下と、活性炭膜の低分子量物質吸着能力の関係を明らかにすべく、いわゆる赤錆水、PMMA、NOM、フェノール及びイソプロパノールなどを組み合わせた溶液のクロスフロー型ろ過実験を実施した。その結果、ウィスカーの存在が膜閉塞を防ぐことで膜の高寿命化を実現し、結果として活性炭膜吸着性能の最大

限の活用を可能とすることが明らかとなった。