



Title	酢酸セルロース中空糸UF膜による浄水処理
Author(s)	中塚, 修志; 阿瀬, 智暢
Description	第2回衛生工学シンポジウム (平成6年11月10日 (木) -11日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 水処理 . 5-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 2, 186-191
Issue Date	1994-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7609
Type	departmental bulletin paper
File Information	2-5-2_p186-191.pdf



酢酸セルロース中空糸UF膜による浄水処理

中塚 修志 (ダイセル化学工業), 阿瀬 智暢 (ダイセン・メンブレン・システムズ)

1. 緒言

浄水処理に膜分離技術を導入しようとする試みは、厚生省の研究開発プロジェクト「MAC21計画」を中心に、最近ますます盛んに行われようとしている。この膜利用型の浄水処理は、コンパクトな処理システム、容易な維持管理および安定な処理水質などの利点を生かして、これまでに約1世紀にわたって使い続けられてきた従来の凝集、沈殿、砂ろ過の一連のプロセスに代替する技術として期待されている。膜処理技術の開発においては、高い膜透水量を安定して得ることが重要であり、このことによってよりコンパクトなシステムとなるだけでなく、処理水量当たりの運転コストを低減させることができる。しかしながら、河川水などの原水を長期間にわたって分離膜でろ過している内に、膜の透水流束は次第に減少したり、また、原水が高濁度に見回れた際には透水流束が著しく低下してしまう場合がある。このような膜透水速度の低下は、原水中の微粒子、細菌、コロイドおよび高分子有機物質などの被ろ過物質が膜表面および膜の孔内部に吸着し、それらが膜面にケーキ層を形成させるという「膜ファウリング」現象によって説明されている^{1,4)}。膜ファウリングについては、これまで様々な膜利用分野において多くの研究がなされており、膜ファウリングが膜素材、ファウリング物質の特性、供給液の環境条件および流動状態に大きく依存することが知られている^{2,5,6)}。従って、膜処理法において高い透水流束を得るためには、適切な膜素材を選ぶとともにクロスフローろ過、逆流洗浄（逆洗）およびエアースクラビング洗浄などのファウリング抑制機能をもつ膜運転システムの操作条件を最適化する必要がある。

本研究では、河川水の膜ファウリング挙動に及ぼす諸因子の影響について知見を得ることを目的として、浄水処理用途に開発した酢酸セルロース製の中空糸限外ろ過（UF）膜を用い、逆洗を伴うクロスフロー一定圧ろ過システムによって河川水のろ過実験を行なった。まず、親水性の膜素材である酢酸セルロース膜の透水性能を疎水性のポリエーテルスルホン製中空糸UF膜と比較した。次いで、酢酸セルロース膜の透水流束に及ぼす回収率、ろ過圧力、逆洗圧力および逆洗頻度の影響を検討した。さらにその透水流束および分画性能と原水水質（濁度）変動との関係を得た。

2. 実験方法

2-1 酢酸セルロース中空糸UF膜

使用した膜は酢酸セルロース（CA）膜およびポリエーテルスルホン（PES）膜であり、それぞれの分画分子量は15万および3万である。両中空糸膜は内径0.8mm、外径1.3mmであり、両モジュールの有効長さおよび膜面積は0.3mおよび0.14m²である。両膜ともそれぞれのポリマーの製膜溶液（ドープ）を2重管ノズルより押し出し、乾湿式紡糸法によって中空状ドープの内部および外部を凝固させつつ相分離させ、膜形成を行った。中空糸膜の分画分子量および純水透過流束の基本性能は、製膜溶液の組成および種々の紡糸条件を変化させて制御した。浄水用途のCA膜は、原水中の懸濁性物質などが吸着

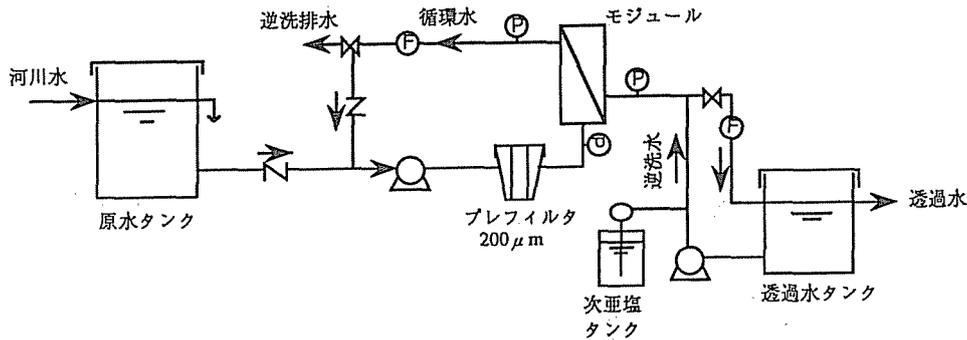


図1 膜処理実験装置の概要

しにくい親水性素材であり、一方、PES膜は耐熱性および耐薬品性に優れる疎水性素材である。

2-2 実験装置および条件

実験装置の概要を図1に示す。原水は兵庫県揖保川下流の河川水であり、実験期間中（約6か月間）の水質変動範囲を表2に示す。河川原水をポンプで送液して200 μ mのプレフィルタおよび中空糸膜モジュールを結ぶループ内に循環させ、原水が中空糸膜の内側を平均流速16 cm/sで流れるクロスフローろ過を行った。ろ過は50～100 kPaの一定圧力で行った。膜ファウリングによる透水流束の低下を防ぐため、膜透過水を定期的に中空糸膜の外側に圧送して膜の内側に付着した膜ファウリング物質を除去（逆洗）し、その逆洗排水を系外に排出した。逆洗水中には微生物による膜の汚染および劣化を防ぐために3～5 ppmの有効塩素濃度となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。逆洗間隔および逆洗時間はそれぞれ15～240分および20～480秒と種々に変化させた。また逆洗圧力は20～200 kPaの一定圧力であった。同一の原水を用いて種々の操作条件で膜モジュールの性能を比較する場合、図1の実験装置の循環ループを各々独立に4系列設けたモジュール評価装置を用いた。

水回収率（R [%]）は逆洗時の排水量（ V_b [l]）を測定し、次式により求めた。

$$R = 100 (J t_f A - V_b) / (J t_f A) \quad (1)$$

ここで、 J [l/m².h] は透水流束、 t_f [h] は逆洗間隔、 A [m²] はろ過面積である。

3. 実験結果および考察

3-1 透水流束に及ぼす膜素材の影響

図2には新品の酢酸セルロース（CA）膜およびポリエーテルスルホン（PES）膜を用い、ろ過圧力50 kPaで揖保川水を連続ろ過運転した場合の両膜の透水流束（Flux）の経時変化を比較した。運転は11月から2月の冬期に行われ、その間の膜供給水温は7～22℃であったが、図の透水流束は水温20℃に換算して示した。図は両膜の逆洗時間をA、BおよびCの3つの運転期間でそれぞれ20、45および70秒と変化させた場合の結果である。逆洗間隔および逆洗圧力はいずれの期間もそれぞれ30分および90～100

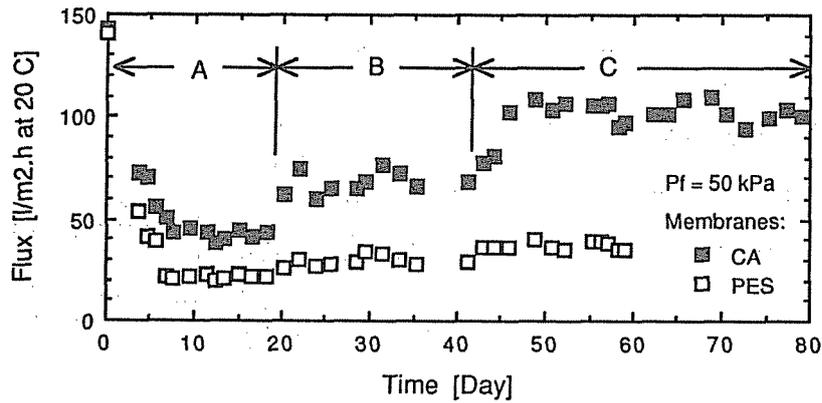


図2 CA膜とPES膜の透水流束の比較

kPaであり、両膜とも同一の設定条件で運転した。運転期間Aにおいて両膜とも透水流束は急速に低下するが、運転開始から約1週間後にはほぼ定常状態に達する。いずれの運転条件においてもCA膜の透水流束はPES膜に比べてかなり大きく、また、CA膜の透水流束が逆洗時間の増加に伴って著しく増加するのに対してPES膜の透水流束はほとんど増加しなかった。この結果から、河川水中の懸濁性物質などの被る過物質は親水性のCA膜には比較的弱く吸着するのに対して疎水性のPES膜には強く吸着するため、両膜を同じ条件で逆洗してもCA膜のみが顕著に透水流束を回復させ得ると考えられる。

各逆洗時間における両膜の定常状態における透水流束を平均し、この平均透水流束を水回収率に対してプロットした結果(CA3およびPES)を図3に示す。CA膜を用いて種々の逆洗条件で過実験した結果(CA1およびCA2)も同図に示す。CA1は逆洗を30分毎に0.25~2.0分と種々の逆洗時間(t_b)で行った結果、CA2は逆洗時間 t_b を1分として逆洗間隔(t_f)を15~120分と種々に変えた結果である。いずれの結果も回収率が80~100%の範囲では、透水流束は回収率を減少させると直線的に増大することがわかる。この直線の傾きの絶対値はCA膜で平均値 $4.3 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ 、PES膜で $1.3 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ であり、CA膜の方がPES膜より3倍以上大きい。直線の傾きが大きいほど、膜に付着したファウリング物質を逆洗によってより除去し易いことを意味しており、親水性CA膜が優れた洗浄回復能力を有することがわかる。

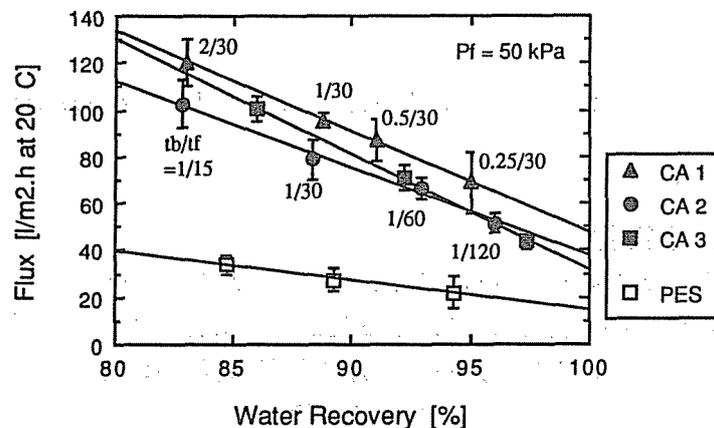


図3 透水流束に及ぼす回収率の影響

表1 原水水質と膜処理水質

	Raw Water	Permeate	
		C A	P E S
pH	6.6 ~ 8.0	6.6 ~ 8.0	6.6 ~ 8.0
Turbidity	5 ~ 67	<0.1	<0.1
Total Iron (mg/L)	0.24 ~ 0.54	<0.03	<0.02
Total Bacteria (1/mL)	500 ~ 2000	0	0
TOC (mg/L)	1.9 ~ 12.8	1.0 ~ 3.3	1.2 ~ 2.2
UV ₂₆₀ (1/cm)	0.03 ~ 0.28	0.01 ~ 0.04	0.01 ~ 0.03
Elec. Conduc. (μS/cm)	70 ~ 320	70 ~ 320	70 ~ 320

CA膜とPES膜による処理水質を原水水質と比較して表1に示す。表中のUV₂₆₀は溶解性有機物の指標である波長260nmにおける吸光度であり、5cm長さのセルで得た測定値を1cm長さに換算した値である。両膜とも濁度、一般細菌、総鉄をほぼ完全に除去し、TOCおよびUV₂₆₀も40~80%除去することができた。CA膜およびPES膜の分画分子量はそれぞれ15万および3万と異なるにもかかわらず、両者はほぼ同程度の除去性能であった。

3-2 透水流量に及ぼす逆洗条件の影響

CA膜を用いて有効ろ過圧力(P_f)が50および100kPaでそれぞれ約1か月のろ過運転をした場合の平均透水流量と逆洗圧力(P_b)の関係を図4に示す。図は平均透水流量を逆洗圧力とろ過圧力の比(P_b/P_f)に対してプロットした。各々の逆洗圧力の運転において回収率が全て90%になるように逆洗時間を調節した。両ろ過圧力の場合とも透水流量は逆洗圧力が増大すれば増加するが、

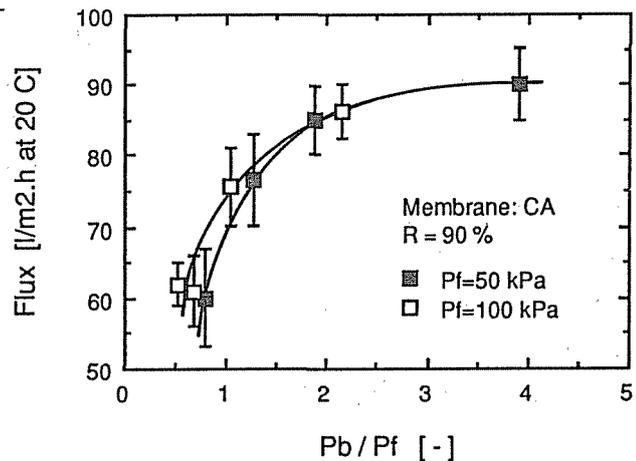


図4 透水流量に及ぼす逆洗圧力の影響

P_b/P_fの値が2より小さくなると透水流量は著しく低下する。このことは即ち、高い透水流量を効果的に得るためには、逆洗圧力をろ過圧力の2倍以上で操作することが重要であることを示唆している。また、興味深いことにろ過圧力を50kPaから100kPaに上昇しても安定時の透水流量はほとんど増加しないことがわかる。これはろ過圧力を増加すると膜面により緻密なケーキ層が形成されることでろ過比抵抗が増大するとともに逆洗によるケーキ層の剥離が困難となるためと考えられる。このような結果は高いろ過流量を維持するためにろ過圧力を増加させる方法が得策ではないことを示している。

図5には、水回収率を90±1%の一定値に設定した場合、CA膜の平均透水流量に及ぼす逆洗頻度の影響を示した。すなわち逆洗間隔を15、30、60、120及び240分とし、それぞれの逆洗時間を0.5、1.0、2.0、4.0および8.0分に設定した場合の透水流量を比較した。図には各々の逆洗条件における逆洗直後と直前の透水流量を示

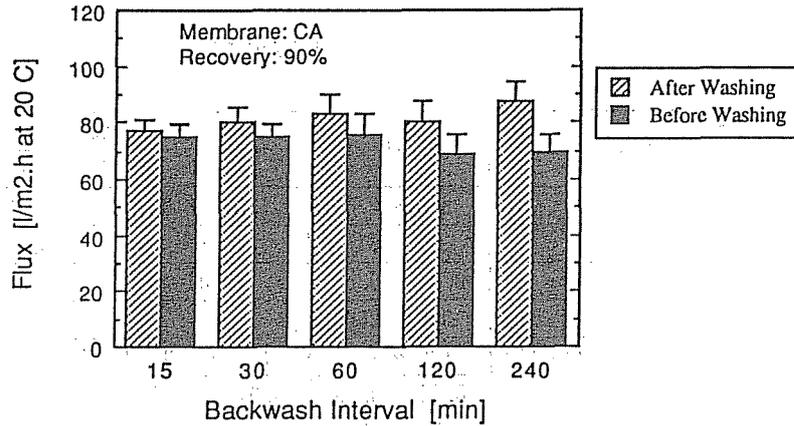


図5 透水流量に及ぼす逆洗頻度の影響

した。逆洗間隔が長くなるとその間隔で起こる透水流量の低下は大きくなるが、逆洗前後の透水流量の平均値はどの逆洗間隔の場合もほぼ同じであった。このことは回収率が同じであれば透水流量は逆洗頻度に関係であることを意味している。逆洗間隔が長くなり、膜供給水循環ループ内の懸濁物質濃度が上昇して著しい膜ファウリングが生じてもCA膜は逆洗で十分に透水流量が回復できる。

3-3 透水流量に及ぼす原水水質の影響

CA膜を用いて約6か月間河川水のろ過実験を行い、透水流量とその間に変動した原水濁度との関係を図6に示した。透水流量は原水濁度の増加に伴って減少し、濁度が4~70の広い範囲においてlog(原水濁度)に対してほぼ直線関係にあることがわかる。このような関係を知ることによって濁度上昇が起こった場合の透水流量の減少程度を前以て予想できる。

原水水質は透水流量のみならず膜の分画性能にも影響を及ぼす。図7は原水の溶解性有機物量の指標である吸光度260nm (UV₂₆₀)のCA膜による除去率とUV₂₆₀値のプロットである。UV₂₆₀は主にフミン質などの有機物分子(分子量10³~10⁵)を対象とした指標であり、分画分子量15万のCA膜ではこれを除去するのが困難と考えられる。しかし、その除去率は原水のUV₂₆₀値が大きくなるほど高くなり約80%にも達する。高いUV₂₆₀値では原水中の有機物分子濃度が高くなり、膜ファウリングがより著しく起こる傾向となる。この結果、膜面に比較的厚いケーキ層が形成し、これがフミン質などを阻止できるダイナミック膜⁷⁾の役割をはたすためにUV₂₆₀の高い除去率を得るもの

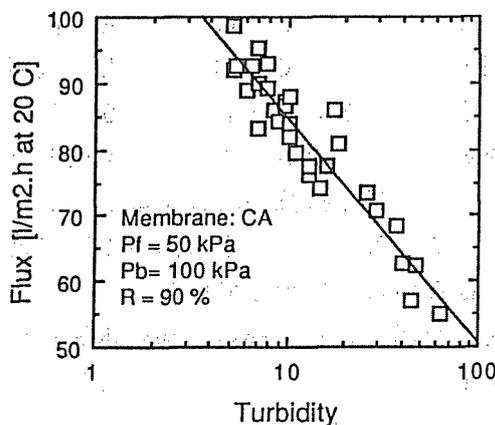


図6 透水流量対原水濁度

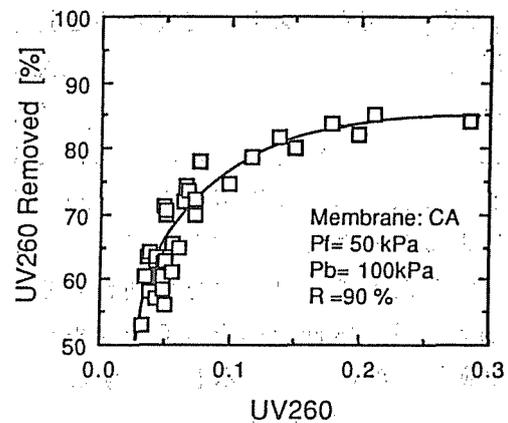


図7 UV₂₆₀除去率対UV₂₆₀

と考えられる。

以上のような河川水の膜ろ過運転の基礎的なデータを下に、今後、実用ベースの大型CA中空糸膜モジュール（膜面積 50 m^2 ）（図8）を用いて膜型浄水システムの本格的な実証実験を進め、実用化に向けての課題を解決していくことが重要である。

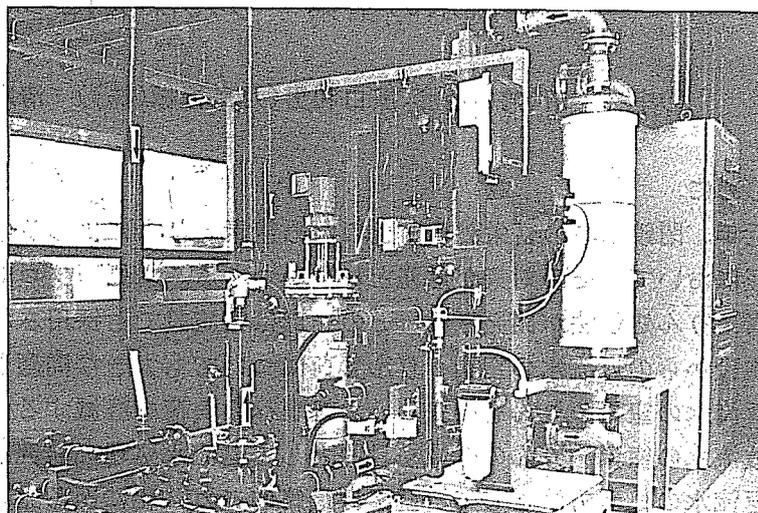


図8 大型膜モジュールによる実証試験

4. 結言

中空糸限外ろ過膜を用いて河川水のろ過実験を行い、膜透水性能および分画性能に及ぼす膜素材、運転操作条件および原水水質の影響を検討し、以下の結果を得た。

- 1) 親水性の酢酸セルロース膜の透水流束は同じ運転条件における疎水性のポリエーテルスルホン膜のものよりも大きく、その差は回収率が小さくなるとさらに大きくなる。
- 2) 酢酸セルロース膜を用い高い透水流束を得るためには、逆洗圧力をろ過圧力の2倍以上に制御することが効果的である。また、透水流束は回収率を変えなければ逆洗頻度にはほとんど影響を受けない。
- 3) 分画分子量15万のCA膜は濁度、総鉄、一般細菌をほぼ完全に除去でき、その透過水質は分画分子量3万のPES膜と同程度である。また、原水の濁度および UV_{260} の増加に伴う膜ファウリング（膜面ケーキ層の形成）によって、膜の透水流束は減少し、有機物分子等の除去率は増加する。

参考文献

- 1) W.F. Blatt, A. Dravid, A.S. Michaels and L. Nelson, in J.E. Flinn (Ed.), Membrane Science and Technology, Plenum Press, New York, 1970, pp47.
- 2) J.M. Laine, J.P. Hagstrom, M.M. Clark and J. Mallevalle, Journal American Water Works Association, 81(11), (1989) 61.
- 3) J.L. Bersillon, International Symposium on Future Industrial Prospects of Membrane Processes, Brussels, (1989) 259.
- 4) M.R. Wiesner and S. Chellam, Journal American Water Works Association, 84(1), (1992) 88.
- 5) A.G. Fane, Journal of Membrane Science, 20 (1984) 249.
- 6) S. Nakatsuka and A.S. Michaels, Journal of Membrane Science, 69 (1992) 189.
- 7) K.A. Kraus, A.J. Shor and J.S. Johnson, Desalination, 2 (1967) 243.