



Title	マンガンにより閉塞した中空糸膜の薬液洗浄方法の検討
Author(s)	吉川, 慎一; 大熊, 那夫紀; 奥野, 裕 他
Description	第5回衛生工学シンポジウム (平成9年11月6日 (木) -7日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 6 水処理 2 . 6-5
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 5, 252-255
Issue Date	1997-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7742
Type	departmental bulletin paper
File Information	5-6-5_p252-255.pdf



6-5 マンガンにより閉塞した中空糸膜の薬液洗浄方法の検討

○吉川 慎一 (日立プラント建設株)
奥野 裕 (日立プラント建設株)

大熊 那夫紀 (日立プラント建設株)
北沢 照啓 (日立プラント建設株)

1.はじめに

膜を利用する浄水システムは、既に実用化の段階に入っており、各地で実機が稼働している。今後は様々な原水に対応するため、濁質のみではなく、溶解性成分の除去も要求されると思われる。

特に除マンガンを目的とした膜利用型浄水システムは、溶解性マンガンを含む地下水を原水として開発が進められてきている¹⁾。しかし、本システムでは固形化したマンガンにより膜が閉塞するという問題があるため、マンガンを洗浄対象とした薬液洗浄を行う必要がある。近年、マンガンにより閉塞した膜の薬液洗浄の報告もなされてきているが、具体的な洗浄方法についての検討例は少ない²⁾³⁾。

そこで本研究では、マンガンにより閉塞した中空糸膜の薬液洗浄について、洗浄液、薬液の組み合わせについて検討した。

2.実験方法

2.1 薬液選定実験

主としてマンガンにより汚染した膜に適する洗浄方法を検討するためには、まず、マンガンを効率よく溶解する薬液を選定する必要がある。膜面に付着しているマンガンの形態は、安定な二酸化マンガンであると考えられる。そこで、粉末状の二酸化マンガン試薬を用いて、図1に示すフローで各種薬液500 mlに対する、二酸化マンガン500 mgの溶解試験を行い、24時間静置後の薬液中に溶出したマンガン濃度を測定した。各種薬液間で、投入マンガン濃度に対する薬液中のマンガン濃度を比較評価して、マンガン溶解率の大きい薬液を選定した。

使用した薬液は、6種類の酸(鉱酸3種、有機酸3種)を検討した。比較のため、アルカリ(水酸化ナトリウム)及び純水を検討薬液に加えた。これらの薬液及び濃度を表1に示す。

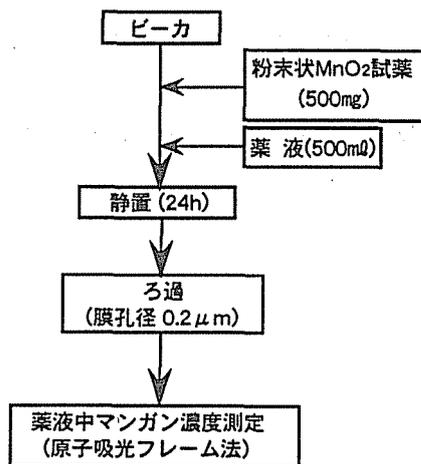


図1 洗浄薬液選定方法

表1 供試薬液

Run No.	薬液	濃度
1	塩酸	0.1N
2	硫酸	0.1N
3	硝酸	0.1N
4	酢酸	0.1%
5	シュウ酸	0.1%
6	クエン酸	0.1%
7	水酸化ナトリウム	0.1N
8	純水	-

2.2 マンガン閉塞膜調製方法

図2に膜を用いたマンガン除去システムのフローを示す。原水に次亜塩素酸ナトリウムを添加し、塩素反応槽内で原水中の溶解性マンガンを酸化し、固形化する。次に固形化したマンガンをPACを

用いて粗大化し、膜によるろ過を容易にして膜モジュールで分離除去する。今回、表2に示すような水質の地下水を原水としたパイロットプラントでデッドエンドろ過を行い、マンガンを閉塞させ洗浄実験の供試膜とした。膜モジュールには、分画分子量200万、ポリアクリロニトリル製の外圧式中空糸膜を使用した。設定fluxは $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 、水回収率は95%とし、20分間に一回エアスクラビング洗浄と逆洗を行った。

表2 原水水質

T-Fe	30 [$\mu\text{g}/\text{Q}$]
S-Fe	30 [$\mu\text{g}/\text{Q}$]
T-Mn	69 [$\mu\text{g}/\text{Q}$]
S-Mn	65 [$\mu\text{g}/\text{Q}$]
pH	8.14

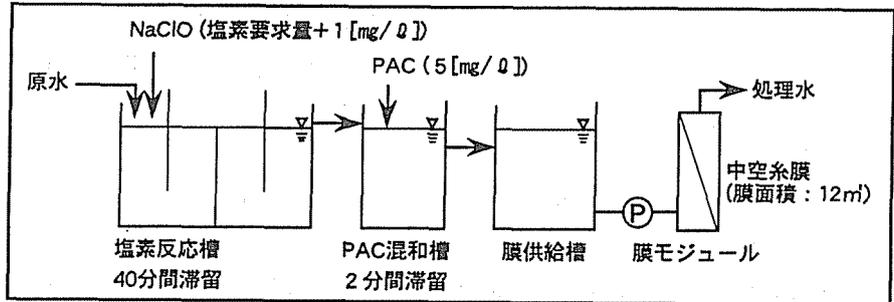


図2 マンガン閉塞膜調整フロー

2.3 透水性能回復実験

洗浄効果の確認には、上記方法でマンガンのみにより膜間差圧を280kPaまで閉塞させた膜モジュールを解体して作製した。ミニモジュールを用いた。ミニモジュールは中空糸膜20本を内径6mmのガラス管に収めたモジュールで、膜面積は $9.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ である。これを図3に示す。

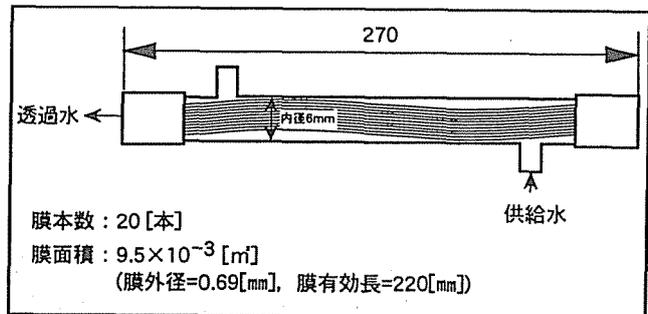


図3 ミニモジュールの概要

薬液洗浄装置を図4に示す。薬液槽、循環ポンプ、ミニモジュールで構成した。原水供給側の循環洗浄とし、各薬液による洗浄後、薬液を純水に変えて薬液の rinse を行った。膜面流速は $93.0 \text{ cm}/\text{min}$ 、薬液量は膜面積当り $3.3 \text{ Q}/\text{m}^2$ である。使用薬液は、塩酸とシュウ酸の混酸および次亜塩素酸ナトリウムを用い、洗浄時間はそれぞれ1時間とした。

洗浄後、図5の装置にて透水性能を評価した。窒素ガス加圧によるデッドエンドろ過を行い、10分間の累積ろ過流量より純水の透過流束を求めた。透過流束は圧力を変えて3点測定した。原水には超純水を用いた。

また、洗浄前後の膜面をX線分析し、膜表面の付着物を測定した。

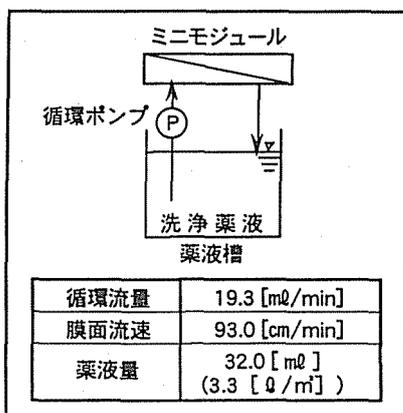


図4 薬液洗浄装置

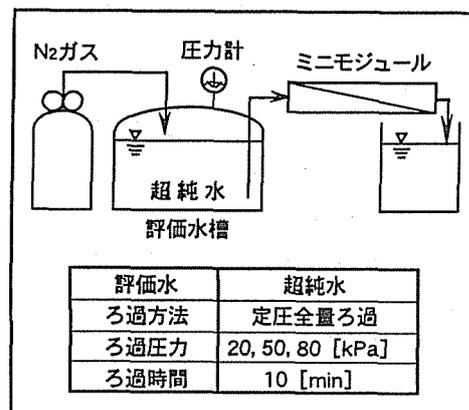


図5 透水性能測定装置

3. 結果および考察

3.1 薬液の選定

図6に各薬液の二酸化マンガン溶解率を示す。シュウ酸及びクエン酸以外の薬液では二酸化マンガンはほとんど溶解せず、溶解率は約1%以下であった。シュウ酸及びクエン酸は溶解率が大きく、それぞれ、約30%、15%であった。シュウ酸の溶解率はクエン酸の2倍であった。そこで洗浄薬液はシュウ酸をベースにすることにした。さらにシュウ酸の二酸化マンガン溶解率を上げるため、酸化力がなくpHを低下することでシュウ酸の還元力を高めることが期待できる、塩酸と混合する効果について検討した。その結果、シュウ酸に塩酸を混和し、混酸にすることで二酸化マンガン溶解率を上げる効果は大きく、シュウ酸単独時に比較して、二酸化マンガン溶解率を2倍にすることができた。又、混酸にすることで膜面にカルシウムが存在する場合、シュウ酸と反応して生成する可能性のあるシュウ酸カルシウムを塩酸にて溶解することができる。従って、塩酸とシュウ酸の混酸を薬液として選定した。また、原水中のフミン質などの有機物による膜の閉塞も考えられるため、塩酸とシュウ酸の混酸による洗浄の他、次亜塩素酸ナトリウムにて洗浄を行うこととした。

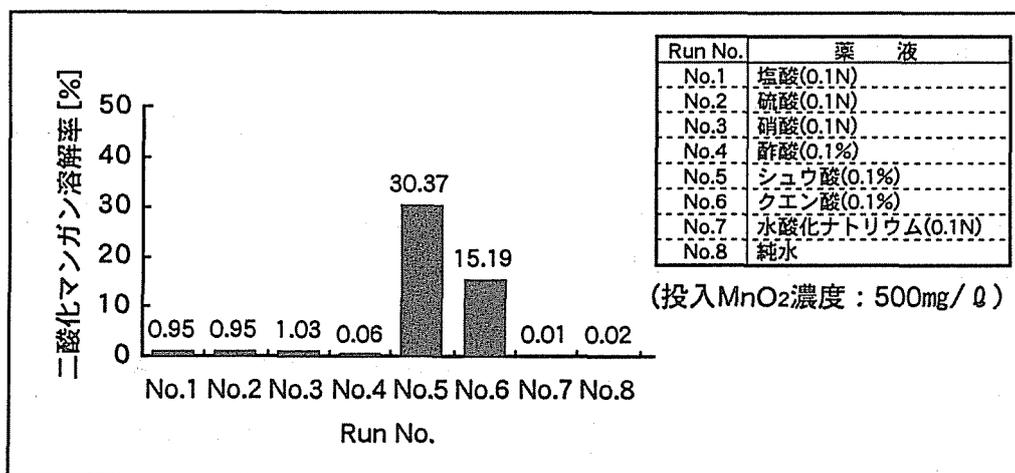


図6 各薬液の二酸化マンガン溶解性

3.2 マンガンによる膜の閉塞

図7に図2に示したパイロットプラントの膜間差圧の経時変化を示す。膜供給水中の溶解性マンガン濃度は0.036 mg/ℓであり、運転開始時は処理水中に溶解性マンガンが0.033[mg/ℓ]存在していた。しかし、5日目以降処理水中には溶解性マンガンが存在せず、同時に膜間差圧の急激な上昇が見られる。また、塩素反応槽中に二酸化マンガンを投入し、反応槽中でマンガン完全に固形化した11~14日目は差圧の上昇を抑止できた。これらより、膜間差圧の急激な上昇は、膜供給水中の溶解性マンガンが膜表面での自触媒効果により固形化、付着し、膜の閉塞が生じたことによるものと考えられる。このようにして得られた、マンガンにより閉塞した膜を透水性能回復実験の供試膜とした。

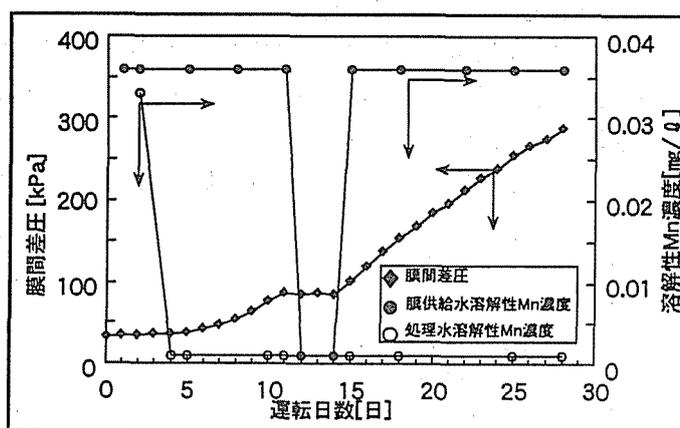


図7 膜間差圧の経時変化

3.3 薬液洗浄効果

図8に新膜に対する透水性能の回復率を示す。シュウ酸と塩酸の混酸による洗浄では塩酸とシュウ酸の濃度比に関わらず、透水性能は70%までしか回復しなかった。また、図9にRun 1の薬液洗浄前後の膜面のX線分析結果を示す。図9より膜表面の無機成分は、洗浄除去されていることから、有機物による膜の閉塞が生じていることが考えられた。そこで、次亜塩素酸ナトリウムによる洗浄を組合せたところ、透水性能は95%まで回復し、薬液により洗浄できていることが確認できた。

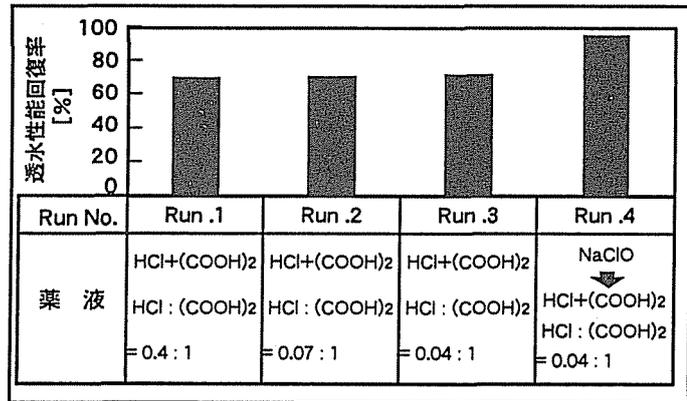


図8 透水性能回復率

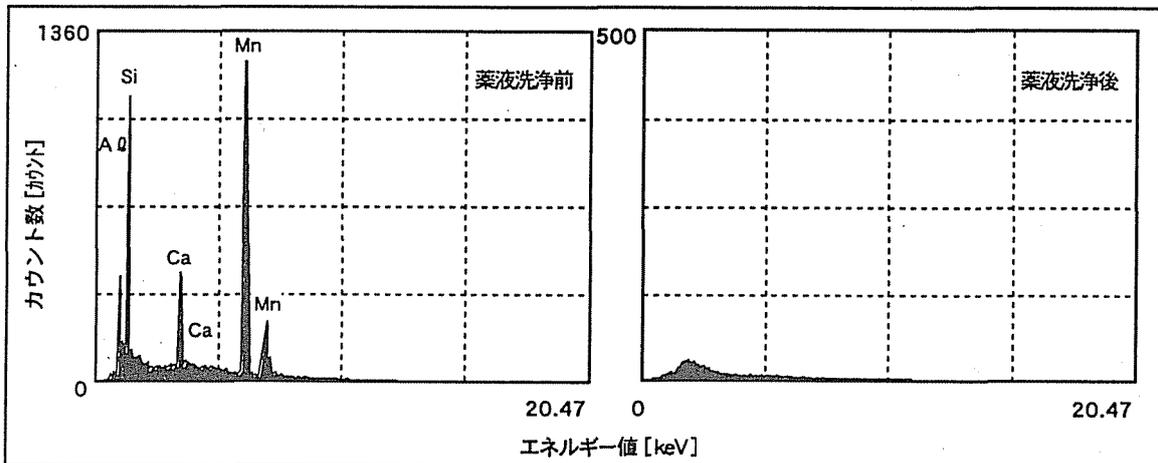


図9 薬液洗浄前後の膜表面X線分析

4.まとめ

マンガン汚染膜の薬液洗浄方法について検討し、以下の結果を得た。

- (1) マンガンによる膜面閉塞現象は、自触媒効果による膜面固形化が膜閉塞の主因と考えられた。
- (2) 7種の薬液を用いて二酸化マンガン粉末の溶解性を評価したところ、シュウ酸をベースに塩酸を混ぜた薬液の溶解量が大きかった。
- (3) 膜透水性による薬液洗浄方法の評価を行い、混酸（シュウ酸+塩酸）及び、次亜塩素酸ナトリウムで洗浄する方法での洗浄効果を確認した。

参考文献

- 1) 玉江正威ら他3名：UF中空糸膜による鉄・マンガン除去，第48回水道研究発表会講演集，pp212～213，(1997)
- 2) 池 卓ら他6名：マンガンによる中空糸精密ろ過膜のファウリング，第48回全国水道研究発表会講演集，pp216～217，(1997)
- 3) 神保吉次，後藤光亀：高濃度鉄・マンガン含有地下水の連続膜ろ過及び薬品洗浄特性，環境工学研究論文集，vol.32，pp49～58，(1995)