

第5章 各分野・対象物別における濾過事例

第2節 浄水処理

[5] 酢酸セルロース製中空糸限外ろ過膜の設計と運転条件の最適化

阿瀬 智暢, 吹ヶ田 裕章, 犬養 尚正, 綿部 智一
ダイセン・メンブレン・システムズ(株)

(株)技術情報協会

2014年8月発刊「濾過スケールアップの正しい進め方と成功事例集」抜刷

第2節 [5] 酢酸セルロース製中空糸限外ろ過膜の設計と運転条件の最適化

はじめに

浄水処理への膜ろ過法の適用開発が始まり、20年以上が経過した。そして現在、膜ろ過法は全浄水量の1%を超えた。しかしいまだ、膜ファウリングに対する絶対的な対処方法はなく、大学や企業などで様々な角度から膜ファウリング対策が検討されている。私たちはその中でも膜素材に着目し、酢酸セルロースという素材を選定した。そして、この酢酸セルロース製中空糸限外ろ過膜を用いて種々の検討を行い、中空糸膜の設計及び膜素材に適した運転条件の最適化に努めてきた。その成果を紹介する。

1. 酢酸セルロース製中空糸限外ろ過膜について

内圧ろ過方式の酢酸セルロース製中空糸限外ろ過膜の特徴とその優れた透水性能について述べる。

1.1 酢酸セルロース製中空糸限外ろ過膜とポリアクリロニトリル製中空糸限外ろ過膜

相転換法（溶液製膜法）で製造した酢酸セルロース（CA）製中空糸限外ろ過膜の特徴について述べる。

酢酸セルロース製中空糸限外ろ過膜は、膜の内外両表面に緻密な孔径の層（スキン層）をもつ非対称構造の膜である。同様に非対称構造膜であるポリアクリロニトリル（PAN）製中空糸限外ろ過膜と物性比較を行った。表1にCA、PAN両素材の接触角、吸水率、タンパク質吸着量（牛血清アルブミン：BSA）、ゼータ電位の物性を示す。この表から、CAはPANに比べ、吸水率が大きく（親水性が高い）、かつ、タンパク質の吸着の少ない素材であることがわかる。また、CAはゼータ電位が大きく負に荷電していることが特徴的である¹⁾。

表1 CA（酢酸セルロース）とPAN（ポリアクリロニトリル）の物性比較

膜素材	CA	PAN
接触角 [°]	50 ~ 55	55 ~ 58
吸水率 (25°C) [%]	4.7 ~ 6.5	2.5 ~ 3.6
BSA 吸着量 [mg/m ² , pH7]	0.5	1.3
ゼータ電位 [mV, pH7]	-30	-7.5

表2 膜モジュール仕様

膜素材	CA膜	PAN膜
分画分子量	150,000	100,000
中空糸膜内径/外径 [mm]	0.8/1.3	0.8/1.3
膜面積 [m ²]	0.14	0.14

1.2 膜素材と透水性能

表2に示すCA膜、PAN膜の2種類の膜モジュールを用いて、表流水の膜ろ過実験（無薬注）を行った。

CA膜及びPAN膜の透過流束の経日変化を図1に示す。

PAN膜に比べ、CA膜の透過流束が2倍以上高くなった。これはCA膜の高い親水性と負のゼータ電位が関与していると考えられる。表流水中に含まれる多くの被ろ過物質は疎水性である。疎水性の物質は疎水性の素材に吸着しやすく、逆に親水性の素材には吸着しにくい傾向がある。また、それらの物質は負に帯電していることが多く、ゼータ電位がより負に荷電しているCA膜とは電気的反発によって吸着しにくい状況にあると考えられる¹⁾。

このように透水性能は膜素材に大きく影響され

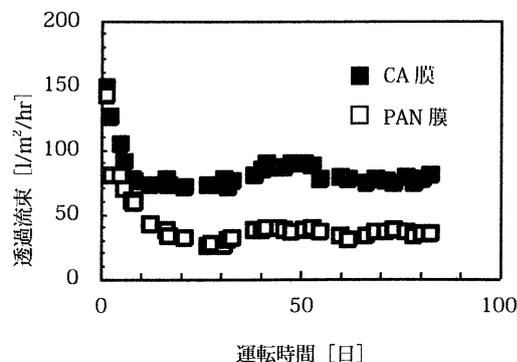


図1 CA膜とPAN膜の透過流束の比較

る。膜素材の選定が膜モジュール開発を行う上で重要な課題となる。

2. 中空糸膜の設計と透水性能

中空糸膜の設計は、膜構造と中空糸膜のディメンジョンの両面から行われる。それらは物理的耐久性と実際の透水性能を考慮して決定されるべきものである。

2.1 膜構造と透水性能

1.2の結果から、酢酸セルロース製中空糸限外ろ過膜はポリアクリロニトリル製中空糸限外ろ過膜に比べ、高い透水性能を示すことが確認できた。さらに、透水性能は膜構造を変化させることで向上する。

酢酸セルロース製中空糸限外ろ過膜の内表面スキン層の膜孔径をほとんど変えず、膜内表面付近の空孔率を増加させた。図2に従来膜と高流束膜の膜内表面付近のSEM写真および中空糸膜断面の空孔率分布を示す。

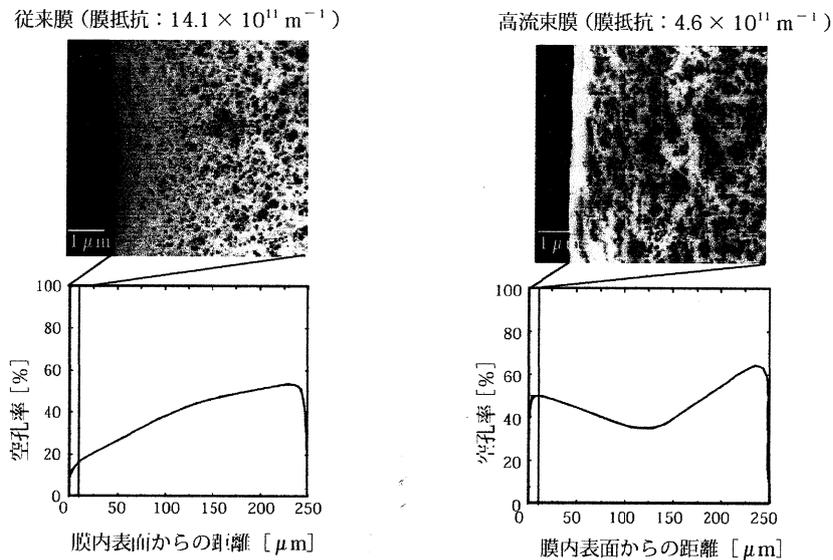


図2 従来膜と高流束膜の膜構造の比較

膜内表面から膜断面方向5 (μm) あたりまでの空孔率分布をみると、従来膜と比べ、高流束膜の空孔率は4~5倍大きくなっている。純水を用いて膜抵抗を測定したところ、従来膜の膜抵抗が $14.1 \times 10^{11} \text{ (m}^{-1}\text{)}$ 、高流束膜の膜抵抗は $4.6 \times 10^{11} \text{ (m}^{-1}\text{)}$ であった。膜内表面付近の空孔率を高めることで膜抵抗を1/3以下に低減させることができた。図3に実際に表流水を用いて実験を行った場合の従来膜と高流束膜の比較結果を示す。膜構造の改良により、高流束膜の透過流束は従来膜の透過流束の約2倍に高めることができた¹⁾。

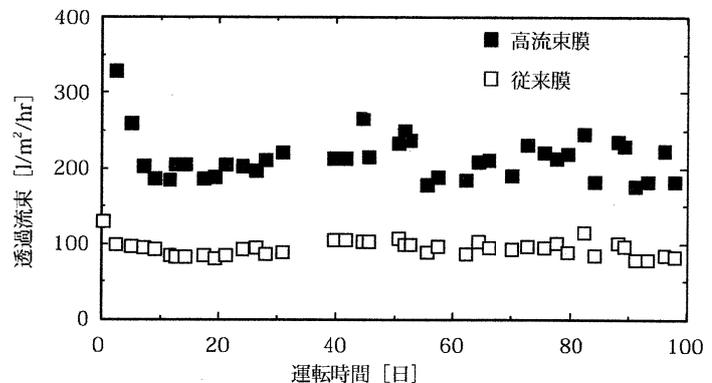


図3 従来膜と高流束膜の透過流束の比較

2.2 中空糸膜のディメンジョンと透水性能

中空糸膜のディメンジョン（中空糸膜長さや中空糸膜内径）もまた、透水性能に大きな影響を及ぼす。

(1) 中空糸膜長さ

中空糸膜内径を 0.8 (mm) とし、中空糸膜長さが種々に異なる膜モジュールを用い、表流水による定圧ろ過運転を約 2 ヶ月間行った。図 4 に透過流束（運転期間中の平均値）と中空糸膜長さの関係を示す。中空糸膜長さが短いほど透過流束は高くなるのがわかる。これは、中空糸膜長さが短いほど逆洗によって中空糸膜内部の付着物を均一に押し流すことができ、逆洗効果が向上するためと考えられる。

(2) 中空糸膜内径

中空糸膜長さ 1 (m) で中空糸膜内径が種々に異なる膜モジュールを用いて実験を行った。透過流束（運転期間中の平均値）と中空糸膜内径の関係を図 5 に示す。透過流束は内径が 0.4 ~ 0.8 (mm) では大きな差がないが、内径 1.0 (mm) 以上になると低下する傾向にある。これは中空糸膜内径が大きくなると逆洗水の中空糸膜内線速が低下し、逆洗効果が低下することが原因と考えられる。

このように、透水性能向上の観点から膜構造と中空糸膜のディメンジョンを設計し、最適化する必要がある²⁾。

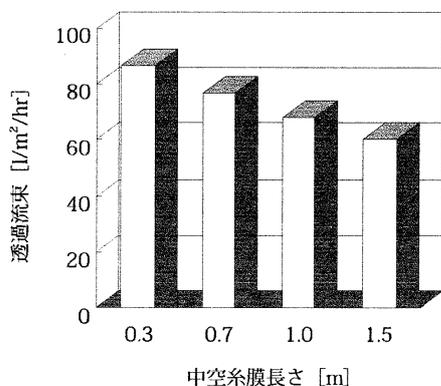


図 4 透過流束に及ぼす中空糸膜長さの影響

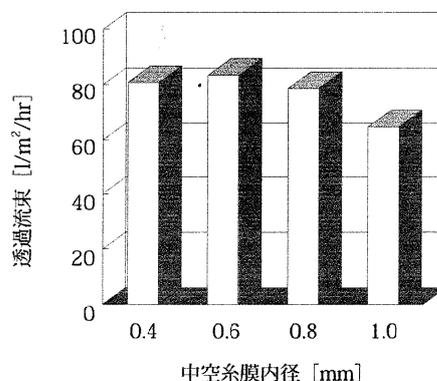


図 5 透過流束に及ぼす中空糸膜内径の影響

3. 運転条件と透水性能

3.1 膜間差圧

透過流束に及ぼす膜間差圧の影響を図 6 に示す。透過流束は膜間差圧が 80 (kPa) 付近で最大となり、それ以上になると著しく下がってしまう。これは膜面に形成されたケーキ層が圧密化し、ろ過抵抗が高くなったことが原因と考えられる。さらに、逆洗効果も低下したためと考えられる²⁾。

* 膜間差圧 = 膜一次側平均圧 - 膜二次側平均圧

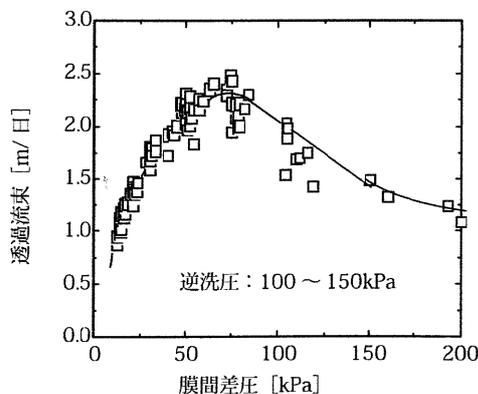


図 6 透過流束に及ぼす膜間差圧の影響

3.2 逆洗圧

図7に透過流束に及ぼす P_b (逆洗圧) / P_f (膜間差圧) の関係を示す。透過流束は約1ヶ月間の定圧ろ過運転での平均値である。全ての条件で水回収率は90%に設定した。 P_b/P_f を高めれば透過流束も上昇する。しかし、 P_b/P_f が4倍以上になると透過流束は上昇しなくなる。また、膜間差圧が50 (kPa)、100 (kPa) では同じ傾向にあった²⁾。

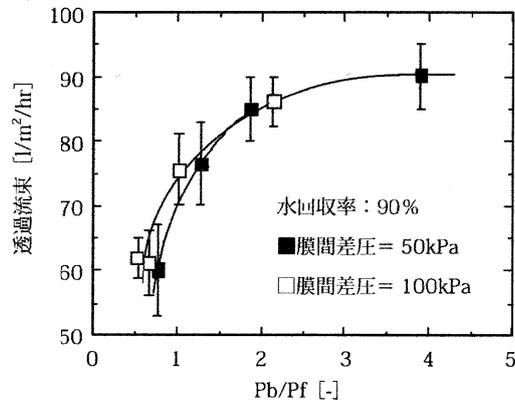


図7 透過流束に及ぼす P_b/P_f の影響

3.3 水回収率

図8に透過流束と水回収率の関係を示す。逆洗時間と逆洗間隔を種々に変化させて水回収率を変えた。いずれの場合もこの範囲の水回収率では、水回収率を高めていくと透過流束は直線的に低下する。ただし、膜素材 (CA, PES (ポリエーテルサルホン)) によって直線の傾きは異なる²⁾。

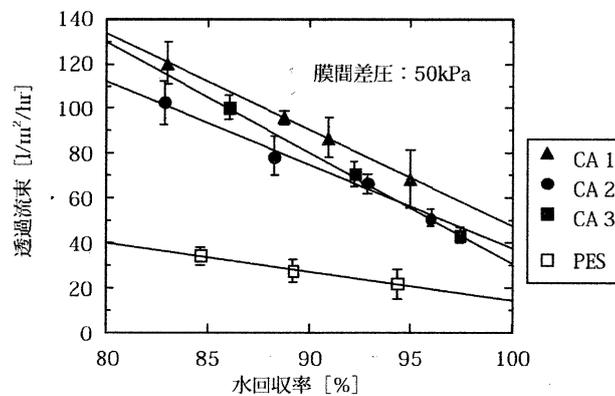


図8 透過流束に及ぼす水回収率の影響

3.4 逆洗間隔

水回収率を一定 (90%) にし、逆洗間隔を変えた場合の透過流束の変化を図9に示す。逆洗間隔を15分、30分、60分、120分、および240分とし、逆洗時間を0.5分、1分、2分、4分および8分とした。図には各々の逆洗条件における逆洗直後と逆洗直前の透過流束を示す。逆洗間隔が長くなると、その間での透過流束の低下は大きくなるが、逆洗前と逆洗後の透過流束の平均値は逆洗間隔に関係なく、ほぼ同じであった。つまり、水回収率が同じであれば透過流束は逆洗間隔にほとんど影響されない²⁾。

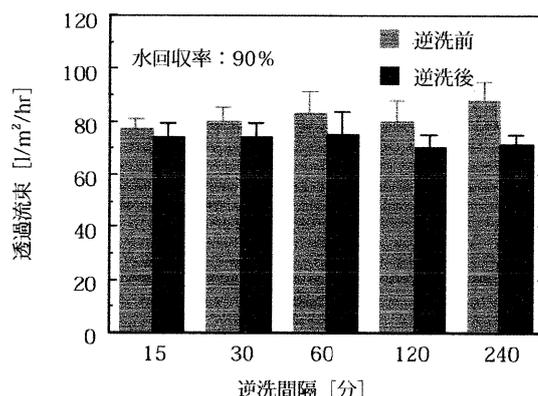


図9 透過流束に及ぼす逆洗間隔の影響

4. 限外ろ過膜によるウイルス除去性能

細菌の大きさは最も小さなもので0.3 (μm) 前後、病原性原虫クリプトスポリジウムは細菌よりも大きく3～5 (μm) 前後、逆にウイルスになると最も小さな細菌よりもさらに小さく0.02 (μm) 程度の大きさになる。今後、浄水処理においてウイルス除去が注目される可能性がある。

分画分子量15万（公称孔径 0.01 (μm)) の酢酸セルロース製中空糸限外ろ過膜によるウイルス除去データを表3に示す。限外ろ過膜を用いることによって、ウイルスを99.9999%以上除去することが可能になる。逆に精密ろ過膜の孔径は0.2 (μm) 前後なので、原理的にはウイルスは殆ど除去できない¹⁾。

表3 酢酸セルロース製中空糸限外ろ過膜によるウイルス除去試験例

ウイルス：RNA フェージQ β （大きさ：23nm） PFU・・・Plaque Forming Unit

RUN	原水中のウイルス [PFU/ml]	膜透過水中のウイルス [PFU/ml]	除去率 [%]
1	8.0×10^5	7.0×10^{-1}	99.999913
2	1.2×10^5	$< 1.0 \times 10^{-2}$	> 99.999992
3	1.0×10^6	1.0×10^{-2}	99.999999

5. 大型膜モジュールによる長期運転

酢酸セルロース製中空糸大型膜モジュール（膜面積50 (m^2)) を用いて約3年間にわたる長期運転を行った。実験に使用した膜モジュールの仕様を表4、その寸法を図10に示す。また、表5に運転条件、図11に実験装置のフローを示す。

原水には兵庫県の揖保川表流水を用い、凝集剤は注入せず、200 (μm) のストレーナーのみで前処理を行った後、定量ろ過方式による膜ろ過を行った。

物理洗浄としては透過水を用いた水逆洗のみを実施し、逆洗水には次亜塩素酸ナトリウムを遊離残留塩素が3～5 (ppm) となるように添加した。逆洗はろ過45分ごとに実施し、上向流・下向流の逆洗をそれぞれ30秒間ずつ合計1分間行った。尚、本実験に使用した中空糸膜は高流束膜ではなく、従来膜を用いた。

表6にこの運転期間中の原水と膜透過水水質を示す。運転期間中、原水濁度は最大90 (度) まで上昇したが、膜透過水濁度は常に0.01 (度) 以下と安定しており、一般細菌、総鉄もほぼ完全に除去することができた。

ただし、E₂₆₀ などのような溶解性物質については限外ろ過膜でも十分に除去することはできない。

本実験では定量ろ過制御を行ったため、膜の目詰まりの進行にともない、膜間差圧が徐々に上昇する。

図 12 に示すように、膜間差圧の上昇は初期は緩やかだが、あるところから急激に上昇する傾向がある。

これは定期的な逆洗（物理洗浄）で除去できない不可逆的ファウリングと呼ばれる現象が生じているためである。この不可逆的ファウリングについては薬品洗浄（化学洗浄）で除去する必要がある。

表 4 実験に使用した膜モジュール

膜モジュール型式	FX50RVC-FUC1581
膜素材	酢酸セルロース
分画分子量	150,000
膜面積	50m ²
空重量	約 50kg

表 5 運転条件

透過流束 [l/m ² /hr]	62.5
循環流速 [m/秒]	0.13
ろ過時間 [分]	45
逆洗時間 [分]	0.5 + 0.5
フラッシング時間 [秒]	5
水回収率 [%]	90

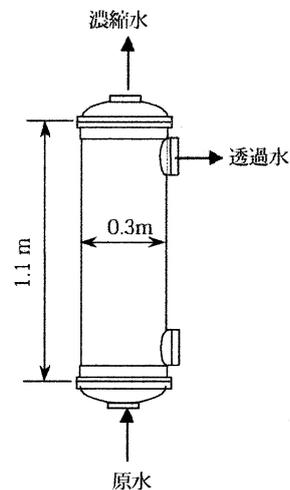


図 10 膜モジュール寸法と水の流れ

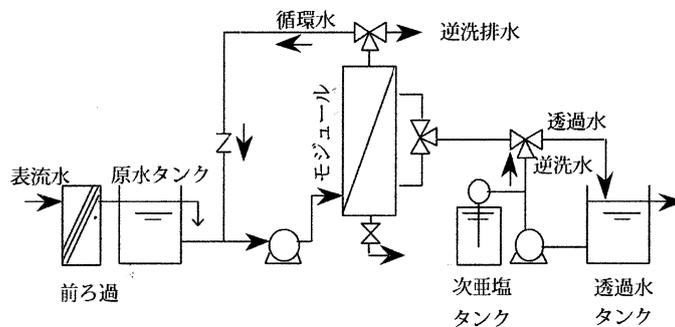


図 11 膜ろ過実験装置のフロー

表 6 原水及び膜透過水の水质

	原水	膜透過水
濁度 [NTU]	0.3 ~ 90.3	< 0.01
一般細菌 [CFU/ml]	43 ~ 3900	0
KMnO ₄ 消費量 [mg/l]	0.3 ~ 37	0.3 ~ 6.5
総鉄 [mg/l]	0.03 ~ 5.1	< 0.03
総 Mn [mg/l]	0.009 ~ 0.87	0.001 ~ 0.03
総 Al [mg/l]	0.03 ~ 3.2	0.001 ~ 0.05
E ₂₆₀ [Abs/cm]	0.02 ~ 0.153	0.012 ~ 0.046

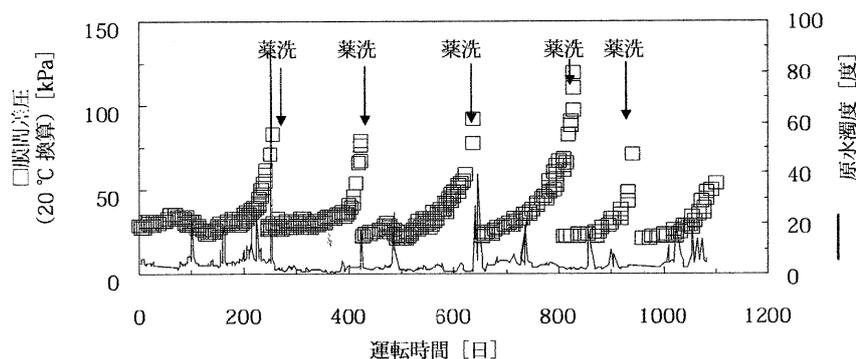


図 12 大型膜モジュールによる長期実験結果

今回の実験では膜間差圧が 80 (kPa) 以上に達した段階で、クエン酸と界面活性剤及び次亜塩素酸ナトリウムで洗浄を行った。その結果、膜性能をほぼ初期値まで回復させることができた。

今回設定した運転条件では約 6 ヶ月ごとに薬品洗浄が必要になることが明らかになったが、高流束膜を用いた場合、さらに薬品洗浄間隔を長くすることができる¹⁾。

おわりに

分離膜の透水性能は膜素材に最も大きな影響を受ける。また、膜構造や中空糸膜のディメンジョンにも強く影響を受けることが確認できた。さらに、膜モジュールの運転条件も透水性能維持のために重要な因子となる。膜のランニングコスト低減という課題を解決するため、高透水性能を維持しつつ、要求される耐久性を担保した実用性のある膜が求められている。そのためには、膜素材・膜構造・中空糸膜のディメンジョン・運転条件を最適化し、製造コストと物理的・化学的耐久性にバランスの取れた膜及び膜モジュール開発が必要となる。

凝集剤を使用することなく物理的に浄水処理を行える膜ろ過法は極めて魅力的な技術である。しかし、浄水技術として膜ろ過法をさらに普及させていくためには上述の課題を克服していかなければならない。

文 献

- 1) 阿瀬智暢, 第 32 回先端繊維素材研究委員会 (AFMc) ミニシンポジウム (京都大学), 2008 年 2 月 8 日
- 2) 中塚修志, ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム 98, 日本能率協会