「繊維技術を用いた分離技術」特集

浄水処理用中空糸分離膜

中 塚 修 志

1. はじめに

中空糸膜を用いた分離技術は、海水淡水化や透析用途をはじめとして、電子工業、医薬工業、食品工業、化学工業などの各種産業分野や水処理分野に幅広く利用されるようになった。これらの用途への展開に伴い、様々な膜材質や孔径、構造をもつ中空糸膜が高い透過性、分離性および耐久性を目指して開発された。

一方、現在の浄水処理技術は、凝集沈殿・砂ろ過・殺菌を基本工程としており、約1世紀の間、大きな技術革新がなされず、諸問題を抱えるようになった。しかし、最近、膜分離技術を浄水処理に適用することが試みられ、この新技術は維持管理の容易さ、処理水質の向上と安定性、省スペース性などの利点があることが実証され、わが国でも数年前から実用化が進みつつある。

ここでは、まず浄水処理用分離膜の最近の開発動向を述べ、次いでその実施例として弊社が本用途向けに開発した酢酸セルロース製の中空糸膜の特徴と、本膜を用いた実証運転の結果を説明し、今後の展開について述べる。

2. 浄水処理用分離膜の開発動向

浄水処理用分離膜は、河川水、湖沼水、地下水などの原水中の懸濁物質、細菌類、原虫などを除去することを主目的とする限外ろ過(UF)膜および精密ろ過(MF)膜と、臭気物質、色度成分、消毒副生成物などの溶解性低分子物質を除去することを主目的とする逆浸透膜およびナノろ過膜に大別できる。表1には種々の浄水処理用分離膜の一般的な特徴を示した。適切な膜処理方法を選択するためには、原水水質の特徴と目的とする処理水質のレベ

ルを明らかにする必要がある。その上で、その処理水質を得るための処理コストを最小にする分離膜、膜モジュールおよび処理システムを決めることが重要である。ナノろ過(NF)膜や逆浸透(RO)膜を用いれば、極めて高度な処理水質が得られるが、操作圧力が高いため、処理エネルギーあるいはコストが増大する。そこで、溶解性低分子物質の除去が必要な原水に対しては、より低圧で運転できるNF膜¹⁾を用いたり、UF膜やMF膜による処理法と活性炭やオゾン、生物処理などの処理法とハイブリッド化する方法²⁾が採られる。このような膜利用型浄水処理技術は、1991年度から6年間にわたって行われた厚生省の研究開発プロジェクトによって大きく進展した^{2,3)}。

浄水処理では、日量数万m³以上の処理を行う場合があり、このような大量処理に向けて、体積あたりの膜面積占有率が高く、物理洗浄が効果的に行える中空糸膜が除濁・除菌を主目的とする浄水処理に最も適すると考えられている。現在、実用化されている中空糸膜は、材質が酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどがあり、分画分子量が1万のUF膜から孔径0.2μmのMF膜まで幅広い分離孔径が用いられている。高い膜透過流束を維持するためには、膜材質として膜面に汚染物質が付着(ファウリング)しにくい親水性の材質がよく、セルロース系素材はこの点で優れている。中空糸モジュールは、中空糸膜をケーシングに収めるタイプと、中空糸膜を原水槽に浸漬するタイプがある。前者は原水を中空糸の内側および外側に供給する内圧方式および外圧方式があり、後者は吸引圧あるいは水頭差でろ過して中空糸膜の内側に透過水を得る⁴⁾。また、物理洗浄方法は透過水

Hollow Fiber Membrane for Drinking Water Treatment

著者紹介 SHUJI NAKATSUKA

Research Center, Daicel Chemical Industries, Ltd.

ダイセル化学工業株式会社総合研究所 主任研究員 工学博士

著者は、膜分離工学、固液分離工学を専門とされ、第4回セルロース学会技術賞を受賞されている。趣味は、旅行とのこと。

本稿では、中空糸分離膜を用いた浄水処理技術の開発動向と実施例について解説していただいた。

表1 各種の浄水処理用分離膜の特徴

	精密ろ過 MF	限外ろ過 UF	ナノろ過 NF	逆浸透 RO
膜孔径	0.02~1 μ m	5~20nm	2~5nm	<2nm
純水透過流量 [$\ell/m^2 \cdot h$]	500~10,000	100~2,000	20~200	10~100
膜構造	均質, 非対称	非対称	非対称, 複合	非対称, 複合
膜材質 ¹⁾	CA, PC, PE, PP, PTFE, PVDF, CE	C, CA, PA, PS, PAN, PES, PVA, PVDF, CE	CA, PA	CA, PA
製膜法	相転換法, 延伸法, 焼結法	相転換法, 焼結法	相転換法 (表面処理)	相転換法 (表面処理)
モジュール	中空糸型, スパイラル型, 管型, 平板型, マルチルーメン型			
除去対象	微粒子, 細菌, ウィ ルス, 藻類, 等	微粒子, 細菌, ウィ ルス, 藻類, フミン 酸, 等	微粒子, 細菌, ウィ ルス, 藻類, フミン 酸, フルボ酸, NH ₃ - N, 消毒副生成物, 等	微粒子, 細菌, ウィ ルス, 藻類, フミン 酸, フルボ酸, NH ₃ - N, 消毒副生成物, 無 機塩等
ろ過圧力[kPa]	20~200	50~500	500~3,000	2,000~10,000
運転エネルギー [kWh/m ³] ²⁾	0.03~0.3	0.05~0.5	0.5~3.0	1.0~7.0

¹⁾C: 再生セルロース, CA: 酢酸セルロース, CE: セラミック, PA: ポリアミド, PNA: ポリアクリロニトリル, PC: ポリカーボネート, PE: ポリエチレン, PES: ポリエーテルスルホン, PP: ポリプロピレン, PS: ポリスルホン, PTFE: ポリ四弗化エチレン, PVDF: ポリ弗化ビニリデン

²⁾表流水を回収率90%で膜処理した場合の膜ろ過部での消費電力量の推定値

を膜透過側から原水側に圧入する水逆洗⁵⁾, 空気を用いるエア逆洗⁶⁾, 空気中空糸膜を振動させて洗浄するエースクラビング洗浄⁷⁾, および原水を膜表面に高線速で流すフラッシング洗浄⁸⁾などがある。エア逆洗では, 中空糸膜の内側から600kPaの圧縮エアーを透過させることによって, 膜外表面に付いた汚染物を剥離・洗浄する方法がある⁶⁾。この場合, 中空糸膜は高い圧力を繰り返し作用しても, 充分耐久性のある設計がなされている。このように, 中空糸膜・モジュールの設計は上記の運転法や洗浄法において, その効果が最大になるように工夫されている。

3. 中空糸膜による浄水処理の実施例

3.1 酢酸セルロース中空糸膜の特徴

(1)膜形成方法

弊社が開発した酢酸セルロース(CA)中空糸膜は, 公称分画分子量が15万, 膜の内径, 外径がそれぞれ0.8mm, 1.3mmであり, 内圧方式の膜モジュールとして用いることができる。この中空糸膜は乾湿式相転換法により形成

され, 製膜組成, 凝固液組成, 温度条件などをパラメーターとして孔径, 透水性および強度特性が最適化されている。また, この中空糸膜は内表面と外表面の両方に緻密層をもち, ろ過および逆洗の操作において, 被ろ過物質や酸化物が膜内部に進入して, 強固な目詰まり(膜孔内での閉塞)を起こしにくい構造である。

(2)膜材質の特徴⁹⁾

CA膜の水接触角, 吸水率, タンパク質(BSA)吸着量, ゼータ電位の特性値をポリエーテルスルホン(PES)膜, ポリアクリロニトリル(PAN)膜と比較して表2に示した。CA膜は接触角が小さく, 吸水率が大きいことから, 他の材質より親水性が高く, タンパク質の吸着が小さいこと

表2 各種分離膜素材の特性

	CA	PES	PAN
接触角[°]	50~55	65~70	55±3
吸水率(25℃)[%]	4.7~6.5	0.43	2.5~3.6
BSA吸着量[mg/m ² , pH7]	0.5	3.5	1.3
ゼータ電位[mA, pH7]	-30	-4.2	-7.5

がわかる。また、ゼータ電位が -30mV とより負の表面電荷をもつことを特徴とする。これらの特徴が膜透過流束に与える影響を調べるため、原水として実河川水(原水水質：表3)を用いて以下の実験を行った。

表3 原水水質と膜処理水質

	原水	透過水
pH	6.6~8.0	6.7~8.0
濁度[NTU]	0.3~90.3	0~0.1
色度[度]	1~49	1~6
一般細菌数[ml^{-1}]	43~3900	0
KMnO_4 消費量[mg/l]	0.3~37	0.3~6.5
総Fe[mg/l]	0.03~5.1	0.001~0.03
総Mn[mg/l]	0.009~0.87	0.001~0.03
総Al[mg/l]	0.034~3.2	0.001~0.053
E_{260} [Abs/cm]	0.02~0.153	0.012~0.046

図1に膜ろ過実験フローの概略を示す。原水をポンプで膜モジュールの下部から中空糸膜の内側に圧送してろ過し、濃縮水は原水とともに循環させた。膜モジュールは透過水を用いて定期的に逆洗し、逆洗水に次亜塩素酸ナトリウム(残留塩素濃度3~5ppm)を注入して膜モジュール内の殺菌を行った。膜モジュールには、CA膜、PES膜およびPAN膜の3種類の膜素材で、膜内外径、面積および純水透過流束が同様のものを用いた。図2には、AおよびBの異なる河川を原水として、それぞれの膜の透過流束(フラックス)の経時変化を測定し、膜ろ過を開始して400時間後の安定した透過流束を比較した。いずれの河川水を用いても親水性のCA膜の透過流束は他に比べて著しく大きいことがわかる。これは、膜が親水性であるため、原水の被ろ過物質(微粒子、菌体、有機物など)が膜に吸着しにくく、付着しても逆洗によって剥離しやすいためと考えられる。また、親水性の点でCA膜とPAN膜に大き

図2 透過流束に及ぼす膜材質の影響

な差がないにもかかわらず、CA膜の方が2倍以上透過流束が高いのは、原水中の多くの被ろ過物質が負に帯電しており、ゼータ電位がより負なCA膜の方が電氣的反発を受け易く、よって膜ファウリングが起りにくいと考えられる。

(3) 膜構造の特徴¹⁰⁾

弊社は酢酸セルロース中空糸膜の細孔構造を変えることによって、さらに高フラックス化した新規酢酸セルロース中空糸膜を開発した。この膜は、分離活性層となる中空糸内表面の膜孔径を変えることなく、内表面スキン層付近における空孔率を増加させている。すなわち、膜表面の孔径(分画分子量：15万)は従来膜と同じであり、スキン層付近の空孔率の増加によって膜の透水抵抗を著しく減少させた。図3には、従来膜(上図)と高フラックス膜(下図)の中空糸膜断面の空孔率分布を比較した。高フラックス膜は、膜内表面から膜内部に向かって $10\mu\text{m}$ までのスキン層における空孔率が、従来膜の4~5倍大きく、膜全体での空孔率も従来膜より約10%大きい。図4に高フラックス膜(膜抵抗 14.1×10^{11})と従来膜(膜抵抗 3.6×10^{11})の透過流束を比較した。河川水を用いた実液ろ過運

図1 膜処理実験装置の概要

図3 従来膜と高フラックス膜の空孔率分布の違い
(上図：従来膜, 下図：高フラックス膜)

図4 高フラックス膜と従来膜の透過流束の比較

転において、高フラックス膜は従来膜の約2倍の透過流束を長期にわたって維持できることが確かめられた¹⁰⁾。一般に、膜抵抗を小さくしてもケーキ抵抗が著しく増加してしまうため、実液の透過流束はほとんど増加しないことが知られているが、逆洗を行う場合、膜抵抗を小さくすることで逆洗時の透過線速が大きくなり、洗浄効果が高められるものと考えられる。

3.2 中空糸膜を用いた実証運転

大量処理が要求される水処理用途に向けて、酢酸セルロース中空糸膜の大型モジュール(膜面積50m²)を開発した。膜モジュールは長さ1.1m、直径0.3mの円筒型で、上部と下部に透過ポートがあり、逆洗時にはこの2つのポートから交互に逆洗することによってモジュール全体にわたって均一な洗浄ができる。このモジュールを用いて図1と同様のフローにより実証ろ過運転を行った。運転は日量75m³(透過流束1.5m/日)の定流量ろ過であり、45分おきに1回の逆洗を上部と下部ポートそれぞれ30秒間行った。また、原水の循環流速は0.1m/日と小さく、運転エネルギーの低減を図った。図5には、この膜モジュールの約3年間にわたる長期運転結果として、膜間差圧(ろ過圧力-透過側圧力)の経日変化を示した。運転の初期においては膜間差圧はほぼ一定であるが、やがて膜の目詰まりが進むと差圧が著しく上昇する。差圧が80kPa以上に達すると、膜を次亜塩素酸ナトリウムとクエン酸で洗浄し膜性能をほぼ初期値にまで回復させ、再び運転を継続する。薬品洗浄頻度は平均して半年に1回程度であり、1.5m/日の高い透過流束を安定して維持できることを実用規模で確めた。また、この運転期間中の原水水質および膜ろ過処理水質を表3に示した。原水水質が著しく変動したにもかかわらず、膜は濁度、一般細菌、総鉄をほぼ完全にろ過することができ、水道水質基準の処理水が安

図5 膜間差圧の経日変化

定して得られた。

4. 今後の展開と課題

膜利用型浄水処理施設の設置は、現在急速に進められており、国内でも100ヶ所以上の施設で稼働している。今後、この処理技術は水環境の汚染や水資源の不足の問題がクローズアップされる中で、ますます重要視されるものと思われる。また、この技術は現在では簡易水道施設などの小規模な浄水設備を中心に利用されているが、稼働実績が増えれば、将来は日量数万 m^3 の大規模浄水場にも利用されることが予想される。このように膜処理法が広く普及するためには、ここで紹介した酢酸セルロース中空糸膜のように膜の高透水性化によって処理流量を増大する技術を得ることがまず重要である。同時に、膜モジュールを含めた処理システムの低コスト化、運転トラブルの対応策、膜濃縮排水の処理技術の確立の課題に取り組む必要がある。さらに、膜ろ過技術を他の高度処理

技術と組み合わせ、より高度な処理水質を得ることも重要である。これら課題が新たな中空糸膜技術の進展によって解決されることを期待する。

参考文献

- 1) 河田一郎ら：膜，**21**，128(1996)。
- 2) 国包章一ら：環境技術，**25**，195(1996)。
- 3) 国包章一ら：科学と工業，**69**，54(1995)。
- 4) 上原勝ら：膜，**20**，316(1995)。
- 5) 中塚修志：ケミカルエンジニアリング，**40**，47(1995)。
- 6) 三浦邦夫ら：膜，**20**，328(1995)。
- 7) 山村弘之ら：膜，**20**，309(1995)。
- 8) 阿瀬智暢：食品膜技術懇談会誌，No.16(1996)。
- 9) S. Nakatsuka, I. Nakate and T. Miyano, *Desalination*, **106**, 55(1996)。
- 10) 中塚修志，ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム'98，1-3-1(1998)。

TES(繊維製品品質管理士)制度説明会

日本衣料管理協会では、今年、TES制度説明会を下記のような計画で実施します。

繊維業界の素材、染色、加工、流通、販売などのご関係の皆様の奮ってのご参加をお待ちしております。

実施地区別の開催日・会場 [申込者へは会場の略図をお送りします。]

地区	開催日	会場
大 阪	平成12年 2月24日(木) 14:00~16:00	大阪YMCA会館 (大阪市西区土佐堀1-5-6)
福 井	平成12年 3月22日(木) 14:00~16:00	福井春山合同庁舎 (福井市春山1-1-54)
東 京	平成12年 3月29日(木) 14:00~16:00	東京都立食品技術センター (千代田区神田佐久間町1-9)
新 潟	平成12年 4月 5日(木) 14:00~16:00	三愛企画 会議室 (新潟市東万代町1-30)
名古屋	平成12年 4月12日(木) 14:00~16:00	三の丸会館 (名古屋市中区三の丸1-5-1)
児 島	平成12年 4月19日(木) 14:00~16:00	倉敷ファッションセンター (倉敷市児島駅前1-46)

参加費：無料

プログラム

◆TES制度について

(1)TES制度の概要と目的，(2)TESに対する最近の業界の反応，(3)平成12年度のTES試験の実施計画

◆TES会の活動状況について

◆『私のTES受験体験談』について

申し込み先・要領

参加ご希望の方は、FAX、郵便、電話にて①氏名 ②会社名 ③連絡先住所 電話番号 ④会場名を下記に知らせ、お申し込みください。

(株)日本衣料管理協会 〒105-0011 東京都港区芝公園2-11-13-205

TEL：03-3437-6416，FAX：03-3437-3194(担当＝永井)