水処理用低ファウリング PVDF 中空糸膜

Advanced Fouling Resistant PVDF Hollow Fiber Membrane for Water Purification

花 川 正 行・峯 岸 進 一

1. はじめに

水の浄化、すなわち水処理に膜を用いる動きは国内外で加速され、例えば国内浄水処理では平成 19 年度末で 623 施設、計画最大給水量約 84 万 m³/日で膜ろ過が導入されている¹⁾。水処理設備に用いられる精密ろ過・限外ろ過膜モジュールではインテグリティ(完全性)とファウリング(汚れ)の制御が重要な性能であり、このため膜メーカーは高強度で低ファウリング性の膜モジュールの開発にしのぎを削っている。膜メーカーは、その多くが繊維やフィルムメーカーであり、高分子の精密加工技術が膜の設計・加工技術として応用されている。特に、高強度かつ低ファウリングの膜の開発には、膜素材の選択と膜構造の設計が重要である。膜素材には、ポリアクリロニトリル(PAN)、酢酸セルロース(CA)、ポリスルホン(PSf)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、セラミックなど種々の材料がある。近年では、インテグリティの観点から、物理的強度が高く、薬液洗浄に用いる薬品に対して高い耐性を示す PVDF が世界的に膜素材の主流となりつつある。一方、これら有機高分子材料を多孔質状の膜形態に加工する製膜技術には種々の方法があり、同じ膜素材を選択しても、これら製膜技術の違いによって得られる膜の物性や性能は大きく変わってくる²⁾。当社では、独自の製膜方法と膜構造を創出し、原水水質に対応した 3 種類の PVDF 製中空糸膜モジュールを開発・ラインナップしたので、その特徴と性能について紹介する^{3,4)}。

2. 製膜方法と膜構造

安全・安心な水を安定に供給するためには、膜の物理的・化学的耐久性が高いことが重要である。また、低コストの観点からは、膜は汚れにくく、高いろ過流束で運転が可能で薬液洗浄の頻度が少ない膜が有利である。そこで化学的

耐久性が高い PVDF を膜素材とし、長年培った繊維加工紡糸技術に、高強度膜が得られる熱誘起相分離法²⁾と独自の結晶化技術を組み合わせて微小な多孔構造を有する高透水性・高強度膜を設計した。

また濁質や有機物をほとんど含まない地下水や伏流水などの清澄水を膜の原水に用いる場合には、純水の透水性能が高い膜が高いろ過流束での運転に適していると考えられる。一方、自然に存在する有機化合物(NOM: Natural Organic Matter)や濁質などの汚れ物質を含む河川水や湖沼水などの表流水に対しては、純水透水性能よりも、汚れ物質が膜細孔の中に入らず、物理洗浄で容易に剥離できる膜構造と、汚れ物質が付着しにくく剥離しやすい膜素材の設計が重要である。そこで、種々の原水水質に対応するために純水透水性能と細孔径が異なる 3 種類の膜、HFM シリーズ、HFS シリーズ、HFU シリーズを開発した。

汚れ物質が膜細孔の中に入らないようにするためには、膜細孔径を小さくする必要があるが、膜全体の細孔を小さくしてしまうと、膜自身の透過抵抗が著しく大きくなってしまい、純水透過性能が低下してしまう。そこで、表流水や汚れ物質を多く含む原水用途には高強度・高透水性の支持層の外側に優れた低ファウリング性を有する分離機能層を併せ持つ「複合中空糸膜」を開発した。3 種類の膜の細孔径、純水透水性能、膜構造の概念図を Table. 1 に整理した。

3. 物理強度と化学的耐久性

本 PVDF 中空糸膜の強伸度を Table. 2 に示す。本 PVDF 中空糸膜は十分な物理強度を有する。また、薬液洗浄に使用する酸、アルカリ、次亜塩素酸ナトリウム水溶液に対する化学的耐久性を Fig. 1 に示す。通常薬液洗浄は数ヶ月毎を想定しているが、毎月 2 時間の浸漬洗浄を実施すると仮定した場合に、10 年間の薬液洗浄で薬品に 240

MASAYUKI HANAKAWA
東レ株式会社 地球環境研究所 研究員
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻
修士
〒520-0842 大津市園山 3 丁目 2 番 1 号
Tel: 077-533-8408 Fax: 077-533-8695
E-mail: Masayuki_Hanakawa@nts.toray.co.jp
〈専門〉無機化学
〈趣味〉野球

SHIN-ICHI MINEGISHI
東レ株式会社 地球環境研究所 主任研究員
北海道大学博士(工学)、東京工業大学修士(工学)
〒520-0842 大津市園山 3 丁目 2 番 1 号
Tel: 077-533-8408 Fax: 077-533-8695
E-mail: Shinichi_Minegishi@nts.toray.co.jp
〈専門〉化学工学、膜分離
〈趣味〉日曜大工

Table 1 Line-up of PVDF hollow-fiber membranes.

	HFM	HFS	HFU
Pore size or MWCO	0.1 μ m	0.05 μ m	150K Da
Pure water flux(m/h@100kPa)	2.4	1.6	0.8
Membrane Structure	Symmetrical	Asymmetrical (Composite membrane)	
Membrane Structure image at cross-section near outer surface of hollow-fiber membrane

Table 2 Physical properties of HFS.

Outer diameter / Inner diameter (mm)	1.5 / 0.9
Elongation to breakage (%)	100
Strength to breakage (MPa)	10

時間接触することになる。Fig. 1 からいずれの薬品に対しても 10 年間分以上の化学的耐久性を有していることがわかる。

4. 耐ファウリング性

分離機能層は支持層とは独立に設計可能であることから、種々の水源水質に対応するため細孔径と純水透水性能が異なる 2 種類の膜、HFS シリーズ、HFU シリーズを設計した。これら 2 種類の膜のファウリング性を琵琶湖水で評価した。また比較のために清澄水用途向けの HFM シリーズのファウリング性も同時に評価した。

有効長 20cm 程度の中空糸膜数本を用いてガラス管ミニ

モジュールを作製し、外圧全量ろ過で評価した。ろ過差圧 50kPa で定圧ろ過し、一定量の琵琶湖水をろ過する毎に圧力 100kPa の純水による逆洗を行った。ろ過と逆洗をそれぞれ 5 サイクル行い、1 サイクルのろ過抵抗上昇度、逆洗回復性、不可逆抵抗上昇度を求めた。結果を Table. 3 に示す。また、琵琶湖水中 NOM の分子量分布を GPC-TC 計により求め、その分子量から高分子量 NOM と低分子量 NOM のストークス径を推算し、孔径との関係をファウリングイメージとして Table. 3 中に示した。

NOM を含む琵琶湖水に対して、清澄水用途向けの HFM 膜は高い不可逆抵抗上昇度を示した。これは細孔径が NOM に対して十分大きいいため、NOM が細孔の内部に入

Fig. 1 Chemical durability of HFS membrane.

Table 3 Evaluation results of resistant properties.

	HFM	HFS	HFU
(a) Rate of filtration resistance increasing ($10^{12}/\text{m}^2$)	6.9	2.6	5.2
(b) Backwash recovery (%)	32	76	95
(c) Rate of irreversible resistance increasing ($10^{12}/\text{m}^2$)	4.0	0.7	0.3
Image of relation between the pore size and the size of NOM

Fig. 2 Module and example of unit.

り込み、逆洗での回復も悪いことによると考えられる。これに対し、表流水用途向けの HFS 膜の表層に緻密で平滑な分離機能層を有するため、NOM の細孔への侵入が抑制され、また逆洗回復性が向上して不可逆抵抗上昇度が著し

く低減した。水源水質によっては凝集剤を併用することで、さらにファウリングの進行を低減できる。さらに HFU 膜では、1 サイクルでのろ過抵抗上昇度は高いものの逆洗回復性が良好で不可逆抵抗上昇度が小さく、優れた耐ファウリング性を示した。分離機能層と支持膜を独立に設計できる非対称構造の複合中空糸膜は、水源水質が様々である水処理分野においては有効な膜構造である。

5. モジュールの特長

モジュールの写真を Fig. 2 に示す。ろ過方式は膜ろ過設備がシンプルで汚れ成分の排出性が良い加圧型の外圧全量ろ過方式を選択した。また、モジュール寸法は、設備がコンパクトでモジュールが低コストになるように 8 インチ径×2m 長とした。有効膜面積は 75m^2 である。モジュールの直径が大きくなればなるほどモジュール設置面積あたりの有効膜面積が大きく取れるため設備がコンパクトになり、また膜面積あたりのモジュール部材が少なくてすむため膜モジュールコストが低減できる。一方、モジュール直

Table 4 Standard operation conditions of PVDF hollow-fiber membrane modules.

Feed Water Type	Pretreated Water Clean Ground Water	River & Lake Surface Water
Suitable Membrane	HFM	HFS or HFU
Pretreatment by coagulation	No Need	Need / No Need
Filtration Flux ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$)	2 - 5	1 - 3
Backwash Condition	Flux: 1 - 2 times of filtration flux Chlorine dosing: 1 - 10 ppm Time: 30 - 60 sec. Frequency: every 0.3 - 2 h	
Scrubbing Condition	Air flow: 4 - 10 $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{Module}$ Time: 30 - 120 sec. Frequency: every 0.3 - 2 h	
Operation Temp. (degrees C)	≤ 40	
Operation pH	1 - 10	
Chemical Cleaning	(1) CIP (Clean In Place): every 1 - 6 months (2) Trans-Membrane pressure (3 - 5 times of initial, or 150 kPa) (3) Chemicals: 1N-HCl, 3,000 ppm NaClO, etc.

Fig. 3 Field test result of ground water filtration.

Fig. 4 Field test result of surface water filtration.

Fig. 5 Water purification plants using PVDF membrane modules.

径が大きくなると膜モジュール重量が大きくなり、取り付けやメンテナンス時などのハンドリング性が悪化する。上記の2つの観点からバランスの良い8インチ径×2m長に設計した。

また、配管を少なくできるため大型施設に有利であり、高濁度原水にも適する「浸漬型モジュール」を開発中であり、まもなく上市予定である。

6. 運転例と稼働実績

標準的な運転条件を Table. 4 に示す。適用する膜の種類と運転条件は原水の水質によって変えることができる。ランニングコストが小さくなるような膜の選択と運転条件の決定が重要である。

Fig. 3 に HFM-2008 モジュールによる地下水ろ過のパイロットテスト結果を示す。HFM 膜は清澄な地下水に対して 3.0~6.0m/日の高膜ろ過流束で安定運転が可能である。また、Fig. 4 に HFS-2020 モジュールによる表流水ろ過のパイロットテスト結果を示す。本テストは(財)水道技術研究センターの e-water プロジェクトで行われた 2 段膜ろ過システムの実証テスト結果である。1 段目の膜モジュールの物理洗浄排水を 2 段目の膜モジュールでろ過して、トータル生産水回収率 99.94% を半年間安定に実証することができた。

Fig. 5 に実績の一例を示す。日量数万トン規模の施設を含む 220 件以上の国内外実プラントで採用され、安定な性能を継続している。

7. おわりに

繊維加工技術をベースとした高分子精密加工技術により種々の原水水質に対応できる 3 種類の PVDF 中空糸膜モジュールを開発した。原水水質に応じた膜モジュールの選択と運転技術の組合せにより、低コストの膜利用水処理設備を設計が可能となった。今後、飲料水製造、産業用水製造用途のみならず、海水淡水化前処理、下水処理用途などの幅広い用途への展開が期待される。

文 献

- 1) 財団法人水道技術研究センターホームページ(<http://www.jwrc-net.or.jp/>)
- 2) 松山秀人：膜、Vol.31、No.5、p226、(2006)。
- 3) 峯岸進一、花川正行、田中祐之、久保広明：第 58 回全国水道研究発表会講演集、170-171(2007)。
- 4) Shin-ichi Minegishi, Yuji Tanaka, Masahiro Henmi and Tadahiro Uemura : 4th Leading-Edge Conference & Exhibition on Water & Wastewater Technologies Proceeding,(2007)。