高重合度ポリアクリロニトリル中空糸膜モジュール

栗 原 優

東レ株式会社 高分子研究所

High Molecular Weight Polyacrylonitrile Hollow Fiber Membrane Modules

Masaru KURIHARA

Toray Industry, Inc. Polymers Research Labs.

An ultrafiltration membrane, prepared from specially polymerized polyacrylonitrile with high molecular weight, has been developed by Toray Industries, Inc. This new membrane and its modules are designed specially for reducing membrane fouling.

Key words : polyacrylonitrile, hollow fiber membrane, membrane cleaning

1. はじめに

近年、いわゆるおいしい水、きれいな水への要望が高まり始めている中で、膜分離技術を除濁用途に展開しているところの動きが見られ始めている。従来、膜分離技術は一般に、逆浸透膜や限外ろ過膜などを用いたいわゆる機能性を重視する分離用途を中心として大きく展開されてきた。しかし最近になって、北千葉取水場で行われている膜利用型水道浄水システム開発研究 (MAC-21 計画) や横須賀市水道局で行われている次世代型高品位浄水プロセス実験などを始めとして、従来は砂ろ過やカートリッジ式フィルターなどで処理されることが多かった工業用水や河川水などの除濁用途に、膜分離技術を適用しようとする活発な検討が開始されている。

工業用水のろ過や河川水の浄化などの一般除濁用途では、必要十分なる過性能と長期に渡り安心して使用できる耐久性が重要である。東レ株式会社では、高重合度のポリアクリロニトリル (PAN) を素材とした除濁用中空糸膜モジュールを開発し市場展開を開始したので、その概要を紹介する。

2. 膜素材と膜形態

PAN はろ過素材として長年の実績があるが、一般除濁用途においては繰り返しの洗浄操作が必要であり、その機械的強度は十分とはいえない面があった。東レでは、通常市販のものに比べて約 3 倍の重合度を有した PAN ポリマーを使用することで、機械的強度に優れた中空糸膜を製膜することに成功した。除濁用中空糸膜としては、中空糸膜の外表面の緻密層が出来るだけ薄い非対称構造が好ましく、このような形態の中空糸膜を乾湿式製膜法で製膜する技術を確認した (Fig. 1)。すなわち、中空糸膜外表面の緻密層の孔径を、限外ろ過と精密ろ過領域の間である $0.01 \mu\text{m}$ 程度に設定することで、優れたろ過性能と耐汚れ性を両立することができた。また、外表面から内表面に向かうにつれての孔径が大きくなるように非対称構造を設計し、ろ過抵抗を少なくした。さらに、本中空糸膜は、内径 $350 \mu\text{m}$ 、外径 $450 \mu\text{m}$ 程度とし、実用領域における、中空糸膜内部の圧力損失の影響が小さくなるように設計している。

全体像

内側

横断面

10 μm

外側

外表面

内表面

2 μm

Fig. 1 FE-SEM photograph of hollow fiber membrane
(中空糸膜のFE-SEM顕微鏡写真)

3. モジュール

中空糸膜モジュールは、直径約 10 cm、長さ約 100 cm 程度のプラスチック容器に組み込まれた形状であり、多穴中心パイプに回りに約 10,000 本（膜面積約 12 m²）の中空糸膜を配列し膜束の両端を接着剤で固定している（Fig. 2）。中空糸膜モジュールは通常縦置きに設置して、原水を中空糸膜の外側から供給する外圧全ろ過型で使用する。膜の汚れに応じてエアースクラビングによる膜の物理洗浄が行われる。膜の物理洗浄は、膜の性能を回復させるために定期または不定期に行う。エアースクラビングは、中空糸膜束の中央部に設けられた多穴中心パイプから膜束内部にエアを供給し、中空糸膜を揺り動かして膜表面を互いに擦りあわせることにより膜面の付

Fig. 2 Outside shape of hollow fiber membrane module
(中空糸膜モジュール外観)

着汚れを除去する。エアースクラビング物理洗浄の繰り返しにより中空糸膜の切損や膜表面の磨耗などが懸念されたが、高重合度ポリマーを使用した PAN 中空糸膜では、約 20,000 回のエアースクラビング操作の繰り返しによっても中空糸膜の切損や表面の磨耗などは見られなかった。

4. ろ過性能

中空糸膜の表面ポアサイズは 0.01 μ m と小さいために、ろ過水の清純度は微粒子数で数個/cc 以下と非常に高いレベルにある。この膜モジュールの特徴は、目詰まりしにくい膜の特徴を生かした優れた物理洗浄回復性にある。運転条件および物理洗浄条件は処理原水の水質、水温、ろ過流速、圧力、薬品注入の有無などによって異なるために条件の最適化設定が必要であるが、河川表流水による凝集剤無添加系においては、通常ろ過速度 0.02~0.05 m/h、物理洗浄周期 60~120 分、エアースクラビング洗浄時間 5~10 分/回程度に設定する。

Fig. 3 は、膜面積 12 m² の中空糸膜モジュールを用いて、東レ(株) 滋賀工場の工業用水を原水として 1 年間の実証運転を行った結果である。原水は、琵琶湖水を砂ろ過処理した後、数百 m 程度の老朽配管で送水されている濁度 1 程度の水であり、鉄系の濁質が多く含まれている。運転条件は、ろ過速度 1.2 m/日の全ろ過方式とし、凝集剤は添加せず、ろ過差圧の自動調整によってろ過流量が一定になるように運転している。また、ろ過差圧が 1.2 kgf/m² 程度にまで上昇した時点を目安として、エアースクラビングによる物理洗浄を行った。季節

Fig. 3 One year operation data of polyacrylonitrile hollow fiber membrane module
(ポリアクリロニトリル中空糸膜モジュール, 1 年間の運転実証例)

によりろ過差圧の上昇傾向が見られているが、1年間経過した時点においても良好なろ過性能が保持されていることが実証された。

5. おわりに

高重合度 PAN 中空糸膜モジュールの実用性については、琵琶湖水、工業用水などを使用した社内実績データ

の蓄積を重ねており、今年度からは社外への求評活動を開始している。膜を用いた除濁プロセスのメリットとしては、装置の小型化、水質の高位安定性、維持管理の簡略化などがあげられる。膜の適用用途としては、工業用水や河川水の浄化用途を始め、ビルの赤水ラインの鉄錆除去、逆浸透膜の前処理用途などが期待されており、今後ともさらに技術改良、用途展開などを進めていきたい。

(受付 1993 年 6 月 12 日)