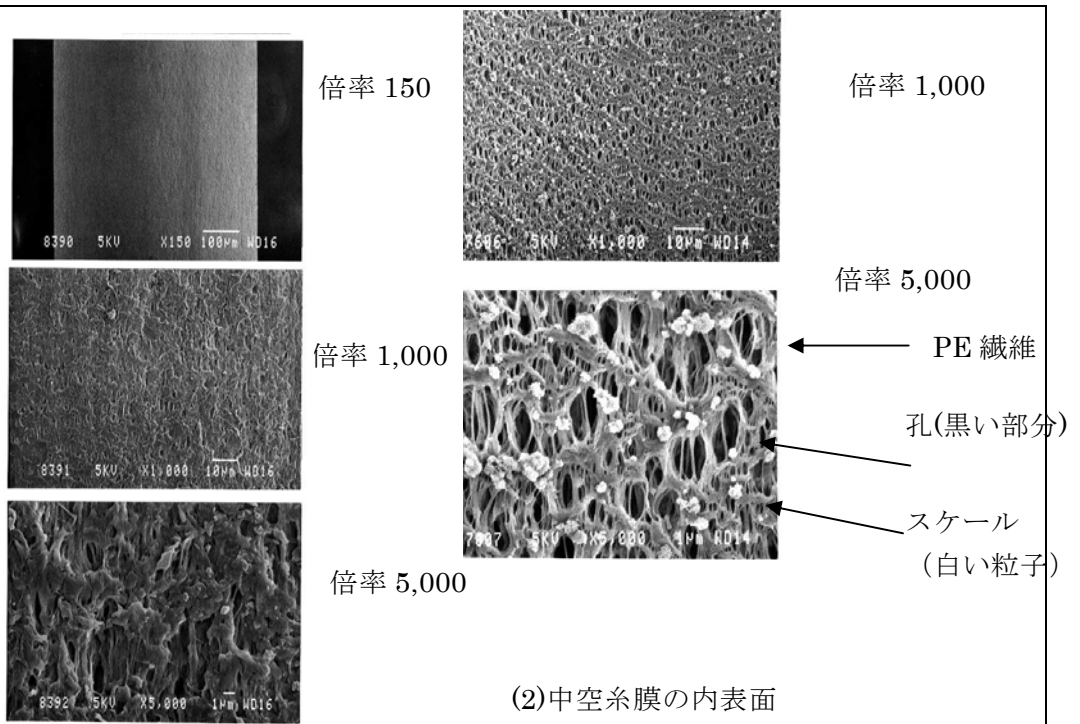


1.技 術	1.3 生物処理による下廃水の処理																					
2.事 業 名	1.3.5 MBR における中空糸膜の汚れ解析と洗浄 2001(H13)～2005(H17)年度																					
3.キーワード	MBR、中空糸膜、食品工場、タイ、膜汚れ解析、洗浄																					
4.目 的	タイの食品工場(米粉加工工場)において、中空糸型 MBR-RO による排水処理再利用実験を行った。MBR を長期間運転していると膜の汚れが生じてくる。そこで、膜の汚れ付着成分の汚れ解析、排水の水質イオン分析、膜の付着物の顕微鏡観察、汚れ成分の化学分析を行った。そして、これらの分析結果をもとに膜の付着物を除去する洗浄方法について明らかにした。																					
5.内 容	<p>1.MBR のフローと運転状況</p> <p>(1) MBR のフロー、膜の仕様及び装置の仕様</p> <p>実験は食品工場の排水(米粉加工工場)をUASB 処理して、その処理水をMBR で処理するフローである。MBR 浸漬膜は、三菱レイヨン・エンジニアリング(株)中空糸膜であり、MBR 及び浸漬膜装置の仕様を下記に示す。</p> <p style="text-align: center;">表 1 MBR 装置と膜性能</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>項 目</th> <th>数 値</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="5" style="text-align: center; vertical-align: middle;">膜性能</td> <td>膜素材</td> <td>親水化ポリエチレン</td> </tr> <tr> <td>膜孔径</td> <td>0.4 μ m、膜外径 360μm、膜内径 540μm</td> </tr> <tr> <td>膜寸法</td> <td>高さ 1,034mm×幅 421mm</td> </tr> <tr> <td>膜カートリッジ</td> <td>品番 SUR234、6 セット</td> </tr> <tr> <td>膜面積</td> <td>6×1.5m²=9m²</td> </tr> <tr> <td rowspan="3" style="text-align: center; vertical-align: middle;">膜装置</td> <td>吸引・停止時間</td> <td>12 分吸引・3 分停止</td> </tr> <tr> <td>処理量(造水量)</td> <td>2.25m³/day</td> </tr> <tr> <td>膜浸漬槽の容量</td> <td>1.5m³</td> </tr> </tbody> </table> <p>(2) 吸引圧力の経時変化</p> <p>2002 年 8 月 14 日から 2003 年 2 月 26 日まで、約 6.5 カ月間運転を行った。運転開始から 112 日目に初期吸引圧力-4kPa から-15kPa に吸引圧力の上昇が見られたので、3,000ppmNaOCl により 2 時間のポンプ加圧注入による In-Line 洗浄を行った。</p> <p>薬品洗浄の結果-15.0 が-8.1kPa と大きく回復したが、運転再開後 3 日目には-11.9kPa になりほとんど洗浄効果はなくなっていた。NaOCl の薬品洗浄では十分洗浄効果が望めず膜の汚れは予想以上に回復性が悪いと思われた。</p> <p>そこで、中空糸膜を切断して、汚れ成分の分析を行い膜の汚れ付着物質の解析を行い、洗浄剤による Off-Line 洗浄を行った。以下、その作業手順と汚れ分析結果及び洗浄方法について説明する。この排水の特徴は、Ca、リン酸イオンを比較的多く含むことである。</p> <p>2. 中空糸膜汚れ物質の解析</p> <p>中空糸膜の汚れ物質の解析は、SEM (走査型電子顕微鏡)、XMA (X線マイクロアナライザー)、FT-IR (フーリエ変換赤外分光光度法) により解析を行った。以下にその結果を示す。</p>		項 目	数 値	膜性能	膜素材	親水化ポリエチレン	膜孔径	0.4 μ m、膜外径 360 μ m、膜内径 540 μ m	膜寸法	高さ 1,034mm×幅 421mm	膜カートリッジ	品番 SUR234、6 セット	膜面積	6×1.5m ² =9m ²	膜装置	吸引・停止時間	12 分吸引・3 分停止	処理量(造水量)	2.25m ³ /day	膜浸漬槽の容量	1.5m ³
	項 目	数 値																				
膜性能	膜素材	親水化ポリエチレン																				
	膜孔径	0.4 μ m、膜外径 360 μ m、膜内径 540 μ m																				
	膜寸法	高さ 1,034mm×幅 421mm																				
	膜カートリッジ	品番 SUR234、6 セット																				
	膜面積	6×1.5m ² =9m ²																				
膜装置	吸引・停止時間	12 分吸引・3 分停止																				
	処理量(造水量)	2.25m ³ /day																				
	膜浸漬槽の容量	1.5m ³																				



(2)中空糸膜の内表面

(1)中空糸膜の外表面

写真 1 中空糸膜外表面の汚れ SEM (左側は膜の外側、右側は

(1) 結果と考察

1) SEM、XMA、FT-IR による解析より中空糸膜の外表面は、全面被覆された状態で、元素は C、O 以外に、Ca、P が検出されたことより、有機物とヒドロキシアパタイト(*)のような磷酸カルシウム(組成式 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)^3\sim\text{Ca}_5(\text{PO}_4)^3\text{F}$ 、水に不溶だが酸には溶ける)が付着しているものと考えられる。内表面は、細孔が十分確認でき、ほぼ正常な状態であるが、 $1\mu\text{m}$ 程度の磷酸カルシウムの粒状物が多数見られた。(*ヒドロキシアパタイト(Hydroxyapatite)とは、密度 $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ 、無色ないし淡い緑色であり、モース硬さ 5 の標準鉱物である。最も普通に存在するリン酸塩鉱物であり、歯、骨の主要構成物である)

2) 中空糸膜の外表面は、有機物とヒドロキシアパタイトのような磷酸カルシウムにより、全面被覆された状態であった。内表面は、 $1\mu\text{m}$ 程度の磷酸カルシウムの粒状物が多数見られた。

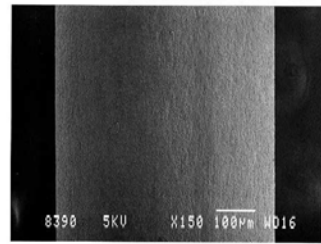
3) 中空糸膜の外表面は、有機物、磷酸カルシウム、さらにマンガン化合物により全面被覆された状態であった。内表面は、ほぼ全面に磷酸カルシウムの塊状物が付着していた。

4) 中空糸膜は、磷酸カルシウムが付着しており、酸洗浄が効果的であると思われる。また、有機物と混合して堆積していることも考えられるので、酸洗浄は有機物の除去にも相乗効果が見られる場合もある。

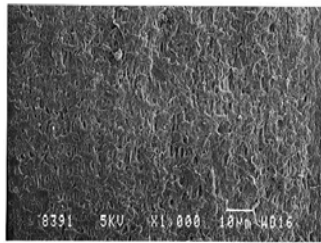
3. 洗浄後の膜汚れ分析

(1) 洗浄膜の汚れ解析

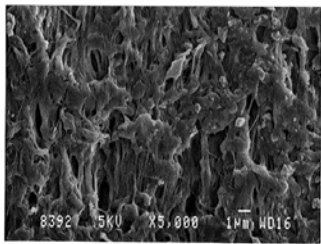
中空糸膜は(5cm×4本)、1%HCl で5時間浸漬した後、その後、5,000ppmNaOClにて一晩浸漬を行った。そして、その膜の汚れ除去状態の解析は、分析機器及びサンプルの調整方法など前項と同じ方法にて調べた。その結果、SEM を写真 2 に、FT-IR の結果を図 1、図 2 にそれぞれ示す。



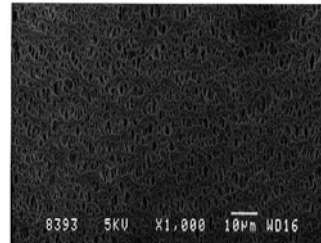
倍率 150



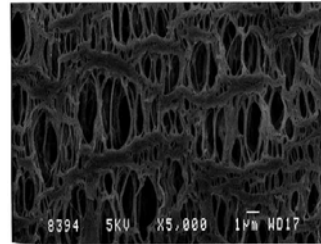
倍率 1,000



倍率 5,000



倍率 1,000



倍率 5,000

(1)中空糸膜外表面

(2)中空糸膜内表面

写真 2 洗浄後の中空糸膜 SEM (左側は外表面、右側は内表面)

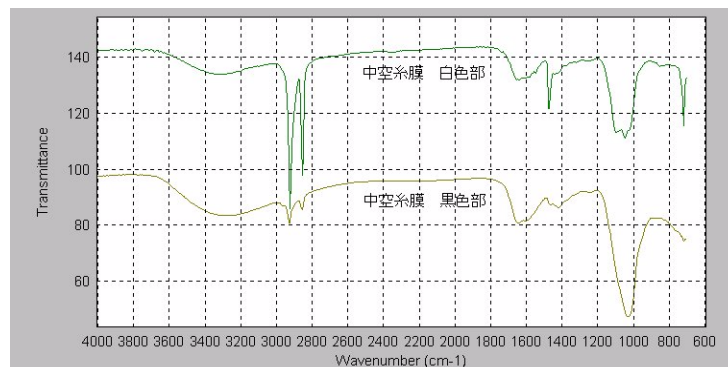


図 1 中空糸膜外表面の IR スペクトル

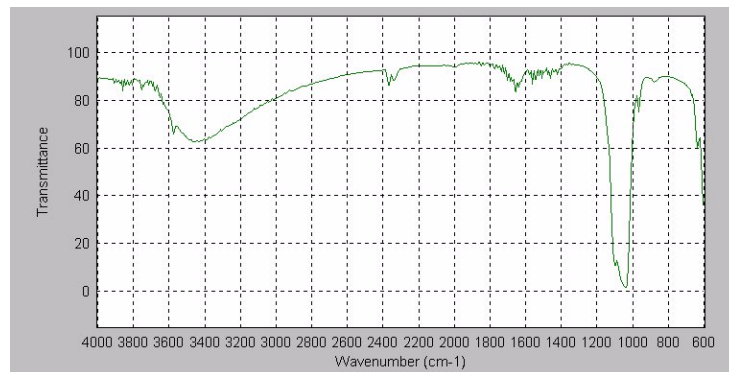


図 2 ヒドロキシアパタイトの IR スペクトル

(2) 結果と考察

	<p>1) 中空糸膜の外表面は、全面被覆された状態で、元素は C、O 以外に、Na、Cl が検出されたが、Na 及び Cl は次亜塩素酸ナトリウム由来である可能性が強く、汚染膜のサンプルでも見られなかったことから洗浄剤由来である可能性が大きい。</p> <p>2) また、汚染膜で観察されたリン酸カルシウムは XMA でも見出すことができず、薬液による洗浄がうまくいったことが考えられる。SEM においても汚染膜では中空糸膜内層に及ぶリン酸カルシウムの粒状物が見られたが今回は全く見られなかった。</p> <p>3) 膜の薬洗が有効に働き、リン酸カルシウムの除去がされていると考えられる。</p>
5.成 果	<p>(1) 米粉加工工場の UASB-MBR の排水処理システム運転において MBR の吸引圧力が上昇した。そこで、NaOCl で in-line 洗浄を行ったがその洗浄効果はあまり見られなかった。</p> <p>(2) MBR から中空糸膜を取り出して中空糸膜の汚れ物質の解析を行った。その結果、中空糸膜表面にはリン酸カルシウムの付着が観察された。そこで、中空糸膜を HCl により洗浄を行った結果、膜面に付着していたリン酸カルシウムが除去されて、吸引圧力は初期値までに回復した。</p>
6.参 照	<p>NEDO 委託事業 カウンターパート: タイ国工業省工場局 (DIW)、化学技術環境省科学技術研究所 (TISTR)</p>