

II-391

膜分離法によるし尿高度処理における膜汚れ成分

大阪府立衛研 山本康次、豊橋技科大・工 北尾高嶺、○木曾祥秋

1. はじめに

し尿処理における技術開発の進展により高負荷・無希釈処理が可能となっているが、一方、処理水質の高度化は従来以上に重要な課題となっている。膜分離法は、その優れた溶質分離特性ゆえに高度処理において有用な方法である。しかしながら、膜汚れによる分離特性の低下は不可避であり、膜汚れの制御は重要な課題である。本研究では、し尿二次処理水の膜分離過程で生じる膜汚れの制御に関する基礎的な課題として、膜洗浄法および膜汚れ成分について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 し尿処理施設：嫌気性消化、生物学的窒素除去、オゾン処理、接触曝気処理から構成されるし尿処理施設（処理能力：272kL/d、投入し尿の一部はマ^クネ^シムによる脱リンを行っている）において、膜分離法による高度処理実験を行った。**2.2 高度処理実験：**上記施設の接触曝気処理水を用い、長繊維けん縮加工糸を充填したろ過器とカートリッジフィルター（10 μ m）による前処理後、膜分離装置に供給した。2種類の低脱塩性RO膜（ポリ^アミ^ド系複合膜、ス^パイ^ル型、膜面積6.5m²）を用い、RO-1膜とRO-2膜の脱塩率はそれぞれ約50%と約30%であった。

操作圧は1MPa、水回収率は約10%で操作した。

2.3 膜洗浄：水透過流束が顕著に低下した段階で洗浄を行った。膜モジュールに水道水、アルカリ洗浄剤（pH12のNaOH溶液）、酸洗浄剤（1%クエン酸、アンモニア水でpH3に調整）の順に供給し、それぞれ15分間膜モジュール内を循環させて洗浄した。

2.4 洗浄廃水の分析：各洗浄廃水を中和後イオン交換樹脂を用いて脱塩処理し、ゲル^パー^ミュ^ショ^ンソ^ルボ^メトリ^グラ^フィー（GPC）により分子量分布の測定を行った。カラムはTSK G3000PW_{XL}を用い、移動相には50mM-リン酸緩衝液（pH=7）とア^セト^リルの混合溶液（9:1）を用いた。

2.5 膜の表面分析：透過実験終了後、膜モジュールを解体して切り取った膜片を上述と同様な方法で洗浄して風乾したものについて、反射型uv・vis、反射型FTIR、EPMA、ESCA（XPS）による表面分析を行った。また、膜汚れ成分を有機溶媒抽出したものについてNMRの測定も行った。

3. 結果と考察

3.1 膜分離特性：溶質分離特性を表1に示す。膜の脱塩率は低いものであったが、有機汚濁物（TOC、色度）の除去率は極めて高く、T-Pもほぼ除去率された。不必要な塩類の濃縮を避けるという点から、より脱塩率の低いRO-2膜の方が有利と言える。

3.2 膜洗浄効果：水透過流束の変化を図

表1 膜透過水の平均水質

	RO-1 膜		RO-2 膜	
	原水	透過水	原水	透過水
色度	190	-	200	-
TOC	101	1.2	103	2.2
T-P	38.3	N.D.	42.3	N.D.
Cl ⁻	1200	640	1250	860
Na ⁺	790	330	830	450
Ca ²⁺	18.3	2.6	17.6	1.7

単位：色度（度）、その他（mg/L）

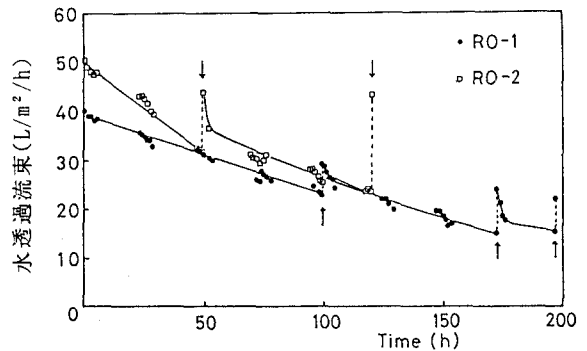


図1 水透過流束の経時変化

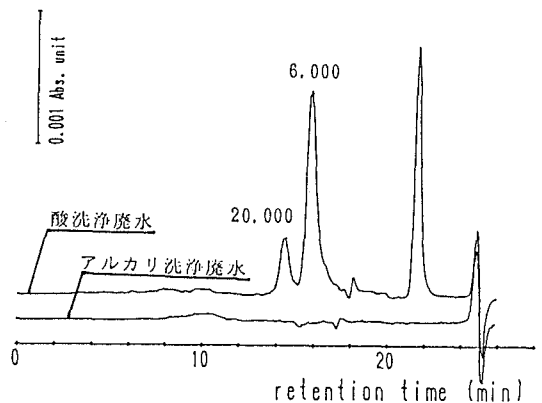


図2 洗浄廃水のGPCクロマトグラム

1に示す。RO-2膜の方が水透過流束の低下率は大きい、洗浄による回復効果は高かった。なお、洗浄方法としては酸洗浄が最も効果的であった。3.3 膜洗浄廃水：アルカリ洗浄廃水および酸洗浄廃水のGPC測定結果を図2に示す。アルカリ洗浄廃水には顕著なピークは認められなかったが、GPC測定の前処理に用いたイオン交換樹脂の量を少なくした場合、アルカリ洗浄廃水においても分子量6,000～10,000付近に小さなピークが認められた。一方、酸洗浄廃水には分子量20,000付近と6,000付近に顕著なピークが認められた。酸洗浄の方がより効果的であったことを考慮すれば、酸洗浄廃水中に検出された高分子成分が膜汚れに強く関与しているもの

と言える。3.4 膜の表面分析結果：反射型UV・visスペクトルにおける反射率は、水洗浄、アルカリ洗浄、酸洗浄の順に高く、洗浄による水透過流束の回復率の傾向と良く一致した。EPMAからは主として金属元素の情報得られ、水洗浄膜ではCa, Mg, Fe, Si, Al, P (Ca, Mg, Pが相対的に多い)が検出された。アルカリ洗浄膜ではこれら金属は相当程度残留していたが、酸洗浄膜ではほぼ完全に除去されていた。極表面層（～5 nm）の軽元素の組成はESCAから得られ、膜洗浄にともなうO, N, C, aの元素組成比の変化を図3に示す。水洗浄とアルカリ洗浄では元素組成にほとんど変化はなかったが、酸洗浄後にはNの存在比が大きくなった。酸洗浄後も相当程度の膜汚れ成分が膜面上に存在し、タンパク質の方が残留しやすいことが示された。反射型FTIRでは2μm程度の深さの情報得られることから、支持膜（ポリスルホン）のスペクトルを基準として膜汚れ成分について検討した。水洗浄膜では、3270 cm⁻¹ (OH, NH), 1650 cm⁻¹ (アミド I), 1550 cm⁻¹ (アミド II), 1040 cm⁻¹ (セルロース-C-O-)に吸収が認められた。未使用膜との差スペクトルは腐朽ワラの非芳香族性フミン物質に類似していた。非芳香族性であることはNMRの結果からも支持された。これらの結果から膜汚れ物質としては糖類とタンパク質が指摘できた。支持膜のポリスルホン(1488 cm⁻¹)に対する糖類(1040 cm⁻¹)およびタンパク質(1624 cm⁻¹)の吸収強度比と膜洗浄との関係を図4に示す。水洗浄ではRO-2膜の糖類、タンパク質はともに吸収強度比が高く、RO-1膜に比べて膜汚れ成分の蓄積は多いが、酸洗浄による除去効果も大きく、前述の水透過流束およびその回復率の傾向と一致が認められた。酸洗浄により糖類はほぼ除去されるが、タンパク質は残留し非可逆的汚れの原因となることが示唆された。酸洗浄後に残存するタンパク質量をスルホン層（ポリアミド）に対する吸収強度比から比較すると、RO-2膜の方が若干高い傾向を示した。

4. まとめ

膜洗浄廃水の分析および種々の状態の膜の表面分析の結果から、膜汚れ成分の有機物は糖類およびタンパク質を主体としたものであり、分子量は20,000および6,000付近程度と考えられる。さらに、金属イオンも膜汚れに関与していることが示された。酸洗浄によって金属イオンおよび糖類は比較的容易に除去されるが、タンパク質は残留しやすく不可逆的な膜汚れの原因となることが示唆された。

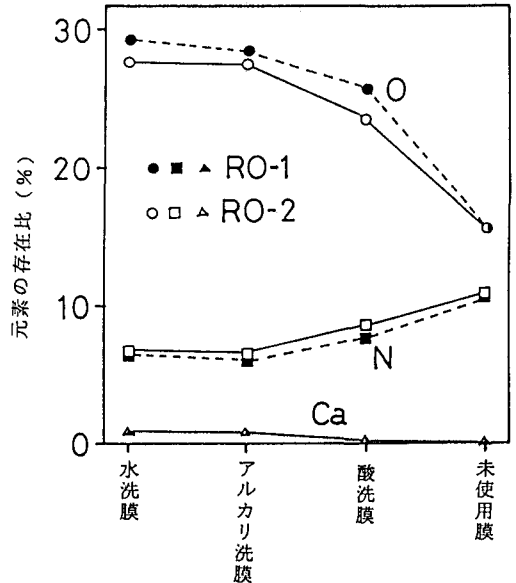


図3 膜表面の元素組成の変化 (ESCA測定)

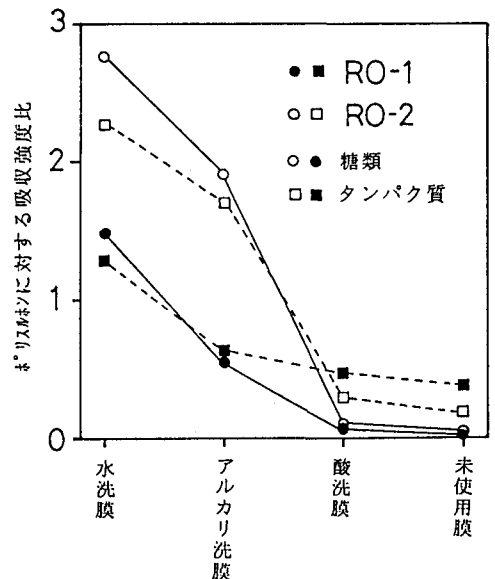


図4 膜表面の糖類とタンパク質の FTIR吸収強度の変化