

II-528

凝集工程における限外ろ過膜の
ファウリング

宇部高専（正員）○深川勝之 原田利男 （正員）村上定瞭 山口大学（正員）中西 弘

1. はじめに し尿処理の凝集工程に限外ろ過膜を用いた場合ファウリングが厳しく、洗浄・回復がかなり困難である。この問題にアプローチしてゆくためには、代謝産物と凝集剤によるファウリングを考える必要がある。しかし、凝集工程においては少なくとも代謝産物でファウリングを生じさせる物質は、大部分が前段の膜分離工程で阻止されている。したがって凝集剤について検討することが重要と思われる。本報告では凝集液のpHを変化させ、凝集剤（塩化第二鉄）のみに注目して液性とファウリングとの関係について検討を行った。

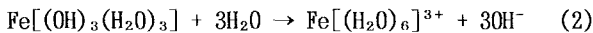
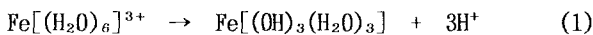
2. 実験 実験装置の概略を図1に示した。平膜はC70-F（日東電工）を用いた。全体をできるだけ恒温に保つため、チューブ以外は全て恒温槽中に漬けた。平膜は2台用意し、正常用とファウリング膜用とを区別した。デッドボリュームを行うときには弁①を閉じる。平膜は1枚1枚フラックスが異なるので、実験の度にあらかじめフラックスを調べた。実験は全て20℃で行った。塩化第二鉄の所定量を純水に溶かしNaOHでpHを調整し、約24時間沈殿を放置熟成させた。限外ろ過膜上におけるFe³⁺化合物の粒子の大きさを一定とするためにGF/C（約1.2μm）で沈殿をろ過し、約1日放置した。このろ液をデッドボリュームを行い、32mlずつフラクションを取り、pHおよびFe³⁺の濃度を測定した。フラックスの評価は加圧で行った。操作圧は1.2kgfである。pHおよびFe³⁺濃度を表1に示す。なお、pHの値はGF/Cろ過直後のものである。Fe³⁺の分析は原子吸光法で行った。膜に補足されたFe³⁺の量は、ろ過前濃度とろ過後濃度の値から計算によって求めた。pHは小さい変化に対応できるように小数第2位まで測定した。

表1 pHとFe³⁺濃度

No.	pH	Fe ³⁺ [mg/128ml]
R1	1.88	69.1
R2	2.65	75.5
R3	4.14	69.1
R4	6.10	69.1
R5	6.97	69.1

3. 結果および考察 図2に凝集液のGF/Cおよび限外ろ過膜に阻止されたFe³⁺の量を示した。R1、R2はGF/Cにより全く阻止されなかった。R3は約17%、R4は約99%、R5は100%阻止された。これはpHが低いときはGF/Cの孔径（約1.2μm）を越える粒子が存在せず、中性付近ではその全てがGF/Cの孔径を越える粒子であることを示している。R3、R4ではGF/Cおよび限外ろ過膜のいずれも全て阻止され、粒子分布が広範囲に渡っていることを示すものの分子量が5万未満のものは存在しないものと考えられる。

図3に各初発pHでのフラクションのpH変化とFe³⁺濃度変化を示した。◇はGF/Cろ過前原液のpHである。GF/Cろ過することによりいずれもpHは変化した。この傾向は特にpHが4~5の間で大きいようである。R4以外はいずれも一端上昇し以降次第に低下している。これは膜を通過するとき、次の2つの反応が起こっているためと考えられる。



この反応をひとつにまとめると可逆反応となるが、実際には鉄化合物の反応は極めて複雑なため、どのような化合物かは不明で、可逆的か非可逆的かを知ることはできない。ここ

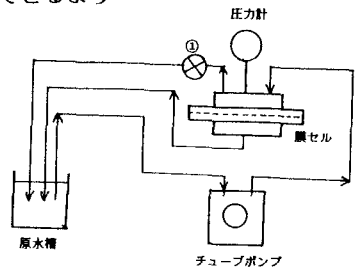


図1 実験装置の概略図

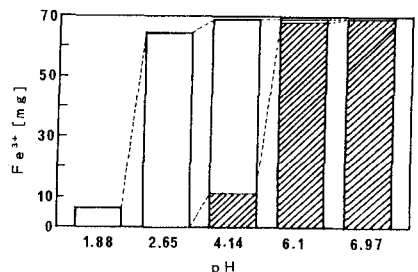


図2 各pHにおけるFe³⁺の捕捉量

□ : GF/Cの捕捉量
▨ : UF膜の捕捉量

では上式のように簡略化して敢えて2つの式で表した。GF/Cろ過前後で変化しないもの(R1, R3)、上昇したもの(R4, R5)、下がったもの(R2)に分かれた。上昇したものでは Fe^{3+} は殆ど阻止されている。またR1ではGF/Cで阻止されず、pHも変化しなかった。ところがR2はGF/Cで阻止されなかったにもかかわらずpHは下がった。R3では17%ほど阻止されているがpHはあまり変化しなかった。このような現象は(1)や(2)の反応が起こっているものとも考えられるが膜孔内でのみこのような反応が起こるとは考えにくい。そこで、GF/Cろ液について24時間後のpHを調べたところ

4.48(ろ過前) → 6.1(ろ過直後) → 6.46(24時間放置後)と変化した。 Fe^{3+} 溶液は経時変化が大きく、条件を一定にすることは困難である。特に十分に酸性もしくは中性付近以上の液性でない場合には、このような現象が起こりやすいものと考えられる。このことは凝集沈殿工程の滞留時間および液性が、限外ろ過膜による固液分離に大きく影響していることを示す。R3, R4ではフラクション1で透過液の Fe^{3+} 濃度が全て0であり、R1, R2ではかなり透過した。すなわち、R3は溶解性高分子の分子量が約5万を越えるものが大部分であることを示す。各フラクションにおいて、膜に補足された Fe^{3+} の積算量を図4に示す。いずれもほぼ直線関係にあり、フラクションにより補足量は変化しない。このことはこの実験範囲では、粒子の蓄積によって阻止量が変化しないことを示す。図5にpHと透過率（[ファウリング膜のフラックス]/[正常膜のフラックス]）の関係を示した。●は再現性を見たものである。R3におけるファウリングが厳しいようである。このpHでは大部分がGF/Cで阻止されるものの、限外ろ過膜（約5万）に阻止される部分も大きい。このようなpH領域では溶解性高分子の大きさの範囲が広いためであると考えられる。

4. まとめ 凝集沈殿の固液分離を限外ろ過膜で行なう場合のファウリングについて、主として凝集剤である Fe^{3+} 化合物を対象にして検討した。その結果、次のようなことが明らかとなった。

(1) Fe^{3+} の化合物は水溶液中で複雑な挙動を行ない、それがファウリングの原因となっている。(2) Fe^{3+} 化合物は、膜孔内を通過するとき変化するようである。このため、透過液の液性が変化する。(3)pHが4～5程度のものは、溶解性高分子の分子量が広範囲に渡っているため、ファウリングが厳しい。(4)凝集沈殿工程の滞留時間および液性が、ファウリングに大きな影響を与えるものと考えられる。なお、本研究はヒューマニズム基礎研究事業の成果の一部である。

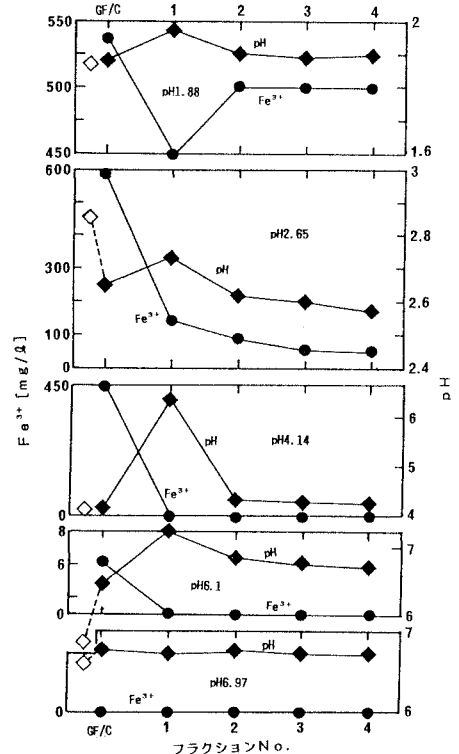


図3 透過液のpHおよび Fe^{3+} の濃度変化

◇: GF/Cろ過前の原液pH

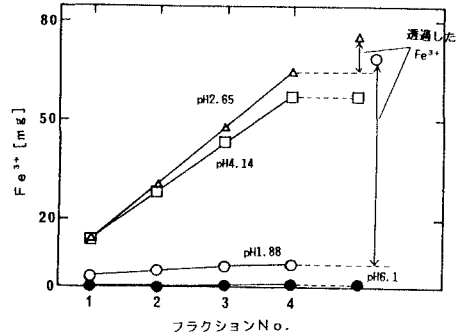


図4 膜の Fe の積算補捉量

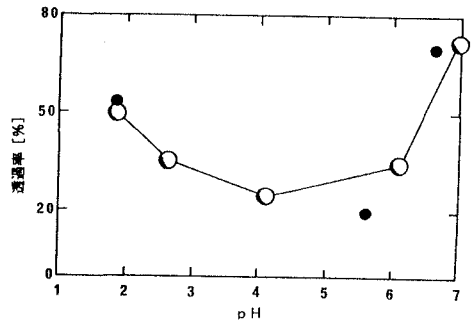


図5 pHとファウリング膜の透過率の関係

透過率 = (ファウリング膜のフラックス) / (正常膜のフラックス)