

河川水 UF 膜ろ過における不可逆的膜ファウリングに及ぼす前凝集沈殿の影響

北海道大学大学院 正会員 ○木村 克輝

北海道大学大学院 羽根 康史

北海道大学大学院 フェロー 渡辺 義公

1. はじめに

膜処理の浄水処理への導入が活発になりつつあるが、薬品洗浄によって解消が可能である不可逆的膜ファウリングの制御については知見の集積が乏しい。筆者らは、実水道原水を使用した長期膜ろ過実験を行い、不可逆的膜ファウリングを引き起こす原因物質として多糖類様の有機物を推定した¹⁾。多糖類様有機物は凝集沈殿処理によって除去されがたいため²⁾、膜処理プロセスの前処理として凝集沈殿処理を行っても不可逆的ファウリングの制御については高い効果を得られない可能性がある。本研究では、前報¹⁾と同一の試験条件において、前凝集沈殿処理が不可逆的膜ファウリングの進行に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

江別市上江別浄水場に設置した回転平膜装置（分画分子量 75 万のポリスルホン製 UF 膜を装着）を用いて、連続ろ過運転を 2002 年 10 月から 2003 年 1 月まで行った。ろ過方式は定流量吸引ろ過（膜透過水フラックス 0.5m/d）とし、30 分ろ過-2 分休止の周期で間欠運転を実行した。凝集剤として PAC（注入量 5 mg-Al/L、pH 7.0）を添加し、JMS³⁾を用いた凝集沈殿処理を行った千歳川表流水を膜ろ過プロセスのろ過原水とした。連続運転中、物理的洗浄としてスポンジ洗浄⁴⁾を適宜実行した。連続運転終了後、膜ファウリングが起きた膜（閉塞膜）を装置から切り出した。スポンジを用いた手洗浄で汚染膜表面の付着ケーキを除去した後、様々な洗浄（抽出）液を用いて膜を洗浄すると共に、洗浄液中に抽出される膜ファウリング成分の分析を行った。洗浄液として、NaOH（pH12）、NaClO（500 ppm）、HCl（pH2）、シュウ酸（pH2）、EDTA（20mM）、NaCl（0.1M）を使用した。膜洗浄（膜ファウリング成分の抽出）は、洗浄液に切り取った平膜を室温（20℃）で 24 時間浸漬させることにより行った。洗浄後、洗浄液中の TOC、E260、タンパク質、糖、金属成分濃度、および三次元励起・蛍光スペクトル（EEM）を測定した。洗浄による膜透過性能の回復は、小型クロスフローろ過装置を用いて洗浄前後の純水透過流量を比較することにより行った。また、洗浄前後の膜を赤外スペクトル分析に供することで、ファウリング成分の特性把握を試みた。

3. 実験結果

図-1 に膜間差圧（20℃換算値）の経日変化を示す。前処理を行わない場合は頻繁な物理洗浄（1 週間に 1 程度）が必要であったが¹⁾、前処理として凝集沈殿処理を行った本実験では膜間差圧の上昇速度は非常に緩やかなものとなった。本実験では二回物理洗浄を実施したが（図-1 中矢印）、物理洗浄を行っても完全に膜透過性能は回復せず、不可逆的膜ファウリングの進行が確認された。物理洗浄直後の膜間差圧の値より、不可逆的膜ファウリングの進行を評価することができる。このようにして評価した、前処理を行わない場合の不可逆的膜ファウリング進行¹⁾を図-1 に併せて図示する。図-1 より、本実験で行った前処理は、不可逆的膜ファウリングの進行の抑制にはほとんど効果がなかったことが分かる。

各薬液洗浄による膜透過性能の回復を検討した結果、金属成分が閉塞膜から多く溶出した酸を用いた洗浄に比較して、有機成分が多く溶出したアルカリおよび酸化剤を用いた洗浄が不可逆的ファウリングの解消に効果的であった。本実験では前処理としてアルミニウム塩を用いた凝集沈殿処理を行うことで、膜供給水中のアルミニウム濃度が上昇した（平均値で 0.11mg/L→1.84mg/L）。この残留アルミニウムに起因する不可逆的膜ファウリングの進行が懸念されたが、酸洗浄（最も高濃度のアルミニウムが溶出）による膜透過性能の回復が顕著でなかったことが

キーワード 膜処理，膜ファウリング，多糖類，アルミニウム

連絡先 〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 北海道大学大学院工学研究科 Tel: 011-706-6267

ら、本実験ではアルミニウムに起因する不可逆的膜ファウリングは卓越していなかったと考えられる。本実験では凝集 pH を 7.0 に設定していたため、残留するアルミニウムフロックの粒径が比較的大きなものとなり、膜細孔径 ($0.03\mu\text{m}$) 付近の粒径を持つアルミニウムがあまり生成されなかったことが、アルミニウム起因の不可逆的膜ファウリングが進行しなかった理由として挙げられる。アルカリ・酸化剤を用いた洗浄が効果的であったことから、本実験では有機物が不可逆的膜ファウリングを引き起こしていたと考えることができる。どのような画分に属する有機物が不可逆的膜ファウリングを引き起こしていたのかを調べるために、膜供給水およびアルカリ洗浄液の EEM を測定した。図-2、図-3 に膜供給水、アルカリ洗浄液について測定した EEM を示す。アルカリ洗浄液中には、不可逆的ファウリングを引き起こす有機物が含まれていたと考えられる。NaClO 洗浄液については、酸化に伴って有機物の構造・性質が大きく変化していると予想されたために EEM の測定は行わなかった。図-2 および図-3 より、膜供給水と洗浄液の EEM 形状は大きく異なっていることが分かるが、このことは膜供給水に含まれる有機物組成と、抽出液に含まれる有機物の組成が大きく異なることを示すものである。図-3 中、 $\text{Ex}/\text{Em}=280/310\text{nm}$ 付近のピークが卓越しているが、これは抽出液中に含まれる有機物がフミン質様のものではなく、タンパク質等の中性成分を主な構成成分としたものであることを示している¹⁾。

図-4 に薬品洗浄をしなかった膜、NaClO により洗浄した膜の赤外スペクトル分析結果を示す。両スペクトル間に見られる差異が、薬品洗浄によって除去された成分（すなわち不可逆的膜ファウリングを引き起こしていた成分）の特徴を表していると考えることができる。図-4 より、NaClO を用いた洗浄によって、波数 1050 cm^{-1} 付近に主な吸光度の減衰が、波数 1660 cm^{-1} および 1540 cm^{-1} 付近に小さな吸光度の減衰が確認される。前者は多糖類様の物質の、後者はタンパク質様の物質の膜ファウリング物質中における存在を示唆するものである。

4. まとめ

本実験では、河川水の UF 膜ろ過において発現する不可逆的膜ファウリングに対して、前凝集沈殿処理の実行がどのような影響を及ぼすかについて検討した。本実験で対象とした河川水では、多糖類様の物質が不可逆的ファウリングを引き起こすため、凝集沈殿処理では不可逆的膜ファウリングの進行を抑制することは困難であることが予想された。本実験で得られた実験結果は、この予想を支持するものであった。すなわち、前凝集沈殿を行った本実験においても不可逆的膜ファウリングは多糖類様の有機物によって引き起こされ、その結果として前処理を行わない場合とほぼ同程度の不可逆的膜ファウリングが観察された。

参考文献 1) 木村ら (2003) 第 37 回日本水環境学会年會講演集 p.489. 2) Tambo and Kamei (1978) Wat. Res., 12, 931-950. 3) Watanabe et al. (1990) J. Water SRT-Aqua, 39(6), 387-395. 4) Kimura et al. (2000) Wat. Res., 34(11), 2895-2904.

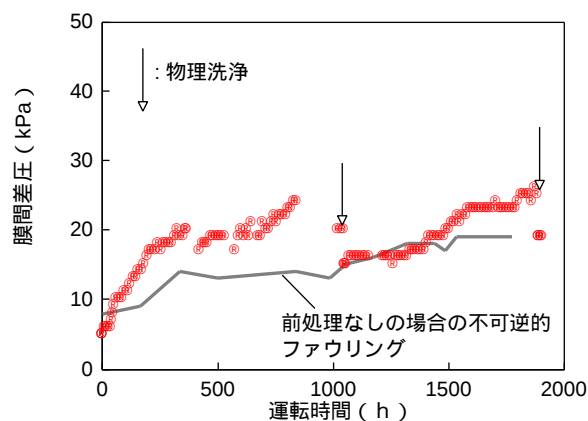


図-1 膜間差圧経時変化

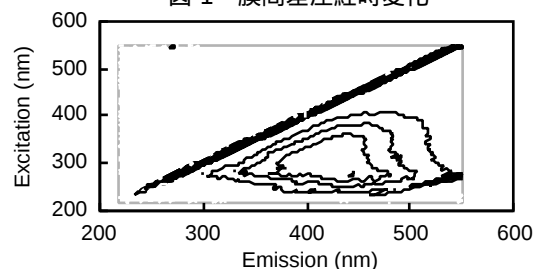


図-2 膜供給水 EEM 図

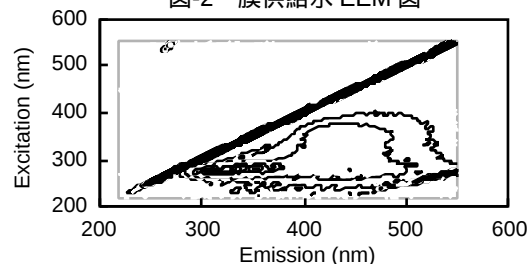


図-3 アルカリ洗浄液 EEM 図

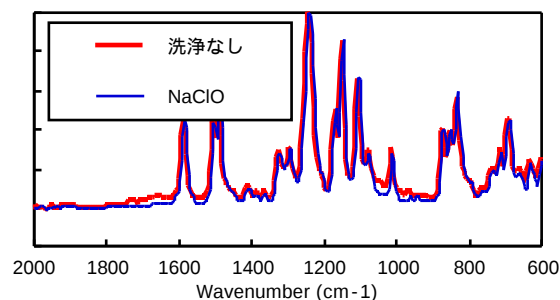


図-4 FT-IR 分析結果