

原水水質変動に起因するUF膜ファウリング原因物質の変化

北海道大学 大学院工学研究科	学生会員	○山村 寛
北海道大学 大学院工学研究科	正会員	蔡 小龍
北海道大学 大学院工学研究科	正会員	木村 克輝
北海道大学 大学院工学研究科	フェロー	渡辺 義公

はじめに

膜ろ過を用排水処理に適用する利点として維持管理が容易であることや精密な固液分離能力等が挙げられる。一方で、膜ろ過法においては、ろ過の継続に伴う膜の透過性能低下（膜ファウリング）が深刻な問題となる。膜ファウリングは、物理洗浄（逆洗、エアスクラビング等）で除去可能な可逆的な膜ファウリングと化学薬品洗浄によって解消される不可逆的な膜ファウリングの二つに分類される。膜ろ過装置を長期間効率的に運転するためには、不可逆的膜ファウリングの制御が重要となる。不可逆的膜ファウリングを制御するためには、不可逆的膜ファウリングを発生させる成分についての情報が不可欠であるが、未だ十分な知見が得られていない。

本報では、実水道原水を使用して冬季及び夏季にパイロットスケール膜ろ過実験を行い、（１）原水中に含まれる成分のうちどのような成分が不可逆的膜ファウリングを引き起こすのか、また（２）原水水質変動に伴うファウリング発現機構の変化について検討した結果を述べる。

実験装置

連続膜ろ過運転は、江別市上江別浄水場内に設置しているパイロットスケール膜ろ過装置を使用し、冬季（2004 年 2 月中旬）及び夏季（2005 年 10 月初旬）に約 30 日間行った。膜ろ過装置の概要を表-1に示す。原水は、水道水源として用いられている千歳川表流水を使用し、ポリアクリロニトリル（PAN）製 UF（分画分子量 100kDa）中空糸膜を使用し、全量定流量ろ過を行った。

表-1 実験プラント概要	
膜モジュール	素材：ポリアクリロニトリル
膜細孔径	分画分子量：100kDa
運転方法	全量定流量ろ過
	ろ過方式：加圧
	逆洗及び空気洗浄：1 回/30min
Flux：0.65m/d	

実験手順

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閉塞膜表面の付着ケーキを除去した後、NaOH（pH12）、HCl（pH2）を用いて膜を洗浄した。薬品洗浄前後における膜を用いてベンチスケールの膜ろ過実験を行い、純水透過性能の変化を測定・比較することで、各薬品洗浄による膜透過性能の回復を評価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。膜洗浄（膜ファウリング成分の抽出）は、洗浄液に中空糸膜を 20℃で 24 時間浸漬させることにより行った。薬品洗浄後、洗浄液中の TOC、E260、タンパク質濃度、糖濃度、及び金属濃度を測定した。連続ろ過運転期間中、RO 膜を用いて河川水から有機物を回収し、凍結乾燥により粉末化したサンプルを NMR スペクトル分析に供した。

結果と考察

表-2に冬季及び夏季における原水水質、図-1に冬季及び夏季に河川水から回収した有機物の NMR スペクトルを示す。冬季と夏季で有機物の不飽和度を示す SUVA（ $UV \times 100/DOC$ ）、及び有機物の NMR スペクトル形状では大きく異なっていた。本実験においては、季節によって有機物の構成成分が変化していたことが明らかであ

表-2 冬季及び夏季における原水の水質特性						
	DOC	UV	SUVA	Al	Mn	Fe
	mg/L	1/cm	l/mg/L	μg/L	μg/L	μg/L
Winter ^a	1.98 (0.27)	0.07 (0.01)	3.64	11.66 (13.10)	27.0 (11.02)	244 (71.4)
Summer ^b	1.28 (0.57)	0.10 (0.05)	7.94	48.56 (28.69)	61.2 (36.88)	186 (84.7)
Average (standard deviation) ^a n=28, ^b n=29						

る。冬季に回収した有機物の NMR スペクトルは、80ppm、35ppm 及び 180ppm 付近に糖やカルボキシル基の存在を表すピークが認められる一方で、夏季に回収した有機物の NMR スペクトルでは前述したピークに加えて、芳香族炭素やフミン質の存在を表す 130-140ppm 付近、及びタンパク質の存在を表す 50ppm 付近のピークが存在していたことから、夏季に回収した有機物は冬季と比較して芳香族を有するフミン質やタンパク質を多く含むこと
キーワード 膜ファウリング、鉄、糖、UF 膜

連絡先 〒 060-6828 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

が示された。図-2に連続膜ろ過実験における膜間差圧（TMP）の経日変化を示す。図中のデータは 20℃に水温補正したものである。また、図中の波線は、物理洗浄（スポンジによる手洗浄）を行っても解消されない不可逆的な膜ファウリングの進行を示している。図-2より、冬季及び夏季で原水水質が異なるにもかかわらず、TMP 変化の傾向は類似していたことが分かる。膜を HCl 及び NaOH でそれぞれ洗浄した時の膜の透過性能の回復率及び洗浄液中に抽出された膜ファウリング成分の分析を行った結果を表-3に示す。表中、薬品洗浄により回復した純水透過フラックス（ J_i ）を洗浄前の純水透過フラックス（ J_0 ）で除した値を回復率としている。薬品洗浄前にスポンジで膜を拭くことで膜表面に堆積したケーキ層を除去しているため、本実験におけるフラックスの回復は主に不可逆的な膜ファウリング物質の除去に起因するものとなる。冬季に閉塞した膜は酸でフラックスが大きく回復し、洗浄液中に高濃度の鉄が検出されたことから、鉄が不可逆的な膜ファウリングの進行に関与したことが示唆された。夏季に閉塞した膜は、冬季に閉塞した膜とは異なり、アルカリによりフラックスが大きく回復し、洗浄溶液中の鉄の濃度は低かったことから、鉄による不可逆的な膜ファウリングは顕著でなかったものと考えられる。これらのことから、膜を閉塞させた成分の特性は夏季と冬季では大きく異なっていたことが明らかになった。

図-3に冬季に閉塞した膜から HCl 溶液により抽出された有機物、及び夏季に閉塞した膜から NaOH 溶液により抽出された有機物の NMR スペクトルを示す。図-3を見ると、夏季に閉塞した膜から抽出した成分においては 35ppm、60ppm 及び 180ppm 付近の糖やカルボキシル基の存在を示すピークの割合が大きくなっていた一方で、冬季に閉塞した膜から抽出した有機物においてはこれらのピーク存在比は小さかった。このことから、原水の水質変動に伴って不可逆的な膜ファウリングに寄与した有機物の特性は異なっていたことが示唆された。原水から回収した有機物の NMR スペクトル（図-1）と膜から抽出された成分の NMR スペクトルを比較すると、冬季に閉塞した膜から抽出された有機物のスペクトルは糖及びフミン質の存在を表すピーク（110ppm、80ppm、120-160ppm）が、夏季に閉塞した膜から抽出した有機物のスペクトルは糖類の存在を表すピーク（110ppm、80ppm、60ppm）存在比が増大したことが分かる。このことから本実験において、原水中に存在する有機物のうち、冬季では糖及びフミン質が夏季では糖類が選択的に膜を閉塞したことが示唆された。

結論

本実験において、原水の水質変動に伴う不可逆的な膜ファウリング進行速度の明確な差異は見られなかったが、不可逆的な膜ファウリングの進行に寄与した成分及びフラックスを回復させる化学薬品は原水の水質変動に伴って大きく異なることが明らかとなった。原水中の有機物のうち、冬季では糖類及びフミン質が、夏季では糖類が選択的に膜を閉塞したことが示唆された。また、冬季においては鉄が不可逆的な膜ファウリングの進行に関与したことが示唆された。

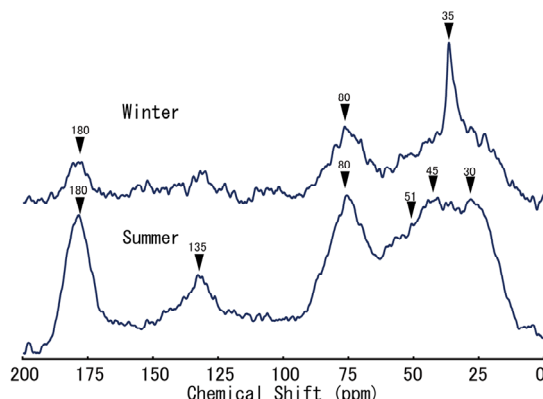


図-1 冬季(上)及び夏季(下)に河川水から回収した有機物のNMRスペクトル

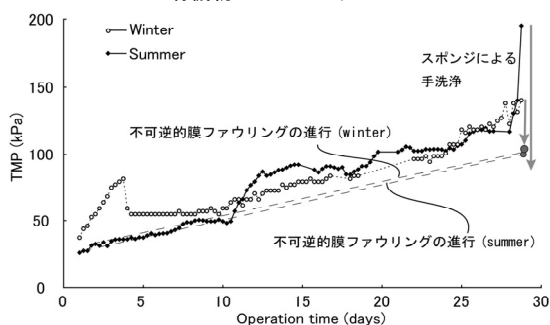


図-2 膜間差圧の経日変化

表-3 洗浄操作における膜透過性の回復率及び抽出水の特

	洗浄液	回復率 (J_i/J_0)	TOC (mg/m ²)	金属濃度 (mg/m ²)		
				Al	Mn	Fe
Winter	NaOH	1.21	352	6.2	6.7	0
	HCl	1.70	177	18	1.9	362
Summer	NaOH	1.61	195	17.7	1.2	7.7
	HCl	1.20	89	9.4	2.2	42.7

Winter (HCl 抽出成分)

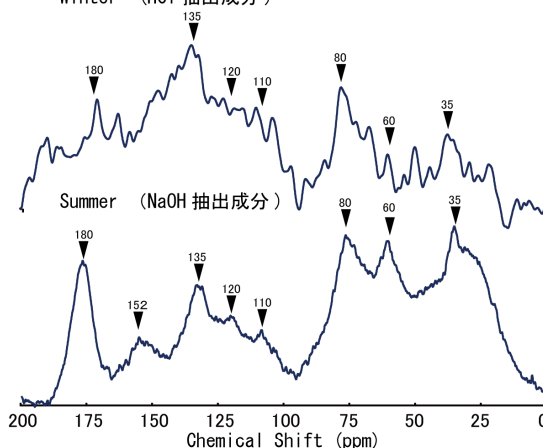


図-3 冬季に閉塞した膜からHCl溶液により抽出された有機物(上)、及び夏季に閉塞した膜からNaOH溶液により抽出された有機物(下)のNMRスペクトル