

MF 膜の不可逆的膜ファウリングに寄与する NOM 画分

北海道大学大学院 学生会員 ○山村 寛 北海道大学大学院 沖本 賢司
 北海道大学大学院 正会員 木村 克輝 北海道大学大学院 フェロー 渡辺 義公

1. 目的

膜ろ過がさらに広範に普及するための課題として、膜ファウリングの制御があげられる。膜ファウリングの発生機構を理解し、その発生を制御することは膜ろ過装置を効率的に運転し、運転コストを下げるための重要な研究課題である。既往の研究では、膜ファウリングを引き起こす主な物質としてフミン質に代表されるような NOM (natural organic matter) が指摘されている。Yuan ら(1999)は、フミン酸に代表される比較的疎水性が高い成分 (HPO) による膜ファウリングへの関与を指摘しているのに対し、筆者ら (2004) や Lee ら(2004)のように糖及びタンパク質等の比較的親水性の高い成分 (HPI) による膜ファウリングの重要性を指摘している研究例もあるなど、NOM 中の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、またその発生機構についても未だ十分な知見が得られていないのが現状である。

本研究では、河川表流水を疎水性及び親水性画分に分離し、それぞれの画分を含んだ原水を用いてベンチスケール膜ろ過実験を行うことで、NOM の内、どの画分がファウリングを引き起こすのかについて検討した。

2. 実験方法

2.1 ベンチスケール膜ろ過実験

本実験では、PE (Polyethylene) 製及び PVDF (Polyvinylidene fluoride) 製の MF 中空糸膜 (公称孔径 0.1 μ m) を使用し、膜面積 15 cm² のミニモジュールを作成した。このミニモジュールをアクリル製の水槽に浸漬し、恒温槽 (10 $^{\circ}$ C) による温度制御の下、フラックス 1.5 m/day の条件下において定流量膜ろ過実験を行った。連続運転中、15 分毎に 1 度の逆圧洗浄を行うことで、膜表面に堆積したケーキ層の除去を行った。

2.2 ろ過に供した原水

本実験では 3 種類の有機物(未分画、疎水性画分、親水性画分)を 2.5 \pm 0.2mg-C/L となるように溶解した原水を用いて実験を行った。本実験で使用した有機物は、水道水源として使用されている千歳川表流水に含まれていたものを、0.45 μ m のカートリッジフィルターを用いた懸濁成分除去及びイオン交換樹脂を用いた Ca の除去を行った後、逆浸透膜を用いて濃縮・回収したものである。疎水性及び親水性画分については、濃縮・回収したサンプルを XAD-8/4 樹脂により分離したものをを用いた。本実験で用いたろ過原水の特性を表-1 に示す。

表-1 ろ過原水の特性

	DOC (mg/L)	UV (1/cm)	SUVA (1/m/mg/L)	HPO (%)	HPI (%)
未分画	2.51	0.065	2.6	32	53
疎水性画分 (HPO)	2.43	0.059	2.5	100	0
親水性画分 (HPI)	2.37	0.036	1.5	0	100

3. 実験結果

3.1 膜材質の違いに起因するファウリング発現特性の差異

図-1 に PVDF 膜及び PE 膜を使用して未分画の有機物を含む原水をろ過した際における膜間差圧の経時変化を示す。一般的に膜ファウリングは物理洗浄で除去可能な物理的に可逆的な膜ファウリングと化学洗浄によって解消される物理的に不可逆的膜ファウリングに分類される。本実験では物理洗浄を定期的に行っていることから、図中で観察される膜間差圧の上昇は、物理的に不可逆的なファウリングの進行を示しているものと考えられる。本実験で使用した 2 種類の MF 膜は同じ膜細孔径を有しているにもかかわらず、物理的に不可逆的なファウリングの進行速度が大きく異なっていた。特に PVDF 膜を用いたろ過実験で、急速に物理的に不可逆的な膜ファウリングが進行することが明らかとなった。

3.2 ファウリングに寄与する画分

図-2、図-3 に PVDF 膜及び PE 膜を用いて疎水性及び親水性画分をろ過した際における膜間差圧の経日変化を示す。

キーワード：膜ファウリング；物理・化学的な相互作用；NOM；親水・疎水性画分

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

どの膜を用いた場合にも、親水性画分をろ過した場合においてより顕著なファウリングの進行が観察された。特に PVDF 膜を用いて親水性画分をろ過した際に、運転初期においてより急速なファウリングの進行が観察された。このことは、親水性画分は PVDF 膜とより高い親和性を有していたことを示唆するものである。PVDF 膜においては、運転中期 (400 分) 以降に顕著なファウリングの進行は観察されなかったことから、親水性画分の PVDF 膜への吸着が運転初期において飽和に達したことが推測される。

疎水性成分については、膜材質の違いがファウリングの進行に大きく作用することが明らかとなった。PVDF 膜は疎水性画分によるファウリングが緩やかに進行した一方で、PE 膜では疎水性画分によるファウリングの進行はほとんど観察されなかった。疎水性画分は疎水性の膜に吸着しやすいことが報告されており (Fan et al. (2001))、本実験においてもより疎水性の強い PVDF 膜において疎水性画分が吸着したことにより、ファウリングが進行したことが推測される。

これらのことから、図-1 に示した膜材質の違いによるファウリング進行速度の差異は、ファウリングの原因物質と膜との相互作用の差異に起因するものであることが推測される。

3.3 膜の閉塞に起因するファウリング発現特性の変化

膜が閉塞することで膜と有機物の相互作用のあり方が変化するものと推測される。そこで、パイロット膜ろ過運転において閉塞した PE 膜を使用して、上述した実験と同様に親水性及び疎水性画分をろ過し、膜が閉塞することでファウリングの発現特性がどのように変化するかを検討した (図-4)。新しい PE 膜では疎水性画分によるファウリングはほとんど起こらなかったが、パイロット実験で閉塞した膜では疎水性画分による緩やかなファウリングの進行が観察された。PE 膜はファウリングの進行に伴ってより疎水性が強くなり、疎水性画分との相互作用が顕著になったものと考えられる。ファウリング膜を用いて親水性画分をろ過した実験では、物理的に不可逆的なファウリングの進行速度が緩やかになった一方で、物理的に可逆的な膜ファウリングの進行が非常に顕著になった。このことから、閉塞した膜では、親水性成分がケーキ層として堆積しやすい状況となっていたことが推測された。

4. まとめ

膜材質に関わらず、原水中の親水性画分が物理的に不可逆的なファウリングの進行に大きく寄与することが明らかとなった。疎水性画分をろ過した際には、疎水性の性質を有する PVDF 膜においてのみ緩やかにファウリングが進行した。親水性の性質を有する PE 膜においても、膜が閉塞することで膜の特性が変化し、疎水性の画分によりファウリングが進行した。

(参考文献)

Yuan, W.; Zydney, A. L., *J. Membr. Sci.*, **1999**, 157, 1-12.

Lee, N. H.; Amy, G.; Croue, J. P.; Buisson, H., *Water Res.*, **2004**, 38, 4511-4523.

Kimura, K.; Hane, Y.; Watanabe, Y., et al., *Water Res.*, **2004**, 38, 3431-3441.

Fan, L. H.; Harris, J. L.; Roddick, F. A.; Booker, N. A., *Water Res.*, **2001**, 35, 4455-4463.

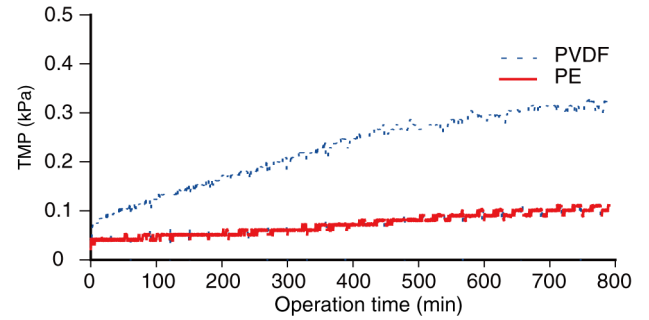


図-1 千歳川表流水をろ過した際における膜間差圧の経時変化

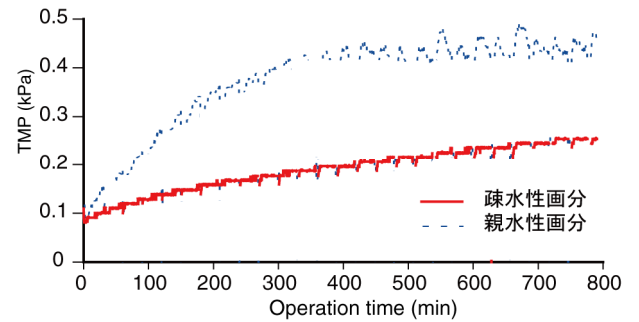


図-2 HPI 及び HPO 画分を PVDF 膜を用いてろ過した際における膜間差圧の経時変化

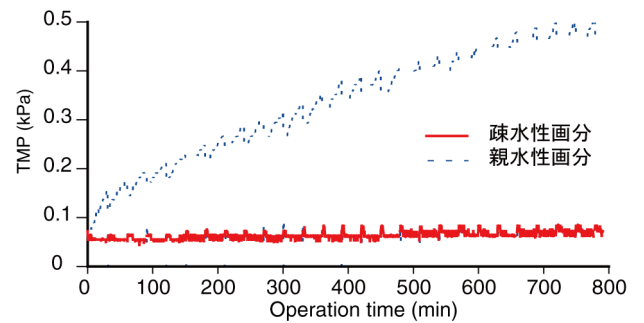


図-3 HPI 及び HPO 画分を PE 膜を用いてろ過した際における膜間差圧の経時変化

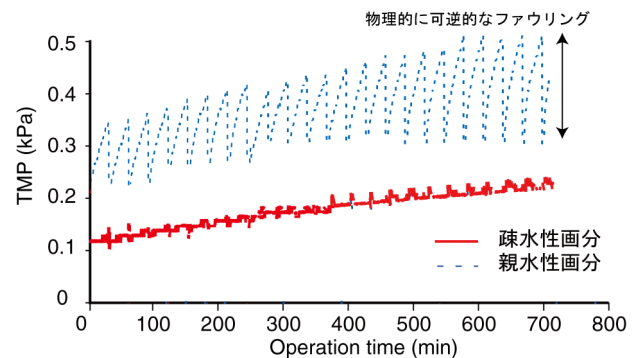


図-4 HPI 及び HPO 画分を閉塞した PE 膜を用いてろ過した際における膜間差圧の経時変化