下水再利用 NF/RO プロセスにおけるシリカの存在形態

北海道大学大学院工学院 学生会員 〇岡崎紗彩 北海道大学大学院工学研究院 正会員 木村克輝

1. はじめに

MBR を前段に配した NF/RO 処理による下水再 利用が世界中で本格化しつつあるが、膜ファウリン グの発生が重大な問題となる。本研究室におけるこ れまでの研究¹⁾²⁾から、NF/RO プロセスにおける 膜ファウリングへのシリカの関与が示唆されている。 シリカは水中で様々な形態をとることが知られてい るが、下水中、再生水中におけるシリカの形態に関 しては知見が乏しい。関連するほぼ全ての研究にお いて全シリカ濃度のみを測定しているのが現状であ る。本研究では下水中に含まれているシリカを分類 し、シリカの形態が NF/RO 膜のファウリングに及 ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

本研究では、全シリカ濃度と溶存態シリカ濃度を 別途測定した。溶存態シリカはモリブデン青法で定 量されるシリカとして定義され³⁰、単量体から五量 体までのシリカが反応するといわれている。また、 本研究ではゲルろ過クロマトグラフィーを用いた下 水中シリカのサイズ分画を行うとともに、集積・精 製したシリカの構造を調べるための FTIR 分析も行 った。シリカ分析のための試料は、下水処理場に設 置したパイロットスケールの MBR-NF/RO 膜処理 装置から採取した。MBR 処理水を原水として、パ イロットスケール NF/RO 膜と同じ膜を用いたラボ スケール 24 時間ろ過を繰り返し行い、MBR 処理水 が発生させるファウリングの変動を評価するととも にシリカ種変動との関連性を検討した。

3. 結果と考察

図1にパイロットスケールMBR-NF/RO 膜処理装 置より採取した試料中の全シリカ濃度と溶存態シリ カ濃度を示す。全ての試料において全シリカ中のほ とんどを溶存態シリカが占めていた。MBR 処理水 中のシリカは NF 膜で阻止されるシリカと NF 膜を 通過するシリカに分類されることから、MBR 処理 水中にはサイズの異なるシリカが存在することが予 想された。図2に MBR 処理水とパイロットスケー ルNF 膜透過水中の全シリカ濃度、溶存態シリカ濃 度の経日変化を示す。また図3に MBR 処理水をラ ボスケールでろ過した際に発生したろ過抵抗値を示 す。MBR 処理水、パイロットスケール NF 膜透過 水ともに全シリカ中における溶存態シリカの割合が

キーワード MBR NF/RO 膜 膜ファウリング シリカ

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院環境創生工学専攻 TEL 011-706-6272





大きいが、その割合は経時的に変化していた。また ベンチスケール実験で発生したろ過抵抗値は大きく 変動しており、NF 膜では膜ファウリングがほとん ど発生しない試料もあった。しかしシリカ濃度の変 動とろ過抵抗値の関係は明確ではなかった。

前述した通り、MBR 処理水中にはサイズの異な るシリカが存在していることが予想された。そこで さらに細かくサイズによる分画を行うため、ゲルろ 過クロマトグラフィーを用いて MBR 処理水、パイ ロットスケール NF 膜透過水中のシリカ分子量分布 の把握を試みた。図4にゲルろ過クロマトグラフィ ーによるシリカの分子量分布測定結果を示す。MBR 処理水とNF 膜透過水ともに保持時間 38 から 42 分 の間でシリカが流出しており、流出ピークは保持時 間 40 分であった。これは分子量 200 ダルトン以下 に相当する。ゲルろ過クロマトグラフィーによる分 離に基づき判断する限り、MBR 処理水とNF 膜透 過水中にはほぼ同じ大きさのシリカが存在していた と考えられる。したがって、MBR 処理水中のシリ カが NF 膜を通過するかどうかはシリカの大きさに よって決まるのではなく、何か他の特性に依存する ものと考えられる。

ゲルろ過クロマトグラフィーにより精製されたシ リカについて、FTIR 分析を行った結果を図5に示 す。MBR 処理水中のシリカと NF 膜透過水中のシ リカでは異なる波数にピークが認められる。波数 840cm⁻¹のピークは-Si(CH₃)₃,970cm⁻¹のピークは Si-CH₃,1167cm⁻¹のピークは Si-(CH₂)_n-Si, 1170cm⁻¹のピークは Si-O によるものと考えられ、 これらのピークは NF 膜透過水の場合にのみ顕著で あった。このことは、MBR 処理水中には分子サイ ズが同様であっても特性が異なっていた可能性を示 している。

4. 結論

本研究では、下水再利用 NF/RO プロセスにおけ るシリカの存在形態を検討した。全シリカの大半が 溶存態シリカであったが、溶存態シリカの占める割 合は変動した。今回の実験では膜ファウリングとシ リカ濃度/特性の関係については明確にはならなか った。NF 膜により阻止されるシリカと NF 膜を通 過するシリカは、同様の分子サイズを有するにも関 わらず異なる特性を有していることが示唆された。



参考文献

¹⁾ Kimura, K. et al. : Permeability decline in nanofiltration/reverse osmosis membranes fed with municipal wastewater treated by a membrane bioreactor, *Water Science and Technology*, in press(2013)

²⁾ Ohashi, T. et al. : Time-course change of foulant composition in NF/RO membranes used for wastewater reclamation, Proceedings in the 6th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment 3) JIS K0101 : 44. $\Im J$

⁴⁾ A. Soum Glaude, L. Thomas, E. Tomasella, J.M. Badie, R. Berjoan : Selective effect of ion/surface interaction in low frequency PACVD of SIC:H films: Part B. Microstructural study, *Surface & Coationgs Technology*, 201 p.174-181 (2006)