

クロスフロー型限外ろ過の透過流束に及ぼす凝集処理効果

後藤光亀*・平田 強**・田口勝久***・
佐藤敦久****

クロスフロー型の限外ろ過膜を用い、カオリン懸濁液の固液分離について凝集剤添加および逆洗操作が透過流束およびろ過速度に与える影響を中空糸膜に適用できるろ過理論を展開させて評価した。その結果、凝集処理でフロック径を大きくすると透過流束を低下させずに維持でき、この改善効果はALT比で0.004より現れ、ALT比0.01以上で顕著であった。また、透過流束の維持に関し、凝集剤の添加と洗浄工程との最適操作条件について評価を行った。

Keywords: coagulation, ultrafiltration, cross flow filtration, cake filtration, back-washing

1. はじめに

現行の浄水システムは、凝集・沈澱に主眼があり、大きなフロックを形成させて沈澱除去し、砂ろ過で仕上げを行なうシステムである。しかし、近年、凝集管理の不十分等から生じる残留アルミニウムによる健康問題、残留塩素が存在する水道水からのウィルスの検出などが報告され、また、将来水質基準が濁度から個数基準への移行の検討などさまざまな問題がクローズアップされている。さらに、簡易水道等の小規模水道における水質基準の未達成の解消や維持管理の確実性、あるいは施設の更新等の状況から次世代の浄水技術の開発機運が高まっている。最近の膜技術の発達はこのような要望を満足できるものとして、浄水システムへの導入が検討され始めている^{7)~16)}。

膜分離を行うに当り、透過流束を確保することが重要である。そのためには逆洗を頻繁に行うか、凝集剤添加による透過流束の上昇を図ることが行われる。また、凝集処理ではフロック径の増大の他、比較的大きな分子量の有機物が除去されるのでゲル層の形成が抑えられ、透過流束の低下の防止が期待される。本研究ではまず、凝集処理を行うことによる透過流束の改善についての実験を行うとともに、中空糸膜に適用できるケーキろ過基礎式を提示し、これに基づく解析結果より凝集剤添加の有無と洗浄頻度との組み合わせから透過流束の維持に関する基礎的検討を行った。

2. 実験方法

実験に供した膜は中空糸タイプの限外ろ過膜 (PAN

* 正会員 工博 東北大学講師 工学部土木工学科
(〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉)

** 正会員 工博 麻布大学助教授 環境保健学部

*** 正会員 工博 麻布大学教授 環境保健学部

**** 正会員 工博 東北大学教授 工学部土木工学科

(ポリアクリルニトリル)系共重合体：旭化成製：ACL-1050)で、内径1.4 mm、外径2.3 mm、分画分子量は13,000、有効膜面積は0.148 m²で内圧式によるろ過を行った。

膜分離実験装置の概要を図-1に示す。本装置では濃縮水の他にろ過水もバイパス管で原水タンクへ直接返送して、原水濃度をほぼ一定に保持している。また、原水タンクは、クールラインとヒーターによる温度調節装置で25±0.1°Cに保った。実験はパソコンからI/Oボードを介して弁とポンプの開閉の制御を行い、圧力・流量データは各センサーからの出力を1分ごとにA/D変換してパソコンに取り込んだ。本実験システムは、逆洗プロセスを含めた自動運転が可能である。

カオリン懸濁液はカオリン (ENGELHARD社製、粒径0.6μm) 25 gとピロリン酸ソーダ (分散剤)として0.25 gを500 mlビーカーにとり水道水約400 mlを加えて5分間超音波で分散させた。さらに水道水で希釈し、カオリン濃度1000 mg/lとした。またpHはNaOHまたはHClで7±0.05に調整した。凝集剤は硫酸アルミニウムを用い、注入量はALT比で1×10⁻⁵~5×10⁻¹まで変化させた。

操作条件は、操作圧力が80 kPa、クロスフロー流速1 m/s、逆洗圧力150 kPaとした。ろ過時間は2時間とし、各実験の開始前に水道水を原水として透過流束を測定した。

一方、懸濁液の凝集状態を知るため、凝集剤を添加した後膜処理装置で供給原水のバイパス経路のみで10分かくはん後(ろ過開始時)の原水を500 ml採取し、ジャーテストを用いて40 rpmで15分の緩速かくはんを行った後に30分静置して、上澄水濁度を測定した。また、ろ過開始時と実験終了後(2時間後)の原水1 lをメスシリンダーに採取し、水面より10 cmの高さの濁度と沈澱体積率 p_0 を測定した。

表-1 実験条件

限外ろ過膜	型式 中空系タイプ PAN(ポリアクリロニトリル)系共重合体 旭化成製 ACL-1050 内径1.4mm、外径2.3mm 分分子量 13,000 有効膜面積 0.148m ²
操作条件	操作圧力 80kPa 加圧-減圧時間 150kPa 2時間 流速 2時間
凝集条件	凝集剤 A L T 懸濁液濃度 1000mg/L 質点 カオリン、粒径0.6μm 硫酸アルミニウム 1×10 ⁻⁶ ~5×10 ⁻¹

3. 膜ろ過理論

限外ろ過や精密ろ過における透過流束を解析する基礎理論としては、膜近傍での濃度分極による逆拡散のみを考えた濃度分極モデルとゲル分極モデル、膜の両側の浸透圧差による透過を考えた浸透圧モデル、濃度分極のある境界層での浸透圧差に対応する抵抗増加を考えた境界層抵抗モデル、および膜表面に生成する高分子物質のゲル層や懸濁物質のケーキ層の抵抗増加を考えたろ過抵抗モデルなどがある。これらの中で、ろ過抵抗モデル以外は、濃度分極のある境界層の抵抗またはこれと膜抵抗のみを考えており、膜表面に生成する高分子物質のゲル層や懸濁物質のケーキ層の抵抗を考えていないので、高分子物質や懸濁物質の分離を目的とする限外ろ過や精密ろ過における実際の膜透過現象を表していないことが指摘されている¹⁶⁾。

(1) 平膜のろ過基礎式

平膜の場合、ろ過基礎式で重力や加速度の影響およびバルク液と透過液との浸透圧差を無視できるとすると透過式は次のように簡略化できる^{16), 17)}。

$$\frac{dP_1}{dx} = -\frac{\mu J}{K} \dots\dots\dots (1)$$

P_1 : 透過圧力 (原水側圧力と透過側圧力の差) (Pa), x : 膜面からの距離 (m), K : 透過率 (m²), μ : 粘性係数 (Pa·s), J : 透過流束 (m³/m²·s). (1) 式より

$$J = \frac{-dP_1}{\mu(dx/K)} = \frac{\Delta P_1}{\mu R} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 R : ろ過抵抗(1/m), $R = R_m + R_p + R_{b1} + R_g + R_c$, R_m : 膜抵抗(1/m), R_p : 膜の目づまりによる抵抗(1/m), R_{b1} : 濃度分極した境界層の抵抗(1/m), R_g : ゲル層の抵抗(1/m), R_c : ケーキ層の抵抗(1/m). しかしながら、運転上で R_m, R_p, R_{b1}, R_g を正確に分離評価するのは困難である. 山本ら¹⁷⁾は、活性汚泥の膜分離において R_m は超純水の透過流束より、 $R_m + R_p$ を対象液の溶解液時の透過流束より、 $R_m + R_p + R_g$ をケーキ層を物理的に剝離した残りの透過流束より求めそれぞれの抵抗を評価している.

圧縮性の小さい懸濁物質のクロスフローろ過でのろ過抵抗 R_c は、全透過液量によって運ばれる懸濁物質の堆

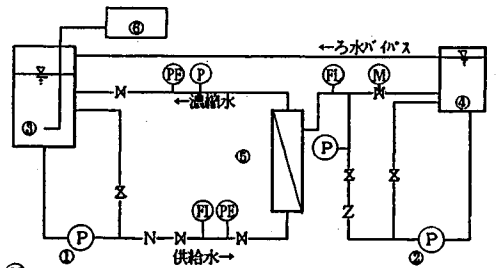


図-1 実験装置概要
M: 電動弁 P: 圧力センサー ①: 原水ポンプ ④: ろ水タンク
N: 止水弁 P: 圧力計 ②: 逆洗ポンプ ⑤: 膜モジュール
Z: 逆止弁 P: 流量センサー ③: 原水タンク ⑥: 温度調節装置

積による抵抗 R_{cs} (1/m) と、クロスフローによるせん断流によって除去される堆積物質の抵抗 R_{cr} (1/m) の和として表われ、透過流束 J は次式となる¹⁶⁾。

$$J = \frac{\Delta P_1}{\mu(R_m' + R_{cs} - R_{cr})} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $R_m' = R_m + R_p + R_{b1} + R_g$.

定常状態では、全透過流量によって膜へ運ばれた物質とクロスフローにより膜面上の堆積層から除去される物質量は等しいことより、 J の経時変化は次式で与えられる¹⁶⁾。

$$J = \frac{\Delta P_1}{\mu(R_m' + \alpha C_b((V/A) - J_e t))} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 R_{cs}, R_{cr} は次式で与えられる。

$$R_{cs} = \alpha C_b \int_0^t J dt, R_{cr} = \alpha C_b J_e t \dots\dots\dots (5)$$

J_e : 平衡時の透過流量(m³/m²/s), C_b : バルク濃度(kg/m³), α : 比抵抗(m/kg), A : ろ過面積(m²), V : 全透過水量(m³), t : 時間(s).

ろ過期間中 R_m' を一定とすると、ろ過抵抗の変化は次式で与えられる。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{d(R_{cs} - R_{cr})}{dt} = \alpha C_b J - \alpha C_b J_e \dots\dots\dots (6)$$

対象とする懸濁物質が圧縮性の場合には式(6)を次のように置き換える。

$$\frac{dR}{dt} = k_1(C_b J - k_2) \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 k_1 (m/kg) はケーキ層の比抵抗 α と等価であるが、各圧力に対する平衡空隙率および透過能力との関係が明らかでない限り比抵抗としては定量的に評価できない。したがって、 k_1 は透過流束の減少速度を決めるパラメータである。 k_2 (kg/m²·s) はクロスフローにより堆積したケーキ層がバルク液側に除去される量であるが、逆拡散を必ずしも定量的に与えているのではなく、ここでは透過流束の定常値を与えるパラメータである。

(2) 中空糸膜のろ過基礎式

これまでの平膜について述べたが、中空糸膜でのろ過

基礎式は式(1)と同様の仮定をおくと次式となる¹⁸⁾。
ただし、中空糸膜の中心を $r=0$ とし、 $r=a$ での透過流束を J_r とする。

$$\frac{dP_1}{dr} = -\frac{\mu}{K} \left(\frac{Q/L}{2\pi r} \right) = -\frac{\mu}{K} \left(\frac{q}{2\pi r} \right) \dots\dots\dots (8)$$

Q : 透過流量 (m^3/s), L : 膜の長さ (m), q : 半径 r での単位膜長さ当りの透過流量 ($m^3 \cdot m^{-1} \cdot s$), r : 半径 (m), $2a$: 膜の内径 (m).

式(8)より、半径 r での透過流束 J_r は式(9)で表わされ、中空糸膜面での透過流束は $r=a$ として与えられる。

$$J_r = \frac{q}{2\pi r} = -\frac{dP_1}{\mu(dr/K)} = \frac{\Delta P_1}{\mu R} \dots\dots\dots (9)$$

これより中空糸膜の場合でもろ過基礎式は平膜の場合の式(2)と同様の形となる。式(7)にならい抵抗変化を次式のように表わす。

$$\frac{dR}{dt} = k_{r1}(C_b J_r - k_{r2}) \dots\dots\dots (10)$$

このとき、 k_{r1} (m/kg) は抵抗変化の速度を、 k_{r2} ($kg/m^2 \cdot s$) は設定ろ過時間の透過流束を定めるパラメータである。

いま、 k_{r1} , k_{r2} が決まれば抵抗 R は

$$R = R_m + k_{r1} C_b \int_0^t J_r dt - k_{r1} k_{r2} t \dots\dots\dots (11)$$

で与えられ、式(9)により J_r が算出できる。

(3) k_{r1} , k_{r2} の算定

k_{r1} , k_{r2} の決定は次のように行う。 k_{r2} はろ過終了時間(ここでは2時間)の $J_{r,2}$ より、 $k_{r2} \doteq C_b J_{r,2}$ を第1次近似とした。 k_{r1} は式(10)において10分ごとの dR/dt と J_r の関係から最小二乗法により傾き b を求め、 $k_{r1} = b/C_b$ として第1次近似を行った。

k_{r1} , k_{r2} は第1次近似の k_{r1} , k_{r2} を任意に組み合わせ実測値とのフィティングを行い、その残差平方和の小さい組み合わせを探索法により決定した。

(4) 有効ろ過速度

一定圧力下での透過流束低下及び逆洗操作を考慮し、有効ろ過水量を求めろ過速度を評価する。

ろ過1サイクルの時間 T (s) は次のように表される。

$$T = t_f + t_b + t_l \dots\dots\dots (12)$$

t_f : ろ過時間 (s), t_b : 逆洗時間 (s), t_l : 雑時間 (s). t 時間後のろ液量 V_f (m^3) は透過圧力が一定であるとして

$$V_f = A \int_0^t J_r dt = 2\pi a \cdot L \int_0^t J_r dt \dots\dots\dots (13)$$

一方、逆洗時の抵抗 R_b ($1/m$) を逆洗開始直後に $R_b \doteq R_m$ と近似し、逆洗圧力を ΔP_b とすると、逆洗時の透過流束 J_b ($m^3/m^2 \cdot s$) は次式となる。

$$J_b = \frac{\Delta P_b}{\mu R_m} \dots\dots\dots (14)$$

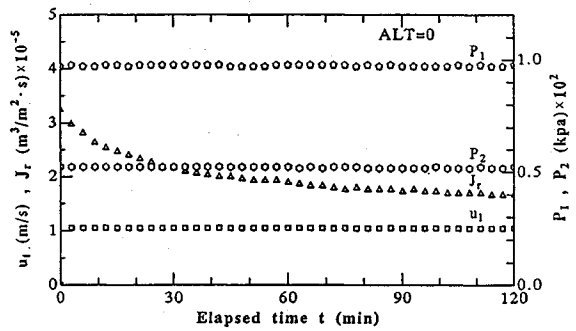


図-2 操作圧力 P_1 , P_2 , クロスフロー流速 u_1 , 透過流束 J_r の経時変化

したがって、逆洗水量 V_b (m^3) は、逆洗圧力 ΔP_b が一定とすると、

$$V_b = A \int_0^t J_b \cdot dt = \frac{2\pi a L \cdot \Delta P_b \cdot t_b}{\mu R_m} \dots\dots\dots (15)$$

逆洗時には、逆洗圧力が逆洗開始直後より一定であっても、ケーキ層の剝離等の洗浄がただちには生じない場合、 J_b は徐々に増加する。したがって、式(15)による逆洗水量 V_b は逆洗開始後瞬時に R_m の抵抗に回復するとしているので多めに評価される。

以上より1サイクルの有効ろ過水量 V_e (m^3) を、 $V_e = (V_f - V_b)$ とすると、1サイクル当りの平均有効透過流束 U_e ($m^3/m^2/s$) は、次式となる。

$$U_e = \frac{V_e}{AT} = \frac{V_f - V_b}{A(t_f + t_b + t_l)} \dots\dots\dots (16)$$

この U_e を用い、1日当り単位膜面積当りの有効ろ過水量としてのろ過速度 R_f ($m^3/m^2/d$) を定義する。式(16)による R_f の計算は、膜処理がろ過操作から始まるとして24時間当りのろ過速度として計算した。また、式(15)より逆洗水量を多く見積るため、式(16)による U_e は小さく評価されることになる。

4. 凝集処理による透過流束の変化

(1) 凝集状況と透過流束

図-2に ALT 比がゼロの場合の透過流束 J_r , クロスフロー流束 u_1 および圧力の経時変化を示す。実験期間中、原水側圧力 P_1 および濃縮水側圧力 P_2 は一定であり、原水流量 Q_0 から求めたクロスフロー流速 u_1 もほぼ一定である。ただし、厳密には Q_0 が一定の場合、ケーキ層の堆積による流路断面の縮小と透過流束の減少により時間の経過とともにクロスフロー流速は大きくなる。

図-3は、ALT 比を変化させたときの透過流束 J_r の経時変化である。図-4は、図-3におけるろ過開始時の透過流束 $J_{r,0}$ に対する各時間での透過流束比 $J_r/J_{r,0}$ を求め、ALT 比に対して示した。ALT 比がゼロの場合、2時間後の透過流束比は0.51まで低下するが、凝集剤

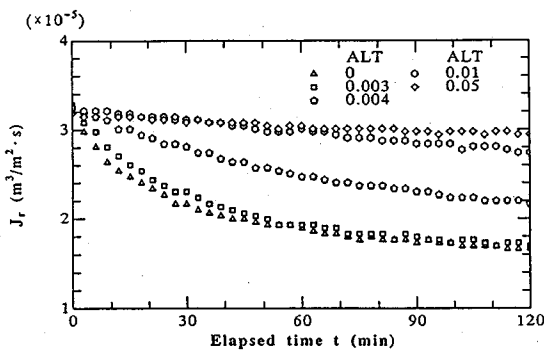


図-3 ALT比による透過流束の変化

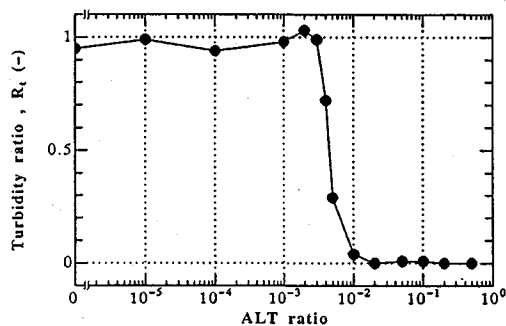


図-5 ALT比と凝集処理後の濁度比

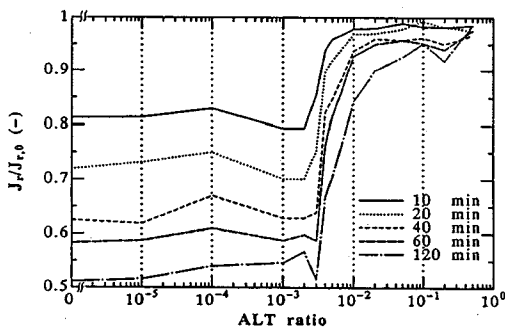


図-4 ALT比による透過流束比 $J_r/J_{r,0}$ の時間的变化

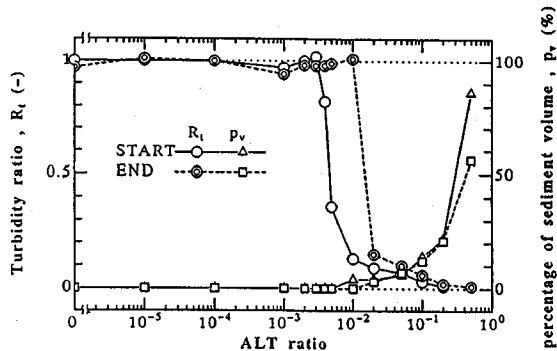


図-6 ALT比と循環混合前後の沈澱体積率 p_v と濁度比 P_s の変化

注入により透過流束の改善が大きくなり、特に ALT 比が 0.003 以上での効果は顕著となり、ALT 比が 0.01 以上では透過流束の低下はかなり小さくなる。また、 $J_r/J_{r,0}$ は ALT 比が 0.02 以上ではろ過 2 時間でいずれも 0.9 以上を維持することが可能となる。

一方、図-1 の実験装置で凝集剤添加後、供給原水のバイパスのみでのかくはんを 10 分間行った後、原水タンクから 1l 採取し、緩速かくはんを 40 rpm で 15 分、静置 30 分のジャーテストを行った。図-5 は、原水タンクからの採水時の濁度に対するジャーテスト後の上澄水濁度との濁度比 R_t を ALT 比に対して示した。ALT 比が 0.003 以下では、ジャーテスト後のフロック形成が十分ではなく、濁度比が高い。ALT 比が 0.01 以上では濁度比は 0.05 未満で、重力沈降に十分なフロック形成が認められる。このジャーテストの結果からも凝集フロックが形成され得る状況下では膜処理における透過流束改善の効果が明白である。

(2) ろ過前後の凝集フロックの変化

図-6 は、ろ過開始時およびろ過を 2 時間継続した後のカオリンフロック懸濁液 1l を 1l メスシリンダーに採取したときの沈降実験結果である。ここで、濁度比 $R_{t,s}$ 、 $R_{t,e}$ はそれぞれろ過開始時およびろ過 2 時間後のカオリンフロック懸濁液における沈降開始時の濁度に対する沈降 60 分後の濁度(水面下 10 cm) の比である。ろ過

開始時の $R_{t,s}$ の結果は図-5 のジャーテストの上澄水の濁度比の変化に良く対応している。これに対し、ろ過 2 時間後では ALT 比で 0.004~0.01 の範囲の $R_{t,e}$ もほとんど 1 に近くなり、フロックが微細となり沈澱が阻害され濁度が上昇したものと考えられる。この傾向は、ALT 比が 0.02~0.1 の範囲でもわずかに認められる。

これに対し、沈降 60 分後のフロックの沈澱体積率 p_v (%) もろ過開始時よりろ過 2 時間後が小さく、ALT 比が 0.5 では p_v は 86 % から 56 % と大きく低下している。ALT 比が 0.5 では J_r がほとんど低下していないので、中空糸膜面でのケーキ堆積量は大きくないと考えられ、 p_v の減少はフロックの密度の増加による体積減少と考えられる。

また、沈降実験でろ過開始時のカオリンフロック懸濁液では ALT 比が 0.005 以上で界面沈降が認められ、60 分後の濁度比も小さい。これに対しろ過 2 時間後では、ALT 比が 0.01 では界面沈降は認められず ALT 比が 0.02 以上で明確な界面沈降が現われ、上澄水の清澄度が増加する。

したがって、本実験システムのように濃縮水を循環すると凝集フロックの物性が徐々に変化し、ジャーテストにおける最適 ALT 比(ALT 比=0.01 付近)での凝集剤添加では膜モジュール内の高かくはん強度下で密なフロックとなるが微細化し過ぎるため重力沈降分離を劣

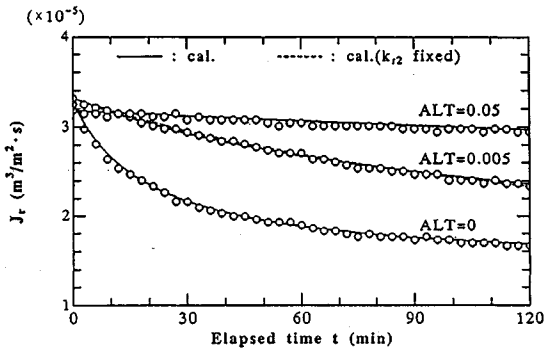


図-7 透過流束 J_r の実測値と計算値

化させる。これに対し、高いALT比(ALT比=0.5)でもフロックのち密化が起こるがフロック自体が十分大きいので重力沈降分離には影響は少なく、フロック沈澱体積率が減少するものと考えられる。

5. 凝集処理と k_{r1} , k_{r2} 値の変化

(1) k_{r1} , k_{r2} 値の評価

式(9), (11)により k_{r1} , k_{r2} の残差平方和が最小になるようにパラメータフィティング法で求めるとALT比の増加により k_{r2} の値がALT比がゼロの場合 ($k_{r2} = 1.56 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$) の最大約2倍の値となる。

しかし、約2時間(120個)のデータを用い計算値と実測値との残差平方和を最小にするようにパソコンで自動的に決定すると k_{r1} , k_{r2} 値とALT比には必ずしも傾向が明確でない。この理由は、第1次近似で求めた k_{r1} , k_{r2} 値に対して値の2%の変化幅で変動させて、 k_{r1} , k_{r2} を決定させるが、 k_{r2} を第1次近似値より大きく見積りすぎると式(11)より抵抗 R が小さく評価され、 J_r が増加し、図-7の結果と異なることになる。特に、その傾向はALT比が高く、 J_r の時間による減少が小さいときに生じる場合がある。

そこで、各薬注条件の k_{r2} はALT比がゼロの無薬注時の値を基準として固定し、 k_{r1} を変数として評価した。 k_{r2} は設定ろ過時間における透過流束を決定するパラメータであるので、この場合特にALT比が高い領域での凝集による透過流束改善を過小に見積る結果となる。この方法は後述するように、ろ過2時間の間の実測値と本法(図-7 中点線: k_{r2} 固定)による k_{r1} , k_{r2} を用いた計算値との差はなく、また、式(16)により逆洗を含めた有効透過流束の評価の際、ALT比が大きい場合の過大評価を抑える結果となる。

また、本実験はpHを 7 ± 0.1 に制御しているので、凝集剤添加により生成する水和物はほとんど $\text{Al}(\text{OH})_3$ である。本解析では、この凝集剤添加により生成する $\text{Al}(\text{OH})_3$ による濃度補正を行っている。すなわち、ALT比がゼロのときの k_{r2} を $k_{r2,0}$ とし、凝集剤添加に

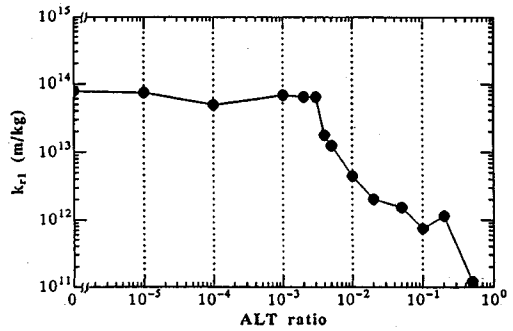


図-8 ALT比による k_{r1} の変化

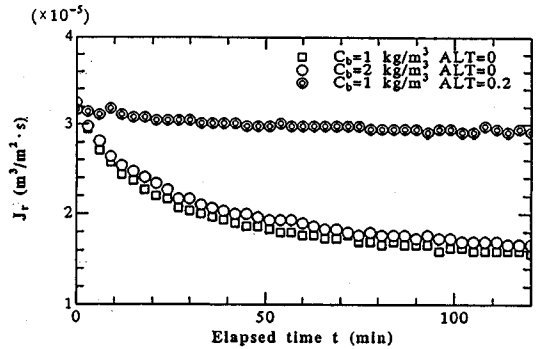


図-9 初期濃度による透過流束の変化

よる $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成を加えた不溶性固形物濃度 C_0' とすると、各ALT比では $k_{r2} = k_{r2,0}(C_0'/C_0)$ と仮定する。この k_{r2} を固定して k_{r1} をフィティング法により求めた。

図-7はこれら2つの場合の k_{r1} , k_{r2} による推定値と実測値の結果である。図中の実線は k_{r1} , k_{r2} ともに任意にフィティングさせた場合の計算値、点線は k_{r2} を固定して k_{r1} をフィティングして推定した場合の計算値である。計算値とろ過2時間の間の実測値とのフィティングはいずれの場合も大きな差はない。そこで、ここでは凝集剤を添加した場合でも長時間運転した場合、透過流束がALT比に依存せずALT比=0の定常透過流束と同じ一定値をとると仮定して解析を進める。

(2) 凝集処理と k_{r1} 値の変化

上述の方法で $k_{r2,0}$ を固定した場合の k_{r1} の変化とALT比の関係を図-8に示す。透過流束の低下速度のパラメータである k_{r1} は、図-5, 6に示したジャーテストおよび沈降実験の結果に対応して、ALT比の増加にともなって減少する。

一方、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成により不溶性固形物濃度すなわちバルク濃度 C_0' が増加する。ALT=0.2, 0.5では無薬注の場合の1.5~2.5倍の濃度となる。図-9は凝集剤無添加でカオリン懸濁液濃度 $C_0 = 1.0, 2.0 \text{ kg/m}^3$ の場合とカオリン濃度 $C_0 = 1.0 \text{ kg/m}^3$, ALT比が0.2としたときの透過流束 J_r の経時変化である。凝集剤無

表一2 2時間後の膜及びケーキ層抵抗と圧力損失

ALT比 (-)	$J_{r,2}$ ($\times 10^{-5}$)	$J_{c,2}$ ($\times 10^{-5}$)	$R_{m,2}$ (1/m)	$P_{m,2}$ (kPa)	$R_{c,2}$ (1/m)	$P_{c,2}/P_1$ (-)
0	3.3	1.7	2.7	42	2.5	0.47
0.005	3.3	2.4	2.7	57	1.1	0.29
0.01	3.3	2.8	2.7	69	0.4	0.14
0.02	3.4	3.0	2.6	71	0.3	0.11
0.05	3.2	3.0	2.8	75	0.2	0.06

添加でカオリン濃度が2倍になると J_r はやや大きくなるがほとんど差はなく、本実験のような C_b が 1~2 kg/m³ の濃度範囲では分散系での濃度増加の影響は少ない。したがって、 $C_b=1$ kg/m³、ALT比が0.2の場合は凝集フロック形成による透過流束の改善は明らかである。

以上のことより、中空糸膜のクロスフロー形式では凝集処理でフロック径を大きくすることにより透過流束を低下させずに維持することが認められた。Mietton^{6),7)}からもせん断強度 G 値の増加および凝集剤注入によるフロック径の増大が透過流束の改善につながるとしている。また、彼らは透過流束が最大となる薬注量が存在するとしているが、本実験の薬注範囲ではその傾向は認められていない。

6. 膜およびケーキ層の抵抗と圧力損失

式(9)と式(11)より、ケーキ層が存在しない場合 $R=R_{m,2}$ となり、膜そのものの抵抗 $R_{m,2}$ は水道水のみでの透過流束あるいは $t=0$ に外挿したときの透過流束 $J_{r,0}$ より次式で求まる。

$$R_{m,2} = \frac{P_1}{\mu J_{r,0}} = \frac{P_{m,2}}{\mu J_{r,0}} \dots (17)$$

ここで、 $P_{m,2}$ (Pa) は膜による圧力損失。

後述するように本実験範囲では逆洗後に透過流束はほとんど回復するので、ろ過実験中の $R_{m,2}$ は一定と仮定する。このときろ過2時間後の透過流束 $J_{r,2}$ より、膜による圧力損失 $P_{m,2}$ (Pa) は式(18)で与えられる。

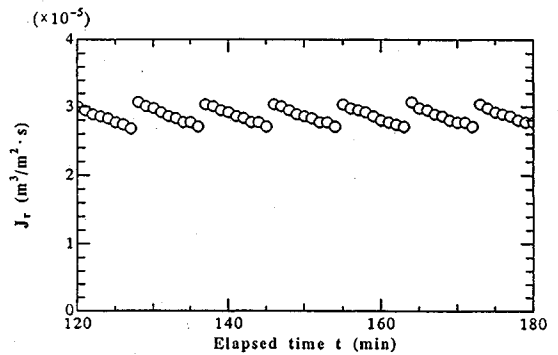
$$P_{m,2} = J_{r,2} \mu R_{m,2} \dots (18)$$

ろ過2時間後のケーキ層の抵抗を $R_{c,2}$ (1/m)、ケーキ層での圧力損失を $P_{c,2}$ (Pa) とおくと $R_{c,2}$ は次式で与えられる。

$$R_{c,2} = \frac{P_1 - P_{m,2}}{\mu J_{r,2}} = \frac{P_{c,2}}{\mu J_{r,2}} \dots (19)$$

表一2に、操作圧力 80 kPa とし、膜抵抗 $R_{m,2}$ 、ろ過2時間後の膜による圧力損失 $P_{m,2}$ 、ケーキ層抵抗 $R_{c,2}$ およびケーキ層での圧力損失比 ($P_{c,2}/P_1$) を示す。 $P_{c,2}/P_1$ は全抵抗に対するケーキ層抵抗比 $R_{c,2}/(R_{m,2} + R_{c,2})$ と同じ意味をもつ。

ALT比がゼロの場合、ケーキ層圧力損失比 $P_{c,2}/P_1$ は0.47と大きい、凝集効果の影響が生じるALT比



図一10 逆洗後の初期透過流束の変化

が0.05では0.29、ALT比が0.02以上では0.11以下と小さくなる。

7. 凝集剤添加及び逆洗による透過流束の維持

(1) 分散系カオリン懸濁液の透過流束

各凝集条件の k_{r1} と k_{r2} を用いて式(12)~(16)によって1日当り単位膜面積当りの有効ろ過水量としてろ過速度 R_f を求め、透過流束の維持に関する検討を行った。図一10はろ過継続時間10分、逆洗12秒、弁の開閉等の雑時間10秒で逆洗を長時間繰り返した場合の2~3時間の間の透過流束の回復状況を示したもので、逆洗を12秒行えば透過流束はほぼ回復することを示している。

ここでは逆洗によって透過流束は完全に回復するものとし、逆洗開始直後に抵抗が $R_{m,2}$ になるとする。このとき逆洗水量は3.4で述べたように過大に評価することになる。

後藤ら¹⁰⁾は、ろ過時間 t_f 、逆洗時間 t_b 、雑時間 t_i (弁の開閉、ポンプの駆動)をパラメータとし、ALT比がゼロの場合におけるろ過速度 R_f の影響を検討した。ろ過速度 R_f は5.で算出した k_{r1} 、 k_{r2} を用い、式(9)、式(11)より透過流束を算出し、ろ過時間 t_f 間のろ過水量を求め、式(15)より逆洗時間 t_b 内の逆洗水量を求めて式(16)により評価した。この R_f の算出は操作がろ過より始まるとして24時間内での有効ろ過水量より行った。その結果、逆洗時間が15秒で、雑時間が10~60秒の間であれば、ろ過時間 t_f が10~15分のとき最も R_f を高く維持できることが知れた。 t_i が10~60秒では、 t_f が約10分の場合最も大きな R_f となるが、その変動率は約5%と小さい。

図一11は雑時間 $t_i=10$ 秒とし、ALT比がゼロの場合の k_{r1} 、 k_{r2} を用いるろ過時間 t_f を変数として、逆洗時間 t_b とろ過速度 R_f の関係を示したものである。ALT比がゼロの場合のように透過流束の急激な低下が起こるときろ過時間 t_f が5分程度と短ければ t_b の増加とともに R_f は急激に低下する。また、 t_f が60~120分と長くなると透過流束の少ない時間が長くなるので R_f は小さくなる

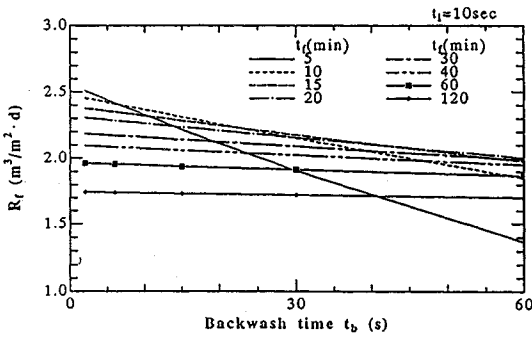


図-11 逆洗時間 t_b による有効ろ過速度 R_f の変化

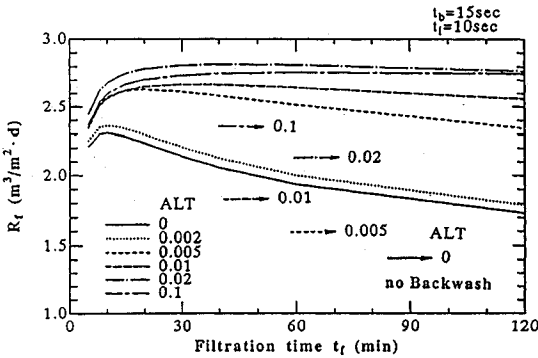


図-12 ろ過継続時間 t_f による有効ろ過速度 R_f の変化

が t_b の影響は小さくなる。逆洗時間 t_b が 5~15 秒の間であれば、ろ過時間 t_f を 5~20 分としてもろ過速度 R_f が 2.2~2.4 $m^3/m^2 \cdot d$ を示し、 t_b , t_f の操作因子の影響をそれ程受けない。また、逆洗時間が 60 秒以内であれば、逆洗時間が長くなると R_f は低下するが逆洗時間にあまり関係せず 10~20 分に 1 回の割合で洗浄を行うとろ過速度を高く維持できることが知れる。このとき、ろ過時間 t_f が 10~20 分とすると、 t_b が 60 秒では 15 秒より R_f が 9% 程度低下する。

(2) 凝集剤添加と逆洗による透過流束の変化

図-12 は、凝集剤の各薬注条件で、逆洗時間 15 秒、雑時間 10 秒と一定にしたときのろ過時間 t_f とろ過速度の関係を示す。また、図中の矢印で示したラインは 5. で求めた k_{r1} , k_{r2} を用い、24 時間逆洗しない場合のろ過速度を示した。

また、表-3 に 24 時間逆洗しない場合のろ過速度 $R_{f,1}$ 、最適逆洗時でのろ過速度 $R_{f,2}$ とそのときのろ過時間 t_f および各操作条件下でのろ過速度比を示した。ここで、 $R_{f,1}^*$ は ALT 比がゼロのときの $R_{f,1}$ で、同表は逆洗時間 t_b を 15 秒、雑時間 t_l を 10 秒として算出した。

ALT 比がゼロで 24 時間逆洗しない場合、 $R_{f,1}$ は約 1.4 m/d であり、10 分に 1 回 15 秒の逆洗を行うと $R_{f,2}$ は約 2.3 m/d を維持できる。この $R_{f,2}$ 値は ALT 比を 0.05 として凝集剤を注入し、24 時間逆洗無しの場合の

表-3 凝集剤添加と逆洗による R_f の変化

ALT比 (-)	①24時間無逆洗時 $R_{f,1}$ (m/d)	②最適逆洗時		$R_{f,1}^*$ (-)	$R_{f,2}^*$ (-)	$R_{f,3}^*$ (-)
		$R_{f,2}$ (m/d)	t_f (min)			
0	1.40	2.31	10	1.00	1.65	1.65
0.005	1.60	2.63	20	1.14	1.88	1.64
0.01	1.85	2.67	30~40	1.32	1.91	1.45
0.02	2.14	2.76	50~70	1.53	1.97	1.29
0.1	2.35	2.82	40~50	1.68	2.01	1.20

$R_{f,1}^*$: ALT比=0のときの $R_{f,1}$, $t_b=15sec$, $t_l=10sec$

$R_{f,1}$ に相当する。凝集剤注入量が増加するにしたがい、 $R_{f,2}$ のピーク値を示すろ過時間 t_f は長くなり、凝集効果が明らかになる ALT 比が 0.01 以上では t_f は 30~70 分となる。

ALT 比がゼロの場合の $R_{f,1}^*$ を基準としてみると、ジャーテストでのフロックの形成状況の良好な ALT 比が 0.01 の場合 $R_{f,1}$ は約 1.3 倍となる。この ALT 比で 30~40 分に 1 回逆洗を行えば $R_{f,1}^*$ の約 1.9 倍のろ過速度の維持が期待される。また、ALT 比がゼロの場合でも 10 分に 1 回の逆洗を行えばろ過速度は $R_{f,1}^*$ の約 1.7 倍となる。

一方、凝集剤注入が多くなると逆洗による R_f の改善は小さくなり、ALT 比が 0.01 で $R_{f,1}$ の約 1.5 倍、ALT 比が 0.1 では約 1.2 倍程度となる。

以上、中空糸膜のクロスフロー方式の膜処理における透過流束の維持のための凝集処理および逆洗の効果について検討した。今回用いた限外ろ過膜では、無薬注での透過流束の経時的減少の大きいものが、10 分に 1 回程度の逆洗で約 2.3 m/d のろ過速度が確保でき、凝集剤を ALT 比で 0.05 注入し、24 時間逆洗なし場合のろ過速度程度に維持できることが知れた。

8. 結 論

限外ろ過膜を用い、カオリン懸濁液の固液分離について凝集剤添加および逆洗操作が透過流束およびろ過速度に与える影響を中空糸膜に適用できるろ過理論を展開させて評価した。得られた結果をまとめると次のようになる。

- 1) 濃縮水を循環すると凝集フロックの物性が変化し、ジャーテストにおける最適 ALT 比付近での凝集剤添加では膜モジュール等のライン内の高かくはん強度下でち密なフロックとなるが微細化し重力沈降分離を劣化させる。一方、高い ALT 比で十分凝集している場合にち密なフロックとなるが、フロックが大きいので重力沈降分離には影響は少なく、フロック沈澱体積率が減少するものと考えられる。
- 2) 中空糸膜のクロスフロー形式では凝集処理でフロック径を大きくすることにより透過流束を低下させずに維持することが認められた。この改善効果は

ALT比で0.004より現れ、ALT比0.01以上で顕著である。この効果は、ジャーテストによる上澄水濁度で評価する最適薬注量とほぼ一致することからジャーテスト結果は透過流束改善の指標として使用できる。

- 3) 今回用いた限外ろ過膜では、無薬注での透過流束の低下の大きいものが、10分に1回程度の逆洗で約2.3 m/dのろ過速度が確保でき、凝集剤をALT比で0.05注入し、24時間逆洗なしの場合のろ過速度程度に維持できることが知れた。このように、透過流束の維持には凝集剤の添加と洗浄工程との最適操作条件の検討が必要となる。

最後に、実験を行うにあたり多大な協力をいただいた麻布大学の小林裕一、平井勝将の両君、またデータ解析に協力いただいた東北大学土方隆君に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 水中ウイルス：第12回国際水質汚濁研究会議セミナー報告論文集，水中微生物研究会，1985.
- 2) 水中ウイルスの解説：日本水道協会，1986.
- 3) Veronique Lahoussine-Tarcaud, Mark R. Wiesner, Jean-Yves Bottero and Joel Mollevialle : Coagulation pretreatment for Ultrafiltration of a Surface Water, Jour of AWWA, pp.76~81, 1990.
- 4) Jean-Michel haine, Mark M. Clark, and Joel Mallevalle : Ultrafiltration of Lake Water, Effect of Pretreatment on the partitioning of Organics, THMF, and Flux, Jour of AWWA, pp.82~87, 1990.
- 5) J.L. Bersillon, et al. : Ultrafiltration applied to drinking water treatment : case of a small system, Technical papers water Nagoya ASPAC IWSA '89, pp.209~219, 1989.
- 6) R. Ben Aim and M. Miettan Peuchot : Membranes of water and waste water treatment, Water Supply, Vol.8, Jonkoping, pp.185~194, 1990.
- 7) M. Meitton-Peuchot et al. : Couplage de la floculation et de la microfiltration tangentielle, La place des techniques a membrane en traitement et equaration des eaux industrielles, 5 Novembre, Agen, France, pp.59~63, 1987.
- 8) 岩瀬葉子・小島康成：浄水処理への膜処理技術の適用(I)，第39回全国水道研究発表会，pp.230~232, 1988.
- 9) 丹保憲仁・中埜渡文嘉・伊藤嘉奈子・岡本恭典：セラミックメンブレンの除濁性，第40回全国水道研究発表会，pp.216~218, 1989.
- 10) 小島康成・岩瀬葉子・宮内利郎：浄水処理への膜処理技術の適用(II)，第40回全国水道研究発表会，pp.219~221, 1989.
- 11) 宮内利郎・小島康成・丹治七絵：中空糸膜による除濁の検討，第41回全国水道研究発表会，pp.182~185, 1990.
- 12) 老沼正芳・沢田繁樹：膜分離法による浄水処理，第41回全国水道研究発表会，pp.179~181, 1990.
- 13) 丹保憲仁・中埜渡文嘉・榎野吉直：セラミックメンブレンの色度除去性，第41回全国水道研究発表会，pp.188~191, 1990.
- 14) 大矢晴彦他：低圧逆浸透法によるトリハロメタン前駆物質の除去，水道協会雑誌，第58巻第11号，pp.2~7, 1989.
- 15) 藤田賢二：膜分離技術による浄水場の試設計，水道協会雑誌，第59巻第4号，pp.10~18, 1990.
- 16) 浦野紘平・中川信一：限外ろ過・精密ろ過の理論とその問題点，用水と廃水，Vol.32, No.6, pp.3~9, 1990.
- 17) 浦瀬太郎・山本和夫：下水処理における平膜クロスフローろ過に関わる諸因子の検討，衛生工学研究論文集，Vol.27, pp.55~64, 1991.
- 18) F.M. Tiller, et al. : Generalized approach to thickening, filtration and centrifugation, 4th World Filtration Congress, pp.4.1~4.12, 1986.
- 19) 後藤光亀・土方隆・佐藤敦久・平田強：膜による固液分離に関する基礎検討，土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集，pp.234~235, 1991.

(1991.5.27 受付)

EFFECT OF COAGURATION TREATMENT ON PERMEABILITY FLUX OF CROSS-FLOW TYPE ULTRAFILTRATION

Kohki GOTOH, Tsuyoshi HIRATA, Katsuhisa TAGUCHI
and Atsuhisa SATOH

The cake filtration theory of the cross-flow ultrafiltration was discussed in this paper. The flux of kaoline suspension under coagulation was investigated and the improvement effect of permeability flux under coagulation and backwashing was estimated using the cake filtration theory. The property of the coagulated flocs changes because of the circulation of the concentrated suspension. Although the floc density becomes large under high mixing intensity of circulation, the sedimentation efficiency of the floc separation changes according to ALT ratio. The permeability flux is improved by the addition of Alum. The effect of coagulation especially appears over the ALT ratio range, 0.01 and this Alum dosage is coincided with the optimum dosage of Jar test. Although the filtration rate R_f of kaoline suspension (ALT = 0) without Alum and backwashing is 1.4 m/d, R_f with backwashing of 10 minutes interval becomes 2.3 m/d. This R_f value is equal to the R_f value of the coagulation condition of ALT=0.05 without backwashing.