

II-48

粗目膜による濁質のろ過と洗浄に関する検討

北見工業大学 正会員 海老江 邦 雄
北見工業大学 学生員 飯沼 真治

1. まえがき

今日、各種の工業分野において高分子から原子のレベルに至る微細粒子を対象とした膜による固液分離技術（限外ろ過法、逆浸透法、電気透析法）が広く普及¹⁾²⁾している。しかしながら、これらの方法はいずれも分離精度は高いもののエネルギー多消費型の技術²⁾³⁾であるため、一般の浄水場に適用するにあたっては、エネルギー消費量を低く抑えるために何らかの工夫を施すことが必要となる。

著者らは、膜ろ過を浄水処理に適用することを想定し、比較的粗目のろ過膜を組み込んだ省エネ型の低加圧型装置を用いて、固液分離の基礎的な挙動について検討を進めてきた。既に⁴⁾、膜ろ過における濁度除去率に対しては原水濁度が、また損失水頭の発生に対してはろ過速度が強く影響すること、およびこの種の膜ろ過はどちらかと言えば高濁原水の低ろ過速度への適用が有効であることなどを明らかにした。本論では、原水pHが膜ろ過に与える影響を濁度除去率、アルミニウム除去率および損失水頭発生量の3項目で検討している。また、膜の洗浄再生法に関する検討結果をも併せて報告したい。

2. 実験

今回用いた実験装置は、図1と図2に示すように、エアーコンプレッサー（圧力5kg/cm²）、圧力調整弁（1kg/cm²に調整）、原水タンク（容量20ℓ）、ろ過筒（ハウジングと、プラスチック製モジュールの上を円筒状膜で被覆したカートリッジからなる）および水銀マノメーター等から構成されている。カートリッジは直径4cm、高さ25cmで、膜の表面積は約240cm²である。膜はポリエチレン製のマルチフィラメントで織られており、厚さ約1.7mm、通気度0.97cm³/cm²・秒、また通水度は15.3秒/ℓ（0.5kg/cm²）であった。

原水は、本学水道水にカオリン、pH調整剤（1N-HClまたは1N-NaOH）、PACを順次注入して調整し、原水タンクに貯えた。タンク内原水は、常時マグネティックスターラーで攪拌(400rpm)された。この原水は、1kg/cm²に調圧された後、耐圧ホース経由でろ過筒上部に導かれる。ハウジングに流入した原水は膜の外側から内側に通過する際に固液分離され、ろ過筒下部から流出する。ろ過実験では、原水とろ過水を所定の時間間隔で採水し、それらの濁度（積分球式濁度計による）とアルミニウム濃度（オキシン法による）を測定した。また、損失水頭は、水銀マノメーターを用いて

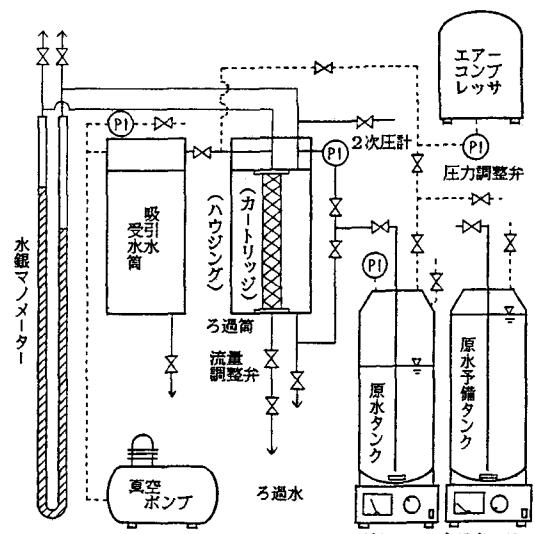


図1 実験装置の概略

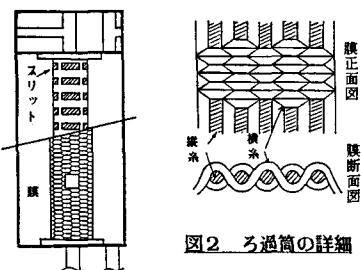


図2 ろ過筒の詳細

測定した。実験条件を表1に掲げる。

表1 実験条件

膜の洗浄再生には次に述べる空気洗浄法と超音波洗浄法とを用いた。空気洗浄としては、ろ過と逆方向に初期圧 1 kg/cm^2 で1分間の通気を2度繰り返した。また超音波洗浄としては、ハウジング内から取り外したカートリッジを $0.2\sim0.5\text{N-HCl}$ の入った 1.5 l ボリ容器に移し入れ、10分程度の超音波洗浄（周波数 38 kHz 、最大出力 200W ）を5~6回繰り返した。

カオリン (mg/l)	20, 100
PAC (mg/l)	0, 10, 20
原水pH	3~9
ろ過速度 (m/h.)	1.0
ろ過時間 (min.)	42

※カオリン 100 mg/l 、PAC 10 mg/l の条件では実験していない。

3. 実験結果と考察

1) フロック径と膜表面の抑留状況

実験に先立ち、光学顕微鏡と画像解析装置とを用いて、ジャーテスターによる急速攪拌後のフロックの径を測定（一方向径、各条件200ヶ以上）した。この際の条件は、カオリン 20 mg/l 、PAC 0, 5, 10, 20 mg/lおよびpH 7.0前後とした。

測定結果を図3に掲げる。今回使用したカオリンの一方向径は $4.0\text{ }\mu\text{m}$ となった。また、PAC注入率の上昇に伴って平均径とともに標準偏差が次第に増大している。しかしながら、平均径が増大しても、依然、カオリンサイズの粒子が相当の割合存在している点が注目される。今回フロック径を測定した条件は凝集至適領域にあたるが、原水pHが酸性側に低下すると、次第に不溶化アルミニウムが減少して行き、それに伴つてフロック径もカオリン粒径に接近していくものと考えられる。また原水pHが上昇してアルカリ性側に傾くと、酸性側の場合と同様に不溶化アルミニウムは減少するが、それに替わってMgやCaの影響が顕在化し始め⁵⁾、その結果、後述のように損失水頭発生量の増大を引き起こすことになる。

原水pHの変化に伴う膜表面の抑留状況に関しては、今回の実験では原水のフロック体積が小さく、ろ過時間が短かったこともあり、抑留状況の明確な差異は認められなかった。しかしながら、PAC注入率の高い場合には、カオリンの凝集領域からアルカリ性領域にかけて膜表面に比較的低密なフロックの抑留が幾分増加する傾向が認められた。さらに、膜表面におけるフロックの捕捉状況を細かく観察した結果、ろ過初期には流速が相対的に遅いマルチフィラメント上に多数のフロックが蓄積するが、フロック量が増大するにつれて、隣接する縦糸間に横糸が織り込まれる部分、つまり流速の速い膜孔周辺にも抑留が進行する様子が認められた。

2) 原水pHと膜ろ過の経時変化

膜ろ過現象が相違すると考えられる酸性、中性、アルカリ性の3pHにおいて、カオリン $20, 100\text{ mg/l}$ 、PAC 0, 20 mg/l、ろ過 1 m/h の条件で行なったろ過の経時変化を図4~6に掲げた。PACを注入しない場合には、pHによる変化が見られなかつたので、pH 6.5の場合のみを示した。

ろ過水濁度の経時変化を図4で見ると、カオリン 100 mg/l では 20 mg/l の場合に比較して初期の濁度減少が大きく、初期流出が長く継続している。また、PAC 20 mg/l でpH 6.5の場合のろ過水濁度が最も低い推移となつた。

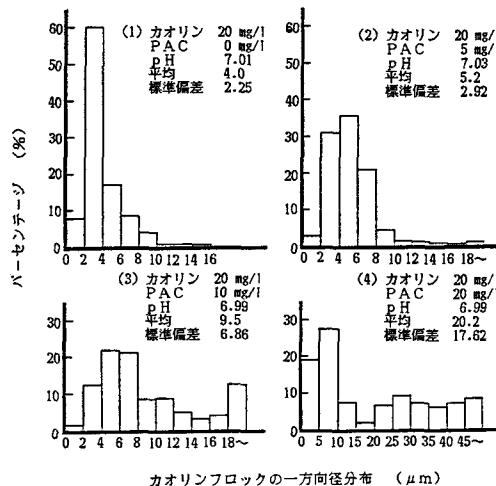


図3 フロック径の分布

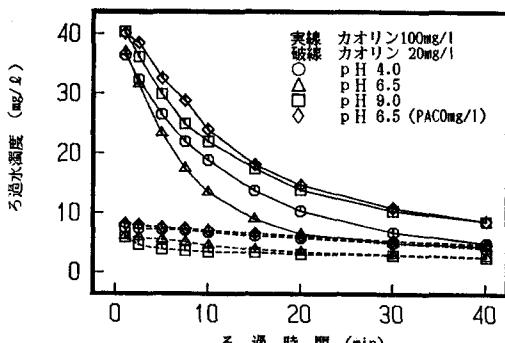


図4 ろ過水濁度の経時変化

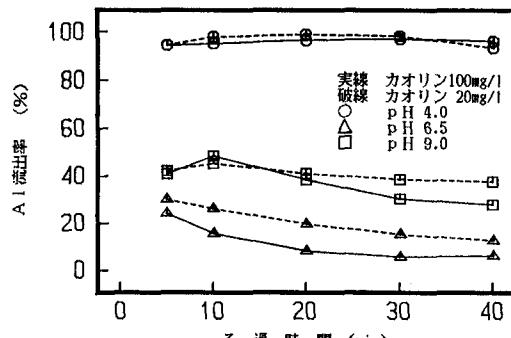


図5 アルミニウム流出率の経時変化

図5に掲げたアルミニウム流出率の経時変化については、原水濁度が相違してもpHが同じであればほぼ類似の動きを示しているので、アルミニウム流出率は原水濁度よりもpHによって大きく影響されることが理解される。また、pH 4のアルミニウム流出率は殆んど一定であるが、pH 6.5および9ではろ過の経過とともに漸減している。特にpH 6.5では、濁度流出率と非常に類似の推移を示した。

図6の損失水頭の経時変化は、いずれの条件でもほぼ直線的に上昇している。PACを注入した場合、損失水頭はpHが高いほど、原水濁度が高いほど大きい。また、PACを注入しなかった場合には、損失水頭の発生量は少ないが、カオリン濃度の高い方で大きな値となった。

継続時間を延長した条件における膜ろ過の動きを把握するため、カオリン100mg/l、PAC 20mg/l、中性pH域、ろ速 1 m/hで168 分のろ過を行なった。この実験におけるろ過水の濁度とアルミニウム流出率、損失水頭および流量の経時変化を図7に掲げた。

ろ過水濁度とアルミニウム流出率は極めて類似する推移をしており、短時間のうちに初期流出が終了し清澄域に移行している。ろ過50分以降、濁度は1 mg/l前後、アルミニウムは0.030 mg/l程度の低い値に抑えられており終期流出は見られない。また損失水頭はほぼ直線的に推移し、ろ過終了時においては3.76mとなった。このように、ろ過水質はいまだ良好であるが損失水頭は通常の浄水場における許容限度を越えている。さらに、流量については、最終的には25%程度減少しており、この種の膜ろ過では継続時間の律速因子が損失水頭になることを示唆している。

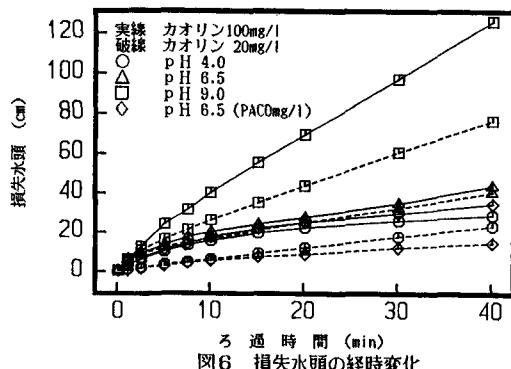


図6 損失水頭の経時変化

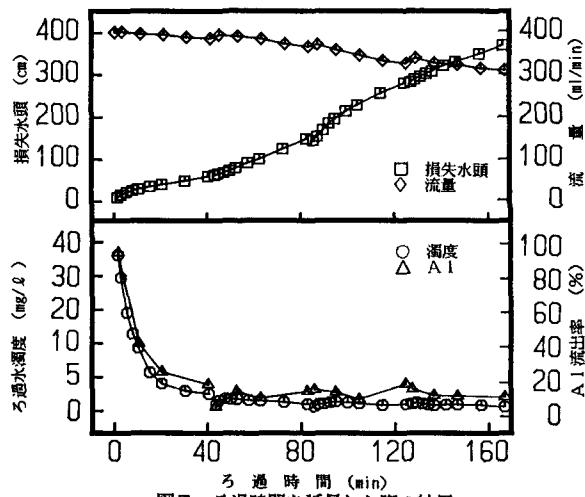


図7 ろ過時間を延長した際の結果

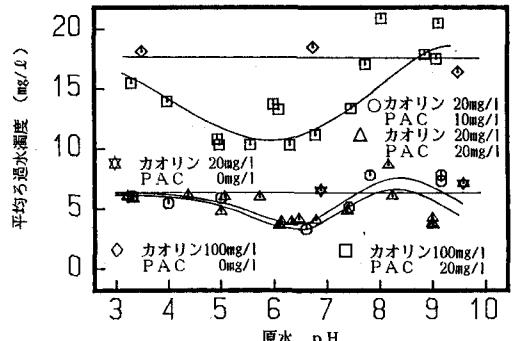


図8 原水pHと平均ろ過水濁度

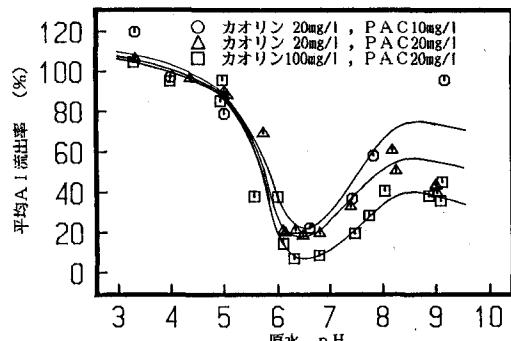


図9 原水pHと平均アルミニウム流出率

3) 原水pHと膜ろ過の平均流出率など

図8に原水pHとろ過水平均濁度の関係を掲げる。PACを注入した場合、いずれの原水濁度でもpH 6.0～6.5でろ過水濁度が最低になった。PACを注入しなかった場合には、カオリン20、100mg/lの両条件において原水pHによる変化は認められなかった。

図9に原水pHと平均アルミニウム流出率の関係を掲げる。アルミニウム流出率は平均ろ過水濁度と同様にpH 6～7付近で流出率が最も低くなっている。しかしながら、平均ろ過水濁度に比べ、アルミニウム流出率のpHによる変動は激しい。

これらの中から代表的なpHにおける濁度除去率とアルミニウム除去率をまとめて表2に示した。ここで、PACを注入した原水pH 6.5では、いずれにおいても濁度とアルミニウム除去率は80%を越えている。またカオリン100mg/lの場合には、流出濁度は高いものの全てのpHでカオリン 20mg/lの場合より高い濁度除去率とアルミニウム除去率を示した。

図10に原水pHと最終損失水頭の関係を掲げる。PACを注入した場合、最終損失水頭はいずれの条件においても酸性からpH 6.5にかけて上昇している。しかしながら、その後pH 7.0程度までは一時的に減少し、その後再び上昇する推移となった。アルカリ性側における最終損失水頭の再上昇は、原水中のMg、Caなどが凝集に関与したためと推測される。また酸性側では、不溶化アルミニウムが少ないためか、原水条件の違いによる損失水頭発生量の差は小さかった。PACを注入しなかった場合、pHによる変動はなく、カオリン 20mg/lでは12.5cm、カオリン100mg/lでは25.0cmであった。

膜ろ過の結果と比較するために、薄層砂ろ過の実験(0.84～1.00mmの珪砂を厚さ 6cm、空隙率44.3%に充填し、カオリン 20mg/l、PAC 20mg/l、pH 4～10に調整された原水をろ速5m/hで60分ろ過)を行い、そ

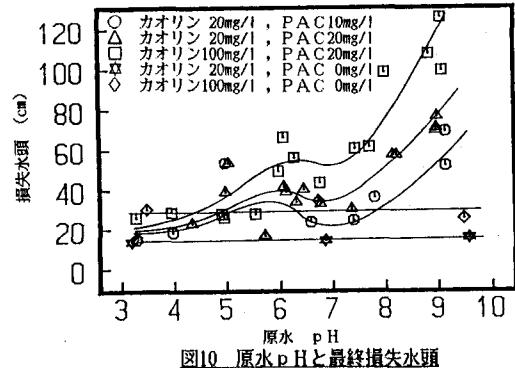


図10 原水pHと最終損失水頭

表2 膜ろ過における濁度とアルミニウムの除去率

カオリン 注入率 (mg/l)	PAC 注入率 (mg/l)	pH	ろ過水濁度		ろ過水Al 除去率 (%)	
			濁度 (mg/l)	除去率 (%)	アルミ (mg/l)	除去率 (%)
20	0	4.0	5.98	66.70	—	—
		6.5	6.48	65.40	—	—
		9.0	7.02	64.41	—	—
	20	4.0	6.07	66.63	0.904	2.20
		6.5	4.10	80.38	0.189	80.05
		9.0	3.57	81.77	0.404	58.82
100	0	4.0	18.07	81.07	—	—
		6.5	18.42	80.14	—	—
		9.0	16.32	83.04	—	—
	20	4.0	13.88	85.17	0.939	3.48
		6.5	11.11	88.92	0.095	89.70
		9.0	17.42	83.00	0.344	62.60

の結果を図11に掲げる。ろ過時間が短かかったためか砂ろ過現象の積分効果は認められず、原水pHの変動に伴う挙動は膜ろ過とほぼ同様となった。

4) 膜の洗浄

表3はカオリン 20mg/l、PAC注入率 10mg/l、ろ過 1 m/h、pH7.37で膜ろ過を行なった後の洗浄と物質収支の結果である。表で見られるように、ろ過後の空気洗浄でカオリン 154.8mg（供給濁質量に対して45.6%）が除去された。それに続き、蒸留水中にカートリッジを入れ、先に記した条件で超音波洗浄を行なったところ、さらにカオリンが剝離してきたが、洗浄のたびに剝離量は急激に減少して行った。そこで、不溶化アルミニウムなどの溶解を促進させる目的で希塩酸中にカートリッジを入れ、同様の条件で超音波洗浄を行なったところ、再び膜から多量のカオリンが剝離してきた。その後、さらに希塩酸中での超音波洗浄を2回行なったところで、洗浄を終了させた。このような方法によって、表で見られるように殆どのカオリンを剝離させることができた。実験の際には、毎回、膜の初期損失水頭を測定しているが、約9ヶ月間使用した現在においても初期損失水頭の増加は認められておらず、こうした膜の洗浄再生法が満足しうる状況であったことを示している。

つづいて、膜内における濁質の残存状況を確認するため、カートリッジを膜と膜の支持体であるモジュールに分けて各部を顕微鏡観察した。膜の流入側（膜表面）と流出側（支持体側）の残存状況を比較すると、相対的に残存量はケーキが形成される流入側で多かった。またカオリンは、膜のいずれの面においても、マルチフィラメント上というよりは膜孔部周辺で多く認められた。さらにモジュールでは、スリット孔の内壁面に比較的多くのカオリンが認められたが、外表面、内表面には僅かに点在している程度であった。カオリンの残存に関しては、膜やモジュールの部位による差異は認められなかった。

4. あとがき

粗目膜に関するろ過と洗浄実験を行ない、pH3~9の広い領域における濁度除去、アルミニウム除去、損失水頭発生量の動きを明らかにした。すなわち、カオリンとアルミニウムの除去率はpH 6.0~6.5において最大となり、カオリン100mg/l、PAC 20mg/lの条件では、濁度およびアルミニウム除去率は90%程度にも達した。また膜の洗浄再生に関しては、通常採用される空気洗浄のみでは不十分であり、今回は仕上げ用として超音波洗浄法を採用した。その結果、約9ヶ月間経過するが初期損失水頭の有意な上昇は認められていない。今後は、プレコートによるろ過水水質の改善^{6),7)}および、膜の有効使用期間などについてさらに検討を進める予定である。

実験にあたって、北見工業大学土木工学科上下水道研究室の学生に協力いただいた。ここに記して謝意を表わす。

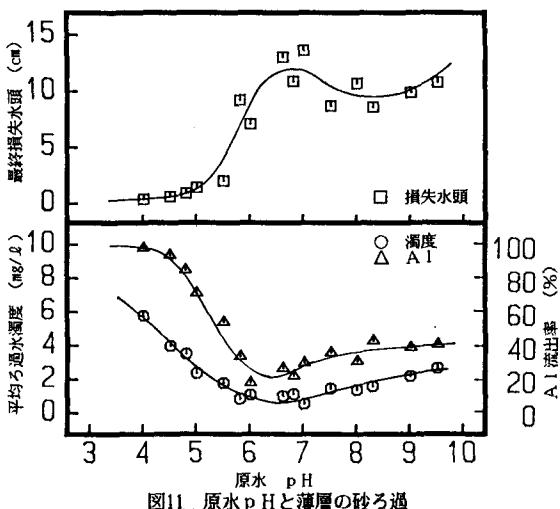


図11 原水pHと薄層の砂ろ過

表3 膜の洗浄と物質収支

項目	濁質量 (mg)	百分率 (%)
供給濁質量	339.62	100.0
ろ過水中濁質量	76.72	22.6
沈殿濁質量	39.47	11.6
空気洗浄剝離量	154.80	45.6
超音波洗浄剝離量	57.09	16.8
(回) (洗浄液) (剝離量) (百分率)		
1 蒸留水 14.40 4.2		
2 蒸留水 6.04 1.8		
3 希塩酸 29.49 8.7		
4 希塩酸 5.53 1.6		
5 希塩酸 1.63 0.5		
膜内残存濁質量	11.54	3.4

《参考文献》

- 1) 清水 博：超純水製造技術とその将来，工業用水，第 347号，1987.8.
- 2) 木村尚史：最近の膜による水処理技術，工業用水，第 347号，1987.8.
- 3) 松尾友矩：膜分離法による排水処理の意義と技術的課題，用水と廃水，Vol.29, Vol.10, 1987.10.
- 4) 海老江邦雄・飯沼真治：低差圧膜ろ過に関する基礎的検討，土木学会北海道支部論文報告集，第45号，1989.2.
- 5) 丹保憲仁・小笠原紘一：浄水の技術，技報堂
- 6) 橋本泰治：ろ過とろ過助剤，地人書館
- 7) 『水処理実験法』，日本工業用水協会，コロナ社