

(31) クロスフロー型限外ろ過処理法に及ぼす凝集pHの影響

pH EFFECT OF COAGULATION TREATMENT ON
CROSS-FLOW TYPE ULTRAFILTRATION

平田 強*・後藤 光 亀**・牛 尾 修 央**・佐 藤 敦 久***

Tsuyoshi HIRATA, Koki GOTOH, Nobuo USHIAMA and Atsuhisa SATOH

ABSTRACT: The pH effect of coagulation treatment on cross-flow type filtration was investigated using kaoline suspension and Alum coagulants. Flux of membrane filtration was improved under the low ALT ratio (0.001) at pH 5. Although flux of membrane filtration was increased with the increase of ALT ratio and pH, the amount of coagulant is getting large. Although sweeping effect in membrane becomes large because of the increase of floc size with increase of Alum dosage, the amount of aluminum hydroxide becomes large, so, improvement of flux is getting slow down comparing with the flux at low pH range. In the pH range from 6 to 8, the best backwashing interval for the increase of effectual filtrate is 10 min without coagulant and 30 min with coagulation treatment (ALT=0.01).

KEYWORDS: membrane, ultrafiltration, pH, coagulation

1. はじめに

現行の凝集・沈澱・砂ろ過法に代わる浄水技術として、膜分離を主要プロセスとした新浄水システムの構築が検討されている。膜分離を行う場合には、膜ろ過速度をどの様に設定するかが問題となる。そのために凝集剤添加や逆洗頻度の増加などが行われているが、これらに関する知見は少ない。

また、水道原水は下水や排水処理のような高いイオン濃度下ではなく、濁度変動も大きいなどこれまでの膜分離とは原水状況が異なるものである。また、溶存イオンや溶存有機物成分も他の処理対象液などと異なる影響を与えることが考えられ、浄水システムへの膜分離技術の導入には未だ未解明の部分が多い。

本研究では、出水時の高濁度の水道原水や、クロスフローろ過時の循環槽内の高濃度排水等を対象としてのカオリン懸濁液を試水とし、凝集剤として硫酸アルミニウムを用いて凝集処理を行った場合の膜ろ過速度に及ぼすpHの影響や逆洗間隔など膜ろ過速度維持に関する基礎的検討を行ったものである。

* 麻布大学環境保健学部

Dep. of Environmental Technology, College of Environmental Health, Azabu Univ.

** 東北大学工学部土木工学科

Dep. of Civil Eng., Faculty of Eng., Tohoku Univ.

*** 八戸工業大学

Hachinohe Institute of Technology.

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

膜分離実験装置の概要をFig.1に示す。本装置では原水タンク内のカオリン濃度をほぼ一定にするため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た。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℃に保った。実験中の圧力・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。

カオリン懸濁液はカオリン(ENGELHARD社製、粒径0.6μm)25gとピロリン酸ソーダ(分散剤)として0.25gを500mlビーカーにとり水道水約400ml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1000mg/lとした。また、pHはNaOHまたはHClで5、6、7、8に±0.1の範囲で調整した。凝集剤は硫酸アルミニウムを用い、注入量はALT比で0~5×10⁻¹まで変化させた。

操作条件は、操作圧力が80kPa、クロスフロー流速1m/s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。尚、本実験ではろ過時間2時間の間は逆流洗浄を行っていない。

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500ml採取し、ジャーテストを用いて40rpm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、ろ過開始時の原水1lをメスシリンダーに採取し、沈降体積率 p_v を測定した。

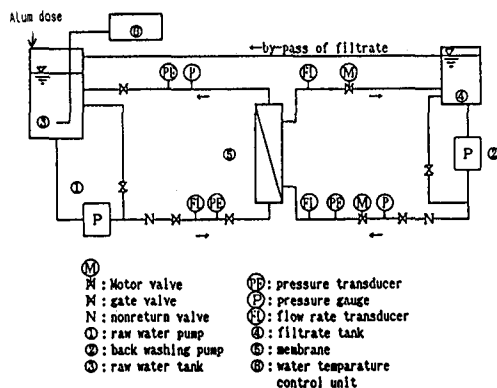


Fig.1 Schematic diagram of membrane apparatus

3. 膜ろ過理論

3.1 膜ろ過方程式

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、中空糸膜でのろ過基礎式は次式となる。ただし、中空糸膜の中心を $r=0$ とし、 $r=a$ での膜ろ過速度を J_r (m³/m²・s)とする¹⁾。

$$J_r = \frac{q}{2\pi r} = - \frac{dP_1}{\mu (dr/K)} = \frac{\Delta P_1}{\mu R} \quad (1)$$

q : 半径 r での単位膜長さ当りの透過流量(m³/m・s)、 r : 半径(m)、 $2a$: 膜の内径(m)、 K : 透過率(m²)、 μ : 粘性係数(Pa・s)、 P_1 : 透過圧力(Pa)、 R : ろ過抵抗(1/m)。

ここで、 $R = R_m + R_{cs} - R_{cr}$ とおく。 R_m は膜自身の抵抗+膜の目づまりによる抵抗+ゲル層の抵抗等の総和、 R_{cs} は全透過液量によって運ばれる懸濁物質の堆積による抵抗、 R_{cr} は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である。ろ過期間中 R_m を一定とするとろ過抵抗の変化は、

$$\frac{dR}{dt} = \frac{d(R_{cs} - R_{cr})}{dt} = \alpha C_b J_r - \alpha C_b J_e \quad (2)$$

J_e : 平衡時の膜ろ過速度(m³/m²・s)、 C_b : バルク液濃度(kg/m³)、 α : 比抵抗(m/kg)、 t : 時間(s)。

アルミニウムフロックの様に、対象とする懸濁物質が圧縮性の場合は次のように置き換える。

$$\frac{dR}{dt} = k_{r1}(C_b J_r - k_{r2}) \quad (3)$$

このとき、 k_{r1} (m/kg)は抵抗変化の速度を、 k_{r2} (kg/m²・s)は設定ろ過時間の膜ろ過速度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

$$R = R_m + k_{r1} C_b \int_0^t J_r dt - k_{r1} k_{r2} t \quad (4)$$

で与えられ、(1)式により J_r が算出できる。

k_{r1} 、 k_{r2} は k_{r1} 、 k_{r2} の任意に組み合わせと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できる¹⁾。

3.2 有効膜ろ過速度

一定圧力下での膜ろ過速度低下及び逆洗操作を考慮し、有効ろ過水量を求め、有効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。

$$T = t_f + t_b + t_i \quad (5)$$

t_f : 膜ろ過時間(s)、 t_b : 逆洗時間(s)、 t_i : 弁の開閉等に要する時間(以下雑時間)(s)。

t 時間後のろ液量 V_f (m^3)は、 k_{r1} 、 k_{r2} を定め、(4)式により R を求め、(1)式より J_r を算出して、 $0 \sim t$ まで積分すれば求められる。一方、逆洗時の抵抗 R_b (1/m)は逆洗開始直後に $R_b \approx R_m$ と近似すると、逆洗水量 V_b (m^3)は(1)式によって求められる。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膜ろ過速度 U_e ($m^3/m^2/s$)は、次式となる。

$$U_e = \frac{V_e}{AT} = \frac{V_f - V_b}{A(t_f + t_b + t_i)} \quad (6)$$

ここで、 V_b は逆洗圧力が一定とし、逆洗開始直後に膜抵抗 R_m がろ過開始前に等しくなるものとして算出し、これに逆洗時間 t_b をかけて求めた。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有効膜ろ過速度 $U_{f,e}$ ($m^3/m^2/d$)を定義する。(6)式による $U_{f,e}$ の計算は、膜処理がろ過操作から始まるとして24時間当りの有効膜ろ過速度として計算した。

4. 凝集処理による膜ろ過速度の変化

4.1 凝集による膜ろ過速度の改善

各ALT比による膜ろ過速度を比較するため、ろ過時 $t=0$ における初期膜ろ過速度 $J_{r,0}$ に対する各時間での膜ろ過速度 $J_{r,t}$ (t :分)の比 FR_t ($J_{r,t}/J_{r,0}$)を定める。

pHが5~8の範囲での各ALT比における FR_{120} ($t_f=120min$)の関係をFig.2に示す。 J_r の低減の割合を示す FR_{120} の値は各pHにおいて凝集剤注入量の増加により1に近づき、凝集処理による J_r の低減の改善が顕著にみられる。また、 FR_{120} の値が0.9付近においてはpHを8から5に変化すると凝集剤注入量が最大で1/50にまで減少することになる。

Fig.3にpH5と8の場合のALT比とろ過時間10、20、40、60、120分後の FR_t の関係を示した。pH5の場合には、ALT比が $0.6 \sim 1 \times 10^{-3}$ に変化すると著しく FR_t 値が増加する。これに対し、pH8では、ALT比が $0.001 \sim 0.05$ にかけてゆるやかに FR_t 値が増加していくのが特徴である。

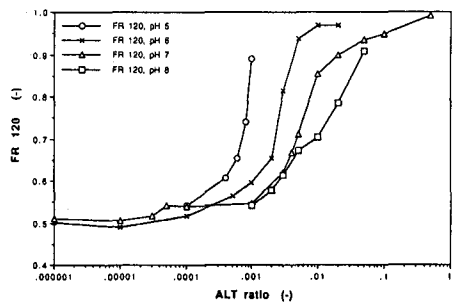


Fig.2 FR_{120} vs. ALT ratio

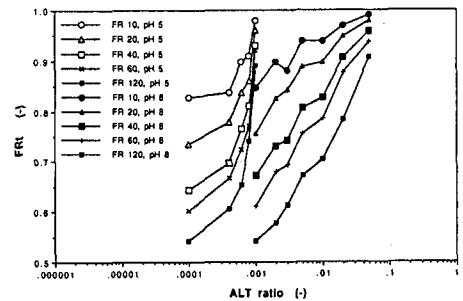


Fig.3 FR_t vs. ALT ratio (pH5,8)

4.2 凝集状況と膜ろ過速度

Fig.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40rpmで15分、静置30分のジャーテストを行った。Fig.4に、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TRをALT比に対して示した。同図にはFR₁₂₀のデータとともに表示してある。各pH5、6、7、8ではALT比がそれぞれ0.001、0.003、0.005、0.02以上で、濁度比が0.5以下となり凝集効果が認められるようになる。この濁度比が急激に減少している範囲は、肉眼観察で小さなフロックが沈積するのが確認されたが清澄水層ができるには至らない。濁度比が減少を始めるALT比より小さい範囲では、肉眼観察でも界面沈降や清浄な上澄水層は見られない。濁度比が0.05未満では大きなフロックができ速やかに沈降し、また清澄水も確認されるようになる。このような明瞭な界面沈降を伴う沈降分離はpH5、6、7、8でALT比がそれぞれ0.002、0.005、0.01、0.05以上で現れる。

TRとFR₁₂₀の関係で特徴的なことは、pH5ではALT比0.001でTRが0.5と上澄水の濁度及びフロックの沈澱が認められるが、ALT比が0.004~0.008ではフロック沈澱が認められないにもかかわらず、FR₁₂₀の改善が大きく進展する。pHが上昇するに従い、FR₁₂₀も上昇していくが、その上昇割合はpHが増加するに伴い急激に減少する。すなわち、FR₁₂₀を0.6から0.9に改善するのに、pH5ではALT比が0.0004から0.001へと約2.5倍のごくわずかの凝集剤注入量増加で行なえるが、pH8ではALT比が0.003から0.05へと約17倍となり、pH5の場合と比較すると約130倍の凝集剤注入量が必要となる。

4.3 凝集フロックの荷電状況

この様なpHによる凝集効果の相違はpH5付近では多価のポリマーが粘土粒子の荷電中和することによる凝集促進効果などが考えられる。そこで、凝集フロック荷電状況をゼータ電位計(Rankbrother社 MarkII)にて測定した。Fig.5に、濁度比TRを測定した場合と同様な条件で凝集したフロックのゼータ電位を示す。pH5では 10^{-4} ~ 10^{-3} のALT比範囲で-21~-23mVとALT比の増加に対して若干大きくなるものの大きな変化はなく、ALT比が0.001でも-21mVで完全な荷電中和には至っていない。pHが6ではALT比0.01、pH7、8ではALT比0.02以上で凝集効果が著しい臨界凝集ゼータ電位の±15mV以内となり、このとき、フロックの増大に伴う上澄水の清澄化とフロック沈降体積の増加が顕著となる。

一般にラオスケールの実験のカオリン懸濁液作成には蒸留水にカオリン懸濁液を添加するのでそのゼータ電位はpHが中性領域で約-40mV付近の値を示すことが多い。本実験のカオリン懸濁液は、相模川水系の水道水を用いている。この水道水の電気伝導度は約200 μ S/cm程度あり、水中の溶解成分のためALT比が小さい領域でのゼータ電位が相対的に高いと考えられる。

この様に自然水により近い水道水を用いたカオリン懸濁液では低pHでの凝集効果は急激に発現し、その高密度なマイクロフロックが膜ろ過速度改善に寄与するものと考えられる。これに対し、Al(OH)₃の存在比が大きい

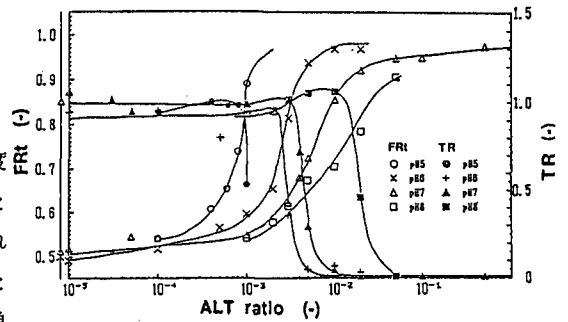


Fig.4 FR₁₂₀ and TR vs. ALT ratio

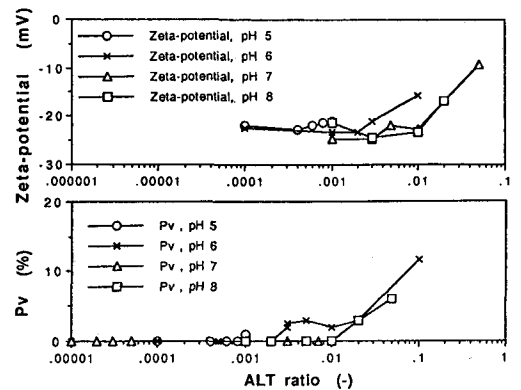


Fig.5 Zeta-potential and Pv vs. ALT ratio

くなるpH6~7まではpHが上昇してくるとアルミの水和生成物は $\text{Al}(\text{OH})_3$ の形成が多くなり、フロック径が増大するものの、バルクで圧縮性が高く、透水性が劣化しやすいフロック状態となるため、その膜ろ過速度の改善はゆるやかとなる。すなわち、フロック径の増大に伴うクロスフローによる掃流効果の増大と $\text{Al}(\text{OH})_3$ に代表されるアルミ水和物の圧縮性が高く透水性劣化の大きな生成物の形成が膜ろ過速度の改善を低pH領域よりも鈍化させるものと考えられる。

4.4 J_r の経時変化と k_{r1} 、 k_{r2} 値

各pHにおいて FR_{120} の値が約0.6、0.8、0.9を示す場合のろ過2時間目までの J_r の経時変化をFig.6に示す。

Fig.2よりpHが8から5になると凝集剤注入量は約1/10に減少するが、この凝集剤注入量の差に拘らず、 J_r の経時変化は FR_{120} がほぼ同じ場合にはpHや薬注量の凝集条件が変化しても大きな差は認められない。 FR_{120} の値が0.8や0.9のときも同様なことがみられた。この様にpHや凝集剤注入量を変化させても(4.5で後述する様に)、 FR_{120} が同じ値をもつ場合 J_r の経時変化には大きな差がみられない。

一方、ALT比=0で、0~5時間の膜ろ過実験を行い、そのうちの0~2時間までの1分ごとをデータを用いて k_{r1} 、 k_{r2} を決定し、これらの値を用いて0~5時間の実測値との適合性を検討した。その結果2時間のデータにより k_{r1} 、 k_{r2} を設定しても長時間の J_r 経時変化を評価しうることを確認している。

この結果をふまえ、式(1)、(4)により、残差平方和が最小となるようにパラメータフィティングをして k_{r1} 、 k_{r2} の値を求め、それぞれの値を各pHのALT比に対してFig.7、8に示した。

k_{r1} の値は概念的には比抵抗と等価であり、その値が小さい程膜ろ過速度の減少速度が小さいことを示す。

k_{r1} は各pHで凝集効果が認められるALT比以上から減少し始める。一方、 k_{r2} は概念的には定常状況での膜に運ばれる物質とクロスフローにより膜表面上の堆積層から除去される量が等しくなるときの膜ろ過速度を表わす指標であり、その値が大きい程、定常時で大きな膜ろ過速度を維持することを示す。 k_{r2} 値はALT比が0付近では約 1.5×10^{-5} の値を示し、低pH領域での凝集効果が顕著なALT比領域で急激に大きくなる。これに対し、pHが上昇するとその増加傾向は鈍くなり、特にpH8ではALT比が $10^{-3} \sim 10^{-1}$ の範囲では、ALT比の増加とともに若干増加するがその変化は小さい。これらは、4.3で考察した各pHでの凝集フロックの存在状態と J_r の経時変化の特徴を k_{r1} 、 k_{r2} 値が裏付けていることを示す。

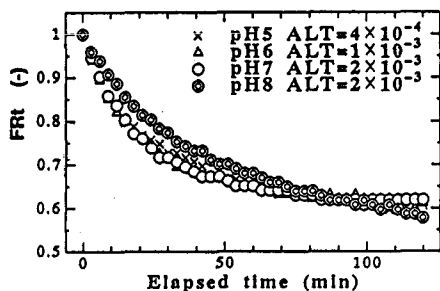


Fig.6-1 FR_r vs. Elapsed time

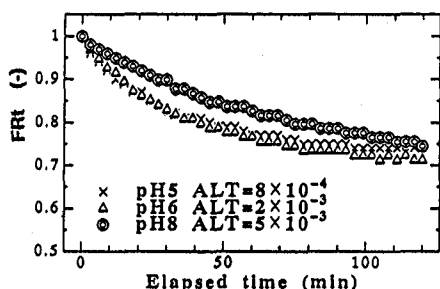


Fig.6-2 FR_r vs. Elapsed time

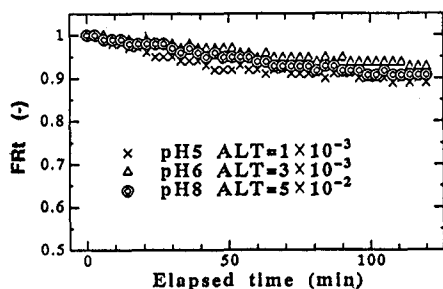


Fig.6-3 FR_r vs. Elapsed time

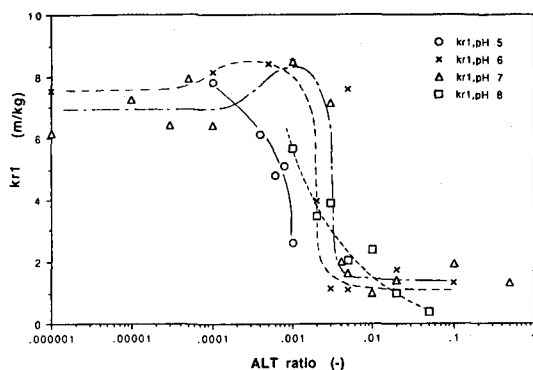


Fig.7 k_{r1} vs. ALT ratio

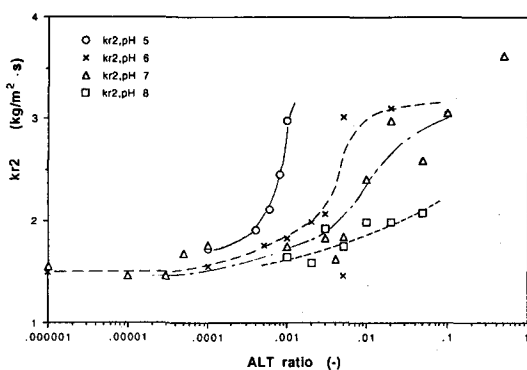


Fig.8 k_{r2} vs. ALT ratio

4.5 初期ろ過減少速度

式(3)から、各凝集条件での $t=0$ での抵抗値の増加（膜ろ過速度の減少）速度 $D_{f,0}$ を求めると、

$$D_{f,0} = [dR/dt]_{t=0} = k_{r1} (C_b \cdot J_{r,0} - k_{r2}) \quad (7)$$

ここで、 $J_{r,0}$ は $t=0$ における初期膜ろ過速度である。上式を用い4.4で算定した k_{r1} 、 k_{r2} より $D_{f,0}$ を求めた。

Fig.9に各pHにおける、 $D_{f,0}$ と FR_{120} の関係を示す。Fig.6に示したように異なるpHで異なるALT比であってもその膜ろ過速度の経時変化はほぼ同様に变化することが認められる。Fig.9からこの初期膜ろ過減少速度 $D_{f,0}$ と FR_{120} がpH及びALT比の相違に関係なく、一本の回帰式で示されることは、クロスフロー型限外ろ過での膜ろ過速度の減少パターンが凝集状態の異なるフロックでもほぼ同様に生じることを意味している。

4.6 有効膜ろ過速度

k_{r1} 、 k_{r2} 値及び式(6)を用いて、有効膜ろ過速度 $U_{f,e}$ を求め、Fig.10に示す。ここでは逆洗時間 $t_b=20$ sec、雑時間 $t_i=10$ secとした。同図より、ALT比=0の場合、逆洗をしないと、 $U_{f,e}$ は $1.3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ となるが、逆洗を15分に1回（ろ過継続時間 $t_f=15$ 分）行えば、 $2.3 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ まで $U_{f,e}$ 値を増加させることができる。一方、一般的な浄水pH領域であるpH6～8の範囲でALT比を0.01とした場合、pH8では t_f が30分付近に最大値を示すが、pH6、7では30分以降～120分の間ではほとんど差は生じない。ただし、ALT比が0.01の場合、30分未満の t_f では $U_{f,e}$ が減少するため、膜ろ過処理操作上不利となる。また、凝集剤を注入した場合でも $U_{f,e}$ は最大 $2.7 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ の値であり、無薬注で10分に1回の逆洗を行った場合の2割増の有効ろ過水量が得られるに過ぎない。この様に、凝集剤注入量と逆洗間隔の間には適正な範囲があり、実施に当たっては十分考慮することが必要となる。

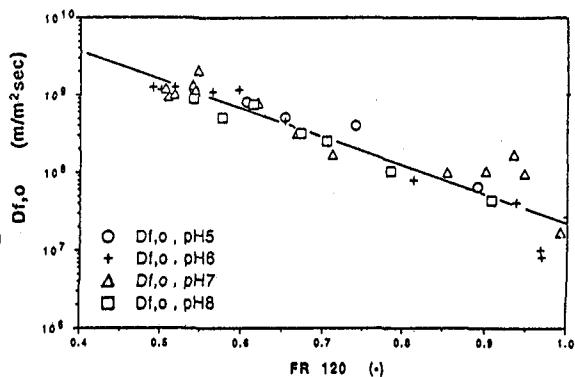


Fig.9 $D_{f,0}$ vs. FR_{120}

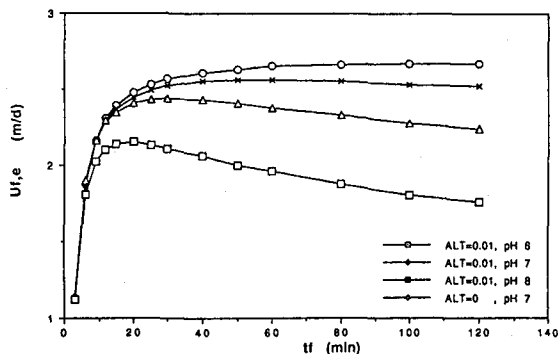


Fig.10 $U_{f,e}$ vs. t_f

5 結論

クロスフロー型限外ろ過処理において、1,000mg/lのカオリン懸濁液を原水とし、pHを変化させて凝集処理を行った場合の膜ろ過速度及び適正な逆洗間隔の評価などの基本的検討を行った。得られた結果は次の通りである。

- 1) pH5の低pH領域ではALT比が0.001と低い値で凝集処理による膜ろ過速度の大きな改善が得られた。
- 2) pHが増加した場合、ALT比の増加により膜ろ過速度の改善は計られるが、多くの凝集剤が必要となる。このためブロック径の増大によるクロスフロー内掃流効果の増加の反面、圧縮性の高いアルミ水和物が多くなるため、膜ろ過速度の改善は低pHより鈍くなる。
- 3) pHが6～8の領域で有効ろ過水量の増加を計るためには無薬注では15分に1回、ALT比が0.01の凝集剤注入量では30分に1回の逆洗が最も効率的である。
- 4) k_{r1} 、 k_{r2} の値を用い、式(7)に示される初期膜ろ過減少速度を求め、FR₁₂₀に対して示すと凝集pHやALT比に関係せず一本の回帰式で示され、クロスフロー型限外ろ過での膜ろ過速度の減少パターンが凝集状態の異なるブロックでもほぼ同様に生じることが示された。

参考文献

- 1) 後藤光亀・平田強・田口勝久・佐藤敦久：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、土木学会論文集、No.443/II-18、pp.93～100、1992
- 2) 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
- 3) F.M.Tiller, et al.: Generalized approach to thickening, filtration and centrifugation, 4th World Filtration Congress, pp.4.1～4.12、1986
- 4) 土方隆・後藤光亀・平田強：限外ろ過の変pH法による凝集処理が透過流束におよぼす基礎的検討、土木学会第47回年次学術講演会、1992