

(19) クロスフロー型限外膜ろ過法における
凝集状態と透過流束に関する基礎研究

STUDIES ON RELATION BETWEEN FLUX AND COAGULATION STATE UNDER
CROSS FLOW MEMBRANE FILTRATION

後藤光亀*・平田強**・牛尾修央***・佐藤敦久****

Kohki GOTOH*・Tsuyoshi HIRATA**・Nobuo USHIAMA***・Atsuhisa SATOH****

ABSTRACT ; The cross flow type ultrafiltration was carried out to evaluate the relation between flux and coagulation state using the results of zeta potential, flux reduction ratio, volumetric sedimentation ratio, the turbidity reduction ratio in Jar test. The concentration of kaolin suspension used in this study was 1000 mg/l. The ion concentration of the raw water was controlled by changing mixing ratio of distilled water and tap water, or with adding NaCl and CaCl₂ solution. As the dispersion state of kaolin suspension was good, the flux of ultrafiltration hardly decreased because of the large negative charge of suspended solid and shearing force under cross flow. If the dispersion state of kaolin suspension was not good, the flux of ultrafiltration was getting small by destabilization of dispersion state. This small change of coagulation state gives large influence on the flux. On the other hand, the cation or coagulant dosage makes coagulated flocs and the resulted large floc and shearing force under cross flow obstructs the cake formation on membrane.

KEYWORDS ; ultrafiltration, flux, coagulation, cross flow

1. はじめに

近年、現行の凝集・沈澱・砂ろ過法に代わる新たな浄水技術として膜処理技術の浄水処理への導入が検討されている。膜処理技術を浄水処理に用いる場合、透過流束の確保が重要である。そのために凝集処理による透過流束の改善、逆洗頻度の増加による透過流束の確保等が行われているが、これらに関する知見は少ない。特に、クロスフロー方式の膜ろ過では、膜面上のせん断流下で水中の物質が固液分離される条件下にあり、その懸濁粒子の凝集状態と膜透過流束との関係に関して十分解明されていない。また、水道原水に含まれる溶存イオンや溶存有機物成分が膜処理に及ぼす影響についての知見も少なく、浄水システムへの膜処理

*東北大学工学部土木工学科 :Dep. of Civil Eng., Faculty of Eng., Tohoku Univ.

**麻布大学環境保健学部 :Dep. of Environmental Technology, College of Environmental Health,
Azabu Univ.

***第一公害プラント(株) :Daiichi Pollution Control Equipment Co., Ltd

****八戸工業大学 :Hachinohe Institute of Technology

技術の導入には未だ未解明の部分が多い。

本研究は、カオリンを用い自然水レベル下での凝集状態と分散が進んだ状態下での粒子の凝集条件および現行の凝集・沈澱・砂ろ過法ではあまり議論されていない1価、2価の陽イオンによる粒子の凝集条件での膜ろ過を行い、懸濁粒子の凝集状態がせん断流の存在するクロスフロー型膜処理において透過流束にどのような影響を及ぼすかについて基礎的検討を行ったものである。

2. 実験方法

2.1 実験装置

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）系共役重合体：旭化成製：ACL-1050）で、内径1.4mm、外径2.3mm、分画分子量13,000、有効膜面積0.148m²であり、内圧式によるクロスフロー型ろ過を行った。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保つため、濃縮水の他にろ水もバイパスにより原水タンクへ返送した。原水タンクは温度調整装置により25℃に保った。操作条件は、膜間差圧が80kPa、クロスフロー流速を1m/sとした。ろ過は2または5時間連続で行い、その間逆流洗浄は行わなかった。

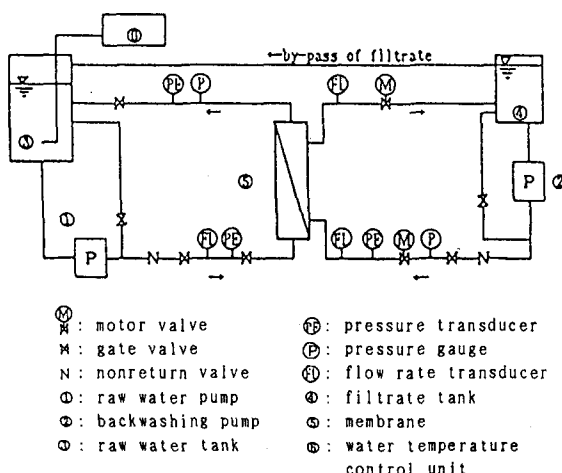


Fig.1 Schematic diagram of membrane apparatus

2.2 実験条件

実験はカオリン濃度を1000mg/lと一定にし、各種イオン等を含む水道水（相模湖水系）と蒸留水とを混合した原水に、分散剤としてピロリン酸ソーダを入れてカオリンを分散させた系（実験A）と、原水に蒸留水のみを使用し分散剤も添加せず、各種陽イオンを入れた系（実験B）について行い、凝集状態の異なる系での膜ろ過速度の変化について実験を行った。

〔実験A〕：カオリン懸濁液はカオリン（ENGELHARD社製、平均粒径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。水道水と蒸留水を任意に混合した原水で希釈し、カオリン濃度1000mg/lとした。また、pHはNaOHまたはHClで7±0.1の範囲で調整した。一方、懸濁液の凝集状態を知るため、混合水による1000mg/lの原水を膜処理装置で供給原水のバイパス経路のみで10分かしくはん後（ろ過開始直前）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分間静置して、上澄水濁度と懸濁粒子のゼータ電位を測定した。さらに、実験終了後膜面上のカオリンを回収し、その乾燥重量を測定した。

〔実験B〕：実験Bは分散剤を添加しない系である。この実験系では、水道水等自然水に含まれる陽イオンによるカオリン懸濁粒子の凝集効果を知るための実験である。カオリン懸濁液は上述のカオリン25gを蒸留水400mlに懸濁させ、5分間超音波で分散させた後一晩ビーカー内のスターラーによりかくはんし、さらに蒸留水で希釈してカオリン濃度を1000mg/lとした。陽イオンとしてはナトリウム及びカルシウムを $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ mol/lまで変化させ、塩化物塩として添加した。また、懸濁液の凝集状態を知るため、陽イオン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分かしくはん後の原水500mlを採取し〔実験A〕と同様

に、ジャーテストを用いて上澄水濁度と懸濁粒子のゼータ電位の測定を行った。さらに、実験終了後膜面上のカオリンを回収し、その乾燥重量を測定した。さらに、ろ過実験とは別にろ過実験と同様のカオリン懸濁液に塩化ナトリウム及び塩化カルシウムを添加して、急速かくはん150rpmで5分後に前述と同様の条件下でジャーテストを行い、上澄水濁度 T_R 、沈降体積率 p_v 、ゼータ電位の測定を行った。

2.3 ろ過速度式

中空糸膜でのろ過基礎式は次式となる¹⁾。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 ($m^3/m^2 \cdot s$)とする。

$$J_r = \frac{q}{2\pi r} = \frac{\Delta P_1}{\mu R} \quad (1)$$

q :半径 r での単位膜長さ当りの透過流量($m^3/m \cdot s$)、 r :半径(m)、 $2a$:膜の内径(m)、 μ :粘性係数($Pa \cdot s$)、 P_1 :透過圧力(Pa)、 R :ろ過抵抗($1/m$)。ここで、 $R=R_m+R_{ce}-R_{cr}$ とおく。 R_m は膜自身の抵抗+膜の目詰まりによる抵抗+ゲル層の抵抗等の総和、 R_{ce} は透過流量により膜面に運ばれる懸濁物質による仮想的抵抗、 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仮想的抵抗である。

3. 実験結果及び考察

3.1 分散したカオリン懸濁液の膜ろ過特性

水道水に対する蒸留水との混合比(Tap water ratio, R_{TW})を変化させ、この混合水に1000mg/lのカオリンを分散剤の存在下で懸濁させた場合の膜ろ過特性を検討する。

Fig. 2に水道水に対する蒸留水との混合比 $R_{TW}=1$ (水道水:蒸留水=100:0)、0.5及び0の場合の膜ろ過流量 Q の経時変化を示す。 $R_{TW}=0$ 、即ち蒸留水のみでカオリンを十分分散させた懸濁液では、膜ろ過流量はろ過開始約5分間でわずかに低下し、その後5時間後まではほぼ一定となった。一方、水道水混合比 R_{TW} が大きくなると Q は低下するようになり、5時間後でも若干低下し続けた。

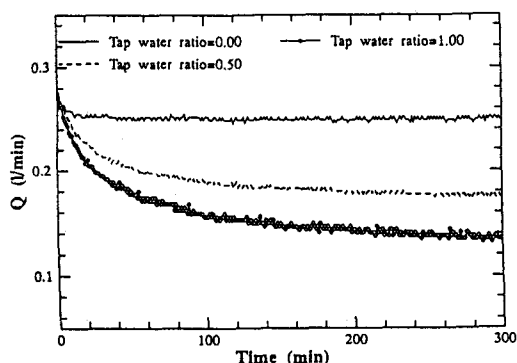


Fig.2 Q vs. Elapsed time

ここで、膜ろ過速度の減少程度を表わす指標として、 FR_t 値を用いる。 FR_t 値は、0~1分間の膜ろ過速度 $J_{r,1}$ に対する t 分後の膜ろ過速度 $J_{r,t}$ との比($FR_t=J_{r,t}/J_{r,1}$ 、 $FR_t=0 \sim 1$)で、 $FR_t=1$ の場合の膜ろ過速度が不変、 $FR_t=0$ でろ過閉塞状態を示す。Fig. 3に FR_{300} と水道水混合比 R_{TW} の関係を示す。同図より水道水混合比が大きくなると、 FR_{300} は減少することが知れる。 R_{TW} が0.05までは FR_{300} は0.9以上ではほぼ変化しないが、 R_{TW} が0.1以上より FR_{300} は減少し始め、 $R_{TW}=1$ で約0.5まで低下する。

一方、Fig. 4は FR_{300} と電気伝導率(EC)の関係である。ここで、用いた蒸留水の EC は約 $1 \sim 2 \mu S/cm$ 、水道水(相模湖水系)の EC は約 $160 \sim 200 \mu S/cm$ の間である。水道水の混合比率が大きくなると EC は大きくなるので、 FR_{300} は EC の増加と共に片対数グラフ上で EC が $20 \mu S/cm$ 以上では直線的に減少する。

実験に用いた水道水の陽イオン濃度は、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} がそれぞれ1.3、9.9、3.9、9.6mg/lである。日本の河川水の平均化学組成は K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} がそれぞれ1.0、5.1、2.4、6.3mg/lであるので、実験に用いた水道水の陽イオン濃度は平均より若干高い。ちなみに2価の陽イオンとして Mg^{2+} を用い、 $MgCl_2$ として添加して、 EC を30及び $110 \mu S/cm$ 程度に調整した場合も、水道水混合系と同様の変化を示す(図中黒丸)。水道水には、陽イオンの他に有機物などが存在しており、当然その影響が皆無で

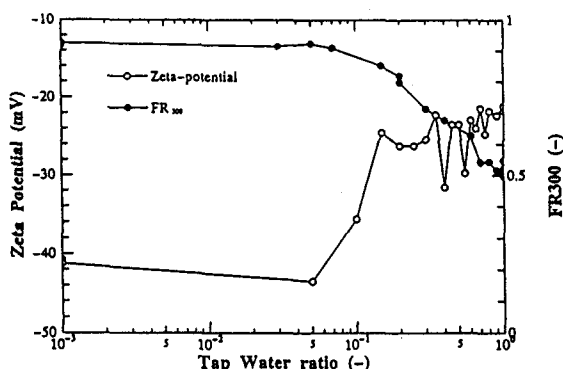


Fig.3 FR_{300} and Zeta-potential vs. Tap water ratio

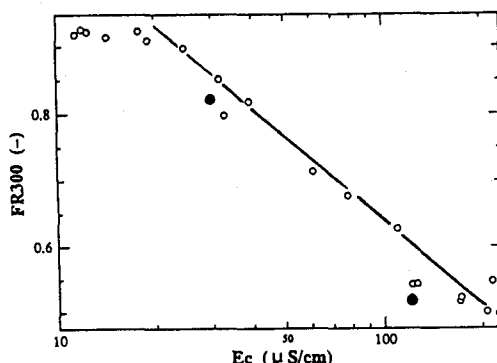


Fig.4 FR_{300} vs. Conductivity

はない。これは今後の検討課題として取り組んでいるところである。この様に水道水中の陽イオンがピロリン酸ソーダにより十分分散されたカオリン懸濁液を不安定化し、膜ろ過速度の低下を示すことが知れる。一方、Fig. 3には水道水混合比と懸濁粒子のゼータ電位の関係を示す。 R_{TW} が0.1以下ではゼータ電位は-35~-42mVと低く、この R_{TW} 以下では FR_{300} も0.9以上である。 R_{TW} が0.2以上では-25mV程度のゼータ電位を示し、 R_{TW} の増加に伴い FR_{300} は減少する。通常カオリンの凝集実験では、蒸留水にアルカリ分として $NaHCO_3$ を注入して評価する。このとき、pHが中性付近のゼータ電位は-30~-40mVが一般的である。本実験のゼータ電位は R_{TW} が0.1以下ではこの範囲とほぼ同様の値である。 R_{TW} が0.5以上では-25mVを示すがこれは水道水中に含まれる主として陽イオンによるものと推察される。また、 $R_{TW}=1$ に近い状況でも肉眼での観

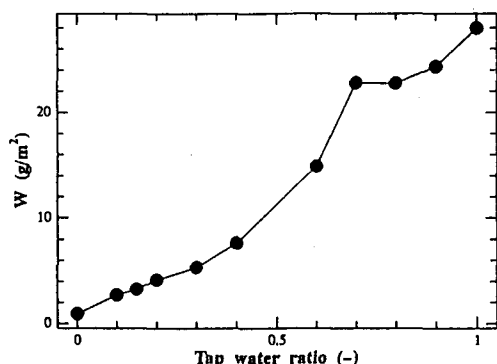


Fig.5 Dry weight of deposited substance on membrane, W vs. Tap water ratio

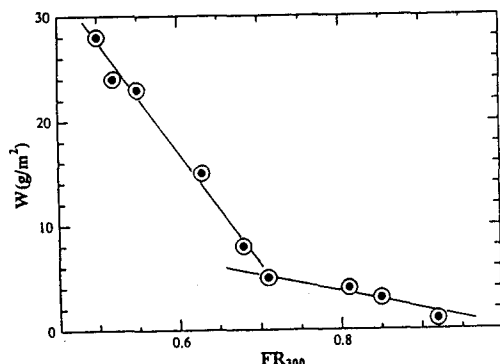


Fig.6 W vs. FR_{300}

察では $R_{TW}=0$ とほぼ同様の状況であり、原水タンクの濁度に対するジャートテスト後の上澄水濁度比 TR もほぼ1で、沈降堆積率 p_s はいずれの水道水混合比でもゼロを示し、分散した状態であることに変わりはない。

Fig. 5は、ろ過終了時に膜面上に堆積し、逆流洗浄によって排出された全カオリン重量を膜面積当たりの乾燥重量 $W(g/m^2)$ で表示したものである。同図より、 R_{TW} の増加により W の値は増加する。Fig. 6に示すようにカオリンによるケーキ層の W と FR_{300} の関係から、 R_{TW} が0に近く FR_{300} が大きい即ち膜ろ過速度の低減が少ない場合には、カオリンのケーキ層の重量は小さい。これは比較的早い時期に膜ろ過速度の低減が少なくなるためである。一方、 FR_{300} が小さくなるに伴いその付着ケーキ層の量が大きくなると同時に FR_{300}

が0.7付近より小さくなるとWの変化量が $R_{TW}=0$ 付近よりも大きくなる。

以上のことより、分散剤の添加されたカオリン懸濁液では、蒸留水の様に陽イオンのほとんど含まない原水の場合、懸濁粒子は十分に分散されているため中空糸内クロスフロー下では R_{co} と R_{cr} がすぐに平衡となり、膜ろ過速度の低下は極めて少ない。一方、このとき水道水中の陽イオンは分散剤の分散効果を押え、カオリン粒子の不安定化を起こし、この微小な凝集化がクロスフロー下での膜ろ過速度及びケーキ堆積重量に大きく関与することが知れた。 $R_{TW}=0$ でカオリン濁度が1000mg/lとなるような処理対象水は極めて希であるが、懸濁粒子のごく僅かな凝集状態によって膜ろ過速度が大きく影響されることはクロスフロー式ろ過においては興味深い。

3.2 陽イオンの膜ろ過特性に及ぼす影響

3.1に述べた様に分散剤で十分分散させたカオリン粒子は、水道水のような自然水中に含まれる陽イオンによって分散が不安定化し、膜ろ過速度が変化することが知れた。一方、蒸留水にカオリンを物理的かくはんにより十分分散させ、これに陽イオンを添加した場合の膜ろ過速度の変化について検討してみる。添加したイオンは Na^+ と Ca^{2+} で、イオン価数の異なる陽イオンを用いた。尚、膜ろ過実験時間は2時間である。

Fig. 7, 8にそれぞれ陽イオン濃度と FR_{120} 及びWの関係を示す。分散剤が入った実験AでのTRはほぼ1に近く、ジャーテストの静置30分では粒子はほとんど沈殿せず、 FR_{300} は0.92 (FR_{120} はさらに大きな値を示す)であったが、分散剤なしの物理的かくはんによる実験Bの分散条件ではFig. 8に示すようにTRも0.8と小さく、 FR_{120} としても0.89と小さくなっており、機械かくはんのみでは十分分散されないことが伺える。すなわち、実験Bでは分散剤なしで機械かくはんを十分行っても、ジャーテストの静置30分間に沈殿する懸濁粒子が多いことを示している。一方、陽イオン濃度の増加により透過流束の改善が見られる。この透過流束の改善はイオン交換水のみときの FR_{120} に対して、陽イオン濃度 $6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の場合、塩化ナトリウムで5%、塩化カルシウムで11%の増加とわずかである。一方、同じ陽イオン濃度での単位膜面積当りのカオリン堆積量Wの低下割合は塩化ナトリウムで48%、塩化カルシウムで78%と著しく、陽イオン濃度の増加により膜面への

カオリンケーキ層の形成が抑制されていることがうかがえる。

さらに、カオリンの凝集状態を検討するため、Fig. 8に陽イオン濃度に対するTR並びにゼータ電位の測定結果を示す。陽イオン濃度 $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ においてTRは著しく改善され、塩化カルシウムの場合では陽イオン濃度が高い場合、凝集によるカオリンの沈殿フロクが肉眼でも観察される。このときゼータ電位は塩化カルシウムで臨界ゼータ電位といわ

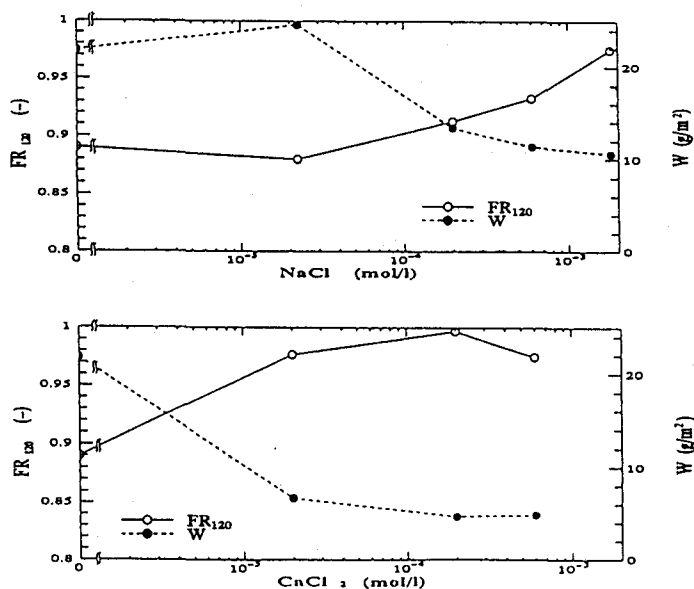


Fig. 7 FR_{120} and W vs. Cation concentration

れる $\pm 15\text{mV}$ 以内に達している。ここで塩化ナトリウムの場合、ゼータ電位の変化が少ないのは、ゼータ電位測定時に高濃度の NaCl によりゼータ電位測定セル内での電気分解による気泡発生に伴う誤差によるものである。

膜ろ過実験とは別に行ったジャーテストの結果から上澄水濁度比 TR 、沈降体積率 p_v 、ゼータ電位をFig. 9に示す。ジャーテストの様なかくはん条件と 1m/s のクロスフロー流速での循環水流下でのかくはん条件ではかくはん条件が同一とは言えないが、Fig. 7, 8とFig. 9はほぼ同様の凝集特性を示す。塩化ナトリウムを添加した場合、イオン濃度の増加に伴い TR は小さくなり凝集が進行することが分かり、 p_v も 10^{-4}mol/l 以上で大きくなりフロックが確認されるようになる。一方、塩化カルシウムを添加した場合、カルシウムイオン濃度 $1 \times 10^{-5}\text{mol/l}$ 以上で TR の急激な改善が見られ、ゼータ電位も急激に上昇して臨界ゼータ電位に近づく。この結果は、膜ろ過実験において透過流束及び膜面積当たりのカオリン付着量が改善されるイオン濃度にほぼ等しい。

本実験で用いた河川水の化学組成のモル濃度は K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} でそれぞれ $0.33, 4.3, 2.4, 1.6$ ($\times 10^{-4}\text{mol/l}$)である。従って、2価の陽イオンではクロスフロー式膜ろ過の透過流束に影響を及ぼすレベル

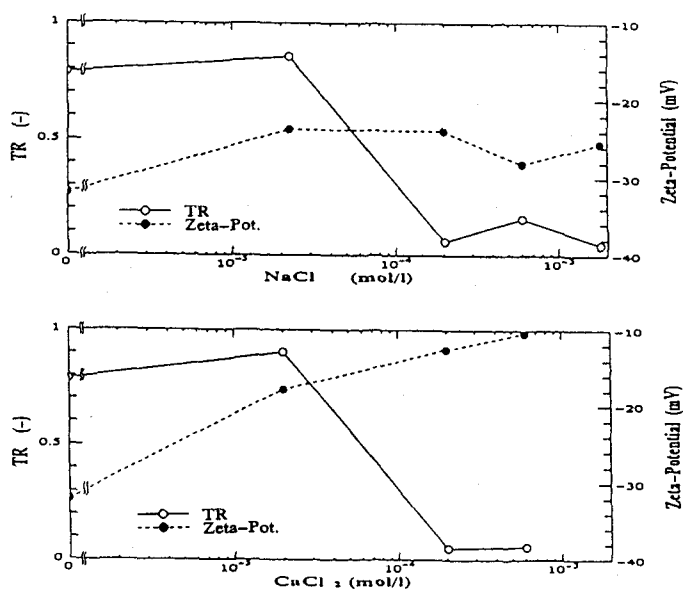


Fig.8 TR and Zeta-potential vs. Cation concentration

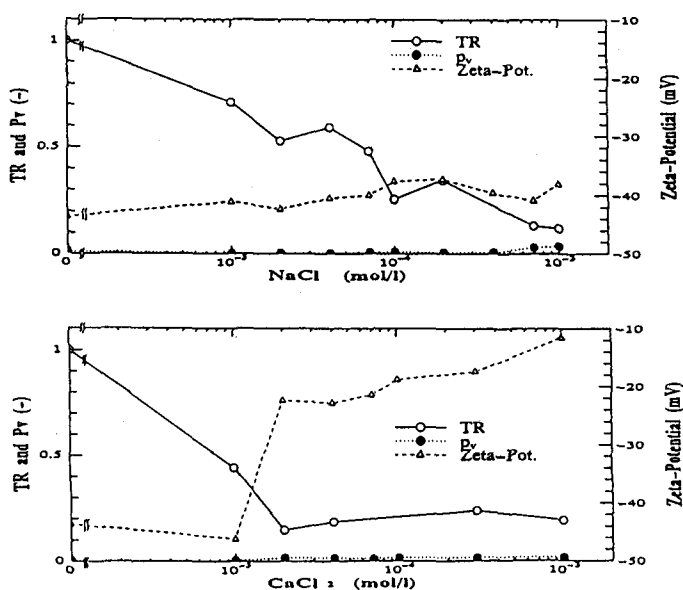


Fig.9 TR, P_v and Zeta-potential vs. Cation concentration (Jar test)

であることが知れる。実際には本実験のような単純な系ではないが、陽イオンもクロスフロー式膜ろ過では影響を及ぼすものと考えられる。

一方、Fig. 10は Na^+ 、 Ca^{2+} の他に K^+ 、 Mg^{2+} を用いて同様の実験を行い、1価、2価の凝集効果の影響を評価するため、イオン強度と FR_{120} 、 W 、 TR 、ゼータ電位との関係をまとめたものである。同図より、2価の陽イオンは1価の陽イオンに比較して同一イオン強度下では膜透過流束の改善に寄与することが知れる。

この様に、陽イオン濃度の増加に伴って透過流束の改善が見られるが、この理由としては凝集により成長した粗大フロックが固液分離に伴いケーキ層に堆積されても、クロスフロー流速に伴うせん断流により剝離されてバルク側に運ばれ、膜面でのケーキ層の形成が抑制されることがその一因と考えられる。これは、3.1で述べた完全に分散され、粒子同志の付着力の小さいさらさらした懸濁粒子の場合と異なり、ある大きさに成長したフロックがクロスフロー式膜ろ過のせん断流下で堆積層を掃流する点で大きく異なる。

すなわち、実験Aでは陽イオンの増加が分散剤の分散効果を減少させる方向に働くのに対し、分散剤の入っていない実験Bでは、機械かくはんによって分散された粒子の凝集に作用するものと考えられる。

著者らは、pH 5付近でも明確なフロックの形成が肉眼で観察されなくても膜ろ過速度の改善が大きいことを示した²⁾。この様に微細な凝集粒子でもクロスフロー下での膜ろ過処理では R_{c0} と R_{cr} との平衡状態に大きく関与することが知れた。また、硫酸アルミニウムのような凝集剤添加により、ジャーテストレベルで

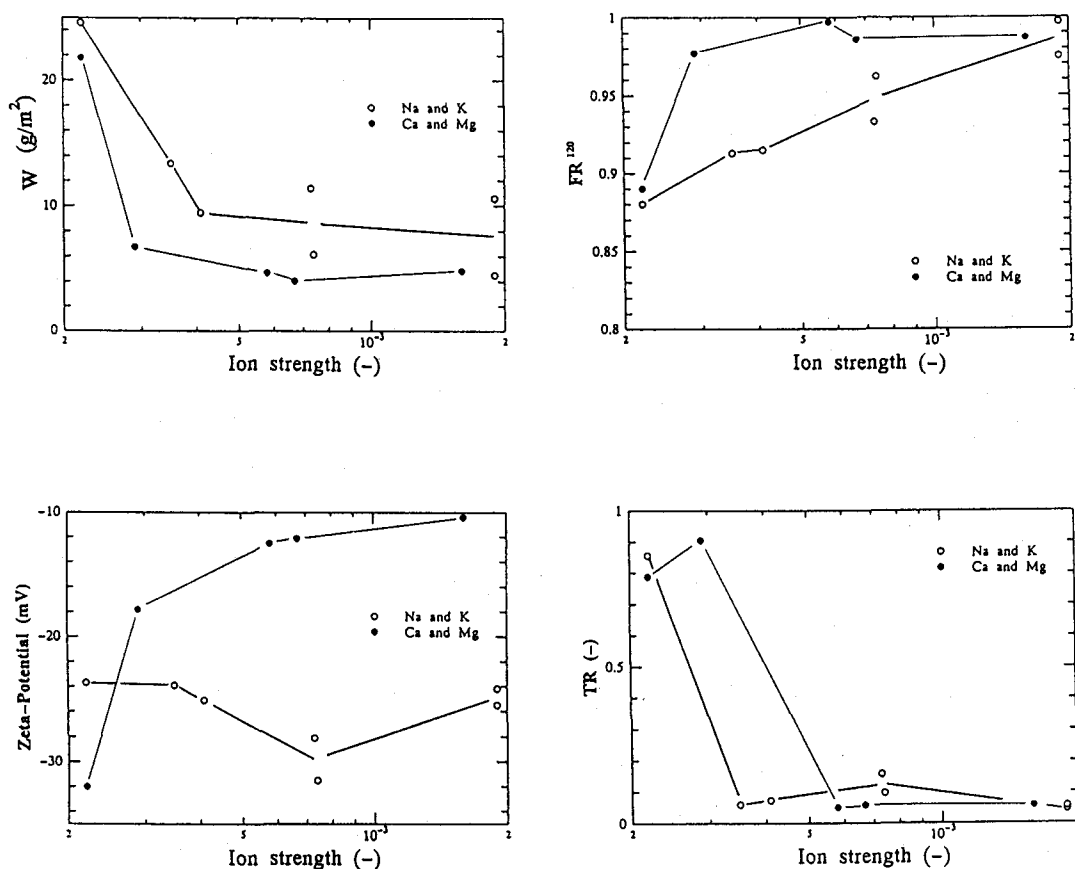


Fig.10 FR_{120} , W , TR , Zeta-potential vs. Ion strength

も明確な沈澱フロックが形成される場合も、顕著な膜ろ過速度の改善が図られる¹⁾。この場合には粗大化した凝集フロックがクロスフロー下でのせん断流で R_{ce} の増加を抑制するものと考ええる。

以上の様に、1000mg/lという比較的高濃度のカオリン懸濁液をクロスフロー式膜ろ過を行う場合、極めて分散が進んだカオリン懸濁液、または凝集剤添加などで密なマイクロフロックや肉眼で観察される大きなフロックなどの凝集状態の場合、膜ろ過速度の低下が生じないことが知れた。

4. 結論

蒸留水と水道水の混合水及び蒸留水に陽イオン添加した原水に1000mg/lのカオリン溶液を作成し、分散状態の異なるカオリン懸濁液のクロスフロー式膜ろ過を行い、凝集状態と透過流束の関係を検討した。得られた結果をまとめると次の通りである。

- 1) 溶存イオンを含まず蒸留水に分散剤を加え十分に分散したカオリン懸濁液は、1000mg/lの比較的高濃度でも初期の5分程度にごく僅かに透過流束が減少するのみで、その後ほとんど減少しない。
- 2) 水道水に含まれる陽イオンの濃度レベルでも濁質の凝集状態に変化が生じ、クロスフロー式膜ろ過では、膜ろ過速度に影響を及ぼすことも考えられる。従って、これら自然水のイオン濃度を簡便に測定できる電気伝導度の値も濁質除去の際にひとつの指標になり得るものと考えられる。
- 3) 陽イオンや凝集剤の添加によって、肉眼で観察されるフロックが形成されると膜ろ過速度低下を押さえられるが、これは中空糸膜内のクロスフロー下で、この成長フロックが堆積層を掃流することが一因であると考えられた。これに対し、十分に分散された懸濁粒子は粒子の持つ負の電荷（主に電気的排斥力）がクロスフロー下で膜面への堆積を防いでいるものと考えられる。
- 4) 以上のようにクロスフロー式膜ろ過では、粗大化した沈澱フロックに至らない微少な懸濁粒子の凝集状態が膜の透過流束に大きく影響することが明かとなった。

【記号】

2a: 膜の内径(m), $FR_t(J_{r,t}/J_{r,1})$: 膜のろ過速度比(-) ($FR_{300}: t=300\text{min}$, $FR_{120}: t=120\text{min}$)
 J_r : 膜ろ過速度($\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$), $J_{r,1}$: 0~1分間の膜ろ過速度($\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$), $J_{r,t}$: t分後の膜ろ過速度($\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$), P_1 : 透過圧力(Pa), p_v : 沈降堆積率(-), q : 半径rでの単位膜長さ当りの透過流量($\text{m}^3/\text{m}\cdot\text{s}$), Q : 膜ろ過流量(l/min), r : 半径(m), R : ろ過抵抗(l/m), R_m : 膜自身の抵抗+膜の目詰まりによる抵抗+ゲル層の抵抗等の総和, R_{ce} : 透過流量により運ばれる懸濁物質による仮想的抵抗, R_{cf} : 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仮想的抵抗, R_{TW} : 水道水に対する蒸留水との混合比(-), TR : ジャーテストによる上澄水濁度比(-), W : 逆流洗浄で排出された単位膜面積当りの全乾燥カオリン量(g/m^2), μ : 粘性係数($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

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) 平田強・後藤光亀・牛尾修央・佐藤敦久: クロスフロー型限外ろ過処理法に及ぼす凝集pHの影響、環境工学研究論文集、第30巻、Vol. 30、pp. 295~301、1993
- 3) 後藤光亀・土方隆・平田強・田口勝久・佐藤敦久: クロスフロー型限外ろ過の逆流洗浄過程に関する基礎研究、衛生工学論文集、Vol. 28、pp. 131~138、1993