

(35) 有機色度成分によるナノろ過膜のファウリング特性—分子量分布に基づいた評価

**Characterization of nanofiltration fouling by colored organic matter
— Estimates with the apparent molecular weight distribution**

王 磊* 福 士 憲 一*
WANG Lei*, FUKUSHI Ken-ichi*

ABSTRACT; Batch and semi-batch systems were applied to investigate the fouling characterization of nanofiltration (NF) by colored organic matters, i.e. humic substances. A diluted kraft pulp water containing organic colored matter, with the pretreatment of ultrafiltration fractionation (UFF), was used as a synthetic raw water to examine the influence of apparent molecular weight distribution (AMWD) of colored organic matters on the fouling mechanism of NF membrane. Results show that the substances having MW10,000-100,000 in colored organic matters play an important role on the fouling of NF membrane. A mass of foulant was calculated by the model describing the mass of colored organic matters transference developed in this study. It is found that the amount of foulant much increases when the fractions of MW10,000-100,000 exist in colored water. The flux decline or the resistance increase was due to the increase in mass or percentage of the substances having MW10,000-100,000. If the substances can be appropriately removed coagulation or UF treatment system, NF fouling would be effectively controlled.

KEYWORDS; Nanofiltration; fouling; colored organic matter; apparent molecular weight distribution.

1. はじめに

膜を用いた水処理は、1960年代にアメリカで研究開発された逆浸透(RO)膜による海水淡水化に始まる¹⁾。その後、膜ろ過を用いた浄水処理システムの研究も積極的に行われ、水道における膜の利用は急速に増えてきている²⁾。すでに、全国で約200ヶ所の浄水施設に膜ろ過装置が導入されて実際に稼動しているが、これらはすべて精密ろ過(MF)または限外ろ過(UF)を利用したものである。したがって、基本的に固液分離を主目的としたものであり、いわゆる高度処理をめざしたものではない。

一方、ここ数年、浄水処理分野におけるナノろ過(NF)技術も発展を遂げ、色度成分や微量化学成分の除去といった高度処理に適用しうる可能性を有している。しかし、NFを浄水処理に本格的に導入するためには、微量化学成分の除去性の解明、より合理的な運転方式の選択や膜のファウリングの抑制など、いくつかの大きな課題が残されたままである。

このうち、筆者らはすでに、NF膜のファウリング原因物質を解明するために、合成原水を対象とした室内実験を行ってきた³⁾。分子量分画用膜を用いて見かけの分子量分布(AMWD)を測定した結果、NF膜のファウリングには分子量(MW)数万程度の有機色度成分(フミン質)が大きく関与している可能性が示された。そこで本研究では、NFにおける膜ファウリングの原因物質と特性をより詳細に検討するために、有機色度成分の分子量分布が異なる合成原水を数種類作成して半回分式や回分式のNF膜ろ過実験を行い、透過水量・水質・膜抵抗の違いを分子量分布に基づいて評価することとした。

*八戸工業大学大学院工学研究科土木工学専攻 (Department of Civil Engineering, Hachinohe Institute of Technology)

2. 実験方法

2.1 半回分式実験

Fig.1に示すような半回分式のNF実験装置を用いてろ過を行った。使用した膜は架橋ポリアミド系複合NF膜の平膜であり、分画分子量は数百～千である。原水は、天然色度成分と成分が類似しているkraft pulp (KP) 黒液を大学井戸水で希釈したものを用いた（以下、前処理無しの原水と称す）。過去の分子量分画実験の結果より、この原水中ではMW100,000～10,000の成分が卓越し、数千、及び千以下の成分も存在している（Fig.2参照）。さらに、これをMW10,000の分子量分画用膜（Amicon社製）でろ過したものも作成した（以下、前処理ありの原水と称す）⁴⁾。この場合はMW10,000以上の成分が存在しないことになる。なお、両者ともTOCの値が同様となるように大学井戸水で希釈調整した。

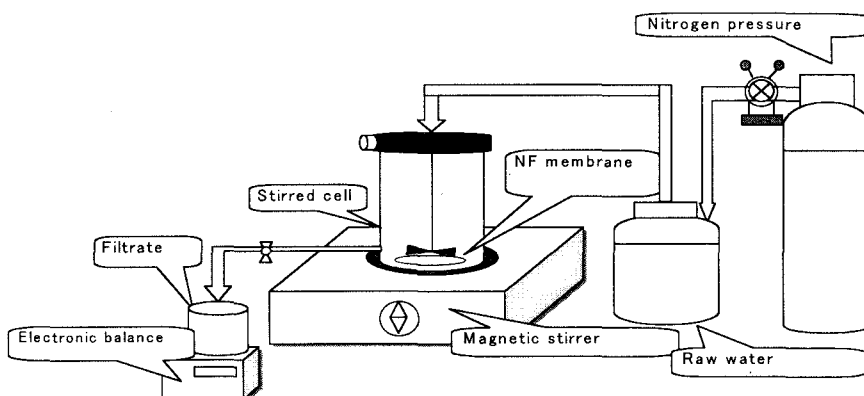


Figure 1 Schematic Diagram of Semi-batch System

以上の前処理あり及び無しの原水を対象に、Fig.1に示す実験装置を用い、NF平膜を攪拌セルにセットして窒素ガスで0.35MPaの圧力で約140時間連続ろ過を行った。膜面積は0.0034m²、原水水温は20℃、セル内の攪拌翼回転数は300rpmに設定した。測定については、電子天びんで透過水量の経時変化を記録するとともに、原水、濃縮水、透過水のTOCとE260(1cmセル)を随時分析した。

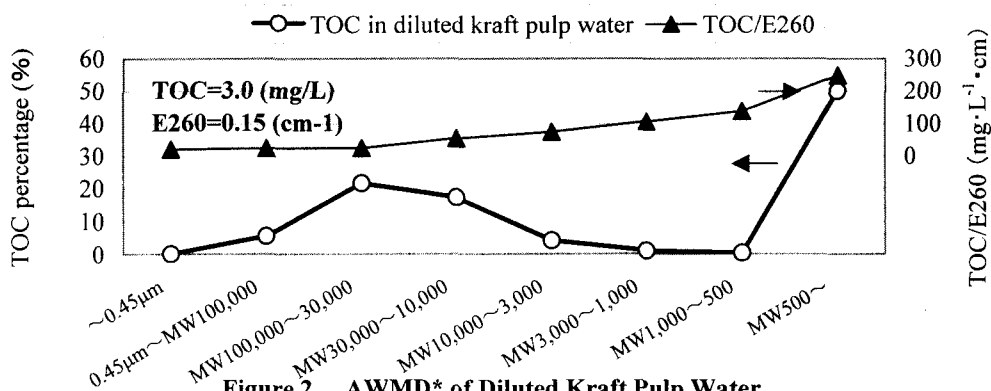


Figure 2 AWM D* of Diluted Kraft Pulp Water
(* Apparent molecular weight distribution)

2. 2 回分式実験

(1) 実験装置及び実験方法

この実験では、上記の前処理無しの原水と、これを MW100,000、30,000、10,000 の分画分子量用膜で前処理した原水の計 4 種類を用いた。なお、Table 1 は過去に行った分子量分布の測定結果に基づいて、各原水中の分子量分布（TOC の存在割合）を算出した結果である。

Table 1 The Apparent Molecular Weight Distributions(AMWDs) of Raw water

Raw water AMWD (%)	~0. 45 μ m	0. 45 μ m~ MW100,000	MW100,000 ~30,000	MW30,000~ 10,000	MW10,000~ 3,000	MW3,000~ 1,000	MW1,000~
Diluted kraft pulp water (RUN 1)	0.06	5.53	21.60	17.28	4.09	1.06	50.38
Pretreatment by 100,000Da (RUN2)	0.00	0.00	22.88	18.30	4.33	1.12	53.36
Pretreatment by 30,000Da (RUN3)	0.00	0.00	0.00	23.73	5.62	1.46	69.19
Pretreatment by 10,000Da (RUN4)	0.00	0.00	0.00	0.00	7.37	1.91	90.73

実験装置は、上記装置の原水タンクをはずしたものを使い、各 RUN とも新品の膜を使用した。攪拌セルに 200ml の原液を入れ、窒素ガスにより 0.35MPa の圧力を加えて定圧ろ過を行った。膜面積、水温、攪拌翼回転速度などの条件は前述の半回分式実験の場合と同様である。ただし、実験は各々約 3 時間で行い、150ml の透過水が得られた時点でろ過を打ち切った。また、各原水の TOC 値は調整していない。透過水量は電子天秤により 5 秒間隔で連続的に測定してパソコンにより記録した。

(2) 評価方法

膜ろ過において、膜表面の濃度分極による抵抗と膜に付着する物質による抵抗（ケーキ・ゲル・吸着抵抗）に大別して評価する場合、膜の抵抗は式(1)により定義される。

$$J = \Delta P / \mu (R_M + R_C + R_F) \tag{1}$$

ここで、J：膜透過流束(m/d)、 ΔP ：操作圧力(Pa)、 μ ：ろ過液の粘度係数(Pa・s)、 R_M ：膜固有の抵抗(1/m)、 R_C ：濃度分極による抵抗 (1/m)、 R_F ：膜面のファウリングもしくは細孔内に吸着する物質による抵抗の一括表示(1/m)。なお、 R_M 、 R_C 、 R_F は次の手順で求める^{5,6)}。

- ① 純水を膜でろ過し、 R_M を求める。
- ② サンプルを膜でろ過し、総抵抗 R を求める。これより、膜固有の抵抗 R_M 以外の総抵抗 R_T を求める ($R_T = R - R_M$)。
- ③ 使用した膜で再び純水をろ過する。この場合は濃度分極が存在しないため、 $R_M + R_F$ が求まる。

3. 実験結果と考察

3. 1 透過性に及ぼす分子量分布の影響

Fig.3 に半回分式実験の結果を示す。実験は、原水タンクに原水を補給するため、毎日 1 回停止しながら連続約 140 時間行った。図の直線は、毎日の最終段階での透過水量をプロットしたものである。前処理ありの場合、全運転期間にわたって透過水量がほとんど変化しなかったが、前処理無しでは時間の経過につれて透過水量が徐々に低下した。なお、前処理ありの方が当初の透過水量が少なくなっているが、これは前処理無しの実験に引き続いて同じ膜を用いて実験したためである。図の結果より、前処理無しの原水中に存在する MW100,000~10,000 の有機成分が透過水量の低下に大きく関与していることがわかり、この成分が NF 膜のファウリングの原因物質であると考えられる。一方、前処理ありの場合にほとんどファウリングしないのは、MW10,000 の膜によりこの成分がカットされたためである。

Fig.4 は攪拌セル内の TOC/E260 値の経時変化を示す。前処理あり及び無しで各々 3 回試料採取を行い、1 回目はセットした原水そのもの（0 時間後）、2 回目はろ過 6 時間後に一旦運転を停止して採取、3 回目は引き続いて運転して通算 15 時間後に試料を採取した。図の左端がろ過開始前の値であり、前処理ありの原水

の方が若干高い TOC/E260 値を示している。これは、前処理で MW10,000 以上をカットしたために原水中の低分子成分の割合が多くなったためであり、自然水中のフミンにこのような傾向があることは既に丹保らが報告している⁷⁾。さらに、このことは Fig.2 で低分子成分ほど TOC/E260 値が高くなっていることとも一致している。

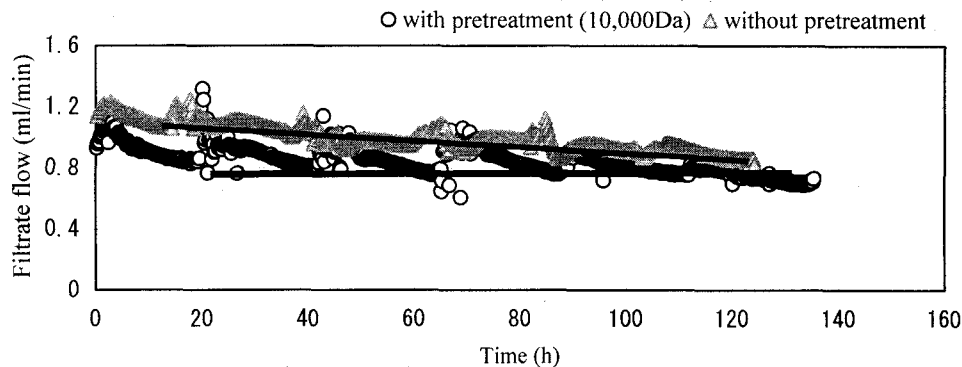


Figure 3 Filtrate flow with/without pretreatment (10,000Da)

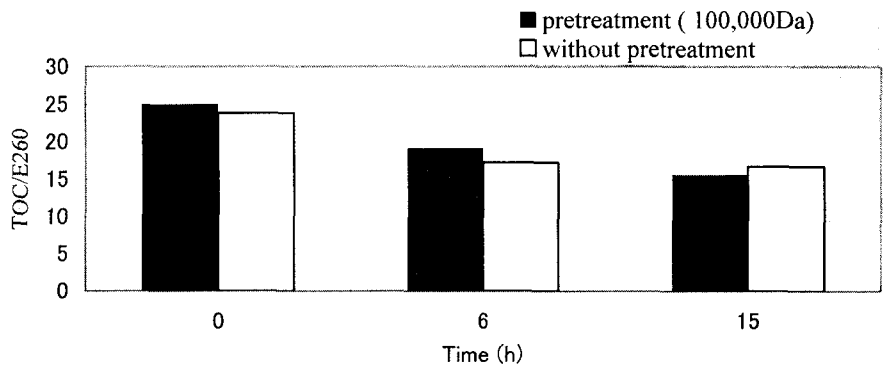


Figure 4 Variation of TOC/E260 in Stirrer cell

ろ過の進行に伴い、6時間後には両者とも TOC/E260 値が低下している。これは、MW 数百の低分子成分が膜を通過し、逆に攪拌セル内で高分子成分が濃縮水側に抑留されて高分子成分が多くなったためである。このように、さらにろ過を継続すると本来であれば TOC/E260 値は次第に低下していくはずである。しかし、15時間後を見ると、前処理無しの原水の場合は TOC/E260 値がほとんど変化していない。これは、膜を透過した低分子成分量に相当する高分子成分のある量が攪拌セル内で減少したことを意味する。高分子成分は膜を透過することはないので、セル内の濃縮水から膜面へ付着したものと推定できる。一方、MW10,000 以上の高分子成分をカットした前処理ありの場合は、15時間後もさらに TOC/E260 値が低下し、膜面への付着がほとんどないことを示している。

Fig.5 に、運転終了後に膜をはずしてスポンジで入念に洗浄後、再度ろ過を行った場合の透過水量を示す。前処理ありで使用した膜の透過水量は若干増加しただけであるが、前処理無しの場合では洗浄により透過水量が大きく回復している。したがって、MW10,000 以上の高分子成分の存在とその量が膜表面でのファウリングに大きく関与していることがわかる。

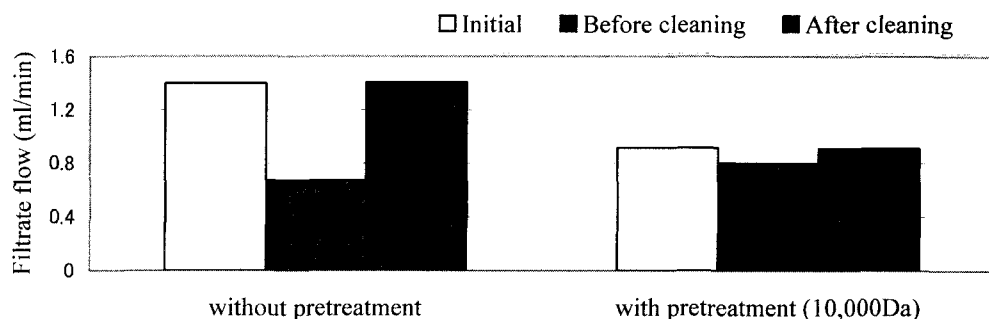


Figure 5 Effect of Physical Cleaning on Filtrate Flow

3.2 ファウリングの進行に及ぼす分子量分布の影響

半回分式実験では、透過水量分を原水タンクから補給し、かつ毎日1回運転を停止してセル内の原水を置き換えている。しかし、これにもかかわらずセル内の濃縮水の濃度が徐々に高くなりつつ連続的にろ過を行うことになる。伊藤らの研究⁸⁾により、セル内の濃度変化を dC とすると、ある体積 dQ_P がろ過された時点でのセル内の物質質量変化は、セル内への補給量と透過する量の差として式(2)で表される。

$$QdC = C_0dQ_P - C_PdQ_P \quad (2)$$

ここで、 Q :セルの内容積(L)、 Q_P :透過水量(L)、 C :セル内濃度(mg/L)、 C_0 :原水濃度(=セル内の初期濃度)、 C_P :透過水濃度(mg/L)。なお、本実験では透過水の濃度を逐次測定することが困難なため、透過水の体積 dQ_P 内の平均濃度で代表させることとした。上述のように、半回分式実験により濃縮倍率が極端に高くならないようにしていることもあり、少なくとも時間単位で膜面付着量を計算できることになる。

本実験で使用した膜の公称分画分子量は数百~1,000 であるが、ここでは MW1,000 を分画分子量区分とし、これ以上の分子量を持つ成分は膜を通過できないと仮定すると次式が得られる。

$$QdC_L = C_{0L}dQ_P - C_{PL}dQ_P \quad (3)$$

$$QdC_H = C_{0H}dQ_P \quad (4)$$

ここで、 C_L :セル内の MW1,000 未満成分の濃度(mg/L)、 C_{0L} :原水中の MW1,000 未満成分の濃度(=セル内の MW1,000 未満成分の初期濃度)、 C_{PL} :透過水濃度(mg/l)(=透過水濃度 C_P)、 C_H :セル内の MW1,000 以上成分の濃度(mg/L)、 C_{0H} :原水中の MW1,000 以上成分の濃度(=セル内の MW1,000 以上成分の初期濃度)。

式(3)、(4)を積分して、初期条件 $C_L = C_{0L}$ 、 $C_H = C_{0H}$ 、 $Q_P = 0$ を与えると次式が得られる。

$$M_L = QC_L = Q_P C_{0L} - Q_C C_P + Q C_{0L} \quad (5)$$

$$M_H = QC_H = Q_P C_{0H} + Q C_{0H} \quad (6)$$

$$M_T = M_L + M_H \quad (7)$$

ここで、 M_L :セル内の MW1,000m 未満成分の物質質量(mg)、 M_H :セル内の MW1,000 以上成分の物質質量(mg)、 M_T :セル内に累積した総物質質量 (mg、ただしファウリングがないものとして)。

当研究室の過去の研究³⁾により、原水中の有機色度成分の分子量分布が既に明らかになっており、上記式群に各分子量グループの濃度を代入すれば、任意のろ過経過時間後のセル内の物質質量を得ることができる。ただし、実際にはろ過の進行に伴って有機成分が濃縮水中から膜面に付着するため、ある時点からセル内の濃度が C より小さくなるはずである。ある時点でのファウリング量を dG とすると、式(2)~(4)より次式が得られる。

$$QdC_S = C_0dQ_P - C_PdQ_P - dG \quad (8)$$

$$QdC_{SL}=C_{OL}dQ_P-C_{PL}dQ_P-dG_{SL} \quad (9)$$

$$QdC_{SH}=C_{OH}dQ_P-dG_{SH} \quad (10)$$

ここで、 C_S ：セル内濃度（測定値）、 C_{SL} ：セル内の MW1,000 未満成分の濃度（膜を用いた分子量分画法で測定）、 C_{SH} ：セル内の MW1,000 以上成分の濃度（分子量分画法で測定）、 G ：膜面に付着する総ファウリング量、 G_{SL} ：膜面に付着する MW1,000 未満成分によるファウリング物質質量（膜細孔内吸着の起因物質）、 G_{SH} ：膜面に付着する MW1,000 以上成分によるファウリング物質質量（ケーキ層の起因物質）。

式(8)～(10)を積分し、初期条件 $C_S=C_0$, $C_{SL}=C_{OL}$, $C_{SH}=C_{OH}$, 透過水量と付着量の初期値=0 を与えると次の式(11)～(13)が得られる。

$$G=Q_P C_0-Q_P C_P+C_0 Q-Q C_S \quad (11)$$

$$G_{SL}=Q_P C_{OL}-Q_P C_P+C_{OL} Q-Q C_{SL} \quad (12)$$

$$G_{SH}=Q_P C_{OH}-Q_P C_P+C_{OH} Q-Q C_{SH} \quad (13)$$

$$\text{したがって、} G=M_T-Q C_S \quad (14)$$

$$G_{SL}=M_L-Q C_{SL} \quad (15)$$

$$G_{SH}=M_H-Q C_{SH} \quad (16)$$

なお、式(14)～(16)は中空糸やスパイラル型モジュール³⁾の場合にも適用できる。本研究では式(14)を用い、前処理無しと前処理ありの原水を対象に、15 時間にわたってファウリング量の経時変化を求めた。結果を Fig.6 に示す。図より、前処理ありの原水をろ過した場合、初期から中期までにファウリング量が徐々に増加するが、後半にはその量が減少する結果となった。一方、前処理無しの原水では、全時間にわたって直線的に上昇し続けることがわかる。これより、前処理ありの原水（MW10,000 程度以下の成分で構成）では成分が膜に付着しにくく、かつセル内のスターラーによるやや早い攪拌速度で膜面から剥離されることがわかる。したがって、MW10,000 程度以下を主成分とする原水をナノろ過する場合、膜面流速を高めに設定しておけばファウリングは比較的容易に抑制できると思われる。一方、前処理無しの原水すなわち MW10,000 程度以上の成分が多く存在する原水の場合、MW10,000～100,000 の成分が膜面に付着しやすく、かつ付着量が直線的に増加する。したがって、経済的かつ安全な運転を実現するためには、この成分を除去しうる前処理法（UF ろ過や厳密な凝集操作など）を採用する必要がある。

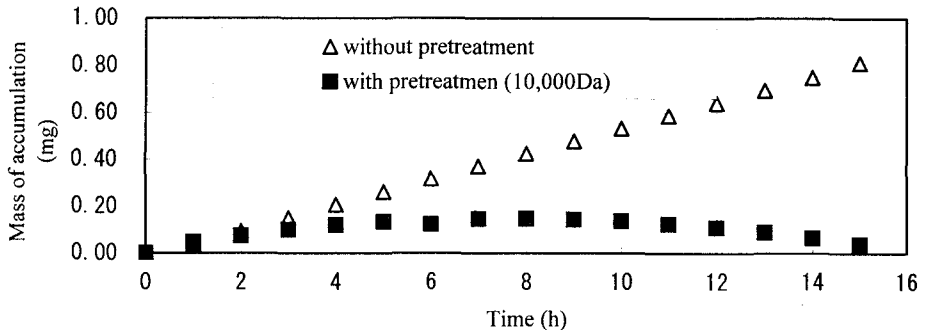


Figure 6 The Foulant Mass was Accumulated on Membrane

3.3 ファウリングに及ぼす分子量分布存在割合の影響

ここでは、回分式実験の結果をもとに分子量分布の区分をさらに細かく分けて検討した。Fig.7 は、前処理無し及び前処理あり (MW100,000, 30,000, 10,000 以上を各々カット) の4種類の原水について、2.2節(2)で述べた評価法により膜抵抗を算出した結果である。図より、分子量分布が低分子側に偏っている原水ほど（図の右側ほど）、 R_T （膜固有の抵抗を除いた総抵抗）と R_C （濃度分極による抵抗）は減少するが、 R_F （膜

面への付着による抵抗)は逆に増加している。ただし、MW10,000 以下の成分のみで構成された原水では R_F がほとんど無いことが大きな特徴である。各原水における MW10,000~30,000 の成分の存在量そのものは同じであるから、図の結果は各成分の存在量ではなく存在割合に依存している可能性が高い。前掲の Table 1 に各原水の分子量分布 (TOC の存在割合) を示したが、各原水中の MW10,000~30,000 の成分の割合は、各々 17, 18, 23, 0% となっており、 R_F の増減と密接な関係があることがわかる。したがって、NF 膜の色度成分によるファウリングは、原水中の MW10,000~30,000 の成分の存在割合に大きく依存していると考えられる。

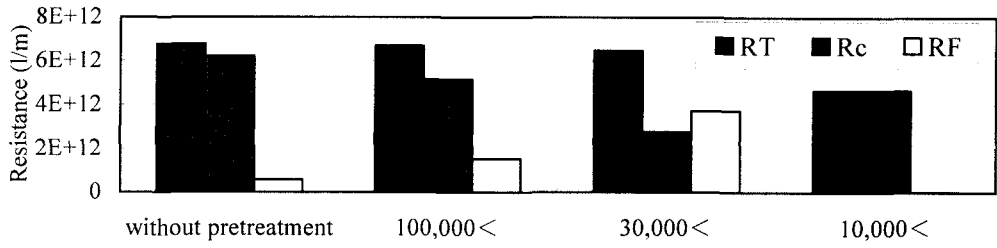


Figure 7 Effect of AMWD on Resistance

なお、膜面の付着による抵抗 (R_F) が減少すると、濃度分極による抵抗 (R_c) が増大している。濃度分極とは膜ろ過による原水側の濃度が膜面に向かって上昇する現象であるため、ある濃度に達して有機イオン積が溶解度積 K_{sp} より大きくなる時点から溶質がゲル層を形成し始め、膜のファウリングに変わる。その後、膜のファウリング層の厚さが時間変化と共に増加するため、濃度分極が増加しない。原液中にファウリングの原因物質が多いほど、あるいは原因物質の存在割合が多いほど、ろ過と共にその物質が膜面に付着しやすいために濃度分極が緩和されると推察される。もし全ろ過にわたって膜ファウリングが発生しないと仮定すると、 R_c が R_T と同値になるはずであり、図に示す R_T の値と同じように、前処理による低分子化になると共に濃度分極による抵抗が下がり、藤田らの理論と一致する¹⁰⁾。

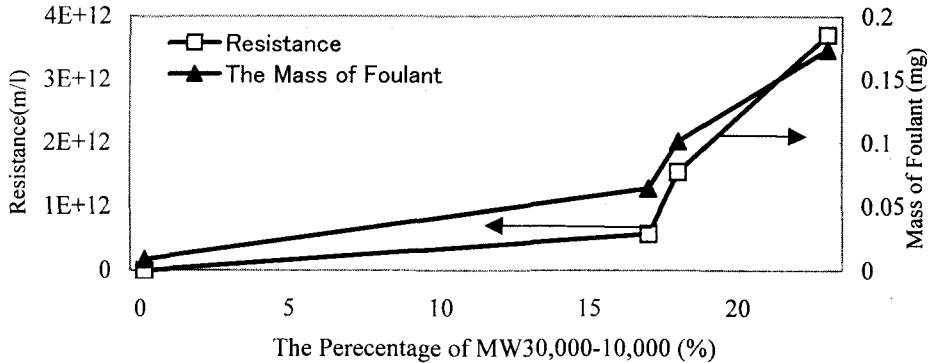


Figure 8 Changes in Resistance and Mass of foulant

Fig.8 は、各実験における原水、透過水、濃縮水の TOC を測定して膜面への付着量を求め、抵抗の計算結果と比較したものである。Fig.7 で示した R_F に関する結果と同様に、MW10,000~30,000 の成分の存在割合が付着量及び膜抵抗に大きく影響している。なお、James らの研究⁹⁾によると、活性炭で前処理した後にナノろ過を行った場合、活性炭との接触時間が長いほどフラックスの低下が激しく、膜のファウリング進行が深刻であった。原因としては、活性炭により膜面に付着しにくい成分 (恐らく MW10,000~30,000 以外

の成分)が優先的に吸着され、原水中の分子量分布が変わったためであると指摘されており、本実験と同様の結果である。

以上、有機色度成分によるNF膜のファウリングを抑制するためには、原水の分子量分布に基づいた評価を行い、各分子量の成分の存在割合に注目して前処理方法を選択することが肝要である。

4. まとめ

本研究では、有機色度成分の分子量分布が異なる合成原水を使用し、半回分式や回分式実験装置でNF膜のろ過性能実験を行った。以下に得られた結果を要約する。

(1) TOCの値が同値にも関わらず、MW10,000以上の高分子成分が存在している原水(前処理無し)の場合に透過水量が減少した。また、TOC/E260比の変化より、MW100,000~10,000が膜面に付着したと推察される。さらに、膜洗浄後の透水実験結果より、MW100,000~10,000の有機成分によるファウリングは主として膜表面で発生していることがわかった。

(2) ファウリング量の定量化により、ろ過全期間にわたって、MW100,000~10,000の成分によるファウリングが直線的に増加することが分かった。一方、MW10,000以下のみの原水をろ過する場合、僅かだけの付着が見られた後、一部の付着物質が攪拌により剥離された。

(3) 回分式実験により膜の濃度分極抵抗やファウリングによる抵抗を求めた結果、ファウリング原因物質の量だけではなく、その存在割合もファウリング抵抗の支配因子になること、及びMW10,000~30,000の成分がファウリングに最も関与していることが示唆された。

(4) 膜面に付着量が多い場合、濃度分極によるろ過水量の低下が少ない。一方、原水中に膜面に付着しやすい物質が少ない場合、逆に濃度分極の進行が著しい。

<参考文献>

- (1) 木村尚史：膜利用における技術開発の現状と今後の動向、公害と対策、Vol.20, pp.8848, 1994
- (2) Adham,S.S et.al: Chararcteristics and Cost of MF and UF Plants, J. of AWWA, pp.22, May1996
- (3) 王, 福士ほか：分子量分画によるナノろ過膜閉塞の評価, 第51回全国水道研発表会講演概要集, pp.210-211, 2000
- (4) Amy,G.L,et.al: Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for molecular weight, J. of AWWA, 79(1), 43-49, 1987
- (5) 卞如林：河川水のUF膜ろ特性に関する研究, 北海道大学博士論文, 1998
- (6) 柳根勇ほか：限外ろ過における膜面付着層形成に対する生物代謝成分の影響に関する研究, 環境研究論文集, Vol. 32, pp19, 1995
- (7) 丹保憲仁ほか：水処理における処理性評価マトリックス, 水道協会雑誌, 第704号, pp. 28-40, 平成5.9
- (8) 伊藤雅喜ほか：半回分式試験によるナノろ過膜の評価方法, 水道協会雑誌, 第782号, pp. 21-30, 平成11. 11
- (9) JamesA et.al: Influence of NOM composition on nanofiltration, J. of AWWA, Vol.88, pp.53-66, 1996
- (10) 藤田賢二ほか：急速ろ過・生物ろ過・膜ろ過、技報堂出版, pp.238-284, 1994