

## (71) 凝集剤を表面被膜したプレコート剤による 膜ファウリングの抑制

池上 武志<sup>1\*</sup>・奥田 哲士<sup>2</sup>・西嶋 渉<sup>2</sup>・岡田 光正<sup>3</sup>・角川 功明<sup>4</sup>・  
本山 信行<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 広島大学大学院 工学研究科 物質化学システム専攻 (〒739-8513 広島県東広島市鏡山 1-4-1)

<sup>2</sup> 広島大学 環境安全センター (〒739-8513 広島県東広島市鏡山1-5-3)

<sup>3</sup> 広島大学 理事・副学長 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1)

<sup>4</sup> 富士電機システムズ株式会社 (〒141-0032 東京都品川区大崎1-11-2ゲートシティ大崎イーストタワー)

\*E-mail : mitakeshi@hiroshima-u.ac

精密膜表面に粒子径約 14 $\mu\text{m}$  の珪藻土によるプレコート層を形成し、ファウリング抑制効果を検討した。対象水として 0.4~0.8 $\mu\text{m}$  の懸濁粒子が主体である河川水と貯水池水を用い、珪藻土をそのまま、あるいはポリ塩化アルミニウム (PAC) で被膜した後、プレコート剤 (ろ過助剤) として用いた。その結果、珪藻土をそのまま用いたプレコートろ過ではファウリング抑制効果が得られなかったが、珪藻土を PAC 被膜することによって顕著なファウリング抑制効果を得ることができた。PAC 被膜した珪藻土を用いたプレコートろ過におけるファウリング抑制は、珪藻土表面が PAC で被膜され、もともと負電荷を持つ珪藻土が正の表面電荷を持ったことによって負に荷電した水中の懸濁粒子を電気的に捕捉し、膜表面への到達を抑制できたことによると推定された。

**Key Words :** pre-coating, drinking water treatment, filtration, charge

### 1. はじめに

近年、小規模水道を中心に膜ろ過法を適用した上水処理が広まってきている。2005年6月の集計調査では、442施設が導入・建設中・契約済みとなっており、計画最大処理水量も 362,000 $\text{m}^3$ /日にのぼり、前年度と比較して 68ヶ所、120,000 $\text{m}^3$ /日と急激に増加している<sup>1)</sup>。従来の処理方法に対する利点としては、1) 膜の孔径以上の原水中の粒子・不純物を確実に取り除くことができる、2) 処理工程が簡略化され浄水場の用地面積を少なくできる、3) 自動運転ができ熟練した管理者を置かなくても良い、4) 凝集剤を使用したとしても少量で済ませることができる、などがある。

しかし、膜ろ過法では不純物が膜上に捕捉され、運転の進行と共に徐々に膜が目詰まりを引き起こす、いわゆるファウリングが起こる。ファウリングを抑制するために、30分から1時間に1回の頻度で物理洗浄を行なうが、物理洗浄で除去できない不可逆的なファウリングに対し

ては、薬品洗浄が行なわれる。それらに加え、近年では膜を改良したり、オゾンや凝集、超音波などを前処理や洗浄に用いたりすることで、ファウリングを抑制する研究が広く行なわれている<sup>2-8)</sup>。

本研究では、予め精密ろ過膜表面に物理洗浄によって容易に剥離できるろ過助剤によるプレコート層を形成させ、プレコート層上に堆積したファウラントを物理洗浄によってプレコートごと剥離し、再びプレコート層を形成させ、ろ過を継続するプレコートろ過について検討した。プレコートろ過は、そもそも精密ろ過と組み合わせるものではなく、ろ布などのろ材に珪藻土やパーライトなどのろ過助剤の層を形成させ、そのケーキ層でろ過を行う方法、つまりケーキ層が膜と同様の役割を果たすろ過法であり、ビールの製造工程などで用いられている<sup>9-12)</sup>。今回このプレコートの原理を精密ろ過に応用してファウリング抑制のために使用した。

精密膜ろ過法へのプレコートの応用は G.Galjaard らによって報告されている<sup>13), 14)</sup>。G.Galjaard らの報告では、

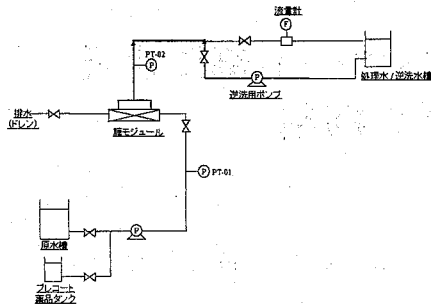


図-1 実験装置の概要

ろ過助剤（プレコート剤）として水酸化鉄フロック、珪藻土、粉末活性炭、カオリン、酸化鉄などを用いて膜プレコートを行なった結果、珪藻土を用いた場合に、膜差圧の上昇やファウリングを抑制できたとしている。このろ過助剤は、サイズや比重などが適正なものなら洗浄時の污泥から簡単に回収・再利用できると考えられる。しかし、ろ過助剤で層を形成させても、ろ過助剤の粒子径は原水中の膜孔径より大きく、ファウラントとなる数百nmの粒子や高分子フミン質、溶存フミン質より数十倍以上大きいため、ろ過助剤のみの層で捕捉することは難しいと考えられる。実際に G.Galjaard らの実験結果として、ファウリングを抑制できたとしているが、それほど明確な効果は得られていなかった。

海老江ら<sup>15,16)</sup>によれば、凝集剤であるポリ塩化アルミニウム（PAC）をろ層の砂に被覆し、ゼータ電位を上昇させることにより、被覆させたる層で高い濁質捕捉除去率が得られたと報告されている。そこで本研究では、凝集剤を用いてろ過助剤の表面電荷を変化させ、膜プレコートによるファウリング抑制効果を高めることを考えた。凝集剤を用いるファウリングの低減技術として、前述のような原水中のファウラントをマイクロフロック化させてろ過を行う前凝集という処理法があるが、その場合マイクロフロックが膜表面で直接捕捉される。本研究では、プレコートろ過で用いるろ過助剤を凝集処理

（PAC 処理）して、ファウラントをろ過助剤の層で捕捉し、物理洗浄でファウラントごとろ過助剤を除去するため、既存技術よりも長期間ファウリングを抑制することができると考えた。

よって本研究の目的は、河川水と貯水池水を対象に、珪藻土をろ過助剤として PAC 被膜の有無によるファウリング抑制効果を検証することとした。

## 2. 実験方法

### (1) 実験装置

対象水として、広島県の A 貯水池水を 1 $\mu$ m のストレーナで粗ろ過した水と、その貯水池へ流入する直前の河川水を用いた。ろ過方式は全量定流量ろ過とし、流束は操作を安定させるために、一般的に用いられる 1～1.5m/d より少し高い 1.75m/d で行なった。操作は、1) ろ過助剤を懸濁した水を 1.75m/d で 1 分間通水し、2) 1.75m/d で 28 分間対象水のろ過を行い、3) ろ過水を 5.83m/d で 1 分間逆洗を行った後、4) 膜表面に対して平行に原水を流して洗浄するフラッシングを 90ml/min で 1 分間行なって、で膜表面に堆積した懸濁物質をプレコート層ごと剥離した。実験では、この 1)～4) を繰り返した。原水の温度は恒温器を用いて 25℃となるように調節した。実験装置の概略フローを図-1 に示す。図-1 に示す圧力計 PT-01, PT-02 を用いて、連続実験中のモジュールの入り口と出口の膜差圧を測定した。また、実験に使用した膜モジュールの仕様は表-1 に示す。

### (2) ろ過助剤

ろ過助剤として、平均粒径 14 $\mu$ m の珪藻土を用いた。珪藻土は無数の細孔を持ち、非圧縮性で安価であるなどの特徴からプレコートろ過で用いられている<sup>9,10)</sup>。珪藻土はそのまま、あるいは表面電荷を変化させるために PAC 処理した後ろ過助剤として用いた。

プレコートは、膜表面がろ過助剤で覆われるのに必要なろ過助剤の添加量を計算で求め (100mg/m<sup>2</sup>)、約

表-1 膜モジュールの仕様

膜材質	ポリエーテルスルホン/ポリビニルピロリドン (X-FLOW 社製)
形式	内圧式中空糸膜 (中空糸モジュール)
公称孔径	0.03 $\mu$ m
膜内径	$\phi$ 1.5 mm
膜本数	14 本/モジュール
膜面積	0.0247 m <sup>2</sup> /モジュール
モジュールサイズ	$\phi$ 2 cm $\times$ L 23 cm

600mg/lの超純水に懸濁させた珪藻土を原水透過流束と同じ1.75m/dで1分間ろ過して、達成した。PAC処理は、その懸濁液にPACを0.5mg/lになるように添加し、水酸化ナトリウムと塩酸を用いてpHを7とし、急速攪拌(150rpm)を6分行った。ここでは粒子分布を変化させず表面電荷を変化させるため、アルカリ度がほとんどない超純水を用いて凝集を行なった。

### (3) 水質分析

水質分析は上水試験方法<sup>17)</sup>に準じて行なった。

濁度(度)は積分球式デジタル濁度計(東京光電: ANA-148C), TOC, DOC(mg/l)は全有機炭素計(SIMAZU: TOC-5000A), pHはpHメータ(HORIBA: F-51), 電気伝導度( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )は導電率計(HORIBA: DS-8<sub>P</sub>)を用いて測定した。懸濁物質量はガラス繊維ろ紙(孔径1 $\mu\text{m}$ )でろ過し、その残留物を105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ で2時間乾燥させて秤量した。懸濁物質の強熱減量は、その残留物を600 $^{\circ}\text{C}$ で再度強熱灰化し、秤量した差より求めた。対象水中の懸濁物質及び珪藻土の表面電荷は顕微鏡電気泳動装置(Rank Brother: Mark II)を用いて測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### (1) 供試水の水質及びろ過助剤の物理化学的特性

実験に用いた河川水及び貯水池水の水質を表-2に示す。貯水池は、富栄養化が進んでおり、実験時の植物プランクトン数は $0.8 \times 10^4$ 個体/mlであり、夏季のピーク時には $1.32 \times 10^5$ 個体/mlまで増加する。本研究では、ファウラント成分の中から懸濁成分に着目して検討を行なった。図-2に供試水中の懸濁物質の粒度分布を示す。両供試水とも0.6 $\mu\text{m}$ の粒子径をピークにもち、0.4~0.8 $\mu\text{m}$ にほとんどの粒子が存在した。また、河川水及び貯水池水中の懸濁粒子のゼータ電位はそれぞれ-25 mV, -20mVを示した。

図-2には、ろ過助剤として使用した珪藻土の粒子径も示すが、約14 $\mu\text{m}$ の粒子径を持つことを確認した。この粒子径は1.0mg/lまでのPACを添加しても変化はなかった。図-3に珪藻土粒子表面のゼータ電位を示すが、表面ゼータ電位は、PAC処理をしない条件では、-37mVを示し、PAC処理によってその値は急激に増加し、0.1 mg/l以上の添加で+30 mVとなった。ここでPACの添加量が一定量以上でゼータ電位が増加しないのは、純水中では

表-2 貯水池水と河川水の代表的な水質

項目	測定値	
	貯水池水	河川水
pH	7.47	7.42
濁度 (度)	4.55	4.31
電気伝導度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	122.52	143.49
TOC (mg/l)	1.82	1.88
DOC (mg/l)	1.70	1.80
懸濁物質量 (mg/l)	4.55	5.50
強熱減量 (mg/l)	1.75	2.50

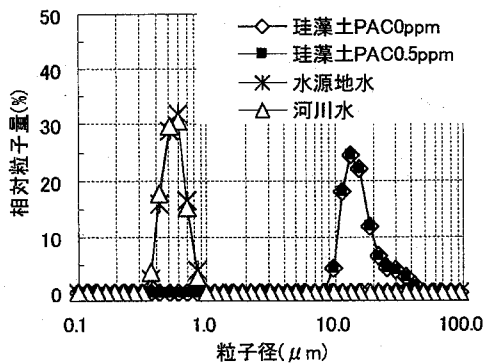


図-2 供給水中懸濁粒子及び珪藻土の粒度分布

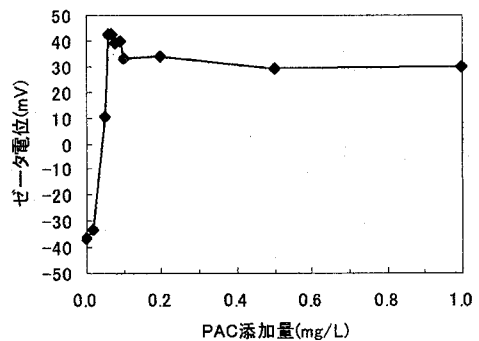


図-3 PAC添加量とゼータ電位

PACも正電荷であるため、30mV以上の表面にはさらに吸着しないためと考えられる。以上の結果から、PAC処理は粒子同士の凝集を起こさず、珪藻土を被膜し、表面電荷を正に変える働きをしたことがわかった。

## (2) プレコートによるファウリング抑制効果

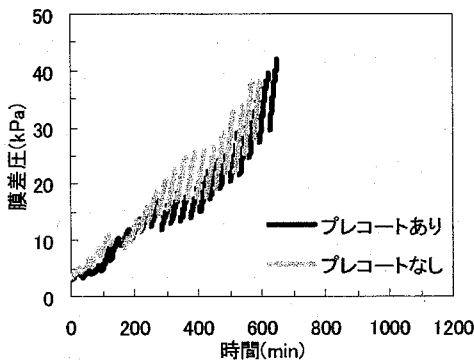
河川水及び貯水池水を対象としたろ過実験の前に、まずろ過剤である珪藻土自身が逆洗、フラッシングによっても完全に膜表面から剥離されず、膜差圧の上昇を引き起こす可能性について検討した。実験では、膜をろ過剤、あるいはPAC処理したろ過剤によりプレコートし、河川水や貯水池水ではなく純水を対象にろ過を行った場合の膜差圧の変化を測定した。その結果、20時間経過後も膜差圧の増加は観察されず、プレコート層を形成するろ過剤は、逆洗、フラッシングによって剥離し、差圧上昇を引き起こさないことが確認された。

河川水及び貯水池水を対象水として、珪藻土をそのまま、あるいはPAC処理して用いたプレコートの効果を

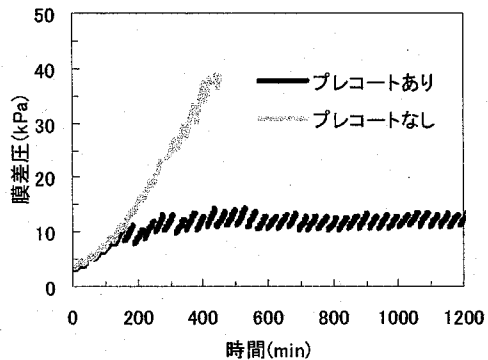
検討した。時間経過に伴う膜差圧の変化をそれぞれ図4、5に示す。河川水を用いた場合、実験方法で示した手順1)のろ過剤をろ過する工程を除いたプレコートなしの実験系では約7時間で膜差圧が3kPaから30~40kPaに上昇した。プレコートを行ったろ過においても、差圧上昇はプレコートなしと同様で、差はほとんど見られなかった(図4(a))。一方、PAC処理したろ過剤によるプレコートろ過では、初期に差圧上昇が起こったものの約5時間以降は10kPaで一定となり、20時間以上維持された(図4(b))。水質の違いに起因すると思われる安定時の膜差圧は異なったが、貯水池水を対象とした場合でも同様の結果が得られた。従ってろ過剤のみではファウリングを抑制できない水においてもろ過剤をPAC処理することに顕著にファウリングを抑制できることが分かった。

## (3) PAC処理によるファウリング抑制メカニズム

ろ過剤のPAC処理は、図2、3から粒子径の変化を伴わず、粒子表面の電荷をマイナスからプラスに変化さ

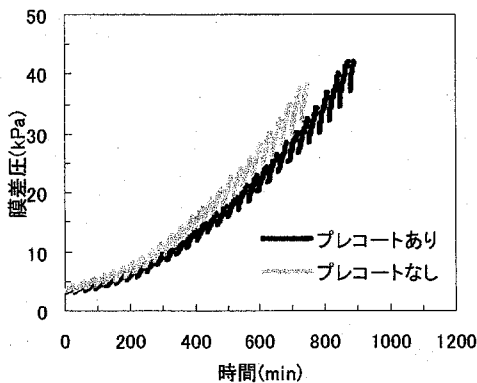


(a) PAC処理なしのろ過剤使用時

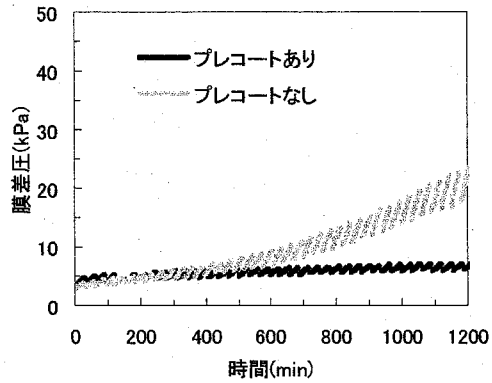


(b) PAC処理したろ過剤使用時

図4 河川水を対象とした膜ろ過実験の膜差圧の経時変化



(a) PAC処理なしのろ過剤使用時



(b) PAC処理したろ過剤使用時

図5 貯水池水を対象とした膜ろ過実験の膜差圧の経時変化

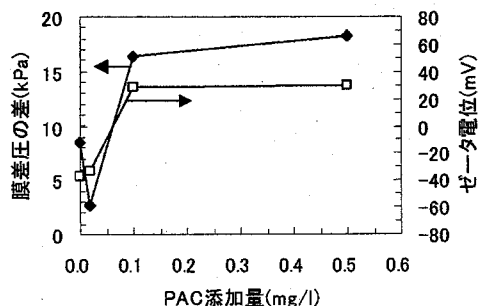


図-6 PAC添加量と膜差圧の差（プレコートなし 30kPa時），及びプレコート剤のゼータ電位の変化

せた。顕著なファウリング抑制効果を示した河川水及び貯水池水を対象とした実験では PAC 添加量は 0.5mg/l であり，その時のろ過助剤のゼータ電位は+30mV 程度であった。貯水池水，河川水中の懸濁粒子の粒子径は 0.4～0.8 $\mu$ m 程度であり，約 14 $\mu$ m の珪藻土をそのままプレコートするだけでは原水中の微小な粒子は珪藻土にほとんど捕捉されることなく膜表面に到達し，ファウラントになってしまうと考えられる。一方，河川水，貯水池水中の懸濁粒子のゼータ電位はそれぞれ-25mV，-20mV 程度であるため，プレコート層を形成するろ過助剤表面が PAC 処理によりプラスに荷電するとファウラントになると考えられる水中の懸濁粒子を電気的にろ過助剤表面に捕捉することができると考えられる。海老江ら<sup>15), 16)</sup>は砂ろ過層に予め PAC 溶液を流下し，ろ過砂表面に PAC の被覆を形成した結果，ろ過水中の懸濁物質濃度を低減できたことを報告している。この現象を砂表面が PAC 被膜によってプラス荷電され，マイナスに荷電している水中の懸濁粒子を電気的に捕捉したためと説明しているが，本研究でのファウリング抑制もこれらと同様の現象が起こった結果であると推定される。また，溶存フミン質もファウラントとなりうるが<sup>18)~21)</sup>，通常はそれらも原水中でマイナスに荷電しているため，懸濁粒子と同様に電気的に捕捉されることでファウリングを抑制できている可能性がある。

PAC 処理によるろ過助剤表面の電荷の変化が，ファウリング抑制に寄与したかどうかを確認するために，PAC の添加量を変え，異なる表面電荷を持つろ過助剤によるプレコートろ過を行った。その結果を図-6 に示す。図-6 には，各 PAC 添加量におけるプレコートの有無での膜差圧の差と，プレコート剤のゼータ電位の変化を示す。この膜差圧の差とは，プレコートなしの膜差圧が 30kPa に上昇した時点とプレコートありとなしの差圧の差なのである。PAC 処理なしと PAC 添加量 (0.02mg/l) が少なく表面電荷がマイナスを示すろ過

剤を用いたプレコートろ過では，コントロールであるプレコートなしとほぼ同様の差圧上昇が見られた。しかし，表面電荷がプラスに転じた 0.1 mg/l の PAC 添加量では膜差圧の上昇が顕著に抑制され，ファウリング抑制効果が確認された。0.1 mg/l 以上の PAC 添加量では表面電荷もそれほど変わらず，ファウリング抑制効果に大きな変化がなかったため，より少ない PAC 添加量である 0.1mg/l 付近の PAC 添加量が効果的だと考えられた。このことから，ろ過助剤の PAC 処理によるファウリング抑制メカニズムは，ろ過助剤表面が PAC で被膜され，正の表面電荷を持ったことによって負に荷電した水中の懸濁粒子を電気的に捕捉し，膜表面への到達を抑制できたことによると説明できる。

#### 4. まとめ

河川水と貯水池水を対象に，珪藻土をろ過助剤として PAC 被膜の有無によるファウリング抑制効果を検証した。その結果，以下の知見が得られた。

- 1) 懸濁成分に着目した結果，懸濁粒子のサイズの主体が 0.4～0.8 $\mu$ m である河川水及び貯水池水を対象とした膜ろ過において，約 14 $\mu$ m の粒子径を持つ珪藻土をろ過助剤としてそのまま用いたプレコートではファウリング抑制効果が得られなかったが，珪藻土を PAC 処理することによって顕著なファウリング抑制効果を得ることができた。
- 2) PAC 処理した珪藻土を用いたプレコートろ過におけるファウリング抑制は，珪藻土表面が PAC で被膜され，もともと負電荷を持つ珪藻土が正の表面電荷を持ったことによって負に荷電した水中の懸濁粒子を電気的に捕捉し，膜表面への到達を抑制できたことによると推定された。

謝辞：本研究を遂行するに当たり，ご協力いただきました呉市水道局の皆様に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 清塚雅彦：21 世紀の主流となる「膜ろ過技術」大規模膜浄水場への普及広がる，月刊地球環境，2，pp.112-113，2006。
- 2) BOSC Florence, AYRAL Andre, GUIZARD Christian: Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions, J Membr Sci, 265, pp.13-19, 2005.
- 3) MATSUURA T, RANA D, NARBAITZ R M, FENG C: Development and characterization of novel hydrophilic surface modifying macromolecule for polymeric membranes, J Membr Sci,

249, pp.103-112, 2005.

- 4) JANG N, 小沢源三, 渡辺義公: オゾン酸化を前処理とした河川水の MF 膜ろ過に関する研究, 水道協会雑誌, 71 (2), pp.2-14, 2002.
- 5) 渡辺義公, JANG N, 峯岸進一, BEAN R: 凝集汚泥を前処理とした定流量全量 UF 膜ろ過プロセスの評価, 水道協会雑誌, 70 (2), 2001.
- 6) 澤田繁樹: 用水処理における膜ろ過技術の現状とファウリング対応技術, 用水と廃水, 41 (1), pp. 73-79, 2005.
- 7) Mikko O.Lamminen, Harold W.Walker, Linda K.Weavers: Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes, J Membr Sci, 237, pp.213-223, 2004.
- 8) 本山信行, 藤岡貴浩, 角川功明, 西嶋渉, 岡田光正, 茂庭竹生: MF 膜ろ過へのオゾン水逆洗の適用, 水道協会雑誌, 73 (1), pp.2-9, 2004.
- 9) 化学工学会編: 化学工学便覧, 改定六版, pp.803-812.
- 10) 水科篤郎, 桐栄良三: 化学工学概論, 第 23 刷, pp.274.
- 11) BENNETT K: Precoat Filtration, Filtr Sep, 37 (3), pp.32-33, 2000.
- 12) Precoat Filtration with Organic Filter Aids, Filtr Sep, 34 (10), pp.1040-1043, 1997.
- 13) G.Galjaard, P.Buijs, F.Schoonenberg, J.C.Schippers: Enhanced pre-coat engineering (EPCE) for micro- and ultrafiltration: The solution for fouling?, Water Sci Technol Water

Supply, 1 (5/6), pp.151-156, 2001.

- 14) G.Galjaard, P.Buijs, E.Beerendonk, F.Schoonenberg, J.C.Schippers: Pre-coating (EPCE®) UF membranes for direct treatment of surface water, DESALINATION, 139 (1/3), pp.305-316, 2001
- 15) 海老江邦雄, 李宰昊, 張一憲: 凝集被覆ろ過の有効性に関する基礎的研究, 水道協会雑誌, 70 (3), pp.8-20, 2001.
- 16) 海老江邦雄, 李宰昊, 張一憲: 砂ろ過による低濁水の高効率処理に関する基礎的研究, 水道協会雑誌, 70 (12), pp.21-32, 2001.
- 17) 日本水道協会: 上水試験法 (1993)
- 18) 後藤光亀, 康世芳, 佐藤敦久: 粉末活性炭の表面荷電の変化と凝集特性, 水道協会雑誌, 61 (4), pp.2-12, 1992.
- 19) 金中煥, 細見正明, 岡田光正, 村上昭彦: 限外ろ過膜の有機物質によるファウリングに及ぼす粘土性共存物質の影響, 水環境学会誌, 17 (9), pp.587-595, 1994.
- 20) 竹内俊孝, 向井徹雄, 滝本和人, 岡田光正, 本山信行, 茂庭竹生: 浄水処理システムにおける誘電性精密ろ過膜に関する基礎的研究, 水道協会雑誌, 64 (12), pp.11-18, 1995.
- 21) 茂庭竹生, 岡田光正, 本山信行, 星川寛: 電気伝導性精密ろ過膜を用いた水道原水処理, 用水と廃水, 41 (4), pp.17-28, 1999.

(2006.5.26 受付)

## Control of membrane fouling by pre-coating with coagulant coated diatomite

Takeshi IKEGAMI<sup>1</sup>, Tetsuji OKUDA<sup>2</sup>, Wataru NISHIJIMA<sup>2</sup>, Mitsumasa OKADA<sup>3</sup>,  
Naruaki KADOKAWA<sup>4</sup> and Nobuyuki MOTOYAMA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Engineering, Hiroshima University

<sup>2</sup>Environmental Research and Management Center, Hiroshima University

<sup>3</sup>Director • Vice President, Hiroshima University

<sup>4</sup>Fuji Electric Systems Co., Ltd.

In order to control membrane fouling, the inner surface of a microfiltration membrane was pre-coated with diatomite having particle diameter of about 14 $\mu$ m, with or without polyaluminum chloride (PAC) coating. Reservoir and stream water samples containing suspended particles with sizes of about 0.4~0.8 $\mu$ m were filtered with the pre-coated membranes. Fouling could not be controlled with the membrane pre-coated with only diatomite, but was significantly reduced with the membrane further coated with PAC. The additional PAC coating rendered the negatively-charged diatomite surface positive, from -37 mV to +30 mV, thereby complementing the negatively-charged suspended particles in the sample water, thus reducing membrane fouling.