

(17) MF膜ろ過における物理的に不可逆的な膜ファウリングの前凝集処理による抑制

山村 寛¹、前田 智宏²、木村 克輝^{1,*}、渡辺 義公¹

¹北海道大学大学院工学研究科環境創生工学専攻 (〒060-8628北海道札幌市北区北13条西8丁目)

²楠東レ (〒103-8666東京都中央区日本橋室町2-1-1日本橋三井タワー)

*E-mail: kkatsu@eng.hokudai.ac.jp

本実験では、実水道原水を原水とした長期連続MF膜ろ過実験を行い、凝集の有無が不可逆的な膜ファウリングの進行に及ぼす影響について検討するとともに、凝集による不可逆的なファウリングの抑制機構について考察した。本実験で設定した凝集条件 (pH 7, 5 mg-AL/L) では、不可逆的なファウリングが効果的に抑制された一方で、可逆的なファウリングの進行が顕著になった。閉塞した膜から抽出したファウリングの原因物質を分析した結果、鉄に起因する不可逆的なファウリングの進行が凝集により抑制された一方で、親水性成分である多糖類様成分に起因する不可逆的なファウリングは凝集を行ってもほとんど抑制出来なかったことが明らかになった。本実験で使用した原水中には膜細孔径近辺の粒径を有する鉄が多く含まれていた。凝集を行わなかった場合には、この膜細孔径近辺の粒径を有する鉄が不可逆的な膜ファウリングの進行に大きく寄与したことが考えられる。凝集処理はこれらの鉄を極めて効率的に粗大化させることで、不可逆的な膜ファウリングの進行を抑制したことが推測された。本実験で得られた結果から、不可逆的な膜ファウリングの抑制を目的として凝集を行う際には、膜細孔径近辺の粒径を有する成分に着目し、これらの成分を効率的に粗大化する条件に設定する必要があることが示唆された。

Keywords: microfiltration, membrane fouling, coagulation, carbohydrate, iron

1: はじめに

膜ろ過法は大腸菌やクリプトスポリジウムを極めて良好に除去出来る等のメリットを有することから、従来の砂ろ過法に代わる浄水技術として注目されている¹⁾。特に比較的低い圧力で運転可能なMF/UF膜は、単位処理水量当たりのコストがNF/RO膜と比較して安価であること等から世界中で急速に普及が進んでいる。しかしながら膜ろ過法の普及を阻む問題として、ろ過の継続に伴い膜が目詰まりを起こすことで膜の透過性能が著しく減少する膜ファウリングの発生があげられる。膜ファウリングは、物理洗浄 (逆洗、スポンジ洗浄、エアスクラビング等) によって除去可能な物理的に可逆的な膜ファウリングと化学薬品洗浄によってのみ解消され得る物理的に不可逆的な膜ファウリングの二種類に分類される^{2, 3)}。本文では特に断りがない限り、物理的に可逆的な膜ファウリングを「可逆的な膜ファウリング」、および物理的に不可逆的な膜ファウリングを「不可逆的な膜ファウリング」と記す。効果的な物理洗浄を定期的に行い、可逆的な膜ファウリングをほぼ完全に解消させることが出来たととしても、不可逆的な膜ファウリングは徐々に進行してゆく。したがって、膜ろ過システ

ムの運転コスト削減のためには不可逆的なファウリングの制御が本質的には重要となる。また、不可逆的な膜ファウリングを解消するために必要となる化学薬品洗浄は膜に損傷を与える可能性があることに加え、膜洗浄後の化学薬品廃液の処分といった新たな問題を発生させることから、その洗浄頻度は最小限度にとどめる必要がある⁴⁾。

既往の研究では膜ファウリングを引き起こす主要な物質として、フミン質に代表されるようなNOM (Natural organic matter) が指摘されている^{2, 5-8)}。Yuanら⁹⁾はフミン酸に代表される比較的疎水性の高い成分によるファウリングへの関与を指摘しているのに対し、筆者らやLeeら^{2, 3, 7, 8)}のように糖類及びタンパク質等の比較的親水性の高い成分による膜ファウリングの重要性を指摘している研究例もあるなど、NOM中のどのような成分が不可逆的な膜ファウリングを引き起こすのかについての知見は未だ少ない。

NOMによるファウリングの進行を抑制するために様々な前処理方法が検討されてきたが^{2, 9-12)}、その中でも、凝集 (+沈殿) はMF膜では通常除去できない小粒径成分 (フミン質やウイルス) が除去できること、及び既存の浄水プロセス (凝集/沈殿/砂ろ過) を有効に活用出来る事などから、現在MF/

UF膜ろ過における非常に有効な前処理法として検討・導入されている。しかしながら、筆者らのグループがこれまでに自然水を用いて行った前凝集/UF膜ろ過実験では、凝集を行うことで処理水質が向上した一方で、凝集を行ったことによる不可逆的なファウリングの抑制効果はほとんど観察されなかった^{2, 9)}。また、凝集剤として添加したアルミニウムや鉄が膜ファウリングを促進させるという報告例も散見されることから^{13, 14)}、必ずしも前凝集を行うことでファウリングが抑制されるわけではないものと考えられる。筆者ら¹⁵⁾は0.1 μ mの孔径を有するMF膜、及び凝集条件を様々に変化した原水を用いてベンチスケール膜ろ過実験を行った際に、凝集pHを中性付近に設定することで不可逆的なファウリングの進行を抑制出来ることを明らかにした。一方で、筆者らが行ったようなベンチスケール膜ろ過実験では、ろ過に用いた膜の表面積(30 cm²)が非常に小さいために、不可逆的な膜ファウリングを発生させる成分について十分な検討を行うことが出来なかった。凝集によるファウリング抑制機構を検討するためには、より多くのファウリング原因物質を得ることが出来るパイロットスケール膜ろ過実験が不可欠となる。

これらのことから、実水道原水及び凝集処理した実水道原水を用いてパイロットスケール膜ろ過実験を2系列同時に行い、不可逆的な膜ファウリングに寄与した成分の抽出・分析を行うことで、(1)凝集が不可逆的な膜ファウリングの進行に及ぼす影響、及び(2)凝集による不可逆的なファウリングの抑制機構について検討した。

2. 実験方法

(1) パイロットスケール膜ろ過実験

千歳川表流水及び、千歳川表流水を表-1に示した条件において前凝集を行ったものを原水として、2系列の膜ろ過実験を同時に行った。前者を用いて実験を行った系列をUnit 1、後者を用いて実験を行った系列をUnit 2と以後表記する。表-1に示した凝集条件は、同じ原水を用いたベンチスケール実験において最も効率的に不可逆的なファウリングを抑制したものである¹⁵⁾。北海道江別市上江別浄水場内に設置しているパイロットスケール膜ろ過装置を使用して約30日間膜ろ過実験を継続した。膜はUnit 1及びUnit 2共に、公称孔径0.1 μ mのポリエチレン(PE)製MF中空糸膜(膜面積: 3 m²、三菱レイヨン製)を装着し、Flux 1.0 m³/m²/dで定流量ろ過運転を行った。連続運転期間中、30分ろ過毎に1回の空気洗浄(60秒)、及び逆圧洗浄(30秒)を行った。膜ファウリングの進行によってろ過が困難になった際(膜間差圧> 60 kPa)、及び連続膜ろ過運転終了時には膜モジュールを浸漬槽から引き上げ、加圧水の吹きつ

表-1 凝集条件

設定項目	
凝集剤	ポリ塩化アルミニウム
G値	200 s ⁻¹
凝集槽内滞留時間	< 5分
注入率	5 mg-Al/L
pH	7.0

※沈殿処理は行っていない

けによる物理洗浄を行った。

(2) 膜ファウリング物質の抽出

連続膜ろ過運転終了後、不可逆的な膜ファウリングの原因物質について検討するために、膜ファウリングが起きた膜(閉塞膜)を各装置から切り出した。スポンジを用いた手洗浄で閉塞膜表面の付着ケーキを除去した後、中空糸膜を数本ずつ束ねてミニモジュール(膜面積: 40 cm²)を作成した。作成したミニモジュールは、一定温度(20 $^{\circ}$ C)の下3 mの水位差による定圧純水ろ過実験を行うことで、パイロットスケールろ過実験終了時における物理的に不可逆的な膜ろ過抵抗の値を評価した。ミニモジュールを用いた純水ろ過実験においては、およそ15分間ろ過を継続した後の膜透過水フラックスがほぼ一定値を示したことから、15分ろ過継続後の純水透過フラックスに基づき、ろ過抵抗を決定した。純水透過フラックスを測定後、様々な洗浄(抽出)液にミニモジュールを浸漬させた。洗浄液に24時間浸漬させた後、再び純水透過フラックスを計測し、薬品洗浄前後における純水透過性能の変化を比較することで薬品洗浄による膜透過性能の回復度を評価した。薬品洗浄液は、Milli-Q水、次亜塩素酸ナトリウム(700 ppm-Cl)、NaOH (pH 12)、HCl (pH 2)、EDTA (20 mM)、シュウ酸(0.5 wt%)溶液を使用した。ミニモジュールの作成に必要となった分以外の膜については、スポンジによる手洗浄を行った後1:1に分割して、NaOH (pH 12)およびHCl (pH 2)溶液による抽出に供した。抽出液は電気透析膜を使用した脱塩処理後に凍結乾燥処理し、NMRスペクトル分析に供した。

(3) 分析項目及び方法

全有機炭素(TOC)濃度及び溶解性有機物炭素(DOC)濃度は、全有機炭素計(島津製作所TOC-5000A)を用いて計測した。濁度及びUV吸光度の測定にはそれぞれ濁度計(積分球式濁度計: 三菱化成)、分光光度計(日立製作所U-2000)を用いた。DOC、及びUV吸光度は0.5 μ mのPTFE製フィルターでろ過後、それぞれの分析に供した。溶解性金属濃度は、0.5 μ m PTFE製フィルターでろ過後の試料をpH 1以下に調整し、ICP発光分析法(ICP-

表-2 原水及び膜透過水の特性^a

	膜供給水		膜透過水	
	Unit 1	Unit 2 (凝集有)	Unit 1	Unit 2 (凝集有)
濁度 ^b (TU)	8 (6)	18 (13)	0	0
DOC ^b (mg/L)	2.2 (0.9)	1.6 (0.4)	1.7 (0.5)	1.3 (0.3)
UV ₂₅₄ ^b (1/cm)	0.07 (0.02)	0.03 (0.01)	0.05 (0.02)	0.03 (0.01)
SUVA (1/m/mg/L)	3.2	1.9	2.8	2.2
全Al ^c (mg/L)	0.19 (0.14)	4.78 (2.82)	0.040 (0.08)	0.038 (0.08)
溶解性Al ^c (mg/L)	0.061 (0.07)	0.86 (0.61)		
全Ca ^c (mg/L)	14.4 (0.9)	14.2 (1.1)	14.4 (0.94)	14.1 (1.1)
溶解性Ca ^c (mg/L)	14.2 (1.05)	14.1 (0.9)		
全Mn ^c (mg/L)	0.046 (0.02)	0.048 (0.02)	0.049 (0.02)	0.066 (0.01)
溶解性Mn ^c (mg/L)	0.041 (0.03)	0.032 (0.02)		
全Fe ^d (mg/L)	0.51 (0.16)	0.61 (0.17)	0.033 (0.01)	0.039 (0.06)
溶解性Fe ^d (mg/L)	0.39 (0.17)	0.35 (0.18)		

^a平均値 (標準偏差)、^bn=17、^cn=13、^dn=10

AES 7500 : 島津製作所)により測定した。有機物の分子量分布はDOC 検出器とUV検出器を直列に装着したHPLCにより測定した。本研究では排除限界の異なる2種類の同サイズカラム (長さ25cm、内径7.6mm) を連結することで、既往の研究¹⁶⁾と比較して広範な分子量分布 (200Da-1MDa) の測定が可能となった。カラムの接続順序はTSKgel G3000SW、TOYOPEARL HW-65Sとした。移動相は、pH6.8、イオン強度0.1Mのリン酸緩衝溶液 (Na₂HPO₄ (0.0025 M) + NaH₂PO₄ (0.0015 M) + Na₂SO₄ (0.025 M)) であり、流量1 mL/minで分析を行った。サンプルは孔径0.5μmのPTFE製フィルターによりろ過した後カラムに注入 (300 μL) した。分子量標準物質としてはポリエチレンオキシドを用い、カラムからの流出時間に対するみかけの検量線を作成した。金属の粒径分画は7種類の異なる公称孔径 (8.0 μm、1.0 μm、0.5 μm、0.2 μm、0.1 μm、0.050 μm、0.025 μm) を有する膜を用いて順次ろ過を行うことで8つの画分に分画した。¹³C核磁気共鳴分光法 (CPMAS ¹³C-NMR) は共鳴周波数75.47 MHzのBrucker製 MSL300 spectrometerを使用して、掃引幅8000 kHz、90度パルス間隔4.5 μsの条件で測定した。接触時間は1 msに設定した。補足時間及び循環遅延時間は30 ms、4 sにそれぞれ設定した。

3. 結果と考察

(1) 凝集に伴う原水特性の変化

表-2に原水及び膜透過水水質の平均値を示す。本実験では、凝集後に生成したフロックを沈殿さ

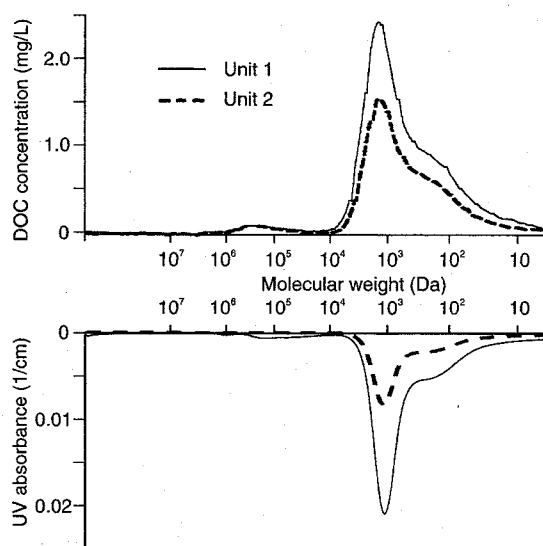


図-1 原水中に含まれる有機物の分子量分布

せていないため、Unit 2の原水濁度はUnit 1と比較して非常に高い値となった。表中のSUVA (単位DOC量あたりのUV吸光度) は有機物の不飽和度の指標として用いられており、有機物構造中に芳香族環や2重結合が多く存在するほど高い値を示す¹⁷⁾。DOC及びSUVAはUnit 2においてより低い値を示したが、これは比較的疎水性の高い溶解性有機物が凝集により不溶化したことを示している。最適条件下においては、通常40-50%程度の溶解性有機物が凝集により除去可能であるとされているが¹²⁾、本実験では約30%程度の溶解性有機物しか除去されなかった。このことは、本実験で設定した

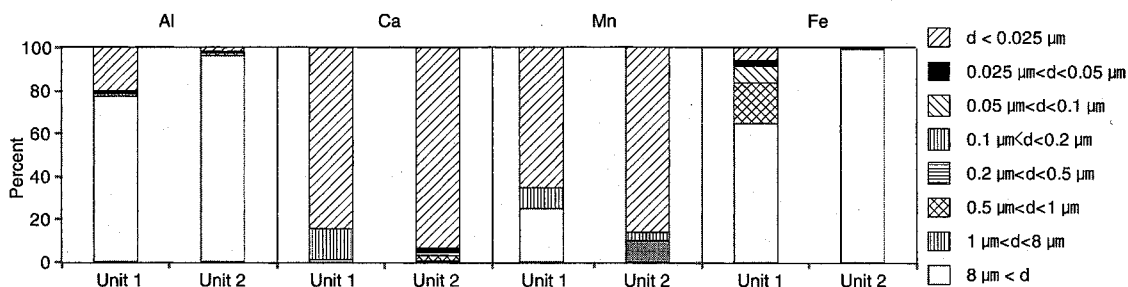


図-2 原水中無機成分の粒径分布

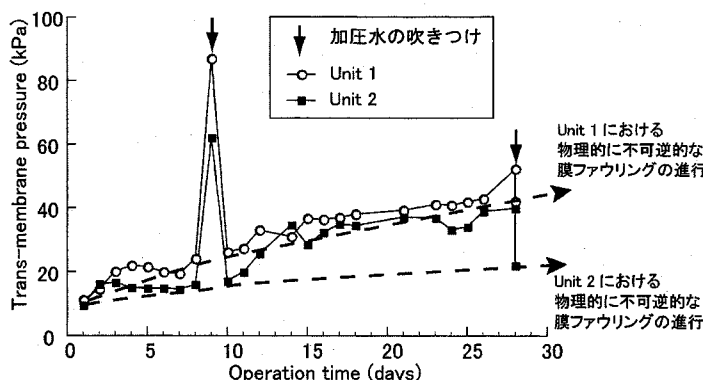


図-3 膜間差圧の経日変化

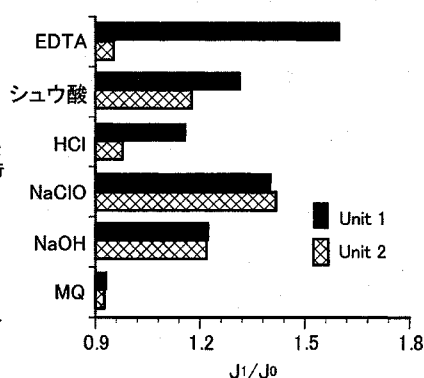


図-4 薬品洗浄による透過性能の回復率

J_0 : 薬品洗浄前のフラックス
 J_1 : 薬品洗浄後のフラックス

凝集条件が溶溶性有機物の除去にとって最適なものでなかったことを示唆するものである。図-1にHPLCにより分画したUnit 1及びUnit 2の原水中に含まれる有機物の分子量分布を示す。Unit 1の原水中に含まれる有機物中には、UV 吸光度を示さない（親水性の高い）大粒径画分と強いUV吸光度を示す（疎水性の高い）小分子量成分が存在した。前者は主に糖やタンパク質から、後者はフミン酸やフルボ酸から構成され则认为られる。Unit 2のDOCクロマトグラムでは、Unit 1と比較して分子量6,000 Da付近のピークが小さくなった一方で、粒径が大きい有機物画分のピークにはほとんど変化がなかった。粒径の小さな画分は主にフミン酸やフルボ酸から構成され则认为られることから、Unit 2の原水では凝集により、強い疎水性を示すフミン質の画分が減少したことが推測される。

Unit 2の原水では凝集剤の添加に伴ってAl濃度の大幅な上昇が観察されたが、膜透過水質に大きな差異は観察されなかった。このことは、凝集により増加したAlのほとんどは膜細孔径以上の粒径を有する成分であったことを示すものである。

原水中無機成分の粒径分布を測定した結果（図-2）、20%以上のAl及びFeは1 μm以下の粒径を有する成分であったが、凝集処理によってこのような粒径の成分の存在比は5%以下にまで減少したことが明らかとなった。一方で、原水中に含まれるCa及びMnのほとんどは0.025 μm以下の小さな粒径で

あり、凝集剤の添加による影響はほとんど受けなかった。

(2) 膜間差圧の経日変化

図-3にUnit 1及びUnit 2における膜間差圧の経日変化を示す。本実験では連続膜ろ過運転期間中一度も薬液洗浄を行うことなく運転を継続可能であった。両系列とも、運転開始後9日目付近において膜間差圧の急激な増加が観察されたが、これは一時的な融雪に伴う濁度の顕著な増加が原因である。この際に膜モジュールを浸漬槽から引き上げ物理洗浄を実施した結果、トラブル発生前の値にまで膜透過性能が回復したことを確認した。連続運転終了時にも、加圧水の吹きつけを行うことにより膜面に堆積したケーキ層を除去し、差圧の減少を確認した。図中の波線はケーキ層の除去を行っても解消されないファウリングの進行を表すものとなる。本実験では、物理洗浄を行っても解消されない「不可逆的膜ファウリングの進行」を示すものとなる。不可逆的膜ファウリングは凝集を行わなかったUnit 1においてより顕著に進行した。凝集を行ったUnit 2においては、運転終了時にケーキ層を除去することで大幅に透過性能が回復したことから、物理的に可逆的なファウリングが卓越していたことがわかる。表-2に示した通り、凝集剤の添加に伴いUnit 2における膜供給水中の濁度が大幅に増加したが、これらの濁質がケーキ層を形成す

表-3 酸及び塩基により抽出された有機物量及び無機物量

		Organic foulants			Inorganic foulants			
		DOC (mg/m ²)	UV (1/cm)	SUVA (1/mg/L)	Al (mg/m ²)	Ca (mg/m ²)	Mn (mg/m ²)	Fe (mg/m ²)
NaOH (pH 12)	Unit 1	5.4	0.27	4.23	0.21	0.05	0	0.26
	Unit 2	5.3	0.15	2.29	1.35	0.05	0	0.08
HCl (pH 2)	Unit 1	1.5	—	—	0.26	0.64	0.05	4.06
	Unit 2	1.0	—	—	1.52	0	0.03	0.68

ることで物理的に可逆的なファウリングが卓越するようになったものと推測される。

(3) 薬品洗浄による純水透過性能の回復率

連続膜ろ過運転終了後、膜ファウリングが起きた膜を6種類の薬品を用いて洗浄し、ファウリングに寄与した成分を検討した。各薬品洗浄による純水透過性能の回復率を図-4に示す。図中、薬品洗浄により回復した純水透過フラックス (J_1) を洗浄前の純水透過フラックス (J_0) で除した値をフラックス回復率として示している。薬品洗浄前にスポンジで膜を拭くことで膜表面に堆積したケーキ層を除去しているため、本実験におけるフラックスの回復は不可逆的膜ファウリング物質の除去に起因するものとなる。

図-4に示した通り、両系列においてNaOH及びNaClO溶液を用いた洗浄により、透過性能が大幅に回復した。これらの薬品による洗浄効率はUnit 1とUnit 2でほとんど変化がなかったことから、有機物による物理的に不可逆的なファウリングへの寄与はUnit 1とUnit 2で同程度であったことが推測される。一方で、キレート溶液や酸 (EDTA、シュウ酸及びHCl) を用いた洗浄では、Unit 1においてのみ高い洗浄効果を示した。特にUnit 1ではEDTAによる洗浄により最も高い洗浄効率を示したことから、Unit 1では有機物よりも金属成分の方がファウリング進行への寄与度が大きかったことが示唆された。Unit 2ではEDTAやHCl溶液による洗浄はほとんど効果がなかったことから、無機成分による物理的に不可逆的なファウリングはほとんど進行しなかったことが推測される。

(4) 不可逆的膜ファウリングを引き起こす成分

Unit 1とUnit 2では主要なファウリングの原因物質が異なることが図-4に示した薬品洗浄効率により示唆された。本実験では、HCl及びNaOH溶液洗浄によって抽出された成分を分析することで、どのような成分がUnit 1及びUnit 2において物理的に不可逆的なファウリングの進行に寄与したのかを検討した。表-3に酸及び塩基により抽出された有機物量及び無機物量を示す。なお、この分析においても運転終了後の膜は膜表面に堆積したケーキ層を完全に拭き取った後に薬品に浸漬したため、抽出された成分は物理的に不可逆的なファウリングに寄与していたものと考えてよい。

Unit 1では、EDTAによる洗浄において最も透過性能が回復したことから、HCl中にファウリングの主成分が抽出された可能性が高い。表-3中、Unit 1で閉塞した膜からHCl溶液により抽出された成分を見ると、Unit 2の場合と比較して高濃度の鉄が抽出されたことが分かる。このことから、凝集を行わなかったUnit 1においては鉄が主なファウリングの原因物質であったことが明らかである。前凝集を行うことで不可逆的なファウリングの進行が抑制され、抽出される鉄の量が減少したことから、凝集を行うことで鉄によるファウリングが抑制されたものと予想される。Yehら¹⁸⁾は、MF膜に既知の粒径を有するビーズを透過させ、粒径の差異がファウリングの進行に及ぼす影響を検討した結果、膜細孔径近辺に粒径を有する成分がファウリングの進行に寄与することを明らかにした。Unit 1においてもYehら¹⁸⁾の研究と同様に、膜細孔径近辺の粒径を有する鉄が不可逆的なファウリングの進行に寄与したことが推測される。図-2に示したとおり、凝集を行わなかった原水 (Unit 1) では約20%の鉄が膜細孔径近辺の粒径 (0.05-1 μm) を有していた。一方、凝集処理によって (Unit 2) 膜細孔径近辺の粒径を有する鉄の割合は1%以下にまで減少し、この結果Unit 2では不可逆的膜ファウリングの進行が抑制されたものと考えられる。

Unit 2で閉塞した膜をHCl溶液で洗浄した際には、Unit 1と比較して高濃度のAlが抽出された。これは凝集剤として添加したものに起因すると考えられるが、Unit 2では酸洗浄を行っても膜透過性能がほとんど回復しなかった事を考えると、Alは本実験において不可逆的膜ファウリングの進行にはほとんど関与しなかったものと判断される。

Unit 1とUnit 2の間にNaOHによる洗浄効率の差は観察されなかった (図-4) が、抽出された有機物量 (DOC) についても同様に、両系列ともほぼ同じ値となった。表-3より、Unit 1でNaOH溶液により抽出された有機物はUnit 2で抽出された有機物と比べるとかなり大きなSUVAを持ち、有機物構造に関して大きく異なる特性を持っていたことが示唆される。しかし、SUVAは有機物特性の他に鉄濃度に依存することが明らかになっており、Unit 1で閉塞した膜からNaOHにより高濃度の鉄が抽出されていることから、表-3中に示したSUVA値は抽出された有機物の特性を正確に表していない可能性がある。Unit 1とUnit 2で閉塞に関与した有機物の特性

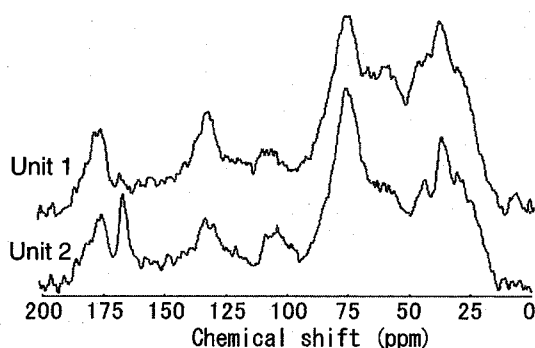


図-5 NaOH溶液により抽出した成分の
CPMAS ^{13}C NMRスペクトル

を比較するためには、SUVAは必ずしも適当な指標ではない。本実験では、NaOH溶液により抽出した有機物についてNMRスペクトル測定を行うことで、Unit 1とUnit 2においてファウリングに關与した成分の違いを検討することとした(図-5)。

NMRスペクトル分析は測定に大量の試料を必要とする一方で、ピーク位置及びスペクトル形状を検討することで有機物構造を推測することができる有効な分析手法である。図中、両スペクトル共に75、110 ppm付近に多糖類の存在を示す顕著なピーク^{6, 19)}が観察されたことから、凝集の有無にかかわらず多糖類様の成分が不可逆的なファウリングに寄与したことが明らかとなった。Unit 1とUnit 2で閉塞した膜から抽出された成分のNMRスペクトルを比較すると、Unit 2から抽出された成分のスペクトルではフミン質の存在を示すピーク(135 ppm付近)^{6, 19)}がいくらか小さくなっていた。しかし、ピーク位置及び形状が両スペクトル間でよく似ていたことから、Unit 1とUnit 2で抽出された有機物はほとんど同じような構成成分から成り、似たような有機物がファウリングに寄与していたことが推測される。

(5) 凝集のファウリング抑制メカニズム

本実験で設定した凝集条件では、有機物(多糖類様成分)によるファウリングを抑制することが出来なかった。原水中有機物のうち、物理的に不可逆的なファウリングに寄与した主な成分は、Unit 1、Unit 2共に親水性の画分であることが明らかになった。これらの親水性画分は、非常に凝集しにくい特性を有していることから²⁰⁾、凝集によるファウリングの抑制は期待出来ないものと推測される。これらのことから、有機物による不可逆的なファウリングを抑制するためには、ファウリングの主成分となる多糖類様成分を効果的に除去する前処理法を別途検討する必要があることが示された⁹⁾。

一方で、本実験では凝集を行うことで無機物(鉄)による不可逆的な膜ファウリングが効果的に

抑制された。本実験で使用した原水中には、膜細孔径近辺の粒径を有する鉄が多く含まれており、凝集を行わなかったUnit 1においては、この膜細孔径近辺の粒径を有する鉄が不可逆的な膜ファウリングの進行に寄与したことが考えられる。凝集処理は膜細孔径近辺の粒径を有する鉄を極めて効率的に粗大化させることで、不可逆的な膜ファウリングの進行を抑制したことが推測される。

4. まとめ

本実験では凝集処理により、不可逆的な膜ファウリングを抑制することが可能であった(図-3)。閉塞膜から化学薬品により抽出したファウリングの原因物質を分析した結果、有機物の量(表-3)及び質(図-5)は凝集の有無によらず変化しなかった一方で、凝集処理を行った系列においては鉄の抽出量が大幅に減少した。このことから、本実験では凝集処理により、有機物(特に多糖類様成分)に起因する不可逆的な膜ファウリングは抑制されなかった一方で、鉄に起因する不可逆的な膜ファウリングが効果的に抑制されたことが明らかとなった。原水中無機成分の粒径分布(図-2)から、凝集によって膜細孔径付近の粒径を有する鉄が効率的に粗大化されることでファウリングの進行が抑制されたことが推測される。これらのことから、膜ファウリングの制御を目的として凝集を行う際には、膜細孔径付近の粒径を有する成分を効率的に凝集する条件に設定する必要があることが示唆された。

今後は、前凝集処理前後での粒径分布変化を特に膜細孔径付近に着目して詳細に把握するとともに、膜ファウリング発現との関連性を様々な条件で検討することによって、より効率的な前凝集処理条件を提示できるようになると考えている。

参考文献

- 1) Jacangelo J. G., Laine J. M., Carns K. E., Cummings E. W. and Mallevialle J.: Low-Pressure Membrane Filtration for Removing Giardia and Microbial Indicators. *Journal American Water Works Association*, Vol.83, pp.97-106.1991.
- 2) Kimura K., Hane Y., Watanabe Y., Amy G. and Ohkuma N.: Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. *Water Research*, Vol.38, pp.3431-3441.2004.
- 3) Kimura K., Yamamura H. and Watanabe Y.: Irreversible fouling in MF/UF membranes caused by natural organic matters (NOMs) isolated from different origins. *Separation Science and Technology*, Vol.41, pp.1331-1344.2006.
- 4) Lozier J., Marie J., Mickley M., Reiss R., Russell J., Schaefer J., Sethi S., Worley J. and Comm A. R. M. R.: Residuals management for low-pressure membranes. *Journal American Water Works Association*, Vol.95, pp.68-82.2003.
- 5) Yuan W. and Zydney A. L.: Humic acid fouling during microfiltration. *Journal of Membrane Science*, Vol.157, pp.1-12.1999.

- 6) Kimura K., Yamato N., Yamamura H. and Watanabe Y.: Membrane fouling in pilot-scale membrane Bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater. *Environmental Science & Technology*, Vol.39, pp.6293-6299.2005.
- 7) Lee N., Amy G. and Croue J. P.: Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter. *Water Research*, Vol.40, pp.2357-2368.2006.
- 8) Lee N. H., Amy G., Croue J. P. and Buisson H.: Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water Research*, Vol.38, pp.4511-4523.2004.
- 9) Kimura K., Hane Y. and Watanabe Y.: Effect of pre-coagulation on mitigating irreversible fouling during ultrafiltration of a surface water. *Water Science and Technology*, Vol.51, pp.93-100.2005.
- 10) Allpike B. P., Heitz A., Joll C. A., Kagi R. I., Abbt-Braun G., Frimmel F. H., Brinkmann T., Her N. and Amy G.: Size exclusion chromatography to characterize DOC removal in drinking water treatment. *Environmental Science & Technology*, Vol.39, pp.2334-2342.2005.
- 11) Oh J. I. and Lee S. H.: Influence of streaming potential on flux decline of microfiltration with in-line rapid pre-coagulation process for drinking water production. *Journal of Membrane Science*, Vol.254, pp.39-47.2005.
- 12) Carroll T., King S., Gray S. R., Bolto B. A. and Booker N. A.: The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Water Research*, Vol.34, pp.2861-2868.2000.
- 13) 木村克輝, 羽根康史, 渡辺義公: 膜ろ過と生物ろ過を組み合わせた高度浄水処理プロセスに関する研究. 水道協会雑誌, Vol.71, pp.10-21.2002.
- 14) Judd S. J. and Hillis P.: Optimisation of combined coagulation and microfiltration for water treatment. *Water Research*, Vol.35, pp.2895-2904.2001.
- 15) 木村克輝, 前田智宏, 渡辺義公: 前凝集条件がMF膜ろ過の処理水質および膜ファウリングに及ぼす影響, 第58回全国水道研究発表会, 2007.
- 16) Her N., Amy G., Foss D., Cho J., Yoon Y. and Kosenka P.: Optimization of method for detecting and characterizing NOM by HPLC-size exclusion chromatography with UV and on-line DOC detection. *Environmental Science & Technology*, Vol.36, pp.1069-1076.2002.
- 17) Weishaar J. L., Aiken G. R., Bergamaschi B. A., Fram M. S., Fujii R. and Mopper K.: Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*, Vol.37, pp.4702-4708.2003.
- 18) Yeh H. H. and Wang W. H.: A study on the Fouling Phenomena of MF membrane, 3rd international membranes conference, 2004.
- 19) Leenheer J. A., Rostad C. E., Barber L. B., Schroeder R. A., Anders R. and Davisson M. L.: Nature and chlorine reactivity of organic constituents from reclaimed water in groundwater, Los Angeles County, California. *Environmental Science & Technology*, Vol.35, pp.3869-3876.2001.
- 20) Tambo N. and Kamei T.: Treatability evaluation of general organic matter. Matrix conception and its application for a regional water and waste water system. *Water research*, Vol.12, pp.931-950.1978.

(2007.5.25 受付)

Control of physically irreversible fouling in microfiltration by pre-coagulation

Hiroshi YAMAMURA¹, Tomohiro MAEDA², Katsuki KIMURA¹,
Yoshimasa WATANABE¹

¹Division of Built Environment, Hokkaido University

²Toray Corporation

A long-term filtration experiment with a microfiltration membrane was carried out at an existing water purification plant and the influence of pre-coagulation on the evolution of physically irreversible fouling was investigated. Coagulation carried out at pH 7 mitigated the evolution of physically irreversible fouling. It was found that the degree of physically reversible fouling increased as a result of coagulation. Chemical analysis of the foulant desorbed by NaOH or HCl solution showed that pre-coagulation could prevent the fouling caused by iron, but could not control the fouling caused by organic matters. Particle size distribution of iron in the feed water implied that physically irreversible fouling was caused by the iron of size close to the micro-pores of the membrane (around 0.1 μm) when coagulation was not carried out. The pre-coagulation enlarged the size of iron particles, and would prevent the evolution of physically irreversible fouling. Based on the results obtained in this study, for the control of physically irreversible fouling, the optimum condition of coagulation is determined as follows: the one that can enlarge particles in the feed water with the size that is close to opening of membrane micro-pores.