

B-6 都市下水処理を行うNF/RO膜における膜ファウリング

○小川 菜穂子^{1*}・木村 克輝¹・渡辺 義公²

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北海道大学環境ナノ・バイオ工学研究センター(〒060-8628北海道札幌市北区北13条西8丁目)

* E-mail:n-ogawa@eng.hokudai.ac.jp

1. はじめに

下水は、量的、時間的に安定して都市内部に存在する貴重な水資源であり、今後は積極的な下水の再利用が進むことが予想される。NF/RO膜を用いることで極めて高度な水質の再生水を得ることができるが、何らかの前処理を前段に配することが必要である。膜分離活性汚泥法(MBR)はNF/RO膜の前処理に適していると考えられるが、MBR-NF/RO膜処理システムを用いた下水処理の検討事例は限られている。そこで今回パイロットスケールのMBR-NF/RO膜処理装置を用いた実都市下水の処理実験を行い、処理性能と膜ファウリングについて検討した。

2 実験方法

本研究では札幌市創成川下水処理場内に設置した浸漬型MBR装置により処理された都市下水を原水として、2インチのスパイラル型NF/RO膜モジュールを用いた連続ろ過実験を行った。表1に運転条件を示す。NF膜(LES90)とRO膜(ES10)を用いた実験を同時に行い、約6週間実験を継続した。実験中は各種水質、膜間差圧を測定した。また、実験終了後、膜モジュールを解体して流れ方向に3分割し、各部位について膜ファウリングの分析を行った。まず、膜表面に堆積したケーキ/ゲル層をスクレイパーにより回収し、強熱減量試験法によりSS成分の分析を行った。一部の膜についてはさらにスポンジを用いた手洗浄によりケーキ除去を行い、pH2のHCl溶液に24時間浸漬して酸洗浄を行った。引き続き、pH11のNaOH溶液に24時間浸漬してアルカリ洗浄を行った。上述した各洗浄工程毎にクロスフロー過装置を用いた純水ろ過試験を行い、膜ろ過抵抗値を求めた。ファウリングした膜表面の状況を把握するため、SEM観察を行った。ケー

キ除去前のサンプル構造をグルタルアルデヒドにより固定し、白金パラジウムを用いたコーティングを施した後SEM観察に供した。また、ケーキ除去した膜表面のATR-FTIR測定(島津FTIR-8400S)を行った。酸洗浄を行った際の抽出液中の無機成分分析はICP-AES(島津ICPS-7500)により行った。

表1 運転条件

	材質	公称 脱塩率 (%)	Flux (m^3/d)	回収率 (%)
NF (LES90)	ポリアミド	90.0	0.8	70
RO (ES10)	ポリアミド	99.5	0.8	70

3 結果と考察

(i) 水質

表2にMBR処理水中におけるTOC、T-N、T-P濃度及び電気伝導度とNF/RO膜による除去率を示す。本実験ではNF/RO膜の処理性にほとんど差は認められなかった。

表2 各処理水質

	MBR処理水中の濃度	NF膜による 除去率 (%)	RO膜による 除去率 (%)
TOC	$4.8 \pm 0.4 \text{ mg/L}$	96.5 ± 0.8	96.8 ± 0.8
T-N	$4.4 \pm 2.3 \text{ mg/L}$	87.4 ± 6.0	86.0 ± 4.1
T-P	$0.1 \pm 0.1 \text{ mg/L}$	≈ 100	≈ 100
EC	$341 \pm 34 \text{ } \mu\text{S/cm}$	92.1 ± 0.8	93.1 ± 2.0

(2) 膜間差圧

図1に膜間差圧の経日変化を示す。図1より、本実験ではNF膜においてRO膜よりも膜ファウリングが進行していたことが明らかである。次節以降でNF膜とRO膜における膜ファウリングの発生状況の差異について検討する。

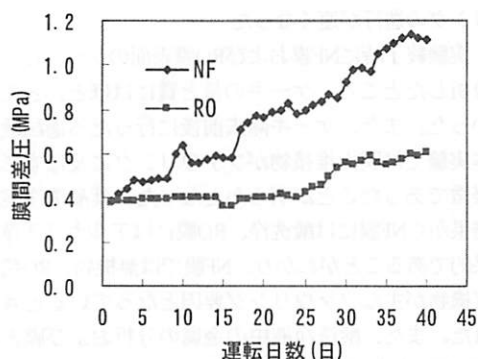


図1 NF/RO膜による膜間差圧の経日変化

(3) 膜ファウリング

(a) SS分析

表3に実験終了時にNF/RO膜表面に堆積していたSS成分の分析結果を示す。表3より本実験でNF膜とRO膜表面に堆積していたケーキ/ゲルの量及び質には大きな差がなかったことがわかる。

表3 実験終了時におけるケーキ/ゲル堆積量

	TSS g/m ²	VSS g/m ²	VSS/SS
NF上	3.1	1.9	0.62
NF中	5.0	4.4	0.87
NF下	7.9	6.6	0.83
RO上	3.3	2.8	0.84
RO中	5.3	4.2	0.80
RO下	7.5	6.1	0.81

(b) 各洗浄による膜ろ過抵抗値の減少

図2に各洗浄工程後に測定した膜ろ過抵抗値を示す。膜表面のケーキを除去しても、NF膜とRO膜の双方においてろ過抵抗値の減少はほとんどみられなかった。このことは、本実験では膜面付着ケーキに起因するファウリングは軽微であったことを示すものである。図3にケーキ除去作業を行わなかったNF膜のSEM画像(倍率×600)を示す。図3よりNF膜表面には微生物が存在しており、いわゆるバイオフィウリングが起っていたことがわかる。RO膜表面についても同様の状況が観察された。しかしながら、図2に示した通り本実験では付着ケーキに起因するろ過抵抗の寄与度はわずかであり、バイオフィウリ

ングの影響は限定的であったといえる。

NF膜では酸洗浄を行った際に抵抗値が大きく下がり膜透過性が回復した。一方、アルカリ洗浄を行っても透過性は回復しなかった。このことからNF膜で発生した膜ファウリングは無機物が主な原因であったと考えられる。また、RO膜では酸洗浄による回復の効果は小さかったが、アルカリ洗浄による膜透過性能の顕著な回復がみられた。このことからRO膜の膜ファウリングの要因は有機物であったと考えられる。

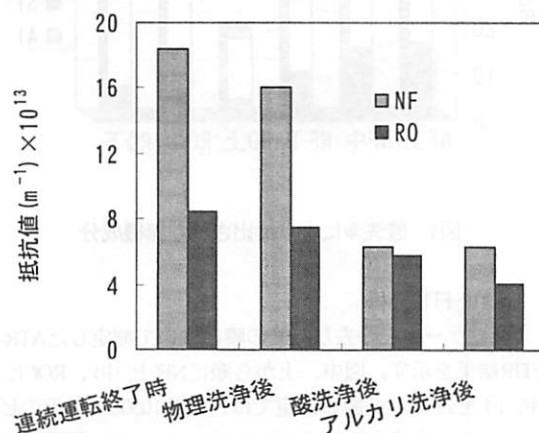


図2 各洗浄工程後のろ過抵抗値

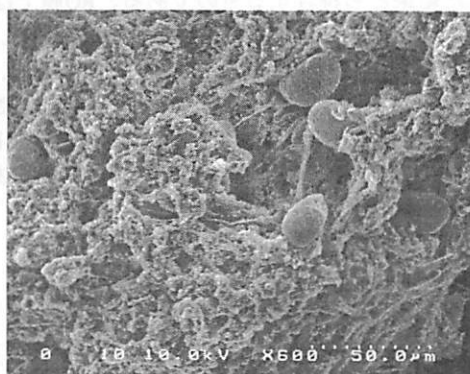


図3 連続運転終了時におけるNF膜表面の状態

(c) ICP分析

ケーキ除去後の膜を酸洗浄に供した際に、洗浄液中の無機成分を分析した結果を図4に示す。NF膜の方がRO膜に比べて全体的に抽出量が多くなったが、このことはNF膜のファウリングは無機物が主な原因であるとした前述の考察と整合性がある。また、NF膜から抽出された無機成分のSiの割合はRO膜の場合に比べるとかなり高く、NF膜ではSiのファウリングへの影響が大きかったと考えられる。

4 まとめ

本実験では、都市下水の再利用における場合にMBR-NF/RO膜の利用を想定し、NF膜とRO膜の処理性および膜ファウリングを検討した。NF膜とRO膜の処理性にほとんど差は認められなかったが、NF膜においてファウリングの進行が速くなった。

実験終了時にNF膜およびRO膜表面のケーキについて分析したところ、ケーキの量と質にはほとんど差はなかった。また、ケーキ除去前後に行ったろ過試験より、本実験では膜面堆積物がファウリングに及ぼす影響は軽微であったことが明らかとなった。薬品洗浄実験の結果からNF膜には酸洗浄、RO膜にはアルカリ洗浄が効果的であることがわかり、NF膜では無機物、RO膜には有機物が主なファウリング要因となっていると考えられた。また、酸洗浄液中の金属の分析および膜表面のATR-FTIR分析の結果よりNF膜のファウリングには金属のSiが大きく影響していたと考えられた。

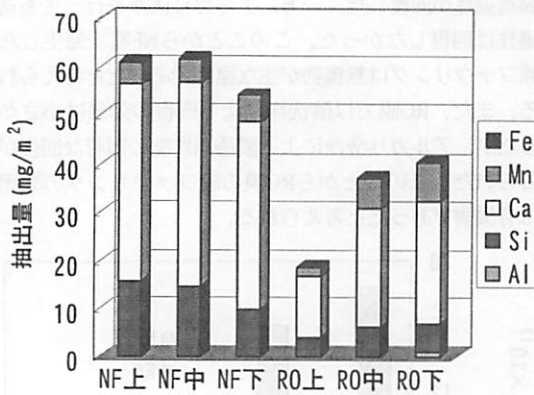


図4 酸洗浄により抽出された無機成分

(d) ATR-FTIR分析

図5にケーキを除去した後の膜について測定したATR-FTIR結果を示す。図中、上から順にNF(上, 中)、RO(上, 中, 下)を表す。NF膜の測定では、波数1050cm⁻¹付近のピークのみが卓越するスペクトルとなった。Siの影響が強かったことを反映していると考えられ、これは図4に示した結果とも符合するものである。RO膜では1000-1300cm⁻¹と1600cm⁻¹付近に複数のピークがみられる。これらは、多糖類、タンパク質によるものと考えられ、多様な有機物がRO膜のファウリングに関与していたことが示唆される。また、試料採取部位によってスペクトル形状が明らかに異なっているのは大変興味深い点である。

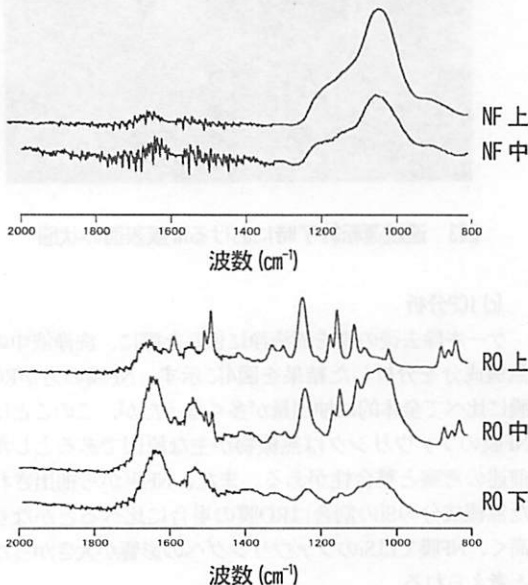


図5 ケーキ除去後の膜表面ATR-FTIR