HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ナノろ過膜のファウリングにおけるカルシウムとその対イオンの影響
Author(s)	小口, 祥史; 大谷, 務; 大野, 浩一; 亀井, 翼; 眞柄, 泰基
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 12, 121-124
Issue Date	2004-10-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/1245
Type	bulletin (article)
Note	第12回衛生工学シンポジウム（平成16年11月4日（木）-5日（金） 北海道大学クラーク会館）. 一般セッション. 4 水処理. 4-3
File Information	4-3_p121-124.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

４－３　ナノろ過膜のファウリングにおけるカルシウムとその対イオンの影響

○小口祥史、大谷務、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基（北海道大学）

1. 背景と目的

ナノ(NF)ろ過法は、粒径 1nm 前後で分子量最大数百程度の溶解性、あるいはコロイド性物質を除去対象とする膜ろ過法である。水道原水では、カルシウムやマグネシウム等の 2 価の無機イオンや色度成分、農薬、臭気成分などが除去可能である。新しい高度浄水処理方法として近年注目を集めているが、膜ろ過法では膜ファウリング（目詰まり）が問題となっている。これまでの知見として、ファウリングの要因物質はフミン質、カルシウムなどがあり [1)]、その機構は十分明らかになっていない。そこで本研究ではファウリングの要因物質の一つとされるカルシウムに着目し、その対イオンの違いがファウリングに与える影響について検討することを目的とした。

2. 実験方法

実験に用いた膜は、東レ社製の UTC-60（メーカー公称 NaCl 阻止率 55%）である。その性能を Table 1 に示す。試料水はカルシウム塩として $CaSO_4$（二水和物）、$CaCO_3$、$CaCl_2$、またこれらの比較として Na_2SO_4、Na_2SO_4+$CaCl_2$ を用意し、それぞれ純水に添加して用いた。濃度は Ca および SO_4 が 500mg/L となるように調整し、pH は 7±0.1 とした。

Table 1　使用膜の性能（実測値）

UTC-60	純水透過係数 (m/(d・MPa))	NaCl 阻止率 (%)	グルコース阻止率 (%)
Ⅰ	1.48	51.5	85.5
Ⅱ	2.71	61.0	91.3
Ⅲ	2.03	52.7	90.5
Ⅳ	2.61	46.1	90.2
Ⅴ	2.01	52.9	90.0

試料水を加圧用ろ過タンクと平膜用セルに入れ、窒素ガスを 0.4MPa で加圧して膜ろ過を行った。ろ過は、膜表面付近を撹拌子により 300rpm で撹拌しながら約 12 時間行い、透過水およびセル内濃縮水を随時採取した。採取した透過水およびセル内濃縮水の導電率、カチオンとアニオンの各イオン濃度を測定し、物質収支およびセル内浸透圧を計算した。また、実験後の膜を純水により撹拌洗浄（物理洗浄）して、純水透過流束が実験前と比較して回復するかどうかを調べた。実験後の膜表面を走査電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscope）を用いて観察した。

3. 結果と考察

3－1　透過流束

実験の経過に伴う透過流束の変化を Fig. 1 に示す。ただし、Table 1 に示すとおり同じ種類の膜であってもばらつきが見られるため、以下のように標準化を行って評価を行った [2)]。横軸は総透過水量を実験開始後 1 時間の透過水量で除した値を、縦軸には透過流束を実験前の 0.4MPa における純水透過流束で除した値をとった。実験開始 1 時間後における透過流束の値はすでに物質間で違いが見られており、$CaCl_2$ が最も低かった。また透過流束低下の幅は $CaCO_3$ で小さいのに対し、Na_2SO_4 では大きく、透過流束低下の度合いも異なっていた。これは膜によるばらつき

の影響を除いているため、試料水の溶質の違いが出たと思われる。

Fig. 2 に浸透圧の上昇と透過流束の低下の関係を示す。$CaCO_3$ 以外の溶解性である物質は、浸透圧と透過流束低下の間によい直線関係が見られた。特に、$CaCl_2$、Na_2SO_4 は比較的傾きが急で浸透圧の影響が大きかった。一方、難溶解性である $CaCO_3$ の浸透圧は他の物質よりも大幅に小さく、浸透圧が透過流束へ及ぼす影響は少なかった。よって、別の要因で透過流束が低下したものと考えられる。

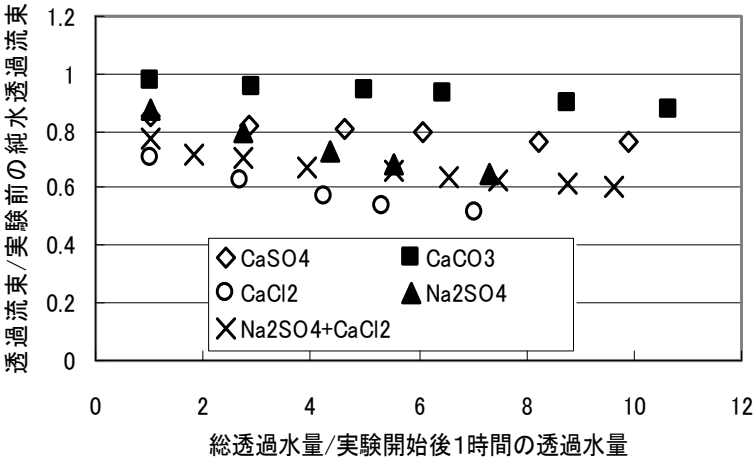

Fig.1　実験の経過に伴う透過流束の変化

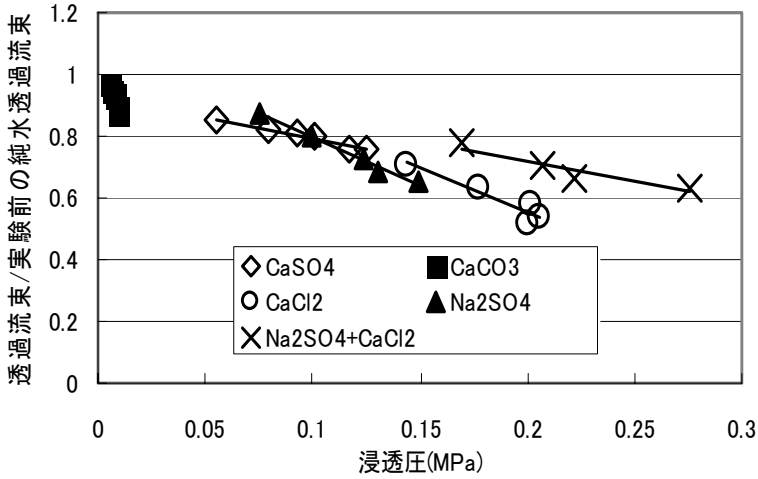

Fig.2　浸透圧（計算値）と透過流束の関係

3－2　純水透過流束

約 12 時間連続で膜ろ過を行ったが、透過流束が急激に低下するまでには至らず、透過流束の変化のみではファウリング発生の有無を判断できなかった。そこで、膜の性能と物質収支をみてファウリングが起きていたかどうかを判断することにした。

Fig. 3 に実験前後の膜の純水透過流束の変化を示す。撹拌洗浄（物理洗浄）後において実験前より低下しているものは何らかの不可逆的なファウリングが起きているものと考えることができる。$CaCO_3$ と $CaCl_2$ は撹拌洗浄により回復が見られた。よって可逆的なファウリングが起きていたと考えられる。ただし、$CaCO_3$ は実験前の水準までは回復していないので、不可逆的なファウリングも含まれていると考えられる。一方、$CaSO_4$、Na_2SO_4 は回復が見られなかったことから、不可逆的なファウリングが起きていたと考えられる。また、Na_2SO_4+$CaCl_2$ の混合液は実験を通して変化が見られなかったことから、ファウリングは起きていなかったと考えられる。

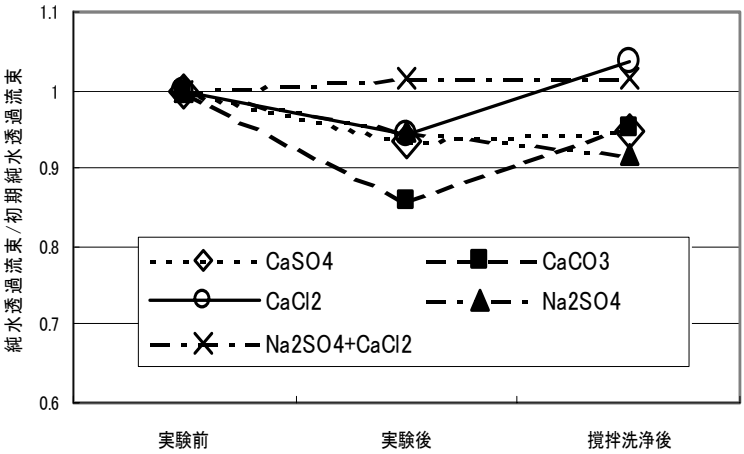

Fig.3　実験前後の純水透過流束

3－3　物質収支

Fig. 4 に実験後の物質収支を示す。収支の取れていない物質は膜表面および細孔内に付着または抑留し、ファウリングを引き起こしたと考えられる。最も収支の取れていないのは $CaCO_3$ であった。$CaCO_3$ は難溶解性であり、溶け切れていない $CaCO_3$ 粒子が膜面に堆積しているのが目視で確認できた。この堆積物により透過流束が低下したと考えられたが、しかし透過流束低下の程度は小さかった。$CaSO_4$ と Na_2SO_4 の物質収支はそれぞれ97%、95%ではあるが収支が取れていなかった。このわずかな量が不可逆的なファウリングの要因になったと考えられる。また、$CaCl_2$ は物質収支がほぼ100%であり収支が取れていたので、不可逆的なファウリングは起きていなかった。

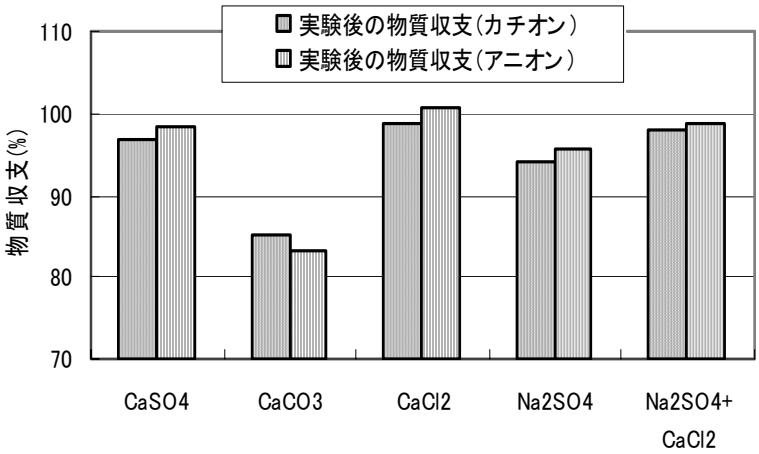

Fig. 4　実験後の物質収支

(混合液のカチオン、アニオンはそれぞれ Ca、SO_4)

以上のように、カルシウムの対イオンが異なることによって、ファウリングに現れる現象が異なることが確認された。

3－4　走査電子顕微鏡

次に、走査電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscope）による膜表面の写真を Fig. 5 に示す。$CaCO_3$、Na_2SO_4+$CaCl_2$ には結晶のようなものが確認された。膜表面に点在しており、撹拌洗浄で取り除けなかったものだと考えられる。しかし、この結晶が何であるかは明らかにならなかった。また、$CaCl_2$ に見られる物体はこの周辺一部分のみに確認できただけであり、形が粗雑であるので不純物（ゴミ）である可能性が高い。この 3 種の試料水では可逆なファウリングが起きていたため、これらの結晶・ゴミは不可逆的なファウリングに与える影響はなかったと考えられる。一方、不可逆なファウリングがおきたと思われる $CaSO_4$、Na_2SO_4 は、ともに膜表面に変わった点は見受けられなかった。よって不可逆的なファウリングは、膜表面ではなく膜の細孔内へ粒子が抑留することで大きな影響を及ぼすのではないかと考えられる。今回は時間と技術的な制約のためこれ以上小さいスケールでの観察ができなかったため、さらに小さいスケールでの観察・考察が必要である。

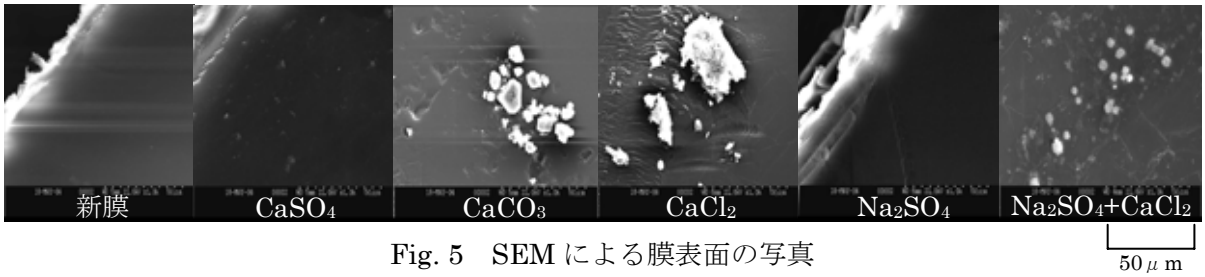

Fig. 5　SEM による膜表面の写真

4. 結論

本研究では、カルシウムの対イオンに着目し、対イオンの違いがファウリングに与える影響について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- □ 今回の実験では透過流束低下の主な要因は、浸透圧であった。最も透過流束が低下していたのは $CaCl_2$ であり、難溶解性の $CaCO_3$ では大きく低下しなかった。
- □ $CaSO_4$、Na_2SO_4 は不可逆的なファウリング、$CaCl_2$ は可逆的なファウリング、$CaCO_3$ はその双方が起きてきたと思われる。
- □ Na_2SO_4+$CaCl_2$ の混合液は、ファウリングが起きていかなかった。
- □ SEM によると不可逆的なファウリングの原因となった堆積物は確認できず、粒子が膜細孔内へ抑留したのではないかと考えられる。

今後の課題としては、以下のことが挙げられる。

- ■ 今回の実験では、膜ファウリングによる透過流束の低下が観察されなかったので、濃度を再設定し、混合液の場合もさらに長時間膜ろ過を行う。
- ■ 有機物が共存したときの純水系実験を行い、有機物と無機物がファウリングに与える影響を明らかにする。
- ■ SEM での撮影では定量的分析ができなかったので、X 線による分析を行い膜表面に堆積した物質を明らかにする。

－参考文献－

1) 大谷務 : ナノろ過膜のファウリング要因物質に関する研究、第 11 回衛生工学シンポジウム論文集、pp.115～118　2003

2) 伊藤雅喜・国包章一 : 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 68 巻　第 11 号、pp.21～31　1999