HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ナノろ過膜のファウリング要因物質に関する研究
Author(s)	大谷, 務; 西村, 和恵; 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, 11, 115-118
Issue Date	2003-10-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/7059
Type	bulletin (article)
Note	第11回衛生工学シンポジウム（平成15年11月6日（木）-11月7日（金） 北海道大学学術交流会館）. 一般セッション. 2 水処理. P2-5
File Information	11-2-5_p115-118.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

2－5

ナノろ過膜のファウリング要因物質に関する研究

○大谷　務、西村和恵、大野浩一、亀井　翼、眞柄泰基（北海道大学大学院）

1.　背景と目的

近年、従来の膜に比べて低い圧力で操作可能な逆浸透膜、いわゆるナノろ過（NF）膜が注目を集めている。ナノろ過膜は分子ふるい作用に加えて膜面荷電を持っており、農薬・THM 前駆物質・一部のイオン類などに優れた阻止効果を示す。しかし、膜ろ過をする際には膜ファウリングという目詰まりが生じてしまう。これは水道原水中の不純物が膜を透過する際に膜面に付着あるいは、膜細孔内に詰まることによって発生する。ファウリングが発生すると処理効率の低下、処理コストの増大等の問題が生じる。よって、ファウリングの要因物質を知ることが膜ろ過においては重要である。しかしながら、ナノろ過膜のファウリング要因物質及び発現メカニズムの詳しい解明はされていない。そこで本研究では、ファウリング要因物質を特定することを目的として、半回分式膜ろ過装置を用いたファウリング加速実験、膜面洗浄実験及び試料水の分子量分画を行なった。

2.　実験方法

2－1　ファウリング加速実験

3種類の東レ社製 NF 膜、UTC-60、DKL-3000、DKL-4000 を用いてファウリング加速実験を行った。使用膜の性能を表1に示す。原水として使用した環境水（北村泥炭地水）の水質を表2に示す。なお、「濁質有り」として静置沈降後の上澄水（濁度 1.50 度）、「濁質無し」として 0.45μm メンブレンフィルターろ過によるろ過水の 2 種類の試料水を用いた。試料水を 5L の加圧ろ過用タンク及びセル容器（図 1）内に満たし、窒素ガス 0.4MPa で加圧した。攪拌子により 300rpm で膜表面付近を攪拌しながら透過水を随時採取し、透過流束及び表 2 に示した各項目を測定した。実験後、セル容器内の濃縮水の各項目を測定し、物質収支を求めた。

表1　使用膜の性能（実測値）

	UTC-60	DKL-3000	DKL-4000
純水透過係数[m/d/MPa]	2.17	1.81	6.40
塩化ナトリウム阻止率[%]	43.4	95.5	53.0
グルコース阻止率[%]	83.1	86.5	56.7

表2　原水水質

水質項目	測定値
導電率[μS/cm]	559
ナトリウム[mg/L]	14.6
マグネシウム[mg/L]	8.75
溶性ケイ酸[mg/L]	16.7
カルシウム[mg/L]	80.4
塩化物イオン[mg/L]	15.3
硝酸イオン[mg/L]	26.1
硫酸イオン[mg/L]	5.70
E260[1/cm]	0.294
色度[度]	32.1
DOC[mg/L]	7.84
pH[－]	7.54

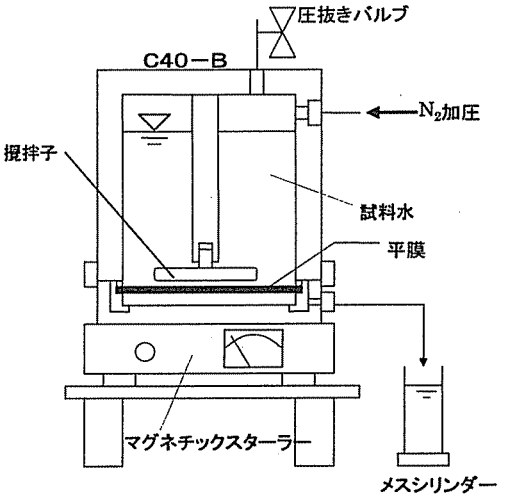

図1　回分式膜ろ過装置

２－２　膜面洗浄実験

ファウリング加速実験後に膜面の物理洗浄とアルカリ洗浄剤（5%の TC-100 溶液（東レ社製）、pH9：有機成分の洗浄）及び酸洗浄剤（2%のクエン酸溶液、pH2：無機成分の洗浄）を用いた薬品洗浄を行った。物理洗浄はセル容器内に超純水を、薬品洗浄は洗浄剤を 150mL 入れ、400rpm で 30 分攪拌することによって行った。洗浄前後の純水透過流束、塩化ナトリウム及びグルコース阻止率を測定し、膜性能の変化を調べた。また、洗浄液を採取し E260、DOC、ナトリウム、マグネシウム、溶性ケイ酸、カルシウムを測定した。

２－３　試料水の分子量分画

分画分子量の異なる限外ろ過膜を用いて分子ふるい膜法[1,2]により分子量分画を行った。試料水は 0.45μm メンブレンフィルターでろ過した原水、ファウリング加速実験で得られた透過水及び濃縮水である。分画分子量が 1k、5k、10k、30k、100kDa の限外ろ過膜を回分式膜ろ過装置にセットし、セル容器に 210mL 試料水を入れ、窒素ガス 0.1 または 0.4MPa で加圧した。セル容器内の攪拌子により膜表面付近を 150rpm で攪拌しながら膜ろ過を行い、実験後、透過水及び濃縮水の E260 を測定した。透過水の E260 を用いて各試料水の各分子量画群の E260 を計算し、存在割合及び物質収支を計算した。

3.　結果と考察

３－１　ファウリング加速実験

透過水量に対する透過流束の変化を図 2 に示す。縦軸の値は透過流束を初期透過流束で割ることにより標準化したものである。UTC-60、DKL-4000 における透過流束は濁質有り・無し共に緩やかに低下したが、DKL-3000 においては約 1500mL 透過した時点で急激に低下した。この時点で膜が詰まり始めたと考えられる。

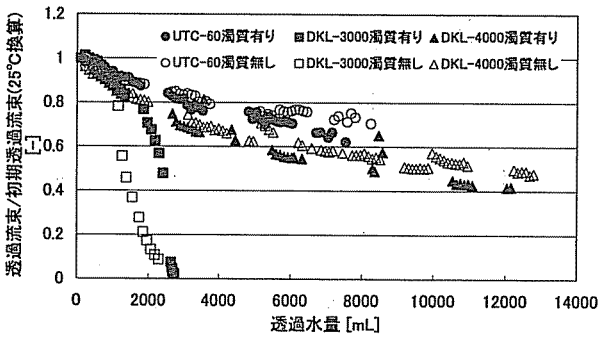

図 2　透過水量に対する透過流束

濁質無しの物質収支の計算結果を図 3 に示す。すべての膜において物質収支の低い項目として、有機成分では E260（90%前後）及び色度（80~90%程度）であった。また、無機成分ではカルシウム及び硫酸イオンが 80~90%程度であった。特に DKL-3000 においては、カルシウムの物質収支が他の膜に比べて低く、導電率の収支も 85%程度と低かった。

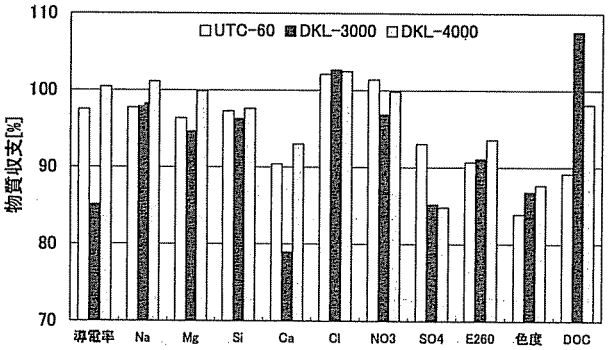

図 3　物質収支（濁質無し）

有機成分では E260 発現成分であるフミン質、無機成分ではカルシウム及び硫酸イオンがファウリングの主要因物質であると考えられる。また、UTC-60 及び DKL-4000 においては有機成分が、DKL-3000 においては無機成分がファウリング要因物質として強く影響したと考えられる。

濁質の有無を比較すると、UTC-60、DKL-4000 においては濁質有りの方が有機成分の物質収支は 5%程度低く、透過流束の低下の割合は約 1 割大きかった。これは、有機成分が膜面だけではなく濁質にも吸着し、有機成分によるケーキ層の形成が促進されたためであると考えられる。一方、DKL-3000 においては濁質無しの方が急激な低下が見られ、有機成分及びカルシウムの物質収支は 5%程度低かった。これは、濁質の存在により、硫酸カルシウムの析出が直接膜表面におこらず、無機成分によるカルシウムスケールの形成が阻害されたためであると考えられる。

3－2　膜面洗浄

洗浄による純水透過流束の変化を図4に示す。ファウリング加速実験後、未洗浄時の純水透過流束を測定したところ、いずれの膜においても低下していた。物理洗浄後、純水透過流束は DKL-3000 では回復せず、UTC-60 では完全な回復、DKL-4000 では未洗浄時と比べて約2割の回復が見られた。これは、攪拌によってケーキ層が剥がれたためだと考えられる。物理洗浄において解消されるファウリングは可逆的なファウリングとされているので、UTC-60 においては可逆的なファウリングのみが生じていたと考えられる。アルカリ洗浄後は DKL-3000 及び DKL-4000 において、物理洗浄時と比べて約 2 割の回復が見られた。これは、有機成分による不可逆的なファウリングが生じていたためであると考えられる。よって、DKL-4000 においては可逆的なファウリングと有機成分による不可逆的なファウリングが生じていたと考えられる。酸洗浄後は DKL-3000 において、完全な純水透過流束の回復が見られた。また、DKL-3000 のクエン酸洗浄液を ICP/MS を用いて測定したところ、カルシウムのみが高濃度で検出された。よって、DKL-3000 においてはカルシウムがファウリング要因物質として卓越していたと考えられる。これは、塩阻止率が高いために、カルシウムの濃縮が短時間で起こり、飽和溶解度に達して膜表面に析出したためであると考えられる。濁質の有無を比較してみると DKL-3000 及び DKL-4000 においては濁質有りの方が無しよりも約2割純水透過流束の低下が大きかった。洗浄後の塩化ナトリウム及びグルコース阻止率を測定したところ、実験前後で大きな変化は見られなかったことから、薬品洗浄により膜は劣化しなかったと考えられる。

3－3　試料水の分子量分画

図5にファウリング加速実験で用いた原水の各分子量画群の E260 の存在割合を示す。本実験で用いた環境水は分子量 10k～30kDa の E260 発現成分であるフミン質が多く含まれることがわかった。図 6～8 に各ナノろ過膜における、各分子量画群の E260 の収支を示す。また、表3には式(1)

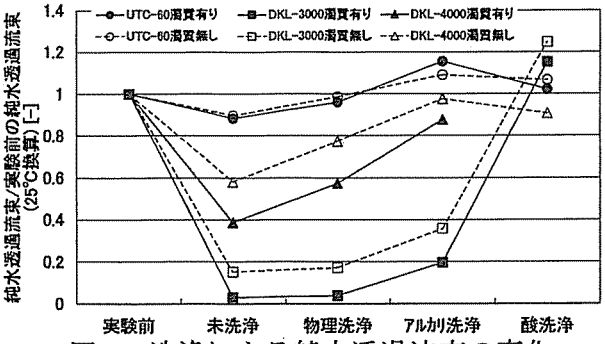

図4　洗浄による純水透過流束の変化

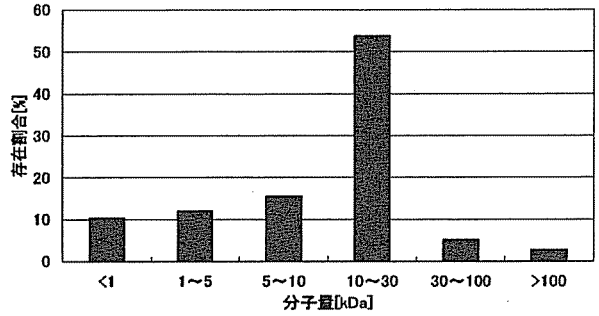

図5　原水の各分子量画群の E260 の存在割合

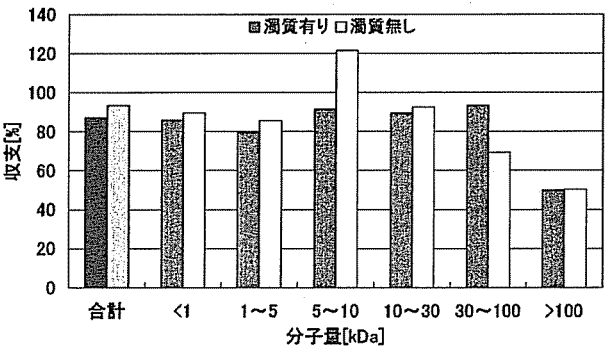

図6　各分子量画群の E260 の収支（UTC-60）

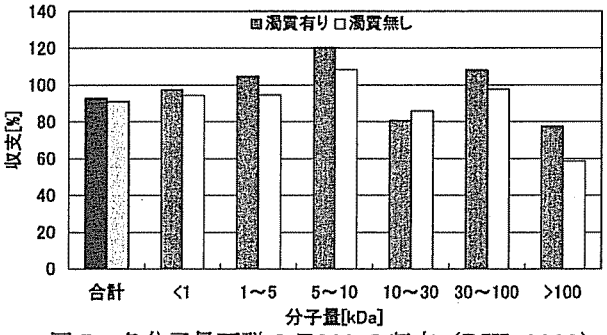

図7　各分子量画群の E260 の収支（DKL-3000）

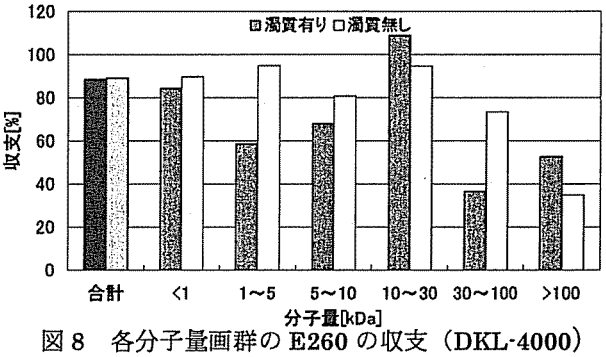

図8　各分子量画群の E260 の収支（DKL-4000）

で求めた各分子量画群のフミン質の収支を基にしたファウリングへの寄与率（収支が 100%を超える画群は無視する。）をまとめた。表 3 において斜体で示された分子量画群のフミン質の寄与率は 15%以上であり、これらの分子量画群のフミン質が本実験においてはファウリングに強く影響したものであると考えられる。よって、分子量 1k~100kDa のフミン質は膜、濁質の有無によってファウリングに対して強く影響する分子量画群は異なること、分子量 100kDa 以上のフミン質はすべての膜において、ファウリングに対して強く影響すること、分子量 1kDa 以下のフミン質はすべての膜おいて、濁質の有無によらずファウリングに対してあまり影響がないことが明らかとなった。

$$\text{ファウリングへの寄与 率[\%]} = \frac{100 - \text{各分子量画群の 収支}}{\Sigma\ (100 - \text{各分子量画群の 収支})} \times 100 \quad \cdots \quad \text{式 (1)}$$

表 3　各分子量画群のフミン質のファウリングへの寄与率[%]

分子量[kDa]		<1	1~5	5~10	10~30	30~100	>100
膜名	濁質						
UTC-60	有り	12.7	*18.7*	7.7	9.6	5.9	*45.5*
	無し	9.2	12.8	−	6.6	*27.3*	*44.1*
DKL-3000	有り	5.8	−	−	*43.8*	−	*50.4*
	無し	8.2	7.9	−	*20.6*	3.4	*59.9*
DKL-4000	有り	7.8	*20.7*	*16.0*	−	*31.8*	*23.7*
	無し	7.8	3.9	14.6	4.0	*20.1*	*49.4*

※　斜体で示したのは寄与率 15%以上の分子量画群

4.　結論

本研究では、以下のことが明らかとなった。

・ファウリングの主要因物質はフミン質、カルシウム及び硫酸イオンであると推定された。
・UTC-60 においては可逆的なファウリングのみが生じ、DKL-3000 においては無機成分が主要因の不可逆的なファウリングが生じ、DKL-4000 においては有機成分が主要因の不可逆的なファウリングが生じた。
・UTC-60 及び DKL-4000 においては濁質無しの方が膜面への物質の付着は抑制され、DKL-3000 においては濁質有りの方が膜面への物質の付着は抑制された。
・分子量 1k~100kDa の各分子量画群のフミン質のファウリングへの影響の強さは膜により異なった。
・分子量 100kDa 以上のフミン質はすべての膜においてファウリングに強く影響し、分子量 1kDa 以下のフミン質はすべての膜においてあまり影響しなかった。

今後の課題は、HPLC を用いたフミン質の分子量分画及び親水性・疎水性による分画を行なうことによって、どのようなフミン質が要因物質となり得るかをより詳しく特定すること、ファウリング発生時のカルシウムの形態を確認すること、ファウリングの発現メカニズムを解明することなどである。

＜参考文献＞

1)Amy, G. L. , *et al*: Comparing Gel Permeation Chromatography and Ultrafiltration for the Molecular Weight Characterization of Aquatic Organic Matter、*Journal AWWA*、Vol.79、No.1、pp.43-49、(1987)
2)Owen, D. M. , *et al* : NOM Characterization and treatability、*Journal AWWA*、Vol.87、No.1、pp.46-63、(1995)