



Title	河川水UF膜ろ過における不可逆的膜ファウリングの原因物質
Author(s)	山村, 寛; 木村, 克輝; 渡辺, 義公
Description	第13回衛生工学シンポジウム (平成17年11月17日 (木) -18日 (金) 北海道大学クラーク会館) . 一般セッション . 6 水処理 . 6-12
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 13, 227-230
Issue Date	2005-11-16
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/1373">https://hdl.handle.net/2115/1373</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-12_p227-230.pdf



## 6-12 河川水 UF 膜ろ過における不可逆的膜ファウリングの原因物質

○山村 寛、木村 克輝、渡辺 義公（北海道大学大学院工学研究科）

### 1.はじめに

膜ろ過を用排水処理に適用する利点として維持管理が容易であることや精密な固液分離能力等が挙げられる。一方で、膜ろ過法においては、ろ過の継続に従い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深刻な問題となる。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）で除去可能な可逆的な膜ファウリングと化学薬品洗浄によって解消される不可逆的な膜ファウリングの二つに分類される。定期的に行われる物理洗浄とは異なり、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の処分が新たな問題となることから、洗浄の機会を最小限度にとどめる必要がある。これらのことから、不可逆的膜ファウリングの制御は膜ろ過装置を長期間効率的に運転する上で重要な研究課題であると言える。

不可逆的膜ファウリングを制御するためには、不可逆的膜ファウリングを発生させる成分についての情報が不可欠である。膜ファウリングに関する既存の研究ではフミン質に代表されるような自然水中有機物（Natural Organic Matter: NOM）をファウリング発生の主な原因として指摘している例が多く見られる。しかし、NOM は様々な有機物の総称であり、NOM の内どのような成分が不可逆的膜ファウリングを引き起こすのか、またその機構についても未だ十分な知見が得られていない。

これまでに筆者らは、実水道原水から回収・精製した有機物を用いてベンチスケールろ過実験を行い、膜種類・原水特性の差異が膜閉塞機構に及ぼす影響について検討した<sup>1)</sup>。その結果、原水中有機物が一様に膜閉塞を引き起こすのではなく、一部の成分（親水性画分）が主に膜閉塞に関与していることを明らかにした。しかし、ベンチスケール実験では実験系が短期間かつ小規模であったために、閉塞成分の詳細な分析を実行出来なかった。そこで本報では、実水道原水を使用して長期膜ろ過実験を行った後の膜を試料とし、各種薬品洗浄による膜透過性能の回復を調べると共に、膜閉塞性分の分析を行い、原水中に含まれる成分のうち、どのような成分が不可逆的膜ファウリングを引き起こすのかについて検討した結果を述べる。

## 2.実験方法

### 2.1 実験装置

連続ろ過運転は、江別市上江別浄水場内に設置している膜分離装置を使用し、2004年2月中旬から約700時間行った。膜分離装置の概要は表-1に示すとおりである。実験にはポリアクリロニトリル（PAN）製 UF（分画分子量 100kDa）中空糸膜を使用し、全量定流量ろ過を行った。

表-1 実験プラント概要

膜モジュール	素材：ポリアクリロニトリル
膜細孔径	分画分子量：100kDa
運転方法	全量定流量ろ過 ろ過方式：加圧 逆洗及び空気洗浄：1回/60min Flux：0.5m/d

### 2.2 実験手順

連続運転終了後、膜ファウリングが起きた膜（閉塞膜）を装置から切り出した。スポンジを用いた手洗浄で汚染膜表面の付着ケーキを除去した後、様々な洗浄（抽出）液を用いて膜を洗浄し、洗浄前後における膜を用いてベンチスケールの膜ろ過実験を行い、純水透過性能の変化を測定・比較することで、各薬品洗浄による膜透過性能の回復を評価すると共に洗浄液中に抽出される膜ファウリング成分の分析を行った。洗浄液は、Milli-Q 水、NaOH（pH12）、NaOH（pH11）、HCl（pH2）、HCl（pH3）、EDTA（20mM）、シュウ酸（pH3）、クエン酸（pH3）溶液を使用した。膜洗浄（膜ファウリング成分の抽出）は、洗浄液に中空糸膜を 20℃で 24 時間浸漬させることにより行った。洗浄後、洗浄液中の TOC、E260、タンパク質、糖、無機成分（Al、Mn、Fe、Ca、Si）濃度、および三次元励起・蛍光スペクトル（Excitation Emission Matrix; EEM）を測定した。HCl(pH2)、NaOH(pH12)抽出水については試料を凍結乾燥により粉末状にした後、フ

ーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier-transform infra-red (FTIR) spectrometer) を用いた赤外スペクトル分析に供し、膜ファウリング成分の特性把握を試みた。

### 3.結果と考察

#### 3.1 ろ過実験結果

図-1に膜間差圧経日変化を示す。図中のデータは 20 °Cに温度換算したものである。連続運転の途中、停電などの都合で、一時的な運転の停止があったが、約 1 ヶ月間、薬品洗浄を行うことなく、物理的洗浄のみで運転の継続が可能であった。表-2に千歳川表流水および膜透過水について測定した水質項目の平均値を示す。運転期間中、各水質特性は急変することなく表に示した平均値付近を推移した。運転終了時の膜間差圧 (TMP) が運転開始時に比べ 0.5MPa 高いことから、本実験を通して不可逆的なファウリングが十分に進行した膜が得られたと言える。

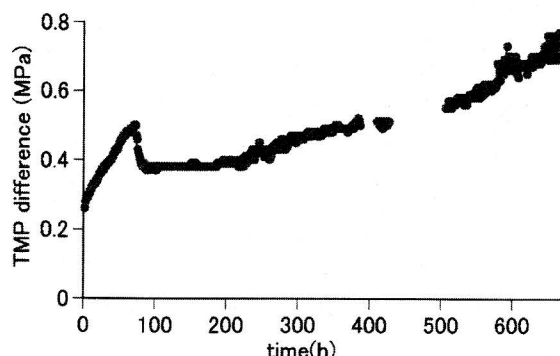


図-1 膜間差圧の経時変化

表-2 膜供給水及び膜透過水について測定した水質項目の平均値

	濁度 (TU)	DOC (mg/L)	UV (1/cm)	SUVA (1/m/mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Ca (mg/L)	Al (mg/L)
膜供給原水	5.8 (1.6)	2.0 (0.3)	0.072 (0.011)	3.64	0.62 (0.3)	0.12 (0.03)	12.12 (2.1)	0.16 (0.04)
膜透過水	0.0	1.9 (0.4)	0.044 (0.006)	2.37	0.03 (0.02)	0.10 (0.01)	11.95 (3.5)	0.14 (0.08)

平均値 (標準偏差)

#### 3.2 薬品洗浄効果試験

図-2に各洗浄溶液によるフラックス回復率 (Flux recovery degree: FRD) を示す。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 (FRD) としている。薬品洗浄前にスポンジおよび実験用ティシュペーパー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主に不可逆的な膜ファウリング物質の除去に起因するものとなる。図-2中、pH2

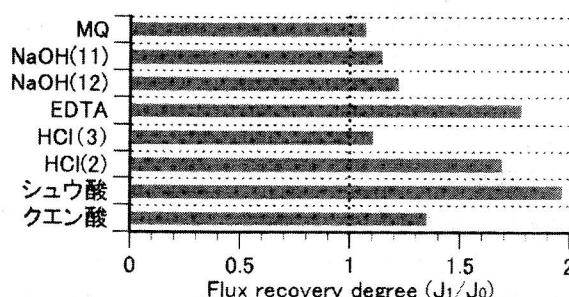


図-2 各洗浄溶液によるフラックス回復率

以下の酸やキレート溶液でフラックスが大きく回復した一方で、アルカリ溶液ではあまりフラックスが回復しなかった。金属成分は低 pH 溶液やキレート溶液に溶解しやすいことから、不可逆的膜ファウリングの進行に無機成分が関与していたことが推測された。

#### 3.3 膜抽出成分の特性解析

薬品洗浄後の洗浄溶液の各金属成分濃度及び全有機炭素 (TOC) 濃度を図-3に示す。EDTA 溶液、有機酸であるシュウ酸及びクエン酸は TOC 測定を妨害することから、これらの TOC 測定は省略した。酸やキレート溶液から Fe が多く検出された一方で、アルカリ溶液からは Si が多く検出された。Ca はアルカリと酸の両方の溶液から同程度検出され、Mn と Al はどの洗浄溶液からも検出されなかった。既往の研究<sup>2)</sup>で、Ca を添加することで負に帯電した膜の表面電荷やフミン質が中和され、ファウリングが進行するとした例が散見される。しかし、今回の実験で Ca は大きくフラックスが回復した酸を用いた洗浄とあまりフラックスが回復しなかった塩基を用いた洗浄の両方から同程度検出されたことから、Ca は不可逆的膜ファウリングの進

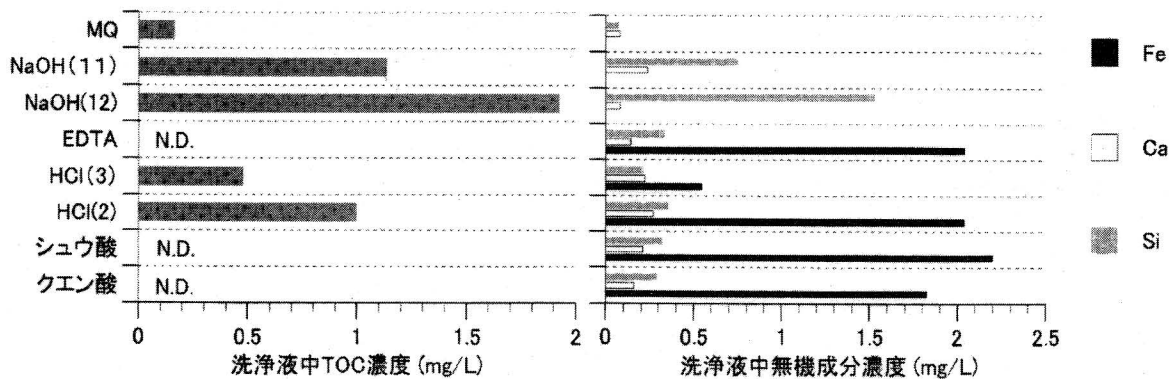


図-3 洗浄液中のTOC、無機成分濃度

行には影響していなかったことが示唆された。図-3中 Fe 濃度と図-2のフラックス回復率を比較すると、Fe の抽出量が多いほどフラックスが大きく回復したことがわかる。洗浄液中の Fe 濃度とフラックス回復率の間の相関係数を計算した結果  $r^2=0.87$  と高い相関が見られたことから、Fe が PAN 膜の不可逆的膜ファウリングに大きく寄与していたものと考えられる。Kim ら<sup>3)</sup> は PVDF 膜を使用した実規模膜ろ過実験を長期間行った結果、塩素を注入した逆洗水が膜深部で Fe を酸化することで不可逆的膜ファウリングが発生することを報告している。しかし、本実験では塩素等の酸化剤を一切使用していないこと、および実験期間中は鉄酸化細菌が活動出来る水温でなかったこと (4 °C) から、今回のファウリングは Fe が膜の内部で酸化することによって起こったものではないと考えられた。

図-3中の TOC のデータより、フラックスが大きく回復した HCl (pH2)を用いた洗浄で有機物が溶出していたことから、無機物だけでなく有機物もファウリングに寄与していたことが考えられる。そこで原水を XAD-4/8 樹脂により疎水性、親水性及び親水性と疎水性の中間の性質を持つ成分に分画し、分画した各成分の 3 次元蛍光スペクトル分析 (EEM) 結果と HCl 及び NaOH で抽出した有機物の EEM 結果を比較することで、原水中のどのような有機物成分が不可逆的膜ファウリングに寄与したかについて検討した。

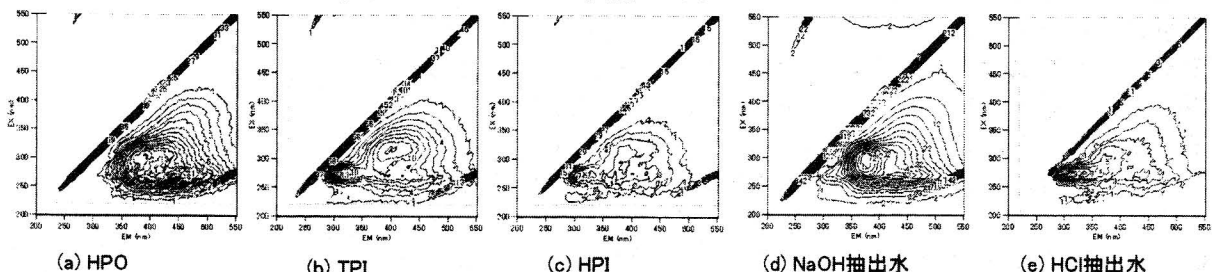


図-4 分画した原水及び各抽出液のEEM

XAD-4/8 樹脂は主にフミン質で構成される疎水性成分 (HPO)、糖やタンパク質等の高分子で構成される親水性成分 (HPI) および親水性と疎水性の中間の性質を持つ成分 (TPI) に有機物を分画可能である。XAD 樹脂を用いた有機物の分画は Aiken ら<sup>4)</sup>の方法によった。EEM は感度が高い、簡易な前処理により短時間で測定を行えるなどの長所を有する一方で、検出ピーク位置及びスペクトル形状の違いより有機物構成成分についての情報を得ることが出来る有効な分析手法である。図-4から、(e)HCl 抽出水中の有機物は(c)原水中の HPI 成分と極めて似たピーク位置・形状を持ち、共にタンパク質様物質に起因するピーク (300/270 : Em/Ex)が顕著に表れていたことが確認出来る。HCl 溶液でフラックスが大きく回復したことから、原水中に含まれる有機物のうち、HPI 成分である糖類やタンパクが不可逆的膜ファウリングに寄与していたことが考えられる。一方、(d)NaOH 抽出水中の有機物は(a)原水の HPO 成分と極めて似たピーク位置・形状を示していたことがわかる。(d)NaOH 抽出水および(a)原水の HPO 成分は、共に 370/300 (Em/Ex)付近に大きなピークが認められるが、この位置のピークは主にフミン酸

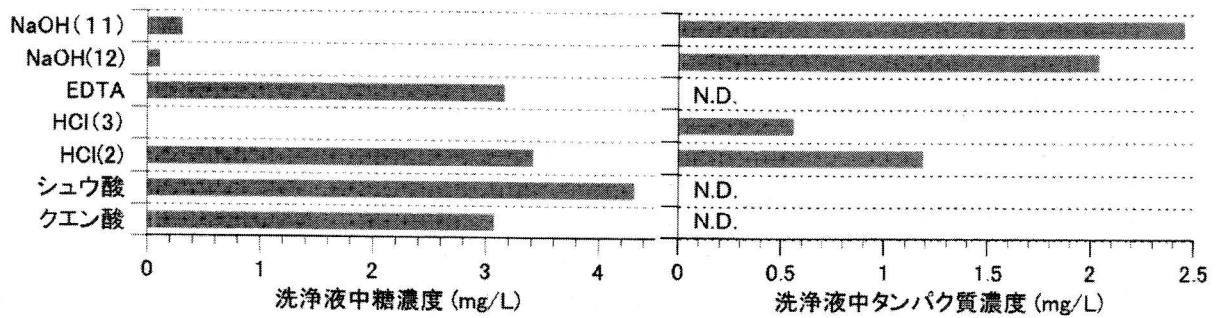


図-5 洗淨液中の全糖、全タンパク濃度

に起因するものであることが報告されている。NaOH 溶液でフラックスがほとんど回復しなかったことから、原水中に含まれる有機物のうち、HPO 成分であるフミン酸は不可逆的膜ファウリングの形成にあまり寄与しなかったことが予想された。

図-5に洗淨溶液中の糖及びタンパク質濃度を示す。図-2で示したように、NaOH ではほとんどフラックスが回復しなかったにも関わらず、NaOH による洗淨で最も高濃度のタンパク質が検出されたことから(図-5)、タンパク質の不可逆的膜ファウリングへの寄与度は低かったことが考えられる。一方、酸やキレート剤のように膜から多く糖を抽出出来た洗淨薬品ほど図-2に示したようにフラックスを大きく回復させたことから ( $r^2=0.91$ )、Fe だけでなく親水性の成分である糖類も不可逆的膜ファウリングの発生に関与していたことが示唆された。

図-6に膜供給原水、NaOH 抽出水及び HCl 抽出水のフーリエ変換赤外吸光 (FT-IR) スペクトル分析結果を示す。すべての有機物で  $1030\text{cm}^{-1}$  付近に大きく広いピークが見られる。このピークは糖類の存在を示すものであり、HCl 抽出水だけでなく、ろ過供給原水や NaOH 抽出水にも糖類が存在していたことを示している。また、NaOH 抽出水のみ  $1620\text{cm}^{-1}$  付近と  $1560\text{cm}^{-1}$  付近にそれぞれ芳香族 C=C 結合とアミド-IIを示すピークが存在したことから、NaOH で抽出された有機物はタンパク質や不飽和有機物を多く含むものであったことがわかる。このことは上述した塩基洗淨溶液のタンパク質濃度が酸洗淨液と比較して高かったことや EEM で得られた結果と一致している。また、HCl 抽出水のスペクトルは  $1717\text{cm}^{-1}$  付近に谷が確認出来る。Senesi ら<sup>5)</sup>は、NOM が Fe、Mn 及び Cu と錯体を形成することで  $1717\text{cm}^{-1}$  付近に谷が生じることを報告している。このことより、HCl 抽出水中の親水性有機成分は Fe や Mn と錯体を形成していた可能性があると考えられた。

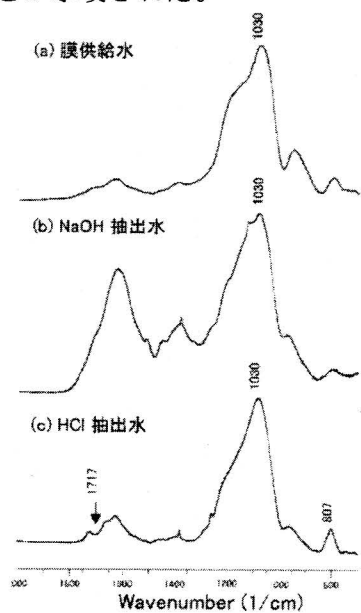


図-6 原水、抽出に含まれる有機物のFT-IRスペクトル

#### 4.まとめ

本実験では、PAN 膜の実規模膜ろ過実験において不可逆的膜ファウリングを引き起こした成分について検討した。閉塞した PAN 膜は、酸やキレート剤を用いた洗淨によりフラックスが大きく回復した。このフラックスを大きく回復させた酸洗淨液中に Fe と糖類が多く検出されたことから、Fe と糖が PAN 膜を閉塞させていた可能性が示された。酸で抽出した成分の FT-IR 分析結果から、糖と Fe の錯体が膜を閉塞させていたことが推測された。

#### 参考文献

- 1) 山村 寛、木村 克輝、渡辺 義公 (2004) 環境工学研究論文集、第 41 巻
- 2) J. Cho, G. Amy, J. Pellegrino (2000) *J. Mem. Sci.*, 164
- 3) C. H. Kim, H. S. Kim, H. C. Kim, H. W. Ahn (2004) In Proceedings of the 4th World Water Congress, Marrakech
- 4) G. R. Aiken, D. M. McKnight, K. A. Thorn, E. M. Thurman (1992) *Org. Geochem.*, 18(4)
- 5) N. Senesi, G. Sposito, K. M. Holtzclaw and G. R. Bradford (1991) *Water, Air and Soil Pollution.*, 55