HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	前凝集/ＭＦ膜処理において凝集条件が膜ファウリングに及ぼす影響
Author(s)	前田，智宏；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 ． 6-14
Citation	衛生工学シンポジウム論文集，13，235-238
Issue Date	2005-11-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/1375
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-14_p235-238.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

６－１４　前凝集/MF 膜処理において凝集条件が膜ファウリングに及ぼす影響

○前田　智宏、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

膜ろ過は良質なろ過水質の確保，維持管理の容易性，省スペース性，またクリプトスポリジウム等の病原性微生物除去などの利点を有し，小規模浄水場を中心に普及し始めている。今後，膜ろ過を 10 万㎥/日規模の大規模浄水場にも広く普及させるためには，さらなる高性能化，低コスト化，高回収率等を追求する必要がある。凝集処理を膜ろ過の前処理として用いることで，膜ろ過単独の場合に比べ膜ろ過の安定した運転と高流束化が期待できること[1)]から，大規模浄水場へ膜ろ過の導入を行なう際には，既設凝集沈殿設備と組み合わせて急速砂ろ過池の代替として適用されるケースが多くなると予想される[2)]。浄水処理に膜ろ過を適用する際，ろ過継続に伴って発生する膜ファウリングの制御が重要である。しかしながら，従来の急速ろ過における最適凝集条件は膜ろ過と凝集処理を組み合わせる際の最適凝集条件とは一致しないという報告[3)]があるように，前凝集/膜処理における最適凝集条件は未だ確立されていない[4)-6)]。また，前処理で添加した凝集剤が膜ファウリングを発生させる可能性があるという報告例[6)7)]もある。

本研究では，前凝集/MF 膜処理において，凝集条件（凝集剤の種類/凝集 pH/凝集剤注入率）の違いが膜ファウリングの進行及び処理水質に及ぼす影響および不可逆的膜ファウリングを引き起こす原因となる成分について検討した。

2. 実験方法

2.1. ろ過手順

図-1 に実験フロー図を示す。原水は，有機物として 3.0mg-C/Lの市販フミン酸（Aldrich 製）および pH 緩衝剤として 1.0mM の $NaHCO_3$ をMilli-Q水に加え，pH7.0 に調整したものを用いた。凝集剤にはポリ塩化アルミニウム（PAC）及び硫酸アルミニウム（Alum）を用い，pHは水酸化ナトリウムまたは塩酸を用いて調整した。凝集pHおよび凝集剤注入率を変化させて凝集処理を行った後，MF膜を用いたろ過を行った。本実験では膜孔径 0.1 ㎛のポリフッ化ビニリデン（PVDF）製及びポリエチレン（PE）製MF中空糸膜を用い，膜面積 30 ㎠のミニモジュールを製作した。このミニモジュールを膜浸漬槽に浸漬し，3mの水位差を利用して定圧ろ過実験を行った。11 時間のろ過の継続、スポンジを用いた物理洗浄による膜表面のケーキ層の除去，3 分間の逆圧洗浄（50kPa）を 1 サイクルとして，これを 5 サイクル繰り返す過程において膜透過水フラックスの測定を行い，膜ファウリングの進行を評価した。

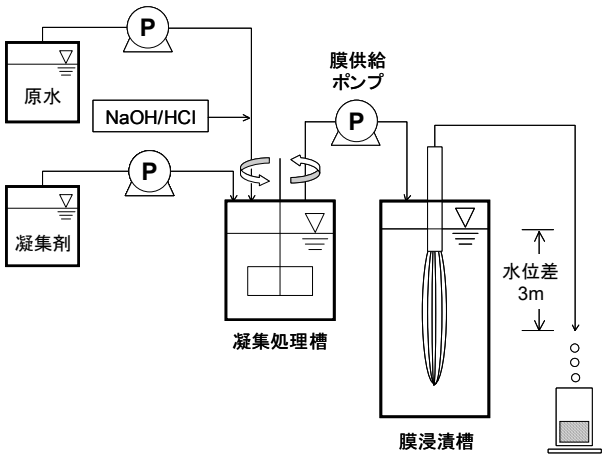

図-1　実験フロー図

2.2. 微フロック粒径分布の測定

凝集条件の変化に伴う微フロックの粒径分布の変化について検討するために，凝集処理水を 5 種類のフィルターを用いてろ過し，0.5-0.2 ㎛，0.2-0.1 ㎛，0.1-0.05 ㎛，0.05-0.025 ㎛及び 0.025

μm以下の 5 つの成分に分画し，アルミニウム濃度をそれぞれの画分について高周波プラズマ発光分析装置（ICPS/MS）により測定した。

3. 実験結果

3.1. 膜透過水の水質評価

図-2 に各凝集条件におけるアルミニウムおよび TOC 除去率を示す。どちらの凝集剤を用いた場合においても，弱酸性（pH5.5）高注入率（5.0mg-Al/L）の凝集条件下でアルミニウムおよび TOC 除去率は高くなった。凝集 pH の上昇に伴い，アルミニウムおよび TOC 除去率の低下が起こった。また，凝集 pH の上昇に伴う除去率の低下は凝集剤として PAC を用いた場合においてより顕著であった。

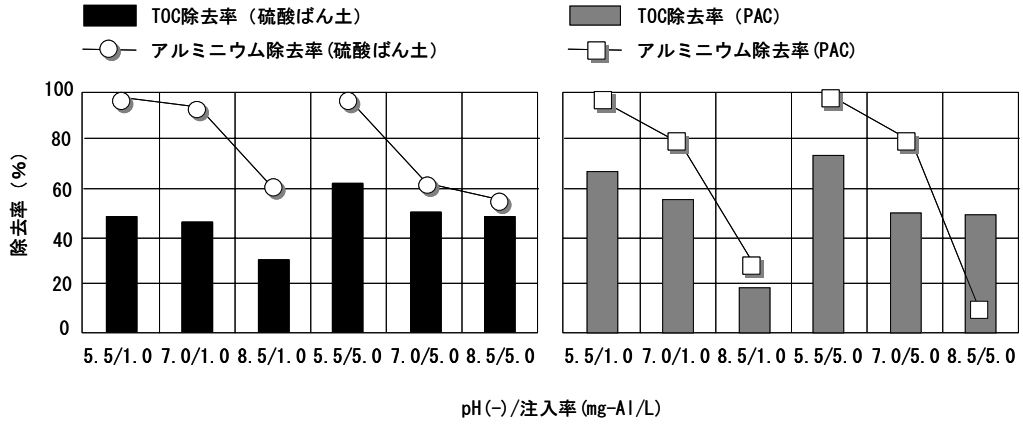

図-2 各凝集条件におけるアルミニウムおよび TOC の除去率

3.2. 定圧膜ろ過実験結果

図-3 に凝集剤として硫酸ばん土を用い，凝集 pHを 7.0，凝集剤注入率を 1.0mg-Al/Lで処理を行った凝集処理水をろ過した際の膜透過水フラックスの経時変化を示す。**図-3** における膜透過水フラックスのデータは実験開始時フラックスで除すことにより標準化したものを記載している。本実験では定圧膜ろ過方式を採用したため，ろ過の継続に伴って膜透過水フラックスは徐々に減少する。膜透過性能が低下した膜は物理洗浄により一部膜透過水フラックスが回復する一方で，物理洗浄では除去されない成分が膜に蓄積する。一般的に膜ファウリングは物理洗浄で解消される可逆的膜ファウリングと薬品洗浄によってのみ解消される不可逆的膜ファウリングに分類される。**図-3** 中，不可逆的膜ファウリングの進行は物理洗浄直後に測定した膜透過水フラックスを結んだ線により表現される。本研究では，物理洗浄を行っていても進行する不可逆的膜ファウリングに着目し，初期膜透過水フラックスと 4 回目の物理洗浄直後の膜透過水フラックスを比較した際の減少幅を不可逆的膜ファウリングの進行度と定義し，不可逆的膜ファウリングの進行を評価する上での指標とした。膜ファウリングの発現パターンは有機物と膜材

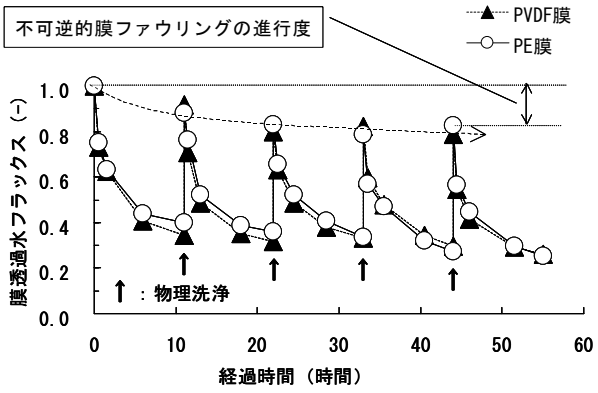

図-3 膜透過水フラックスの経時変化

質との間の相互作用の違いによって変化すると考えられるが[8]，**図-3** より同一凝集条件においては，膜材質の違いによる膜ファウリングの進行には大きな差がなかったことがわかる。これはMF膜において不可逆的膜ファウリングを引き起こす膜の細孔径（0.1 ㎛）以下の粒径を有する成分が凝集処理によって粗大化し，膜の細孔内部に進入できなかったことにより，膜材質の特徴が顕著にならなかったものと推測される。

3.3. 不可逆的膜ファウリングと凝集処理の関係

図-4 に各凝集条件における不可逆的膜ファウリングの進行度を示す。**図-2** と**図-4** を比較することにより，アルミニウムおよび TOC 処理性の向上が観察された（弱酸性高注入率）凝集条件は，不可逆的膜ファウリングの進行を抑制することのできる凝集条件とは必ずしも一致しなかったことが分かる。本実験の結果からは，凝集条件の違いと不可逆的膜ファウリングの進行度の大小との間に統合された明白な関連性を確認することはできなかった。

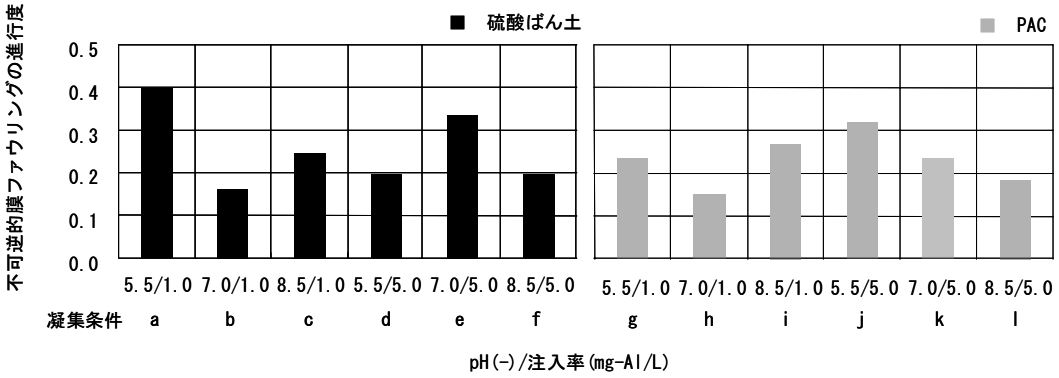

図-4 各凝集条件における不可逆的膜ファウリングの進行度

3.4. 不可逆的膜ファウリングを引き起こす成分

図-4 に示したように，凝集条件 b, h では不可逆的膜ファウリングの進行は抑制され，凝集条件 a, e, j では不可逆的膜ファウリングの進行が顕著であった。これらの実験時における微フロックの粒径の差異に着目し，上述した 5 つの凝集条件において形成された凝集処理水中のアルミニウム微フロックの粒径分布を**図-5** に示す。**図-5** より，不可逆的膜ファウリングの進行が顕著であった凝集条件では，0.025-0.1 ㎛の粒径を有する成分が大きな割合を占めていたことがわかる。本実験では膜孔径 0.1 ㎛の MF 中空糸膜を用いており，膜の細孔径付近の粒径（0.025-0.1 ㎛）を有する成分が形成される凝集条件においては，これらの粒径による膜細孔の完全閉塞が不可逆的膜ファウリングの進行を顕著にしたものと考えられる。凝集処理によって生成したアルミニウム微フロックの粒径分布の違いにより膜表面/内部におけるアルミニウムの分布の形態は変化するものと予想している。

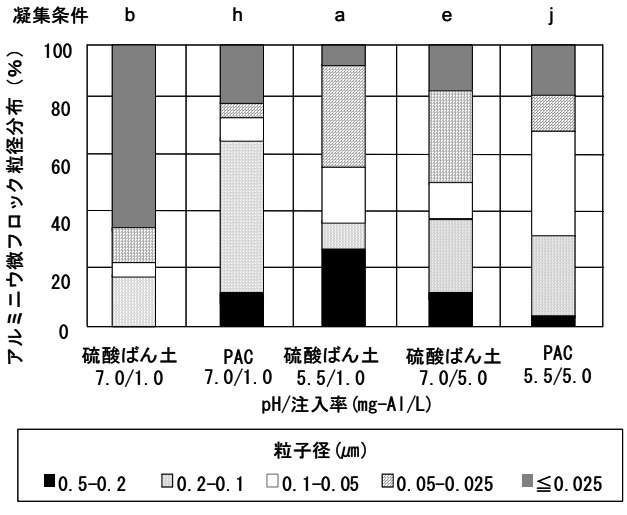

図-5 凝集処理水中のアルミニウム微フロックの粒径分布

4. まとめ

前凝集/MF 膜処理において凝集条件（凝集剤の種類/凝集 pH/凝集剤注入率）の違いは不可逆的膜ファウリングの進行および処理水質に影響を及ぼすことが明らかとなった。また，凝集処理を膜の前処理として用いることで，膜材質の違いによって生じる膜ファウリングの発現パターンの差異は軽減されることを明らかにした。アルミニウムおよび TOC 処理性の向上が観察された（弱酸性高注入率）凝集条件と不可逆的膜ファウリングが抑制される凝集条件は一致しなかったが，不可逆的膜ファウリングの進行と凝集処理水中のアルミニウム微フロックの粒径分布に一定の傾向が認められ，不可逆的膜ファウリングの進行には，凝集処理により形成された膜の細孔径付近の粒径（0.025-0.1 ㎛）を有する成分が関与していたと考えられた。したがって，不可逆的膜ファウリングの進行抑制のための最適凝集条件は膜の細孔径付近の粒径を有する微フロックの形成が最小限となるような条件であると予想される。

5. 参考文献

1） C. Guigui, J. C. Rouch, Durand-Bourlier.:Impact of coagulation condition on the in-line coagulation/UF process for drinking water, *Desalination* 147, 95-100(2002)

2） 石澤　公章，貝谷　吉英：既設凝集沈殿池と高流束有機膜（UF 膜）を組合せた浄水システムの確立，第 56 回全国水道研究発表会，pp.246-247(2005)

3） Kevin Young-june Ohoi, B.A. Dempsey. : In-line coagulation with low-pressure membrane filtration, *Water Research*, 38, 4271-4281(2004)

4） T. Pikkarainen, Judd, S.J.:Pre-coagulation for microfiltration of an upland surface water, *Water Res,* 38, 455-465(2004)

5） Jeong-Ik Oh and Seock heon Lee.:Influence of streaming potential on flux decline of microfiltration with in-line rapid pre-coagulation process for drinking water production, *Journal of Membrane Science,* 254, 39-47(2005)

6） Judd, S.J., Hillis, P. : Optimization of combined coagulation and microfiltration for water treatment, *Water Research,* 35 , 2895-2904(2001)

7） Yaniv Soffer, Jack Gilron, Avner Adin. : Streaming potential and SEM-EDX study of UF membranes fouled by colloidal iron, *Desalination*, 146, 115-121(2002)

8） 山村　寛，木村　克輝，渡辺　義公:起源を異にする溶存有機物による不可逆的膜ファウリング，環境工学研究論文集，第 41 巻，pp.257-267(2004)