



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	UF膜システムにおける凝集・操作圧力の影響
Author(s)	卞, 如林; 渡辺, 義公; 小澤, 源三
Description	第3回衛生工学シンポジウム (平成7年11月9日 (木) -10日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 1 水処理、廃棄物処理 . 1-3
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 3, 12-18
Issue Date	1995-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7874
Type	departmental bulletin paper
File Information	3-1-3_p12-18.pdf



1-3

UF膜システムにおける凝集・操作圧力の影響

膜透過水流束と膜透過抵抗についての検討

下 如林（北海道大学大学院）

渡辺義公（北海道大学工学部）

小澤源三（北海道大学工学部）

1 はじめに

膜処理技術は、省スペースで維持管理の容易な高効率の水処理方法として、すでに実用化段階に入っている。残された問題は溶解性物質の除去性と膜透過水流束を向上することにある。溶解性有機物質の除去性と膜透過水流束を向上させる方法の一つは、凝集操作を前処理として膜処理システムに導入することである。筆者らは、日本の典型的清浄河川水の札幌市豊平川水を用いて、MF膜と、UF膜を選定し、凝集・非凝集の両者について、膜の除去性と流束を比較検討した¹⁾。本研究では、比較的高濁、高色度の千歳川水を用いて、親水性の酢酸セルロース（CA）膜と疎水性のポリアクリロニトリル（PAN）膜を選定し、無薬洗で、長時間（2400～4500時間）の膜透過実験を行って、UF膜システムにおける凝集剤注入率と操作圧力の膜透過水流束と膜透過抵抗に及ぼす影響について比較検討した。

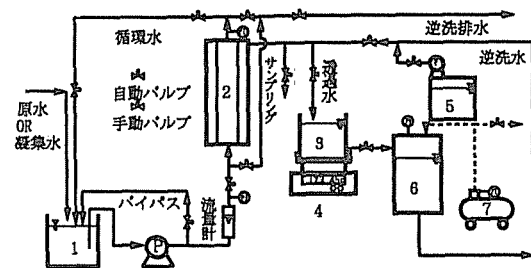
2 実験概要

1) 実験装置と運転方法

北大型（K.クボタ製）4チャンネルの精密膜実験装置を江別市上江別浄水場に設置し、千歳川水を用いて実験を行った。4チャンネルの精密膜実験システムの1チャンネル分のフローチャートを図-1に示す。凝集剤としてポリ塩化アルミニウム（PAC）を用いて、マイクロフロックを生成させた（150rpmで3分間）。恒温槽（20℃）に流入した凝集水或いは凝集を行わない原水を、循環ポンプにより一定の圧力で内圧型の中空糸膜モジュールに送り、クロスフロー方式でろ過を行った。透過水量を電子天秤で測定した。

膜透過水を用いて、コンプレッサーで逆洗水槽を200kPaまで加圧して、30分間隔で30秒膜の逆流洗浄を行った。逆洗時に、逆流洗浄水を中空糸の外側から内側へと処理時と逆方向に通過させ、モジュール外に排出した。

ポンプ、自動バルブなどの操作はすべてコンピューターを介して制御され、操作圧力とクロスフロー流速はモジュール入口側のバイパスバルブと出口側のバルブを手動で設定し、長期に自動運転した。



- | | |
|-------------|---------------|
| 1. 循環水槽（恒温） | 5. 次亜塩素酸ソーダ |
| 2. 膜モジュール | 6. 逆洗水槽 |
| 3. 透過水槽 | 7. 逆洗用コンプレッサー |
| 4. 電子天秤 | |

図-1 膜処理システム1系列分のフローチャート

2) 実験条件

1994年7～10月に行った第一シリーズの実験条件と実験に使用した膜と膜モジュールの仕様を表-1に示す。膜の材質として、親水性の酢酸セルロース（CA）と疎水性のポリアクリロニトリル（PAN）の2種類を選定した。膜の分画分子量が3倍ほど異なり、CA膜が150,000Daで、PAN膜が50,000Daである。同種類の膜で、原水を前処理として凝集操作を行った場合と行わない場合の2系列で運転した。凝集剤注入率をアルミニウム換算でPACを2mgAl/Lとし

た^{2), 3), 4)}。4系列の実験では、操作圧力と逆

表-1 実験の膜仕様と操作条件

膜材質	CA	CA	PAN	PAN
分画分子量, Da	15万	15万	5万	5万
膜系内径(mm)	0.6	0.6	0.8	0.8
第1シリーズ	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4
PAC注入率, mg/l	0	2	0	2
操作圧力, kPa	100	100	100	100
第2シリーズ	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4
PAC注入率, mg/l	0.5	2	0.5	2
操作圧力, kPa	50	50	50	50

洗圧力を100、200kPaに固定し、30分毎に30秒間膜透過水を用いた逆流洗浄を行いながら、薬品洗浄無しで2400時間運転した。

1995年1~7月に行われた第二シリーズの実験では、表-1に示すように膜と膜モジュールの仕様を第一シリーズの実験と同じとした。前処理として凝集操作を行い、同種類の膜では、凝集剤注入率を、アルミニウム換算で0.5mgAl/L、2mgAl/Lの2系列とした^{2), 3), 4)}。操作圧力と逆洗圧力を50, 200kPaに固定し、30分毎に30秒間膜透過水を用いた逆流洗浄を行いながら、薬品洗浄無しで4500時間運転した。

第一シリーズと第二シリーズとも、逆流洗浄時に、CA膜の場合のみに、逆洗用水に次亜塩素酸ナトリウムを逆洗排水に1~2ppmの残留塩素がある程度まで注入していた。

3 実験の結果

3-1 透過水流束の経時変化

第一シリーズの実験で得られた膜透過水流束の経時変化を図-2に示す。膜の材質に関わらず、凝集時の膜透過水流束の低下は非凝集の場合より緩やかであった。非凝集時には、CA膜の方が、PAN膜より高い透過水流束を示した。凝集時には、約800時間まではPAN膜の方がCA膜より膜透過水流束が高いが、その後逆転して、CA膜の場合より低くなった。また、丹保らが札幌豊平川水を用いて得た実験の結果¹⁾と同じように、

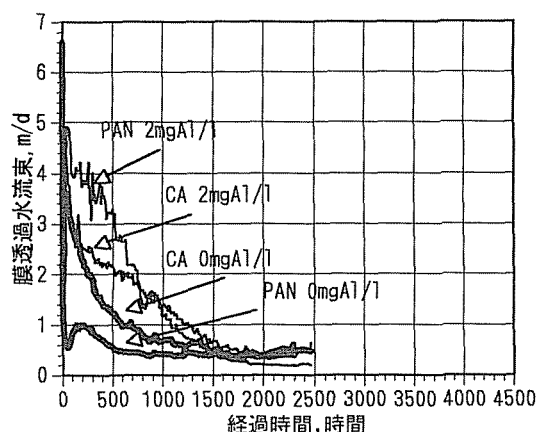


図-2 膜透過水流束の経時変化 (第一シリーズ)

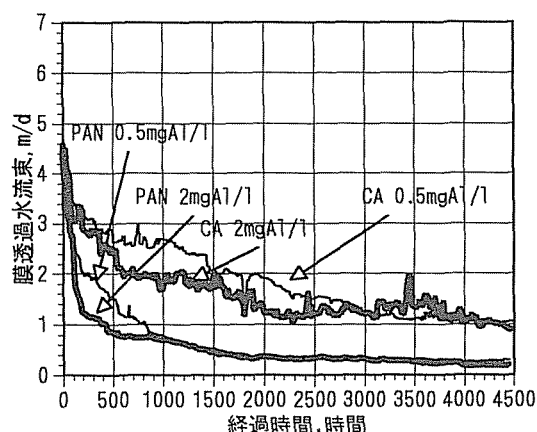


図-3 膜透過水流束の経時変化 (第二シリーズ)

PAN膜の場合、非凝集の膜透過水流束が運転開始直後に急に減少し、500時間経過後には、ほとんど一定に近い値を示した。1500時間経過後、膜透過水流束は4系列のいずれも微小な変動を示しながら、緩やかに減少し、2400時間では、初期に高い透過水流束を示したPAN膜(2mgAl/L)の透過水流束が0.2~0.4m/d程度となったが、ほかの3系列が0.4~0.5m/d程度となった。

操作圧力と凝集剤注入率の膜透過水流束と膜透過水質への影響を知るために、第二シリーズの実験を行った。図-3に膜透過水流束の経時変化を示す。親水性のCA膜の透過水流束は凝集剤注入率に、関係なく疎水性のPAN膜より高い。CA膜の場合、初期の不安定期を過ぎた後、微小な変動を示しながら、緩やかに減少し、4,500時間を越えても1m/d程度の高い膜透過水流束を示していた。これに対して、PAN膜の方は運転開始直後に急に減少し、500時間経過後には

小さな変動を示しながらじりじりと低下し、2000時間経過後には、0.4~0.5m/d程度となり、その後、極めて緩やかに低下し、4,500時間では、0.2~0.3m/d程度となった。また、膜材質に関わらず、0.5mgAl/LのPAC注入率で凝集を行った膜透過水流束の方が2mgAl/LのPAC注入率の場合に比べて若干高い。

第一シリーズの実験結果(図-2)と第二シリーズの実験結果(図-3)から分かるように、50kPaの操作圧力の場合は100kPaの操作圧力よりかなり高い膜透過水流束が得られた。特にCA膜の場合では、操作圧力が50kPaの膜透過水流束は100kPaの場合の3倍以上となった。

3-2 処理過程での水質変化

1) 濁度

第一シリーズの実験が行われた期間は7~10月で、運転期間の原水濁度平均値が28度ぐらいであった。第二シリーズの実験が行われた期間は1~7月で、全期間を通じて原水濁度の平均値が20度ぐらいで、第一シリーズの実験に比べて低かった。

膜透過水の濁度は全ての場合について常に0度で安定していた。

循環水と逆洗排水の濁度のいずれも原水の濁度にしかたがって変動していた。第一シリーズの実験では、凝集を行った場合に逆洗排水の濁度が高く、またその分循環水の濁度は非凝集の場合に比べて若干低くなる傾向があった。第二シリーズの実験では、2mgAl/LのPAC注入率の場合に逆洗排水の濁度が高く、またその分循環水の濁度は0.5mgAl/LのPAC注入率の場合に比べて若干低くなる傾向があった。

2) 有機成分

第一シリーズの実験では、原水の紫外部260nm吸光度(E260,1cmセル)は図-4に示すように0.053~0.205の間で変動しており、実験の全期間の平均値が0.134であった。CA膜の場合では、膜透過水のE260は図-4に示すように、非凝集時に0.04~0.153の間で変動しており、平均値が0.097であったが、凝集時に0.03~0.125の間で変動して

おり、平均値が0.071であった。PAN膜の場合では、膜透過水のE260は図-4に示すように、非凝集時に0.042~0.15の間で変動しており、平均値が0.091であったが、凝集時に0.031~0.119の間で変動しており、平均値が0.068であった。

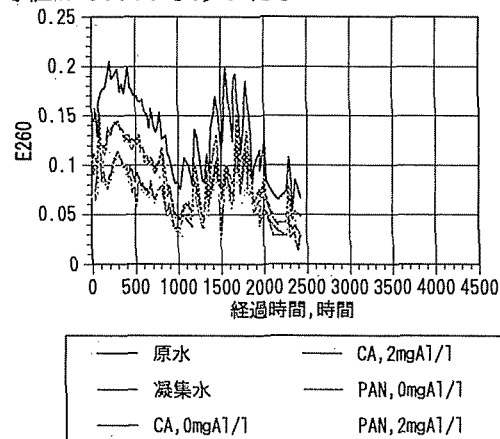


図-4 膜透過水E260の経時変化(第一シリーズ)

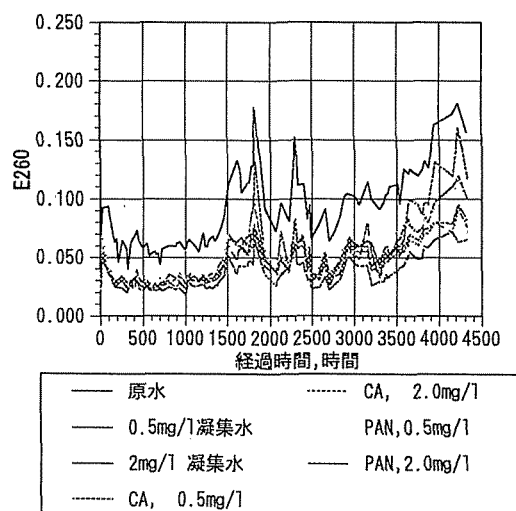


図-5 膜透過水E260の経時変化(第二シリーズ)

第二シリーズの実験では、原水のE260は図-5に示すように実験の全期間を通じて0.04~0.177の間で変動しており、平均値が0.083であった。CA膜の場合では、膜透過水のE260は図-5に示すように、0.5mgAl/LのPAC注入率で凝集を行う場合に、0.025~0.095の間で変動しており、平均値が0.046であったが、2mgAl/LのPAC注入率で凝集を行う時に0.023~0.078の間で変動しており、平均値が0.04であった。PAN膜の場合では、膜透過水のE260は図-5に示すように、0.5

mgAl/Lの PAC注入率で 凝集を行う場合に、0.026~0.096の間で変動しており、平均値が0.048であったが、2mgAl/LのPAC注入率で凝集を行う時に0.022~0.081の間で変動しており、平均値が0.042であった。

4500時間にわたる運転での水質分析データから、膜透過水のE260は原水のE260に従って変動しているが、運転時間と関係がないことが分かった。表-2に示すように、凝集処理した膜透過水についてのE260除去率は非凝集の場合より大きく、2mgAl/LのPAC注入率で凝集を行った膜透過水 について

表-2 各系列の有機物質の平均除去率

膜材質	圧力 kPa	PAC mg/l	E260 %	TOC %	DOC %	THMFP %
CA	100	0	30.5	46.3	18.5	
CA	50	0.5	45.3	57.6	20.5	25.6
CA	100	2	46.7	56.4	31.6	18.2
CA	50	2	52.2	60.8	26.3	34.1
PAN	100	0	32.5	48.3	20.9	14.5
PAN	50	0.5	42.3	58.6	22.2	12.8
PAN	100	2	48.8	55.9	34.7	14.5
PAN	50	2	50.2	61.4	27.6	35.4

のE260除去率は0.5mgAl/LのPAC注入率の場合に比べて若干高い。第一シリーズの実験(操作圧力が100kPa)では、PAN膜のE260除去率はCA膜より若干高いが、第二シリーズの実験(操作圧力が50kPa)では、逆にCA膜のE260除去率が若干高い。また、第一シリーズの実験と第二シリーズの実験の結果では、2mgAl/LのPAC注入率で凝集を行う膜透過水のE260は、その凝集水を0.45μmノメンブレンでろ過したものより高いことが多い(図-4、5)。

循環水と逆洗排水のE260は高く、いずれも原水のE260に従って変動していた。

膜透過水についてのTOCとDOC(0.45μmノメンブレンでろ過した溶解性有機炭素)の除去率を表-2に示す。E260の結果と同じように、凝集時にTOCの除去率は非凝集の場合より高く、2mgAl/LのPAC注入率で凝集を

行う場合のTOC除去率は0.5mgAl/LのPAC注入率の場合に比べて若干高い。また、第一シリーズの実験と第二シリーズの実験の結果では、2mgAl/LのPAC注入率で凝集を行う膜透過水のDOCは、その凝集水を0.45μmのメンブレンでろ過したものより高いことが多かった。

透過水のトリハロメタン生成能の除去率も表-2に示す。膜透過水のトリハロメタン生成能が原水より若干低くなるが、有効な除去が得られるとは言い難い。E260とTOCの結果と同じように、凝集により除去率が若干高くなり、2mgAl/LのPAC注入率で凝集を行う場合の除去率は0.5mgAl/LのPAC注入率の場合に比べて若干高い。また、循環水にトリハロメタン生成能の起因物質が蓄積していた。

4 膜透過抵抗についての検討

4.1 膜透過抵抗

膜透過抵抗は式(1)により求められる。

$$J=(P_1-P_2)/\mu/R \quad (1)$$

ここでは、Jは膜透過水流束で、P₁、P₂はそれぞれ膜の一次側、二次側の圧力で、μは透過水の粘度で、Rは膜透過抵抗である。

図-6と図-7にそれぞれ第一シリーズの実験と第二シリーズの実験での膜透過抵抗の経時変化を示す。100kPaの操作圧力の場合では、50kPaの場合に比べて膜透過抵抗の上昇が激しかった。凝集により、膜抵抗の増加が緩やかになり、凝集剤注入率を高くすると、抵抗の上がり方が激しかった。また、50kPaの操作圧力の場合では、PAN膜よりもCA膜の方が抵抗の上昇は緩やかであった。

膜透過抵抗は以下の三つの部分に分けることができる。すなわち、膜自身の抵抗、膜表面に形成されたケーキ層(逆洗により剥離できる部分)の抵抗及び膜孔内と膜表面にある附着物(逆洗により剥離できない)による抵抗である。膜自身の抵抗は初期の膜透過流束を式(1)に代入して求められる。膜表面のケーキ層の抵抗は逆洗直

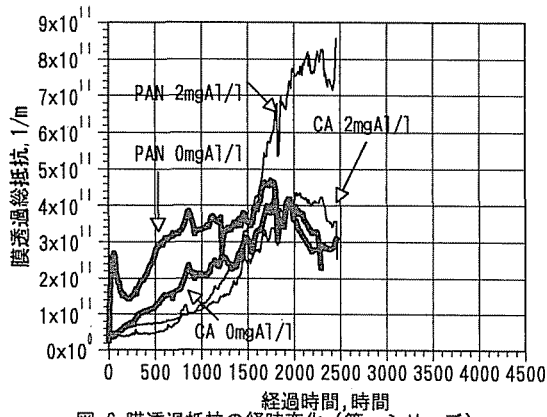


図-6 膜透過抵抗の経時変化 (第一シリーズ)

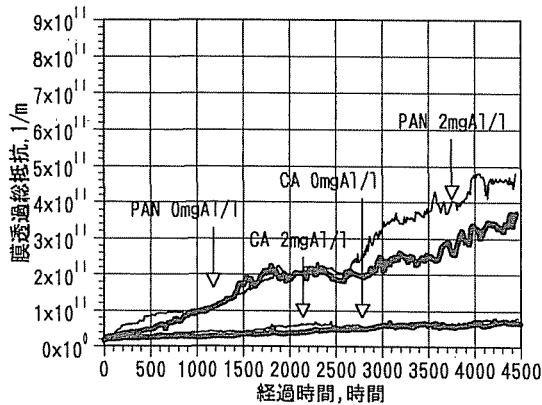


図-7 膜透過抵抗の経時変化 (第二シリーズ)

前と直後の透過水流束を式(1)に代入して求めた膜透過抵抗の差で計算できる。附着物質による抵抗は逆洗直後の膜透過抵抗から膜自身の抵抗を引いて求められる。図-8にスタート直後、1000、2000、4000時間経過後の2分間隔の細かい膜抵抗の経時変化を示す。30分毎の逆洗による膜表面のケーキ層抵抗の変動を図-8から知ることができる。

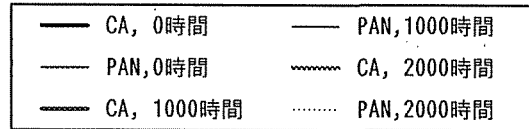
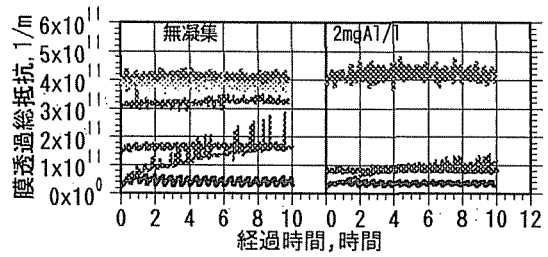
図-9に実験データから解析した膜自身の抵抗、ケーキ層抵抗及び附着抵抗の経時変化を示す。膜自身の抵抗は一定で、ケーキ層抵抗が全実験期間にあまり変わらないのに対して、附着抵抗が膜抵抗の増加を支配している。

凝集剤注入率と操作圧力、膜材質が膜の附着抵抗に大きな影響を与えている。

4.2 凝集操作の影響

図-2と図-6、7、8、9から見られるように、膜透過流束が凝集により高くなり、膜透過抵抗、特に附着抵抗の部分が小さくなった。これは凝集により原水中の膜の目詰

まりを起こしやすい物質(例えば、フミン質など)の寸法が大きくなり、膜孔内へ入る。



(b) 50kPaの場合の2分間隔の膜抵抗の経時変化

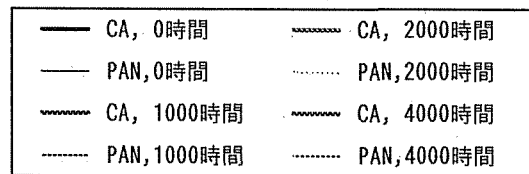
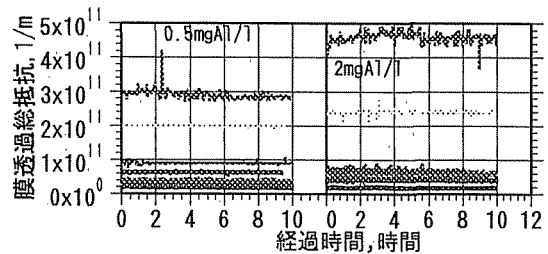


図-8 2分間隔の膜抵抗の経時変化

り込み難くなったためと考えられる。

図-3、7、8、9に示したように、凝集剤注入率が高いほど、膜透過水流束が低くなり、膜透過抵抗、特に附着抵抗の部分が大きくなった。これは凝集剤注入率が高い場合には、膜表面に水酸化アルミニウムを含んだ粘性の高く、緻密なケーキ層をできてしまい、膜表面への粘着力が大きくなって、物理洗浄により剥離されにくく、だんだん膜表面に付着して、附着抵抗が大きくなったためと考えられる。

4.3 操作圧力の影響

図-6、7、8、9から見られるように、操作圧力が膜透過抵抗に大きな影響を与えていた。100kPaの操作圧力に比べて、50kPaの場合の膜透過抵抗、特に附着抵抗はかなり低い値を示していた。その理由は以下の

通りと考えられる。

①高い操作圧力の場合では、膜孔内に侵入した膜の目詰まり物質の量が多くて、附

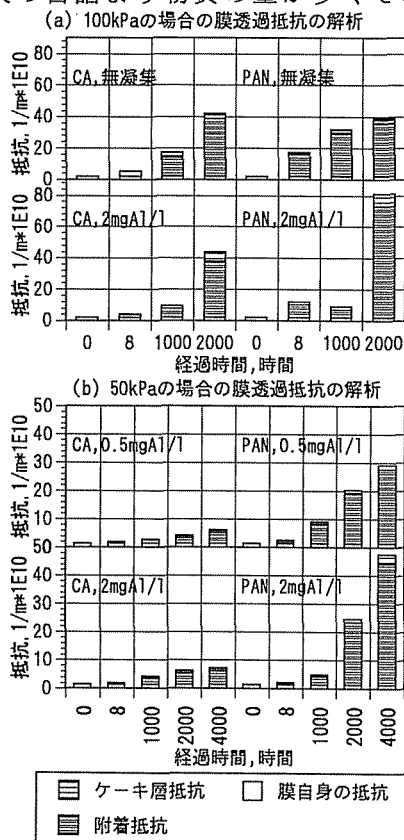


図-9 膜透過抵抗の解析

着抵抗が高くなった。

②膜表面に附着したケーキ層が高い圧力で圧密されて、附着抵抗が高くなった。

③高い操作圧力で抑留された目詰まり物質は、操作圧力が低い場合と同じ条件で逆洗してもそれほど剥離されず、徐々に膜孔内と膜表面に蓄積し、附着抵抗を大きくした。

4.4 膜材質の影響

親水性のCA膜の透過抵抗が疎水性のPAN膜より低い値を示し、特に50kPaの操作圧力の場合では、かなり低い附着抵抗を示した(図-7、8、9)。これは以下の理由によるものと考えられる。

①親水膜に親水性のフミン質などの膜汚染物質が附着難いが、疎水性のPAN膜は比較的汚染しやすい。これはLaineら⁵⁾やC abssudら⁶⁾も報告している。

②PAN膜の方は逆洗時に次亜塩素酸ナト

リウムを入れていなかったために、膜表面に微生物のポリマにより抑留された懸濁物質が強く附着して、逆洗をする時に容易に剥離できない。

③親水性のCA膜の場合では、逆洗により膜表面のケーキ層は疎水性のPAN膜より剥離しやすい。

4.5 膜透過抵抗と膜表面の掃流

逆洗によるケーキ層抵抗の低減以外の、上下に振れる細かい振幅はクロスフロー方式の膜表面の掃流により、ある程度まで形成されたケーキ層を剥離されたことを示している。

膜表面に抑留された濁質(ケーキ層)の一部分は掃流作用により循環水中に入り、一部分は逆洗により逆洗排水に入り、残る部分は膜表面に附着した。掃流作用によるケーキ層剥離は膜表面からのせん断力と膜表面へのケーキ層の粘着力に決められる。同じ膜面流速の場合では膜表面のせん断力は一緒であるが、膜表面へのケーキ層の粘着力は膜表面の性質と循環水中の懸濁物質の性質と関係がある。凝集により、循環水中の懸濁物質の性質が変わったために、膜表面への粘着力が大きくなって、掃流によるケーキ層の剥離は難しくなった。そのために同じ膜材質、膜表面流速では、凝集により循環水の濁度が非凝集の場合より低くなり、逆洗排水の濁度が高くなった。また、図-6、7に示すように、PAC注入率が高い場合では、膜表面への粘着力も高くなって、PAC注入率が低い場合に比べて循環水の濁度が低い、逆洗排水の濁度が高い。

5 結論

前処理としての凝集・非凝集、操作圧力の100kPa・50kPa、膜材質の親水性膜・疎水性水膜等の実験条件を設定し、無薬洗で、長時間の膜ろ過実験を行い、凝集、操作圧力及び膜材質の膜透過水流束と膜透過抵抗への影響について検討し、以下の結果を得た。

1) 凝集により、原水中の膜の目詰まり物質の寸法が大きくなり、膜孔内へ入り込

み難くなって、附着抵抗が低くなったために、高い膜透過水流束が得られた。しかし、凝集剤を注入し過ぎた場合には、膜表面へのケーキ層の粘着力が大きくなって、クロスフロー方式での膜面の掃流や逆流洗浄により、ケーキ層の剥離が難しくなって、附着抵抗が逆に高くなって、膜透過水流束が低くなる。

2) 高い操作圧力の場合では、膜の目詰まり物質が膜孔内に押し詰められたり、膜表面に附着されたケーキ層が圧密されたり、また、操作圧力が低い場合と同じ条件で逆洗しても、ケーキ層をそれほど剥離できないために、操作圧力が50kPaの場合は、100kPaの場合より高い膜透過水流束が得られた。

3) 親水性のCA膜は、疎水性のPAN膜よりも汚染され難く、逆洗時に、次亜塩酸ナトリウムを注入して、膜の生物ファウリングを抑制されているために、かなり高い膜透過水流束が得られた。

参考文献

【1】丹保憲仁、小澤源三ら：分離寸法を異にするMF膜とUF膜システムの処理特性評価、水道協会雑誌、Vol.63、No7、pp.16(1994.7)

【2】伊藤孝、鈴木辰彦、渡辺義公、小澤源三、丹保憲仁：膜処理に及ばず凝集操作の影響、第46回全国水道研究発表会講演集、pp.234(1995.4)

【3】須田康司、卞如林、渡辺義公、小澤源三、丹保憲仁：UF膜システムの処理特性評価、第46回全国水道研究発表会講演集、1995.4

【4】卞如林、須田康司、渡辺義公、小澤源三、丹保憲仁：UF膜システムにおける凝集・操作圧力の影響、第50回全国土木学会研究発表会講演集、pp.1740(1995.9)

【5】Laine, J.M., et al, Effects of Ultrafiltration Membrane Composition, J. of AWWA, pp.61(1989.11)

【6】Cabassud, C., et al Ultrafiltration

as a Nonpolluting Alternative to Traditional Clarification in Water Treatment, Vol.28, No.3, pp194(1991)