

## 〈研究発表〉

前凝集-膜ろ過プロセスにおけるナノフロックが  
不可逆的膜ファウリングの進行に及ぼす影響

丁 青<sup>1)</sup>, 山 村 寛<sup>2)</sup>, 村 田 直 樹<sup>3)</sup>  
青 木 伸 浩<sup>4)</sup>, 米 川 均<sup>5)</sup>, 渡 辺 義 公<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> 中央大学大学院 (〒112-8551 東京都文京区春日1-13-27 E-mail: dingqing1988@gmail.com)

<sup>2)</sup> 中央大学 (〒112-8551 東京都文京区春日1-13-27 E-mail: yamamura.10x@g.chuo-u.ac.jp)

<sup>3)</sup> メタウォーター(株) (〒475-0825 愛知県半田市前潟町1番地 E-mail: murata-naoki@metawater.co.jp)

<sup>4)</sup> メタウォーター(株) (〒101-0041 東京都千代田区神田須田町1-25 E-mail: aoki-nobuhiro@metawater.co.jp)

<sup>5)</sup> メタウォーター(株) (〒467-8530 名古屋市瑞穂区須田町2-56 E-mail: yonekawa-hitoshi@metawater.co.jp)

<sup>6)</sup> 中央大学 (〒112-8551 東京都文京区春日1-13-27 E-mail: yoshiw@tamacc.chuo-u.ac.jp)

## 概 要

凝集と膜ろ過を組み合わせた新たな浄水システムにおいて、不可逆的膜ファウリング (I.F.) の抑制が求められている。本研究では、サブマイクロ粒子のゼータ電位 (Z.P.) に着目し、凝集剤注入率と pH がマイクロフロック ( $mF$ :  $>0.5\mu\text{m}$ ) 及びナノフロック ( $nF$ :  $<0.5\mu\text{m}$ ) の Z.P. に及ぼす影響について検討する。本研究により、サイズよりフロックの Z.P. が異なることを解明した。特に、I.F. に関与する  $nF$  は低 pH (5.0~5.5) 範囲で中和され、凝集-膜ろ過ハイブリッドシステムにおいて、 $nF$  の Z.P. が  $-5\text{mV}$  付近で、PVDF 膜の I.F. の進行度が最小となることが明らかになった。

キーワード：ナノフロック, ゼータ電位, 不可逆的膜ファウリング

## 1. はじめに

## 1.1 浄水処理の動向

現在、世界の都市部における水代謝システムは、大量輸送、大量消費を前提とした一過性の上下水道施設を基に構成されている。しかし、各地で頻発する水不足、水道水源の汚染、クリプトスポリジウムによる集団感染など、一過性の都市水代謝システムには近年多くの綻びが目立ち始めている。今後、安全で良質な水を確保し続けていくためには、下水再利用や多元給水等を積極的に導入した新たな水代謝システムが必要となる。

## 1.2 膜ろ過を用いる浄水システムの開発

膜による浄水処理は、従来の砂ろ過法と比較して簡単に処理水質を飛躍的に向上させることが出来る一方で、施設の小型化・分散化が容易に可能であることから、水の再利用を前提とした新たな水代謝システムの基盤要素技術となりうる潜在力がある<sup>1)</sup>。一方、限外ろ過膜や精密ろ過膜を用いる浄水処理は溶存有機物の除去は困難であり、消毒副生成物であるトリハロメタンの生成抑制が課題となっている<sup>2)</sup>。また、膜目詰ま

り (膜ファウリング) の発生によりろ過効率が著しく低下することが、膜ろ過法の実用を阻む上で大きな課題となっている。これまでに、膜ファウリングの抑制及び溶存有機物の除去を目的<sup>3,4)</sup>として、既存の凝集沈殿法と膜を組み合わせた「凝集-膜ろ過ハイブリッドシステム」が提案されている<sup>5)</sup>。

濁質の凝集機構は50年以上にわたり様々に検討されている。一般的に、荷電中和による凝塊化、またはスウィープフロック形成による共沈が凝集機構として提案されているが、原水中に含まれる有機物の特性、凝集 pH、凝集剤注入率、攪拌強度など、フロック形成に係わる条件が多いため、最適凝集条件の選択は経験によるところが大きい。特に、凝集-膜ろ過ハイブリッドシステムは、有機物を良好に除去しうる凝集条件と、膜ファウリングを抑制しうる凝集条件が一致しないことが既存の研究において多数報告されており、未だ本システムを効率的に制御する方法は明らかになっていない<sup>6)</sup>。

膜ファウリングには、「サブマイクロフロック」と呼ばれる膜の孔径付近の粒子の関与がこれまでに多く報告されている<sup>7,8)</sup>。一方、凝集プロセスによって生成するサブマイクロフロックの挙動については未だ不

明な点が多く、どのような条件でどのくらいの大きさのサブマイクロ粒子がどのくらいの量発生するのか、またどのような特性を持ったサブマイクロ粒子が膜ファウリングに影響を及ぼすのか、未だに様々に議論されている<sup>9-11)</sup>。凝集-膜ろ過ハイブリッドシステムの効率的な運用のためには、膜ファウリングの進行を促進する凝集フロック特性を明らかにし、前凝集処理における最適凝集条件を容易に設定しうる凝集指標を探索する必要がある。

### 1.3 研究目的

本研究では、サブマイクロ粒子のゼータ電位に着目し、凝集剤注入率と pH がマイクロフロック ( $mF$ :  $>0.5 \mu\text{m}$ ) 及びナノフロック ( $nF$ :  $<0.5 \mu\text{m}$ ) の表面電荷特性に及ぼす影響について検討する。また、ベンチスケール凝集-膜ろ過連続運転の結果から、不可逆的膜ファウリング (I.F.) の進行と相関の高いフロック特性を探索する。

## 2. 実験方法

### 2.1 原水

本研究では、金町浄水場 (東京都) の水道水源である江戸川表流水を使用し、ステンレス製フィルター ( $10 \mu\text{m}$ ) で懸濁成分を除去したものを原水として用いた。原水の水質は **Table 1** に示す。

**Table 1** 原水の水質

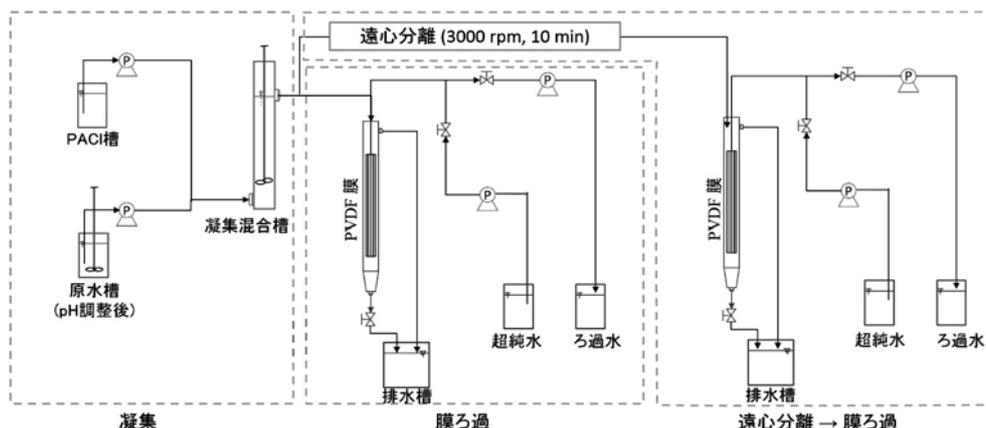
pH	7.9
TOC (mg/L)	1.1
UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.023
濁度 (TU)	1.9
アルカリ度 (mg-CaCO <sub>3</sub> /L)	9.9

### 2.2 凝集実験-フロックの解析

凝集剤はポリ塩化アルミニウム (PACl: 10% as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を使用した。0.1 N の NaOH 及び HCl により任意の pH に調整した。PACl 注入率を 0.3~3.0 mg-Al/L の 5 段階、pH を 5.0~8.0 の 6 段階に変化させ、合計 30 条件でジャーテストを行った。原水に PACl を添加し、160 rpm で 3 分間の急速攪拌 ( $G=207 \text{ s}^{-1}$ ) を行う<sup>12)</sup>ことで、凝集フロックを形成させた。3 分間静置後の水面から 2 cm の上澄みに含まれるフロックを「マイクロフロック ( $mF$ )」と定義し、上澄みをさらに遠心分離 (3000 rpm, 10 min),  $1.0 \mu\text{m}$ ,  $0.5 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過したものを「ナノフロック ( $nF$ )」と定義した。 $mF$ ,  $nF$  について、光学顕微鏡とブルーレーザーを組み合わせたナノ粒子分析装置 ZEECOM<sup>®</sup> (Microtec Co., Ltd., Japan) を用いてゼータ電位 (Z.P.) を測定した。得られたデータはソフト OriginPro 9.1.0 J により 3 次元等高線のグラフに変換した。

### 2.3 凝集-膜ろ過実験

フロックの Z.P. 分布に基づいて決定した 6 凝集条件及び原水のみ条件において、ベンチスケール凝集-膜ろ過連続運転<sup>13)</sup>を実施した。膜は公称孔径  $0.1 \mu\text{m}$  のポリフッ化ビニリデン (PVDF: 旭化成ケミカルズ) 製の MF (Micro-filtration) 中空糸膜を用い、定流量 ( $1.5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{日}$ ) 条件下において 13 時間の全量ろ過運転を行った。ろ過実験中 15 分に 1 回 30 秒間の逆洗を行うことで、膜面に堆積したケーキ層を除去した。また、凝集した水を遠心分離 (3000 rpm, 10 min) することで、大きいフロックを除去した後同じ膜ろ過を行った。凝集-膜ろ過及び凝集-遠心分離-膜ろ過実験装置のフローシートは **Fig. 1** に示す。



**Fig. 1** 凝集-膜ろ過及び凝集-遠心分離-膜ろ過実験装置のフローシート

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 フロックの表面電荷特性

Fig. 2 に縦軸に PACI 注入率, 横軸に pH で示した (a)  $mF$  及び (b)  $nF$  の 3 次元 Z.P. 分布を示す。Fig. 2 より, (a)  $mF$  と (b)  $nF$  で Z.P. の分布が大きく異なり,  $nF$  の等電線 (Z.P.=0 の条件) は,  $mF$  より低 pH 側であることが明らかになった。これは  $nF$  が  $mF$  に比べて表面積が大幅に増大したため, 表面エネルギーポテンシャルが上昇したためであると考えられる。また, pH を一定に設定した場合,  $mF$  と  $nF$  で大きく挙動が異なることが明らかになった。 $mF$  では, PACI 注入率の上昇に伴って Z.P. が上昇した一方で,  $nF$  では PACI 注入率が増加しても Z.P. が変化しにくく, 荷電中和のためには, 低 pH (5.0~5.5) 範囲で調整する必要があることが明らかになった。

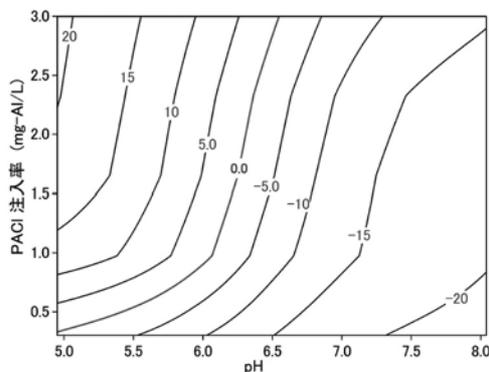


Fig. 2 (a)  $mF$  の Z.P. (mV) 分布

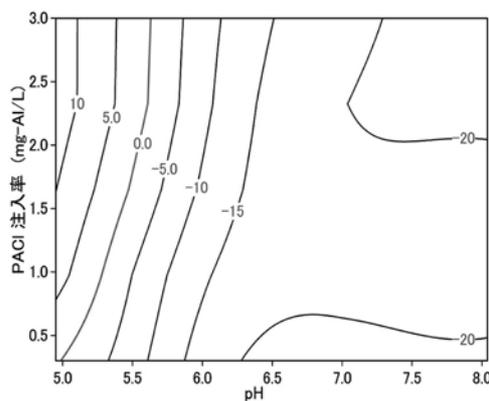


Fig. 2 (b)  $nF$  の Z.P. (mV) 分布

#### 3.2 不可逆的膜ファウリングの進行と Z.P. の関係

フロックの Z.P. 分布 (Fig. 2) に基づいて決定した 6 種の凝集条件 (Table 2) において, ベンチスケール凝集-膜ろ過及び凝集-遠心分離-膜ろ過連続運転 (Fig. 1) を実施した。

不可逆的膜ファウリング (I.F.) の進行とフロックの Z.P. を検討するため, 縦軸に 13 時間終了際の膜間

差圧 (TMP) と新膜のポテンシャルより割り算した不可逆的膜ファウリングポテンシャル (I.F.P.), 横軸にその条件における  $mF$  と  $nF$  の Z.P. をプロットして, 二次多項式でフィットした。

Table 2 凝集条件

運転番号	運転条件	
	pH	PACI 注入率 (mg-Al/L)
1	5.5	1.0
2	6.5	1.0
3	7.5	1.0
4	5.5	3.0
5	6.5	3.0
6	7.5	3.0

Fig. 3 の「▲」と「●」に示すように, 凝集-膜ろ過において I.F.P. の上昇度は,  $nF$  の Z.P. と非常に高い相関 ( $R^2=0.86$ ) がある一方で, I.F.P. の上昇度と  $mF$  の Z.P. との相関 ( $R^2=0.51$ ) はほとんど見られなかった。さらに, Fig. 3 の「■」と「●」を比較すると, 凝集-遠心分離-膜ろ過において I.F.P. の上昇度と  $nF$  の Z.P. は, 凝集-膜ろ過より高い相関 ( $R^2=0.89$ ) を持つことが明らかになった。よって, 凝集後に,  $nF$  の Z.P. を測定することで, I.F.P. を予測することが可能であると考えられる。

Fig. 3 から,  $nF$  の荷電がゼロ付近 ( $-5$  mV) の際に膜ファウリングの進行は極小をとり, Z.P. の増加, 及び減少に伴って再びファウリング進行が増加する「二次曲線」を描くことが推定される。この結果は,  $nF$  と膜面に働く静電気力が膜ファウリングの進行に重要な役割を果たすためと考えられる。

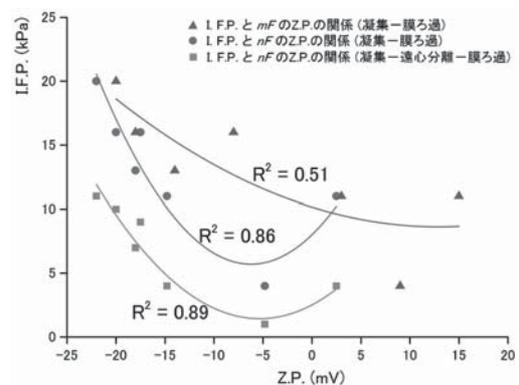


Fig. 3 I.F.P. と  $mF$  及び  $nF$  の Z.P. の関係

### 4. ま と め

本研究は凝集フロックの表面電荷特性及び不可逆的膜ファウリングの抑制指標を検討した結果, 以下のこ

とが明かになった。(1)  $nF$  と  $mF$  は Z. P. 特性が異なる。 $nF$  の Z. P. は PACl 注入率には影響されにくい。 $nF$  を荷電中和のためには、低 pH (5.0~5.5) 範囲で調整する必要がある。(2) 凝集-膜ろ過ハイブリッドシステムでは、 $nF$  の Z. P. を測定することにより、PVDF 膜の不可逆的膜ファウリングの進行度を予測することができる。 $nF$  の Z. P. がゼロ付近 (-5 mV) の際に膜ファウリングの進行は極小となる。

#### 参考文献

- 1) D. Furukawa: A Global Perspective of Low Pressure Membranes, National Water Research Institute: Fountain Valley, CA, March (2008)
- 2) P. C. Singer: Control of disinfection by-products in drinking water, J. Environ. Eng., Vol. 120, No. 4, pp. 727-744 (1994)
- 3) J. Y. Shin, R. F. Spinette and C. R. O'Melia: Stoichiometry of coagulation revisited, Environ. Sci. Technol., Vol. 42, No. 7, pp. 2582-2589 (2008)
- 4) A. Matilainen, M. Vepsäläinen and M. Sillanpää: Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review, Adv. Colloid Interface Sci., Vol. 159, No. 2, pp. 189-197 (2010)
- 5) H. Huang, K. Schwab and J. Jacangelo: Pretreatment for Low Pressure Membranes in Water Treatment: A Review, Environ. Sci. Technol., Vol. 43, No. 9, pp. 3011-3019 (2009)
- 6) W. Gao, H. Liang, J. Ma, M. Han, Z. Chen, Z. Han and G. Li: Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review, Desalination, Vol. 272, No. 1-3, pp. 1-8 (2011)
- 7) B. Zhao, D. Wang, T. Li, C. W. K. Chow and C. Huang: Influence of floc structure on coagulation-microfiltration performance: Effect of Al speciation characteristics of PACls, Sep. Purif. Technol., Vol. 72, No. 1, pp. 22-27 (2010)
- 8) E. Barbot, S. Moustier, J. Bottero and P. Moulin: Coagulation and ultrafiltration: Understanding of the key parameters of the hybrid process, J. Membr. Sci., Vol. 325, No. 2, pp. 520-527 (2008)
- 9) P. Park, C. Lee and S. Lee: Variation of specific cake resistance according to size and fractal dimension of chemical flocs in a coagulation-microfiltration process, Desalination, Vol. 199, No. 1-3, pp. 213-215 (2006)
- 10) J. Lee, S. Lee, M. Jo, P. Park, C. Lee and J. Kwak: Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment, Environ. Sci. Technol., Vol. 34, No. 17, pp. 3780-3788 (2000)
- 11) K. Kimura, T. Maeda, H. Yamamura and Y. Watanabe: Irreversible membrane fouling in microfiltration membranes filtering coagulated surface water, J. Membr. Sci., Vol. 320, No. 1-2, pp. 356-362 (2008)
- 12) N. Murata, N. Aoki, F. Li, H. Yonekawa and N. Motoyama: Effect of pre-coagulation condition on ceramic membrane filtration, Journal of Japan Society of Civil Engineers, Ser. G (Environ. Res.), Vol. 68, No. 7, pp. 59-68 (2012)
- 13) M. Li, G. Wu, Y. Guan and X. Zhang: Treatment of river water by a hybrid coagulation and ceramic membrane process, Desalination, Vol. 280, No. 1-3, pp. 114-119 (2011)