

膜ろ過プロセスにおけるフミン質の除去

Removal of Humic Substances by Membrane Filtration Process



(環)製品開発室
藤 井 匡
Tadashi Fujii
北海道大学 研究員
卜 如 林
Rulin Bian

千歳川表流水の膜ろ過実験の結果に基づき、膜ろ過プロセスにおけるフミン質の除去特性についての検討を行い、膜面の濃度分極現象がフミン質の除去に大きな影響を及ぼすことが分かった。中空糸 UF 膜のクロスフローろ過では、膜細孔径よりはるかに大きな分子サイズをもつフミン質しか除去できず、そのほとんどは逆輸送されずに膜面に堆積する。振動を伴う MF, UF, NF 膜ろ過では、膜面からのフミン質分子の逆輸送速度が大きく、除去されたフミン質が濃縮水に逆輸送されるため、膜面の濃度分極が抑制され、フミン質の除去性が高められる。また、振動によるフミン質の除去性の向上効果は、脱塩率30%以上のNF膜ろ過で最も大きいことが明らかとなった。

This paper dealt with the experimental results concerning the removal of humic substances in Chitose River water by membrane filtration processes. The phenomenon of concentration polarization influences the removal of humic substances. Ultrafiltration (UF) operated under the cross-flow mode can remove only humic substances with a molecular size larger than the membrane pore size. In the cross-flow UF process, the removed humic substances were accumulated on the membrane surface. The vibration action increased the removal efficiency of humic substances in the microfiltration, UF and nanofiltration process. Strong shear produced by the vibration diffused away the humic substances from the membrane surface to the bulk water, therefore the accumulation of humic substances on/ near the membrane surface, i.e. formation of concentration polarization boundary layer, is prohibited.

Key Words :

膜	ろ	過	Membrane filtration			
濃	度	分	極	Concentration polarization		
フ	ミ	ン	質	Humic substances		
ク	ロ	ス	フ	ロ	ー	Cross-flow
振			動	Vibration		

まえがき

水道水質基準では、トリハロメタンを代表とする消毒副生成物に関する規制が厳格になりつつある。塩素消毒に変わる生物学的安定化技術が開発されていない現段階では、消毒副生成物を削減するため、水道原水中の消毒副生成物の前駆物質であるフミン質を如何に除去するかが重要である。

汚濁河川水中のフミン質には、植物成分などが土壤中で分解、縮合して生じる陸成フミン質、及び水中の有機物や水生生物成分から生成する水成フミン質の他に、処理または未処理のし尿水、下水、工場排水などの放流水からのフミン質も含まれている。また、フミン質は特定の化学構造をもつ単一化学物質ではなく、様々なサイズと物理化学的性質を有する混合系である。

従来の凝集・沈殿・砂ろ過にオゾン酸化・活性炭吸着を組み合わせた高度浄水処理システムでは、フミン質が有効に除去される一方で、敷地面積の増大等のデメリットが挙げられている。次世代の水処理技術として注目されている膜ろ過プロセスにおけるフミン質の除去特性、膜ファウリングとのかかわりなどについては、現在のところ、まだ十分に検討されていないのが現状である。

本報では、膜ろ過における濃度分極現象、粒子の輸送と逆輸送を考察した上、中空糸クロスフローUF膜ろ過、及び振動型膜分離装置VSEP™ (VSEP = Vibratory Shear Enhanced Processing, 製造元: 米国 NEW LOGIC INTERNATIONAL INC.) を用いたMF, UF, NF 膜ろ過におけるフミン質の除去特性についてまとめた結果を報告する。

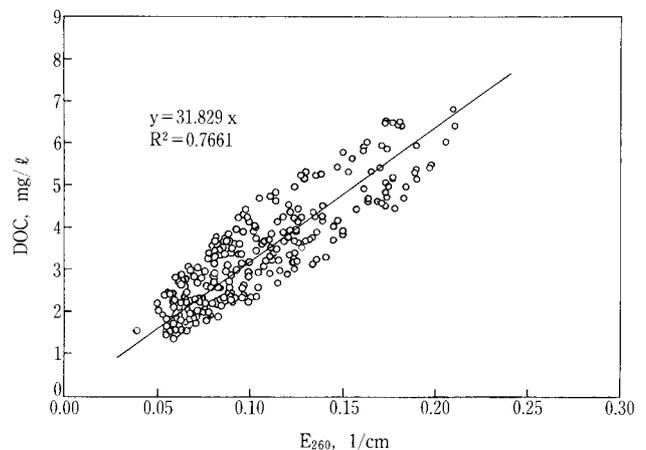
1. 千歳川表流水中のフミン質

フミン質は天然河川水中の有機物の大部分を占める¹⁾。河川水に含まれているフミン質の濃度と粒径分布は、その流域特性によって支配される。千歳川流域の中・下流部は泥炭地帯特有のフミン酸とフルボ酸がフミン質の主体となっている。第1図に千歳川原水におけるフミン質の濃度指標である260 nm 紫外部吸光度(E_{260})と溶解性有機炭素濃度(DOC)の関係を示す。 DOC/E_{260} が約32と低いことから、原水中の溶解性有機物はフミン質が主体であることが分かる¹⁾。このような天然水中の有機成分は、DOCを測定せず、簡単に測定できる E_{260} を用いて評価することが可能である。

第2図に実験原水である千歳川表流水中のフミン質を分子篩膜により分画した結果を示す。千歳川原水中のフミン質は、主に見かけ分子量10万 Da 以上

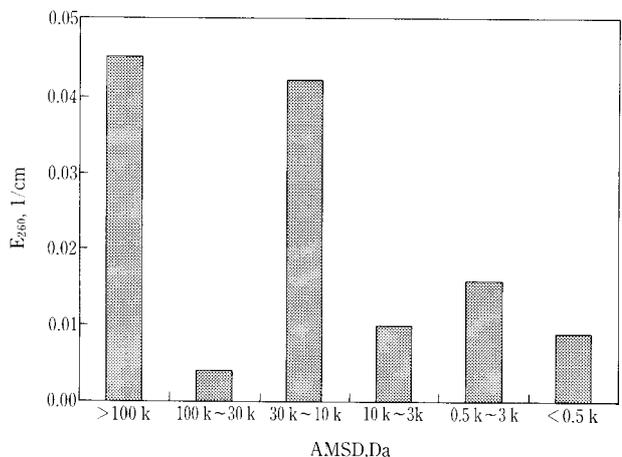
(35%)の高分子領域と3万 Da 以下(60%)の低分子領域に分布していることが分かる。

フミン質の見かけ分子量の測定には、ゲルろ過法、分子篩膜ろ過法などの方法がある。ゲルろ過法は、有機成分とゲルの親和性の影響を受けやすいが、短時間、少量のサンプルで見かけ分子量の結果が得られる。一方、分子篩膜法は、無荷電の親水性膜を用いることにより、有機成分と膜の親和性の影響を小さくすることができるが、長時間、多量のサンプルが必要となり、また、濃度分極の影響を受ける可能性がある。本報では、この二つの方法を併用して、膜ろ過におけるフミン質の除去特性を検討した。



第1図 千歳川原水のDOCと E_{260} の関係(1994/10~1998/12)

Fig. 1 Correlation between DOC and E_{260} of Chitose river water during the period of Oct. 1994 to Dec. 1998



第2図 分子篩膜による千歳川原水中のフミン質の分画
Fig. 2 AMSD of humic substances in Chitose river water by ultrafiltration fractionation

2. 濃度分極と物質輸送

2.1 濃度分極

膜ろ過では、除去された物質が膜面付近に濃縮され、濃度分極現象が生じる。濃度分極は膜ろ過の分離性能に大きな影響を及ぼす。

第3図は濃度分極の概念を示す。第1式は濃度分極を表す木村—Sourirajan式である。

$$\ln[(C_M - C_P)/(C_F - C_P)] = J_V/k \quad (1)$$

ここで、 C_P 、 C_F 、 C_M はそれぞれ透過水、供給水および膜面の分離物質濃度(mol/m³)、 J_V は膜透過水流束(m/s)、 k は物質移動係数(m/s)である。物質移動係数 k は拡散係数(D , m²/s)と濃度分極境界層の厚み(δ , m)の比である。通常、クロスフローの線速度を上げると、境界層厚み δ が小さくなり、物質移動係数 k は大きくなる。それに伴って膜面濃度が下がり、透過水濃度が低くなり、除去性能が高められる。

2.2 粒子輸送と逆輸送

膜ろ過では、阻止された分離粒子は濃度分極により、膜面から濃縮水に逆輸送される。分子サイズがマイクロメートルオーダー以下の粒子の逆輸送速度は、ブラウン拡散(Brownian diffusion)とせん断拡散(Shear-induced diffusion)により支配される。希薄溶液における粒子のブラウン拡散²⁾速度 V_B (m

/s)とせん断拡散速度³⁾ V_S (m/s)はそれぞれ第2式と第3式で求められる。

$$V_B = 1.31(\gamma D_B \phi_w / \phi_b L)^{1/3} \quad (2)$$

$$V_S = 0.072\gamma(a^4 \phi_w / \phi_b L)^{1/3} \quad (3)$$

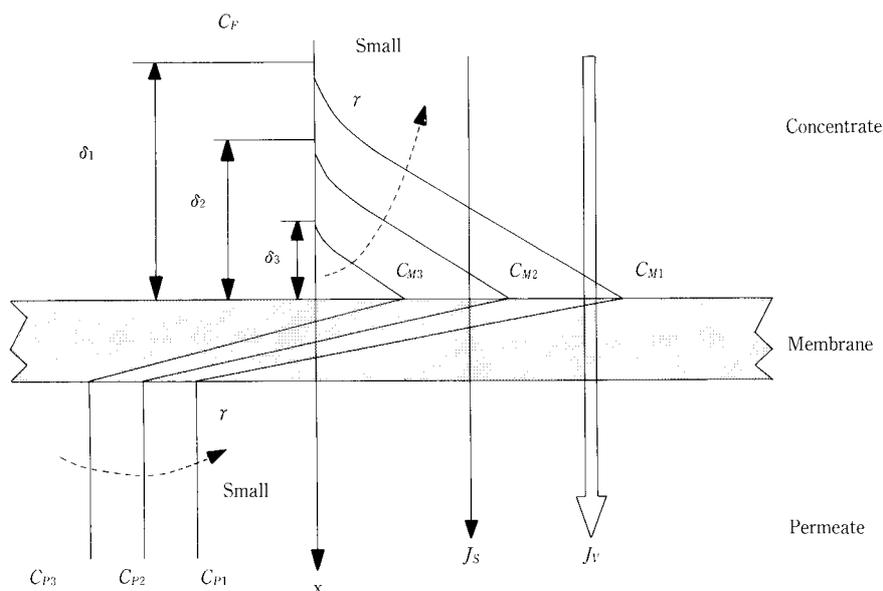
ここで、 γ はせん断速度(s⁻¹)、 D_B は拡散係数(m²/s)、 ϕ_w と ϕ_b はそれぞれ膜面と濃縮側液本体の粒子濃度(Volume fraction, %)、 L はチャンネルの長さ(m)である。

拡散係数 D_B は第4式のStokes-Einstein方程式により求めた。

$$D_B = \kappa T / (6\pi \eta a) \quad (4)$$

ここで、 κ はBoltzmann定数(1.380×10⁻²³J/mol/K)、 T は絶対温度(K)、 η は粘度(Pas)である。

第2式のブラウン拡散速度と第3式のせん断拡散速度の和が粒子の逆輸送速度となる。粒子の膜面への輸送速度が膜透過水流束と等しいとすれば、その逆輸送速度が膜透過水流束を上回ると、粒子は膜面に堆積せず、濃縮水に逆輸送される。クロスフローの線速度を上げると、膜面のせん断速度が大きくなり、粒子の逆輸送速度が大きくなることがよく知られている。



第3図 濃度分極：膜面せん断速度の影響

Fig. 3 Concentration polarization model: effect of shear rate

VSEP は、フィルターパックを振動させることにより膜面に高いせん断力を与えることを特長とする。振幅を 1 inch に設定した Series L の VSEP では、膜外周部、中心部および平均膜面せん断速度はそれぞれ 40423, 103052, 76215 s^{-1} であることが小西ら⁴⁾の計算により求められた。

第 4 図に、 ϕ_w/ϕ_b を 50, L を 0.3m とし、VSEP の振幅を 1 inch, 1/2 inch, 1/4 inch とした場合の平均膜面せん断速度を用いて計算した単一粒子の逆輸送速度を示す。ここで、振動を行わない場合の膜面せん断速度は 0.5 m/s のクロスフロー過に相当すると仮定し、2500 s^{-1} とし計算した。これによると、振動で膜面せん断力を与えることにより、単一粒子の逆輸送速度が大きくなると同時に、最も低い逆輸送速度を有する粒子の粒径も小さい方にシフトすることが分かる。

2.3 フミン質除去に及ぼす膜面せん断力の影響

前述のように、様々な分子サイズを有するフミン質は、その分子サイズと膜の細孔径との相対関係から、次のように分類できる。

① グループ 1 :

膜細孔径よりはるかに大きく、膜の篩い分け作用により 100 % 除去できる部分。

② グループ 2 :

膜細孔径に近い分子サイズを有し、膜ろ過における除去性が透過水流束や膜面せん断速度などの操作条件により左右され、濃度分極の影響を受ける部分。

③ グループ 3 :

膜細孔径よりはるかに小さく、膜ろ過では除去できない部分。

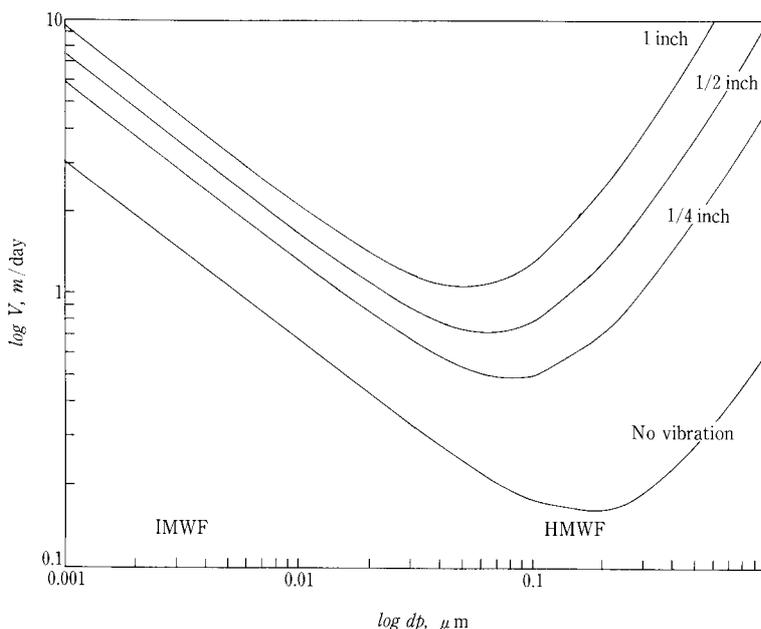
膜の細孔径は幅広い分布を持つため、グループ 1 以外の中・低分子フミン質はほとんどグループ 2 に相当することが考えられる。せん断速度が高いほど、第 4 図に示したように阻止された中・低分子フミン質の膜面からの逆輸送速度が大きく、膜面濃度が低くなる。そのため、第 3 図に示したように濃度分極が抑制され、中・低分子フミン質の除去率が膜面せん断速度の上昇に伴って高くなることが予想される。

3. 膜ろ過プロセスにおけるフミン質の除去

循環ライン(膜濃縮水を原水側に循環するライン)を設けた膜ろ過におけるフミン質除去性の評価には、原水 E_{260} を基準にした除去率、濃縮水を基準にした阻止率、及び膜面濃度を基準にした真の阻止率があるが、次のフミン質の除去率はすべて原水を基準にした除去率を用いた。

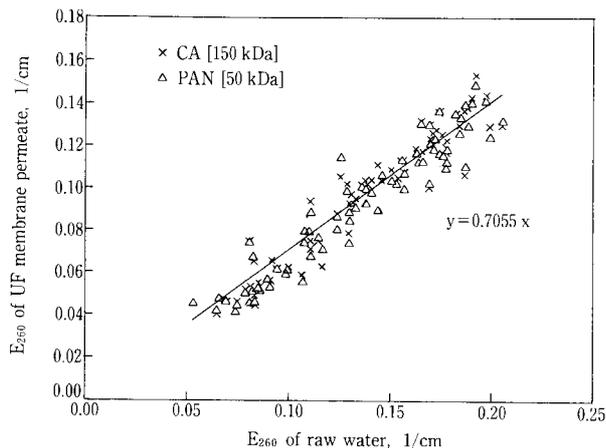
3.1 中空糸クロスフロー UF 膜ろ過

千歳川表流水を実験原水とし、分画分子量 15 万 Da の中空糸の酢酸セルロース膜(CA), 5 万 Da の中空糸のポリアクリロニトリル膜(PAN)を用いて、線速度を 0.5 m/day に設定したクロスフロー UF 膜ろ過の実験を行った。実験期間中の膜透過水 E_{260} と原水 E_{260} の関係を第 5 図に示す。分画分子量の異なる CA 膜と PAN 膜の間には膜透過水 E_{260} の差はほとんど見られず、UF 膜透過水と原水の E_{260}

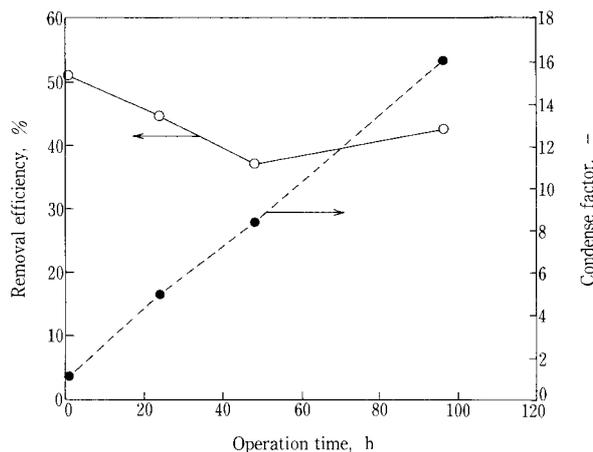


第 4 図 粒子の逆輸送速度に及ぼす VSEP 振幅の影響

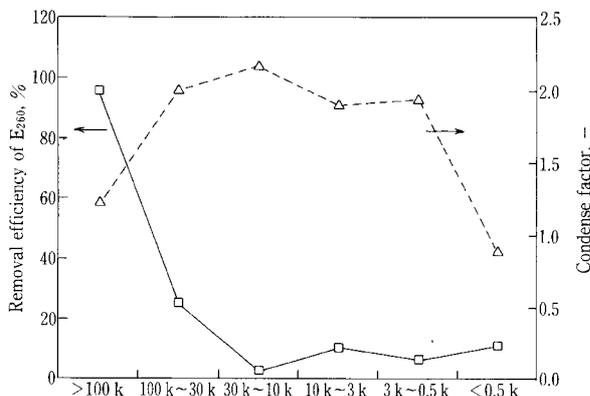
Fig. 4 Influence of amplitude on the particle back transport velocity



第5図 UF膜ろ過における膜透過水 E_{260} と原水 E_{260} の関係
 Fig. 5 Correlation between E_{260} in raw water and E_{260} in permeate of UF membrane filtration



第7図 VSEP-MF膜ろ過における E_{260} 除去率と濃縮倍率の経時変化
 Fig. 7 Removal efficiency and condense factor of E_{260} in VSEP-MF filtration



第6図 CA膜ろ過における分子量別のフミン質除去率と濃縮倍率(2000時間経過, ろ過圧力50 kPa)
 Fig. 6 Removal and concentration of humic substances in CA membrane filtration (operating time=2000 hours, operating pressure=50 kPa)

との間には良好な直線関係が見られた。 E_{260} の平均除去率は約30%であった。

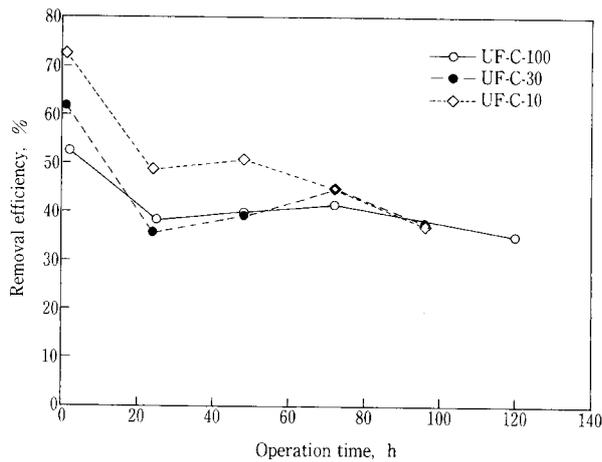
CA膜ろ過で2000時間を経過した時点の分子量別のフミン質除去率と濃縮倍率の関係を第6図に示す。CA膜ろ過では、原水中の見かけ分子量10万Da以上の高分子フミン質はほぼ100%除去されたが、見かけ分子量10万Da以下の低分子フミン質はほとんど除去できなかった。この結果から、クロスフローのUF膜ろ過では、除去されたフミン質のほとんどは、前述の第1グループの高分子フミン質であり、濃度分極の影響を受ける第2グループの中・低分子フミン質はほとんど除去されないことが確認された。

また、第6図によると、循環水中の高分子フミン質の濃縮はほとんど見られず、クロスフローUF膜ろ過で除去された高分子フミン質は、膜面から逆輸送できず、そのほとんどが膜面に堆積することが推察できる。見かけ分子量10万Da以下の低分子フミン質は濃縮側に若干濃縮されていることが確認された。これは、第4図に示したように、低分子のフミン質がブラウン拡散により濃縮側液体本体に逆輸送されていることによるものと考えられる。

3.2 VSEP-MF膜ろ過

テフロン製の公称孔径0.1 μ mのMF膜を用い、振幅1inchでVSEP-MF膜における千歳川原水ろ過実験を行った。 E_{260} の除去率と濃縮水中の濃縮倍率の関係を第7図に示す。 E_{260} 除去率は40%以上となり、前述の中空糸MF、UF膜のクロスフローろ過と比較して高い除去率が得られた。これは、篩い分け作用により除去されるグループ1の高分子フミン質以外に、グループ2の中・低分子フミン質の濃度分極がVSEPの大きな膜面せん断速度により低減されるためと考えられる。

また、VSEP-MF膜ろ過の濃縮水中の E_{260} 濃縮倍率は、ろ過時間の経過と伴って上昇することも第7図から分かる。これは除去されたフミン質は振動による高い膜面せん断速度の下で濃縮水に逆輸送され、膜面に堆積しないことを示唆している。VSEP-MF膜ろ過における E_{260} 除去率がろ過時間の経過に伴って若干低下したのは、除去されたグループ2の中・低分子フミン質が濃縮水に蓄積し、第1式の C_F の値が大きくなったためと考えられる。



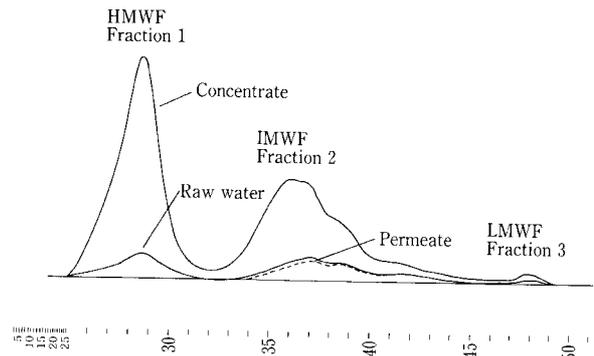
第8図 VSEP-UF 膜ろ過における E_{260} 除去率の経時変化
Fig. 8 Removal efficiency of E_{260} in VSEP-UF filtration

3.3 VSEP-UF 膜ろ過

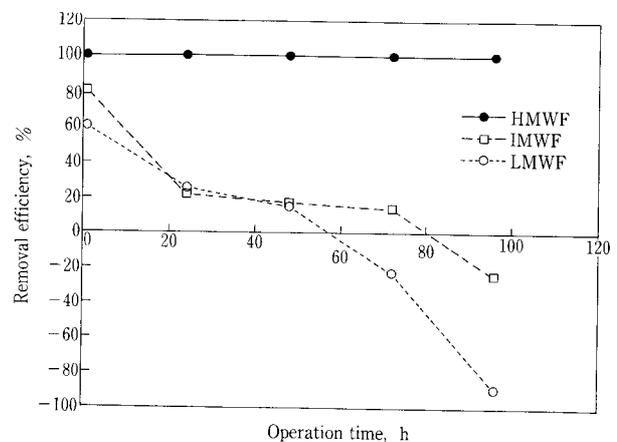
セルロース製の分画分子量 1 万 Da の C-10 膜、3 万 Da の C-30 膜及び 10 万 Da の C-100 膜を用いて、振幅 1 inch で VSEP-UF 膜における千歳川原水ろ過実験を行った。分画分子量のそれぞれ異なる VSEP-UF 膜ろ過における E_{260} 除去率の比較を第 8 図に示す。ろ過初期において、分画分子量 1 万 Da、3 万 Da と 10 万 Da の UF 膜の E_{260} 除去率はそれぞれ 72 %、63 %、52 % であり、分画分子量が小さいほど、 E_{260} 除去率が高いことが確認された。しかし、ろ過時間の経過に伴って E_{260} の除去率は低下し、分画分子量の差による E_{260} 除去率の差が徐々になくなり、約 90 時間を経過した時点でそれぞれの膜における E_{260} 除去率はほぼ同程度の約 40 % となることが確認された。VSEP-UF 膜ろ過における E_{260} 除去率は VSEP-MF 膜ろ過と同様、クロスフロー UF 膜ろ過と比較して 10 % 程度高くなり、振動の効果は再確認された。

千歳川原水、VSEP-UF 膜透過水および濃縮水中の E_{260} 発現物質を高速液体クロマトグラフィーにより分画した一例を第 9 図に示す。千歳川原水の結果では、ピーク 1 の高分子フラクション (HM-WF)、ピーク 2 の中分子フラクション (IMWF) およびピーク 3 の低分子フラクション (LMWF) に分けることができる。各フラクション別の除去率は原水と膜透過水のクロマトグラフィーのピーク面積から計算することができる。

クロマトグラフィーから求めた分画分子量 1 万 Da の VSEP-UF 膜ろ過における各フラクション別の除去率を第 10 図に示す。高分子フラクションはろ



第9図 HPLCによる千歳川原水、膜透過水および濃縮水のクロマトグラフィー
Fig. 9 Chromatograph of Chitose River water, permeate and concentrate by HPLC

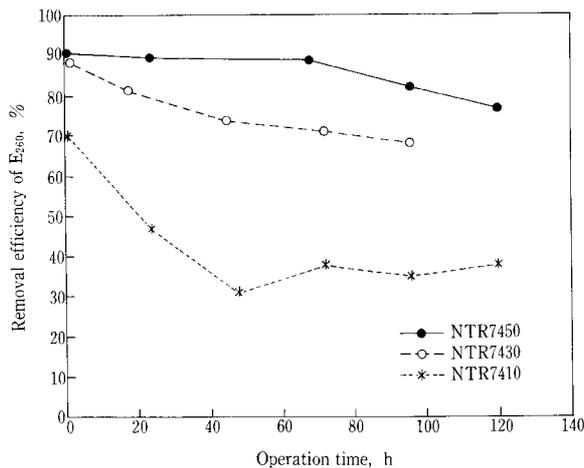


第10図 分画分子量 1 万の VSEP-UF 膜ろ過における分子量別フミン質の除去率
Fig. 10 Removal efficiency of humic substances in VSEP-UF filtration with MWCO of 10 kDa

過時間に関係なく完全に除去できることから、高分子フラクションのフミン質は膜の細孔径よりはるかに大きく、濃度分極の影響を受けないグループ 1 の高分子フミン質に相当すると考えられる。中・低分子フラクションの除去率はろ過初期ではそれぞれ約 60 %、80 % であったが、ろ過時間の経過に伴って徐々に低下し、マイナスになることが確認された。分画分子量 10 万、3 万 Da の VSEP-UF 膜ろ過においても、第 10 図と同じ傾向が見られた。中・低分子フラクションのフミン質は前述のグループ 2 に相当し、振動により濃度分極が発達していないろ過初期では、高い除去率が得られる。しかし、ろ過時間の経過に伴って、これらのフミン質が徐々に濃縮水中に蓄積され、第 1 式の C_F が大きくなるため、第 10 図のような除去率の低下を示す。

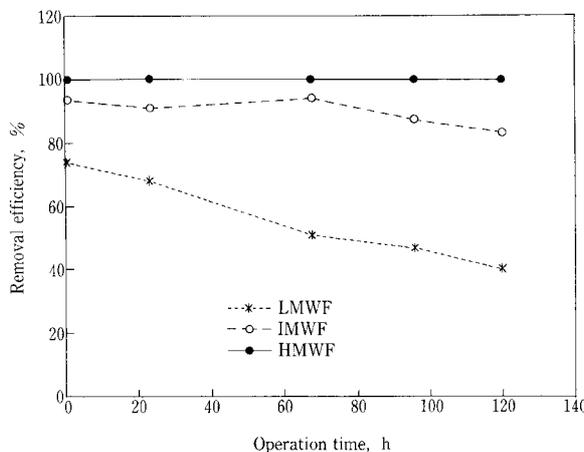
3.4 VSEP-NF 膜ろ過

脱塩率がそれぞれ 10 %、30 %、50 % の NTR 7410、



第11図 振幅 1 inch の VSEP-NF 膜ろ過における E_{260} の除去率

Fig. 11 Removal efficiency of E_{260} in VSEP-UF filtration with vibratory amplitude of 1 inch

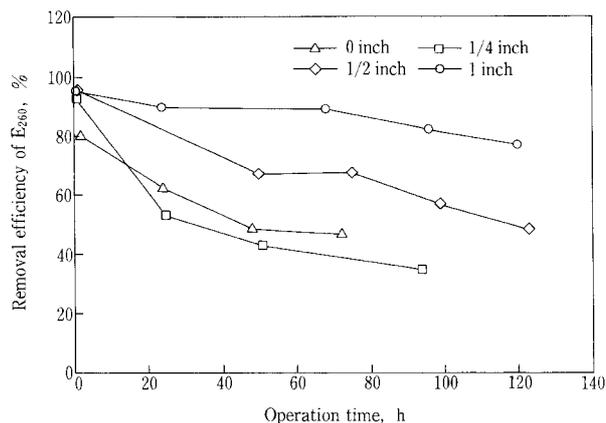


第12図 振幅 1 inch の VSEP-NF 膜ろ過(脱塩率50%)におけるフミン質の除去率

Fig. 12 Removal of humic substances in VSEP-NF filtration (NaCl reject=50%) with vibratory amplitude of 1 inch

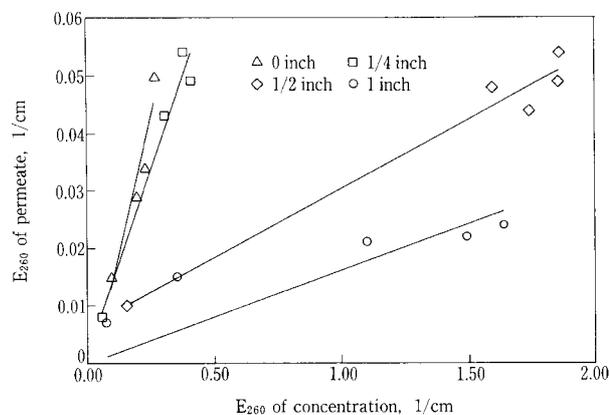
NTR 7430 と NTR 7450 の NF 膜を用い、振幅 1 inch で VSEP-NF 膜における千歳川原水ろ過実験を行った。脱塩率のそれぞれ異なる VSEP-NF 膜ろ過における E_{260} 除去率の比較を第11図に示す。脱塩率10%のVSEP-NF膜ろ過の E_{260} 除去率はろ過初期において約70%であったが、ろ過時間の経過に伴って約40%まで低下し、VSEP-MF、VSEP-UF膜とほぼ同程度の除去率しか得られなかった。脱塩率30%及び50%のVSEP-NF膜ろ過の E_{260} 除去率はろ過時間の経過に伴って若干低下したが、それぞれ70%及び80%以上と高い除去率を維持した。

高速液体クロマトグラフィーのピーク面積から求めた脱塩率50%のVSEP-NF膜ろ過における各フラクションのフミン質除去率を第12図に示す。ろ過



第13図 VSEP-NF 膜ろ過(脱塩率50%)における E_{260} 除去率に及ぼす振幅の影響

Fig. 13 Removal of E_{260} in VSEP-NF filtration (NaCl reject=50%): Influence of vibratory amplitude



第14図 VSEP-NF 膜ろ過(脱塩率50%)における透過水と濃縮水の E_{260} 関係とそれに及ぼす振幅の影響

Fig. 14 Correlation between E_{260} of concentration and E_{260} of permeate of VSEP-NF filtration (NaCl reject=50%): Influence of vibratory amplitude

初期の低分子フラクションのフミン質の除去率は、ろ過時間の経過に伴って低下するが、中分子フラクションの除去率は80%以上の高除去率を維持できることが確認された。これらの結果から、VSEP-NF膜ろ過におけるフミン質の除去はVSEP-MF、VSEP-UF膜と同様、膜面の濃度分極に影響されるが、脱塩率が30%以上の膜となると、振動によるフミン質除去性の向上効果(濃度分極の抑制効果)がはっきりと現れることが確認された。

3.5 フミン質除去に及ぼす振動の効果

振動によるフミン質除去性の向上効果を確認するため、脱塩率50%のNTR 7450膜を用い、振幅を1 inch、1/2 inch、1/4 inch、0 inch(振動を行わない)に設定して、千歳川原水のVSEP-NF膜ろ過実験を行った。それぞれ振幅の異なるVSEP-NF膜ろ

過における E_{260} の除去率の比較を第13図に示す。ろ過開始直後の E_{260} 除去率は振幅に関係なく約90%であったが、その後のろ過時間の経過に伴う E_{260} 除去率の低下は、振幅が高いほど、緩やかとなることが確認された。

第4図に示したように、振幅が高いほど、除去されたフミン質の逆輸送速度は大きくなり、濃縮水中のフミン質の濃縮倍率は高くなる。第14図に振幅の異なる VSEP-NF 膜ろ過における濃縮水の E_{260} と透過水の E_{260} の関係を示す。膜透過水の E_{260} が濃縮水の E_{260} の上昇に伴って高くなることから、濃縮水中のフミン質の濃縮に伴って膜面のフミン質の濃度が高くなり、フミン質の除去性が悪くなることが確認された。また、振幅が高いほど、濃縮水の E_{260} に伴う透過水 E_{260} の上昇が緩やかとなることが確認された。振幅を大きくすると、その大きさと比例して膜面せん断速度が上昇するため、濃度分極境界層の厚みが小さくなり、グループ2の中・低分子フミン質の移動係数が大きくなる。そのため、振幅が大きいほど、膜面のフミン質濃度が低くなり、フミン質の除去性の向上効果が大きくなると推察できる。

む す び

様々なサイズを有するフミン質は、その分子サイズと膜細孔径の相対関係から膜細孔径よりはるかに大きく、完全に除去されるグループ1と、除去性が操作条件に左右され、濃度分極の影響を受けるグループ2に大きく分類される。

線速度を 0.5 m/s に設定した中空糸クロスフロー UF 膜ろ過では、 E_{260} 除去率が約30% であり、除去されたフミン質はグループ1の高分子フミン質で

ある。この部分のフミン質は膜面から逆輸送されず、膜面に堆積する。

振幅を 1 inch に設定した VSEP-MF, UF, NF 膜ろ過では、グループ1のフミン質は逆輸送速度が振動により増幅されるため、膜面には堆積せず、循環水に濃縮される。グループ2のフミン質は、ろ過初期において高い除去率が得られる。しかし、ろ過時間の継続に伴ってグループ2のフミン質は、膜面に堆積せず、濃縮水に蓄積するため、その除去率は徐々に低下する。最終的に、VSEP-MF, VSEP-UF および10%の脱塩率を有する VSEP-NF 膜ろ過の E_{260} 除去率は40%程度に安定し、クロスフロー UF 膜ろ過より約10%程度高い除去率が得られる。

脱塩率30%及び50%の VSEP-NF 膜ろ過では、振動によるフミン質の除去性の向上効果ははっきりと現れ、 E_{260} 除去率はそれぞれ70%及び80%以上に維持される。VSEPの振幅が大きいほど、膜面の濃度分極境界層厚みが小さくなり、フミン質の移動係数が大きくなる。それに伴って E_{260} 除去率が高くなる。

[参考文献]

- 1) 丹保憲仁ら：水道協会雑誌, Vol.62, No.9 (1993), p.28.
- 2) D.R. Trettin et al.: Chem. Eng. Commun., 4 (1980), p.507.
- 3) C.A. Romero et al.: Chem. Eng. Sci., 45 (1990), p.3204.
- 4) 小西嘉雄ほか：神鋼パンテック技報, Vol.42, No.2 (1999), p.33.
- 5) 渡辺義公ほか：用水と廃水, Vol.41, No.4 (1999), p.48.

連絡先

藤 井 匡 環境装置事業部
製品開発室

TEL 078 - 992 - 6532

FAX 078 - 992 - 6503

E-mail td.fujii@pantec.co.jp