

学 位 論 文 題 名

Identification of constituents and mechanisms related to physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes

(MF/UF 膜ろ過における物理的に不可逆的な膜ファウリングの
原因物質及び発生機構に関する研究)

学位論文内容の要旨

Application of low pressure driven membranes (i.e., MF/UF) to drinking water treatment has been receiving a lot of attention and already been in practice all over the world. Although use of membranes in drinking water treatment has various advantages, a major drawback associated with this technology is membrane fouling. Membrane fouling can be divided into two types: physically reversible fouling and physically irreversible fouling. The former can be defined as the fouling that can be cancelled by physical membrane cleaning, whereas the latter needs chemical membrane cleaning to be canceled. To control physically reversible fouling, various ways of physical membrane cleaning (e.g., backwashing) has been developed and are routinely practiced in existing membrane units. Even when such physical cleaning is routinely carried out, physically irreversible membrane fouling will occur. The physically irreversible fouling is canceled by chemical cleaning. However, the chemical cleaning of membrane should be limited to a minimum frequency because repeated chemical cleaning may shorten the membrane lifetime and disposal of spent chemical reagents poses another problem. Therefore, the control of physically irreversible fouling is important for more efficient use of membrane. To control and prevent the physically irreversible fouling, knowledge about constituents and mechanisms related to the physically irreversible fouling would be indispensable. In this study, the characteristics of the constituents causing physically irreversible fouling and the mechanism involved in evolution of physically irreversible fouling were investigated based on bench-scale and pilot-scale filtration experiments.

Based on the Characterization of the foulant obtained from the fouled membranes used in the pilot-scale and the bench-scale experiments, it was revealed that relatively hydrophilic fraction of NOM was responsible for the evolution of physically irreversible fouling, in any tested combination of membranes and feed waters. In the pilot-scale filtration experiment, the CPMAS ¹³CNMR and FTIR spectra were measured for organic matters desorbed from the fouled membranes. Significant peaks of carbohydrate-like substances were found for all of the extracts, which indicated that the relatively

hydrophilic substances were major organic components of the foulants.

Not only organic components but also inorganic components may play an important role in the evolution of physically irreversible membrane fouling. In the pilot-scale filtration experiment using surface water (Chitose river water), compared with the organic matter, similar amount of iron was desorbed from the fouled membrane by acid and chelate solutions, which indicates that iron was also the major components causing physically irreversible fouling.

Then, transition in foulant characteristics were investigated using the fouled membranes obtained from a pilot-scale filtration experiment and the mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling was proposed on the bases of the result of changes in foulant characteristics and membrane morphologies. Time-series characterization of membrane foulants and AFM image analysis of the membranes proposed mechanism as follows: large particles (i.e., iron, carbohydrate or protein) first block inner side of the micro-pores of the membrane, which results in the reduction of the size of membrane pores; subsequently, small particles (i.e., manganese or humic acid) block or further narrowed the pores; and finally, cake layer that cannot be removed by physical cleaning started to accumulate on the surface of the membrane with small particles.

With respect to carbohydrate-like substances, it was found that accumulation on/in membranes continuously occurred regardless of stage of fouling. The AFM force measurement between membrane surface and hydroxyl groups of carbohydrate-like substances showed that the affinity of hydroxyl group for the tested membranes was very strong. It was also shown that the adhesion force of hydroxyl group was much stronger for the PVDF membrane than for the PE membrane.

Finally, the effect of pre-coagulation was discussed in terms of the prevention of physically irreversible fouling. The pilot-scale filtration experiment with and without pre-coagulation demonstrated that the pre-coagulation (PACl: 5.0 mg-Al/L, pH 7.0) mitigated the development of physically irreversible fouling. Chemical analysis of the foulant showed that the fouling caused by iron was prevented as a result of pre-coagulation, while the fouling caused by carbohydrate-like substances could not be controlled. This result may indicate that the pre-coagulation made iron particles (initially similar size to membrane pores) larger and that the shift of particle size distribution of iron resulted in effective prevention of pore blocking. Based on the results obtained in this study, an efficient way to control physically irreversible fouling would be reduction of the particles with the sizes around membrane pores. Conditions of pre-coagulation for membrane processes should be determined considering this aspect. With respect to carbohydrate-like substances, it seems difficult to control by pre-coagulation. Based on the result obtained in AFM force measurement, the accumulation of carbohydrate-like substances would be mitigated by appropriate selection of the membrane materials. Selection of membrane materials with the low adhesion force with hydroxyl groups is of importance.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 渡 辺 義 公

副 査 教 授 松 井 佳 彦

副 査 准教授 木 村 克 輝

学 位 論 文 題 名

Identification of constituents and mechanisms related to physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes

(MF/UF 膜ろ過における物理的に不可逆的な膜ファウリングの
原因物質及び発生機構に関する研究)

ここ 10 年程、膜ろ過の浄水工程への導入が世界的に進んでおり、21 世紀は膜ろ過が砂ろ過に代わり浄水プロセスの基幹プロセスとなる趨勢にある。膜ろ過の最大の問題点は運転時間の増加に伴う膜透過性の低下、即ち「膜ファウリング」である。この課題について、これまで多くの研究が行われ、「膜ファウリング」の機構やそれを制御するための前処理法や膜の洗浄法が提案されてきた。しかし、ほとんどの研究は実験室規模で人工的原水を用いた短期間の膜ろ過実験によるものである。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）で除去可能な物理的に可逆的な膜ファウリングと化学薬品洗浄によってのみ解消される物理的に不可逆的な膜ファウリングの二種類に分類される。効果的な物理洗浄を定期的に行い、可逆的な膜ファウリングをほぼ完全に解消させることが出来たとしても、物理的に不可逆的な膜ファウリングは進行してゆく。したがって、膜ろ過プロセスの運転コスト削減のために本質的に重要となるのは物理的に不可逆的な膜ファウリングの制御であると言える。物理的に不可逆的な膜ファウリングを制御するためには、その発生機構および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となる。

本研究は、スポンジ洗浄で解消不可能なファウリングを物理的に不可逆的なファウリングと定義し、ベンチスケール及びパイロットスケール膜ろ過実験を行うことで、MF/UF 膜ろ過において物理的に不可逆的な膜ファウリングの進行に寄与する成分特性、及び物理的に不可逆的なファウリングの発生・進行機構の解明を目的とした。

4 種類の自然水から回収した有機物と 4 種類の MF/UF 膜を用いて行ったベンチスケール膜ろ過実験の結果、膜材質や原水水質にかかわらず、原水中の親水性の性質を有する成分が物理的に不可逆的なファウリングの進行に寄与することが明らかとなった。パイロット膜ろ過実験を行い、閉塞した膜から抽出された成分について CPMAS 13C NMR 及び FTIR 分析を行った結果、糖類に起因する顕著なピークが観察された。このことから、糖類が物理的に不可逆的なファウリングに主に寄与することが明らかとなった。

物理的に不可逆的なファウリングの進行には有機物の他に無機物も重要な役割を果たしていることが考えられる。有機物と同様に、パイロットスケール膜ろ過実験で閉塞した膜から無機成分を抽出した結果、鉄により物理的に不可逆的なファウリングが進行したことが明らかとなった。既往の研究では Ca の添加に伴って膜ファウリングの進行が加速する例が多く散見されるが、筆者らが行った UF/MF 膜パイロット実験では Ca による物理的に不可逆的な膜ファウリングへの寄与は認められなかった。自然水及び市販のフミン酸に Ca を添加した原水を使用してベンチスケール膜ろ過実験を行った結果、市販のフミン酸を用いた場合でのみ Ca の添加に伴う物理的に不可逆的な膜ファウリングの促進が観察された。このことから、Ca による物理的に不可逆的なファウリングへの促進作用は有機物特性に依存し、本実験で使用した千歳川表流水中に含まれる有機物は Ca による影響を受けにくい特性を有することが示唆された。

パイロットスケール膜ろ過運転期間中に膜を 3 回に分けて採取し、膜を閉塞させた有機及び無機成分の分析を行った結果、時間の経過に伴って、抽出水中の主要な成分が無機物は鉄からマンガンへ、有機物はタンパク質及び糖類からフミン質やアノマー炭素を有する糖類に変化する事が明らかとなった。閉塞した膜表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した結果、膜表層から約 10nm の細孔が閉塞した後に、物理洗浄を行っても除去されない物理的に不可逆的なケーキ層が蓄積する様子が観察された。これらのことから、糖や鉄等の大粒径成分が膜表層付近の細孔を縮小及び閉塞した後に、より小さな粒径を有するフミン質やマンガン等が膜表面に堆積してより密なケーキ層を形成することで、急速に物理的に不可逆的な膜ファウリングが進行することが推測された。糖類に関しては、運転期間を通して物理的に不可逆的なファウリングの進行に寄与した。AFM を用いて糖類の膜面への付着力を測定した結果、糖類は膜面と非常に親和性が高く、水素結合により膜面に付着することが示唆された。また、糖類の膜面への付着力は膜材質によって変化し、PE 膜よりも PVDF 膜の方が大きいことが明らかとなった。

物理的に不可逆的なファウリングの抑制を目的として前凝集処理を行った結果、本実験で設定した凝集条件 (pH 7、5 mg-Al/L) では、物理的に不可逆的なファウリングが効果的に抑制された一方で、物理的に可逆的なファウリングの進行が顕著になった。閉塞した膜から抽出したファウリングの原因物質を分析した結果、鉄に起因する物理的に不可逆的なファウリングの進行が凝集により抑制された一方で、親水性成分である多糖類様成分に起因する物理的に不可逆的なファウリングは凝集を行ってもほとんど抑制出来なかった。糖類の付着力は膜材質に依存することから、糖類によるファウリングを抑制するためには、糖類と親和性の低い膜を使用することが望ましいと考えられる。

本研究は、パイロットプラント規模で実河川水を原水として数ヶ月に及ぶ長期間の実験によるものである。「膜ファウリング」機構を原水水質面のみならず長期間の実験により膜に蓄積したファウリング物質を抽出しその組成を分析して検討した点は極めて独創的である。また、膜材質の異なる 2 種類の膜を用いた並列運転によって、膜材質と「膜ファウリング」の関係を定量化した。新しい実験法により特に多糖類様が主たるファウリング物質であり、ポリエチレン膜よりも最も広く用いられている PVDF 膜が多糖類様物質と極めて高い親和力を持つことを実証した。この実験方法を用いれば、水質の異なる原水に対しての最適な膜の選択が可能になる。

これを要するに著者は「膜ファウリング」機構について独創的研究手法により、浄水用膜ろ過における「膜ファウリング」の機構を明らかにし、膜ろ過プロセスの設計・運転をより合理的に行うための新知見を得た。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。