〈論 文〉

限外濾過膜の有機物質によるファウリングに及ぼす 粘土性共存物質の影響

金 忠 煥* 細 見 正 明*
岡 田 光 正** 村 上 昭 彦*

Effects of Clay on Fouling by Organic Substance in Ultrafiltration

Chung Hwan KIM*, Masaaki HOSOMI*,
Mitsumasa OKADA** and Akihiko MURAKAMI*

* Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16, Nakamachi, Koganei-shi, Tokyo 184 Japan

** Department of Environmental Science, Hiroshima University, 1-4-1, Kagamiyama, Higashihiroshima-shi, Hiroshima 724 Japan

Abstract

In the cross-flow ultrafiltration, effects of clay on the fouling due to organic substance were evaluated by fouling model materials and clay. Fouling model materials selected were BSA (Bovine serum albumin, MW68,000), Dextran (MW70,000), and humic acid (MW8,000-200,000) for larger size than molecular weight cut-off (MWCO50,000, polysulfone) and α -lactalbumin, Dextran (MW9,300) fulvic acid (MW8,000) for smaller size than that, and kaolin was selected as a clay material. The fluxes of BSA and Dextran (MW70,000) increased with an increase in the amount of kaolin, while the flux of α -lactalbumin, Dextran (MW9,300) did not increase with kaolin. The kaolin affected the flux decreased mainly more by adsorption and deposition (gel layer) on to the membrane surface than by the flux decline due to adsorption to the pore interior, but did not affect the flux decline that occurs by organic substance through the membrane pore. In contrast, the flux of humic substances decreased with an increase in the quantity of kaolin. The washing recovery of flux with coexistence of kaolin was greater than that of fouling model material solution without kaolin.

Key words: fouling, clay, humic substances, protein, polysaccharide

1. はじめに

浄水処理では水質汚濁の進行および水質基準の強化によって、従来式の凝集、沈殿、濾過に加えて、活性炭やオゾン¹⁾による高度処理が必要となっている。近年、省エネルギー、省スペース技術として分離膜による浄水処理技術が開発された^{2)~8)}。膜分離を浄水処理

に導入することにより処理水質の高度化だけでなく、固液分離操作を効率的かつ効果的に行うことが期待されている。

これまでの浄水処理に膜分離を取り入れる研究は主に、UF、MFを中心に処理水質に関する研究^{2),4),5)}、高フラックスを得るための原水の前処理に関する研究^{6),7)}および膜のファウリングのメカニズムおよび物

* 東京農工大学工学部物質生物工学科 〒184 小金井市中町2-24-16

** 広島大学工学部環境基礎学講座 〒724 広島市鏡山1-4-1

質の解明に関する研究^{10)~14)}等が行われてきた。特に日本では厚生省のMAC21計画⁹⁾によって、固液分離のため膜分離技術を経水処理に取り入れる研究が進められている。しかし、経水処理での膜分離技術の実用化をはかる上では、安全性、信頼性、透過フラックスおよび膜汚染物質の解明等確認すべき事項が残されている^{15),16)}。

特に経水処理における膜技術の課題の一つが膜透過フラックスの低下であり、この原因の一つが膜のファウリングである。自然水を膜透過する際、膜のファウリングに影響を及ぼす溶存有機物質としては主にタンパク質、多糖類、アミノ糖、多水酸化芳香族の物質のようなものであることや、膜面上のケーキ層には粘土性物質が蓄積されることをBersillon¹²⁾は報告している。

特に多水酸化芳香族はフミン物質の構成成分として知られており、フミン物質は溶存有機炭素の約50%を占めている¹⁷⁾。

一方、Wisnerら¹⁰⁾はCohen¹⁹⁾が説明した三つの輸送速度式を用いて懸濁粒子の膜面での挙動を解析した。その結果、膜面に蓄積する量が最も多かったのは約0.3 μm の粒子であった。Lahoussine-Turcaudら¹³⁾はフミン酸および凝集処理したフミン酸を対象にして粒子の大きさの違いが膜ファウリングに及ぼす影響について検討した。0.2 μm の大きさの粒子がファウリングに大きな影響を及ぼすことがわかった。さらにFane¹⁸⁾は0.025~20 μm の粒子を用いて膜透過フラックスを測定した。膜透過フラックスの減少率に与える懸濁粒子の影響は約0.1~0.3 μm の粒子が一番大きかった。しかし、膜面に蓄積するこれらの大きさの粒子は限外透過膜のポアよりはるかに大きいため、膜面上に蓄積しても膜洗浄によって除去できる物質(Colmatage物質)と考えられる。

しかし、自然水での粘土性物質および有機物は単独および粘土-有機物複合体として存在している²²⁾。すなわち、現実の自然水では懸濁粒子のようなColmatage物質と溶存有機物質のようなファウリング物質が共存している。両者の相互作用が膜透過フラックスにどのような影響を及ぼすかについては不明な点が多い。そこで、本研究では溶存有機物質と懸濁粒子の一つである粘土性物質が共存している原水を限外透過する場合、粘土性物質の共存が異なる分子量を有する有機物質によるファウリング、すなわち膜透過フラックスおよび膜洗浄に及ぼす影響について検討した。ファウリングを起こす可能性がある溶存有機物として、分子量の異なるタンパク質、多糖および腐植物質を対象にした¹²⁾。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

実験装置の概要をFig. 1に示す。名々の試料は3.5/タンクに3 lになるようカオリン、有機物、純水(日本ミリポア社, MILLI-Q Labo)を用いて調整した。試料タンクは密閉式とし、窒素ポンプよりガスを一定の圧力(100kPa)で供給して透過圧力を確保した。また、膜モジュールと試料タンク間は定量ポンプ(古江サイエンス社, Peristaltic-pump)を用いて溶液(0.25 l $\cdot$ min⁻¹)を定流量で循環しながら実験を行った。膜の透過水量は電子天秤(島津-EB3200H)を用いて重量法で測定した。

膜分離装置は攪拌子が付いているクロスフロー透過形式(ADVANTEC社, UHP-76)を用いた。攪拌子はマグネティックスターを用いて700rpmの速度で回転させた。用いた膜は活性層がポリスルホン材質の限外透過膜(ADVANTEC社, 分画分子量: 5万)で、直径76mm、膜の透過有効面積は38.5cm²である。

膜は利用する前に純水で十分に洗浄し、さらに膜透過フラックスを測定する前に純水を50ml透過させた。

2.2 実験方法

2.2.1 膜ファウリング物質の選定

膜ファウリングのモデル物質はTable 1に示すように、タンパク質、多糖、腐植物質を対象にした。特に分子量の違いがファウリングへ及ぼす影響を明らかにするため、膜の分画分子量5万より分子量が大きいものと小さいものの2種類を選んだ。

具体的には、タンパク質はBSA(Bovine serum albumin), α -lactalbumin, 多糖類はDextran, 腐植物質はフミン酸、フルボ酸を利用した。各々の物質の濃度は溶存有機炭素濃度が0.25mg $\cdot$ l⁻¹となるように

Fig. 1 Schematic diagram of experimental UF unit
1. Bombe (Nitrogen gas), 2. Sample tank,
3. Peristaltic pump, 4. UF module,
5. Magnetic stirrer, 6. Electronic balance

Table 1 Characteristics of materials treated by ultrafiltration

Material		Size(MW)	Conc.TOCmg・L ⁻¹	Symbol
Protein	BSA	68,000	0.25	P(B)
	α -lactalbumin	14,400	0.25	P(L)
Polysaccharide	Dextran	70,000	0.25	D(H)
	Dextran	9,300	0.25	D(L)
Humic substances	Humic acid	ca. 200,000-8,000	0.25, 2.5	H0.25, H2.5
	Fulvic acid	ca. 8,000	0.25	F
Clay	Kaolin(K)	0.1-4 μ m	30, 10 mg・L ⁻¹	K30, K10

(BSA:Bovine Serum Albumin)

調整した。なお、フミン酸は一般的に自然水中の溶解有機炭素 (約 5 mg・l⁻¹) の約50%がフミン物質¹⁷⁾のため 2.5mg・l⁻¹の濃度の溶液も加えた。モデル物質の pH は塩酸および水酸化ナトリウム溶液を用いて 7.5 に調整した。

2.2.2 粘土性物質

粘土性物質としては市販のカオリン (2 μ m 以下 > 90%, 平均サイズ 0.5 μ m, Al₂O₃ 38.5%, SiO₂ 45.4%, Sigma 製) を用いた。SS 濃度として 10 および 30mg・l⁻¹ に調整し、マグネチックスターラで 24 時間攪拌したものを原液とした。

2.2.3 腐植物質の抽出および分子量測定

腐植物質を抽出するために津久井湖の底質を採取した。風乾し、ふるい (20mesh) で分離し通過した底質 200g に、400ml の 0.1N の NaOH を加え、30 分間水浴槽で加熱後、24 時間振盪し、静置した。上澄み液を 2,000 rpm で 5 分間遠心分離し、3% Na₂SO₄ を加え、さらに沱紙 (GF/C) で吸引沱過した。沱過後直ちに HCl (3 N) を加えて pH1.5 とし、2,000rpm で 5 分間遠心分離を行って、溶液と沈殿物質を分離した²⁰⁾。溶液は pH 7 とし、これをフルボ酸とした。沈殿物質は水酸化ナトリウム溶液を用いて溶解させて pH 7 とし、フミン酸として利用した。

分離したフルボ酸およびフミン酸の濃度は TOC で求めた。また、フルボ酸およびフミン酸の見かけの分子量分布は東ソ-製の高速液体クロマトグラフ (本体: CCPE, UV: UV-8000) によって測定した。利用したカラム, 移動相溶媒, 流量はそれぞれ東ソ-カラム TSKgel G3000SW_{XL}, リン酸緩衝液 (pH6.68), 0.5 ml・min⁻¹ である。標準物質をタンパク質 (Thyroglobulin, γ -globulin, Ovalbumin, Myoglobin, Vitamin B-12) として分子量を測定した結果, フミン酸は約 8,000~200,000Da の広い分布を示し, さらにフルボ酸は約 8,000Da であった。

2.2.4 膜透過フラックスの測定

膜透過フラックスの測定はすべて圧力 100kPa, 溶液の pH7.5 で行った。膜透過フラックスの経時変化, すなわち膜のファウリングの評価は以下のように表した。

$$F/F_w = \text{ある時間における試料の膜透過フラックス} / \text{新膜の初期純水の膜透過フラックス}$$

特に 48 時間までの膜透過測定の場合は温度差があるため次のように温度補正 (20°C) した⁵⁾。

$$F = Q_p \times e^{-0.023(T-20)}$$

(F : 膜透過フラックス (ml・min・m⁻²), Q_p : 膜透過水量, S : 膜面積 (m²), T : 温度 (°C))

3. 実験結果および考察

3.1 膜透過フラックスに及ぼすタンパク質とカオリンの共存の影響

3.1.1 カオリン

Fig. 2 に示すようにカオリン 30mg・l⁻¹ (K30) の懸濁液は沱過 1 時間までは膜透過フラックスの変化がほとんど見られなかった。さらに長時間 (48 時間) カオリン 30mg・l⁻¹ の溶液の膜透過フラックスを測定した結果, Fig. 3 に示すように 15 時間で初期膜透過フラックスの約 85% に減少し, それ以降は初期膜透過フラックスの 80% で一定になった。これらの結果からカオリンは膜面上に蓄積してケーキ層を形成するが, 1 時間までにはこれらのケーキ層は膜透過フラックスには影響を及ぼさなかった。その後, ケーキ層の形成で膜透過フラックスは減少したが, クロスフローのためケーキ層の厚さが一定に制限され²¹⁾, 膜透過フラックスの変化が見られなかったものと考えられる。

3.1.2 タンパク質とカオリンの共存

タンパク質溶液およびタンパク質+カオリン混合液の膜透過フラックスの変化を Fig. 2 に示す。BSA の溶液 P(B) の場合, 膜透過フラックスは 5 分で初期膜

Fig. 2 Effect of kaolin on the fraction of initial flux of protein solution in ultrafiltration (P(B)+K30: BSA $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ +Kaolin $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ solutions, P(B)+K10: BSA $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ +Kaolin $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ solutions, P(L)+K30: α -lactalbumin $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ +Kaolin $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ solutions)

BSA α -lactalbumin
 —●— K30 —○— P(L)
 —○— P(B) —■— P(L)+K30
 —■— P(B)+K30 —□— P(L)+K10
 —□— P(B)+K10

Fig. 3 Effect of kaolin on the fraction of initial flux of protein solution in ultrafiltration (48h filtration)

BSA α -lactalbumin
 —●— K30 —○— P(L)
 —○— P(B) —■— P(L)+K30
 —□— P(B)+K30

透過フラックスの80%に減少し、1時間までにおよそ57%に減少した。これはBSAの分子量が膜の分画分子量より大きいため、膜面上への吸着および蓄積（ゲル層）によるものと考えられる。

BSA+カオリン $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 混合液 (P(B)+K30) の場合は、膜透過フラックスの減少率が小さく1時間までに初期膜透過フラックスの約73%にしか減少しなかつ

た。しかし、カオリン溶液が $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と低い場合 (P(B)+K10)、膜透過フラックスの減少率が大きく、1時間後で初期膜透過フラックスの約63%になった。このように、カオリンの存在によってBSA溶液の膜透過フラックスが高く維持されることがわかった。

α -lactalbumin 溶液 (P(L)) の場合は、BSA 溶液よりも膜透過フラックスの減少が小さく1時間後でも約87%程度の低下にとどまった。 α -lactalbumin+カオリン $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 混合液 (P(L)+K30) でも、 α -lactalbumin 溶液の膜透過フラックスと有意な差が認められなかった。また、カオリン(K10)でも同様であった。

さらにタンパク質溶液、タンパク質+カオリン混合液の膜透過フラックスを長時間（48時間）測定した結果を Fig. 3 に示す。BSA 溶液の膜透過フラックスは2時間で初期純水の膜透過フラックスの48%まで急激に低下し、その後約32時間で36%で一定になった。BSA+カオリン $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の混合液の場合、48時間後の膜透過フラックスが初期膜透過フラックスの45%に減少した。なお、 α -lactalbumin 溶液の場合も1時間までの結果と同様にカオリンとの共存に伴う膜透過フラックスの差は見られなかった。以上のように、タンパク質とカオリンとの混合液を膜透過する際、BSA 溶液ではカオリン濃度が増加すると膜透過フラックスの増加が見られた。この理由として、タンパク質のカオリンおよび膜への吸着効果とカオリンによるケーキ層の生成効果が考えられたので以下の検討を行った。

3.1.3 タンパク質のカオリンおよび膜への吸着の影響

カオリンへのタンパク質の吸着が1時間までの膜透過フラックスに及ぼす影響について検討を加えた。予備実験ではカオリンへのタンパク質の吸着は約6時間で平衡状態になった。このため、タンパク質+カオリン (K30) を12時間混合し、吸着平衡とした混合液 (K30(12)) の膜透過フラックスを吸着平衡前 (K30(0)) の混合液の膜透過フラックスと比較した。その結果を Fig. 4 に示した。タンパク質の分子量に関係なく、カオリンへのタンパク質の吸着は膜透過フラックスには影響を及ぼさなかった。

BSA 溶液および α -lactalbumin 溶液の膜透過フラックスの減少が膜への吸着あるいは表面蓄積（ゲル層）によるものかの検討を行った。まず、タンパク質溶液 ($0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) に膜を各々5, 20, 40, 60分間浸漬し、その後純水の膜透過フラックスを測定した (A) 結果を Fig. 5 に示す。比較のためにタンパク質の透過に伴う純水膜透過フラックスの変化を測定した (A+D)。BSA 溶液は膜への吸着よりも表面での蓄積（ゲル層）によって膜透過フラックスが減少したと考えられ

Fig. 4 Effect of time of mixing with kaoline on the fraction of initial flux of protein solution in ultrafiltration

((0): Protein $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ +Kaolin $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ solutions(Mixing 0hr), (12): Protein $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ +Kaolin $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ solutions (Mixing 12hr))

BSA α -lactalbumin
 —●— K30 —○— P(L)
 —○— P(B) —■— P(L)+K30(0)
 —■— P(B)+K30(0) —□— P(L)+K30(12)
 —□— P(B)+K30(12)

Fig. 5 Effect of protein adsorption, adsorption and deposition on fraction of initial flux of pure water in ultrafiltration

(P(B)(A), P(L)(A): Membrane adsorbed by BSA, α -lactalbumin $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ solution, P(B)(A+D), P(L)(A+D): Membrane filtrated by BSA, α -lactalbumin $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ solution)

BSA α -lactalbumin
 —●— P(B)(A) —○— P(L)(A)
 —○— P(B)(A+D) —□— P(L)(A+D)

る。しかし、分子量の小さい α -lactalbumin は吸着および蓄積による膜透過フラックスの有意な差は認められなかった。従って、タンパク質がカオリンと共存する場合、主に膜面上の蓄積（ゲル層）が膜透過フラックスの減少に影響を及ぼすことが示された。

Fig. 6 Effect of kaolin on the fraction of initial flux of protein solution in ultrafiltration (M.P: Membrane added during 12 hours in the protein $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ solution)

BSA α -lactalbumin
 —●— K30 —○— P(L)(M.P)
 —○— P(B)(M.P) —■— P(L)+K30(M.P)
 —■— P(B)+K30(M.P)

また、BSA 溶液 ($0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) に12時間浸漬した膜を用いて膜透過フラックスの測定を行った結果を Fig. 6 に示す。1時間での膜透過フラックスは BSA+カオリン (K30) 混合液が BSA 溶液より約10%の上昇が見られた。しかし、 α -lactalbumin の場合は BSA と異なりタンパク質の吸着した膜を用いた場合もカオリン (K30) の共存による影響は見られなかった。

以上のように、カオリンおよび膜へのタンパク質の吸着はタンパク質+カオリン混合液の膜透過フラックスの挙動にはあまり影響を及ぼさないことが示された。

3.1.4 カオリンによるケーキ層生成の影響

$13\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $64\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $256\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のカオリン懸濁液を膜モジュールに入れ、膜面上にカオリンの層が膜 1cm^2 当り約0.1, 0.5, 2.0mg となるよう濾過した。このカオリンによるケーキ層を有する膜におけるタンパク質 ($0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 溶液の膜透過フラックスを測定した。Fig. 7 に示したように BSA 溶液は膜面上のケーキ層 ($0.1\sim 2.0\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) が厚いほど膜透過フラックスが減少しにくいことが分かった。なお、本実験の条件でカオリン10, $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を1時間全量濾過した場合、カオリンケーキの膜面堆積量は $0.2\sim 1.0\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ に相当する。

BSA+カオリン (K30) 混合液の場合、膜面に蓄積するカオリン量は1時間で約 $0.80\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ と推定される。予めケーキ層を形成した膜 ($0.5\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) の BSA 溶液の膜透過フラックスは、1時間で初期膜透過フラックスの約69%となった。

Fig. 7 Effect of cake layer on the fraction of initial flux of protein solution in ultrafiltration (Kaolin amount (mg)/membrane surface (cm²); C.2.0mg·cm⁻², C.0.5mg·cm⁻², C.0.1mg·cm⁻²)

BSA α-lactalbumin
 ●— K30 ○— P(L)
 ○— P(B) ■— P(L)+K30
 ■— P(B)+K30 □— P(L)(C.2.0)
 □— P(B)(C.2.0) ▲— P(L)(C.0.5)
 ▲— P(B)(C.0.5) △— P(L)(C.0.1)
 △— P(B)(C.0.1)

また、α-lactalbumin の場合、新膜の α-lactalbumin 溶液+カオリン (K30) の膜透過フラックスと比較すると初期段階では一部がカオリンのケーキ層によって阻止されたため若干の差は見られた。しかし、1時間程度経過後は初期膜透過フラックスの約85%に減少し、ほぼ同じであった。

これらの結果から、膜面上にタンパク質の蓄積によって膜透過フラックスが減少する場合、カオリンの共存による膜透過フラックスの上昇はその一部がケーキ層に阻止されるためと考えられる。

3.2 膜透過フラックスに及ぼす多糖とカオリンの共存の影響

Dextran+カオリンの混合液の膜透過フラックスの変化を Fig. 8 に示す。

Dextran (MW70,000) 溶液 (D(H)) の場合、膜透過フラックスは初期5分で約10%減少し、1時間までにおよそ20%減少した。これは BSA と同様に分子量が膜の分画分子量より大きいいため、そのほとんどが膜面上への蓄積(ゲル層)によるものと考えられる。Dextran (MW70,000)+カオリン (K30) 混合液 (D(H)+K30) の場合、Dextran (MW70,000) 溶液とは異なり1時間までの膜透過フラックスの減少は約10%に止まった。

一方、Dextran (MW70,000)+カオリン (K10) 混合液 (D(H)+K10) の場合、Dextran (MW70,000) 溶液と膜透過フラックスがほぼ同じであった。しかし、

Fig. 8 Effect of kaolin on the fraction of initial flux of polysaccharide solution in ultrafiltration (D(H)+K30; Dextran (MW70,000)+Kaolin 30mg·l⁻¹ solutions D(L)+K30; Dextran(MW9,300)+Kaolin 30mg·l⁻¹ solutions)

Dextran (MW70,000) Dextran (MW9,300)
 ●— K30 ○— D(L)
 ○— D(H) ■— D(L)+K30
 ■— D(H)+K30 □— D(L)+K10
 □— D(H)+K10

Dextran (MW9300) 溶液 (D(L)) の場合は Dextran (MW9300)+カオリン (K30) 混合液 (D(L)+K30) との膜透過フラックスの差が見られなかった。

3.3 膜透過フラックスに及ぼす腐植物質とカオリンの共存の影響

フルボ酸およびフミン酸の膜透過フラックスに及ぼす影響を Fig. 9 に示す。フミン酸0.25mg·l⁻¹溶液 (H0.25) の場合、膜透過フラックスは初期5分で約5%減少し、1時間後の膜透過フラックスは初期膜透過フラックスの約80%に低下した。カオリン (K30) との混合液 (H0.25+K30) は約55%に低下した。このようにカオリンと共存することによって膜透過フラックスが減少した。フルボ酸の場合、カオリンの共存による膜透過フラックスの差はあまり見られなかった。しかし、カオリンを混合した場合、わずかであるがフミン酸と同様な結果が得られた。フミン酸はタンパク質および多糖と比べ負の荷電量が大きいと考えられる。そのため、主に負に荷電しているフミン酸と、負に荷電しているカオリン間の反発力が大きくなってカオリンを最も安定化させることによりカオリンがより多く膜面に蓄積して膜の抵抗力を大きくするためと考えられる。

さらに、フミン酸0.25mg·l⁻¹ (H0.25), 2.5mg·l⁻¹ (H2.5) とカオリン30mg·l⁻¹ (K30) の混合液の透過フラックスを長時間 (48時間) 測定した結果を Fig. 10 に示す。フミン酸0.25mg·l⁻¹+カオリン30mg·l⁻¹ 混合

Fig. 9 Effect of kaolin on the fraction of initial flux of humic, fulvic acid solution in ultrafiltration (H0.25+K30: Humic acid $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ +Kaolin $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ solutions F+K30: Fulvic acid $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ +Kaolin $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ solutions)

Humic acid
 —●— K30
 —○— H0.25
 —■— H0.25+K30
 —□— H0.25+K10
 Fulvic acid
 —○— F
 —■— F+K30
 —□— F+K10

Fig. 10 Effect of kaolin on the fraction of initial flux of humic acid solution in ultrafiltration (48 hour filtration)

(H0.25+K30: Humic acid $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ +Kaolin $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, H2.5+K30: Humic acid $2.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ +Kaolin $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Humic acid
 —●— K30
 —○— H0.25
 —□— H0.25+K30
 —□— H2.5
 —▲— H2.5+K30

液(H0.25+K30)およびフミン酸 $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 溶液の膜透過フラックスは約30時間後初期膜透過フラックスの約30%に減少し、カオリン混合液と同様の膜透過フラックスを示した。

3.4 膜の洗浄が膜透過フラックスに及ぼす影響

膜洗浄 (30分毎に純水を用いて表面洗浄および逆洗

Fig. 11 Effect of backflushing, flushing on the fraction of initial flux of protein, protein and kaolin solutions in ultrafiltration.

(by steps of 30min, backflushing (pure water): 5min)

(With backflushing+flushing)

BSA
 —○— P(B)
 —●— P(B)+K30
 α-lactalbumin
 —○— P(L)
 —●— P(L)+K30

(Without backflushing+flushing)

◆ P(B) □ P(L)
 ◇ P(B)+K30 ■ P(L)+K30

浄) する際、カオリンの共存が洗浄効果に及ぼす影響について検討した。

BSA+カオリン (K30) 混合液における膜洗浄に伴う膜透過フラックスは Fig. 11 に示すように洗浄しない場合より増加が見られた。しかし、BSA, α-lactalbumin 溶液の場合は膜洗浄による膜透過フラックスの回復は見られなかった。

さらに、タンパク質、多糖、フミン物質溶液およびこれらの溶液とカオリン $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (K30) の混合液について、1時間まで濾過し、5分間膜の逆洗浄と表面洗浄した後、5分間の膜透過フラックスを測定し、回復の程度を Fig. 12 に示す。

カオリンの共存による膜透過フラックスの回復率はBSA, Dextran (MW70,000) の方がα-lactalbumin, Dextran (MW9,300) より著しく大きいことがわかる。

フミン酸、フルボ酸の膜透過フラックスの回復率はそれぞれ2, 3%であった。さらに、これらの物質とカオリン (K30) との混合液の場合は膜透過フラックスの回復率は、それぞれ12, 15%であった。このようにフミン酸およびフルボ酸の場合は溶液のみは膜透過フラックスの回復がほとんどないが、カオリンが共存すると回復率がタンパク質および多糖より大きいことがわかる。

フミン物質の場合、カオリンの共存により回復率が

Fig. 12 Effect of backflushing, flushing on the fraction of flux of after 1 hour of organic solutions, organic+kaolin solutions in ultrafiltration (1 hour after, backflushing (pure water) : 5 min)

大きくなったのは、膜透過フラックスを低下させた膜面上のケーキ層が洗浄により除去されたためと考えられる。

4. 結 論

浄水処理のためのクロスフロー形式の膜モジュールを用いて限外ろ過する際、タンパク質、多糖およびフミン物質と、懸濁粒子であるカオリンの共存が膜透過フラックスに及ぼす影響について検討した。その結果、得られた結論は以下の通りである。

1) 本研究で対象としたタンパク質、多糖とカオリンの共存は膜の分画分子量より小さい物質の場合には膜透過フラックスに影響を及ぼさなかった。しかし、膜の分画分子量より大きい分子量の物質とカオリンとの共存は、膜透過フラックスの減少を防止する効果が認められた。

2) タンパク質と多糖における膜の分画分子量より大きいものとカオリンとの共存による膜透過フラックスの低下を防止する効果は、膜面上に形成されたケーキ層によるものと考えられた。

3) フミン物質はタンパク質および多糖と異なり、カオリンが共存すると膜透過フラックスの減少が促進された。

4) 膜洗浄による膜透過フラックスの回復率は有機物溶液のみより有機物とカオリンが共存する場合が大きかった。

(原稿受付 1993年10月18日)

(原稿受理 1994年6月24日)

参 考 文 献

- 1) 藤原啓助, 野勝司谷和, 寺嶋勝彦 (1987) パイロットプラントを用いた淀川原水中の微量有機物の高度処理実験 (I), 水道協会雑誌, 56 (5), 14-24.
- 2) 藤田賢二, 渡輝海, 金子栄広 (1991) 精密ろ過膜および限外ろ過膜による濁度, 大腸菌, ウイルスおよびフミンの除去, 水道協会雑誌, 60 (3), 13-18.
- 3) 丹保憲仁, アン・レビーネ, 林康一 (1993) 中空糸 UF 膜による河川水の処理 (札幌市豊平川における評価), 水道協会雑誌, 61 (11), 19-26.
- 4) Laine, J.M., Clark, M.M. and Mallevialle, J. (1989) Ultrafiltration of lake water: Effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMPF, and Flux, *Journal of American Water Works Association*, 82 (12), 82-87.
- 5) Jacangelo, J.G., Aieta, E.M., Carns, K.E., Cummings, E.W. and Mallevialle, J. (1989) Assessing hollow-fiber ultrafiltration for particulate removal, *Journal of American Water Works Association*, 82 (11), 69-75.
- 6) Lahoussine-Turcaud, V., Wiesner, M.R., Bottero, J.Y. and Mallevialle, J. (1990) Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water, *Journal of American Water Works Association*, 83 (12), 77-81.
- 7) Adham, S.S., Saneyink, V.L., Clark, M.M. and Bersillon, J.L. (1991) Predicting and verifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system, *Journal of American Water Works Association*, 84 (12) 81-91.
- 8) Clark, M.M. and Heneghan, K.S. (1991) Ultrafiltration of lake water for potable water production, *Desalination*, 80, 243-249.
- 9) 真柄泰基, 国包章一 (1992) 水道浄水技術開発の課題と展望, 用水と廃水, 34 (10), 3-10.
- 10) Wiesner, M.R., Clark, M.M., Associate Members, ASCE and Mallevialle, J. (1989) Membrane filtration of coagulated suspensions, *Journal of Environmental Engineering*, 115,

- 20-40.
- 11) AWWA Membrane Technology Research Committee (1992) Committee report, Membrane processes in potable water treatment, *Journal of American Water Works Association*, 84 59-67.
- 12) Bersillon, J.L. (1989) Fouling and analysis, in "Future Industrial Prospects of Membranes Processes" (L. Cecille and J.C. Toussaint, Ed.), 2-34 pp, Elsevier Sci., Amsterdam, the Netherlands.
- 13) Lahoussine-Turcaud, V., Wiesner, M.R. and Bottero, J.Y. (1990) Fouling in tangential flow ultrafiltration: The effect of colloid size coagulation pretreatment, *Journal of Membrane Science*, 52, 173-190.
- 14) Laine, J.M., Hagstrom, J.P., Clark, M.M. and Mallevialle, J. (1989) Effects of ultrafiltration, Membrane composition, *Journal of American Water Works Association*, 81 (11), 61-67.
- 15) 藤田賢二 (1991) 膜技術と浄水処理, 工業用水, 389, 9-16.
- 16) 浦野紘平, 新田弘之 (1992) 膜透過を用いた浄水処理方法の研究・開発状況と課題, 用水と廃水, 34 (12), 15-24.
- 17) Amy, G.L., Sierka, R.A., Bedessem, J. and Price, D. (1992) Molecular size distributions of dissolved organic matter, *Journal of American Water Works Association*, 84 (6), 67-75.
- 18) Fane, G.A. (1984) Ultrafiltration of suspensions, *Journal of Membrane Science*, 20, 249-259.
- 19) Cohen, R.D. and Probstein, R.F. (1986) Colloidal fouling of reverse osmosis membranes, *Journal of Colloidal and Interface Science*, 114, 194-207.
- 20) Kumada, K. and Kawamura, Y. (1968) Viscosimetric characteristic of humic acid, *Soil Science and Plant Nutrition*, 14 (5) 189-196.
- 21) Mackley, M.R. and Sherman, N.E. (1993) Cake filtration mechanisms in steady and unsteady flows, *Journal of Membrane Science*, 77, 113-121.
- 22) 山下晃 (1978) 有機汚染物質の粘土化学, 粘土科学, 18 (4), 121-135.