

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14053

研究課題名(和文)分離膜のどこでファウリングが生じているのか：安定同位体顕微鏡による解明

研究課題名(英文)Where membrane fouling occurs: analysis by isotope microscopy

研究代表者

松井 佳彦(Matsui, Yoshihiko)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：00173790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：浄水における凝集-膜ろ過では膜表面と内部に水酸化アルミニウムが蓄積し、膜ろ過性を低下させていることが示唆された。そこで、膜のどこに水酸化アルミニウムが蓄積しているのかを検討するために、重水酸化ナトリウムなどを用いて安定同位体で標識ラベルした凝集剤ポリ塩化アルミニウムを作成し、膜ろ過終了後の膜を同位体顕微鏡システムを用いて、重水素/水素比を指標に観察したが、十分な感度が得られなかった。次に、膜ろ過後に膜に重水を通水し水酸化アルミニウムなどの水素を重水素で置換し膜を観察した。膜内部に比べて膜表面は比が高い場所と低い場所が点在していた。膜ファウリング解明への安定同位体顕微鏡に応用の可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Decline of filterability in coagulation-membrane filtration in water treatment was partly due to the accumulation of aluminum hydroxide on and inside the membrane. For further investigation of aluminum hydroxide accumulation, deuterium-labeled polyaluminum coagulants were prepared by the neutralization method or the acid dissolution method using deuterated sodium hydroxide and deuterium oxide etc. Membranes used with these coagulant was observed by the isotope microscopy. However, sufficiently high deuterium/hydrogen ratio was not obtained, On the other hand, high ratios were obtained when deuterium oxide was passed through the fouled membrane, which was obtained by the log-time filtration. The ratios were high at some places on membrane surfaces. Isotope microscopy could be a powerful tool for studying the mechanism of membrane fouling.

研究分野：土木環境システム

キーワード：土木環境システム 環境技術 環境材料 反応・分離工学 水資源

### 1. 研究開始当初の背景

水問題の解決技術として、膜分離技術、特に吸着や酸化などの質変換技術との組み合わせによる処理全体の高効率と省エネルギー化を目指した研究が世界中で活発に行われている。これまでに、アルミニウム重合度を従来の常識を超える領域まで高めた高塩基度ポリ塩化アルミニウム凝集剤が開発され、凝集剤中の主成分であるアルミニウムの低残留性が達成され、さらに、この凝集剤を膜分離の前処理に用いると、従来の凝集剤に比べて膜ファウリングが格段に抑制され、省エネルギー運転が可能なが見出されている。また、使用済み膜からのファウリング物質の溶出試験・元素分析より、凝集-膜分離では残留したアルミニウム水和物が主な膜ファウリング物質であることも知られている。しかし、膜のどこにファウリング物質が蓄積しているのかなど、膜ファウリングのメカニズムの解明には至っていない。

### 2. 研究の目的

膜内部のどこにファウリング物質が堆積し、膜ファウリングが生じているかを解明するために、安定同位元素で標識ラベルした凝集剤を調整し、凝集フロックや膜ファウリング物質への同位元素の取り込み、同位体顕微鏡システムによるファウリング膜の観察を試みる。膜面や内部のファウリング物質が定量的に可視化されれば、高塩基度ポリ塩化アルミニウム凝集剤が示す高性能の膜ファウリング抑制効果のメカニズムが解明されると期待される。

### 3. 研究の方法

実験 1：ポリ塩化アルミニウム (NaOH で調整) を凝集剤に使用し、長時間の膜ろ過実験を行った。膜間差圧が上昇し、膜がファウリングした時点で、ろ過を停止し、その後、膜を以

下の 3 つの工程で洗浄した。第一工程は工業用綿棒を用いてろ過面を擦ることにより膜表面を洗浄した。第二工程は支持層に空気を充填し、液の進入を防いだ状態で原水側に 2 種類の洗浄液を交互に流すことにより分離層のみを洗浄した。最終工程は、第二工程と同様の洗浄液中に膜を浸漬することにより残りの支持層を洗浄した。なお、それぞれの洗浄工程の前後で純水を用いた透水試験を実施し、膜間差圧の回復量を測定した。

実験 2：加温状態で、塩化アルミニウム ( $AlCl_3$ ) 水溶液に重水酸化ナトリウム ( $NaOD$ ) を滴下し、その後、高温状態で保持することで重水素を含むポリ塩化アルミニウムを調整した (中和滴定法)。このポリ塩化アルミニウムを凝集剤に使用し、長時間の膜ろ過実験を行った。原水は豊平河川水とし、膜ろ過には分離孔径  $0.1 \mu m$  のセラミック膜を用い、ろ過速度  $6.0 m/d$  で 12 時間毎に逆洗浄を繰り返しながら、10 日間ろ過を行った。逆洗浄を行った時点でろ過を停止し、ファウリングした膜を取り出し、同位体顕微鏡で膜中の重水素と水素を観察した。また、ジャーテストにより生成した凝集フロックを膜で分離し、フロックを補足した膜面を同位体顕微鏡で観察した。さらに、ポリ塩化アルミニウムを  $NaOD$  で中和し生成した水酸化アルミニウムを膜で補足し、その膜についても同位体顕微鏡で観察した。

実験 3：重水素水を添加した原水 (天然同位体比の 10 倍) と  $NaOD$  で作成した凝集剤を用いてジャーテストによる凝集実験を行い、生成したフロックを膜で分離し、膜面を同位体顕微鏡で観察した。また、水酸化アルミニウムを塩酸性下の重水素水中で高温溶解する方法 (塩化アルミニウム溶解法) によっても凝集剤を作成し、記の実験も行った。さらに、同位体顕微鏡での観察前の膜の乾燥を真空乾燥とすることも試みた。

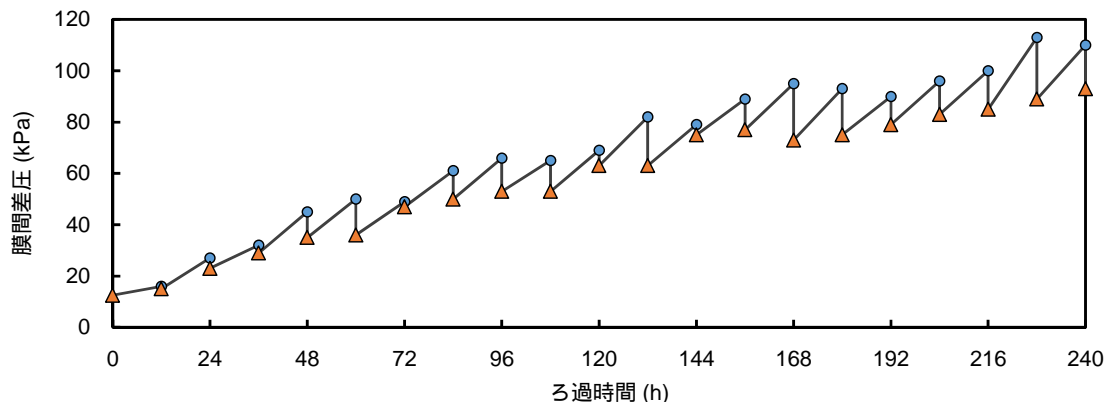


図 1 膜間差圧の時間変化

実験4：ポリ塩化アルミニウム(NaOHで調整)を凝集剤に使用し、長時間の膜ろ過実験を行った。10日間で膜間差圧が約100kPaまで上昇し、膜が十分にファウリングしたとされたので、この時点(図1)でろ過を停止した。その後、重水を膜に循環ろ過し、最後に純水をろ過した。

#### 4. 研究成果

1) ファウリングした膜の表面と分離層からアルミニウムの溶出が観察され、膜表面と膜内部の分離層に水酸化アルミニウムが蓄積し、膜ろ過性を低下させていることが示唆された。したがって、水酸化アルミニウムの水素を重水で置換することで、重水素/水素の同位体比を指標に膜上のファウリング位置とその強度を定量化することが可能と思われた。

2) 実験1で得られたファウリングした膜における重水素/水素同位体比は天然同位体比とほぼ同一の約 $1.5 \times 10^{-4}$ であった。さらに、フロックを補足した膜面の観察においても同位体比は天然同位体比と同じであった。しかし、ポリ塩化アルミニウムをNaOHで中和し、生成した水酸化アルミニウムからは、天然同位体比の20倍の重水素が検出された。このことから、重水素を含む凝集剤は生成されたものの、凝集反応や膜ろ過中で、重水素が水素で置換され、元の同位体比に戻ったことが示唆された。

3) 中和滴定法に比べて塩化アルミニウム溶解法で作成したポリ塩化アルミニウムは、アルミニウムの重合度は進んでおりポリマーが安定している可能性がある。しかし、塩化アルミニウム溶解法で作成したポリ塩化アルミニウムを用いて生成したフロックをろ過した際にも、膜の同位体比は高くはなかった。原水に重水を添加し天然同位体比の10倍とした場合、フロックを補足した膜の同位体比は2倍であったが、十分に高い値とは言えなかった。一方、ポリ塩化アルミニウムをNaOHで中和し生成した水酸化アルミニウムを膜で補足し、その後、膜を真空乾燥することで、より高い同位体比が得られた。このことより、膜の乾燥中にも空気中の水蒸気と重水素/水素の置換が進行することが示唆された。そこで、以下の実験では膜の乾燥方法を真空乾燥で行うことにした。豊平河川水を原水(重水無添加)として、重水素を含むポリ塩化アルミニウム(塩化アルミニウム溶解法)を凝集剤に用いて、ジャーテストによる凝集実験を行い、生成したフロックを膜ろ過し、ろ過後の膜を真空乾燥したのちに、観察

を行った。このとき、膜面での同位体比は天然同位体比の2から3倍となり、やや高い重水素カウントが得られた。そこで、重水素を含むポリ塩化アルミニウムを凝集剤に用いて、長時間の膜ろ過実験を再度行い、ファウリング膜を回収し、同位体顕微鏡で観察した。しかしながら、この場合でも、天然同位体比と異なる比の重水素カウントは得られなかった。

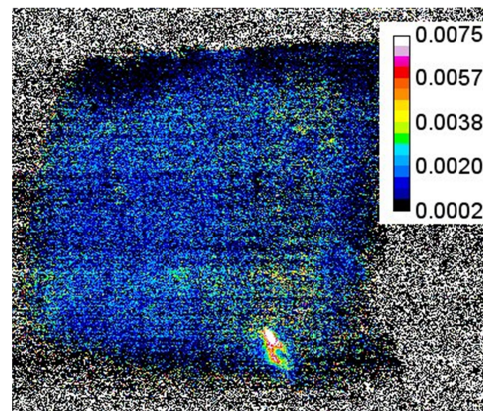
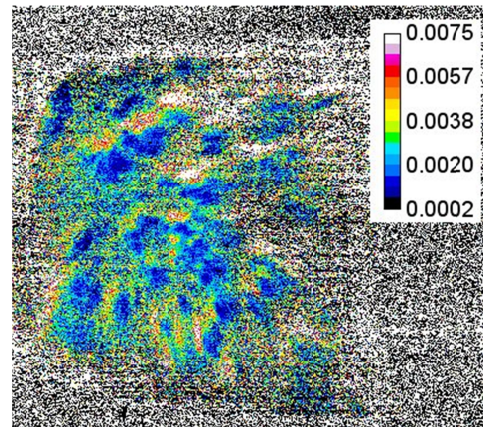


図2 膜表面(上図)と内部(深度10 $\mu\text{m}$ , 下図)における重水素/水素比

4) 最後に、ファウリングした膜に重水を透過することで水酸化アルミニウムの水素を重水素で置換後、膜面を観察することを試みた。実験3で得られた膜を重水素/水素比の面分布を図2に示す。深度約10 $\mu\text{m}$ の膜内部に比べて、膜表面は比が高い場所と低い場所が点在していた。比が高い場所は、重水素で置換された水酸化アルミニウムが多い部分があることを意味しているのかについては、今後、さらなる検討が必要である。以上、ファウリングした膜に体積した水酸化アルミニウムなどの水素を重水素で置換し、同位体顕

微鏡による面観察を可能にした。今後は、膜に重水を循環する条件などを最適化することで、ファウリング物質としての水酸化アルミニウムのみを検出が可能かどうかを検討する必要があると思われる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 1件)

齋藤俊, 松井佳彦, 高橋知也, 瀬口開進, 白崎伸隆, 松下拓, セラミック膜ろ過における膜間差圧に及ぼす膜表面・分離層・支持層ファウリングの影響, 第50回日本水環境学会年会, 徳島, 2016/3/16-18  
2016.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

なし

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

松井 佳彦 (MATSUI YOSHIHIKO)  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 00173790

##### (2)研究分担者

白崎 伸隆 (SHIRASAKI NOBUTAKA)  
北海道大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 60604692

##### (3)連携研究者

なし