

## 学位論文題名

## 河川水の UF 膜ろ過特性に関する研究

## 学位論文内容の要旨

急速ろ過システムにオゾン、活性炭処理プロセスが付加された高度処理システムは、消毒副生成物などの水道水のリスク削減策として高く評価されているが、その複雑なシステム構成と膨大な敷地面積への対応が課題である。この背景の下、精巧な構造と高度な固液分離性能を持つ MF・UF 膜を用いたろ過法が、システムの簡素化と敷地面積を削減できる次世代の浄水処理技術として大いに注目されている。

河川水への UF 膜ろ過技術の適用と操作条件の最適化には、様々なサイズと化学的性質をもつ含有不純物の除去特性、および、これらの不純物に起因する膜のファウリング特性を把握することが重要となる。本研究では、比較的高濁度、高色度の千歳川表流水を対象とした UF 膜ろ過の処理特性、膜ファウリングの発現特性、および、これらの特性に及ぼす前凝集処理の効果、適切な前凝集処理条件などについて検討した。

## UF 膜ろ過の処理特性

公称孔径  $0.01\ \mu\text{m}$  のポリアクリロニトリル膜 (PAN 膜)、分画分子量 15 万の酢酸セルロース膜 (CA 膜) および分画分子量 5 万の PAN 膜を用いた長時間連続膜ろ過実験を行い、懸濁成分、溶解性有機成分および無機成分の除去特性について検討した。

その結果、膜透過水中の濁度、一般細菌、大腸菌群については検出限界以下であり、 $0.5\ \mu\text{m}$  以上の微粒子個数濃度についても、 $0.01\ \mu\text{m}$  の PAN 膜透過水の場合  $80\ \text{個/mL}$  以下 (平均  $25\ \text{個/mL}$ ) と、砂ろ過水における  $20,000\sim 30,000\ \text{個/mL}$  より 3 オーダーも低く、いずれの膜を用いても非常に高い固液分離特性を示した。

また、E260、DOC、THMFP についてはそれぞれ約 35、15、12% の低減効果しか得られず、河川水の UF 膜ろ過には、溶解性成分除去プロセスを付加する必要性が示唆された。加えて、分子篩膜と高速液体クロマトグラフィ (HPLC) を用い、ろ過原水、CA 膜の循環水、および透過水中のフミン質をそれぞれ分画することにより、以下の点について明確にした。(1) 有機成分の界面化学的性質に依存しない分子篩膜分画法は、単純の篩い分け効果に支配される UF 膜ろ過プロセスとの対応が可能である。(2) 分画分子量 5 万以上、15 万以下の UF 膜ろ過で除去された溶解性有機成分のほとんどは、見かけ分子量 10 万以上の高分子フミン質である。(3) これらの除去された高分子フミン質は循環水中でほとんど濃縮されず、ろ過過程において膜表面に付着して懸濁化される。

さらに、鉄、アルミニウムについてはほぼ完全に除去された。溶解性マンガンについては、ろ過初期にはほとんど除去されなかったが、ろ過の時間の経過に伴って、膜表面と循環水中に蓄積された水酸化二酸化マンガンの自触媒反応により、その除去率が徐々に上昇し、最終的にはほぼ 100% 除去された。ひ素については、原水と膜透過水から検出されず、その濃度が  $5\ \text{ppb}$  の検出限界以下であったが、循環水と逆洗排水からは検出され、UF 膜ろ過の一次側で濃縮されることが分かった。

## UF 膜ファウリングの発現特性

UF 膜ファウリングの発現特性を把握するため、一つのろ過サイクルに注目した回分膜ろ過実験、ならびに多数のろ過サイクルの集合である連続膜ろ過実験を行った。

回分膜ろ過実験により、以下の点について明らかにした。(1) 懸濁成分と膜分離限界以上の高分子フミン質に由来するケーキ層抵抗は一つのろ過サイクルで発現されろ過抵抗の大部分を占める。(2) 高分子フミン質に起因したケーキ層および濃度分極層抵抗は、膜分離限界以下の低分子フミン質に起因した吸着抵抗より数十倍も高い。(3) ろ過圧力が高いほど、ケーキ層および濃度分極層抵抗は急激に上昇する。(4) 膜面で攪拌を行うと、ケーキ層抵抗の発現は抑制されるが、代わって濃度分極層抵抗の上昇を引き起こす。

また、連続膜ろ過実験により、以下の点について明確にした。(1) 連続 UF 膜ろ過のろ過抵抗は、主に物理洗浄により剥離しきれなかった不可逆ケーキ層に支配される。(2) 膜材質の疎水性が強いほど、不可逆ケーキ層の蓄積が多くなるため、疎水性 PAN 膜のろ過抵抗の上昇は親水性 CA 膜より速い。(3) 透過水流束が高いほど、膜面に運ばれた懸濁成分と高分子フミン質が多くなるため、不可逆ケーキ層の蓄積が速い。それゆえ、定圧ろ過初期におけるろ過抵抗の上昇は速い。(4) ろ過圧力が高いほど、圧密されたケーキ層の剥離が困難となるため、不可逆ケーキ層の蓄積が速い。それゆえ、定流量ろ過後期におけるろ過抵抗の上昇は速い。(5) 不可逆ケーキ層は、ろ過時間の経過に伴って蓄積し続けるのではなく、時には剥離する。特に、その傾向は、膜表面が懸濁成分と高分子フミン質に覆われた後期に顕著となる。

さらに、設定圧力または透過水流束を異にする連続の並列通水の比較実験を行った結果、定圧ろ過の設定圧力または定流量ろ過の設定透過水流束が高いほどろ過抵抗の上昇は速くなり、原水水質の影響を受けやすいことが確認された。

## 前凝集処理の効果

UF 膜ろ過特性に及ぼす前凝集処理の効果について検討するため、異なる凝集条件下でジャーテストと回分膜ろ過実験、ならびに連続の凝集・UF 膜ろ過実験を行った。

有機成分の除去に及ぼす前凝集処理の効果について検討した結果、適切な前凝集処理により E260、DOC、THMFP はそれぞれ約 70、50、50% と高い削減効果が得られた。加えて、分子篩膜と HPLC を用い、ろ過原水、凝集処理水、およびその膜透過水、循環水中のフミン質をそれぞれ分画することにより、以下の結果が得られた。(1) ポリ塩化アルミニウム(以下 PAC と称す)の注入率が高い場合、または凝集 pH5.5 の場合、マイクロブロック化された低分子フミン質の割合が多くなる。(2) 凝集・UF 膜ろ過システムを適用した場合、溶解性有機成分を除去するための最適凝集条件はフミン質除去の最適凝集条件と一致する。

回分膜ろ過実験により検討した結果、一つのろ過サイクルのケーキ層抵抗、濃度分極層抵抗、吸着抵抗のいずれも前凝集処理によって減少した。これらの抵抗は、フミン質除去の最適 PAC 注入率と凝集 pH で最も低く、一つのろ過サイクルのろ過抵抗を低減するための最適凝集条件はフミン質除去の最適凝集条件と一致することが分かった。

また、連続の凝集・UF 膜ろ過実験により検討した結果、以下の点について明らかにした。(1) 高分子フミン質がマイクロブロック化されたため、不可逆ケーキ層の蓄積は直接ろ過の場合より遅くなる。(2) 定圧ろ過においては、凝集・UF 膜ろ過のろ過抵抗は緩やかに上昇したが、最終的に直接ろ過の場合のろ過抵抗に漸近する。(3) 定流量ろ過においては、ろ過の限界圧力までのろ過時間は長くなるが、最終的にろ過抵抗は直接ろ過の場合と同様、急激に上昇する。

さらに、連続ろ過の UF 膜ファウリングを抑制するための最適凝集条件について検討した。その結果、高分子フミン質をマイクロブロック化させる最小の PAC 注入率および高分子フミン質の最適凝集 pH6.5 付近において、UF 膜ファウリングの発現を最も効果的に抑制できることを示した。フミン質除去の最適凝集条件では、高分子フミン質に代わり、低分子フミン質のマイクロブロックが、不可逆ケーキ層の発現を引き起こすことを明確にした。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 渡 辺 義 公  
副 査 教 授 高 桑 哲 男  
副 査 教 授 真 柄 泰 基

学 位 論 文 題 名

## 河川水の UF 膜ろ過特性に関する研究

急速ろ過システムにオゾン・活性炭処理プロセスが付加された高度浄水処理システムは、消毒副生成物などの水道水のリスク削減策として高く評価されているが、その複雑なシステム構成と膨大な敷地面積への対応が課題である。この背景の下、精巧な構造と高度な固液分離性能を持つ精密ろ過膜（MF 膜）や限外ろ過膜（UF 膜）を用いた膜ろ過法が、システムの簡素化と敷地面積を削減できる次世代の浄水処理技術として大いに注目されている。本研究は UF 膜を河川水を原水とした浄水工程に適用した場合の、膜ろ過特性に関するものである。

河川水への UF 膜ろ過技術の適用と操作条件の最適化には、様々な寸法と化学的性質をもつ含有不純物の除去特性、および、これらの不純物に起因する膜のファウリング特性を把握することが重要となる。本研究では、比較的高濁度、高色度の千歳川表流水を対象とした UF 膜ろ過の処理特性、膜ファウリングの発現特性、及び、これらの特性に及ぼす前凝集処理の効果、適切な前凝集処理条件などについて検討した。内容を要約すると以下の通りである。

第 1 章では、河川水の UF 膜ろ過特性に関する既往の研究と課題を述べて、本研究の位置づけと目的を明らかにし、研究の構想と論文の構成を解説している。

第 2 章では、分画分子量 15 万の酢酸セルロース膜（CA 膜）および分画分子量 5 万のポリアクリルニトリル膜（PAN 膜）を用いた長時間連続膜ろ過実験を行い、懸濁成分、溶解性有機成分および無機成分の除去特性について検討し、以下の結論を得た。

(1) UF 膜透過水の  $0.5 \mu\text{m}$  以上の微粒子個数濃度を微粒子カウンターで測定した結果、PAN 膜と CA 膜の場合は 80 個/mL 以下（平均 25 個/mL）と、砂ろ過水における 20,000 ~ 30,000 個/mL より 3 オーダーも低く、いずれの UF 膜も非常に高い固液分離特性を有する。(2) E260、DOC、THMFP については、それぞれ約 35、15、12% の低減効果しか得られず、河川水の UF 膜ろ過には、溶解性成分除去プロセスを付加する必要性が示唆された。分画分子量 5 万以上、15 万以下の UF 膜ろ過で除去された溶解性有機成分のほとんどは、見かけ分子量 10 万以上の高分子フミン質であった。(3) 鉄、アルミニウムについてはほぼ完全に除去された。溶解性マンガンについては、ろ過初期にはほとんど除去されなかったが、ろ過の時間の経過に伴って、膜表面と循環水中に蓄積された水酸化二酸化マンガンの自触媒反応により、その除去率が徐々に上昇し、最終的にはほぼ 100% 除去された。

第 3 章では、UF 膜のファウリングの発現特性を把握するため、一つのろ過サイクル

に注目した回分膜ろ過実験、ならびに多数のろ過サイクルの集合である連続膜ろ過実験を行い、以下の点について明らかにした。(1) 懸濁成分と膜分離限界以上の高分子フミン質に由来するケーキ層抵抗は一つのろ過サイクルで発現されたる過抵抗の大部分を占める。(2) ろ過圧力が高いほど、ケーキ層および濃度分極層抵抗は急激に増大する。膜面で攪拌を行うと、ケーキ層抵抗の発現は抑制されるが、代わって濃度分極層抵抗の増大を引き起こす。

また、連続膜ろ過実験により、以下の点を明確にした。(1) 連続 UF 膜ろ過のろ過抵抗は、主に物理洗浄により剥離しきれなかった不可逆ケーキ層に支配される。(2) 透過水流束が高いほど、膜面に運ばれた懸濁成分と高分子フミン質が多くなるため、不可逆ケーキ層の蓄積が速い。(3) ろ過圧力が高いほど、圧密されたケーキ層の剥離が困難となるため、不可逆ケーキ層の蓄積が速い。それゆえ、定流量ろ過後期におけるろ過抵抗の増大は速い。

第4章では、UF 膜ろ過特性に及ぼす前凝集処理の効果について検討するため、異なる凝集条件下でジャーテストと回分膜ろ過実験、ならびに連続流凝集・UF 膜ろ過実験を行った。有機成分の除去に及ぼす前凝集処理の効果について検討した結果、適切な前凝集処理により E260、DOC、THMFP はそれぞれ約 70、50、50% と高い削減効果が得られることを明らかにした。また、回分膜ろ過実験よって、一つのろ過サイクルのケーキ層抵抗、濃度分極層抵抗、吸着抵抗のいずれも前凝集処理によって減少し、これらの抵抗は、フミン質除去の最適ポリ塩化アルミニウム (PAC) 注入率と凝集 pH で最も低く、一つのろ過サイクルのろ過抵抗を低減するための最適凝集条件は、フミン質除去の最適凝集条件と一致することを示した。

連続流凝集・UF 膜ろ過実験結果を解析して、以下の点を明らかにした。(1) 高分子フミン質がマイクロフロック化されるため、不可逆ケーキ層の蓄積は直接ろ過の場合より遅い。(2) 定圧ろ過においては、凝集・UF 膜ろ過のろ過抵抗は緩やかに増大するが、最終的に直接ろ過の場合のろ過抵抗に漸近する。(3) 定流量ろ過においては、ろ過の限界圧力までのろ過時間は長くなるが、最終的にろ過抵抗は直接ろ過の場合と同様に急激に増大する。さらに、連続ろ過の UF 膜ファウリングを抑制するための最適凝集条件について検討した。その結果、高分子フミン質をマイクロフロック化させる最小の PAC 注入率および高分子フミン質の最適凝集 pH6.5 付近において、UF 膜ファウリングの発現を最も効果的に抑制できることを示した。フミン質除去の最適凝集条件では、高分子フミン質に代わり、低分子フミン質のマイクロフロックが、不可逆ケーキ層の発現を引き起こすことを明確にした。

第5章では、本研究で得られた成果を、(1) 河川水の UF 膜処理における含有不純物の処理特性、(2) UF 膜ファウリングの発現特性、(3) 前凝集の効果、の3点に要約し、UF 膜ろ過プロセスの運転性・処理性を向上させる工学的方策を提案した。

これを要するに、著者は、UF 膜による浄水処理技術の効率化のための最重要課題である、膜ファウリングの発現機構とその抑制法についての新知見を得ており、水道工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。

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。