

学 位 論 文 題 名

MF 膜、UF 膜ろ過の効果的な前処理法と
物理洗浄法に関する研究

学位論文内容の要旨

近年の浄水処理において、都市部への人口集中により水道水源が悪化し、既往の急速ろ過システムでは十分に対応できないジオスミンや2-メチルイソボルネオール(2MIB)のような異臭味原因物質、農薬、トリハロメタン前駆物質等の問題が顕在化してきた。これらの成分に対応するため、生物接触酸化、オゾン酸化や活性炭吸着等を付加する高度浄水プロセスの採用が行われ、それらの優れた機能は明らかとなっている。しかし、高度浄水処理施設の建設に伴う敷地面積の拡大、造水コストの増大や耐塩素性病原菌による水系伝染病の発生等は新たな問題である。これらの背景に、高度な固液分離性、省スペース化、維持管理の容易さ、設備の信頼性の高さから、精密ろ過膜(MF 膜)、限外ろ過膜(UF 膜)、ナノろ過膜(NF 膜)等を用いた膜ろ過法が新たな浄水技術として注目されている。しかし、膜を中心とした浄水処理が、より幅広く応用できるためには、以下のような課題が残されている。

まず、溶解性成分への対応が不十分であることが挙げられる。膜ろ過による除去特性は、膜細孔径より大きい懸濁成分はほぼ完全に、溶解性成分は一部除去できるが、膜細孔径より小さい成分は殆ど除去が困難である。水道水の水質基準強化の対応、かつ安全な水道水を供給するためには、十分に対応できない溶解性成分の除去性を高めるのは不可欠な課題である。次は、目詰まりや付着層の形成によって安定した膜運転ができなくなるといって膜ファウリング発生の問題である。膜ファウリングの発生を可能な限り阻止することは、溶解性成分の除去性を高めることと共に大きな課題である。

そこで、本研究では MF、UF 膜ろ過を浄水処理法として応用する際、膜ファウリングの抑制と溶解性成分の除去性を高めることを目的とし、凝集、凝集沈澱、オゾン酸化の前処理と、効果的な物理洗浄法に関する研究を行った。

膜ファウリングの抑制と溶解性成分の除去性を向上させる目的で、凝集処理、凝集沈澱処理を前処理とした UF 膜ろ過運転を行った。まず、異なる凝集条件のジャーテストと一つのろ過サイクルの UF 膜回分ろ過実験より、懸濁成分や膜細孔径以上のフミン質の溶解性成分を除去すると、一回のろ過サイクルでのケーキ層ろ過抵抗は、原水直接 UF 膜ろ過に比べ大幅に減少すること、操作圧力による影響を殆ど受けなかったことがわかった。また、フミン質の除去性も著しく向上することが確認された。UF 膜回分ろ過実験結果に踏まえ、長時間における定流量全量及び定圧全量 UF 膜ろ過運転の結果では、千歳川表流水を直接 UF 膜ろ過した場合、アルミニウム、鉄は両者共 0.1mg/L 以下、また一般細菌と大腸菌は完全に除去できたが、E260 及び DOC の溶解性成分はそれぞれ 40%以下と 15%以下であった。凝集または JMS による凝集沈澱を UF 膜ろ過の前処理とすることにより、E260 及び DOC の溶解性有機成分の除

去率は、千歳川表流水を直接膜ろ過した場合に比べ約 2 倍程度向上した。凝集により高分子フミン質等の溶解性成分のマイクロフロック化を行い UF 膜ろ過した場合、物理洗浄で剥離しきれなかった不可逆ケーキ層の蓄積は、千歳川表流水を直接 UF 膜ろ過した場合に比べ少なくなったため、比較的安定した膜運転が可能であった。さらに、凝集沈澱により高分子フミン質のマイクロフロック化と、共に膜への懸濁成分負荷を大幅に低減させ UF 膜ろ過した場合では、不可逆ケーキ層の蓄積が著しく減少したため、不可逆ケーキ層の抵抗は千歳川表流水または急速混和水を UF 膜ろ過した場合に比べ半分以上となった。

膜ファウリングの抑制と溶解性成分の除去性を向上させる目的で、膜細孔径 $0.1\mu\text{m}$ の耐オゾン性 MF 膜を用い、前処理としてオゾン酸化処理を行った。MF 膜単独ろ過の場合、E260 成分除去率は 38~47%、TOC 除去率は 21~24% であった。これらに対し、前オゾン酸化を行い MF 膜ろ過した場合、膜細孔径以下の E260 成分が著しく減少したため、E260 成分の除去率は千歳川表流水を直接膜ろ過した場合に比べ 1.5~2.0 倍程度向上した。しかし、TOC の除去率は、オゾン酸化による低分子化で千歳川表流水を直接膜ろ過した場合より低い結果であった。オゾン酸化処理の副産物として用いた AOC の分析結果、千歳川表流水を直接膜ろ過した場合の AOC は 61~86% 除去されたが、前オゾン酸化を行い膜ろ過前後にオゾンを残留させた場合では、千歳川表流水の最大 1.7 倍まで増加した。これは前オゾン酸化による低分子化、親水化による易分解性成分の増加であると考えられる。MF 膜透過水における鉄、アルミニウムの濃度は、前オゾン酸化の有無による影響は殆ど生じなく、いずれの場合においても 0.1mg/L 以下であった。マンガンについては、千歳川表流水を直接膜ろ過した場合、生物学的な酸化により膜ろ過運転時間の経過に伴い除去率が上昇した。前オゾン酸化を行った場合、空気曝気により残留オゾン除去した後膜ろ過すると、酸化された 2 酸化マンガンは膜で良好に除去できたが、膜面にオゾンが残留した場合では高い除去率が得られなかった。これは、2 酸化マンガンが残留するオゾンによって過マンガン酸イオンになったためであると考えられる。前オゾン酸化によって膜ろ過運転性が向上し、かつ膜ろ過前後にオゾンを残留させると、より安定した膜ろ過運転が可能となった。前オゾン酸化による膜ろ過運転性の向上は、オゾン酸化による有機成分の低分子化、常時膜面に残留するオゾンによって膜で阻止された汚染部物質に対する洗浄向上効果等によるものと推定される。膜透過性能を回復させる目的で一定間隔で行う物理洗浄法に注目し、定流量全量ろ過で UF 膜ろ過運転を行い、物理洗浄条件の違いによる処理水質と膜ろ過運転性への変化を調べた。その結果、物理洗浄条件の違いによる TOC、E260 の除去率は、同期間においては物理洗浄条件の違いと関係なくほぼ同程度であった。鉄、アルミニウムの場合では、いずれの物理洗浄条件下でも両者共 0.1mg/L 以下であった。これらのことから、物理洗浄条件の違いは、膜処理水質にほとんど影響しないことがわかった。物理洗浄法の違いによる膜ろ過運転性への影響について、水逆洗のみの物理洗浄では、高分子フミン質、懸濁成分、金属成分が十分に剥離できないため、膜ろ過抵抗の上昇が非常に速い。これに対し、水逆洗とエアスクラビングを併用すると、前述の成分が良好に剥離され、膜ろ過抵抗の上昇は水逆洗のみに比べて著しく緩やかとなった。物理洗浄時間の違いによる膜ろ過運転性への影響を調べた結果、エアスクラビング時間が長くなるに伴い、膜ろ過抵抗の上昇は緩やかとなった。これは、物理洗浄時間によって不可逆ケーキ層の蓄積量が異なるためであると考えられる。しかし、ある時間以上では顕著な差が認められなかったことから、最適な物理洗浄時間の設定が必要であると思われる。物理洗浄強度の違いによる膜ろ過運転性への影響については、物理洗浄強度の増加に従い、膜ろ過抵抗の上昇は緩やかとなり、特にケーキ層が圧密される段階では大きな差が現れた。このような結果は、物理洗浄強度の違いによって、一回のろ過サイクルにおける E260

成分及び懸濁成分の剥離量は異なるためであると判断される。以上より、凝集、凝集沈澱、オゾン酸化の前処理、効果的な物理洗浄の適用により、膜細孔径以下のサイズを持つフミン質の除去率が向上すること、膜ファウリングをかなり抑制できることが明らかとなった。

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 眞 柄 泰 基

副 査 教 授 中 尾 眞 一 (東京大学大学院工学系研究科)

学 位 論 文 題 名

MF 膜、UF 膜ろ過の効果的な前処理法と

物理洗浄法に関する研究

標準的急速ろ過システムでは十分に対応できない微量汚染物質（異臭味物質、各種化学物質、等）や耐塩素性病原微生物の問題が顕在化している。その対応策として東京、大阪ではオゾン酸化・活性炭吸着を急速砂ろ過システムに組み込んだ高度浄水処理システムが導入され、全国的にも波及しつつある。しかし、高度浄水処理システムは敷地面積の拡大、電力費や薬品費に係わる造水コストの増大が問題となる。一方で、高度な固液分離性を有し、施設の省スペース化が可能で維持管理が容易な精密ろ過膜(MF 膜)や限外ろ過膜(UF 膜)を用いた膜ろ過法が新たな浄水プロセスとして注目され、我が国でも原水水質が良好な小規模浄水場で徐々に用いられている。しかし、膜ろ過法では、膜細孔径より小さい有機・無機溶解性成分の除去性向上と、細孔の目詰まりや膜面でのケーキ層の形成に起因する膜ファウリングの制御法の確立が課題となっている。このような背景のもとに本研究では、MF 膜や UF 膜を用いた浄水プロセスの溶解性成分の除去性向上と膜ファウリング制御のための前処理としての、凝集、凝集沈澱、オゾン酸化の効果及び膜ファウリングを抑える効果的物理的洗浄方法について、実験及び膜ファウリングモデルによる解析によって検討した。

第 1 章は序論であり、研究の背景、目的及び論文の構成について記述し、第 2 章では前凝集沈澱処理と UF 膜処理を組み合わせたパイロットプラント実験の結果について記述している。先ず、パイロットプラント実験の原水をジャーテストにより凝集沈澱処理した後回分式に UF 膜ろ過して、けん濁成分と膜細孔径以上の寸法を持つフミン質を除去して膜面に形成されるケーキ層のろ過抵抗と凝集条件及び操作圧力の関係を検討した。その結果、けん濁成分と高分子フミン質を前凝集沈澱処理によって除去すれば、膜細孔径以下の中・低分子フミン質の除去率が約 40%から 80%程度に向上し操作圧力の膜ろ過抵抗に及ぼす影響が原水直接ろ過に比べて著しく低下することを明らかにした。連続膜ろ過運転では、膜ろ過と逆洗やエアスクラビングによる物理洗浄（ろ過の 1 サイクル）を繰り返すため、ろ過サイクルの増加に伴って膜ろ過抵抗が増大する。そこで、噴流攪拌固液分離槽による前凝集沈澱処理を行った UF 膜（膜細孔径

0.01 μ m)ろ過パイロットプラント実験によって、前凝集沈澱処理によるフミン質の除去が膜ファウリングの制御に及ぼす影響について検討した。その結果以下のような知見が得られた。溶解性成分の除去については、回分 UF 膜ろ過実験と同様の結果が得られ、凝集条件が溶解性成分の除去と密接に関連する事を確認した。前凝集沈澱処理の膜ファウリング制御効果については、約 4,000 時間に亘る連続運転によって、その効果が著しいことを明らかにした。連続膜ろ過では、物理洗浄によって剥離できない不可逆ケーキ層が膜面に形成される。一回の膜ろ過サイクルで形成される不可逆ケーキ層による抵抗値 (R_c) が等しいとして著者らが提案したケーキろ過モデルによって、前凝集沈澱処理の効果を定量化した結果、定流量全量ろ過運転においては、ケーキ層の圧密により膜ろ過抵抗が急増する段階で一回の膜ろ過サイクルで加算される R_c は、前凝集沈澱処理によって約 1/3 に低下した。

第 3 章では、新たに開発された細孔径 0.1 μ m の耐オゾン性 MF 膜を用いた実験によって、MF 膜ろ過における有機・無機溶解性成分の除去性と膜ファウリング制御に及ぼす前オゾン酸化の効果について検討している。溶解性成分の除去性については、特にフミン質濃度の指標である E260 の除去率が前オゾン酸化によって 2 倍程度に高まった。しかし、最大オゾン添加濃度が 4 mg O_3 /l であった本実験条件では、フミン質は低分子化したのみで無機化までは至らなかった。そのため、TOC 除去率は前オゾン酸化による高分子フミン質の低分子化によって 10-20% 低下した。特に、AOC (Assimilable Organic Carbon) はオゾン酸化によって最大で 1.7 倍に増加した。このことから、フミン質濃度が高い原水を前オゾン酸化して膜ろ過すると、膜透過水の AOC 濃度は原水より高くなり配水管内の微生物の再増殖ポテンシャルが高まる場合があることを明らかにした。前オゾン酸化が膜ファウリング制御の及ぼす影響は、膜面の残留オゾン濃度を 0.5-1.0 mg O_3 /l に保つた場合に顕著であった。

第 4 章では、物理洗浄法が膜ファウリングの制御に及ぼす影響について 4 系列の同時並列 UF 膜ろ過装置による実験によって検討している。膜の運転は定流量全量ろ過方式とした。1 時間に一回程度の物理洗浄の効果を、水逆洗のみ、水逆洗とエアスクラビングの併用について、洗浄時間とエアスクラビング時の空気量を変化させる実験によって明らかにした。水逆洗のみでは膜面に蓄積したけん濁質、高分子フミン質、金属成分を十分に剥離できないため、不可逆ケーキ層の形成速度が大きい。水逆洗とエアスクラビングを併用すると、前述の成分が十分に剥離でき、膜ろ過抵抗の上昇は抑制される。物理洗浄時の排水のけん濁成分の濃度、フミン質の濃度と分子量分布の測定及び連続運転終了後に行った膜の薬液洗浄排水の蒸発残留物と各種金属濃度の測定によって、水逆洗とエアスクラビングを併用した物理洗浄法の有効性を検証した。エアスクラビング洗浄の時間が長く、空気量が多い程物理洗浄効果は大きい、ある時間と空気量を超える洗浄効果が横這いになることから、最適の洗浄時間と空気量が存在することを明らかにした。第 5 章では研究成果の総括と膜ろ過を浄水処理に適用する場合に残された課題について言及し、本研究のまとめとしている。

これを要するに、著者は、膜ろ過を浄水プロセスへ適用する際の最も大きな課題である、溶解性成分の除去性の向上と膜ファウリングの制御のための前処理法としての、凝集沈澱処理とオゾン酸化の有効性及び膜ファウリング制御のために提案した物理洗浄法の効果を、長期間に亘る現場実験と独自に提案した膜ファウリングモデルによる解析により検証しており、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。