

学 位 論 文 題 名

浄水処理における中空糸限外ろ過膜の
ファウリングに関する研究

(Study on fouling mechanism of hollow fiber
ultrafiltration membrane on water purification)

学位論文内容の要旨

浄水処理に膜を用いる動きは、国の内外で活発であり、安全で美味しい水道水を求める国民の要求の高まりから、今後ますます浄水処理への膜ろ過法導入が加速されと考えられる。膜ろ過法は、原水水質の変動によらず良好な処理水質を安定的に得られること、自動運転が可能で、プラントの維持管理が比較的容易であること、装置がコンパクトであり、また従来法に比べ省スペースであること、装置のユニット化が可能で工期が短くなることなど、様々な特長を有している。一方膜は、総ろ過水量の増加に伴う汚れの蓄積により透過性能が低下する。このため、膜性能を十分発揮させるための適切な前処理の選択や、物理洗浄、薬液洗浄による膜性能の回復方法の確立など、今後、特に大・中規模の浄水場に膜を普及していくために、解決しなければならない技術的課題は少なくない。

水道水源の水質は様々であり、種々の物質を含有するため、膜ファウリングの進行、すなわち膜間差圧の推移も水源水質により大きく異なる。低コストで安全で美味しい水道水を得るためには、水質に応じた浄水処理システムの設計が重要であり、水源水質が悪い場合には膜ろ過に前処理を組合せるなど、システム全体として要求処理水質とコストを満足させる必要がある。このための膜モジュールの選択、膜供給水質に応じた膜ろ過流速 (*Flux*) や洗浄条件の設定が重要であるが、*Flux* や洗浄条件の合理的設定は、単なる実験や実績の蓄積だけでは解決できない課題である。

そこで本研究では、水道原水中に含まれる各種物質のうち、膜での除去率が高く、かつ日常の物理洗浄で膜から除去されにくい成分を膜のファウリング原因物質と考え、原水中に含まれる各種物質の除去率、ろ過抵抗上昇率および物理洗浄によるろ過抵抗の回復性を把握して、各種物質の膜へのファウリング物質としての寄与を定量的に明らかにすることを第一の目的とした。また、膜のファウリングメカニズムを解明して、膜供給水質・運転条件とろ過抵抗推移の関係を定量化し、ろ過差圧推移の予測手法を確立して、膜ろ過プロセスの設計や薬液洗浄時期の設定に役立てることを第二の目的とし、研究を行った。

まずファウリング物質になる可能性がある水道原水中の含有物質について、その存在形態、大きさ、濃度分布の調査と実験による把握を行い、膜細孔径との大きさの関係、含有物質間の量的

な関係について整理した。そして、水道原水中の含有物質のうち膜ファウリングになる可能性があるフミン質、鉄、マンガン、アルミニウム、シリカ、カルシウムの6物質について、モデル原水を用いた膜ろ過実験により、各物質の除去率、ろ過抵抗上昇率、物理洗浄回復性の検討を行った。フミン質と各無機物質が共存した場合についても同様な検討を行った。さらに膜ファウリングになる可能性が高い物質について、パイロット実験を行い、ろ過差圧推移を評価した。また、膜ファウリング物質のゼータ電位を測定し、各物質の膜への影響の違いについて考察した。以上の検討から、膜ファウリングの主要物質がカルシウム存在下のフミン質であることを明らかにし、カルシウム存在下でのフミン質のゼータ電位が、自然水中成分のゼータ電位と同程度であり、荷電反発力が大きくないと考えられる *van der Waals* 力による結合可能範囲に近いことから、カルシウム存在下でのフミン質が膜のファウリング物質になることを明らかにした。

次に、モデル原水による膜ろ過実験の検証と膜ファウリングの解析のために北海道千歳川表流水と滋賀県琵琶湖水を用いた膜ろ過浄水処理実験を行った。自然水中の各物質の除去率に関しては、モデル原水を用いた実験と同様な結果が得られ、モデル原水を用いた実験を検証することができた。また前処理として少量(2~3ppm)の凝集剤を添加することで膜の寿命が10~20%伸びること、凝集沈殿による前処理で薬液洗浄時期までの運転時間が5~6倍程度に延びること、凝集条件をpH=6.5の酸性凝集とした場合、E260の除去率が5%程度向上し、膜の寿命がさらに1.5倍に延びたことなど、フミン質が膜ファウリング物質であることを裏付けるデータを得ることができた。さらに、*Flux*を0.4m/dと低く設定した場合は8ヶ月間薬液洗浄なしで運転できるが、*Flux*を0.6m/dとした場合、総ろ過水量が等しい時点でろ過抵抗が大きいため、*Flux*は膜ファウリング物質の膜への供給を高める以上に膜ファウリングを加速することなどが明らかとなった。

以上の検討結果を踏まえて膜のファウリングモデルを提案した。すなわち、長期的な膜のファウリングは、細孔内部への汚れ蓄積による標準閉塞的な細孔径の減少と膜表面での細孔閉塞による完全閉塞的な細孔数減少が同時に起こるモデルで表現することができた。実験データの解析から、モデル式中の定数と水質、運転条件の関係を見出し、ろ過差圧推移の予測手法を確立した。細孔内部への汚れの蓄積のし易さを表現する定数 a_1 が、膜透過水の溶解性有機炭素量 DOC_p および $DOC_p/E260_p$ と正の相関が見られることから、低分子フミン質の量が多く、その分子量が小さい方が吸着による細孔径の減少が起こり易いことを明らかにした。また、膜表面における細孔の閉塞し易さを表現する定数 a_2 が、膜供給水の $E260_b$ 、*Flux*、物理洗浄直前までにろ過した濁質量 C_M と正の相関が見られることから、膜供給水中に含まれる高分子量フミン質の量が多く、膜間差圧が高いほど膜表面の細孔数減少が起こりやすいことを明らかにした。

最後にファウリングモデルに基づくろ過差圧推移の予測手法を膜ろ過浄水処理システムの設計や運転・維持管理に適応する方法について述べた。膜ろ過プロセスの設計への応用例として、*Flux*を変えたときの膜間差圧推移の違いや実際の運転データから薬液洗浄実施時期を予測する例について述べた。また6ヶ月に1度の薬液洗浄での運転を例に、原水を濁度とE260で分類し、原水水質に応じた前処理の選択方法の例を示した。

以上のように本研究では、膜のファウリングに関してモデル原水および自然水を用いた膜ろ過実験と、ろ過抵抗推移のデータ解析から、原水水質に応じた膜ろ過浄水処理システムの合理的提案を可能にするモデル式を提案した。本モデルを活用することで、ユーザーの処理水質とコストに対する要求を満足する膜ろ過浄水処理システムを提案することが可能になるものとする。

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

浄水処理における中空糸限外ろ過膜の ファウリングに関する研究

(Study on fouling mechanism of hollow fiber
ultrafiltration membrane on water purification)

近年、浄水処理に膜ろ過を用いる動きは、国の内外で活発である。膜ろ過法は、原水水質の変動によらず良好な処理水質を安定的に得られること、自動運転が可能で、プラントの維持管理が比較的容易であること等、様々な特長を有している。しかし膜は、総ろ過水量の増加に伴う汚れの蓄積（膜ファウリング）により透過性能が低下する。膜のファウリングを抑えて長期間に亘り安定した膜ろ過運転を行うには、膜モジュールの選択、膜供給水質に応じた膜ろ過流速（*Flux*）や洗浄条件の設定が重要であるが、*Flux*や洗浄条件の合理的設定は、単なる実験や実績の蓄積だけでは解決できない課題である。

そこで本研究では、水道原水中に含まれる各種物質のうち、膜での除去率が高く、かつ日常の物理洗浄で膜から除去されにくい成分を膜のファウリング原因物質と考え、原水中に含まれる各種物質の除去率、ろ過抵抗上昇率および物理洗浄によるろ過抵抗の回復性を把握して、各種物質の膜へのファウリング物質としての寄与を定量的に明らかにすることを第一の目的としている。また、膜のファウリング機構を解明して、膜供給水質・運転条件とろ過抵抗推移の関係を定量化し、ろ過差圧推移の予測手法を確立して、膜ろ過プロセスの設計や薬液洗浄時期の設定に役立てることを第二の目的とし研究を行った。

まず、ファウリング物質になる可能性がある水道原水中の含有物質について、その存在形態、大きさ、濃度分布の調査と実験による把握を行い、膜細孔径との大きさの関係、含有物質間の量的な関係について整理した。そして、水道原水中の含有物質のうち膜ファウリングを起こす可能性があるフミン質、鉄、マンガン、アルミニウム、シリカ、カルシウムの6物質について、モデル原水を用いた膜ろ過実験により、各物質の除去率、ろ過抵抗

上昇率、物理洗浄回復性の検討を行った。フミン質と各無機物質が共存した場合についても同様な検討を行った。さらに膜ファウリングを起こす可能性が高い物質を加えた原水（モデル原水）を用いたパイロットプラント実験を行い、ろ過差圧推移を評価した。また、膜ファウリング物質のゼータ電位を測定し、各物質の膜への影響の違いについて考察した。以上の検討から、膜ファウリングの主要物質がカルシウム存在下のフミン質であることを明らかにし、カルシウム存在下でのフミン質のゼータ電位が、自然水中成分のデータ電位と同程度であり、荷電反発力が大きくないと考えられる *van der Waals* 力による結合可能範囲に近いことから、カルシウム存在下でのフミン質が膜のファウリング物質になることを明らかにした。

次に、モデル原水による膜ろ過実験結果の検証と膜ファウリングの解析のために、北海道千歳川表流水と滋賀県琵琶湖水を用いた膜ろ過浄水処理実験を行った。自然水中の各物質の除去率に関しては、モデル原水を用いた実験と同様な結果が得られ、モデル原水を用いた実験結果を検証できた。また前処理として少量（2～3ppm）の凝集剤を添加することで膜の寿命が10～20%伸びること、凝集沈殿による前処理で薬液洗浄時期までの運転時間が5～6倍程度に延びること、凝集条件を $\text{pH}=6.5$ の弱酸性凝集とした場合、*E260* の除去率が5%程度向上し、膜の運転時間がさらに1.5倍延びたことなど、フミン質が膜ファウリング物質であることを裏付けるデータが得られた。さらに、*Flux* を 0.4m/d と低く設定した場合は8ヶ月間薬液洗浄なしで運転できるが、*Flux* を 0.6m/d とした場合、総ろ過水量が等しい時点でのろ過抵抗が大きいことから、*Flux* は膜ファウリング物質の膜への供給を高める以上に膜ファウリングを加速することなどが明らかとなった。

以上の検討結果を踏まえて、膜のファウリングモデルを提案した。すなわち、長期的な膜のファウリングは、細孔内部への汚れ蓄積による標準閉塞的な細孔径の減少と膜表面での細孔閉塞による完全閉塞的な細孔数減少が同時に起こるモデルで表現することができた。実験データの解析から、モデル式中の定数と水質、運転条件の関係を見出し、ろ過差圧推移の予測手法を提案した。細孔内部への汚れの蓄積のし易さを表現する定数 a_1 が、膜透過水の溶解性有機炭素量 DOC_p および $\text{DOC}_p/\text{E260}_p$ と正の相関が見られることから、低分子フミン質の量が多く、その分子量が小さい方が吸着による細孔径の減少が起こり易いことを明らかにした。また、膜表面における細孔の閉塞し易さを表現する定数 a_2 が、膜供給水の E260_b 、*Flux*、物理洗浄直前までにろ過した濁質量 C_M との正の相関が見られることから、膜供給水中に含まれる高分子量フミン質の量が多く、膜間差圧が高いほど膜表面の細孔数減少が起こり易いことを明らかにした。

最後に、ファウリングモデルに基づくろ過差圧推移の予測手法の膜ろ過プロセスの設計への応用例として、*Flux* を変えたときの膜間差圧推移の違いや実際の運転データから薬液洗浄実施時期を予測するシミュレーションを行った。

これを要するに、著者は、原水水質に応じた膜ろ過浄水処理システムの合理的設計を可能にするモデル式を提案し、本モデルの有効性をシミュレーションにより実証して、膜ろ過の浄水プロセスへの適用に関する新知見を得たものであり、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。