

学位論文題名

ナノろ過膜の浄水処理における
性能評価と実験手法に関する研究

学位論文内容の要旨

膜ろ過技術には主として固液分離を行う精密ろ過(MF)、限界ろ過(UF)と海水淡水化で用いられる逆浸透(RO)があるが、日本では1990年代における膜ろ過技術の開発研究の成果もありMFやUFを用いた膜利用型浄水場が小規模水道を中心に導入が始まり、最近では1万 m^3 /日規模の水道施設も稼働している。しかし、MF、UFでは消毒副生成物問題や微量有害物質等には対応できない。ナノろ過(NF)は膜ろ過技術の中では比較的新しく開発された領域で、UFとROの中間領域にありイオンなど電解質の除去も可能であると同時に、UFより小さな分画分子量を持ち、オゾン・活性炭処理等の高度処理が除去対象とする溶存有機物だけでなく、カルシウムなどの硬度成分や他の金属イオンなど、無機汚染物質への対応も期待できる。また、副生成物の問題がなくオゾン・活性炭処理に比べ運転操作や維持管理が楽になると考えられ、小・中規模水道における高度処理技術としての導入が期待される。

NFの処理性については農薬の除去性、消毒副生成物制御などいくつかのデータが出されているが、膜の性状と除去対象物質の化学的性質の組み合わせで処理性がどのようになるかはまだ整理されているとは言えず、水道事業体においてNFを導入する場合にはどの膜を選定するかを決定するための小型試験器による室内実験がまず必要となる。一方、安定した運転条件の決定やファウリングの抑制など長期間におけるパイロット実験や実証実験も現在のところ欠かすことができない。しかしNFの場合、実プラントを小型化してもまだ実証実験には大がかりな装置、コストがかかるため適当な規模での実験方法の確立が望まれる。

本研究ではNF膜の基礎的性能を把握するための評価法を提案し、それに基づき他種類のNF膜の基礎的性能評価を行った。また、操作条件、処理対象物質濃度、水温など運転に関係する因子と処理性との関係を整理した。さらに水道の実施設への適用の際に必要な、実証実験について実プラントと小型モジュール実験装置での処理特性を整理し、実験方法の考え方、小型モジュール実験による実証実験の可能性について検討した。

本論文は5章より構成され第1章は序論、第2章から第4章でNF膜の浄水処理への適用可能性と基礎的性能評価、実験方法について検討し、第5章で全体をまとめた。

「第2章 ナノろ過膜の高度浄水処理への適用可能性の検討」では2種類の2インチスパイラルモジュールを用いて、河川水へ処理対象物質を添加してろ過実験を行ない、NF膜の高度処理への適用可能性を評価した。

フミン酸添加実験におけるNF膜の消毒副生成物前駆物質の阻止率は極めて高く、ほとんどの生成能で98~100%の阻止率を示した。フミン酸添加前の河川水のトリハロメタン生成能阻止率も96~99%と高率であり、低濃度においても高い阻止率を得ることがで

きた。HPLC による分子量分画によりナノろ過水では見かけ分子量 2000Da 以上の成分はほぼ完全に除去され、これ以下の分子量の成分の残存量で膜による差が見られた。しかし、消毒副生成物のうちトリハロメタンは膜に吸着し、阻止率は 0～35%となり、トリハロメタン生成後の除去は難しいことが明らかとなった。

臭気物質、農薬の阻止率は膜によって大きく差が出るものもあり、消毒副生成物制御のためには NF は極めて有効であると考えられるが、特定の化学物質の除去のためには適切な膜を選ぶことにより NF による処理が可能となる。従って現時点においては NF 膜導入時には膜の選定のための処理性評価実験が欠かせない。また、溶質、膜の疎水性・親水性、溶質の官能基が阻止率へ及ぼす影響など基礎的データの蓄積が望まれる。

「第 3 章 半回分式試験によるナノろ過膜の基礎的性能評価」では、これまで多く用いられてきた回分式試験を改良し、平膜だけでなく中空糸膜についても実験ができるようにした。実験条件の検討を行い、必要な膜面の攪拌条件、フラックス安定化のための条件などを明らかにした。このような小型試験装置では供試する膜によってフラックスが大きくばらつくため実験データを比較検討することが困難であった。そこで無次元フラックスの考え方を導入し、同種膜間の比較だけでなく異なる種類の膜についてもフラックスデータの比較が容易にできるようにした。

半回分試験については解析方法がなかったため、阻止率と溶質濃度の関係を示す理論式を導いた。この理論式から阻止率を求めるのが面倒なため、簡便式（平均濃度式）を提案し、セル容積程度以内の透過水量であれば理論式から求めた阻止率と 0.6%程度しか差がでないことを示した。また測定値に含まれる誤差についても検討し、セル容積程度以内の透過水量では平均濃度式が扱いやすく、精度的にも問題がないことを示した。

NF 膜の基礎的性能を評価するため平膜 11 種類、中空糸 3 種類の計 14 種類の膜について、目的とする溶質を純水に添加しろ過実験を行った。NaCl、グルコースなどで膜の分離性を評価するとともに、高度処理対象物質となるフミン質、臭気物質、農薬などのろ過実験も行った。又これらの結果を元にクラスター分析による膜のグルーピングを行い NF 膜の特徴を明らかにした。

2-プロパノール、グルコース、ショ糖、ポリエチレングリコール（分子量 600Da）で見た NF 膜の分子量分画特性から、膜の分画分子量はほとんどの膜で 150～500Da となり、UF 膜より一桁小さい領域にあることが確認された。農薬の除去では膜の種類と農薬の種類の組み合わせによって膜への吸着による回収率の低下が見られた。クラスター分析による膜の分類では NF 膜の類似性は 2-プロパノールやグルコースなど低分子量溶質の除去性によって分けられることを示した。

「第 4 章 ナノろ過膜の運転条件と処理性」では操作条件、溶質濃度などが処理性に及ぼす影響について検討した。また、従来行われている小型モジュールを用いた循環系の実験と、実施設で使用されるツリー型配列での処理性について比較検討し、合理的な実験方法について考察した。

阻止率のフラックス依存性は非平衡熱力学に基づく膜透過理論における真の阻止率と膜面濃度の関係式を、見かけ阻止率とエレメント内のバルク濃度で代用することにより性能予測のための実験式として使用することが可能であることを示した。温度のフラックスに対する影響は粘性係数で補正するが可能であった。阻止率の濃度依存性は物質によって異なるが、現在のところ合理的な推定方法はない。阻止率とフラックスの関係も全ての溶質に適用可能なわけではなく、実際の水道原水に NF 膜を適用する際には操作条件、濃度等と処理対象物質の阻止率との関係は実験で確認する必要がある。

実施設のツリー型配列フローの流量、透過水量、透過水濃度、濃縮水濃度などを詳細に比較検討し、簡単な膜システムの設計方法と性能予測方法を提示した。また、ツリー

型配列の各エレメントの水理学的条件と循環系フローの条件を合わせることで、循環系フローで実証実験を行う場合にどのようなデータを取得できるかを検討し、小型モジュール循環系実験で実装置を想定した実証実験を行うための方法、および回収率と濃度条件の範囲を明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	真 柄 泰 基
副 査	教 授	高 桑 哲 男
副 査	教 授	清 水 達 雄
副 査	教 授	渡 辺 義 公
副 査	助教授	亀 井 翼

学 位 論 文 題 名

ナノろ過膜の浄水処理における 性能評価と実験手法に関する研究

膜ろ過技術には固液分離を目的とする精密ろ過（MF）、限界ろ過（UF）と海水淡水化で用いられる逆浸透（RO）がある。MF や UF を用いた膜利用型浄水施設は小規模水道を中心に導入が始まり、1 万 m³/日規模の水道施設も稼働している。しかし、MF、UF は篩機能による懸濁物質の除去では優れているものの、消毒副生成物や微量有害物質等の除去は期待できない。ナノろ過（NF）は新しく開発された膜濾過技術であり、イオンなど電解質の除去も可能であると同時に、UF より小さな分画分子量を持つことから、溶存有機物ばかりでなく、カルシウムなどの硬度成分や他の金属イオンなど無機汚染物質も除去でき、また、消毒副生成物の問題がなく、オゾン・活性炭処理に比べ運転操作や維持管理が容易であることから、小・中規模水道における高度処理技術としての導入が期待される技術である。

NF による農薬の除去性、消毒副生成物制御などについては報告例があるものの、膜の性状と除去対象物質の化学的性質の組み合わせで処理性がどのようになるかは明らかとなっていない。そのため、水道事業体で NF を導入する場合には、室内実験での小型試験器により膜選定を行った上で、実施施設の装置仕様や運転条件を決定するための実証実験を行わなければならない。しかし、このような一連の実験を行うには大規模施設が必要となり、多大なコストがかかる。そのため、NF が優れた技術でありながら、実施施設の導入を困難にしている。このようなことから、NF を導入するための省エネルギー・省コストな NF 膜性能評価と実験手法の確立が求められている。

本論文は 5 章より構成され、第 1 章は序論、第 2 章では NF 膜の高度浄水処理への適用可能性の検討、第 3 章では半回分式試験による NF 膜の基礎的性能評価、第 4 章では NF の運転条件と処理性について論じ、第 5 章では結論として本論文を総括している。

第 1 章序論では、浄水技術の現状と問題を考察し、NF の導入の意義と浄水処理に適用する際に検討すべき課題を提示している。

第 2 章 では、2 インチスパイラルモジュールを用いて、河川水を対象に実験を行な

い、NF 膜の高度処理への適用可能性を評価した。NF 膜の消毒副生成物前駆物質を消毒副生成物生成能で評価すると 96~100%の高い阻止率を持つ。HPLC による分子量分画から、NF ろ過は見かけ分子量 2000Da 以上の成分をほぼ完全に除去するが、これ以下の分子量の阻止率は膜による差が認められた。しかし、消毒副生成物のうちトリハロメタンの除去率は低いことが明らかとなった。また、臭気物質、農薬の阻止率は膜によって大きく差があることから、NF 膜導入時には膜の選定のための処理性評価実験が必要であることを明らかにした。

第 3 章 では、これまで多く用いられてきた回分式試験を改良し、平膜だけでなく中空糸膜についても実験ができる半回分式実験方法を開発した。この実験方法における、膜面の所要攪拌条件、フラックス安定化のための条件などを明らかにした。また、小型試験装置では供試する膜によってフラックスが大きくばらつくため実験データを比較検討することが困難であることから、無次元フラックスの考え方を導入し同種膜間の比較だけでなく、異なる種類の膜についてもフラックスデータの相互比較を可能にした。

半回分試験で得られる結果から、阻止率と溶質濃度の関係を示す理論式を導いた。しかし理論式による解析は複雑であり実用的でないため、簡便式（平均濃度式）を提案した。この簡便式および理論式から求めた阻止率は、セル容積程度以内の透過水量であれば最大でも 0.6%程度しか差がなく、精度的にも問題がないことを明らかにした。

NF 膜の基礎的性能を評価するため平膜 11 種類、中空糸 3 種類の計 14 種類の膜について、グルコースなどを用いた膜の分画特性を評価するとともに、高度処理対象物質のろ過実験も行った。これらの結果を基にクラスター分析による膜のグルーピングを行い NF 膜の特徴を明らかにした。すなわち、NF 膜は 2-プロパノールやグルコースなど低分子量成分の除去性によって分類できることを明らかにした。

第 4 章では、操作条件、溶質濃度などが処理性に及ぼす影響について検討した。また、小型モジュールを用いた循環フローによる実験と、実施設で使用されるツリー型配列での処理性について比較検討し、合理的な実験方法について考察した。その結果、阻止率の濃度依存性は実験的に求めるが、阻止率のフラックス依存性は非平衡熱力学に基づく膜透過式を実験式として適用することが可能であることを明らかにした。

ツリー型配列フローの流量、透過水量、透過水濃度、濃縮水濃度を解析し、簡易な膜システムの設計方法と性能予測方法を提案した。また、ツリー型配列の各エレメントの水理学的条件と循環系フローのそれとを合わせることで、循環系フローで実証実験を行う場合にどのようなデータを取得できるかを検討し、小型モジュール循環フローによる実験系で実装置を想定した実証実験を行うための方法、および回収率と濃度条件の範囲を明らかにした。

第 5 章は本論文の結論である。すなわち、NF 膜は水道における高度処理の機能を有しているが、農薬などの一部の有機物については膜と溶質との組み合わせで阻止率が大きく異なり、現時点では実験により適切な膜を選定する必要がある。膜の基礎的評価法、膜システムの性能予測法の開発、小型モジュールによる実験方法と実施設フローとの比較検討を行い、膜の選定、システムの構築と評価を膜のユーザーが行うことを可能にした。これらの考え方、性能予測法、実験方法は水道において NF 膜を導入する際の有用なツールであると結論づけている。

これを要するに、著者はナノろ過膜による浄水処理施設の導入に際して実施されなければならない膜の評価方法を提案するとともに、小型実験モジュールによる循環フローによる実験系は大規模実験施設による実験を代替出来るものであることを明らかにしたことにより、NF 技術の実用化を促進して浄水技術の進歩に寄与し、都市環境工学とくに環境衛生工学に対して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。