

〈論文〉

膜ろ過高度浄水処理システムに関する研究

村田直樹^{1,5)}, 青木伸浩²⁾, 本山信行³⁾, 李富生⁴⁾¹⁾メタウォーター(株) R&Dセンター 基盤事業開発部 浄水プロセス開発グループ
(〒475-0825 愛知県半田市前湯町1番地 E-mail: murata-naoki@metawater.co.jp)²⁾メタウォーター(株) R&Dセンター 基盤事業開発部
(〒101-0041 東京都千代田区神田須田町1-25 E-mail: aoki-nobuhiro@metawater.co.jp)³⁾メタウォーター(株) 事業戦略本部 技術戦略部
(〒101-0041 東京都千代田区神田須田町1-25 E-mail: motoyama-nobuyuki@metawater.co.jp)⁴⁾岐阜大学流域圏科学研究センター (〒501-1193 岐阜市柳戸1-1 E-mail: lifs@gifu-u.ac.jp)⁵⁾岐阜大学大学院工学研究科 (〒501-1193 岐阜市柳戸1-1)

概要

膜ろ過処理に化学的強化逆洗と微粉末活性炭処理を組み合わせ、藻類を高濃度に含有する原水を処理する、長期のパイロットスケール実験を行なった。その結果、化学的強化逆洗は膜ファウリングを抑制するとともに、殺藻や膜ファウリング抑制のための前塩素処理が不要となり、処理水中に生成するトリハロメタンを低減できることを確認した。また、微粉末活性炭を注入することにより、膜処理では除去されにくい溶解成分(トリハロメタン前駆物質、2-MIB、ジェオスミン)を吸着除去できることを確認した。

キーワード：前処理、膜ろ過、ファウリング、粉末活性炭

原稿受付 2015.6.4 原稿受理 2015.9.24

EICA: 20(2・3) 11-18

1. はじめに

水道水源は閉鎖性水域を中心に富栄養化が進行し、藻類に起因する浄水障害(浄水処理と処理水質に対する障害)が起こっている¹⁾。浄水処理へ与える障害は、①藻類増殖に伴うpH上昇による凝集阻害、②凝集阻害を起因とした沈殿不良に伴う沈殿池およびろ過池からのフロックおよび藻類の流出、③ろ過池閉塞などがあり、これら対策として、従来の砂ろ過法では殺藻を目的とした前塩素処理が行われている。一方、処理水質へ与える障害としては、①藻類自身やその死骸の分解過程で発生する臭気物質、②浄水処理障害の抑制のために行う前塩素処理によるトリハロメタンの生成などが挙げられ、これら対策として砂ろ過に活性炭吸着を組み合わせた処理が行われている。なお、活性炭吸着処理は農薬や、2-メチルイソボルネオール(2-MIB)やジェオスミン(Geosmin)に代表される臭気物質、トリハロメタン(THMs)およびその前駆物質などの溶存有機物を除去するために必要になるが、通常の処理に比べ処理コストが割高となる難点をもつ。

そのような中、従来の砂ろ過に替わる技術として近年注目を集めているのが膜ろ過である。膜ろ過は圧力差を使い、ろ材として膜を利用して浄水処理を行う方法である。浄水処理に使用される膜ろ過は、精密ろ過(孔径0.01~0.2 μm)、限外ろ過(孔径0.01 μm以下)

があり、膜材質は酢酸セルロース、ポリフッ化ビニリデンなどの合成樹脂を使った有機膜や、酸化アルミニウム、酸化チタンなどのセラミックスを使った無機膜に大分される。膜ろ過処理は砂ろ過法と比較して高い固液分離能力を有するため、耐塩素性病原性微生物の確実な除去を目的に、欧米諸国では1980年代から、日本では1993年度から中小規模浄水場を中心に導入²⁾が始まった。近年では、膜ろ過設備費のコストダウンが進んだことや維持管理性の向上により、10万m³/日を超える大規模浄水場でも導入され運用されている。

膜ろ過処理を行っている膜の目詰まり(膜ファウリング)が生じ、膜の透過性能を低下させる。一般的に、逆圧洗浄やエアバブリングといった物理的逆流洗浄(物理逆洗)を定期的に行っても膜透過性能を回復できない膜ファウリングを不可逆的膜ファウリング³⁾といい、膜透過性能の回復は薬品洗浄によって行う。この薬品洗浄は膜処理施設のランニングコストを増加させるので、膜ろ過処理を長期間安定的に行うには不可逆的膜ファウリングの抑制が重要な課題である。浄水処理における膜ファウリング抑制の検討は、表流水を対象に有機膜や無機膜を使った研究が進められてきた⁴⁾。膜ファウリング物質は水源によって異なり、閉鎖性水域ではフミン質のような天然有機物(NOM)とともに多糖類やタンパク質の親水性有機物質が挙げられている⁵⁾。藻類を含有する水道水源では、細胞由

来のタンパク質や脂質、代謝活動によって産生する糖やタンパク質などの有機物^{6,7)}、さらに死滅した藻類細胞の微生物による分解産物などが膜ファウリングへ与える影響が大きいと考えられている⁸⁻¹¹⁾。膜ファウリング抑制手法に関する研究では、膜の前段処理として、前塩素処理¹¹⁾や凝集処理により一定量のフミン質を除去¹²⁾することで抑制効果があることが確認されている。しかし、一方で凝集剤の過剰注入や酸性条件下の凝集前処理では膜ファウリングを促進させる例も報告されている¹³⁾。そのような中、筆者らは水道における藻類障害(凝集阻害、ろ過障害)対策にセラミック膜を使った膜ろ過技術を適用する検討を進めてきた。その成果として、膜処理の前段に塩素、凝集処理を配置し、膜ろ過流束 $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ において安定した膜ろ過処理が可能であることを報告している¹⁴⁾。

しかし、膜ろ過処理は高度な除菌・除濁機能を有しているが、臭気物質や THMs 前駆物質のような溶存有機物の除去は困難である。松井ら¹⁵⁾は粉末活性炭を平均粒径 $1 \mu\text{m}$ に微粉砕化した結果、短時間で溶存有機物を吸着できることを報告している。また、微粉砕化した粉末活性炭(微粉炭)と膜ろ過処理を組み合わせることで臭気物質の除去と膜ファウリングの抑制ができる例^{16,17)}や吸着効率の向上により粉末活性炭コストを削減できる例も報告されている¹⁸⁾。

今後、富栄養化の進行した閉鎖性水域を水源とする浄水施設に膜ろ過処理の導入を考える場合、膜ファウリングや、膜ろ過水中の THMs や臭気物質などの溶解性成分をいかに低減できるかが重要な課題となる。そこで本研究では、日本の代表的な富栄養化水源である霞ヶ浦(北浦)にパイロットプラントを設置し、膜前処理として塩素処理、凝集処理および微粉炭を併用した場合の臭気とトリハロメタン前駆物質の除去性能を検討した。あわせて、膜性能回復を目的に薬品を添加し物理洗浄を行う化学的強化逆洗(CEB: Chemical enhanced backwashing)を適用した場合の膜差圧の傾向も評価した。

2. 実験方法及び実験装置

2.1 原水水質

原水は、従来の急速ろ過システムに利用されている霞ヶ浦(北浦)のものを同湖から連続的に取水して使用した。この原水の水質分析結果(2013年2月~2014年11月)を **Table 1** に示す。なお、水質分析は上水試験方法¹⁹⁾に準じて測定した。

溶解性成分のろ過は、鉄、マンガン、アルミニウムの金属類では No.5C のガラス繊維ろ紙(アドバンテック 110 mm)、DOC では $0.45 \mu\text{m}$ の PVDF メンブレフィルター(ミリポアマイレクス-HV PVDF-

Table 1 Raw water quality (November 2014–February 2013)

| Analysis item | | Ave | Min Max | Number of samples |
|----------------------------|------------------|--------|------------------|-------------------------|
| pH | — | 8.2 | 7.8 9.0 | 21 |
| Turbidity | mg/L | 19.1 | 8.4 35.9 | 21 |
| Color | degree | 6.9 | 3.0 10.6 | 21 |
| Total-Fe | mg/L | 0.34 | 0.12 0.63 | 21 |
| Total-Mn | mg/L | 0.093 | 0.019 0.160 | 21 |
| Total-Al | mg/L | 0.27 | 0.09 0.53 | 21 |
| M-alkalinity | mg/L | 75.9 | 57.1 97.5 | 21 |
| TOC | mg/L | 4.0 | 3.1 4.8 | 21 |
| DOC | mg/L | 3.3 | 2.7 3.8 | 21 |
| UV260 | cm^{-1} | 0.079 | 0.063 0.098 | 21 |
| Bromide ion | mg/L | 0.28 | 0.02 0.28 | 20 |
| THMFPS | mg/L | 0.098 | 0.068 0.154 | 61 |
| Chloroform | % | 38 | — | — |
| Dibromochloro-methane | % | 24 | — | — |
| Bromodichloro-methane | % | 35 | — | — |
| Bromoform | % | 3 | — | — |
| THMs | mg/L | <0.001 | — | 61 |
| Chlorine demand | mg/L | 3.3 | 0.9 | 19 |
| 2-MIB | ng/L | 88 | <1 835 | 152 |
| Geosmin | ng/L | 29 | <1 222 | 152 |
| Number of general bacteria | CFU/mL | 10,700 | 45 110,000 | 20 |
| <i>Chlorophyll a</i> | mg/L | 0.0752 | 0.0424 0.1080 | 20 |
| Total algae count | cell/mL | 32,400 | 5,770 58,810 | 46 |

$0.45 \mu\text{m}$), UV260 では $1 \mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙(GLサイエンスエキクロシリンジディスク 25 mm)を使用した。塩素要求量では次亜塩素酸ナトリウムを種々の注入率で添加し水温 20°C で 16 時間反応させた後、DPD 液体試薬と緩衝液を添加し発色させて残留塩素を測定(水道機工、残塩チェッカー CRP-1000)し、塩素注入率と遊離残留塩素のプロット図を作成し残留塩素として 0.1 mg/L になる塩素注入量を塩素要求量として求めた。

藻類数は上水試験法¹⁹⁾に準じて、グルタルアルデヒド 1% で固定し、枠付界線入りスライドガラスを水平台上に置いて 30 分静置後、位相差装置付顕微鏡(オリンパス, BX-50)を用いて検鏡し計数した。藻類の計数にあたり、糸状体は直鎖型 $100 \mu\text{m}$ 長が 1 単位(Unit)、螺旋型 1 巻が 1 単位とした。藻類総数(Total algae count)は、藍藻綱(*Cyanophyceae*)、クリプト藻綱(*Cryptophyceae*)、渦鞭毛藻綱(*Dinophyceae*)、黄金藻綱(*Chrysophyceae*)、珪藻綱(*Bacillariophyceae*)、ユーグレナ藻綱(*Euglenophyceae*)、緑藻綱(*Chlorophyceae*)の合計で表した。

原水 pH は平均 8.2、原水濁度は平均 19.1 mg/L 、色度は平均 6.9 度であった。鉄、マンガン、アルミニ

ウムの平均濃度はそれぞれ 0.34 mg/L, 0.093 mg/L, 0.27 mg/L であった。アルカリ度は 75.9 mg-CaCO₃/L であった。また, DOC は 3.3 mg/L, UV260 は 0.079 cm⁻¹, 臭化物イオンは 0.28 mg/L であった。

また, **Table 1** に記載していないがアンモニア態窒素は 0.1 mg/L, 硝酸態窒素は 0.4 mg/L であった。トリハロメタン生成能 (THMFPs) は 0.098 mg/L で, 構成物質はクロロホルム 38%, ジブロモクロロメタン 24%, プロモジクロロメタン 35%, プロモホルム 3% であった。なお, これら構成物質は水中のフミン質等の有機物質と消毒剤の塩素が反応して生成され, その生成量は原水中の臭素イオン濃度に影響を受けると報告されている²⁰⁾。**Table 1** に示すように原水中に臭化物イオンが含まれるので生成されやすいと考えられる。臭気物質 2-MIB は 88 ng/L, ジェオスミンは 29 ng/L であった。一般細菌は 10,700 CFU/mL, 藻類総数は 32,400 cell/mL であった。

これらの水質分析結果から, 本研究に供した原水の性状は, 一般的な水道水源に比べて, 濁質, 有機物質, カビ臭物質の濃度はかなり高く, アルカリ域による凝集性の低下や藻類による浄水処理障害が発生しやすい水質であると考えられる。

2.2 膜ろ過実験

実験条件を **Table 2** に, 膜ろ過実験装置の概略図を **Fig. 1** に示す。実験には同仕様・形式の膜ろ過装置を 3 系列使用した。A 系列 (System A) は既報¹⁴⁾ の処理方式 (前塩素処理, 凝集処理, 膜ろ過処理) で膜ろ過性および水質除去性の比較対照系列とした。B 系列 (System B) は臭気および THMs 前駆物質の除去を目的に微粉炭吸着処理を加え, 凝集処理, 膜ろ過処理を行った。また, C 系列 (System C) は前塩素処理を行わず, 凝集処理, 膜ろ過処理を行い, 処理方式の違いによる水質除去性を比較した。また, 膜ろ過流束は全系列とも膜ファウリングを加速させるため, 既報¹⁴⁾ の研究結果の 2 倍の 4 m³/m²/d とした。なお, 既報¹⁴⁾ の研究結果から藻類含有水源での膜ファウリング抑制に前塩素処理が必要となるが, B, C 系列は前塩素処理を適用していないので, 膜ファウリング抑制効果が報告されている化学的強化逆洗 (CEB)²²⁾ を適用した。

実験装置は, pH 調整槽, 塩素 (A 系列) または微粉炭 (B 系列) 接触を行う接触槽, 凝集剤混和を行う凝集混和槽, 膜供給ポンプ, セラミック膜モジュール, 物理洗浄水槽からなる膜ろ過装置で構成される。pH 調整槽では, 0.2% 希硫酸を連続的に添加して, 凝集後 pH が 6.6 になるように自動調整した。A 系列 (前

Table 2 Experiment conditions

| Membrane filtration conditions | System A | System B | System C |
|---|---|--|----------------|
| NaClO dose for pre-chlorination | 2-6 [mg-Cl ₂ /L] | Not applicable | |
| Super-powdered activated carbon dose | Not applicable | 10, 20, 25 [mg-dry-C/L] | Not applicable |
| Gvalue of coagulation | 339 [s ⁻¹] | | |
| Mixing time, <i>t</i> | 120 [s] | | |
| Coagulant dose | 60 [mg/L (as PACl)] | | |
| Membrane filtration flux | 4 [m ³ /m ² /d] | | |
| Physical cleaning time intervals | 60 (Backwashing) [min] | | |
| Physical cleaning Pressure | Combined backwash: <500 [kPa], and Air blow: <200 [kPa] | | |
| Chemical enhanced backwashing (CEB) Intervals | Not applicable | 1, 4, 12, 56, 84 [Physical cleaning intervals] | |

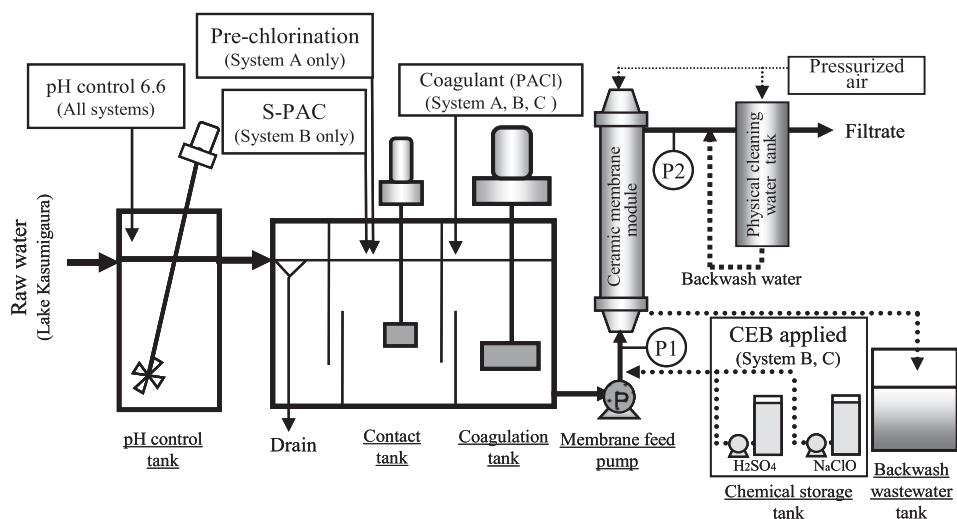


Fig. 1 Experiment system

塩素+凝集+膜ろ過)の前塩素注入率は、次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素濃度10%)を用いて、膜ろ過水中の残留塩素濃度が0.5 mg/L付近に維持されるように2~6 mg/Lで行った。また、微粉炭(図中S-PAC)は、一般的に使用されている粉末活性炭(太閤活性炭:平均粒径10 μm)を1 g-dry/Lのスラリー状に調整した後、ビーズ式超微粉碎・分散機(三井鉱山製;SC100/32A)を使用して平均粒径1 μm に微粉化し、実験条件に基づき10, 20, 25 mg-dry/Lになるように添加した。

A系列における原水と塩素の接触時間は接触槽300 sec,凝集混和槽120 secの合計420 secとした。また,B系列における原水と微粉末活性炭との接触時間は接触槽300 sec,凝集混和槽の120 secの合計420 secとした。凝集剤はポリ塩化アルミニウム(PACl; Al_2O_3 10%,塩基度54%)を使用した。PAClの注入率は既報¹⁴⁾の研究結果から60 mg/L as PAClで、凝集混和は完全混合とマイクロフロック形成を目的とした急速攪拌を行った。凝集 Gt 値は、既報¹⁴⁾結果から $G=339 \text{ s}^{-1}$, $t=120 \text{ sec}$ の40,500とした。その他の実験条件はTable 2に示した通りである。なお、本装置が凝集フロックの粗大化に必要な緩速攪拌を行っていないのは、膜モジュール内での再凝集に伴ってフロック形成が促進されるためフロック形成操作が不要となるからである²³⁾。

運転方式は定流量デッドエンド方式で、60 min毎の定期的な物理洗浄(逆流洗浄)を自動で実施した。膜差圧は膜モジュールの原水側(一次側)に設置した圧力計(P1)と膜ろ過水側(二次側)に設置した圧力計(P2)で計測された圧力の差として求めた。物理洗浄は、物理洗浄水槽に膜ろ過水を所定量貯留後、500 kPaの一定圧で加圧し、膜ろ過水側から原水側へ逆流させる逆圧・逆流洗浄と膜ろ過セル内の固形物を加圧空気200 kPaで押し出すエアブローで行った。

化学的強化逆洗(CEB)には、膜性能回復のため薬品洗浄で使用している硫酸と次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いた。硫酸は無機性のファウリング物質の除去を、次亜塩素酸ナトリウム水溶液は有機性のファウリング物質の除去を目的に使用した。

その物理洗浄とCEBの工程を以下に示す。通常の膜ろ過および物理洗浄を所定回数実施後、膜ろ過モジュール原水側に硫酸溶液(0.01 mol/L)を2 L注入し10 min接触・浸漬した。その後、薬液の排出と膜ろ過水側への薬液混入を防止するため、膜ろ過水側より通常の物理洗浄とエアブローを行った。さらに、通常の膜ろ過および物理洗浄工程を所定回数実施し、次亜塩素酸ナトリウム水溶液(150 mg- Cl_2 /L)を2 L注入し10 min接触・浸漬した。その後、薬液の排出と膜ろ過水側への薬液混入を防止するため、膜ろ過水側

Table 3 Membrane specifications

| | |
|-----------------------|--|
| Membrane type | ceramic MF |
| Nominal pore size | 0.1 μm |
| Length/Diameter | 1000 mm/30 mm |
| Channels per membrane | 55 |
| Channel diameter | 2.5 mm |
| Membrane area | 0.4 m^2 |
| Pure water flux | 45 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ at 25°C, 100 kPa |

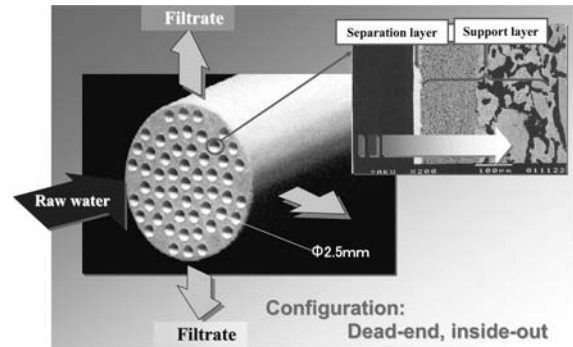


Fig. 2 Ceramic membrane

より通常の物理洗浄とエアブローを行った。なお、CEBを実施するまでの物理洗浄回数は1, 4, 12, 56, 84回の範囲で行った。

実験に用いた膜は、公称孔径0.1 μm 、内圧式モノリスタイプのセラミック膜で、その仕様をTable 3に示す。純水透過流束は、45 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ at 25°C, 100 kPaであり、一般的な浄水膜に比べて高く、低動力での膜ろ過処理が可能である。Fig. 2のセラミック膜構造図に示すように、多孔質体構造となっており、粗い支持層(基材)上に薄い分離層を製膜した複層構造(非対称膜)にすることによって膜の透水抵抗を下げ、純水透過流束を向上させている。膜ろ過の流れは、原水を膜ろ過セルに供給し、分離層、支持層を通り、膜ろ過水を膜外壁側に得る。内圧式であるが、膜ろ過セル径が2.5 mmと大きいことや強力な逆流洗浄とブロー工程により、圧密化された濁質成分や藻類などを効率良く剥離、膜モジュール外に排出して膜ろ過セル内の流路閉塞を防止している。なお、膜ろ過水の水質分析も上水試験方法に準じた。

3. 結果と考察

3.1 膜差圧と挙動

(1) 膜ろ過実験における膜差圧などの推移

2013年2月から2014年11月のオンライン計測による原水濁度およびpHの推移をFig. 3に、藻類の計測数およびオンライン計測による原水水温の推移をFig. 4に示した。藻類数は季節変動があり増減に影響を与えた珪藻綱(*Bacillariophyceae*)は当初10,000 cell/mL程度で推移していたが、水温低下期に入った2013

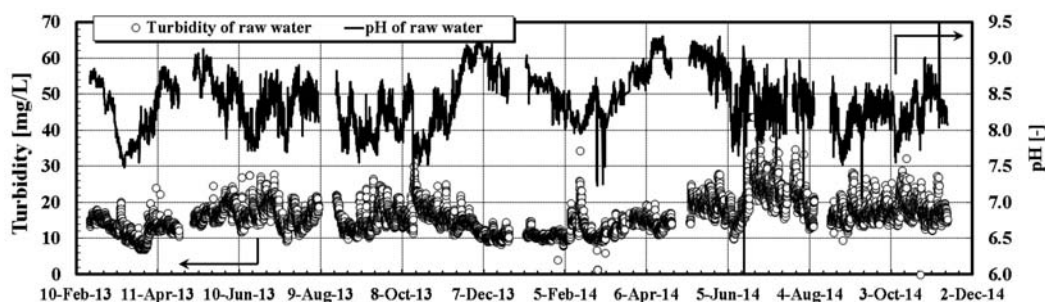


Fig. 3 Changes in raw water turbidity and raw water pH (Online measurement)

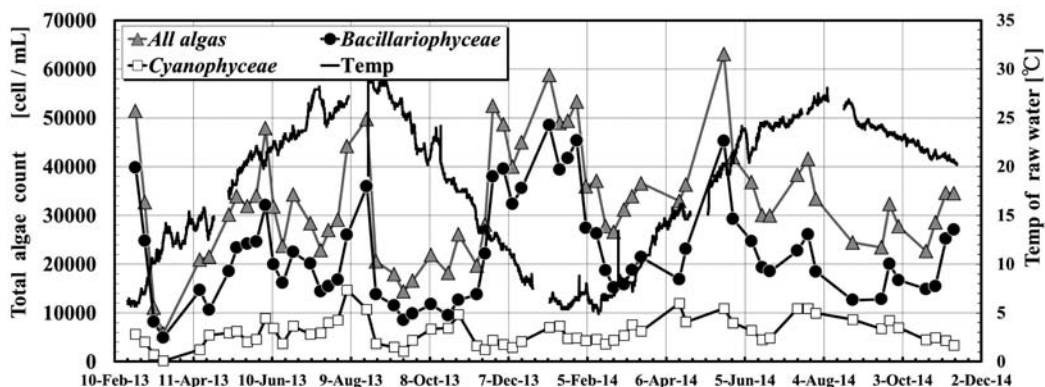


Fig. 4 Changes of algae concentrations in Raw water

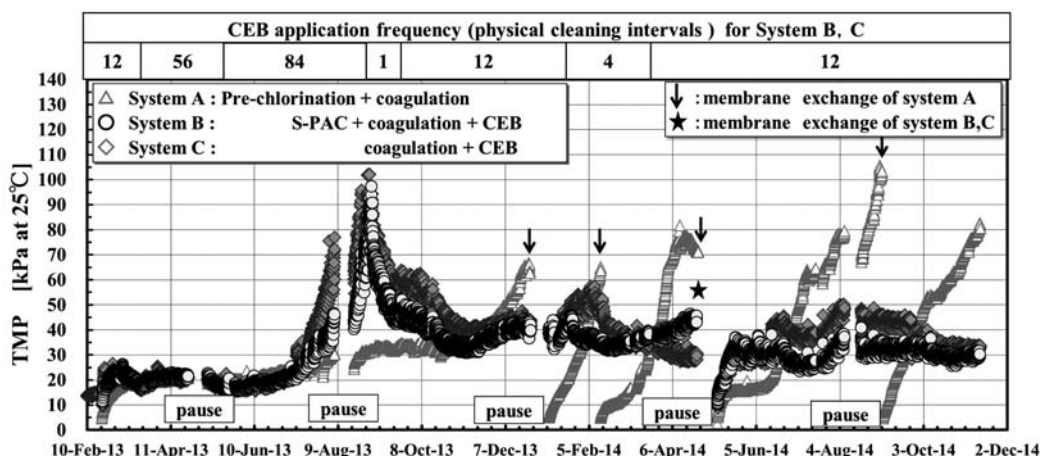


Fig. 5 Changes in transmembrane pressure

年11月から急激に増加して40,000 cell/mLに達した。一方、藍藻綱 (Cyanophyceae) は5,000~10,000 cell/mLで推移していた。

系列間における膜ファウリング傾向の違いを確認するため物理洗浄後の水温補正膜差圧 (TMP) を Fig. 5 に示した。図中 Pause は休日による連続実験の休止を、↓はA系列の膜交換を、★はB,C系列の膜交換を示している。A系列 (前塩素+凝集+膜ろ過) の膜差圧 (図中△) は2013年10月まで安定していたが、11月に入ってから短期間で上昇したので新しい膜と交換し、直ちに実験を再開した。その後は2-3ヵ月で膜を交換した。なお、閉塞したセラミック膜は硫酸溶液 (0.01 mol/L)、次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (3000

mg-Cl₂/L) にそれぞれに所定時間浸漬する薬品洗浄により、純水透過流束を回復させて再度実験に供した。

B系列 (微粉炭+凝集+膜ろ過+CEB, 図中○) とC系列 (凝集+膜ろ過+CEB, 図中◇) の物理洗浄と化学的強化逆洗の回数は2013年2月20日より12回に1回、56回に1回、84回に1回と間隔を広げていった。B,C系列ともに膜差圧は7月1日から増加し9月2日に100 kPaに達した。そこで、膜差圧を回復させるためCEBの頻度を物理洗浄1回毎に変更した。その結果、膜差圧が低下し、膜性能を回復できることを確認した。回復後、12, 4, 12回と物理洗浄回数を変更した。続いて膜差圧の上昇原因が物理洗浄とCEBの間隔を広げたことによるものかを確認するた

め、2014年5月にA, B, C全系列とも膜交換し、物理洗浄とCEBの間隔を12回に1回に固定して実験を再開した。その結果、2014年11月まで安定した膜ろ過性を確認することができた。なお、2013年8月、同年11月、2014年5月の珪藻類増殖期と膜差圧上昇期に関連性が見られ、藻類自身や藻類が生産する有機物が膜差圧に影響を与えていることが疑われるが、これらの関連性については、今後の検討課題としていきたいと考えている。

(2) 膜前処理と化学的強化逆洗によるファウリング抑制効果

既往の膜ファウリング抑制に関する研究で効果があると報告されているのは、前塩素処理による膜ろ過水中への残留塩素の確保^{11,24)}や膜前凝集処理²⁵⁻²⁷⁾がある。一方、CEBは通常の物理洗浄では除去できないファウリング物質を薬品使用によって除去している。本実験では、A系列とC系列はファウリング抑制操作として、それぞれ前塩素+凝集処理、凝集処理+化学的強化逆洗を適用している。この両者を比べると、膜差圧は明らかにC系列の方が低い。ここで塩素使用量から膜ファウリング抑制効果を考えると、前塩素を適用したA系列の平均注入率は4 mg/Lであり、1日の使用量を換算すると3.5 g (0.6L/min×4 mg/L×1440 min) となるのに対し、CEBを適用したC系列では適正な物理洗浄とCEBの間隔を12回に1回とした

ことで1日あたり約0.3 g (150 mg/L×2L) となった。本実験では膜ろ過前段の凝集剤注入率が一定 (60 mg/L as PACl) であるため、凝集剤によるファウリング物質の捕捉が一定と考えると、膜ファウリング抑制効果が高いのはCEBであると考えられる。さらに、CEBは塩素使用量が1/10以下になるので、薬品費を削減できることがわかった。

3.2 膜ろ過水質の挙動

(1) 一般水質項目

Fig. 6 に有機物の指標である TOC の挙動を示す。膜ろ過水中に残存した TOC は、A, C 系列は同程度で、微粉炭処理を行っている B 系列が最も低く、その値は微粉炭注入率に依存していた。なお、記載を省略しているが、A, B, C すべての系列で濁度、一般細菌、大腸菌などの懸濁物質は、完全に除去されていた。

(2) トリハロメタン生成能の挙動

膜ろ過処理では除去が難しい THMFPs の挙動を Fig. 7 に示す。なお、A 系列の膜ろ過水は前塩素処理で生成したトリハロメタン量を含んだ値である。原水 THMFPs は2013年2月から8月にかけて増加し、9月以降減少する傾向を示した。膜ろ過水中の THMFPs 濃度は、前塩素と凝集処理を行っている A 系列が最も高く、次に高いのは凝集処理のみの C 系

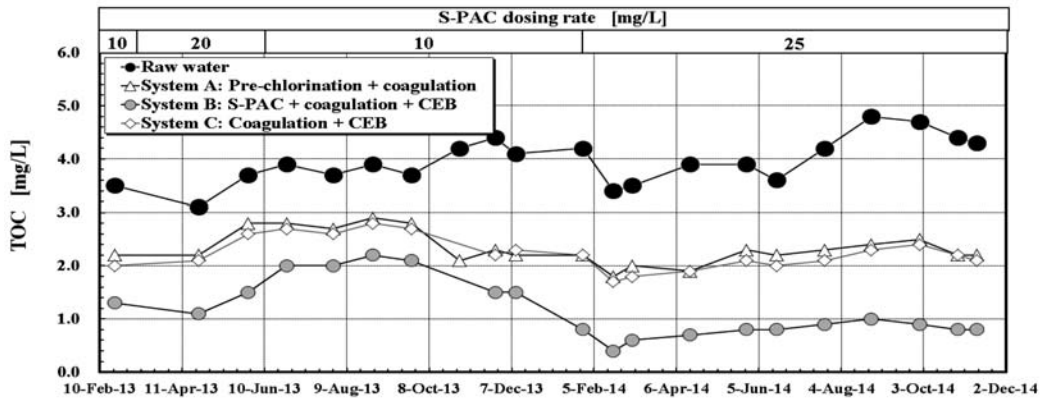


Fig. 6 Changes of the concentration of TOC before and after filtration

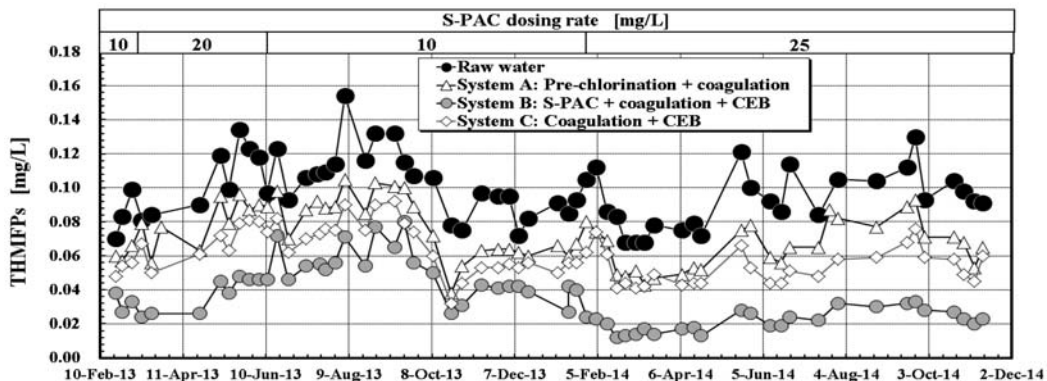


Fig. 7 Changes of the concentration of THMFPs before and after filtration

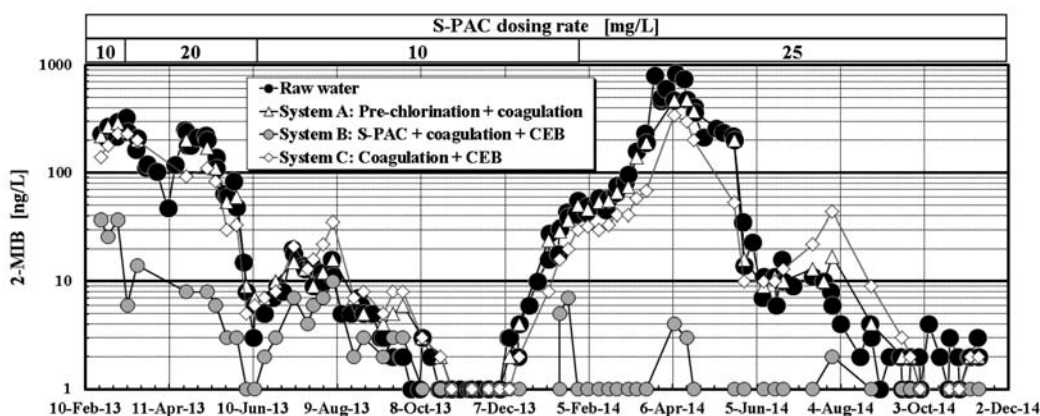


Fig. 8 Changes of the concentration of 2-MIB before and after filtration

列であった。膜ろ過水中の THMFPS 濃度は A, B, C いずれの系列でも原水の濃度変動に依存していた。特に B 系列の THMFPS の除去性が極めて高いことが確認された。この結果より消毒副生成物の生成リスクは一般的に言われているように前塩素処理を行うことによって増加することが確認された。

(3) 異臭味物質の挙動

異臭味物質の一つである 2-MIB の推移を Fig. 8 に示す。原水中の 2-MIB は、春先にかけて非常に高くなり、夏季は低くなった。微粉炭処理を行っている B 系列の除去性は、THMFPS と同様にきわめて高く、同処理の除去効果が高いことが確認された。しかし、臭気濃度が低下する 6 月～11 月において、微粉炭注入率を 10 mg/L に下げると膜ろ過水中の 2-MIB の残存を確認した。このため、臭気除去性を安定的に保つには、常に微粉炭を 25 mg/L 程度注入する必要があると考えられる。

なお、A 系列では前塩素処理の藻体破壊によってカビ臭物質の放出が懸念¹⁷⁾されたが、夏季低濃度期を除いて原水濃度を超えることは無かった。しかし、前処理が凝集のみの C 系列では原水濃度 50 ng/L 以下のときに、膜ろ過水中の濃度が原水を超えることが確認された。この原因は、藻類が全量ろ過方式によって膜ろ過セル内で濃縮された上に、押し込み圧力による藻体刺激によって臭気物質が放出されたと考えられる。

(4) 藻類の挙動

前述の Table 2 に示す藻類は、A, B, C すべての系列の膜ろ過水中に検出されなかった。

4. おわりに

本研究では、藻類を含有する水源に微粉性炭と化学的強化逆洗を組み合わせたセラミック膜ろ過処理の長期的なパイロットスケール実験を行った。その結果、化学的強化逆洗を適用することで膜ろ過の安定化が認められた。また、塩素処理が不要になるので消毒副生

成物の生成リスクを低減させ、塩素使用量も削減することが可能であった。また、微粉炭を注入することで、膜処理では不得手なトリハロメタン前駆物質や臭気物質の除去が可能であった。しかし、微粉炭の膜ファウリング物質の吸着による膜差圧上昇の抑制効果は、本研究の結果からは判然としなかった。

今後、凝集によって除去される膜ファウリング物質の特定や抑制機構、化学的強化逆洗で除去されるファウリング物質の特定やその機構解明を進めて行きたいと考えている。また、藻類と膜ファウリングの関係についても、本研究を足掛かりに明らかにしていきたいと考えている。

参考文献

- 1) 伊藤睦雄, 沼尻 伸, 高田浩幸: 霞ヶ浦を水源とする浄水場における浄水処理手法の改善に係る共同研究(I), 第 61 回全国水道研究発表会講演集, pp. 198-199, 2010.
- 2) J-M. LAine, C. Campos, I. Baudin, M-L. Janex: Understanding Membrane fouling: A Review of Over Decade of Re-search. "Proceedings of Membrane Drinking and Industrial Water Production", pp. 351-361, 2002.
- 3) 木村克輝, 羽根康史, 渡部義公: 河川水 UF 膜ろ過における不可逆的膜ファウリングに及ぼす前凝集沈殿の影響, 土木学会第 58 回年次学術講演会講演集, pp. 249-250, 2003.
- 4) 山村 寛, 木村克輝, 渡辺義公: 河川水 UF 膜ろ過における不可逆的膜ファウリングの原因物質, 衛生工学シンポジウム論文集, 13: pp. 227-230, 2005.
- 5) Henderson R. K., Baker A., Parsons S. A. and Jefferson B.: Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms, Water Research, Vol. 42, No. 13, pp. 3435-3445, 2008.
- 6) Pereira S., Zille A., Micheletti E., Moradas-Ferreira P., De Philippis R. and Tamagnini P.: Complexity of cyanobacterial exopolysaccharides: composition, structures, inducing factors and putative genes involved in their biosynthesis and assembly, Fems Microbiology Reviews, Vol. 33, No. 5, pp. 917-941, 2009.
- 7) Chiou Y. T., Hsieh M. L. and Yeh H. H.: Effect of algal extracellular polymer substances on UF membrane fouling, Desalination, Vol. 250, No. 2, pp. 648-652, 2010.
- 8) Babel S. and Takizawa S.: Microfiltration membrane fouling and cake behavior during algal filtration, Desalination, Vol. 261, No. 1-2, pp. 46-51, 2010.

- 9) Her N., Amy G., Park H.R. and Song M.: Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling, *Water Research*, Vol. 38, No. 6, pp. 1427-1438, 2004.
- 10) Lee N., Amy G. and Croue J.P.: Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter, *Water Research*, Vol. 40, No. 12, pp. 2357-2368, 2006.
- 11) 八巻哲也, Jae-Lim LIM, 吉原康徳, 米川 均, 大村達夫: 藻類由来有機物に起因するセラミック膜ファウリングの前塩素処理による抑制効果, *土木学会論文集 G (環境)*, Vol. 68, No. 7, III_51-III_58, 2012.
- 12) 辻 正仁, 内藤利夫, 宮島裕子, 青木伸浩, 山本康彦, 村瀬光一: 凝集剤の極微量添加による無機 MF 膜の閉塞解消効果, *水道協会雑誌*, 第 845 号, pp. 2-10, 2005.
- 13) K. Kimura, T. Maeda, H. Yamamura and Y. Watanabe: Irreversible membrane fouling in microfiltration membranes filtering coagulated surface water, *Journal of Membrane Science*, Vol. 320, No. 1-2, pp. 356-362, 2008.
- 14) 村田直樹, 青木伸浩, 本山信行, 李 富生: 藻類を含有する水道水源に対する前塩素および凝集処理のセラミック膜ろ過ファウリングの抑制効果, *土木学会論文集 G (環境)*, Vol. 69, No. 7, III_29-III_38, 2013.
- 15) Y. Matui, Y. Fukuda, T. Inoue, T. Matsushita: Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption, *Water Research*, No. 37, p. 4414, 2003.
- 16) 村井謙二, 栗原沙織, 佐野川貴弘, 大野浩一, 松井佳彦: 超微粉化活性炭による臭気物質の吸着除去性, 第 57 回全国水道研究発表会講演集, pp. 274-275, 2007.
- 17) 美馬 智, 川瀬優治, 松井佳彦: 臭気除去への微粉炭セラミック膜システムの適用, 第 59 回全国水道研究発表会講演集, pp. 176-177, 2009.
- 18) 加賀山亭, 大島武雄, 山根陽一, 立石裕貴: ドライ粉末活性炭の微粉化効果, 第 63 回全国水道研究発表会講演集, pp. 204-205, 2012.
- 19) 日本水道協会: 上水試験方法 (2011 年度版), 2011.
- 20) 飯嶋宣雄, 北澤弘美, 船井洋文, 松田泰康, 本山智啓: 上水道工学, 森北出版, 2010.
- 21) 佐藤投久, 真柄泰基: 上水道における藻類障害——安全で良質な水道水を求めて, 技報堂出版, 1996.
- 22) 角川功明, 青木未知子, 木村美紀, 阪本 博: 河川表流水対応高効率膜ろ過システムの開発, 第 55 回全国水道研究発表会講演集, pp. 266-267, 2005.
- 23) H. Yonekawa, Y. Tomita and Y. Watanabe: Behavior of micro-particles in monolith ceramic membrane filtration with pre-coagulation, *Water Sci. Technol.*, 50(12), pp. 317-325, 2004.
- 24) 貝谷吉英, 伊藤義一, 滝沢智, 藤田賢二, 多川正: 浄水処理に使用した膜の汚染物質に関する研究(3) 前塩素処理の膜汚染抑制効果, *水道協会雑誌*, Vol. 68, No. 10, pp. 15-20, 1999.
- 25) N. Murata, N. Aoki, F.S. Li, H. Yonekawa, N. Motoyama: Effect of pre-coagulation condition on ceramic membrane filtration, *土木学会論文集 G (環境)*, Vol. 68, No. 7, pp. III_59-68, 2012.
- 26) F. S. Li, A. Yuasa, Y. Ando: Characterization of micro-flocs of NOM coagulated by PACl, alum and polysilicate-iron in terms of molecular weight and floc size, *Water Sci. Technol.*, Vol. 57, No. 1, pp. 83-90, 2008.
- 27) 前田智宏, 木村克輝, 渡辺義公: 前凝集/MF 膜処理において凝集条件が膜閉塞及び処理水質に及ぼす影響, *土木学会第 60 回年次学術講演会*, pp. 39-40, 2005.

A Study on Membrane Filtration Advanced Water Treatment System

Naoki Murata^{1,5) †}, Nobuhiro Aoki²⁾, Nobuyuki Motoyama³⁾ and Fusheng LI⁴⁾

¹⁾ Water Purification Process Development Group, Basic Technology Development Department, R&D Center, METAWATER Co., Ltd.

²⁾ Basic Technology Development Department, R&D Center, METAWATER Co., Ltd.

³⁾ Technology Strategy Department, Business Strategy Division, METAWATER Co., Ltd.

⁴⁾ River Basin Research Center, Gifu University

⁵⁾ Graduate School of Engineering, Gifu University

† Correspondence should be addressed to Naoki Murata:

(Water Purification Process Development Group, Basic Technology Development Department, R&D Center, METAWATER Co., Ltd.
E-mail: murata-naoki@metawater.co.jp)

Abstract

A long-term pilot-scale membrane filtration experiment was conducted for treatment of a drinking water source containing high concentrations of algae. By combining super-powder activated carbon adsorption and chemical-enhanced backwashing into ceramic membrane filtration, odor-causing compounds (2-MIB and geosmin) and trihalomethane precursors were effectively removed. The combined use of chemical-enhanced backwashing was found to be effective in suppressing membrane fouling, dispensing with pre-chlorination effective for control of algae and membrane fouling, and lowering the formation of trihalomethanes in water after treatment.

Key words: pretreatment, membrane filtration, fouling, powdered activated carbon