

〈論文〉

淀川原水へのセラミック膜ろ過技術の適応研究 (II)

村田直樹¹⁾, 山口太秀²⁾, 青木伸浩³⁾, 李富生⁴⁾¹⁾メタウォーター(株) 事業戦略本部 R&D センター 環境技術開発部 上水技術開発グループ
(〒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) 事業戦略本部 R&D センター 環境技術開発部
(〒101-0041 東京都千代田区神田須田町1-25 E-mail: yamaguchi-dabide@metawater.co.jp)³⁾メタウォーター(株) 事業戦略本部 R&D センター 環境技術開発部
(〒101-0041 東京都千代田区神田須田町1-25 E-mail: aoki-nobuhiro@metawater.co.jp)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)

概要

本研究では淀川原水を用いて凝集とオゾン処理の両プロセスの導入位置を入れ替え、二つの膜前処理条件 (①凝集→オゾン→膜ろ過処理, ②オゾン→凝集→膜ろ過処理) が、膜ファウリングへの関与が指摘されているバイオポリマー等の除去性について評価した。その結果、オゾン注入率 1.2 mg-O₃/L, 凝集剤注入率 1.2 mg-Al/L の条件において、①では凝集処理によるバイオポリマー除去率は 52% で、続くオゾン処理ではバイオポリマー除去率に変化がなかった。一方、②ではオゾン処理によってバイオポリマーは 33% 増加し、続く凝集処理では増加したバイオポリマーも併せて除去されたが除去率は 45% であった。したがって、バイオポリマーの確実な除去には、膜ろ過処理の前段に凝集→オゾン処理を配置することが必要であると示された。

キーワード: 有機物, オゾン, 膜, ファウリング, バイオポリマー

原稿受付 2017.7.3 原稿受理 2017.10.3

EICA: 22(2・3) 20-26

1. はじめに

近年、水源域の都市化に伴う水源水質が悪化やトリハロメタン (THM) を代表とする消毒副生成物の低減対策を目的として、大都市圏の水道事業体では、凝集沈殿砂ろ過法に代表される現行の浄水処理に加え、活性炭吸着処理、オゾン処理等の高度浄水処理技術の導入が進められ、異臭味やトリハロメタン前駆物質等の除去に効果を上げている¹⁾。一方、現行の浄水施設は老朽化を迎えており、既存の浄水施設と併せ、導入した高度処理施設の活用、および今後の給水量減少を見据えた施設更新を検討していく必要がある。

この従来の凝集沈殿砂ろ過技術に代わる新規技術の候補として、国内外で導入実績が増加している膜ろ過技術が挙げられる。膜ろ過技術は、従来の浄水処理システムである砂ろ過技術と比較して、高い固液分離能力による除濁・除菌、容易な維持管理、省スペース性等を有している。日本国内の浄水施設では、耐塩素性を有するクリプトスポリジウムなどの病原性微生物の確実な除去を目的として、膜ろ過技術が 1993 年度より採用され²⁾、中小規模浄水場を中心に普及している。近年、膜ろ過設備費のコストダウンが進み、100,000 m³/d を超える大規模浄水場へも導入されている³⁾。

膜ろ過時間の継続に伴って膜の閉塞、すなわち膜

ファウリングを生じると膜透過性能が劣化する。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⁴⁾ (以下膜ファウリングとする) という。長期間の運転で膜ファウリングが進行し、動力や薬品洗浄費、膜交換費などの膜処理施設のランニングコストが増加する。膜ファウリングの進行した膜は、薬品洗浄によって膜透過性能を回復できるが、使用した薬品の廃液処分が問題となる。したがって、膜ファウリングを抑制することでランニングコストの削減に加え、膜ろ過処理を長期間安定的に運転できる。

浄水膜のファウリング原因物質は、有機物、無機物、有機物・無機物の錯体の 3 種類に大別される⁵⁾。既往の研究では有機物によるファウリングについて研究した例が多く⁵⁾、自然水中に存在する有機物は Natural Organic Matter (NOM) と呼ばれ、水源や季節によって構成成分や分子量分布が大きく変化することから、NOM 中のどのような特性をもつ画分が膜ファウリングを進行させる原因となるか検討されてきた。特に、フミン質に代表される疎水性有機物を膜ファウリングの主な原因物質とする研究が報告されている^{5,6)}。近年、有機物解析に使用する分析機器の発展により、膜ファウリングの原因物質として親水性有機物の関わ

りに関する報告もされている⁶⁾。これは、LC-OCD (Liquid Chromatography–Organic Carbon Detector) による有機物の分子量分布で、高速液体クロマトグラフィーに検出器として湿式の TOC 計を取り付けた装置である。LC-OCD 装置開発者の Huber ら⁷⁾は、10 万 Da 以上の親水性有機物を「バイオポリマー (Biopolymer)」とし、近年、多くの研究例が MF/UF 膜ファウリングの原因物質として指摘している⁷⁻¹²⁾。これらの報告は、浄水膜におけるファウリング物質は、疎水性有機物だけでなく親水性有機物もファウリング物質の対象として検討することが重要であると示唆している。膜ファウリングの抑制手法に関する研究では、膜の前段処理として、凝集^{13,14)}およびオゾン処理^{15,16)}が挙げられているが、両プロセスによるバイオポリマーの除去性について検討が少ない。一方、高度浄水施設を導入している浄水場では、凝集およびオゾン処理を採用しているところが多い。膜ろ過処理を高度浄水施設へ導入する場合、凝集およびオゾン処理を膜ろ過処理と組み合わせて有効に活用できれば、膜ファウリングを抑制できるのでランニングコストの削減に加え、膜ろ過処理を長期間安定的に運転できると考えられる。

そこで本研究では、高度浄水施設を有する浄水場へのセラミック膜ろ過技術適用を目指し、膜ろ過施設の最適な導入位置について明らかにすることを目的とした。導入位置の検討では、凝集とオゾン処理の両プロセスの導入位置を入れ替えた回分実験 (凝集処理→オゾン処理→膜ろ過処理, オゾン処理→凝集処理→膜ろ過処理) を行い、膜ファウリングへの関与が指摘されている水道原水中のバイオポリマー濃度や紫外線吸光度 (UV260) の挙動について評価した。

2. 実験方法および装置

2.1 処理プロセスが水質へ与える影響

(1) 供試原水

淀川を水源としている大阪市水道局柴島浄水場の着水井から、pH7.0 に調整された原水を本実験に使用した。

(2) 実験装置

実験装置は、ジャーテスター、オゾン反応装置、モノリス型セラミック膜を用いた。凝集処理は、2 L ビーカー 6 式を同時に実験できる 6 連式のジャーテスター (宮本製作所製) を使用した。オゾン処理は、**Fig. 1** に示すオゾン反応装置 (容積 10 L) とオゾン発生器 (オゾンシステム社製 SO-1) を用いて行った。膜ろ過処理は、**Table 1** に示す膜仕様を、**Fig. 2** に示す膜構造を持つセラミック膜を用いた。セラミック膜はセラミック粒子を焼結させた多孔質体で、中間層の上に分離層を焼結させた膜厚方向の構造が異なる非対称膜である¹⁷⁾。膜表面 (原水側) に分離層を有し、そ

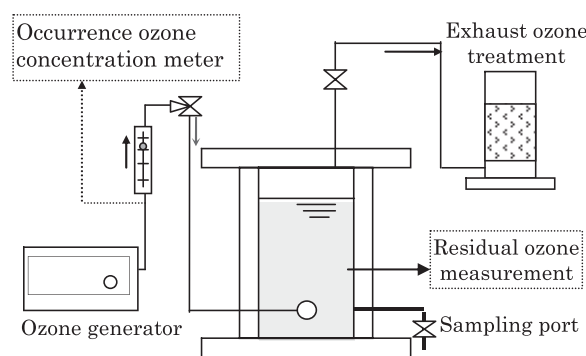


Fig. 1 Ozone reactor

Table 1 Membrane specifications

Membrane type	Ceramic MF
Nominal pore size	0.1 μm
Length/Diameter	100 mm/30 mm
Channels per membrane	55
Channel diameter	2.5 mm
Membrane area	0.04 m ²

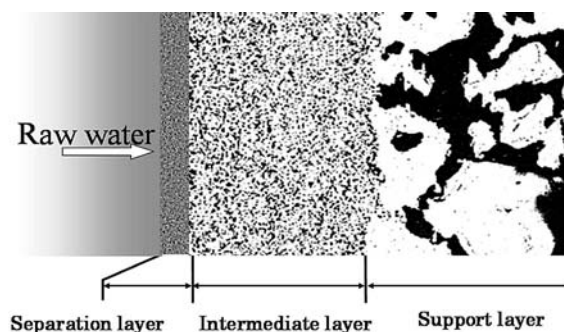


Fig. 2 Cross-sectional structure of ceramic membrane

れ以外はほとんど分離に寄与しない多孔質の支持層にすることで通水抵抗を下げている¹⁸⁾。また、支持層と分離層の間に中間層を設けて三層とする膜構造である理由は、粗い支持層の上に直接分離層を積層すると分離層厚さを均等にするのが難しくなることや積層時に分離層が被覆されない欠陥が生じることを避けるためである¹⁷⁾。

(3) 実験方法および条件

処理実験は、プロセス A: 凝集→オゾン→膜ろ過処理, プロセス B: オゾン→凝集→膜ろ過処理の 2 プロセスで凝集とオゾン処理を前後入れ替えて実施した。プロセス A では原水に所定量の凝集剤を注入し、ジャーテスターを使用して急速攪拌を所定時間行った。その後、沈殿操作を行わず凝集水 (形成した凝集フロックを含む) を所定量のオゾン注入率と接触時間によってオゾン処理した。プロセス B では原水を所定量のオゾン注入率と接触時間によりオゾン処理した後、所定量の凝集剤を注入し、ジャーテスターを使用して急速攪拌を所定時間行った。膜ろ過は、**Fig. 3** に示す加圧容器を用いた。膜ろ過方法は、凝集処理→オゾン

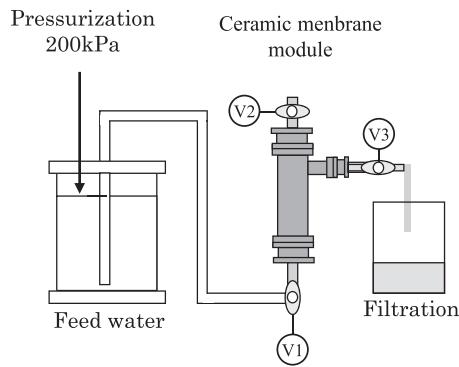


Fig. 3 Batch ceramic membrane filtration system

処理, もしくはオゾン処理→凝集処理を実施した処理水を加圧容器に投入し, 200 kPaの加圧条件下で供給バルブ (V1) を開放, 膜モジュール内に処理水を供給, 膜ろ過バルブ (V3) を開放して圧力差によって処理した。実験条件を **Table 2** に示す。凝集処理では硫酸アルミニウム (Al_2O_3 8%) を用い, 凝集剤注入率 0, 0.6, 1.2 mg-Al/L, 急速攪拌条件 120 rpm ($G=280 \text{ s}^{-1}$) \times 300 sec で行った。オゾン処理ではオゾン注入率 0, 0.6, 1.2 mg- O_3 /L, 接触時間 300 sec で行った。

水質分析は凝集処理水, オゾン処理水, 膜ろ過処理水の全てについて pH, 濁度, 色度, DOC, UV260, 臭化物イオン, 臭素酸, バイオポリマーを測定し, 凝集とオゾン処理を入れ替えたことによる水質への影響を調査した。

(4) 分析方法

発生オゾン濃度の測定は, 荏原実業(株)製のオゾンモニタ EG-500 を使用した。溶存オゾンの測定は, ハック社製のポケットオゾン計 (HACH2474) を用いた。バイオポリマーの測定は, DOC-LABOR 社製の LC-OCD を使用した。バイオポリマー濃度は, 装置専用ソフトによる解析を行い, LC-OCD で保持時間 30 分付近の紫外線吸収のないピークから算出した⁷⁾。pH, 濁度, 色度, DOC, UV260, 臭化物イオン, 臭素酸の水質分析は, 上水試験方法に準じて行っ

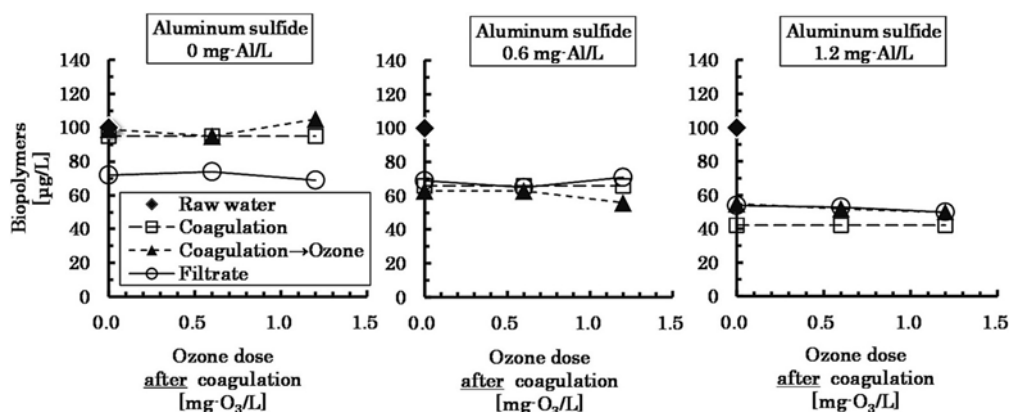


Fig. 4 Changes of the concentration of biopolymers (Coagulation → Ozone)

Table 2 Experimental conditions

Treatment process A				
Coagulation → Ozonation → Membrane filtration				
RUN No.	Coagulation		Ozonation	
	Dose [mg-Al/L]	Mixing condition [rpm \times sec]	Dose [mg- O_3 /L]	Contact time [sec]
1-1			0	
1-2	0	120 \times 300	0.6	300
1-3			1.2	
2-1			0	
2-2	0.6	120 \times 300	0.6	300
2-3			1.2	
3-1			0	
3-2	1.2	120 \times 300	0.6	300
3-3			1.2	

Treatment process B				
Ozonation → Coagulation → Membrane filtration				
RUN No.	Ozonation		Coagulation	
	Dose [mg- O_3 /L]	Contact time [sec]	Dose [mg-Al/L]	Mixing condition [rpm \times sec]
4-1			0	
4-2	0	300	0.6	120 \times 300
4-3			1.2	
5-1			0	
5-2	0.6	300	0.6	120 \times 300
5-3			1.2	
6-1			0	
6-2	1.2	300	0.6	120 \times 300
6-3			1.2	

た。DOC, UV260 の測定は, 0.45 μm の PVDF メンブレンフィルター (ミリポアマイレクス-HV PVDF-0.45 μm) を使用した。

3. 結果と考察

3.1 処理プロセスが水質に与える影響

(1) バイオポリマー

Fig. 4 に凝集→オゾン→膜ろ過処理における各工程

後のバイオポリマーの挙動を示す。凝集剤注入率 1.2 mg-Al/L, オゾン注入率 1.2 mg-O₃/L の条件では、原水中のバイオポリマー濃度 100 µg/L に対して、凝集処理によってバイオポリマーは 48 µg/L になり除去率としては 52% になった。続くオゾン処理でのバイオポリマーは 50 µg/L で除去率に大きな変化はなかった。他の条件でも同様にオゾン処理での除去率に変化はなかった。この処理プロセスは、凝集処理後に沈殿処理を付加していない構成であるため、オゾンとの反応に関わる物質は溶存態のものだけではなく、急速攪拌のみの凝集処理で形成されたマイクロフロクも含まれている。そのため、オゾンの酸化力によってマイクロフロクに拘束された細菌などの微生物から新たにバイオポリマーが水中へ放出されることが予想される。しかし、後続のオゾン処理でバイオポリマーの増加は認められなかった。これは、マイクロフロクがオゾン処理では壊されなかったため、マイクロフロクからのバイオポリマーの放出は少なかったと考えられる。また、凝集フロク化による存在状態の変化(遊離態からフロクに拘束された塊体になったこと)により、微生物に対するオゾンの酸化分解効果が弱められたことも考えられる。これらのことは、次の **Fig. 5** に示すオゾン処理を先行した処理プロセスでバイオポリマーが増加した結果からも裏付けされる。

Fig. 5 にオゾン→凝集→膜ろ過処理における各工程後のバイオポリマーの挙動を示す。オゾン注入率 1.2 mg-O₃/L, 凝集剤注入率 1.2 mg-Al/L の条件において、オゾン処理によりバイオポリマーは 133 µg/L になり原水に対して 33% 増加した。続く凝集処理ではオゾン処理で増加したバイオポリマーも併せて除去されてバイオポリマー濃度が 55 µg/L となり、原水に対する除去率は 45% であった。他の条件でも同様にオゾン処理によってバイオポリマーが増加する傾向を示した。これは、オゾン処理によって原水に存在する微生物から新たにバイオポリマーが放出された結果と考えられる。また、凝集剤注入率 0.6 mg-Al/L においても、オゾン処理によって増加したバイオポリマーの減少がみられ、バイオポリマー除去には凝集処理が効果的であることが示された。

(2) 紫外線吸光度 (UV260)

Fig. 6 に凝集→オゾン→膜ろ過処理における各工程後の UV260 の挙動を示す。凝集剤注入率 1.2 mg-Al/L, オゾン注入率 1.2 mg-O₃/L の条件では、原水中の UV260 0.033 Abs に対して、凝集処理によって UV260 は 0.024 Abs になり 27% 減少した。続くオゾン処理での UV260 は 0.018 Abs で 45% 減少した。**Fig. 7** にオゾン→凝集→膜ろ過処理における各処理後の UV260 の挙動を示す。オゾン注入率 1.2 mg-O₃/L, 凝集剤注入率 1.2 mg-Al/L の条件において、オゾン

処理により UV260 は 0.024 Abs になり 27% 減少した。続く凝集処理ではオゾン処理で UV260 は 0.018 Abs になり、原水に対して 45% 減少した。これらの詳細な除去機構については、今後の検討課題としたい。

なお、凝集剤注入率 0 mg-Al/L, オゾン注入率 0 mg-O₃/L の膜ろ過水が UV260 の明らかな減少を示した。これは、バイオポリマー濃度にも認められた現象で、バイオポリマー、UV260 のように膜ファウリングが疑われている物質が膜面に吸着して、除去されたと考えられる。

(3) その他の水質項目

図には示していないが、臭化物イオンおよびオゾン処理によって生成される消毒副生成物の臭素酸は、原水およびすべての処理水で、それぞれ検出下限値以下の <0.05 mg/L, <0.001 mg/L であった。また、pH は原水およびすべての処理水で pH7.0 程度であった。濁度は、原水 6.0 度で、凝集処理により原水に比べ若干増加したが、膜ろ過により <0.1 度に低下した。色度は、原水 3.2 度で、凝集→オゾン処理とオゾン→凝集処理を比較した場合、いずれのオゾン、凝集剤注入率でも凝集→オゾン処理の方が高い値を示したが、膜ろ過処理により両者の差はなくなった。オゾン処理の方が高い値を示した原因については、凝集フロクに取り込まれなかった溶解性色度成分が、オゾン処理によって不溶性の懸濁性色度成分に変化した可能性が疑われるが、これらの関連性については、今後の検討課題としたい。

(4) まとめ

前述の結果より、膜ろ過処理の前処理として、凝集処理、オゾン処理を適用する場合、膜ファウリングが指摘されているバイオポリマー除去には、凝集処理を先に行うことが効果的であり、膜ろ過処理の前段には、凝集→オゾン処理を配置することが必要であると考えられた。また、澤田らの研究によれば、膜ろ過水中にオゾンを残留させることで膜ファウリング抑制効果を発揮¹⁵⁾できると報告している。本研究で得られた知見から凝集→オゾン→膜ろ過処理の場合、オゾン処理が膜ろ過処理の直前となるので、溶存オゾンが残留しやすいと考えられる。

したがって、膜ろ過処理の前段に凝集→オゾン処理を配置することで、バイオポリマーの除去および残留オゾンによる膜ファウリング抑制効果を期待できると考えられる。

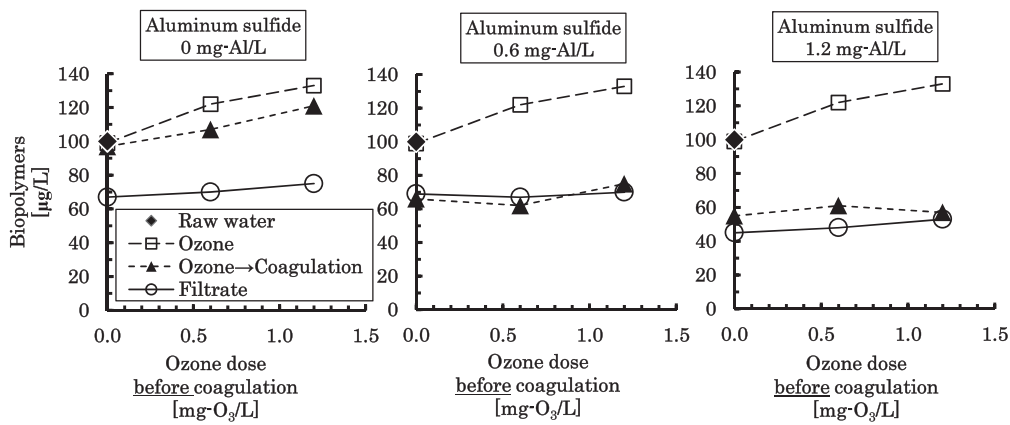


Fig. 5 Changes of the concentration of biopolymers (Ozone → Coagulation)

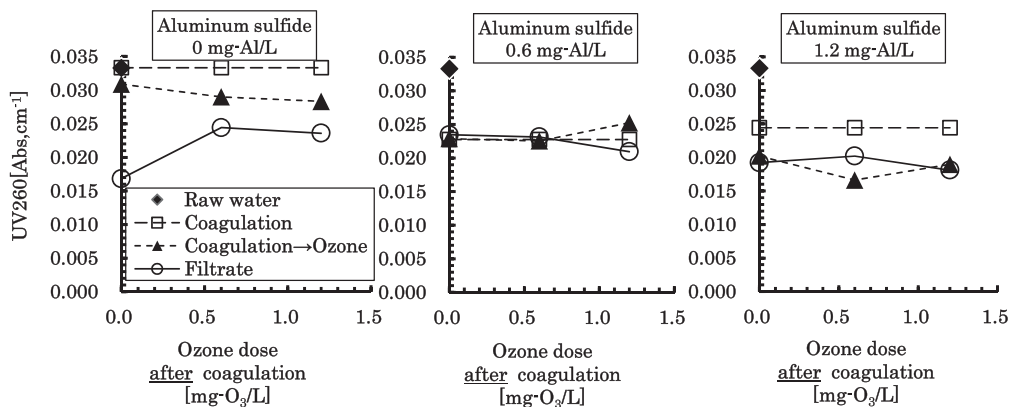


Fig. 6 Changes of the concentration of UV260 (Coagulation → Ozone)

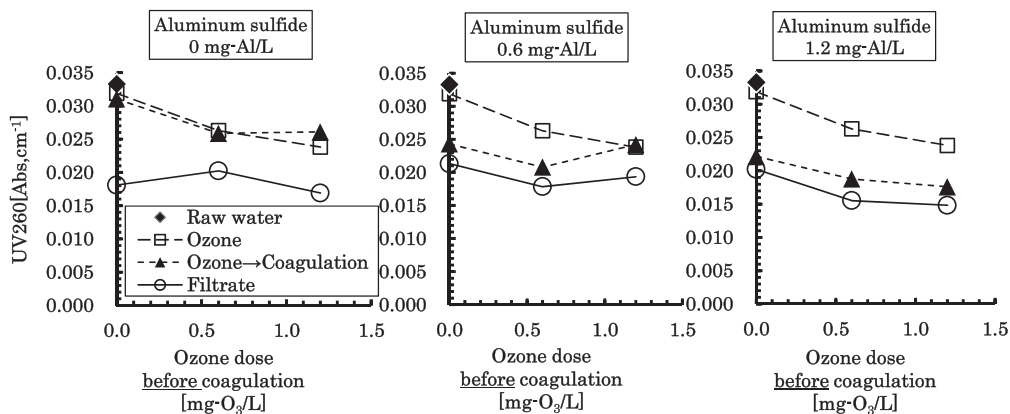


Fig. 7 Changes of the concentration of UV260 (Ozone → Coagulation)

4. おわりに

本研究では、前処理プロセスがバイオポリマーに与える影響について評価した。その結果、膜前処理にオゾンと凝集を組み合わせることで淀川へのセラミック膜ろ過技術の適用の可能性が示された。

今後、今回検討した凝集→オゾン→膜ろ過処理フローでの実証実験を実施して、膜ろ過施設導入について適用可能性の評価等を行う。さらに、詳細な設備費

やランニングコスト比較も検討し、浄水システムとして導入評価を行っていく予定である。

謝辞

本研究は、大阪市水道局とメタウォーターとの共同研究で得られた成果の一部である。本研究にご協力いただいた大阪市水道局工務部柴島浄水場（技術調査）の皆さまをはじめとする職員の方々に深く感謝する。

参考文献

- 1) 厚生労働省：水道事業における高度浄水処理の導入実態及び導入検討に等に関する技術資料(2009)
- 2) (財)水道技術研究センター調査結果(2014年3月)
- 3) (財)水道技術研究センター：膜ろ過施設導入ガイドライン2015年12月, p.9(2015)
- 4) 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)
- 5) 双文社：膜の劣化とファウリング対策, p.97(2008)
- 6) 山村寛：浄水膜ファウリングの観察・主因・抑制, ニューメムブレインシンポジウム2013, テキスト, pp.S4-3-1~S4-3-11(2013)
- 7) Stefan A. Huber, Andreas Balz, Michael Abert, Wouter Pronk: Characterization of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography — organic carbon detection — organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), Water Research, Vol. 45, pp. 879-885 (2010)
- 8) Katsuki Kimura, Ken Tanaka, Yoshimasa Watanabe: Micro-filtration of different surface waters with/without coagulation: Clear correlations between membrane fouling and hydrophilic biopolymers, Water Research, Vol. 49, pp. 434-443(2014)
- 9) 田中健, 木村克輝, 渡辺義公：膜ファウリングの発生と水道原水中のバイオポリマー濃度の相関, 第48回日本水環境学会年会講演集, p.89(2014)
- 10) 安藤菜子, 木村克輝：水道原水中のバイオポリマー・ナノ粒子の除去性, 第49回水環境学会年会講演集, p.380(2015)
- 11) 大木康充, 木村克輝：バイオポリマーの除去による浄水膜ファウリングの抑制, 第49回日本水環境学会年会講演集, p.385(2015)
- 12) 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, Vol.13, pp.227-230(2005)
- 13) 湯浅晶, 寺田壽, 鎌田猛, 池山富二男：セラミック膜を用いた河川水の膜ろ過実験, 第43回全国水道研究発表会講演集, pp.301-302(1992)
- 14) 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)
- 15) 澤田繁樹, 住田一郎, 松本幹治：オゾンを共存させたMF膜ろ過におけるファウリング抑止効果, 水道協会雑誌, 69巻, 7号, pp.12-21(2000)
- 16) 村田直樹, 山口太秀, 青木伸浩, 柏原利行, 田川克弘：淀川原水への浄水セラミック膜ろ過技術の適用について, 平成28年度全国会議(水道研究発表会)講演集, pp.374-375(2016)
- 17) 米川均：浄水処理用モノリス型セラミック膜システムのろ過特性に関する研究, 学位論文, 北海道大学, p.12(2005)
- 18) 技報堂出版：浄水膜(第2版), p.65

Application Study of Ceramic Membrane Filtration Technology for Yodo River Water (II)

Naoki Murata¹⁾, Dabide Yamaguchi²⁾, Nobuhiro Aoki³⁾ and Fusheng LI⁴⁾

¹⁾ Water Purification Process Development Group, Environmental Technology Department, R&D Center, Business Strategy Division, METAWATER Co., Ltd.

²⁾ Environmental Technology Department, R&D Center, Business Strategy Division METAWATER Co., Ltd.

³⁾ Environmental Technology Department, R&D Center, Business Strategy Division METAWATER Co., Ltd.

⁴⁾ River Basin Research Center, Gifu University

† Correspondence should be addressed to Naoki Murata :

(Water Purification Process Development Group, Environmental Technology Department, R&D Center, Business Strategy Division, METAWATER Co., Ltd.

E-mail : ryo.namba@toshiba.co.jp)

Abstract

By changing the introduction order of coagulation and ozonation, the influence of the pretreatment conditions of membrane filtration on the removal efficiency of biopolymers in Yodo River water was evaluated through experiment conducted for the process configurations of (1) coagulation → ozonation → membrane filtration and (2) ozonation → coagulation → membrane filtration. At the ozone dose of 1.2 mg-O₃/L and the coagulant dose of 1.2 mg-Al/L, for the process configuration (1), coagulation removed biopolymers by 52% and a change in the removal by the followed ozonation was not revealed. For the process configuration (2), however, ozonation resulted in an increase in the concentration of biopolymers by 33% and through the followed process of coagulation biopolymers (including those produced by ozonation) were removed by 45%. The results thus indicate that, for reliable removal of biopolymers, the introduction of the two pretreatment processes in the order of coagulation → ozonation is more effective than in the order of ozonation → coagulation.

Key words : natural organic matter, ozone, membrane, fouling, biopolymers