

〈論文〉

光触媒とセラミック平膜を用いた下水再生処理における
ファウリング抑制に関する研究本間 亮介¹⁾, 牧野 樹生²⁾, 中田 典秀³⁾
鮫島 正一⁴⁾, 田中 宏明⁵⁾¹⁾ 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター
(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2 E-mail: chipmunk1030@gmail.com)²⁾ 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター
(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2 E-mail: makisoon1031@gmail.com)³⁾ 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター
(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2 E-mail: nakada.norihide.8w@kyoto-u.ac.jp)⁴⁾ 株明電舎
(〒141-6029 東京都品川区大崎2-1-1 E-mail: sameshima-s@mb.meidensha.co.jp)⁵⁾ 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター
(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2 E-mail: ick17056@nifty.com)

概要

世界各地で水不足の問題が今後一層深刻な課題になると予想されていることから、下水処理水の再生利用が注目され、下水処理で難分解な化学物質の分解や病原微生物の不活化にも有効である促進酸化処理の導入が期待されている。そこで筆者らは、セラミック平膜によりTiO₂を保持させ、薬剤の添加を必要としないUV/TiO₂による促進酸化を起こす新しい処理システムを考案した。本研究では、下水処理水に新しい処理システムを適用した場合に、UV照射強度およびろ過流束の違いによる、セラミック平膜閉塞の抑制効果とその機構の解明を初めて評価した。

キーワード：セラミック平膜, TiO₂, ファウリング, UV, ろ過流束

原稿受付 2019.6.14 原稿受理 2019.8.19

EICA: 24(2・3) 32-39

1. はじめに

近年、砂漠化や水質汚染、世界の人口増加による水需要の増加など、水資源に関する数多く問題が挙げられている。今後もさらなる水需要の増加が続くと考えられるが、すでに安全な水資源を利用できていない人口は、約8億人近くに達していると報告されている¹⁾。この安全な水資源の確保ができていない理由として、異常気象による集中豪雨、汚染による水質の劣化、非効率な水資源の利用などが挙げられる。2015年に国際連合で定められた持続可能な開発目標：SDGsとして挙げられる17の目標のうち「水と衛生」の目標達成では、水資源の確保の観点から下水処理水の再生・再利用が注目されている²⁻⁴⁾。しかしながら、下水処理水中には標準活性汚泥法では十分に除去できない微量汚染物質やウイルスが含まれていることから、それらのリスク因子を制御するために促進酸化処理の導入が期待されている⁵⁻⁷⁾。促進酸化処理は、O₃、H₂O₂、光触媒、UVなどの物理化学的処理を併用することにより、活性酸素の中で酸化力と反応性が最も高いOHラジカルを生成し、難分解な有機物を分解することの

みならず、病原微生物をも不活化することができる⁸⁾。ところが、光触媒を利用した場合には、光触媒の流出や回収が困難であることが課題となっている⁹⁾。その改善方法の1つとして、光触媒を基材表面に焼成して固定化する方法があるが、焼成と同時に光触媒の結晶構造が変化し、その光触媒活性が低下することが報告されている¹⁰⁾。

そこで筆者らは、セラミック平膜によりTiO₂光触媒を粉体のまま保持させ、薬剤の添加を必要としないUV/TiO₂による促進酸化を起こす新しい処理システムを考案した¹¹⁾。本処理システムでは、セラミック平膜表面にケーキ層を形成したTiO₂ (TiO₂層)が、UV照射による促進酸化処理によって、二次処理水の有機物を分解することにより、セラミック平膜の膜ファウリングの抑制が可能であることが期待されている。これまで本研究では、下水処理で難分解な医薬品類をTiO₂層によって効率よく分解できることを明らかにしてきた¹²⁻¹⁴⁾。しかしながら、TiO₂層によるファウリングの抑制効果に関する研究は、ほとんど明らかになっていない。そこで本研究では、下水処理水に新しい処理システムを適用した場合に、UV照射強度お

よびろ過流束の違いにより、セラミック平膜のファウリングの抑制効果がどの程度あるのか明らかにした。さらに、ファウリングの発生がセラミック平膜内の孔の閉塞によるものなのか、平膜上の堆積物質または吸着物質によるものなのかが明らかになっていないことから、有機物の物質収支の関係からセラミック平膜のファウリングのメカニズムの把握を試みた。

2. 実験方法

2.1 実験原水の調整

凝集剤によるリン除去を行っている硝化促進型の標準活性汚泥法を採用した下水処理場で採取した二次処理水を実験に供した。実験に先立ち、試料中の粒子成分を除外するため、有機膜 (PVDF 製, 孔径 0.1 μm, Durapore 製) を用いてろ過し、このろ液を実験原水とした。実験原水中の溶存有機炭素 (DOC: Dissolved Organic Carbon) 濃度, 溶存酸素 (DO: Dissolved Oxygen) 濃度, pH は, それぞれ 5.8 mg/L, 8.0~9.0 mg/L, 6.0~7.0 であった。

2.2 実験装置の概略

本実験装置の概略図と実験条件を Fig. 1 に示す。セラミック平膜上 (膜孔径 0.1 μm, 明電舎製) に塩化ビニル製の枠 (高さ 2.0 cm) を上面に接着し、有効膜面積 25.0 cm² (5.0 cm×5.0 cm) に成型した膜を用い、ペリスタリックポンプ (SJ-1211 II-H, アトー製) により実験原水を下向流で吸引ろ過した。ろ過の開始とともに、事前に 30 分間予備点灯させた低圧水銀ランプ (UV254: 主波長 254 nm) 4 本を塩化ビニル製の枠上に配置し、その時間を 0 分と定義した。UV 照射強度は、分光光度計 UV-PadE (アルゴ製) を用いて測定した。TiO₂層上の UV 照射強度は、UV ランプと水面の距離を変化させることで調整し、実験原水の透過率から TiO₂層上の UV 照射強度を推算した。ろ過流束は、ペリスタリックポンプの強度を変化

させることで調節した。

2.3 TiO₂層の形成方法

実験開始 60 分前に TiO₂ (P25, Degussa 製) 0.03 g を超純水 (Milli-Q 水) に懸濁させた溶液を、セラミック平膜上の塩化ビニル製の枠内に注いだ。その後、実験開始までペリスタリックポンプにて吸引ろ過を行い、TiO₂ケーキ層 (TiO₂層) を形成させた。TiO₂層の形成の確認は、実験開始 60 分前と 0 分のセラミック平膜上の塩化ビニル製の枠内の上澄水の吸光度から判断した (Fig. 2)。吸光度の測定には、紫外可視分光光度計 Aqualog (HORIBA 製) を使用した。なお、TiO₂による反射・散乱の影響で吸光度の値が得られなかった吸収波長は、未検出 (N.D.) として表示した。

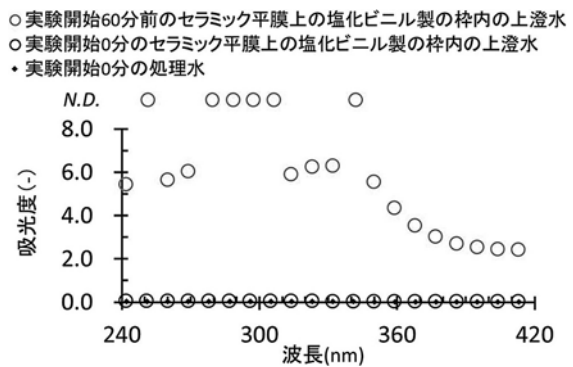
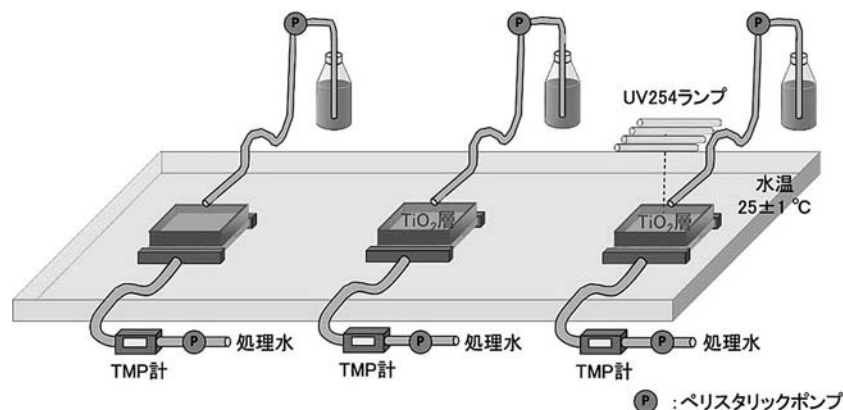


Fig. 2 実験開始 60 分前と 0 分のセラミック平膜上の塩化ビニル製の枠内の上澄水の吸光度の比較

2.4 ファウリングの評価方法

膜で水をろ過する際に、膜を通過する抵抗により原水を供給する側とろ液浸出側に圧力の差が生じる。この圧力差を膜間差圧 (TMP: Trans Membrane Pressure) といい、TMP の上昇が膜ファウリングの進行の指標となっている。本研究では TMP を測定するためにデジタル圧力計 (長野計器製) を使用した。



左: セラミック平膜, 中央: TiO₂層/セラミック平膜, 右: UV/TiO₂層/セラミック平膜

Fig. 1 実験装置と実験条件の概略図

2.5 設定した実験系

Fig. 1 に示すように、セラミック平膜のみをろ過する場合（以下、セラミック平膜）、その平膜上に TiO_2 層を形成させる場合（以下、 TiO_2 層/セラミック平膜）、 TiO_2 層/セラミック平膜を UV 照射する場合（UV/ TiO_2 層/セラミック平膜）の3つのシステムを並行して運転した。

2.6 ファウリングの機構に関する評価方法

下水二次処理水を実験原水として使用していることから、有機物質が主なファウリング物質（ファウラント）として推定される。そこで、ファウリング発生の要因と考えられる有機物量に着目し、ファウラントが OH ラジカルによって完全無機化しないと仮定すると、以下の物質収支式 (i) の関係が成り立つ (Fig. 3)。ファウリングが発生したとき、有機炭素量を算出し、比較することで、どの部分で生じたファウリングの寄与が大きいのか、推定した。なお、本実験では、TMP が 0.03 MPa 付近まで上昇した時に十分にファウリングが進行したと判断し、平膜上に設置した塩化ビニル製の枠内の原水が無くなるまでろ過した後、運転を停止した。

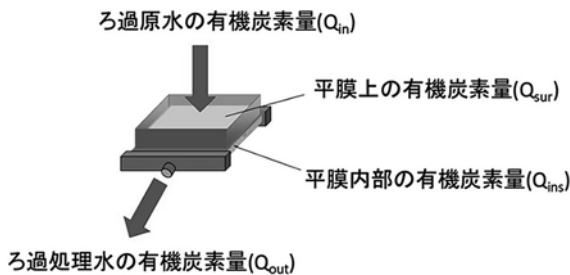


Fig. 3 有機炭素量の物質収支

$$Q_{in} = Q_{out} + Q_{sur} + Q_{ins} \quad (i)$$

Q_{in} : 実験原水の有機炭素量 Q_{out} : ろ過処理水の有機炭素量

Q_{sur} : セラミック平膜上に堆積した有機炭素量

Q_{ins} : セラミック平膜内部に付着した有機炭素量

(1) 実験原水及びろ過処理水の有機物量

実験原水及び各実験条件のろ過処理水の DOC 濃度を C_{in} (mg/L), C_{out} (mg/L) とした。これらの測定結果とろ過処理流量 V_{in} (= V_{out}) を用いた以下の式 (ii), (iii) より、各実験条件におけるろ過処理前の流入水中の総有機物量 Q_{in} (mg)、及びろ過処理後の流出水中の総有機物量 Q_{out} (mg) を算出した。

$$Q_{in} = C_{in} \times V_{in} \quad (ii)$$

$$Q_{out} = C_{out} \times V_{out} \quad (iii)$$

(2) セラミック平膜上の有機物量

実験後に塩化ビニル製の枠を溶接したセラミック平膜を回収し、クリップで流出口からの水の出入りを防いだチューブをその容器に再度装着した。その後、膜の表面（最大容器体積 50 mL）から超純水を 25 mL 注ぎ、超音波洗浄機で平膜上の堆積物を膜から分離した。超音波洗浄機は水温 35°C の設定のもと、30 分間運転し停止後、溶液をビーカーに回収した。セラミック平膜上の有機炭素が事前にどの程度含まれているのか把握できなかったため、セラミック平膜上の有機炭素の回収率を向上させるために、セラミック平膜と TiO_2 層/セラミック平膜では 4 回ずつ行い、UV/ TiO_2 層/セラミック平膜では 5 回行った。 TiO_2 層/セラミック平膜、UV/ TiO_2 層/セラミック平膜から回収した溶液は、 TiO_2 を分離するために、PVDF 製の有機膜（膜孔径 0.1 μm , Durapore 製）でろ過して回収した。これらの溶液の DOC 濃度 C_{sur} を測定し、回収溶液量 V_{sur} から以下の式 (iv) を用いてセラミック平膜上の堆積物の全有機炭素量 Q_{sur} を算出した。

$$Q_{sur} = C_{sur} \times V_{sur} \quad (iv)$$

(3) セラミック平膜内部の有機物

平膜上の堆積物を分離した後、次亜塩素酸ナトリウム（遊離塩素濃度 1760 mg/L）水溶液 200 mL をろ過流束 $0.86 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ で膜ろ過し、セラミック平膜内部の有機物を回収した。回収した溶液の DOC 濃度 C_{ins} を測定し、回収溶液量 V_{ins} から以下の式 (v) を用いてセラミック平膜内部の有機物量 Q_{ins} を算出した。なお、次亜塩素酸ナトリウムは、酸化力が非常に強く、膜ファウリングの洗浄剤として一般的に用いられていることから選定した。

$$Q_{ins} = C_{ins} \times V_{ins} \quad (v)$$

(4) 有機炭素量の把握方法

膜ファウリングの要因の検討のために、各実験系における実験原水、セラミック平膜上、セラミック平膜内部、ろ過処理水の DOC 濃度を把握するために、燃焼式全有機炭素分析装置 TOC300-V（三菱ケミカルアナリテック製）を用いて測定した。

(5) ファウリングの原因物質の把握方法

UV/ TiO_2 層/セラミック平膜におけるファウラントを把握するために、水中溶存有機物蛍光測定装置 Aqualog (HORIBA 製) を用いて、三次元蛍光分析 (Excitation-Emission Matrix: EEM) を行った。測定条件は、励起・蛍光波長の範囲は、ともに 250–800 nm とし、測定波長の間隔は 5 nm、スリット幅は 5 nm とした。

3. 実験結果および考察

3.1 TiO₂, UV 照射の有無の対照実験

ろ過流速 2.9 m³/(m²/日), TiO₂層上の UV 照射強度 7.8 mW/cm²の条件における, セラミック平膜, TiO₂層/セラミック平膜, UV/TiO₂層/セラミック平膜による TMP の経時変化を Fig. 4 に示す。グラフには, ろ過流速 2.9 m³/(m²/日)にてペリスタリックポンプで吸引可能であった時点までをプロットした。セラミック平膜, TiO₂層/セラミック平膜, UV/TiO₂層/セラミック平膜の吸引可能であった時間は, それぞれ, 145, 570, 1780 分間であった。TiO₂層/セラミック平膜がセラミック平膜よりも約 4 倍の時間ろ過ができたことは, 実験原水中のファウラントが TiO₂に吸着し, セラミック平膜のファウリングが抑制されたためであると考えられる。また, UV/TiO₂層/セラミック平膜がセラミック平膜よりも約 12 倍の時間ろ過ができたことは, UV と TiO₂による促進酸化処理によって, 実験原水中のファウラントが分解され, 膜ファウリングを抑制したものであると考えられる。また, 本実験では, 硝化促進型の標準活性汚泥法を用いた下水処理水を実験原水として使用したが, 硝化抑制型の標準法を用いる場合は, 汚泥滞留時間が短い運転になるため一般的には処理水中の TOC 濃度が高くなる。そのため, 本実験におけるファウリングの抑制効果は, 他の下水処理場の処理水を用いた場合と比較して過大評価になることが推察される。

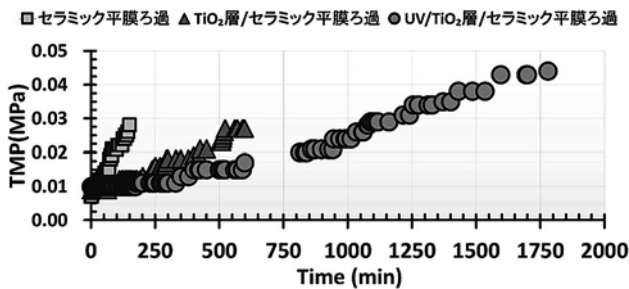


Fig. 4 TiO₂, UV 照射の有無の対象実験における TMP の経時変化

3.2 UV 照射強度による膜ファウリングの抑制効果

ろ過流速 2.9 m³/(m²/日)の条件における, TiO₂層上の UV 照射強度の違いによる UV/TiO₂層/セラミック平膜の TMP の経時変化を Fig. 5 に示す。TiO₂層上の UV 照射強度 0.026, 0.73, 7.8 mW/cm²では, それぞれ, 240, 1100, 1780 分までろ過することが可能であった。そのため, UV 照射強度 0.73 と 0.026 mW/cm²を比較した場合には, 約 30 倍の UV 照射強度に対して, 約 5 倍の時間ろ過できた。一方で, UV 照射強度 7.8 と 0.026 mW/cm²を比較した場合には, 約 300 倍の UV 照射強度に対して, 約 7 倍の時間ろ

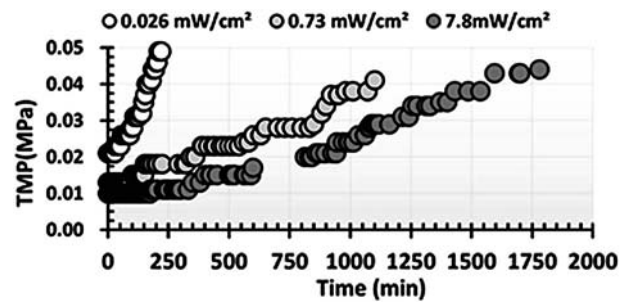


Fig. 5 UV/TiO₂/セラミック平膜における UV 照射強度の違いによる TMP の経時変化

過ができた。そのことから, UV 照射強度を大きくすると, ろ過時間が継続でき, ファウリングの進行が抑制できることが実験的に示された。これまでの医薬品類を対象とした分解実験結果でも UV 照射強度を大きくすることで, その分解が促進されることが分かっている¹⁵⁾。このことから, UV/TiO₂/セラミック平膜は, 難分解の有機物質の分解にとどまらず, 膜ファウリングの抑制にも効果を発揮できると考えられる。

3.3 UV/TiO₂層/セラミック平膜でのろ過流速の違いによるファウリング進行の違い

TiO₂層上の UV 照射強度を 7.8 mW/cm²の条件で固定した場合, ろ過流速を変化させることで UV/TiO₂層/セラミック平膜ろ過の TMP の経時変化を Fig. 6 に示す。ろ過流速 1.4, 2.9, 4.3 m³/(m²/日)と大きくすると, ろ過可能時間は, 5705, 1780, 625 分へと減少し, ろ過面積あたりのろ過可能な水量は単位面積当たり 5.6, 3.6, 1.9 m³/m²と減少した。ろ過理論通り, ろ過流速を遅くすれば, ファウリングの進行は低下し, ろ過時間が長く継続できることが実験的に確認された。ろ過流速が低いほど, TMP が上昇しなかった理由が, ろ過流速が小さくなることでセラミック平膜そのもののファウリング抑制効果があることに加えて, 単位時間に UV/TiO₂層で生成する OH ラジカルが一定であっても, 通過するファウラントのフラックスが低下するため, ファウラントの分解効率が上がった効果も加わったと考えられる。

以上のことから, ろ過流速を低くすることで膜ファ

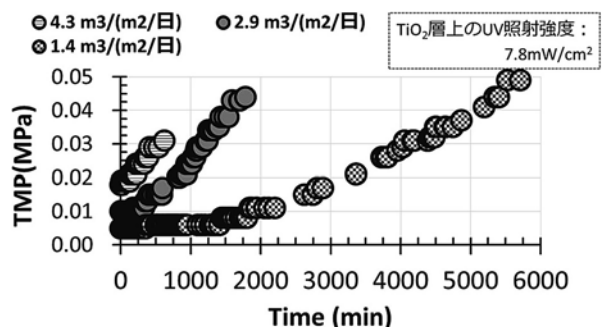


Fig. 6 UV/TiO₂/セラミック平膜におけるろ過流速の違いによる TMP の経時変化

ウリングをより効果的に抑制でき、ろ過継続時間だけでなく、ろ過水量も多くなることが明らかとなった。ただし、ろ過流速を遅くすると、セラミック膜やUV照射装置、TiO₂の初期費用やUVの照射エネルギーに掛かる費用が増加するため、ろ過抵抗や膜洗浄に関わる費用の節約とのトレードオフを今後さらに検討する必要がある。

3.4 ファウリングのメカニズムの把握

(1) 溶存有機物の物質収支による比較

ろ過流速 4.3 m³/(m²/日), TiO₂層上のUV照射強度 7.8 mW/cm²の条件における、セラミック平膜, TiO₂層/セラミック平膜, UV/TiO₂層/セラミック平膜による実験原水, セラミック平膜上, セラミック平膜内部, ろ過処理水の各有機炭素量を **Table 1** に示す。各実験条件のTMP0.03 MPaに到達するまでの時間は、それぞれ 60, 400, 1060 分であり、V_{out}はそれぞれ 0.3, 2.0, 5.3 Lであった。セラミック平膜, TiO₂層/セラミック平膜, UV/TiO₂層/セラミック平膜の Q_{in}と Q_{out}+Q_{sur}+Q_{ins}の差を比較したところ、Q_{out}+Q_{sur}+Q_{ins}は Q_{in}よりもそれぞれ 0.08, 1.25, 2.01mgの低い値を示した。セラミック平膜については、Q_{in}と Q_{out}+Q_{sur}+Q_{ins}の差が実測値に対して5%程度であったことから、実験誤差によるものであると考えられる。TiO₂層/セラミック平膜, UV/TiO₂層/セラミック平膜については、Q_{in}と Q_{out}+Q_{sur}+Q_{ins}の差が実測値に対して、それぞれ約 13, 7%程度であった。この差の原因として考えられるのは、2.6 (2) で Q_{sur}を算出する際に、セラミック平膜上の回収溶液をPVDF製の有機膜でろ過する必要があることから、その回収溶液の溶存有機物がPVDF膜に吸着され、損失した

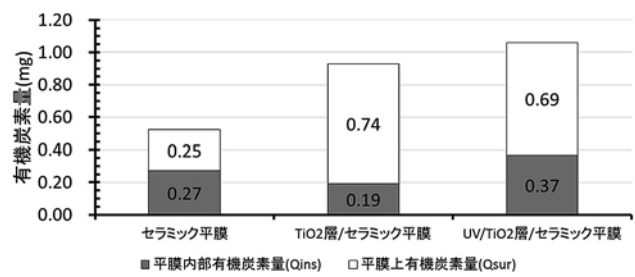


Fig. 7 各実験条件における平膜上および平膜内部の有機炭素量

めであると考えられる。

そこで、各実験条件のセラミック平膜上と平膜内部で回収された有機炭素総重量に対するろ過処理水量の割合から、ファウリングのメカニズムについて考察した (**Fig. 7**)。セラミック平膜では、実験原水 0.3 Lのろ過を行ったとき、Q_{sur}と Q_{ins}はそれぞれ 0.25, 0.27 mgであり、セラミック平膜上と平膜内部で回収された有機炭素総重量に対する割合は 48%, 52%であった。TiO₂層/セラミック平膜では、実験原水 2.0 Lのろ過を行ったとき、Q_{sur}と Q_{ins}はそれぞれ 0.74, 0.19 mgであり、割合としては 80%, 20%であった。UV/TiO₂層/セラミック平膜では、実験原水 5.3 Lのろ過を行ったとき、Q_{sur}と Q_{ins}はそれぞれ 0.69, 0.37 mgであり、割合としては 65%, 35%であった。セラミック平膜と TiO₂層/セラミック平膜を比較したところ、TiO₂層を形成することでその割合が増加することが確認された。これは、TiO₂層に有機物が吸着することで、膜内部へのファウリングを抑制したためであると考えられる。TiO₂層/セラミック平膜と UV/TiO₂層/セラミック平膜の比較では、平膜上のファウリングの割合は減少し、膜内部のファウリングの割合は増加したことが確認された。このことから、

Table 1 各実験における有機炭素量 mean±S. D.

	単位	セラミック平膜	TiO ₂ 層/ セラミック平膜	UV/TiO ₂ 層/ セラミック平膜
実験原水の DOC 濃度 (C _{in})	mg/L	5.27±0.10	5.27±0.10	5.27±0.10
ろ過処理流量 (V _{in} =V _{out})	L	0.30	2.00	5.30
流入有機炭素 (Q _{in})	mg	1.58±0.03	10.54±0.20	27.93±0.53
ろ過処理後の 流出水中の DOC 濃度 (C _{out})	mg/L	3.80±0.05	4.18±0.06	4.69±0.26
ろ過処理水中の 総有機物量 (Q _{out})	mg	1.14±0.02	8.36±0.12	24.86±1.38
平膜上の回収溶液の DOC 濃度 (C _{sur})	mg/L	2.51±0.08	7.36±0.05	5.53±0.03
平膜上の回収溶液量 (V _{sur})	L	0.100	0.100	0.125
平膜上有機炭素量 (Q _{sur})	mg	0.25±0.01	0.74±0.01	0.69±0.00
平膜内部の回収溶液の DOC 濃度 (C _{ins})	mg/L	1.36±0.23	0.96±0.06	1.84±0.18
平膜内部の回収溶液量 (V _{ins})	L	0.20	0.20	0.20
平膜内部有機炭素量 (Q _{ins})	mg	0.27±0.05	0.19±0.01	0.37±0.04
Q _{sur} /V _{in}	mg/L	0.83±0.03	0.37±0.01	0.13±0.00
Q _{ins} /V _{in}	mg/L	0.90±0.02	0.10±0.01	0.07±0.01
Q _{out} +Q _{sur} +Q _{ins}	mg	1.66±0.08	9.29±0.14	25.92±1.42

TiO₂層上に堆積した有機物はUV光により分解され、膜内部でその分解産物がファウリングを引き起したものであると推察される。

(2) 単位ろ過水量当たりのセラミック平膜上部と平膜内部の有機炭素増加量の比較

各実験条件のろ過処理水量がそれぞれ異なることから、直接的にファウリングに対する影響を比較することが難しいため、単位ろ過水量当たりのセラミック平膜上の有機炭素増加量 Q_{sur}/V_{in} 、セラミック平膜内部の有機炭素増加量 Q_{ins}/V_{in} 、を算出して以下に考察した (Fig. 8)。Table 1 に示した通り、セラミック平膜における Q_{sur}/V_{in} 、 Q_{ins}/V_{in} はそれぞれ 0.84, 0.91 mg/L であり、TiO₂層/セラミック平膜においては 0.37, 0.10 mg/L、UV/TiO₂層/セラミック平膜においては 0.13, 0.07 mg/L となった。これらを比較すると、UV/TiO₂層/セラミック平膜の Q_{sur}/V_{in} 、 Q_{ins}/V_{in} の値が最も小さい値を示した。さらに、UV/TiO₂層/セラミック平膜の Q_{sur}/V_{in} の値は、セラミック膜、TiO₂層

/セラミック平膜と比較して、それぞれ 0.71, 0.24 mg/L の大きな差があることから、セラミック平膜上の有機物を分解するのに高い効果が得られていることが判断できる。また、UV/TiO₂層/セラミック平膜の Q_{ins}/V_{in} の値は、セラミック膜、TiO₂層/セラミック平膜と比較して、それぞれ 0.84, 0.03 mg/L の差があることから、TiO₂層の形成により平膜内部の有機物の付着を大きく低減させ、促進酸化処理により不可逆的ファウリングを僅かに抑制できたことが推察される。

本実験では、ろ過流束 4.3 m³/(m²/日)、UV 照射強度 7.8 mW/cm² の条件下でろ過を行ったが、ろ過流束を遅くして、UV 照射強度を大きくすれば、セラミック平膜上の有機物の分解量が増加し、 Q_{sur}/V_{in} の値がさらに小さくなり、更なるファウリングの抑制効果が期待できる。

(3) 三次元蛍光スペクトルによるファウリング物質の検討

UV/TiO₂層/セラミック平膜における、実験原水、ろ過処理水、セラミック平膜上の有機物回収溶液、セラミック平膜内部の有機物回収溶液の EEM 分析結果を Fig. 9 に示す。実験原水とろ過処理水の EEM 分析結果を比較すると、タンパク質 (Ex/Em, 270/350)¹⁶⁾ とフミン酸様物質 (Ex/Em, 335/435)¹⁶⁾、下水様物質 (Ex/Em, 497/520)¹⁷⁾ のピークが減少したものの、ほかのピークに有意な差は見られなかった。このことから、タンパク質とフミン酸様物質、下水様物質が膜ファウリングに寄与していると考えられる。次に、セラミック平膜上とセラミック平膜内部の EEM 分析結果を比較すると、平膜上ではフミン酸様物質 (Ex/

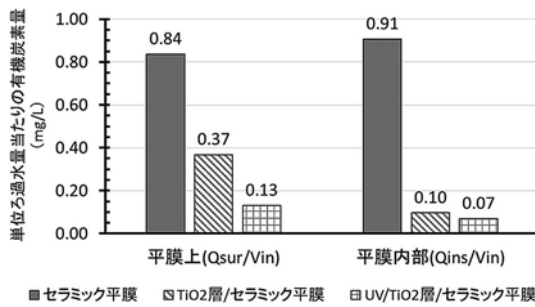
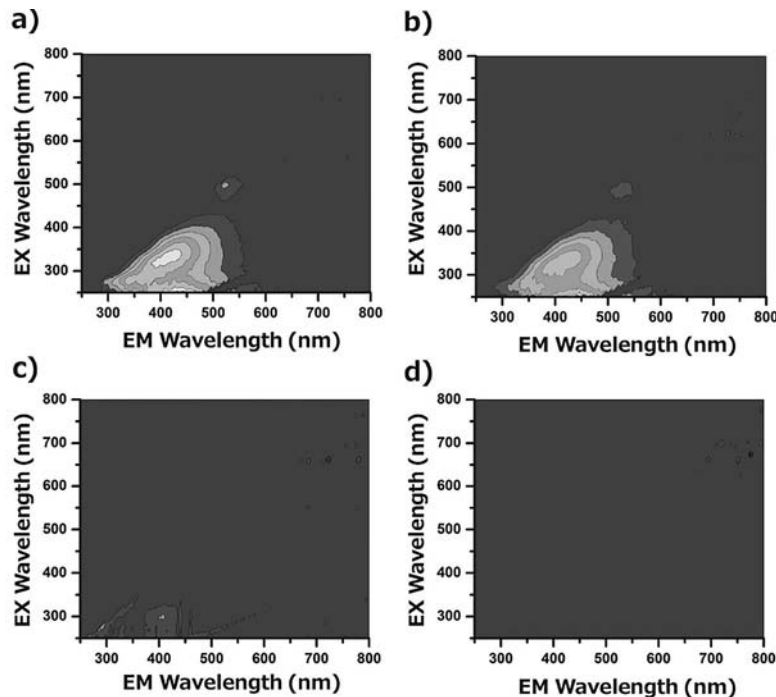


Fig. 8 各実験条件における単位ろ過処理水量当たりの有機炭素量



a) : 実験原水 b) : ろ過処理水 c) : セラミック平膜上有機物回収溶液 d) : セラミック平膜内部有機物回収溶液

Fig. 9 UV/TiO₂/セラミック平膜における三次元蛍光スペクトルの結果

Em, 335/435) のピークがわずかに検出された。このことから、TiO₂層上の主なファウリング物質はフミン酸様物質であるものと思われる。しかしながら、そのフミン酸様物質のピーク強度は低く、また平膜内部ではピークが検出されなかったことから、EEMでは検出されない他の有機物¹⁸⁾が膜ファウリングに大きく関与している可能性が考えられる。

本実験では膜ファウリングを引き起こす有機物濃度が低かったため、セラミック平膜内部の有機物回収溶液にピークが検出されなかった可能性が考えられる。そのため、セラミック平膜内部の有機物を回収後、EEMのピーク強度を高めるために試料を濃縮する必要があると考えられる。

4. 結 論

本研究により得られた結果を以下に示す。

1. 実下水処理水を用いて、UV/TiO₂層によるセラミック平膜のファウリング抑制効果が確認された。
2. TiO₂層上のUV照射強度(7.8 mW/cm²)を30倍、300倍と大きくすると、UV/TiO₂/セラミック平膜システムのろ過可能時間は約5倍、7倍まで継続できた。
3. ろ過流束を遅くすれば、UV/TiO₂/セラミック平膜システムのろ過可能時間は長く継続でき、ろ過処理水量を増加できることが明らかになった。
4. セラミック平膜、TiO₂層/セラミック平膜、UV/TiO₂層/セラミック平膜ろ過における有機物によるファウリングのメカニズムが明らかになった。UV/TiO₂層/セラミック平膜ろ過では、促進酸化処理によって、セラミック平膜上の有機物の堆積及び付着、またはセラミック平膜内部の有機物の付着を低減することができ、ファウリングを抑制できた。
5. UV/TiO₂層/セラミック平膜ろ過において、EEM分析によって、セラミック平膜上のファウリング物質はフミン酸様物質であることが示唆された。平膜内部にはEEMで検出されないほかの有機物または無機物が膜ファウリングに大きく関与している可能性が考えられる。

本研究では、UV/TiO₂/セラミック平膜システムに対して、操作因子であるUV照射と流速の違いに着目したものであることから、今後、原水質の違いによるファウリングの影響を把握することで、他の下水処理水にも適応可能であるのか評価する必要がある。また、本処理システムのコスト評価を行うために、高強度の逆洗や薬液洗浄による本処理システムのろ過抵抗の回復についての運転効率の検討を進める。さらに、他の促進酸化処理との費用対効果を比較するために、

本処理システムによるウイルスや化学物質の処理特性および処理効率を把握する必要がある。そのため、UV照射強度とろ過流束の違いからウイルスの不活化や化学物質の分解に関する評価を行う。

参 考 文 献

- 1) 国土交通省：2014年 国連世界水発展報告書, p.3 (2014)
- 2) United Nations: The Sustainable Development Goals Report, p.7 (2018)
- 3) 環境工学委員会：下水再生水の利用促進における環境工学の役割, 土木学会平成29年度全国大会 研究討論会, pp.1-14 (2017)
- 4) 国土交通省：下水処理水の再利用のあり方を考える懇親会報告書：新たな社会的意義を踏まえた再生水利用の促進に向けて, pp.1-25 (2009)
- 5) 日本下水道事業団：オゾン処理技術の技術評価に関する報告書, pp.1-14 (2009)
- 6) D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes and U. Hubner: Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review, *Water Research*, Vol. 139, No. 1, pp. 118-131 (2018)
- 7) J. D. Koning, D. Bixio, A. Karabelas, M. Salgot and A. Schafer, Characterisation and assessment of water treatment technologies for reuse, *Desalination*, Vol. 218, No. 1-3, pp. 92-104 (2008)
- 8) 津野洋：廃水処理における促進酸化技術の展望, *環境技術*, Vol. 31, No. 2, pp. 100-101 (2002)
- 9) Sylwia Mozia: Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review, *Separation and Purification Technology*, Vol. 73, No. 2, pp. 71-91 (2010)
- 10) 浅野誠, 谷口正：アナターゼ型TiO₂焼結体の作製とその光触媒効果, *奈良県工業技術センター研究報告*, Vol. 26, No. 2, pp. 27-31 (2000)
- 11) R. Homma, N. Nakada, E. Sadudeewong, M. Yoshimoto, M. Kusumi, K. Toyooka, Y. Arai and H. Tanaka: Evaluation of PPCPs removal from pure water by UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process followed by ceramic flat membrane filtration, *The 23rd KAIST-KU-NTU-NUS Symposium*, pp. 261-268 (2015)
- 12) 本間亮介, Sadudeewong Esara, 中田典秀, 鮫島正一, 清家聡, 新井喜明, 田中宏明：セラミック平膜上のTiO₂ケーキ層厚が純水中PPCPsの促進酸化処理に及ぼす効果, 第51回日本水環境学会年会, p.143 (2017)
- 13) 本間亮介, Sadudeewong Esara, 中田典秀, 鮫島正一, 清家聡, 新井喜明, 田中宏明：下水再利用を目的とした残留化学物質におけるUV/TiO₂/セラミック平膜処理の検討, *SATテクノロジー・ショーケース2017*, p.93 (2017)
- 14) R. Homma, N. Nakada, E. Sadudeewong, S. Sameshima, S. Seike, M. Uchibayashi, Y. Arai and H. Tanaka: Basic study of pharmaceuticals removal by combination of Ultraviolet and TiO₂, *The proceeding of 3rd International Workshop on Environmental Issues for Young Students and Researchers by Young Students and Researchers*, p.38 (2017)
- 15) 本間亮介, 中田典秀, 鮫島正一, 土屋達, 打林真梨絵, 田中宏明：セラミック平膜上のTiO₂ケーキ層へのUV照射による・OH生成速度の評価, 第52回日本水環境学会年会, p.275 (2018)
- 16) W. Chen, P. Westerhoff, J. A. Leenheer and K. Booksh:

- Fluorescence excitation— emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter, *Environmental science & technology*, Vol. 37, No. 24, pp. 5701–5710. (2003)
- 17) 小松一弘, 今井章雄, 松重一夫, 奈良郁子, 川崎伸之: 三次元励起蛍光スペクトル法による霞ヶ浦湖水及び流域水中DOMの特性評価, *水環境学会誌*, Vol. 31, No. 5, pp. 261–267 (2008)
- 18) K. Kimura, Y. Hase, Y. Watanabe, G. Amy and N Ohkuma: Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water, *Water research*, Vol. 38, No. 14–15, pp. 3431–3441 (2004)

Control of Fouling by TiO₂ Photocatalysis and Ceramic Flat Membrane Filtration Toward Water Reuse

Ryosuke Homma¹⁾, Tatsuki Makino¹⁾, Norihide Nakada¹⁾, Shoichi Sameshima²⁾ and Hiroaki Tanaka¹⁾

¹⁾ Research Center for Environmental Quality Management, Kyoto University

²⁾ MEIDENSHA CORPORATION

† Correspondence should be addressed to Ryosuke Homma :
(Research Center for Environmental Quality Management, Kyoto University
E-mail : chipmunk1030@gmail.com)

Abstract

In the field of water reuse, advanced oxidation processes (AOPs) have attracted attention in recent years. Hence, we designed an innovative treatment process consisting of UV irradiation and TiO₂ layers (UV/TiO₂) formed on a ceramic flat sheet membrane. This system is more efficient in receiving UV light than mixing TiO₂ in a reactor irradiated with UV and has no chemical dose. Though we previously reported that system can decompose pharmaceuticals efficiently, little is known on effect of fouling remediation of the membrane when actual treated wastewater is applied. Therefore, the objective was to evaluate remediation effect of fouling of this system when treated wastewater is applied. The result demonstrated that UV/TiO₂ layer can clearly remediate membrane fouling and the effect increases when increasing UV irradiation intensity and/or lowering filtration rate. We also elucidated the occurrence and location of organic fount in the system after the experiment.

Key words : ceramic flat sheet membrane, TiO₂, fouling, UV, flux