

〈研究発表〉

淀川へのセラミック膜ろ過技術の適応研究

村田直樹¹⁾, 山口太秀²⁾, 青木伸浩³⁾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)

概要

本研究では、高度に利用された淀川を対象に、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(高分子量有機物)について、オゾン、凝集といった膜前処理が与える影響と、1年間にわたる連続セラミック膜ろ過実験について検討した。その結果、バイオポリマーは、オゾン・凝集処理により低下するが、その傾向は凝集剤の種類によって異なることを確認した。また、オゾン・凝集処理を膜ろ過前段に配置したセラミック膜ろ過実験では、膜ろ過流束 $5\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ という高い流束で膜ろ過処理が可能であることを確認した。

キーワード: オゾン, 膜, ファウリング, 有機物

原稿受付 2016.7.6

EICA: 21(2・3) 85-89

1. はじめに

近年、国内外の大規模事業者において膜ろ過技術の導入実績が増加している。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¹⁾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、 $100,000\text{ m}^3/\text{d}$ を超える大規模浄水場でも導入され運用されている。一般的に、膜ろ過処理を行っていると膜の目詰まり(膜ファウリング)が生じ、膜の透過性能を低下させるので、逆圧洗浄やエアバブリングといった物理逆洗(物理的逆流洗浄)を定期的に行う。物理洗浄によって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²⁾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。

一方、大阪市水道局では現行施設の老朽化に伴う大規模施設更新が迫っており、施設更新時においては、既存の浄水処理技術に加えて、今後の給水量の減少も視野に入れて検討する必要がある。大阪市の水源である淀川は、台風やゲリラ豪雨による濁度等の水質変動が大きく、かつ、高度に利活用された表流水であるため、膜ろ過技術の研究実績や導入実績が乏しいのが実情で

ある。そこで、大阪市水道局とメタウォーターは、「淀川を原水とした浄水処理への膜ろ過技術の適用可能性に関する共同研究」を実施し、現行高度浄水処理設備(中・後オゾンおよび粒状活性炭処理)の活用を考慮しながら、凝集沈殿池や急速ろ過池を代替更新できる最適な膜ろ過技術の導入手法について研究を進めている。

本論文では淀川表流水を対象に、近年、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^{3,4)}(生体由来の高分子量有機物)について、オゾン、凝集といった膜前処理が与える影響と、1年間にわたり検討したセラミック膜ろ過実験結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 水質分析方法

原水および膜ろ過水中のバイオポリマー濃度の測定は、DOC-LABOR社製の液体クロマトグラフィー有機炭素測定装置(LC-OCD)を使用し、LC-OCDで保持時間30分付近の紫外線吸収のない有機高分子物質のピークをバイオポリマーとした。その他の水質分析は上水試験方法に準じて行った。

2.2 使用原水

原水は淀川を水源としている柴島浄水場着水井から硫酸によりpH7.0に調整されたものを連続的に取水した。Table 1に2015年5月~2016年5月まで月1

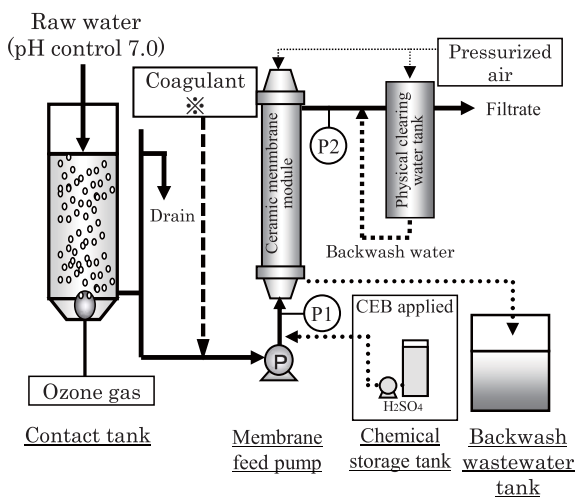
回の頻度で13回行った水質分析結果を示した。

2.3 実験方法

実験は、現行フローの中オゾン処理を前オゾン処理として活用できる Fig. 1 に示す実験フロー⁵⁾で検討した。図のように実験装置は、オゾン接触槽、セラミック膜モジュール、物理洗浄水槽等から構成されている。実験に使用したセラミック膜の仕様を Table 2 に示した。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 に示すように、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を得る。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

Table 1 Raw water quality (May 2015–May 2016)

Analysis item		Ave	Min	Max
pH	—	7.2	7.0	7.3
Turbidity	degree	12.2	3.7	59.4
Color	degree	4.7	2.1	16.4
Total - Fe	mg/L	0.38	0.16	1.73
Soluble - Fe	mg/L	0.06	0.03	0.22
Total - Mn	mg/L	0.072	0.029	0.200
Soluble - Mn	mg/L	0.010	0.002	0.040
Total - Al	mg/L	0.26	0.03	1.00
Soluble - Al	mg/L	0.05	0.01	0.21
M-alkalinity	mg/L	27.8	21.8	31.5
TOC	mg/L	1.7	1.3	3.1
DOC	mg/L	1.4	1.1	1.9
UV260	cm^{-1}	0.037	0.025	0.109
Bromide ion	mg/L	0.03	0.02	0.04
THMFPS	mg/L	0.031	0.049	0.190
Chlorine demand	mg/L	0.8	0.5	1.7
$\text{NH}_4\text{-N}$	mg/L	0.05	<0.05	0.1
Number of general bacteria	CFU/mL	10,700	310	91,000
Chlorophyll <i>a</i>	$\mu\text{g/L}$	4.4	1.3	7.8



* Polyaluminum chloride (Al_2O_3 10%, Basicity 50, 70%)
Aluminium sulfide (Al_2O_3 8%)

Fig. 1 Experiment system

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。

実験条件を Table 3 に示した。膜前処理がバイオポリマーに与える影響調査では、前オゾン注入率 0, 0.5, 0.8, 1.2 mg/L で 4 min 接触後、凝集剤注入率 0, 0.66, 1.32 mg-Al/L で凝集処理後、セラミック膜ろ過を行い、水質分析を行った。なお、凝集剤はポリ塩化アルミニウム- Al_2O_3 10%・塩基度 50% (以下 PACI-50 とする) と、近年、膜ファウリング抑制効果が確認されているポリ塩化アルミニウム- Al_2O_3 10%・塩基度 70% (以下 PACI-70 とする)⁶⁾、硫酸バンド -8% (以下バンドとする) の 3 種類を用いた。

連続膜ろ過実験は、淀川原水を Table 3 に示す条件で前オゾン処理後、PACI-50 による凝集処理を行い、形成したマイクロブロックを全量膜ろ過した。物理洗浄間隔は 3 Hr で、膜ろ過水による逆圧洗浄とエアブローを実施して、長期的な膜ろ過差圧の推移を評価した。PACI-50 の注入率は、柴島浄水場の注入率を参

Table 2 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

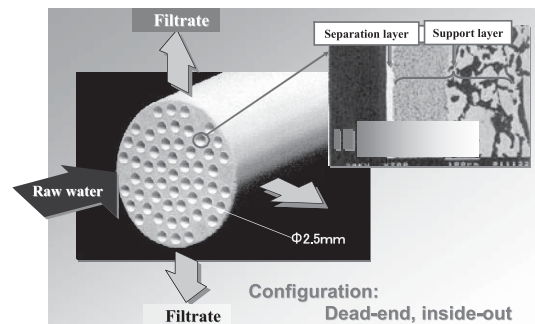


Fig. 2 Ceramic membrane

Table 3 Experiment conditions

Pre-ozone injection rate	0 - 2 [mg/L]
Ozone contact time	4.0 [min]
Ozone contact system	Counterflow type
Coagulant dose	0, 0.66, 1.3 [mg-Al/L]
Kind of coagulant	Polyaluminum chloride (Al_2O_3 -10%, Basicity 50, 70%) Aluminum sulfide (Al_2O_3 -8%)
Membrane filtration flux	5 [$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$]
Physical cleaning time intervals	3 [Hr]
Physical cleaning pressure	Combined backwash:<500 and Air blow:<200 [kPa]

考に短期間の連続膜ろ過による予備実験の結果から 1.33 mg-Al/L とした。化学的強化逆洗 (以下 CEB とする) は、膜ろ過状況に応じて適時実施した。CEB 工程は、pH 2 以下に調整した希硫酸を膜モジュール内の原水側 (一次側) 膜表面に接触させ 10 min 浸漬後、物理洗浄によりモジュール外に排出した。

3. 結果と考察

3.1 膜前処理が膜ファウリング抑制に与える影響

(1) 膜前処理がバイオポリマー濃度に与える影響

Fig. 3 に前オゾン注入率とバイオポリマー濃度の関係を示した。前オゾン処理によりバイオポリマー濃度は増加し、UV260 は減少した。これは DOC の減少が認められないことから、オゾン処理による低分子化によって見かけ上増加したと考えられる。Fig. 4 に凝集剤注入率とバイオポリマー濃度の関係を示した。PACI-50 とばんどにおけるバイオポリマー濃度は、凝集剤注入率に依存する傾向を示した。一方、PACI-70 におけるバイオポリマーの濃度は、注入率 0.66 mg-Al/L で他の凝集剤の注入率 1.3 mg-Al/L と変わ

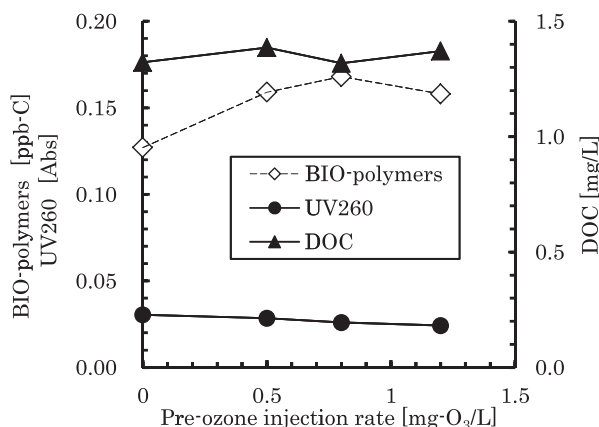


Fig. 3 Effects of pre-ozone injection rate

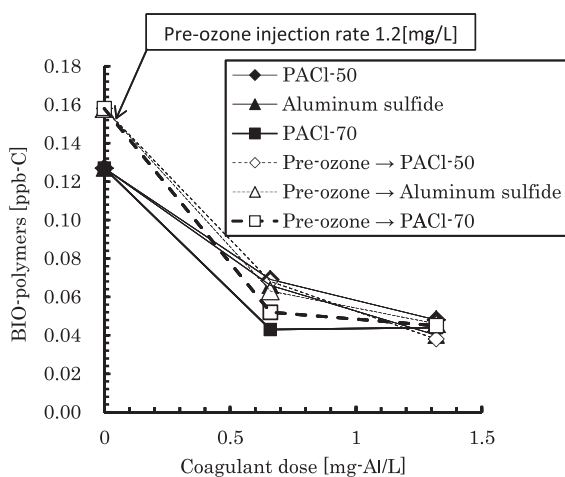


Fig. 4 Effects of coagulant dose

らなく、注入率 1/2 で同等の効果が得られることがわかった。このように凝集剤の種類によってバイオポリマーの除去性が異なることを確認した。

前オゾン処理との組み合わせでは、凝集処理単独と前オゾン処理、凝集処理併用 (オゾン処理によるバイオポリマー増加分を加味) を比べると、凝集剤注入率 0.66 mg-Al/L におけるバイオポリマー濃度の除去性は PACI-50, PACI-70, ばんどのいずれも前オゾン処理を併用した方が低い値となった。これらから、前オゾン処理と凝集処理に組み合わせることで、より効果的に膜ファウリングを抑制できる可能性が示唆された。

(2) 前オゾン処理が膜ろ過性に与える影響

Fig. 5 に PACI-50 を使った凝集膜ろ過と前オゾン凝集膜ろ過における膜差圧の推移を示した。System B の前オゾン注入率は 1.2 mg-O₃/L、接触時間は 4 min、凝集剤注入率は System A, B とともに 1.3 mg-Al/L、膜ろ過流速は System A で 4 m³/m²/d、System B で 5 m³/m²/d で運転した。なお、System B の膜ろ過水中に溶存オゾンはほとんど検出されなかった。System B の膜差圧は図に示すように低い値で推移しており、前オゾン処理と凝集処理により安定した膜ろ過運転が行えることを確認した。

3.2 長期膜ろ過実験結果

2015 年 6 月から 2016 年 5 月までの 1 年間における前オゾン・凝集セラミック膜ろ過処理結果を Fig. 6、

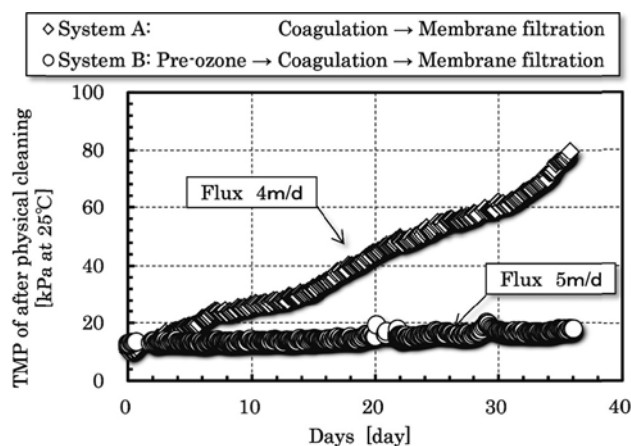


Fig. 5 Changes in transmembrane pressure

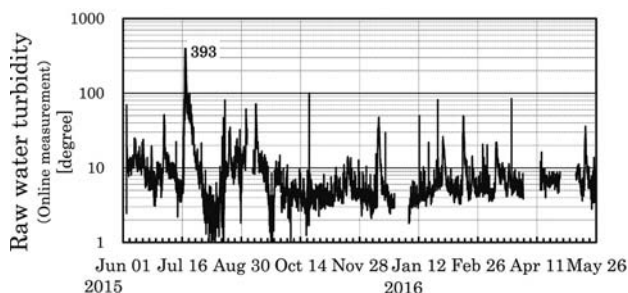


Fig. 6 Changes in raw water turbidity (Online measurement)

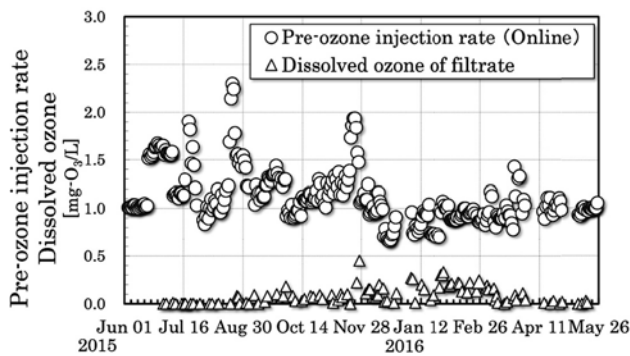


Fig. 7 Changes in raw pre-ozonation injection rate and dissolved ozone

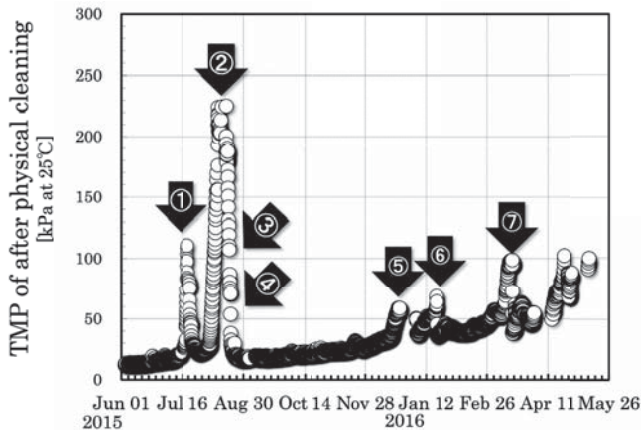


Fig. 8 Changes in transmembrane pressure

7, 8に示した。Fig. 6はオンライン計測における原水濁度を、Fig. 7は前オゾン注入率および簡易分析（ハック社製ポケットオゾン計を使用）における膜ろ過水中の溶存オゾン濃度を、Fig. 8は物理洗浄後の25°C水温補正膜差圧の推移を表している。Fig. 8の図中①に示す膜差圧上昇は、2015年7月に西日本へ大雨をもたらした台風11号の影響によるものである。Fig. 6に示すように原水濁度は7月18日午前7時に最大393度に達した。この時、高濁時の膜ろ過性を把握するため、膜ろ過流速 $5\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ で膜ろ過を継続した。膜差圧の急激な上昇が見られたが、原水濁度の低下により膜差圧が回復することを確認した。Fig. 8に示す図中②の膜差圧上昇は、逆洗弁故障による逆洗未実施が原因であるが逆洗弁の交換により、すぐに膜差圧が回復することを確認した。なお、膜差圧回復促進効果を把握するため、①、③でCEBを数回実施した。④では前オゾン注入率を増加させて、オゾンによる膜差圧回復を確認した。8月下旬以降、安定運転を継続し、⑤、⑥、⑦でCEBを適用したが、2016年5月まで薬品洗浄を実施する必要は無かった。

3.3 水質分析結果

2015年5月～2016年5月まで月1回の頻度で合計13回行った原水および膜ろ過水の水質分析結果を

Table 4 Water quality (May 2015–May 2016)

Analysis item		Raw water			Filtrate		
		Ave.	Max	Min	Ave.	Max	Min
Turbidity	degree	12.2	59.4	3.7	<0.1	<0.1	<0.1
Color	degree	4.7	16.4	2.1	<0.5	<0.5	<0.1
Total - Fe	mg/L	0.38	1.73	0.16	<0.03	<0.03	<0.03
Soluble - Fe	mg/L	0.06	0.22	0.03	—	—	—
Total - Mn	mg/L	0.072	0.200	0.029	0.007	0.013	0.003
Soluble - Mn	mg/L	0.010	0.040	0.002	—	—	—
Total - Al	mg/L	0.26	1.00	0.03	0.03	0.04	0.01
Soluble - Al	mg/L	0.05	0.21	0.01	—	—	—
TOC	mg/L	1.7	3.1	1.3	1.1	1.3	0.8
DOC	mg/L	1.4	1.9	1.1	—	—	—
UV260	cm^{-1}	0.037	0.109	0.025	0.007	0.012	0.005
Bromide ion	mg/L	0.03	0.04	0.02	0.03	0.05	0.02
Bromic acid	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	0.004	<0.001
THMFPS	mg/L	0.031	0.049	0.019	0.015	0.030	0.008
Chlorophyll <i>a</i>	$\mu\text{g/L}$	4.4	7.8	1.3	<1	<1	<1

Table 4に示した。膜ろ過水中の濁度、色度、鉄は検出下限値以下であった。アルミニウムは平均0.03 mg/L、マンガンは平均0.007 mg/Lで原水濃度を超えることは無かった。DOCの除去率は20%程度であった。UV260は80%程度低下しており、オゾン処理により低分子化が進んだと考えられる。また、オゾン処理の消毒副生成物である臭素酸イオンは平均で0.002 mg/L検出されたが、水質基準値の1/5以下であり実用上問題ないと考えられる。

4. おわりに

本研究では、膜前処理がバイオポリマーに与える影響と、1年にわたる連続膜ろ過実験を行った。その結果、淀川表流水へのセラミック膜ろ過技術の適用が可能であることを明らかにできた。今後、膜ろ過処理の後段となる後オゾン・粒状活性炭処理を活用した実験を実施し、トータルシステムとしての適用可能性の評価等を行う。さらに、詳細なコスト比較も検討し、浄水システムとして全体的な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) J.-M. Laine, C. Campos, I. Baudin, M.-L. Janex: Understanding membrane fouling: A Review of over decade of research, Proceedings of Membrane Drinking and Industrial Water Production, pp. 351-361. (2002)

- 2) 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)
- 3) 田中 健, 木村克輝, 渡部義公: 膜ファウリングの発生と水道原水中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)
- 4) 安藤菜子, 木村克輝: 水道原水中のバイオポリマー・ナノ粒子の凝集除去性, 第 49 回日本水環境学会年会講演集, p. 380. (2015)
- 5) 村田直樹, 米川 均, 青木伸浩, 伊藤和徳: 前オゾン処理を適用した凝集セラミック膜ろ過処理, 第 57 回全国水道研究発表会講演集, pp. 214-215. (2006)
- 6) 加藤絵美, 村田直樹, 川瀬優治, 青木伸浩, 松井佳彦: 高塩基ポリ塩化アルミニウム適用によるセラ膜ろ過性能の向上, 第 61 回全国水道研究発表会講演集, pp. 248-249. (2010)