

藻類汚染が進行した地表水に適用するための 膜ろ過浄水システムの構築

Configuration of membrane filtration water treatment system
for applications to surface water with algal pollution

2016年3月

岐阜大学
大学院工学研究科博士後期課程
生産開発システム工学専攻

村田 直樹

藻類汚染が進行した地表水に適用するための膜ろ過浄水システムの構築

目 次

第 1 章 序論

- 1.1 本研究の背景と目的 1
- 1.2 本論文の構成 3

第 2 章 膜ろ過浄水システムの応用状況と課題

- 2.1 はじめに 7
- 2.2 膜ろ過技術の特徴 8
 - 2.2.1 膜の種類と特徴 8
 - 2.2.2 膜の形態と膜モジュール 10
 - 2.2.3 膜モジュールの運転方法 11
 - 2.2.4 膜洗浄 12
- 2.3 膜ろ過技術を用いた浄水処理 13
 - 2.3.1 国内の現状 13
 - 2.3.2 国外の現状 17
- 2.4 膜ろ過浄水システムの問題点と課題 18
 - 2.4.1 水源水質 18
 - 2.4.2 膜ファウリングと抑制技術 18
- 2.5 セラミック膜ろ過システム 21
 - 2.5.1 セラミック膜 21
 - 2.5.2 膜ろ過方式 22
 - 2.5.3 洗浄方法 23
- 参考文献 26

第 3 章 藻類含有水源に適用する膜ろ過高度浄水システムの提案

- 3.1 はじめに 28
- 3.2 前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システム 30
- 3.3 前塩素と前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システム 31
- 3.4 微粉炭吸着と前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システム 32
- 3.5 化学的強化逆洗を組み合わせた膜ろ過浄水システム 33
- 参考文献 34

第4章 前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システム

4.1	はじめに	35
4.2	実験方法	37
4.2.1	実験場所	37
4.2.2	実験原水	37
4.2.3	実験条件	38
4.2.4	水質分析方法	42
4.3	結果と考察	43
4.3.1	凝集攪拌条件が膜差圧に与える影響	43
4.3.2	最適凝集 Gt 範囲の影響	46
4.4	まとめ	52
	参考文献	53

第5章 前塩素と前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システム

5.1	はじめに	55
5.2	実験方法	58
5.2.1	実験場所	58
5.2.2	実験原水	59
5.2.3	実験条件	61
5.2.4	水質分析方法	63
5.3	結果と考察	66
5.3.1	凝集剤注入率と凝集 pH による有機物除去への影響	66
5.3.2	前塩素処理が膜差圧に与える影響	68
5.3.3	凝集処理が膜差圧に与える影響	70
5.3.4	長期膜ろ過試験	72
5.4	まとめ	77
	参考文献	78

第6章 微粉炭吸着と前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システム

6.1	はじめに	80
6.2	実験方法	80
6.2.1	実験場所	80
6.2.2	実験原水	81
6.2.3	実験条件	83

6.2.4	水質分析方法	87
6.3	結果と考察	88
6.3.1	膜差圧に与える影響	88
6.3.2	臭気の吸着除去と塩素前処理の影響	89
6.3.3	高濃度臭気発生時の最適微粉炭注入率	91
6.4	まとめ	93
	参考文献	94
第7章 化学的強化逆洗を組み合わせた膜ろ過浄水システム		
7.1	はじめに	95
7.2	実験方法	98
7.2.1	実験場所	98
7.2.2	実験原水	98
7.2.3	実験条件	100
7.2.4	水質分析方法	103
7.3	結果と考察	104
7.3.1	膜差圧に与える影響	104
7.3.2	膜ろ過水質に与える影響	108
7.4	まとめ	111
	参考文献	112
第8章 総括		
8.1	本研究のまとめ	115
8.2	今後の展望	117
研究業績		
	論文(学位関係)	118
	学会発表(学位関係)	118
	学会発表(学位関係以外)	119
	表彰	122
	謝辞	123

第 1 章

序論

1.1 本研究の背景と目的

文明発展の歴史の中で、地球をとり巻く水環境は悪化をたどる一方である。生物にとって欠かせない水は、深刻な水不足地域の拡大、工場や家庭の廃水、農薬および有機溶媒などの化学物質流入、加えて病原性微生物やウィルスの脅威などの問題を多く抱えている。わが国の水道水源に目を移せば、社会活動の発展に伴う水源域の都市化によって富栄養化が進み、水源として利用している一部の湖沼では藻類が大量に発生し、凝集阻害、ろ過障害、異臭味などの浄水障害を引き起こしている。浄水障害には、浄水処理へ影響を与える障害と処理水質へ影響を与える障害がある。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、これらへの対策として、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、その対策として、砂ろ過に活性炭吸着処理やオゾン酸化処理を組み合わせた処理が行われている。砂ろ過処理後段に導入されている活性炭吸着処理は、粒状活性炭を再生使用しているが、年間の粒状活性炭再生量はここ 10 年で倍増しているとの報告もあり、浄水処理費用の増大を招いている¹⁾。

従来の砂ろ過技術に替わる技術として注目を集めているのが膜ろ過である。膜ろ過は、従来の浄水処理システムである砂ろ過と比較して100-1000倍の固液分離能力を有しており、1980年代からフランス、米国、オーストラリアなどの国々において浄水処理として活用が始まった。膜ろ過は、除菌・除濁、容易な維持管理、省スペースなどといった点が評価され、中小規模浄水場を中心に導入が進んでいる。我が国の浄水施設においても、病原性微生物の確実な除去を目的として、精密ろ過膜（MF膜）および限外ろ過膜（UF膜）を用いた膜ろ過技術が1993年度より導入された。しかし、膜ろ過は圧力差を駆動力とした膜分離技術であるため、膜の閉塞が生じると膜ろ過性が悪化する。そのため、膜ろ過処理には、差圧確保のためのエネルギー消費量増加や膜交換期間の短縮などのデメリットも生じる。そのような点も考慮して、今後、汚濁の進んだ水源への導入を検討する場合、膜ろ過プロセスのみでは、原水に含まれる溶解性成分の除去が困難であるので、膜閉塞の抑制や異臭味などの物質の除去に対応できる浄水処理技術の組み合わせが必要になる。

そこで本研究では、藻類汚染が進行した水源を対象に、塩素処理、凝集処理、粉末活性炭吸着処理、オゾン処理といった既存の浄水処理技術を膜ろ過に組み合わせた高度浄水処理システムを構築し、その効果を膜閉塞の発生度合や処理水質から詳細に検討した。

1.2 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第 1 章では、研究の背景と目的について記述する。

第 2 章 膜ろ過システムの応用と課題では、膜ろ過技術の特徴と膜ろ過浄水処理前後に行われる処理について説明し、既往の研究成果をまとめた。また、膜ろ過技術を用いた浄水処理、膜ろ過浄水システムの問題点と課題、セラミック膜ろ過システムについて説明する。

第 3 章 藻類含有水源に適用しうる高度浄水処理方法の提案では、富栄養化が進行した水道水源において、膜ろ過技術を導入する場合の問題点を分析し、その上で、4 種類の高度浄水処理システムを提案した。特に、同水源では膜ファウリングの抑制、膜ろ過水質の向上が重要な課題となるので、その観点から整理する。

第 4 章 前凝集を組み合わせた浄水システムの検証では、河川表流水を対象に、 G 値および攪拌時間 t を広い範囲 ($G=30-1375 \text{ s}^{-1}$, $t=1.5-600 \text{ sec}$) で変化させて、凝集が膜性能に与える影響を検証する。

第 5 章 前塩素と前凝集を組み合わせた浄水システムの検証では、冬季毎に藻類が増殖する霞ヶ浦を対象としたパイロットプラントを設置し、前塩素処理と第 4 章で示された凝集処理および条件を適用して、前段処理を施すことによって膜ファウリング抑制効果に与える影響を検証する。

第 6 章 微粉炭と前凝集を組み合わせた浄水システムの検証では、膜ろ過技術では対応できない溶解性成分の除去について、微粉炭と凝集を組み合わせた検証を行う。特に、2-メチルイソボルネオール（以下、2-MIB とする）、ジェオスミンなどに代表される臭気物質、トリハロメタン前駆物質などの溶解性成分の除去効果について検証する。

第 7 章 化学的強化逆洗を組み合わせた浄水システム検証では、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を検討する。あわせて、膜前処理として塩素処理、凝集処理および微粉炭吸着処理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も評価する。

第 8 章では、本論文の結果の総括とシステム提案、そして、今後の展望課題について提案する。

第 1 章 序論

本研究の背景と目的

第 2 章 膜ろ過システムの応用状況と課題

膜ろ過技術の特徴、導入状況および問題点

第 3 章 藻類含有水源に適用する 膜ろ過高度浄水システムの提案

膜ろ過技術を導入した場合の各処理システムについて提案し、既往の研究状況に触れる。

第 4 章 前凝集を組み合わせた 膜ろ過浄水システム

前凝集を組み合わせた場合の効果などを検討する。

第 5 章 前塩素と前凝集を組み合わせた 膜ろ過浄水システム

前塩素処理と第 4 章で示された凝集処理および条件を適用して、前段処理を施すことによる膜ファウリング抑制効果への影響を検討する。

第 6 章 微粉炭吸着と前凝集を組み合わせた 膜ろ過浄水システム

膜ろ過で対応できない溶解性成分の除去について、微粉炭吸着と凝集を組み合わせたことによる効果を検討する。

第 7 章 化学的強化逆洗を組み合わせた 膜ろ過浄水システム

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を適用したシステムを検討する。

第 8 章 総括

本論文の結果の総括とシステム提案、今後の展望課題について提案する。

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.

第 2 章

膜ろ過浄水システムの 応用と課題

2.1 はじめに

膜は近年急速に発展し、固液分離、イオンの分離、ガス分離など様々な分野に適応されている分離技術である。その種類も多岐にわたり分離のメカニズムも様々である。膜分離技術は、篩い分け作業により分離孔径以上の粒子を 100% 除去できるため、気気分離、固気分離、液液分離、固液分離など、広範囲にわたって利用することができる。これらの分離形態のうち、圧力差を利用して分離を行う固液分離は浄水処理に応用されている。

本章では、水道用途へ適用される液体用分離膜ろ過技術の特徴と浄水処理システムについて述べる。

2.2 膜ろ過技術の特徴

膜ろ過技術は、固液分離、イオンの分離、ガス分離などを行う分離技術で、工業用水処理および食品、医療、浄水処理、海水淡水化など様々な分野で使用されている¹⁾。

2.2.1 膜の種類と特徴

(1) 水道原水中成分の大きさと膜の適応範囲

浄水処理で除去対象とされる水中の不純物の大きさと、膜の適用範囲を **Fig. 2.1** に示した。浄水処理に利用される膜ろ過技術は、精密ろ過 (MF: Microfiltration)、限外ろ過 (UF: Ultrafiltration)、ナノろ過 (NF: Nanofiltration)、逆浸透 (RO: Reverseosmosis) に大分され、除去対象物質が異なっている。

MF 膜および UF 膜は、主にクリプトスポリジウムや大腸菌など原虫や菌類の除去または粘土や藻類など濁質の除去 (除濁・除菌) を目的としている。さらに分離孔径の小さい UF 膜は、フミン酸やその他高分子物質等の一部を分離できる。NF 膜は、農薬やフルボ酸等の低分子物質を主な除去対象とし、RO 膜はこれら低分子物質に加えてイオン性物質を除去対象としている¹⁾。

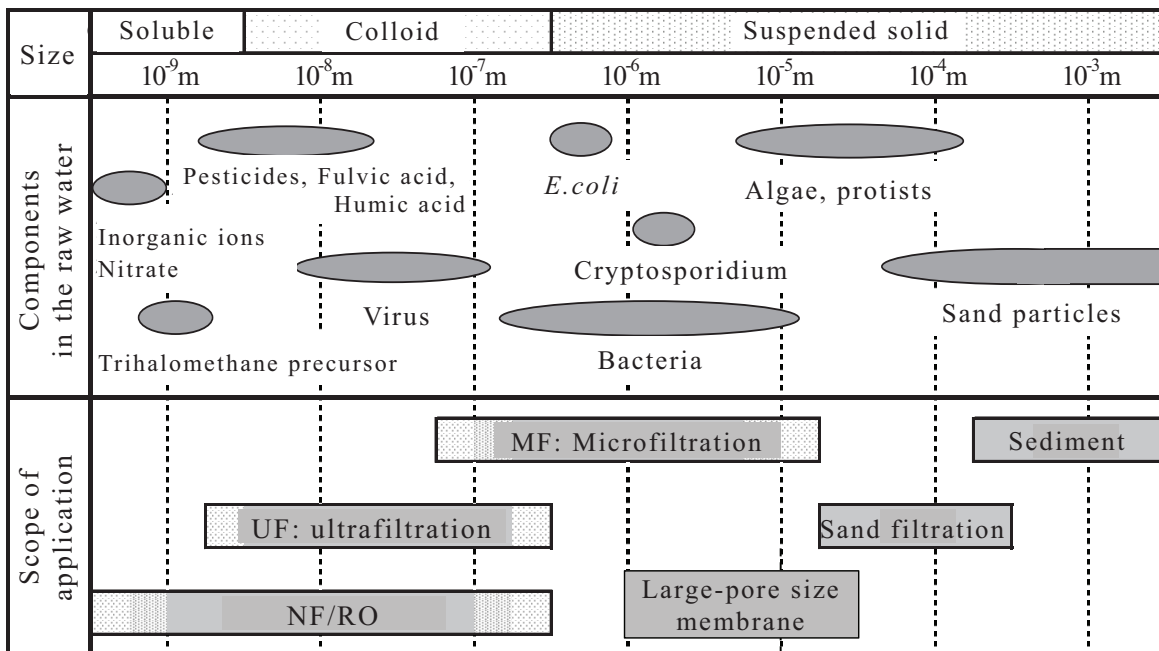


Fig. 2.1 The sizes of impurities and their separation methods

大孔径ろ過膜 (Large-pore size membrane) は孔径が 2 μm 程度の膜であり、クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原生物の除去を目的として開発された。精密ろ過 (MF) 膜と比べて孔径が大きいことから、圧力損失が小さいことにより膜ろ過流束を大きくとることができる。一方、孔径が大きいため、微小な濁質や細菌、ウイルスは除去できないことから、清澄な原水における耐塩素性病原生物のみを除去対象としている¹⁾。

(2) 膜の分類と仕様

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。これらの膜は、親水性、膜表面の電荷、機械強度、ファウリング抵抗、化学的耐性などの性能特性が異なり、浄水対象によって決められる²⁾。Table 2.1 に水道用膜モジュールの特徴を示す³⁾。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により、100,000 m^3/day を超える大規模浄水場にも導入され運用されている。

Table 2.1 Characteristics of membranes for drinking water treatment³⁾

(Classification based on the water for the membrane module JWRC standard)

	Large-pore size membrane	Microfiltration (MF)	Ultrafiltration (UF)
Standard ※ ¹	AMST - 004	AMST - 001	
Nominal pore size	About 2 μm	More than 0.01 μm	0.01 μm or less
Molecular weight cut off	—	—	About 1,000 ~ 300,000
Material ※ ²	PS, PVDF, CE, others	PE, PAN, PP, PS, PVA, CE, PVDF, PTFE, PVP, others	C, CA, PAN, PES, PS, PVC, PVDF, others
Module	Hollow fiber type membrane, others	Hollow fiber type membrane, Monolith type, Spiral wound type, Tubular type, Flat sheet type, others	

※¹ JWRC standard

※² Organic membrane :

C: Cellulose, CA: Cellulose acetate, PE: Polyethylene,
 PAN: Polyacrylonitrile, PES: Polyether sulfone,
 PP: Polypropylene, PS: Polysulfone, PVA: Polyvinyl alcohol,
 PVC: Polyvinyl chloride, PVDF: Polyvinylidene fluoride,
 PTFE: Polytetrafluoroethylene, PVP: Polyvinylpyrrolidone

Inorganic membrane :

CE: ceramic

2.2.2 膜の形態と膜モジュール

膜の形態には、シート状の平膜、糸状で中が空洞の中空糸膜、中空糸膜よりもさらに径が太い管状（チューブラ）膜、管状膜の充填密度を高めたレンコン状のモノリス膜などがある⁴⁾。

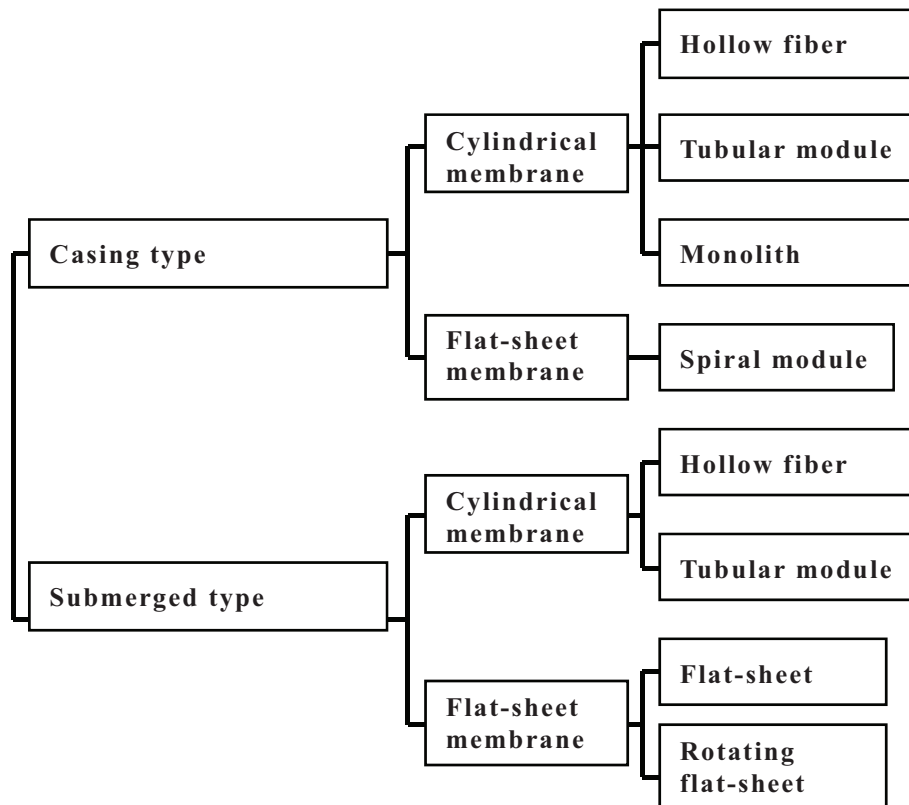


Fig. 2.2 Membrane types and installations⁴⁾

これらの膜を原水と膜ろ過水の出し入れが可能ないように集積したものが膜モジュールである。膜モジュールには、膜を一定サイズの容器（ハウジング）に収めたものをケーシング収納型といい、集積した膜を浸漬槽などにそのまま取り付けられたものを槽浸漬型という。一般的にケーシング収納型では、原水をポンプによりモジュールへ圧送することで膜ろ過を行う。一方、槽浸漬型では、水位差や吸引ポンプで膜ろ過を行う。

このように、膜および膜モジュールには、種々の形式が存在しており、原水の性状、洗浄方法、膜の特性などを考慮し、目的とする処理に最適な膜モジュールを選択することが必要である。

2.2.3 膜モジュールの運転方法

膜モジュールの運転方法は、① 全量ろ過方式（デッドエンドろ過方式）、② クロスフローろ過方式、③ 槽浸漬方式に分類される。Fig. 2.3 に模式図を示した。

全量ろ過方式は、膜供給水（原水）を砂ろ過と同じように全量をろ過する方式である。ケーシングに収納された膜モジュールに膜供給水（原水）を供給して全量を膜ろ過水として得る。

クロスフローろ過方式は、膜供給水を膜面に沿って平行に供給し、膜ろ過水が膜供給水と直角方向に流れるようにするろ過方式である。膜モジュールに供給した原水の一部を循環し、膜面にせん断力を与えることで、原水中の懸濁物質やコロイド物質などのファウリング物質の膜面への付着や堆積を抑制しながら運転するろ過方式である。

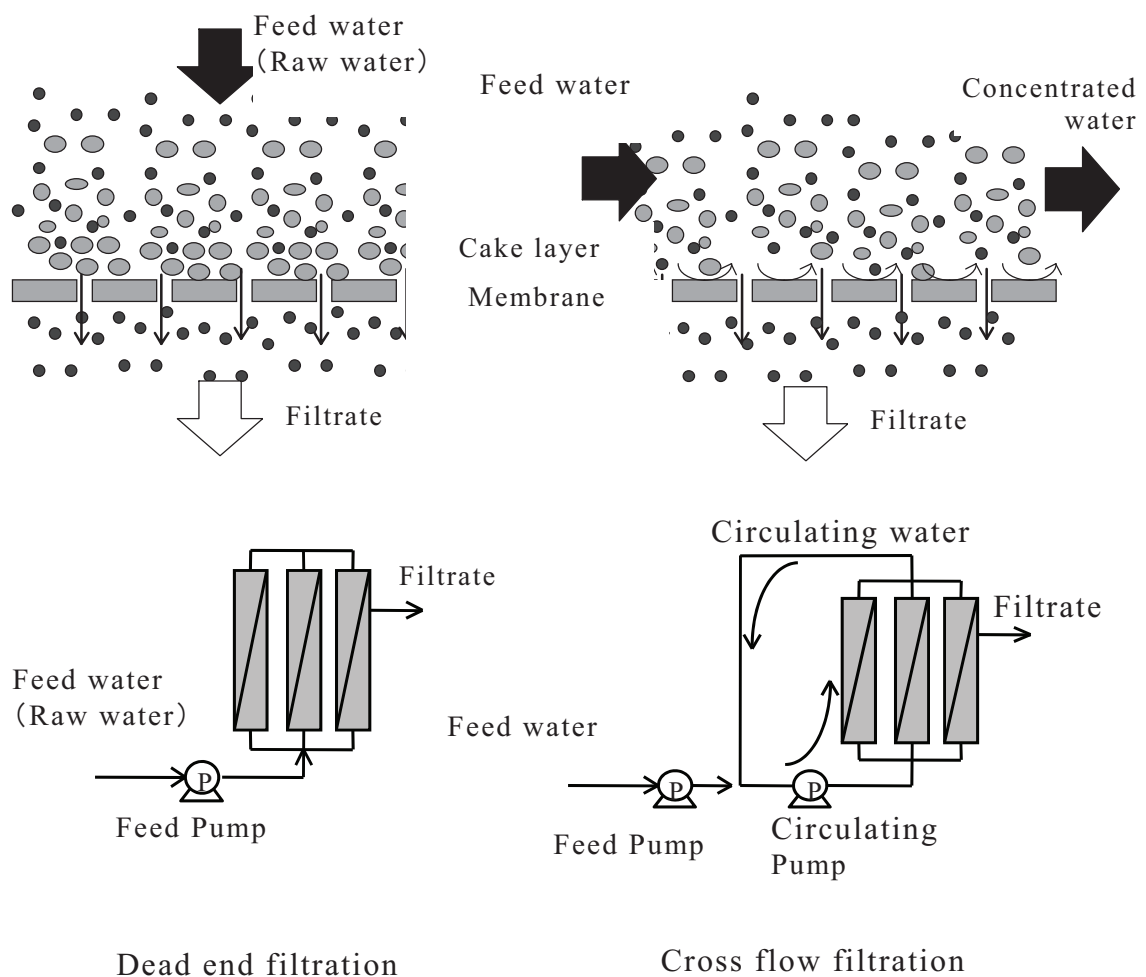


Fig. 2.3 Membrane filtration methods

槽浸漬方式は、膜モジュールを原水が流入している槽（開放または密閉型）に浸漬した状態で膜ろ過装置を運転する方式をいう。基本的には全量ろ過方式で、加圧または減圧（吸引）、もしくはこれら併用でろ過を行う。**Fig. 2.4** に槽浸漬方式の一例を示した。

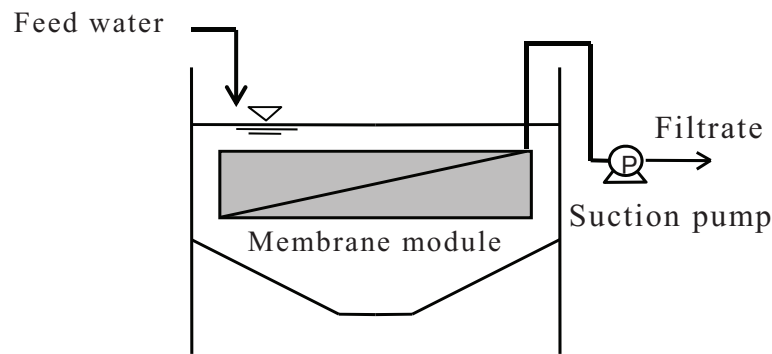


Fig. 2.4 Submerged membrane module

2.2.4 膜洗浄

膜はろ過の継続に伴い閉塞していくので、定期的に膜を洗浄して、性能を回復させながら運転を行う必要がある。膜の洗浄方法は、日常の運転性維持のための物理洗浄と長期的な運転維持性のための薬品洗浄に分けられる。

物理洗浄は、物理的な作用により膜面に付着した膜閉塞物質を取り除く方法で、物理洗浄水（膜ろ過水を利用）や圧力空気をろ過側から原水側に圧送する逆流洗浄や空気をモジュール上部または下部から導入して膜面を洗浄する空気洗浄（エアブローもしくはエアスクラビング）がある。その頻度は原水水質、ろ過方法、膜モジュールの構造によるが、一般に15分から数時間に一回程度、定期的実施する。また、物理洗浄水に低濃度の薬品（次亜塩素酸ナトリウム等）を添加する化学的強化逆洗（CEB: Chemical enhanced backwashing）を行うことで、通常物理洗浄よりも洗浄効果を向上させる洗浄方法もある⁵⁾。

薬品洗浄は、物理洗浄では取り除くことができなかった膜閉塞物質を化学的に分解し溶解除去する方法で、酸、アルカリ、塩素、界面活性剤などを用いる。その頻度は、数か月に一回実施するか、所定の膜差圧に到達した時点で行う⁵⁾。

2.3 膜ろ過技術を用いた浄水処理

2.3.1 国内の現状

(公財) 水道技術研究センターの調査によれば、国内の膜ろ過浄水施設 (MF 膜および UF 膜を用いている浄水施設) は 2015 年 3 月現在、総施設数は 833 施設 (平成 25 年度比 : 24 施設増)、総施設能力は 1,590,182 m³/day (2013 年度比 : 73,000 m³/day の増) となっている (建設予定および建設中のものを含む)⁶⁾。Fig. 2.5 に浄水量規模別件数、Table 2.2 に県別普及状況⁷⁾、Fig. 2.6 に累積の膜ろ過施設導入状況、Fig. 2.7 に年度別膜ろ過施設導入状況を示した。

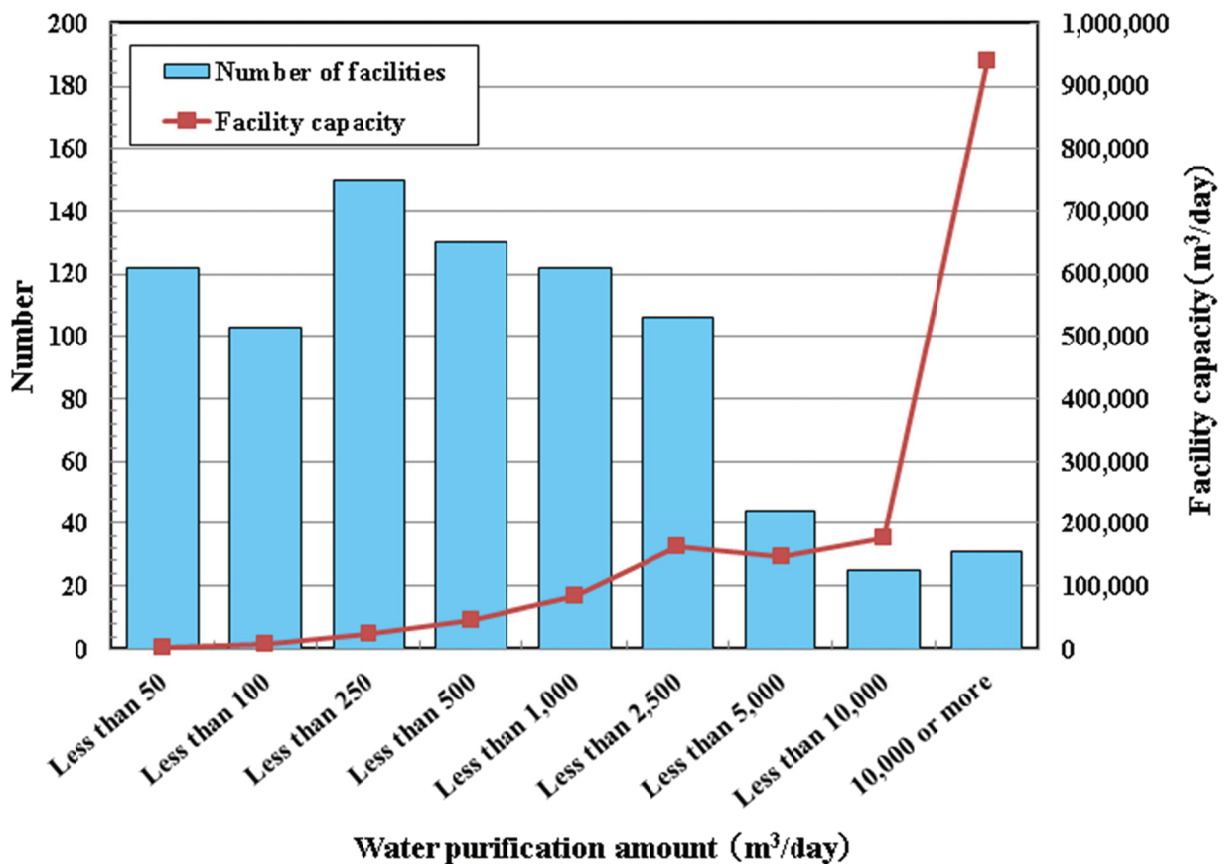


Fig. 2.5 The number and capacity of membrane applications based on daily water purification capacity

Table 2.2 The number and capacity of membrane applications based on different prefectures in Japan⁷⁾

Prefectures	Number of facilities	Facility capacity [m ³ /day]	Prefectures	Number of facilities	Facility capacity [m ³ /day]
Hokkaido	50	56,383	Shiga	15	22,128
Aomori	5	20,739	Kyoto	34	18,866
Iwate	35	12,878	Osaka	5	21,218
Miyagi	17	7,148	Hyogo	69	137,577
Akita	28	24,710	Nara	17	10,872
Yamagata	17	6,365	Wakayama	31	29,792
Fukushima	19	58,387	Tottori	7	81,872
Tochigi	9	37,800	Shimane	37	27,474
Gunma	6	4,935	Okayama	9	3,603
Saitama	4	17,268	Hiroshima	15	21,212
Chiba	3	326	Yamaguchi	7	4,248
Tokyo	21	132,369	Tokushima	4	1,361
Kanagawa	15	187,711	Kagawa	1	100
Niigata	29	12,471	Ehime	38	164,242
Toyama	5	224	Kochi	4	3,576
Ishikawa	7	22,800	Fukushima	8	59,000
Fukui	28	64,423	Saga	8	66,779
Yamanashi	28	16,315	Nagasaki	11	61,784
Nagano	43	23,622	Kumamoto	11	4,205
Gifu	49	39,731	Oita	19	31,935
Shizuoka	4	10,244	Miyazaki	8	9,542
Aichi	19	19,731	Kagoshima	6	12,841
Mie	25	18,565	Okinawa	3	810
			Total	833	1,590,182

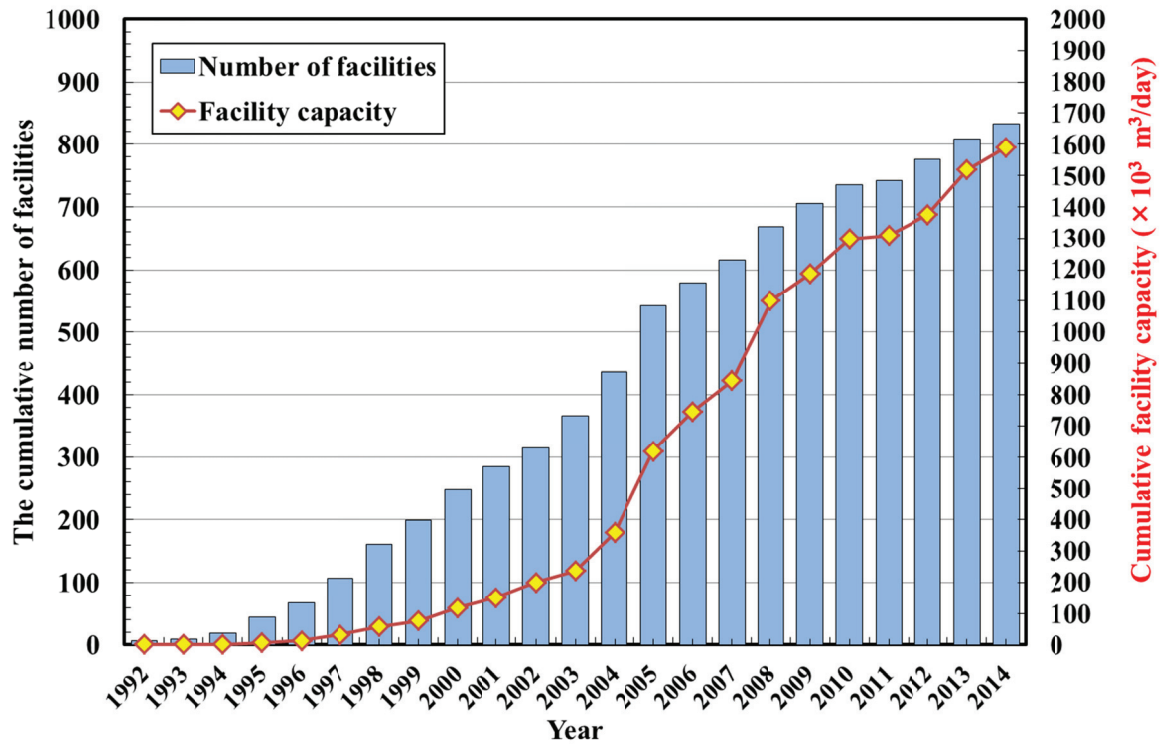


Fig. 2.6 The accumulation of membrane filtration applications

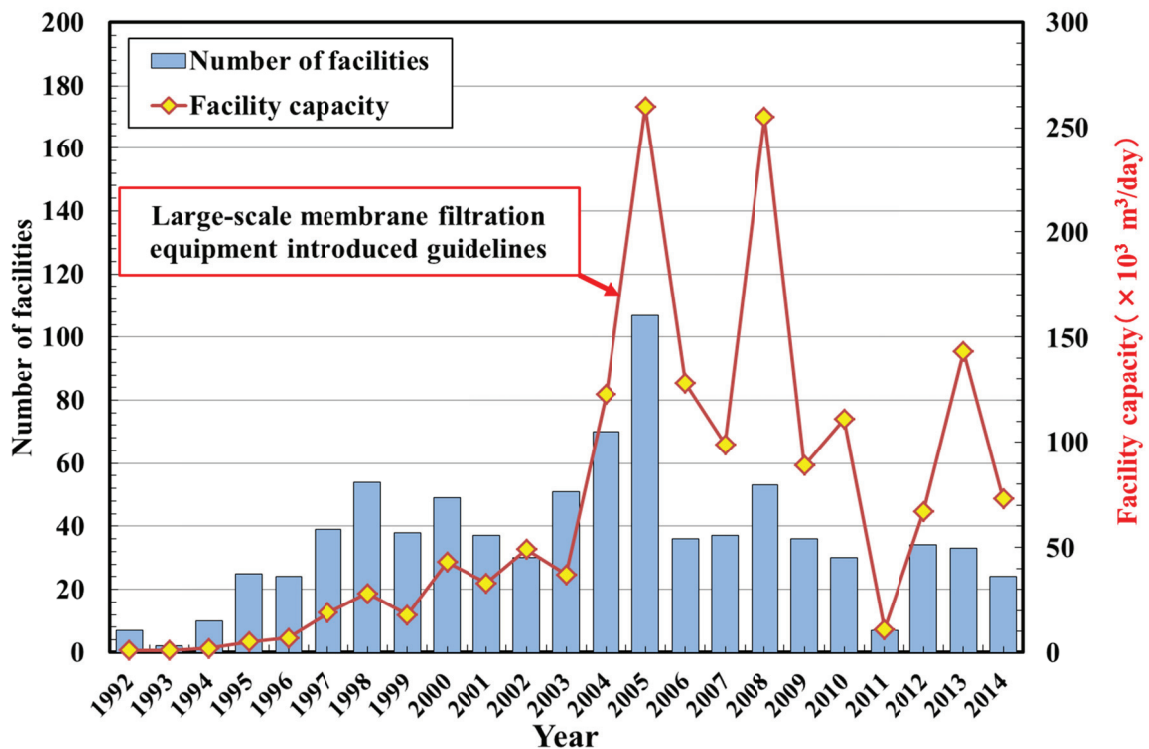


Fig. 2.7 Membrane filtration applications by year

2005 年度末に施設数および施設能力が増加しているのは、前年度末発表された大規模膜ろ過設備導入ガイドラインによるものと考えられる。

施設規模が大きな膜ろ過浄水施設は、Table 2.3 に示すように神奈川県横浜市の川井浄水場（MF/無機膜）171,070 m³/day、鳥取市の江山浄水場（UF/有機膜）80,000 m³/day、福井県の日野川浄水場（MF/無機膜）51,900 m³/day などがある⁸⁾。

Table 2.3 Large-scale membrane filtration facilities in Japan⁸⁾

Business entity name	Plant name	Water source	Membrane type	Facility capacity [m ³ /day]
Yokohama waterworks bureau	Kawai	Surface water	MF (ceramic)	171,070
Tottori waterworks bureau	Eyama	Subsoil water	UF	80,000
Hino district Water management office	Hinogawa	Surface water	MF (ceramic)	51,900
Sasebo waterworks bureau	Hokubu	Surface water	MF (ceramic)	50,600
Tokyo waterworks bureau	Kinuta	Subsoil water	MF	43,956
Tokyo waterworks bureau	Kinutashita	Subsoil water	MF	43,956
Matsuyama public enterprises stations	Kakitsubata	Ground water	MF	38,900
Matsuyama public enterprises stations	Takaikanda	Ground water	MF	32,600
Toyooka water and sewerage part	Sano	Ground water	MF	30,000

2.3.2 国外の現状

Table 2.4 に世界における大規模膜ろ過施設を示した⁹⁾。

2010年代に入ってから、150,000 m³/day を超える大規模浄水場の稼働が増加している。日本では、横浜市川井浄水場がその例である。

Table 2.4 Major membrane filtration applications in the world⁹⁾

No	Country name	Facility capacity [m ³ /day]	Membrane type	Water source	Operation year
1	Azerbaijan	520,000	UF	Surface water	2013
2	Canada	401,000	UF	Lake water	2014
3	Canada	378,000	UF	Lake water	2011
3	America	378,000	UF	Surface water	2008
5	Canada	363,000	UF	Lake water	2007
6	Australia	313,000	UF	unknown	2010
7	China	300,000	MF	Surface water	2011
8	Singapore	272,000	UF	Lake water	2003
9	America	265,000	UF	unknown	2005
10	Russia	250,000	UF	Surface water	2010
11	Spain	227,000	UF	Surface water	2009
12	America	208,000	UF	Lake water	2006
12	Spain	208,000	UF	Surface water	2010
14	America	189,000	UF	Surface water	2005
14	America	189,000	UF	Reservoir water	2008
16	England	188,000	UF	unknown	2000
17	Australia	180,000	UF	unknown	2010
18	Japan	171,070	MF	Surface water	2014
19	England	162,000	UF	unknown	2001
20	China	150,000	UF	unknown	2010

2.4 膜ろ過浄水システムの問題点と課題

2.4.1 水源水質

水道原水に用いられる表流水（河川水、湖沼水）、地下水などの自然水には様々な物質が含まれている。膜ろ過で水道水を造水する場合、それらの物質の一部が膜で阻止されることによって清澄水が得られると同時に膜ファウリングが起こる。膜ファウリング物質が明らかになれば、水源水質に応じた膜ろ過流速や物理洗浄条件、薬品洗浄条件の効果的な設定が可能となる。

あわせて、低コストで安心・安全な水道水を得るためには、水質に応じた浄水処理システムの選択と設計が重要である。そして、水源水質が悪い場合には膜ろ過に前処理を組み合わせるなどして、システム全体として要求処理水質と運転コストを満足させる必要がある。

2.4.2 膜ファウリングと抑制技術

近年、MF/UF膜を用いた浄水処理はクリプトスポリジウムなどの耐塩素性微生物対策技術として普及するようになった。膜は使用することで、膜ファウリングが進行する。膜ファウリングとは膜細孔径および表面が膜供給水中に含まれる汚染物質により閉塞されることで膜透水性能が低下する現象である。膜ファウリングの進行に伴い、必要となる単位処理水量あたりのエネルギーが増加することから、膜ファウリングは膜ろ過の普及を阻む重要な課題となっている。すでに浄水処理に膜ろ過が導入され20年以上が経過しているが、さらなる普及のためには膜ファウリング抑制技術の確立が重要な課題である¹⁰⁾。

浄水膜のファウリングの原因物質は、有機物、無機物、有機・無機の錯体の3項目に大別される。既往の研究では圧倒的に有機物によるファウリングについて研究した例が多い。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多くを占めていた。しかし、15年ほど前から有機物解析に使用する分析機器の発展もあり、膜ファウリングの原因物質として親水性有機物が指摘される報告も現れてきた¹⁰⁾。

近年、浄水膜におけるファウリング物質は主な検討対象がフミン酸から10万Da以上のサイズを持つ親水性有機物へと変化してきている。この変化に大きな影響を与えているのがLC-OCD (Liquid Chromatography-Organic Carbon Detector) による有機物の分子量分布である。LC-OCDは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。Fig. 2.8に分析例を示した¹¹⁾。LC-OCD装置開発者のHuberら¹²⁾は、10万Da以上の親水性有機物を「バイオポリマー (Biopolymer)」と命名し、近年、多くの研究例がMF/UF膜ファウリングの原因として指摘している¹³⁻¹⁶⁾。このように、徐々に膜ファウリングの原因物質が明らかになりつつある。

膜ファウリングの抑制には、膜ファウリングを引き起こす成分をよく知った上で、前処理の実施および運転管理が重要となる。膜ろ過処理の前段で前処理を行う目的は、水質改善と膜ファウリング抑制に分けられる。15年ほど前までは、水質改善を目的とした前処理技術に関する研究が占めていたが、近年、膜ファウリング抑制を目的とした研究が増えてきている。

ここでは、代表的な膜前処理技術である凝集と吸着について概要に触れる。凝集による膜ファウリング抑制メカニズムは、膜孔径と同程度のサイズを持つ成分を凝集により粗大化して、物理洗浄による制御を容易にすることで、ファウリング抑制効果を高めていると考えられる。膜ファウリングに効果的な凝集を行うには、pH、凝集剤注入量、攪拌強度などの制御因子を最適化する必要がある。しかし、これらの制御因子は水源や原水水質によって大きく変わるため、水質を監視し、その時々によって因子を最適化する手法の開発が必要と考えられる。

活性炭吸着による膜ファウリング関係物質の除去についても多くの研究がなされた。最近でも、松井らは粉末活性炭をさらに微粉化した「微粉末活性炭」を用いた研究を報告しており、セラミック膜を用いた実験により膜ファウリング抑制にも大きな効果が期待できることと報告されている¹⁷⁾。

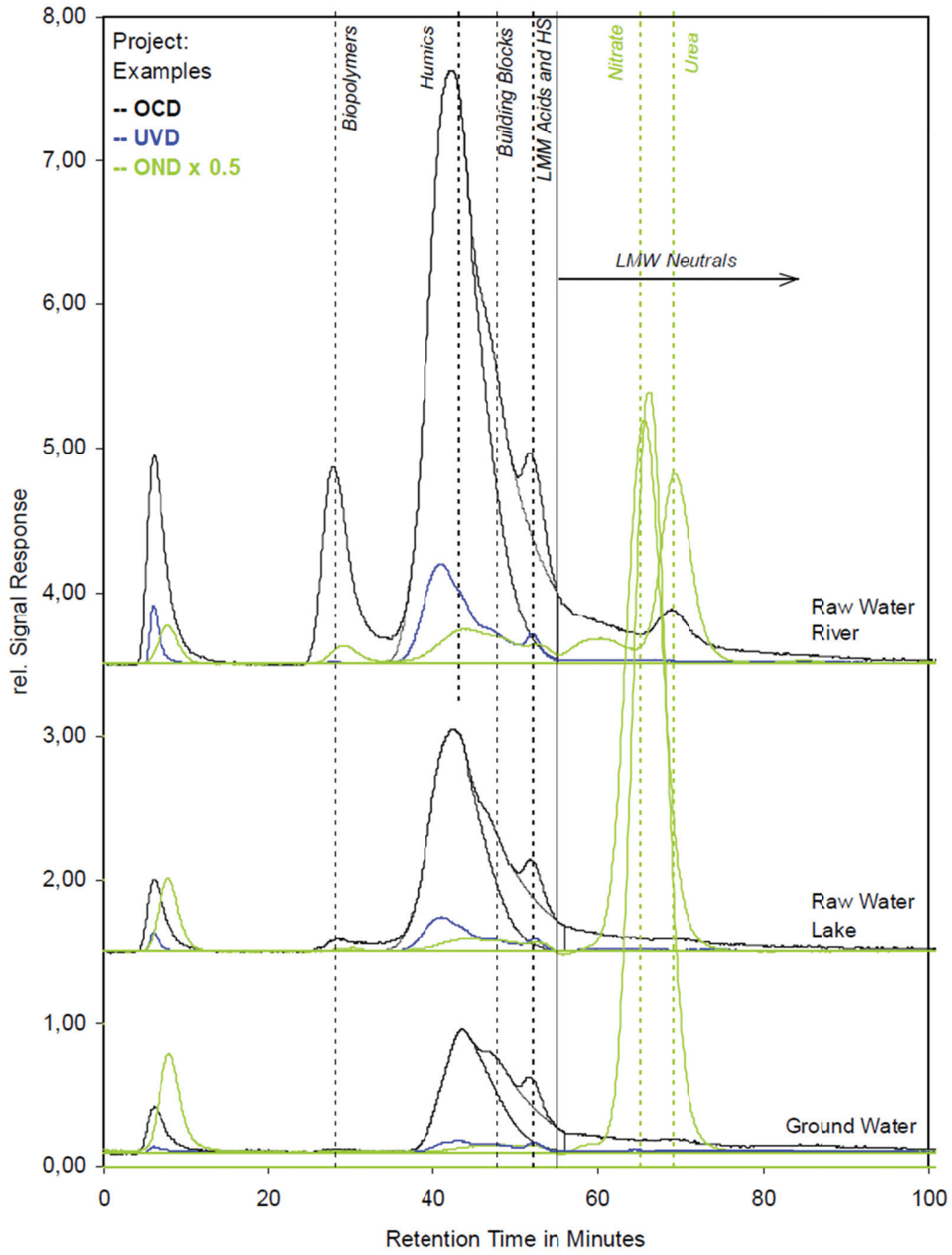


Fig. 2.8 Chromatograms measured by LC with different detectors

2.5 セラミック膜ろ過システム

2.5.1 セラミック膜

セラミック微粒子を充填し、粒子間の接触部を焼結させることで、多孔質体を有するセラミック膜が製造される。Fig. 2.9 にセラミック膜の断面構造の電子顕微鏡写真を示した。粗い支持層（基材）の上に、薄い分離層を焼結させた複層構造（非対象膜）となっており、膜の通水抵抗を下げている¹³⁾。

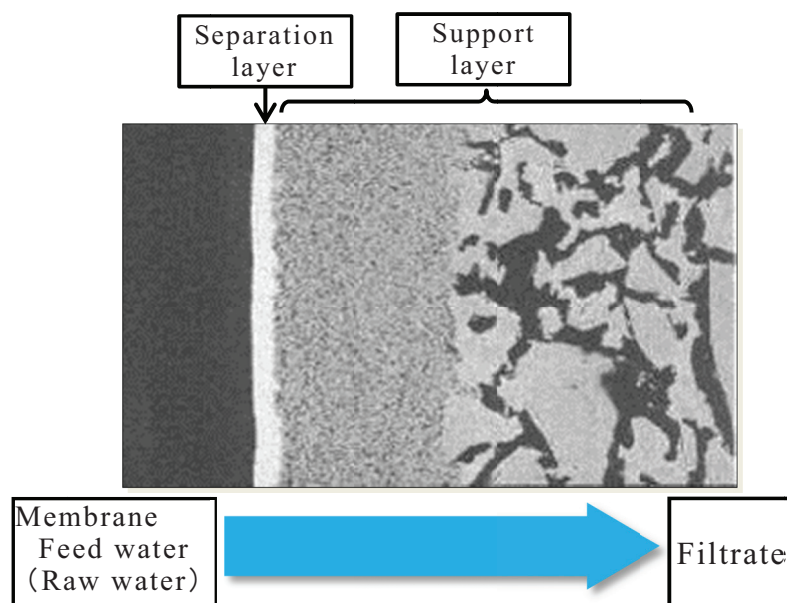


Fig. 2.9 Cross-sectional structure of the ceramic membrane (Electron micrograph)

2.5.2 膜ろ過方式

セラミック膜は、主にモノリス型膜モジュールである。この型式のモジュールは、無機膜に特有の型式であり、円柱状に成形した支持体に複数の流路を設け、その内壁面に分離膜層が形成されたモノリス型の膜エレメントをケーシング収納し、膜の両端を O-リング等でシールして用いる。モノリス型にすることで膜面積充填密度を高める改善を行っている。膜ろ過方式は、デッドエンドろ過を採用している。膜供給水は、モノリス流路の内側に供給され、膜ろ過水を膜エレメント外側に得る。内圧式であるが、モノリス流路内径を 2.5 mm と広くすることで、濁質等による流路閉塞の防止を行っている。膜エレメント外径は、30 mm および 180 mm で外径 180 mm のものは、ろ過水側の集水抵抗を小さくする構造（集水スリット）が採用されている¹⁴⁾。

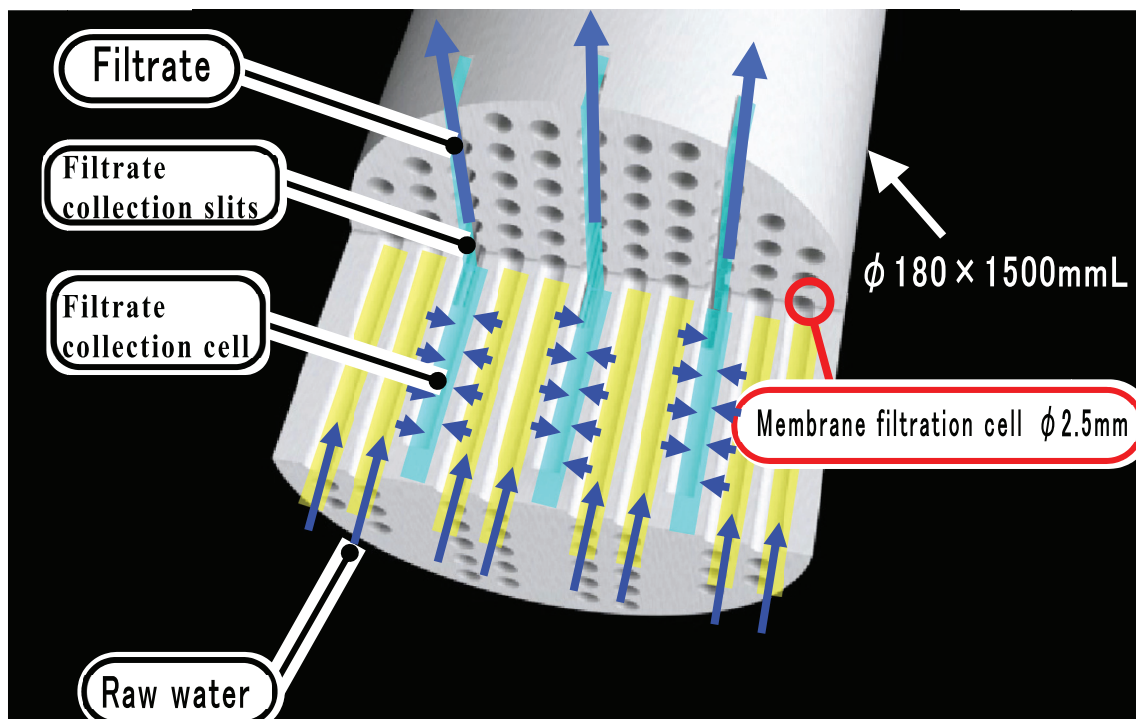


Fig. 2.10 The structure of ceramic membrane

2.5.3 洗浄方法

原水を膜モジュールでろ過していくと、膜表面に砂などの微粒子、藻類が付着（膜ファウリング）する。これが進行すると膜表面に堆積したり、膜供給水のセル（流路）閉塞を生じたりすることにより、膜ろ過抵抗が徐々に上昇し、ろ過性能が低下する。このまま運転を継続するとろ過性能の低下だけでなく、膜寿命に影響する。このろ過性能低下を防止するために膜の洗浄を行う。膜の洗浄には物理洗浄と薬品洗浄がある。

(1) 物理洗浄

物理洗浄とは、水流や圧力などの物理的な洗浄により、膜面に付着したファウリング物質を除去する方法である。物理洗浄方式には、逆圧水洗浄、逆圧空気洗浄、空気洗浄（エアスクラビング）、フラッシング洗浄などがあり、これらを単独または併用して洗浄を行う。膜の物理的強度、運転条件、膜モジュール形状、膜ろ過方式、通水方向等、それぞれの方式に適した洗浄方法を選択する必要がある。**Fig. 2.11** にセラミック膜のろ過と逆洗について示す。

① ろ過工程（Filtration process）

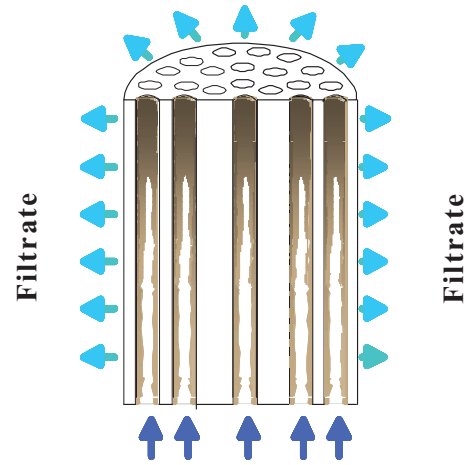
原水を膜ろ過セルに供給し、原水側と膜ろ過水側の圧力差で全量ろ過を行う。上向流デッドエンド方式で、モノリス流路の内側に膜供給水が運ばれ、膜ろ過水を膜外壁側に得る。

② 逆洗工程（Backwash process）

膜ろ過は高い固液分離能力を持つが、その能力を保つためには時間単位の物理洗浄が必要である。モノリス流路の内側に形成されたケーキ層を、圧縮空気で加圧した逆洗水にて分離層表面より剥離させる。

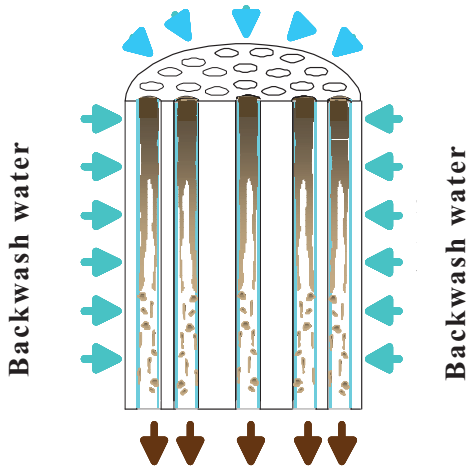
③ ブロー工程（Air blow process）

逆洗工程にて剥離させたケーキ層を圧縮空気により完全に排出する。



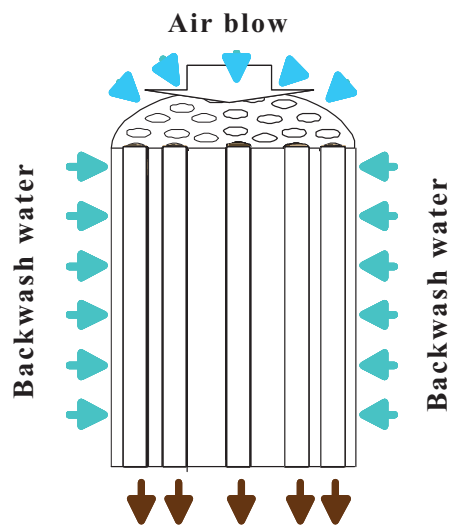
Raw water

① Filtration process



Backwash wastewater

② Backwash process



③ Air blow process

Fig. 2.11 Filtration and backwash of ceramic membrane

(2) 膜の薬品洗浄方法

薬品洗浄とは、物理洗浄のみでは除去しきれないファウリング物質を化学的に分解し、溶解除去する方法である。付着物質が有機物の場合、水酸化ナトリウムのようなアルカリや次亜塩素酸ナトリウムのような酸化剤が用いられる。付着物質が鉄、マンガン、アルミニウムのような無機物の場合、塩酸、硫酸、クエン酸のような酸が用いられる。セラミック膜は、クエン酸（濃度 1.0 %）、次亜塩素酸ナトリウム（濃度 3000 mg/L）で薬品洗浄を実施し、いずれも高い回復率が得られている¹³⁾。

参考文献

- 1) (公財) 水道技術研究センター：しなやかな浄水システムの構築に関する研究 (*J-Step* 共同研究) 膜ろ過施設導入ガイドライン 2015 年 12 月, pp. 22, 2015.
- 2) (公財) 水道技術研究センター：しなやかな浄水システムの構築に関する研究 (*J-Step* 共同研究) 浄水技術ガイドライン 2010, pp. 92-104, 2010.
- 3) (公財) 水道技術研究センター：しなやかな浄水システムの構築に関する研究 (*J-Step* 共同研究) 膜ろ過施設導入ガイドライン 2015 年 12 月, pp. 23, 2015.
- 4) (公財) 水道技術研究センター：しなやかな浄水システムの構築に関する研究 (*J-Step* 共同研究) 膜ろ過施設導入ガイドライン 2015 年 12 月, pp. 26, 2015.
- 5) (公財) 水道技術研究センター：しなやかな浄水システムの構築に関する研究 (*J-Step* 共同研究) 膜ろ過施設導入ガイドライン 2015 年 12 月, pp. 21, 2015.
- 6) (公財) 水道技術研究センター：水道ホットニュース 471-2 号, 膜ろ過浄水施設 (MF 膜・UF 膜) の導入状況, 2015.
- 7) (公財) 水道技術研究センター ホームページ 膜ろ過施設の導入状況, 平成 25 年度末.
- 8) (公財) 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, pp. 9, 2015.
- 9) (公財) 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, pp. 10, 2015.
- 10) 山村寛：浄水膜ファウリングの観察・主因・抑制, ニューメンブレンシンポジウム, 2013 テキスト, pp. S4-3-1~S4-3-11, 2013.
- 11) DOC-Labor 社 ホームページ <http://www.doc-labor.de> および伯東(株)ホームページ <http://www.hakuto.co.jp>.
- 12) 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, Issue 2, pp. 879-885, 2010.

- 13) Katsuki Kimura, Ken Tanaka, Yoshimasa Watanabe : Microfiltration of different surface waters with/without coagulation : Clear correlations between membrane fouling and hydrophilic biopolymers, *Water Research*, Vol. 49, pp. 434-443, 2014.
- 14) 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 回水環境学会年会講演集 2014, pp. 89, 2014.
- 15) 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 2015, pp. 380, 2015.
- 16) 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 回水環境学会年会講演集 2015, pp. 385, 2015.
- 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.

第3章

藻類含有水源に適用する 膜ろ過高度浄水システムの 提案

3.1 はじめに

浄水に利用される原水は多種多様であり、濁度、溶存態有機物、ウイルス、バクテリア、原虫、味覚、臭気、微量汚染物質などを多量に含む場合もある。この場合、膜の単独処理では浄水に限界があり、複数のプロセスを組み合わせる必要がある。

本研究では、閉鎖性水域を中心に富栄養化が進行し、藻類に起因した浄水障害（浄水処理と処理水質に対する障害）が起こっている水源を対象としている¹⁾。

ここで、浄水処理障害について整理すると、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ブ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）やジオスミン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。

そこで、本章では藻類含有水源に適用しうる膜ろ過技術を用いた高度浄水システムについて提案し、既往の研究状況について触れる。

3.2 前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システム

水中の懸濁物質のうち、粘土、フミン質などのコロイド物質は、そのままでは容易に除けないため、凝集剤によって、粒子同士を凝集させ、フロックを形成させて取り除く必要がある²⁾。凝集剤（PACl）を添加した凝集処理+膜ろ過実験において、無添加の場合と比較して、TOC、UV260 で示される溶存態有機物と Fe は、高い除去率を得ることができると報告されている³⁾。また、PACl を極微量添加することで、十分な凝集効果と膜閉塞抑制効果が発揮できると確認されている⁴⁾。本システムを **Fig. 3.1** に示す。最も研究/納入実績のある浄水処理システムであり、他の処理システムに対し比較対象となる。また、本システムにより凝集膜ろ過単独における有機物の限界除去性（THM 前駆物質、臭気等）、膜ろ過に対する藻類障害（凝集、ろ過）の影響度を明確化し、セラミック膜ろ過システムにおける基本的な除去性能を明らかにする。

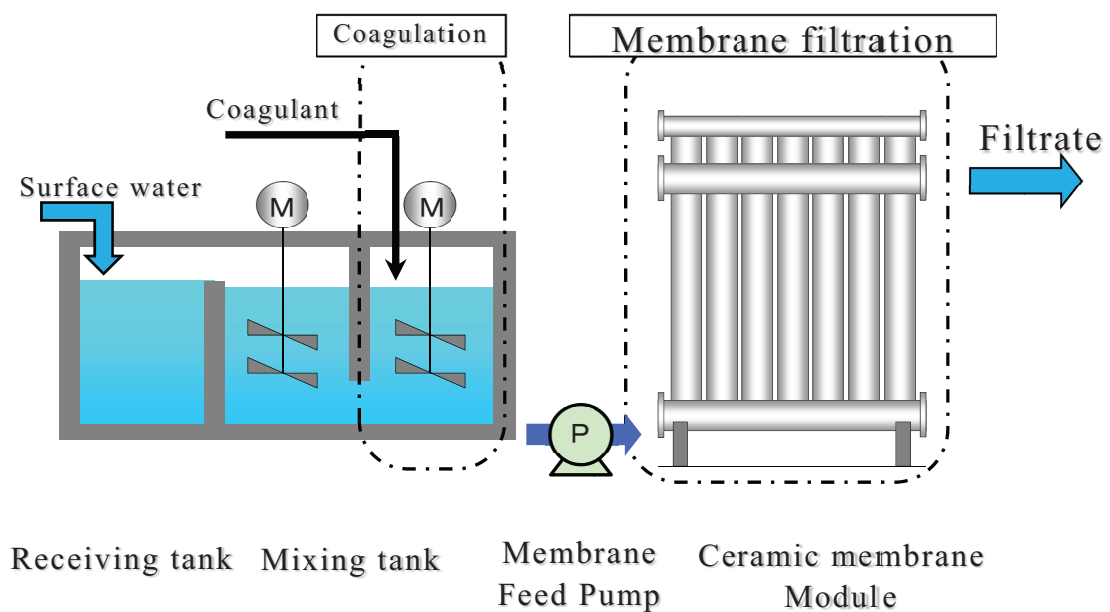


Fig. 3.1 Membrane filtration water treatment system with pre-coagulation

3.3 前塩素と前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システム

膜ファウリングを抑制する手法として、膜処理の前段で何らかの前処理を行うことは有効な手段である。既往の研究では、前塩素を膜処理の前段処理⁵⁾として使用し膜ファウリングを軽減できる例や、前塩素処理や膜ろ過水に残留塩素が確保されることによる膜閉塞抑制⁶⁾、凝集前処理による膜閉塞抑制⁷⁾が報告されている。

本システムを検討することで前塩素と凝集膜ろ過における有機物の限界除去性（THM 前駆物質、臭気等）、膜ろ過に対する藻類障害（凝集、ろ過）の影響度を明確化し、セラミック膜ろ過システムにおける基本的な除去性能を明らかにする。

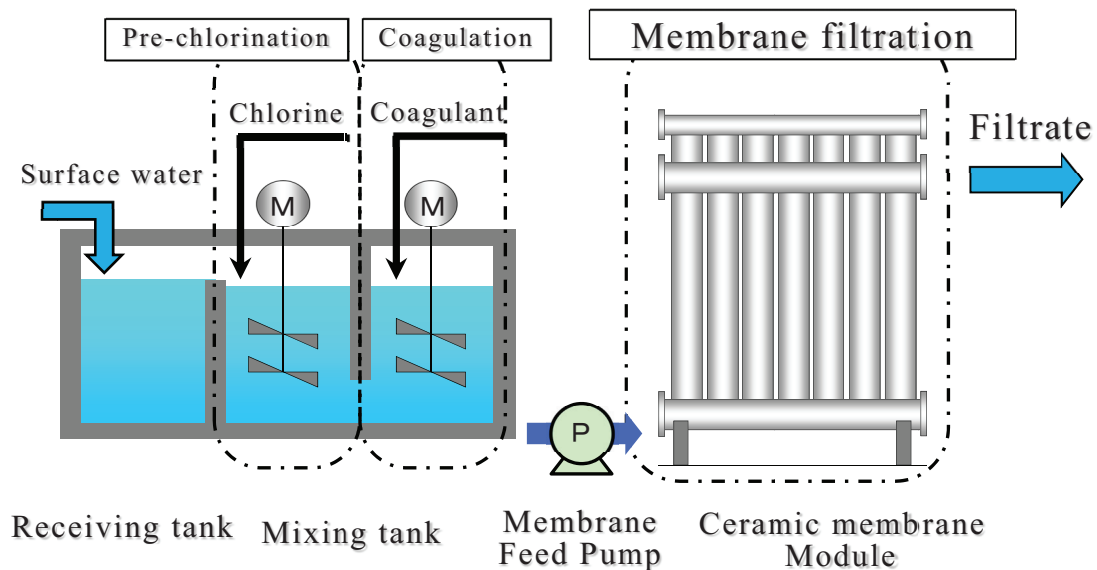


Fig. 3.2 Membrane filtration water treatment system with pre-chlorination and pre-coagulation

3.4 微粉炭吸着と前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システム

厚労省プロジェクト「e-Water II 微粉炭添加セラ膜システムによる高度浄水処理技術開発研究」において研究実績のあるフローで、国内最大規模である横浜市水道局川井浄水場に採用された浄水膜ろ過システムである。

本システムの特徴は、通常の粉末活性炭を微粉化することにより、2-MIB、ジェオスミン等溶解性有機物を効率的に吸着除去し、さらに凝集膜ろ過することで、除菌・除濁およびその他溶解性物質も同時除去を行う。

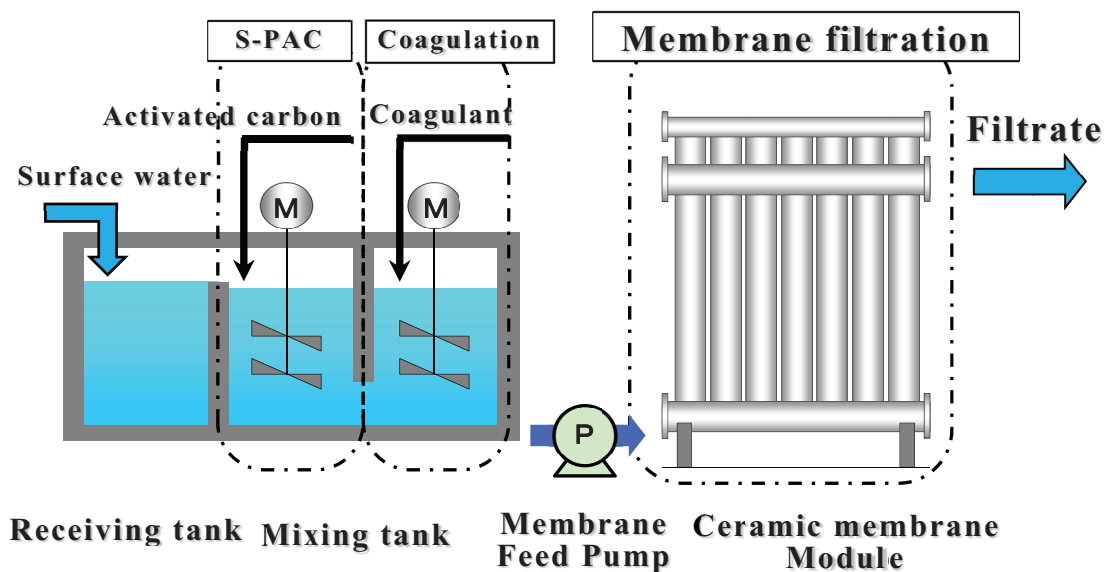


Fig. 3.3 Membrane filtration water treatment system with powdered activated carbon adsorption (S-PAC) and pre-coagulation

3.5 化学的強化逆洗を組み合わせた膜ろ過浄水システム

これまでは膜ファウリングを抑制する手法として、膜処理の前段で行ってきた。

このシステムでは、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：Chemical enhanced backwashing）を適用し⁸⁾、膜ろ過の安定化を目的にセラミック膜ろ過システムにおける基本的な性能を明らかにする。

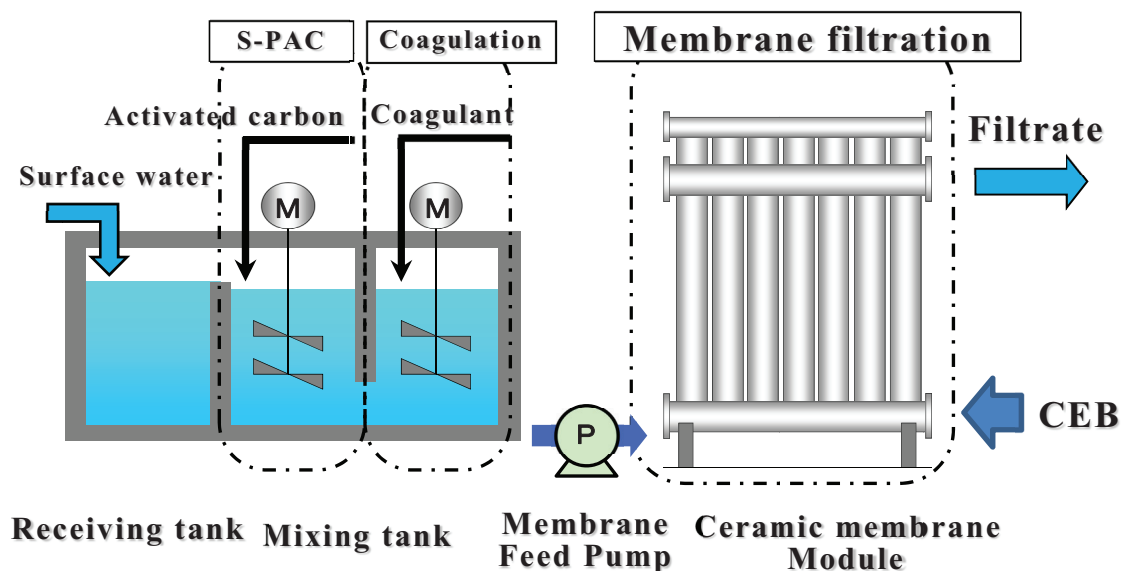


Fig. 3.4 Membrane filtration water treatment system with chemical enhanced backwashing (CEB)

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) 飯嶋宣雄, 北澤弘美, 船井洋文, 松田奉康, 本山智啓: 上水道工学 (第 4 版), 森北出版, 2010.
- 3) Soryong Chae, Hiroshi Yamamura, Bowha Choi, Yoshimasa Watanabe: Fouling characteristics of pressurized and submerged PVDF (polyvinylidene fluoride) microfiltration membranes in a pilot-scale drinking water production system: Under low and high turbidity conditions, *Book of Abstracts(IWA International Conference on Particle Separation)*, pp. 111, 2007.
- 4) 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.
- 5) 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, pp. III_51-58, 2012.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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 56 回全国水道研究発表会講演集, pp. 266-267, 2005.

第4章

前凝集を組み合わせた 膜ろ過浄水システム

4.1 はじめに

膜ろ過過程で発生する膜ファウリングの制御は、表流水処理に膜ろ過を適用する際に重要な意味をもつ。一部の研究では、凝集が膜ファウリングを軽減し、同時に一定量のフミン質を除去できる効果的な前処理プロセスであることを明らかにしている¹⁻³⁾。一方では、標準凝集沈澱法に適した凝集条件を採用すると凝集前処理が膜ファウリングを悪化させて最適性能を得られなかったことを明らかにした研究例もある⁴⁻⁷⁾。木村⁸⁾らは、市販されているフミン酸、または各種条件下でポリ塩化アルミニウム (PACl) により凝集した後、表流水から分離した有機物を使用して一連のベンチスケールの膜 (孔径 0.1 μm) ろ過実験をし、その結果に基づき、凝集条件が物理的に不可逆なファウリングの度合いに大きな影響をもつことを明らかにした。

酸性凝集条件が処理水の水質を改善できることが分かっているが、通常、これは、中性、またはアルカリ性条件よりも大きな物理的不可逆ファウリングを引き起こす。凝集剤注入率も膜ファウリングの範囲に影響を与えることが分かっており、注入率が高いと不可逆膜ファウリングが進行する。サイズおよび膜との親和性など、異なった凝集条件のもので形成されたフロックの物理化学的特性の差は、膜ファウリングの程度が異なる根拠である可能性がある。フロックサイズおよび

その膜との親和性に関しては、凝集剤注入率および pH の他に、攪拌強度および凝集プロセスの時間も重要な制御要因である。しかしながら、凝集を膜ろ過の前処理プロセスとして適用した時、これら要因が膜ファウリングにどのように影響するか知られていないし、実験規模での調査なども研究例が少ない。

本章では、河川表流水を対象に前凝集を加えた膜ろ過実験を行い、前凝集の攪拌条件が膜ファウリングに与える基礎的な条件を明らかにすることを目的とした。具体的には、攪拌強度 G 値および攪拌時間 t を広い範囲 ($G=30-1375 \text{ s}^{-1}$, $t=1.5-600 \text{ sec}$) で変化させて、凝集が膜性能に与える影響を検討した。合わせて、原水水質変動の際のろ過性能に与える凝集条件最適化の影響も検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 実験場所

愛知県内の浄水処理施設に用いられている水道水源である木曽川の水を処理原水に用いて、凝集－膜ろ過プロセスの複合実験を行った。

4.2.2 実験原水

従来の急速ろ過システムに流入した木曽川の水を原水として利用した。この研究における原水の水質を **Table 4.1** にまとめる。河川水の水質は全体として良好であった。この研究期間中、濁度、色度および DOC の中央値は、それぞれ、3.9 度、2.3 度、1.0 mg/L であった。濁度、色度および DOC の最高値は、それぞれ、68 度、11.0 度および 2.7 mg/L に達したが、豪雨の後で測定した値であった。水質分析は、上水試験方法に従って実施した⁹⁾。

Table 4.1 Kiso River raw water quality during the study period

Item		Ave	Max	Min	Number of samples
pH		7.2	8.3	6.5	90
Turbidity	degree	5.8	68	0.5	95
Color	degree	2.6	11	0.6	93
Total - Fe	mg/L	0.15	1.4	0.02	90
Soluble - Fe	mg/L	0.03	0.18	<0.01	89
Total - Mn	mg/L	0.017	0.08	0.004	90
Soluble - Mn	mg/L	0.003	0.014	0.001	89
Total - Al	mg/L	0.17	1.5	0.04	95
Soluble - Al	mg/L	0.03	0.26	0.01	91
TOC	mg/L	1.9	4.2	0.6	93
DOC	mg/L	1.1	2.7	0.5	88
UV260	1/5cm	0.141	0.446	0.058	94

4.2.3 実験条件

それぞれが **Fig. 4.1** に示すものと同じ構成をもつ 3 系列の同型膜ろ過実験装置を製作した。設置後、同時操作して前凝集処理条件の影響を調査した。実験装置の構成は、混和槽 5 槽、**Table 4.2** に示す膜を装着したセラミック膜モジュール 1 基となっている。各混和槽の左壁には、異なった高さのところに開口部を 5 個設けている。実験条件に応じて使用する開口部を選択することで、各混和槽内の水位を変更できる。これにより、設置した全 5 槽の混和槽で使用する使用混和槽数の調整の他に、凝集システム全体の攪拌時間を弾力的に調整できるようになっている。凝集後の原水は、一定流量で膜モジュールに圧送される。

ポリ塩化アルミニウム (PACl; 塩基度 54 %, Al_2O_3 10.0 %) を凝集剤として使用し、すべての膜ろ過実験で最初の混和槽に 20 mg/L の一定注入率で添加した。 G 値 (s^{-1}) で表される攪拌強度は、各混和槽に取り付けられた攪拌羽根の回転速度を調整して変更した。攪拌時間 t (sec) は、混和槽数および使用する各混和槽の水位をにより変更した。膜ろ過実験は、膜差圧 (TMP : Transmembrane pressure) が約 100 kPa に達する前に終了させた。膜差圧上昇速度 (kPa/d) は、逆洗後の初期膜差圧および膜差圧上昇速度に基づき、最小二乗分析により算出した。原水の pH は、希釈硫酸を原水に添加して調整し、PACl 添加後の pH 値を 6.8 に維持するようにした¹⁰⁾。前塩素処理や化学的強化逆洗のような膜ファウリングを抑制する追加処理は、すべての実験条件で使用しなかった。

Table 4.2 Membrane specifications

Parameter	Ceramic MF
Nominal pore size	0.1 μm
Length / Diameter	1m / 0.03m
Channels per membrane	55
Channel diameter	2.5 mm
Membrane area	0.43 m^2
Pure water flux	45 m^3/d (at 25°C, 100kPa)

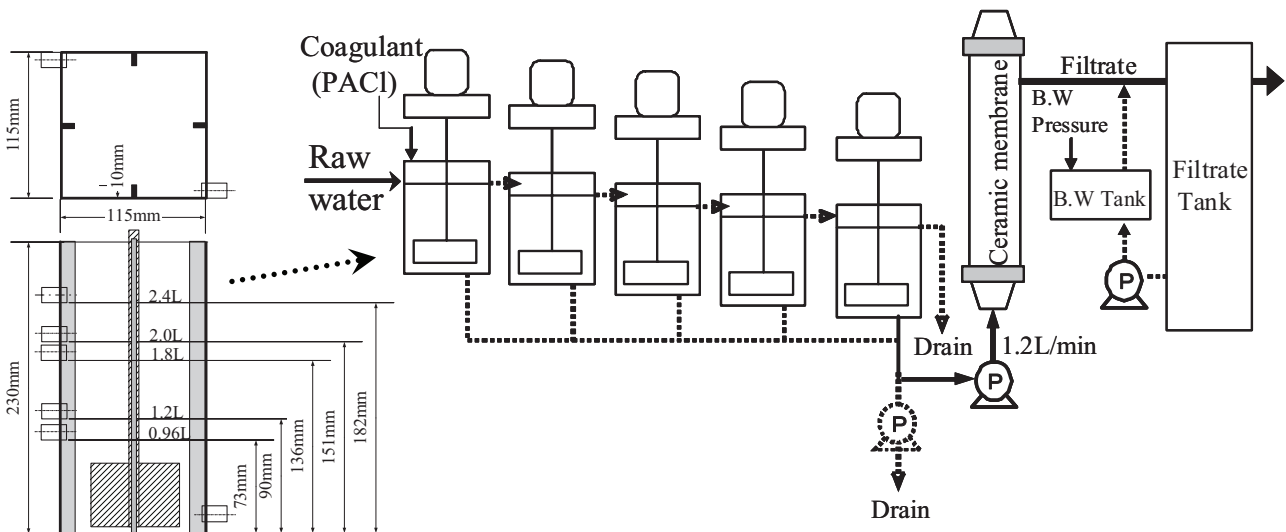


Fig. 4.1 Experiment unit

一般的な実験条件を、**Table 4.3** にまとめる。また、すべての実験条件での具体的な凝集攪拌条件を **Table 4.4** に示す。研究期間（2006年8月25日–2008年4月28日）全体を通じて、全部で18の実験条件（Run 1-Run 18）を順次実施した。各実験における平均操作時間は約30日であった。ほとんどの場合、各実験条件は3種類の系列（A, B, C）で構成され、これら実験は、 $G=30-1375 \text{ s}^{-1}$ および $t=1.5-600 \text{ sec}$ の範囲内で攪拌強度 G と攪拌時間 t の影響を比較するために同時に行った。この範囲内で G と t の組合せを変えたが、より広い 2,060-180,000 という範囲内で Gt 値に対する膜ろ過結果を得ることができた。

Table 4.3 Experiment conditions

Coagulant dosage	20 mg/L (as PACl)
Coagulation tank pH	6.8 (controlled)
G value [s^{-1}]	30, 100, 110, 300, 400, 500, 600, 1375
Rotation speed [rpm]	40 - 500
Mixing time, t [s]	1.5, 2.5, 30, 40, 45, 48, 60, 100, 300, 600
Gt value [-]	2060, 3440, 9000, 15000, 18000, 28800, 30000, 40000, 50000, 55000, 61875, 66000, 82500, 90000, 123750, 180000
Membrane filtration flux [$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$]	4.0
Physical cleaning	Combined backwash (<0.5MPa) and air flushing (<0.2MPa)
Physical cleaning interval	3 hours

Table 4.4 Transmembrane pressure (TMP) development for all filtration runs

Run No.	Series No.	G value [s ⁻¹]	Mixing time, t [sec]	Gt value [-]	TMP increase rate [kPa/d]	Relative TMP increase rate [-] *	Run period
1	A	110	600	66000	1.01		2006/8/25-9/25
1	C	300	600	180000	1.32	1.31	2006/8/25-9/25
2	A	110	600	66000	2.53		2006/10/6-10/26
2	B	300	300	90000	2.75	1.10	2006/10/6-10/26
2	C	1375	90	123750	3.17	1.25	2006/10/6-10/26
3	A	110	600	66000	2.53		2006/10/26-11/30
3	C	1375	40	55000	3.33	1.32	2006/10/26-11/30
4	A	110	600	66000	1.43		2006/11/30-12/21
4	B	1375	2.5	3438	1.98	1.38	2006/11/30-12/21
4	C	1375	60	82500	1.14	0.80	2006/11/30-12/21
5	A	110	600	66000	1.43		2007/1/12-2/7
5	B	1375	60	82500	1.14	0.80	2007/1/12-2/7
5	C	1375	48	66000	1.43	1.00	2007/1/12-2/7
6	A	110	600	66000	1.74		2007/2/7-3/5
6	B	1375	45	61875	2.55	1.47	2007/2/7-3/5
6	C	1375	48	66000	1.78	1.02	2007/2/7-3/5
7	A	110	600	66000	1.16		2007/3/9-4/12
7	B	1375	48	66000	1.10	0.95	2007/3/9-4/12
8	A	110	600	66000	3.70		2007/4/12-5/7
8	B	300	30	9000	4.80	1.30	2007/4/12-5/7
8	C	600	48	28800	2.90	0.78	2007/4/12-5/7
9	A	110	600	66000	1.06		2007/5/16-6/5
9	B	1375	1.5	2060	2.24	2.11	2007/5/16-6/5
9	C	1375	60	82500	1.10	1.04	2007/5/16-6/5
10	A	110	600	66000	3.60		2007/6/22-7/25
10	B	600	30	18000	2.43	0.68	2007/6/22-7/25
11	A	110	600	66000	2.90		2007/7/27-8/23
11	C	500	30	15000	3.50	1.21	2007/7/27-8/23
12	A	110	600	66000	3.40		2007/8/23-9/14
12	B	500	30	15000	3.80	1.14	2007/8/23-9/14
12	C	100	500	50000	3.05	0.90	2007/8/23-9/14
13	A	110	600	66000	1.64		2007/9/14-10/17
13	B	300	100	30000	1.23	0.75	2007/9/14-10/17
13	C	500	60	30000	1.30	0.79	2007/9/14-10/17
14	A	110	600	66000	3.07		2007/10/17-11/13
14	B	100	500	50000	2.76	0.90	2007/10/17-11/13
14	C	500	100	50000	1.68	0.55	2007/10/17-11/13
15	A	110	600	66000	1.51		2007/11/26-12/26
15	B	300	600	180000	1.37	0.91	2007/11/26-12/26
15	C	400	100	40000	1.08	0.72	2007/11/26-12/26
16	A	110	600	66000	0.89		2008/1/8-2/8
16	B	30	600	18000	0.77	0.87	2008/1/8-2/8
16	C	400	100	40000	0.86	0.97	2008/1/8-2/8
17	A	110	600	66000	2.01		2008/2/12-3/3
17	B	30	600	18000	1.65	0.82	2008/2/12-3/3
17	C	400	100	40000	1.67	0.83	2008/2/12-3/3
18	A	110	600	66000	2.92		2008/4/1-4/28
18	C	400	100	40000	2.80	0.96	2008/4/1-4/28

* Relative TMP increase rate is the rate difference when the TMP increase rate of the reference series A in each filtration run is assumed as "1", which equals to the ratio of the TMP increase rate of series B and/or C to that of the reference series A in each filtration run.

すべての実験で、同一攪拌条件 ($G=110 \text{ s}^{-1}$, $t=600 \text{ sec}$) で操作された A 系列を含むように行った。研究期間中、木曾川からの原水水質が経時的に変動したので、この系列は、攪拌条件の影響を比較する基準として用いた。A 系列の攪拌条件は、凝集による膜ろ過抵抗の制御に関する小規模膜ろ過実験の結果に基づいて求めた。G 値は、次式により計算した¹¹⁾：

$$G = \sqrt{\frac{\rho \cdot C \sum i (a_i v_i^3)}{2\mu V}}$$

ρ : 水の密度 ($=1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 20°C)

C: 攪拌羽根の抵抗係数 ($=1.5$)

a_i : 回転方向に垂直な攪拌羽根 i の面積 (m^2)

v_i : 攪拌羽根 i の平均速度 (m/s)

μ : 水の粘性 ($=1.0 \times 10^{-3} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$, 20°C)

V: 攪拌水量 (m^3)

4.2.4 水質分析方法

上水試験方法に従って、水質分析を実施した⁹⁾。

4.3 結果と考察

4.3.1 凝集攪拌条件が膜差圧に与える影響

攪拌強度 G と攪拌時間 t の組合せを変えたすべての膜ろ過実験における膜差圧 (TMP) の上昇速度値を前述 **Table 4.4** にまとめる。Run4の基準行程では、膜差圧上昇速度が明らかに異なっており、膜差圧上昇速度の最小値および最大値は、Run8/A系列およびRun16/A系列で、それぞれ、3.7 および 0.89 kPa/day になる。この違いは、**Table 4.1** から分かるように、原水の水質の変動によるところが大きいと考えられる。

攪拌強度および攪拌時間が膜差圧の上昇に与える影響を評価するために、膜差圧の相対的上昇を示すパラメータである相対的膜差圧上昇速度を採用した。このパラメータは、B系列およびC系列の膜差圧上昇速度を基準条件であるA系列の上昇速度で除して計算した。すべての実験条件における計算値も **Table 4.4** にまとめてあり、**Fig. 4.2** にプロットして、膜差圧上昇速度と Gt 値との関係を示した。水道施設設計指針では、急速攪拌 G 値範囲 $100\text{-}200\text{ s}^{-1}$ および、攪拌時間 t 範囲 $60\text{-}300\text{ sec}$ を提案している¹¹⁾。これは $6,000\text{-}60,000$ の Gt 範囲に相当しており、**Fig 4.2** にも図示している。図が示すように、膜差圧上昇速度を抑制できる最適凝集範囲は、約 $20,000\text{-}50,000$ の Gt 範囲内に存在するようである。 Gt 値が小さい ($10,000$ 未満) と、不可逆的膜ファウリングの発生抑止に効果がないことが分かった。このことは、Run 4/B系列 ($G=1375\text{ s}^{-1}$, $t=2.5\text{ sec}$) および Run 9/B系列 ($G=1375\text{ s}^{-1}$, $t=1.5\text{ sec}$) の実験による結果からも容易に理解できる。**Table 4.4** に示すように、これら2種類の実験では、最大攪拌強度 ($G=1375\text{ s}^{-1}$) を採用したとしても、攪拌時間が短すぎるので (2.5 および 1.5 sec)、結果として生じる相対的な膜差圧上昇速度は比較的高くなる (それぞれ、 1.38 および 2.11)。不十分な凝集では、最適凝集条件下で他の共存不純物と共にフロックを形成することがあるフミン質分子および微小懸濁粒子など、不可逆ファウリング原因物質の捕集にほぼ確実に失敗するが、これが、おそらく膜差圧上昇の理由であると考えている。Liらは、PAClで凝集処理した泥炭を含む水中 NOMのマイクロフロック特性を研究したが、 G 値が 660 s^{-1} の時、マイクロフロック ($0.1\text{-}5.0\text{ }\mu\text{m}$) の分布状態が30秒間の急速攪拌後に定常状態に達することを発見した。また、攪拌

時間を 300 sec まで増やすと、pH5.5 での凝集後の最終溶液の主要フロック分画である 5 μm を超えるサイズのフロックにおける捕集 NOM 率（すなわち、UV260/AI および DOC/AI の比率）が増加することを見つけた¹³⁾。

Run 16/B 系列の場合、 G 値がこの研究で調査した最小の値である $G=30 \text{ s}^{-1}$ と非常に小さくても、600 sec という攪拌時間で、膜差圧上昇速度が比較的低くなる（速度値は 0.87）という興味ある事実が分かった。この条件での Gt 値は 18,000 で、上記の最適 Gt 範囲に近い。攪拌時間を増やしたことで、攪拌強度がより弱い攪拌強度で形成される脆弱で、密度の小さいアルミニウムフロックへの不可逆ファウリング物質と言われているフミン分子の（例えば、吸着による）捕集率を高めたと思われる。

膜ファウリングは複雑なメカニズムを含んでいる。特に、清澄分離していない不純物の多分散混合物を含む表流水の処理に適用する場合、多く膜ろ過がこれにあてはまる。この研究で得た最適範囲は、膜ろ過を表流水に実際に適用する凝集条件を決定する際に、重要な基準となるかもしれない。ただし、将来は、異なった凝集条件において、フロック特性と水に残る非凝集成分の物理化学的特性を合わせて調査することで明確化する必要がある。

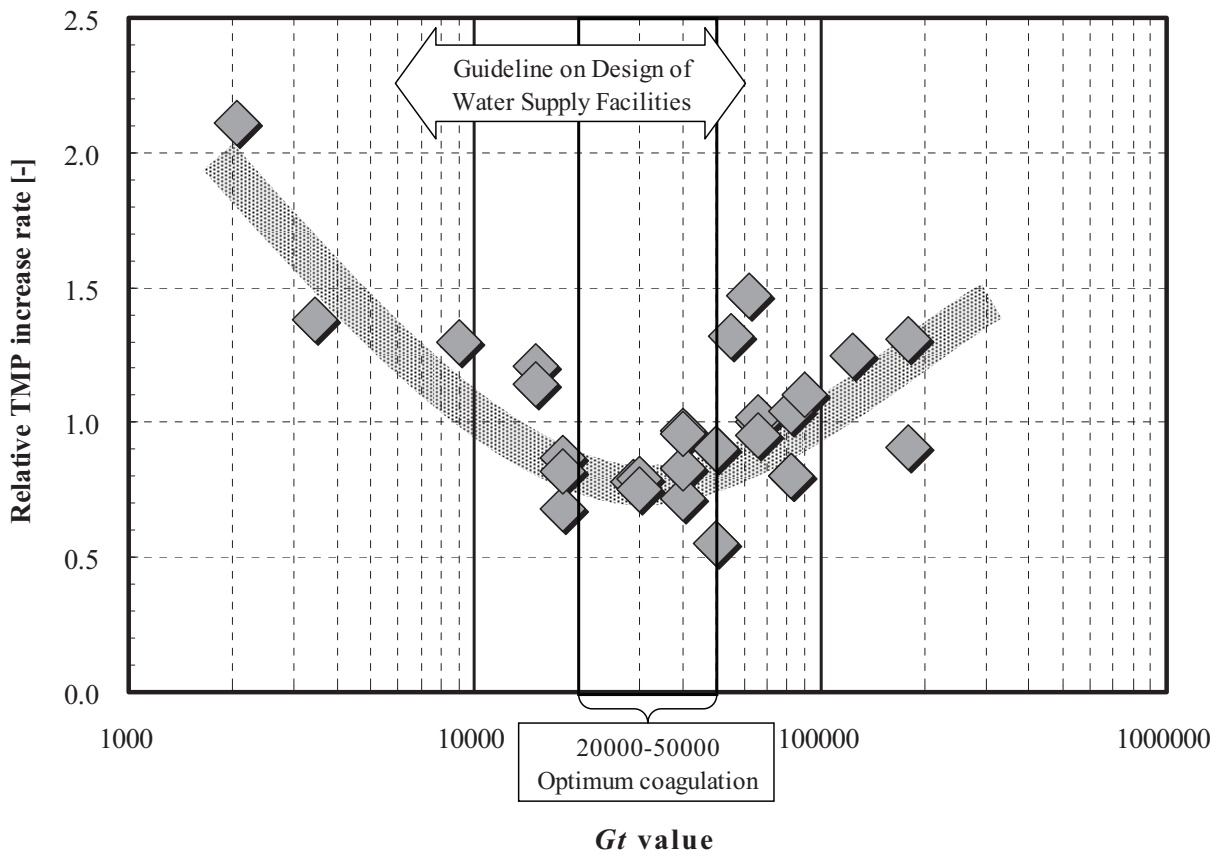


Fig. 4.2 Optimum coagulation range for membrane filtration

4.3.2 最適凝集 Gt 範囲の影響

凝集の最適 Gt 範囲の影響を次の側面から説明し検討する。

(1) 膜ろ過およびろ過水水質

Fig. 4.3 は、 Gt 値が 66,000 ($G=110 \text{ s}^{-1}$, $t=600 \text{ sec}$) の A 系列と、 Gt 値が 36,000 ($G=300 \text{ s}^{-1}$, $t=120 \text{ sec}$) の C 系列における原水濁度、混和槽 pH および膜差圧 (TMP) の経時的変化を図示している。両方の実験で、膜ろ過流束は $4 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、物理洗浄間隔は 180 min、また凝集剤注入率は 20 mg/L (10 % PACl 換算) とした。

この図から明らかなように、 Gt 値が 36,000 ($G=300 \text{ s}^{-1}$, $t=120 \text{ sec}$) の C 系列の膜差圧は、常時、 Gt 値が 66,000 ($G=110 \text{ s}^{-1}$, $t=600 \text{ sec}$) の A 系列よりも低い。降雨による原水水質低下時 (例えば、9 月 23 日周辺) の膜差圧上昇度合いも、原水濁度の経時的変化が示すように、小さかった。3 週間の実験の後、膜差圧の差は約 2 倍になった。

膜ろ過過程での水質分析結果を Table 4.5 に示す。TOC は両系列ともに、膜ろ過水は同じレベルであることが確認された。ただし、UV260 および総残留 Al は、 Gt 値が 36,000 ($G=300 \text{ s}^{-1}$, $t=120 \text{ sec}$) の C 系列膜ろ過水が、 Gt 値が 66,000 ($G=110 \text{ s}^{-1}$, $t=600 \text{ sec}$) の A 系列より低いことが明らかとなった。凝集の攪拌時間が十分とすると、最適な Gt 範囲である約 20,000-50,000 に Gt 値を含めることができる攪拌強度は、膜差圧の変化を軽減する効果があるようである。UV260 および凝集フロックに吸収されたアルミが示すようなフミン酸分子捕集率の向上、従って、ろ過水水質から推定されるような、凝集処理後の水中のファウリング原因物質量の低減は、C 系列の実験で性能がよかった理由であろう。上記のように、検証のため、フロックおよび異なった攪拌条件ではフロックにより捕集されなかった残留成分の物理化学的特性をさらに調査することが必要である。

Thomas らは、残留アルミニウム濃度が攪拌時間の増加と共に減少すると報告している¹²⁾。我々の研究結果が前記結果を裏付けるものではないとしても、攪拌強度 G の差が一因であろうし、また、凝集条件が膜ろ過に悪影響を与えていることは明らかである。

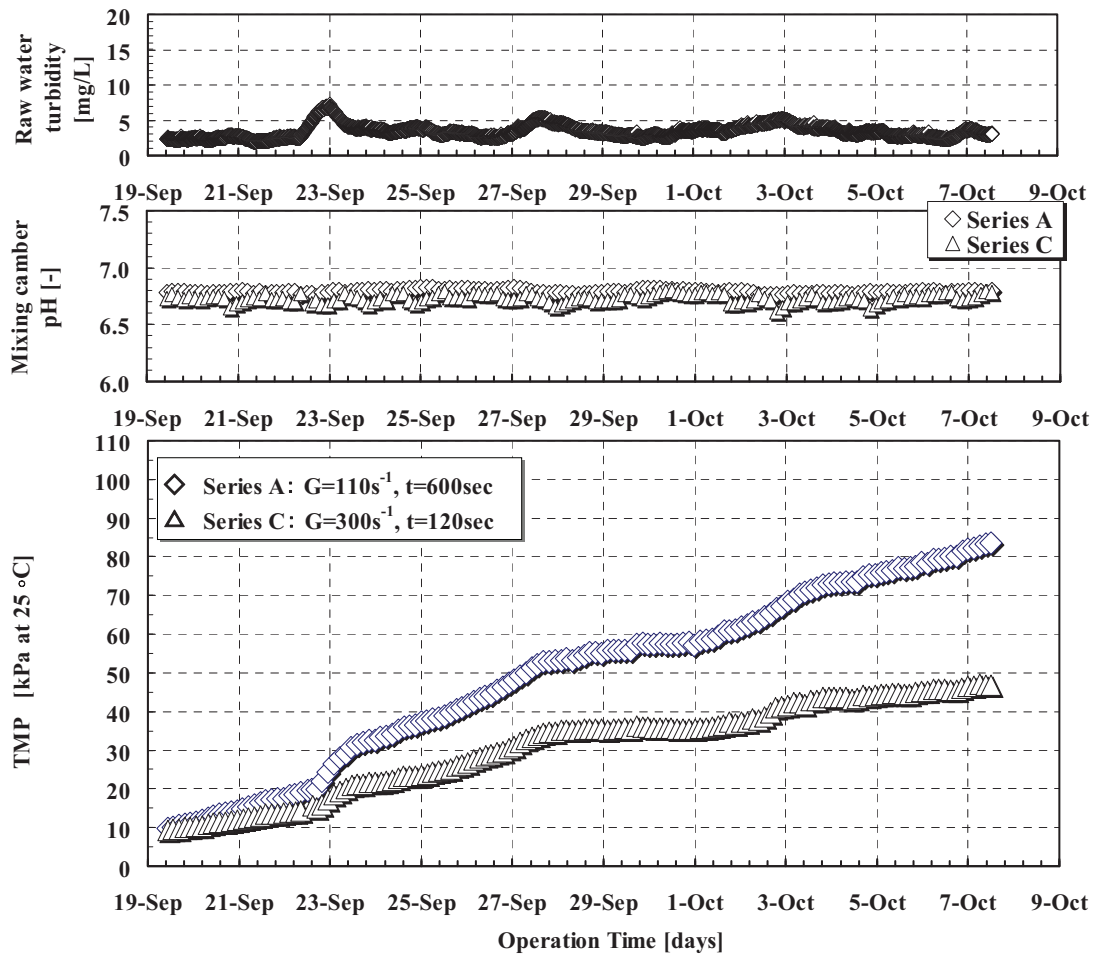


Fig. 4.3 Membrane filtration performance in the optimum coagulation range

Table 4.5 Water quality before and after filtration
(Samples of 2008/09/21)

	unit	Raw water	Series A filtrate	Series C filtrate
pH	-	7.2	7.1	7.0
Temperature	°C	15.0	14.0	14.0
Turbidity	mg/L	9.0	<0.1	<0.1
Color	degree	2.6	0.9	0.7
Total Fe	mg/L	0.12	<0.01	<0.01
Soluble Fe	mg/L	0.03	-	-
Total Mn	mg/L	0.012	0.002	0.002
Soluble Mn	mg/L	0.001	-	-
Total Al	mg/L	0.10	0.03	0.01
Soluble Al	mg/L	0.01	-	-
TOC	mg/L	2.4	0.7	0.7
DOC	mg/L	1.1	-	-
UV260	1/5cm	0.151	0.063	0.060
G value	s ⁻¹	-	110	300
Mixing time	sec	-	600	120

(2) 原水 pH の変動が膜ろ過性に与える影響

原水の pH および濁度の変動および膜差圧 (TMP) の経時的変化を Fig. 4.4 に示す。凝集剤注入率は、20 mg/L (PACl 換算) 相当とした。ほとんどの実験期間中、原水の pH は 7.1 にコントロールされた。pH 調整を行わない運転時間を約 1 週間続けた。この週の間、原水の pH は若干高くなったが、その値は約 7.5 であった。物理洗浄間隔 180 min、膜ろ過流束 $4 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ と変えずに維持した。

図から分かるように、 Gt 値が 66,000 ($G=110 \text{ s}^{-1}$, $t=600 \text{ sec}$) の A 系列の膜差圧は、pH の調整を行わなかった 12 月 11 日から 12 月 17 日にかけて急上昇した。しかし、 Gt 値が Fig. 4.2 に示す最適凝集 Gt 範囲に含まれるような 40,000 ($G=400 \text{ s}^{-1}$, $t=100 \text{ sec}$) である系列 C では、膜差圧上昇ペースの変化は小さかった。Li ら¹³⁾の報告によれば、水の pH を一定範囲内に下げると、Al または Fe 凝集剤で凝集されたマイクロフロックに捕集されるフミン分子量を高めることができるとされている。この知見を考慮すると、高 pH 期間中の膜差圧の動向に見られた上昇は、高 pH では凝集されなかったフミン分子に、全面的とは言わないまでも、部分的に原因があると当然考えられる。また、 Gt が適正な条件での凝集が、こうしたファウリング原因分子の残りを低減したのかもしれない (Fig. 4.4 に示す膜ろ過水の UV260 値が低いことから推定できる)。これら異なった 2 条件において、凝集後の水のフロックおよび残留 Al 形態が物理化学的特性で示しうる差も、上記で観測された差に関わっていると考えられ、この点に関しては、調査が望ましく、次の研究で調査を行うこととしたい。

なお、この図に示す結果が指摘するように、原水水質変動が膜差圧の変化に与える悪影響は、膜前凝集条件を最適化することで最小限に抑えることができる。

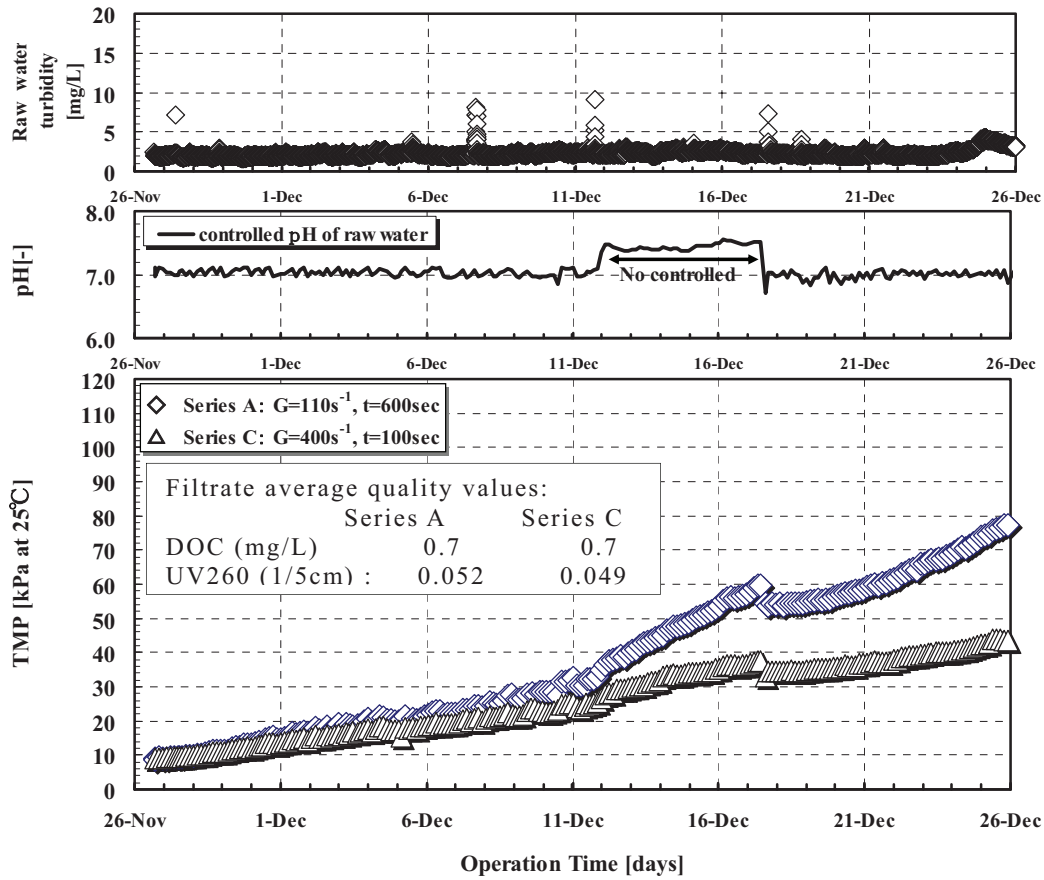


Fig. 4.4 Membrane filtration performance under varied pH

(3) 凝集剤注入率の低減効果

2種類の異なった凝集剤注入率における膜ろ過性能の比較を **Fig. 4.5** に示す。 Gt 値が 66,000 ($G=110\text{ s}^{-1}$, $t=600\text{ sec}$) の A 系列の実験条件では、凝集剤注入率を 20 mg/L に設定した。 Gt 値が 30,000 ($G=300\text{ s}^{-1}$, $t=100\text{ sec}$) の C 系列の実験条件では、凝集剤注入率を 17 mg/L (PACl 換算) に設定した。両実験ともに、pH は同程度に制御し、実験期間中の物理洗浄間隔を 180 min、膜ろ過流束を $4\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ とした。

約 2 週間 (4 月 28 日～5 月 13 日) にわたる運転期間では、前半は両系列ともに同じ膜差圧上昇傾向を示した。後半では見かけ上の傾向の差が現れ、 Gt 値が 30,000 ($G=300\text{ s}^{-1}$, $t=100\text{ sec}$) の C 系列の条件における膜差圧上昇速度は、 Gt 値が 66,000 ($G=110\text{ s}^{-1}$, $t=600\text{ sec}$) である A 系列の条件の場合よりも見かけ上小さくなった。 Gt 値が 30,000 の前凝集処理後、水中のファウリング原因物質残量が大きく低減したこと (この図の膜ろ過水中平均 UV260 が低いことから推定できる) は、凝集剤注入率が低くとも、上記で観測された結果の原因と考えられる。しかし、Al による不可逆ファウリングも考えられるので、凝集剤注入率が低いことによる影響を排除することはできない。 Gt 値を同じくした比較実験が望ましいが、上記で得た結果は、この研究で観察した最適範囲内の Gt 値を採用することで、膜差圧の変化に関する膜ろ過性能を犠牲にすることなく凝集剤注入率をおそらく低減できると考えられる。

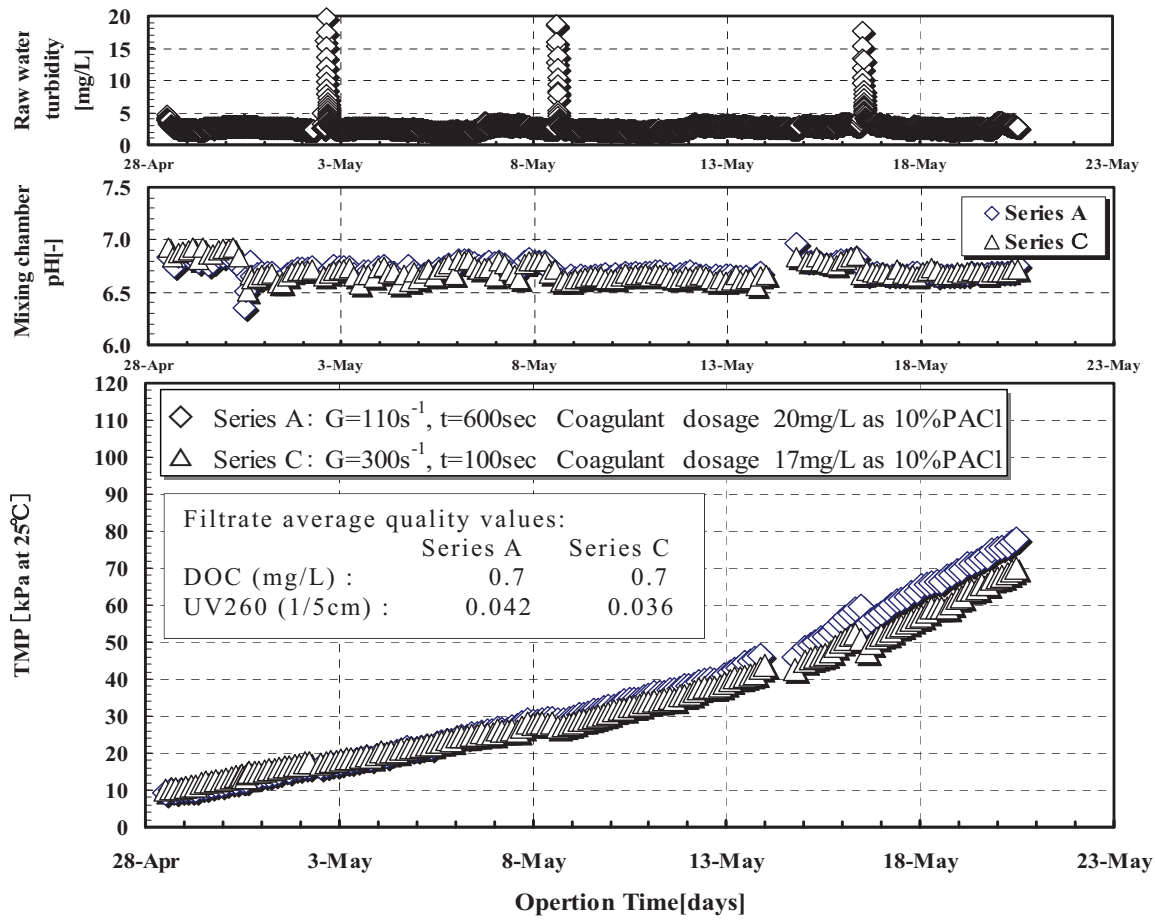


Fig. 4.5 Membrane filtration performance when coagulant dosage was reduced

4.4 まとめ

長期的な試験規模の前凝集処理を伴う木曾川水を原水とする膜ろ過実験による検討を行った。その結果を以下にまとめる。

- (1) 適正な攪拌強度および時間に基づく凝集は、従来の浄水処理施設の水源として使われてきた表流水を処理する前処理プロセスとして凝集が利用される場合、不可逆膜ファウリングの発生を制御する上で重要である。 $30\text{-}1375\text{ s}^{-1}$ の範囲内の G と $1.5\text{-}2.5\text{ sec}$ の攪拌時間 t との特定の組合せによる Gt 範囲 $2,060\text{-}180,000$ をこの研究で調査したが、膜差圧 (TMP) 上昇速度を抑制できる最適凝集範囲が約 $20,000\text{-}50,000$ の範囲内に存在するようである。この範囲は、水道施設設計指針¹¹⁾で提案している範囲 $6,000\text{-}60,000$ より狭く、また、適正な前凝集処理条件を容易に決定する参考となりうる。 $10,000$ 未満の Gt 値に対して、膜差圧の相対的上昇速度の値が大きくなる。
- (2) 最適 Gt による前凝集処理は、原水水質の変動がろ過中の不可逆膜ファウリングの発生に与える影響を軽減し、凝集剤注入率を減らすことができた。

今後、本章研究で調査した Gt の影響に関わるメカニズムを明らかにするため、サイズ、組成および電荷密度などのフロックの物理化学的特性、凝集後にフロックに捕集されなかった残留成分の物理化学的組成など、さらにフロックと膜との相互作用についての詳細な研究が必要であると考えている。

参考文献

- 1) A.M. Jack, M.M. Clark: Using PAC-UF to treat a low-quality surface water, *Journal of the American Water Works Association*, Vol.90, No.11, pp.83–95, 1998.
- 2) C. Guigui, J.C. Rouch, L. Durand-Bourlier, V. Bonnelye, P. Aptel: Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production, *Desalination*, Vol. 147, pp. 95–100, 2002.
- 3) S.H. Lee, B.C. Lee, S.Y. Moon, Y.S. Choi, N.Y. Jang, Y. Watanabe: Evaluation of a MF membrane system composed of pre-coagulation-sedimentation and chlorination for water reuse, *Water Science and Technology*, Vol. 54, No. 10, pp. 115–121, 2006.
- 4) A.A. Karimi, J.C. Vickers, R.F. Harasick : Microfiltration goes Hollywood: the Los Angeles experience, *Journal of the American Water Works Association*, Vol. 91, No. 6, pp. 90–103, 1999.
- 5) A. Maartens, P. Swart, E. P. Jacobs : Feed-water pre-treatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter, *Journal of Membrane Science*, Vol. 163, pp. 51–62, 1999.
- 6) K.J. Howe, A. Marwah, K.-P. Chio, S.S. Ahham: Effect of coagulation on the size of MF and UF membrane foulants, *Environmental Science & Technology*, Vol. 40, pp. 7908–7913, 2006.
- 7) Kevin Young-june Ohoi, B.A. Dempsey: In-line coagulation with low-pressure membrane filtration, *Water Research*, Vol. 38, pp. 4271–4281, 2004.
- 8) K. Kimura, T. Maeda, H. Yamamura, Y. Watanabe: Irreversible membrane fouling in microfiltration membranes filtering coagulated surface water, *Journal of Membrane Science*, Vol. 320, pp. 356–362, 2008.
- 9) Standard Methods for Examination of Water: *Japan Water Works Association*, Tokyo, Japan, 2001.
- 10) Yuka Ando: Investigation of coagulation conditions for controlling membrane filtration resistance, *Master thesis of Gifu University*, 2008.
- 11) Guidelines on Design of Water Supply Facilities: *Japan Water Works Association*, Tokyo, Japan, 2000.
- 12) Thomas Myne, Johannes Altmann and Tor Ove Leiknes: *The 9th International Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Treatment*, June 2010, Trondheim, Norway.

- 13) 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 Science and Technology*, Vol. 57, No. 1, pp. 83–90, 2008.

第5章 前塩素と前凝集を 組み合わせた膜ろ過 浄水システム

5.1 はじめに

生物にとって欠かせない水は、人類の文明発展により深刻な水不足地域の拡大、工場や家庭の廃水、農薬及び有機溶媒などの化学物質流入等によって悪化をたどっている。加えて病原性微生物やウィルスの脅威などの多く問題を抱えている。わが国の水道水源も、社会活動の発展に伴う水源域の都市化によって富栄養化が進行している。このような水環境の中、水道水源の保全や浄水処理施設の整備・運営事業は、安心・安全な水道水を供給するための重要な社会基盤としての役割を果たしている。しかし、近年、水道水源として利用されている閉鎖性水域を中心に藻類が大量に発生し、凝集阻害、ろ過障害、異臭味などの浄水処理障害を引き起こしている¹⁾。その対策として、凝集沈殿砂ろ過法に代表される従来の浄水処理に加え、活性炭吸着処理、オゾン処理といった高度処理技術を組み合わせて導入されている。

一方、従来の凝集沈殿砂ろ過法に代わる浄水技術として膜ろ過処理が注目を集めている。膜ろ過処理は、従来の浄水処理システムである砂ろ過法と比較して100-1000倍の固液分離能力を有しており、除濁・

除菌、容易な維持管理、省スペース等といった点が評価され、1980年代からフランス、米国、オーストラリアなどの国々において浄水処理として導入が始まっている。我が国の浄水施設においても、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、精密ろ過膜（MF膜）および限外ろ過膜（UF膜）を用いた膜ろ過技術が1993年度より採用され、中小規模浄水場を中心に導入が進んでいる²⁾。

しかし、膜ろ過処理は圧力差を駆動力とした固液分離技術であるため、膜の目詰まり、すなわち膜ファウリングが生じて、膜透過性能が劣化する。一般的に、膜ファウリングには、可逆的膜ファウリングと不可逆的膜ファウリングがあり、逆圧洗浄やエアバブリングといった物理的逆流洗浄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⁾と言われている。長期間膜を用いることで不可逆的膜ファウリングは進行し、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を増加させている。そこで、不可逆的膜ファウリングの進行した膜は、薬品洗浄によって回復させる。薬品洗浄に使用する薬品は、クエン酸、硫酸や水酸化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウムなどが挙げられ、使用した薬品廃液処分も問題となる。したがって、不可逆的膜ファウリングを抑制することは膜ろ過処理を長期間安定的に運転するために重要な課題である。膜ファウリングの検討は、有機膜（高分子膜）を用いて、主に河川水を対象として研究が進められている⁴⁾。膜ファウリング物質は水源によって異なるが、特に閉鎖性水域においてはフミン質に代表されるような自然水中に含まれる天然有機物（NOM：Natural Organic Matter）以外に多糖類やタンパク質様の親水性有機物質による膜ファウリングへの影響が報告されている⁵⁾。藻類を含有する水道水源では、細胞自体がタンパク質や脂質であることや、代謝活動によって産生する糖やタンパク質等の有機物を水中に放出すること^{6,7)}、さらに死んだ藻類細胞の微生物による分解産物などにより、膜ファウリングへ与える影響は大きいと考えられる⁸⁻¹¹⁾。

膜ファウリングを抑制する手法として、膜処理の前段で何らかの前処理を行うことは有効な手段である。一部の研究では、前塩素を膜処理の前段処理¹²⁾として使用し膜ファウリングを軽減できる例が報告されている。また、凝集が膜ファウリングを軽減し、同時に一定量のフミン質を除去できる効果的な前処理プロセスであることを明らかにし

ている¹³⁾。一方で、凝集前処理が膜ファウリングを悪化させたことを明らかにした研究も報告されている¹⁴⁾。今後、富栄養化の進行した閉鎖性水域を水源として、膜ろ過処理の導入を考えた場合、藻類による膜ファウリングへの影響が考えられる。しかしながら、藻類を含有している水源の膜ファウリングおよび改善策について、研究例が少ないのが現状である。

本章では、冬季毎に藻類が増殖する霞ヶ浦を対象としたパイロットプラントを設置し、第4章で実施した Gt 値を参考に、塩素処理や凝集処理といった前処理を組み合わせた膜ろ過浄水処理実験を実施し、同システムの有効性と前処理の膜ファウリング抑制効果に与える影響を検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 実験場所

実験は、茨城県企業局鹿行水道事務所鰐川浄水場内に実験プラントを設置して行った。鰐川浄水場は、利根川水系に属し霞ヶ浦の北浦と西浦をつなぐ鰐川に取水塔を持ち、霞ヶ浦を水道水源とする浄水場の中で最下流に位置する。Fig. 5.1 にその概要をまとめた¹⁵⁾。

Lake Kasumigaura

The sea trace lake which I belong to Tonegawa water system flowing through Kanto plains, and is located in the low level ground of Southeast Ibaraki.

Feature

- ① Shallow water depth
 - ② A long residence time
 - ③ A large basin area
- ⇒ **Easy to progress in water pollution by eutrophication from natural conditions**

Lake area	About 220km ²
Basin area	2135km ³
Pondage	850 million m ³
Waterdepth	Ave.4m/Max.7m
Residence time	About 200days

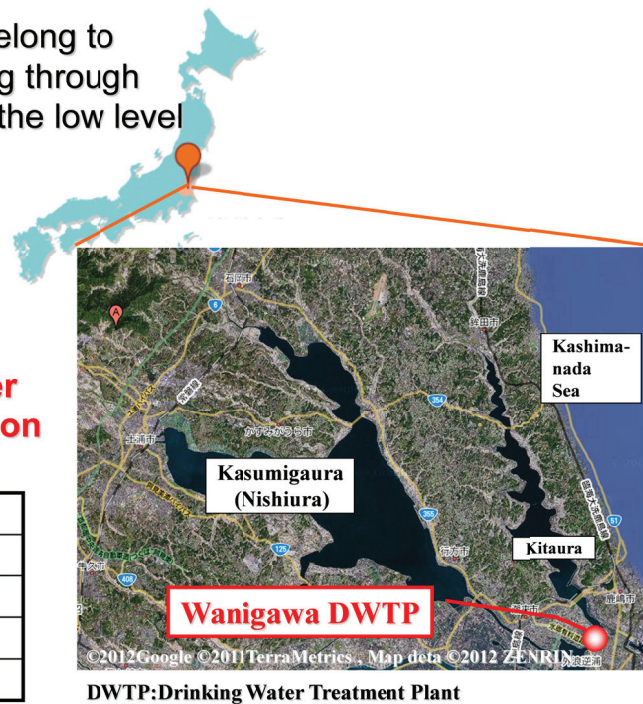


Fig. 5.1 Information of Lake Kasumigaura

5.2.2 実験原水

この研究における原水性状把握のため、水質分析を2012年2月から2013年2月に行った。**Table 5.1** に水質分析結果を示す。原水濁度は、9-24 度の範囲で推移し、平均 16.1 度で比較的安定していた。また、原水 pH は、7.4-8.8 の範囲で推移し平均 8.1 であった。秋季から冬季にかけて pH 8.5 を超える時期があり、アルカリ域による凝集性の低下が懸念された。溶解性有機炭素 (DOC) は夏季増加し、冬季低下する傾向を示した。UV260 は、夏季増加し、冬季低下する傾向を示した。臭気物質である 2-メチルイソボルネオール (以下 2-MIB) は < 1-375 ng/L の範囲で推移、ジェオスミンは < 1-825 ng/L の範囲で推移した。一般細菌は 150-47,000 CFU/L の範囲で推移、藻類は 4,040-59,700 cell/mL で推移し、一般細菌より藻類が多いことが明らかであった。また、後掲した 5.3.4 長期膜ろ過試験 **Table 5.6** に示すように冬季に藻類数が増加した。

なお、水質分析は上水試験方法¹⁶⁾に準じて行った。詳細な方法は 5.2.4 水質分析方法に示した。

Table 5.1 Raw water quality (Feb. 2013 – Feb. 2012)

Analysis item		Ave	Max	Min	Number of samples
pH	—	8.0	8.8	7.4	20
Turbidity	degree	16.1	24.0	5.1	20
Color	degree	6.9	12.0	3.0	20
Total - Fe	mg/L	0.41	0.96	0.11	20
Soluble - Fe	mg/L	0.03	0.06	<0.01	20
Total - Mn	mg/L	0.105	0.280	0.040	20
Soluble - Mn	mg/L	0.010	0.039	<0.005	20
Total - Al	mg/L	0.39	0.78	0.08	20
Soluble - Al	mg/L	0.05	0.12	0.02	20
TOC	mg/L	3.3	3.8	2.9	20
DOC	mg/L	3.2	3.6	2.8	20
UV260	cm ⁻¹	0.079	0.105	0.055	20
THMFPs	mg/L	0.092	0.131	0.070	20
THMs	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	20
Chlorine demand	mg/L	4.8	6.6	3.8	17
Ammonia nitrogen	mg/L	0.09	0.17	0.04	17
Nitrate nitrogen	mg/L	0.30	0.81	0.02	16
2-MIB	ng/L	108	375	<1	122
Geosmin	ng/L	30	141	<1	122
Number of general bacteria	CFU/mL	5,700	47,000	150	20
E.coli	NPN/100mL	14	61	<1	19
Total algae count	cell/mL	25,400	59,700	4,040	43

5.2.3 実験条件

(1) ジャーテスト

凝集剤注入率および凝集 pH による有機物除去への影響を確認するためジャーテストを実施した。ジャーテストに用いた原水は 2013 年 2 月 23 日に採水したものである。このときの原水水質は、pH 8.2、DOC 3.2 mg/L、UV260 0.063 cm⁻¹、濁度 18 度、アルカリ度 86.7 mg-CaCO₃/L、藻類数 51,750 cell/mL であった。凝集剤はポリ塩化アルミニウム (PACl; Al₂O₃ 10.0 %, 塩基度 54 %) を使用した。実験は pH を調整しない原水とあらかじめ希硫酸で pH 7.0 に調整した条件で実施した。

ジャーテスターは宮本製作所製のものを用い、ガラス製の 2000 mL ビーカーに 1000 mL の原水を入れ、PACl の注入率 0, 40, 70, 100, 150, 200, 300 mg/L as PACl になるように添加し、直ちに攪拌を開始した。攪拌条件は、 G 値 123 s⁻¹にて 5 分間の急速攪拌、 G 値 28 s⁻¹にて 10 分間の緩速攪拌を行い、その後、10 分間静置して、その上澄みを公称孔径 0.1 μm の小型セラミック膜 (長さ 100 mm, 外形 30 mm) で膜ろ過し、UV260 と TOC を測定した。

(2) 膜ろ過実験装置

膜ろ過実験装置を Fig. 5.2 に示す。実験装置は、pH 調整槽、塩素接触槽、凝集混和槽の前処理および膜ろ過処理から構成される。pH 調整槽では、0.2 %希硫酸を連続的に添加して、凝集後の pH が 6.8 になるように自動調整した。塩素接触槽では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次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (有効塩素濃度 10 %) を用い、前塩素として 2.0-6.0 mg/L の範囲で注入した。また、原水と塩素の接触時間は、塩素接触槽 5 分、凝集混和槽 2 分の計 7 分間とした。凝集混和槽では凝集剤 (PACl) の注入を行い、実験条件に応じて注入率を 0, 60, 80, 100 mg/L as PACl とした。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のみ行った。攪拌条件は G 値 88-670 s⁻¹、攪拌時間 2 分とした。なお、本装置が凝集フロックの粗大化に必要な緩速攪拌槽を持っていないのは、膜モジュール内での再凝集に伴いフロック形成が促進されフロック形成操作が不要となるからである¹⁷⁾。

実験には同仕様同形式の膜ろ過装置を 3 系列用意した。運転方式は定流量デッドエンド方式であり、120 min 毎の定期的な物理洗浄 (逆流

洗浄) が自動で実施できるようになっている。膜差圧は膜モジュールの一次側 (原水) に設置した圧力計 (P1) と二次側 (膜ろ過水) 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。

物理洗浄操作は、膜ろ過水を物理洗浄水槽に溜め、0.5 MPa の一定圧で加圧して、二次側から一次側へ逆流させる逆圧・逆流洗浄工程と膜ろ過セル内を 0.2 MPa で加圧し、セル内の固形物を加圧空気で押し出すブロー工程により行った。物理洗浄排水は固形物が圧密化されているため沈降性に優れ、1 時間ほどで上澄水と沈降汚泥に分離できる。なお、膜モジュールにおける水回収率は 98.8 % であるが、物理洗浄排水の上澄水を返送することによって 99.9 % 程度の回収率向上が見込まれる。

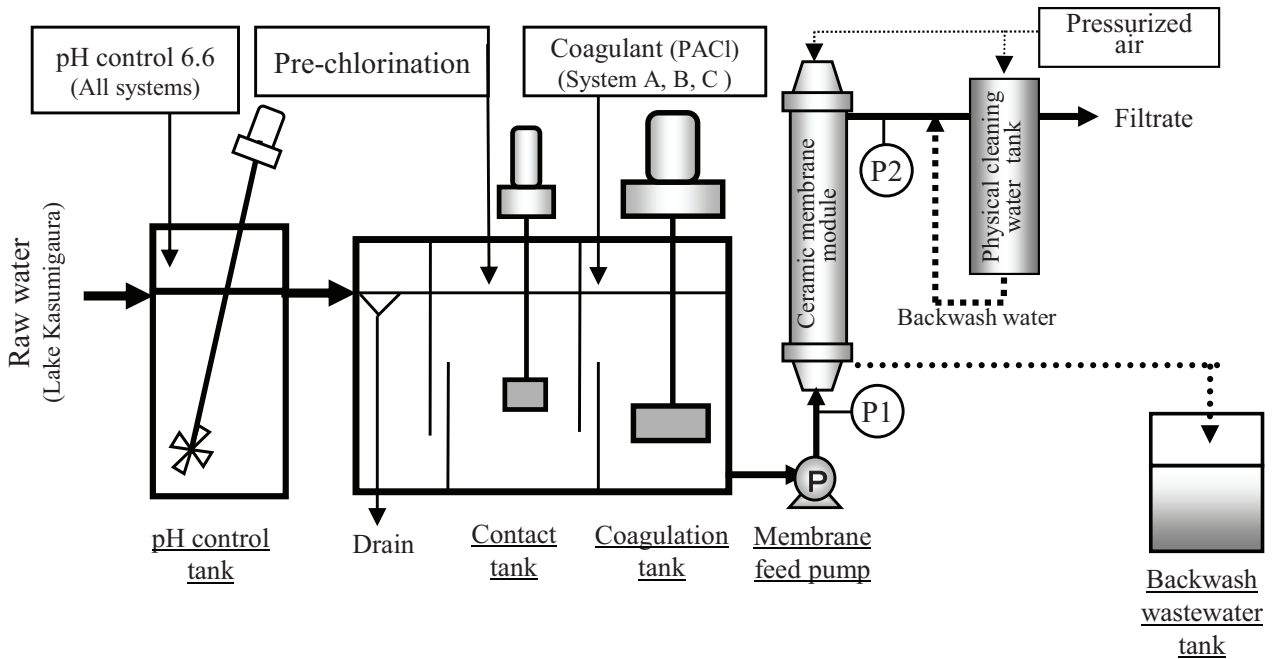


Fig. 5.2 Experiment system

5.2.4 水質分析方法

Table 5.2 および **Table 5.3** に、上水試験方法¹⁶⁾に準じて行った水質測定項目と測定原理を示した。

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 (アドバンテック 110 mm)、DOC では 0.45 μm 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)、UV260 では 1 μm 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。塩素要求量は次亜塩素酸ナトリウムを種々の注入率で添加したものを水温 20°C で 16 時間反応させ、その後、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) した。そして、塩素注入率と遊離残留塩素をプロットした図より残留塩素として 0.1 mg/L となる塩素注入量を塩素要求量として求めた。藻類数は、藍藻, クリプト藻, 渦鞭毛藻, 黄金藻, 黄緑藻, 珪藻, ユーグレナ藻, 緑藻数の合計で表した。測定は上水試験法¹⁶⁾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な台に置いて 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、生物数を計数した。

Table 5.2 Water quality measurement items and principles (1)

測定項目	単位	分析方法	前処理	測定原理	分析装置
pH	—	ガラス電極法	無し	ガラス電極と比較電極を試料に入れ両電極間に生じる電位差を測定	東亜DKK HM-60G
濁度	度	積分球式光電光度法	無し	散乱光量,散乱光量+透過光量の比	三菱化成 SEP-PT-706 D
色度	度	透過光測定法	1500×g, 15分遠心分離	水の類黄色ないし黄褐色の程度を、波長390nm付近の吸光度により測定	日本電色 Water Analyzer 2000N
Total - Fe (全鉄)	mg/L	ICP法	硝酸による加熱分解	霧状にした試料液をプラズマ内でイオン化し、その発光強度を測定	島津 ICPS-7510
Soluble - Fe (溶解性鉄)	mg/L	ICP法	No.5Cでろ過後硝酸加熱分解	同上	同上
Total - Mn (全マンガン)	mg/L	ICP法	硝酸による加熱分解	同上	同上
Soluble - Mn (溶解性マンガン)	mg/L	ICP法	No.5Cでろ過後硝酸加熱分解	同上	同上
Total - Al (全アルミニウム)	mg/L	ICP法	硝酸による加熱分解	同上	同上
Soluble - Al (溶解性アルミニウム)	mg/L	ICP法	No.5Cでろ過後硝酸加熱分解	同上	同上
TOC(有機炭素)	mg/L	燃焼酸化法	塩酸にてpHを2程度	燃焼酸化-非分散型赤外線ガス分析法	島津 TOC-V CPH
DOC (溶解性有機炭素)	mg/L	燃焼酸化法	0.45μmろ過後、塩酸にてpHを2程度	同上	同上
紫外線吸光 (E260)	260nm, 5cmセル	吸光光度法	1μmガラス繊維ろ紙でろ過	波長260nmの吸光度を50mmセルで測定	島津 UV-1650PC
トリハロメタン生成能	mg/L	試料液をpH7.0±2に調整し次亜塩素酸ナトリウムを添加したものを水温20℃で反応させ、24時間後に遊離残留塩素1-2mg/Lにしたものを調製液とする		バイアル瓶にヘッドスペースができるように入れた調製液を60℃で保温し、気相に移行させた目的成分を測定	[HS] GERSTEL MPS2XL [GC/MS] Agilent 7890A(GC) + 5975C(MS)
トリハロメタン	mg/L	pHが約2となるように塩酸(1+10)を加え、アスコルビン酸ナトリウムを添加		試料液中の目的成分をHeガスでパージして気相に追い出し、トラップ管に濃縮後、加熱脱着してGC/MSにて測定	[PT]Tekmar 4000J+ AQUAauto7 0 [GC/MS] 島津 GC/MS-QP 2010

Table 5.3 Water quality measurement items and principles (2)

測定項目	単位	分析方法	前処理	測定原理	分析装置
塩素要求量	mg/L	D P D 比色法	次亜塩素酸ナトリウムを種々の注入率で添加したものを水温 20℃で所定時間反応させる	所定時間反応後に DPD 液体試薬と緩衝液を添加し発色させ残留塩素を測定し、塩素注入率と残留塩素をプロットした図より塩素要求量を求める	水道機工 残塩 チェッカー CRP-1000
臭化物イオン	mg/L	イオンクロマトグラフ法	0.2μmメンブランフィルターでろ過	分離カラムで試料中のイオン種成分を分離、紫外可視部吸収検出器で測定	DIONEX ICS-1000
臭素酸	mg/L	イオンクロマトグラフポストアラム吸光光度法	0.2μmメンブランフィルターでろ過	分離カラムで試料中の臭素酸イオンを分離、ポストアラムにより三臭化イオンとして紫外部吸光度を測定	DIONEX ICS-2000
2-MIB	ng/L	パージ・トラップ GC/MS 法	アスコルビン酸ナトリウム添加	試料液中の目的成分を Heガスでパージして気相に追い出し、トラップ管に濃縮後、加熱脱着して GC/MSにて測定	[PT] Tekmar PT5000J+ AQUAauto70 [GC/MS] 島津 GC/MS-QP 2010
ジェオスミン	ng/L	パージ・トラップ GC/MS 法	同上	同上	同上
一般細菌	CFU/mL	標準寒天培地法	必要に応じてリン酸塩緩衝液で希釈	標準寒天培地を用いて、36±1℃、24±2時間で混釈培養により測定	サンヨー インキュー ベーター MIR-552
大腸菌	MPN/mL	特定酵素基質培地法	同上	MMO-MUG培地を用いて、36±1℃、26±2時間で培養し最確数法により測定	同上
藻類数	cell/mL	枠付界線入りスライドガラス法 (枠付法)	グルタルアルデヒドにて固定	光学顕微鏡観察により植物プランクトンを計数	オリンパス 顕微鏡 (位相差装置付) BX-50

5.3 結果と考察

5.3.1 凝集剤注入率と凝集 pH による有機物除去への影響

凝集剤注入率と凝集 pH による有機物除去の影響を検討するため、ジャーテスト後の凝集水をセラミック膜で膜ろ過した。その結果を **Fig. 5.3** に示した。

図の横軸には凝集剤 (PACl) 注入率で表し、図の縦軸は 0.1 μm セラミック膜でろ過した UV260 (左縦軸)、TOC (右縦軸) で表した。両指標ともに凝集剤注入率の増加に伴って、それぞれの濃度値が減少するが、減少の度合いは TOC より UV260 の方が顕著であった。また、凝集 pH の影響については、凝集剤注入率 300 mg/L as PACl の場合を除き、凝集後の pH が約 8.5-6.7 の範囲であった凝集 pH 調整無の場合に比べて、凝集後の pH が約 7.1-6.3 の範囲であった凝集 pH 調整有の場合の方が TOC と UV260 の値が小さくなっていた。これは、フミン質のような水中有機物の凝集による除去性は pH をアルカリ側から酸性側に抑えることによって改善される既往の知見¹⁸⁾を反映した結果であると考えられる。

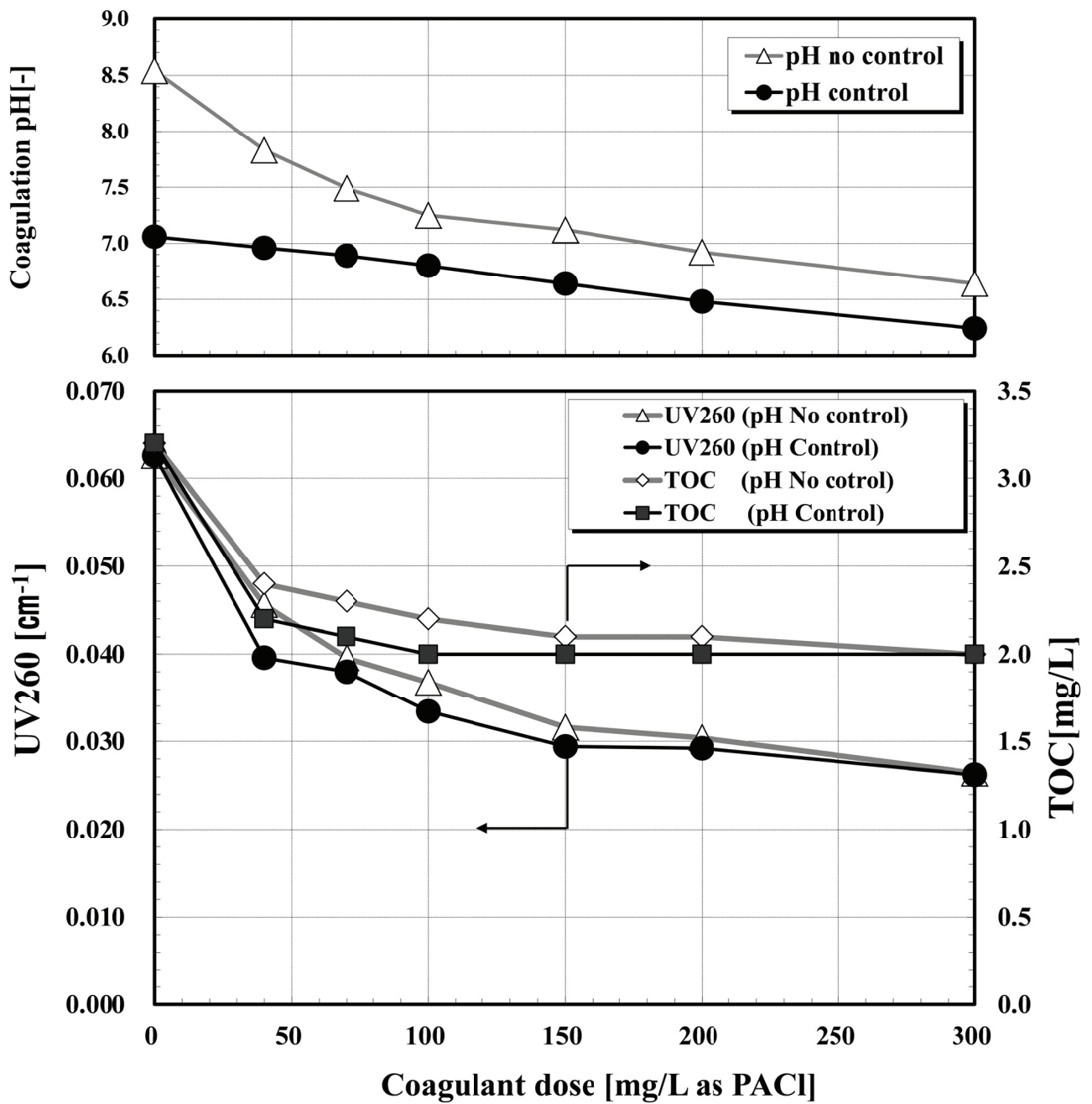


Fig 5.3 Effect of coagulant dosage on pH and UV260-based organic matter (Raw water sampling Date February 23, 2013)

5.3.2 前塩素処理が膜差圧に与える影響

Fig. 5.4 に前塩素注入率と膜差圧の挙動について示す。

実験は Fig. 5.2 に示す実験装置を 3 系列使用した。凝集剤 (PACl) 注入率は 60 mg/L as PACl の一定とし、膜ろ過流束は $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、物理洗浄間隔 120 min で実験を行った。この実験期間中における平均的な膜ろ過水中の残留塩素濃度は、B 系列 (System B) は前塩素注入率 2 mg/L に対して 0.02-0.2 mg/L、C 系列 (System C) は前塩素注入率 4 mg/L に対して 0.3-0.7 mg/L であった。実験を開始して約 2 週間後の膜差圧は、前塩素注入率 0 mg/L で 90 kPa、B 系列の前塩素注入率 2 mg/L では 50 kPa、C 系列の前塩素注入率 4 mg/L で 28 kPa となった。このように膜差圧は、前塩素注入率や膜ろ過水中の残留塩素の増加によって変化を生じた。Table 5.4 に実験開始時、中間、実験終了直前の 3 回採取した原水と膜ろ過水の DOC、UV260 の平均値を示す。前塩素注入率が増加しても DOC は変わらないが、UV260 は低下している。

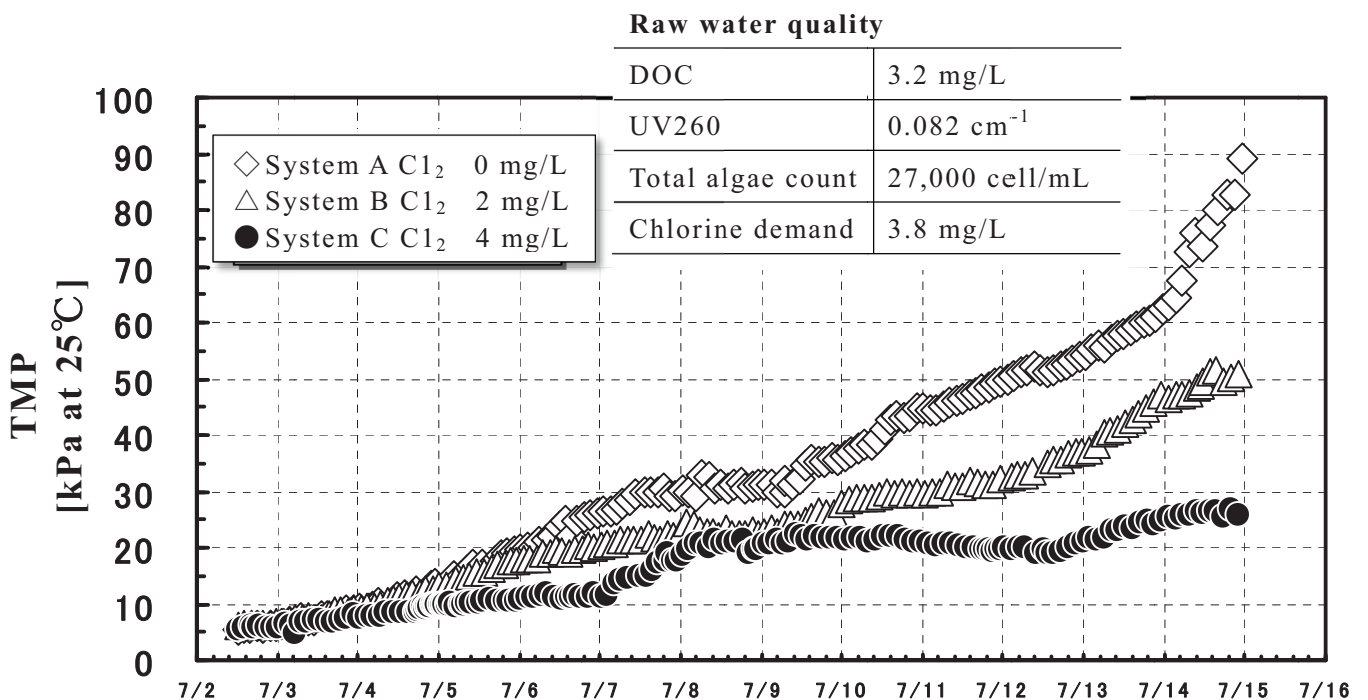


Fig. 5.4 Effect of chlorine dosage on transmembrane pressure development (coagulant dosage was fixed at 60 mg/L as PACl)

Table 5.4 Concentration changes of organic matter before and after membrane filtration

	DOC [mg/L]		UV260 [cm ⁻¹]	
	Ave	Standard deviation	Ave	Standard deviation
Raw water	3.2	0.16	0.082	0.002
System A filtrate (Pre-Cl ₂ 0mg/L)	2.3	0.08	0.052	0.001
System B filtrate (Pre-Cl ₂ 2mg/L)	2.4	0.05	0.046	0.001
System C filtrate (Pre-Cl ₂ 4mg/L)	2.3	0.08	0.042	0.001

この結果は、フミン質様物質の構造変化が起こり、その変化後の物質は、膜ファウリングしにくい物質になったと考えられる。一般的に、膜孔径よりも大きな微粒子は膜面上に堆積するので物理洗浄などで排除しやすく可逆的膜ファウリングとなる。一方、膜孔径よりも小さな粒子は膜孔径の奥に侵入するため不可逆的膜ファウリングを引き起こす。この膜ファウリング抑制について、既往の研究では前塩素処理による膜ろ過水中の残留塩素の確保により、塩素による膜に対する洗浄効果が発揮される効果があることが報告されている^{12, 19)}。本実験では、残留塩素が常に 0.02-0.7 mg/L の範囲にあるので、残留塩素による洗浄効果が膜ファウリングを抑制させた一因と考えられる。また、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) での凝集を行っており、凝集剤によるファウリング物質の捕捉が一定と考ええると、前塩素によってフミン質のようなファウリング物質の親水性や疎水性等から見た性状に変化が生じ、それによって膜への付着の容易さや付着の量が変わったことも寄与しているのではないかと推測される。

5.3.3 凝集処理が膜差圧に与える影響

筆者らは、河川表流水を対象とした実験を行い凝集剤注入率一定の条件において膜差圧抑制に最適な凝集攪拌条件が存在¹⁹⁾することを報告している。そこで、攪拌集条件が膜差圧に与える影響を知るため、**Fig. 5.2** に示す実験装置を 3 系列使用し実験を行った。膜ろ過流束 $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、物理洗浄間隔 120 min、凝集剤注入率 60 mg/L as PACl の一定で開始した。前塩素注入率は、膜ろ過水の残留塩素濃度が 0.5 mg/L 付近に維持されるように注入率 4 mg/L 付近で微調整を行った。**Fig. 5.5** に凝集条件による膜差圧の変化について示す。図に示すように、混和時間 t を一定にした実験において、攪拌 G 値が高いほうが膜差圧は低くなる結果を示した。

Table 5.5 に凝集 G 値と膜ろ過水の DOC, UV260 を示す。本結果は、実験開始時、中間、実験終了直前の 3 回採取し、分析を行った結果の平均値である。表に示すように攪拌 G 値による水質への影響は認められなかった。これは不十分な凝集では、最適凝集条件下で他の共存不純物とともにフロックを形成することがあるフミン質巨大分子および微小懸濁粒子など、不可逆的膜ファウリング原因物質の捕集が難しいことに起因しているものと考えられる。 G 値の凝集フロック性状に対する影響について、Li²¹⁾らは、PACl で凝集される泥炭地水中の天然有機物 (NOM) のフロックの性状を有機物の分子量分布とフロックへの捕捉率に基づいて検討し、 G 値を 660 s^{-1} まで増加させると、 $0.1\text{-}5 \text{ }\mu\text{m}$ のフロックの分布は 30 秒の急速攪拌で定常状態に達し、攪拌時間を 300 sec まで増やすと大きなフロック ($5 \text{ }\mu\text{m}$ 以上) による NOM の捕捉率 (UV260/Al および DOC/Al の比率) が増加することを報告している。**Fig. 5.5** のように、高い G 値で膜差圧の上昇度合いが抑えられたのは、このような G 値の違いによるフロック成長の違いが関わっていることと考えられる。

Raw water quality	
DOC	3.5 mg/L
UV260	0.071 cm ⁻¹
Total algae count	32,700 cell/mL
Chlorine demand	4.1 mg/L

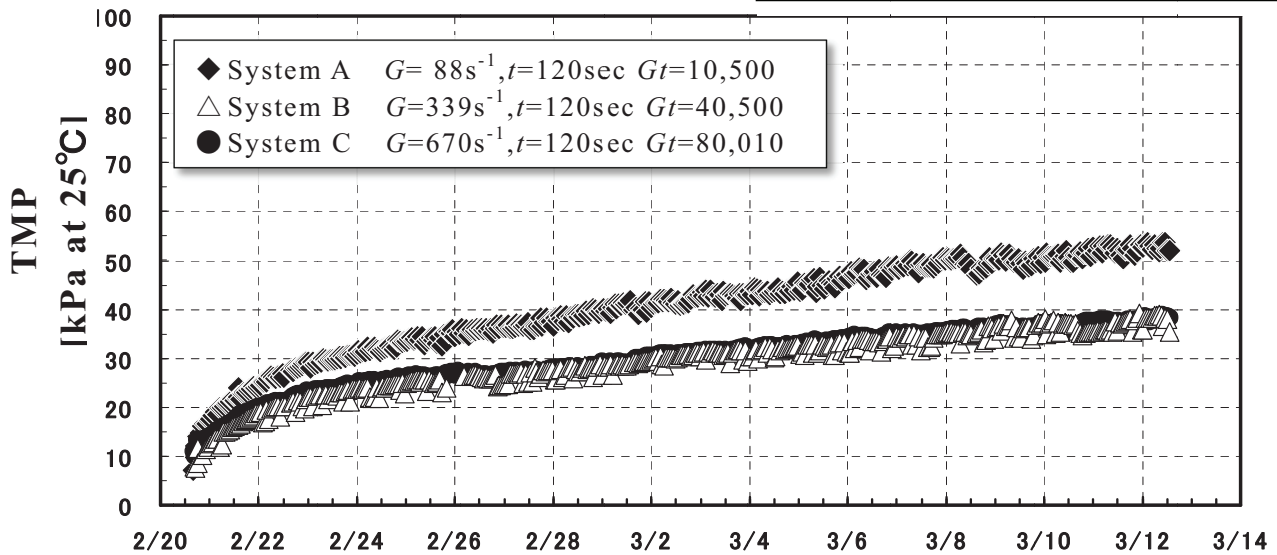


Fig. 5.5 Changes of transmembrane pressure under different coagulation conditions (Pre-chlorine dosage was fixed at 4 mg/L, coagulant dosage at 60 mg/L as PACl)

Table 5.5 Concentration changes of organic matter before and after membrane filtration under different mixing strength *G* value (t value constant)

	DOC [mg/L]		UV260 [cm-1]	
	Ave	Standard deviation	Ave	Standard deviation
Raw water	3.5	0.12	0.071	0.001
System A filtrate <i>G</i> =88 s ⁻¹	2.2	0.12	0.027	0.000
System B filtrate <i>G</i> =339 s ⁻¹	2.2	0.09	0.026	0.001
System C filtrate <i>G</i> =670 s ⁻¹	2.1	0.12	0.026	0.001

5.3.4 長期膜ろ過試験

Fig. 5.6 に 2012 年 2 月から 2013 年 2 月における連続膜ろ過試験結果を示した。

実験は凝集剤注入率 60 mg/L as PACl、物理洗浄間隔 120 min、膜ろ過流束 $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ の条件で行った。また、本長期膜ろ過試験時の凝集 Gt 値は、5.3.3 凝集処理が膜差圧に与える影響の結果から $G=339 \text{ s}^{-1}$ 、 $t=120 \text{ sec}$ の 40,500 とした。前塩素注入率は 4 mg/L をベースに膜ろ過水の残留塩素濃度が 0.5 mg/L を維持できるよう調整した。図に示すように 2012 年 2 月 14 日から 2012 年 11 月 14 日の期間において 9 ヶ月間の安定した膜ろ過が継続できることが確認できた。これは前塩素および凝集処理によって膜ファウリングが抑制されたためと考えられる。しかし、2012 年 9 月に入ると膜差圧が上昇し 11 月 14 日に 90 kPa を越えた。そのため膜を交換し、冬・春季の膜ろ過性データ取得のため実験を継続した。

図に示すように、2012 年 10 月-2013 年 1 月の冬季に膜差圧が急激に上昇している。これは、冬季水温低下に伴う残留塩素の洗浄効果の低下、凝集効率の低下が考えられる。また、図中の藻類数に示すように、珪藻類である *Cyclotella* グループ、*Nitzschia* 属が増加している。両属は凝集阻害を引き起こすと言われており²²⁾、未凝集成分の一部が膜差圧上昇への影響を与えている可能性がある。さらに、冬季における定圧逆流洗浄の場合、水の粘性が高いため、損失水頭が上昇し、それに伴って膜面における逆流洗浄水の通過速度が低下することで洗浄効率が低下する。このことも膜差圧の上昇に寄与していることは排除できない。

同時期に藻類による凝集効率の低下を確認するため、凝集剤注入率 0, 60, 80, 100 mg/L as PACl の実験系列を追加した。その膜ろ過実験結果を Fig. 5.7 に示した。図に示すように凝集剤注入率の増加によって膜差圧上昇を抑制している。

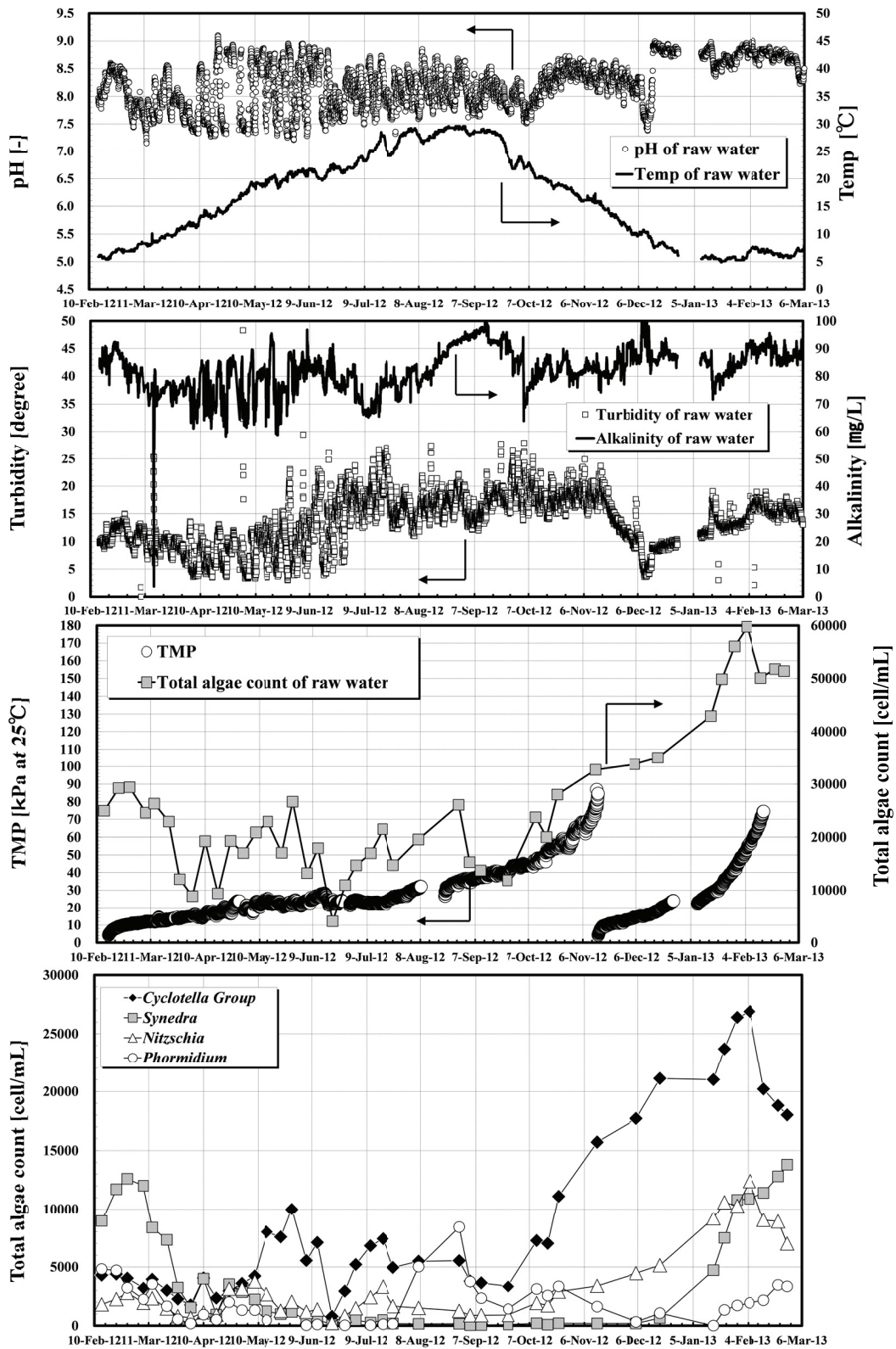


Fig. 5.6 Long-term membrane filtration experimental results with tap water source containing algae (Coagulant dosage was fixed at 60mg/L as PACl)

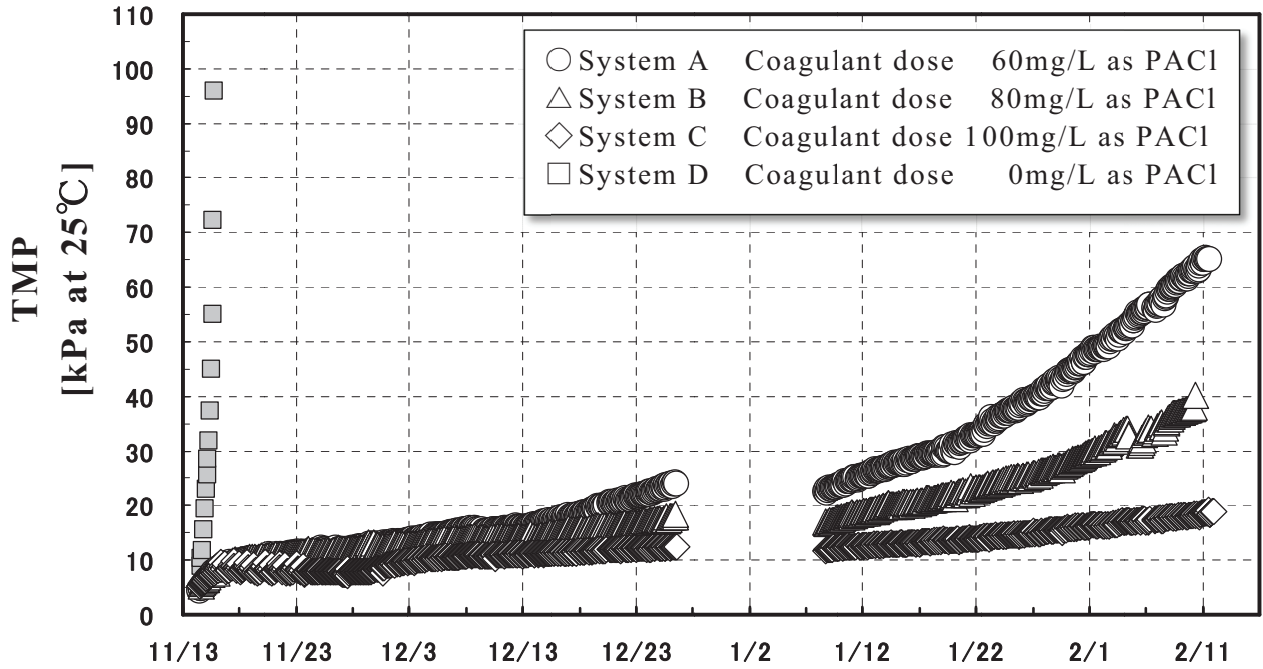


Fig. 5.7 Changes of transmembrane pressure under different coagulant dosages

**Table 5.6 Water quality analysis results
(Water samples of December 12, 2012)**

	Raw water	Filtrate		
		System A PACl 60 [mg/L]	System B PACl 80 [mg/L]	System C PACl 100 [mg/L]
Color [degree]	3	<1	<1	<1
Fe [mg/L]	0.15	<0.01	<0.01	<0.01
Al [mg/L]	0.57	0.03	0.02	0.03
Mn [mg/L]	0.12	0.032	0.032	0.032
TOC [mg/L]	2.9	1.9	1.8	1.8
UV260 [cm ⁻¹]	0.055	0.025	0.024	0.024

Table 5.6 に Fig. 5.7 に示した膜ろ過実験の 2012 年 12 月 12 日における水質分析結果を示す。

凝集剤注入率の増加で、TOC、UV260 が低下しており、不可逆的膜ファウリング物質の抑制を推測させる。

既往の研究においても、塩素前処理や膜ろ過水に残留塩素が確保されることによる膜閉塞抑制¹⁸⁾、凝集前処理による膜閉塞抑制¹³⁾が報告されている。

一方、塩素による前処理によって、藻体が破壊されかび臭物質の放出が懸念されるが、今回の実験で検討した塩素注入率の条件下では、原水中のかび臭濃度(ジェオスミン:< 1-141 ng/L, 2-MIB:< 1-375 ng/L)に比べると、前塩素処理後の膜ろ過水中のかび臭物質の濃度は、あまり変化していなかった(ジェオスミン:< 1-86 ng/L, 2-MIB:< 1-240 ng/L)。また、今回の塩素注入率の条件下による消毒副生成物濃度は、膜ろ過水中の総トリハロメタン濃度で 0.008-0.032 mg/L 範囲にあり、原水トリハロメタン生成能 0.070-0.131 mg/L に対し、膜ろ過水では 0.051-0.092 mg/L の範囲(前塩素処理で生成したトリハロメタン量を含んだ値)であった。

これら膜ファウリング抑制効果は、以下に示す要因によることが推測される。

高分子量の藻類由来有機物質による凝集フロックへの保護コロイド作用が、塩素処理による低分子化の影響によって抑制され、凝集効率が上昇した¹²⁾。また、福島ら²⁴⁾の報告のように、藻類含有水への塩素添加によるゼータ電位の低下や、塩素注入による殺藻効果に伴った凝集改善効果²⁰⁾が考えられる。さらに、藻類種によっては、気泡を持つことで細胞密度が低くなり、凝集フロックを形成しても沈澱しにくい¹²⁾ため、塩素により細胞を破壊することで凝集効率を改善できたこと¹²⁾も考えられる。そして、これらにあわせて一般的な浄水処理技術と同様、凝集前処理時の pH を最適化することによって凝集効率の向上が得られたと考えられた。

5.4 まとめ

本研究では、藻類を含有する水源で前塩素および前凝集が膜ファウリングに対する抑制効果を検討するため、前塩素注入率と凝集剤注入率を変化させた連続的な膜ろ過実験を行った。

前塩素処理による膜ファウリングの抑制効果は、塩素処理後の残留塩素による膜の洗浄効果、ファウリング物質の性状変化などの機構によるものと推測された。また、前凝集処理による膜ファウリングの抑制効果は、攪拌 G 値による影響も受けることも確認した。

塩素処理による消毒副生成物質を抑えるための操作も含め、さらなる検討が必要である。

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) Fielding, M., Hutchison, J: Formation of bromate and other ozonation by-products in water treatment, *Water Supply*, Vol. 13, No. 1, pp. 71-84, 1995.
- 3) 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.
- 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) 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.
- 6) Henderson R. K., Baker A., Parsons S. A. and Jefferson B.: Characterization of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms, *Water Research*, Vol.42, No. 13, pp. 3435-3445, 2008.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) Babel S. and Takizawa S.: Microfiltration membrane fouling and cake behavior during algal filtration, *Desalination*, Vol. 261, No. 1-2, pp. 46-51, 2010.
- 10) 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.
- 11) 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.

- 12) 八巻哲也, Jae-Lim LIM, 吉原康德, 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, pp. III_51-58, 2012.
- 13) 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.
- 14) 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.
- 15) (社) 日本水環境学会編: 日本の水環境 3 関東甲信越編, 2000.
- 16) (社) 日本水道協会: 上水試験方法 (2011 年度版), 2011.
- 17) H. Yonekawa, Y. Tomita and Y. Watanabe: Behavior of microparticles in monolith ceramic membrane filtration with pre-coagulation, *Water Science and Technology*, Vol. 50, No. 12, pp. 317-325, 2004.
- 18) 丹保憲仁・小笠原紘一, 浄水の技術 安全な飲み水をつくるために, 技報堂出版, 1999.
- 19) 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.
- 20) N. Murata, N. Aoki, Fusheng 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.
- 21) 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 Science and Technology*, Vol. 57, No. 1, pp. 83-90, 2008.
- 22) 佐藤投久・真柄泰主, 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.
- 23) 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.
- 24) 福島健市, 今野弘, 鶯出貴: 藍藻類と珪藻類への塩素処理による影響の比較, 第 59 回土木学会全国大会, pp. 27-28, 2004.

第6章

微粉炭吸着と前凝集 を組み合わせた 膜ろ過浄水システム

6.1 はじめに

UF/MF 膜ろ過は、高度な除菌・除濁機能を有しているが、2-メチルイソボルネオール（以下、2-MIB とする）、ジェオスミンなどに代表される臭気物質、トリハロメタン前駆物質などの溶解性成分の除去には対応していない。しかしながら、近年、粉末活性炭やさらに粉末活性炭を微粉化し、膜処理と組み合わせて濁質だけではなく、臭気物質も同時に除去する方式が報告されている¹⁻³⁾。ただし、既往の研究では、環境水中に自然に発生した高濃度臭気物質（2-MIB、ジェオスミン）の除去性や前塩素注入が必要な水源における課題について報告されていないのが現状である。

ここでは、環境水中の高濃度臭気物質除去を主眼に、粉末活性炭吸着処理と膜処理を組み合わせたシステムについて検討を行った。

6.2 実験方法

6.2.1 実験場所

実験場所は、第 5 章に示した茨城県企業局鹿行水道事務所鰐川浄水場内に実験プラントを設置した。5.2.1 実験場所を参照願いたい。

6.2.2 実験原水

実験には霞ヶ浦を水道水源とする鰐川浄水場原水を使用した。

水質分析を 2010 年 7 月から 2012 年 12 月にかけて 51 回実施、その結果を **Table 6.1** に水質分析結果を示す。また、水質分析は 5.2.4 水質分析方法で記した方法で行った。

原水濁度は、9-24 度の範囲で推移し、平均 15.9 度で比較的安定していた。また、pH は、7.4-8.8 の範囲で推移し平均 8.1 であり、秋期から冬期にかけて、8.0 を超えていた。溶解性有機炭素 (DOC) は夏期増加し、冬期低下する傾向を示した。紫外線吸光度は夏期に増加し、冬期に低下する傾向を示した。臭気物質である 2-メチルイソボルネオール (以下 2-MIB とする) は、< 1-375 ng/L の範囲で推移、ジェオスミンは < 1-825 ng/L の範囲で推移した。また、臭化物イオンは 0.17-0.42 mg/L の範囲で推移した。

Table 6.1 Raw water quality

Analysis item		December 2012 - July 2010			
		Ave	Max	Min	Number of samples
pH	—	8.0	8.8	7.4	51
Turbidity	degree	15.9	24.0	5.1	51
Color	degree	6.9	12.0	3.0	51
Total - Fe	mg/L	0.36	0.96	0.07	51
Soluble - Fe	mg/L	0.03	0.07	<0.01	51
Total - Mn	mg/L	0.088	0.280	0.040	51
Soluble - Mn	mg/L	0.009	0.039	<0.005	51
Total - Al	mg/L	0.32	0.78	0.05	51
Soluble - Al	mg/L	0.04	0.12	0.01	51
TOC	mg/L	3.3	4.3	2.7	51
DOC	mg/L	3.2	4.1	2.5	51
UV260	cm ⁻¹	0.400	0.527	0.277	51
THMFPs	mg/L	0.094	0.131	0.074	51
THMs	mg/L	<0.001	0.014	<0.001	51
Chlorine demand	mg/L	5.4	9.9	3.2	51
Bromide ion	mg/L	0.28	0.42	0.17	51
Bromic acid	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	51
2-MIB	ng/L	76	375	<1	208
Geosmin	ng/L	45	825	<1	208
Number of general bacteria	CFU/mL	5,800	47,000	70	51
E.coli	NPN/100mL	21	140	<1	51
Total algae count	cell/mL	23,300	44,700	4,040	51

6.2.3 実験条件

(1) 膜ろ過実験装置

実験プラントフローを **Fig. 6.1** に示す。装置は pH 調整槽、凝集混和槽、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。

凝集剤はポリ塩化アルミニウム 10 % (以下、PACI とする) を使用した。実験系列は、通常粉末活性炭 (以下、粉炭とする) を注入する系列 (System B)、微粉化した粉炭 (以下、微粉炭とする) を注入する系列 (System C)、第 5 章の検討結果から膜ろ過性が改善する前塩素注入を適用する対象系列 (System A) の合計 3 系列を使用した。

膜ろ過方式は、全量をろ過するデッドエンドを採用した。物理洗浄は所定ろ過時間毎に行った。物理洗浄操作は、膜ろ過水を物理洗浄水槽で 0.5 MPa で加圧する逆流水洗浄とエアブロー (0.2 MPa) によって、膜ろ過セル内に圧密化された濁質成分や藻類などを効率良く剥離し膜モジュール外に排出する。物理洗浄排水は固形物が圧密化されているため沈降性に優れ、1 時間ほどで上澄水と沈降汚泥に分離できる。

なお、膜モジュールにおける水回収率は 98.8 % であるが、物理洗浄排水上澄水を返送すれば、99.9 % 程度の回収率向上が見込まれる。

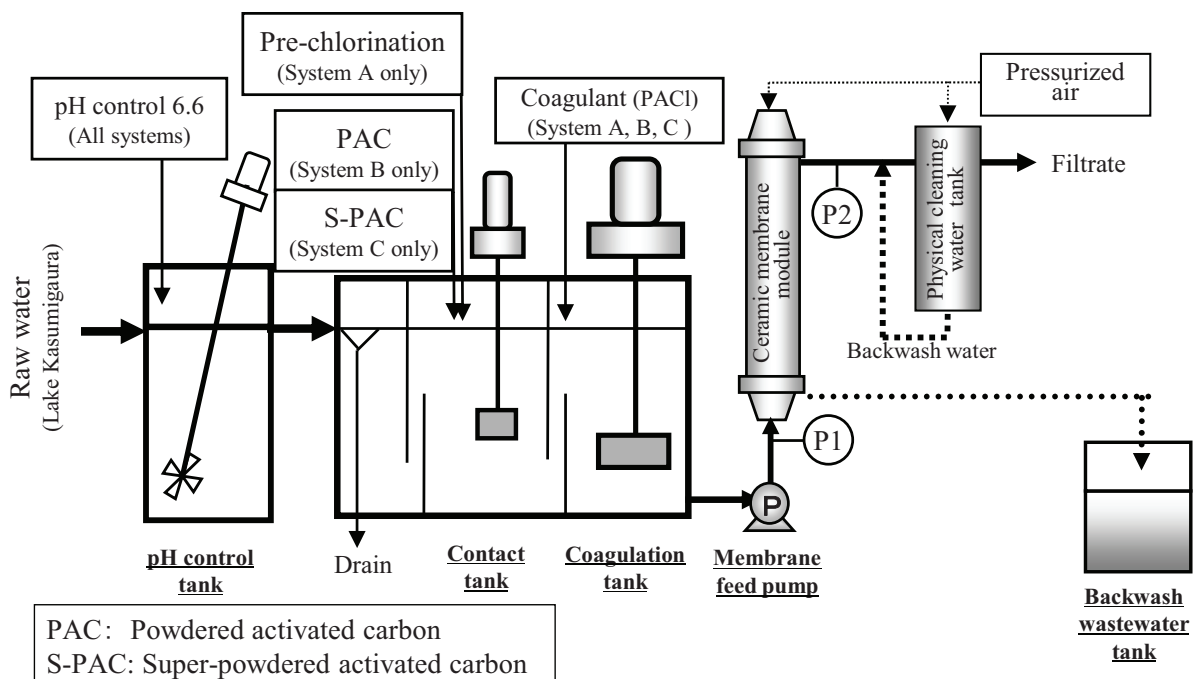


Fig. 6.1 Experiment system

(2) 実験条件

実験条件を **Table 6.2** に示す。

鱒川原水の平均 pH は 8.1 と高いため凝集性の低下や膜ろ過水へのアルミニウム残留が懸念される。そこで、凝集性向上や残留アルミ低減を目的に硫酸により pH を 6.8-7.0 に調整した。

粉炭および微粉炭注入系列における膜ろ過の前処理は表に示す条件で行った。また、実験結果にて記述しているが、実験の後半、粉炭/微粉炭系列には、前塩素注入を行わなかった。

比較系列は、浄水場注入管理を参考にしながら、膜ろ過水中の遊離残留塩素濃度が 0.5 mg/L になるよう前塩素注入率を微調整した。

Table 6.2 Experiment conditions

pH Control	6.8 - 7.0
NaClO dose for pre-chlorination	2 - 5 [mg/L]
Powdered activated carbon dose	1 - 25 [mg-dry-C/L] PAC and S-PAC
Coagulant dose (as PACl-10%)	60 [mg/L]
Membrane filtration flux	2 - 3 [m ³ /m ² /d]
Physical cleaning time intervals	60 - 120 [min]
Physical cleaning Pressure	Combined backwash < 500 [kPa] and Air blow:< 200 [kPa]

(3) 微粉炭の概要

Fig. 6.2 に示す粉砕機により、原料（粉炭）にボールミルによる粉砕操作を加えて微粉化操作を行うことで微粉炭が製造される。この微粉化操作によって粉炭粒径が小さくなり粉炭表面積が増加、短時間での吸着が可能であり、通常炭と比較して、3-5 倍程度の吸着性を持つと報告されている²⁾。

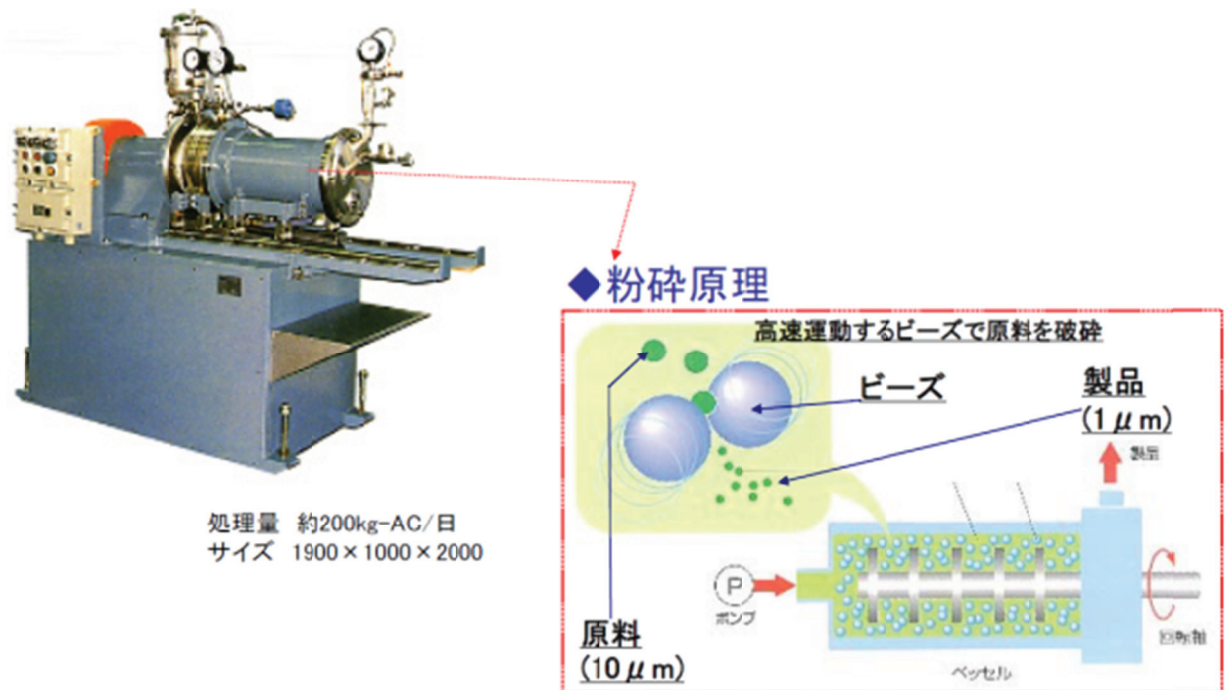


Fig. 6.2 Grinder and grinding principle

Fig. 6.3 に粉炭（粉砕前）と微粉炭（粉砕後）の粒度分布を示す。また、**Fig. 6.4** に活性炭の電子顕微鏡写真を示す。

実験では、既往の研究で臭気除去に適していると報告されている平均粒径 $1 \mu\text{m}$ ³⁾ に微粉化した粉炭を使用した。

また、粉炭及び微粉炭の注入は、乾燥粉末活性炭として 1000 mg-Dry-C/L になるように精製水中に溶解、スラリーにして実験条件に応じ注入量を調整した。

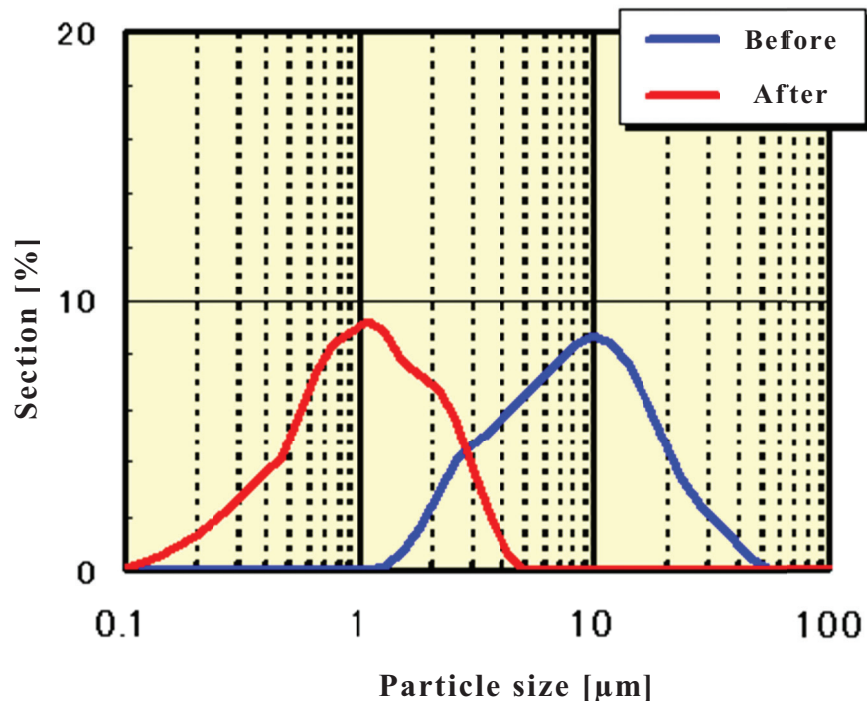


Fig. 6.3 Particle size distribution of the powdered activated carbon

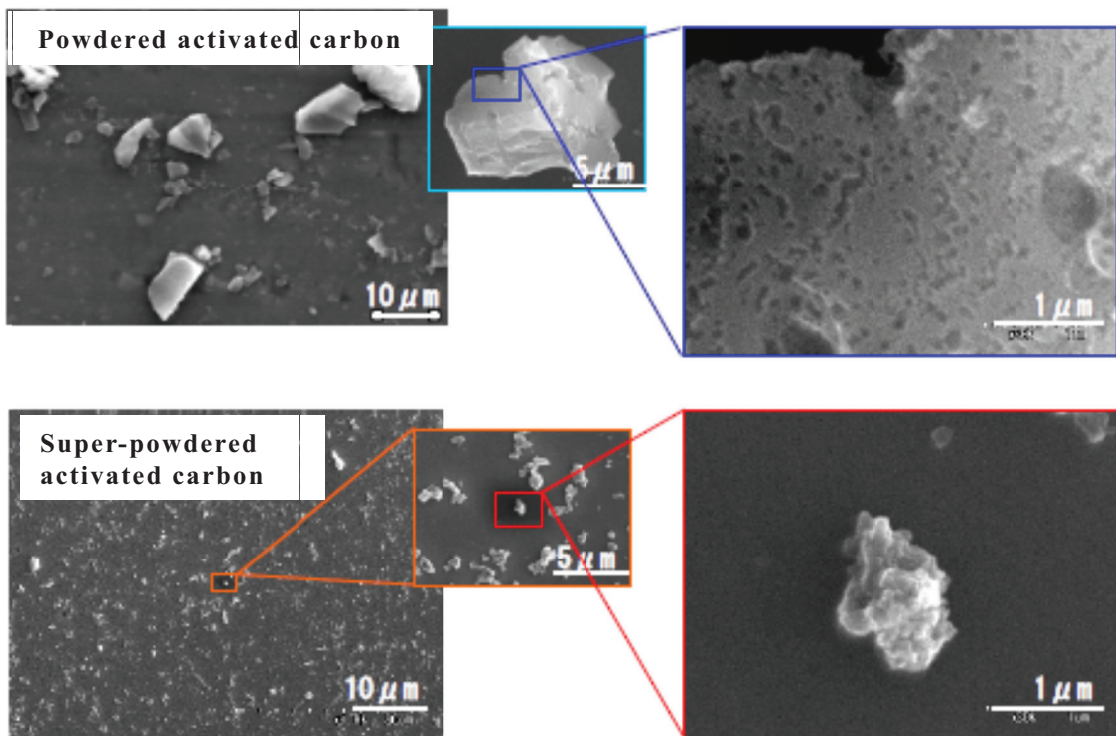


Fig. 6.4 Electron micrograph of powdered activated carbon

6.2.4 水質分析方法

水質分析は、第 5 章に示した項目と同様に行った。

5.2.4 水質分析項目を参照されたい。

6.3 結果と考察

6.3.1 膜差圧に与える影響

本項では、**Fig. 6.1** に示す実験プラントを使い連続的に粉炭/微粉炭を注入して、膜ろ過性に与える影響を検討した。

その結果を **Fig. 6.5** に示す。

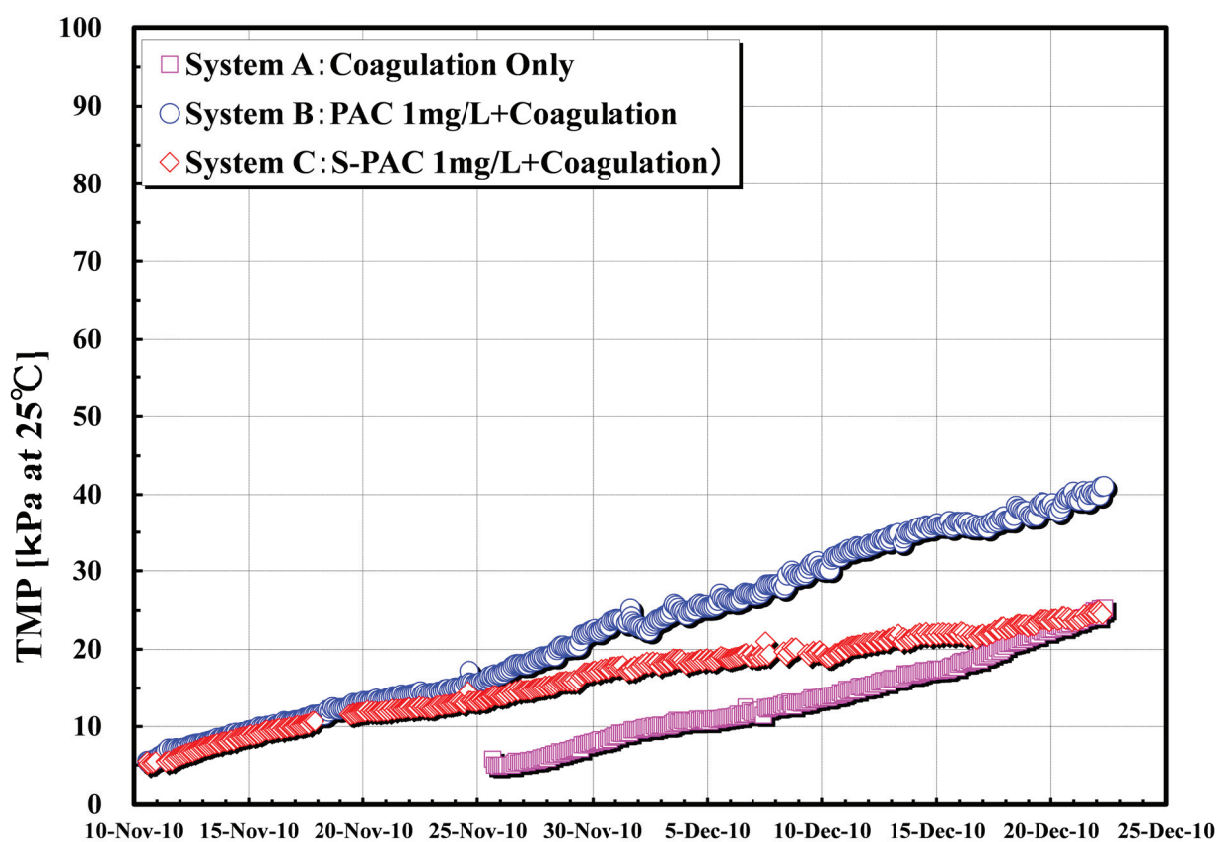


Fig. 6.5 Changes of transmembrane pressure

1ヶ月を越える膜ろ過性検討の結果、微粉炭注入により膜差圧上昇（不可逆ファウリング）を抑制する効果を確認した。これは、微粉炭がフミン質等の不可逆的ファウリングの原因物質を吸着除去したことや凝集処理によって溶解性成分の一部が除去されたためと考えられる。

6.3.2 臭気の吸着除去と塩素前処理の影響

前項 Fig. 6.5 に示す膜ろ過性検討において、既往の研究で報告されているような高い臭気除去性が確認されなかった。

本研究では、前塩素を注入して膜ろ過性を検討しているが、大野らの研究によれば、塩素と粉末活性炭が接触することにより、活性炭に吸着された 2-MIB、ジェオスミン等の臭気物質が脱着されて、吸着能力が低下することが報告されている⁴⁾。

そこで、連続膜ろ過処理において、前塩素注入が粉炭/微粉炭の臭気物質除去性について与える影響を検討した。

Fig. 6.6 に原水及び膜ろ過水中の臭気物質濃度の測定結果を示す。

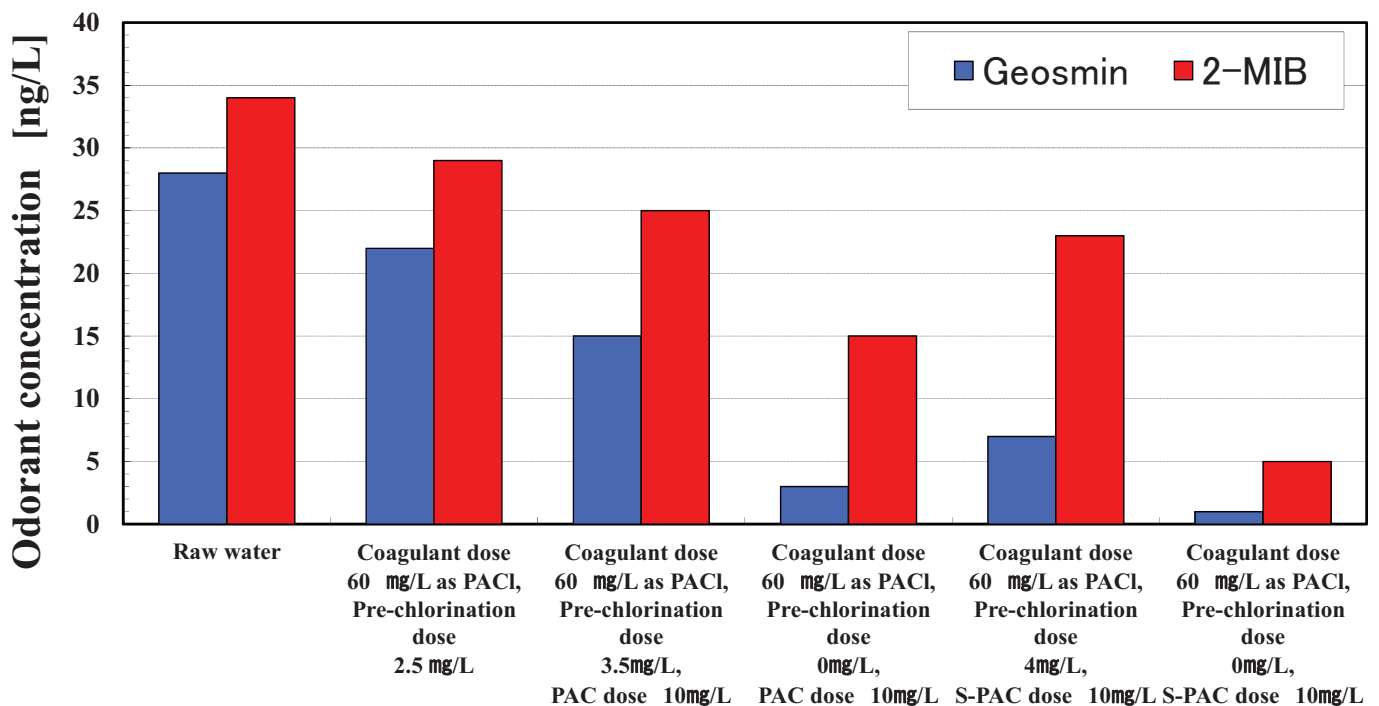


Fig. 6.6 Odor removal under different conditions

図に示すように、前塩素注入を行っていない条件では、膜ろ過水の臭気物質濃度が低いことがわかる。

臭気除去性を比較すると、粉炭と微粉炭で前塩素注入をしてもとあまり変わらないが、前塩素注入をしないと微粉炭の臭気除去性が増加していることがわかる。

また、臭気物質による違いは、一般的に吸着しやすいと言われてい

るジェオスミンへの影響は小さく、吸着しにくいと言われている 2-MIB への影響が強いと認められる。したがって、吸着されにくい 2-MIB の方が塩素により脱着されやすいと考えられる。

前述の大野らによれば、活性炭表面の酸性基が増加しているため、その影響を受け吸着機構が低下した可能性を示唆している。

6.3.3 高濃度臭気発生時の最適微粉炭注入率

臭気物質である 2-MIB、ジェオスミンが高濃度で発生する 12-4 月において、微粉炭を連続的に注入し、2-MIB、ジェオスミンが膜ろ過水中に残存しない注入率を検討した。

Fig. 6.7 に微粉炭の注入率と 2-MIB の除去量の関係を示す。なお、ジェオスミンは 2-MIB の 1/3 程度 (70 ng/L) であり、本実験における微粉炭注入率では、検出下限値 (1 ng/L) 以下であるため、図には示していない。

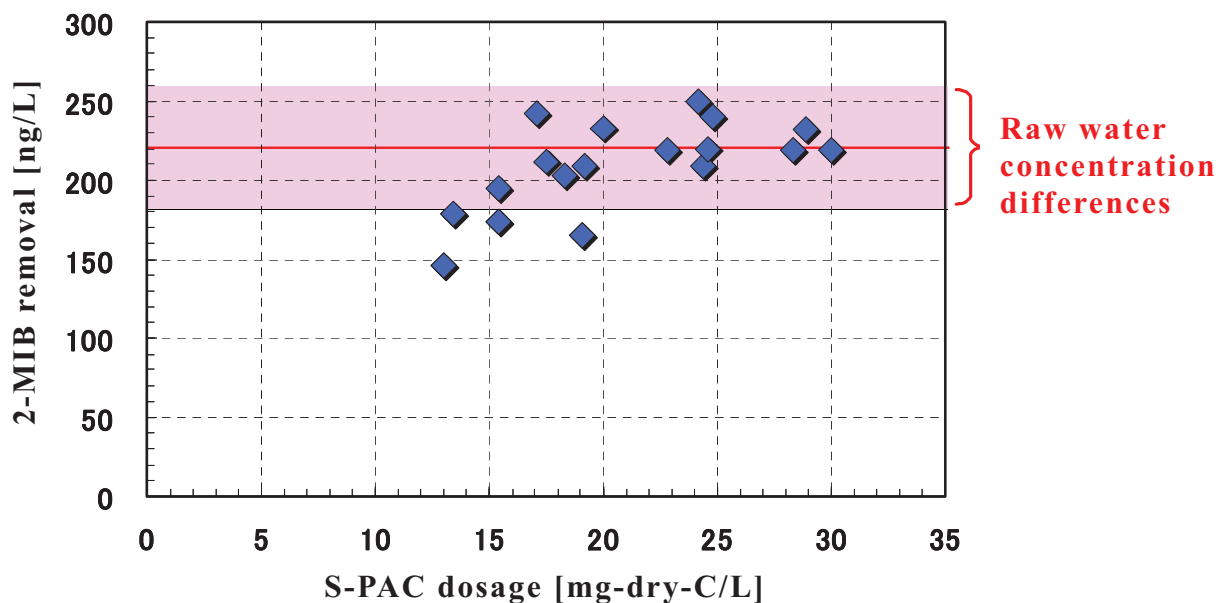


Fig. 6.7 Relationship between the dosage of S-PAC dosage and the removal of 2-MIB

2-MIB : 200 ng/L に対し、微粉炭注入率を 20-25 mg-Dry-C/L に調整することで、膜ろ過水中の 2-MIB は検出下限値以下となった。一般的に環境水中での臭気除去性は混合系であるため劣ると言われているが、今回の実験では、試薬を使ったモデル実験と同等な除去性であった。さらに検討や考察を深める必要があるが、他水源に比べ鱒川原水中の臭気物質は活性炭への吸着性が高いと考えられる。次に、Table 6.3 に微粉炭 25 mg-Dry-C/L を添加した時における水質分析結果を示す。

Table 6.3 Water quality before and after treatment

Analysis item		March 8, 2012		
		Raw water	pre-chlorination 3.5mg/L filtrate	S-PAC dose 25 mg/L filtrate
DOC	mg/L	3.0	1.9	0.5
UV260	cm ⁻¹	0.367	0.134	0.028
THMs	mg/L	<0.001	0.008	<0.001
THMFPs	mg/L	0.092	0.064	0.017
Geosmin	ng/L	77	76	<1
2-MIB	ng/L	240	230	<1

表に示すように、ジェオスミン、2-MIB の臭気物質以外では、溶解性有機炭素（DOC）、トリハロメタン生成能の大幅な除去が認められ、水質リスクも低減化された。

これは粉末活性炭の微粉化効果によって、溶解性有機炭素（DOC）やトリハロメタン前駆物質等に対する接触機会や吸着面積が増加したからと考えている。

6.4 まとめ

本章では、環境水中の高濃度臭気物質除去を主眼に、粉末活性炭吸着処理と膜処理を組み合わせた結果を以下にまとめる。

- ① 微粉炭注入により膜差圧の上昇を抑制できる。
- ② 塩素と粉末活性炭が接触することにより、吸着能力が低下する。
- ③ 塩素と粉末活性炭が接触による吸着能力の低下は、2-MIBの方が大きい。
- ④ 粉末活性炭の微粉化効果により、吸着面積や接触機会が増加、そのため、臭気物質,溶解性有機炭素 (DOC)、トリハロメタン前駆物質の大幅な除去が可能となり、水質リスクが低減される。

以上の結果から、環境水中の高濃度臭気物質除去に、膜ろ過の前処理として微粉炭を注入することにより高度浄水処理として対応できることがわかった。

参考文献

- 1) 佐野川貴弘:超微粉化活性炭による高速吸着・MF膜複合処理, 博士論文, 岐阜大学, 2006.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 大野浩一, 白鳥良樹, 松井佳彦, 松下拓: 塩素との接触による粉末活性炭の臭気物質 2-MIB, ジェオスミン吸着能の低下とその機構に関する検討, 第62回全国水道研究発表会講演集, pp. 198-199, 2011.

第7章

化学的強化逆洗 を組み合わせた 膜ろ過浄水システム

7.1 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、100,000 m^3/day 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。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

物質やトリハロメタン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 μm に微粉碎化した結果、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、膜ろ過水中のトリハロメタン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。

7.2 実験方法

7.2.1 実験場所

実験場所は、第 5 章に示した茨城県企業局鹿行水道事務所鰐川浄水場内に実験プラントを設置した。

5.2.1 実験場所を参照願いたい。

7.2.2 実験原水

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 7.1** 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。

原水 pH は平均 8.2、原水濁度は平均 19.1 度、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 7.1** 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 %、ブロモジクロロメタン 35 %、ブロモホルム 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 7.1** 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。臭気物質の 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。

Table 7.1 Raw water quality (November 2014 - February 2013)

Item		Ave	Max	Min	Number of samples
pH	—	8.2	9.0	7.8	21
Turbidity	degree	19.1	35.9	8.4	21
Color	degree	6.9	10.6	3.0	21
Total - Fe	mg/L	0.34	0.63	0.12	21
Total - Mn	mg/L	0.093	0.160	0.019	21
Total - Al	mg/L	0.27	0.53	0.09	21
M-alkalinity	mg/L	75.9	97.5	57.1	21
TOC	mg/L	4.0	4.8	3.1	21
DOC	mg/L	3.3	3.8	2.7	21
UV260	cm ⁻¹	0.079	0.098	0.063	21
Bromide ion	mg/L	0.28	0.28	0.02	20
THMFPs	mg/L	0.098	0.154	0.068	61
Chloroform	%	38	—	—	—
Dibromochloromethane	%	24	—	—	—
Bromodichloromethane	%	35	—	—	—
Bromoform	%	3	—	—	—
THMs	mg/L	<0.001	—	—	61
Chlorine demand	mg/L	3.3	6.7	0.9	19
2-MIB	ng/L	88	835	<1	152
Geosmin	ng/L	29	222	<1	152
Number of general bacteria	CFU/mL	10,700	110,000	45	20
<i>Chlorophyll a</i>	mg/L	0.0752	0.1080	0.0424	20
Total algae count	cell/mL	32,400	58,810	5,770	46

7.2.3 実験条件

実験条件を **Table 7.2** に、膜ろ過実験装置の概略図を **Fig. 7.1** 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) は臭気およびトリハロメタン (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、膜ろ過流速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 $4 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 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 $10 \mu\text{m}$) を 1.0 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 $1 \mu\text{m}$ 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。

Table 7.2 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
G value 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]	

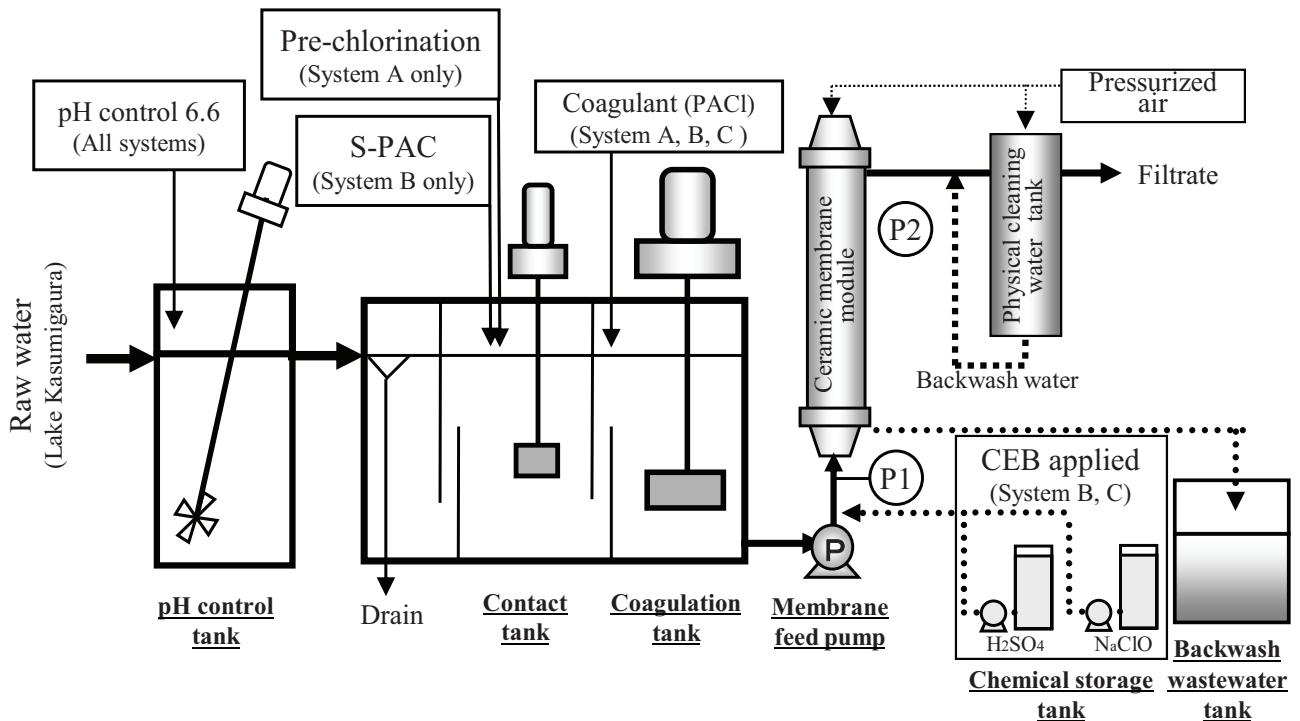


Fig. 7.1 Experiment system

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; Al₂O₃ 10 %, 塩基度 54 %) を使用した。PACl の注入率は第 5 章の研究結果から 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、第 5 章の研究結果から $G=339\text{ s}^{-1}$ 、 $t=120\text{ sec}$ の 40,500 とした¹⁴⁾。その他の実験条件は **Table 7.2** に示す通りである。なお、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。

7.2.4 水質分析方法

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No5Cのガラス繊維ろ紙（アドバンテック 110 mm）、DOC では 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 ）、UV260 では 1 μm 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 μm 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。

なお、水質分析項目は、第 5 章に示した項目と同様に行った。

5.2.4 水質分析項目を参照されたい。

7.3 結果と考察

7.3.1 膜差圧に与える影響

(1) 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. 7.2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. 7.3に示した。藻類数は季節変動があり、増減に影響を与えている珪藻綱(*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. 7.4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(System A)の膜交換を、★はB, C系列(System B, C)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。

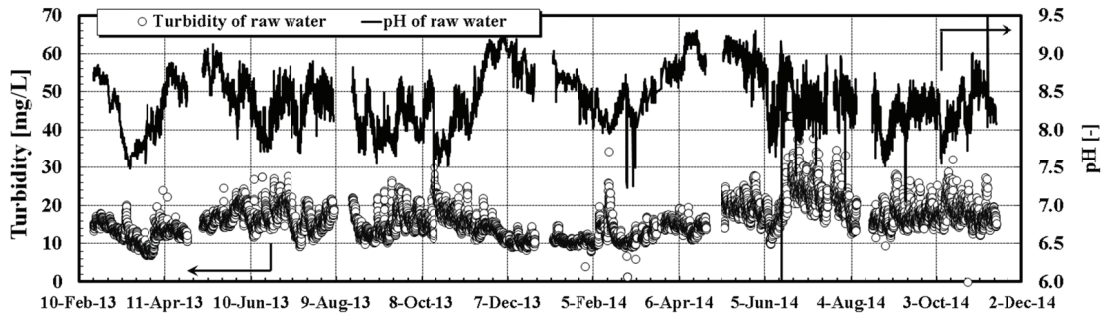


Fig. 7.2 Changes of raw water turbidity and pH (Online measurement)

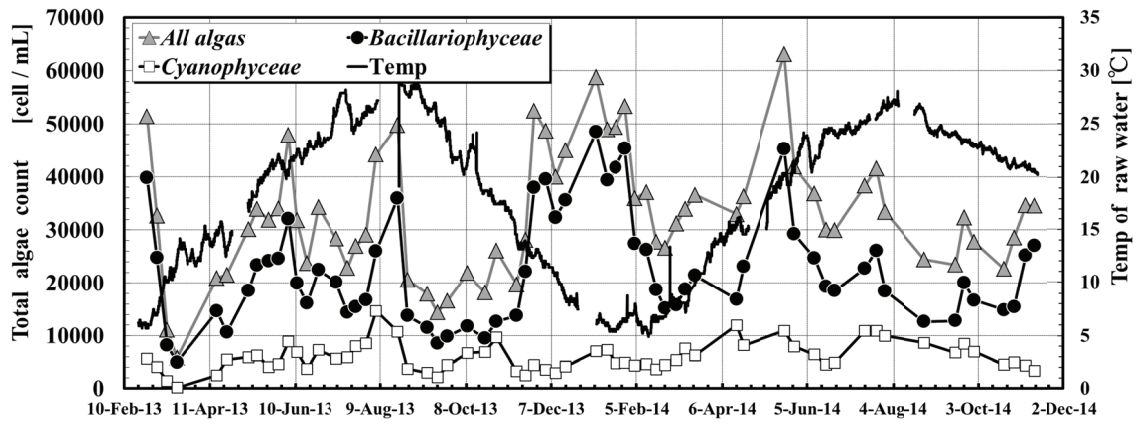


Fig. 7.3 Changes of algae concentration in raw water

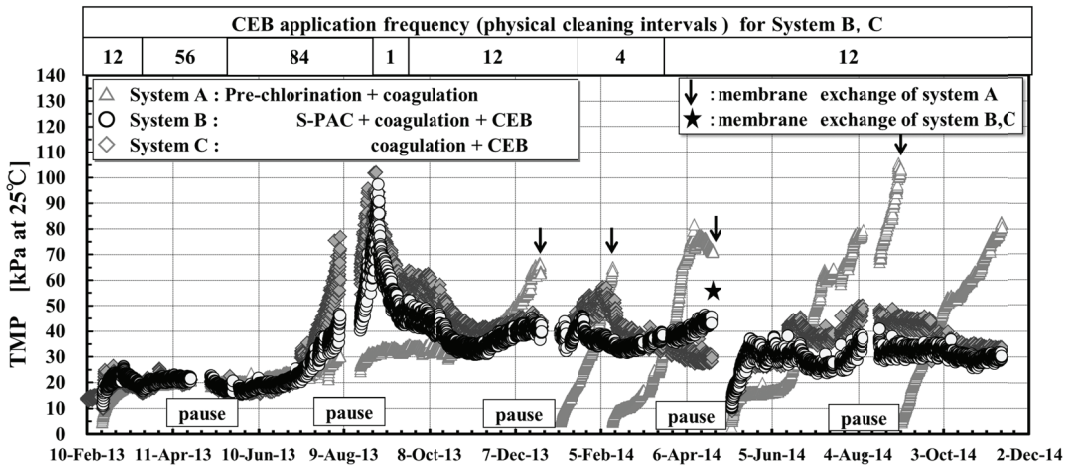


Fig. 7.4 Changes of transmembrane pressure

(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、化学的強化逆洗(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、1日の使用量に換算すると3.5 g (0.6 L/min×4 mg/L×1440 min)となるのに対し、化学的強化逆洗(CEB)を適用したC系列では適正な物理洗浄と化学的強化逆洗(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化学的強化逆洗(CEB)であると考えられる。さらに、化学的強化逆洗(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) バイオポリマーの挙動

第2章で述べた、近年、多くの研究例がMF/UF膜ファウリングの原因として指摘している。LC-OCD(Liquid chromatography-Organic Carbon Detector)による有機物の分子量分布を試みた。

なお、調査は本研究の膜ろ過実験期間(2013年2月-2014年11月)の中でできなかったが、膜ろ過性が比較的安定している秋季、悪化が確認されている冬季の採水を2015年11月と2016年2月に行った。**Fig. 7.5**にクロマトグラム結果を、**Table 7.3**に解析結果を示す。

解析結果が示すように、DOCおよびフミン濃度が変わらないにもかかわらず、膜ろ過性の悪化が確認されている冬季のバイオポリマー濃度が増加している。このことは、藻類数増加により、バイオポリマー濃度に影響を与えている可能性が示唆される。

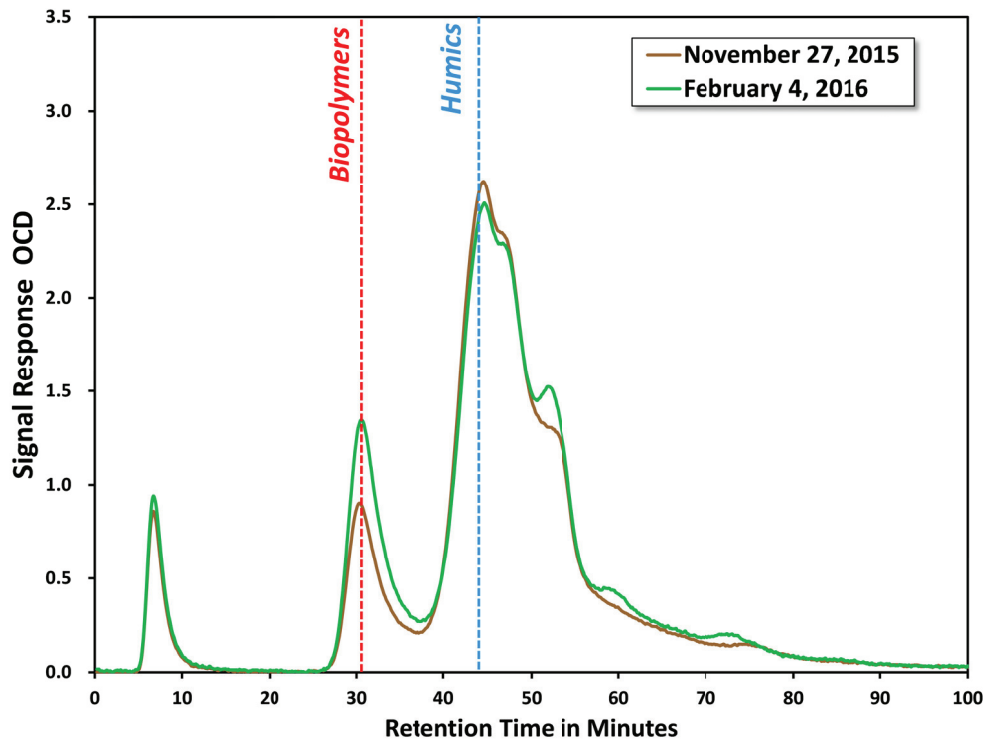


Fig. 7.5 Chromatograms of organic carbon by LC-OCD

Table 7.3 Organic matter composition analyzed based on the chromatograms by LC-OCD

	Approx. Molecular Weights in g/mol:									
	DOC	HOC*		CDOC		BIO-polymers	Humic Subst. (HS)	Building Blocks + HS	LMW Neutrals	LMW Acids
	Dissolved ppb-C % DOC	Hydrophob. ppb-C % DOC	Hydrophil. ppb-C % DOC			ppb-C % DOC	ppb-C % DOC	ppb-C % DOC	ppb-C % DOC	ppb-C % DOC
November 27, 2015	2630 100.0%	8 0.3%	2623 99.7%	>>20,000	~1000 (see separate HS-Diagram)	450 17.1%	1380 52.5%	372 14.1%	421 16.0%	n.q.
February 4, 2016	2930 100.0%	45 1.5%	2885 98.5%			623 21.3%	1370 46.7%	394 13.4%	497 17.0%	1

7.3.2 膜ろ過水質に与える影響

(1) 一般水質項目

Fig. 7.6 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

膜ろ過処理では除去が難しいトリハロメタン生成能 (THMFPs) の挙動を Fig. 7.7 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

異臭味物質の一つである 2-MIB の推移を Fig. 7.8 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 2-MIB 濃度 50 ng/L 以下のときに、膜ろ過水中の 2-MIB 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、押込み圧力による藻体刺激により臭気物質が放出された

ためと考えられる。

(4) 藻類

前述の **Table 7.2** 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。

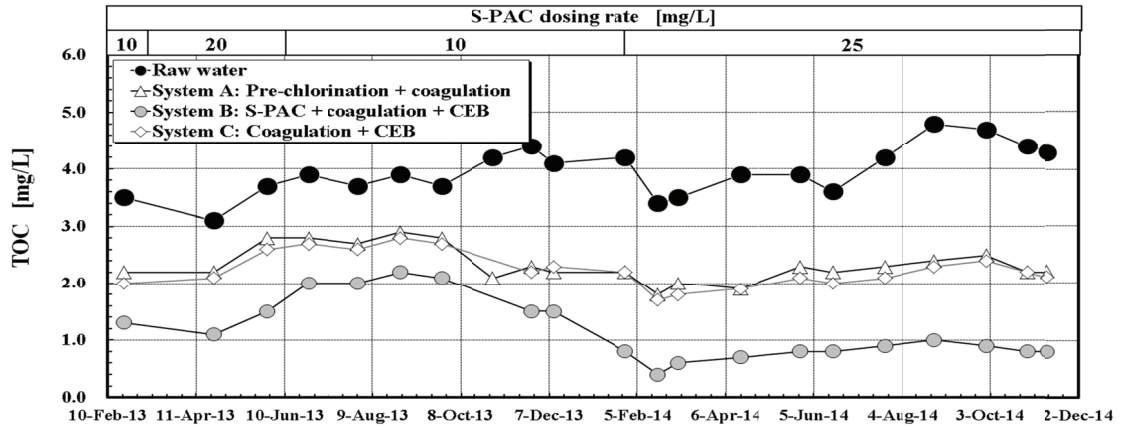


Fig. 7.6 Changes of the concentration of TOC before and after filtration

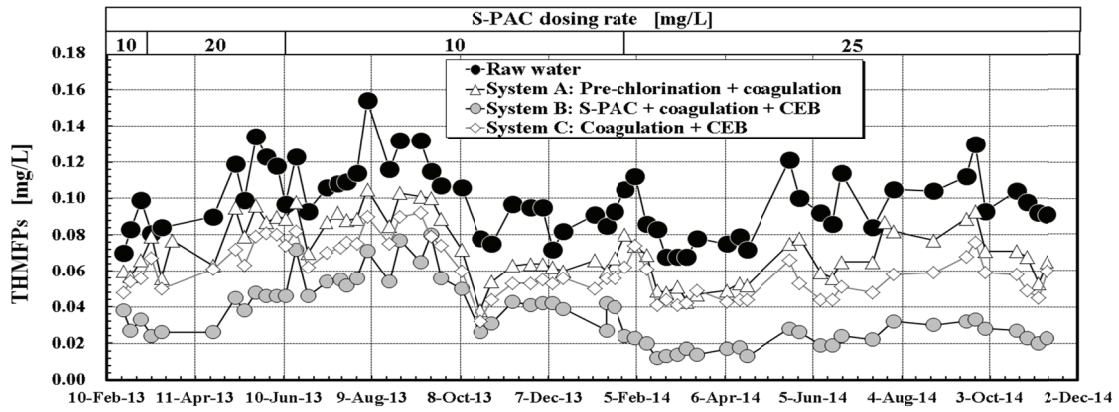


Fig. 7.7 Changes of the concentration of THMFPs before and after filtration

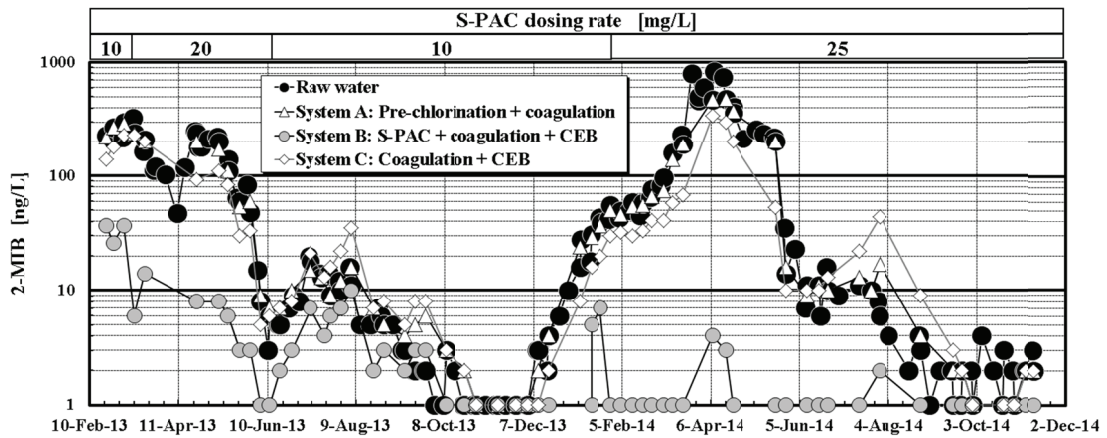


Fig. 7.8 Changes of the concentration of 2-MIB before and after filtration

7.4 まとめ

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。さらに、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 research, *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.: Characterization 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 ad-sorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption, *Water Research*, No. 37, pp. 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) 加賀山亨, 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, 松田奉康, 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 56 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 microparticles in monolith ceramic membrane filtration with pre-coagulation, *Water Science and Technology*, Vol. 50, No. 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 Science and Technology*, 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.
- 28) A.M. Jack, M.M. Clark: Using PAC-UF to treat a low-quality surface water, *Journal of the American Water Works Association*, Vol. 90, No. 11, pp. 83-95, 1998.

第 8 章

総括

8.1 本研究のまとめ

本論文では、塩素処理、凝集処理、粉末活性炭吸着処理、オゾン処理といった既存の浄水処理技術を膜ろ過に組み合わせた場合の効果を膜閉塞の発生度合や処理水質から検討し、その最終的な目的として、藻類汚染が進行した水道水源にも適用しうる最適な膜ろ過高度浄水システムの構築を行なった。

第 2 章の膜ろ過浄水システムの応用状況と課題では、膜ろ過技術の特徴と膜ろ過浄水処理前段に行われる処理について説明し、既往の研究成果をまとめた。また、膜ろ過技術を用いた浄水処理、膜ろ過浄水システムの問題点と課題、セラミック膜ろ過システムについて説明した。

第 3 章 藻類含有水源に適用しうる高度浄水処理方法の提案では、富栄養化が進行した水道水源において、膜ろ過技術を導入する場合の各処理システムについて提案し、既往の研究状況について触れる。特に、同水源では膜ファウリング抑制、膜ろ過水質の向上が重要な課題となるのでその観点から整理した。

第4章 前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システムの検討では、河川表流水を対象に、 G 値および攪拌時間 t を広い範囲 ($G=30-1375 \text{ s}^{-1}$, $t=1.5-600 \text{ sec}$) で変化させて、凝集が膜性能に与える影響を明らかにした。

第5章 前塩素と前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システムの検討では、冬季毎に藻類が増殖する霞ヶ浦を対象としたパイロットプラントを設置し、前塩素処理と第4章で示された凝集処理および条件を適用して、前段処理を施すことによって膜ファウリング抑制効果に与える影響を検討した。

第6章 微粉炭吸着と前凝集を組み合わせた膜ろ過浄水システムの検討では、膜ろ過技術では対応できない溶解性成分の除去について、微粉炭吸着と凝集を組み合わせたシステムの効果を検証した。特に、2-メチルイソボルネオール、ジオスミンなどに代表される臭気物質、トリハロメタン前駆物質などの溶解性成分の除去効果を明らかにした。

第7章 化学的強化逆洗を組み合わせた膜ろ過浄水システムでは、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を検討した。あわせて、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も評価した。

以上のように本研究では、藻類汚染の進行した湖沼水を水源とした場合でも安全な水を大量に供給することのできる膜ろ過高度浄水システムを構築し、それぞれの効果と係わる機構について検討を行った。

8.2 今後の展望

本研究では、溶存態有機物、金属類、臭気物質、藻類に着目し、膜ろ過へ影響因子を評価したが、膜閉塞は複雑なメカニズムにより生じているため、バイオポリマー、フミン質、藻類濃度、藻類代謝物、ナノ粒子分布、微粒子数、ゼータ電位、金属成分、分子量、蛍光スペクトルおよび紫外外部吸収スペクトルなどからも膜閉塞を評価するべきであったと反省している。

今後、藻類に起因する膜閉塞機構の解明、その影響を軽減化するための手法、そして数学モデルを含むより詳細な研究を行う必要があると考える。

【 研 究 業 績 】

論文（学位関係）

1. 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-III_68, 2012.
Naoki MURATA, Nobuhiro AOKI, Fusheng LI, Hitoshi YONEKAWA,
Nobuyuki MOTOYAMA
2. 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, pp. III_29-III_38, 2013.
村田直樹, 青木伸浩, 本山信行, 李 富生
3. 微粉末活性炭と化学的強化逆洗を組合わせた膜ろ過処理における異臭物質とトリハロメタン前駆物質の除去性能の向上
土木学会論文集 G（環境） Vol.70, No.7, pp. III_81-III_94, 2014.
村田直樹, 青木伸浩, 本山信行, 李 富生
4. 膜ろ過高度浄水処理システムに関する研究
環境システム計測制御学会誌 vol.20, No.2/3, pp.11-18, 2015.
村田直樹, 青木伸浩, 本山信行, 李 富生

学会発表（学位関係）

1. INHIBITION OF MEMBRANE FOULING FOR TREATMENT OF SURFACE WATERCONTAINING ALGAE: INVESTIGATION BASED ON THE LONG TERM PILOT-SCALE CERAMIC MF FILTRATION EXPERIMENT
“WATER SUPPLY AND WATER QUALITY”
ISBN 978-83-89696-93-2 pp.821-837, 2014.
Naoki MURATA, Nobuhiro AOKI, Nobuyuki MOTOYAMA, Fusheng LI

学会発表（学位関係以外）

1. 多孔性セラミックスを用いた嫌気性固定床による大豆浸漬水の処理
日本醗酵工学会大会講演要旨集, pp.180, 1988.
野村忠士、川瀬三雄、村田直樹
2. 焼酎蒸留廃液の嫌気性処理
第28回 下水道研究発表会講演集, pp.755-757, 1991.
野村忠士、川瀬三雄、村田直樹
3. 高分子ゲルを用いた流動層による下水の硝化
第30回 下水道研究発表会講演集, pp.461-463, 1993.
松原 極、中山芳彦、村田直樹
4. 微生物担体を用いた硝化・脱窒
(口頭発表)
第30回 下水道研究発表会講演集, pp.515-517, 1993.
村田直樹、富田美穂、松原 極
5. PVA担体と活性汚泥の硝化・脱窒能分担について
(口頭発表)
第33回 下水道研究発表会講演集, pp.515-517, 1996.
村田直樹、鍋島良宏、松原 極
6. 中・大規模浄水場へのセラミック膜の適用研究(Ⅱ)
～凝集条件、分離孔径の検討～
(口頭発表)
第53回 全国水道研究発表会講演集, pp.220-221, 2002.
村田直樹、湯浅 晶、寺田 壽、米川 均
7. 凝集沈澱処理水を用いたセラミック膜ろ過についての検討
第57回 全国水道研究発表会講演集, pp.200-201, 2006.
米川 均、青木伸浩、伊藤和徳、村田直樹
8. 前オゾン処理を適用した凝集セラミック膜ろ過処理
(口頭発表)
第57回 全国水道研究発表会講演集, pp.214-215, 2006.
村田直樹、米川 均、青木伸浩、伊藤和徳
9. 前オゾン処理と組合せた凝集セラミック膜ろ過処理について
(口頭発表)
第23回 ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム,
pp.S2-1-1～S2-1-21, 2006.
村田直樹

10. 膜前凝集条件と膜ろ過性
(口頭発表)
第 60 回 全国水道研究発表会講演集, pp.144-145, 2009.
村田直樹、青木伸浩、李 富生、米川 均
11. 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.
加藤絵美、村田直樹、川瀬優治、青木伸浩、松井佳彦
12. Effect of pre-coagulation condition on ceramic membrane filtration
(口頭発表)
19th Japan-Korea Symposium on Water Environment, pp.52-60, 2010.
Naoki Murata, Nobuyuki Motoyama, Hitoshi Yonekawa, Fusheng Li
13. 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 (Ⅲ)
第 62 回 全国水道研究発表会講演集, pp.216-217, 2011.
加藤康弘、村田直樹、本山信行、荘司達夫、海老沢 弘、稲川博之、
会沢正一
14. 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 (Ⅳ)
(口頭発表)
第 62 回 全国水道研究発表会講演集, pp.218-219, 2011.
村田直樹、加藤康弘、本山信行、荘司達夫、海老沢 弘、稲川博之、
会沢正一
15. 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 (Ⅲ)
第 63 回 全国水道研究発表会講演集, pp.234-235, 2012.
加藤康弘、村田直樹、本山信行、海老沢 弘、酒井洋一
16. 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 (Ⅳ)
(口頭発表)
第 63 回 全国水道研究発表会講演集, pp.236-237, 2012.
村田直樹、加藤康弘、本山信行、海老沢 弘、酒井洋一
17. Study on the Combination of Ozonation and Advanced Oxidation Process
第 9 回 水道技術国際シンポジウム講演集, pp.177, 2012.
Yasuhiro Kato, Naoki Murata, Nobuyuki Motoyama, Hiroshi Ebisawa,
Yoichi Sakai
18. A Study of the Use of a Ceramic Membrane Filtration System
to Solve Problems in Water Treatment
第 9 回 水道技術国際シンポジウム講演集, pp.178-179, 2012.
Naoki Murata, Yasuhiro Kato, Nobuyuki Motoyama, Hiroshi Ebisawa,
Yoichi Sakai

19. 浄水セラミック膜ろ過システムを用いた藻類障害対策の検討（Ⅲ）
（口頭発表）
平成 25 年度全国会議（水道研究発表会）講演集， pp. 234-235， 2013.
村田直樹、加藤康弘、青木伸浩、本山信行
20. 藻類障害対策としての高度浄水セラミック膜ろ過処理の検討
（口頭発表）
第 48 回日本水環境学会年会講演集 2014， pp. 193， 2014.
村田直樹、青木伸浩、本山信行
21. 浄水セラミック膜ろ過システムを用いた藻類障害対策の検討（Ⅳ）
（口頭発表）
平成 26 年度全国会議（水道研究発表会）講演集， pp. 152-153， 2014.
村田直樹、城岸知子、青木伸浩、本山信行
22. 藻類障害対策としての高度浄水セラミック膜ろ過処理の検討（Ⅱ）
（口頭発表）
第 49 回日本水環境学会年会講演集 2015， pp. 193， 2015.
村田直樹、濱田知子、青木伸浩、本山信行
23. 浄水セラミック膜ろ過システムを用いた藻類障害対策の検討（Ⅴ）
（口頭発表）
平成 27 年度全国会議（水道研究発表会）講演集， pp. 186-187， 2015.
村田直樹、濱田知子、青木伸浩、本山信行
24. 膜前処理に水道原水中のバイオポリマー低減に関する研究
（口頭発表）
第 50 回日本水環境学会年会講演集 2016， pp. 96， 2016.
村田直樹、山口太秀、青木伸浩、中村菜美子、中村公彦

表彰

1. 公益社団法人 日本水環境学会より授与（2015年6月1日）

技術奨励賞

〈対象技術〉

浄水セラミック膜ろ過システムを用いた藻類障害対策技術の開発

村田 直樹（メタウォーター株式会社）

青木 伸浩（メタウォーター株式会社）

李 富生（岐阜大学 流域圏科学研究センター）

2. 環境システム制御学会より授与（2015年10月28日）

奨励賞

第27回環境システム計測制御学会 研究発表会

〈発表テーマ〉

膜ろ過高度浄水システムに関する研究

村田 直樹（メタウォーター株式会社）

青木 伸浩（メタウォーター株式会社）

本山 信行（メタウォーター株式会社）

李 富生（岐阜大学 流域圏科学研究センター）

謝辞

本論文を結ぶにあたって、本研究に対して様々なご指導、ご協力、ご支援戴きましたすべての方々に対して深い感謝の意を申し上げます。

本研究の遂行、論文の作成に関して、終始、丁寧なご指導と温かみのある叱咤激励を賜りました岐阜大学 流域圏科学研究センター教授 李 富生博士に心から感謝の意を表します。李教授には、社会人博士前期課程からお世話になり博士後期課程への入学を勧めて戴き、著者へ学位授与の機会を与えてくださいました。本論文の内容について討議、ご指導を戴いた上、本論文を作成することが出来たのも先生のご高配によるものです。厚くお礼申し上げます。

大変お忙しい中、主査としてご指導戴きました岐阜大学社会基盤工学科教授 佐藤 健博士に感謝いたします。また、副査としてアドバイスとご指摘を戴きました岐阜大学社会基盤工学科准教授山田俊郎博士に感謝いたします。本当にありがとうございました。

中央大学理工学部人間総合理工学科准教授 山村 寛博士には、膜ファウリングと抑制技術について、ご教示と引用のご承諾を戴きました。ありがとうございました。

東京農業大学応用生物科学部醸造科学科教授 藤本尚志博士には、藻類に関する知識のご教示を戴きました。ありがとうございました。

公益財団法人水道技術研究センター浄水技術部主任研究員安積良晃氏には、最新の膜ろ過浄水技術動向について、ご教示を戴きました。ありがとうございました。

著者の博士後期課程への入学に関し、ご理解、ご支援、ご協力を賜りましたメタウォーター株式会社の関係各位に深謝申し上げます。

膜ろ過浄水技術は、未来の水道を担い、安心・安全な社会を構築するための要素となりうる重要な技術であります。この膜ろ過技術を研究テーマに、本研究を業務の中で遂行する機会を与えてくださったメタウォーター株式会社 代表取締役社長 木田友康氏、同取締役プラントエンジニアリング事業本部長 西尾 晃氏、同 R & D センター長 大戸時喜雄氏に深甚なる謝意を表します。

本研究遂行にあたり、終始ご指導を賜るとともに、本論文の作成の機会を与えて頂きました同事業戦略本部技術戦略部長 本山信行博士、

同 R & D センター 基盤事業開発部長 青木伸浩氏、同基盤事業開発部担当部長 山口太秀博士に心から感謝いたします。本山信行博士には、著者へ博士課程への入学を勧めて戴いた上、社会人博士の先輩として、時には上司として、叱咤激励を賜りました。本当にありがとうございました。同プラントエンジニアリング事業本部技師長 米川 均博士には、膜処理に関する知識全般のご教示と、本研究に関して適切なお助言を戴きました。心からお礼申し上げます。

本研究を茨城県企業局鰐川浄水場で遂行するにあたり、ご協力戴きました皆様にお礼申し上げます。同新事業技術開発グループマネージャー 加藤康弘博士には、一年先輩の社会人博士課程生として、研究の心構えをご教示戴きました。同グループ奥田健介氏にも実験現場施設の運営にご協力戴きました。ありがとうございました。

また、著者と共に本研究に関する現場実験を行ってくれた大槻武史氏には、著者の無理な要望に対し、快くご協力を戴きとても助かりました。森岡浩二氏には、著者の思いつきによる実験設備の改造や条件変更に関し、適切に対応して戴きました。あらためて両氏に深く感謝いたします。

本研究に遂行するに当たり、応援してくださいました皆様に感謝いたします。著者の入社当時からご指導と諸々応援して戴きました元日本ガイシ株式会社 川瀬三雄博士に心より感謝いたします。元メタウォーター株式会社主任 野村忠士氏には、入社以来いつも応援して戴き、大変心強い存在でした。心より感謝いたします。同技術戦略部担当課長 福嶋俊貴氏には、博士課程入学から応援と、学会等の参加に不慣れな著者にご支援を戴きありがとうございました。同基盤事業開発部プラント開発グループ 森 敦子氏、吉田美保氏には、入学および事務手続き、文献検索などに大変お世話になりました。

さらに、同部浄水プロセス開発グループ 小園秀樹氏をはじめとする諸氏の皆さまにも感謝の意を申し上げます。

そして、家族に感謝します。本研究に専念させてくれた妻と息子、応援してくれた両親、義父母兄弟、皆に支えられました。

皆々さまのご協力がなければ、本研究は成り立たなかったと思っております。お世話になった皆様に厚くお礼申し上げます。

2016 年 3 月
村田 直樹