

(7) ハイブリッド浸漬型中空糸吸引式膜処理システムに関する研究

A STUDY ON HYBRID HOLLOW FIBER MEMBRANE REACTOR DRIVEN BY A VACUM LEG

山田寛之* 鈴木辰彦** 瀧川典一* 渡辺義公* 丹保憲仁*** 小澤源三*

Hiroyuki Yamada, Tadahiko Suzuki, Norikazu Takigawa, Yosimasa Watanabe, Norihito Tambo, Genzo Ozawa

ABSTRACT ; Removal efficiency of organic matters was investigated using a hybrid membrane systems combined with a nano filtration system and an activated carbon process. The surface water of Chitose river which contains relatively high concentration of organic matters (i.e. humic substances) was treated. The results of this study indicated that pre-coagulation process did not improve the removal efficiency of organic matters. The removal efficiency of dissolved organic matters by the activated carbon process gradually decreased to only 30% and reached an equilibrium condition, while that of the NF system was always over 90%. Although manganese could not be sufficiently removed by even the NF process and/or any combinations of these processes, applying chlorination before the MF process promoted the complete removal.

KEYWORDS ; Membrane filtration, Organics, Coagulation, Prechlorination, Manganese, Permeability

1. はじめに

膜処理は、省スペースで維持管理の容易な高効率固液分離法である。浄水プロセスでの固液分離に多用されている急速砂濾過法で除去の対象とするのは、懸濁成分と粗コロイド成分であり、その粒径は $0.1\mu\text{m}$ 程度以上であるのに対して、膜処理では、MF膜で $0.01\mu\text{m}$ 程度以上の成分、UF膜では分子量数万のオーダーの成分およびRO膜ではイオン状態のものまでもが、その除去対象となる。しかし、膜処理では、高い分離性を有する膜に水を透過させるためには高い圧力が要求され、エネルギー消費は高いレベルになる。したがって、膜分離システムの駆動力の与え方については、十分な工夫が必要である。筆者らは、中空糸MF膜バンドルを沈澱池流出部に浸漬し、50kPa程度の低圧で吸引する膜分離装置を開発した。既往の研究^{1) 2) 3)}では、傾斜板上向流式沈澱池に有効膜面積 5m^2 のポリエチレン製中空糸膜バンドルを浸漬させた実験装置により、有機物濃度が低い比較的清澈な河川水を処理した。その結果、提案する方式により約 $0.6\text{m}^3/\text{d}$ のFluxを凝集剤無添加で千数百時間維持でき、濁度と大腸菌をほぼ完全に除去できた。しかし、E260吸光度で示される溶解性生物難分解性有機物（フミン質等）やマンガンの除去率は低い。そこで、筆者らはこのような物質の濃度が高い原水にも膜処理を用いるために、1) 凝集処理や酸化処理をMF・UF膜処理と併用する方式、2) MF膜処理と活性炭処理またはNF膜処理を組み合わせる方式について検討している。本論文では、既往の研究で用いた小型の中空糸MF膜浸漬型装置による実験結果を参考にして設計した処理水量 $30\text{m}^3/\text{d}$ 程度のパイロットプラントを用いて、1) 2) の方式について行った実験結果について報告する。

* 北海道大学工学部衛生工学科 (Dept. of Sanitary and Environmental Eng. Hokkaido Univ.)

** 前澤工業株式会社 (Maezawa Kougyou Co.Ltd.)

*** 北海道大学 (Hokkaido Univ.)

2. パイロットプラントの概要と実験方法

パイロットプラントのフローシートはFig.1のとおりである。実験プラントは凝集操作を前段で行なう浸漬型MF膜装置を中心にして、後段には凝集→MF膜処理後に残存する有機成分をさらに除去するために、固定床粒状活性炭処理とNF膜処理を附加した。MF膜装置は、水位差を利用したサイフォンにより運転した。逆洗により剥離し浸漬槽底部に沈殿した汚泥がバブリングによって再び浮上するのを防ぐために、浸漬槽注入部に傾斜板を挿入した。この傾斜板により流入水中の沈降性物質の除去も行われる。なお、凝集→MF膜処理に関しては平成6年6月から運転を開始し、9月から活性炭処理、および12月からNF膜処理の運転を開始した。使用した膜の仕様をTable.1に示す。

凝集→MF膜処理装置は凝集条件を3通りに変化させて運転した。MF膜の運転を開始した平成7年6月13日～10月21日は凝集剤としてPAC（ポリ塩化アルミニウム）を2mgAl/L、10月22日～12月23日は0.5mgAl/L、12月24日以降は凝集剤を無添加とした。

また、活性炭（クラレコール（石炭系）、10～30メッシュ）を直径300mm厚さ1.9mに充填し、通水速度を150m/dとして運転を行ない、2日に1回空洗と水洗による逆洗を行った。NF膜は当初、操作圧約1500kPaで運転を行った後、12月27日からは操作圧約500～400kPaで運転した。

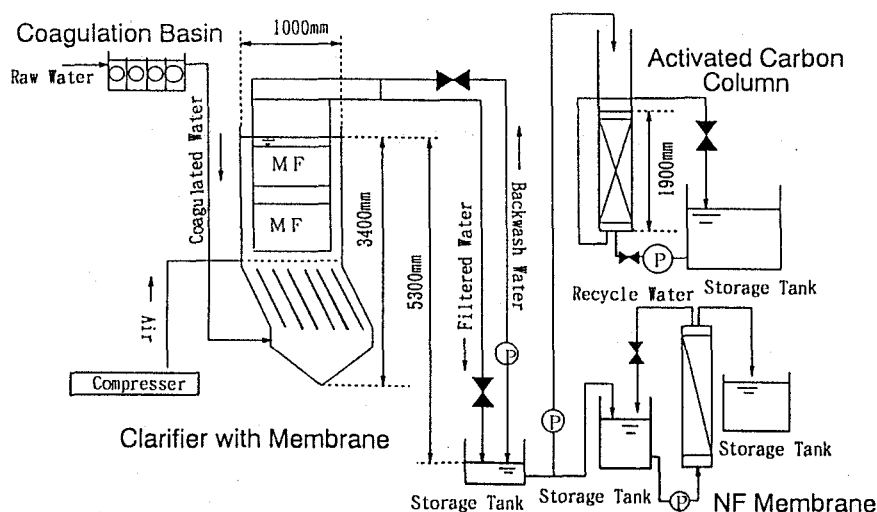


Fig. 1 Schematic representation of pilot plant

Table. 1 Specifications and Operating Conditions

Microfiltration		Nanofiltration	
Pore size	0.03 μm	Desalination efficiency	60%
Module configuration	Hollow fiber	(0.15% NaCl, 1500kPa. at 25°C)	
Flow configuration	Deadend flow	Module configuration	Spiral type
Effective filtration area	4m ² / module×11	Module size	$\phi 62.5\text{mm} \times 1016\text{mm}$
Apparatus	Clarifier with Membrane	Flow configuration	Cross flow
Clarifier size	1×0.5×3.4 (m)	Effective filtration area	2m ²
Back wash interval	30min		

3. 原水

実験プラントを1994年6月に北海道江別市上江別浄水場に設置し運転を開始した。上江別浄水場の水源は千歳川の最下流部にあり、この流域は泥炭地帯が多いこと、水田の灌漑用水が流入すること、さらに上流に屎尿処理場や下水処理場があることから、泥炭地由来のフミン質、フルボ質の濃度が高く、アンモニア性窒素、有機物、鉄、マンガン含有量が多い水質である。この原水を用いてプラント実験を行った。プラント実験を始めた1994年6月以降は、夏期の濁度は20~30度、色度40~60度、冬期は濁度約10度、色度約30度であった。また、特に5月中旬から6月にかけては水田の灌漑用水が流入し濁度100度以上となることが多い。

パイロットプラント実験に用いた原水の濁度、TOC、E260の実験期間中の経日変化を示すとFig.2のようである。5~6月にかけては水田の灌漑用水が多く流入することにより高濁度となり、その後、8~9月の降雨による高濁度時を除き濁度は徐々に低下し冬期は約10度で安定する。また、E260は、6月上旬の高濁度時期から高くなり、濁度が30度程度になっても0.15~0.2の値を示す。その後、8月下旬に0.05付近まで下がるが、9月の降雨による高濁度時に0.2まで上昇する。10月以降は比較的安定し約0.05~0.1であり、3月下旬以降徐々に上昇しはじめる。

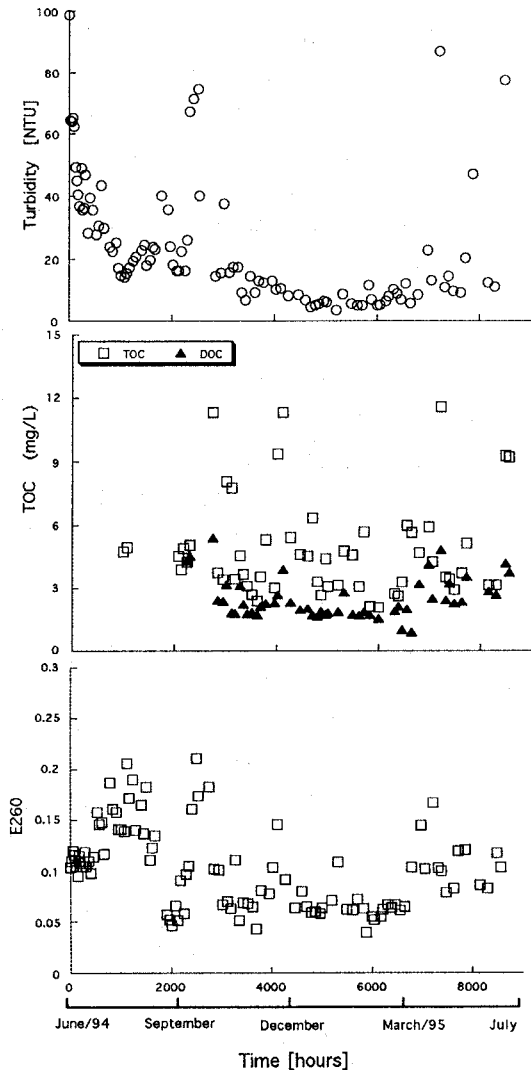


Fig. 2 Variation in raw water quality

4. 実験結果

4.1 凝集→MF膜処理のFlux

凝集→MF膜処理の運転状況を示すとFig.3のとおりである。

MF膜のFluxは運転開始後徐々に低下し8月以降約0.4m/dとなった。その後9月中旬に物理的な膜洗浄（シャワリング）を行い一時的にFluxは回復したが、約1ヶ月で再び0.4m/d程度のFluxとなった。なお、11月には処理水配管ラインからの微小のエア漏れや気泡の発生があり、ろ過圧力、Flux共乱れの多いデータとなっている。その後配管の補修や逆洗時に空気抜き弁から空気が抜けるような逆洗工程にしたところ、エア漏れはなくなった。しかし、透過流束が約0.25m/dまで低下したことにより、12月に2%水酸化ナトリウムと0.5%シュウ酸を用いて化学洗浄（膜内側からの洗浄）を行ったところ透過流束は0.5m/dまで回復した。この洗浄方法は、まず、浸漬槽内の水を抜き、処理水槽に薬液を入れ、逆洗ポンプを用いて膜内に薬液を循環させ、出口の弁を閉じそのままの状態为数時間放置した。この洗浄方法では、簡単に、更に比較的少ない薬品の量で洗浄が行える。その後、4月中旬に透過流束が約0.20m/dまで低下したため、再び同様な洗浄を行ったところ0.5m/dまで回復した。更に5月中旬には、物理化学洗浄（浸漬槽内を嫌氣的にし、空気泡揺動洗浄を行う）

を行ったところ、透過流束は約0.8m/dまで回復した。この洗浄方法は、浸漬槽内に亜硫酸ナトリウムを注入し溶存酸素量を減らして嫌氣的な状態にし、数日間そのまま放置した後、空気泡揺動洗浄を行った。浸漬槽内を嫌氣的にすることによって、膜表面に付着している好氣的な微生物を死滅させ剥離しやすくし、更に、膜表面や膜内部に付着したマンガンの酸化物等を溶出させることを目的としている。

4.2 凝集→MF膜処理の処理水質

凝集→MF膜処理では濁度成分は完全に除去され、いずれの凝集条件でもMF膜処理水の濁度は0度である。溶解性有機物の処理性としてTOCと紫外部吸光度E260 (0.45 μ mメンブレンろ過後1cmセルで測定)の経日変化を示すとFig.4のとおりである。

原水のE260は7月と9月に比較的高くなり、10月～2月までは約0.05～0.1付近で安定する。この期間(1994年9月30日～1995年3月13日)のE260の除去率は2mgAl/L、0.5mgAl/L添加時でいずれも約55%であるのに対し、凝集剤無添加では約43%であり、凝集剤添加によるE260の削減効果は比較的小さいと考え

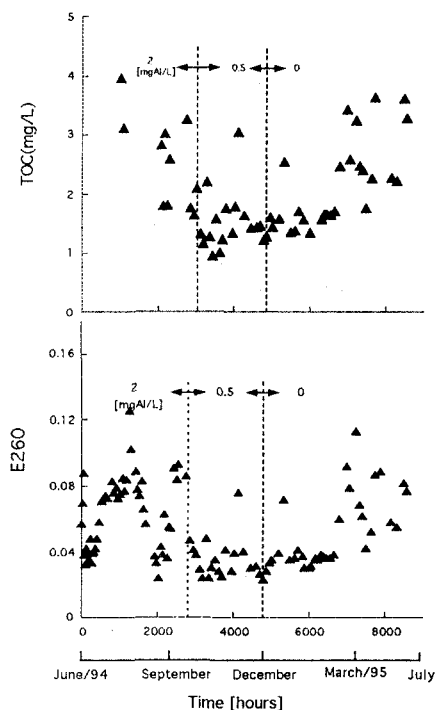


Fig. 4 TOC and E260 of MF permeate

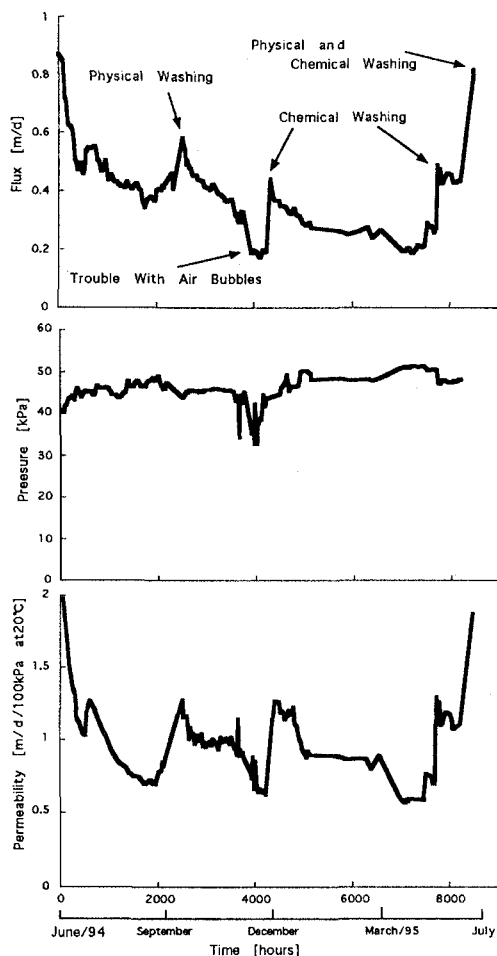


Fig. 3 Variation in flux, pressure and permeability

られる。また、TOCの除去率は2mgAl/L、0.5mgAl/L添加では約30%、凝集剤添加では14%であり、凝集剤添加によりTOCの除去率は約15%程度向上する。なお、これらの有機物の除去に伴い凝集→MF膜処理でトリハロメタン生成能は約20～25%除去された(Fig.5)。

また、鉄、マンガンの処理性については、原水が表流水であるので、鉄はほとんどが酸化された状態で流入し、凝集剤無添加でも鉄の除去率は95%以上であり、さらに0.5mgAl/L、2mgAl/L添加では除去率は99%以上になる。マンガンの除去率は2mgAl/L添加時約60～95%、0.5mgAl/L添加時と凝集剤無添加時は約0～45%であり安定した除去は行なえていない。なお、これらのMnの除去率には流入原水のMn性状が大きく影響していると思われる、これらを含む検討実験は別途行っており後述する。

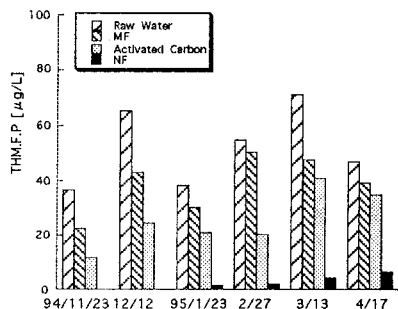


Fig. 5 Trihalomethane formation potential in various processes

から約3ヶ月後でもリアクター内水は原水より約10mg/L高くなる程度である。これに対しE260の原水とリアクター内水の差は少ない。これは、E260発現成分がリアクター内で濁質成分や膜表面に吸着し、除去されていることを示唆している。

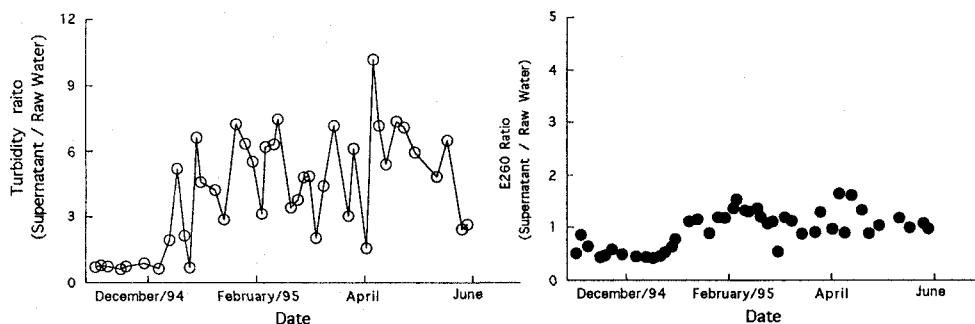


Fig. 6 Influence of Al dosage on turbidity and E260 in clarifier

4.4 凝集→MF膜処理後に残存する有機物の除去

凝集→MF膜処理後に残存する溶解性有機物を効率良く除去する操作として活性炭処理とNF膜処理の検討を行なった。

活性炭処理は固定床タイプを用い空洗と水洗によるろ床の洗浄を2日に1回行った。運転を開始した1994年9月からの活性炭層の圧力損失の変化を示すとFig.7のとおりである。圧力損失は冬期の水温の低下に伴い上昇するが2月以降また低下しはじめる。水温による粘性を補正した20℃換算でのろ層部の圧力損失の上昇はほとんどない。すなわち、MF膜処理で懸濁性成分が完全

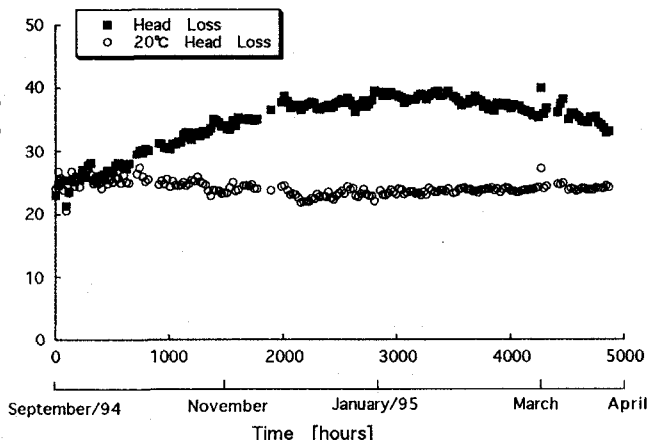


Fig. 7 Headloss change with operation time in activated carbon column

に除去されることより活性炭層での詰り等の現象が起きていないと考えられる。

NF膜処理は1994年10月から11月にかけて断続的に運転を行ってきたが12月以降連続運転を行った。Fig.8に連続運転時のろ過圧と透過水量の関係を示す。Operation time 0は、連続運転を開始した時点であり、それ以前に断続的な予備実験を約1ヶ月間行った。予備実験で得られたこの膜の初期透過流束は1.4m/d (1800kPa)であった。連続運転開始後約2200時間経過したところでNF膜の薬品洗浄を行った。洗浄は、2% NaOH溶液と2% クエン酸溶液を原水タンクから膜内に循環させて行ったところ、透過流束が、0.2m/dから0.5m/dに回復した。このような簡単な洗浄方法で、かなりの透過流束の回復が認められた。また、回収率は約90%であるが、薬品洗浄して約1000時間経過後でも急激な透過流束の低下はない。

活性炭処理水とNF膜処理水のE260を示すとFig.9のとおりである。活性炭処理でのE260の除去率は、運転当初は90%前後であるが、

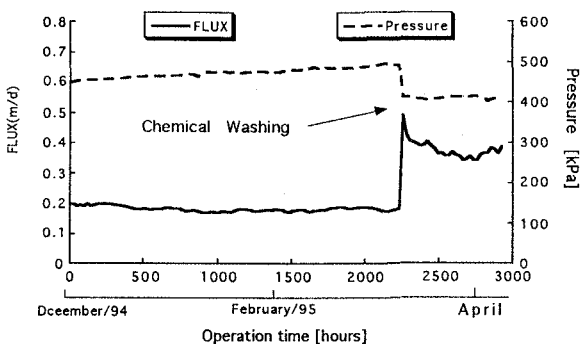


Fig. 8 Flux and pressure change with operation time in NF membrane module

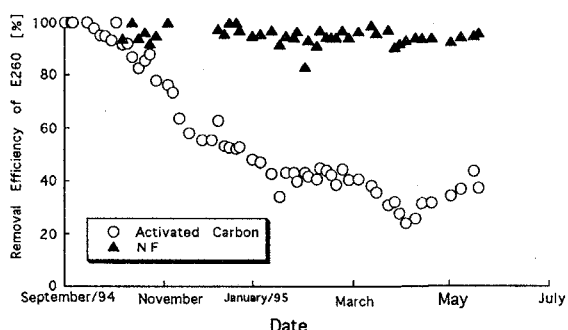


Fig. 9 Change in removal efficiency of E260 with operation time

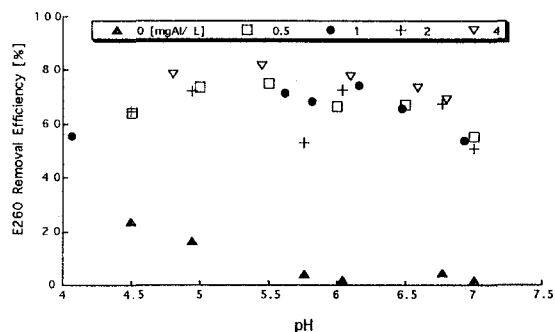


Fig. 10 E260 removal efficiency by 0.45 μ m membrane

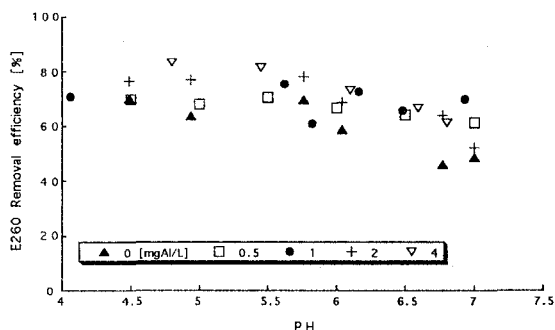


Fig. 11 E260 removal efficiency by MF membrane

徐々に除去率は減少し約5ヶ月の運転（通水倍率約12000倍）で約40%となる。その後は若干低下する時期もあるが約30～40%の除去率を維持した。一方、NF膜処理でのE260の除去率は実験期間中約95%と高い値で安定していた。

TOCの除去率は、活性炭処理ではE260の場合と同様に、運転開始後除去率は徐々に低下し、約5ヶ月で平衡に達した。このときのTOCの除去率は約20～35%であった。一方、NF膜処理では、比較的安定して平均80%のTOC除去率であった。また、Fig.5より、MF膜処理→活性炭処理でのトリハロメタン生成能の除去率が25～65%であるのに対し、NF膜処理ではいずれも85%以上の除去率を示した。

5. 凝集操作がMF膜処理性に及ぼす影響

凝集操作がMF膜の処理性に及ぼす影響を凝集剤添加率を変化させた実験により検討した²⁾。実験では一つのRUNを約3時間とし凝集剤添加率、

pHを変化させてMF膜処理水のE260とE260発現成分の粒径分布を測定した。

実験結果はFig.10、Fig.11、Fig.12のとおりである。Fig.10は凝集条件を変化させたときの凝集水を0.45 μ mメンブレンフィルターでろ過した後のE260の除去率を示し、Fig.11は凝集→MF膜処理でのE260の除去率を示す。本プラント実験のMF膜は公称孔径0.03 μ mであるが、凝集後のMF膜処理でのE260除去率と凝集後の0.45 μ mメンブレンろ過での除去率は凝集剤無添加の場合を除き、ほぼ同じ値を示す。凝集剤無添加では0.45 μ mメンブレンろ過でのE260の除去率が0～25%程度であるのに対し公称孔径0.03 μ mのMF膜処理では約50～70%の除去率を示す。これは、凝集操作で0.45 μ m以上に移行する溶解性着色有機成分の多くが、もともと0.01～0.45 μ mに分布するものが多いことを示す(Fig.12)

また、MF膜でのE260の除去率はpHが中性から酸側にいくに従い徐々に高くなり、pH5.5付近で平衡に達する。凝集剤無添加時はpH7付近でMF膜でのE260の除去率が約50%であるのがpH5.5付近以下では約70%となる。また、PAC添加率を増すとE260の除去率は高くなるが、PAC添加率4mgAl/LでもpH7付近でE260の除去率は約60%、pH5.5以下で約80～85%の除去率であり、凝集剤添加の効果はそれほど大きくなく、pHを酸側に移行することによる効果の方が大きと考えられる。

6. Mn除去に関する実験結果

本プラント実験での凝集→MF膜処理では、高いMnの除去率を得られなかった。これは、原水中のMnの多くがイオンとして存在しているためであり、Mnの除去率を上げるためにはMnの酸化処理を膜処理に附加する必要がある。1995年4月よりTable.2のような条件で膜処理の前段でMnを酸化するフローによる実験を行った。酸化剤の添加率と接触時間を決定するために、ジャーテストを行った結果がFig.13である。次亜塩素酸ナトリウムを10mg/L添加してORPを800mV程度にすれば、30分程度の接触時間で溶解性Mn濃度は0.01mg/L以下となった。pHの変化は次亜

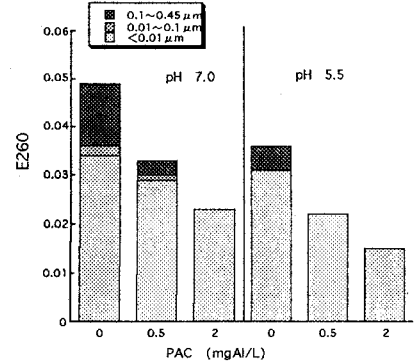


Fig. 12 E260 Particle Size Distribution

Table.2 Specifications and operating conditions for manganese removal by MF membrane

Effective filtration area	4m ² /module×8
Pretreatment	Prechlorination
Chlorine dosage	4/19～5/9 Hypochlorite 0.5mg/L 5/9～ 2mg/L

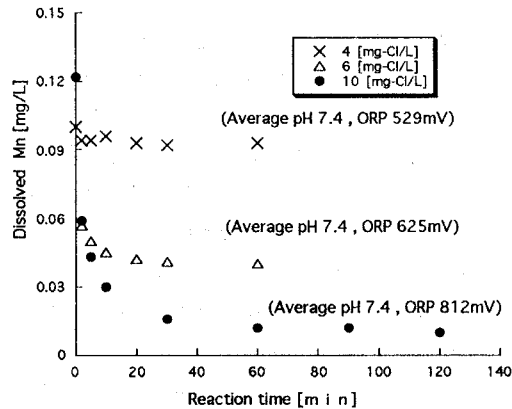


Fig.13 Effect of ORP on manganese removal

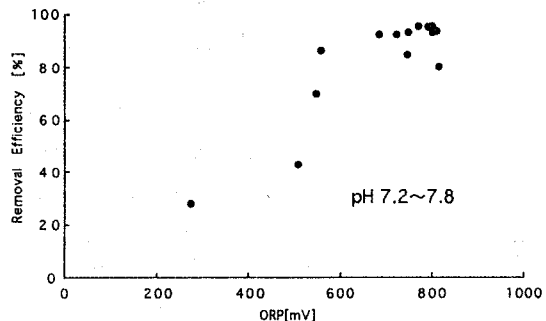


Fig. 14 Relationship between ORP and Mn removal efficiency in MF membrane

塩素酸ナトリウムを10mg/L注入した場合でも0.3程度しか上昇しなかった。この結果から膜処理の前段での酸化剤接触時間を30分として、次亜塩素酸ナトリウムの注入率を変えて膜分離リアクター内のORPと総Mnの除去率の関係を調べた。Fig.14にその結果を示す。リアクター内のORPが700mV以上になると、MF膜処理水のMn除去率は80%以上となり、Mn濃度は0.01mg/L程度となった。

酸化剤を添加した前後の膜の20℃、100kPa換算での透過係数の変化をFig.15に示す。本実験に用いたMF浸漬型膜リアクターは次亜塩素酸ナトリウムの注入を開始した4月19日で既に約10ヶ月の運転を継続している。本検討実験での透過係数の回復度は非常に大きく、次亜塩素酸ナトリウムの注入を開始した直後から透過係数は徐々に上昇し、注入前に約0.8m/dであったのが注入後約1ヶ月で1.5m/dまで上昇した。これは、次亜塩素酸注入により浸漬型膜リアクター内および膜に付着した微生物が死滅したことによると考えられる。これは、浸漬型膜リアクターでは、生物が増殖しやすい環境が形成され、微生物による膜の詰まりの制御が重要であり、次亜塩素酸ナトリウムはこの点での効果も有している。

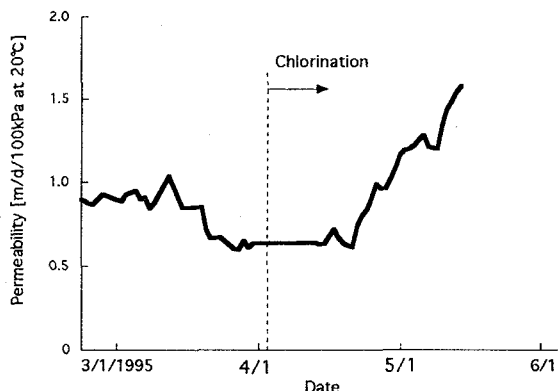


Fig. 15 Permeability change in MF with operation time

7. おわりに

若者らは、溶解性着色有機成分が比較的高濃度の原水を用いて、中空糸MF膜バンドルを沈澱池に浸漬し、水位差を利用したサイフォンにより50kPa程度の低圧で吸引するタイプの膜処理パイロットプラントを用い実験をおこなっている。本論文では、溶解性着色有機成分の除去性を高める事を目的としてMF膜の前段での凝集操作、およびMF膜処理後に附加したNF膜処理、活性炭処理に関する実験と、マンガン除去を目的としたMF膜前段での酸化処理を行った実験を報告した。本研究の結論は下記のとおりである。

- 1) 凝集操作を行なう事によるMF膜処理の溶解性有機物の除去性の向上は比較的小さい。凝集剤無添加時のE260の除去率がpH7付近で約50%であるのに対し、PAC2mgAl/L添加では約55%程度の除去である。これは凝集操作で成長する溶解性有機物の多くが0.01μm以上の成分であり、これらの多くは孔径0.03μmのMF膜の除去対象成分である事による。なお、溶解性着色有機成分の凝集→MF膜処理では凝集剤添加量よりも、pHを酸側へ移行することによる除去効果のほうが大きいと思われる。
- 2) 原水が比較的高濁高色度にもかかわらず、水位差を利用したサイフォンを用いたMF膜処理が比較的安定して行なえた。また、約10ヶ月間凝集条件を変化させた運転結果では、浸漬型の膜リアクターの場合、凝集操作よりもリアクター内あるいは膜表面での微生物の付着を抑制する前処理方法の方がフラックスを高める効果は大きいと考えられる。
- 3) MF膜処理後の固定床活性炭処理ではろ層内に抑留物が保持される事はほとんどなく、水温の影響を考慮すると活性炭層の圧力損失は運転当初とほとんど変化しない。また、本実験では溶解性有機物の除去性は約5ヶ月で平衡に達し、E260で約35%、TOCで約30%の除去率を示した。
- 4) MF膜処理後のNF膜処理(脱塩率60%)では比較的操作圧を低くして運転を実施した。操作圧400kPaで約0.2m/dのフラックスが安定して得られた。本実験では、MF膜とNF膜の組み合わせにより溶解性有機物の約90%が安定して除去された。
- 5) 酸やアルカリ溶液を用いて膜の内部から行なう洗浄よりも、浸漬槽内を嫌氣的にして空気泡揺動洗浄を行う方が、今回使用した膜処理装置では、より効果があった。

6) 凝集処理、MF、NF膜処理、活性炭処理の組合せシステムでは、マンガンの除去があまり有効に行なえない。MF膜処理の前段で酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用いると、マンガンの除去にかなり有効である。しかし、トリハロメタンなどの有機塩素化合物の生成が考えられる。そこで、今後は塩素以外の酸化剤等での検討が必要である。

本実験を行うに当たり、多大の援助をいただいた江別市水道部の関係各位ならびに卒業生の伊藤孝君に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 瀧川典一、鈴木辰彦、渡辺義公、小澤源三、丹保憲仁：膜を用いた高度浄水処理システムの検討、第46回全国水道研究発表会講演集、pp236～237(1995)
- 2) 伊藤孝、鈴木辰彦、渡辺義公、小澤源三、丹保憲仁：膜処理に及ぼす凝集操作の影響、第46回全国水道研究発表会講演集、pp234～235(1995)
- 3) 丹保憲仁、小澤源三、江原康浩、岩崎久好：浸漬型中空糸吸引式膜処理の除去特性、第45回水道研究発表会講演集、pp94～95(1994)
- 4) 中埜渡丈嘉、亀井翼、井野場誠治、松井佳彦、丹保憲仁：外圧式セラミック膜を用いた凝集処理特性、土木学会第49回年次学術講演集、pp.1000～1001(1994)
- 5) 丹保憲仁著：新体系土木工学 88 上水道、技報堂出版、(1980)
- 6) 丹保憲仁編著：水道とトリハロメタン、技報堂出版、(1983)
- 7) 丹保憲仁、亀井翼：マトリックスによる都市水代謝の水質評価、水道協会雑誌、第502号、pp2～24(1976)