

N-8 オゾン共存下における膜ろ過

栗田工業(株)技術開発センター ○澤田繁樹 住田一郎

1.はじめに

筆者らは既存の高度処理と膜ろ過を組み合わせたハイブリッド処理方式の検討において、膜ろ過の前段にオゾン処理を導入することにより、膜ファウリングの主因子となる原水中の有機成分を減少でき、このことにより膜ろ過流束を高めることができるとの知見を得ている^{1,2)}。一方、セラミックやテフロン膜等の耐オゾン性の高い膜を用いれば、前オゾン・膜ろ過・活性炭というシステムが成り立ち、このシステムでは、膜ろ過の段階でオゾンの洗浄効果が期待できる^{3,4)}。すなわち、有機成分をオゾンで分解する効果と、膜ファウリング成分のオゾンによる分解効果である。ここではオゾン共存下における膜面での残留オゾンの効果について、有機成分の高い水源を対象として、オゾン耐性の高いポリフッ化ビニリデンMF膜を用いて長期間の通水実験により検証した。

2.実験方法

1)使用原水

豊浦町川棚浄水場に併設する水源候補地の試掘湧水池から揚水したものと原水とした。この原水は表1に示すように比較的有機物濃度が高く、かつ鉄・マンガン濃度が高い傾向を示した。

2)実験のフロー

実験の処理フロー及び装置の概略仕様について、図1、表2に示す。原水をオゾン反応塔に通した後、直接MF膜に供じた。MF膜は通水20分毎に逆洗を30秒行った。また1日に1回空気によるエアスクラビング洗浄を実施した。

実験はMF膜供給水のオゾン濃度に着目して、オゾン反応塔の操作条件を変え、残留オゾン濃度を上下させてそれぞれ通水を行った。

膜モジュールは耐オゾン性のある旭化成工業㈱製のPVDF外圧中空糸MF膜を用いた。

3.実験結果と考察

3.1 残留オゾン濃度と膜ろ過差圧

run1はオゾン注入率は1.6mgO₃/l、滞留時間10.8分とすることにより、MF膜供給水中に残留オゾンが検出されない条件とした。run2ではオゾン注入率4.5mgO₃/l、滞留時間24.8分として実験を行った。このときの残留オゾン濃度は1.5mgO₃/lであった。

run1、2のそれぞれの運転結果のうち、膜ろ過流束、膜ろ過差圧の経時変化を図2、3に示す。run1では通水3日目に膜ろ過差圧の上昇及び膜ろ過流束の低下が生じた。膜ろ過流束を1 m⁻² d⁻¹に下げて通水を続けたがその後も膜ろ過差圧は上昇傾向を示した。run2では一時膜ろ過差圧が急上昇し膜ろ過流束が低下した一期間を除いて、安定した運転ができた。膜ろ過流束および通水期間中の膜ろ過差圧の上昇速度等をまとめて表3に示す。MF膜供給水中の有機物としてE260を代表値として用いた。オゾン非共存下における膜ろ過差圧の上昇

表1 平均原水水質

pH	[—]	6.69
色度	[—]	24.35
濁度	[—]	36.88
E260 [abs (50mmセル)]		0.647
溶解性E260 (0.45 μm MFろ過) [abs (51mmセル)]		0.25
鉄 [mg/l]		3.13
マンガン [mg/l]		0.95
KMnO ₄ 消費量 [mg/l]		5.39
全有機炭素 [mg/l]		5.17
THM生成能 [mg/l]		0.08

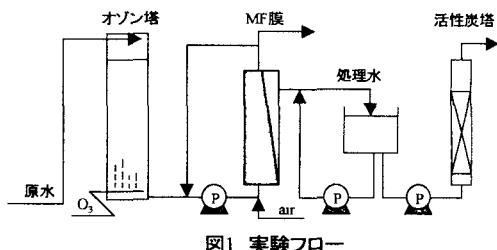


図1 実験フロー

表2 MF膜の仕様と運転条件

膜形式:	外圧式中空糸
膜材質:	PVDF
孔径:	0.1 μm
膜面積:	7.0m ²
ろ過方式:	クロスフロー
逆洗間隔:	20min

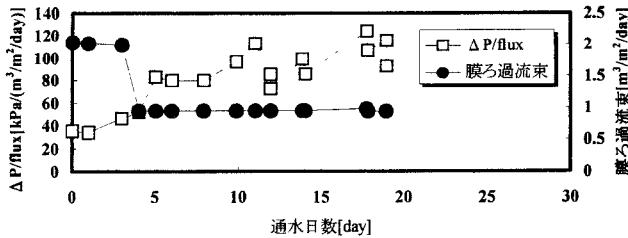


図2 $\Delta P/\text{flux}$ と膜ろ過流束の経時変化(run1)

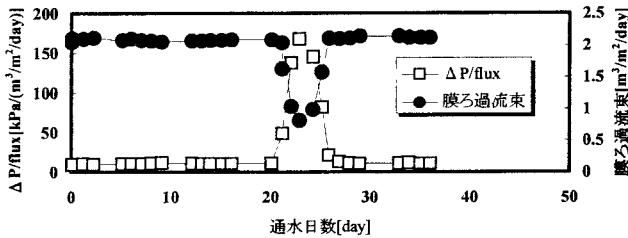


図3 $\Delta P/\text{flux}$ と膜ろ過流束の経時変化(run2)

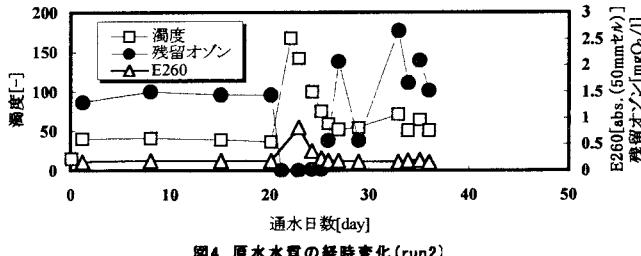


図4 原水水質の経時変化(run2)

表3 膜ろ過差圧上昇速度等

	run1	run2
flux [$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$]	1.0	2.0
$\Delta P/\text{flux}$ 上昇速度 [$\text{kPa}/(\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day})$]	2.93	0.13
残留オゾン [mgO_3/l]	0	1.1
$C_0 \cdot \text{膜供給水E260}$ [$\text{abs.}(50\text{mmセル})$]	0.149	0.088
$C_0 \cdot J$ [$\text{abs.}(\text{m/d})$]	0.149	0.176

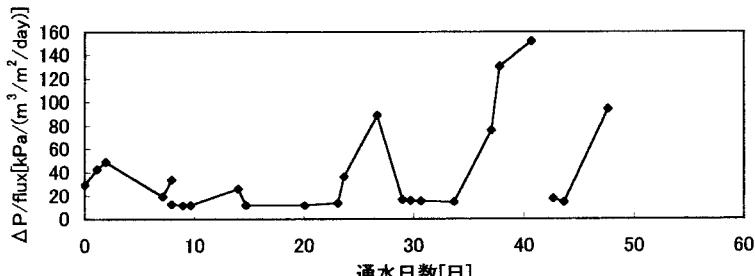


図5 $\Delta P/\text{flux}$ の経時変化run3

昇速度は有機物負荷とフラックスの積 $J \cdot C_0 k$ により整理できる知見を得ている(2)が、表3において、run 2の $J \cdot C_0 k$ はrun 1より高いもののrun 2の膜ろ過差圧上昇速度は1桁小さい値を示した。すなわち、run 2ではオゾンをMF膜供給水中に残留させたことにより膜供給水中の有機物負荷を低減させた効果だけでなく、ファウリング抑制に関する新たな効果が働いたものといえる。

run 2において、20日目から膜ろ過差圧が急上昇し膜ろ過流束も低下したが、これは降雨により原水水質が急激に悪化した期間と一致した。run 2の濁度、

E260、残留オゾンの経日変化を図4に示す。膜供給水の濁度、E260が上昇した期間において、膜供給水中に残留オゾンが一時検出されなかったが、原水のE260の低下とともに再び検出されるようになった。また残留オゾンの検出とともに膜ろ過差圧も

回復した。膜ろ過差圧の回復が濁質等の負荷の減少によるものか、オゾンの効果によるものかは現段階では判断の難しいところであるが、残留オゾンのある状態で2倍の膜ろ過流束で安定して運転できることがわかった。

3.2 高流束条件での通水結果(その1)

膜ろ過流束を $4 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ に倍増して通水実験を行った。膜ろ過差圧の経時変化を図5に示す。膜ろ過供給水中にオゾンを残留させた条件では、高流束としても安定した運転が可能であった。これに引き続いてオゾン注入率を下げて、MF膜透過水中のオゾン濃度を $0.5 \text{ mgO}_3/\text{l}$ 程度に抑えて運転したところ、水質悪化に対応して残留オゾンが消失し、膜ろ過流束が上昇する現象が再び認められた。しかし、膜ろ過流束が一旦上昇しても、残留オゾンの増加に伴い、膜ろ過差圧が低下する現象も再び

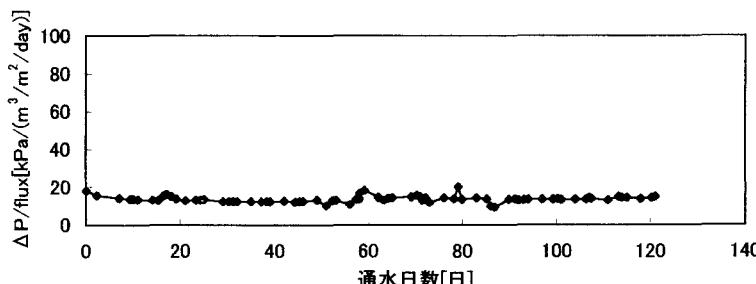


図6 $\Delta P/\text{flux}$ の経時変化run4

確認された。

残留オゾンが膜ろ過流束の安定化に寄与するのは、ろ過時における膜面上の蓄積有機物を酸化分解することにもとづくものと考えられる。残留オゾン濃度を0.5mg/l程度に制御すれば、膜面のファウリンガを抑制しつつ、高い膜ろ過流束が得られるものと考えられる。

3.3 高流束条件での通水実験(その2)

上記の結果にもとづき、膜ろ過流束の安定化だけに注目して、過剰なオゾン注入条件で通水実験を行った(run4)。膜ろ過差圧の経時変化を図6に示す。約4ヶ月にわたって膜ろ過流束 $4 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ の高い流束でも膜ろ過差圧100kPa以下での駆動圧で安定な膜ろ過が可能であった。

3.4 活性炭処理水

MF膜ろ過水を活性炭処理($SV=5 \text{ h}^{-1}$ 、 $LV=12.7 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$)した最終処理水と原水の水質を表4に示す。オゾン酸化によりMF膜を通じた成分も活性炭で吸着除去され、E260およびトリハロメタン生成能もそれぞれ0.027abs.、0.011 mg/lと低い値を示した。

4.まとめ

オゾン処理とオゾン耐性を有するMF膜の組み合わせにおいて、オゾン処理水に残留オゾンを確保した条件で膜ろ過を行うことにより膜ろ過単独の場合と比べて4~5倍高いフラックスで安定した運転ができることがわかった。このシステムの後段に活性炭を設けることで、オゾン処理副生成物も除去し良好な水質と安定した膜運転がともに実現できる可能性を見出した。オゾン・膜ろ過・活性炭システムにおける処理水質も期待通りであった。コスト面では、膜使用量が4~5分の1となり膜コストの大幅な削減が見積もれる。

高度処理と膜ろ過を組合せるシステムにおいて、前オゾン・膜ろ過・活性炭というシステムは膜ろ過装置の小型化を可能とし、処理コストを削減できることを実証した。今後、実用化に向けての更なる実践的研究を進めていきたい。

なお、本研究は(財)水道技術研究センターの高効率浄水技術研究・第3研究グループの持ち込み研究の一環として行ったものである。

参考文献

- 澤田繁樹：“浄水分野における膜分離技術の実際と新展開”，最近の化学工学49・膜技術の動向と将来展望，化学工業社，35(1997).
- 澤田繁樹,住田一郎,飯泉万理子：“オゾン・活性炭と膜ろ過の組み合わせにおける膜ろ過流束の改善”，第48回全国水道研究発表会講演集,190(1997).
- 澤田繁樹,住田一郎,有賀久道：“オゾン残留条件下での膜ろ過高度浄水処理”，第49回全国水道研究発表会講演集,168(1998).
- 住田一郎,岩崎誠,米山久美子,澤田繁樹：“オゾン残留条件下での膜ろ過高度浄水処理(2)”，第50回全国水道研究発表会講演集, 214(1999).

表4 活性炭処理水の水質

	原水	活性炭処理水
TOC [mg/l]	1.9	0.4
E260 [abs.(50mmセル)]	0.148	0.027
THMFP [mg/l]	0.054	0.011
残留オゾン濃度 [mg/l]	-	0