

中村補佐、山本補佐、藤野係長
企業委員 33 社、谷口常務理事、永井部長、谷中主任研究員
幹事会社（山本、野嶋）

7) 幹事会（第 21 回）

- ・開催日時：平成 12 年 11 月 30 日（木）16：00～19：00
- ・開催場所：仙台市戦災復興記念館会議室
- ・出席者：渡辺委員長、大村教授、小澤研究員、サブ幹事会社 5 社、幹事会社

8) 幹事会（第 22 回）

- ・開催日時：平成 13 年 1 月 17 日（水）14：00～17：00
- ・開催場所：水道技術研究センター会議室
- ・出席者：小澤研究員、サブ幹事会社 6 社、幹事会社

9) 幹事会（第 23 回）

- ・開催日時：平成 13 年 3 月 6 日（火）13：30～17：00
- ・開催場所：水道技術研究センター会議室
- ・出席者：小澤研究員、サブ幹事会社 6 社、幹事会社
杉本第 2 研究グループ幹事、旭化成工業、日本ガイシ

10) 技術資料作成グループ活動取りまとめ会（第 1 回）

- ・開催日時：平成 13 年 3 月 15 日（木）13：00～17：00
- ・開催場所：東北大学工学部青葉記念会館会議室
- ・出席者：渡辺委員長、大村教授、小澤研究員、サブ幹事会社 6 社、幹事会社

5. 3 平成 13 年度研究計画

○持ち込み研究

最終年度の追い込み時期に入る。最終成果取りまとめに間に合うよう、各社注力している。

○技術資料作成グループ活動

取りまとめ会（第 1 回）を開催、章立ての変更を行った。ケーススタディを除き、6 月予定の取りまとめ会（第 2 回）を目安に原稿をまとめる予定。平行してケーススタディ対象施設（苫小牧市水道部錦多峰浄水場他 1 場）の資料を入手（苫小牧市資料は入手済）、6 月に着手の予定。全体として、8～9 月には、完成に近い原稿とする。

以 上

5. 4 持ち込み研究資料

(平成12年度継続分)

第 3 研究グループ持ち込み研究テーマ平成 12 年度成果報告書
研究課題『オゾン耐性膜による高効率高度処理』

旭化成 (株)、磯村豊水機工 (株) 日本鋼管 (株)、富士電機 (株)

1.はじめに

本研究は、オゾン耐性を有する精密ろ過膜（以下、オゾン耐性 MF 膜と記す）でろ過する際、オゾン
を前処理として添加し、膜ろ過水中にオゾンを残留させながらろ過することにより、高い膜ろ過流束（4
～5m³/m²/日）と高度処理を同時に行い、大・中規模浄水場への膜ろ過法の適用性を探ることを目的とし
ている。^{1)～5)}

本報告では、オゾン/オゾン耐性 MF 膜/活性炭から構成されるパイロットプラントを用い、オゾン
注入率、オゾン注入方式および膜ろ過運転方法が膜ろ過流束へ与える影響ならびに長期連続運転における
膜ろ過性能および処理水質につて報告する。

2.実験概要

- (1)実験場所 : 北千葉広域水道企業団 北千葉取水場（原水：江戸川表流水）
- (2)実験期間 : 平成 11 年 2 月～平成 13 年 5 月(予定)
- (3)実験フロー : 実験設備は、オゾン処理ユニット/膜ろ過ユニット/活性炭処理ユニットから構成
され、処理水量は約 35m³/日である。実験フローは図 1 に示した通りであり、オゾン
をエジェクターを用いてモジュール直下で注入する方式(プロセス A)と、散気管を用い
てオゾンを注入する方式(プロセス B)との 2 系列である。なお、原水は着水槽から取水
した江戸川河川表流水を 100μm のオートストレーナーで処理して用いた。

表 1 に各処理ユニットの設備仕様を示す。水質分析は、図 1 中、(a)原水、(b)膜供給水、(c)膜ろ過水、
および(d)活性炭処理水を採取し、上水試験方法に準拠して実施した。

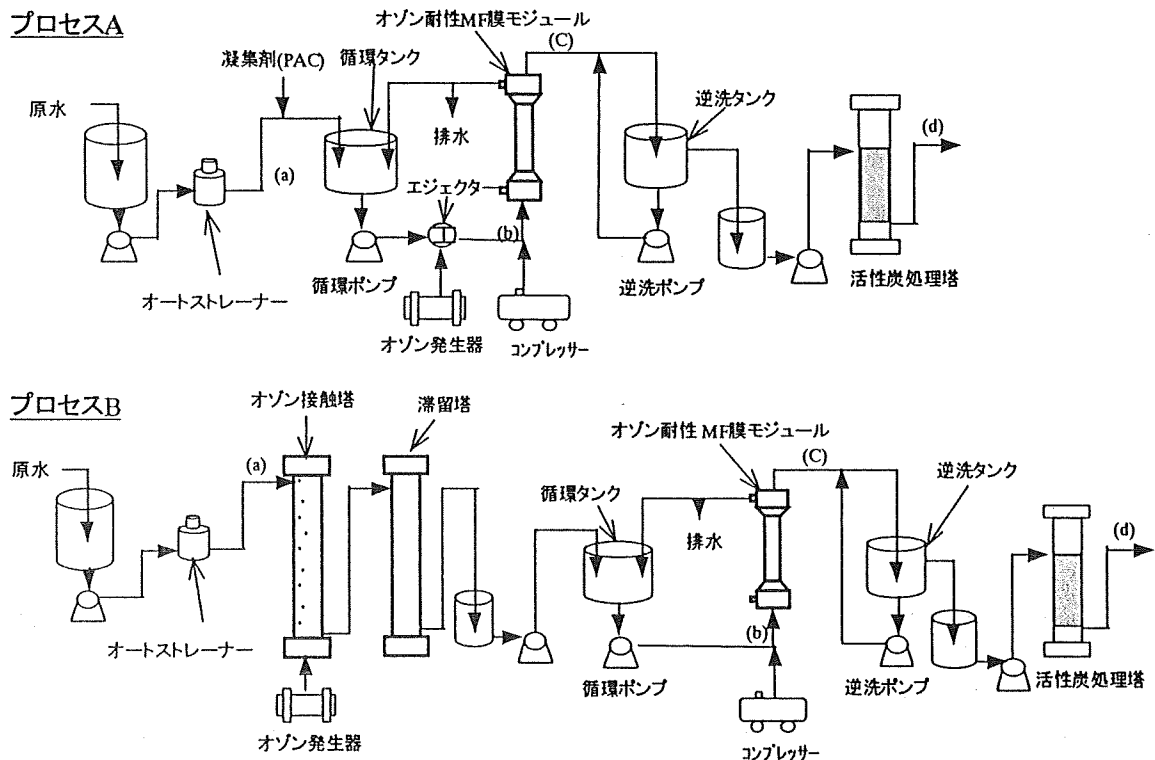


図1 実験フロー

表1 処理ユニットの設備仕様

オゾン処理	膜ろ過ユニット	活性炭処理ユニット
発生能力：20g-O ₃ /hr	膜素材：PVDF 中空糸	炭種：石炭系粒状活性炭
	公称孔径：0.1μm	層厚：2m
	膜面積：6.9m ²	通水方式：重力式下向流
	ろ過方式：外圧式	

3. 実験内容および実験条件

本研究における実験内容は下記の2点である。

- ①オゾン注入率、オゾン注入方式および膜ろ過運転方法が膜ろ過流束ならびに水質へ与える影響を短期間(7日間)の半連続実験で検討することにより、長期連続運転条件を決定する。
- ②長期連続運転を行い、原水変動および季節変動に対する運転安定性ならびに処理性能を確認すると共に、オゾン注入制御法の確立および薬品洗浄頻度の確認などプロセス管理方法を確立する。

実験条件を表2に示す。長期連続運転での活性炭処理における運転条件は、ろ過速度(LV)250m/日、空間速度(SV)5.2hr⁻¹および逆洗間隔48hrとした。

表2 実験条件

RUN No.	1~7	8~10	11~12	13	14
運転方法	定圧運転(70kPa)			定量運転(5m ³ /m ² /日)	
ろ過方式	クロス-	クロス-	クロス- デッドエンド	クロス-	デッドエンド
循環ろ過流量	1/1	0.1/1 ^{*)}	0/1~1/1	1/1	0/1
運転パターン	(ろ過20分→逆洗20秒)×6回→17分洗浄2分			ろ過20分→17分洗浄1分→逆洗1分→7分洗浄	
オゾン注入方式	エジェクター	エジェクター- 散気管	エジェクター		
オゾン注入率	0~4mg/L	2mg/L	2.5~3mg/L	溶存オゾン濃度による注入率制御	
PAC注入率	無し			20mg/L	

*) 循環水は循環タンクへ戻さず系外へ排出した。

4. 結果および考察

4.1 半連続実験結果

図2に、RUN1~12の半連続実験において得られたオゾン注入率と膜ろ過流束の関係を示す。

- ①オゾン注入率が膜ろ過流束へ与える影響 (図2中の(a)、RUN1~7)

オゾン注入率を0~4mg/Lと変化させた場合、オゾン注入率が高いほど膜ろ過流束も高く、オゾン注入率4mg/Lにおいて4.3m³/m²/日(at 70kPa 25℃)であり、オゾンを注入しない場合よりも2.4倍向上した(オゾン注入無し：1.8m³/m²/日)。

- ②オゾン注入方式が膜ろ過流束へ与える影響

(図2中の(b)、RUN8~10)

オゾン注入方式として、エジェクター方式(プロセスA)と散気管方式(プロセスB)を用いた場合、オゾン耐性膜までのオゾンと原水との接触時間は、エジェクター方式で数秒間、散気管方式で10~20分間であり、オゾンの溶解効率はいずれの方式においても大差無く、80%以上であった。2mg/Lのオゾン注入率のとき、膜ろ過水中の溶存オゾン濃度は、エジェクター方式で0.6mg/L、散気管方式で0mg/Lであり、膜ろ過流束は溶存オゾン濃度が高いエジェクター方式の方が高かった。この結果より、膜面における溶存オゾンとファウリング物質との相互作用が高い膜ろ過流束を得るためには重要であることが判かった。

- ③膜ろ過方法が膜ろ過流束へ与える影響

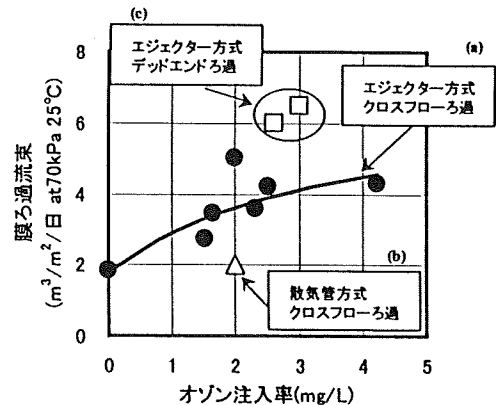


図2 オゾン注入率と膜ろ過流束の関係

(図2中の(c)、RUN11~12)

クロスフロー方式とデッドエンド方式を比較した場合、デッドエンド方式の膜ろ過流束はクロスフロー方式の膜ろ過流束と同等以上であり、オゾン注入率 3mg/L で 6m³/m²/日の高流束運転を達成することができた。

以上の検討結果より、モジュール直下でエジェクター方式でオゾンを注入し、膜ろ過水中にオゾンを残留させながら、デッドエンド方式で膜ろ過することにより高い膜ろ過流束が得られることが判った。

4.2 長期連続運転結果

4.2.1 膜ろ過性能の評価結果

図3に、RUN13において、PACを20mg/Lライン注入し、膜ろ過流束 5m³/m²/日(実流束)でクロスフロー方式にてろ過した時の水温と膜差圧の経時変化を示す。膜ろ過水中に1mg/L以上の溶存オゾンを残留させながらろ過することにより、約3ヶ月間、連続的に高い膜ろ過流束でろ過を続けることができた。

図4に、RUN14において、ろ過方式をデッドエンド方式に変え、PACを20mg/Lライン注入し、膜ろ過流束 5m³/m²/日(実流束)でろ過した時の水温と膜差圧の経時を示す。膜ろ過水中に0.5~1mg/Lのオゾンを残留させることにより、3ヶ月間以上高い膜ろ過流束で運転を継続することができた。

図5に、RUN14における、原水濁度、膜ろ過水中溶存オゾン濃度、および膜差圧の経時を示す。本実験設備では、膜ろ過水中の溶存オゾン濃度を常時モニタリングし、この値が所定の値になるようにオゾン注入率を制御した。この結果、期間中に原水濁度が150程度まで上昇することがあったが、膜ろ過水中の溶存オゾン濃度を1mg/Lに保持することにより、安定してろ過を継続することができた。

以上の結果から、膜ろ過水中の溶存オゾン濃度が1mg/L以上になるようにオゾン注入率を制御することにより、長期間安定して高い膜ろ過流束で運転できることを確認した。

4.2.2 処理水質

表3に、RUN13と14における、原水、膜モジュール供給水、膜ろ過水、活性炭処理水の水質分析結果(平均値)を示す。活性炭処理後の水質はいずれの運転方法においても良好であった。総マンガンに関しては、膜ろ過での除去率は低く、これはオゾン注入によりマンガンが7価まで酸化されたためと考えているが、活性炭処理により検出限界以下まで除去可能であった。また、アンモニア性窒素は、膜ろ過では殆ど除去されておらず、生物活性炭の効果により検出限界以下まで除去することができた。

代表的な有機物に関する水質項目について、処理工程毎の平均除去率を図6に示す。結果を以下にまとめる。

①KMnO₄消費量：オゾン、膜ろ過、活性炭処理における除去率は、それぞれ20%、40%および20%程度であり、本プロセス全体の平均除去率は80%程度であった。

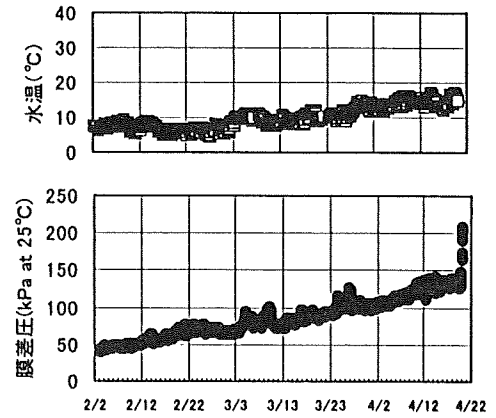


図3 クロスフローろ過時の膜差圧と水温の経時変化

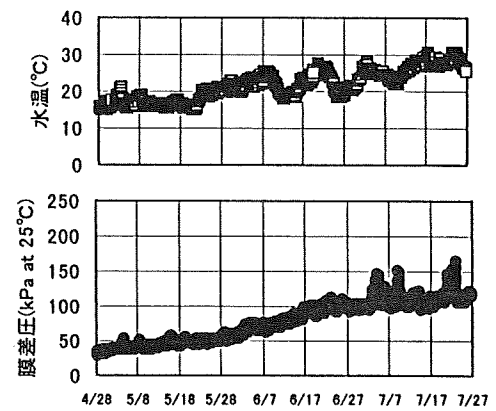


図4 デッドエンドろ過時の膜差圧と水温の経時変化

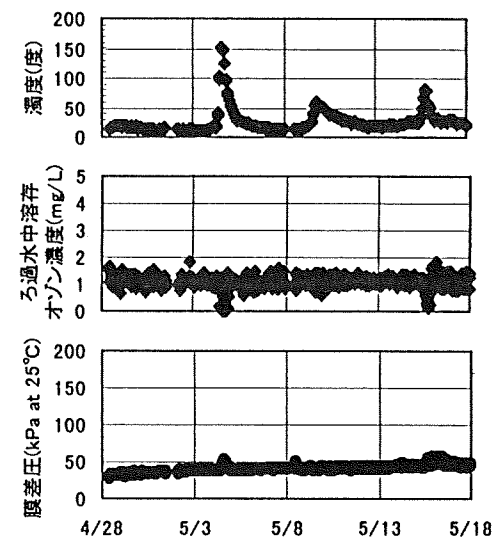


図5 原水濁度、ろ過水中溶存オゾン濃度、膜差圧の経時変化

②E260：オゾン、膜ろ過、活性炭処理における除去率は、それぞれ60%、10%および10%程度であり、本プロセス全体の平均除去率は80%程度であった。

③THMFP：デッドエンド方式の方が若干高いものの、プロセス全体の平均除去率は70%程度であった。

④DOC：クロスフローおよびデッドエンド方式におけるプロセス全体の平均除去率は50%および70%程度であり、特に、活性炭処理における除去率が高かった。これはオゾン処理によって分解された有機物が活性炭処理において、生物分解作用と吸着作用により効率的に除去されたためと考えている。

5.まとめ

江戸川表流水を用いたオゾン/オゾン耐性MF膜/活性炭から構成される高効率高度浄水処理プロセスを用いた実証実験から以下の結果を得た。

①エジェクター方式によりモジュール直下でオゾンを注入し、デッドエンド方式で膜ろ過することにより、少ないオゾン注入率で高い膜ろ過流束を得ることが可能であった。

②膜ろ過水中の溶存オゾン濃度をモニタリングし、それによってオゾン注入率をフィードバックすることにより、膜ろ過水中の溶存オゾン濃度を一定に保持できる制御方法を確立した。

③膜モジュール前段にてPACをライン注入し、膜ろ過水中に1mg/L以上の溶存オゾンを持続することにより、3ヶ月間以上連続的に高い膜ろ過流束で運転することができた。

④オゾン/オゾン耐性MF膜/活性炭からなるプロセスから得られた処理水の水質は良好であった。

6.今後の予定

低水温期における長期安定運転方法、および無薬注運転の可能性を検討する予定である。

本研究を実施するにあたり、実験場所の提供など多大なご協力を頂いた北千葉広域水道企業団関係各位に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 森、太田、橋野、高村、藤井：膜、Vol.23 No.5、273-276(1998)、
- 2) 森：膜、Vol.24 No.6、324-329(1999)、
- 3) 橋野、中谷、水野、野中：第51回全国水道研究会講演会集、204-205(2000)、
- 4) 堀、森、峯岸、山根：第51回全国水道研究会講演会集、206-207(2000)、
- 5) 森、中谷、水野、高橋：ケミカルエンジニアリング、Vol.45 No.8、5-10(2000)

表3 水質分析結果(平均値)

分析項目	単位	RUN13(クロスフロー方式)				RUN14(デッドエンド方式)			
		原水	膜供給水	膜ろ過水	活性炭処理水	原水	膜供給水	膜ろ過水	活性炭処理水
		濁度	度	7.6	7.8	<0.1	<0.1	19.6	19.8
色度	度	5	1	<1	<1	6	1	<1	<1
pH	—	6.7	6.9	6.9	6.8	7.1	7.2	7.2	6.9
KMnO ₄ 消費量	mg/L	5.9	4.7	2.7	1.5	7.2	6.2	2.7	1.3
E260 ¹⁾	—	0.161	0.057	0.036	0.028	0.155	0.057	0.043	0.026
NH ₄ -N	mg/L	0.27	0.28	0.28	<0.04	0.07	0.07	0.07	<0.04
総マンガン	mg/L	0.047	0.045	0.03	<0.005	0.069	0.064	0.019	<0.005
溶解性マンガン	mg/L	0.040	0.034	0.029	<0.005	0.019	0.020	0.019	<0.005
総鉄	mg/L	0.61	0.58	<0.01	<0.01	1.1	1.18	<0.01	<0.01
7βニウム	mg/L	0.50	1.25	0.02	<0.01	1.29	2.40	0.02	<0.01
THMFP	mg/L	0.034	0.030	0.018	0.012	0.039	0.029	0.016	0.010
DOC ²⁾	mg/L	1.58	1.50	1.38	0.76	1.05	1.20	1.03	0.44
一般細菌	個/mL	6440	5	0	0	5550	28	0	1
大腸菌群	個/mL	69	0	0	0	74	0	0	0
臭素酸イオン	mg/L	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

1) 50mmセル使用

2) 0.45μmメンブランフィルターを用いてろ過

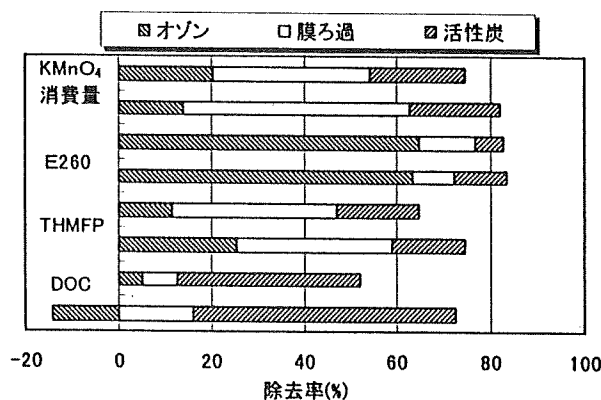


図6 処理工程毎の平均除去率

(上段：RUN13、クロスフロー方式)

(下段：RUN14、デッドエンド方式)

平成13年3月30日

高効率浄水技術開発研究(ACT21)
第3研究グループ持ち込み実験
平成12年度成果報告書

川崎重工株式会社
東レ株式会社

1. 研究課題

UF膜の前処理としての効果的凝集沈殿技術の開発。

2. 実験の概要

(1)目的

膜ろ過は、良好な水質を安定的に確保できる技術であり、浄水処理の新しい技術として注目されている。膜の目詰まりを抑えて、長期間安定に運転する技術を開発することは、浄水処理に膜ろ過を適用する際の課題の1つである。

膜の目詰まりを抑え、膜の寿命を延ばすためには、膜ろ過の前で目詰まり物質を除去し、膜の負荷を低減することが必要である。そこで、UF膜前処理としての凝集沈殿の効果に関する調査・研究を行うことを本研究の目的とする。

(2)達成目標

UF膜の前処理としての凝集沈殿の効果を確認し、膜の寿命を延ばす効果的な凝集沈殿技術を開発する。

(3)実験場所

実験は、北海道江別市、上江別浄水場内で行った。

(4)実験フロー

図1に示す4フローを並列に長期連続運転し、運転データを取得した。

(5)実験設備の仕様

実験設備の使用を以下に示す。また、実験設備の写真と膜モジュールの外観を図2に示す。

①急速混和槽

- ・処理量:120m³/d
- ・原水ポンプ:0.75kW
- ・急速攪拌機:プロペラ式0.1kW×2台

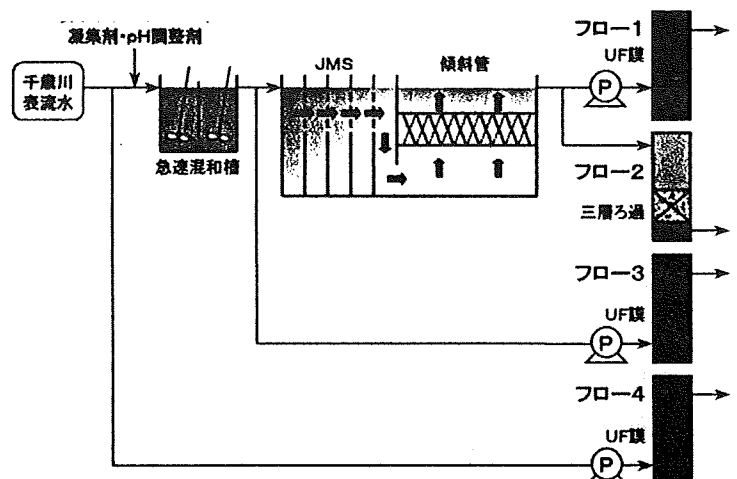


図1 実験フロー

②JMS (Jet Mixed Separater:噴流攪拌式固液分離装置)

・処理量:120m³/d

③傾斜管沈殿池 (50mm角、60° 交互傾斜)

・処理量:120m³/d

④三層ろ過装置

・処理量:50m³/d

・ろ材:アンフラサイト、砂、ガーネット

・逆洗ポンプ:3.7kW

・表洗ポンプ:3.7kW

⑤UF膜ろ過装置

・処理量:10m³/d×3系列

・膜材質:高重合度ポリアクリロニトリル

・公称孔径:0.01μm

・運転方式:外圧式全量ろ過運転

・供給ポンプ:0.59kW×3台

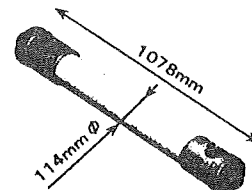
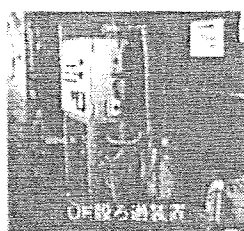
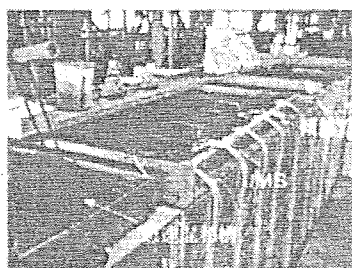


図2 実験設備の写真と膜モジュールの外観

(6)実験内容

①膜の目詰まりに影響があるといわれているフミン質やマンガン等が多く含まれる原水等について前処理としての凝集沈殿が膜ろ過性能に与える影響を調査する。

②UF膜だけでは完全に除去できないフミン質等の除去を目的として、凝集沈殿技術を組合せた場合の処理水質に関し、三層ろ過との比較を行いながら調査研究を行う。

(7)計測項目

凝集剤注入率、JMS/傾斜管への水量負荷、三層ろ過装置のろ過速度、ろ抗、UF膜装置の透過流束、ろ過差圧、膜供給水温。

(8)水質分析

① 項目:濁度、E260、TOC、DOC、Fe、Mn、Al等。

② ポイント:原水、混和槽後水、傾斜管後水、UF膜処理水、三層ろ過処理水。

(9)凝集条件

	平成10年度	平成11年度	平成12年度
凝集剤	硫酸バンド	ポリ塩化アルミニウム	ポリ塩化アルミニウム
凝集助剤	活性珪酸	なし	なし
凝集 pH	7.0	6.5	7.0
凝集剤添加量	10mg/l as Al	5mg/l as Al	10mg/l as Al

(10)膜運転条件

	平成10年度	平成11年度	平成12年度
ろ過方式	定流量運転 ろ過線速度:0.9m/d	定流量運転 ろ過線速度:0.9m/d	定圧運転 ろ過圧力:50kPa
物理洗浄頻度	各フロー :1回/h	フロー1 :1回/h フロー3、4 :2回/h	各フロー :2回/h
逆流洗浄時間	1min	1min	1min
空気洗浄時間	1min	1min	1min

3. 今年度得られた実験結果の概要

(1)膜供給水質

膜供給水中の濁度およびE260の経時変化を図3に示す。千歳川表流水の濁度は実験期間中10~45度程度の間で変化した。一方、凝集沈殿後水の濁度は0.25~1.1度で変化し、平均で0.5度であった。平成10年度の凝集沈殿後水の平均濁度は1.13度、平成11年度は0.91度であったことから平成12年度の凝集条件が濁度の除去性に優れている。

千歳川表流水のE260は、夏期は高く冬期に向かい低下し、凝集または凝集沈殿による除去率は65%であった。平成10年度のE260の除去率は70%、平成11年度は74%であったことから、平成12年度の凝集条件はE260の除去性で劣っている。

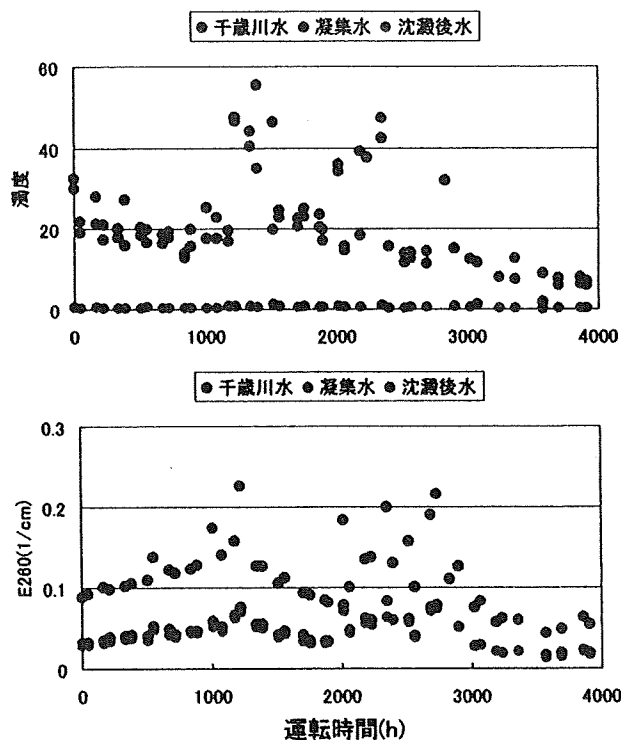


図3 膜供給水水質経時変化

(2)膜処理水質

三層ろ過水および膜ろ過水の濁度と微粒子数の平均値を図4に示す。三層ろ過水の濁度が0.0156度に対し、膜ろ過水の濁度は0.0033度と低く、微粒子数も各サイズにおいて膜ろ過水のほうが1オーダー程度低かったことから、膜ろ過水が除濁性に優れていることを確認した。特にクリプトスポリジウムの大型オーシストやジアルジアのシストと同等サイズである7μm以上の粒子の除去性に関しては差が顕著であったことから衛生学的に安全であると考えら

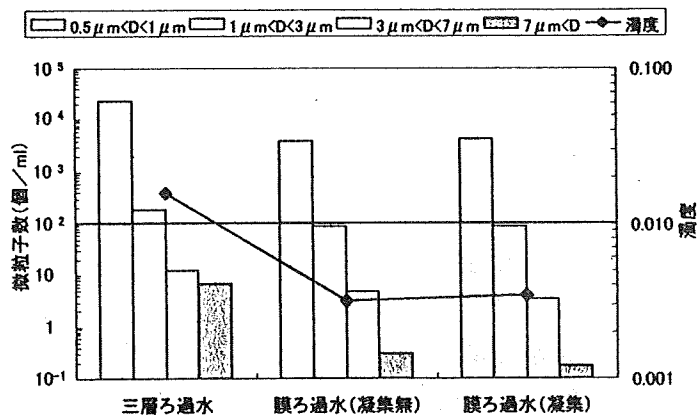


図4 各処理水の濁度と微粒子数

れる。また膜ろ過水の除濁性は凝集にほとんど影響されなかった。

膜ろ過水のE260経時変化を図5に示す。平成10、11年度の定流量運転と同様の傾向がみられ、凝集または凝集沈殿の前処理により除去率が34→66%に向上した。

(3)透過係数の経時変化

透過係数の経時変化を図6に示す。沈殿後水が最も透過係数の低下を抑制できた。原水と凝集水では大きな違いがなかった。また、運転終了後のモジュールを解体し、膜面を観察した結果、前処理なしでは鉄、シリカの付着が目立っていたが、凝集処理ではアルミの付着が目立っていたことから、凝集フロックがろ過性能の低下に大きく影響を与えていると考えられる。

(4)総ろ過水量と膜透過係数

凝集沈殿を前処理とした場合の平成10～12年度の総ろ過水量と膜透過係数の関係を図7に示す。平成10、11年度の定流量運転と今年度の定圧運転では透過係数の低下にほとんど差がなかったことから、前処理として凝集沈殿を行った場合の膜ろ過性能の低下は、運転方式に影響されにくいことを確認した。

4. 今年度のまとめ

- ・微粒子数の観点から膜処理は三層ろ過より除濁性に優れていることを定量的に確認した。
- ・定流量運転と同様、定圧運転でも凝集処理によってE260の除去性が向上し、沈殿処理によって膜寿命が向上することを確認した。
- ・凝集沈殿を前処理とした場合、定流量運転(0.9m/d)と定圧運転(50kPa)の膜ろ過性能の低下傾向が近似することを把握した。

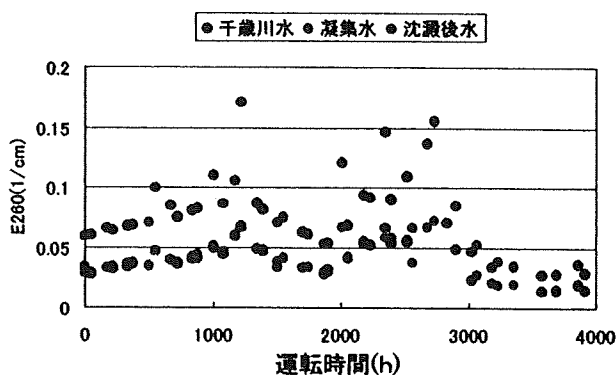


図5 膜処理水のE260経時変化

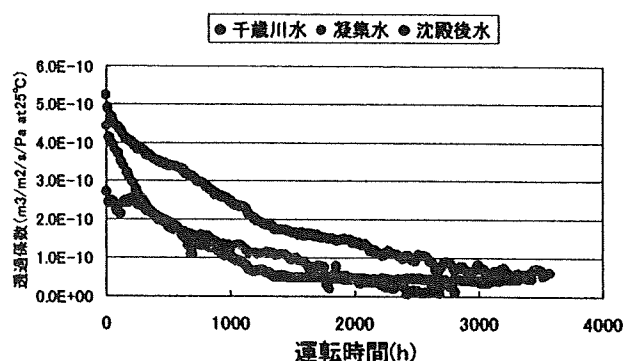


図6 透過係数の経時変化

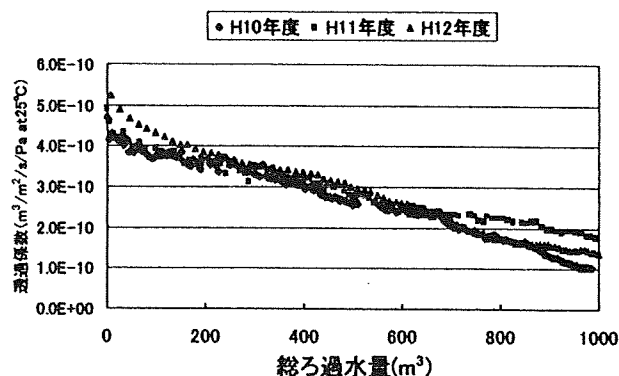


図7 総ろ過水量と透過係数の相関性

以上

生物酸化、吸着、紫外線消毒を用いた膜汚染低減と 有機物除去効率に関する研究

三機工業株式会社

1. はじめに

都市部の有機汚染の進んだ河川水原水への膜処理の適用を検討する目的で、有機汚染物質の除去と膜汚染軽減のために生物接触ろ過と、活性炭添加あるいは紫外線照射を組み合わせた膜ろ過処理浄化システムの検討を行ってきた。

これまでの結果から、紫外線照射による前処理は、膜供給水を殺菌しても膜差圧上昇を押さえる効果は小さく、膜汚染そのものを軽減する効果は小さいと判断した。また、生物接触ろ過は、実験原水中のアンモニア性窒素の除去効果は大きいですが、生物易分解性物質が少ない原水であったため、膜汚染軽減に対する効果は明確にならなかった。

粉末活性炭と膜ろ過を組み合わせた系では、膜ろ過水の水質改善効果は高かったものの、添加した粉末活性炭によるろ過障害を起していることがわかった。

これらの結果をもとに、今年度は、生物難分解性物質も含めて除去対象に考え、生物接触ろ過から生物活性炭ろ過に代えて前処理を行なうこととした。粉末活性炭と膜ろ過を組み合わせた系では、ろ過障害を抑制するための膜運転方法を考案し確認運転を行っている。

2. 実験方法

実験は、江戸川の表流水を原水とする北千葉広域水道企業団殿の北千葉取水場内に図1に示すフローの実験設備を設置して、同取水場の沈砂池から取水して行なった。生物活性炭ろ過および粉末活性炭注入による膜汚染の防止効果を評価するために、対照系を含む3系列の膜ろ過実験装置を用意した。対照系では前処理を行わず膜ろ過のみを行ない、粉末活性炭系では粉末活性炭をライン注入して膜ろ過を行なった。また、生物活性炭系では生物活性炭ろ過処理し、処理水タンクを経て膜ろ過装置へ供給した。

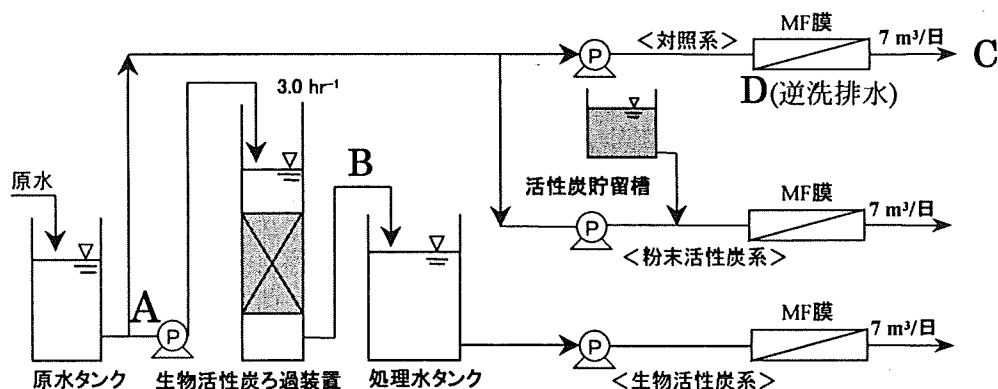


図1 実験フロー

膜ろ過装置の仕様と運転条件を表1に示す。ろ過方式は定流量の全量ろ過方式で、設定膜ろ過流速は1.0 m/dayとした。膜の洗浄は逆圧水洗浄とエアスクラビングを同時に20秒間行った後、逆圧水洗浄のみを20秒間行なった。なお、洗浄水には有効塩素濃度が約3 mg/Lになるように次亜塩素酸ソーダを添加した。

実験に使用した粉末活性炭は平均粒径が10 μmであり、スラリー状の活性炭を濃度が15 mg/Lになるようにバッチ注入した。なお、逆洗排水中に含まれる活性炭は排水とともに系外に排出される。

生物活性炭ろ過装置の仕様と運転条件を表2に示す。通水方式は下向流式で、空間速度は3.0/hrである。なお、本実験では、活性炭ろ過装置の曝気を行わず、原水中の溶存酸素のみで生物酸化を行った。

3. 実験結果および考察

3-1. 膜汚染物質の推定

原水を直接膜ろ過した対照系において、原水(図1、A)、膜ろ過水(図1、C)および逆洗排水(図1、D)の分画分子量の分布を測定した結果を図2に示す。

原水の分子量分布に見られた分子量6万と12万を含む3万~20万のピークは膜ろ過水、逆洗排水中には見られない。このことから、膜ろ過によって分子量3万~20万の有機物が膜面に付着し、膜の物理洗浄を行っても排出されないことがわかった。

よって、分子量3万~20万の有機物が膜の閉塞原因となっていることが推測される。

また、分子量100万のピークは原水と膜ろ過水にはほとんど見られないが、逆洗排水には大きく現れている。このことから分子量100万の有機物は膜ろ過によって膜面に蓄積されて、逆洗を行なう事で系外に排出されていることがわかる。逆洗によって排出されるため、膜汚染への影響は小さいと推測される。

表1 膜ろ過装置の仕様と運転条件

膜形式	外圧式中空系
膜材質	ポリフッ化ビニリデン(PVDF)
公称孔径	0.1 μm
膜面積	7.0 m ²
ろ過方式	定流量全量ろ過
洗浄方法	逆圧水洗浄+エアスクラビング
洗浄間隔	1回/30分

表2 生物活性炭ろ過装置の仕様

ろ過面積	0.2 m ²
通水方式	下向流式
処理水量	14 m ³ /day
空間速度	3.0/hr
ろ材	粒状活性炭(平均粒径:1mm)
層厚	1 m
洗浄方法	水逆洗
洗浄間隔	2回/日

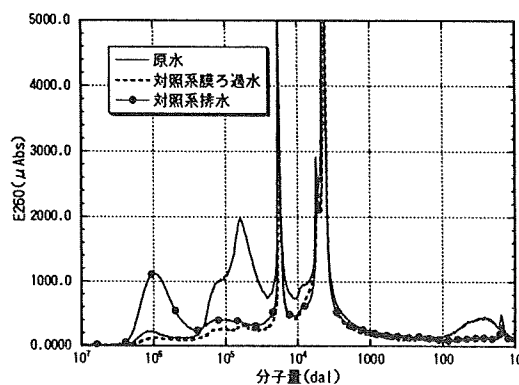


図2 対照系の分子量分布の変化

3-2. 粉末活性炭の有機物吸着

本実験に使用した原水と粉末活性炭をビーカーに入れて 24 時間攪拌した後の分子量分布の変化を図 3 に示す。この図から、本実験に使用した粉末活性炭は分子量が 3 千~20 万の有機物を吸着していることが確認でき、膜の閉塞原因と推測される分子量 3 万~20 万の有機物も減少していることから、膜の汚染を低減可能であると推測される。

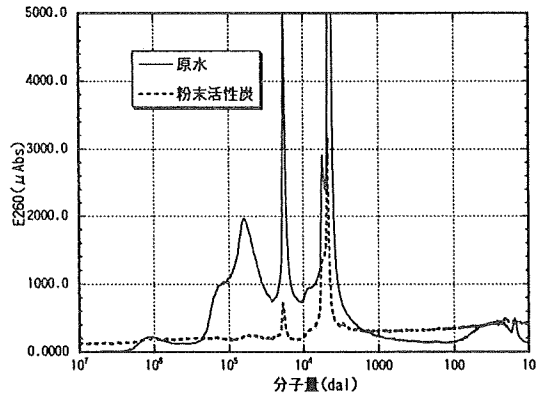


図 3 粉末活性炭の有機物吸着

3-3. 生物活性炭処理による有機物除去

原水(図 1、A)と生物活性炭処理水(図 1、B)の分子量分布を図 4 に示す。分子量 3 千~20 万の広い範囲で有機物が除去されているのがわかる。膜の閉塞原因と推測される分子量 3 万~20 万の有機物も多く除去されていることから、膜への負荷が低減されていると予想される。

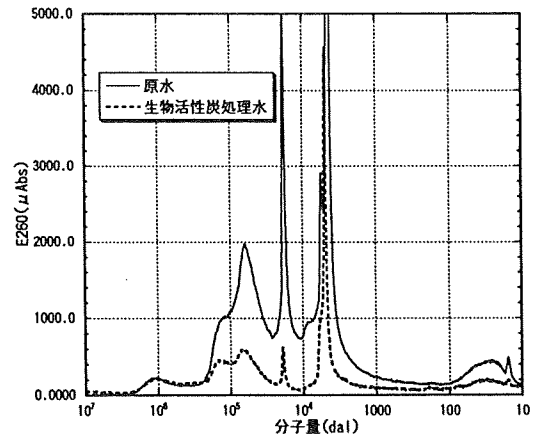


図 4 生物活性炭処理による有機物除去

3-4. 膜差圧の変化

膜差圧(膜モジュールの入口圧力と出口圧力の差)の経日変化を図 5 に示す。対照系の膜差圧は実験開始後から徐々に上昇を続けて、2 月 27 日では約 45kPa となった。粉末活性炭系の膜差圧は、実験開始後およそ 1 ヶ月で約 20kPa 上昇したが、その後は安定した圧力で運転を続けており、2 月 2 日からは対照系と同じ圧力を示して、安定している。

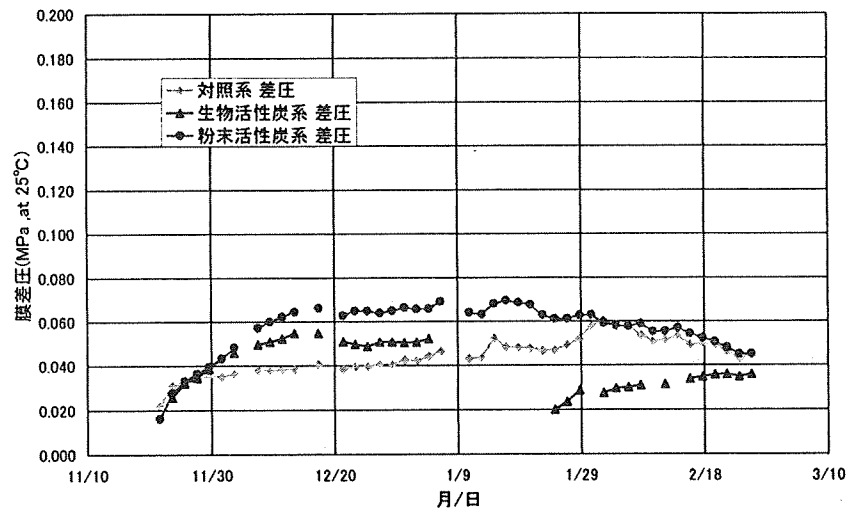


図 5 膜差圧の経日変化

生物活性炭系の膜差圧は、実験開始後およそ 1 ヶ月間は膜差圧が上昇したが、これは逆洗水への次亜塩素酸ソーダ注入不良のためである。また、1月5日から1月23日までは実験装置の故障によって運転を停止していた。運転再開後は、約 35kPa で安定している。

4. 各システムの水質

原水、生物活性炭処理水および各系の膜ろ過水の水質を表 3 に示す。生物活性炭処理水は、TOC、DOC、過マンガン酸カリウム消費量および色度において、原水に対して約 75%以上の除去率を示した。また、E260 に関しては約 90%の除去率を示した。

膜ろ過水では、粉末活性炭系、生物活性炭系ともに対照系よりも大きな除去率を示しており、粉末活性炭系よりも生物活性炭系の方が、除去率が高い結果となった。

表 3 各システムの水質

	原水	生物活性炭処理水	膜ろ過水		
			対照系	粉末活性炭系	生物活性炭系
アンモニア性窒素(mg/L)	0.24	0.10	—	—	—
硝酸性窒素(mg/L)	2.71	2.55	—	—	—
TOC(mg/L)	2.3	0.55	1.4	0.70	0.34
DOC(mg/L)	1.4	0.35	1.3	0.62	0.26
過マンガン酸カリウム消費量(mg/L)	6.1	1.4	3.3	2.0	0.8
E260 (—) 5cm セル	0.119	0.013	0.113	0.048	0.009
色度 (—)	24	6	2	0	0

5. まとめ

江戸川表流水を原水とした本実験によって得られた知見を以下に記す。

- ・分子量 100 万と 3 万～20 万の有機物が、膜の汚れになっている。
- ・分子量約 100 万の有機物は物理洗浄で除去可能。
- ・分子量 3 万～20 万の有機物は物理洗浄では除去するのが困難。
- ・粉末活性炭のバッチ試験では分子量 3 千～20 万の有機物を除去できた。
- ・生物活性炭ろ過によって分子量 3 千～20 万の有機物を除去可能。

6. おわりに

膜の閉塞原因と推測される有機物を活性炭によって除去できたことから、今後対照系の膜差圧と、粉末活性炭系および生物活性炭系の膜差圧の変化に有機物除去の効果が現れることが予想されるため、現在の運転を継続して観察を続ける予定である。また、粉末活性炭系の運転において、活性炭に吸着される分子量を明らかにすることで、粉末活性炭注入による膜汚染の低減効果を確認することも予定している。

7. 謝辞

この研究は「高効率浄水技術開発研究 (ACT21)」の持ち込み研究の一環として行ったが、実験にご協力いただいた北千葉広域水道企業団の皆様には感謝の意を表す。

研究テーマ：生物活性炭・膜ろ過システムの研究

会 社 名：日立造船株式会社

共同研究者：アタカ工業株式会社

1. はじめに

病原性原虫、細菌、濁質等の懸濁性微粒子の除去に膜ろ過が非常に有効であることは広く認められて、適用化が進んでいる。また、トリハロメタン前駆物質や臭気物質等の有機物の低減に、生物活性炭処理が有効であることも、広く認められていることである。

これらの技術を組み合わせて、粒状活性炭による生物活性炭処理と浸漬膜ろ過処理（有機性平膜）を同一槽内で行うことにより、簡易なプロセスで高度な水質を得ることが期待されているが、本研究は、このような浄水処理システムについて、濁質濃度等原水水質の変動幅が大きい実河川水で、浄化特性と設備の信頼性及び運転制御の容易性を実証すると同時に、各種原水条件での性能データを蓄積することを目的として実施しているものである。

2. 生物活性炭・膜ろ過システムの特長

浸漬式膜ろ過の槽内に粒状活性炭を循環させる形で、生物活性炭と膜ろ過を組み合わせることにより期待される効果としては、①膜ろ過であるため、濁質や原虫の除去が完全、②生物活性炭の働きにより、THM 前駆物質等の有機物やアンモニアの分解低減が可能、③一体化しているため、設備がコンパクト、④活性炭の効果により膜面に汚れが付き難く、膜ろ過流速が持続される、⑤凝集剤を用いないため、汚泥の発生量が少ない、⑥構成機器が少なく、運転管理が容易等がある。

3. 実験場所・実験装置及び実験方法

実験は、大阪府水道部の協力を頂いて、大阪府摂津市にある三島浄水場において実施している。

実験装置は、図-1 に示すように、実証テスト装置（ $30\text{m}^3/\text{日}$ 、膜面積 126m^2 ：実河川水そのままで実験）、要素技術確認テスト装置（ $3\text{m}^3/\text{日}$ 、膜面積 12.6m^2 ：原水の水質を変化させた実験に使用する）、比較基準テスト装置（ $3\text{m}^3/\text{日}$ 、膜面積 12.6m^2 ：要素技術に関するブランクテストとして、活性炭を使用せず実験）より構成される。写真-1 に実験装置の外観写真を示す。

使用した膜は、ベース材ポリエステルに塩素化ポリエチレンを含浸させたMF平膜で、公称孔径は $0.2\mu\text{m}$ である。活性炭は石炭系粒状活性炭（初期投入時は 10/32#, 追加投入時は 20/42#）を使用した。原水は、三島浄水場着水井に設置した水中ポンプによって、実験装置に導入した。本実験では、凝集剤は全く使用していない。

4. 実験結果の概要

1) 活性炭の効果の確認（比較基準テスト装置性能を実証テスト装置性能の比較）

図-2 に、活性炭を使用しないブランクとしての比較基準テスト装置での浸漬膜ろ過の性能と、粒状活性炭を使用した実証テスト装置の性能を対比させて示した。初期の低水温期は生物馴養のための低負荷運転を行ったので、120 日目以降が計画条件での運転となっている。

膜差圧に関して、比較基準テスト装置での上昇が速く、ここで示した 410 日間の間に 2 回膜洗浄を行ったのに対して、実証テストではこの期間殆ど上昇がなく、粒状活性炭の存在の効果が示された。この理由としては、活性炭の効果によって槽内の残留有機濃度が低くなっていることと、循環流動する粒状活性炭が

面を擦る効果が考えられる。

溶存性有機物の低減に関しても両者で大きな差異が認められた。特にE260の除去率に関して大きな差異が認められ、実証テスト装置における粒状活性炭の効果が確認された。

ここでは示していないが、濁質除去性能に関しては両装置で差はなく、MF膜ろ過水として期待される通り、常に濁度0.01度内外を示している。アンモニア性窒素、鉄及びマンガンの除去率についても両装置で大差なく、低水温期においても十分に低減されていた。

この期間のデータによって活性炭の効果が確認されたので、ブランクとしての比較基準テスト装置の運転は停止した。

2) 実証テスト装置における性能の推移

実証テスト装置に投入する粒状活性炭は、模擬河川水を使用したラボテストの結果に従って、馴養運転を開始する際に6,500mg/L投入し、計画条件での運転に移行する時に追加投入して13,000mg/Lとした。

通常時に原水である淀川河川水に伴って装置に流入する無機SS量は少ないので、性能に影響が出るまでは槽内に蓄積してゆくという考えで、SSを抜き出さない運転を継続した。運転開始後339日目(H11.11.4)に、蓄積した無機SSの影響を確認するために、攪拌しながら槽内水量の約40%を抜き出した。この時、摩耗した活性炭は回収できなかったため、この量に相当する粒状活性炭を343日目に補給した。その後は715日目まで、槽内蓄積物の抜き出しおよび粒状活性炭の補給をせず運転を継続している。

このような状態で定流量運転を継続している実証テスト装置での、主要な浄水処理性能の推移を図-3に示す。ここでは、有機物関連の各水質項目について、除去率の季節的な変動を見るために、同一月日におけるH11年データとH12年データを重ねてプロットしている。

各水質項目共に、水温と直接関係した変動のパターンは読みとれない。H11年のデータでは、計画条件での運転に入った4月以降、各水質項目共除去率が徐々に低下する傾向を示していたが、8月下旬以降は安定しないしやや回復する傾向が見られ、11月8日の活性炭の補給で、4月と同レベルの除去率まで回復している。H12年にはこの期間活性炭の補給は行っていないが、各水質項目共、3月まで除去率が徐々に低下する傾向を示した後は、変動はあるもののほぼ安定した水準を維持している。この期間、KMnO₄消費量、E260、THMPFについてはほぼ70%の除去率、DOCについては50%前後の除去率となっている。この期間後の運転でも、槽内に蓄積させているSSの処理性能への影響は直接的には現れなかったが、あまり高SS濃度になると槽内水の循環不良をもたらすことがあり、この点からのSS濃度の上限が把握できた。

3) 原水制御実験(要素技術確認テスト装置における臭気物質の除去テスト)

要素技術確認テスト装置を用いて、アンモニアとかび臭物質(2-MIB)低減に対する原水pHの影響を検討した。原水制御実験では、実証テストと同じ原水を使用し、これにアンモニアおよび2-MIBを定量ポンプで処理槽内に連続添加した。塩酸またはNaOHにより槽内pHをpH6.6から9.0まで変化させたときのアンモニアおよび2-MIBの除去性能を検討した。原水成分の調整および分析内容を表-1に示す。Mg、Caは原水性状のままとし、特に制御しなかった。

pH6.6~9.0の範囲における2-MIBおよびアンモニアの除去性能を図-4、図-5にまとめた。このpH域においては、原水への添加濃度として2-MIB濃度900ng/L、アンモニア濃度1mg/Lまでの範囲で、処理水中の2-MIBおよびアンモニア濃度は、全て検出下限値以下であり、pHの影響を把握するには至らなかった。このような非常に高い除去率となった理由としては、槽内滞留時間が長いことと、高水温期(水温27~30℃)であったことが挙げられる。図-6には、生物処理性能に影響を与えるといわれる原水中のMg/Ca比と、DOC、E260の除去性能を示した。DOC除去性能は実験期間中あまり変化はなかったが、E260除去性能はpHが高くなるにつれやや悪くなる傾向を示した。

5. まとめ

淀川表流水を用いて生物活性炭・浸漬膜ろ過一体化高度浄水処理システムの実証実験を行い、約2年間安定した水質を得ることが出来た。活性炭を使用しないブランクとしての比較基準テスト装置の性能と粒状活性炭を使用した実証テスト装置の性能を対比させることより、処理性能および膜差圧に対して活性炭の効果が確認された。また、臭気物質の除去性能に関して、pH6.6~9.0域において、原水中の2-MIB濃度900ng/L、アンモニア濃度1mg/Lまでの範囲では、pHに係わらず両者が検出下限値以下まで除去できることが確認された。

謝辞

最後に、本研究の実施に当たり、多大なご協力・ご指導を頂きました大阪府水道部の方々に、深く感謝の意を表します。

表1. 原水制御実験における成分調整および分析内容

項目	調整法	分析
アンモニア濃度	1.0mg/L (塩化アンモニウム使用)	原水と処理水、1回/日
2-MIB濃度	1000ng/L (市販試薬使用)	原水と処理水、1回/日
処理槽内pH	調整範囲:6.6~9.0 (1日単位で0.3ずつ変化させる;9条件 6.6, 6.9, 7.2, 7.5, 7.8, 8.1, 8.4, 8.7, 9.0)	連続記録
Ca ²⁺ 濃度	原水性状のまま	原水のみ、1回/日
Mg ²⁺ 濃度	原水性状のまま	原水のみ、1回/日
水温	原水性状のまま	連続記録
DOC		原水と処理水、1回/日
E260		原水と処理水、1回/日

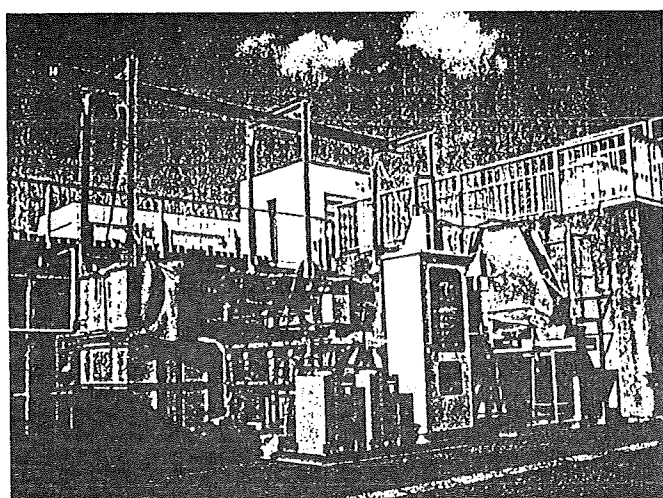
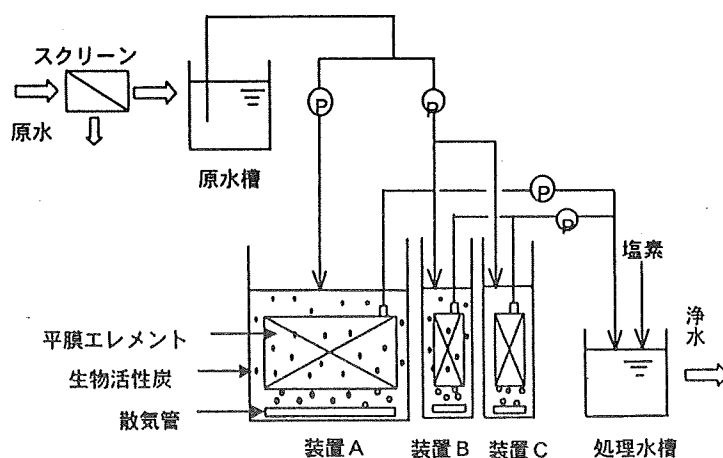


写真-1 実験装置の外観



装置A…実証テスト装置 (30m³/d)
 装置B…要素技術確認テスト装置 (3m³/d)
 装置C…比較基準テスト装置 (3m³/d)

図-1 実験装置のフロー図

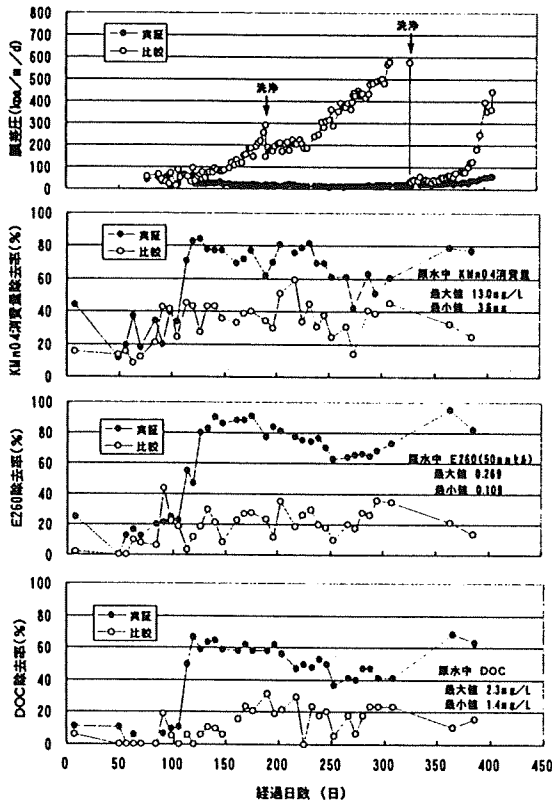


図-2 比較基準テスト装置性能と
実証テスト装置性能の比較

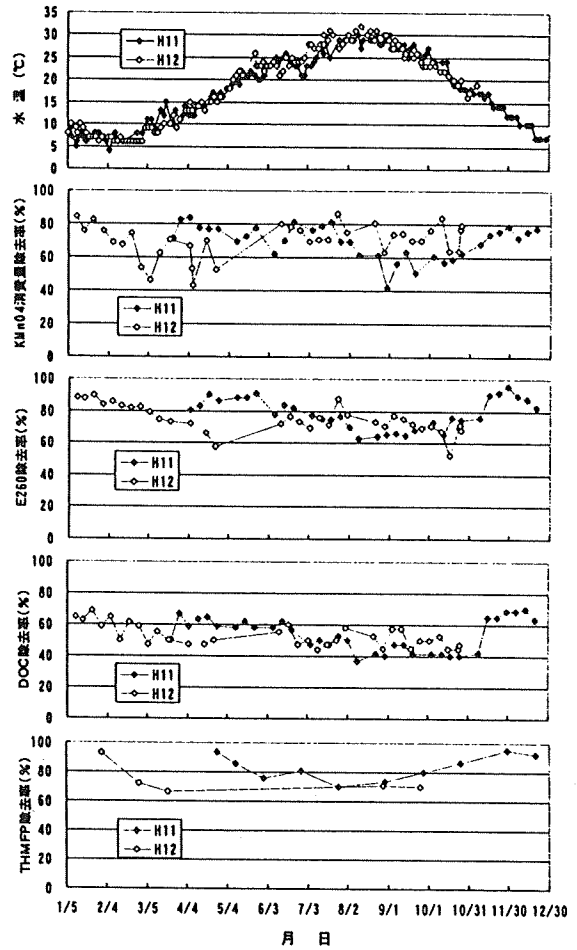


図-3 実証テスト装置における
浄水処理性能の推移

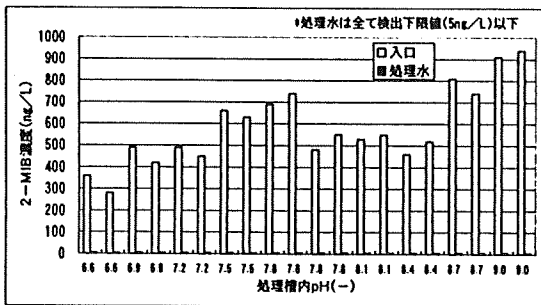


図-4 各 pH における 2-MIB 除去性能

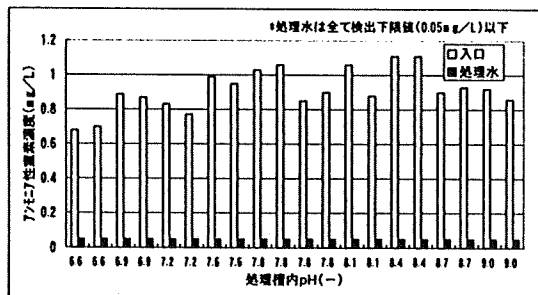


図-5 各 pH におけるアンモニア除去性能

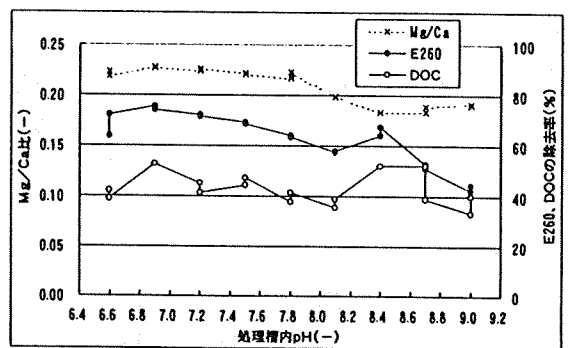


図-6 原水の Mg/Ca 比および処理水質

「高効率浄水技術開発研究」 持ち込み研究 平成 12 年度経過報告

研究テーマ：ハイブリッド膜処理法および給水管末端でのルーズ RO 膜処理の研究

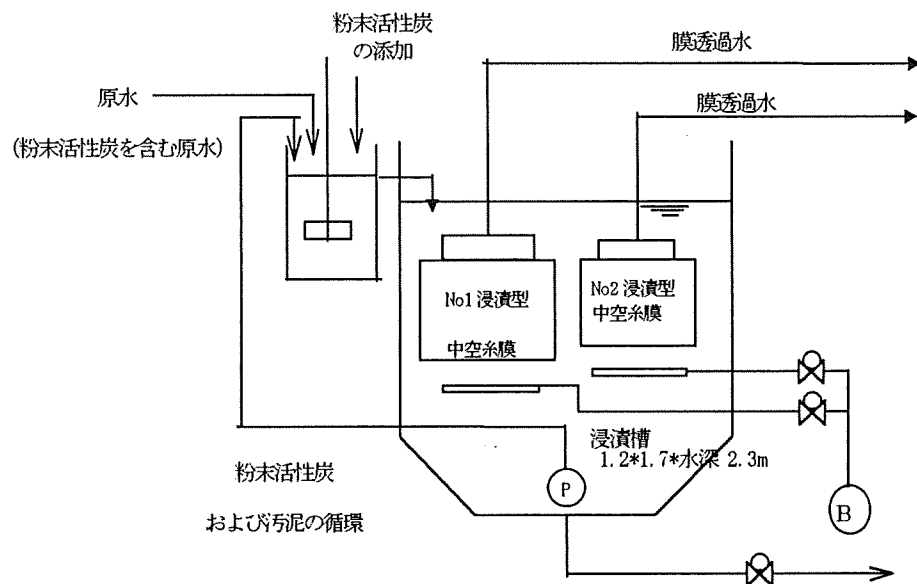
会社名 前澤工業株式会社
平成 13 年 3 月 15 日

1. ハイブリッド膜処理法に関する研究の経過報告

(1) 実験概要

ハイブリッド膜処理法として、粉末活性炭による溶解性有機物の除去と膜分離汚泥中の微生物による溶解性マンガンをアンモニア性窒素の酸化と膜分離法を組合せたシステム（粉末活性炭循環型膜装置）に関する研究を行っている。本装置では MF、UF 膜では除去できない溶解成分のうち、着色有機成分、マンガンを吸着、および生物学的酸化により除去した後、MF 膜分離を行う事で高度な分離と溶解成分の除去を行うシステムである。

研究は図 1 に示すパイロットプラント実験設備（装置仕様は表 1）での処理と運転性に関する検討を主に行った。粉末活性炭循環型膜装置は攪拌槽と浸漬型膜装置を設置した浸漬槽よりなり、浸漬槽内の粉末活性炭および膜分離汚泥は攪拌槽へ返送され原水と混合するフローとしている。平成 11 年度までの実験では、水温 7℃以下の低水温期に生物学的酸化が充分に行われず溶解性マンガンをアンモニア性窒素は殆ど除去されなかった。これらより、平成 13 年度のプラント実験では高回収率の運転を行う事で浸漬槽内の生物密度を高めることにより生物酸化がスムーズに行われぬかの検討を主に行った。膜の仕様等は表 1 に示す。



- ① 粉末活性炭吸着→溶解性着色有機成分の除去
- ② 汚泥循環→生物学的溶解性マンガンを除去、アンモニア性窒素の硝化

図 1 ハイブリッド型膜装置（粉末活性炭循環型膜装置） 実験設備フローシート

表1 ハイブリッド型膜装置（粉末活性炭循環型膜装置） 実験設備施設概要

攪拌槽	滞留時間：10分程度
浸漬槽	鋼板製 1.2m×1.7m×水深2.3m
膜モジュール	浸漬型中空糸 MF 膜、膜モジュール： No.1 (1m ² ×105本=105m ²) + No.2 (1m ² ×65本=65m ²) = 170m ² 材質：ポリエチレン 公称孔径：0.1μm
運転条件	膜フラックス：0.2～0.4m/day 逆洗は30分毎に空洗逆洗による洗浄、また逆洗時4回に1回は約50mgCl ₂ /lの次亜塩素酸を添加（ただし、12月12日以降は生物の保持を考慮し次亜塩素酸添加を中止）
付帯設備	吸引ポンプ、逆洗ポンプ、空洗ブロワー、攪拌槽攪拌機、循環ポンプ
薬液洗浄	平成12年11月7日にNo.1、2の膜モジュールを薬液洗浄 次亜塩素酸→シュウ酸洗浄

(2) パイロットプラント実験の経過

平成11年11月に膜交換を行ったNo.1系列の膜の運転性を示すと図2のとおりである。膜フラックスは当初0.2m/dayとし、膜の運転性が安定している事を確認した後、0.3～0.4m/dayの運転としている。平成12年度のプラント実験では浸漬槽内の生物保持量を高くし低水温期の生物酸化性を高める事を目的として、高い水回収率での運転とした。平成12年11月10日以降は、水回収率を99.95%、平成13年2月13日以降は浸漬槽内の水のドレンをまったく行わない運転としている。水回収率を高くした事に伴い、膜吸引圧の上昇速度が早くなる。なお、11月10日から12月上旬までの急激な膜吸引圧の上昇は逆洗流量が不足し十分な物理洗浄が行えなかった事が影響している。その後、逆洗水量を上げる事で膜吸引圧は一時的に回復するが、その後の膜吸引圧の上昇も早い。これを防止する方法として、粉末活性炭の追加添加を実施した。プラント実験では浄水場で粉末活性炭が添加された後の水を原水としており、実験設備側では原則的に粉末活性炭の添加は実施していない。しかし、図2の中で破線で示す時期に実験設備側で粉末活性炭の追加添加し、膜ろ過圧の急激な上昇を防止しようとした。添加量は5～10kgで1～2週間に1回添加している。粉末活性炭の追加添加後は、膜ろ過圧が低下し安定した膜運転が可能になる。

溶解成分の処理性を示すと図3に示すとおりである。粉末活性炭の添加率は10～15mg/lである。フミン質の指標であるE260は約70%が除去される。生物学的酸化による除去は平成12年度と同様に、水温が7～8℃以上の高い時期では溶解性マンガンの約90%以上が除去され、アンモニア性窒素も約90%以上が酸化される。しかし、水温が7～8℃以下の低水温時期は水回収率を高くした運転を行ったにもかかわらず、現状では生物酸化がほとんど進行せず、溶解性マンガン、アンモニア性窒素の除去性が充分でない。なお、浸漬槽の排泥を停止した2月13日から約3週間目の3月5日の水質分析では、原水の溶解性マンガンのうち0.06mg/lが除去され、アンモニア性窒素は約40%が酸化されるまでにはなっており、少しは生物酸化性が上昇してきたと考えている。