

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Kobuke, M. and Ohno, K.	Comparison of removal performance of two surrogates for pathogenic waterborne viruses, bacteriophage Q $\beta$ and MS2, in a coagulation- ceramic microfiltration system	Journal of Membrane Science	326	564-571	2009
Inomata, A., Kishida, N., Momoda, T., Akiba, M., Izumiya, S., Yagita, K. and Endo, T.	Development and evaluation of a reverse transcription-loop-mediated isothermal amplification assay for rapid and high-sensitive detection of Cryptosporidium in water samples	Water Science and Technology	60 (8)	2167-2172	2009
柳橋泰生, 権大維, 武藤輝生, 伊藤禎彦, 神野透人, 越後信哉, 大河内由美子	気相曝露量の実態調査に基づいた水道水中トリハロメタンの曝露量と飲用寄与率の評価	水道協会雑誌	79(3)	3-15	2010
Itoh, S., Yoshimura, Y., and Okada, T.	Components of estrogenic effect in chlorinated drinking water	Adv. Asian Environ. Eng.	8(1)	31-38	2009
越後信哉, 伊藤禎彦, 宮川幸雄, 谷田慎也	琵琶湖・淀川水系における臭気物イオンの発生構造	土木学会論文集 G	65(4)	218-225	2009
小坂浩司, 浅見真理, 今野裕介, 秋葉道宏	利根川上・中流域におけるN-ニトロソジメチルアミンとその前駆物質の実態調査	環境工学研究論文 集	46	233-240	2009
Asami, M., Kosaka, K. and Yoshida, N.	Occurrence of chlorate and perchlorate in bottled beverages in Japan	Journal of Health Science	55(4)	549-553	2009
Kosaka, K., Asami, M., Konno, Y., Oya M., and Kunikane, S.	Identification of antiyellowing agents as precursors of N-nitrosodimethylamine production on ozonation from sewage treatment plant influent	Environ. Sci. Technol.	43(14)	5236-5241	2009
Asami, M., Oya M., and Kosaka, K.	A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan	Sci. Total Environ.	407(11)	3540-3545	2009
Kamoshita, M., Kosaka, K., Asami, M., and Matsuoka, Y.	Analytical method for perchlorate in water by liquid chromatography-mass spectrometry using an ion exchange column	Anal. Sci.	25	453-456	2009

Asami, M., Kosaka, K. and Kunikane, S.	Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply	Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua	2, 58	107-115	2009
Kamoshita, M., Kosaka, K., Endo, O., Asami, M. and Aizawa, T.	Mutagenic activities of a chlorination by-product of butamifos, its structural isomer, and their related compounds	Chemosphere	78	482-487	2010
Ihara, T., Saito, T. and Sugimoto, N.	Expansion of organic reference materials for the analysis of hazardous substances in foods and environments. -Realization of an efficient metrological traceability using the quantitative NMR method-	Synthesiology	2	12- 22	2009
田原麻衣子, 杉本直樹, 末松孝子, 有福和紀, 齋藤 剛, 井原俊英, 吉田雄一, 多田敦子, 久保田領志, 清水久美子, 山崎 壮, 棚元憲一, 中澤裕之, 西村哲治	qNMRに基づく有機リン系農薬イソキサチオンオキシソンの品質管理	食化誌	16(1)	28- 33	2009
寺嶋勝彦, 国包章一	ニュージーランドにおける水道の水質管理制度	水道協会雑誌	79(1)	24-34	2010
Ema, M., Arima, A., Fukunishi, K., Matsumoto, M., Hirata-Koizumi, M., Hirose, A. and Ihara, T.	Developmental toxicity of dibutyltin dichloride given on three consecutive days during organogenesis in cynomolgus monkeys	Drug Chem Toxicol	32	150-157	2009
Ema, M., Ise, R., Kato, H., Oneda, S., Hirose, A., Hirata-Koizumi, M., Singh, A.V., Knudsen, T.B. and Ihara, T.	Fetal malformations and early embryonic gene expression response in cynomolgus monkeys maternally exposed to thalidomide	Reprod Toxicol	29	49-56	2009
Hirata-Koizumi, M., Matsuno, K., Kawabata, M., Yajima, K., Matsuyama, T., Hirose, A., Kamata, E. and Ema, M.	Gender-related difference in the toxicity of 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)benzotriazole in rats: relationship to the plasma concentration, in vitro hepatic metabolism and effects on hepatic metabolizing enzyme activity	Drug Chem Toxicol	32	201-214	2009

Hirata-Koizumi, M., Matsuyama, T., Imai, T., Kamata, E., Hirose, A. and Ema, M.	Disappearance of gender-related difference in the toxicity of benzotriazole ultraviolet absorber in juvenile rats	Congenital Anomalies	49	247-252	2009
Hirode, M., Horinouchi, A., Uehara, T., Ono, A., Miyagishima, T., Yamada, H., Nagao, T., Ohno, Y. and Urushidani, T.	Gene expression profiling in rat liver treated with compounds inducing elevation of bilirubin	Hum Exp Toxicol	28	231-244	2009
Hirode, M., Omura, K., Kiyosawa, N., Uehara, T., Shimuzu, T., Ono, A., Miyagishima, T., Nagao, T., Ohno, Y. and Urushidani, T.	Gene expression profiling in rat liver treated with various hepatotoxic-compounds inducing coagulopathy	J Toxicol Sci	34	281-293	2009
Kondo, C., Minowa, Y., Uehara, T., Okuno, Y., Nakatsu, N., Ono, A., Maruyama, T., Kato, I., Yamate, J., Yamada, H., Ohno, Y. and Urushidani, T.	Identification of genomic biomarkers for concurrent diagnosis of drug-induced renal tubular injury using a large-scale toxicogenomics database	Toxicology	265	15-26	2009
Takahashi, M., Sunaga, M., Hirata-Koizumi, M., Hirose, A., Kamata, E. and Ema, M.	Reproductive and developmental toxicity screening study of 2,4-dinitrophenol in rats	Environ Toxicol	24	74-81	2009
Uehara, T., Ono, A., Maruyama, T., Kato, I., Yamada, H., Ohno, Y. and Urushidani, T.	The Japanese toxicogenomics project: application of toxicogenomics	Mol Nutr Food Res	54	218-227	2010
Yamazaki, T., Hirose, A., Sakamoto, T., Okazaki, M., Mitsumoto, A., Kudo, N. and Kawashima, Y.	Peroxisome proliferators attenuate free arachidonic acid pool in the kidney through inducing lysophospholipid acyltransferases	J Pharmacol Sci	111	201-210	2009

高橋美加, 松本真理子, 宮地繁樹, 菅野誠一郎, 菅谷芳雄, 平田睦子, 広瀬明彦, 鎌田栄一, 江馬眞	OECD化学物質対策の動向(第15報) - 第25回, 第26回OECD高生産量化学物質初期評価会議(2007年ヘルシンキ, 2008年パリ)	化学生物総合管理	4	193-200	2010
松本真理子, 宮地繁樹, 菅谷芳雄, 広瀬明彦	OECD高生産量化学物質点検プログラム: 第28回初期評価会議概要	化学生物総合管理	5	201-209	2010
松本真理子, 宮地繁樹, 菅谷芳雄, 広瀬明彦	OECD高生産量化学物質点検プログラム: 第27回初期評価会議概要	化学生物総合管理	5	105-115	2009
Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Urasaki, T., Oshiba, A. and Ohno, K.	Evaluation of norovirus removal performance in a coagulation-ceramic microfiltration process by using recombinant norovirus virus-like particles	Water Science and Technology	61(8),	2027-2034	2010
Ohno, K., Matsui, Y., Itoh, M., Oguchi, Y., Kondo, T., Konno, Y., Matsushita, T. and Magara, Y.	NF membrane fouling by aluminum and iron coagulant residuals after coagulation-MF pretreatment	Desalination	254	17-22	2010
Ohno, K., Kadota, E., Matsui, Y., Kondo, Y., Matsushita, T. and Magara, Y.	Plant capacity affects some basic indices of treated water quality: Multivariate statistical analysis of drinking water treatment plants in Japan	Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA	58(7)	476-487	2009
Matsui, Y., Hasegawa, H., Ohno, K., Matsushita, T., Mima, S., Kawase, Y. and Aizawa, T.	Effects of super-powdered activated carbon pretreatment on coagulation and trans-membrane pressure buildup during microfiltration	Water Research	43(20)	5160-5170	2009
Matsui, Y., Ando, N., Sasaki, H., Matsushita, T. and Ohno, K.	Branched pore kinetic model analysis of geosmin adsorption on super-powdered activated carbon	Water Research	43(12)	3095-3103	2009
Ohno, K., Matsuo, Y., Kimura, T., Yanase, T., Rahman, M. H., Magara, Y., Matsushita, T. and Matsui, Y.	Effect of rice-cooking water to the daily arsenic intake in Bangladesh: results of field surveys and ricecooking experiments	Water Science and Technology	59(2)	195-201	2009

研究成果の刊行物・別刷

## (32) 逆流防止装置の異常検出に関する研究

伊藤 雅喜<sup>1</sup>・山田 俊郎<sup>1\*</sup>・馬場 崇<sup>2</sup>・林田 武志<sup>3</sup>・秋葉 道宏<sup>1</sup>

<sup>1</sup>国立保健医療科学院水道工学部 (〒351-0197埼玉県和光市2-3-6)

<sup>2</sup>東京都水道局研修・開発センター (〒158-0085世田谷区玉川田園調布1-19-1)

<sup>3</sup>千葉県水道局技術部 (〒262-0032千葉県千葉市花見川区幕張5-417-24)

\* E-mail: t-yamada@niph.go.jp

本研究は、逆止弁を有する逆流防止装置を対象に、弁前後の流量と圧力を連続観測することによって、通水状態や負圧発生状態等における弁動作を把握するとともに、異物の噛み込み等の異常発生時における弁動作の特徴を明らかにし、弁動作状況から逆流防止装置の異常状態を迅速に検知する手法を開発することを目的としている。単式バネ式逆流防止弁および二重式バネ式逆流防止弁を対象として、正圧、逆圧、負圧の各圧力条件において、弁の機能が正常である場合と針金を噛み込んだ場合における弁前後の圧力および流量変化の違いを明らかにし、その差異に基づいた弁異常の判断法を提案した。

**Key Words:** plumbing, backflow prevention, check valve, double check valve, detection of clogging

### 1. はじめに

2004年6月に厚生労働省健康局から発表された「水道ビジョン」において、水道水源から給水栓に至るまで徹底した衛生管理が行えるような統合的な水質管理を実現することが長期的な政策目標に掲げられており、その中で、給水末端である給水装置・用具の安全性確保、信頼性の向上は、安心快適な水を確保に係る主要な施策の一つである<sup>1)</sup>。近年、老朽化施設の更新、おいしい水への要望の高まり、地球温暖化にともなう水道施設の低エネルギー化等を背景として直結加圧給水方式の普及を積極的に進められてきており、また生活スタイルの変化から様々な種類の給水装置が使われ、水道管に直結する給水用具は多様化し、数多く使用されるようになった。給水装置・用具が水道管に直結されると、例えば増圧直結方式の増圧ポンプや受水槽の保守点検時において管内での負圧の発生や、従来受水槽等で確保された吐水口空間がなくなることによって、給水装置末端から汚染された水が引き込まれる“逆流”が発生するリスクが知られている。逆流は建築物内の給水システムのみならず広範囲に被害が拡大する可能

性があり、実際に循環式風呂釜等の給水用具からの風呂水の水道管への逆流事故や、農地や工場から水道管へ薬品等が逆流し、水道水を飲用した住民の健康被害が生じた事故<sup>2)</sup>が発生している。そのため給水装置末端からの汚染混入を阻止する逆流防止装置は給水装置・器具の安全性確保の上で極めて重要な課題となっている。

日本において、逆流のおそれのあるところでは逆流防止弁(逆止弁)や負圧破壊装置等の逆流防止装置を設けることとなっており、給水装置には様々な構造の逆流防止装置が組み込まれているが、近年、逆流防止装置として一般的な逆止弁の、経年劣化や配管中に含まれる異物<sup>3)</sup>の噛み込み等による逆流防止性能の低下が報告されている<sup>4) 5) 6)</sup>。一般に、逆流防止装置は耐圧性能基準等を満たす必要があるため主要部品は金属製で日常的な監視・点検が困難な構造となっているため、現状では通水時に装置の機能不良を検知することができない。また、通常の使用時や異常発生時における逆止弁の挙動の実態についても明らかにされていない。そこで本研究は、逆止弁を有する逆流防止装置を対象に、弁前後の流量と圧力を連続観測することによって、通水状態や負

圧発生状態等における弁動作を可視化して把握するとともに、異物の噛み込み等の異常発生時における弁動作の特徴を明らかにし、弁動作状況から逆流防止装置の異常状態を迅速に検知する手法を開発することを目的とした。

## 2. 方法

本研究では、汎用性の高いバネ式逆止弁を有する単式バネ式逆流防止弁（単式逆止弁）および二重式バネ式逆流防止弁（二重式逆止弁）の2種類の逆流防止器具を対象として、逆止弁が正常に動作している状態（弁正常状態）および異物の噛み込み等異常な状態（弁異常状態）における、様々な圧力条件下での器具前後の圧力及び流量を測定し、結果を比較検討した。各作動状況におけるこれらデータの解析を容易にするため、実験では、各条件に応じた圧力が一定値に収束するように段階的な圧力操作（バルブを段階的に開閉操作）をし、測定した各データの安定した値について解析を行った。

### (1) 供試器具

給水用具に用いられる逆止弁としてその作動機構が一般的であること、逆流防止器等に広く活用されていること、設置姿勢に制約が無く、比較的コンパクトで設置し易いこと、様々な状況での逆流防止効果が高いと考えられること、日本水道協会において既に規格化されており、製品性能を評価しやすいこと、逆流事故が発生した際の被害が甚大となる大都市での使用割合が多い径であること、の理由により、口径20mmの単式逆止弁および二重式逆止弁を実験の供試器具とした。単式逆止弁、二重式逆止弁ともに日本水道協会規格「水道用逆流防止弁（JWWA B 129）」認証品を用いた。

#### a) 単式逆止弁

バネ圧の違いによる逆流防止性能を比較するため、バネ定数の異なる3種類の単式逆止弁を実験に用いた（図1）。単式逆止弁Aは、通常の市販品である口径20mmの単式逆止弁であり、バネ定数は0.076kgf/cm (75N/m)である。単式逆止弁BおよびCは、二重式逆止弁の二次側弁を取り除いた改造品であり、それぞれバネ定数は0.533kgf/cm (523N/m)、1.667kgf/cm (1635N/m)である。また、異常状態を

再現する時には、単式逆止弁D（バネ定数0.557kgf/cm (523N/m)）を用いた。

#### b) 二重式逆止弁

バネ圧の違いによる逆流防止性能を比較するため、2種類の二重式逆止弁（EおよびF）を用いた（図1）。二重式逆止弁Eの一次側弁および二次側弁のバネ定数はともに0.557kgf/cm (523N/m)であり、二重式逆止弁Fにおける一次側の弁のバネ定数は1.31kgf/cm (1285N/m)、二次側弁は0.557kgf/cm (523N/m)である。

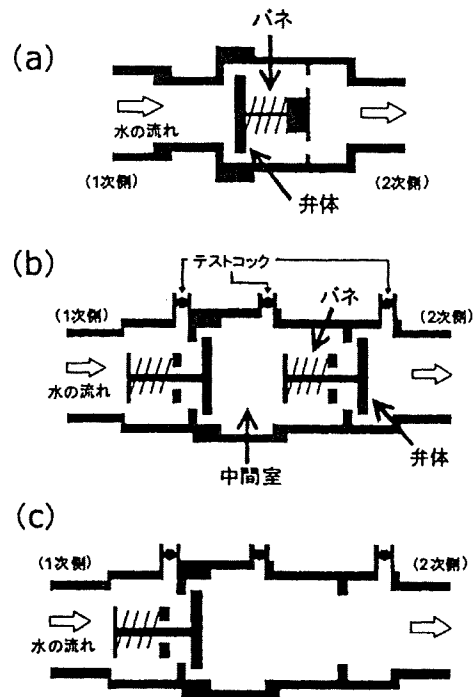


図-1 単式逆止弁と二重式逆止弁の概略図。(a)単式逆止弁（本研究で用いた弁AおよびD）(b)二重式逆止弁（弁EおよびF）(c)二重式逆止弁の二次側弁を取り除いたもの（弁BおよびC）

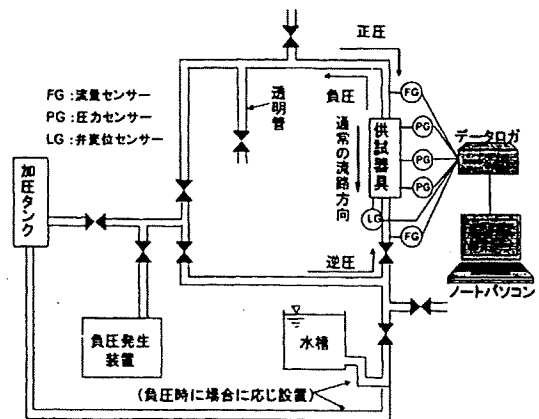


図-2 実験装置

## (2) 実験装置と測定項目

実験装置の概略を図2に示す。供試器具の流入口側（一次側）に発生する圧力（正圧）または供試器具出口（二次側）に発生する圧力（逆圧）の再現には、加圧タンクを用いた。また一次側に発生する負圧は負圧発生装置を使用した。より現実的な使用条件を想定し、供試器具二次側に加圧タンクによる配管または水槽を設置して負圧発生と同時に逆圧を発生させた。逆流の状況は、供試器具一次側の配管途中に透明管を設置し目視で確認した。各実験において、逆止弁の一次側、二次側にそれぞれ電磁式流量センサー、圧力センサーを設置し、流量および圧力を測定した。二重式逆止弁については、中間室の圧力も測定した。計測したデータはデータロガーで100ms毎に記録した。

## (3) 実験条件

### a) 異常状態の再現

各供試器具で発生する様々な異常状態のうち、状況の再現が容易で異常状態の程度を操作できる異物の噛み込み状態を実験対象とした。すなわち、逆止弁の弁体と弁座の間に、異物を想定した針金を挿入した。空気調和・衛生工学会規格「大気圧式バキュームブレーカ」(SHASE-S211)、「圧力式バキュームブレーカ」(SHASE-S215)における負圧試験、日本水道協会規格「水道用減圧式逆流防止器」(JWWA B 134)における耐逆サイホン試験及び耐逆圧試験を参考とし、口径20mmの供試器具に対して径1.0mmの針金を噛み込ませた状態を再現し、実験に用いた(図3)。

二重式逆止弁は器具に2つの逆止弁があるため、

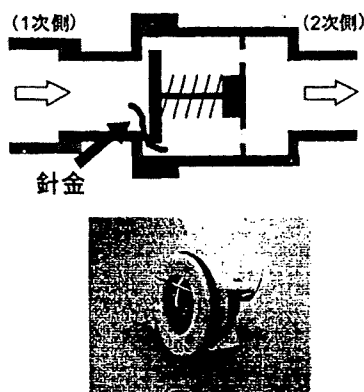


図-3 逆止弁に針金を噛み込ませた位置(上)および弁と針金の状況(下)

一次側の逆止弁（一次側弁）のみに針金を挿入した場合、二次側の逆止弁（二次側弁）のみに針金を挿入した場合、一次側弁二次側弁ともに針金を挿入した場合、のそれぞれについて検討した。

### b) 圧力条件

以下のように各圧力条件を設定した。

正圧：中高層建物に使用する増圧直結給水設備において日本水道協会規格「水道用直結加圧形ポンプユニット (JWWAB130)」が採用されることが多く、当該規格として最大吐出圧は0.75MPaと規定されているため、最大設定圧を0.8MPaとし、実験条件として0.1MPaから0.8MPaに設定した。

逆圧：増圧直結給水設備により加圧した場合の給水立て管基部にかかりうる最大背圧を想定し、最大設定値を0.6MPaとし、実験条件として0.1MPaから0.6MPaに設定した。

負圧：米国のバキュームブレーカ規格ASSE1001において、最大負圧値を $-85\text{kPa}$ としているため、これを最大設定値とし、実験条件として $-5\text{kPa}$ から $-85\text{kPa}$ に設定した。

なお各実験において、各条件に応じた圧力が一定値に収束することを確認できるまで一定時間圧力を加えた。

## 3. 結果と考察

### (1) 単式逆止弁の挙動

#### a) 正圧条件下での逆止弁の動作状況

正圧 0.8MPa を発生させて弁を段階的に開けながら流量を増加させた時の、弁正常状態の単式逆止弁 B の一次側圧力、二次側圧力、一次側と二次側の圧力差（弁差圧）、流量の変化の様子を図4に示す。弁正常状態では正圧上昇開始前の停水時において0.015MPaの弁差圧が生じていた。通水が開始し流量が増加すると、一次側および二次側の圧力はともに低下し、弁差圧は0.020MPa程度まで上昇した。その後は流量の増加に伴い、一次側および二次側の圧力は継続して低下するが、弁差圧は変化せずほぼ一定であった。その後、正圧を減少させ停水すると(83秒時点)、一次側および二次側の圧力、弁差圧ともに実験開始前と同じ値を示し、通水前と同じ状態になった。



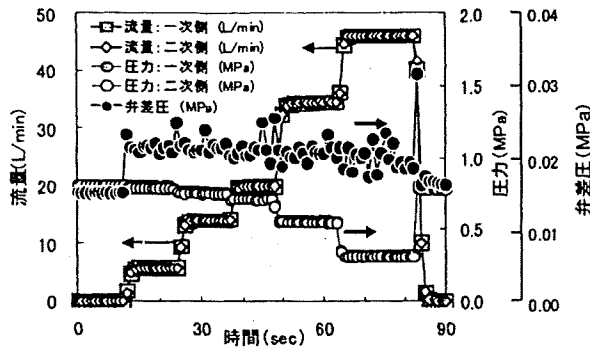


図-4 弁正常状態における単式逆止弁の弁動作の例  
(単式逆止弁B, 正圧: 0.8MPa)

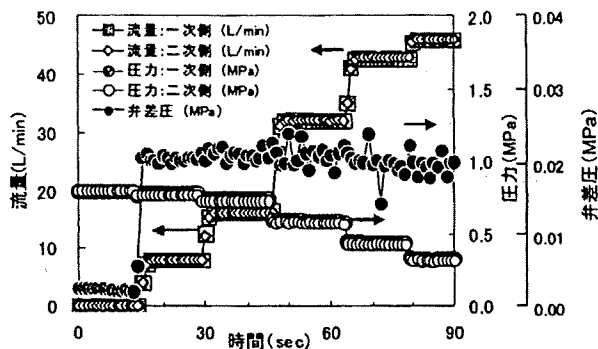


図-5 弁異常状態の単式逆止弁における弁動作の例  
(単式逆止弁B, 正圧: 0.8MPa)

径 1.0mm の針金を噛み込んだ弁異常状態の単式逆止弁 B における弁動作の状況を図 5 に示す。弁正常状態時と異なり、正圧が上昇開始前の停水時に弁差圧はほとんど発生せず 0MPa に近い値を示したが、正圧を上昇させ通水が開始した後の各圧力、流量の変化は弁正常状態時と同様の傾向であった。正圧を減少し停水すると通水前の状態と同様に回復し、弁差圧も 0MPa となった。流量は、実験中、一次側、二次側とも同じ値を示し両者に差がないことが確認できる。バネ定数の異なる単式逆止弁 A および C についても同様の実験を行った結果、弁正常状態における停水中の弁差圧、通水中の弁差圧の値は、逆止弁のバネ定数による差がみられたが、一連の正圧変化に対する弁に対する圧力および流量の変化は単式逆止弁 B と同様の傾向が確認できた。

以上の結果をもとに、弁正常状態及び弁異常状態について、各設定正圧条件下での弁差圧と流量の関係をまとめたものを図 6 に示す。弁正常状態において、正圧条件の大きさによらずほぼ同様の弁差圧と流量の関係があることが分かる。また、弁正常状態

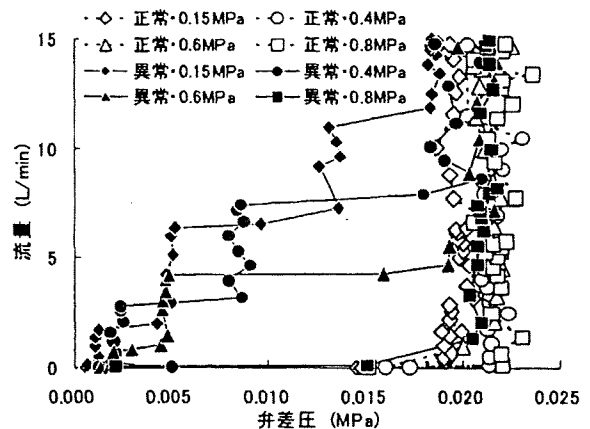


図-6 各正圧条件における弁正常状態および弁異常状態における単式逆止弁Bの弁差圧と流量の関係

と弁異常状態を比較した場合、弁正常時には流量が発生する通水開始時に 0.015MPa 程度の弁差圧（最低作動弁差圧）が必要であるが、弁異常時はより低い弁差圧で流量が発生している。すなわち日常の正圧状況においても弁の異常を弁動作の最低作動圧によって判定できることが示唆された。また、バネ定数の異なる単式逆止弁 A および C に対する実験結果から、逆止弁 A および C の最低作動弁差圧はそれぞれ 0.002~0.003MPa および 0.05MPa と、最低作動弁差圧がバネ定数に比例しており、逆止弁構造に応じた固有の最低作動弁差圧が存在していることが分かった。

#### b) 逆圧条件下での逆止弁の動作状況

弁の二次側に逆圧を発生させ、0.6MPaまで上昇させた時の、弁正常状態の単式逆止弁Bの一次側圧力、二次側圧力、弁差圧（一次側と二次側の圧力差）、流量の変化を図7に示す。弁正常時には実験当初に弁一次側に接続されている配管を大気開放し、弁二次側の配管から0.6MPaの逆圧を瞬時に発生させた。その結果、実験開始0秒から一次側と二次側の圧力差である弁差圧は発生したものの流量は観測されず、逆流は発生しなかった。逆流防止装置として正常に機能していることが確認できた。その後、二次側圧力を徐々に低下させ、弁差圧を0MPaまで近付けた場合においても逆流は発生しなかった。

一方、径1.0mmの針金を噛み込んだ弁異常状態において、逆圧発生前は逆止弁の一次側と二次側は同圧となり弁差圧は0MPaであったが、一次側圧力を低下させると直ちに負の弁差圧が発生し、針金噛み

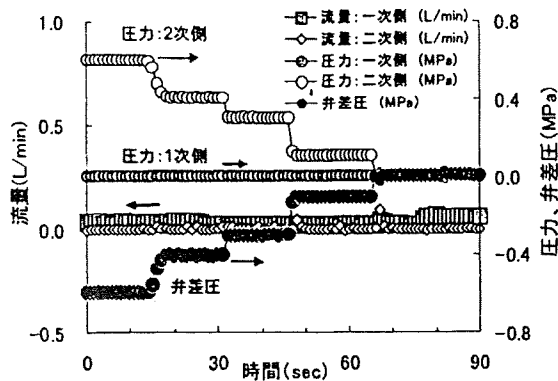


図-7 逆圧条件における弁正常状態の弁動作の例  
(単式逆止弁B, 逆圧: 0.6MPa)

による弁体と弁座との間の隙間から逆流が発生した。さらに一次側圧力を徐々に低下させると弁差圧が負方向に増大し、これに伴い逆流量も増大したが、弁差圧 $-0.011\text{MPa}$ 、流量 $-4.1\text{L/min}$ まで達すると、瞬時に弁差圧は $-0.25\text{MPa}$ に、流量は $-0.9\text{L/min}$ に急激に変化した(図8)。その後、一次側の減圧状態を徐々に解消しながら弁差圧を $0\text{MPa}$ に変化させると、逆流量はそれに伴い減少し、停水した。負方向への弁差圧を上昇させた時、弁差圧の急激な上昇と流量の急減少が観測されたのは、弁差圧上昇に伴い針金の弁体等への急激な陥入やパッキン等の急激な変形が起こることによって異物を噛み込ませた弁体と弁座の隙間が急に狭くなったためと考えられる。以降、この負方向への弁差圧による弁差圧の急上昇と流量の急減少を伴う変化現象を変形と呼ぶ。変形発生時の弁差圧及び流量は、弁のバネ定数により値が異なるが、一連の弁動作の特徴は同様の傾向が確認された。

以上の結果をもとに、逆圧条件における変形前後の弁差圧と流量の関係を図9に示す。弁正常状態での

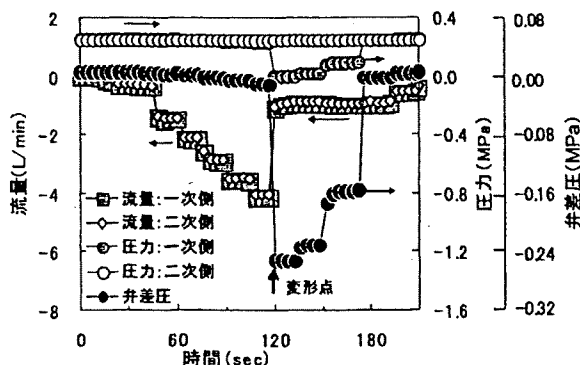


図-8 逆圧条件における弁異常状態の弁動作の例  
(単式逆止弁C, 逆圧: 0.25MPa)

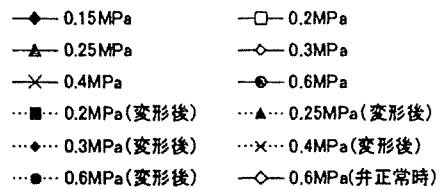
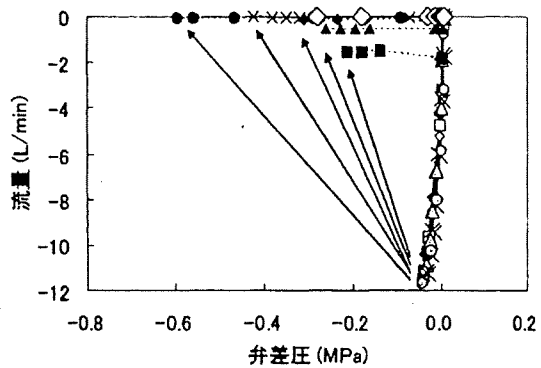


図-9 各逆圧条件における弁異常状態の単式逆止弁Aの弁差圧と流量の関係

は逆流はなく、弁異常状態では逆圧発生後に逆流が生じた。弁差圧が負方向に増大するとともに逆流量が増大し、ある一定の弁差圧を超えた時に逆流量が急減少し、それ以降は流量と弁差圧の関係が大きく変化したことが分かった。変形点における弁差圧はバネ定数の違いによらず $-0.05\text{MPa}$ 程度とほぼ一致していた。単式逆止弁A, B, Cの逆圧条件での逆流量の最大値は、それぞれ約 $-11.5\text{L/min}$ 、 $-10\text{L/min}$ 、 $-3.6\text{L/min}$ と、バネ定数が大きくなるほど少ない傾向がみられた。バネ定数の大きい逆止弁は弁体と弁座の隙間がより狭くなり、その結果同程度の弁差圧において逆流量が小さくなったと考えられる。

### c) 負圧条件下での逆止弁の動作状況

弁正常状態の単式逆止弁に対して、負圧を弁一次側に発生させて $-85\text{kPa}$ まで変化させた。負圧条件下での弁動作や弁差圧及び流量の変化は逆圧条件下と同様の傾向がみられた。すなわち、弁正常状態では実験当初に供試器具の一次側と二次側を同圧としたため弁差圧は発生せず、一次側を負圧状態とすると直ちに負の弁差圧 $-0.19\text{MPa}$ 程度が発生したが、逆流は発生せず、弁体が正常に機能していることが確認された。一方、弁異常状態では一次側を負圧状態とすると直ちに負の弁差圧と逆流量が発生しており、弁体と弁座との間の隙間から逆流が生じていることが確認された。さらに負圧を加えると弁差圧が

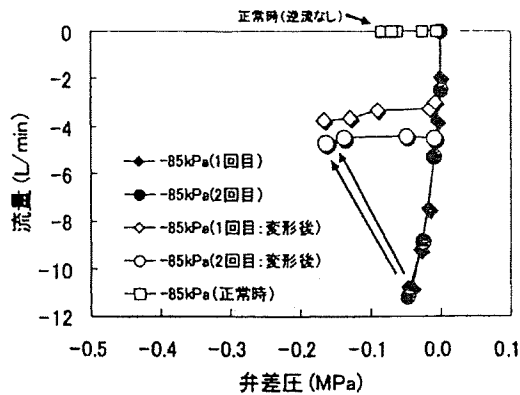


図-10 弁異常状態における単式逆止弁Aの弁差圧と流量の関係 (負圧:-85kPa)

負方向に増大し、これに伴い逆流量も増大したが、弁差圧 $-0.015\text{MPa}$ 、流量 $-2.5\text{L/min}$ 程度まで達すると、瞬時に弁差圧 $-0.055\text{MPa}$ 、流量 $-2.0\text{L/min}$ 程度まで急変動する変形現象が生じた。変形後は、一次側の負圧状態を徐々に解消しながら弁差圧を $0\text{MPa}$ に近付けるにつれて逆流量も次第に減少しながら停水した(図省略)。

負圧条件下における単式逆止弁Aの弁差圧と流量の関係を図10に示す。前述の逆圧条件下と同様に、負圧条件下でも弁正常状態では逆流は発生せず、弁異常状態で直ちに逆流が発生し、さらに弁差圧が負方向に増大すると変形が発生し、変形点以上の逆流量は発生しないという特徴が見られた。変形点に関しては、弁差圧 $-0.05\text{MPa}$ 、最大逆流量 $-11\text{L/min}$ 程度と逆圧条件の場合とほぼ一致しており、変形発生後の状況も逆圧条件の場合と同様であった。負圧条件では逆圧条件下よりも変形後の弁差圧が低く、逆流量が大きい。これは負圧による吸引力だけでは弁体と弁座を密着させるために必要な負方向への弁差圧を発生させられなかったことが原因と考えられる。

## (2) 二重式逆止弁の挙動

弁正常状態における二重式逆止弁Eにつき、正圧条件下での弁差圧および流量の変化の例を図11に示す。なお、二重式逆止弁において、一次側圧力と二次側圧力の差を弁差圧、一次側圧力と中間室(一次側弁と二次側弁との間の空間、図1(b)を参照)の圧力を一次側弁差圧、中間室の圧力と二次側圧力の差を二次側弁差圧とした。弁正常状態で一次側に正圧 $0.2\text{MPa}$ を加えて段階的にバルブを開けると、一次側弁、二次側弁ともに弁差圧がそれぞれ

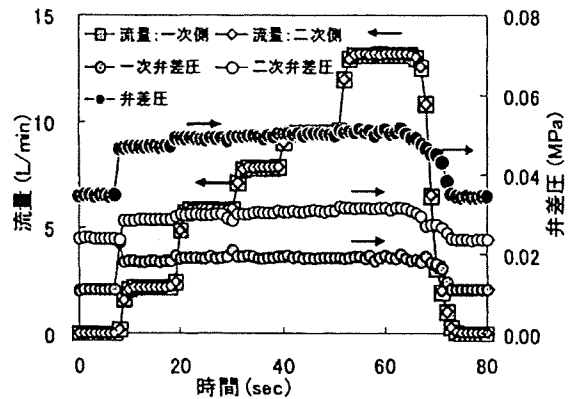


図-11 弁正常状態の二重式逆止弁の弁動作の例 (二重式逆止弁E, 正圧:  $0.2\text{MPa}$ )

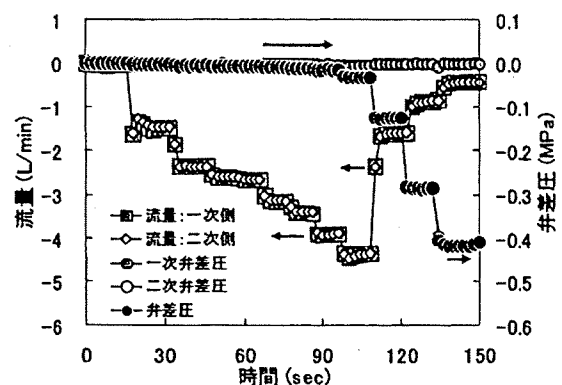


図-12 弁異常正常状態の二重式逆止弁の弁動作の例 (二重式逆止弁E, 逆圧:  $0.2\text{MPa}$ )

$0.018\text{MPa}$ 、 $0.029\text{MPa}$ の時に流量が $2.2\text{L/min}$ 流れ、その後、弁差圧が上昇するとともに、流量が増大している。一方、正圧を段階的に低下させた場合、二次側の弁差圧から低下し、次いで一次側から減少する挙動が見られた。逆圧条件及び負圧条件では弁が正常に機能し、逆流は発生しなかった。また、一次側のみ針金を噛み込ませた場合、二次側のみ針金を噛み込ませた場合においても逆流は発生しなかった(図なし)。

一次側弁および二次側弁の両方に径 $1.0\text{mm}$ の針金を噛み込ませた弁異常状態の二重式逆止弁について、逆圧条件下での弁動作の状況を図12に示す。両側に針金が噛み込んだ弁異常状態においては、二次側に逆圧を加えると直ちに逆流が発生し、弁差圧が $-0.023\text{MPa}$ 、流量が $-4.3\text{L/min}$ 程度で変形が発生した。その後さらに逆圧を加えると逆流量が減少した。一次側に負圧を加えた場合においても同様に逆流が発生した。

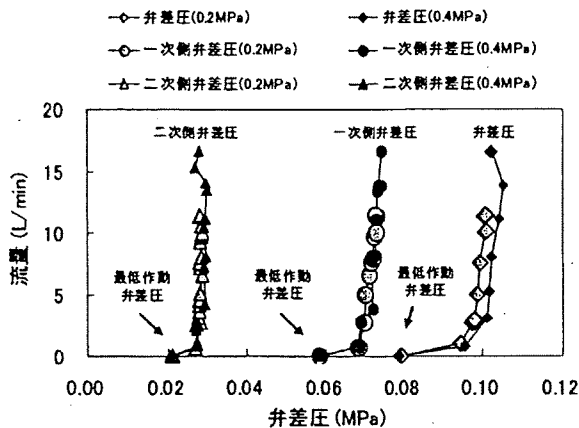


図-13 弁正常状態における二重式防止弁Fの弁差圧と流量の関係（正圧：0.2MPaおよび0.4MPa）

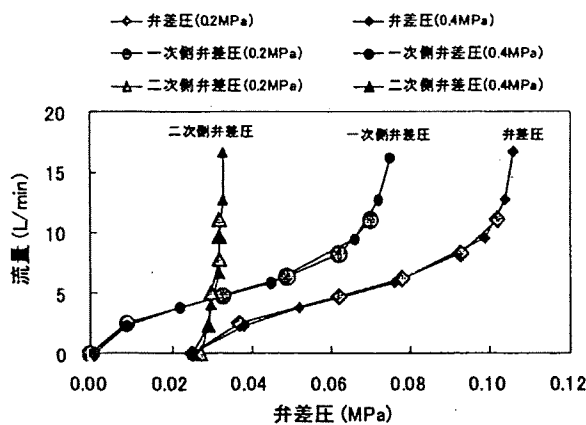


図-14 一次側弁に異常状態が生じた二重式逆止弁Fの弁差圧と流量の関係（正圧：0.2MPaおよび0.4MPa）

弁正常状態および一次側弁異常状態における二重式逆止弁Fの正圧条件での弁差圧と流量の関係をそれぞれ図13、図14に示した。弁正常時では一次側弁、二次側弁及び供試器具にはそれぞれ固有の最低作動弁差圧が存在していることがわかる。一次側弁、二次側弁、両側弁での針金噛み時には、針金を噛み込んでいる側の弁で、最低作動弁差圧以下で通水を開始することが明らかとなった（図14）。逆圧を加えた時、正常時、一次側弁あるいは二次側弁針金噛み時には逆流は発生しないが、両側ともに弁異常が発生している時に逆流が発生していた。以上より、二重式逆止弁では、停水時における弁差圧と最低作動弁差圧との比較が異常検知に有効であることが分かった。

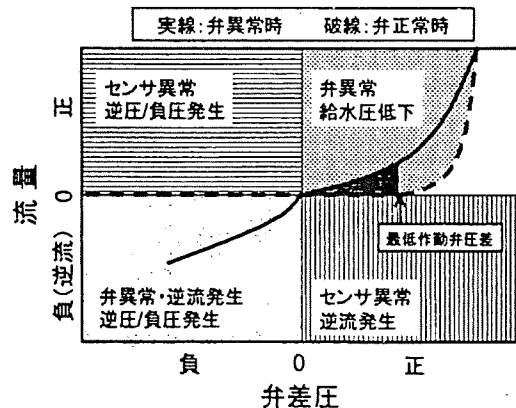


図-15 弁差圧と流量に基づく単式逆止弁の弁異常検知（概念図）

### (3) 逆止弁機能の異常検知手法の検討

これまでの結果から、変形点から正圧までの種々の圧力条件下において、逆止弁を有する逆流防止装置には弁差圧と流量との間に一定の関係があり、弁の状態によって異なることが明らかになった。すなわち、負方向への弁差圧が発生した場合、正常時には逆流は発生しないが、針金噛み時には直ちに逆流を発生する。また、正方向への弁差圧が発生した場合、正常時には最低作動弁差圧が確保できるまでは通水を開始しないが、針金噛み時には直ちに通水を開始する。

以上の結果から、単式逆止弁に関しては正圧条件で最低作動弁差圧を利用した異常検知、逆圧（負圧）条件で逆流の有無により、いずれの場合でも弁異常検知が可能であるといえる。これまでの結果をもとに、図15に、弁差圧及び流量による単式逆止弁の弁異常検知手法の概念図としてまとめた。

## 4. まとめ

本研究では、逆流防止装置として汎用的な単式逆止弁、二重式逆止弁を対象として、想定される圧力条件下で弁にかかる圧力と流量を観測し、弁動作の特徴を明らかにするとともに、弁差圧と流量の関係から逆流防止装置の異常状態を検知する手法を提案した。すなわち、単式逆止弁において、正圧によって弁が作動するための器具固有の最低弁差圧が存在し、弁差圧と流量の関係をモニタリングすることによって、弁最低作動圧の変化から逆止弁の異常状態を検知できる。また、二重式逆止弁について単式逆

止弁の弁差圧と流量の関係から、中間室圧力の検知を必要としない弁差圧だけを検知してもある程度まで異常検知に有効であることが分かった。

今後、異常検知装置付逆流防止装置の実用化に向け、様々な種類や程度の弁異常状態に対応するための精度の向上、低コスト化、維持管理方法の確立等について検討する必要がある。

謝辞：本研究の一部は、厚生労働科学研究費補助金「給水末端における水質および給水装置・用具機能の異常監視と管理に関する研究」により実施した。

#### 参考文献

1) 厚生労働省健康局: 水道ビジョン改訂版, 2008.

2) World Health Organization : 15.4 Guidance for protective devices, Health Aspects of Plumbing, pp93-94, 2006

3) 日本水道協会: 日本の水道生物 -写真と解説- 改訂版, pp209-218, 2008.

4) 坂本 武司, 平松 良規, 岡田 大輔: 逆止弁のメンテナンスに関する一考察, 第 57 回全国水道研究発表会講演集, pp.466-467, 2006.

5) 長谷川 均, 大杉 直希, 鱒 彰男, 田野井 隆, 岡崎 修二: 既設逆止弁の経年劣化による逆流防止性能試験報告, 第 57 回全国水道研究発表会講演集, pp.462-463, 2006.

6) 金子 晃, 関 隆幸, 金井 宏之, 濱野 喜衣: 逆止弁のゴム製パッキンの劣化と逆流防止性能に関する一考察, 第 58 回全国水道研究発表会講演集, pp.470-471, 2007.

(2009. 5. 22. 受付)

## Study on Failure Detection of Plumbing Check Valve

Masaki ITO<sup>1</sup>, Toshiro YAMADA<sup>1</sup>, Takashi BABA<sup>2</sup>, Takeshi HAYASHIDA<sup>3</sup>  
and Michihiro AKIBA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health

<sup>2</sup> Bureau of Waterworks Tokyo Metropolitan Government

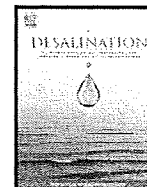
<sup>3</sup> Chiba Prefectural Waterworks Bureau

This study aimed at the development of a failure detection method on plumbing check valves based on monitoring results of differential water pressure between the valve inlet and outlet and flow rate through the valve. The relationships between the differential pressure and flow rate of both single spring check valve and double check valve under the positive pressure, back pressure and negative pressure was demonstrated and some different characteristics were found between the valve with regular function and the impaired one. A failure detection method with the differential water pressure and flow rate was proposed and shown to be available in this study.



Contents lists available at ScienceDirect

Desalination

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/desal](http://www.elsevier.com/locate/desal)

## NF membrane fouling by aluminum and iron coagulant residuals after coagulation–MF pretreatment

Koichi Ohno <sup>a,\*</sup>, Yoshihiko Matsui <sup>a</sup>, Masaki Itoh <sup>b,1</sup>, Yoshifumi Oguchi <sup>a</sup>, Takuya Kondo <sup>a</sup>, Yosuke Konno <sup>a</sup>, Taku Matsushita <sup>a</sup>, Yasumoto Magara <sup>c,2</sup>

<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

<sup>b</sup> Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health, Saitama, Japan

<sup>c</sup> Center for Environmental Nano and Bio Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 3 August 2009

Received in revised form 15 December 2009

Accepted 17 December 2009

Available online 13 January 2010

#### Keywords:

Nanofiltration

Microfiltration

Poly-aluminum chloride

Ceramic membrane

Silicate

Potassium

### ABSTRACT

The effects of coagulant residuals on fouling of a nanofiltration (NF) membrane were investigated. Experiments were carried out with a laboratory-scale microfiltration (MF)–NF setup and a pilot MF–NF plant. In the laboratory-scale experiments, NF feed water was pretreated with poly-aluminum chloride (PACl) or alum followed by MF. NF membrane permeability declined when the feed water contained residual aluminum at 18 µg/L or more, but not when it was lower than 9 µg/L. When pretreated with ferric chloride, no substantial decline of NF membrane permeability was observed; residual iron did not affect the permeability. When SiO<sub>2</sub> was added to the water before the pretreatment with PACl, the NF membrane permeability declined at about double the speed. Thermodynamic calculations and elemental analysis of foulants recovered from the membranes indicated that the majority of inorganic foulants were compounds composed of aluminum, silicate, and possibly potassium. In the pilot plant, NF feed was pretreated by PACl. Transmembrane pressure for NF doubled over 4.5 months of operation. Although the aluminum concentration in the NF feed was not high (30 µg/L), analysis of membrane foulants revealed excessive accumulation of aluminum and silicate, also suggesting that aluminum residuals caused the membrane fouling by aluminosilicates or aluminum hydroxide.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Nanofiltration (NF) is a promising advanced drinking water treatment process that offers an efficient alternative to conventional advanced treatment (ozone-activated carbon) and has the potential to produce potable water of better quality. NF is expected to perform better than conventional advanced treatment in removing natural organic matter, precursors of disinfection by-products [1,2] and trace hazardous chemicals such as pesticides [3] from water; however, NF is still more expensive, and its cost needs to be reduced if it is to be widely accepted.

Membrane fouling leads to a continuous decline in membrane permeability, and fouling mitigation considerably reduces the cost of designing and operating membrane filtration systems. In the case of NF of surface waters, the accumulation of particulate matter severely decreases the permeability of the NF membranes; such particulates

must be removed by pretreatment processes such as coagulation, followed by clarification and then multi-media filtration or microfiltration (MF).

Although these pretreatments can alleviate the effect of organic foulants as well as that of particulate, the pretreatment increases coagulant residuals to NF feed and they may precipitate on the membrane surface and reduce membrane permeability. Kim et al. [4] used three types of NF feed: untreated raw water (RAW water), pretreated by in-line coagulation followed by MF (MF water) and pretreated by coagulation, sedimentation and sand filtration (CS water). They found that the order of the ratio of inorganic foulants to the total amounts of foulants was CS water > MF water > RAW water. Gabelich et al. tested reverse osmosis (RO) membrane using feed pretreated with conventional or direct filtration treatment plants. They used either alum or ferric chloride, and also used cationic polymer and chloramines for pretreatment. The tests using alum with RO elements revealed rapid deterioration in specific flux, on the other hand, the specific flux using ferric chloride did not decrease over time [5]. They also suggested that three types of aluminum-based foulants: aluminum silicates, aluminum hydroxides, and aluminum phosphates [6]. Accordingly, both pretreatment methods and types of coagulants may play a crucial role in the control of NF/RO fouling. Application of conventional coagulation, clarification and multi-media filtration can

\* Corresponding author. Tel./fax: +81 11 706 7282.

E-mail addresses: [ohnok@eng.hokudai.ac.jp](mailto:ohnok@eng.hokudai.ac.jp) (K. Ohno), [matsui@eng.hokudai.ac.jp](mailto:matsui@eng.hokudai.ac.jp) (Y. Matsui), [itoh@niph.go.jp](mailto:itoh@niph.go.jp) (M. Itoh), [taku-m@eng.hokudai.ac.jp](mailto:taku-m@eng.hokudai.ac.jp) (T. Matsushita), [magara@eng.hokudai.ac.jp](mailto:magara@eng.hokudai.ac.jp) (Y. Magara).

<sup>1</sup> Tel.: +81 48 458 6298; fax: +81 48 458 6299.

<sup>2</sup> Tel./fax: +81 11 706 7278.

take advantage of preexisting facilities; however, the processes offset the benefit of small area required for NF membrane process. Pre-coagulated MF would be more advantageous process for pretreatment for NF.

Most of the surface water treatment plants in Japan that have coagulation process currently use aluminum coagulants [7]. During our pilot plant experiment [8], which is also discussed in this study, we found that residual aluminum coagulants in the NF feed might cause the membrane fouling. Therefore, the objective of this study was to investigate the effects of coagulant residuals on NF membrane fouling when NF is applied as an advanced water treatment process of surface or ground water. In laboratory-scale experiments, we used two types of aluminum coagulant: poly-aluminum chloride (PACl) and alum and pretreated by in-line coagulation and ceramic MF. As an alternative coagulant, iron coagulant (ferric chloride) was also used. To clarify the effect of residual coagulants, groundwater that contained low organic matter was used as raw experimental water. To elucidate the effects of  $\text{SiO}_2$  on the NF membrane fouling, we added  $\text{SiO}_2$  to the raw water in some of the experiments. The results of the pilot scale experiment, in which PACl was used as a coagulant agent, were also presented and discussed.

## 2. Experimental

### 2.1. Laboratory-scale experiment

In the laboratory-scale experiment, Hokkaido University groundwater was used as raw experimental water. The average quality of this water was: DOC 0.5 mg/L, EC 450  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pH 7.2, Na 29 mg/L, K 9.6 mg/L, Ca 50 mg/L, Mg 15 mg/L, Cl 25 mg/L,  $\text{SO}_4$  40 mg/L. Types of coagulants used were PACl (10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , basicity 52%, Japanese Industrial Standard (JIS) grade), alum (Aluminum Sulfate 14–18 Water, reagent grade, Wako Pure Chemicals, Osaka, Japan) or ferric chloride (Iron (III) Chloride Hexahydrate, reagent grade, Wake Pure Chemicals). The raw water was firstly treated with activated carbon cartridge filter to quench residual chlorine and then pretreated by in-line coagulation followed by MF. The MF filtrate (pH 7.0–7.1) was then pumped at a rate of 1.5 L/h to a flat sheet membrane test cell (filtration area 60  $\text{cm}^2$ , C10-T, Nitto Denko Matex Corp., Tokyo, Japan; Fig. 1) that housed the NF membrane (UTC-60, nominal NaCl rejection 55%, Toray Industries, Inc.). NF was performed at a filtration flux of 2.5  $\text{cm}^3/\text{h}$  and a water recovery rate of 10%. The system flow is shown in Fig. 2. We conducted nine experimental runs and their conditions are summarized in Table 1. In all experimental runs, the coagulant

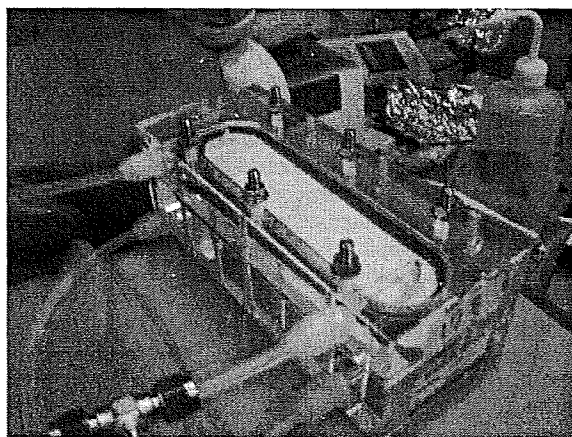


Fig. 1. Flat sheet membrane test cell.

dose was set at 0.04 mM (1.1 mg-Al/L, 2.2 mg-Fe/L). MF was performed with a laboratory-use ceramic membrane (nominal pore size 0.1  $\mu\text{m}$ , membrane area 0.4  $\text{m}^2$ , NGK Insulators, Nagoya, Japan) at very low filtration flux (0.83  $\text{cm}^3/\text{h}$ ), without periodic hydraulic backwashing; the MF membrane was replaced with a chemically cleaned membrane when the inlet pressure reached 0.05 MPa. After the NF experiments, spent NF membranes were cleaned with 2% citric acid, and the aluminum and iron concentrations in the citric acid drain were analyzed.

After five experimental runs with the laboratory-scale experimental setup, an automatic hydraulic backwash system was introduced to the MF step; the MF was performed at a normal filtration flux (6.25  $\text{cm}^3/\text{h}$ ), and the MF membrane was hydraulically cleaned by backwash at a pressure of 500 kPa for 10 s every 2 h [9]. MF permeate (pH 6.8–7.0) was introduced to the NF membrane test cell at a filtration flux of 2.08  $\text{cm}^3/\text{h}$ , which is slightly lower than the fluxes used for the previous experiments. Runs 6–9 were conducted with this system. Run 6 used PACl as a coagulant, and Run 7 used ferric chloride.

In the next two experimental runs (Runs 8 and 9),  $\text{SiO}_2$  was added to the chlorine-quenched groundwater before coagulation with PACl and MF pretreatment. By comparing these results with the results of Run 6, in which the mean silicate concentration was 35 mg- $\text{SiO}_2/\text{L}$ , we investigated the effect of silicate on the NF membrane fouling. Diluted sodium silicate was added so that the silicate concentration in the NF feed would be approximately 80 mg- $\text{SiO}_2/\text{L}$ . Sodium silicate is a basic reagent, and thus the pH was adjusted to approximately 7 with hydrochloric acid. After Runs 6, 8, and 9, the spent NF membranes were cleaned sequentially with HCl, NaOH, and citric acid; and then the aluminum, silicate, calcium, and potassium concentrations in the cleaning water were analyzed.

### 2.2. Pilot MF–NF plant experiment

The pilot plant received water at a rate of 24  $\text{m}^3/\text{h}$  from the outlet of a sedimentation basin of the Ishikawa Water Treatment Plant, Okinawa, Japan, after PACl (basicity 50%, JIS grade) coagulation. In the pilot plant, MF (polyvinylidene fluoride membrane, nominal pore size 0.1  $\mu\text{m}$ ; Toray Industries, Inc., Tokyo, Japan) filtrates (pH 6.5–7.3) were transferred to the NF modules (nominal NaCl rejection 55%; polyamide SU-610, Toray Industries, Inc.), which were operated at constant flux (2.5  $\text{cm}^3/\text{h}$ ) and water recovery rate (95%) by adjustment of the feed pressure. Average quality of MF filtered water was: TOC 0.9 mg/L, EC 185  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , Na 19 mg/L, Ca 11 mg/L, Cl 27 mg/L,  $\text{SO}_4$  14 mg/L, and residual Al was 0.03 mg/L. The 15 NF modules were placed in a multistage array (8, 4, 2, and 1 modules in series), and the water recovery rate of each element was about 13%. Details of the process configuration and operation are given elsewhere [8]. After 4.5 months of system operation, foulants on the NF membrane surface were collected by gentle scraping of the membrane deposits. The foulants were then dried, weighed, combusted for 30 min in a muffle furnace at 550  $^\circ\text{C}$ , and then weighed again to obtain the mass of fixed solid. The recovered foulant was analyzed for Al, Ca, Fe, S, and Si.

### 2.3. Analytical methods

Aluminum and iron concentrations were measured by an inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS; HP-4500; Agilent Technologies, Inc., Palo Alto, CA, USA). Ion concentrations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were measured by ion chromatograph (DX-120, Nippon Dionex K.K., Osaka, Japan).  $\text{SiO}_2$  was measured by molybdenum yellow colorimetric method. TOC and DOC were measured by TOC-5000A (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) or Sievers 900 Laboratory TOC analyzer (GE Analytical Instruments, Boulder, CO, USA).

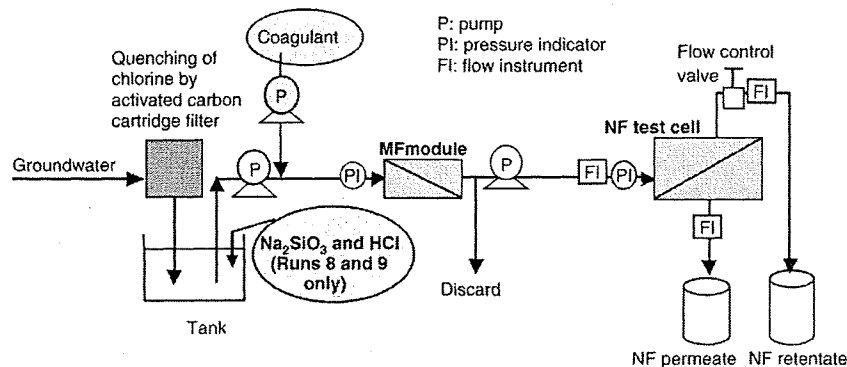


Fig. 2. Experimental setup for laboratory-scale MF-NF experiments.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Laboratory-scale experiment pretreated with aluminum coagulants (Runs 1–3)

Changes in NF membrane permeability over time in the laboratory-scale experiment with different aluminum coagulants (i.e., PACI and alum) are compared in Fig. 3. Because variation in the initial filtration flux of the pieces of NF membrane sheet used in the NF cross-flow cell was small, nanofilter permeability was evaluated in terms of the dimensionless standardized filtration flux, which is the standardized flux at 1 MPa and 25 °C divided by the standardized flux for pure water, as described by the following equations [10]:

$$J = \frac{Q}{A} \cdot \frac{\alpha}{\Delta P} \quad (1)$$

where  $J$  is standardized filtration flux [m/(h MPa)],  $Q$  is filtration rate (m<sup>3</sup>/h),  $A$  is membrane surface area (m<sup>2</sup>),  $\alpha$  is a temperature compensation factor to 25 °C, and  $\Delta P$  is transmembrane pressure (TMP) (MPa); and

$$J^* = \frac{J}{J_w} \quad (2)$$

where  $J^*$  is dimensionless standardized flux, and  $J_w$  is standardized filtration flux for pure water [m/(h MPa)].

After 25 days of operation of the laboratory-scale experiment with PACI coagulant (Run 1) in which MF permeate (NF feed) had a mean aluminum concentration of 20 µg/L, the filtration flux decreased by about 15% (Fig. 3). In an experiment with alum coagulant (Run 2) in which NF feed contained aluminum at a mean concentration of 18 µg/L, the filtration flux again decreased by about 15%. Lower mean

aluminum concentration (8.7 µg/L) in NF feed was observed in another experiment with PACI coagulant (Run 3); we did not change any specific condition of coagulation and MF, and we could not elucidate the reason why we could achieve this lower residual aluminum concentration. In this Run 3, the NF membrane permeability did not change substantially. The percentage rejection of aluminum by NF was more than 85%; most of the aluminum remaining after MF obviously could not permeate the NF membrane and thus had the potential to be deposited on the NF membrane, reducing membrane permeability. However, the aluminum concentrations in the NF retentates were only slightly higher than the concentrations in the corresponding NF feed; more than 98% of the aluminum fed to the NF was discharged with the NF retentate. Therefore, the high rejection ratio of aluminum did not produce a retentate that was highly concentrated in comparison with the feed and did not necessarily result in a high deposition rate on the NF membrane.

#### 3.2. Laboratory-scale experiment with iron coagulant pretreatment (Runs 4 and 5)

Unlike Runs 1 and 2, Runs 4 and 5 did not show a large change in nanofilter permeability (Fig. 4). Mean iron concentrations in the NF feed after the ferric chloride coagulation and MF pretreatments in Runs 4 and 5 were 10 and 18 µg/L, respectively, and the aluminum concentration in the NF feeds was less than 2 µg/L. The percentage rejection of iron by NF was 60–90%, which was not as high as that of aluminum. These results suggest that the concentration of residual aluminum after coagulation influenced NF fouling more strongly than did the residual iron concentration.

Table 1  
Laboratory-scale experimental conditions and mean concentrations of residual coagulant in NF feed water.

Run	Type of coagulant	Automatic backwash system in MF and filtration flux (cm/h)	SiO <sub>2</sub> was added to be ~80 mg/L	Mean concentration of residual coagulant in NF feed water	NF filtration flux (cm/h)
1	PACI	No (0.83)		20 µg-Al/L	2.5
2	Alum	No		18 µg-Al/L	2.5
3	PACI	No		8.7 µg-Al/L	2.5
4	FeCl <sub>3</sub>	No		10 µg-Fe/L	2.5
5	FeCl <sub>3</sub>	No		18 µg-Fe/L	2.5
6	PACI	Yes (6.25)		40 µg-Al/L	2.08
7	FeCl <sub>3</sub>	Yes		8.6 µg-Fe/L	2.08
8	PACI	Yes	Yes	103 µg-Al/L	2.08
9	PACI	Yes	Yes	85 µg-Al/L	2.08

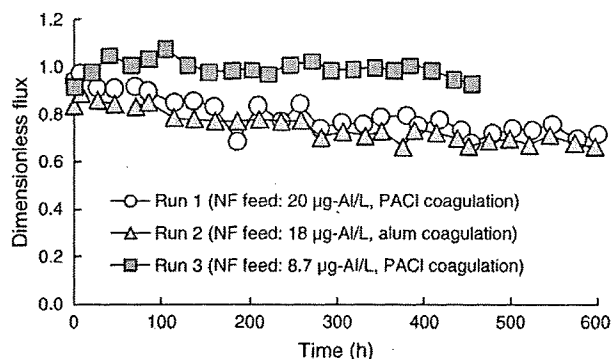


Fig. 3. Time dependence of dimensionless standardized flux (standardized flux/standardized flux for pure water) for NF after coagulation and MF in the laboratory-scale experiment (Runs 1–3).



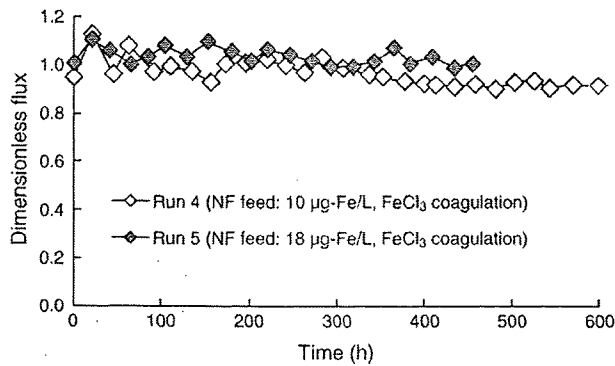


Fig. 4. Time dependence of dimensionless standardized flux (standardized flux/standardized flux for pure water) for NF after coagulation and MF in the laboratory-scale experiment (Runs 4 and 5).

Table 2 summarizes the masses of aluminum and iron eluted from the spent NF membranes by citric acid. The membranes used in Runs 1 and 2, which showed larger permeability declines, contained more aluminum (3.6 and 4.0 mg/m<sup>2</sup>-membrane surface) than the others. The amount of iron eluted from the spent membranes was similar to the amount of aluminum (Table 2), but unlike the mass of aluminum, the mass of iron was not obviously correlated with membrane permeability decline (Figs. 3 and 4).

### 3.3. Laboratory-scale experiment with backwashing in the MF step

#### 3.3.1. Comparison of aluminum and iron coagulation (Runs 6 and 7)

An automatic backwash was introduced to the MF step after Run 5, and this alteration permitted MF at a normal filtration flux. Under this altered condition, experimental runs with PACI coagulant (Run 6) and ferric chloride (Run 7) were performed. Nanofilter permeability declined during Run 6 (Fig. 5). In this run, the NF feed contained residual aluminum of 40 µg/L in average, and the membrane permeability declined by 25% after 60 days (1440 h) of operation. The permeability declined at lower rates in this run than in Runs 1 and 2; this result was probably due to the fact that the filtration flux (2.08 cm/h) was lower than in Runs 1 and 2 (2.5 cm/h). In the experiment with ferric chloride (Run 7), no substantial decline in NF membrane permeability was observed; this result was the same as those for Runs 4 and 5.

#### 3.3.2. Effect of SiO<sub>2</sub> addition (Runs 6, 8 and 9)

When SiO<sub>2</sub> was added to the water before the pretreatment by coagulation with PACI and MF (Runs 8 and 9), the NF membrane permeability declined at about double the speed observed for Run 6 (Fig. 6). The pH in Run 8 was not strictly controlled (the pH of the NF feed water fluctuated between 6.6 and 7.5). Aluminum is more soluble at alkaline pH than at neutral pH [11], and therefore the mean aluminum concentration in the NF feed was as high as 103 µg/L. In Run 9, the pH was controlled more strictly (6.7–7.0 over the course of the run); nevertheless, the mean aluminum concentration was also rather high (85 µg/L) in this run. This higher residual aluminum may

Table 2  
NF membrane foulants in the laboratory-scale MF–NF experiment in Runs 1–5.

	Coagulant	Foulant	
		Al (mg/m <sup>2</sup> )	Fe (mg/m <sup>2</sup> )
Run 1	PACI	3.6	2.5
Run 2	Alum	4.0	1.7
Run 3	PACI	1.8	2.1
Run 4	FeCl <sub>3</sub>	0.2	3.3
Run 5	FeCl <sub>3</sub>	1.2	1.8

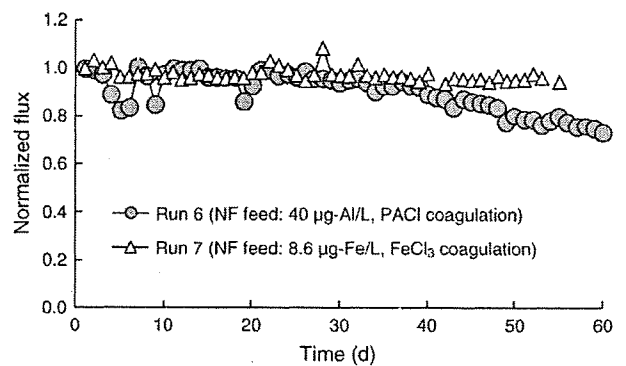


Fig. 5. Time dependence of normalized flux (standardized flux/first day standardized flux) for NF after coagulation and MF in the laboratory-scale experiment (Runs 6 and 7).

have been due to the effect of excess silicate. Lartiges et al. [12] reported that flocculation of colloidal silica with polymerized aluminum begins with the formation of negatively charged aluminosilicate sites. Duan and Gregory [13,14] investigated the interaction of aluminum coagulants with silica and found that a small amount of dissolved silica can improve coagulation by affecting the charge-neutralizing behavior of hydrolyzed aluminum species, but silica coagulation is inhibited as the amount of silica is increased, as a result of the increasing negative charge of the particles.

To explore further the effect of a large amount of silicate on the faster decline of NF membrane permeability, we cleaned the spent membrane sequentially with HCl, NaOH, and citric acid after the experimental runs. Results after chemical cleaning with HCl are shown in Table 3; aluminum and silicate were recovered in molar ratios of 1:0.49 (Run 6), 1:1.52 (Run 8), and 1:1.78 (Run 9). These results suggest that aluminum and silicate were major inorganic foulants of the nanofilter.

We calculated the aluminum solubility diagram for the NF feed solution used in Runs 6, 8, and 9 (Fig. 7) with Geochemist's Workbench (ver. 6, RockWare, Inc., Golden, CO, USA). The major difference in the feed water quality of these runs was silicate concentration. The aluminum concentration in the NF feed water exceeded the upper solubility limit in the case of gibbsite (Al(OH)<sub>3</sub>), pyrophyllite (AlSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)), and kaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), that is, an aluminum compound and two compounds containing both aluminum and silicate. Furthermore, changing the silicate concentration from 40 to 80 mg-SiO<sub>2</sub>/L led to a large decrease in the solubility of pyrophyllite and kaolinite (from dotted line to solid line), although the solubility of gibbsite did not change. This result implies that more aluminum silicate compounds may have deposited on the NF membrane as the amount of silicate in the feed water increased. Therefore,

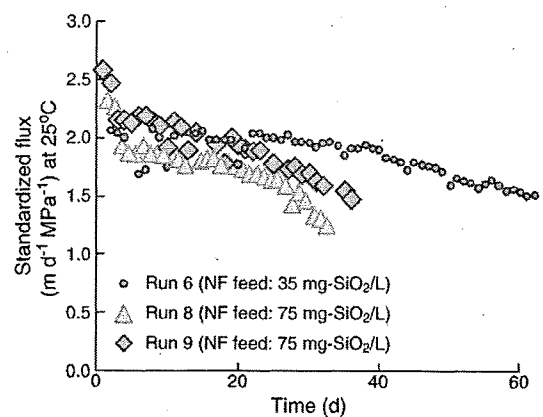


Fig. 6. Changes in standardized flux for NF after coagulation and MF in the laboratory-scale experiment (Runs 6, 8, and 9).

Table 3

Molar ratio of Si and K to Al recovered by cleaning with HCl.

	Mean Si concentration in NF feed water (mg-SiO <sub>2</sub> /L)	Si/Al (mol/mol)	K/Al (mol/mol)
Run 6	35	0.49	0.48
Run 8	75	1.52	1.02
Run 9	77	1.78	0.70

the silicate concentration could play a major role in NF membrane fouling, even though the rejection rate of silicate itself was not high: the rejection percentages of silicate were only 10–20% in both the pilot plant and laboratory experiments.

Calcium was not detected on the spent membrane from Run 6 but was detected in Runs 8 and 9. In these runs, calcium was detected in the NaOH cleaning solution, which suggests that calcium fouled the NF membrane in combination with organic substances. In contrast, potassium was largely detected in the HCl and citric acid cleaning solutions. The molar ratios of aluminum to potassium in the HCl cleaning solution were 1:0.48 (Run 6), 1:1.02 (Run 8), and 1:0.70 (Run 9) (Table 3). The thermodynamic calculation (Geochemist's Workbench) also suggests that the aluminum concentration in the NF feed water was higher than the solubility of mordenite-K ( $K_2Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$ ) (Fig. 7), and in some calculations, clinoptilolite-K ( $K_6Al_6Si_{30}O_{72}$ ) also appeared as a candidate foulant (data not shown). These two minerals are siliceous zeolites [15,16], and the chemical formulas of natural zeolites are very complicated; not only potassium but also other cations, including sodium, calcium, and magnesium, are incorporated into the zeolites because zeolites have ion-exchange properties [17]. The foulants in the other experiments were not analyzed for potassium (because we did not consider potassium as a potential foulant when the research started) and other cations except calcium; we therefore could not elucidate further the effects of these cations.

### 3.4. Pilot MF–NF plant experiment

The permeability of the first stage modules in the multistage array of nanofilters declined with operation time (Fig. 8). Although no severe membrane fouling was expected for the first stage module, TMP doubled and the permeability (represented by standardized filtration flux at 25 °C and 1 MPa) was reduced to 1/3 the original permeability over 4.5 months of operation. The mean silt density index of the NF feed water was 2.25 (minimum 1.0, maximum 3.2), which suggests an absence of severe fouling by particulate matter. Gabelich et al. [18] recently reported that aluminum residuals, most

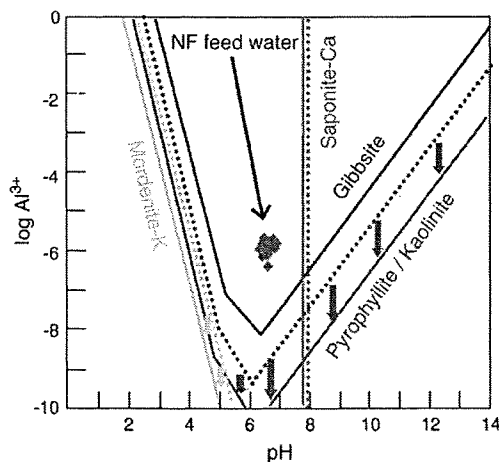


Fig. 7. Solubility diagram for aluminum at 25 °C: dotted lines, solubility diagram for the NF feed solution in Run 6 (40 mg-SiO<sub>2</sub>/L); solid lines, Runs 8 and 9 (80 mg-SiO<sub>2</sub>/L).

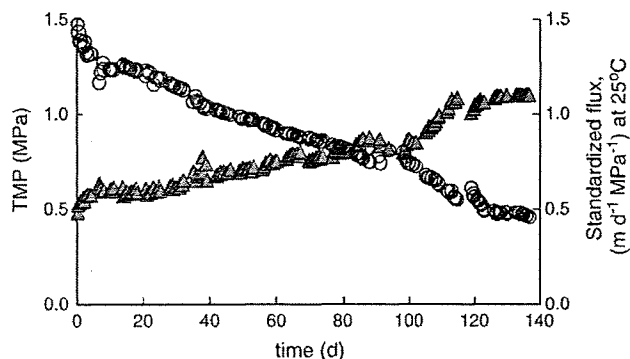


Fig. 8. Water permeability for the first stage of the multistage array in the NF pilot plant. Triangles, transmembrane pressure (TMP); circles, permeability represented by standardized filtration flux at 25 °C and 1 MPa of TMP.

notably from alum coagulation, cause colloidal fouling of RO membranes through interaction with the ambient silica to form aluminum silicate. They suggested that keeping the aluminum concentration at <50 µg/L would result in stable RO membrane performance. The aluminum concentration in the NF influent of our experiment was below this suggested limit (mean 30 µg/L, minimum 10 µg/L, maximum 47 µg/L).

Collection of the membrane deposits was followed by combustion at 550 °C, and we recovered remaining foulants (regarded as ash) at a rate of 330 mg/m<sup>2</sup>-membrane surface. We conducted elemental analysis of this ash for Al, Ca, Fe, S, SiO<sub>2</sub> and their concentrations were 46, 0.33, 2.5, 3.9, and 30 mg/m<sup>2</sup>, respectively. This excessive accumulation of aluminum and silicate also suggests that aluminum residuals probably caused the membrane fouling by forming aluminosilicates or aluminum hydroxide.

### 4. Conclusion

Residual aluminum in the NF feed water greatly increased the decline of NF membrane permeability both in a pilot MF–NF plant experiment and in laboratory-scale MF–NF experiments when aluminum coagulants were used in the pretreatment process. On the contrary, there was no substantial decline in NF membrane permeability in the laboratory-scale experiments when ferric chloride was used as a coagulant. In the laboratory-scale experiments with aluminum coagulants, NF membrane permeability declined when the feed water contained residual aluminum at 18 µg/L or more, but not when the aluminum concentration was lower than about 9 µg/L. Therefore, the control of residual aluminum in the pretreatment processes of NF is crucial for mitigation of severe fouling of the NF membrane. The silicate concentration in the NF feed water also greatly increased NF membrane fouling, and other cations, especially potassium, may have been incorporated in the foulants in the form of zeolites.

### References

- [1] M. Siddiqui, G. Amy, J. Ryan, W. Odem, Membranes for the control of natural organic matter from surface waters, *Water Res.* 34 (13) (2000) 3355–3370.
- [2] I. Mijatovic, M. Matosic, H. Cerneha, D. Bratulic, Removal of natural organic matter by ultrafiltration and nanofiltration for drinking water production, *Desalination* 169 (2004) 223–230.
- [3] B. Van der Bruggen, J. Schaep, W. Maes, D. Wilms, C. Vandecasteele, Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters, *Desalination* 117 (1998) 139–147.
- [4] H.A. Kim, J.H. Choi, S. Takizawa, Comparison of initial filtration resistance by pretreatment processes in the nanofiltration for drinking water treatment, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 354–362.
- [5] C.J. Gabelich, T.J. Yun, B.M. Coffey, I.H. Suffet, Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance, *Desalination* 150 (2002) 15–30.

- [6] C.J. Gabelich, W.R. Chen, T.I. Yun, B.M. Coffey, I.H. Suffet, The role of dissolved aluminum in silica chemistry for membrane processes, *Desalination* 180 (2005) 307–319.
- [7] K. Ohno, E. Kadota, Y. Matsui, Y. Kondo, T. Matsushita, Y. Magara, Plant capacity affects some basic indices of treated water quality: multivariate statistical analysis of drinking water treatment plants in Japan, *J. Water Supply Res. T. AQUA* 58 (7) (2009) 476–487.
- [8] T. Ohgai, Y. Oguchi, K. Ohno, T. Kamei, Y. Magara, M. Itoh, Development of evaluation methods to introduce a nanofiltration membrane process in drinking water treatment, *Water Sci. Tech. Water Supply* 6 (2) (2006) 9–17.
- [9] Y. Matsui, H. Hasegawa, K. Ohno, T. Matsushita, S. Mima, Y. Kawase, T. Aizawa, Effects of super-powdered activated carbon pretreatment on coagulation and trans-membrane pressure buildup during microfiltration, *Water Res.* 43 (20) (2009) 5160–5170.
- [10] M. Itoh, S. Kunikane, Evaluation method of nanofiltration membranes by semibatch experiment, *J. Jpn. Water Works Assoc.* 68 (11) (1999) 21–31 (in Japanese).
- [11] MWH, *Water Treatment: Principles and Design* 2nd ed, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [12] B.S. Lartiges, J.Y. Bottero, L.S. Derrendinger, B. Humbert, P. Tekely, H. Suty, Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum: an  $^{27}\text{Al}$  solid state NMR investigation, *Langmuir* 13 (1997) 147–152.
- [13] J. Duan, J. Gregory, Influence of soluble silica on coagulation by aluminium sulphate, *Colloid. Surface A* 107 (1996) 309–319.
- [14] J. Gregory, J. Duan, The effect of dissolved silica on the action of hydrolysing metal coagulants, *Water Sci. Tech.* 38 (6) (1998) 113–120.
- [15] K. Itabashi, T. Fukushima, K. Igawa, Synthesis and characteristic properties of siliceous mordenite, *Zeolites* 6 (1986) 30–34.
- [16] D. Zhao, K. Cleare, C. Oliver, C. Ingram, D. Cook, R. Szostak, L. Kevan, Characteristics of the synthetic heulandite–clinoptilolite family of zeolites, *Micropor. Mesopor. Mat.* 21 (1998) 371–379.
- [17] R.Y. Ning, Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction, *Desalination* 151 (2002) 67–73.
- [18] C.J. Gabelich, K.P. Ishida, F.W. Geringer, R. Evangelista, M. Kalyan, I.H. Suffet, Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance, *Desalination* 190 (2006) 147–160.

(4-24) ナノろ過膜処理における原水 pH 制御の効果と薬品洗浄に関する検討

○長峯 知徳(国立保健医療科学院) 伊藤 雅喜(国立保健医療科学院)  
 岡村 朗夫(神奈川県内広域水道企業団) 吉井 昭寿(神奈川県企業庁)  
 杉本 聡平(広島市水道局)

1. はじめに

高度浄水処理として利用が期待されるナノろ過(NF)処理の実施設への導入にあたっては、長期間安定した運転方法や効果的な薬品洗浄の確立が望まれる。そこで、本実験では、多段型 NF 処理設備の最終バンク最終エレメントにおける供給水相当の原水を用い、原水 pH 制御の有無による膜透過流束(フラックス)の経時変化等を見るとともに、ろ過実験に使用した膜を薬品洗浄した後、再度その膜を使用して、ろ過実験を行い、薬品洗浄の効果を評価した。

2. 実験方法

実験装置は、図1のように、3 個の平膜用セル(有効膜面積 32.2cm<sup>2</sup>)が並列して取り付けられており、同時に 3 枚の膜からろ過される構造となっている。

実験は、極端な原水濃度の上昇が生じないように、ろ過水量分を原水槽に原水を補給し、半回分式として行った<sup>1)</sup>。原水の pH 制御には、原水槽内の pH が一定となるように、pH コントローラを用い、適宜、硫酸または塩酸を自動注入させた。

膜は東レ社製 UTC-60(平膜)を使用し、実験前に膜を圧密し、フラックスを安定させるため、事前に実験装置の上限に近い膜差圧 0.9MPa で 3 時間超純水を透過させた。

実験条件および実験に使用した原水の水質を表1に示す。原水は、河川水を塩化第二鉄で凝集沈殿、MF膜処理をした後、実験プラントでNFろ過した際に生じる濃縮水を使用した。

薬品洗浄は、ろ過実験終了後、NF膜を3つの平膜セルから取り外し、それぞれ硫酸溶液(0.05%)および水酸化ナトリウム溶液(約 pH11)、シュウ酸溶液(0.2%)に 24 時間浸漬させ、純水でその膜表面を洗い流した。この洗浄した膜を再度、平膜セルに取り付け、同じ原水を用いて、ろ過実験を行うとともに、膜洗浄溶出液の水質分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 フラックスの経時変化

RUN 1,2,3 について、洗浄効果を評価する為、各セルのフラックスを新膜状態での初期フラックス(実験開始 3 時間後のフラックス)で除した相対フラックスの経時変化を図2に示す。pH 制御を行うことで、フラックスの低下が大幅に抑制されたことが、新膜、薬品洗浄した膜を使用したいずれの実験からも確認出来た。この原因としては、原水 pH の無制御時、ろ過継続とともに pH が上昇し、ファウリング主要因物質と考えられるカルシウムの膜面への析出が抑制されたことが、これまでの実験や膜洗浄溶出液分析結果等から推測される。

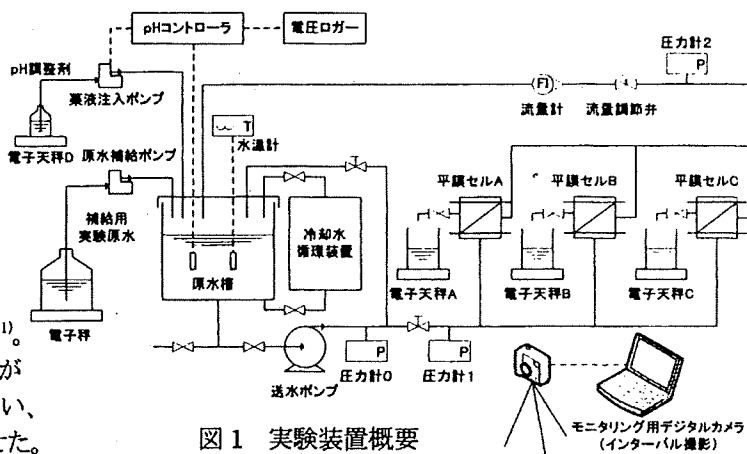


図1 実験装置概要

表1 実験条件及び実験原水水質

項目	RUN1-1,2	RUN2-1,2	RUN3-1,2
実験原水	河川水(NF濃縮水)		
ろ過時間	50時間	200時間	50時間
膜差圧	0.6MPa		
原水pH	7.0 (調整)	7.0 (調整)	7.7
TOC (mg/L)	5.6	5.7	6.5
E260	0.52	0.56	0.60
Ca (mg/L)	140	136	131
Na (mg/L)	55	57	61
Mg (mg/L)	35	36	38
Al (mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01
Mn (mg/L)	0.46	0.52	0.52
Fe (mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01
Cl (mg/L)	80	119	85
SO <sub>4</sub> (mg/L)	344	320	319
SiO <sub>2</sub> (mg/L)	50	46	46
EC (μS/cm)	1.22	1.28	1.23

RUN X-1:新膜を用いた実験。RUN X-2:洗浄した膜を用いた実験。