

まっている。水道管路の地震被害は、継手の抜けや管体破損による断水、漏水の発生が主であり、兵庫県南部地震の管路被害実績をもとに、管路の地震被害予測手法が開発されてきた。

このような背景のもと、以下のような課題が顕在化してきている。

- ・近年の地震被害は、兵庫県南部地震のような都市部の過密な管路における被害発生だけではなく、中小規模都市、山間部の非過密地域においても管路被害が多発している。
- ・従来の地震による管路被害予測手法は、管種別による被害率が算出されるものであるが、近年の地震被害実績の解析により、管種だけではなく、継手構造にも大きく影響されることが明らかになっており、これらへの対応が求められている。

本研究では、これらの課題を解決すべく、水道事業者から被害予測手法のニーズを調査し、その対応策を検討するとともに、近年の地震（新潟県中越・能登半島・新潟県中越沖地震）による管路被害を解析して、水道事業者の的確な地震対策を実施可能とする、新たな被害予測手法を開発することを目的とする。

## B. 研究方法

研究代表者、研究分担者のもと、学識者、水道事業者、民間企業の技術者等で構成される研究協力者により管路研究班を設置し、そのもとに研究課題に応じて、2つのワーキンググループ（機能診断ワーキンググループ、地震ワーキンググループ）を設け、2つのテーマについて研究を進めた。

以下、テーマごとに具体的な研究方法を示す。

### 1. 基幹水道施設の機能診断手法の検討

#### 1.1 水道施設機能診断マニュアルの作成

平成21年度に作成した「浄水施設等機能診断マニュアル(案)」及び「管路機能診断マニュアル(案)」を統合し、「水道施設機能診断マニュアル」としてとりまとめるために、両マニュアル(案)における機能診断手法や記載内容の精査を行った。

また、両マニュアル(案)では未推敲であった改善方策選定シートについては、ケーススタディ等を通じて原案を改良し、完成案とした。

なお、ケーススタディは、以下に示す宇部市、岡山市、神戸市、豊中市の浄水場、送配水施設及び水管橋において実施した。

- ・宇部市：H浄水場
- ・岡山市：N浄水場系、S浄水場系、T配水系、Bポンプ所
- ・神戸市：M浄水場
- ・豊中市：T水管橋

### 1.2 評価点自動計算ソフトの作成

水道施設機能診断マニュアルを人的・技術的に余裕の少ない中小規模都市においても使い易く分かり易い診断ツールとするため、評価点自動計算ソフト及び使用説明書の検討を行った。検討に当たっては、ケーススタディやヒアリングによって使用上等の課題の抽出及びその改善を図った。

なお、ケーススタディは、宇部市、岡山市、神戸市、長崎市、大阪府能勢町において実施した。

## 2. 地震による管路被害の予測等

### 2.1 地震による管路被害予測式の提案

管路被害予測式の構築に当たっては、従来の被害予測式と同様に、標準被害率に各要因の補正係数及び管路延長を掛けることによって被害件数を算出する手法を採用することとした。

平成21年度に行ったクロス集計、多変量解析による管路被害データベースの解析結果から、各要因の補正係数を算出することとしたが、サンプル数が少なく信頼に足る結果が得られなかったと判断されたものについては、既存の知見等から補正係数を決定した。

### 2.2 管路被害予測式の精度検証

提案した予測式の精度検証として、実際の地震による被害結果と本予測式による予測結果との比較を行い、予測式の妥当性の確認を行った。

## C. 研究結果

### 1. 基幹水道施設の機能診断手法の検討

#### 1.1 水道施設機能診断マニュアルの作成

「浄水施設等機能診断マニュアル(案)」及び「管路機能診断マニュアル(案)」を統合し、「水道施設機能診断マニュアル」としてとりまとめた。

具体的には、「全体機能評価シート(カルテシート-1)」、「設備別/管路別機能評価シート(カルテシート-2)」、「設備別/管路別改善必要度算出シート(カルテシート-3)」を精査するとともに、「機能改善方策選定シート(カルテシート-4)」を作成した。さらに、マニュアルの記載内容を全体的に精査するとともに、両マニュアル(案)を統合した。

#### 1) 全体機能評価シート(カルテシート-1)

全体機能評価シートについては、平成21年度に作成した取水・導水・浄水・送水・配水の各施設の評価シート案をもとに、ヒアリングによる課題の抽出・改善を実施した。具体的には、水道事業体の実態を考慮して、評価指標の改善を図った。

#### 2) 設備別/管路別機能評価シート(カルテシート-2)

設備別/管路別機能評価シートについては、平成21年度に作成した28種の設備評価シート案及び2種の管路評価シート案をもとに、ケーススタディによる課題の抽出とその改善を実施した。具体的には、場内配管評価シートの追加や、機能状況に関する設問の充実を図った。

#### 3) 設備別/管路別改善必要度算出シート(カルテシート-3)

設備別/管路別改善必要度算出シートについては、平成21年度に作成した診断シート案をもとに、水道事業体における実施例等に照らして改善必要度算出シート案の改善を実施した。具体的には、改善必要度の算出に当たっての判定指標を再検討するとともに、判定基準などの改善と充実を図った。

$$\text{改善必要度} = \left( \text{①範囲} \times \text{②期間} \right) \times \text{③可能性}$$

影響のボリューム
発生確率

#### 4) 機能改善方策選定シート(カルテシート

-4)

両マニュアル案において未推敲であった「機能改善方策選定シート(カルテシート-4)」の改良を実施した。具体的には、簡易かつ的確に改善方策が選定できるように、評価項目の再検討などを行うとともに、改善方策選定の際の判断を容易にするため、具体的な改善方策例やシート記入例の充実を図った。

施設区分	系統名	施設名称	調査日		
改善対象の抽出					
改善対象の【設備・資機材名】 【管路工区番号】		現在の仕様	台数 延長	設置年	
不具合の原因等					
改善方策の選定					
改善目標					
制約条件					
評価項目	改善方策案	(1)○○○○	(2)○○○○	(3)○○○○	備考
		評価理由	評価理由	評価理由	
A 目標に 至する までの 年度					
計					
B 日本 条件 の 適合 度	(1) 技術の信頼性				
	(2) 既存施設等との整合性				
	(3) 給水継続性				
	(4) スペース、用地の確保				
計					
C 特定 事項	(1)				
	(2)				
計					
総合評価(評価点合計)					
【判定】改善手段					
改善効果及び留意点					
摘要					

図30 カルテシート-4

### 1.2 評価点自動計算ソフトの作成

機能診断作業を簡便化するため、評価点自動計算ソフト及び使用説明書を作成した。

#### 1) 評価点自動計算ソフト

水道施設機能診断マニュアルを用いた機能診断の作業を容易にするため、評価点自動計算ソフト「これは楽々、機能診断」を作成した。本ソフトを用いることにより、施設全体機能評価から機能改善必要度算定までの診断作業に伴う評価点の算出等を、必要項目を入力することによって自動で行うことができる。なお、機能改善方策の選定については、自動計算になじみにくいため、本ソフトでは対象外としている。

#### 2) 使用説明書

水道施設機能診断マニュアルとは別に、評価点自動計算ソフトの使用説明書を別冊としてとりまとめた。本説明書は計算ソフトの作業手順のみならず、作業ごとにマニュアルにおける位置づけが明確となるよう

配慮した。

## 2. 地震による管路被害の予測等

### 2.1 地震による管路被害予測式の提案

まず、被害予測式における補正係数の検討を行った。平成 21 年度に引き続き、数量化理論第 I 類を用いた多変量解析を行ったが、サンプル数不足のカテゴリーがあり、対象とするすべての要因の補正係数が多変量解析からだけでは決定できなかったため、平成 21 年度に実施したクロス集計結果も参考にして補正係数を決定した。

### 2.2 標準被害率の評価式

神戸市、芦屋市、西宮市の兵庫県南部地震当時の管路網、長岡市、小千谷市の新潟県中越地震当時の管路網、柏崎市、刈羽村の新潟県中越沖地震当時の管路網を 250m メッシュごとに分割し、管路の被害件数を管路延長で除して被害率を算出する。さらに、メッシュごとに与えられている地表最大速度とその被害率の関係求めた。ここでは、250m メッシュ内の管路延長が 1km 以上の管路のみを対象とした。図 31 に被害率と地表最大速度の関係をプロットするとともに、それらの近似曲線を示す。

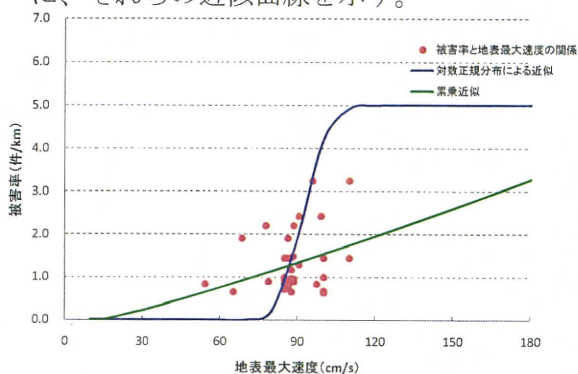


図 31 被害率と地表最大速度の関係

ここでは、対数正規分布による近似方法と最小二乗法による累乗近似方法で近似曲線を求めた。なお、近年発生した地震被害は 15cm/s 以下の地表最大速度ではほとんど発生していないということを考慮して、近似曲線を求めた。各点と近似曲線の二乗差平均を求めると、累乗近似のほうが二乗差平均の値が小さく、相関が大きいことが明らかとなったので、累乗近似で標準被害率を求めることとした。このようにして得られた標準被害率算出式、及びこれを基に

した被害予測式を以下に示す。

#### 標準被害率算出式

$$R(v) = 9.92 \times 10^{-3} \times (v - 15)^{1.14}$$

$R(v)$  : 標準被害率 [件/km]

$v$  : 地震動の地表最大速度 (cm/s)

(ただし、 $15 \leq v < 120$ )

#### 地震による管路被害予測式

$$R_m(v) = C_p \times C_d \times C_g \times R(v)$$

$R_m(v)$  : 推定被害率 [件/km]

$C_p, C_d, C_g$  : 補正係数

本被害予測式は、管路の属性情報のうち、「管種・継手」、「口径」、「布設されている箇所」の微地形分類及び地震動の強さを表す「地表最大速度」から管路ごとの推定被害率 (件/km) を算出するものである。表 7 に管路被害予測式で用いる補正係数を示す。

表 7 管路被害予測式に用いる補正係数

管種・継手	$C_p$	口径	$C_d$
DIP(A)	1.0	φ 50-80	2.0
DIP(K)	0.5	φ 100-150	1.0
DIP(T)	0.8	φ 200-250	0.4
CIP	2.5	φ 300-450	0.2
VP(TS)	2.5	φ 500-900	0.1
VP(RR)	0.8		
SP(溶接)	0.5/0		
SP(溶接以外)	2.5		
ACP	7.5		
管が布設されている微地形			$C_g$
液状化の情報を有していない場合 又は 液状化の可能性がない場合			
山地 山麓地 丘陵 火山地 火山山麓地 火山性丘陵			0.4
砂礫質台地 ローム台地			0.8
谷底低地 扇状地 後背湿地 三角洲・海岸低地			1.0
自然堤防 旧河道 砂州・砂礫州 砂丘			2.5
埋立地 干拓地 湖沼			5.0
液状化の情報を有しており かつ 液状化の可能性ありの場合			
全微地形分類			6.0

### 2.3 管路被害予測式の精度検証

兵庫県南部地震における宝塚市の被害データを用いて被害予測式の精度を検証した。

検証方法は、宝塚市の地形図を1メッシュ当たりの予測被害件数に応じて5種類(0～5件(以下同じ)、5～10、10～15、15～20、20～25)に色分けし、その上に管網図と実際の兵庫県南部地震における被害地点をプロットし、予測結果と実被害件数との整合性を判定した。

宝塚市における検証結果を図32に示す。0件の箇所は管路がなく、検討対象外の区域を示している。

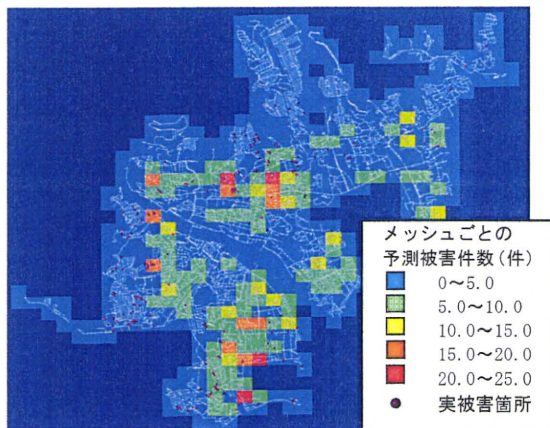


図32 被害予測式の精度検証結果(宝塚市)

この図から、被害予測件数が比較的多い箇所に実被害があることが分かる。

しかし、予測被害件数が小さいにもかかわらず、実際の被害が多く発生している箇所もある。その原因として、現在の土地利用方法やメッシュでは表現できない旧地形、すなわち、団地造成による地盤改変地などの影響を受けていると考えられる。したがって、メッシュでは表現されていない地盤情報のある地域に関しては、本研究で作成した被害予測式を用いて精度の高い予測を行うことは難しいことが分かった。

液状化の発生地点が多かった新潟県中越沖地震における柏崎市においても検証を行った。国土交通省が行った航空写真判読による液状化地点と管路被害地点を比較し、微地形による補正係数との関係を考察した。

その結果、液状化が発生した地域の微地形別補正係数が小さい場合には予測被害件数が小さくなり、危険側に予測することが明らかとなったので、表7に既に示したように、液状化による補正係数を加えることとした。

## D. 考察

### 1. 基幹水道施設の機能診断手法の検討

#### 1.1 水道施設機能診断マニュアルの作成

大規模及び中小規模事業者におけるケーススタディやヒアリングを実施して課題の抽出及びその改善を図りながら、基幹水道施設の機能診断手法を開発し、「水道施設機能診断マニュアル」として成果をとりまとめた。特別かつ高度な技術を要することなく、日常管理の経験を基に現況機能の評価できることから、大規模及び中小規模のすべての水道事業者等において利用できる、有効かつ汎用的な機能診断手法を開発できた。

#### 1.2 評価点自動計算ソフトの作成

大規模及び中小規模事業者におけるケーススタディを通じて、評価点自動計算ソフトの課題抽出と改善を行い、活用し易い計算ソフトの構築が実現できた。

### 2. 地震による管路被害の予測等

提案した管路被害予測式の妥当性の検討として、水道事業者の管網に適用し、兵庫県南部地震と能登半島地震による被害とそれぞれ比較した。その結果、被害予測結果は実際の被害と良い対応を示しており、被害予測式の妥当性が確認された。

特に、提案した管路被害予測式の地形別補正係数は、既に公開されているJ-SHISの微地形分類に対応しており、微地形分類に液状化の起こりやすさも反映されているので、液状化発生予測図を用いなくとも、精度よく被害を予測できることが確かめられた。さらに、詳細な液状化発生予測図を利用する場合には、液状化補正係数を導入することで、被害予測の精度が向上することが明らかとなった。

## E. 結論

浄水部門及び管路部門ともに、当初計画どおり各種の調査・実験及びマニュアルの作成等を行った。

具体的には、膜処理の性能向上及び維持管理の高度化、紫外線処理の適用の拡大に

関する検討を行った。また、新たな管路の地震被害予測手法を提案するとともに、水道施設機能診断マニュアルを作成した。

#### 1) 浄水部門

- ・ 中空糸膜の改質によるファウリング抑制効果、中空糸膜の逆洗効果に関する基礎的な知見を得ることができた。また、中空糸膜の損傷検出、薬品洗浄に関する基礎的な知見を得ることができた。これらの知見を基に「膜ろ過浄水施設維持管理高度化マニュアル(案)」をとりまとめた。
- ・ 紫外線照射は、濁度除去が良好に行われていれば、原水が地表水であってもクリプトスポリジウム等対策に有効であること、また、塩素代替・マルチバリアとしても一般的な消毒性能が担保できることが分かった。

#### 2) 管路部門

- ・ 「管路の機能診断マニュアル(案)」及び「浄水施設等の機能診断マニュアル(案)」を用いたケーススタディを実施し、これを通じて診断手法の更なる改善・充実化を図った上で統合し、「水道施設機能診断マニュアル」としてとりまとめた。また、同マニュアルに基づく機能診断の際に用いる評価点自動計算ソフトを作成し、人的・技術的に余裕の少ない中小規模都市においても使い易く分かり易い診断ツールとした。  
これらを活用することによって、いかなる規模の水道事業体において、老朽化水道施設の更新等による機能改善が促進されることが期待される。
- ・ 本研究では、近年の地震による管路被害を収集しデータベースを作成し、それを分析することにより、新たな管路の地震被害予測手法を開発した。これまでの管種のみから継手構造の違いも考慮した、利用しやすく精度の良い被害予測手法を提案することができた。

### F. 健康危険情報

特になし。

### G. 研究発表

#### 1. 論文発表

- ・ Ohno K, Matsui Y, Itoh M, Oguchi Y, Kondo T, Konno Y, Matsushita T, Magara Y. NF membrane fouling by aluminum and iron coagulant residuals after coagulation-MF pretreatment Desalination 2010; 254: 17-22.
- ・ Kageyama K, Takemoto T, Tadokoro H, Itoh M. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA 2010; 59(6-7): 384-391.

#### 2. 学会発表

- ・ Rajabzadeh Saeid, Nikenya Ryo, Ohmukai Yoshikage, Maruyama Tatsuo, Matsuyama Hideto, Preparation and characterization of PVDF/PVP blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method, 化学工学会第 75 回年会、A124 (2010).
- ・ 笹口真幹、山村寛、木村克輝、渡辺義公、逆洗を行う中空糸膜における膜長さ方向のファウリング進行度の分布、第 45 回日本水環境学会年会；2011. 3. 18-20；北海道、同講演集、2011、p. 224
- ・ Fujiwara M, Inada Y, Asaka Y, Takashima W, Itoh M, 4-S Approach for evaluation of advanced water treatment technology. In: IWA World Water Congress and Exhibition; 2010 Sep; Montréal, Canada
- ・ 古林祐正、伊藤雅喜、山田俊郎、南方則之、堀野秀一、佐藤研一郎、松井佳彦、パイロットスケールプラントにおける高塩基度 PAC を用いた浄水処理に関する検討、第 44 回日本水環境学会年会；2010. 3. 15-17；福岡、同講演集、2010、p. 188.
- ・ 照井義秀、松浦博司、青江洋典、伊藤雅喜、浄水場更新におけるアセットマネジメント活用手法の検討、第 61 回全国水道研究発表会；2010. 5；新潟、同講演集、2010、pp. 64-65
- ・ 古林祐正、伊藤雅喜、山田俊郎、南方則之、堀野秀一、佐藤研一郎、パイロットプラントにおける濁度急変による浄水処

- 理への影響に関する実験的検討、第 61 回全国水道研究発表会；2010. 5；新潟、同講演集、2010、pp.262-263
- ・ 原敬一、藤原正弘、安藤茂、高嶋渉、三井康弘、神子直之、大瀧雅寛、浅見真理、紫外線照射試験による副生成物量の評価、第61回全国水道研究発表会講演集、2010、pp.188-189
  - ・ 高嶋渉、藤原正弘、安藤茂、三井康弘、原敬一、神子直之、大瀧雅寛、浅見真理、紫外線処理における副生成物の状況、第13回日本水環境学会シンポジウム講演集、2010、p.184
  - ・ 高嶋渉、植木茂、神子直之、大瀧雅寛、安藤茂、藤原正弘、中小規模水道事業者のろ過池管理の現状と紫外線処理適用の検討、第 62 回全国水道研究発表会講演集、2011（予定）
  - ・ Tsubasa KODERA, Naoyuki KAMIKO, Sensitivity analysis of inactivation of *Cryptosporidium* by medium pressure ultraviolet lamps. Pacificchem, 2010（web公開）
  - ・ 成瀬武善、笠木邦雄、森本幸裕、神子直之、高線量の測定を目的としたリアルタイム RT-PCR 法の適用、第 45 回日本水環境学会年会講演集、p.175、2011
  - ・ 常喜貴法、神子直之、塩素・紫外線組み合わせ処理におけるトリハロメタン生成量に関する検討、第 45 回日本水環境学会年会講演集、2011、p.480
  - ・ 小寺翼、神子直之、阿部龍之介、植良俊郎、地表水に対する紫外線消毒効果の従属栄養細菌による評価、第 45 回日本水環境学会年会講演集、2011、p.482
  - ・ 小寺翼、神子直之、清水聡行、山越裕司、安藤茂、藤原正弘、従属栄養細菌を用いた紫外線照射の効果に与える濁度の影響に関する検討、第 62 回全国水道研究発表会講演集、2011（予定）
  - ・ 色川聡子、大瀧雅寛、蛍光強度を利用した UV 線量計の開発、第 45 回日本水環境学会年会講演集、2011、p. 174
  - ・ 大瀧雅寛、色川聡子、藤原正弘、安藤茂、低圧および中圧紫外線ランプによる消毒効果の低減率および変動幅の推定、第 62 回全国水道研究発表会講演集、2011（予定）
  - ・ FUJISAKI Miho, IROKAWA Satoko, OTAKI Masahiro, Development of chemical dosimetry for UV flow reactor using fluorescence analysis, Proc. of IWA-ASPIRE, 2011（予定）
  - ・ 天野幹大、藤原正弘、鈴木泰博、高橋裕介、打越聡、「水道施設機能診断マニュアル（管路編）の開発—管路の機能診断手法の検討—」、第 61 回全国水道研究発表会講演集、2010、pp.278-279
  - ・ W. Adachi, M. Amano, Y. Suzuki and M. Fujiwara, Development of Performance Assessment Method for Drinking Water Infrastructure, 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, 2011（予定）
  - ・ 宮島昌克、藤原正弘、武内辰夫、高橋裕介、上松瀬将弘、「新たな地震被害予測手法の開発に関する研究」、第 62 回全国水道研究発表会講演集、2011（予定）
  - ・ 降矢拓也、宮島昌克、熊木芳宏、「近年の地震被害を考慮した上水道管路の被害予測式に関する研究」、第 29 回自然災害科学会学術講演；2010. 9；会講演概要集、2010、pp. 159-160

#### H. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

該当なし

## II. 分担研究報告

ポリマーブレンドによる水処理用中空糸膜への耐ファウリング性付与に関する研究

研究分担者 松山秀人 神戸大学大学院工学研究科 教授

**研究要旨**

水処理プロセスに膜分離技術を用いるにあたり、膜ファウリングは非常に大きな問題である。現在その機械的強度、耐薬品性の高さから主に PVDF が水処理用膜の素材として用いられているが、疎水性が高いためファウリングが進行しやすい欠点がある。本研究では、親水性の向上を目的として PVDF に PMMA および PVP を添加し、ポリマーブレンド膜を作製した。PVP を添加した系では球晶の成長が抑制され、表面により緻密な構造を持ち孔の少ない膜が形成された。得られた膜は透水量が低いものの高い親水性を持ち、ファウリングに対して高い抑制効果を持つことが明らかになった。ファウリング試験中の阻止率の挙動ではポリマーブレンド膜の阻止率は低く、吸着による見かけの孔径の減少が抑制されたことが確かめられた。

**A. 研究目的**

限外ろ過膜（UF 膜）、精密ろ過膜（MF 膜）等の膜ろ過法は、分離性能の高さ、自動運転可能なこと、および装置サイズのコンパクトさにより、近年、浄水処理において急速に普及している。これらの UF 膜、MF 膜は、主に非溶媒誘起相分離法（NIPS 法）および熱誘起相分離法（TIPS 法）を用いて製膜される。効率的な水処理プロセスの構築に向けた膜分離法の課題として、膜ファウリングによる透水性能の低下が挙げられる。膜ファウリングとは、供給水中に含まれるタンパク質、糖類、フミン質などの除去対象物質が膜に吸着、堆積することにより透水性能の低下を引き起こす現象のことをいう。一般に膜の親水性が高いほど耐ファウリング性が高いといわれており、これまで膜ファウリングについて数多くの研究がなされてきた。膜の親水化手法としてはグラフト、コーティングなどの表面改質や膜材料であるポリマー自体の改質、親水化剤の添加など多岐にわたる。水処理膜の長寿命化を行うためには、これらの手

法によって膜を親水化し、耐ファウリング性を向上させることが不可欠である。

本研究においては、ポリマーブレンド膜を作製し、親水性の付与と耐ファウリング性の向上について検討を行った。これまで、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）にポリビニルピロリドン（PVP）を添加した系についてはいくつか検討例があるものの、透水性や実際のファウリング挙動まで検討したものはなく、親水化効果についてのみ報告されているにすぎない。またそのほとんどは NIPS 法による製膜であり、膜強度等の点で秀でている TIPS 法による検討はほとんどない。

本研究では、水処理用高分子膜の材料として一般的な PVDF をベースに PVP、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）を添加剤として加え、TIPS 法を用いてポリマーブレンド膜の作製を行った。そして、膜構造、透水性能の両面から膜特性の検討を行った。

**B. 研究方法**



## B-1 実験試薬

ポリマーとして PVDF ( $M_w = 322,000$ ), PVP および PMMA, 溶媒としてジエチルフタレート (DEP) を用いた。また、ファウラントとしてタンパク質の一種である牛血清アルブミン (BSA) を用いた。

## B-2 結晶化温度の測定

ホットステージを組み込んだ光学顕微鏡を用いて、結晶化温度の測定を行った。あらかじめ作成した PVDF/PVPorPMMA/DEP の均一溶液をカバーガラスではさみ、観察用サンプルとした。ホットステージで 200°C まで昇温し、2 min 保持した後 10°C/min で冷却することで結晶の発生を観察し、結晶が確認できた温度を結晶化温度として求めた。

## B-3 中空糸膜の作製

図1に示すTIPS法用中空糸膜作製装置の攪拌タンクに所定量のポリマーと溶媒を仕込み、190°Cで60 min 攪拌することにより均一溶液を作製した。90 min 静置して脱気した後、二重管構造の口金の外側にこのPVDF溶液を、内側にDEPを供給して水槽に押し出し、急冷することにより中空糸膜を作製した。今回製膜を実施した中空糸膜の作製条件を表1に示す。

表1 中空糸膜の作製条件

加熱温度	190°C
ドープ液吐出速度	0.09 m/s
内部液吐出速度	0.18 m/s
巻き取り速度	0.12 m/s
エアーギャップ	5 mm
水浴温度	0, 45°C

## B-4 SEM 観察による膜構造の評価

得られた中空糸膜を凍結乾燥し、外表面についてはPt/Pdで蒸着し、断面については液体窒素中で破断させた後に蒸着を行い、SEMによる観察を行った。

## B-5 透水量評価およびファウリング試験

作製した中空糸膜の外側から  $\Delta P = 0.05$  MPa, 流速 16.6 ml/min で Milli-Q 水を供給し、膜を透過する水の水速から透水量を測定した。

また、バッファとしてリン酸水素二ナトリウムとリン酸二水素ナトリウム(ともに 0.1 mol/l)を用い、BSA 濃度 1000 ppm, pH = 7 となるよう供給液を調製した。透水量測定の場合と同様に膜の外側から液を供給し、外圧式でファウリング実験を 3 h 行った。この際、分光光度計を用いて透過液の UV (波長 280 nm) を測定することによりファウラントの阻止率を算出した。

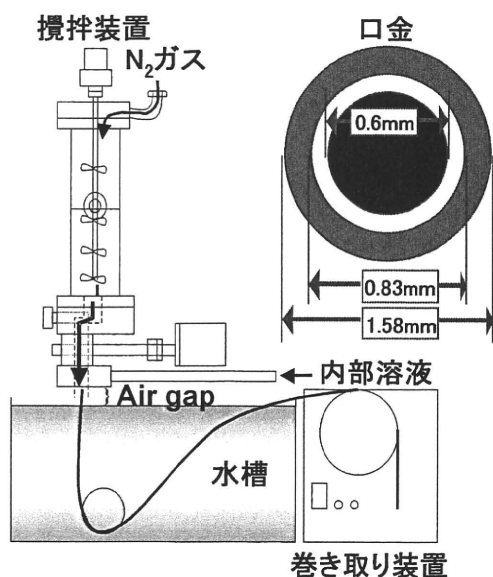


図1 中空糸膜作製装置の概略

## C. 研究結果

### C-1 結晶化温度

TIPS法で製膜するにあたり、各組成で均一溶液から相分離する結晶化温度を把握する必要がある。PVDF濃度を変化させたとき、またPVDF濃度を25 wt%で固定し、PVP, PMMAを添加した溶液の結晶化温度を図2に示す。TIPS法では一般に高分子濃度が高いほど結晶化温度が上昇し、PVDF濃度を増加させた場合にはこの傾向に合致した結果が得られた。一方、PVP, PMMAを添加した場合には結晶化温度は低下した。これらのポリマーは非晶質であるとともに、PVDFとの間で何らかの相互作用を

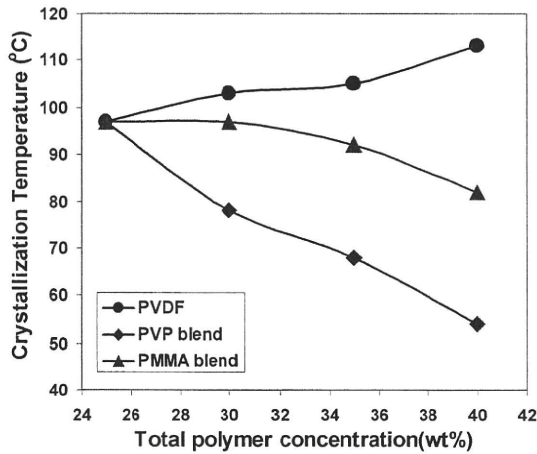


図2 PVDFおよびブレンド溶液の結晶化温度  
(ブレンド系のPVDF濃度：25 wt%)

持つことにより結晶の生成に影響を及ぼし、結果として結晶化温度が低下したものと考えられる。PVPとPMMAをブレンドした場合に結晶化温度への影響に差があるのは、PVDFとの相互作用の大きさが異なるためである。この傾向については後段で詳述する。

## C-2 SEM観察による表面形状の検討

作製した中空糸膜外表面のSEM画像を図3に示す。PVDFのみの系においては、ポリマー濃度が増加するにつれて膜表面の球晶が大きく成長しており、結晶化が促進されたと判断できる。PMMAブレンド系ではPVDFのみの系と比較して外観上大きな変化はないものの、PVPブレンド系では球晶同士がより癒着したような構造となった。25 wt%PVDF/10 wt%PVPでは緻密な構造となり、球晶構造が確認できなくなった。

作製した中空糸膜の断面SEM画像を図4に示す。PVDF、PMMAブレンド系では半径方向にほぼ均一な膜であったのに対し、PVPブレンド系では非対称膜であることが確認された。中空糸膜内側で比較的球晶が見られ、外周側で緻密な構造となった。

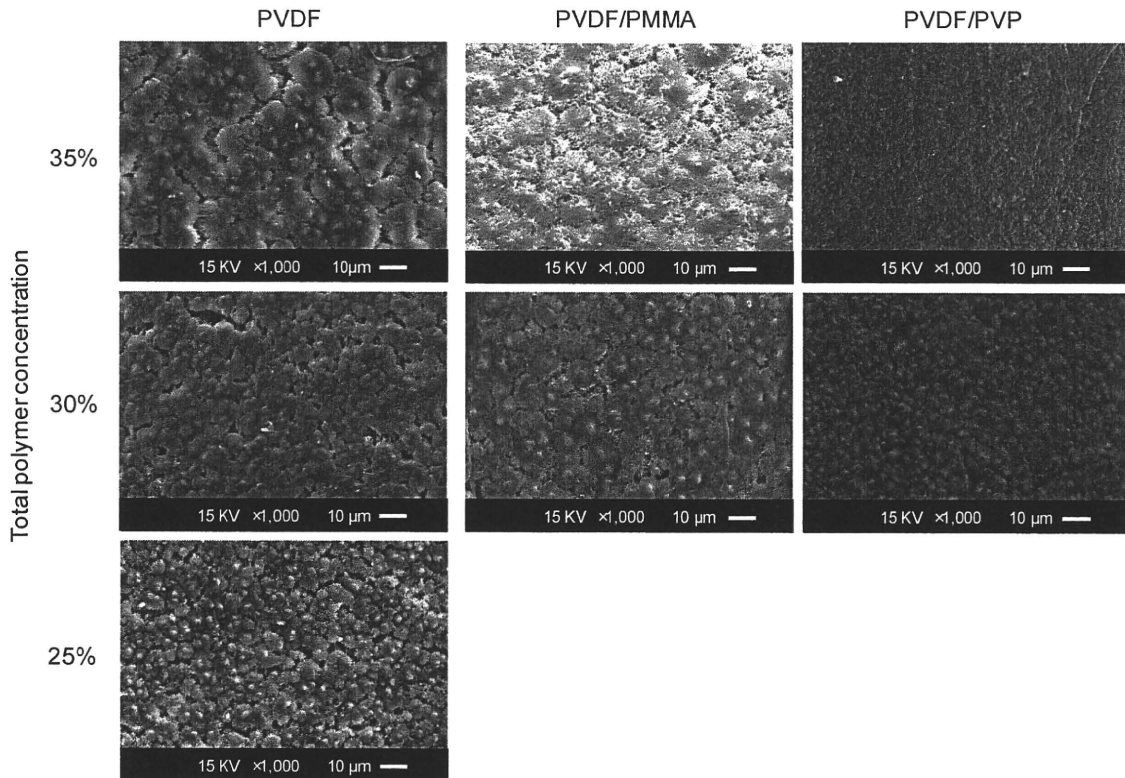


図3 中空糸膜外表面のSEM画像

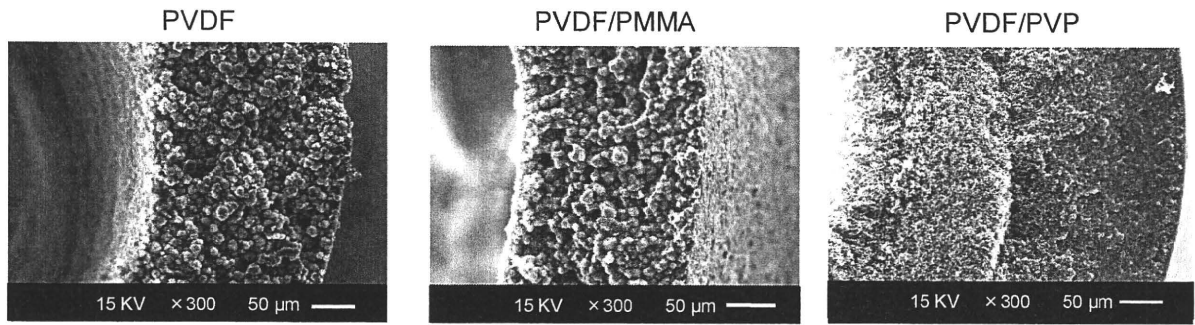


図4 中空糸膜断面のSEM画像（左側：中空糸膜内部）

### C-3 透水量評価

異なるPVDF濃度で作製した中空糸膜, またPVDF濃度を25 wt%で固定し、PVP, PMMA

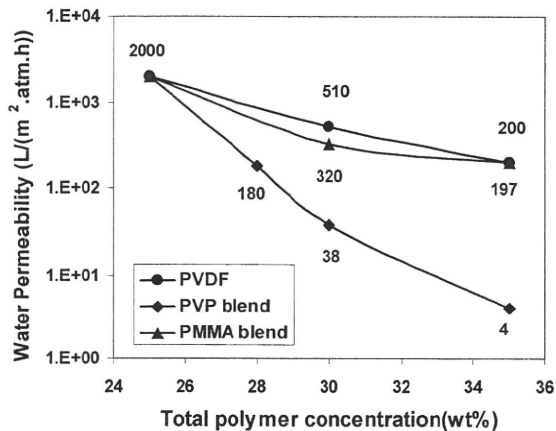


図5 PVDFおよびポリマーブレンド膜の透水量に対するポリマー濃度の影響（凝固浴温度：0°C）

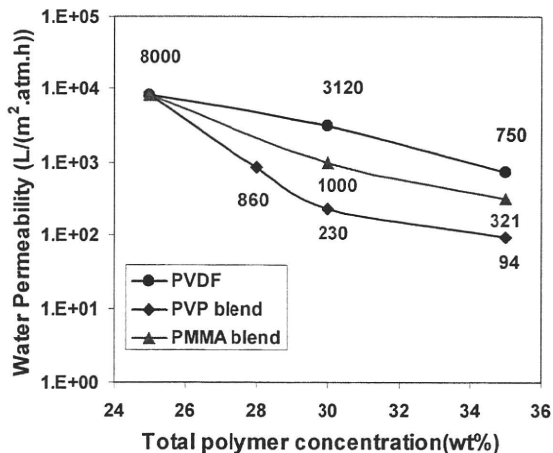


図6 PVDFおよびポリマーブレンド膜の透水量に対するポリマー濃度の影響（凝固浴温度：45°C）

を添加して作製した中空糸膜について、透水量を測定した。結果を図5, 6に示す。製膜温度に関わらずポリマー濃度の増加とともに透水量が減少し、0°C作製の膜でPVDF単独の場合に200 L/(m<sup>2</sup> atm h), PVPブレンド膜の場合には4 L/(m<sup>2</sup> atm h)となった。透水量の傾向はPVDF膜>PMMAブレンド膜>PVPブレンド膜の順となった。また凝固浴を45°Cとして製膜を行った場合には、ブレンドによる透水量への影響の傾向は同じであるものの、比較的大きな透水量が得られ、PVPブレンド膜の場合でも94 L/(m<sup>2</sup> atm h)であった。

### C-4 膜強度

異なるPVDF濃度で作製した中空糸膜, またPVDF濃度を25 wt%で固定し、PVP, PMMAを添加して作製した中空糸膜の破断強度を図7, 8に示す。プロットの横に示す数字は、各膜の透水量（単位：L/(m<sup>2</sup> atm h)）を示している。製膜温度に関わらずPVDF膜は非常に高い強度を示したのに対し、PVPブレンド膜は低温では高い強度を示したものの45°Cで製膜した場合に約2 MPaと強度が低下した。一方、PMMAブレンド膜はいずれも他の2種の膜よりも低い強度を示した。このことから、強度を考慮するとPMMAブレンド膜は中空糸膜として適当でなく、PVPブレンド膜の場合にも凝固浴温度が低い方が好ましいといえる。凝固浴温度が高いほどTIPS法での構造成長時間が長

くなるため、より大きな構造となるため強度としては低い膜が得られると考えられる。

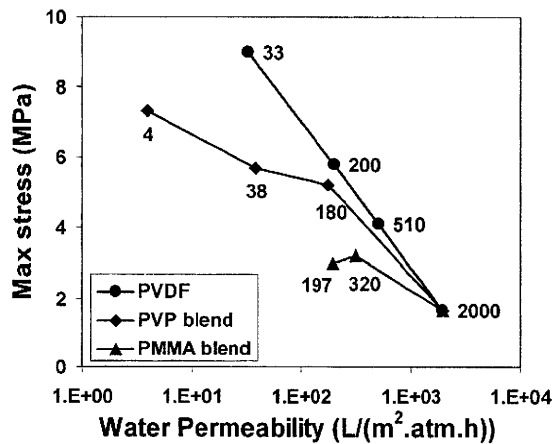


図7 PVDFおよびポリマーブレンド膜の破断応力に対するポリマー濃度の影響（凝固浴温度：0°C）

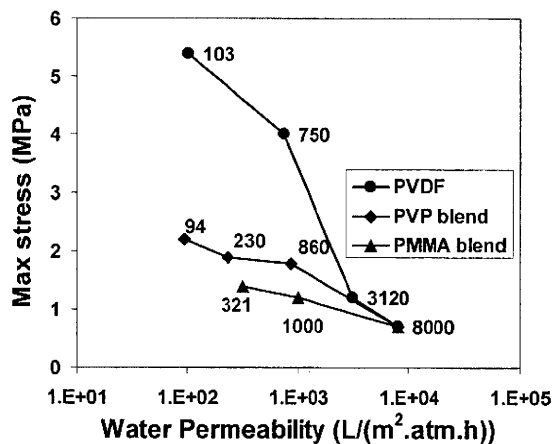


図8 PVDFおよびポリマーブレンド膜の破断応力に対するポリマー濃度の影響（凝固浴温度：45°C）

### C-5 親水性評価

作製した中空糸膜外表面における接触角測定結果を図9に示す。これより、PMMA、PVPを添加した場合に接触角が減少しており、親水性向上の効果が確認された。特にPVPブレンド膜では大きく接触角が低下しており、PVDF膜表面の改質に成功したといえる。

接触角に影響を及ぼしている添加剤の分布

を検討するため、PVPブレンド膜中の元素組成をCHN元素分析（バルク）およびXPS（表面）を用いて測定した。表2に示すように、PVPは外表面近傍に偏在していることが確かめられた。外表面側ほどPVPが多く存在していることを示すこの解析結果は、中空糸膜断面の半径方向で構造に分布ができていたこととも合致している。

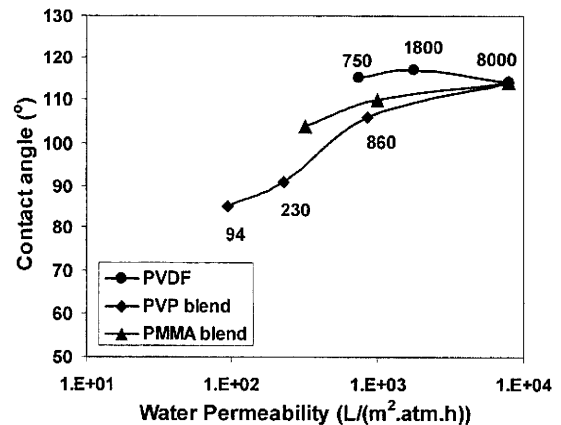


図9 PVDFおよびポリマーブレンド膜の接触角に対するポリマー濃度の影響（凝固浴温度：45°C）

表2 PVPブレンド中空糸膜中のPVP残存率（バルク：CHN元素分析，表面：XPSで解析）

測定箇所	残存率
バルク	40%
外表面	58%
内表面	14%

### C-6 ファウリング特性評価

作製した中空糸膜を用いてファウリング試験を行い、得られた透水量および阻止率の挙動をそれぞれ図10、11に示す。これらの膜の初期透水量はほぼ同じ値に統一されている。透水量の挙動からわかるように、PVDF膜とPMMAブレンド膜ではほぼ同じ挙動を示したのに対し、PVPブレンド膜では透水量の低下が抑制され、3h経過後も初期透水量の7割という高

い透水量を示した。これより、PVP ブレンド膜は高い耐ファウリング性を示した。

一方、これらの膜の阻止率はファウリング開始後 2 h 程度まで減少し、その後一定の値を示した。定常値は各膜によって異なり、PVDF 膜の場合に約 40%、PMMA ブレンド膜で約 20%、PVP ブレンド膜ではほぼ 0%であった。

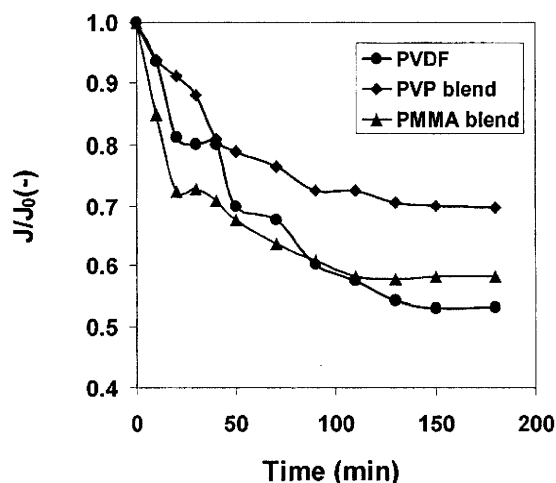


図 10 PVDF およびポリマーブレンド膜のファウリング挙動 (ファウラント: BSA)

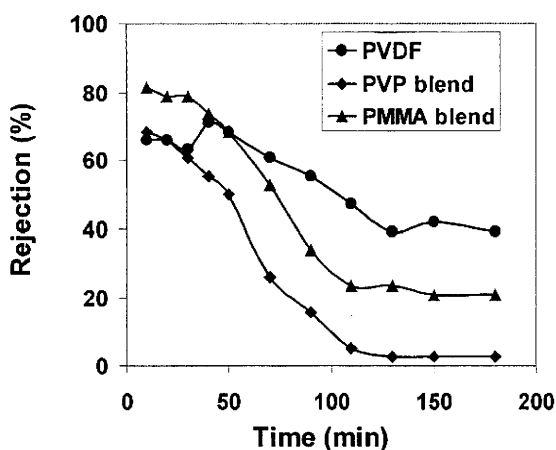


図 11 PVDF およびポリマーブレンド膜のファウリング試験における阻止率の挙動 (ファウラント: BSA)

## D. 考察

### D-1 表面形状の検討

SEM による観察から、PVDF 単独の系で球晶が確認されたのに対し親水性ポリマーを添

加したときには球晶構造が崩れ、特に PVDF/PVP 系では緻密な構造を取ることがわかった。これらの結果より、PVP と PVDF は PMMA の場合と比較してより大きな相互作用を持っていると考えられる。PVDF, PVP, PMMA の溶解度パラメータはそれぞれ 11.0, 11.4, 18.6 MPa<sup>0.5</sup> であり、表面構造に影響を及ぼす傾向と相関があるといえる。すなわち、PVDF と PVP は親和性が高いため、相図が変化して PVDF 単独による球晶が成長しにくくなったものと考えられる。

また PVDF/PVP 系で非対称構造が形成されたのは、中空糸膜作製時のポリマー組成の分布に起因しているものと考えられる。PVP は親水性であることから、相分離時に凝固浴 (水) と接する中空糸膜外側に PVP が拡散し、外周側での PVP 濃度が増加する。一方、内表面側は溶媒を流しているため、相対的に PVDF 濃度が高い部分が形成される。PVP 濃度が高いほど図 3 で見られたような球晶の成長が阻害された構造となることから、結果として図 4 のような非対称構造が得られたといえる。

### D-2 ポリマーブレンド膜の透水量

透水量は、PMMA, PVP をブレンドすることにより減少する傾向が確認された。これは、ポリマーをブレンドすることで球晶構造が崩れ、球晶の間隙として形成されていた孔が小さくなったことに起因している。3 種の中空糸膜の透水量は PVDF > PMMA ブレンド膜 > PVP ブレンド膜の順であったが、図 3, 4 の SEM 観察により確認された構造の傾向とも一致している。

また、凝固浴温度が高い場合にはどの組成においても透水量が大きくなった。これは、凝固浴温度が高くなることで冷却速度が遅くなり、TIPS 法における構造成長の時間が増加したため、より大きな孔が形成されたことによるもの

と考えられる。

### D-3 ファウリング試験における阻止率の挙動

阻止率の挙動における初期の減少過程は、膜表面および孔内にファウラントが吸着することにより、見かけ上の阻止率として現れたものと考えられる。吸着が破過した後阻止率が減少し、ケーキ形成過程となるため一定の阻止率を示している。3種の膜で阻止率が異なる値で定常となった理由としては、以下のように考えられる。親水性が高い膜ほどファウラントが吸着しにくいのに対し、親水性の低い膜では多く吸着し、ケーキ層もより多く堆積する。そのようにケーキ層が堆積した結果、ケーキ層自身によりファウラントが阻止されることで阻止率が向上する効果が得られる。親水性は PVP ブレンド膜>PMMA ブレンド膜>PVDF 膜の順であることからケーキ層は PVDF 膜>PMMA ブレンド膜>PVP ブレンド膜の順に多く堆積すると考えられ、ケーキ層によるファウラントの阻止も同様の傾向となる。これより、親水性の低い膜ほどファウリングが進行し阻止率が高くなると想定されるが、実験結果もこの傾向に合致している。

### E. 結論

PVDF 膜を親水化するアプローチとして、膜材料である PVDF に親水性ポリマーである PMMA および PVP を添加し、TIPS 法により中空糸膜を作製してその膜性能を検討した。溶解度パラメータは PVDF<PVP<PMMA の順であり、特に PVP を添加した場合に PVDF に起因する球晶の成長が阻害された。この物理的な構造と、親水性の付与という物理化学的性質の影響により各種膜特性が変化した。

PVP ブレンド膜では、球晶が潰れたような構造を取ることにより孔が小さくなり、初期透水量が低下した。一方、同時に親水性が付与さ

れたことから耐ファウリング性は向上し、3 h のファウリング試験後も初期透水量の 70%を維持することができた。また 0℃の凝固浴で製膜した場合には、PVDF 膜と遜色ない強度を持つポリマーブレンド膜を作製することができた。

このように、PVDF 膜をベースとして親水性ポリマーを添加することにより、高い耐ファウリング性を有する高分子膜を作製することができた。本知見は、水処理膜のファウリングを抑制して長寿命化を図る上で、非常に有用であるといえる。

### F. 健康危険情報

(総括研究報告書にまとめて記入)

### G. 研究発表

#### 1. 論文発表

なし

#### 2. 学会発表

Rajabzadeh Saeid, Nikenya Ryo, Ohmukai Yoshikage, Maruyama Tatsuo, Matsuyama Hideto, Preparation and characterization of PVDF/PVP blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method, 化学工学会第 75 回年会、A124 (2010).

### H. 知的財産権の出願・登録状況

#### 1. 特許取得

該当なし

#### 2. 実用新案登録

該当なし

#### 3. その他

該当なし

## 逆洗効果の膜長さ方向分布に関する研究

研究分担者 木村克輝 北海道大学大学院 工学研究院 准教授

### 研究要旨

本実験では、中空糸膜を用いた浄水処理を想定した室内実験を行い、逆洗条件と膜ファウリング進行度の関係を検討した。また、膜長さ方向にろ過抵抗（逆洗効果）の分布が発生しているのかについても検討した。高膜透過水フラックスでろ過を行う際には、高い逆洗水フラックスを設定することによりむしろ膜ファウリングの進行促進されることが示された。膜長さ方向におけるろ過抵抗分布については、条件によらず吸入口付近でろ過抵抗が大きくなる傾向が観察された。

### A. 研究目的

膜ろ過法は、浄水処理において広く普及しつつあるが、膜透過性能の低下（膜ファウリング）が大きな問題点となっている。膜透過性能を維持するために、逆圧洗浄やバブリングによる洗浄が定期的実施されるのが通例である。中空糸膜を用いた浄水処理では、膜透過水フラックスとして  $1.0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、逆洗水フラックスとして  $1.5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$  程度が一般的には設定されるが、膜のイニシャルコストを低下させるため、さらなる高フラックス運転が求められている。欧米では、膜透過水フラックス  $3.0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$  以上での浄水処理も行われているようである（浸漬型 MF 膜）。逆洗水フラックスは、回収率向上の面からは低くすることが望ましいが、高くすることで洗浄効果の向上が期待できる。最適な逆洗水フラックスが存在すると考えられるが、多くの場合で経験

的に決められているのが現状である。また、実機に用いられる中空糸膜は  $1 \text{ m}$  以上の長さになるが、この全長にわたり効果的に逆洗が行われているのかについてもわかっていない。本研究では、長さ  $2 \text{ m}$  の中空糸膜を用いて人工河川水のろ過を行い、逆洗条件と膜ファウリング進行度の関係を検討した。また、膜長さ方向にファウリング（逆洗効果）の分布が発生しているのかについても検討した。

### B. 研究方法

実験室内に設置した水槽の中に、 $2 \text{ m}$  の PVDF 製中空糸 MF 膜（旭化成ケミカルズ）モジュールを浸漬し、30 分に 1 度の頻度で 30 秒間の逆洗を繰り返しながら定流量ろ過を行った。フミン酸  $10 \text{ mg-TOC/L}$ 、カオリン  $20 \text{ mg/L}$ 、カルシウム  $20 \text{ mg-Ca/L}$  を混合し、 $\text{pH}7.0$  に調整したものをろ過原水とし

て用いた。本実験では表-1 に表す範囲で膜透過水フラックス、逆洗条件を変化させて経過を20時間継続し、膜間差圧の経時変化を記録して、ファウリングの進行度を評価した。

表-1 実験条件

膜透過水フラックス (m <sup>3</sup> /d)	0.5	1.0	2.0	3.0
逆洗水フラックス (m <sup>3</sup> /d)	0.5-2.0	1.5-2.0	1.0-4.0	1.5-6.0

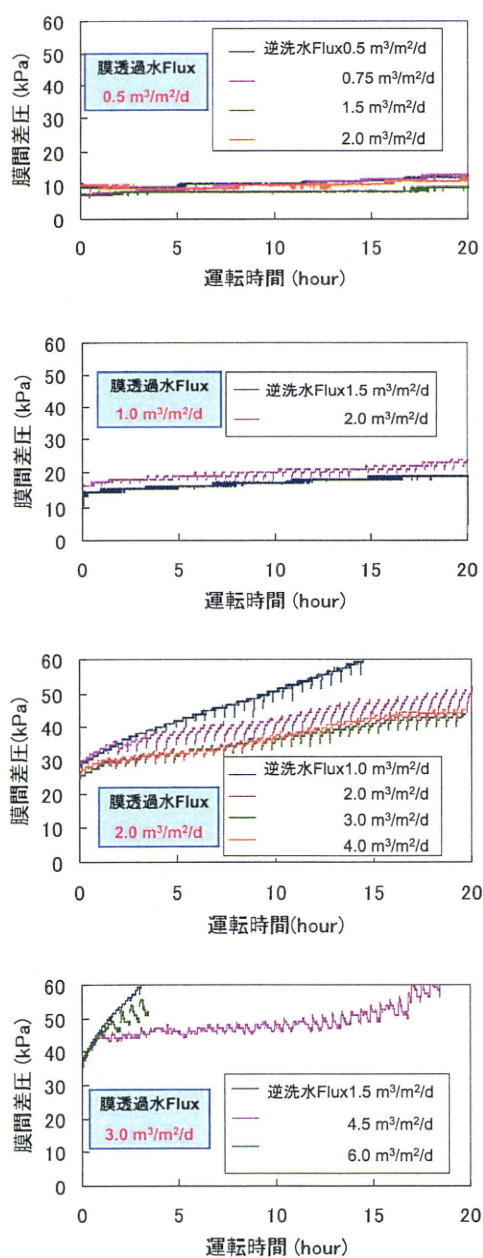


図-1 各実験における膜間差圧の経時変化

実験終了後、膜モジュールを解体し、中空糸膜を長さ方向に4分割した。それぞれの膜断片を用いて小型モジュールを作成し、純水透過性能を測定することで、膜長さ方向のファウリング状況（逆洗効果）の分布を評価した。

### C. 研究結果

図-1 に各実験における膜間差圧の経時変化を示す。膜透過水フラックスを上昇させることで膜ファウリングの進行速度は速くなった。一般的な運転と同程度の膜透過水フラックスである0.5および1.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dでは、逆洗水フラックスの違いによるファウリング進行度の違いは見られなかった。通常の逆洗水フラックス（膜透過水フラックスに対して150%程度）を設定すれば、膜ファウリングの進行は抑制できるようなのである。一方、高膜透過水フラックス運転においては、逆洗水フラックスを変えることでファウリング進行度に違いが生じた。膜透過水フラックス2.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dの実験では、逆洗フラックスを上昇させることで膜間差圧の上昇は抑制されたが、膜透過水フラックスを3.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dに設定した実験では、高い逆洗水フラックスが必ずしも膜ファウリングの抑制に有効に働かないという結果が示された。

連続実験終了時に評価した膜長さ方向のファウリング分布状況の評価結果を図-2に示す。図中横軸の数値は吸引ポンプ側膜モジュール端からの距離である。膜透過水フラックス、逆洗水フラックスの値によらず、



ろ過水吸入口に近いところで膜ファウリングが進行していたことがわかる。

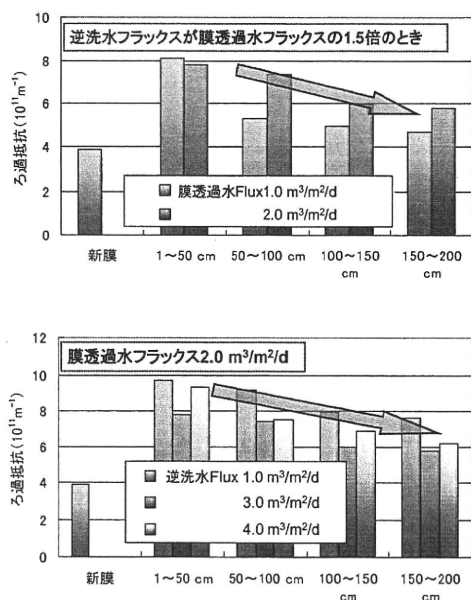


図-2 膜ろ過抵抗の膜長さ方向分布

#### D. 考察

前述した通り、膜透過水フラックス 3.0  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$  に設定した実験では、逆洗水フラックスが大きい場合に膜ファウリングが必ずしも抑制されておらず、逆洗水フラックスの大小と膜ファウリング進行との間に明確な関連性は認められなかった。逆洗強度を上げることで、膜面ケーキの生成は抑制されたものと予想されるが、膜透過水フラックスを高く設定している場合には比較的大粒径の成分が膜面へ移流により輸送され、むき出しになった膜細孔を閉塞させた可能性が考えられる。本実験条件においては、このような問題が発生する膜透過水フラックスが 2.0 から 3.0  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$  の範囲にあったと考えられる。

条件によらず、膜ろ過抵抗の分布は吸引

口に近い方で大きくなる傾向があった。これが逆洗の効果の大小によるものであったのか、ろ過時のファウリング発生分布をそのまま反映したものであるのかという点については、今回明らかにすることができなかった。本実験で観察されたようなろ過抵抗分布が長期膜ろ過時においても形成されるのであれば、吸入口付近での膜ろ過抵抗の上昇抑制を目的とした、新たな膜モジュールの設計へ展開する可能性がある。

#### E. 結論

本実験では、中空糸膜を用いた浄水処理を想定した室内実験を行い、逆洗条件と膜ファウリング進行度の関係を検討した。また、膜長さ方向にろ過抵抗（逆洗効果）の分布が発生しているのかについても検討した。高膜透過水フラックスでろ過を行う際には、高い逆洗水フラックスを設定することによりむしろ膜ファウリングの進行促進されることが示された。膜長さ方向におけるろ過抵抗分布については、条件によらず吸入口付近でろ過抵抗が大きくなる傾向が観察された。

#### F. 健康危険情報

(総括研究報告書にまとめて記入)

#### G. 研究発表

1. 論文発表  
なし
2. 学会発表  
笹口真幹、山村寛、木村克輝、渡辺義公、

逆洗を行う中空糸膜における膜長さ方向のファウリング進行度の分布、第 45 回日本水環境学会年会；2011.3.18-20；北海道、同講演集、2011、p.224

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得

該当なし

2. 実用新案登録

該当なし

3. その他

該当なし

膜の損傷と性能及び薬品洗浄による膜の劣化に関する研究

研究分担者 伊藤雅喜 国立保健医療科学院 水道計画室長

研究要旨

我が国では膜ろ過の導入から10年以上が経過しているものの、これまで維持管理に関する研究はほとんど行われておらず、実務に活用できる具体的な情報は少ない。こうしたことから、本研究では水道事業体等の維持管理実務に資するべく、膜損傷試験及び薬品洗浄に関する知見を蓄積した。膜損傷の程度と膜損傷試験の検出感度及び検出方法の関係について検討を行った結果、膜損傷試験には少なくとも直接法の適用が必要であることが分かった。また、薬品洗浄の膜劣化への影響について検討した結果、薬品洗浄は損傷が生じるような膜の劣化に直接影響しないことが分かった。

A. 研究目的

膜の使用状況が性能に与える影響を評価することを目的とし、具体的には膜表面の物理的劣化状況（最悪の場合、断裂）と処理性能・検出手法の評価（膜損傷実験）及び薬品洗浄が膜性能・膜寿命に与える影響を明らかにする（薬品劣化実験）。膜損傷実験では、実験用膜モジュールの膜に人為的な損傷を施し、直接法及び間接法の検出感度について基礎的な検討を行う。薬品劣化実験では、膜を一定濃度の薬液に一定期間浸漬させ、薬品洗浄が膜の劣化に及ぼす影響について検討する。

った。損傷を施した実験用膜モジュールの仕様を表2に示す。

表1 人為的に損傷を施した膜モジュール

膜種	PVDF膜		セラミック膜
	ろ過方式	浸漬ろ過	加圧ろ過
		対照(損傷なし)	対照(損傷なし)
		対照(損傷なし)	対照(損傷なし)
		擦過 1本・#1500	1穴損傷
		擦過 1本・#600	3穴損傷
		擦過 5本・#1500	10穴損傷
		擦過 5本・#600	20穴損傷
損傷の程度		裂傷 1本	30穴損傷
		裂傷 3本	40穴損傷
		針穴 1本	—
		針穴 3本	—
		切断 1本	—
		切断 3本	—

表2 実験用膜モジュールの仕様

膜種	有機膜	無機膜
材質	ポリフッ化ビニリデン(PVDF)	セラミック
公称孔径(μm)	0.1	0.1
膜形状	中空糸	モノリス型
膜面積(m <sup>2</sup> )	0.04	0.04
長さ(mm)	200	100
外径(mm)	1.2	2.5(セル径)
内径(mm)	0.7	—
中空糸本数又はセル数	53本	55穴

B. 研究方法

B-1 膜損傷実験

表1に示すとおり、人為的に擦過、裂傷、刺し傷(針による穴あけ)、切断を施したPVDF膜(中空糸MF膜)及び膜表面に掻き傷を施したセラミック膜(モノリス型MF膜)を用い、間接法として一定の濁度の試験水をろ過したときのろ過水側における濁度の変化を評価し、直接法として圧力保持試験による膜損傷の判定を行

間接法の実験では、純水に濁度5度又は500度となる量のカオリンを添加した試験水を用

いた。実験に用いた装置の概要を図1に示す。

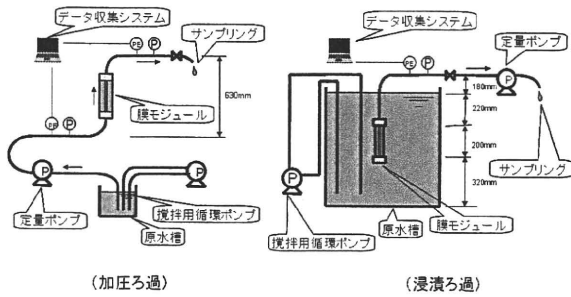


図1 間接法の実験装置概要

直接法の実験では、コンプレッサーを用いて膜モジュールを100 kPaまで空気加圧し、その後の圧力降下が5分間で7 kPa以上となる場合に膜損傷の可能性ありと判定するものとした。実験に用いた装置の概要を図2に示す。

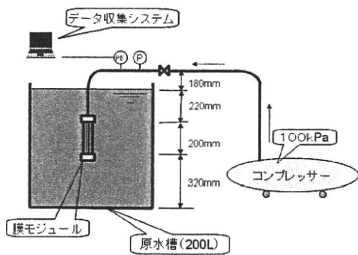


図2 直接法の実験装置概要

## B-2 薬品劣化実験

薬品としてPVDF膜には次亜塩素酸ナトリウム及び硫酸、セラミック膜には次亜塩素酸ナトリウム及びクエン酸を用い、薬液の濃度として、実設備での薬品洗浄で用いられる濃度からその3倍程度までの3段階を準備した。それらの薬液に実験用膜モジュールを一定期間浸漬したのち、純水に濁度5度又は500度となる量のカオリンを添加した試験水をろ過し、膜のろ過性能評価のために、ろ過水濁度を測定した。

## C. 研究結果

### C-1 膜損傷実験

間接法の実験において、損傷を施した膜モジュールを用いて濁度5度、500度の試験水をろ

過したときのろ過水濁度を図3～5に示す。擦過ではいずれの膜においても濁度上昇が見られなかったが、PVDF膜では裂傷、刺し傷、切断を施した膜に明らかな濁度上昇が見られた。

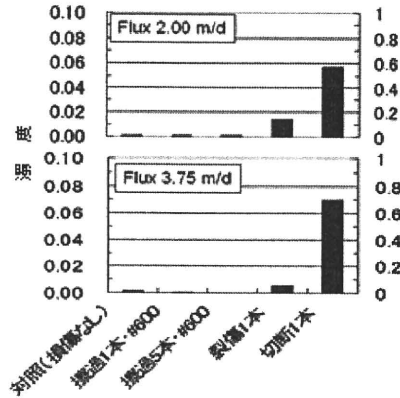


図3 PVDF膜(加圧ろ過)のろ過水濁度 (試験水濁度:5度)

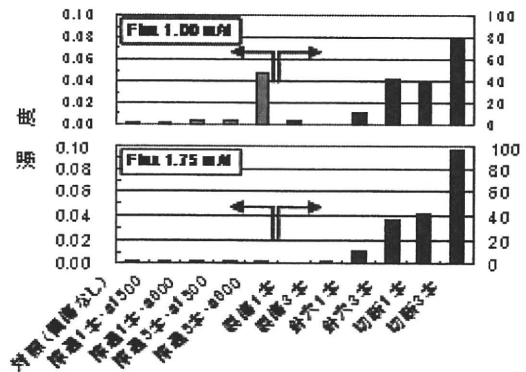


図4 PVDF膜(吸引ろ過)のろ過水濁度 (試験水濁度:500度)

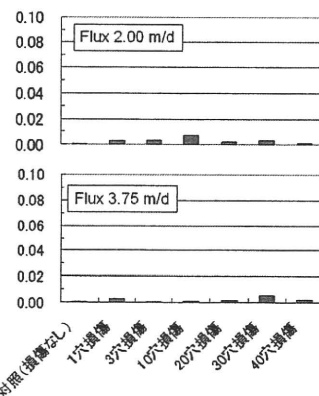


図5 セラミック膜(加圧ろ過)のろ過水濁度 (試験水濁度:5度)

次に、直接法の実験において、損傷を施した膜モジュールに対して圧力保持試験を行った