



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	河川水を対象とした限外ろ過・ナノろ過実験結果の評価
Author(s)	王, 磊; 福土, 憲一; 佐藤, 敦久
Description	第6回衛生工学シンポジウム (平成10年11月5日 (木) -6日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 4 水処理 1 . P4-5
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 6, 131-136
Issue Date	1998-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7336
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-4-5_p131-136.pdf



4-5 河川水を対象とした限外ろ過・ナノろ過実験結果の評価

八戸工業大学 ○王 磊、福士 憲一、佐藤敦久

1. はじめに

限外ろ過膜を用いた浄水処理は、実用化の段階にすでに入っている。しかし、現状は導入初期のために、小規模浄水場で比較的清澈な原水のみを対象としている。今後、本格的に浄水場に膜を導入したり、やや汚濁が進んだ原水を対象とするような場合、膜を利用した浄水技術の長期的な信頼性・安定性をしばらくは確認しつつ技術開発を進めていく必要がある。一方、この数年来、ナノろ過を利用した高度浄水処理についても基礎研究が進んでいる。浄水に適した膜の種類、運転方法、処理特性など、かなりの部分が解明されつつあるが、原水の性状に応じたナノろ過の適正な運転方法や処理水質の限界など、長期的な信頼性・安定性を意識した基礎研究がさらに必要である。

そこで、本研究では、やや汚濁が進んだ大規模河川水を対象に、限外ろ過とナノろ過を組み合わせた方式で長期間の現場実験を行い、運転に及ぼす低水温の影響、及び濁度・色度・農薬等の処理水質を中心に評価し、膜の長期信頼性に関する基礎的データを得ることとした。

2. 実験方法

(1) 原水：八戸圏域水道企業団の主水源である1級河川馬淵川の表流水を対象とした。馬淵川は比較的良好な水質を維持しているが、近年、上流部からの家庭雑排水や農薬の流入などが問題となりつつある。また、大規模河川のため、融雪期や台風・豪雨時の出水時には濁度・色度がかかなり高くなる傾向がある。本実験の原水は、浄水場着井水（沈砂処理後、ポンプアップ導水）より取水して限外ろ過膜（UF）へ供給し、その処理水をナノろ過膜（NF）へ供給した。

(2) 装置：UFとNFの緒元を各々表-1、表-2に示す。UFはクロスフロー方式で定流量運転制御である。NFは濃縮水循環方式の定流量運転であるが、UFとは異なり手動調節である。運転期間は、UFが平成8年1月～平成9年12月の約2年間、NFが平成8年6月～平成9年12月の約1年半である。

(3) 評価：運転状況に関して、膜差圧、水温、ろ過水量等を10分間隔で記録・整理した。水質は、馬淵川原水（取水地点）、膜供給水、限外膜について、濁度、色度、E260(1cmセル)、TOC、各種農薬を中心に分析した。UF、NFとも運転後の膜の点検を行い、ファウリング物質等の調査を行った。また、NFについては、色度成分に着目して物質収支をとり、ファウリング過程に関する考察を行った。

表-1 限外ろ過装置の緒元

膜モジュール：酢酸セルロース中空糸、
分画分子量15万、クロスフロー内圧型
標準流束：1.5m³/日 (7.5m³/日)
逆洗：ろ過水使用、30分毎、次亜添加

表-2 ナノろ過膜の緒元

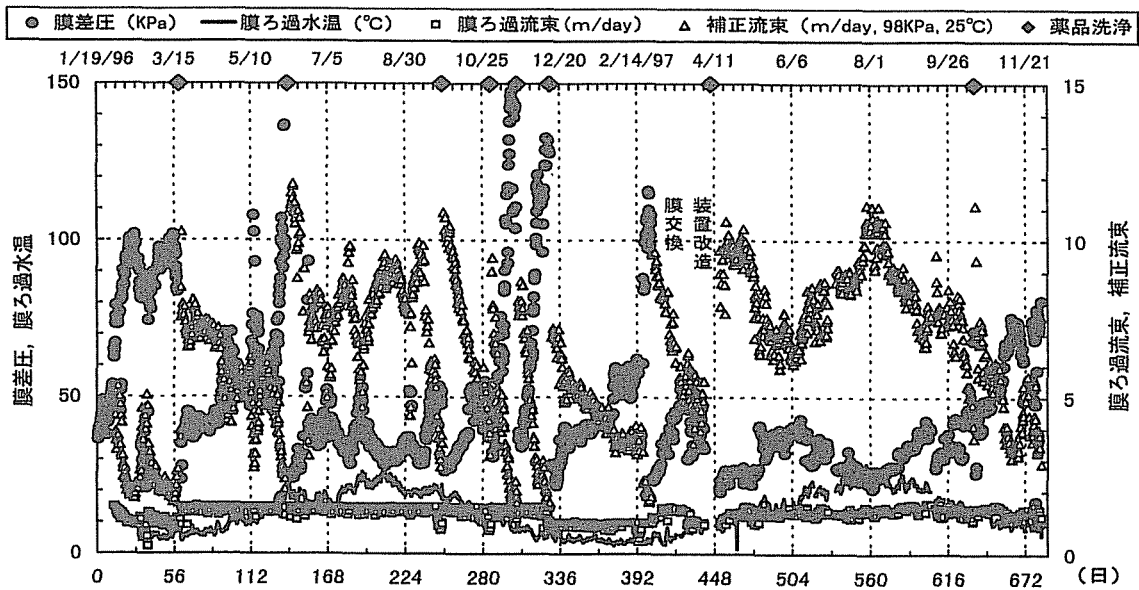
膜材質：架橋ポリアミド系複合膜
エレメント：スパイラル、4 inch 1本
NaCl (500mg/l) 排除率：55%
標準的な透過水量：4.5m³/日

3. 実験結果・評価

(1) 限外ろ過の結果 図-1に運転結果を示す。実験前半（392日目まで）では、流束を1.5m³/日とやや高く設定し、かつ膜面流速を約0.07m/秒と低めに設定したため、膜が閉塞しやすく冬季間を中心に薬品洗浄回数が多くなった¹⁾。また、結果は省略するが高濁・

高色度時に膜差圧が上昇している。濁度・色度がやや高めで、かつ冬季の低水温に遭遇する場合、流束の値を確保することはやや難しいと思われた。

図-1 限外ろ過の運転結果



そこで、実験後半（平成9年度）では、膜交換・装置改造（循環水を原水槽へ直接戻すように配管変更）をし、膜面流速を約0.14m/秒として低水温時には流束を1.35m/日程度に下げた。その結果、薬品洗浄回数はかなり減った。

表-3より、ろ過水については、濁度や細菌類は完全に除去されている。色度は約60%の除去を示している。その他、E260、TOCについては色度と同様の処理特性を示している。また、鉄はほぼ完全に除去され、マンガンについても約72%除去されている。

表-3 水質表 (UF&NF)

(注) 0=N.D.、原水がN.D.の場合は除去率を算定していない。

水質項目	UF供給水水質				UFろ過水水質				NFろ過水				NF除去率<対NF入口>(%)			
	最低	最高	平均	n	最低	最高	平均	n	最低	最高	平均	n	最低	最高	平均	n
水温(°C)	1.1	28.5	12.3	518	2.8	29.1	13.7	518	11.4	34.7	23.1	378				
一般細菌(個/ml)	170	22000	1700	88	0	4	0	82	0	3	0	38	75	100	89	48
大腸菌群(個/100ml)	10	14000	2400	88	0	0	0	45								
硝酸性・亜硝酸性窒素(mg/l)	0.84	1.82	1.28	45	0.71	1.88	1.27	44	0.89	1.88	1.27	19	-32	1	-18	19
塩素イオン(mg/l)	5.8	17.9	10.3	45	5.7	18.0	10.0	44	5.5	18.4	10.1	19	-10	38	19	19
KMnO4消費量(mg/l)	2.8	29.3	8.8	22	1.4	8.6	2.8	22	0.1	0.7	0.2	17	89	100	98	16
鉄(mg/l)	0.05	3.88	0.83	22	0	0.03	0.00	22	0	0	0	17	100	100	100	4
マンガン(mg/l)	0.007	0.127	0.037	22	0	0.040	0.008	22	0	0.005	0.000	17	82	100	83	8
硬度(mg/l)	27	54	41	14	27	53	40	14	15	29	22	8	70	100	85	9
蒸発残留物(mg/l)	87	151	115	12	71	117	94	12	54	88	71	6	50	77	68	5
pH(-)	7.0	7.8	7.4	91	7.1	7.8	7.5	91	6.3	7.9	7.3	63	-5	6	1	81
色度(度)	1.3	120	4.8	498	0.2	6.9	1.8	498	0	0.3	0.0	359	97	100	100	357
濁度(度)	0.9	1500	13.3	518	0	0.2	0.0	510	0	0.1	0.0	379	0	100	98	133
アルミニウム(mg/l)	0.15	2.29	0.80	9	0	0.04	0.01	9	0	0	0	4	100	100	100	3
アンモニア性窒素(mg/l)	0	0.20	0.05	80	0	0.17	0.03	88	0	0.07	0.00	59	25	100	90	22
亜硝酸性窒素(mg/l)	0	0.04	0.01	49	0	0.03	0.01	48	0	0.04	0.01	11				
電気伝導率(μS/cm)	70	187	137	91	70	197	137	91	47	138	94	63	64	88	75	82
カルシウム硬度(mg/l)	18	40	29	13	18	38	27	13	1	24	15	65	89	100	85	64
総アルカリ度(mg/l)	17	65	35	21	17	46	33	21	13	37	25	7	28	62	46	6
浮遊物質(mg/l)	0	55	16	15	0	0	0	1								
E220,10m(-)	0.200	0.520	0.381	18	0.018	0.487	0.318	17	0.184	0.438	0.317	16	-9	59	35	18
E260,10m(-)	0.015	0.115	0.033	90	0.013	0.078	0.025	90	0	0.008	0.002	84	94	100	99	63
硫酸イオン(mg/l)	80	18.2	12.0	45	5.9	15.3	11.4	44	0.7	12.5	3.5	19	77	89	98	19
TOC(mg/l)	0.8	14.6	2.1	84	0.7	3.3	1.5	88	0.2	1.9	0.6	61	73	100	91	64

(2) ナノろ過の結果 図-2に運転結果を示す。実験前半(270日目まで)では、回収率90%を目指したが、明らかに膜ファウリングを起こしており、補正流量(25°C、膜差圧0.35MPa当たり)が約90日目以降次第に低下している。143日目に行った薬品洗浄でも完全に回復していない。なお、この薬品洗浄はファウリング物質を特定しないまま標準的なクエン酸洗浄を行ったものであり、効果は不十分であった。このため、膜をはずして点検を行った結果、微生物または有機物によるファウリングが疑われた。

特に微生物に関しては、膜の耐塩素性を考えてUFろ過水にSBS(亜硫酸水素ナトリウ

ム) を常時注入したためと考えられた。このため、実験後半では膜を交換後、SBS 注入を間欠的に停止して微生物の対策とした。また、回収率も 75~90%へと徐々に上げて様子を見ながら運転した。その結果、補正流量の低下はややおさまったが、明らかなファウリング傾向が見られる。特に、実験の最終段階で回収率を 90%に上げたところ、膜差圧の上昇が顕著となっている²⁾。

図-2 ナノろ過の運転結果

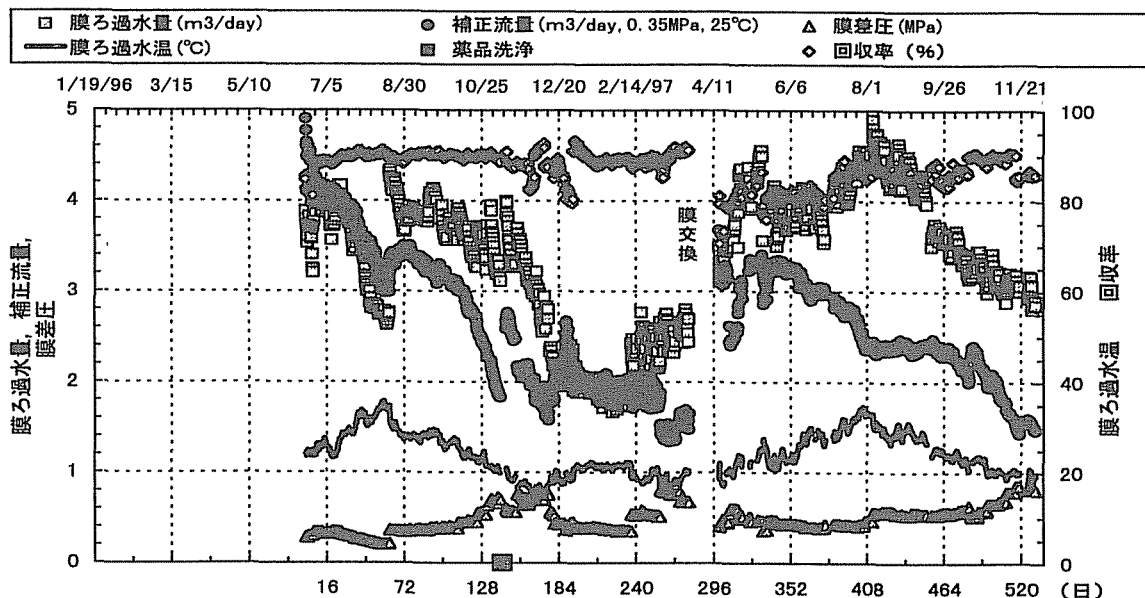


表-4 水質表 (農薬)

(注) 原水がNDの場合は除去率を算出してない。

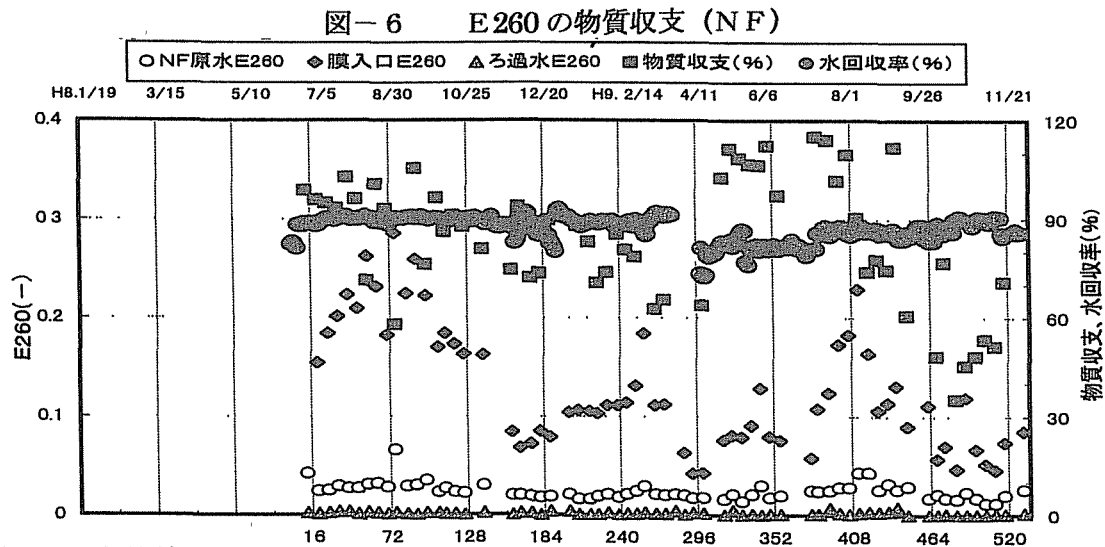
農薬名	馬淵川原水 (μg/L)				UFろ過水 (μg/L)				NFろ過水 (μg/L)				NF除去率<対膜入口>				濃縮水 倍率			
	最低	最高	平均	n	最低	最高	平均	n	最低	最高	平均	n	最低	最高	平均	n	最低	最高	平均	n
DDVP	0	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	100	1				
BPMC	0	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	100	1				
ダ イブソ	0	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0								
IBP	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	91	100	98	10	1.71	4.50	3.11	2
シメリン	0	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	100	4				
ブ ロモフ ナト	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	0	0	0	0	100	100	100	13	0.00	4.22	2.79	5
MEP	0	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0								
チオベンカルブ	0	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0	11	73	43	3				
フラサイド	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	62	100	87	3				
イソプロチオラン	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	83	100	97	16	3.27	11.58	7.04	4
ブ タクロール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0								
フルトラニル	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	84	100	98	8	1.82	3.39	2.64	4
ブ レチラクロール	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	0	0	0	0	100	100	100	15	3.50	5.40	4.28	6
EUDP	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	0	0	0	0	100	100	100	1	3.00	3.00	3.00	1
メフェナセット	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	86	100	96	9	2.00	3.33	2.52	4
メチルイムロン	0	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0								
ブ タミキス	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00	0.00	0								
メプロニル	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	0	0.00	0.00	0	83	100	94	6	1.88	2.75	2.30	4
ビリガフェンチオン	0	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	100	2				

本実験の場合、濃縮水循環方式のため、膜入口の濃度が供給水より高くなり通常の条件より不利である。したがって、90%の回収率ではファウリングを起こしやすく、運転が不安定になった。濃縮水の循環がなければ、高回収率でも安定すると思われる。

処理水質については、表-3のように色度がほぼ100%除去されており、E260、TOCも同様の処理特性を示している。また、鉄、マンガンについてもある程度除去されている。農薬については、表-4より春期から夏期にかけて40種類の農薬について25回ほど集中的に分析をしている。その結果、IBP、チオベンカルブ、フラサイド、イソプロチオラン、フルトラニル、メフェナセット、メプロニルは完全に除去されていない場合もあるが、その他の項目についてはほとんどよく除去されている。

(1) 膜閉塞の原因

ナノろ過膜のファウリング状況を確認するため、膜入口供給水、濃縮排水、膜ろ過水中の各成分の物質収支を求めた。E260に関する結果を図-6に示す。実験前半では、運転が不安定かつ微生物によるファウリングの可能性もあったと考えられるため判断が難しい。しかし、後半では微生物の影響を防いだので、E260の収支について明確な傾向が見られる。すなわち、水回収率を上げるにつれて、E260に関する物質収支は下がり、膜への蓄積が進行したことを示唆している。また、408日目前後では、供給水のE260が上昇し、この影響もあって物質収支が下がっているようにも見られる。このことを考えると、ファウリングの原因はE260成分すなわち色度成分ではないかと考えている。なお、データは省略するが、カルシウム、マグネシウム等の重金属についてはバランスがほぼとれており、膜への蓄積はないものと考えられる。



(2) 膜の点検結果

前半の実験終了後に膜エレメント、をはずし、膜メーカーに委託して点検を行った。点検は、薬液洗浄前後の透過性能の比較試験、洗浄液の分析、洗浄後も膜に残った成分の分析の順に行われた。

① 透過性能に関する評価

結果を表-5に示す。エレメント(使用期間9ヶ月)のNaCl造水量及び圧損は $1.4\text{m}^3/\text{日}$ 、 $1.94\text{kg}/\text{cm}^2$ で、製造時に比べ造水量の低下と圧損の上昇が認められた。アルカリ、シュウ酸の順でエレメントを洗浄した結果、NaCl造水量及び圧損は $2.7\text{m}^3/\text{日}$ 、 $0.73\text{kg}/\text{cm}^2$ であり、本条件では透過性能が完全には回復しなかった。

② 洗浄液に関する評価

定性分析の結果は次のとおりである。

アルカリ洗浄液：検出された金属元素はアルファベット順にAl、B、Ba、Ca、Co、Cu、

表-5 NaCl標準性能測定結果

	NaCl性能 (500ppm \times 3.5kg/cm ²)				
	脱塩率 (%)	造水量 (m ³ /日)	圧損 (kg/cm ²)	性能変化率	
				SP比	造水量比
規格値	55%	4.5	0.15		
返送時 (対規格値)	48%	1.4	1.94		
アルカリ洗浄pH 9 \times 1晩 (対規格値)	91%	3	0.94	0.68 (対返送比)	2.14 (対返送比)
シュウ酸洗浄pH 2.0 \times 1晩 (対規格値)	97%	2.7	0.73	0.64 (対返送比)	1.93 (対返送比)

4. 考察

以上をまとめ、膜の長期信頼性に関する主な点について考察を加えると次のようになる。

4-1 限外ろ過の結果に関して

(1) 膜閉塞防止のための運転方法

冬季は低水温のため結果的に高圧力運転となり、逆洗の効果が長続きしないことがあった。一方、夏季は比較的安定しており、膜の処理能力と物理洗浄のバランスがとれていたと思われる。ただし、この間にも膜へ少しずつある成分が累積され、膜への負担が大きい冬季の膜差圧上昇へ拍車をかけていることも考えられる。

5回目の薬品洗浄においても約2週間後に膜差圧が上昇したため、試みに流束を1.5m/日から1.0m/日へ下げた。その結果、比較的安定した運転ができた。馬淵川のように濁度、色度がやや高めで出水もあり、かつ冬期にかなりの低水温になる場合、1.5m/日という値はやや高めの設定であったと思われる。季節ごとに流束を調節することにより、膜の閉塞を防止しつつ膜処理能力を最大限に発揮させ安定かつ経済的な運転を行う方法も一つの考え方である。

(2) 運転最終段階での異常データ

図-1では明確ではないが、668目(平成9年11月17日)に運転データに異常が発生したので原因を調べた。結果を図-3、図-4、図-5に示す。変化の直前には膜差圧69.78kPa、補正流束3.72m/dayで、濁度はほぼ0で色度についても平均6割位除去されていた。これに対して、変化の直後には膜差圧が63.66kPaに急激に減少し、補正流束は4.20m/日に上昇した。ろ過水の濁度は平均して4度位に上昇し、色度についても、かなり上昇している。このことから、11月17日に膜の破断もしくはそれに似た異常事態が起きたものと推定される。今後、詳細に検討する予定である。

4-2 ナノろ過の結果に関して

図-3

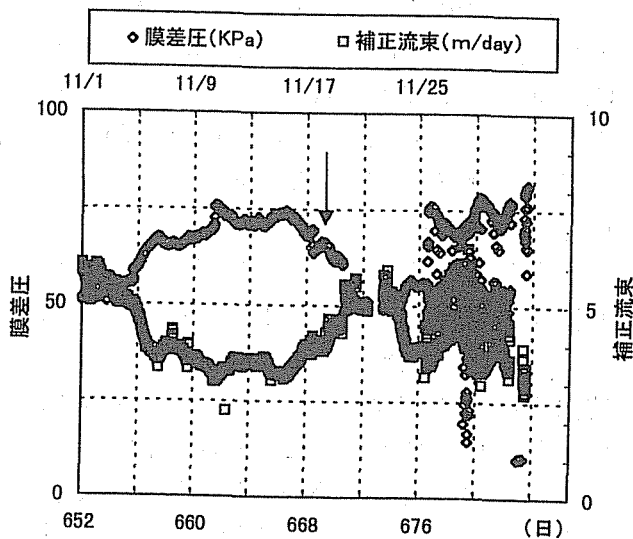


図-4

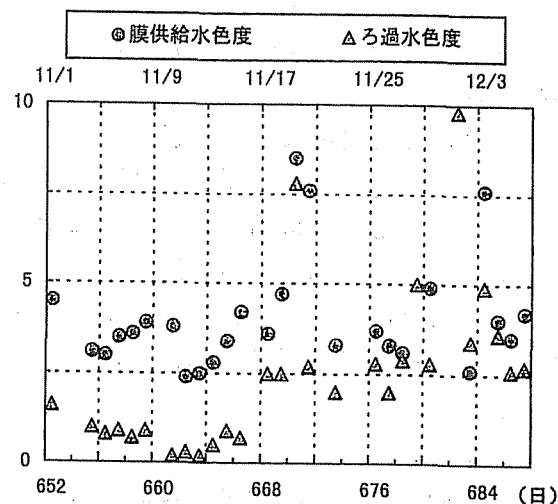
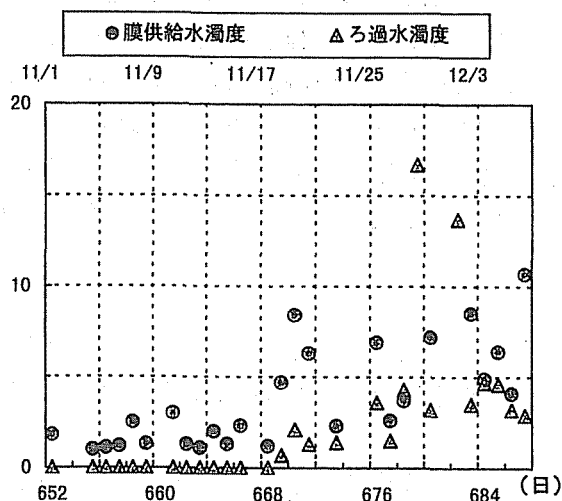


図-5



Fe、K、Mg、Mn、Ni、Si、Sr、Ti、Zn、Zr である。そのうち、含有量が多いと思われる金属元素は Al、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Na、Si である。

シュウ酸洗浄液：検出された金属元素はアルファベット順に Al、B、Ba、Ca、Co、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Si、Ti、Zn、Zr である。含有量が多いと思われる金属元素は Al、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Na、Si である。

定量分析の結果を表-6に示す。アルカリ洗浄の場合、エレメントからの溶出量は 1.6 g/本であった。シュウ酸洗浄の場合、溶出量は 2.3 g/本であった。なお、膜面には茶色のヌルヌルしたゼリー状の付着物が多量に存在した。付着物は給水側に多く、流水による除去は難しい状態であった。付着物の量は 25.4 g/本（エレメント1本当たりの絶乾重量）であった。

③ 薬品洗浄後解体エレメントの膜面付着物の分析

定性分析で検出された金属元素は Al、B、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Si、Ti、Zn、Zr である。含有量が多いと思われる金属元素は Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、Si である。定量分析結果を表-7に示す。灰分率は 15.2% であり、無機成分として Si、Na、Al 元素が多く含めている。

以上をまとめると、洗浄後エレメントの付着物の灰分率が 15% で、かつ特に大量に付着している無機元素種は見あたらない。したがって、膜面に付着した物質は有機物が主体と推定される。

5. まとめ

限外ろ過では、一応安定した運転と良好な処理水質結果を得ることができた。季節ごとに流束を調節することより、膜の閉塞を防止しつつ、膜の処理能力を最大限に発揮させて、安定かつ経済的な運転を行う方法も一つの考え方である。

ナノろ過については、色度成分や農薬の除去に極めて有効なことが確認できた。ただし、85~90%以上という高い回収率では、明らかなファウリングが見られ、物質収支及び膜の点検結果より、ファウリングの原因物質は色度成分であることが推定された。本実験の装置は濃縮水循環方式であるため、膜入口濃度が原水濃度より高いことも原因の一つと考えられる。今後、人工実験等で原水濃度や回収率を変化させて詳細な検討を行い。

<参考文献>

- 1) 織田真人、福士憲一、佐藤敦久、下舘勝美、山本由忠、竹内弘：河川水を対象とした限外ろ過とナノろ過による膜処理現場実験、第48回全国水道研究発表会講演集、p.246-247 (1997)
- 2) 王磊、福士憲一、佐藤敦久、山本由忠、竹内弘：河川水を対象とした限外ろ過とナノろ過による膜ろ過実験、第49回全国水道研究発表会講演集、p.188-189 (1998)

表-6 エレメント洗浄液の結果

項目	アルカリ洗浄		シュウ酸洗浄		全溶出量 (g/本)
	洗浄液 (mg/l)	溶出量 (g/本)	洗浄液 (mg/l)	溶出量 (g/本)	
SiO ₂	7.2	0.36	9.5	0.48	0.84
Al	9.6	0.48	7.2	0.36	0.84
Na *	-	-	11	0.55	0.55
Fe	3.7	0.19	3.1	0.16	0.35
Mg	7.4	0.37	-	-	0.37
Mn	4.5	0.23	15	0.75	0.98
合計		1.63		2.3	3.93

表-7 膜面付着物の分析結果

項目/エレメントNo.	40220109
灰分率 (%)	15.2
Si (%)	6.2
Na (%)	3.60
Al (%)	1.90
Fe (%)	0.48
Ca (%)	0.25