



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ナノろ過法による高度浄水処理について
Author(s)	工藤, 禎恵; 太田, 直輝; 島袋, 公男 他
Description	第4回衛生工学シンポジウム（平成8年11月7日（木）-8日（金） 北海道大学学術交流会館） . 4 物理化学処理 . 4-3
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 4, 161-166
Issue Date	1996-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7843
Type	departmental bulletin paper
File Information	4-4-3_p161-166.pdf



4 - 3

ナノろ過法による高度浄水処理について

工藤禎恵、太田直輝、島袋公男、品田 司（㈱西原環境衛生研究所）

1. はじめに

現在、膜を適用した浄水処理に関する研究が盛んに行われている。水道原水を直接膜ろ過することで清澄な水が得られ、従来の急速ろ過法（凝集沈殿・砂ろ過）に代わる方法として注目されている。また、安全でおいしい水を供給するため、膜浄水技術を中心として従来の処理水をさらに高度に処理するハイブリッドな浄水システムについての研究も進んでいる。

官学民共同プロジェクトMAC21計画では、MF膜又はUF膜による浄水処理が、除菌・除濁に優れ、従来法に代わる浄水技術として十分適用可能であることが実証された。また、利点として、省敷地化、凝集剤等の薬品・汚泥発生量の削減、運転管理の容易さ等が挙げられ、特に無人に近い運転が可能であることから、小規模水道において施設の導入が進められつつある。

高度処理MAC21では、MF膜／UF膜ろ過とNF（ナノろ過）膜ろ過あるいはオゾン・活性炭吸着処理とを組み合わせたハイブリッドな処理システムについての研究をしており、トリハロメタン前駆物質、農薬などの微量化学物質、異臭味、ウィルス等の従来システムではかならずしも十分に除去できない物質除去を対象としている。NF膜ろ過法は、逆浸透膜法よりも低圧で運転するため省エネルギーで、水の衛生学的安全性を確実に確保することができ、維持管理の容易な処理法としてその実用化が有望視されている。

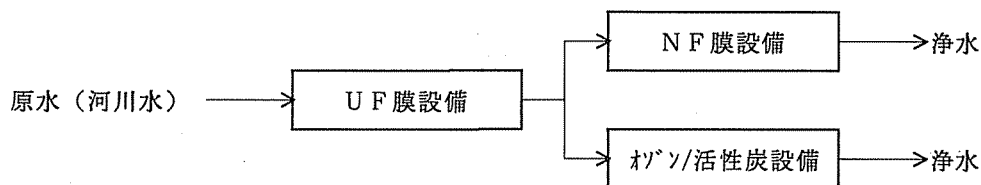
本稿では、ナノろ過法による長期間の運転特性、除去性能、オゾン・活性炭吸着処理による処理水水質との比較等についての若干の知見を報告いたします。

尚、本稿の一部は、高度処理MAC21での実験から得られた結果を用いております。

2. 実験概要

2-1 処理フロー

処理フローの概略を下記に示す。



各装置の処理フローを図2-1-1、図2-1-2、図2-1-3に示す。

2-2 各装置の仕様・運転方法

各設備の仕様等を表2-1-1、表2-2-2、表2-2-3に示す。

原水（河川水）を、200 μ mのプレフィルタに通して夾雑物を除去した後UF膜ろ過した。その際、定流量ろ過となるようポンプの回転数をインバータで制御した。逆流洗浄はUF膜ろ過水を用いて約30分毎に30秒間行った。逆洗水にはモジュール内の

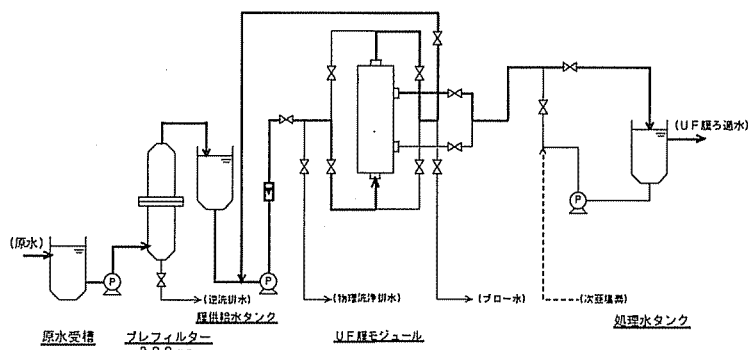


図2-1-1 UF膜ろ過処理フロー

殺菌を目的として4ppm程度の塩素を添加した。

UF膜ろ過水をNF膜ろ過設備とオゾン・活性炭吸着処理設備に供給した。

NF膜装置は、濃縮水を一部循環する循環式プロセスとした。

2種類のNF膜を使用し、前半の実験では低塩阻止率の膜を、後半ではやや高い塩阻止率の膜を使用した。

オゾン酸化槽は、気液対向流式の下向流とし、活性炭吸着塔は、下向流式とし、2週間に1回の空気/水洗浄を行った。

3. 実験結果及び考察

3-1 NFの運転特性

NF膜ろ過の流束の推移を図3-1-1に、圧力及び水温の推移を図3-1-2に、回収率の推移を図3-1-3に示す。

・実験開始時に膜ろ過流束を約 $0.7\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ に設定したが、水温の低下とともに補正流束が低下し、有効圧力が1MPaを超えたため、設定実流束を段階的に下げ、約150日目以降約 $0.35\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ に実流束を設定し、その後、薬品洗浄を行わずに250日間以上安定した運転ができた。

・実験開始425日目にやや塩阻止率の高いNF膜に交換し、本年10月末まで運転を行った。

膜交換当初、水温の低下とともに補正流束の低下がみられたが、水温の上昇にしたがって補正流束

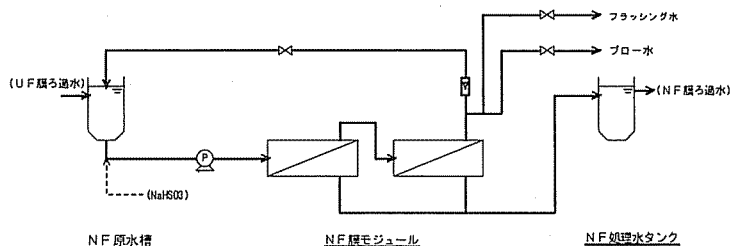


図2-1-2 NF膜ろ過処理フロー

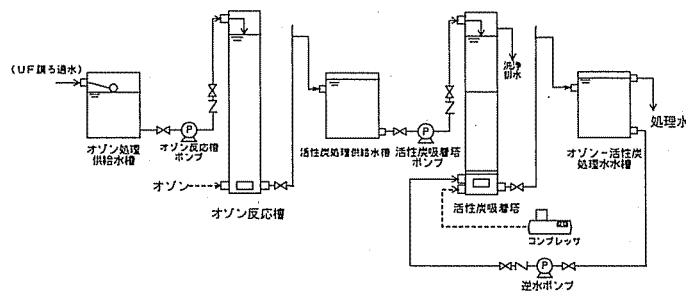


図2-1-3 オゾン・活性炭吸着処理フロー

表2-1-1 UF膜・NF膜設備の仕様・運転方法等

		UF膜		NF膜(1)/(2)	
		材質	酢酸セルロース	架橋ポリアミド系複合膜	
仕 様	分画分子量	150,000 Dalton		約200~300 Dalton	
	塩阻止率	—		NaCl 56%(1)/64%(2)	
	形状寸法	中空糸型 (外径1.3mm, 内径0.8mm)		スパイラル型 (長さ1,016mm)	
	モジュール寸法	長さ1,066mm×φ310mm		長さ1,116mm×φ116mm	
	設置モジュール数	1本		2本直列	
	総膜表面積	50m ²		14m ² =7m ² /本×2本	
	運転方法	内圧式クロスフロー、定流量制御		クロスフロー、定流量制御	
運 転 方 法	膜処理部回収率	92 %		50~85 %	
	物理洗浄方法	逆圧洗浄, 1回/30分程度		濃縮水を1回/1日, 5分/回	
	物理洗浄圧力	100~200kPa			
	物理洗浄水量	30L/分			

表2-1-2 オゾン設備の仕様・運転方法等

運 転 方 法	形状寸法	φ125mm×3.5m, 水高さ3.0m
	運転方法	下向流式、気液対向流方式
	処理水量	5.0m ³ /日
	接触時間	10分
	通水速度	407m ³ /m ² ・日
	オゾンガス流量	0.6L/分
	オゾンガス濃度	入5.0g-O ₃ /m ³ , 出0.2g-O ₃ /m ³
	溶存オゾン濃度	0.2mg/L
	オゾン注入率	0.8~1.2%
	気液比	0.18L _気 /L _液

表2-1-3 活性炭設備の仕様・運転方法等

運 転 方 法	形状寸法	φ125mm×3.5m, 炭高さ1.7m
	運転方法	下向流式
	処理水量	3.0m ³ /日
	接触時間	10分
	通水速度	244m ³ /m ² ・日
	洗浄方法	空気/水洗浄, 1回/2週
	逆洗時膨張率	25%
炭 仕 様	材質	木質系
	平均粒径	1.25mm
	乾燥減量	1.5%

の回復傾向がみられたため、実流束を約 $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ に設定し、長期運転を行った。

・NF膜(1)の設定実流束 $0.35 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ の場合には、水温上昇にしたがって補正流束の上昇がみられた。NF膜(2)の設定実流束 $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ の場合には、補正流束が約 $0.15 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot 100 \text{ kPa} \cdot \text{日}$ の値でかなり安定した運転ができています。薬品洗浄を250日以上も行わずに運転しており、膜面でのフoulingが確実に進行していると考えられ、水温の上昇によりろ過性能の低下が抑制されているものと考えられる。

・ろ過性能は、水温の影響を強く受け、水の粘性係数だけでは補正できなく、水温の上昇により補正流束の回復がみられる。

・回収率を30%から90%まで変化させたが、膜ろ過性能に明確な影響はみられず、回収率よりも水温と流束の影響を強く受けると考えられる。

・実験に供したNF膜は、回収率90%、実流束 $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ で安定した運転ができるものと考えられる。

3-2 NF膜の除去性能

水道水質基準85項目について分析を行ったところ、原水について表3-2-1に示す水質項目が処理すべき対象と考えられた。表3-2-1に平均水質と各処理毎の除去率を示す。図3-2-1にUF膜及びNF膜による除去割合とNF膜ろ過水中の残存率を示す(全実験期間の平均値)。

NF膜ろ過によって、UF膜ろ過では十分に除去できない色度、有機物および消毒副生成物前駆物質が除去されており、一方、硬度、蒸発残留物等の除去率が低いことがわかる。

表3-2-1 平均水質と各処理毎の除去率

※ ()は除去率%

項目	基準値	原水水質	UF	NF(1)	原水水質	UF	NF(2)
マグネシウム [mg/L]	0.01以下(目標値)	0.115 (100)	0.014 (88)	0.008 (43)	0.116 (100)	0.016 (86)	<0.005 (100)
Ca・Mg硬度 [mg/L]	10~100 (目標値)	95.8 (100)	93.2 (2.7)	59.2 (36)	94.8 (100)	96.4 ()	68.1 (29)
蒸発残留物 [mg/L]	30~200 (目標値)	263.4 (100)	231.7 (12)	179.7 (22)	246.3 (100)	235.6 (4.3)	180.0 (24)
KMnO ₄ 消費量 [mg/L]	3以下 (目標値)	22.5 (100)	7.2 (68)	1.3 (82)	18.5 (100)	8.4 (55)	0.9 (89)
TOC [mg/L]	-	4.86 (100)	2.63 (46)	0.28 (89)	4.25 (100)	2.96 (30)	0.25 (92)
色度 [度]	5以下 (基準値)	41.4 (100)	6.1 (85)	0.5 (92)	35.2 (100)	4.3 (88)	<1 (100)
消毒副生成物生成能							
クロロホルム [mg/L]	0.06以下(指針値)	0.038 (100)	0.024 (37)	0.005 (79)	0.036 (100)	0.027 (25)	0.005 (81)
ジブromクロロメタン [mg/L]	0.03以下(指針値)	0.017 (100)	0.018 ()	0.005 (72)	0.020 (100)	0.018 (10)	0.008 (56)
トリクロロメタン [mg/L]	0.1以下(基準値)	0.0861(100)	0.0685(20)	0.0166(76)	0.0768(100)	0.0729(5.1)	0.0156 (79)
抱水クロロメタン [mg/L]	0.03以下(指針値)	0.010 (100)	0.005 (50)	0.0005(90)	0.014 (100)	0.008 (43)	0.0003 (96)
ジクロロ酢酸 [mg/L]	0.04以下(指針値)	0.019 (100)	0.015 (21)	0.001 (93)	0.028 (100)	0.024 (14)	0.0007 (97)

① NF膜(1)とNF膜(2)の除去性能

図3-2-2に回収率80%のときの各水質項目の除去率を示す。各水質項目とも塩阻止率の高いNF膜(2)のほうが高い除去率を示している。NF膜(1),(2)ともTOC、過マンガン酸カリウム等の有機物に対する除去率は、70%以上と高く、硬度、蒸発残留物などに対する除去率は、30%以下と低い値となっており、飲料水水質として適切な値となっていた。また、THM・FPについては、NF膜(1)で56%、NF膜(2)で81%の除去率であった。全実験期間を通じてのNF膜ろ過水水質の値は、NF膜(1),

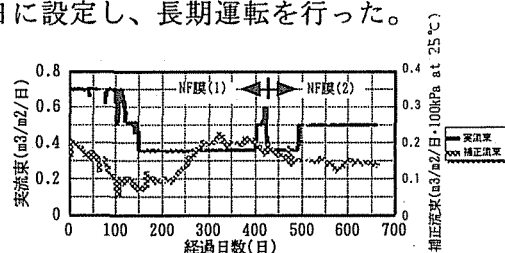


図3-1-1 実流束と補正流束の推移

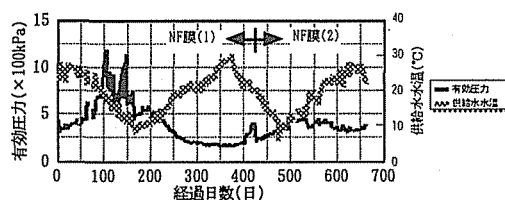


図3-1-2 有効圧力と水温の推移

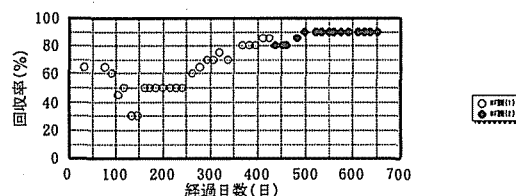


図3-1-3 NF膜処理回収率の推移

Figure 1 consists of two stacked bar charts. The left chart shows the removal rates for 11 water quality items, and the right chart shows the removal rates for 10 items. The y-axis for both charts represents the removal rate in percentage, ranging from 0 to 100. The legend indicates three categories: NF residual (solid black), NF removal (diagonal lines), and UF removal (cross-hatch).

Left Chart Data (Approximate Values):

水質項目	NF残存量 (%)	NF除去量 (%)	UF除去量 (%)
THM-FP	20	60	20
2,4,6-TAA	10	50	40
シクロキサノン	30	70	0
色度	10	80	10
臭気	10	70	20
臭気物質	10	80	10
臭気物質	10	80	10
臭気物質	10	80	10
臭気物質	10	80	10
臭気物質	10	80	10
臭気物質	10	80	10

Right Chart Data (Approximate Values):

水質項目	NF残存量 (%)	NF除去量 (%)	UF除去量 (%)
THM-FP	20	60	20
2,4,6-TAA	10	50	40
シクロキサノン	30	70	0
色度	10	80	10
臭気	10	70	20
臭気物質	10	80	10
臭気物質	10	80	10
臭気物質	10	80	10
臭気物質	10	80	10
臭気物質	10	80	10

図3-2-1.2 NF膜(2)除去率

有機物除去の例として過マンガン酸カリウム消費量について、NF膜ろ過水の値を図3-2-3に、オゾン活性炭吸着処理水の値を図3-2-4に示す。

水质项目 (Water Quality Item)	0201 (%)	0202 (%)
THM-FP	55	80
色度 (Color)	90	100
KMnO4消耗量 (KMnO4 consumption)	68	85
E280	72	92
TOC	85	85
硬度 (Hardness)	18	30
蒸发残留物 (Evaporation residue)	12	18

図3-2-2 NF膜(1)とNF膜の除去性能の比較

図3-2-3 KMnO₄消費量の推移(NF膜)

消毒副生成物除去の例としてTHM・FPについて、NF膜ろ過水の値を図3-2-5に、 O_3 ・活性炭吸着処理水の値を図3-2-6に示す。

Figure 1 consists of two vertically stacked line graphs sharing a common x-axis representing '経過日数(日)' (Elapsed time in days). The x-axis has two scales: 0 to 700 for the top graph and 0 to 400 for the bottom graph.

The top graph plots 'KMnO4消費量 (mg/l)' (KMnO4 consumption in mg/l) on the y-axis, ranging from 0 to 20. It shows two data series: '上段: NF膜' (Upper stage: NF membrane) represented by open squares and '下段: GAC' (Lower stage: GAC) represented by open triangles. The NF membrane stage shows a relatively stable consumption rate between 5 and 15 mg/l, with a notable peak around day 600. The GAC stage shows a sharp initial drop in consumption to near zero, followed by a gradual increase and stabilization around 5 mg/l after day 200.

The bottom graph plots '除去率 (%)' (Removal rate in %) on the y-axis, ranging from 0 to 100. It uses the same symbols for the two stages. The NF membrane stage (open squares) shows a removal rate that starts around 65%, peaks at approximately 85% around day 300, and then fluctuates between 50% and 60% for the remainder of the experiment. The GAC stage (open triangles) shows a removal rate that starts around 65%, peaks at approximately 85% around day 300, and then fluctuates between 40% and 60% for the remainder of the experiment.

経過日数(日)	上段: NF膜 (KMnO4消費量 mg/l)	下段: GAC (KMnO4消費量 mg/l)	上段: NF膜 (除去率 %)	下段: GAC (除去率 %)
0	7	-	65	-
100	11	-	65	-
200	6	4	60	60
300	14	2	85	85
400	10	4	80	45
500	8	5	55	55
600	18	6	55	55
700	12	4	50	50

図3-2-4 KMnO₄消費量の推移(O₃/GAC)

④無機物に対する除去性

無機物除去の例として硬度について、NF膜ろ過での値を図3-2-7に示す。

運転の経過にしたがって除去率が低下する傾向がみられ、運転開始から約150日後まで直線的に低下するが、その後、低下が緩やかとなり、除去率は40%以下となった。これは、新膜時に膜面にカルシウムが付着するため見かけの除去率が高くなるが、ある程度運転を継続すると付着する割合が低下し、除去率が低くなるためである。カルシウム等の膜面への吸着は膜ろ過性能の低下を来すが、本実験で用いた2種類の膜は、塩阻止率が比較的低いために1年程度の連続運転では重大な支障とはならなかった。NF膜(1)を実験終了後解体し、付着物の分析を行った

結果、カルシウムは付着物の20%以上であった。しかし、カルシウムは、薬品洗浄によって約99%が除去できた。また、付着無機物はケイ酸が一番多く(30%以上)、鉄、アルミニウム等の付着物構成比は10%以下と低い値であった。

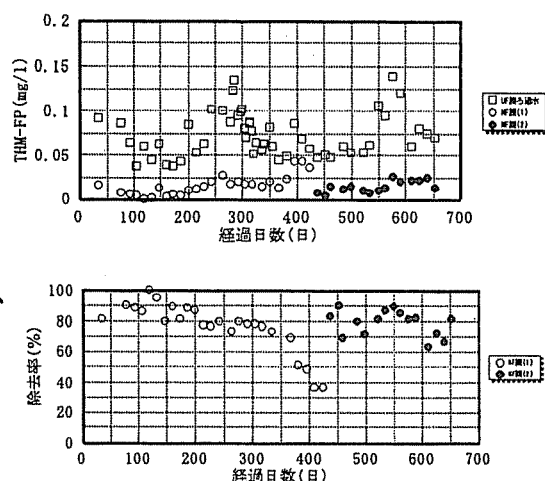


図3-2-5 THM・FPの推移(NF膜)

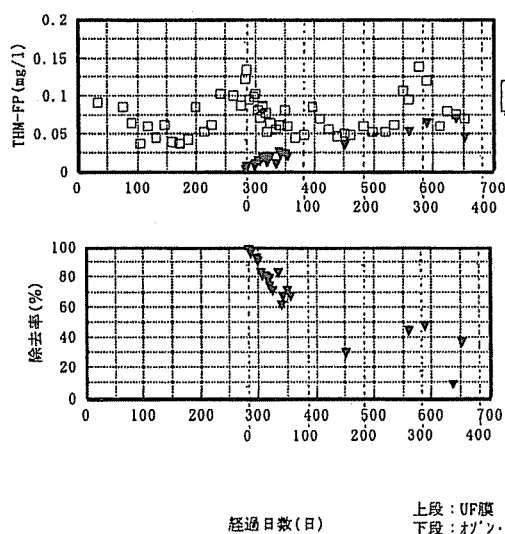


図3-2-6 THM・FPの推移(O₃/GAC)

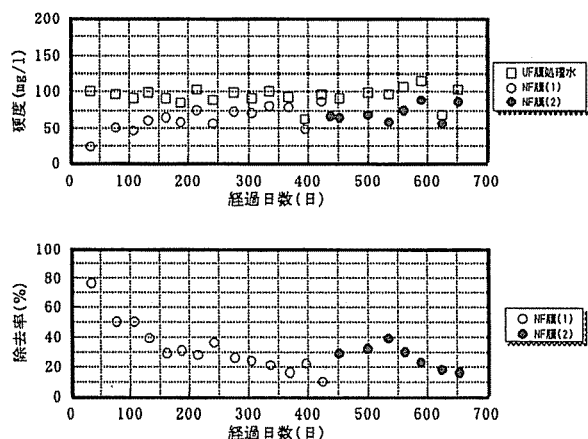


図3-2-7 硬度の推移(NF膜)

⑤オゾン・活性炭吸着処理による有機物と消毒副生成物の除去

オゾン・活性炭吸着設備における、運転開始約1年後の活性炭吸着だけの処理(オゾン注入停止時)とオゾン・活性炭吸着処理の場合の処理水質を表3-2-2に示す。活性炭吸着だけの処理では、有機物(過マンガン酸消費量, TOC), THM・FPとも低い除去率であるが、活性炭吸着の前にオゾン酸化処理を行うことによって、かなりの除去の向上が図られている。

表3-2-2 オゾン・活性炭吸着処理の処理水質

		UFろ過水	活性炭 処理水	オゾン・活性炭 処理水
色度	[度]	4 (100)	2 (50)	<1 (100)
KMnO ₄ 消費量	[mg/L]	5.6 (100)	4.2 (25)	2.7 (52)
TOC	[mg/L]	1.6 (100)	1.2 (25)	1.0 (38)
E260	[mg/L]	0.230 (100)	0.129 (44)	0.094 (59)
T	クロロホルム [mg/L]	0.014 (100)	0.007 (50)	0.005 (64)
H	7-ブロモクロロマトン [mg/L]	0.023 (100)	0.017 (26)	0.013 (44)
M	シブプロクロロマトン [mg/L]	0.027 (100)	0.026 (3.7)	0.020 (26)
・	7-ブロモホルム [mg/L]	0.006 (100)	0.011 (0)	0.007 (0)
FP	総トリハロメタン [mg/L]	0.070 (100)	0.061 (13)	0.045 (36)

4. まとめ

- ・UF膜ろ過法とNF膜ろ過法を組み合わせる浄水処理システムを採用することにより、水の衛生学的安全性を高度に確保できることが実証できた。
- ・本実験の河川水に対して、UF膜ろ過処理の後段にNF膜ろ過を配置することにより、UF膜ろ過の実流束を0.5m³/m²・日、回収率90%で長期間(200日以上)薬品洗浄をせずに安定して運転することができた。
- ・NF膜ろ過では、UF膜ろ過では除去できない色度、溶解性有機物、消毒副生成物を高度に除去することができた。また、その除去性は、オゾン・活性炭吸着処理より優れ、長期間安定して得られた。
- ・本実験のNF膜ろ過システムでは、NF膜ろ過の濃縮水を原水側へ戻す循環型プロセスとしたため、回収率を高くすると膜ろ過水水質の低下が起きたが、実施設では一過式のプロセスを採用することが多く、その場合には膜ベッセルを多段に配置することにより回収率を高くするので、前段での膜ろ過水水質は後段よりかなり低い値となる。したがって、全体としての水質は実験結果の値より良好となる。
- ・本年度で終了する高度処理MAC21では、NF膜ろ過技術の実用化に向けての種々の検討を行っており、来春にはNF膜ろ過施設がトライアルが刊行される予定となっており、近い将来には、MF膜/UF膜/NF膜ろ過技術が浄水技術の要となるだろう。