

論文の内容の要旨

STUDY ON MEMBRANE FOULING DUE TO CAKE LAYER FORMATION IN POWDERED ACTIVATED CARBON – MICROFILTRATION (PAC-MF) WATER TREATMENT SYSTEM

(高濃度粉末活性炭－精密ろ過 (PAC-MF) 水処理プロセスにおけるケーキ層
ファウリングに関する研究)

趙 鵬

高濃度粉末活性炭 (PAC) と精密ろ過膜 (MF) との組み合わせ (これを PAC-MF プロセスと呼ぶ) は、溶存有機物の除去を行うのに必要な PAC の強い吸着能力、アンモニアや鉄・マンガンの生物的酸化の促進、及び懸濁物質の単段による効率的な除去性に加え、処理プロセスで発生する汚泥の低減、突発的な水道原水の汚染事故に対する緩衝能力を有している。しかしながら、運転の経過と共に PAC ケーキ層ファウリングがすすみ、顕著な流束の減少や運転圧の上昇により運転が不可能となる問題がある。MF 膜表面に付着した PAC ケーキ層ファウリングは、運転時間の経過とともに、逆洗浄や空気による曝気洗浄では除去できない状態まで発達する。従って、本研究では、PAC-MF プロセスにおける PAC ケーキ層によるファウリングに着目し、ケーキ層形成のメカニズムと特徴、ケーキの構造とケーキ層形成の抑制と防止に効果的な対策を提案することを目的として研究をおこなった。

東京都水道局玉川浄水場内に設置した 2 つの PAC-MF 実験槽は、それぞれ PAC を 20g/L を投入し汚染物質を効果的に吸着する PAC 吸着槽 (PAZ) と、管状のセラミック製膜モジュールが設置された膜分離槽 (MFZ) とに隔壁で区分されている。PAC 吸着槽は常時下部から曝気されることにより粉末活性炭が浮遊状態にあるが、膜分離槽では曝気が行われていないため、粉末活性炭は徐々に沈降し、PAC 吸着槽へと戻る構造になっている。

パイロット実験では、多摩川河川水または河川水を生物濾過したものを原水とし、平均粒径 36 μm 及び 151 μm の異なった粒径をもつ粉末活性炭を用いて、約 2 年間にわたり膜濾過実験を行った。原水ははじめに活性炭吸着槽 (PAZ) に流入し、その後、膜分離槽 (MFZ) に流入する。実験において、ろ過流束、逆洗間隔、MFZ の曝気条件など異なった運転条件をそれぞれの実験に採用した。これら実験結果から、膜透過流束や PAC 粒度は、膜表面に形成された PAC ケーキ層ファウリングに影響を及ぼしていることが分かり、透過圧 (TMP) やケーキによる抵抗の増加を示した。つまり、低流束よりも高流束においてより顕著なケーキ抵抗が生じ、高流束 (4m/d) においては、粒径の大きい PAC を用いた反応槽では粒径の小さい PAC を用いた膜ろ過槽よりも早くケーキ層が形成された。一方、低流束 (1m/d) で運転した場合は、逆の結果となり、粒径の大きい PAC

を用いた反応槽の方が粒径の小さい PAC を用いた膜ろ過槽よりも長期間の運転が可能となった。一方で、河川水を原水とした場合は、生物ろ過水を原水とした場合に比べて、短期間で活性炭ケーキが形成された。これは、河川水には、濁度をはじめ有機物、金属が高濃度に含まれているため、これらが活性炭ケーキ層の形成に影響しているものと考えられた。

水質に関しては、流束条件、PAC 粒径に係わらず、DOC、UV260 の平均除去率はほぼ同等で、きわめて良好であった。ろ過流束 1m/d による長時間の運転では、初期には 85-90% の DOC 除去が得られたが、PAC 併用においても徐々に 60% にまで落ち、時間経過と共に PAC 吸着能力が落ちたことを示している。クエン酸による反応槽内 PAC の薬品洗浄は、PAC による有機物や金属イオン吸着能力再生に有効であり、これは洗浄直後の DOC 除去性が暫定的に向上することや金属の吸着量が上昇することによって検証できた。DOC の除去は、活性炭吸着槽だけでなく、膜ろ過槽でも低濃度な活性炭にもかかわらず 10% ~ 20% の除去が見られた。このメカニズムを検証するため、PAC 吸着槽と活性炭ケーキ層を載せた MF 膜を順番に通水するような回分実験を行った。その結果、膜表面の PAC ケーキ層は DOC 除去に対し最大 6.7% まで寄与していることが示された。また、水質事故による金属の流入を想定して、6 種の金属を原水タンクでそれぞれ飲料水基準の 10 倍の濃度となるように投入した。その結果、8 ヶ月間運転を行った PAC-MF 反応槽において、それぞれの除去率は順に Cd(96%) > Ni(87%) > Pb(86%) > Cr(75%) > As(75%) > Se(69%) が得られた。

PAC ケーキ形成の要因を検証するため、運転中に膜表面に形成または付着した PAC ケーキ層のサンプルから、超音波洗浄を併用した化学処理プロセスにより NOM と金属イオンそれぞれを抽出した。抽出前後の PAC ファウリングの比ケーキ抵抗 (r_c) を比較することにより、抽出されたファウリング物質のろ過抵抗への影響を評価した。その結果、水酸化ナトリウム抽出後の r_c 減少量は僅かであったのに対し、クエン酸抽出後は顕著な r_c 減少を示した。これは、PAC ケーキ抵抗の増加に対して、PAC 表層の付着有機物より金属吸着の方がより重要な影響を与えることを示している。PAC ケーキ形成に影響を及ぼす可能性のある要因を更に検証するため、多摩川河川水から濃縮した NOM とイオン性及びコロイド状金属を単独に、もしくは同時に新しい PAC に吸着させ、ろ過抵抗の変化を調べるバッチ試験を行った。これら実験における r_c 測定結果より、以下の結論が得られた。

- (1) 原水中のコロイド状微粒子は最も顕著な PAC ケーキ層形成をもたらし、粒径の大きい PAC は粒径の小さい PAC より影響を受けやすい。
- (2) 金属イオンと比べ、NOM は PAC ケーキ形成に対しわずかな寄与をするのみである。
- (3) 金属及びコロイドの組み合わせは、PAC ケーキ抵抗に対して付加的な効果をもたらし、それは、ケーキ形成プロセスにおいて最も特出した効果をもたらしていると思われる。
- (4) PAC 吸着の間に、二価鉄が酸化され三価鉄となって生じた鉄の沈殿、このコロイド状三価鉄の PAC ケーキ抵抗に与える影響は他金属イオンに比べてはるかに大きい。

PAC-MF 反応槽内に充填された PAC の粒度分布解析によると、曝気中粒子どうしの磨耗、衝突により PAC 径は運転時間と共に減少し、PAC 比表面吸着の増加が得られ、膜ファウリングプロセスを導いている。

PAC-MF プロセス中の累積 DOC 除去量は、PAC ケーキから抽出された DOC 量よりもはるかに多く、DOC の PAC 吸着による除去においては、活性炭表面で吸着した DOC の分解が起こっているものと考えられた。活性炭表面に吸着した有機物の定性分析を行った結果、流入水、流出水、そして PAC ケーキファウリング中の有機物分子量は、300~4000 の範囲で分布しており、主要成分は溶溶性有機物としてのフミン系有機物由来のタンパク質、多糖、芳香族化合物を含んでいる。

PAC-MF プロセスの PAC ケーキファウリング形成メカニズムには、金属及びコロイド吸着が原因となっていることが示されたため、吸着前後の活性炭表面の電荷を調べた。その結果、PAC と金属イオン間の表面での錯体形成は PAC 表面電荷を中和し、PAC 粒子間の平均距離を縮め、最終的に PAC の不安定塊を作り出し、ケーキ層のファウリング形成を促進することが分かった。比ケーキ抵抗と TMP の関係を検証した結果、原水及び PAC 径は PAC ケーキ層の形成の特徴と構造に深く関与していることが分かった。粒径の大きい PAC はその粒子間に空隙（多孔性）を形成する一方、（河川水と比べ）生物ろ過処理水中のコロイドなど微細粒子は、PAC 粒子間の空隙に入り込む。その結果水の流路を極めて狭くし、コロイド径の大きい原水や小さな PAC(C-1)を用いたケースに比べ密なケーキ構造を形成した。大きな流束(4m/d)の場合は、コロイドと金属イオンそして PAC の挙動と結合は、より強く広範囲に及ぶ。粒度分布(PSD)が大きければ、空隙は大きく、大粒径 PAC の比表面は小さくなるため、コロイドにとっては空隙への移動が容易に、金属イオンにとっては表面電位の中和が起こる。その結果膜表面の PAC ケーキ形成を助長しその傾向を強める。

PAC ケーキ抵抗に与える PAC 粒径、流入水、流束の影響を説明するため、PAC ケーキの形成とケーキ層減少速度で与えられている理論式を示した。運転中のケーキ形成速度は徐々に減少した一方、逆洗効率が TMP 増加とともに増えたことがわかった。それは、適正運転を実施すれば、その条件下での相対的な平衡状態が実現できる。流束、PAC 粒径もしくは濁度などの変動に従って、その平衡点も変動する。理論式の適用を検証するため PAC-MF 実験運転における様々な逆洗や曝気条件を実施した。高流束洗浄と曝気の両方は PAC ケーキ形成に効果的に作用し抑制を促し、ケーキの部分的な排除も見受けられたが、それぞれは異なったメカニズムに対応する。前者の効果は、高速逆洗流速による衝撃によりケーキ層内部まで至るのに対し、曝気は PAC ケーキ層外部に対し摩擦と振動をもたらしている。密構造のケーキ層に対し、ケーキ抵抗のほとんどは膜表面付近の薄い層の部分に存在し、その外部はケーキ抵抗への比較的関与が少ない。つまり、逆洗は

ケーキ形成に対して最も効果的な抑制効果をもたらすが、曝気は緩い構造を持つ外部 PAC ケーキに対しての振動効果をもたらしケーキの削除に効果的である。実験を通じ、実装置への上記の理論モデルの適用可能性が確認された。