

# 浄水処理におけるナノろ過特性に関する研究

王 磊

## 要 旨

### 1. はじめに

近年、水道水源の汚染問題が生じており、浄水処理分野では新たな対応が求められている。この背景のもと、国家プロジェクトとして「膜利用型新浄水システム開発研究」および「膜利用型新高度浄水技術開発研究」が実施された。この中で、ナノろ過を用いた高度浄水処理法も開発され、原水中に含まれるフミン質などの消毒副生成物前駆物質、その他多くの溶解性有機物質を除去できることが確認された。

しかし、ナノろ過を実用化するためには、膜のファウリング機構の解明、長期安定運転法の確立など課題が山積している。そこで、以下の3テーマについて実験的・理論的な討論を行い、浄水処理におけるナノろ過特性について詳細な研究を行うこととした。

### 2. 長期現場実験によるナノろ過の長期信頼性・安定性に関する研究

やや汚濁が進んだ大規模河川水を対象に、限外ろ過(UF, 前処理)とナノろ過(NF)を組み合わせた方式で約2年間の現場実験を行い、運転に及ぼす低水温の影響、濁度・色度・農薬等の処理特性を検討し、浄水処理における膜の長期信頼性に関して考察を加えた。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) UFによる前処理については、比較的安定した長期運転を行うことができた。濁度および細菌は完全に除去され、色度、E260(紫外線吸光度260nm)、TOC(全有機炭素)についても比較的良好に除去された。また、季節ごとにフラックスを1.0~1.5m/日の間に調節することにより、前処理としての能力を最大限に発揮させ、安定かつ経済的な運転を行いうることを示した。

(2) NFの運転では、回収率80~85%では安定した運転を行うことができた。しかし、本実験では、濃縮水を循環させる方式のため、90%程度の高回収率にすると明らかにファウリング傾向が見られた。

(3) NFろ過水の水質は良好な結果を示し、特に色度がよく除去された。農薬については、一部の種類を除いてかなりよく除去された。

(4) 使用済みのNF膜を点検した結果、膜面に付着した物質は有機物質が主体であると推定された。

(5) 高速液体クロマトグラフィーや分子量分画膜法による分子量分画の結果、および物質収支の計算結果から、NF膜をファウリングさせるのは有機色度成分であることを明らかにした。

### 3. 有機色度成分によるナノろ過膜のファウリング特性に関する研究

有機色度成分によるNF膜のファウリング特性に焦点をあて、小型で簡便な膜性能試験機、およ

---

学位記番号と学位：第14号，博士（工学）

授与年月日：平成14年3月20日

授与時の所属：大学院工学研究科土木工学専攻博士後期課程

び実装置に近いミニプラントを用いて室内実験を行った。さらに、分子量分画膜法を利用して、NF膜のファウリングの起因物質を特定した。得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 膜性能試験機を用いた場合、濃縮水を循環すると原水が高濃度となって、ゲル層とケーキ層が発生しやすく、UFで前処理しても効果が見られなかった。一方、濃縮水の循環を行わない場合は、比較的運転が安定になり、UFで前処理するとさらに安定した。
- (2) 水質については、E260成分がよく除去され、NFろ過水のそれはほぼ0であった。
- (3) ミニプラントを用いた場合、回収率90%、UF前処理あり、膜入口濃度のE260が0.05または0.025の条件であれば、補正流量がほぼ一定でファウリングがほとんどない。一方、UF前処理なしの場合、膜入口濃度のE260が0.05と高い条件では補正流量の減少が見られるが、E260が0.025と低い条件では減少がほとんど見られなかった。
- (4) 回収率を50%、膜入口濃度のE260が0.05または0.025の場合、補正流量が減少した。回収率90%の場合と比較すれば、わずかな減少ではあるがファウリングの傾向になっている。しかし、E260が0.005程度のかかなり低い濃度に変えると補正流量がほぼ一定になった。
- (5) 合成原水や実河川水の色度成分の分子量分布を測定した結果、MW10,000~100,000とMW500以下の範囲に多くの色度成分が存在している。また、MW3,000以下の成分のほとんど親水性有機色度成分であり、MW10,000~100,000の成分が疎水性有機色度成分（フミン質）であることがわかった。
- (6) 以上より、MW10,000~100,000の色度成分がナノろ過のファウリング原因物質であることが推測された。

#### 4. ナノろ過の透水性能に及ぼす影響因子に関する研究

色度成分によるNF膜ファウリングの発現特性をより詳細に検討するために、分子量分布が異なる合成原水を数種類作成して半回分式や回分式実験を行った。透過水量・水質・膜抵抗の違いを分子量分布に基づいて評価し、膜透過性能・除去率に及ぼす影響因子について検討した。その上で、分子量分画法と物質収支的な考察を統合して、膜面に付着する有機色度成分の量を特定する方法を提案した。また、ファウリングの発現機構を考察し、膜ろ過基礎理論や閉塞モデルにより検証を行った。最後に、ケーキ層の付着物質に注目してそのろ過抵抗を求め、総抵抗に占める割合を計算した。得られた結果を要約すると、次のようになる。

- (1) ナノろ過では原水のTOCが同値であっても、その分子量分布が異なれば、透水特性も異なることが判明した。
- (2) 透過水量と除去率は、有機色度成分の分子量分布と存在割合、pH、イオン強度、親水・疎水性、膜面流速などの影響を受けることが確認できた。
- (3) 分子量分画法と物質収支的な考察をあわせて、膜面に付着するファウリングの量を特定する方法を提案した。また、それを利用して、分子量分布の異なる原水におけるファウリングの量を算出できた。
- (4) ナノろ過のファウリングの発現機構を提案し、その検証を行うことができた。
- (5) Ruthのケーキろ過モデルを使用し、ケーキ層による抵抗を求めた。その結果、ケーキ抵抗は総抵抗の1割程度であった。膜の透過水量の低下は濃度分極抵抗に大きく関係していることが分かった。

#### 5. おわりに

本研究では、ナノろ過プロセスを浄水処理に本格的に導入するため、代表的なNF膜を用いて、長

期現場実験，合成原水を用いた室内実験を行った。安定かつ効率的なナノろ過運転を行うことを実現するために，透水性能に及ぼす影響因子，およびNF膜ファウリングの発現機構も検討した。その結果，ナノろ過の長期的な信頼性や安定性を確認したうえで，透過水量の低下を防止するためのファウリングの抑制方法について検討し，「部分上質水道」やナノろ過浄水器などへの適用を提案した。本研究によっても，実用化には数多くの課題が残っているが，得られた成果はその可能性を拡大するものと考えている。

主指導教員 福士 憲一

# Study on the characteristics of nanofiltration for drinking water treatment

Lei WANG

## Abstract

### 1. Introduction

In recent years, many problems caused by water source pollution have occurred, that requires the technological innovation in water treatment. On the background, the national projects on membrane separation process, MAC21 and new MAC21, had been executed and rewarded with good results. In those projects, nanofiltration(NF) process was developed as a advanced treatment for water purification, which showed excellent removal of disinfection by-products, pesticides, humic substances and so on.

For the application of NF process to water treatment, however, there exist some subjects, e.g. mechanisms of membrane fouling, acceptable water quality, optimum operational conditions, and rational design of NF process. In this thesis, 1) applicability of NF process to water treatment was demonstrated with long-term field experiments. 2) In order to investigate the characteristics of membrane fouling, artificial experiments with synthetic water containing humic substances were conducted using laboratory and mini plant system of NF. 3) Batch and semi-batch system were also applied to investigate the fouling mechanism and the influence of operating factors on NF. 4) Furthermore, the fouling model was developed and verified with theoretical and experimental studies.

### 2. Applicability of NF process to water treatment by long-term field experiments

To survey the applicability of NF to drinking water treatment, a combined system of ultrafiltration(UF, pretreatment) followed by NF was operated with actual surface water for two years. The influence of low temperature on the operation, removal efficiency of color, turbidity, pesticides, and fouling profile were investigated. Those results were totally estimated with inspection of used membranes.

The results are summarized as follows:

(1) UF revealed an excellent performance as a pretreatment for NF, with successful removal of turbidity, bacteria, manganese, iron, and with 60 %removal of color, TOC(total organic carbon) and E260 (ultraviolet absorbance). Adjusting UF flux from 1.0 to 1.5 m/day, corresponding to seasonal change of water temperature, showed more stable and efficient performance of UF.

(2) NF fouling was rarely occurred within the water recovery of 80 to 85 %. In the case of 90 %, however, fouling was apparently observed, because the NF pilot plant had a

recycle system of concentrate.

(3) NF process had a high treatability of organic colored matter as well as pesticides.

(4) The inspection of used NF membranes showed that there were a lot of organic matters on the surface of membrane.

(5) Organic colored matter would play an important role on NF fouling, which was examined by HPLC, ultrafiltration fractionation(UFF) and mass balance analysis.

### 3. Characteristics of NF fouling by organic colored matter

Artificial experiments with synthetic raw water were carried out using laboratory and mini plant system of NF. Furthermore, the fouling profiles were investigated by use of above mentioned UFF. The results are summarized as follows:

(1) In case of laboratory experiments, more flux decline was observed in concentrate recycle system than no recycle system. It was because that a cake on membrane surface was more easily developed in the recycle system, where concentration increase of raw water occurred by the recycle.

(2) With or without pretreatment, NF showed excellent removal of E260.

(3) Effectiveness of UF pretreatment was convinced during mini plant study. Under the conditions of with UF pretreatment, 90 % in water recovery, 0.05 or 0.025(E260) in raw water, no fouling was observed under the conditions of without UF pretreatment and 50 % in water recovery.

(4) Apparent molecular weight distribution(AWWD) obtained by UFF showed that a significant amount of low-molecular organic matter, about 50 % in all organic colored matter, existed in raw water. Organic colored matter less than MW3,000 was found to possess almost hydrophilic property.

(5) The fouling of NF membrane would be derived from colored organic matter of MW100,000-10,000.

### 4. Fouling mechanism and influence factors on nanofiltration

Batch and semi-batch system were applied to investigate the fouling mechanism by colored organic matter, and influence factors on NF. A method for calculating the mass of foulant was developed, based on the mass balance and the results of AMWD. Then, the fouling mechanism of NF was proposed and verified with a series of batch experiments. The data proved that NF fouling was dominated by the accumulation of humic substances on membrane surface. The results are summarized as follows:

(1) The substances having MW10,000-100,000 in organic colored water would play an important role on NF fouling.

(2) Permeate flux and solute rejection were influenced by the AMWD itself and the percentage of MW10,000-30,000, as well as by pH, ionic strength, hydrophobicity concentration of raw water.

(3) A mass of foulant was actually calculated by the method for describing a mass of colored organic matters transfer. It was found that amount much increased when the fraction of MW10,000-100,000 was dominant in colored water.

(4) Fairly accurate model of NF fouling was proposed and proved with the above mentioned methods and results.

(5) The Ruth model was adapted to calculate the resistance by cake layer, which was estimated to be only 10 % of total resistance.

#### 5. Conclusion

In this thesis, based on the results of long term field experiments and artificial experiments with synthetic water, the NF performance for water treatment and its fouling mechanisms were studied. In order to introduce NF process to water treatment system, more information must be needed and accumulated. It is regarded, however, that applicability of NF process to drinking water system, especially to achieve “partially high quality water system”, has been increased by those results in this study.

Professor (Chairperson) Kenichi FUKUSHI