

低濃度オゾン処理による不可逆的膜ファウリング抑制メカニズムの解明

Mechanism of irreversible membrane fouling alleviation by low concentration ozone treatment

21N3100037J 趙 丹茹 (水代謝システム研究室)
Danru ZHAO / Sustainable water metabolic system engineering Lab.

Key Words: adsorption, humic substances, low molecular weight neutrals, meso particles, ozonation

1. はじめに

日本は、2000年から水道の普及率はほぼ100%高い水準に維持しており、高品質な水道水を安定に提供している。しかし、運用開始から約30年が経過し、浄水場における浄水施設は老朽化していることから、今後更新時期を迎えている。さらに水道事業は、水道職員数の減少に伴う施設の維持管理の効率化と既存の施設用地内で更新工事が可能になることなどの課題を抱えている。今後は、経験が少ない職員でも簡単かつ確実に高品質な水道水まで処理でき、新たな浄水プロセスの構築が期待されている。

多孔質膜は、サブマイクロレベルの細孔を有しており、細孔よりも大きな成分に対しては、篩い分け原理により完全に除去が可能となる。さらに、膜ろ過施設の特徴である急速ろ過施設よりコンパクト化により、既存の施設用地内で更新できるとともに、利用にあたっては、技術について特別な理解する必要がなし、ほぼ操作は自動化されているため遠隔監視にも対応可能であることから、今後浄水場の更新する際に、期待されている新たな技術である。膜ろ過法は、1990年代より、砂ろ過法に代わるプロセスとして、徐々に導入されてきたが、以下に示す課題により、未だに広範な普及に至っていないのが現状である。

膜ろ過法の導入にあたって、膜ファウリングに伴う運転効率の低下が課題となっている。膜ファウリングとは、膜細孔が水中の無機粒子や有機物などによって閉塞することで、著しく透水性能が低下する現象であり、解消には物理的に汚れを取り除く物理洗浄や、化学薬品を使用することで膜面を洗浄する薬品洗浄が必要となる。我々の研究グループでは、膜ファウリングを物理洗浄によって解消できる「可逆的膜ファウリング」と化学洗浄でのみ解消できる「不可逆的膜ファウリング」に分類し、特に、長期のろ過継続に伴ってコスト増の要因となる、「不可

逆的膜ファウリング」について、原因物質やファウリング進行機構の解明に向けて、これまで研究を行ってきた。

不可逆的膜ファウリングの抑制に向けて、膜の前段にファウリングの原因となる成分を改質・低減を目的とした凝集、吸着、オゾン酸化などを設置するハイブリッド膜ろ過プロセスが様々に検討されている。我々の研究グループでは、凝集後に残存する0.02 μm から0.5 μm までのコロイド粒子（以後、メソ粒子と記述する）が主な不可逆的膜ファウリングの原因物質であることを突き止め、メソ粒子の表面電荷を中和するような凝集条件を選定することで、不可逆的膜ファウリングを抑制できることを実証してきた¹⁾。さらに、凝集条件にかかわらず、低濃度オゾン (1 mg-O₃/L) を凝集後に注入することで、不可逆的膜ファウリングを抑制できることが複数のパイロット試験により明らかになっている²⁾。メソ粒子は主に凝集剤由来の無機金属コロイド粒子であり、オゾン注入により、これらのコロイド粒子の物理化学的特性が変化した可能性が示唆される。

これまでに、オゾン処理が不可逆的膜ファウリングを抑制するメカニズムについては様々に検討されているが、ほとんどが高濃度オゾンによるものであり、有機物の分解を主とするものが多い。低濃度オゾン処理は、有機物および無機物を化学的に変化させることで、表面特性の変化や不飽和官能基の解離、または物理的に変化させることで、低分子化などを誘発することが想定される。

本研究では、低濃度オゾン処理による凝集残留成分の物理化学的変化を明らかにすると共に、不可逆的膜ファウリング抑制メカニズムの解明を目的として研究を遂行した。

2. 実験方法

2. 1. バッチスケール凝集-オゾン実験

原水水質の異なる天然河川水（江戸川と淀川、表

表-1 原水水质

項目	江戸川	淀川
pH	7.6	6.9
溶存有機炭素濃度 DOC (mg/L)	1.9	1.7
紫外吸光度 UV ₂₅₄ (1/cm)	0.055	0.040

表-2 ラボスケールで凝集-オゾン実験条件

凝集実験条件		オゾン実験条件	
凝集剤注入量	0, 10, 30, 50 mg-Al ₂ (SO ₄) ₃ /L	オゾン注入量	1.0 mg-O ₃ /L
凝集pH	7.0	オゾン接触時間	5 min
攪拌時間	2 min	オゾンガス流量	0.5 L/min
攪拌速度	180 rpm	攪拌速度	100 rpm
静置時間	6 min		

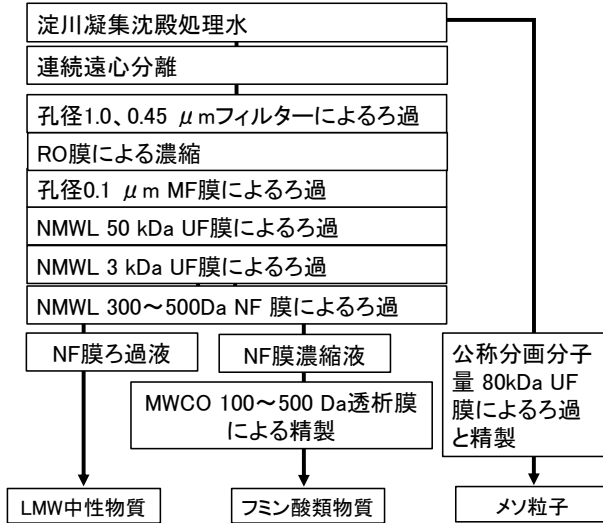


図-1 付着試験用の各サンプルの精製・濃縮手順

1) を用いて、硫酸バンド (10% as Al₂(SO₄)₃) を凝集剤としてバッチスケール凝集実験を行った。その後、上澄水を採水し、オゾンを注入した。凝集-オゾン実験の条件は表-2に示す。

オゾン注入前後の水サンプル中の膜ファウリング物質の無機成分の化学的変化、即ち荷電の変化はメソ粒子のゼータ電位 (ZEEDCOM, マイクロテック・ニチオン) で評価した。

一方、有機膜ファウリング物質として、水中溶存有機物 (dissolved organic matter, DOM) が挙げられる。液体クロマトグラフィー (liquid chromatography, LC) によって、DOM はバイオポリマー (biopolymers, BP)、フミン酸 (humic acids, HA)、ビルディングブロック (building blocks, BB)、低分子量酸とフミン質 (low molecular weight acids and humic substances, LMW酸およびHS)、および低分子量中性物質 (low molecular weight neutrals, LMW中性物質) の5つ画分に分画される³⁾。各画分中の有機物の量及び質は有機炭素検出器 (organic carbon detector, OCD) と紫外吸光検出器 (ultra violet

detector, UVD) によって定量できる。オゾン処理前後の有機成分の物理化学的変化はLC-OCD-UVD (LC-OCD Model 8, DOC-Labor GmbH) で評価した。

2. 2. QCMによる付着実験

凝集-オゾン実験結果に基づき、オゾン処理によって物理化学的変化がある画分を精製し、これらの画分における膜表面の吸着能力を検証した。

2. 2. 1. 試料の精製

400 Lの淀川原水の凝集沈殿処理水を図-1に示す手順で膜ファウリングが発生しないように大孔径膜から低公称分画分子量の膜の順番でろ過・濃縮を行った。フミン酸類物質 (HA, BB, LMW酸およびHS) 及びメソ粒子サンプルを精製した。その後、エバポレーターを使用して精製サンプルをさらに濃縮し、付着試験で使用した。

2. 2. 2. 付着試験

付着試験は、水晶振動子マイクロバランス (quartz crystal microbalance, QCM, AFFINIX QN Pro, イニティウム) を用いた。QCMセンサーは、膜表面材質と同様な酸化チタン (TiO₂) がコーティングされたセンサー (以降、TiO₂センサーと記述する) を使用した。QCMセルにサンプル5 μL、凝集処理水と同様なpH、Ca²⁺濃度、電気伝導度までに調整したバッファーを495 μL添加し、温度を25 °C、攪拌子を1000 rpmの条件で安定させた。安定するまでのTiO₂センサーの振動周波数を記録し、Sauerbrey式 (式1) を用いてサンプルがTiO₂センサー表面の付着量を算出した。

$$\Delta F = - \frac{-2F_0^2}{A\sqrt{\mu_q\rho_q}} \Delta M \quad (\text{式1})$$

ここで、 ΔF はTiO₂センサーの振動数変化量 (Hz)、 F_0 は基本振動数 (Hz)、 A はTiO₂センサーの検出面積 (cm²)、 $\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1}\text{s}^{-2}$ はTiO₂センサーを支持する水晶の弾性率、 $\rho_q = 2.648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ は水晶の密度、 ΔM は電極に付着した物質の質量をそれぞれ表している。

3. 実験結果・考察

3. 1. 低濃度オゾン注入による無機メソ粒子の化学的変化

図-2に淀川凝集処理水に低濃度オゾン注入前後のメソ粒子のゼータ電位を示す。低濃度オゾン注入によって、メソ粒子のゼータ電位はさらに低下した。

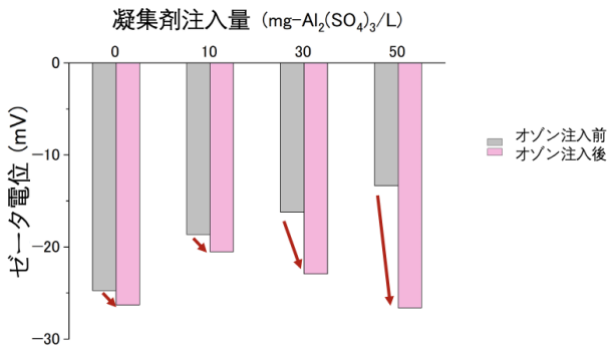


図-2 中性 pH で異なる凝集剤注入量で凝集後の水に低濃度オゾン (1 mg-O₃/L) 処理前後のメソ粒子のゼータ電位 (淀川)

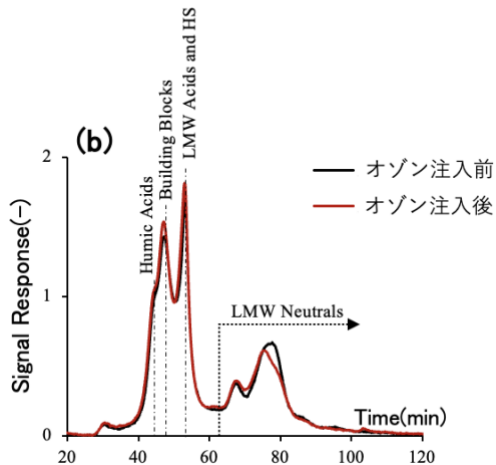
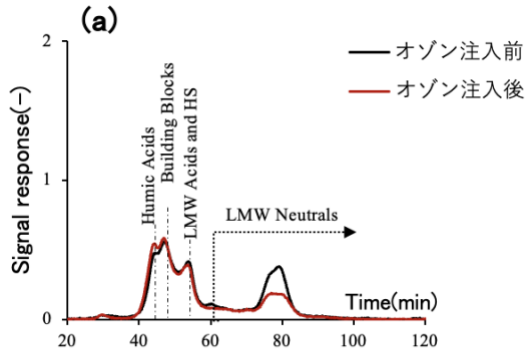


図-3 pH7, 30 mg-Al₂(SO₄)₃/L で凝集処理水に低濃度オゾン (1 mg-O₃/L) 注入前後の水サンプルの OCD スペクトル ((a) 江戸川, (b) 淀川)

これは、オゾン酸化に伴い生成したカルボキシル基が加水分解したためと考えられる。この結果より、低濃度オゾン処理がメソ粒子の荷電中和を促すものではないことが明らかになった。

3. 2. 低濃度オゾン注入による有機物の物理化学的变化

pH7, 30 mg-Al₂(SO₄)₃/L での凝集処理水に低濃度オゾン注入前後の水サンプルの OCD スペクトルと UVD スペクトルをそれぞれ図-3と図-4に示す。低濃度オゾンの注入によるフミン類物質の OCD スペクトルの変化はなく、LMW 中性物質の OCD スペクトル

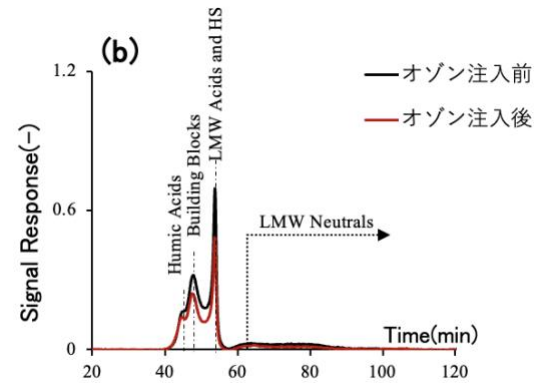
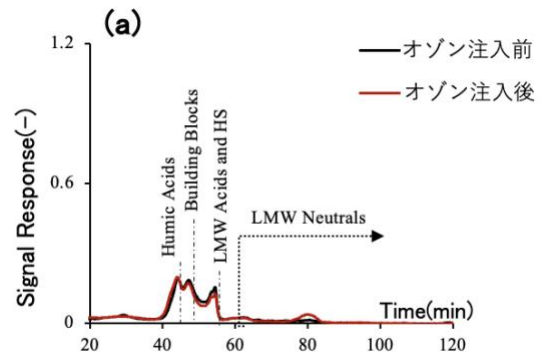


図-4 pH7, 30 mg-Al₂(SO₄)₃/L で凝集処理水に低濃度オゾン (1 mg-O₃/L) 注入前後の水サンプルの UVD スペクトル ((a) 江戸川, (b) 淀川)

表-3 凝集処理水に低濃度オゾン注入後サンプル中 OCD の変化割合

原水種類	凝集剤注入量 (mg-Al ₂ (SO ₄) ₃ /L)	フミン酸類物質の OCD 変化割合 (%)	LMW 中性物質の OCD 変化割合 (%)
江戸川	30	4.4	-39.3
	50	2.7	-47.1
淀川	30	4.0	-4.4
	50	2.3	-13.7

表-4 凝集処理水に低濃度オゾン注入後サンプル中 UVD の変化割合

原水種類	凝集剤注入量 (mg-Al ₂ (SO ₄) ₃ /L)	フミン酸類物質の UVD 変化割合 (%)	LMW 中性物質の UVD 変化割合 (%)
江戸川	30	-1.9	56.3
	50	-9.0	25.0
淀川	30	-22.5	-33.8
	50	-31.6	-27.1

の減少が見られた (図-3)。一方で、フミン類物質の UVD スペクトルは低濃度オゾンの注入により大きく変化した (図-4)。

凝集処理水に低濃度オゾン注入後サンプル中 OCD と UVD の変化割合をそれぞれ表-3と表-4にまとめた。江戸川凝集処理水の場合、低濃度オゾンの注入によって LMW 中性物質が CO₂ として無機化されたため OCD が減少したと考えられるが、不飽和結合を有するフミン酸類物質やさらなる高分子が LMW 低分子まで分解され、LMW 中性物質の UVD が増加したと考えられる。一方で、淀川凝集処理水の場合、注入

表-5 QCM附着実験用の精製サンプルの純度

サンプル名	純度割合(%)
フミン酸類物質	67
LMW中性物質	69

表-6 QCM附着実験時の各サンプルの注入量

サンプル名	QCM附着実験時の注入サンプルの濃度
メソ粒子サンプル	0.25 mg-Al/L
フミン酸類物質	70 mg-C/L
LMW中性物質	27 mg-C/L

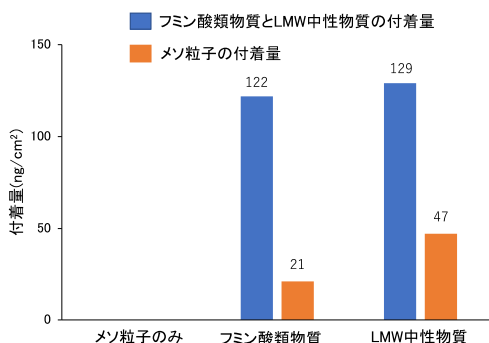


図-5 TiO₂センサー上に各サンプルの付着量、及びフミン酸類物質にコーティングされたTiO₂センサー表面のメソ粒子の付着量 (pH7)

された低濃度オゾンは不飽和結合を有する画分の酸化に使用され、UVDの減少に寄与したと考えられる。以上のことから、低濃度オゾン注入は、フミン酸類物質の質に与える影響の方が大きく、淀川凝集水に低濃度オゾン処理が適していると考えられる。

3. 3. メソ粒子とフミン酸類物質、LMW 中性物質の膜表面への吸着

図-1の通り精製・濃縮したフミン酸類物質とLMW中性物質精製サンプルの純度割合を表-5に示す。フミン酸類物質とLMW中性物質精製サンプルの純度はともに70%弱までに精製できた。

精製したサンプルをQCMセルに注入し、TiO₂センサー表面への付着量を測定した。各サンプルが注入した際の濃度を表-6に示す。TiO₂センサー表面に各サンプルの付着量を図-5に示す。pH7において、負に帯電 (-20 mV) するメソ粒子は負に帯電するTiO₂センサー表面 (-20 mV) に付着できないことが明らかになった。また、フミン酸類物質とLMW中性物質にコーティングされたTiO₂センサー表面にメソ粒子サンプルを注入した結果、メソ粒子はその表面に付着できることが明らかになった(図-5)。このことから、メソ粒子はフミン酸類物質とLMW中性物質を介してTiO₂センサー表面に付着することが示唆された。これまでDOMを対象に膜ろ過実験を行った研究においては、凝集剤が除去しにくい

低分子DOM、例えば、HAが不可逆的ファウリングの進行を促進することが報告されている⁴⁾。フミン酸類物質が膜表面に付着することでメソ粒子と膜間の架橋作用を果たしていることが分かった。

4. まとめ

本研究において、凝集-オゾン実験とQCM附着実験を行うことで、低濃度オゾン処理による不可逆的膜ファウリング抑制メカニズムを検討した。以下のことが分かった。

- (1) 低濃度オゾン処理が不可逆的膜ファウリングを抑制するメカニズムは、オゾンが中性pHにおいてメソ粒子を電荷中和することではないことが明らかとなった。
- (2) メソ粒子は直接TiO₂センサーに付着しないが、フミン酸類物質やLMW中性物質の表面に付着できることが明らかになった。メソ粒子はフミン酸類物質やLMW中性物質を介してTiO₂センサー表面に付着することが示唆された。
- (3) 低濃度オゾン処理は、不飽和結合を有するフミン酸類物質を酸化すること、またはLMW中性物質を分解することで、膜表面への付着量を減らすこと、及びメソ粒子と膜表面の架橋作用を減らすことによって、不可逆的膜ファウリングを抑制することが分かった。

参考文献

- 1) Ding, Q.; Yamamura, H.; Murata, N.; Aoki, N.; Yonekawa, H.; Hafuka, A.; Watanabe, Y., Characteristics of meso-particles formed in coagulation process causing irreversible membrane fouling in the coagulation-microfiltration water treatment. *Water Res.* **2016**, 101, 127-136.
- 2) 村田直樹; 青木伸浩; 本山信行, 淀川へのセラミック膜ろ過技術の適応研究 (IV). 学会誌「EICA」**2019**, 24, (2・3), 88-91.
- 3) Huber, S. A.; Balz, A.; Abert, M.; Pronk, W., Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Res.* **2011**, 45, (2), 879-885.
- 4) Yamamura, H.; Kimura, K.; Watanabe, Y., Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, (19), 6789-6794.