

オゾン含有ナノバブルによるセラミック膜のファウリング抑制

Fouling control of monolithic ceramic filtration by nano-bubble containing ozone

○奥田 哲士*、桐本 一輝**、永井 沙季**、児島 大輝**、河中 祐也**、桶谷 亮太**、西嶋 涉***

*龍谷大学先端理工学部 環境生態工学課程, **龍谷大学理工学部, ***広島大学環境安全センター

論文要旨

モノリス型セラミック膜による浄水処理におけるファウリング制御について、逆洗時の洗浄水をウルトラファインバブル (UFB、「ナノバブル」と同意) 分散水とその気泡中の気体をオゾン含有酸素にした場合の効果を調査した。実水道原水に対するろ過-逆洗を5回繰り返した短期試験で、水道水にUFBを分散させることで逆洗後の膜間差圧の上昇を2割程度抑制できることが分かった。UFBの泡中にオゾンを存在させると僅かながら効果が向上したが、オゾンの効果を発揮するためには更なる工夫の必要であるようだった。

Fouling control on monolithic ceramic membranes during the filtration and backwash-cleaning was investigated, ultra fine bubble (UFB, nano-bubble) with ozone is studied as new technology. About 20% of irreversible fouling increase could be eliminated by dispersing UFB in the tap water for back-washing, but the effect of ozone in the bubbles of UFB was limited in 5 times short filtration and washing test.

キーワード：ウルトラファインバブル (UFB)、河川水、濾過

1. はじめに

膜分離による水処理は、凝集沈殿処理などに比べて原水水質の影響を受けずに除濁等が可能であり、設置面積も低減できる長所がある。水道用水供給事業及び上水道事業に膜分離法が導入された浄水場数は増加しており、令和2年で日量170万 m^3 の計画浄水量を超えている。近年では膜ろ過施設費のコストダウンが進んだことにより日量10万 m^3 を超える大規模浄水場にも導入されている¹⁾。膜分離では、その目詰まり (ファウリング) の制御 (除去・低減) がコストや安定性を左右する。特に定期的な膜洗浄によっても取り切れず残留する不可逆ファウラント (目詰まり物質) の抑制が問題で、多くの研究がなされている。ファウリング低減は主に、凝集などの前処理によってファウラントを低減する方法であるが、酸化剤であるオゾンを利用してファウラントの一部を分解するなどして、膜から剥離・除去しやすくする洗浄も検討されている。後者の例としては、セラミック製の膜に対して1時間程度のろ過を5回行った室内実験において、不可逆ファウリングがほとんど見られなかったという例がある²⁾。研究段階の技術としては、プレコート法などもある³⁾。

このようにオゾンは水に溶解させて洗浄に用いることが多いが、その酸化力、反応性の高さから水道原水中の有機物質と反応しやすく、ろ過水にオゾンを注入して逆洗 (逆圧洗浄) を行う場合は1 mg/L 程度の注入率とする場合があるが、ファウラント近傍のオゾン量はさらに低い値となる。そこで我々は、ウルトラファインバブル (UFB) にオゾン含有ガスを封入して液中での反応性を低減し、オゾンを効率よくファウラントに届ける洗浄システムを考えた。UFBの泡中にオゾンを存在させることで水中の有機物質等によるオゾンの消費を抑え、ファウラントに高濃度 (例えば、気中濃度で50 mg/L 程度が可能) のオゾンを接触でき、効率的な膜洗浄が達成できると考えた。ファインバブルは、泡の大きさにより直径100 μm 未満1 μm 以上の「マイクロバブル」と直径1 μm 未満のUFBの2種に分けられ、UFBは国際標準化機構で定義された用語であるが、本報告では明快性を重視してタイトルについては「ナノバブル」と記した。マイクロバブルはゆっくりと水中を浮上し、溶解がすすむと収縮して消滅する。一方でUFBは溶解も浮上もしにくいため、清浄水中で数週間~数カ月の寿命があるといわれる。水中でのUFBの泡径は、その安定性などから0.1 μm 程度である場合が

多く、これは浄水処理で用いられる分離膜の孔径に近い。よって UFB を逆洗水などに存在させて泡が孔を通過させる場合には、泡の表面が孔に付着するファウラントなどに確実に接触すると考えられる。オゾン含有ガスによる洗浄でも同様のことが可能だが、UFB 分散水の場合は、泡との接触による「酸化反応」と（空気に比べて粘性が極めて高い）水による「洗い流し」が繰り返し起こるので洗浄に適しているであろうことと、気体のみを用いた場合は逆洗後のろ過開始時に配管も含めて水に置き換わりにくい箇所が発生し、ろ過圧損（圧力損失）が増加する原因となることが懸念される場合があるが、UFB 分散液の場合はそれらが起こりにくく、優位性があると考えた。

そこで本研究では、逆洗に用いる洗浄水に UFB やオゾンを存在させた場合の不可逆ファウリングの蓄積低減効果を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

膜ろ過原水は実際の水道水源である琵琶湖から流出する瀬田川の表流水とし、沈殿処理を想定して 38 μm の金属篩でろ過したろ液を膜処理に供した。原水の水質は pH:7.3~7.9、濁度:1.8~3.4 NTU、TOC:1.6~1.8 mgC/L であり、膜ろ過時の水温は室温 (20 \pm 3 $^{\circ}\text{C}$) で行った。

実験に使用した膜は、公称孔径 0.1 μm の内圧式モノリス型セラミック膜(メタウォーター株式会社より提供を受けた)を用いたが、膜の形状は長さ 100 mm、外径 30 mm、流路 2.5 mm \times 55 セルである。ろ過試験は図 1 に示すようにデッドエンドろ過方式で定流量(180 mL/min)通水し、強固なファウリングを形成させた。クロスフロー方式ではなく透過流束も 6.3 m/d と高負荷であり、さらに定流量方式のために一時的に圧力が大きく上昇するためファウラントの圧密等も起こるため、不可逆ファウラントが膜に残留しやすくなる過抵抗が大きくなるが、過負荷試験の位置づけで行った。ろ過時間に伴う膜間差圧の上昇からファウリング性を評価し、不可逆ファウラントは、30 分のろ過後に各種の逆洗水で洗浄した後の膜間差圧の上昇から判断した。ろ過開始時における流路中の気泡が排出等されていない可能性を排除するため、洗浄効果を評価する差圧としては、洗浄後の次のろ過開始 3 分後の測定値を用いた。逆洗は図 1 の逆洗水槽に入れた洗浄水で 4 秒 (約 100 ml) 行い、その後、排水と原水の置換を 40 秒行うという試験サイクルを最大で 6 回繰り返した。各種洗浄水は毎サイクルの逆洗前に、逆洗水槽中のろ液を各洗浄水と交換して行った。モノリス型セラミック膜は、逆洗水を変更する試験ごとに 1%クエン酸水溶液に 17 時間、3 g/L 次亜塩素酸ナトリウム水溶液に 17 時間以上浸漬する薬品洗浄で透水能を初期化した。各洗浄水の試験の 1 サイクル目のろ過段階 (逆洗前) の差圧上昇が、同じ採取日の原水中で大きく異なる場合には、膜の透水能の初期化が不十分であったと判断して洗浄試験に進まず、膜ろ過試験を中止して再度この薬品洗浄を行った。

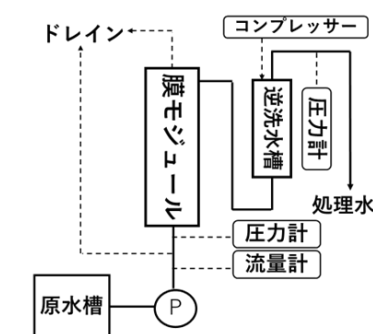


図1 膜ろ過試験装置の概略図

逆洗時の各種洗浄水の洗浄効果は不可逆的ファウラントの評価値として用いた各回の逆洗後の膜間差圧は、ろ過試験開始時からの増加割合について、水道水での逆洗を基準 (100%) とした抑制 (低減) 率を用いた。逆洗等に UFB 分散水を用いる場合は、15 L の蒸留水や水道水を原水として、BUVITAS HYK-32 (Ligarc 社) を 10 分運転することにより UFB を分散させて生成した。UFB 水の泡中の気体は空気他に、オゾン含有酸素とした。オゾン含有純酸素ガスを原料にオゾン発生装置 ED-OG-R6 (エコデザイン株式会社) にて生成した。UFB 水はろ過試験の直前に生成し、ZetaView (マイクロトラック・ベル) により個数濃度を測定し、 1.1×10^8 個/mL 以上になっていることを確認して洗浄試験に供した。オゾンを利用する場合は、逆洗水槽 (図 1) への封入時の溶存 (および分散 UFB 中の) オゾン濃度が 3 mg/L 以上 (気中濃度は 40~50 mg/L) であることを確認してから洗浄に供した。ただ注意点として後述するが、UFB 中のオゾン濃度がすべて測定できているかは定かではなく、UFB 分散水溶液の場合のオゾン濃度は過小値である可能性はある。

3. 実験結果と考察

3. 1 UFB 自体のろ過抵抗

まず、UFB 自体が膜抵抗となる可能性を調査した。本研究では、UFB が今回使用した膜の公称径よりやや大きい場合、通過しにくい場合は圧力損失大きく上昇する可能性もあると考え調査した。結果を図 2, 3 に示すが、それぞれのろ過水温度が蒸留水 20.5℃、UFB 分散蒸留水 21.9℃と異なったため、水の密度による温度補正 (20℃換算) を行っている⁴⁾。本試験は 2 回行ったが、初期差圧からの上昇率や差圧上昇挙動は同様であった。蒸留水のみではろ過時に差圧上昇は起こらなかったが、UFB が存在する場合は若干の差圧上昇が観測された。ただその上昇率は、以後の河川水を原水に用いた場合に比べて数%程度と無視できる値であり、UFB はそれ自体ではファウラントとならないことが分かった。尚、ろ過初期には UFB 分散蒸留水が蒸留水よりも若干低い差圧となっていたため、UFB が水の透過性を向上する効果を持つ可能性も見出された。

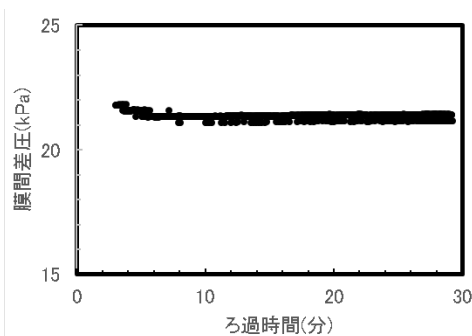


図 2 蒸留水のろ過時の差圧変化

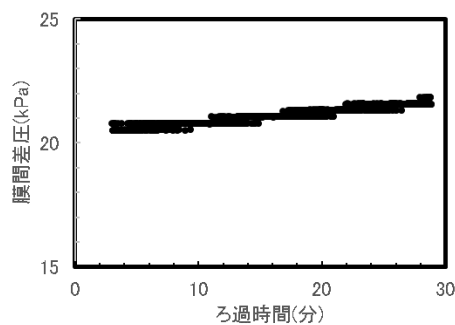


図 3 UFB 分散蒸留水のろ過時の差圧変化

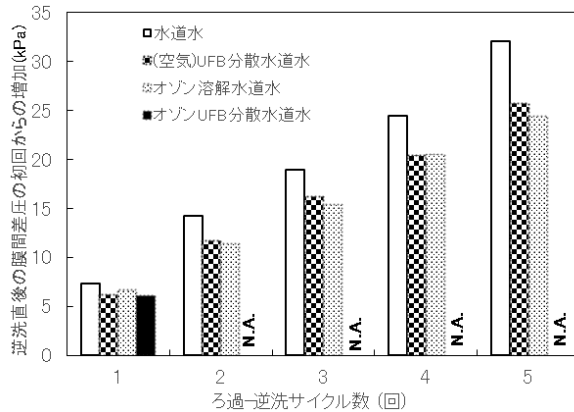
3. 2 UFB 水の洗浄効果

UFB を分散させた液の洗浄効果は、異なる月に採水した複数の原水に対して調査した。表 1 に、1 サイクル後の差圧上昇の結果の代表例を示す。UFB を分散した水道水での逆洗では、水道水に比べ約 15% の不可逆ファウラント由来の差圧を低減する効果を認めた。5 サイクル後の値でも 20% の抑制率を得た (図 4)。既往研究で木村らも、人工下水を用いて形成したセラミック膜のファウラントに対して、逆洗水に UFB を利用することで、次亜塩素酸と同様の洗浄効果を認めている他⁵⁾、ファウラントが油などの疎水性物質の場合、気泡と付着して洗い流されるという洗浄メカニズムも報告されている⁶⁾。このように先の改善は、UFB の気泡表面がファウラントの一部を吸着・除去した事や、流水において UFB が物理的な衝撃を生むなどしてファウラントの一部を除去できたものと考えられる。

同じ原水に対して、UFB の泡内ガスにオゾン含有酸素を利用した場合の洗浄効果も表 1 に示す。これは 18% の抑制率と若干だが UFB のみより高かった。水中濃度に比べて高濃度のオゾン含有気体によるファウラントの酸化が、ファウラントを膜面から除去しやすくする効果などを期待したが、大きな影響はないことが分かった。尚、この試験も 6 サイクル行ったが、2 サイクル目以降は洗浄水 (ろ過試験開始直前に作成) 中のオゾン濃度が大きく減少していたため、本解析には用いなかった。オゾンが検出されなかったのは、水道水中の有機物質と反応した可能性の他に、UFB 中のオゾンがすべては検出されない可能性もある。次にオゾン溶解水 (溶存オゾン) による 1 サイクル後の差圧上昇抑制効果を調査したところ、抑制率は 10% となり (5 サイクル後では 24% : 図 4)、オゾンが不可逆性のファウラントを分解等して除去しやすくする効果を持っていることは確認できた。尚、ここでのオゾン溶解水道水は、UFB 発生器へ投入したオゾン量を、UFB 発生器と同じ原水量に対して散気管 (ミリバブル : : 水深約 20 cm) でばっ気して作成した。この結果より、本試験では UFB 中のオゾンをうまくファウラントに接触できていない可能性がわかったため、逆洗時に一度停止してファウラント近傍でのオゾン反応や水への溶解時間を設けたり、オゾン溶解液と (空気) ナノバブルの組み合わせるなどすると、より良い効果が得られるかもしれない。

表1 4種の洗浄水を用いた逆洗による不可逆ファウラントの除去性の比較

逆洗水	水道水に対する不可逆ファウラント由来の 初回洗浄後の差圧上昇の抑制(%)	
	水道水	0(基準)
(空気)UFB分散水道水		16
オゾンUFB分散水道水		18
オゾン溶解水道水		10



※各洗浄液のろ過試験開始(初回)時が基準 (0 kPa)

図4 5回のサイクル中(ろ過試験は6サイクル実施)の4種の逆洗水による逆洗直後の膜間差圧上昇

4. 結論

逆洗水にUFB分散水を用いることにより、過負荷試験においてもモノリス型セラミック膜の不可逆ファウラントの蓄積を2割程度低減できることが分かったが、泡中の気体にオゾンを含ませるだけでは更に大幅な向上はできない場合があることが分かった。

5. 謝辞

株式会社バブルテック、株式会社リーガレック(現 西日本高速道路エンジニアリング関西)、メタウォーター株式会社に技術指導や装置の提供等の援助を頂いた。本研究の一部は、一般財団法人フソウ技術開発振興基金、龍谷大学重点強化型研究推進事業(革新的材料・プロセス研究センター)、株式会社バブルテック、株式会社リーガレックからの補助を受けて行った。

6. 参考文献

- (1)中村菜美子, 船橋康史, 田川克弘, 村田直樹, 山本崇史(2021) 淀川を原水とする浄水処理への膜ろ過技術の適用性に関する共同研究、水道協会雑誌、90(3) pp.11-27.
- (2)Takahiro Fujioka, Anh T. Hoang, Tetsuji Okuda, Haruka Takeuchi, Hiroaki Tanaka and Long D. Nghiem (2018)Water Reclamation Using a Ceramic Nanofiltration Membrane and Surface Flushing with Ozonated Water, Int. J. Environ. Res. Public Health, 15(4), 799.
- (3)池上武志, 奥田哲士, 西嶋渉, 岡田光正, 角川功明, 本山信行(2006)凝集剤を表面被膜したプレコート剤による膜ファウリングの抑制、環境工学研究論文集 43 pp.593-598.
- (4)Shin-Ichi Nakao, Tsuyoshi Nomura, Shoji Kimura, Atsuo Watanaba (1989) Formation and Characteristics of Inorganic Dynamic Membranes for Ultrafiltration, J. of Chem. Eng. 19(3) pp.221-226.
- (5)木内壮一郎, Helmano Fernandes, 羽深昭, 木村克輝(2022)セラミック平膜 MBR におけるマイクロバブル・ナノバブルを用いた膜洗浄の可能性, 環境工学研究論文集 76, 7 III_149-III_155.
- (6)Kurumi Hashimoto, Atsushi Onzuka, Wataru Nishijima, Masashi Yamazaki, Michiko Aoki, Tomomi Sao (2022) Effect of fine bubbles for washing of monolith type porous ceramic membranes treating oil-in-water emulsions, Chemosphere 305, 135487.