

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成31年度（2019年度）研究進捗評価用〕

平成28年度採択分
平成31年3月11日現在

安全良質な水の持続的供給のための革新的前処理
—膜分離浄水システム

Innovative Water Treatment System Combining Pretreatments and
Membrane Separation for Sustainable Supply of Safe High-quality Water

課題番号：16H06362

松井 佳彦 (MATSUI YOSHIHIKO)

北海道大学・大学院工学研究院・教授



研究の概要

吸着剤の超微粒子化に加えて、高分子技術による凝集剤の高機能化、真空紫外線による促進酸化を検討し、それらと膜分離を統合し、低質水源に対応可能な革新的省エネルギー浄水システムを創出し、技術の妥当性を多角的かつ総合的に検討し、実社会への適用性を十分に配慮することによって、学術的基盤の明確な技術として成果を社会へ還元します。

研究分野：工学，土木環境システム

キーワード：用排水システム

1. 研究開始当初の背景

水問題解決のために、低質な水資源を低コスト・低消費エネルギーで、安全・安心な水として利用するための、維持管理が容易な高度水供給技術が求められている。このような中で、膜分離技術、特に吸着や酸化などの質変換技術との組み合わせにより処理全体の効率化と省エネルギーを目指した研究が世界中で活発に行われている。

2. 研究の目的

ナノ粉碎技術による吸着剤の超微粒子化と細孔表面制御、多価金属塩の準安定領域を応用した高分子技術による凝集剤の高機能化、真空紫外線促進酸化を水処理技術へ応用し、これらを膜分離技術と統合することで、劣化した原水水質にも対応可能な、高い分離・分解能力を有する低消費エネルギー・低コストの先端的浄水システムを創出する。

3. 研究の方法

要素研究として、吸着、凝集、酸化の水処理プロセスの根幹をなす資機材の高機能化から取り組み、資機材を試作し、直接計測とモデル推定を並行して行うなど多角的な評価法を用い基本特性を評価し、さらに、バッチ実験とラボスケール小型膜ろ過プラント実験で要素技術の総合効果を検討する。さらに、各要素処理技術を組み込んだパイロットプラントを運転し、新規に開発される吸着、凝集、酸化プロセスの実施設への適用を図る。
① 微粉碎法により超微粒子活性炭の製造を試みるとともに、粒子の集塊性や吸着容量低

下、使用済み粒状炭の超微粉碎による再利用を検討する。② 反応温度などの製造条件を最適化することにより、膜ろ過における膜ファウリング原因のバイオポリマーやヒ素、ウイルスなどの除去性をさらに高めた超高塩基度凝集剤を製造する。③ 多様な波長の真空紫外線やLED紫外線を適用したOHラジカル促進酸化反応で難分解性物質の分解や凝集性改善に与える影響を検討する。④ 超微粒子活性炭や超高塩基度凝集剤と膜との親和性やファウリング性や残留性などを検討し、膜分離や沈澱+砂ろ過へ応用展開する。

4. これまでの成果

① 微粒子吸着処理：湿式微粉碎によって活性炭の粒径(D50)を0.14 μm まで粉碎でき、限界粒径を確認した。粒径0.3~0.14 μm の超微粉炭は、NOM(天然有機物質)とくに膜処理の最大の課題である膜ファウリング原因物質のバイオポリマーの吸着除去に特に優れていることが明らかとなり、④高度膜処理の研究へ展開した。しかし、超微粉炭は、活性炭細孔表面に酸化と水素を含む酸性官能基が生成され、親水化することによって、微量汚染有機物質である2-メチルイソボルネオール(MIB)などの吸着容量が減少することが分かった。酸性官能基はグラフェン構造の炭素と水が反応し生成したと推定された。このため、酸化を完全に防ぐことは難しいが、無酸素下でマイルドに粉碎することである程度酸化を抑制可能であった。1 μm の微粉炭は乾式粉碎でもより効率的に製造することが

できたが、集塊と酸化により吸着性は低いことも分かった。一方で、経年使用した粒状活性炭は、湿式で微粉砕するとMIBの吸着容量が増加し、1,2年使用後であれば吸着剤として再利用可能であった。また、カルキ臭の分解に対する微粉炭の優位性を定量的に説明することができた。さらに、微粉炭を通常の浄水処理に適用する際に課題となる残留性を定量評価するためのフィルター捕捉による微粉炭の検出と極低濃度測定法を構築した。

② 高機能凝集処理：塩化アルミニウム水溶液中で水酸化アルミニウムを高温、高圧溶解し、その後、塩基度を調整することでポリ塩化アルミニウムを作成した。Al13やAl30量体の生成条件を見出し、さらにヒ素や微粉炭の除去に適した凝集剤生成に成功した。一方、同一Al成分組成であっても対象原水によっては凝集性が全く異なり、加水分解と水質が関連していることが分かってきた。凝集沈殿砂ろ過に微粉炭を適用する際にはその残留が懸念される。まず、通常の粒径の活性炭の残留濃度の実態調査を実施し、極低濃度の残留性を初めて明らかにした。次いで、微粉炭を使用した際にも、同程度の残留性を達成する凝集処理条件を明らかにした。高消毒処理耐性を有することが明らかになってきた水系感染症ウイルス6種について、凝集における物理的除去と凝集剤による感染性の失活効果を区別した評価を実施した。A型肝炎ウイルスは凝集剤により不活化される可能性が示唆された。荷電中和力が高く、Al30量体を多く含む凝集剤を用いることで除去率が向上することが分かった。

③真空紫外線促進酸化処理：真空紫外線処理による微量汚染物質の分解除去に取り組んだ。浄水カルキ臭原因物質であるトリクロロミンの分解には波長依存性があり、波長の短い真空紫外線処理で大きく分解除去することが可能であることが示され、トリクロロミンは硝酸イオンへと変換されることが分かった。1,4-ジオキサンの分解については共存無機イオンの影響を表現することが可能なシミュレーションモデルを構築し、実地下水中の1,4-ジオキサンの分解状況を予測できた。塩素処理副生成物の消長についても詳細に検討し、トリハロメタン類とハロ酢酸類は真空紫外線照射時間の延長に伴い濃度が減少することが分かった。これらに加え、酸化分解物の安全性評価を行った。

④高度膜処理：天然有機物 (NOM) を含む原水を用い、試作凝集剤によるセラミック膜ろ過性の違いを検討した。塩基度を高めたポリ塩化アルミニウム凝集剤 (高塩基度 PACl) を前凝集処理に使用すると、アルミニウムの低残留性と高いバイオポリマーの除去性により、NOM濃度がある程度高い原水でも膜間差圧の上昇が抑制されることが示された。

さらに、バイオポリマーの高い除去を目指し、超微粉炭による膜のプレコート実験を行い、バイオポリマーが吸着のみならず機械的にもろ過分離されることが見えてきた。

5. 今後の計画

①微粒子吸着処理についてはほぼ終了し、④高度膜処理へ展開し、特にプレコート法について重点を置く。②高機能凝集処理については凝集剤の添加法を検討する。③真空紫外線促進酸化処理については凝集処理性に与える影響と反応成分や過程の定量化と実用化に向けた検討を実施する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- Takaesu, H. et al. (2019) *Water Research* 155, 66-75.
- Nakazawa, Y. et al. (2018) *Water Research* 147, 311-320.
- Nakazawa, Y. et al. (2018) *Water Research* 138, 160-168.
- Matsushita, T. et al. (2018) *Water Research* 138, 67-76.
- Shirasaki, N. et al. (2018) *Water Research* 129, 460-469.
- Matsushita, T. et al. (2018) *Water Research* 129, 347-356.
- Matsushita, T. et al. (2017) *Water Research* 125, 332-340.
- Pan, L. et al. (2017) *Water Research* 124, 425-434.
- Matsui, Y. et al. (2017) *Water Research* 118, 177-186.
- Pan, L. et al. (2017) *Water Research* 114, 50-58.
- Matsushita, T. et al. (2017) *Environmental Science & Technology* 51(8), 4541-4548.
- Shirasaki, N. et al. (2017) *Water Research* 115, 29-39.
- Shirasaki, N. et al. (2017) *Journal of Hazardous Materials* 326, 110-119.
- Pan, L. (2016) *Water Research* 102, 516-523.
- Shirasaki, N. et al. (2016) *Science of the Total Environment* 563-564, 29-39.
- Matsushita, T. et al. (2016) *Chemosphere* 148, 233-240.
- 松井佳彦, 川瀬優治, 美馬智, 文部科学大臣表彰 科学技術賞 (開発部門), 2017.4.
- 白崎伸隆, クリタ水・環境科学研究優秀賞, 2017.
- Pan Long, 日本水環境学会 博士研究奨励賞 (指導教員 松井佳彦), 2018.
- Pan, L., 日本水環境学会 若手研究最優秀発表賞 (指導教員 松井佳彦), 2018.

7. ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/risk/>