

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H04567

研究課題名（和文）超微粉炭プレコートと超高塩基度PACl凝集によるファウリングフリー膜ろ過

研究課題名（英文）Fouling-free membrane filtration with submicron-sized super-fine activated carbon precoat and high-basicity PACl coagulant

研究代表者

松井 佳彦（Matsui, Yoshihiko）

北海道大学・工学研究院・名誉教授

研究者番号：00173790

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 32,900,000円

研究成果の概要（和文）：超微粉炭のパルス添加前処理法を3種類の異なるタイプの膜ろ過（管状セラミック無機膜と有機膜によるアウトサイド-イン浸漬ろ過システム、モノリス型セラミック膜によるインサイドアウトろ過）に適用し、膜ファウリングの抑制を検討した。超微粉炭のパルス投与は、超微粉炭層のプレコート効果や吸着効果により、浸漬方式の膜ろ過ではセラミック膜と有機膜の両方について膜透過圧の上昇を緩和することができた。凝集剤と組み合わせた超微粉炭のパルス投与は、膜上にプレコート層を形成し、水圧による逆洗で容易に剥離することができた。モノリス型セラミック膜システムでは、均一なプレコート形成のためにクロスフロー方式の有効性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水問題の有力な解決技術として膜分離技術が期待され、その中でMF膜は操作圧が低く適用拡大が期待されて久しいが、普及率が高い状況にはない。この理由は、膜自体が目詰まり（膜ファウリング）を起こしやすく、ろ過のためのエネルギー消費が大きくなる点にあり、このことが膜分離の水処理への普及の最大の障壁となっている。本研究では、この課題の解決策として、超微粉炭（粒径200 nm）、パルス/短期間添加による膜のプレコート、超高塩基度ポリ塩化アルミニウムを検討対象とし、膜ファウリングの革新的抑制技術を開発するとともに、そのメカニズムを解明し、ろ過性と処理水質の両方に優れた前処理-膜ろ過法を提案した。

研究成果の概要（英文）：The pretreatment method using pulsed addition of submicron-sized super-fine powdered activated carbon (SSPAC) was applied to three different types of membrane filtration. They are a tubular ceramic inorganic and an organic immersed-membrane filtration system both for vacuum-driven outside-in filtration, and a monolithic ceramic membrane system for pressure-driven inside-out filtration. The results showed that pulse dosing of SSPAC mitigated the increase in trans-membrane pressure rise for the inorganic and organic immersed-membrane filtration systems, due to the precoat and adsorption effects of the SSPAC layer. Pulse dosing of SSPAC combined with a coagulant formed precoat layer on the membrane that was easily removed by hydraulic backwashing. In the monolithic ceramic membrane system, the effectiveness of the cross-flow method for uniform precoat formation was suggested.

研究分野：水環境工学

キーワード：環境技術 環境材料 土木環境工学 反応・分離工学 水資源

### 1. 研究開始当初の背景

水問題の有力な解決技術として膜分離技術が期待されており、様々な孔径の分離膜が実用に供されているが、その中でも MF 膜は操作圧が一番低く、河川水や湖沼水などの処理への適用が期待され約 20 年が経過している。処理水質の安定性や運転管理性に大きなメリットがあるが、しかしながら、大きく普及しているとは言えない。この理由は、膜自体が目詰まり（膜ファウリング）を起こしやすく、ろ過のためのエネルギー消費が大きくなる点にあり、このことが膜分離の水処理への普及の最大の障壁となっている。膜ファウリングの課題を解決すべく、これまで世界各国で非常に多くの研究が行われてきた。膜ファウリングの原因物質としてはバイオポリマーなどの親水性有機物と言われているが、通常のアリウム系などの凝集剤を用いた凝集処理での除去は限定的であり、通常粉末活性炭などを用いても吸着容量不足のため十分な除去のためには多量の添加が必要となり、膜ファウリングの制御に用いるにはコスト的にも難しい状況にある。

### 2. 研究の目的

本研究では、3つの要素技術である、超微粉炭（粒径 200 nm）、パルス/短期間添加による膜のプレコート、超高塩基度ポリ塩化アルミニウムを検討対象とし、膜ファウリングの革新的抑制技術を開発するとともに、そのメカニズムを解明し、ろ過性と処理水質の両方に優れた前処理-膜ろ過法を提案する。

### 3. 研究の方法

回分吸着実験、回分凝集実験、膜分離実験を行った。回分吸着実験と回分凝集実験では、超微粉炭や超高塩基度ポリ塩化アルミニウムの製造とバイオポリマーの高い除去率を検討し、そのメカニズムを解明した。並行して、膜分離実験へ適用実験を行った。膜分離実験ではラボスケールのミニ装置（処理水量 1 L/日）とベンチスケール装置（処理水量 130 L/日）をそれぞれ浸漬膜ろ過とケーシング型膜ろ過実験に使用した（図 1）

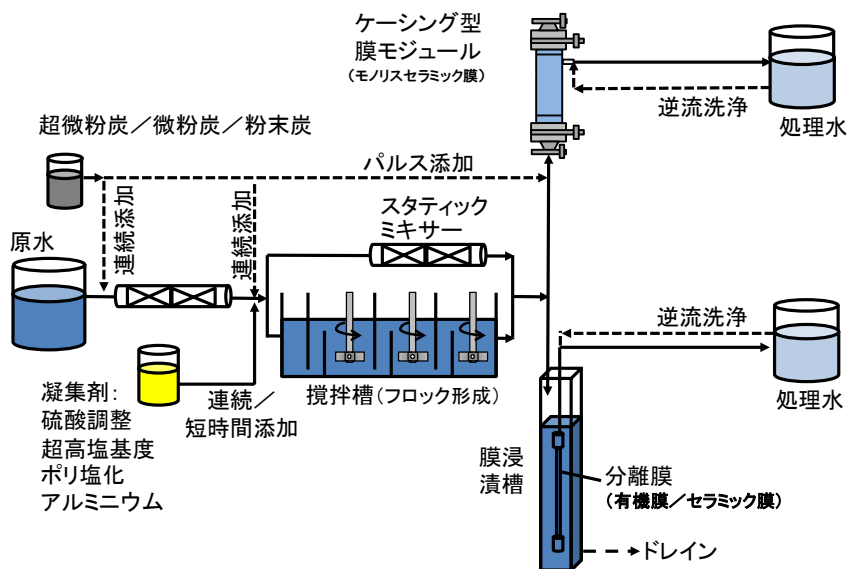


図 1 ベンチスケール膜実験装置 (ケーシング/浸漬型膜対応)

#### 4. 研究成果

超微粉炭のパルス添加による前処理法を3種類の全く異なるタイプの膜ろ過に適用した。それらは真空駆動のアウトサイドインろ過が可能な管状セラミック無機膜システムとP V D F有機膜の浸漬ろ過システム、圧力駆動のインサイドアウトろ過が可能なモノリス型セラミック膜システムである。希釈した自然河川水と都市下水の二次処理水を用いて、逆圧洗浄を繰り返す定流量膜ろ過を行い、膜ファウリング軽減の効果とそのメカニズムについて検討した(図2)。超微粉炭の連続投与よりも超微粉炭のパルス投与は、超微粉炭層のプレコート効果や吸着効果により、浸漬方式の膜ろ過では、セラミック膜と有機膜の両方について、膜透過圧の上昇を緩和することができた。凝集剤と組み合わせた超微粉炭のパルス投与は、膜上にプレコート層を形成し、水圧による逆洗で容易に剥離することができた。超微粉炭連続投入は、パルス投入に比べて水質面で劣り、連続投入した超微粉炭は水圧逆洗後に膜表面に一部残存した。一方、モノリス型セラミック膜システムでは、超微粉炭のパルス投与の優位性は見られなかった。モノリス型膜ではチャンネル長およびチャンネル間における超微粉炭層の分布が不均一であるため、超微粉炭のパルス投与は膜間差圧上昇の低減が連続投与と同程度であった。この不均一な分布は、膜エレメント内の水の不均一な流れによって生じた可能性が示唆された。そこで、均一なプレコート形成のためにクロスフロー方式を検討したところ、膜間差圧上昇が抑制されたことから、内圧ケーシング型の膜ろ過におけるSSPACを用いたプレコート形成による不可逆的ファウリングの抑制の可能性が示唆された。以上、超微粉炭のパルス添加が膜ファウリング抑制に有効に作用するためには均一なプレコートの形成と逆洗浄による剥離が必要であり、前者は浸漬ろ過またはクロスフローろ過が有利であり、後者には凝集剤の連続添加が有効なことが分かった。

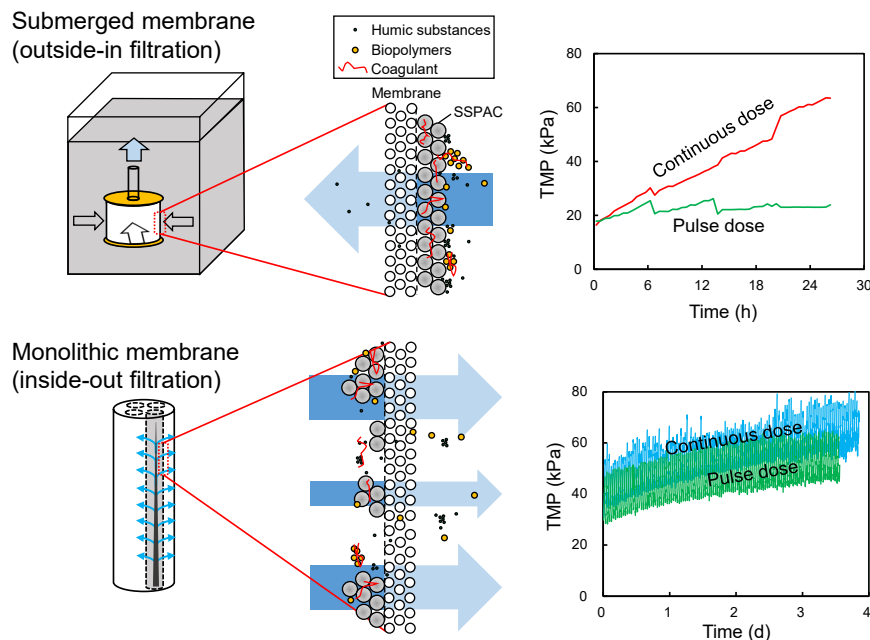


図2 膜間差圧の変化と膜ファウリングのメカニズム

パルス添加プレコート法が有効であった浸漬型膜ろ過について、さらに検討を進めた。ラボスケール装置を用いた膜ろ過実験を行い、超微粉炭のパルス添加の継続時間、凝集剤の添加時間、プレコート時のろ過フラックスなどを検討し、浸漬膜ろ過における超微粉炭プレコート法の最適条件をプレコート時のろ過流束に焦点をあてて検討した。高いプレコート濾過フラックスは膜間差圧上昇を抑制するのに役立たないことが示唆された。高いプレコートろ過フラックスは、膜をファウリングから保護するプレコート層の形成を早めると考えられてきたが、実際の膜間差圧上昇は、低いプレコートろ過フラックスでの膜間差圧上昇と同様かそれ以上であった。プレコートろ過流束を高くしても膜ファウリングを効率的に軽減できないメカニズムとしては、NOMファウリングよりもプレコート層の一部が膜に密着し

ていることが関係している可能性がある。また、プレコートろ過流束を上げてプレコート効率が高まらず、このことも要因として考えられた。プレコートろ過の流速を遅くすることは膜間差圧上昇を抑制するのに有効であると考えられるが、超微粉炭や凝集剤の投与量が少ない場合には有効でなかった。プレコートろ過フラックスを下げると、プレコート層が膜にあまり強く結合しないため、逆洗時に除去しやすくなる。しかし、超微粉炭が槽内で沈殿しプレコート完了までに要する時間が長くなるため、その間で膜が汚濁物質にさらされる結果として膜がファウリングし、膜間差圧上昇は気体ほど抑制されなかったと思われる。超微粉炭のパルス投与は、連続投与と異なり、ろ過の初期に過剰投与となり、膜ファウリングの原因となる NOM がより多く超微粉炭に吸着された。したがって、超微粉炭のパルス投与では、ろ過開始前の浸漬槽の水は膜ファウリング物質であるバイオポリマーなどの濃度が低くなっていた。その意味で、ろ過開始前の浸せき膜ろ過槽に原水の代わりにろ過水（処理水）を戻せば、NOM による膜ファウリングをさらに防止できる可能性がある。そこで、原水または濾液を凝集と超微粉炭と同様に処理し、浸漬槽に供給して膜ろ過を開始するろ過実験を行った。水中槽に原水よりもろ液を初期投入した方が不可逆的ファウリングによる膜間差圧の上昇が小さく、プレコート期間の NOM 濃度が低い方が膜ファウリング防止に役立つことが示された。

超微粉炭とともに投入される凝集剤（ここではポリ塩化アルミニウム, PACl）の投与方法を変えて実験を行い、膜ろ過差圧（膜間差圧）の時間的な上昇を比較した。まず、凝集剤を投与しない場合の膜間差圧は大きかった（1.4 kPa/h）。超微粉炭のパルス投与後に凝固剤をパルス投与した場合、膜間差圧上昇率は低下したが 0.79 kPa であった。凝固剤をろ過開始から 1 時間だけ連続投与した場合には、膜間差圧上昇率はさらに下がった（0.37kPa/h）。ろ過期間中全体で凝集剤を連続投与した場合は少しではあるがさらに下がったが（0.24kPa/h）。また、沈殿槽への給水時およびろ過開始後 1 時間の凝集剤連続短時間投与した場合には、さらに膜間差圧上昇率はさらに下がった（0.2kPa/h）。これらのことから、ろ過初期における凝集剤添加は膜間差圧上昇を防ぐ上で重要であることが示唆された。このことは初期凝集処理はろ過初期に形成されるプレコート層の水力逆洗による剥離性に寄与すると解釈された。しかしながら、ろ過初期に凝集剤をパルスの投入する場合、凝集剤の濃度が高いと超微粉炭が過剰に凝集し、超微粉炭が水槽の底に沈降し、微粉炭のプレコートが抑制されることになった。結果として、沈殿槽への給水時およびろ過期間中のすべての期間で凝集剤を連続投与した場合に膜間差圧上昇が一番低かった（0.16kPa/h）ことから、ろ過後期もその程度は低いものの膜ファウリングは進行すると思われる。ろ過液中のバイオポリマーとフミン物質濃度を示す。超微粉炭や凝集剤の添加の有無にかかわらず、バイオポリマーや腐植物質はろ過でほとんど除去されており、これらは浸漬型膜槽に保持されていたことになる。超微粉炭や凝集剤を投与しない場合、これらはおそらく膜の上や内側に蓄積し、膜を汚し、膜間差圧の急激な上昇を招いたと考えられる。膜浸漬槽のどこに滞留しているかが膜ファウリングに重要であるが、除去率と膜ファウリングの程度は直接的には関係なかった。

さらに、超微粉炭のパルス投与と PACl の連続投与方式における凝集剤の種類最適化についても検討を加えた。PACl の性質は塩基度のみならず含有の有無で大きくことなることから、それぞれ塩基度が異なる PACl を準備した。硫酸イオンを含む PACl では、高塩基度の PACl が通常の塩基度の PACl よりも水力的に不可逆なファウリングを緩和して膜間差圧の上昇を抑制した。高い電荷中和能力によって膜ファウリングの主要物質である天然有機物質 NOM が効果的に除去されたためであった。一方で、硫酸イオンを含まない PACl では、塩基度が B20≈B40>B50>B00>B70 の順で膜間差圧の上昇を抑制したが、その差は硫酸イオン含有 PACl で観察された差と比べると小さかった。すなわち、塩基度が高いほど、膜間差圧の上昇を抑制することはなかった。硫酸イオン含有 PACl と硫酸イオンなし PACl の比較では、塩基度 70%では前者が、塩基度 50%では後者がより優れていた。結果として、硫酸イオン含有高塩基度 PACl（塩基度 70%）と硫酸イオンなし低中塩基度 PACl（20%と 40%）が最も良い性能を示した。

硫酸イオンなしの高塩基度 PACl は電荷中和能力が高いが、加水分解率が低い場合フロック形成能力は低かった。このため、硫酸イオンなし高塩基度 PACl は膜間差圧上昇抑制効果が低い。しかし、加水分解速度は塩基度が低くなるにつれて増加したことから、塩基度の低下とともに電荷中和能は低下するが、硫酸イオンなしの PACl では高塩基度よりも通常塩基度

の方が膜間差圧上昇を抑制することがわかった。しかし、塩基度ゼロの PACl（塩化アルミニウム溶液）は電荷中和能力が非常に低く、膜間差圧上昇抑制効果が低かった。このように PACl は荷電中和力のみならずがその凝集性にとり重要な 2 因子であり、これらは塩基度と硫酸イオン含有によって大きく異なることから、膜ファウリングを抑制するためにはそれらを最適化した凝集剤の選択が重要なことがわかった。さらに、PACl の加水分解性は処理対象水の硫酸イオン、重炭酸イオン、NOM 濃度などによって大きく異なることもわかった。

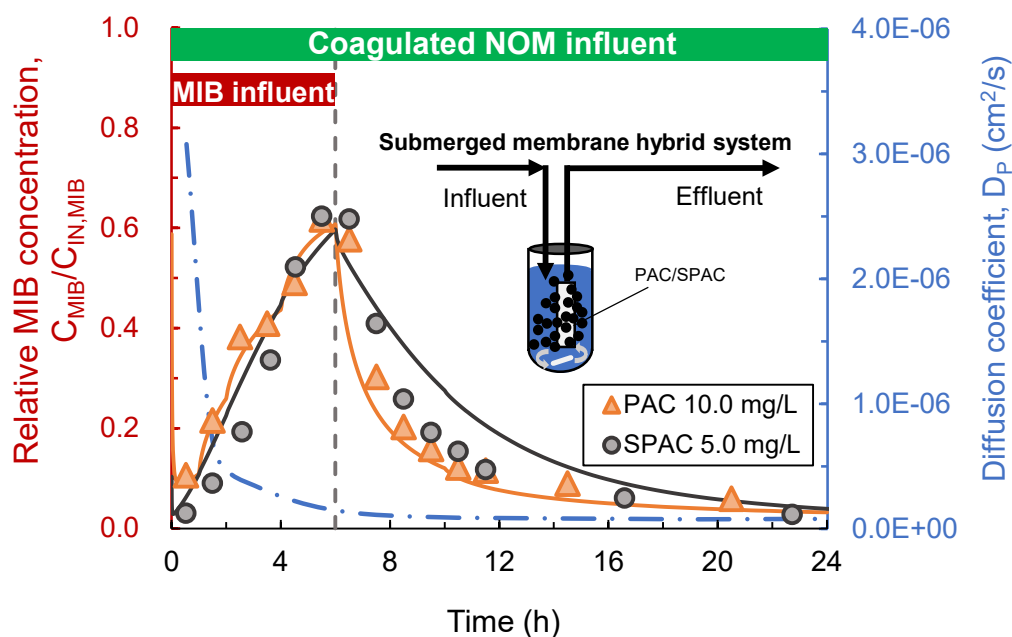


図3 2-メチルイソボルネオール (MIB) の濃度の変化

さらに、代表的な微量汚染物質である 2-メチルイソボルネオールを指標にして、流入する汚染物質の濃度の時間的変化による汚染物質の脱離リスクについて実験とモデルシミュレーションの両面から検討した。2-メチルイソボルネオールの流入濃度が低下すると、一旦吸着除去されていた2-メチルイソボルネオールが活性炭から脱着するため流入濃度よりも流出濃度が高くなることが分かった。浸漬ろ過システムにパルス添加された微粉炭に吸着した2-メチルイソボルネオールの 20~40%は、流入濃度が低下すると脱着した。無汚染期間中の脱着率は、汚染期間中の2-メチルイソボルネオール破過濃度が高くなるにつれて増加した。さらに、天然有機物濃度が高いと 2-メチルイソボルネオールの脱着率も高まることが分かった。超微粉炭は吸着による除去が速いが、脱着による放出も速いことが分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chen Yize, Matsui Yoshihiko, Sato Tsutomu, Shirasaki Nobutaka, Matsushita Taku	4. 巻 235
2. 論文標題 Overlooked effect of ordinary inorganic ions on polyaluminum-chloride coagulation treatment	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Water Research	6. 最初と最後の頁 119909 ~ 119909
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.watres.2023.119909	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhao Yuanjun, Matsui Yoshihiko, Kinouchi Yusuke, Seko Takumu, Shirasaki Nobutaka, Matsushita Taku	4. 巻 49
2. 論文標題 Suppressing transmembrane-pressure rise by pulse dosing of submicron super-fine powdered activated carbon: Effects of filtration flux, coagulant types, and coagulant-dose timing during precoating	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Water Process Engineering	6. 最初と最後の頁 103180 ~ 103180
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jwpe.2022.103180	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhao Yuanjun, Matsui Yoshihiko, Saito Shun, Shirasaki Nobutaka, Matsushita Taku	4. 巻 296
2. 論文標題 Effectiveness of pulse dosing of submicron super-fine powdered activated carbon in preventing transmembrane pressure rise in outside-in-type tubular and inside-out-type monolithic ceramic membrane microfiltrations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 121403 ~ 121403
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.seppur.2022.121403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Pan Long, Nakayama Akiko, Matsui Yoshihiko, Matsushita Taku, Shirasaki Nobutaka	4. 巻 208
2. 論文標題 Desorption of micropollutant from superfine and normal powdered activated carbon in submerged-membrane system due to influent concentration change in the presence of natural organic matter: Experiments and two-component branched-pore kinetic model	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Water Research	6. 最初と最後の頁 117872 ~ 117872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.watres.2021.117872	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件(うち招待講演 0件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 陳芸澤, 松井佳彦, 白崎伸隆, 松下拓
2. 発表標題 Hydrolysis of polyaluminum chloride and its effect on coagulation performance: role of inorganic ions
3. 学会等名 第26回日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Zhao, Y., Matsui Y., Shirasaki, N. and Matsushita T.
2. 発表標題 Pulse dosing of submicron-sized powdered activated carbon avoids irreversible fouling in submerged ceramic membranes while not in monolithic ones
3. 学会等名 IWA World Water Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Chen, Y., Matsui, Y., Shirasaki, N. and Matsushita, T.
2. 発表標題 Divalent oxyanion and bicarbonate synergistically enhance hydrolysis and coagulation performance of high-basicity PACl coagulants
3. 学会等名 IWA World Water Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yize Chen, Yoshihiko Matsui, Nobutaka Shirasaki and Taku Matsushita
2. 発表標題 Quantifying the effects of inorganic ions in raw water on polyaluminum chloride coagulation by analyzing aluminum hydrolysis
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 趙垣鈞
2. 発表標題 Application of submicron super-fine powdered activated carbon on mitigating membrane fouling in microfiltration systems
3. 学会等名 第25回日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Matsui, Y., Nakazawa, Y., Shinno, K., Shirasaki, N. and Matsushita, T.
2. 発表標題 PACl coagulants with the same Al speciation perform differently for production methods and SO42- concentrations
3. 学会等名 IWA Digital World Water Congress 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhao, Y., Matsui Y., Kitajima, R., Shirasaki, N., Kinouchi, Y. and Matsushita T.
2. 発表標題 Pulse dose of 200-nm activated carbon particles after coagulation completely prevents transmembrane pressure rise
3. 学会等名 IWA Digital World Water Congress 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	松下 拓  (Matsushita Taku)  (30283401)	北海道大学・工学研究院・教授   (10101)	
研究 分担者	白崎 伸隆  (Shirasaki Nobutak)  (60604692)	北海道大学・工学研究院・准教授   (10101)	
研究 分担者	安藤 直哉  (Ando Naoya)  (20847595)	北海学園大学・工学部・准教授   (30107)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------