

〈研究発表〉

逆浸透膜のファウリング要因物質に関する一考察

石塚 美和¹⁾、木村 克輝⁴⁾、松代 武士¹⁾、山中 理²⁾、栗原 潮子³⁾、黒川 太¹⁾

¹⁾ 株式会社東芝 電力・社会システム技術開発センター 環境・水システム開発部 (〒183-8511 東京都府中市東芝町 1 番地、E-mail: miwa.ishiduka@toshiba.co.jp)

²⁾ 株式会社東芝 電力・社会システム技術開発センター 制御システム開発部 (〒183-8511 東京都府中市東芝町 1 番地)

³⁾ 株式会社東芝 水・環境エンジニアリングセンター 水・環境プロセス技術部 (〒105-8001 東京都港区芝浦 1-1-1)

⁴⁾ 北海道大学大学院 工学研究院環境創生工学部門 (〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

概要

膜ろ過法は処理水質が安定しており運転管理が容易なことから、上下水道施設や海水淡水化施設への導入が進んでいる。その一方、膜の性能は水温や原水水質の影響を受けやすく、ファウリングによるトラブルが課題となっている。本報告では、海水淡水化システムにおける逆浸透膜の付着物と抵抗の関係性を評価し、逆浸透膜で発生するファウリングの要因物質について考察した。

キーワード: ファウリング、海水淡水化、逆浸透膜

1.はじめに

21 世紀の水需要は、人口の増加等にもない世界的な水不足を迎えることが予想され、水ビジネスを巨大市場と捉えた世界規模でのビジネス競争が始まっている¹⁾²⁾。水資源の不足を補うためには、下水の再生利用、排水リサイクルおよび海水淡水化があり、処理方法としては、処理水質が安定しており運転管理が容易な膜ろ過方法が普及してきている。一方で、原水に含まれる様々な成分が膜に付着して起こる透過流束の低下(以下:膜ファウリングとする)が膜処理における動力費および膜交換コストを押し上げる要因となっている³⁾。膜ファウリングの要因物質としては、炭酸カルシウムや硫酸カルシウム、シリカ等の無機物、界面活性剤やオイル、たんぱく質等の有機物、付着性微生物(バクテリアや藻類など)やこれらが産生する粘着性物質等が挙げられる⁴⁾。しかしながら、ファウリングの発生メカニズムやその要因は未解明な部分が多く、特に微生物に起因するバイオフィウリングは各国で稼働している水処理プラントで課題となっている。

本報告では下記 3 点を行い、逆浸透膜のファウリング要因物質について考察する。

- [1] 抽出前後での逆浸透膜抵抗差測定 (物理的視点)
- [2] 逆浸透膜付着物の成分分析 (化学的視点)
- [3] [1]と[2]の相関性把握 (統計的視点)

2.実験方法

2.1 実験装置及び操作方法

Fig.1 に示した小型逆浸透膜装置を使用し、東京湾内の海水を対象として連続処理を行った。

高圧ポンプを用いて原水槽から海水を 5MPa(一定)で逆浸透膜へ通水し、濃縮水は原水槽に戻して循環運転を行った。透過水は容器に受けて 10 分ごとの重量を電子天秤で記録した。排出された透過水量だけ原水の塩分濃度が上昇するため、純水注入装置にて純水を原水に注入することで原水中の塩分濃度を一定に保った。

以上のような操作を施し連続処理を行うことで、逆浸透膜へファウリングを発生させた。ファウリング発生の判断基準は、逆浸透膜の抵抗上昇により透過水量が初期値の 20(*)%低下とした。

(*)膜メーカーが推奨する薬品洗浄の判断基準を参考

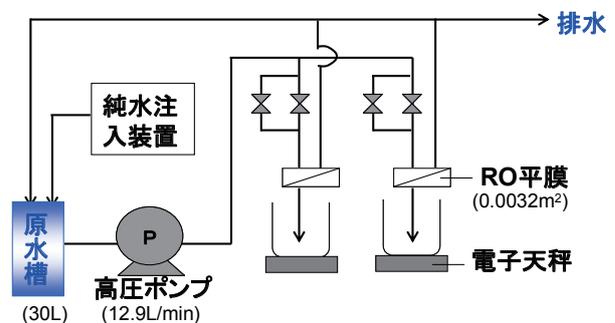


Fig.1: Schematic flow of the bench-scale reverse osmosis unit

2.2 逆浸透膜抵抗測定及び付着物の抽出・分析方法

逆浸透膜の抵抗と付着物との関係性を評価するため Fig.2 に示した手順で逆浸透膜の抵抗測定と付着物の抽出を行った。逆浸透膜の抵抗測定は各抽出の前後で行い、25°Cの純水を1MPa（一定）で逆浸透膜へ通水して透過水量を1分ごとに30分間測定した。付着物の抽出は、逆浸透膜の抵抗測定後に装置から取り出して、1枚の逆浸透膜に対して4種の抽出を順番に行った（酸とアルカリ抽出は順不同）。

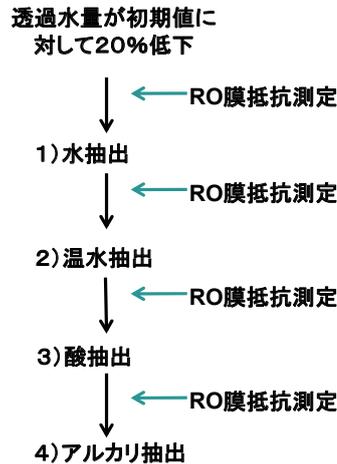


Fig.2: Testing procedure for extracting the principal membrane foulants from reverse osmosis membrane

抽出条件を Table 1 に示した。分析は、抽出操作後の各抽出液に必要に応じて中和操作を施し、無機成分 (Al, Mg, Fe, Ca, Si, S) 濃度、TOC、微生物代謝物の成分の一つである酸性多糖類の濃度、LC-OCD により各種有機成分の検出を行った。

Table 1: Testing conditions of extraction

抽出名	抽出液	温度	液量	時間
水抽出	純水	25°C	1L	24時間
温水抽出	純水	40°C		
酸抽出	pH=2の塩酸	25°C		
アルカリ抽出	pH=11の水酸化ナトリウム液	25°C		

※平膜を抽出液と共に1Lの容器に投入し、振とう器で攪拌

2.3 統計解析方法

2.2 を繰り返し実施し、抽出前後での逆浸透膜の抵抗差と抽出で得られた逆浸透膜の付着物濃度のデータセットを複数取得し（本報告では15のデータセットを取得）、逆浸透膜の抵抗差を目的変数、逆浸透膜の

付着物濃度を説明変数、重回帰分析 (=線形回帰) を行った。具体的には、説明変数のすべての組み合わせで表わされるモデル式に対して、各説明変数を含むモデル式に対して係数の F 値(*1)の平均値、各説明変数を含むモデル式に対する AIC(*2)の平均値、各説明変数を含むモデル式の検証予測誤差(*3)の平均値、の3つを評価値として、逆浸透膜の抵抗上昇に寄与する要因物質の影響度を評価した。各説明変数を含むモデル式と含まないモデル式の AIC の平均値と検証予測誤差の平均値を t 検定することで、各説明変数を取り込むことの有意性も検証した。

(*1) 群内分散と群間分散の比のことで、各説明変数を含むモデル式の群のうち、どの説明変数を含むものが有意であるかを検証した。

(*2) 赤池情報量規準(Akaike's Information Criterion)のことで、モデルの予測精度とモデルの複雑さ(説明変数の多さ)のバランスをとったモデルの良否の評価基準である。この値は小さい方が良いモデルとされる。

(*3) 本報告ではクロスバリデーション法を用いて検証した。

3. 実験結果及び考察

3.1 逆浸透膜の抵抗測定及び抽出液分析結果及び考察

連続処理を行い、ファウリングが発生して約300時間経過した膜を装置から取り出し、抵抗測定及び付着物の抽出・分析を行った。Fig.3 に抽出前後での膜の抵抗差を示した。水抽出とアルカリ抽出においては、抽出前後での抵抗差が高いため、大きな抵抗の回復が示唆されるが、温水抽出と酸抽出では抵抗の回復はみられなかった。そこで、抵抗の回復がみられた水抽出とアルカリ抽出で、より多く抽出された成分が逆浸透膜の抵抗上昇に影響を与えていると推測した。

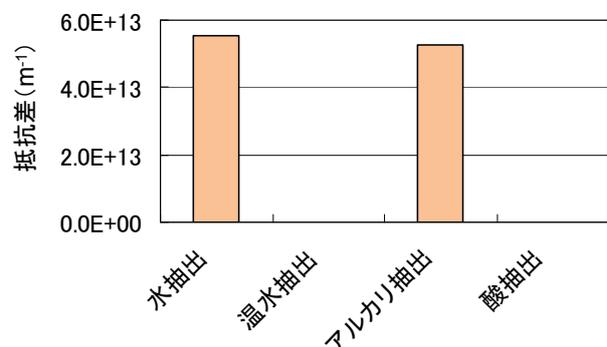


Fig.3: Filtration resistance differences in before and after the extraction

無機成分の分析結果を Fig.4 に示す。逆浸透膜抵抗の回復が見られた水抽出とアルカリ抽出では Ca, Mg, Si, S が抽出されている。特に多く抽出された成分は Si であったが、Si は膜抵抗の回復がみられなかった温水抽出や酸抽出でも抽出されている。また、Ca, Mg, S は主に水抽出で抽出されているが、Ca は酸抽出、Mg は温水抽出と酸抽出、S は温水抽出と酸抽出でも抽出されている。本結果からは、無機成分と膜抵抗に顕著な相関が得られなかったため、統計解析と合わせて評価することとした。次に、有機成分の評価のため、抽出液中の TOC 濃度の分析を行った (Fig.5)。TOC は水抽出、温水抽出、アルカリ抽出、酸抽出のいずれにおいても様に抽出されており、膜抵抗に対して顕著な相関が得られなかった。一方、Fig.6 に示した酸性多糖類の分析結果では、水抽出とアルカリ抽出で酸性多糖類が抽出された。さらに、Fig.7 に示した LC-OCD のクロマトグラフでは、丸で示した 30 分付近に着目すると多糖類を示すピークが水抽出とアルカリ抽出で抽出されており、膜抵抗の回復との相関が示唆された。

膜抵抗の回復がみられた水抽出とアルカリ抽出で、共通に抽出された成分が多糖類であることより、有機成分のうち多糖類 (特に酸性多糖類) が逆浸透膜抵抗へ影響を与えていると推測される。

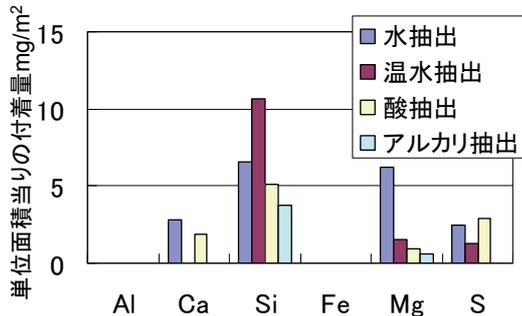


Fig.4: Concentration of inorganic matter in extraction liquids

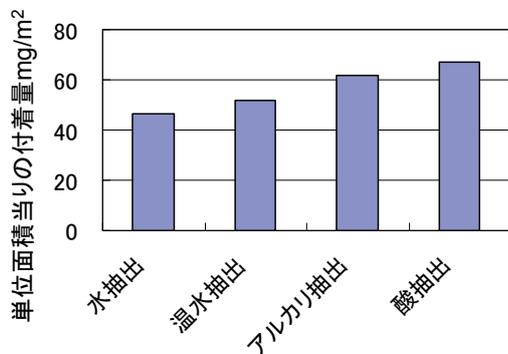


Fig.5: Concentration of TOC in extraction liquids

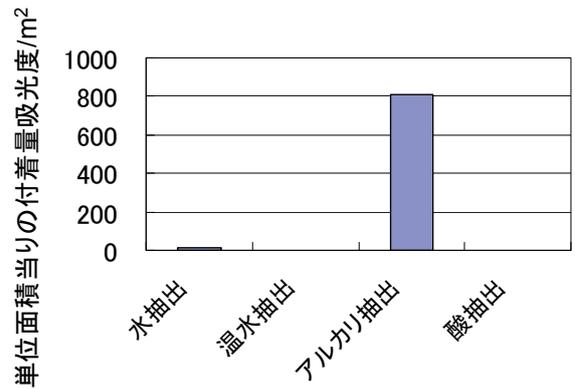


Fig.6: Concentration of acid polysaccharide in extraction liquids

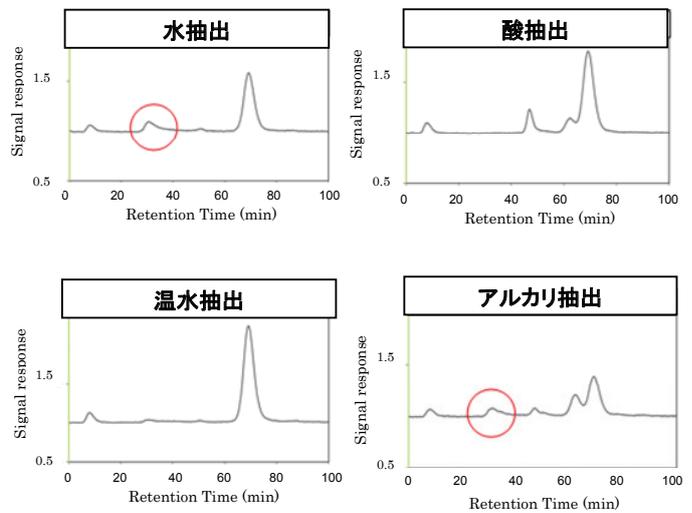


Fig.7: Chromatogram obtained from LC-OCD system

3.2 統計解析結果及び考察

目的変数に対するすべての説明変数 (8 変数) の組み合わせ ($2^8 - 1 = 255$ 個) に対して、15 個のデータセットを使って重回帰分析を行い、各説明変数のパラメータを最小 2 乗法によりパラメータを決定した (目的変数: 逆浸透膜の抵抗差、説明変数: 要因物質 (酸性多糖類、TOC、Mg、Fe、S、Si))。求めた 255 本の重回帰式に対して、15 個のデータセットを入力したときの推定抵抗値と実際の測定値から、同定予測誤差、各説明変数のパラメータ、各パラメータに対する F 値と AIC を求めた。Fig.8、Fig.9 は各々の成分を含むモデル式での各パラメータにおける F 値と AIC の平均を示したものである。F 値は、数値が大きいほど有意な差があるため、酸性多糖類、TOC、Mg(Ca) の順に逆浸透膜抵抗に寄与していると考えられる。AIC は、数値が小さいほど、そのモデル式の信頼性が向上する

ことより、F 値と同様に酸性多糖類、TOC、Mg(Ca)の順に逆浸透膜抵抗に利いていると考えられる。Fig.10 には、各々の成分を含むモデル式における検証予測誤差の平均を示した。検証予測誤差は、値が小さいほど、そのモデル式の信頼性が向上することより、TOC、酸性多糖類、Mg の順に逆浸透膜抵抗に寄与していると考えられる。以上より、逆浸透膜抵抗に影響を及ぼす要因としては、以下の4成分であると考えられ、相関性が全ての統計解析において比較的高く見られた酸性多糖類が特に影響していることが示唆された。

- ・有機成分：TOC、酸性多糖類
- ・無機成分：Ca,Mg

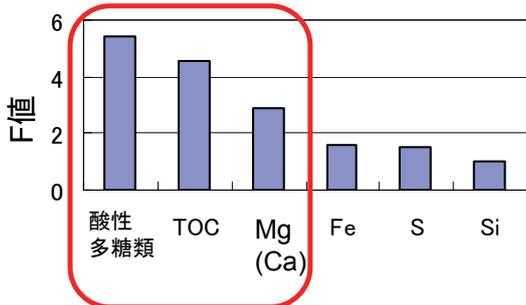


Fig.8:F-statics about parameter of each prediction model

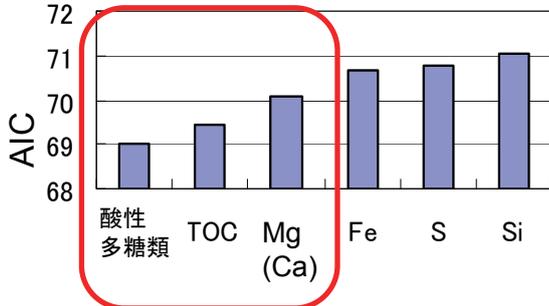


Fig.9: AIC about each prediction model

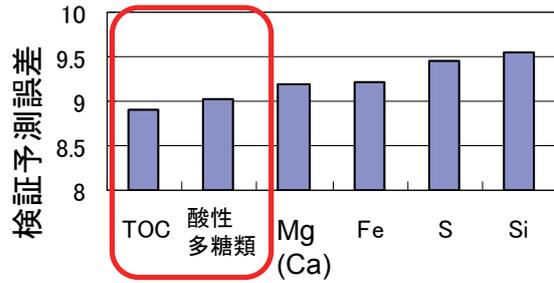


Fig.10:Predictive error about each prediction model

4.まとめと今後の展望

本報告では、逆浸透膜のファウリング要因物質を推定するため、逆浸透膜付着物と抵抗の関係性を化学(分析)と統計の2つの観点から評価した。その結果、TOC、酸性多糖類、Ca、Mg の4成分が逆浸透膜の抵抗に影響を及ぼすことが示唆され、特に酸性多糖類の影響度が高いことを見出した。逆浸透膜への影響度が相対的に低かった無機成分に関しては、海水成分の季節変動や凝集剤注入率などのプラント操作条件、さらには有機成分との相互作用により逆浸透膜ファウリングへ影響を与える可能性がある。引き続き海水を用いた評価を継続するとともに、今回の結果からは逆浸透膜の抵抗との影響が見出されなかった成分についても引き続き評価を行っていく。

参考文献

- 1) 国土交通省水資源部:日本の水資源,pp51-75(2009)
- 2) 沖 大幹:世界の水危機、日本の水問題,東京大学生産技術研究所(2002)
- 3) 木村 克輝:膜の劣化とファウリング対策,株式会社エヌ・ティー・エス,pp93-107(2008)
- 4) 川崎 睦男:膜の劣化とファウリング対策,株式会社エヌ・ティー・エス,pp88-92(2008)