

〈研究発表〉

海水淡水化向け逆浸透膜の初期吸着段階におけるろ過抵抗の予測

隅 倉 みさき¹⁾, 陰 山 晃 治²⁾, 吉 川 慎 一³⁾

¹⁾ 日立製作所日立研究所
(〒 319-1292 茨城県日立市大みか町 7-1-1 E-mail: misaki.sumikura.mf@hitachi.com)

²⁾ 日立製作所日立研究所
(〒 319-1292 茨城県日立市大みか町 7-1-1 E-mail: koji.kageyama.gf@hitachi.com)

³⁾ 日立製作所インフラシステム社
(〒 271-0064 千葉県松戸市上本郷 537 E-mail: shinichi.yoshikawa.fd@hitachi.com)

概 要

逆浸透膜 (RO 膜) を用いた海水淡水化設備において, 安定運転と設備・運転コスト低減を実現するためには, RO 膜のファウリングの抑制が重要である。本研究は, ファウリング抑制のための前処理設備の適正化に向け, 前処理水の水質に基づく RO 膜のろ過抵抗の予測を目的とした。本報告では, 初期吸着段階でのファウリングのモデル化を試みた。供給水中のファウリング影響因子とろ過抵抗との関係を実験的に評価した結果に基づき, モデル式を構築した。本モデル式により, 実海水を用いた通水実験におけるろ過抵抗を予測して精度を評価した。

キーワード: 海水淡水化, 逆浸透膜, ファウリング, モデル, ろ過抵抗

1. は じ め に

RO 膜を用いた海水淡水化設備の設計において, 安定運転と設備・運転コスト低減を実現するためには, RO 膜の閉塞 (ファウリング) の抑制を考慮した前処理設備の設計および運転が重要である¹⁾。ファウリングの発生は RO 膜の透過性能の低下による運転圧力の増加 (透過流量一定運転の場合) を引き起こす。その結果, 膜の洗浄や交換の頻度増加にともなう運転コストが増加する。RO 膜のファウリングは, 1) 供給水, すなわち前処理後の海水に含まれる粒子状・コロイド状物質の吸着や堆積, 2) 無機スケールの発生, および 3) 供給水中の栄養分を摂取した海洋細菌によるバイオフィーム形成, などにもない膜面や供給水流路が閉塞する現象である¹⁾。

なかでもバイオフィーム形成にともなうファウリング (バイオフィウリング) の抑制は, 多くの海水淡水化設備で課題とされている¹⁾。バイオフィウリング発生の説明として, 次のような段階的な機構が考えられている。まず粒子状・コロイド状物質などが膜面や供給水流路のメッシュスペース表面に吸着して吸着層を形成し, 続いて海洋細菌 (粒子状物質に付着, あるいは浮遊している) がその層に付着して局所的にバイオフィームを形成していく¹⁾。バイオフィームを形成する段階のファウリングについては解析モデル²⁾が提案されているが, 初期吸着段階のファウリングをモデル化した事例はまだ報告されていない。

そこで, 本研究は, この初期吸着段階における, 前処理水の水質に基づく RO 膜のろ過抵抗の予測を目的とした。本報告では, 初期吸着段階における RO 膜ファウリングのモデル化を試みた。供給水中のファウリング影響因子と, 吸着層により発生したろ過抵抗との関係を実験的に評価し, その結果に基づきモデル式を構築した。また, 本モデル式により, 実海水を用いた通水実験におけるろ過抵抗を予測して精度を評価した。

2. ファウリングモデル

2.1 モデル式

初期吸着段階におけるファウリング発生機構の仮説を表すモデル式を **Table 1** に示す。ファウリングの発生は膜差圧の増加として検知される。予備実験の結果に基づき, 初期吸着段階の膜差圧の増加をケーキろ過抵抗モデル³⁾で記述した。また, 海水中の有機物は, 物質や寸法により吸着性や生物分解性が異なり, ケーキ層 (吸着層に相当) 形成に対する影響が異なると考えられる。文献に基づいて選定した影響因子のうち, RO 膜のケーキろ過抵抗への影響が大きいと考えられる, 高分子糖, たんぱく質, フミン酸をモデル式に考慮した^{1,4)}。

また, 2 種類以上の影響因子を含む供給水の場合, 各影響因子間の相互作用を仮定した。2 種類または 3 種類の影響因子を混合すると, 所定の比率で反応生成

Table 1 Calculation model describing the relationship between trans-membrane pressure increase rate and feed water qualities

		モデル式	番号
膜差圧		$\Delta P_{tmp} = \frac{J_v}{L_p} + J_v \cdot \mu \cdot R_c$	e1
合計		$\frac{dR_c}{dt} = \frac{dR_A}{dt} + \frac{dR_P}{dt} + \frac{dR_H}{dt} + \frac{dR_{AP}}{dt} + \frac{dR_{HP}}{dt} + \frac{dR_{AH}}{dt} + \frac{dR_{AHP}}{dt}$	e2
ケーキろ過抵抗	単成分		
	高分子糖	$\frac{dR_A}{dt} = h_1 \cdot C_A \cdot f(C_{atp}) \cdot g(T)$	e3
	たんぱく質	$\frac{dR_P}{dt} = h_2 \cdot C_P \cdot f(C_{atp}) \cdot g(T)$	e4
	フミン酸	$\frac{dR_H}{dt} = h_3 \cdot C_H \cdot f(C_{atp}) \cdot g(T)$	e5
	反応生成物		
	高分子糖 たんぱく質	$\frac{dR_{AP}}{dt} = k_1 \cdot C_{AP} \cdot f(C_{atp}) \cdot g(T)$	e6
	フミン酸 たんぱく質	$\frac{dR_{HP}}{dt} = k_2 \cdot C_{HP} \cdot f(C_{atp}) \cdot g(T)$	e7
	高分子糖 フミン酸	$\frac{dR_{AH}}{dt} = k_3 \cdot C_{AH} \cdot f(C_{atp}) \cdot g(T)$	e8
	高分子糖 たんぱく質 フミン酸	$\frac{dR_{AHP}}{dt} = k_4 \cdot C_{AHP} \cdot f(C_{atp}) \cdot g(T)$	e9

DP_{tmp} : 膜とケーキ層の抵抗による膜差圧 [Pa], J_v : 透過流束 [m³/s], L_p : 水透過係数 [m³/(m²·Pa·s)], m : ろ過水の粘性係数 [Pa·s], R_c : ケーキのろ過抵抗 [1/m], R_A : 高分子糖によるろ過抵抗 [1/m], R_P : たんぱく質によるろ過抵抗 [1/m], R_H : フミン酸によるろ過抵抗 [1/m], R_{AP} : 高分子糖とたんぱく質の反応生成物によるろ過抵抗 [1/m], R_{HP} : フミン酸とたんぱく質の反応生成物によるろ過抵抗 [1/m], R_{AH} : フミン酸と高分子糖の反応生成物によるろ過抵抗 [1/m], R_{AHP} : 高分子糖とフミン酸とたんぱく質の反応生成物によるろ過抵抗 [1/m], h_1 : 高分子糖のケーキろ過抵抗係数 [L/(mg-glucose·m·h)], C_A : 供給水の高分子糖濃度 [mg-glucose/L], f : ケーキ層形成に対する供給水中の海洋細菌濃度の影響関数, C_{atp} : 供給水の海洋細菌濃度 [nmol/L], g : ケーキ層形成に対する供給水水温の影響関数, T : 供給水水温 [°C], h_2 : たんぱく質のケーキろ過抵抗係数 [L/(mg- μ ON·m·h)], C_P : 供給水のたんぱく質濃度 [mg- μ ON/L], h_3 : フミン酸のケーキろ過抵抗係数 [cm/(ABS·m·h)], C_H : 供給水の吸光度 260 nm [ABS/cm], $k_1 \sim k_2$: ケーキろ過抵抗係数 (2種類の影響因子) [L/(mg·m·h)], C_{AP} : 高分子糖とたんぱく質の反応生成物中の高分子糖濃度 [mg-glucose/L], C_{HP} : フミン酸とたんぱく質の反応生成物中のフミン酸濃度 [ABS/cm], k_3 : ケーキろ過抵抗係数 [cm/(ABS·m·h)], C_{AH} : 高分子糖とフミン酸の反応生成物中の高分子糖濃度 [mg-glucose/L], k_4 : ケーキろ過抵抗係数 (3種類の影響因子) [L/(mg·m·h)]

物を生じるモデルとした。このモデルでは、反応は2つの影響因子間で生じ、いずれかの影響因子が無くなるまで反応が継続すると仮定した。各単独の影響因子(以下、単成分と呼ぶ)や各反応生成物により発生するケーキろ過抵抗の増加速度は、単成分や反応生成物のそれぞれの濃度に比例し、かつ流入細菌濃度と水温にも影響を受けるとした。全体のケーキろ過抵抗は、これらの各単成分の残留分、および各反応生成物により発生するケーキろ過抵抗の合計として表した。

2種類の影響因子の相互作用で反応生成物が生じるモデルの概念図(高分子糖とフミン酸の反応の例)を Fig. 1 に示す。図中の ν_{AH} (以下、反応濃度比と呼ぶ) は、高分子糖とフミン酸の反応生成物に含まれる高分子糖とフミン酸の比である。フミン酸に対する高

分子糖の初期濃度比が、反応濃度比 ν_{AH} より大きい場合、反応終了時にはフミン酸は全量が反応生成物となり、高分子糖は全量から反応生成物に含まれる量(フミン酸全量と反応濃度比の積)を除いた量が残留する。この残留分と反応生成物が、それぞれケーキ層を形成するとした。3種類の影響因子を含む場合は、まず2種類の影響因子の反応生成物が生じ、続いてその反応生成物と残りの単成分が反応するモデルとした。

($C_{Ai} / C_{Hi} > \nu_{AH}$ の場合)

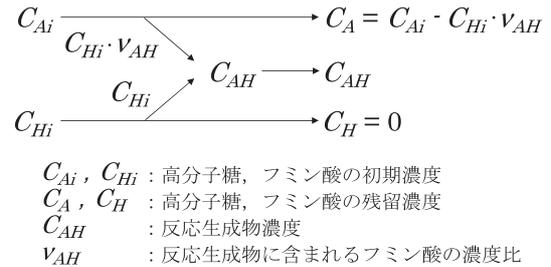


Fig. 1 Hypothesis of reaction scheme

3. 実験方法および解析方法

3.1 実験方法

(1) 調製海水

実験に用いた調整海水は、人工海水に各ファウリング影響因子を模擬した成分を混合して調製した。人工海水(大阪薬研, MARINE ART SF-1)は、純水に溶解して導電率を 48~50 mS/cm の範囲に調製し、10 μ m のメンブレンフィルタでろ過して用いた。高分子糖としてアルギン酸ナトリウム(和光純薬工業, 粘度 80~120 cp), たんぱく質としてファイトンペプトン(和光純薬工業)を用いた。フミン酸はフミン酸の粉末(和光純薬工業)を NaOH 水溶液 (pH 12) で溶解後、5Cろ紙でろ過し、ろ液を pH 7.3 に調製した溶液を用いた。各影響因子の濃度は、筆者らが測定した日本の沿岸部における海水水質データの範囲を基準に設定した。

(2) 実験装置と実験手順

実験装置の構成を Fig. 2 に示す。装置は主に高圧ポンプ, RO 膜を装着した試験セル, 圧力計, 背圧弁で構成した。試験セルは内部の水温を所定範囲に制御した。試験セルから流出する RO 膜の透過水重量の積算値を電子天秤で計測した。

実験は、まず RO 膜を試験セルに装着し、圧密処理の後、調製海水を一定流量で試験セルに通水した。試験セル供給側の圧力は、背圧弁の調整により所定範囲 (7 \pm 0.1 MPa) に維持し、定圧運転とした。

(3) 水質分析方法

供給水中の高分子糖の指標として 5 μ m 以下の糖濃

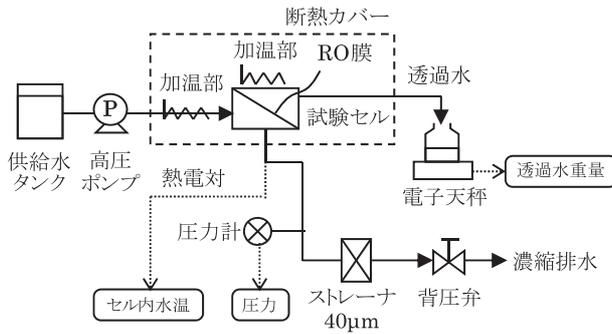


Fig. 2 Experimental Setup

度（ディスクフィルタろ過後、高感度フェノール・硫酸法⁵⁾に準拠）と10 kDa以下の糖濃度（糖分析システム、日立ハイテック）の差分を用いた。たんぱく質の指標は有機態窒素濃度とし、全窒素濃度（全窒素分析ユニット TNM-L, TOC-LCSH, 島津製作所）から硝酸性窒素濃度とアンモニア態窒素濃度（イオンクロマトグラフ ICS-1600, ダイオネクス）を減じた差分を用いた。フミン酸の指標として波長260 nmの紫外線吸光度（分光光度計 U-2000, 日立ハイテック）を用いた。

3.2 解析方法

実験で測定したデータは以下の式(1)～(4)で変換し、Table 1のモデル式に与えた。式(1)は半透膜の基礎式とケーキろ過の基礎式を組み合わせたもので、これによりケーキろ過抵抗の値を求めた³⁾。式中の浸透圧 $\Delta\pi$ は式(2)に示す van't Hoff の式より求めた。また、式中の供給水の NaCl 濃度 C_s および透過水の粘性係数 μ は、それぞれ供給水の導電率と水温の関数で表されると仮定して式(3)、式(4)より求めた。

$$R_c = \frac{(\Delta P_o - \Delta\pi) - J_v/L_p}{J_v \cdot \mu} \quad (1)$$

$$\Delta\pi = C_s \cdot i \cdot R \cdot T_c \quad (2)$$

$$C_s = \frac{C_{TDS}}{A_{NaCl}} = \frac{a_1 \cdot \sigma + a_2}{A_{NaCl}} \quad (3)$$

$$\mu = b_1 \cdot T_c^2 - b_2 \cdot T_c + b_3 \quad (4)$$

ここで、 R_c : ケーキろ過抵抗 [1/m], ΔP_o : 供給側圧力 [Pa], $\Delta\pi$: 浸透圧 [Pa], J_v : 透過流束 [m/s], L_p : 水透過係数 [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$], μ : 透過水の粘性係数 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$], C_s : 供給水の NaCl 濃度 [mol/L], i : 電離数 [-] (=2), R : 気体定数 [$\text{L} \cdot \text{MPa}/(\text{mol} \cdot \text{K})$] (=0.0083), T_c : 試験セル内水温 [K], C_{TDS} : 供給水の TDS (total dissolved solids) 濃度 [mg/L], A_{NaCl} : NaCl の分子量 [-] (=58.44), σ : 供給水の導電率 [mS/cm], $a_1 \sim a_2$: 係数 [-], $b_1 \sim b_3$: 係数 [-], で

ある。

式(1)中の水透過係数 L_p は、圧力一定の条件で水温をパラメータとして求めた予備試験から次式で求めた。

$$L_p = c_1 \cdot e^{c_2 \cdot T} \quad (5)$$

ここで、 c_1 : 係数 [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$], c_2 : 係数 [$1/^\circ\text{C}$] である。

4. 実験結果および考察

4.1 実験結果

(1) 単成分の影響因子とケーキろ過抵抗増加速度

実験で得られた水温、透過水重量、供給側圧力のデータを3.2節で述べた式により解析し、RO膜面におけるケーキろ過抵抗の増加を評価した。単成分の影響因子の例としてフミン酸を添加した系統および影響因子を添加しない系統（ブランク）の、通水開始後のケーキろ過抵抗を Fig. 3 に示す。ケーキろ過抵抗は、ブランク以外はいずれも経過時間とともに線形的に増加したと見なせたため、線形関数で近似してその傾きをケーキろ過抵抗の増加速度とした。このケーキろ過抵抗増加速度はフミン酸濃度に対して線形的に増加した (Fig. 4)。他の影響因子についても同様の傾向を確認し、その傾きから単成分の影響因子のケーキろ過

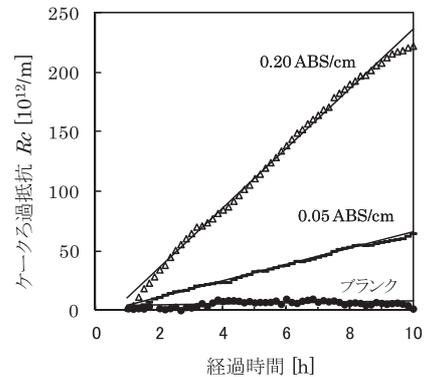
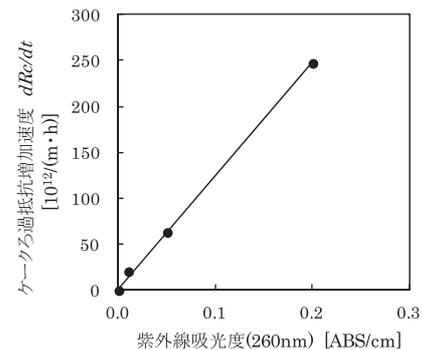
Fig. 3 Filtration resistance R_c (humic acid)

Fig. 4 Filtration resistance increase rate (humic acid)

抵抗係数 ($h_1 \sim h_3$) を決定した。

(2) 複数成分の影響因子とケーキろ過抵抗増加速度

2.1 節で述べた2種類の影響因子の相互作用を把握するため、高分子糖、たんぱく質、フミン酸のうち2種類を混合した供給水を用いた通水実験の結果から、ケーキろ過抵抗を算出した。続いて、そのケーキろ過抵抗を2.1 節で述べたモデル式に与え、2種類の影響因子の反応濃度比 ($\nu_{AP}, \nu_{HP}, \nu_{AH}$) とケーキろ過抵抗係数 ($k_1 \sim k_3$) の適正值を探索した。その結果、全ての2種類の影響因子の組み合わせに対して、ケーキろ過抵抗増加速度の実験値を決定係数0.9以上で再現できる係数値を得られた。

次に、3種類の影響因子について、同様に実験結果から2.1 節で述べたモデル式の係数決定を試みた。前項で得た2種類の影響因子の反応濃度比とケーキろ過抵抗係数を用いて、さらに3種類の影響因子の反応濃度比 ν_{AHP} とケーキろ過抵抗係数 k_4 を同様に探索した。

その結果、ケーキろ過抵抗増加速度の実験値を決定係数0.9以上で予測できる係数を得られた。

4.2 実海水を用いた実験結果との比較

2.1 節で述べたモデル式と4.1 節で得た係数を用いて、実海水を供給した場合のファウリングの予測精度を評価した。実験では実海水を3種類の方法で処理した前処理水を供給水として用いた。これらの前処理水を3.1 節と同じ実験装置に通水し、ケーキろ過抵抗増加速度を測定した。前処理水に含まれる影響因子濃度と上述の実験で得られた反応濃度比、およびケーキろ過抵抗係数を与えてケーキろ過抵抗増加速度を計算した。誤差率は式(6)を用いて算出した。

$$\text{誤差率} = \frac{|\text{実験値} - \text{計算値}|}{\text{実験値}} \times 100 \quad (6)$$

ケーキろ過抵抗増加速度の計算値と実験値との関係を Fig. 5 に示す。誤差率の平均値は13%となり、開発モデルによってケーキろ過抵抗増加速度の実験値が予測できることを確認した。

5. 結 言

初期吸着段階におけるRO膜のファウリングのモデル化を試みた。供給水中のファウリング影響因子と、吸着層により発生したケーキろ過抵抗との関係を実験

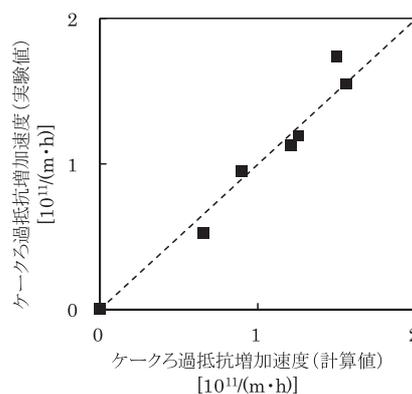


Fig. 5 Calculated and measured filtration resistance increase rate

的に評価した結果に基づき、モデル式を構築してケーキろ過抵抗の予測精度を評価した。

- ・高分子糖、たんぱく質、フミン酸の3種類の影響因子の相互作用を考慮したモデル式を構築した。
- ・ケーキろ過抵抗の測定結果をモデル式に与えて係数の適正值を探索し、得られた係数を用いて、実海水の初期吸着段階でのケーキろ過抵抗増加速度を計算した。その結果、実験値を平均の誤差率13%で予測できた。
- ・今回開発したモデル式を用いた反復計算により、ケーキろ過抵抗増加速度の設定値を満足できる前処理水水質を計算できる。その処理水質が得られるよう前処理設備を運転してRO膜での初期吸着段階を抑制することにより、バイオフィウリング発生の可能性を低減できると考えられる。

参 考 文 献

- 1) L. Weinrich, C. N. Haas, and M. W. LeChevallier: Recent advances in measuring and modeling reverse osmosis membrane fouling in seawater desalination: a review, Journal of Water Reuse and Desalination, Vol. 3, No. 2, pp. 85-101 (2013)
- 2) J. S. Vrouwenvelder, J. Kruijthof, and M. C. M. van Loosdrecht: Biofouling of Spiral Wound Membrane Systems, pp. 109-164 (2011)
- 3) 松本幹治: ユーザーのための実用膜分離技術, 日刊工業新聞社 (1996)
- 4) 小川浩史: 海洋における溶存有機物の動態, 水環境学会誌, Vol. 34(A), No. 5, pp. 130-133 (2011)
- 5) 竹内宏治, 井熊武志, 高橋祐司, 匂坂慶子, 高澤俊英: 高感度フェノール —— 硫酸法, 帯広畜産大学術研究報告, 22(2), pp. 103-107 (2001)