

〈研究発表〉

海水淡水化前処理としての砂ろ過における種々の有機物類の除去性の検討

林 益 啓¹⁾, 島 村 和 彰²⁾, 三 好 太 郎³⁾, 松 山 秀 人⁴⁾¹⁾ 水ing(株) 研究開発センター
(〒251-8502 藤沢市本藤沢4-2-1 E-mail: hayashi.masuhiro@swing-w.com)²⁾ 水ing(株) 研究開発センター
(〒251-8502 藤沢市本藤沢4-2-1 E-mail: shimamura.kazuaki@swing-w.com)³⁾ 神戸大学大学院工学研究科 先端膜工学センター
(〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1 E-mail: t-miyoshi@pegasus.kobe-u.ac.jp)⁴⁾ 神戸大学大学院工学研究科 先端膜工学センター
(〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1 E-mail: matuyama@kobe-u.ac.jp)

概 要

海水淡水化RO膜のファウリング指標となる有機物類として、近年、透明細胞外重合物質粒子 (TEP) やバイオポリマーなどが着目されている。今回、東京湾の海水を原水とし、海水淡水化の前処理としてパイロットスケールの砂ろ過装置を長期連続運転し、海水中の種々の有機物類の変動を把握すると共に、砂ろ過による有機物類の除去性を調査した。その結果、海水中でのTEP、バイオポリマーの季節変動はDOCよりも顕著であり、また、凝集剤有の場合、砂ろ過での除去率は溶解性TEPで59%、バイオポリマーで48%と、凝集剤無の場合よりも有意に高かった。

キーワード：海水淡水化RO、ファウリング指標、TEP、バイオポリマー、砂ろ過

原稿受付 2015.6.30

EICA: 20(2・3) 27-30

1. はじめに

逆浸透膜 (RO 膜) 法を用いた海水淡水化の前処理として、近年、UF 膜処理の導入が進みつつあるが、2001~2013 年に建設された新規大規模海水淡水化 RO プラントのうち、UF 膜処理のシェアは 30% であり、未だ砂ろ過が前処理の主流となっている¹⁾。しかし、砂ろ過のみでは海水中の溶存有機物などが十分に除去されず、後段の RO 膜の膜面に付着し、有機ファウリングおよびバイオフィアリングが顕著に起こることがある^{1,2)}。

海淡 RO のファウリング指標となる有機物類として、近年、透明細胞外重合物質粒子 (Transparent Exopolymer Particles: TEP)、バイオポリマー (Biopolymer) などが着目されており、それぞれ RO 膜のフラックス低下との相関が報告されている^{1,3,4)}。また、浄水処理 UF/MF 膜の不可逆ファウリング指標として、励起・蛍光マトリックス (Excitation Emission Matrix: EEM) を利用して測定される溶解性微生物副産物 (Soluble Microbial by-Product-like material: SMP) が着目されている⁵⁾。

これまで TEP やバイオポリマーの除去に UF 膜処理が比較的有効であることは報告されている¹⁾が、実際に現場で後段の RO 膜ファウリングの問題が多い砂ろ過におけるこれらの有機物類の挙動を同時に長期間、調査した例は限られている。

そこで本研究では、東京湾の海水を原水として、パイロットスケールの砂ろ過装置を長期連続運転し、海水中の種々の有機物類の変動を把握すると共に、無薬注砂ろ過および凝集砂ろ過による TEP、バイオポリマー等の種々の有機物類の除去性を調査した。

2. 方 法

2.1 試験方法

東京湾に位置する弊社海水淡水化パイロットプラントにおいて、5月~翌年2月にかけて、重力式二層砂ろ過 (全2系列) を連続運転した (取水海水の一般水質は **Table 1**)。砂ろ過の LV は 180 m/d に設定した。凝集剤を添加する場合は、インラインで注入し、砂ろ過処理水の SDI₁₅ が 4 未満となるように 5~15 mg-FeCl₃/L で添加した。サンプリングは砂ろ過の前後で週に 1 回実施し、溶解性 TEP (S-TEP)、バイオポリマー、フミン質、EEM、溶解性有機炭素 (Dissolved Organic Carbon: DOC) を測定した。なお、EEM については、9月~翌年2月にかけてのみ測定した。

Table 1 General water quality of the seawater used in the tests

項 目	試験中平均値±標準偏差
pH (-)	8.1±0.2
電気伝導率 (S/m)	4.6±0.3
濁度 (NTU)	2.3±1.7

2.2 分析方法

(1) S-TEP

TEPとは透明の酸性ムコ多糖類であり、主に藻類や細菌の代謝物、またその集合体である。分析はPassowらの方法に準じた⁶⁾。孔径1 μm のガラス繊維ろ紙(GF/B)で前ろ過した試料を、孔径0.4 μm のポリカーボネートフィルターで吸引ろ過し、フィルター上の画分をアルシアンブルーで染色した。染色したろ紙をビーカー内で80 w/w% 硫酸に2時間浸漬し、抽出液の787 nm 吸光度を測定した。得られた吸光度より、キサントタンガム(XG)で作成した検量線から、TEP濃度をキサントタンガム換算濃度で求めた。

(2) バイオポリマー、フミン質

バイオポリマーとは概ね 10^5 Da以上の分子量を有する親水性の高分子有機物である。孔径0.5 μm のPTFEメンブランフィルターで前ろ過した試料を、海水中の塩類の影響を低減するために2倍希釈し、LC-OCD(Liquid Chromatography with Organic Carbon Detector, DOC-Labor社)を用いて測定した。なお、試料導入量は4,000 μL とし、分離カラム($\Phi 20 \times 250$ mm $\times 2$ 連結)にはHW-50S(東ソー製)を用いた。クロマトグラムの際はFig. 1に示す通りであり、保持時間45分付近、65分付近のピークをそれぞれバイオポリマー、フミン質とした。

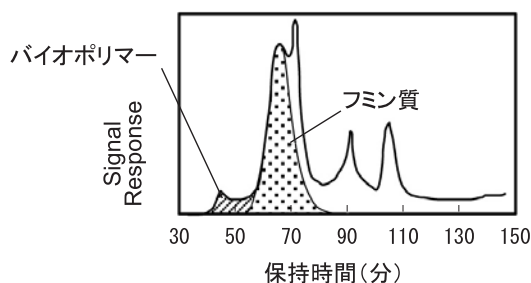


Fig. 1 An example of chromatogram of seawater by LC-OCD

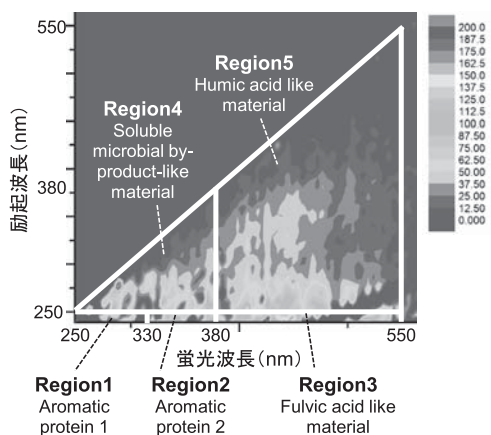


Fig. 2 An example of EEM of seawater and boundaries for five regions

(3) EEM

EEMとは励起波長を変化させながら蛍光強度をスキャンすることで得られるFig. 2に示すようなマトリックスであり、水中の蛍光性溶存有機物を測定出来る。Chenらによる観察有機物の特徴により分類した領域(Region)をFig. 2に併せて示す⁷⁾。分析にはAqualog(HORIBA)を用い、励起側分光器スリット幅は5 nmとし、励起波長を240~800 nm(3 nm刻み)で変化させ、蛍光波長247~829 nm(5 nm刻み)の蛍光強度を測定した。解析には既報⁷⁾を参考に各Regionにおける蛍光強度の和(総強度)を用いた。

(4) DOC

孔径1 μm ガラス繊維ろ紙(GF/B)で前ろ過した後、TOC-V CSN(島津製作所)を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 海水中の各有機物類の変動

試験期間における海水中の各有機物類の濃度および総強度の変動をFig. 3に示す。なお、EEMについては、膜の不可逆ファウリングとの相関が報告されているRegion4(溶解性微生物副産物の領域、以下EEM/Region4と称す)についてのみ示す。試験期間中の濃度はDOCが760~2,200 $\mu\text{g/L}$ (平均:1,300 $\mu\text{g/L}$)で変動したのに対し、S-TEPは92~400 $\mu\text{g-XG/L}$ (平均:200 $\mu\text{g-XG/L}$)、バイオポリマーは37~190 $\mu\text{g/L}$ (平均:98 $\mu\text{g/L}$)、フミン質は230~490 $\mu\text{g/L}$ (平均:320 $\mu\text{g/L}$)、EEM/Region4の総強度は4,820~21,000(平均:14,100)であった。

各有機物類の濃度および強度変動の度合いの比較のため、濃度および強度を比率にしてFig. 4に示す。S-TEP、バイオポリマーの変動の様子は類似しており、既報¹⁾の通り赤潮の問題が起きる夏季に高い傾向があった。また、本年は秋~冬にかけても一部高い傾向を示す時期があった。フミン質は夏季よりも秋季に高くなる時期があった。DOCについては夏季に高い傾向があったが、S-TEP、バイオポリマー、フミン質が高い時期に必ずしも高いわけではなかった。変動幅に着目すると、DOCに比べS-TEP、バイオポリマー、EEM/Region4の変動幅は大きかった。これらの結果より、S-TEP、バイオポリマー、EEM/Region4はDOCに比べて、海水中の特定の有機物類の挙動を鋭敏に捉えられていることが示唆された。これらのS-TEP、バイオポリマーなどの有機物類がRO膜ファウリングに寄与するとすれば、プラントでの水質監視においては、これらの有機物類がファウリングの予測、予防のための指標として適していると考えられる。

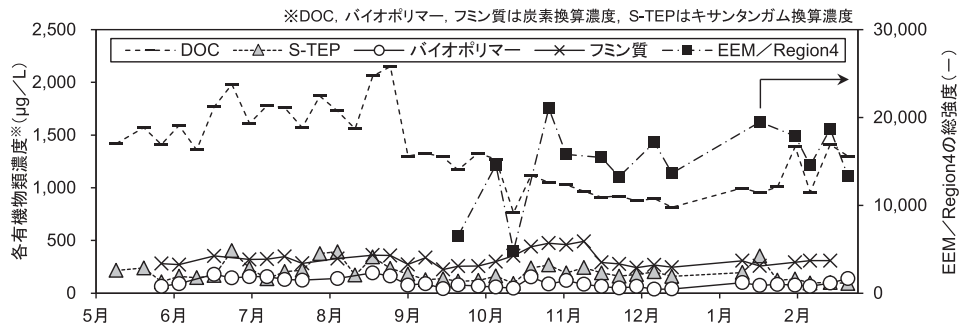


Fig. 3 Changes of concentration of DOC, S-TEP, biopolymer and humic substances and intensity of EEM/Region4 in the seawater.

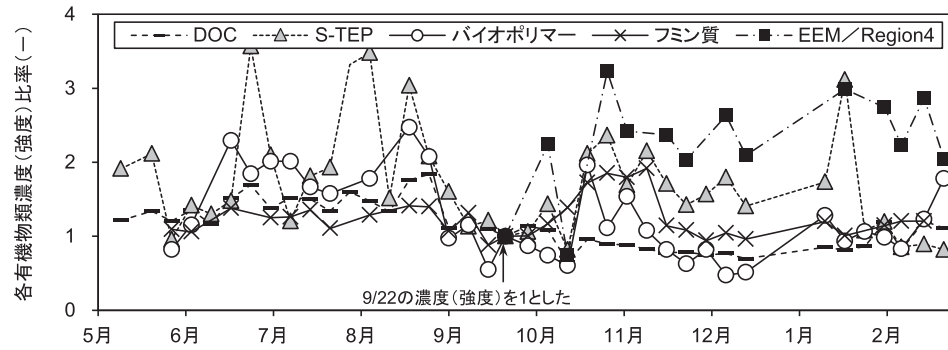


Fig. 4 Change ratios of concentration of DOC, S-TEP, biopolymer and humic substances and intensity of EEM/Region4 in the seawater

3.2 砂ろ過における各有機物類の除去性

砂ろ過における各有機物類の除去性を凝集剤の有無に分けて Fig. 5 に示す。また除去率の詳細データを Table 2 に示す。なお、除去率が負の場合は、0として処理した。砂ろ過における除去率は、EEM/Region4 については凝集剤の有無で有意差がなかったが、DOC, S-TEP, バイオポリマー, フミン質については凝集剤有の場合の方が無の場合に比べて有意に高かった ($p < 0.05$, Wilcoxon の順位和検定)。

凝集剤有の場合、平均除去率は S-TEP : 59%, バイオポリマー : 48%, DOC : 23%, フミン質 : 14% の順に高かった。S-TEP (測定上は概ね $0.4 \sim 1 \mu\text{m}$) や バイオポリマー (測定上は概ね $10^5 \text{ Da} \sim 0.5 \mu\text{m}$) は有機物の中でも比較的大きな画分であることから、フミン質や大小様々な画分を含んだ DOC よりも砂ろ過での除去性が高かったものと考えられる。

次に、凝集砂ろ過における DOC の除去率と、S-TEP, バイオポリマー, フミン質の除去率との関係を Fig. 6 に示す。S-TEP およびバイオポリマーの除去率は DOC 除去率よりもほぼ常に高かったが、除去率の相関性はそれぞれ低かった。この結果より、DOC の除去率のみを観察していても、適切にファウリング原因物質の除去性を把握することは困難であると判断される。

最後に、EEM/Region4 については、今回の測定条

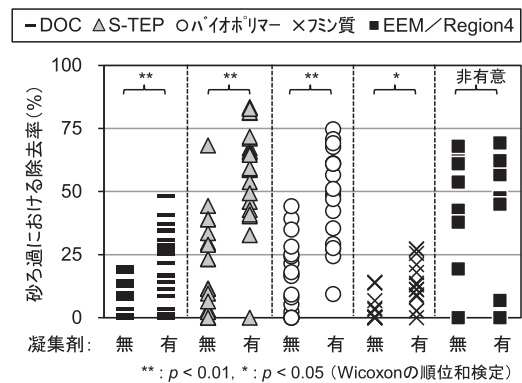


Fig. 5 Removal of DOC, S-TEP, biopolymer, humic substances and EEM/Region4 by the sand filtration

Table 2 Detail data of the removal

	DOC		S-TEP		バイオポリマー		フミン質		EEM/Region4	
	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有
凝集剤	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有
平均値	7	23	18	59	16	48	4	14	38	44
中央値	7	25	11	62	17	51	0	12	43	52
標準偏差	7	15	19	20	14	18	6	9	26	26
n	21	22	21	22	18	19	13	14	9	8

※サンプル数 (n) 以外の単位は %

件では S-TEP, バイオポリマーと異なり、凝集剤の有無で砂ろ過での除去性に差異が見出せなかった (Fig. 5)。今回の測定対象はすべて溶存性有機物類であるが、各分析によって測定対象成分が異なることに

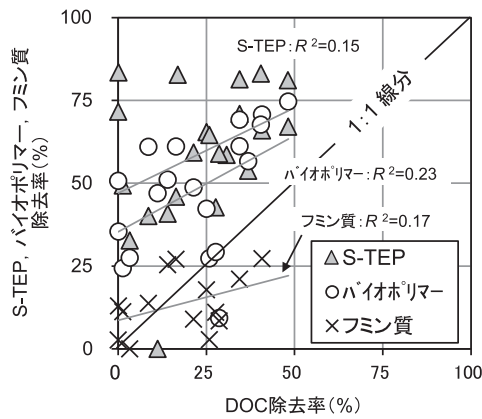


Fig. 6 Relationship between the removal by the coagulation-sand filtration of DOC and the removal of S-TEP, biopolymer, humic substances

留意する必要がある。前述の通り、バイオポリマーは分子量に基づいて分画されており、多糖類とタンパク質様物質などの高分子有機物類が含まれる。また、S-TEP 分析では主として酸性ムコ多糖類を検出される。それに対し、EEM 分析における Region4 には主としてタンパク質様物質のみが検出される（糖は基本的に蛍光性を持たない）。これより、本研究の結果は海水中のすべての有機物類が凝集および無薬注砂ろ過の過程において同様の挙動を表すわけではないことを示している。それ故、RO 膜ファウリングの発生に重大な寄与を及ぼす有機物類を特定することが重要となる。今後、データの積み増し、測定条件の最適化を進めると同時に、RO 膜ファウリングと各種有機物類濃度の関連について、詳細な検討を行う必要がある。

4. まとめと今後の課題

4.1 まとめ

東京湾の海水を原水として、パイロットスケールの砂ろ過装置を5月～翌年2月にかけて連続運転し、海水中の種々の有機物類の変動を把握すると共に、無薬注砂ろ過および凝集砂ろ過による TEP, バイオポリマー等の種々の有機物類の除去性を調査した結果、以下の知見を得た。

- 1) 海水中の S-TEP は $92\sim 400\ \mu\text{g-XG/L}$ 、バイオポリマーは $37\sim 190\ \mu\text{g/L}$ 、EEM/Region4 の総強度は $4,820\sim 21,000$ で変動し、それらの変動幅は DOC に比べて大きく、これらの有機物類が RO 膜ファウリングに寄与するとすれば、プラントでの水質監視において、ファウリングの予測、予防の指標として適していることが示唆された。
- 2) 砂ろ過における除去率は、DOC, S-TEP, バイオポリマー、フミン質については凝集剤有の場合の方が無の場合に比べて有意に高かった

($p < 0.05$, Wilcoxon の順位和検定)。

- 3) 凝集剤有の場合、S-TEP, バイオポリマー、DOC の順に除去率が高く、それぞれ 59%, 48%, 14% であった。
- 4) DOC の除去率のみを観察していても、適切にファウリング原因物質の除去性を把握することは困難である。
- 5) 海水中のすべての有機物類が凝集および無薬注砂ろ過の過程において同様の挙動を表すわけではない。

4.2 今後の課題

今回の運転条件では凝集砂ろ過により S-TEP, バイオポリマーは比較的良好に除去されることが示されたが、実際のプラントでは凝集砂ろ過は RO 膜のファウリング対策として十分ではない例が報告されている。そこで今後、以下の課題に取り組む必要がある。

- 1) 海水水質による砂ろ過による各有機物類の除去性への影響を検討する。
- 2) 砂ろ過+RO 膜の長期連続運転による、RO 膜ファウリングへの有機物類ごとの寄与を検討する。

これらの課題検討を経て、最終的にはファウリング物質の迅速な計測制御装置、および新規前処理装置の開発を目指す。

参考文献

- 1) L. O. Villacorte : Algal Blooms and Membrane Based Desalination Technology, CRC Press, pp. 1-296 (2014)
- 2) M. G. Khedr : Membrane fouling problems in reverse-osmosis desalination applications, International Desalination and Water Reuse Quarterly, Vol. 10, No. 3, pp. 8-17 (2000)
- 3) M. T. Khan, C. L. D. O. Manes, C. Aubry and J. P. Croué : Source water quality shaping different fouling scenarios in a full-scale desalination plant at the Red Sea, Water Research, Vol. 47, No. 2, pp. 558-568 (2013)
- 4) T. Berman, R. Mizrahi and C. G. Dosoretz : Transparent exopolymer particles (TEP) : A critical factor in aquatic biofilm initiation and fouling on filtration membranes, Desalination, Vol. 276, pp. 184-190 (2011)
- 5) H. Yamamura, K. Okimoto, K. Kimura and Y. Watanabe : Hydrophilic fraction of natural organic matter causing irreversible fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes, Water Research, Vol. 54, No. 1, pp. 123-136 (2014)
- 6) U. Passow and A. L. Alldredge : A dye-binding assay for the spectrophotometric measurement of transparent exopolymer particles (TEP), Limnology and Oceanography, Vol. 40, pp. 1326-1335 (1995)
- 7) W. Chen, P. Westerhoff, J. A. Leenheer and K. Booksh : Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. Environmental Science & Technology, Vol. 37, No. 24, pp. 5701-5710 (2003)