

〈ノート〉

低圧逆浸透膜 fouling に及ぼす天然有機物質の分子量特性評価

東 紗希¹⁾, 川端 祥浩¹⁾, 池田 和弘¹⁾, 清水 芳久¹⁾

京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター
(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2, E-mail: shimizu@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp)¹⁾

概要

本研究の目的は逆浸透膜(RO膜: reverse osmosis membrane)の fouling に関する天然有機物質(NOM: Natural Organic Matter)の分子量特性を評価することである。琵琶湖 NOM および Suwannee River NOM を分子量分画し、各分画成分の透過流束の低下および洗浄による透過流束の回復を比較した。その結果、低分子量の分画ほど深刻な fouling が生じることがわかった。また、分子量分画を行わずに NOM を処理するほうが、fouling が軽減できる可能性が示唆された。

キーワード: 低圧逆浸透膜, fouling, 天然有機物質, 分子量分画

1. はじめに

1.1 RO 膜を用いた浄水処理

膜処理技術は圧力差を駆動力とした分離操作である。有害な副生成物を生じない、安全で安心な分離プロセスであるといわれている。浄水用に使用される膜は、分離対象物の大きさや操作圧力により、精密ろ過膜(Microfiltration membrane: MF 膜)、限外ろ過膜(Ultrafiltration membrane: UF 膜)、ナノろ過膜(Nanofiltration membrane: NF 膜)、逆浸透膜(Reverse osmosis membrane: RO 膜)の4種類に分類されるが、現在使用されている浄水膜の多くが MF 膜や UF 膜である。しかしそれらの膜では微量有機汚染物質や重金属、硝酸性窒素のようなイオン成分が除去できない。これらによる被害が深刻化したときの対策として、RO 膜を導入できる状況にしておくことは大変有効である。

1.2 RO 膜の透過機構

NF 膜や RO 膜は、MF 膜や UF 膜と異なり、細孔と呼べるほどの孔がない。そのため NF 膜および RO 膜の分離には、細孔によるふるいわけの他、①溶解-拡散(膜素材に親和性を持つ分子が分子鎖の熱運動で形成される空孔に溶け込んで取り込まれ、物理化学ポテンシャルの差で拡散し、透過する現象)と②吸着-拡散(膜素材に対し、親和性の強い水分子が細孔内や間隙表面に吸着し、親和性のないイオンや溶質分子は吸着されず、吸着された水分子が圧力差の効果で拡散・移動することで透過・分離がおこる現象)のような物理化学現象も絡むといわれる¹⁾。RO 膜のような高分子膜では、均質な高分子の凝集組織と、不均質な凝集組織の間

隙からなる不均質な構造をしており、イオンや分子状態の物質の分離には、①と②の両方の現象が寄与するといわれ、①と②のどちらの機構が卓越しているかは、分離対象物質と膜素材との親和性および膜構造により決まる。

1.3 天然有機物質(Natural Organic Matter: NOM)

NOM は動植物の遺体や微生物等の生体有機物が物理的、化学的および生物学的に複雑な反応を経て形成されたものである。NOM はまた、膜処理における目詰まり(fouling)の原因物質、消毒副生成物の前駆物質として知られている。その他、高分子領域には生体由来成分(多糖類やタンパク質)が存在することや、水系フミン質は分子量 1 k ~ 30 kDa の範囲に含まれている²⁾ことが知られている。

1.4 本研究の目的

NOM は fouling の原因物質の一つとして知られている。しかし、NOM が流域環境により左右される多種多様な高分子有機物であり、NOM に関する普遍的な情報が少なく、そのため NOM が RO 膜 fouling に及ぼす影響やその機構に関する知見も少ない。そこで本研究では、日本の代表的な水源である琵琶湖から採取した NOM と国際的な標準物質である Suwannee River NOM を対象に、膜 fouling に及ぼす NOM の影響を、その分子量特性に着目して評価することを目的とした。

2. 実験方法

NOM の分子量特性を把握するために、分画分子量 1kDa および 30kDa の UF 膜を用いて NOM を分画した。その後、分画を行わなかった試料と分画した試料に

ついて、同一条件でRO膜処理試験を行い、foulingの起こりやすさを比較することとした。

2.1 対象水の準備

(1) 琵琶湖 NOM (LBNOM)

採水した琵琶湖水を $0.45\ \mu\text{m}$ のガラス繊維カートリッジ (ADVANTEC、TCG-045-S1FS) でろ過した。琵琶湖水は無機成分を多く含むため、陽イオン交換樹脂 (Dowex、50W 8、mesh size: 50~100) により Na^+ 体への陽イオン交換操作を行った。これは fouling の原因として知られる多価陽イオンの混入を抑えるためである。これを LB 未分画とした。LB 未分画 120 L を分画分子量 30 kDa の UF 膜 (Biomax cassette A screen、Millipore) で約 10 L まで濃縮し、その透過液をさらに分画分子量 1 kDa の UF 膜 (prep/scale-TEF-6 PLTK、Millipore) で約 10 L まで濃縮することで、LB $\geq 30\text{kDa}$ 、LB 1k-30kDa、LB $\leq 1\text{kDa}$ の 3 種類に分画した。(Fig.2-1)

各分画試料は、RO 膜処理試験直前に、超純水 ($\geq 18\ \text{M}\Omega/\text{cm}$) を用いて LB 未分画の有機物濃度 (2 mgC/L) に調整し、RO 膜処理試験に供した。

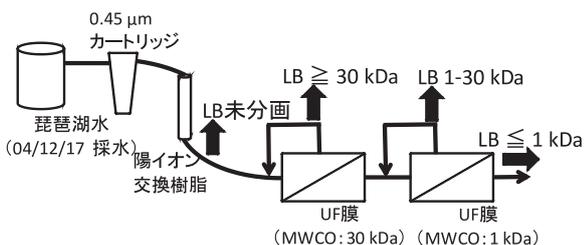


Fig.2-1: The Schematic diagram of NOM fractionation procedure.

(2) Suwannee River NOM (SRNOM)

Suwannee River NOM は、国際腐植物質学会 (International Humic Substances Society: IHHS) により頒布されている参照物質である。Suwannee River NOM は、脱塩された試料であり、有機物のみの fouling 影響を追うことが可能である。Suwannee River NOM に対しても、琵琶湖 NOM 同様に分画し分子量特性を評価することとした。

まず、Suwannee River NOM を超純水に溶かし、一晚スターラーで攪拌した。その後、不溶成分を除去するため、ガラス繊維ろ紙 (Whatman、GF/B、孔径 $1.0\ \mu\text{m}$) を用いて吸引ろ過した。これを SR 未分画とした。SR 未分画の分子量分画にあたっては、Suwannee River NOM には 30kDa 以上の成分がほとんど存在しないとの報告があることから³⁾、分画分子量 30kDa の膜での分画は行わず、分画分子量 1kDa の膜 (prep/scale-TEF-6 PLTK、Millipore) での分画のみを行い、SR 未分画を分画分子量 1kDa の膜の保持液

(SR $\geq 1\ \text{kDa}$) と透過液 (SR $\leq 1\text{kDa}$) の 2 種類に分画した。また、試験結果を琵琶湖 NOM の結果と比較するため、RO 膜処理試験直前に、超純水を用いて有機物濃度を 2 mgC/L に調整し、RO 膜処理試験に供した。

2.2 RO 膜 fouling 評価装置

RO 膜 fouling 評価装置について概説する (Fig.2-2)。RO 膜 fouling 評価装置は、ステンレス製の供給液タンク、高圧定流量ポンプ (富士ポンプ、SH10M-10)、有効膜面積 $155\ \text{cm}^2$ のクロスフロー式平膜用テストセル (GE Osmonics、SEPA CF II)、圧力センサー (KEYENCE、FD-P05、FD-V70)、流速計 (Agilent、Optiflow 1000)、温度計 (THERMOMETER、NTA-9880) および配管から構成される。装置からの有機物の溶出を極力防ぐために、接液部はステンレス、テフロン、シリコン製で揃えた。

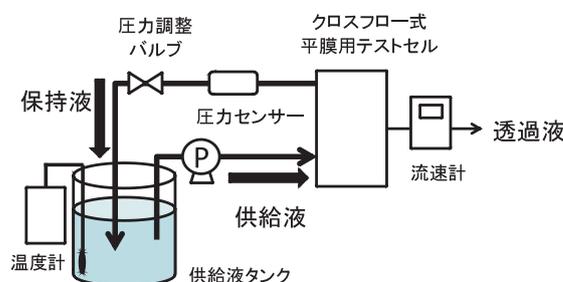


Fig.2-2: Schematic description of the crossflow RO membrane test unit.

なお、実験に使用した RO 膜は超低圧タイプの架橋ポリアミド系複合膜の SUL-G10 (東レ) である。Table.2-1 に SUL-G10 の仕様を示す。

Table.2-1: Characteristics of the RO membrane.

製品名	SUL-G10
供給圧力	< 1.0 MPa
pH	3-9 (運転時)、2-11 (洗浄時)
阻止率	NaCl : 99.0% シリカ : 99.7% グルコース : 99.9%

2.3 RO 膜 fouling 評価試験方法

RO 膜の fouling の起こりやすさの比較は、透過流束の低下をモニタリングする RO 膜処理試験と RO 膜処理試験終了後に透過流束の回復を調べる RO 膜性能回復試験から評価することとした。

(1) RO 膜処理試験

RO 膜処理試験を始める直前、膜が定常状態になるまで、圧力 0.7 MPa 下で 12 時間以上超純水を循環運転させた。定常状態になった時の超純水の透過流束を J_0 とした。その後、試料に切替え、圧力をかけずに 15 分循環させ膜に試料をなじませた後、再び圧力を 0.7

MPa に設定しRO 膜処理試験を開始した。開始後1時間おきに透過流束、温度をモニタリングし、供給液タンク内の溶液が約 1 L となるまで実験を続けた。なお、透過流束は温度補正係数を用いて補正し、25°C に換算して表記した。

(2) RO 膜性能回復試験

RO 膜処理試験後、洗浄による透過流束の回復を調べるため、膜の洗浄を行った。超純水を用いて洗浄した後、強固な有機物汚れを対象に塩基洗浄を行い、最後に無機汚れを対象に酸洗浄を行った。洗浄方法は Fig.2-3 に示す通りである。各洗浄後には 30 分間超純水を通水し、洗浄後の透過流束が(1)で求めた Jo と比較して、どの程度回復したかを確認した。

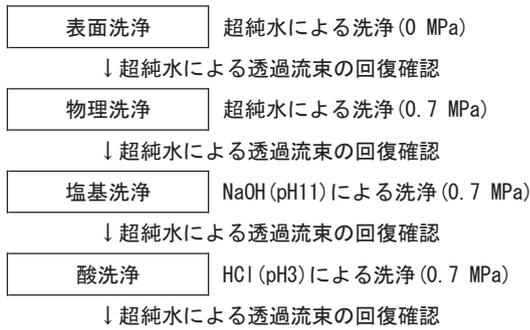


Fig.2-3: Experimental protocol for RO membrane cleaning test.

3. 試験結果と考察

3.1 琵琶湖 NOM の RO 膜 fouling 評価試験結果

(1) 分画結果

琵琶湖 NOM を分画分子量 30 kDa と 1 kDa の UF 膜で分画した結果、Fig.3-1 に示す割合で分画された (TOC ベース)。

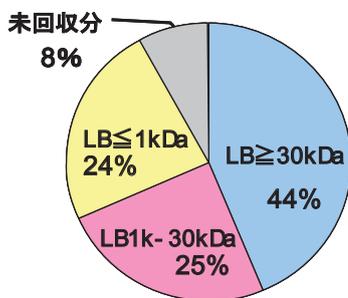


Fig.3-1: Apparent molecular weight distributions of DOC in Lake Biwa water.

(2) 琵琶湖 NOM における RO 膜処理試験の結果および考察

Table.3-1 に RO 膜処理開始時と RO 膜処理終了時

の供給液タンク内の試料の RO 膜処理試験開始時および終了時の水質を示す。NOM を 3 種類に分けることにより、大まかにではあるが、1.3 で述べたような特徴のある試料に分けることができた。SUVA に差こそ出なかったが (Table.3-1)、LB ≥ 30kDa は生体由来成分を思わせる生臭いにおいが、LB 1-30kDa はフミンを思わせるスモーキーなおおいがした。

Table.3-1: Characteristics of Lake Biwa NOM in feed tank.

試料名		DOC mgC/L	SUVA L/m/mg	pH	電気伝導度 mS/m
LB 未分画	RO 膜処理試験開始時	1.91	1.15	7.7	16.8
	RO 膜処理試験終了後	21.33	1.34	8.9	200
LB ≥ 30kDa	RO 膜処理試験開始時	2.14	1.30	7.8	4.5
	RO 膜処理試験終了後	22.19	1.37	7.9	57
LB 1k-30kDa	RO 膜処理試験開始時	2.23	1.36	7.6	19.9
	RO 膜処理試験終了後	26.73	1.38	8.3	200
LB ≤ 1kDa	RO 膜処理試験開始時	0.61	1.21	7.4	10.5
	RO 膜処理試験終了後	14.41	-	8.1	420

UF 膜による分子量分画 (Fig.2-1) により、各分画試料どうしの電気伝導度に差が出た。特に LB ≥ 30kDa は分画操作により脱塩が起こり、RO 膜処理開始時の電気伝導度が他の画分と比べ、一桁小さくなった。イオン強度の違いは fouling の仕方に影響を及ぼすことが知られており 4)、以降の結果の取り扱いには注意を要する。

琵琶湖 NOM 各画分の RO 膜処理試験における透過流束の時間変化を Fig.3-2 に示す。LB ≤ 1kDa に関しては、分画後の濃度が低かった (0.61 mgC/L) ため、マス (TOC ベース) を合わせるために 80L 分 RO 膜処理し、結果は透過液量に 1/4 をかけて表記した。Fig.3-2 に示すように、透過流束は LB ≥ 30kDa、LB 未分画、LB 1k-30kDa、LB ≤ 1kDa (同質量通水時) の順に低下が大きくなった。これは、RO 膜処理試験開始時の試料の電気伝導度の高い順と一致しており、有機物の影響だけでなく、無機物濃度の違いにより透過流束の低下が生じた可能性があるため、有機物が透過流束の低下にどの程度寄与したかに関してはさらなる検討が必要である。

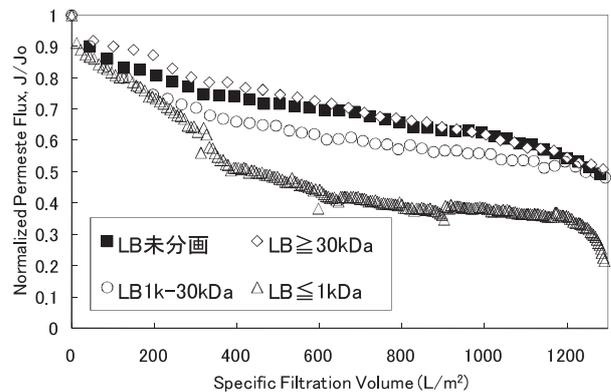


Fig.3-2: Effects of the fractional components of Lake Biwa NOM on flux decline for RO membranes.

Fig3-3に、RO膜fouling評価試験におけるマスバランスを示す。RO膜処理試験開始時の供給液中の有機物量を100%とし、RO膜処理試験終了後に得られた濃縮液、およびRO膜性能回復試験で回収できた洗浄液の割合(%OC)を求めた。透過した成分は未回収に含んでいる。LB \leq 1kDaの回収率は30%程度と低かった。これは、供給液のTOC濃度が0.61mgC/Lと低く、TOC濃度の測定時にブランクを過大評価してしまったことも考えられるが、RO膜において分子量が100Da程度の有機物は除去率が低いことが知られており⁵⁾、他の画分に比べ、膜構造のすきまに入り込むことができた成分の割合が高く、それらが膜を閉塞し、透過流束の低下につながったと考えられる。

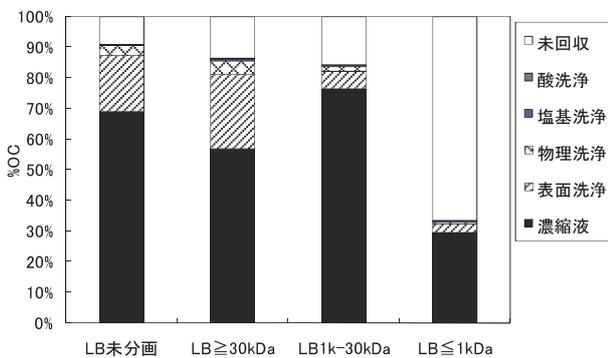


Fig.3-3: mass balance of RO membrane fouling tests for Lake Biwa NOM.

RO膜性能回復試験における透過流束の回復をFig.3-4に示す。Fig.3-3で洗浄回収成分が多かったLB未分画とLB \geq 30kDaにおいて、物理洗浄後の透過流束の回復が比較的良好であった。このことから、30kDa以上の成分は除去が容易であり、洗浄により回復可能な汚れであると考えられる。一方、LB1k-30kDaの成分は吸着する量自体は少ないが、洗浄によって除去困難であり、また透過流束が回復しにくい成分である可能性が示唆された。1.3で述べたように、1k-30kDaの範囲に、水系フミン質が含まれていることが知られており、疎水性有機物の存在が洗浄回復のしにくさにつながっている可能性がある。なお、塩基洗浄および酸洗浄の効果は低く、全体として透過流束の回復は4~7割にとどまった。

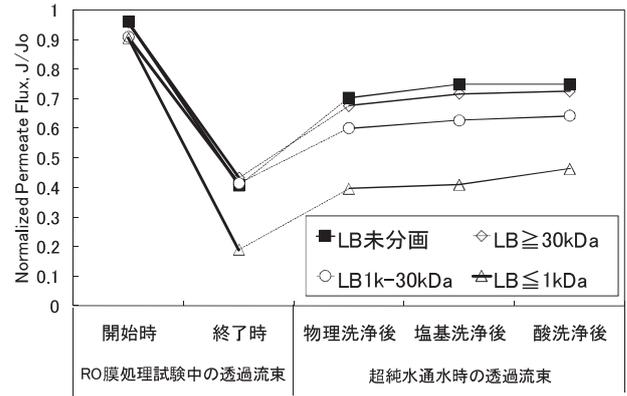


Fig.3-4: mass balance of RO membrane fouling tests for Lake Biwa water.

琵琶湖 NOM に対して、fouling の起こりやすさを比較した結果、低分子に分画したもののほど、透過流束の低下が起こった。しかし、これらは無機濃度の違いにより生じた可能性もあり、有機物単独での影響を評価する実験が必要である。また、30kDa以上の有機物を含むほうが、超純水での洗浄効果が高く、共存しているほうがfoulingを軽減できる可能性が示唆された。

3.2 Suwannee River NOM の RO 膜 fouling 評価試験結果

有機物の影響により引き起こされる fouling を評価するために、脱塩された(夾雑物の少ない) Suwannee River NOM に対して、琵琶湖 NOM と同様の実験方法で RO 膜 fouling 試験を行った。

(1) 分画結果

Suwannee River NOM を分画分子量 1kDa の UF 膜で分画した結果、Fig.3-5 に示す割合で分画された (TOC ベース)。

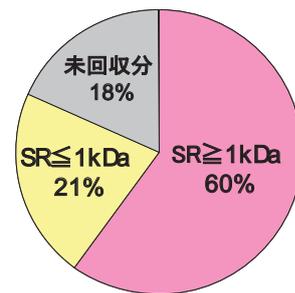


Fig.3-5: Apparent molecular weight distributions of Suwannee River NOM.

(2) Suwannee River NOM における RO 膜処理試験の結果および考察

Table.3-2 に RO 膜処理開始時と RO 膜処理終了時の供給液タンク内の溶液の水質を示す。電気伝導度が低く、画分ごとに差がなかったことから、Suwannee River NOM の結果は、有機物に由来する fouling 影響を表すことになる。

Table.3-2: Characteristics of Suwannee River NOM in feed tank.

試料名		SUVA L/m/mg	pH	電気伝導度 mS/m
SR未分画	RO膜処理試験開始時	2.3	7.0	0.2
	RO膜処理試験終了後	3.6	4.1	4.2
SR \geq 1kDa	RO膜処理試験開始時	2.6	7.6	0.2
	RO膜処理試験終了後	3.7	4.2	3.1
SR \leq 1kDa	RO膜処理試験開始時	1.1	6.9	0.3
	RO膜処理試験終了後	2.0	4.3	2.6

Suwannee River NOM 各画分の透過流束の低下を Fig.3.6 に示す。Suwannee River NOM においては、未分画成分、SR \geq 1 kDa、SR \leq 1kDa の成分の順に透過流束の低下が大きかった。

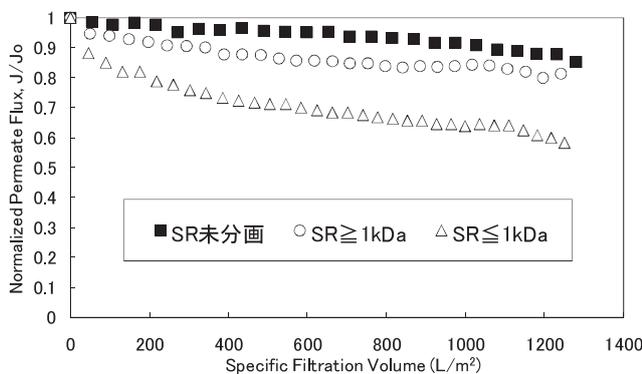


Fig.3-6: Effects of the fractional components of Suwannee River NOM on flux decline for RO membranes.

RO 膜性能回復試験における透過流束の回復を Fig.3-7 に示す。SR 未分画は、RO 膜性能回復試験によってほぼ 100%膜の性能が回復した。一方、分画した SR \geq 1 kDa および SR \leq 1 kDa は洗浄をしてもほぼ透過流束が回復しなかった。Fig.3-6 および Fig.3-7 から SR \geq 1 kDa と SR \leq 1 kDa が共存することで、これらがそれぞれ単独で存在するときよりも fouling が軽減される可能性が示唆された。

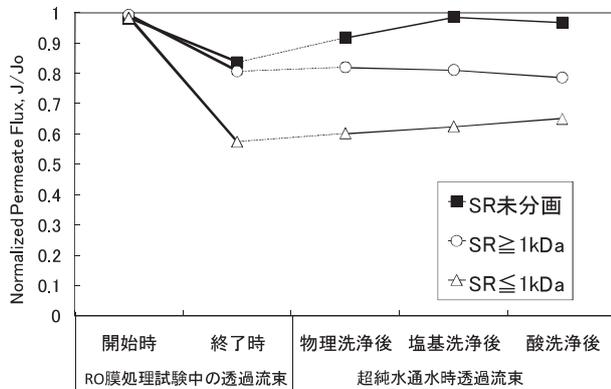


Fig.3-7: Mass balance of RO membrane fouling tests for Suwannee River NOM.

3.3 RO 膜 fouling 評価試験結果からの考察

LB 未分画 (fig.3-2) と SR 未分画 (fig.3-6) を比較すると、LB 未分画でより大きな透過流束の低下が生じた。この原因としては、①物性の違い (疎水性の強さや分子量分布等) と②無機マトリックスの違いが考えられる。詳細については今後の課題である。

一方、共通して、低分子量に分画したときほど透過流束の低下が大きくなった。このことから、低分子量に分画された有機物は、膜を閉塞させる可能性があることが示唆された。そのため、RO 膜処理の前処理をどこまで行うかは十分な検討を要するといえる。

4. まとめ

本研究では、琵琶湖 NOM および Suwannee River NOM に対して、ベンチスケールで RO 膜 fouling 評価試験を行い、RO 膜 fouling に与える分子量特性を評価し、以下の結果を得た。

- 1) 30 kDa 以上の成分は超純水により洗浄回収できる有機物量が多かったことから、膜に吸着するが比較的除去しやすく、洗浄により透過流束を回復させやすい成分であると考えられた。
- 2) 主としてフミン酸やフルボ酸から構成されたと考えられる 1k-30kDa の成分は洗浄による回復が少なく、洗浄による回復を妨げる原因物質である可能性が示唆された。
- 3) 1kDa 以下の成分に関しては、RO 膜性能評価試験において回収率が少なかったことから、膜に溶解・拡散または吸着・拡散した成分が多く、それらの一部が膜を閉塞し、透過流束の低下が大きくなったと考えられた。
- 4) 1kDa 以下の成分、1k-30kDa の成分と 30kDa 以上の成分が共存することにより、RO 膜の fouling がいくらか軽減できる可能性が示唆された。

濃度が 2 mgC/L 程度の琵琶湖 NOM や Suwannee River NOM のような性質をもつ原水に対しては、RO 膜を長期間使用するにあたり、SS 成分を除去しただけの原水を RO 膜処理し、製造水 (透過液) による洗浄をこまめに行うのが妥当であると考えられる。

[参考文献]

- 1) 膜分離技術振興協会・膜浄水委員会 (監修); 浄水膜編集委員会 (編集). 浄水膜; 技報堂出版: 東京, 2004.
- 2) F.J. Stevenson: Organic matter reaction involving herbicides in soil, Journal of Environmental Quality, Vol.1, pp.333-343 (1972).
- 3) J. Her and M.A. Schlautman: Using selected operational

- descriptors to examine the heterogeneity within a bulk humic substance, *Environ. Sci. Technol.* Vol.37, pp.880-887 (2003).
- 4) S. Hong and M. Elimelech: Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol.132, pp.159-181 (1997)
- 5) H. Ozaki and H. Li: Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane, *Water Research* Vol.36, pp.123-130 (2002).

Fouling of RO membranes by Natural Organic Matter: Effects of Molecular Weight Fraction.

Saki Higashi¹⁾, Yoshihiro Kawabata¹⁾, Kazuhiro Ikeda¹⁾ and Yoshihisa Shimizu¹⁾

¹⁾ Research Center for Water Quality Management, Kyoto University.

Abstract

The role of different molecular weight fraction of natural organic matter (NOM) on the performance of reverse osmosis (RO) membrane was investigated. The NOM in Lake Biwa (Japan) and Suwannee River NOM (USA) were fractionated by two UF membranes (MWCO: 30 kDa and 1 kDa). All fractionated samples including the unfractionated water were used to investigate the effect of the molecular weight components on the contribution to the RO fouling. The lowest molecular weight fraction ($\leq 1\text{kDa}$) exhibited the worst flux decline. However, it was also found that the presence of NOM components with a broad molecular weight fraction could suppress the flux decline of RO membrane due to the interaction among various NOM components, which provides very important information on the future application of RO membrane to the water resources similar to Lake Biwa and Suwannee River.

Key words:

low pressure RO membrane, fouling, natural organic matter, molecular size fractions