

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06996

研究課題名(和文) ナノバブルを用いた逆浸透膜における多様なファウリングの制御

研究課題名(英文) Control of various fouling for reverse osmosis membrane using nanobubble

研究代表者

大野 正貴 (Ohno, Masaki)

広島大学・環境安全センター・助教

研究者番号：40781216

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、逆浸透(RO)膜における生物膜と無機粒子による複合ファウリングの制御のため、次亜塩素酸(以下、塩素)とナノバブルを併用した新しい洗浄方法を検討した。1 μm以下の気泡径を持つナノバブルは生物膜や粒子の間隙に侵入でき、同時に塩素洗浄することにより剥離性を向上させることが期待される。生物膜と粒子による複合ファウリングの制御において塩素+ナノバブル洗浄の洗浄効果は塩素洗浄より2倍高かった。塩素+ナノバブル洗浄は複合ファウラントをその浮上性の向上を伴って剥離させた。さらに、複合ファウラントの密度がファウリング制御に影響することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We examined an application of a new washing method with hypochlorite and nanobubble for control of combined fouling by biofilm formation and inorganic particle accumulation on reverse osmosis (RO) membrane in this study. Nanobubble with less than 1 μm of bubble diameter can intrude within the gap of the biofilm or the deposits on the membrane and makes detachment improved during simultaneous chlorine washing. The washing effect of chlorine with nanobubble washing in controlling of the combined fouling was twice higher than that of chlorine without nanobubble washing. Chlorine with nanobubble washing detached the combined foulant due to an improved floatability. Furthermore, it was clarified that the density of the combined foulant influenced the fouling control.

研究分野：環境負荷低減

キーワード：逆浸透膜 ファウリング制御 次亜塩素酸 ナノバブル

1. 研究開始当初の背景

世界の水需要は人口増加、産業・農業の発展のために近年著しく高まっており、2030年には現在の約1.5倍の水が必要であると見込まれ、水不足が深刻化している。逆浸透膜(RO膜)を利用した淡水化は世界の淡水化施設のうち60%を占めており、その原水として現在の海水やかん水に留まらず、地下水や下水処理水等の様々な種類の原水の利用も検討されている。RO膜処理では処理対象原水は殺菌及び徐濁の前処理の後に残留塩素の還元処理を経て膜モジュールに導水されている。しかしここで、除濁プロセスにおいて粒子等の濁質による膜の目詰まり(粒子ファウリング)の指標であるシルト濃度指数(SDI)として4以下(水道水質基準値の100分の1程度)の厳しい水質レベルの供給水を求められることと、完全な閉鎖・滅菌系での処理は行えないため、殺菌処理を経てもなお膜モジュール内への微生物の混入及び増殖によって形成される生物膜による膜の目詰まり(バイオフィウリング)により膜性能が低下することが深刻な問題である(Suwarno et al., 2014)。応募者はこれまでに下水二次処理水を原水とした連続ろ過試験において膜表面上に生物膜が形成されることを確認し、さらに、処理系内に混入する無機粒子が膜表面や生物膜上に堆積する知見も同試験から得ている(図2)。膜表面から無機粒子や生物膜を除去可能にすることにより、従来求められている供給水の除濁における前処理プロセスを簡略化し、水質レベルを緩和させたとしても膜モジュールへの無機粒子や微生物の混入が許容できるようになることが期待される(図3)。

原水中の微生物の殺菌には次亜塩素酸ナトリウムを使用した塩素処理が有効であることが知られているが、RO膜への適用は現行最も使用されているポリアミド膜のアミド結合の分解による膜の劣化及び性能低下

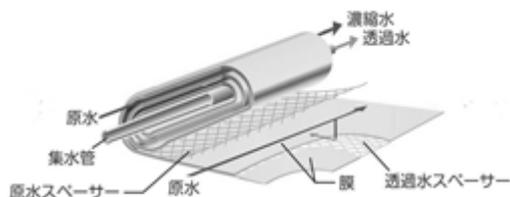
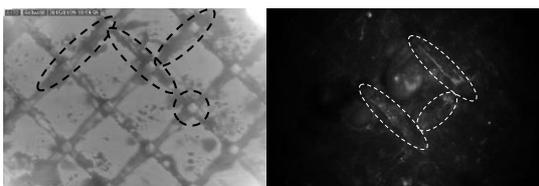


図1 RO膜モジュールの構造



堆積粒子 形成された生物膜  
図2 スペースでの無機粒子堆積とバイオフィルム形成

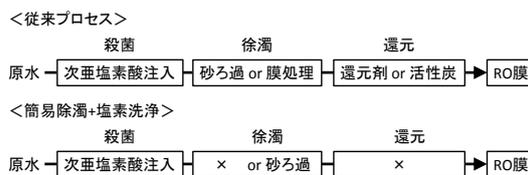


図3 本研究で考えるファウリング抑制を適用したRO処理プロセス



図4 ナノバブルと次亜塩素酸ナトリウムの併用処理相乗効果

を引き起こすため行われていない。このため近年、塩素耐性を持つRO膜の開発が進められており、次世代のRO処理では次亜塩素酸ナトリウムの適用は可能になりつつあるが、それでも一旦形成された生物膜や堆積粒子の剥離及び除去は課題として残る。

ナノバブルは気泡径が1µm以下の極微小気泡であり、長期間、安定的に水中に存在していると報告されている(Marui, 2013)。応募者はこれまでに膜上に堆積した無機粒子をナノバブルである程度除去できる知見を得ている。また、オゾンガスで形成させたナノバブルを用いて微生物フロックの分解を試み、その殺菌過程においてフロックの内部にそれよりも粒子径の小さなオゾンナノバブルが入り込めることを見出している。本研究では、ナノバブルに着目し、無機粒子や微生物よりもサイズが小さいナノバブルは、水とともに堆積粒子や生物膜内やこれらと膜の境界面に侵入し、剥離性を高めることが期待でき、さらに次亜塩素酸ナトリウムと併用することで剥離が困難な粒子と生物膜のマトリックス形成を阻害し、剥離性を高め、粒子、生物膜両方を完全に除去できる洗浄方法の確立を目的とする。

2. 研究の目的

ナノバブルと次亜塩素酸ナトリウムを併用することによって、剥離が困難な粒子と生物膜のマトリックス形成を阻害し、粒子、生物膜両方を完全に除去できる洗浄方法を確立する。ここでは、RO膜上の堆積粒子や形成された生物膜へのナノバブルと次亜塩素酸ナトリウムの併用による制御効果をラゴ実験で明らかにする。さらに、ナノバブルと次亜塩素酸ナトリウムの併用洗浄を実証レベルで証明する。より現場に近い実証試験に本研究で確立した洗浄方法を適用することで自然水を用いた粒子及びバイオフィウリングへのナノバブルと次亜塩素酸ナトリウムを用いたファウリング制御を達成する。

3. 研究の方法

ナノバブルと次亜塩素酸ナトリウムを併

用したファウリング制御を3つの小項目に分割して目標を達成する。

### (1) ナノバブルの堆積粒子の剥離性評価

RO 膜上に堆積する粒子によるファウリングをナノバブルで制御するため、ラボ実験用の耐圧フローセル(図 5)を用いて連続ろ過試験を純水に着色させた無機粒子(カオリン)を添加した供給水を用いて行い、膜上の堆積粒子のナノバブルによる洗浄・剥離を確認及び評価する。市販のポリアミド製 RO 膜 NTR-759HR およびポリプロピレン製スペーサーを膜評価装置に固定した。ここでは、膜上への無機粒子の堆積挙動及びナノバブルによる制御の様子をフローセル上部にある透明なアクリル窓から撮影可能な顕微鏡で撮影し、粒子ファウリングの洗浄効果を確認する。さらに、ろ過試験後に洗浄で残存した堆積粒子を膜上から回収し、膜上堆積物量を洗浄の前後で重量測定によってナノバブルによる堆積粒子の剥離効果を定量的に評価しつつ、効率的に除去可能な洗浄方法を確立する。

### (2) ファウリング制御に向けた洗浄条件の検討

無機粒子の混入条件下でバイオフィウリング制御を達成するため、フローセルを用いた連続ろ過試験で形成した生物膜及び堆積粒子のナノバブルと次亜塩素酸ナトリウムの併用による洗浄方法の確立及び洗浄条件の最適化を達成する。膜面上への生物膜の形成には *Pseudomonas aeruginosa*、無機粒子の堆積にはカオリンを用い、透過流速 (Flux) が初期値 (0.90 m/d) の 60% 程度になるまで行った。膜ファウリングのための運転条件を表 1 に要約する。膜ファウリングとして、生物膜形成なしの粒子堆積 (Run 1、粒子ファウリング)、生物膜形成後の粒子堆積 (Run 1、二層ファウリング)、生物膜形成と同時の粒子堆積 (Run 3、内包ファウリング) を検討した。ファウリング後の膜の洗浄は純水、塩素、ナノバブル水、塩素+ナノバブル水で流量 0.5 mL/min、加圧無しで 10 分間行われた。塩素

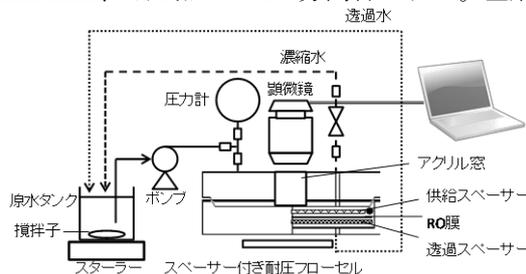


図5 ラボ実験用フローセル

表1 各ファウリングにおける操作条件

ろ過方式	流量 (mL/min)	圧力 (MPa)	温度 (°C)	時間 (h)	無機粒子濃度 (mg/L)	微生物密度 (cfu/mL)	グルコース濃度 (g/L)
Run 1 デッドエンド	2	1.5	25	0.25	1000	-	-
Run 2 クロスフロー	25	1.5	25	12	-	3-6 × 10 <sup>7</sup>	1.8
Run 3 クロスフロー	25	1.5	25	12	25	3-6 × 10 <sup>7</sup>	1.8

を伴う水の遊離塩素濃度は残留塩素計を用いて DPD 吸光度法により測定し、10 mg/L に維持した。洗浄に使用する水にはすべて NaCl を添加した。洗浄効果の評価は、洗浄前後の Flux と堆積物量を測定することで行った。また、無機堆積物量は堆積したカオリンの量を示し、有機堆積物量は形成した生物膜量を示す。

### (3) 実証プラントによる粒子やバイオフィウリングへの評価と適用

粒子やバイオフィウリングにナノバブルと次亜塩素酸ナトリウムを併用した洗浄を適用するため、4 インチの RO モジュールを搭載した膜評価装置(図 6)を用いて上記(2)までで見出した最適な洗浄条件をもとにより実際の処理現場に近い長期間のパイロットスケールの実証試験を行い、膜評価装置で自然水に対して粒子やバイオフィウリングの制御を実証レベルで証明する。ここでは、膜評価装置にフローセルを並列で装着し、必要に応じて回収することで、試験期間中は確認することのできない膜モジュール内の堆積粒子や生物膜の経時的な変化や制御の効果を評価する。また、原水の水質測定は浮遊物質 (SS)、溶存有機物濃度 (DOC)、電気伝導度を対象とした。SS は原水を公称 1 μm のガラス繊維ろ紙を用いてろ過したろ紙上物質として測定した。DOC は SS のろ過に伴うろ液を全有機体炭素 (TOC) 計を用いて測定した。

## 4. 研究成果

### (1) ナノバブルの堆積粒子の剥離性評価

ナノバブルによる膜面上の堆積粒子の剥離性を評価するため、青色染色剤のシカゴスカイブルーを用いて着色したカオリン粒子を懸濁させた原水を RO に通水し、膜面上に粒子を堆積させた。粒子ファウリング後におけるナノバブル洗浄前後の RO 膜面上の画像を図 7 に示す。粒子ファウリング後洗浄前の

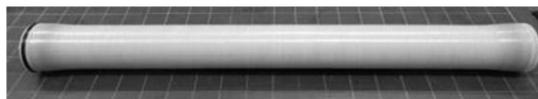
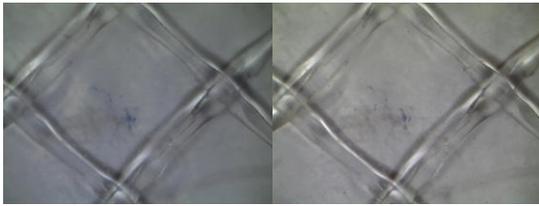


図6 膜モジュール(上)と実証装置(下)



洗浄前 洗浄後  
図7 粒子ファウリング後におけるナノバブル洗浄前後の画像

画像において、画像全面に青みがかっている様子が窺え、膜面上における堆積粒子を回収したところ、堆積量は  $0.34 \text{ mg/cm}^2$  であった。この粒子堆積膜に対してナノバブル洗浄を行ったところ、撮影していた動画から粒子が除かれる様子が確認でき、図7(右図)のように全体的に青色の粒子が除かれた。洗浄後の膜面上の堆積量を測定したところ  $0.06 \text{ mg/cm}^2$  であり、ナノバブル洗浄により 83% が除去可能であった。

## (2) ファウリング制御に向けた洗浄条件の検討

粒子および生物膜によるファウリングへの純水、塩素、ナノバブル、および塩素+ナノバブル洗浄を検討した。各ファウリングに対する洗浄前後の Flux、膜面上の無機および有機堆積物量の変化を図8に示す。粒子ファウリングにおいて、膜面上の無機堆積物量は  $0.50 \text{ mg/cm}^2$  であったものの、Flux は  $0.84 \text{ m/d}$  と初期値 ( $0.90 \text{ m/d}$ ) に対して 6.6% 程度の減少率であり、粒子のみの堆積は Flux の減少にほとんど寄与しなかった。二層ファウリングによる無機堆積物量は生物膜の形成を伴う Flux 減少率 64% において  $0.56 \text{ mg/cm}^2$  であり、粒子ファウリングとほぼ同程度に堆積した。粒子および二層ファウリングに対して純水による洗浄を行ったところ、粒子ファウリングにおける Flux および無機堆積物量は  $0.89 \text{ m/d}$  および  $0.09 \text{ mg/cm}^2$  とほぼ完全に回復したのに対して、二層ファウリングにおいては  $0.63 \text{ m/d}$  および  $0.44 \text{ mg/cm}^2$  とそれぞれ、17% および 21% しか回復しなかった。また二層ファウリングの有機堆積物量も  $0.41 \text{ mg/cm}^2$  から洗浄によって

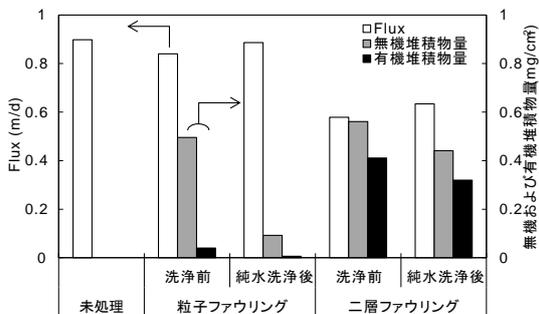


図8 粒子および二層ファウリングに対する洗浄前後の Flux、膜面上の無機および有機堆積物量の変化

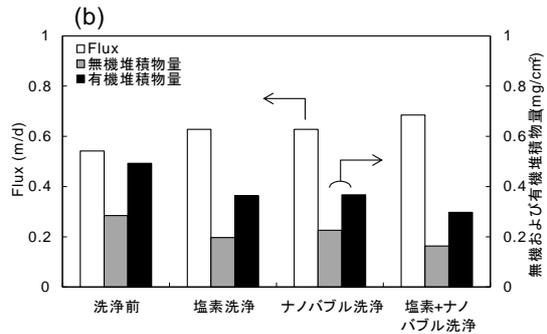
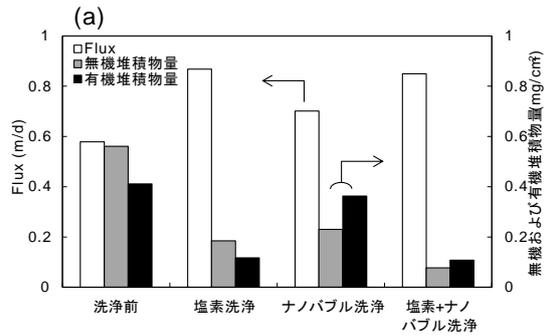


図9 二層および内包ファウリングに対する塩素、ナノバブル、および塩素+ナノバブル洗浄による Flux、膜面上の無機および有機堆積物量への洗浄効果：(a) 二層ファウリング、(b) 内包ファウリング

$0.32 \text{ mg/cm}^2$  と 22% しか回復しなかった。したがって、RO 膜面上に生物膜が存在することによって、堆積した無機粒子の除去は困難になることが明らかとなった。

二層および内包ファウリングに対する塩素、ナノバブル、および塩素+ナノバブル洗浄による Flux と無機および有機堆積物量への洗浄効果を図9に示す。二層ファウリングにおける Flux は塩素、ナノバブル、および塩素+ナノバブル洗浄によりそれぞれ、91、39、および 85% 回復し、このとき無機堆積物量では 67、59、および 86%、有機堆積物量では 72、12、および 74% 減少していた。したがって、塩素を用いた洗浄は生物膜と同時に粒子も除去できたのに対して、ナノバブルのみによる洗浄では生物膜を除去できないことから複合ファウリングの制御に有効でなかった。一方で、内包ファウリングにおいて Flux は塩素および塩素+ナノバブル洗浄によってそれぞれ、24 および 40% の回復率であり、二層ファウリング時よりも洗浄が困難であった。このとき堆積物除去率は無機で 31 および 43%、有機で 26 および 40% 減少していた。ここで、内包ファウリングへの洗浄においては塩素+ナノバブル洗浄で塩素洗浄の 1.5~2 倍程度の洗浄効果が得られることが明らかとなり、新しい洗浄方法として期待された。

内包ファウリング制御に塩素+ナノバブルの併用による洗浄が有効であることが示さ

れたため、その制御機構および生物膜と無機粒子による複合ファウリングにおける無機粒子の役割について考察した。内包ファウリングにおける洗浄前の無機堆積物量と洗浄後の Flux および有機堆積物量の関係を図 10 に示す。洗浄前の膜面上の無機堆積物量が増加するにつれ、洗浄後の Flux は 0.85 m/d から 0.63 m/d に減少し、有機堆積物量は 0.07 mg/cm<sup>2</sup> から 0.36 mg/cm<sup>2</sup> に増加した。これは、膜面上に無機粒子が多く堆積するほど、生物膜が除去しにくく、洗浄が困難になることを意味する。したがって、塩素+ナノバブルによる洗浄効果は洗浄前の無機堆積物量に依存した。

塩素+ナノバブル洗浄による内包ファウリングの制御機構およびファウリング制御に及ぼす堆積粒子の役割を図 11 に示す。塩素は外部から生物膜の殺菌に有効であるが、死んだ生物膜の剥離はその表面のみで生じる。ナノバブルは約 5 μm 程度のサイズであるカオリン粒子や 1 μm 程度の微生物の間隙に侵入することができると考えられる。塩素を用いた複合ファウリングの制御はナノバブルの生物膜への容易な侵入によって向上した。生物膜に侵入したナノバブルはこれらに付着し、浮上性を向上させ、剥離させたと考えられる。しかし、生物膜に内包された無機粒子の密度はナノバブルによる制御メカニズムに影響した。実験に使用したカオリンの比重は 2.6 であり、生物膜内のカオリン密度の増加はナノバブルによるファウラントの浮上性を低下させ、ファウラントの剥離をより困難にすることが示唆された。

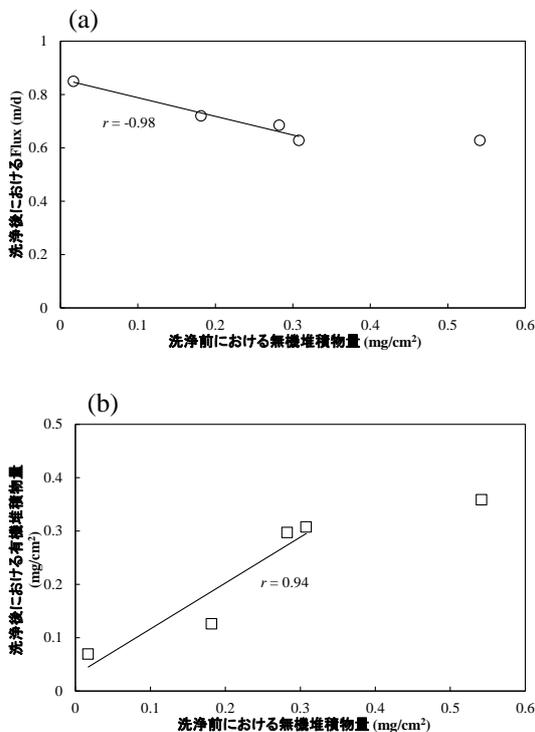


図 10 洗浄前の無機堆積物量と洗浄後の Flux および有機堆積物量の関係：(a) Flux、(b) 有機堆積物量

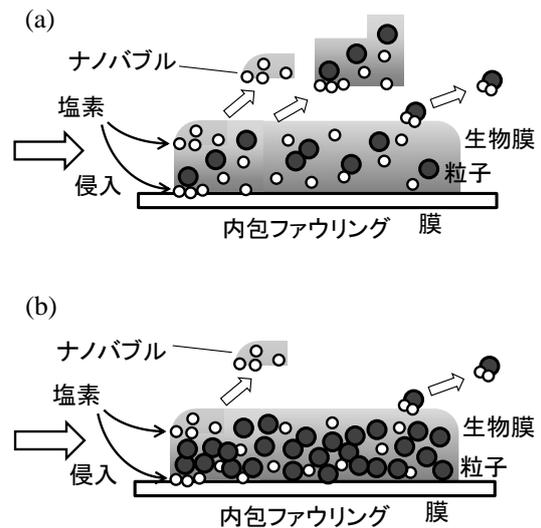


図 11 塩素+ナノバブル洗浄による内包ファウリングの制御機構およびファウリング制御に及ぼす堆積粒子の役割：(a) 低密度での粒子堆積、(b) 高密度での粒子堆積

### (3) 実証プラントによる粒子やバイオフィアウリングへの評価と適用

ラボ実験において確認した生物膜および粒子による複合ファウリングを制御可能な洗浄条件を基準にして、連続運転において塩素+ナノバブルの間欠添加による洗浄効果を実証試験した。フィールド実証試験を行う原水は、バイオフィアウリングと粒子ファウリングを同時に生じさせる必要があるため、貯水

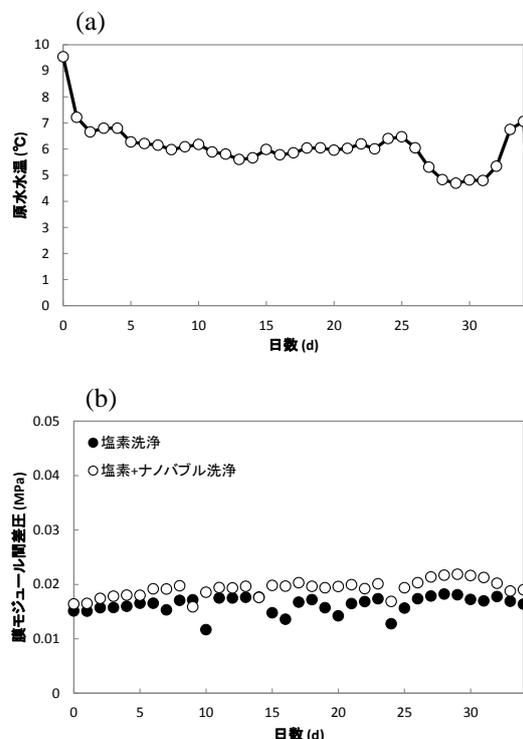


図 12 貯水池水に対する塩素および塩素+ナノバブル洗浄によるファウリング制御における原水水温と膜モジュール間差圧の変動：(a) 原水水温、(b) 膜モジュール間差圧

池水を対象とし、原水水質はSS 約 3 mg/L、DOC 約 2 mg/l、電気伝導度 約 130  $\mu$ S/cmであった。貯水池水を対象とした塩素および塩素+ナノバブル洗浄によるファウリング抑制の結果を図 1 2 に示す。膜モジュール間差圧は生物膜や無機粒子の堆積による膜モジュール内の流路閉塞の指標であり、膜モジュール間差圧の増加は生物膜および無機粒子による複合ファウリングが生じていることを意味する。しかし、今回の実証試験においては、塩素洗浄と塩素+ナノバブル洗浄の系列で膜モジュール間差圧に差が見られなかった。これは、実証試験を冬季に行い、試験期間中の平均原水水温が  $6.1 \pm 0.9^{\circ}\text{C}$  と低かったために生物膜が十分に形成されず、貯水池水の DOC に由来する有機ファウリングが主に形成され、洗浄効果に違いが出にくかったことが考えられる。

本研究において、RO 膜処理の問題となっている生物膜および粒子による複合ファウリングの制御に塩素とナノバブルを併用した洗浄方法を適用し、評価した。複合ファウリング制御における塩素+ナノバブル洗浄の効果は実証試験では明確にするに至らなかったが、ラボ実験においては塩素およびナノバブルの単独での洗浄と比較して塩素+ナノバブル洗浄の洗浄効果は約 2 倍程度高いことが示された。本研究における洗浄方法が RO 膜における多様なファウリング制御に応用されることにより、従来 RO 膜処理の対象にはならなかった水質の悪い原水に対しても RO 膜の適用が可能となり、適用範囲の拡大が期待される。さらに、従来プロセスの原水を一旦塩素殺菌し、膜処理の直前で脱塩素する前処理を行う必要がなくなるため、前処理をなくす、あるいは簡略化でき、システム全体のスリム化とコスト低減が期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 5 件)

1. Masaki Ohno, Cervinia Manalo, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Control of Bio-Particle Combined Fouling on Reverse Osmosis Membrane using Hypochlorite and Nanobubbles, 7th IWA-ASPIRE Conference 2017 & Water Malaysia Exhibition 2017, Sep 2017.

2. Cervinia Manalo, Masaki Ohno, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Effect of Dissolved and Particulate Matter on Biofouling in Reverse Osmosis Filtration, 7th IWA-ASPIRE Conference 2017 & Water Malaysia Exhibition 2017, Sep 2017.

3. Masaki Ohno, Hiroki Nakawatase,

Cervinia Manalo, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Control of Fouling Combined by Particle and biofilm on Reverse Osmosis Membrane using Hypochlorite and Nanobubble, Water and Environment Technology Conference 2017 (WET2017), Jul 2017.

4. Masaki Ohno, Proposal of a new washing method for fouling-control of RO membranes, XIII Congreso Internacional de Investigacion Cientific, Jun 2017 (招待講演) .

5. 中渡瀬 広貴, Cervinia Manalo, 大野 正貴, 奥田 哲士, 中井 智司, 西嶋 渉, 逆浸透膜における粒子ファウリングの制御, 第 51 回日本水環境学会年会, 2017 年 3 月.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

大野 正貴 (OHNO, Masaki)

広島大学・環境安全センター・助教

研究者番号：40781216

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし

##### (4)研究協力者

奥田 哲士 (OKUDA, Tetsuji)

龍谷大学・理工学部・准教授