

令和 6 年 5 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14275

研究課題名（和文）正浸透法における膜閉塞成分の特定と促進酸化前処理による膜閉塞抑制効果の解明

研究課題名（英文）Elucidation of membrane fouling mechanism in forward osmosis and mitigating effects of advanced oxidation processes

研究代表者

野村 洋平（Nomura, Youhei）

京都大学・地球環境学堂・助教

研究者番号：30869730

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：正浸透法による下水処理水の濃縮特性を明らかにするため、膜透過水fluxに対するクロスフロー流速および無機イオン濃度の影響を評価した。クロスフロー流速10.7-400 mm/sの範囲では、クロスフロー流速を増加させることで膜ファウリングを抑制しつつ下水処理水を濃縮できることが明らかとなった。カルシウムイオン濃度が0.8-5 mMの場合、その濃度上昇のともない、膜ファウリングが深刻化することが示された。下水二次処理水に対して、光触媒を用いた促進酸化処理を行うことで、有機物の低分子化が進行し膜ファウリングを低減しうることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既往研究では、モデル有機物(多糖類やタンパク質など)を含む模擬下水や模擬廃水に対して、カルシウムのような無機物を添加することで、ファウリング発生機構が調査されてきたが、実際の下水中や廃水中の膜ファウリングの挙動を再現できないことが報告されてきた。本研究課題では、実際の下水処理水に無機物を添加し、無機物が膜透過水fluxに及ぼす影響を明らかにするとともに、光触媒を用いた促進酸化処理を行うことで膜ファウリングを低減できることを明らかとし、新たな学術的知見を得た。

研究成果の概要（英文）：The effects of cross-flow rate and inorganics concentration on the permeate flux were investigated to clarify the characteristics of concentrating treated sewage effluent by forward osmosis. Increase in the cross-flow rate (10.7-400 mm/s) mitigated the decrease in the permeate flux with the membrane fouling and concentrated treated sewage effluent efficiently. Increase in the calcium ion concentration resulted in the decrease in the permeate flux and formation larger-molecular-weight organic compounds. The photocatalysis using titanium dioxide converted the larger-molecular-weight organic compounds to lower-molecular-weight organic compounds and mitigated the decrease in the permeate flux. This shows that the photocatalysis is effective in mitigating the membrane fouling.

研究分野：環境工学

キーワード：正浸透法 下水二次処理水 三酢酸セルロース活性層 濃縮 膜ファウリング

1. 研究開始当初の背景

我が国における下水道普及率は令和元年度末で約 80%に達し、ほとんどの都市住民が下水道を利用できる状況にある。下水道整備の進展により、都市内の河川水質は改善され、アユなどの川魚の復活が報告されている。下水道は公共用水域の水質保全などの従来の役割に加えて、下水道資源の有効利用による食料生産や良好な水環境の創出などの多様な役割を果たすことが求められている。下水道は、下水処理施設への汚水および雨水の運搬機能に加えて、栄養塩などの資源の収集機能も担っている。下水中には、窒素やリンなどの栄養塩が豊富に含まれており、それらは貴重な下水道資源である。一部の自治体では、下水処理水を用いた魚の養殖や野菜の水耕栽培を試験的に行っており、下水処理水の農業利用に対する注目が集まっている。従来の下水処理システムは活性汚泥法を中心とされており、我が国において、ほとんどの下水処理施設が活性汚泥法をベースとした下水処理方式を採用している。活性汚泥法はおおよそ 100 年の歴史を誇り、良好な処理水質を安定的に得ることができる下水処理法として広く用いられてきた。しかしながら、活性汚泥法では、窒素・リンは微生物の体内に蓄積され増殖に利用される一方、一部の窒素は硝化・脱窒を経て大気中へ放出されてしまう。下水処理水中の窒素・リン濃度は低く、下水処理水を農業へ適用するためには、下水処理水の濃縮技術の開発が不可欠である。

膜を用いた下水処理水の濃縮技術が注目されており、その手法は逆浸透法と正浸透法に大別される。逆浸透法による下水の再生利用が検討されてきたものの、加圧による大量のエネルギーが必要となるうえに、加圧にともない膜表面の堆積物(ファウリング層)が圧密されることによる膜閉塞(膜ファウリング)の深刻化が課題となる。一方、正浸透法は、半透膜を介して下水処理水のような浸透圧の低い供給液と海水のような浸透圧の高い駆動液を接触させることで、浸透圧差により自発的に供給液中の水分子を駆動液へ移動することを活用した分離技術である(図 1)。加圧を必要とする逆浸透法に対して、正浸透法では加圧のような外力が不要でありエネルギーを節減することが可能であるとともに、ファウリング層の洗浄除去が容易という利点を有する。膜処理において、膜ファウリングにともなう透水性能の低下は深刻な問題であり、膜ファウリングの発生機構は未だ解明されていない。本研究課題の代表者は、正浸透法による流入下水の直接処理に取り組むとともに、膜ファウリングに寄与する物質(ファウラント)について探索してきた。過去の研究では、正浸透膜に対する主要な溶存性有機系ファウラントとして、バイオポリマー画分(主に親水性で分子量が大きい多糖類やタンパク質などから構成される有機成分)を推定するなど、正浸透膜におけるファウリング発生機構の解明に向けて研究成果を蓄積しつつある。活性汚泥法による下水処理過程において、流入下水中の大部分の有機物は除去される一方で、下水処理水にはカルシウムなどの無機物が残存する。無機物による膜ファウリングが報告されており、既往研究では無機系ファウラントとしてカルシウムや鉄が報告されている。カルシウムや鉄は、有機系ファウラントと反応し膜ファウリングの進行速度を上昇させるうえに、カルシウムは膜表面にスケールを形成する。そのため、無機系ファウラントと有機系ファウラント同士の相互作用を考慮したファウリング発生機構の解明は極めて重要である。加えて、既往研究では、モデル有機物を含む模擬排水を用いて実験的検討がなされてきたものの、有機物組成が全く異なるため、実際の下水や下水処理水による膜ファウリングの挙動を再現することは困難である。そこで本研究では、実際の下水処理水に対して正浸透処理を行い、無機系ファウラントと有機系ファウラントの相互作用を加味した膜ファウリングの発生機構の解明を試みる。加えて、既往研究において、下水処理水を促進酸化処理することで、バイオポリマー画分などの有機物を分解し、膜ファウリングが抑制されることが報告されている。

2. 研究の目的

以上を踏まえて、正浸透法による下水処理水の濃縮特性を評価するとともに、下水処理水の正浸透処理における膜ファウリングの発生機構の解明を試みた。

3. 研究の方法

クロスフロー流速とカルシウム濃度が膜透過水 flux に及ぼす影響を評価した。実験条件を表 1 に示す。ポンプ流量を調整することで、クロスフロー流速を 10.7~100 mm/s に制御した。FS にカルシウムイオンを添加し、添加後の濃度を 0.8~5 mM に設定した。三酢酸セルロース活性層の正浸透膜 (FTSH20 社製、平膜) を使用し、ラボスケールの正浸透装置 (図 2) を用いて一連の実験を行った。膜面積は $3.3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ とした。供給液 (FS) として下水二次処理水を、駆動液 (DS) として塩化ナトリウム溶液を用いて膜ろ過実験を実施した。DS には 0.6 M あるいは 6 M の塩化ナトリウムを使用し、本稿では 0.6 M 塩化ナトリウム溶液を用いて得られた結果を示す。FS と DS の水温は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に制御し、DS の重量変化から膜透過水 flux (単位時間・単位膜面積当たりの透過水量) を算出した。加えて、促進酸化処理後の下水処理水の濃縮特性を評価した。ろ過後の下水処理水 (GF/B) を用いた。酸化チタン光触媒を下水処理水に投入し、紫外線 (UV-A、350-400 nm) を 24 h 照射し処理水をろ過した後、正浸透処理を行い膜透過水 flux を測定した。光触媒分解処理時の酸化チタン濃度は 0.2 g/L、紫外線の照射強度は 2.3 mW/cm^2 に制御した。

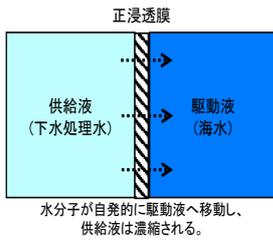


図1 正浸透法の原理

表1 実験条件

系列(RUN)	FS	DS	FS/DS初期体積 (L)	FS/DS水温 (°C)	クロスフロー流速 (mm/s)	Ca ²⁺ 濃度 (mM)
1	下水二次処理水	0.6 M NaCl溶液	1	25±1	10.7	-
2	下水二次処理水	0.6 M NaCl溶液	1	25±1	26.7	-
3	下水二次処理水	0.6 M NaCl溶液	1	25±1	53.4	-
4	下水二次処理水	0.6 M NaCl溶液	1	25±1	100	0.8
5	下水二次処理水	0.6 M NaCl溶液	1	25±1	100	1.4
6	下水二次処理水	0.6 M NaCl溶液	1	25±1	100	3.6
7	下水二次処理水	0.6 M NaCl溶液	1	25±1	100	5.0
8	下水二次処理水	0.6 M NaCl溶液	1	25±1	100	-
9	光触媒分解処理後の下水二次処理水	0.6 M NaCl溶液	1	25±1	100	-

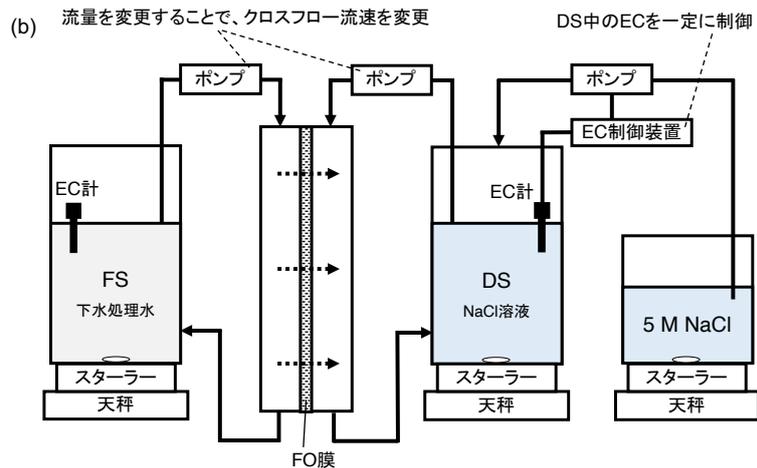


図2 正浸透装置(a)、装置構成(b)

4. 研究成果

図3aに示すように、正浸透処理において、装置における総体積 (FS 水量と DS 水量の和) が一定に保たれていることが確認された。図3bに示すように、クロスフロー流速が 10.7 mm/s の条件では 22 h の処理で膜透過水 flux は 9.5 L/m²/h から 4.8 L/m²/h まで低下した一方、クロスフロー流速 100 mm/s の条件では処理時間 24 h 経過後の膜透過水 flux は 8.8 L/m²/h であったことから、クロスフロー流速を増加させることで膜ファウリングが抑制しつつ下水二次処理水を濃縮できることが確認された。全有機炭素 (TOC)、硝酸態窒素 (NO₃-N)、リン酸態リン (PO₄-P) の阻止率は、それぞれ 99%、91%、98% と高く、本研究で用いた正浸透膜は有機物および栄養塩に対して高い阻止性能を有することが確認された。クロスフロー流速を 100 mm/s とし、同一の FO 膜を用いて下水二次処理水の反復処理試験 (反復回数 3 回、処理時間 30 h/回) を実施し、膜洗浄方法の検討と膜透過水 flux の評価を行った。ファウリング膜を純水に浸漬し、超音波発生装置を用いて投入エネルギー量を 120 J/s、洗浄時間を 4 min とした条件で膜表面の洗浄を行った結果、FO 処理再開直後の膜透過水 flux は初期値と同等であり透水性能の回復が確認された。FO 膜の洗浄後の水には超音波洗浄により剥離した膜ファウリング原因物質が含まれると考えられるため、洗浄後の水に含まれる有機物画分をサイズ排除クロマトグラフィーにより分析した。分子量が数百万 Da と数千 Da の有機物画分が検出され、これらの有機物画分が三酢酸セルロース活性層の FO 膜のファウリングに寄与していると推定された。

カルシウムイオン濃度が 0.8 mM の場合、24 h の処理により膜透過水 flux は 9.6 L/m²/h から 8.9 L/m²/h まで低下した。カルシウムイオン濃度が増加にともない、膜透過水 flux の低下が顕著となり、カルシウムイオン濃度 5 mM においては、24 h の処理により膜透過水 flux は 10 L/m²/h から 5.7 L/m²/h まで低下した。上述のように、ファウリング膜を純水に浸漬し、超音波発生装置を用いて膜表面の洗浄を行った結果、FO 処理再開直後の膜透過水 flux は初期値と同等であり透水性能の回復が確認されたものの、超音波洗浄を繰り返し実施することで、洗浄後の膜透過水 flux が初期値を上回ることが確認され、超音波の照射強度などの洗浄方法の最適化が必要となることが示された。膜洗浄後の水に含まれる有機物画分をサイズ排除クロマトグラフィーにより分析した結果、カルシウムイオン濃度 0.8 mM の場合は、分子量が数百万 Da と数千 Da の有機物画分が検出され、これらの有機物画分が三酢酸セルロース活性層の FO 膜のファウリングに寄与していると推定された。カルシウムイオン濃度 5 mM の条件で得られた洗浄液を分析した結果、分子量が数万 Da の有機物画分に由来するピークが確認されたことから、カルシウムイオンの添加により下水二次処理水中の有機物画分が錯体を形成しより高分子の有機物画分が生成されることが確認された。

下水処理水の前処理として促進酸化処理を行うことが、膜ファウリングに及ぼす影響を評価するため、光触媒分解処理前後の下水処理水を用いて膜透過水 flux の測定を実施した。下水処理水には数百万～数千 Da 以下の有機物画分が含まれていた。光触媒分解処理を行うことで、数百万～数千 Da に由来するピークの減衰が確認されるとともに、数千 Da 以下の有機物画分に由来するピークの増加が確認されたことから、光触媒を用いた促進酸化処理を行うことで、下水処理水中の有機物の低分子化が進行することが確認された。光触媒分解処理前後の下水処理水の正浸透処理を行った結果、処理前の下水処理水では処理時間 24 h で膜透過水 flux は $9.7 \text{ L/m}^2/\text{h}$ から $7.0 \text{ L/m}^2/\text{h}$ まで低下した一方、処理後の下水処理水では処理時間 24 h 後の膜透過水 flux は $8.9 \text{ L/m}^2/\text{h}$ であり、光触媒を用いた促進酸化処理が膜ファウリングを低減しうることが示された。

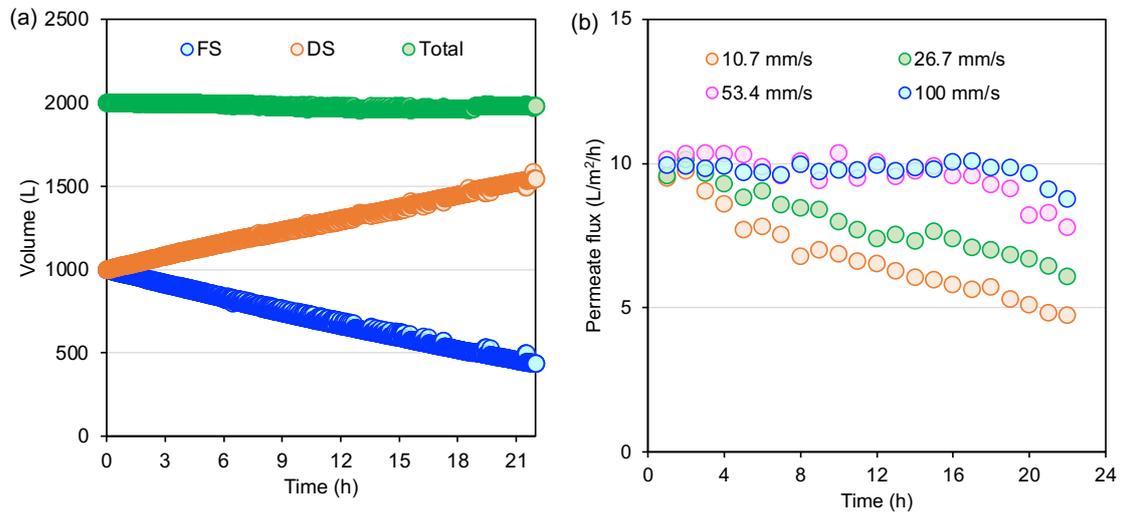


図3 RUN4における水量バランス(a)、クロスフロー流速が膜透過水 flux に及ぼす影響(b)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Anh-Vu, N., Nomura, Y., Hidaka, T., Fujiwara, T.
2. 発表標題 Effects of temperature on concentration of low-strength municipal wastewater by forward osmosis.
3. 学会等名 16th Annual International Conference on the Challenges in Environmental Science & Engineering (CESE-2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Anh-Vu, N., Nomura, Y., Hidaka, T., Fujiwara, T.
2. 発表標題 Effects of temperature on performance and membrane intrinsic parameters in forward osmosis process: A review based on experimental results.
3. 学会等名 16th Annual International Conference on the Challenges in Environmental Science & Engineering (CESE-2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Nguyen Anh-Vu、野村洋平、日高平、藤原拓.
2. 発表標題 正浸透膜法による下水の濃縮：温度変化の影響
3. 学会等名 第58回日本水環境学会年会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------