

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820255

研究課題名(和文)正浸透(FO)膜処理プロセスにおける膜ファウリング物質の特性解析

研究課題名(英文)Characterization of foulants causing membrane fouling in forward osmosis (FO) membrane

研究代表者

三好 太郎 (MIYOSHI, Taro)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80587791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、都市下水及び海水を膜ろ過原水とする正浸透(FO)膜ろ過プロセスにおける膜ファウリング原因物質の特性を調べた。いずれの場合においても、微生物由来の高分子有機物(いわゆるバイオポリマー類)が主要な膜ファウリング原因物質であった。下水処理プロセスの検討においては、下水中に含まれるバイオポリマー類が模擬物質(アルギン酸ナトリウムなど)と比較して膜ファウリング発生ポテンシャルが高いことが明らかとなった。また、海水淡水化プロセスの検討では、膜ファウリング発生ポテンシャルは有機物の総量からでは説明できないことを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, characteristics of foulants causing membrane fouling in forward osmosis (FO) membrane treating real municipal wastewater or real seawater were investigated. In both applications organic macromolecules originated from activities of microorganisms (so-called biopolymers) were found to be dominant organic components in the foulants detached from fouled membranes. The biopolymers contained in real municipal wastewater had an apparently higher fouling potential than the artificial organic matter (e.g., sodium alginate). Fouling potentials of seawater cannot be explained by the comprehensive indices representing water quality such as dissolved organic carbon (DOC) concentration. Rather, the concentration of specific organic fractions (e.g., biopolymer concentration) needs to be taken into consideration in the investigation of membrane fouling in FO membrane treating real seawater.

研究分野：水処理工学

キーワード：正浸透(FO)膜ろ過法 膜ファウリング

### 1. 研究開始当初の背景

近年、膜ろ過自体にエネルギー投入を必要としない正浸透(FO)膜ろ過法が下水処理や海水淡水化分野において注目を集め始めている。FO膜法においては、一般的な膜処理プロセスにおいて問題となる膜の閉塞に起因する膜透水性能の低下(膜ファウリング)が軽微であると考えられているものの、FO膜を用いた水処理プロセスに関しては、現段階では世界的に検討報告例が限られていることを考慮すると、実際にFO膜を用いた水処理プロセスを実用化した際に、膜ファウリングが軽微なものにとどまるかどうかは定かではない。以上を考慮すると、FO膜の広範な適用が進み始めた場合を想定し、FO膜ろ過プロセスに適した膜ファウリング抑制方を検討しておくことは重要な研究課題であるといえる。

合理的な膜ファウリング抑制方を提案するためには、膜ファウリング発生機構を理解することが不可欠である。膜ファウリング発生機構の解明に向けては膜ファウリングの原因物質(ファウラント)の特性を明らかにする必要がある。既存の膜ろ過プロセス(精密ろ過(MF)膜や逆浸透(RO)膜ろ過法など)においては、微生物に由来する比較的親水性の高分子有機物(主要な構成成分は糖やタンパク質)がファウラントの主要な構成成分であることが明らかとなっているが、FO膜ろ過プロセスは既存膜ろ過法と比較して駆動力が完全に異なっていることから、膜ファウリングに参与する有機物も既存膜ろ過法と大きく異なっている可能性が指摘される。

近年、FO膜における膜ファウリングに関する研究報告例は増加しつつあるものの、現状ではアルギン酸ナトリウムを始めとする模擬物質を用いた検討事例が中心である。模擬物質を用いた検討では、実際に発生する膜ファウリングを完全に再現することは不可能であることを考慮すると、FO膜ろ過プロセスが実際に適用される可能性のある場面を想定し、それぞれのプロセスにおける実際の膜ろ過原水を用いた際に発生する膜ファウリングに関する知見を集積していくことが、現段階において重要であるといえる。

### 2. 研究の目的

本研究では、FO膜ろ過法が適用される可能性のある場面を複数想定し、それぞれの場面においてFO膜ろ過法が実用化された場合に実際に膜ろ過原水となる試水を用いたFO膜ろ過試験において、膜ファウリングに参与する有機物の特性を解明することを目的とした。現段階において想定されるFO膜ろ過法の適用先として、下水処理及び海水淡水化を設定した。下水処理過程に関しては、近年、エネルギー自立型もしくはエネルギー生産型の下水処理システムの確立が重要視されている社会的背景を鑑み、従来より下水処理の中核を担っている好気性処理ではなく、下水処理過程においてエネルギー源となるメ

タンを生成することが可能な嫌気性下水処理法とFO膜ろ過法の組み合わせを念頭に置いたうえで実験条件を選定した。海水淡水化過程においては、既存のRO膜を用いた海水淡水化システムと同様に、FO膜ろ過法を基幹とする海水淡水化システムが実用化された際においても、適切な前処理を実施することが海水淡水化プラントを長期間安定して運転するためには不可欠であると考えられる。海水淡水化の検討においては、実際の海水を採取し、種々の前処理を実施した際に発生する膜ファウリング及びそれらの膜ファウリングに参与していた有機物の特性を解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

嫌気性下水処理法とFO膜ろ過法の組み合わせに関しては、本研究期間においては嫌気処理の前処理としてのFO膜を用いた都市下水の濃縮処理を検討課題とした。神戸市内の実際の下水処理場より、実下水を採取し、三酢酸セルロース(CTA)製の非対称型FO膜(Hydration Technology Innovation(HTI)社製)を用いて下水の濃縮実験を実施した。上記FO膜を装着した小型FO膜ろ過試験装置に採取した実下水及び引き抜き液(DS)を通水し、FO膜ろ過を実施した。装置内の有効膜面積は29.8 cm<sup>2</sup>であり、クロスフロー線速は13.8 m/hに設定した。膜の配置は、既存の研究において膜ファウリングが発生しにくいと報告されているAL-FS配置(分離活性層が膜ろ過原水側に接触)に設定した。膜ろ過原水及びDSの流れは対向流循環系とした。DSは海水を想定し、0.6 MのNaCl溶液を用いた。本試験においては、DSの電気伝導度を常時測定し、電気伝導度の変化に応じて飽和NaCl溶液を適宜添加することで実験中のDSの電気伝導度(塩濃度の指標として広く活用されている)が一定となるように制御した。また、比較実験としてこれまでFO膜ろ過プロセスにおける膜ファウリングの検討で広く活用されてきた代替ファウリング物質(牛血清アルブミン(BSA)、アルギン酸ナトリウム、及びアルドリッチ社製のフミン酸ナトリウム)を実下水と同等のTOC濃度に調整した模擬膜ろ過原水を用いた膜ファウリング発生試験も、上記と同様の運転条件にて実施した。

FO膜ろ過法を用いた海水淡水化プロセスを想定したFO膜ろ過試験は、東京湾より採取した実海水並びに採取した実海水に対し、種々の前処理を実施した試水を膜ろ過原水として実施した。本研究にて実施した前処理はRO膜を用いた実際の海水淡水化施設においても広く実施されている凝集/限外ろ過(UF)膜ろ過に加えて、生物処理である生物活性炭(BAC)処理及びBAC/UF膜ろ過である。実海水及び各種前処理を実施した試水に対し、有機炭素検出器装着型液体クロマトグラフィー(LC-OCD)分析及び三次元励起蛍光スペクトル(EEM)分析を実施することによってそれぞれの前処理を実施したことによる水質

の変化を評価した。各々の試水を用いた膜ファウリング発生試験に関しては、上述した都市下水を用いた試験と同様に HTI 社製の CTA 製非対称 F0 膜を装着した小型 F0 膜ろ過試験装置を用いて実施した。膜ろ過原水と DS は対向流循環系とし、膜配置は AL-FS 配置とした。クロスフロー線速は 16.6 m/h に設定した。海水淡水化の検討においては、DS として飽和 NaCl 水溶液を用いた DS タンク中に、過剰の NaCl 粉末を投入し、実験期間中を通じてタンク内に個体の NaCl を残存させることで、DS が常時飽和状態となっているように調整した。上記の運転条件における F0 膜ろ過試験は 46 時間継続した。

下水の直接 F0 膜ろ過試験及び海水淡水化を想定した F0 膜ろ過試験のいずれにおいても、膜ろ過試験終了後に閉塞膜よりファウラントを回収し、特性解析を実施した。膜ろ過試験終了後、閉塞膜を F0 膜ろ過試験装置より取り出し、200 mL の Milli-Q 水が入った容器に投入し、180 rpm で 30 分間振盪させることで、膜面に付着していたファウラントを剥離させた。浸透後、Milli-Q 水より閉塞膜を取り出し、容器内に残存した Milli-Q 水中に含まれる有機物の特性解析を実施した。有機物特性解析手法としては、原水中有機物の特性解析と同様に LC-OCD 分析及び EEM 分析を実施した。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 下水処理過程における膜ファウリング

図-1 に都市下水並びに BSA、アルギン酸ナトリウム、及びアルドリッチ社製フミン酸を含む模擬膜ろ過原水を用いた F0 膜ろ過試験における膜透過水 flux の経時変化を示す。本研究においては、膜ろ過原水中の TOC 濃度をすべて同程度に調整していたにもかかわらず、実都市下水を用いた F0 膜ろ過試験においては、模擬物質を用いた試験と比較すると明らかに膜透過水 flux が速やかに減少していた。都市下水中の有機物は、アルギン酸ナトリウムや BSA といった、近年、F0 膜ろ過法における膜ファウリングの検討に広く利用されている模擬有機物と比較して膜ファウリング発生ポテンシャルが高いことが明らかとなった。この結果は、模擬物質を用いた膜ファウリング発生試験においては、実際に発生し得る膜ファウリングのすべてを再

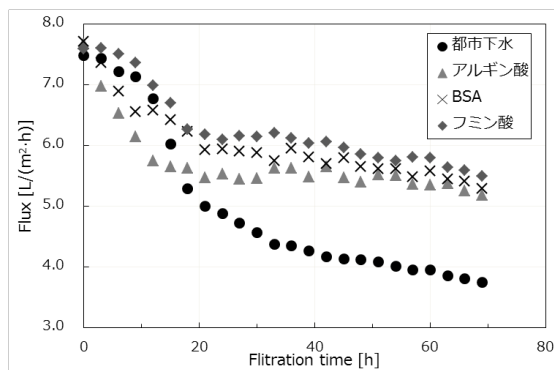


図-1 膜ファウリング試験における膜透過水 flux の変化

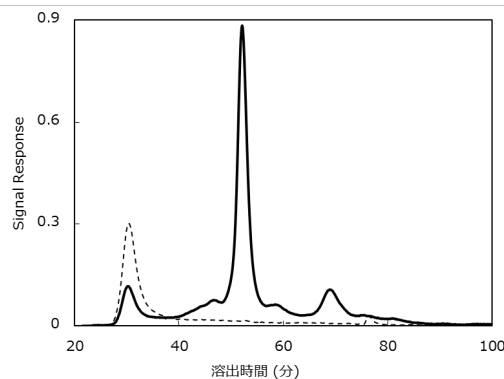


図-2 下水中有機物及びファウラントのLC-OCDクロマトグラム (実線：下水中有機物；破線：ファウラント)

現することができないことを示している。F0 膜ろ過法における膜ファウリングを解明するためには、実際のファウラントの特性を明らかにすることが不可欠である。

図-2 に、膜ろ過原水である都市下水中に含まれている有機物及び F0 膜ろ過試験終了後に閉塞膜より回収したファウラントの LC-OCD 分析におけるクロマトグラムを示す。クロマトグラム中において溶出時間 30 分付近に位置するピークは主として糖やタンパク質から構成される微生物由来の高分子有機物(いわゆるバイオポリマー類)のピークである。下水中有機物のクロマトグラムにおいては、バイオポリマー類を含む多様な有機物に起因するピークが認められたのに対し、閉塞膜より回収したファウラントのクロマトグラム中においては、バイオポリマー類に起因するピークのみが明確なピークを形成していた。都市下水を原水とする F0 膜ろ過法において、バイオポリマー類が膜ファウリングの発生に支配的な寄与をしていたことが明らかである。EEM 分析においても同様の結果が得られている。

バイオポリマー類は、主として糖やタンパク質から構成されていると考えられているが、同じく糖及びタンパク質に分類されているアルギン酸ナトリウム及び BSA を用いた F0 膜ろ過試験においては、膜ファウリングの発生が実下水を用いた試験と比較して明らかに軽微なものとなっていた。下水中有機物が様々な有機物種から構成される混合系であり、実下水中においては模擬系と比較してバイオポリマー類の存在割合が相対的に低かったことも考慮すると、実下水に含まれるバイオポリマー類は模擬物質と比較すると単位質量あたりの膜ファウリング発生ポテンシャルが著しく高かったものと考えられる。今後は、膜ファウリング発生ポテンシャルの高い糖及びタンパク質の詳細な特性解析が重要となる。

##### 4.2 海水淡水化過程における膜ファウリング

図-3 に実海水及び実海水に各種前処理を施した試水を用いた F0 膜ろ過試験終了時の膜ファウリング発生度(試験中の膜透過水 flux 減少量/初期膜透過水 flux)を示す。海水、BAC 処理水、BAC/UF 膜ろ過処理水におい

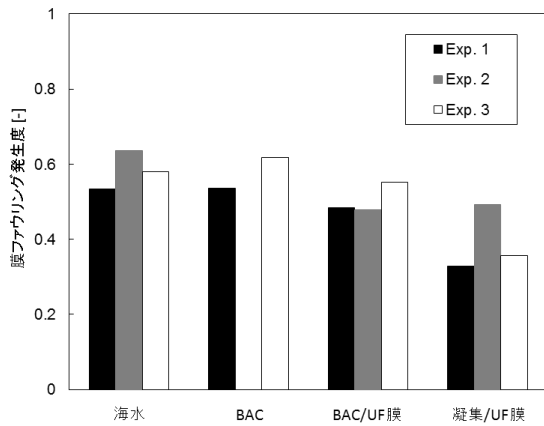


図-3 実海水、BAC処理水、BAC/UF膜ろ過処理水及び凝集/UF膜処理水を膜ろ過原水とした場合の膜ファウリング発生度

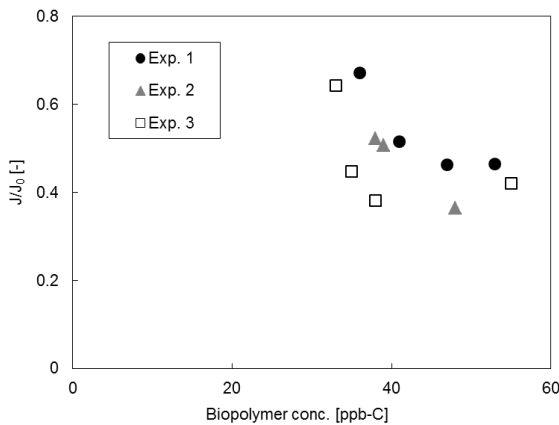


図-4 膜ろ過原水中バイオポリマー類濃度と膜ファウリングの関連

では、膜ファウリング発生度の間に明確な差異が認められなかったのに対し、凝集/UF膜ろ過処理水においては膜ファウリング発生度が明確に低下していた。F0膜を用いた海水淡水化過程における膜ファウリングの抑制には、凝集処理が効果的であることが明らかとなった。BAC処理及びBAC/UF膜ろ過処理の間に明確な差異が認められなかったことから、UF膜ろ過は単独では大幅な膜ファウリング低減効果を有していないものと考えられる。また、生物学的前処理法であるBAC処理も、少なくとも短期的な膜ファウリングの抑制には有効でないことが示唆された。

各種前処理を実施したことによる水質変動を調査したところ、溶存態有機炭素(DOC)濃度はBAC処理並びにBAC/UF膜ろ過処理によって大幅に低減されていた。しかし、上述したようにこれらの前処理手法には明確な膜ファウリング抑制効果は認められなかった。海水淡水化過程における膜ろ過原水の膜ファウリング発生ポテンシャルは有機物の総量からでは説明できないことが明らかである。各種前処理実施前後の水質変化をより詳細に検討したところ、膜ファウリングの抑制に効果的であった凝集/UF膜ろ過処理においては、前述したバイオポリマー類が特に良好に除去されていた。各種膜ろ過原水中のバイオポリマー類濃度と膜ファウリング発生試験中の膜透過水 flux 減少度の間に一定の相関が認められたことも考慮すると(図-4)、

海水淡水化過程においてもバイオポリマー類は重要な膜ファウリング原因物質であったものと考えられる。一方で、上述した下水処理過程における検討と異なり、EEM分析においては、LC-OCD分析と整合性のある結果が得られなかった。EEM分析において、溶存性微生物代謝産物(SMP)に由来するタンパク質に起因するとされているピークはBAC処理並びにBAC/UF膜ろ過処理においてはほぼ完全に消失していたのに対し、LC-OCD分析の結果より、バイオポリマー類の除去性能に優れていると考えられた凝集/UF膜ろ過処理水中においては、タンパク質に起因するピークは依然明確なピークとして残存していた。これらの結果を解釈するにあたり、各有機物分析手法において検討対象となる有機物種が異なっていることに留意する必要がある。LC-OCD分析においては、有機炭素すべてが検出対象となるのに対し、EEM分析においては、蛍光分析に感度を示さない糖類は分析することができない。以上のことを考慮すると、バイオポリマー類に分類される有機物がすべて一様に高い膜ファウリング発生ポテンシャルを有しているのではなく、バイオポリマー中に含まれる糖類を中心とする有機物が特に膜ファウリングを引き起こしやすい特性を有していたことが示唆される。今後は、膜ファウリングに強く関与すると考えられる糖類の詳細な特性を解析していくことが重要な研究課題となると考えられる。

#### 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7件)

1. 舛森 裕太、三好 太郎、小野田 草介、安川 政宏、高橋 智輝、松山 秀人、嫌気性膜分離活性汚泥法の後処理としての正浸透膜の性能評価、第46回化学工学会秋季大会、2014.9.18、九州大学(福岡県)
2. Yuta Masumori, Taro Miyoshi, Sosuke Onoda, Masahiro Yasukawa, Tomoki Takahashi, Hideto Matsuyama, Performance of forward osmosis membrane applied to post-treatment of anaerobic membrane bioreactor, The 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14), 2014.10.30, Nara Prefectural New Public Hall (奈良県)
3. 舛森 裕太、三好 太郎、小野田 草介、安川 政宏、高橋 智輝、松山 秀人、正浸透膜を用いた嫌気性膜分離活性汚泥法の後処理、膜シンポジウム 2014、2014.11.26、神戸大学(兵庫県)
4. 舛森 裕太、三好 太郎、小野田 草介、安川 政宏、高橋 智輝、松山 秀人、

実下水による正浸透膜ファウリング原因物質の特性解析、第 51 回環境工学研究フォーラム、2015.12.21、山梨大学 (山梨県)

5. 舩森 裕太、三好 太郎、小野田 草介、安川 政宏、高橋 智輝、松山 秀人、正浸透膜による実都市下水の濃縮特性、第 49 回日本水環境学会年会、2015.3.18、金沢大学 (石川県)
6. 舩森 裕太、三好 太郎、小野田 草介、安川 政宏、高橋 智輝、松山 秀人、正浸透膜を用いた実下水処理における膜性能評価、化学工学会第 80 回年会、2015.3.21、芝浦工業大学 (東京都)
7. 松浦 弘卓、三好 太郎、安川 政宏、高橋 智輝、松山 秀人、海水淡水化の前処理が膜ファウリングに及ぼす影響、化学工学会第 80 回年会、2015.3.21、芝浦工業大学 (東京都)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

三好 太郎 (MIYOSHI, Taro)  
神戸大学・大学院工学研究科・特命助教  
研究者番号：80587791

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：