

令和元年6月3日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14748

研究課題名(和文) ナノバブルの適用による薬品が不要な膜ろ過浄水処理プロセスの開発研究

研究課題名(英文) Application of Nanobubbles to Membrane Filtration Process

研究代表者

橋本 崇史 (Hashimoto, Takashi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：80735712

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナノバブル技術を応用することで浄水プロセスにおける薬品注入の低減を目指し、膜ろ過プロセスへのナノバブルの適用性を検討した。ろ過膜とナノバブルの間には静電的相互作用が卓越しており、斥力となる場合はろ過抵抗にはならないが、引力となる場合はナノバブルが膜表面に蓄積し、ろ過抵抗を増大させることが分かった。既報で見られたナノバブルによる表面洗浄効果は、ファウリングした膜のナノバブルへの浸漬洗浄では見られなかった。一方で、ナノバブルを膜表面にプレコートすることで、逆洗によるファウリング物質の除去性を向上することが可能であることが示され、膜ろ過プロセスへのナノバブルの適用可能性が実験的に示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

膜ろ過浄水処理は良質な水質の水供給が可能である一方で、膜の目詰まりによる処理性能低下を、複数の前処理プロセスを設けたり、薬品を用いた洗浄による性能回復を行ったりしているため、施設費用や運転維持管理費が増大傾向にある。特に薬品調達が困難な地域では、薬品を用いない浄水プロセスが期待されている。本研究で用いたナノバブルは空気から生成が可能であり、膜の目詰まりによる処理性能低下を抑制可能であることから、薬品使用量の低減可能性が期待される。また、ナノバブルの基礎的性質の多くはまだ知られておらず、本研究で得られた膜素材との相互作用や膜ろ過での挙動などの基礎的知見は、今後のさらなる研究に資するものである。

研究成果の概要(英文)：To develop a new membrane filtration process with nanobubbles, the applicability of nanobubbles to membrane filtration process was investigated by the lab-scale experiments. The dominant interaction between nanobubbles and membrane surface was found to be the electrostatic interaction, and the increase in the fouling resistance was observed when the interaction force was attractive. Thus, the control of the electrostatic interaction between membrane surface and nanobubbles was found to be important for the fouling resistance control. Furthermore, the pre-coating of nanobubbles on the membrane surface in advance of the membrane filtration of BSA as a surrogate foulant was found to be an effective measure to improve the removal efficiency of membrane fouling by the physical backwash. This lab-scale basic study showed both advantage and disadvantage of nanobubbles in its application to the membrane filtration process.

研究分野：浄水処理

キーワード：膜ろ過 ナノバブル 膜ファウリング 静電的相互作用 水処理

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年の開発途上国の急激な成長に伴い、世界的な水需要は2030年までに2倍になり、供給可能エネルギーを40%上回ることが分かっている。特に環境変化に脆弱な開発途上国では従来型の水処理システムでは飲料水に深刻な水質リスクをもたらすとされる。また国内の中小規模の浄水施設では集中豪雨などによる原水水質の悪化に対応できず、凝集不良による濁質の漏出などが既に起きている。病原微生物の漏出にも繋がることから対策が急務である。

従来の浄水プロセスでは原水水質に合わせて処理プロセスを構築していくが、原水水質が悪い場合やより高品位な処理水質を目指す場合は追加的に処理プロセスを設けるためシステムが複雑化し、施設費用、運転維持管理費が増大する傾向にある。技術的、経済的、物質的な制約がある環境ではテーラーメイド式の浄水処理プロセスの導入は困難であり、ここに従来型の浄水処理システムの限界がある。また、途上国の従来型の水処理プロセスにおける薬品の使用に関しては、調達困難性、費用の増大、などの理由から適切に運用されず、処理水質の悪化や稼働停止などの事態に陥っている。薬品を用いない浄水プロセスの実現は、上述のような制約を抱える地域での安全な水の安定供給へ貢献が大いに期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では膜ろ過処理とナノバブル技術とを組み合わせることで薬品注入が不要な新たな浄水処理プロセスの実現を目指し、膜ろ過におけるナノバブルの挙動、及び膜ろ過性・膜ファウリングへの影響の評価と機構解明、ナノバブル-膜ろ過ハイブリッド処理プロセスの提案を目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 1) 膜ろ過におけるウルトラファインバブルの膜ろ過性への影響

ウルトラファインバブル(UFB)の膜ろ過プロセスへの応用における影響を調べるため、UFBを含む溶液を、ポリエーテルスルホン製およびセラミック製の異なる素材からなる2種の限外ろ過膜(分画分子量50,000)を用いてろ過し、UFBろ過中、およびUFBろ過前後における純水透水能の変化を測定し、膜ろ過性への影響を調査した。また用いたUFBのpH2-12における表面電位をゼータ電位計にて測定した。

#### 2) ウルトラファインバブルによる膜ファウリングの低減可能性および除去性

2-1) ウルトラファインバブルによる膜ファウリング除去可能性の検証: ウルトラファインバブルによる膜ファウリングの洗浄効果を検証するため、あらかじめウシ血清アルブミン(BSA、分子量約70,000)をろ過することで膜ファウリングを模擬的に再現したセラミック製限外ろ過膜(分画分子量50,000)を、UFBを含む溶液に浸漬し、浸漬前後の純水透水能を測定し、ファウリングの除去性を調べた。

2-2) ウルトラファインバブルのプレコーティングによる膜ファウリング低減可能性: ウルトラファインバブルと膜素材との相互作用を利用し、ウルトラファインバブルを膜にプレコーティングすることで、膜ファウリングの低減効果を検証した。セラミック製限外ろ過膜(分画分子量50,000)に少量のUFB含有原水を通水し、UFBをプレコートした上で、BSAをろ過し、その後逆洗を実施した。UFB水を通水しないプレコート無しの条件でも同様にBSAのろ過、逆洗を実施し、UFBプレコーティングの有無による逆洗でのファウリングの除去性を比較した。

### 4. 研究成果

#### 1) 膜ろ過におけるウルトラファインバブルの膜ろ過性への影響

ウルトラファインバブル(UFB)の膜ろ過性への影響を調べることを目的に、UFBの平均気泡径より小さな細孔径を有するPES製およびセラミック製の限外ろ過膜(UF膜、いずれも分画分子量50,000)を用いてUFBを含むリン酸緩衝液(PBS、pH7.6)をろ過したところ、PES膜では透水能の低下率は25%程度であったが、セラミック膜では70%程低下した(図1)。このことから膜ろ過においてUFBが膜ろ過抵抗となり得ることが示された。PES膜ではろ過性への影響は限定的であったのに対して、セラミック膜ではろ過性が著しく低下していたことから、膜素材の違いに起因する膜表面とUFBとの相互作用の違いにより、ろ過性への影響が異なることが示唆された。

UFBと膜表面との相互作用として、静電的相互作用が考えられる。PES膜は中性付近のpHでは負に帯電しており、同様に負に帯電しているUFBとは反発するためUFBは膜面に近づくことができず、バルク中に分散しており、ろ過抵抗とならない。その一

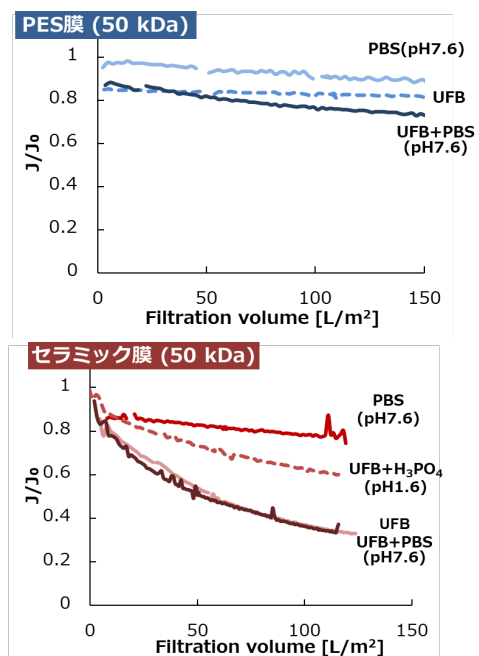


図1: PES膜およびセラミック膜によるUFB溶液のろ過

方で、中性 pH で正に帯電しているセラミック膜の表面には、負に帯電している UFB が集積することにより、ろ過抵抗となっている可能性が考えられる。これを検証するため、UFB が負に帯電するように UFB 溶液の pH を 1.6 に調整し、ろ過したところ、透水能の低下率は 40% 程度まで低減された。

これらのことから、UFB とろ過膜との間には、静電的相互作用が卓越しており、斥力となる場合には UFB はろ過抵抗にはならないが、引力となる場合には、膜表面に UFB が集積され、ろ過抵抗となることが示された。

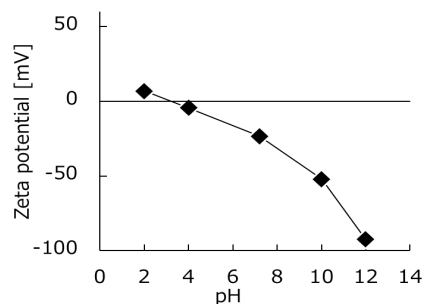


図 2 : UFB のゼータ電位

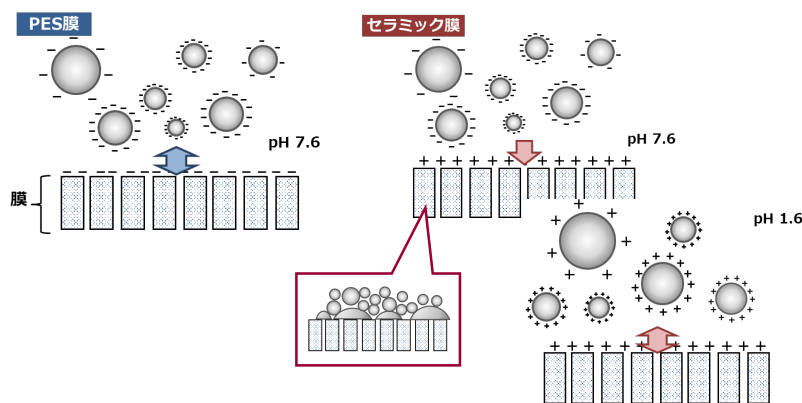


図 3 : PES 膜およびセラミック膜と UFB との相互作用イメージ

## 2) ウルトラファインバブルによる膜ファウリングの低減可能性および除去性

### 2-1) ウルトラファインバブルによる膜ファウリング除去可能性の検証

ウルトラファインバブルには、固体表面を洗浄する効果があり、シリコンウエハー上の有機物を除去することが可能であることが報告されている。この表面洗浄効果を膜表面の洗浄に応用することができれば、洗浄薬品の代替、または使用料削減が期待される。そこで、BSA を含む原水をろ過し、膜ファウリングを模擬したセラミック製 UF 膜を、UFB 溶液に浸漬することで、膜ファウリングの除去可能性を調べた。

2mg/L の BSA を分散させた PBS (H7.6) をろ過した後、純水で逆洗を実施し、その後 UFB 溶液に浸漬した。比較対象として、同様に BSA をろ過し、逆洗したセラミック膜を、有効塩素濃度 500 mg/L の次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) 溶液に浸漬し、浸漬前後の純水透水能を測定し、その効果を検証した。BSA のろ過で初期流束の 40% 程度まで低下した後、逆洗により 60% 程度まで透水能は回復したが、UFB 浸漬ではほぼ透水能は変化しなかった。一方で NaClO 浸漬では純水透水能は初期流束まで回復した。

この結果から、UFB 浸漬では膜ファウリングを除去することができないことが示された。既存の研究では、UFB に浸漬することでシリコンウエハー上の BSA が除去され、洗浄効果が得られており、異なる結果となった要因として、シリコンウエハーとセラミック膜の素材の違い、表面に付着し堆積した BSA の量が異なり、BSA をろ過した今回の場合は膜表面の BSA 量が既存の研究に比べて多かった可能性、が考えられる。UFB による表面洗浄機構については未解明ではあるが、UFB により固体表面の洗浄効果が得られる条件は非常に限定的であることが示唆された。

### 2-2) ウルトラファインバブルのプレコーティングによる膜ファウリング低減可能性

静電的相互作用により UFB はろ過膜の表面に集積し、ろ過抵抗になることが示されたが、このろ過膜表面に UFB が集積する性質を利用して、ファウリング物質を膜表面に接触しにくくすることで膜ファウリングを低減可能となることが考えられる。そこで、少量の UFB をセラミッ

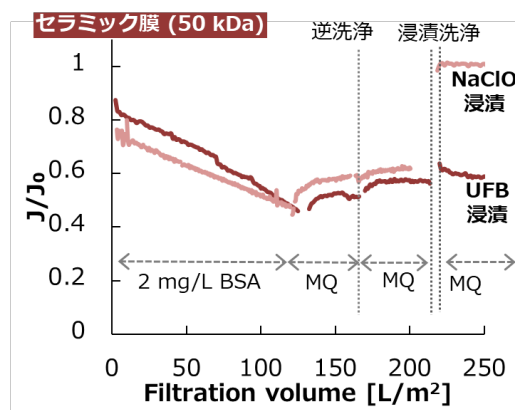


図 4 : UFB 及び NaClO 浸漬洗浄

ク膜にろ過し、UFB を膜表面にプレコーティングし、その後 2 mg/L BSA 溶液のろ過、純水による逆洗を順に行い、ファウリングの進行、逆洗での透水能の回復性を調べた。

UFB プレコート無しの条件では、2 mg/L BSA 溶液ろ過後の透水能は初期透水能の 50% 以下まで低下した。逆洗実施後の透水能の回復は、初期の 60% 弱までの回復であった。一方、UFB プレコート有り条件では、BSA 溶液ろ過前に、UFB を分散させた純水を約 5 L/m<sup>2</sup> 通水し、膜表面に UFB をプレコートした。UFB をプレコートしたことで、BSA ろ過開始時の透水能は低下したが、実験における最終的な透水能は初期透水能の 50% 程度であり、プレコート無し条件と同程度であった。逆洗実施後の透水能は初期の 75% 程度まで回復しており、プレコート無しに比べて高い回復率が得られた。このことから、膜表面に UFB をプレコートすることで、BSA によるファウリングの物理洗浄による除去効果を改善できる可能性が示唆された。

UFB は、膜表面に集積していくと、ろ過抵抗の増大に繋がる一方で、UFB の供給量を制御することでろ過抵抗の増大を抑制しながら、ファウリング物質の物理洗浄による除去性を向上が可能と考えられる。プレコートに供する UFB 供給量とろ過抵抗の増大、物理洗浄でのファウリング物質の除去性の定量的な関係性、また物理洗浄での除去性が向上するメカニズムについては、今後さらなる調査を実施する必要がある。

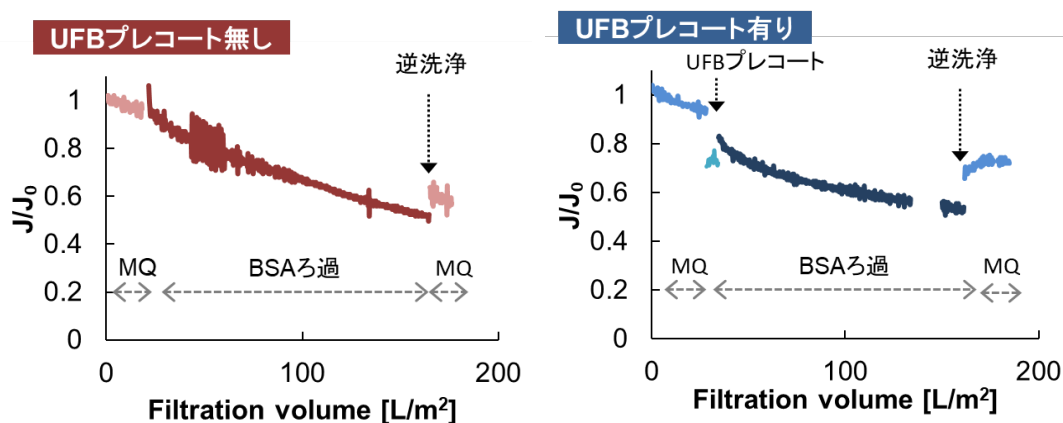


図 5 : UFB プレコート無し / 有り条件での BSA ろ過後の逆洗の効果

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 3 件)

山崎創史、橋本崇史、小熊久美子、滝沢智 (2019) 重力式膜ろ過におけるファウリング層形成への膜材質の影響、土木学会論文集 G (環境) Vol. 75, No.1 1-12.

橋本崇史、山崎創史、小熊久美子、滝沢智 (2018) 共焦点レーザー顕微鏡を用いた重力式超低压膜ろ過におけるファウリング層構造の解析、土木学会論文集 G (環境) Vol. 74, No.7 III\_423-III\_432

高濁度河川の上流部と下流部での膜ろ過におけるファウリングの形成と粒子除去性、兼澤真吾、橋本崇史、小熊久美子、滝沢智、土木学会論文集 G (環境) Vol. 73, No.7 2017

### 〔学会発表〕(計 10 件)

平田裕希、橋本崇史、滝沢智、小熊久美子、中空糸精密ろ過膜の劣化による細孔径分布の変化の微粒子阻止モデルを用いた推定、日本水環境学会、第 53 回日本水環境学会年会、甲府市、3 月 7-9 日、2019 年。

橋本崇史、山崎創史、小熊久美子、滝沢智：共焦点レーザー顕微鏡を用いた重力式超低压膜ろ過におけるファウリング層構造の解析、土木学会環境工学委員会、第 55 回環境工学研究フォーラム、京都市、12 月 17-19 日、2018

橋本崇史、正子涼穂、小熊久美子、滝沢智：ウルトラファインバブルの膜ろ過プロセスへ

の適用における静電的相互作用の影響（環境技術・プロジェクト）、土木学会環境工学委員会、第 55 回環境工学研究フォーラム、京都市、12 月 17-19 日、2018

橋本崇史 重力式膜ろ過における膜特性がファウリング層構造に及ぼす影響、第 35 回ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム、2018 年 10 月 29 日-11 月 1 日。（招待講演）

T. Hashimoto. Membrane Filtration for Sustainable Safe Drinking Water Supply. The 2018 Japan-America Frontiers of Engineering Symposium. Tsukuba, Japan, June 18<sup>th</sup>-20<sup>th</sup>, 2018.（招待講演）

兼澤真吾、橋本崇史、小熊久美子、滝沢智、多孔質構造を有する精密ろ過膜による微粒子阻止機構の確率モデル解析、日本水環境学会、第 52 回日本水環境学会年会、札幌市、3 月 15-17 日、2018 年。

山崎創史、橋本崇史、滝沢智、小熊久美子、重力式膜ろ過における膜の特性がバイオフィルム形成に及ぼす影響、日本水環境学会、第 52 回日本水環境学会年会、札幌市、3 月 15-17 日、2018 年。

橋本崇史、正子涼穂、小熊久美子、滝沢智、ウルトラファインバブルの膜ろ過プロセスへの適用性の検討、日本水環境学会、第 52 回日本水環境学会年会、札幌市、3 月 15-17 日、2018 年。

T. Hashimoto. Application of membrane filtration against highly turbid surface water in tropical region—Pore size selection and particle rejection for appropriate potable water supply—. The 3rd International Forum on Asian Water Environment Technology. Singapore, March, 2<sup>nd</sup>-3<sup>rd</sup>, 2018.（招待講演）

兼澤真吾、橋本崇史、小熊久美子、滝沢智、高濁度河川の上流部と下流部での膜ろ過におけるファウリングの形成と粒子除去性、土木学会環境工学委員会、第 54 回環境工学研究フォーラム、岐阜市、11 月、2017 年

〔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：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.urbanwater.t.u-tokyo.ac.jp/hashimoto/index.html>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。