

令和 2 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19866

研究課題名(和文) 標識ラベルした凝集剤と同位体顕微鏡観察による膜ろ過ファウリングの解明

研究課題名(英文) Elucidating membrane fouling by isotope-labeled coagulant and isotope microscopy visualization

研究代表者

松井 佳彦 (Matsui, Yoshihiko)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00173790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：浄水における膜ろ過ではろ過とともに膜がファウリングし、透水性が低下する。本研究では、膜内部のどこでファウリングが生じているかを検討するために、ファウリングした膜に、重水を通水し、ファウリング物質を重水素でラベル化し、同位体顕微鏡システムを用いて観察した。しかし、安定的な結果は得られなかった。重水素置換の安定性に問題があったと思われる。そこで、 $^{15}\text{N}$ でラベル化したEfOM(排水有機物)の観察を試みた。EfOMを吸着した活性炭の $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比は十分に高く、活性炭粒内の分布も観察された。 $^{15}\text{N}$ でラベル化したEfOMを用いれば、膜ファウリングの観察が可能と思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水問題への適応策となる基幹水質変換技術として、膜分離技術、特に凝集などの組み合わせによる処理全体の高効率と省エネルギー化を目指した新浄水処理法の研究が世界中で活発に行われている。膜分離の最大の課題は、ろ過にともない膜が汚れ(ファウリング)、膜ろ過抵抗が増大することである。この研究では膜のどの部分が汚れてくるのかを、重水素でラベル化し、同位体顕微鏡システムを用いて調べた。しかし、安定的な結果は得られなかった。重水素置換の安定性に問題があったと思われる。そこで、同位体窒素でラベル化した排水有機物を用いることを検討した。活性炭では観察がうまくいったので、膜でも観察と思われた。

研究成果の概要(英文)：In membrane filtration for drinking water production, water permeability decreases due to fouling of the membrane with filtration. Herein, we observed fouled membrane by using an isotope microscope system after passing heavy water through the membrane in order to label the foulant with deuterium. However, the observation was not successful probably because deuterium labelling was not stable. Then we tried to use  $^{15}\text{N}$ -labeled effluent organic matter as a foulant. When  $^{15}\text{N}$ -labeled effluent organic matter was loaded on activated carbon particle, the isotope ratio, sufficiently high isotope ratio was obtained, which suggested that membrane fouling could be directly observed by using  $^{15}\text{N}$ -labeled effluent organic matter.

研究分野：土木環境システム

キーワード：土木環境システム 環境技術 環境材料 反応・分離工学 水資源

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水問題解決として期待され、膜分離技術、特に凝集などとの組み合わせによる処理全体の高効率と省エネルギー化を目指した新浄水処理法の研究が世界中で活発に行われている。特に、膜分離の最大の課題はろ過にともない膜が汚れ(ファウリング)、膜ろ過抵抗が増大することであるため、これを効率的に抑制する方法が検討されている。その一つとして塩基度が70%で硫酸イオンを数%含むアルミニウム系凝集剤の使用が提案されている。この研究では、安定同位体を用い、使用済み膜の汚れの分布を可視化定量し、膜ファウリングの解明により効果的なろ過法を検討する。

### 2. 研究の目的

同位体元素で標識ラベルした凝集剤などを製造し、同位体比の時間的安定性、同位体顕微鏡における解析感度と空間解像度などを検討する。さらに、これらを使って膜ろ過実験を行い、膜のどこに堆積したかを調べる。

### 3. 研究の方法

#### 1. 研究開始当初の背景

原水には豊平川河水を用い、ポリ塩化アルミニウムによる前凝集処理の後に膜ろ過を行う実験を行った。膜にはセラミック平膜(公称孔径0.1  $\mu\text{m}$ 、内径30 mm、厚さ3 mm)を使用した。膜ろ過は逆洗間隔12 h、膜ろ過流速6 m/dで行った。12 hごとに膜間差圧を記録して、膜間差圧が約60 ~ 70 kPaとなるのを目標として運転を継続した。膜ろ過実験終了後に重水(D<sub>2</sub>O)を循環ろ過し、その後、純水で通水した。さらに、膜ファウリング物質の一つである排水有機物を<sup>15</sup>Nでラベル化し、それらを吸着した活性炭を調整し、活性炭内部の<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N比を計測した。

同位体顕微鏡観察では、サンプルであるセラミック膜の観察面に1次イオンビームを照射し、サンプルをスパッタリングするとともに、位置情報を保ったままで水素、重水素の2次イオンを定量した。

#### 4. 研究成果

予備実験において、水酸化アルミニウム中の水素を重水素に置換した場合、同位体顕微鏡で測定される重水素/水素(D/H)比が天然同位体比よりも高いことが分かった。次いで、凝集-膜ろ過実験を行い、ファウリングが生じた膜を得た(図1)。

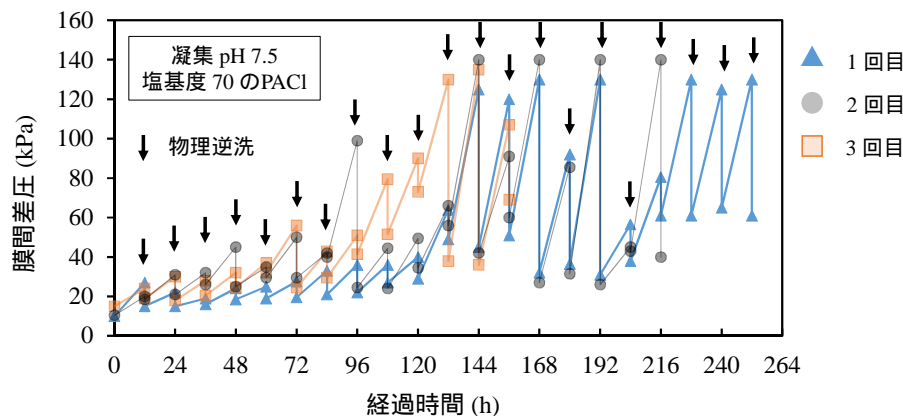


図1 凝集 - 膜ろ過実験における膜間差圧の変化

逆流洗浄を終え、不可逆ファウリングのみの状態で、膜に重水を通水し、膜ファウリング物質中に共存するアルミニウム水和物の水素を重水素で置換することを試みた。

この膜をケーシングから取り出して同位体顕微鏡で観察を行った。図2に膜の分離層深さ方向の同位体比の変化を示す。1回目の実験では同位体比が天然同位体比よりも高い箇所は分離層から中間層にかけて広く存在していることが分かった。1回目の測定結果では分離層において同位体比が天然同位体比の約15~20倍であり、中間層では約20~40倍となっており、膜内部に進むに従って、同位体比が高くなるという結果となった。このことから、懸濁物質の分離を行

っている分離層の他に、中間層でもファウリング物質の蓄積が起きていることが示唆された。しかし、2 回目の実験では、同位体比は 1 ~ 10 倍となり、3, 4 回目の実験では、同日に測定した Blank サンプル(ファウリングの無い膜)と同様にほぼ天然同位体比と同程度になった。このように、再現性に欠ける結果となった理由としては、同位体顕微鏡測定までの資料調整の間で、一度重水素で置換した膜ファウリング物質が再び、水素に置換されたことが要因ではないかと考えられ、重水置換は安定性に欠けることが示唆された。

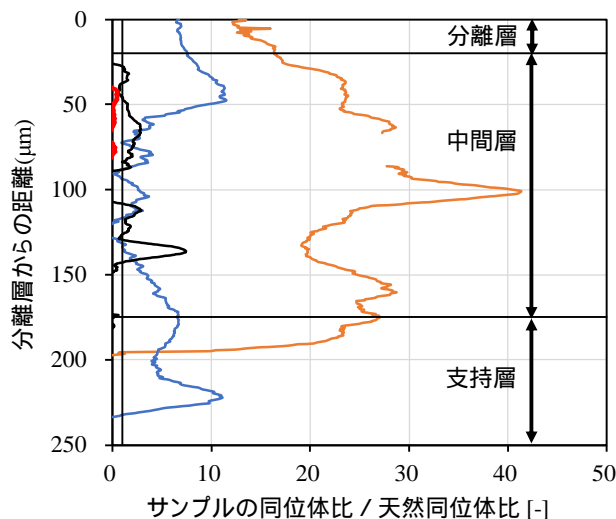


図 2 膜断面方向の同位体比 (D/H) 分布

以上、セラミック平膜の観察から、同位体比は懸濁物質の分離を行っている分離層の他に、中間層でも天然同位体比よりも高い値を示しており、中間層でもファウリング物質の蓄積が起きている可能性が示唆された。ファウリング物質を重水循環ろ過させた後に重水素で標識することで、同位体顕微鏡での観察が可能であることが示唆されたが、より安定な同位体ラベリングの必要性があることがわかった。

そこで、安定した同位体ラベリングを目指して、膜ファウリング物質である水中有機物質を  $^{15}\text{N}$  で同位体ラベリングすることを試み、さらに同位体顕微鏡での観察が可能であるかを検討した。 $^{15}\text{N}$  標識したアンモニアを含む培地で活性汚泥を培養し、培養後に残存する排水有機物 (Effluent Organic Matter) EfOM を活性炭に吸着させ、同位体顕微鏡を用いて活性炭粒子内の  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  比を測定した。結果を図 3 に示す。同位体標識無しの EfOM を活性炭に吸着した場合に比べ、同位体標識した EfOM を活性炭に吸着した場合は、大幅に  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  比が増加し、 $^{15}\text{N}$  で標識した EfOM の利用可能性が示唆された。同位体顕微鏡で測定する前の活性炭粒子を LV-SEM で観察した結果と、同位体顕微鏡を用いて測定した結果である  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  比の分布を図 4 に示す。同位体標識した EfOM を吸着した活性炭は部分的に  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  が天然比よりも高くなり、EfOM がどこに吸着しているかを知ることができた。

この結果より、同位体標識した EfOM を膜処理実験に使用すれば、膜ファウリングの膜内の分布が可視化定量されと思われる。

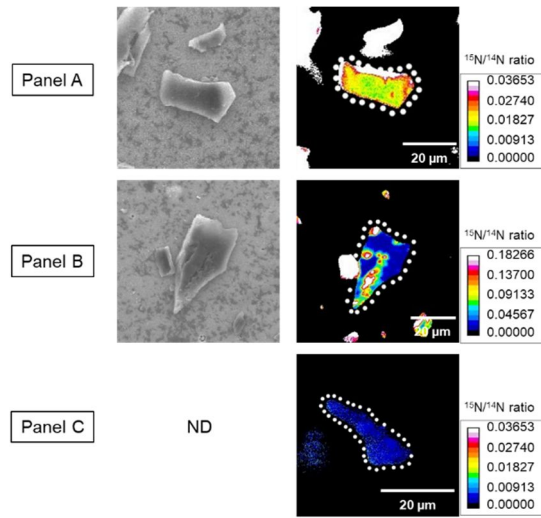


図3 左: SEM イメージ, 右: 同位体比( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) . Panel A と B: 有機物を吸着した活性炭 .  
Panel C: ブランク活性炭.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Nakayama, A., Matsui, Y., Sakamoto, A., Matsushita, T. and Shirasaki, N.
2. 発表標題 Effect of sequential 2-methylisoborneol/NOM loading on adsorptive removal by activated carbon: directly observation of intraparticle MIB distribution
3. 学会等名 _IWA Specialist Conference on Natural Organic Matter in Water (国際学会)
4. 発表年 2019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
研究分担者	白崎 伸隆  (Shirasaki Nobutaka)  (60604692)	北海道大学・工学研究院・准教授     (10101)	