

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：33101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K12228

研究課題名（和文）水源多様化に伴う複合ファウリングの制御手法の開発と持続可能な膜処理システムの構築

研究課題名（英文）Development of controlling method of combined fouling for the diversification of water source and establishment of sustainable membrane treatment system

研究代表者

大野 正貴（Ohno, Masaki）

新潟薬科大学・応用生命科学部・助教

研究者番号：40781216

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、逆浸透(RO)膜処理における微生物の生物膜や無機塩のスケールによる複合的な膜の目詰まり(複合ファウリング)の制御について次亜塩素酸ナトリウム（以降、塩素）とナノバブルを併用した洗浄手法の開発を目的とした。膜面に生物膜とスケールによる複合ファウリングを形成させ、塩素とナノバブルを用いた併用洗浄で、これを良好に制御できることが示された。特にその洗浄条件を検討から、洗浄時の操作圧力を低くすることでナノバブルの洗浄効果を高め、塩素とナノバブルの併用時には相乗的な洗浄効果があることが示された。また、本洗浄手法を適用することで複合ファウリングを長期安定的に制御できることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

RO膜を利用した水資源の確保は世界的にも深刻な水不足の解決のために重要な技術である。本研究成果は塩素の殺菌作用とナノバブルの浮上・剥離作用の相乗効果による高効率膜面洗浄剤として利用することで、これまでの膜処理において対応が不十分であった複合ファウリングを制御し、より持続的な膜処理を可能にする。多様化していく水源に対して膜面堆積物の種類に応じた対処が必要であったが、本手法ではその種類を問わず剥離除去できるため、原水水質の複雑な水源におけるファウリング制御を考える場合に重要な技術となる。また、ナノバブル特有の極小微粒子を活かしたファウリング制御の知見は今後の水処理技術の発展にも大きな貢献である。

研究成果の概要（英文）：In this research, the washing method that combined sodium hypochlorite (chlorine) and nanobubbles was developed to control complex membrane fouling caused by microbial biofilms and inorganic salt scale on reverse osmosis (RO) membrane treatment. It was shown that the combined washing with chlorine and nanobubbles could effectively control the complex fouling that formed as a biofilm with scale on the membrane surface. Especially, some examinations of the washing conditions showed that lowering the operating pressure during washing increased the washing effect of nanobubbles, and that a synergistic effect was achieved when chlorine and nanobubbles were used in combination. Furthermore, it was also clarified that by the application of this washing method, the complex fouling can be stably controlled for a long-term.

研究分野：環境工学

キーワード：逆浸透膜 ファウリング制御 ナノバブル 次亜塩素酸ナトリウム 持続可能な水処理技術

1. 研究開始当初の背景

RO 膜は世界的な水需要増加の解決策として海水、地下水、下水処理水等から真水を回収する淡水化技術として広く利用されてきた。近年では沿岸域等の微生物密度の高い海水や塩濃度の高い排水を含む下水等も処理対象原水とされ、水資源確保の観点から様々な種類の水源への適用が検討されてきている。RO 膜処理プロセスでは、原水は水道水レベルまでの厳しい除濁・殺菌前処理工程を経て、膜モジュールに導水されるが、前処理時のろ過材やフィルターの交換などにより完全な閉鎖・滅菌系での処理が行えない。このため、殺菌処理を経てもなお膜への微生物の混入と増殖によって形成される生物膜によるバイオフィウリングは、膜の純水透過性能の低下を引き起こす深刻な問題である²⁾。また、水回収に伴う原水の濃縮によってカルシウム等から形成される無機析出物によるスケールも膜性能低下の一因である。これらの問題は従来、個別の対策が取られてきた。しかし、近年の水源の多様化に伴い微生物と無機塩は複合的なファウリングを形成する¹⁾。具体的には、微生物が生物膜形成の際に分泌する多糖類がカルシウムイオン等と化学架橋によってゼリー状のゲルを形成したり、生物膜内部で塩濃度が飽和に達することによりスケールが同時に形成される。複合ファウリングによる膜性能低下への影響は、膜の孔構造の閉塞や生物膜の密度増加によってバイオフィウリングやスケールの 2 倍以上にも及ぶ。このような観点から多様な水源を対象とした膜処理システムの確立は次世代の持続可能な水資源確保の面から重要な課題である。

膜ファウリングを制御する方法としては従来、スケールでは酸の使用によるスケールの溶解除去が行われており、バイオフィウリングではアルカリの使用による有機物の分解除去が行われてきたが、微生物の殺菌には不十分であった。特に、バイオフィウリングの制御手法として代表者はこれまでに、下水処理水を原水とした生物膜に対して次亜塩素酸ナトリウム(以降、塩素とする)を用いた RO 膜洗浄手法の開発を検討した。その結果、効率的な生物膜の除去を達成した³⁾。この手法には現行で主流の RO 膜がポリアミド製であり、塩素がアミド結合を分解するという問題点があったが、低濃度の間欠的な塩素洗浄を行うことでこの問題点は解決され、膜を劣化させない塩素洗浄が期待された³⁾。さらに、気泡径 1 μm 以下の極微小気泡であるナノバブルを塩素と同時に洗浄に用いることで生物膜の剥離性を高めることが確認された⁴⁾。これまでの知見から、ナノバブルは微生物よりもサイズが小さいため生物膜と RO 膜の境界面に侵入して生物膜の浮上性を高め、塩素の殺菌作用により剥離除去できることが分かっている。しかし、ファウリング制御へのナノバブルの適用は他に報告例がなく、スケールとの複合化により密度が増加した生物膜に対する制御効果は明らかでないため、持続可能な膜処理システムの確立に向けて複合ファウリングの制御手法を開発する必要がある。

2. 研究の目的

本研究課題では、①生物膜とスケールによる複合ファウリングの制御において塩素とナノバブルを併用した洗浄手法を開発する、②生物膜除去におけるスケールの存在影響を評価し、制御メカニズムを解明する、③本洗浄手法を適用した長期間の膜ろ過運転の実証から安定性を評価することを目的とし、次世代に向けた持続可能な RO 膜処理システムの確立を目指す。

3. 研究の方法

<複合ファウリング制御における塩素とクエン酸の併用洗浄の検討>

原水として、下水処理水中の主要な微生物である *Pseudomonas aeruginosa* (PA01 株) と海水中の主要なスケール成分であるカルシウムイオンと硫酸イオンを添加したモデル水を使用し、図 1 のような膜評価装置を用いた連続ろ過により膜の水透過性を示す透過流束に基づいて一定のレベルまで膜面上に複合ファウリングを形成させ、塩素とナノバブルの併用洗浄による洗浄効果を評価した。

RO 膜は市販のポリアミド膜 (77 cm²) を使用した。膜は定圧式膜分離装置 (図 1) を用いて、菌体として *P. aeruginosa* (3~6×10⁷ cfu/mL)、無機成分として塩化カルシウム・二水和物 (18 mM) および硫酸マグネシウム (18 mM)、資化可能有機物としてグルコース (10 mM) を添加した原水 (7.0 mS/cm) を初期透過流束 (0.60 m/d) の 60% 程度になるまで通水し、複合ファウリング (CF) を形成させた。運転条件は原水のポンプ流量を 25 mL/min、操作圧力を 1.5 MPa、循環運転として行った。また、複合ファウリングの前後で約 1200 mg/L (2.3 mS/cm) の NaCl 水溶液でろ過運転し、透過流束 (Flux) を測定した。同様に、*P. aeruginosa* (3~6×10⁷ cfu/mL) およびグルコースを添加した原水を通水し、バイオフィウリング (BF) を形成させる実験も行った。ファウリング制御は 2wt% のクエン酸 (pH 2) 及び 10 mg/L の塩素水溶液 (pH 7.5) を用いて行い、Flux と膜面堆積物量の変化から洗浄効果を評価した。塩素水溶液の遊離塩素濃度は、残留塩素系を用いて DPD 吸

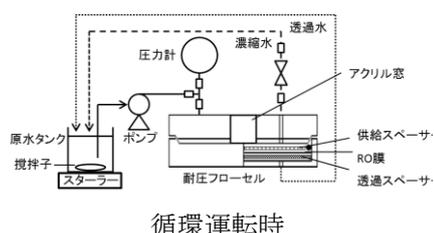


図 1 膜評価装置の概要

光光度法により測定し、10 mg/L に維持した。洗浄運転後も膜の Flux を約 1200 mg/L (2.3 mS/cm) の NaCl 水溶液でろ過運転し、測定した。膜性能評価のための Flux は図 2 のように測定され、膜のファウリングによる Flux の減少値に対する、洗浄による Flux の増加値から Flux 回復率 (R_f) を算出した。初期 Flux を F_0 (m/d)、ファウリング後 Flux を F_{af} (m/d)、洗浄後 Flux を F_{aw} (m/d) をとして (1) の式を用いて R_f を算出し評価した。洗浄前後の膜面堆積物はブラッシングにより回収し、ガラス繊維ろ紙 ($0.3 \mu\text{m}$) を用いてろ過後、ろ物は乾燥質量 (110°C) と強熱減量 (550°C) からファウラント量として評価し、ろ液は Ca^{2+} 濃度を測定することで洗浄効果を評価した。

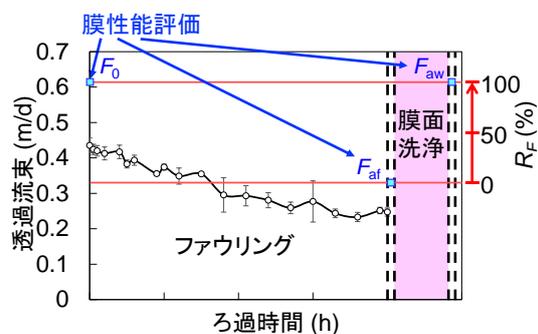


図 2 膜性能評価方法

$$R_f = 100 \left(1 - \frac{F_0 - F_{aw}}{F_0 - F_{af}} \right) \quad (1)$$

＜複合ファウリング制御における塩素とナノバブルの併用洗浄手法の開発＞

RO 膜は市販のポリアミド膜 (77 cm^2) を使用した。膜は上記と同様に膜分離装置を用いて *P. aeruginosa*、グルコース、 Ca^{2+} および SO_4^{2-} (18 mM) を含む原水を通水し、初期の透過流束 (Flux) ($0.62 \pm 0.02 \text{ m/d}$) に対して約 60% に減少するまで複合ファウリングさせた。ファウリングした膜の洗浄にはナノバブルを含む水および 10 mg/L 塩素水溶液 ($\text{pH } 7.5$) を用い、2 h の洗浄前後での Flux から洗浄効果を評価した。ナノバブルは蒸留水中でナノバブル生成装置 (BUVITAS、Ligaric) を用いて大気により発生させた。塩素とナノバブルを併用した洗浄における条件として、ファウリングした膜に対する純水洗浄時の操作圧力、洗浄様式について検討した。操作圧力は $0 \sim 1.5 \text{ MPa}$ に変化させ、2 h の洗浄前後での Flux の変化から圧力による洗浄効果への影響を評価した。洗浄様式では、塩素洗浄とナノバブル洗浄の順番を入れ替えて二段階で各 1 h ずつ計 2 h の洗浄を行うこととした。膜の洗浄効果の評価は Flux 回復率 (R_f) を用い、式 (1) のように算出した。また、二段階洗浄は一段目の洗浄後の Flux を F_{aw1} 、二段階洗浄後の Flux を F_{aw2} とし、洗浄一段目の Flux 回復率を R_{f1} 、洗浄二段目のみの Flux 回復率を R_{f2} 、二段階洗浄による Flux 回復率を R_{fT} とした。

膜面堆積物については、膜の運転・洗浄が完全に終了した後、膜運転装置 (フローセル) を解体し、ブラシを用いて RO 膜およびスパーサーに堆積物が残らないようにブラッシングを行った。超純水を用いて膜面堆積物を 250 mL メスフラスコに移し、超純水で定容して膜面懸濁液とした。膜面懸濁液を超音波により均一化後、 50 mL を多糖類およびタンパク質測定用に分取し、 -20°C で冷凍保存した。残りは蒸発皿を用いて乾固・強熱を行い、強熱減量と Ca^{2+} の測定に用いた。膜面堆積物除去率 (%) とは、洗浄前の膜面堆積物量 (mg/cm^2) から洗浄によって膜面堆積物量がどれだけ減少したかを表す。膜面堆積物中に含まれる多糖類はフェノール硫酸法に準じて測定した。膜面懸濁液 1 mL に 5% フェノール水溶液を 1 mL を加え、ボルテックスにより 10 秒攪拌した。濃硫酸 5 mL を壁面に伝わせずに液面に直接 10 秒かけて滴下し、ボルテックスにより 10 秒攪拌した。10 分間室温で放熱した後、水浴に移して 10 分間放熱した。放熱後の試料は分光光度計を用いて 490 nm の吸光度を測定した。膜面堆積物中に含まれるタンパク質はブラッドフォード法に準じて測定した。膜面懸濁液 1 mL に Pierce Detergent Compatible Bradford Assay Reagent 1 mL を加え、ピペッティングを行って混和した。10 分間静置後、試料は分光光度計を用いて 595 nm の吸光度を測定した。 2 g/L BSA を希釈して作成した検量線を用いて濃度を求めた。

膜面懸濁液 200 mL を恒量後の蒸発皿に移し、乾燥機 (95°C) で乾燥させ乾固させた。乾固後、 105°C 、2h 乾燥させた。その後、デシケーター内で 0.5 h 放冷後、質量を測定した。マッフル炉により 550°C で強熱を行った。有機物質量は、乾燥後蒸発皿質量から強熱後蒸発皿質量を引いて算出した。膜面懸濁液の強熱後残渣に 0.5 mol/L 硝酸を 5 mL 添加して溶解し、 24 h 静置した。溶解した残渣液をシリンジフィルター ($0.45 \mu\text{m}$) でろ過後、硝酸の濃度が 0.005 mol/L になるように超純水で希釈し、イオンクロマトグラフィーを用いて堆積物中溶解液中に含まれる Ca^{2+} を測定した。また、堆積物を剥離した後の膜を 0.005 mol/L 硝酸に 24 h 浸漬し、同様にろ過、 Ca^{2+} の測定を行った。膜面に堆積した有機物質と Ca^{2+} の和を膜面総堆積物質量とした。

また、洗浄前後の膜面は走査電子顕微鏡 (FE-SEM, S-5200; 株式会社日立ハイテクマニファクチャ&サービス, Ibaraki, Japan) を用いて測定した。膜は表面に炭素層 (purity 99.995%) をカーボンコーター (CADE; Meiwafosis Co., Ltd., Tokyo, Japan) を用いて蒸着して測定した。

＜塩素とナノバブルの併用洗浄を適用した膜処理システムの実証と安定性評価＞

本洗浄手法によるファウリング制御の安定性を評価するため、上記までと同様の方法で初期 Flux から約 80% に減少させる複合ファウリング形成と 2 h の塩素とナノバブルの併用洗浄を 5 セット連続する繰り返し試験を行った。従来の膜プラントでの処理において、RO モジュールはファウリング制御のため薬品に浸漬洗浄されるが、5~10 回の洗浄をされたところで廃棄される

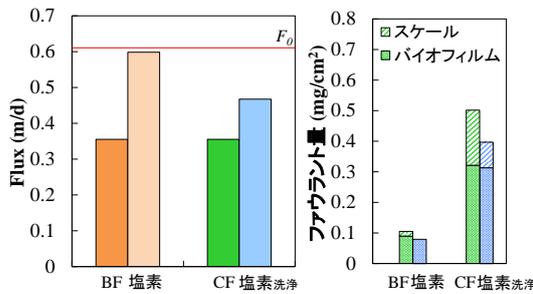


図3 異なるファウラントに対する塩素洗浄の効果

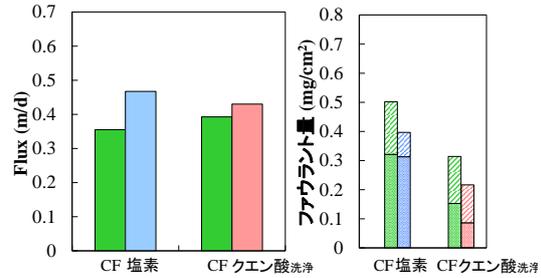


図4 複合ファウリングに対する洗浄剤単独洗浄における洗浄効果

ことから、今回の繰り返し試験においても5セットとした。膜面洗浄は洗浄水としてナノバブル水及びナノバブルと塩素の混合溶液(遊離塩素濃度 10 mg/L、pH 7.5)と洗浄条件として操作圧力 0 及び 1.5 MPa の組み合わせで行った。洗浄後の膜面の様子をフローセル上部の亚克力窓から実態顕微鏡を用いて撮影し、確認した。

4. 研究成果

<複合ファウリング制御における塩素とクエン酸の併用洗浄の検討>

異なるファウラントに対する塩素洗浄の効果を図3に示す。これまで、バイオフィリングに対する塩素洗浄の効果については確認されており、今回改めて確認したところでも、初期 Flux 値 0.62 m/d とバイオフィリング後の Flux 値 0.36 m/d に対して、塩素を用いた洗浄後の Flux 値 0.60 m/d と Flux 回復率は 92% と高く、同様の結果であった。一方で、バイオフィリングとスケーリングを同時に形成させた複合ファウリングにおいては、塩素洗浄後による Flux 回復率は 46% であった。このように、ファウラントの種類に応じて塩素洗浄の効果は変化し、スケールとバイオフィリングによるファウラントの複合化によって洗浄が困難になることが確認された。

複合ファウリングに対する洗浄剤単独洗浄における洗浄効果を図4に示す。上記と同様の方法で形成させた複合ファウリングに対してクエン酸を用いた洗浄を行ったところ、Flux 回復率は 16% と、塩素洗浄よりも洗浄効果が低いことが確認された。膜面に堆積していたファウラント量について、塩素洗浄ではバイオフィリングが除去できておらず、またクエン酸洗浄ではスケールの除去が困難であった。

<複合ファウリング制御における塩素とナノバブルの併用洗浄手法の開発>

複合ファウリングした膜へのナノバブル及び塩素による洗浄効果を図5に示す。ファウリング後の Flux は 0.37 ± 0.02 m/d であった。ここでは、洗浄剤による洗浄時も操作圧力をファウリング形成運転時と同じ 1.5 MPa 加えた状態で洗浄した。純水(蒸留水)による洗浄では、ほぼ Flux に変化が見られず、Flux 回復率は 6.5% と洗浄効果は低かった。これに対して、塩素やナノバブルを用いた洗浄では複合ファウリングに対する洗浄効果が確認された。ナノバブルのみを用いた洗浄における Flux 回復率は 38% と、純水洗浄と比べて 31% 向上し、ナノバブルによる物理的な洗浄と思われる効果が確認された。その一方で、塩素のみ

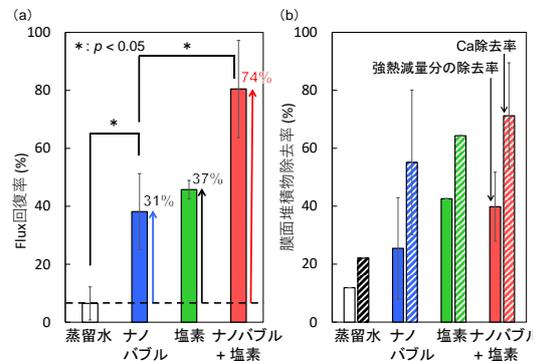


図5 塩素とナノバブルを用いた複合ファウリングへの洗浄効果

(a) Flux 回復率、(b) 膜面堆積物除去率

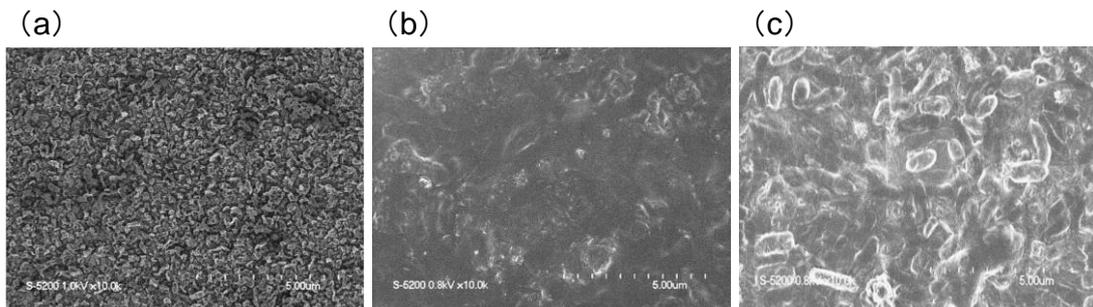


図6 塩素とナノバブルの併用洗浄における膜面の FE-SEM 画像

(a) 初期、(b) 複合ファウリング形成後、(c) 併用洗浄後

を用いた洗浄における Flux 回復率は 46%であり、塩素による殺菌の方が洗浄効果として高かった。さらに、ナノバブルと塩素を併用した洗浄では Flux 回復率は 81%まで向上した。併用洗浄時ではナノバブルが塩素による薬品洗浄の洗浄効果を相加的に向上させることが示唆された。また、強熱減量（有機物量）と Ca 量で確認した膜面堆積物の除去率についても、Flux 回復率と同様の傾向が見られた。複合ファウリングした膜の膜面への塩素とナノバブルの併用洗浄による洗浄効果を図 6 に示す。膜の SEM 画像によると、複合ファウリング形成後の膜面の様子は初期と比較して凹凸のないフラットな状態になっており、膜面全体がバイオフィームとスケールに覆われていることが確認された。洗浄後の膜面は凹凸になり、洗浄効果が見られたものの、数 μm 程度の粒子の残存が確認された。以上のことから、塩素とナノバブルの併用洗浄は複合ファウリングを制御できることが示された。

複合ファウリング制御における併用洗浄の洗浄条件について、蒸留水による純水洗浄および塩素とナノバブルの併用洗浄のいずれにおいても操作圧力と Flux 回復率の間には負の相関関係 ($p < 0.05$) が認められた。洗浄時の圧力が低いほど、洗浄効果は高いことが示された。洗浄時の操作圧力が低いほど、塩素とナノバブルの併用洗浄による洗浄効果が高いことが示されたため、無加圧条件による併用洗浄を検討した。各洗浄剤での 1.5MPa 加圧下における Flux 回復率（蒸留水で 6.5%、ナノバブルで 38%、塩素で 46%、およびナノバブル+塩素で 81%）（図 5）と比較して、無加圧条件での Flux 回復率はそれぞれ、蒸留水で 43%、ナノバブルで 51%、塩素で 58%、およびナノバブル+塩素で 82%と全ての洗浄剤において増加傾向が見られた。ここで、ナノバブルのみによる洗浄の効果を蒸留水による洗浄を差し引くことで算出すると 8%、塩素のみによる洗浄の効果は 15%となり、これらの和は 23%となる。一方で、併用洗浄による洗浄効果は同様に 39%と算出され、加圧条件下と同様に無加圧条件下においても併用洗浄時の洗浄効果は各洗浄効果の和よりも増加する傾向が見られ、相乗効果があることが示唆された。そこで、併用洗浄時に塩素とナノバブルの間に相乗効果があるか検討を行った。一段階目にナノバブル洗浄、二段階目に塩素洗浄を行った場合、Flux 回復率は蒸留水洗浄より一段目で 12%、二段目で 34%向上した。また、逆の順番で一段階目に塩素洗浄、二段階目にナノバブル洗浄を行った場合、Flux 回復率は蒸留水洗浄より一段目で 17%、二段目で 17%向上した。したがって、洗浄順序に関わらず二段目の洗浄効果の向上が確認され、ナノバブルと塩素の相乗的な洗浄効果が示された。また、二段階洗浄においてナノバブル後に塩素洗浄をした場合では、ナノバブルがバイオフィームおよびスケールと膜面の間に侵入することで間隙を作り⁵⁾、塩素の効果を高めたことが考えられた。

<塩素とナノバブルの併用洗浄を適用した膜処理システムの実証と安定性評価>

上記までの検討から、バイオフィームとスケールによる複合ファウリング制御において塩素とナノバブルを併用した洗浄は効果的であり、また洗浄時の操作圧力はかけない方がより洗浄効果が高いという知見が得られた。これに基づいて、ファウリング形成と洗浄を 5 回連続で繰り返し行うことで本洗浄方法の安定性を評価した。加圧、無加圧条件下における連続繰り返し併用洗浄の洗浄効果を図 7 に示す。連続繰り返し洗浄において、膜の Flux は 1 回目のファウリング形成で初期値から 80%程度に低下するまで運転を行い、その後 2 h の洗浄を行った後の Flux を洗浄回数 1 回目の数値として図示した。洗浄後に再びファウリング形成させ、この操作を 5 回繰り返し実施している。無加圧条件下におけるナノバブル洗浄の繰り返し洗浄では、2 セット目から Flux が回復しにくくなっており、5 セット行ったところでは初期 Flux に対して Flux 回復率は 58%と安定的な運転が行えないことが分かった。一方で、塩素とナノバブルを用いた併用洗浄による繰り返し洗浄を無加圧条件下で行ったところ、4 セット目で洗浄後の Flux がやや低下したものの、5 セット行ったところでは Flux 回復率は 91%を維持しており、複合ファウリングを長期安定的に制御可能であることが示された。また、塩素とナノバブルを用いた併用洗浄を加圧条件下でも行ったところ、5 セット後の Flux 回復率は 71%であった。回復率は高くはないものの、無加圧条件での洗浄と比べて膜ろ過処理を中断することなく洗浄できることが期待される。

このように、バイオフィームとスケールによる複合ファウリングの制御において、塩素とナノバブルの併用洗浄では複合ファウリングを制御できることが示された。また、洗浄条件の検討により、洗浄時の操作圧力が洗浄効果に影響を与えることとナノバブルと塩素の併用洗浄時は相乗的な洗浄効果があることが示された。本研究で見出した洗浄方法及び条件は 5 回の繰り返し制御試験において高い安定性を示した。

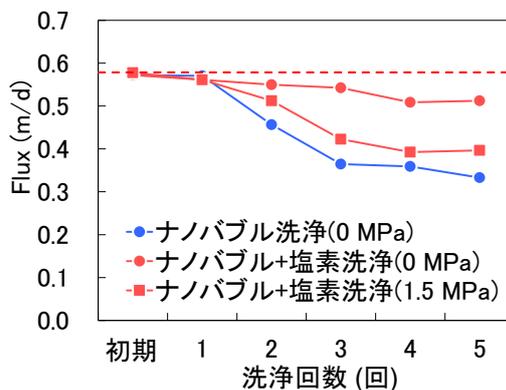


図 7 加圧、無加圧条件下における連続繰り返し併用洗浄の洗浄効果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Masaki OHNO, OKyota WADA, Kazuki TASIRO, Tomohiro KOSE, Tetsuji OKUDA, Kuniaki KAWATA
2. 発表標題 Control of Biofouling Combined with Mineral Scaling on Reverse Osmosis Membrane using Nanobubble
3. 学会等名 The Water and Environment Technology Conference Online 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大野 正貴、田代 和希、小瀬 知洋、奥田 哲士、川田 邦明
2. 発表標題 逆浸透膜におけるスケール複合バイオフィウリング制御へのナノバブルの適用とその洗浄効果
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大野 正貴
2. 発表標題 逆浸透膜におけるスケール複合 バイオフィウリング制御への ナノバブルの適用とその洗浄効果
3. 学会等名 膜工学サロン（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大野 正貴、田代 和希、小瀬 知洋、奥田 哲士、川田 邦明
2. 発表標題 逆浸透膜におけるスケール複合バイオフィウリング制御へのナノバブルの適用とその洗浄効果
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2021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
---------	---------