

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 22 日現在

機関番号：32641

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24860056

研究課題名(和文)新規バイオポリマー吸着剤による膜閉塞抑制手法の開発

研究課題名(英文)Prevention of irreversible membrane fouling by novel biopolymer adsorbent

研究代表者

山村 寛 (Yamamura, Hiroshi)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：40515334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：低圧MF/UF膜ろ過法は、従来の砂ろ過法と比較して精密な固液分離が望めることから次世代の浄水技術として注目されている。一方、膜ファウリングの発生が膜ろ過法の普及を阻む問題となっており、膜ファウリング原因物質を効率的に取り除く前処理技術の開発は喫緊の課題である。我々は、バイオポリマー吸着性能を有する新規樹脂を見だし、膜ろ過の前処理としての有効性について確認した。また、新規樹脂及び市販の陰イオン交換樹脂についてバイオポリマー吸着能を比較検討した結果、開発樹脂は市販樹脂の4倍のバイオポリマー除去能を有し、可逆的膜ファウリングの進行を75%抑制できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Application of low pressure driven membranes (i.e., MF/UF) to drinking water treatment has been receiving a lot of attention and is already being practiced all over the world. The main drawback of this technology is membrane fouling, which is a major obstacle to widespread use of this technology throughout the world. In this study, we newly developed a "carbohydrate adsorbent" by using a plastic polymer having high affinity with hydrophilic organic matters and examined their performance. A series of batch adsorption experiments showed high performance of the biopolymer adsorbent. It was clarified that the adsorbent have higher affinity for hydrophilic organic matter than for hydrophobic organic matter. Pretreatment by adsorption of the raw water for membrane filtration 41% prevented the degree of the physically irreversible fouling.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：膜ファウリング 浄水処理 前処理 吸着材

1. 研究開始当初の背景

現在の世界の都市部における水代謝システムは、大量輸送・大量消費を前提とした一過型の上下水道施設を基に構成されている。しかし、各地で頻発する水不足、水道水源の汚染、クリプトスポリジウムによる集団感染など、一過型の都市水代謝システムには近年多くの綻びが目立ち始めている。今後安全で良質な水を確保し続けていくためには、下水再利用や多元給水 (Tambo, 2003; Asano, 1998; Okun, 1997) 等を積極的に導入した新たな水代謝システムの導入が必要となってくる。膜による用排水処理は処理水質を飛躍的に向上させることができる一方で施設の小型化・分散化が容易に可能である (Mallevalle et al., 1996) ことから、水の再利用を前提とした新たな水代謝システムの基盤要素技術となりうる潜在力がある。しかし、使用継続に伴う膜の閉塞によって運転コストが高くなるために、未だ広範な普及には至っていないのが現状である。

これまで、膜閉塞抑制を目的として、既存の水処理プロセスと膜とを組み合わせた「ハイブリット膜ろ過システム」が提案され、様々に試行されてきた。既存のプロセスでは、(1)オゾンや促進酸化法による「酸化分解」、(2)活性炭による「吸着」、(3)「凝集・沈殿」等を膜前段に設置することで、膜閉塞の抑制を試みた例が多い。「酸化分解」は効果的に膜閉塞が抑制出来る一方、膜透過水中の生物同化可能有機炭素の増加や発ガン作用を有する臭素酸等の副生成物の生成が指摘されている。「活性炭」は、バイオポリマーのような高分子成分は除去できず、添加した活性炭により、かえって膜閉塞が加速する例が散見される。「凝集沈殿」は、有機物が良好に除去される凝集条件と、膜閉塞が抑制される凝集条件が一致しないことが明らかになっており、最適凝集条件の決定に多大な困難を伴う。以上より、未だ簡単かつ確実に

に膜閉塞を抑制しうる前処理プロセスが提案されていないのが現状である。

2. 研究の目的

申請者らは、膜閉塞は膜閉塞を引き起こす成分を明らかにした上で、その成分にターゲットを絞った適切な前処理を実施することで膜閉塞の進行を抑制することが出来ると考え、これまでに膜閉塞物質や膜閉塞機構を解明すべく、鋭意研究を行ってきた。我々がこれまでに行った研究により、様々に存在する水中有機物のうち、バイオポリマーが主に膜閉塞の進行に寄与することを明確に示し、世界中の研究者が 20 年来取り組んできた膜閉塞物質の主要画分に関する議論に決着をつけた。従って、膜閉塞原因物質であるバイオポリマーを効率的に吸着・除去できる手法が存在すれば、膜閉塞成分を大幅な低減が可能となり、膜処理技術の適用範囲の大幅な拡大、及び持続可能な新たな都市水代謝システムの構築に資すること大となる。以上の背景に基づき、本申請課題では、「新規バイオポリマー吸着剤による膜閉塞抑制手法の開発」に関する研究を行う。

3. 研究の方法

3.1 対象原水

本実験では 2 つの模擬原水と実原水の計 3 種類のサンプルについて、吸着性能を評価した。模擬原水はアルギン酸ナトリウム及びフミン酸 (Aldrich 製) をそれぞれ TOC = 4mg/L になるように超純水に溶解させ、炭酸水素ナトリウムを 0.1mol/L 添加することで PH = 7.3 に調整した。実原水は茨城県 K 浄化センター内の実原水を採取し、懸濁成分を除去するために、公称孔径 1.0 μ m の PTFE 製フィルタでろ過したものをを用いた。

3.2 膜ろ過実験

実原水 (Run1) 及び吸着処理 (攪拌時間: 2 時間、添加量: 5g/L) した実原水 (Run2) を用いて膜

ろ過運転をした。膜は、公称孔径 0.1 μ m のポリフッ化ビニリデン (PVDF: 旭化成ケミカルズ 製) の MF 中空糸膜 (6.5 \times 10⁻³m²) を用い、膜ろ過 Flux を 2m³/m²/日に設定し、定流量ろ過で運転を行った。ろ過実験中 30 分に 1 回 1 分間の逆洗を行うことで、膜面に堆積したケーキ層の除去を行った。また、不可逆的な膜ファウリングの進行度を評価するために、運転終了後、逆洗を行った後に純水透過性能を測定し、不可逆的なろ過抵抗値を算出した。

4. 研究成果

4.1 バイオポリマー吸着材の選定

本申請課題では、自然水に含まれる有機物からバイオポリマーを選択的に吸着する樹脂を開発し、膜閉塞の主成分であるバイオポリマーを膜の前段で吸着除去する新規膜前処理プロセスを提案する。具体的には、(1) バイオポリマーと親和性の高い官能基の探索、(2) 官能基へバイオポリマー選択性の付与、(3) 吸着剤の作成、(4) 運転ソフトの開発、及び(5) プロセスの検証を目的として研究を実施した。

平成 25 年度にはアルギン酸をバイオポリマー代替有機物として官能基の探索試験を行い、アルギン酸中に含まれるカルボキシル基と窒素を含む官能基間に静電的な強い相互作用が存在することを見いだした。様々な官能基を有するポリマーを用いて回分吸着試験を実施した結果、2 級アミンを有する有機物と非常に高い親和性があることが明らかになった。一方で、本研究により見いだした官能基 (2 級アミン) はフミン酸とも強い相互作用を有することが回分吸着実験によって明らかになった。これにより、実原水への適用は本樹脂では困難であることが予想される。

この官能基 (2 級アミン) にバイオポリマーへの選択的吸着性能を保持させるために、

バイオポリマーと親和性が高く、フミン酸との親和性が低い高分子材料によってアミン基を抱埋したものを作成し、吸着性能を評価した。その結果、有機物濃度 3mg/L 以下の領域において、バイオポリマーの選択的吸着性能を示すことが明らかになった (図-1)。

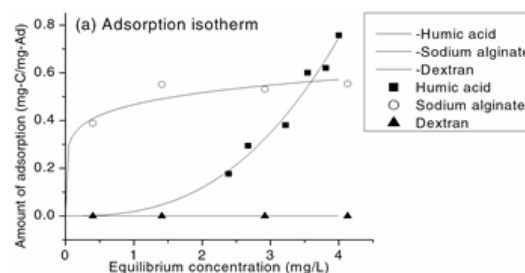


図-1 フミン酸 (■)、アルギン酸 (○)、デキストラン (▲) の吸着等温線

4.2 開発樹脂の吸着性能評価

樹脂の吸着性能を検討するために、アルギン酸ナトリウム及びフミン酸の吸着速度試験結果を図-2 に示す。図-2 より、樹脂によりアルギン酸ナトリウム及びフミン酸が吸着されることが明らかとなった。アルギン酸ナトリウムの吸着等温線を作成した結果 (図-1)、Langmuir 式と高い相関を示すことが明らかになった。このことからアルギン酸ナトリウムの樹脂への吸着は物理的な吸着であり、単層吸着であることが示唆された。

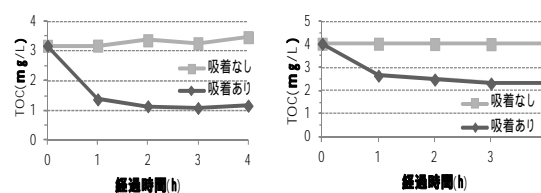


図-2 吸着速度試験

(左図: フミン酸 右図: アルギン酸ナトリウム)

茨城県 W 川より採取した湖沼水を用いて新規吸着剤による回分吸着実験を行った。Liquid Chromatography-Organic Carbon Detection (LC/OCD) により有機物の分

子量分布を分析した結果を図-3 に示す。原水のクロマトグラムを見ると、大きく3つのピークが存在することがわかる。25～35分付近のピークがバイオポリマーのピークであり、印旛沼表流水には多量のバイオポリマーが含まれていたことがわかる。また、35～45分付近にフミン酸の存在を示すピークも見られることから、多用な有機物により構成されていることが明らかになった。表-3 に各クロマトグラムから算出したバイオポリマー及びフミン酸の濃度、及び除去率を示す。表-1 中のバイオポリマー除去率を見ると、開発樹脂では46%のバイオポリマーが吸着除去された一方、開発樹脂以外は10%の除去に留まった。このことから、開発樹脂は、通常のイオン交換樹脂にはない、バイオポリマー吸着性能を有していることが明らかになった。表-1 中のフミン酸除去率を見ると、6種類すべての樹脂で高い除去率を達成出来たことがわかる。IRA400、IRA410、IRA910 及びA860 は99%以上の除去率を示した一方で、開発樹脂は78%の除去に留まった。これらの結果から、開発樹脂のフミン酸除去性能は、市販樹脂と比較して低いことが明らかになった。

これにより、フミン質との競合を避ける一方で、バイオポリマーを効率的に除去出来る吸着剤の開発に成功した。

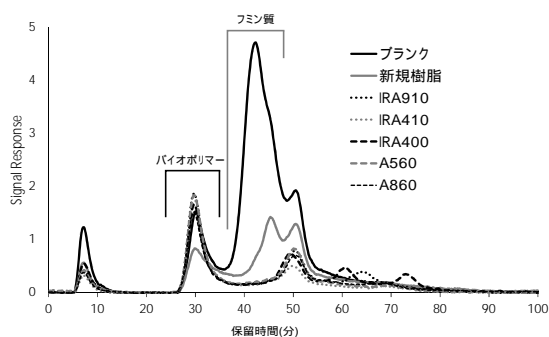


図-3 LC-OCD 分析結果

表-1 DOC、バイオポリマー及びフミン質の除去率

	DOC		バイオポリマー		フミン質	
	値(ppm-C)	除去率(%)	値(ppm-C)	除去率(%)	値(ppm-C)	除去率(%)
ブランク	3.6		0.4		1.8	
新規樹脂	1.7	53	0.21	46	0.37	79.4
IRA400	1.5	58	0.34	12	0.001 <	99.9 >
IRA410	1.0	72	0.34	12	0.001 <	99.9 >
IRA910	1.3	64	0.37	13	0.001 <	99.9 >
A860	1.0	72	0.35	11	0.001 <	99.9 >

4.3 物理的に不可逆的な膜ファウリング抑制能力

バイオポリマー除去性能の異なる2種の樹脂（開発樹脂及びIRA400）を用いて回分吸着処理を行った水について、膜ろ過試験を行った結果を図-4 に示す。IRA400 及び開発樹脂共に、不可逆的膜ファウリングの進行を抑制出来たことがわかる。抑制効果は開発樹脂の方がIRA400 よりも1.5倍高いことから、不可逆的膜ファウリングの抑制は、フミン酸の除去よりも、バイオポリマーの除去に起因するものと推測する。46%のバイオポリマー除去により、運転時間を約4倍延長できることが明らかになった。

親水性高分子によるコーティングを実施していないイオン交換樹脂についてはバイオポリマーの除去が認められなかった一方で、2級アミンを親水性高分子でコーティングした樹脂については、50%程度のバイオポリマーが減少することが明らかになった。

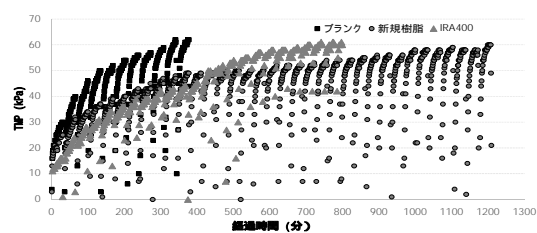


図-4 TMP の経時変化 (ブランク、新規樹脂及びIRA400)

5. 研究の総括

本研究の主目的である「吸着剤の開発」を達成し、当初計画の想定を超える選択性能を持つ樹脂を開発することに成功した。当

初の予定では、官能基単独でバイオポリマーとの高親和性、高選択性を持たせるつもりだったが、官能基単独では選択性に乏しいことが問題となり、ポリマーアロイ技術を応用した官能基のポリマーキャップにより選択性を付与する方法に至った。本研究で用いた手法は他に報告例がなく、官能基を変えることで様々な吸着剤に選択性を持たせることが出来ることから、これまでの吸着プロセスに革新をもたらす可能性がある。

次年度以降、バイオポリマー選択吸着剤を大量に作成し、埼玉県内の浄水場に設置したパイロット膜ろ過装置を用いて、長期安定性試験、繰り返し樹脂回復試験を実施する。年間を通して運転することで、水質の変化や樹脂の劣化など、実際の膜ろ過運転で使用する際の問題点を抽出すると共に、さらなる樹脂能力向上に向けて、吸着性能や選択性を改良する。また、活性炭に変わるジオスミン、2-MIB 吸着剤の開発を目的として、ポリマーキャップ型新規イオン吸着剤の開発に向けた基礎的検討を開始する予定である。

6 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

[1] Hiroshi Yamamura, Katsuki Kimura, Yoshimasa Watanabe, Seasonal variation of effective chemical solution for cleaning of ultrafiltration membrane treating surface water, Separation and Purification Technology, in press, 2014

[2] Hiroshi Yamamura, Kenji Okimoto, Katsuki Kimura, Yoshimasa Watanabe, Hydrophilic fraction of natural organic matter causing irreversible fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes, Water Research, 54, 2014, 123-136.

〔学会発表〕(計 3 件)

[1] Hiroshi Yamamura, Kenta Koshimidzu, Yoshimasa Watanabe, Prevention of irreversible membrane fouling by novel biopolymer adsorbent, 7th IWA Specialised Membrane Technology Conference and

Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse, Toronto, 26 - 29 August (2013)

[2] Hiroshi Yamamura, Katsuki Kimura, Yoshimasa Watanabe, Mechanisms involved in accumulation of carbohydrate-like substances on the surface of polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane, 4th Asia-Pacific Young water professional conference, (2012).

[3] Hiroshi Yamamura, Kumiko Higuchi, Katsuki Kimura, Yoshimasa Watanabe, Time-course changes of inorganic matters causing physically irreversible fouling in microfiltration membranes with different pore size, Particle Separation Conference , Berlin, June 18-20, (2012).

〔図書〕(計 2 件)

[1]山村寛、木村克輝、膜を利用した浄水処理技術に関する最新研究動向、「水環境学会誌」Vol.36(A) No.12

[2]山村寛、渡辺義公、膜ファウリングの素性と制御技術 ~原因物質・発生メカニズム・対処方法、水処理膜の製膜技術と材料評価, (2012).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

[1]名称：バイオポリマー吸着性組成物、およびそれを用いた水処理方法
発明者：山村寛、渡辺義公、涌井孝、藤原直樹
権利者：中央大学、クラレ株式会社
種類：
番号：特願 2 0 1 3 - 2 4 3 1 4 9
出願年月日：2 0 1 3
国内外の別：国内

[2]名称：親水性高分子吸着材およびそれを用いた水処理方法
発明者：山村寛、渡辺義公、涌井孝、藤原直樹
権利者：中央大学、クラレ株式会社
種類：
番号：特願 2 0 1 3 - 2 4 3 1 5 0
出願年月日：2 0 1 3
国内外の別：国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

<http://yamamura.waterblue.ws/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

山村 寛 (Yamamura Hiroshi)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：40515334