

〈特集〉

海水淡水化 RO 膜プラントにおける有機物類の挙動と
膜ファウリング指標としての計測制御への適用の展望

林 益 啓

水 ing(株) 研究開発センター

(〒251-8502 藤沢市本藤沢4-2-1 E-mail: hayashi.masuhiro@swing-w.com)

概 要

海水淡水化 RO 膜において、ファウリングは極めて重要な課題であるが、有用かつ簡便なファウリング指標は見当たらない。我々は、特に微生物の代謝物を測定対象とした水質項目、具体的には TEP、バイオポリマー、EEM などに着目し、海淡 RO 膜ファウリング指標化を試みている。その取り組みを紹介し、今後の計測制御への適用の展望を述べる。

キーワード：海水淡水化 RO、ファウリング指標、TEP、バイオポリマー、EEM

原稿受付 2016.4.13

EICA: 21(1) 7-10

1. は じ め に

1.1 海水淡水化 RO 膜のファウリング

RO 膜法を用いた海水淡水化（以下、海淡）の前処理として、近年、UF 膜処理の導入が進みつつあるが、2001～2013 年に建設された新規大規模海淡 RO プラントのうち、UF 膜処理のシェアは 30% であり、コスト等の観点から未だ砂ろ過が前処理の主流となっている¹⁾。しかし、砂ろ過のみでは海水中の溶存有機物などが十分に除去されず、後段の RO 膜のファウリングが顕著に起こることがある^{1,2)}。

海淡 RO ファウリングは、現在の通説として、次のように起こると考えられている³⁾。(i) 膜面に溶存有機物類が付着し、膜面をコンディショニングする。(ii) コンディショニングされた膜面に海洋細菌などの微生物が付着し、膜面で増殖する。(iii) 微生物の代謝物によりさらに膜面の有機物が増え、供給水中の有機物類と微生物が付着し易い状態になる。このように膜面に有機物類と微生物が付着、増加（増殖）し、透水性が著しく悪化した状態が所謂バイオフィアリングである。このバイオフィアリングを抑制することがプラントの運転管理上、重要となる。

バイオフィアリング抑制のための方法として、前述のメカニズムより、有機物類の負荷を制御することがまず重要になると考えられる。ここで、負荷を制御するということは、すなわち、制御するための水質指標が必要ということである。

1.2 海水淡水化 RO 膜のファウリング指標の課題

現在、海淡 RO 膜の一般的なファウリング指標としては、TOC (Total organic carbon) や SDI (Silt density index) などがある。しかしながら、これらの値については、十分な水準を満たしていても、顕著にファウリングが発生する場合がある。この原因として、TOC などは総合的な有機物指標であり、ファウリングに寄与する有機物も、寄与しない有機物も、差別なく測定していることが考えられる。また、SDI についても、本指標は供試水を 0.45 μm のメンブランフィルターで定圧ろ過した際の、ろ過速度の変化を基にした指標であり、メンブランフィルターでろ過抵抗を持つものであれば、有機物も無機物も測定対象となることなどが問題である。

そこで我々は海淡 RO 膜のファウリング指標の確立を目的とし、新たなファウリング指標として、有機物の特定の画分を捉えた指標、かつ、前述のファウリングのメカニズムから微生物の代謝物を測定対象とする指標に着目した。具体的には、透明細胞外重合物質粒子 (Transparent exopolymer particles: TEP)、バイオポリマー (Biopolymer)、励起・蛍光マトリックス (Excitation emission matrix: EEM) を利用して測定される溶解性微生物副産物 (Soluble microbial by-product-like material: SMP) などである。

本稿では、上述の指標候補の海淡 RO 膜ファウリング指標化に向けた取り組みを紹介し、今後の計測制御への適用の展望を述べる^{4,5)}。

2. ファウリング指標としての適性の検討方法

2.1 ファウリング指標として満たすべき条件

我々はファウリング指標として満たすべき条件を次の通り設定した。

- (i) 海水およびプラント内で特定の有機物画分の挙動を鋭敏に捉え、指標の値の変動幅が十分である。
- (ii) RO 膜ファウリング速度との相関性が高い。

2.2 新規ファウリング指標候補の概要

今回着目した各指標候補の有機物類について、分析方法を踏まえて概説する。分析方法は異なるものの、基本的にすべて微生物の代謝物を主たる測定対象とした有機物類指標である。

(1) TEP

TEP とは透明の酸性ムコ多糖類であり、主に藻類や細菌の代謝物、またその集合体である。分析は Passow らの方法に準じた⁶⁾。試料を、孔径 $0.4\ \mu\text{m}$ のポリカーボネートフィルターで吸引ろ過し、フィルター上の画分をアルシアンブルーで染色した。染色したろ紙をピーカー内で 80 w/w% 硫酸に 2 時間浸漬し、抽出液の 787 nm 吸光度を測定した。得られた吸光度より、キサントゲム (XG) で作成した検量線から、TEP 濃度をキサントゲム換算濃度で求めた。本稿では試料を前ろ過せずに上述の分析をしたものを TEP、予め孔径 $1\ \mu\text{m}$ ガラス繊維ろ紙 (GF/B) で前ろ過してから分析したものを S-TEP と称する。

(2) バイオポリマー

バイオポリマーとは概ね 20 kDa 以上の分子量を有する親水性の高分子有機物である。孔径 $0.5\ \mu\text{m}$ の PTFE メンブランフィルターで前ろ過した試料を、サイズ排除カラムを備えた LC-OCD (Liquid Chromatography with Organic Carbon Detector, DOC-Labor) を用いて測定した。

(3) EEM/RegionIV

EEM とは励起波長を変化させながら蛍光強度をスキャンすることで得られる Fig. 1 に示すようなマトリックスであり、水中の蛍光性溶存有機物を測定できる。Chen らによる観察有機物の特徴により分類した領域 (Region) も併せて示した⁷⁾。分析には蛍光分光光度計 Aqualog (HORIBA) を使い、励起側分光器スリット幅は 5 nm とし、励起波長を 240~800 nm (3 nm 刻み) で変化させ、蛍光波長 247~829 nm (5 nm 刻み) の蛍光強度を測定した。EEM の中でも特に SMP が現れるとされる RegionIV に着目し、本領域における蛍光強度の和 (総強度) を指標とした。

2.3 試験方法

前述のファウリング指標候補 (水質項目) が、主として条件 (i) および (ii) を満足するかを確認するため、東京湾岸に位置するパイロットスケール海淡水プラント (Photo 1) を約 1 年間に亘って運転し、以下の項目を検討した。

- (i) 海水およびプラント内での各水質項目の挙動の把握。
- (ii) RO 膜供給水質と RO 膜ファウリング速度の相関の把握。

以下、検討項目 (i) の結果について紹介する。

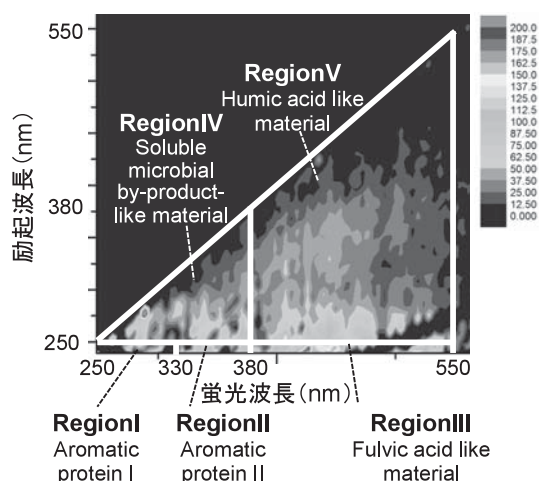


Fig. 1 An example of EEM of seawater and boundaries for five regions



Photo 1 Pilot-scale SWRO plant in Tokyo Bay

3. ファウリング指標としての適性

3.1 海水における各水質項目の挙動

東京湾海水 (プラント原水) における各指標候補の有機物類と、比較のための水質項目 (TOC, DOC, フミン質) の挙動を 5 月から翌年 2 月にかけて調査した。ここで、フミン質は LC-OCD で測定した値、DOC は予め孔径 $1\ \mu\text{m}$ ガラス繊維ろ紙 (GF/B) で前

ろ過して測定した TOC 値である。

試験期間における海水中の各有機物類の平均濃度は、TOC : 1.8 mg/L, DOC : 1.3 mg/L, TEP : 1,400 $\mu\text{g-XG/L}$, S-TEP : 200 $\mu\text{g-XG/L}$, バイオポリマー : 200 $\mu\text{g/L}$, フミン質 : 640 $\mu\text{g/L}$ であった。また、TOC に占める平均割合 (炭素換算) は TEP : 32%, S-TEP : 8%, バイオポリマー : 16% 程度であり、それぞれ有機物のうちの一部を測定対象としていることが分かる。

各水質項目の濃度 (強度) の変動を 9 月 22 日の値を 1 とした比率に換算し、Fig. 2 に示す。季節変動は有機物類に依らず概ね類似しており、赤潮が発生する夏季に高い傾向であった。ただし、S-TEP などは 11 月頃にも一時高い傾向を示した。また、濃度 (強度) 比率の変動幅は、TOC, DOC よりも、TEP, S-TEP, バイオポリマー, EEM/RegionIV の方が顕著であった。

これより、これらの有機物類指標は、TOC や DOC などの包括的指標に比べて、海水中の特定の有機物類の挙動を鋭敏に捉えられるため、海淡水プラントの水質監視指標として有力であると示唆された。

3.2 無薬注および凝集砂ろ過における挙動

本試験では、RO 膜前処理として無薬注および凝集砂ろ過を行なった。なお、凝集剤には、海淡水分野で一般的な塩化第二鉄 (FeCl_3) を用いた。

各水質項目の砂ろ過における除去率を凝集剤の有無に分けて、Fig. 3 に示す。凝集剤有の場合、砂ろ過における平均除去率は高い順に、TEP : 80%, S-TEP : 59%, バイオポリマー : 48%, EEM/RegionIV : 44%, TOC : 36%, DOC : 23% フミン質で 14% と、有機物類により大きく異なった。さらに、凝集剤の効果についても、S-TEP やバイオポリマーではその効果が顕著 ($p < 0.01$) であるのに対し、EEM/RegionIV では効果が見られなかった。

これらの結果は、有機物の中でも前処理方法により除去され難い画分とされ易い画分が存在することを明示している。例えば、今回の凝集砂ろ過では、分子量の小さなフミン質は除去され難かったが、分子量の大きなバイオポリマーは比較的除去され易かった。本稿では砂ろ過のみの結果の紹介であるが、別途、UF 膜を用いた RO 膜前処理においても、同様の傾向が見られた。

これらの結果は、TEP やバイオポリマーなどの有機物類指標が、海淡水プラント内で TOC や DOC に比べて、鋭敏な挙動を示す指標であることを示している。

3.3 有機物類指標の分析方法による違い

今回新規指標候補とした TEP, バイオポリマー,

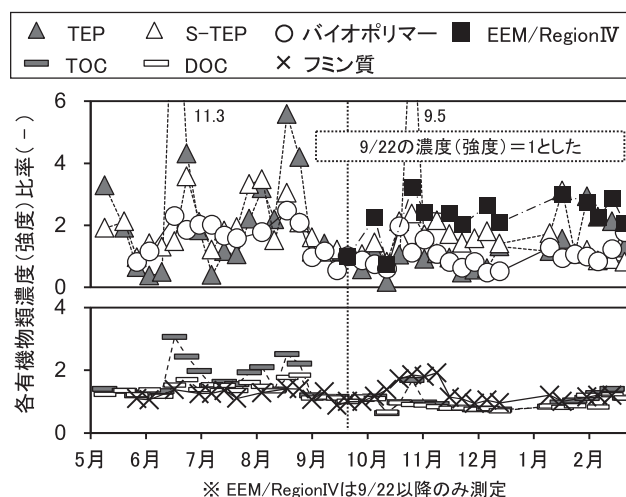


Fig. 2 Change ratios of concentration or intensity of various organic matter in the seawater

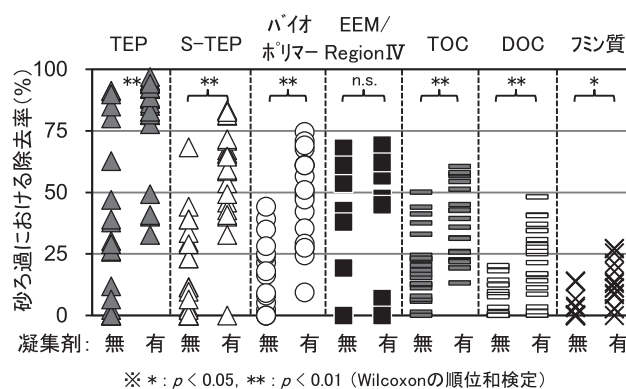


Fig. 3 Removal of various organic matter by the sand filtration

EEM/RegionIV はいずれも微生物の代謝物を主たる測定対象とした有機物類指標である。しかし、TEP は測定原理上、アルシアンブルーで染色される酸性ムコ多糖類であるが、バイオポリマーは LC-OCD でサイズ排除カラムにより 20 kDa 以上の親水性有機物として分画されたものに過ぎず、糖類の他にタンパク質も含む。また、EEM で測定できる物質は蛍光性の有機物 (主にタンパク質) に限られる。それ故、同様に微生物の代謝物を主たる測定対象としてはいても、決して同じ物質を測定しているわけではない。特に TEP とバイオポリマーは国際学会レベルでも、同じ性質の有機物類として扱われているケースが多く見受けられるが、測定原理上、当然ながら別個に扱うのが望ましい。このことは、3.1, 3.2 で示した海水およびプラントにおけるこれらの有機物類指標の挙動の差異からも窺える。

以上に示した海水およびプラント内での挙動より、これらの指標は 2.1 の条件 (i) 「海水およびプラント内で特定の有機物画分の挙動を鋭敏に捉え、指標の

値の変動幅が十分である」ことを満足していると言える。しかしながら、その挙動は測定方法の違い故に幾分異なるため、海淡ファウリング指標として活用できる新規指標を見出すために、さらに条件(ii)「RO膜ファウリング速度との相関性が高い」ことを満足することが重要となる。

本件について我々は別途、RO膜供給水質とRO膜ファウリング速度の相関の把握を目的とした検討を行なっているが、本稿執筆時には未発表につき別稿に譲ることとする。

4. 計測制御への適用の展望

これまでの取り組みから我々は海淡 RO ファウリング指標として適用可能性の高い指標を見出してきた。RO膜ファウリング速度との関係から、RO膜の安定運転のために満たすべき水質条件を、例えば、RO膜を薬品洗浄せずに1年間運転するには、RO膜供給水中のバイオポリマー濃度は $0.0 \mu\text{g/L}$ 以下、半年間であれば $0.1 \mu\text{g/L}$ 以下といった様に予め設定することができる。次に、この水質条件を満たすようなRO膜前処理の選択、あるいは前処理の運転条件、例えば砂ろ過であれば凝集剤の注入率などの設定をすることになる。

今回、紹介した新規指標候補は、Fig. 2の通り TOCなどに比べて、海水(原水)中での経日変動が大きい。また、一日の間でも値は $\pm 50\%$ といったレベルで変動することがある。それ故に、プラントにおいて運転制御に用いるには、手分析ではなく、迅速かつ簡便に(自動的に)計測可能であることが望ましい。

今回の指標候補については、まず TEP は慎重なる過工程と染色工程を伴い、分析操作に熟練を要することから、このままの方法では自動化はやや厳しい。また、バイオポリマーについては、前処理がほぼ不要の機器分析であることから、自動化はさほど難しくはな

いと考えられるが、感度を求めると装置が高額となる。EEMは、前処理不要の機器分析であり、かつ、分析装置(蛍光分光光度計)も比較的安価であり、分析操作的には計測制御には取り入れ易い。ただし、TEPとバイオポリマーについても、分析工程の簡易化、あるいは濃度と相関のある代替指標を用いることで計測制御に取り入れることも可能と考えている。

今後、ファウリング指標としての有用性と自動計測化によるコストメリットを十分に鑑みた上で、今回紹介した有機物類指標の計測制御への適用を検討していく。

参考文献

- 1) L. O. Villacorte: Algal Blooms and Membrane Based Desalination Technology, CRC Press, pp. 1-296 (2014)
- 2) M. G. Khedr: Membrane fouling problems in reverse-osmosis desalination applications, International Desalination and Water Reuse Quarterly, Vol. 10, No. 3, pp. 8-17 (2000)
- 3) E. Bar-Zeev, U. Passow, S. R. Castrillón and M. Elimelech: Transparent exopolymer particles: from aquatic environments and engineered systems to membrane biofouling, Environmental Science & Technology, Vol. 49, pp. 691-707 (2015)
- 4) 林 益啓, 島村和彰, 三好太郎, 松山秀人: 海水淡水化前処理としての砂ろ過における種々の有機物類の除去性の検討, EICA, Vol. 20, 2/3, pp. 27-30 (2015)
- 5) 林 益啓, 島村和彰, 三好太郎, 松山秀人: 海水淡水化における種々の有機物類のファウリング指標化の検討, 第50回日本水環境学会年会 予稿集, p. 271 (2016)
- 6) U. Passow and A. L. Alldredge: A dye-binding assay for the spectrophotometric measurement of transparent exopolymer particles (TEP), Limnology and Oceanography, Vol. 40, pp. 1326-1335 (1995)
- 7) W. Chen, P. Westerhoff, J. A. Leenheer and K. Booksh: Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter, Environmental Science & Technology, Vol. 37, No. 24, pp. 5701-5710 (2003)