

下水処理水の飲用再利用：目詰まりした逆浸透膜を海水で安価に洗浄する技術の開発

代表研究者：山口大学大学院創成科学研究科循環環境工学分野 准教授 鈴木 祐麻

1. はじめに

人口増加による水需要の増加や地球温暖化による降水日数の減少により、世界各地で飲用水の不足が今後ますます顕在化することが予想されている。その対策として、逆浸透膜（RO 膜）を用いた下水処理水の間接・直接飲用再利用が着目されている¹⁾。下水処理水の間接・直接的な飲用再利用はシンガポールやアメリカのテキサスなど一部の地域でのみ行われている²⁾⁴⁾のが現状であり、既に我が国を含む世界各地で広く行われている RO 膜を用いた海水淡水化に比べると普及率は低い。しかし、下水処理水の浸透圧は海水のそれより低いために低い操作圧力で運転ができること、そして内陸の都市でも安定した供給が可能なことなど下水処理水の水資源としての長所は多く、RO 膜を用いた下水処理水の間接・直接飲用再利用はこれから徐々に普及すると考えられる。

飲用利用を目的とした既存の下水処理水の再利用プロセスでは RO 膜の前処理として 0.1 – 0.4 μm の孔径を有する精密ろ過膜（MF 膜）を用いることが多い（図 1）²⁾⁴⁾。しか

し、MF 膜ではバイオポリマーやフミン物質などの溶存有機物を効果的に除去することができないため、これらの溶存有機物によるファウリングが問題となっている²⁾⁴⁾。そして、下水処理水による RO 膜のファウリングに関する研究成果は本研究者を含む多くの研究者⁵⁾¹¹⁾により報告されており、1) バイオポリマーが主なファウラントであること、2) バイオポリマーの中でもアルギン酸などの酸性多糖類が BSA などのタンパク質よりもファウリングを促進すること、そして

3) カルシウムイオンはアルギン酸のカルボキシ基を架橋することで RO 膜のファウリングが促進することが明らかとなっている。その一方で、これらの知見を踏まえてファウリングした RO 膜を洗浄する際に用いる洗浄剤についても多くの研究成果があり、現在多くの処理場で用いられているアルカリ以外にもキレート剤、酵素、塩化ナトリウムなどが文献に報告されている¹²⁾。

本研究では上述した洗浄剤の中から塩化ナトリウムに着目し、さらに塩化ナトリウムを高濃度に含む海水の洗浄剤としての利用を検討した。塩化ナトリウムを洗浄剤としてアルギン酸でファウリングした RO 膜の洗浄を検討した文献¹²⁾によると、塩化ナトリウムの洗浄メカニズムはファウリング層にてアルギン酸を架橋しているカルシウムイオンが洗浄剤に含まれるナトリウムイオンとイオン交換することによるアルギン酸の架橋構造の崩壊である（図 2）。しかし、実際の下水処理水でファウリングした RO 膜の洗浄剤として海水が



図 1 下水処理水の再利用における逆浸透膜のファウリング

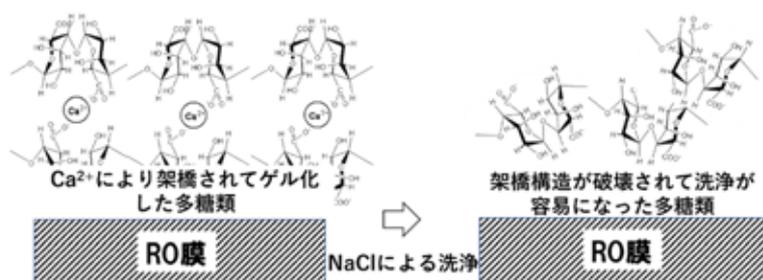


図2 本研究で検証するアルギン酸の洗浄メカニズム

有効であるか否かを結論づけるためには検討すべき課題は数多い。例えば、海水にはナトリウムイオンのみならずカルシウムイオンなどのアルギン酸を架橋する多価イオンも多く含まれている。つまり、海水にはアルギン酸の架橋構造を崩して洗浄効果に正の影響を与えるナトリウムイオンなどの一価イオンとアルギン酸を架橋して洗浄効果に負の影響を与える多価イオンの両方が存在するため、海水全体としての洗浄効果は不明である。これらの考えに基づいて、本研究では塩化ナトリウム水溶液および人工海水を用いて、アルギン酸でファウリングした RO 膜の洗浄実験を行った。そして、上述した洗浄の際の操作因子の影響を評価すると共に、現在多くの処理場で用いられているアルカリ洗浄との比較を行った（目的1）。

ポリアミド系複合 RO 膜の問題点の一つとして、ポリアミド活性層にはナノスケールレベルの欠陥が存在し、汚染物質が移流により RO 膜を透過してしまうことが挙げられる。例えば RO 膜はウイルスに対して高い除去効率を示すが、その一部はナノスケールレベルの欠陥により RO 膜を透過するために除去率は 100%ではないことが知られている^{13)・15)}。また、ナノスケールレベルの欠陥が存在することは、ろ過実験データのモデリングを試みた結果からも支持されている^{16)・18)}。代表研究者らは近年の研究において RO 膜に存在するナノスケールレベルの欠陥を簡易に修復し、透水性を低下することなく汚染物質の除去率を効果的に向上する「ナノスケールバンドエイド」を開発した¹⁹⁾。具体的には、少量のポリビニルアルコール（PVA）水溶液をろ過することで RO 膜に存在する欠陥を PVA で塞ぎ、グルタルアルデヒドで PVA の安定化を行った。その結果、透水性を損なうことなく 2.0 MPa における NaCl およびローダミン-WT の透過量を約 67%および約 85%減らすことができた。この結果は、実際の下水処理水を RO 膜で処理した際に下水処理水に含まれる多糖類やタンパク質などのバイオポリマーが「ナノスケールバンドエイド」として RO 膜に存在するナノスケールレベルの欠陥を塞ぎ、透水性を損なうことなく溶質除去率が向上する可能性を示唆している。そこで本研究では、透水性の低下が無視できる程度のファウリング初期における膜性能（透水性および溶質除去率）を実際の下水処理水を用いて評価すると同時に、アルカリ、塩化ナトリウム、そして海水で洗浄を行った際の「ナノスケールバンドエイド」の安定性を評価した（目的2）。

2. 実施内容

実験は室温 ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) で行い、水溶液の調整には比抵抗 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の超純水 (Direct-Q UV, メルク (株)) を用いた。アルギン酸ナトリウム (10 g/L で $80 - 120 \text{ cP}$) は富士フイルム和光純薬 (株) の一級試薬を使用し、人工海水は大阪薬研 (株) のマリンアート SF-1 を超純水で溶解して調整した。マリンアート SF-1 の成分表から計算したカチオン濃度は、 $\text{Na}^+ 4.4 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 、 $\text{K}^+ 9.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $\text{Li}^+ 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $\text{NH}_4^+ 8.7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 、 $\text{Mg}^{2+} 4.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $\text{Ca}^{2+} 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $\text{Sr}^{2+} 8.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $\text{Co}^{2+} 8.4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 、 $\text{Mn}^{2+} 3.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 、 $\text{Al}^{3+} 3.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 、そして $\text{Fe}^{3+} 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ であり、調整した人工海水の pH は約 8 であった。その他の使用した試薬はナカライテスク (株) あるいは富士フイルム和光純薬 (株) の特級試薬である。

2.1 使用した RO 膜

本研究で使用した RO 膜は、m-フェニレンジアミンと塩化トリメソイルをモノマーとして用いた界面重縮合反応により形成されたポリアミド活性層を有する市販の RO 膜である。この RO 膜の表面は親水性のポリビニルアルコールでコーティングされており、低ファウリングの RO 膜として多くの文献で使用されている。エレメントを解体することで得た平膜を超純水で洗浄して保存剤を除去した。そして、実験に使用するまで 4°C で冷蔵保存した。

2.2 実験方法

2.2.1 目的 1 の実験方法

実験装置の概要を図 3 に示す。(株) トライテックのスピンドルセル (有効膜面積 40 cm^2) に RO 膜をセットし、(株) フロムのデュアルプランジャーポンプ KP-22-33 を用いて超純水を 40 ml/min で供給しながら 4.0 MPa の操作圧力で 24 時間圧密化を行った。その際、未透過液および透過液がタンクに戻るよう水流路を設計することで、システム内の水の体積が一定に保たれるようにした。その後、超純水を 5L の処理原水 (ただしアルギン酸ナトリウムは含まない) に入れ替え、ファウリング前の水流束を 1 MPa の操作圧力

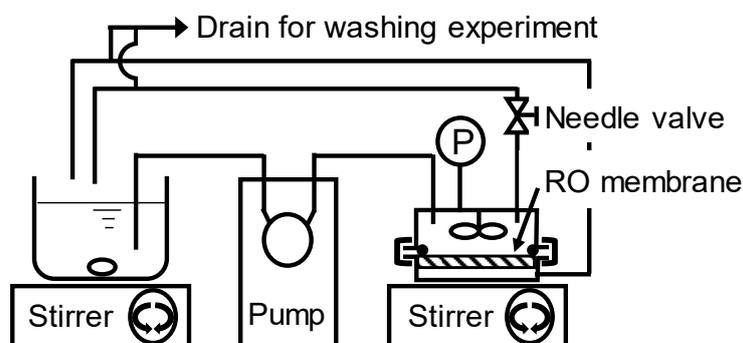


図 3 実験装置の概要

で測定した。この処理原水は 0 mmol/L~1.0 mmol/L の塩化カルシウム、そしてイオン強度が 10 mmol/L となるように添加した塩化ナトリウムを含んでいる。その後、アルギン酸ナトリウムを 20 mg/L となるように添加してファウリング実験を開始した。そして、24 時間後の水流束の減少からファウリングの程度を評価した。なお、本研究ではフィードスパーサーを使用していないことに加えて、スピンドローセル内部に取り付けられたフロート攪拌子を 100 rpm でゆっくり回転させる程度にしかセル内を攪拌していない。つまり、本研究の処理原水の攪拌状況は実際の RO 膜エレメントとのそれとは大きく異なる。そのため、本研究で行ったファウリング実験はファウリング加速実験として認識すべきである。

洗浄実験の手法は下記の通りである。上述したファウリング実験が終了した後に処理原水を洗浄剤に入れ替え、40 mL/min の速度で洗浄剤をセル内に供給しながら 15 分間洗浄を行った。この際、未透過液および透過液はタンクに戻さずに廃棄した。洗浄中はフロート攪拌子の回転速度を 100 rpm とし、実際の処理場で RO 膜の洗浄を行う際には透過水側への薬品の透過を防止するために無加圧とするのが通常であることを踏まえて操作圧力は 0 MPa とした。その後、超純水を用いて 1 MPa の操作圧力で水流束を測定し、洗浄効果を評価した。

2.2.2 目的 2 の実験方法

国内の 2 か所の下水処理場から採水した下水処理水（塩素注入前）を孔径が 0.1 μ m の MF 膜でろ過し、更にそのろ液の一部を分画分子量が 10kDa の精密ろ過膜（UF 膜）でもろ過した。これら 2 種類の膜でろ過を行った理由は、0.1 μ m の MF 膜でろ過することにより濁質成分を除去し、10kDa の UF 膜でろ過することによりバイオポリマーを除去するためである。Sterlitech 社の CF042 セルに取り付けた RO 膜を 10kDa の UF 膜で処理した下水処理水を用いて圧密化およびコンディショニングを行い、その後ローダミン-WT およびヒ素(III)をそれぞれ 5 mg/L および 5 mgAs/L となるように添加して操作圧力を変えながら透水性およびローダミン-WT/電気伝導度/ヒ素(III)の除去率を測定した。そして、0.1 μ m の MF 膜でろ過した下水処理水に入れ替えて 14 日間 1MPa の操作圧力で処理を行い、14 日後に操作圧力を変えながら透水性およびローダミン-WT/電気伝導度/ヒ素(III)の除去率を測定した。その後、処理原水を洗浄剤に入れ替え、40 mL/min の速度で洗浄剤をセル内に供給しながら 15 分間無加圧で洗浄を行った。この際、未透過液および透過液はタンクに戻さずに廃棄した。洗浄後、操作圧力を 2MPa として下水処理水の処理を開始し、1 時間後の膜性能を評価した。

2.2.3 分析方法

ヒ素(III)の濃度は Johnson ら²⁰⁾が提案した方法に基づき、紫外可視分光光度計 (UV-2550, 島津製作所 (株)) を用いた比色分析により行った。原液に含まれるローダミン-WT の濃度は、波長 550nm における吸光度を紫外可視分光光度計 (UV-2550, 島津製作所 (株))

で測定することで定量を行った。一方、透過液に含まれる低濃度のローダミン-WT は、Ex/Em=550/580nm における蛍光度を分光蛍光光度計（FP-8200ST, 日本分光(株)）で測定することで定量を行った。

3. 実験結果

3.1 目的1の実験結果

3.1.1 洗浄実験で対象とするカルシウムイオン濃度の決定

20 mg/L のアルギン酸ナトリウム水溶液による RO 膜のファウリングにカルシウムイオンの濃度が与える影響を評価した結果を図 4 に示す。カルシウムイオンを含まない場合は 24 時間後の透水性は 98 %程度と高く保たれていたのに対して、カルシウムイオンを 0.5 mmol/L 添加することによりファウリングは大幅に促進され、24 時間後の透水性は 54%程度にまで減少した。この結果は、本研究で対象とした RO 膜、そして本研究と同じアルギン酸ナトリウム（20 mg/L）の濃度でカルシウムイオンがファウリングに与える影響を検討した研究者らの近年のデータとほぼ同様の傾向を示しており、アルギン酸がカルシウムイオンにより架橋されて水の透過に対して高い抵抗を示すゲル状となることが要因である。この結果を受け、次節に記述する洗浄実験では、カルシウムイオンの濃度を 0.5 mmol/L としてファウリング実験を行った後の RO 膜を用いて洗浄効果の評価を行った。

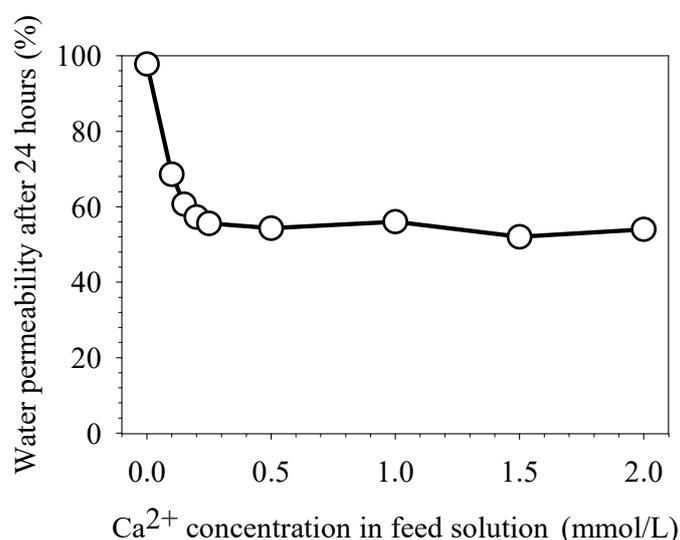


図 4 24 時間後の RO 膜の透水性にカルシウムイオン濃度が与える影響

3.1.2 アルギン酸でファウリングした RO 膜のアルカリ、塩化ナトリウム、海水洗浄効果の比較

ファウリングした RO 膜を純水、アルカリ、塩化ナトリウム、そして海水で洗浄した際の透水性の回復率を図 5 に示す。まず、超純水で洗浄した場合は透水性の回復率は 23%程度と小さく、水酸化ナトリウムにより pH10 に調節したアルカリ水溶液を使用しても回復

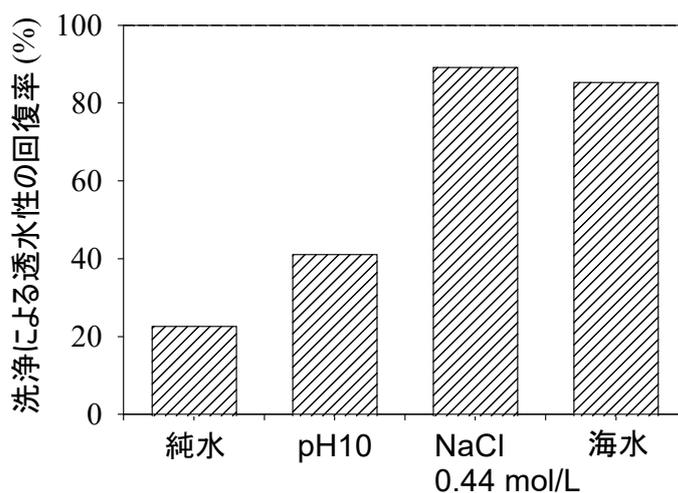


図 5 洗浄による透水性の回復率

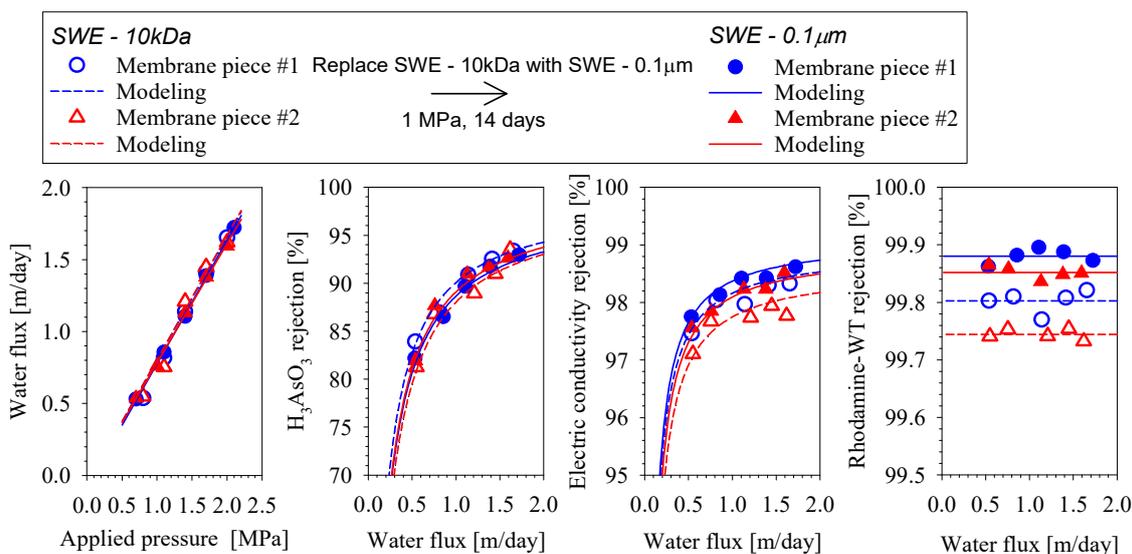
率は 40%程度と顕著な改善は得られなかった。それに対して、pH を 7 程度に調節した塩化ナトリウム水溶液を洗浄剤とした場合は、海水に含まれるおおよその塩化ナトリウムの濃度であり本研究で用いた人工海水に含まれるナトリウムイオン濃度と等しい 0.44 mol/L の塩化ナトリウムでは 90%近い高い回復率が得られた。なお pH の影響を評価するために水酸化ナトリウムにより pH10 に調節した 0.1 mol/L の塩化ナトリウム水溶液を使っても同様の洗浄実験を行ったが、回復率の大幅な上昇は得られなかった。そして、人工海水でも 0.44 mol/L の塩化ナトリウムより若干低いものの 85%程度の高い回復率が得られ、カルシウムイオンなどの洗浄効果に負の影響を与える多価イオンの影響は小さいことが示された。

3.2 目的 2 の実験結果

10 kDa の UF 膜で処理した下水処理水を用いて評価した膜性能、そしてその後に 0.1 μm の MF 膜で処理した下水処理水を用いて評価した膜性能を図 6 に示す。図 6(a)に示した下水処理場 A でも図 6(b)に示した下水処理場 B でも同様の傾向が得られたので、ここでは下水処理場 A のデータで説明する。まず透水性については、10 kDa の UF 膜で処理した下水処理水でも 0.1 μm の MF 膜で処理した下水処理水でも大きな差異はなく近い透水性を示しており、14 日の間にケーキ層の形成などによるファウリングは進行していないことが分かる。次に溶質除去率に着目すると、ヒ素 (III) では 10 kDa の UF 膜で処理し

た下水処理水と 0.1 μm の MF 膜で処理した下水処理水とで大きな違いはなかったのに対して、電気伝導度では 0.1 μm の MF 膜で処理した下水処理水が若干高い値を示した。そして、ローダミン-WT は 0.1 μm の MF 膜で処理した下水処理水が大きく高い値を示した。なお、除去率で評価するとローダミン-WT の向上率は小さいが、ローダミン-WT の透過率で評価すると著しく減少していることが分かる。具体的には、Membrane piece #2 の場合を用いて説明すると、除去率は 99.75% から 99.85% の 0.1% しか向上していないが、透過

(a) WWTP-A



(b) WWTP-B

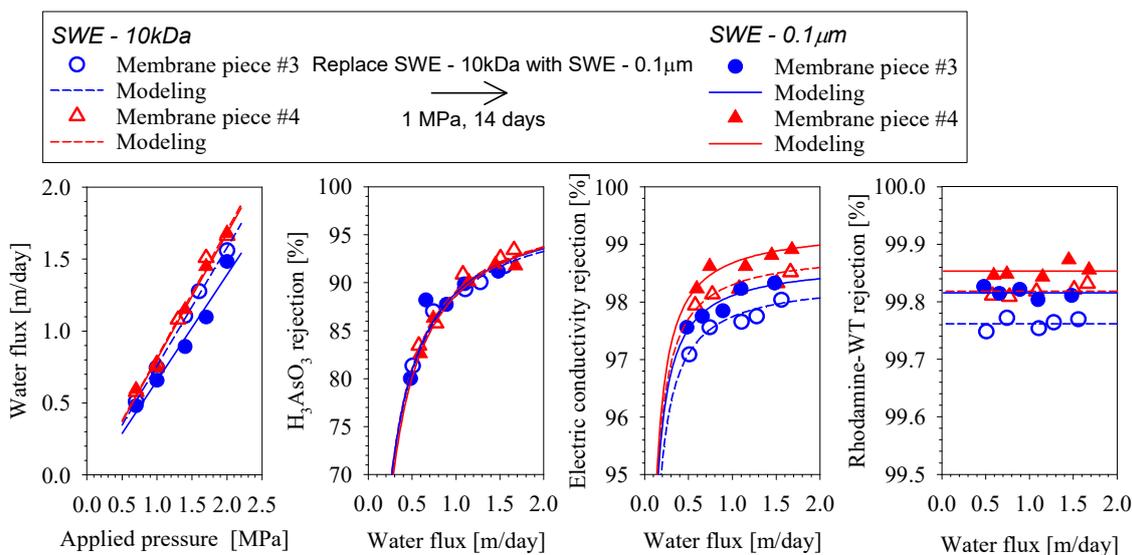


図 6 10 kDa の UF 膜で処理した下水処理水を用いて膜性能を評価した後に 0.1 μm の MF 膜で処理した下水処理水を用いて評価した膜性能を評価した結果

(a)下水処理場 A (b)下水処理場 B

率は0.25%から0.15%に減少しており、透過量は40%減少されていることが分かる。溶質によるこの違いは、溶質ごとに異なるRO膜透過メカニズムを考慮することで説明することができる。ヒ素(III)は中性分子であるためにポリアミド活性層との電気的反発も低く、さらに分子量が比較的小さいためにポリアミド内における拡散係数が比較的高い。そのため、RO膜を透過するヒ素(III)の大部分はポリアミドを溶解・拡散により透過しており、ナノスケールレベルの欠陥がバイオポリマーにより塞がれたとしてもRO膜を透過する量はほぼ変わらないと考えられる。それに対してローダミン-WTは比較的分子量が大きくポリアミド内における拡散係数が小さいため、RO膜を透過するヒ素(III)の大部分はポリアミドをナノスケールレベルの欠陥を通して移流により透過している。そのため、ナノスケールレベルの欠陥がバイオポリマーにより塞がれることにより大幅に透過量が減少すると考えられる。なお、電気伝導度の主な構成物質は塩化ナトリウムなどのイオン性の塩が主な構成物質であるが、塩は負の電荷を有するポリアミド層との電気的反発により、溶解・拡散による透過がヒ素(III)より抑制されるため、ローダミン-WTほど透過量が減少しないものの、ある程度の効果が表れたと考えられる。

洗浄後の膜性能はどの洗浄剤(純水、アルカリ、塩化ナトリウム、海水)を使用した場合でも変化せず、ローダミン-WTの除去率も高いままであった。つまり、ナノスケールレベルの欠陥を塞いだバイオポリマーは安定であり、本研究で用いた洗浄剤では簡単には除去されずに留まるという好ましい結果が得られた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人JFE21世紀財団より研究助成をいただいた。深甚なる謝意を表す。

参考文献

- 1) Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Mariñas, B.J., Mayes, A.M., 2008. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* 452(7185), 301-310.
- 2) Drewes, J.E., Horstmeyer, N., 2015. Recent Developments in Potable Water Reuse. In: Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D. D., Kümmerer, K. (Eds.). *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse, The Handbook of Environmental Chemistry, Series Volume 45*, Springer International Publishing, Switzerland, pp.269-290.
- 3) Jinsong, Z., Anthony, G. F., 2016. Wastewater Treatment Using Integrated Membrane Processes. In: Angelo, B., Catherine, C. (Eds.). *Integrated Membrane Systems and Processes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, U.S.A., pp.197-229.
- 4) Tang, C.Y., Yang, Z., Guo, H., Nghiem, L.D., Cornelissen, E., 2018. Potable water

- reuse through advanced membrane technology. *Environmental Science & Technology* 52(18), 10215-10223.
- 5) Lee, S., Ang, W.S., Elimelech, M., 2006. Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse. *Desalination* 187, 313-321.
 - 6) Li, Q., Xu, Z., Pinnau, I., 2007. Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux. *Journal of Membrane Science*. 290(1-2), 173-181.
 - 7) Listiarini, K., Chun, W., Sun, D.D., Leckie, J.O., 2009. Fouling mechanism and resistance analyses of systems containing sodium alginate, calcium, alum and their combination in dead-end fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 344, 244-251.
 - 8) van den Brink, P., Zwijnenburg, A., Smith, G., Temmink, H., van Loosdrecht, M., 2009. Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration. *Journal of Membrane Science* 345(1-2), 207-216.
 - 9) Mo, Y., Xiao, K., Shen, Y., Huang, X., 2011. A new perspective on the effect of complexation between calcium and alginate on fouling during nanofiltration. *Separation and Purification Technology* 82(1), 121-127.
 - 10) Wang, Y.-N., Tang, C.Y., 2011. Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes-The role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties. *Journal of Membrane Science* 376(1-2), 275-282.
 - 11) 原田美冬, 古澤和輝, 鈴木祐麻, 新苗正和, 和田善成, 市村重俊, 2020. 下水の再利用を目的とした統合的膜処理システムにおける逆浸透膜のアルギン酸によるファウリングとカルシウムイオンの役割. *水環境学会誌* 43(6), 165-173.
 - 12) Sangyoup, L., Menachem, E., 2007. Salt cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *Water Research* 41, 1134-1142.
 - 13) Yoon, S.H., 2019. Potential and limitation of fluorescence-based membrane integrity monitoring (FMIM) for reverse osmosis membranes. *Water Research* 154, 287-297.
 - 14) Adham, S.S., Trussell, R.S., Gagliardo, P.F., Trussell, R.R., 1998. Rejection of MS-2 virus by RO membranes. *Journal American Water Works Association* 90, 130-135.
 - 15) Mi, B., Eaton, C.L., Kim, J.H., Colvin, C.K., Lozier, J.C., Mariñas, B.J., 2004. Removal of biological and non-biological viral surrogates by spiral-wound reverse osmosis membrane elements with intact and compromised integrity. *Water Research* 38, 3821-3832.
 - 16) Urama, R., Mariñas, B., 1997. Mechanistic interpretation of solute permeation through a fully aromatic polyamide reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science* 123, 267-280.

- 17) Coronell, O., Mi, B., Mariñas, B.J., Cahill, D.G., 2013. Modeling the effect of charge density in the active layers of reverse osmosis and nanofiltration membranes on the rejection of arsenic(III) and potassium iodide, *Environmental Science & Technology* 47, 420-428.
- 18) Suzuki, T., Tanaka, R., Tahara, M., Isamu, Y., Niinae, M., Lin, L., Wang, J., Luh, J., Coronell, O., 2016. Relationship between performance deterioration of a polyamide reverse osmosis membrane used in a seawater desalination plant and changes in its physicochemical properties, *Water Research* 100, 326-336.
- 19) Suzuki, T., Okamura, M., Niinae, M., 2020. Plugging nano-scale imperfections in the polyamide active layer of thin-film composite reverse osmosis membrane for inhibiting advective solute transport. *Desalination*. 487, 114506
- 20) Johnson, D.L., Pilson, M.E.Q., 1972. Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate, and phosphate in natural waters, *Analytica Chimica Acta* 58, 289-299.