逆浸透膜を用いた水処理プロセスについて

川勝孝博

栗田工業株式会社

〒329-0105 栃木県下都賀郡野木町川田五丁目1-1

Water Treatment Processes with Reverse Osmosis Membrane

Takahiro Kawakatsu

Kurita Water Industries Ltd.

1-1, Gochoyama, Kawada, Nogi-machi, Shimotsugagun, Tochigi 329-0105, Japan

The reverse osmosis (RO) membrane plays a significant role in pure water production, waste water reuse, and valuable material recycle systems. Among RO membrane technologies, methods to seek and reduce membrane fouling sources, RO rejection increasing treatment, and the phosphate acid recycle system are presented in this paper.

Engineering companies have to develop technologies to obtain and maintain higher RO performance, also those to contribute resource saving and valuable material recycle.

Key words : Reverse osmosis membrane / Membrane fouling / Rejection increasing treatment / Valuable material recycle / resource saving

1. はじめに

逆浸透膜装置は、純水製造、排水回収、あるいは有価物回収といった水処理プロセスにおいて欠かすことができない基幹ユニットであり、様々な周辺技術、商品が開発されている。ここでは、エンジニアリングメーカーとしての取り組みの事例として、逆浸透膜装置が使用される背景、逆浸透膜汚染対策と逆浸透膜の阻止率向上、そして、逆浸透膜を活用した有価物回収について紹介する。

2. 逆浸透膜装置

栗田工業では、用排水装置、水処理薬品、メンテナンスの3つを事業の幹としており、近年では、これらの事業における技術エッセンスを集約した水供給ビジネス (BOO, Build Own Operate) も伸びてきて

いる。超純水を製造し、客先プロセスで生じた排水を回収して再利用する、超純水製造・排水回収システムの一例をFig. 1に示す。様々なユニットが使用されているが、一次純水システムにおける逆浸透膜装置の性能を高く維持することが課題であり、特に、逆浸透膜の透過流束を低下させる逆浸透膜汚染に対しては、様々な対策を講じている。また、後段のユニットの負荷の低減、あるいは、阻止率が低下した逆浸透膜を回復させることを目的として、逆浸透膜の阻止率を向上させる技術も開発している。

3. 逆浸透膜汚染対策

3.1 逆浸透膜汚染の原因

簡便なシステムでも膜汚染を全く起こさずに10年以上も稼働している逆浸透膜装置も存在するが、何も行わなくても安定運転できる逆浸透膜装置はほとんどないと言える。逆浸透膜汚染の原因として、スケールの生成、付着による無機汚染、微生物の増殖や付着による微生物汚染、微生物が生産した代謝物

Fig. 1 Ultra pure water production and water reclamation system.

や人工の有機物による有機物汚染が考えられる¹⁾。

現在の主流である芳香族ポリアミド逆浸透膜の表面はヒダ状になっているが、この凹凸を3Dレーザー顕微鏡で観察することができる。そして、膜汚染により透過流束が低下した膜の凹凸を3Dレーザー顕微鏡で観察し、オリジナルの膜の凹凸に対する比を取ることで、膜汚染によって凹凸がどのように変化するかを調べることができる。Fig. 2は汚染膜の凹凸の変化を横軸、膜面の金属付着量を縦軸に取って、プロットしたものである。この方法によると、膜汚染のパターンは、表面積比、無機物量が共に増加しているType 1、表面積比、無機物量、共に変化のないType 2、表面積比が減少し、無機物量が増加しているType 3に分けることができる。Type 1ではスケール粒子付着によるスケール汚染、Type 2では有機物が単層に近い状態で吸着した有機物汚染、Type 3では有機物と無機物が複合し、多層化することによって、膜の凹凸が減少した有機・無機複合汚染が考えられる²⁾。

有機・無機複合汚染を引き起こす有機物の解析を行っている。有機・無機複合汚染している逆浸透膜装置の濃縮水と、逆浸透膜の洗浄水を採取し、生物代謝物である中性糖、酸性多糖、アミノ糖、タンパク質を分析した。なお、分析手法は、中性糖はアントロン・硫酸法（標準物質：デキストラン）、酸性多糖はカルバゾール・硫酸法（標準物質：D-デルクロン）、アミノ糖はエルソンモルガン法（標準物質：N-アセチルグルコサミン）、タンパク質はLowry-Follin法（標準物質：人血清アルブミン）である。また、分析に際し、濃縮水はさらに濃縮、脱塩、洗浄水も脱塩処理を施している。分析結果をTable 1に示す。洗浄水中には、濃縮水中には検出されない酸性多糖やタンパク質が見られ、アミノ糖の比率も大きくなっている。この結果から、酸性糖、

Fig. 2 Fouling type analysis of reverse osmosis membrane.

Table 1 Organic material constituents in reverse osmosis concentrate and washing solution after reverse osmosis membrane washing

試料	分析値 [mg/L]	中性多糖	酸性多糖	アミノ糖	タンパク質
濃縮水 (濃縮 脱塩)		2	ND	0.1	ND
洗浄水 (脱塩)		4	9	6	3

アミノ糖、タンパク質の荷電に対して金属がバインダーとなることで、吸着層が多層化し、膜の凹部が閉塞、凹凸が減少する機構を推定することができる。以降に、Type 1におけるスケール汚染対策、Type 2における有機物汚染対策、Type 3における有機・無機複合汚染対策について述べる。

3.2 スケール汚染対策¹⁾

炭酸カルシウム、シリカ等、また、主として凝集剤由来の鉄、アルミニウムは、膜表面に付着して透過流束を低下させる。これらのスケールの生成、付着を抑制する手段として、濃縮倍率、温度、pHなどの運転条件の最適化、脱炭酸、軟化装置の設置などを挙げることができるが、スケール分散剤の使用も有効である。分散剤には、EDTAやEGTA等のキレート系、ヘキサメタリン酸等のリン酸系、共重合ポリマー等の高分子系がある。キレート系は、多価カチオンに対して強力な捕捉効果があるが、当量レベルの添加量が必要である。リン酸系は、低濃度で効果を発揮するが、分解し易く微生物のリン源となるリスクがある。高分子系は、低濃度で効果を発揮し、水溶液状態で安定であり、カルシウム、シリカ、鉄、アルミニウムなど、対象のスケールによって構造、配合を選択することができる。

シリカスケール分散剤を例に挙げる。Mアルカリ度 70 mg/L, シリカ 50 mg/L, 塩化ナトリウム 500

Fig. 3 Normalized fluxes in blank (non-treated) water and treated water with antiscalant (N195).

mg/L, アルミニウム 0.2 mg/L, pH 8.0 の模擬供給水を調整し, 微生物抑制剤として, クリバーター®EC503 を 3 mg/L 添加した (EC503 については後述). そして, 分散剤処理をしないブランクと, 分散剤としてクリバーター®N195 を 20 mg/L 添加した場合の超低压逆浸透膜 (日東電工社製 ES20) の透過流束の変化を調べた. 実験条件は, 流通式平膜セル (有効膜面積: 8 cm²) を用いたクロスフロー濾過方式, 操作圧力 (ポンプ加圧) 0.7~1.0 MPa, 原液流量 1 mL/min, 回収率 80% (5 倍濃縮 = 250 mg/L as シリカ) である. 結果を Fig. 3 に示す. 分散剤を使用することで透過流束の低下を抑制できていることが分かる. Fig. 4 は, 試験後の膜表面を電子顕微鏡で観察した結果であるが, 分散剤を使用することで, シリカスケールの析出が大きく抑制されていることが分かる. ブランク膜のようにスケールが付着すると, 3.1 節で記述した Type 1 における膜の凹凸と無機物量の増加を引き起こす.

3.3 有機物汚染対策

有機汚染を防止するためには, 前処理システムや排水回収システムにおける凝集条件を最適化し, 有機汚染物質を可能な限り除去する必要がある. 滞留時間, 攪拌速度, pH の調整はもとより, 有機物量に応じた凝集剤の量の最適化も重要である. 凝集剤は少ないと有機汚染物質を残存させ, 多すぎると余剰の凝集剤が逆浸透膜を汚染させる. このため, 供給水中の有機物量, 濁度, 処理水の性状に基づき, 凝集剤の添加量を制御するシステムを開発している³⁾. また, 凝集フロックを大きくし, 安定化させ, 分離

Fig. 4 SEM photomicrographs of blank membrane surface and antiscalant (N195) treated membrane surface.

Fig. 5 Effect of slime control agent (EC503).

を容易にし, 凝集剤の総量を低減 (汚泥を低減) するクリバーター®EP や, 鉄やアルミニウム系の凝集剤では除去が困難な荷電性の低い有機物を除去するクリバーター®BP が凝集助剤として開発されている.

3.4 有機・無機複合汚染対策

3.3 節で述べた凝集条件の最適化と共に, システム内での微生物の発生と代謝物の生産を抑制する必要がある. そのためにスライムコントロール剤を使用する. クリバーター®EC503 は, 環状の窒素・硫黄系化合物であり, Fig. 5 に示すように, 使用することで, 運転圧力, 差圧 (モジュール入口と出口の圧力差) を低下, 透過水量を安定化, 濃縮水中の生菌数を減少させることができている.

クリバーター®IK110 は, 新しいタイプの結合塩素系化合物である. 1 種類のスライムコントロール剤を使用していると耐性菌が現れることが多いが, EC503 と交互に使用するなど, 併用することで微生物

Fig. 6 Mechanism of ion rejection with a reverse osmosis membrane coated with cationic polymer and anionic polymer.

物抑制効果をさらに高めることができる。また、膜面に付着した有機汚染物質を剥離する効果も認められている⁴⁾。

3.5 汚染膜の洗浄

汚染原因によって洗浄方法を選定する。無機物に対しては酸、有機物に対してはアルカリが有効であり、汚染Typeに応じてこれらを組合せて使用する⁵⁾。

4. 逆浸透膜の阻止率向上⁶⁾

河川水中に含まれるシリカ濃度は、全国平均は20 mg/L程度で、北海道、九州では30 mg/Lに達する。本土では20 mg/Lを切る地域が多いが、井水の場合は20～70 mg/Lと高い場合がある。供給水中のシリカ濃度が高いと回収率（濃縮倍率）を上げられないだけでなく、透過水中の濃度が上昇し、後段のユニットの効率低下や水質悪化をもたらす。ここでは、低濃度の荷電性高分子溶液を通水して、ポリイオンコンプレックス高分子層を形成させて電解質、弱電解質の阻止率を向上させる技術を紹介する。Fig. 6に逆浸透膜面にポリイオンコンプレックス層を形成させて、イオンの阻止率を向上させる機構の模式図を示す。カチオン性高分子の薄層の上にアニオン性高分子の薄層を形成させることでアニオンとカチオンの阻止率を向上させることができる。弱電解質であるシリカに対しても、オリジナルの逆浸透膜のシリカ除去率が99.4%であれば、透過水中の濃度が1/2となる99.7%にすることができる。Fig. 7に45～50 mg/Lのシリカ水溶液の長期通水試験を行った結果を示す。使用膜は日東電工社製ES20（8インチエレメント）である。6ヶ月に渡って安定した性能が得られている。

5. 有価物回収

リン酸含有排水に対して、従来は消石灰でリン酸

Fig. 7 Time course of flux, silica rejection, feed silica concentration and permeate silica concentration with the rejection enhanced reverse osmosis membrane.

カルシウムを析出させ、汚泥としてリン酸除去を行っていた。リン酸カルシウムの汚泥をリン酸資源とするためには、脱水、乾燥工程が必要であり、高コストなことからほとんどが産業廃棄物となっていた。

2種の同符号のイオンが存在し、一方のイオンの膜透過性が悪い場合、電気的中性条件を満たすために、他方のイオンが透過側に濃縮される現象が知られている^{7,8)}。栗田工業は、この原理を工業的に応用した逆浸透膜リン酸回収システムを実用化している^{9,10)}。このシステムによって、例えば、リン酸濃度3000 mg/Lの排水100 m³に対して、従来法では、855 kg（含水率40%）のリン酸カルシウム（CaHPO₄）汚泥が生成していたが、有価物として使用可能な50%リン酸水溶液0.54 m³を得ることができる。

Fig. 8にリン酸回収システムフローを示す。排水中に存在しているリン酸、酢酸、硝酸から、リン酸のみを阻止し、酢酸、硝酸が透過する逆浸透条件で、リン酸を8%まで濃縮した後、減圧蒸発濃縮を行うことで、リン酸濃度50%を実現している。本システムでは逆浸透膜によるリン酸の濃縮と酢酸、硝酸の除去が重要となる。Fig. 9に逆浸透膜とエバポレーターにおけるリン酸、酢酸、硝酸の濃度を示す。リン酸は逆浸透膜で濃縮されているのに対して、酢酸、特に硝酸は減少している。これは、酢酸、硝酸は透過側に濃縮されているためである。Fig. 10にリン酸濃度と各酸（リン酸、硝酸、酢酸）の阻止率の関係を示すが、リン酸がほぼ100%であるのに対して、酢酸、特に硝酸は負の阻止率を示すことが分かる。Fig. 11で示すように、大分子量であるリン酸が阻止され、

Fig. 8 Phosphoric acid recycle system flow.

Fig. 9 Concentrations of phosphoric acid, acetic acid and nitric acid in reverse osmosis and evaporator.

最も低分子量の水素イオンが透過することで、電気的中性条件により、対イオンとして硝酸イオンや酢酸イオンが透過していると考えられる。

6. 終わりに

芳香族ポリアミド逆浸透膜が出現し、その低圧化、超低圧化、量産化やエネルギー回収技術の開発などの低コスト化が行われた結果、海水淡水化、純水製造、排水回収などにおいて、逆浸透膜システムの採用は、これから益々伸びていくと予測される。今後も、エンジニアリングメーカーとして、逆浸透膜を安定に使うための技術、より高い性能を得るための技術、省資源、有価物回収に役立てられる技術を開発して行きたいと考えている。

文 献

- 1) 川勝孝博：ファウリングにおける実用例と対策、「膜の劣化とファウリング対策」(NTS), 129-143 (2008)

Fig. 10 Relationship between concentration of phosphoric acid and acid rejections for phosphoric acid, acetic acid and nitric acid in reverse osmosis membrane separation.

Fig. 11 Schematic transport mechanism of phosphoric acid, acetic acid, nitric acid and proton in reverse osmosis membrane separation.

- 2) 伊澤周平, 川勝孝博：膜分離装置の汚染状態の診断方法, 診断装置, および膜分離装置の洗浄方法, 特開, 2007-14878
- 3) 多田景二郎, 澤田繁樹：溶解性有機物を指標とした凝集剤添加濃度制御, 第15回衛生工学シンポジウム(2007)
- 4) 育野 望：メンブレンシステムにおける水回収事業, ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム, S8-2-1 - S8-2-13 (2008)
- 5) 川勝孝博：膜洗浄の実際, 「膜の劣化とファウリング対策」(NTS), 191-200 (2008)
- 6) 川勝孝博, 織田信博, 早川邦洋：透過膜の阻止率向上剤, 阻止率向上方法, 透過膜及び水処理方法, 特開, 2006-110520
- 7) Tsuru T, Nakao S, Kimura S : Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions, *J. Chem. Engineering of Japan*, 24(4), 511-517 (1991)
- 8) Tsuru T, Urairi M, Nakao S, Kimura S : Reverse Osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes: Experiment and analysis, *J. Chem. Engineering of*

Japan, 24(4), 518-524 (1991)

- 9) 三輪昌之：電子産業排水からのリン酸回収, *EICA*, 14(1), 27-30 (2009)
- 10) 織田信博：工場排水および未利用資源からのリン回収, 「リン資源の回収と有効利用」(サイエンス&テクノロジー), pp.214-223 (2009)

(Received 24 May 2010 ;

Accepted 3 June 2010)

著者略歴

川勝 孝博 (かわかつ たかひろ)

昭和62年3月 東京大学教養学部基礎科学第一学科卒業

平成元年3月 東京大学大学院工学系研究科化学エネルギー工学専攻修士課程修了

平成5年4月 農林水産省食品総合研究所食品工学部プロセス工学研究室 科学技術庁 科学技術特別研究員

平成5年11月 東京大学大学院工学系研究科学位博士(工学)取得

平成8年3月 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻プロセス要素工学講座反応プロセス工学研究室 助手

平成11年5月 スウェーデン・ルンド大学食品工学科 博士研究員

平成12年12月 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻科学技術振興事業団 博士研究員

平成14年6月 栗田工業入社 (至現在)