

逆浸透法による海水淡水化の前処理に関する実験的研究

—浸透膜汚れ防止を目指して—

今田寛典*・松田充弘**・門田憲明***・山岡到保****・今岡 務*****

Experimental Study on Pre-Filtration for Desalination of Seawater
By Reverse Osmosis Process
—For Protecting Fouling of Reverse Osmosis Membrane—

Hirofumi Imada*, Mitsuhiro Matsuda**, Noriaki Kadota***,
Yukiho Yamaoka**** and Tsutomu Imaoka*****

We are interested in improving efficiency of plants for desalination of seawater by reverse osmosis process, and intend to confirm the relation between pre-filtration of polluted seawater and efficiency of plants by experiments. In particular red tide was examined.

As a result of this study, we could find out that the pre-filtration combined ozone filtration with sand filtration will be useful and very economical.

Key Words (キーワード)

Desalination of seawater (海水淡水化), Reverse osmosis process (逆浸透法), Pre-filtration (前処理), Red tide (赤潮), Fouling (ファウリング), Permeable flux (透過流束), Ozone filtration (オゾン処理)

1. は じ め に

生活スタイルの変化に伴い水需要は増加している。特に、島嶼部、乾燥地域等では渇水時期の水不足は深刻である。新たなダムや遠大な送水管の建設が困難である現在、海水の淡水化は重大な関心事である。中東地域、わが国では沖縄県等で大規模な淡水化プラントが稼動している。

淡水化プラントには、蒸発法、逆浸透 (Reverse Osmosis : RO) 法、電気透折法などが実用化されている。また今後の普及や実用化が期待

されている LNG 冷熱利用法、透過気化法もある。

このような中、消費エネルギーの少ない逆浸透法によるプラントが主流となりつつある¹⁾。

しかしながら、海域での重油流出事故、窒素・リンを原因とする富栄養化によって起こされる有機汚濁や赤潮等が多発して、淡水化プラントに適さない海水が増加している。このため、海水を採水する場合、何らかの前処理を施し、淡水化装置に適する海水にしなければならない。

そこで、本研究は省資源型である逆浸透法による淡水化プラントの効率性を高めるための前処理

*呉大学社会情報学部 (Faculty of Social Information Science, Kure University)

**呉大学大学院社会情報研究科 (Graduate School of Social Information Science, Kure University)

***広島大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hiroshima University)

****中国工業技術研究所 (Chugoku National Industrial Research Institute)

*****広島大学地域共同研究センター (Center for Technology Research and Development, Hiroshima University)

法と逆浸透法の効率性の関係について研究する。
特に、赤潮を研究対象とする。

2. 逆浸透法の概説と本研究の目的

(1) 原理

図-1(a)~(c)は逆浸透法の原理を示している。

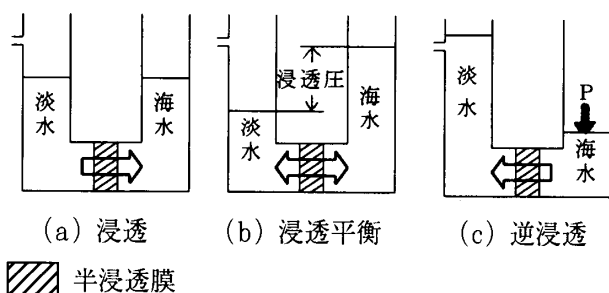


図-1 逆浸透法の原理

まず、(a)に示されるように半透膜で仕切られた容器の片側に淡水を、他の側に海水を同じ水位ほど入れ、時間を経ると、(b)のような浸透平衡状態になる。次に、(c)に示すように海水側に浸透圧以上の圧力を加えると、淡水が得られる。したがって、逆浸透法は、蒸発法や電気透析法よりもエネルギーは少なくてすむ。

(2) 浸透膜

逆浸透法の歴史は、1950年代のアメリカ合衆国に始まり、1960年、実用可能な膜として含水性酢酸セルロース膜が開発された。以来、各種の合成高分子を素材とする高性能膜が開発され、多くの分野で用いられてきている。

最近では先端産業や医療用あるいはボイラー供給用水として高純度の水需要が高まり、膜には、大きな水透過速度、機械的な堅牢さ、99%以上の塩類除去、酸化剤や殺菌に用いる塩素に対する耐久性、80~85℃の耐熱性、耐圧密性、長い膜寿命などが求められている。

(3) ファウリング防止のための前処理²⁾

時間の経過とともに膜の透過性能が低下する。透過性能が低下する原因には、上述した膜高分子の劣化とファウリング (fouling: 膜汚れ) がある。

膜劣化の対策としては、当然膜材質の改善が最大の関心事であるが、pH調整や劣化を促進する物質の除去を目的とした海水の前処理も必要とされている。酸性やアルカリ性下では膜成分であるセルロースの加水分解が進む。また、微生物も加水分解を促進する。さらに、塩素によって膜の脱アセチル化が進むこともわかっている。次に述べるファウリングの場合と重複する部分は多いが、劣化を促進する物質の除去を目的とした海水の前処理が主要課題である。

一方、ファウリングの場合には、前処理は膜汚れ物質の除去や膜汚れ物質の付着を抑制する目的で行なわれる。Ca、Mgなどの低溶解性無機塩類は、石灰ソーダ法、イオン交換法、リン酸塩法などによって除去される。コロイド物質の除去には砂ろ過をはじめとする種々のろ過や、凝集沈殿、凝集ろ過が用いられる。しかし、凝集剤の使用は膜汚れを助長することもある。生物スライムの付着防止は困難であるが、塩素処理、紫外線照射法などによる殺菌法がとられている。

操作条件の改善や前処理によっても、ファウリングを完全に防止することはできないので、付着した汚れの洗浄も定期的に繰り返される。

(4) 赤潮とファウリング

自然災害などの緊急時を除けば、海水の淡水化が必要となるのは夏場の渇水時である。夏場には海水温度は上昇し、海域の富栄養化が進むと、赤潮が発生する。そのため、赤潮が淡水化プラントに及ぼす影響を把握し、その対策を考えておかねばならない。また、赤潮が収まったとしてもプランクトンの死骸などは長期間海水中を漂っている。その存在も膜のファウリングの大きな原因である。

(5) 本研究の目的と方法

本研究は、オゾン処理を中心とした前処理法を赤潮海水に施した場合、淡水化プラント、特にファウリングにどのような影響を及ぼすのかを実験で明らかにする。さらに、赤潮の淡水化対策を考察する。

オゾン処理には、(1)赤潮プランクトンや微粒

子のフロック化促進、(2)異臭味成分の除去、(3)殺菌効果などが認められており³⁾、著者らは、それらを期待するものである。

3. 前処理による汚濁海水の淡水化実験

(1) 実験の概要

図-2 は前処理を伴う海水淡水化の効率性を検

討するための実験方法の概略である。以下の節で個々の実験について概説する。

なお、写真-1 は逆浸透試験機の全体像、写真-2 は浸透膜をセットするセル内部を示している。

また、淡水化実験は70時間以上連続で行われるため、供給する赤潮海水は莫大な量となる。そこで、本実験では図-3 に示される循環式とした。

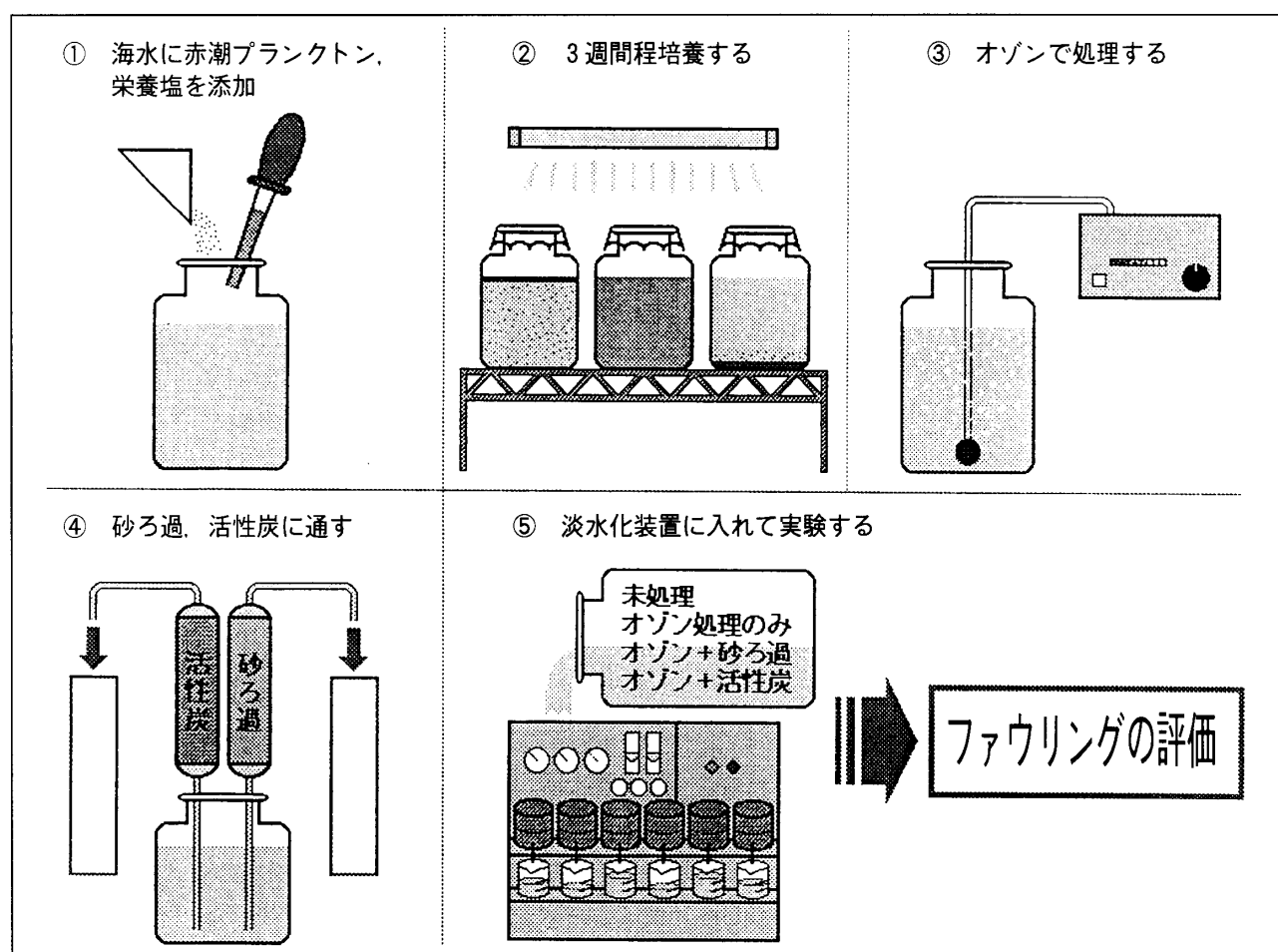


図-2 本研究の実験概要

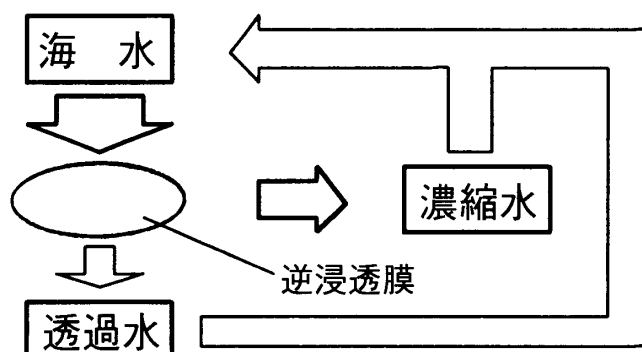


図-3 循環式淡水化実験

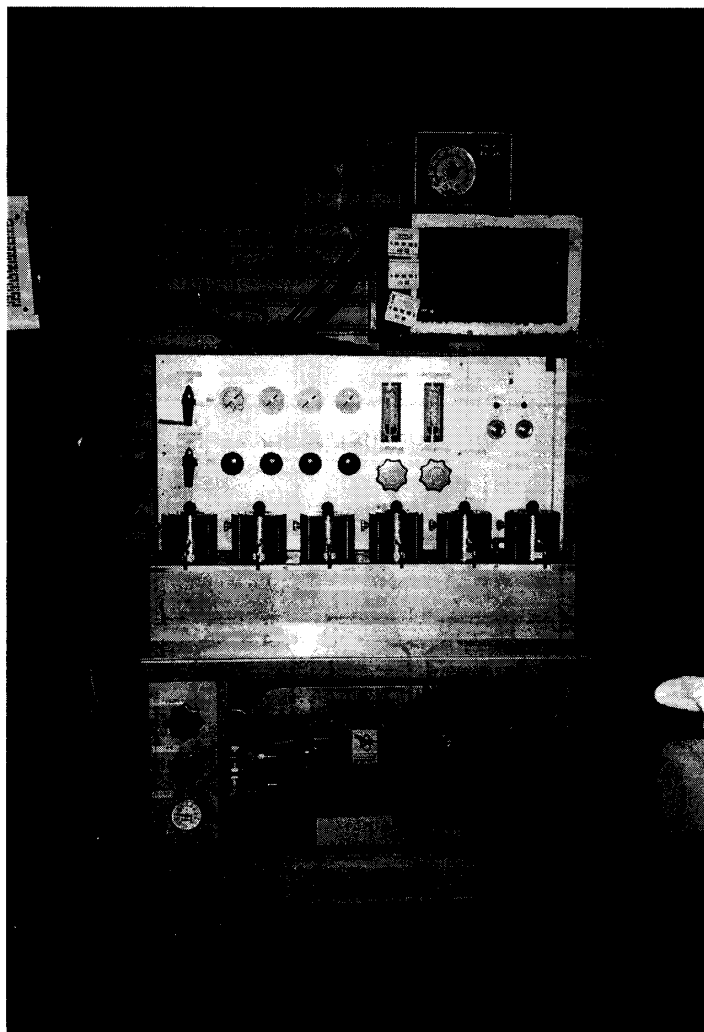


写真-1 逆浸透法による淡水化実験装置の概観

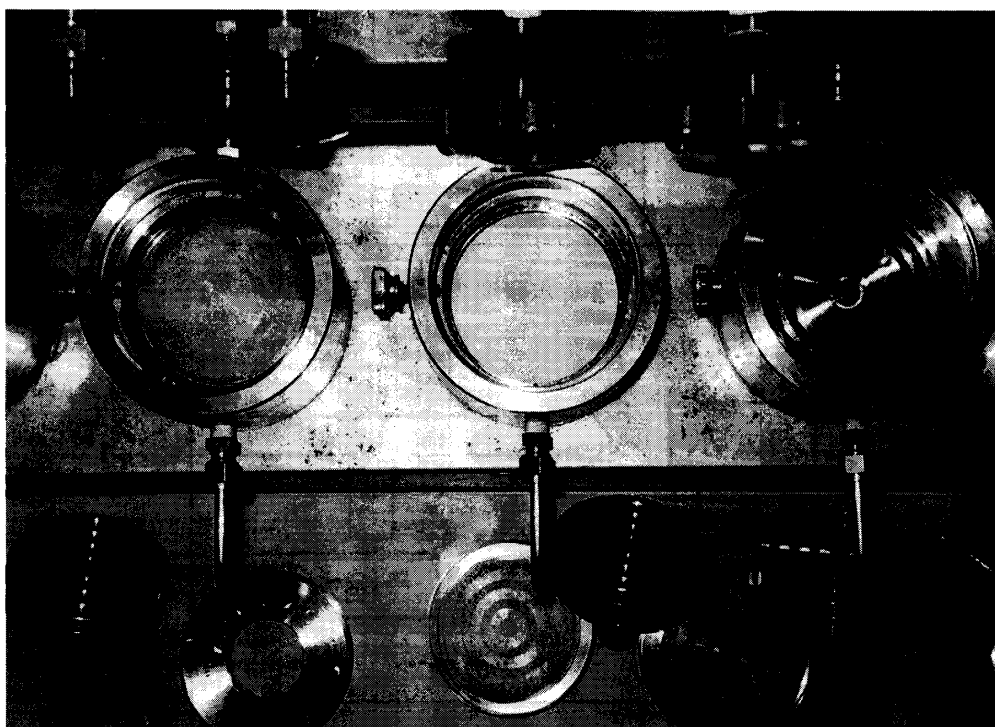


写真-2 セルの内部（左：膜支持板をセットした場合，中：支持板上に膜をセットした場合，右：何もセットしていない場合）

(2) 赤潮プランクトンの培養

赤潮が発生した海水を実験に用いるため、実験室で表-1に示す3種のプランクトンを培養した。

表-1 実験に用いた赤潮プランクトン

名 称	分 類
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	緑藻綱
<i>Skeletonema costatum</i>	ラフィド藻綱
<i>Chattonella antiqua</i>	珪藻綱

培養液は、海水を基本液として、これに表-2に示される栄養塩類を添加した栄養添加海水とした。

表-2 赤潮培養液の構成

添 加 物	添 加 量
海水	1 ℓ
KNO ₃	72 mg
KH ₂ PO ₄	4.5 mg
Na ₂ -グリセロリン酸	10.5 mg
ビタミンB ₁₂	2 μg
Fe(Fe-EDAT)	0.5 mg
Tris*	0.5 g
Na ₂ Sio ₃ ・9H ₂ O**	100 μℓ

*Trisは緩衝剤であり、長期培養時利用。

また、混入時には海水のpHが上昇するので、1NのHClでpHを8.0~8.2に調整する。

**Na₂Sio₃・9H₂Oは*Skeletonema*培養時のみ混入。

30ℓの栄養添加海水に各プランクトンを植え付けて温度23℃、4500Luxの光照射条件下で約3週間~1ヶ月ほど培養した。

東京湾では、クロロフィルの濃度が50mg/m³以上であれば、赤潮が発生したと判断されている⁴⁾。次章の表-4に示されているように本研究で培養した赤潮プランクトンはいずれも50mg/m³以上を満足しており、赤潮は再現されていると判断できる。

(3) オゾン処理

まず、赤潮海水の前処理としてオゾン処理を施す。オゾン注入率は18.3mg/min、空気流量を1500mℓ/min、処理時間を60minとしている。

オゾン処理はプランクトンの、異臭味成分の除去、殺菌効果、フロック化などを促進する。このため、オゾン処理済海水にはプランクトンの死骸やフロックが漂っている。これを砂ろ過、または活性炭処理で取り除く。

(4) ファウリング実験手順

手順1

赤潮培養海水60ℓを供給水タンクに入れる。

手順2

半浸透膜(UTC-80とNTR-70SWCをそれぞれ3枚)を試験機のセルにセットする。

手順3

逆浸透試験機を稼動し、1, 3, 6時間後に透過水のflux、およびTOCを計測する。

手順4

1週間引き続き運転し、約24時間に1回の割合で透過水のfluxを計測する。

手順5

運転終了後、半浸透膜をセルから取り出して注意深く洗浄し、乾燥後写真を撮る。なお、表-3は計測した項目を整理し、示す。

表-3 計測項目

計測項目	方 法
flux	式(1)より算出
クロロフィルa (Chla-a)	蛍光光度法 (Tuner Desings Fluorometer)
全有機炭素 (TOC)	燃焼酸化-赤外線式 TOC 分析法 (TOC-5000A)

きれいな海水、赤潮を培養した海水、赤潮を培養した海水を前処理した後それぞれについて手順1~5までの実験を繰り返す。

なお、逆浸透試験機は、圧力56kg/cm²、流量5ℓ/minで運転した。また、膜が破れていないかを確かめることも重要である。もし、破れていたら、数値が3ケタ位違うものになるので、確認は容易である。

(5) 膜性能算出方法

式(1)で25℃における透過流束を算出する。

$$\text{透過流束} = \frac{0.45 f V}{T} \quad (1)$$

V : 採水量 (ml)

f : flux 温度係数⁵⁾ (25℃時)

T : 採水時間 (min)

また、実験開始 T 経過後における相対透過流速 $F_T (f/f_0)$ は、

$$F_T = \frac{T \text{ 後の flux}}{\text{初期 flux}} \quad (2)$$

で示される。

6. 結果と考察

(1) オゾン処理の殺菌効果

表-4 はオゾン処理前後におけるクロロフィル

表-4 オゾン処理前後のクロロフィル a 量と TOC の変化

赤潮プランクトン 計測項目	<i>Dunaliella</i> <i>tertiolecta</i>	<i>Skeletonema</i> <i>costatum</i>	<i>Chattonella</i> <i>antiqua</i>
(a) Chla-a ($\mu\text{g}/\text{ml}$)			
オゾン処理前	0.1084	0.0203	0.0076
オゾン処理後	0.0	0.0	0.0
(b) TOC (mg/l)			
オゾン処理前	9.753	5.253	3.917
オゾン処理後	9.283	4.619	3.024

a 量 (Chla-a) と全有機体炭素 (TOC) を示したものである。なお、実験値より、Chla-a 量 x ($\mu\text{g}/\text{ml}$) と藻体数 y (cell/ml) との間には、

Chattonella antiqua の場合、

$$y = 1.76 \times 10^4 x \quad (R^2 = 0.965) \quad (3)$$

$$0.0 \leq x \leq 0.45$$

Skeletonema costatum の場合

$$y = 1.58 \times 10^5 x \quad (R^2 = 0.886) \quad (4)$$

$$0.0 \leq x \leq 0.40$$

Dunaliella tertiolecta の場合

$$y = 4.88 \times 10^4 x \quad (R^2 = 0.850) \quad (5)$$

$$0.0 \leq x \leq 0.92$$

等の関係のあることがわかった。したがって、赤潮海水 60l をオゾン処理 1 時間ほど施すことによってプランクトンは死滅すると考えられる。

オゾン処理前後で TOC は、*Dunaliella tertiolecta* の場合 5 %、*Skeletonema costatum* の場合 12 %、*Chattonella antiqua* の場合 23 % 減少したにすぎず、有機物の減少効果は小さい。オゾン処理だけでは有機物を取り除くことは困難である。

(2) *Chattonella antiqua* を前処理した効果

図-4 は *Chattonella antiqua* 海水の透過流束の時間的変化を前処理法別に示したものである。

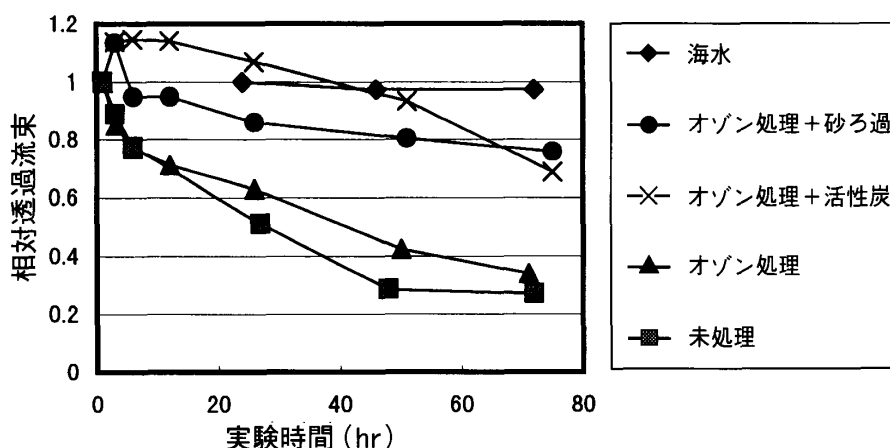


図-4 *Chattonella antiqua* 海水の透過流束の時間的変化

一般の海水の場合、実験開始72時間後においても透過流束は3%の低下にすぎない。

一方、*Chattonella antiqua* 海水を前処理せず、淡水化実験を行ったところ、48時間後透過流束は71%ほど低下した。48時間以降は浸透膜表面にプランクトンが蓄積したため、透過流束に大きな変化がみられないものと考えられる。

次に、この海水をオゾンによる前処理をした場合、71時間後には透過流束は66%ほど低下した。オゾン処理だけでは、大きな効果は期待できない。

そこで、オゾン処理した海水を砂ろ過した後に逆浸透実験を行うと、76時間後でも透過流束を24%以下に押さえることができた。一方、活性炭処理の場合のそれは32%減であった。

Chattonella antiqua 海水の場合、オゾン処理した後、プランクトンの死骸を砂ろ過で除去することがファウリングに有効である。

(3) *Skeletonema costatum* を前処理した効果

図-5は *Skeletonema costatum* 海水の透過流束の時間的変化を前処理法別に示したものである。

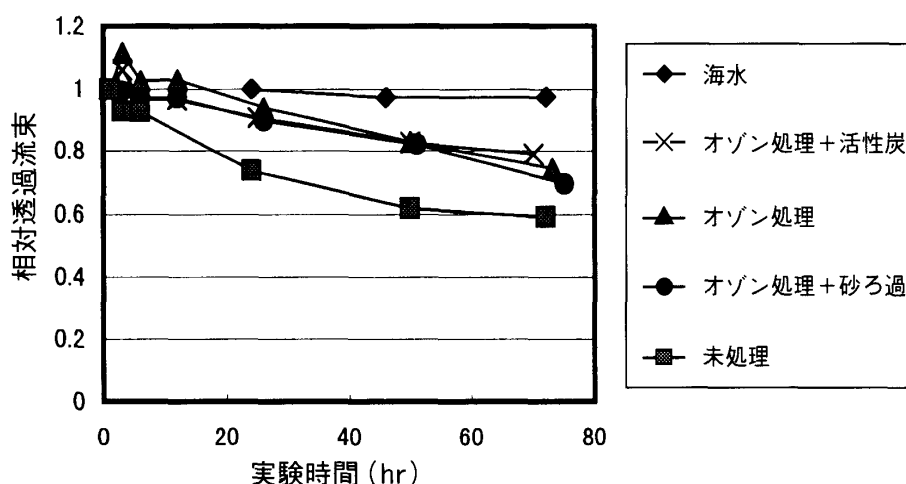


図-5 *Skeletonema costatum* 海水の透過流束の時間的変化

Skeletonema costatum 未処理の場合、72時間後の透過流束は41%の減少であった。*Chattonella antiqua* に比べると、*Skeletonema costatum* はファウリングに及ぼす影響は小さい。

次に、*Skeletonema costatum* にオゾン処理を施すと、73時間で26%の減少にとどまった。

さらに、砂ろ過、および活性炭処理を施した場

合の70時間以上後の透過流束はオゾン処理のみの場合と大きな差は認められない。この種のプランクトンに関してはオゾン処理が効果的である。

(4) *Dunaliella tertiolecta* を前処理した効果

図-6は *Dunaliella tertiolecta* 海水の透過流束の時間的変化を前処理法別に示したものである。

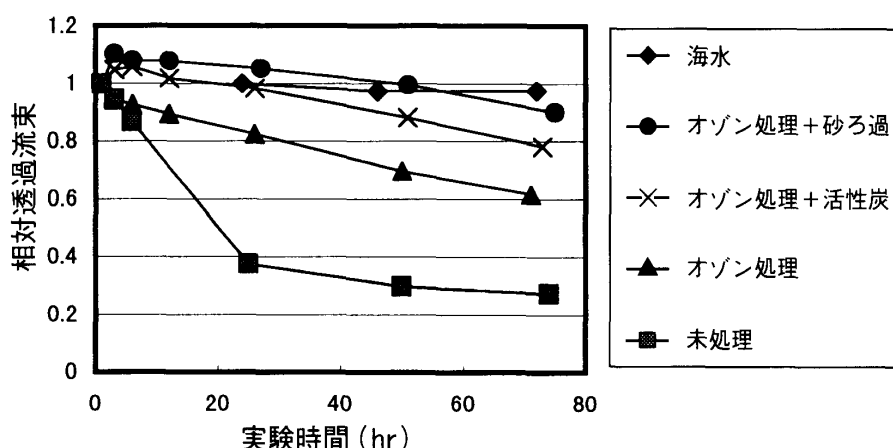


図-6 *Dunaliella tertiolecta* 海水の透過流束の時間的変化

Dunaliella tertiolecta 未処理の場合、実験開始後25時間までに透過流束は62%減少した。25時間以降も透過流束は低下し、74時間後には73%まで低下した。*Dunaliella tertiolecta* はファウリングに大きな影響を及ぼす。

次に、オゾン処理をすると、71時間後の透過流束の減少を38%に押さえることができた。

さらに、砂ろ過を行うと、75時間後の透過流束低下は10%であった。活性炭処理の場合には73時間後のそれは22%であった。

(5) 考 察

表-5はプランクトン別に前処理効果を整理したものである。いずれのプランクトンの場合もオゾン処理を施した後に砂ろ過を行うことが有効であり、膜洗浄や交換までの期間を大幅に延長することができる。このことはプラントの維持管理費用を削減することも可能になる。かつ、砂ろ過は浄水場では一般的な方法であり、維持管理も非常に安価である。

表-5 70時間以上経過時の相対透過流束からみた前処理の評価

前 処 理 プランクトン	赤潮海水 未処理	オゾン処理	オゾン処理 砂ろ過	オゾン処理 活性炭処理
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	×	×	◎	○
<i>Skeletonema costatum</i>	×	△	△	○
<i>Chattonella antiqua</i>	×	×	○	△

◎：相対透過流束90%以上，○：相対透過流束75～90%

△：相対透過流束60～75%，×：相対透過流束60%以下

7. 結 論

本研究は、閉塞海域で多発する赤潮が逆浸透法による淡水化プラントのファウリングにどのような影響を及ぼすのか、またその影響を取り除くための前処理法について研究をした。得られた新たな知見を以下にまとめる。

- (1) オゾン処理は赤潮プランクトンを完全に死滅させることができる。しかし、プランクトンの死骸は残ってしまう。
- (2) 一般の海水がファウリングに及ぼす影響は非常に小さいが、赤潮プランクトンがファウリングの大きな原因になる。
- (3) *Chattonella antiqua* の場合、オゾン処理はファウリングに対して大きな効果を期待できないが、オゾンと砂ろ過による前処理は大きな効果を期待できる。

(4) *Skeletonema costatum* に対してはオゾン処理が大きな効果を示す。

(5) *Dunaliella tertiolecta* に対してはオゾンと砂ろ過の前処理効果が非常に大きい。

(6) オゾンと砂ろ過による前処理の効果が大きいことは、淡水化プラントの運転費用の軽減に大きく寄与する。

また、今後検討しなければならない課題も多々ある。

(1) たとえば、重油流出事故に代表される汚濁海水がファウリングに及ぼす影響についても明らかにする必要がある。

(2) 本研究ではファウリングを中心に議論したが、前処理が水質に及ぼす影響も明らかにすることが必要である。

(3) オゾン処理時の最適なオゾン供給量や時間等考察することも必要である。

(4) さまざまな前処理法の組み合わせによる淡水化プラントの経済的評価がなされねばならない。

参 考 文 献

- 1) 国土庁長官官房水資源部編：平成10年版日本の水資源，大蔵省印刷局，pp.141-146，1998.
- 2) 中垣正幸監修：普及版膜処理技術，(株)フジ・テクノ，第Ⅲ編，pp.820，1998.
- 3) 津野洋，西田薫：環境衛生工学，共立出版，pp.91-93，1995.
- 4) 岡市友利編：赤潮の科学，恒星社厚生閣，
- 5) 東レ資料.