



分離膜を用いた水処理に関する研究

佐藤, 長久

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2016-12-16

(Date of Publication)

2017-12-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙第3317号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2003317>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

分離膜を用いた水処理に関する研究

平成 28 年 5 月

佐藤 長久

目次

第1章 序論	4
1-1. 研究の背景と目的	4
1-2. シンガポールにおける下水再生利用技術	5
1-3. 硬水の軟水化法	6
1-4. 正浸透を用いた水処理技術	7
第2章 促進酸化処理と分離膜の組み合わせによる下水再生利用技術	10
2-1. 緒言	10
2-2. 促進酸化処理と過酸化水素添加多段式オゾン処理装置について	12
2-3. 実験	13
2-3-1. 水源	13
2-3-2. 水質分析	14
2-3-3. 逆浸透膜分析	18
2-3-4. ベンチスケールテスト	18
2-3-4-1. 逆浸透膜ベンチテスト	18
2-3-4-2. 過酸化水素多段添加式オゾン処理装置ベンチテスト	19
2-3-5. パイロットスケールテスト	20
2-3-5-1. 過酸化水素添加多段式オゾン処理装置の運転条件	22
2-3-5-2. 逆浸透膜パイロット装置	23
2-3-5-3. 還元剤について	24
2-4. 結果および考察	24
2-4-1. ベンチスケールテスト	24
2-4-1-1. 逆浸透膜ベンチテスト	24
2-4-1-2. 過酸化水素添加多段式オゾン処理装置ベンチテスト	26
2-4-2. パイロットスケールテスト	28
2-4-2-1. 水質評価	28
(1) 限外ろ過膜処理水の年間水質	28
(2) 各サンプリングポイントの一般水質	30

(3) 逆浸透膜透過水中の全有機炭素分析評価	33
(4) 医薬品及びその関連製品および内分泌かく乱化学物質の分析評価	34
(5) N-ニトロソジメチルアミンの分析評価	48
(6) 同化性有機炭素の分析評価	50
(7) 生物分解性試験評価	50
(8) 無機物の分析評価	53
2-4-2-2. 逆浸透膜ファウリング評価	55
(1) 逆浸透膜運転による膜間差圧評価	55
(2) 低真空走査型電子顕微鏡による逆浸透膜断面観察	58
(3) ファウリング物質の有機物、無機物の分離	62
(4) 無機物質の定量分析	62
(5) フーリエ変換赤外分光光度計によるファウリング物質の分析	63
(6) ファウリングのメカニズム推定	64
2-5. 結言	66
2-5-1. 水質について	66
2-5-2. 逆浸透膜ファウリング抑制について	66
第3章 分離膜を改質した軟水化手法の検討	70
3-1. 緒言	70
3-2. 実験	71
3-2-1. 試験水の製造方法	71
3-2-2. 総硬度測定	71
3-2-3. 低圧逆浸透膜改質方法	71
3-2-4. 塩素処理方法	71
3-2-5. コーティング方法	72
3-2-6. 膜評価方法	73
3-3. コーティングによる硬度成分析出抑制検討	73
3-3-1. 実験方法	74
3-4. 結果および考察	74
3-4-1. 膜評価	74

3-4-2. 硬度成分の析出抑制効果	78
3-5. 結言	79
第4章 正浸透を用いた水処理技術	82
4-1. 緒言	82
4-2. 温度感応性高分子を用いた誘導溶液	83
4-2-1. 目的および概要	83
4-2-2. 実験および結果	84
4-2-2-1. 温度感応性高分子(イソペンチル酸ポリエチレンイミン)の合成	84
4-2-2-2. イソペンチル酸ポリエチレンイミンを用いた温度応答性	85
4-2-2-3. 誘導溶液としてのイソペンチル酸ポリエチレンイミンの適用検討	86
4-2-3. 結論	87
4-3. 水溶性低沸点気体を用いた正浸透法	88
4-3-1. 目的および概要	88
4-3-2. 実験	88
4-3-2-1. 角型U字管を用いた正浸透試験	89
4-3-2-2. 平膜セルを用いた正浸透試験	90
4-3-3. 結果と考察	90
4-3-3-1. 正浸透試験	90
4-3-3-2. ジメチルエーテル水溶液の浸透圧	92
4-3-3-3. 誘導溶液からの水回収	93
4-3-4. 結論	94
4-4. 結言	95
第5章 研究の総括と今後の展望	99
用語	102
研究業績	104
謝辞	107

第1章 序論

1-1. 研究の背景と目的

水は、私たちの日常生活や活動において不可欠な存在であるが、近年の経済発展および人口増加に伴い必要とされる水の量も増加している。今後、世界人口の増加による水需要の増大と気候変動による降水量の減少により、2050年には全世界の2/3が水不足に直面すると予想されている。そのため世界的な水不足が深刻化し、水への関心が高まっており、各地域により必要に応じた水質を得るため、様々な水処理が行われている。

生物処理、オゾン処理、吸着処理、ろ過や分離膜を用いた水処理技術が多用されているが、排水再利用や水回収分野では、特に分離膜を用いた水処理が中心に行われている。今後は、さらに膜の性能向上や機能性の改善、他の水処理方法と組み合わせたプロセスによる水質向上を目指していくものと考えられる。

本研究は、そのような観点から3つの研究で構成しており、それぞれ分離膜を用いた水処理技術の研究を目的としている。

第2章では、促進酸化処理法と逆浸透膜の組み合わせにより、下水再生水の水質向上と逆浸透膜ファウリング低減の可能性を検討した。

第3章では、逆浸透膜を改質した軟水化法としてナノフィルトレーション膜よりも分離性能が高く、逆浸透膜よりも透過流束が大きい硬度処理用膜として市販の逆浸透膜の改質を検討した。

第4章では、正浸透法を用いて、曇点を持つ水溶性高分子および低沸点揮発性の誘導溶液と呼ばれる浸透圧溶液による水回収について検討した。

第5章では、本研究の総括と今後の展望について述べている。

1-2. シンガポールにおける下水再生利用技術

シンガポールは、水使用量の50%をマレーシアから輸入している水資源の乏しい国であり、2000年にマレーシアとの水の売買契約交渉が暗礁に乗り上げたことから、水の安全保障の重要性を強く認識し、水の確保のため様々な方策を実施している。その1つが機能性分離膜技術を活用して下水を飲料水レベルまで浄化する下水再生利用である。シンガポールでは下水再利用水をNEWaterと呼んでおり、シンガポール公益事業庁(PUB)が運営している。また、この下水再生利用システムは、NEWaterプロセスと呼ばれており、下水二次処理水からウイルスや病原菌、全蒸発残留物(Total dissolved solid : TDS)と全有機炭素(Total organic carbon : TOC)を減少させて、再生水とするための膜処理プロセスとなっており、精密濾過(Micro filtration : MF)/限外濾過(Ultra filtration : UF)の三次処理に逆浸透(Reverse osmosis : RO)法および紫外線(Ultraviolet : UV)処理を組み合わせたプロセスとなっている(Fig. 1-1)。

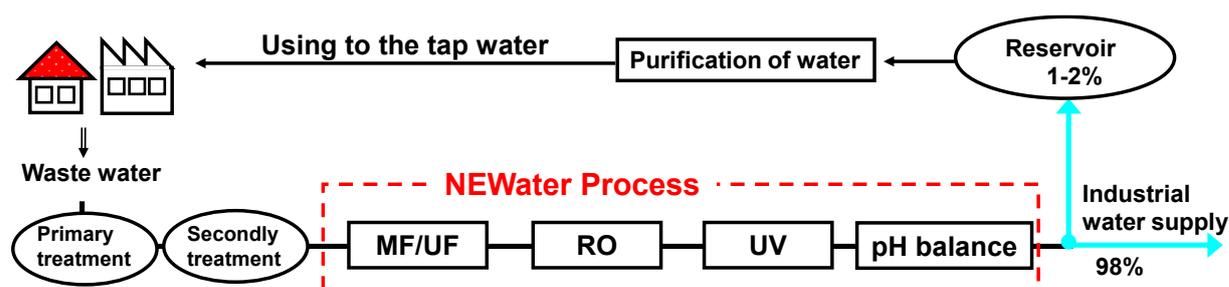


Fig. 1-1 NEWater process diagram and utilization situation.

NEWater製造プラントによる生産量は、日量約55万 m^3 でシンガポールの水需要ニーズの最大30%を満たしている。2060年までには、水の需要量の最大55%を満たすことができるように現在のNEWater容量を3倍にする計画がされている[1]。

現在のNEWater供給の大半は、工業用水として電子産業分野の半導体や冷却塔の補給水へ供給されている。しかしながら、工業用水ユーザーからはさらなる含有有機物の低減が望まれており工業用水としても水質の向上が必要な状況である。一方で飲料用としては、世界保健機関(WHO)の示す水質基準よりも高い水質となっているが、現在わずか1~2%程度を貯水槽へ供給するにとどまっている。その理由として、下水からの再生水という感情的な部分が大きく、今後、その懸念を払拭し、飲料水用の貯水率を増加させることが目標とされている。工業用水、飲料水ともに技術的な課題としては、下水中に含まれる微量物質の分解または分離処理する技術が望まれている。

1-3. 硬水の軟水化法

硬度成分は自然界に存在するほとんどすべての水に存在しており、飲料水としての硬度レベルは地域や水源によって大きく異なる。WHOの飲料水水質ガイドラインでは、炭酸カルシウム換算で硬度 0 - 60 mg L⁻¹が軟水、中程度の軟水が硬度 60 - 120 mg L⁻¹、硬水は硬度 120 - 180 mg L⁻¹、非常な硬水は、硬度 180 mg L⁻¹以上となっている[2]。

飲料水の硬度に関して、健康に基づくガイドライン値は提示されていないが、栄養学の観点からは、カルシウムの必要摂取量は、成人で 800 ~1000 mg / 日とされており、飲料水から摂取されたカルシウムの生態利用率は乳製品と同等またはそれ以上と報告されている[3]ため、水中の硬水成分は、骨の健康を保つ役割にも寄与しており、WHO飲料水水質ガイドラインに示される硬度60 mg L⁻¹程度の硬度成分を保持した飲料水が生活に必要なレベルと考えられる。

諸外国と比べて日本の多くの地域は、50 - 60 mg L⁻¹の軟水であるため、生活に支障を与える問題は少ないが、海外に目を向けてみると硬水地域は諸外国に多く存在している。このような地域では、日常生活における硬水使用が生活環境でさまざまな問題を引き起こしている。

例えば、衣類等の洗濯で使用する洗濯機では、衣類の汚れを除去するために温水かつ長時間の運転が必要である。食器洗浄機も同様に高温洗浄するが、硬度成分であるカルシウムが残留するためガラスに付着し、くもり等が生じる場合がある。これらを改善するためにイオン交換樹脂を用いた軟水式食器洗浄機が実際に販売されているが、イオン交換樹脂の再生に塩化ナトリウムを補充するという使用面でのデメリットがある。このような洗浄用途に硬水を用いる場合には、泡立ちが軟水と比べ悪化するため洗剤の量が多く必要とされるケースが多い。

しかしながら、硬水地域の上水をすべて軟水化することは多大な費用を要するため現実的ではなく、現状はそのまま使用するか、飲料水に限り、各家庭で RO 膜を用いた浄水器による軟水化を行っている。RO 法による硬度成分の除去は、多量の濃縮水も同時に排出されるため水使用量の増加が懸念される。

このように硬水の軟水化には、多くの問題点が存在している。しかし、解決策が少ないのが現状であるため、新規な軟水化法や従来の軟水化法の改善が求められている。

1-4. 正浸透を用いた水処理技術

近年、新しい水処理方法の一つとして浸透圧を駆動力とする正浸透(Forward Osmosis : FO)法[4-6]が注目されている。FO法は、誘導溶液(Draw Solution : DS)と呼ばれる高浸透圧溶液を、FO膜と呼ばれる半透膜を介して被処理溶液(Feed Solution : FS)と接触させ、誘導溶液の持つ浸透圧と膜の半透性を利用して水分のみをFSからDSへ移動される水処理方法である。この水分の移動過程はDSの持つ浸透圧によって行われるため、基本的に外部エネルギーを消費しない。しかしながらDSから水分を回収するにはエネルギーを消費するため、低エネルギーで水分を分離することがキーポイントとなっており、種々のDSが提案されている。

FO法のDSとしては、これまでに、多価イオン[7-8]、糖類[9]、アルコール[10]、磁性ナノ粒子[11]、水溶性低沸点気体[12]を水に溶解させたものが知られている。水溶性低沸点気体以外のDSは、水を吸収したDSをさらに膜処理することで水回収をする必要があり、この場合、ポンプ運転のためのエネルギーが必要となる。

シミュレーションによるFO-RO法とRO法を比較した場合、多価イオンを利用したFO-RO法ではわずかに消費電力がRO法より高くなるが、脱塩率が向上するという報告が行われている[12]。

また、実際にFO膜を利用したプラントでの実証試験が行われている。Modern Water Public Limited Companyによってオマーンに導入されたFOのパイロットプラントはその一つであり、RO法との比較が検討されている。また、FO膜はHydrogen Technology Innovations(HTI)から市販されており、そのFO膜を使用した研究も数多く行われている[13]。

浸透圧を原理とする正浸透の現象は、古くから知られているが、FO法を利用した水回収技術の研究の歴史は浅く、今後の膜分離法の研究対象として着目されている。

Reference

- [1] PUB, Singapore's National Water Agency
(<http://www.pub.gov.sg/water/newater/Pages/default.aspx>).
- [2] WHO Hardness in Drinking-water-World Health Organization (2009).
(http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/hardness.pdf)
- [3] Böhmer H., Müller H., Resch K.-L. 2000. Calcium Supplementation with Calcium-Rich Mineral Waters. "A Systematic Review and Meta-analysis of its Bioavailability", *Osteoporosis International* 11 938-943.
- [4] Cath T.Y., Childress A.E., Elimelech M. 2006. "Forward osmosis: principles, applications, and recent developments", *J. Membr. Sci.* 281 70–87.
- [5] Chung T.-S., Zhang S., Wang K.Y., Su J., Ling M.M. 2012. "Forward osmosis processes: yesterday, today and tomorrow", *Desalination* 287 78–81.
- [6] Zhao S., Zou L., Mulcahy D. 2012. "Brackish water desalination by a hybrid forward osmosis–nanofiltration system using divalent draw solute", *Desalination* 284 175–181.
- [7] Achilli A., Cath T.Y., Childress A.E. 2010. "Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications", *J. Membr. Sci.* 364 233–241.
- [8] Sairam M., Sereewatthanawut E., Li K., Bismarck A., Livingston A.G. 2011. "Method for the preparation of cellulose acetate flat sheet composite membranes for forward osmosis—desalination using MgSO₄ draw solution", *Desalination* 273 299–307.
- [9] Glew D.N. 1965. "Process for liquid recovery and solution concentration", US Patent 3,171,799.
- [10] Kravath R.E., Davis J.A. 1975 "Desalination of sea water by direct osmosis", *Desalination* 16 151–155.
- [11] Ling M.M., Wang K.Y., Chung T.-S. 2010. "Highly water-soluble magnetic nanoparticles as novel draw solutes in forward osmosis for water reuse", *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 5869–5876.

- [12] McCutcheon J.R., McGinnis R.L., Elimelech M. 2005. "A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process", *Desalination* 174 1–11.
- [13] Altaee A., Zaragoza G., Tonningen H. R.van. 2014. "Comparison between Forward Osmosis-Reverse Osmosis and Reverse Osmosis processes for seawater desalination", *Desalination* 336 50–57.
- [14] Coday B.D., Xu P., Beaudry E. G., Herron J., Lampi K., Hancock N. T., Cath T. Y. 2014. "The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams", *Desalination* 333 23–35.

第2章 促進酸化処理と分離膜の組み合わせによる下水再生利用技術

2-1. 緒言

近年、河川水など環境水中に ng L^{-1} や pg L^{-1} オーダーの微量物質が検出され、新たな環境汚染として問題となっている代表的な物質として、解熱鎮痛剤などの医薬品及びその関連製品(Pharmaceuticals & Personal Care Products:PPCPs)、内分泌かく乱化学物質(Endocrine Disturbing Chemicals:EDCs)およびN-ニトロソジメチルアミン(N-Nitrosodimethylamine:NDMA)などが知られている。NDMAは、浄水処理または下水処理での塩素処理(特にクロラミン処理)の際にも生成されることが知られている。国際がん研究機関はNDMAをグループ2A(probably carcinogenic to humans)に分類している[1-2]。アメリカ合衆国環境保護庁(U.S. Environmental Protection Agency, EPA)は、水質基準は設定していないが、 10^{-5} の生涯発がんリスクに相当する飲料水中濃度を 7 ng L^{-1} としている[3]。

河川水は流域の淡水源として利用されており、様々な汚染が蓄積していると考えられる下流域においても水道水源として利用される場合がある。取水した水をまず水道水として使用した後、使用後の汚水を超高度処理して再生・再利用することも行われている。再生水用途には飲料水を含むあらゆる都市用水が含まれるため、再生水の水質・安全性を確保できる超高度処理技術が求められている。

現在、超高度処理技術として、促進酸化処理{Advanced Oxidation Process(AOPs)あるいはAdvanced Oxidation Treatment(ないしTechnology)(AOTs)}(本論文では、促進酸化処理をAOPsとする)、オゾン処理、活性炭処理、機能性膜処理が用いられている。しかしながら、活性炭処理は、その汚染物質除去能力の劣化により、微生物の繁殖を引き起こすという欠点がある。機能性膜処理は汚染物質の分離技術であるため、浄化された水を得られる反面、汚染物質が濃縮された高濃度汚染水と汚染された膜を洗浄した際の洗浄排水が生じ、この処理が新たな問題となる。これに対しAOPsは、オゾン処理では分解できないような極微量の有害物質を分解可能かつ、活性炭や機能性膜処理の持つ問題を引き起こすことなく、汚染物質を安定化・無害化できることが知られている[4-7]。

有機物の分解操作としてのAOPsは、水処理ではオゾン+紫外線(Ultraviolet:UV)[8]、オゾン+過酸化水素、オゾン+二酸化チタン(触媒)、UV+二酸

化チタン(触媒)、フェントン試薬(Fe + 過酸化水素)、UV + 過酸化水素[9,10]などの組合せプロセスが用いられている。特にオゾンと過酸化水素から発生する OH ラジカルは、他の AOPs よりも効果が高いことが報告されている[11]。

これら AOPs の特長は、OH ラジカルを発生させ、このラジカルにより汚染物質を酸化分解することである。したがって、OH ラジカル発生効率を高めること、OH ラジカルと対象物質との接触機会を増やして酸化反応効率を高めることが、AOPs 技術のポイントとなっている。

米国APTwater Inc.が1996年に開発した、AOPsを利用した過酸化水素添加多段式オゾン処理装置(HiPOx[®])は、従来のオゾンと過酸化水素の組合せ処理装置にくらべ、高圧でオゾンを汚水に注入することでオゾン溶解率を高くすることに成功した。このオゾン溶解率の高さは、OH ラジカルの発生効率を高め、かつOH ラジカルと対象物質との接触機会を増やすことにつながる。このことによりHiPOx[®]は、従来の装置より短い滞留時間でのAOPs処理を実現した。

AOPsは、上記のとおり極微量の有害物質を分解する一方、高濃度の有機物が存在する水処理では、コスト面から適応が難しいのが現状である。そのため、UF膜やRO膜との組み合わせにより良好な水質を得ることが必要となる。

一方、下水再生再利用を実施しているシンガポールPUBが運営するNEWaterプロセスは、MFやUF、RO膜およびUV処理を組み合わせた機能性分離膜技術を集結したシステムとなっている。

しかしながら、このNEWaterプロセスには、大きく二つの課題がある。一つは、分離膜により除去することが難しい微量物質が存在し、飲料水適用の懸念材料となっていることである。二つ目として、有機物質による分離膜(特にRO膜)の目詰まり頻度が高く膜洗浄排水や分離の際に濃縮された排水が生じるため、河川や海域に排出することで局所的な汚染が懸念されることである。

そこで、本研究では、これらの課題を解決する方法として、微量物質の分解除去特性およびRO濃縮水の水質改善とRO膜の目詰まり低減の有効性を検討した。通常のNEWater プラントで用いられる、UF膜とRO膜プロセスとの間に、AOPsを加え、従来法との比較検討を実施した。

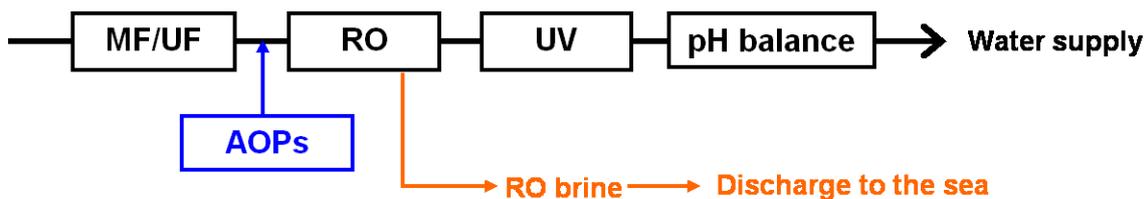


Fig. 2-1 Water treatment process flow of the membrane system combined with AOPs.

2-2. AOPs と HiPOx について

AOPs は(1)オゾン+過酸化水素方式、(2)UV+過酸化水素方式、(3)オゾン+UV 方式があり、Table 2-2-1 に各方式の特徴を示す。HiPOx は Table 2-2-1 に示す様にオゾン+過酸化水素方式を採用している。

Table 2-2-1 AOPs classification.

方法	オゾン+過酸化水素方式	UV+過酸化水素方式	オゾン+UV 方式
原理	$2O_3 + H_2O_2 \Rightarrow 2OH\cdot + 3O_2$	紫外線 + $H_2O_2 \Rightarrow 2OH\cdot$	$O_3 + \text{紫外線} \Rightarrow O + O_2$ $O + H_2O \Rightarrow 2OH\cdot$
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・HiPOx 方式 ・オゾンと過酸化水素の反応により OH ラジカルを生成。 ・ラジカル生成の最適 pH は中性。 	<ul style="list-style-type: none"> ・過酸化水素を紫外線にて分解し、OH ラジカルを生成。 ・低圧 UV ランプの主発光波長 254nm で過酸化水素の紫外線吸収が小さいのが欠点。 ・UV ランプ電力消費量が多い。 	<ul style="list-style-type: none"> ・オゾン在水の共存下で紫外線照射して OH ラジカルを生成。 ・オゾンの紫外線分解で生成した酸素原子が水と反応して OH ラジカルを生成。

HiPOx は、従来の処理装置に比べ、高圧でオゾン排水に注入することで排水中へのオゾン溶解効率を高めることができ、効率的な処理を可能にしている。従来技術

との比較を Fig. 2-2-1 に示す。オゾンと被処理水との接触時間については、従来は分単位の反応時間が必要であったが HiPOx は、スタティックミキサーにより気液を強制攪拌混合することからオゾン溶解効率が高く、反応時間は数秒単位で行われる。

Items	HiPOx®	Conventional method
Diagram	<p>The diagram shows a vertical static mixer with multiple mixing stages. Raw water enters from the bottom, and ozone is added through a port. The mixture moves upwards through the stages. At the top, there is a gas separator and ozone destruction equipment. Treated water exits from the side.</p>	<p>The diagram shows a vertical tank with a diffuser at the bottom. Raw water enters from the top, and ozone is added through a port at the bottom. The mixture moves upwards through the tank. Treated water exits from the side.</p>
Ozone gas mixing method	Static mixer (Ozone gas-liquid mixing)	Diffuser (Ozone gas-liquid contact)
Residence time	20 - 50 sec	5 - 15 minute
* MTE of ozone	90 - 95%	70 - 90%

*MTE: Mass Trans Efficiency = (Ozone gas inlet - Ozone gas outlet) / Ozone gas inlet × 100%

Fig. 2-2-1 Comparison between HiPOx and conventional method.

2-3. 実験

2-3-1. 水源

PUB の所有する Bedok NEWater プラントにて、二次処理水を UF 膜処理したろ過水 (UF filtrate) を使用した。UF 膜は、旭化成ケミカルズ株式会社製の Microza UNA-620A (孔径 0.1 μm 中空糸タイプ) を使用した。UF 膜ろ過水の水質を Table 2-3-1 に示す。

Table 2-3-1 Characteristics of the UF filtrate used to feed the pilot plant facility.

Analysis items	Units	Methods	Water quality
pH	-	pH meter (HM-30P)	7.0~ 7.7
Temperature	degree Celsius	Thermometer of pH meter	31.6 ~ 32.9
Conductivity	$\mu\text{S cm}^{-1}$	Conductivity meter (CM-31P)	180 ~ 640
*ORP	mV	ORP meter (RM-30P)	176 ~ 429
*UVT _{254nm}	%	APHA 5910	80.9 ~ 86.4
Color	Hazen Unit	USEPA 110.2	5 ~ 10
Turbidity	NTU	USEPA 180.1	0.2 ~ 0.3
*TSS	mg L^{-1}	USEPA 160.3	<2.5
Fecal coliform	cfu / 100 mL	APHA	<1
T- coliform	cfu / 100 mL	APHA	<1
TOC	mg L^{-1}	USEPA 415.1	2.09 ~ 3.73
*DOC	mg L^{-1}	USEPA 415.1	2.23 ~ 2.70
Alkalinity	mg L^{-1}	APHA2320B	80 ~ 220

*ORP: Oxidation-Reduction Potential, UVT: Ultraviolet Transmitting,
TSS: Total suspended solids, DOC: Dissolved Organic Carbon.

Water quality: water quality range from September to December, 2009,
Sampling: every three days.

2-3-2. 水質分析

一般的な水質分析は、Table 2-3-1 に示す分析方法に従い実施した。一般的な水質分析を除いた、PPCPs と EDCs は、Agilent Technologies 社製 Agilent1100Series と Biosystems 社製 API-4000 を連結した液体クロマトグラフィー質量分析法 (Liquid Chromatography - tandem Mass Spectrometry: LC/MS/MS)によって最大 73 種を一斉分析した。陽イオンには、Agilent Technologies 社製の Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18 (直径 2.1 mm x 150 mm、粒子径 3 μm) カラムを使用し、陰イオンには、Thermo Scientific 社製の Hypersil GOLD(直径 2.1 mm x 150 mm、粒子径 3 μm)カラムを使用した。陽イオンは、0.1%ギ酸:アセトニトリル(0.1%のギ酸を含む)を 90:10 で混合させた溶離液を毎分 0.2 mL で送液し分析した。陰イオンは、水:メタノール(5 mM 酢酸アンモニウムを含む)を 60:40 で混合させた溶離液を毎分 0.2 mL で送液し分析した。いずれの分析もサンプル量は、5 μL 注入した。また、質量分析計のイオン化モードはエレクトロスプレーイオン化(ターボスプレーモード)を使用した[12]。Table 2-3 に PPCPs と EDCs 分析

対象および一斉分析法による定量下限値を示した。ベンチテストでは、63種類、パイロットテストでは、73種類の PPCPs と EDCs を評価した。

NDMA は、直径 0.25 mm × 30 m と膜厚 0.25 μm のシリコンコーティングされた石英ガラスキャピラリーカラム(DB-5MS)と Agilent Technologies 社製のガスクロマトグラフィー質量分析(Gas Chromatography Mass Spectrometry: GC/MS)装置を使用した。各サンプル 1L から固相抽出により濃縮し、NH₄⁺によるイオン化方法(Positive chemical ionization: PCI)で分析した[13]。

同化性有機炭素(Assimiable Organic Carbon :AOC)は、AOPs による生物分解性向上の効果を検討するために上水試験方法(JIS K 0350-30-10)に従い、R2A 寒天培地にて培養し、微生物汚染を評価した。さらに RO 処理水の生物分解性を確認するために生分解性試験を実施した。生分解性試験は、工場排水試験方法(JIS K 0102)に従い、ニクロム酸カリウムによる化学的酸素要求量(Chemical Oxygen Demand : COD_{Cr})と生物化学的酸素要求量(Biochemical oxygen demand : BOD)、TOC の7日間の試験結果を基に、総合評価を行った。また、植種菌製剤はポリシードUS標準植種菌を使用した。

微量元素分析は、過酸化水素+塩酸溶液で前処理し、島津製作所製 ICPE-9000 を用いて高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析により定量した。

Table 2-3-2 Targeted trace organic compounds, class, molecular weight and detection limit.

Compounds	Class	DL (ng L ⁻¹)	MW
2-quinoxaline carboxylic acid (QCA)*	Carbadox metabolism	100	174
Acetaminophen	Ant febrile	10	151.16
Acetazolamide	Carbonic anhydrase inhibitor	10	222.44
Amitriptyline	Antidepressant	10	277.4
Amoxicillin	Antibiotics	10	365.4
Antipyrine	Analgesic antipyretic	10	188.23
Atenolol	Antiarrhythmic	10	266.34
Azithromycin	Macrolide antibiotic	10	748.98
Bezafibrate	Hyperlipemia agent	10	361.8
Bromovalerylurea	Sleeping draft	10	233.07
Caffeine	Cardiotonic drug	10	194.19
Carbamazepine	Antiepileptic	10	236
Carbazochrome	Antihemorrhagic	20	236.23
Ceftiofur	Antibiotics	20	523.57
Chloramphenicol	Antibiotics	10	323.13
Chlortetracycline	Antibiotics	20	515.34
Ciprofloxacin hydrochloride	Antibiotics	30	367.84
Clarithromycin	Antibiotics	10	747
Clenbuterol	Bronchodilator	10	277.2
Clofibrac acid	Hypolipidaemic agent	10	214.6
Crotamiton	Anti-inflammatory	10	203
Cyclophosphamide	Alkylating agent	20	279.1
Diclazuril	Coccidiostat	10	407.64
Diclofenac sodium	Analgesic antipyretic	10	318.13
Diltiazem	Hypolipidaemic agent	10	450.98
Dipyridamole	Vasodilation drug	10	504.63
Disopyramide	Antiarrhythmic	10	339
Erythromycin	Macrolide antibiotic	10	733
Ethenzamide	Analgesic antipyretic	10	165.19
Fenoprofen	Febrifugal anti-inflammatory	20	242.27
Furosemide	Diuretic	20	330.75
Gemfibrozil	Hypolipidaemic agent	10	250.3
Griseofulvin	Antibiotics	10	352.77
Ibuprofen	Anti-inflammatory drug	10	206.28
Ifenprodil	NDMA receptor agent	10	800.98
Indomethacin	Analgesic antipyretic	10	357.79
Isopropylantipyrine	Febrifugal anti-inflammatory	10	230.31

(Continued)

Table 2-3-2 (Continued)

Compounds	Class	DL (ng L ⁻¹)	MW
Ketoprofen	Anti-inflammatory	10	254.28
Levofloxacin	Antibiotics	10	361.37
Lincomycin	Antibiotics	10	443
Mefenamic acid	Analgesic antipyretic	10	241.29
Methoxsalen	Skin medicine	10	216.19
Metoprolol	Antiarrhythmic	10	684.8
N,N-Diethyl-m-tolamide (DEET)	Bug rejectant	10	191
Nalidixic acid	Quinolone antibiotics	10	232
Naproxen	Analgesic antipyretic	10	230.26
Oxytetracycline	Antibiotic	10	496.89
Pentoxifylline	Vasodilation drug	10	278.3
Phenytoi	Antiepileptic	10	252.26
Pirenzepine	Gastricacid depressant	10	442.34
p-phenylphenol	Antifungal agent	10	170.21
Primidone	Anticonvulsant	10	218
Propranolol	Antiarrhythmic	10	295.8
Roxithromycin	Antibiotics	10	837.05
Salicylic Acid	Acesodyne	10	138.12
Sulfadimethoxine	Sythetic antibacterialagent	10	310.33
Sulfadimazine	Sythetic antibacterialagent	10	278.33
Sulfamethoxazole	Sythetic antibacterialagent	10	253.28
Sulfamonomethoxine	Sythetic antibacterialagent	10	298.32
Sulpiride	Anti-psychotic	20	341
Testosterone	Steroid hormone	10	288.42
Tetracycline	Antibiotics	10	480.9
Theophylline	Bronchodilator	30	180.16
Thymol	Preservative	10	150.22
Triclocarban	Soap element for anti-bacterium	10	315.58
Triclosan	Antifungal	10	287.031
Trimethoprim	Sythetic antibacterialagent	20	290.32
Valproic acid	Histone deacetylase	10	144.21
Estrone	Estrogen	0.5	270.36
17 β -Estradiol	Estrogen	0.5	272.38
17 α -Estradiol	Estrogen	0.5	272.38
Ethinylestradiol	Estrogen	0.5	296.40
Estriol	Estrogen	0.5	288.38

DL = Detection limit of simultaneous analysis method, MW = Molecular Weight.

2-3-3. RO 膜分析

RO 膜の表面および断面分析は FEI 社製 Quanta250FEG の低真空走査型電子顕微鏡(Low-vacuum Scanning Electron Microscope:LVSEM)を用いて実施した。LVSEM は真空チャンバー内を 30 Pa の低真空とすることで水を含む断面を観測した [14]。さらに膜面をエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy dispersive X-ray spectrometry:EDS)により、元素分析を実施した。膜サンプルは、カーボン蒸着により伝導処理した場合、有機物による膜のファウリングの解析が困難となるため金を使用してサンプルの伝導処理を実施した。

RO 膜の有機物分析については、Nicolet 社製 Magna750 のフーリエ変換赤外分光光度計(Fourier transform infrared spectroscopy :FT-IR) を用いて実施した。新しい RO 膜と UF と RO の従来プロセスで使用した RO 膜、UF と RO の間に AOPs を入れたプロセスの RO 膜を解析した。RO 膜は、前処理は行わず、タングステン刃で薄片化し、顕微透過法により測定視点 100 x 100 μm 、分解能 4 cm^{-1} で 44000 ~ 740 cm^{-1} の範囲を分析した[14,15]。FT-IR で検出されたスペクトルは Raman Spectral Libraries のデータベース(<http://www.ftirsearch.com/default3.htm>)により同定した。

2-3-4. ベンチスケールテスト

2-3-4-1. RO ベンチテスト

UF-RO プロセスと UF-AOPs-RO プロセスにおける RO 膜のファウリングについて、RO 膜(Woongjin Chemical Co.Ltd CRM[®] MODEL No.RE2012-100)を用いて 3 水準の原水による予備検討を実施した。Table 2-3-3 の通り各水準の運転条件は、すべて同一である。テスト水準 1 では、UF 膜ろ過水を 3 時間連続通水し、その RO 膜を UF-RO membrane とした。テスト水準 2 では、残留オゾンの影響を検討するため UF 膜ろ過水を HiPOx でオゾン処理(オゾン添加量 6 mg L^{-1})し、残留オゾンが 2.3 mg L^{-1} 以上検出された処理水を RO 膜で 3 時間通水処理し、その RO 膜を UF- O_3 -RO membrane とした。テスト水準 3 では、UF 膜ろ過水を HiPOx で AOPs により処理した後、残留オゾンに亜硫酸ナトリウムを 3 mg L^{-1} 添加し、残留オゾン濃度を 0.1 mg L^{-1} 以下とした処理水を RO 膜で 3 時間通水処理し、その RO 膜を UF- AOPs-RO membrane とした。残留オゾンは、HAUH 社製のテストキット(Ozone Test Kit, Model OZ-2, 0.1 - 2.3 mg / L)を使用し、DPD(N,N-diethylphenylenediamine)法で測定し

た。RO 膜のファウリングおよび残留オゾンの影響を加速的に検討するためファウリング防止剤(アンチスケーラント)の注入は実施しなかった。Fig. 2-3-1 にテストフローを示した。

Table 2-3-3 Test conditions of RO bench units.

Test conditions	Units	Test 1	Test 2	Test 3
Operation time	h	3	3	3
Inlet pressure	MPa	0.6	0.6	0.6
Recovery	%	66	66	66
RO permeate	L h ⁻¹	10	10	10
Residual ozone	mg L ⁻¹	-	>2.3	<0.1

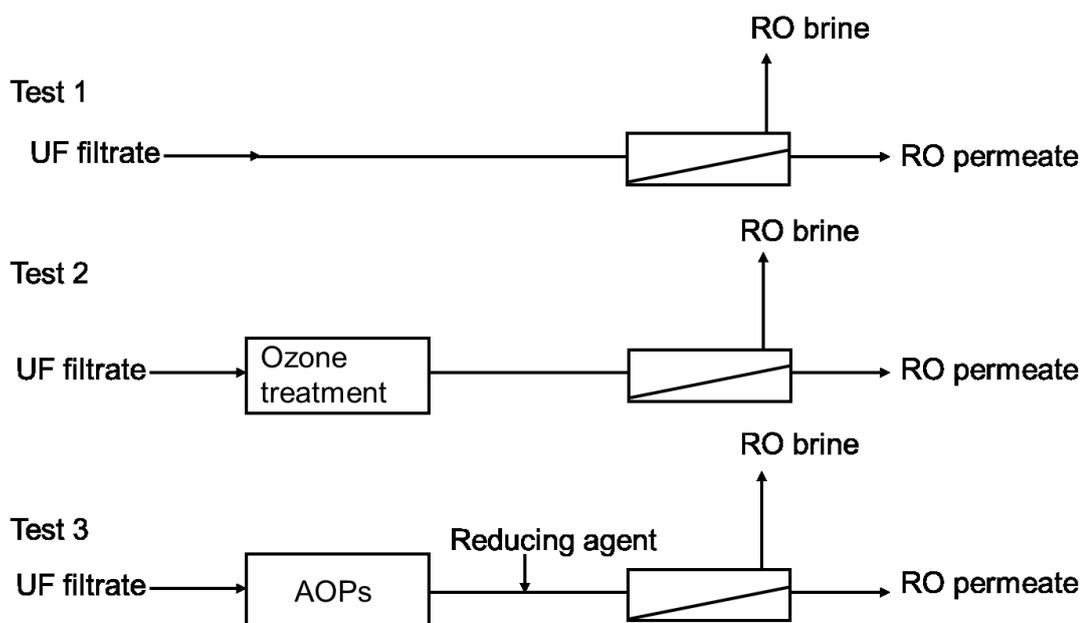


Fig. 2-3-1 Process flow diagram of the RO bench-scale equipment.

2-3-4-2. HiPOx ベンチテスト

AOPs による下水中の微量物質の分解を確認するため HiPOx ベンチテストを実施した。HiPOx ベンチテスト装置(Fig.2-3-2)は、処理容量は 2 L で、反応器は、PVC、オゾンガス供給部分は SUS316 および PTFE 配管で構成される。試験方法は、オゾン添加

量を時間でコントロールするバッチ方式で、オゾン発生器へ直接注入し、スタティックミキサーにより UF 膜処理水と接触させた。反応後の排オゾンガス(Off gas)は触媒により無害化し、大気中に放出した。オゾン発生器は、住友精密社製の型式 SGA-01-PSA2 を使用した。オゾンアナライザーは、荏原実業社製の EG-600 を使用した。

ベンチテスト条件は、オゾン添加量 2、4、6 mg L⁻¹、オゾンと過酸化水素との混合モル比を 0 (Ozone only)と 0.5 の条件で実施した。添加オゾンガス濃度は 10 wt.%とし、目標のオゾン添加量に合わせて UF 膜ろ過水の流速を設定し、接触時間を 60 秒とした。処理後、サンプル採取し、すぐに TOC、DOC、UVT_{254nm} を測定し、NDMA、PPCPs と EDCs のサンプルには、アスコルビン酸とエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を 1 g L⁻¹ となるようにそれぞれ添加し、PPCPs と EDCs を固定化し、4°Cで1日保管後に測定を行った。

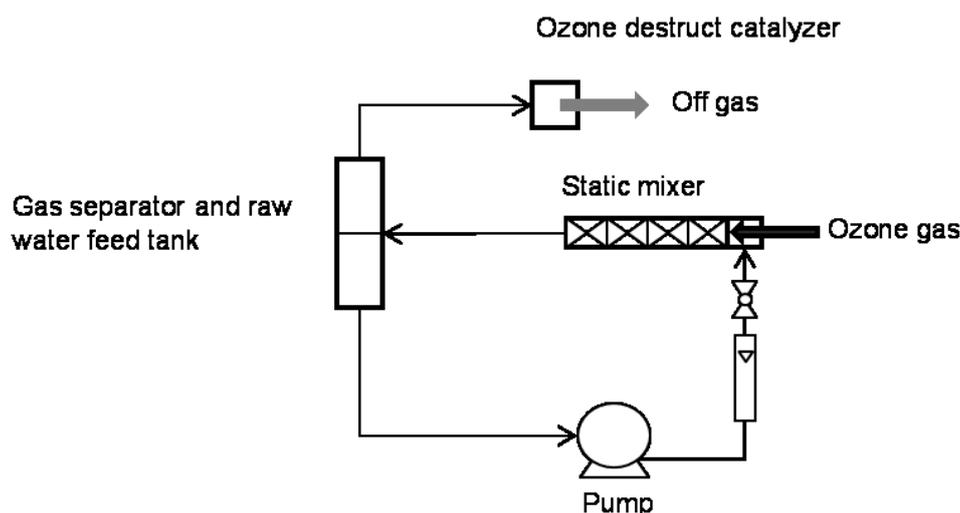


Fig. 2-3-2 Process flow diagram of HiPOx bench-scale equipment.

2-3-5. パイロットスケールテスト

パイロットスケールの処理プロセスを Fig.2-3-3 に示す。AOPs パイロット装置は、70 L min⁻¹ の処理能力を持つ Aptwater, Inc.製の HiPOx を用いた。オゾン生成は、液体酸素を気化させ、オゾン発生器 (Astex AX 8403, MKS Instruments)によりオゾン濃度 10 wt.%を生成した。純酸素供給量を調整し、オゾン量 6 mg L⁻¹を添加した。過酸化水素は 20%の濃度を 5%に希釈し、注入量はオゾン添加量に対してモル比 0.5 に応じて計算された値を添加した。RO ユニットは、アクア技研製を用いた。RO 膜には Hydranautics 社製 ESPA2-4040 を使用した。

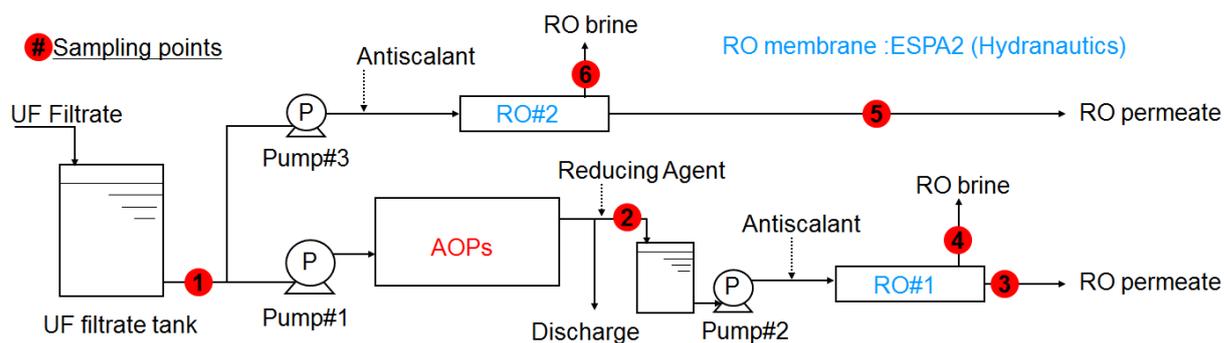


Fig. 2-3-3 Experimental of pilot scale flow using AOPs combined with RO membrane process.

UF 膜ろ過水は、NEWater プラントの貯水タンクから、Fig. 2-3-3 に示す様にパイロットプラントに設置している原水タンク(容量 1,200 L)へ供給した。原水タンクの UF 膜ろ過水を HiPOx に供給し、 $100 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ で連続運転した。HiPOx 処理水は、AOPs 処理水として、処理水タンク(150 L)に貯水し RO の原水として供給した。RO ユニットの NEWater プラントの通常運転条件である回収率 75 %、透過流束(Flux) 0.4 m d^{-1} 、アンチスケラント濃度 4.5 ppm を条件 1 として RO 膜処理を行った。水質比較及び RO 膜ファウリング抑制効果を比較するため、通常の NEWater 製造工程である UF 処理/RO 処理の系列を比較対象(コントロール)用として併せて設置した。コントロールの RO 処理条件も、同条件である回収率 75%、Flux 0.4 m d^{-1} 、アンチスケラント濃度 4.5 ppm とした。さらに HiPOx による AOPs 処理水については、RO の処理効率の向上が見込まれるため、回収率 80%、Flux 0.5 m d^{-1} 、アンチスケラント濃度 6.0 ppm を条件 2 として実施した。

分析用サンプル採取は、Fig.2-3-3 に示すように#1 UF 膜ろ過水、#2 AOPs product, #3 AOPs 後の RO 透過水、#4 AOPs 後の RO 濃縮水、#5 UF filtrate-RO 透過水、#6 UF filtrate -RO 濃縮水の 6 ヶ所で行った。実際のパイロットプラントの写真を図. 2-3-4 に示す。

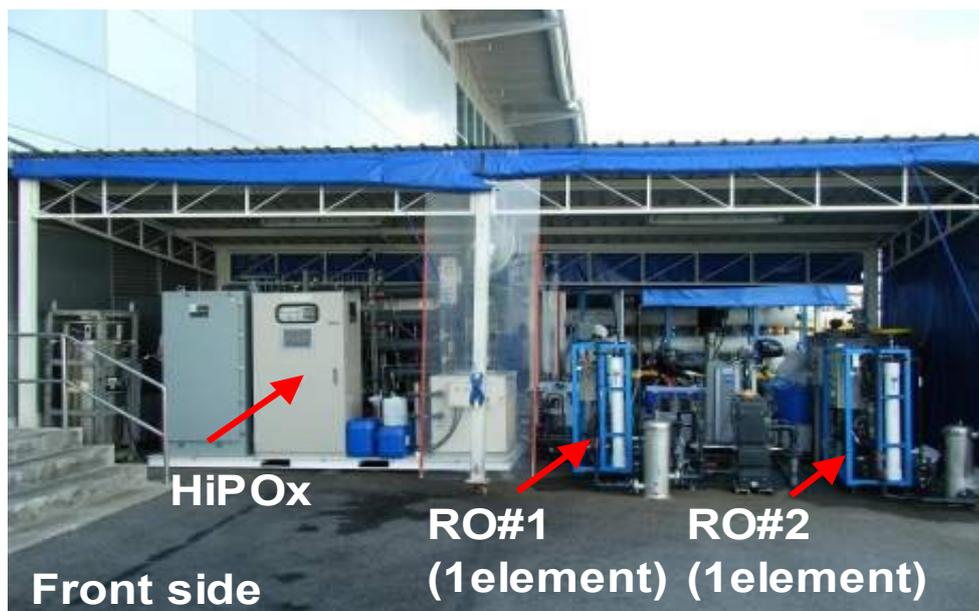


Fig. 2-3-4 The pilot equipment combined AOPs with RO membranes.

2-3-5-1. HiPOx 運転条件

HiPOx パイロットテスト装置の条件設定範囲と通常の運転条件 Table 2-3-4 に示す。

Table 2-3-4 HiPOx operating parameters.

AOP type: Ozone – Hydrogen peroxide			
Conditions	Units	Setting range	Operating conditions
Capacity	m ³ d ⁻¹	100	100
Water Inlet pressure	psig	0 - 20	20
Water back pressure	psig	1 - 10	10
Ozone concentration	wt. %	0 - 10	10
Ozone flow rate	L min ⁻¹	0 - 15	3.1
Ozone gas inlet pressure	psig	0 - 60	30
Ozone gas back pressure	psig	0 - 30	30
Ozone dose	mg L ⁻¹	1-20	6
Static mixer	number	1- 6	5
Ozone contact time	sec	180	180
H ₂ O ₂ concentration	%	4 - 20	4.0 - 5.0
H ₂ O ₂ flow	mL min ⁻¹	0 -10	4.1 – 5.9

2-3-5-2. RO パイロット装置

RO パイロット装置は、シングルエレメントの循環方式となっている。フロー図を Fig. 2-3-5 に示す。また、条件設定範囲、運転条件を Table 2-3-5 に示す。RO 膜の圧力評価については、膜間差圧を考慮した TMP (Trans Membrane Pressure; TMP) を用いて以下行う。TMP の計算方法を(a)式に示す。アンチスケラントに関しては、PUB NEWater factory で使用している thermPhos 社製 DEQUEST® SPE0109POT を使用した。

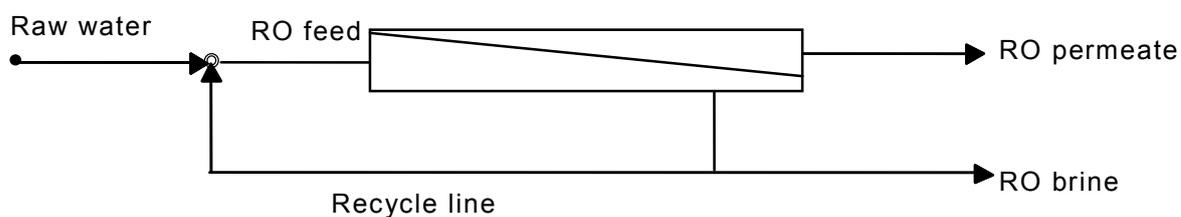


Fig. 2-3-5 RO membrane pilot equipment flow.

$$TMP = (Feed\ pressure + Brine\ pressure) / 2 - permeate\ pressure \dots\dots\dots(a)$$

Table 2-3-5 RO unit operating parameters.

RO membrane: Hydranautics ESPA2-4040 Type: 1 element recycle type					
Conditions	Units	Setting range	Condition 1	Condition 2	Control
Flux	m d ⁻¹	0.2 - 0.8	0.4	0.5	0.4
Recovery ratio	%	65 - 95	75	80	75
Permeate flow	m ³ d ⁻¹	1.5 - 6.3	3.1	3.9	3.1
Brine flow	m ³ d ⁻¹	0.5 - 2.0	1.0	1.0	1.0
Recycle flow	m ³ d ⁻¹	15 - 20	18	20	18
Antiscalant dosing	ppm	Maximum 10	4.5	6.0	4.5

2-3-5-3.還元剤について

有機物分解に使用された残留オゾンの除去のために還元剤として、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)を使用した。Table 2-3-6 に還元剤の保管濃度および添加量を示す。

通常残留オゾン処理には、還元性の優れているチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)もしくは、亜硫酸カルシウム(CaSO_3)を使用することが多いが、①残留オゾン量が微量であることから還元性がチオ硫酸ナトリウムよりも劣るが安価であり、十分な効果が得られること、②UF 膜ろ過水成分中には、ファウリングの原因となるカルシウムイオンが多く含まれており亜硫酸カルシウムを使用することによりカルシウム濃度が上昇し、ファウリングを助長する懸念があるため、亜硫酸ナトリウムを選定した。

Table 2-3-6 Condition of reduction chemical.

Reduction chemical of residual ozone: Sodium Sulfite (Na_2SO_3)			
Conditions	Units	Setting range	Normal running
Store concentration	ppm	400 – 800	400
Na_2SO_3 dose	ppm	0.3 - 3.0	0.3
Flow rate	mL min^{-1}	3.9 - 7.9	7.9

2-4. 結果および考察

2-4-1. ベンチスケールテスト

2-4-1-1. RO ベンチテスト

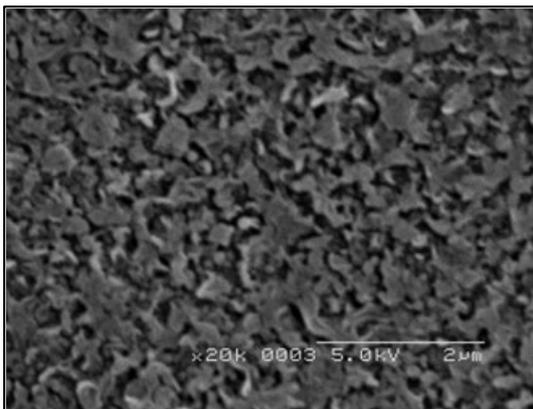
RO 膜 3 種類(UF-RO membrane、UF- O_3 -RO membrane、UF- AOPs-RO membrane)と比較対象のため新膜(New membrane)について、SEM を用いて表面観察を行った結果を Fig. 2-4-1 に示す。

SEM 画像については、それぞれの層で一番形態表面が識別し易い倍率の画像を選択した。SEM 画像から New membrane は、表面の緻密層が×2000 で小さな凸凹構造をもつことが分かる。ここで New membrane と UF- O_3 -RO membrane、UF-AOPs-RO membrane を比較すると、これらはほぼ New membrane の表面構造を維持していることが分かる。この結果から、3 時間のテストでは、RO 膜のファウリングが観察できなかったため、オゾン処理や AOPs によるファウリング抑制の可能性が検

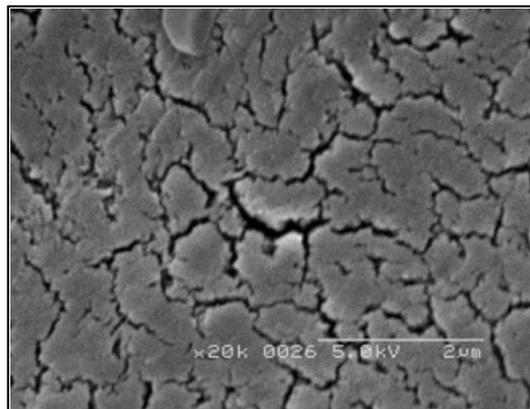
証できた。また、UF-O₃-RO membrane では、残留オゾンによる RO 膜表面のダメージが懸念されたが、短時間での使用による影響はなかったと判断した。

一方で、UF-RO membrane は、New membrane とは異なる。これは、緻密層の上に堆積物が存在している状態と判断し、短時間での UF-RO membrane のファウリングが確認できた。

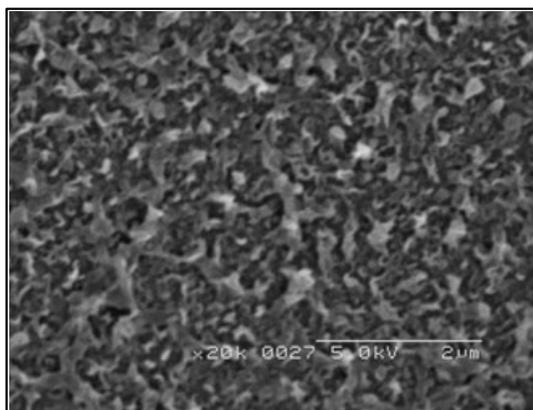
New membrane



UF-RO membrane



UF-O₃-RO membrane



UF-AOPs-RO membrane

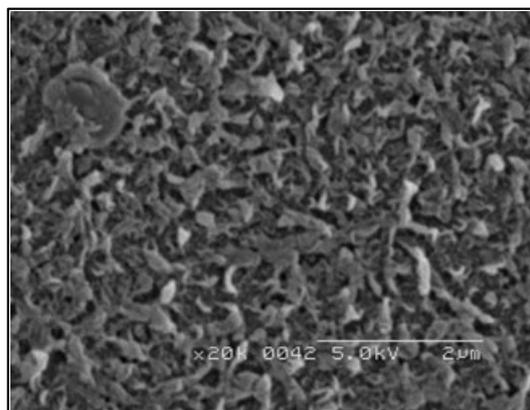


Fig. 2-4-1 SEM (×20000) graphic of the RO membrane surface.

4 種の膜の FT-IR 分析結果を Fig. 2-4-2 に示す。尚、IR スペクトルは、上から New membrane、UF- AOPs-RO membrane、UF-RO membrane、UF-O₃-RO membrane、を表示している。Fig. 2-4-2 から、New membrane と使用済みの 3 種類の RO 膜を比較すると、UF-RO membrane では、約 1745 cm⁻¹ 付近に有機物由来と推定される C=O 基ピークが検出された。この FT-IR の結果と SEM 表面観察の結果から UF-RO membrane に有機物由来のファリングが起こったことが明ら

かとなったため、詳細な RO 膜の水質や性能評価およびファウリング物質の同定はパイロットテストにおいて実施することとした。

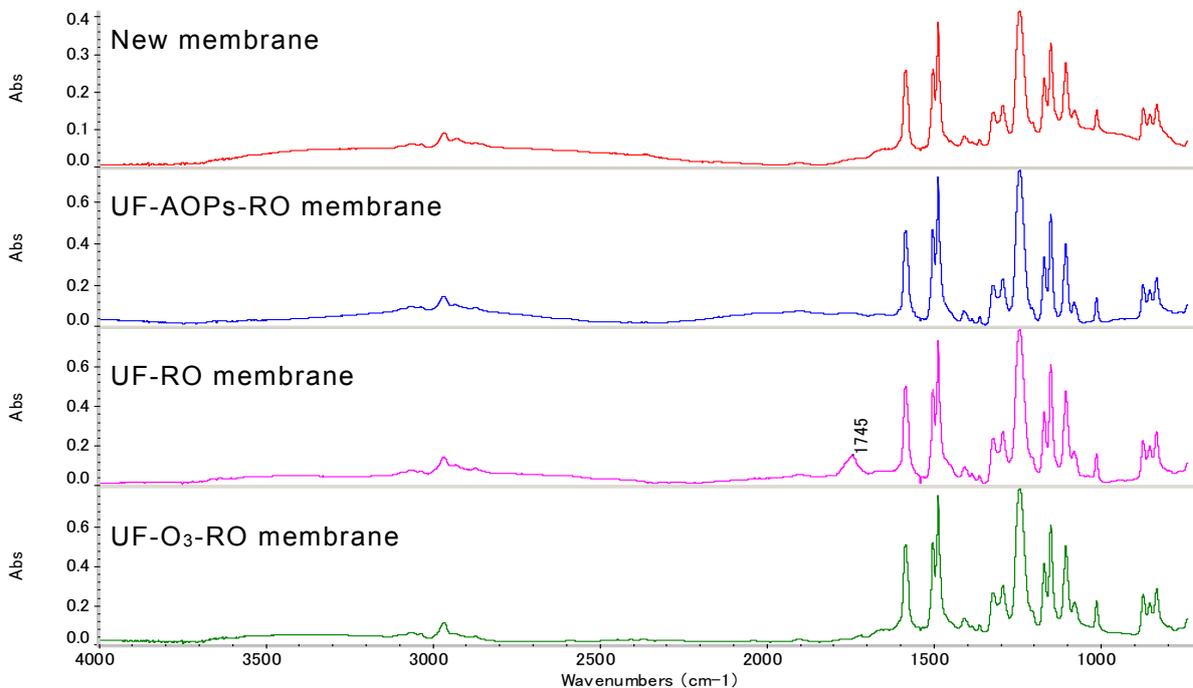


Fig. 2-4-2 IR-spectrum of RO membranes.

2-4-1-2. HiPOx ベンチテスト

UF 膜ろ過水および HiPOx による処理後の水質分析結果を Table 2-4-1 にまとめた。オゾン添加量 6 ppm の AOPs の場合には、UV_{254nm} 透過率は 70.3% から 88.1%となり 17.8%改善した。TOC 除去率は、6.1 mg L⁻¹ から 5.4 mg L⁻¹となり 12.3%だった。また、UF 膜ろ過水中に、発がん性が疑われる NDMA が 34.0 ng L⁻¹ 含有されていた。

オゾン添加量 2、4 mg L⁻¹、モル比 0.5 とオゾン処理単独の 4 条件については、さらに PPCPs および EDCs についての分解除去性を検討した。結果を Table 2-4-2 に示す。ベンチテストでは、PPCPs および EDCs の 73 種類すべてを分析せず、UF 膜ろ過水から検出された 13 種類のうち 6 種類の分解特性について確認した。6 種類すべての PPCPs を定量下限値以下まで分解除去可能だった。しかしながらベンチテストで分解を確認していないその他 7 種の PPCPs および EDCs が含有されている可能性があり、さらに水質変動を考慮すると、PPCPs および EDCs を

十分に分解でき TOC 除去率と UVT_{254nm} 透過率が最も高いオゾン添加量 6 mg L⁻¹、モル比 0.5 の条件がパイロットスケールで長期試験を行う条件として適していると判断した。

Table 2-4-1 Water characteristics of the bench scale study.

Conditions		UF Filtrate	Treatment mode					
			Ozone	AOPs	Ozone	AOPs	Ozone	AOPs
Ozone dose	mg L ⁻¹	-	2.0		4.0		6.0	
Mole Ratio	(H ₂ O ₂ /O ₃)	-	-	0.5	-	0.5	-	0.5
pH	-	6.9	6.5	6.4	6.5	6.7	6.5	6.4
Alkalinity	mg L ⁻¹	44.7	41.3	40.7	41.0	42.0	40.8	40.2
Turbidity	NTU	0.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
TOC	mg L ⁻¹	6.1	5.4	5.5	5.5	5.4	5.6	5.4
DOC	mg L ⁻¹	6.1	5.4	5.4	5.5	5.3	5.5	5.2
BOD ₅	mg L ⁻¹	<2.0	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
UVT _{254nm}	%	70.3	83.0	86.1	86.1	86.3	87.9	88.1
NDMA	ng L ⁻¹	34.01	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A

N.A: Not Analyzed

Table 2-4-2 PPCPs and EDCs analysis results of bench scale testing.

Samples	UF filtrate	UF-2-O ₃	UF-2-AOPs	UF-4-O ₃	UF-4-AOPs
Ozone dose / mg L ⁻¹	-	-	2.0	2.0	4.0
Mole ratio (H ₂ O ₂ / O ₃)	-	-	0.5	-	0.5
Caffeine	630	N.A	N.A	N.A	N.A
Carbamazepine	340	N.A	N.A	N.A	N.A
Diclofenac	280	<10	<10	<10	<10
Fluoxetine	<10	N.A	N.A	N.A	N.A
Gemfibrozil	300	<10	<10	<10	<10
Ibuprofen	59	<10	<10	<10	<10
Ketoprofen	100	<10	<10	<10	<10
DEET	120	N.A	N.A	N.A	N.A
Naproxen	180	<10	<10	<10	<10
Salicylic Acid	1500	N.A	N.A	N.A	N.A
Sulfamathoxazole	18	N.A	N.A	N.A	N.A
Trichlorocarbon	50	<10	<10	<10	<10
Trimethoprim	22	N.A	N.A	N.A	N.A

N.A: Not Analyzed, Units: ng L⁻¹

2-4-2. パイロットスケールテスト

2-4-2-1. 水質評価

パイロットスケールでのテストは約 1 年間(2009 年 10 月 27 日から 2010 年 10 月 19 日)行い、各サンプリングポイントの処理水を評価した。

(1) UF ろ過水の年間水質

Bedok NEWater Factory から供給された UF ろ過水の年間の平均水質を Table 2-4-3 に示す。pH は、6.4 から 8.3 まで変動があった。電気伝導率の平均値が 303.3 μS cm⁻¹、TDS が 207.3 mg L⁻¹ となっているが、最小値と最大値の差は約 10 倍程度あり、変動が大きいことが得られた。電気伝導率の年間データを Fig. 2-4-3 に示す。TOC は、季節変動や原水水質の変動により 2 から 8 mg L⁻¹ で変動していた。特に 2 月、3 月は増加する傾向であった。年間データを Fig. 2-4-4 に示す。ORP については、下水処理工程で生物処理悪化の影響を受け、2010 年 8 月～9 月は平均値を大幅に下回る数値となった。年間データを Fig. 2-4-5 に示す。UF ろ過水は、ORP が 193-453 mV であるが AOPs では、ORP が 250-300 mV となった。TSS および糞便

性大腸菌(Fecal coliform)、大腸菌群(T- coliform)は検出限界値以下となりUF膜により安定的にろ過処理がされていることがわかった。

Table 2-4-3 Water quality for Singapore PUB Bedok NEWater factory.

Parameter	Unit	Method	Ave.	Max.	Min.
pH	-	pH meter	7.3	8.3	6.4
Temperature	°C	Thermometer	32.1	33.9	29.4
Conductivity	$\mu\text{S cm}^{-1}$	Conductivity meter	303.3	880	83
TDS	mg L^{-1}	TDS meter	207.3	638	78
ORP	mV	ORP meter	345	453	193
Alkalinity	mg L^{-1}	Titrimetric analysis	130.9	80	240
TOC	mg L^{-1}	USEPA 415.1	4.1	8.2	2.1
UVT254nm	%	APHA 5910	81.1	92.0	69.1
Color	Hazen unit	USEPA 110.2	10.5	20	<5
Turbidity	NTU	USEPA 180.1	0.2	0.4	<0.1
Ammonia	mg L^{-1}	APHA 4500	0.39	2.66	<0.01
TSS	mg L^{-1}	USEPA 160.3	<2.5	<2.5	<2.5
BOD	mg L^{-1}	APHA5210B	<2	6	<2
Fecal coliform	cfu/100mL	APHA	<1	<1	<1
T- coliform	cfu/100mL	APHA	<1	<1	<1

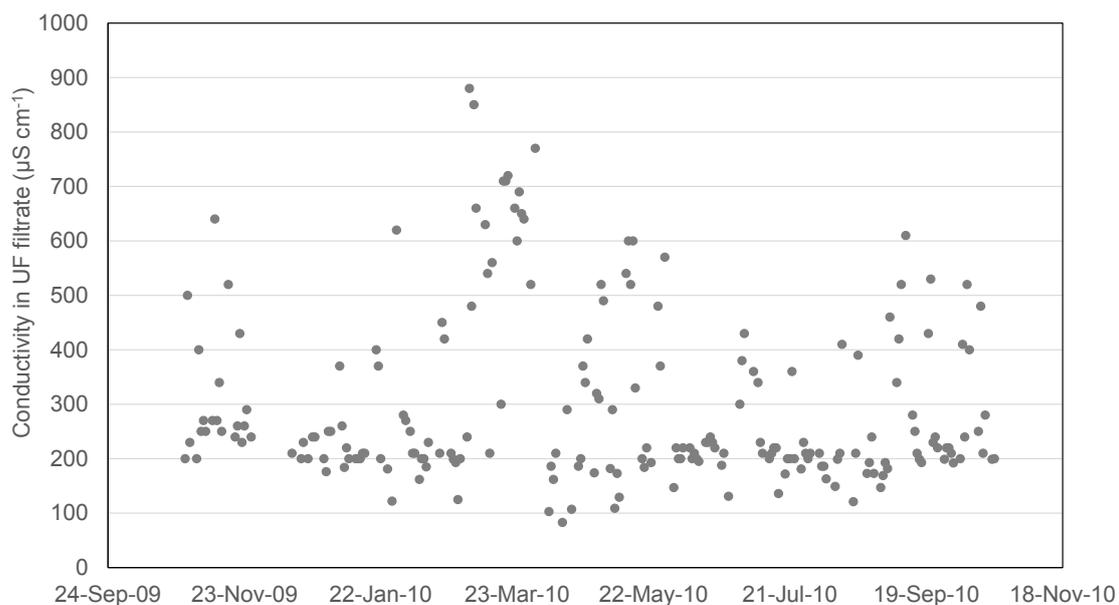


Fig. 2-4-3 Annual data of conductivity in UF filtrate.

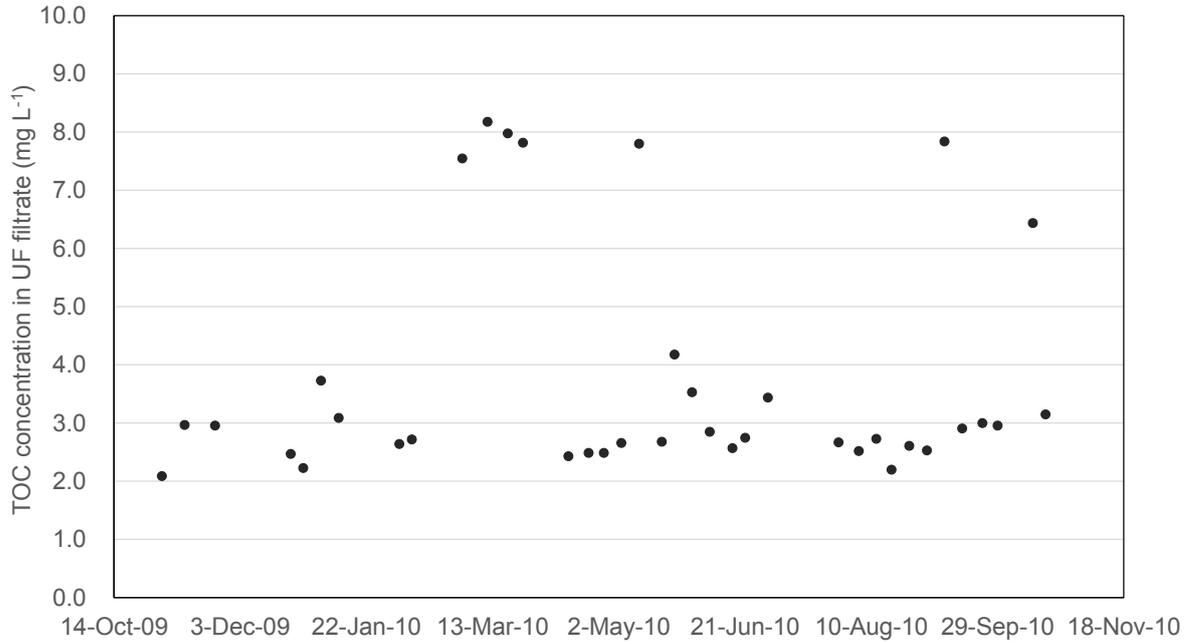


Fig. 2-4-4 Annual data of TOC in UF filtrate.

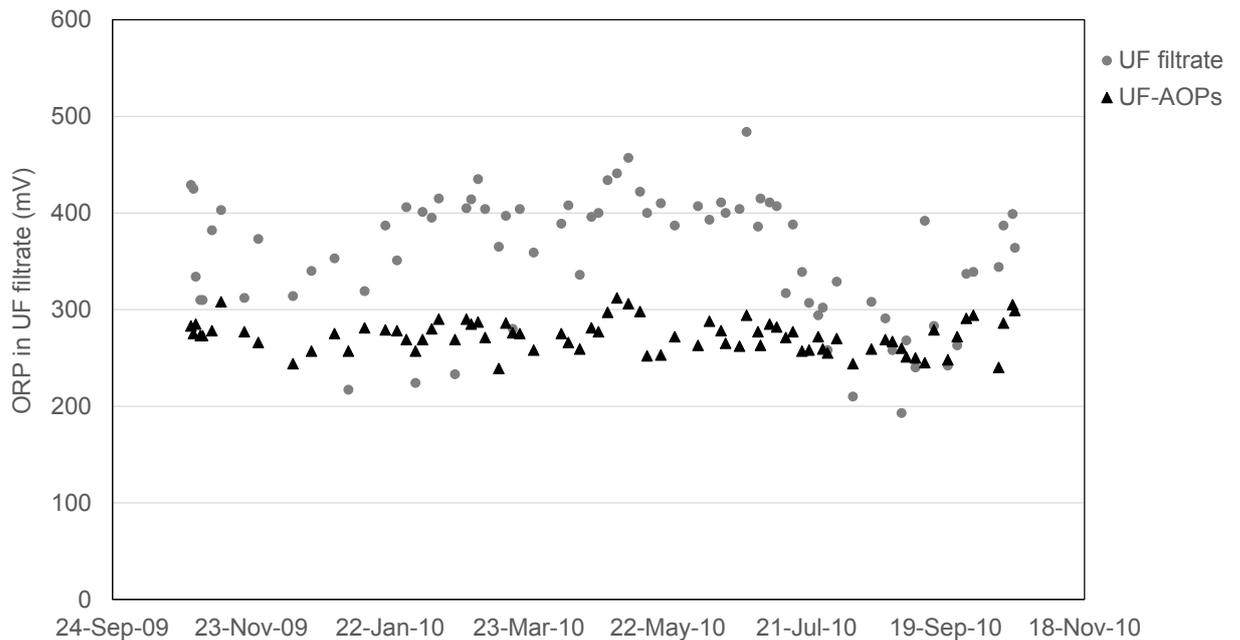


Fig. 2-4-5 Annual data of ORP in UF filtrate.

(2) 各サンプリングポイントの一般水質

AOPs は、2-3-5.で示した条件とし、RO ユニットは、回収率 75 %、Flux 0.4 m d⁻¹、アンチスケラント濃度 4.5 ppm の運転条件で測定した水質の平均値を Table 2-4-4 に示す。AOPs により TOC は平均 21.4%の分解除去が可能であっ

た。Fig. 2-4-6 に示すように TOC 除去率は水質変動と連動しており、特に UF 膜ろ過水の TOC 濃度が高い場合、HiPOx での除去率は 10%以下となった。TOC のほとんどは溶解性の炭素源であり、DOC の値とほぼ一致することも分かった。RO 透過水に関しては、燃焼式の手法では測定下限値以下であった。UVT、Color は、AOPs で改善されており、さらに AOPs 後の RO 膜濃縮水の UVT254nm、Color は UF-RO のコントロールと比べ、大幅に改善された。Fig. 2-4-7 に示す様に目視でも明らかに違うことが確認された。濁度(Turbidity)は UF 膜で除去されていることから各サンプリングポイントで大きな差が見られなかった。BOD は検出限界以下であった。糞便性大腸菌、大腸菌群は UF 膜で処理されているため、AOPs 後のサンプル(サンプリングポイント#2)では検出されなかった。

Table 2-4-4 Water quality of each sampling points.

Sampling points	Raw	UF-AOPs-RO			UF-RO	
	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Pilot test No.	UF	AOPs	RO perm.	RO brine	RO perm.	RO brine
TOC: mg L ⁻¹	2.8	2.2	<0.5	8.1	<0.5	11.4
DOC: mg L ⁻¹	2.7	1.9	<0.5	8.0	<0.5	10.8
UVT: 254nm	83.2	92.7	99.2	78.9	97.9	62.6
Color: Hazen unit	5.6	<5	N.A	5.6	N.A	45.6
Turbidity: NTU	0.2	0.2	0.2	0.3	0.1	0.3
BOD: mg L ⁻¹	<2	<2	N.A	<2	N.A	<2

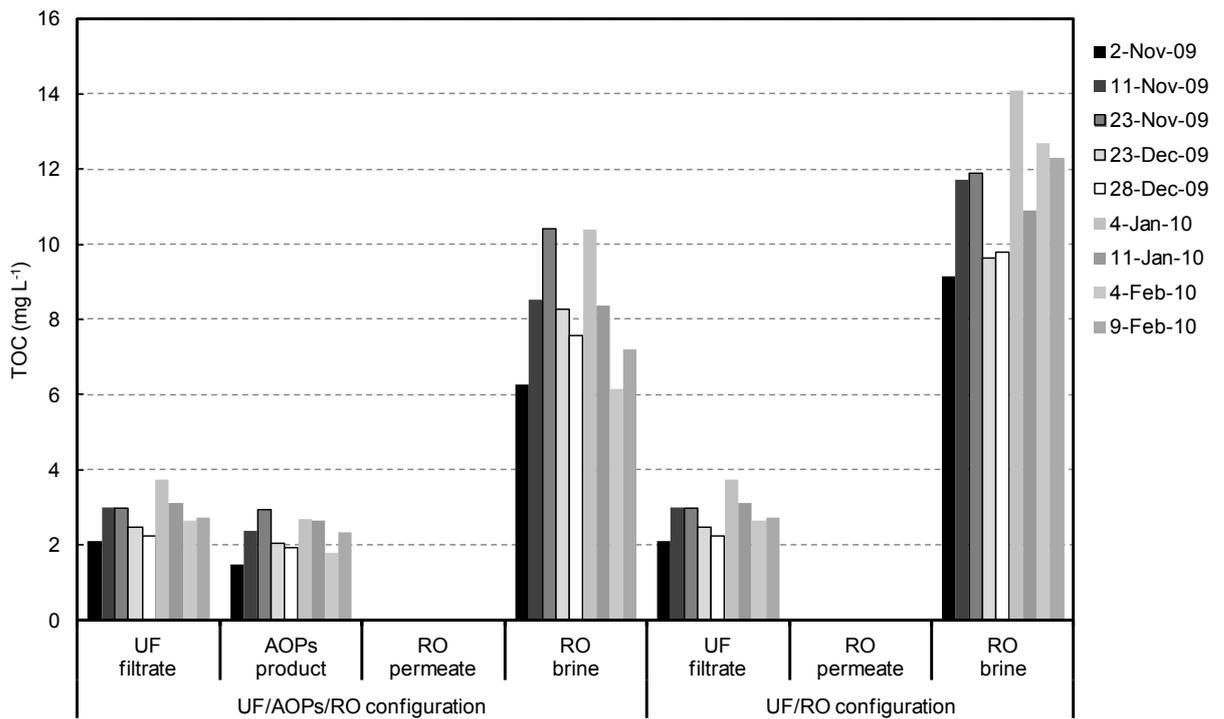


Fig. 2-4-6 Changes in TOC concentrations in the treatment train as affected by the AOPs. (Note: TOC concentration in the RO permeate was below the detection limit of 0.5 mg L⁻¹).

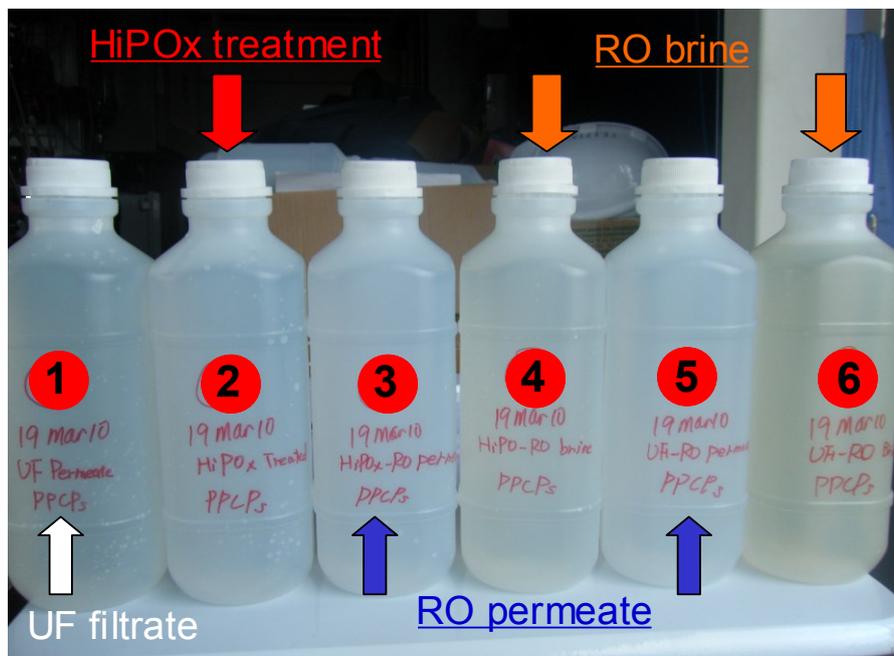


Fig. 2-4-7 Result of color analysis from pilot testing.

(3) RO 透過水の TOC 分析評価

RO 透過水について、上記(2)の通り TOC に関しては、燃焼式の手法では測定下限値以下であり、処理水質の比較ができなかった。そのため、サンプリングポイント#3 の TOC を On-line TOC analyzer (Sievers 900 potable, GEAI)を用いて、連続測定した。Fig. 2-4-8 に 2010 年 9 月 24 日の測定結果を示す。RO 処理水は安定して TOC 30 ppb 以下の水質を維持していることが得られた。

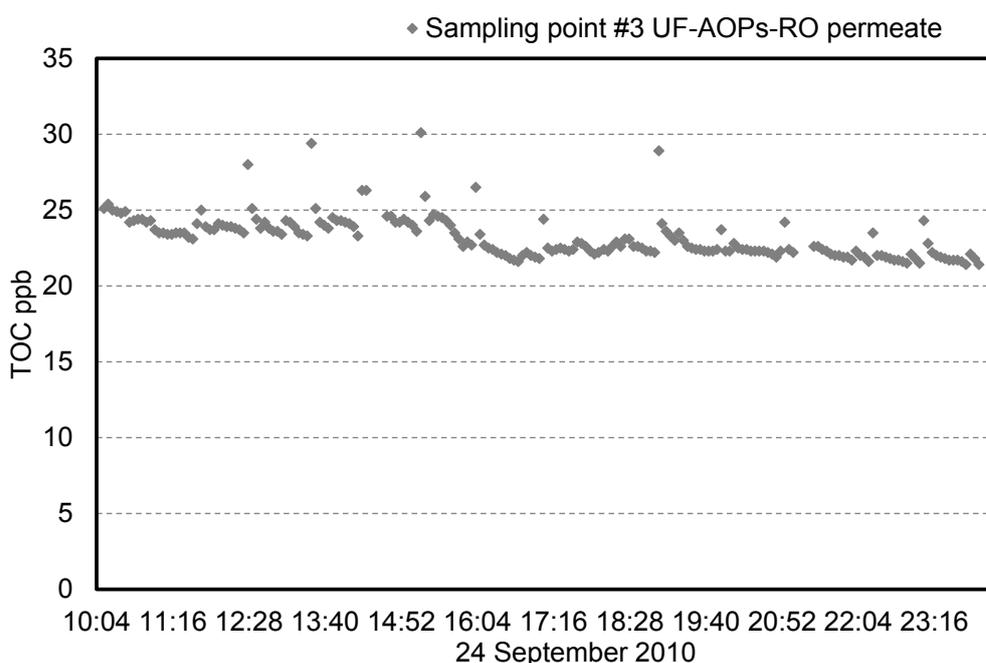


Fig. 2-4-8 On-line TOC data of one day in RO permeate at UF-AOPs-RO.

さらに、AOPs の有無により RO 処理水の TOC が改善されるか確認するため、HiPOx を停止し、UF-RO プロセスにして、TOC の変化を確認した。また、参考のため HiPOx の過酸化水素の供給を停止し、オゾン処理のみでの評価も実施した。その結果は、Fig. 2-4-9 に示すように UF-RO プロセスでは、TOC が 30 ~ 40 ppb 程度に上昇し RO 膜処理水の TOC が悪化した。この結果から AOPs により RO 膜透過水の TOC の改善が可能であることが得られた。オゾン処理のみの場合についても、TOC の改善はされなかった。オゾン処理のみでは、微量物質の構造破壊ができる可能性はあるが、TOC の分解まで至らずに低分子の TOC が残留したと考えられる。以上の結果より、AOPs 処理することで RO 透過水の品質を向上できることが明らかとなった。

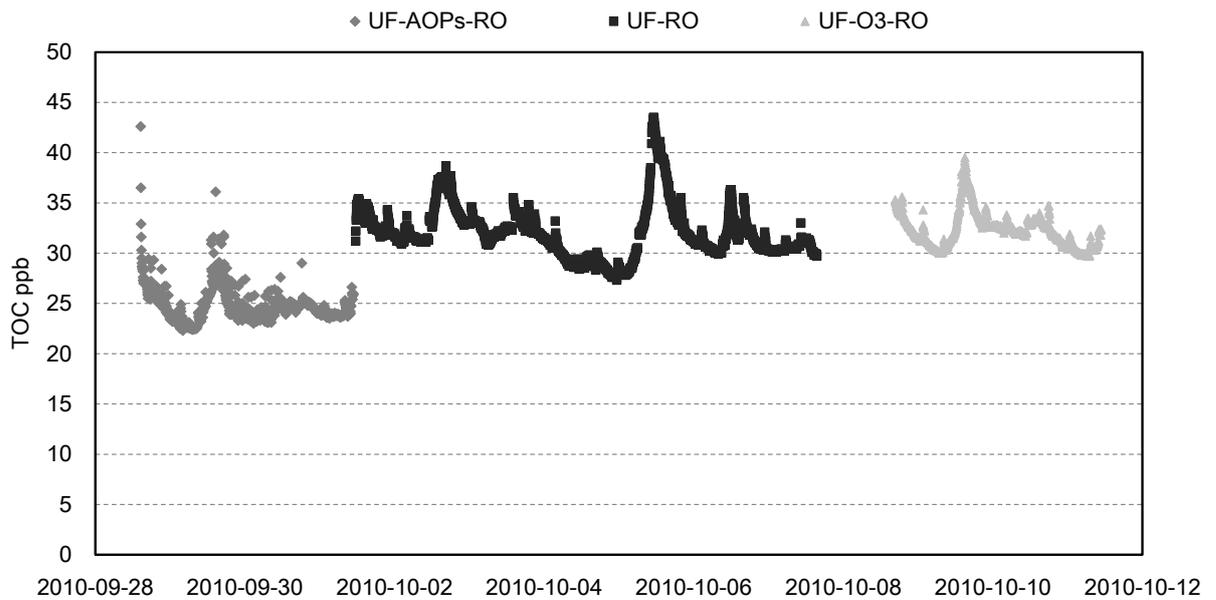


Fig. 2-4-9 On-line TOC in RO permeate comparison of each process.

(4) PPCPs および EDCs 分析評価

Table 2-4-5 に示す様にパイロットテスト期間中、PPCPs および EDCs の測定を 8 回実施した。UF ろ過水から検出された PPCPs および EDCs について Fig. 2-4-10 に示す。UF ろ過水から PPCPs および EDCs が 28 種類～39 種類検出されている。そのうちの 20 種類は、UF 膜ろ過水から常に検出されており、PPCPs および EDCs の合計した検出濃度は、2223 – 9780 ng L⁻¹であった。また、平均含有量を Fig. 2-4-11 に示す。

Table 2-4-5 PPCPs and EDCs of kinds and concentration in UF filtrate.

Date	09'-9	09'-12	10'-1	10'-2	10'-3	10'-4	10'-5	10'-6
PPCPs&EDCs	39	29	29	28	33	34	32	30
Conc. (ng L ⁻¹)	9780	2223	5613	2322	4890	5270	3590	2720

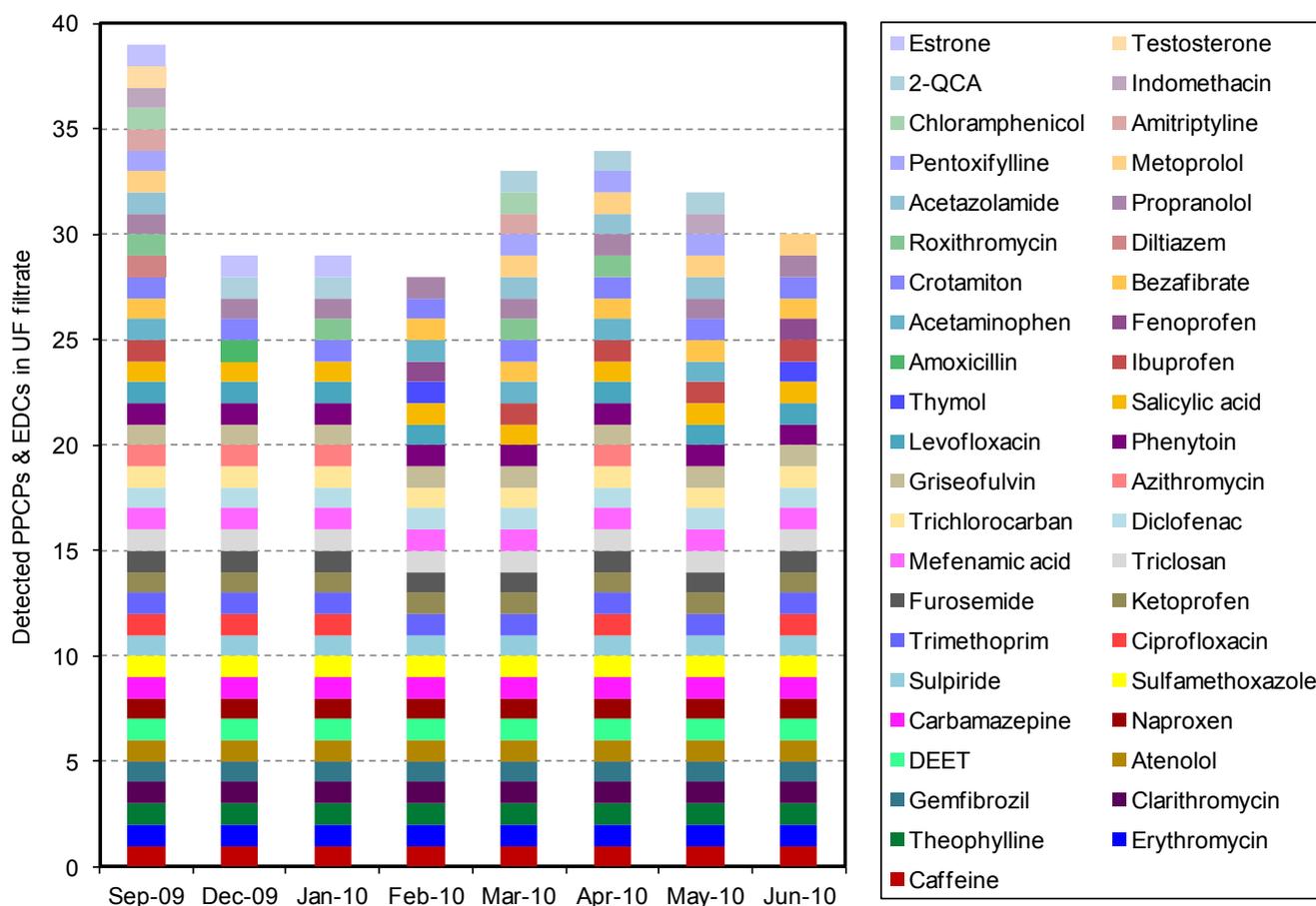


Fig. 2-4-10 Analysis result of PPCPs & EDCs in UF Filtrate (Sampling point #1).

サンプリングポイント別の分析結果を Table 2-4-6 から 2-4-13 に示す。2009 年 12 月、2010 年 3 月については、6 つのサンプリングポイントで採取した分析結果を Fig. 2-4-12 示す。2009 年 12 月は、UF ろ過水に残留した PPCPs がほぼ AOPs により除去されたが、サンプリングポイント#2、サンプリングポイント#4 にはサリチル酸が残留した。サリチル酸が残留する理由は、誘導体である p-アミノサリチル酸、アセチルサリチル酸が AOPs による酸化反応でサリチル酸に分解されて検出されたと

考えることができる[16]。RO 透過水（サンプリングポイント#3 と#5）の比較ではいずれも PPCPs の残留が見られなかった。RO 濃縮水(サンプリングポイント#6)では、UF 膜ろ過水の約 2 倍濃縮された PPCPs が検出された。

2010 年 3 月のサンプルでは、AOPs で PPCPs が 7 種類残留した。特に DEET やケトプロフェンは、難分解性であり、温度上昇や過酸化物が少ない下水中では性質上、安定した状態で存在する[17]。DEET およびケトプロフェンの AOPs による除去率は、85.7%、90.9%であった。カフェインとセオフィリンの除去率も 90%程度であったが、これらは AOPs による分解性が高いと考えられるので、さらにオゾン添加量を増やすことで分解除去率が向上すると考えられる。また、AOPs 後の RO 透過水中(サンプリングポイント#3)からは PPCPs は検出されなかったが、コントロールの RO 透過水(サンプリングポイント#5)からはカフェインとセオフィリンが検出された。RO 濃縮水については、サンプリングポイント#4 において 17 種類、サンプリングポイント#6 で 38 種類の PPCPs が検出され、それぞれの残留濃度は、 1960 ng L^{-1} 及び 18290 ng L^{-1} で、両者の差はおよそ 10 倍となり、AOPs による処理で RO 濃縮水の残留 PPCPs 濃度は大幅に改善されていることが得られた。

2010 年 6 月は、UF ろ過水で検出された PPCPs は、サリチル酸以外は AOPs により除去された。HiPOx を設置した系列の RO 濃縮水(サンプリングポイント#4)および RO 透過水(サンプリングポイント#3 と#5) からは PPCPs の検出は認められなかったが、HiPOx を設置していない系列の RO 濃縮水(サンプリングポイント#6)からは、UF filtrate のおよそ 3 倍の PPCPs が検出された。

2010 年 1 月、2 月、4 月、5 月の測定ではそれぞれ AOPs 処理後に残留した PPCPs は、カフェイン、DEET、サリチル酸、アセトゾラミドであった。2010 年 5 月では、RO 透過水(サンプリングポイント#5)でトリクロロカルバンが検出され RO 膜による除去率は 83.3%であり、RO 濃縮水へ濃縮されていることが考えられる。

今回の結果から、AOPs による PPCPs および EDCs の分解処理は大きく効果的であった。RO 透過水については、AOPs による処理の有無を問わず PPCPs および EDCs の分離除去が可能であったと考えられたが、従来の RO 膜処理では、高濃度に濃縮された PPCPs および EDCs が RO 濃縮水として排水されていることも明らかとなった。このことから AOPs で処理された処理水を RO 膜処理すること

で、濃縮水の残留 PPCPs 濃度を大幅に改善することが可能となるため、排出される濃縮水による環境負荷が軽減されると考えられる。

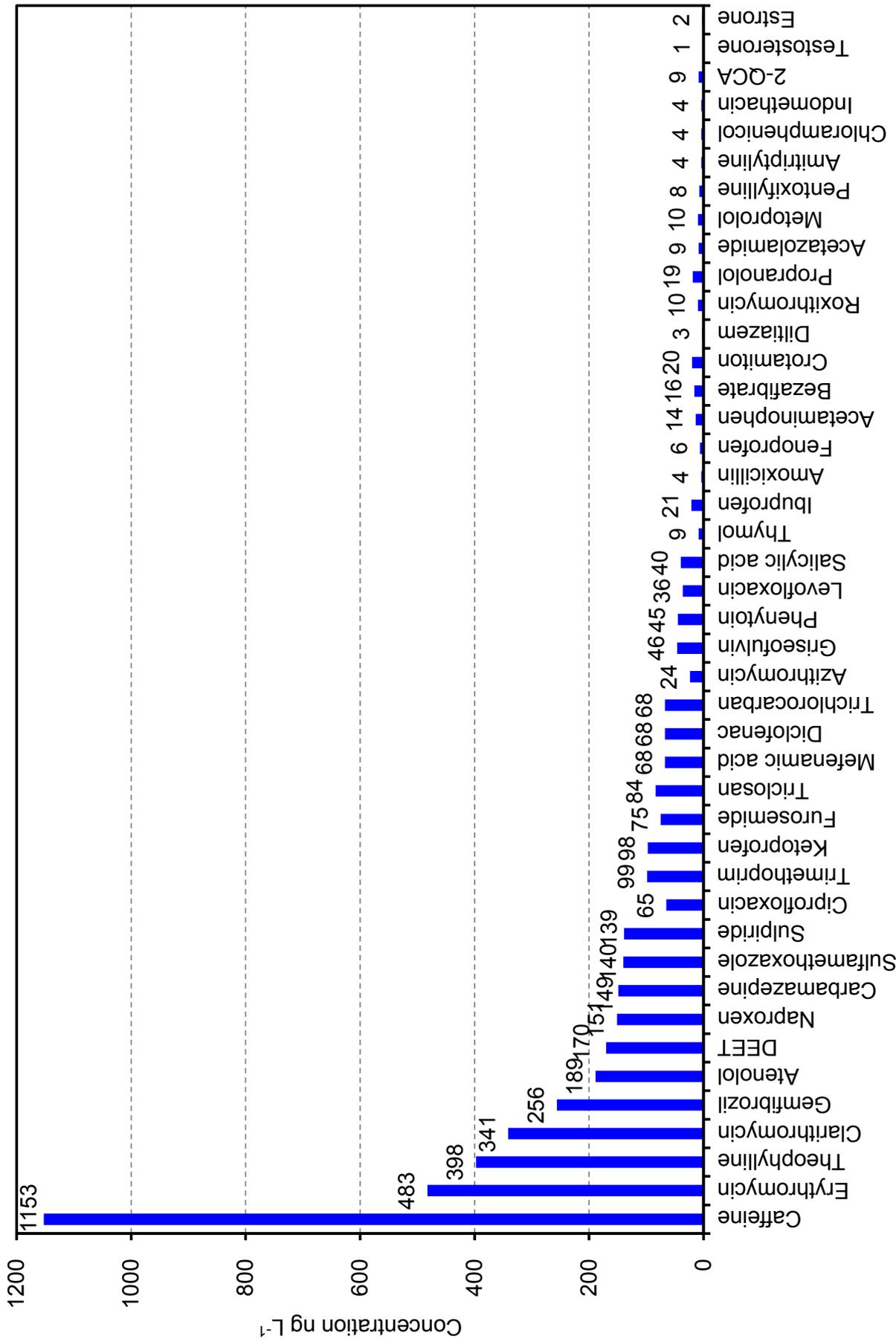


Fig. 2-4-11 Analysis result of PPCPs & EDCs in UF Filtrate (Sampling point #1).

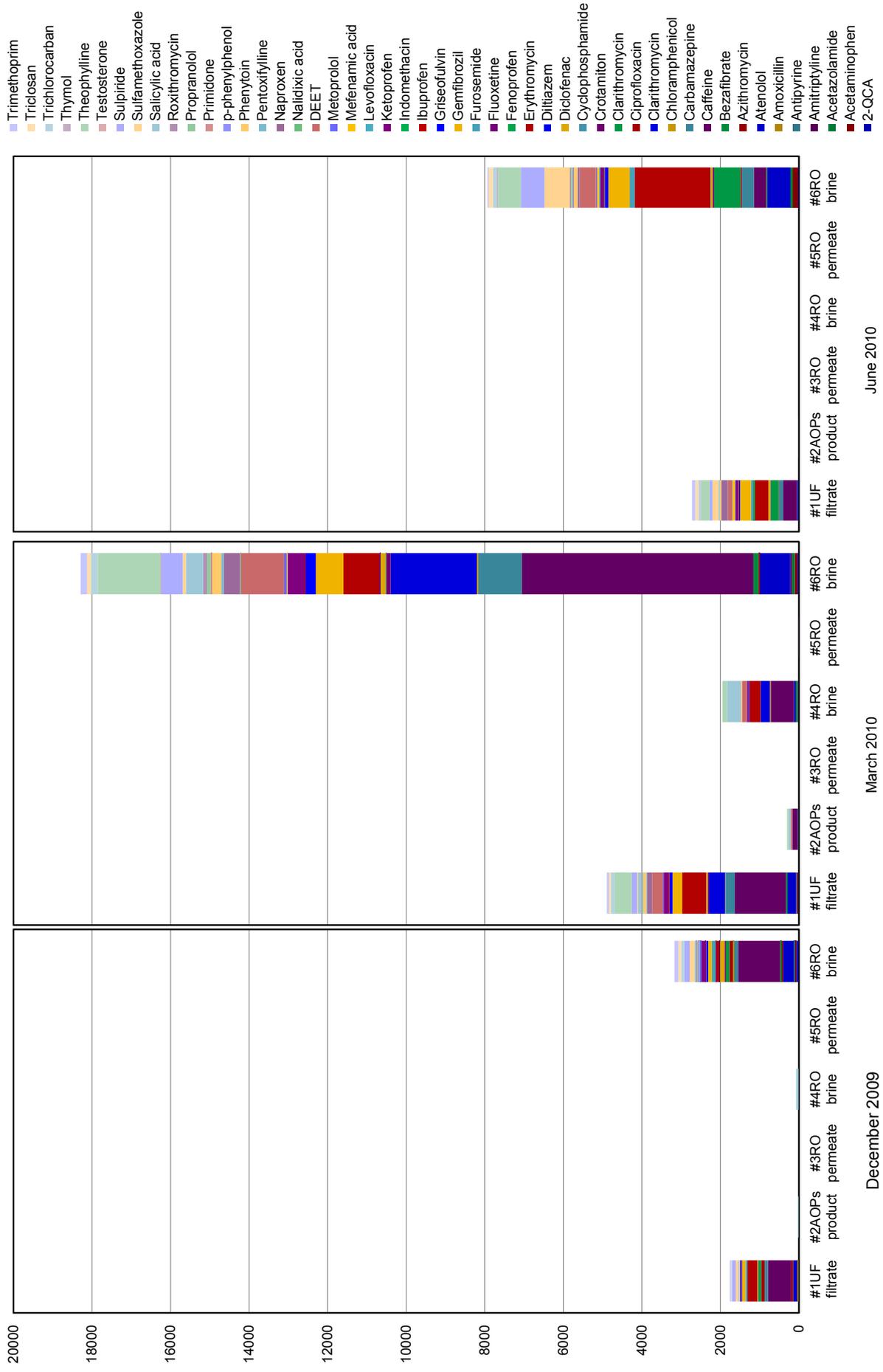


Fig. 2-4-12 Analysis results of PPCPs&EDCs at sampling points.

Table 2-4-6 Analysis results of PPCPs at sampling points on September 2009.

Sampling point #	UF-AOPs-RO configuration				UF-RO configuration	
	1	2	3	4	5	6
Compound	UF filtrate	AOPs product	RO permeate	RO brine	RO permeate	RO brine
Acetaminophen	30	DL	N.A	N.A	90	N.A
Acetazolamide	20	20	N.A	N.A	DL	N.A
Amitriptyline	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Atenolol	570	20	N.A	N.A	DL	N.A
Azithromycin	70	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Bezafibrate	30	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Caffeine	2300	220	N.A	N.A	30	N.A
Carbamazepine	250	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Chloramphenicol	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Ciprofloxacin	270	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Clarithromycin	950	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Crotamiton	40	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Diclofenac	160	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Diltiazem	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Erythromycin	840	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Gemfibrozil	480	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Griseofulvin	80	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Ibuprofen	70	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Indomethacin	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Ketoprofen	280	30	N.A	N.A	DL	N.A
Levofloxacin	60	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Mefenamic acid	190	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Metoprolol	30	DL	N.A	N.A	DL	N.A
DEET	150	60	N.A	N.A	DL	N.A
Naproxen	290	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Pentoxifylline	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Phenytoin	80	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Propranolol	40	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Roxithromycin	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Salicylic acid	80	70	N.A	N.A	30	N.A
Sulpiride	320	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Testosterone	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Theophylline	750	60	N.A	N.A	50	N.A
Triclocarban	100	DL	N.A	N.A	DL	N.A

DL = Detection Limit

Unit: ng L⁻¹

N.A= Not Analyzed

Table 2-4-7 Analysis results of PPCPs at sampling points on December 2009.

Sampling point #	UF-AOPs-RO configuration				UF-RO configuration	
	1	2	3	4	5	6
Compound	UF filtrate	AOPs product	RO permeate	RO brine	RO permeate	RO brine
2-QCA	10	DL	DL	DL	DL	60
Acetaminophen	DL	DL	DL	DL	DL	30
Amitriptyline	DL	DL	DL	DL	DL	20
Antipyrine	DL	DL	DL	DL	DL	20
Amoxicillin	30	DL	DL	DL	DL	DL
Atenolol	110	DL	DL	DL	DL	270
Azithromycin	50	DL	DL	DL	DL	60
Bezafibrate	DL	DL	DL	DL	DL	20
Caffeine	590	DL	DL	DL	DL	1070
Carbamazepine	80	DL	DL	DL	DL	110
Chloramphenicol	DL	DL	DL	DL	DL	20
Ciprofloxacin	90	DL	DL	DL	DL	90
Clatirhromycin	70	DL	DL	DL	DL	90
Crotamiton	10	DL	DL	DL	DL	30
Diclofenac	20	DL	DL	DL	DL	110
Diltiazem	DL	DL	DL	DL	DL	20
Erythromycin	250	DL	DL	DL	DL	90
Fluoxetine	DL	DL	DL	DL	DL	10
Furosemide	50	DL	DL	DL	DL	100
Gemfibrozil	90	DL	DL	DL	DL	90
Griseofulvin	20	DL	DL	DL	DL	50
Ibuprofen	DL	DL	DL	DL	DL	20
Ketoprofen	30	DL	DL	DL	DL	110
Metoprolol	DL	DL	DL	DL	DL	30
Pentoxifylline	DL	DL	DL	DL	DL	30
P-phenylphenol	DL	DL	DL	DL	DL	10
Primidone	DL	DL	DL	DL	DL	10
Propranolol	10	DL	DL	DL	DL	30
Roxithromycin	DL	DL	DL	DL	DL	20
Salicylic acid	30	30	DL	70	DL	40
Sulfamethoxazole	70	DL	DL	DL	DL	120
Sulpiride	90	DL	DL	DL	DL	140
Triclocarban	20	DL	DL	DL	DL	80
Triclosan	10	DL	DL	DL	DL	70
Trimethoprim	30	DL	DL	DL	DL	100

DL = Detection Limit

Unit: ng L⁻¹

Table 2-4-8 Analysis results of PPCPs&EDCs at sampling points on Jan. 2010.

Sampling point #	UF-AOPs-RO configuration				UF-RO configuration	
	1	2	3	4	5	6
Compound	UF filtrate	AOPs product	RO permeate	RO brine	RO permeate	RO brine
2-QCA	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Atenolol	190	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Azithromycin	50	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Caffeine	2300	20	N.A	N.A	DL	N.A
Carbamazepine	90	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Ciprofloxacin	130	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Clarithromycin	210	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Crotamiton	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Diclofenac	50	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Erythromycin	470	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Furosemide	60	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Gemfibrozil	190	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Griseofulvin	30	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Ketoprofen	40	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Levofloxacin	100	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Mefenamic acid	70	DL	N.A	N.A	DL	N.A
DEET	120	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Naproxen	120	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Phenytoin	30	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Propranolol	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Roxithromycin	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Salicylic acid	20	30	N.A	N.A	DL	N.A
Sulfamethoxazole	100	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Sulpiride	130	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Theophylline	920	10	N.A	N.A	DL	N.A
Triclocarban	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Triclosan	30	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Trimethoprim	90	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Estrone	3	DL	N.A	N.A	DL	N.A

DL = Detection Limit

Unit: ng L⁻¹

N.A= Not Analyzed

Table 2-4-9 Analysis results of PPCPs&EDCs at sampling points on Feb. 2010.

Sampling point #	UF-AOPs-RO configuration				UF-RO configuration	
	1	2	3	4	5	6
Compound	UF filtrate	AOPs product	RO permeate	RO brine	RO permeate	RO brine
Acetaminophen	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Atenolol	140	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Bezafibrate	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Caffeine	470	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Carbamazepine	90	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Clarithromycin	140	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Crotamiton	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Diclofenac	50	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Erythromycin	240	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Fenopofen	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Furosemide	40	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Gemfibrozil	170	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Griseofulvin	30	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Ketoprofen	50	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Levofloxacin	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Mefenamic acid	30	DL	N.A	N.A	DL	N.A
DEET	150	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Naproxen	110	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Phenytoin	30	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Propranolol	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Salicylic acid	20	20	N.A	N.A	DL	N.A
Sulfamethoxazole	70	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Sulpiride	110	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Theophylline	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Thymol	50	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Triclocarban	120	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Triclosan	40	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Trimethoprim	70	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Estrone	1.4	DL	N.A	N.A	DL	N.A

DL = Detection Limit

Unit: ng L⁻¹

N.A= Not Analyzed

Table 2-4-10 Analysis results of PPCPs at sampling points on March 2010.

Sampling point #	UF-AOPs-RO configuration				UF-RO configuration	
	1	2	3	4	5	6
Compound	UF filtrate	AOPs product	RO permeate	RO brine	RO permeate	RO brine
2-QCA	20	DL	DL	20	DL	40
Acetaminophen	30	DL	DL	10	DL	70
Acetazolamide	10	20	DL	50	DL	70
Amitriptyline	10	DL	DL	DL	DL	40
Atenolol	220	10	DL	50	DL	780
Azithromycin	DL	DL	DL	DL	DL	30
Bezafibrate	40	DL	DL	DL	DL	130
Caffeine	1300	130	DL	590	20	5900
Carbamazepine	240	DL	DL	DL	DL	1100
Chloramphenicol	10	DL	DL	20	DL	40
Clarithromycin	410	DL	DL	240	DL	2200
Crotamiton	30	DL	DL	DL	DL	100
Cyclophosphamide	DL	DL	DL	DL	DL	20
Diclofenac	40	DL	DL	DL	DL	130
Diltiazem	DL	DL	DL	DL	DL	20
Erythromycin	610	DL	DL	280	DL	930
Gemfibrozil	250	DL	DL	DL	DL	700
Griseofulvin	80	DL	DL	20	DL	260
Ibuprofen	30	DL	DL	DL	DL	20
Ketoprofen	110	10	DL	40	DL	440
Mefenamic acid	DL	DL	DL	DL	DL	20
Metoprolol	20	DL	DL	DL	DL	70
DEET	280	40	DL	130	DL	1100
Nalidixic acid	DL	DL	DL	DL	DL	20
Naproxen	130	DL	DL	DL	DL	420
Pentoxifylline	20	DL	DL	DL	DL	60
Phenytoin	70	DL	DL	20	DL	240
Primidone	DL	DL	DL	DL	DL	30
Propranolol	30	DL	DL	DL	DL	90
Roxithromycin	30	DL	DL	10	DL	100
Salicylic acid	80	50	DL	350	DL	440
Sulfamethoxazole	20	DL	DL	DL	DL	80
Sulpiride	140	DL	DL	DL	DL	550
Testosterone	DL	DL	DL	DL	DL	20
Theophylline	430	40	DL	110	10	1600
Triclocarban	100	DL	DL	10	DL	170
Triclosan	50	DL	DL	10	DL	100
Trimethoprim	50	DL	DL	DL	DL	160

DL = Detection Limit

Unit: ng L⁻¹

Table 2-4-11 Analysis results of PPCPs at sampling points on April 2010.

Sampling point #	UF-AOPs-RO configuration				UF-RO configuration	
	1	2	3	4	5	6
Compound	UF filtrate	AOPs product	RO permeate	RO brine	RO permeate	RO brine
2-QCA	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Acetaminophen	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Acetazolamide	20	10	N.A	N.A	DL	N.A
Atenolol	110	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Azithromycin	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Bezafibrate	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Caffeine	1470	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Carbamazepine	180	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Ciprofloxacin	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Clarithromycin	610	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Crotamiton	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Diclofenac	80	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Erythromycin	770	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Furosemide	70	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Gemfibrozil	310	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Griseofulvin	60	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Ibuprofen	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Ketoprofen	110	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Levofloxacin	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Mefenamic acid	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Metoprolol	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
DEET	180	10	N.A	N.A	DL	N.A
Naproxen	140	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Pentoxifylline	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Phenytoin	50	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Propranolol	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Roxithromycin	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Salicylic acid	40	30	N.A	N.A	DL	N.A
Sulfamethoxazole	100	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Sulpiride	120	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Theophylline	390	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Triclocarban	70	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Triclosan	70	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Trimethoprim	100	DL	N.A	N.A	DL	N.A

DL = Detection Limit

Unit: ng L⁻¹

N.A= Not Analyzed

Table 2-4-12 Analysis results of PPCPs at sampling points on May 2010.

Sampling point #	UF-AOPs-RO configuration				UF-RO configuration	
	1	2	3	4	5	6
Compound	UF filtrate	AOPs product	RO permeate	RO brine	RO permeate	RO brine
2-QCA	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Acetaminophen	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Acetazolamide	20	10	N.A	N.A	DL	N.A
Atenolol	130	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Bezafibrate	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Caffeine	440	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Carbamazepine	150	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Clarithromycin	140	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Crotamiton	20	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Diclofenac	90	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Erythromycin	340	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Furosemide	120	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Gemfibrozil	280	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Griseofulvin	40	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Ibuprofen	30	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Indomethacin	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Ketoprofen	90	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Levofloxacin	30	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Mefenamic acid	150	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Metoprolol	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
DEET	270	10	N.A	N.A	DL	N.A
Naproxen	200	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Pentoxifylline	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Phenytoin	40	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Propranolol	10	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Salicylic acid	20	20	N.A	N.A	DL	N.A
Sulfamethoxazole	280	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Sulpiride	120	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Theophylline	260	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Triclocarban	60	DL	N.A	N.A	10	N.A
Triclosan	50	DL	N.A	N.A	DL	N.A
Trimethoprim	120	DL	N.A	N.A	DL	N.A

DL = Detection Limit

Unit: ng L⁻¹

N.A= Not Analyzed

Table 2-4-13 Analysis results of PPCPs at sampling points on June 2010.

Sampling point #	UF-AOPs-RO configuration				UF-RO configuration	
	1	2	3	4	5	6
Compound	UF filtrate	AOPs product	RO permeate	RO brine	RO permeate	RO brine
2-QCA	DL	DL	DL	DL	DL	40
Acetaminophen	DL	DL	DL	DL	DL	120
Acetazolamide	DL	DL	DL	DL	DL	60
Atenolol	40	DL	DL	DL	DL	580
Bezafibrate	10	DL	DL	DL	DL	30
Caffeine	350	DL	DL	DL	DL	320
Carbamazepine	110	DL	DL	DL	DL	310
Ciprofloxacin	10	DL	DL	DL	DL	30
Clarithromycin	200	DL	DL	DL	DL	670
Crotamiton	10	DL	DL	DL	DL	40
Diclofenac	50	DL	DL	DL	DL	50
Diltiazem	DL	DL	DL	DL	DL	10
Erythromycin	340	DL	DL	DL	DL	1920
Fenoprofen	40	DL	DL	DL	DL	DL
Furosemide	60	DL	DL	DL	DL	130
Gemfibrozil	280	DL	DL	DL	DL	540
Griseofulvin	30	DL	DL	DL	DL	90
Ibuprofen	20	DL	DL	DL	DL	10
Indomethacin	DL	DL	DL	DL	DL	10
Ketoprofen	70	DL	DL	DL	DL	100
Levofloxacin	10	DL	DL	DL	DL	30
Mefenamic acid	60	DL	DL	DL	DL	50
Metoprolol	10	DL	DL	DL	DL	30
DEET	110	DL	DL	DL	DL	410
Naproxen	170	DL	DL	DL	DL	60
Phenytoin	30	DL	DL	DL	DL	100
p-phenylphenol	DL	DL	DL	DL	DL	10
Primidone	DL	DL	DL	DL	DL	10
Propranolol	10	DL	DL	DL	DL	40
Roxithromycin	DL	DL	DL	DL	DL	30
Salicylic acid	30	10	DL	DL	DL	DL
Sulfamethoxazole	150	DL	DL	DL	DL	650
Sulpiride	80	DL	DL	DL	DL	600
Theophylline	210	DL	DL	DL	DL	590
Thymol	20	DL	DL	DL	DL	30
Triclocarban	50	DL	DL	DL	DL	90
Triclosan	80	DL	DL	DL	DL	110
Trimethoprim	80	DL	DL	DL	DL	30

DL = Detection Limit

Unit: ng L⁻¹

(5) NDMA 分析評価

NDMA は、オゾン単独でも分解が可能であるが下水の場合、NDMA 前駆体からの生成が生ずるためオゾン処理により、増加することが知られている[18]。AOPs の条件を変更し、オゾン処理及び AOPs による NDMA の減少を確認した。その結果を Fig. 2-4-13 に示す。オゾン処理については、オゾン添加量を増減させても NDMA の分解除去に効果がないことが分かった。また、同じ原水を用いても微量に増減するのは、排水中に含まれるジメチルアミンなどの NDMA 前駆物質が存在し、オゾン処理により NDMA が生成していることが考えられる[19]。

また、AOPs 処理ではオゾン量増加により NDMA の除去が進んでおり、同じオゾン量でも過酸化水素の量を増やすことで減少傾向が確認されている。この結果、OH ラジカルによる酸化分解の効果が高いと考えられるため、NDMA 単独であればオゾン処理で可能であるが、複数の夾雑物が存在する下水処理水では、AOPs による NDMA の分解の方が有利であると考えられる。

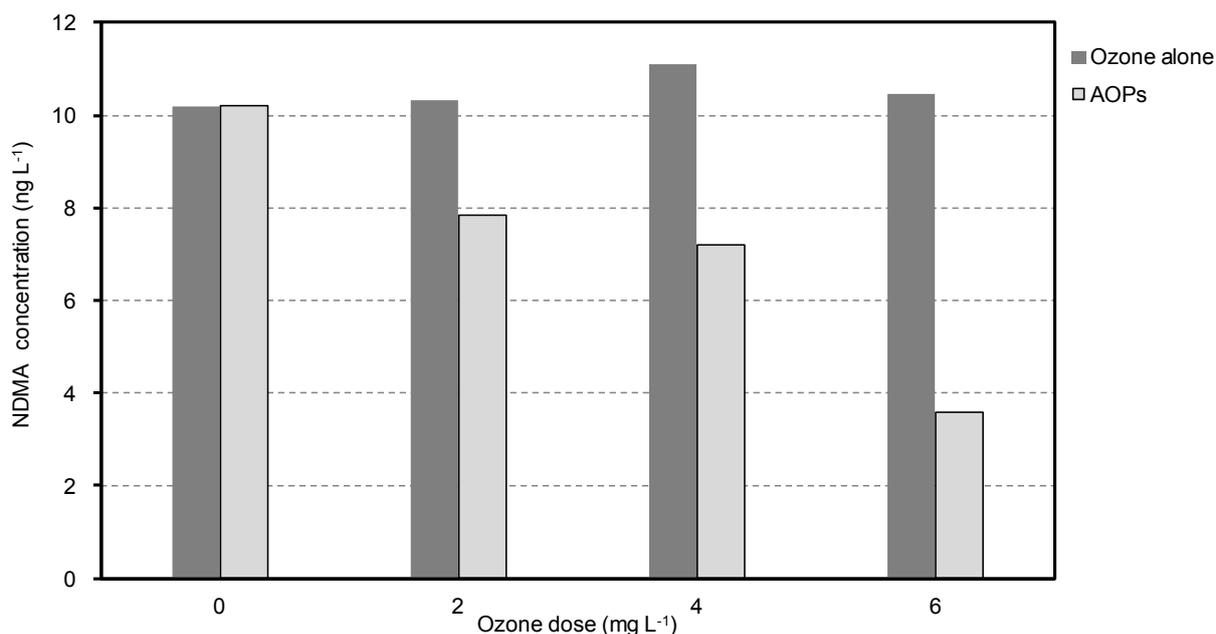


Fig. 2-4-13 Results of NDMA removal by AOPs and Ozone alone.

パイロットテスト期間中、定期的に各サンプリングポイントで測定した結果を Table 2-4-14 に示す。UF 膜ろ過水に含まれる NDMA は時期により変動があり、9.3～28.6 ng L⁻¹であった。AOPs による処理では、Fig. 2-4-13 と異なり、AOPs により

分解できている場合と前駆体から生成により増加している場合が見られ、処理が安定してないと考えられる。除去率が水質により大きく変動しており、AOPs 同様に安定した処理ができているとは考えにくい。

また、それぞれの系の RO 透過水を比較すると原水を UF 膜ろ過水とした場合の RO 膜による平均分離除去率は、ほぼ同程度であった。RO による膜処理では、低い除去率となり RO 膜を通過することがわかった。

これらの結果から、下水2次処理水由来の NDMA については、AOPs による分解操作により、NDMA 前駆体からの NDMA 生成[20]により、分解除去が進んでいないように見える。さらに NDMA は、RO 膜を通過するため AOPs と RO 膜を組み合わせても NDMA の除去効果は得られなかった。しかしながら、AOPs で分解可能なことは確認しているため、例えば、オゾンにより NDMA 前駆体から NDMA を生成させ、AOPs で NDMA を分解除去する手段など複数プロセスでの対応が必要と考えられる。

Table 2-4-14 NDMA analysis result of each sampling points.

Sampling points	Raw	UF-AOPs-RO configuration			UF-RO configuration	
	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Date	UF filtrate	AOPs product	RO permeate	RO brine	RO permeate	RO brine
11-Nov-09	9.5	19.2	9.1*(4.2%)	20.7	9.3*(2.1%)	22.8
11-Jan-10	9.3	11.3	3.6*(61.3%)	8.5	4.5*(51.6%)	13.4
9-Feb-10	12.2	7.1	7.9*(35.2%)	12.3	9.6*(21.3%)	12.9
19-Mar-10	21.6	28.4	24.5*(-13.4%)	37.9	15.9*(26.4%)	22.6
20-Apr-10	14.9	12.9	13.4*(10.1%)	20.0	11.9*(20.1%)	17.2
19-May-10	28.6	21.7	9.84*(65.6%)	13.6	18.0*(37.1%)	24.3
16-Jun-10	21.4	18.5	11.8*(44.9%)	18.0	15.4*(28.0%)	22.1
Average	16.8	17.0	11.4*(29.7%)	18.7	12.1*(26.7%)	19.3

Unit: ng L⁻¹, *Parentheses value is RO removal ratio that is based on UF filtrate.

(6) AOC 分析評価

AOPs による高分子有機物の低分子化および DOC の生物分解性を評価するために AOC を測定した。AOC の算出は、(b)式により P17 株と NOX 株の最大増殖量と収率係数から導いた。UF 膜ろ過水と AOPs 処理水の P17 株の最大増殖量は、それぞれ 1.4×10^5 、 6.8×10^5 であり、NOX 株の最大増殖量は、 2.6×10^6 、 1.5×10^6 であった。AOC を算出した結果を Table 2-4-15 に示す。UF 膜ろ過水の測定結果と比較して、AOPs 処理水は AOPs による分解で低分子化し、AOC の生成が増加した。そのため AOPs 処理水には、低分子化された有機物が増加し、原水の UF 膜ろ過水に比べて DOC 当たりの AOC 生成量が多く生物分解性が向上したことが証明された。また、Table 2-4-15 に示すように AOC を構成する AOC-P17 と AOC-NOX は、AOPs により存在比率のバランスが変化した。AOPs により P-17 菌が多く利用できる分解物になったと推定された。

$$\begin{aligned} \text{AOC } (\mu\text{g L}^{-1}) = & [\text{P17 strain (CFU L}^{-1}) / 4.1 \times 10^6] \\ & + [\text{NOX strain (CFU L}^{-1}) / 1.2 \times 10^7] \cdots (b) \end{aligned}$$

Table 2-4-15 Result of AOC evaluation.

Sampling: 9 Feb 10'		AOC ($\mu\text{g acetate L}^{-1}$)			AOC ratio (%)		DOC	AOC / DOC
Sampling points		P17	NOX	Total	P17	NOX	mg L ⁻¹	ratio
#1	UF filtrate	34.1	216.7	250.8	13.6	86.4	2.7	92.9
#2	AOPs product	165.9	122.5	288.4	57.5	42.5	2.2	131.1

(7) 生物分解性試験評価

AOC 評価により、AOPs による生分解性が向上したことから、RO 濃縮水の生物分解性を検討するため RO 濃縮水と植種菌製剤を接触させ、0 日、1 日、3 日、5 日、7 日後の COD、TOC、BOD を分析し生分解度を求め、生分解性について総合的な評価を行った。生分解度(Biodegradability Rate:B.R)は以下の(c)式から求めた。2010 年 3 月 19 日と 24 日の RO 濃縮水(サンプリングポイント#4、#6)サンプルをそれぞれ測定した。測定条件を Table 2-4-16 に示す。

Table 2-4-16 Conditions of biodegradability testing.

Test term	7 days
Sample	2 L
Temp	Room temp (20 ±3°C)
Light shielding	None
O ₂ supply	Air :600~800 ml min ⁻¹
BOD seed inoculum	POLYSEED-US
Eutrophic	PO ₄ , MgSO ₄ , NaCl, NH ₄ Cl, Fe(Cl) ₂
Reaction time	7 days
Analysis parameter	TOC, COD, BOD
Reactor	2 L glass

Biodegradability Rate: $B.R_x = X_0 - X_7 / X_0 \times 100(\%)$

$X = \text{COD, BOD, TOC} \dots \dots \dots (c)$

2010年3月19日のUF-AOPs-RO濃縮水のCOD、BOD、TOCから得た7日後のB.R.は、Table 2-4-17に示す通り、それぞれ53%、85%、42%であった。また、UF-RO濃縮水のCOD、BOD、TOCから得た7日後のB.R.は、Table 2-4-18に示す通り、それぞれ35%、82%、27%であり、いずれもAOPs後のRO濃縮水の生分解度が大きく、さらにBOD / COD、BOD / TOCを比較してもB.R.が高いことが得られた。

Table 2-4-17 UF-AOPs-RO brine sampling point #4 / Sampling date: 19-Mar-10.

UF-AOPs-RO		Days					B.R (%)
Items	Units	0	1	3	5	7	7
COD	mg L ⁻¹	34	33	19	16	16	53
BOD	mg L ⁻¹	14	11	3.4	2.2	2.1	85
TOC	mg L ⁻¹	12	10	7.1	6.9	6.9	42
BOD/COD	-	0.412	0.333	0.179	0.138	0.131	
BOD/TOC	-	1.167	1.100	0.479	0.319	0.304	

Table 2-4-18 UF- RO brine sampling point #6 / Sampling date: 19-Mar-10.

UF-RO		Days					B.R (%)
Items	Units	0	1	3	5	7	7
COD	mg L ⁻¹	43	40	28	28	28	35
BOD	mg L ⁻¹	11	7.6	3	2.8	2	82
TOC	mg L ⁻¹	15	13	11	11	11	27
BOD/COD	-	0.256	0.190	0.107	0.100	0.071	
BOD/TOC	-	0.733	0.585	0.273	0.255	0.182	

2010年3月24日の結果は、UF-AOPs-RO濃縮水のCOD、BOD、TOCから得た7日後のB.R.は、Table 2-4-19に示す通り、それぞれ26%、87%、42%であった。またUF-RO濃縮水のCOD、BOD、TOCから得た7日後のB.R.は、Table 2-4-20に示す通り、それぞれ24%、79%、31%であり、傾向としては2010年3月19日のサンプルと同等を示した。BOD、TOCの生分解度は高いが、CODの生分解度は低い結果であった。通常、下水中には生分解し易い有機物と難分解性有機物が含まれているが、2次処理水をさらに処理した今回のサンプルのTOC、COD成分は難分解性物質が主に残留していたと考えられる。

Table 2-4-19 UF-AOPs-RO brine sampling point #4 / Sampling date: 24-May-10.

UF-AOPs-RO		Days					B.R (%)
Items	Units	0	1	3	5	7	7
COD	mg L ⁻¹	69	62	53	53	51	26
BOD	mg L ⁻¹	18	9.3	5	3.3	2.4	87
TOC	mg L ⁻¹	38	28	24	22	22	42
BOD/COD	-	0.261	0.150	0.094	0.062	0.047	
BOD/TOC	-	0.474	0.332	0.208	0.150	0.109	

Table 2-4-20 UF-RO brine sampling point #6 / Sampling date: 24-May-10.

UF-RO		Days					B.R (%)
Items	Units	0	1	3	5	7	7
COD	mg L ⁻¹	72	59	57	56	55	24
BOD	mg L ⁻¹	14	7.7	5.9	4.2	3	79
TOC	mg L ⁻¹	35	28	27	25	24	31
BOD/COD -		0.194	0.131	0.104	0.075	0.055	
BOD/TOC -		0.400	0.275	0.219	0.168	0.125	

今回の結果として、各サンプルとも BOD の生分解性が高いが、TOC 及び COD の生分解度が低く、総合的に判断すると生分解性は低いと考えられる。2010 年 3 月 24 日のサンプルは、初期の有機物量が多くなっており、難分解性物質が多くなっている。しかしながら、AOPs による処理を加えることで、UF-RO の濃縮水よりも生分解度が高くなっているため、AOPs-RO による濃縮水の生分解性向上には効果があると判断された。

(8) 無機物の分析評価

2010 年 3 月 22 日に各サンプリングポイントで採取したサンプル水の無機物について水質分析を実施した。その結果を Table 2-4-21 に示す。電気伝導率は、Table 2-4-3 に示す年間平均水質と比較すると 2 倍程度であるため、無機物が比較的多い時期のサンプルであることが分かった。主な成分としては、ナトリウム、カルシウム、塩素であり UF 膜ろ過水と AOPs に含まれる無機物は同等であった。

Table 2-4-21 Water quality of inorganic analysis on 22-March-2010.

DATE:22-March-2010		UF	UF- AOPs- RO			UF- RO	
Sampling points		#1	#2	#3	#4	#5	#6
Analysis items	Units	UF filtrate	AOPs treated	RO perm.	RO brine	RO perm.	RO brine
Conductivity	$\mu\text{S cm}^{-1}$	713	684	20.2	2810	25.8	2550
pH	-	7.4	7.0	6.5	7.9	6.6	8.0
*T- hardness	mg L^{-1}	77	67	ND	330	ND	300
Ca hardness	mg L^{-1}	55	47	ND	230	ND	210
HCO_3^-	mg L^{-1}	52	53	11	130	12	120
Si	mg L^{-1}	0.53	0.51	0.02	10.4	0.03	9.41
Ioninc-SiO ₂	mg L^{-1}	9.7	9.7	0.4	40.0	0.5	35.0
*T-Fe	mg L^{-1}	0.02	0.04	ND	0.09	ND	0.08
Soluble -Fe	mg L^{-1}	ND	ND	ND	0.15	ND	0.13
Al	mg L^{-1}	ND	ND	ND	0.20	ND	0.19
B	mg L^{-1}	0.18	0.14	0.11	1.32	0.12	1.12
Mn	mg L^{-1}	0.04	0.03	ND	0.16	ND	0.13
K	mg L^{-1}	16	15	0.48	72	0.7	63
Na	mg L^{-1}	110	100	4.2	480	5.8	430
As	mg L^{-1}	ND	ND	ND	0.006	ND	ND
Ca	mg L^{-1}	25.3	23.3	0.04	534	0.07	473
Mg	mg L^{-1}	5.13	4.99	0.01	111.00	0.01	98.70
*T-P	mg L^{-1}	2.87	2.8	ND	15.8	ND	15
PO ₄ -P	mg L^{-1}	2.72	2.60	0.01	12.20	0.01	11.29
F	mg L^{-1}	4.2	4.3	ND	17.0	0.1	15.0
Cl ⁻	mg L^{-1}	160	150	4.2	650	5	570
SO ₄ ²⁻	mg L^{-1}	68	69	ND	360	ND	320
NO ₂ /NO ₃ -N	mg L^{-1}	0.30	0.33	1.78	1.81	7.44	5.98

ND: Not Detected

*T: Total

2-4-2-2. RO 膜ファウリング評価

Table 2-3-5 の条件に従い、RO 膜の TMP 上昇に起因する RO 膜ファウリングについて総合的な評価を行った。

(1) RO 運転による TMP 評価

2-4-1.(1)に示す RO ベンチテストの結果、UF-RO プロセスでは、RO 膜に有機ファウリングが発生することが分かっている。そのためパイロットテストでは、UF-RO、UF-AOPs-RO プロセスで長期間運転後の RO 膜ファウリング状態の比較を実施した。そのときの運転条件は、両プロセスとも Flux 0.4 m day^{-1} 、回収率 75%とした。これらの結果を Fig. 2-4-14 に示した。比較対象とした UF-RO プロセスの RO 膜は、およそ 1600 時間で初期 TMP から 0.19 MPa の上昇が見られた。UF-AOPs-RO プロセスの RO 膜は、それよりも低くわずか 0.08 MPa の TMP 上昇であった。AOPs により、ファウリングを約 58%減少させることができた。また、両プロセスの RO 膜の脱塩阻止率を Fig. 2-4-15 に示した。いずれも原水である UF 膜ろ過水の水質変動により若干の違いはあるが、安定した脱塩阻止率となっていることが分かる。

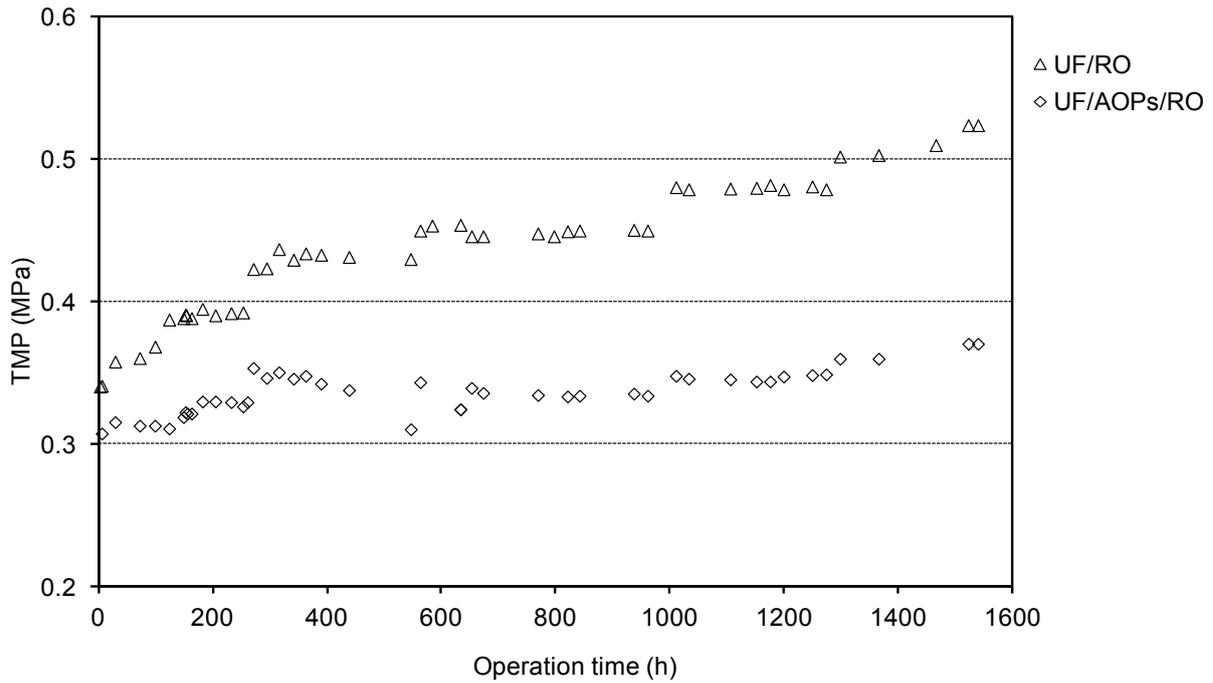


Fig. 2-4-14 Changes in TMP as related to UF/AOPs/RO configuration and UF/RO configuration; UF/AOPs/RO configuration (\diamond), UF/RO configuration (Δ). Conditions: flux 0.4 m d^{-1} recovery ratio 75%, water temperature $34 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, and Antiscalant dose 4.5 ppm.

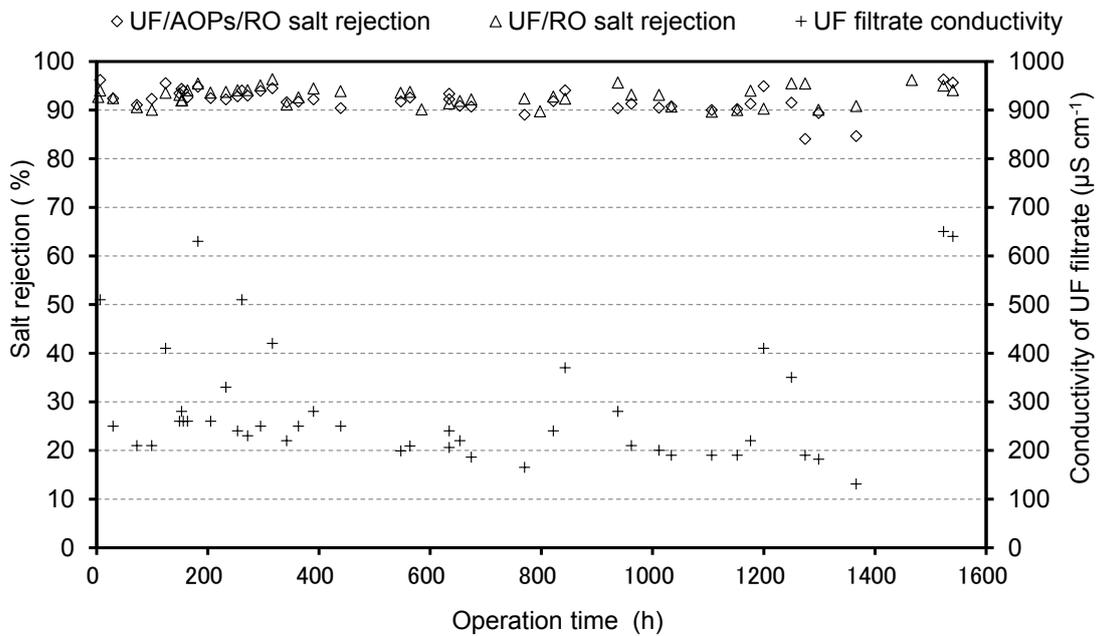


Fig. 2-4-15 Relationship between salt rejection and conductivity of UF filtrate.

UF- AOPs-RO プロセスを Flux 0.5 m d⁻¹、回収率 80%とし UF-RO プロセスを Flux 0.4 m d⁻¹、回収率 75%とした場合の結果を Fig. 2-4-16 に示す。運転時間 1000 時間まではほぼ UF-RO プロセスと同様の挙動を示していたが、それ以降徐々に TMP 上昇が見られた。これは、Fig. 2-4-17 に示すように運転時間が 1000 時間をこえたところで、UF 膜ろ過水の電気伝導率が急激に変動し、600 μS cm⁻¹ まで上昇したことが原因と考えられる。この水質変動により RO 膜が無機ファウリングを起こし、TMP 上昇につながったと考えられる。しかしながら、脱塩阻止率には影響がなかった。一度、無機ファウリングを引きこしたことで電気伝導率が 200 μS cm⁻¹ まで低下してもファウリングを起こす前の TMP には戻らなかった。

Flux 0.5 m d⁻¹、回収率 80%の条件では、水質変動に対する TMP の上昇を抑制することができなかった。電気伝導率が 200 μS cm⁻¹ 程度の水質であればこの条件でも運転することは可能であると推測される。また、アンチスケラントを 6.0 ppm 添加したが、Flux 0.5 m d⁻¹、回収率 80%の条件では 600 μS cm⁻¹ 程度の電気伝導率では効果が薄く、さらなる添加が必要であったといえる。

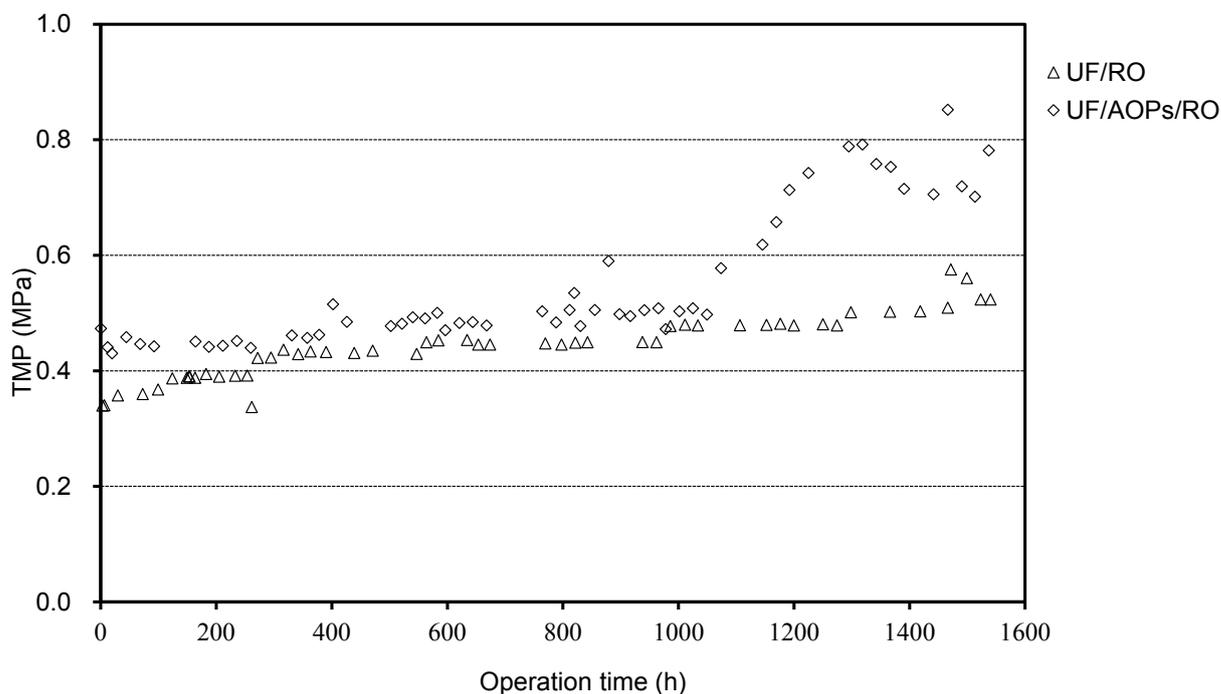


Fig. 2-4-16 Changes in TMP as related to UF/AOPs/RO configuration and UF/RO configuration ; UF/ RO configuration (Δ), UF/ AOPs/RO configuration (◇).UF/AOPs/RO Conditions: flux 0.5 m d⁻¹, recovery ratio 80%, water temperature 34 ± 1 °C, Antiscalant dose 6.0 ppm.

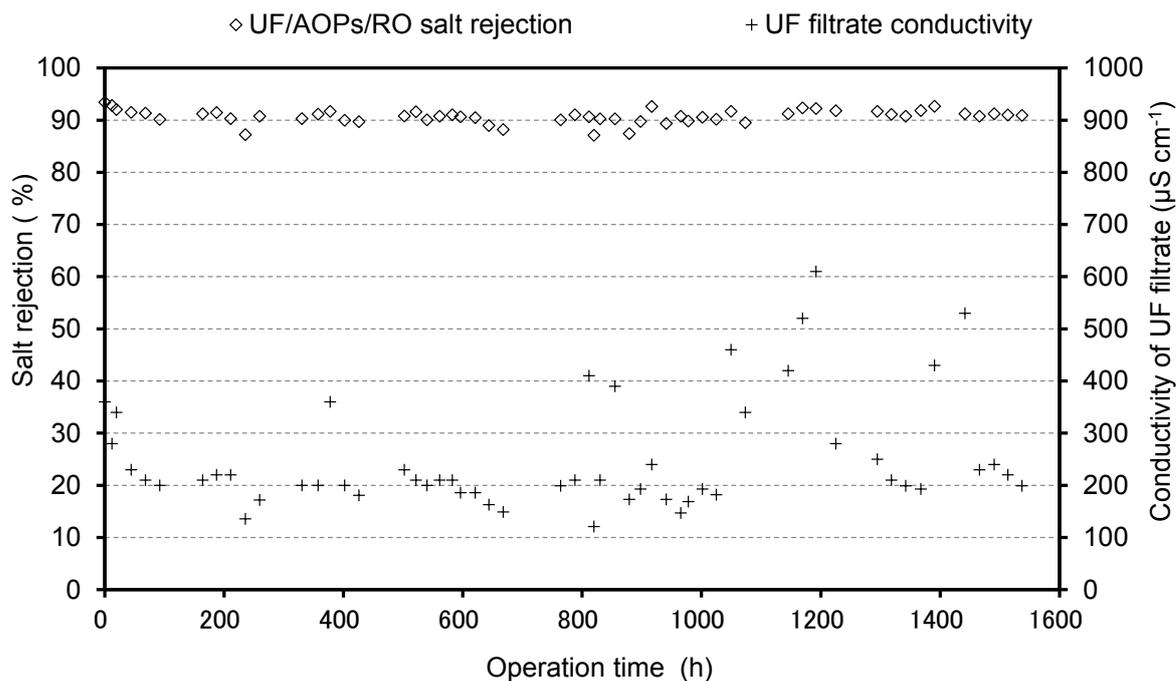


Fig. 2-4-17 Relationship between salt rejection and conductivity of UF filtrate.

(2) 低真空 SEM/EDS による RO 膜断面観察

2-3-3 に示した通り RO 膜ファウリングの原因を調査するため、RO 膜堆積物について分析を実施した。堆積物の分析に関しては、低真空 SEM で RO 膜断面を観察し、堆積物の厚みを計測した。Fig. 2-4-18 に SEM 分析結果を示した。Fig. 2-4-18 からは、UF- AOPs-RO プロセスでは、Flux 0.4 m d^{-1} 、回収率 75% の条件下でファウリング層の一部の厚みが約 $0.5 \mu\text{m}$ から $0.7 \mu\text{m}$ となり、UF-RO プロセスでは、 $1.5 \mu\text{m}$ から $3.1 \mu\text{m}$ となり、およそ 3 倍から 4 倍の厚み差が生じた。この結果から、ファウリング層の厚みが膜間差圧の上昇に寄与している。

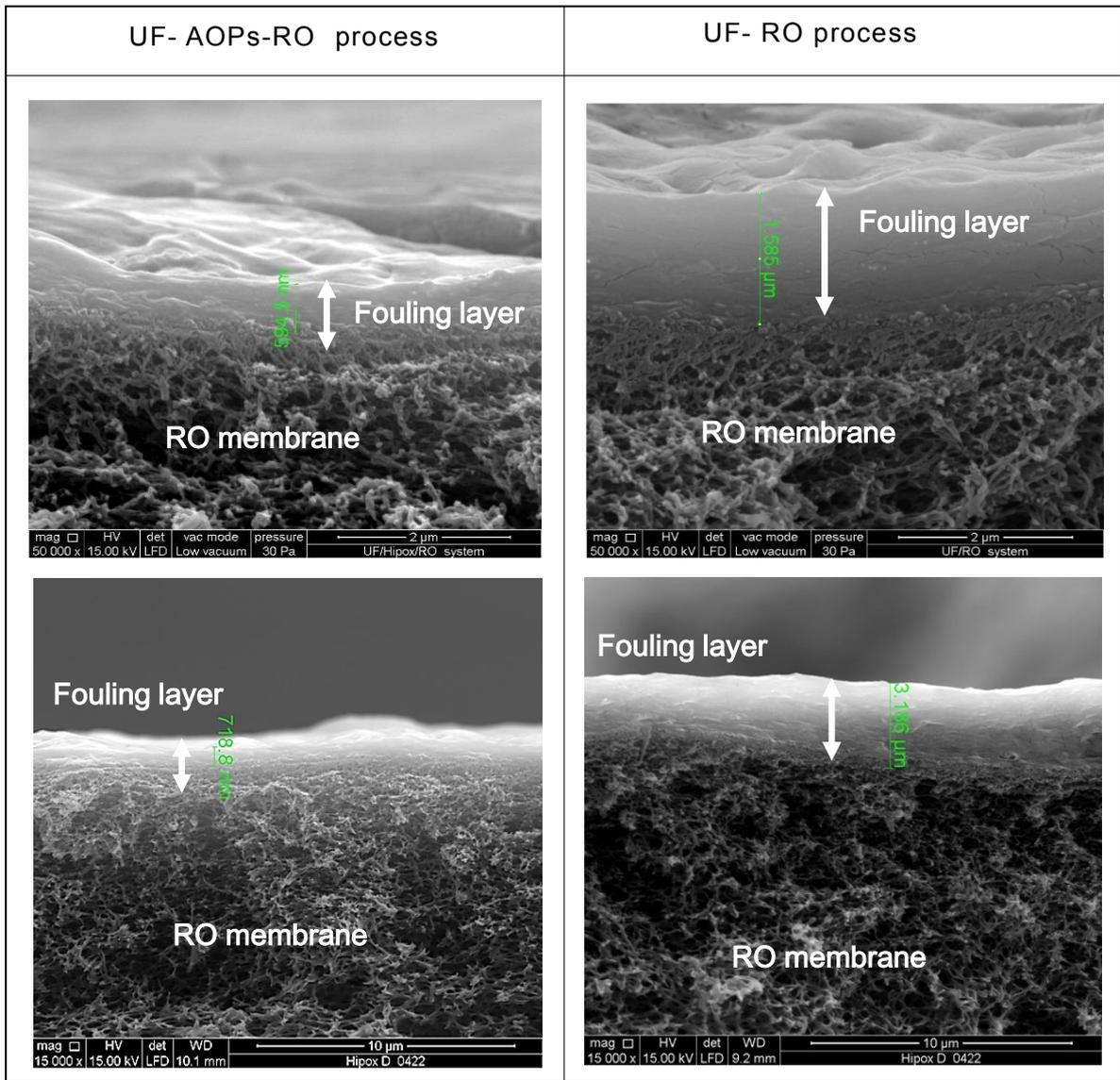


Fig. 2-4-18 Results of RO membrane SEM cross section with low vacuum condition.

Flux 0.4 m d^{-1} 、回収率 75%の UF- AOPs-RO プロセスと UF-RO プロセスの RO 膜面の堆積層を EDS で分析した元素組成比をそれぞれ Table 2-4-22 に示す。また、Table 2-4-22 の結果より、UF- AOPs-RO プロセスと UF-RO プロセスの主成分は、C、N、O の比率が高いため有機物と考えられる。2つのプロセスの局所的な膜面の元素組成比は無機物も含めて特に差異は見られなかった。原子比率が同等で堆積層の厚みは異なるので AOPs によって有機物が分解されていることが裏付けられる。

Table 2-4-22 Results of elemental analysis with EDS.

Element	UF- AOPs-RO	UF- RO
	Atomic %	Atomic %
C	53.71	52.73
N	12.48	13.03
O	31.30	31.72
Na	0.13	0.19
Mg	0.14	0.15
Al	0.23	0.17
Si	0.05	0.03
P	0.73	0.74
S	0.60	0.55
Cl	0.11	0.17
K	0.10	0.09
Ca	0.41	0.42

Flux 0.5 m d^{-1} 、回収率 80%で運転した RO 膜のファウリング状況を調べるために RO 膜モジュールの UF 膜ろ過水供給側と濃縮水の出側付近の膜面を SEM による表面観察した。RO 膜の表面観察は、3 か所ずつ行った結果、供給側の堆積層の厚みは、 $2.3 \mu\text{m}$ から $3.4 \mu\text{m}$ であった。出側の堆積層の厚みは、 $1.3 \mu\text{m}$ から $2.4 \mu\text{m}$ であった。それぞれの代表図を Fig. 2-4-19 (左:供給側、右:出側)に示す。

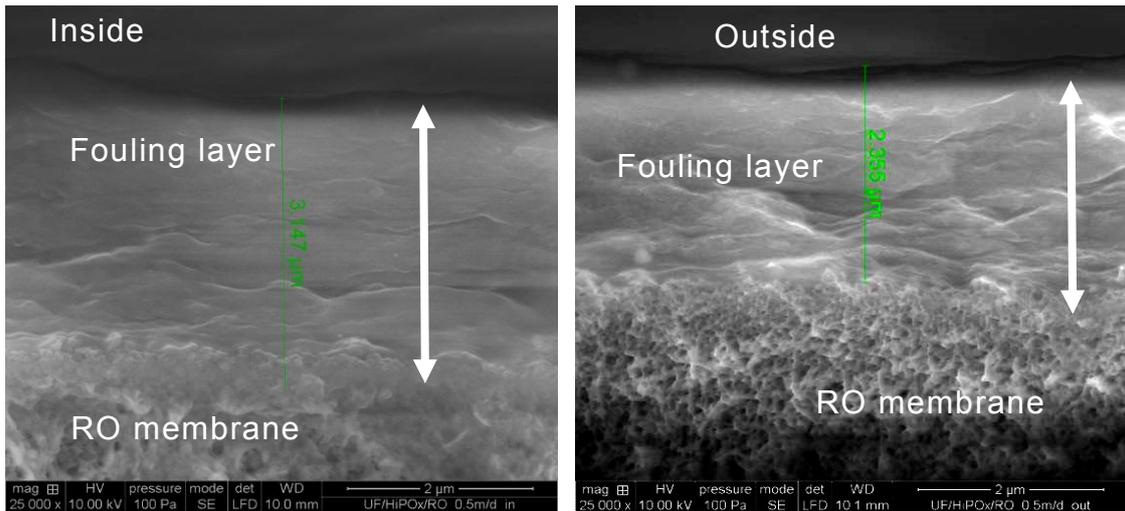


Fig. 2-4-19 SEM crosses section of inside and outside of RO membranes.

Fig. 2-4-19 に示す SEM 断面図からは、供給側の堆積層が厚く、ファウリング物質が多いことが示された。以下 Table 2-4-23 に EDS により分析した堆積層の原子比率を示した。供給側、出側の厚みの違いはあるものの元素の存在比率は、ほぼ同じであった。それぞれ窒素原子が検出されなかったことから主に無機物によるファウリングが発生したと考えられる。

Table 2-4-23 Results of elemental analysis by EDS.

	Inside	Outside
Element	Atomic %	Atomic %
C	82.86	77.8
N	-	-
O	13.49	19.9
Na	0.3	0.12
P	0.59	0.51
S	1.98	0.36
Ca	0.77	0.48

(3) ファウリング物質の有機物、無機物の分離

RO 膜のファウリング物質を特定するために RO 膜を解体し、100 cm² の面積で切り出し水中に浸し超音波洗浄により剥離した。固形残留物と水中に溶出された水溶性の物質が残留した。固形残留物は、ろ過後に 5% HCl / 10% H₂O₂ の混合液を添加し無機物を溶出させた。その後、さらに残留した固形成分は、1000°C で焼却し、有機物を除去した。焼却前後の重量で有機物の量を特定した。その結果を Fig.2-4-20 に示す。UF- AOPs-RO プロセスでは、無機物が 23%、有機物が 77% であった。UF-RO プロセスでは、無機物が 16%、有機物が 84% であった。両者では無機物と有機物の存在比率が異なることが分かる。

UF- AOPs-RO プロセスでは、AOPs により有機物が分解除去されている可能性が膜面の物質評価からも示唆されている。

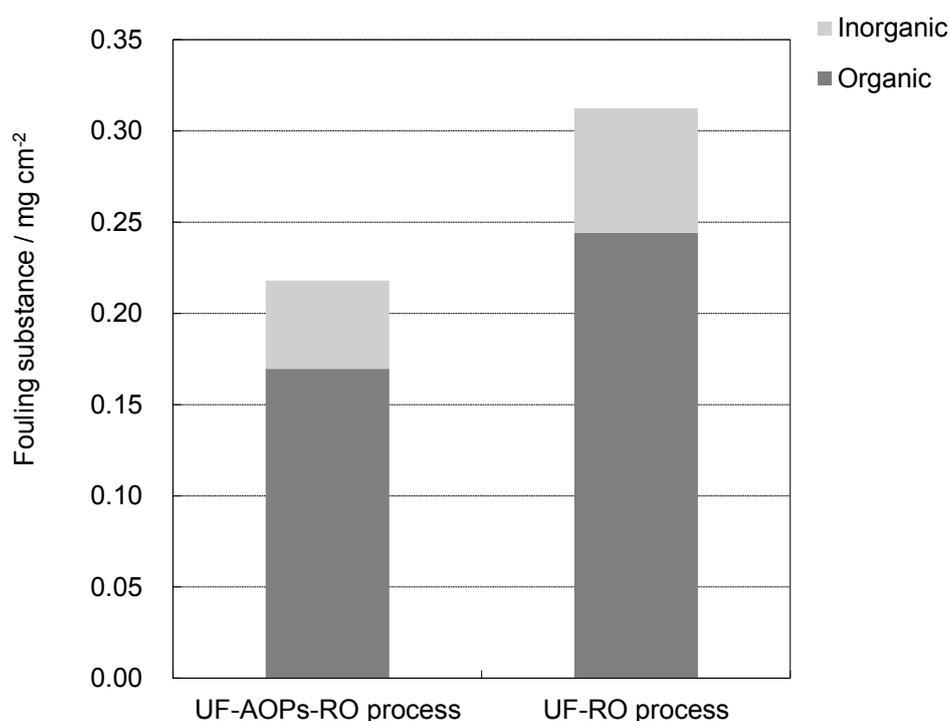


Fig. 2-4-20 RO membrane fouling substance.

(4) 無機物質の定量分析

有機物、無機物を分離したのち、ICP-AES により無機物の定量分析を実施した。Fig. 2-4-21 には無機物の種別に定量した結果を示している。定量分析の結果でも UF-RO プロセスが 1.4 倍程度無機物の付着量が多いことが判明した。特にフ

ファウリングに大きい影響を与えられると考えられる Ca と P が UF- AOPs-RO プロセスと比較して多く定量された。この結果から、UF-RO プロセスでは、ファウリング防止剤を添加しているにもかかわらず所定の濃度では十分に抑制できておらず、無機ファウリングも引き起こしていた可能性が考えられる。

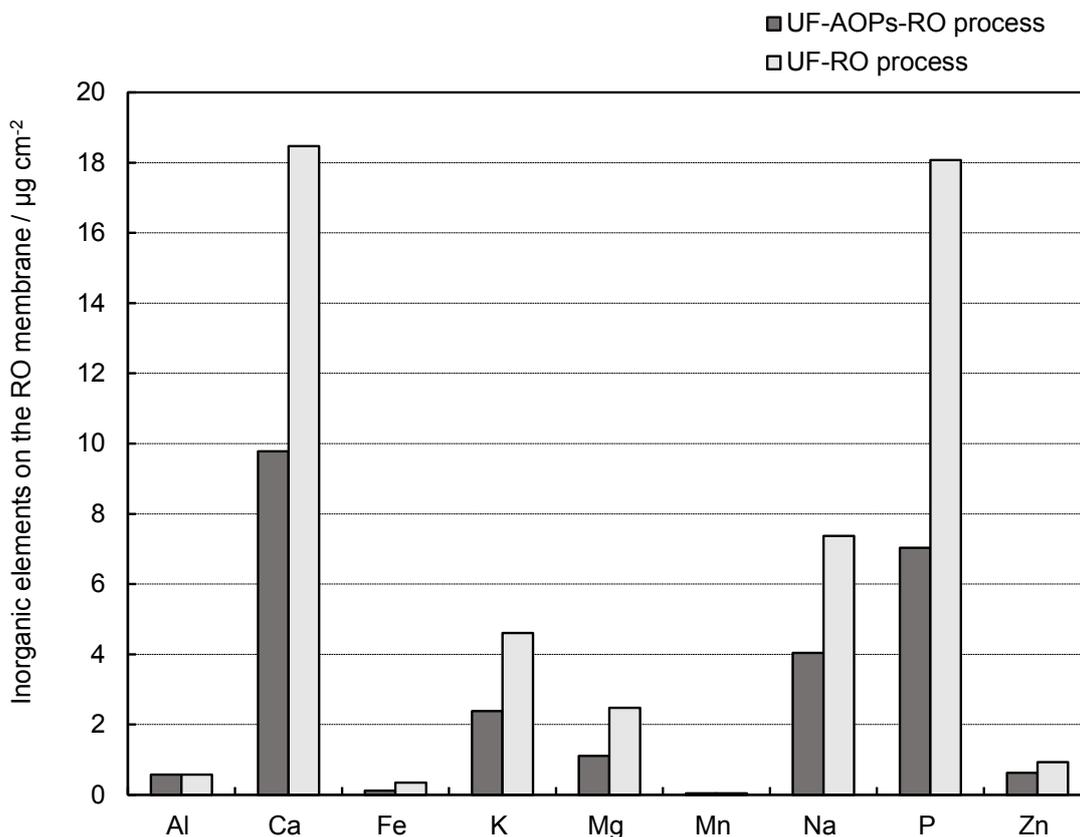


Fig. 2-4-21 Classification of inorganic fouling substance.

(5) FT-IR によるファウリング物質の分析

RO 膜の堆積層を FT-IR で分析し、有機物の特定を検討した。FT-IR で膜面を分析した結果、たんぱく質由来のケラチンがデータベースと一致した。Fig. 2-4-22 に結果を示す。ケラチンは、人間の爪や髪の毛などから主に検出されるため、下水二次処理水を処理した UF ろ過水を原水としているプロセスでは含有されている可能性が高いと考えられる。また、両プロセスとも、1030~1050 cm^{-1} 付近においてブロードピークが検出された。

これは、EDS スペクトルや ICP による膜面の無機物の定量分析より、リン酸カルシウム系の可能性が高く、種々のリン酸カルシウムの IR スペクトルを測定したところ、第三リン酸カルシウム ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2)$) とほぼ一致することが判明した。

これらの結果から、有機物として主にタンパク質由来のケラチン、無機物として第三リン酸カルシウムが RO 膜の堆積物となっていると推定された。

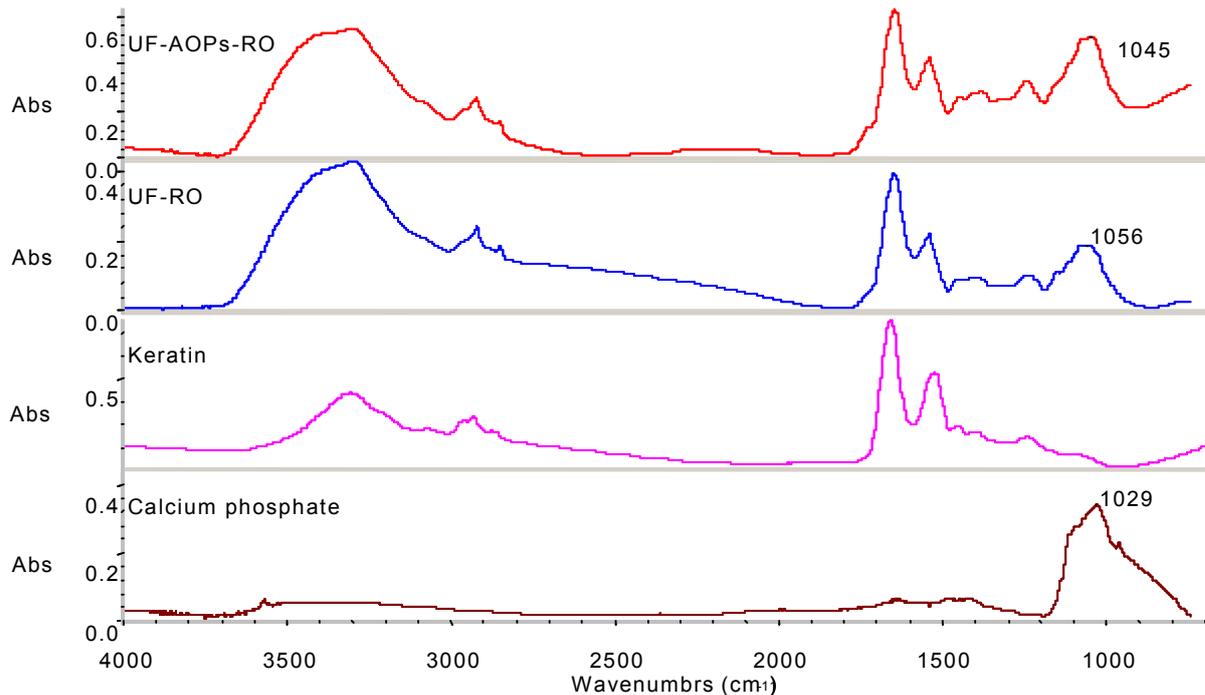


Fig. 2-4-22 Analysis results of microscopic transmission method by FT-IR.

(6) ファウリングのメカニズム推定

今回のテスト条件で、両プロセスで膜面のファウリングの原因となる堆積物を SEM の断面から確認することができた。各プロセスにより、ファウリング層の厚みが異なっており、AOPs でファウリング層の厚みを低減することが可能であることが分かった。また、UF-RO プロセスの無機物と有機物との比率を比較した結果からも裏付けられることができた。

FT-IR の結果から、下水二次処理水を原水とする NEWater プロセス特有の髪の毛や爪に含まれるタンパク質由来のケラチンが有機物としてのファウリング物質の1つであることが判明した。

EDS、ICP、FT-IR の分析結果から、無機系のファウリング原因物質は P、Ca を含む化合物であることが証明された。特に Ca は、シンガポールの地域性(硬水)が主原因であるため、原水中にも多く含まれる物質である。また、今回の分析結果では、第三リン酸カルシウムが最も可能性の高い無機ファウリング物質と判明した。その他に、下水中には炭酸イオンが豊富なことから炭酸カルシウムもファウリング物質の一つと推定される。

通常、それらのファウリングを防止するアンチスケラントとして、Ca のカウンターアニオンとなるリンを主成分とした防止剤を用いているが、水質変動により硬度成分が高い時に RO 膜を透過する過程で析出を起こしやすい状況となっている可能性がある。無機ファウリングを低減させることが重要なポイントと思われるため、pH を低下させ、溶解度を上げて Ca 化合物の析出を防止し、濃縮側へ通過させることが今後の改善点の一つと考えられる。

バイオフィウリングについては、UF-RO プロセスの場合は、使用後の RO 膜の SEM 画像で細菌を確認した(Fig. 2-4-23)。一方、UF-AOPs-RO プロセスでは、それらが確認されなかったことから AOPs によるバイオフィウリングの抑制が可能であったと考えられる。これらの結果から AOPs は、下水再利用分野での膜プロセスとの組み合わせにおいて、有機ファウリングおよびバイオフィウリングの低減が可能な手法であることが明らかとなった。

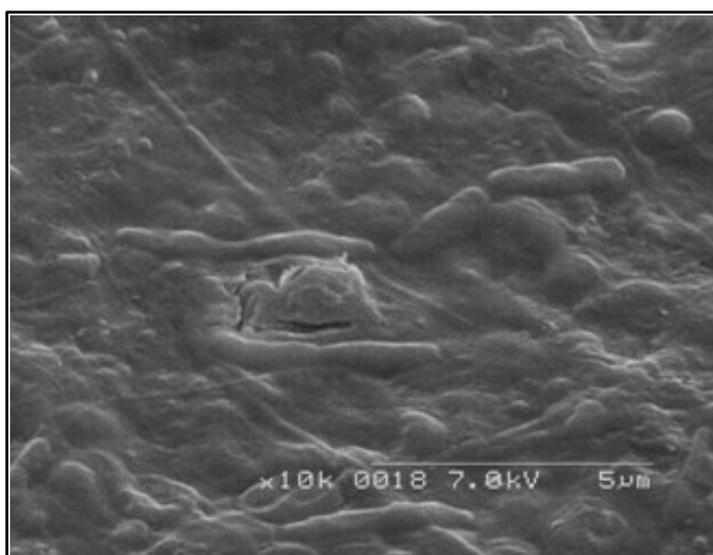


Fig. 2-4-23 Surface analysis on RO membrane by SEM.

2-5. 結言

2-5-1. 水質について

難分解性微量有害物質として PPCPs と EDCs を中心に水質測定を行ったが、PPCPs および EDCs の濃度が高い場合、AOPs による前処理のない RO 処理水には微量ではあるが数種類の PPCPs が検出された。AOPs を組合せた RO 処理水は AOPs で PPCPs および EDCs が分解されるので、PPCPs および EDCs は検出限界以下となり、AOPs と RO 膜を組合せる事により、現状プロセスである UF-RO よりも難分解性微量有害物質の低減が可能であった。また、RO 膜濃縮水についても AOPs を組合せることにより水質が大幅に改善される結果が得られた。UVT、色度は、RO 膜の原水である UF 膜処理水レベルまで改善され、PPCPs および EDCs については、濃縮水中の濃度が現状プロセスよりも 1/10 以下に低減される結果が得られた。

2-5-2. RO 膜ファウリング抑制について

UF-AOPs-RO プロセスでは、AOPs による有機物の減少効果により RO 膜のファウリング低減可能であることが得られた。また、UF-RO プロセスと比較した結果、TMP 上昇を約 58% 低減可能な結果が得られた。RO 膜表面を観察すると、RO 膜表面上にファウリング成分と考えられる堆積物が確認され、AOPs を組合せた RO 膜の方がその堆積物の厚みが薄く、AOPs の有機物分解効果が確認された。またその結果は、TMP の上昇が抑制されることを裏付けた。

ファウリング成分である堆積物を分析した結果、主な有機物は、たんぱく質由来のケラチン、無機物は、リン酸カルシウム系無機物と推定された。

Reference

- [1] Beltran, F.J., A. Aguinaco, and J.F. Garcia-Araya. 2012. "Application of ozone involving advanced oxidation processes to remove some pharmaceutical compounds from urban wastewaters", *Ozone Sci. Eng.* 34 (1): 3-15.
- [2] N-Nitrosodimethylamine [62-75-9] .1987. IARC Monographs 17(7): 67
- [3] Andrzejewski, P., B. Kasprzyk-Hordern, and J. Nawrocki.2005. "The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants", *Desalination* 176 (1-3): 37-45.
- [4] Snyder S.A., Wert E.C., Lei H., Westerhoff P. and Yoon Y. 2007. "Removal of EDCs and pharmaceuticals in drinking and reuse treatment processes", AWWA Research Foundation, IWA Publishing, London
<http://cdm16658.contentdm.oclc.org/cdm/ref/collection/p267501ccp2/id/3036>,
- [5] Gerrity D., and Snyder S.A. 2012. "Wastewater and Drinking Water Treatment Technologies" In: Brooks B.W. and Huggett B.D. (ed) *Human Pharmaceuticals in the Environment - Current and Future Perspectives*. Springer Science+Business Media, LLC, New York:225-255)
- [6] Wang, C.K., and Lee, S.E. 1997. "Evaluation of granular activated carbon adsorber design criteria for removal of organics based on pilot and small-scale studies", *Water Sci. Tech.*: 35: 227-234
- [7] Ikehata K., Naghashkar N. J., El-Din M. G., 2006. "Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review", *Ozone Sci. Eng.* 28 (6): 353-414.
- [8] US. Environmental Protection Agency, 1999. "Wastewater Technology Fact Sheet – Ultraviolet Disinfection". EPA-832-F-99-064.
- [9] Toor Ramn, Mohseni M., 2007. "UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water", *Chemosphere* 66:2087-2095.

- [10] Kim I., Yamashita N., Tanaka H., 2009. "Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments", *Chemosphere* 77:518-525.
- [11] Legrini, O., Oliveros, E. and Braun A.M., 1993. "Photochemical Processed for Water Treatment", *Chem. Rev.*:93:671-698.
- [12] Mitch, W.A., Gerecke, A.C. and Sedlak, D.L. 2003. "A N-Nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater", *Water Research*: 37:3733-3741.
- [13] Okuda T., Yamashita, N., Tanaka H., Matsukawa, H. and Tanabe, K. 2009. "Development of extraction method of pharmaceuticals and their occurrences found in Japanese wastewater treatment plants", *Environment International*: 35:815-820.
- [14] Melian-Martel, M., Sadhwani, J.J., Malamis, S. and Ochsenkuhn-Petropoulou, M. 2012. "Structural and chemical characterization of long-term reverse osmosis membrane fouling in a full scale desalination plant", *Desalination*: 305: 44-53.
- [15] Invitsky, H., Katz, I., Minz, D., Shimoni, E., Chen Y., Tarchitzky, J., Semiat, R. and Dosoretz C.G. 2005. "Characterization of membrane biofouling in nanofiltration processes of wastewater treatment", *Desalination*: 85: 225-268.
- [16] Iijima, T., R. Makise, and T. Murata. 2006. "OH Radical Generator for Waste Water Treatment Containing Recalcitrant Organic Matter", *Toshiba review* 61(8): 40-43, Abstract in English.
- [17] Tatak, S., M. Flook, B. Foxman, Jr. L. Que, and E.V., Rybak-Akimova. 2005. "Ortho-Hydroxylation of benzoic acids with hydrogen peroxide at a non-heme iron center", *Chem. Commun.*: 42: 5301-5303.
- [18] Plumlee, M.H., M. Lopez-Mesas, A. Heidlberger, K.P. Ishida, and M. Reinhard. 2008. "N-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC-MS/MS", *Water Res.* 42(1-2): 347-355.

[19] Andrzejewski, P., B. Kasprzyk-Hordern, and J. Nawrocki.2008. "N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters", *Water Res.* 42(4-5): 863-870.

[20] Lee, C., J. Yoon, and U. Von Gunten.2007. "Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide", *Water Res.* 41(3): 581-90.

第3章 分離膜を改質した軟水化手法の検討

3-1. 緒言

WHO の飲料水水質ガイドラインでは、炭酸カルシウム換算で硬度 0 - 60 mg L⁻¹ が軟水、中程度の軟水が硬度 60 - 120 mg L⁻¹、硬水は硬度 120 - 180 mg L⁻¹、非常な硬水は、硬度 180 mg L⁻¹ 以上となっている[1]。

硬度成分の除去方法、軟水化は、装置の規模や被処理水の水質によって、さまざまである。例えば、凝析沈殿法は、大規模に高硬度成分を除去する場合に適しており、強アルカリを利用して炭酸カルシウムを晶析させる方法である。イオン交換法は、イオン交換樹脂にカルシウム、マグネシウムの硬度成分を吸着させることができる。樹脂の再生には高濃度の塩化ナトリウム溶液で樹脂を再生させる必要があるが、比較的取り扱いが容易で信頼性も高いため、広く利用されている[2]。電気再生式脱塩装置(EDR)は、イオン交換体とイオン交換膜により構成され、連続的に硬度除去が可能である[3-4]。また、電気再生のため薬品による再生作業が不要で、再生廃液が発生しない。しかしながら硬度の高い被処理水には不向きのため、逆浸透(RO)膜と組み合わせて、RO 透過水の高純水化に用いられるケースが多い。

RO 膜を利用した浄水器は、上水中の硬度成分を除去するために多くの家庭に普及している。また災害時の非常用浄水器[5]としても用いられている。一般家庭で普及している RO 膜を使った多くの浄水器では生活に必要なレベル以上の硬度成分の除去を行っているが、硬度成分の析出を防止するため排水となる濃縮水量が透過水量に対して 2 ~3 倍以上必要という問題点がある。この問題を解決する手段として NF (Nanofiltration) 膜の利用が考えられる。NF 膜として、細孔による分離と膜表面の荷電による静電反発を利用した分離効果が組み合わされて、その膜特有の Flux、阻止率が示されることが特徴である。硬度成分の除去が可能と考えられる NF 膜として、例えば、スキン層素材がスルホン化ポリエーテルスルホン系のアニオン荷電型 NTR-7400 シリーズ[6]またはピペラジンアミド系の NTR-7250[7]があるが、それらは、水道水圧で硬度成分に対しての阻止率が低く、ポリビニルアルコール(PVA)系の NTR-729HF[8]膜は十分な Flux を得られない。一方、ポリアミド系複合膜である LES90[9]は、低圧で Flux、阻止率ともに高く、軟水化用途へ利用が可能と考えられる。しかしながら NF 膜は、細孔径を製造法により制御できるとされているものの実際には、Flux、阻止率の性能に幅広いばらつきが見られるこ

とが多く、この点が使用に当たっての懸念点とされている。

本研究では、低圧 RO 膜を塩素処理し、スルホン酸系ポリマーでコーティングした改質膜を用いて、生活必要レベルの硬度成分除去および軟水の回収率向上について検討した。

3-2. 実験

3-2-1. 試験水の製造方法

試験水は、IEC 60734 B 方式[10]による硬水製造方法(許容誤差は上限・下限 10 ppm)に基づいて塩化カルシウム(無水)2056 mg、硫酸マグネシウム 780 mg、炭酸水素ナトリウム 2788 mg を 10 L の蒸留水に溶解し、1 M 塩酸で pH 7.0 に調整し総硬度(T-H) 250 mg L⁻¹としたものを用いた。pH 計は、TOA-DKK 製 P30 を用いた。

3-2-2. T-H 測定

T-H の測定は、ICP 発光分光分析装置(Thermo Fisher Scientific 社製:iCAP 6000)により Ca²⁺および Mg²⁺を分析し、T-H を計算[11]した。

3-2-3. 低圧 RO 膜改質方法

次亜塩素酸ナトリウムによる塩素処理とスルホン酸系ポリマーを用いたコーティングを以下の手順で実施した。低圧 RO 膜には日東電工製の全芳香族ポリアミド系 ES15 を用いた。

3-2-4. 塩素処理方法

新品の平膜 ES15(Unmodified ES15) 60 cm² の膜面積に対して、室温で遮光した状態で遊離塩素濃度 200 ppm の次亜塩素酸ナトリウム水溶液 100 mL に浸した。塩素濃度を 200 ppm に保つため 24 h 毎に新規の 200 ppm 遊離塩素濃度溶液に平膜を浸漬した。遊離塩素濃度は 100 倍に希釈して DPD (N, N-diethyl-p-phenylenediamine) 法で測定した。DPD 法とは、試料に DPD を加え、残留塩素との反応で生じる桃色から桃赤色を、残留塩素標準比色液と比較して定量する手法である。DPD と塩素による定色は 513 nm 及び 553 nm 付近に極大吸収波長をもち、DPD は遊離残留塩素と速やかに反応するが、結合性残留塩素との反応は遅く、試薬添加後 1 分以内に比色すると遊離残留塩素だけが定量されるため遊離塩素の測定が可能である。このような遊離塩素濃度の測定により、塩素処理を 55 時間実施し、

塩素処理後の膜 (Chlorine treated ES15) は十分に洗浄し、残留塩素を除去した。

3-2-5. コーティング方法

Fig. 3-2-1 に示す小西化学工業株式会社製のスルホン酸系酸ポリマーWRS-SP82(分子量:15200)30 mg を 1 L の純水に溶解させ 30 mg L^{-1} の溶液を作成し、さらに 1000 倍希釈を行い、 0.03 mg L^{-1} の溶液とし 1 L 用意した。その溶液を 0.1 M 酢酸で pH 4.0 に調整し、圧力 0.35 MPa で 1 時間、Fig. 3-2-2 に示す全量循環方式で通水した。膜面速度は、 30 cm s^{-1} とした。コーティング終了後の膜 (Modified ES15) の表面を純水で 1 分間通水洗浄した。

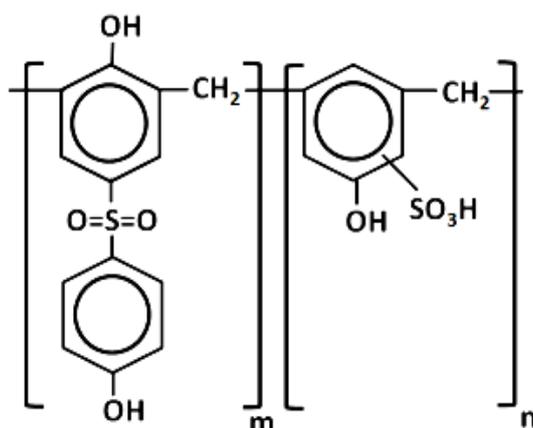


Fig. 3-2-1 Chemical formulae of WRS-SP82.

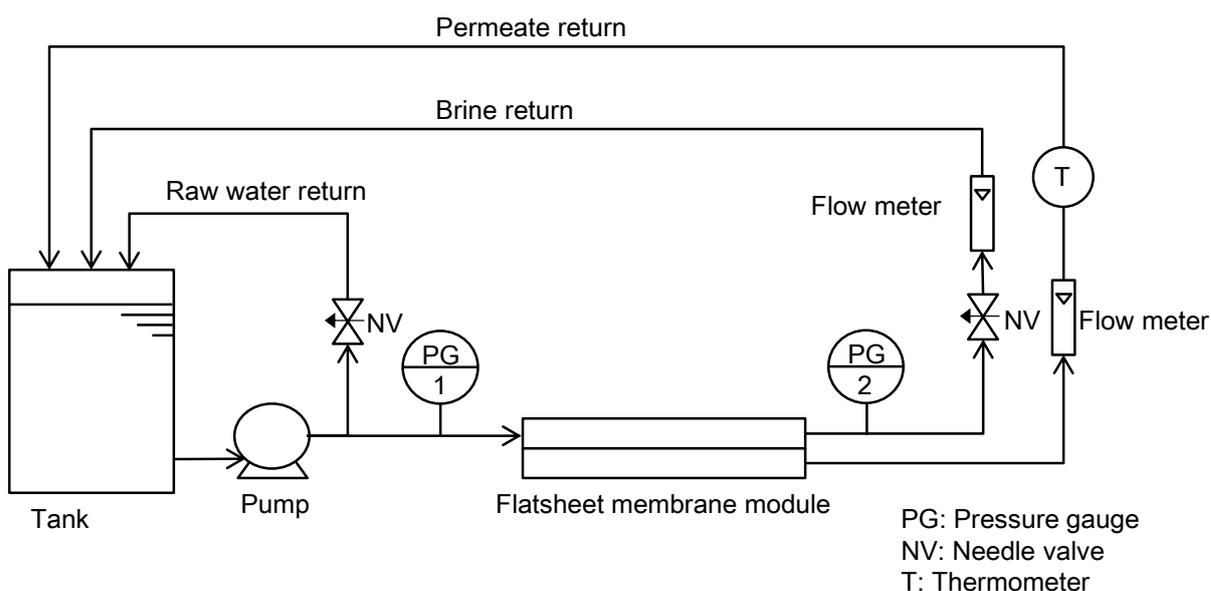


Fig. 3-2-2 Process diagram of lab-scale cross flow system (1).

3-2-6. 膜評価方法

Fig. 3-2-3 に示す平膜用 RO テスト装置に Unmodified ES15、Chlorine treated ES15、Modified ES15 (膜面積: 60 cm²) をセットした。平膜セルは、薄層流式平膜セル(日東電工製: メンブレンマスターC10-T)を使用した。

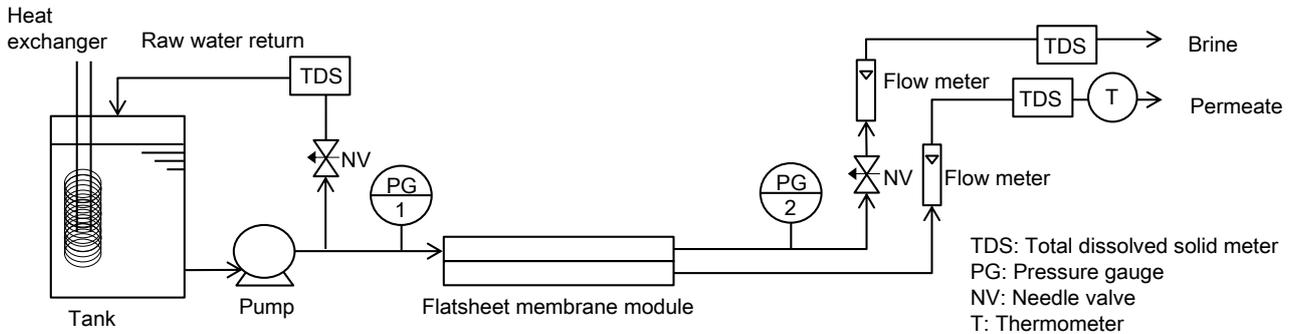


Fig. 3-2-3 Process diagram of lab-scale cross flow system (2).

その後、3-2-1 で調整した T-H 250 mg L⁻¹ の硬水を送水圧 0.35 MPa で 2 時間通水した。通水条件は、濃縮水:透過水を 1 : 2 とし、透過水回収率を 66%とした。透過水と濃縮水の温度、総溶解性蒸発残留物(TDS)、T-H を測定した。TDS メーターは、HM Digital Inc.社の TDS-3 Handheld Meter および DM-2: Commercial In-Line Dual TDS Monitor で測定した。T-H の測定は、3-2-2 の測定方法で実施した。これらの通水試験では、膜性能の安定性を評価するため同じ製法で作成した膜で 3 回試験を実施し、その平均値をもって Flux、阻止率の差異を確認した。さらに比較のため NF 膜である LES90 についても同様の通水試験を実施した。また、Modified ES15 については Fig. 3-2-3 のフローで 45 時間の連続運転した。Flux については膜面積(m²)当たりの透過流量(L h⁻¹)に温度補正係数を乗じて算出した。T-H、TDS の阻止率については、それぞれの透過水中の濃度を原水濃度で割り算出した。

3-3. コーティングによる硬度成分析出抑制検討

Chlorine treated ES15、Modified ES15 を用いて、Fig. 3-2-4 のフローで透過水を連続回収し、タンク内の硬度成分を濃縮することでコーティングによる硬度成分析出抑制効果について検討した。

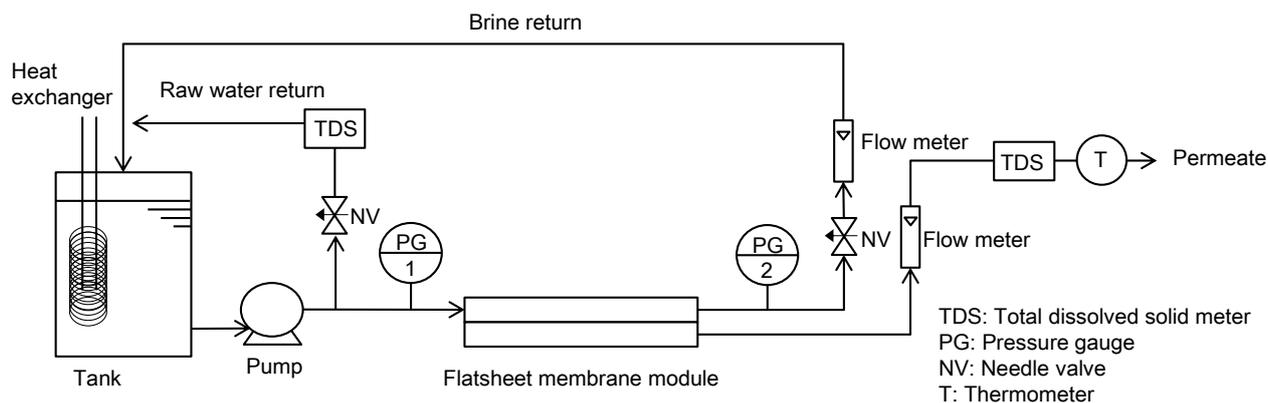


Fig. 3-2-4 Process diagram of lab-scale cross flow system (3).

3-3-1. 実験方法

T-H 250 mg L^{-1} の原水 2 L をタンクに入れ、タンク内の pH を 8.0 とした。 0.35 MPa で送水し、透過水を連続回収し、1 時間ごとの Flux、温度、TDS、T-H を測定した。タンク内の原水も同様に測定した。回収率は、透過水量を原水量 (2 L) で割り算出した。

3-4. 結果および考察

3-4-1. 膜評価

それぞれの膜の Flux、阻止率の安定性を評価した結果を Table 3-4-1 に示した。Unmodified ES15 を用いた通水試験では安定した Flux、阻止率が得られた。

Table 3-4-1 Results of flux and rejection in each test

Items	Operation	Flux	T-H rejection	TDS rejection
Units	h	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	%	%
Unmodified ES15	2	16.5 ± 0.1	98.6 ± 0.1	94.4 ± 0.1
LES90	2	35.7 ± 5.8	79.6 ± 13.3	70.4 ± 14.7
Chlorine treated ES15	2	37.8 ± 0.3	85.5 ± 0.7	80.9 ± 0.7
Modified ES15	2	32.0 ± 1.0	91.1 ± 0.3	83.6 ± 1.6
Modified ES15	50	32.2 ± 0.6	90.5 ± 0.3	80.4 ± 1.3

Chlorine treated ES15 に関しては、Unmodified ES15 より Flux が増加し、阻止率が下がり NF 膜である LES90 と同等の Flux を示した。また、Flux、阻止率の標準偏差 (SD) は小さく、膜性能は安定していた。WRS-SP82 をコーティングした Modified ES15 膜は、Chlorine treated ES15 と比べると約 $5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ の Flux 低下がみら

れたが、T-H 阻止率を約 5 % 向上させることができた。

一方、比較対象とした NF 膜である LES90 は、Flux は $30.4 \sim 44.8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ となり、平均値は、 $35.7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ で、SD は $\pm 5.8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ となった。T-H 阻止率に関しても $60.8 \sim 93.7\%$ となり、平均値で 70.4% 、SD は $\pm 14.7\%$ となり Flux、阻止率の性能に幅広いばらつきがあった。

今回改質した膜は、ポリアミド系低圧 RO 膜を塩素処理し、スキン相に欠陥を生じさせる[12]ことで Flux および阻止率を変化させることが可能であった。塩素処理の定義としては、遊離塩素濃度(C) × 接触時間(T)で示される CT 値を使用し、CT 値と Flux、T-H 除去率の関係を Fig. 3-4-1 に示した。Fig. 3-4-1 からは、CT 値により、Flux および T-H 阻止率の調整が可能であり、CT 値の増加とともに Flux も増加するが、T-H 阻止率は減少するトレードオフの関係にあることが分かる。さらに CT 値 $9600 \text{ ppm} \cdot \text{h}$ 以降は急激な Flux 上昇と T-H 阻止率の減少が起こった。その理由については、塩素処理により架橋ポリアミドで構成されるスキン相の欠陥部分が大きくなり、硬度成分の透過がより起こりやすくなったためと推測できる。そのため、T-H 除去率を 90% 以上達成するためには、CT 値を $9600 \text{ ppm} \cdot \text{h}$ 以下で塩素処理する必要があると考えられる。

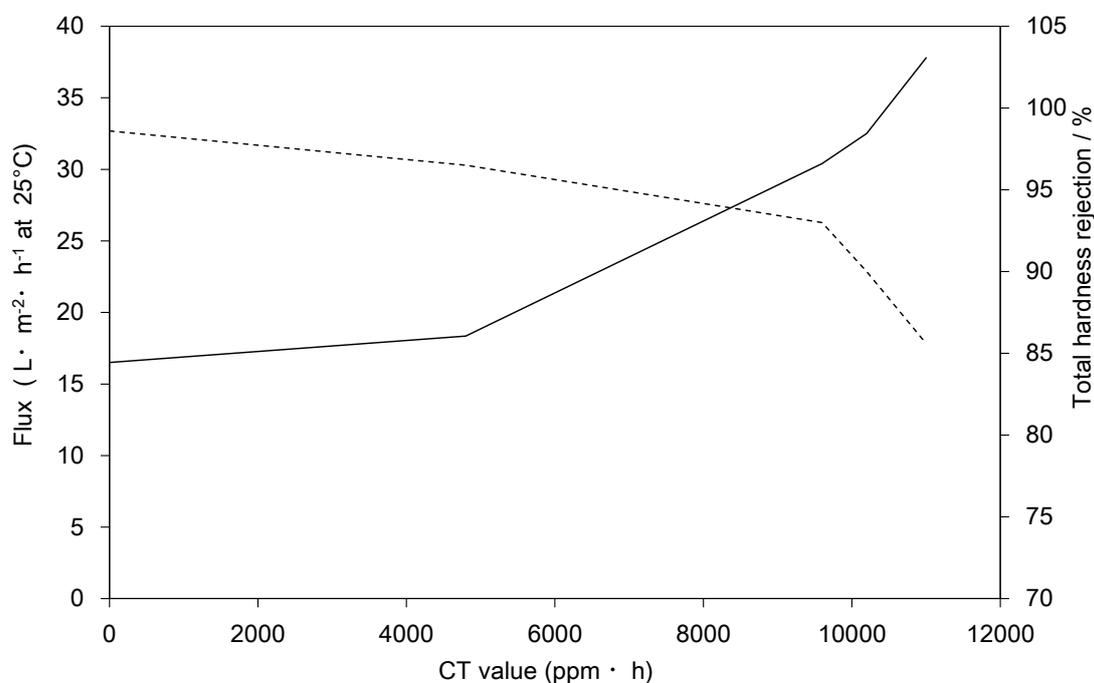


Fig. 3-4-1 Relationship between flux and T-H rejection of ES15 treatment by chlorine, —Flux, ----T-H rejection.

Chlorine treated ES15 膜と LES90 を比較すると Chlorine treated ES15 膜は安定した性能を示し、一方で NF 膜である LES90 は性能のばらつきがあった。その理由としては、Chlorine treated ES15 のベースとなっている ES15 と LES90 は同じ素材であるポリアミドを用いており、製造方法もポリスルホン支持膜上で界面重合を起こしポリアミドスキン層を形成させているところは類似しているが、界面重合反応をある一定の条件で製造している RO 膜に対し、条件を調整しながら製造している NF 膜は、わずかな製造条件の違いで脱塩阻止率、Flux など膜性能のばらつきが生じるものと推測される。今回の結果から RO 膜を塩素処理することで、Flux、阻止率を NF 膜相当に調整が可能で、安定した阻止率、Flux を保つことが分かった。Modified ES15 膜を用いて 45 時間運転した時の Flux、阻止率を Fig. 3-4-2 に示した。サンプリングを1時間毎に行い、T-H、TDS 透過水量を測定した結果、Flux、阻止率は一定に維持しており、少なくとも 45 時間は、コーティング層が剥離することなく効果が継続されていることが分かった。

その理由として、塩素処理した Chlorine treated ES15 膜にスルホン酸系ポリマーである WRS-SP82 を加圧通水することで、Fig.3-4-3 に示すように膜表面上で電子吸引性の強いビスフェノール S 構造と架橋ポリアミドとの相互作用およびスルホン酸基とアミノ基のイオン結合が生じ、これらの相互作用により、WRS-SP82 がスキン層から剥離せず、さらに塩素処理により生じたポリアミドのスキン層断絶欠損部分をコーティングしたことで硬度成分の除去率が上昇したと考えられる。コーティングについては、塩素処理した Chlorine treated ES15 膜に WRS-SP82 を 0.05 mg L^{-1} 以上の濃度でコーティングすると Flux が大きく減少する傾向が見られた。それは、高分子量の WRS-SP82 がスキン層のポリアミドとの強い相互作用でスキン層全体を完全に覆ってしまい、透水抵抗が大きくなったためと考えられる。

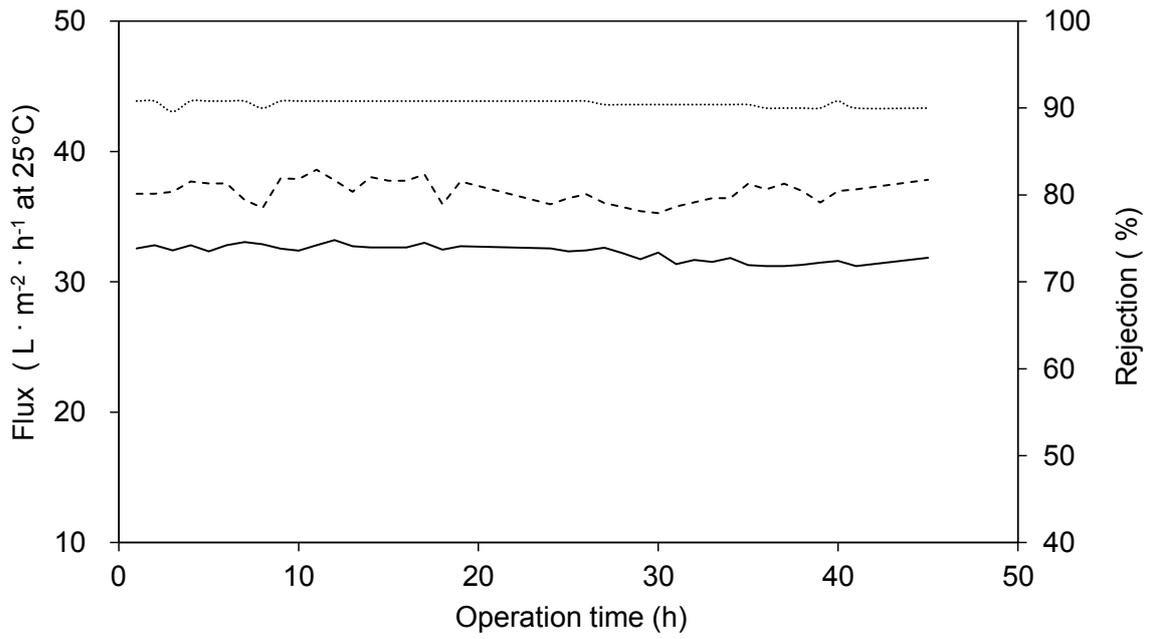


Fig. 3-4-2 Relationship between flux and rejection of Modified ES15 on a continuous operation, —Flux, ---TDS rejection, ...T-H rejection.

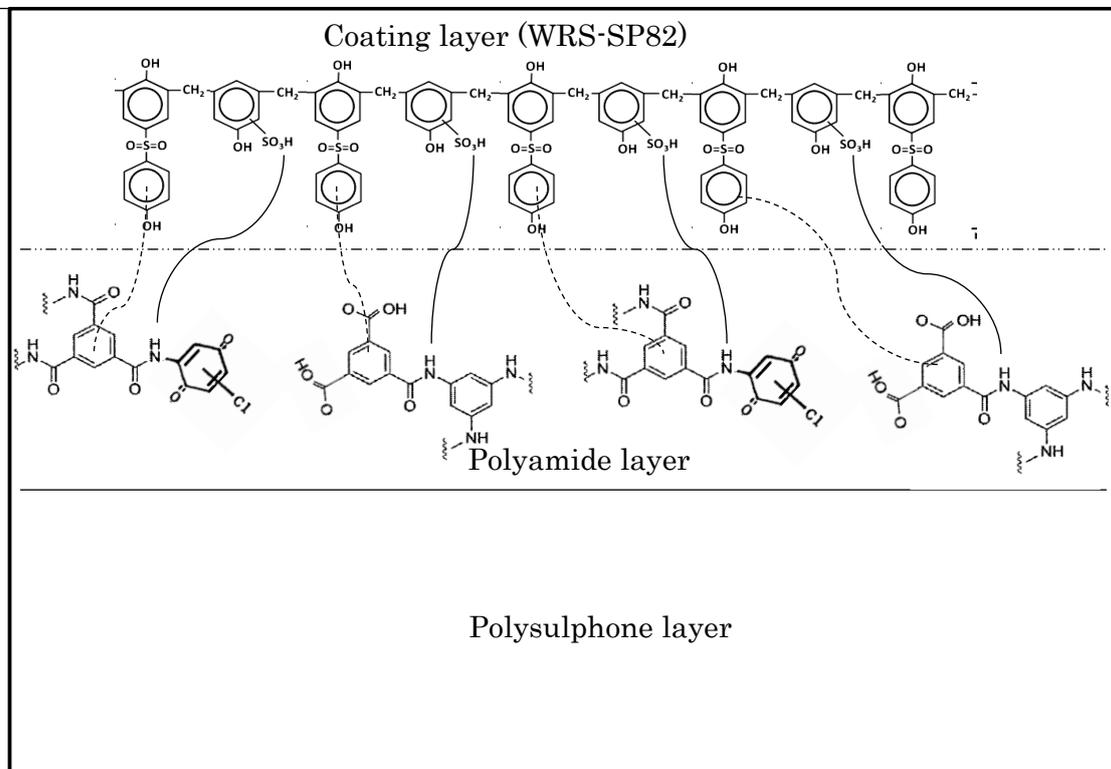


Fig. 3-4-3 Interaction of WRS-SP82 and Polyamide skin layer.

3-4-2. 硬度成分の析出抑制効果

膜処理開始直後の初期 Flux を J_0 、数分間後の Flux を J とし、縦軸を J / J_0 、横軸を回収率とし Fig. 3-4-4 に示した。Chlorine treated ES15 は、塩素処理によりスキん層が欠損し硬水が透過しやすい状況にもかかわらず初期 Flux からの低下率が Modified ES15 よりも大きく、回収率増加とともに Flux の減少も顕著であったが、Modified ES15 では、回収率を 50%にしても Flux をほぼ低減させることなく運転ができた。このような傾向が見られる理由の一つとしては、コーティングされた WRS-SP82 のスルホン酸基がプロトン解離し、硬度成分であるカルシウム、マグネシウムを膜近傍で効率よく分散することでスケールの生成が抑制された可能性がある。この現象は、RO 膜設備のアンチスケラントとして使用されているホスフィン基、カルボキシル基、スルホン酸基を有するアンチスケラントの作用と類似している。

このように本研究の手法によれば、硬水を原水とし膜処理する過程で硬度成分の析出を防ぐために低回収率運転であった従来の方法から、WRS-SP82 をコーティングにより硬度成分の析出を防止し、軟水の回収率を向上できる可能性がある。

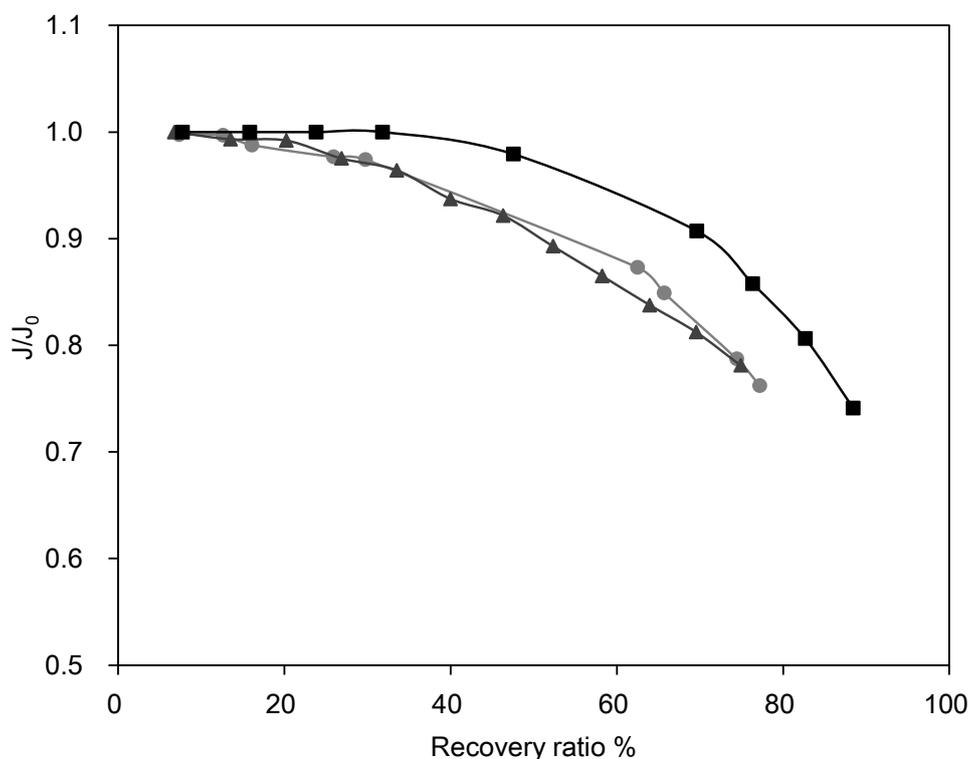


Fig. 3-4-4 Relationship between flux reduction ratio and recovery ratio for Unmodified ES15, Chlorine treated ES15 and Modified ES15, * J/J_0 = Flux / Initial Flux, ●Unmodified ES15, ▲Chlorine treated ES15, ■Modified ES15.

3-5. 結言

本研究では、NF 膜に特有な性能 (Flux、阻止率) ばらつきを考慮し、膜法による生活必要レベルの硬度除去と軟水回収率の向上を検討するため、全芳香族ポリアミド系の低圧 RO 膜 (ES15) を塩素処理およびスルホン酸系ポリマーのコーティングによって改質された膜による硬度除去性能の検討を行った。

本研究の手法により改質された膜は、T-H 250 mg L^{-1} の硬水に対して、 0.35 MPa の通水圧力、回収率 66% の条件下で、 $32.2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ の Flux と 90% 以上の T-H 除去率を示した。塩素処理のみの場合においては NF 膜相当の Flux、T-H 除去率を示したが、軟水の回収率増加による Flux の減少が顕著であった。しかしながらこの膜にスルホン酸系ポリマーをコーティングすることにより、軟水の回収率増加による Flux の減少を抑えることが可能であった。

Reference

- [1] WHO Hardness in Drinking-water - World Health Organization (2009)
(http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/hardness.pdf)
- [2] Park Ji-Suk, Song Jung-Hoon, Yeon Kyeong-Ho, Moon Seung-Hyeon. 2007. "Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes", *Desalination*. 202, 1-8.
- [3] Yeon K. H, Song J. H, Kim J. B. and Moon S. H. 2004. "Preparation and characterization of UV-grafted ion-exchange textiles in continuous electrodeionization", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79(12), 1395-1404.
- [4] Lee Himg-Joo, Song J.H., Moon S.H. 2013. "Composition of electro dialysis reversal (EDR) and electrodeionization reversal (EDIR) for water softening", *Desalination* (314) 43-49.
- [5] Loo S. L., Fane A. G., William B. K., Lim T. T. 2012. "Emergency water supply: A review of potential technologies and selection criteria", *Water Research*, 46, 3125-3151.
- [6] Ikeda K, Nakano T, Ito H, Kubota T and Yamamoto S. 1988. "New composite charged reverse osmosis membrane", *Desalination* 68, 109-119.
- [7] Kamiyama Y, Yoshioka N, Matsui K and Nakagome K. 1984. "New thin-film composite reverse osmosis membranes and spiral wound modules", *Desalination* 51, 79-92.
- [8] Kawada I, Inoue K, Kazuse Y, Ito H, Shintani T and Kamiyama Y. 1987. "New thin-film composite low pressure reverse osmosis membranes and spiral wound modules", *Desalination* 64, 387-401.
- [9] 廣瀬 雅彦, 1999. "NF 膜スパイラルエレメント LES90", *膜(MEMBRANE)* 24, 72-75.
- [10] International Electrotechnical Commission "INTERNATIONAL STANDARD IEC 60734 Third Edition", 11 (2001)

[11] Eugene W. Rice, Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, and Lenore S. Clesceri 2012. "Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater 22ND EDITION", 2-44 American Publish Health Association, Washington.

[12] Koo, J. Y., Petersen R. J, Cadotte J. E. 1986. "ESCA Characterization of chlorine-damaged polyamide reverse osmosis membrane", ACS polym. Prepr. 27, 391-392.

第4章 正浸透を用いた水処理技術

4-1. 緒言

人口の急速な増加と産業の発展、そして、農業分野での速い成長のため、上水供給は現代に必要な要件となっている。多くの国が、淡水不足の問題を抱えており、淡水使用可能量の減少が懸念される。海水は水の最も大きい蓄えでありながら、高塩濃度のため人間の使用に適していない。海水を飲料水に変える海水淡水化の手法として、現在主に利用されている蒸発法である多段フラッシュ[1]、多重効用法[2]、および膜法としてRO法[3,4]や電気透析[5]が存在する。

近年では、現行法よりも低コストで淡水化が行える可能性のある新規技術として、浸透圧を原理とする正浸透の現象を利用したFO法による水回収技術の研究がおこなわれており、今後の膜分離法の研究対象として着目されている。また、FO膜はHydrogen Technology Innovations(HTI) Inc.から市販されており、そのFO膜を使用した研究も数多く行われている[6-9]。FO法による水回収技術の分野では、様々な開発が行われているが、これらの開発は、FO膜の開発とDSの開発とに大別される。DSの開発では、1)DSが高い浸透圧を発現できること、2)DS混合液から簡易に水分を回収すること、が重要な開発テーマとなっている。いずれの開発テーマも、水回収に必要な消費エネルギーを低減することを目的としている。

FO法は、原理上、高浸透圧のDS側に塩水(海水やかん水)中の真水を回収するため、DSからさらなる水回収が必要である。FO法のDSとしては、これまでに、多価イオン[10,11]、糖類[12]、アルコール[13]、磁性ナノ粒子[14]、水溶性低沸点気体[15]、水溶性ゲル[16]、高分子電解質[17-18]を水に溶解させたものが知られている。水溶性低沸点気体以外のDSは、水を吸収したDSをさらに膜処理することで水回収をする必要があり、この場合、ポンプ運転のためのエネルギーが必要となる。シミュレーションによるFO-RO法とRO法を比較した場合、多価イオンを利用したFO-RO法ではわずかに消費電力がRO法より高くなるが、脱塩率が向上するという報告がされている[19]。また、実際にFO膜を利用したプラントでの実証試験が行われており、Modern Water plcによってオマーンに導入されたFOのパイロットプラントはその一つであり、RO法との比較が検討されている[20, 21]。

一方、水溶性低沸点気体を DS とした場合、DS を高温にして水溶性低沸点気体を除去して真水を得るが、その際に加熱のためのエネルギーが必要となる。いずれの DS を用いた場合でも DS から真水を作り出すためには電気や熱エネルギーが必要となり、従来法である RO 法と比較してコストメリットが得られない可能性がある。このように、FO 法を RO 法と差別化するためには、DS からの水回収エネルギーをいかに低くするかが開発のポイントとなる。

そこで本研究では、FO 法を海水淡水化に応用するため、低エネルギーで水回収可能な DS の開発を目的とした。

4-2. 温度感応性高分子を用いた DS

4-2-1. 目的および概要

曇点を持つ高分子水溶液は、曇点以上の温度まで加熱された際に、溶質である高分子を析出させるものである。このような高分子は、温度感応性高分子と呼ばれるものである。水回収した DS 混合液を加熱することで溶質である温度感応性高分子を析出、凝集させる(すなわち、DS 混合液から相分離させる)。そして、凝集した温度感応性高分子を膜ろ過により回収することで、DS 混合液から水分を回収することが可能である。

そこで、本研究では、塩基性物質である温度感応性物質と二酸化炭素を溶解させることができれば、温度感応性高分子のみを用いた DS より高い浸透圧を持つ DS となると仮定し、ポリエチレンイミンを基本骨格とした温度感応性高分子を合成し、より多くの二酸化炭素を溶液中に溶解させることができる高浸透圧 DS について検討した。

この DS は、溶解している温度感応性高分子を凝集させるための加熱操作が、同時に、この DS に溶解している二酸化炭素を気体として溶液中から除去する役割も担っており、ポリエチレンイミンを基本骨格とした温度感応性高分子構造によって、低温で相分離を誘発できる可能性がある。加熱して相分離させた DS は、溶解している温度感応性高分子が凝集するとともに、二酸化炭素が除去されているためその浸透圧は元の溶液より低下していることが想定され、誘導溶液を相分離させたあと希薄相と濃厚相に分離し、分離された希薄相から膜濾過によって水の回収が可能である。相分離後に得られる希薄相の溶質濃度は低下しているため、浸透圧も小さくなっており、NF 膜や RO

膜、分画分子量の小さい膜を用いた場合でも高い濾過圧を必要とせず、より小さなエネルギーで水回収ができると想定している。

4-2-2. 実験および結果

4-2-2-1. 温度感応性高分子(イソペンチル酸ポリエチレンイミン:IPAM-PEI)の合成

① 300 mL の三口フラスコ中でイソ吉草酸(IPA) 11.8 g (9.1 mmol) と蒸留済みの N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 100 mL に溶解させ、この溶液にN-ヒドロキシコハク酸イミド 15.1 g (30.8 mmol) 、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 25.0 g (0.12 mol) を加え、0°Cで4時間攪拌した。その後、減圧濾過によって沈殿物を除去した。

② 一晚凍結乾燥したポリエチレンイミン(Mw:1300) 11.9g (9.2 mmol)を蒸留済みの DMF 100 mL に溶解させた。この溶液に①で調製したイソ吉草酸溶液とトリエチレンアミン 22.7 ml (163.5 mmol) を加えて、室温下で5日間攪拌した。

③ 生成物を Sephadex LH-20 カラムを用いて、溶離液にメタノール使用し、精製した。

④ 精製された温度感応性高分子の構造を ¹H NMR にて確認したところ、温度感応性高分子は化学式(Fig.4-2-1)で示される構造を有することが確認された。

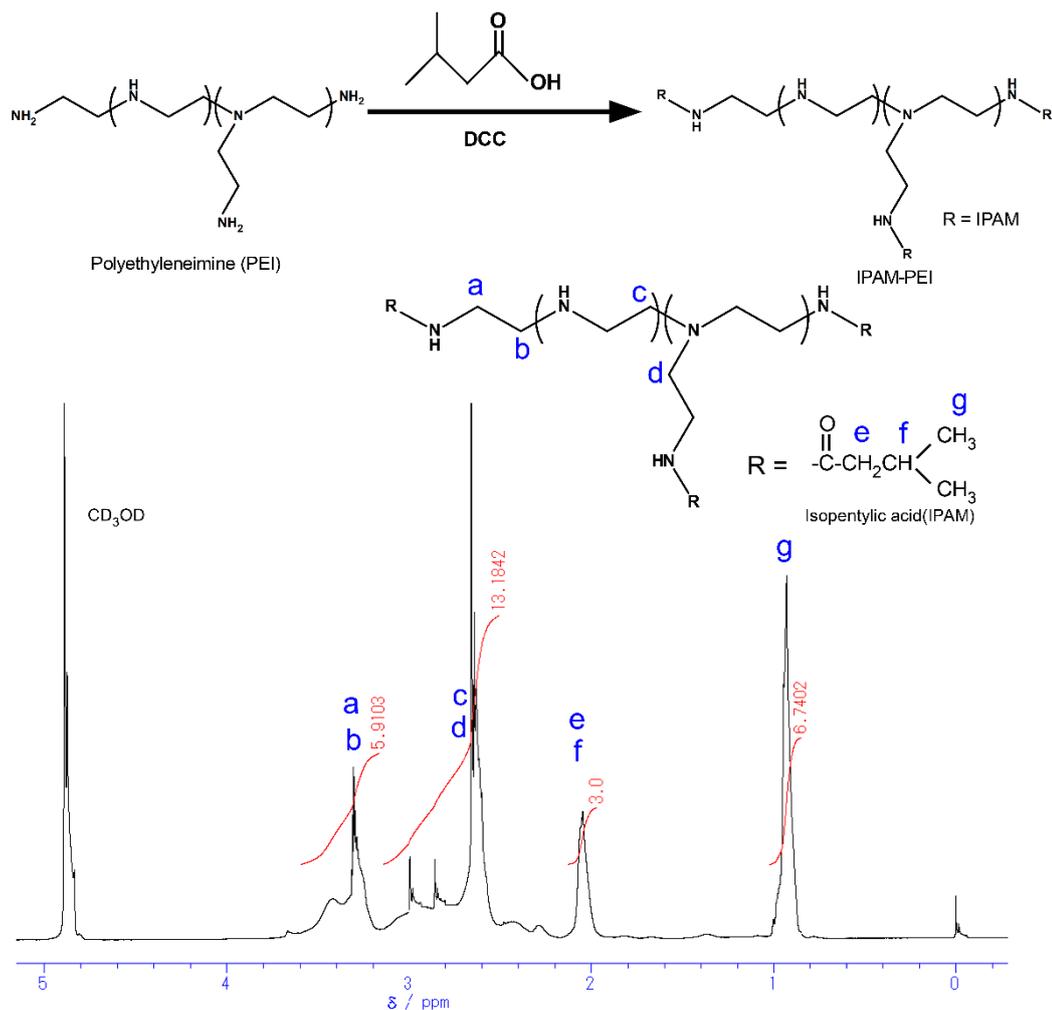


Fig. 4-2-1 $^1\text{H NMR}$ chart of IPAM-PEI in CD_3OD .

4-2-2-2. IPAM-PEI を用いた温度応答性

合成した IPAM-PEI を用いて温度感応性特性評価を実施した。測定装置は、JAS.CO 製 V-670 スペクトロフォトメーターを使用し、波長を 500 nm に設定し、透過セル内の温度を変化させることで透過率を測定した。サンプルは pH を 0.1 M HCl で調整し、pH 4.5、5.2、5.8 とした。また、温度は 20°C から 80°C で測定した。その結果、pH が高い順に低温度で透過率が低下する傾向が得られた。また、pH 4.5 まで下げると温度感応性は失われた。この結果から IPAM-PEI を用いた温度応答性を持つ DS として、pH 5.0 - 6.0 の間で使用可能と判断した。

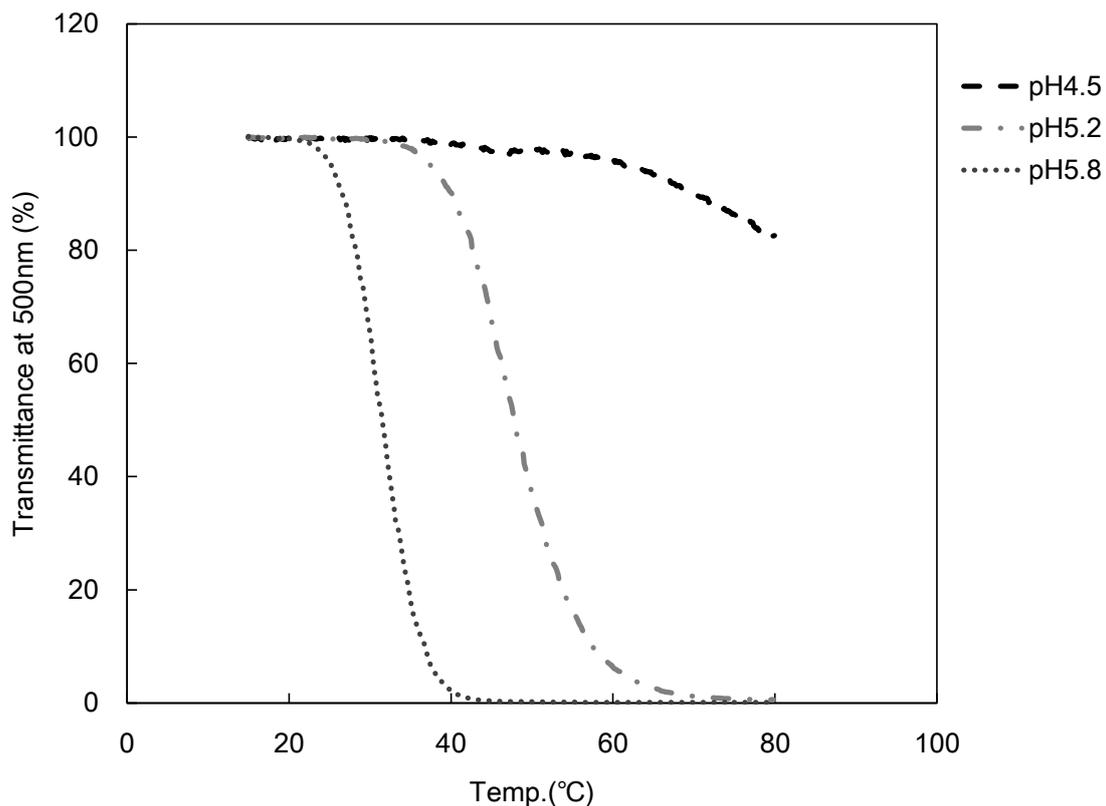


Fig. 4-2-2 pH and temperature response of IPAM-PEI.

4-2-2-3. DS としての IPAM-PEI の適用検討

① IPAM-PEI と二酸化炭素(CO₂)混合による浸透圧への効果

温度感応性ポリマーとして IPAM-PEI をイオン交換水に溶解させることで、IPAM-PEI を 5 wt.%含む溶液を調整した。この溶液の浸透圧は、凝固点降下法にて測定したところ 25 mOsm であった(以下、すべて浸透圧は凝固点降下法にて測定)。一方で、イオン交換水 10 g に 5 g のドライアイス(CO₂)を加圧溶解し、1 時間静置した溶液を用意し、この溶液の浸透圧を測定した結果 44 mOsm であった。IPAM-PEI と CO₂ の DS 溶液は、理論的な浸透圧の総和は、69 mOsm となることがわかる。

さらに IPAM-PEI 5 wt.%溶液 10 g をドライアイス 5 g とともに加圧容器に封入して 1 時間静置した。この溶液の浸透圧を測定したところ 110 mOsm であった。上記のとおり、単純に合計された浸透圧以上の浸透圧を得ることができた。これは、IPAM-PEI が大量の CO₂ を DS 中に溶解させることができ、この結果として DS の浸透圧が高くなることが裏付けられたこととなる。

② CO₂ 分離

IPAM-PEI 5 wt.% 溶液 10 g をドライアイス 5 g とともに加圧容器に封入して 1 時間静置した溶液(110 mOsm)の pH は 5.0 であった。この溶液を DS とし、水回収を行ったことを想定し、5 g のイオン交換水を加えた。その DS 回収溶液を容器の圧力を解放状態で 60°C、30 分間加温した。その結果、溶液は白濁し凝集が見られた。この時の浸透圧は、32 mOsm であり、加熱により、二酸化炭素がほぼ除去された状態であると考えられる。

③ 水回収

白濁したままの溶液を分画分子量 50000 の限外濾過膜(アドバンテック製)で濾過を実施した結果、容易に濾過が可能であった。この濾液を DS 回収溶液から回収される水分に相当するとし、浸透圧を測定した。その結果、10 mOsm となり残存浸透圧があったが、水回収は可能であった。その後、3 日間放置後に再度、浸透圧を測定したが 10 mOsm であったため、CO₂ ではなく IPAM-PEI が残留していると考えられた。

4-2-3. 結論

曇点を持つ溶液を DS とするために温度感応性物質である IPAM-PEI の合成を行った。その IPAM-PEI の水溶液は pH と温度により曇点が変わることを確認した。この IPAM-PEI 水溶液に二酸化炭素を溶解させた誘導溶液とすることで、IPAM-PEI 水溶液のみを用いた誘導溶液より高い浸透圧を得ることができた。

IPAM-PEI が塩基性物質であるポリエチレンジアミンを基本骨格に持つことによってより多くの二酸化炭素を溶液中に溶解させることができ、浸透圧をより向上させたと考えられた。また、溶解している IPAM-PEI を凝集させるための加熱操作は、同時に、DS に溶解している二酸化炭素を気体として溶液中から除去する役割も担うことも確認できた。加熱操作による IPAM-PEI の相分離後に得られる希薄相の IPAM-PEI 濃度は低下しているため、浸透圧も小さくなっており、分画分子量の小さい膜を用いた場合でも高い濾過圧を必要とせず、より小さなエネルギーで水回収ができるということが分かった。

4-3. 水溶性低沸点気体を用いた正浸透法

4-3-1. 目的および概要

浸透圧を駆動力とする FO 法では、DS から水分を回収するエネルギーの消費を低減するため、低エネルギーで水分離が可能となるような種々の DS が提案されている。その中でも水溶性低沸点気体を DS とした場合、DS を高温にして水溶性低沸点気体を除去して真水を得るが、その際に加熱のためのエネルギーが必要となるため、DS から真水を作り出すためには電気や熱エネルギーが必要となり、従来法である RO 法と比較してコストメリットが得られない可能性がある[19]。このように、FO 法を RO 法と差別化するためには、DS からの水回収エネルギーをいかに低くするかが開発のポイントとなる。

以上のような背景に鑑み、DS の溶質として、水溶性低沸点気体の 1 つであるジメチルエーテル(Dimethyl ether :DME)に着目した。DME は、ジエチルエーテルとは性質が異なり、過酸化物が発生しないので、毒性が非常に低く生体への影響が少ない[22,23]。そのことから石炭の乾燥と下水汚泥の脱水に適用されている[24,25]。また、DME は水溶性であると同時に揮発性が高く、水分を吸収した DS を放置するだけで DS から除去されるため、外部からエネルギーを付加することなく真水が得られる可能性がある。よって、DME の水溶液を DS とする正浸透法について検討した。

4-3-2. 実験

装置の概略図を Fig. 4-3-1 と Fig. 4-3-2 に示した。FO 膜は Dow Chemical 社製海水淡水化用逆浸透 RO 膜である SW30 を使用し、活性層を DS 側に向けてセットした。フィードソリューション(Feed solution :FS)側の被処理溶液は 0.5 wt.%塩化ナトリウム水溶液とした。

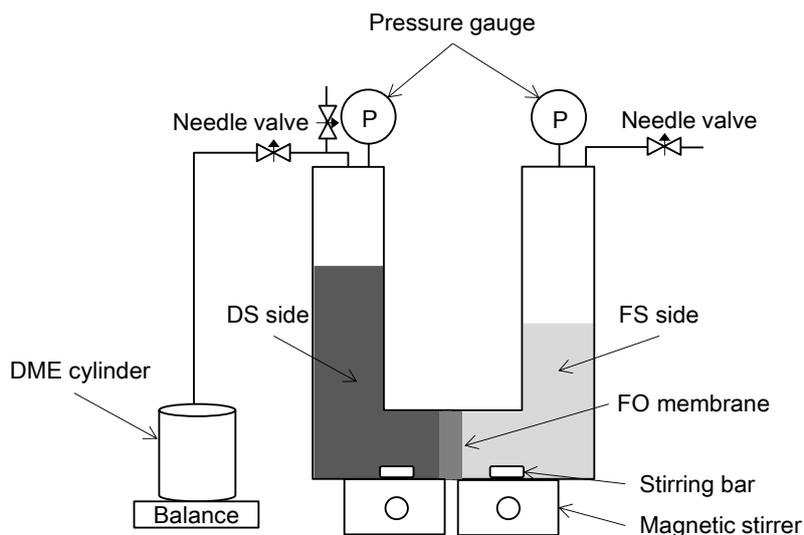


Fig. 4-3-1 Schematic of square-type U-tube equipment for FO operations.

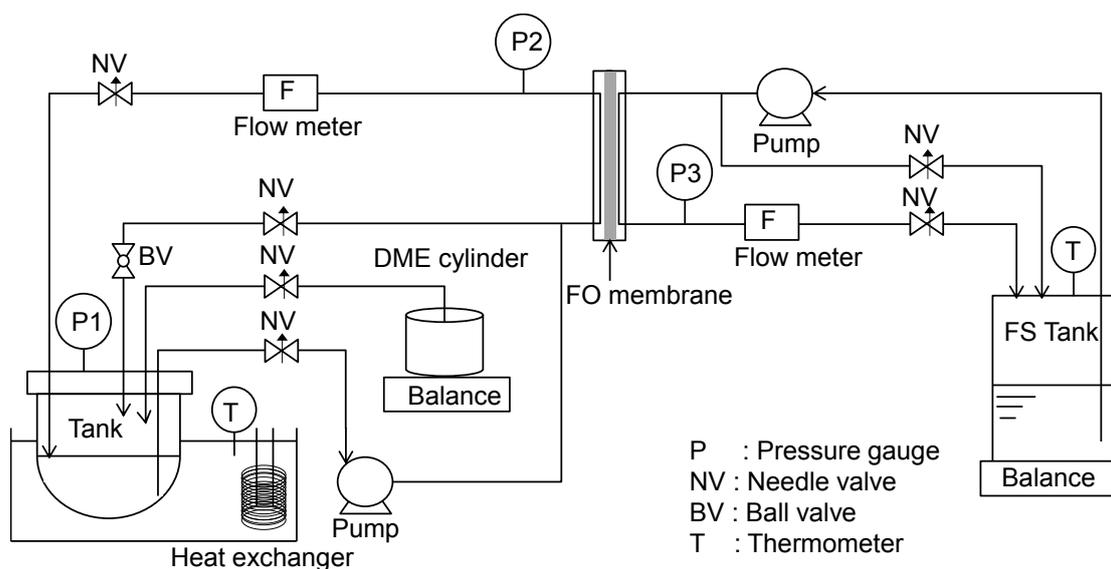


Fig. 4-3-2 Schematic of cross-flow system for FO operations.

4-3-2-1.角型 U 字管を用いた正浸透試験

Fig. 4-3-1 の U 字管は、アクリル製角型セル (膜面積 10.7 cm^2) を使用した。DS 側は 200 g の純水を加え、DME シリンダー(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)を接続して 50 g の DME を純水に溶解させ $19.9 \text{ wt.}\%$ とした後にバルブを閉じて密閉した。その後、初期浸透圧を測定し、膜付近を攪拌させながら $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で 217 分間静置させた。

4-3-2-2.平膜セルを用いた正浸透試験

Fig. 4-3-2 に示す平膜セルは、薄層流式平膜テストセル(日東電工製:メンブレンマスターC10-T、膜面積 60 cm²)を使用した。DS 側は 500 g の純水を入れ DME を 37.4 g 投入し 7.0 wt. %とした後にバルブを閉じ密閉した。その後 DS と FS が向流となるように両液をそれぞれ 317 mL min⁻¹、320 mL min⁻¹ の通水速度で 1 時間循環させた。DS 側の温度は 17°C、FS 側の温度は 25°Cであった。溶解させた DME の重量は DME ポンベの重量変化を測定して、算出した。溶液の浸透圧は、微量浸透圧計(VOGEL 社製:オズモマスターマニュアル OM-806)を用いて氷点降下法で測定した。

4-3-3.結果と考察

4-3-3-1.正浸透試験

U 字管による試験では、DS 側のセル内部圧力 0.34 MPa、DS 初期浸透圧 985 mOsm (2.40 MPa 相当)、FS 側浸透圧 179 mOsm (0.43 MPa 相当)の条件において FS 側から DS 側への水の移動が観測された。この時の FO 膜透過流束は 2.12 L·m⁻²·h⁻¹であった。DS 側には、内部圧がかかっているにもかかわらず、FS 側から DS 側への水の移動が生じたことは、DS に溶解している DME の浸透圧により正浸透現象が生じたものと思われる。この結果から DME 水溶液は正浸透法の DS として利用できるものと判断し、平膜セルを用いた実験を実施した。

平膜セルによる試験条件と結果を Fig.4-3-3 に示した。DS 側のセル内部圧力は 0.12 MPa、DS 初期浸透圧 872 mOsm (2.07 MPa 相当)、FS 側浸透圧 179 mOsm (0.43 MPa 相当)であった。U 字管と同じく、試験開始後、FS 側から DS 側への水の移動が観測された。この時の FO 膜透過流束は 2.91 L·m⁻²·h⁻¹であった。一般的な RO 法の膜透過流束と比較すると低い値であるが、同じく水溶性低沸点気体を用いて調整した 6M NH₄HCO₃ の DS と 0.5M NaCl の FS を用い、RO 膜を介した FO 法では、1.8 L·m⁻²·h⁻¹ の透過流束が得られている。同様の条件で FO 膜を使用した場合は、透過速度は 23.4 L·m⁻²·h⁻¹[15]となるため、DME を水溶液とした DS についても FO 膜を利用することで透過流束の向上する可能性がある。

U 字管、平膜セルともに DS 側のセル内部圧力が FS 側のセル内部圧力(開放系のため 0 MPa となる)より大きいにも関わらず、FS 側から DS 側への水の移動が生じた。これは DS の浸透圧がセルの内部圧力と FS 側の浸透圧よりも大きいため正浸透

現象が生じた、すなわち DME 水溶液は正浸透による水処理法の DS として利用できる、ことを示している。

DS 側の浸透圧から DS 側のセル内部圧力と FS 側の浸透圧を減じた値を正浸透駆動圧と定義すれば、U字管、平膜セルの場合、正浸透駆動圧はそれぞれ 1.64 MPa、1.53 MPa となる。また正浸透駆動圧あたりの FO 膜透過速度はそれぞれ $0.11 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} / \text{bar}$ 、 $0.19 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} / \text{bar}$ となる。同種の FO 膜を使っているので、本来この値は両者で同じになるはずである。それにもかかわらず平膜セルの方が大きい値をとっているのは、溶液をセル内部に通水したため FO 膜表面での濃度分極の影響を受け難い条件となっていた可能性が考えられる。

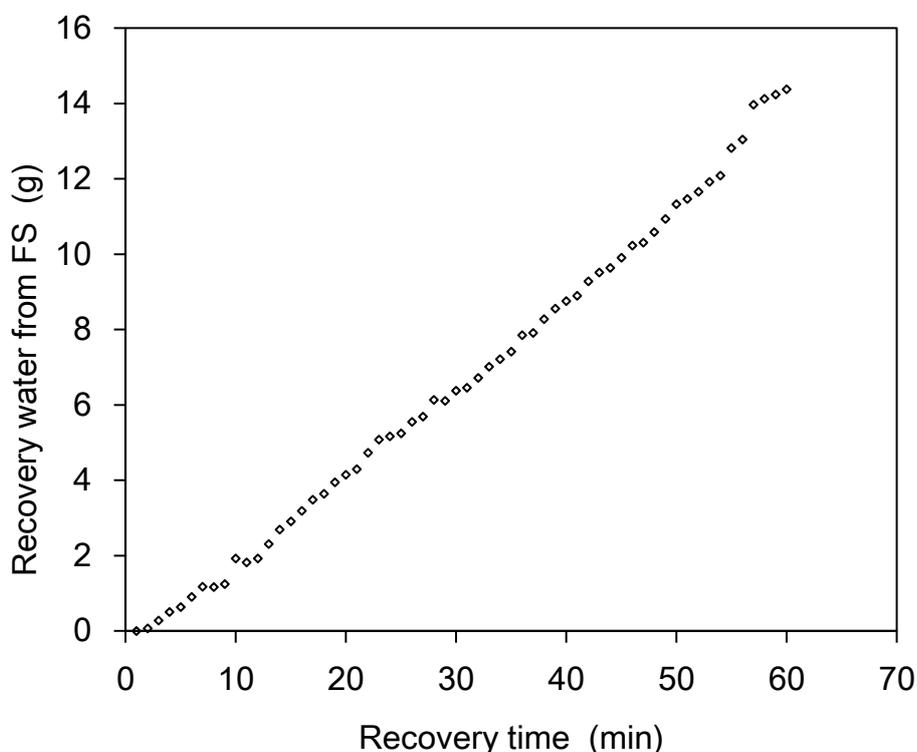


Fig. 4-3-3 Relationship between the FS and recovery time on FO operations using the flat-sheet cell. Operating conditions: membrane area (SW30), 60 cm^2 ; DS, 7.0 wt.% DME solution at $17 \text{ }^\circ\text{C}$; FS, 0.5 wt.% NaCl solution at $25 \text{ }^\circ\text{C}$; counter-flow rate of DS and FS, $320 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ for both.

4-3-3-2. DME 水溶液の浸透圧

純水に DME を溶解させた際の、DME 重量濃度と氷点降下法による浸透圧測定結果の関係を Fig.4-3-4 に示す。浸透圧の測定は、溶解している DME がサンプリング後に揮発しないようにサンプルチューブをすばやく装置にセットした。浸透圧は DME の重量濃度に比例せず、濃度を高くしてもおよそ 4 MPa 以上にはなりえないことがわかる。Fig.4-3-4 の点線は van't Hoff の関係式による理想ラインであるが、測定値はこのラインにのっていない。van't Hoff の関係式は希薄溶液で成立するが、測定で使用した DS は 7.0 - 19.9 wt.% と濃度が比較的大きいためこの関係式に従わなかったと考えられる。また、比較参考のため塩化マグネシウム水溶液およびフルクトース水溶液を氷点降下法で浸透圧測定した値を Fig.4-3-4 にそれぞれプロットした。DME 水溶液が van't Hoff の関係式のとおり理想的であれば、塩化マグネシウム水溶液と近い浸透圧を持つことができる。一方、DME 水溶液は、フルクトース水溶液よりは低い濃度で高い浸透圧を得ることが分かった。しかしながら、DME 水溶液は、他の溶質と比較すると濃度に対して直線性を持たないことが明らかとなっており、この要因の 1 つ目には DME の揮発性の高さから水中から容易に脱離するためと考えられる。2 つ目には DME 分子同士が水中で会合していることで濃度依存しない可能性が考えられる。

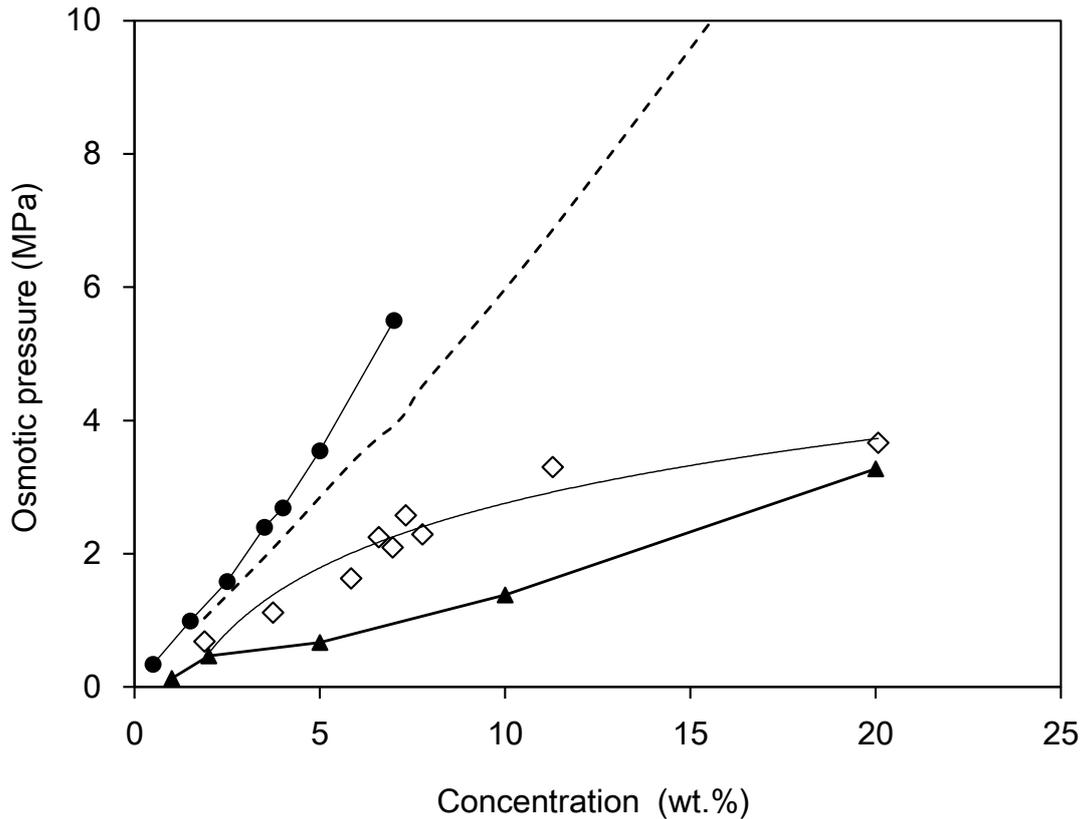


Fig. 4-3-4 Osmotic pressure of DME aqueous solution: (----) calculated using the van't Hoff equation, (\diamond) measured using the freezing method. (\bullet) Magnesium chloride solution (MgCl_2) and (\blacktriangle) fructose solution measured using the freezing method for reference.

4-3-3-3. DS からの水回収

平膜セルの試験後に得られた DS を室温で大気中に放置し、DS サンプルの浸透圧の経時変化を測定した結果を Table 4-3-1 に示す。

試験後に DS 中のナトリウムを ICP 発光分光分析装置 (Thermo Fisher Scientific 社製 :iCAP 6000) により定量したところ、 410 mg L^{-1} の塩化ナトリウムが混入していることが確認できた。これは正浸透試験時に FS 側から逆拡散によって DS 側に混入した塩化ナトリウムであり、これに起因する浸透圧は 0.03 MPa となる。浸透圧の測定値からこの値を差し引いた値を Table 4-3-1 に示す。

Table 4-3-1 Osmotic pressure of the DS after the FO operation.

Time for leaving in the air	Osmotic pressure		
	measured value		corected value
h	mOsm ^a	MPa ^b	MPa ^c
0	872	2.07	2.04
1	69	0.17	0.14
2	32	0.08	0.05
24	14	0.03	0

a) Measured by by the freezing point depression method

b) Calculated by van't Hoff's equation with measured values

c) Corrected by the following equation

$$\text{Corrected value} = \text{Measured value}$$

- Osmotic pressure comes from NaCl contamination (0.03 MPa)

この値は溶解している DME に由来する浸透圧であり、大気中放置後、1 時間で浸透圧は初期値の 7.91% に、24 時間後には 0 MPa となっており、外部からエネルギーを付与することなく溶解している DME が DS から離脱したことがわかる。

今回の実験では、DS 中に逆拡散による FS 側の溶質混入が見られたが、この現象は適切な FO 膜を使うことで回避できることを考えると、DME 水溶液を DS とし、適当な運転条件を選択して正浸透を行えば、得られた DS を大気中に放置するだけで真水が得られる可能性が示唆されたことがわかる。

4-3-4. 結論

7.0 ~ 19.9 wt.%の DME 水溶液を DS、0.5 wt.%の塩化ナトリウム水溶液を FS、RO 膜を FO 膜とした正浸透試験を実施した。その結果、2.12 ~ 2.91 L·m⁻²·h⁻¹ の透過流束で FS 側から DS 側への水の移動が確認され、DME 水溶液が正浸透法の DS として機能することが判明した。水分を吸収した DS を室温で大気中に放置したところ、DME 由来の浸透圧は初期値の 2.04 MPa から 1 時間後には 0.14MPa に、24 時間後には 0 MPa となり、外部からエネルギーを付加せずに DS を大気中に放置するだけで真水が得られる可能性が示唆された。

4-4. 結言

FO 法の DS について多価イオン、糖類、アルコールなど数多くの DS が提案されている中で、新規な水溶性温度感応性高分子である IPAM-PEI および水溶性低沸点気体である DME を用いた特殊な DS を開発した。

IPAM-PEI では、通常使われない低温排熱領域温度で凝集分離が行えることがわかり、排熱利用により水回収に要する消費エネルギーを低減できる可能性を示した。

今後の課題としては、DS として1つの可能性を見出したが、分子骨格を変更することによる凝集性能の向上や繰り返し利用時の性能変化、CO₂ の保持性など多岐にわたる検討が必要であり、水処理分野以外の知見を活用し、DS への応用が望まれる。

DME 水溶液の DS は、水溶性かつ揮発性の高い物質を使う発想で、これまでにない観点で研究に着手した。ラボスケールでの評価では、正浸透の現象確認と水溶液の浸透圧評価を行うことができた。また、揮発性を利用して、室温で静置するだけで DME を回収水から取り出すことが可能であることを証明した。ただし、DME の回収利用方法と DME 水溶液に対する膜の耐久性については、今後の検討事項である。汚泥乾燥に使われる DME プロセスを応用し、実用化されることが望まれる。

References

- [1] Saidur R., Elecvvadi E.T., Mekhilef S., Safari A., Mohammed H.A., 2011. "An overview of different distillation methods for small scale applications", *Renew. Sustain. Energy, Rev.* 15 4756–4764.
- [2] Khawaji A.D., Kutubkhanah I.K., Wie J.M., 2008. "Advances in seawater desalination technologies", *Desalination* 221 47–69.
- [3] Misdan N., Lau W.K., Ismail A.F., 2008. "Seawater Reverse Osmosis (SWRO) desalination by thin-film composite membrane—current development, challenges and future Prospects", *Desalination* 287 228–237.
- [4] Khawaji A.D., Kutubkhanah I.K., Wie J.M., 2007. "A 13.3 MGD seawater RO desalination plant for Yanbu Industrial City", *Desalination* 203 176–188.
- [5] Kawahara T., Asada K., Ishida T., 1977. "The development of a new electro dialyzer for desalination", *Desalination* 23 213–221.
- [6] Cath T.Y., Childress A.E., Elimelech M., 2006. "Forward osmosis: principles, applications, and recent developments", *J. Membr. Sci.* 281 70–87.
- [7] Chung T.-S., Zhang S., Wang K.Y., Su J., M. Ling M., 2012. "Forward osmosis processes: yesterday, today and tomorrow", *Desalination* 287 78–81.
- [8] Zhao S., Zou L., Mulcahy D., 2012. "Brackish water desalination by a hybrid forward osmosis–nanofiltration system using divalent draw solute", *Desalination* 284 175–181.
- [9] Bryan D. C., Edward P. Xu, Beaudry G., Herron J., Lampi K., Hancock N. T., Cath T. Y., 2014. "The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams", *Desalination* 333 23–35.
- [10] Achilli A., Cath T.Y., Childress A.E., 2010. "Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications", *J. Membr. Sci.* 364 233–241.

- [11] Sairam M., Sereewatthanawut E., Li K., Bismarck A., Livingston A.G., 2011. "Method for the preparation of cellulose acetate flat sheet composite membranes for forward osmosis—desalination using $MgSO_4$ draw solution", *Desalination* 273 299–307.
- [12] Glew D.N., Process for liquid recovery and solution concentration, 1995. US Patent 3,171,799.
- [13] Kravath R.E., Davis J.A., 1975. "Desalination of sea water by direct osmosis", *Desalination* 16 151–155.
- [14] Ling M.M., Wang K.Y., Chung T.-S., 2010. "Highly water-soluble magnetic nanoparticles as novel draw solutes in forward osmosis for water reuse", *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 5869–5876.
- [15] McCutcheon J.R., McGinnis R.L., Elimelech M., 2005. "A novel ammonia–carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process", *Desalination* 174 1–11.
- [16] Li Dan, Zhang Xinyi, Simon G. P., Wanga H, 2013. "Forward osmosis desalination using polymer hydrogels as a draw agent: Influence of draw agent, feed solution and membrane on process performance", *Water Research* 47 209-215.
- [17] Stone M. L., Wilson A. D., Harrup M. K., Stewart F. F., 2013. "An initial study of hexavalent phosphazene salts as draw solutes in forward osmosis", *Desalination* 312 130–136.
- [18] Ge Q., Su J., Amy G. L., Chung T.-S., 2012. "Exploration of polyelectrolytes as draw solutes in forward osmosis processes", *Water Research* 46 1318-1326.
- [19] Altaee A., Zaragoza G., Rost van Tonningen H., 2014. "Comparison between Forward Osmosis-Reverse Osmosis and Reverse Osmosis processes for seawater desalination", *Desalination* 336 50–57.
- [20] Thompson N.A., Nicoll P.G., Forward osmosis desalination: A commercial reality, IDA World Congress 2011, Perth.

- [21] Nicoll P., 2013. "Forward osmosis is not to be ignored", *Desalination & Water Reuse*, February-March 30-33.
- [22] Semelsberger T.A., Borup R.L., Greene H.L., 2006. "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", *J. Power Sources* 156 497–511.
- [23] Kanda H., Li P., 2011. "Simple extraction method of green crude from natural blue-green microalgae by dimethyl ether", *Fuel* 90 1264–1266.
- [24] Oshita K., Tankaoka M., Kitade S., Takeda N., Kanda H., Makino H., Matsumoto T., Morisawa S., 2010. "Extraction of PCBs and water from river sediment using liquefied dimethyl ether as an extractant", *Chemosphere* 78 1148–1154.
- [25] Kanda H., Makino H., Miyahara M., 2008. "Energy-saving drying technology for porous media using liquefied DME gas", *Adsorption* 14 467–473.

第5章 研究の総括と今後の展望

本研究では、分離膜、促進酸化処理を利用した下水再生利用技術、RO膜を改質した硬水の軟水化手法技術、正浸透法における新規誘導溶液の開発について検討した。分離膜と他プロセスとの組み合わせ、膜の表面改質、水回収のための誘導溶液開発など分離膜を活用するための様々な手段、手法を検討し幅広い分野での活用を示すことができた。

第2章の下水再利用技術では、AOPsとRO膜の組み合わせにより、ROのファウリングは、TMP上昇を約58%低減できることを示した。RO膜表面を観察すると、RO膜表面上にファウリング成分と考えられる堆積物が確認され、AOPsを組合せたRO膜プロセスの方がその堆積物の厚みが薄く、TMP上昇が抑制されたことを裏付けることができた。RO膜のファウリング成分である堆積物を分析した結果、主な有機物は、たんぱく質由来のケラチン、無機物は、リン酸カルシウム系無機物と特定することができた。

また、水質については、残留医薬品や発がん性物質などの微量物質を従来技術であるUF-ROプロセスよりもAOPsを組合せたRO膜プロセスの方が、大幅に残留濃度を低減ができることを実証した。特にRO膜から排出される濃縮水についてもAOPsを組合せることによりUVT、色度が原水であるUF処理水レベルまで改善され、PPCPsおよびEDCsについては、濃縮水中の残留濃度がUF-ROプロセスの1/10以下まで低減される結果が得られた。河川への放流による環境負荷低減に貢献が可能である。

第3章では、RO膜を改質した軟水化法としてNF膜よりも分離性能が高く、RO膜よりも透過流束が大きいカルシウムを中心とした硬度処理用膜として市販の逆浸透膜の改質を検討した。NF膜に特有な性能(Flux、阻止率)ばらつきを考慮し、生活必要レベルの硬度除去と軟水回収率を向上させる手法として、全芳香族ポリアミド系の低圧RO膜を塩素処理およびスルホン酸系ポリマーのコーティングによって改質した分離膜で硬度除去を検討した。

改質した膜は、標準規格として用いられるT-H 250 mg L⁻¹ の硬水に対して、0.35 MPaの通水圧力、回収率 66%の条件下で、32.2 L m⁻² h⁻¹のFluxと90%以上のT-H除去率を示した。通常の低圧RO膜では、除去率は高いが、カルシウムの析出が発生するため、それを防止する条件として、回収率を30%程度とすることが必要である。今回改質した膜は、塩素処理とスルホン酸系ポリマーをコーティングすることにより、軟水の回収率

増加によるFluxの減少を抑えることが可能であった。その要因としては、コーティングしたスルホン酸系ポリマーのスルホン酸基がプロトン解離し、硬度成分であるカルシウム、マグネシウムを膜近傍で効率よく分散することでカルシウムの析出を抑制できているためと考えられた。

第4章では、FO法のDSとして、新規な水溶性温度感応性ポリマーであるIPAM-PEIおよび水溶性低沸点気体であるDMEを用いた特殊なDSを用いた水回収について検討した。

曇点を持つ溶液をDSとするため温度感応性物質であるIPAM-PEIの合成を行った。そのIPAM-PEIの水溶液はpHと温度により曇点が変わることを確認した。このIPAM-PEI水溶液は、二酸化炭素を溶解させたDSとすることが可能で、それは塩基性物質であるポリエチレンジアミンを基本骨格に持つことで二酸化炭素を溶液中に溶解させることができ、浸透圧をより向上させた。また、溶解しているIPAM-PEIを凝集させるための加熱操作は、同時に、DSに溶解している二酸化炭素を気体として溶液中から除去する役割も担うことが確認でき、その加熱操作でIPAM-PEIの相分離後に得られた希薄相は、分画分子量50000のUF膜を用いて濾過し、水回収が可能であった。

DME水溶液のDSは、水溶性かつ揮発性の高い物質を使う発想で、これまでにない観点を研究に着手した。ラボスケールでの評価では、7.0 ~ 19.9 wt.%のDME水溶液をDSとし、0.5 wt.%の塩化ナトリウム水溶液を原水とする正浸透試験で $2.12 \sim 2.91 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ の透過流束で水の移動が確認された。また、揮発性を利用して、外部からエネルギーを付加せずに室温で静置するだけでDMEを回収水から取り出すことが可能であることを証明した。

以上のように本研究では、分離膜を使用した水処理技術について検討してきた。促進酸化処理と分離膜を組み合わせたことにより、現状のプロセス以上の水質向上と分離膜の負荷を低減することを実証し、表面改質による機能性の付与により、硬水の軟水化を提案した。また、新しい分離膜プロセスとして正浸透法の誘導溶液を開発し、低コストでの水回収技術の可能性を示した。

今後の展望として、下水再生利用分野においては、膜分離プロセスによる微量物質の残留性、濃縮水の問題を解決するため、今回実証したような促進酸化処理などの有機物分解操作と分離膜の組み合わせが早期に実現されることが望まれる。

硬度処理については、硬水地域の生活環境使用水を確保する手法として分離膜の活用を提案したい。その一方で省エネルギーかつ生活レベルへの硬度処理を実現できる他の処理方法の開発を望みたい。

正浸透法については、実用化に向けて、誘導溶液、分離膜の双方の側面から、さらなる研究が進み、正浸透法による水回収技術が水処理市場の成長に寄与することが望まれる。

用語

1. 水処理技術に関する用語

精密濾過(Micro filtration :MF)
限外濾過(Ultra filtration :UF)
逆浸透(Reverse osmosis :RO)
紫外線(Ultraviolet :UV)
正浸透(Forward Osmosis :FO)
誘導溶液(Draw Solution :DS)
被処理溶液(Feed Solution :FS)
促進酸化処理(Advanced Oxidation Process :AOPs)
透過流束(Flux)
膜間差圧(Trans Membrane Pressure :TMP)

2. 水質に関する用語

全蒸発残留物(Total dissolved solid :TDS)
全有機炭素(Total organic carbon :TOC)
酸化還元電位(Oxidation-Reduction Potential: ORP)
紫外線透過率(Ultraviolet Transmittance: UVT)
溶解性有機炭素(Dissolved Organic Carbon: DOC)
同化性有機炭素(Assimiable Organic Carbon :AOC)
ニクロム酸カリウムによる化学的酸素要求量(Chemical Oxygen Demand :CODcr)
生物化学的酸素要求量(Biochemical oxygen demand :BOD)
総硬度(Total hardness :T-H)

3. 分析機器

液体クロマトグラフィー質量分析法(Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry: LC/MS/MS)
低真空走査型電子顕微鏡(Low-vacuum Scanning Electron Microscope: LVSEM)
エネルギー分散型 X 線分光法(Energy dispersive X-ray spectrometry :EDS)
フーリエ変換赤外分光光度計(Fourier transform infrared spectroscopy :FT-IR)

4. その他用語

シンガポール公益事業庁(Public Utilities Board : PUB)

過酸化水素添加多段式オゾン処理装置(HiPOx®)

医薬品及びその関連製品(Pharmaceuticals & Personal Care Products :PPCPs)

内分泌かく乱化学物質(Endocrine Disturbing Chemicals: EDCs)

N-ニトロソジメチルアミン(N-Nitrosodimethylamine :NDMA)

研究業績

【本論文に関連した投稿論文】

佐藤長久, 柳瀬聡, 『改質ROを用いた軟水化』, 膜 (MEMBRANE), 38(6) (2013) 304-309.

Sato Nagahisa, Xie Rongjing, Yoneda Takuro, Xing Yongjie, Noro Atsushi, Robinson Keel, Villalobos Ricky, “Water Quality Improvement by Combined UF, RO, and Ozone/Hydrogen Peroxide System (HiPOx) in the Water Reclamation Process”, Ozone Science & Engineering. 36 (2014) 153–165.

Sato Nagahisa, Sato Yuya, Yanase Satoshi, “Forward osmosis using dimethyl ether as a draw solute”, Desalination 349 (2014) 102–105.

【その他投稿論文】

Wakida S, Sato N, Saito K Copper(II)-selective electrodes based on a novel charged carrier and preliminary application of field-effect transistor type checker, “Sensors and Actuators B: Chemical” 130 (1) 2008 187–192.

【Proceedings】

Sato Nagahisa, Xie Rongjing, Yoneda Takuro, Xing Yongjie, Noro Atsushi, Tan Yunita, Robinson Keel, Villalobos Ricky, Conroy Alexandra, Kekre Kiran, “Improvement of Water Quality by Combinations of UF, RO, and an Ozone/Hydrogen Peroxide System (HiPOx®) in Water Reclamation Process”, 1-Day Conference on UV, Ozone and AOP Advancements: 28 June, 2010, S4.3 (16 pages).

【本論文に関連した出願特許】

- ・佐藤長久, 柳瀬聡;「水回収方法」、特開2014-39908
- ・柳瀬聡, 佐藤長久, 河野健司;「水回収方法及びFO法用の誘導溶液、特開」、2014-113535
- ・佐藤長久, 柳瀬聡;「改質逆浸透膜、改質逆浸透膜の製造方法、及び水処理方法」、特開2014-172009
- ・柳瀬聡, 佐藤長久, 佐藤祐也;「誘導溶液、水処理装置および水処理方法」、特開2015-058407
- ・Yanase Satoshi, Sato Nagahisa, Kono Kenji; RECOVERY METHOD AND DRAW SOLUTION FOR FORWARD OSMOSIS, USA2014158622

【その他出願特許】

- ・神谷亮介, 佐藤長久, 永山健一;「粒子状吸着材」、特開2015-104704

【国際学会発表】

Sato Nagahisa, Xie Rongjing, Yoneda Takuro, Xing Yongjie, Noro Atsushi, Tan Yunita, Robinson Keel, Villalobos Ricky, Conroy Alexandra, Kekre Kiran, “Improvement of Water Quality Using UF, HiPOx® and RO in a Water Reclamation Process”, UV, Ozone and Advanced Oxidation Technologies and Advancements as a part of Singapore International Water Week (SIWW), Singapore (June 2010).

Sato Nagahisa, Xie Rongjing, Yoneda Takuro, Xing Yongjie, Noro Atsushi, Tan Yunita, Robinson Keel, Villalobos Ricky, Conroy Alexandra, Kekre Kiran, “Improvement of water quality by combinations of UF, RO and Ozone/Hydrogen peroxide system (HiPOx®) in water reclamation process”, International Symposium on Advanced Biological Engineering (ISABE’ 2010), Beijing China (July 2010).

【国内学会発表】

脇田慎一，佐藤長久，齊藤惠逸，ポリチオエーテルを用いたPVC膜型銅イオン選択性電極の開発と流れ分析への応用，日本分析化学会第55年会 大阪大学（2006年9月）。

脇田慎一，佐藤長久，齊藤惠逸，ポリチオエーテルを用いた銅イオン選択性電極の開発，第44回化学センサ研究発表会 東京工業大学（2007年9月）。

脇田慎一，佐藤長久，齊藤惠逸，ビスポリチオエーテルカルボン酸を用いた銅イオンセンサの開発と流れ分析への応用，第44回化学センサ研究発表会 東京工業大学（2007年9月）。

佐藤長久，齊藤惠逸，脇田慎一，種々のポリチオエーテルをイオノフォアとしたイオンセンサの試作と特性評価，日本分析化学会第54年会 名古屋大学（2005年9月）。

佐藤長久，齊藤惠逸，脇田慎一，環状テトラチオエーテルカルボン酸をキャリアとする液膜型イオン選択性電極の試作とその特性評価，日本分析化学会第53年会 千葉工業大学（2004年9月）。

【依頼講演】

佐藤長久，過酸化水素添加多段式オゾン処理装置，オゾン技術に関する講習会講演 東京（2009年11月）。

謝辞

本論文は、帝人株式会社および株式会社サムスン日本研究所所属時の研究テーマをもとに分離膜を用いた水処理技術としてまとめあげました。本論文の作成にあたり、多くの方々から暖かい支援および励ましをいただきました。この場をお借りして心よりお礼申し上げます。

本博士論文の作成を進めるにあたり、ご指導、ご助言いただきました神戸大学大学院齊藤恵逸教授に感謝します。齊藤教授のチアクラウンエーテルを用いた溶媒抽出の研究に興味を持ち、在学中にチアクラウンエーテルの合成、イオン選択制電極、分析化学を学び、その学生時代の研究活動で得た成果や知識をもとに水処理、分離膜の研究者として企業で研究開発を進めてきました。特に、分離膜の表面処理や正浸透膜用の誘導溶液として使用した温度感応性ポリマーの合成は、高分子・有機合成の知識が必要不可欠でした。また、水質分析には分析化学の幅広い知見が必要であり、微量物質の分析には高度な分析化学の知識が必要でした。

齊藤教授には、学生時代から現在まで多くのスキルや研究者としての考え方を学ばせていただきました。心よりお礼申し上げます。

博士号の取得に関し、分離膜に関する研究のサポートをしていただいたサムスン日本研究所の寺尾芳孝様(理事)、柳瀬聡様(主席研究員)に感謝します。柳瀬主席には、研究の考え方、分離膜についての知識を教わり、同時に研究者として深く考え、目標を達成することも教わりました。柳瀬主席との出会いがなければこの博士論文も存在しなかったと思います。

サムスン日本研究所で水処理の研究開発を行っていた時、分離膜について多くの知見を共有いただき、時には相談に乗っていただきお世話になりました佐藤祐也様、宮城圭輔様に感謝します。その他、多大なサポートをしてくださりましたサムスン日本研究所の皆様、ありがとうございました。

帝人株式会社の西村謙史様(新事業推進本部水処理事業推進班班長)、西村文様(新事業推進本部水処理事業推進班R&Dグループマネージャー)には、学位取得に向

けてご協力いただきました。また、水処理技術に関してのご助言ありがとうございました。野呂篤様には、シンガポールでの下水再生再利用の研究成果を論文化する際、多量のデータのとりまとめにご協力いただきました。また論文投稿に関してのサポートもいただき感謝します。

住友電気工業株式会社の森田徹様(水処理事業開発部次長)、井田清志様(水処理事業開発部営業部部長補佐)には、博士号取得のご理解をいただき、取得に向けてご協力いただいたこと感謝いたします。先輩社員として、多大なサポートをしてくださいました田中育様、Jeff Zhang様をはじめ住友電気工業株式会社水処理事業開発部の皆様、ありがとうございました。

今後は、森田徹様、井田清志様が開発されたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜の技術革新および用途開発に向けて膜技術のエキスパートとし、日々努力を重ねていく所存です。

分離膜を使った水処理技術をテーマとした研究を開始し、仕事と博士号取得の両立を目指したこの5年間は、様々な環境変化が多く、自身にとってかなり厳しい状況が続きました。環境が変わりゆく中で、博士号の取得を断念することも考えましたが、行く先々で多くの人に支えてもらえたこともあり、逆境を乗り越えてくることができました。博士号取得が研究者としての新たな第一歩と考えており、これからも分離膜および水処理分野において精進いたします。

最後になりましたが、改めて皆様への感謝の意を表して、謝辞とさせていただきます。

2016年5月