

Environment Research and Technology Development Fund

**環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書**

使用済み海水淡水化膜を活用した途上国工業団地での

**工場排水再利用システムの開発**

**(3K153006)**

平成 27 年度～平成 29 年度

Application of Used Reverse Osmosis Membrane to Reclamation of Industrial Wastewater  
in Emerging Countries

中央大学 山村 寛

平成 30 年 5 月

## 目 次

I. 成果の概要	
1. はじめに (研究背景等)	1
2. 研究目的	2
3. 研究方法	2
4. 結果及び考察	3
4. 1 使用済み RO 膜を任意の除去性能を持った膜にまで改変する技術の開発	3
4. 2 使用済み RO 膜を有効利用するための手法の確立	5
4. 3 使用済み RO 膜を利用した排水再利用システムの経済性評価	9
5. 本研究により得られた主な成果	11
6. 研究成果の主な発表状況	13
7. 研究者略歴	14
II. 成果の詳細	
要旨	15
1. はじめに	15
2. 研究目的	16
3. 研究方法	18
4. 結果及び考察	20
4. 1 使用済み RO 膜を任意の除去性能を持った膜にまで改変する技術の開発	20
4. 2 使用済み RO 膜を有効利用するための手法の確立	23
4. 3 使用済み RO 膜を利用した排水再利用システムの経済性評価	27
5. 本研究により得られた成果	28
6. 国際共同研究等の状況	29
7. 研究成果の発表状況	30
8. 引用文献	32
III. 英文 Abstract	33

## I. 成果の概要

**補助事業名** 環境研究総合推進費補助金 循環型社会形成推進研究事業（平成 27 年度～平成 29 年度）  
所管 環境省 及び 独立行政法人 環境再生保全機構

**研究課題名** 使用済み海水淡水化膜を活用した途上国工業団地での工場排水再利用システムの開発

**課題番号** 3K153006

**研究代表者名** 山村 寛（中央大学）

**国庫補助金** 26,680,131 円（うち平成 29 年度：6,317,000 円）

**研究期間** 平成 27 年 5 月 29 日～平成 29 年 3 月 31 日

**本研究のキーワード** 海水淡水化膜, 再利用, アップデートリサイクル, 劣化モデル, 排水処理, 途上国の水環境

**研究分担者** 米津 明生（中央大学）  
羽深 昭（中央大学）

## 1. はじめに（研究背景等）

近年、淡水資源の量並びに質の不足に伴って、海水淡水化の需要が世界的に拡大している。海水淡水化プロセスとして、これまで多段階ステージフラッシュ法をはじめとする蒸留法が 1990 年代まで主流だったが、近年では、よりエネルギー効率の高い「逆浸透膜法」に技術の主流が移っている。逆浸透膜法は、海水中の水分子とその他のイオン分子を篩い分けることができる微細な細孔を有する薄膜であり、高圧を付加して海水をろ過することで、水分子のみを含む溶液を得ることができる手法である。近年では、より高透水性の RO 膜も開発されている他、膜モジュールも規格化され、価格も大幅に低減していることから、その利用が急激に伸びている。

RO 膜でのろ過に伴って、膜表面に海水中の不純物が堆積することで徐々に膜の透水性能が低下する「膜ファウリング」が進行する。膜ファウリングが進行すると、運転にかかるエネルギーが増加することから、効率的な運転には、定期的な薬品洗浄が不可欠となる。一方で、繰り返し薬品洗浄を実施していると、RO 膜最表面で分離を担う「ポリアミド」構造が破壊された結果、膜の脱塩率が低下してしまう。ある一定程度まで脱塩率が低下した段階で（通常 3 年～5 年）、RO 膜は新しい膜と交換することになり、使い終わった膜は埋め立てられるか、最悪の場合は不法投棄されている。近年、RO 膜の普及に伴って、廃棄される RO 膜も急激に増加しており、廃棄 RO 膜の処分が課題となっている。使用済み RO 膜の 3R を推進する必要があると考える。

インドやタイをはじめとするアジア諸国では、近年目覚ましい経済発展を遂げており、多くの日本企業もこれらの国に生産拠点を構えている。2011 年にタイで発生した大洪水は記憶に新しいが、途上国の工業団地の多くは、水害を逃れるために高台に建設され、一般的に水資源に恵まれない場合が多い。さらに、人口増加に加えて産業発展により、国民の水使用量も急激に増加しており、工業生産に必要な水が確保できないことが経済発展を阻む大きな課題となっている。近年では、排水を浄化した後に、RO 膜などにより再度利用する「排水再利用システム」を検討する例も見られるが、RO 膜に係るコストが非常に高いことが原因となって、排水再利用システムの導入も思うように進んでいないのが現状である。

## 2. 研究開発目的

表 2.1 にインドの工業団地で実測した工業団地排水処理施設の放流水，ならびに工場で冷却水として利用するにあたって必要となる水質を示す。放流水は有機物，アンモニア，総溶解固形分（TDS）共に遙かに高い値を示しているが，我々の研究グループで開発した「バチルス細菌を活性化した膜分離活性汚泥法」により，25 円/m<sup>3</sup>程度で BOD，COD，NH<sub>4</sub> をそれぞれ冷却水基準以下にまで低減することに成功している。ただし，膜分離活性汚泥法では，TDS は低減できないため，後段には RO 膜による脱塩処理が必要となる。

表 2.1 インド国ムンバイ工業団地排水処理場の放流水質，MBR 処理水質，冷却水に求められる水質

	pH (-)	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	NH <sub>4</sub> (mg-N/L)	TDS (mg/L)
放流水	8.3	60	400	40	4000
MBR処理水	8.1	1以下	1以下	0.1以下	3800
冷却水	7-8	1以下	1以下	0.1	30

これまでの調査で，インドの工業団地では，30 ルピー/m<sup>3</sup>（50 円/m<sup>3</sup>程度）で冷却水が提供されており，排水再利用を実施する際には，これを下回る価格での提供求められる。新しい RO 膜の造水コストが 113 円/m<sup>3</sup>であることを鑑みると，排水再利用を実用化するためには，従来の RO 膜に係るコストを 1/5 程度にまで低減する必要がある。

そこで本研究では，海水淡水化で使い終わった RO 膜（使用済み RO 膜）を適切に処理したものを，途上国の排水再利用プロセスに利用するシステムを提案する。使用済み RO 膜の利用法として，そのまま排水再利用に供する「カスケード利用」と，付加価値を付与したものを供する「アップグレードリサイクル利用」の 2 種類が考えられる。本研究では，上記の 2 種類の方法によって，使用済み RO 膜を排水再利用プロセスに有効利用するシステムを確立するために，以下の研究課題に順次取り組む。

課題 1：使用済み RO 膜を任意の除去性能を持った膜にまで改変する技術の開発

課題 2：使用済み RO 膜を有効利用するための手法を確立する

課題 2-1：改変した膜のリユース技術を確立

課題 2-2：改変した膜をアップグレードしてリサイクルする技術を確立

課題 3：使用済み RO 膜を利用した排水再利用システムの経済性評価

## 3. 研究方法

### 3.1 使用済み RO 膜を任意の除去性能を持った膜にまで改変する技術の開発

使用済み RO 膜を任意の除去性能を持った膜にまで改質するには，膜表面のポリアミド構造の酸化の程度を制御する技術が必要となる。本研究では，膜表面に次亜塩素酸（5,000ppm）を循環接触させた際の，脱塩率変化を予測する式を作ることを目的として，以下の手順で研究を実施した。

プラスチックのセル内に使用済み RO 膜を模擬した 10cm×15cm，膜面積 0.015m<sup>2</sup>の RO 膜（DOW-SW）を装着し，濃度および pH の異なる次亜塩素酸溶液を一定流量，一定温度の条件で任意の時間，循環接触した。次亜塩素酸により酸化した膜は，高圧ポンプを接続したセルに装着し，圧力 1.5Mpa，循環流量 15Hz の条件で 3.5%塩化ナトリウム水溶液をろ過した際のろ過前後の電気伝導度を測定することで，脱塩率を求めた。得られたデータは，横軸に次亜塩素酸濃度（C）×接触時間（T），縦軸に脱塩率として表現し，ロジスティック関数として数式化した。

続いて 2 インチのスパイラル膜を用いて上と同様の試験を実施し、小型平膜で得られたロジスティック曲線がスパイラル膜で得られた改質曲線とを比較することで、スケールアップの影響、およびモジュール形状の影響を検討した。

また、中東の海水淡水化プラントで実際に廃棄された 8 インチ膜 (40m<sup>2</sup>) について、改質モデルの適用性を検討した。廃棄膜を中東から日本へ輸送し、海水淡水化評価装置を用いて 5,000ppm, pH11 の条件で次亜塩素酸による改質ならびに脱塩率の評価を実施した。

さらに、本研究では次亜塩素酸によるポリアミド構造の酸化機構を明らかにするため、様々な CT 値で改質した RO 膜について、フーリエ変換赤外スペクトル分析 (FTIR) による膜表面の官能基特性の変化、および原子間力顕微鏡を用いて各種官能基の吸着力の変化を測定した。

## 3.2 使用済み RO 膜を有効利用するための手法の確立

### 3.2.1 改質した膜のリユース技術の確立

改質した膜をリユースするためには、どの程度の脱塩率を持った膜が工場排水の処理に適しているのか、明らかにする必要がある。本研究では、以下の方法により、工場排水を冷却水にまで浄化するために必要となる脱塩率を明らかにした。

3.1 で得た改質シミュレーターを参考に、脱塩率 0% から 95% までの平膜を作成した。インドの工場排水を模擬した水として、バチルス MBR 処理後の食品工場 A の排水を採水し、実験室に持ち帰った後に、小型膜ろ過実験装置により、ろ過実験に供した。ろ過は、圧力 1.5MPa, 循環流量 10Hz で実施した。ろ過前後のサンプルについて、pH, 電気伝導度, 塩化物イオン濃度, 硫酸イオン濃度, アルカリ度, カルシウム濃度, 全硬度, イオンシリカ濃度をそれぞれ測定した。また、ろ過中、膜透過水の透過流量を測定することで、各膜の透水性能 (フラックス) を算出した。

### 3.2.2 改質した膜をアップグレードしてリサイクルする技術を確立

使用済み RO 膜の膜表面は、次亜塩素酸により酸化しているため、新膜の表面とは化学的に構造が異なる。本研究では、劣化および改質によって変化した特殊な膜表面の特徴を生かして、膜表面に機能性ナノ粒子を保持した膜を開発する。具体的には、酸化によって負の荷電を帯びた膜に対して、ポリエチレンイミン (PEI) をバインダーとして銅ナノ粒子を膜面に強固に保持する技術を確立した。

3.1 で得た改質シミュレーターを参考に、脱塩率 5% から 95% までの平膜を作成した。改質した膜を、さらに分子量 25,000Da, 濃度 1wt% の PEI 溶液 (60°C) に 60 分間浸漬した後に、粒径 20nm の銅ナノ粒子を 0.01wt% 含む懸濁溶液に 30 分間浸漬することで、膜面に銅ナノ粒子を付着した。

作成した銅ナノ粒子付着膜の耐バイオフィルム生成特性を評価するために、フローセルに膜を装着し、活性汚泥から採取した種菌を人工下水に投入した溶液を 2 日間、循環接触した。循環接触後の膜は、細菌染色剤 (SYTO9) により膜面を染色した後に、蛍光顕微鏡により膜表面の細菌被覆率を算出した。

改質した膜のファウリングポテンシャルを評価するために、富士電機株式会社の B 工場の排水を採水し、ろ過実験に供した。ろ過は、1.5MPa, 循環流量 10Hz の条件で、回収率が 80% になるまでろ過を継続した。ろ過過程における透水性能の低下から、各膜のファウリングポテンシャルを評価した。

## 4. 結果及び考察

### 4.1 使用済み RO 膜を任意の除去性能を持った膜にまで改質する技術の開発

図 4.1, 図 4.2 に次亜塩素酸濃度および pH が改質曲線に与える影響をそれぞれ示す。次亜塩素酸の濃度が変化しても改質曲線の形状が変化しなかったことから、脱塩率は、次亜塩素酸濃度を 1 次関数として含む式

で表現されることが明らかとなった。一方で、次亜塩素酸溶液の pH 変化に伴って、改質曲線が大幅に変化した。この結果は、脱塩率を目的変数とする改質曲線は、CT 値だけでなく pH も関数として含むことを示すものである。pH 低下に伴って脱塩率低下が急になったことから、目的とする脱塩率へと改変する際には、穏やかに脱塩率が変化する高 pH 条件での実施が望ましいことが分かった。

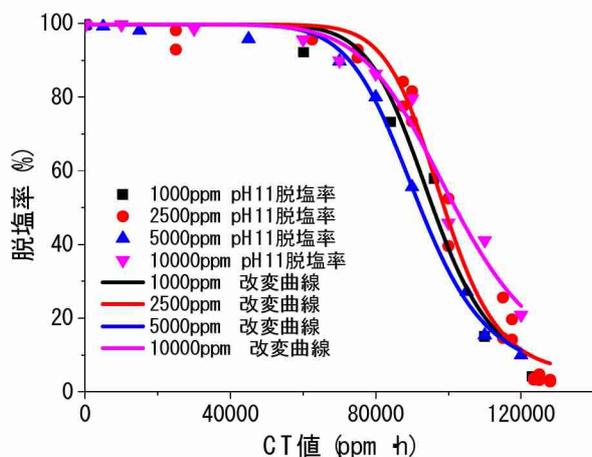


図 4.1 濃度が改質曲線に与える影響

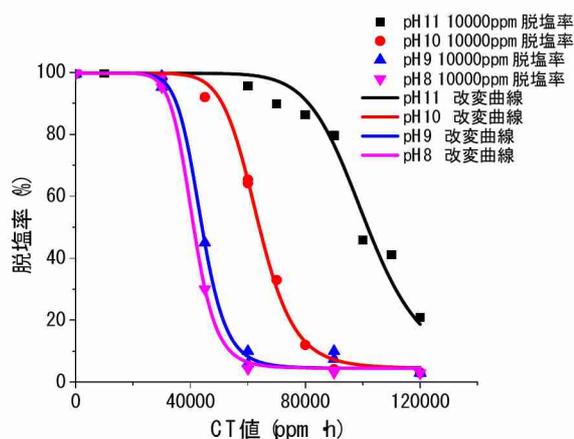


図 4.2 pH が改質曲線に与える影響

図4.2から、脱塩率を目的変数、CT値とpHを変数とする改質曲線を、Logistic曲線で近似した結果、式(1)が得られた。

$$y = 4.5 + \frac{95.2}{\left(1 + \left(\frac{x}{a}\right)^{10}\right)} \quad \text{式(1)}$$

ここで、y:脱塩率、x:CT値、aはpHを変数とする次の式により求める。  $a = 39430 + 1319 \times e^{\left(\frac{pH-8}{0.78}\right)}$

これにより、任意の脱塩率を持った膜に改質するために必要となるCT値ならびにpHを算出できるようになった。

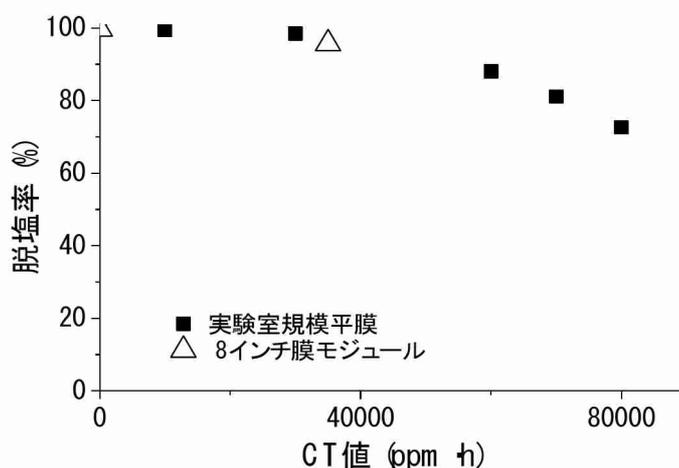
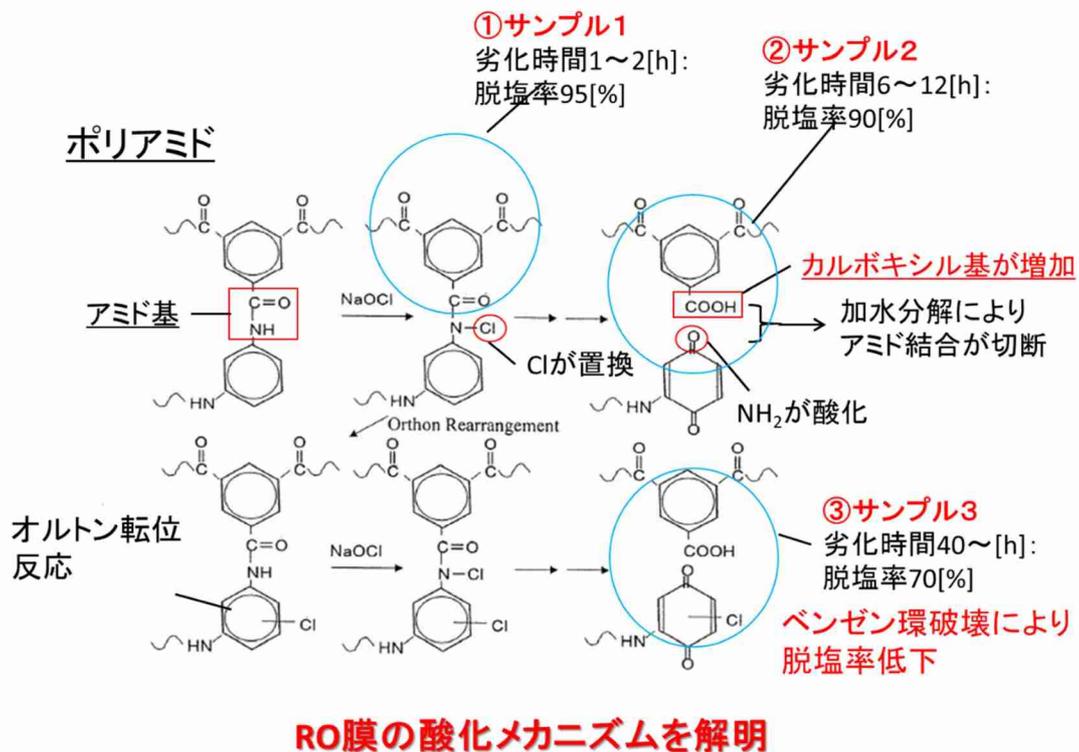


図 4.3 小型平膜と使用済み 8 インチ膜モジュールの改変曲線の比較 (使用済み RO 膜の初期脱塩率は 98%であった)

式 1 の有効性を評価するために、海水淡水化プラントで廃棄された 8 インチ膜モジュールを用いて平膜と同様に改質した結果、図 4.3 に示すように、改質曲線で予想した値とほぼ一致する結果が得られた。以上の

結果から、本研究で開発した改質シミュレーターは、8 インチ実規模膜に対して適用出来る、実用性の高いものであることが証明され、改変シミュレーターを利用し、任意の脱塩率の膜から必要脱塩率まで自由に改変できるようになった

さらに、次亜塩素酸による膜表面の化学構造変化を検討した結果、ポリアミド構造が段階的に変化する様子を捕らえることに成功した。図 4.4 に RO 膜の酸化メカニズムを示す。具体的には、脱塩率 90%程度でアミド結合が加水分解により切断し、その後、さらに脱塩率 70%程度になるとベンゼン環が破壊され、脱塩率が急激に低下するメカニズムが解明された。また、アミド結合の切断により、カルボキシル基が生成され、膜表面の負荷電が増加することが明らかになった。これらの結果は、次亜塩素酸による酸化により、膜表面の化学構造が大きく変化することを示すものである。本研究により膜表面の化学特性が明らかになったことで、以降に示すナノ粒子の保持手法を確立するに至る。



**RO膜の酸化メカニズムを解明**

図 4.4 RO 膜表面の酸化メカニズム

4.2 使用済み RO 膜を有効利用するための手法の確立

4.2.1 改変した膜のリユース技術の確立

表 4.1 各種項目の水質基準を達成するために必要となる脱塩率

参考資料: 日本冷凍空調工業会で定めた冷却温調補給水水質基準

基準値項目 単位	pH	電気伝導 度 (mS/m)	塩化物 イオン (mg/L)	硫酸 イオン (mg/L)	アルカリ度 (mg/L)	カルシウム 硬度 (mg/L)	全硬度 (mg/L)	イオン状 シリカ (mg/L)
水質基準	7~8	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 50	≤ 50	≤ 70	≤ 30
必要脱塩率	20%~ 90%	48%	20%	20%	—*	—*	—*	—*

\*原水が基準を満たす

水質基準を達成するために必要となる脱塩率を表 4.1 に、供給水水質及び各脱塩率の改質 RO 膜の透過水水質を図 4.5~ 図 4.8 に示す。図中、脱塩率 0%は供給水水質を示す。また、図中において矩形で囲んだ部分は基準値を満たす範囲を示し、矩形がない場合は供給水水質がすでに基準値を満たしていることを示す。図 4.7, 図 4.8 から、アルカリ度、カルシウム、全硬度は既に MBR 処理水が冷却水基準を満たしていた。一方で、図 4.5, 図 4.6 に示す電気伝導度、塩化物イオン、硫酸イオンについては、MBR 処理水中には水質基準を超える濃度で含まれていた。表 4.1 中、冷却水質基準にまで浄化するために必要な脱塩率を検討した結果、電気伝導度は脱塩率 48%、塩化物イオンは脱塩率 20%、硫酸イオンは脱塩率 20%となった。このうち、最も高い脱塩率を必要とした電気伝導度を基準に考えると、MBR 処理水を冷却水にまで処理するためには、48%以上の脱塩率が必要となることが明らかになった。電気伝導度の低減には RO 膜以外に低減方法が存在しないが、ある程度劣化が進んだ使用済み RO 膜でも簡単に電気伝導度を低減できることが示された。また、脱塩率 48%における改質 RO 膜の純水透水フラックスは 4.7m<sup>3</sup>/day であり、低圧 RO 膜の 4 倍程度高いことが明らかになった。4 倍の透水性能があることから、必要とする膜モジュールの本数を従来の 1/4 にまで低減できることが分かった。これにより、従来よりも建設コストを大幅に低減できる可能性が示された。

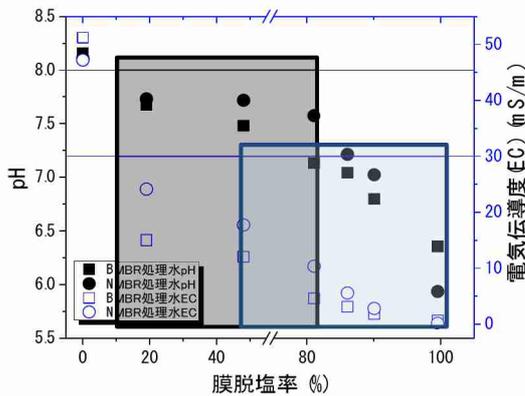


図 4.5 pH (左軸) と電気伝導度 (右軸)

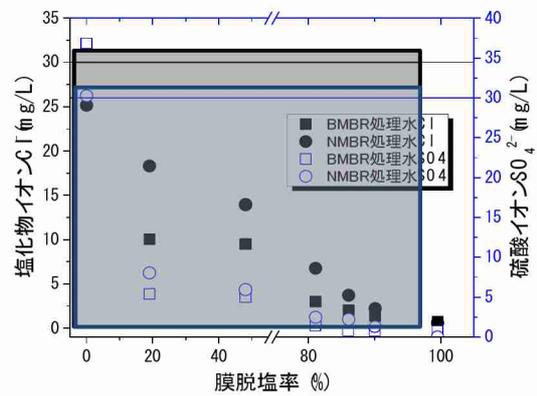


図 4.6 塩化物イオン (左軸) と硫酸イオン (右軸)

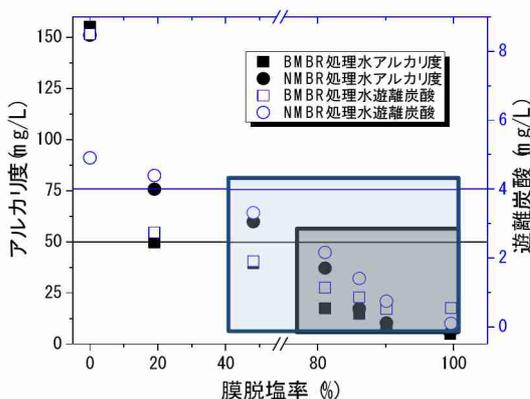


図 4.7 アルカリ度 (左軸) と遊離炭酸 (右軸)

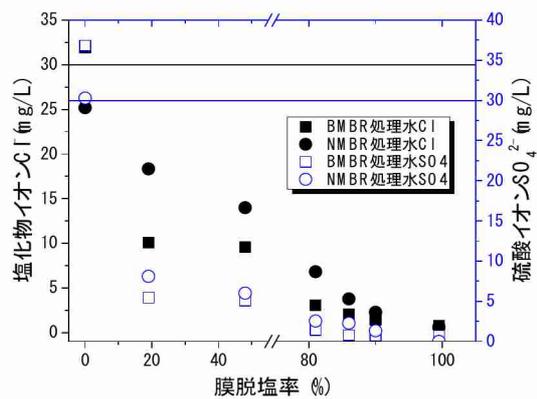


図 4.8 カルシウム硬度 (左軸) と全硬度 (右軸)

#### 4.2.2 改変した膜をアップグレードしてリサイクルする技術を確立

4.1 で明らかにしたように、RO 膜表面は、次亜塩素酸の接触継続に伴って、徐々に表面の化学特性が変化する。この化学特性の変化を利用して、本研究では、耐バイオフィーム特性を有する銅ナノ粒子を使用済み RO 膜に強固に保持する技術を開発する。

図 4.9 に各コーティングプロセスにおける RO 膜表面のゼータ電位の変化を示す。次亜塩素酸に接触することで、新膜と比較してゼータ電位が低下する様子が観察された。これは、アミド結合の切断によりカルボキシル基が生成するメカニズムと一致するものである。カチオンポリマーである PEI 溶液に膜を浸漬することで、膜表面のゼータ電位はプラスの値へと変化した。膜表面が PEI により被覆されたことを示すものである。ただし、正荷電は脱塩率の低下に伴って上昇し、脱塩率 65%の膜は新膜と比較して 2 倍程度、高い電荷を示した。この結果は、次亜塩素酸により酸化されることで、より多くの PEI ポリマーが膜表面に付着することを示すものである。また、PEI 溶液浸漬前の負荷電と PEI 浸漬後の正荷電に相関がないことから、ここで付着した PEI ポリマーは、荷電吸着によるものではないと予想される。PEI 中には多くの水酸基が存在することから、恐らく水酸基やアミド基と膜表面のカルボキシル基が水素結合を形成することで、膜表面に PEI が定着したものと予想する。膜表面が次亜塩素酸によって酸化されるに従って、PEI と水素結合を形成するためのカルボキシル基が増加するため、より脱塩率が低い膜で、PEI が多く定着したと考える。

さらに、PEI コーティングした膜を銅ナノ粒子懸濁液に浸漬することで、膜表面のゼータ電位は一律の +3 mV を示した。この結果は、膜表面に存在する PEI に、均一的に銅ナノ粒子が保持されたことを示すものである。保持される銅ナノ粒子の量は、PEI の定着量と比例することから、より低い脱塩率の膜で多くの銅ナノ粒子が保持されたと予想できる。

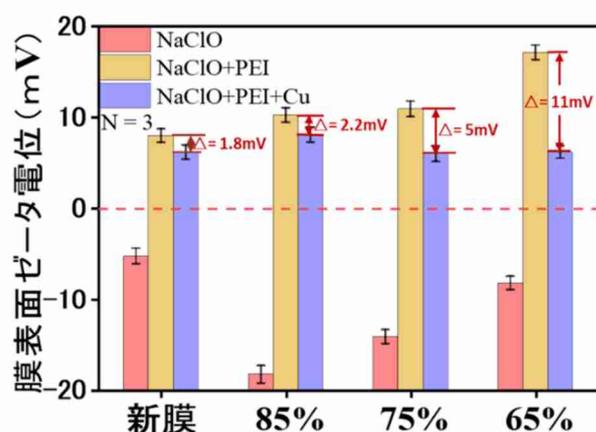


図 4.9 膜表面のゼータ電位の変化

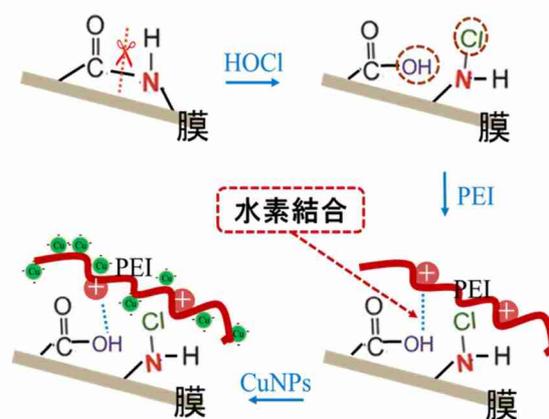


図 4.10 銅ナノ粒子の固定機構 模式図

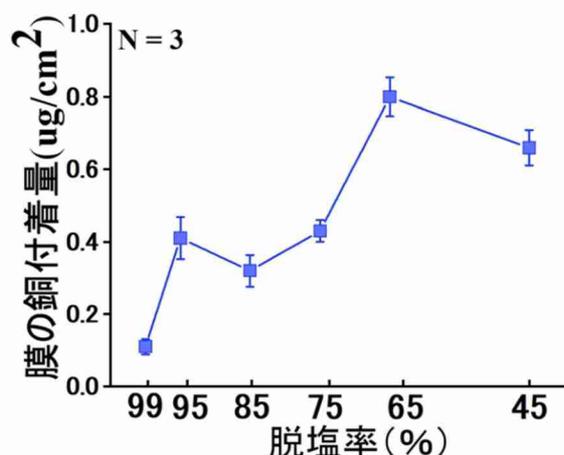


図 4.11 膜表面に付着していた銅ナノ粒子量

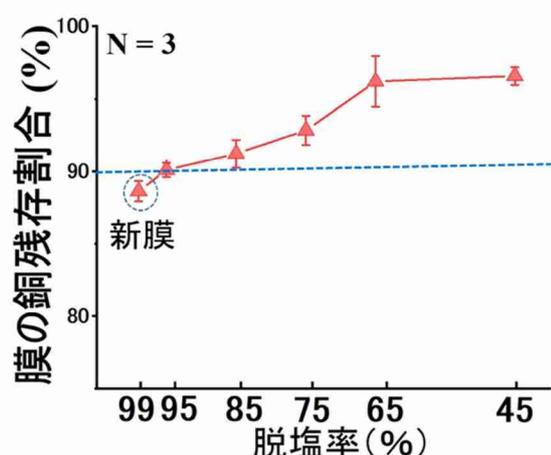


図 4.12 高剪断条件下での銅ナノ粒子残存量

銅ナノ粒子の保持量を酸による溶出試験で評価した結果、脱塩率が低下するほど、保持された銅ナノ粒子が多いことが明らかになった。さらに、表面に剪断流を発生させた場合においても、脱塩率が低い膜において、銅ナノ粒子が強固に保持され、膜からの物理的溶出が少ないことが明らかとなった。脱塩率 65%の膜では、97%以上の銅ナノ粒子が膜面に保持されることが明らかとなった。これらの結果は、新膜ではなく、酸化された膜でのみ発現する特性であり、使用済み R0 膜が有する有意な特徴と言える。

銅ナノ粒子を保持した膜の耐バイオフィーム特性を評価した結果、銅ナノ粒子の保持によって、有意にバイオフィーム形成量が減少することが示された。さらに、より多く銅ナノ粒子を保持する脱塩率が低い膜について、高い耐バイオフィーム特性が見られた。

以上の結果から、本研究で開発した銅ナノ粒子を保持する手法を用いることで、使用済み R0 膜に“耐バイオフィーム特性”を付与することに成功した。尚、ここで開発した手法は、負電荷を有する粒子であればどのような粒子に対しても膜表面に保持出来る。様々な機能を持ったナノ粒子を膜表面に保持することで、新しい機能を R0 膜に簡単に付与できる技術の開発に成功した。

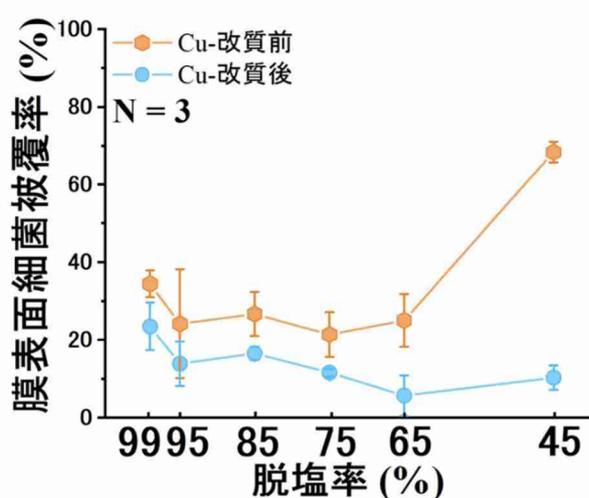


図 4.13 膜表面の細菌被覆率

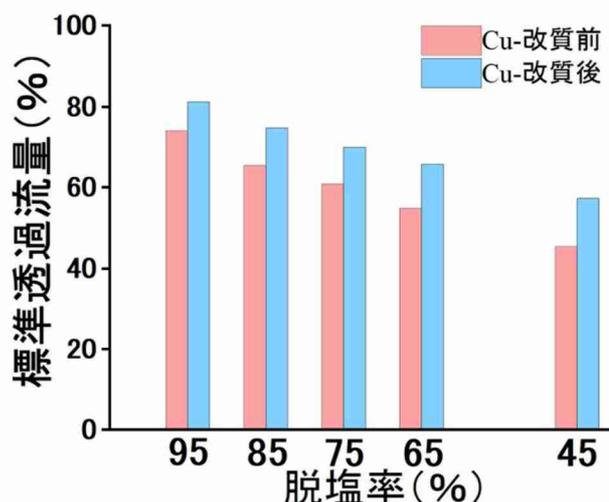


図 4.14 ファウリングによる純水透水性能の低下率

最後に、銅ナノ粒子を保持した膜を用いて、ファウリングポテンシャルを測定した結果を図 4.14 に示す。銅ナノ粒子保持によって耐バイオフィーム性能が付与出来ただけでなく、膜ファウリングの進行度を 20%程

度低減出来ることが明らかとなった。恐らく、銅ナノ粒子や PEI により、膜表面がより親水化したことが原因と考えられる。

#### 4.3 使用済み RO 膜を利用した排水再利用システムの経済性評価

本研究により、使用済み RO を工場排水の再利用に利用するためのプロトコル確立に成功した。具体的には、以下に示す手順で、工場排水処理に適した膜を排水処理場に提供する。

1. 海水淡水化プラントで利用し終わった膜を手に入れ、東南アジアの工場まで輸送する。
2. 工場の RO 膜プラントに使用済み RO 膜を設置し、脱塩率 48%になるまで次亜塩素酸を流通する。なお、改質にあたっては、改質シミュレーターにより、次亜塩素酸の接触に必要な時間、pH 等を算出する。
3. 続いて PEI 溶液、銅ナノ粒子懸濁液をそれぞれ流通し、膜表面に銅ナノ粒子を付与した耐バイオフィーム特性を有する膜に改変する。

膜の改変プロセスは、モジュールのまま実施できるため、大幅な工程の削減が達成でき、コストの削減に繋がる。最後に、各段階でのコスト削減量を試算することで、全体でのコスト削減効果を試算する。



図 4.15 コスト削減効果

図 4.15 に各プロセスにおける費用削減効果をまとめた結果を示す。本研究では、使用済み RO 膜の入手の際に、新膜の半額 (15- 18 万円程度) で引き取ることを想定している。引き取った膜の改質に係るコストは、どの薬品安価であり、次亜塩素酸溶液、PEI 溶液、ナノ粒子のために 5000 円/本-Mo とした。また、中東から東南アジアへ使用済み RO 膜を輸送する際に係る費用を調べた結果、コンテナを利用したとすると、1 本あた

り 5,000 円程度で輸送できることが分かった。以上から、膜の入手・改質にかかるコストは、約 1/2 となった。

膜を設置する際には、膜の透水性能が大きく影響する。脱塩率 48%にすることで透水性能が 4 倍に増加したことから、必要な膜の量は 1/4 に出来るものと想定する。これにより、膜を導入する際のイニシャルコストも 1/4 に低減できる。

また、銅ナノ粒子を固定することで膜ファウリングが 20%低減出来たことから、膜交換に係るメンテナンスコストも 20%低減できるものと予想する。

以上の結果から、膜価格、設置費用、メンテナンス費用がそれぞれ新膜の 1/2, 1/4, 4/5 に低減できることから、合計で 1/10 程度にまでコストを低減出来る可能性が示された。新膜にかかるコスト (120 円/m<sup>3</sup>) を考慮すると、使用済み RO 膜約 12 円/m<sup>3</sup>となり、前処理で必要となる MBR のコスト (25 円/m<sup>3</sup>) を含めても、十分にインドの工業団地の提示額 (40 円/m<sup>3</sup>) を下回ることが示された。

以上

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

#### 1. RO 膜の酸化機構を解明

これまで RO 膜が塩素により劣化する機構は様々に提案されてきたが、いつ、どのようにポリアミド構造が破壊されるのかについては本研究によりはじめて明らかとなった。40 時間をかけてオルトン転位反応が進行し、47 時間でポリスルホン層が露出することを示し、従来から観察されていたオルトン転位反応は、非常にゆっくりと進行する反応であることを明らかにした。この情報を元に、ポリアミドポリマーを改良することで、耐塩素性 RO 膜開発の加速が期待される。

#### 2. 酸化された RO 膜の表面官能基と吸着力の定量化に成功

RO 膜の劣化が進行するに伴って膜表面はより親水性が増加する傾向が観察され、ヒドロキシル基が膜構造中の塩素基と水素結合により結合することが明らかになった。多糖類による RO 膜のファウリング機構が明らかになったことから、耐ファウリング機能を持った RO 膜の開発が期待出来る。

#### 3. 非破壊で銅ナノ粒子の膜面への固定化に世界で初めて成功

RO 膜表面には、膜面の汚染防止を目的として高い剪断力が常時付加されるため、グラフト重合などの化学的方法以外では、粒子を膜面に保持することは極めて難しかった。一方で、化学的方法により膜面を改質するには膜モジュールの解体が不可欠であり、非破壊で膜面に粒子を保持する方法が求められていた。本研究において、膜面の官能基特性を明らかにしたことをきっかけとして、膜面に出現したカルボキシル基に PEI ポリマーを水素結合させることで、膜面へのナノ粒子の固定に成功した。また、固定した粒子は高い剪断力を付加しても剥がれることはなく、世界で初めて、モジュールのまま膜を改質する技術の開発に成功した。

### (2) 環境政策への貢献

#### 1. リユース技術の確立

これまで廃棄されていた使用済み RO 膜の価値が認識され、他の水処理工程においてその価値を有効に利用できる可能性が示された。特に、廃棄される RO 膜はカスケード利用先でも、十分に必要性能を満たすことを確認した。この結果は、廃棄される RO 膜には産業的な価値があることを示すものであり、今後は、カスケード利用の推進を目的とした事業展開も期待出来る。

#### 2. リサイクル技術の確立

カスケード利用では、上位の商品価格よりも下位の商品価格の方が低くなることが多く、商業的に継続することが困難な場合も想定しうる。しかしながら、本研究で開発した、使用済み膜に機能性ナノ粒子を固定する手法を適用することで、使用済み RO 膜の商品価格を下げず、さらには機能付加によってより高い価格で市場に投入出来る可能性が示された。今後、益々使用済み RO 膜を中心とした国際マーケットを構築出来るものとして期待する。

#### 3. 実用化

インド工業団地の下水処理施設から排出される汚水に対して、冷却水レベルにまで浄化する技術を確立した。経済的にも合理性が高いことから、今後は日本のエンジニアリング企業と協働で本システムの導入を進めると共に、他のアジア地域にも横展開を進めたい。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

### 1. インフラ海外展開の促進による国内企業の活性化

将来的に国内需要が頭打ちになる中、これまで培ってきた我が国の優れたインフラを海外に輸出・展開することが、成長戦略の一つとして打ち出されている。本研究は、日本が世界的に高いシェアを有する海水淡水化膜の静脈部分を検討したものであり、今後、顕在化する廃棄物に対する課題を解決することで、動脈としての海水淡水化膜の流通も促進されるものとする。国内企業の活性化への寄与は大きいと予想する。

### 2. 新たな産業の創出

これまで廃棄されていた使用済み RO 膜の価値が認められ、さらにはその価値を向上する手法の開発に成功した。この結果は、使用済み RO 膜の流通ならびに再生にかかる、新たな産業の創出に繋がるものと期待する。特に、産業廃棄物処理の末端である埋立処分施設の管理を担う法人数社から、本技術に関する問い合わせを頂いている。今後は、廃棄物産業とも連携しながら、新たな産業を創出に向けて、技術移転を進めて行きたい。

### 3. 国内企業の海外展開支援

多くの国内企業は、海外での工場建設にあたって、水に対するリスクを危惧している。特に水不足による工場の停止は、多大な損失につながるため、安定した水源、水質の確保が必要とされている。背景で述べた様に、アジア地区では、ほとんどの地域において、水資源不足が日本企業の海外進出にあたって足枷となっており、安価かつ高品質な排水再利用システムの構築は、国内企業の海外展開を支援する上でも、極めて重要な施策といえる。今後は、本研究を協働してきたエンジニアリング会社と協力することで、アジア地域での工場排水再生システムを普及させ、国内企業の海外移転の支援に繋げたい。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

#### <査読付論文>

1. Noriyuki Inoue, Akio Yonezu, Yousuke Watanabe, Hiroshi Yamamura and Baoxing Xu : Prediction of Asymmetric Yield Strengths of Polymeric Materials at Tension and Compression Using Spherical Indentation, *J. Eng. Mater. Technol.*, 139(2), 2017.
2. Shouichi Ito, Akio Yonezu, Hiroshi Yamamura, Xi Chen, Xi Chen, Deformation modeling of polyvinylidene fluoride (PVDF) symmetrical microfiltration hollow-fiber (HF) membrane, *Journal of Membrane Science*, 497 429-429, 2016.

#### <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

### (2) 主な口頭発表 (学会等)

1. Xi CHEN, Hiroshi YAMAMURA, Yoshimasa WATANABE: Renovation of disposed reverse osmosis (RO) membrane by copper nanoparticles coating to fouling-resisted membrane, Water and Environment Technology Conference 2017, Japan Society on Water Environment, 22th-23th July 2017.
2. 山村寛, PAN Peng, 渡辺義公: 固体3次元励起スペクトル分析による非破壊膜ファウリング解析, 日本水環境学会シンポジウム講演集, 20<sup>th</sup>, 279-280, 2017.
3. 山村寛, 隋鵬哲, 渡辺義公, 田口和之, 平岡睦久: バチルス優先化によるMBRの膜ファウリング抑制効果, 下水道研究発表会講演集, 54<sup>th</sup>, 218-220, 2017.
4. 安保佳祐, 宮本和典, LIU Ze, 山村寛, 米津明生: 原子間力顕微鏡によるRO逆浸透膜のファウリングメカニズムの解明, 日本機械学会関東支部総会・講演会講演論文集(CD-ROM), 23rd ROMBUNNO.OS0401-05 2017年3月.
5. LIU Ze, 山村寛, SUI Pengzhe, 渡辺義公: 使用済みRO膜を用いた工場排水を冷却温調補給水として再生する生産システムの開発, 日本水環境学会年会講演集, 51<sup>st</sup>, 69, 2017年3月.
6. 宮本和典, 安保佳祐, LIU Ze, 山村寛, 米津明生: 海水淡水化用逆浸透膜のAFMナノ吸着力測定, 応力・ひずみ測定と強度評価シンポジウム講演論文集, 48<sup>th</sup>, 21-26, 2017年1月.
7. 劉澤, 山村寛, 渡辺義公: 使用済みRO膜を用いた工場排水再生水生産システムの開発, 環境工学研究フォーラム講演集, 53<sup>rd</sup>, 19, 2016年12月.
8. 山村寛, 藩鵬, 藩鵬, 貝谷吉英, 渡辺義公: 固体3次元励起蛍光スペクトル法による膜ファウリング物質の非破壊一連続観察, 環境工学研究フォーラム講演集, 53<sup>rd</sup>, 18, 2016年12月.
9. 山村寛, 藩鵬, 渡辺義公: 固体3次元励起蛍光分析法(solid-TEEM)による膜ファウリング物質の非破壊解析, 全国会議(水道研究発表会)講演集, 2016, 378-379, 2016年10月.
10. 安保佳祐, 宮本和典, 劉澤, 山村寛, 米津明生, AFMを用いた水処理用逆浸透膜のナノ吸着力測定, 日本材料学会関東支部学生研究交流会, 2016年10月29日 早稲田大学
11. 隋鵬哲, 山村寛, 米津明生, 福増悠貴, 渡辺義公: 中空糸膜の鉛直方向機械振動による膜ファウリング抑制手法の開発, 下水道研究発表会講演集, 53<sup>rd</sup>, 220-222, 2016年7月.

12. Ze LIU, Hiroshi Yamamura, Yoshimasa Watanabe: Reuse of disposed RO membranes for industrial effluent treatment, Water and Environment Technology Conference 2016, Japan Society on Water Environment, 27th-28th August 2016.
13. 劉沢, 山村寛, 大内東, 渡辺義公: 使用済みRO膜を用いた管理型埋立地浸出水に含まれるホウ素除去プロセスの開発, 日本水環境学会年会講演集, 50<sup>th</sup>, 17, 2016年3月.

## 7. 研究者略歴

研究代表者：山村 寛

2018年3月31日 北海道大学工学部卒業, 博士 (工学)

2019年-2012年 旭化成ケミカルズ (株) 研究員

2012年-2015年 中央大学理工学部助教

2015年-現在 中央大学理工学部准教授

研究分担者：

1) 米津 明生

青山学院大学理工学部卒業, 博士 (工学), 現在, 中央大学理工学部教授

2) 羽深 昭

北海道大学工学部卒業, 博士 (工学), 現在, 中央大学理工学部助教

## II. 成果の詳細

### [要旨]

海水淡水化膜 (RO) が近年の淡水需要の拡大に伴って世界中で普及が進んでいる。一方で、使い終わった膜 (使用済み RO 膜) の処分問題が顕在化しつつある。ほとんどの使用済み RO 膜は、埋立廃棄処分か、もしくはそのまま不法投棄されているのが現状である。持続可能な社会を形成するためにも、使用済み RO 膜の 3R を推進する必要があると考える。

途上国の工業地帯は高台に建設されることが多いことから水資源に乏しく、新たな水資源として排水再利用プロセスが着目されている。排水を冷却水として再利用する場合には、脱塩プロセスが必要であり、通常は NF もしくは RO 膜がその役割を担う。一方で、NF/RO 膜が高価なことから、途上国で再利用プロセスを構築することは極めて難しい。途上国の工業地帯では、安価な NF/RO 膜が求められている。

上述した背景を鑑みて、本研究では使用済み RO 膜を次亜塩素酸により適度に改質し、続く用途に適した機能を付加することで、途上国の排水再利用プロセスに用いることを提案する。

第 1 に、使用済み RO 膜を任意の脱塩率を持った膜にまで自由に改質できるように、改質シミュレーターを作成した。次亜塩素酸の濃度、pH、改質時間などをパラメーターとして脱塩率の変化を整理した結果、脱塩率は、次亜塩素酸濃度  $C$  と接触時間  $T$  の積、ならびに pH を変数とするシグモイド曲線で近似できた。また、次亜塩素酸に接触することでアミド結合が切断され、カルボキシル基が出現する酸化機構を解明した。

第 2 に、食品工場排水を冷却水にまで浄化するために必要となる脱塩率を求めた。電気伝導度を冷却水基準にまで低減するために、最低 48% の脱塩率を有する膜が必要となることが示された。

第 3 に、使用済み RO 膜を PEI 溶液、銅ナノ粒子懸濁液に順次浸漬することで、膜面に銅ナノ粒子を強固に付着することに世界で初めて成功した。また、この膜は耐バイオフィーム特性を有することを示した。

第 4 に、本研究で提唱する、使用済み RO 膜を途上国の排水再利用に用いるために必要となるコストを算出した結果、新膜を利用する場合と比較して、1/10 にまでコストを抑えられることが明らかになった。

### 1. はじめに

近年、淡水資源の量並びに質の不足に伴って、海水淡水化の需要が世界的に拡大している。海水淡水化プロセスとして、これまで多段階ステージフラッシュ法をはじめとする蒸留法が 1990 年代まで主流だったが、近年では、よりエネルギー効率の高い「逆浸透膜法」に技術の主流が移っている。逆浸透膜法は、海水中の水分子とその他のイオン分子を篩い分けることができる微細な細孔を有する薄膜であり、高圧を付加して海水をろ過することで、水分子のみを含む溶液を得ることができる手法である。近年では、より高透水性の RO 膜も開発されている他、膜モジュールも規格化され、価格も大幅に低減していることから、その利用が急激に伸びている。

RO 膜でのろ過に伴って、膜表面に海水中の不純物が堆積することで徐々に膜の透水性能が低下する「膜ファウリング」が進行する。膜ファウリングが進行すると、運転にかかるエネルギーが増加することから、効率的な運転には、定期的な薬品洗浄が不可欠となる。一方で、繰り返し薬品洗浄を実施していると、RO 膜最表面で分離を担う「ポリアミド」構造が破壊された結果、膜の脱塩率が低下してしまう。ある一定程度まで脱塩率が低下した段階で (通常 3 年~ 5 年)、RO 膜は新しい膜と交換することになり、使い終わった膜は埋め立てられるか、最悪の場合は不法投棄されている。近年、RO 膜の普及に伴って、廃棄される RO 膜も急激に増加しており、廃棄 RO 膜の処分が課題となっており、2015 年には RO 膜モジュールの埋め立て処分量が 12,000 t/年に達すると予測されている。今、使用済み RO 膜の 3R を推進する必要があると考える。

インドやタイをはじめとするアジア諸国では、近年目覚ましい経済発展を遂げており、多くの日本企業もこれらの国に生産拠点を構えている。2011年にタイで発生した大洪水は記憶に新しいが、途上国の工業団地の多くは、水害を逃れるために高台に建設され、一般的に水資源に恵まれない場合が多い。さらに、人口増加に加えて産業発展により、国民の水使用量も急激に増加しており、工業生産に必要な水が確保できないことが経済発展を阻む大きな課題となっている。近年では、排水を浄化した後に、RO膜などにより再度利用する「排水再利用システム」を検討する例も見られるが、RO膜に係るコストが非常に高いことが原因となって、排水再利用システムの導入も思うように進んでいないのが現状である。

## 2. 研究開発目的

図5.1および表5.1にインドの工業団地で実測した工業団地排水処理施設の放流水、ならびに工場で冷却水として利用するにあたって必要となる水質を示す。放流水は有機物、アンモニア、総溶解固形分（TDS）共に遙かに高い値を示しているが、我々の研究グループで開発した「バチルス細菌を活性化した膜分離活性汚泥法」により、25円/m<sup>3</sup>程度でBOD、COD、NH<sub>4</sub>をそれぞれ冷却水基準以下にまで低減することに成功している。ただし、膜分離活性汚泥法では、TDSは低減できないため、後段にはRO膜による脱塩処理が必要となる。

パタルガンガ排水処理場の「現」処理フロー



	pH (-)	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	NH <sub>4</sub> (mg-N/L)	TDS (mg/L)
放流水	8.3	60	400	40	4000
放流基準	5.5-9.0	30	250	50	2100
冷却水	7-8	1以下	1以下	0.1	30

**放流基準を見たとし、冷却水を生産するには、さらに高度な処理が必要**

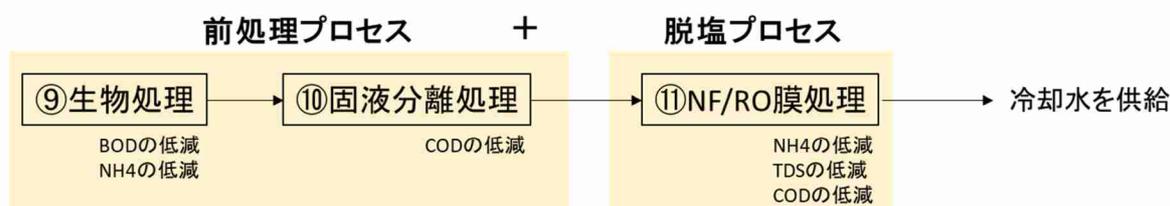
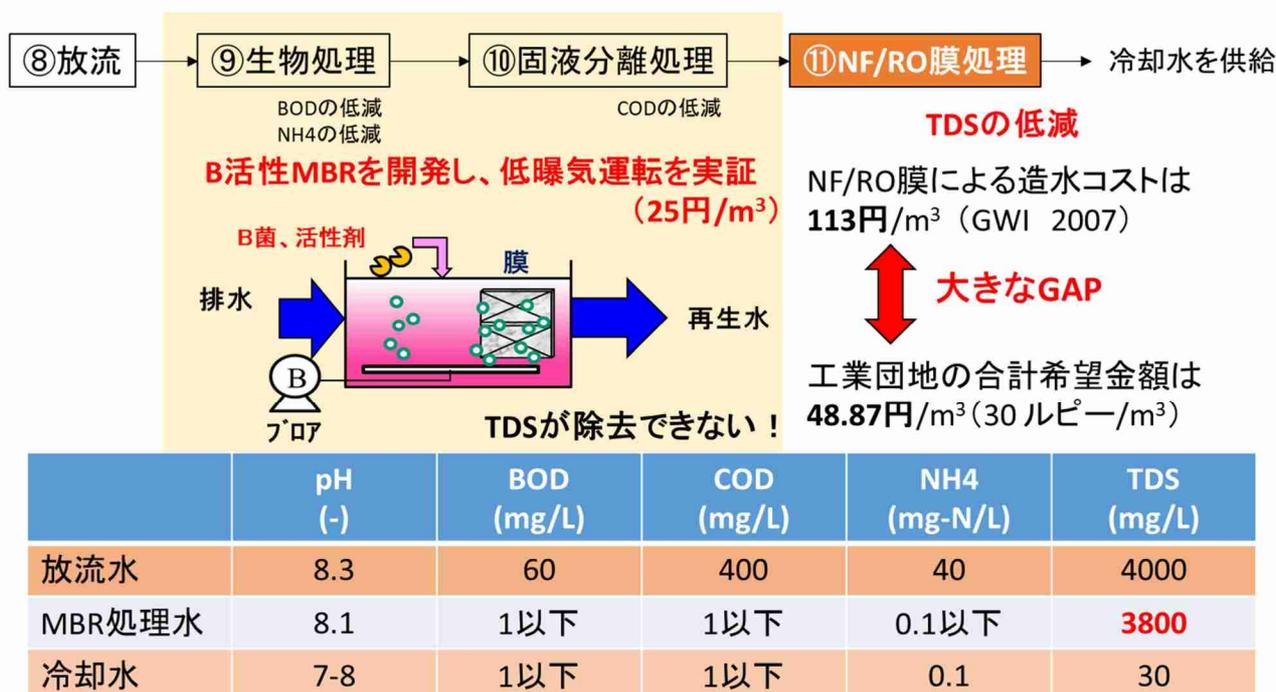


図5.1 インドパタルガンガ排水処理場の現処理フロー

これまでの調査で、インドの工業団地では、30ルピー/m<sup>3</sup>（50円/m<sup>3</sup>程度）で冷却水が提供されており、排水再利用を実施する際には、これを下回る価格での提供求められる。新しいRO膜の造水コストが113円/m<sup>3</sup>であることを鑑みると、排水再利用を実用化するためには、従来のRO膜に係るコストを1/5程度にまで低減する必要がある。

表 5.1 インド国ムンバイ工業団地排水処理場の放流水質, MBR 処理水質, 冷却水に求められる水質



そこで本研究では、海水淡水化で使い終わった RO 膜（使用済み RO 膜）を適切に処理したものを、途上国の排水再利用プロセスに利用するシステムを提案する。使用済み RO 膜の利用法として、そのまま排水再利用に供する「カスケード利用」と、付加価値を付与したものを供する「アップグレードリサイクル利用」の 2 種類が考えられる。本研究では、上記の 2 種類の方法によって、使用済み RO 膜を排水再利用プロセスに有効利用するシステムを確立するために、以下の研究課題に順次取り組む。

**課題 1：** 使用済み RO 膜を任意の除去性能を持った膜にまで改変する技術の開発

ポリアミド緻密層におけるアミド結合の酸化速度に関する情報を基に、次亜塩素酸接触時の RO 膜脱塩率低下モデル式を開発する。

**課題 2：** 使用済み RO 膜を有効利用するための手法を確立する

**課題 2-1：** 改変した膜のリユース技術を確立

**課題 2-2：** 改変した膜をアップグレードしてリサイクルする技術を確立

**課題 3：** 使用済み RO 膜を利用した排水再利用システムの経済性評価

本研究を推進することで、使用済み RO 膜を新たな用途に活用することで廃棄 RO 膜モジュールが削減され、埋立地の延命につながる。また、安価な改質 RO 膜の出現はアジアの工業地域における安価かつ高品質な再生水の提供につながり、経済と環境が融合する持続可能な都市開発に寄与すること大となる。

### 3. 研究開発方法

#### 3.1 使用済み RO 膜を任意の除去性能を持った膜にまで改質する技術の開発

**目的1:** 使用済みRO膜を任意の除去性能を持った分離膜にまで改質する技術を開発

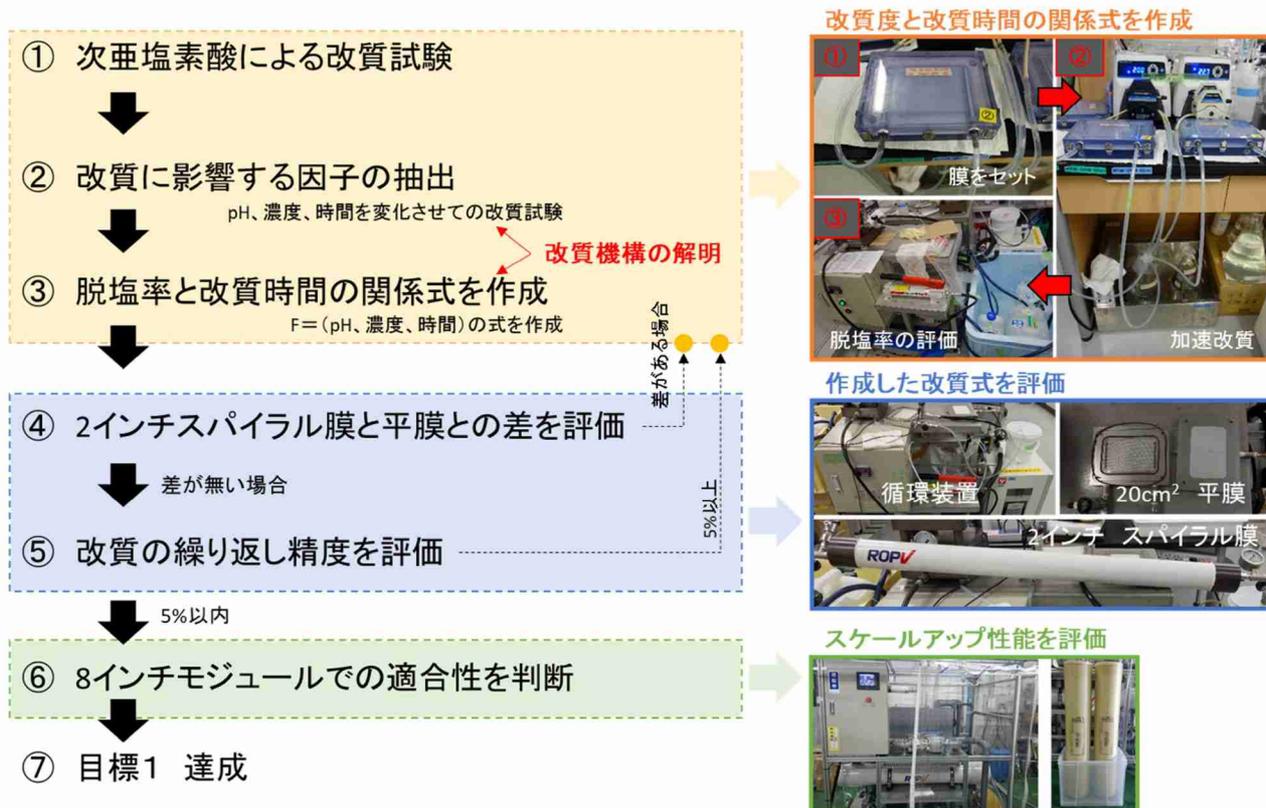


図 6.1 目標達成までのフロー

RO 膜は表層からポリアミド緻密層, ポリスルホン膜層, ポリエチレン不織布層の 3 層構造になっており, 脱塩率は最表層のポリアミドの化学構造に大きく依存する。目標とする脱塩率に改質するためには, 酸化剤 (次亜塩素酸) によりポリアミド鎖を正確に分断する必要がある。本研究では, ①ポリアミド鎖の酸化分解に関与する環境因子の抽出及び②使用済み RO 膜改質モデル式を作成した後に, ③ポリアミド鎖分断メカニズムを解明する。これにより, 任意の脱塩率を持った改質 RO の製造が可能となる (図 6.1)。

使用済み RO 膜を任意の除去性能を持った膜にまで改質するには, 膜表面のポリアミド構造の酸化の程度を制御する技術が必要となる。本研究では, 膜表面に次亜塩素酸 (5,000ppm) を循環接触させた際の, 脱塩率変化を予測する式を作ることを目的として, 以下の手順で研究を実施した。

プラスチックのセル内に使用済み RO 膜を模擬した 10cm × 15cm, 膜面積 0.015m<sup>2</sup> の RO 膜 (DOW-SW) を装着し, 濃度および pH の異なる次亜塩素酸溶液を一定流量, 一定温度の条件で任意の時間, 循環接触した。次亜塩素酸により酸化した膜は, 高圧ポンプを接続したセルに装着し, 圧力 1.5Mpa, 循環流量 15Hz の条件で 3.5%塩化ナトリウム水溶液をろ過した際のろ過前後の電気伝導度を測定することで, 脱塩率を求めた。得られたデータは, 横軸に次亜塩素酸濃度 (C) × 接触時間 (T), 縦軸に脱塩率として表現し, ロジスティック関数として数式化した。

続いて 2 インチのスパイラル膜を用いて上と同様の試験を実施し, 小型平膜で得られたロジスティック曲線がスパイラル膜で得られた改質曲線とを比較することで, スケールアップの影響, およびモジュール形状の影響を検討した。

また、図 6.2 に示すように、中東の海水淡水化プラントで実際に廃棄された 8 インチ膜 (40m<sup>2</sup>) について、改質モデルの適用性を検討した。廃棄膜を中東から日本へ輸送し、海水淡水化評価装置を用いて 5,000ppm、pH11 の条件で次亜塩素酸による改質ならびに脱塩率の評価を実施した。

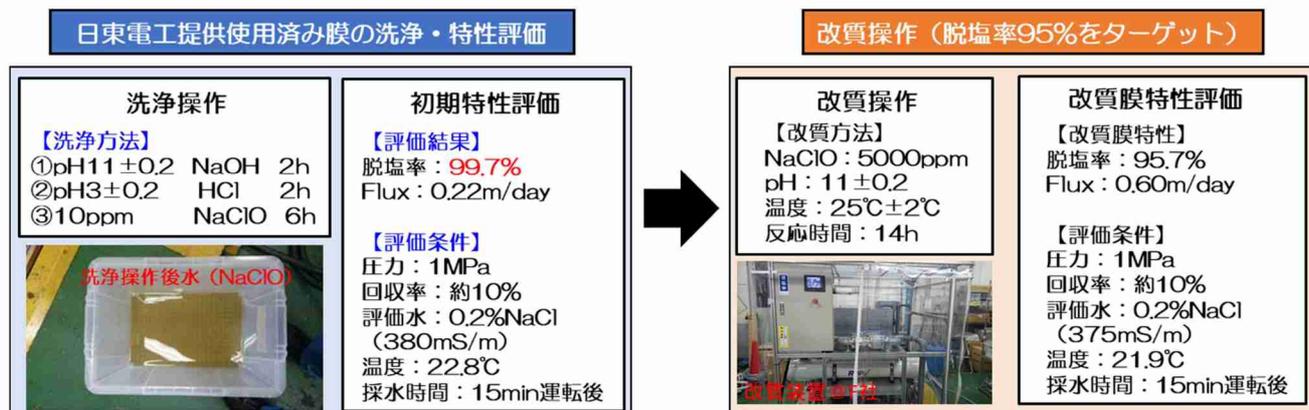


図 6.2 使用した実規模の海水淡水化膜特性

さらに、本研究では次亜塩素酸によるポリアミド構造の酸化機構を明らかにするため、様々な CT 値で改質した RO 膜について、フーリエ変換赤外スペクトル分析 (FTIR) による膜表面の官能基特性の変化、および原子間力顕微鏡を用いて各種官能基の吸着力の変化を測定した。

## 3.2 使用済み RO 膜を有効利用するための手法の確立

### 3.2.1 改質した膜のリユース技術の確立

改質した膜をリユースするためには、どの程度の脱塩率を持った膜が工場排水の処理に適しているのか、明らかにする必要がある。本研究では、以下の方法により、工場排水を冷却水にまで浄化するために必要となる脱塩率を明らかにした。

3.1 で得た改質シミュレーターを参考に、脱塩率 0%から 95%までの平膜を作成した。インドの工場排水を模擬した水として、バチルス MBR 処理後の食品工場 A の排水を採水し、実験室に持ち帰った後に、図 6.3 に示すように、小型膜ろ過実験装置により、ろ過実験に供した。ろ過は、圧力 1.5MPa、循環流量 10Hz で実施した。ろ過前後のサンプルについて、pH、電気伝導度、塩化物イオン濃度、硫酸イオン濃度、アルカリ度、カルシウム濃度、全硬度、イオンシリカ濃度をそれぞれ測定した。また、ろ過中、膜透過水の透過流量を測定することで、各膜の透水性能 (フラックス) を算出した。

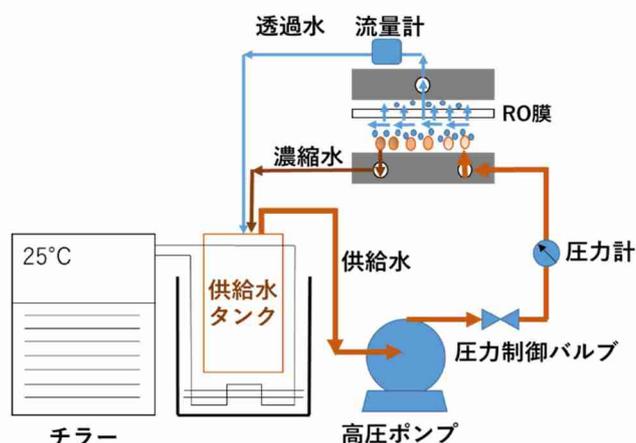


図 6.3 膜ろ過試験装置のイメージ図

### 3.2.2 改質した膜をアップグレードしてリサイクルする技術を確立

使用済み RO 膜の膜表面は、次亜塩素酸により酸化しているため、新膜の表面とは化学的に構造が異なる。本研究では、劣化および改質によって変化した特殊な膜表面の特徴を生かして、図 6.4 に示すように、膜表面に機能性ナノ粒子を保持した膜を開発する。具体的には、酸化によって負の荷電を帯びた膜に対して、ポリエチレンイミン (PEI) をバインダーとして銅ナノ粒子を膜面に強固に保持する技術を確立した。

3.1 で得た改質シミュレーターを参考に、脱塩率 5% から 95% までの平膜を作成した。改質した膜を、さらに分子量 25,000Da、濃度 1wt% の PEI 溶液 (60°C) に 60 分間浸漬した後に、粒径 20nm の銅ナノ粒子を 0.01wt% 含む懸濁溶液に 30 分間浸漬することで、膜面に銅ナノ粒子を付着した。

作成した銅ナノ粒子付着膜の耐バイオフィルム生成特性を評価するために、図 6.5 に示すようにフローセルに膜を装着し、活性汚泥から採取した種菌を人工下水に投入した溶液を 2 日間、循環接触した。循環接触後の膜は、細菌染色剤 (SYTO9) により膜面を染色した後に、蛍光顕微鏡により膜表面の細菌被覆率を算出した。

改質した膜のファウリングポテンシャルを評価するために、富士電機株式会社の B 工場の排水を採水し、ろ過実験に供した。ろ過は、1.5MPa、循環流量 10Hz の条件で、回収率が 80% になるまでろ過を継続した。ろ過過程における透水性能の低下から、各膜のファウリングポテンシャルを評価した。



図 6.4 アップグレードリサイクル試験のフロー

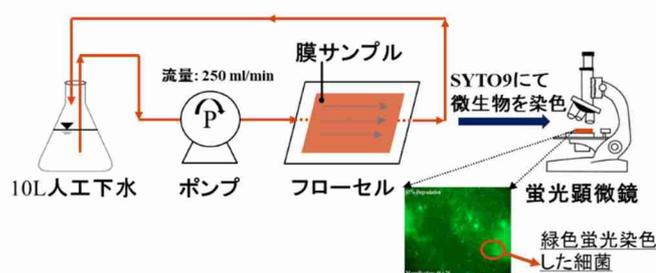


図 6.5 人工下水を用いた抗菌性試験方法

## 4. 結果及び考察

### 4.1 使用済み RO 膜を任意の除去性能を持った膜にまで改質する技術の開発

図 7.1、図 7.2 に次亜塩素酸濃度および pH が改質曲線に与える影響をそれぞれ示す。次亜塩素酸の濃度が変化しても改質曲線の形状が変化しなかったことから、脱塩率は、次亜塩素酸濃度を 1 次関数として含む式で表現されることが明らかとなった。一方で、次亜塩素酸溶液の pH 変化に伴って、改質曲線が大幅に変化した。この結果は、脱塩率を目的変数とする改質曲線は、CT 値だけでなく pH も関数として含むことを示すものである。pH 低下に伴って脱塩率低下が急になったことから、目的とする脱塩率へと改質する際には、穏やかに脱塩率が変化する高 pH 条件での実施が望ましいことが分かった。

図 7.2 から、脱塩率を目的変数、CT 値と pH を変数とする改質曲線を、Logistic 曲線で近似した結果、式(1)が得られた。

$$y = 4.5 + \frac{95.2}{\left(1 + \left(\frac{x}{a}\right)^{10}\right)} \quad \text{式(1)}$$

ここで、y: 脱塩率, x: CT 値, a は pH を変数とする次の式により求める。  $a = 39430 + 1319 \times e^{\left(\frac{pH-8}{0.78}\right)}$

これにより、任意の脱塩率を持った膜に改質するために必要となるCT値ならびにpHを算出できるようになった。

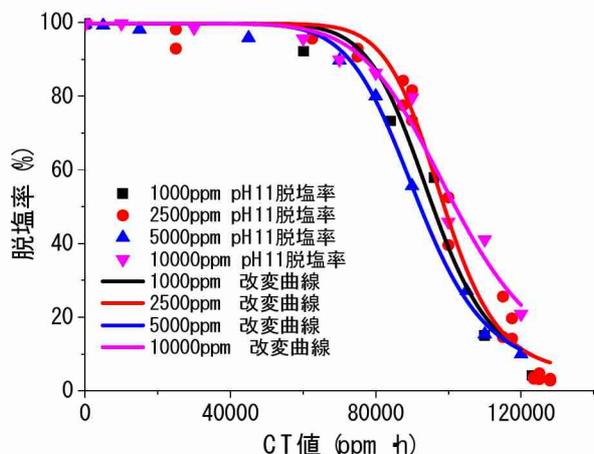


図 7.1 濃度が改質曲線に与える影響

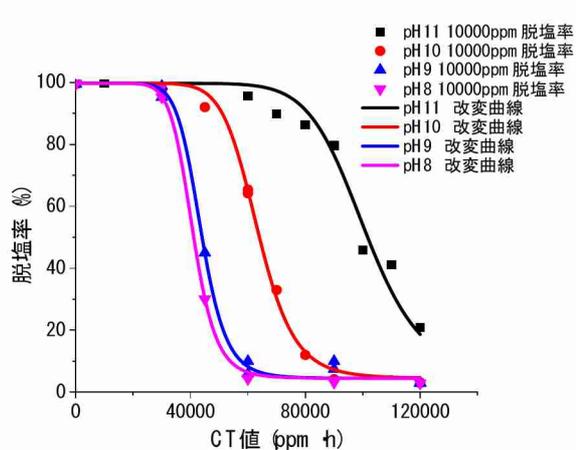


図 7.2 pH が改質曲線に与える影響

上述の検討は新膜を用いての検討である。実際には使用済みの RO 膜を用いて改質することになるため、開発した改質モデル式の使用済み RO 膜への適合性を評価する必要がある。そこで本研究では、3 年間船舶で使用した小型の使用済み RO 膜を入手し、改質曲線を作成すると共に、モデル式への適合性を評価した(図 7.3)。尚、改質にあたって、膜は膜洗浄液 (NaOH 及び HCl 溶液) に 24 時間浸漬し、膜表面に付着した有機物を洗浄している。作成した改質曲線と新膜の改質曲線を比較した結果を図 7.4 に示す。図 7.4 に示したとおり、新膜と使用済み RO 膜の改質曲線はほぼ一致することが分かる。また、部位の異なる使用済み RO 膜を用いても同様に新膜の改質曲線とよく一致した。これらの結果から、使用済み RO 膜においても、新膜と同様に開発した改質モデル式が適用出来ることが明らかとなった。



(a)切断



(b)展開



(c)展開



(d)切り分け

図 7.3 スパイラルモジュールの解体作業

式 (1) の有効性を評価するために、海水淡水化プラントで廃棄された 8 インチ膜モジュールを用いて平膜と同様に改質した結果、図 7.5 に示すように、改質曲線で予想した値とほぼ一致する結果が得られた。以上の結果から、本研究で開発した改質シミュレーターは、8 インチ実規模膜に対して適用出来る、実用性の高いものであることが証明され、改変シミュレーターを利用し、任意の脱塩率の膜から必要脱塩率まで自由に改変できるようになった。

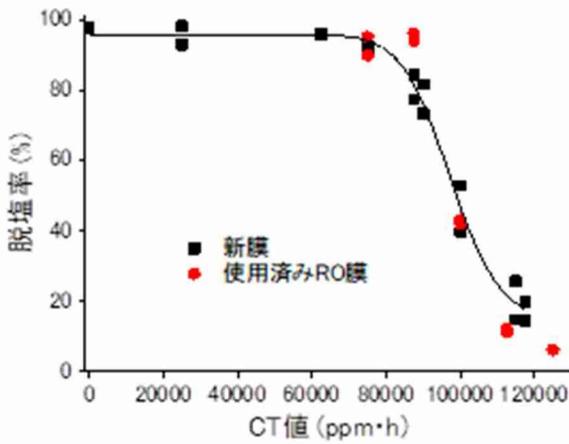


図 7.4 使用済み RO 膜を用いた際の改質曲線

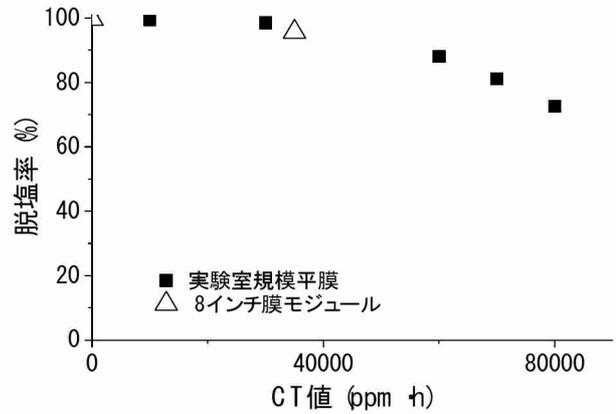


図 7.5 小型平膜と使用済み 8 インチ膜モジュールの改質曲線の比較 (使用済み RO 膜の初期脱塩率は 98%であった)

さらに、次亜塩素酸による膜表面の化学構造変化を検討した結果、ポリアミド構造が段階的に変化する様子を捕らえることに成功した。図 7.6 に RO 膜の酸化メカニズムを示す。具体的には、脱塩率 90%程度でアミド結合が加水分解により切断し、その後、さらに脱塩率 70%程度になるとベンゼン環が破壊され、脱塩率が急激に低下するメカニズムが解明された。また、アミド結合の切断により、カルボキシル基が生成され、膜表面の負荷電が増加することが明らかになった。これらの結果は、次亜塩素酸による酸化により、膜表面の化学構造が大きく変化することを示すものである。本研究により膜表面の化学特性が明らかになったことで、以降に示すナノ粒子の保持手法を確立するに至る。

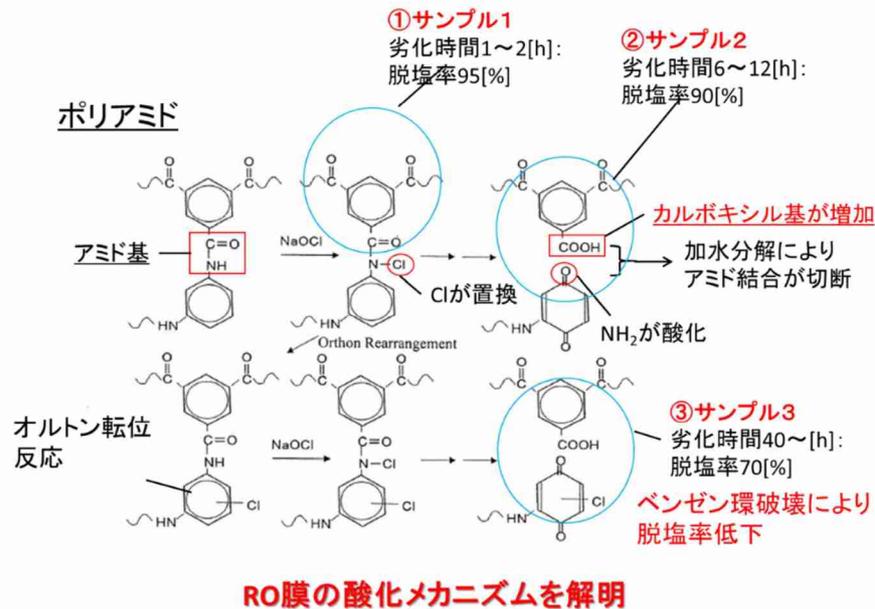


図 7.6 RO 膜表面の酸化メカニズム

## 4.2 使用済み RO 膜を有効利用するための手法の確立

### 4.2.1 改質した膜のリユース技術の確立

水質基準を達成するために必要となる脱塩率を表 7.1 に、供給水水質及び各脱塩率の改質 RO 膜の透過水水質を図 7.7~ 図 7.10 に示す。図中、脱塩率 0%は供給水水質を示す。また、図中において矩形で囲んだ部分は基準値を満たす範囲を示し、矩形がない場合は供給水水質がすでに基準値を満たしていることを示す。図 7.9, 図 7.10 から、アルカリ度、カルシウム、全硬度は、既に MBR 処理水が冷却水基準を満たしていた。一方で、図 7.7, 図 7.8 に示す電気伝導度、塩化物イオン、硫酸イオンについては、MBR 処理水中には水質基準を超える濃度で含まれていた。表 7.1 中、冷却水質基準にまで浄化するために必要な脱塩率を検討した結果、電気伝導度は脱塩率 48%, 塩化物イオンは脱塩率 20%, 硫酸イオンは脱塩率 20%となった。このうち、最も高い脱塩率を必要とした電気伝導度を基準に考えると、MBR 処理水を冷却水にまで処理するためには、48%以上の脱塩率が必要となることが明らかになった。電気伝導度の低減には RO 膜以外に低減方法が存在しないが、ある程度劣化が進んだ使用済み RO 膜でも簡単に電気伝導度を低減できることが示された。また、脱塩率 48%における改質 RO 膜の純水透水フラックスは 4.7m/day であり、低圧 RO 膜の 4 倍程度高いことが明らかになった。4 倍の透水性能があることから、必要とする膜モジュールの本数を従来の 1/4 にまで低減できることが分かった。これにより、従来よりも建設コストを大幅に低減できる可能性が示された。

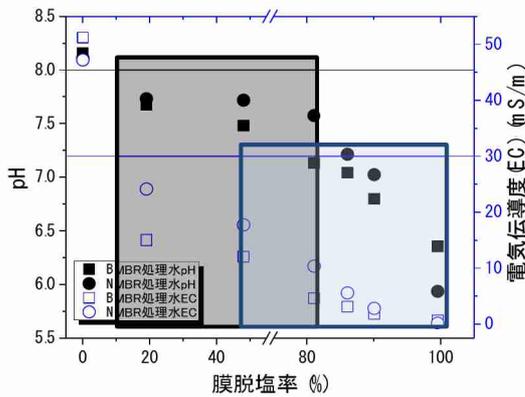


図 7.7 pH (左軸) と電気伝導度 (右軸)

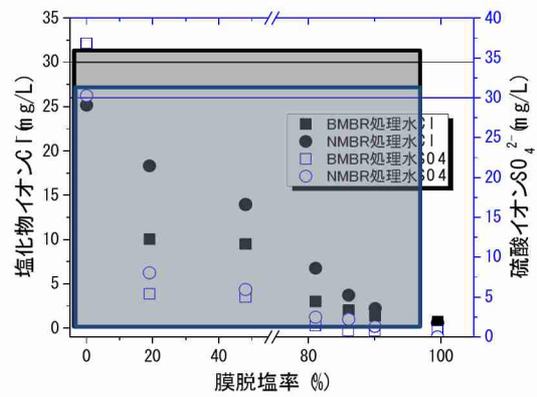


図 7.8 塩化物イオン (左軸) と硫酸イオン (右軸)

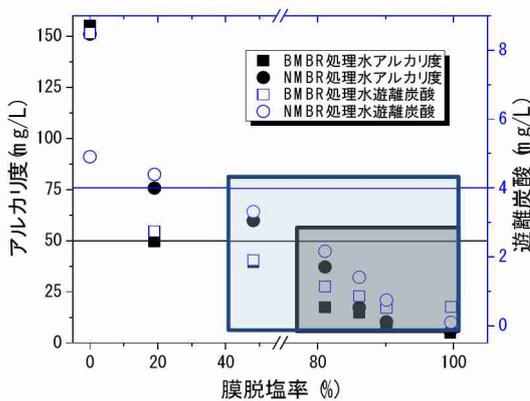


図 7.9 アルカリ度 (左軸) と遊離炭酸 (右軸)

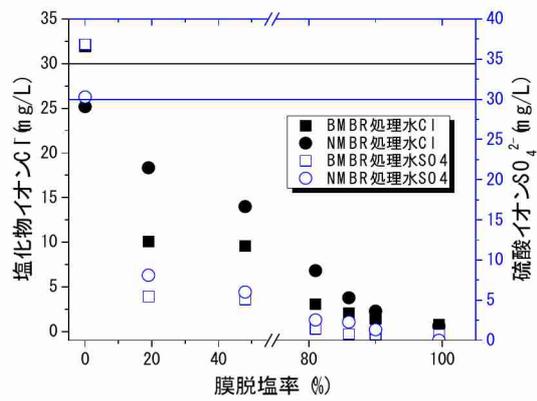


図 7.10 カルシウム硬度 (左軸) と全硬度 (右軸)

表 7.1 各種項目の水質基準を達成するために必要となる脱塩率

参考資料: 日本冷凍空調工業会で定めた冷却温調補給水水質基準

基準値項目 単位	pH	電気伝導 度 (mS/m)	塩化物 イオン (mg/L)	硫酸 イオン (mg/L)	アルカリ度 (mg/L)	カルシウム 硬度 (mg/L)	全硬度 (mg/L)	イオン状 シリカ (mg/L)
水質基準	7~8	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 50	≤ 50	≤ 70	≤ 30
必要脱塩率	20%~ 90%	48%	20%	20%	—*	—*	—*	—*

\*原水が基準を満たす

#### 4.2.2 改変した膜をアップグレードしてリサイクルする技術を確立

4.1 で明らかにしたように、RO 膜表面は、次亜塩素酸の接触継続に伴って、徐々に表面の化学特性が変化する。この化学特性の変化を利用して、本研究では、耐バイオフィーム特性を有する銅ナノ粒子を使用済み RO 膜に強固に保持する技術を開発する。

図 7.11 に各コーティングプロセスにおける RO 膜表面のゼータ電位の変化を示す。次亜塩素酸に接触することで、新膜と比較してゼータ電位が低下する様子が観察された。これは、アミド結合の切断によりカルボキシル基が生成するメカニズムと一致するものである。カチオンポリマーである PEI 溶液に膜を浸漬することで、膜表面のゼータ電位はプラスの値へと変化した。膜表面が PEI により被覆されたことを示すものである。ただし、正荷電は脱塩率の低下に伴って上昇し、脱塩率 65%の膜は新膜と比較して 2 倍程度、高い電荷を示した。この結果は、次亜塩素酸により酸化されることで、より多くの PEI ポリマーが膜表面に付着することを示すものである。また、PEI 溶液浸漬前の負荷電と PEI 浸漬後の正荷電に相関がないことから、ここで付着した PEI ポリマーは、荷電吸着によるものではないと予想される。PEI 中には多くの水酸基が存在することから、恐らく水酸基やアミド基と膜表面のカルボキシル基が水素結合を形成することで、膜表面に PEI が定着したものと予想する。膜表面が次亜塩素酸によって酸化されるに従って、PEI と水素結合を形成するためのカルボキシル基が増加するため、より脱塩率が低い膜で、PEI が多く定着したと考える。

さらに、PEI コーティングした膜を銅ナノ粒子懸濁液に浸漬することで、膜表面のゼータ電位は一律の +3 mV を示した。この結果は、膜表面に存在する PEI に、均一的に銅ナノ粒子が保持されたことを示すものである。保持される銅ナノ粒子の量は、PEI の定着量と比例することから、より低い脱塩率の膜で多くの銅ナノ粒子が保持されたと予想できる (図 7.12)。

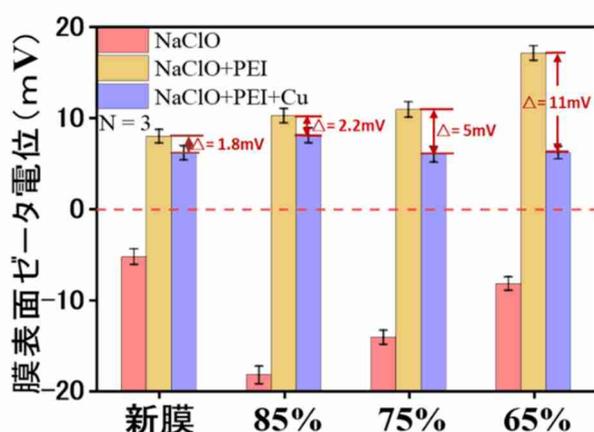


図 7.11 膜表面のゼータ電位の変化

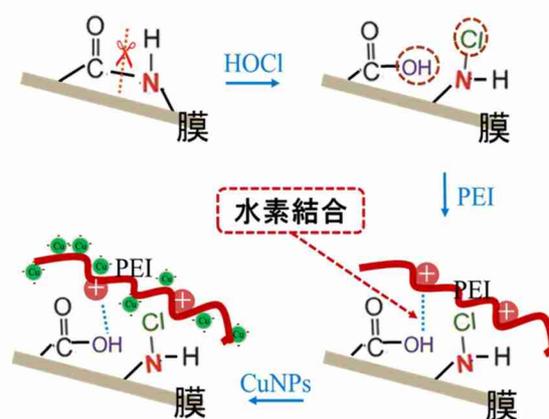


図 7.12 銅ナノ粒子の固定機構 模式図

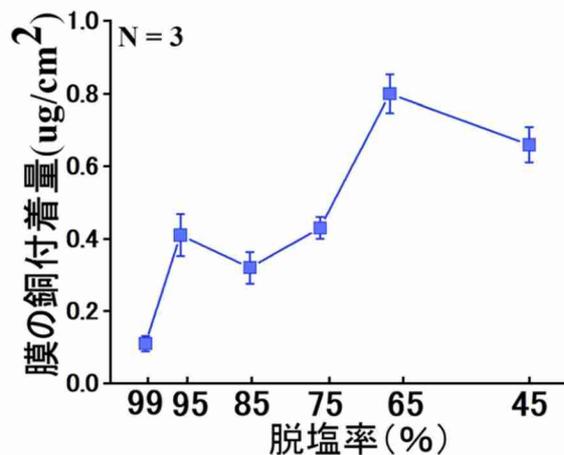


図 7.13 膜表面に付着していた銅ナノ粒子量

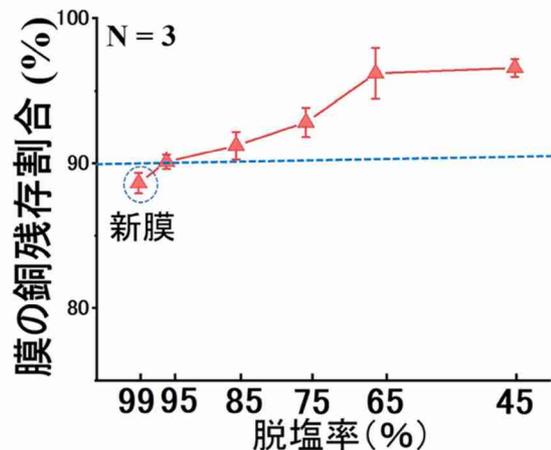


図 7.14 高剪断条件下での銅ナノ粒子残存量

銅ナノ粒子の保持量を酸による溶出試験で評価した結果 (図 7.13), 脱塩率が低下するほど, 保持された銅ナノ粒子が多いことが明らかになった。さらに, 表面に剪断流を発生させた場合においても, 脱塩率が低い膜において, 銅ナノ粒子が強固に保持され, 膜からの物理的溶出が少ないことが明らかとなった (図 7.14)。脱塩率 65%の膜では, 97%以上の銅ナノ粒子が膜面に保持されることが明らかとなった。これらの結果は, 新膜ではなく, 酸化された膜でのみ発現する特性であり, 使用済み RO 膜が有する有意な特徴と言える。

銅ナノ粒子を保持した膜の耐バイオフィーム特性を評価した結果, 銅ナノ粒子の保持によって, 有意にバイオフィーム形成量が減少することが示された。さらに, より多く銅ナノ粒子を保持する脱塩率が低い膜について, 高い耐バイオフィーム特性が見られた (図 7.15, 図 7.16)。

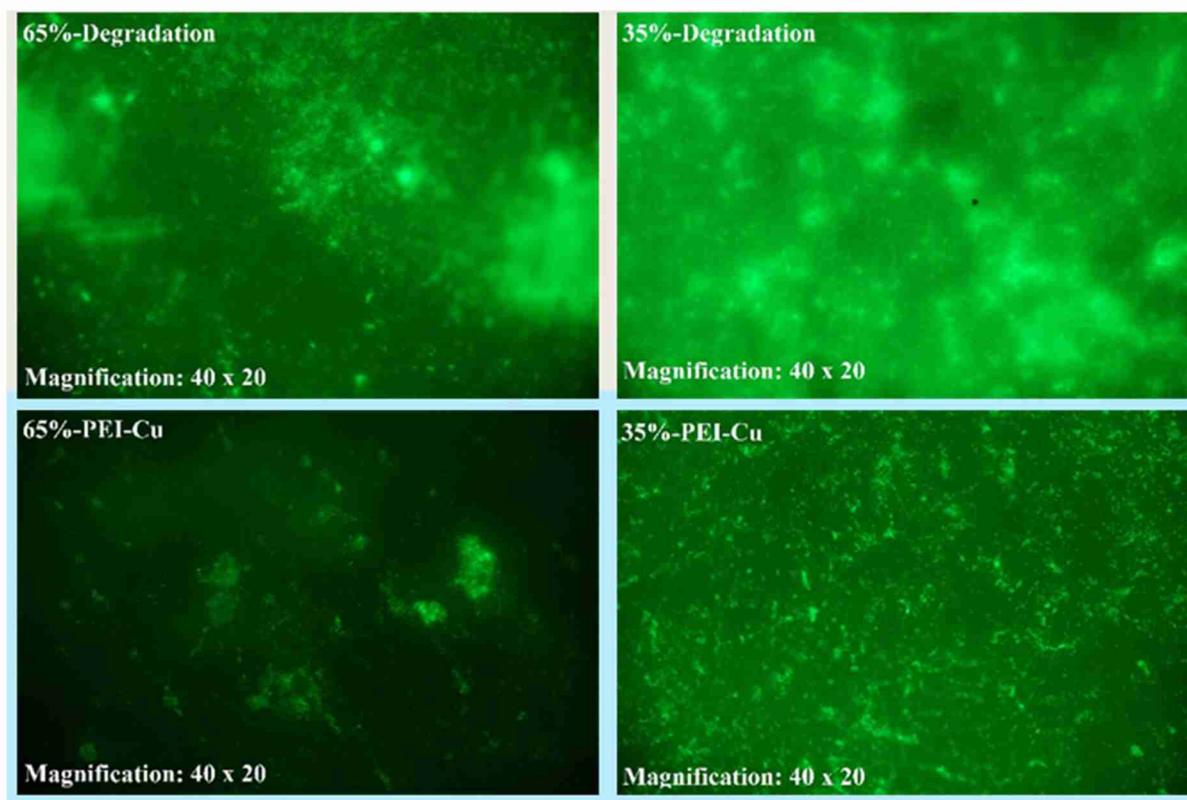


図 7.15 銅ナノ粒子の有無によるバイオフィーム形成度の違い  
(上) 参照膜, (下) 銅ナノ粒子固定膜

以上の結果から、本研究で開発した銅ナノ粒子を保持する手法を用いることで、使用済み RO 膜に“耐バイオフィーム特性”を付与することに成功した。尚、ここで開発した手法は、負電荷を有する粒子であればどのような粒子に対しても膜表面に保持出来る。様々な機能を持ったナノ粒子を膜表面に保持することで、新しい機能を RO 膜に簡単に付与できる技術の開発に成功した。

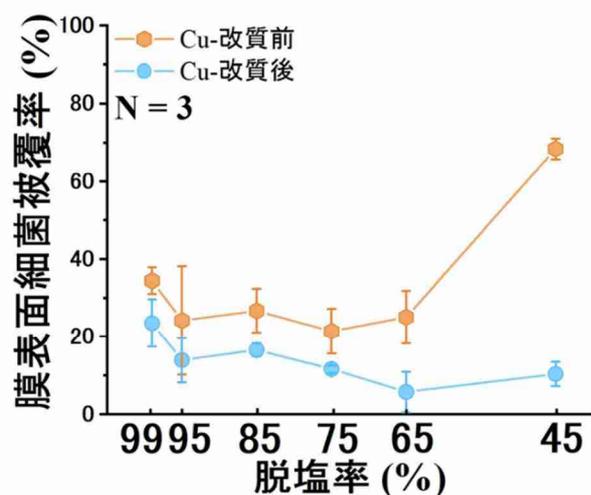


図 7.16 膜表面の細菌被覆率

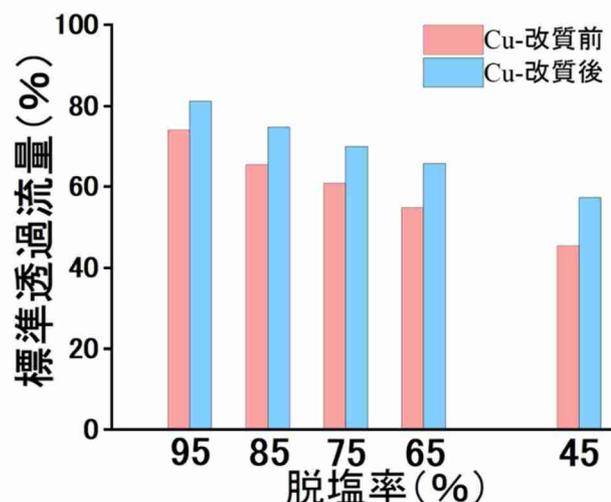


図 7.17 ファウリングによる純水透水性の低下率

銅ナノ粒子を保持した膜を用いて、ファウリングポテンシャルを測定した結果を図 7.17 に示す。銅ナノ粒子保持によって耐バイオフィーム性能が付与出来ただけでなく、膜ファウリングの進行度を 20%程度低減出来ることが明らかとなった。恐らく、銅ナノ粒子や PEI により、膜表面がより親水化したことが原因と考えられる。

表 7.2 ファウリング実験時に採水した膜透過水の水質

水質分析項目 (除去率)	電気伝導度	TOC	全窒素	陰イオン			陽イオン				
				Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	K	Na	Ca	Mg	Si
95%-改質前	91%	95%	81%	80%	86%	99%	93%	86%	99%	100%	79%
95%-改質後	93% ↑	95%	81%	94% ↑	97% ↑	99%	96% ↑	94% ↑	99%	100%	82% ↑
85%-改質前	84%	94%	74%	79%	84%	99%	83%	76%	96%	99%	56%
85%-改質後	89% ↑	94%	77% ↑	93% ↑	96% ↑	99%	91% ↑	90% ↑	98% ↑	100% ↑	69% ↑
75%-改質前	77%	94%	71%	76%	72%	96%	78%	67%	95%	98%	45%
75%-改質後	88% ↑	94%	75% ↑	93% ↑	94% ↑	99% ↑	89% ↑	89% ↑	97% ↑	100% ↑	62% ↑
65%-改質前	60%	90%	51%	65%	52%	93%	63%	48%	82%	82%	42%
65%-改質後	84% ↑	93% ↑	73% ↑	89% ↑	93% ↑	98% ↑	87% ↑	85% ↑	96% ↑	100% ↑	54% ↑

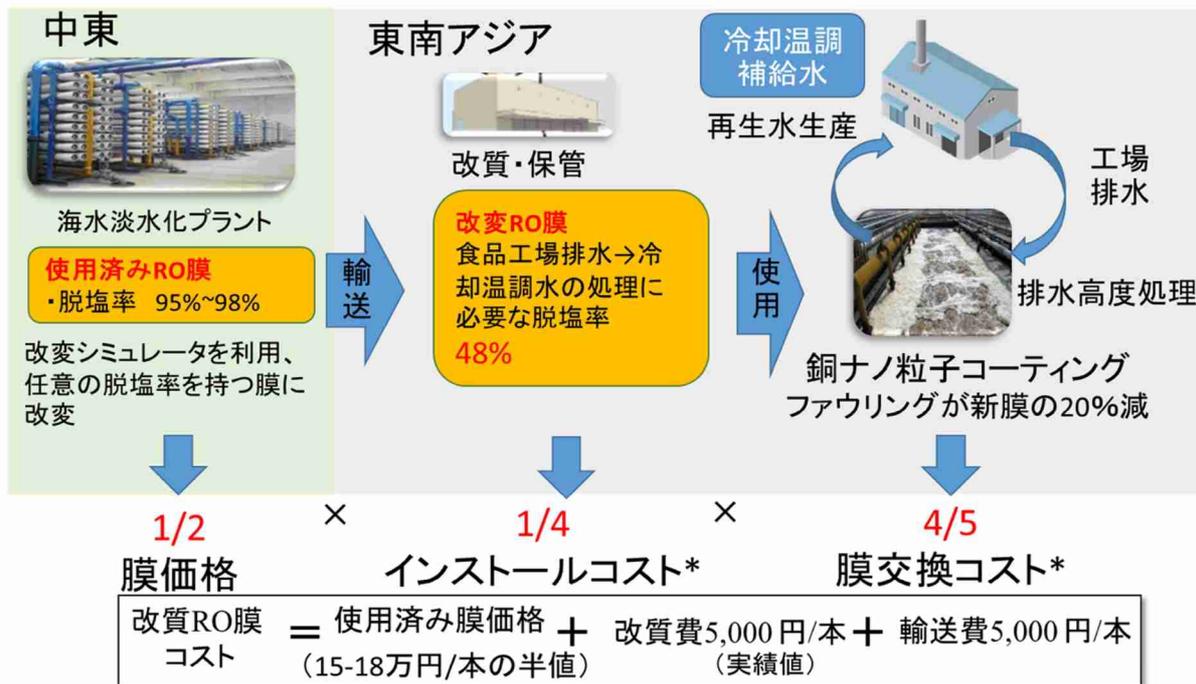
また、ファウリングポテンシャル試験時に、膜透過水を採水し、水質を測定した結果を表 7.2 に示す。銅ナノ粒子の固定によって、電気伝導度を含む水質が一様に向上していることが分かる。特に、塩化物イオンや硝酸イオンの除去率向上が見られ、次亜塩素酸により酸化・分解したアミド結合部分が PEI によって再度架橋された可能性が示唆される。特に脱塩率の低下が 65%程度にまで進行した膜において、大幅な除去率の向上が観察された。以上の結果から、銅ナノ粒子の保持プロセスにより、膜面の損傷も修復され、より高い除去性能を持った膜にまで改質できることが示された。

### 4.3 使用済み RO 膜を利用した排水再利用システムの経済性評価

本研究により、使用済み RO を工場排水の再利用に利用するためのプロトコル確立に成功した。具体的には、以下に示す手順で、工場排水処理に適した膜を排水処理場に提供する。

1. 海水淡水化プラントで利用し終わった膜を手に入れ、東南アジアの工場まで輸送する。
2. 工場の RO 膜プラントに使用済み RO 膜を設置し、脱塩率 48%になるまで次亜塩素酸を流通する。なお、改変にあたっては、改変シミュレーターにより、次亜塩素酸の接触に必要な時間、pH 等を算出する。
3. 続いて PEI 溶液、銅ナノ粒子懸濁液をそれぞれ流通し、膜表面に銅ナノ粒子を付与した耐バイオフィルム特性を有する膜に改変する。

膜の改変プロセスは、モジュールのまま実施できるため、大幅な工程の削減が達成でき、コストの削減に繋がる。最後に、各段階でのコスト削減量を試算することで、全体でのコスト削減効果を試算する。



➡ RO膜コスト: **1/10程度 (12円/m<sup>3</sup>)** \*前処理でMBRを導入した場合  
**経済的な有効性を確認**

図 7.18 コスト削減効果

図 7.18 に各プロセスにおける費用削減効果をまとめた結果を示す。本研究では、使用済み RO 膜の入手の際に、新膜の半額 (15- 18 万円程度) で引き取れることを想定している。引き取った膜の改質に係るコストは、どの薬品も安価であり、次亜塩素酸溶液、PEI 溶液、ナノ粒子のために 5000 円/本-Mo とした。また、中東から東南アジアへ使用済み RO 膜を輸送する際に係る費用を調べた結果、コンテナを利用したとすると、1 本あたり 5,000 円程度で輸送できることが分かった。以上から、膜の入手・改質にかかるコストは、約 1/2 となった。

膜を設置する際には、膜の透水性能が大きく影響する。脱塩率 48% にすることで透水性能が 4 倍に増加したことから、必要な膜の量は 1/4 に出来るものと想定する。これにより、膜を導入する際のイニシャルコストも 1/4 に低減できる。

また、銅ナノ粒子を固定することで膜ファウリングが 20% 低減出来たことから、膜交換に係るメンテナンスコストも 20% 低減できるものと予想する。

以上の結果から、膜価格、設置費用、メンテナンス費用がそれぞれ新膜の 1/2, 1/4, 4/5 に低減できることから、合計で 1/10 程度にまでコストを低減出来る可能性が示された。新膜にかかるコスト (120 円/m<sup>3</sup>) を考慮すると、使用済み RO 膜約 12 円/m<sup>3</sup> となり、前処理で必要となる MBR のコスト (25 円/m<sup>3</sup>) を含めても、十分にインドの工業団地の提示額 (40 円/m<sup>3</sup>) を下回ることが示された。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

#### 1. RO 膜の酸化機構を解明

これまで RO 膜が塩素により劣化する機構は様々に提案されてきたが、いつ、どのようにポリアミド構造が破壊されるのかについては本研究によりはじめて明らかとなった。40 時間をかけてオルトン転位反応が進行し、47 時間でポリスルホン層が露出することを示し、従来から観察されていたオルトン転位反応は、非常にゆっくりと進行する反応であることを明らかにした。この情報を元に、ポリアミドポリマーを改良することで、耐塩素性 RO 膜開発の加速が期待される。

#### 2. 酸化された RO 膜の表面官能基と吸着力の定量化に成功

RO 膜の劣化が進行するに伴って膜表面はより親水性が増加する傾向が観察され、ヒドロキシル基が膜構造中の塩素基と水素結合により結合することが明らかになった。多糖類による RO 膜のファウリング機構が明らかになったことから、耐ファウリング機能を持った RO 膜の開発が期待出来る。

#### 3. 非破壊で銅ナノ粒子の膜面への固定化に世界で初めて成功

RO 膜表面には、膜面の汚染防止を目的として高い剪断力が常時付加されるため、グラフト重合などの化学的な方法以外では、粒子を膜面に保持することは極めて難しかった。一方で、化学的な方法により膜面を改質するには膜モジュールの解体が不可欠であり、非破壊で膜面に粒子を保持する方法が求められていた。本研究において、膜面の官能基特性を明らかにしたことをきっかけとして、膜面に出現したカルボキシル基に PEI ポリマーを水素結合させることで、膜面へのナノ粒子の固定に成功した。また、固定した粒子は高い剪断力を付加しても剥がれることはなく、世界で初めて、モジュールのまま膜を改質する技術の開発に成功した。

### (2) 環境政策への貢献

#### 1. リユース技術の確立

これまで廃棄されていた使用済み RO 膜の価値が認識され、他の水処理工程においてその価値を有効に利用できる可能性が示された。特に、廃棄される RO 膜はカスケード利用先でも、十分に必要性能を満たすこ

とを確認した。この結果は、廃棄される RO 膜には産業的な価値があることを示すものであり、今後は、カスケード利用の推進を目的とした事業展開も期待出来る。

## 2. リサイクル技術の確立

カスケード利用では、上位の商品価格よりも下位の商品価格の方が低くなることが多く、商業的に継続することが困難な場合も想定しうる。しかしながら、本研究で開発した、使用済み膜に機能性ナノ粒子を固定する手法を適用することで、使用済み RO 膜の商品価格を下げず、さらには機能付加によってより高い価格で市場に投入出来る可能性が示された。今後、益々使用済み RO 膜を中心とした国際マーケットを構築出来るものとして期待する。

## 3. 実用化

インド工業団地の下水処理施設から排出される汚水に対して、冷却水レベルにまで浄化する技術を確認した。経済的にも合理性が高いことから、今後は日本のエンジニアリング企業と協働で本システムの導入を進めると共に、他のアジア地域にも横展開を進めたい。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

### 1. インフラ海外展開の促進による国内企業の活性化

将来的に国内需要が頭打ちになる中、これまで培ってきた我が国の優れたインフラを海外に輸出・展開することが、成長戦略の一つとして打ち出されている。本研究は、日本が世界的に高いシェアを有する海水淡水化膜の静脈部分を検討したものであり、今後、顕在化する廃棄物に対する課題を解決することで、動脈としての海水淡水化膜の流通も促進されるものと考えている。国内企業の活性化への寄与は大きいと予想する。

### 2. 新たな産業の創出

これまで廃棄されていた使用済み RO 膜の価値が認められ、さらにはその価値を向上する手法の開発に成功した。この結果は、使用済み RO 膜の流通ならびに再生にかかる、新たな産業の創出に繋がるものと期待する。特に、産業廃棄物処理の末端である埋立処分施設の管理を担う法人数社から、本技術に関する問い合わせを頂いている。今後は、廃棄物産業とも連携しながら、新たな産業を創出に向けて、技術移転を進めて行きたい。

### 3. 国内企業の海外展開支援

多くの国内企業は、海外での工場建設にあたって、水に対するリスクを危惧している。特に水不足による工場の停止は、多大な損失につながるため、安定した水源、水質の確保が必要とされている。背景で述べた様に、アジア地区では、ほとんどの地域において、水資源不足が日本企業の海外進出にあたって足枷となっており、安価かつ高品質な排水再利用システムの構築は、国内企業の海外展開を支援する上でも、極めて重要な施策といえる。今後は、本研究を協働してきたエンジニアリング会社と協力することで、アジア地域での工場排水再生システムを普及させ、国内企業の海外移転の支援に繋げたい。

## 6. 国際共同研究等の状況

本研究費で研究を実施するために、北京師範大学より留学生を本学の修士課程に受け入れた。

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

1. Noriyuki Inoue, Akio Yonezu, Yousuke Watanabe, Hiroshi Yamamura and Baoxing Xu : Prediction of Asymmetric Yield Strengths of Polymeric Materials at Tension and Compression Using Spherical Indentation, J. Eng. Mater. Technol., 139(2), 2017.
2. Shouichi Iio, Akio Yonezu, Hiroshi Yamamura, Xi Chen, Xi Chen, Deformation modeling of polyvinylidenedifluoride (PVDF) symmetrical microfiltration hollow-fiber (HF) membrane, Journal of Membrane Science, 497 429-429, 2016.

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

### (2) 口頭発表(学会等)

1. Xi CHEN, Hiroshi YAMAMURA, Yoshimasa WATANABE: Renovation of disposed reverse osmosis (RO) membrane by copper nanoparticles coating to fouling-resisted membrane, Water and Environment Technology Conference 2017, Japan Society on Water Environment, 22th-23th July 2017.
2. 山村寛, PAN Peng, 渡辺義公: 固体3次元励起スペクトル分析による非破壊膜ファウリング解析, 日本水環境学会シンポジウム講演集, 20th, 279 - 280, 2017.
3. 山村寛, 隋鵬哲, 渡辺義公, 田口和之, 平岡睦久: バチルス優先化によるMBRの膜ファウリング抑制効果, 下水道研究発表会講演集, 54th, 218 - 220, 2017.
4. 安保佳祐, 宮本和典, LIU Ze, 山村寛, 米津明生: 原子間力顕微鏡によるRO逆浸透膜のファウリングメカニズムの解明, 日本機械学会関東支部総会・講演会講演論文集(CD-ROM), 23rd ROMBUNNO.OS0401 - 05 2017年3月.
5. LIU Ze, 山村寛, SUI Pengzhe, 渡辺義公: 使用済みRO膜を用いた工場排水を冷却温調補給水として再生する生産システムの開発, 日本水環境学会年会講演集, 51st, 69, 2017年3月.
6. 宮本和典, 安保佳祐, LIU Ze, 山村寛, 米津明生: 海水淡水化用逆浸透膜のAFMナノ吸着力測定, 応力・ひずみ測定と強度評価シンポジウム講演論文集, 48th, 21 - 26, 2017年1月.
7. 劉沢, 山村寛, 渡辺義公: 使用済みRO膜を用いた工場排水再生水生産システムの開発, 環境工学研究フォーラム講演集, 53rd, 19, 2016年12月.
8. 山村寛, 藩鵬, 藩鵬, 貝谷吉英, 渡辺義公: 固体3次元励起蛍光スペクトル法による膜ファウリング物質の非破壊一連続観察, 環境工学研究フォーラム講演集, 53rd, 18, 2016年12月.
9. 山村寛, 藩鵬, 渡辺義公: 固体3次元励起蛍光分析法(solid-fEEM)による膜ファウリング物質の非破壊解析, 全国会議(水道研究発表会)講演集, 2016, 378 - 379, 2016年10月.

10. 安保佳祐, 宮本和典, 劉澤, 山村寛, 米津明生, AFM を用いた水処理用逆浸透膜のナノ吸着力測定, 日本材料学会関東支部学生研究交流会, 2016年10月29日 早稲田大学
11. 隋鵬哲, 山村寛, 米津明生, 福増悠貴, 渡辺義公: 中空糸膜の鉛直方向機械振動による膜ファウリング抑制手法の開発, 下水道研究発表会講演集, 53rd, 220 - 222, 2016年7月.
12. Ze LIU, Hiroshi Yamamura, Yoshimasa Watanabe: Reuse of disposed RO membranes for industrial effluent treatment, Water and Environment Technology Conference 2016, Japan Society on Water Environment, 27th-28th August 2016.
13. 劉沢, 山村寛, 大内東, 渡辺義公: 使用済み RO 膜を用いた管理型埋立地浸出水に含まれるホウ素除去プロセスの開発, 日本水環境学会年会講演集, 50th, 17, 2016年3月.

### (3) 知的財産権

- 1) 山村 寛, 糸川 和芳, 中田 栄寿, 井上 公平: 富士電機株式会社; 「有機膜の改質方法, 改質有機膜, 及び改質装置」, 特許第 5908185 号, 平成 29 年 4 月 1 日

### (4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 「雨たす膜」(主催: 雨水市民の会, 2018年2月22日, 雨水市民の会事務局, 観客約15名)にて講演

### (5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

### (6) その他

1. The WET Excellent Presentation Award  
Ze LIU, Hiroshi Yamamura, Yoshimasa Watanabe: Reuse of disposed RO membranes for industrial effluent treatment, Water and Environment Technology Conference 2016, Japan Society on Water Environment, 27th-28th August 2016.
2. 日本非破壊検査協会 SSE シンポジウム 学生優秀発表賞  
宮本和典, 安保佳祐, 劉澤, 山村 寛, 米津明生, 海水淡水化用逆浸透膜の AFM ナノ吸着力測定, 日本非破壊検査協会, 第 48 回応力・ひずみ測定と強度評価シンポジウム, pp. 21-26, 日本非破壊検査協会亀戸センター (2017-1) 1/21
3. 日本材料学会関東支部学生研究交流会 優秀講演賞・ポスターセッションの部  
安保佳祐, 宮本和典, 劉澤, 山村寛, 米津明生, AFM を用いた水処理用逆浸透膜のナノ吸着力測定, 日本材料学会関東支部学生研究交流会, 2016年10月29日 早稲田大学

### 8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

## III. 英文 Abstract

## Application of Used Reverse Osmosis Membrane to Reclamation of Industrial Wastewater in Emerging Countries

Principal Investigator: Hiroshi YAMAMURA  
Institution: Faculty of Science and Engineering, Chuo University  
1-13-27, Bunkyo-ku, KAsuga, Tokyo 112-8551, JAPAN  
Tel: +81-3-3817-7257 / Fax: +81-3-3817-7257  
E-mail: yamamura.10x@g.chuo-u.ac.jp

## [Abstract]

Key Words: Sea water desalination, Water reuse, Upgrade-recycle, Degradation model, Wastewater treatment, Water environment in emerging countries

Recent years, the application of reverse osmosis (RO) membranes for desalination has been spreading all over the world because of the increasing freshwater demand. However, the disposal of the used membrane (used RO membrane) is becoming an obvious problem. Most of the used RO membranes are currently being disposed as landfill waste or being illegally dumped without any treatment. It is therefore necessary to promote the 3Rs (Reduce, Reuse, and Recycle) for used RO membranes to form a sustainable society.

Since industrial areas in developing countries are often built on high grounds that are lack of water, wastewater reuse is drawing attention as a new water resource. In the case of reusing wastewater as cooling water, a desalination process is necessary. Usually NF/RO membranes are used for the desalination process. Nevertheless, it is extremely difficult to apply the reuse process in developing countries because the NF/RO membrane is too expensive. Thus, there has a high demand for inexpensive NF/RO membranes in industrial areas of these countries.

In view of the above background, in this research, we propose to use the used RO membranes for industrial waste water reuse in developing countries by modifying the used RO membranes moderately with sodium hypochlorite and adding functions suitable for subsequent applications.

Firstly, a modification simulator was developed to modify the used RO membranes with an arbitrary salt rejection ratio. Based on the fitting result using sodium hypochlorite concentration  $C$ , pH, modification time  $T$  as parameters, it was found that the salt rejection ratio is a function of sodium hypochlorite concentration  $C$  and modification time  $T$  and pH. Besides, the mechanism of modification was clarified to be the formation of carboxyl groups after amide bonds are oxidized by sodium hypochlorite.

Secondly, the salt rejection rate required for treating food factory waste water to cooling water was determined. It was found that a membrane with a salt rejection rate of at least 48% is required to decrease the electrical conductivity to the cooling water standard.

Thirdly, used RO membranes were successfully coated by copper nanoparticles on the surface for the first time in the world, by sequentially immersing the used RO membranes in the PEI solution

and the copper nanoparticle suspension. It also showed that this kind of coated membrane possesses biofilm resistance properties.

Fourthly, it was clarified that the cost of using the modified used RO membranes developed in this research for wastewater reuse in developing countries would be suppressed to 1/10 as compared with the case of using new membranes.