

5年間海水淡水化施設で使用した RO 膜の膜性能および物理化学的構造の評価 ー長期間の使用により膜性能が劣化する原因を解明するー

鈴木 祐麻

山口大学大学院理工学研究科

概要 世界各地の淡水資源の枯渇や水質悪化に伴い、塩を含む種々の汚染物質に対して高い除去率を示す逆浸透膜(RO 膜)の重要性は今後更に高まることが予想される。しかし、長期間海水淡水化施設で使用される間に少しずつ進行する活性層(ポリアミド層)の物理化学的構造の変化、そしてこれらの構造の変化が膜性能に及ぼす影響に関しては、重要であることは十分に認識されているにも関わらず知見は非常に乏しい。このことを踏まえ、本研究の最終目的は、長期間の使用に伴う RO 膜の物理化学構造の変化および膜性能の評価を行うことで膜性能の変化の原因に関する知見を得ることである。

今回対象とした RO 膜は FilmTec 社の芳香族ポリアミド系複合膜 SW30HR-380 である。海水淡水化施設で長期間使用したエレメントから切り取った平膜を、EDTA とクエン酸で繰り返し洗浄することで目詰まり物質を除去した(“Used 膜”)。そして、Osmonics 社の SEPA CF 平膜試験セルを用いて、Used 膜および未使用の SW30HR-380 エレメントから得た平膜(“Virgin 膜”)の pH6.5 における水透過性および H_3BO_3 、NaCl、そして NaNO_3 の除去率を評価した。また、ファウリングの膜性能への影響を評価するため、代表的な溶存有機化合物としてアルドリッチフミン酸をファウリング物質として選択してろ過実験を行った。実験結果およびモデリングによる考察から下記の知見が得られた。

- Virgin 膜と Used 膜の水接触角はそれぞれ 38 ± 9.3 度と 11 ± 2.2 度($n=4$)であり、長期間の使用の間に膜表面の親水性が低下していることが分かった。この要因としては、親水性を高めるために New 膜の表面コーティングに使用されている PVA が長期間の使用の間に減少していることが考えられた。
- RBS により Used 膜を分析した結果、Used 膜のポリアミド層の元素組成は $\text{C}_{0.45}\text{H}_{0.30}\text{O}_{0.12}\text{N}_{0.091}\text{Br}_{0.039}$ であり、 $\text{Br}/\text{N}=0.43$ に相当する非常に高い濃度の Br が検出された。これは、海水淡水化施設においてバクテリアによる目詰まりを抑制するために前処理として添加されている NaOCl が海水に含まれる Br と反応して生成した HOBr ($\text{HOCl} + \text{Br}^- = \text{HOBr} + \text{Cl}^-$) がポリアミドと反応した結果と考えられた。
- Used 膜の膜性能(水透過流束、溶質除去率、ファウリングのしにくさ)は Virgin 膜より低下していた。また、 Ca^{2+} を添加した透過実験では、時間経過に伴い RO 膜の水透過流束は低下した。これは、 Ca^{2+} がポリアミド内の負電荷とアルドリッチフミン酸の負電荷を架橋してファウリングを進行させたことが要因と考えられた。また、膜表面の親水性を高める PVA の量によってファウリングの程度は異なり、PVA の量が少ない Used 膜ではより著しく水透過流束が低下した。
- 溶解/拡散-移流モデルによるモデリングの結果、水がナノスケールレベルの欠陥より膜を透過した割合 α は時間の経過とともに減少していることが分かった。この減少傾向は PVA の量が少ない Used 膜により顕著に現れ、ナノスケールレベルの欠陥の閉塞により移流による汚染物質の膜透過量が 80%以上減少したことが分かった。

1. 諸言

世界各地の淡水資源の枯渇や水質悪化に伴い、塩を含む種々の汚染物質に対して高い除去率を示す逆浸透膜(RO膜)の重要性は今後更に高まることが予想される。

現在、新しい膜の開発および洗浄プロセスの最適化に関しては多くの研究者が取り組んでおり、まだまだ未解明の点も多いものの数多くの報告例がある。しかし、長期間海水淡水化施設で使用される間に少しずつ進行する活性層(ポリアミド層)の物理化学的構造の変化、そしてこれらの構造の変化が膜性能に及ぼす影響に関しては、重要であることは十分に認識されているにも関わらず知見は非常に乏しい。このことを踏まえ、本研究の最終目的は、長期間の使用に伴うRO膜の物理化学構造の変化および膜性能の評価を行うことで膜性能の変化の原因に関する知見を得ることである。なお、本報告では、フミン酸を含む処理原水を用いたろ過実験を行うことで、フミン酸によるRO膜のファウリングが汚染物質の除去率に与える影響を評価した結果を中心に報告する。

2. 実験方法

2.1 使用したRO膜

本研究で対象としたRO膜は、架橋全芳香族ポリアミドの活性層を有するDow FILMTEC社製の複合RO膜SW30HR-380である。本研究で使用したSW30HR-380エレメントは淡水化施設で使用された膜エレメントであり、この膜エレメントを解体することで得た平膜の表面堆積物を淡水化施設で使用されていた洗浄方法を用いて除去した平膜を実験に使用した。なお、本研究の結果により、使用後の膜(Used膜)は長期間使用される間にPVAコーティングの一部が剥離して未使用の膜(Virgin膜)に比べて膜表面の親水性が低下していること、そして海水中に含まれるBr⁻と前処理工程で殺菌剤として添加されたHClO₂が反応することでHBrO₂が生成し、ポリアミドがN-brominationにより臭素化していることが明らかになっている。

2.2 pH6.5におけるポリアミド層内の負電荷濃度

SW30HRのポリアミド層はトリメソイルクロリドとm-フェニレンジアミンの重縮合反応により生成されている。このポリアミド層には、TMCの一部が加水分解して生成したカルボキシル基(-COOH)が存在するが、pHによりこの-COOHの一部が解離して-COO⁻となることで膜に負電荷を与える。

本研究では、文献に報告されている方法⁽¹⁾を用いてろ過実験の処理条件であるpH6.5における-COO⁻濃度を定量した。

2.3 フミン酸水溶液の作製

フミン酸(シグマアルドリッチ社)1.0gを蒸留イオン交換水1Lに加え、NaOHよりpHを10.5に調節した後にマグネットスターラーを用いて攪拌することでフミン酸を溶解させた。24時間後、HClで水溶液のpHを6.5に調節した後に卓上小型遠心機を用いて15分の遠心分離(2,300×g)を行った。そして、上澄みを0.45μmのメンブレンフィルター(メルクミリポア(株))および0.2μmのメンブレンフィルター(アドバンテック社)でろ過することで得られたろ液をフミン酸ストック水溶液とした。

2.4 ろ過実験

RO膜の水透過流束と汚染物質の除去率は、GE Water & Process Technologies社のクロスフロー式平膜試験機SEPA CFII(膜面積140cm²)を用いて測定した。Fig.1にろ過システムの概略を示す。セル内にフィードスペーサー(Sepa CF Medium Foulant Spacer)および透過水キャリアーと共にRO膜をセットし、サターンポンプ(SH10-5V、富士ポンプ(株))を用いて1L/minのクロスフロー流量で処理原水をセルに供給した。その際、未透過水および透過水が処理原水タンクに戻るよう水流路を設計することで処理原水の体積が一定に保たれるようにした。また、恒温水循環装置(MTC-1500、アズワン(株))により処理原水の温度を24℃に保ち、自動滴定装置(AUT-701、東亜デューケー(株))を用いてHClを滴定することにより処理原水のpHを6.5に調節した。

未使用のVirgin膜は使用の初期段階にてポリアミド層および支持層の圧密化が起こり、それに伴って膜性能が変化する。そのため、膜性能を評価する前に約3MPaの水圧で1週間膜の圧密化を行い、1週間後に透過水流束が安定したことを確認した後に汚染物質およびフミン酸を添加してろ過実験を開始した。処理原水中の汚染物質の濃度は500mgCl/L(NaClで供給)、500mgNO₃/L(NaNO₃で供給)、および20mgH₃BO₃/Lとし、アルドリッチフミン酸については10mgC/Lとした。また、Ca²⁺添加時の実験では、CaCl₂を0.5mmol/Lとなるように添加した。なお、水透過流束はRO膜のファウリングに影響を与える重要な因子であることを踏まえ、本研究ではVirgin膜とUsed膜の初

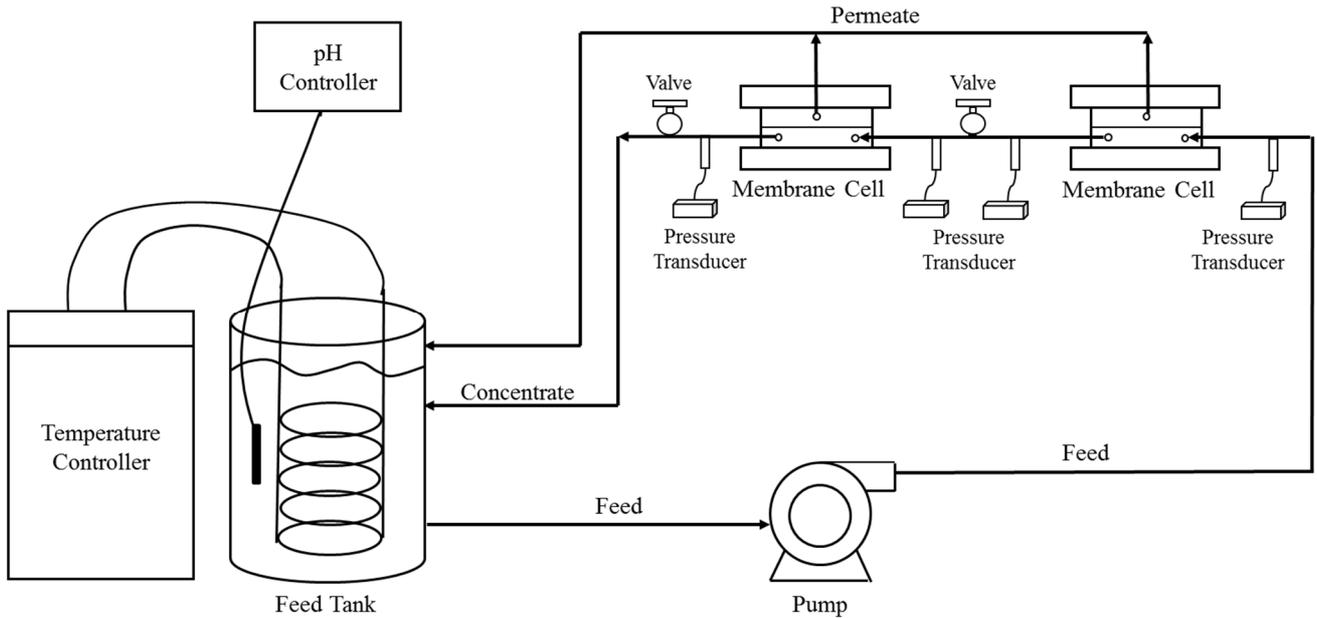


Fig. 1. Schematic diagram of the crossflow RO membrane test unit

期水透過流束が同程度 (0.70 m/day) となるように圧力を調節してからろ過実験を開始した。

ろ過実験後、処理原水および透過水に含まれる Cl⁻ および NO₃⁻ の濃度をイオンクロマトグラフ (Prominence HPLC システム, 島津製作所(株)) により測定した。H₃BO₃ の濃度は JIS K0102 に基づき、紫外可視分光光度計 (UV-2550, 島津製作所(株)) を用いた比色分析により定量を行った。

2.5 ろ過実験結果のモデリング

ろ過実験で得られたデータは、溶解/拡散-移流モデル⁽²⁾を用いて解析を行った。溶解/拡散-移流モデルでは水透過流束 J_v (m/day) は式(1)で表現される。

$$J_v = A_D (\Delta p - \Delta \pi) + A_A \Delta p = A_D (\Delta p - \Delta \pi) + \alpha J_v \quad (1)$$

ここで A_D (m²/(MPa-day)) は溶解/拡散による水の透過係数, A_A (m²/(MPa-day)) は移流による水の透過係数,

$\Delta p = p_f - p_p \approx p_f$ (MPa) は処理原水側 (p_f) と透過液側 (p_p) の水圧の差, $\Delta \pi$ (MPa) は処理原水側と透過液側の浸透圧の差である。そして α (-) は水透過流束 J_v のうち移流により膜を透過した水の割合を表しており(式(2)), Δp が $\Delta \pi$ が比べて十分に大きい場合 ($\Delta \pi \ll \Delta p$) は一定と見なすことができる。

$$\alpha = \frac{A_A \Delta p}{A_D (\Delta p - \Delta \pi) + A_A \Delta p} = \frac{1}{\frac{A_D}{A_A} \left(1 - \frac{\Delta \pi}{\Delta p}\right) + 1} \quad (2)$$

一方、汚染物質の透過流束 J_s は式(3)で表現される。

$$J_s = B(C_w - C_p) + \alpha J_v C_w = J_v C_p \quad (3)$$

ここで、 B (m/day) は溶解/拡散における汚染物質の膜透過係数, C_w (mol/L) は濃度分極層内の膜表面における汚染物質の濃度, そして C_p (mol/L) は透過液中の汚染物質の濃度である。式(3)から濃度分極現象を表す式(4)を用いて C_w を削除することで式(5)が導かれる。

$$\frac{C_w - C_p}{C_f - C_p} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (4)$$

$$R = \frac{1}{\left(\frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{B}{1-\alpha} \frac{1}{J_v}\right) \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) + 1} \quad (5)$$

ここで、 C_f (mol/L) はバルク処理原水中の汚染物質の濃度, R (-) は汚染物質の除去率 ($R = 1 - C_p/C_f$), そして k (m/day) は濃度分極層内における汚染物質の境膜物質移動係数である。

3. 実験結果および考察

3.1 pH6.5におけるポリアミド層内の負電荷濃度

ろ過実験における処理原水の pH である pH6.5 にてポリアミド層内の-COO⁻を Ag⁺で飽和した膜サンプルを RBS で測定した結果を Fig. 2 に示す。なお、Fig. 2 には RBS スペクトルを解析ソフトウェア SIMNRA 6.06v[®]でフィッティングした結果も示した。Virgin 膜と Used 膜を比較すると、Used 膜には He²⁺エネルギー1.5~1.7 MeV 付近に Br のピークが見られ、これは N-bromination 反応により臭素化されたポリアミドに由来する。また、1.6~1.8 MeV には Ag の存在を示すピークが確認でき、さらに SIMNRA による解析からこのピークが活性層に存在する Ag に由来することが確認できた。つまり、pH6.5 においては Virgin 膜と Used 膜ともに一部の-COOH が解離して-COO⁻となり、その結果、膜は負の電荷を有していることが分かった。

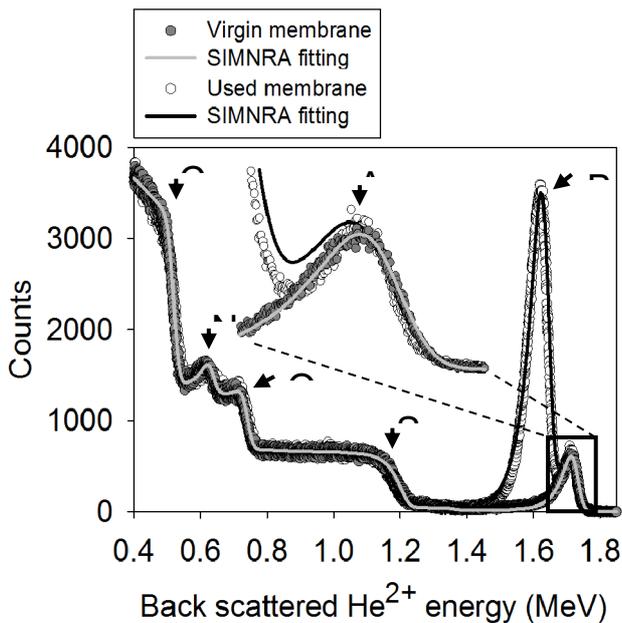


Fig. 2. The RBS spectra obtained for virgin and used membranes after Ag⁺ probing of deprotonated carboxylic functional groups at pH6.5. The analysis of these spectra using the software SIMNRA 6.06v[®] showed that the elemental composition of active layers for virgin and used membranes was C_{0.48}H_{0.32}O_{0.099}N_{0.098}Ag_{0.0012} and C_{0.48}H_{0.28}O_{0.11}N_{0.084}Br_{0.038}Ag_{0.0013}, respectively. The H/C ratio was assumed to be 0.67 (value for fully aromatic polyamide) for virgin membrane, while (H+Br)/C=0.67 was assumed for used membrane.

3.2 ろ過実験

Ca²⁺未添加時および添加時における、RO 膜の初期相対水透過流束 (J/J_0) の経時変化を Fig. 3 に示す。まず、Ca²⁺未添加の場合は Virgin 膜も Used 膜もほぼ一定の初期相対水透過流束を示し、ファウリングによる水透過流束の低下は見られなかった。一方、Ca²⁺を 0.5 mmol/L 添加した場合は時間経過に伴い Virgin 膜と Used 膜の水透過流束は低下した。この結果から、Ca²⁺の濃度は RO 膜のファウリングによる水透過流束の低下に大きな影響を与える一因であることが確認された。これは、RO 膜のポリアミド内に存在する負電荷 (-COO⁻) とアルドリッチフミン酸が有する負電荷が Ca²⁺により架橋されることによりファウリングが促進された結果と考えられる。また、Virgin 膜と Used 膜の水透過流束の変化を比較すると、Used 膜の方がより著しい水透過流束の低下が見られた。この結果は、Virgin 膜と Used 膜の表面親水性の違いが原因と考えられる。本研究で使用した Virgin 膜と Used 膜の物理化学的構造およびその違いについては本研究にも検討しており、これらの膜の表面は親水性を高めるために PVA によりコーティングされていること、そして Used 膜は長期間使用の間に PVA が剥離して親水性が低下していることが明らかになっている。つまり、Used 膜ではより多くのポリアミドが膜表面に晒されており、Ca²⁺によるアルドリッチフミン酸との架橋が促進された結果、ファウリングがより著しく進行したと考えられる。

Ca²⁺未添加時および添加時の Virgin 膜と Used 膜による汚染物質の除去率 R の経時変化を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。まず、Ca²⁺の有無に関わらず、Virgin 膜と Used 膜ともに汚染物質の除去率は、H₃BO₃ < NO₃⁻ < Cl⁻であった。この順は、処理 pH におけるポリアミド層の電荷および汚染物質の電荷を考慮することにより説明することができる。Fig.2 に示したように、今回の処理 pH である pH6.5 においては Virgin 膜と Used 膜ともにポリアミド層が負に帯電している。つまり、同じ負電荷の Cl⁻および NO₃⁻は膜による電荷的反発によりために高い Cl⁻と NO₃⁻の除去率が得られたのに対して、酸解離定数が pKa 9.24 であり今回の処理 pH では中性化学種である H₃BO₃ はドナン排除効果が得られずに低い除去率となったと考えられる。また、Virgin 膜の除去率と Used 膜の除去率を比較すると、Ca²⁺の有無に関わらず、全ての汚染物質に対して Used 膜は Virgin 膜より

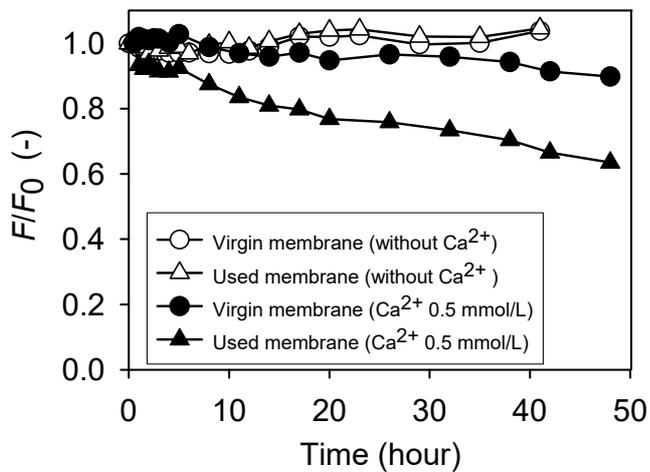


Fig. 3. Comparative flux decline of virgin and used membranes. The feed solution contained 10 mgC/L of Aldrich humic acid. Initial water flux (J_0) was 0.70 m/day for both virgin and used membranes.

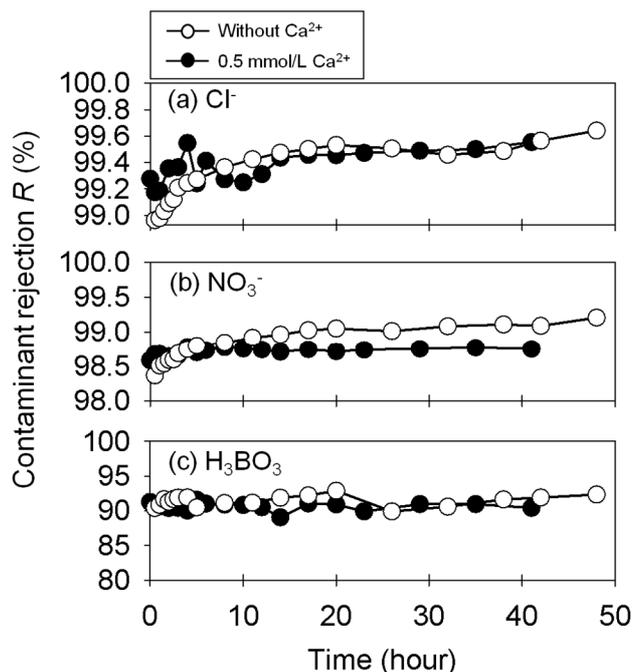


Fig. 4. Rejection of (a) Cl^- , (b) NO_3^- , and (c) H_3BO_3 by virgin membrane

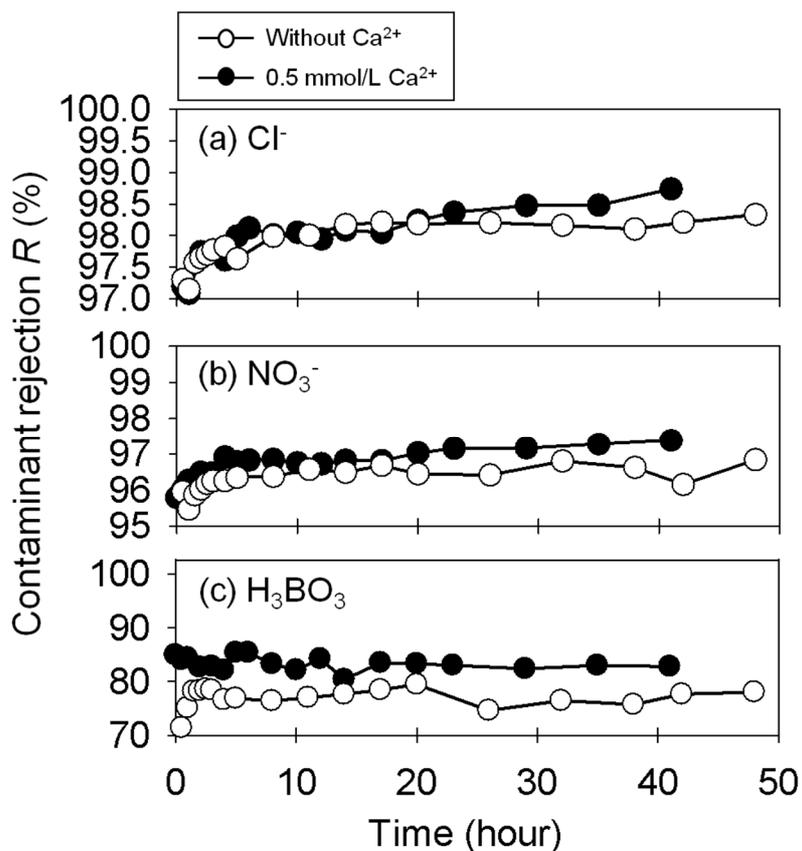


Fig. 5. Rejection of (a) Cl^- , (b) NO_3^- , and (c) H_3BO_3 by used membrane

低い除去率を示すことが分かるが、これはポリアミドの臭素化に起因する孔径の拡大が原因である。

次に、各汚染物質の除去率を経時変化の観点から比較すると、 Ca^{2+} の濃度に関わらず、Virgin膜とUsed膜の両膜において H_3BO_3 の除去率はほぼ一定であるのに対し、Clおよび NO_3^- の除去率は上昇傾向が見られた。Clおよび NO_3^- の除去率が上昇した要因として、始めに水透過流束の減少による濃度分極の軽減を検討した。式(4)から分かるように、濃度分極の程度は、汚染物質の境膜物質移動係数 k の増加あるいは水透過流束 J_v の低下により軽減される。しかし、今回の実験では、アルドリッチフミン酸が膜表面に堆積することにより k が低下する可能性は考えられるものの、 k が増加する要因は考えられない。その一方で、 Ca^{2+} 添加時の場合は Virgin 膜も Used 膜も J_v が徐々に低下していることから (Fig. 3)、式(4)に従い濃度分極の影響が徐々に小さくなり除去率の上昇が見られたと解釈することができる。しかし、この要因だけでは、 J_v がほぼ一定の値を示した Ca^{2+} 未添加時の場合にも見られた除去率の上昇を説明することができない。そこで本研究では、ポリアミド層に存在するナノスケールレベルの欠陥がアルドリッチフミン酸により徐々に閉塞された結果、除去率が徐々に上昇したと考えた。次節では、溶解/拡散-移流モデルを用いたモデリングを通して、アルドリッチフミン酸によるナノスケールレベルの欠陥の閉塞を定量的に評価する。

3.3 溶解/拡散-移流モデルを用いたモデリング結果

ポリアミド層にはナノスケールレベルの欠陥が存在し、汚染物質がその欠陥を通して移流により膜を透過する現象については、文献に多くの報告例がある。このことを踏まえると、Fig. 4 および Fig. 5 に示した Cl⁻ と NO_3^- の除去率の上昇は、アルドリッチフミン酸によりナノスケールレベルの欠陥が徐々に閉塞され、ナノスケールレベルの欠陥を透過する汚染物質の量が減少した結果と考えられる。そこで、溶解/拡散-移流モデルに基づいて水が膜をナノスケールレベルの欠陥より透過した割合 α を算出し、アルドリッチフミン酸によるナノスケールレベルの欠陥の閉塞を定量的に評価した。

α は式(5)から導いた式(6)を用いて算出することができる。

$$\alpha = \frac{J_v(1-R) - \left\{ B \cdot R \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \right\}}{J_v \left\{ (1-R) + R \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \right\}} \quad (6)$$

式(6)より α を求めるためには、実験から求まる水透過流束 J_v および除去率 R に加えて、各汚染物質の透過係数 B および k の値が必要である。 B および k の算出方法については次段落にて説明する。なお、モデリングによる α の算出には Ca^{2+} 未添加時の結果のみを対象とし、 Ca^{2+} 添加時の結果は対象としなかった。その理由としては、次段落に説明するように α を算出には濃度分極層内における汚染物質の k の値が必要となるが、 Ca^{2+} 添加時はその k を算出することが困難であるからである。 k は濃度分極層内における汚染物質の拡散係数 D に依存する。つまり、水透過流束の減少から (Fig. 3) アルドリッチフミン酸による膜表面へのファウリングが進行していると考えられる Ca^{2+} 添加時の場合は、アルドリッチフミン酸により形成されたケーキ層内における D を k の算出に用いる必要があるが、この D の算出は容易ではない。一方、 Ca^{2+} 未添加時の J_v は一定の値を示しており、 Ca^{2+} 未添加時はアルドリッチフミン酸によるファウリング層が形成しなかったと仮定できることから、文献に報告されている水溶媒中での D の適用が可能である。

各汚染物質の B 値については、 B が A_D と同様に活性層の厚さに反比例することを踏まえ、本研究で求めた B 値に今回の実験より得られた J_v を式(1)でモデリングすることで算出した A_D とファウラントが存在しない条件で得た A_D の比率を乗ずることで算出した。Virgin 膜の B_{Cl^-} を例とすると、ファウラントが存在しない条件で得た $B_{\text{Cl}^-} = 0.0009$ に、今回の実験より得られた $A_D = 0.26$ とファウラントが存在しない条件で得た $A_D = 0.18$ の比率 1.46 を乗ずることで 0.0013 と算出した。他の汚染物質についても同様の計算を行い $B_{\text{NO}_3^-} = 0.0039$ および $B_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0.0509$ と算出し、Used 膜については $B_{\text{Cl}^-} = 0.0040$ 、 $B_{\text{NO}_3^-} = 0.0054$ 、そして $B_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0.0603$ と算出した。

次に各汚染物質の k 値については、まず $k_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ の算出を行った。中性の汚染物質である H_3BO_3 はドナン排除効果が得られないため、溶解/拡散プロセスにおける除去率が Cl⁻ や NO_3^- に比べて低い。つまり、 H_3BO_3 の場合は

Cl⁻や NO₃⁻とは異なり、溶解／拡散による膜透過が重要であり移流により膜を透過する割合は無視できる程度である。このことを踏まえ、式(5)において $\alpha=0$ と仮定した後に k について変換した式(7)を用いて $k_{H_3BO_3}$ の値を算出した。

$$k_{H_3BO_3} = \frac{J_v}{\ln \left[\frac{J_v(1-R)}{B \cdot R} \right]} \quad (7)$$

$B_{H_3BO_3}$ の値(Virgin膜:0.0509, Used膜:0.0603)および実験から得られた J_v と H_3BO_3 の R を式(7)に代入して時間経過毎の $k_{H_3BO_3}$ を計算した結果、Virgin膜とUsed膜の $k_{H_3BO_3}$ の値はそれぞれ1.08~4.00および0.67~1.01の範囲内であり、データにばらつきがあったものの $k_{H_3BO_3}$ の減少傾向は確認できなかった。アルドリッチフミン酸が膜上に堆積した場合、濃度分極層内での汚染物質の拡散係数が低下して k の値は徐々に低下することが予想される。このことを踏まえると、今回の結果はアルドリッチフミン酸が膜表面に堆積していないことを示唆しており、Ca²⁺未添加の条件では膜表面への堆積は進行しないという本研究の仮定の妥当性を支持する結果である。次に、算出した $k_{H_3BO_3}$ の値を用いて、膜表面へのファウリングが発生していない場合に適用可能な式(8)および式(9)⁽²⁾から k_{NaCl} と k_{NaNO_3} を算出した。

$$\frac{k_{H_3BO_3}}{k_{NaCl}} = \left(\frac{D_{H_3BO_3}}{D_{NaCl}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

$$\frac{k_{H_3BO_3}}{k_{NaNO_3}} = \left(\frac{D_{H_3BO_3}}{D_{NaNO_3}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (9)$$

式(8)および式(9)における D は溶液中での各汚染物質の拡散係数であり、 $D_{H_3BO_3}=1.41 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ ⁽³⁾、 $D_{NaCl}=1.50 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ ⁽²⁾、および $D_{NaNO_3}=1.57 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ ⁽⁴⁾を使用した。

各汚染物質の B および k の値を算出後、これらの値および J_v 、そしてCl⁻およびNO₃⁻の R を用いて式(8)より α を算出した。Cl⁻とNO₃⁻それぞれについて求めた α の平均値をFig. 6に示す。Fig. 6よりVirgin膜とUsed膜の α が徐々に減少している事が分かる。特にUsed膜については減少傾向が顕著であり、実験開始時の α が0.0121であっ

たのに対し40時間後は α が0.0018まで低下したことから、アルドリッチフミン酸による閉塞により移流による汚染物質の膜透過が80%以上減少したことが分かる。なお、Virgin膜に比べてUsed膜について α の減少がより顕著であった原因としては、Virgin膜の場合は膜表面をコーティングするPVAがアルドリッチフミン酸のナノスケールレベルの欠陥の閉塞を抑制したのに対し、PVAが長期間使用の間に剥離しているUsed膜の場合はアルドリッチフミン酸のナノスケールレベルの欠陥へのアクセスがより容易であることが考えられる。

これらの結果から、アルドリッチフミン酸によりナノスケールレベルの欠陥が閉塞し、移流により汚染物質が膜を透過する割合が低下したことでCl⁻とNO₃⁻の除去率が増加したと結論付けることができる。なお、このナノスケールレベルの欠陥の閉塞による除去率の上昇は、 J_v を低下させることなく汚染物質の除去率を向上させる好ましい現象であり、本研究で対象としたRO膜を使用していた淡水化施設においてもCl⁻などの汚染物質の除去率の増加に多かれ少なかれ貢献していたと考えられる。今後は、他のRO膜に対してもフミン酸によるナノスケールレベルの欠陥の閉塞が進行するか否かを確認すると同時に、膜洗浄を行った際のナノスケールレベルの欠陥を閉塞しているファウリング物質の挙動について更に検討を行う予定である。

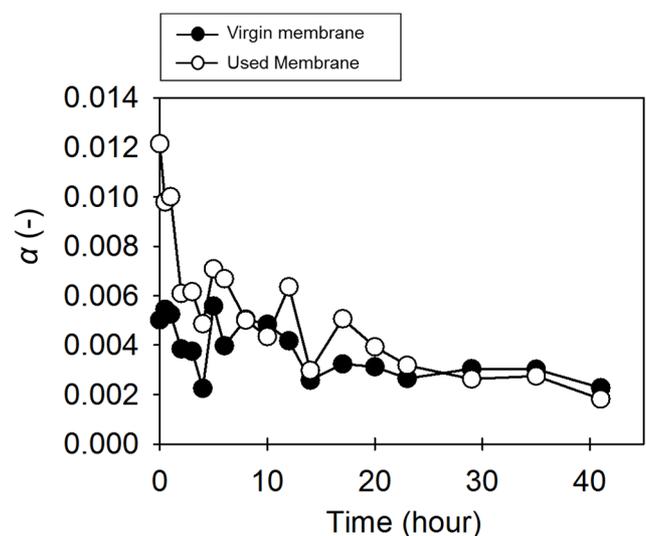


Fig. 6. Time course of the advective fraction of the total water flux passing through nano-scale pinholes in active layers (α) for virgin and used membranes in the case where Ca²⁺ was not added in the feed

Reference

- 1) O. Coronell, B. J. Mariñas, X. Zhang and D. G. Cahill: *Environmental Science & Technology*, **42**(2008), 5260–5266
- 2) R. I. Urama and B. J. Mariñas: *Journal of Membrane Science*, **123**(1997), 267–280
- 3) R. Bernstein, S. Belfer and V. Freger: *Environmental Science & Technology*, **45**(2011), 3613-3620
- 4) R. W. Baker: *Membrane Technology and Applications Second Edition*, (Wiley-Interscience, New York, 2004), pp.533.

Relationship between Performance Deterioration of a Polyamide Reverse Osmosis Membrane Used in a Seawater Desalination Plant and Changes in Its Physicochemical Properties

Tasuma Suzuki

Yamaguchi University

Summary

While it is known that the performance of reverse osmosis membranes is dependent on their physicochemical properties, the existing literature studying membranes used in treatment facilities generally focuses on foulant layers or performance changes due to fouling, not on the performance and physicochemical changes that occur to the membranes themselves. In this study, the performance and physicochemical properties of a polyamide reverse osmosis membrane used for three years in a seawater desalination plant were compared to those of a corresponding unused membrane. The relationship between performance changes during long-term use and changes in physicochemical properties was evaluated. The results showed that membrane performance deterioration (i.e., reduced water flux, reduced contaminant rejection, and increased fouling propensity) occurred as a result of membrane use in the desalination facility, and that the main physicochemical changes responsible for performance deterioration were reduction in PVA coating coverage and bromine uptake by polyamide. The latter was likely promoted by oxidant residual in the membrane feed. Our findings indicate that the optimization of membrane materials and processes towards maximizing the stability of the PVA coating and ensuring complete removal of oxidants in the membrane feed waters would minimize membrane performance deterioration in water purification facilities.