

# 海水淡水化前処理用セラミックス吸着フィルタ

## Ceramic Adsorption Filter for Pretreatment of SWRO (Sea Water Reverse Osmosis) Desalination System

石澤 俊崇\*  
Toshitaka Ishizawa

中野 敬子\*  
Keiko Nakano

関口 謙一郎\*  
Kenichiro Sekiguchi

菓子 未映子\*\*  
Mieko Kashi

佐伯 智則\*\*  
Tomonori Saeki

海水淡水化の主流となっている逆浸透膜を用いた海水淡水化プラントには、逆浸透膜の目詰まりという課題がある。この課題に対し、逆浸透膜を目詰まりさせる物質を、吸着によって選択的に除去するセラミックス吸着フィルタの開発に取り組んでいる。初めに、実海水の分析を行い、逆浸透膜の目詰まりモデル物質を選定した。次に、モデル物質の吸着性能評価を行い、吸着力の高い吸着材を決定した。さらに、決定した吸着材をコーティングしたセラミックス吸着フィルタは、物理的に通過するサイズ以下の物質を除去していることを確認し、吸着に有効なマイクロ構造を考察した。

Seawater desalination plants that utilize reverse osmosis membranes are prone to membrane fouling. To solve this problem, the authors have been developing a ceramics filter that selectively removes fouling matter (foulants). First, the authors selected a model foulant material based on analysis of the seawater. Then, the adsorption performance of the model foulant on various ceramic surfaces was evaluated to determine the adsorbent material. In addition, the authors confirmed that the ceramics adsorption filter coated with the determined adsorbent removed molecules smaller than the size of physically passing through. The effective microstructure for adsorption was also discussed.

● Key Word : 海水淡水化, 吸着, セラミックスフィルタ

● Production Code : なし

● R&D Stage : Development

## 1. 緒言

2012年の国際会議リオ+20で「安全な飲料水にアクセスできない人が10億人存在する」と報告されているように、世界は深刻な水不足の状態にある。新興国における人口増加や工業化によって今後も深刻さを増す水不足には、潤沢な水資源である海水を淡水化して利用することが有効な打開策の一つと考えられている。

海水を淡水化するプラントには「蒸発法」と「膜法」がある。蒸発法は海水を加熱して生じた蒸気を回収することで淡水を得る方法であり、膜法は逆浸透 (Reverse Osmosis: 以下では「RO」と記述する) 膜により海水の水分子のみ膜を透過させることで淡水を得る方法である。膜法はエネルギー効率が高いため、2015年現在、新設された海水淡水化プラントの60%以上で採用されている<sup>1)</sup>。

膜法による海水淡水化 (SeaWater Reverse Osmosis: 以下では「SWRO」と記述する) 設備の一例を図1に示す。

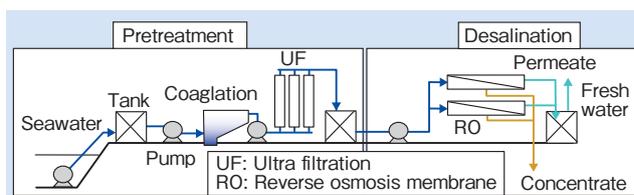


図1 SWRO設備の一例

Fig.1 Example of SWRO desalination system

SWRO設備は、前処理工程および脱塩工程からなる。まず、前処理工程において、海水中に含まれる細かい懸濁物を、砂ろ過 (Sand Filtration: 以下では「SF」と記述する)、精密ろ過、あるいは限外ろ過 (Ultra Filtration: 以下では「UF」と記述する) などで物理的にろ過するか、沈殿池で沈降させることで分離する。また、ろ過膜と沈殿池を組み合わせた前処理工程もある。

このように懸濁物を分離した水は「前処理水」と呼ばれ、これを脱塩工程において4~6 MPaで加圧しながらRO

\* 日立金属株式会社 素形材カンパニー  
\*\* 株式会社日立製作所 研究開発グループ

\* Functional Components Company, Hitachi Metals, Ltd.  
\*\* Hitachi, Ltd. Research & Development Group

膜を通過させると、電解質や有機物の約 99.5% が除去され、飲用や工業用に適した水である「透過水」が得られる。

SWRO 設備において、RO 膜の目詰まりは不可避の課題である。RO 膜の目詰まりによって通水抵抗が増加すると、ポンプの動力費も増加する。また、通水抵抗が増加した RO 膜は、酸、アルカリなどの薬品で洗浄するが、洗浄中は造水を行うことができないため、プラントの稼働率も低下する。さらに、薬品洗浄の繰り返しによって RO 膜を構成するポリアミドなどが劣化すると、脱塩率が低下するため RO 膜の交換頻度が高まる。

RO 膜の目詰まり原因物質（ファウラント (foulant) と呼ばれている）は通常 (1) RO 膜の表面や孔の内部に付着する有機物、(2) RO 膜の表面に析出した電解質のスケールの 2 種類であるため、その孔径がナノオーダーの UF 膜でも物理的なる過が難しい。このうち主要因である有機物は、RO 膜に付着すると薬品等での洗浄が難しいため、前処理工程での除去が重要であるが、有効な前処理は確立されていない。この有機物による RO 膜の目詰まりを抑制する前処理を実現することは、海水淡水化プラントの造水コスト低減につながり、世界的な水不足の解消に貢献できると考える。

日立金属はこのような動機から、海水に含まれる有機物除去の基礎検討を行う中で、金属酸化物を使った化学的な吸着による有機物除去の可能性を見出し、これをコーティングしたセラミックス吸着フィルタ (Ceramics Adsorption Filter: 以下では「CAF」と記述する) を開発している。図 2 に既存の膜ろ過と比較した、CAF による目詰まり物質抑制の概念図を示す。

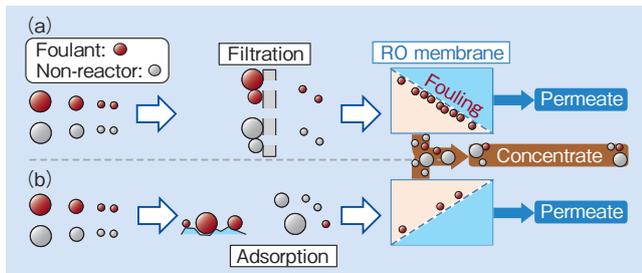


図 2 前処理の概念図 (a) 既存の膜ろ過の場合 (b) CAF を使った RO 膜前処理の場合  
Fig. 2 Concept of the pretreatment using CAF for RO membranes for the (a) existence (UF) and (b) developing (CAF) stages

図 2 (a) は既存の UF 膜など、現行の物理的ろ過による前処理を示したものであり、海水に含まれる物質のうち、一定サイズ以上の物質を除去できるが、膜の孔径以下の物質は通過してしまう。一方 (b) は CAF による前処理を示したものであり、目詰まり原因とならない物質は通過するものの、RO 膜の目詰まり原因となる物質を選択的に吸着する。この概念に基づいて基礎研究を行った結果、CAF 実現の可能性を見出し、執筆現在 (2017 年 8 月) は実証試験の段階にある。以下、実証試験に至る基礎研究で得られた結果と、実証試験の状況を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

#### 2.1.1 基材とそのフィルタ構造

CAF は多孔質の基材に吸着材をコーティングしたものである。ディーゼル車用の多孔質コーディエライト ( $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$ : 以下では「MAS」と記述する) 製ハニカムフィルタ (図 3 日立金属製セラキャット<sup>®</sup>フィルタ) を CAF に応用した。図 3 の構造概略図で示すように、ハニカムフィルタはガスなど処理対象の入口側と出口側それぞれ互い違いのセルを栓で塞いだフィルタ構造となっており、処理対象は必ず多孔質の隔壁を通過する。多孔質隔壁に吸着材をコーティングすることで、通過する水に含まれる目詰まり物質に対する吸着機能を付与する。

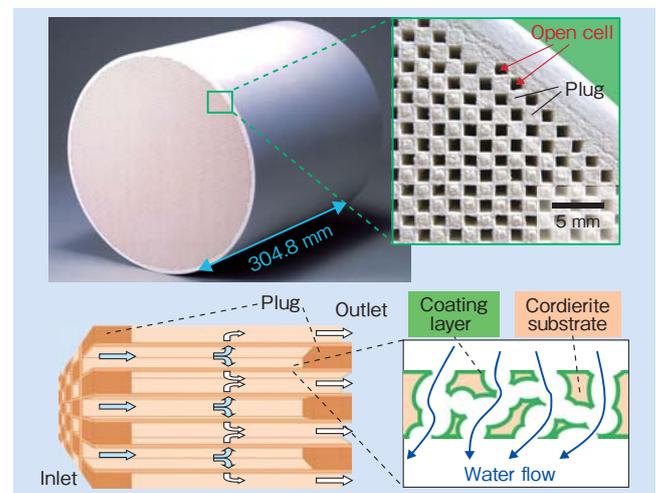


図 3 セラキャット<sup>®</sup>フィルタとその構造概略図  
Fig. 3 Photograph of CERACAT filter and schematic illustration of its structure

ここではディーゼル車用の MAS 基材と、CAF 用に試作したアルミナ基材の 2 種類のハニカムフィルタサンプル ( $\phi 25 \text{ mm} \times L35 \text{ mm}$ , 栓長さ約 3 mm) を供試した。

#### 2.1.2 吸着材

海水中の有機物のうち、多糖類が RO 膜目詰まりの主要因であるとの分析結果<sup>2), 3)</sup>に基づき、多糖類を効率よく除去する吸着材を検討した。吸着材に海水中の多糖類を吸着させる基本的なコンセプトを図 4 で説明する。

金属酸化物の表面には水酸基 (-OH) が多数存在する。

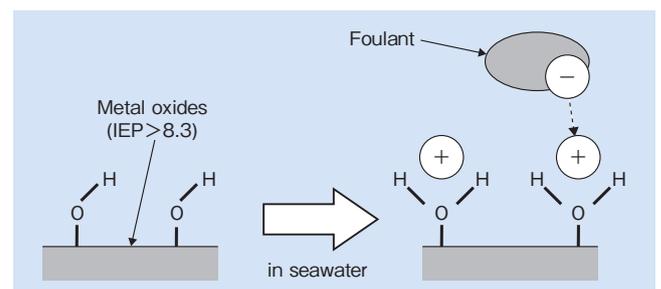


図 4 吸着の基本コンセプト  
Fig. 4 Schematic of adsorption mechanism of foulants on oxides

酸化物の等電点 (IsoElectric Point : 以下では「IEP」と記述する) が海水の pH よりも大きい場合、酸化物表面の水酸基に海水中の水素イオン (H+) が結合し、酸化物表面はプラスに帯電する。除去対象である多糖類等はマイナスに帯電しているものが多いため、酸化物表面がプラスに帯電していると吸着される。

一般的な海水は pH7.9 ~ 8.3 程度であることから、IEP が 8.3 より大きい酸化物は海水中でプラスに帯電し、マイナスの電荷を持つ多糖類等を吸着することが期待される。

材料の入手性、基材へのコーティング実績等を考慮して、IEP がともに 9.0 程度<sup>4)</sup> のアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と酸化亜鉛 (ZnO) を吸着材の候補とした。吸着材のコーティングは、ウォッシュコート法 (スラリーに浸漬→引き上げ後加圧してスラリー排出→乾燥→焼成) で行った。

### 2.1.3 ミクロ構造の測定方法

フィルタ基材および基材に吸着材をコーティングしたサンプルのミクロ構造を、ガス吸着法および水銀圧入法で定量化した。使用した装置は Micromeritics 製 TriStarII (ガス吸着法)、同社製 AutoPore IV 9500 (水銀圧入法) である。

## 2.2 吸着性能の測定方法

### 2.2.1 目詰まりモデル物質の選定

吸着性能を評価するための RO 膜目詰まりモデル物質を選定するために、太平洋沿岸で採取した海水の分析を行った。表 1 に液体クロマトグラフィーで分析した単糖の組成を示す。

表 1 海水中の単糖の組成

Table 1 Monosaccharides, extracted from seawater \*

Monosaccharide	Concentration (μg/L)
Mannose	722
Xylose	304
Glucose	203
Galactose	41.6
Fucose	22
Ramnose	15
Ribose	n.d.
Glucuronic acid	n.d.
Galacturonic acid	n.d.
Glucosamine	11.4
Galactosamine	6.35
Sum	1,325

\* Pacific coast of Japan

表 1 より、単糖の 93% がマンノース、キシロース、グルコースの 3 種類であることがわかる。これらの単糖は食物繊維を構成する糖類であり、海水中の藻類に由来していると考えられる。この分析結果より、含有量の多いマンノースに注目し、マンノースで構成される多糖類のマンナンをモデル物質として選択した。

### 2.2.2 吸着性能評価

フィルタサンプルにマンナン (平均分子量約 50 × 10<sup>3</sup>) を 6 mg/L となるように添加した人工海水を通水し、その

前後の人工海水の炭素濃度を測定することで、マンナン除去率の評価を行った。CAF サンプルを用いて除去対象となる目詰まり物質サイズと除去率の関係を調べ、UF 膜との比較も行った。本実験で使用した UF 膜はメルクミリア製 Biomax の平膜で分画分子量が 300 × 10<sup>3</sup> のものである。目詰まりモデル物質には、マンナン同様藻類に含まれる多糖類で、平均分子量が大きいアルギン酸ナトリウム (平均分子量約 1,000 × 10<sup>3</sup> および約 1,800 × 10<sup>3</sup>) も用いた。加えて、CAF サンプルに粒子径の異なる (2, 6, 20 μm) ポリスチレン製ビーズを含んだ水を通過させ、それぞれの除去率を測定し、物理的ろ過性能を確認した。

マンナンの吸着量の高い吸着材については、粉末の粒子径などの異なる改良サンプルを試作し、それぞれのマンナン除去率を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 吸着性能

図 5 に吸着材候補のマンナン吸着量を示す。アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が優れた吸着量を示し、IEP が同程度の酸化亜鉛 (ZnO) はアルミナの約 40%、コーティングしていない基材 (MAS) は、アルミナをコーティングした場合の 7% 程度の吸着量であった。この結果より、吸着材にアルミナを用いることとした。同程度の IEP の金属酸化物であっても、比表面積あたりの吸着量が異なった原因は、後述する細孔分布の違いや、電荷密度等が影響していると推測するが、詳細なメカニズムは把握できていない。

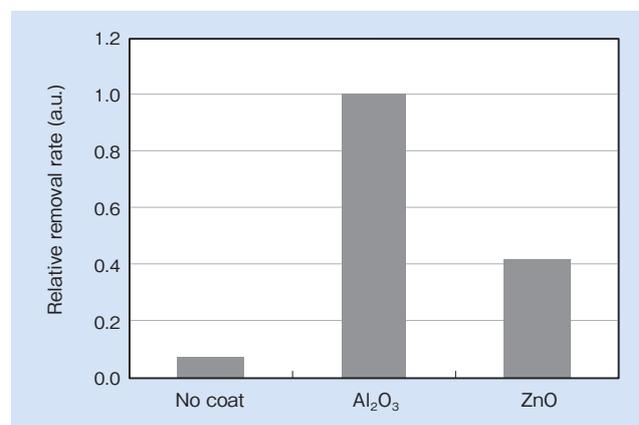


図 5 コーディエライトおよび各金属酸化物のマンナン吸着量  
Fig. 5 Comparison of adsorption performance

図 6 に、アルミナをコーティングした CAF について、平均分子量の異なるモデル物質である、マンナン、アルギン酸ナトリウムの除去率を、UF 膜と比較して示す。UF 膜の分画分子量以上のアルギン酸ナトリウムの除去率は CAF が UF に劣るが、分画分子量以下のマンナンでは、CAF が UF よりも優れた除去率を示した。

UF 膜の分画分子量 300 × 10<sup>3</sup> は、約 10 nm の粒子径に相当する。この 10 nm 以下のマンナンについて優れた除去率を示した CAF に、粒子径の異なるポリスチレン製のビーズを分散した水を通過させた場合の除去率を図 7 に

示す。粒子径 2 μm のビーズは全く除去できず、6 μm のビーズは約 50% 除去した。これらの結果より、CAF は 2 μm 以下の物質を物理的にろ過することはできないが、吸着が作用する物質は 2 μm よりもはるかに小さい 10 nm 以下であっても除去できることがわかる。

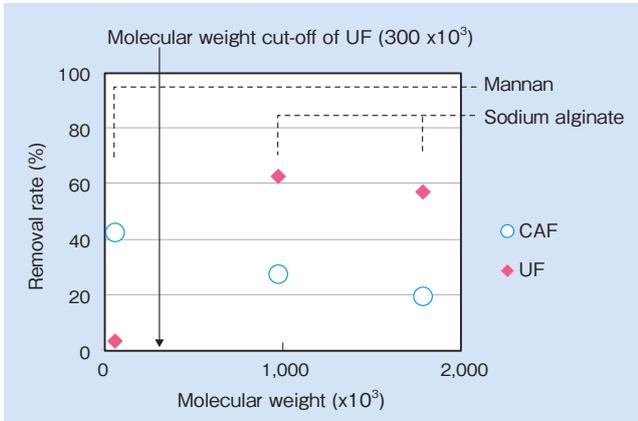


図 6 平均分子量の異なる多糖類 (マンナン, アルギン酸ナトリウム) の除去率

Fig. 6 Removal rates of polysaccharides in various molecular weight (polysaccharides: mannan, sodium alginate)

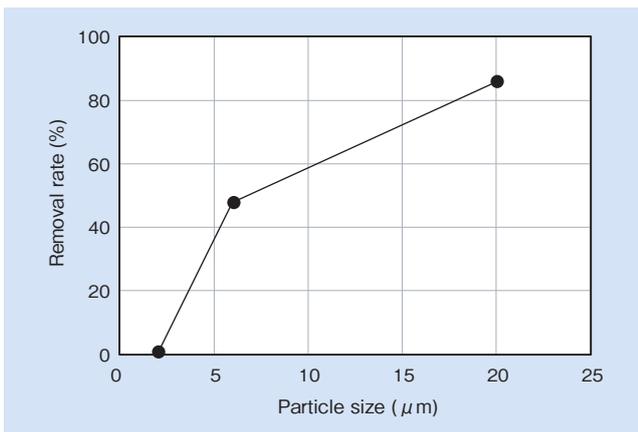


図 7 CAF による粒子径の異なるポリスチレンビーズの除去率

Fig. 7 Removal rates of polystyrene particles through the CAF

### 3.2 ミクロ構造と吸着性能

アルミナを吸着材とした CAF の吸着性能向上を目的に、吸着性能に及ぼす因子を考察した。コーティングするアルミナ粉末の種類を変更した改良 A, B サンプルおよび基材を MAS からアルミナに変更したサンプルをそれぞれ試作した。表 2 に細孔分布と BET (Brunauer, Emmett, Teller の理論) 比表面積の測定結果を示す。

改良 A サンプルは、オリジナルと比較して気孔率と平均細孔径が大きく、比表面積は小さい。改良 B はオリジ

表 2 CAF サンプルのミクロ構造

Table 2 Micro structure of CAF samples

		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coated			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> substrate
		Original	Modified A	Modified B	
Porosity	%	34	54	41	36
Median pore diameter	μm	7.6	23.5	2.8	3.3
Total pore area	m <sup>2</sup> /g	2.7	1.9	50.5	0.4
BET surface area	m <sup>2</sup> /g	66.5	2.7	50.3	0.5

ナルよりも平均細孔径が小さくなり、水銀圧入法で測定された比表面積が大きい。水銀が圧入できる最小の細孔径は約 6 nm であるのに対し、ガス吸着法では約 2 nm の細孔まで測定できるため、改良サンプル B にはアルミナコーティングによって 6 nm 以上の細孔が多く形成されている。また、アルミナ基材はアルミナをコーティングしたサンプルよりも比表面積が小さい。

次に、各サンプルのマンナン除去率を測定した。図 8 にマンナン除去率と比表面積との関係を示す。

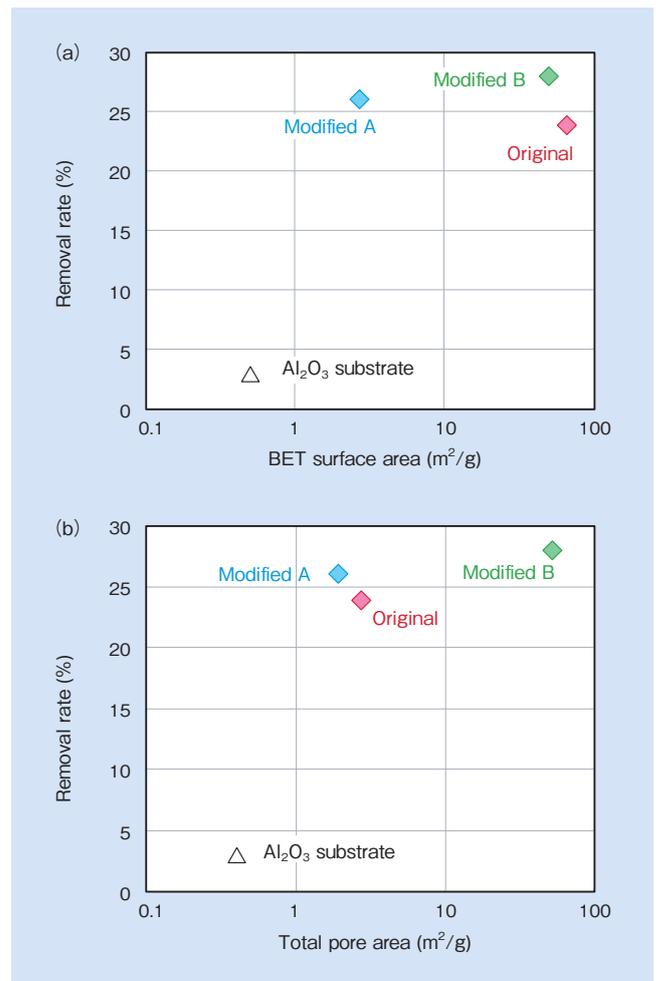


図 8 マンナン吸着量と (a) BET 比表面積, (b) 細孔比表面積

Fig. 8 Removal rate of mannan vs. (a) BET surface area and (b) total pore area

比表面積の小さいアルミナ基材は吸着量がオリジナルの約 10% であったが、改良した A, B はオリジナルよりもマンナン吸着量が増加している。一般的に、吸着性能は比表面積が大きいほど向上するが、アルミナをコーティングした 3 つのサンプルについては比表面積が大きいほど吸着量も大きいわけではない。この結果から、マンナン吸着に有効な細孔径が存在するのではないかと考えた。

モデル物質として採用したマンナンの場合、その平均分子量約 50 × 10<sup>3</sup> から推定される直径は約 7 nm である。したがって、マンナンは 7 nm 以下の細孔に入ることができないため、マンナンの吸着には、7 nm 以上の細孔径だけが有効である可能性が高い。

図9に水銀圧入法で得られた比表面積を、細孔径で区分して示す。吸着性能の低いアルミナ基材には1,000 nmを超える細孔しか存在していなかった。一方、アルミナをコーティングしたサンプルにはいずれも1,000 nm以下の細孔が存在しているが、オリジナルは10 nm未満と100～1,000 nmの細孔比表面積が多いのに対し、改良Aは10～1,000 nmの細孔比表面積が、改良Bは100 nm以下の細孔比表面積が多く、それぞれ分布が異なっている。

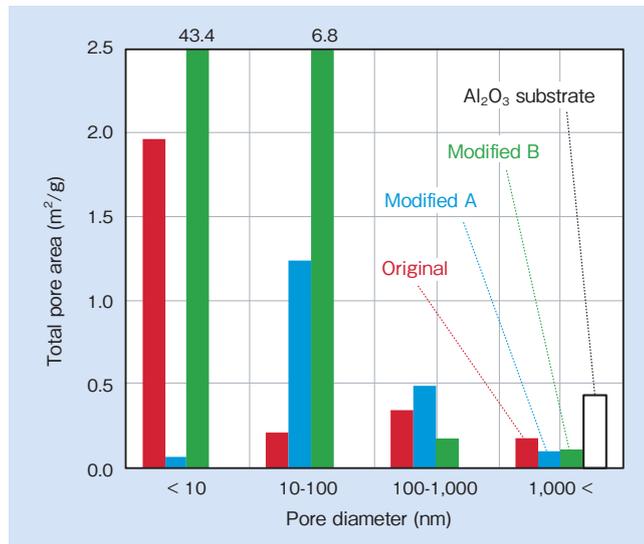


図9 細孔径で区分した比表面積の比較  
Fig.9 Comparison of pore area distribution

図9でオリジナルと改良A、Bで違いが大きいのは、細孔径が10～100 nmの範囲であることから、この近傍の細孔径がマンナンの吸着に有効と推測する。これは、マンナンのサイズ約7 nmと整合する。

マンナン吸着性能が最も優れた改良Bを吸着材として採用し、以降の実証試験等に適用した。一方、海水中に含まれるマンナン以外のRO膜目詰まり物質にも有効な細孔構造の分析と、これを実現する吸着材、コーティング法の検討も進めている。

#### 4. 実証試験

CAFに実海水を通水した際のRO膜目詰まり抑制効果や、CAFの物理的な目詰まり、洗浄による吸着性能の回復などを検証するため、北九州市にあるウォータープラザ北九州に実証設備を設置し、約3.5 m<sup>3</sup> (10人分の生活用水) / 日の淡水を生産する実証試験を行っている。

図10に実証試験を行った構成例を示す。2系統のRO膜に対し、一方はUF前処理水、他方はSFにCAFを組み合わせた(またはSFのみの)前処理水をそれぞれ供給し、RO膜の圧力上昇を比較することで、目詰まりの抑制効果を検証している。図11に2系統のRO膜圧力変化を示す。試験1ではSFとCAFの組み合わせがUFよりもRO膜の圧力上昇を抑制している。初期からの圧力上昇率はUFの約30%であった。次に、試験2としてCAFを外

したSFのみで運転を行った。このときSFのみではRO膜の圧力上昇を抑制できないことがわかる。このように、実証試験にてCAFのRO膜目詰まり抑制の可能性が見出されている一方で、CAFが吸着のみならず、物理ろ過フィルタとしても機能して、CAFに目詰まりが生じる場合があることなどもわかってきた。顧客訴求力のある実証データの取得や、CAFの運用保守方法の確立を目標に、継続して実証評価中である。

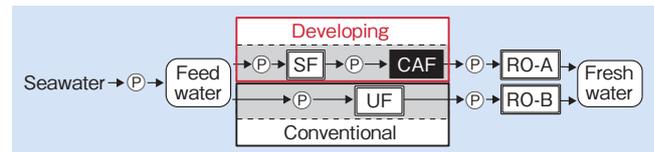


図10 実証設備のフローダイアグラム  
Fig.10 Flow diagram of the bench-scale desalination system with 2 lines

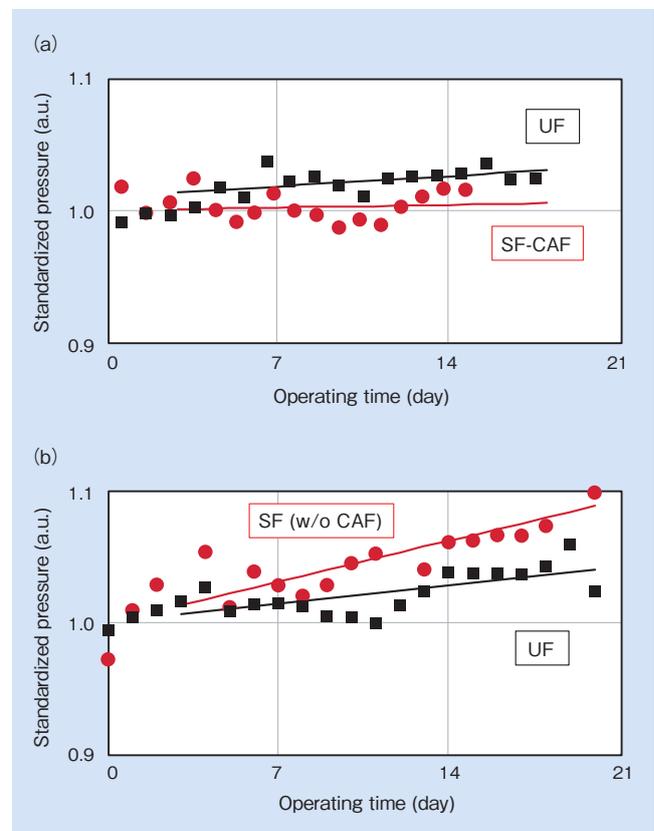


図11 実証試験で得られた運転時間とRO膜圧力の関係  
(a) 試験1: SF-CAF vs UF  
(b) 試験2: SF (CAFなし) vs UF  
Fig.11 RO pressure vs. operating time for (a) test1 SF-CAF vs UF and (b) test2 SF (w/o CAF) vs. UF

## 5. 結 言

セラミックス吸着フィルタの吸着材および基材に関してRO膜目詰まりのモデル物質を用いた基礎研究を行い、以下の結論を得た。

- (1) 海水のpHよりも等電点が高く、モデル物質(マンナン)に対する吸着性能に優れ、さらに入手も容易な吸着材としてアルミナを選定した。
- (2) セラミックス吸着フィルタは、限外ろ過膜を通過する約10 nm以下の物質であっても、吸着が作用する物質は除去することがわかった。
- (3) マンナンの吸着には10～100 nmの細孔が有効に作用している可能性が高い。
- (4) 実証試験で砂ろ過と組み合わせたセラミックス吸着フィルタの前処理水を脱塩した逆浸透膜は、限外ろ過膜の前処理水を脱塩した逆浸透膜よりも目詰まりの進行が抑制された。

## 6. 謝 辞

GWSTA（海外水循環ソリューション技術研究組合）および、ウォータープラザ北九州の濱田所長に実証試験の支援および助言をいただいた。ここに謝意を表す。

## 引用文献

- 1) IDA Desalination Yearbook 2015-16 (2015年7月), p.6
- 2) S. Lee, et al. (Yale Univ.): Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse, Desalination, 187 (2006), p.313
- 3) Loreen O. Villacorte a, et al. (Delft Univ.): The fate of Transparent Exopolymer Particles (TEP) in integrated membrane systems: Removal through pre-treatment processes and deposition on reverse osmosis membranes, Water Research, 43 (2009), p.5039
- 4) 古澤邦夫:「ゼータ電位の測定」, 日本化学分析会誌ぶんせき 2004年5月号, p.254



石澤 俊崇  
*Toshitaka Ishizawa*  
日立金属株式会社  
素形材カンパニー  
素材研究所



中野 敬子  
*Keiko Nakano*  
日立金属株式会社  
素形材カンパニー  
素材研究所



関口 謙一郎  
*Kenichiro Sekiguchi*  
日立金属株式会社  
素形材カンパニー  
素材研究所  
博士(工学), 技術士(金属部門)



菓子 未映子  
*Mieko Kashi*  
株式会社日立製作所  
研究開発グループ



佐伯 智則  
*Tomonori Saeki*  
株式会社日立製作所  
研究開発グループ  
博士(工学)