

逆浸透膜海水淡水化装置の性能に関する研究—II

荒木 猛, 古堅 安孝, 今田 忠志

田川 英生*, 西矢 豊就

Studies on Performance of Desalination Plant
with Reverse Osmosis System—II

Takeshi ARAKI, Yasutaka FURUKATA, Tadashi IMADA

Hideo TAGAWA and Toyonari NISHIYA

Desalination plant equipped with reverse osmosis modules has been used for fresh water preparation for low energy consumption. Reverse osmosis modules, however, become dirty increasing with changing of running hours and desalinating performance of module if decrease. The most important problems on the desalination plant are that how to refresh modules by various chemical materials and how to be lengthen the durability of modules.

Then, we have studied to fluctuate of module performance by washing method using citric acid for modules on the desalination plant (7m³/day) installed in T/V Kakuyo-Maruru for 3 years from 1986 to 1989.

We came to the following conclusions:

- i) The washing by citric acid is highly effective to refresh modules when condition of module do not be excessive compacted.
- ii) Desalination plant equipped with reverse osmosis module dependent on the inlet water pressure. When inlet pressure of water is increased desalinated performance being a good condition. Namely, amount of desalinated water is increased and desalting ratio of module is improved.

Key words: 薬品洗浄 chemical washing; 海水淡水化装置 desalination plant;
モジュール性能 module performance.

近年船舶には逆浸透膜を利用した海水淡水化装置が広く用いられている。しかしながら、その逆浸透膜は使用時間の増加に伴い劣化し、透過水（以下造水とする）量の減少および、質の低下をもたらす。そのためモジュール（逆浸透膜内蔵カプセル）の換装が必要となる。前報¹⁾で述べたように、この装置は海水の淡水化のためのエネルギーが電気エネルギーのみで、その消費量は少ないが、モジュールが高価なため、膜の劣化は造水装置の維持費に大きく影響

する。一般にモジュールの耐用期間は2～5年²⁻³⁾とされているが、適切な時期に適切な方法で洗浄すると、活性化が可能であり、その耐用時間を延長できる。

酢酸セルロースの中空繊維製モジュールは、多くの場合くえん酸を使用して洗浄できることが示されている。⁴⁻⁷⁾ 前報¹⁾にはモジュールにくえん酸を圧入して浸漬することにより、僅かながら造水量が増加し、また脱塩性能の回復が見られたことを示した。

* 菱洋産業株式会社（〒750 下関市大和町1-4-8）

そこで今回は、モジュールを循環式装置を用いて洗浄し、その性能（造水量および水質）の改良を試みた。以下にその結果を報告する。

洗浄装置および方法

実験には練習船鶴洋丸の造水装置¹⁾を用いた。本装置は前報¹⁾に述べたように、2本のモジュールが供給海水（以下給水とする）に対して平行に配置され、造水の取り出しも一つにまとめられている。

実験に用いた2本のモジュールは前報¹⁾の実験に使用したものである。

洗浄実験は第一次（以下 Exp-1 とする）および第二次（以下 Exp-2 とする）の2回行った。

Exp-1 は1986年8月、三菱化工機川崎製作所および、菱洋産業横浜営業所において、2本のモジュールの使用時間がそれぞれ1911および、907時間の時に洗浄した。洗浄装置のフローチャートを Fig. 1-A に示す。モジュールはくえん酸洗浄に先立って、水道水で20分間洗浄し、滅菌のためモジュール内に充填していたホルマリンを完全に洗い流した。それにはポンプ P₁ および、P₂ で水道水を 5kg/cm² まで昇圧し、また、2ヶ所に設置したフィルター CF で十分

濾過した水を使用した。次いでタンク T₂ とモジュールとの間に循環回路を設け、P₂ で昇圧した 0.2% くえん酸水溶液 (pH2 ~ 3) をモジュールに循環させながら1時間洗浄した。その後モジュールは15時間静置し、再度、圧力 5kg/cm² の水道水を使用して20分間洗浄した。

Exp-2 は1989年11月に、今回の実験用として本船に仮設した簡易循環洗浄装置を用いて、2本のモジュールの使用時間がそれぞれ2581および、1577時間の時に洗浄した。フローチャートを Fig. 1-B に示す。くえん酸洗浄の前に、造水でモジュールを20分間洗浄した。そしてバクテリアの繁殖を防止するため、モジュール内に充填していた次亜塩素酸ソーダ（以下 NaClO とする）を完全に洗い流した。次いでくえん酸水溶液の濃度を 0.2% (pH3) と 2% (pH2) とに造り変えて、それぞれ各1時間循環洗浄した。最後に20分間造水で洗浄し、モジュールには2%のくえん酸水溶液を圧入して約40時間静置した。

計測方法

Exp-1 ~ 2 でモジュールは洗浄に先立ち造水装置に組み込み、造水の電気導電率（以下 EC とする）を

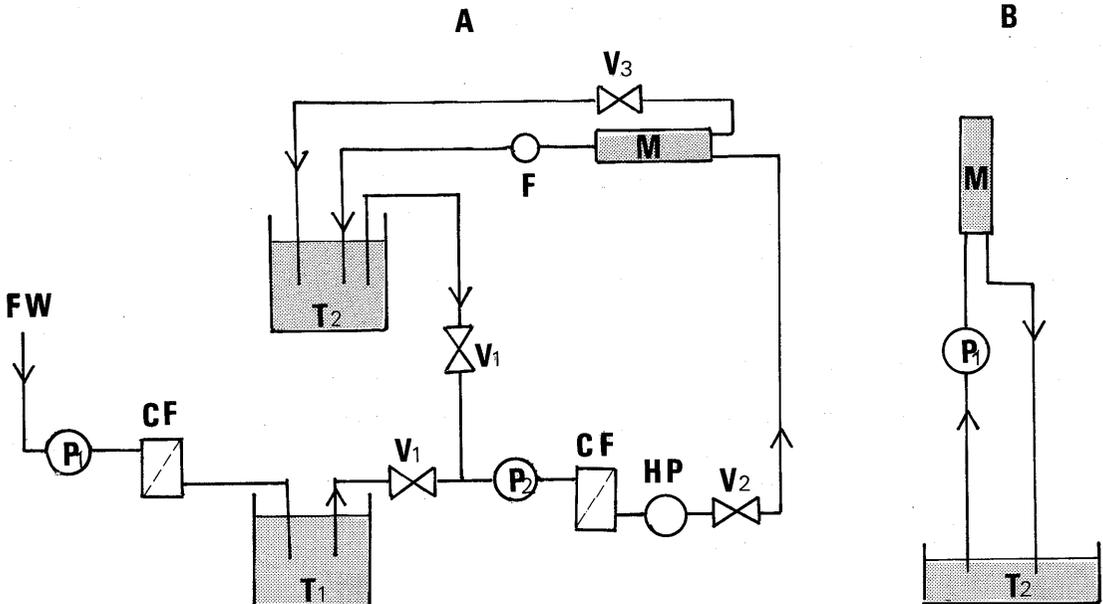


Fig. 1. Process flow diagram of circulation washing system A: at first experiment and B: at second experiment for module.

FW is fresh water, P₁: primary pump, CF: cartridge filter, T₁: tank of fresh water, V₁: inlet valve, P₂: circulation pump, HP: high pressure pump, V₂: outlet valve, M: module, V₃: pressure adjust valve, F: flow meter and T₂: tank of medical fluid.

計測し、その後洗浄を行った。

Exp-2においては、洗浄前後のくえん酸洗浄液の色相と、T₂へ戻る洗浄液のpH値とを、それぞれ計測した。色相は目視観察により、pH値は比色法によった。

Exp-1～2の洗浄後のモジュールは、その効果を調べるため造水装置に組み込み、通常の造水運転方法により、給水圧力(以下Pとする)を、それぞれ55および、58kg/cm²にして試験運転を行った。そして給水および、造水のECを計測した。

一方、通常の造水運転では、前報¹⁾同様に給水、排水および造水のP、EC、造水量、給水濁度、給水温度(以下T_sとする)等の運転諸元の値を4時間毎に計測し、それぞれ約72時間当たりの平均値に換算した。計測方法と、25°C換算造水量(以下Q₂₅とする)、造水の全溶解固形分濃度(以下TDSとする)および、純水透過特性値(以下A値とする)の換算方法とは、それぞれ前報¹⁾に述べた。

給水の濁度は濁度計(TB-1A、東亜電波)で計測した。

また造水装置の脱塩率(以下R_eとする)は次式⁸⁾から計算した。

$$R_e = 1 - \{2C_p / (C_F + C_B)\} \times 100(\%) \dots\dots\dots (1)$$

- C_p: 造水の塩素イオン濃度 (ppm)
- C_F: 給水の塩素イオン濃度 (ppm)
- C_B: 排水の塩素イオン濃度 (ppm)

運転時間(以下Hrとする)が、700hrまでは、運転諸元の値を前報¹⁾のそれらと比較するため、モジュールへのPを55kg/cm²に設定した(以下a範囲とする)。その後Pを58～59kg/cm²まで上昇させ(以下b範囲とする)、モジュールの圧力依存性能についても同時に調べた。

前報¹⁾で述べたように、造水装置は頻繁に発停すると、それに連れて徒に造水のTDSが上昇する傾向にあった。そこで本実験では、モジュールを定期的なメンテナンスのために停止する時以外には、できるだけ連続運転とした。

Exp-1～2の洗浄後における、通常の造水運転実験は1986年8月～1989年12月まで、本邦南西海域から赤道近辺の熱帯海域、サンゴ海域等にかけて、本船の実習航海中に行った。この間の造水装置運転時間は1221時間であった。

結果および考察

モジュールの洗浄前後の造水のEC(TDS)値および、くえん酸洗浄液のpH値はそれぞれTable 1に示した。

通常の造水運転の諸元計測値をTable 2に示す。

a, b範囲に対するT_s, Q₂₅, TDS, R_eおよび、A値の変化は、横軸に造水装置のHrをとり、それぞれFig. 2～3に示した。Fig. 2の↓印はExp-2によるモジュールの洗浄時期を示す。またA値については次式⁸⁾からモジュールの減少係数、すなわち膜劣化係数(以下m値とする)を求めた。

$$A = A_0 H_r^m \dots\dots\dots (2)$$

- A: Hr時間後の純水透過特性値 (m³/day・kg/cm²)
- A₀: 運転初期の純水透過特性値 (m³/day・kg/cm²)
- Hr: 運転時間 (hour)
- m: 膜劣化係数

Fig. 3でa, b範囲の実線はそれぞれA値の回帰

Table 1. Results obtained as chemical washing at experiment-1~2

Module No. 550348

frequency	outlet water	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O
exp-1	EC: 425 → 200μs/cm (TDS: 200 → 100ppm)	pH: 2
exp-2	EC: 1776 → 1432μs/cm (TDS: 785 → 709ppm)	pH: 3 →2 pH: 2.5 →2

Module No. 550425

frequency	outlet water	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O
exp-1	EC: 983 → 892μs/cm (TDS: 240 → 190ppm)	pH: 2
exp-2	EC: 1776 → 1432μs/cm (TDS: 785 → 709ppm)	pH: 3 →2 pH: 2.5 →2

Remarks: C₆H₈O₇·H₂O is citric acid solution, EC: electric conducttion, pH: pH value and TDS: total dissolved solid in outlet water.

Table. 2 Running record of modules at experiment-1~2

Σ Hr h-m	Ts °C	Q ₂₅ m ³ /day	TDS ₁ ppm	TDS ₂ ppm	P kg/cm ²	A	Re %
45-35	28.9	11.415	613.0	33734	55.3	0.2474	98.25
93-05	29.7	11.170	593.0	33883	55.1	0.2404	98.34
116-55	29.6	11.274	593.0	33883	55.0	0.2428	98.34
148-20	29.9	11.132	674.0	33775	55.0	0.2403	98.11
195-50	29.5	11.276	643.0	33717	55.0	0.2439	98.19
243-25	29.8	11.202	593.0	33815	55.0	0.2416	98.34
290-55	29.6	11.162	594.0	34015	55.0	0.2393	98.34
338-30	29.4	10.935	594.0	34700	55.0	0.2299	98.36
386-00	26.9	11.415	573.0	34776	55.2	0.2414	98.43
410-10	26.8	10.838	593.0	34200	55.0	0.2331	98.35
456-25	29.6	10.808	744.0	33852	54.9	0.2329	97.91
503-55	29.9	10.872	754.0	33808	55.2	0.2360	97.88
551-25	30.0	10.930	765.0	33831	55.3	0.2368	97.85
598-55	29.6	11.091	775.0	33883	55.2	0.2406	97.83
646-25	29.8	10.803	785.0	33900	55.0	0.2352	97.80
670-10	29.4	10.875	785.0	33921	55.0	0.2369	97.80

704-15	29.9	11.975	709.0	33820	58.0	0.2582	98.06
751-55	30.0	11.960	734.3	34110	58.0	0.2556	98.00
793-12	29.6	12.073	715.3	33800	58.0	0.2607	98.01
836-37	29.4	12.293	822.9	33831	58.3	0.2656	97.76
883-17	30.2	11.902	784.9	34071	58.9	0.2547	97.86
930-57	29.8	12.097	791.3	33885	58.3	0.2606	97.84
945-12	29.8	12.145	791.3	33850	58.5	0.2619	97.84
992-22	29.9	12.226	860.9	33559	58.1	0.2658	97.57
1006-02	30.0	12.124	867.2	33559	58.5	0.2635	97.57
1052-30	30.0	11.970	1008.4	34545	58.4	0.2527	97.21
1100-05	29.5	11.790	936.8	34710	58.5	0.2481	97.42
1147-40	26.7	12.167	854.6	34450	58.5	0.2604	97.77
1195-14	22.3	12.651	829.2	35615	59.1	0.2652	97.88
1220-41	21.9	12.254	829.4	35500	57.3	0.2582	97.75

Remarks: Broken line is indicate chemical washing at six hundred seventy running hours.

Σ Hr is integrated running hours, Ts: sea water temperature, Q₂₅: amount of outlet water as 25°C per day, TDS₁: total dissolved solid in outlet water, TDS₂: total dissolved solid in sea water, P: water pressure, A: value of propulsion effect calculated and Re: desalting ratio.

線を, また破線は前報¹⁾におけるそれを示す。

Fig. 4 には Exp-2 において, くえん酸洗浄液の色が洗浄前後で, どのように変化したかを示した。

Exp-1~2 によるモジュールの洗浄効果とフィルタ系の濾過効果とを調べるため, 実験に使用した 2 本のモジュールは実験終了後切断した。その断面写真を Fig. 5 に示した。

また, 実験中の造水をモジュールの出口から採集し, 長崎北保健所において水質試験した。その結果を Table 3 に示す。

造水量

Exp-1~2 後の a, b 範囲における Q₂₅ の平均値は, それぞれ 11.0749 および, 12.1162m³/day で

ある。また Fig. 2 に示したように, そのばらつきは少なく安定している。

前報¹⁾ および, 本報 a 範囲の平均の P は, それぞれ 55.7 および, 55.1kg/cm² で, それに対する平均の Q₂₅ は, それぞれ 11.5055 および, 11.0749m³/day となる。すなわち Exp-1 後の Q₂₅ は, モジュール洗浄前のそれに近い値を維持している。

b 範囲の Q₂₅ は a 範囲のそれより, P が 55 より 58~59kg/cm² まで上昇したため, 生産性が向上し 9.4% 多くなった。

前報¹⁾ で述べたように, P が Q₂₅ に与える影響は大きい。そこで Table 2 から a~b 範囲の Q₂₅ (m³/day) と P (kg/cm²) との間の近似式を求め相関性を

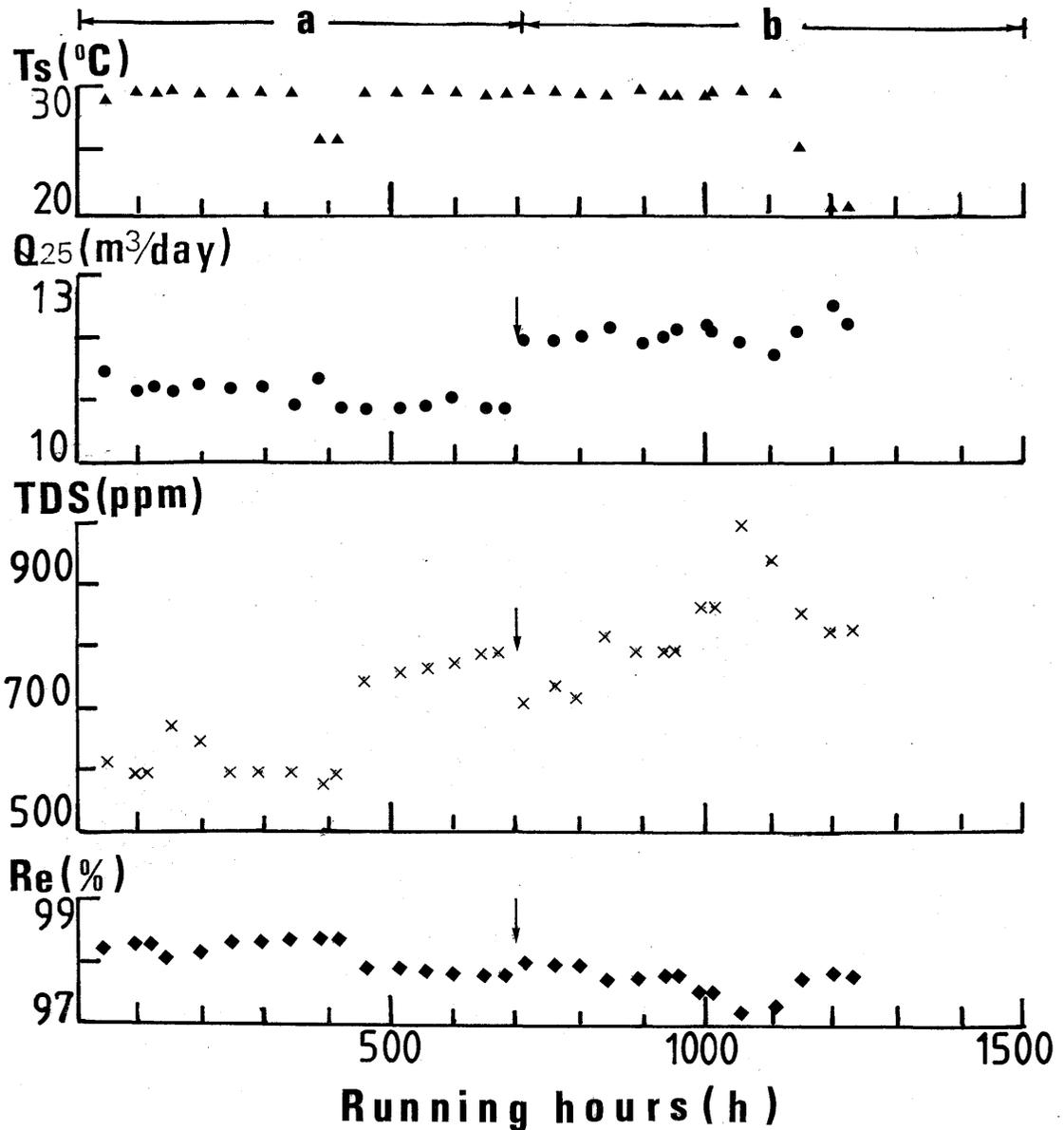


Fig. 2. Fluctuation of various items, i. e., sea water temperature, amount of desalinated water as 25°C, total dissolved solid in desalinated water, desalting ratio calculated of experimental module and running hours on desalinating experiment.

Ts is sea water temperature, Q₂₅: amount of desalinated water as 25°C, TDS: total dissolved solid in outlet water, Re: desalting ratio of experimental module and ↓: chemical washing.

調べた。

$$Q_{25} = 2.4864 \exp(2.7138 \times 10^{-2} P) \dots\dots\dots (3)$$

(r = 0.9259)

Q₂₅ と P との間の相関性は強く、Q₂₅ の圧力依存

性は非常に高いといえる。

造水の水質

前報¹⁾で述べたように、モジュールの膜は一般に圧密化現象により、その透過性能が経時劣化する。そ

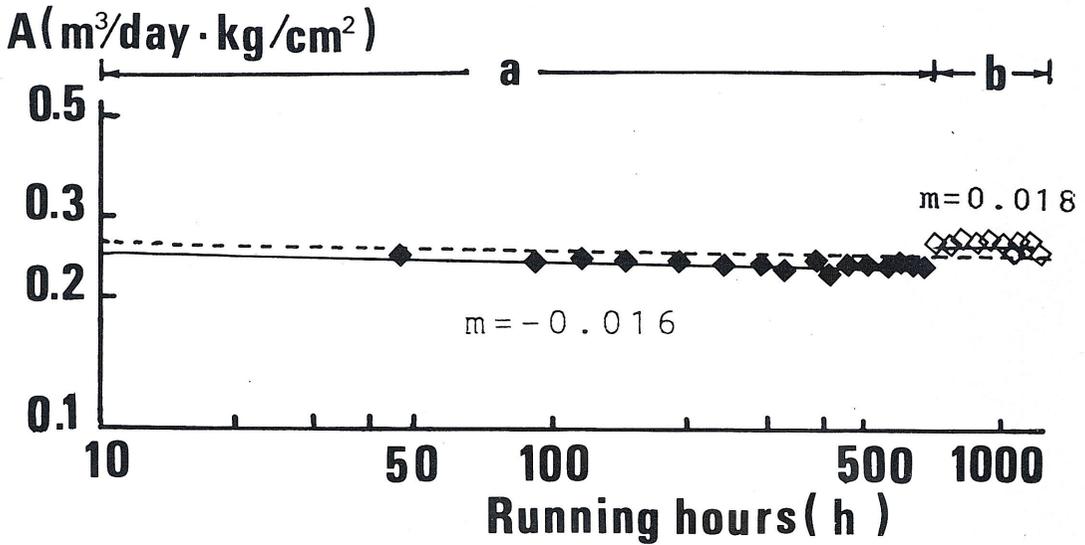


Fig. 3. Fluctuation of propulsion effect calculated (A) with running hours of experimental module. Broken line is A value at last experiment and full line is A value at this experiment as same experimental module. Symbols: \blacklozenge is propulsion effect for various running hours and \diamond : propulsion effect at 58 ~ 59kg / cm².

Table 3. Chemical characters of outlet water in Aug. 1989, after an official report of Kita-Hokensho at Nagasaki City

	Standard	Sample
Item of inspection		
Smell	Normal	Odorless
Taste	Normal	Tasteless
Coloring index	<5	0
Fouling index	<2	0
pH value	5.8~8.6	6.4
Nitrogen nitrite	<10 mg/l	<0.1
Chloride ion	<200 mg/l	283
Ca, Mg etc	<300 mg/l	53.5
Consumption of KMnO ₄	<10 mg/l	2.0
Viable count	<100 /l	4
Coli forms	Nil	Nil
Remaining chloride		0 ppm



Fig. 4. Color variation of citric acid solution (C₆H₈O₇·H₂O). Left is before washing and right is after washing.

ここで, Table 2 から a, b 範囲における TDS (ppm) と Hr (hour) との間の近似式をそれぞれ求めた。

a 範囲: $TDS = 560.6409 \exp(4.6689 \times 10^{-4} Hr)$ (4-1)

(r = 0.7624)

b 範囲: $TDS = 551.1261 \exp(4.1058 \times 10^{-4} Hr)$ (4-2)

(r = 0.6862)



Fig. 5. Sections of dirty module.

式(4)から a, b 範囲の TDS は, 前報¹⁾ の約 1/3 ~ 1/2 の割合で上昇する。すなわち Hr の増加に伴う TDS の上昇は前報¹⁾ に比較し非常に緩やかである。Exp-1 の結果, モジュールの透過性能が回復したのもと思われる。

Fig. 2 によると, Exp-1 の洗浄後の TDS は, 運転初期から高い。これは洗浄後のモジュールを高温な機関室へ長期間保存したので, 膜が汚損したためと思われる。造水装置停止中のモジュールの管理は今後の研究課題である。

一般に給水の T_s が変化するとモジュール膜の浸透圧は変化する。すなわち脱塩性能は T_s の影響を受けるので, モジュールの透過性能も T_s に左右される。Hr が 386 時間において TDS が低下したのは, T_s が 29.5 ~ 26.9°C まで低くなり, モジュールの透過性能が回復したためである。これは一時的な現象で, 高温海域に入り T_s が高くなると, TDS は再び上昇する。

Exp-2 の結果, Hr が 670 時間において, TDS は 785 ~ 709ppm へと約 10% 低下した。これは前述したモジュールの洗浄と, P の上昇との相乗効果によるものと思われる。Hr が 1150 時間以降の TDS は急激に低下するが, これは T_s が 29.5 ~ 21.9°C まで低くなったためである。Hr が 150, 830 および, 1050 時間付近を中心に TDS が上昇したのは後述する R_e の低下が原因である。

一方, TDS が高くなった b 範囲でも, P を高くすると TDS の上昇を抑えて良質な造水が得られることが明らかになった。

Table 3 によると, 水質検査した時の造水中の溶存塩素分は基準値を越えている。しかしながら, 残留塩素分や一般細菌等は認められない。したがって, 船内の雑用水としては十分使用に耐えるといえる。

透過特性値

Fig. 3 に示すように, Exp-1 後の a 範囲の m 値は -0.016 で, 前報¹⁾ よりやや小さい。しかも Hr の増加に対して A 値が非常に緩やかに減少するので, 洗浄後のモジュールは安定した良好な状態と判断できる。

a 範囲において, Hr が 90 時間付近で T_s はやや上昇するため, Q_{25} が減少し A 値は一時小さくなる。Hr の 330 時間付近で A 値が小さくなったのは, モジュールの汚損と圧密化とが始まったため, Q_{25} が減少したことによるものと思われる。また Hr の 400 時間以降は, モジュールの汚損と圧密化とがさらに進み,

透過性能が低下し, Q_{25} は減少して A 値が漸減する。

一方, b 範囲の m 値は 0.018 で前報¹⁾ よりやや大きく, しかも (+) 係数になる。すなわち, Hr の増加とともに漸増の傾向を示す。これは前述したモジュールの洗浄と, P の上昇との相乗効果により, モジュール自身の推進力 (給水と造水との間の圧力差および浸透圧差) 以上に Q_{25} が増加したためである。A 値の平均値は 0.2387 から 0.2594 まで増加する。

モジュールの透過性能は給水, 排水および造水の P, EC, 造水量, 給水濁度, T_s , Hr 等の変化をその要因として変化するので,^{1,8)} A 値はその影響を受けて変動する。

脱塩率

式(1)から R_e は造水の塩分濃度が一定なら, 給水の塩分濃度が高いと大きくなり, 一方, 給水の塩分濃度が一定なら, 造水の塩分濃度が高いと小さくなる。すなわち, 造水装置運転海域の海水の濃度とモジュールの透過性能とに影響を受けるといえる。

また Fig. 2 に示したように, R_e は TDS に対して逆相関の関係にある。

R_e の経時変化を調べるため, Table 2 から a, b 範囲における R_e (%) と Hr (hour) との間の近似式をそれぞれ求めた。

$$a \text{ 範囲: } R_e = 98.4491 \exp(-9.0565 \times 10^{-6} \text{ Hr}) \\ (r = 0.7468) \quad \dots \dots \dots (5-1)$$

$$b \text{ 範囲: } R_e = 98.4927 \exp(-7.7878 \times 10^{-6} \text{ Hr}) \\ (r = 0.5231) \quad \dots \dots \dots (5-2)$$

式(5)によると, R_e は Hr の増加とともに, 非常に緩やかに低下していく。しかしながら Fig. 2 の a 範囲に示すように, Hr が 410 時間までの R_e は初期値に対して, 約 0.2% 上昇する。

Exp-2 の結果, Table 2 によると b 範囲の R_e は, a 範囲のそれより約 0.3% 上昇する。これは前述したモジュールの洗浄と, P の上昇との相乗効果によるものと思われる。モジュールの脱塩性能は Hr の増加とともに悪化するが, R_e の減少割合は非常に小さい。また, その割合は b 範囲の方が a 範囲より緩やかである。

次に給水の濁度は本船の航海海域にしたがい, 2 ~ 34ppm まで広範囲に変化している。一般に濁度が大きくなると R_e は低下する。⁹⁾ Fig. 2 において, Hr の 150, 830 および, 1050 時間付近を中心に濁度が大きくなり, そのため R_e は低下する。

洗浄効果

Exp-1 ~ 2 の結果, Table 1 に示すように 2 本の

モジュールの TDS は, それぞれ 50 ~ 100 および, 76ppm 低下する。しかも Exp-2 の場合, モジュールの圧密化が相当進行していたにもかかわらず, モジュールの洗浄と P の上昇との相乗効果により TDS は低下した。

これは推定の域を出ないが, Exp-1 の場合, 仮に洗浄直後の 100 ないし, 190ppm 程度の TDS 値から造水装置の運転が再開できたとすれば, モジュールの耐用時間は, 式(4)による試算では, 約 2,000 時間の延長が可能である。

一般にくえん酸洗浄液は, モジュールの洗浄が進むとその程度にしたがい無色から緑色へと変化するといわれる。今回は変色について定量的な測定はしなかったが, Fig. 4 に示したように, 洗浄液は相当緑色に変化しており, 洗浄の効果はあったと思われる。

また, Exp-1 ~ 2 の結果から, モジュールの圧密化が余り進行していない時期の洗浄は, 膜性能回復に効果的で, 透過性能が大幅に改善されることが明らかになった。しかも船内の極く簡単な洗浄装置を利用して, それは実施できる。尚, 洗浄時期については, 今後さらにあきらかにするつもりである。

モジュールの切断面は Fig. 5 に示すように, 2 本共中心軸にある多孔配水管付近が黄褐色を呈していた。この付着物質は, 前報¹⁾で報告したように, 水酸化鉄と思われる。外周部分は, 中空繊維本来の白色を示していた。また, モジュール膜は全体に収縮し, 相当硬化していた。これは b 範囲で P を 58 ~ 59kg/cm² まで上昇したので, モジュールが著しく圧密化したためと思われる。

ま と め

1. モジュールの浸透膜が過度に圧密化しない時期のくえん酸洗浄は膜活性化に効果的である。

2. 逆浸透膜造水装置は給水圧力への依存性が非常に高く, 圧力が上昇するとモジュールの透過性能が良くなる。すなわち造水量は増加し, また脱塩率が向上するので造水の質は良くなる。

おわりに本実験に御協力くださった鶴洋丸機関部乗組員各位に厚く感謝する。

文 献

- 1) 荒木 猛・他 2 名 (1989) : 本報, 66, 37-52.
- 2) 森岡錠一 (1981) : 日本船用機関学会誌, 16(3), 154.
- 3) 財団法人造水促進センター (1983) : 造水技術, アグネ, 396, 東京.
- 4) 日笠純扶・他 2 名 (1983) : 水産大研報, 31, 37.
- 5) 大矢晴彦編著 (1978) : 膜利用技術ハンドブック, 59, 幸書房, 東京.
- 6) 大矢晴彦 (1976) : 逆浸透法・限外濾過法 I 理論, 230, 幸書房, 東京.
- 7) 財団法人造水促進センター (1983) : 造水技術, 394, アグネ, 東京.
- 8) 財団法人造水促進センター (1983) : 造水技術, 392~354, アグネ, 東京.
- 9) 大矢晴彦編著 (1978) : 膜利用技術ハンドブック, 22, 幸書房, 東京.