

Doctoral Thesis

Development of a Reverse Osmosis (RO)-Based Water Treatment System for Potable Water Production from Contaminated Source Water

A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of

Doctor of Engineering (D.Eng.)

By

A.K.M. Ashadullah

Supervised by

Professor Naoyuki Kishimoto

And

Co-supervised by

Associate Professor Hiromoto Koshikawa

Ryukoku University

2016

Department of Environmental Solution Technology
Graduate School of Science and Technology, Ryukoku University, Japan.

Abstract

A proper management of water treatment systems is not an easy task and it is still imperfect in many developing countries in the world, whereas, safe water supply systems are diffusing into their society. This situation is caused by many crucial factors like political, social, and economical obstacles in developing countries, which directly or indirectly affect the urban water supply system development and deteriorate the quality of water reaching the consumer. Water quality control is typically one of the foremost responsibilities of government or local organizations to protect the inhabitants from water borne diseases. Many authorities conventionally adopt central water treatment plants (CWTPs) for potable water production. But, unfortunately the produced potable water is often contaminated by polluted water reaching the consumer prior to consumption. Even though such contaminations occur, many people continue to use the contaminated water in their daily lives like drinking, cooking, bathing, and washing. It has also been seen that in many cases some people boil water or use some conventional and unconventional technologies for minimum drinking purpose. Boiling water could be an instant alternative solution for getting safer drinking water, but the removal of heat resistant microorganisms, organic, and inorganic particles are less expected. Many advanced technologies like microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) also fail to purify the water to potable level in some cases. As a result, every year millions of people die in the world due to unhygienic water consumption, especially in developing countries. Thus, an appropriate advanced water treatment system is desirable for potable water production from contaminated water sources.

Considering this notion, I proposed and evaluated a reverse osmosis (RO)-based water treatment system for safe and hygienic drinking water production from contaminated water sources, because of globalization RO membranes are available everywhere and they can provide an absolute barrier to all types of pathogens and dissolved particulate matter. Since RO is a sophisticated technology, its performance and operational life-time depend on pre-treatment processes applied. Fouling is one of the major problems and foremost antagonist in RO operations. In general foulants are categorized into four types namely particles, organic, inorganic, and microorganisms. All foulants have a negative effect on the performance of RO membrane by increasing the operational pressure simultaneously decreasing the permeate flux. Hence, to protect the RO membrane from particulate, organic, and inorganic fouling a series of pre-treatment processes, namely a depth filtration with surface-charge control followed by electrolysis was developed in this research.

In Chapter I of this thesis I summarized contaminated potable water issues in developing countries and described the concept and ideas behind the development of RO-based water treatment system for potable water production from contaminated source water.

In Chapter II, I discussed the applicability of a reverse osmosis (RO) membrane for potable water production and major foulants in RO operation with effective permeate flux recovery methods. A commercially available spiral-wound polyamide thin-film composite type RO membrane element (TW30-1812-36, Dow Filmtec, USA) was used in this research, because of its low hydraulic resistance with a greater membrane stability. One of the specific objectives was to evaluate the rejection rates of physical, chemical, and biological indices of synthetic contaminated source water containing nitrite nitrogen (NO_2^- -N), nitrate nitrogen (NO_3^- -N), iron (Fe^{2+}), and manganese (Mn^{2+}). In addition, the main causes of fouling and an effective method for successive permeate flux recovery techniques were also discussed for extending the operational life-time. The synthetic contaminated source water was prepared by a 5-time dilution of municipal wastewater in Ryukoku University with normal tap water and the addition of NO_2^- -N, NO_3^- -N, Fe^{2+} , and Mn^{2+} at the concentrations of about 10, 20, 10, and 5 mg/L, respectively. The experimental results showed that the RO membrane was able to reject suspended solids (SS), biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), and total coliform (TC) completely. Besides, the ions rejection rates were 98% for iron, 97% for manganese, 94% for chloride, 80% for nitrite nitrogen, and 77% for nitrate nitrogen, respectively. The ammonium (NH_4^+) rejection rate was found to be poor and it was only 45% probably due to its lower molecular weight. As a result, a pre- or post-treatment process would be required to meet the drinking water quality standards, especially for NH_4^+ . The contaminated source water contained organic aggregates and inorganic particles like iron (Fe) colloids and they were found to be major membrane foulants. The back-flushing operation through the concentrate port could improve the permeate flux of a RO membranes fouled by organic aggregates to the permeate flux recovery rate of 37.0% using pure water, and 79.4% using pure water followed by the 1,000 mg/L of sodium hydroxide (NaOH) solution. The hydrolyzation and solubilization of organic matter by NaOH was inferred to be responsible for the permeate flux recovery. On the contrary, the permeate flux of RO membrane fouled by Fe colloids was completely recovered by back-flushing using pure water, when the back-flushing was applied just after the fouling. This suggested that the membrane fouling by Fe colloids was mainly caused by the physical clogging in the membrane element. In addition, NaOH solution showed a better performances in permeate flux recovery of matured Fe colloidal fouled membrane. The permeate flux recovery rate reached 89.1%. Consequently, I recommend back-flushing through the concentrate port using 1,000 mg/L of NaOH solution as a back-flushing solution.

From the reverse osmosis (RO) experiments in Chapter II, it was found that the RO process can produce good quality water for potable use. However, a few foulants, like organic aggregates and iron (Fe) colloids, were found to be problematic for the continuous operation of the system. Accordingly, a pre-treatment of suspended solids (SS) like organic aggregates and Fe colloids

should be introduced prior to the RO process. Hence, I discussed the depth filtration with surface-charge control of depth filter in Chapter III for the removal of organic aggregates and Fe colloids. A conducting carbon fiber felt made from polyacrylonitrile fibers 5.3 μm in diameter (Weight per area: 250 g/m^2 ; Kanai Juyo Kogyo, Osaka, Japan) was used as filter media, and kaolin powder of 0.1-4.0 μm in diameter (Nacalai, Tesque, Kyoto, Japan) and ferrous sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) were used as micro-particles and Fe colloids sources, respectively. The surface-charge of depth filter was controlled by impressing the terminal voltage of +1.0 V at the filtration operation and of -1.0 V at the back-washing operation. Since these terminal voltages were within the potential window of water electrolysis, the electricity was used only for charging the electrical double layers (EDLs) of the filter media and the counter electrode. The kaolin particles and Fe colloids removal efficiencies were observed in pure water, water containing anionic surfactant, and synthetic contaminated source water. In addition, back-washing experiments were conducted to observe the washout removal efficiency of the particles that desorbed on the filter media in the filtration step. The kaolin particle removal efficiency of 100% was observed at the terminal voltage of +1.0 V in pure water with 292.2 mg/L sodium chloride (NaCl) at the hydraulic loading of 283 $\text{L m}^{-2} \text{min}^{-1}$. However, the kaolin particle removal efficiency decreased to 22.2-45.7% in synthetic contaminated source water and 51.1% in the anionic surfactant-contained water. Fe colloids removal efficiency was observed 96.4-98.1% at alkaline pH and it decreased to 29.9-47.5% in acidic pH. On the contrary, the kaolin particle washout efficiency of 72.5% was observed at the terminal voltage of -1.0 V and the hydraulic loading of 1274 $\text{L m}^{-2} \text{min}^{-1}$. But, the kaolin particle washout efficiency was decreased to 55.0-59.5% in synthetic contaminated source water and 4.6-12.5% in the anionic surfactant-contaminated water. The hydrophobic tails of the anionic surfactant inhibited in repulsive force mechanism between the filter medium and the particles, which affected the washout efficiency. The Fe colloids suspension washout efficiency of 59.7% was observed in an anionic surfactant-free water, but it dropped to 6.4% in the anionic surfactant-contained water. Consequently, I recommend the hydraulic loading of 283 $\text{L m}^{-2} \text{min}^{-1}$ with the terminal voltage of +1.0 V for the filtration mode and the hydraulic loading of 1274 $\text{L m}^{-2} \text{min}^{-1}$ of 292.2 mg/L-NaCl contained pure water with the terminal voltage of -1.0 V for the back-washing mode.

Chapter II revealed that the reverse osmosis (RO) process has the potential to produce potable water with acceptable water quality from contaminated source water. However, the rejection efficiency of ammonium (NH_4^+) was relatively low even if the RO process was applied. Therefore, a process assisting the RO process should be introduced for the removal of NH_4^+ . Furthermore, the membrane fouling was a serious thread for extended operation of the RO process. In order to remove foulants from the feed water to the RO process, the depth filtration with the active control of the surface-charge of the filter media was discussed as a pre-treatment technique in Chapter III. The depth

filtration successfully removed particulate foulants from the contaminated source water. However, a certain amount of total coliform (TC) and general bacteria (GB) passed through the depth filter, which would cause the biofouling of the RO membrane. Accordingly, a pre-treatment technique for the removal of TC and GB should be also introduced prior to the RO process. In Chapter IV, I discussed the removal of NH_4^+ and microorganisms like TC and GB through electrolysis. A two-compartment electrochemical flow cell with copper mesh cathodes and a platinum-coated titanium anode was used in this study. The cell had a cation-exchange membrane (Nafion NE-1110, DuPont, USA) separator for dividing an anodic compartment from a cathodic. Potassium nitrate (KNO_3) and sodium chloride (NaCl) were used for the sources of nitrate and chloride at the final concentration of 1.42 mM for KNO_3 (NO_3^- -N=20 mg/L) and 329.68-1318.72 mg/L for NaCl (Cl^- =100-800 mg/L). I used a 5-time diluted municipal wastewater from Ryukoku University with normal tap water as the source of ammonium, TC, and GB for synthetic contaminated source water. A series of electrolysis experiments revealed that the volumetric electric charge was a critical factor for conversion of nitrate into nitrite and ammonium as well as anodic production of chlorine. An increase in the flow rate also enhanced the electrochemical reactions due to the promotion of the mass transfer process. Higher chloride ion concentration improved the current efficiency of chlorine production by decreasing the equilibrium electrode potential for chlorine (Cl_2) evolution. As a result, total nitrogen removal via the break-point chlorination mechanism was enhanced. However, the current efficiency remained low, namely a maximum of 6.1% at a chloride ion concentration of 800 mg/L. In spite of the low current efficiency, the 1.42 mM initial nitrate was decreased to 0.48 mM (NO_3^- -N=6.78 mg/L) without nitrite and ammonium accumulation during a 1.0 minute contact time for nitrate reduction and a 15-second contact time for chlorine production at the volumetric electric charge of 5,100 C/L and Cl^- concentration of 800 mg/L at pH 7. Under this condition, TC and GB were removed completely. Consequently, the electrochemical flow cell could provide a rapid removal technique of nitrogenous compounds and microorganisms from water stream. Finally, I proposed 5,100 C/L volumetric electric charge with 800 mg/L chloride ion concentration at pH 7 as an optimum operational condition for the removal of nitrogenous compounds, TC, and GB.

The final conclusion of this research was summarized in Chapter V. An integrated water treatment system was proposed to get potable water from contaminated source water, which was composed of a depth filter with surface charge control and a reservoir equipped with an electrolysis system and a RO membrane unit that produced potable water as a final product. The depth filter and the RO membrane unit also had a back-flushing system to extend the operational life-time. As a whole, this integrated water treatment system was thought to be effective in solving the problems derived from contaminated source water.

論文要旨

水処理システムの適正管理は必ずしも容易なものではなく、安全な水道システムが普及しつつある多くの発展途上国においても、未だ不適切な管理が散見される。この状況は、政治的、社会的、経済的な様々な要因に起因し、直接・間接的に水道システムの発展を妨げ、消費者に供給される水の質的悪化をもたらしている。安全な水道水の供給は、住民を水系伝染病から守るために、政府や地域団体が負う重要な責任の一つである。一般に、多くの機関において中央集約型浄水システムが採用されている。しかし、そこで生産された水道水は、しばしば消費される前に、汚染水の混入などにより汚染されることがある。たとえそのような汚染が起こったとしても、多くの人々は、飲用や調理、入浴、洗浄など、日々の生活を営むためにそのような汚染された水道水を使うことを余儀なくされている。一部の人々は、水の煮沸やその他の方法で最低限の飲料水を確保している。水の煮沸は、より安全な飲料水を得るための簡便な手法である。しかし、耐熱細菌や有機および無機粒子の除去はあまり期待できない。これに対し、精密ろ過 (MF) や限外ろ過 (UF) のような高度処理技術もあるが、有害溶解性物質による汚染などに対しては飲用可能レベルまで水を浄化することは困難である。結果として、特に発展途上国において、毎年、何百万人もの人々が非衛生的な水の利用によって命を落としている。したがって、汚染された原水から飲料水を製造可能な適切な高度水処理システムの構築が望まれている。

このような状況を考え、この論文では、汚染された原水から安全で衛生的な飲料水を作ることができる逆浸透 (RO) 法を基盤とした水処理システムを提案し、評価した。というのも、産業のグローバル化の進展に伴って、RO 膜がどこでも容易に手に入るようになり、かつ、RO 膜は全ての病原体や溶解性物質に対する有効な防護手段を提供できると考えるからである。RO 技術は繊細な技術であり、その性能や膜寿命は、組み合わせる前処理技術の適否に依存している。膜の閉塞 (ファウリング) は RO 操作における主要な問題の一つである。一般に、膜閉塞を引き起こす物質 (ファウラント) は 4 つの種類に分類される。すなわち、粒子状物質および有機物、無機物、微生物である。全てのファウラントは、膜間差圧の増大やろ過流束の低下というように、RO 膜性能に負の影響をもたらす。そこで、本研究では、ファウリングから RO 膜を保護するための一連の前処理プロセスとして、ろ材表面電位制御機構を有する深層ろ過プロセスと電解プロセスを開発、検討した。

第 I 章では、序論として、発展途上国における水道水汚染問題についてまとめるとともに、汚染原水から飲料水を製造するための RO 法を基盤とした水処理システムの開発に至った考え方を説明した。

第 II 章では、飲料水製造への RO 膜の適用可能性および RO 操作における主要なファウラントについて検討し、効果的なろ過流束回復手法を提示した。本研究では、通水抵抗の低さや膜の安定性を考慮し、RO 膜に、商業的に利用可能なポリアミド薄膜型 RO 膜エレメント (TW30-1812-36, Dow Filmtec, USA) を用い、亜硝酸イオン (NO_2^-) や硝酸イオン (NO_3^-)、鉄 (Fe^{2+})、

マンガン (Mn^{2+}) を含む汚染原水中の物理・化学・生物学的水質項目の阻止率を評価した。その後、膜寿命の向上を図るために、ファウリング要因や有効なろ過流束回復手法を検討した。汚染原水は、龍谷大学で発生した下水を水道水で 5 倍希釈した希釈水をベースに、 NO_2^- や NO_3^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} をそれぞれ約 10, 20, 10, 5 mg/L となるように添加して作成した。様々な実験の結果、RO 膜は浮遊物質および生物学的酸素要求量、化学的酸素要求量、大腸菌群数を完全に除去することが可能であった。一方、イオン類の阻止率は、鉄で 98%、マンガンで 97%、塩化物イオンで 94%、亜硝酸イオンで 80%、硝酸イオンで 77% であり、アンモニアに至っては 45% と低い阻止率にとどまった。アンモニアの分子量が小さいことが、低い阻止率の一要因であると考えられた。結果として、飲料水質基準を満たすためには、特にアンモニアに関して、何らかの前処理、もしくは後処理が必要となることが示唆された。使用した汚染原水は有機性凝集粒子や鉄コロイドのような無機粒子を含んでおり、これらは本 RO 膜の主たるファウラントとして機能していた。RO 膜エレメントの濃縮液排出口から逆流洗浄を行うことで、有機性凝集粒子によりファウリングした RO 膜のろ過流束の回復が可能であり、ろ過流束回復率は、純水による逆流洗浄では 37%、1000 mg/L の水酸化ナトリウム溶液による逆流洗浄では 79% であった。水酸化ナトリウムによる有機物の加水分解作用や可溶化作用が、水酸化ナトリウム溶液による逆流洗浄の高い有効性に寄与していたと考えられた。一方、鉄コロイドでファウリングした RO 膜については、ファウリング直後に純水による逆流洗浄を行うことで、ろ過流速は完全に回復した。このことから、鉄コロイドによるファウリングは、主に、RO 膜エレメントの物理的な目詰まりによるものであると考えられた。他方、鉄コロイドでファウリングした RO 膜を、ファウリング後、一定時間放置した場合は、純水による逆流洗浄効果は不十分であり、水酸化ナトリウム溶液による逆流洗浄が有効で、ろ過流束回復率は 89% であった。最終的に、本 RO 膜エレメントの推奨される洗浄方法として、1000 mg/L の水酸化ナトリウム溶液を洗浄液に用い、濃縮液排出口から逆流洗浄を行うことが望ましいと判断された。

第 II 章の RO 処理実験の結果、RO 処理は飲用に耐える処理水を作り出せることが分かった。しかし、有機性凝集粒子や鉄コロイドなどのファウラントが連続運転をする上で障害となることが示唆された。したがって、これらの浮遊物質を除去する前処理法を導入すべきであると判断された。第 III 章では、これらの浮遊物質を除去するために、ろ材表面電位制御機構を有する深層ろ過法について検討した。ろ材には、ポリアクリロニリル繊維から製造した線径 5.3 μm の導電性炭素繊維を用いた炭素繊維不織布（目付 250 g/m²、金井重要工業）を積層させて使用した。浮遊物質および鉄コロイドには、それぞれ粒径 0.1~4.0 μm のカオリン粒子（ナカライテスク）と硫酸鉄(II)7水和物（試薬特級、ナカライテスク）が空気酸化されて生じるコロイドを用いた。ろ材表面電位は、ろ材を陽極とし、対極（陰極）としてステンレス板をもちいて、両極間に直流電圧を印加することにより制御した。ろ過時は、極間電位を+1.0 V に設定し、逆流洗浄時は極間電位を-1.0 V に設定した。印加電圧は水の電位窓の範囲内なので、ろ材表面電位制御の

ための電力は、ろ材表面や対極の電気二重層の充電のみに使用され、電解電流は観測されなかった。カオリン粒子および鉄コロイドの除去実験は、292.2 mg/L 塩化ナトリウム含有水、陰イオン界面活性剤含有水、および汚染原水中で実施した。また、逆流洗浄は、ろ材に捕捉された粒子の脱着除去を行わせるために実施した。292.2 mg/L 塩化ナトリウム含有水を用いた実験では、水量負荷 $283 \text{ L m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ の条件で+1.0 V の電圧を印加することで 100% のカオリン粒子除去率を達成した。しかし、カオリン粒子除去率は汚染原水中では 22~46%、陰イオン界面活性剤含有水中では 51% に低下した。一方、逆流洗浄においては、水量負荷 $1274 \text{ L m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ の条件下で-1.0 V の電圧を印加することで、292.2 mg/L 塩化ナトリウム含有水を用いた実験で 73% の洗浄効率（脱着率）を達成した。しかし、洗浄効率は、汚染原水を用いた実験では 55~60%、陰イオン界面活性剤含有排水を用いた実験では 4.6~13% まで低下した。鉄コロイド除去実験での鉄コロイド除去率は、292.2 mg/L 塩化ナトリウム含有水中で 96%、陰イオン界面活性剤含有水中で 98% となり、陰イオン界面活性剤による除去率低下は認められなかった。一方、陰イオン界面活性剤が共存することで、洗浄効率は 59.7% から 6.4% へ大幅に低下した。陰イオン界面活性剤は、ろ材に吸着し、ろ材表面を被覆することで、ろ材表面電位を負に変化させる。その結果、外部電源によるろ材表面電位制御機能が低下し、処理能力の低下をもたらしたと考えられた。このような課題は残るものの、ろ材表面電位制御による深層ろ過性能向上効果が認められたことから、水量負荷 $283 \text{ L m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、印加電圧+1.0 V の条件でろ過操作を実施し、水量負荷 $1274 \text{ L m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、印加電圧-1.0 V の条件で逆流洗浄操作を行うことが望ましいと判断された。

第 II 章において、RO 膜のアンモニア阻止率が低いという課題が認められ、アンモニア除去のための補完プロセスの必要性が示唆された。また、RO 膜のファウリング抑止のための前処理プロセスとして、第 III 章において、ろ材表面電位制御を行う深層ろ過を導入した。これにより粒子状のファウラントの分離除去が可能となったが、バクテリアの除去率は低く、バイオフィリングが引き続き、懸念される状況にある。そこで、第 IV 章では、電解技術を導入し、そのアンモニア除去特性や微生物除去特性を評価、検討した。本研究では、銅カソードと白金鍍金チタンアノードを備え、陽イオン交換膜 (Nafion NE-1110, DuPont, USA) を隔膜とした二室型電解フローセルを用い、被処理水をカソード室に流入させたのち、アノード室に流入させる形で電解処理を行った。被処理水には、硝酸イオン源として硝酸カリウム（試薬特級、ナカライテスク）を、塩化物イオン源として塩化ナトリウム（試薬特級、ナカライテスク）を、それぞれ 1.42 mM ($\text{NO}_3^- \text{-N} = 20 \text{ mg/L}$)、100~800 mg-Cl/L となるように添加した。また、アンモニア、大腸菌群、および一般細菌源として龍谷大学で発生した下水を 20% 添加した。一連の電解処理実験の結果、容積あたり通電量が、硝酸イオンの亜硝酸イオンもしくはアンモニウムイオンへの電解還元や遊離塩素の電解生成の支配因子であった。また、通水速度を増大させると、物質移動過程が促進されることで、電極反応も促進された。塩化物イオン濃度の増加も遊離塩素の電解生成を促進したが、800 mg-Cl/L の塩化ナトリウムを添加した場合でも電流効率は 6.1% と低い値にと

どまった。電流効率は低いものの、カソード室滞留時間 1.0 分、アノード室滞留時間 15 秒、通電量 5.1 kC/L の運転条件下で、硝酸イオン濃度は 1.42 mM (NO_3^- -N=20 mg/L) から 0.48 mM (NO_3^- -N=6.78 mg/L) に低減し、亜硝酸イオンやアンモニアの蓄積も見られなかった。これは、硝酸イオンの電解還元により生成したアンモニアと塩化物イオンの電解酸化により生成した遊離塩素が反応し、不連続点塩素処理のメカニズムで窒素ガスに変換されたためであると考えられた。一方、同じ条件での大腸菌群数および一般細菌の除去率は、どちらも 100%であった。結果として、電解フローセルを用いることにより、無機窒素化合物および微生物の迅速な除去が可能であった。最終的に、無機窒素化合物除去および微生物除去のための電解フローセルの運転条件として、塩化ナトリウムを約 800 mg-Cl/L となるように原水に添加した上で、5.1 kC/L の通電量で電解を行うことが適切であると判断された。

第 V 章では、本論文の結論として、汚染原水から飲料水を製造するための統合水処理システムを提示した。このシステムでは、まず、ろ材表面電位制御深層ろ過で、粒子状物質を取り除き、その処理水を貯留タンクに貯留する。処理水貯留タンクには、電解フローセルと RO 膜エレメントへの水循環系が別個に構築されており、電解フローセルにより無機窒素化合物や微生物の除去が行われ、RO 膜エレメントでは飲料水の製造が行われる。処理水貯留タンクの水は必要に応じて深層ろ過のろ床の逆流洗浄水としても用いられる。また、RO 膜エレメントの逆流洗浄水には水酸化ナトリウムを添加した RO 膜処理水を用いる。全体として、本統合水処理システムは、汚染された原水に付随する諸課題の解決に貢献できると考えられた。