



Title	低圧逆浸透膜におけるヒ素の処理機構に関する研究
Author(s)	玉田, 真也; 姜, 美娥; 川崎, 睦男 他
Description	第7回衛生工学シンポジウム (平成11年11月11日 (木) -12日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 6 水処理 1 . 6-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 7, 219-224
Issue Date	1999-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7296">https://hdl.handle.net/2115/7296</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	7-6-6_p219-224.pdf



## 6-6 低圧逆浸透膜におけるヒ素の処理機構に関する研究

玉田真也、姜美娥、川崎睦男、田畑彰久、亀井翼、眞柄泰基(北海道大学大学院)

### 1.はじめに

最近、水処理における膜分離技術を用いる研究がよく行われている。低圧逆浸透(RO)膜による浄水システムは、従来の水処理システムで除去しにくい物質、たとえばトリハロメタン前駆物質、微量化学物質、異臭味、さらにウイルスなどの除去も可能にするより高度な浄水処理システムである。

水道水質基準改訂に伴って、ヒ素の基準値が  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  に強化された。水道原水のヒ素汚染は、地下水を水源とする小規模な浄水場で問題となることが多く、特に管理者の不足している簡易水道や代替水源の開発が困難な場合においてその対策が要望されている。ヒ素は、凝集法、石灰軟化法、イオン交換法、活性アルミナ法など従来の処理技術で除去可能である。しかし、最近ヒ素以外の有害有機化合物や硬度成分も同時に除去可能な低圧 RO 膜による処理が検討され始めている。

低圧 RO 膜ろ過におけるヒ素除去機構は、膜が持つ分子ふるい作用と電気的相互作用の双方の働きによると考えられる。電気的相互作用は、膜の荷電性やヒ素化合物の解離形態に影響を受けるため、pH や共存物質などの水質条件により左右されると考えられる<sup>1)</sup>。

本研究では、低圧 RO 膜による形態別ヒ素の除去機構を明らかにする事を目的とし、イソプロピルアルコールなどの中性溶質を用い膜の分子ふるい作用について、また、pH などの水質条件を変えて電気的相互作用について検討を行った。

### 2.理論

#### 2-1.透過流束、除去率と濃度分極

逆浸透膜の性能は透過流束と溶質の除去率で表され、以下のように定義されている。

$$J_v = Q/(A \times t) \quad (1)$$

$$R_{obs} = (C_1 - C_3)/C_1 \quad (2)$$

$J_v$  は膜透過体積流束 [ $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]、 $A$  は膜面積 [ $\text{m}^2$ ]、 $Q$  は時間  $t$  [s] の間に得られた透過液体積 [ $\text{m}^3$ ]、 $R_{obs}$  は見かけの除去率[-]、 $C_1, C_3$  はそれぞれ供給液、透過液の濃度 [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ] である。

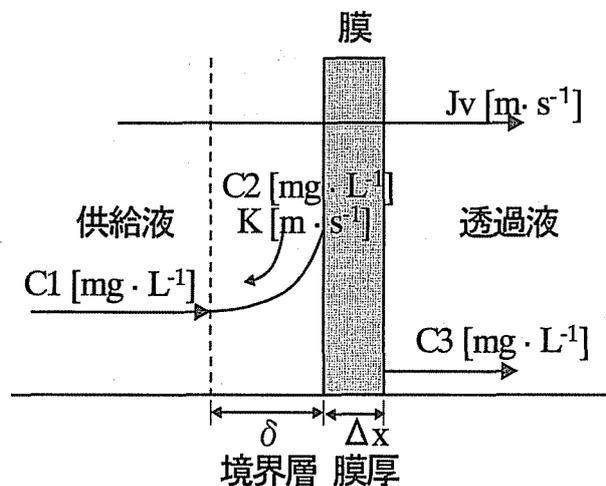


図1. 膜表面近傍の濃度分布

逆浸透膜を溶質や溶媒が透過する場合、図1のように膜面付近に濃度境界相が発生する。そのため、実際には、膜は供給液の濃度より高い膜面の濃度から溶質を除去しているので膜の真の除去性能は次式で表される。

$$R = (C_2 - C_3)/C_2 \quad (3)$$

$R$  は真の除去率[-]、 $C_2$  は膜面濃度 [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ] である。膜面濃度は実測できないので、図1に示す濃度分極モデルに基づいて導かれた濃度分極式を用いて計算する。

$$(C_2 - C_3)/(C_1 - C_3) = \exp(J_v/k) \quad (4)$$

ここで、 $k$  は膜近傍の境界相の物質移動係数 [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ] である<sup>2)</sup>。

## 2-2.物質移動係数

物質移動係数は、流速変化法により間接的に推定することができ、次式で表される。

$$(1 - R_{obs})/R_{obs} = (1 - R)/R \times \exp(J_v/k) \quad (5)$$

$$k \propto N^a \quad (k \text{ は流速の関数として攪拌の回転数 } N[\text{rps}] \text{ でもよい})$$

a の値は層流では 0.3、乱流では 0.7~0.8 程度の値となる。ここで式(5)の対数をとると、

$$\ln\{(1 - R_{obs})/R_{obs}\} = \ln\{(1 - R)/R\} + J_v/bN^a \quad (6)$$

そこでまず、操作圧力を一定に保ち、回転数 N を変化させて、見かけの除去率  $R_{obs}$  を測定し、それを用いて式(6)の左辺を  $J_v/N^a$  に対してプロットすると、a の値が正しければ実験値は直線で表される。このグラフで  $J_v/N^a \rightarrow 0$  に外挿することにより、真の除去率 R の値が得られる。これから式(5)を用いて物質移動係数が得られる。

この k は実験を行なった溶質のみに成り立つので、他の溶質に対して物質移動係数を求めるためにシャーウッド数 Sh を使い、次式で表される。

$$Sh = c(Re)^m \cdot (Sc)^n \quad (7)$$

$$Sh = kd/D, \quad Re = d^2 N \rho / \mu, \quad Sc = \mu / \rho D$$

Re : レイノルズ数 [-], Sc : シュミット数 [-], d : 代表径 [cm],

D : 拡散係数 [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $\rho$  : 溶液の密度 [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ],  $\mu$  : 溶液の粘度 [cP]

本実験において流れは乱流より、n の値は  $n = 0.25$  で与えられる。また NaCl 水溶液の拡散係数は、 $D = 1.52 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  を用いた。

## 2-3.輸送方程式

膜透過の輸送方程式として Kedem-Katchalsky が非平衡熱力学に基づき次式を提案した<sup>3)</sup>。

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \times \Delta \pi) \quad (8)$$

$$J_s = P(C_2 - C_3) + (1 - \sigma)C_a \times J_v \quad (9)$$

ここで  $\sigma$ 、P および  $L_p$  は膜特性を表す輸送係数である。 $\sigma$  は無次元数であり、通常 0~1 の間の値をとり、1 の場合完全な半透膜で溶質は透過せず、0 の場合は阻止は生じない。

$\sigma$  : 溶質反発係数 [-], P : 溶質透過係数 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $L_p$  : 純水透過係数 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ],

$\Delta P$  : 膜両側の圧力差 [Pa],  $\Delta \pi$  : 膜両側の浸透圧差 [Pa],

$J_s$  : 溶質の透過流束 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $C_a$  : 膜両側の平均濃度 [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

$C_a$  は膜両側の平均濃度を表すが、逆浸透のように、膜両側の濃度差が大きい場合には、Spiegler-Kedem により次式に変形されている<sup>4)</sup>。

$$R = \sigma(1 - F)/(1 - \sigma \cdot F) \quad (10)$$

$$F = \exp\{-(1 - \sigma) J_v/P\} \quad (11)$$

ここで R は真の除去率であり、操作圧力を変えて測定した R と  $1/J_v$  を図示し、式(10,11)にカーブフィッティングすることにより  $\sigma$  と P の値を求めることができる。

しかし、このモデルからは、膜の構造についての情報は得ることができない。それゆえ、実験により得られた輸送係数( $\sigma$ , P)を膜構造と関係づけて、透過機構を説明するモデルとして SHP モデルがある<sup>5)</sup>。

SHP(Steric hindrance pore)モデルは、膜に半径  $r_p$  の細孔があり、ここを半径  $r_s$  の剛体球とみなされた溶質分子が透過するというモデルである。このモデルによると、溶質半径  $r_s$  と細孔半径  $r_p$  の比( $\eta = r_s/r_p$ )によって輸送係数( $\sigma$ , P)が次式のように表される

$$\sigma_s = 1 - H_f S_f \quad (12)$$

$$P_s = H_D S_D D_s (A_k / \Delta x) \quad (13)$$

$$H_F = 1 + 16/9 \times \eta^2 \quad (14)$$

$$H_D = 1 \quad (14')$$

$$S_F = (1 - \eta)^2 \{2 - (1 - \eta)^2\} \quad (15)$$

$$S_D = (1 - \eta)^2 \quad (15')$$

### 3. 実験方法

#### 3-1. 実験装置

実験には図 2. に示す平膜を用いた回分式膜ろ過装置を用いた。膜面積は 34.2 cm<sup>2</sup> である。試料水の初期水量を 310 ml とし、濃度分極を防ぐために容器内の攪拌子によって 300 rpm で攪拌しながら、窒素ガスの加圧でろ過を行った。透過水は 50ml 採取し、試料水濃度は初期試料水と濃縮水の平均より求め、式(2)より見かけの除去率  $R_{obs}$  を近似的に求めた。また透過流束  $J_v$  は 25°C に温度換算した。

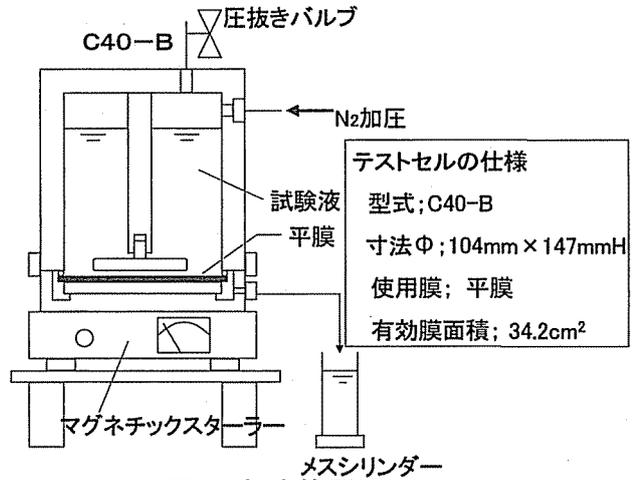


図 2. 実験装置図

#### 3-2. 膜と溶質

実験には NaCl 除去率の異なった負荷電をもつ三種類の RO 膜 (ES-10, NTR-729HF, NTR-7250) を用いた。添加したヒ素化合物は、ヒ酸 (As(V)) として  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、亜ヒ酸 (As(III)) として  $\text{As}_2\text{O}_3$  の 2 形態で、添加濃度は各 50  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  とした。中性溶質はエチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコールを用いた (表.1)。また Stokes 半径は拡散係数より Stokes-Einstein の式 ( $r_s = kT/6\pi\mu D_s$ ) を用いて計算した。NaCl は電気伝導度計を、有機物質は全有機炭素計を用いて測定した。ヒ素化合物は As(III), As(V) を水素化物発生 ICP-AES を用いて測定を行なった。

表.1 溶質の拡散係数と Stokes 半径

溶質	pka [pH]	分子量 [g·mol <sup>-1</sup> ]	D <sub>s</sub> [10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	r <sub>s</sub> [nm]
ethyl alcohol		46	1.24	0.198
isopropyl alcohol		60	1.02	0.240
<i>n</i> -butyl alcohol		74	0.95	0.258
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>		126	1.22 <sup>*1</sup>	0.200
H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9.2	125	1.22 <sup>*1</sup>	0.201
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.26	141	1.11 <sup>*1</sup>	0.220
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.77	140	0.73 <sup>*1</sup>	0.335

\*1 Wilke-chang式よ<sup>6)</sup>り求めた。

#### 3-3. 実験手順

まず、純水と NaCl 水溶液の透過実験を行なった。また、スターラーの回転数を変化させて NaCl 水溶液の透過実験を行い、濃度分極モデルから真の除去率を求めるために、見かけの除去率  $R_{obs}$  と透過流束  $J_v$  を測定した。

次に、異なる Stokes 半径を持つ中性溶質の水溶液の透過実験を行なった。その際、操作圧力を変えて透過流束  $J_v$  と見かけの除去率  $R_{obs}$  をいくつか測定し、真の除去率  $R$  と  $1/J_v$  の関係を図示して式(10,11)を用いたカーブフィッティング法により輸送係数 ( $\sigma, P$ ) を求めた。

最後に、形態別ヒ素の透過実験を行なった。水質条件として pH を変えて実験を行なった。また、操作圧力を変えて透過実験を行なった。

#### 4.結果

##### 4-1.純水と NaCl 水溶液の透過実験

純水を用いて透過実験を行なった。操作圧力は、ES-10, NTR-7250 の場合 1.0~0.25 MPa、NTR-729HF の場合 1.1~0.5 MPa で行なった。その結果、ES-10, NTR-729HF, NTR-7250 の純水透過係数  $L_p$  は、それぞれ  $1.84 \times 10^{-5}$ ,  $1.48 \times 10^{-5}$ ,  $1.89 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$  であった(表.2.)。また、操作圧力 0.75 MPa で、 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 水溶液の透過実験を行なった。その結果、NaCl の見かけの除去率  $R_{obs}$  は、それぞれ、0.979, 0.896, 0.757 であった(表 2.)。

次に NTR-7250 を使い操作圧力 0.4MPa で、スターラーの回転数を変化させて(30 ~ 300rpm)  $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 水溶液の透過実験を行なった。その結果を図 3 に示す。  $a = 0.70$  の時、相関係数が最高値を示した。物質移動係数  $k$  を求めると、 $12.33 \times 10^{-6} \times N^{0.70} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  となった。また、式(7)より相関式を求めると以下のようなになった。

$$Sh = 0.2848 Re^{0.70} Sc^{0.25}$$

この式を用いることによりこのテストセルについて他の溶質の物質移動係数  $k$  を求めた。

##### 4-2.中性溶質の透過実験

純水に  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  の中性溶質を添加し、操作圧力を変化させて透過実験を行なった。結果を図.4 に示す。式(10,11)を用いてカーブフィッティングすることにより輸送係数( $\sigma, P$ )を求めた(表.3)。膜の細孔径  $r_p$  は、反発係数  $\sigma$  から SHP モデル(式 12-15)に基づいて計算した(表.3)。その結果、ES-10, NTR-729HF の平均細孔径  $r_p$  はそれぞれ 0.321, 0.461 nm と見積もられた。

また、中性溶質の反発係数  $\sigma$  と  $\eta(r_s/r_p)$  の関係について、実験値と SHP モデルによる理論値を比較した(図.5)。その結果、実験値は理論曲線と良く一致していた。

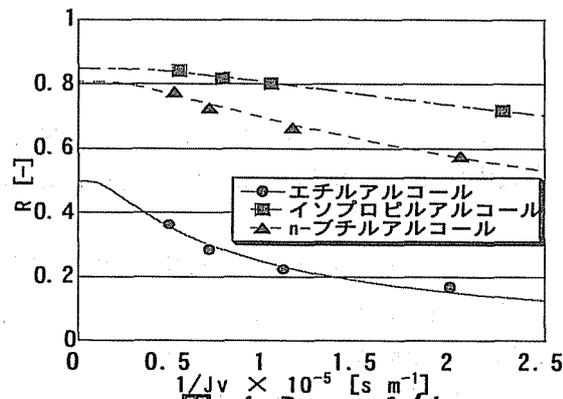


図.4 R vs  $1/J_v$   
膜: ES-10  
試料濃度:  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   
回転数 300 rpm

表.2 純水透過係数と見かけのNaCl除去率

	$L_p$ [ $10^{-5} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ ]	$R_{obs}$ [-]
ES-10	1.84	0.979
NTR-729HF	1.48	0.896
NTR-7250	1.89	0.757

操作圧力 : 0.75MPa  
回転数 : 300 rpm  
NaCl濃度 :  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

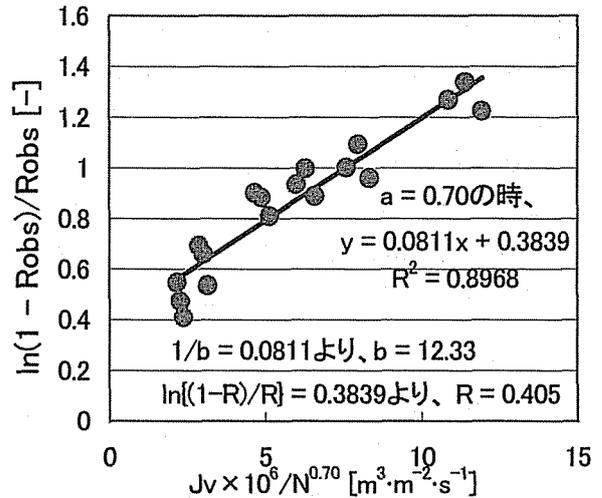


図.3 NaCl除去における回転数の影響  
膜: NTR-7250  
操作圧力: 0.4 MPa  
NaCl濃度:  $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

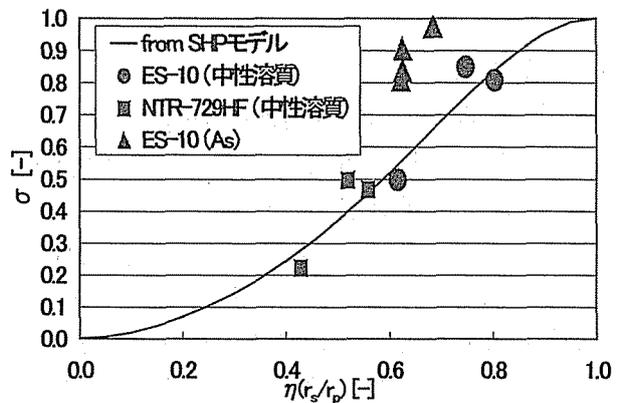


図5  $\sigma$  vs  $\eta$

表.3 中性溶質の $\sigma$ とPおよびSHPモデルから計算した $r_p$ と $A_k/\Delta x$

膜	溶質	$\sigma$ [-]	P [ $10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$\eta(r_s/r_p)$ [-]	$r_p$ [nm]	$A_k/\Delta x$ [ $10^6 \text{ m}^{-1}$ ]
ES-10	ethyl alcohol	0.497	126	0.587	0.337	0.597
	isopropyl alcohol	0.848	11.0	0.813	0.295	0.309
	n-butyl alcohol	0.807	24.5	0.784	0.329	0.553
	(average)				0.321	0.486
NTR-729HF	ethyl alcohol	0.222	74.2	0.381	0.520	0.156
	isopropyl alcohol	0.497	46.8	0.587	0.409	0.269
	n-butyl alcohol	0.467	66.8	0.567	0.455	0.375
	(average)				0.461	0.267

#### 4-3.形態別ヒ素の透過実験

ヒ素は pH によって各形態(As(III), As(V))ごとに異なるイオンの形で存在している. そこで純水に  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  の As(III), As(V)をそれぞれ添加し, pH を 3,5,7,10 と変えて透過実験を行なった. 結果を図.6-1,2 に示す. As(III), As(V)の除去率は, NaCl 除去率の高い ES-10 の方が NTR-729HF に比べても高い除去率を示した. ES-10 の場合, As(V)の除去率は pH に関らず 95%以上を示した. As(III) の除去率は, pH3~pH7 では約 76%であったが, pH10 では約 90%の除去率を示した. NTR-729HF の場合, As(V)の除去率は pH5~pH10 では 93%以上を示したが, pH3 では 78%と除去率は低下した. As(III) の除去率は, pH3~pH7 では約 22%であったが, pH10 では約 43%の除去率を示した.

また, ヒ素の物質収支を次式で計算すると, As(III),As(V)ともに平均約 97%と高い値が得られた. このことから, 本研究での実験条件において, ヒ素化合物のセルや膜への吸着, As(III)から As(V)への酸化はほとんど見られなかった.

$$\text{物質収支} = ((\text{透過水濃度} \times \text{透過水量}) + (\text{濃縮水濃度} \times \text{濃縮水量})) / \text{試料初期濃度} \times 310 \text{ ml}$$

次に, 操作圧力を変えて As(III), As(V)の透過実験を行なった. 結果を図.7 に示す. また, 式(10,11)を用いてカーブフィッティングすることにより, 輸送係数を求めた(表.4).

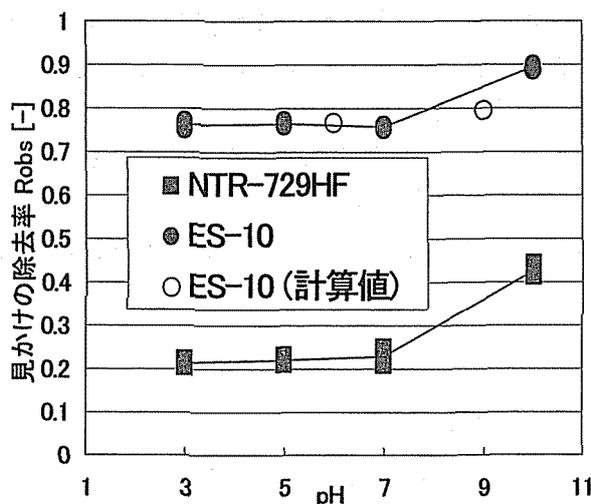


図.6-1 As(III)の除去率におけるpHの影響

As(III)濃度:  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   
 操作圧力: 0.75 MPa  
 回転数: 300 rpm

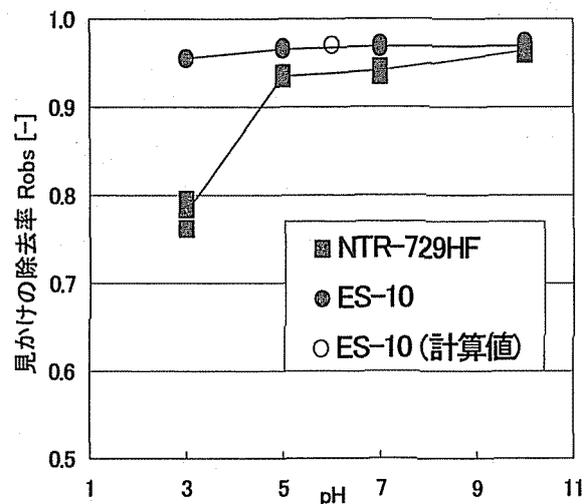


図.6-2 As(V)の除去率におけるpHの影響

As(V)濃度:  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   
 操作圧力: 0.75 MPa  
 回転数: 300 rpm

## 5. 考察

### 5-1. ヒ素除去率の予測

式(8)で、試料濃度が低濃度の場合、透過流束  $J_v$  は、純水の透過流束で近似できる。

$$J_v \doteq L_p \cdot \Delta P \quad (8')$$

膜の輸送係数式( $\sigma, P$ )から式(8', 10, 11)を用いて、任意の操作圧力  $\Delta P$ 、膜面流速(回転数  $N$ )、テストセルの代表径  $d$ 、を代入することで溶質の除去率、透過流束を予測することができる。結果を図 6-1, 2 に示す。計算値は実験結果と良く一致していた。しかしこの方法では、膜の孔径や有効荷電密度の違い、水質条件の違いによる除去率を予測することはできない。今後の検討課題である。

### 5-2. 膜の分子ふるい作用

中性溶質の反発係数  $\sigma$  と  $\eta(r_s/r_p)$  の関係について、実験値と SHP モデルによる理論曲線が良く一致していた(図.5)。このことは、荷電を持たない中性溶質では、分子ふるい作用により除去されていると考えられる。

また、ヒ素化合物について同様に示すと、SHP モデルの理論曲線と一致しなかった(図.5)。このことから、ヒ素化合物が分子ふるい作用だけでなく、その他の作用の影響も受けていると考えられる。

### 5-3. 形態別ヒ素の除去特性

As(III) は  $pK_a = 9.2$  であり、中性付近では解離していないため、分子として存在し荷電を持たない。一方、As(V) は  $pK_{a1} = 2.26$  であり中性付近では解離しているため 1 価または 2 価のイオンとして存在している。As(III) はイオンでない形態で存在している pH 域では除去率は低いが、イオンで存在する高い pH 域では除去率は増加した。一方、As(V) は pH3~10 ではイオンの形態で存在しているため、As(III) に比べて除去率は高かったと考えられる。これは、荷電を持つ溶質と膜の有効荷電密度との電気的相互作用によると考えられる。

また、As(V) の除去率は pH3 付近で低下し、特に NTR-729HF では著しかった。これは、膜の等電点が低い pH 域にあり、膜の有効荷電密度が低下したためだと考えられる。

今後、pH や共存物質などの水質条件の違いによる有効荷電密度を求め、ヒ素化合物の除去率と比較する必要があると考えられる。

## 6. 参考文献

- 1) 野島義教ら：第 49 回全国水道研究発表会講演集、p226、(1998)
- 2) 木村尚史：人工膜の性能評価法、日本膜学会編、喜多見書房、p84、(1981)
- 3) O.Kedem and A.Katcalcky : Trans.Faraday Soc.,59,1918 (1962)
- 4) K.S.Spiegler and O.Kedem : Desalination,1,311 (1966)
- 5) S.Nakao and S.kimura : J.Chem.Eng.Japan,15,200 (1982)
- 6) Wilke C.R.and P.Chang : AIChE J.,1,264 (1955)

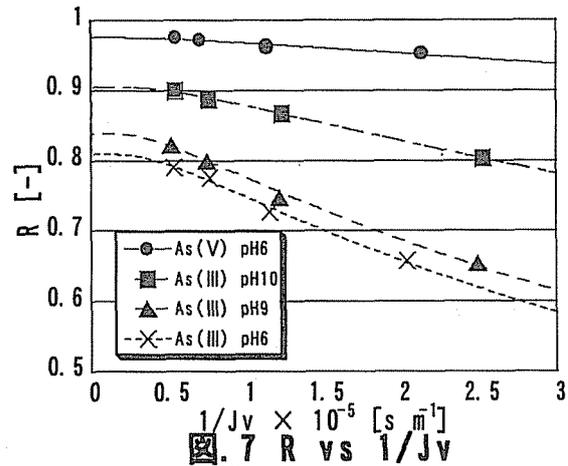


図.7 R vs  $1/J_v$   
膜: ES-10  
試料濃度:  $50 \mu\text{g L}^{-1}$   
回転数: 300 rpm

表 4. ヒ素化合物の輸送係数

膜	As	pH	$\sigma$ [-]	P [ $10^{-7} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
ES-10	As(V)	6	0.975	1.73
	As(III)	10	0.905	6.74
	As(III)	9	0.838	14.7
	As(III)	6	0.809	15.8