



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	バッチ実験によるナノろ過高度浄水処理の検討
Author(s)	伊藤, 雅喜; 眞柄, 泰基; 国包, 章一
Description	第5回衛生工学シンポジウム (平成9年11月6日 (木) -7日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 6 水処理 2 . P6-4
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 5, 246-251
Issue Date	1997-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7741">https://hdl.handle.net/2115/7741</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	5-6-4_p246-251.pdf



## 6-4 バッチ実験によるナノろ過高度浄水処理の検討

伊藤 雅喜, 眞柄 泰基, 国包 章一 (国立公衆衛生院 水道工学部)

### 1. はじめに

平成6年度から実施された「高度処理 MAC21」では消毒副生成物の低減化や農薬や臭気物質のような微量有害成分の除去を目的とした膜利用型処理技術の開発が行われてきたが、この中では先の「MAC21 計画」で実用化が進められてきた UF / MF 膜処理とオゾン処理や活性炭吸着との組み合わせによる処理方式の他に、ナノフィルトレーション (NF) 膜を用いた処理方式についても研究が進められてきた。本研究は昨年度の報告<sup>1)</sup>に引続き「高度処理 MAC21」の一部として本院で行った研究成果の一部である。

昨年度の研究ではバッチ実験による NF 膜の分子量分画特性と河川水を用いた実証実験の結果の一部を報告し、膜の分画分子量や NF 膜による高度浄水処理の可能性を明らかにした。本年度の研究では特に高度浄水処理の対象となる成分の除去性評価を目的として、トリハロメタン前駆物質の除去、農薬・臭気物質の除去を目的としたバッチ実験を行ったのでその成果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2-1 実験に使用した膜

本年度の研究では昨年度報告した14種類の膜の内、表-1に示す6種類の膜について実験を行った。実験に用いた膜は分画分子量やNaCl 阻止率などから膜間の差が見られそうなものを選定した。

表-1 実験に使用した膜

型番	膜メーカー	タイプ	膜材質
NTR-729HF	日東電工	平膜	ポリビニルアルコール
NTR-7450	日東電工		スルホン化ポリスルホン
NTR-7410	日東電工		スルホン化ポリスルホン
UTC-60	東レ		ポリアミド
TFCS	Fluid System		ポリアミド
HSF-3	東洋紡	中空糸膜	ポリアミド

#### 2-2 バッチ実験

実験は昨年度と同じ小型回分式膜実験装置を用いた。平膜 (膜面積  $34.2 \text{ cm}^2$ ) の場合には平膜セル (容積  $365 \text{ cm}^3$ ) に膜をセットし、マグネチックスターラーにより  $700 \text{ rpm}$  でセル内の試料水を攪拌しながらろ過を行う。中空糸膜 (膜面積  $0.176 \text{ m}^2$ ) の場合は膜を中空糸膜セル (容積  $365 \text{ cm}^3$ ) にセットし循環ポンプによりセル内の線速  $7.1 \text{ cm/s}$  で系内 (循環系総容積  $890 \text{ cm}^3$ ) の試料水を循環する。ろ過は原水タンクを窒素ガスで加圧して行う。平膜セルまたは中空糸膜セルからろ過された水量分は原水が補充される。ろ過水量は各セル当り  $300 \text{ mL}$  とした。

#### 2-3 処理対象物質

##### i) フミン質

トリハロメタン前駆物質の主たる成分としてのフミン質について NF 膜による除去性を調べた。用いた試料は表-2に示すように、市販のフミン酸とし尿処理水を希釈したものの2種類である。市販フミン酸はAldrich社製のものを純水に溶かし  $0.2 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過した。フミン酸は

高分子有機物でそのままではNF膜で全て除去されるか、膜を詰らせる恐れ

表-2 フミン質除去性試験の試料と測定項目

フミン質	測定項目	設定濃度	備考
市販フミン酸	TOC, E <sub>260</sub>	10 mg/L as TOC	Aldrich社製・UF前処理
し尿処理水	TOC, E <sub>260</sub> , THMFP	10 mg/L as TOC	高負荷脱窒膜分離処理

があると考えてUF膜による前処理を行った。用いたUF膜はポリスルホン膜で公称分画分子量が3,000の膜(旭化成SEP-1013)である。UF前処理

表-3 フミン酸のUF前処理前後の水質

測定項目	UF処理前	UF処理後	UF除去率(%)
TOC (mg/L)	973	54	94.5
E <sub>260</sub> (-), 10mm cell	67.0	1.9	97.2
電気伝導率 (mS/cm)	3.66	1.55	57.7

では表-3に示すようにTOCで95%, 紫外部260nmの吸光度(E<sub>260</sub>)で97%の有機物が除去された。

し尿処理水は高負荷脱窒処理したものを分画分子量100,000のUF膜で固液分離したものである。どちらの試料水とも純水で希釈してTOCで10mg/Lとして実験に用いた。測定項目はTOCとE<sub>260</sub>のほか、し尿処理水についてはトリハロメタン生成能(THMFP)も測定した。

市販フミン酸のデータは昨年度の報告の一部であることをあらかじめ断っておく。

ii) 農薬・臭気物質

高度浄水処理の対象としての微量有害成分として農薬と臭気物質をNF膜による除去性評価試験に用いた。対象成分を表-4に示す。農薬は水道水質基準の基準項目に挙げられている4種類の農薬のうち、揮発性の高い1,3-ジクロロプロペンを除くシマジン、チウラム、チオベンカルブの3種類を、臭気物質は快適水質項目に定められる2物質のうち2-メチルイソボルネオール(2-MIB)を対象物質とした。

農薬の実験では通常の実験より多いサンプル量が必要なため、平膜の場合には4つのセルで同時に、中空糸膜の場合には2つのセルを直列にし2度(膜は新しい膜)ろ過実験を行った。また農薬は水溶解とメタノール溶解で、2-MIBは水溶解について実験を行った。

表-4 農薬・臭気物質の除去性評価試験の溶質

	溶質名	分子量	原水濃度(mg/L)
農薬	シマジン	201.7	0.010 - 0.029
	チウラム	240.4	0.011 - 0.072
	チオベンカルブ	257.8	0.028 - 0.058
臭気物質	2-メチルイソボルネオール	168.3	380 - 430 *

\* 2-MIBの濃度単位はng/L

3. 結果と考察

3-1 フミン質除去性能

昨年度の結果から得られた実験に用いた膜のNaCl阻止率と分子量分画特性、フラックスを表-5に示す。NaCl阻止率は49~93%と膜による差が大きいが、特に昨年度の分子量分画実験で

表-5 膜のNaCl阻止率と分画特性

膜	NaCl阻止率(%)	90%阻止分子量	80%阻止分子量	フラックス(m/d) 0.5 MPa, 20°C
NTR-729HF	92.7	150	110	0.464
NTR-7450	80.5	—	—	1.321
NTR-7410	38.8	—	—	5.028
UTC-60	48.8	220	150	1.032
TFCS	91.6	215	130	1.296
HSF-3	54.9	270	140	0.093

註：NTR-7450, NTR-7410は阻止率が90%に達しない

阻止率の低かった2種類の膜（NTR-7450, NTR-7410）を除き、80%の阻止率を示す分子量は110~150であり膜による差はあまり大きくない。分画分子量を90%以上の阻止率を示す分子量と定義すると表-5に示すように150~270と差が大きくなる。いずれにせよ分子量が300程度以上になれば90%以上の阻止率が期待できる膜である。

フミン質の阻止率は図-1に示すようにNTR-7410を除いて各膜では市販フミン酸、し尿処理水共にほぼ同程度の阻止率を示している。TOCの阻止率は78~93%と幅があるがほぼ80%以上の阻止率を期待することが出来る。一方E<sub>260</sub>の阻止率はTOCよりも高く90~100%となっている。NTR-7450のし尿処理水のE<sub>260</sub>の阻止率も除くと95%以上となる。市販フミン酸とし尿処理水の阻止率の違いはTOCではNTR-7410を除き約3%以内、E<sub>260</sub>ではNTR-7410とNTR-7450を除き約1%以内という差であった。市販フミン酸とし尿処理水の違いはNTR-7410で顕著であった。NTR-7410はグルコース（分子量180.2）、スクロース（分子量342.3）、ポリエチレングリコール（分子量600）の全ての阻止率が3%以内というかなり特殊な膜であるが、市販フミン酸の阻止率は他の膜と大きな違いは見られなかったが、し尿処理水ではTOC、E<sub>260</sub>の阻止率共に市販フミン酸の50%程度の値であり他の膜と大きく異なっている。NTR7450もグルコースやスクロースの阻止率が低い膜であるが、スクロー

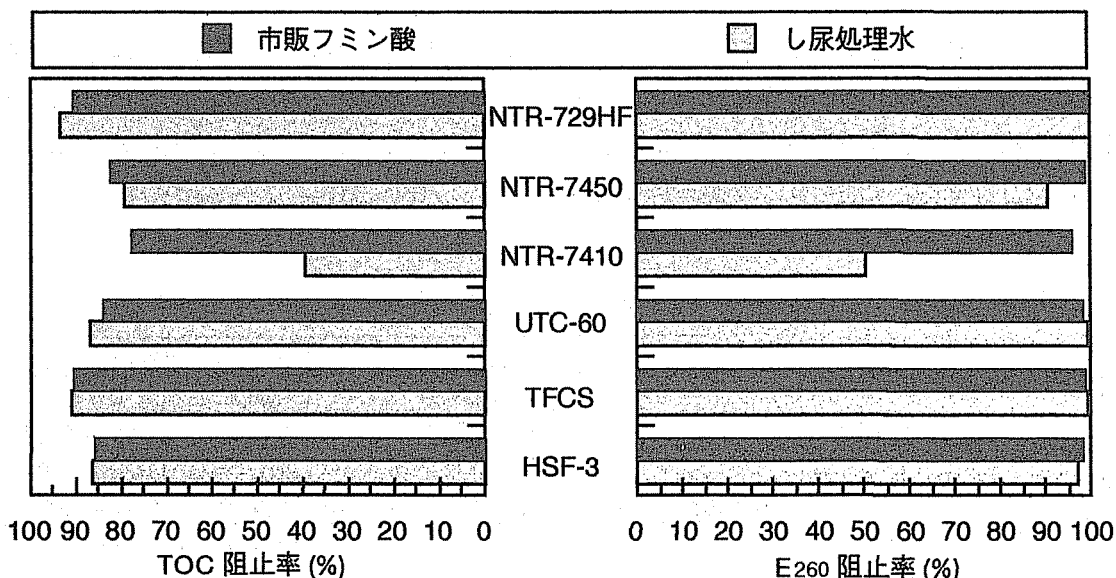


図-1 フミン質のTOC, E<sub>260</sub>の阻止率

スの阻止率で38%とNTR-7410よりはかなり高い阻止率である。

NTR-7410の阻止率の違いは昨年度の分子量分画実験ではわからなかったNTR-7410の分画分子量と市販フミン酸、し尿処理水の分子量分布の違いによるものであると考えられる。市販フミン酸はUF前処理の結果からも分かるように高分子成分が主体となっているものである。し尿処理水は凝集処理でのE<sub>260</sub>除去率が最大でも55%程度であることを考える

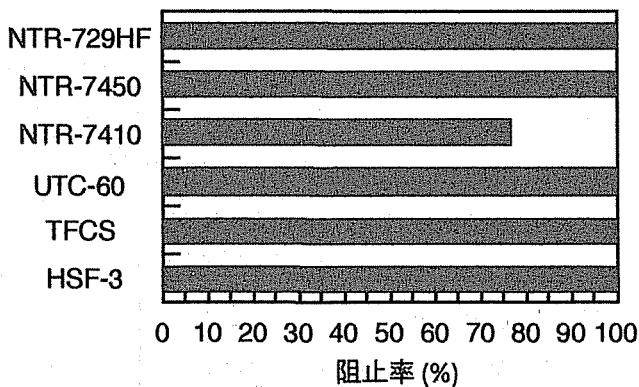


図-2 し尿処理水のTHMFP阻止率

と分子量 1,000~2,000 程度以下の成分が半分程度占めているものと考えられる。従って市販フミン酸とし尿処理水の分子量分布の推定と、NTR-7410 の阻止率から分画分子量は 1,000~2,000 程度と推定され、凝集処理を徹底的に行った場合と同程度の効果を得ることが出来る。NTR-7450 の阻止率は市販フミン酸とし尿処理水とで大きな差がなかったことから分子量数百以上と推定できる。

THMFP の阻止率は図-2 に示すように NTR-7410 を除き 100 % となり TOC,  $E_{260}$  より高い阻止率が得られた。これは昨年度発表した実証実験の結果とも一致する。阻止率の低い NTR-7410 でも 70 % 以上となり、NF 膜はトリハロメタン低減化の処理法としては極めて有効な処理であることが示された。

### 3-2 農薬・臭気物質の除去性能

農薬の阻止率を水溶解とメタノール溶解の両者を行った膜について図-3~5 に、2-MIB の阻止率を図-6 に示す。

水溶解とメタノール溶解の違いについてはほとんどの場合にメタノール溶解の方がわずかに低めの阻止率となっているため若干の影響があることも考えられるが、最大でも 8 % 以下で、ほとんどが 2~5 % 程度であり、他の膜との逆転現象も見られないことを考えるとメタノールの影響は特に考える必要はないものと思われる。

シマジンとチウラムでは阻止率に差はあるが、NTR-729HF, TFCS, UTC-60, NTR-7450 の順で阻止率が高かった。チオベンカルブでは全ての膜で 94 % 以上の阻止率となり膜による差は見られなかった。分子量の比較的近いグルコースの阻止率と比較すると、シマジンでは NTR-729HF と NTR-7450 ではほぼ同程度の値となっているが、TFCS では 5~10 % 程度、UTC-60 では 25~30 % 程度低い阻止率となっている。チウラムでは NTR-7450 の阻止率がかなり高くなっているが、その他の膜ではわずかに高めになっている程度である。チオベンカルブの阻止率は分子量が 100

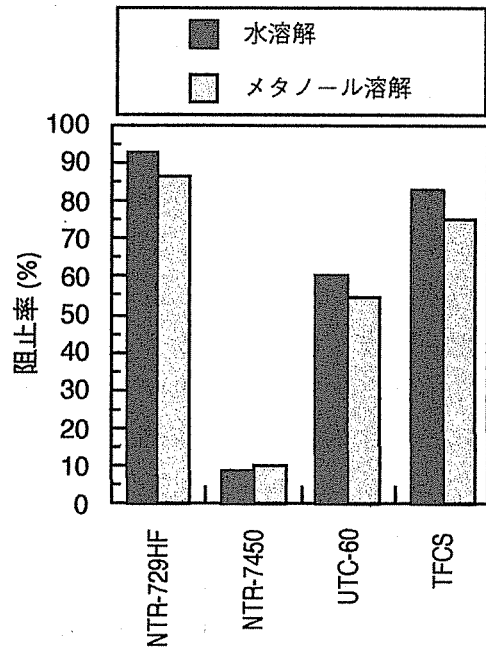


図-3 シマジンの阻止率

程度大きいスクロースのそれと同じか高い値であった。グルコースやスクロースの阻止率の差が膜間であまり大きくなく、農薬では差がはっきり見られたことは、糖類と疎水性物質である農薬の物性の違いが関係して

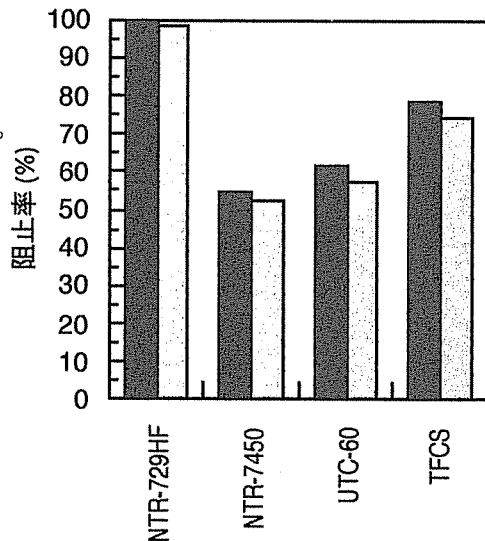


図-4 チウラムの阻止率

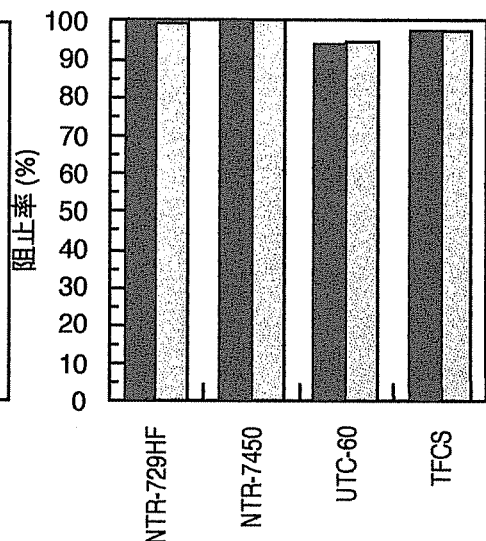


図-5 チオベンカルブの阻止率

いるものと考えているが詳細については明らかではない。

2-MIB の阻止率の順番はシマジン、チウラムと同じであるが、農薬より高い阻止率となっている。分子量が同程度のグルコースと比べると UTC-60 で少し低めであるが、他の膜は同じくらいの阻止率であった。

以上の結果より膜による農薬や臭気物質のような微量有機成分の除去には膜毎の順位が変わらないことから、膜の孔径と分子サイズから決まるふるい分け効果が一つの因子となっていることが考えられる。しかしチオベンカルブのように全ての膜で高い阻止率を示す農薬もあり、ふるい分け効果以外の因子が影響する場合があることを示唆している。

農薬については膜と農薬の組み合わせにより回収率がかなり低下した膜もあったため、農薬の阻止率と回収率の関係を調べた。結果を図-7 に示す。図が見にくくなるため同じ

データを左のグラフでは膜の種類毎に、右のグラフでは農薬の種類毎にプロットした。図-7 には図-3 ~5 以外の測定データも含まれている。全体的な傾向としてはシマジンは回収率が 100 %前後で阻止率が膜によって異なるパターンであり、対照的にチオベンカルブは阻止率が 90 %以上で回収率が 30 ~90 %程度までばらついている。チウラムはその中間的なタイプで高阻止率の膜では比較的回収率が高く、阻止率が 60~80 %程度の膜は回収率も同程度となっている。すなわちシマジン、チウラム、チオベンカルブの順で除去機構がふるい分け効果から別のものに変ってきていることを示している。特にグルコース、スクロースがほとんど阻止できない NTR-7410 がチオベンカルブで 93 %の阻止率を示しているのはふ

るい分け以外の因子によるものでなければならぬ。木曾ら<sup>2)</sup>によると疎水性の農薬は膜への吸着が見られるとしており、今回の回収率の低下の順序は木曾らの示す疎水性の強さの順と一致する。実験の開始時に原水を入れてしばらく放置し器壁への吸着を

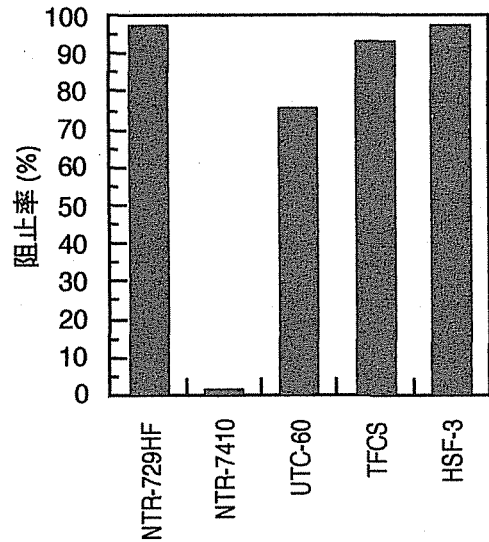


図-6 2-MIBの阻止率

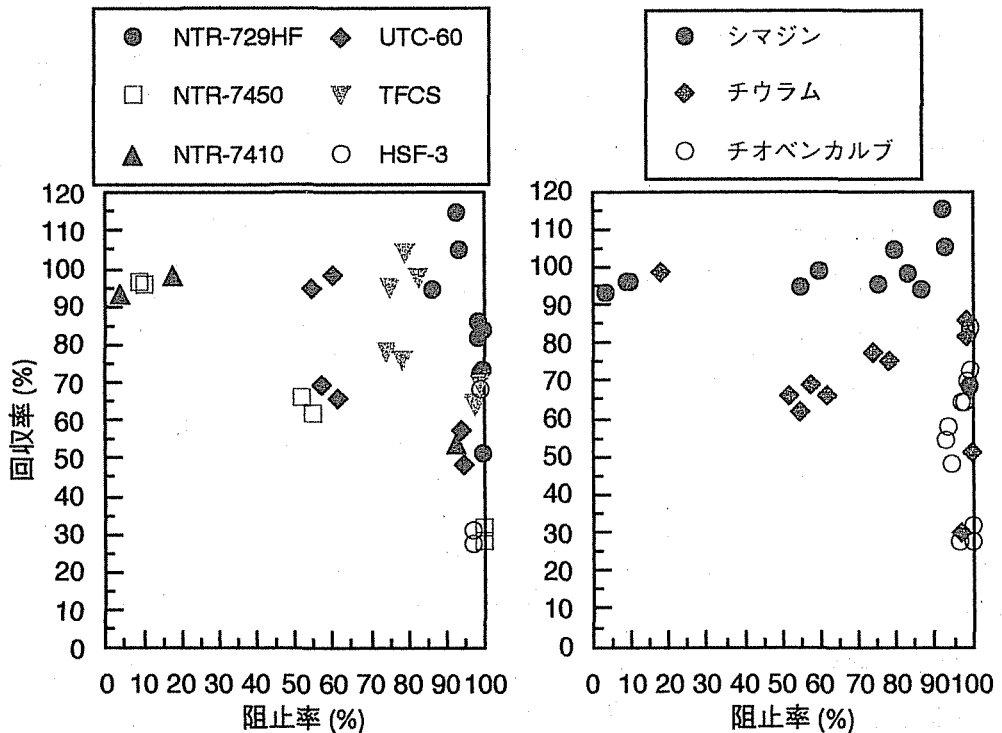


図-7 農薬の阻止率と回収率の関係

考慮したこと、阻止率と回収率の再現性があることなどから実験毎に新しいものを使用した膜への吸着を考えるのが妥当である。したがって NF 膜による農薬の除去には膜と農薬の関係によってふるい効果と吸着が関与しているものと考えられる。特に疎水性の強い農薬は吸着による見かけ上の阻止の効果が強かった。

#### 4. まとめ

高度浄水処理を目的とした NF 膜処理についての本研究で得られた成果を以下にまとめる。

- ・トリハロメタンの低減化のための前駆物質の除去のためには NF 膜処理は極めて有効である。非常に分画分子量が大きい膜でも凝集処理を徹底的に行った程度の除去率が得られ、大部分の膜では THMFP でほぼ 100 %、E<sub>260</sub> で 95 % 程度以上の阻止率となり、バックグラウンド有機物除去の除去効果が高かった。

- ・フミン質も市販のフミン酸とし尿処理水では分子量分布にかなり差があることがわかった。市販フミン酸に比べ低分子量成分の多いし尿処理水でも、ほとんどの NF 膜で有機成分は極めてよく除去される。このことは河川下流域の都市など上流の都市排水の影響を受ける原水においても NF 膜処理が有効であることを示している。

- ・農薬・臭気物質は膜により阻止率に差はあるが、特殊な膜を除き 50 % 以上の除去は可能である。2-MIB の阻止率は分子量の近いグルコースの阻止率に近かったが、農薬の阻止率は種類によって分子径が同等か小さい糖類の阻止率と比べて低い値であった。農薬の除去には適当な膜を選択すれば高い除去性を期待することが出来る。

- ・農薬の除去には膜の孔径に依存する分子ふるい効果の他に、農薬の種類によっては膜への吸着によると考えられる回収率の低下と見かけ上の高阻止率が得られる。疎水性の強い農薬の吸着性が高い傾向があるが、膜と農薬の組み合わせにより差がある。

#### 参考文献

- 1) 伊藤, 眞柄, 国包: ナノろ過膜の基礎的特性と浄水処理への適用; 第 4 回衛生工学シンポジウム論文集, p167~172, 1996
- 2) 木曾, 李, 北尾: ナノフィルトレーション膜による農薬の分離; 水環境学会誌, Vol.19, No.8, pp648~656, 1996