



Title	膜ろ過法による水中のヒ素除去
Author(s)	江原, 康浩; 鬼塚, 卓也
Description	第4回衛生工学シンポジウム (平成8年11月7日 (木) -8日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 4 物理化学処理 . 4-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 4, 155-160
Issue Date	1996-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7842">https://hdl.handle.net/2115/7842</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	4-4-2_p155-160.pdf



## 4-2

### 膜ろ過法による水中のヒ素除去

○江原 康浩 鬼塚卓也 (水道機工株式会社)

#### 1. はじめに

日本国内では、生活用水の25%を地下水が賅っており、その地下水の有害物質による汚染が顕在化し、その対策が課題となっている。それらの有害物質の中でヒ素については平成4年12月の水道水質基準の改定に伴い、基準値が0.05mg/Lから0.01mg/Lに強化されたことにより、各方面で種々の検討が活発に行われている<sup>1), 2), 3), 4)</sup>。特に管理者の不足している簡易水道や代替水源を持たない自治体では、その対策が要望されている。

本研究では、水道分野において新しい分離技術である膜ろ過法に着目し、ヒ素を含む人工水および実際の水道原水を対象に、MF膜(孔径0.1 $\mu$ m)、UF膜(分子量分画50000)と凝集法の組み合わせおよび種々のNF膜を用いて除去性の比較検討を行った。以下にその結果を報告する。

#### 2. 人工水中のヒ素除去

##### 2-1 試験方法

天然水中のヒ素は、3価の亜ヒ酸( $As_2O_3$ ) (以下As III)、5価のヒ酸( $H_3AsO_4$ ) (以下As V)などの形態で存在している。そこで、脱塩素処理を施した水道水にAs IIIおよびAs Vのヒ素として、それぞれ亜ヒ酸ナトリウムとヒ酸カリウムを0.02mg/L as Asとなるように添加した人工水を対象に、凝集や酸化の前処理とUF膜ろ過法の組み合わせおよびNF膜ろ過による処理効果を検討した。

まず、凝集・UF膜ろ過試験の手順フローを[図-1]に示す。凝集剤はポリ塩化アルミニウム(PAC)を用いた。次に、As IIIを対象に次亜塩素酸ナトリウムを酸化剤として、酸化・UF膜ろ過および酸化・NF膜ろ過試験手順フローを[図-2]に示す。UF膜ろ過試験には、 $\phi$ 90mmの平膜試験器を用いて操作圧力0.1MPa.で加圧ろ過し、ろ過水のヒ素濃度を測定した。また、NF膜の場合、クロスフロー型平膜試験器を用い対象水をNo.5Cのろ紙でろ過した後、操作圧力0.9MPa.で加圧ろ過した。

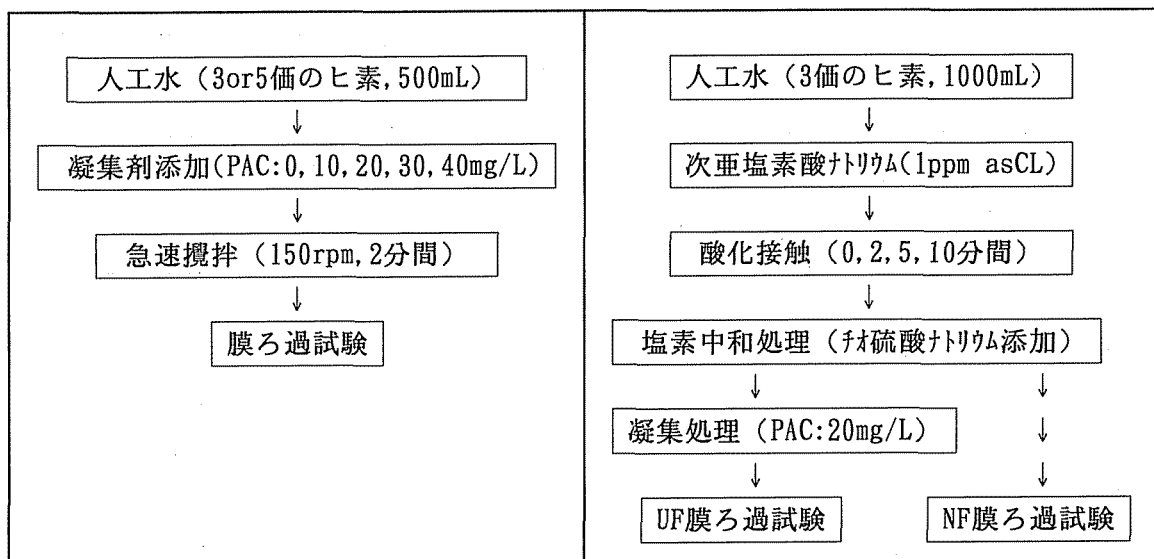


図-1 膜ろ過試験の手順フロー①

図-2 膜ろ過試験の手順フロー②

## 2-2 試験結果

〔図-1〕の手順に従って膜ろ過試験を行い、PAC注入率とAsⅢ、AsⅤの除去性の関係を〔図-3〕に示す。図より、AsⅢの除去率はPAC注入率0~20mg/Lで0%、30、40mg/Lでは、それぞれ6%、13%と低い値である。AsⅤの除去率はPAC注入率20mg/L以上になると80%以上であり、AsⅤに関しては凝集法と膜ろ過法の組み合わせにより、高い除去率が得られる。

〔図-4〕にAsⅢの酸化接触時間と凝集・UF膜ろ過法およびNF膜ろ過法による除去性を示す。試験方法は〔図-2〕のフロー手順に従った。図から、酸化接触時間が2分以上経過すると凝集・UF膜ろ過法で70%以上除去されている。一方、NF膜ろ過の場合、酸化接触時間0分で59%、2分以上経過すると80%以上の除去率である。

以上のことから、AsⅢの含まれている原水に対して、酸化処理を行いAsⅤの形態にするほど、除去性の向上が計られた。また、NF膜ろ過では酸化処理なしでも、凝集・UF膜ろ過に比べて高い除去効果が得られ、酸化処理を行うことによりさらに、除去性が向上した。

## 3. 実際の原水中のヒ素除去

### 3-1 湧水の膜ろ過試験

対象水にはN県下の簡易水道水源であるヒ素を含む湧水を用いた。主な水質項目の測定値を〔表-1〕に示す。

凝集・膜ろ過の操作手順は、〔図-1〕のフローに従った。膜はMF膜、UF膜を使用し、さらに、同様の凝集操作後、No.5AおよびNo.5Cの定量ろ紙によるろ過試験も合わせて行った。

結果を〔図-5〕に示す。図よりUF膜、MF膜の場合、PAC注入率20mg/Lでヒ素濃度0.001mg/Lまで除去されている。一方、No.5AおよびNo.5Cのろ紙の場合、PAC注入率20mg/Lを下限に注入率の増加に伴いヒ素濃度の上昇が認められる。このことは、PACを過剰

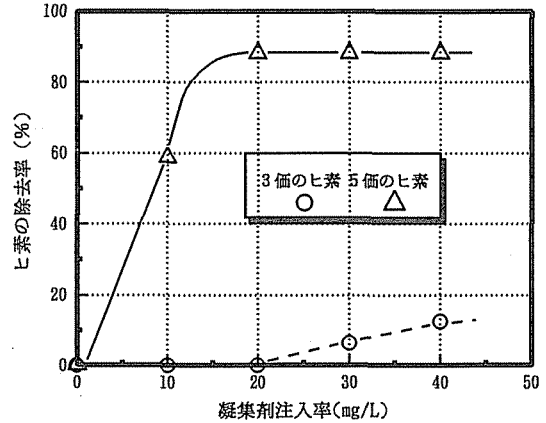


図-3 膜による3価、5価のヒ素の除去性

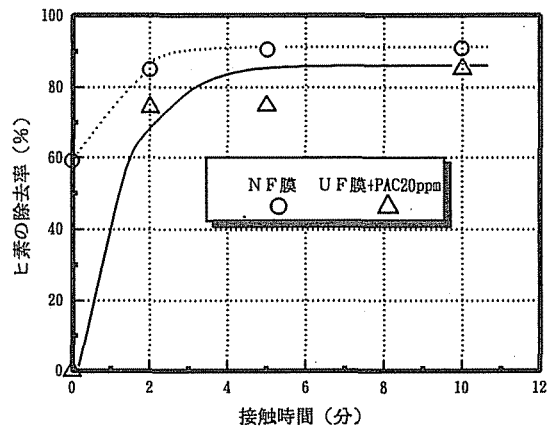


図-4 膜による3価のヒ素の酸化接触時間と除去性

表-1 湧水の主な水質

	基準値	原水
有機物等(過マンガン酸カリウム消費量)	1.0以下	2.5
一般細菌	100以下	15
鉄	0.3以下	0.17
マンガン	0.05以下	0.005
ヒ素	0.01以下	0.012
蒸発残留物	500以下	62
pH値	5.8~8.6	7.3
色度	5以下	3
濁度	2以下	1

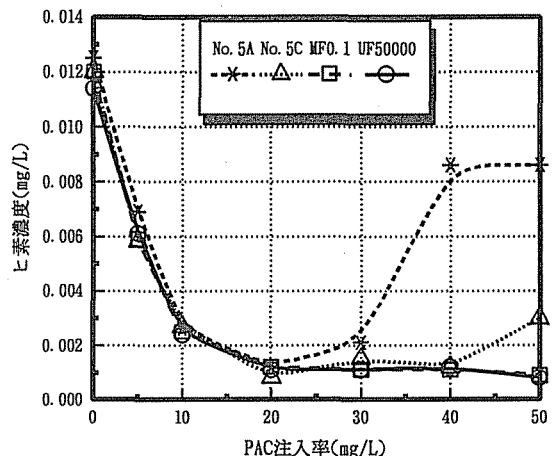


図-5 凝集法と膜ろ過法によるヒ素除去

注入することにより、形成されるアルミニウムとヒ素のフロックは脆弱となり、微細となったフロックが流出したものと考えられる。

### 3-2 井戸水の膜ろ過試験

試験の対象水は、実際に浄水処理を行っている水道原水を用いた。主な水質項目を〔表-2〕に示す。この原水は、色度、濁度、鉄、マンガンおよび有機物等はいずれも基準値以下であり、ヒ素だけが水質基準を満足できない井戸水である。

#### 1)凝集・膜ろ過試験

前処理としては、塩素酸化操作あるいは0.1規定塩酸を用いてのpH調整を行い、所定量の凝集剤を添加し、急速攪拌後にUF膜ろ過試験を行った。

〔図-6〕に凝集剤の添加量と膜ろ過水中のヒ素濃度の関係を示す。凝集操作だけの結果から、PAC注入率を50mg/Lまで添加しても、膜ろ過水中のヒ素は0.011mg/Lである。また、酸化・凝集操作、pH調整・凝集操作および酸化・pH調整・凝集操作を行った結果から、凝集pH値を6.0～6.5まで低下させ、PAC注入率40mg/Lで膜ろ過を行えば、ろ過水中のヒ素濃度は0.007mg/Lと低減される。

このように、酸化およびpH調整を適切に行うことにより、凝集・UF膜ろ過法でのヒ素除去は可能となる。ただし、操作上やや煩雑な前処理を余儀なくされる。

#### 2)NF膜ろ過試験

上述の井戸水を対象に、脱塩率および膜材質の異なる、NF膜のヒ素除去を検討した。〔図-7〕にNF膜ろ過試験機のフローを示す。この図に示す装置を用いて、NF膜の種類と水の回収率を変えて膜ろ過を行い、ろ過圧力、ろ過水量と排水量を計測し、原水とろ過水の水質分析を行った。水の回収率は、20～30%と75～80%となるように水量を調整した。その時のNF膜の脱塩率および実測水量と圧力を〔表-3〕に示す。

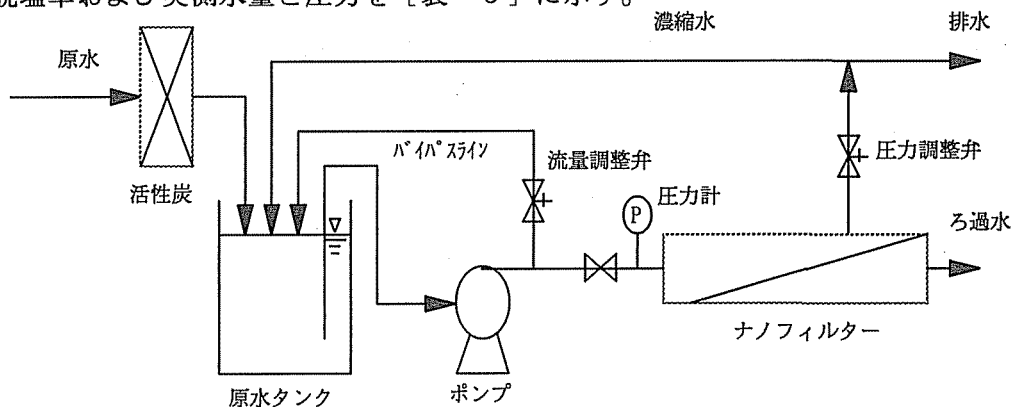


図-7 NF膜ろ過試験機

表-2 井戸水の主な水質

	基準値	原水
有機物等(過マンガン酸カリウム消費量)	10以下	2.0
一般細菌	100以下	0
鉄	0.3以下	0.05
マンガン	0.05以下	0.037
ヒ素	0.01以下	0.013
蒸発残留物	500以下	411
pH値	5.8～8.6	7.9
色度	5以下	3
濁度	2以下	0.5度未満

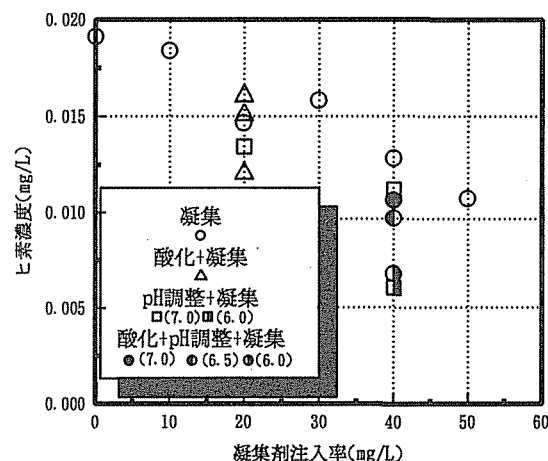


図-6 前処理と凝集剤注入率のヒ素除去性

表-3 各NF膜の脱塩率と運転条件

NF膜の種類	脱塩率 (%asNaCl)	運転条件	入口圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	ろ過水量 (mL/min)	濃縮排水量 (mL/min)	回収率 (%)
NF-A	99.5	低回収率	5.5	190	560	25
		高回収率	7.5	195	63	76
NF-B	92	低回収率	6.4	190	420	31
		高回収率	7.4	200	58	78
NF-C	80	低回収率	3.2	220	805	22
		高回収率	3.0	200	65	76
NF-D	51	低回収率	3.8	200	840	20
		高回収率	4.1	220	55	80

例) NF-A, NF-C : 架橋全芳香族ポリアミド系  
 NF-B : ポリビニルアルコール系  
 NF-D : スルホン化ポリエーテルスルホン系

表から入口圧力は、高→NF-B≒NF-A>NF-D≒NF-C→低の傾向になり、二つのグループに分類され、高脱塩率の膜の入口圧力は5.5~7.4kgf/cm<sup>2</sup>、低脱塩率の膜の入口圧力は、3.0~4.1kgf/cm<sup>2</sup>と、操作圧力に大きな差がある。

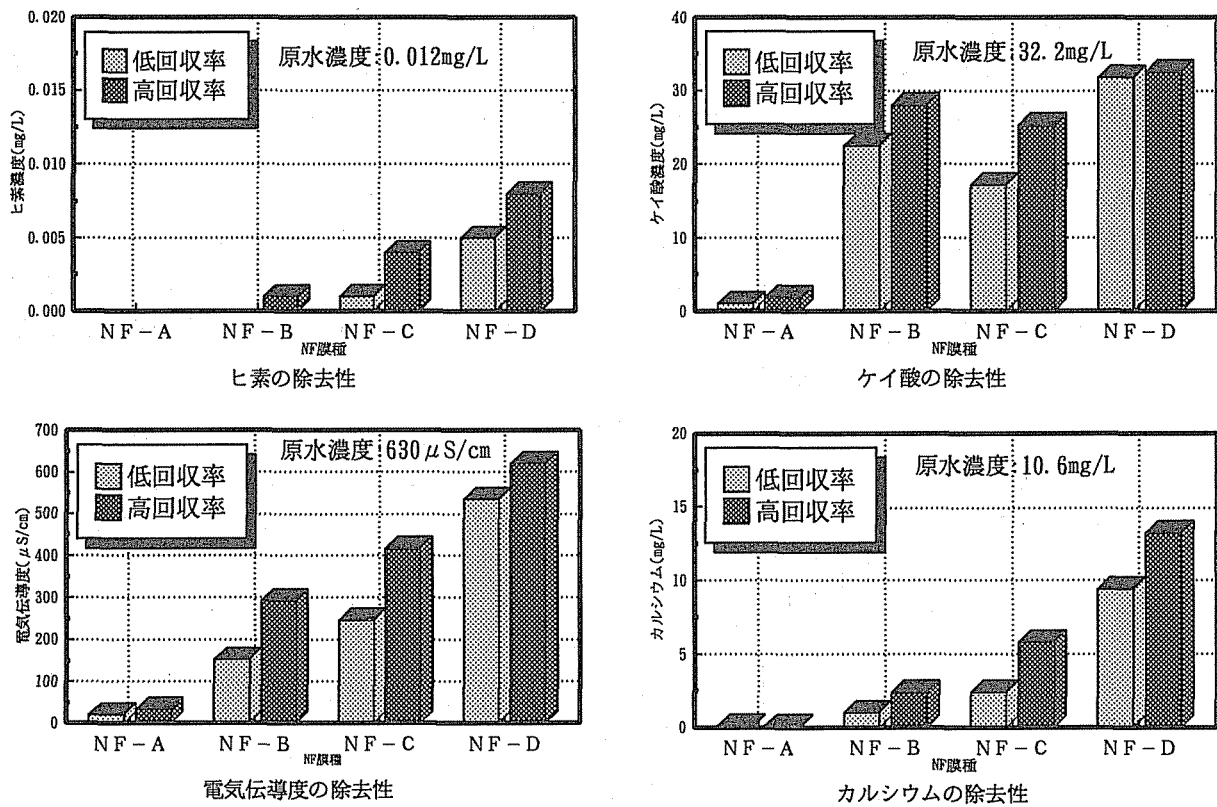


図-8 NF膜ろ過水中の水質分析結果

NF膜ろ過水中の水質分析結果を〔図-8〕に示す。ヒ素の除去性能は、全ての膜種において基準値を満足し、特にNF-Aは低回収率、高回収率ともに基準値の1/10以下の値となっている。ヒ素、電気伝導度、カルシウムの除去率は、高→NF-A>NF-B>NF-C>NF-D→低の傾向であり、膜の基本性能である脱塩率と相関している。ケイ酸の除去性に関しては他の水質項目とは異なり、高→NF-A>NF-C>NF-B>NF-Dとなっているが、これは膜材質の違いと考えられる。全ての水質項目において高回収率運転時には、原水を循環させているため膜の一次側の濃度が上昇し、膜ろ過水水質が高くなる。

#### 4. NF膜によるヒ素除去設備の設計

##### 1) 膜種の選定

ヒ素除去を目的とする膜ろ過浄水システムにおいて、NF膜に求められる性能は以下のようになる。

- ①水質改善のためのヒ素除去率の高いこと。
- ②高回収率運転時のスケール発生を抑えるために、ケイ酸の除去率は極めて低いこと。

したがって、本実験に用いた井戸水を対象とした場合、浄水システムを検討すると、ヒ素の除去性からNF-AあるいはNF-Bが有効であり、ケイ酸の通過性からみればNF-B, C, Dである。この条件を満足できる膜としてNF-Bの膜を採用した。

##### 2) 浄水フローの検討

ここで、前述の井戸水を対象に、この膜を基本とした浄水量 1350m<sup>3</sup>/日の浄水フローおよび水量、濃度の収支計算結果を〔図-9〕に示す。本フローは、浄水および濃縮排水のヒ素濃度を、それぞれ0.01mg/L、0.1mg/L以下に確保しつつ、システム回収率90%になるようにNF膜ろ過水量とブレンド水量の割合を決定した。なお、上乘せ基準によりヒ素の排水基準が強化されている地域では、二酸化マガン等の排水処理装置が必要となる。

NF膜の性能劣化は、水温と濃縮水中の主にケイ酸に大きく起因するが、その濃度は57mg/Lと溶解度(60mg/L at9℃)以下であり、スケール発生の抑制が可能となる。

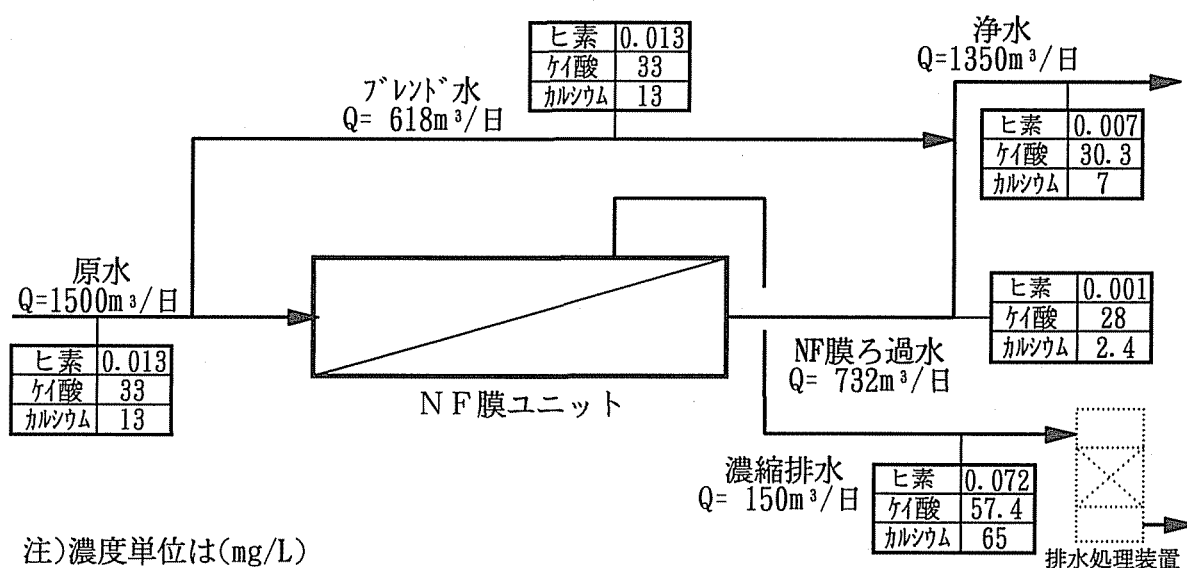


図-9 処理フローおよび水量、濃度の収支

### 3)ランニングコスト試算

[表-4]に前述の浄水フローから1年間の浄水コスト試算を示す。ただし、排水処理装置の運転コストは除く。

表-4 NF膜によるヒ素除去設備維持管理費

項	目	金額 (円/年)	浄水コスト(円/m <sup>3</sup> )
①	NF膜エレメント交換費 (1/3交換/年)	5,600,000	11.4
②	動力費	4,900,000	9.9
③	プレフィルタ交換費 1回/年	960,000	1.9
④	薬品費 (次亜塩素酸ナトリウム他)	650,000	1.3
⑤	膜の薬品洗浄費 (酸、アルカリ洗浄2回/年)	200,000	0.4
①~⑤の合計		12,310,000	25.0

この表から、NF膜の交換費が維持管理費の約45%を占め、次いで動力費が約40%となっている。このように膜ろ過設備において、膜の費用と電気料金が大きな割合を占めている。今後、さらにランニングコストを低減するには、膜の価格の低廉化と合わせ操作圧力やケイ酸等のファリングの影響の小さい膜が必要である。

### 5. まとめ

膜によるヒ素の除去に関して、凝集と膜ろ過の組み合わせおよびNF膜ろ過による処理性を検討した。NF膜ろ過施設の設計では、膜の選定、処理フロー、ランニングコストの試算を試みた。

- 1)凝集・UF膜ろ過法でAsVに対しては、PAC20mg/L以上で80%以上の除去率が得られ、AsⅢに対しては、酸化接触時間2分以上でPAC20mg/Lで70%以上の除去率が得られる。
- 2)NF膜ろ過法では、AsⅢにたいして酸化処理なしでも59%除去でき、酸化接触時間2分以上で80%以上の除去率が得られる。
- 3)NF膜の選定には、①ヒ素の除去率が高く、②スケールの原因となる、特にケイ酸の除去率は低いことが主要因となり、本実験では脱塩率92%、ポリビニルアルコール系のNF膜を選定した。
- 4)NF膜設備はNF膜処理部回収率83%で、前処理水とのブレンドにより原水ヒ素濃度0.013mg/Lに対して、処理水濃度0.01mg/L以下および排水濃度0.1mg/L以下を満足することが出来る。ただし、排水基準が強化されている地域では、排水処理装置を考慮しなければならない。
- 5)NF膜ろ過設備のランニングコストは、25円/m<sup>3</sup>程度であり、そのうちNF膜交換費が11.4円/m<sup>3</sup>、動力費が9.9円/m<sup>3</sup>であり、85%を占める。

### 6. 参考文献

- 1)菅原ら:凝集沈澱におけるヒ素除去 第44回全国水道研究発表会講演集p129-p131(1993年5月)
- 2)鈴木ら:浄水処理過程におけるヒ素除去の検討 第46回全国水道研究発表会講演集p284-p285 (1995年5月)
- 3)加藤ら:上向流連続移動床式ろ過によるヒ素の除去(Ⅱ) 第46回全国水道研究発表会講演集 p286-p287(1995年5月)
- 4)塚本ら:活性アルミによる原水中ヒ素の除去方法の検討 第46回全国水道研究発表会講演集 p244-p245(1994年5月)