



Title	ナノろ過膜の基礎的特性と浄水処理への適用
Author(s)	伊藤, 雅喜; 眞柄, 泰基; 国包, 章一
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 . 4-4
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 4, 167-172
Issue Date	1996-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7844
Type	departmental bulletin paper
File Information	4-4-4_p167-172.pdf



4 - 4

ナノろ過膜の基礎的特性と浄水処理への適用

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3年度から3年間にわたり実施された「MAC21」計画では精密ろ過(MF), 限外ろ過(UF)による膜ろ過法が懸濁物質や微生物等の除去に優れた効果があることが実証され, 浄水場への導入が始まっている。さらに平成6年度からは消毒副生成物の低減化や農薬・臭気物質等微量有害成分の除去を目的とした「高度処理 MAC21」が始まっており, この中でナノろ過法(NF)を用いた処理法についての研究が行われている。

現在, 一般的にはNF膜の性能は塩阻止率で表されているが, 各メーカーによって性能試験の条件も違い, 各膜を比較する目安とはなるものの, 厳密な性能評価はできない。したがって, 本研究では「高度処理 MAC21」の一環として, 各メーカーの数種類のNF膜を用い, バッチ試験により主としてNF膜の分画分子量を明らかにすることを目的とする。

また合同実験として行っているNF膜の河川水の処理への適応例についても報告する。

2. 実験方法

2-1 バッチ実験

実験は小型回分式膜実験装置を用いて, 20℃の恒温室で行った。実験装置は, 加圧用窒素ガスポンプ, 減圧弁及び圧力調整器, 原水圧力タンク, 平膜セル, もしくは中空糸膜セル及び循環ポンプからなる。平膜セルと中空糸膜セルの選択は切替弁によって行う。平膜セルの容積は365 cm³, 膜面積は34.2 cm²で, マグネチックスターラーによりセル内の試料水を攪拌する。中空糸膜セルの容積は365 cm³で, 循環ポンプにより中空糸膜セル内の線速を設定する。系全体は窒素ガスで加圧され, 任意の圧力が一定に保たれる。また, ろ過水は上皿天秤により透過水量を測定した。透過した水量は原水圧力タンクから常にセル内, もしくは循環水に補充される。

使用した膜は表-1に示す11種類の平膜と3種類の中空糸膜の, 計14種類である。実験に先立ち, あらかじめ膜に0.9 (HSF-3, HNF-1については0.5) MPaで3時間純水を通水し, 膜を安定

表-1 実験に用いた膜と実験条件

膜形式	メーカー	型番	材質	攪拌	圧力 (MPa)	温度 (℃)
平膜	日東電工	NTR-7450	スルホン化ホリスルホン系	マグネチック スターラー 700 rpm	0.5	20
		NTR-7410	スルホン化ホリスルホン系			
		NTR-7250	ホリビニールアルコール系			
		NTR-729HF	ホリビニールアルコール系			
	東レ	UTC-60	芳香族ポリアミド系			
		UTC-20S	芳香族ポリアミド系			
		SC-L200R	酢酸セルロース			
	Dow Chemical	NF45	ポリアミド系			
		NF70	ポリアミド系			
	Fluid Systems	TFCS	ポリアミド系			
Desalination Systems	DESAL-5	ポリアミド系				
中空糸膜	東洋紡	HSF-2	ポリアミド系	ポンプ循環 線速 7.1 cm/s	0.5	20
		HSF-3	ポリアミド系			
		HNF-1	ポリアミド系			

表-2 実験に用いた溶質

溶質名	分子量	濃度
NaCl	58.5	300mg/L
2-プロパノール	60	10mg/L asTOC
グルコース	180	10mg/L asTOC
サッカロース	342	10mg/L asTOC
ポリエチレングリコール	600	10mg/L asTOC
市販フミン酸	*	10mg/L asTOC

* 市販フミン酸はUF(MWCO 3000)で前処理

化させた。

実験に用いた溶質を表-2 に示す。有機物については濃度を TOC で 10 mg/L とした。フミン酸はアルドリッチ社製のものを用い、分画分子量 3,000 の UF 膜で前処理して実験に供した。

阻止率は 300 mL のろ液をとり、原水と濃縮水の平均値に対する値として算出した。

表-3 実証実験の処理プロセスと実験条件の一例

		A系列	B系列	C系列
処理プロセス		MF + NF	MF + NF	UF + NF
膜供給水量 (m ³ /d)	MF/UF	35	25	36
	NF	10	10	10
NF膜モジュールの配置		2本直列	2本+1本 (2段3本)	2本直列
前処理		スクリーン (1 mm) 凝集剤(後半不使用)	前塩素処理	スクリーン (0.147 mm)
その他		逆洗水に塩素 (5 mg-Cl/L)	NF保護フィルタ (5 μm)	
NFろ過水量	(m ³ /d)	4.74	3.38	3.51
フラックス	(m ³ /m ² /d)	0.34	0.021	0.27
モジュールろ過水量	(m ³ /module/d)	2.37	1.50	1.76
平均膜差圧	(kPa)	457	470	267
回収率 (%)	(%)	48.3	34.0	41.0

期間：1994.11—1995.3

2-2 実証実験

実証実験は江戸川河川水を原水とし、MF または UF を前処理として NF 膜で処理を行うものである。3つの系列で実験を行っており、使用している NF 膜は A 系列で NTR-729HF のスパイラル膜、B 系列は HSF-2 の中空糸膜、C 系列は UTC-60 のスパイラル膜である。実験ではフラックス、回収率などを変化させ、処理の安定性、処理水水質の変化等について検討した。処理プロセスの概要と実験条件の一例を表-3 に示す。

3. NF 膜の分画特性

図-1 に各膜の NaCl 阻止率を示す。NaCl は海水淡水化や鹹水の脱塩処理を目的とする浄水処理以外では処理対象物質とはならないが、現在のところ膜を比較するための指標として広く用いられている。今回の実験で用いた膜では阻止率が 26～95 % と膜による差が顕著に見られる。

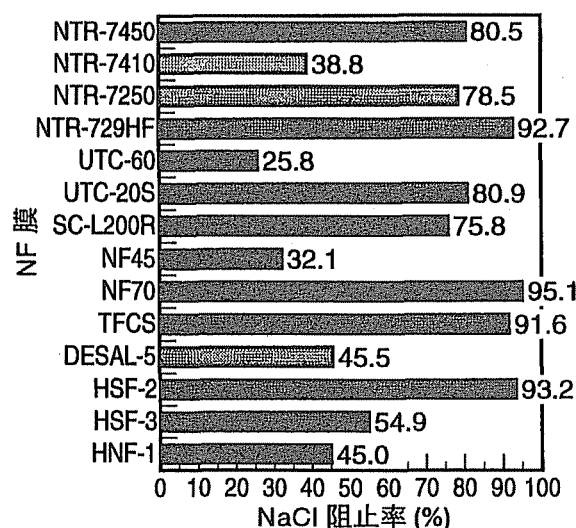


図-1 膜の種類と NaCl 阻止率

有機物の除去性についてフミン酸を除く溶質の分子量と阻止率の関係を示したものが図-2 である。NTR-7450, NTR-7410, DESAL-5 の 3 種類の膜は他の膜と異なる除去特性を示してい

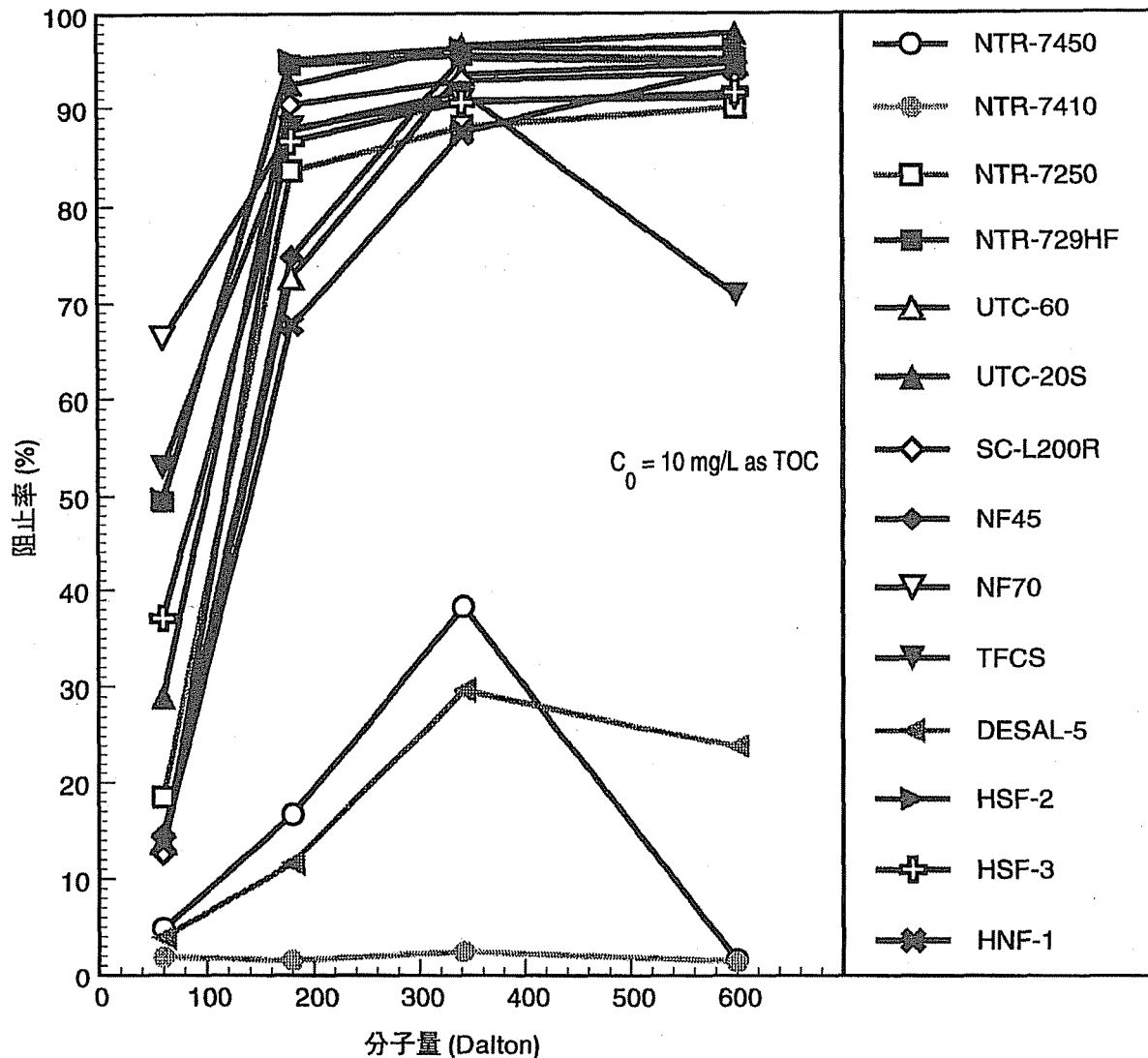


図-2 有機物の分子量と阻止率

るが、他の膜は溶質の分子量が大きくなるほど阻止率が高くなる傾向を示している。2-プロパノールの阻止率は2~66%であり、膜により大きくばらついている。グルコースについてもNTR-7410の2%やNTR-7450とDESAL-5の12~17%を除いても、68~95%と全体として阻止率が高くなっているが、膜による差がまだ見られる。しかし、サッカロースでは、NTR-7410の2%やNTR-7450とDESAL-5の30~38%を除くと、阻止率が88~97%と高くなり、膜の差が小さくなる。ポリエチレングリコールについては、NTR-7450、DESAL-5、TFCSの阻止率がしょ糖よりも低下した。この原因としては、ポリエチレングリコールの分子構造などが考えられるが、明

らかではない。NTR-7410での阻止率も2%に止まっている。その他の膜については、阻止率が90%以上となった。

各膜の阻止率を見るとNTR-7250、NTR-729HF、UTC-20S、SC-L200R、NF70、HSF-2、HSF-3のように溶質の分子量が大きくなると阻止率が急激に上がるものと、NTR-7450、UTC-60、NF45、DESAL-5、HNF-1のように溶質の分子量の大きさに従い阻止率が徐々に上がるものがある。阻止率の急激に上がる膜は膜の孔径が均一であり、徐々に上がる膜は孔径にばらつきがあることも考えられる。

NaClとほぼ同じ分子量の2-プロパノールと中程度の分子量のサッカロースの阻止率をNaCl阻

止率との関係でプロットしたものが図-3, 4である。UTC-60, HSF-3, NF70のようにNaCl阻止率が高い方が2-プロパノール阻止率も上がるような膜もあるが, SC-L200R, NTR-7250のようにNaCl阻止率が70~80%に対し2-プロパノール阻止率が10~20%しかない膜もある。しかしNaCl阻止率より2-プロパノール阻止率の方が高くなる(図の左上三角の領域)膜はなかった。NaCl阻止率が高く, 2-プロパノール阻止率の低い膜は, NaClの除去に対する膜の荷電効果の寄与率が高い膜と考えられる。

分子量が342のサッカロースになると, 阻止率が40%以下の3種類の膜を除き, NaCl阻止率に関係なくほぼ90%以上の阻止率になっている。この領域では分子の大きさが主として溶質の除去に参与するものと考えられる。

フミン酸について紫外部260nmの吸光度(E_{260})の阻止率をNaCl阻止率との関係でプロットしたものが図-5である。フミン酸の場合は図-2において他と除去性が大きく異なったNTR-7450, NTR-7410, DESAL-5も含めすべての膜

で阻止率が95%以上となり膜による除去性の差はほとんど見られなかった。各膜のフミン酸の阻止率をTOCと E_{260} の指標でまとめたものが図-6である。 E_{260} では膜間の差がほとんどなかったのに対し, TOCを指標とした場合には78~93%と E_{260} よりも阻止率の幅は大きい, 図-2におい

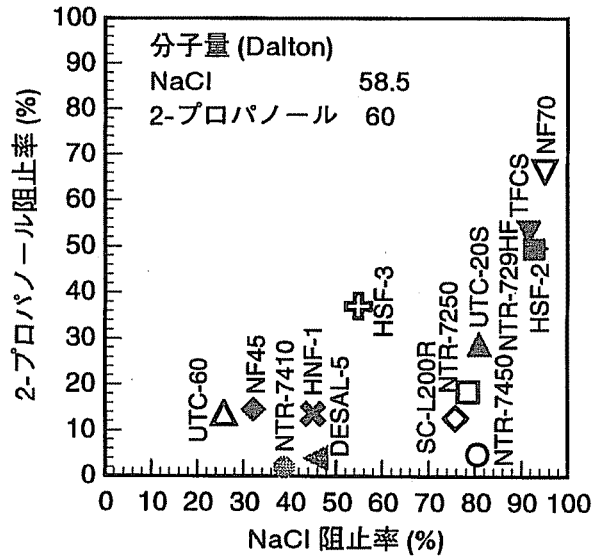


図-3 NaCl阻止率と2-プロパノール阻止率の関係
初期濃度 NaCl 300 mg/L
2-プロパノール 10 mg/L as TOC

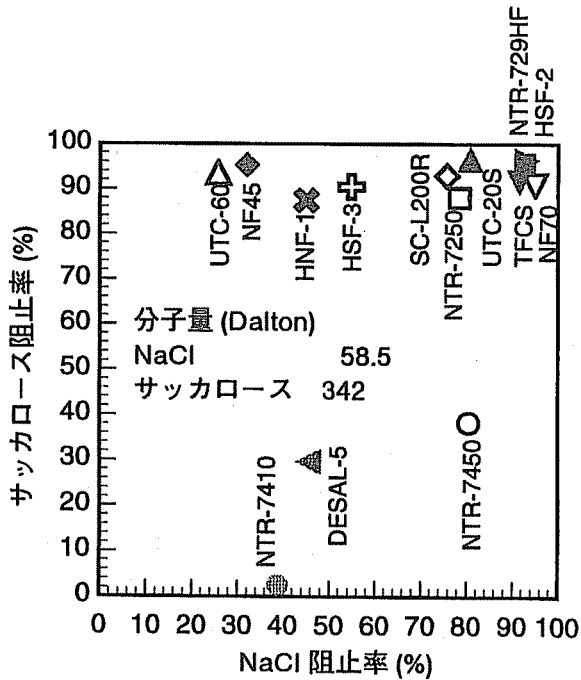


図-4 NaCl阻止率とサッカロース阻止率の関係
初期濃度 NaCl 300 mg/L
サッカロース 10 mg/L as TOC

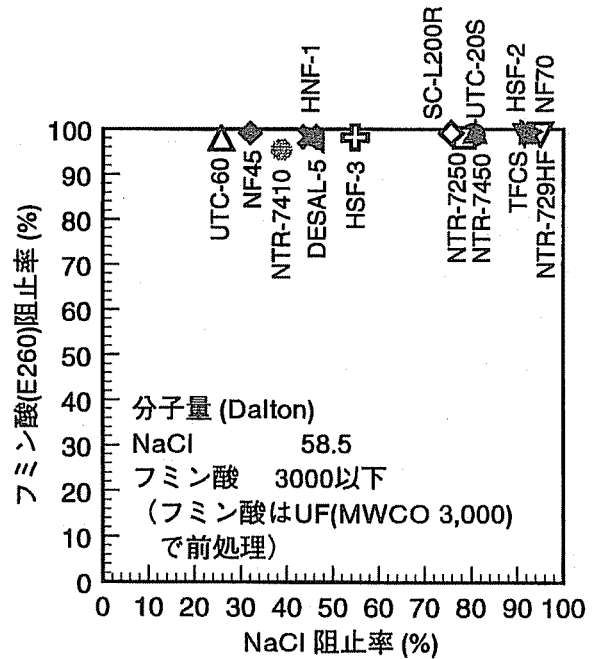


図-5 NaCl阻止率とフミン酸阻止率の関係
初期濃度 NaCl 300 mg/L
フミン酸 10 mg/L as TOC

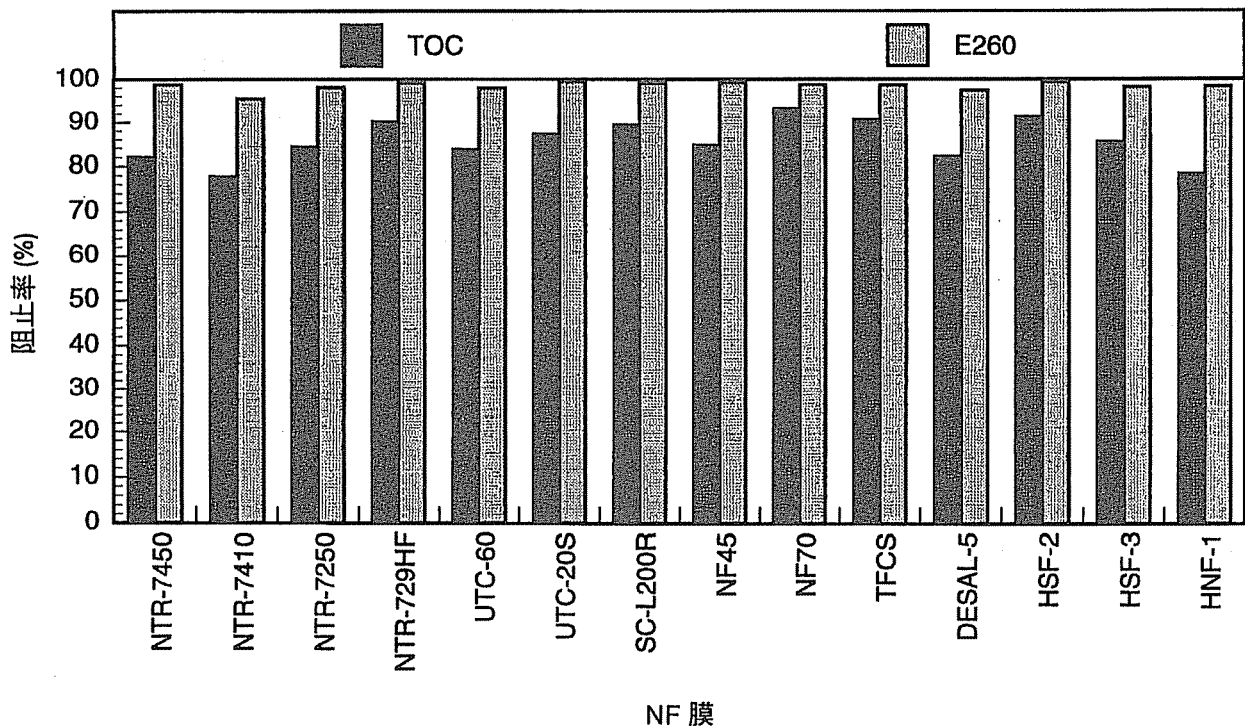


図-6 膜の種類とフミン酸阻止率
(フミン酸はUF(MWCO 3,000)で前処理)

て他と除去性の異なる3種の膜は、80%前後の阻止率でやや低めの値となっているが、他に同程度の阻止率の膜もあり、特に際だった差は見られなかった。フミン酸は分子量分布を持つ有機物であり、UFによる前処理で比較的高分子成分を除去しているが、残存する低分子側の成分の差がTOCの除去性に差が出る因子となっているものと考えられる。逆にE₂₆₀発現成分は高分子側の成分が主となっているために高阻止率を示しているものと推定しているが、詳細についてはフミン酸の分子量分布などで今後確認する必要がある。

以上の有機物を指標とした分子量分画より、分子量1,000程度以下の物質については一部除去性がかなり低い膜が存在するが、NF膜全体としては分子量300~600程度の有機物はほぼ90%以上の除去性が期待できる。90%以上の阻止率を示す分子量をNF膜の分画分子量と考えると、今回の実験では一部の膜を除き、分子量100~600程度といえる。分子量300以下の領域は図-2からも明らかなように、膜による差が大きく出る領域であり、農薬等の微量成分の除去に差が出

ることも予測される。低分子成分の除去については分子の大きさに基づく篩効果に加え、溶質と膜との電気的作用による荷電効果も効いてくると考えられるため、分子量のみを指標とすることはできないが、特定の物質の除去性を推定する上で重要な因子になると考えている。

4. 実証実験によるNF膜の河川水処理への適用

実証実験では3種類のNF膜を用い、前処理としてMFまたはUF膜による懸濁物質の除去を前処理として組み合わせた。図-7に有機物指標の除去率、図-8に無機物を含む指標の除去率を示す。ここでの除去率は平成7年1月から11月までの月1回サンプリングのデータをNF膜供給水に対する値として求め、平均値、最大値、最小値を示してある。各図の上にそれぞれの前処理後(NF膜供給水)の水質の平均値を合わせて示す。前処理では用いる膜がMF、UFの違いはあるが、図-7、8に示す溶解性成分の指標にはほとんど差はなかった。従って前処理によるNF膜供給水の水質の差は本実験では無視することができる。実験期間中においてフラックスや回収率を高く設定

したため、1~2週間で膜差
圧が高くなり安定した運
転ができない条件のもの
も含んでいる。

図-7に示すように有機
物指標の除去率は膜の違
いによる差は5~10%程
度であり、膜による顕著な
違いは見られなかった。
E₂₆₀の除去率が80%前後
だった以外は、ほぼ90%
以上の除去率を示しており、
色度ではすべての膜で
100%の除去率となっ

ている。トリハロメタン生成能 (THMFP) の除去
率もすべての膜で90%以上と高い値を示し、
NF膜処理が高度浄水処理のプロセスとして機
能しうることを示している。

TOCとE₂₆₀の除去率の関係はバッチ実験の
試薬フミン酸の結果と逆転しているが、原水濃
度の違い、TOC成分の分子量分布の違いと、そ
れに伴うE₂₆₀発現性成分の存在比の差などが考
えられるが、詳細については今後の検討が必要
である。

図-8に示す指標では膜の違いによる差が明
確に現れている。特に溶性ケイ酸は膜面での濃
縮が運転条件に影響を及ぼすことが予測され
る。これらの指標は従来の浄水処理では特に問
題としてはいなかったが、NF膜を用いる場合
にはこれらの指標が運転操作に及ぼす影響を明
らかにしておくことが必要である。

5. まとめ

- ・NF膜の分画分子量は阻止率90%を目安とす
ると一部の膜を除き、100~600程度であった。
- ・TOCやE₂₆₀といった有機物の総括指標では、
膜による差はほとんどなく、例外的な膜もな
かった。
- ・河川水を原水とする実証実験でも、色度、

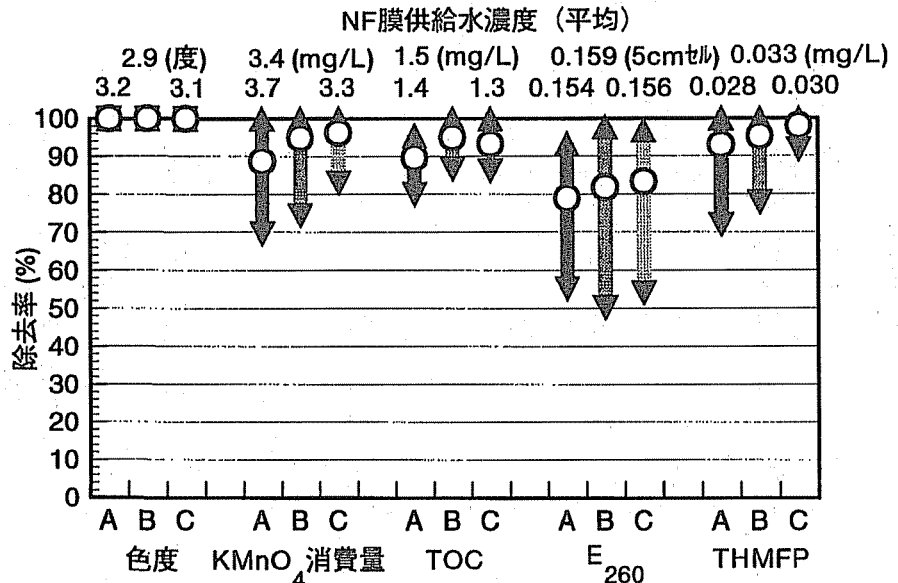


図-7 NF膜での有機指標の処理性 (95.1 - 95.11)

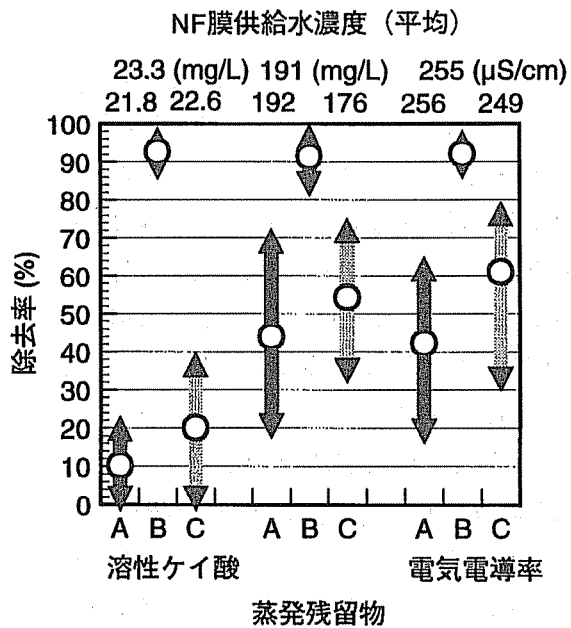


図-8 NF膜での無機指標の処理性 (95.1 - 95.11)

THMFPはよく除去されており、NF膜が高度
処理として用いることが示された。

- ・NaClや溶性ケイ酸など膜によって除去性が大
きく異なる成分の運転条件に及ぼす影響、有
機物の濃縮によるファウリング等については
さらに検討する必要がある。