

浄水処理におけるナノろ過の微量化学物質の除去特性

鈴木 拓也

要 旨

近年、水道水源は様々な有機合成化学物質 (Synthetic organic chemicals; SOC) により汚染されている。水道事業体にとって深刻な問題であり、緊急の対応を要するものである。対応策として、オゾンや活性炭などによる高度処理を付加する事業体が増加している。しかし、活性炭処理では多くの疎水性物質を良く除去できるが、親水性物質に関しては親和性などの問題により良好な除去を望めない。一方、近年ナノろ過 (Nanofiltration; NF) が高度浄水処理法として注目されてきている。ナノろ過膜は、膜表面の分離層にサブナノメートルオーダーの空隙 (細孔) を有し、かつ空隙の表層分子の一部が解離しているため、立体障害 (分子篩い) 作用と静電的反発作用を利用して溶質 (除去対象物) を分離することができる。過去の多くの研究により、農薬や消毒副生成物先駆物質などを除去できることがわかっており、高度浄水処理法としての可能性を有している。

そこで本研究では、上述の背景のもと、浄水処理において問題となっている微量化学物質を対象にして、膜材質や表面電荷の異なる市販のナノろ過膜を用いて微量化学物質の基本的な除去性能を評価し、除去対象化学物質の物理・化学的性質や膜材質がナノろ過膜での除去 (透過) 機構に与える影響を検討した。さらに、実浄水場での処理を想定して、有機色度成分が共存した状態での微量化学物質の挙動や除去機構へ与える影響を検討した。

また、これらの検討結果をもとに、ナノろ過が高度処理として有すべき性能を持ち合わせているかどうかの判断や、今後展開が予想される浄水処理に適したナノろ過の開発に関して提言をおこなうこととした。各章ごとに内容をまとめると次のようになる。

第2章 定容量回分式膜ろ過によるナノろ過膜の微量化学物質の除去特性

上述したような背景のもと浄水処理において問題となっている微量化学物質を対象にして、膜材質や表面電荷の異なる市販のナノろ過膜を用いて微量化学物質の基本的な除去性能を評価した。得られた結果を要約すると次のようになる。

1. ナノろ過における微量化学物質の除去性能は、全体の傾向として対象物質の分子サイズおよび膜に存在する空隙 (細孔) とその分布により大きく支配される。膜材質や膜分離層の電荷の違いは、全体的な除去性能には大きな影響を及ぼさない。
2. 同程度の脱塩性能を有する複数のナノろ過膜を用いてさらに検討した結果、上記1.の結論を確認できた。したがって、微量化学物質の除去を目的としたナノろ過膜の選定を行う際は、脱塩性能を見るのではなく空隙径またはそれに相当する分画分子量 (molecular weight cut-off; MWCO) により評価しなければならない。
3. 多くの化学物質において、ろ過初期には疎水性相互作用などによる膜分離層へ吸着現象が見られ、見かけの除去率が高い値を示す。この吸着が平衡状態に達した後に、ナノろ過本来の

学位記番号と学位：第22号，博士（工学）

授与年月日：平成16年3月20日

授与時の所属：大学院工学研究科土木工学専攻博士後期課程

厳密な立体障害（分子篩い）を主とした除去機構に変化する。なお、ナノろ過膜での微量化学物質の除去性の評価においては、短時間かつ数回の実験では結果を過大評価する可能性がある。現段階では十分な時間を掛けて評価を行うしかないが、迅速に評価できる手法の開発が必要である。

第3章 有機色度成分共存下における微量化学物質の除去特性

実浄水場での処理を想定してナノろ過による微量化学物質の除去特性を検討した。実処理場の原水には、天然水に普遍的に存在している有機色度成分が含まれている。この成分の主体はフミン質であり、全有機炭素量(TOC)として1~2 mg-C/Lの濃度である。化学物質の存在量は微量であり、TOCとしては検出できない量である。このように存在量が大きく異なる有機色度成分と微量化学成分が共存した条件下（2成分系）でのナノろ過による微量化学物質の除去特性を検討した例は少ない。そこで本研究では、実際に適用される可能性が高いスパイラル型エレメントの構造を模したクロスフロー型膜ろ過装置を用い有機色度成分共存下における微量化学物質の除去特性を検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

1. クロスフロー型ナノろ過による微量化学物質の除去率は、定容量回分式膜ろ過による実験結果と同等もしくは若干高い程度であり、クロスフロー型膜ろ過により除去率を評価することが可能である。
2. 対象とした7種類の農薬のうち、除去率が80%以上の対象物質に関しては、その除去機構は主に立体障害（分子篩い作用）によるものである。有機色度成分が共存することや膜面に堆積することは、これらの農薬の除去率に影響を与えない。
3. 一方、除去率が低く、強い疎水性を有する Thiobencarb や Fthalide では除去率が減少または増加する現象を観測した。この現象は有機色度成分が共存することにより生じているが、主として膜面に堆積した同成分が関与している。単に水中に共存している有機成分は、ほとんど関与していないと考えられる。

第4章 ナノろ過における微量化学物質の除去機構の解析

第2章と第3章で明らかにした膜に対する吸着への分子構造（官能基）や分子形状の影響、および一部の対象物質で確認された負の除去率に関して詳細な検討を行った。また、ナノろ過膜の分離層に存在する空隙（細孔）径の評価を行い、第2章で検討した分子サイズと除去率の関係を検証した。さらに、ナノろ過の高度処理法としてのあり方や適用限界についても検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

1. 分子形状がシンプルで分子構造に塩素を含む 2,4-DCP や Fthalide において、負の除去率が観測された。膜分離層との親和性が小さく空隙との空間が十分にある物質で、このような現象が起こるものと考えられる。また、負の除去率を発現した UTC-20 膜において、溶出と思われる現象を観測した。なお、ある程度の除去率を示す他の物質についても、吸着・溶出現象が生じている可能性がある。
2. 対数正規分布モデルと立体障害細孔モデルを用いて、ナノろ過膜の細孔径の評価を行った。その結果、対数正規分布モデルの除去率曲線が定容量回分式膜ろ過実験のデータとよく合致した。ただ、微量化学物質の除去率を予測するには、新たに微量化学物質と膜との親和性などを考慮する必要がある。
3. 対数正規分布モデルの除去率曲線から判断し、ナノろ過膜で除去可能なものは90%程度の除去率を目標とすると、0.9~1.0 nm 以上の分子サイズを有する化学物質である。

第5章 結論

本研究では、ナノろ過の高度処理としての能力やそのあり方などに関して検討してきた。微量化学物質などによる水道水源の汚染は新たな化学物質の出現などにより、さらに深刻なものになりつつある。本研究の結論として、ナノろ過は従来の高度処理法と同等以上の性能を有していることは事実である。しかし、現在市販されているナノろ過膜では、すべての化学物質に対して万能ではなく、微量化学物質の除去にはある程度の適用範囲を設ける必要がある。今後の展開としては、運転管理方法を含めた処理法の改善や化学物質と膜材質間の相互作用等をさらに解明し、膜処理技術へ応用していくことが重要であると考ええる。

主指導教員 福土憲一

Removal characteristics of trace chemicals by nanofiltration membranes for advanced water treatment

Takuya SUZUKI

Abstract

In recent years, water resources were polluted by various synthetic organic chemicals (SOCs). The problem is a critical issue and must be addressed for water works. Adsorption by use of activated carbon is a common process as an advanced drinking water treatment. Hydrophobic substances are fairly removed; however, hydrophilic substances are less removed. While, membrane filtration processes have been widely accepted for water treatment process, in which microfiltration (MF) or ultrafiltration (UF) is the most applicable process for removing turbidity.

On the other hand, nanofiltration (NF) has been focused as advanced drinking water treatment process for removing trace chemicals (e.g. pesticides, endocrine disrupting chemicals etc.) and disinfection by-products precursors. Many researchers have reported the removal of SOC by nanofiltration and reverse osmosis (RO). However, their examinations were inadequate, because the experimental periods were very short and there existed only little data in detail. Precise removal profiles and mechanism have been unknown yet.

The objectives of this study are to estimate the applicability of NF membranes in terms of removing trace chemicals. Four commercially NF membranes were prepared, which have several types of materials and surface charge properties. Many experiments were carried out for collecting data on the basic removal performance and for estimating the influence of functional groups as well as their molecular structure onto the removal (or transport) mechanisms. Furthermore, in order to evaluate the influence of colored organic matter (Kraft pulp which has lignin as a main composition), cross flow type membrane filtration was carried out. Under the evaluation of several experimental results, the validity and critical issues of nanofiltration membrane were discussed in terms of advanced water treatment.

Chapter 2. The basic removal performance of four commercially nanofiltration membrane were evaluated using a semi-batch filtration system. Target chemical are pesticides, phenols and Phthalate acid esters. The results were summarized as follows:

1. In initial stage of filtration, target chemicals were adsorbed onto membrane material, presumably due to hydrophobic interaction.
2. The transport of trace chemicals across nanofiltration membrane would depends on two major mechanisms; the process of adsorption and steric hindrance.
3. In final stage, removal and its profile depend upon the function of molecular width.

Those may be little influenced by charge properties on nanofiltration membranes.

4. Removal profiles of some chemicals, even though with the same molecular weight and slightly different in functional group of molecules, were found to be completely different from each other.

Chapter 3. In order to evaluate of the influence of colored organic matter (Kraft pulp, KP which has lignin as a main composition), cross flow type membrane filtration were carried out. Pesticides as a target chemical were employed. DOC concentration of a kraft pulp in synthetic raw water was adjusted about 2mg-C/L. The tests were conducted on the sets of condition, Pure water, KP-preload (UF fraction), KP-Pesticides (UF fraction) and Unfractionated KP-Pesticides.

1. Rejection obtain from cross flow membrane filtration system is almost equal to that from semi-batch filtration system.

2. The influence of colored organic matter was not observed about the target chemicals with high rate of removal.

3. However, target chemicals (Fthalide and Thiobencarb) having a low rejection value and a relative strong hydrophobic property were influenced by the deposit of colored organic matter onto membrane surface.

Chapter 4. In this chapter, in order to precisely understand interaction between solute and membrane, the membrane transport phenomena were analyzed. This study focused on molecular shapes of alkyl group in alkylphenols, and examined its detail behavior on removal mechanisms and negative rejection in the case of 2,4-DCP and Fthalide. Evaluation on the pore size of a nanofiltration membrane was also carried out by comparing log-normal model and steric hindrance pore model. The results are summarized as follows:

1. Negative rejection values were observed in the case of 2,4-DCP and Fthalide. These chemicals have common characteristics which has chlorine atom in its molecular structures and has simply molecular shape.

2. In terms of evaluation on pore size of nanofiltration membrane, log-normal model agree well with semi-batch filtration data rather than steric hindrance pore model.

3. Assuming more than 90% rejection, nanofiltration in common could reject SOCs with molecular size range around 0.9 to 1 nm.

Chapter 5. Conclusions:

In this study, evaluation on ability as advanced water treatment of nanofiltration, and applicability of nanofiltration were discussed. As results, removal performance of nanofiltration equals to conventional advanced water treatment (e.g. Activated carbon, Ozone-biological Activated carbon, etc.). However, it is not like that nanofiltration membrane removes all of the SOCs. Therefore, it is necessary to set the appropriate removal range on nanofiltration membranes.

Professor (Chairperson) Ken-ichi FUKUSHI