

京都大学工学部 正 岩井重久 北尾高敏・菅原正彦
学 山田欣也 安田 篤

1. はじめに

前回の本講演会においては、下水の二次処理水を取り上げ、その中の COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ を除去対象物質として、種々の操作条件における膜特性の変化について若干の報告をしたが、今回は、対象汚濁物質と電金属にまで拡げて除去特性を知ると同時に、膜特性についてもより詳細な実験を行った。

2. 実験装置および試料

実験には有効容量 5 l、有効膜面積 11.95 cm^2 を有するオートウレフ型回分式逆浸透装置を使用した。槽内には回転翼が取り付けられており、膜面上に濃度分極が生ずるのを防ぐようになっている。また、加圧は高圧室から行った。なお、用いた半透膜は、通常の Lock 型膜(セルロースアセテート改良膜)で、成分は重量%でセルロースアセテート(Eastman E-98) 25%、添加剤としてホルムアルデヒド 30%、溶媒としてアセトン 45%である。

用いた試料は、すべて通常の薬品を蒸留水に溶かして作製したものであるが、ほとんど塩化物あるいは硫酸化合物のものを用いている。なお、試料の分析は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は光电比色法、電金属は原子吸光分光分析板によって行なった。

3. 実験結果

NH_4Cl 溶液を用いて操作圧力が水の透過速度および $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去率に及ぼす影響を調べた。その結果を次の図-1 から図-2 に示す。透過速度は、本実験の操作圧力範囲の約 50 kg/cm^2 程度までは、ほぼ直線的に増加している。しかしながら、高圧になると増加分がやや減少する傾向も認められる。やはり二層から成る Lock 型膜の特性の一つであろう。つまり、支持体としての多孔質部分に圧密現象が生じているものと考えられる。 $\text{NH}_4\text{-N}$

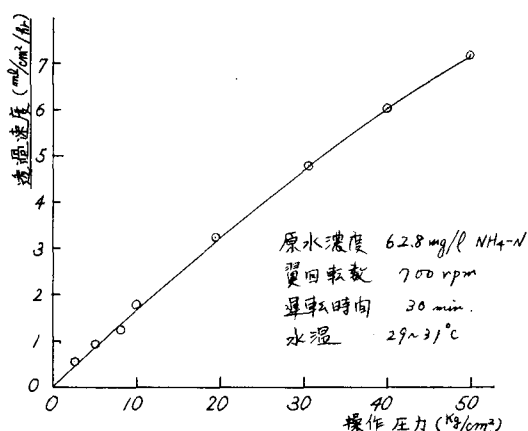


図-1 透過速度に及ぼす操作圧力の影響

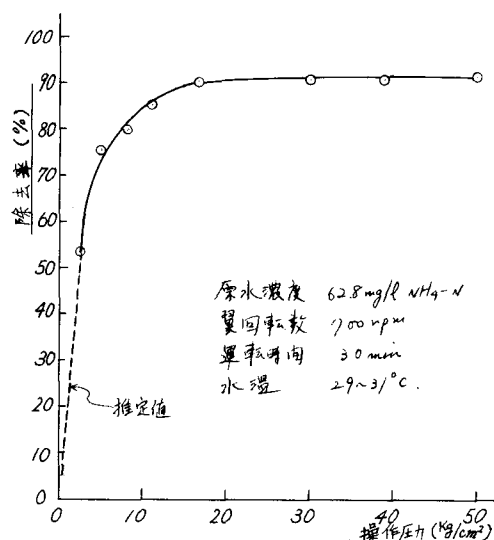


図-2 除去率に及ぼす操作圧力の影響

の除去率と操作圧力の関係を見ると、 $20 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の操作圧力領域では約 91% とほぼ一定の除去率を示すが、 20 kg/cm^2 以下になると徐々に低下し、 5 kg/cm^2 以下では急激な除去率の低下が観察される。図の実線部分は推定である。原水の浸透圧が低いため、透過速度、除去率のいづれに対しては浸透圧の影響は無視しうるものと考えられる。膜透過機構・理論については、別の機会に検討したい。

つぎに、代表的ないくつかの重金属の膜透過性を調べた。実験結果を表-1～表-3に示すが、実験条件は、操作圧力 $40 \sim 60 \text{ kg/cm}^2$ 、膜の回転数 $500 \sim 800 \text{ rpm}$ 、運転時間 $30 \sim 120 \text{ 分}$ 、温度は $15 \sim 30^\circ\text{C}$ である。表-1には、重金属を一種類に含む溶液を用いて行った場合の結果を示している。重金属の種類にかかわらず、いずれも高除去率が見られ、 HgCl_2 を除いては、全般的に、膜の選択分離性は認められない。 HgCl_2 は、他の重金属とは異なり FeCl_3 は、水溶液中で $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^+$ として存在するのに対して、ほとんど共有結合の形で存在する傾向にあるが、この違いにより異なる挙動を示しているものと考えられる。原水濃度が除去率・透過性に及ぼす影響は、実験の濃度範囲 ($10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mol}$) には顕著な形で現われておらず、ほとんど無関係であるものと考えよう。表-2には、5種類の重金属を含む溶液を2種類の濃度 ($\sim 10^{-3} \text{ mol}$ と $\sim 10^{-4} \text{ mol}$) について透過実験した結果を示すが、単一成分の場合と比較すると、種類によっては、多少の相違があるが、ほぼ傾向は変わらないとみえるのが実態であろう。

なお、表-1からわかるように、透過水の pH は原水のものよりも中性に近づいたものもある。

表-1. 各種重金属の透過実験結果 (一種類の重金属を含む場合)
(* 金属イオンの濃度と単位)

種類	操作圧力 (kg/cm^2)	透過速度 ($\text{ml/cm}^2/\text{hr}$)	原 水		透 過 水		除去率 (%)
			pH	濃度 (mg/l)	pH	濃度 (mg/l)	
ZnCl_2	40	4.27	5.80	6.75	6.42	0.27	96.0
ZnCl_2	40	4.13	6.23	51.6	6.60	0.12	99.8
ZnSO_4	60	6.20	6.52	5.20	7.31	0.24	95.3
ZnSO_4	60	6.94	7.33	5.40	8.35	0.13	97.6
CuCl_2	40	4.13	5.72	7.50	6.47	0.49	93.5
CuCl_2	40	4.02	5.36	75.0	6.20	1.30	98.3
CuSO_4	60	5.06	6.24	19.4	6.30	0.43	97.8
CuSO_4	60	5.06	7.91	28.2	7.86	0.36	98.7
NiCl_2	40	4.10	6.03	7.50	6.32	0.16	97.9
NiCl_2	40	4.02	6.13	84.0	6.47	1.82	97.8
CdCl_2	40	4.18	6.10	8.85	6.54	0.088	99.0
CdCl_2	40	4.27	5.95	92.0	6.63	0.79	99.1
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	60	6.20	7.88	4.38	8.04	0.028	99.2
PbCl_2	40	4.10	5.20	159	6.23	1.5	99.1
PbCl_2	40	4.18	5.56	12.6	6.50	0.82	93.5
FeCl_3	40	5.84	2.62	61.8	3.56	1.20	98.1
HgCl_2	40	6.30	4.45	82.5	4.70	62.2	29.1

表-2. 5種類の重金属を含む溶液の透過実験結果 (* 濃度は全金属濃度と単位)

2-A. $\sim 10^{-3} \text{ mol}$, 40 kg/cm^2 , $4.10 \text{ ml/cm}^2/\text{hr}$

種類	原水濃度 (mg/l)	透過水濃度 (mg/l)	除去率 (%)
ZnCl_2	94.0	3.37	96.4
CuCl_2	84.0	4.10	95.1
NiCl_2	112	4.82	95.7
CdCl_2	103	4.15	96.0
PbCl_2	183	7.40	96.0

2-B. $\sim 10^{-4} \text{ mol}$, 40 kg/cm^2 , $4.13 \text{ ml/cm}^2/\text{hr}$

種類	原水濃度 (mg/l)	透過水濃度 (mg/l)	除去率 (%)
ZnCl_2	7.5	0.465	93.8
CuCl_2	8.0	0.38	95.2
NiCl_2	10.5	0.85	91.9
CdCl_2	9.0	0.645	92.8
PbCl_2	16.8	0.57	96.6