

京都大学工学部 正会員 藤井 弘徳
 京都大学工学部 正会員 宗宮 功
 (株)三菱電気 向川 泰和

1. はじめに 自然水域あるいは水処理プロセスにおける比較的清澄な試料に対して詳細な情報を得ようとする場合、予備操作としてろ過や減圧濃縮を行なうことは日常的手法となっている。これらの操作では前者の場合ろ紙のよごれが、後者の場合その回収率が問題となるが、それに関する情報はあまり提示されていない。筆者らは分析の予備実験として上記2点の検討を行ない、若干の結果を得たのでここに発表する。

2. 実験方法 ろ紙のよごれに関する実験は市販のろ紙に精製水を通じ、その流出液を分析することで行なう。調査したろ紙はグラスファイバーろ紙(GFと略す)・メンブランろ紙(MF)・限外ろ紙(UF)の3タイプである。一方、減圧濃縮の実験は、琵琶湖疎水など19試料を4~16倍に濃縮し、その原液・濃縮液および蒸留液を分析することで行なう。濃縮操作はロータリー・エヴァポレーターを用いて図-1に示す手順で実施した。

3. ろ紙のよごれについて 各ろ紙の初期流出液(0~100ml)の水質分析値を表-1に示す。各ろ紙の初期ろ液中にはかなりの有機物が含まれている。成分で見ると、炭水化物・アミノ酸・E₂₅₄で測定されず、TOCやCOD_{Cr}で測定される有機物が汚染源となっていることがわかる。とくに表中のMFはセルロース混合エステルで製造されていることから、ろ紙上に緩く付着していたモノマー(エステル類の紫外吸収は小さい)が汚染源となっている可能性が高い。初期汚染物量をろ過面積あたりで表わし、ろ紙孔径との関係に注目する(図-2)。GFは細孔が一定していないので図からは省いた。図より孔径の小さいろ紙ほど汚染度が著しく、その傾向は両対数軸上ではほぼ直線となっており、示される。MF 8μmとUFのUH05とを比較すると、TOCでそれぞれ2,630μg/cm²であり、約300倍もUH05の方が汚染されている。一方洗浄水量に注目して流出TOCの変化を調べると、ろ紙の種類にかかわらず流出濃度は洗浄水量に対して指数関数的に減衰してゆくことが認められた。その例を図-3に示す。

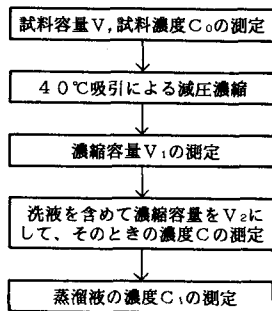


図-1 減圧濃縮実験の方法

表-1 ろ紙洗浄条件および初期流出水質

タイプ	使用ろ紙	直径(mm)		平均圧力 (atm)	平均流量 (ml/cm ² 分)	初期流出水質(0~100ml混合 ;mg/l)				
		ろ紙	ろ過部			TOC	COD _{Cr}	E ₂₅₄	炭水化物	アミノ酸
ガラス	東洋ろ紙GS25	4	7	吸引	—	1.1	2.7	0.006	0.1	0.0
	東洋ろ紙DP70	9	0	加圧極微	—	7.5	24.6	0.007	0.3	0.0
メンブラン	ミリポアSC 8 μm	9	0	加圧 0.2	30	0.7	2.1	0.008	0.1	0.0
	ミリポアHA 0.45 μm	9	0	加圧 1	50	6.5	12.1	0.028	1.1	0.0
	ミリポアVC 0.10 μm	9	0	加圧 2	0.8	8.5	30.5	0.008	0.2	0.0
	ミリポアVS 0.025 μm	9	0	加圧 4	0.014	4.6	11.0	0.022	0.3	0.1
限外	東洋ろ紙UK200	6	2	加圧 2	0.3	37.7	131.	0.013	0.4	0.0
	東洋ろ紙UK10	6	2	加圧 4	0.2	77.4	230.	0.006	0.1	0.0
	東洋ろ紙UH05	6	2	加圧 4	0.007	237.	683.	0.014	0.5	0.1

つぎに流出TOCが0.1mg/l

以下になった時点、のろ過水量とそのろ紙の最低必要洗浄量とをみなし、その値を求めた(表-2)。ろ紙によ、く必要洗浄量は異なるが多くは2ℓ以内で十分なようである。ただしこの値は圧力やろ紙のロットによ、く変動するので実際には使用前に洗浄水のTOCを測定

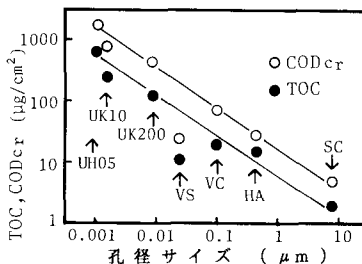


図-2 ろ紙の孔径サイズとTOC, COD_{Cr}

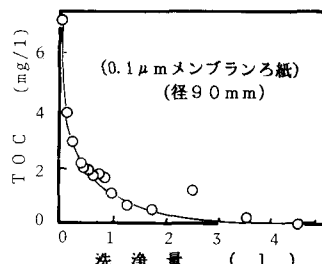


図-3 洗浄量と流出TOC濃度

することが望ましい。UH05では必要洗浄水量を求めているが、経験的には2L以上の洗浄が必要であった。表-2には洗浄水量と流出TOC濃度より算出した流出可能TOC量も付記した。ろ紙中の同TOC量は少ないもので0.1mgC、多いものでは8mgCも含まれている。UH05は測定しなかったが、初期流出TOCからみて1mgC以上と推定される。この場合も孔径の小さいろ紙ほど流出有機物量は多い。

4. 減圧濃縮における回収率について

図-4には用いた19試料の原液濃度と濃縮液からの計算値(=CV₂/V₂記号は図-1参照)との関係を各水質指標ごとに示す。図中の直線は各プロットに対して最近原点を通る直線であり、その傾きで両者の平均的な比率が表わされる。対象とした試料は比較的低濃度のものが多く、項目によっては分析誤差の影響が大きくバラツキも大きい。概略的傾向としてCOD_{Cr}・TOC・E₂₆₀・Org-Nのような総括的有機物指標ではその傾きが1に近く、減圧濃縮によってもほぼ元の回収率が期待できることが示される。炭水化物・蛋白質でも回収率は100%に近いが、アミノ酸・NH₄⁺-Nでは明らかに計算値が小さく、これらの項目では減圧濃縮操作が不適であることがわかる。平均的回収率は表-3に示すようにTOC・COD_{Cr}で約8割となっており、NH₄⁺-N・アミノ酸ではそれぞれ17.8%とさきわめて低い値である。これらの回収率がさきわめて低い原因を調べるため、蒸留液濃度も考慮して得た原液濃度推定値(=[CV₂+C₂(V₂-V₁)]/V₁)と原液濃度とから系内残存率(=[CV₂+C₂(V₂-V₁)]/(C₁V₁))を求め表-3に付記した。系内残存率で見るとアミノ酸やNH₄⁺-Nもほぼ100%に近く、これらの回収率の低い原因が同操作中の分解変質によるものでなく蒸留液への移行によるものであることがわかる。また濃縮液に残存する量と蒸留液へ移行する量とを比較すると、TOCやCOD_{Cr}では約20:1の比となり大半は濃縮液に残存することがわかる。なお減圧濃縮ではアミノ酸のように気散しやすいものから炭水化物のようにほとんど残存するものまで物質によってその挙動が異なるので、濃縮前後ではTOC・COD_{Cr}の有機物構成は変化していると考えられる。しかし希薄な試料では分析誤差を考えると、TOCやCOD_{Cr}では減圧濃縮液で測定した方が若干数値は小さく与えられるが、精度は高いと考えられる。

5. まとめ 通常の化学分析で基本的な操作であるろ過と減圧濃縮について実験的に検討し、つぎの結果を得た。

①ろ紙は孔径の小さいものほど汚染が著しく、その量は流出量とともに指数関数的に減少し、多くのろ紙は2L程度の洗浄が必要となる。

②減圧濃縮は特定の水質指標には不適であり、TOCやCOD_{Cr}でもその有機物構成は変化する。しかし希薄な試料のTOC・COD_{Cr}の測定では分析誤差を考慮すると濃縮液分析の方が精度が高い。

最後に実験に際し小倉啓宏氏(現京都大学大学院)に協力を得たことを付記し、感謝の意を表わす。

表-2 ろ紙の必要洗浄水量および汚染物総量

使用ろ紙	ろ紙直径(mm)	最低必要洗浄水量(ml)	流出可能TOC量(mgC/L枚)	ろ過面積当たりTOC量(mgC/cm ²)
東洋ろ紙GS25	47	350	0.11	0.011
東洋ろ紙DP70	90	1300	0.75	0.016
ミリポアSC	90	1000	0.14	0.003
ミリポアHA	90	600	0.94	0.021
ミリポアVC	90	4500	4.38	0.099
ミリポアVS	90	1500	1.22	0.028
東洋ろ紙UK200	62	3500	4.35	0.144
東洋ろ紙UK10	62	1300	8.20	0.272
東洋ろ紙UH05	62	1300	—	—

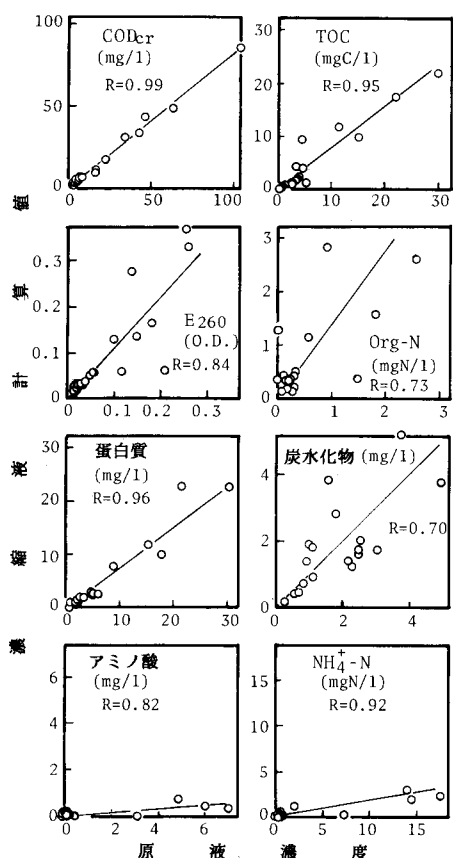


図-4 原液濃度と濃縮液計算値との関係

表-3 各指標の回収率(%)

水質指標	回収率	系内残存率	蒸留液移行率
TOC	79	83	4
COD _{Cr}	82	87	5
Org-N	141	156	14
E ₂₆₀	111	112	1
蛋白質	76	87	11
炭水化物	102	104	1
アミノ酸	8	94	86
NH ₄ ⁺ -N	17	97	80