

VII-99

ナノろ過膜の有機溶質阻止性能の決定因子

東京大学環境安全研究センター 正会員 ○ 浦瀬太郎
住友重機械工業株式会社 江川 健
東京大学環境安全研究センター 正会員 山本和夫

1. はじめに

近年、環境ホルモンと呼ばれるものを含め、微量の有害物質についての関心が高まっており、ナノろ過法による微量有害物質の除去に浄水分野などで期待が高まっている。ナノろ過膜にも多くの種類があり、一概にその分離機構を論じることができないが、現在のナノろ過膜の評価指標である脱塩率だけで、有機系有害物質の阻止性能を予測することはできない。本研究では、ナノろ過プロセスでの有機系の溶質の阻止性能について膜への溶質の吸着の影響、溶質分子種類の阻止率への影響を中心に調べた結果を報告する。

2. 実験方法

実験では、日東電工製NTR-729HF(公称脱塩率93%)膜、ES-10(公称脱塩率99.5%)膜をC-10Tモジュール(有効膜面積60cm²)に装着し、操作圧力290kPa(3気圧)でろ過実験を行った。特に記述のない場合のろ過原水には、純水に各種有機物質を10mg/Lの濃度で溶かしたものを使用した。pHは、pH=12の実験の場合に水酸化ナトリウムで調整した以外は、特に調整せず、6.5-7.8の範囲で実験を行った。実験に用いた溶質は、エタノール(分子量46)、グリセリン(92)、アニリン(93)、フェノール(94)、ニトロベンゼン(129)、ジフェニルアミン(169)、グルコース(180)、ビスフェノールA(228)、マルトース(342)である。糖類、エタノールは、ゲルろ過カラムー示差屈折率計検出器、また、他の芳香環を含む化合物は逆相ODSカラムー紫外検出器を用いて、それぞれ高速液体クロマトグラフで測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 溶質濃度および共存物質の影響

フェノールの阻止率の濃度依存性をNTR-729HF膜で調べたところ、フェノール濃度1mg/Lから1,000mg/Lの間で、ほぼ一定であった。フェノール濃度10mg/Lの溶液のろ過の際にフェノール単独の場合と他の今回評価対象とした溶質すべてを同時に加えた場合とでフェノールの阻止率が変化するかどうか調べたが、阻止率は、同じであった。言い換えると、溶質濃度、共存物質の影響は本実験では見られなかった。

3.2 吸着の影響

試験対象溶質をすべて混合した原液をNTR-729HF膜、ES-10膜のそれぞれで処理した場合の阻止率の時間変化を図-1、図-2に示す。糖類やフェノール類が比較的阻止率が安定しているのに対して、ジフェニルアミンやニトロベンゼンは阻止率が大きく低下することがわかった。この原因は、これらの溶質が膜に吸着しやすく、初期には、吸着によって見かけの阻止率が上昇していたが、次第に吸着が飽和するにしたがって、透過側の濃度が上昇し阻止率が下がったものと考えられる。

3.3 分子量と阻止率との関係

実際のナノろ過プロセスの応用を考えると膜の吸着座は、フミンなどの量的に卓越する有機物によって比較的短期間に飽和すると考えられることから、微量有害物質の阻止には、膜への吸着効果は期待しないこととし、定常状態での阻止率を考える。図-1、図-2の結果から定常状態に達したと考えられるろ過開始5時間目以降の阻止率データから阻止率と分子量の関係を抽出し図-3、図-4に示した。ナノろ過膜の分画特性は一般にアルコール、糖類

キーワード ナノろ過、逆浸透、浄水処理、微量有害物質

連絡先 〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学環境安全研究センター 浦瀬太郎 (メール urase@esc.u-tokyo.ac.jp)

などを用いて試験されることが多いので、エタノール、グリセリン、グルコース、マルトースによって決定される分画特性を図-3、図-4中では実線で示した。フェノール、ニトロベンゼンなど芳香環を1個含む化合物の阻止率は、同程度の分子量の糖類の阻止率よりもかなり低くなった。ビスフェノールAについても、NTR-729HF膜の場合は糖類の分画曲線から予想されるよりも阻止率が低くなった。ES-10膜とNTR-729HF膜とでは、フェノールとニトロベンゼンの阻止率の高低が逆になっており、膜素材による影響と考えられる。なお、前報(江川ら、日本水環境学会年次講演集、31, p155, 1997)では、ニトロベンゼンなどの一部の芳香族の阻止率が非常に高くなると発表したことが、これは、初期吸着によって、見かけの阻止率が高くなったもので、吸着を除いた膜自身の阻止性能ではニトロベンゼンの阻止率は低いと言える。

3.4 pHの影響

フェノールはアルカリ性領域ではイオンに解離($pK_a=9.6$)し、阻止特性が変化することが考えられる。そこで、阻止率が定常状態に達した原液にアルカリを加え、pHを12まで上昇させ、阻止率の変化を見た。図-5に結果を示すが、ES-10膜ではニトロベンゼンの阻止率がアルカリ添加の影響を受けなかったのに対し、フェノールの阻止率はアルカリ性領域では急激に上昇した。ただし、NTR-729HF膜ではフェノールの阻止率上昇は見られず、膜構造あるいは膜素材の差が影響しているものと考えられる。

4. まとめ

ナノろ過膜の有機物質に対する阻止特性を調べた。一部の芳香環を持つ化合物の阻止率は、膜への吸着により、見かけの阻止率がろ過初期に高くなった。糖・アルコール類によって求めた分子量-阻止率曲線(分画曲線)から予測されるよりもフェノール、ニトロベンゼンなどの阻止率は小さくなった。物質ごとの阻止率の高低の順序は、膜によって異なることがわかった。pHを上げてフェノールをイオンに解離させたところ、ポリアミド系の膜では阻止率が上昇したが、ポリビニルアルコール系の膜では阻止率に変化が見られなかった。

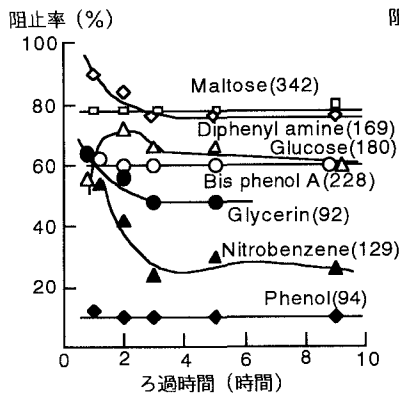


図-1 NTR-729HF膜の阻止率の時間変化

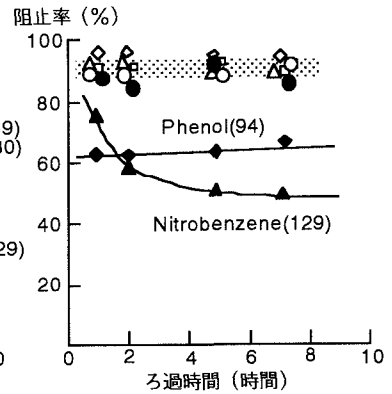


図-2 ES-10膜の阻止率の時間変化

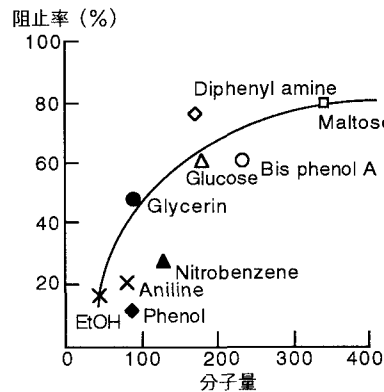


図-3 NTR-729HF膜の定常状態での阻止率の分子量依存性

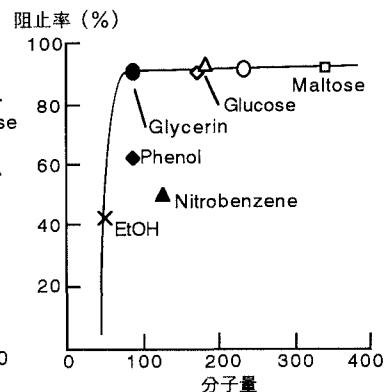


図-4 ES-10膜の定常状態での阻止率の分子量依存性

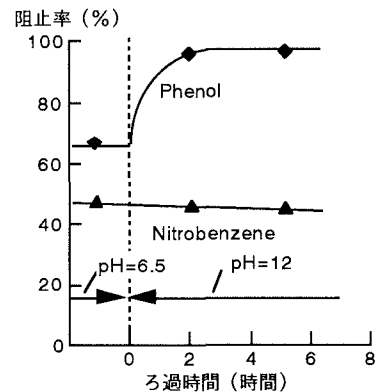


図-5 ろ過途中でpHを12にあげた場合のES-10膜の阻止率の時間変化