

河川表流水の膜ろ過におけるファウリング物質の調査

東京都市大学 学生会員 ○野崎洋佑
 東京都市大学院 学生会員 岩田隆佑
 東京都市大学 正会員 長岡 裕

1 はじめに

現在、新たな浄水処理方式として、膜ろ過方式が目立っている。しかし、膜ろ過方式はあまり普及していない。これは、連続運転によって生じる、膜目詰まり(ファウリング)によるろ過速度の低下が問題となっているからである。

ファウリングは物理洗浄で除去される可逆的なものに対し、薬品洗浄を必要とする不可逆的なものは、薬品による膜の劣化やコストの増大などが問題となっている。これを抑制するには膜ファウリングの要因を調査する必要がある。

以上のことから本研究では河川表流水を膜による吸引ろ過を行い、水質の検討を行うために紫外線吸光度計、全有機炭素計、濁度計と、膜に堆積した河川水の濁質成分を調べる蛍光 X 線分析装置(X-Ray Fluorescence :XRF)、有機物の種類を特定するために官能基の測定が行えるフーリエ変換赤外分光光度計(Fourier Transform Infrared spectrophotometer :FT-IR)を用いて膜内部に侵入している物質の特定をするとともに、原水の違う河川に着目し分析結果に違いが生じるのかを検討する。

2 実験概要

2.1 採水概要

採水は多摩川と相模川で、2012年5月21日から2012年12月17日までの計12回行った。採水には500mlのペットボトルを用いて、河川水で共洗いしてから採水した。多摩川下水処理水流入後の採水地点を図1、相模川の採水地点を図2に示す。採水地点は東京都市大学裏(東京都世田谷区玉堤)の下水処理水流入後の多摩川と神奈川県相模原市南区磯部の相模川で採水を行った。採水地点の多摩川では、河川水が下水処理場から放流される処理水との混入水となっている。一方で、相模川での採水地点では下水処理水が混入していない。採水地点の選考として、多摩川は複数の下水処理水場からの処理水が放流されている地点を基準と考え、相模川は多摩川の採水地点が河口からの距離が約

15km であるため、相模川の採水地点は多摩川の距離を考慮して同じく河口から約 15km の地点を選考した。

また下水処理水の検討を行うために、図3の下水処理水の混入前と、多摩川上流水再生センター(東京都昭島市宮沢町)の下水処理水放流地点で採水を行った。



図 1 多摩川下水処理水流入後の採水地点



図 2 相模川採水地点



図 3 多摩川下水処理水流入前と下水処理水の採水地点

キーワード 膜ろ過方式 不可逆的膜ファウリング

連絡先 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1 東京都市大学 TEL03-5707-0104(内線 3257) E-mail:g0918071@tcu.ac.jp

2.2 ろ過方法

膜は公称孔径 0.5μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE)膜を使用し、吸引ろ過器によりろ過をした。PTFE 膜は疎水性の膜なので親水化するためにエタノールに 1 分間浸漬させた。膜に純水 200ml を通水させることにより膜のみのろ過抵抗を算出する。ろ過の際、純水の水温、膜間差圧、ろ過体積、ろ過時間を求め、ろ過抵抗を求める。その後、河川水を 200ml 通水させたのちに純水 200ml を通水させることにより膜と堆積物のろ過抵抗を算出することができる。装置から取り出した膜は 110 度の乾燥炉で約 20 時間乾燥させ分析を行った。乾燥炉内ではシャーレに入れることにより、他の成分が侵入しないように配慮した。ファウリングは可逆的膜ファウリングと不可逆的膜ファウリングが生じているので、膜内部を分析する際には河川水を通水後にキムワイプで膜表面の堆積物を拭き取り、膜内部のファウリング物質の分析を行った。膜表面は拭き取りなしの膜の分析結果から拭き取りありの膜の結果を引くことによって求めた。

2.3 測定・分析装置

測定・分析装置の説明を以下に示す。

・紫外線吸光度計

水中にどれだけ有機物が含まれているかを示す測定装置。波数は 260cm⁻¹ に設定して行った。これは、水中にある、有機物の多くが 260cm⁻¹ の波数を多く吸収するため設定した。

・全有機炭素計 TOC 計

河川水にどれだけの全有機炭素(TOC)が含まれているかを測定する装置である。TOC はサンプル中に存在する有機物質の炭素を mg/l で表したもので、有機物質の炭素換算濃度あるいは有機汚染の指標として使用される。TOC 計は有機物質を高温で燃焼させ、発生する二酸化炭素を赤外線分析計で測定することにより炭素量を求める分析装置である¹⁾。

・濁度計

濁度は水の濁りの程度を示す指標で、土壌やその他の浮遊物質の混入による地表水や処理水の濁りを知るのに用いられる。濁度は精製水 1ℓ 中に標準カオリン 1mg を含むときの濁りに相当するものを 1 度として表す¹⁾。

・蛍光 X 線分析装置 XRF

XRF は河川水の濁質を調べる分析装置である。濁質濃度の算出式を式(4)に示す。

$$\alpha = \frac{Y_{wt\%}}{F_{wt\%}} \cdot \frac{F}{V} \quad (4)$$

α:各元素の濃度 [mg/l]

Y_{wt%}:ろ過後の膜における求めたい元素の含有率[wt%]

F_{wt%}:ろ過後の膜におけるフッ素含有率[wt%]

F:ろ過面積あたりのフッ素の質量[mg]

V:サンプル通水量[l]

・フーリエ赤外分光光度計 FT-IR

FT-IR は河川水の有機物の存在を把握し、有機物の官能基の測定を行うために用いる分析装置である。透過率の算出式を式(2)に示す。

$$\frac{\text{sample強度}}{\text{background強度}} \times 100 = \text{透過率}[\%] \quad (5)$$

・ir Analyze

ir Analyze は 400 以上の既知の官能基グループとおよそ 1000 の特徴のある赤外バンドの吸収帯でスペクトル解析を行い、化合物の検出を行う解析ソフトである²⁾。

3.実験概要

3.1 TOC,紫外線吸光度 E260,濁度の測定結果

表 1 に相模川と多摩川下水処理水流入後の TOC と紫外線吸光度、濁度の調査結果を示す。TOC,紫外線吸光度は有機物の汚染指標に用いられ、濁度は濁りの指標として用いられる¹⁾。多摩川の方が相模川より TOC,紫外線吸光度の値が高くなった。多摩川で TOC,紫外線吸光度の値が高いということは有機物が多く含まれていると考えられる。下水処理水について検討するため表 2 に多摩川下水処理水流入前と下水処理水の TOC,紫外線吸光度、濁度の結果を示す。全ての測定結果で処理水の値が高くなった。よって、処理水流入後の地点では下水処理水が影響していると考えられる。濁度は浮遊物質に影響されるため、処理水の有無で差を見ることが出来なかった。

表 1 相模川,多摩川下水処理水流入後の TOC,紫外線吸光度,濁度の測定結果

| 採水地点 | TOC(mg/l) | | | E260(cm ⁻¹) | | | 濁度(NTU) | |
|---------------|-----------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|---------|-------|
| | 平均 | 最小 | 最大 | 平均 | 最小 | 最大 | 最小 | 最大 |
| 相模川 | 0.862 | 0.708 | 1.258 | 0.015 | 0.012 | 0.027 | 0.954 | 32.00 |
| 多摩川 処理水流入後 | 2.096 | 1.571 | 2.330 | 0.035 | 0.027 | 0.043 | 1.64 | 18.30 |

表 2 多摩川下水処理水流入前と下水処理水の TOC,紫外線吸光度,濁度の測定結果

| | TOC(mg/l) | E260(cm ⁻¹) | 濁度(NTU) |
|---------------|-----------|-------------------------|---------|
| 多摩川 処理水流入前 | 0.681 | 0.009 | 0.954 |
| 下水処理水 | 5.289 | 0.091 | 1.31 |

3.2 XRF による分析結果

膜内部のファウリング物質について調査を行うため,ろ過抵抗と XRF 分析結果から膜内部の濁質濃度の関係を表 3,図 5,図 6 に示す.表 3 から調査河川で P,S に関係があると考えられる.図 8,図 9 からわかるようにろ過抵抗の上昇に伴い,P,S の濁質濃度が上昇しているのが分かる.また,各河川の膜内部ファウリング物質の検討を行う.表 3 より相模川では Al,Si,P,S,K,無機由来 O に関係があり,多摩川では P,S,有機由来 O に関係があり,膜内部ファウリング物質として考えられる.また,下水処理水についてファウリング物質の検討を行った.下水処理水は P,S,有機由来 O でろ過抵抗の上昇に伴う濁質濃度の上昇の関係を見ることができたが,その他の成分では見ることが出来なかった.下水処理水は流入後の地点と同じ傾向があり,下水処理水の影響が考えられる.

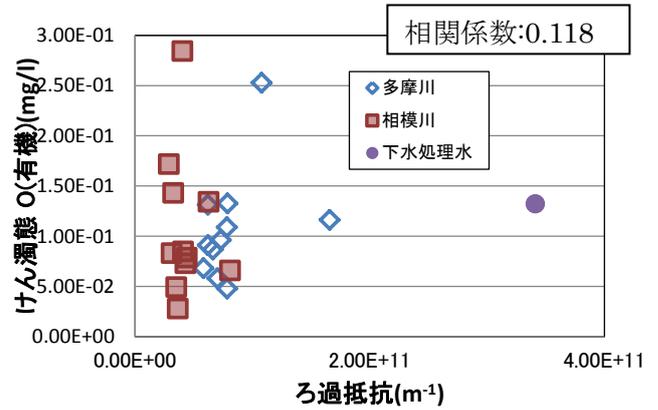


図 6 膜内部のろ過抵抗とけん濁態 O(有機)の関係

表 3 全分析結果における膜内部のろ過抵抗と各成分濁質濃度の相関係数

| | 元素名 | | | | |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Al | Si | P | S | K |
| 相模川 | 0.548 | 0.488 | 0.262 | 0.435 | 0.387 |
| 多摩川 処理水 流入後 | 0.092 | 0.190 | -0.047 | 0.202 | -0.247 |
| 全データ | -0.019 | 0.036 | 0.337 | 0.450 | -0.020 |
| | Ca | Fe | O無機 | O有機 | |
| 相模川 | 0.355 | -0.248 | 0.443 | -0.137 | |
| 多摩川 処理水 流入後 | 0.127 | -0.395 | 0.123 | 0.375 | |
| 全データ | 0.161 | -0.176 | -0.036 | 0.118 | |

3.3 FT-IR による分析結果

FT-IR 分析の基準となる background は空気として分析を行った.河川水をろ過した膜のスペクトルから純水 400ml を流した膜のスペクトルを引き,100 を足すことにより,河川水だけのスペクトルについて調査をおこなった.解析には ir Analyze を用いて,5 月 21 日から 12 月 17 日までの全 12 回の解析結果を日付ごとに解析した.

表 4 に調査河川で検出された化合物を示す.相模川,下水処理水流入後の地点では化合物の検出について差を見ることが出来なかった.しかし,採水日によって化合物の検出の違いがあった.採水日の 5 月,6 月,11 月,12 月で 10 以上の化合物が検出されたが,7 月,9 月,10 月は 4 以下の化合物しか検出されなかった.この理由として,夏の河川水量の多さと下水処理水の放流量がほぼ一定であることが影響していると考えられる.また,相模川と多摩川の下水処理水流入前は下水処理水が流入していないが,河口からの距離に違いがある.相模川は河口から約 15km に対し,多摩川下水処理水流入前は河口から約 45km の地点にある.支流の数の違いや距離が化合物にも大きく影響していると考えられる.

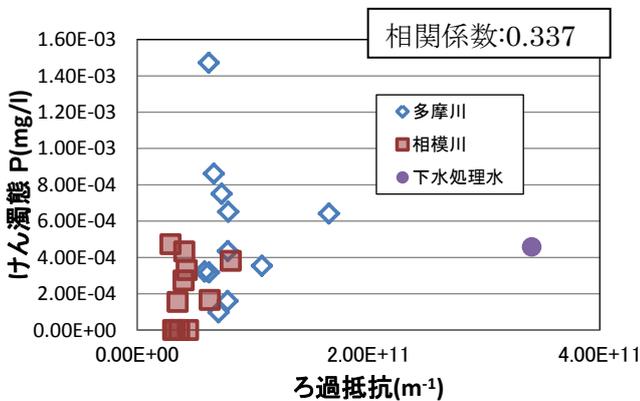


図 4 膜内部のろ過抵抗とけん濁態 P の関係

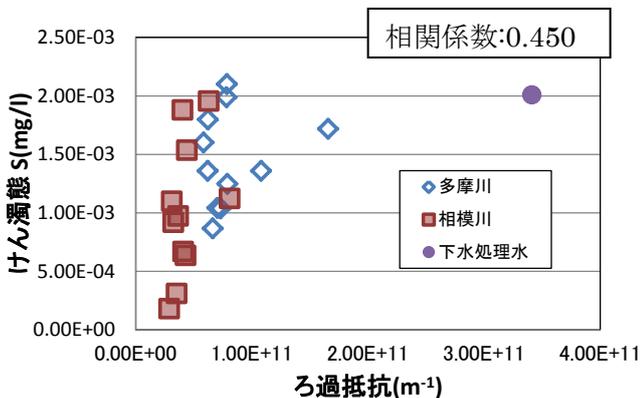


図 5 膜内部のろ過抵抗とけん濁態 S の関係

次に膜内部のろ過抵抗とピーク高さを示す。ピーク高さは官能基の結合のない箇所を基準にとり、そこから、結合のある箇所のピークが何%落ちているかを示したものである。図 7 から線を引いた 1670cm^{-1} , 2930cm^{-1} , 3350cm^{-1} で結合があると考えられる。よってそれぞれのピーク高さを 1670cm^{-1} では 1900cm^{-1} , 2930cm^{-1} では 2730cm^{-1} , 3350cm^{-1} では 3800cm^{-1} での透過率を基準にしてピーク高さを求めた。 1650cm^{-1} のろ過抵抗とピーク高さの関係を図 8 に 3350cm^{-1} を図 9 に示す。 2930cm^{-1} 以外はろ過抵抗の上昇に伴い、ピーク高さの上昇を見ることが出来た。 1650cm^{-1} は C-C の二重結合, 3350cm^{-1} は N-H 結合である。よって膜内部ファウリング物質の官能基に C-C の二重結合と N-H 結合が示唆された。

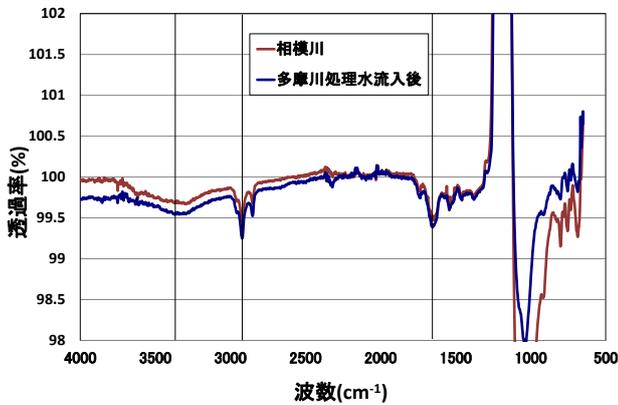


図 7 FT-IR 分析の膜内部スペクトル(全データの平均)

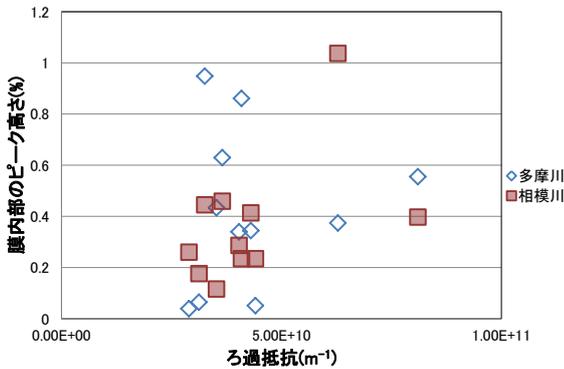


図 8 波数 1670cm^{-1} のピーク高さとろ過抵抗の関係

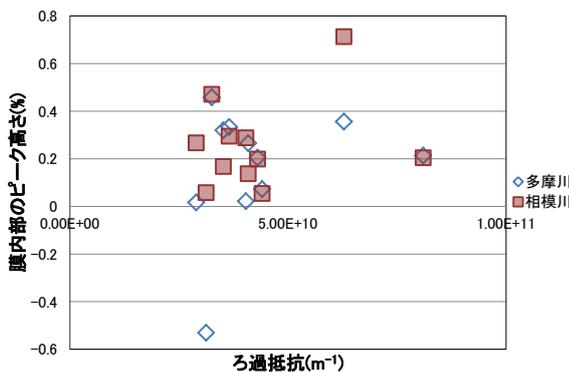


図 9 波数 3350cm^{-1} のピーク高さとろ過抵抗の関係

表 4 ir Analyze 解析結果における調査河川の化合物

| 化合物 | 相模川 | 多摩川 処理水 流入前 | 下水 処理水 | 多摩川 処理水 流入後 |
|-------------|-----|-------------------|-----------|-------------------|
| 脂肪酸アルデヒド | ○ | | | ○ |
| 脂肪酸アミノ酸 | ○ | | | ○ |
| 脂肪酸アミド | ○ | | | ○ |
| 脂肪酸アミン | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 脂肪酸酸無水物 | ○ | | ○ | ○ |
| 脂肪酸ニトリル | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 脂肪酸ケイ素化合物 | ○ | | ○ | ○ |
| 脂肪酸エーテル | | ○ | ○ | ○ |
| 脂肪酸アルコール | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 脂肪酸チオール | ○ | | | ○ |
| 脂肪酸カルボキシル | ○ | | ○ | ○ |
| 芳香族ヒドロキシ化合物 | ○ | | | ○ |
| 芳香族硫黄化合物 | ○ | | | ○ |
| 芳香族リン化合物 | ○ | | | ○ |
| 芳香族ニトリル | ○ | | | ○ |
| 芳香族アミン | ○ | ○ | | ○ |
| 芳香族アミノ酸 | ○ | | | |
| 芳香族チオール | ○ | | | ○ |
| アルケン | ○ | | ○ | ○ |

4.まとめ

下水処理水の混入していない相模川, 混入している多摩川の河川水を膜による吸引ろ過を行い, 紫外線吸光度, TOC,濁度の測定結果, XRF, FT-IR 分析結果から以下の結果が得られた。

- 1) 紫外線吸光度, TOC,濁度の結果から, 下水処理水の混入している河川は紫外線吸光度, TOC の値が高くなった。処理水からも同じ結果を得ることが出来たため, 処理水が影響していると考えられる。
- 2) XRF の結果から膜内部のファウリング要因に処理水が混入していない河川では Al, Si, P, S, K, Ca, 無機由来 O に相関があり, 混入河川では S, P, O 有機が考えられる。混入河川と処理水では同じ傾向が見られたため, 処理水の影響が考えられる。
- 3) FT-IR より, 原水の違いによる化合物の差を見ることはできなかった。

5.参考文献

- 1) 安田正志, 長岡裕, 田中修三, 田中和博, 土佐光司共著「大学土木 水環境工学 改訂 2 版」P36, P43~P44 オーム社 1999 年
- 2) 株式会社 エス・テイ・ジャパン HP
http://www.stjapan.co.jp/software_dl/ir_analyze/index.html
 最終閲覧日 2013 年 1 月 13 日