

1. はじめに

水道原水中のトリハロメタン前駆物質である有機色度成分の除去を、従来の凝集・沈澱により行なうと、多量の凝集剤の注入と複雑なpH調整が必要となり、より効率的な処理法の提案が望まれる。筆者らは、先に重合ケイ酸を主体とした新しい無機高分子凝集剤を提案し、懸濁粒子、フミン酸等の微コロイド粒子および藻類に対して高い凝集効果を示すことを報告した。^{1), 2)}

本研究では、この無機高分子凝集剤と限外ろ過膜(UF膜)を組み合わせた方式に着目し、マイクロフロックを形成し膜分離することにより凝集剤注入量の低減を図った。平膜を用いた凝集・膜ろ過試験により、ポリ塩化アルミニウム(PAC)との処理水質の比較、さらに、中空糸膜モジュールによる連続ろ過試験により、膜間差圧の変化について比較検討を行なった。その結果、本方式は、PACを用いた場合に比べ、高い処理効果を有し、膜間差圧の上昇が緩やかであることが認められた。

2. 実験方法

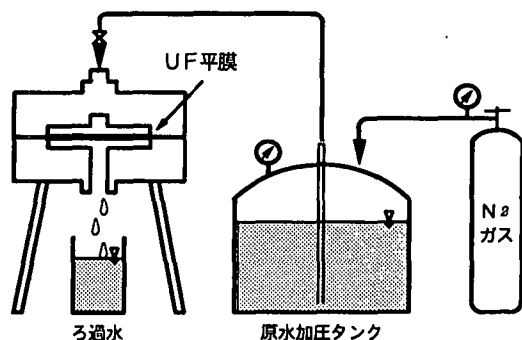
2. 1 平膜を用いた凝集・膜ろ過試験

供試水は、市販の腐葉土を蒸留水で抽出し、0.45 μm メンブレンフィルタで得られるろ液を、脱塩した水道水で希釈し、色度40度に調整した。無機高分子凝集剤は、分子量が約200,000Daでモル比SI:Alが1:10のものを用いた(以下、これをSIAと記す)。比較の凝集剤としてPACを用いた。

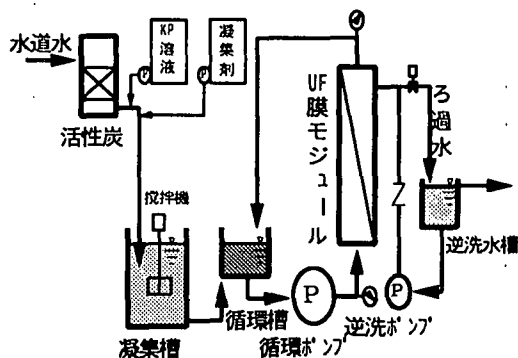
0.1N HClおよび0.1N NaOHでpH調整した供試水500mlに凝集剤を1.5mg/l(as Al)添加し、ジャーテストにより120rpm・3min、30rpm・12minの搅拌を行なった。平膜ろ過試験装置を〔図-1〕に示す。ジャーテストで得られた凝集水を加圧ろ過タンクに導入し、膜ろ過試験を行なった(膜の分画分子量10,000Da、操作圧200kPa)。得られた膜ろ過水の色度、TOCを測定し、高速液体クロマトグラフィーにより紫外部(260nm)吸光成分の分子量分布を求めた。

2. 2 中空糸膜による連続試験

供試水は、クラフトパルプ(KP)廃液を脱塩した水道水で希釈し、色度40度に調整した。滞留時間10分の凝集槽を設け、凝集剤を1.5mg/l(as Al)添加し、急速搅拌後、加圧ポンプにより膜モジュールに供給した。連続膜ろ過試験装置を〔図-2〕に示す。膜は分画分子量13,000Da、ポリアクリロニトリル製



〔図-1〕 平膜ろ過試験装置



〔図-2〕 連続膜ろ過装置

内圧式中空糸膜を用いた。膜ろ過流速を1.0m/Dとし、定流量クロスフローろ過で運転を行なった。膜の洗浄は20分毎20秒間の逆洗とした。

3. 結果および考察

3. 1 供試水の色度成分の分子量分布

〔図-3〕に腐葉土から抽出して得られた供試水および直接膜ろ過して得られたろ液の色度成分の分子量分布を示す。供試水の色度成分は分子量約6000 Da付近にピークを有し、また、双方の分布にほとんど差が認められないことから、供試水中の色度成分は単に膜ろ過したのみでは分離が困難な分子量の比較的小さいものであった。〔図-4〕にK P廃液から得られた供試水の色度成分の分子量分布を示す。腐葉土からの供試水に比べ広く分布し、分布のピークは分子量約3000Da付近にあり、腐葉土からの供試水同様、膜ろ過のみでの分離は困難であった。

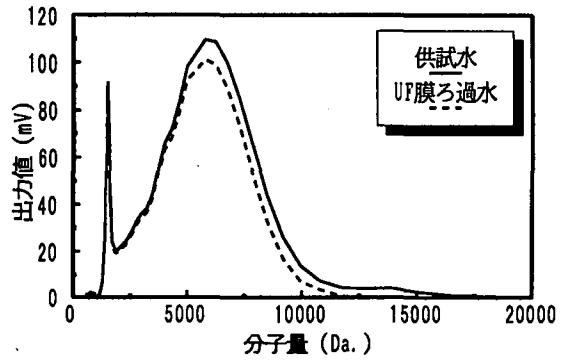
3. 2 凝集水の膜ろ過水質の比較

〔図-5〕にSIA およびPAC による凝集水を平膜ろ過して得られたサンプル水の色度およびTOC の測定結果を示す。いずれの場合も、SIA を用いることによってPAC の場合よりも高い除去効率が得られている。色度およびTOC の除去効率はpH値5.5 付近で最大となっており、Alの荷電中和能が最も高いpH値と一致している。PAC の場合、pH値が上昇するにつれて、色度およびTOC とともに悪化しているのに対して、SIA の場合、中性付近まで大幅な変化は認められず、広いpH範囲で有機成分を凝集できることを示している。

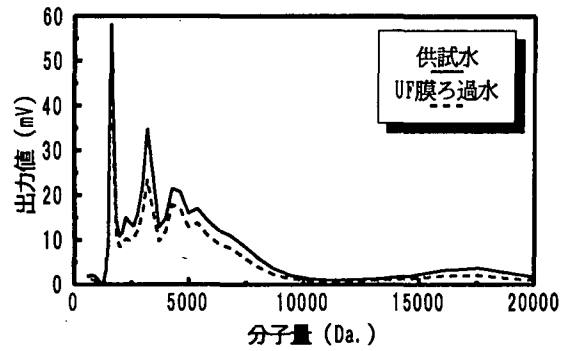
〔図-6〕にpH値が6.9 でSIA 凝集およびPAC 凝集を経て得られた膜ろ過水の紫外外部吸光成分の分子量分布を示す。分離可能な分子量に着目して、〔図-3〕と比較すると、凝集剤を用いた場合、分画分子量10,000Daの膜で7,500Da 以上の分子量を持つ色度成分が完全に除去されている。このことより、凝集剤を用いることによって、篩分けの他に別のろ過機構を付加する効果があると考えられる。

3. 3 限外ろ過膜の膜間差圧の変化

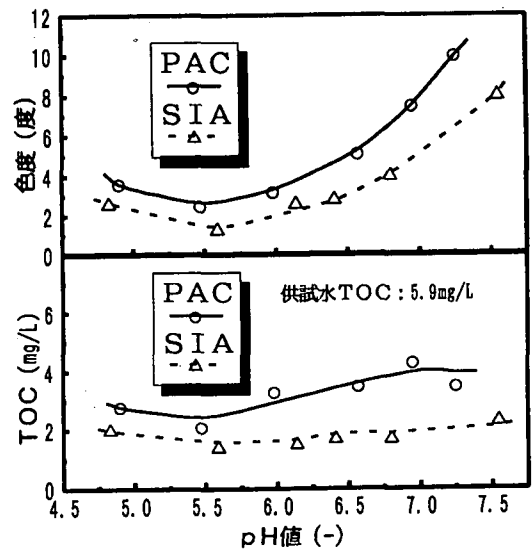
〔図-7〕に凝集剤無注入水、SIA およびPAC による凝集水をそれぞれ、中空糸膜モジュールで連続ろ過した時の膜間差圧の経時変化を示す。凝集剤無注入水の場合は、開始直後より圧力は急激に上昇し、開始70時間後には2.0kgf/cm²を超えている。こ



〔図-3〕色度成分の見かけの分子量分布
(腐葉土からの抽出液)

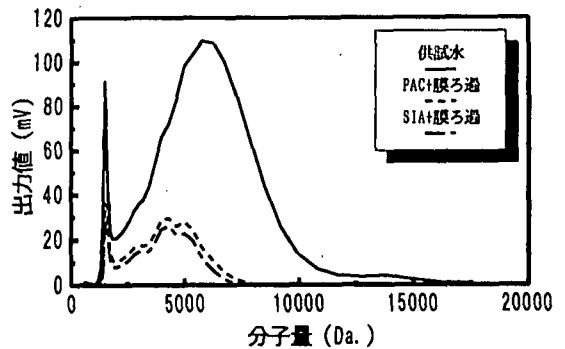


〔図-4〕色度成分の見かけの分子量分布
(K P 廃液)

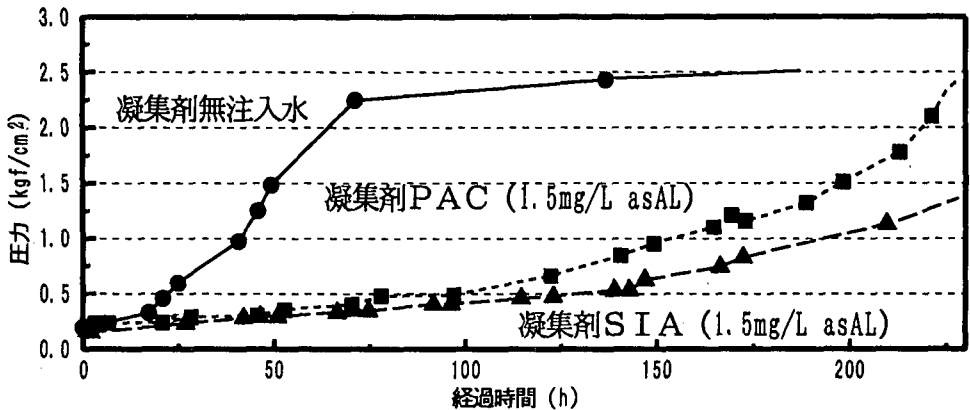


〔図-5〕色度、TOCの凝集pHによる除去性

のことから、供試水中の分子量の小さい色度成分の一部が膜の細孔内に侵入して細孔面に付着し、逆洗で排除され難くなり、細孔閉塞を起こしたものと考えられる。一方、SIA およびPAC による凝集水は、開始後100 時間までは殆ど同様の圧力の変化を示し、圧力 0.5 kgf/cm^2 以下で安定している。その後、PAC 凝集水の場合は、徐々に圧力が上昇し、開始後約220 時間後には、圧力が 2.0 kgf/cm^2 を超えている。一方、SIA 凝集水の場合は同時間経過後でも、 1.0 kgf/cm^2 程度に止まっている。凝集剤注入による膜間差圧の緩やかな上昇は、見かけの分子量が増大し、



〔図-6〕色度成分の見かけの分子量分布
(凝集+膜ろ過)



〔図-7〕膜間差圧の経時変化の比較

膜細孔への侵入が減少したためと考えられる。さらに、SIA の場合、架橋作用が大であるため、色度成分の膜細孔への侵入が一層減少し、PAC との間に膜間差圧の上昇に差が生じたものと考えられる。

4. おわりに

2種類の有機色度成分を対象に、無機高分子凝集剤と限外ろ過膜の組み合わせによる除去法を検討した結果、以下のことが明らかになった。

- ① 用いた腐葉土抽出色度成分およびKP廃液色度成分について、高速液体クロマトグラフィーに分子量分布を求めたところ、分子量のピークがそれぞれ約 $6,000\text{ Da}$ 、 $3,000\text{ Da}$ であった。また、それらのUF膜ろ過水色度成分の分子量分布を求めたところ、膜ろ過単独ではほとんど分離できていることが明らかとなった。
- ② PAC との比較では、色度除去、TOC 除去の何れにおいても、SIA の方が優れている。
- ③ SIA はPAC に比べ、色度成分に対して広い凝集pH領域を有している。
- ④ 凝集剤を用いることによって、見かけの分子量の増大が図れるとともに、篩分けの他に別の機構が付加されて、膜ろ過が進行するものと考えられる。
- ⑤ ろ過時間の増大に伴う膜間差圧の上昇について、SIA とPAC の間に明白な差異が認められる。

5. 参考文献

- 1) 長谷川孝雄、鬼塚卓也他、新しい無機高分子凝集剤、第25回衛生工学討論会講演集、pp.123~125
- 2) 長谷川孝雄、橋本克紘、重合ケイ酸を主体とした無機高分子凝集剤とその凝集効果、第29回環境工学研究フォーラム講演集、pp.34~36