

浦瀬 太郎 東京大学工学系研究科都市工学専攻
江川 健 東京大学工学系研究科都市工学専攻
山本 和夫 東京大学環境安全研究センター

1. はじめに

廃棄物処分場浸出水は、高濃度の有機物と塩類を含んでおり、生物処理や凝集といった既存の水処理技術では、処理の難しい廃水である。膜処理技術は、このような浸出水に多く含まれる生物難分解性の有機物や有害な重金属類を分離するのに有望な技術であると考えられる。膜分離技術のうち逆浸透プロセスを浸出水処理に用いる場合、膜の用い方として主として次の2形態が考えられる。

(1)高阻止率の逆浸透膜を用いて水以外の全ての溶質を分離濃縮し、濃縮水は固形化する。

(2)低阻止率の逆浸透膜を用い、浸出水に大量に含まれるNaClは系外に排出しながら、重金属や有害物質を濃縮する。濃縮液は、処分場へ戻し、分解、固形化を期待するか、あるいは、何らかの別な処理を行う。

廃棄物処分場浸出水は、塩類を高濃度で含んでおり、一般にその浸透圧は、2～10気圧程度と考えられる。NaClの濃縮を膜プロセスで行うと循環液の浸透圧はさらに上昇するため、かなりの高圧運転が必要となる。よって、ナノろ過膜の特徴である逆浸透膜に比べ低い操作圧力での高いフラックスが得られるという利点を生かすとするならば、ナノろ過膜の使用はNaClの濃縮を行わない形態に限定されと考えられる。

本研究では、低阻止率のナノろ過膜を用いて、重金属や有害物質をどこまで阻止できるのかを検討した。

2. 実験方法

実験に用いた廃棄物処分場浸出水は、都市ゴミ等を埋め立てた処分場から採取した。ナノろ過膜の微量有機物質の阻止特性をより詳しく知る目的で、浸出水に各0.5ppmの濃度になるように物質を添加してろ過する実験(以下添加実験と略す)と浸出水そのものをろ過する実験とを行った。添加した物質は、浸出水でしばしば問題となるフタル酸エステル系あるいはリン酸トリエステル系のプラスチック添加剤を中心に11種類の混合アセトン溶液で、一覧を図-1に示す。添加実験で使用した浸出水は、採取から日が経っていたので、浸出水そのものに比べ、硝化が進んでいたり、一部の有機成分が失われていたりした。本研究では、NaClは、極力系外へ排出することとし、低脱塩率の膜である日東電工製NTR-7410、NTR-7250で実験をすることとした。膜は、C-10Tモジュールに装着して使用した。省エネルギー運転での微量有害物質、重金属の阻止を目指して、操作圧力は、ナノろ過膜としては低圧の300kPaとした。水質分析項目としては、微量有機物質、重金属、塩類を測定した。微量有機物質は、ディスクタイプ固相抽出法(C18, 3M社)ののち、GC/MSで分析した¹⁾。重金属類の測定は、フレイムレス原子吸光法(Z-8270, Hitachi)、陰イオンの測定は、イオンクロマト法(IC-7000RS, 横河)にて行った。

3. 実験結果

表-1に浸出水そのままを原水としNTR-7250膜でろ過した場合の阻止率を示す。この膜は、公称60%のNaCl阻止率を示すが、実験では塩素イオンは、ほとんど阻止しなかった。この理由は、今回の浸出水のろ過実験では、公称の阻止率の測定条件に比較して、溶液濃度が濃く、ナノろ過特有の荷電による分離効果が低減したこと、および低フラックス運転をおこなったためである。塩素イオンが全く阻止されない一方、硫酸イオンあるいはリン酸イオンの阻止率は、95%以上であった。この陰イオンの阻止率の相対的關係は、既に発表したナノろ過膜の塩類阻止性能の順番²⁾と同じである。微量有機物質については、GC/MSのライブラリーサーチで同定係数の高かったものを表-1に挙げた。濃度欄がorder0.1などと記載されているものは、標準物質を用いて定量していないので、濃度

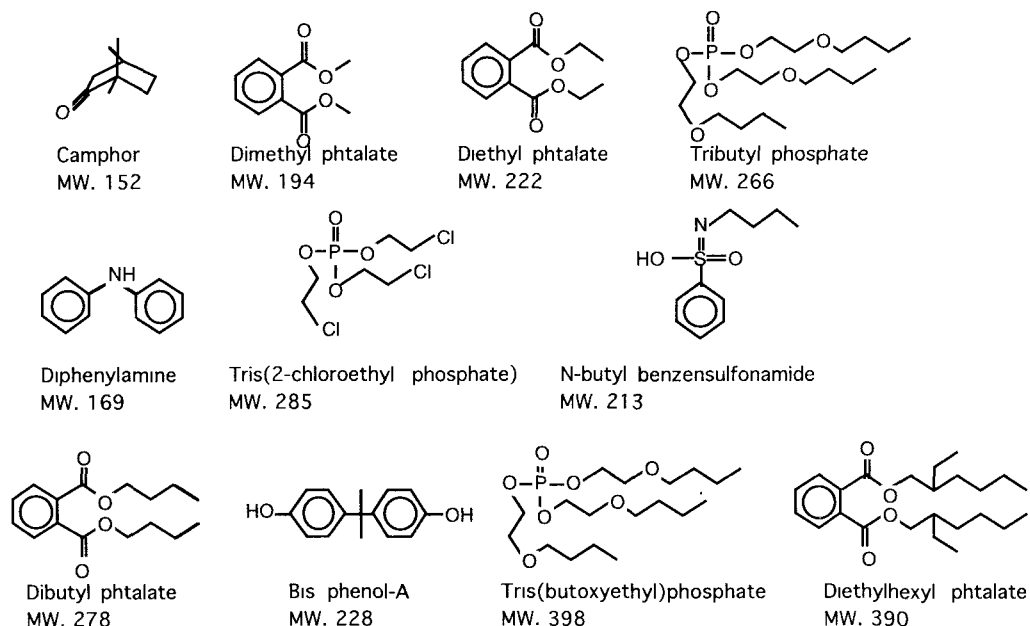


図-1 浸出水に添加した微量有機環境汚染物質

の絶対値は不確かであるが、GC/MSの面積値から阻止率を計算したものである。特徴的な傾向として、ベンゼン環にヒドロキシル基が結合した構造を持つ化合物である2-(1-methylethyl) phenol, 3-(1-methylethyl) phenol, o-Hydroxy biphenyl, Bis phenol Aなどのフェノール類は、総じて阻止率が低く、場合によっては、阻止率がマイナスになる(透過側に濃縮してしまふ)こともあることがわかった。これらの物質は、ナノろ過膜を水よりも優先的に透過したものと考えられる。実験時のフラックス値は、 2.58×10^{-6} (m/s)であった。

表-2は、浸出水にプラスチック添加剤などの有機物質を添加して阻止率を調べたものである。この実験を行ったときの浸出水は、浸出水をそのままろ過したときと比較して硝酸イオン濃度が高いなど性状が一部異なるが、浸出水をそのまま

表-1 そのままの浸出水をNTR-7250膜で処理した場合の浸出水中に含まれる微量物質の阻止率

Name of compound	Rejection(%)	Initial Conc. (mg/L)
Chloride ion	1	5566
Sulfate ion	96	107.4
Phosphate ion	>95	23.87
Nitrate ion	-51	2.26
Tetramethyl pyrazine	63	order 0.1
α, α , Dimethylbenzene methanol	25	order 0.1
Phenol dimethyl methyl carbonate	-11	order 0.01
2,3,5-Trimethyl-6-ethylpyrazine	26	order 0.01
Dichlorophenol	100	order 0.01
2-(1-methylethyl)phenol	-321	order 0.01
Naphtalene	71	order 0.001
3-(1-methylethyl)phenol	-322	order 0.01
t-Butyl phenol	-7	order 0.1
Nicotine	-505	order 0.001
o-Hydroxy biphenyl	5	order 0.001
Diethyl toluamide	49	order 0.1
Tributyl phosphate	90	0.0052
Tri propenyl triazine trion	78	order 0.001
N,N,4-Tributhyl Benzenesulfonamide	44	order 0.1
2(3H) Benzothiazolone	99	order 0.1
N-Ethyl-4-methyl-benzenesulfonamide	50	order 0.1
Tris(2-chloropropyl) phosphate	35	order 0.01
N-Butyl benzenesulfonamide	20	0.353
Bis phenol A	14	14

ろ過したときと同じNTR-7250膜を用いた場合の阻止率で見ると、塩素イオンをほとんど阻止せず、硫酸イオンの阻止率が高い点では、浸出水をそのままろ過した場合と同じである。有機物質群の阻止率については、浸出水を

そのままろ過した場合に比べて阻止率の低下傾向が見られ、これが、浸出水の性状の差に由来するのか、溶媒として加えたアセトンも含めて、有機物質の添加によるものかは、はっきりしない。しかし、Tributyl phosphateの阻止率が高く、フェノール系化合物であるBis phenol Aの阻止率が極めて低い傾向は、両実験で共通しており、NTR-7250膜の物質透過傾向として一般的な傾向であると考えられる。

NTR-7410膜は、NTR-7250膜に比較して低阻止率の膜であり、分子量280前後を境に阻止できない物質がはっきりしていた。分子量169のDiphenyl amineの阻止率が高いことについては、膜への吸着の影響が考えられる。

図-2に有機物質群の分子量と阻止率の関係を示す。両者の相関は、顕著ではなく、分子量以外の要因が大きく阻止率に影響していることがわかる。両膜を通じて、Dibutyl phthalate(分子量278)、Diethylhexyl phthalate(分子量390)などのフタル酸エステル系でかつ分子量の大きい分子はよく阻止されているが、Trns(2-chloroethyl)phosphate(分子量285)は、比較的大きい分子量を持つにもかかわらず、阻止率が低かった。

表-2中の重金属については、ヒ素の阻止率は、低かったが、クロム、銅、鉛については、NTR-7250膜では90%以上阻止されていた。実験時のフラックス値は、NTR-7250の場合で $3.92 \times 10^{-6}(\text{m/s})$ 、NTR-7410の場合で $1.44 \times 10^{-5}(\text{m/s})$ であった。

表-2 浸出水に数種の微量有機環境汚染物質を添加した場合のナノろ過膜による阻止率。重金属および塩類は浸出水に含まれていたもので添加はしていない。

Name of compound	Rejection(%)		Init.conc. (mg/L)
	NTR-7250	NTR-7410	
Chloride ion	0.4	-0.5	4747
Sulfate ion	95.1	12.3	83.4
Phosphate ion	>95	31.9	4.1
Nitrate ion	27.1	12.6	338
As	55.5	2.9	0.0108
Cr	99.6	(<80)	0.689
Cu	99.1	74.7	0.227
Pb	92.7	72.3	0.0291
Camphor	29.3	-4.6	order 0.5
Dimethyl phtalate	2.3	0	order 0.5
Diethyl phtalate	23.4	5.6	order 0.5
Tributyl phosphate	69.2	0	order 0.5
Diphenyl amine	82.9	98.2	order 0.5
Tris(2-chloroethyl) phosphate	12.5	3.2	order 0.5
N-Butyl benzenesulfonamide	5	7.4	order 0.5
Dibutyl phthalate	90.4	89.0	order 0.5
Bis phenol A	-70.2	-15.1	order 0.5
Trns (butoxyethyl) phosphate	100	40.2	order 0.5
Diethylhexyl phthalate	100	97.5	order 0.5

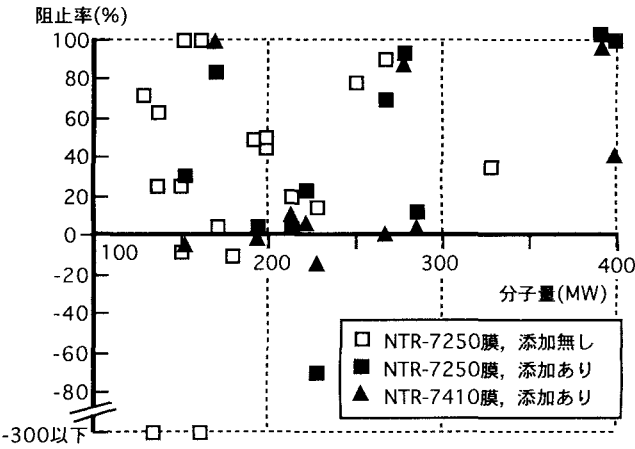


図-2 有機環境汚染物質の分子量の阻止率への影響

4. まとめ

ナノろ過膜を用いて、廃棄物浸出水の処理を試み、NaClを透過させつつ微量有機物質および重金属を低圧で除去できるかどうか検討した。重金属については、ヒ素を除いて比較的良好に除去されていたが、個々の有機物質については、物質ごとに阻止率が大きく異なった。ベンゼン環にヒドロキシル基が結合した構造を持つフェノール系の化合物の阻止率が低いことなど、溶質の分子量以外にも阻止率に影響を与える因子があることがわかった。

参考文献

1)山田, 浦瀬, 松尾, 鈴木(1996): 土木学会年次学術講演会, 51, VII, 548-549.
2)C. Ratanatamskul *et al.* (1994): 土木学会年次学術講演会, 49, II-B, 1054-1055.