

東京大学環境安全研究センター 正会員 浦瀬太郎
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

従来の逆浸透法に比べて極めて低い操作圧力での運転が可能なナノろ過法は、微量汚染物質などの有害物質の除去を必要とする水処理に今後広く用いられることが予想される。淡水の地下水から簡易に飲料水を得たい場合など、膜プロセスでの浸透圧が比較的小さいアプリケーションでは、超低压運転によって、膜プロセスのランニングコストの低減と装置の簡易化が期待できる。本研究では、1気圧以下の吸引ろ過によってナノろ過プロセスが運転可能であることを実証し、超低压運転をした場合の溶質阻止特性について理論的考察を加えた。

2.実験方法

図-1に実験装置を示す。日東電工製ES-10膜を中空の支持板両面に貼り付け中央から吸引するモジュールを作成し実験を行った。0.20m x 0.14mの有効ろ過面が支持体両面にある構造であるので、有効膜面積は0.056m²である。ES-10膜は、5kgf/cm²の操作圧力で99.3%のNaCl阻止率を示すとされている高阻止率のナノろ過膜である。実験での操作圧力は、吸引ろ過であることから1気圧以上はあり得ず、0.06MPa～0.08MPa(0.6～0.8kgf/cm²)の範囲であった。また、ブローワーにて、膜面流速を与え、膜への汚染物質の蓄積を防止した。別に比較の意味で日東電工社製C-10Tモジュールにて290kPaの圧力での加圧ろ過実験も行った。

塩分、有害汚染物質の多い地下水を模擬して、表-1に示すような原水(pH=7)を調製し、実験に供した。溶解総イオン濃度は、20mMで、浸透圧に換算すると50kPa(0.5気圧)であった。ろ液は、フィードタンクに返し、蒸発分を純水で補い、タンク内濃度が一定となるようにした。測定は、金属類については、ICP発光分析法(OPTIMA3000, Perkin Elmer)で、また、陰イオン類は、イオンクロマトグラフ(IC-7000RS, 横河)で測定した。他に吸光度も測定した。

3.実験結果

表-2に80kPa運転時の実験結果を示す。得られた容積フラックス値は、0.036m/d(実験2日目)であった。イオンの阻止率については、リン酸イオン、硫酸イオンの阻止率が高く、硝酸イオン、亜硝酸イオンの阻止率は低かった。これは、これまでのナノろ過膜における傾向と全く同じであった。

フミン質の除去については、吸光度で見る限りはイオン性物質よりも高い阻止率を観測できた。重金属については、結果を表に載せていないが、60kPaの最低圧力運転時を含めて、すべての元素について今回の分析方法の定

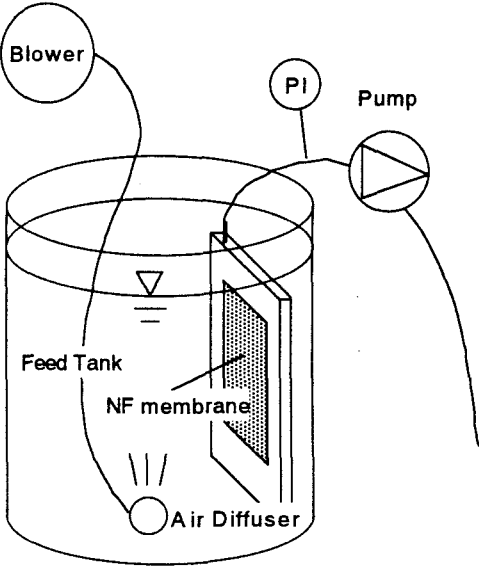


図-1 浸漬型NF実験装置の概略

表-1 原水の組成

KH ₂ PO ₄	0.6mM
NaNO ₂	3.6mM
KNO ₃	3.5mM
NaCl	1.7mM
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.6mM
Al(III), Cr(VI), Ni(II),	each 50μg/L
Cu(II), Zn(II), As(V),	
Mo(VI), Cd(II), Sn(II), Pb(II)	
Nitrohumic acid	20mg/L

量限界付近であり、90%以上の阻止率であった。フミン質や重金属イオンのようにある程度の大きさのあるものは、圧力が低くてもよく阻止されうるものと考えられる。圧力の影響をみるために60kPa運転時と290kPaで同じ溶液を加圧ろ過した場合の阻止率およびフラックス

表-2 各物質の阻止率およびフラックス
(80kPa吸引運転時)

	実験2日目	実験3日目	実験15日目
E260 (%)	97.1		95.9
E280 (%)	97		95.5
E390 (%)	98		96.4
Cl ⁻ (%)	90.2	90.3	89.9
NO ₂ ⁻ (%)	57.2	56.8	56.5
NO ₃ ⁻ (%)	72.2	71.8	73.3
PO ₄ -P (%)	98.5	98.5	97.5
SO ₄ ⁻ (%)	98	98.5	97.9
Mg (%)	93	94	94.1
flux (m/d)	0.036		0.027

表-3 60kPa吸引運転時および290kPa加圧運転時の各物質の阻止率及びフラックス

	60kPa	290kPa
Cl ⁻ (%)	73	99.2
NO ₂ ⁻ (%)	28	97.3
NO ₃ ⁻ (%)	30	97.6
PO ₄ -P (%)	94.2	
SO ₄ ⁻ (%)	95.3	
K (%)	39.9	
Na (%)	39.5	
Mg (%)	76.5	
flux (m/d)	0.008	0.36

を表-3に示す。60kPaでは、フラックスは極めて低くなり、阻止率も大きく低下した。

4. 低圧吸引運転時のフラックス予測手法

高阻止率の逆浸透膜において、フラックス J_v は、膜差圧 ΔP 、膜を介した浸透圧差 $\Delta \Pi$ の関数であり、 L_p を比例定数として

$$J_v = L_p (\Delta P - \Delta \Pi)$$

という関係が想定できる。290kPa運転時のフラックス、阻止率をもとに L_p を求め、低圧運転時の挙動を阻止率の変化を考慮に入れて予測したのが図-2である。低圧力運転では、浸透圧の影響によりグラフの直線性がなくなる。低圧運転での実測フラックス値は、図-2

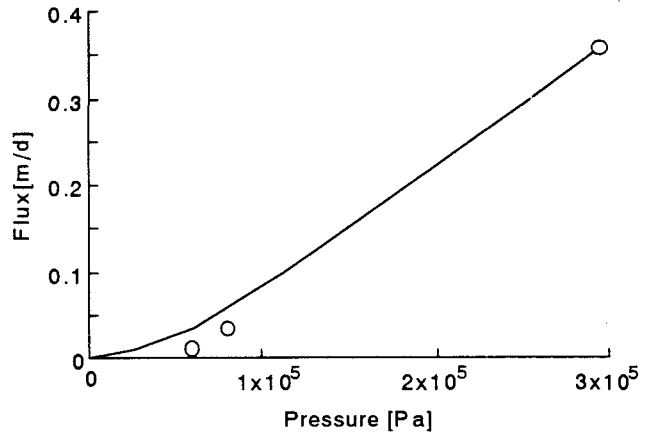


図-2 阻止率の差による浸透圧差を考慮したフラックスの圧力依存性を解析した結果と実測値の比較。

の予測値よりも小さくなった。膜の汚れ成分によるろ過抵抗が無視し得ないためか、原因ははっきりしないが、吸引運転では、高圧運転時からの予測よりもフラックスは小さくなる傾向があると言える。

5. 低圧運転時の阻止率予測手法

イオン性の物質の阻止率予測手法としては、Extended Nernst - Planck式が幅広く用いられており、1価-2価のイオンの阻止率の差などをうまく説明するとされる¹⁾²⁾。イオン流束 J_i は、式(1)で記述され、拡散項、電位勾配項、移流項の和とされる。イオン移動度 u などの値は文献¹⁾によった。電気的中性条件から膜外においては、式(2)が、また、膜内部においては、式(3)が成り立つ。ここで、 ϕX は、膜の分離層の有効荷電密度である。(1)(2)(3)式を組み合わせると式(4)が得られ、この式で膜端部から膜内濃度を全てのイオンについて同時に決定していく。(4)式は、透過液濃度を含んでいるので、実際には何回かの収束計算

表-4 本研究で用いた数式

$$j_i = -u_i RT \frac{dc_i}{dx} - z_i c_i u_i F \frac{d\psi}{dx} + c_i j_v \quad (1)$$

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (2)$$

$$\sum_i z_i c_i + \phi X = 0 \quad (3)$$

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{(c_i - C_{i,p}) j_v}{u_i RT} - \frac{z_i c_i F \sum_j \left(\frac{z_j}{c_j} (c_j - C_{j,p}) j_v \right)}{RT F \sum_j (z_j^2 c_j)} \quad (4)$$

$$\left(\frac{c_i}{C_i} \right)^{\frac{1}{z_i}} = K_i \exp \left(\frac{-F \Delta \psi_D}{RT} \right) \quad (5)$$

が必要である。膜端部においては、ドナン平衡が成り立っており、(5)式にしたがって、膜内外の濃度が分配されると考えられるが、硝酸イオン、亜硝酸イオンは、これまでの我々の研究から阻止率が特異的に低く、(5)式において、 $KNO_3=KNO_2=0.25$ 、その他のイオンについて $K=1$ として計算を行った。

膜端の電位差 Ψ_D は、それぞれの端において (2), (3) を満足するように定める。本モデルにおいて未知数は、膜の有効荷電密度 ϕX と膜の仮想的開孔比を細孔長さで割った $Ak/\Delta x$ である。シミュレーションでは、 $Ak/\Delta x$ の値として食塩透過実験から求めた値 $5 \times 10^3 (m^{-1})$ を用い、 ϕX の値としては今回の阻止率を最もよく説明する値として $8 \times 10^4 (mol/m^3)$ とした。図-3, 図-4 に計算結果を実測値とともに示す。実測値は少ないものの、各物質の阻止率の大きさの順序や、低圧力運転(低フラックス運転)での阻止率の低下を比較的良好に表現できたと考えられる。

6. 結論

最低60kPa(0.6気圧)での浸漬型ナノろ過装置の運転を行い、模擬汚染地下水処理時のフラックス値、各種物質の阻止率を調べた。

1) 吸引ろ過でも0.03m/d程度のフラックスを2週間以上にわたって得ることができた。溶液の浸透圧差を加味して低圧運転時のフラックスを加圧運転時のデータから予測したが、吸引ろ過で実際に得たフラックスは予測値よりも小さかった。

2) 吸光度で測られるフミン性物質および重金属は、ナトリウムや塩化物イオンなどよりもよく阻止され、操作圧力の低下にともなう阻止率の低下が顕著ではないことがわかった。

3) 低フラックス運転(低圧力運転)の阻止率低下への影響をExtended Nernst - Planck式を用いて予測した。実測値と予測値はおおむね合致した。

参考文献

- 1) Tsuru, T., Nakao, S., Kimura, S. (1991a): Calculation of ion rejection by extended Nernst - Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions, *J. of Chem. Eng. of Japan*, 24, 4, 511 - 517.
- 2) Tsuru, T., Urairi, M., Nakao, S., Kimura, S. (1991b): Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes: Experiment and analysis, *J. of Chem. Eng. of Japan*, 24, 4, 518 - 524.

謝辞

本研究で用いた膜モジュールの作成にあたり川崎睦男氏はじめ(株)日東電工の方々に協力いただいた。

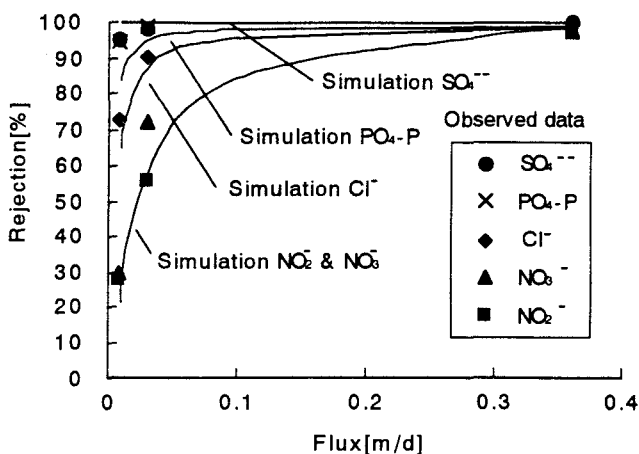


図-3 阻止率のフラックス依存性のモデルによる計算結果と実測値(陰イオン)

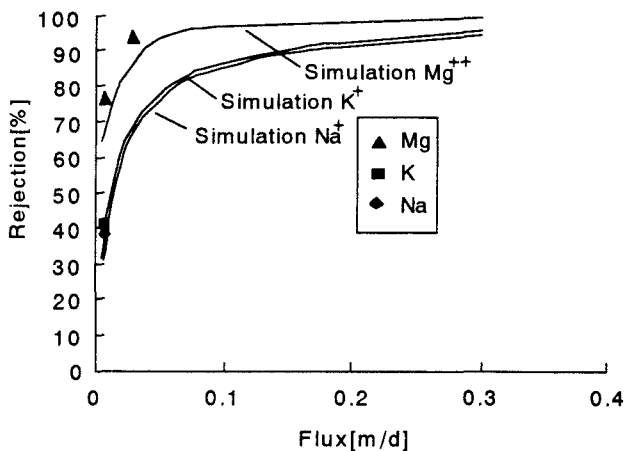


図-4 阻止率のフラックス依存性のモデルによる計算結果と実測値(陽イオン)