

B-24 NF膜による微量有機成分の除去機構

吉本 みどり^{1*}・SHAIK KHAJA LATEEF¹・木村克輝¹・渡辺義公²

¹北海道大学大学院工学研究院 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

²北海道大学環境ナノ・バイオ工学研究センター (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

* E-mail: midori.yoshimoto.huc@gmail.com

1. はじめに

NF膜処理は高度浄水処理及び下水再生処理への適用が有望視されるが、医薬品類のような低分子量有機化合物の除去性については不明な点が多い。既往の研究において高分子量化合物や負荷電物質の除去率は高いことが報告されている。本研究では、ラボスケールのクロスフローろ過装置を用いて低分子量有機化合物のNF膜による除去実験を行った。低分子量有機化合物は、分子量300以下で電気的中性ものを中心に疎水性の異なるものを選択して実験を行い、NF膜と低分子量有機化合物双方の物理化学的特性が除去性に及ぼす影響を考察した。

2. 実験方法

ラボスケールのクロスフローろ過装置を用いて実験を行った。超純水5 Lに低分子量有機化合物をTOC換算で10 ppm溶解させたものをろ過原水として、48時間の連続ろ過を行った。本研究で使用した低分子量有機化合物の特性を表1に示す。水温は恒温装置を用いて25度に、pHは塩酸と水酸化ナトリウムを用いて7に保ち、膜間差圧を0.5 MPaに設定した。純水による膜のコンパクションを施してから除去実験を開始した。0, 24, 48 時間経過時に原水と膜透過水をそれぞれ採取し、低分子量有機化合物濃度を測定した。使用した膜は、KMD22、NTR-729HFである (いずれも日東電工製)。表2に各膜の特性を示す。KMD22はNTR-729HFと比較して、脱塩率を保持しつつも純水透過性能が大幅に高い膜として新規開発されたものである。

表2 各膜の特性

	KMD22	NTR-729HF
純水透過性能 [L/m ² /h, 0.5 MPa]	56	19
脱塩率 [%]	93	90
接触角 [°]	54	36
平均面粗さ [nm]	65	24

表1 本実験で使用した低分子量有機化合物

名前	分子量	logK _{ow}	電荷 (pH7)
Acetaminophen	151.2	0.46	-
Acetylcholine	146.2	-4.22	positive
Caffeine	194.2	-0.06	-
Carbadox	262.2	-0.3	-
Carbamazepine	236.3	2.45	-
Chloroxylenol	156.6	3.38	-
Ethenzamide	165.2	0.77	-
Gentisic acid	154.1	1.74	negative
Hydroxytyramine	153.2	0.03	positive
Metformin	129.2	-1.25	positive
2-phenylpyrrolidine	147.2	2	positive
Salicylic acid	138.1	2.25	negative

3. 実験結果

(1) 膜表面ゼータ電位

KMD22とNTR-729HFの新膜表面ゼータ電位を図1に示す。いずれの膜もpH7では負に帯電していることが確認された。また、いずれの膜においてもpH低下に伴って正電荷を増し、pH上昇に伴って負電荷を増す傾向が認められ、KMD22におけるゼータ電位変化はNTR-729HFと比較して狭い範囲に留まった。

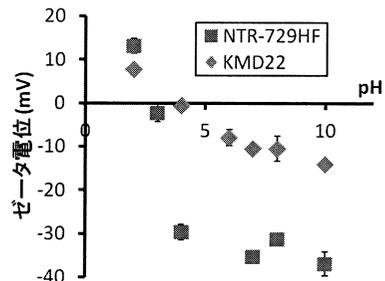


図1 新膜表面ゼータ電位

(2) 電気的中性化合物の除去性

電気的中性化合物のそれぞれの膜による除去率を図2に示す。NTR-729HFでは、分子量が小さくなると除去率が低下した傾向が明白である。特に、分子量160以下の化合物（Acetaminophen, Chloroxylenol）では除去率が著しく低くなった。一方KMD22では、NTR-729HFでは除去率が低かったAcetaminophen及びChloroxylenolを含むすべての化合物に対し90%以上の除去率を示し、すべてNTR-729HFよりも高い除去率を示した。

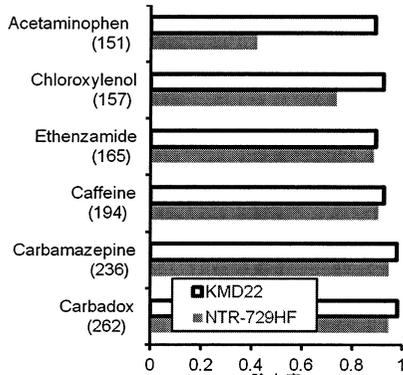


図2 電気的中性化合物の除去率

(3) 負荷電化合物の除去性

本研究で用いた負荷電化合物（Salicylic acid, Gentic acid）は、いずれも電気的中性化合物では除去率の低かった分子量が160以下の物質であったが、いずれの膜においても90%以上の除去率を示した。pH7付近において膜が負に帯電していることを考慮すると、化合物と膜表面との間に働く静電的反発によって高い除去率を達成できたものと考えられる。

(4) 正荷電化合物の除去性

正荷電化合物の除去率を図3に示す。負荷電化合物と同様に本研究で用いた化合物は全て、分子量が160以下であったにもかかわらず、いずれも両膜で90%以上の除去率を示した。

Metforminの除去実験において、コンパクション後の新膜、除去実験終了直後、さらに除去実験終了後膜表面を純水で洗浄した後に測定した膜表面のゼータ電位を図4に示す。前述したとおり、いずれの膜においてもコンパクション直後の新膜表面は負に帯電していたが、Metforminの除去実験終了直後はいずれの膜もゼータ電位が大幅に上昇し、KMD22は正に帯電していた。TOC濃度変化に基づくマスバランスでは明確ではなかったが、膜表面へ正荷電化合物が吸着したことによって膜表面の電荷が変化したものと考えられる。このように、膜表面が正に帯電するようになったことで、水溶液中の正荷電化合物との間に静電的反発が生じ、除去率が向上した可能性が考えられる。NTR-729HFでは実験終了直後の

ゼータ電位は負の値を示していたが、実験中は正荷電となっていたものと予測される。ゼータ電位測定時（クロスフローセルからの取り出し時）に、吸着物質が洗いだされてしまった可能性を考えている。

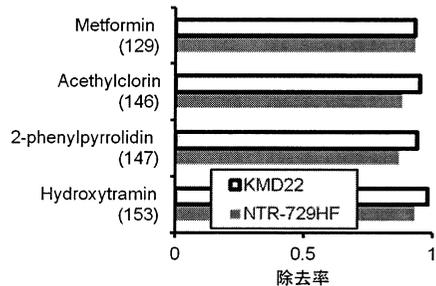


図3 正荷電物質の除去率

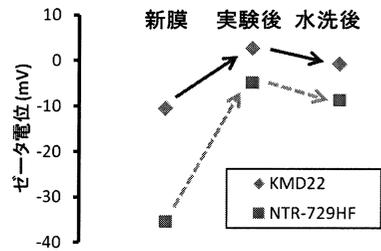


図4 除去実験後膜表面ゼータ電位

4. まとめ

本研究では、ラボスケールのクロスフローろ過装置を用いて低分子量有機化合物のNF膜による除去実験を行い、NF膜と低分子量有機化合物双方の物理化学的特性が除去性に及ぼす影響を考察した。

電気的中性化合物の除去において、NTR-729HFでは化合物の分子量により除去率に大きな差異がみられ、サイズ排除効果が支配的であることが示唆された。一方、KMD22では、本研究に用いた分子量が異なる全ての電気的中性化合物において90%以上の除去率を示した。疎水性や膜表面構造等に起因する除去機構が考えられるが、明らかな相関関係を見出すには至っておらず、今後検討が必要である。

負荷電物質は、膜表面負電荷との反発により、両膜において高除去率であったと考えられる。

正荷電物質は、両膜共に全ての化合物で90%以上の除去率を示した。膜表面に正荷電化合物が吸着したことによって起因する可能性が考えられる。

4. 謝辞

本研究は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構「省水型・環境調和型水循環プロジェクト」の助成を受けて実施した。記して謝意を表す。