

汚水の高度処理としての逆浸透法の溶質分離特性*

The Performance of the Reverse Osmosis Process Applied to the Advanced Wastewater Treatment.

菅 原 正 孝¹⁾

Masataka SUGAHARA

The treatment of two highly organic wastewaters was studied experimentally by means of a reverse osmosis technique using a cellulose acetate membrane.

The effects of operational variables on the treatment performance were evaluated.

The permeate fluxes were influenced by the variation of pH values and the coexistence of ionic surface active agents. The COD, TOC, PO_4^{3-} and Kj-N were efficiently rejected in most cases. The findings suggest that the performance of reverse osmosis process depends on the mutual reaction between the solute and the membrane.

1. はじめに

海水淡水化技術の一つとして研究開発されてきた逆浸透法は、脱塩のみならず多くの無機および有機物質の分離性にもすぐれている。こうした幅広い分離特性をもっている逆浸透法は、汚水のうちでもとくに多成分により構成され、しかも生物分解性等の点から処理自体が容易でない汚水に対する有効な処理方法と考えられる。そこで本研究においては、BOD・CODをはじめ窒素・リン等の汚濁物質を高濃度で含んでいる組織物精練廃水と汚泥熱処理分離液の2種の有機性廃水を取りあげて、それらに対して逆浸透法の適用を試みた。ここでは、主要な操作因子と溶質分離特性との関連を調べるとともに、膜面汚れ機構についても言及する。

2. 実験装置および方法

2・1 実験装置

実験に用いた2台の逆浸透実験装置はオートクレープ型の回分式であり、槽容積および膜面積は、B機種で1.4 l, 67.2cm², C機種で1.0 l, 28.3cm²である。使用した膜はLoeb型のアセチルセルロース膜であり、その製法は以下のようなものである。すなわち、アセチルセルロース：ホルムアミド：アセトン＝25：30：45の割合で混合したキャスト液をガラス板上に約100～150μmの厚さに流延し、30秒の溶媒蒸発のち冷水に浸漬する。こうしてできた膜を実験に先立ちさらに80℃前後で熱処理する。

*昭和56年1月26日 原稿受理

1) 大阪産業大学工学部土木工学科

2・2 実験方法

原液1～1.4 lをセル内に投入し、圧縮窒素ガスにて加圧した。操作圧力はおおむね40kg/cm²とし、液温はセル周辺の循環水によって30℃に制御した。また、膜面上における濃度分極を極力避けるために攪拌翼を500～700rpmにて回転させた。実験内容に応じた適切な間隔でもって透過水を採取し、その重量および濃度を測定した。

2・3 水質分析法

COD：JIS-K0102（重クロム酸カリウム法）

TOC：TOC分析機器

ケルダール-N：下水試験法（ケルダール法）

リン酸：JIS-K0102（吸光光度法）

pH：ガラス電極式pHメータ

電気伝導度：電気伝導度計

2・4 ゼータ電位の測定

懸濁粒子のゼータ電位の測定には、光学顕微鏡付きマイクロ電気泳動装置を用いた。試料の電気伝導度を測定したのち、それをセルに満たし、一定電圧のもとにおける粒子の移動速度を測定した。なお、ゼータ電位の算出には Helmholtz の式を用いた。

2・5 試料

絹織物精練廃液：絹織物の精練には、石けん・高級アルコール硫酸エステル塩・ケイ酸ナトリウム・ハイドロサルファイトなど多種多様な薬品が用いられる。これらの薬品を溶解した液で精練は行なわれるが、これによって精練水は最初の薬品類による汚濁に加えて、生絹から脱落する不純物により著しく汚濁した廃水となる。生絹に由来する不純物の大部分はセリシンである。本廃水はBOD・COD・SS・Nが高濃度で含まれており、pHも高い。

熱処理分離液：熱処理は下水汚泥の機械脱水性を高めるのに有効である反面、その結果生じる分離液は著しく汚濁したものであり、水処理系の新たな汚濁負荷となっている。その特徴は、BOD・COD・TOCなどの有機性物質はもとより、窒素・リン等の栄養塩類や着色成分・臭気成分を多量に含んでいる点である。

3. 結果および考察

3・1 回収率と分離特性

逆浸透法は濃縮分離法の一つであることから、本法の運転時には、溶質分離度ならびに透過水の回収率をある程度高率に保持する必要がある。本実験では、絹精練廃水を用いて回収率と溶質分離率との関係を求めた。原液はTOC8,600mg/l、電気伝導度5,590μv/cm、pH9.3であった。また、操作条件は、圧力40kg/cm²、液温30℃とした。

実験結果をFig.1 および Fig.2 に示す。Fig.1 に示すように透過水のTOCは回収率が60%程度までは100mg/l以下に保たれている。そしてさらに回収率を90%近くに上げてても透過水のTOCは130mg/lと約30%の増加を示すにすぎない。これに対して、電気伝導度は回収率の上昇に伴ない急速に増加し、低回収率の時点には100μv/cmであったものが、回収率が90%にも及ぶと370μv/cmと著しく悪化している。回収率と除去率との関係を示した Fig.2 によると、回収率の程度によらずTOCでは99%前後の高い除去率が得られているが、電気伝導度の除去率は93～98%とそれよりやや低く、ま

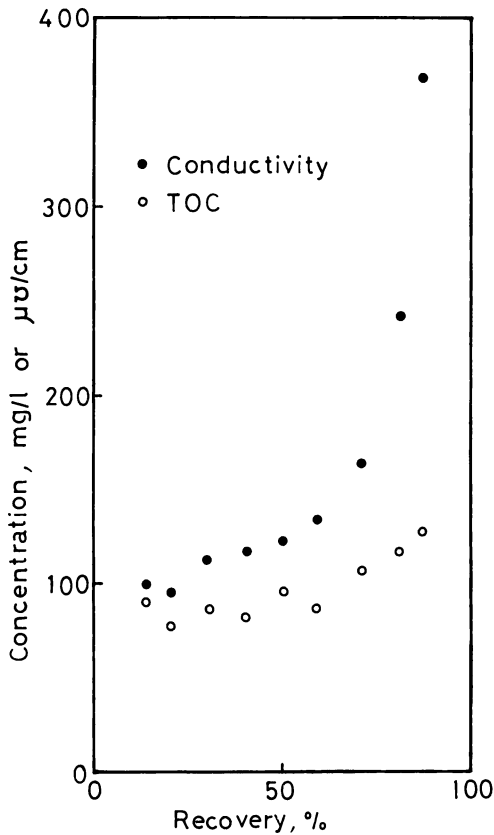


Fig.1 Effect of recovery on permeate concentration.

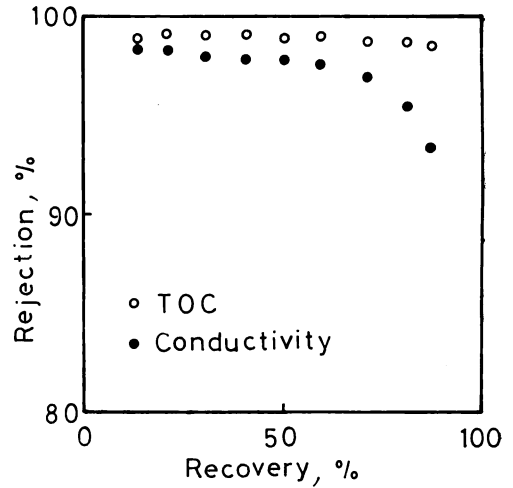


Fig.2 Relationship between recovery and rejection.

た変動の中も大きい。

このように、無機塩類と有機物質との間には除去特性に関して明確な差が認められる。とりわけ回収率が高い範囲でその傾向が著しいが、これは脱塩機構と有機物分離機構が必ずしも同一ではないことによるものと考えられる。すなわち、本廃水の場合、TOC成分のほとんどはセリシンなどの蛋白質であり、しかもそれらは分子コロイド状態で液中に存在しているために、膜のふるい作用によって分離されており、濃度の影響をあまりうけない。事実、蛋白質

は限外ろ過膜により十分阻止されることはよく知っている。これに対して、電気伝導度に係る成分は、逆浸透膜が有する特異な分離機構によって分離されており、その膜透過は原液濃度の影響を直接・間接的に受けた結果であると推察される。

3・2 pH の影響

コロイド粒子の表面電位が溶液の pH によって変わることから、pH によってこれら粒子と膜との間の相互作用にも変化が生じ、その結果、分離特性が変わると予測される。これについてはすでに熱処理分離液に関して一部報告しているが¹⁾、ここではさらに絹精練廃水の場合をも含めて実験した。

Fig.3 に絹精練廃水の pH とゼータ電位との関係を示す。この図が示すように pH3.5 を境にして粒子のゼータ電位が逆転している。そこで逆浸透実験は、pH9.3 と pH3.5 の 2 条件で行なうことにした。前者は絹精練廃水が元来有している pH 値であり、後者は等電点に対応する pH 値である。Fig.4 は処理量

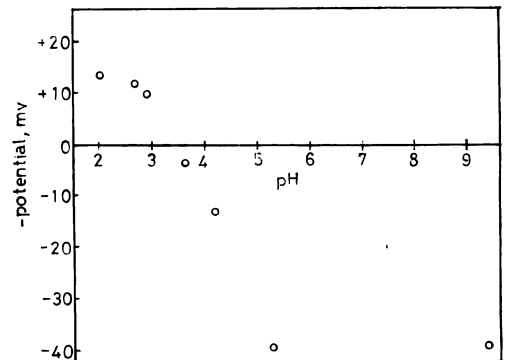


Fig.3 Relationship between pH and zeta potential.

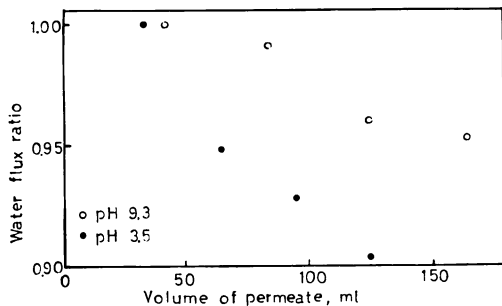


Fig.4 Variation of water flux ratio with cumulative permeate volume.

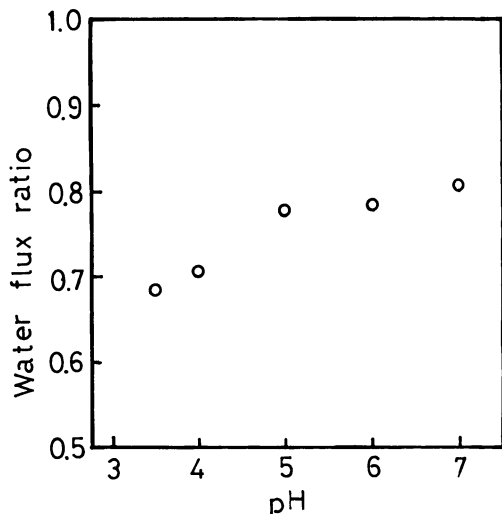


Fig.5 Effect of pH on water flux ratio.

すなわち透過水量と比透過速度（純水透過速度に対する水透過速度の比）との関係を示したものである。またTOC分離の点では、pH9.3とpH3.5の条件下では、両者間に大差はなく、除去率はいずれも99.8%を示した。しかし、水透過速度に関しては、比透過速度はpH3.5では120mlの水透過時点において90%にまで低下しており、pH9.3の場合の96%に比較するとその差は大きい。

つぎに、熱処理分離液についても同様な実験を行った。廃水のpHと比透過速度との関係をFig.5に示す。本pH領域では透過流速はpHが高いほど大

Table 1 Effect of pH on treatment performance

pH	COD			PO ₄ ³⁻		
	C ₀	C _P	R	C ₀	C _P	R
3.5	22,500	1,340	94.0	332	0.28	99.9
4.0	10,900	1,410	87.1	330	0.28	99.9
5.0	14,300	731	94.9	336	0.31	99.9
6.0	19,100	405	98.9	362	0.32	99.9
7.0	25,200	326	97.1	352	0.30	99.9

C₀ : Concentration of concentrated solution (mg/l)

C_P : Concentration of permeate solution (mg/l)

R : Rejection (%)

きいが、この点は前述の論文でも指摘しているところである。さらにCODとリン酸に関する処理結果をTable 1に示すが、リン酸はpHによる有意差はなく、99.9%の高率で除去されているのに対して、CODの分離度はpHにやや依存している。

このように蛋白質に富んだ有機性廃水の逆浸透処理において、水透過速度に対してpHの影響が大きく現われる原因は、膜とコロイド粒子間の電気学的な相互作用にあると推察される。すなわち、ゼータ電位が負の粒子は同じく負に帯電している膜との間の反発力が大きいですが、等電点ならびにその近傍の粒子は膜面へ沈着・付着しやすく、濃度分極ならびにゲルの形成を促進するなど水透過の阻害要因として働くことによるものと思われる。

3.3 界面活性剤の影響

界面活性剤はその構造中に親水基と疎水基とを持ち、湿潤・浸透・乳化・分散・洗浄などの基本的な作用を備えている。したがって、廃水中に界面活性剤があれば、膜の洗浄効果も期待できる反面、他の物質の分離性に影響を与えることも考えられる。そこで本実験では熱処理分離液を対象に、2,3の溶質の分離特性と水透過に及ぼす界面活性剤の影響を調べた。実験に供した界面活性剤は陽イオン系のドデシルトリメチルアンモニウムクロライド・陰イオン系のラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム・非イオン系のポリオキシエチレンラウリルアルコールエーテルの3種類である。

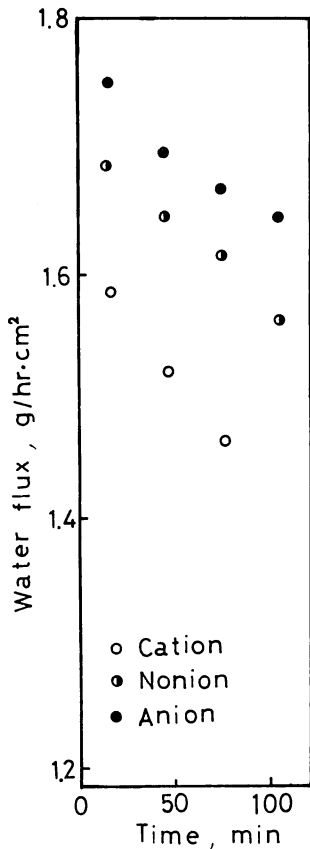


Fig. 6 Effect of surface active agents on water flux(10mg / ℓ added).

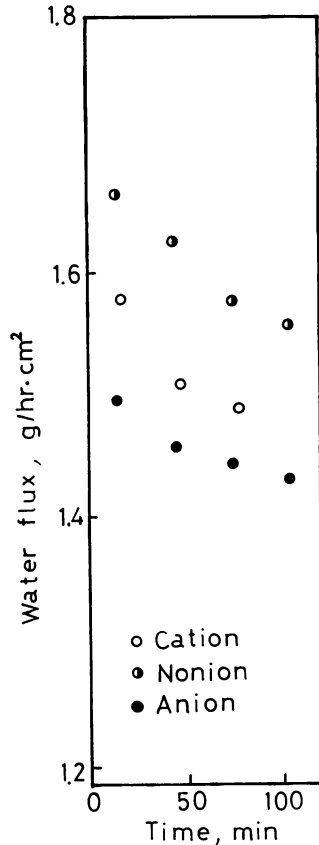


Fig. 7 Effect of surface active agents on water flux(100mg / ℓ added).

水透過速度の結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示し、透過水の水質分析値および除去率を Table 2 に示す。これらの結果によると、アニオン系界面活性剤を 100mg/ ℓ 添加した場合には水透過速度は急激に低下しているが、これはこの種の界面活性剤には高濃度でコロイド粒子を凝固させるという高分子凝集剤と同様な作用があるためと思われる。また、同じ 10mg/ ℓ という低濃度における各種界面活性剤の影響を比較するとカチオン系の阻害効果が顕著であり、水透過量は低下している。これは、膜面への附着がカチオン系ほど著しいことを示しているものであろう。イオン系界面活性剤に比して、ノニオン系界面活性剤の影響はあまり認められない。除去率については、COD 90~95%、ケルダール-N 96~98%、リン酸 99% となり、除去率でみる限り満足できる数値を示している。除去率に対する LBS の影響はほとんど認められない。

Table 2 Effect of LBS on treatment performance

Concentration of LBS (mg/ ℓ)	COD			Kj-N			PO ₄ ³⁻		
	C ₀	C _P	R	C ₀	C _P	R	C ₀	C _P	R
0	12,200	1,190	90.2	1,120	26.5	97.6	313	0.07	100.0
10	12,200	667	94.5	1,150	35.8	96.9	317	0.10	99.9
100	11,900	1,130	90.5	1,090	38.9	96.4	331	0.09	100.0

C₀: Concentration of concentrated solution (mg/ ℓ)
 C_P: Concentration of permeate solution (mg/ ℓ)
 R: Rejection (%)

4. ま と め

有機性高濃度廃水の逆浸透実験を行なった結果、水透過速度が pH や共存物質の影響を受けて変化することが明らかにされた。これは廃水中に存在するコロイド粒子その他の有する表面電位に起因する現象であると推察された。こうした点より、水透過速度の減少のみならず膜面汚れを抑制するために要求される溶液特性に関しても知見をうることができた。

さらに水質面については全体的に高い除去率が得られたが、処理対象物質と目標水質値によっては限外ろ過で十分である場合も考えられる。しかし、閉鎖性水域の富栄養化防止の観点から、将来において総量規制の対象となることが予想される窒素およびリンの除去に加えて、水の循環再利用をも考慮することになれば、逆浸透法は欠かせない処理技術の一つになると思われる。

参 考 文 献

- 菅原正孝・他：化学工学論文集，第 4 巻，P. 43 (1978)。