

論文の内容の要旨

論文題目

Ultra Low Pressure Nanofiltration of River Water for Drinking Water Treatment
[超低圧ナノ濾過を用いた河川水の浄水処理]

氏名 Thanuttamavong Monthon (タヌッタマヴォン モントン) ID: 07058

20世紀以来、浄水処理においては、主に外観の向上、粒子除去、病原菌の不活性化に重点が置かれてきた。しかし、今世紀末、消毒副産物及び *Cryptosporidium oocysts* のような消毒抵抗病原菌による健康への逆効果が知られて、従来の浄水処理システムに対する信頼に深刻な影響を及ぼしている。膜濾過は、消毒副産物の生成無しに微生物を効果的に除去できる有望な技術である。

近年、ナノ濾過 (NF) 膜は、工業用途のみならず、浄水及び排水処理分野においてもよく使用されている。ナノ濾過膜は対象溶質を低圧下で、かつより高いフラックスで目標の処理率まで除去でき、多くの場合、ナノ濾過処理は高圧逆浸透 (RO) 法よりも低施設費及び低運転費で運転することが可能である。更に、原水水質の悪化がより深刻になってきて、精密濾過 (MF) や限外濾過 (UF) のような代表的な膜濾過処理では、厳しい浄水水質基準を達成することが難しく、消毒副産物の微量前駆物質や、内分泌攪乱物質 (環境ホルモン) のような有害物質の危険を取り除けない可能性もある。

多種多様なナノ濾過膜を用いた河川水の浄水処理への適用のみならず、無機・有機汚染物質の移動現象のメカニズム究明に注目することも価値がある。超低圧ナノ濾過処理における表流水中の溶質除去に関して定量的な解析を行うためには、膜を通過する対象溶質の幾何学的形状の差異などの因子について検討することが必要である。従って、本研究では、対象溶質の有効サイズに着目し、超低圧ナノ濾過の数値モデル化を行った。

本研究では、多摩川下流において、ベンチスケールのナノ濾過装置を4ヶ月間、0.1 MPaの超低圧下で連続運転した。多様なナノ濾過膜を利用し、濾過水のフラックスや、多摩川河川水中の有機及び無機汚染物質の阻止率などといった運転特性の観測を行った。長期運転期間における多摩川原水中の溶存有機物質及び無機塩類の濃度はそれぞれ 1.8 mg/L と 2.9 mg/L であった。また、多摩川原水に関して、THMFP (トリハロメタン生成能) と UVA₂₅₄ (254 nm における紫外線吸光度) との間の線形関係が明らかになった。

超低圧 (0.15 MPa) ナノ濾過の長期運転 (4 ヶ月間) において、濾過水フラックスは、どの膜を用いた場合についても、初期段階で急速に減少したのち安定化した。さらに、精密濾過膜による前処理を行わない場合はより急速にフラックスの減少が起こることを確認した。しかし、多摩川原水中の有機及び無機汚染物質の阻止特性は、膜洗浄なしの4ヶ月間の長期運転を通じてほとんど変化が見られなかった。

多摩川原水中の有機物質の阻止メカニズムは、ナノ濾過膜の分画分子量 (MWCO) 範囲の観点から篩 (ふるい) 効果によって明確に説明できた。その反面、無機汚染物質の阻止メカニズムは Steric hindrance 効果と荷電効果によって説明できた。例えば、非荷電性溶質である H_4SiO_4 は比較的サイズが大きいため、タイトなナノ濾過膜により、高い阻止率で除去された。一方、全ての荷電膜において、2価陰イオンの SO_4^{2-} が1価陰イオンである Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- より高い阻止率で除去された。さらに、同じ1価イオンであり同様のイオン移動度を持つ NO_3^- 及び Cl^- では、 NO_3^- の方が低い阻止率を示したが、これは溶質と膜物質との間の親和性の差異に起因する。そこで、 NO_3^- について、全てのポリアミド膜で同一の分配係数 (K_i) 値 2.5 を与え、溶質 - 膜境界面における濃度の急変 (concentration jump) を Donnan 平衡モデルにより算出した。

超低圧、長期間運転のナノ濾過システムにおける膜ファウリングは、フラックス、膜表面の粗度、ゼータポテンシャルのような膜特性には影響を及ぼしたが、汚染物質の阻止特性には影響が無かった。使用後の膜表面の観測により、膜表面が吸着溶存物質と付着粒子により覆われていることが観測された。一方、使用後の各膜表面のゼータポテンシャルは、ファウリング物質に起因するほぼ同一の値を示した。しかし、ナノ濾過による荷電性溶質の阻止メカニズムは、このルーズなファウリング層の電荷に関わらず、溶質と膜との境界面において機能すると考えられる。

更に、実験における阻止結果とナノ濾過システムで一般的に使用されるモデルによる算出値との比較を行った。モデルの理論は、イオン性物質と荷電膜間との相互作用か、もしくは Stokes 半径で表される球状の溶質と円筒形の膜孔間の Steric hindrance 効果に重点を置いている。しかし、超低圧ナノ濾過システムから得られた実験データは既存の膜濾過モデルによっては明確に説明できなかった。そこで、本研究では Steric hindrance-electrostatic (SHE) モデルを提案し検討を行った。

SHE モデルにより、さまざまなナノ濾過膜、特にタイトな膜を用いた多摩川原水の処理における汚染物質の阻止特性の予測が可能であった。溶質の有効半径 r_s^* 及びスリット状の膜孔形態という新たな概念を用いた SHE モデルの利用により、膜孔内を移動する溶質の Steric hindrance 効果を用いた計算を改善することができた。さらに、各ナノ濾過膜のスリ

ット状ポアの幅を、修正 steric hindrance-pore モデルを用いて推算した。最終的に、ほとんどのナノ濾過膜、中でも特にタイトなナノ濾過膜について、SHE モデル中の steric hindrance factor K_{sh} と、ポア幅と有効溶質半径との比 (r_p^*/r_s^*) との間に良好な線形関係が得られた。しかし、一部の陽イオンについては、その阻止特性を SHE モデルによって適切に予測することができなかった。その理由は、陽イオンについては分配係数 K_j を適用できないためと考えられるが、正確な理由はまだ明らかになっていない。ところで、浄水処理に関わる河川水中の汚染物質の多くは負に帯電している。従って、SHE モデルは、超低压ナノ濾過における河川水中の汚染物質の処理特性の予測を行うツールとして有効である。

さらに、透過水量や汚染物質阻止率といった観点から優れた長期運転実績を示したナノ濾過膜 LES90 を用いて、実用的なプラントの設計を行った。多摩川河川水の超低压ナノ濾過処理プラントとして、重力を利用したナノ濾過という新しいコンセプトのプラント設計を本研究で提案した。