

論文の内容の要旨

論文題目 EFFECTS OF ACID/BASE TREATMENT OF POWDERED ACTIVATED CARBON ON ADSORPTION AND MEMBRANE FOULING IN PAC-MICROFILTRATION SYSTEM (PAC-MF)

(粉末活性炭添加型精密膜処理における粉末活性炭の酸・アルカリ処理による吸着と膜ファウリングへの影響)

氏名 クア テュイ ティテュ

(Quach Thi Thuy Thuy)

水道水中の有機物は、色度、無機物との反応による水中の挙動、及び消毒プロセスにおける発癌性副生成物の生成に関与している。高濃度粉末活性炭—精密ろ過プロセス (PAC-MF) のような膜ろ過処理によって、発癌性副生成物は効率よく制御できる。しかし、PAC ケーキ層の形成による膜ファウリングが、膜ろ過装置における主要な障害となっている。

MF 膜システムの膜ファウリングは、天然有機物 (NOM)、金属や PAC 粒子の膜表面及び膜細孔への付着によって形成される。最近の膜ファウリングの研究は、NOM 由来のファウリングの解明に力が注がれており、親水性の NOM 分画として高分子化合物やコロイダル性有機物が主な有機性のファウリング因子と分かっている。しかし、二価金属イオンが存在する条件下での有機物の複雑な挙動に起因した膜ファウリングは、未だ解明されていない。PAC-MF のようなハイブリッドプロセスにおいては、PAC ケーキ層の形成や、膜表面への金属及び有機物の吸着などが巻くファウリングに影響するため、膜ファウリングのプロセスはさらに複雑である。PAC-MF プロセスにおいては、有機物や金属の成分が PAC に吸着されることにより、膜表面での濃度が増加する。従って、PAC 吸着により金属と有機物の相互作用に影響を与えられられる。

このため、NOM と金属及び膜の相互作用に影響する、PAC の性質、特に PAC の表面化学の観点から、PAC の役割を検証することにより、膜ファウリング機構をより深く解明することができる。また、膜ファウリングの原因が明らかになれば、PAC-MF 装置は広く普及すると考えられる。本研究は、活性炭の酸もしくはアルカリ処理による NOM と金属の吸着に対する影響を調べることで、及び PAC-MF システムにおける膜フ

ファウリングの機構を解明することを意図して行われた。本研究の目的は次の4つである。まず、酸及びアルカリ処理後の PAC 表面特性を解明する。第二に、自然水を用いた場合の PAC-MF システムの膜ファウリングにおいてその PAC の酸・アルカリ処理の効果を明らかにする。第三は、PAC、有機物及び金属の表面化学に基づいた吸着・相互作用を解明し、第四は人工原水を使用してフミン酸及びカルシウムイオンの膜ファウリングへの影響を調べることである。

はじめに第一の研究目的に対して、PAC 表面化学に及ぼす化学処理の効果に関する研究を行った。木質粉末活性炭 PAC は、60%硝酸と 2 規定水酸化ナトリウム処理によって表面化学特性が変化する。酸・アルカリによる表面処理や吸着済みの PAC 表面特性の変化は、FT-IR、pH 滴定による等電点及び、中和滴定によって検証した。表面処理した PAC の FT-IR と中和滴定の結果によると、硝酸処理を行った PAC はカルボキシル基やフェノール類が顕著に増加したのに対し、水酸化ナトリウム処理を行った PAC はフェノール類とラクトン基の増加が見受けられた。酸アルカリ滴定により測定した PAC の等電点は、純水洗浄した活性炭が 6.5 であったのに対して、硝酸処理で pH4.2 に低下し、アルカリ処理では pH8.5 に上昇した。

つぎに、第二番目の目的に沿って、多摩川の原水を用いて、化学処理を施した PAC の NOM と金属の吸着能力と、膜ファウリングについて調査した。PAC ケーキファウリングについては、NOM 及び金属を吸着済みの PAC の比ケーキ抵抗 (R_c) についても調べた。水酸化ナトリウムで処理した PAC (BPAC) は水洗浄のみの PAC (WPAC) よりも NOM 吸着能が高められた一方、硝酸処理の PAC (APAC) は金属吸着能が高まった。また、予め NOM と金属を吸着した PAC を用いて、デットエンド式 MF ろ過試験により PAC のケーキファウリングを調べたところ、APAC 及び BPAC はともに比ケーキ抵抗 (R_c) 値が WPAC よりも減少した。活性炭に吸着せずに原水中に残存する NOM や金属と、NOM 及び金属を吸着した後の PAC 特性が、PAC ケーキ形成に強く影響することが分かった。本研究の結果から、化学処理をした活性炭は、NOM や金属類の吸着能が増加し R_c が減少するため、PAC-MF システムにおいて透過流束を増加させ、膜ファウリングを抑制できることが明らかとなった。

三番目の調査研究として、膜ファウリングに影響する PAC、有機物及び金属の3つの要因について更に解明するため、フミン酸及び金属イオン濃度の異なった人工原水を用いて、PAC の表面処理が吸着や膜ファウリングに与える影響を調べた。フミン酸及び金属イオンを吸着した PAC を、比ケーキ抵抗の調査に使用した。これらの物質を吸着した後の PAC の特性変化は、FT-IR により調べた。ファウリングに及ぼす PAC の硝酸処理は、金属吸着量の著しい増加を、水酸化ナトリウム処理はフミン酸吸着量の増加をもたらした。金属とフミン酸を混合して吸着させると、フミン酸と金属の吸着量がともに増加を示した。フミン酸及び金属イオンを吸着した PAC の比ケーキ抵

抗は、PACの表面化学性状と吸着前のフミン酸または金属イオン濃度に依存していた。金属イオンは、水洗PAC (WPAC) と水酸化ナトリウム処理を施したPAC (BPAC) の比ケーキ抵抗 (R_c) に強い影響を及ぼすが、フミン酸の添加は硝酸処理をしたPAC (APAC) に影響した。フミン酸と金属イオンの組み合わせ効果として、酸処理したPAC (APAC) とアルカリ処理したPAC (BPAC) の比ケーキ抵抗 (R_c) が、フミン酸もしくは金属イオンのみを加えた実験ケースより低かった。これらの結果は、PACの表面化学や供給水の組成がPACの比ケーキ抵抗 (R_c) に影響を与えたことを示した。

吸着に及ぼすPAC表面化学や膜ファウリングの影響が上記調査によって明らかになったことをもとに、四番目の調査としてPACによるフミン酸と金属を吸着除去した場合、原水中のこれらの物質による膜ファウリングの低減効果を調べた。膜供給水は、異なった濃度のフミン酸と、金属としてカルシウムを含んだ水を調整した。膜ファウリングは、透過流束の低下、比ケーキ抵抗及び、水質パラメータをもとに評価した。フミン酸のサイズは、ナノ粒子分析機を用いて調査した。フミン酸や二価金属によるMF膜ファウリングを評価したところ、膜ファウリングをおこす比ケーキ抵抗には、フミン酸と二価金属イオンの濃度だけでなく、有機物と二価金属の濃度比が大きな影響を及ぼすことを明らかにした。即ち、フミン酸とカルシウム比 (フミン酸/カルシウム) が高いか低い場合には、中間の値に比べて比ケーキ抵抗が小さくなることが示された。フミン酸の粒子サイズを測定したところ、二価金属としてのCaCl₂濃度が0.5 mMの時、フミン酸の粒子径は減少した。

以上の研究結果から、活性炭の表面化学特性は、有機物と金属の吸着に重要な影響を及ぼすことが明らかとなった。水酸化ナトリウム処理したPACは有機物の吸着を高める一方で、硝酸処理したPACは金属吸着を高める。これにより、原水中の膜汚染物質を効率よく除去できるだけでなく、ろ過水中の有機物や金属濃度を低減することができる。また、有機物及び多価金属を吸着したPACの表面化学特性は、PACケーキ形成に影響することが示された。PACなしでの有機物と金属による膜ファウリングを調べたところ、二価金属やフミン酸の濃度ではなく、濃度比が比ケーキ抵抗に対して重要な影響を及ぼすことが明らかになった。

表面化学処理を行った活性炭は、PAC-MFシステムにおいて透過流束の増加や膜ファウリングの抑制効果があった。更に、PACの表面官能基による金属や有機物の吸着への影響については、PACの投入目的や供給水の前処理手法を提案するためにも、今後より定量的な研究を進める必要がある。膜ファウリングを理解する上で、金属イオン、特にカルシウムが共存する場合のフミン酸の構造や錯体形成についても、さらに調査が必要である。