



Title	膜モジュールを用いた環境浄化対策に関する基礎的研究
Author(s)	笠井, 眞二
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37053
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【 2 】

氏名・（本籍）	かき 笠	い 井	しん 眞	じ 二
学位の種類	薬	学	博	士
学位記番号	第	9 1 3 9	号	
学位授与の日付	平成 2 年 3 月 24 日			
学位授与の要件	薬学研究科応用薬学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	膜モジュールを用いた環境浄化対策に関する基礎的研究			
論文審査委員	(主査) 教授 近藤 雅臣			
	(副査) 教授 真弓 忠範	教授 西原 力	教授 三浦 喜温	

論文内容の要旨

クロロホルム、ブロモジクロロメタン等のトリハロメタン（THM）が、河川水の浄水処理過程において塩素処理することにより生成され、また、1, 1, 1-トリクロロエタンなどの塩素系有機溶剤（COS）がIC製造業等で広範囲に使用され、河川、地下水等を汚染している。クロロホルムについては発癌性を認めた報告もあり現在大きな社会問題となっている。そのためWHOによりTHM、COSの暫定基準値が設けられている。

水中のTHMやCOSの除去法としては曝気法、活性炭吸着法が行なわれているが、大気汚染を引き起こす可能性や活性炭の再生にかかる費用がそれぞれ問題となっている。これらに代わる方法として、近年膜を用いた除去法が注目されている。逆浸透（RO）膜は1950年代、水と塩を分離する酢酸セルロース膜が開発され、その後、膜性能の向上により下水の再生利用や各種廃水処理の分野において著しく発展を遂げつつある。一方、パーパーレーション（PV）膜はアルコールの無水化やガソリン蒸気の回収などに実用化されている。

本研究では、除去対策が問題となっているTHMやCOSに対してROおよびPV膜モジュールによる除去の可能性を検討した。

まず4種のRO平膜法による除去を行なった。用いた試験化合物はTHMのクロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルムおよびCOSの1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンである。地下水汚染や浄水場での濃度（ppbオーダー）及び工場廃水等で検出されている高濃度（ppmオーダー）を考慮して実験を行なった。窒素ガスで10Kg/cm²の圧をかけ、透過水を分取しGC（ECD）で濃度を測定した。除去率は次式より求めた。

$(1 - C_p / C_o) \times 100$ C_o : 試験液初濃度, C_p : 透過水濃度

除去率は、8化合物とも酢酸セルロース膜よりアミド系高分子膜の方が高く、芳香族アミド膜が特に高い値を示した。このことより、酢酸セルロース膜に比べて非極性である芳香族アミド、ピペラジンアミド、脂肪族アミド膜の方がTHM、COSの除去に適していると思われた。また、4種の膜すべてにおいてCOSの方が、THMより除去率は高い傾向を示した。

芳香族アミド膜を用いて高濃度試験液のRO操作を行ない、透過水量を変えて除去率を求めたところ、透過水量が増加するに従い除去率が減少することが認められた。この理由として試験化合物の膜への吸着が考えられた。そこで初濃度、透過水濃度、セル中の濃縮水濃度より吸着量比を求めた結果、1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素は、吸着飽和状態で高い除去率が得られたが、他の化合物は吸着が飽和に達するに従い除去率は低下することがわかった。

RO膜をスパイラル状に成型した膜モジュールを用い、RO膜が実用的に利用可能かどうかを検討した。タンク中に高濃度試験液を調製し送液ポンプで透過水量が1 ℓ/min となるように調節し循環させた。RO膜モジュール1回通したときの除去率はタンク中の濃度を C_o とし透過水中の濃度を測定して(1)式より求めた。1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素は99%以上の高い除去率を保ち、テトラクロロエチレン トリクロロエチレンは、除去率は低下し、各々約80%, 50%で安定した。この結果より濃縮水の再処理が必要となるが1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素については実用化の可能性が強く示唆された。低濃度THM、COS 8化合物の結果、1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩炭素は90%以上の高い除去率を示し、他の化合物も70%以上の値を示した。

次にPV膜法による除去を行なった。試験液を送液ポンプによりシリコンゴムの平膜表面に送り、化合物は膜の反対側より真空ポンプにて吸引し除去した。除去率はマイヤー中の試験化合物の濃度減少より求めた。

PVにおける膜透過の推進力は、膜の両面における濃度勾配である圧力差に依存し、化合物の除去率は、真空度の増加に従い高くなった。

RO膜と同様にスパイラル型PV膜モジュールを用い、試料タンク中の試験化合物を800 ml/min の流速で循環させた。また吸引側圧力は8 Torrに設定した。COS高濃度試験液では4化合物ともに90%以上高い除去率が得られた。一方THM、COS低濃度試験液ではブロモホルム、ジブロモクロロメタン、テトラクロロエチレン以外は85%以上の除去率が認められた。COS 4化合物の除去率は、低濃度より高濃度試験液の方が高かった。

PVの除去機構は溶質の膜への溶解、膜中での拡散、透過側への3段階よりなっており、溶質の除去が進むに従い供給側および透過側の膜表面の溶質濃度勾配が減少し膜中での拡散速度が小さくなり溶質の透過速度が減少する。つまり、供給側の濃度がどのような濃度であっても一定の濃度(限界濃度)までしか減少しないことが考えられる。従って除去率としては高濃度試験液の方が高い値を示したと考えられた。またブロモホルム、ジブロモクロロメタンおよびテトラクロロエチレンの除去率が低かったのは、これらの化合物は他の化合物より高い限界濃度を持っているためと考えられた。

結論1) RO平膜では、8化合物に対して、特に芳香族アミド膜で高い除去率が得られたが、除去機構に

は逆浸透以外に吸着も関与していることが考えられた。2) RO膜モジュールを用いることにより1, 1, 1-トリクロロエタン, 四塩化炭素について99%以上の高い除去率が得られた。しかし濃縮水の再処理が今後の課題として残された。3) PV膜モジュールを用いることにより高濃度のCOSにおいて高い除去率が得られ, また透過液の体積が極めて少量であることより特に廃水中の有機ハロゲン化合物の処理に有効であると考えられた。

論文の審査結果の要旨

水中のトリハロメタン, 有機塩素系溶剤を除去する方法として逆浸透膜法ならびにパーバレーション法を応用することを試み, 逆浸透膜モジュールを用いることにより高い除去率が得られることが明らかとなった。

一方, パーバレーション膜モジュールにおいても高い除去率が得られることが明らかとなったが, 透過液量を逆浸透膜モジュールよりも少量であるため, 後処理が容易となり, この方法の方が実用的であると判定した。この成果は水道水, 地下水の浄化に新しい方法を導入する為の基礎的知見を与えるものであり薬学博士を授与するに値するものと判定した。