

Title	膜分離法による有機塩素化合物の除去
Author(s)	島津, 彰
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38547">https://hdl.handle.net/11094/38547</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏 名	しまづ 島 津 彰
博士の専攻分野の名称	博 士 (薬 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 8 8 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 5 年 7 月 8 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	膜分離法による有機塩素化合物の除去
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 近 藤 雅 臣 (副査) 教 授 三 浦 喜 温 教 授 田 中 慶 一 教 授 西 原 力

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 緒 論

飲料水源の水質悪化や水道水浄水過程における塩素消毒の結果、飲料水の微量有機塩素化合物による汚染が深刻化しつつある。このような有機塩素化合物の低減化技術として、膜分離法への関心が世界的に高まっている<sup>1)・2)</sup>。

本研究では、選択分離性の高いパーバレーション膜法<sup>3)・4)</sup>(PV膜法)を用いて飲料水中に溶存する有機塩素化合物の低減化試験をおこない、膜モジュール仕様と運転条件を変えて実用化の可能性を検討した。

### 本 論

はじめに、PV膜法操作条件の最適化を図るためにPV膜法試験装置を用いて、水道水中の有機塩素化合物除去性能の制御因子について検討した。膜モジュールには、シリコン複合膜で構成されたサイズ62.5×1016mmのスパイラルエレメントを用いた。試験水には大阪府吹田市の水道水または有機塩素化合物が $\mu\text{g/l}$ オーダー溶存するモデル液を使用した。実験は以下の手順によりおこなった。試験水を供給タンクに入れ、ポンプにより膜モジュールに送水した。膜の透過側を真空ポンプにより1.1~5.4kPaに減圧し、試験水中の有機塩素化合物を蒸気として選択的に膜透過させて除去した。膜透過蒸気は液体窒素またはメタノール(-25℃)で冷却したコールドトラップにて捕集した。有機塩素化合物の除去性能は溶媒抽出法<sup>5)</sup>により膜モジュールの供給水濃度 $C_F$ と処理水濃度 $C_R$ を測定し、除去率 $\Psi$ (%)を求めて評価した。

$$\Psi = (1 - C_R / C_F) \times 100 \quad (1)$$

膜面積1.0~3.3 $\text{m}^2$ 、透過側スペーサー厚0.30~1.85mmの膜モジュールについて、膜モジュール仕様と水道水中のトリハロメタン(THM)除去性能の関係を検討したところ、THMの除去には通水圧損が過大とならない範囲で透過側スペーサーを厚くした膜モジュールの適することがわかり、膜モジュール仕様の改良により、水中に $\mu\text{g/l}$ オーダーで溶存する有機塩素化合物を69~96%除去することが可能となった。

膜モジュールへの供給水量、供給水温と水道水中のTHM除去性能の関係を検討したところ、THM除去率は供給水量の減少、供給水温の上昇に伴い向上した。十字流型計算モデル<sup>6)</sup>を用いてこれらの結果を解析したところ、水道

水中のクロロホルム除去率 $\Psi$  (%) はステージカット (膜モジュールの透過水量/供給水量)  $\theta$  を用いて次式で推算でき、ステージカットを大きくすることにより70%以上に達することがわかった。

$$\Psi = [1 - (1 - \theta)^{8.94}] \times 100 \quad (2)$$

次に、大阪府淀川水系の浄水場において PV 膜法実証試験をおこない、水道水分野への応用の可能性をさらに検討した。膜モジュールには、膜面積2.0 $\text{m}^2$ 、透過側スペーサー厚0.60mm、サイズ62.5 $\times$ 1016mmのスパイラルエレメントを用い、膜モジュールへの供給水量は21/mim に設定した。その結果、PV 膜法は、水道水浄水過程における凝集沈殿処理水や急速濾過後の水道水に  $\mu\text{g/l}$  オーダーで含有する THM を長期間安定して除去できるプロセスであり、クロロホルムを常温で60%程度除去できることが実証された。

また、PV 膜法処理前後の水質を調べたところ、PV 膜法により水道水中のクロロホルムを72%除去しても、飲料水としての基本的な理化学的性状 (色度、濁度、硬度、陰イオン濃度、過マンガン酸カリウム消費量など) および殺菌に必要な残留塩素濃度は保持されることがわかった。これより飲料水として最も重要とされている微生物学的安全性は PV 膜法により変化しないことが明らかとなった。

さらに、PV 膜法実証試験において、水道水により汚染された膜表面を EDS 型 X 線マイクロアナライザーにより分析し、その洗浄法を検討した。その結果、水道水により汚染された膜表面には、おもに Fe や Al より成るケーキ層が存在し、その洗浄薬には pH 2~3 のシュウ酸水溶液が有効であることがわかった。PV 膜法による水道水の連続処理において、シュウ酸を用いて膜モジュールを定期的に洗浄することにより膜モジュール通水圧損を長期間制御できることがわかった。

## 結 論

- 1) シリコン複合膜を用いた PV 膜法において、膜モジュール仕様および運転条件の改良により水中の有機塩素化合物を69~96%除去することが可能となった。
- 2) PV 膜法による水道水中の THM の除去性能は、おもにステージカットにより制御されることが明らかとなった。
- 3) 水道水の PV 膜法処理において、膜表面付着物中には多量の Fe や Al が存在し、その洗浄薬には、シュウ酸が有効であることがわかった。シュウ酸による洗浄法の採用により膜モジュール通水圧損の制御が可能となった。
- 4) PV 膜法は殺菌に必要な残留塩素濃度を保持しつつ、水道水中の THM を長期間選択的に除去できるプロセスであることが実証された。これより、PV 膜法は、水道水中の THM の低減化技術として実用的にも期待できるものと考えられた。

## 参考文献

- 1) Steven J. Duranceau, James S. Taylor, and Luke A. Mulford (1992) J. Am. Water. Works Assoc. 84 (1) 68-78.
- 2) AWWA Membrane Technology Research Committee(1992)J. Am. Water. Works Assoc. 84 (1) 59-66.
- 3) C. I. Zhu, C. W. Yuang, J. R. Fried, and D. B. Greenberg (1983) Environ. Prog. 2 (2) 132-140.
- 4) I. Blume, J. G. Wijmans and R. W. Baker (1990) J. Membrane Sci. 49 253-286.
- 5) 日本工業規格 (1987) JIS, K0125.
- 6) 石川矯 (1985) 膜分離プロセスの設計法, 浸透気化法, 喜多見書房出版, 1 - 9 pp.

## 論文審査の結果の要旨

近年トリハロメタン等の有機塩素化合物による飲料水の汚染が問題となっているが、消毒の目的で添加されている塩素とくに残留塩素濃度を保持しつつこれらを除去する方法を考案した。シリコン複合膜を用いたパーバレーション法において膜モジュール仕様および運転条件の改良により水中の有機塩素化合物を69~90%除去できることが判明した。膜の維持の為にシュウ酸洗浄を行うことによりコストの低減化もはかられこれらの実用化が期待できた。これらの研究成果は公衆衛生上価値あるものとして博士 (薬学) を授与するにふさわしいものと判定した。