

逆浸透法による廃水処理

Waste Water Treatment by Reverse Osmosis

水の需要は年々増加することが予想されるが、新しい水源の確保は、環境保全などから困難になりつつある。廃水の再生利用は環境保全及び資源の有効利用面から大きな課題となっている。本稿は廃水の再生利用を行なううえで重要な要素技術である逆浸透技術を取り上げ、廃水処理に適用する場合の最大の問題である膜面汚染防止技術、更に逆浸透装置を用いたクローズド化への適用の検討結果について述べる。

膜面汚染防止技術については、汚染物質の基礎的検討、各種洗浄法について検討し、運転中に膜面を洗浄する連続自動ボール洗浄法を確立した。この方式で1,500時間の連続運転を実施し、その機能の確認と装置の信頼性を実証した。廃水のクローズドシステム化のためには、工場全体の用水系の見直しなどが必要となるが、その一例として電子工業廃水のクローズド化について最適プロセスの検討を行ない、今後の廃水処理プロセス計画のあり方を示した。

下里 与* Atou Shimozato
高橋燦吉** Sankichi Takahashi
小池彬之*** Yoshiyuki Koike
江原勝也**** Katsuya Ehara
小森真次***** Shinji Komori

1 緒言

産業の発展に伴い、用水の需要は急激な増大を示している。需要の増大に対し、安価な水源の確保が困難であったため、身近な地下水、河川水源からの過剰な取水が行なわれ、その結果、地盤の沈下、河川の水質汚濁による環境の悪化をもたらした。水の需要は年々増加が予想されるが、新しい水源の確保は環境保全、及び河川水の絶対量不足から困難になりつつある。従って、将来の水の需要に対しては節水対策と廃水の再生利用が要求されてくる。特に廃水の再生利用は、環境保全及び資源の有効利用の面から今後の大きな課題である。

筆者らは各種懸濁物質及び溶解性イオンを効果的に除去し、廃水の再生利用を行なうために最も重要な要素技術である逆浸透装置を取り上げ、廃水処理に適用するための検討を重ねた結果、最大の問題点であった膜面汚染の防止技術を確立した。

本稿は逆浸透装置を廃水処理に適用した場合の問題点と対策、更に逆浸透装置を用いたクローズド化への適用の検討結果について紹介する。

2 廃水処理への適用上の問題

2.1 各種逆浸透装置の構造と特徴

逆浸透装置は基本的には半透膜とその支持構造物から成る。装置の耐圧性及び装置容積当たりの処理量を増加する目的で各種の形式が提案されている⁽¹⁾⁽²⁾。図1にそれらの代表的な形式を示す。各形式ともそれぞれ一長一短があり、廃水水質、特徴を配慮して、その廃水に適した形式を選定しなければならない。表1に各種逆浸透装置の特徴を比較して示す。廃水処理に適用する逆浸透装置は、膜面の汚染度が少なく、しかも前処理が簡単であることが望ましい。更に一度汚染した膜面を洗浄できることなどが形式選定の基準となるが、その具備しなければならない条件としては、

- (1) 簡単な前処理で適用が可能であること。
- (2) 膜面の汚染度合が少ないこと。
- (3) 膜の洗浄が容易に行なえること。
- (4) 使用現場で膜の交換が容易に行なえること。

などが挙げられる。表1からこれらの条件を総合すると、最

適の形式はチューブラ形であることが分かる。チューブラ形には内圧式と外圧式があるが、機械的洗浄の可能なチューブ内に充填物のない内圧チューブラ形が最適である。

2.2 適用上の問題点

逆浸透装置は優れた浄化性能をもっているにもかかわらず、現在まで廃水処理に適用された例は数少ない⁽³⁾。その主な理由として、廃水中に含まれる懸濁物質の膜面への付着による透過水量の低下、及び溶解性塩類の膜面への析出による透過水量の低下が考えられる。逆浸透装置を廃水処理に効果的に使うためには、いかに膜面の汚染を防止し、長期安定運転を可能とするかにある。しかし、現在行なわれている方法は膜面を汚染する懸濁物質の流入を防止するために前処理装置を設置し、また溶解性塩類の析出しない範囲で運転を行なっているにすぎない⁽²⁾。これは処理装置設備費の増大と運転の複雑さ、更に回収水量を少なくすることなどから逆浸透装置本来の機能が十分発揮できない状態で使用されていると言わざるを得ない。

2.3 膜面汚染物質

廃水はその含有成分により無機性と有機性とに分けることができる。無機性廃水は塗装、めっきなどの製造プロセスから発生する廃水で代表され、一方、有機性廃水は生活廃水、食品、パルプなどの製造工程から発生する廃水で代表される。これら各廃水中に含まれる汚濁物質を膜面へのスケール生成の点から分類すると表2のように示される。膜面に析出するスケールは、主として廃水中に懸濁物質として存在する金属水酸化物などのコロイドで、他は逆浸透装置で飽和溶解度以上に濃縮される際に析出する難溶性塩類や金属水酸化物である。

筆者らはスケール防止技術の開発に先立ち、膜面汚染物質の膜面への付着機構の基礎的検討を界面動電現象及び膜面境界層での濃度分極現象より検討し、膜面にはソフトスケールがまず付着し、それが一定量に達した後にハードスケールが析出することを見いだした。これらの基礎的な検討から膜面のスケール防止にはまずソフトスケールの防止を行なうことが必要で、常に膜面を清掃に保つことによりハードスケールの

* 日立製作所機電事業本部環境技術本部 ** 日立製作所日立研究所 工学博士 *** 日立プラント建設株式会社 **** 日立製作所日立研究所 ***** 日立製作所日立工場

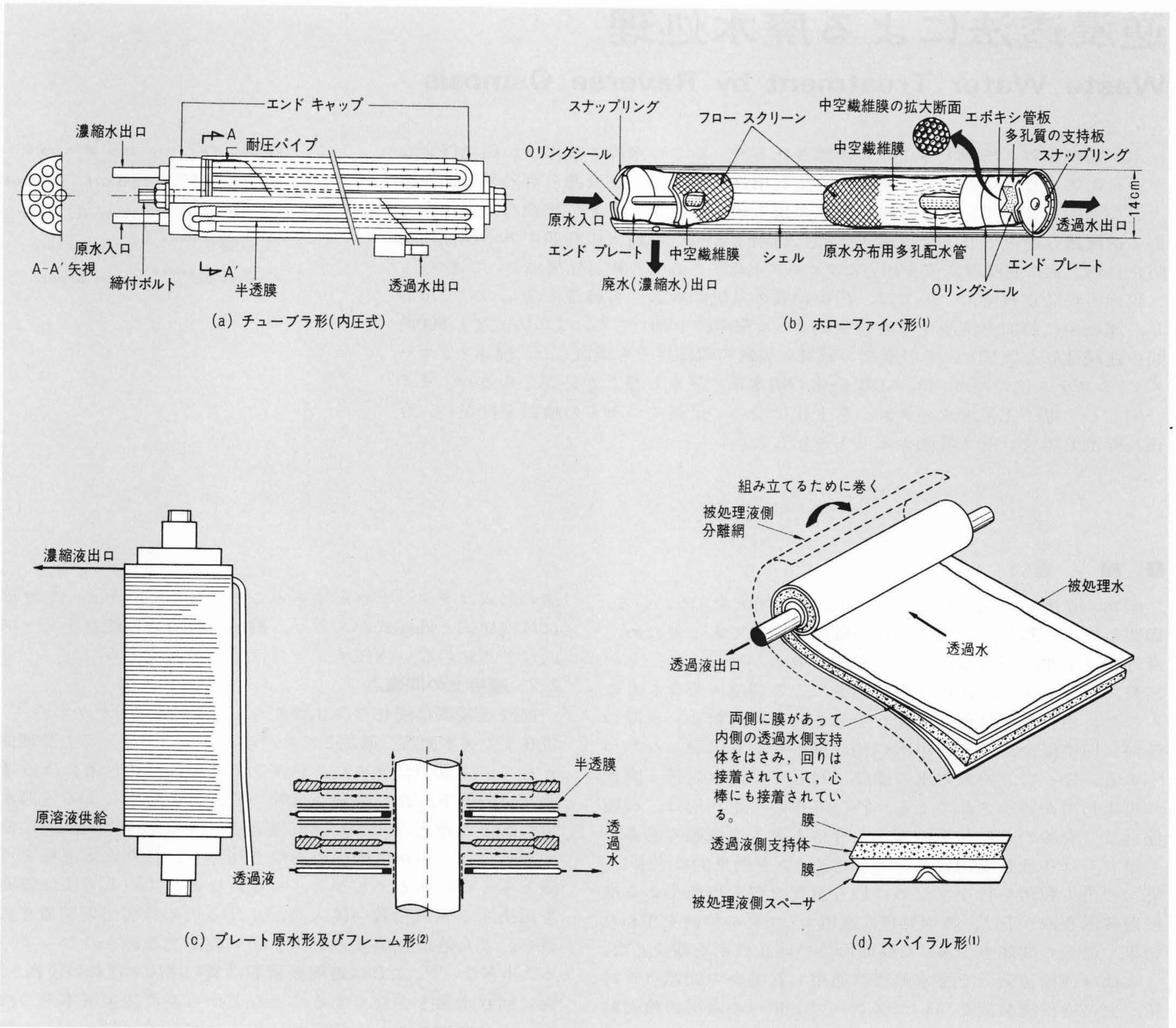


図1 各種逆浸透装置の形式 逆浸透膜の形式は、使用目的により各種の形式があるが、本図1(a)~(d)はその代表的な形式である。

表1 各種逆浸透装置の構造比較 逆浸透装置には各種の形式があり、それぞれ特長をもっている。廃水処理に適用する場合の問題点を比較した。

項目	チューブラ形			スパイラル形	ホローファイバー形	プレート形及びフレーム形
	内圧式		外圧式			
	充填物なし	充填物あり				
膜材質	酢酸セルロース	酢酸セルロース	酢酸セルロース	酢酸セルロース	ポリアミド	酢酸セルロース
透過水量/膜面積	1	1	1	1	0.1	1
膜面積/設置容積	"	"	"	2	50	1.5
設置容積/透過水量	"	"	"	0.5	0.2	0.7
装置コスト/透過水量	"	"	"	0.7	0.5	0.8
前処理	粗い	比較的粗い	比較的粗い	密	厳密	常
膜面流速	1.0~1.5m/s	1.0~1.5m/s	1.0~1.5m/s	0.1m/s以下	0.05m/s以下	0.2m/s以下
膜面汚染度合	少ない	少ない	少ない	比較的多い	多い	比較的多い
洗膜浄法	機械的	適	不適	不適	不適	不適
	薬品	適	適	適	適	適
	フラッシング	適	適	適	適	適
膜交換	現場で可能	現場で不可能	現場で不可能	現場で不可能	現場で不可能	現場で不可能

防止も可能となることが判明した。従って、常に膜面を清浄に保つための技術開発を第1段階として行なうことにした。

表2 膜面汚染物質 逆浸透装置を廃水処理に使用した場合の最大の問題は、膜面の汚染による透過水の低下である。この膜面を汚染する成分を分類して示した。

膜面汚染物質	懸濁物	ソフトスケール (金属水酸化物コロイド、金属酸化物コロイド、有機系コロイドなど)
膜面汚染物質	難溶性化合物の結晶性析出物	ハードスケール (CaSO ₄ ・2H ₂ O, CaCO ₃ , CaF ₂ , Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ など)

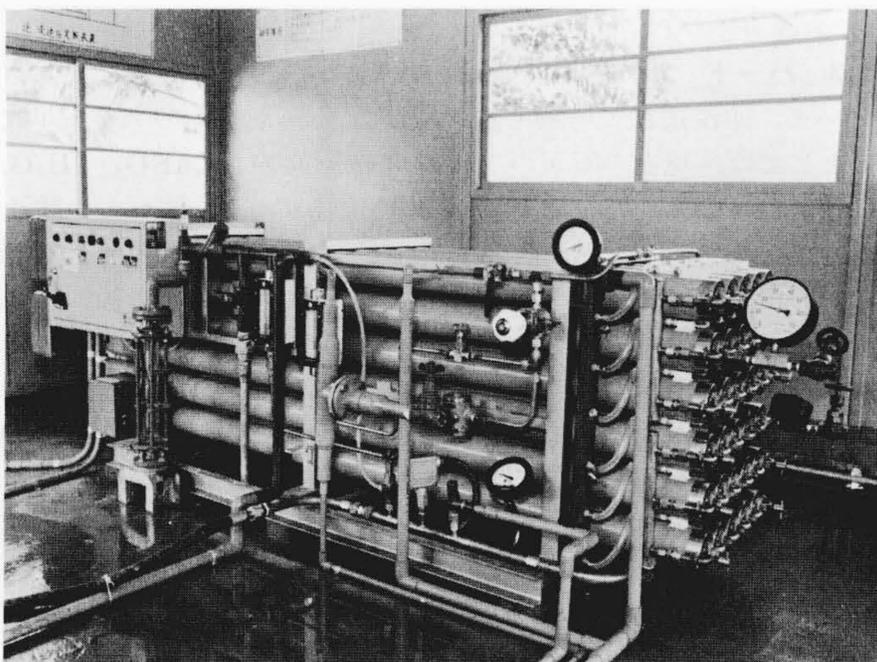


図2 25m³/d実験装置(内圧チューブラ形) 自動ボール洗浄装置を備えた実用規模(25m³/d, 膜面積51m²)の実験装置を示す。

3 スケール防止法の検討

3.1 実験装置

各種スケール防止法の検討を小形逆浸透装置を用いて行ない、更に実用規模の試験機を用いて確認した⁽⁴⁾。図2は供試した実用規模逆浸透装置で、日立製作所日立研究所に廃水のクロード化と水の再利用研究用に設置された処理量25m³/dのチューブラ形試験機である。その系統を図3に示すが、スポンジボールで膜面を連続的に洗浄するために開発した自動ボール洗浄装置が設置されている。図4に使用したモジュールの構造と膜端面の密封構造を示す。モジュールは内径12.5φ、長さ2,400mmの半透膜チューブユニット18本から構成され、チューブ材の長さは耐圧管のそれと等しく、モジュール端面

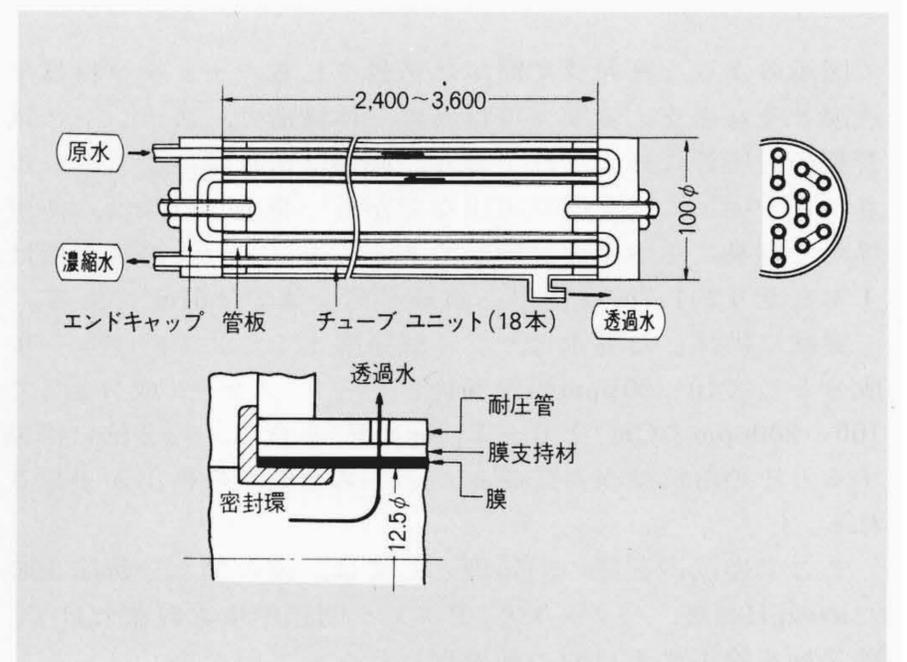


図4 モジュールと管端シールの構造 内圧チューブラ形逆浸透膜モジュールの断面構造を示す。

注：モジュールは、イギリス Paterson Candy International 社製

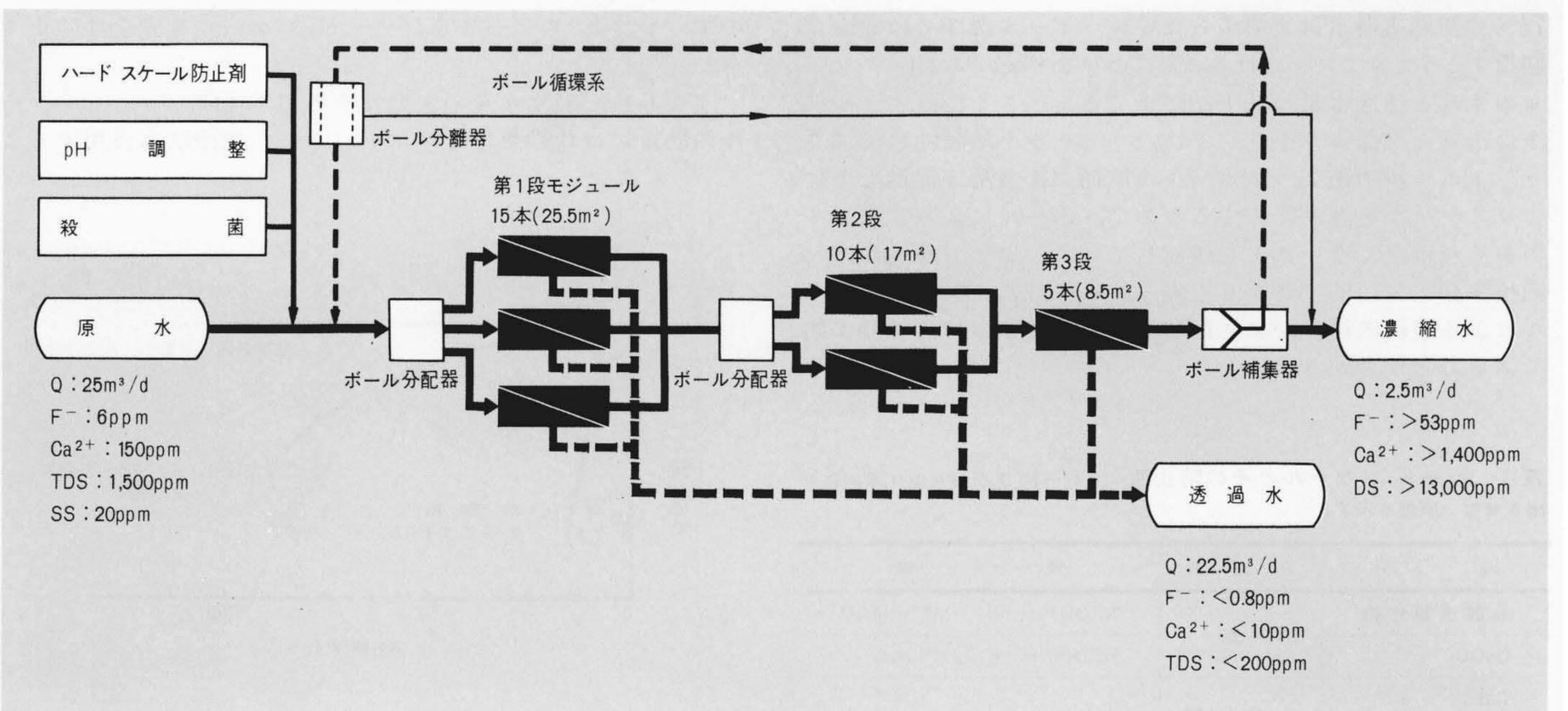


図3 実験装置フロー 自動ボール洗浄装置を組み込んだ実験装置のフローダイアグラムを示す。

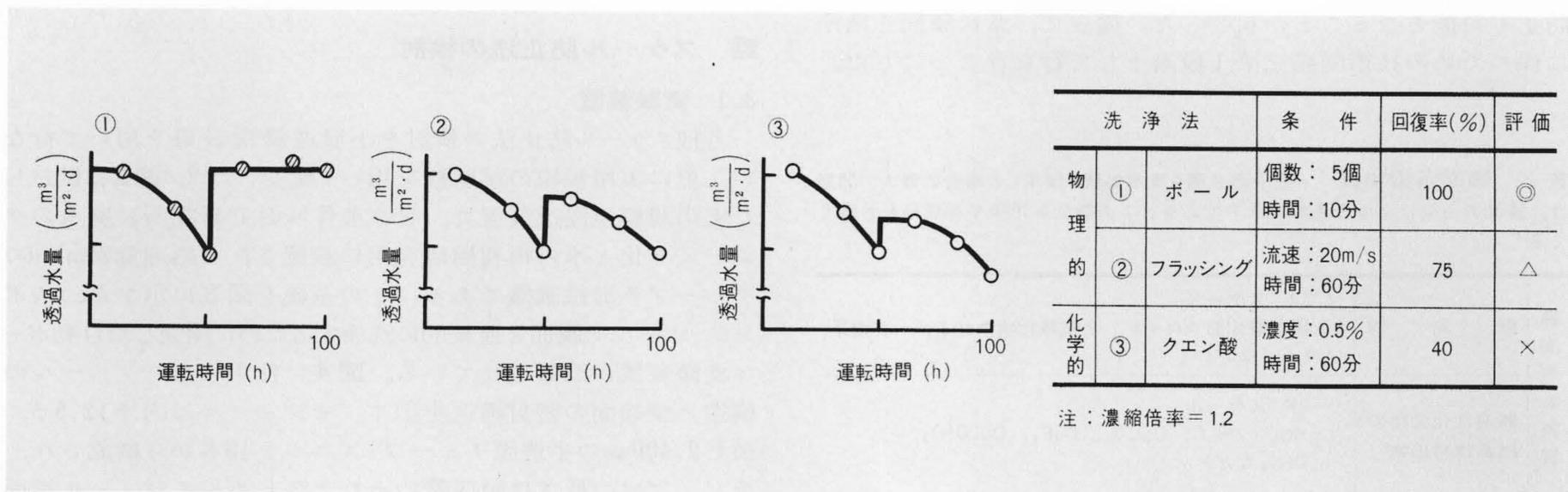


図5 ソフトスケールの各種洗浄法の比較 膜面の洗浄法は各種のものがあるが、自動ボール洗浄法の洗浄効果が大きい実験データを示す。

で図示のような密封管で簡単に密封される。チューブ材は半透膜とそれを支える膜支持材との一体構造で、ステンレス鋼管製の耐圧管に挿入されており、両端は密封環によりシールされる。従って、半透膜破損などが万一発生した際は、使用場所で容易に1本ずつ交換ができる。モジュールの膜面積は1本当たり約1.7m²であり、実験装置全体では51m²である。

実験に供試した廃水は、フッ酸系廃水で、ソフトスケール成分として10~20ppmの懸濁物、ハードスケール成分として100~200ppmのCa²⁺と6~7ppmのF⁻を含み、約2倍に濃縮するとその溶解度からCaF₂ハードスケールの析出が予想される。

ここで逆浸透装置の前処理としては、膜の加水分解防止のためのpH調整、バクテリアアタック防止の塩素殺菌だけで、懸濁物を除去する目的の前処理は行っていない。

3.2 ソフトスケール防止法の検討

図5はCaF₂の析出しない濃縮倍率1.2で運転し、ソフトスケールの生成とその除去効果を検討した結果を示すもので、除去法にはフラッシング、スポンジボール洗浄、及びクエン酸洗浄のそれぞれを行なった。30~40時間運転すると、ソフトスケールの生成により、透過水量は15~20%低下する。ここで、上記各除去法を適用すると、フラッシングの場合回復率75%で初期透過水量まで至らないが、ボール洗浄では完全に回復するうえ、これを続けることによりその後のソフトスケールの生成と透過水量の低下が防止できる。ここで、ボール洗浄はチューブ径より小さいスポンジボールを連続的に流通させ、(1)ボールの衝突、(2)ボールの流通による乱流促進などによりスケールを洗浄除去するもので、ボールによる膜損きずのおそれは全くないことを確認している。クエン酸洗浄では回復率40%で、前二者よりも劣る。これより、スポンジボールによる連続洗浄は、ソフトスケールの防止に極めて効果的であることが分かる。

表3 ハードスケールとその防止法 ハードスケールを化学的に析出させない原理を示す。

成分	防止法	原理
金属水酸化物	pH調整	$M(OH)_n + nH^+ \rightarrow M^{n+} + nH_2O$
CaCO ₃		$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O$
CaF ₂	化学処理	スケール成分のマスキング
CaSO ₄ ·2H ₂ O		

3.3 ハードスケール防止法の検討

いま、逆浸透法で考慮しなければならないハードスケール成分としては、現在の廃水の二次処理の形態からCaSO₄·2H₂O、CaF₂、CaCO₃、及び各種金属水酸化物がある。これらの防止法をまとめて示したのが表3であるが、CaCO₃、金属水酸化物に対してはpHコントロールが有効で、逆浸透処理では膜の加水分解防止のために、廃水をpH4~7に調整するので、この操作によりこれらのハードスケールの防止はほぼ自動的に対策がとられた形となる。従って、逆浸透法ではCaF₂とCaSO₄·2H₂Oの両ハードスケールが問題となる。表3に示したこれら両スケールに対する防止法は、スケール成分をマスキングする化学的方法で、薬品注入だけでよく極めて経済性が高い。

図6は3.2で述べたものと同じ装置、廃水を用いてCaF₂が析出する濃縮倍率10の条件で運転した結果を示す。同図中(a)はCaF₂析出防止を行わない場合で、運転開始直後直ちにCaF₂ハードスケールが生成し、透過水量は急減している。(b)は廃水の変動性を考慮し、その変動幅に合わせてスケール防止剤を添加した場合である。ハードスケールの生成は完全に防止されているが、スケール防止剤の過剰分が濃縮に伴ってハードスケールとなって膜面に沈着するため、透過水量は徐々に減少する。(c)は(b)の条件にスポンジボール洗浄を併用したもので、ソフトスケール及びハードスケールを完全に防止できた。

すなわち、廃水水質の変動性を考慮すれば、ハードスケールの防止には化学処理とスポンジボール洗浄法を併用するこ

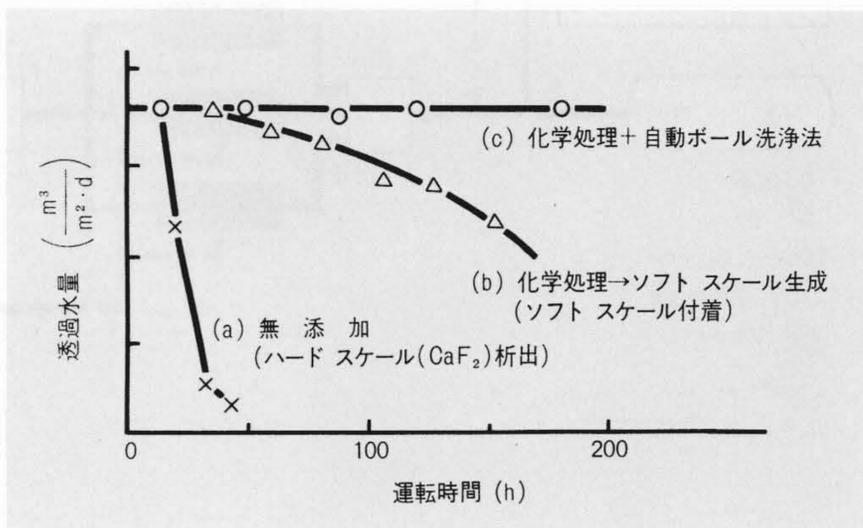


図6 ハードスケール防止法 実廃水を用いたハードスケールの防止法の確認テスト結果を示す。

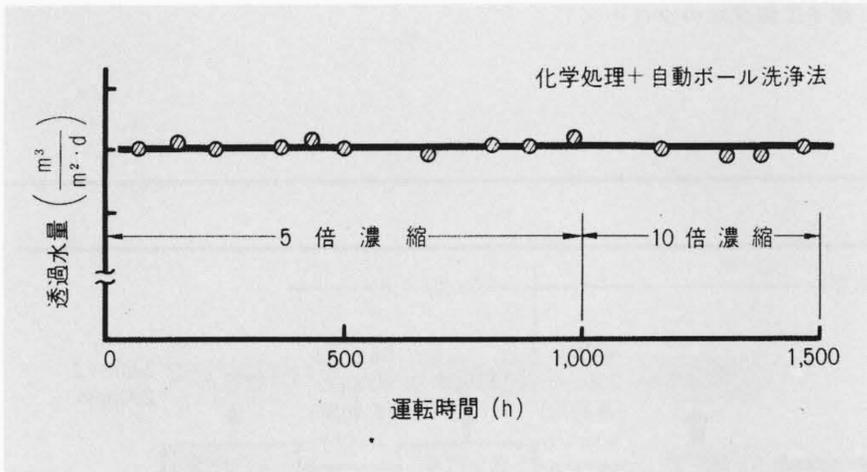


図7 連続運転試験結果 自動ボール洗浄装置を設置して、実廃水を用いて長期連続運転を行ない、廃水への適用可能を実証した。

とが必要である。

3.4 長期連続運転

図7は図6の(c)の条件で濃縮倍率を5及び10に設定して行なった連続運転結果を示すもので、1,500時間の長期間にわたってほぼ一定の透過水量が得られ、安定した運転が継続できた。この結果、化学処理とスポンジボールによる連続洗浄の併用が、膜面のスケール防止に極めて有効であることが実証された。

4 実廃水への適用

4.1 無廃水クローズド化システムへの考え方

水質、水源の保護などの環境保全規制の強化とともに、逆浸透のような高度処理技術開発の気運が高まり、更に水不足が予測されるに及んで廃水のクローズドシステム化技術の開発が急がれている。これらから得られた処理水を冷却水として循環再利用する場合、塩類が濃縮され腐食の原因となりやすく、脱塩処理が重要な処理工程となる。廃水への適用を計画する場合、既設の装置に更に要素機器を付加してクローズド化する場合、及び新設工場のように生産設備と廃水処理設備をともに考慮して、最適なクローズドシステム化する場合とが考えられる。いずれの場合もクローズド化を計画するに当たり特に考慮しなければならない因子として、

- (1) 生産ラインの水使用の合理化と二次処理装置の見直し
 - (2) 廃水源別の水質及び排出量に基づく仕分け
 - (3) 工場内の余剰又は使用可能なエネルギー源の有無
- などについて検討する必要がある。既設装置が設置してある場合はこれに要素機器を付加することになり、コスト高となることが多い。このため、薬品の添加量などマスマランス、廃水の排出源、排出量の仕分けによる最適化した処理フロー

を構成することが必要である。この一例として、電子工業廃水を取り上げて検討してみた。

4.2 各種の脱塩法

再生水を冷却水、洗浄水などとして使用する場合、塩類濃度が高いため脱塩する必要がある。表4は脱塩の方法とその適用濃度範囲を示すが、これらの濃度範囲を選定することによって、脱塩と濃縮処理を行なうことができる。蒸発法は良質の脱塩水を得ることができるが、相変化を利用するため、エネルギー消費形の装置とみなされ、単一の使用ではコスト高になる。このため、相変化のない逆浸透、電気透析技術との組合せ使用法が考えられる。すなわち、逆浸透で大部分の回収水を得、この濃縮水を電気透析、更にその濃縮水に蒸発法を適用する方法である。蒸発法からみると、これら二つの方法は中間濃縮装置とみることができる。このように回収水量を増加させ、高濃縮とするためこれらの要素機器に付随して、前述したスケール析出を防止する技術がある。

4.3 電子工業廃水への適用検討例

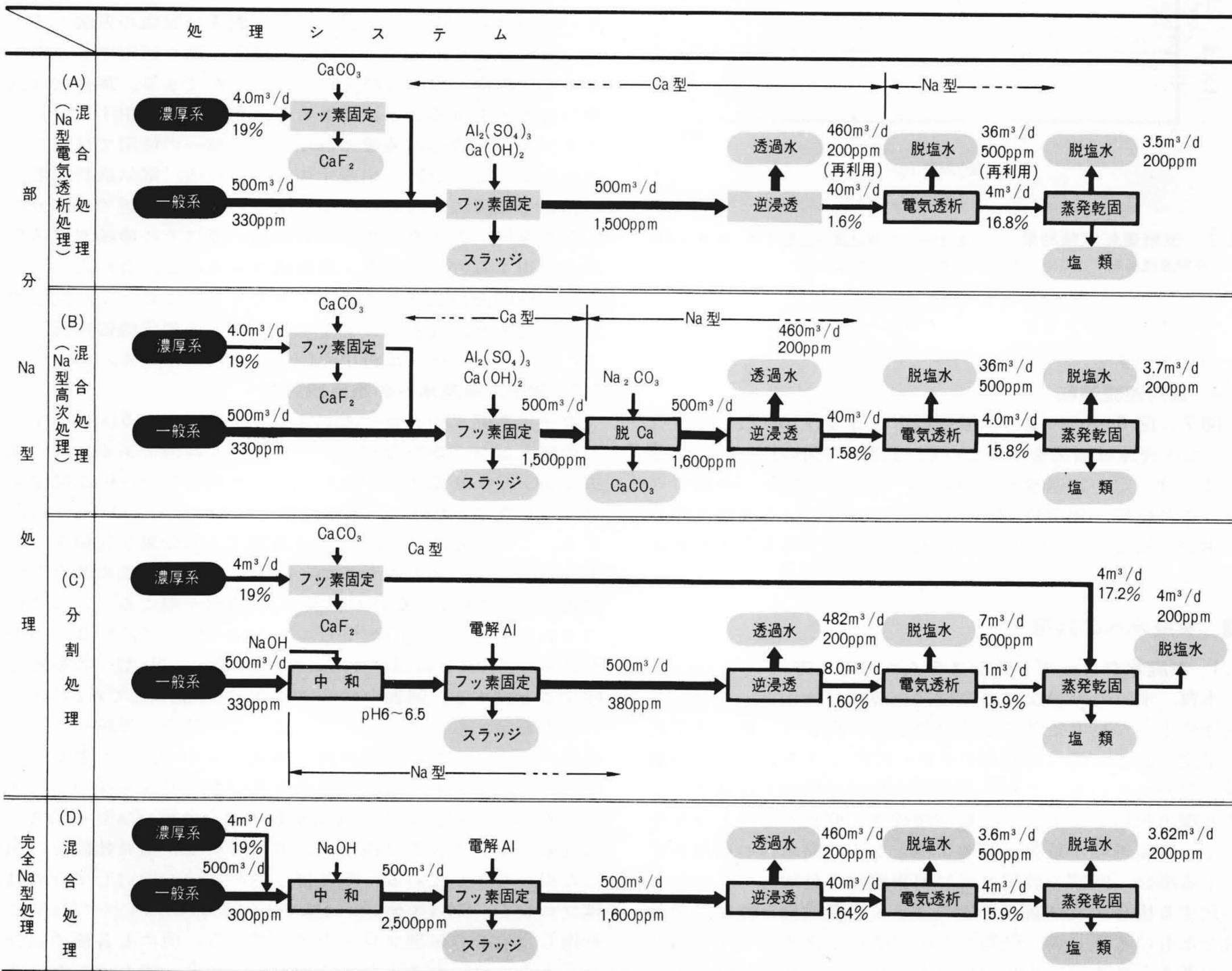
電子工業廃水のクローズド化処理フローを表5(a)に示す。この廃水はフッ素を含有していることが特徴である。この除去にはCaCO₃を添加してCaF₂として処理する。CaF₂が過飽和として存在するために、濃縮倍率を増加させるとCaF₂は析出する。この防止法は多価金属の添加による効果を利用する。更に硫酸アルミニウムを添加しているために、この共存下で濃縮を高めていくとCaSO₄・2H₂Oの析出が起こる。この防止のためにNa₂CO₃をpH調整し、Na化合物として溶解度の向上を図る。このように処理することをCa型からNa型への転換と呼ぶことにする。同表中にCa型、Na型と記入してあるのはこの処理を示すものである。このような対策を、濃縮していく過程のいずれの要素機器の前で実施するかを相違を表5(b)に示す。検討例は逆浸透、電気透析及び蒸発乾固を採用したプロセスを取りあげている。(A)及び(B)の混合処理(Ca型+Na型)は従来の既設の装置に逆浸透、電気透析及び蒸発乾固を付加した場合を示している。(C)は排水源の性状を検討して分別処理フローを、(D)はスケール対策として初めからすべてNa型に転換した場合の処理フローを示している。他にも各種の組合せによるフローが考えられるが、ここでは一例を示したに過ぎない。これらフローの特徴を示すために、それぞれの因子に従っての評価を表5(b)に記す。評価の尺度は従来型のを基準にしている。同表から、(C)の型の処理フローが最も優れていることが分かる。これは従来の二次処理装置の見直しと、排出源別の水質を考慮して処理すれば、処理コストを低減でき生産ラインからの排出量の合理化を考え合わせれば、更に処理コストを低減できることを示している。

表4 脱塩法の濃度適用範囲 廃水の脱塩法には各種の方式があるが、経済性を考慮して適用濃度範囲を示した。

原水濃度 (ppm)		50	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵
脱塩法	蒸発	← 5,000~35,000 →				
	電気透析	← 500~35,000 →				
	逆浸透	← 200~10,000 →				
	イオン交換樹脂	← <300 →				

表 5 (a) (b) 廃水クローズドシステムの検討例(電子工業廃水の場合) 電子工業廃水のクローズド化を実例として検討した結果である。

(a) 廃水クローズド システムの検討例(電子工業廃水の場合)



注: はCa型 はNa型

(b) システムの比較

処理フロー	①薬剤費比 (電解用電力費を含む)	生成スラッジ量 (kg/d)	逆浸透			電気透析				蒸発乾固	総合		トータルコスト比較 ①+②+③+④
			回収量 (m³/d)	回収率 (%)	②装置容量比	回収量 (m³/d)	回収率 (%)	③装置容量比	運転法	④装置容量比	回収量 (m³/d)	回収率 (%)	
A	1.0	1,640	460	92	1	36	90	1	連続	1	496	99	4
B	1.10	1,800	"	"	"	"	"	"	"	1	"	"	4.1
C	0.56	1,300	482	96	0.8	4	88	"	バッチ	1.3	486	97	2.5
D	4.50	1,700	460	92	1	36	90	"	連続	1	496	99	7.5

5 結 言

以上に述べたように、逆浸透装置の工業ベースでの実用化に当たって、問題とされていた膜面スケールの防止技術が確立されたことは、今後廃水の高度処理及びクローズドシステムの具体化に大きく貢献するものと言えよう。また、1,500時間の連続運転によりその機能を確認し、装置の信頼性及び機器の保守性についても何ら問題のないことを実証できた。

一方、廃水の実験データを基に、電子工業廃水のクローズドシステム化について、その最適プロセス検討のケーススタディの例を挙げ、今後の廃水処理プロセス計画のあり方を考えてみた。

今後解決しなければならない問題点としては、現在確実な

判定がつけにくく、長期の運転観察を行わなければならない膜寿命の決定、濃縮液固化の最適機器の選定、廃棄物の最終処分法の確立などが挙げられる。我々はこれらの課題に対し、今後も精力的に取り組んで行く考えである。

参考文献

- (1) 高分子研究所:「逆浸透膜, 装置に関する総合調査」, 高分子, 調査資料No.112
- (2) 株式会社ウォールハート・ブラザーズ:逆浸透装置カタログ
- (3) G.Hoche:「膜プロセスにおける前処理について」, 日本海水学会誌, Vol.28, No. 1, p.70~77(1974)
- (4) 高橋ほか:「廃水処理における逆浸透法の運転コストと長期連続運転」化学装置, 26~33 Vol.18 No. 2(1976)