

市原港底質を使用した汚濁水の回転平膜による処理 —ダイオキシン類底質汚染の回復に関する検討(1)—

吉澤 正 井坂和一* 石渡康尊 半野勝正 仁平雅子, 依田彦太郎

* : 日立プラント(株)

1.はじめに

ダイオキシン類対策特別措置法が2000年1月に施行され, わが国で初めてダイオキシン類に対する水質や大気環境基準値や排出基準値が定められた。2002年には底質のダイオキシン類環境基準が150pg-TEQ/gに設定され, 地方自治体は公用水域のモニタリングを行うとともに, 環境基準値を超過した底質の修復を行うことが規定された。

県内でも千葉港(八幡地区)(以後, 市原港という)は最高値が12,000pg-TEQ/g, 平均値でも2,000pg-TEQ/gと全国でも最大規模のダイオキシン類による底質汚染が確認されている¹⁾。この修復を行うためには今後, 底質の性状の把握, 工法選択, 汚染拡散の防止法, モニタリング手法(事前, 工事中, 事後)などさまざまな面からの検討が求められている。

これまでの有害物質を含む底質の浚渫では防汚幕を用いて拡散を防止し, 更に, 浚渫泥に凝集材を添加し, 凝集分離後に余水を排水する方法が行われてきた。しかし, ダイオキシン類のような非常に低濃度が問題となるような汚染物質を含む底質の浚渫はこれまで前例がない。

ここでは市原港を念頭に起き, 浚渫等の工事に

より, 高濃度ダイオキシン類を含む底質粒子を多量に含む水を処理し, 汚濁の拡散を防止する必要がある場合を想定し, 近年, 水処理に広く用いられている膜処理の適用を試みた²⁾。

2.方法

2.1 底質の物性試験

本実験で用いた底質は2001年に市原港中央部で採取し, TEQは4,300pg-TEQ/gであった。

2.1.1 底質の粒度分布測定

膜ろ過を行うにあたり, 汚濁水中のSSの粒径について知見を得るため, 底質の粒径粒度分布を測定した。粒度分布はHORIBA LA700で測定した。なお, 測定は, 次の2通りの方法で行った。
①純水に底質を適当量に懸濁させ, 直ちに測定した。
②懸濁液を7日間放置した後, 上澄みを測定した。

2.1.2 汚濁水のろ過性評価

汚濁水をろ過処理する場合, 膜が目詰まりしないように運転することが重要である。しかし, ろ過速度やろ過性能の安定性については, 処理原水により左右されることから, 処理原水に合ったろ過条件に設定する必要がある。膜ろ過では経験的に以下の2つの指標を用いることにより, 処理原水のろ過性について評価できることが分かって

いる。それぞれの評価方法については、次のとおりである。

① 粘度測定

底質濃度と粘度の関係を求めた。底質濃度を変化させた汚濁水を 1L のビーカーに用意し、粘度測定器（RION 社製，DISCOTESTER VT-03,VT-04）を用いて粘度を測定した。

② 比抵抗測定

汚濁水のろ過のし易さを判断する指標として、比抵抗（ α ）があり、次式から求めた。

$$1/J = \eta(R_m + R_p) / \Delta P + \eta C_b / \Delta P \cdot \alpha \cdot v$$

J:透過流束, η :透過液粘度 (Pa・S),
R_m:膜抵抗 (1/m), R_p:閉塞抵抗 (1/m),
 ΔP :膜間差圧 (Pa), C_b:試料濃度 (kg/m³),
v:単位面積当たりのろ過量 (m³/m²)

実験では、1/J と v を測定、プロットし、得られた直線の傾き及び別途測定した η 、 ΔP 、C_b から比抵抗（ α ）を求めた。

2.2 回転平膜による汚濁水ろ過試験

2.2.1 模擬汚濁水の調製

浚渫作業により発生する底質が懸濁した汚濁水(以後、汚濁水という)を想定し、模擬汚濁水を調製した。市原港の採泥地点で採取した 120L の海水をステンレス製のタンク（容積 200L）に注入し、SS 濃度として 200mg/L となるように底質を添加した。底質は市原港平面分布調査で最高値

(12,000pg-TEQ/g)を示した地点付近で採取した。

汚濁水は攪拌機を用いて 360rpm の条件で約 10 分間攪拌し、よく混合し、実験中は、タンク内で粒子が沈殿しないよう、緩速攪拌を継続して行った。

2.2.2 回転平膜試験装置

図 1 に実験装置のフローを示した。汚濁水は、原水槽 (200L) から回転平膜モジュールに送られ、処理水ポンプで吸引ろ過し、処理水が得られるようになっている。回転平膜は、円盤型のディスクの両面に膜が付いており、中心の回転軸から吸引することにより、ろ過を行うようになっている。膜はポリスルホン系であり、孔径は分画分子量で 75 万である。また、膜の直径は 210mm のものを使用した。

図 2 に回転平膜モジュールの構造を示した。実験に用いた回転平膜モジュールは、濃縮槽内に 2 つの軸に膜が 3 枚ずつ（計 6 枚）装備されており、総膜面積は 0.3m² である。また、膜は互いに噛み合わせるよう設置してあり、両軸が回転することにより、膜面にせん断力が生じ、ケーキ層が形成することを防止する機構となっている。

汚濁水の処理実験は、この回転平膜試験装置を用い、膜面積当たりのろ過速度 (Flux) は 1.0m³/m²/day とした。

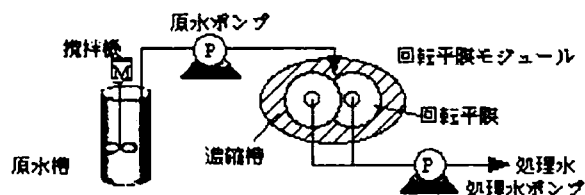


図1 実験装置フロー

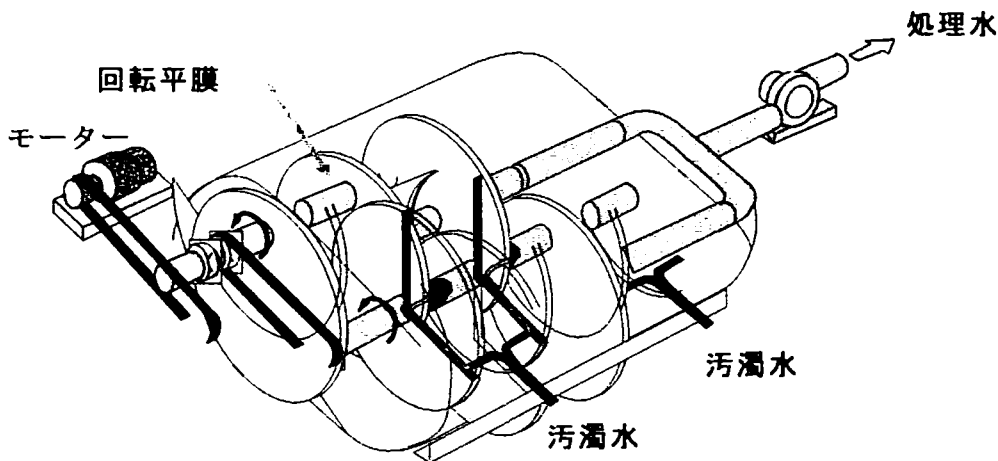


図2 回転平膜モジュールの構造

2.2.3 ダイオキシン類分析及び評価方法

ダイオキシン類の分析は、JIS K 0312 に準拠して行った。また、SS 濃度については環告第59号付表8に準拠して行った。

なお、TEQは定量下限値未満の異性体濃度をゼロとする算出方法と検出下限値以上は測定値そのままを用い、検出下限値未満の異性体濃度については検出下限値の2分の1の値を用いる算出方法の2通りで算出した。前者は排水の評価を行う場合に用いられ、浚渫時の汚泥処理の余水吐の監視などのTEQ算定はこの方法である。また、後者は環境水などの評価をする場合に用いられている算出法であり、浚渫時の監視点などのTEQ算定はこの方法である。以下、後者の算出方法により求めたTEQはカッコをつけて表した。

3結果

3.1 供試汚濁水の基本特性

3.1.1 粒度分布

図3に底質の粒度分布を測定した結果を示した。粒子径は $1\mu\text{m}$ ~ $262\mu\text{m}$ (測定限界値)まで、広く分布しており、このとき粒子のメジアン径は、 $169\mu\text{m}$ であった。さらに、底質を懸濁させたサンプルを、7日間放置した後、上澄み液の粒度分布を測定した。その結果を図4に示す。粒子径はほぼ $10\mu\text{m}$ 以下の分布となり、メジアン径 $1.9\mu\text{m}$ と低下した。これらの粒子(数 μm 以下)は、沈降速度が遅く、一度水中に巻き上がると環境中に長期間残留すると考えられた。ただし、純水中での測定であるため、海水中で状況が異なること予想されるので再度測定が必要と考えられた。

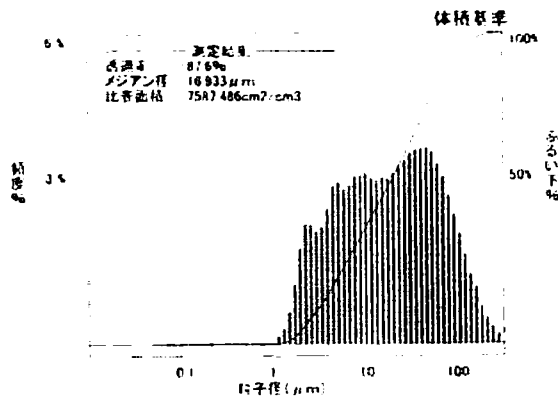


図3 底質の粒度分布

3.1.2 粘度と比抵抗

汚濁水の濃度を変化させ、そのときの粘度および比抵抗を測定した。結果を図5に示した。粘度は、底質濃度の増加とともに上昇したが、125g/L を超えると急激に上昇することが明らかと

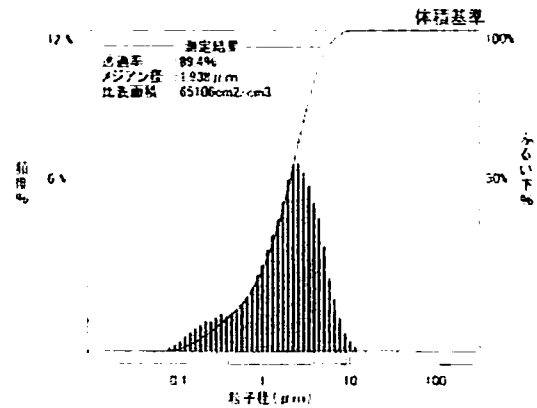


図4 底質の粒度分布(7日間放置後)

なった。また、比抵抗については100g/L から上昇する傾向を得た。これらのことから、膜面の底質濃度を100g/L 以下とすることにより、ケーキ層の形成を防止し、安定した運転ができると考えられた。

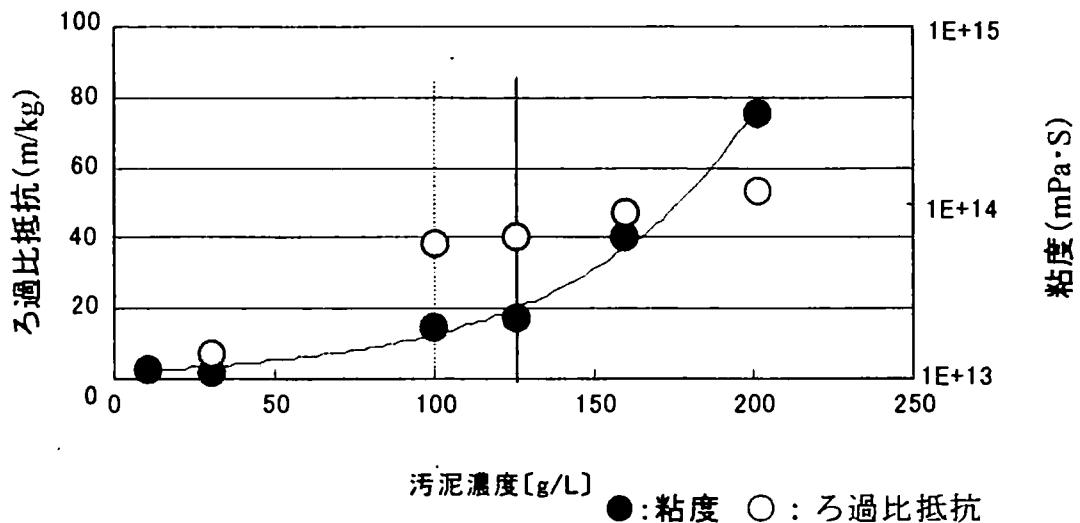


図5 汚濁水（底質）濃度と粘度および比抵抗の関係

3.2 回転平膜によるろ過性能

3.2.1 供試汚濁水のダイオキシン類濃度

汚濁水のダイオキシン類濃度は懸濁態と GFP(孔径

1 μm)でろ過した溶存態ダイオキシン類とに分けて定量した。懸濁態ダイオキシン類は 860pg-TEQ/L、溶存態ダイオキシン類は 0.91pg-TEQ/L であった。

なお、汚濁水の溶存態ダイオキシン類は $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含んだ水であり、市原港の海水は $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子が残存するだけでも環境基準値に近い値となった。

3.2.2 回転平膜によるろ過試験結果

汚濁水を回転平膜試験装置で処理した結果、処理前の汚濁水のTEQは 860pg-TEQ/L であったが、処理水のTEQは 0.0006pg-TEQ/L (0.082pg-TEQ/L)であった。処理水中の定量下限値以上の異性体は O_2CDD のみであった。さらに処理を継続し、回転平膜試験装置濃縮槽内のSS濃度が $11,000\text{mg/L}$ まで濃縮した時に、処理水のTEQは 0.055pg-TEQ/L (0.15pg-TEQ/L)となり、若干上昇する傾向があったが、環境基準値を十分満足できる結果であった。この段階で定量下限値以上の異性体は $\text{O}_2\text{CDD/F}$ 、 $1,2,3,4,6,7,8\text{-H7CDD/F}$ の4異性体であった。このように、回転平膜モジュールにより、汚濁水を環境基準値である 1pg-TEQ/L 以下に処理することが可能であった。なお、SS濃度が $11,000\text{mg/L}$ に濃縮した時に、濃縮槽中の処理原水のTEQは $53,000\text{pg-TEQ/L}$ であり、溶存態ダイオキシン類は 2.7pg-TEQ/L であった。したがって、 $1\mu\text{m}$ 未満の粒子に吸着しているダイオキシン類についても膜分離で処理できていることが確認された。

これらの結果から、浚渫作業等により発生するような汚濁水を回転平膜により、実験室規模で環境基準値以下に処理することが可能であることがわかった。しかし、処理によって生ずる高濃度濃縮液の処理やメンテナンス等の検討すべき課題が残っている。

4 まとめ

ダイオキシン類に汚染された底質を、浚渫等により修復することを想定し、作業中に発生する汚濁(懸濁)水の回転平膜による処理の検討を行った。市原港の汚染底質を同所の海水で懸濁した海水を試料として用い、以下の結果が得られた。

- ① 汚濁水の処理方法として、回転平膜モジュールの適用について検討した結果、汚濁水のダイオキシン類濃度範囲が $860\sim 53,000\text{pg-TEQ/L}$ で、処理水濃度範囲は $0.0006\sim 0.055\text{pg-TEQ/L}$ ($0.082\sim 0.15\text{pg-TEQ/L}$)と、環境基準値以下の処理が可能であった。
- ② 濃縮限界値を見極めるため、底質の比抵抗および粘性について確認した。その結果、 100g/L 程度までは粘度および比抵抗の上昇は少なく、ろ過処理において濃縮槽中の底質濃度が 100g/L 程度までの濃縮可能である見通しを得た。
- ③ 使用した底質の粒子径は $1\sim 262\mu\text{m}$ まで広く分布し、メジアン径は $16.9\mu\text{m}$ であった。底質を純水中に懸濁し、7日間静置したところ $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の粒子径の部分が浮遊しており、一度水中に巻き上がるとこの粒子径の部分が環境中に長期間残留すると考えられた。

参考文献

- 1) 吉澤 正,木村満男,石渡康尊,半野勝正,田中 崇 依田彦太郎:千葉県市原港におけるダイオキシン類汚染調査 I - 平面分布調査 -, 全国環境研 会誌,28(2),105-112(2003)
- 2) 綾 日出教:膜分離技術の変遷-膜分離活性汚 泥法を中心として, 水環境学会誌, 22(4), 233-247(1999)