



Title	都市下水処理を行うMBRにおいて発現する膜ファウリングに関する研究
Author(s)	三好, 太郎; 大和, 信大; 木村, 克輝; 渡辺, 義公
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 13, 231-234
Issue Date	2005-11-16
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/1374
Type	bulletin (article)
Note	第13回衛生工学シンポジウム（平成17年11月17日（木）-18日（金）北海道大学クラーク会館）．一般セッション．6 水処理．6-13
File Information	6-13_p231-234.pdf



[Instructions for use](#)

6-1-3 都市下水処理を行う MBR において発現する膜ファウリングに関する研究

○三好太郎、大和信大、木村克輝、渡辺義公(北海道大学大学院工学研究科)

1.はじめに

生物反応槽に直接膜を浸漬させ、単一槽で生物処理と固液分離を同時に行う浸漬型メンブレンバイオリアクター(Membrane Bioreactor, MBR)の下水処理への適用が注目を集めている。MBR は、標準活性汚泥法に代表される既往の生物学的下水処理と比較して、細菌を含まない非常に優れた水質の処理水が得られることや、汚泥の沈降性に左右されない完全な固液分離が可能であるといったさまざまな利点を有している。一方で、MBR には膜の閉塞(膜ファウリング)が発生し、運転の経過に伴い膜透過性能が低下するという欠点がある。膜透過性能が低下すると、膜の洗浄及び交換が必要となり、結果として運転及び維持管理コストを増加させることとなる。このような膜ファウリングの進行に伴う運転コストの増加が MBR の広範な適用を妨げている。既往の研究では、膜ファウリングの進行に影響を及ぼす可能性のある要因として、ばっ気流量や膜透過水フラックスといった運転条件、活性汚泥粘度や反応槽内の溶解性有機物濃度といった活性汚泥の性状等、さまざまな事項が指摘されている。使用する膜の材質も MBR における膜ファウリングの進行に影響を及ぼすと考えられるが、この点に関しては現在のところ研究例が希少である。

本研究では膜材質の差異が MBR における膜ファウリング進行に及ぼす影響を明らかにするため、異なる膜材質の膜を装着したパイロットスケール MBR の長期連続ろ過実験を行った。

2.実験方法

2.1 連続ろ過実験

実験は札幌市創成川下水処理場内に設置したパイロットスケール MBR を用いて、同処理場の最初沈殿池流入水を流入原水として行った。容積 360 L の反応槽を使用し、同一反応槽内にポリエチレン(PE)製、及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)製の 2 種類の膜モジュールを浸漬して間欠ろ過(12 分ろ過、3 分停止)運転を行った。ろ過方式としてはそれぞれの膜モジュールにおける膜透過水フラックスを $0.4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ day}$ に固定した定流量ろ過方式を採用した。膜細孔径は 2 種類の膜ともに $0.4 \mu\text{m}$ とした。本実験では総膜面積 3 m^2 (PE)、及び 1.3 m^2 (PVDF)の膜モジュールを用いた。反応槽内におけるエアスクラビングは反応槽内への溶存酸素供給及び膜表面におけるケーキ層の形成を抑制する目的から、ろ過/停止に関わらず常時行った。膜ファウリングの進行は、連続実験期間中の膜間差圧及び水温の変化から Darcy の式を用いて算出したろ過抵抗を用いて評価した。

2.2 ミニモジュールを用いた回分ろ過実験

活性汚泥懸濁液中の懸濁成分、コロイド成分、溶解性成分が発生させるろ過抵抗を評価するために、連続実験期間中、適宜反応槽内より汚泥懸濁液を採取し、ミニモジュールを用いた回分ろ過実験を行った。ミニモジュールはそれぞれの系列の連続実験で使用しているものと同じ仕様の未使用膜を用いて作成した。ろ過は吸引ろ過装置を用いて膜間差圧を 30kPa に固定した定圧ろ過方式で行い、膜透過水フラックスの変化から Darcy の式を用いて全ろ過抵抗を算出した。また、試料のろ過を 1 時間行った後の膜に対して加圧水による表面洗浄を行った後、超純水の透過フラックスを測定することで物理洗浄では回復しない

不可逆的膜ファウリングの進行を評価した。ろ過に供した試料は汚泥懸濁液、遠心分離上澄み、0.45 μm フィルター通過成分の3種類で、それぞれの試料が発生させるろ過抵抗の差を取ることで、上述の各画分に起因するろ過抵抗を算出した。本研究では、コロイド成分は遠心分離上澄みに残存する成分として、溶解成分は0.45 μm フィルターを通過した成分として定義した。

2.3 膜ファウリング物質の抽出実験

膜ファウリングを引き起こしていた成分に関する情報を取得するため、連続実験終了後の膜からのファウリング物質の抽出を行った。連続実験終了後の膜をモジュールより切り離し、膜表面を実験用ティッシュペーパーで拭き取った後、抽出処理に供した。抽出はpH11の水酸化ナトリウム水溶液に24時間攪拌しながら浸漬することによって行った。抽出時の水酸化ナトリウム水溶液の水温は25°Cに固定した。24時間経過後の水酸化ナトリウム溶液についてTOC、糖、タンパク質の測定を行った。抽出溶液の一部は電気透析による脱塩後、凍結乾燥を施し、FTIRスペクトル分析を行った。

3.結果と考察

3.1 連続実験結果

図-1に連続実験におけるろ過抵抗の経日変化を示す。実験開始から60日目付近まで、PVDF膜におけるろ過抵抗の増加はほとんど観察されなかった。一方で、PE膜ではほぼ一定の速度でろ過抵抗が増加し続け、運転77日目には装置の限界差圧に到達したことから、反応槽から膜モジュールを引き上げ、加圧水による物理洗浄を行った。しかし、物理洗浄では膜透過性能の回復はほとんど確認されなかったため、膜モジュールを薬液に浸漬させる薬液洗浄を行った。その結果、運転開始時と同程度まで膜透過性能が回復した。このことから、この時期にPE膜において発生した膜ファウリングは物理洗浄では回復不可能な不可逆的膜ファウリングが支配的であったこと、本実験において設定した透過フラックスやばっ気流量がPE膜表面における汚泥ケーキの堆積を効果的に抑制していたことがわかる。また、PVDF膜におけるろ過抵抗の増加速度はPE膜のものと比較して非常に緩やかであったことから、PVDF膜はPE膜と比較してMBRにおける膜ファウリングが進行しにくい膜であることが明らかである。薬液洗浄後、PE膜におけるろ過抵抗値は薬品洗浄前と同様にほぼ一定の速度で増加し続けた。

PVDF膜については、運転60日目付近を境に急激に全ろ過抵抗が増加し始め、運転90日目に装置の限界差圧に到達したことから、膜モジュールの引き上げ及び物理洗浄を行った。その際、PVDF膜の膜表面には通常の汚泥粒子の堆積とは明らかに様相の異なる肥厚な粘着質からなるケーキ層が形成していた。このケーキ層は加圧水による物理洗浄によって容易に剥離可能であり、物理洗浄によりPVDF膜では膜透過性能の大幅な回復が確認された。このことから、この時期に観察された膜ファウリングでは、物理洗浄で回復可能な可逆的膜ファウリン

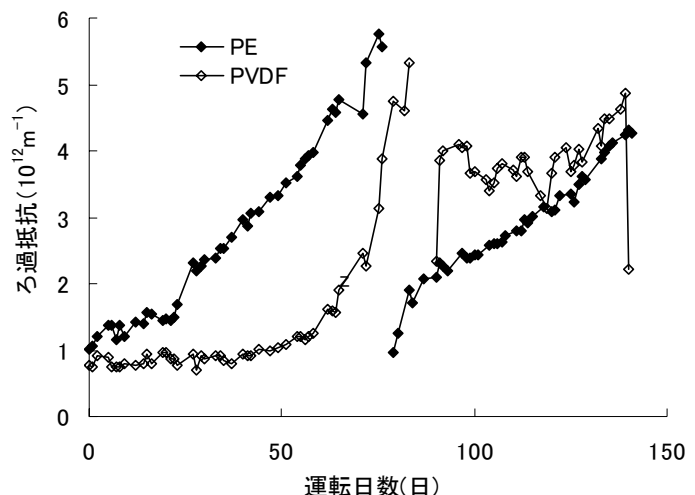


図-1 ろ過抵抗の経日変化

グの占める割合が高いことが明らかとなった。また、この時期反応槽内において全糖の濃度が急激に増加していたことから、膜表面に堆積していたのは多糖類様物質であったと推測している。

連続実験終了時において、両系列の物理洗浄を行った。この物理洗浄においても PE 膜では膜透過性能はほとんど回復しなかったのに対し、PVDF 膜では膜透過性能が大きく回復した。このことから、PVDF 膜は PE 膜と比較して連続実験終了時においても不可逆的膜ファウリングの進行が非常に軽微であったことが明らかとなった。

3.2 ミニモジュールを用いた回分ろ過実験

図-2に回分ろ過実験において発生した懸濁液中の各画分に起因する不可逆的なろ過抵抗値を示す。PE 膜を用いた実験では、すべての画分で PVDF 膜を用いた場合と比較して非常に大きな不可逆的なろ過抵抗が測定され、PE 膜は PVDF 膜と比較して不可逆的膜ファウリングが進行しやすい膜であることが示された。この結果は、図-1に示した連続実験の結果とも符合するものである。また、図-2より、不可逆的膜ファウリングは主に汚泥中の溶解性成分によって引き起こされること、PVDF 膜は不可逆的膜ファウリングが極めて進行しにくい膜であることがわかる。

3.3 膜ファウリングを引き起こしていた成分

図-3に連続実験終了後の膜を用いて行った膜ファウリング物質抽出実験の結果を示す。図-3より、連続実験終了時点において PVDF 膜には PE 膜と比較して単位膜面積あたりにより多くの有機物が吸着していたことわかる。連続実験終了時において PVDF 膜の不可逆的なろ過抵抗は PE 膜と比較して低い値を示していたことから、PVDF 膜は有機物吸着の影響を非常に受けにくい膜である可能性が考えられる。また、それぞれの膜から抽出された成分の糖・タンパク質比が異なっていたことから、膜材質の差異によって膜に吸着していた有機物の組成が異なっており、このことが連続実験期間中それぞれの膜において発生した不可逆的膜ファウリングに影響を及ぼしていた可能性も考えられる。

図-4にそれぞれの膜から抽出された有機物の単糖構成を示す。それぞれの膜に吸着していた成分の単糖構成を比較すると、フコース、アラビノース、キシロースについては PVDF 膜から抽出された成分において構成比が高く、ラムノース、グルコース、マンノースについては PE 膜からの抽出成分において構成比が高かった。この結果から、それぞれの膜に吸着していた膜ファウリング物質を比較すると、糖・タンパク質比だけではなく、単糖構成レベルでも組成が異なっていたことがわかる。

それぞれの膜から抽出された膜ファウリング物質の FTIR スペクトル分析の結果を、図-5に示す。連続実験において同一の活性汚泥をろ過したことに伴い、両系列から抽出された有機物には一定の類似性が認められる。それぞれのスペクトルにおいて、 1660 cm^{-1} 付近のピークはアミド結合に由来するピークで、ここではタンパク質様物質の存在を示すものである¹⁾。また、 1080 cm^{-1} 付近に現れたピークは多糖類様物質に由来するピークであり¹⁾、 1400 cm^{-1} 付近のピークはフミン質に由来するピークである²⁾。両スペク

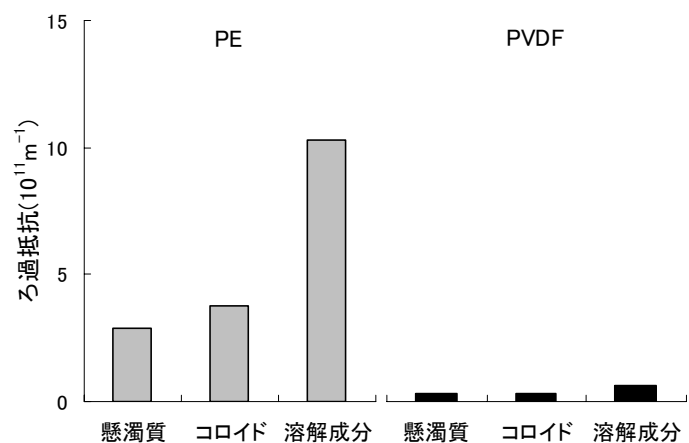


図-2 汚泥懸濁液中の各画分に由来する不可逆的なろ過抵抗

トルにおいて、フミン質に由来するピークの大きさがほぼ同等であったのに対して、タンパク質に由来するピークはPE膜抽出成分がPVDF膜抽出成分と比較して大きな値を示した。この結果によって、PE膜に吸着していた有機物中に占めるタンパク質様物質の割合はPVDF膜に吸着していた有機物と比較して大きかったことが推察される。

4.まとめ

MBRにおいて、用いる膜の材質が膜ファウリングの進行に及ぼす影響について実下水を用いたパイロットスケール実験により検討した結果、膜の材質は膜ファウリングの進行に重大な影響を及ぼすことを確認した。本実験では、PEとPVDFの2種類の材質について検討したが、MBRに使用する場合、PE膜では明らかに膜ファウリングの進行が速かった。連続実験終了時点において、PVDF膜における不可逆的膜ファウリングはPE膜のものと比較して軽微であったにも関わらず、単位膜面積あたりではより多くの有機物が吸着していた。このことから、膜の材質によって有機物吸着の影響の受けやすさが異なっていることが考えられた。また、それぞれの膜から抽出された有機物の組成は大きく異なっていた。有機物の組成が異なることによって、それぞれの有機物が単位重量あたりに発現させるろ過抵抗が異なり、この差異が結果的にそれぞれの膜における不可逆的膜ファウリングの進行に影響を及ぼしていた可能性も示唆された。

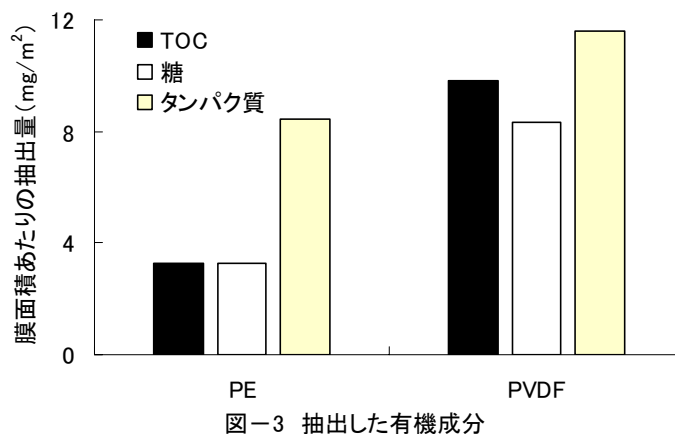


図-3 抽出した有機成分

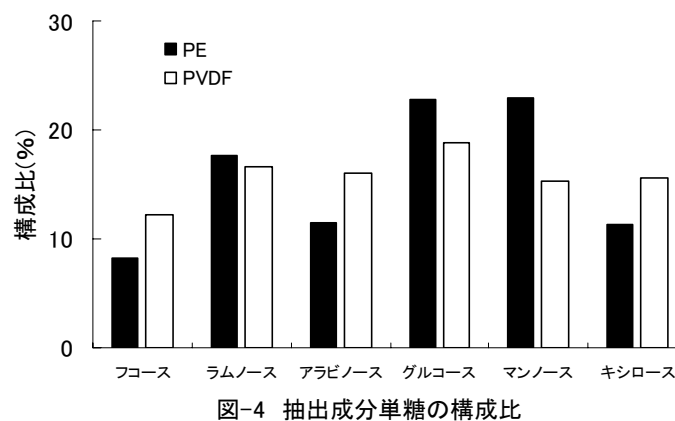


図-4 抽出成分単糖の構成比

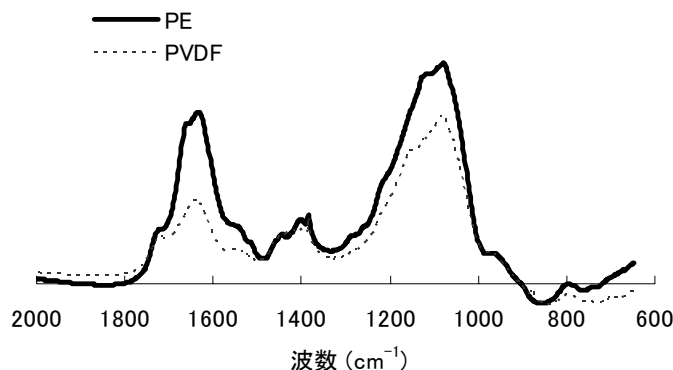


図-5 FTIRスペクトル分析の結果

参考文献

- 1) J.-P. Croue, M. F. Benedetti, D. Violleau and J. A. Leenheer: Characterization and copper binding of nonhumic organic matter isolated from the South Platte river: evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 328-336, 2003.
- 2) F. J. Stevenson and K. M. Goh: Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **35**, 471-483, 1971.