

MBRにおける膜細孔内 EPS の分解特性の評価

東京都市大学 学生会員 ○石崎 圭祐
 東京都市大学大学院 学生会員 橋本 祥子
 東京都市大学 正会員 長岡 裕

1. 研究背景及び目的

近年、経済成長や人口増加により、地球規模での水不足が深刻化している。解決策の1つとして、高度下水処理法の膜分離活性汚泥法が注目されている。

膜分離活性汚泥法（MBR）は生物反応槽に膜を堆積させ、吸引ろ過を行い処理水を得る処理法である。この処理法のメリットとして、施設の縮小化、高い水質の処理水が安定して得られる、汚泥の維持管理が容易である、などが挙げられる。デメリットとして、運転コストが高い、膜目詰まり（ファウリング）が発生するなどが挙げられる。ファウリングの発生は処理効率を大きく低下させてしまうため、ファウリングの改善は重要な課題である。

ファウリングの主な原因物質として、微生物の新陳代謝物である菌体外高分子ポリマー（Extra-cellular Polymeric Substances : EPS）が示唆されている。ファウリングの改善策としてスポンジで擦るなどの物理洗浄が挙げられる。しかし、物理洗浄ではファウリングが完全に改善されない。また、次亜塩素酸ナトリウムなどを用いた薬品洗浄が挙げられるが、膜の劣化を早めてしまうことや、汚泥の維持・管理にコストがかかる。よって、ファウリングの発生を抑制することが望ましい。そのためには、ファウリングの予測、管理が必要である。

長岡ら¹⁾により、ファウリング予測のモデル式が考案されているが、せん断力による堆積物の剥離などの膜面の現象のみの考慮であり、膜細孔内への堆積物侵入の考慮がなされていない。また、赤穂ら²⁾により EPS の時間経過に伴う低分子化が示唆されている。以上のことから、EPS の分解作用の存在の有無及び分解特性を解明できれば、膜細孔内への堆積物侵入を考慮した新たなパラメータを得てモデル式に組み込み、精度を向上することができ、ファウリングの予測、管理を可能にする。

本研究は、時間経過に伴う EPS の分解作用の存在の有無及び存在するとすれば、どのような分解特性を持つのかを明らかにすることを目的とする。

2. モジュール実験方法

2.1 モジュール実験装置

実験に用いる汚泥槽、静水槽はアクリル製で有効容積 0.0387m^3 ($275\text{mm} \times 210\text{mm} \times 670\text{mm}$) である。図1にモジュール実験で使用するモジュール実験装置の概略図を示す。

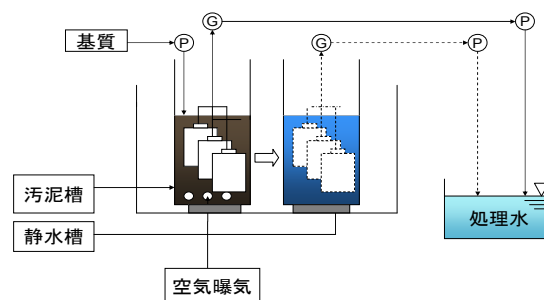


図1 モジュール実験装置の概略

汚泥槽に研究室で培養している汚泥を入れ、人工基質を連続投与で与え、静水槽は水道水を入れた。また、汚泥槽では空気曝気を行った。

モジュール実験に使用する膜は孔径 $0.4\mu\text{m}$ の塩素化ポリエチレン製 MF 膜（CPE 膜）である。アクリル板に直径 40mm の穴を開け、穴に CPE 膜を貼り、塩化ビニル製のモジュール支持体に貼り付けた。このような膜モジュールを 2 枚（膜モジュール A,B）、モジュール支持体の全面に CPE 膜を貼り付けた膜モジュール（膜モジュール C）を 1 枚作製した。膜モジュール A,B は XRF 及び FT-IR の分析に使用し、膜モジュール C は膜間差圧を見るために使用した。なお、有効断面積は膜モジュール A,B はそれぞれ 0.075m^2 、膜モジュール C

キーワード EPS、ファウリング、MLSS

連絡先 〒158-8857 東京都世田谷区玉堤 1-28-1 TEL03-5707-0104 E-mail:g0417010@tcu.ac.jp

は 0.15 m^2 である。また、初期の実験条件を表 1 に示す。

表 1 初期の実験条件

空気曝気量 (L/min)	10
Flux ($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$)	0.3
EPS 濃度(mg/L)	228
TOC 容積負荷量($\text{g}/(\text{L} \cdot \text{day})$)	0.06
液温($^{\circ}\text{C}$)	23.0

2.2 モジュール実験方法

最初に初期ろ過抵抗を計り、汚泥槽に膜モジュールを浸漬させ、吸引ろ過を行った。膜間差圧約 60KPa 付近でファウリングが発生したと判断し、1 日 1 回全てのモジュールを汚泥槽から引き上げ、膜モジュール A,B の膜面をスポンジで擦り洗浄した。その後、再度汚泥槽へ全ての膜モジュールを浸漬させ、吸引ろ過を行った。再びファウリングが発生したら、膜面をスポンジで洗浄し、吸引ろ過を行った。この作業を膜間差圧が改善されなくなるまで行った。膜間差圧が改善されなくなったら、膜モジュール A, B から膜を 1 枚ずつ切り取り、1 日乾燥させ XRF 及び FT-IR にて分析を行う。切り取った箇所は水中ボンドにより塞ぎ、静水槽に移した。

その後、静水槽で時間経過させる。時間経過させた膜モジュールは、ファウリング発生直後と同様に、膜モジュール A, B から膜を 1 枚ずつ切り取り、1 日乾燥させ、XRF 及び FT-IR にて分析を行う。切り取った箇所は水中ボンドにより塞ぎ、実験を続ける。膜モジュール C は静水槽に移したら、そのまま浸漬させておく。また静水槽での Flux はモジュール A,C は $0.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ に、モジュール B は $0.4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ に設定する

2.3 測定項目

測定項目は以下の 9 項目である。

- 1) 混合液浮遊物質 (MLSS) 濃度
- 2) 混合液有機性浮遊物質 (MLVSS) 濃度
- 3) 全有機炭素 (TOC) 濃度
- 4) 水温
- 5) 膜間差圧(TMP)
- 6) 粘度

7) 膜透過流速(Flux)

8) 粘性係数

9) ろ過抵抗

3. 分析方法

3.1 蛍光 X 線装置(XRF)

膜の主成分及びろ過後の膜の成分を調べるため、蛍光 X 線分析 (XRF) にて分析を行った。XRF とは、さまざまな物質の元素組成の同定に使用する分析方法の 1 つで、短時間で正確に非破壊分析を行うことができ、試料作成も必要最小限で済む。³⁾

しかし、分析結果のスペクトルは軽元素をノイズとして処理されてしまうことがあり、スペクトルのピークより判断し、補正する必要がある。

3.2 赤外分光装置 (FT-IR)

干渉型のフーリエ変換型と呼ばれる赤外分光装置 (FT-IR) にて分析する。分子の結合はそれぞれ、赤外光の波長 (波数・エネルギー) が異なる。これを利用し、透過光を分光することで得られるスペクトルの特徴や透過率から有機化合物の構造を推測することができる。スペクトルから読み取る際は、文献データなどを参照する必要がある。透過率とは特定の波長 (波数) の入射光が試料を通過する割合のことである。100% はまったく吸収しないことに対応し、0% は完全吸収に対応する。また、結合にはそれぞれ伸縮や変角などの異なった振動を持ち、その違いによりスペクトルも異なる。⁴⁾

4. 分析結果・考察

図 3 に汚泥槽でのろ過抵抗変化を示す。

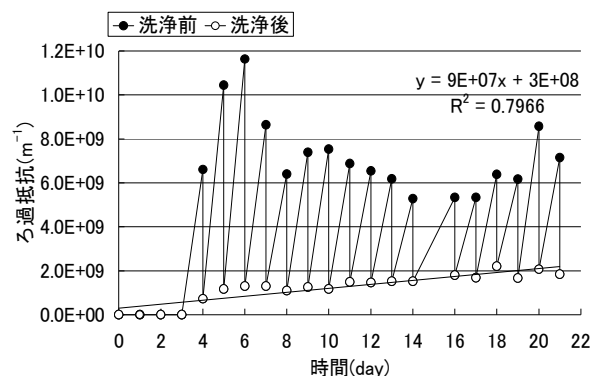


図 3 ろ過抵抗変化

図3より、ファウリングが発生したら、膜面をスポンジで擦り洗浄する作業を繰り返した結果、洗浄後のろ過抵抗が時間経過に伴い物理洗浄では改善されなくなってきた。これは堆積物が、膜細孔内に侵入したことが示唆される。また、静水槽でのろ過抵抗を図4に示す。

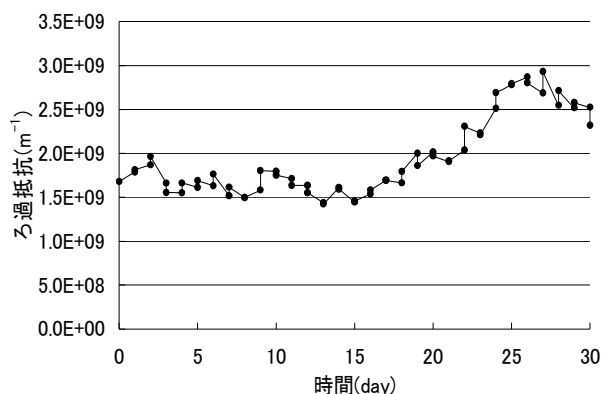


図4 静水槽でのろ過抵抗

図4より、膜間差圧は20日目までは大きな変化は見られなかったが、15日目頃から増加傾向が見られた。

4.1 XRF 分析結果

XRF の分析結果から時間経過に伴う炭素量の変化に着目していたが、膜細孔内の炭素量が微量なことや、CPE 膜の炭素含有率にばらつきがあることから、炭素量だけではの評価は困難であると判断し、酸素量での時間経過に伴う変化にも着目した。図5に炭素量、酸素量の時間変化、6に各成分の時間変化を示す。

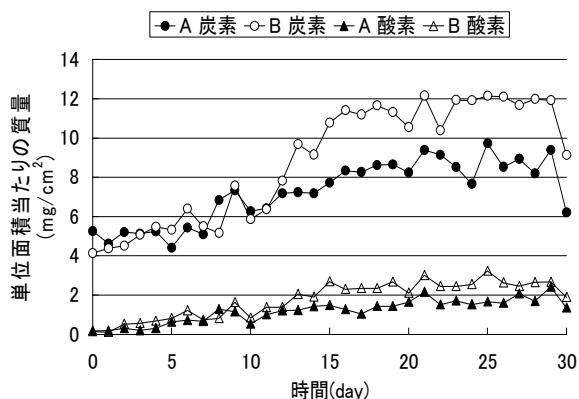


図5 炭素量、酸素量の時間経過による変化

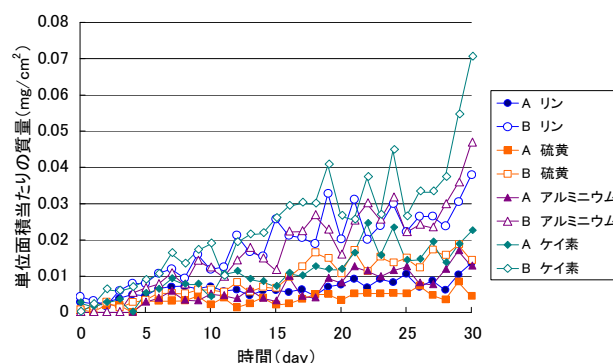


図6 各成分の時間経過による変化

図5,6より、膜モジュールA、Bにおいて全ての元素が時間経過に伴い増加傾向にある。また、Flux による影響は、Flux が高い膜モジュールBが膜モジュールAに比べ、増加量が多いことが示唆される。

4.2 FT-IR 分析結果

図7に膜モジュールAのFT-IRの分析結果を示す。

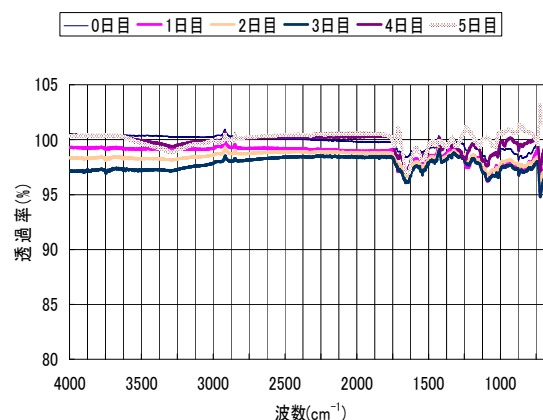


図7 スペクトル変化（膜モジュールA）

図7より、膜モジュールAにおいて、波数3300 cm⁻¹前後及び1650 cm⁻¹前後、1540 cm⁻¹前後にピークが見られた。これらはタンパク質第2級アミドの特有のピークであり、それぞれN-H結合（伸縮）、C=O結合（伸縮）、N-H結合（変角）を示す。⁵⁾タンパク質は汚泥の主成分の1つであるため、膜細孔内に汚泥が侵入したことが示唆される。FT-IRの分析は膜モジュールA,B共に30日まで行った。N-H結合（伸縮）、C=O結合（伸縮）、N-H結合（変角）の時間に伴う変化を図8,9に示す。

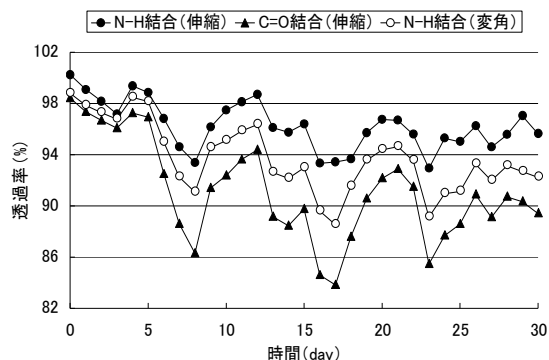


図8 各結合の時間変化 (膜モジュールA)

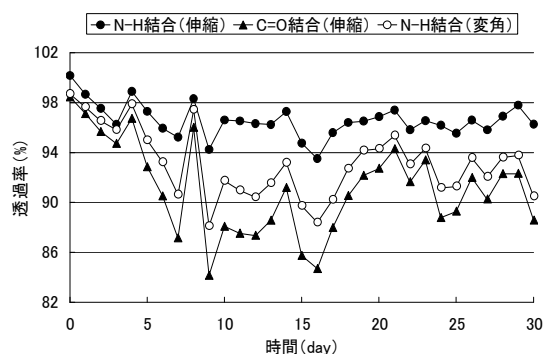


図9 各結合の時間変化 (膜モジュールB)

図8,9より、膜モジュールA,Bにおいて、N-H結合(伸縮)、C=O結合(伸縮)、N-H結合(変角)は時間経過に伴い、透過率が減少傾向にある。透過率が減少しているということはより強い反応を示しているため、タンパク質は時間経過に伴い増加していることが示唆される。

また、Fluxによる影響は、タンパク質第2級アミドのピークにおいては顕著な差は見られなかったため、Fluxの影響は微小であると判断した。

5. まとめ

ろ過直後とろ過してから時間経過させた膜の炭素含有量を着目することにより、時間経過に伴うEPSの分解作用の存在の有無及び存在するとすれば、どのような分解特性を持つのかを明らかにできるのではないかと考えた。

モジュール実験において、汚泥槽で吸引ろ過を行い、ファウリングを発生させ、物理洗浄をし、再び吸引ろ過を行う。この作業を20日間繰り返し行った結果、物理洗浄を行った直後でもろ過抵抗が改善されなくなる傾向が見られた。このことから、膜の細孔内に堆積物が侵入したことが示唆される。

静水槽に移動した後のXRFの分析結果から炭素量が微量のため酸素量にも着目した。その結果、時間経過に伴い、膜モジュールA,Bの炭素量、酸素量は増加し、FT-IRの分析結果からもタンパク質が時間経過に伴い増加した。また、ろ過抵抗も後半からではあるが増加傾向にある。よって、膜細孔内のEPSは時間経過に伴い、分解ではなく増加しているのではないかと考えられる。

6. 参考文献

- 1) H.Nagaoka, S.Yamanashi, and A.Miya(1998): Modeling of biofouling by extracellular polymers in a membrane separation activated sludge system, Wat.Sci.Tech,Vol.38,No.4-5,pp.497-504,
- 2) H.Akoh et al. Change of molecular-weight distribution of EPS attached on membrane surface in MBR,1st IWA-ASPIRE Conference & Exhibition,2005.7
- 3) パナリティカル株式会社 HP
<http://www.panalytical.jp/tech/about/xrf/01.html#02>
平成21年5月12日
- 4) 新津隆士, 海野雅史, 鍵裕之: 10年使える有機スペクトル解析 pp92-105,116 平成21年10月8日
- 5) Zhiwei Wang, Zhichao Wu, and Shujuan Tang(2008): Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor 平成21年10月8日