

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 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

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を考慮しており、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、MBR における膜細孔の EPS の時間経過に伴う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

実験に使用する汚泥は、横浜市港北区水再生センターより採取した。その後、研究室で空気曝気を行い、人工基質を与え、培養しているものである。表 1 に人工基質の組成を示す。

表 1 人工基質の組成

元素名	1L(g)	元素名	1L(g)
NH ₄ CL	5	NaHCO ₃	5
CaCl ₂	0.33	NaHPO ₄	0.52
NaCl	1	CH ₃ COONa	3
KCl	0.5	肉エキス	10
MgSO ₄	0.615	ペプトン	15

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 0.0387m³ (275mm×210mm×670mm) 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。

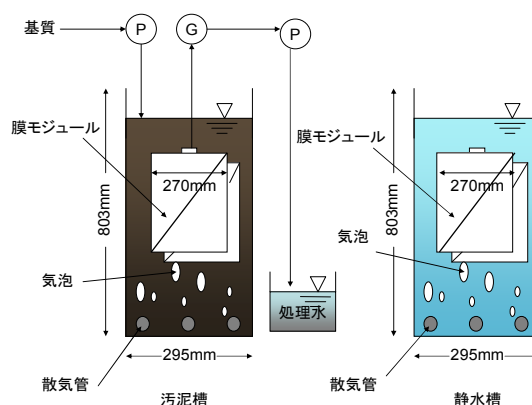


図 1 モジュール実験装置の概略

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、静水槽には水道水を入れる。両水槽に空気曝気を空気量 10L/min で行う。図 2 に膜モジュール

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 TEL03-57070104 E-mail:g0417010@tcu.ac.jp

ルの概略図、図3に分析膜を示す。

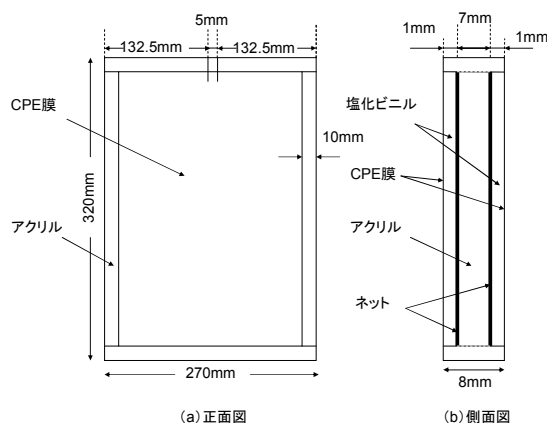


図2 膜モジュール概略図

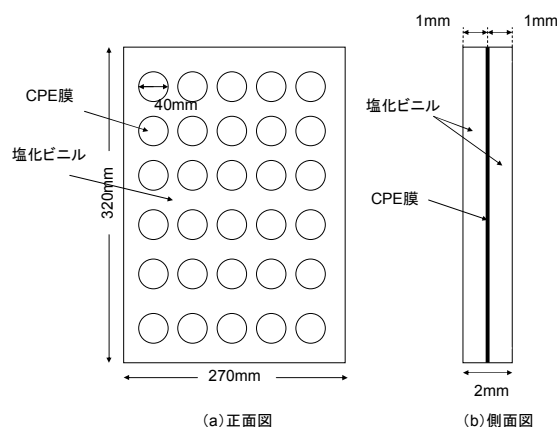


図3 分析膜

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。図2のようなアクリル製のモジュール支持体の両面に CPE 膜を全面に貼り付けた膜モジュールを4枚作製する。膜モジュールはそれぞれ膜モジュール A,B,C,D とし、有効断面積は全て 0.15 m^2 である。

実験の工程により膜モジュール A,B の両面から切り離れた CPE 膜4枚を1枚ずつ直径40mmの穴を空けたネットの板2枚で挟み分析膜を作製した。汚泥槽に浸漬させる分析膜2枚をそれぞれ分析膜 A,B とし、静水槽に浸漬させる分析膜2枚をそれぞれ分析膜 C,D とした。

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 A,B,C 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、膜モジュールの膜面

をスポンジで擦り洗浄した。洗浄後、再度汚泥槽へ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、汚泥槽に浸漬させ吸引ろ過を行った。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、汚泥槽膜 A,B 静水槽膜 C,D を作製し、それぞれ1枚ずつ、計4枚切り取り1日乾燥させ、XRF 及び FT-IR にて分析を行った。

その後、膜モジュール C、汚泥槽膜 A,B は汚泥槽に浸漬させ、新たに作製した膜モジュール D、静水槽膜 C,D は静水槽に浸漬させ時間経過させた。膜モジュール C は吸引ろ過を行った。

2日に1度、膜間差圧が改善されなくなったときと同様に、汚泥槽膜 A,B 静水槽膜 C,D からそれぞれ1枚ずつ、計4枚切り取り1日乾燥させ、XRF 及び FT-IR にて分析を行った。

また、XRF、FT-IR の分析において親水化剤の影響を考慮し、新たなブランク膜を基準に分析を改めて行った。

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⁾

炭素量は塩素を指標にし、分析結果から膜重量を膜面積で除し、単位面積当たりの膜重量(mg/mm^2)を算出し、塩素量(mg)を算出した。塩素量(mg)と分析結果から炭素量を(1)式のように算出した。なお、炭素増加量は(1)式か

ら得た炭素含有量からブランクの炭素量を引き、求めた。
他の元素も同様に算出した。

$$\frac{C_{wt\%}}{Cl_{wt\%}} \times Cl = C \quad (1)$$

$C_{wt\%}$: 分析膜中の炭素重量割合 (wt%)

$Cl_{wt\%}$: 分析膜中の塩素重量割合 (wt%)

Cl : 塩素量(mg) C : 炭素量(mg)

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。⁴⁾

4. 分析結果

図4に膜間差圧変化を示し、図5に分析膜Aの成分量、図6に分析膜Bの成分量、図7に分析膜Cの成分量、図8に分析膜Dの成分量、図9に分析膜Aの0日目から19日目のスペクトル変化、図10に分析膜Aの23日目から43日目のスペクトル変化を示す。

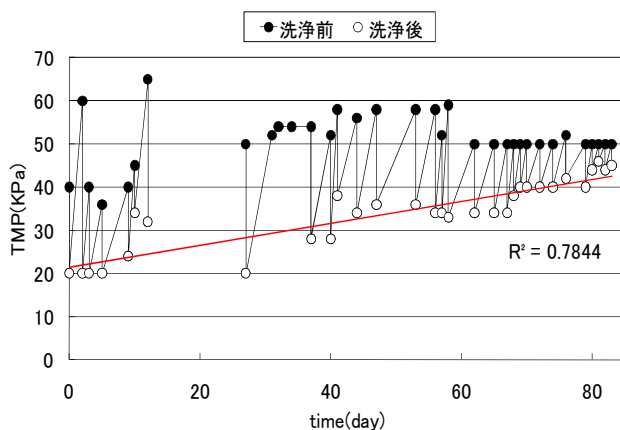


図4 膜間差圧変化

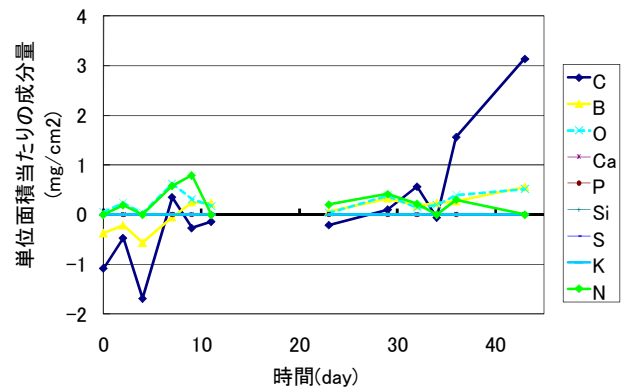


図5 分析膜A

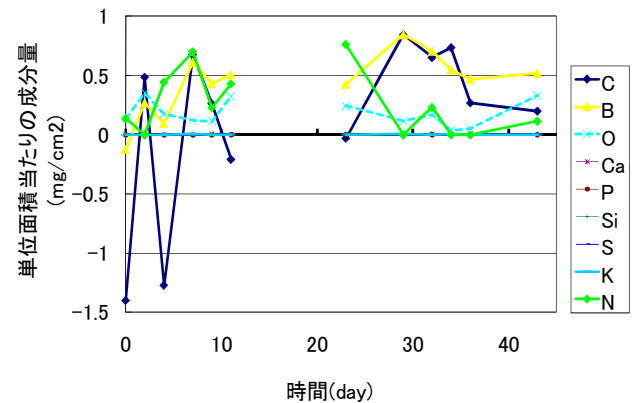


図6 分析膜B

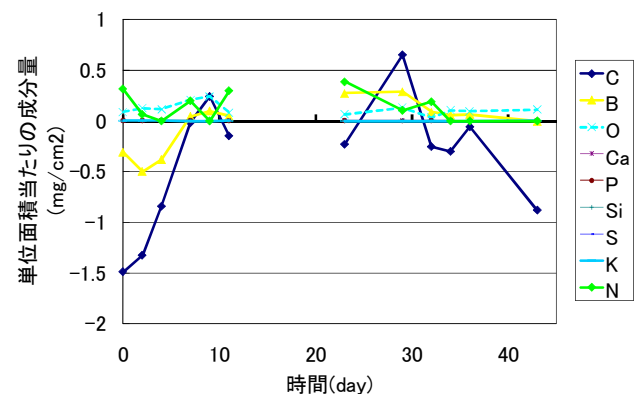


図7 分析膜C

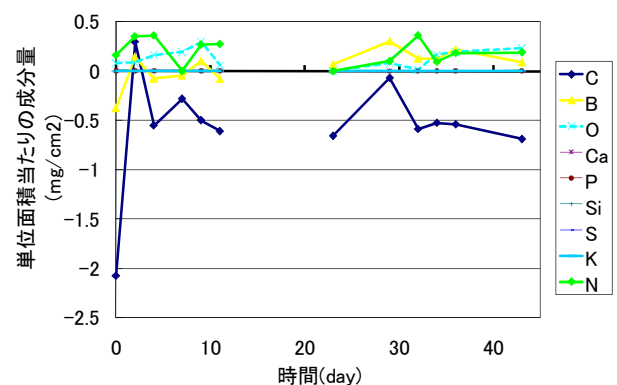


図8 分析膜D

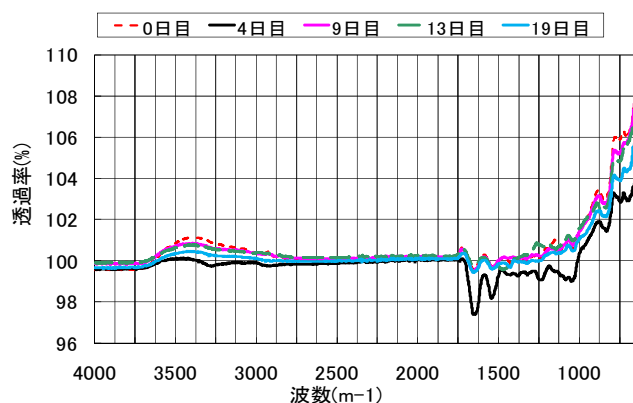


図9 分析膜 A のスペクトル変化
(0日目～19日目)

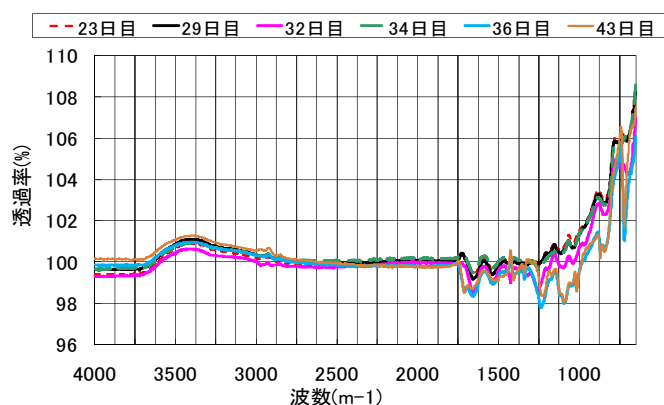


図10 分析膜 A のスペクトル変化
(23日目～43日目)

図4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、洗浄後の膜間差圧が物理洗浄では改善されなくなっていることが分かる。

図5,6,7,8より、塩素を指標にし、各成分を算出した結果、分析膜A,B,Dにおいて、炭素が増加傾向を示した。

図9,10より、分析膜Aにおいて、波数 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C=O結合(伸縮)、N-H結合(変角)を示す。⁵⁾また、糖類・多糖類に特有の波数 1045 cm^{-1} 前後のピークも見られた。分析膜B,C,Dも同様に推移していた。

5. 考察・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。

図4より、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。この作業を繰り返し行った結果、物理洗浄を行った直後でも膜間差圧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。

図5,6,7,8より、分析膜A,B,Dにおいて、炭素が増加傾向を示したが他の元素には大きな変化が見られなかった。また、汚泥槽と静水槽による違いも見られなかった。

図9,10より、タンパク質第2級アミドの特有のピークと糖類・多糖類に特有のピークが見られた。タンパク質、糖類・多糖類は汚泥の主成分の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。

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