

(21) 膜分離活性汚泥法の処理特性

ON THE ACTIVATED SLUDGE PROCESS COMBINED WITH
MEMBRANE SEPARATION

洲上 善弘* 山本 和夫* 浅見 恵一* 松尾 友矩*

Yoshihiro FUCHIGAMI*, Kazuo YAMAMOTO*, Keiichi ASAMI* Tomonori MATSUO *

ABSTRACT; An activated sludge process using membrane units for solid-liquid separation was investigated. This system achieved more than 95% of COD removal under the large variation of experimental conditions, such as organic loading, composition of influent organic materials and the pore size of used membranes. Large molecular organic matters were accumulated in the supernatant of mixed liquor in the aeration tank: the molecular weight of the accumulated substances was estimated more than 100,000 by gelchromatogram. The compositions of effluent from different pore size membranes were almost the same. The filtration rate through membranes increased as the pore size increased in the range of molecular weight cutoff between 10,000 and 300,000 of ultrafiltration membranes. However, the filtration rate did not change with changes in the pore size over that range and dropped sharply beyond the limit value of the pore size which was estimated between 1 μm and 10 μm because of the clogging inside the membranes.

KEYWORDS; membrane separation, activated sludge process, wastewater treatment, ultrafiltration, microfiltration

1. 緒言

膜分離技術を用いた下廃水処理法は、Bemberis 等(1971)の米国での実施報告例にもあるように全酸化プロセスとしての位置づけに始まる。我が国においては、ここ10年来、ビルの雑用水再生利用における廃水処理設備として実用化され実績をあげている。その中で、従来の活性汚泥法に代表される浮遊型の生物処理法と限外ろ過膜等の膜による固液分離を組み合わせた方法(以下簡単のため膜分離活性汚泥法と呼ぶ)は、汚泥の沈降性とは全く無関係に安定した処理水質が望め本来の浮遊型生物処理法の最適化が計れること、また全酸化処理が真に可能かどうかは別にしても従来の標準活性汚泥法の水理学的滞留時間と同等あるいはそれ以下で、かつ基本的には汚泥を引き抜かないシステムとしてコンパクトで維持管理の容易な方法となり得ることが挙げられる。本法が特殊な廃水処理以外に広く適用されるには、膜分離に要するコストをいかに軽減するかが重要であり、そのためには単位面積当たりの透過水量が大きくかつ廃水処理に適した膜の選定あるいは開発等が望まれる。現在、ビルの廃水処理等で実際に使用されている膜は分画分子量1万~2万程度の限外ろ過膜であるが、それより分画分子量の大きい膜あるいはメンブレンフィルターも含め潜在的透水性性能の高い膜の適用の可能性も検討していく必要がある。

本研究は、膜分離活性汚泥法において、主に膜の種類が透水速度、処理水質に及ぼす影響を調べ、またMLSSと透水速度、水質の関係、ゲルクロマトグラフィーによる流入水から処理水への有機物組成の変化などを明らかにすることにより、本法の処理特性に関する基礎的検討を行なったものである。

* 東京大学工学部都市工学科 (Department of Urban & Sanitary Eng. Univ. of Tokyo)

2. 実験装置および実験方法

実験装置の概略を図1に示す。曝気槽の容量は2 Lであり、水位計により水位を一定に制御し、透水量に応じて流入水が供給される。曝気槽混合液はローラーポンプを用いて曝気槽と膜モジュールの間を循環させ、別のローラーポンプで吸引することにより膜透過水を得る。図2に、使用した膜モジュールの構造を示す。実験当初(実験期間Ⅰ(RunⅠ))は上部より釣り下げたマグネットをマグネチックスターラーにより回転させてモジュール内を攪拌し、下部の膜を通して透過水を得るタイプ1のモジュールを使用した。装置の構造上の問題でトラブルが多かったためその後マグネットを下部で自由に回転させその上部に膜をドーナツ状に設置したタイプ2のモジュールを使用した(実験期間Ⅱ,Ⅲ(RunⅡ,Ⅲ))。なお、スターラーの回転数を一定にした場合、透水速度に対するタイプ1、タイプ2のモジュールによる違いは認められなかった。

このモジュールを5～6個並列に設置し、それぞれに表1に示す異種あるいは同種の平膜を用いて実験を行なった。使用した膜の種類(T社製 UF-10,30,50,300,1000,3000,N社製 UF-20,MF-0.2,1.0,M社製 MF-0.1(MF-10))は、限外ろ過膜(UF膜)から精密ろ過膜(MF膜)まで広範囲にわたっている。MF-0.1は、膜表面の平均孔径が $0.1\mu\text{m}$ で裏面にかけて孔径が100倍程度大きくなる非対称な膜である。MF-0.1を裏表逆にして使用したものをここではMF-10とした。膜の洗浄は、スターラー不調などのトラブルが起きてモジュールに汚泥が詰まり膜面に汚泥が付着した場合のみ行なった。洗浄においては薬剤は使用せず、水道水による膜面の洗浄のみで逆洗は行なわなかった。膜の交換は、膜面が傷ついた場合、

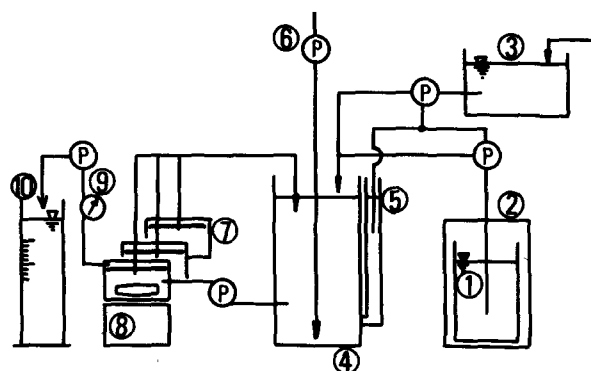


Fig.1. Schematic diagram of experimental apparatus

- | | |
|-----------------|--------------------|
| 1.Feed tank | 6.Air |
| 2.Refrigerator | 7.Membrane unit |
| 3.Water tank | 8.Magnetic stirrer |
| 4.Aeration tank | 9.Pressure gauge |
| 5.Level sensor | 10.Effluent |

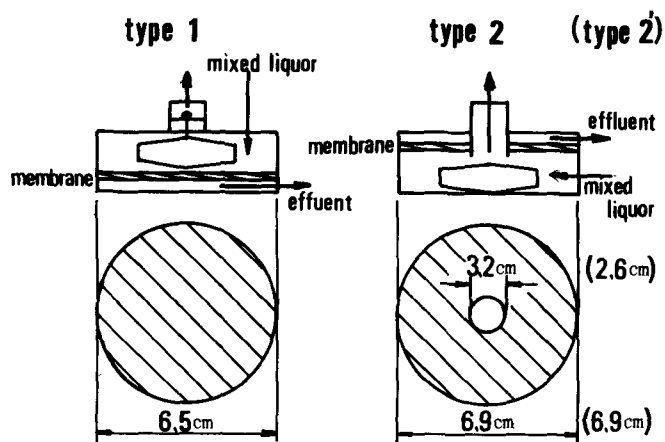


Fig.2. Schematic diagram of membrane unit
Type 1 : Run I (area of membrane= 33.2cm^2)
Type 2 : Run II (area of membrane= 29.4cm^2)
Type 2' : Run III (area of membrane= 32.1cm^2)

Table 1. Membrane characteristics

	material	nominal cutoff of molecular weight
UF-10	polysulfone	10,000
UF-20	polyolefine	20,000
UF-30	polysulfone	30,000
UF-50	polysulfone	50,000
UF-300	polysulfone	300,000
UF-1000	polysulfone	1,000,000
UF-3000	polysulfone	3,000,000
		pore size
MF-0.1	polysulfone	$0.1\mu\text{m}$
MF-0.2	polytetrafluoroethylen	$0.2\mu\text{m}$
MF-0.1	polytetrafluoroethylen	$1.0\mu\text{m}$
MF-10	polysulfone	($10\mu\text{m}$)

あるいは実験の設定条件の変更の際

Table 2. Composition of synthetic wastewater

	(Run I, II)	(Run III)
Glucose	160~640 mg/L	Glucose 100 mg/L
KH ₂ PO ₄	16~ 64 mg/L	Pepton 100 mg/L
NH ₄ Cl	64~256 mg/L	Yeast extract 10 mg/L
NaHCO ₃	180~720 mg/L	KH ₂ PO ₄ 16 mg/L
MgSO ₄ ·7H ₂ O	20~ 80 mg/L	NH ₄ Cl 64 mg/L
MnSO ₄ ·7H ₂ O	1.8~7.4 mg/L	MgSO ₄ ·7H ₂ O 20 mg/L
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.1~0.4 mg/L	MnSO ₄ ·4H ₂ O 1.8 mg/L
CaCl ₂ ·2H ₂ O	2~ 8 mg/L	FeCl ₃ ·6H ₂ O 0.1 mg/L
		CaCl ₂ ·2H ₂ O 2 mg/L

曝気槽流入水の基質組成を表2に示す。実験期間Ⅰ、Ⅱにおいてはグルコースを有機源とした基質組成のものを用いた。基質タンクより一定量の基質を連続的に注入する方法をとったため、全体の透過水量との差の不足分だけ水道水が補給され流入基質に対する水道水による希釈倍率が変化した。基質負荷量を段階的に変えたことと、以上の理由により表2のような流入基質組成の範囲となった。実験期間Ⅲにおいては、グルコース、ペプトンを主体とした基質組成のものを用い、またその注入方法として基質と希釈水道水の流量比を一定に保ち、流入基質濃度が一定になるようにした。

note: There was a experimental series without of addition of soldium bicarbonate in Run I.

以上のような実験装置を20℃の恒温室内に設置し、膜モジュール内のスターラー回転数を1200rpmとした一定の攪拌条件の下で実験を行なった。

3. 測定項目及び方法

曝気槽流入水、曝気槽内上澄水、膜透過処理水の水質について重クロム酸カリウムCOD、総有機炭素(TOC)の他にゲルクロマトグラフィーによる分子量分布を測定した。ゲルは市販のセファデックスG15を用い、内径1.5cmのガラス製カラムに充填しゲル床容積約150mlとして、溶離液には蒸留水を使用した。また試料分画の前後で、0.1Mアンモニア水を用いてゲルを洗浄し吸着性物質を除去した。試料はそのままあるいはロータリーエバポレーターで適当な倍率に濃縮し、ゲル床上部に数ml添加し、自然流下により溶出させた。溶出されたものをフラクションコレクターで一定量ずつ分取し、各々のTOCを測定し、ゲルクロマトグラムを作成した。実験期間Ⅲの曝気槽内上澄水についてはセファデックスG100を用いての分画も行なった。

曝気槽内のMLSSについては、サンプリングによる汚泥引抜量をできるだけ少量に抑え、SRTは200日以上となるようにした。また各膜について透水速度と吸引圧を測定した。膜モジュールの内圧はほぼ大気圧に解放されており、吸引圧により膜の表裏の差圧を表わすことができる。

4. 実験結果と考察

実験期間Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、を通じ、流入水COD濃度は200~700mg/ℓ、COD容積負荷は1~45kgCOD/m³·day、F/M比は0.08~0.25kgCOD^{applied}/kgMLSS·day、滞留時間は4~7時間、pHは3.5~7.4、MLSSは3,000~28,000mg/ℓ、MLVSS/MLSSは0.89~0.95、水温は21~28℃の範囲であり、処理水質はCODで1から23mg/ℓ、システム全体のCOD除去率は95~99%であった。

4. 1 MLSSと曝気槽内上澄水の水質の変化、槽内上澄水の水質と処理水質の関係、MLSSと透水速度の関係

図3にMLSSと槽内上澄水のCOD、処理水のCODの経日変化の例を示す。MLSSの変化はその時の流入水COD、滞留時間など負荷条件によって左右された。図3に示した例は膜洗浄直後のもので、はじめは透水速度が大きく、初日の滞留時間は1.7時間、COD容積負荷は3.9kgCOD/m³·dayと高負荷であったためにMLSSが増加した。しかし日数の経過とともに透水速度が低下し、25日目には滞留時間は3.2時間、COD容積負荷は2.0kgCOD/m³·dayと負荷も減少し、MLSSは33日目には29,000mg/ℓを超えてからは減少

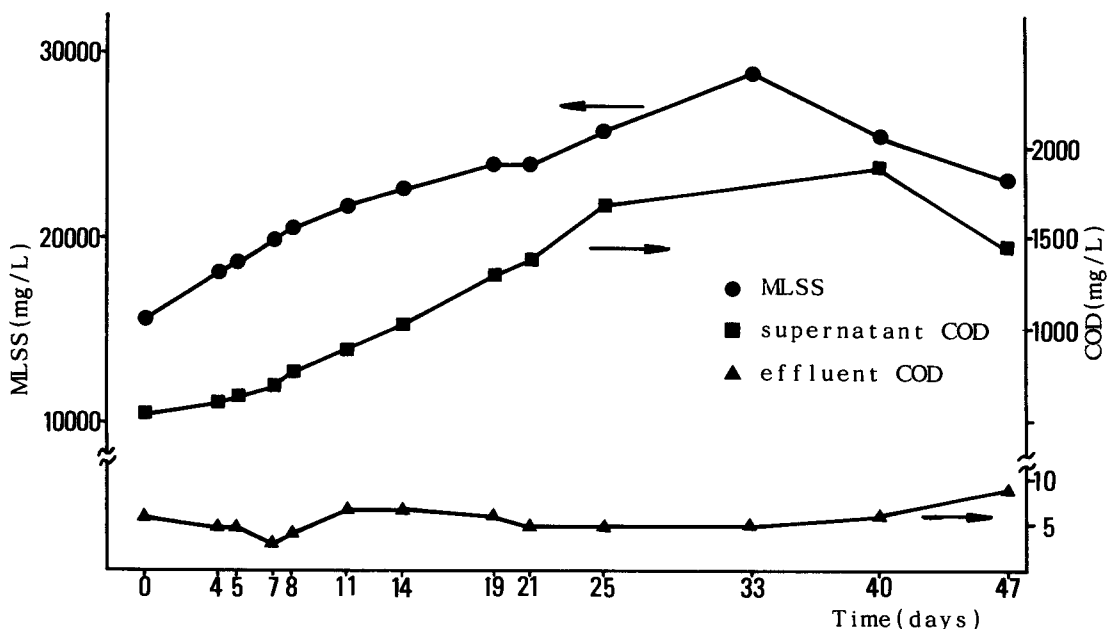


Fig.3. MLSS, supernatant COD and effluent COD (Run III)

した。またこの期間中の溶存酸素量はほぼ $0\text{mg}/\ell$ であった。この図より MLSS の増加に伴って槽内上澄水の COD も高くなっていることが示されているが、それにも関わらず処理水の COD は安定している。膜によって生物フロックの流出は完全に阻止されるとともに、溶解性の有機物もまた膜によって流出をある程度阻止され槽内に蓄積していると考えられる。また MLSS の減少とともに槽内上澄水の COD も減少している。図 4 は実験期間Ⅲの期間中に基質の流入をストップさせ、処理水として系外に出た量だけ水道水のみを供給して運転したときの MLSS と槽内上澄水の COD の変化を示したものである。この図より、MLSS の減少とともに槽内上澄水の COD も減少し、槽内に蓄積している溶解性有機物の分解が行なわれていることを示している。従って基質が流入して MLSS が増加あるいは安定している時も槽内の蓄積物質は蓄積されつつ、かつ同時に分解されていることが考えられる。図 5 に実験期間を通しての槽内上澄水の COD と処理水の COD の関係を示す。槽内混合液が膜によって固液分離され処理水が得られることから、槽内混合液のうち、溶解性有機物を含んだ上澄水は処理水の水質に直接影響を与えることが十分考えられるが、図 5 でも槽内上澄水水の COD に関わらず処理水の COD は比較的 low 安定しており、上澄水に含まれる溶解性有機物のほとんどが膜によって流出を阻止されていると考えられる。図 6 は同種の膜 UF-1000 について MLSS と透水速度の関係を示したものである。Li 等 (1984) は汚泥の生物濃度が高いほど膜透過流束は小さくなり、透水速度が小さくなることを示しているが、今回の実験の範囲では透水速度と MLSS に有意な関係はみられなかった。

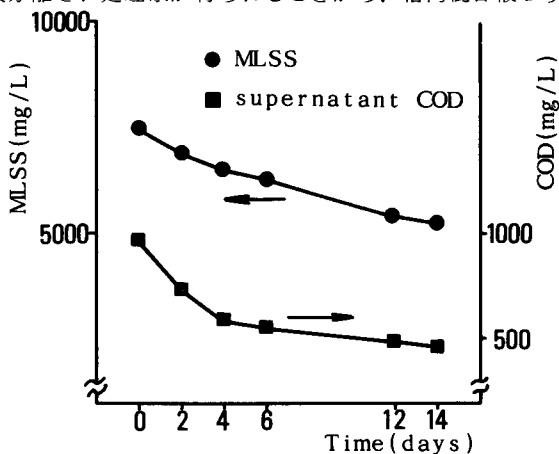


Fig.4. Course of MLSS and supernatant COD decrease with no substrate feed

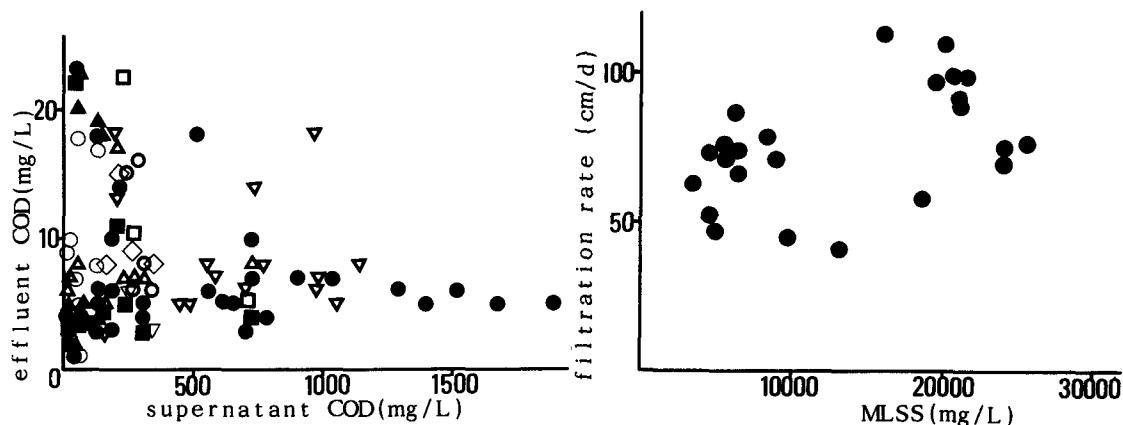


Fig.5. Relationship between supernatant COD and effluent COD (Run I,II, and III) Fig.6. Relationship between MLSS and filtration rate of UF-1000 (Run I,II and III)
 ▲:UF-10, ▲:UF-20, □:UF-30, ■:UF-50, ○:UF-300●:UF-1000,◇:UF-3000,▼:MF-0.1, ○:MF-0.2, ▽:MF-1.0

4. 2 流入水、槽内上澄水、各膜の処理水のゲルクロマトグラム

MLSSと槽内上澄水のCODの関係、槽内上澄水のCODと処理水のCODの関係から、槽内上澄水に溶解性有機物が蓄積していることがわかった。そこで、流入水から処理水への有機物組成の変化をゲルクロマトグラフィーで調べてみた。図7(a)~(e)に流入水内の有機物とした期間Ⅰ、Ⅱ、における槽内上澄水、各膜の処理水のゲルクロマトグラムの例を示す。ここで用いたゲルG15は分子量1500以下の物質を分画することができる。ここで

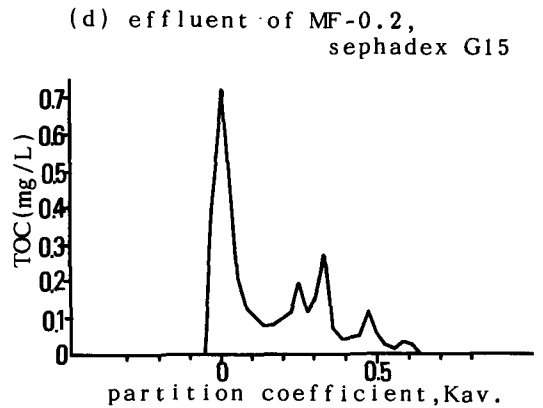
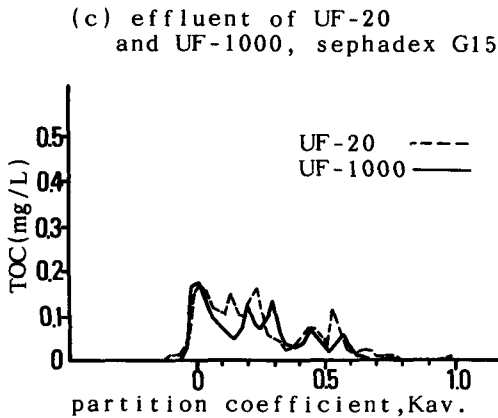
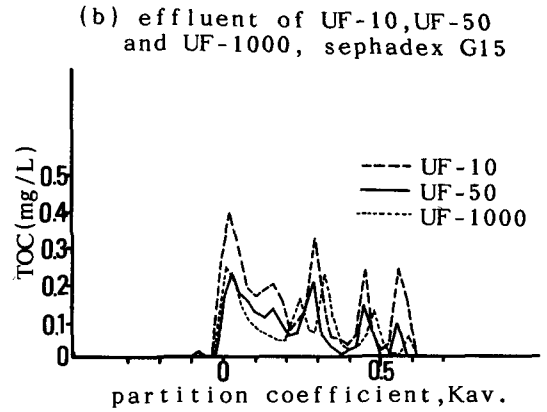
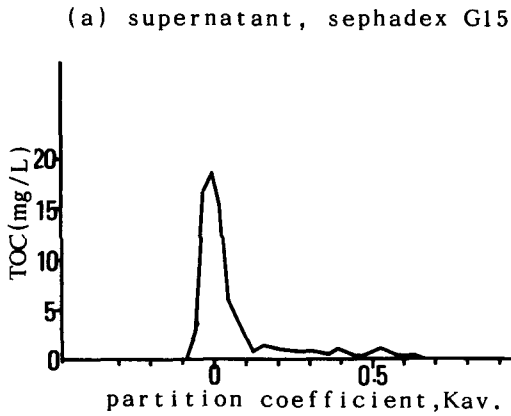
$$K_{av} = \frac{(V_e - V_o)}{(V_t - V_o)}$$

V_e : 溶出容量

V_o : 排除容量 (ゲル粒子外の溶媒容量)

V_t : ゲルベッド容量

で定義される分配係数 K_{av} を用いると、 K_{av} が小さいほど分子量が大きいことを示している。分子量が180のグルコースは $K_{av} = 0.5$ の位置であり、槽内上澄水のゲルクロマトグラムではグルコースのピークは完全に消失し、分子量1500以上の物質が多く存在していることがわかる。このように曝気槽内の上澄水中には高分子物質が蓄積し、それによってCODが高くなっていることがわかる。各膜の処理水のゲルクロマトグラムでは、膜を透過することによって槽内上澄水中に多く存在した分子量1500以上の物質が大きく除去されていることがわかる。また材質の違いUF-20も他の膜と違いはみられない。他の膜と比べて孔径が大きいMF-0.2では高分子物質が他の膜に比べて若干多く含まれているが、全体の水質としてはその差は僅かである。またUF-300A, UF-300Bは、それぞれ膜の使用日数が124日と8日と違い、膜の透過特性が使用日数によって変化していることが示されている。UF-10, UF-20, UF-50, UF-300, UF-1000は、それぞれ分画分子量が1万、2万、5万、30万、100万と大きく異なるが、各膜の処理水の有機成分組成にはほとんど違いはあらわれない。図8(a)~(c)は、流入水にグルコース、ペプトン、酵母エキスを含む期間Ⅲにおける、流入水、槽内上澄水及び各膜の処理水のゲルクロマトグラムの例である。流入水中は $K_{av} = 0$ にピークがでてくる分子量1500以上の物質はほとんど存在しないことがわかる。槽内上澄水については、分子量4,000から100,000の物質を分画できるG100を使用した。このG100によるゲルクロマトグラムは $K_{av} = 0$ の分子量100,000以上の物質がほとんどであることを示しているばかりでなく、 $K_{av} = 1$ 付近の分子量4,000以下の物質も存在するこ



とを示している。図 7 (a)における槽内上澄水の G15によるゲルクロマトグラムにおいてもいえることだが、槽内上澄水の試料はゲルクロマトグラフィーを行なうにあたって濃縮していないため低分子側の測定精度が悪く、低分子物質が実際どの程度含まれているのかを正確に定量することはできなかった。従って、各処理水のゲルクロマトグラムに大きな違いが認められないのは槽内上澄水中の低分子側の物質はどの膜も透過しているためとも考えられる。しかし槽内上澄水は、MLSSの変化によってCODが敏感に変化するなど有機物組成も常に変化していると考えられ、実際図 7 (e)では、使用日数の違う膜では古い膜の方が低分子物質の流出をより阻止していることも示しており、膜の分画分子量の違いに関わらず低分子物質の流出が阻止されている可能性もある。

(e) effluent of UF-300A and UF-300B, sephadex G15

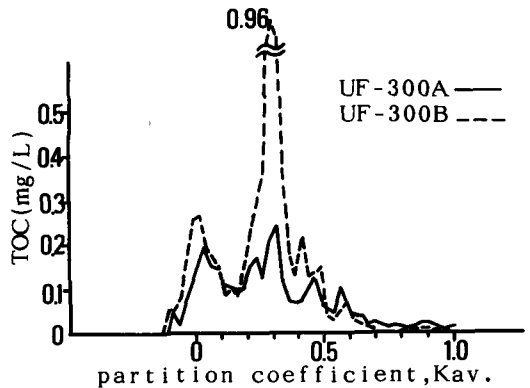
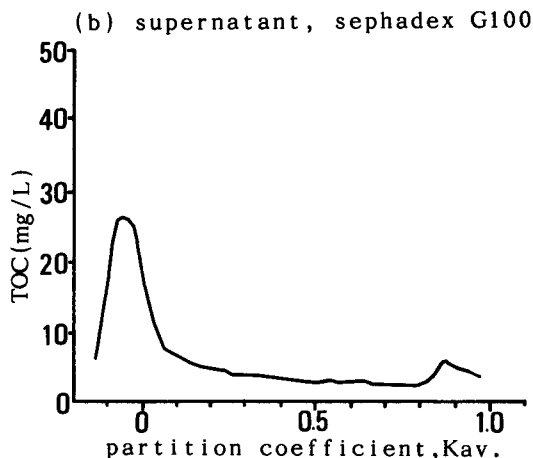
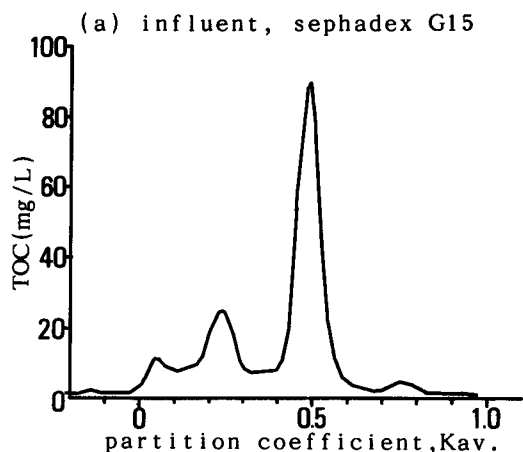


Fig.7. Gelchromatogram(Run I and II)



4. 3 透水速度と差圧の経日変化

図9、10に新しい膜をモジュールに設置したのちの透水速度と差圧の経日変化の例を示す。膜はすべて同じ種類でMF-0.1である。この期間内のMLSSは5100~8100mg/lの範囲であった。途中で5個のモジュールのうち1つがスターラー不調のために透水速度が大きく落ちているが、残りのモジュールの透水速度はほぼ同じ変化を示した。新しい膜の設置後は1m/d程度の透水速度が得られたが、5日後には約半分の50cm/d程度に減少している。その後は透水速度の変化は小さく、安定期と考えられる。膜の設置から20日後にモジュールを開け、膜面を水道水で洗浄したところ、透水速度は新しい膜の75%程度にまで回復した。膜の洗浄後8日目に吸引用ローラーポンプのチューブが破損したために一時的に透水速度が小さくなっているが、新しい膜では設置後5日間で透水速度が大きく減少しているのに比べ、膜洗浄後の透水速度の減少の仕方は緩やかである。差圧の値はモジュールごとにばらついているが、各モジュールにおいては透水速度の変化に関わらず差圧は安定している。このような膜設置直後の透水速度変化期では、透水速度の減少は膜面の濃度分極やゲル層形成によると考えられるが差圧の変化には直接結び付いてはいない。

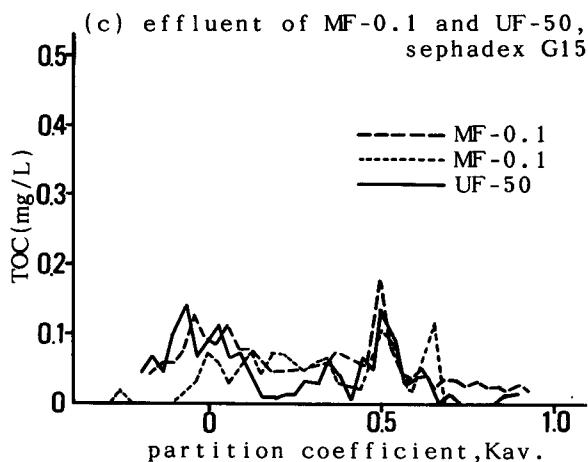


Fig.8. Gelchromatogram(Run III)

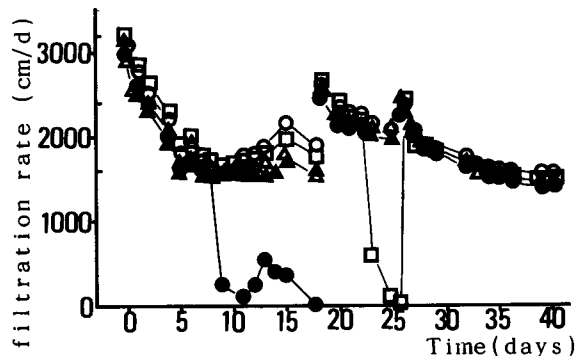


Fig.9. Changes of filtration rate (Run III)

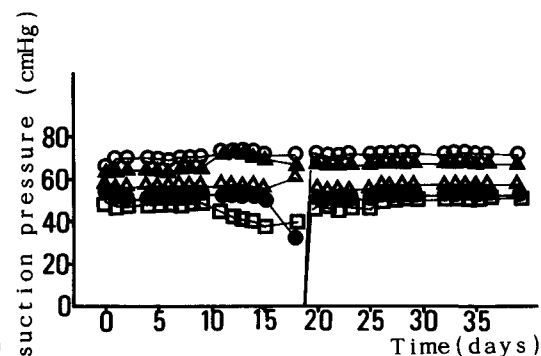
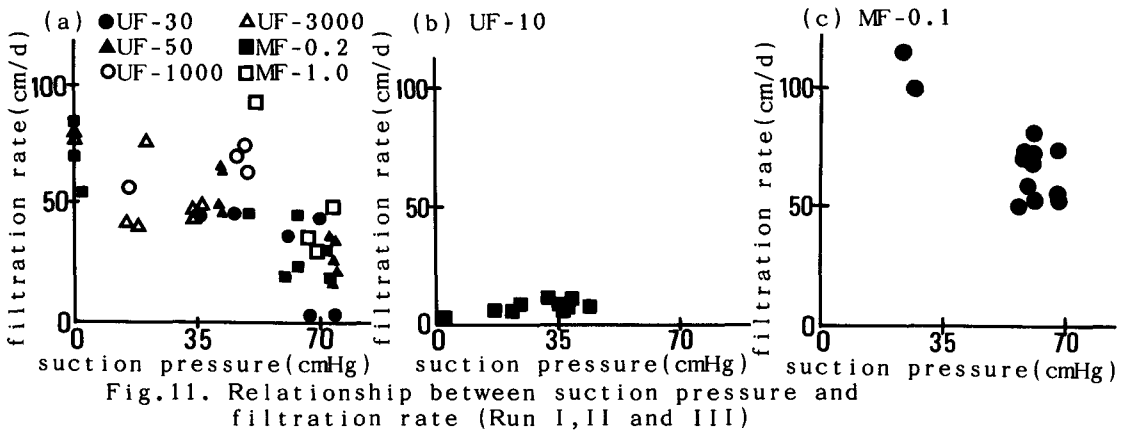


Fig.10. Changes of suction pressure (Run III)

4. 4 差圧と平均的透水速度の関係

図11(a)(b)(c)に各膜の差圧と平均的な透水速度の関係を示す。ここで用いたデータは、膜使用開始初期やトラブルのあった時期を除き、透水速度が安定している期間中の透水速度と差圧の平均をとったものである。例えば図10の膜設置後6日目から膜洗浄前までのような期間である。この実験装置では、差圧をコントロールするのではなく、すべての膜を同じローラーポンプで同じ吸引力で吸引するため、各膜の状態によって膜の表と裏の差圧が決定される。ここではほとんどの膜が図11(a)のように、差圧が大きいような状態では透水速度が小さくなっている。差圧が膜の目詰まりの程度の指標となっていることがわかる。しかしUF-10は図11(b)のように常に透水速度が小さく、差圧は40 cmHg程度までしか上がっていない。これは膜自体の透水性能が小さいために、膜透過側で透過水が低圧のために気化し、その気相の占める割合が大きくて差圧が上がらないと考えられる。しかし同じように分画分子量の小さいUF-30は差圧が70 cmHg程度まで上がっており、膜面のゲル層の形成の仕方や膜の閉塞などについてUF-10から30の範囲で微妙に変化していることが考えられる。しかし明確な原因については今後の検討課題である。またMF-0.1は図11(c)のように差圧が70 cmHg程度まで大きくなっても他の膜に比べ大きな透水速度を維持している。これはMF-0.1の膜の構造が他の膜と違っていることに起因すると考えられる。



4. 5 膜の種類と透水速度の関係

図12に膜の種類と透水速度の関係を示す。ここにおけるデータも透水速度が安定している期間中の透水速度の平均をとったものである。透水速度の値が大きくばらついているのは様々な条件が直接、間接に影響を与えているためと考えられるが、そのばらつきの中でも明確な傾向が認められる。すなわちUF-10(分画分子量10,000)からUF-300(分画分子量300,000)の範囲では、分画分子量が大きくなるに従って透水速度も大きくなるが、UF-300より分画分子量が大きくなると透水速度はほぼ一定となっている。しかしさらに表面孔径の大きいMF-10では透水速度は大きく低下している。これはMF-10が非対称な膜MF-0.1を裏表逆にして使用したものであり、テーバーがついているための閉塞と考えられる。また他の膜は膜面の洗浄によって透水速度が回復するが、MF-10は回復せず膜の中に詰まっていると考えられる。テーバーがついていない膜であっても表面孔径が10 μ m程度であれば膜の中に詰まる可能性は高く、使用可能な膜の孔径には限界があると考えられる。

4. 6 膜の種類と水質の関係

図13の(a)に膜の種類と水質の関係、(b)に膜を透過することによるCOD除去率、すなわち槽内上澄水から膜透過水へのCOD除去率を示した。膜透過処理水の水質はどの分画分子量の膜も平均でCOD 10mg/l程度である。槽内上澄水のCODは、16~1300mg/lの範囲であり、上澄水のCODが低かったことによりCOD除去率が低い場合があるが、ほぼ90%以上のCOD除去率を示している。従って図5でも示しているように、処理水のCODは膜の種類、槽内上澄水のCODの値にほとんど関係ない。

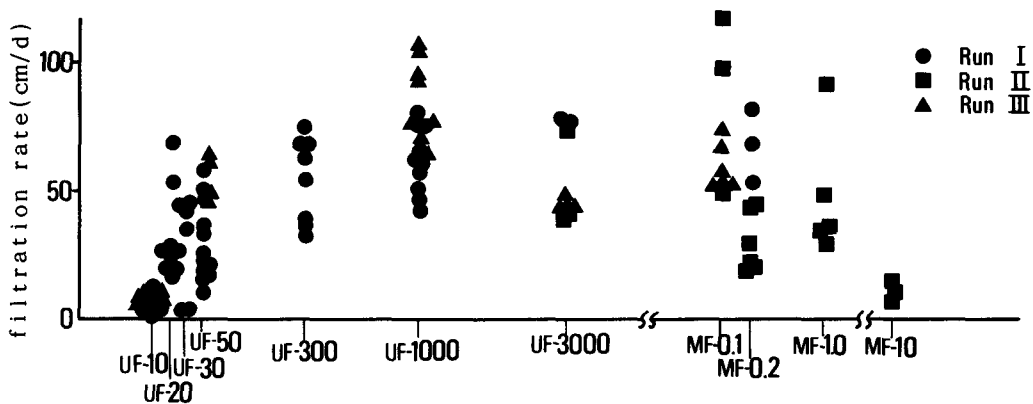


Fig.12. Relationship between pore size of membrane and filtration rate (Run I,II and III)

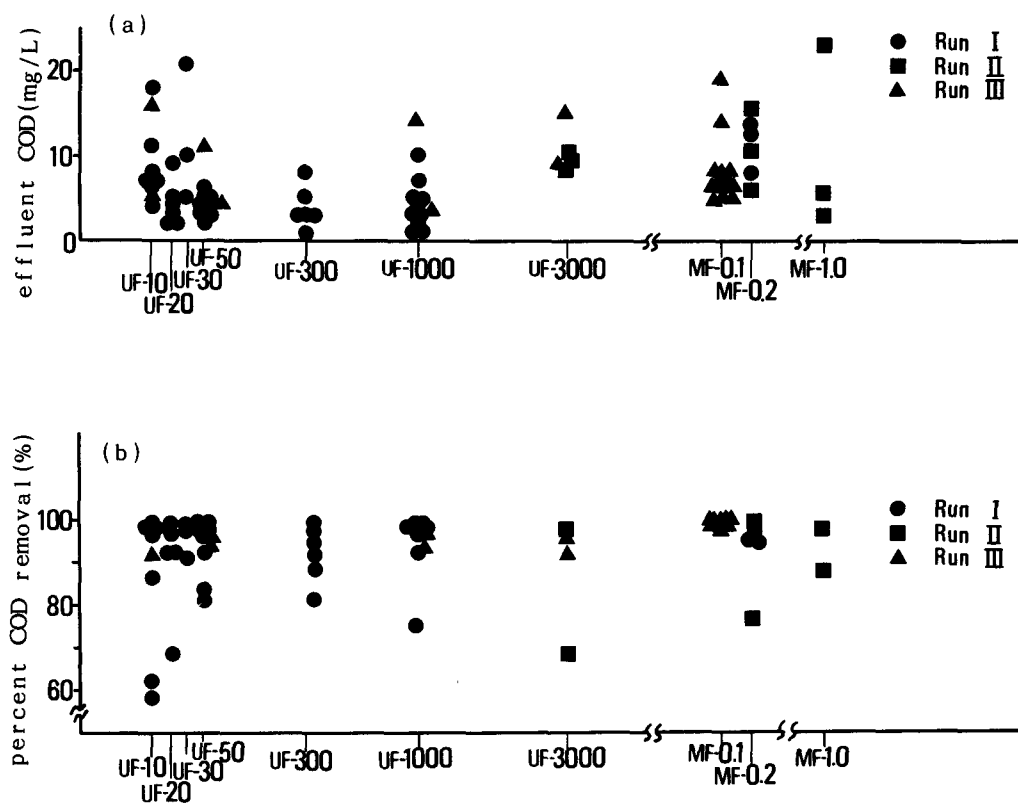


Fig.13. Relationships between effluent COD, percent COD removal and pore size of membrane (Run I,II and III)

5. 結論

膜の種類が透水速度、処理水質に及ぼす影響を中心に、MLSSと透水速度、水質の関係、ゲルクロマトグラフィーによる有機物組成の変化について調べ、以下のような結論を得た。

- ・流入水組成、負荷、pH、MLSSの大きな変動に関わらず、システム全体のCOD除去率は95~99%の範囲であった。このことにより、この膜分離活性汚泥法は負荷変動をはじめとする種々の環境変動に強い処理方法であると考えられる。

- ・MLSSの増加に伴って槽内上澄水のCODも増加し溶解性有機物の蓄積がみられた。また槽内上澄水のCODにほとんど関係なく処理水のCODは低く安定しており、高分子物質は膜によって流出が阻止され槽内上澄水中に蓄積していると考えられる。

- ・ゲルクロマトグラフィーにより、槽内の蓄積物質の大部分は分子量10万以上の物質であることがわかった。また膜の分画分子量あるいは孔径の違いにより処理水の有機成分組成にほとんど違いはあらわれなかった。

- ・MLSSと透水速度にはこの実験の範囲では有意な関係は認められなかった。

- ・膜の表と裏の差圧と透水速度には一般に負の相関が認められた。しかしUF-10は透水速度が常に小さく差圧も40cmHg程度までしか上がらなかった。これは膜透過側で気泡化が起きているためと考えられる。

- ・膜の種類と透水速度、水質の関係は、分画分子量1万~30万の範囲では分画分子量が大きいほど透水速度も大きくなるが、それ以上ではほぼ一定となり、さらに表面孔径が大きくなりある限界を超えると膜の中で目詰まりが起きて、逆に透水速度は低下する。処理水質は膜の分画分子量あるいは孔径とほとんど関係なく平均でCOD 10mg/l程度であった。

以上のように、現在廃水処理において実用化されている限外ろ過膜よりもさらに分画分子量あるいは孔径の大きい膜を適用することにより、処理水質を維持しつつ高い透水性能を得る可能性が指摘できる。今後は膜自体よりも膜モジュールの構造や膜面の洗浄に関わる物理的因子、また今回は明らかにならなかったが、流入水質の組成や負荷、それに伴う曝気槽内の生物濃度、生物相といった生物的因子の処理特性に対する影響をさらに解明していく必要がある。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費（試験研究）の補助を受けて行ったものである。

6. 参考文献

- 1) Ivars Bemberis et al. "MEMBRANE SEWAGE TREATMENT SYSTEM-POTENTIAL FOR COMPLETE WASTEWATER TREATMENT" 1971 Winter Meeting American Society of Agricultural Engineers, Chicago, Illinois, December 10, 1971 Paper No. 71-878
- 2) A. Li, D. Kothari, and J. J. Corrado "APPLICATION OF MEMBRANE ANAEROBIC REACTOR SYSTEM FOR THE TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATERS" 39th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, Indiana, May 1984