

(6) 下水処理における平膜クロスフロー濾過に関わる諸因子の検討

FACTORS AFFECTING CROSS-FLOW MICROFILTRATION IN WASTEWATER TREATMENT

浦瀬太郎* 山本和夫*

Taro URASE* Kazuo YAMAMOTO*

ABSTRACT; The characteristics of the cross-flow filtration of polymer suspensions, municipal wastewater and activated sludge were investigated using microfiltration membranes and ultrafiltration membranes. The flux decline was explained by a gel-layer model in which scouring effect at membrane surface was considered. Physical meanings of the parameters in this model were examined by experiments on various conditions. The observed specific filtration resistance implied that the gel-layer consisted of smaller particles than those in the bulk of municipal wastewater and mixed liquor of activated sludge. By adding polymer particles to the activated sludge steady-state flux was not increased but the rate of flux decline was decreased. These phenomena were explained by changes in the structure of the gel-layer.

KEYWORDS; membrane separation, wastewater treatment, cross-flow filtration, gel-layer model, microfiltration

1. はじめに

膜分離技術の水処理分野での応用は、ビル中水道システム、し尿処理などについてはすでに実用に供されている。特に、バイオリアクターとの組合せで膜分離技術が採用されることが多く、好気性処理との組合せ、嫌気性処理との組合せの双方について研究が盛んである。

一方、微生物懸濁液の精密濾過についての理論的研究も行われているが、未だに定説となる理論が打ち出されていないのが現状である¹⁾。フラックスの律速要因を膜面での微生物懸濁液の濃縮による浸透圧で説明できるほど浸透圧は大きくならないという点で浸透圧モデルは適用できない。また、粒子サイズが高分子タンパク質よりもかなり大きい菌体領域では、クロスフロー効果は単純な拡散現象では説明できないことから、濃度分極モデルは適用できない。ケーキ濾過などの古典的な濾過理論は、そのままの形では全量濾過の考え方が強すぎて、クロスフローの濾過現象を的確に表現していない。現在の膜分離装置は、クロスフロー濾過の場合2[m/sec]程度の膜面流速と80-200[kPa]程度の操作圧力で運転されているが、微生物懸濁液の精密濾過に関する理論的研究が進めば、操作条件を適正化することができ膜分離の水処理分野での応用が一層進むと思われる。

Chudacekら²⁾は、かき取り効果を加味した膜面ケーキ層の抵抗モデルでフラックスの減少過程を説明しているが、かき取り効果は、理論的にはではなく実験的に求めている。本研究ではアクリル粒子懸濁液、生下水、活性汚泥懸濁液、アクリル粒子添加活性汚泥懸濁液について平膜クロスフローの実験を行い、濾過抵抗モデルとして、かき取り効果を加味したゲル層モデルの適用を試み、懸濁液の種類および濾過条件がモデルのパ

*東京大学都市工学科 Department of Urban Engineering, Univ. of Tokyo

ラメーターに与える影響を調べた。まず、アクリル粒子を菌体などのモデル微粒子としてその濾過特性を調べた。次に、下水の直接濾過及び活性汚泥懸濁液の濾過を行いアクリル粒子の場合と比較をした。最後に、活性汚泥懸濁液に変形圧密のない粒子を添加し、膜面ケーキ層を改質することによって、フラックスを改善できるかどうかをアクリル粒子を添加剤として用いて検討した。

2. ゲル層モデルの定式化

活性汚泥など高濃度懸濁液の精密濾過に対してのモデルとして濾過抵抗モデル³⁾を採用すると次式が得られる。

$$J = \Delta P / (\eta R) \quad (1)$$

Jは透過水量(フラックス)、 ΔP は操作圧力、Rは濾過抵抗である。 η は溶媒の粘性である。濾過抵抗を構成するものとして、本モデルでは、Fig.1に示すような4つの要素を考えた。R_mは、膜自身の濾過

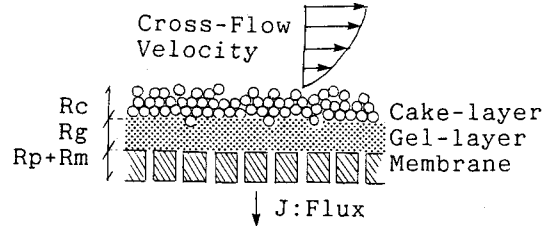


Fig.1 Resistance-in-series model for filtration.

抵抗で、膜の種類を変えなければ一定値を取る。R_pは、膜の穴内部の目詰まり抵抗である。R_gは、膜面に生成するゲル状物質の濾過抵抗であり、活性汚泥の濾過では光沢性の物質としてその存在が顕著に認められる。R_cは、膜面に蓄積する固形部分の濾過抵抗である。ケーキ層の消長は積もってくる量とかき取られる量のバランスで決まってくることからR_cは次式のように記述できる。

$$dR_c/dt = k_1 \cdot (C_b \cdot J - k_2) \quad \text{ただし } R_c \geq 0 \quad (2)$$

C_bは、バルク(主流側)の粒子濃度、tは時間である。k₁は、ケーキ層比抵抗値で、フラックスの減少速度を決めるパラメーターである。k₁はKozeny-Carmanの式から(3)式で示されるようにケーキ層の空隙率と粒子径の関数であると考えられる。

$$k_1 = 180 \cdot (1 - \varepsilon) / (\varepsilon^3 \rho_p d_p^2) \quad \varepsilon: \text{空隙率} \quad \rho_p: \text{粒子の比重} \quad d_p: \text{粒子径} \quad (3)$$

k₂は、クロスフローによるかき取り効果により膜面に堆積したケーキがバルクへ逆拡散していく量である。またk₂は、(2)式=0と置くと明らかなように定常状態でのフラックスを決定するパラメーターである。

濾過実験の途中でR_p、R_g、R_cを別々に捕らえることができず、本実験条件下では、ケーキ・ゲル層の抵抗が全体の濾過抵抗に占める割合が大きいため、k₁をゲル層・細孔内を含んだ比抵抗値と定義し直すことによって、次式を得る。

$$dR/dt = k_1 \cdot (C_b \cdot J - k_2) \quad (4)$$

従って、次式からフラックスの経時変化が計算される。

$$dJ/dt = (dJ/dR) \cdot (dR/dt) \quad (5)$$

本研究では、(1)、(4)、(5)で定義されるモデルをゲル層モデルと呼ぶことにする。我々が測定できるのは、ある時刻tでのフラックスJである。これを(t_i, J_i)と書くことにする。これらの計測値をモデルにあてはめk₁、k₂を推定する方法を考える。(5)式は結局次式の形の微分方程式に帰着される。

$$dJ/dt = \dot{J} = A J^3 + B J^2 \quad (6)$$

C_bを一定とできない条件下では、k₁、k₂を適当に仮定しJを微分方程式の数値解として計算し(このJをJ_{cal}と書く)Σ(J_i - J_{cal})²を最小にするようにk₁、k₂を仮定し直すという作業を繰り返せばよい。しかし、C_bが一定と見なせる場合においては、以下の方法が精度上も計算速度の上でも優れている。すなわち(t_i, J_i)から(Ĵ_i, J_i)を推定し、最小二乗法(7)式によって、(6)式のA、Bを求める。

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum J_i^6 & \sum J_i^5 \\ \sum J_i^5 & \sum J_i^4 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \sum J_i^3 \dot{J}_i \\ \sum J_i^2 \dot{J}_i \end{pmatrix} \quad (7)$$

3. 実験装置と実験方法

Fig. 2に実験装置の概略を示す。フィードタンクと膜モジュールとの間を懸濁液が加圧循環される。透過液量はメスシリンダーで測った。膜分離モジュールは、三井石油化学㈱製の平膜薄層流タイプ(流路: 厚1.4mm×幅80mm×長150mm)であって、有効膜面積は100cm²の膜が2枚セットできる。使用した膜は、ポリフッ化ビニリデンでできた孔径0.4μm, 0.1μmの精密濾過膜および分画分子量20万の限外濾過膜である。濾過実験に使用した被濾過液のうち、活性汚泥は、グルコース・ペプトンを主成分とする人工下水で培養されたものである。アクリル粒子は、Poly-Methyl-MetaAcrylate (PMMA) 粒子で平均粒径が0.15, 0.45, 0.8[μm]のもの(負帯電)である。下水は合流式の実下水である。濾過実験開始前には、装置に純水を満たし、膜の純水透過能を測った。純水透過能が十分でない場合は、装置および膜の洗浄をやり直した。温度は25℃に設定した。本研究でいう純水とは、イオン交換水を分画分子量20万のUF膜に通して微粒子を除去した水である。

R_mは、純水で未使用膜の濾過抵抗を測ることによって求めた。R_pの濾過実験終了時の値は、使用後の膜をスポンジを使って水で洗浄したあとの純水の濾過抵抗からR_m+R_pを得て求める。R_c+R_gを求めるには、濾過終了後の膜の純水に対する濾過抵抗からR_m+R_p+R_c+R_gを求めR_m+R_pの値を引く。また、膜面のゲル層を乱さずに菌体だけを軽い水洗いによって剥すことができる場合にはR_gとR_cの分離計測が可能である。これらの濾過抵抗R_m, R_p, R_g, R_cは装置の汚れの影響を除くため、Fig. 3のようなバッチセルで測った。これとは別に、Fig. 2のクロスフロー装置でのフラックスの経時変化から

$$R(t) = \Delta P / \eta J(t) \quad (8)$$

によってR(t)が求まる。モジュールの透過側には集水溝が切ってあるが、この溝にそってケーキ面に凹凸が見られ、Fig. 2の装置で作られた膜面堆積物を含む膜を、そのまま、Fig. 3の装置にセットしても、濾過抵抗の測定値に差を生じた。よって、

$$R(t=\text{濾過終了時}) = \beta (R_m + R_p + R_g + R_c) \quad (9)$$

とおくと $\beta = 1$ とは言えない。

4. 実験結果と考察

クロスフロー濾過では、フラックスは時間と共に減少するが、ある程度時間が経つと定常値になると考えられる。そのフラックス減少カーブの表現方式として(1), (4), (5)式を採用し、膜面流速・操作圧力などの条件を変えて実験を行い、それぞれのRUNについて2.の項で述べた方法によって、k₁, k₂を求めた。そして、求めたk₁の意味を(3)式と比較し考察した。

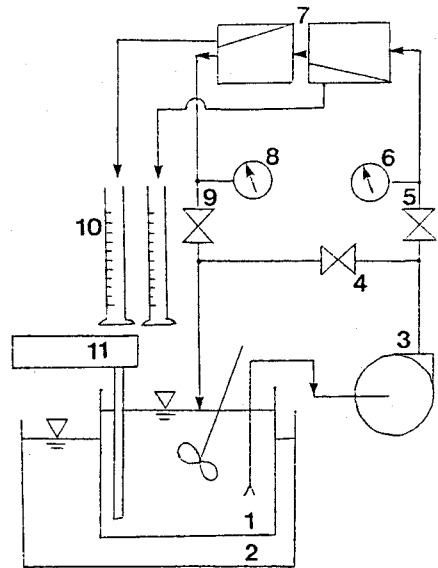


Fig. 2 Schematic diagram of experimental set-up. 1: Feed tank, 2: Cooling tank, 3: Pump, 4, 5, 9: Valve, 6, 8: Pressure gauge, 7: Membrane module, 11: Temperature controller

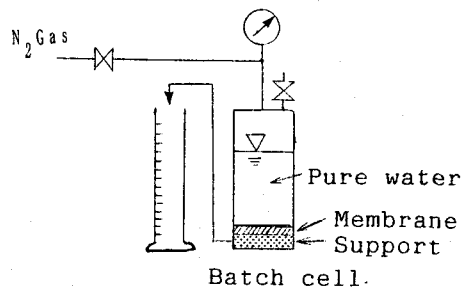


Fig. 3 Batch cell for measurement of filtration resistance.

TABLE 1 Effect of cross-flow velocity, particle diameter and applying pressure on k_1 and k_2 .

RUN No.	u [m/sec]	d_p [μm]	ΔP [kPa]	Membrane [μm]	k_1 [m/kg]	k_2 [$\text{kg}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$]
a1	1.4				6.0×10^{12}	7.6×10^{-5}
a2	1.0	0.15	60	0.4	5.6×10^{12}	4.6×10^{-5}
a3	0.9				6.7×10^{12}	3.3×10^{-5}
a4		0.15			8.3×10^{12}	4.2×10^{-5}
a5	1.0	0.45	70	0.1	4.0×10^{12}	2.9×10^{-5}
a6		0.8			1.8×10^{12}	3.2×10^{-5}
a7			40		7.2×10^{12}	4.5×10^{-5}
a8	1.0	0.15	70	0.1	8.3×10^{12}	4.2×10^{-5}
a9			100		9.6×10^{12}	3.7×10^{-5}

TABLE 2 Estimation of voidage of the cake-layer.

RUN No.	d_p [μm]	ε [-]
a4	0.15	0.65
a5	0.45	0.46
a6	0.8	0.42

4. 1 アクリル粒子の濾過特性

アクリル粒子濃度 C_b [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] は、TOC濃度から換算して求めた。また、膜面堆積物質はアクリル粒子のみであるから、 R_c で代表させ $R_g=0$ とした。濃度は濾過開始時に $1[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$ となるように調製したが、膜面でのケーキ層形成によりバルク濃度の減少が無視できなかった。膜によるTOC阻止率は、 $0.4\mu\text{m}$ の膜に $0.15\mu\text{m}$ の粒子を使った場合を含めて、97%以上で操作条件の影響は認められなかった。膜面流速 u を変えて行なった実験結果をFig. 4に示す。 k_1, k_2 をうまく選んでやることによって、実測値にモデル計算値を合わせることができる。 k_1 と k_2 の変化をTABLE 1に示す。膜面流速を変えた実験では、 k_1 の推定値に差が無いのに比べ、 k_2 は膜面流速の増加とともに大きくなっている。使用粒子径を変えた実験では、粒子径を小さくすると k_1 が大きくなっている。今坂ら⁴⁾ は、PMMA粒子のクロスフロー実験を行い、ケーキの空隙率が0.3で膜面に堆積することを仮定してモデル計算をしているが、(3)式から空隙率を推定すると、TABLE 2のように最密充填 ($\varepsilon=0.3$ 前後) よりかなり大きい。操作圧力を変えた実験では、圧力の増加に対して k_1 が増加していることから、圧力の増加とともにケーキ層の圧密化がみられる。操作圧力とフラックスの関係をFig. 5に整理した。この図から、かなり低い圧力でこれ以上フラックスが伸びない状態、すなわち限界フラックスに達していることがわかる。また、RUN a4-a9における k_2 のばらつきは、バルク濃度が実験中ばらついたことが一因と思われる。

膜面を水で洗い流し、その洗浄水を集めて TOCを測った。これによって、膜面に吸着したPMMA量を測ることができる。 RUN a6と同一条件で4時間濾過後の膜について調べたところ膜面吸着量 $=2.4[\text{g}/\text{膜}]$ と推定された。粒子(比重1.2)が空隙率0.4で膜面に堆積していると仮定すると、濾過終了時におけるケーキの厚さは、 $\delta=350[\mu\text{m}]$ にも達する。この時 R_c を

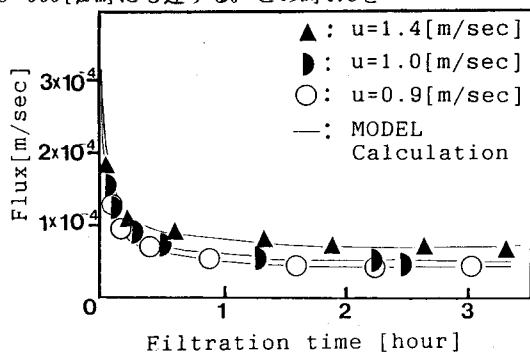


Fig.4 Permeate flux for PMMA suspension at different cross-flow velocity.

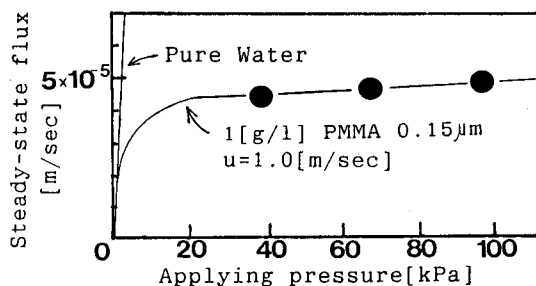


Fig.5 Effect of applying pressure on flux(4h)*.

*: Flux after 4 hours filtration.

$$R_c = 180 \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot \delta / d_p^2 \varepsilon^3 \quad (10)$$

より計算すると、 $R_c = 5.44 \times 10^{11} [\text{m}^{-1}]$ となる。また、(8)式より抵抗の増加分 ΔR を計算すると、 $\Delta R = 7.94 \times 10^{11} [\text{m}^{-1}]$ となる。 R_c は ΔR のほとんどを占め、ケーキ層が実際に存在することが確かめられた。

次に、膜の孔径の影響についてみる。TABLE 3に示すように濾過圧力が $0.1 \mu\text{m}$ の膜の方が高いにもかかわらず、 $0.4 \mu\text{m}$ の膜の方が高い4時間目のフラックスを与えた。また、その4時間目の濾過抵抗の内訳は、Fig. 6のようになった。 R_p および R_m は小さく、 R_c が濾過抵抗の主因子であった。

膜孔径と粒子径との相互作用による目詰まり機構の違いは、ゲル層モデルでは R_p として考えられているが、TABLE 3から膜孔径の差によるフラックスの差の比は、粒子径に影響されているとはいえない。これは、すべてのケースで膜が完全に粒子を阻止できたためであろう。

4. 2 生下水の濾過特性

実験で用いた下水をシリアルフィルトレーション法によって $8.1.2$ 、 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過して、粒径別のCOD(Cr)成分を調べた。その結果をFig. 7に示す。この方法は濾紙の細孔径よりも小さい粒子も濾紙上に残ってしまう部分があり、粒径分布に対応していない面もあるが、 $0.45 \mu\text{m}$ 以下の溶解性部分は、だいたい $120 [\text{mg}/\text{l}]$ 程度で、サンプルに拠らずほぼ一定値を取った。このうちサンプル番号1の試料については膜面流速: $u=2 [\text{m}/\text{sec}]$ で、2の試料については $1 [\text{m}/\text{sec}]$ でクロスフロー濾過実験を行った。

TABLE 4に操作条件を示す。膜は、孔径 $0.4 \mu\text{m}$ のMF膜と分画分子量20万のUF膜を用いたが、透過液の

TABLE 3 Effect of membrane pore size on flux(4h).

d_p [μm]	C_b [kg/m^3]	Flux(4h)		ratio of A/B
		SIDE A [m/sec]	SIDE B [m/sec]	
0.15	0.94	4.50×10^{-5}	4.90×10^{-5}	0.919
0.45	0.75	4.28×10^{-5}	5.02×10^{-5}	0.852
0.8	0.29	1.10×10^{-4}	1.20×10^{-4}	0.916

SIDE A: membrane: $0.1 \mu\text{m}$ $\Delta P: 70 \text{kPa}$

SIDE B: membrane: $0.4 \mu\text{m}$ $\Delta P: 60 \text{kPa}$

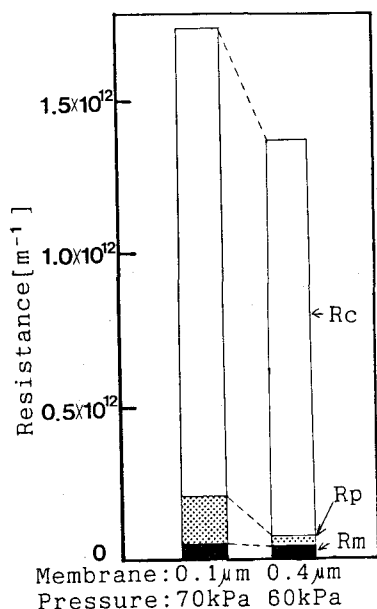


Fig.6 Resistances in the filtration of PMMA suspensions.

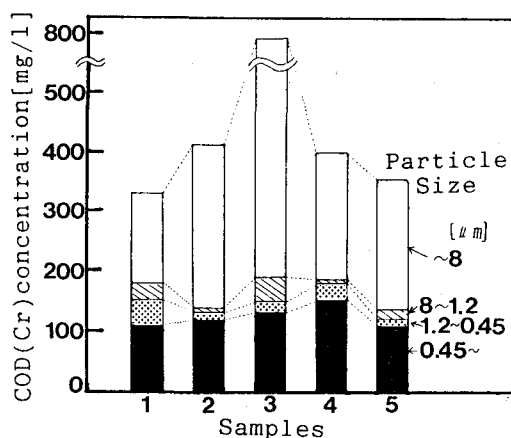


Fig.7 Composition of organic materials in municipal wastewater.

TABLE 4 Effect of cross-flow velocity and membrane materials on flux(4h), k1 and k2 in the filtration of municipal wastewater.

RUN No.	u [m/sec]	ΔP [kPa]	Membrane [μm]	Flux(4h) [m/sec]	k1 [m/kg]	k2 [kg $\cdot$ sec $^{-1}\cdot$ m $^{-2}$]
b1	2.0	100	UF	2.71×10^{-5}	4.4×10^{14}	6.3×10^{-6}
b1	2.0	60	0.4	3.08×10^{-5}	4.5×10^{14}	6.8×10^{-6}
b2	1.0	70	0.4	1.19×10^{-5}	4.3×10^{14}	3.1×10^{-6}
b2	1.0	60	UF	1.13×10^{-5}	4.4×10^{14}	2.3×10^{-6}

TABLE 5 Effect of different type of activated sludges and membranes on flux(4h).

RUN No.	u [m/sec]	ΔP [kPa]	Membrane [μm]	Flux(4h) [m/sec]
c1	1.0	70	UF	1.30×10^{-5}
c1	1.0	60	0.4	1.13×10^{-5}
c2	1.0	70	UF	1.32×10^{-5}
c2	1.0	60	0.4	9.49×10^{-6}
c3	1.0	70	UF	1.18×10^{-5}
c3	1.0	60	0.4	1.04×10^{-5}

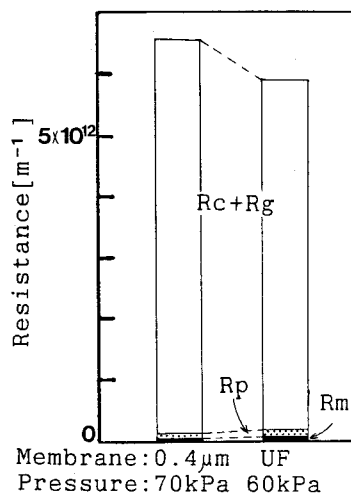


Fig.8 Resistances in the filtration of wastewater.

水質に関しては、濾過初期から、濾過終了時までほぼ一定でCODで80[mg/l]程度であり、膜による差は認められなかった。0.45 μm の膜によるシリアルフィルトレーションの結果よりもさらに40[mg/l]程度低い透過水水質となっていることから、ゲル層による粒子排除機構が存在している可能性がある。

膜によるフラックスの違いについては、TABLE 4から0.4 μm の膜の方がやや大きいフラックスを与えていることがわかる。ただし、濾過圧力に違いがあることに注意が必要であるが、RpやRmがフラックスを律速していない条件下では、操作圧力はあまり定常状態でのフラックスには影響が無いと考えられる。

膜面堆積物質については、RgとRcの分離は出来なかった。Cbとして、使用した下水のSS濃度に近い0.23[kg $\cdot$ m $^{-3}$]を採用して、ゲル層モデルを当てはめるとk1の値については、 4.5×10^{14} [m $\cdot$ kg $^{-1}$]とPMMAの濾過実験で与えた値よりも50倍以上大きい。下水の粒径が0.1 μm より大幅に小さいとは考えにくいので、変形圧密によって、空隙率が小さくなっているか、あるいは、ゲル層として、小さい粒子が選択的に積もっているかの、少なくとも一方の現象が、起こっていることが(3)式から考えられる。

Fig. 8を見ると必ずしもRpが大きくないことから、ゲル層およびケーキ層が主要な濾過抵抗になっていることがわかる。

また、TABLE 4に示すように、膜面流速の影響は主にかきとり量k2に現われておりこのことはモデルの考え方に一致する。

4. 3 活性汚泥の濾過特性

まず、汚泥の性状が濾過特性に及ぼす影響を見た。実験室の汚泥c1 (MLSS=9000[mg/l])、実験室の汚泥c2 (MLSS=16000[mg/l])、合流式の実処理場の返送汚泥c3 (MLSS=4800[mg/l])の3種類についてクロスフロー濾過実験を行った。その結果TABLE 5から分かるように4時間目のフラックスに関するMLSSや処理場汚泥と実験室汚泥の差はこの3サンプルに限っては認められなかった。

多少の圧力の差があるが、UF膜の方が0.4 μm の膜に比べて高いフラックスを与える傾向があった。本モデルの考え方から言うと、ゲル・ケーキ層が膜面を覆う条件では、定常状態でのフラックスは、かきとり効

TABLE 6 Effect of PMMA addition and membrane materials on k_1 and k_2 in the filtration of the activated sludge.

RUN	Feed	MLSS [mg/l]	ΔP [kPa]	Membrane [μm]	Flux(4h) [m/s]	C_p (*) [mg/l]	k_1 [m/kg]	k_2 [kg·m ⁻² ·s ⁻¹]
d1	Supernatant COD=36[mg/l]	0	70	UF	2.00×10^{-5}	26	3.69×10^{12}	1.19×10^{-4}
			60	0.4	1.83×10^{-5}	29	7.01×10^{12}	1.24×10^{-4}
d2	Activated sludge	8800	70	UF	1.04×10^{-5}	58	2.33×10^{13}	7.64×10^{-5}
			60	0.4	7.86×10^{-6}	58	3.91×10^{13}	5.79×10^{-5}
d3	Activated sludge	6000	70	0.1	1.27×10^{-5}	44	1.57×10^{13}	8.79×10^{-5}
			60	0.1	1.13×10^{-5}	45	1.41×10^{13}	7.86×10^{-5}
d4	Activated sludge	6000	70	0.1	1.15×10^{-5}	29	1.57×10^{13}	7.82×10^{-5}
			60	0.1	1.00×10^{-5}	21	1.34×10^{13}	6.34×10^{-5}
d5	PMMA+Activated sludge	6800	70	UF	1.20×10^{-5}	26	3.94×10^{12}	2.76×10^{-5}
			60	0.4	1.27×10^{-5}	27	2.53×10^{12}	1.69×10^{-5}
d6	PMMA+Activated sludge	6900	70	UF	1.11×10^{-5}	36	1.06×10^{13}	5.71×10^{-5}
			60	0.4	1.40×10^{-5}	36	3.00×10^{12}	2.23×10^{-5}
d7	PMMA+Activated sludge	6900	70	UF	1.11×10^{-5}	36	1.28×10^{13}	7.49×10^{-5}
			60	0.4	1.41×10^{-5}	37	3.83×10^{12}	5.69×10^{-5}
d8	PMMA+Activated sludge	7800	70	0.1	1.50×10^{-5}	23	1.07×10^{13}	1.09×10^{-4}
			60	0.1	1.46×10^{-5}	25	9.34×10^{12}	1.05×10^{-4}

(*):COD(Cr) concentration in permeate.
 $u=1.0$ [m/sec]

果との平衡関係によって決まるので、膜の種類によって影響を受けないはずである。しかし、細かくみると、膜の種類によって、フラックスの定常値(4時間目フラックス)は微妙に異なることがわかる。また、すでに述べたように、PMMAや下水の濾過の場合は、孔径の大きい膜が有利であったのに比べ、活性汚泥の濾過の場合では、逆に孔径の小さい膜が有利であった。膜の種類によるフラックス定常値への影響は、逆であった。清水ら⁵⁾はメタン菌の濾過実験を行い、 R_p の増大によって孔径の大きい膜が低いフラックスを与えることを説明しているが、 R_p が濾過抵抗の大部分とはなっていない場合については、 R_p の形成がフラックスを律速することはないとしている。本実験条件下では、被濾過物質に関わらず、 R_m , R_p は、 R_c , R_g に比べかなり小さく、フラックスを律速しているとは考えられなかった。清水らの説明は、適用できない。測定法の問題で、 R_p を過小評価しているなどの可能性もあるが、定常

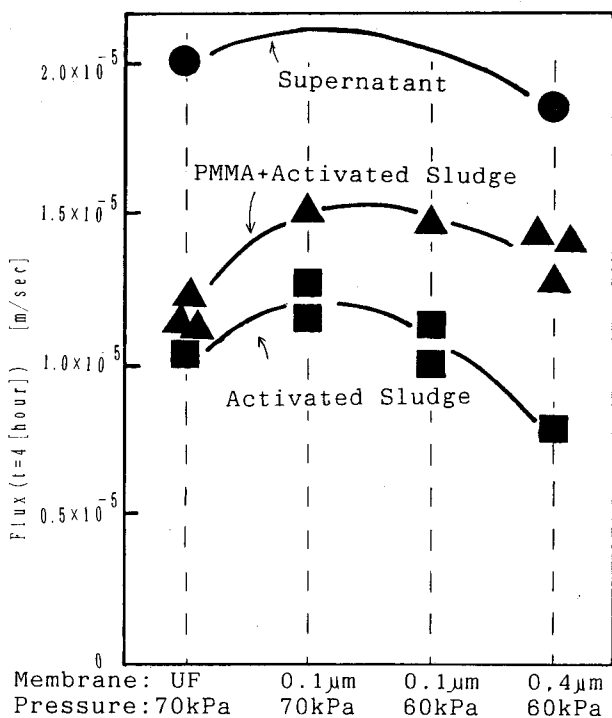


Fig.9 Effect of membrane materials and PMMA addition on flux(4h).

TABLE 7 Effect of PMMA addition on flux decline.

Filtration time	6[min]	15[min]	1.5[hour]	4[hour]
RUN d2 Flux(without PMMA)[m/s]	2.75×10^5	2.12×10^5	1.21×10^5	1.04×10^5
RUN d7 Flux(with PMMA) [m/s]	3.87×10^5	2.47×10^5	1.37×10^5	1.11×10^5
RUN d7/RUN d2	[-]	1.39	1.17	1.13

フラックス値の膜による差については、さらに検討が必要である。また、長期間の濾過実験によって4時間目フラックスと真のフラックスの定常値の関係についても検討する必要がある。

次にMLSSを6000-8000 [mg/l]に調製した実験室活性汚泥を用いてクロスフロー濾過実験を行った。RUN d5-d8は、PMMA0.8 μm の粒子を1 [g/l]の割合で加え、粒子添加による影響を見た。TABLE 6に実験条件および結果の概略を示す。Cbとして平均的なMLSS濃度である7 [kg $\cdot\text{m}^{-3}$]をRUNごとに測定したMLSSに関わらず採用してゲル層モデルで k_1 , k_2 を求めた。これはすでに述べたように、4時間目のフラックスにMLSS濃度が影響しないためである。あとに述べるように、MLSSとして測られているものと実際に膜面に堆積しているものとは異なると考えられるため、 k_1 は、(3)式で定義されるものではなくフラックスの減少速度を決めるパラメーターとしての意味のみを持つ。また、 k_2 もその絶対的大きさには逆拡散の量という具体的な意味はなく、単に、フラックスの定常値を決めるパラメーターという意味だけが残る。

RUN d1は活性汚泥の上澄水(重力沈降)を通水した場合(MLSS=0に相当)であるが、MLSS7000 [mg/l]程度の実験と比べるとフラックスは約2倍となった。Fig. 9に膜孔径による濾過開始後4時間目のフラックスの違いを示す。これを見ると本実験で用いた3種類の膜の中では、孔径0.1 μm の膜が高いフラックスを与えている。また、PMMA添加によって、フラックスは向上しているが、その幅は孔径0.4 μm の膜について、顕著である。すでにPMMA単独の懸濁液の濾過では、0.4 μm の膜が大きいフラックス(4時間目)を与えることを示しておりそのことも考え合わせると、活性汚泥へのPMMAの添加によって、最適な膜の孔径が大孔径側に変化することを意味している。

TABLE 7に分画分子量20万の膜でのPMMA添加効果の経時変化を示す。これを見るとPMMA添加の効果は時間と共に減少し、フラックスの定常値には、あまりPMMA添加は効果がないことがうかがえる。4時間後のフラックスは、厳密には、定常値ではなく9時間後には、フラックスがさらに20%減少することも併せて考えると、長期間の濾過での真のフラックスの定常値は同じと考えられ、PMMA粒子添加が有効なフラックス増大策であるとは考えられない。PMMAの添加によ

ってフラックス落込みが遅くなることは、ゲル層の平均粒径や空隙率が増加し、(3)式の k_1 が小さくなったと考えることによって説明できる。TABLE 6からも k_1 がPMMA添加によって小さくなる傾向が読み取れる。

Fig. 10はPMMA0.8 μm を実験途中から1 [g/l]の割合で投入し膜面を磨く効果があるかを調べたものである。フラックスがかなり安定してくる濾過開始から4時間後に投入したが、活性汚泥上澄水に添加した場合には、全く改善効果はなく、活性汚泥懸濁液に添加した場合には、投入直後にフラックスの乱

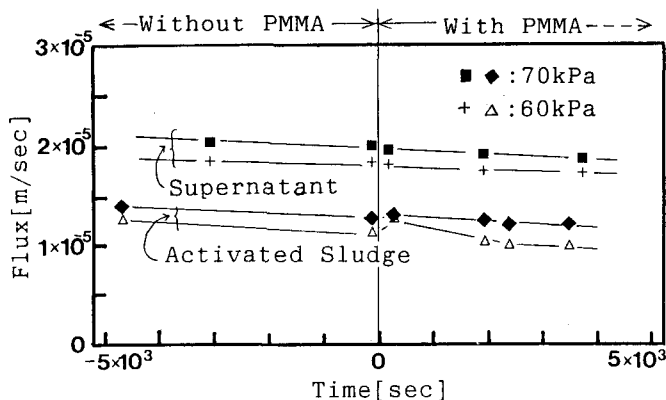


Fig.10 Changes in flux.
PMMA is added at time=0.

れが認められるが、さらに濾過を継続するとフラックスは減少し続けた。このことはPMMA粒子には膜面を磨く能力がないことを意味している。以上からPMMA粒子を活性汚泥に添加する方法は、逆洗等のフラックスの過渡状態を使う運転状態との組合せならば、意味があるかも知れない。

Fig. 11に濾過抵抗の内訳を示す。これを見ると、膜物性に大きく依存する R_p や R_m は全濾過抵抗に対しての割合が少ないことがわかる。また、PMMAを加えない場合の活性汚泥濾過では、4時間濾過継続後の状態で、粒子性の濾過抵抗とゲル性の濾過抵抗はほぼ同じである。このことは、菌体そのものによる濾過抵抗に対して、ゲル性物質による濾過抵抗が無視し得ないことを示している。また、PMMA添加の有無を問わず孔径 $0.4\mu\text{m}$ の膜の方が、 R_p が大きくなっている。これは、活性汚泥の濾過では、MFの場合、孔径が大きいために、細孔内にまで粒子が入り易く、目詰まりが大きいことを意味している。

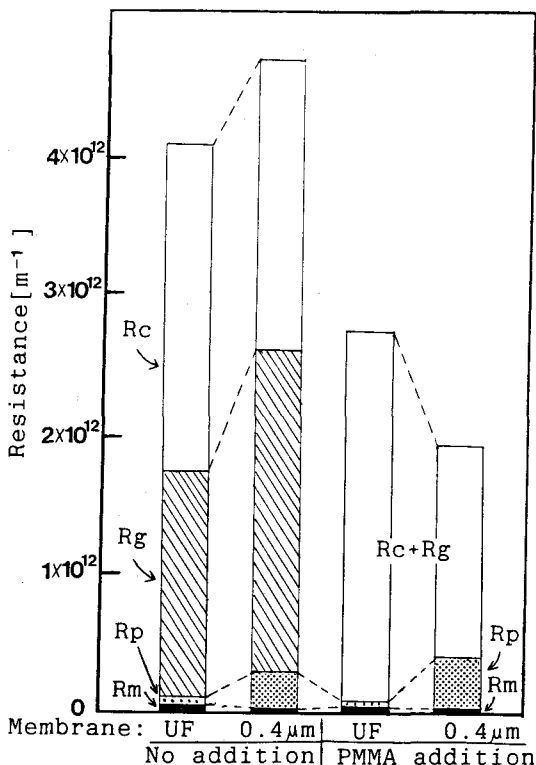


Fig.11 Effect of membrane materials and PMMA addition on filtration resistance.

5. 結論

平膜を用いて、クロスフロー精密濾過実験を行い、アクリル粒子、生下水、活性汚泥懸濁液の濾過特性を調べた。

フラックスの減少過程をかき取り効果を加味したゲル層モデルを用いて解析し、ケーキの空隙率や濾過抵抗の内訳の推定を行った。また、ケーキ層比抵抗値およびかき取り効果におよぼす操作条件の影響について検討した。その結果以下のことがわかった。

- (1) 膜面流速 $0.9\text{--}1.4\text{ [m/sec]}$ 、操作圧力 $40\text{--}100\text{ [kPa]}$ の本実験条件下では、ケーキ層・ゲル層の抵抗に比べて、膜自身の抵抗や膜の目詰まり抵抗は極めて小さく、フラックスは、ケーキ・ゲルによって支配されていた。
- (2) フラックスの減少過程や操作条件によるフラックスの定常値の変化をモデルは上手く説明することができた。また、本実験条件下では、操作圧力のフラックスの定常値に及ぼす影響は小さく膜面流速の影響が大きかった。このことは定常フラックス値はかきとり効果に比例するという本モデルの考え方に一致した。
- (3) フラックスの減少カーブから求めたケーキ層・ゲル層の比抵抗値は、アクリル粒子における実験結果から、空隙率、粒子径の関数として与えられる理論式によく適合し、ケーキ層の構造の推定に活用できることがわかった。
- (4) 活性汚泥の濾過では、ゲル・ケーキ別濾過抵抗の推定などから菌体そのものよりも粒径の小さいゲル性物質の全濾過抵抗に占める割合が無視できないことがわかった。
- (5) 下水および活性汚泥の濾過では、ケーキ層・ゲル層の比抵抗値が粒径から考えられるよりも極めて大きかった。これは、SSが圧密し空隙率が小さくなっているためと、ゲル性物質の影響であると考えられる。
- (6) PMMA粒子を活性汚泥に添加するとフラックスの定常値には変化が少ないが、フラックスの落込み速度を小さくできた。このことは、本モデルではケーキ層の構造の変化による比抵抗値の変化によって説明される。

◎ NOMENCLATURE

β [-]	: constant defined by eq(9)	k_1 [$m \cdot kg^{-1}$]	: specific filtration resistance
δ [m]	: thickness of cake-layer	k_2 [$kg \cdot sec^{-2} \cdot m^{-2}$]	: parameter of scouring effect
ε [-]	: voidage	ΔP [Pa]	: applying pressure
η [$kg \cdot m^{-1} \cdot sec^{-1}$]	: viscosity	R_c [m^{-1}]	: resistance of cake-layer
ρ_p [$kg \cdot m^{-3}$]	: density of particle	R_g [m^{-1}]	: resistance of gel-layer
C_b [$kg \cdot m^{-3}$]	: concentration in bulk	R_m [m^{-1}]	: resistance of membrane
d_p [m]	: particle diameter	R_p [m^{-1}]	: resistance of plugging
J [$m \cdot sec^{-1}$]	: flux	R [m^{-1}]	: resistance
$\dot{J}$ [$m \cdot sec^{-2}$]	: dJ/dt	t [sec]	: time
		u [$m \cdot sec^{-1}$]	: cross-flow velocity

◎ 参考文献

- (1) 浦野紘平、中川信一(1990): "限外濾過・精密濾過の理論とその問題点" 用水と廃水 32, 6, pp.3-10.
- (2) Michael W.Chudacek, Anthony G.Fane (1984): "The dynamics of polarisation in Unstirred and stirred ultrafiltration" Journal of Membrane Science, 21, pp.145-160.
- (3) Vassilis Gekas (1988): "Transport of a solvent-solute system through an UF-Membrane." Characterization of ultrafiltration membranes, the Swedish Foundation of Membrane Technology.
- (4) 今坂卓男、兼国伸彦、輪島尚人、吉野成(1989): "セラミック膜を用いた均一粒子懸濁液のクロスフローろ過特性" 化学工学論文集, 15, 2, pp. 299-304.
- (5) 清水康利、六代稔、遠矢幸夫、栢分英助、矢沢哲夫、田中博史、江口清久(1989): "メンブレンバイオリアクター用セラミック膜のろ過特性に及ぼす膜孔径の影響" 化学工学論文集, 15, 2, pp.322-327.