

## (14) 膜分離活性汚泥法における限外ろ過膜 の目詰まり物質に関する研究

STUDY ON FOULING SUBSTANCES OF ULTRAFILTER  
MEMBRANE IN ACTIVATED SLUDGE PROCESS

深川勝之\*・原田利男\*・竹内正美\*・村上定暉\*・中西 弘\*\*  
Masayuki Fukagawa\*, Toshio Harada\*, Masami Takeuchi  
Sadaaki Murakami\*, Hiroshi Nakanishi\*\*

ABSTRACT; The foulings of membranes are very serious problem. in activated sludge processes.

In this paper, the extracting and separation methods of the fouling substances have been examined and discussed when the ultrafilter membrane was applied to the activated sludge process for artificial night soil.

The fouling of membrane occurred both on the surface and in the pores. The fouling substances were extracted into phosphate buffer solutions or interfacial active agents. Biochemical substances were detected with liquid chromatography at 215 nm of UV. The biochemical substances on the surface of membrane are probably peptides with thousands of molecular weights and the glycoproteins with millions of molecular weights. And the biochemical substances in the pores of membrane may be similar to the peptides on the surface.

KEYWORDS; activated sludge process, ultrafilter, fouling of membrane, liquid chromatography, extracting, biochemical substances

### 1. はじめに

生物学的排水処理への膜分離技術の適用は、単に生活排水のみならず工業排水に対しても装置のコスト化が可能であることなどを考えると、非常に魅力あるシステムになる可能性を持つ。

し尿処理技術のなかで画期的な進歩を遂げたものとして、脱窒素を伴う低希釈2段活性汚泥法と無希釈し尿の高負荷生物処理<sup>1-3)</sup>がある。これらの技術開発によって、BODのみならず窒素成分もまた高性能に除去できるようになったこと、必要以上の酸素供給がなくなり合理的なエアレーションを行うようになったこと、低希釈や無希釈であるので処理容量が少なく、そのために凝集沈殿や活性炭ろ過のような高度処理も容易に行うことができるようになった。膜分離技術は活性汚泥法における汚泥濃度を一層高めることによる、エアレーション容量の節減と沈殿槽の省略及び処理水質の向上を目指したものであり、高負荷処理の固液分離に適し

\* 宇部工業高等専門学校物質工学科(Dept. of Chemical and Biological Eng., Ube Technical college)

\*\* 山口大学工学部社会建設工学科(Dept. of Civil Eng., Yamaguchi University)

た技術である。

既に、限外ろ過膜を組み込んだ生物処理システムが開発され稼働しつつあり、処理方式の代表的なものは「生物反応槽+膜」方式として、評価は定着しつつある<sup>4)</sup>。し尿処理システムの固液分離工程に膜を組み込む場合、高負荷処理及び汚泥管理が極めて容易になるという利点を持つ。また下水、工場排水などの生物処理システムに応用できるなど限外ろ過膜による固液分離の新しい展開が期待されている。

高負荷方式のし尿処理を対象とした混合液については石田ら<sup>5)</sup>は、おろしや膜素材により透過液のフラックス、CODが異なるとし、石川ら<sup>6)</sup>は色度、CODの蓄積の問題を指摘している。膜分離活性汚泥法の処理特性<sup>7)</sup>や膜分離特性<sup>8)</sup>の研究は行われているものの、ファウリングの問題や高負荷処理における処理特性の研究は十分とはいえない。

本研究はこれらの問題のうち、し尿の膜分離高濃度活性汚泥処理にともなうケーキ以外のファウリング物質の抽出方法を検討し、さらに液体クロマトグラフィーを用いて分離検出することにより、ファウリングの原因を明らかにしようとしたものである。

## 2. 実験装置及び運転条件

膜分離活性汚泥法の実験装置の概略を Fig. 1 に示した。反応槽 3L、膜分離槽 0.5L、反応温度は 30℃である。pH は 7.0 で制御した。酸化還元電位(以下 ORP)を指標として曝気量を制限する方法で行った<sup>9)</sup>。曝気は活性汚泥溶液の粘度が高いため、機械攪拌と散気曝気の両方で行なった。膜に対する平行流速はラベーター(回転数:700rpm)で得た。反応槽と膜分離槽の送液は往復可能なピストンポンプで行い、分離槽の液量を常に一定に保った。差圧は真空ポンプによりフラックスに応じて真空度 200~700mmHg の間で調整した。供試原水はペトリ及び肉エキスを主成分とし種々の無機塩類を含む合成し尿<sup>10)</sup>をあらかじめ 2.5 倍希釈したものを用いた。

滞留時間 0.5~2.0 日、MLSS 濃度 15,000~30,000mg/L で変化させた。ORP による曝気量制御は所定の滞留時間、汚泥濃度で十分硝化反応が進行することを確かめた後、DO が 0~4mg/L の間を保つように ORP 値 (290~410mV) を設定した。膜分離槽に膜を固定して十分に目詰まりを起こさせたのち(約 1 週間)、目詰まり物質の抽出試料に供した。

## 3. ファウリング物質の抽出・分離

### 3.1 試料膜

試料に供した限外ろ過膜は、ポリスulfon 膜(分画分子量 5 万)、ポリエーテル sulfon 膜(分画分子量 4 万)、芳香族ポリアミド膜(分画分子量 2 万)、変性ポリアクリロニリド膜(分画分子量 2 万)、ポリアクリロニリド膜(分画分子量 2 万)である。

### 3.2 試料溶液

原水、反応液、膜処理液(以下、処理液)及びファウリング物質抽出液を試料溶液とした。

### 3.3 前処理

各高分子性有機物を高速液体クロマトグラフィー(TOSOH, CCP & 8000 シリーズ)で分離、検出するために以下のような前処理を行った。

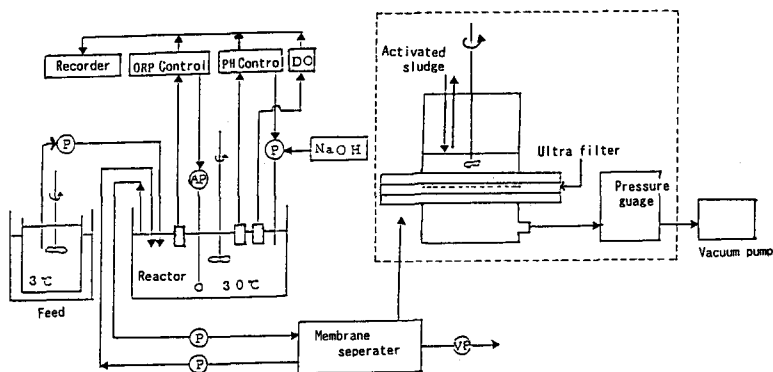


Fig.1 Scheme of experimental equipment

- (1) 原水: GFC(約 2  $\mu\text{m}$ )でろ過後, 液 加用 加マトディスク・フィルター(0.45  $\mu\text{m}$ )でろ過した。
- (2) 反応液: 遠心分離機(トミ精工(株), RS-20)で固液分離(3,000rpm, 10分あるいは 10,000rpm, 10分, 5 $^{\circ}\text{C}$ )した後, 上澄液をGFC(約2  $\mu\text{m}$ )でろ過後, 液加用 加マトディスク・フィルター (0.45  $\mu\text{m}$ )でろ過した。硝酸などを除去する必要がある時には脱塩装置(TOSOH, IE-Labo)により脱塩した。
- (3) 処理液: 加マトディスク・フィルターでろ過した。 また, 硝酸などを除去する必要がある時には脱塩した。
- (4) 膜目詰まり物質抽出液: 液 加用 加マトディスク・フィルター(0.45  $\mu\text{m}$ )でろ過後, 抽出液に応じた処理をしたのち, 30 $^{\circ}\text{C}$ で減圧蒸留により濃縮した。

### 3.4 膜目詰まり物質の抽出

膜目詰まり物質の抽出方法のフローチャートを Fig. 2に示す。図は膜表面に吸着されている物質と、糸内の目詰まり物質を分離抽出する方法を示している。膜の洗浄は膜分離槽内に純水を少量入れ、攪拌しながら膜表面をよく洗浄したのち、約 50mLの超純水を加えて 10回以上吸引ろ過を繰り返した。使用する カラムで フラックスを行い、超純水と同じ カラム程度になったことを確認した。

#### (1) 膜表面に吸着している物質の抽出

限外ろ過膜は、差圧がないときは水でも透過することはない。この性質を利用して、膜表面に吸着している物質を抽出することができる。抽出液の溶剤として塩、界面活性剤画使用される。そこで抽出液に塩溶液として、① 0.5M-リン酸 カラム: pH 2.5( $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ ), ② 同: pH 7.0( $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ )を界面活性剤として ドシル硫酸 ナトリウム(SDS) 1g/L (pH 5.5)を用いた。

これらを約 150mL加えて 24時間攪拌し溶出させ、妨害物質を除去したものを 30 $^{\circ}\text{C}$ で減圧蒸留で濃縮(150 mL $\rightarrow$ 37.5mL, 4倍濃縮)した。

#### (2) 糸内の目詰まり物質の抽出

(1)で膜表面の目詰まり物質を抽出した後の 膜は、糸内に目詰まり物質を残している。この膜を超純水でよく洗浄した後、膜上に抽剤を入れ、差圧をかけると抽出液は膜を透過する。抽出液を約150mL入れ、吸引ろ過を 10回繰り返した。以下 (1)と同様な操作を行った。但しここでは抽出液に 0.5M-リン酸バッファー(pH 2.5)を用いた。

### 3.5 分離条件

カラム 2本(TOSOH, G2000SW $_{XL}$ , 分画分子量 100,000と G3000SW $_{XL}$ , 分画分子量 500,000)を直列に連結した。溶離液は 0.05M-リン酸バッファー( $\text{KH}_2\text{PO}_4 + 0.2\text{M}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ )をリン酸で pH 3に調整したもの及び  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ と $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ を 1対2の液に 0.3M-NaClを加えてpH 7に調整したものについて比較して、比較的良好な結果を得た pH 3の溶離液を使用した。サンプルとして尿処理プラントの反応液及び処理液を用いた。この処理液は分画分子量 2万の膜(糸7カラム)を透過したものである。カラム温度は 30 $^{\circ}\text{C}$ とした。流量は 0.8mL/minで流した。紫外吸収 (215nm)によって検出した。抽出液などの検出には 280nmがよく用いられるが、活性汚泥の場合には必ずしもよいとはいえず、215 nmが比較的良好な結果を与えた。

### 3.6 妨害物質

215nmという検出波長は極めて微妙な波長である。すなわち水、溶離液の溶質、SDS、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩などはいずれもこの

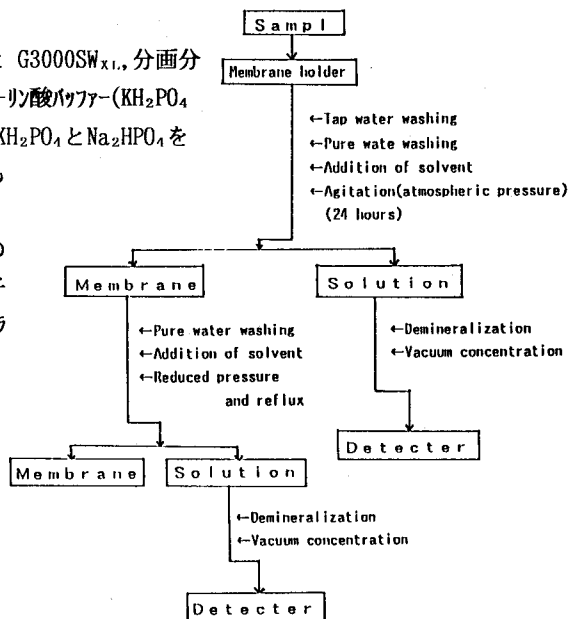


Fig.2 Flow chart of extracting fouling substances

波長でピークを持ち、しかも分子量数千のピークと重なった。無機塩などは脱塩することにより取り除くことが望ましい。SDSは試料、硫酸アンモニウム飽和水溶液を等容で混合し2時間静置後、遠心分離器で固液分離(10,000rpm,10分,5℃)し脱塩した。この時、脱塩されたかどうかについてはイオンクロマトグラムにより確認した。

### 3.7 検量線

ペリ乃至は知物質を主体として、標準物質を選択し、検量線を作成した。検量線作成のための標準物質は、知物質(分子量 650,000, SIGMA CHEMICAL COMPANY), ホルモン(分子量 46,000, 太陽化学, 牛血清1級), ホルモン(分子量 14,000, SIGMA CHEMICAL COMPANY), インスリン(分子量 5,750, SIGMA CHEMICAL COMPANY), P-アミノ安息香酸(分子量 137, 和光純薬, 特級)を用いた。数百万の分子量が予測される糖知物質については適当な標準物質が得にくいため、ここでは65万を最大とした。分子量の検量線を Fig.3に示した。

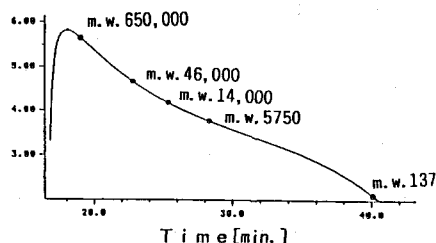


Fig.3 Calibration curve

### 3.8 成分分離

#### (1) エーテル処理

エーテル可溶性成分を抽出分離するために行った。ここではサグとして反応液を用いたため、知物質・フィルタでろ過し、脱塩した試料1容に対してエーテル1容を加えて分液漏斗で抽出した。水層(下層)を分取し減圧濃縮後、知物質・フィルタでろ過し、イソエタノールで抽出した。

#### (2) 凝集処理

電解質高分子性有機物を凝集分離するために凝集剤として BPAS(Rohm & Haas社)を用いた。し尿プラント反応液と本実験装置の反応液を試料とした。これらを知物質・フィルタでろ過、脱塩した試料5mLに対して BPAS(Biocryl BP-2100)を3~5滴加えて振盪凝集させた。この試料を遠心分離(10,000rpm,10分,5℃)し、上澄液を再度知物質・フィルタでろ過した。

### 4. 結果及び考察

Fig.4に原水(A), 反応液(B), 処理液(C)のクロマトグラムを示した。原水のクロマトグラムは反応液や処理液とは異なり、反応液や処理液の高分子が代謝産物であることを示している。反応液の分子量分布は4グループ、処理液の分子量分布は2グループに分かれた。但し処理液の30分前後のピークは肩を持っている。反応液中の13分前後のピークは分子量が数百万と推定される。

この物質に対してフェーリング法により糖を、Lowry法により知物質を検出した。したがってこのような巨大分子としての生化学物質は糖知物質であると考えられる。この巨大分子は当然膜によって阻止されるため、処理水では消失している。注目すべき点は、少なくともこの実験で採用した装置及び検出器では分子量数百万の物質と分子量数千の物質が殆どであり、他の物質はないか、あってもごく僅かと考えられることである。

量的関係のおおよそを知るために、分子量数百万の物質が検出されない条件(分画分子量5万の膜でろ過)及び脱塩しない条件で、反応液と膜処理水のクロマトグラムを比較した。結果を Fig.5に示す。3つのピークは Fig.4の反応液における29~35分に見られるピークに対応している。それぞれ、peak(a), peak(b), peak(c)とした。peak(b)は脱塩処理していないので、この場合は主として硝酸塩等によるpeakと考えてよい。反応液における peak(a), peak(b), peak(c)の面積比は50:32:18, 処理液では26:30:44であった。このこ

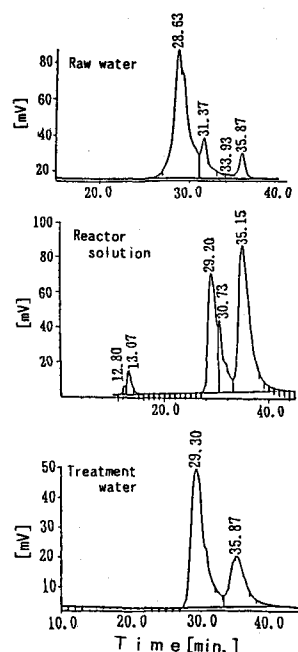


Fig.4 Chromatogram of raw water, reactor solution and treatment water

とは反応液と処理液では硝酸塩の濃度が等しいことから peak(a)の物質が減少し、相対的に peak(c)の物質が増えていることがわかる。すなわち、少なくとも peak(a)の物質が膜に補足されたものと考えられる。したがって、目詰まり物質は peak(a)を主体とするものと考えられる。peak(c)は同一試料に対して再現性が得られるものの、場合によって存在したりしなかったりで、ある程度不安定な物質ではないかと思われるが詳細は不明である。

peak(a)の分子量は 5,500程度で、 $\eta_{sp}/c$ とほぼ同じであった。peak(b)

は約 4,000, peak(c)は 1,700~1,800程度であった。反応液中の溶解性高分子は、その殆どが比較的小さいもので、数万程度のものは含まれているとしても僅かで検出されなかったものと思われる。反応液と処理液のクロマトグラムが同じものであることから、反応液を対象として溶解性高分子を糖、ペプチド、脂肪酸(脂質)の3種類と推定し分離を試みた。結果を Fig. 6(A), (B)に示した。(A)は反応液から脂肪酸などのエーテル溶解成分を分離した場合、(B)はさらに物質など高分子電解質を分離するために BPAS(BP-2100)で処理した場合のクロマトグラムである。Fig. 5の 34分前後の peak(c)はエーテル処理により消失した。糖、ペプチドなどがエーテルに不溶であることから、peak(c)は脂肪酸(脂質)と考えられる。BPAS処理した図(B)では peak(a)はほぼ消失した。BPASは正あるいは負に帯電したものを共沈させるのに有効であることから、peak(a)はペプチドと考えるのが妥当である。エーテル処理、BPAS処理で影響を受けなかった 31分前後の peak(b)はこの図では脱塩処理をしていないので、硝酸塩などを含むピークである。実際には Fig. 4で見た通り、生化学物質のピークが存在する。Fig. 7 に試料に供した各膜における膜表面目詰まり物質の抽出液のクロマトグラムを示す。分子量数百万の物質は 0.5M-リン酸 バッファ(pH 2.5)では抽出されなかったが、0.5M-リン酸 バッファ(pH 7.0)や SDSでは抽出された。0.5M-リン酸 バッファ(pH 2.5)の溶液は分子量数千の物質の抽出には適しているが分子量数百万の物質の抽出には適していない。分子量数千の物質が種々の膜において抽出されおり、材質による目詰まり物質の種類については違いは殆ど見ら

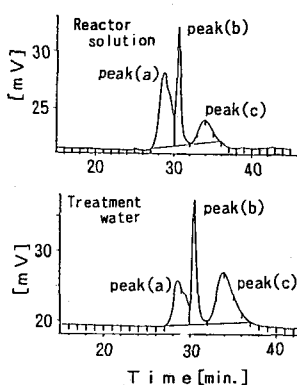


Fig. 5 Chromatogram of reactor solution and treatment water under no demineralization

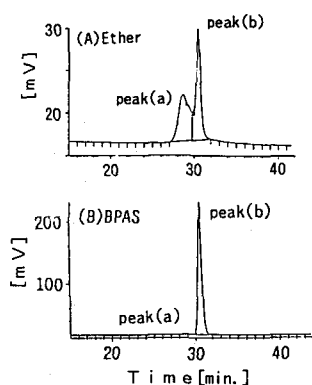


Fig. 6 Chromatogram of reactor solution treated by ether and BPAS

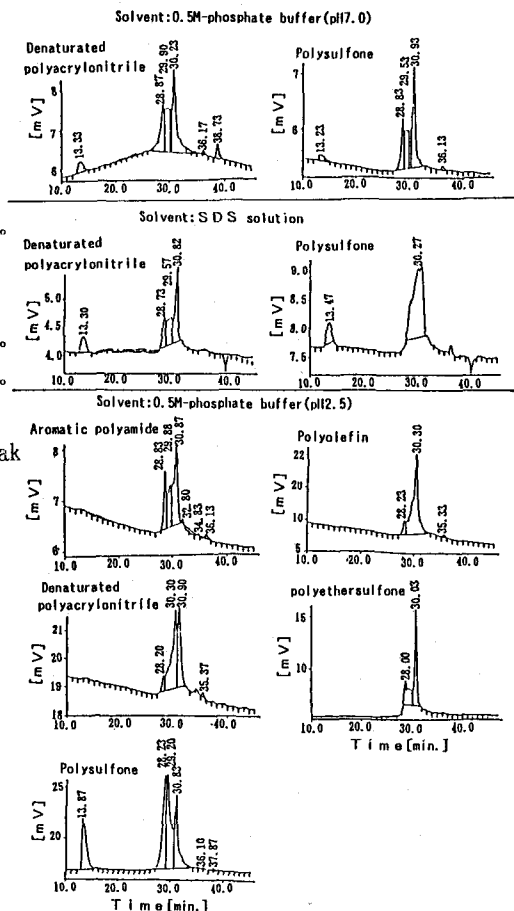


Fig. 7 Chromatogram of fouling substances on membrane surface

Fig. 8に 糸内目詰まり物質抽出液の カマトグラムを示す。抽出液は 0.5M-リン酸 バッファ(pH 2.5)である。抽出された物質は分子量数千の物質で膜の材質による違いは殆どなかった。これは膜表面抽出物の分子量数千の物質と同じものである。抽出量は表面目詰まり物質と同じく、糸メッシュが最も多く芳香族 糸メッシュが最も少なかった。分画分子量 5万の 糸メッシュ製の膜は比較的分子量の小さい ペンゼンであっても、膜との親和性があるため目詰まりの原因となると考えられる。

膜材質による フォウリン物質の差はなくすべて同じ物質であると考えられる。しかし、材質による フォウリン量にはかなり違いがあると考えられる。ポリメチル膜は フォウリンを生じやすく、芳香族 ポリアミド膜が フォウリンを起こしにくいという点では、最も優れているように思われる。ポリメチル膜、変性 ポリアクリロニトリル膜あるいは ポリエチレン膜はこれらの中にあるようである。