

(29) 膜分離を組合せた低級脂肪酸の回収プロセスにおけるオゾンエアレーション
による膜透過流束の回復

Flux recovery by ozone aeration on anaerobic membrane bioreactor for carbon
recovery

金 鍾瑛* 宗宮 功* 岸本 直之*

Jong-Oh KIM*, Isao SOMIYA*, Naoyuki KISHIMOTO*

ABSTRACT; This study was investigated the effect of ozone aeration on flux recovery in anaerobic membrane bioreactor. The results show (1) ozone aeration was more effective than only oxygen on the prevention of permeation resistance increase caused by particle accumulation on membrane surface. (2) The flux recovery was more effective when ozone aeration was conducted without circulation of suspension compared than with circulation of suspension simultaneously. (3) Under the same quantity of ozone injection, extended contact time was more effective than increasing injection dose rate in the occurrence of constant ozone concentration among operation parameters. (4) In continuous operation, the average permeation flux was $0.69(\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d})$ during the period of no ozone aeration. After intermittent ozone injection for 60 days, the average permeation flux was kept $1.18(\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d})$ of 1.7 times of that in no ozone aeration. (5) no great inhibition effect was observed to the VFAs forming bacteria by ozone injection for consecutive experimental period. Consequently, on the carbon recovery process from pre-coagulated raw sludge, membrane anaerobic bioreactor coupled with ozone aeration is available to overcome flux decline that is generally pointed out as a problem of membrane processes.

KEYWORDS; pre-coagulated raw sludge, anaerobic membrane bioreactor, permeation flux, flux recovery, ozone injection, VFAs forming bacteria

1. はじめに

最近の分離膜技術の進展に伴い、嫌気性細菌を分離膜で連続濃縮して、菌体濃度をあげる研究が注目されている¹⁾。分離膜と生物反応槽が組合わさった複合システムでは膜分離により安定して良好な処理水が得られる。膜面における溶質の濃度分極が著しく、透過流束が極端に減少する実用面での課題があり^{2,3)}、膜の閉塞物質としては蛋白質、多糖類、アミノ酸、多水酸化芳香族が報告されており⁴⁾、深川らは膜表面に吸着する物質は糖蛋白とペプチド、膜内部の目詰まり物質はペプチドであるとしている⁵⁾。このような付着物の形成による膜透過流束の低下は、膜分離システムの最大の問題点とされている⁶⁾。

膜透過流束の低下に対する対策として、前処理や膜洗浄法等の方法が使われているが^{7,8,9)}、洗浄する際に膜交換に長時間を要することや逆効果のファウリングが生じる可能性も指摘されており¹⁰⁾、薬品の使用による膜自体の劣化も問題となっている。

膜のファウリングを防止するためには、反応槽内の微生物活性を高めて、反応槽内にこれらの有機物が蓄積しないようにするか、物理化学的方法で反応槽内に蓄積した有機物を除去することが必要である¹¹⁾。膜分離活性汚泥法の曝気槽と膜を組合せて、埋立地の浸出水処理に粉末活性炭(PAC)の添加がフラックスおよび処理水質に及ぼす影響に対して検討を行った報告^{9,11)}があった。しかしながら、前述した反応槽内の有機物質の除去による膜透過流束の増加と処理水質の改善ではなく、本研究の主な目的は膜を用い、発酵汚泥からの低級脂肪酸の回収率を高める

* 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻 (Dept. of Environ. Eng., Graduate School of Eng., Kyoto Univ.)

と同時に膜モジュールへのオゾン曝気によって、高いフラックスの維持を図ることである。

そこで、本研究では膜分離技術の適用における大きな問題点となるフラックスの低下を解決するための一つの改善策として、オゾンを用いることによって発酵液の水質や膜透過流束の回復に及ぼす効果を検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

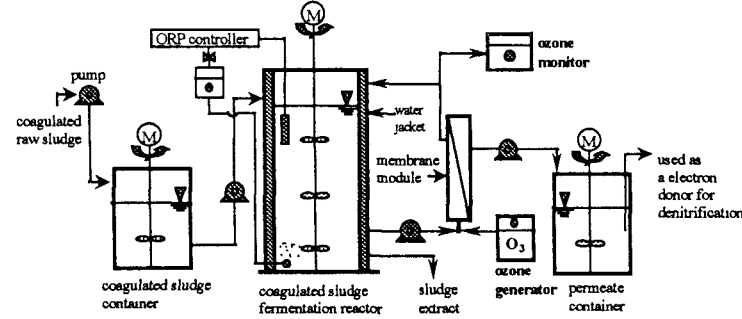


Fig. 1 Schematic diagram of membrane anaerobic reactor system

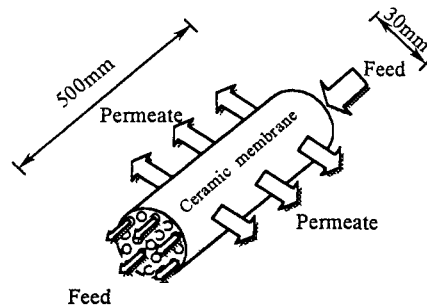


Fig. 2 Ceramic membrane filter element tube(monolith type)

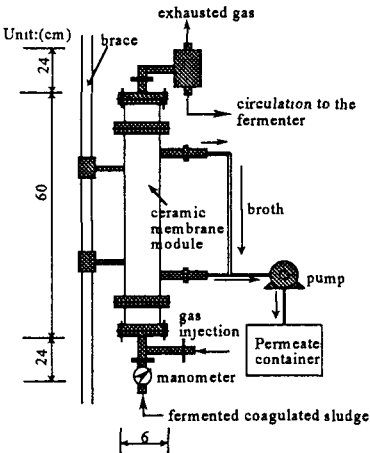


Fig. 3 Ceramic membrane module for solid-liquid separation

実験装置の全体的な概要をFig. 1に、膜の形式をFig. 2に、さらに有機酸を回収するための膜モジュールをFig. 3に示す。凝集生汚泥の有機酸発酵液の固液分離に使用したセラミック膜フィルター（日本ガイシ（株）製セフィット）は、ファインセラミックスであるアルミナ（ Al_2O_3 ）を焼結させ、その間に多数の所定開気孔を形成させたフィルター

メディアであり、ポンプで吸引することによって膜透過水が得られる構造となっている。セラミック膜は、合成高分子膜に比べて耐熱性が高く、また耐酸性、耐酸化剤性にも優れている。したがって、膜上に付着した有機物などの化学的な分解除去が容易な特徴を持っている¹²⁾。

実験に用いたセラミック膜は公称孔径 $1\mu\text{m}$ のモノリス形状で、ろ過面積 $0.12(\text{m}^2/\text{本})$ の精密ろ過膜である。寸法は $\phi 30 \times \phi 4 - 19$ 穴 $\times 500\text{L}(\text{mm})$ で、ろ過方式はFig. 2に示すようにクロスフローの吸引ろ過とし、加圧方法は膜エレメント外側からポンプによる吸引方式とした。

2.2 実験方法

実験に用いた原液は、実下水を無機凝集剤（PAC 10mg/L - Al_2O_3 10%溶液、多木化学社製、塩化第二鉄 10mg/L - FeCl_3 38%溶液、竹内薬品社製）で沈殿させた凝集生汚泥をHRT4日にして、5ヶ月間発酵させ、循環ポンプによって発酵槽と膜分離モジュールを循環させた。操作圧力は、膜エレメント外側からのポンプによる吸引力で制御し、膜面流速は、循環流量とモジュール流路断面積から計算される断面平均流速に等しいとし、有機酸発酵液の循環流量を変えることにより制御した。

体積76Lの嫌気性発酵槽の温度は $35 \pm 1^\circ\text{C}$ に維持し、発酵液のpHは5.8、MLSSは 14g/L の初期条件下で、凝集汚泥を350rpm(G値： 308sec^{-1})で攪拌させ、十分な混合を図った。また、メタン生成菌による有機酸消費を防止するため、発酵槽のORPを -300mV 以下にな

らないように空気曝気で制御した。膜分離槽のろ過条件は吸引圧力；75kPa（連続実験では35kPa）、膜面流速；0.4m/sに設定、発酵液と膜ろ液を発酵槽へ戻す循環型とした。発酵汚泥のモノリス膜への循環を円滑にするため、発酵液中の粗大粒子を細目スクリーン（目開き3mm）でろ過したものを実験に用いた。

オゾンによる膜透過流束の回復実験では、膜孔径 1μmのモノリス膜を用い、セラミック膜への発酵汚泥の循環を停止した場合と循環しながらオゾン曝気を行った場合、各々に対してフラックスの回復効果を検討した。同様に、オゾン曝気の代りに酸素曝気を行った場合の膜透過流束の回復程度も把握した。また、オゾン曝気の操作因子を変化させ、最適オゾン曝気方式を検討し、各方式でオゾン注入量によるフラックスの回復程度を比較・検討した。

なお、連続実験において、オゾン曝気を行わなかった場合は3日に1回程度スポンジを用いて膜表面に形成された付着層を除去した。一方、オゾン曝気を行った場合には、実験期間にわたってスポンジ洗浄を行わなかった。また、実験期間中に膜モジュール入口に蓄積された粗大繊維成分については適宜除去した。

2.3分析方法

オゾンによる有機酸生成への阻害影響を検討するため、回分式でオゾン注入による発酵槽内の有機酸生成菌数（OF-BTB法）¹³⁾、DOC（燃焼赤外線分析法、SHIMADZU TOC 5000）、動粘性係数（下水試験法）の変化を測定し、連続実験では発酵槽内のMLSS濃度（ガラス繊維ろ紙法、GF/Bろ紙使用）、有機酸生成菌数やフラックスの変化の測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 膜透過流束の回復程度の比較・検討

オゾンによる膜透過流束の回復効果の検討方法として、ろ過開始から4時間後、透過流束が低下した時点で有機酸発酵液の膜ろ過を停止させ、オゾンと酸素曝気を行いフラックスの回復の程度をFig. 4に示した。実験はTable 1に示した条件で行った。

Table 1 Experimental condition on flux recovery with and without ozone aeration

Parameter	Value
Ozone concentration(mgO ₃ /L)	133-135
Injection rate(L/min)	1
Contact time(min)	20

20分間のエアレーションと2分間の発酵液の循環で、フラックスはオゾン注入系列が1.31(m³/m².d)、酸素注入系列が0.92(m³/m².d)となり、オゾン注入系列では初期ろ過段階とほぼ等しいフラックスが得られた。反面、酸素曝気の場合はある程度フラックスの回復効果はあったが、その効果はオゾンより小さいことが分かった。これは、酸素曝気ではオゾンの

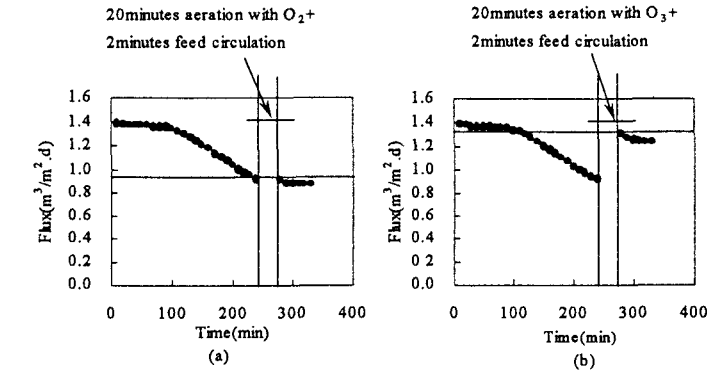


Fig. 4 Permeation flux variation after O₂(a) and O₃(b) aeration

束がより長時間にわたって得られると考えられる。

ような強力な酸化力による膜表面の付着層の除去ではなく、空気のせんぜん力による剥離効果しか存在しないためと考えられる。以上の結果、嫌気性発酵液の膜分離処理において、膜へのオゾンの注入はフラックスの回復に有効であることがわかった。実際の処理においては、膜分離操作を開始、膜透過流束が低下して膜表面の付着層が堅くなる前にオゾン曝気を行うと、ろ過開始段階の高い膜透過流

一方、Fig. 5には発酵液のろ過が行われた後、純水のフラックスに対してオゾン注入量によるフラックスの回復

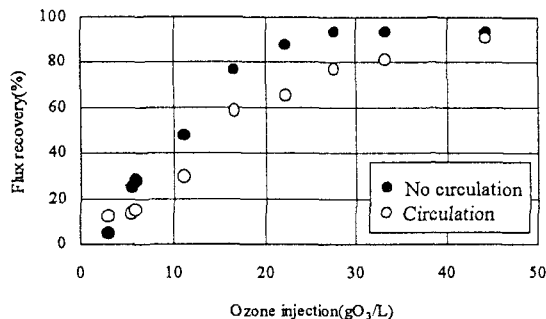


Fig. 5 Flux recovery ratio on suspension circulation and no circulation with ozone injection

落ちたためと考えられる。すなわち、オゾンが膜表面に形成されている付着層の抵抗物質の分解に消費される部分よりも、循環発酵液の分解に消費される部分が多いためと推定される。

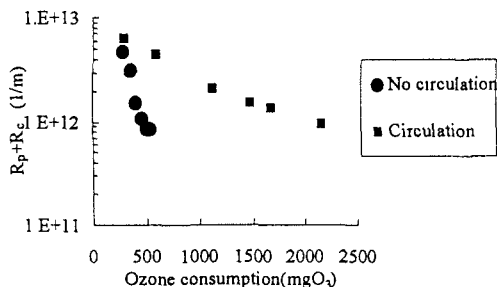


Fig. 6 Relationship between ozone consumption and resistance

算した全透過抵抗より R_m 、 R_p を引いて求めた。すなわち、 $R_t = R_m + R_p + R_c$ である。各抵抗は以下の式より算出した。

$$1/J_i = (\mu/\Delta P) \cdot R_m \quad \text{----- (1)}$$

$$1/J_L = (\mu/\Delta P) \cdot (R_m + R_p + R_c) \quad \text{----- (2)}$$

$$1/J_w = (\mu/\Delta P) \cdot (R_m + R_p) \quad \text{----- (3)}$$

ここで、 μ は透過液の粘性係数(Pa・s)、 ΔP はろ過圧力(Pa)、 J_i はろ過実験前の膜の純水透過流束、 J_L はろ過実験中の透過流束、 J_w はろ過実験終了後粒子充填層をスポンジ洗浄で除去した時の純水透過流束 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)である。

この図でも分かるように、発酵液の循環と共にオゾンエアレーションを行った場合が、循環を止めた状態より膜透過抵抗を減少させるのに、より多くのオゾンの注入が必要であった。循環と共にオゾン曝気を行うことより発酵液の循環を停止した状態でのオゾンエアレーションがより効果的であると考えられる。

3.2 最適オゾン注入方式

次にオゾン注入量を同一とし、オゾン濃度、接触時間、送入ガス量等の操作因子の値を各々変化させて、それらのフラックスの回復程度をFig. 7に、曝気方式による各々の制御因子の値はTable 2に示した。

結果としてRun3とRun6でより高いフラックスが得られた。発生オゾン濃度が一定以上となる場合には、膜とオゾ

率を示した。ここでオゾン注入量は膜内部の発酵液が占めている体積当たりオゾン注入量で示した。結果として、膜透過流束はオゾン注入量が増加することにつれて増加し、ろ過開始段階の膜透過流束まで回復するために必要オゾン量は、発酵液の非循環の場合は $27(\text{gO}_3/\text{L})$ 以上、循環がある場合は $43(\text{gO}_3/\text{L})$ 以上となり、発酵液の循環を停止してオゾン曝気を行った場合が、循環と共に曝気を行った場合と比べて、膜透過流束の回復に効果的であることが示された。これは、循環と共に曝気することでオゾンと膜表面との接触効率が

ろ過につれて増加する膜の抵抗は膜面に補足された付着層による透過抵抗 R_c と膜自体の抵抗 R_m 、さらに菌体等の液中成分と膜との相互作用によって形成される透過抵抗 R_p に分けられる。Fig. 6にはオゾン消費量とそれに伴う膜透過抵抗 ($R_c + R_p$) の減少との関係を示した。

R_m 値は膜の純水透過流束より計算し、 R_p 値はろ過運転後の膜の表面をスポンジにて洗浄し、付着層を除去した後、純水透過流束を測定して透過抵抗を求め、 R_m 値を引いて膜表面および内部に残存した成分による膜の透過抵抗の上昇分とした。 R_c 値は、定常状態の膜透過流束の値から計

ンの接触時間を長くするのがフラックスの回復に効果的であることがわかった。しかし、長い接触時間と高い送
入量にもかかわらず、Run4でのフラックスが一番低いフラックス値を示すことから、フラックスを回復させるた

Table 2 Experimental condition on each ozone injection method

Parameter	Run1	Run2	Run3	Run4	Run5	Run6
Ozone conc.(mgO ₃ /L)	130	130	65	33	65	130
Contact time(min)	10	5	20	20	10	20
Injection rate(L/min)	1	2	1	2	2	0.5
Suction pressure(kPa)			75			
Feed velocity(m/s)			0.4			

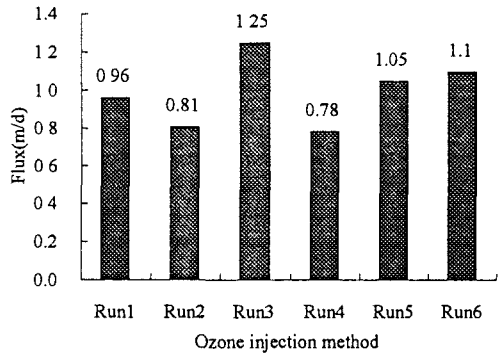


Fig. 7 Permeation flux variation on each ozone injection method

Table 3 Experimental condition on the variation of VFAs

forming bacteria and water quality by ozone	
Parameter	Value
Ozone concentration(mgO ₃ /L)	65
Injection rate(L/min)	1
Contact time(hr)	48
Feed velocity(m/s)	0.4

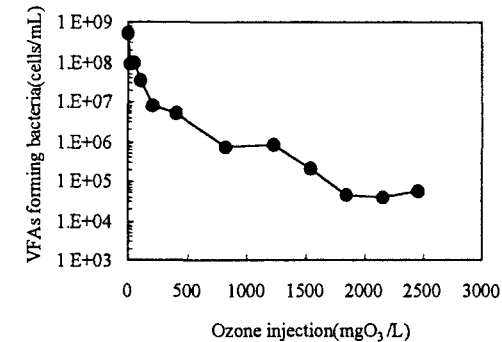


Fig. 8 The variation of VFAs forming bacteria cell number with respect to ozone injection

度が減少するに連れ、可溶化が起こったためと推定される。粘度の低下は汚泥表面の粘性物質がオゾンによって酸

め、オゾン曝気を行う際には発生オゾン濃度を一定以上にする必要があることがわかった。また、Run 3とRun5の結果から同じ発生オゾン濃度では、送入ガス量より接触時間を長くするのが膜透過流束の回復に、効果的であるといえる。したがって、同じオゾン注入量でも、一定以上のオゾン発生濃度ではオゾンと膜との接触時間を長くする方式がより有効であると考えられる。

3.3 オゾン曝気による発酵液の水質変化と有機酸生成菌への影響

膜透過流束の回復にオゾンが有効であることは確認されたが、オゾンが強力な殺菌・消毒機能を持っていることから、嫌気性発酵液へのオゾン処理は有機酸生成菌への阻害が予想される。本研究に用いた膜分離装置の主な目的の一つが凝集汚泥から生物学的脱窒過程の水素供与体として、大量の低級脂肪酸を効率的に回収することであることを勘案するとオゾンの有機酸生成菌への悪影響を把握する必要がある。そこで、発酵液を膜モジュールへ循環させながら、オゾンによる有機酸生成菌の死滅程度と発酵液の溶解性有機物の濃度変化を回分実験を通じて検討した。オゾン注入量による有機酸生成菌の変化はFig. 8に、発酵槽内のDOC濃度や粘度変化はFig. 9に示す。実験条件はTable 3に示した。

実験の開始から時間の経過につれて有機酸生成菌数は減っているが、48時間の連続的なオゾンの注入後にも相当の菌が生きていた。このように、オゾンの有機酸生成菌への大きな阻害作用は見られなかったことから、嫌気性発酵液の膜分離プロセスで有機酸を回収する場合にもオゾンは有効に適用できると考えられる。

さらに、これを裏付ける結果としてFig. 9に示しているよう、オゾン注入量の増加と共に発酵液のDOC濃度は増加する傾向を示し、また、発酵液の粘度は低下することがわかった。DOC濃度の増加はオゾンによってMLSS濃

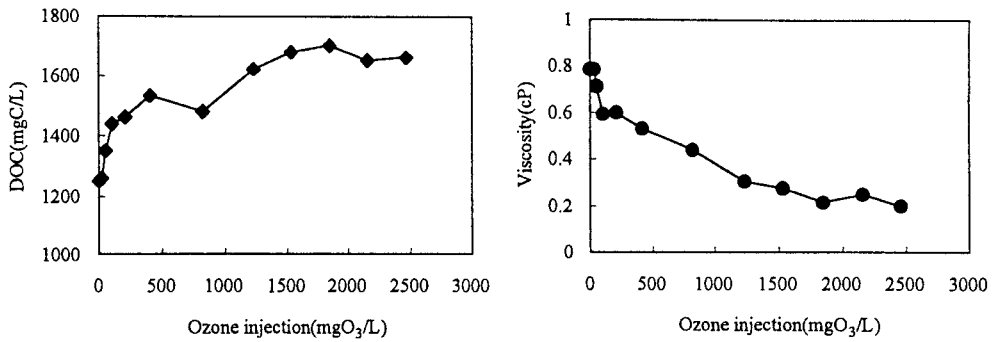


Fig. 9 The variation of DOC concentration and viscosity with ozone injection

化され、汚泥の粘着性が弱くなり、粘着していた汚泥が分離するため生じるものと考えられる。

粘度の低下はオゾン注入が有機酸転換率やフラックスの上昇にも有効であることを示す。また、汚泥のオゾン処理によって、汚泥の可溶化率の上昇、沈降性の向上や発酵液の無機化が起こったとする報告^{14, 15)}があり、膜透過流束の回復効果以外に、他の処理効果も期待できる。このような結果は、膜分離嫌気性消化法におけるオゾン処理の有効性を示している。

3.4 連続運転におけるフラックスおよびMLSS濃度、有機酸生成菌の変化

Table 4 Experimental condition of continuous operation on membrane reactor coupled with ozone injection

Parameter	Value
Ozone concentration(mgO ₃ /L)	65
Ozone contact time cycle	20 minutes on, 2hr off
Injection rate(L/min)	1
Suction pressure(kPa)	35
Feed velocity(m/s)	0.4
Membrane filtration ratio(-)	0.8
HRT(days)	4
SRT(days)	20

発酵液の循環とともに間欠的にオゾンを注入する方式とし、連続運転の場合のオゾン曝気による発酵液の水質変化に対して検討した。実験期間中のフラックスの経日変化をFig. 10に示す。連続運転の実験条件はTable 4に示す。オゾン注入を行わなかった実験開始30日間の平均フラックスは0.69(m³/m²・d)、間欠的なオゾンの注入を行った60日間は平均フラックスが1.18(m³/m²・d)となり、オゾン注入によって1.7倍程の膜透過流束は高い値を示した。膜への

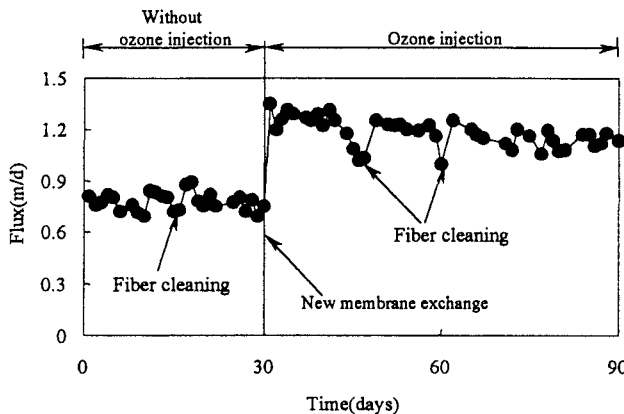


Fig. 10 Permeation flux variation with operating time when ozone injection was not applied and applied

オゾンの注入は膜表面の付着層の抵抗 R_f の増加を抑制し、高い膜透過流束の維持に有効であることがわかった。

MLSS濃度と反応槽内の有機酸生成菌数の経日変化をFig. 11に示す。MLSS濃度はオゾン注入がなかった実験開始30日までは徐々に増加する傾向を示したが、オゾン注入後は固形物の可溶化のため、前のようなMLSS濃度の増加は見られなかった。両系列の平均MLSS濃度はそれぞれオゾン無注入の場合が2.4(g/L)、オゾン注入の場合が3.4(g/L)となった。間欠的なオゾン曝気を開始した高いMLSS濃度

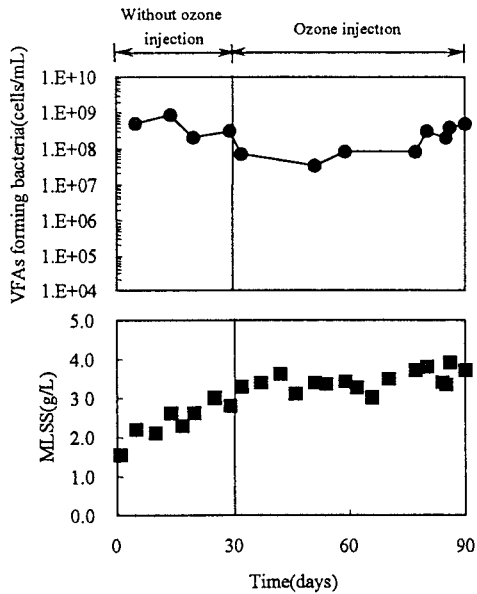


Fig 11 The variation of MLSS concentration and VFAs forming bacteria by ozone injection with respect to time

領域でもオゾンによって高いフラックスが維持できること、オゾン注入の60日間の連続運転でも反応槽内の有機酸生成菌数が減らないことから、オゾンの注入は膜表面の付着層による抵抗の減少や発酵液から有機酸を回収する上で効果的であることがわかった。

結局、セラミック膜を用いた凝集生汚泥の有機酸発酵液の固液分離において、フラックスを回復し、高いフラックスを維持するため、オゾンを適用するのは通常の膜分離システムが持っているフラックスの低下という問題の対応策として有効であると考えられる。

4 結論

本研究はセラミック膜を用いた凝集生汚泥の嫌気性消化プロセスにおいて、オゾンを利用した膜透過流束の低下防止について、実験的に検討を行ったものである。以下に結果を示す。

- 1) 膜モジュールへのオゾンの注入は低下した膜透過流束の回復に有効であることが分かった。また、膜モジュールへの循環しながら有機酸発酵液のオゾン曝気を行うよりも循環を止めた方がより効果的であった。これは注入したオゾンと膜表面との接触効率の差が主な原因ではないかと考えられた。定常状態での膜透過流束を初期段階まで回復するための必要オゾン注入量は、発酵液非循環の場合は27(gO₂/L)以上、循環と併用して曝気を行う場合は43(gO₂/L)以上となった。一方、酸素曝気だけでは十分なフラックスの回復は見られなかった。
- 2) 操作因子によるオゾン注入方式において、一定以上の発生オゾン濃度では、送入ガス量を増加させるよりも接触時間を長くする方がフラックスの回復に、より効果的であった。
- 3) 48時間にわたる連続的なオゾン注入でも有機酸生成菌への大きな阻害作用は見られなかった。むしろ、発酵液のDOC濃度は増加し、発酵液の粘度は低下する傾向を示すことから、オゾン注入は有機酸転換率やフラックスの向上にも有効であると考えられる。
- 4) 固液分離による反応槽のMLSS濃度の増加にもかかわらず、オゾン注入が行われた実験期間中にわたって高いフラックスが維持され、膜への間欠的なオゾン注入は膜表面の付着層による抵抗の減少に有効であることがわかった。

参考文献

- 1) 東京都下水道局 財団法人造水促進センター.(1986). バイオリアクター膜による水再生利用システム調査報告書、pp.1-61
- 2) 松本 豊、戸塚好之、坂田 正、東登喜久、高橋 渉.(1988). セラミック膜によるメタン発酵液のろ過性能、化学工学論文集、Vol.14, No. 4, pp.462-469
- 3) アクアルネサンス技術研究組合.(1991). 分離膜を複合した嫌気性廃水処理技術、pp.48-59
- 4) J. L. Bersillon. (1989). *Fouling and analysis in future industrial prospects of membrane processes*, Elsevier Sci.,

Amsterdam, the Netherlands

- 5) 深川勝之、原田利男、村上定瞭、中西 弘.(1992). 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、衛生工学研究論文集、Vol. 28, pp. 125-130
- 6) Muhammad H.A., G.K. Anderson.(1997). Crossflow microfiltration with dynamic membranes、*Wat.Res.* vol.31, No. 8, pp. 1969-1979
- 7) Kwang-ho Choo., Chung-hak Lee.(1996). Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor, *Wat.Res.* vol.30, No. 8, pp. 1771-1780
- 8) Gekas V., Hallstrom B, Microfiltration membranes.(1990). Crossflow transport and fouling studies, *Desalination*, 77, pp.195-218
- 9) Massoud P., Varadarajan R., Badri N.B., Sung-hyun K.(1996). Hybrid membrane filtration process for leachate treatment, *Wat.Res.* vol.30, No. 11, pp. 2691-2706
- 10) W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar.(1992). *Membrane handbook*, New York: Van Nostrand Reinhold
- 11) 西島 渉、正藤英司、岡田光正、澤田繁樹.(1997). 膜分離活性汚泥法における粉末活性炭の添加効果、下水道協会誌論文集、Vol. 34, No. 419, pp.29-35
- 12) 辻 幸男.(1994).膜分離、*PPM*, Vol.12、pp.89-97
- 13) 宮田 篤.(1989). 都市下水凝集沈殿汚泥の高率有機酸発酵に関する研究、京都大学大学院修士論文
- 14) 青柳重夫、清水公一、野口寛、加賀美理恵、佐藤茂雄.(1996). 汚泥腐敗防止へのオゾンの適用、用水と廃水、Vol.38、No.12、pp.35-40
- 15) 岸本民也、赤木靖春.(1989). オゾン処理した余剰汚泥のメタン発酵効率に関する基礎的研究、化学工学論文集、第15巻、第6号、pp.1051-1055