

(54) 高負荷条件の浸漬膜式活性汚泥プロセスにおける膜汚染に対する膜分離孔径の影響

Effects of Membrane Pore Size on Membrane Fouling in Submerged Membrane Separation
Activated Sludge Process at Higher Organic Loading

堀 晃士*、小野徳昭**、依田元之*
Koji HORI, Noriaki ONO, Motoyuki YODA

ABSTRACT; To achieve higher organic loading with submerged membrane separation activated sludge (SMAS) process, effects of membrane pore size ranging from 0.03 μm to 0.4 μm on membrane fouling was investigated using pilot-scale plant with synthetic wastewater. The putative membrane foulants, colloidal microbial products (CMP) were similarly rejected regardless of the membrane pore sizes, while the increase in transmembrane pressure (TMP) with the 0.4 μm was much higher as compared to the 0.1 μm . Since the fouling was irreversible through physical cleaning operation in all the case, it was thought that CMP was trapped inside the membrane structure, and that larger pore size as 0.4 μm traps larger amount of CMP, causing greater TMP. With the membrane pore size of either 0.03 μm or 0.1 μm , continuous operation of SMAS for almost two months was possible, but requires further investigation for more stable operation.

KEYWORDS; Submerged Membrane separation Activated Sludge(SMAS), Membrane Pore Size, Colloidal Microbial Products

1.はじめに

MF膜を曝気槽内に設置する事で、廃水の生物分解と同時に固液分離を行なう浸漬膜を用いた活性汚泥法¹⁾ (Submerged Membrane separation Activated Sludge ; 以下SMASとする) は、この10年ほどで急速に実用化と適用が進み、国内では尿尿処理や浄化槽²⁾、産業廃水処理分野等で、欧米では下水処理分野等で³⁾、有力な廃水処理手法の一つと見なされるようになった。SMASの主な特徴は、(1) 曝気槽のMLSS濃度を高くする事で容積負荷を向上し曝気槽を小型化できる事、(2) 沈殿槽や分離膜の設置スペースを削減できる事、(3) SSが完全に除去された処理水が得られ処理水質が向上する事、(4) 汚泥の沈降性によらず確実な固液分離ができる事、である。特に敷地面積の制約に対応しつつBOD、CODの低減や窒素除去などの高度処理を行える点が大きなメリットとなっている。

一方でSMASは標準活性汚泥法よりも多い曝気量が必要であり、定期的な膜交換費用と併せて運転費が増加する問題がある。特にSMASの特徴でもある高MLSS濃度の運転は同時に酸素溶解効率の低下原因ともなるため、SMASにおける実用的なMLSS濃度は10~15kg/m³程度と考えられる。

本研究ではMLSS濃度を従来のSMASと同程度としつつ、汚泥負荷を高く取る事で容積負荷を向上する事を検討した。これにより曝気量の増加を抑制しつつ、更に小型の廃水処理設備を実現できると考えられる。現

* 栗田工業株式会社研究開発本部 (R&D division, Kurita Water Industries Ltd.)

** 栗田工業株式会社プラント・サービス事業本部 (Plant-service division, Kurita Water Industries Ltd.)

状のSMASの汚泥負荷は0.05~0.1kgBOD/kgVSS/day付近が一般的であり（例えばBuissonら⁴⁾やCôtéら⁹⁾など）、これは長時間曝気法と同程度またはそれ以下の負荷である。この理由の一つには、硝化脱窒法による窒素除去を行なう場合、汚泥滞留時間（SRT）を長く取る必要があり、その結果としてBOD汚泥負荷には余裕のある状態となる事が挙げられる。しかし、特に産業廃水処理においては、窒素除去の必要が無い場合も多く、BOD汚泥負荷を向上する余地がある。

BOD汚泥負荷の高い条件でSMASを適用する際に予想される主な課題は、微生物由来の高分子溶解性有機物の増加による膜汚染である。膜汚染に関与する因子の一つとして細胞外高分子有機物（Extracellular Polymeric Substances; EPS）がしばしば注目される（久保ら⁶⁾、Nagaoka *et al.*⁷⁾など）が、EPSとしては活性汚泥の遠心分離上澄液中に含まれる有機物を除外し、洗浄操作後の活性汚泥からアルカリや水蒸気などで抽出される有機物が研究対象とされている。このようなEPS成分は、汚泥の粘度や粘着性に影響を与えると考えられるため、膜面に汚泥が付着・濃縮して脱水ケーキ状になる汚染形態（このような膜表面への汚泥付着による膜汚染をクロッキングと呼ぶ）に影響する可能性がある。しかしクロッキングによる膜汚染は、曝気量の増加やMLSS濃度の低減等により膜面の濃度分極を制御することで回避する事が可能であり、その場合には細胞表面に強く結合しているEPS成分が膜汚染の直接的な原因となる可能性は薄いと考えられる。

本研究では、クロッキングを十分に回避できる運転条件を採用し、膜汚染物質として活性汚泥の遠心分離上澄液中に含まれる溶解性有機物に注目した。UF膜を利用したシステムにおいては、膜を透過できずに曝気槽内に蓄積する溶解性有機物が膜濾過抵抗を上昇させることが報告されており（松井⁸⁾、桃井ら⁹⁾）、MF膜を利用した浸漬膜式活性汚泥法においても曝気槽内に溶解性有機物が蓄積する可能性がある事が大森ら¹⁰⁾により報告されている。このような蓄積性の溶解性有機物を桃井ら⁹⁾はSoluble Microbial Products (SMP) として扱っているが、今回のように分離孔径の大きなMF膜を利用する場合には、膜を透過する低分子の溶解性有機物は膜汚染に影響しないと考えたため、本研究では活性汚泥の遠心分離上澄液中の有機物と膜透過液中の有機物の濃度の差を取り、これをColloidal Microbial Products (CMP)と称して取り扱った。

クロッキングを回避する運転条件で生ずる膜汚染は、事前の経験から物理洗浄で剥離できない汚染であり、膜の外表面と内表面に挟まれた膜構造の内部がCMPにより汚染（膜内汚染）されている可能性が高いと考えられた。膜構造の内部には、膜表面の気液混相流による洗浄効果が働かないと考えられるため、膜面流速増加などの濃度分極を制御するための手法とは異なったアプローチが有効であると考えた。具体的には、(a) 分離孔径の大きな膜を用いることでCMP除去率を低減し、膜内にトラップされるCMP量を低減する方法、(b) 分離孔径の小さな膜を用いることでCMPを膜の外表面付近で分離し、トラップされたCMPを膜表面の気液混相流による効果でバルクに再拡散する方法、である。そこで本研究では現在工業規模で利用できる浸漬膜から分離孔径の異なるものを用い、高負荷条件における膜汚染速度とCMP除去率を比較し、CMPによる膜内汚染を軽減する可能性について検討した。

2.方法

試験装置はパイロット規模（膜浸漬槽容積308L）のものを用い、合成廃水を用いて試験を行った。膜浸漬槽には膜面積4m²の浸漬膜モジュールを2枚同一条件で浸漬できる構造とし、2種類の分離孔径の浸漬膜を同時並行で評価した。2枚のモジュールはそれぞれ独立したポンプを用いて定流量濾過を行い、濾過抵抗（Transmembrane Pressure; TMP）の増加から膜汚染速度を評価した。

合成廃水は表1に示す組成の濃厚液を直接膜浸漬槽に供給し、希釈水は別途市水を供給した。これは、膜浸漬槽に供給する前に希釈水と混合すると混合槽および流入配管でスライムの生成が激しいためである。合成廃水濃厚液の水質を表2に示す。希釈倍率は1.0~2.3×10³とした。なお、BOD₅は硝化反応による酸素消費を防止するためN-アシルチオ尿素2mg/Lを添加して測定した（Carbonaceous BOD₅; CBOD₅）。

表1. 合成廃水(濃厚液)の組成

鮭エキス	29%
ぶどう糖果糖液糖	35%
メタノール	3.5%
りん酸	9.8%

(表示は重量パーセント)

表2. 合成廃水(濃厚液)の水質

CBOD ₅ 濃度 [kg/m ³]	270-399 (avg. 330)
TOC 濃度 [kg/m ³]	212-277 (avg. 250)
COD _C /CBOD ₅ 比	1.4-1.8 (avg. 1.6)

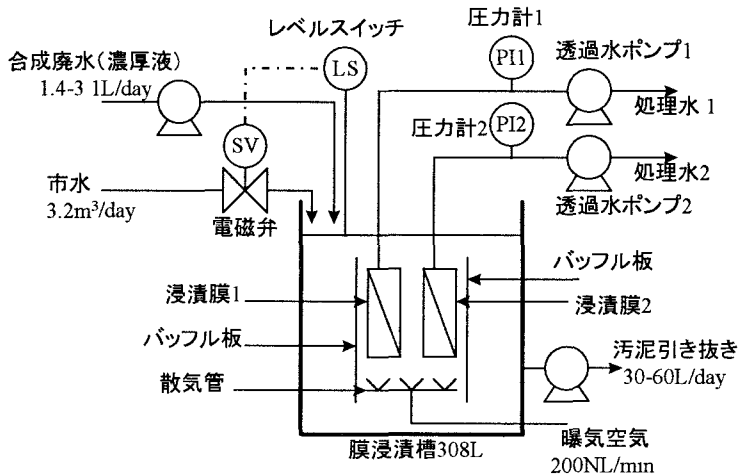


図1. パイロット試験装置

パイロット試験装置を図1に示す。膜浸漬槽は1槽完全混合型とした。合成廃水濃厚液は所定のBOD容積負荷となるように1.4～3.1L/dayで定量供給し、希釈水である市水は膜浸漬槽の液面を一定に保つようにレベルスイッチと連動させて平均3.2m³/dayを供給した。汚泥引き抜きは30～60L/dayとした。

Run1では汚泥負荷を約0.4kgCBOD₅/kgVSS/dayとし、後述のように孔径0.1μmと0.4μmの浸漬膜の比較を行った。但しRun1後半は汚泥負荷を0.2kgCBOD₅/kgVSS/dayとした。Run2では汚泥負荷を平均0.28kgCBOD₅/kgVSS/dayとし、孔径0.1μmと0.03μmの浸漬膜の比較を行なった。各Runにおける生物処理条件を表3にまとめる。

膜浸漬槽は図1に示すように旋回流を促進するため2枚のバッフル板を挿入し、バッフル板に挟まれた中央部に散気管及び2枚の浸漬膜を設置した。バッフル板に挟まれた旋回流上昇部と、両脇の下降部の底面積は1:1とし、バッフル板の上下も旋回流を妨げないよう十分な間隔をあけた。

曝気量は旋回流上昇部の底面積m²当たり100Nm³/hourを基本とし、Run1の後半で汚泥負荷を0.2kgCBOD₅/kgVSS/dayとした時のみ60Nm³/hourとした。

表3. 各Runにおける生物処理条件

	Run1 (1~13日)	Run1 (13~43日)	Run2 (43日以降)
CBOD ₅ 容積負荷 [kgCBOD ₅ /m ³ /day]	4.4-4.7	1.9-2.2	2.4-3.7 (avg.2.9)
MLSS濃度 [kg/m ³]	11.6-12.7	9.4-12.3	9.8-13.6
MLVSS濃度 [kg/m ³]	10.5-11.5	8.6-11.2	8.8-12.1
CBOD ₅ 汚泥負荷 [kgCBOD ₅ /kgVSS/day]	0.38-0.42	0.20	0.24-0.37 (avg.0.28)
SRT [days]	4.6 - 10.0	9.3 - 10.3	5.2-5.8

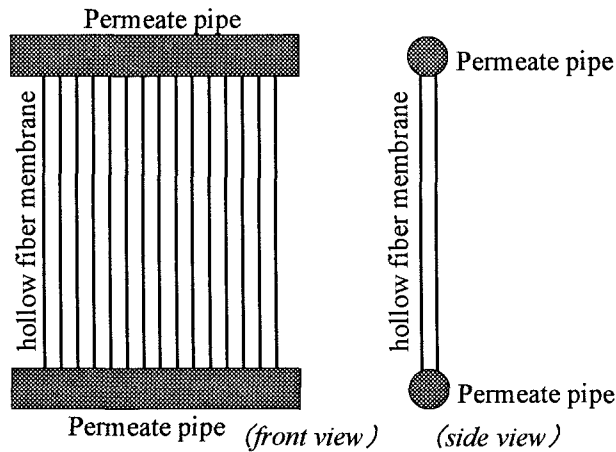


図2. 浸漬膜モジュール

試験に用いた浸漬膜は図2に示す形状の外圧型中空糸膜（三菱レイヨン株製）であり、1モジュールは4m²である。分離孔径の異なるモジュールを1本ずつ計2本膜浸漬槽に設置し、それぞれ独立に定量濾過を行ってTMPの推移を記録した。濾過操作は8分濾過、2分休止の間欠運転を行い、濾過時フラックス0.5m³/m²/day、平均フラックス0.4m³/m²/dayとした。TMPは0.4m³/m²/day、25°Cに換算して整理した。試験を行った膜の公称分離孔径は0.03 μm、0.1 μm、0.4 μmの3種類である。このうち0.03 μm及び0.1 μmの膜については外径110 μm、内径270 μmであり、0.4 μmの膜については外径540 μm、内径360 μmのものを用いた。

CMPを測定するため、膜浸漬槽内の活性汚泥はサンプリング後速やかに12,000g（遠心管上部）～17,000g（遠心管下部）で10分間遠心分離し、上澄液のTOC濃度を測定した。ここで得られたTOC濃度から、ほぼ同時にサンプリングした膜透過水のTOC濃度を差し引いた値をCMP由来のTOC値とした。膜透過水は孔径の異なる浸漬膜を通じて2種類得られるが、CMPの計算にはこの2種類の平均値を用いた。

その他の分析方法は下水試験方法に従った。

3.実験結果及び考察

3.1. 分離孔径0.1 μm と0.4 μm の比較

Run1におけるTMPの推移を図3に示す。図から明らかなように、0.1 μm 系に比べて0.4 μm 系の方が明らかにTMPの上昇速度が早く、膜汚染が急速に進行している事が分かる。前半の汚泥負荷0.4kgCBOD₅/kgVSS/dayの期間で、0.1 μm 系のTMP増加速度は0.16kPa/day（直線近似の傾き、以下同じ）であるのに対し、0.4 μm 系のTMP増加速度は0.50kPa/dayであった。

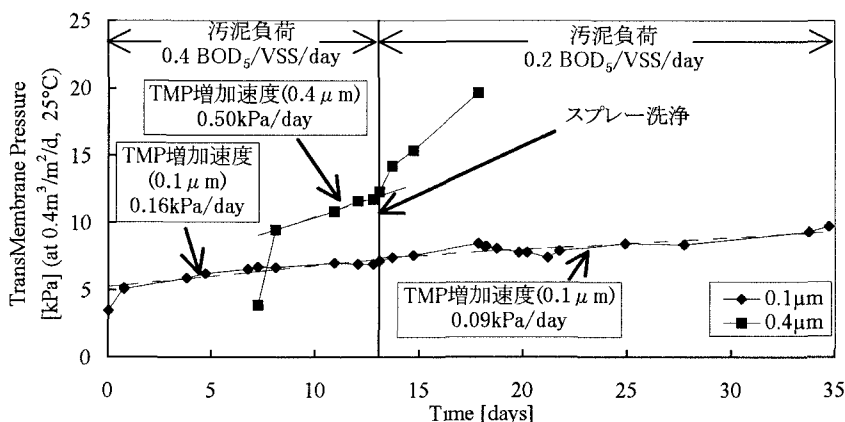


図3. Run1におけるTMPの推移

運転開始後1日目に、0.1 μm 系で2kPa、0.4 μm 系で6kPa程度のTMP増加も観察されたが、2日目以降とは明らかに傾向が異なっているため、上述のTMP増加速度の計算からは除外している。後述のようにRun1の膜汚染はクロッキング主体では無いと考えられることから、CMPにより汚染されやすい構造を持つ膜内の流路が濾過初期に閉塞しているか、または膜表面にゲル層を形成している可能性があるが、詳細は不明である。

膜汚染状況を観察するために、13日目に膜モジュールを引き上げて目視による観察を行った所、膜モジュール下部付近にわずかに汚泥が付着している事を除いては特に目立った汚染物は観察されず、クロッキングによる膜汚染はほとんど生じていないと判断された。膜表面に市水をスプレーすることで汚染物質を洗い流し、再び運転を再開した所、図3に示すようにTMPの回復は全く認められなかった。従ってここで生じている膜汚染は、膜内汚染が主体であると考えられた。

その後汚泥負荷を0.2kgCBOD₅/kgVSS/dayに、曝気量を底面積当たり60Nm³/hourにして0.1 μm 系の運転を継続したが、TMPの増加速度は平均0.09kPa/dayと低かったため、0.1 μm の膜を用いることにより従来よりも高い汚泥負荷に対応できる可能性が示された。なお、13日の条件変更後、18日付近まで0.1 μm 系、0.4 μm 系ともTMP増加速度が高まる傾向を見せているが、汚泥の濾過性がこれほど急激に変化する事は考えにくいので、曝気量を下げた事によるクロスフロー流速低下の影響が現れている可能性がある。

3.2. 分離孔径0.1 μm と0.03 μm の比較

Run2におけるTMPの推移を図4に示す。試験期間を通じて、0.03 μm 系におけるTMPは0.1 μm 系よりも高い値を示したが、TMP上昇速度は0.03 μm 系で0.29kPa/day、0.1 μm 系で0.23kPa/dayでありほぼ同等であった。なお、0.1 μm 系、0.03 μm 系とも膜は新品を用いたが、濾過初期のTMP増加率は0.03 μm 膜の方が大きかった。濾過初期のTMP増加原因はRun1と同様明らかではないが、Run1と同様2日目以降のTMP推移とは異なる傾向であった。

図の92日目、Run2開始後50日目に膜モジュールを引き上げ、目視観察したところ、Run1と同様膜面に特に目立った汚染物は観察されず、クロッキングによる膜汚染はほとんど生じていないと判断された。膜表面の汚染物質を市水のスプレーにより洗い流し、再び運転を再開したところ若干TMPの低下が認められたが、このTMP低下幅はTMPの10%以下であり、膜汚染の主体は膜内汚染であると見なされた。

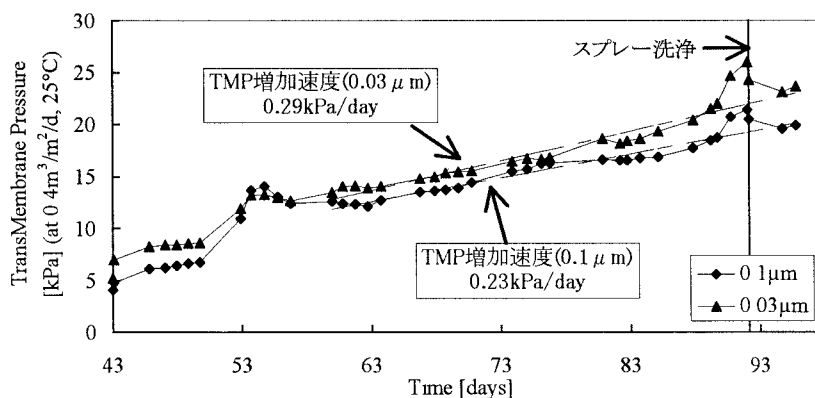


図4. Run2におけるTMPの推移

3.3. CMPの推移と膜汚染

Run1、Run2における膜処理水TOC濃度及びCMP由来のTOC濃度を図5に示す。CMP由来のTOC濃度は試験期間を通じて30~130mg/Lが観察された。一方処理水TOC濃度は4~13mg/Lであったから、遠心分離では分離できず、MF膜濾過で分離される有機物であるCMPが、処理水TOCよりも多量に存在している事が分かる。なお、試験期間中処理水のCBOD₅は4mg/L以下であり、処理水TOCは主に難分解性の溶解性有機物に由来すると考えられる。

本研究の目的の一つは、孔径の大きな浸漬膜を用いることでCMPを処理水側へ透過させ、CMPによる膜汚染を軽減する可能性の検討であったが、Run1における0.1 μm 系と0.4 μm 系の処理水TOC濃度を比較すると、0.4 μm 系の方が処理水TOC濃度が高いものの、0.1 μm 系との差は最大0.3mg/Lであり、その時のCMP由来のTOC濃度 40mg/Lの0.8%程度の差しか見られないことが分かる。従って孔径0.4 μm では、高負荷条件において生成するCMPを処理水側へ透過させるために十分な大きさではないことが示された。

また、Run2における0.03 μm と0.1 μm 膜の比較においても、処理水TOC濃度の差は最大1mg/Lであり、この期間のCMP由来のTOC濃度50~130mg/Lに対して、最大2%の差しか見られなかった。0.03 μm と0.1 μm でTOC濃度が逆転している現象も見られるため、分析誤差の影響もあると思われる。

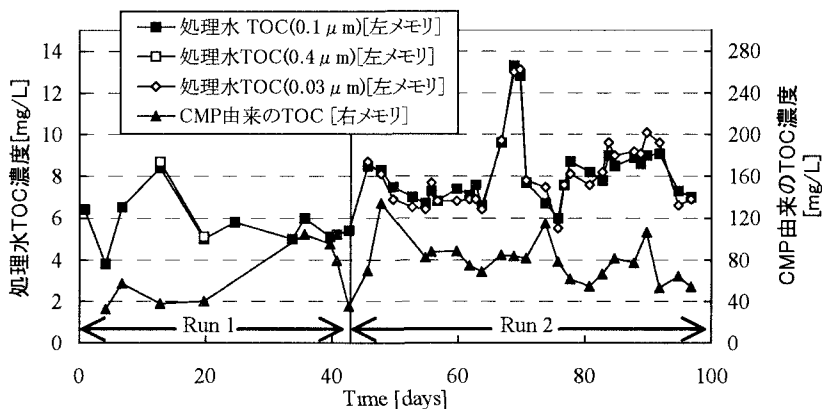


図5. 処理水TOC濃度及びCMP由来のTOC濃度

以上の観察から、膜の公称分離孔径0.03 μmから0.4 μmの間で、CMPの除去性能はほぼ同等である事が分かった。またこの時の膜汚染状況は、先述のように膜表面のスプレー洗浄でほとんど回復しないことから、膜内汚染の状態になっていると考えられる。このようにCMP除去率がほぼ同等であるからには、冒頭に述べたように「分離孔径の大きな膜を用いることでCMP除去率を低減し、膜内にトラップされるCMP量を低減する」方法は成り立たない。実際に0.4 μmでは最も速く膜汚染が進行しており、孔径が大きいことによって、より多くのCMPが膜内部に侵入し、膜汚染を促進したのではないかと推測される。

一方で0.1 μm膜と0.03 μm膜ではTMP上昇速度にそれほど大きな違いはなく、また0.1 μm膜の方が若干汚染しにくい傾向が観察された。小さな膜孔径を用いること目的は、CMPを膜表面近傍のクロスフロー流速の影響が届く領域で分離し、CMPによる膜内汚染を防止することにあつたが、この目的を達成するためには0.03 μmよりも更に小さな分離孔径を持つ膜を使用する必要があると思われる。

以上の結果から、公称分離孔径0.03 μmから0.4 μmの間では、(a) CMPの除去性能はほぼ同等であり、CMPを処理水側へ透過させることで膜内汚染を防止することはできない、(b) 0.03 μmと0.1 μmでは膜汚染状況はほぼ同等であるが、CMPによる膜内汚染を完全に防止するには更に小さな孔径の膜が必要である、という事が分かった。

また、Run2の結果から、平均の汚泥負荷0.28kgCBOD₅/kgVSS/day、平均の容積負荷2.9kgCBOD₅/m³/dayという比較的高い負荷条件下であっても、0.03 μm膜、または0.1 μm膜を用いることにより、2ヶ月弱の連続運転が行える可能性が示された。しかしこの間のTMPの増加傾向は一定ではなく、またTMP増加傾向の変化と、膜浸漬槽内CMP濃度の増減とは相関が高いようには見られない。今回、CMPの指標としてはTOCを用いたが、微生物由来の高分子有機物としては多糖類やタンパク質などが膜汚染に関与するとされているため、今後CMP成分を更に細かく分類すると共に、その膜汚染への影響を明らかにしていくことが必要であろう。膜内に閉塞しTMPを増加させている有機物とCMPの組成の相違についても関心が持たれるところである。今後このような研究を進めると共に、より分離孔径の小さい膜、あるいはより分離孔径の大きな膜の挙動について検討を進めることで、高負荷条件においても安定した性能を発揮する浸漬膜が見いだされるのではないかと期待される。

4.まとめ

設置面積が小さい浸漬膜式活性汚泥法のメリットを更に向上させるため、BOD汚泥負荷向上の可能性をパイロット規模の試験装置で合成廃水により検討した。

汚泥負荷 $0.20\sim 0.42\text{kgCBOD}_5/\text{kgVSS}/\text{day}$ の比較的高い汚泥負荷条件において、 $0.03\mu\text{m}\sim 0.4\mu\text{m}$ の公称分離孔径を持つMF膜を透過せず、遠心分離では沈降しないコロイダルな有機物の存在（CMP）が認められた。CMPが $0.03\mu\text{m}\sim 0.4\mu\text{m}$ の中空糸MF膜で阻止される割合は公称分離孔径によらずほぼ一定であった。膜汚染は物理洗浄で回復しないものであったことから、膜構造の内部にトラップされたCMPが分画分子量を低下させている可能性が示唆された。

上述の汚泥負荷において、 $0.4\mu\text{m}$ 膜の濾過抵抗増加は $0.1\mu\text{m}$ 膜のそれと比べて3倍以上高く、明らかに $0.4\mu\text{m}$ 膜の適用は不利であった。一方 $0.1\mu\text{m}$ 膜と $0.03\mu\text{m}$ 膜との比較では、濾過抵抗増加速度はそれぞれ $0.23\text{kPa}/\text{day}$ 、 $0.29\text{kPa}/\text{day}$ であり、いずれの膜を用いても2ヶ月間弱の連続運転が可能であった。しかし濾過抵抗の推移は不安定に増減し、またCMP濃度とも良い相関が見られないことから、高負荷条件で浸漬膜を適用するには更に検討を行う必要がある。

参考文献

- ¹⁾ Yamamoto, K., Hiasa, M., Mahood, T. and Matsuo, T.(1989) Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. *Wat. Sci. Tech.*, 21 (4/5) 43-54.
- ²⁾ Ohmori, H., Yahashi, T., Furukawa, Y., Kawamura, K. and Yamamoto, Y.(2000) Treatment performance of newly developed Johkasous with membrane separation. *Wat. Sci. Tech.*, 41 (10/11) 197-207
- ³⁾ Côté, P. and Thompson, D.(2000) Wastewater treatment using membranes: The North American experience. *Wat. Sci. Tech.*, 41 (10/11) 209-215
- ⁴⁾ Buisson, H., Côté, P., Praderie, M. and Paillard, H.(1998) The use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech.*, 37 (9) 89-95
- ⁵⁾ Côté, P., Buisson H. and Praderie, M.(1998) Immersed membranes activated sludge process applied to the treatment of municipal wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 38 (4/5) 437-442
- ⁶⁾ 久保利晃、Luxmy, B.S., 中島典之、山本和夫 (1999) 膜分離活性汚泥の細胞内外成分分析および種々の活性汚泥との比較、*環境工学研究論文集*、Vol 36、295-302
- ⁷⁾ Nagaoka, H., Kono, S., Yamanishi, S. and Miya, A.(2000) Influence of organic loading rate on membrane fouling in membrane separation activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.*, 41 (10/11) 355-362
- ⁸⁾ 松井謙介 (1993) 膜分離脱窒素処理方式のフラックス管理の実際、*用水と廃水*、35 (6) 17-23
- ⁹⁾ 桃井清至、小松俊哉、柳根勇 (1999) 限外ろ過膜の膜透過流速に及ぼす生物代謝産物の影響、*用水と廃水*、41 (4) 22-28
- ¹⁰⁾ 大森大輔、松田晃、川崎健二、重籬美保、毛利愛 (2001) 浸漬型膜分離活性汚泥法における反応槽内の溶存有機物量と膜目詰まりに関する検討 流入BOD負荷とSRTの影響、*空気調和・衛生工学論文集*、80 (1) 11-18