

(30) Membrane Bioreactorを用いた都市下水処理における膜ファウリングに関する研究

Membrane fouling in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment

大和 信大, 木村 克輝, 渡辺 義公

Nobuhiro YAMATO, Katsuki KIMURA and Yoshimasa WATANABE

ABSTRACT; This study examined the influence of operating conditions on membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) used for municipal wastewater treatment. Also, the mechanism of fouling evolution was investigated based on both pilot-scale and lab-scale experiments. Three pilot-scale MBRs were operated for about 100 days at an existing municipal wastewater treatment facility. In the long-term operation, probably because aeration intensity was enough to avoid formation of cake layer on the membrane surface, reversible fouling was not significant (i.e., irreversible type of fouling dominated). The lab-scale experiments demonstrated that dissolved organic matter (DOM) accumulating in the reactors was likely to be responsible for the irreversible fouling. DOM loading on the membrane surface was found to influence the degree of total filtration resistance. It was revealed that changes in the composition of DOM (e.g., decrease in specific UV absorbance) in the reactors were also related to the irreversible fouling. Especially, dissolved sugar and dissolved protein contained in the mixed liquor played an important role in the development of the irreversible fouling.

Keywords; membrane bioreactor, membrane fouling, municipal wastewater treatment, dissolved organic matter

1. はじめに

わが国の下水道普及率は約60%に達し、今後の下水道事業展開においては、水の再利用をも視野に入れた処理の高度化、小規模処理への対応が重要になる。従来、下水処理の主流を占めてきた活性汚泥法では上記のような目的を達成することは難しく、これまでとは異なった下水処理へのアプローチが必要となってきた。このような背景の中で、活性汚泥法に代わる下水の高度処理方法として、膜分離活性汚泥法 (Membrane Bioreactor: MBR) が注目されている。MBRを用いた下水処理は、膜により完全な固液分離が可能であることから、生物反応槽内で微生物を高濃度に保持し生物処理効率を高めることができることや、細菌等が含まれない処理水を得ることができることなどの特徴がある。しかし、運転の継続に伴い進行する膜の閉塞 (ファウリング) が問題点となっている。閉塞した膜は物理的、あるいは化学的な処理により洗浄しなければならず、メンテナンス性や処理コストなどの観点からファウリングの発生し難い MBR の運転方法の確立が求められている。このためにはファウリングの発生メカニズムおよび運転条件とファウリング発生の関係を明らかにする必要がある。これまでに多くの研究において、MBRにおけるファウリングの原因物質として細胞外代謝産物 (Extracellular Polymeric Substances: EPS) が指摘されている^{1)~3)}が、これらの研究は人工下水を原水として用いていた、短期間の実験結果に基づくものであるなど、実下水処理に MBR を適用する場合とはかなり異なった条件下において行われたものもある。これらの実験結果が実際の MBR 処理にどの程度反映されるかは不明であるとともに、実下水による長期の MBR 運転データに基づいた膜ファウリング発生機構の検討例は未だ乏しいのが現状である。

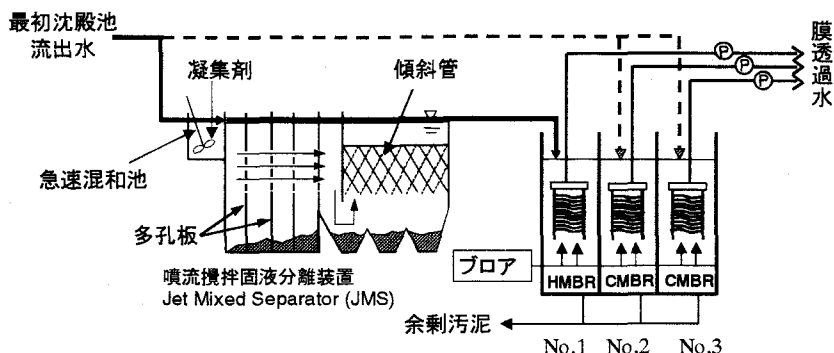


図-1 連続実験装置 フロー図

表-1 MBR流入原水水質

		No.1系原水 (JMS処理水)	No.2, 3系原水 (最初沈殿池流出水)
水温	℃	11.6	12.3
pH		7.0	7.7
濁度	度	30.8	85.1
全有機炭素濃度	mg/L	43.8	77.7
溶解性有機炭素濃度	mg/L	26.0	38.4
全窒素濃度	mg/L	23.7	29.4
UVA ₂₆₀	cm ⁻¹	0.205	0.236

表-2 MBRの運転条件

		No.1	No.2	No.3
前凝集沈殿処理		有	無	無
膜透過水流速	m ³ /(m ² ・day)	0.40	0.40	0.20
MLSS濃度	g/L	10	10	10
HRT	h	4.38	4.38	8.75
SRT	day	53.5	41.6	82.9
MLSSあたりの 有機物負荷量	mg-C/(g-SS・day)	18.8	36.5	21.1

本研究では、実都市下水を原水とした3系列のパイロットスケール実験装置を用いて約3ヶ月間の連続実験を行い、MBRの運転条件（前凝集沈殿処理の有無、有機物負荷量の違い）が膜ファウリングの発生に及ぼす影響、および膜ファウリングの発現機構について検討した。

2. 実験方法

2.1 パイロットスケール実験装置による連続処理実験

本研究において用いた連続処理実験装置のフロー図を図-1に示す。実験は2003年1月5日より2004年4月9日まで札幌市創成川下水処理場内において行った。

連続実験を行ったMBRはNo.1からNo.3まで3系列あり、そのうちNo.1系は流入原水を凝集沈殿前処理するハイブリッドMBR（Hybrid MBR：HMBR）⁴⁾であり、残りのNo.2、No.3系は原水をそのまま反応槽に流入させる従来型のMBR（Conventional MBR：CMBR）である。実験に用いた原水は、下水処理場の最初沈殿池流出水であり、HMBR系については省エネルギー型の凝集沈殿装置であるJMS（Jet Mixed Separator）⁵⁾により前処理を行った。凝集には鉄系の凝集剤である鉄系無機高分子凝集剤（Poly Silicato Iron：PSI）⁶⁾を用い、注入率は10mg-Fe/Lに固定した。最初沈殿池流出水とJMS処理水（凝集沈殿処理水）の主な水質項目の平均値を表-1に示す。

本研究に用いた膜は公称孔径0.2μm、ポリエチレン製の浸漬型中空糸膜であり、膜面積は1系列あたり3m²

である。膜モジュールを有効容積 180L の浸漬槽に浸漬し、吸引ポンプ（自吸式マグネットポンプ、揚程 3m、揚水量 15L/min）による定流量ろ過を行った。間欠運転のサイクルは 12 分吸引ろ過－3 分ろ過停止に設定した。膜下部からのエアレーション（3.8m³/h）はろ過の運転/停止に関わらず常時行った。MBR の運転条件を表-2 に示す。全ての系列において MLSS 濃度が 10 g/L となるように膜浸漬槽下部から余剰汚泥（槽内汚泥）の引き抜きを行った。各系の膜透過水 Flux は No.1 系と No.2 系は 0.4m³(m²・day)⁻¹ に、No.3 系は 0.2m³(m²・day)⁻¹ に設定した。これは、No.1 系と No.3 系で MLSS あたりの有機物負荷量をほぼ同じに設定するためである。また、運転の継続に伴い膜の閉塞が進行し、ろ過が困難になった場合には、膜モジュールを浸漬槽から引き上げ物理洗浄もしくは薬品洗浄を行った。物理洗浄としては加圧水の吹き付けによる膜表面の洗浄を行い、薬品洗浄は膜モジュールを塩酸（pH2）および次亜塩素酸ナトリウム（500ppm）にそれぞれ約 20 時間浸漬させることにより行った。

連続実験においては、膜間差圧の変化を測定することで次に示す Darcy 式により全ろ過抵抗 R_t を求め、この全ろ過抵抗値により膜透過性能の評価を行った。

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_f)} \quad (1)$$

ここで、 J は膜透過水 Flux (m³(m²・s)⁻¹)、 ΔP は膜間差圧 (Pa)、 μ は膜透過水の粘性係数 (Pa・s)、 R_t は全ろ過抵抗 (m⁻¹)、 R_m は膜自体のろ過抵抗 (m⁻¹)、 R_f は膜ファウリングにより生じるろ過抵抗 (m⁻¹) である。粘性係数は温度により変化するため、水温により補正したろ過抵抗値を用いて考察を行った。

MBR における膜ファウリングは大きく 2 種類に分けることができ、それぞれ物理洗浄により除去解消されるファウリング（可逆的ファウリング）、薬品洗浄を行わなければ回復できないファウリング（不可逆的ファウリング）と定義される⁷⁾。可逆的ファウリングの形態としては MLSS 成分の膜表面への付着が、不可逆的ファウリングの形態としては膜孔径と同等かそれ以下の寸法の成分が膜細孔内に吸着あるいは細孔を塞ぐような形態が考えられる。

2.2 測定項目および分析方法

全有機炭素（TOC）濃度は試料を超音波破碎後、溶解性有機炭素（DOC）濃度は 0.5μmPTFE 製フィルタでろ過後、TOC 計（島津製作所；TOC-V）により測定した。アンモニア性窒素濃度はイオンクロマトグラフ法（Dionex；DX-100,IonPacCS3）により測定した。MLSS 濃度は下水試験法⁸⁾に従った。タンパク質濃度はアルブミン（ウシ血清製）を標準物質とした Lowry 法⁹⁾、糖濃度はグルコースを標準物質としたフェノール硫酸法改良法¹⁰⁾により測定した。また、試料を酸による加水分解した後、HPLC（Dionex；DX-500,CarboPacPA1）を用いた糖分析¹¹⁾を行い、有機物中の単糖構成について検討した。

2.3 槽内水が発生させるろ過抵抗の測定

膜浸漬槽内水（槽内汚泥）のろ過により生じる全ろ過抵抗、および不可逆的ろ過抵抗は、槽内水中のどのような画分に起因しているのかを検討するために、適宜膜浸漬槽内より槽内水を採取し、ミニモジュールを用いたろ過実験を行った。

ミニモジュールの作成に使用した膜は連続実験で使用したものと同一の膜（ポリエチレン製、公称孔径 0.2μm）である。長さ 140mm の未使用中空糸膜を 1 本あるいは 2 本束ねたミニモジュールを作成し実験に供した。ミニモジュールを用いたろ過実験では、試料 500mL をスターラで攪拌しながらマイクロモジュールを浸漬させ、アスピレータを用いて 30kPa の定圧吸引ろ過を行った。なお、本試験中において膜透過水 Flux は徐々に減少したが、およそ 30～40 分間ろ過を継続することで膜透過水 Flux が安定したことから、ろ過開始から 60 分後の膜透過水 Flux を測定し、前述の(1)式により全ろ過抵抗 R_t を求めた。また試料のろ過に先立っ

て、純水をろ過し膜透過水 Flux を測定することで R_m を求めておき、 R_t から減ずることで R_f を算出した。

膜浸漬槽から採取した槽内水は(a)前処理なし、(b)3000rpm (5min) の遠心分離により SS 成分を除去したもの、(c)0.45 μ m フィルタを用いてろ過を行ったもの、の3つの試料に分け、それぞれの試料を用いてろ過抵抗の測定を行った。(a)の試料を用いて行った実験では槽内水に含まれる全ての成分により引き起こされるろ過抵抗が測定され、(b)の試料を用いて行った実験では、遠心分離で沈降しないコロイド成分と溶解性成分により引き起こされるろ過抵抗が測定される。また、(c)の試料を用いて行った実験では、溶解性成分により引き起こされるろ過抵抗が測定される。それぞれの差を考慮することで、SS 成分に起因するろ過抵抗、コロイド成分に起因するろ過抵抗を求めることができる。(a)および(b)の試料については、上述したろ過抵抗値を測定した後に膜を物理洗浄(加圧水の吹き付けおよび膜表面の拭取り)し、再度純水のろ過を行うことで(a)および(b)の試料をろ過した際に発生した不可逆的なろ過抵抗の値を評価した。

3. 結果と考察

3.1 全ろ過抵抗の経日変化

本実験において観察された全ろ過抵抗値の経日変化を図-2に示す。図-2の上部に示した矢印は、薬品洗浄あるいは物理洗浄を行った時期を表している。95日間の運転期間中に、物理洗浄は全ての系で1回ずつ行い、薬品洗浄はNo.1 および2系においてそれぞれ2回実施した。また、図中に示した縦の点線は全ろ過抵抗の傾き(全ろ過抵抗上昇速度)を求めるために実験期間を区切った場所を表している。分割にあたっては、全ろ過抵抗の傾きに変化が観察された時点を選定した。No.1 系は薬品洗浄実施後および60日目付近に傾きの変化が観察されたため、全データを4つの区間(No.1(1)~(4))に分割した。No.2 系では全ろ過抵抗の傾きの変化は全て薬品洗浄の実施に伴って観察されたため、データを3区間(No.2(1)~(3))に分割した。No.3 系では実験期間を通して全ろ過抵抗の傾きの変化は観察されなかった。

全ての系・区間において全ろ過抵抗は運転開始直後および後述する運転上のトラブルが生じた場合を除いて直線的に上昇しており、急激なろ過抵抗上昇速度の変化は起こらなかった。図-2に示したようにNo.1 および2系の実験においてはろ過抵抗の上昇速度が各区間で変化しており、何らかの変化が槽内において生じていたと考えられる。

各区間における全ろ過抵抗の上昇速度を算出すると、No.1 系のNo.1(1)~No.1(4)それぞれの区間で、0.098、0.156、0.058、0.050 ($\times 10^{12}(\text{m} \cdot \text{day})^{-1}$)、No.2 系のNo.2(1)~No.2(3)のそれぞれの区間では0.132、0.151、0.065 ($\times 10^{12}(\text{m} \cdot \text{day})^{-1}$)、No.3 系では $0.019 \times 10^{12}(\text{m} \cdot \text{day})^{-1}$ であった。

膜透過水 Flux を等しく設定した No.1 系と No.2 系を比較すると、前凝集沈殿処理を行っている No.1 系の

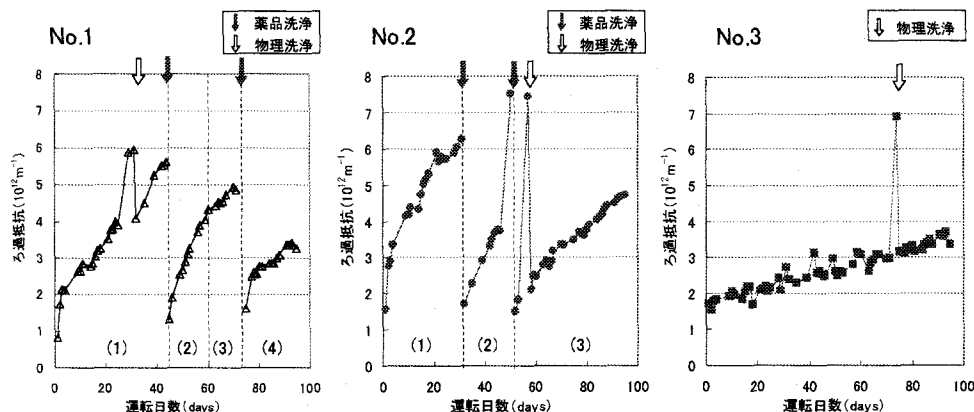


図-2 全ろ過抵抗の経日変化

方が全ろ過抵抗の上昇速度は低くなった。前凝集沈澱処理により No.1 系の供給水中の TOC 濃度は No.2 および 3 系の原水と比較して低くなっていた。この結果、表-2 に示したように No.1 系の MLSS あたりの有機物負荷量 (F/M 比) は No.2 系と比較して約半分となっていた。しかし、膜透過水 Flux を No.1 の半分に設定することで有機物負荷量を No.1 系とほぼ同じに設定した No.3 系の全ろ過抵抗上昇速度と No.1 系の全ろ過抵抗上昇速度を比較すると、前処理を行っている No.1 系の方が高い値を示した。このことは、MBR における膜ファウリングは F/M 比のみによって定まるものではなく、全ろ過抵抗値の発現に影響を与えている要因が他にもあることを示すものである。

また、全系列においてそれぞれ 1 回行った物理洗浄は、水位センサーの不調により膜の一部が槽内水面上に露出した状態で運転を行うという運転トラブルが起こった結果、膜面への汚泥付着が急速に進行してしまったために行ったものである。No.2 系列の 2 回目の薬品洗浄直前にも同様のトラブルがあった。図-2 に示すように、全ての系で物理洗浄を行うことにより全ろ過抵抗値は減少したが、洗浄直後および洗浄後の全ろ過抵抗値はトラブル発生前に観察された全ろ過抵抗上昇傾向の延長線上にあった。また、No.1 および No.2 においてそれぞれ行った 1 度目の薬品洗浄の直前にも物理洗浄を実施したが、全ろ過抵抗値の減少は極めて僅かであった。これらのことから、本実験において観察されたろ過抵抗の上昇は、主に物理洗浄では除去できない不可逆的ファウリングによるものであったといえる。本実験における膜面積あたりのエアレーション量 ($1.3\text{m}^3(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$) は Bouhabila らの実験¹²⁾ ($3.6\text{m}^3(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$) に比較して、特に多くはなかったが本実験において行ったエアレーションは十分に効果的であり、ケーキ層付着に起因する可逆的ファウリングの発生が効果的に抑制されたものと考えられる。エアレーションによる膜面の洗浄効果は、膜面積あたりのエアレーション量だけではなく、汚泥の粘度やエアレーションによる気泡の大きさあるいは膜モジュールの構造や膜浸漬槽の水理学的特性などによって大きく変化すると考えられる。

3.2 ミニモジュールを用いた槽内水のろ過実験結果

本連続実験において、槽内水中のどのようなサイズの画分 (SS 成分、コロイド成分、溶解性成分) がろ過抵抗の上昇を引き起こしていたのかを検討するために、槽内水を採取しミニモジュールを用いたろ過実験を行った。

ミニモジュール実験により槽内水をろ過した際に発生した全ろ過抵抗値を、前述した方法により SS、コロイド、溶解性成分の各画分に起因する寄与率に分割した結果を表-3 に示す。同様の検討は、Wisniewski ら¹³⁾、Defrance ら¹⁴⁾、Bouhabila ら¹²⁾によっても報告されており、表-3 に合わせて示した。Wisniewski らは、溶解性成分によるろ過抵抗の発現が最も大きかったとしているが、一方で Defrance らは、SS 成分によるろ過抵抗への寄与が最も大きいとしている。Bouhabila らはコロイド成分によるろ過抵抗が支配的であったと報告している。本研究における測定結果は表-3 に示したようにほとんどのろ過抵抗は SS 成分およびコロイド成分により発現するものであり、Bouhabila らの結果に近いものであった。しかしながら、表-3 に示した結果に基づいて、本実験で観察された膜ファウリングが主に SS 成分やコロイド成分によって引き起こされていたと結論することは適当ではない。前述したように、本研究の連続実験では全ろ過抵抗の上昇は主に不可逆的ファウリングの進行によるものであったが、必ずしも SS 成分やコロイド成分によって不可逆的なファウリングが引き起こされるわけではない。そこで、ミニモジュール試験により各画分が発生させる不可逆的ファウリングの割合を調査した。

表-3 各画分が及ぼすろ過抵抗の割合(%)

	本研究			Wisniewski ら ¹³⁾	Defrance ら ¹⁴⁾	Bouhabila ら ¹²⁾
	No.1系	No.2系	No.3系			
SS成分	29.6	34.7	37.6	23	65	24
コロイド成分	66.0	52.2	51.1	25	30	50
溶解性成分	4.4	13.1	11.3	52	5	26

ウリングの大きさを検討した。

各画分によって生じた不可逆的ろ過抵抗値を図-3 に示す。SS成分により発現した不可逆的ろ過抵抗は、前処理なしの槽内水をろ過した後に測定された不可逆的ろ過抵抗値と遠心分離により SS 成分を除去した後に測定した不可逆的ろ過抵抗値の差により算出した。コロイド成分により発現した不可逆的ろ過抵抗値は、槽内水を遠心分離処理した後に測定した不可逆的ろ過抵抗値と 0.45 μm フィルタで処理した槽内水をろ過した際に発現したろ過抵抗値の差により算出した。図-3 に示したデータは異なる時期に採取した槽内水を用いて 3 回行った実験の平均値である。図-3 より、CMBR (No.2、3 系) では、SS 成分やコロイド成分により生じた不可逆的ろ過抵抗値と比較して溶解性成分に起因する不可逆的ろ過抵抗が卓越していたことがわかる。したがって、CMBR 系では主に 0.45 μm 以下の溶解性成分により不可逆的なファウリング (本実験の場合、全ろ過抵抗の上昇) が生じていたと考えられる。HMBR 系である No.1 系については、コロイド成分と溶解性成分に起因する不可逆的ろ過抵抗値がほぼ同じ値であり、No.1 系で発現した不可逆的なファウリングは溶解性成分に加えてコロイド成分による影響も無視できないものであった。図-3 において、No.2、3 系の SS 成分による不可逆的ろ過抵抗の値が負になっている。これは、SS 成分中に含まれる粗大な汚泥フロックなどが膜表面でケーキ層を形成することでフィルタの役割をし、コロイド成分や溶解性成分の一部が膜内部まで侵入することを抑制したためであったと推測される。

表-3 中に引用した既往の研究においては、槽内水のろ過によって生じるろ過抵抗を各画分への寄与に分割する際、ろ過抵抗が不可逆的なものであるかどうかを検討していなかった。MBR 運転条件の設定によっては、発生するろ過抵抗が主に可逆的なものとなる可能性もあり、この場合には SS およびコロイド成分に着目して詳細な検討を加えるのが適当であると考えられる。しかし、前述したように本実験では MBR の連続実験において不可逆的なファウリングが卓越し、この不可逆的なファウリングは主に溶解性成分に起因するものであることが明らかとなったため、次節以降では、溶解性成分に着目し検討を行うこととする。

3.3 膜による溶解性有機物除去量

膜浸漬槽内の溶解性有機物濃度と膜透過水中の有機物濃度の差に膜透過水 Flux を乗じたものが単位時間あたりに膜で除去される溶解性有機物量であり、単位時間あたりの膜への溶解性有機物負荷量と考えることができる。本実験において観察された膜ファウリングが溶解性物質により進行していたのであれば、この膜への溶解性有機物負荷量がファウリングの進行速度に影響を与えていたと考えられる。

図-4 に膜面への溶解性有機物質負荷量 ((槽内水 DOC-膜透過水 TOC) $\times$ 膜透過水 Flux) と全ろ過抵抗上昇速度の関係を示す。図中の括弧は図-2 において定義した区間の番号を表す。また、図-4 中の溶解性有機物負荷量の計算にあたっては、各系・区間で測定した値の平均値を用いた。全体的なばらつきはあるものの、膜への溶解性有機物負荷量が大きくなるほど全ろ過抵抗上昇速度が増加する傾向は明らかである。No.1 系のデータは特にばらつきが大きくなっているが、これは前節で述べたように、No.1 系の不可逆的なろ過抵抗が溶解性成

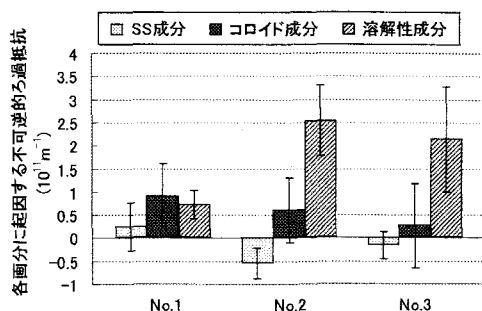


図-3 槽内水の3つの画分により発現した不可逆的ろ過抵抗の値(縦線は標準偏差を表す)

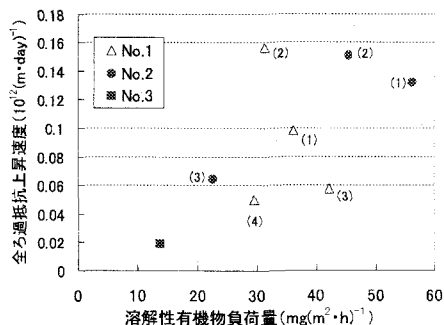


図-4 溶解性有機物負荷量と全ろ過抵抗上昇速度の関係

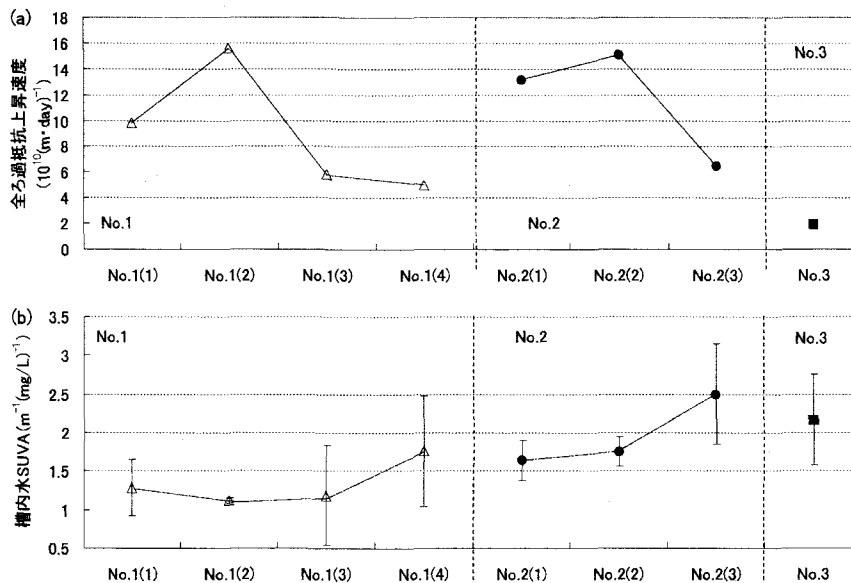


図-5 全ろ過抵抗上昇速度と槽内水SUVA値の比較
(縦線は標準偏差を表す)

分だけではなくコロイド成分の影響も受けていたことが原因ではないかと考えられる。

図-4 は膜面への溶解性有機物負荷が全ろ過抵抗の発現に大きな影響を与えていたことを示すものであるが、同時に図-4におけるデータのばらつきは溶解性有機物負荷量のような量的因子のみではなく、有機物構成のような質的因子の変化と膜ファウリングの関連性を示唆するものである。そこで、本実験において観察された槽内水溶解性有機物の構成の変化に着目し、有機物構成変化と全ろ過抵抗上昇速度の関連性についての検討、および同一の系列において有機物構成に変化を生じさせた要因についての検討を行った。

3.4 槽内水中溶解性有機物の組成変化と全ろ過抵抗値の関係

槽内水中の溶解性有機物構成の変化に着目するにあたり、SUVA (Specific Ultraviolet Absorbance) 値を用いた。SUVA 値は、単位 DOC あたりの UV260nm 吸光度であり、DOC の芳香族性、疎水・親水性を表す指標である¹⁵⁾。図-5(a)に各系の区間毎の全ろ過抵抗上昇速度を、図-5(b)に槽内水 SUVA 値をそれぞれ示す。全ろ過抵抗上昇速度と SUVA 値を比較すると No.1、2 系ともに、全ろ過抵抗上昇速度が大きくなっている期間において SUVA 値が低くなり、逆に全ろ過抵抗上昇速度が小さい区間では、SUVA 値が増加する傾向が認められる。No.3 系は全ろ過抵抗上昇速度が小さかったが、槽内水 SUVA 値は他の系と比較して高い値となっていた。これらのことから、SUVA 値によって表現されるような槽内水の溶解性有機物構成の変化に伴って、連続実験における全ろ過抵抗の上昇速度に変化が生じていたことが推察される。

同一系列内の運転において槽内水溶解性有機物の組成に影響を与えた要因の一つとして、槽内水の水温が考えられる。本実験の実施期間は 1 月から 4 月であり、水温が極めて低くなる時期を含んでいた。低水温期に膜浸漬槽内の微生物活性が低下した結果、槽内水の SUVA 値が変化した可能性がある。槽内水の微生物活性を表す指標の一つとしてアンモニア性窒素除去率について着目した。図-6 に槽内水水温の変化とアンモニア性窒素除去率を示す。図-5(a)に示した全ろ過抵抗上昇速度と図-6 の槽内水水温とを比較すると、No.1、No.2 系のどちらも槽内水水温が低かった区間 (No.1(2)、No.2(2)) でろ過抵抗上昇速度が大きくなる傾向が見られ、逆に槽内水水温が高くなる区間では全ろ過抵抗上昇速度が小さくなる傾向があった。図-6 に示した槽内水水温とアンモニア性窒素除去率とを比較すると、No.1、2 系のどちらも水温が低下した区間 (No.1(2)、

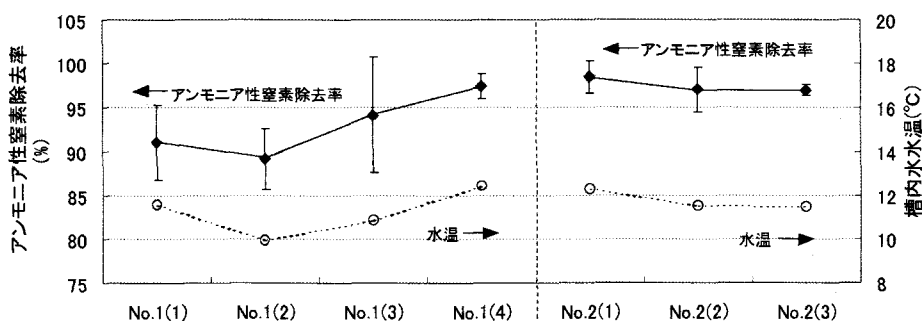


図-6 槽内水水温とアンモニア性窒素除去率(縦線は標準偏差を表す)

No.2(2)においてアンモニア性窒素除去率が低下しており、水温の低下に伴って硝化率が悪くなっていることがわかる。特に No.1(2)区間においてアンモニア性窒素除去率が低くなっており、槽内水水温が 10℃より低くなると微生物活性が著しく低下すると考えられる。これらのことから、槽内水水温の低下に伴って槽内水中の微生物の活性が低下した結果、多糖類・タンパク質のような SUVA 値が低くかつ生物分解にやや時間のかかる有機物が蓄積するようになり、槽内水中の溶解性有機物構成に変化が表れていたのではないかと考えられた。

3.5 槽内水中の糖・タンパクの構成比

多くの既往の研究において MBR における膜ファウリングに影響を与える成分として糖とタンパクが指摘されている^{4),16),17)}。糖・タンパクは紫外部に大きな吸光度を示さないため、槽内水中で溶解性の糖・タンパクが増加すると SUVA 値が小さくなると考えられる。前述したように、本実験では連続実験の期間および MBR の運転条件によって SUVA 値が変化しており、この変化は槽内水の糖・タンパク濃度の変化に対応していた可能性がある。

図-7 に各系の槽内水 DOC 濃度および、槽内水 DOC 中の糖・タンパクの存在割合の平均値を示した。糖およびタンパク濃度の炭素濃度への換算にあたっては、糖・タンパク濃度の測定に用いた標準物質であるグルコースとアルブミンの実測 TOC 値 (0.35g-TOC/g-グルコース、0.25g-TOC/g-アルブミン) を用いて、測定された糖・タンパクが全てグルコースおよびアルブミンであったと仮定して算出した。

図-5(a) に示した各期間中の全ろ過抵抗上昇速度と図-7 の糖・タンパク構成比を比較すると、No.1 系と No.2 系については、ほぼ全ての区間で全ろ過抵抗上昇速度の増減と糖・タンパクの存在割合に関連性 (槽内

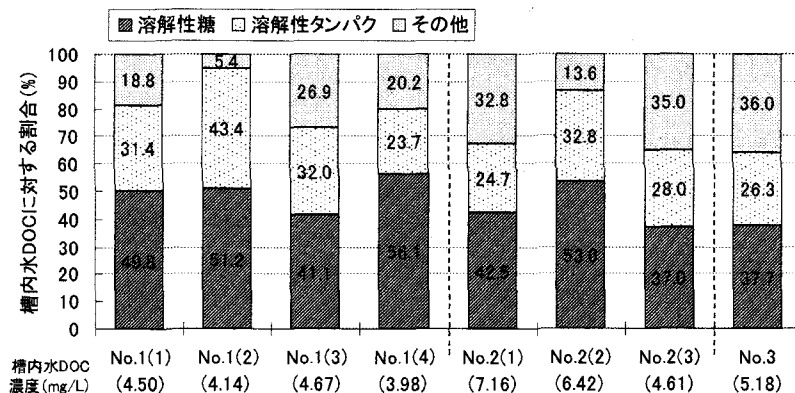


図-7 槽内水DOCに対する糖・タンパクの割合

水溶性有機物中の溶解性糖・タンパクの割合が増加すると全ろ過抵抗の上昇速度が大きくなる）が認められる。No.3 系では槽内水 DOC 中の溶解性糖・タンパクの存在割合は全系のなかでもっとも低い値となっていたが、これは No.3 系における全ろ過抵抗上昇速度が低かったことに対応すると考えられる。

本実験においては、槽内水中における溶解性糖・タンパク濃度の増加が、不可逆的な膜ファウリングを進行させた要因であったと考えられる。

3.6 槽内水中の糖成分（単糖の測定）

前述のように、本実験において不可逆的な膜ファウリングを進行させた要因の一つとして糖が考えられた。槽内水に含まれる溶解性の糖について、その単糖の構成を分析した。図-8 に、槽内水より検出された単糖の分析結果（4 回測定の平均値。No.1、2 系はそれぞれ No.1(4)区間および No.2(3)区間において測定した）を示す。測定を行った 6 種類の単糖について、検出された単糖の合計濃度に対するそれぞれの単糖濃度の割合を示している。図-8 より、HMBR である No.1 系では、CMBR 系と比較してマンノース・ガラクトースの割合が高く、グルコース・アラビノースの割合が低いことがわかる。図-2、図-5(a)に示した、全ろ過抵抗上昇速度の大きさ（No.1≒No.2 > No.3）と図-8 の単糖構成比の比較からは、ろ過抵抗上昇速度と単糖構成の間に明確な関連性を認められなかった。筆者らの研究グループは、自然水から回収した有機物を用いた実験において、本研究で用いたポリエチレン製の膜については不可逆的なファウリングは糖類によってではなく、主にタンパク質様の有機物によって生じるという実験結果を得ている¹⁸⁾。このことと本実験で観察された全ろ過抵抗上昇速度と単糖構成間の非関連性は整合している可能性もあるが、槽内水の単糖構成とファウリングの関連性については、今後さらに検討が必要である。

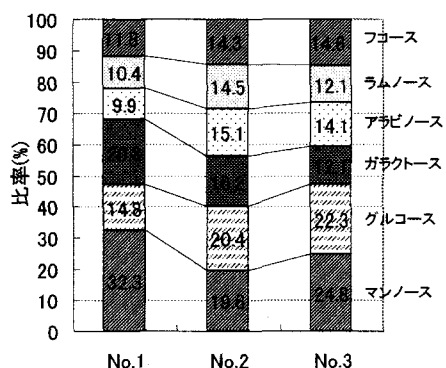


図-8 槽内水溶解性成分の単糖の構成比

4. まとめ

本実験では、実都市下水を原水とした MBR の長期連続運転を行い、運転条件の差異が MBR における膜ファウリング発現に及ぼす影響について検討するとともに、MBR における膜ファウリング発生機構について考察した。本実験の結果得られた知見を以下にまとめる。

- ・ 本実験の連続運転では、全ての系列において物理洗浄で除去可能なファウリングによるろ過抵抗の上昇は僅かであり、不可逆的なファウリングが卓越していた。これは本実験におけるエアレーションが非常に効果的なものであり、ケーキ層付着に起因する可逆的なファウリングの発生を効果的に抑制したためであると考えられた。
- ・ CMBR 系では不可逆的なファウリングは槽内水中の溶解性成分により生じていた。HMBR 系では、槽内水中の溶解性成分に加えてコロイド成分による不可逆的なファウリングへの寄与が示された。
- ・ 膜によって除去される槽内水溶解性有機物の単位時間、単位膜面積あたりの負荷量と、MBR の連続運転において生じる全ろ過抵抗の上昇速度の間には相関関係が認められた。
- ・ 連続実験における全ろ過抵抗上昇速度が大きくなった時期と、槽内水 SUVA 値が低くなり槽内水 DOC 中の糖・タンパク濃度が高くなった時期が一致したことから、槽内水中の溶解性糖・タンパクが不可逆的な膜ファウリングを進行させていたと考えられた。
- ・ 槽内水中に存在する溶解性糖の単糖構成比は、運転条件により異なることが示された。これらの膜ファウリングとの関連性については、今後さらに検討が必要である。

参考文献

- 1) Chang, I.S., and Lee, C.H., " Membrane filtration characteristics in membrane -coupled activated sludge system - the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling. ", *Desalination*, **120**, 221-233, 1998.
- 2) Mukai, T., Takimoto, T., and Okada, M., " Ultrafiltration behavior of extracellular and metabolic products in activated sludge system with UF separation process. ", *Water Res.*, **34**, 3, 902-908, 2000.
- 3) Huang, X., Liu, R., and Qian, Y., " Behaviour of soluble microbial products in a membrane bioreactor. ", *Process Biochem.*, **36**, 401-406, 2000.
- 4) Itonaga, T., and Watanabe, Y., " Performance of membrane bioreactor combined with pre-coagulation / sedimentation. ", *Wat. Sci. Technol.: Water supply*, **4**, 1, 143-149, 2004.
- 5) Watanabe, Y., Kasahara, S., and Iwasaki, Y., " Enhanced flocculation / sedimentation process by a jet mixed separator. ", *Wat.Sci.Technol.*, **37**, 10, 55-67, 1998.
- 6) Hasegawa, T., Hashimoto, K., Onitsuka, T., Goto, K., and Tambo, N., " Characteristics of metal-polysilicate coagulants. ", *Wat.Sci.Technol.*, **23**, 1713-1722, 1991.
- 7) Chang, S., Clech, P., Jefferson, B., and Judd, S., " Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater. ", *J.Environ.Eng.*, **128**, 11, 1018-1029, 2002.
- 8) 日本下水道協会, 下水試験法上巻, 1997.
- 9) Lowry, O.H., Rosebrough, N.H., Farr, A.L., and Randall, R.J., " Protein measurement with the Folin phenol reagent. ", *J.Bio.Chem.*, **193**, 265-275, 1951.
- 10) Kushwaha, S.C., and Kates, M., *Lipids*, **16**, 372, 1981.
- 11) Croue, J.P., Benedetti, M.F., Violleau, D., and Leenheer, J.A., " Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platter River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. ", *Environ.Sci.Technol.*, **37**, 328-336, 2003.
- 12) Bouhabila, E.H., Aim, R. Ben, and Buisson, H., " Fouling characterisation in membrane bioreactors. ", *Sep.Purif.Technol.*, **22-23**, 123-132, 2001.
- 13) Wisniewski, C., and Grasmick, A., " Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling. ", *Coloids Surf.A*, **138**, 403-411, 1998.
- 14) Defrance, L., Jaffrin, M.Y., Gupta, B., Paullier, P., and Geaugey, V., " Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling. ", *Bioresource Technol.*, **73**, 105-112, 2000.
- 15) Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., and Mopper, K., " Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. ", *Environ.Sci.Technol.*, **37**, 4702-4708, 2003.
- 16) Rosenberger, S., and Kraume, M., " Filterability of activated sludge in membrane bioreactors. ", *Desalination*, **151**, 195-200, 2002.
- 17) Shin, H.S., and Kang, S.T., " Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times. ", *Water Res.*, **37**, 121-127, 2003.
- 18) 山村寛, 木村克輝, 渡辺義公, " 起源を異にする溶存有機物による不可逆的ファウリング ", 環境工学研究論文集, 印刷中, 2004.