

B-20 槽外型セラミック膜に装着したセラミック膜 における膜ファウリング

○安井 信人^{1*}・三好 太郎²・大和 信大³・木村 克輝¹・渡辺 義公²

¹北海道大学大学院工学研究院 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

²北海道大学環境ナノ・バイオ工学研究センター (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

³メタウォーター(株)R&Dセンター 先端水システム開発部先端水処理開発Gr(〒475-0825 愛知県半田市前潟町1番地)

* E-mail: yasu515ln_nlnobu@ec.hokudai.ac.jp

1. 背景と目的

膜分離部分と生物反応槽を分離させた槽外型MBRは、膜洗浄の容易さを始めとした様々な長所が見直されており、近年改めて注目されている。高い物理的・化学的安定性を有するセラミック膜を槽外型MBRへ適用すれば、高圧力での逆洗及び高濃度の薬品を用いた化学洗浄を高頻度で実施できるため、これまでのMBRに比べて高い膜透過水フラックスでの運転が可能になることが見込まれる。しかしながら、現時点においては槽外型MBRにセラミック膜を装着した検討事例は限られている。本研究ではパイロットスケールの槽外型MBRにモノリス型セラミック膜を装着して実都市下水の連続処理実験を行い、膜ファウリングの発生状況を調査した。連続運転は高圧逆洗(パルス逆洗)及び薬品添加逆洗(chemically enhanced backwashing: CEB)を高頻度で実施しながら行い、CEBに用いる薬品の違いが膜ファウリングの発生に及ぼす影響についても検討した。

2. 研究方法

実下水処理場に設置したパイロットスケールの槽外型MBRを用いて実験を行った。流入原水には最初沈殿池流入水を用いた。それぞれ独立した運転が可能である2本のモノリス型セラミック膜エレメントを生物反応槽と接続し、各系列で異なる薬品をCEBに用いながら連続運転を行った。CEBはろ過時間90分毎に1回、パルス逆洗はろ過時間10分毎に1回行った。CEBに使用した薬品は次亜塩素酸ナトリウム(150 ppm)、クエン酸(pH3)、水酸化ナトリウム(pH12)、硫酸(pH2)である。比較のため、

純水による逆洗もCEBと同様の頻度で行った。使用した膜エレメントの公称膜細孔径は0.1 μm 、膜面積は0.4 m^2 である。生物反応槽のSRTを30日、HRTを3.75時間に設定した結果、槽内のMLSS濃度は平均5 g/Lとなった。運転終了後、図-1に示すようにセラミック膜エレメントを分解・切断し、膜閉塞状況を顕微FT-IR、低真空走査型電子顕微鏡(SEM)及びX線光電子分光装置(EDS)により直接分析した。

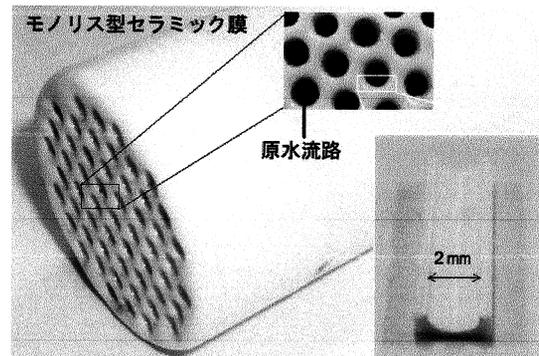


図-1 分解・切断したセラミック膜

3. 結果と考察

図-2に本実験におけるクリティカルフラックス測定結果の一例を示す。膜透過水フラックスを短時間に段階的に上昇させながら膜間差圧を測定すると、膜間差圧の上昇が急激となるフラックス(クリティカルフラックス)が存在する。MBRを長期運転する際にはクリティカルフラックスよりも低い透過水フラックスに設定して運転を行うのが通例である。図-2より本実験で用いたMBRのクリティカルフラックスは22 m^3/d 付近であったこと

が読み取れる。浸漬型MBRの運転ではフラックスを0.6 m/d程度に設定することが多いが、セラミック膜を用いた槽外型のMBRでは2倍以上の高いフラックスで運転可能であることが示された。

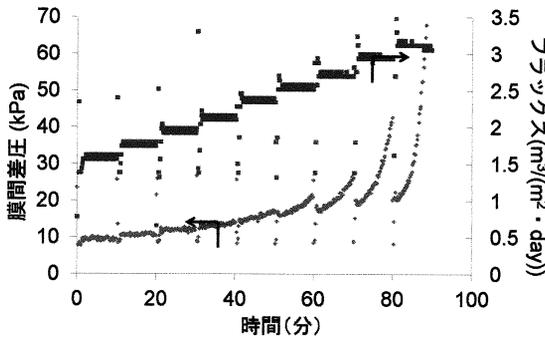


図-2 クリティカルフラックス測定実験

連続運転ではフラックスを1.4 m/dに設定し、膜間差圧の経時変化を観察した。次亜塩素酸ナトリウムとクエン酸をCEBに用いて連続運転を行った結果を図-3に示す。

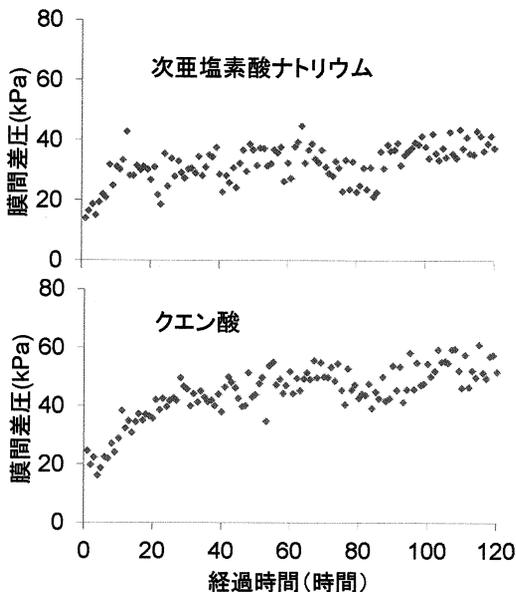


図-3 連続運転における膜間差圧の経時変化(CEBに用いる薬品の影響)

120時間の運転時間においても膜間差圧の上昇にはCEBに用いる薬品の違いにより違いが見られた。次亜塩素酸ナトリウムをCEBに用いた運転では膜間差圧は時間経過とともに緩やかに上昇し、運転時間が120時間に達した時点においては約35 kPaまで上昇した。一方、クエン酸をCEBに用いた運転では、運転時間が120時間に達した時点において約50 kPaまで上昇した。次亜塩素酸ナトリウムとクエン酸の比較では、次亜塩素酸ナトリウムを用

いたCEBが膜間差圧の上昇の抑制にはより効果的であることがわかった。次亜塩素酸ナトリウムと水酸化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウムと硫酸のそれぞれの比較においても、次亜塩素酸ナトリウムをCEBに用いた場合に膜間差圧の上昇を抑制できるという同様の傾向が観察された。次亜塩素酸ナトリウムは膜ファウリングを引き起こすファウラントの中でも有機成分の除去に効果的であることが知られている。セラミック膜の膜ファウリングを引き起こす物質は糖やタンパク質・フミン質などの有機成分であり、これらが次亜塩素酸ナトリウムを用いたCEBによって膜面から除去されていると考えられる。

一系列を次亜塩素酸ナトリウムによるCEBを行いながら、もう一系列を薬品添加なしの高圧逆洗を実施しながら行った連続運転(図-4)では、膜間差圧の上昇が極めて速くなり、48時間経過時点で運転が不安定となった。本実験で設定した1.4 m/dのような高い透過水フラックスでMBRの運転を行う場合には次亜塩素酸ナトリウム等を用いたCEBの実施が必須であることが示された。

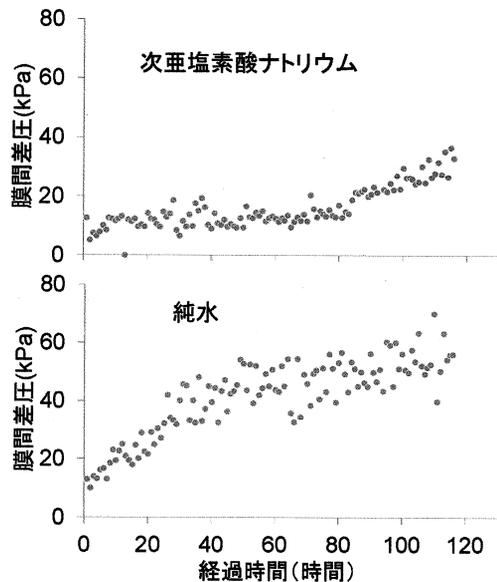


図-4 連続運転における膜間差圧の経時変化(逆洗に次亜塩素酸ナトリウムと純水を用いた場合の比較)

図-5に閉塞したセラミック膜表面について測定した顕微FT-IRスペクトルを示す。次亜塩素酸ナトリウム及びクエン酸によるCEBを行った膜、純水を用いた高圧逆洗を行った膜について顕微FT-IR測定を行った。図-5に示したスペクトルは、閉塞膜のスペクトルから新膜のスペクトルを差し引いたものである。すなわち、図-5に示したスペクトルは、CEB及び高圧逆洗を実施しながら運転を行った際にセラミック膜表面に残存するファウリング

物質の特性を表わすものとなる。有機膜を装着した浸漬型MBRにおける膜ファウリング物質のFTIR分析は広く行われているが、これらと本研究で得られたFTIRスペクトルはかなり特徴の異なるものとなっており、材質や洗浄強度の違いにより、膜ファウリングに関与する成分が変化しうることが示唆される。3つのスペクトルのいずれにおいても 1400 cm^{-1} 付近のフミン質様成分に起因するピーク、 1050 cm^{-1} 付近の糖様成分に起因するピークが顕著であったが、 1660 cm^{-1} 付近のタンパク質様成分に起因するピークは次亜塩素酸ナトリウムを用いたCEBを用いた場合にはほとんど消失した。本実験では次亜塩素酸ナトリウムによるCEBが膜面のタンパク質様成分を効果的に除去していた可能性がある。前述したとおり、次亜塩素酸ナトリウムを用いたCEBは、膜間差圧の上昇抑制に最も効果的であった。タンパク質はセラミック膜における膜ファウリングに大きく影響を与えていた可能性がある。この点については、今後も検討を継続する予定である。

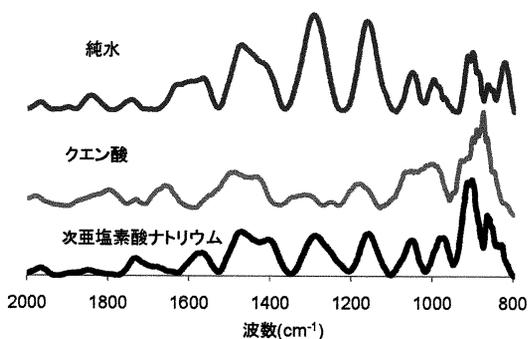


図-5 顕微FTIRによる膜閉塞成分のスペクトル

4. まとめ

セラミック膜を装着した槽外型MBRでは、従来の浸漬型MBRと比較して大幅に高いフラックスで運転可能であることを確認した。閉塞膜表面の分析結果より、従来の浸漬型MBRとは異なる有機成分が膜ファウリングに関与していたことが示唆された。CEBに用いる薬品の違いは、ファウリング進行度に大きな影響を及ぼした。次亜塩素酸ナトリウムによるCEBが膜ファウリングの抑制には最も効果的であったが、これは次亜塩素酸ナトリウムによるCEBによりタンパク質様物質の膜面蓄積を抑制できたことが主因であった可能性がある。