

B-40 実下水による正浸透膜ファウリング 原因物質の特性解析

○ 舩森 裕太・三好 太郎*・小野田 草介・安川 政宏・高橋 智輝・松山 秀人**

神戸大学大学院 工学研究科 応用科学専攻 膜工学グループ (〒100-0014 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1)

* E-mail: t-miyoshi@pegasus.kobe-u.ac.jp, ** E-mail: matuyama@kobe-u.ac.jp

1. 緒言

正浸透(Forward osmosis; FO)法は省エネルギー型膜分離法として近年注目を集めている。本プロセスでは、膜を介した溶液間の浸透圧差を駆動力として、自発的に水を希薄溶液(Feed solution; FS)から高濃度溶液(Draw solution; DS)へと移動させることが可能である。よってFO法は従来の加圧駆動による膜分離法に比べて省エネルギーであり、海水淡水化、濃縮操作、廃水処理など様々な分野への適用が期待されている。一方でFO法をはじめとする膜ろ過法においては、有機物や無機物などが膜表面に堆積、または吸着し、透水性能を低下させる膜ファウリングが問題となる。しかしFO法は浸透圧駆動であり、またDS側の塩がFS側へ漏出する逆拡散という現象も生じるため、加圧駆動の膜ろ過法における膜ファウリング現象とは全く異なった機構が生じている可能性が高い。さらに、FO膜に関する膜ファウリングの研究は広く行われているが、モデル物質を用いたファウリング試験が一般的であり、実廃水を用いた検討は著しく少ない。

そこで本研究では、様々な実下水処理工程より原水を採取してFO膜ろ過試験を行うことで、実廃水によるFO膜ファウリング原因物質(ファウラント)の特性解析を目的とする。FO膜ろ過試験終了後、膜表面よりファウラントを回収し、FT-IRや三次元励起・蛍光スペクトル(Excitation-emission matrix; EEM)、液体クロマトグラフ-有機炭素検出法(Liquid chromatography - organic carbon detection; LC-OCD)などの近年注目を集めている分析法を用いることで、ファウラントの特性解析を行った。

2. 実験方法

(1) 溶液の調整

本検討においてFO膜ろ過試験のFSには、嫌気性消化

汚泥上澄水(以下、嫌気水)、最初沈殿池流出下水(以下、下水)、膜分離活性汚泥法(Membrane bioreactor; MBR)の処理水(以下、MBR処理水)、人工下水という4種類の廃水を用いた。

嫌気性消化汚泥上澄水は、神戸市東灘処理場より採取した嫌気消化汚泥を15,000 rpmで1分間遠心分離した後、公称孔径0.45 μm の精密ろ過膜で膜ろ過することで上澄水のみを採取した。また最初沈殿池流出下水は神戸市ポートアイランド処理場より採取した。膜分離活性汚泥法の処理水は、神戸市ポートアイランド処理場にて稼働しているベンチスケールMBRより採取した。人工下水は、ウシ血清アルブミン(bovine serum albumin; BSA)、Aldrich社より購入したフミン酸ナトリウム並びにアルギン酸ナトリウムをそれぞれ60 mg/L、また塩化アンモニウムを30 mg-N/L、リン酸二水素ナトリウムを5.0 mg-P/L混合して調整した。

また、各廃水の全有機炭素(Total organic carbon; TOC)を全有機体炭素計(TOC-V_{CSH}、NPOC法、島津製作所)によって、リン濃度をモリブデンブルー法によって、アンモニア濃度をイオンクロマトグラフ用陽イオン分析カラム(Shim-pack IC-C4、島津製作所)を装着したイオンクロマトグラフ(HIC-SP サプレッサイオンクロマトグラフ、島津製作所)によって測定した。そして、各廃水のTOC、リン、アンモニア濃度をTable 1にまとめた。

また、全ての検討において、FO膜ろ過試験のDSには海水相当濃度(0.6 M)の塩化ナトリウム水溶液を調整して用いた。

Table 1 各廃水のTOC、リン、アンモニア濃度

	TOC [mg-C/L]	リン [mg/L]	アンモニア [mg/L]
嫌気水	200	182	1800
下水	60	3.0	35
MBR処理水	8.5	4.0	14
人工下水	60	5.0	30

(2) FO膜ろ過試験

FO膜ろ過試験装置に、支持体がポリエステル製のメッシュ製、分離機能層が三酢酸セルロース製の非対称型FO膜(Hydration Technology Innovation; HTI 社製、CTA-ES)を装着し、10時間の連続運転を行った。装置内の有効膜面積は29.75 cm²、クロスフロー線速は13.84 m/h、FS及びDSの流れ方向はカウンターフローで、循環系に設定した。膜の設置方向は、一般的に膜ファウリングが生じにくいと考えられる活性層をFS側に配置した場合(Active layer facing feed solution; AL-FS)において検討を行った。また、FS並びにDSの初期体積はそれぞれ500 mL、1000 mLに設定した。また、FO膜ろ過試験中のDS質量の経時変化を測定することで、膜透過水Fluxの経時変化を算出した。

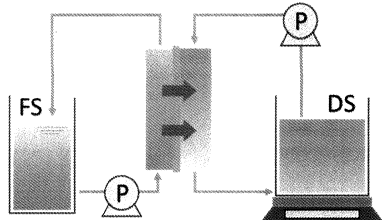


Fig.1 FO膜ろ過試験装置の概略図

(3) ファウラント解析

それぞれの廃水を用いたろ過試験後に、各FO膜を200 mLの超純水の入った容器に浸漬させ、恒温振盪器(NTS-400AL, EYELA東京理化工業株式会社)を用いて180 rpmで30分間振盪させた。その後、膜を浸漬させていた超純水をEEM並びにLC-OCDによって分析し、ファウラントの特性解析を行った。

3. 結果と考察

(1) 各廃水を用いた検討におけるFluxの経時変化

Fig.2に各廃水を用いたFO膜ろ過試験前後におけるFluxの変化を示す。尚、Fluxの変化は初期Flux($F_{initial}$) [LMH]で実験終了時のFlux(F_{final}) [LMH]を割った形で表した。よって $F_{final}/F_{initial}$ の値が大きいほど、膜ファウリングの発生が軽微であったことを示している。

これらの結果より、全ての廃水を用いた10時間のろ過試験においてFluxの低下が確認された。このFlux低下の要因としては、ろ過に伴うFSの濃縮・DSの希釈による浸透圧差の低下、並びに膜ファウリングが原因であると考えられる。またFig.2から、各廃水ごとにFlux低下の挙動は異なり、人工下水を用いたろ過試験においては、他の廃水を用いたろ過試験に比べてFlux低下率が小さいことが明らかである。この結果は、実廃水処理過程においてファウラントとなりうる有機物が、本検討にて人工下

水の作成に使用した有機物(BSA、Aldrichフミン酸、及びアルギン酸ナトリウム)よりも膜ファウリングを引き起こしやすい特性を有していることを明確に示している。また実廃水を用いた場合には、人工下水のようなモデル物質から調整されたファウラントでは再現できないような膜ファウリング発生機構が存在している可能性も示唆される。この試験結果から、モデル物質を用いたファウリング試験では実際の膜ファウリングを再現するには不十分であり、実廃水を用いたファウリング試験が必要不可欠であることが明らかである。

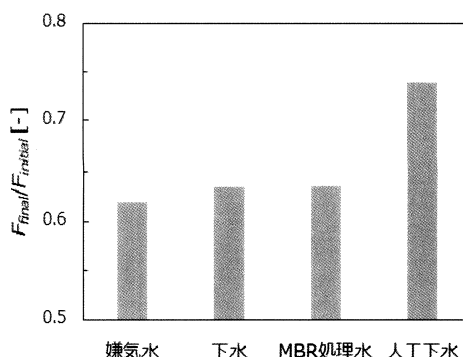


Fig.2 各廃水を用いたFO膜ろ過試験前後におけるFluxの変化

(2) ファウラント解析

各廃水におけるFS(原水)とファウラントのEEM分析結果の比較をFig.3に示す。Fig.3から、それぞれの原水において、フミン酸やフルボ酸、タンパク質など様々な物質に起因するピーク²⁾が多様に確認される。一方でいずれのFO試験においても、ファウラントでは溶解性微生物代謝物(Soluble microbial products; SMP)由来のタンパク質に起因するピーク²⁾のみが検出された。また、MBR処理水の原水や人工下水の原水においては、SMPのピークは支配的ではないのにも関わらず、ファウラントにおいては支配的となっている。このことから、FO膜の膜ファウリング原因物質は主に微生物由来の有機物であることが明らかになった。

さらにこの結果を確認するために、LC-OCDによってファウラントの特性解析を行った。この分析の結果、ファウラントにおいて、Biopolymers³⁾と呼ばれる多糖類やタンパク質をはじめとする微生物由来高分子が大半の割合を占めていることが明らかになった。

また、FT-IRによるファウラント分析結果においても、タンパク質様物質に起因するピークが顕著であった。よって、これら全てのファウラント特性解析による結果には整合性が認められたと言える。以上より、FO膜における膜ファウリングでは、タンパク質をはじめとする微生物由来の有機高分子の寄与が支配的であることが明ら

かとなった。

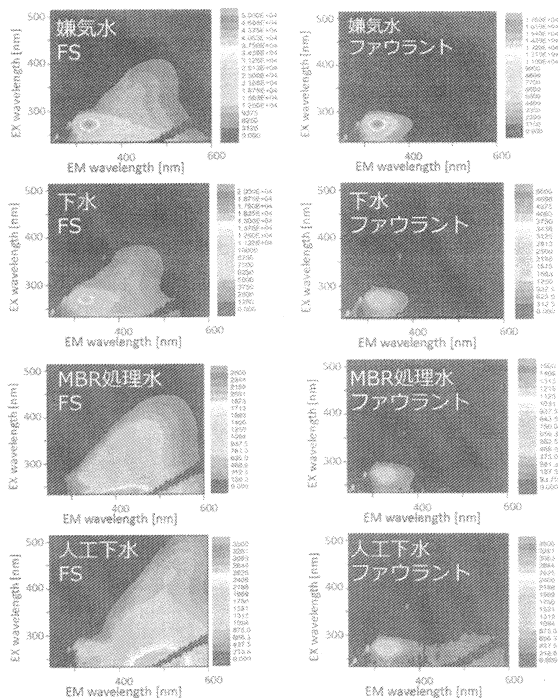


Fig3 各廃水におけるFS(原水)とファウラントの
EEM分析結果の比較

4. 結言

FO膜ろ過試験において、実下水を用いた試験と人工下水を用いた試験では膜ファウリングの度合いが大きく異なり、実下水を用いた場合の方が深刻な膜ファウリングが生じることが明らかとなった。よって膜ファウリングの検討を行う際には、人工下水による検討では不十分であり、実廃水を用いて試験する必要があると考えられる。

また、FO膜における膜ファウリングでは、タンパク質をはじめとする微生物由来の有機高分子の寄与が支配的であることが明らかになった。よってこのような画分をFO膜ろ過の前段で取り除く処理を行うことで、膜ファウリングを低減できる可能性が示唆された。

5. 参考文献

- 1) Kerusha Lutchmiah et al., Water Research, 58, 179-197 (2014)
- 2) Wen Chen et al., Environ. Sci. Tech., 37, 5701-5710 (2003)
- 3) Stefan A. Huber et al., Water Research, 45, 879-885 (2011)