

B-21 MBRにおけるMPCポリマー及びPEGポリマーの加工によるファウリング抑制効果の検討

○山田朋子^{1*} 新井広基² 長岡裕³ 中島光康⁴

¹ 東京都市大学大学院 工学研究科都市工学専攻 (〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1)

² 東京都市大学大学院 工学研究科都市工学専攻 (〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1)

³ 東京都市大学教授 工学部都市工学科 (〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1)

⁴ 日油株式会社 ライフサイエンス事業部 (〒210-0865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-3)

* E-mail: g1581715@tcu.ac.jp

1. はじめに

膜分離活性汚泥法(Membrane Bioreactor: MBR)は、施設が小規模で維持管理が容易であり、良質な処理水を得ることができるなどの利点がある。一方、ファウリング発生による膜透過流速の低下が欠点であり、解消策として膜洗浄を行うが、運転コストが増大するため、ファウリングの抑制が求められている。

そこで、膜にポリマーを加工する方法に注目した。Akhtar ら¹⁾は、精密ろ過膜ヘリン脂質類似体を加工し、タンパク質溶液をクロスフロー過することでファウリング抑制効果を評価した結果、PVDFで効果的であることを示唆した。Yanlei ら²⁾は、限外ろ過実験を行い、PES膜にMPCを加工することで不可逆的ファウリングが減少したと報告している。以上の報告から、ポリマー加工を行いタンパク質吸着が抑制されることでファウリングが抑制され、特にリン脂質がPVDFへの加工に適していると示唆された。

ポリマーの中でもMPCポリマーやPEGポリマーは、血液・生体適合性に優れており医療分野で多く研究されている。MBRにおいても、タンパク質は主要なファウリング物質であり、これらのポリマーはファウリング抑制に効果的であると考えられる。

本研究では、MPCポリマーとPEGポリマーをそれぞれPVDF膜に加工し、浸漬型MBRにより長期運転を行った。その実験結果から、未加工の膜のろ過性能と比較することによりポリマー加工によるファウリング抑制効果について検討した。

2. 実験方法

(1) 膜概要

膜モジュールは、縦300 mm横170 mm厚さ8 mmで、上部に吸引口を取り付けた。膜は、細孔径0.3 μm のPVDF膜を用いた。ポリマー加工は、コーティング液

に膜全体を浸漬させることにより行った。加工は2回行っており、1回目の加工時間は42時間であり、膜を容器に入れ蓋をした状態で空気中に一晩放置した後、運転を開始した。再加工の加工時間は90時間であり、水道水に一日浸漬させた後、運転を開始した。

(2) 実験装置及び実験条件

図1に実験装置の概要図を示す。反応槽は縦299 mm横325 mm高さ950 mmである。経過日数1日目から仮の膜で運転を開始し、69日目に仮の膜を引き上げ、解析対象となる膜の運転を開始した。膜は、MPCポリマー加工膜、PEGポリマー加工膜、未加工膜を各2枚浸漬させた。それぞれ2枚の膜を区別するためにMPC1、MPC2、PEG1、PEG2、未加工1、未加工2とした。フラックスは $0.23 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day}) \sim 0.28 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ で変化させた。曝気は、9本の散気管から合計54 L/minで送風されるように設定した。

(3) 測定方法

MLSS濃度は、遠心分離機(KOKUSAN H-1500F)を用いて6000 rpmで10分間の遠心分離を2回行い、沈殿物を110℃で24時間乾燥させ測定した。粘度は、回転振動式粘度計(ビスコメイト VM-10A セコニック社)を用いて測定した。膜間差圧は真空計(VACUUME GAUGE)を用いて測定した。本実験では、膜間差圧が60 kPaを超えた際にファウリングが発生したと判断し、膜洗浄を行った。洗浄は、反応槽から膜を引き上げスポンジで表面の付着物を取り除く物理洗浄を行った後、有効塩素濃度12%の次亜塩素酸ナトリウムを0.1%に希釈し、フラックス $1.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ で2時間通水させる薬品洗浄を行った。著者ら³⁾は本実験と同様の方法でMPC加工膜を40回洗浄してもMPCポリマー加工によるファウリング抑制効果が持続していることを確認しており、この洗浄方法でポリマーは膜より除去されないと考える。

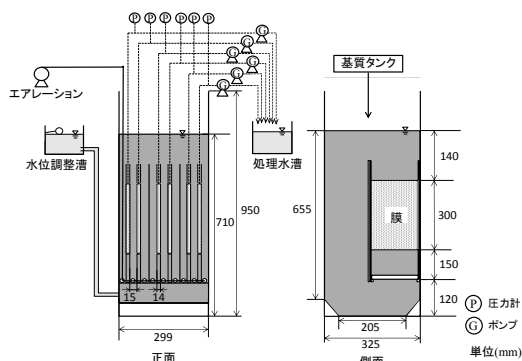


図1 実験装置概要

3. 実験結果及び考察

図2にMLSS濃度及び粘度の経日変化を示す。経過日数71日目～151日目を期間Ⅰ、152日目～232日目を期間Ⅱ、233日目～313日目を期間Ⅲ、314日目～361日目を期間Ⅳと設定した。設定MLSS濃度は、274日目までは10000 mg/Lとし、汚泥を引き抜くことで調整した。しかし、反応槽内のDOが低下しやすい状態であったため、275日目から8000 mg/Lに変更した。粘度はMLSS濃度に影響を受け変化し、期間Ⅰの平均は4.0 mPa・s、期間Ⅱは6.7 mPa・s、期間Ⅲは6.7 mPa・s、期間Ⅳは4.4 mPa・sとなった。

図3に各膜の膜間差圧の経日変化を示す。膜間差圧の上昇傾向はどの膜も一定でなく、変化していた。このことから、膜のろ過性能は汚泥粘度などの汚泥状態による影響を受けていると推定された。

ポリマー加工膜のファウリング抑制効果を確認するために、以下の通りにろ過距離比を定義した。ろ過距離は、膜洗浄後に運転を開始してから次の膜洗浄までの運転日数に、フラックスの平均を乗じた値で、ろ過距離比はポリマー加工膜のろ過距離を未加工膜のろ過距離で除したものである。MPC加工膜、PEG加工膜、未加工膜のろ過距離は、各2枚の平均

を用いた。膜を反応槽に浸漬させる位置により、曝気の当たり方が均一でないため、ケーキ層の堆積の仕方などファウリングの起こり方が2枚の膜で異なっており、平均をとるのが妥当であると考えた。

図4に再加工前後のろ過距離比の平均を示す。ろ過距離は、再加工前後の全期間の平均値を求めた。MPC加工膜は再加工によってろ過距離が長くなり、ファウリング抑制効果がみられた。しかし、図中の標準偏差を基にばらつきを考えると、MPC加工膜及びPEG加工膜の再加工による有効性は明確でない。

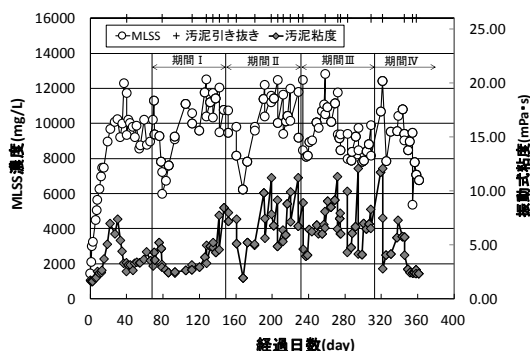


図2 MLSS濃度及び汚泥粘度の経日変化

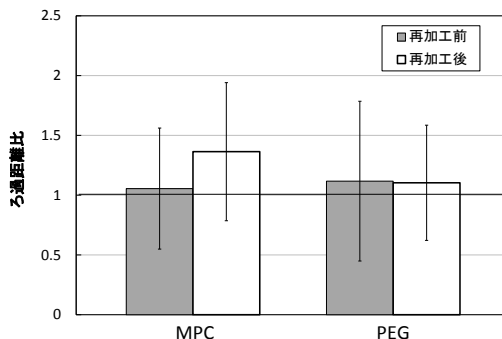


図4 再加工前後の平均ろ過距離比

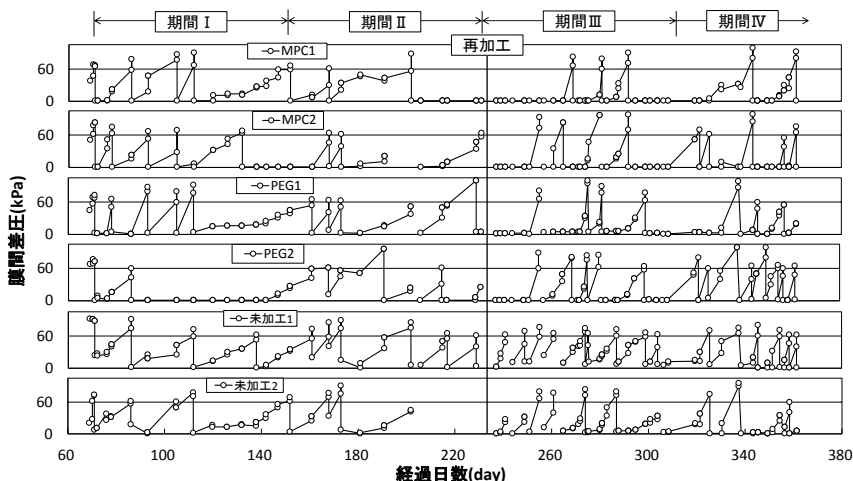


図3 膜間差圧の経日変化

以上より、再加工によるポリマー加工膜のファウリング抑制効果の違いはほとんど見られなかったが、反応層内の影響を受けていることが推定された。よって、反応層内の汚泥状態指標の一つである粘度との関係を見ていく。

図5に汚泥粘度とろ過距離比の関係を示す。汚泥粘度およびろ過距離比としては各期間における平均値を用いた。図5より、粘度が高いほどろ過距離比も大きくなる傾向がある。石原⁴⁾はMPC共重合体とタンパク質との相互作用は極めて弱いと報告しており、長崎⁵⁾はPEGの加工によってタンパク質などの吸着が効果的に抑制されると報告している。これらの報告から、MPC加工膜とPEG加工膜は、ファウリング物質の吸着を抑える効果があると考えられる。ファウリング物質の濃度が高いときに汚泥粘度が高く、このときのろ過距離比が大きくなったことから、ファウリング物質の濃度が増加するとポリマー加工によるファウリング物質の吸着を抑える効果が顕著に表れたため、ポリマー加工のファウリング抑制効果が大きくなったと示唆される。

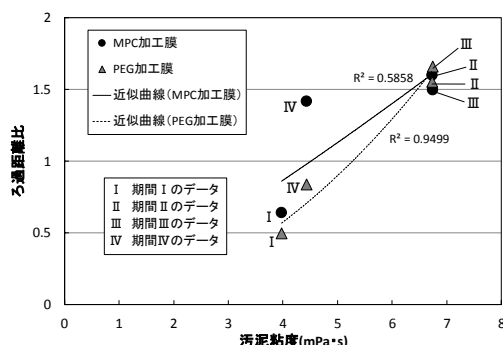


図5 汚泥粘度とろ過距離比の関係

ファウリング物質の透過とポリマー加工膜のファウリング抑制効果の関係を確認するために、以下の通りにDOC透過率比を定義した。DOC透過率は、汚泥混合液の上澄み液のDOC濃度に対する処理水のDOC濃度の割合を百分率で示したもので、ポリマー加工膜のDOC透過率を未加工膜のDOC透過率で除したものがDOC透過率比である。図6に膜洗浄後のDOC透過率比とろ過距離比の関係を示す。膜洗浄後DOC透過率比とろ過距離比としては、各期間の平均値を用いた。膜洗浄後DOC透過率比が大きくなるほど、ろ過距離比も大きくなる傾向がある。また図5からわかるように、期間Iは汚泥粘度が低く反応槽内のファウリング物質の濃度が低いため、ポリマー加工によるファウリング物質の付着を抑える効果が表れにくく、ポリマー加工膜と未加工膜のDOC透過率の差が小さくなったと考えられる。

このことから、膜面へのケーキ層の堆積は曝気によるせん断力に依存しており、ポリマー加工膜と未加工膜で変わらないが、ポリマー加工により膜細孔内へのファウリング物質の吸着を抑える効果があり、

DOC成分の一部を処理水側へ透過させることによりファウリングを抑制していると推定される。また、ファウリング物質の濃度が高いときに、ポリマー加工による膜細孔内へのDOC成分の吸着を抑える効果が顕著に表れ、ポリマー加工膜のファウリング抑制効果が高くなることが推定された。本実験において、MPC加工膜のDOC濃度は、未加工膜のDOC濃度の約1.2倍、PEG加工膜は未加工膜の約1.3倍となっており、処理水質に大きな影響を与える程の有機物の処理水側への透過では無いと考えられる。

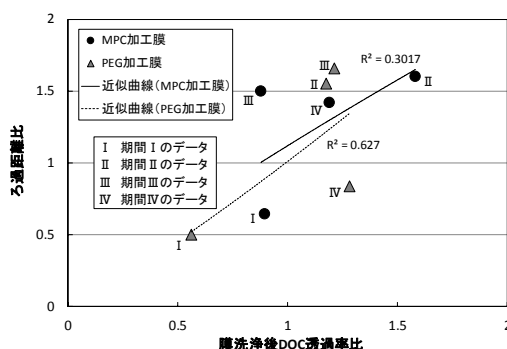


図6 膜洗浄後のDOC透過率比とろ過距離比の関係

4. 結論

本研究で浸漬型膜分離活性汚泥法によってポリマー加工膜と未加工膜の長期運転を行った結果から得られた知見を示す。

MPCポリマーとPEGポリマーをそれぞれPVDF膜に加工することにより、膜細孔内へのファウリング物質の吸着を抑える効果があり、DOC成分の一部を処理水側へわずかに透過させることにより、ファウリングを抑制したと推定された。また、ファウリング物質の濃度が高く汚泥粘度が高い方が未加工膜に対するポリマー加工膜のファウリング抑制効果が高くなることが示唆された。

参考文献

- 1) S.Akhtar, C.Hawes, L.Dudley, I.Reed, P. Stratford : Coatings reduce the fouling of microfiltration membranes, Journal of Membrane Science 107 (1995) 209-218
- 2) Yanlei Sua, Chao Lia, Wei Zhaoa, Qing Shia, Haijing Wanga, Zhongyi Jianga, Shiping Zhuh: Modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes with phosphorylcholine copolymer can remarkably improve the antifouling and permeation properties, Journal of Membrane Science 322 (2008) 171-177
- 3) 山田朋子, 長岡裕, 新井広基, 中島光康: MBRにおけるポリマー加工がファウリング抑制に与える効果, 第52回下水道研究発表会講演集, 248-250
- 4) 石原一彦: タンパク質の吸着を抑制するポリマーの合成と医用膜への応用, 日本膜学会 18(2), 107-116, 1993
- 5) 長崎幸夫: 生体適合性ポリエチレングリコール表面の構築, 日本高分子学会, 61巻, 2月号, 1-6, 2012