

アルギン酸膜を用いた MBR の示す 廃水処理能の評価

田中 孝国^{*1}, 五十嵐 翔^{*2}, 林 海都^{*3}, 加島 敬太^{*4}

Evaluation of wastewater treatment by the MBR using an alginate membrane

Takakuni TANAKA, Sho IGARASHI, Kaito HAYASHI and Keita KASHIMA

MBR (Membrane Bio Reactor) is the combination of activated sludge process (or aeration tank) and membrane module, where membranes are used for solid-liquid separation which is conventionally carried by secondary clarifiers. However, there are some problems such as the occurrence of membrane fouling (clogging), reuse technique and high running cost. To solve such defects, we introduced an alginate membrane module. Performance was studied by analyzing various parameters, maximum COD-Cr removal was 90% is obtained with membrane. Fouling phenomena still occurred gradually that negatively impacted the MBR performance.

KEYWORDS : alginate membrane, wastewater treatment, COD, BOD

1. まえがき

現在日本で最も利用されている廃水処理手法である活性汚泥法は、大きく2つの問題点が残されている。1つ目は、処理済みの水と活性汚泥の分離(固液分離)には、活性汚泥槽とは別に沈殿槽が必要であり、十分なスペースが必要であることである。2つ目は、活性汚泥槽(曝気槽)の運転管理が不十分な場合、しばしばバルキング(糸状性細菌などの異常増殖などにより活性汚泥の沈降性が悪くなる状態)が起り活性汚泥と処理水の分離が困難になる現象が生じることである。これらの問題点を改善した方法として、膜モジュールを曝気

槽に浸漬して直接固液分離を行う、膜分離活性汚泥法 (Membrane Bio Reactor, 以下 MBR) がある。従来の活性汚泥法と同様に廃水は曝気槽に流入する。曝気槽には活性汚泥が入っており、更に膜モジュールが内部に設置されている。活性汚泥によって処理された水は、膜によって活性汚泥と処理水が固液分離される。曝気槽に分離膜を設置することにより、沈殿槽が不要となり設備全体がコンパクトになると同時に、処理水中に浮遊物質が流出しないという利点が生じる²⁾。このような利点から、2005年4月には、下水道分野で日本初のMBRを適用した施設が、兵庫県の福崎浄化センターで稼働を開始した。以降もMBRを下水処理に導入する施設は増えており、今後、導入の増加

*1 物質工学科 (Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering), E-mail: Tanakatakakuni@oyama-ct.ac.jp

*2 物質工学科 (Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering) 平成 29 年 3 月 本科卒業, 現 宇都宮大学

*3 物質工学科 (Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering) 平成 28 年 3 月 本科卒業, 現 信州大学

*4 物質工学科 (Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering)

が見込まれている。

現在、MBR用の膜として採用されている膜の材質は、有機高分子(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)が主流である。膜の形状については、平膜、中空糸膜、管状膜の3種類が採用されている。また、膜の孔径については、およそ0.2~0.4 [μm]の精密ろ過膜(MF)が主に使用されている²⁾。その一方で、分離膜は高価であることが問題になっている。また、MBRの長期運転に伴い、膜が目詰まりを引き起こし(膜ファウリング)、ろ過性能が低下する現象が定期的にかかる。膜のろ過性能が低下した際には、膜の洗浄や交換が必要となり、維持管理のコストを増加させる原因となっている。このような問題点がMBRには残されている²⁾。本実験では、有機高分子膜に代わる膜として、アルギン酸膜に着目した。アルギン酸は、褐藻類の細胞間物質として豊富に存在する海洋資源である³⁾。アルギン酸は β -D-マンヌロン酸と α -L-グルクロン酸がランダムに(1,4)-結合した直線状の多糖類であり、二価の陽イオンにより容易に架橋することができる。アルギン酸をカルシウムで架橋してアルギン酸カルシウムとすることで、水に不溶で安定なアルギン酸膜を調整できることが知られている⁴⁾。アルギン酸膜は、MBRの分離膜として主流である有機高分子膜と比較すると、製膜が容易・安価であるといった利点を持っている。

本研究では、有機高分子膜に代わる新たな膜としてアルギン酸膜を選択し、アルギン酸膜を導入した浸漬型MBRを組み立て、それによる模擬廃水の処理を行い、模擬廃水の処理能およびMBRにおけるアルギン酸膜の固液分離特性について評価したので報告する。

2. 実験方法

2.1 アルギン酸膜の調整

本実験では、膜の孔径を変えた3種類のアルギン酸膜を用いた。孔径はPEG(ポリエチレングリコール)の分子量で調整した。10 [g/L]のアルギン酸ナトリウム水溶液に5 [g/L]のPEG 4000および20000をそれぞれ溶解させた後、シャーレに分注した。シャーレを30°Cの乾燥機に入れて24時間乾燥させた。乾燥終了後、シャーレに塩化カルシウム水溶液を加え、アルギン酸カルシウムを生成、

架橋させた。純水で膜を洗浄し、剥離した後にビーカーに膜を入れて、恒温槽にて60°C、30分湯煎を2回繰り返し、PEGを溶解させてアルギン酸膜を製膜した⁴⁾。図1に実験で使用したアルギン酸膜を示す。このアルギン酸膜を直径47 [mm]の円として切り取り、市販の膜モジュール(ADVANTEC)に設置した。

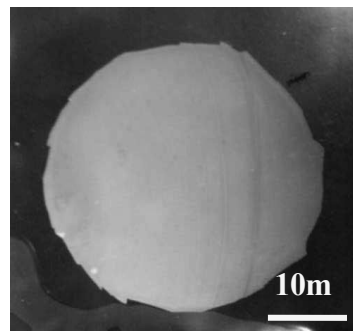


図1 アルギン酸膜

2.2 MBR装置

図2に実験装置を示した。実験開始前に、曝気槽に活性汚泥を定着させるため、活性汚泥1 [L]と模擬廃水3 [L]を加え3日間回分培養し、4日目より連続培養に切り替え実験開始した。曝気槽には模擬廃水(表1,2)を一定流量で流入し、アルギン酸膜でろ過した処理水および、ろ過せずに採取した処理水を1日1回サンプリングし、各パラメータ(BOD, COD-Cr, ORP, O.D.660, pH, N-N, MLSS, SS, T-N, T-P)について評価を行った。更に、膜でろ過した処理水は、ろ液として重量測定を行った。装置の運転条件を表3に示した。尚、各測定項目における分析手法はJISに即している⁵⁾。

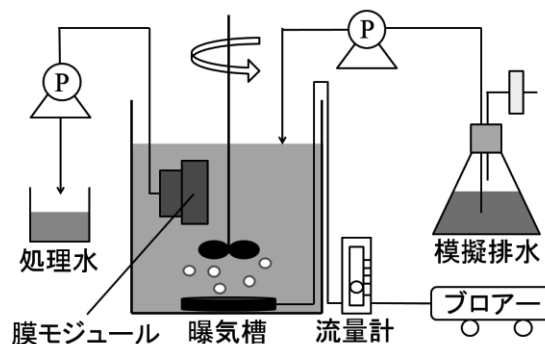


図2 MBR装置図

表1 模擬廃水の組成

試薬名	使用量
グルコース(炭素源)	0.6 [g]
ポリペプトン(窒素源)	0.6 [g]
リン酸二水素カリウム (リン源)	0.03 [g]
水	2 [L]

表2 模擬廃水の分析値

測定項目 初期値	[mg/L]
COD-Cr	600 ~ 700
BOD	150 ~ 250
全窒素量 (T-N)	40 ~ 50
全リン酸量 (T-P)	20 ~ 30

表3 運転条件

攪拌数	140 [rpm]
曝気量	0.5 [L/min]
透過流束	0.4[m ³ /m ² day]
開始 MLSS	約 2500 [mg/L]

3. 実験結果

3. 1 BOD (生物化学的酸素要求量)

BODは、全条件において開始時の200 [mg/L] に対して除去率90%以上を示すことが判明した。膜の有無、および使用した PEG の分子量による処理能の違いは見られなかった。従って、アルギン酸膜の有無に関わらず、炭素源の処理能を持つことが判明した。

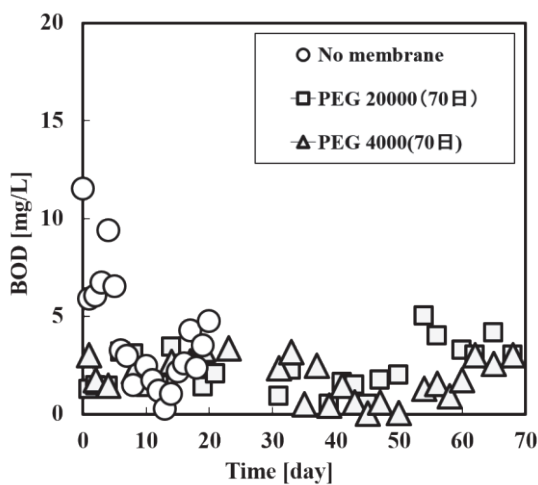


図3 BOD の経時変化

3. 2 COD-Cr (化学的酸素要求量)

COD-Cr は膜有り と膜なしで差が見られた。膜なしでは、開始直後4日間分解が見られなかった。一方、膜有りは全条件で開始直後から分解が見られ、除去率は80-90%以上を示した。この差の理由については、先行例が無く不明である。

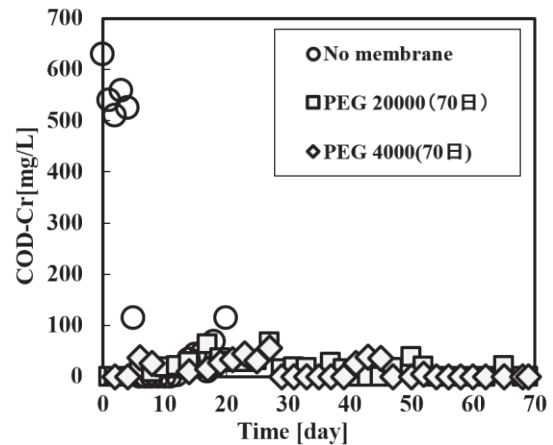


図4 COD-Cr の経時変化

3. 3 ORP (酸化還元電位)

ORPは全条件において定常的に酸化状態であることを示した。また、膜無しは膜有りに比べて、全体的に低い傾向が見られた。活性汚泥法のような好氣的処理では、ORPは200 [mV] 前後を示すことが知られている⁹⁾。膜なしの場合、ORPが200 [mV]より低い値を示したが、これは処理水と活性汚泥を分離して上澄みを交換した際に、還元性に傾いたことが理由だと考えられた。

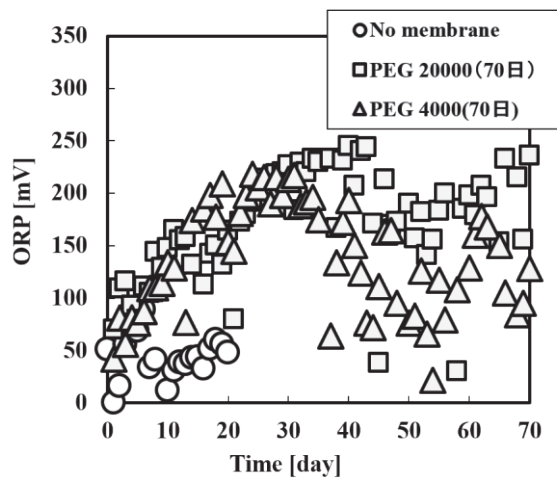


図5 ORP の経時変化

3. 4 pH

pHは全条件において低下する傾向が見られた。pHの低下が起きた理由として、曝気槽内における硝酸性窒素の蓄積が考えられた。図7に、曝気槽内の硝酸性窒素量(N-N)を示した。このグラフから、運転日数の経過とともに、硝酸性窒素が蓄積している事がわかった。pHが低下すると、活性汚泥の代謝に関する酵素などの諸成分に影響を及ぼし、活性汚泥が不安定になる。pHの低下を防ぐためには、中和処理や嫌気槽を設置して脱窒処理を行う必要があると考えられる。

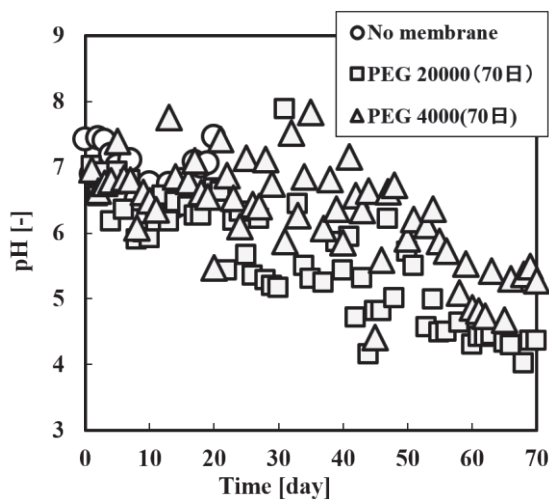


図6 pHの経時変化

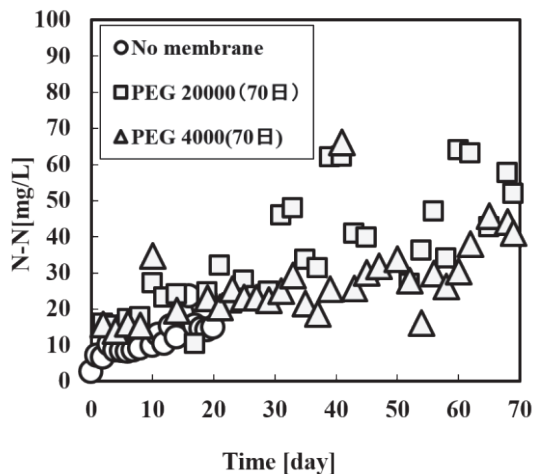


図7 N-Nの経時変化

3. 5 MLSS (活性汚泥の乾燥重量)

MLSSは全条件で低下が見られた。低下の理由

の1つとしてpHの低下による活性汚泥フロック分散化(小片化)の影響が考えられた。活性汚泥法では活性汚泥の硝化が進行すると、汚泥が小片化することが知られている⁷⁾。小片化した汚泥は、処理水中に流出したことが考えられた。膜なしの場合は、上澄み交換時に小片が浮遊し流出したと思われた。以上のことから、MLSSは膜の有無に関わらず低下することがわかった。

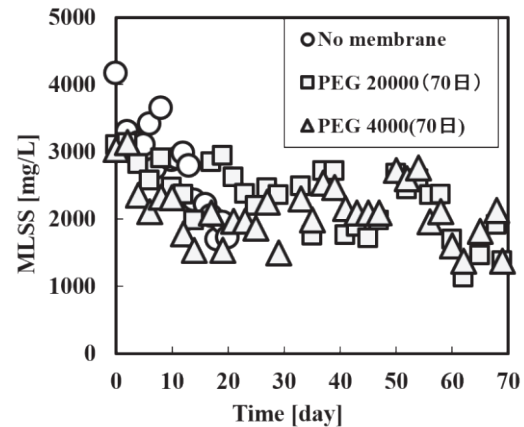


図8 MLSSの経時変化

3. 6 SS (流出浮遊物質の乾燥重量)

今回の実験条件下、SSは高い値を示した。通常、MBRの処理水中には、SS成分は含まれず、透明度が高い非常に清澄な処理水(10 [mg/L]程度)が得られることが知られている⁸⁾。今回の製膜条件で製作したアルギン酸膜による固液分離では、SSを分離することは難しいことが判明した。

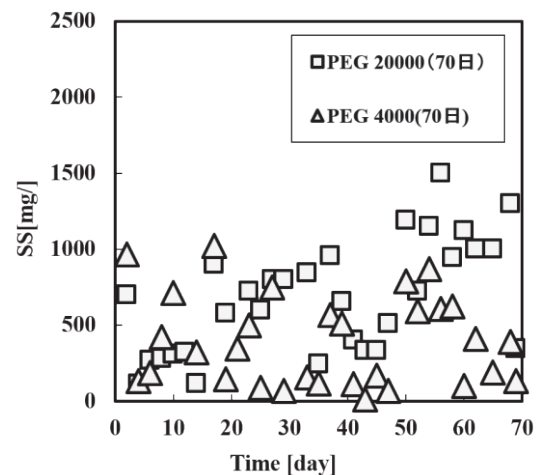


図9 SSの経時変化

3. 7 T-N (全窒素量)

T-Nは、全条件において分解が見られず、流出している現象が観察された。図7でアンモニア性窒素から、N-Nの生成反応は起きていることから、その後の反応である脱窒現象(窒素ガスに変換)を示す嫌気的環境がないことが要因の1つであると考えられた。

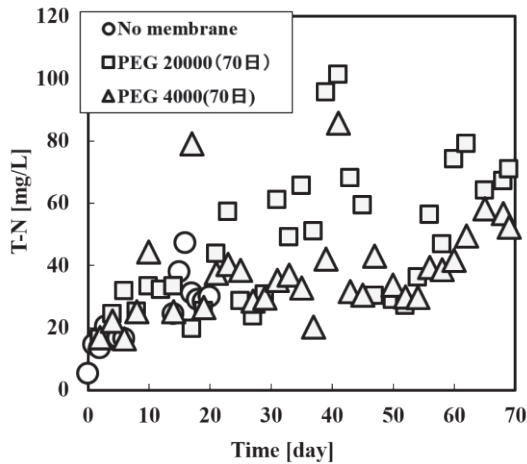


図10 T-Nの経時変化

3. 8 T-P (全リン量)

T-Pは約20日目まで増加し、その後減少した。通常、MBR法のみではリン酸の除去は困難であるため、T-N除去時と同様に他に反応槽や装置が必要となる。一般的に、生物学的脱リン法では、活性汚泥中のポリリン酸蓄積細菌により脱リンが行われる。ポリリン酸蓄積細菌は、嫌気条件下で廃水中の $PO_4\text{-P}$ を放出し、その後好気条件下で体内に過剰に $PO_4\text{-P}$ を摂取する。この状態で菌を引き抜くことでリンが除去される⁹⁾。今回、約20日目以降リンが減少する傾向が見られたが、図8のMLSSの減少、図9のSSの増加などから、リンを吸収した活性汚泥が槽内に留まらず流出したことによるものと考えられたが、詳細は不明である。

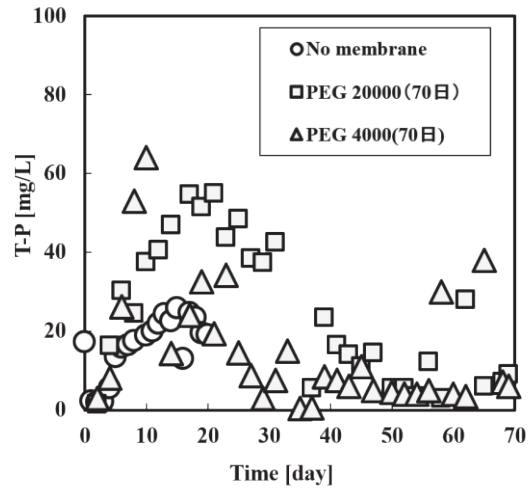


図11 T-Pの経時変化

3. 9 ろ液重量

図12より、ろ液重量増加の傾きが徐々に減少することがわかった。これは、膜の細孔経路が閉塞される、ファウリング現象が生じたためだと考えられた。使用したPEGの分子量が大きい膜のほうが、ファウリングが起きる日数が遅くなる傾向が見られた。そのため、ファウリングの観察された日と、製膜時に使用したPEGの分子量には相関性があることが示唆された。

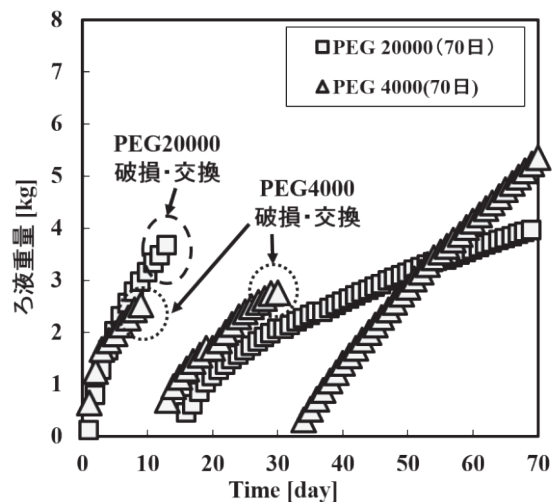


図12 ろ液の経時変化

PEG 4000 を使用した膜の使用後(ファウリングおよび破損により交換)には、約0.5 [mm] 程度のゲル状の層が圧密化していることがわかった。色

などから、槽内の微生物(群)や懸濁物質が膜面上に沈着し、層を形成していたことが判明した。ファウリングが観察された後も運転を続けたところ、図中の矢印で示した日数で膜の破損が生じた(図13の点線部分)。膜の破損に関しては、破損に要した日数と PEG の分子量との相関性は確認されなかった。破損箇所は、Oリングで膜をモジュールに固定している部分が破れるようにして起きた。これは、Oリングと膜モジュールによる締め付けでストレスがかかっていた部分が、ゲル状の層の圧密化に耐えられずに切れたことが原因であると考えられた。

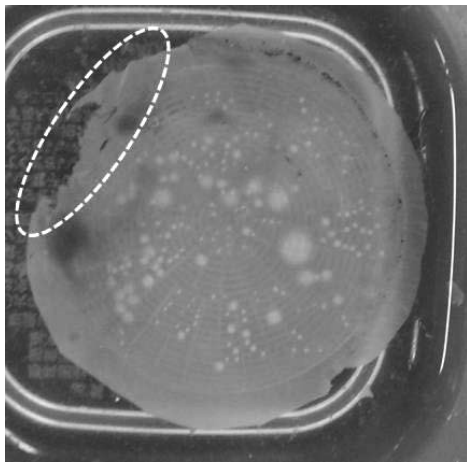


図13 ファウリング後の膜の破損

MBRに使用される膜の寿命は、対象とする廃水により大きく変わるが、生活廃水の場合は5~10年程度と言われている。ファウリング対策としては、様々な対応法が現在も検討されている。主な手法としては、膜下部からの曝気、逆洗、膜の定期的な薬品洗浄である。本実験で使用したアルギン酸膜の寿命を延ばすためには、破損の前段階として起こるファウリングを防ぐための方法を別途検討する必要があると考えられた。

4. 現在までのまとめ

アルギン酸膜を導入したMBRは、活性汚泥法と同程度のBOD、COD-Cr処理能力があることが分かった。また、膜を使用することで曝気槽を好氣的に保ち、実験開始直後から良好なCOD-Crを得られることが判明した。その一方で、今回製作したアルギン酸膜による完全なSSの阻止は難しいことが判明した。ファウリングが起きた日数は、

製膜時に使用したPEGの分子量が大きいほど遅くなる傾向が見られたが、膜の破損日数との関連性は見られなかった。以上のことから、アルギン酸膜をMBRに導入するには、SSを除去できる孔サイズをもつ膜の調製、および膜寿命を延ばすために、アルギン酸膜のファウリング特性、ファウリング発生を遅らせる効果的な方法を検討することが重要であると考えられた。

参考文献

- 1) 伊藤雅喜 編著：水循環システムのしくみ，pp.190-193，ナツメ社 (2010)
- 2) 和田洋六：用水・廃水の産業別処理技術，pp. 156-157，東京電機大学出版局 (2011)
- 3) 澤辺智雄：アルギン酸分解性海洋細菌とその応用に関する研究，日本水産学会誌，Vol. 66, No. 4, pp. 615-618 (2000)
- 4) 加島敬太 他：アルギン酸膜カルシウム自立膜の調製と分子分画性能の評価，分離技術会年会 技術・研究発表講演要旨集，p. 170 (2009)
- 5) 並木 博 編：詳解 工場排水試験方法，日本規格協会 (1986)
- 6) 須藤隆一：環境微生物実験法，p. 184，講談社，(1988)
- 7) 中塩眞喜夫，廃水の活性汚泥処理，pp.256-257，恒星社厚生閣版 (1971)
- 8) 膜を利用した水処理技術研究委員会，水循環の時代 膜を利用した水再生，pp.49-50，技報堂出版 (2008)
- 9) タクマ環境技術研究会，絵とき下水・汚泥処理の基礎，p.48，オーム社 (2005)

【受理年月日 2017年 6月26日】