

汚泥再生処理センターにおけるPTFE平膜を用いる膜分離高負荷脱窒素処理

High Loading Denitrification Treatment Process with Submerged PTFE Membrane for Sludge Treatment Center

宝門 豊^{1,2)} 矢野 竹男¹⁾ 宝門 誠²⁾ 開 靖彦²⁾
山本規久臣²⁾ 谷口 智崇²⁾ 勝又 英之³⁾ 金子 聡³⁾

Yutaka HOMON^{1,2)} Takeo YANO¹⁾ Makoto HOMON²⁾ Yasuhiko Hiraki²⁾

Kikuo YAMAMOTO²⁾ Tomotaka TANIGUCHI²⁾ Hideyuki KATSUMATA³⁾ Satoshi KANECO³⁾

キーワード：膜分離高負荷脱窒素処理 / ポリテトラフルオロエチレン分離膜 / 耐ファウリング性

1. はじめに

膜分離活性汚泥法は、従来の活性汚泥法と比べて、反応タンク内の活性汚泥濃度（Mixed Liquor Suspended Solids: MLSS）を増加させることが可能であるため、コンパクトな施設となる利点がある。さらに、懸濁浮遊物質や大腸菌群がほぼ検出されない清澄な処理水を得られることから、再利用に適しているなどの利点もある。以上のような理由から、ヨーロッパ、北米、中東、中国等を中心に積極的に導入されつつある

参考文献[1-8]。

膜分離装置（Membrane bioreactor: MBR）には精密ろ過（Microfiltration: MF）膜（公称孔径0.1~0.4 μm）が用いられており、膜素材としては塩素化ポリ塩化ビニル（Chlorinated polyvinyl chloride: CPVC）、塩素化ポリエチレン（Chlorinated polyethylene: CPE）、ポリプロピレン（Polypropylene: PP）、ポリフッ化ビニリデン（Polyvinylidene difluoride: PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（Polytetrafluoroethylene: PTFE）などが考えられる。膜素材として、塩素化ポリエチレンが実用化されている。膜エレメントは樹脂製ろ板の両面に平膜状膜シートを張り合わせた構造であり、膜ろ過は膜エレメントの外側から内側に向かって行われる。

膜素材の選択に関する因子の一つ目は、膜の強度である。膜分離は非常に薄い膜面を通して行われるため、膜表面が破損すると分離性が失われ処理水質の悪化をもたらす。したがって、膜強度の高い膜モジュールが必要である。二番目の因子は、薬品洗浄による膜の回復性である。膜は長時間の稼働により必ず汚染（ファウリング）が進行する。そのため、定期的にインライン洗浄（Clean in Place: CIP）や浸漬洗浄により膜を薬品で洗浄することが必要になる。この薬品洗浄で膜モジュールの透水性を初期状態に戻すことになるが、透水性が十分に回復しないと徐々に処理水量が低下し、最終的に膜を交換しなければならなくなる。なるべく長く、膜モジュールを安定的に使用するためには、強い薬品洗浄による洗浄が効果的であることが望ましい。ゆえに、強い薬品による洗浄が可能な膜素材が求められる。すなわち、MBRで用いる膜モジュールには、強度に優れ、耐薬品性が高いことが有利となる。

一方、凝集沈殿処理法（Coagulation Sedimentation Process: CSP）は、高濃度の汚濁水中で容易に沈殿しない微粒子を、凝集剤を加えることにより互いに結合させて大きな粒子とし、

1) 三重大学大学院 地域イノベーション学研究科

Graduate School of Regional Innovation Studies, Mie University.

2) 志摩環境事業協業組合 Shimakankyoujigyou Kyougyoukumiai.

3) 三重大学大学院 工学研究科分子素材工学専攻

Department of Chemistry for Materials, Graduate School of Engineering, Mie University.

沈降させる処理方法であり、さまざまな分野で利用されている。重力沈殿方式では低濃度の濁質や微細なフロックは沈殿せず、濁りの成分として処理水中に残存するため、近年、沈殿槽を用いずに膜分離により、濁質を除去した処理水を得る試みが行われている。

以上のような背景から、本研究では、ろ過性能に優れた PTFE を用いた新規の分離平膜を製作し、膜分離高負荷脱窒素処理方式の実施設(汚泥再生処理センター)に応用した。膜分離高負荷脱窒素処理方式における膜分離装置は二段に設けられ、初めは高負荷脱窒素処理で硝化脱窒素反応を終えた MLSS の固液分離用として、続いて二段目は、色度やリン等を除去するための凝集剤による凝集反応後の固液分離用である。したがって、この 2 種類の膜分離処理に PTFE 分離平膜を応用した。さらに、約 1 年間の連続稼働による実証データを取得し、CPE 平膜を用いた場合と比較検討した。また、実験データから膜間差圧と透過流束(フラックス)の関係を表式化することを試みた。

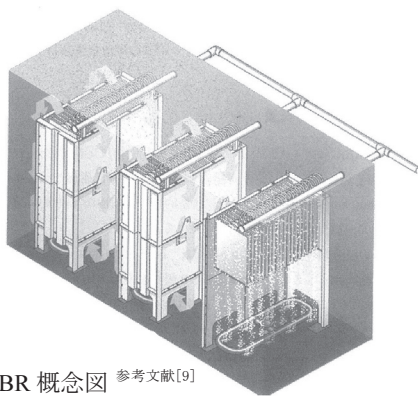


図 1. MBR 概念図 参考文献[9]

平膜エレメント下部からばっ気によって生じる平膜エレメントを通過する混合液の流れを図示している。

2. 実験方法

2.1 実験場所

九州にある汚泥再生処理センター(し尿処理施設:し尿と浄化槽汚泥を受け入れ)に、PTFE 平膜と CPE 平膜を設置して実験を行った。本処理センターは建築面積 3993.37 m²、延床面積 5447.42 m² の比較的大型の処理施設である。処理プロセスの概略を図 2 に示す。

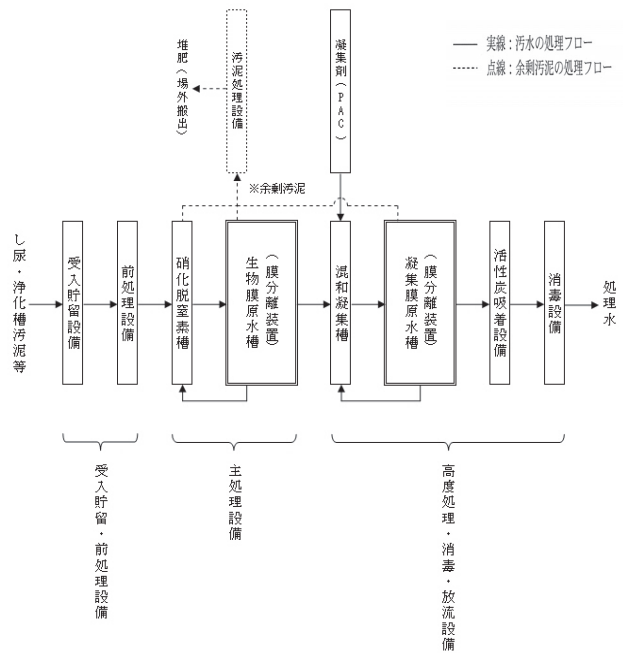


図 2. 汚泥再生処理センターの処理プロセス

本処理センターは、膜分離高負荷脱窒素処理方式を採用して、ほぼ無希釈で受け入れたし尿と浄化槽汚泥の硝化・脱窒素処理を行っている。したがって、高負荷で処理を行っているため、一般的な重力沈殿処理方式は不向きであり、また、一般的な MBR とは異なり、硝化脱窒素槽と生物膜原水槽(膜分離装置)を分離させる必要がある。主に、リンを除去する目的でポリ塩化アルミニウム(Poly Aluminum Chloride: PAC)凝集剤による凝集処理を行っている。凝集汚泥の SS 中にリンが含まれるため、一般的な重力沈殿方式では、リン濃度を簡便に低減するのは非常に困難である。膜分離方式では、SS を除去することができるため、それに伴って、リン濃度も 1 mg/L 以下に低下させることができる。処理能力は、し尿 115 kL/day と浄化槽汚泥 61 kL/day の合計 176 kL/day であった。実際の実処理量の平均値は、し尿 99 kL/day と浄化槽汚泥 55 kL/day の合計 154 kL/day であり、し尿:浄化槽汚泥=64%:36%に相当した。また、放流量は 264 kL/day である。膜エレメントは、生物膜原水槽と凝集膜原水槽に設置した。生物膜原水槽には、PTFE 平膜 150 枚と CPE 平膜 1650 枚を設置し、凝集膜原水槽には PTFE 平膜 150 枚と CPE 平膜 1050 枚を設置した。

2.2 PTFE 平膜の作製

市販されている CPE 平膜と今回作製した PTFE 平膜の模式図を図 3 に示す。CPE 平膜は、クボタ社製 H3-510 型を用いた。ポリエチレンテレフタレート (PET) 不織布 (厚さ約 90 μm) が支持体として中心に存在し、その周りに CPE を重合した構造になっており、CPE 平膜の膜厚は約 130 μm である。

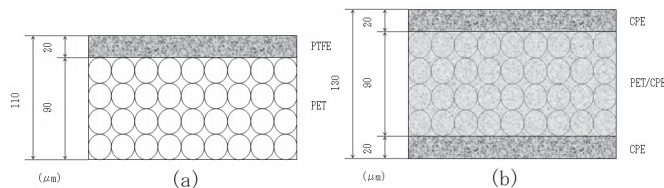


図 3. 模式図 (a) PTFE 平膜, (b) CPE 平膜

今回作製した PTFE 平膜は、同じ PET 不織布を用いて、その片面に厚さ約 20 μm の PTFE シートを接着した構造であり、全体の膜厚は約 110 μm であった。PTFE 平膜と CPE 平膜の表面の SEM (2000 倍) を図 4 に、それぞれの膜の累計細孔分布を図 5 に示した。最大細孔径と平均細孔径とも CPE 平膜の方が PTFE 平膜より小さかったが、SEM から明らかなように膜の立体的な構造が寄与するため、公称孔径は PTFE 膜 (200 nm) の方が、CPE 平膜 (400 nm) より 50% 小さかった。それぞれの平膜性能を表 1 にまとめた。

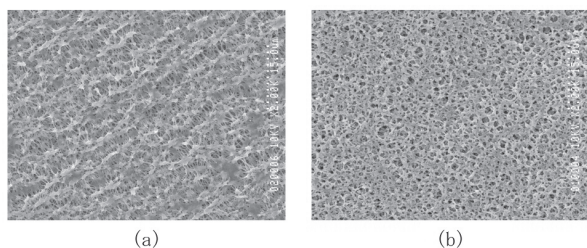


図 4. SEM 2000 倍 (a) PTFE 平膜, (b) CPE 平膜

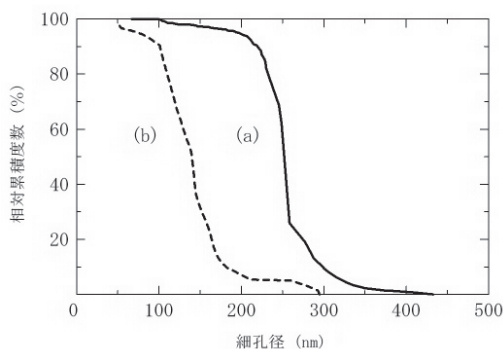


図 5. 累計細孔分布 (a) PTFE 平膜, (b) CPE 平膜

試験項目	単位	作製した PTFE 平膜	CPE 平膜 (クボタ社製 H3-510)
サイズ	mm	490 × 1000	490 × 1000
有効膜面積	m ²	0.8	0.8
公称孔径	nm	200	400
最大細孔径	nm	~ 430	~ 280
平均細孔径	nm	~ 210	~ 140
初期清水透過水量 ¹	mL/min	1940	1300
膜強度	N/20mm	162.8	116.2
溶着部剥離強度	N/20mm	24.9	24.7
気密保持 ²	kPa/min	0.0	0.0

¹ 500 mmHg, 20°C ² 真空圧降下速度

表 1. 実験に使用した PTFE と CPE 平膜の性能

2.3 稼働条件

平成 22 年 12 月から污泥再生センターで実稼働させ、実験を行った。流入汚水はトラックで搬入される近隣から排出されたし尿と浄化槽汚泥である。散気条件は、1 ユニット (150 枚) に対して 1500 L/min であったので、1 枚当たり 10 L/min となる。透過水質の評価は、生物化学的酸素要求量 (BOD)、化学的酸素要求量 (COD)、懸濁性物質 (SS)、全窒素 (T-N)、全リン (T-P)、色度による。平膜の性能評価として、膜間差圧と透過水量の関係を計測した。さらに、生物膜原水槽と凝集膜原水槽内の MLSS 濃度と粘度を測定した。凝集膜原水槽の膜間差圧はほとんど変化しなかったが、生物膜原水槽の膜間差圧は長時間の稼働により著しく増加し、膜のファウリングが顕著であった。したがって、生物膜原水槽では、膜間差圧が約 10 kPa 以上になった時に薬品洗浄を行い、ファウリングを除去した。CPE 平膜では運転日数 96, 213, 320 後に、また PTFE 膜では 96, 213, 333 日後に、それぞれ実施した。生物膜原水槽では、213 日までフラックス 0.5 m³/m²・day で稼働させており、それ以降はフラックス 0.3 m³/m²・day で稼働させた。1 ユニット (150 枚) に対する処理水量は、2.5 m³/hour (フラックス 0.5 m³/m²・day) と 1.5 m³/hour (フラックス 0.3 m³/m²・day) であった。凝集膜原水槽では、フラックス 0.5 m³/m²・day で稼働させ、1 ユニット (150 枚) に対する処理水量は、2.5 m³/hour であった。

3. 実験結果

3.1 透過水質

生物膜原水槽と凝集膜原水槽からの透過水質は、PTFE 平膜と CPE 平膜ともほとんど同じであった。生物膜原水槽後の透過水質は、BOD 10 mg/L 以下、SS 5 mg/L 以下、T-N 30 mg/L 以下、T-P 100 mg/L 以下、色度 2000 mg/L 以下で推移した。また、凝集膜原水槽後の透過水質は、BOD 10 mg/L 以下、SS 5 mg/L 以下、T-N 15 mg/L 以下、T-P 1 mg/L 以下、色度 150 mg/L 以下で推移した。凝集沈殿処理では T-P 1 mg/L 以下にできた。生物膜原水槽と凝集膜原水槽からの膜による透過水の COD の推移を、図 6 と図 7 に示した。COD 成分は、膜分離により高効率で除去することはできなかった。COD 成分の除去効率は、生物膜処理では約 19% であり、凝集沈殿処理では 4~5% であった。凝集沈殿処理を施した後、活性炭吸着処理と紫外線殺菌処理を行った処理水の水質は、pH 5.8~8.6、BOD 10 mg/L 以下、COD 10 mg/L 以下、SS 5 mg/L 以下、T-N 10 mg/L 以下、T-P 1 mg/L 以下、n-ヘキサン（鉱油類）2 mg/L 以下、n-ヘキサン抽出物質（動植物油脂類）7 mg/L 以下、色度 30 mg/L、大腸菌群数 100 cfu/mL 以下で推移した。

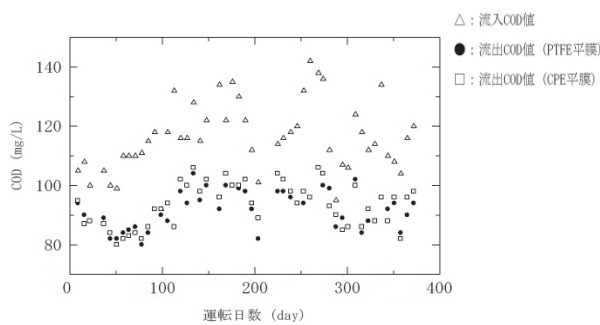


図 6. 生物膜原水槽からの膜透過水 COD の推移

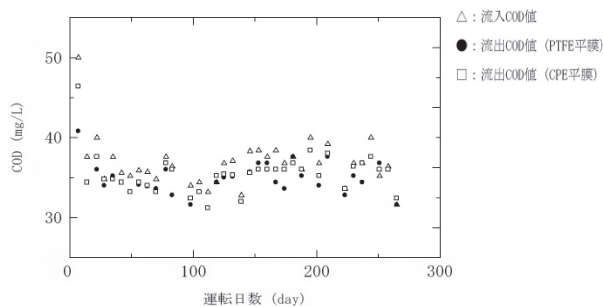


図 7. 凝集膜原水槽からの膜透過水 COD の推移

3.2 膜間差圧の経時変化

生物膜原水槽における膜間差圧の経時変化を図 8 に示す。MLSS 濃度 8000~16000 mg/L、粘度 89~173 mPa·sec の範囲であった。運転日数の増加と共に、一定フラックスを維持するための膜間差圧は増加した。CPE 平膜と PTFE 平膜を比較すると、CPE 平膜の方が大きい膜間差圧を示した。これは膜ファウリングが起りやすく、薬液洗浄サイクルが短いことを意味する。また PTFE 平膜では膜ファウリングの程度が小さい期間において、膜間差圧が比較的一定であり、上昇しない期間が存在する傾向が見られた。

凝集膜原水槽における膜間差圧の経時変化を図 9 に示す。SS 濃度は 7000~10000 mg/L であった。PTFE 平膜の方が、CPE 平膜より 1/5 程度の小さい膜間差圧を示した。CPE 平膜の最大細孔径と平均細孔径は PTFE 平膜より小さく、懸濁粒子のサイズが膜の細孔径とほぼ同じぐらいであったために粒子が膜細孔に入り込みやすく、膜間差圧に大きな差が生じたと思われる参考文献 [5-8]。PTFE 平膜は一定フラックスを維持するための膜間差圧は一定であり、ほとんど変化していない。一方、CPE 平膜は一定フラックスを維持するための膜間差圧は徐々に増加した。

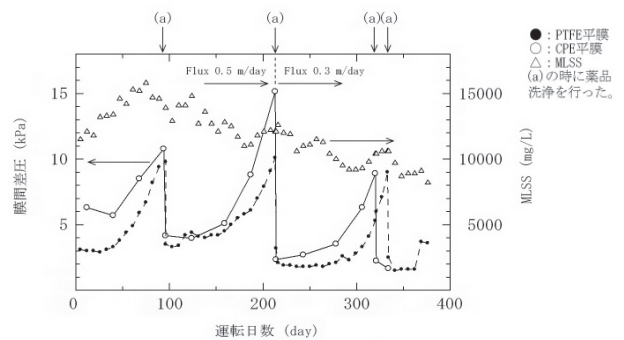


図 8. 生物膜原水槽における膜間差圧の経時変化

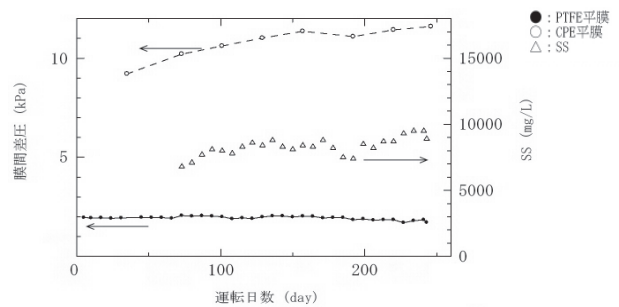


図 9. 凝集膜原水槽における膜間差圧の経時変化

3.3 膜間差圧とフラックスとの関係

膜の状態をより詳細に把握するために、膜間差圧とフラックスの関係性を評価した。まず、運転日数 96 日、124 日、159 日、187 日、213 日（薬品洗浄前後）において、生物膜原水槽における CPE 平膜と PTFE 平膜を用いて、膜間差圧とフラックスとの関係性を調べた（図 10）。薬品洗浄を行った直後（運転日数 96 日～159 日）では、CPE 平膜と PTFE 平膜であまり大きな違いは見られないが、薬品洗浄から 91 日経過してから（図 9d）、グラフに徐々に差が生じた。さらに、薬品洗浄から 117 日経過した場合（図 9e）、大きいフラックス（0.6 m/day）を得るためには、1.5 倍の膜間差圧が必要であった。

続いて、凝集膜原水槽における膜間差圧とフラックスとの関係性を調べた（図 11）。PTFE 平膜を用いた場合、膜間差圧とフラックスの関係にほとんど変化が見られなかった。CPE 平膜を用いた場合、大きいフラックス（0.7 m/day）を得るためには、運転日数の増加につれて大きい膜間差圧が必要になった。

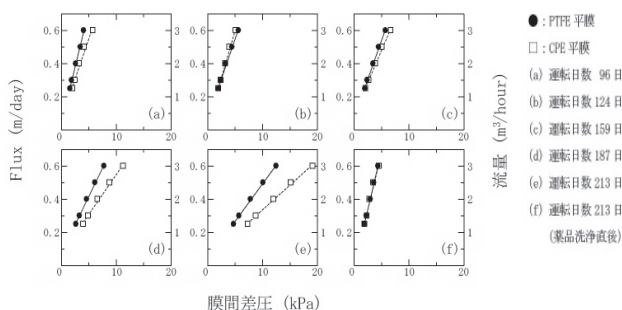


図 10. 生物膜原水槽の膜間差圧とフラックスの相関

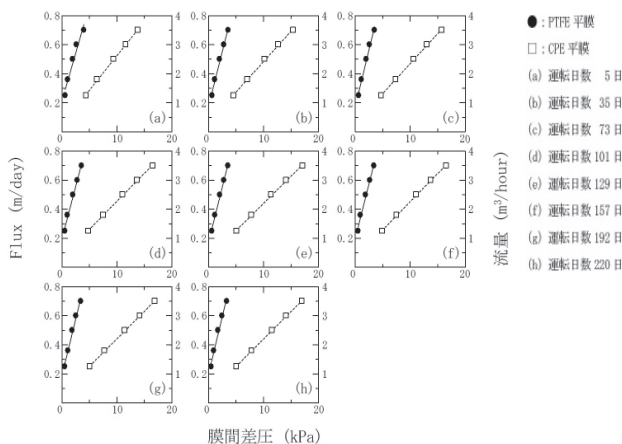


図 11. 凝集膜原水槽の膜間差圧とフラックスの相関

3.4 数式的解析

一般的に膜フラックスはろ過方程式 Darcy 則に従う。Darcy 則は以下の通りである ^{参考文献[5-8]}。

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu \cdot R_h} \quad \dots (1)$$

J ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{sec}$) は透過流束であり、 ΔP (Pa) は吸引圧力であり、 $\Delta \Pi$ (Pa) は浸透圧であり、 μ (Pa·sec) は溶媒の粘性であり、 R_h (m^{-1}) は透水抵抗である。PTFE 平膜と CPE 平膜の公称孔径は、それぞれ $0.2 \mu\text{m}$ と $0.4 \mu\text{m}$ であるので、コロイドと粒子は平膜を透過しないが、溶質と塩は平膜を透過することができる。本実験では、 $\Delta \Pi$ はゼロと見なすことができる。したがって、

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_h} = k \Delta P \quad \dots (2)$$

図 10 と図 11 の全グラフに式(2)の 1 次式を適応し、傾き k と相関係数 R^2 を求めた結果を表 2～5 に示す。相関係数 R^2 が 0.990 以上であり、極めて良好な 1 次関係を得ることができたため、本実験結果も Darcy 則の 1 次式に適応していることが分かった。生物膜原水槽における膜では、直線の傾き k は運転日数の増加と共に減少した。直線の傾き k は透水抵抗 R_h の逆数であるため、各透過流束を測定した時の溶媒の粘性が一定であると仮定すると、傾き k が減少することは透水抵抗 R_h が増加することを意味する。生物膜原水槽において、薬品洗浄前（運転日数 213 日）では CPE 平膜の透水抵抗は、PTFE 平膜の値より 1.52 倍大きかった。

凝集膜原水槽における CPE 平膜では、直線の傾き k は運転日数の増加と共に減少したが、PTFE 平膜の場合の直線の傾き k はほぼ一定であった。凝集膜原水槽では、生物膜原水槽における膜ほど運転日数の増加に伴って膜間差圧が急激に増加することは観測されなかったが、CPE 平膜では徐々に透水抵抗が大きくなっていったと考えられる。PTFE 平膜の細孔径は、懸濁粒子が膜細孔に入り難い大きさであるため、ほとんど透水抵抗が増加しない結果になったと思われる ^{参考文献[7-8]}。

運転日数	図 10	直線の傾き k	相関係数 R^2
96 日	(a)	0.1360	0.999
124 日	(b)	0.0963	0.997
159 日	(c)	0.0935	0.999
187 日	(d)	0.0685	0.997
213 日 (薬品洗浄前)	(e)	0.0452	0.999
213 日 (薬品洗浄直後)	(f)	0.1420	0.999

表 2. 図 10(PTFE 平膜)における傾き k と相関係数 R^2

運転日数	図 10	直線の傾き k	相関係数 R^2
96 日	(a)	0.0963	0.987
124 日	(b)	0.1130	0.997
159 日	(c)	0.0770	0.998
187 日	(d)	0.0480	0.997
213 日 (薬品洗浄前)	(e)	0.0298	0.999
213 日 (薬品洗浄直後)	(f)	0.1380	0.999

表 3. 図 10(CPE 平膜)における傾き k と相関係数 R^2

運転日数	図 11	直線の傾き k	相関係数 R^2
5 日	(a)	0.132	0.978
35 日	(b)	0.151	0.994
73 日	(c)	0.157	0.993
101 日	(d)	0.144	0.995
129 日	(e)	0.152	0.997
157 日	(f)	0.151	0.994
192 日	(g)	0.155	0.994
220 日	(h)	0.158	0.991

表 4. 図 11(PTFE 平膜)における傾き k と相関係数 R^2

運転日数	図 11	直線の傾き k	相関係数 R^2
5 日	(a)	0.0475	0.999
35 日	(b)	0.0418	0.999
73 日	(c)	0.0412	0.999
101 日	(d)	0.0386	0.999
129 日	(e)	0.0375	0.999
157 日	(f)	0.0388	0.999
192 日	(g)	0.0379	0.999
220 日	(h)	0.0378	0.999

表 5. 図 11(CPE 平膜)における傾き k と相関係数 R^2

3.5 膜の薬品洗浄

薬品洗浄による回復性は重要な評価因子である。0.5 %次亜塩素酸ナトリウム水溶液、2%クエン酸水溶液によるインライン洗浄を行った。薬品洗浄データを表 6 に示す。PTFE 平膜と CPE 平膜ともに、ほぼ初期の状態まで回復した。

薬品洗浄	膜間差圧の変化 (kPa)			
	作製した PTFE 平膜		CPE 平膜	
	前	後	前	後
1 回目	9.8	3.3	10.8	4.2
2 回目	10.1	3.2	15.2	2.3
3 回目	9.0	2.5	8.9	2.2

表 6. 生物膜原水槽におけるインライン薬品洗浄効果

4. まとめ

本研究では汚泥再生処理センターで約 1 年間の連続稼働データを取得した。得られた知見をまとめると、次の通りである。

- (1) 生物膜原水槽と凝集膜原水槽からの PTFE 平膜と CPE 平膜による透過水質は、ほとんど差が見られなかった。
- (2) 生物膜原水槽では、透過流束を維持するためには、PTFE 平膜と比較して CPE 平膜の方が明らかに大きい膜間差圧を示した。これは、CPE 平膜の方が膜ファウリングを起りやすいことを示し、薬液洗浄サイクルが短いことになる。
- (3) 凝集沈殿処理でも、透過流束を維持するためには、PTFE 平膜と比較して CPE 平膜の方が明らかに大きい膜間差圧を示した。
- (4) 本システムにおける PTFE 平膜と CPE 平膜とも、膜のフラックス（透過流束）はろ過方程式（Darcy 則）に従うことが分かった。
- (5) 生物膜原水槽では、3 回のインライン薬品洗浄によって PTFE 平膜と CPE 平膜とも、ほぼ初期状態に回復させることができた。

これまで PTFE 平膜を用いた連続稼働による実証データの取得は、ほとんど行われておらず、PTFE 平膜の有効性を示す有意義なデータが取得でき、耐ファウリング性が非常に高いことが分かった。今後、PTFE 平膜の利用がさらに広がっていくと思われる。

参考文献

- [1] 伊東章：膜分離の本、1-156、日刊工業新聞社 (2010)。
- [2] 中沢均：膜分離活性汚泥法の実験と可能性、資源環境対策 47(7)、14-19 (2011)。
- [3] 橋本敏一：日本の下水道事業における膜分離活性汚泥法の導入状況、資源環境対策 47(7)、20-28 (2011)。
- [4] 尾花山友雄：MR 関連開発の概要と成果、資源環境対策 47(7)、33-40 (2011)。
- [5] A. N. L. Ng, A. S. Kim, A mini-review of modeling studies on membrane bioreactor (MBR) treatment for municipal wastewaters: Desalination, 212(1-3)、281-281 (2007)。
- [6] A. Zaragaitis-Gonzalez, S. Schetrite, M. Alliet, U. Jauregui-Haza, C. Albasi: Modelling of submerged membrane bioreactor, Conceptual study about link between activated sludge biokinetics, aeration and fouling process, Journal of Membrane Science, 335(2)、612-624 (2008)。
- [7] 造水推進センター：平成 21 年度 PTFE 膜 MBR による下水の再生処理技術の開発、1-98 (2008)。
- [8] Y. El Rayess, C. Albasi, P. Bacchin, P. Tailandier, J. Baynal, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine: Cross-flow microfiltration applied to oenology, A review, Journal of Membrane Science, 382(1-2)、1-19 (2011)。
- [9] Tom Stephenson, Simon Judd, Bruce Jefferson, Keith Brindle: 膜利用生物反応槽による排水処理、財団法人日本環境整備教育センター、143-146 (2003)。