

論文の内容の要旨

DEVELOPMENT OF NANOFILTRATION MEMBRANE BIOREACTOR (NF MBR) FOR WASTEWATER RECLAMATION AND REUSE IN URBAN AREA (都市における下水の高度利用のためのナノ濾過メンブレンバイオリアクターの開発)

崔 宰燾

論文の要旨

膜分離活性汚泥法(Membrane Bioreactors: MBRs)とは、活性汚泥法と精密濾過膜(Microfiltration: MF)または限外濾過膜(Ultrafiltration; UF)を組み合わせたプロセスの事を称する。膜分離活性汚泥法は膜により汚泥流出が阻止されることにより、バイオリアクターの生物濃度を高められることにより、装置の小型化が可能であることや余剰汚泥の生成量が少ないこと等が利点である。特に膜分離により、汚泥の沈降性に処理水質が全く影響されないという大きな長所を有する。

一方、近年 UF 膜と逆浸透(Reverse Osmosis; RO)膜との中間領域の阻止性能を持つナノ濾過(Nanofiltration; NF)膜の開発が進められている。最近の水処理分野では複雑な分離、特にフミン質、難分解性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants、POPs)、重金属イオン、内分泌攪乱物質(Endocrine Disrupting Chemicals、EDCs)等の分離除去への要望が多いので、この問題に対応できるものとして NF 膜の応用が注目されている。さらに、今後 NF 膜は下水の高度利用のための高度下水処理に利用されると予想されている。

上記の意義を持ちながら、本研究は人工下水及び実下水を対象原水として実験を行った。つまり、実下水を処理するに先立ち、人工下水を原水として、中空糸型の2酢酸セルロース(CDA)ナノ濾過膜を浸漬ナノ濾過膜分離活性汚泥法に初めて適用した。ナノ濾過膜の膜表面積当り透過流量と膜間差圧の変化からみると、約60日の運転期間中、約30 kPaの膜間差圧下で膜の流量は平均0.001 m/日を若干上回ったが、20日以降は膜間差圧及び濾過水量は大きく変化が起こった。この現象の原因としては膜の荷電性の変化による浸透圧の減少、膜構造の劣化等が考えられる。ナノ濾過膜分離活性汚泥法の処理水の有機物濃度は60日間2.5 mg/L程度の良質の処理水が約得られた。ナノ濾過膜の塩阻止率は2価イオンの場合、運転開始後約20日までは20%だったが、その以降は上澄み水と処理水の濃度差はあまり見えなかった。窒素の場合は十分な曝気によって窒素化が進行されていたが、時間経過に従って逆に硝酸性窒素及び全窒素の濃度が徐々に低

なくなりました。この結果は膜モジュールの中に汚泥が蓄積されて空気がモジュールの中まで伝達され難く、徐々に無酸素の状態になって脱窒化が進行されたと考えられる。膜の構造変化を確認するため、AFM (Atomic Force Microscopy) で膜表面のイメージを取った。その結果、膜の運転開始後の経過日数が多いほど、膜の劣化程度 (微生物分解程度) が大きかったことが分かった。

この実験の結果を基にし、実下水を処理対象として浸漬ナノ濾過膜分離活性汚泥法の長期運転を試みた。つまり、本研究では2 酢酸セルロース膜の問題点である経時変化による膜構造の劣化を防止する為、3 酢酸セルロース膜及びポリアミドナノ濾過膜を用いて2 系列で運転を行った。

3 酢酸セルロース (CA) ナノ濾過膜を用いた運転において膜表面積当り透過流量及び膜間差圧の変化は約 250 日間にわたって CDA 膜とほぼ同じ傾向が見られた。CA 膜の塩阻止率は CDA 膜より高いという原因によって初期膜間差圧が 80 kPa 程度で相当高かったが、膜の荷電性の変化が起こり、膜透過流量は徐々に上がったことが分かった。膜濾過水の DOC 濃度の経時変化は、運転初期の約 100 日までは 1.0 mg/L を下回ったが、膜劣化によって徐々に上がって 3.0 mg/L 前後の濃度を見られた。膜透過水量及び透過水質の観点から見ると、CA#1 を除いた膜モジュールにおいては深刻なトラブルの無い状態で安定的な運転結果が得られたのはナノ濾過膜分離活性汚泥法の実用化が一層迫っていることが言える。XAD、EEM 及び熱分解 GC/MS 等を用いた膜濾過水内の溶存有機物質を分析した結果、時間変化によって DOC 濃度の増加に伴って溶存成分の相違も見られた。この原因としては膜の劣化によって膜表面の荷電性質が消失したことに起因していると考えられる。窒素及びリンの除去の場合、荷電性を持つ硝酸性窒素とリン酸塩イオンの阻止率が運転初期においては相当高かったが、膜の荷電性が次第に弱くなるに伴ってこれらの除去率も低くなった。膜の劣化程度を調査する為、AFM 分析を行った。その結果、CDA 膜の方より劣化程度が深刻でないと考えられる。これは CA 膜の構造が CDA 膜よりタイト構造を持つこと、ナイロンストッキングによる微生物の膜モジュールへの侵入がある程度抑制されたこと等が理由として挙げられる。従って、膜濾過水の DOC 濃度が約 250 日間で 3.0 mg/L 以下で安定していることが理解できる。結論的に CA 膜を使用する場合は膜の劣化を長期間抑制できる方法を考えるべきである。

微生物による膜劣化の可能性が高いと言及される 3 酢酸セルロース膜のデメリットを克服するため、ポリアミド (PA) 系の中空糸型ナノ濾過膜を用いた運転を同時に行った。PA の場合は膜間差圧及び透過水量は大きな変化せず、一定の透過水量が 70 - 80 kPa の差圧によって生産された。膜濾過水の有機物濃度の場合、運転初期においては 2.0 mg DOC/L 以下で、そして経時変化につれて水質がより安定され、約 150 日目以降は 1.0 mg/L を下回るほど良い濾過水が得られた。膜濾過水を対象とした XAD、EEM 及び

熱分解 GC/MS の分析結果によると、CA 膜濾過水に反して PA 膜濾過水の場合は経時変化に伴う DOC 成分の変化は見られなかった。これは、運転期間中、PA 膜品質が変わらなく一定の品質を維持した結果である。下水中の栄養物質である窒素の除去は膜への親和性等によって硝酸性窒素の阻止率が相当低かったが、リンの阻止は 3 価のリン酸塩イオンの阻止率が一定に保持された。しかしながら、阻止されたリンは反応槽に蓄積されて上澄水の濃度が高くなり、膜濾過水中のリン濃度は随分高かった。PA 膜の汚染物質の付着程度を調べるため AFM 分析を行った。その結果、経時変化につれて膜表面に付着した汚染物質の量も増えていることが分かった。CA 膜の劣化及び濃度分極現象を抑える目的として導入したナイロン布及び水道水洗浄法の効果はあまり見られなかったが、微生物の膜モジュールへの侵入等はある程度抑制されたと考えられる。CA 及び PA 膜の膜濾過水を水質の面から、下水再利用のための地下水への注入を目的とした実規模の高度下水処理システムの処理水（RO 膜濾過水）との比べると、匹敵できる処理水が得られることが明らかになった。このように、ポリアミド膜は酢酸セルロース膜の代案としてナノ濾過メンブレンバイオリアクターに導入する必要性は高いと考えられる。但し、低い塩阻止率を持つ PA 膜の製造が要望される。

CA 及び PA 膜のバイオリアクターの運転挙動を既存の MF 膜のリアクターとの比較により、その相違点を調べてみた。PA 膜リアクターの場合、リン濃度/MLSS 濃度の比がほかのリアクターより高かった。その原因としては PA 膜の塩阻止による上澄水内のリン酸塩イオンの蓄積及び流入粒子等の相対的な少量に起因したと考えられる。反応槽内の滞留時間（HRT）が短い CA 膜リアクターが一番大きい活性汚泥のフロック径を持っていることが分かった。酸素消費速度（OUR）は運転初期においては MF 膜リアクターが大きかったが、約 150 日後は CA 膜リアクターの方がより大きくなった。これは CA 膜リアクターの HRT が 2.0 日から 1.5 日への縮小により、活動が活発な微生物がより多く供給されたことからと考えられる。各々のリアクター内の細胞外成分（EPS）は大きな相違が見られなかった。

浸漬中空糸膜モジュール設計の提案の為、膜糸の密集度と圧力の低下との関係に関してシミュレーションを行った。その結果、実用化のため、本研究で使用された膜モジュールの膜糸の数より多い糸（2 倍程度）を詰めても、糸の密集度による圧力低下は殆どないと考えられる。

上記の浸漬ナノ濾過メンブレンバイオリアクターの実用化の妥当性を評価するため行った本研究結果から見ると、このシステムは十分に実用化できるものと考えられる。

但し、本研究の結果は下水処理用のナノ膜ではなく脱塩用の膜を用いたものであり、水量及び水質的な面とも改善すべき点がいくつか存在する。ナノ濾過メンブレンバイオ

リアクターの実用性を高めるためには、低い塩阻止率を持ちながら、ナノ濾過膜の気孔の篩い効果による水中の低分子量溶存有機物質を除去できるナノ濾過膜の製造が至急に要望される。さらに、膜モジュールの形態も中空糸モジュールのように浸漬型メンブレンバイオリアクターに適しているものを同時に開発が要求される。