

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K11739

研究課題名(和文) 海水利用下水正浸透膜処理における下水起源クロラミンの膜通過による両側生物膜制御

研究課題名(英文) Both-side-biofouling-control in forward osmosis system for municipal wastewater treatment using chloramine through the FO membrane

研究代表者

寺嶋 光春 (Terashima, Mitsuharu)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授

研究者番号：60706969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：下水処理場における省エネルギー化のために海水を駆動液(DS)として都市下水を処理する正浸透(FO)膜処理システムにおいて、下水に含まれるアンモニアを原料とし、次亜塩素酸ソーダを添加することでクロラミンを生成させ、FO膜のフラックス低下を抑制するシステムについて研究した。水の透過や塩分の逆拡散、クロラミンの膜透過など基礎的な性能を測定した。クロラミンはFO膜を容易に通過するため、濃縮下水中には大きくは濃縮しないことがわかった。実下水を用いクロラミン添加した連続実験を実施し、実下水の濃縮を確認した。良好な下水中有機物の濃縮およびメタン発酵によるメタンガスの発生を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

活性汚泥法を中心とする下水処理は多大な消費動力を要し、下水処理の消費動力は我が国動力の0.7%を占めている。そこで活性汚泥法に代わる下水処理法として、FO(正浸透)膜法と嫌気処理法を組合せた下水処理法が研究開発されている。このシステムにおいて、問題となるバイオフィウリングの制御についての研究である。このシステムでは下水に含まれるアンモニアを原料とし、次亜塩素酸ソーダを添加することでクロラミンを生成させ、FO膜のフラックス低下を抑制する。本研究では、クロラミンの挙動について調べ、また、実下水中有機物の濃縮およびメタン発酵によるメタンガスの発生を確認することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In forward osmosis (FO) membrane treatment system for municipal wastewater using seawater as a driving liquid (DS), Chloramine is generated from municipal wastewater, pass through the FO membrane and control the biofouling on the both side of the membrane. When seawater was used as DS in the FO membrane treatment facility for sewage, the performance such as water permeation, salt back diffusion, and chloramine permeation was measured. It was found that chloramine does not concentrate significantly in concentrated sewage because it easily passes through the FO membrane. A continuous experiment using municipal wastewater was conducted.

研究分野：環境工学

キーワード：排水処理 正浸透膜 透過

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

活性汚泥法を中心とする下水処理は、多大な消費動力を要するため、我が国下水処理の消費動力は、我が国動力の0.7%を占めている。下水道事業における省エネルギー・創エネルギーの新技术には、下水微細気泡によるエアレーション動力の削減、各種バイオマスを混合投入するメタン発酵やアナモックスによる窒素除去等がある。しかしながら、これらは既存の水処理・汚泥処理システムに適用することを念頭としていることから、その性能は元のシステムが持つ固有の性能に律速されてしまう。例えば、活性汚泥処理法を採用するからには、有機物を酸化分解するために酸素を溶解させるための動力が必須となる。散水濾床や UASB のように、従来の活性汚泥プロセスと全く異なるシステムも注目されはじめているものの、好気プロセスである散水濾床は、下水からエネルギーを回収することができない。また、BOD 濃度が希薄な下水に UASB を適用しても生成するメタンの濃度は溶存飽和濃度程度であるため、バイオガスとしてあまり回収できない上に放流先でメタン(温室効果ガス)が大気にストリップングする問題がある。以上のように現状の技術を単に部分的に改良するだけでは本質的に低コスト・省エネルギーなシステムを実現することはできない。

従来から工業的に、希薄汚濁物質溶液から清澄水を取り出し汚濁物質を濃縮するのに逆浸透膜(RO 膜)が使われている。しかしながら逆浸透させるためには高压ポンプの多大な動力を要し、下水のような大量の水を処理することは非現実的である。本技術研究開発テーマでは、流量ベースで約 3 分の 1 が臨海部に立地するという下水処理場の立地的特長を活かし、駆動液として海水を活用し、近年急速に実用化が進められている正浸透(FO, Forward Osmosis) 膜を使用した下水処理プロセスの開発を目的とする。FO 膜は廃水に圧力をかけ半透膜を通じて水分子を押し出す(圧力駆動)のに対し、FO 膜は浸透圧の違いによる水分子の移動を利用する(浸透圧駆動)。この移動は膜間における塩の濃度差が駆動するため、理論的には海水を使って無動力で下水の希薄溶解性成分を濃縮できる。海水を FO 膜(正浸透膜)の推進力に用い、塩類の浸透圧によってほぼ無動力で下水を 5~10 倍程度に濃縮する。

この FO 膜を利用し、活性汚泥法に代わる新しい下水処理法として FO(正浸透)膜法と嫌気処理法を組合せた下水処理法(図 1)が研究開発されている。FO 膜では、低浸透圧溶液(下水)を高浸透圧溶液(塩水)側に移動させることで下水から溶解性有機物を除去して処理水を作り出すと同時に溶解性の有機物を濃縮する。固形物によるファウリングを抑制するため、凝集沈殿装置等の固液分離装置で固形物を除去する。また、バイオフィアリングの抑制のため、下水に含まれてアンモニアを原料とし、次亜塩素酸ソーダを添加することで FO 膜モジュール内においてクロラミンを生成させ、膜汚染を抑制する技術を開発する。膜表面は常時、薬剤で曝露されるので、バイオフィアリングを抑制できる。さらに、クロラミンは溶解性有機物と同様に膜の界面近傍に濃縮されるため、この洗浄作用は下水の濃縮倍率が高いほど大きくなる。

FO 膜によって濃縮された下水中の有機物は、メタン発酵装置でメタンガスと二酸化炭素に分解される。メタン発酵装置に生育する嫌気微生物群は過酸化物を分解する酵素活性が極めて弱いため、酸化剤であるクロラミンに暴露されると直ちに死滅してしまう。このため、濃縮液中の残留クロラミン濃度には十分に注意をする必要がある。

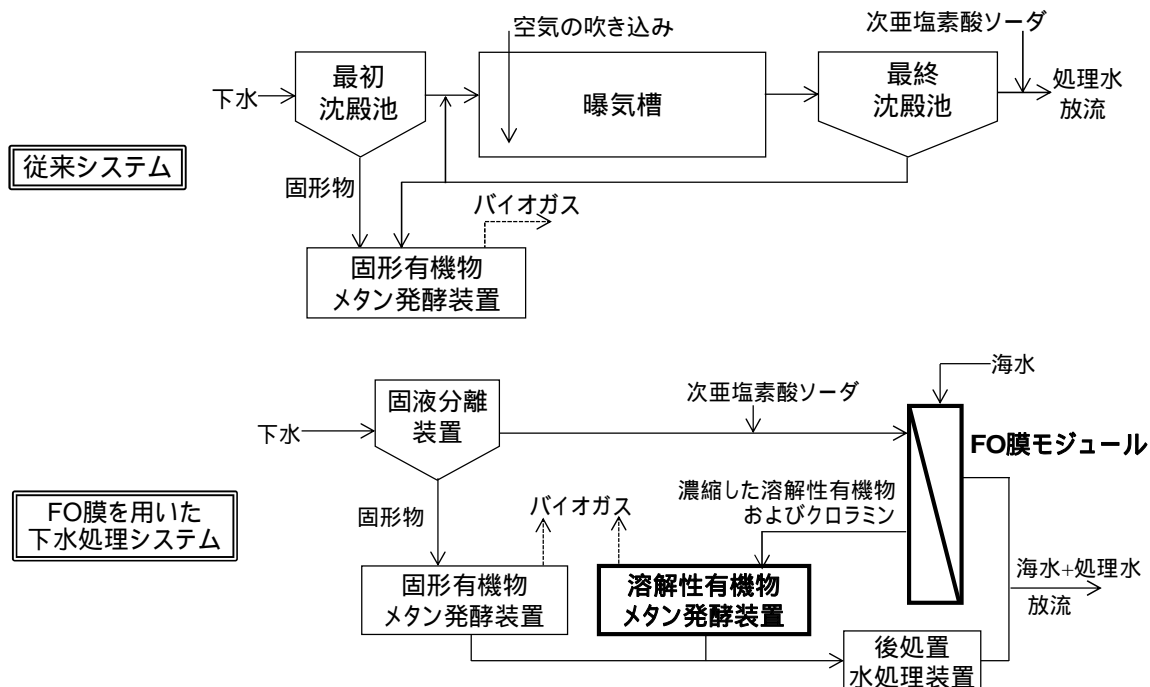


図 1 上：従来の下水処理システム，下：FO 膜を用いた下水処理システム，

5~10 倍程度に濃縮された液の栄養塩濃度は十分に高いため、アナモックスの適用やリン等の固定も容易になる。また、FO 膜から海水に移動する濾液（処理水）は、細菌やウイルス、固形物を全く含まない上、溶解性の微量汚染物質も膜で排除されるため、従来以上に安全な水質で放流することができる。本プロセスの実現により、従来プロセスでは希薄有機成分を酸化するために曝気で消費していたエネルギーを無くすことができ、同時に、この希薄有機成分からエネルギーを得ることができるようになることが期待される。

2. 研究の目的

このシステムにおいて、下水に含まれるアンモニアを原料とし、次亜塩素酸ソーダを添加することでクロラミンを生成させ、FO 膜のフラックス低下を抑制する。本研究では、クロラミンの挙動について調べ、クロラミンの膜透過など基礎的な挙動を調べることを目的とした。また、実下水を用いクロラミン添加した連続実験を実施しクロラミンの挙動および下水の濃縮を調べることを目的とした。さらに、良好な下水中有機物の濃縮およびメタン発酵によるメタンガスの発生を確認することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) クロラミンの FO 透過性

実験には Fluid Technology Solutions, Inc (FTS, Albany, USA) および Koch Separation Solutions(KOCH, Wilmington, USA) 社から購入した FO 膜の平膜(膜面積:0.006m²)を用い、水温は 25°C とした。下水にクロラミンを添加することを想定し、供給液 (FS ; feed solution) にクロラミン溶液(濃度 3~30mg/L)、駆動液 (DS ; draw solution) は塩化ナトリウム溶液 (濃度 35 g/L) とし、30 分間 FO 膜の両側に FS 溶液と DS 溶液を循環して、クロラミン透過流束を測定した。また、クロラミンと水膜透過流束の関係も調べるために、水膜透過流束の測定も同時に測定した。FO 膜の設置条件としては、活性層 (AL ; active layer) を FS 側に向ける ALFS 条件と活性層を DS 側に向ける ALDS 条件の両方を試験した。

(2) クロラミンによる両側ファウリング制御を利用した実装置規模 FO 膜による実下水の連続濃縮試験

パイロット規模 FO 膜装置としてベルフォフメンブレン & アクアポリン製チューブラー FO 膜ユニット(PA 製, 膜面積:2.3 m²)を用いた。ルーメンサイドに純水または下水を通水し、シェルサイドに人工海水を流した。

活性層(AL)を供給水(FS)側とし支持層(SL)側を駆動水(DS)とする ALFS 条件とした。まず水運転として、DS を人工海水とし FS は純水に人工海水を加えることで濃度を 0 g/L, 17.5 g/L, 35 g/L と変化させることで、DS 塩分濃度(CDS)と FS 塩分濃度(CFS)を変化させ、このときの水膜面透過流束(JW, L/m²/h)と塩逆拡散流束(JS, g/m²/h)を調べた。

下水連続実験では DS として人工海水(Tetra Marin Salt Pro, Spectrum Brands Holdings, Inc, Madison, USA)を用い、北九州市ウォータープラザの実下水を担体ろ過装置で処理し、濃度が 25 mg/L になるようにクロラミンを添加し原水とした。まず FS タンクの水位を一定に保ち原水を供給し、117 時間で濃縮倍率が約 10 倍になったのち、原水供給ポンプと濃縮水引き抜きポンプの流量比を 10 倍に維持した。

(3) FO 膜で濃縮した濃縮下水のメタン発酵

下水一次処理水の濃縮水を原水として、35°Cでのメタン発酵回分試験を行った。メタンガスは自動測定装置によりモニタリングを行い、メタンガス転換率、S-TOC、CODCr、S-CODCr 除去率を算出した。なお、種汚泥として供した生物付着担体は、糖基質で馴致していたものを使用した。

4. 研究成果

(1) クロラミンの FO 透過性

FTS 社製の FO 膜では水膜透過流束が ALFS では水膜透過流束が平均 7.5L/m²h、ALDS では平均 13.2L/m²h で、KOCH 社膜では水膜透過流束が ALFS では水膜透過流束が平均 8.4L/m²h、ALDS では平均 15.2L/m²h であった。

クロラミン透過流束は FS のクロラミン濃度に比例して増加した。ALDS が ALFS に比べてクロラミン透過流束が大きかった。クロラミン透過流束が FS 溶液のクロラミン濃度に比例したことより、クロラミン透過流束 (JC) は FS 中クロラミン濃度と DS 中クロラミン濃度の差に比例定

数 KC を乗じて計算できるものとし、式、 $JC = KC (CFS - CDS)$ を得た。ここで、 JC : クロラミン透過流束(mg/m^2h)、 KC : 定数(L/m^2h)、 CFS : FS 中クロラミン濃度(mg/L)、 CDS : DS 中クロラミン濃度(mg/L)である。

(2) クロラミンによる両側ファウリング制御を利用した実装置規模 FO 膜による実下水の連続濃縮試験

水運転における JW の測定結果によると、 DS と FS 塩分濃度差(浸透圧差)の増加に伴い JW は増加したが、 DS と FS 塩分濃度差が同じでも FS 濃度が増加すると JW は大幅に減少した。連続運転では FS タンクの水位を一定に保ち原水を供給し、117 時間で濃縮倍率が約 10 倍になったのち、原水供給ポンプと濃縮水引き抜きポンプの流量比を 10 倍に維持した。濃縮倍率 n は約 10 倍で一定になった。クロラミンは原水中濃度が約 $25 mgCl_2/L$ になるように添加した。 FS 中のクロラミン濃度は実験経過に伴い低下し、720 時間目の中断までは $10 mg/L$ 程度となった。中断後は徐々に低下し、 $5 mg/L$ 程度であった。 DS 中のクロラミン濃度は、実験期間を通じて FS 中クロラミン濃度の約半分であった。 FS 中の $sTOC$ 濃度は濃縮倍率と同様に増加し、720 時間目の中断までは原水の $sTOC$ 濃度の約 10 倍で一定となった。中断時に洗浄および水運転時の入れ替えに伴うロスと思われる濃度の不連続な低下の後、原水中の $sTOC$ 約 $20 mg/L$ に対して、 FS 中の $sTOC$ 濃度は約 $150 mg/L$ となった。処理水の TOC 濃度は約 $5 mg/L$ であった。導電率を測定して換算した塩分濃度では、 FS 塩分濃度は FS の濃縮および海水の逆拡散のために時間とともに増加し、 JW は減少した。1341 時間の時点で、 DS 塩分濃度約 $35 g/L$ 、原水塩分濃度約 $2.5 g/L$ に対して、 FS 塩分濃度は約 $22 g/L$ で一定となった。濃縮倍率は 9.6 であるので、 FS の塩分濃度増加は原水塩分の濃縮によるところが大きいと言える。

水運転の結果から、塩分濃度差は勿論のこと FS の塩分濃度も JW に大きく影響することが明らかになり、下水連続運転では FS 塩分濃度の増加があった。 DS 濃度が $35g/L$ のときの FS 塩分濃度と JW の関係を調べたところ、水運転系と下水系で、概ね同一の曲線となったことから、今回の下水連続実験において、クロラミンがファウリング防止に有効に働いており、 JW の減少は供給水に起因する膜面の汚れやバイオフィアウリングが進行したことよりも FS の塩分濃度に起因するところが大きいと考えられる。

(3) FO 膜で濃縮した濃縮下水のメタン発酵

メタンガスの累積発生量およびメタン転換率の経時変化の測定結果から、試験開始から 27 時間後におけるガス発生量を温度補正し、ガス発生量から見積もる濃縮下水の有機物メタンガス転換率を以下の式により求めた。その結果、 $CODCr$ 換算:46%、 $S-CODCr$ 換算:53%、 $S-TOC$ 換算:48%となった。

NEDO 研究開発プロジェクトで中村氏ら 1)は $UASB+DHS$ の組み合わせにより、処理水質を活性汚泥法と同レベルに維持し、エネルギー消費量の 70%削減を目標に運転特性を確認した。 $UASB$ の流入 $CODCr$ は $350\pm 140 mg/L$ 、溶解性 $CODCr$ は $154\pm 42 mg/L$ であり、 $CODCr$ 基準メタン転換率は夏季で 50%、冬季で 30%程度とされている。下水の SS 除去および濃縮を行っていない点が本試験とは異なる。本試験では予め SS を除去していることから、ガス発生に要する時間が短縮された。残留塩素の含有が懸念されていたが、上記の下水混合汚泥、流入下水のメタン転換率と同程度もしくはそれ以上のメタン転換率が得られ、メタン発酵への阻害は殆どみられなかった。

参考文献

1) 中村ら、無曝気・省エネルギー型次世代水資源循環技術の開発、NEDO 成果報告書、2009

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujioka Takahiro, Tra Ngo My Thi, Mochochoko Tanki, Boivin Sandrine, Ohkuma Naoki, Yasui Hidenari, Terashima Mitsuharu	4. 巻 257
2. 論文標題 Biofouling control of a forward osmosis membrane during single-pass pre-concentration of wastewater	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemosphere.2020.127263	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 熊原誠, 寺嶋光春, 安井英斉, 藤岡貴浩
2. 発表標題 正浸透膜の下水処理への応用についての基礎検討
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長野厚志, 寺嶋光春, 安井英斉, 高橋惇太
2. 発表標題 F0 膜を用いた下水処理システムのための担体ろ過による固形物除去の基礎検討
3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊原誠, 寺嶋光春, 安井英斉, 藤岡貴浩
2. 発表標題 海水を駆動液とする下水処理 F0 膜システムの水透過流束についての基礎的検討
3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊原誠, 寺嶋光春, 安井英斉, 藤岡貴浩
2. 発表標題 海水を駆動液とする下水処理 F0 膜システムの水透過流束についての基礎的検討
3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 長野厚志, 寺嶋光春, 安井英斉, 高橋惇太
2. 発表標題 F0 膜を用いた下水処理システムのための担体ろ過による固形物除去の基礎検討
3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 村上拓弥, 石川岳学, 荒田昌宏, 寺嶋光春, 安井英斉
2. 発表標題 下水のクロラミン添加正浸透 (F0) 膜処理
3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川岳学, 松尾洋輝, 寺嶋光春, 安井英斉
2. 発表標題 下水の正浸透 (F0) 膜処理プロセス長期運転におけるクロラミンの収支
3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------