

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 23 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25249073

研究課題名(和文) 省エネ・多機能型の膜分離導入下廃水処理システムの実用化

研究課題名(英文) Development of Membrane Bioreactor with less nergy consumption and multi nction

研究代表者

渡辺 義公 (watanabe, yoshimasa)

中央大学・公私立大学の部局等・教授

研究者番号：00040999

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,500,000円

研究成果の概要(和文)：膜分離活性汚泥法(MBR)の改良型として渡辺が考案したbuffled MBRは単一槽で有機物酸化、窒素除去、リン除去が行える画期的方式である。本研究ではbuffled MBRの「信頼性の向上+低コスト化」及びそこでの「余剰汚泥からのリン回収システム」について研究した。処理能力15 m<sup>3</sup>/日のパイロットプラント実験によって以下の点を明らかにした。長さ3mのPTFE中空糸膜による実験から動力消費量として0.35kWh/m<sup>3</sup>を得た。嫌気性MBRにジルコニアメソ構造体を担持したMF膜を用いることで画期的な余剰汚泥からのリン回収システムが構築できる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：A pilot plant study of the buffled MBR with PTFE membranes of 3 m long, which can achieve simultaneous removal of BOD, T-N and T-P in a single reacto, was carried out. As the results, stabler removal of BOD, T-N and T-P was observed, and the electric power consumption rate of 0.35 kWh/m<sup>3</sup> was obtained. It is very low compared with the existing MBR. We developed a nove PTFE hollow fiber MF membrane module with intensive air diffuser. A series of small pilot plant experiment showed a quite low electric power consumption is possible in the MBR with the novel module. P recovery from the MBR excess sludge was possible when the effluent from the MBR was treated through the column filled with zirconia mezo-structured paricles. Anaerobic MBR with a MF hollowfiber membrane incoorated with zirukonium mezo-structured particles has a high potential for the phosphate recovery from the excess sludge.

研究分野：工学

キーワード：新規MBR BOD、窒素及びリンの同時除去 都市下水処理 余剰汚泥からのリン回収 嫌気性MBR

## 1. 研究開始当初の背景

1990年代初期から我が国が国家プロジェクトとして研究開発投資を継続してきた膜分離活性汚泥法(MBR)については、生物学的処理と膜ろ過を組み合わせた複合システムであり、未だ研究余地は大きく、我が国の技術力を生かせる分野である。日本がこのビジネス分野で成功するには、MBRの「信頼性向上+低コスト化」実現に向けた研究の推進が急務である。さらに、MBR余剰汚泥の処理では、リンの回収も考慮する必要がある。

本科研費研究では、研究目的(1); MBRの「信頼性向上+低コスト化」実現、研究目的(2); MBR余剰汚泥からのリンの回収システムの構築、を設定した。我々は既往の研究によって、研究目標を達成するための基礎となる知見を得ている。本科研費研究では実規模相当のパイロットプラントによって省エネ型 PTFE 中空糸モジュールを組み込んだ次世代型の MBR として渡辺らが開発した bMBR(baffled MBR)の「信頼性向上+低コスト化」を実現し、小型のパイロットプラントによる実験によって、bMBR 余剰汚泥からのリンの回収システムを構築する。

## 2. 研究の目的

### 研究目的(1); MBRの「信頼性向上+低コスト化」実現

渡辺の 21 世紀 COE プログラムでは「国際的に普及可能な先端水処理技術」としての MBR の研究が行われた。MBR の世界市場は 2005 年を基準にすると 2011 年には 2.4 倍となり、2016 年には 4.1 倍になると予想されている。日本がこのビジネス分野で成功するには、MBR の「信頼性向上+低コスト化」実現に向けた研究の推進が急務である。



図 1 bMBR の概念と処理水質

### (1-1) 単一槽で N/P 除去が可能な次世代型 MBR (bMBR) の開発

MBR システムとして無酸素槽と浸漬型 MBR を直列に並べて MBR 処理水を無酸素槽に返送して脱窒を行う型式が最も一般的である。しかし、この型式は返送と無酸素槽の攪拌に要する電力が全電力の 20% を超え敷地面積も増加する。そこで、「信頼性向上+低コスト化」の観点から、新たな発想に基づく次世代型 MBR システムの開発が必要である。我々は次世代型 MBR システムとしての PVDF 平膜 MF 膜モジ

ュールを用いた仕切り板挿入型 MBR (baffled MBR システム (以下 bMBR と略記、図-1 を開発し、実下水を用いたパイロットプラント実験によってその有効性を検証する。

(1-2) 膜ファウリングの制御のための研究  
水処理膜プロセスにおける大きなコスト要因は、エネルギー使用、薬品消費、膜モジュール費用等があげられる。特に日本企業が海外市場でのビジネス拡大を期待する MBR 分野においてはエネルギーコストが最大のコスト要因である。エネルギーの多くは膜に付着する汚染物質 (以下、ファウリング物質) に対する膜の性能維持のために消費される。我々は、膜ファウリングの発生機構及びその対策として以下の研究を行う。

(1-2-1) ファウリングに關与する多糖類の同定

(1-2-2) ファウリングに關与するタンパク質の同定

### (1-3) PTFE 中空糸 MF 膜を用いた MBR 用新規膜モジュールの開発

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製の膜は、他の高分子膜と比べて格段に高い物理的強度と耐薬品性を有する究極の Robust 膜である。本研究では、PTFE 膜の長所を生かした低エネルギー消費、高透過性の膜モジュールを開発した。先ず、モジュール内に局所的に粗大気泡を導入できるモジュールを作製した。この局所曝気モジュールを用いた MBR の実験によって、本モジュールは通常の曝気を行う膜モジュールよりも遥かに少ない曝気量で可逆的ファウリングを抑制できることを確認した。本科研費研究では、開発した省エネ型 PTFE 膜 MF モジュールを bMBR に用いる。

### 研究目的(2); bMBR 余剰汚泥からのリン回収システムの構築

MBR は通常の活性汚泥法よりも SRT を長くして混合液濃度を 1 万 mg/L 程度に保ち運転する。よって、引き抜かれる余剰汚泥は活性汚泥法よりも小容量で高濃度である。我々は bMBR ではリン除去効率が高いため余剰汚泥にはポリリン酸蓄積細菌 (PAOs) が相当量存在し、リン含有率は活性汚泥法余剰汚泥より高いことを確認している。リンは枯渇に直面する資源であり、そのリサイクル利用が不可欠である。本課題では以下について研究する。

### (2-1) 多孔質ポリマ - の袋状担体に封入した ZS (P-ZS) による繰り返しリン吸着・脱着

本研究では、bMBR の余剰汚泥をそのまま PTFE 中空糸膜を組み込んだ嫌気性消化システムによって処理することで、有機物のメタン化率を向上させると共に、嫌気性状態で余剰汚泥から溶出した膜透過水中のリン酸を P-ZS によってリン回収を行う bMBR 余剰汚泥処理システムを構築する。

**研究目的(1, 2)**を達成すれば、リン回収も可能で「信頼性向上+低コスト化」を実現する画期的な次世代の省エネ・多機能型の膜分離を組み込んだ下废水处理システムが開発され、MBRの飛躍的展開・普及に大きなインパクトを与える。

### 3. 研究の方法

**研究計画(1) bMBRの「信頼性向上+低コスト化」実現:**長さ3mのPTFE中空系MF膜を用いたMBR用新規膜モジュールを組み込んだ実水深4m程度の単一槽でN/P除去が可能な次世代型MBR(bMBR)を製作し、真岡下水処理場の実下水を原水とした実験を行う。この実験ではSRT、膜透過フラックス、曝気強度を実験変数として、TOC, T-P, T-N除去率と消費電力を基準とした本bMBRの最適化を目指す。

**研究計画(2) bMBR 余剰汚泥からのリンの回収システムの構築:**札幌市創成川下水処理場の実験施設の既存bMBRの余剰汚泥を嫌気性消化して消化液をPTFE中空系MF膜でろ過し、ろ液をポリマ-の袋に封じ込めたZS(P-ZS)のカラムに充填してリンの吸着を行う小型パイロットプラントを製作・設置する。膜分離を組み込むことにより嫌気性細菌を高濃度化し、有機物のメタンガス化効率の向上を図る。更に、PTFE膜のファウリング、ファウリング物質に応じた膜洗浄方法、P-ZSのリン吸着能と繰り返し利用回数の検討を行う。余剰汚泥からの酵素によるリン酸溶出促進についても検討する

### 4. 研究成果

#### 4-1) bMBRの「信頼性向上+低コスト化」

計画処理能力14.4 m<sup>3</sup>/日のパイロットプラントで実験を行った。設定Fluxは0.4 m/日(HRT:5.7時間)として約2年間行った。薬液耐性が高いPTFE膜の特徴を生かして、インライン薬品洗浄を行った。低濃度洗浄(次亜塩素酸濃度500 mg/L+ NaOH 0.02%)を1週間間隔、高濃度洗浄(次亜塩素酸3000 mg/L+ NaOH 0.02%)を2ヶ月間隔で行った。その効果により、膜間差圧は長期運転中約20 kPa以下で推移した。この場合の電力消費は0.35 kWh/m<sup>3</sup>であった。随時行ったFlux 0.6 m/日(HRT:3.8時間)の運転においても差圧の上昇は僅かであった。この場合の電力消費は0.23 kWh/m<sup>3</sup>であり、標準活性汚泥法と同程度の電力消費となった。bMBRの窒素除去率はばっ気部の酸化還元電位(ORP)に支配される。ORPを60-80 mVに制御すると、処理水のT-N濃度は3 mg/L程度で安定した。

柔軟で物理学的強度が高いPTFE膜の特性を生かして、膜モジュールに強制的に粗大気泡でばっ気ができるモジュールを開発し、その省エネ効果を実験で確認し特許申請した。高速度カメラによる膜の震度計測によって、

PTFE膜の微小振動がファウリング制御効果を発揮することが分かったので、同様の効果を持つ構造が簡単なモジュールも開発中である。

MBRにおける膜ファウリング物質については、浸漬型と外置き型のMBRによる実験によって、-barrel proteinが主たるタンパク質ファウラントであることを見出した。また、多糖類については、glyco-blotting法によってファウリング膜から抽出した多糖類を濃縮し、MALDI-TOF/MSによって高感度で多糖類を特定する新しい方法を開発した。この方法によって、MBRの槽内に残留している多糖類と膜ファウリングを起こす多糖類は異なることを見出し、グラム陰性の細菌が放出するcapsular polysaccharides(CPS)とlipo-polysaccharides(LPS)が主たるファウリング物質であることを明らかにした。

#### 4-2) bMBR 余剰汚泥からのリンの回収システムの構築

bMBRパイロットプラントの余剰汚泥(TS濃度が10 g/L程度)を「膜分離消化槽」によって嫌気性処理し、汚泥の無機・減容化とメタンガス生成を促進すると共に汚泥からリンを溶出させる実験を行った。運転71日目にはTS濃度とVS濃度がそれぞれ20.8, 16.3 g/Lとなった。平均バイオガス発生量は0.42L/g-分解VSであった。76日間で投入された余剰汚泥に含有されていた8.0 gのリンの5.8 gが可溶化し膜透過水にリン酸として回収された。次に、リン酸を特異的に吸着するジルコニアメゾ構造体(ZS)による吸着実験を行った。粉末ZSをAramid-Polymer製の鈴状担体に入れた粒状ZSを作製し、リン酸濃度10 mg/Lの原水を連続的通水してリン酸破過実験を行った。Bed volume 1020までリン酸の破過は無かった。吸着飽和に達した粒状ZSからリン酸をアルカリ抽出してリン酸の回収を行った。50回再生利用してもZSの吸着能の劣化は無かった。その間のリン酸回収率は85%であった。ZSを膜に担持すれば嫌気性MBRの無機・減容化を行いつつ、膜にリン酸を吸着する新しい発想が生まれた。本研究では、高透水性・高リン酸吸着性の膜を作製した。原液組成は14.07/66.06/15.73/4.14(PSf/NMP/PVP/ZS)である。この膜を用いた嫌気性膜分離消化槽によるリン回収が次の研究課題である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計13件)

1) Yamamura, H., Kimura, K., Higuchi, K., Watanabe, Y., Ding, Q., and Hafuka, A.: Tracking inorganic foulants irreversibly accumulating on low-pressure membranes for treating surface water, Water Research, 87,

218-224, 2015

2) 山村寛、渡辺義公:

PACI 凝集条件がメソ粒子のゼータ電位及び微粒子数に与える影響、土木学会論文集 G (環境) 掲載決定

3) Miyoshi, T., Nagai, Y., Aizawa, T., Kimura, K., and Watanabe, Y.: Proteins causing membrane fouling in membrane bioreactors, *Water Science & Technology*, 72(6), 844-849, 2015.

4) Miyoshi, T., Yamamura, H., Morita, T., and Watanabe, Y.: Effect of intensive membrane aeration and membrane flux on membrane fouling in submerged membrane bioreactors: Reducing specific air demand per permeate (SADp), *Separation and Purification Technology*, 148, 1-9, 2015.

5) Kimura, K., Ogyu, R., Miyoshi, T., and Watanabe, Y.: Transition of major components in irreversible fouling of MBRs treating municipal wastewater, *Separation and Purification Technology*, 142, 326-331, 2015.

6) Kimura, K., Watanabe, Y.: Application of glycol-blotting for identification of structures of polysaccharides causing membrane fouling in a pilot-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater, *Bioresource Technology*, 179, 180-186, 2015.

7) Kurita, T., Kimura, K., and Watanabe, Y.: Energy saving in the operation of submerged MBRs by the insertion of baffles and introduction of granular materials, *Separation and Purification Technology*, 141, 207-213, 2015.

8) Kimura, K., Tanaka, K., and Watanabe, Y.: Confirmation of the correlation between membrane fouling in microfiltration and biopolymer in various Japanese surface waters, *Water Science & Technology-Water Supply*, 15(2), 288-293, 2015.

9) Kurita, T., Kimura, K., and Watanabe, Y.: The influence of granular materials on the operation and membrane fouling characteristics of submerged MBRs, *Journal of Membrane Science*, 469, 292-299, 2014.

10) Yamamura, H., Okimoto, K., Kimura, K., and Watanabe, Y.: Hydrophilic fraction of natural organic matter causing irreversible fouling of microfiltration

and ultrafiltration membranes, *Water Research*, 54, 123-136, 2014.

11) Kimura, K., Watanabe, Y.: Toxicity assessment of chlorinated wastewater effluent by using transcriptome-based bioassay and Fourier transform mass spectrometry (FT-MS) analysis, *Water Research* 52, 73-82, 2014.

12) Kimura, K., Tanaka, K., and Watanabe, Y.: Microfiltration of different surface waters with/without coagulation: Clear correlations between membrane fouling and hydrophilic biopolymers, *Water Research*, 49, 434-443, 2014.

13) Yamamura, H., Kimura, K., and Watanabe, Y.: Seasonal variation of effective chemical solution for cleaning of ultrafiltration membrane treating a surface water, *Purification and Separation Technology*, 132, 110-114, 2014.

[学会発表](計9件)

1) Watanabe, Y. (Keynote lecture): Membrane Bioreactor (MBR) and Its Application to Water Reuse, The 2<sup>nd</sup> Asian Symposium on Water Reuse, 2016年4月25日、京都市

2) 渡辺義公: 水処理技術の Techno-diversity と膜ろ過技術、日本技術士会上下水道部会講演会、2016年3月19日

3) 羽深昭、山村寛、佐藤久、渡辺義公: 嫌気性 MBR を用いた MBR 余剰汚泥の消化、第 50 回日本水環境学会年会、2016年3月17日

4) Watanabe, Y. (Keynote lecture): Recent advances in membrane filtration systems for water purification in Japan, The 12<sup>th</sup> IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, Hong Kong, China, June, 2015.

5) 岩崎祐之、木村克輝: MBR 内リポ多糖の膜ファウリングポテンシャル、第 49 回日本水環境学会年会、2015年3月16日

6) 山口大輝、大和信大、木村克輝: MBR 膜ファウリング発生度に「関連する汚泥特性指標の探索」、第 49 回日本水環境学会年会、2015年3月16日

7) 栗田宗大、木村克輝: 下水処理を行うフルスケール MBR より採取した閉塞膜の詳細分析、第 49 回日本水環境学会年会、2015年3月16日

8)Miyoshi,T. and Watanabe,Y.:Strategies for reducing air demand per permeate (SADp) in submerged MBR, Joint International Workshop on MBR for the next generation and waste-to-energy conversion, 2014年2月12日

中央大学・理工学部・助教  
研究者番号：30735353

9)渡辺義公(招待講演):膜を用いた水処理技術の展望 MBRの効率化・省エネ化、第16回日本水環境学会シンポジウム、2013年11月10日

〔図書〕(計 1 件)

1)渡辺義公、山村寛：ファウリングの原因と対策・制御技術、S&T出版、2016年

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：浸漬形膜モジュールユニット、及び膜分離活性汚泥処理装置

発明者：渡辺義公

権利者：住友電気工業(株)北海道大学

種類：特許

番号：P2010-040-US01

出願年月日：平成26年9月2日

国内外の別：日本、韓国、カナダ、インド

取得状況(計 1 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

渡辺義公(WATANABE Yoshimasa)

中央大学・研究開発機構・機構教授

研究者番号：00040999

### (2)研究分担者

木村克輝(KIMURA Katsuki)

北海道大学・工学系・准教授

研究者番号：10292054

山村寛(YAMAMURA Hiroshi)

中央大学・理工学部・准教授

研究者番号：40515334

佐藤久(SATOH Hisashi)

北海道大学・工学系・准教授

研究者番号：80326636

羽深昭(HAFUKA Akira)