

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420535

研究課題名(和文) 膜細孔内吸着物質の直接測定に基づくMBR用膜素材と親水化コーティング処理の評価

研究課題名(英文) Evaluation of hydrophilic coating of MBR membrane by direct measurement of foulants inside pore matrix

研究代表者

長岡 裕 (Nagaoka, Hiroshi)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：90207986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：高い親水性やタンパク質吸着抑制能をもつMPCポリマーとPEGポリマーをPVDF膜に加工した。ポリマー加工膜と未加工のPVDF膜を浸漬型MBRにより長期運転し、ポリマー加工によるファウリング抑制効果を検討した。また、膜からの連続吸引と間欠吸引による運転による効果の違いについても検討した。MLSS濃度とポリマー加工の効果との関係を検討した結果、MPCポリマーの方がPEGポリマーよりもファウリング抑制効果が高く、連続吸引よりも間欠吸引での運転の方がポリマー加工の効果が高くなった。また、ある条件まではMLSS濃度が高いほどポリマー加工膜のファウリング抑制効果が高くなることがわかった。

研究成果の概要(英文)：MPC (2-Methacryloyloxyethyl Phosphoryl Choline) polymer and PEG (polyethylene glycol) polymer were used to coat MF PVDF membrane to make the surface of membrane hydrophilic and resistant to protein adsorption to the membrane material. A laboratory scale experiment revealed that both of the polymer coatings were effective in mitigating fouling more in the intermittent suction case compared to the continuous suction case. A simulation using a fouling model suggested that the coatings were effective in controlling irreversible fouling caused by the accumulation of foulants inside membrane matrix.

研究分野：水環境工学

キーワード：MBR 膜分離活性汚泥法 MPCポリマー PEGポリマー ファウリング タンパク質 ファウリングモデル
親水化

1. 研究開始当初の背景

膜分離法を利用した生物学的排水処理システム（膜分離活性汚泥法，MBR）は，処理装置がコンパクトで処理水質が優れていること等から，次世代における中心的な高度水処理技術として期待されている．しかし，膜面の目詰まりに伴う膜間差圧の上昇への対策は，現在までのところ，膜面の物理学的洗浄，膜の薬液洗浄など，事後対策的なものに留まっている．このため，流入負荷の上昇期，冬期など処理性能が悪化する期間などで，膜目詰まりの進行に伴う予期しない膜間差圧の急上昇がみられると，その対策に苦慮し，維持管理コストの上昇を引き起こす原因となっている．

リアクター内部で増殖する菌体が生産する生物代謝物質（菌体に付着あるいは水中に浮遊）が膜表面に可逆的ファウリング物質として付着し，膜透過性を阻害するが，これは膜表面に働くせん断力などにより，物理的に洗浄が可能である．一方，生物代謝物質の一部は，膜細孔内に侵入し，物理的な洗浄では除去できない不可逆的ファウリング物質として蓄積するが，一部は細孔内に補足されることなく膜を通過する．微量なファウリング物質を膜細孔内において吸着させることなく透過させることができる膜が低ファウリング膜といえる．

MBR において従来から用いられてきた膜素材は，物理的強度，耐薬品性，耐生物分解性などの点から，PVDF（ポリフッ化ビニリデン）や塩素化ポリエチレンなどの疎水性のポリマーが用いられてきた．しかしながら，たんぱく質や多糖類などのファウリング物質は疎水性の膜により吸着されやすいことが知られており，これらの膜の特性を活かしながら親水化する手法が模索されてきた．

2. 研究の目的

疎水性膜の親水化には，PVA（ポリビニルアルコール）などで一時的にコーティング親水化する手法も考えられるが，数年間に及ぶ連続運転や薬液洗浄には耐えられないものであり，簡易かつ長期間効果が継続するコーティング手法が望まれてきた．本研究では，コンタクトレンズや人工臓器などの生体医療機器の親水化の分野で既に実績をもつ，MPC（2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリ）ポリマーに着目し，膜を MPC ポリマー溶液に浸漬するだけの親水化処理が，どの程度の膜ファウリングの進行の抑制効果に効果的か，またその効果がどの程度継続するかについて，実験的に検討することを目的とする．また，ポリマー加工膜と未加工膜のファウリング進行速度の比較だけでなく，両膜の細孔内のファウリングの物質を膜か

ら抽出することなく，直接，測定し，ファウリング物質の化学的特性および蓄積量を推定しながら，ポリマーコーティングがファウリング抑制に効果に働くメカニズムの解明を行うものである．

3. 研究の方法

(1) 膜の加工および膜モジュール

膜モジュールは，縦 300 mm 横 170 mm 厚さ 8 mm のスケールで，膜上部の吸引口から集水するものである．ろ板は，縦 300 mm 横 170 mm 厚さ 5 mm の塩ビ製の板の周囲 10 mm を表裏 1.5 mm ずつ高さを上げた形状である．膜モジュールの作成手順は，ろ板の周囲 10 mm よりも内側にメッシュ素材を敷き，その上を細孔径 0.3 μm の PVDF 膜で覆い，縁に防水テープを貼りつけ，最後に吸引口を取り付けた．

コーティング液は，5%のポリマー溶液を純水で 0.1%に希釈し，全体が均一になるよう混合させた．加工は，42 時間コーティング液に膜全体を浸漬させることにより行った．ポリマー加工は 2 回行っており，エタノール含有量 99.5 %の溶液に 18 時間浸漬することにより 1 回目の加工によるポリマーを膜より除去した後，2 回目の加工を行った．また，1 回目は予め膜を水道水で湿潤させた後ポリマー加工を行い，2 回目は予め膜を空気中で乾燥させた後に行った．

(2) 実験装置及び実験条件

図 1 に実験装置の概要図を示す．汚泥反応槽は縦 344 mm 横 316 mm 高さ 1085 mm のスケールで有効容積 73L である．膜モジュールは，膜間距離 20 mm で 2 枚ずつ 3 つの膜ユニットに挿入したあと，汚泥反応槽に浸漬させて運転させた．曝気は，エアポンプから送られた空気を空気流量計で調節し，散気管から平膜モジュールと壁面の間で発生させた．散気管は，空孔径 300 μm のものを各膜ユニットに 3 本ずつ取り付けた．

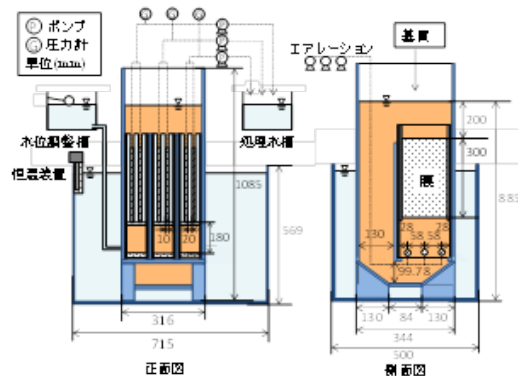


図 1 実験装置の概要

MPC ポリマー加工膜と PEG ポリマー加工膜

と未加工膜を各2枚浸漬させた。経過日数18日目までは解析対象でない仮の膜で運転し、18日目に仮の膜を引き上げ、解析対象となるポリマー加工膜及び未加工膜の運転を開始した。フラックスは、運転の経過に伴い汚泥が膜に堆積していくことで減少するため、平均して設定値になるように調整した。

曝気風量は、9本の散気管から合計45 L/minで送風されるように設定した。運転サイクルは、経過日数18日目から107日目までは連続吸引で行い、276日目から403日目までは9分吸引1分停止の間欠吸引で行った。2回目のポリマー加工は経過日数214~216日目に行った。連続吸引による運転期間における解析対象期間を期間及び期間、間欠吸引による運転期間における解析対象期間を期間、期間、期間とした。本実験で測定した汚泥状態の測定値が安定しており、膜間差圧の上昇傾向が極端でない期間を解析期間とした。人工基質は、酢酸ナトリウムとペプトンを炭素源、塩化アンモニウムを窒素源とし、ペリスタポンプを用いて汚泥反応槽の上部から滴下した。

4. 研究成果

(1) 水接触角

1回目のポリマー加工直後および運転終了後における各膜の水接触角を図2に、2回目の加工直後および運転終了後における水接触角を図3に示す。未加工膜の水接触角に差があるのは、期間を開始する前に1枚膜を交換したためである。1回目と2回目を比較すると、標準偏差は大きいものの2回目の加工の方がやや水接触角が小さくなった。これは、MPCポリマー、PEGポリマーとPVDF膜が疎水性相互作用によって吸着しているため、乾燥状態の膜の方がポリマーが吸着しやすかったためと考えられる。また、ポリマー加工直後と運転終了後の水接触角にほとんど変化がないことから、本実験の運転期間内においてポリマーが除去されることはなく一様な加工具合であったと考える。

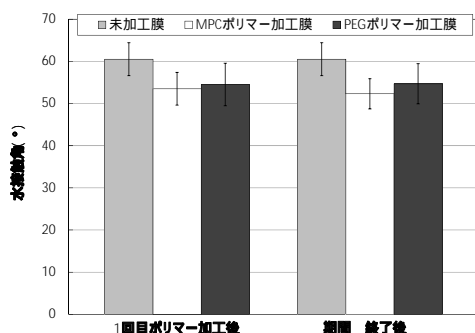


図2 1回目ポリマー加工後および期間 終了後における各膜の水接触角

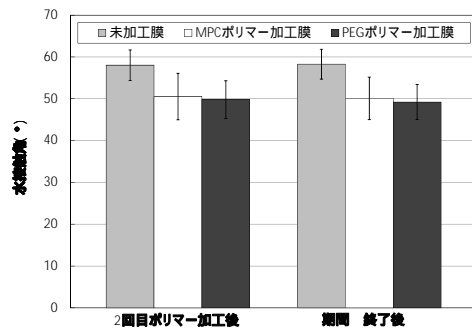


図3 2回目ポリマー加工後および期間 終了後における各膜の水接触角

(2) 汚泥反応槽運転状況

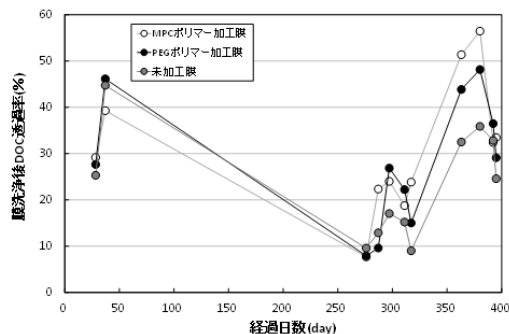


図4 膜洗浄後DOC透過率の経日変化

図4に膜洗浄後におけるDOC透過率の経日変化を示す。DOC透過率は、汚泥混合液の遠心分離後の上澄み液のTOC濃度に対する処理水のDOC濃度の割合を示したものである。平均して、MPCポリマー加工膜のDOC透過率は未加工膜の1.3倍、PEGポリマー加工膜は未加工膜の約1.2倍のDOC透過率となった。ポリマー加工のファウリング抑制効果に伴って反応槽内の有機物がわずかに処理水側へ流れたためと考えられる。

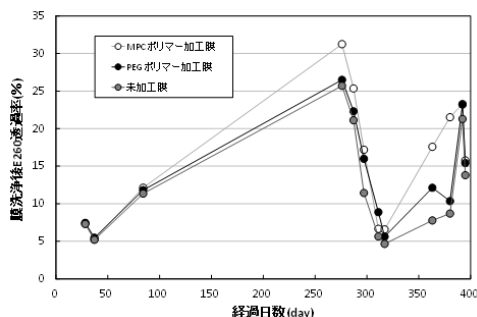


図5 膜洗浄後E260透過率の経日変化

図15に膜洗浄後におけるE260透過率の経日変化を示す。平均して、MPCポリマー加工膜のE260透過率は未加工膜の1.3倍、PEGポリマー加工膜は未加工膜の約1.1倍のE260透過率となった。ポリマー加工のファウリング抑

制効果に伴って反応槽内の有機物がわずかに処理水側へ流れたためと考えられる。

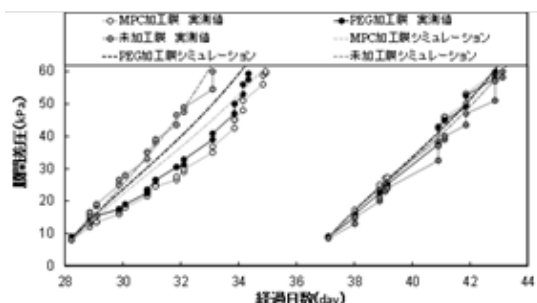


図6 期間 , における膜間差圧の実測値とシミュレーション値の経日変化

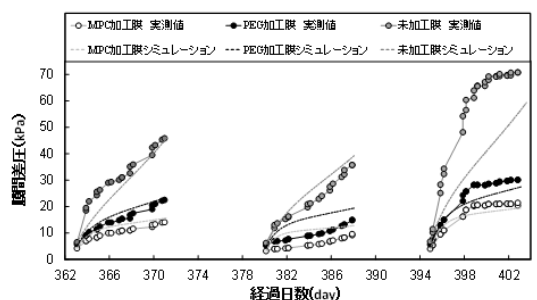


図7 期間 , における膜間差圧の実測値とシミュレーション値の経日変化

図6に期間 及び期間 における膜間差圧の実測値とシミュレーション値の経日変化, 図17に期間 , 期間 , 期間 における膜間差圧の実測値とシミュレーション値の経日変化を示す。シミュレーションに用いたファウリングモデルは、膜表面における菌体外ポリマーの剥離と蓄積のバランスおよび吸引圧による膜細孔内への押し込みの効果をモデル化したものである。

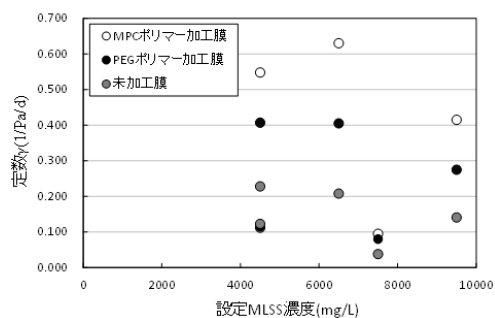


図8 MLSS 濃度と各膜のパラメータ との関係

図8はモデル中のパラメータ とMLSS濃度との関係を示したものである。パラメータは表面に蓄積したファウラントの膜表面からの剥離の強さに関する値であり、この値が大きいほど膜表面にファウラントが陸續しくく、膜の耐ファウリング性が強いと評価でき

るものである。図より、連続吸引による運転よりも、間欠吸引の運転の方が未加工膜に対するポリマー加工膜の の比が大きく、ポリマー加工の効果が高まること、連続吸引の期間ではMLSS濃度が高くなるほどMPCポリマー加工及びPEGポリマー加工の効果が高まる傾向があり、間欠運転のときは、MPCポリマー加工膜のファウリング抑制効果は、MLSS濃度が4500 mg/Lのときと6500 mg/Lのときを比較すると6500 mg/Lの方が高いが、9500 mg/Lまで上昇させても の比はほとんど変わらないことが示されている。また、PEGポリマー加工膜のファウリング抑制効果は、MLSS濃度に関わらずほぼ一定であった。また、全体的にMPCポリマー加工膜の方がPEGポリマー加工膜よりもファウリング抑制効果が高いことがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

新井広基, 長岡 裕, 中島光康: MBR におけるポリマー加工膜がろ過性能に与える影響, 土木学会 論文集 G(環境), vol.70, No.7, 159-164, 2014, 査読有

〔学会発表〕(計 12件)

山田朋子, 長岡裕: MBR におけるポリマー加工膜のファウリング抑制効果と MLSS 濃度の関係, 土木学会年次学術講演会, 東北大学(仙台市, 宮城県), 2016年9月7日-9月9日

山田朋子, 長岡裕: MBR におけるポリマー加工膜のファウリング抑制効果に与える汚泥状態の影響, 下水道研究発表会, ウィンクあいち(名古屋市, 愛知県), 2016年8月1日-9月3日

中村 康大, 新井 広基, 長岡 裕: 膜分離活性汚泥法における膜のポリマー加工がファウリング抑制に与える影響, 土木学会関東支部技術研究発表会, 東京都市大学(東京都), 2016年3月16日,

山田朋子, 新井広基, 長岡 裕, 中島光康: MBR における MPC ポリマー及び PEG ポリマーの加工によるファウリング抑制効果の検討, 環境工学研究フォーラム, 日本大学工学部(郡山市, 福島県), 2015年11月27日-11月29日

山田朋子, 長岡 裕, 新井 広基, 中島光康: MBR におけるポリマー加工膜のファウリング抑制効果及び汚泥状態との関係, 土木学会全国大会年次学術講演会, 岡山大学(岡山市, 岡山県), 2015年9月16日-9月18日

新井広基, 山田朋子, 長岡 裕, 中島光康: MBR における MPC ポリマー及び PEG ポリマー加工膜のファウリング抑制効果,

土木学会全国大会 第 70 回年次学術講演会，岡山大学(岡山市，岡山県)，2015 年 9 月 16 日-9 月 18 日

新井広基，山田朋子，長岡 裕，中島光康：MBR における膜の MPC 加工によるファウリング抑制効果の薬液洗浄耐性，下水道研究発表会，東京ビッグサイト（東京都），2015 年 7 月 28 日-7 月 30 日

山田朋子，長岡 裕，新井 広基，中島光康：MBR におけるポリマー加工がファウリング抑制に与える影響，下水道研究発表会講演集，東京ビッグサイト（東京都），2015 年 7 月 28 日 7 月 30 日

新井広基，山田朋子，長岡 裕，中島光康：膜分離活性汚泥法における MPC ポリマーと PVA を用いた膜加工が与えるファウリング抑制効果および持続性，日本水環境学会年会，金沢大学角間キャンパス（金沢市，石川県），2015 年 3 月 16 日 3 月 18 日

山田朋子，新井広基，長岡 裕：膜分離活性汚泥法におけるポリマー加工 k 膜のファウリング抑制効果の持続性，土木学会関東支部技術研究発表会，東海大学湘南キャンパス(神奈川県)，2015 年 3 月 5 日-3 月 6 日

新井広基，長岡裕，中島光康：MBR における MPC ポリマー加工膜のファウリング抑制効果，土木学会年次学術講演会，大阪大学豊中キャンパス(大阪府)，2014 年 9 月 10 日 9 月 12 日，

新井広基，長岡裕，中島光康：MBR における MPC ポリマーを用いた加工膜のファウリング抑制効果の検討，下水道研究発表会，2014 年 7 月 22 日 7 月 24 日，インテックス大阪（大阪市，大阪府）

6．研究組織

(1)研究代表者

長岡 裕 (NAGAOKA, Hiroshi)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：9 0 2 0 7 9 8 6