

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目

Studies on optimization of membrane properties of chlorinated poly (vinyl chloride) flat-sheet membrane in application for membrane bioreactor

膜分離活性汚泥法への適用における塩素化ポリ塩化ビニル平膜の膜特性の最適化に関する研究

熊本大学大学院自然科学研究科 環境共生工学 専攻 広域環境保全工学 講座

(主任指導 川越 保徳 教授)

論文提出者 佐野 利夫

主論文要旨

膜分離活性汚泥法 (MBR) は、従来の標準活性汚泥法と比較して非常に清澄な処理水を得ることができることから、世界各地で下水処理技術として適用されている。しかしながら、MBR には膜ファウリングによる処理性能の低下という大きな課題があり、更なる普及への妨げとなっている。膜ファウリングを低減する技術の確立、および MBR が新しい役割を担うことは、更なる MBR の普及にとって不可欠と考える。近年、大きな環境問題となっているマイクロプラスチックの除去に MBR が十分な性能を有しているという多くの報告がなされている。そこで、私は、MBR によるマイクロプラスチックの除去に適した高分子膜の開発に焦点を当てた。MBR に適用される膜の大部分は高分子膜であり、それ自身がマイクロプラスチックになる可能性がある。よって、マイクロプラスチックの除去に高分子膜を適用する場合、機械的な耐久性と低ファウリング性の両立が必要となる。

以上のような背景から、本研究は、マイクロプラスチックの除去において十分な耐久性を有した膜がどういったものかを明らかにした。更に、MBR において耐ファウリング性をもたせるためには、どのような膜性能を有していればよいかも明らかにした。そして、この両者を併せもつ膜の開発技術の確立を最終的な目標とした。本論文は、これらの成果をまとめたものであり、全 8 章から構成される。第 1 章は序論、第 8 章は総括である。本論である第 2 章、第 3 章、第 4 章、第 5 章、第 6 章、第 7 章の概要は、以下の通りである。

第 2 章では、膜材料と膜ファウリングの関係を、4 種類の膜材料の平膜を用いて実験室規模の MBR にて調査した。さらに、実験室規模の MBR の活性汚泥の特性を、実規模の廃水処理施設のサンプルと比較した。膜材料の違いに加え、膜の構造的な脆弱性はファウリ

ングの発生に決定的な影響を与えることがわかった。ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 製の膜は、運転中に最も高い膜間差圧を示した。これは、曝気によるせん断応力のために、PVDF 製の膜の表面に重大な損傷が発生し、ファウリング物質が膜の内部に侵入することが原因と考えた。また、実験室規模の MBR の活性汚泥の特性は、実規模のし尿処理施設および下水処理施設の曝気槽の活性汚泥の特性とほぼ同じであった。

第3章では、第2章で用いた4種類のうち、著しい劣化を示した PVDF 膜を除く3種類の膜を用いて、機械的耐久性および耐ファウリング性を詳細に調査した。その結果、ポリエーテルサルホン (PES) 膜は、MBR での使用によって起こったと考えられる膜表面の損傷および膜特性の顕著な変化が認められた。一方、塩素化ポリ塩化ビニル (CPVC) およびテフロン (PTFE) 膜は、膜表面の損傷および膜特性の変化はほとんど認められなかった。したがって、3種類の膜においては、PES 膜の耐久性が最も低いと考えられ、マイクロプラスチックの発生が起り得ることを示した。耐ファウリング性に関しては、3種類の膜に顕著な差は認められなかった。このことより、マイクロプラスチックの除去を目的とする場合、CPVC や PTFE 膜が適していると考えた。

第4章では、第3章で適していると考えられた膜のうち、CPVC 膜を用いて、膜の細孔径と膜ファウリングの関係を明らかにした。実験には、異なる高分子濃度の製膜溶液を用いて作製した4種類の異なる孔径の CPVC 製の平膜を用いた。さらに、本章では対称膜における膜ファウリングの機構も示した。本実験の条件下において、膜ファウリングを抑制するための最適な膜の細孔径は、 $0.31\sim 0.57\mu\text{m}$ の範囲であることがわかった。膜の細孔内にファウラントが付着または堆積して発生する不可逆ファウリングは、膜の細孔内におけるタンパクの捕捉と密接に関係していることを実証した。一方で、可逆ファウリングは、膜表面に形成されたゲル層およびケーキ層によって起こされていることがわかった。この不可逆ファウリングは、膜の細孔径の増加に伴って減少していた。また、可逆ファウリングは、膜の細孔径の増加に伴って増加していた。よって、膜ファウリングの指標となるろ過抵抗 (不可逆ファウリング抵抗 + 可逆ファウリング抵抗) は、膜の細孔径の変化において、極小値が存在することが明らかとなった。膜ファウリングを抑制するための最適な膜の細孔径の存在が実証された。このような最適な膜孔径が存在する機構の初めての報告である。

第5章では、第3章で適していると考えられた膜のうち、PTFE 膜を用いて、膜表面の親疎水性と膜ファウリングの関係を明らかにした。実験には、表面の親疎水性を除いて同等の膜特性を有する2種類の PTFE 製の平膜を用いた。膜表面の親疎水性は、これまでファウリング現象に影響を与える重要な因子の一つであると考えられてきた。一般的に、疎水性の膜は、親水性の膜に比較してファウリング耐性が低いと考えられているが、多くの矛盾した結果も報告されており、この問題における唯一の答えは見つかっていない。さらに、表面の親疎水性を除いて同等の膜特性を有する膜を用いた研究はわずかしがなく、そのことも答えに行きつかない原因ではないかと考える。したがって、この章では、膜ファウリングに及ぼす膜の親疎水性のみの影響を明らかにすることができる実験の実施を目的とした。その結果、親水性和疎水性の PTFE 膜の膜間差圧に顕著な差は見られなかった。このことは、膜表面の親疎水性は膜ファウリングにほとんど影響を与えないことを示していた。

ただし、膜表面の親水性は不可逆ファウリングにわずかながら影響を与えることがわかったが、膜ファウリングの主要因は可逆ファウリングであったため、その影響は限定的であった。また、三次元励起蛍光マトリックス分析の結果から、細胞外高分子物質であるタンパクの細孔内への吸着がファウリングに影響していることもわかった。

第2章から第5章までをまとめると、CPVC 製もしくは PTFE 製の平膜を用いて、孔径を増加させつつ（不可逆ファウリングを低減しつつ）、表面粗さを小さくする（可逆ファウリングを低減する）膜を作製することができれば、MBR の更なる普及が期待できるということである。また、膜表面の親疎水性については、ほとんど影響がないことから、どちらでも良いという結果であった。

第6章では、両親媒性のプルロニックブロック共重合体を膜に添加することによって膜特性を向上させる方法の開発に取り組んだ。一般に、多孔性や表面形態などの膜特性は、MBR における膜ファウリングに大きく影響します。両親媒性プルロニックブロック共重合体は、膜を作製する際に添加することで膜特性が向上するため、近年注目されています。この章では、MBR での使用に適した CPVC 製の平膜を作製するために、プルロニック TR-702 を添加することにより、膜特性を向上させる技術の確立に焦点を当てた。プルロニック TR-702 は、MBR における長期間の運転中に流出または分解されることが予想できたため、プルロニック TR-702 を除去した後の膜で評価した。膜の厚さ、清水透過性能、膜の細孔径、表面形態および表面開孔率に対する添加剤の影響を調査した。高分子溶液へのプルロニック TR-702 の過剰な添加は、MBR に適さない大きな孔径の膜が作製された。一方、適切な量の添加は、膜の細孔径および厚さを増加させ、添加剤含有量の増加に伴って表面開孔率を減少させた。プルロニック TR-702 の濃度が 50wt/wt% の場合、MBR における使用に適した孔径の膜を作製することができた。この方法は、MBR 用途の膜の特性を向上させるための有用な方法であった。

第7章では、フッ素系高分子界面活性剤を膜に添加することによって膜の特性を向上させる方法を開発した。この章では、MBR 用途に適した CPVC 製の平膜を作製するための新たな高分子添加剤として、フッ素系高分子界面活性剤であるユニダイン DSN-403N およびサーフロン S-420 を使用して膜特性を向上させる新しい技術を開発した。製膜に用いる高分子溶液にこれらのフッ素系高分子界面活性剤をブレンドすると、緻密で滑らかな表面を示し、MBR での使用に最適な膜を作製することができた。サーフロン S-420 をブレンドして作製した膜は、ユニダイン DSN-403N をブレンドして作製した膜よりも高い清水透過性能を示した。したがって、サーフロン S-420 をブレンドした膜は、より優れた耐ファウリング性を示すことが期待できる。フッ素系高分子界面活性剤をブレンドする方法は、MBR 用途の高性能 CPVC 製平膜を作製することに貢献できる新しい技術と考えられる。