●特集：最近の膜モジュール

浸漬型セラミック膜処理システムの開発と応用

鳴上善久・塩山昌彦*

株式会社クボタ 新淀川環境プラントセンター 〒555 大阪市西淀川区西島2-1-6

*株式会社クボタ 上下水プラント技術第二部 〒556 大阪市浪速区敷津東1-2-47

Development and Application of Water and Wastewater Treatment System Using Tank Submerged Type Ceramic Membrane

Yoshihisa Narukami and Masahiko Shioyama

KUBOTA Corp., Water & Sewage Plant Div.

1-2-47 Shikitsuhigashi, Naniwa-ku, Osaka 556, Japan

We have developed two systems called BIOREM and FILCERA. BIOREM is combined with activated sludge treatment system and tank submerged type ceramic membrane filtration system. Membrane modules are stacked in the aeration tank, and diffusers in the bottom are cleaning the membrane surface by circulating air bubbles.

The membrane module is bringing together multiple external pressure tubular type ceramic membrane elements of an asymmetric two layer structure. The MLSS is held about 15,000 mg/L, so aeration tank needs smaller volume and the system can get along without sedimentation tank and outside membrane space. The system was authorized by the Minister of Construction. The 100 m³/day plant is running now to treat the domestic sewage.

FILCERA is combined with coagulation system and tank submerged type ceramic membrane filtration system for water purification. Because there is no need for physical pretreatment to reduce turbidity, the system is simple and compact. Maintenance is also easy.

Key words : ceramic membrane, tank submerged type, activated sludge, domestic sewage, coagulation, water purification, external pressure tubular type

1. はじめに

今日の日本をみると水処理産業は上水道は別として、静脈型産業から動脈型産業へと変わりつつ

ある。これらの水処理設備に最近膜分離技術が適用されてきている。逆浸透膜、限外ろ過膜、精密ろ過膜を用いた膜分離技術は、超純水製造、海水淡水化、食品工業、医薬品工業、各種排水処理な

Table 1 Classified list of degradation and fouling of membrane⁶⁾

分 類	定 義	内 容
劣 化	膜自身の変質により生じた不可逆的な膜性能の低下	物理的劣化 圧密化 長期的な圧力負荷による膜構造の緻密化（クリープ変形） 損 傷 原液中の固形物や振動による膜面の傷や摩耗，破断 乾 燥 乾燥，収縮による膜構造の不可逆的な変形 化学的劣化 加 水 分 解 膜の pH や温度などの作用による分解 酸 化 酸化剤や塩素，オゾンにより膜材質物性変化や分解 生物的劣化 微生物が膜材質を資化または分泌物の作用による変形
ファウリング	膜自身の変質でなく外的因子により生じた膜性能の低下で，その原因によっては洗浄で性能が回復する．	付 着 層 ケーキ層 供給液中の懸濁物質が膜面上に蓄積されて形成される層 ゲル 層 濃縮により溶解性高分子等の膜表面濃度が上昇し膜面に形成されるゲル状の非流動性の層 スケール層 濃縮により難溶性物質が溶解度を越えて膜面上に析出した層 吸 着 層 供給液中に含有される膜に対して吸着性の大きな物質が膜面上に吸着されて形成される層 目 詰 ま り 液体：膜の多孔質部の吸着，折出，捕捉などによる閉塞 気体：疎水性膜の多孔質部が気体で置換（乾燥） 流 路 閉 塞 モジュールの原液流路あるいは透過液流路が固形物で閉塞して液が流れなくなること

どの分野で採用されている¹⁾．さらに有機膜・無機膜を含めて種々の膜素材および膜モジュールの開発など膜分離技術の発展によって，ますます適用範囲が広がりつつある^{2, 3)}．排水処理の分野では，生物処理と膜分離技術を組み合わせた膜分離活性汚泥法がし尿処理および中水処理で実用化されている^{4, 5)}．比較的高価な膜が，排水処理の分野で採用されるのは，

- (1) 省スペース化
- (2) 省人化
- (3) 処理水質の高度化・安定化
- (4) 処理プロセスの簡素化による建設費・維持管理費の低減化

といった膜分離法の特長が理由としてあげられる．このような膜分離法の特長をうまく生かした浸漬型セラミック膜処理システムについて以下に述べる．

2. 膜の劣化とファウリングから見たセラミック膜の特長

膜はその材質から大きく無機膜と有機膜に分類される．現在水処理分野で実用化あるいは実用化されつつある浸漬型の膜については，無機膜ではセラミック製で管状膜エレメントを束ねたものが主流である．有機膜では平膜型や中空糸膜型があ

Table 2 The properties of ceramic membrane

材 質	アルミナ系セラミック (アルミナ, ムライト)
形 状	管形状
分離膜細孔径	$0.1\mu\text{m}$
膜付形状	外圧式非対称二層構造
気孔率	40~50%
曲げ強さ	35 MPa 以上

る。分離膜を使用すると膜材質やモジュール形状にかかわらず、多かれ少なかれ膜汚染が生じる。膜汚染は通常膜の劣化とファウリングに分けられる (表 1⁶⁾ 参照)。

これらはいずれも短期的な試験や運転では判定が難しい内容であることが多い。劣化は膜自体の変質により生じた不可逆的な膜性能の低下である。物理的な劣化として圧密化、損傷、乾燥収縮などがある。また化学的劣化として加水分解、酸化があり、生物学的劣化として微生物で膜が資化されるなど、劣化は有機膜において発生し易い。ファウリングは外的因子により生じた膜性能の低下で、その原因によっては洗浄により性能が回復する。膜の表面には付着層としてケーキ層、ゲル層、スケール層、吸着層が形成される。流路閉塞は原水との接液側が、あるいは透過液流路が固形物で閉塞して液が流れにくくなるなどの状態をさす。

このような劣化やファウリングを防ぐ、あるいはできるだけ起こさないような対策として膜の適切な材質、孔径、表面処理の選択、さらに膜面および透過液側の洗浄、殺菌などが必要である。これらは分離膜・膜モジュールの適用において、運転・維持管理性の面で大変重要な要因である⁶⁾。

膜の汚染 (劣化とファウリング) から見たセラミック膜の特長は以下になる。

(1) 物理的・化学的に安定しているので圧密化や乾燥に強く、塩素やオゾンなどによる膜材質の物性変化や分解の心配がない。

(2) 微生物アタック (生物学的劣化) を受けないので微生物による膜材質の資化や分泌物の作用による変形がない。

Fig. 1 Schematic illustration of ceramic membrane element

- (3) ファウリングを生じてても薬品洗浄を強力におこなえるので性能が回復する。
- (4) 長寿命である。

3. セラミック分離膜および膜モジュールの構造

表 2 に弊社のセラミック分離膜の主な特性を示す。材質はアルミナ系セラミックス、管形状で分離膜細孔径は $0.1\mu\text{m}$ である。気孔率は 40~50%、曲げ強さは 35 MPa 以上である。また、前述の無機膜の特長を有している。

図 1 にセラミック分離膜のエレメント構造を示す。セラミック膜は外径 13 mm、内径 9 mm、肉厚 2 mm、長さ 800 mm のチューブ状をしており、チューブ外側に 10~20 μm の厚みで $0.1\mu\text{m}$ に制御された膜孔径を有する外圧式非対称二層構造となっている。膜の厚みを薄く、支持体の孔径を大きくしたことにより、ろ過抵抗を少なくしている。膜孔径の分類では、精密ろ過膜である。

膜の表面と断面の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。膜の細孔径は素材の微粒子間空隙そのものであり、粒子の大きさが小さい程粒子間空隙が小さく膜孔径が小さくなる。

この膜エレメントをまとめて、膜の端部を透過水を集めるためのヘッダーで結合したものを膜モジュールとよぶ。浸漬型セラミック膜モジュールの外観を図 3 に、仕様を表 3 に示す。従来のクロスフロー方式と異なり、本装置では膜モジュールを槽内に浸漬するので、ケーシングは不要である。このように浸漬型膜モジュールは、従来の膜モ

Fig. 2 SEM photographs of surface and cross section of membrane

Table 3 The specification of ceramic membrane module

項 目	KCM-230
膜面積 (m ²)	2.3
寸法：高 (mm)	150
：幅 (mm)	258
：長 (mm)	873
膜組成	アルミナ系
膜外径 (mm)	13
膜内径 (mm)	9
膜エレメント長 (mm)	794
膜細孔径 (μm)	0.1
膜厚 (μm)	10~20
膜気孔率 (%)	40
部材材質	硬質塩ビ

ジュールとは構造的に大きく異なっている。

Fig. 3 Ceramic membrane module

Fig. 4 Flow diagram of conventional activated Sludge/membrane process

4. 浸漬型膜分離活性汚泥法の原理と装置

図4に従来の加圧クロスフロー膜分離処理システムのフロー図を示す。この加圧クロスフロー分離法は、最も古くから実用化されている膜分離方法で、反応槽の後段に膜分離装置が設置され、被処理液をポンプで膜分離装置に圧送する。この時、膜を透過する透過液の何10倍もの被処理液を循環しなければならず、さらに高圧を必要とするため所要動力が大きく、また装置的にコンパクトでないといった欠点がある。

筆者らは、セラミック膜モジュールを反応槽内に浸漬し、その下部から曝気を行い気泡の上昇攪拌流を膜の表面に与えることにより、セラミック膜外面に生じるケーキ層等の付着物を除去し、安定したろ過が行える浸漬型膜処理方法を開発した。浸漬型膜処理方法は、もともとメタン発酵液の分離を発端としており^{7~9)}、それを活性汚泥法等^{10, 11)}に発展させたものである。図5に浸漬

Fig. 5 Schematic illustration of tank submerged type ceramic membrane method

Fig. 7 Schematic illustration of BIOREM

型膜処理の原理を、図6に浸漬型膜処理システムのフロー図を示す。

ろ過水は水圧と極めて小さい減圧とにより得られる。また、反応槽内では活性汚泥処理の反応も並行して行われるので、省エネルギーでコンパクトな装置となる。図7に浸漬型膜処理装置の構造図を示す。膜モジュールは多段に積層でき、スケールアップも容易な装置である。

活性汚泥法と浸漬型膜処理を組み合わせたものを BIOREM, 凝集法と浸漬型膜処理を組み合わせたものを FILCERA と称している。

Fig. 6 Flow diagram of BIOREM

Fig. 8 Schematic illustration of FILCERA

5. システム適用例

凝集法と浸漬型膜処理を組合せた膜処理の1例として浄水処理への適用がある。従来は凝集混和池、沈殿池、砂ろ過の組合せで処理されていたが、浸漬型膜処理技術では一槽でこれらの働きをおこなえるのでプロセスの簡略化ができる。一方、活性汚泥法と組合せた膜処理システムは中水処理、下水処理、小規模下水・合併浄化槽、農村集落排水処理そして有機系の産業廃水処理などが対象となる。従来これらの処理は曝気槽、沈殿池、砂ろ過の組合せで処理されていたが、浸漬型膜処理技術では曝気槽内に膜を設置するだけなのでプロセスのシンプル化が図れる。

5.1 浄水処理システム

5.1.1 システムの内容

装置のフロー図を図8に示す。凝集剤を注入してマイクロフロックを形成させた原水(河川表流水)を膜モジュール槽に導き、膜分離によってマイクロフロックを固液分離し、処理水を得る。

Table 4 The analysis of raw water and filtrate

項 目	原 水	膜ろ過水
濁度 (度)	15.5	0.01
色度 (度)	9	4
KMnO ₄ 消費量 (mg/l)	7.6	2.8
E ₂₆₀ (50 mm cell)	0.174	0.165
NH ₄ -N (mg/l)	0.05	0.02
総マンガン (mg/l)	0.052	0.005 以下
総鉄 (mg/l)	0.99	0.01 以下
溶性ケイ酸 (mg/l)	23.1	21.9
一般細菌 (個/ml)	32,000	56
大腸菌群 (個/ml)	379	0
T-THMFP (mg/l) ^{※1}	0.045	0.033
DOC [0.1μ m] (mg/l) ^{※1}	1.3	1.2
臭気強度 (TON) ^{※2}	37	5.9

※1 sample number : 6

※2 sample number : 3 others : 26

Table 5 The analysis of raw water and filtrate

		夏		冬	
		原水	透過水	原水	透過水
水温	(°C)	26.0	26.0	15.0	15.0
pH	(-)	6.5	7.1	6.8	7.2
SS	(mg/l)	25	1 以下	35.0	1 以下
CODMn	(mg/l)	39.2	4.7	46.0	7.8
BOD	(mg/l)	85	2 以下	112	2 以下
T-N	(mg/l)	11.5	5.2	6.1	1.9
T-P	(mg/l)	1.23	0.65	1.42	0.7
MLSS	(mg/l)	11,550		12,500	

5.1.2 運転結果

MAC21 計画（膜利用型新浄水システム開発研究）実証試験の結果¹²⁾を例として示す。

(1) 透過流束の安定性

本システムは定量ろ過のため、膜ろ過の進行に伴い吸引圧力が変化する。膜透過流束は 1.0 m³/m²・d に設定したが、約 5 ヶ月にわたって 10 kPa 前後の低い膜間差圧で安定した運転を継続できた。

(2) 処理性能

表 4 に本システムによる処理性能結果を示す。濁度、鉄、マンガン、大腸菌は完全に阻止できて

Fig. 9 View of the BIOREM for water reuse

いる。一方、精密ろ過膜であるので、溶解成分（DOC、E₂₆₀、溶性ケイ酸）の除去率は低かった。このシステムは本来固液分離を目的としたものであるが、生物処理機能を有していることにより、アンモニア性窒素の除去ができていたことが確認された。

5.1.3 高度処理 MAC21

MAC 21 計画を発展させた膜利用型新高度浄水技術開発研究（呼称高度処理 MAC 21）が平成 6 年度から 3 年間、通常の浄水処理では効率的に除去できないトリハロメタン前駆物質、微量化学物質、異臭味さらにはウイルス等の除去をも可能にする、より高度な膜ろ過浄水処理システムの確立を目的として研究が進められている¹³⁾。弊社も高度処理 MAC 21 に参画し鋭意研究中である。

5.2 中水処理システム（ビル排水の再利用処理）

5.2.1 システムの内容

装置の外観を図 9 に示す。原水は弊社本社ビル

Fig. 10 Flow diagram of pilot plant for domestic sewage

の厨房排水を含む雑排水であり、処理規模は 40 m³/日である。曝気槽内は実容量 4.8 m³ でその中へ膜モジュールを浸漬し、膜モジュール下部より空気を曝気して膜モジュール部への曝気槽混合液の供給と微生物への酸素供給とを行っている。曝気槽内には、外圧型セラミック膜モジュールが 24 台挿入されており、ろ過液側から吸引し、所定量処理している。また定期的に処理水による逆洗を行っている。

5.2.2 運転結果

本装置は平成元年 7 月の運転開始以来順調に稼動し、処理水は水洗便所洗浄用水、修景用の澆用水等、中水として再利用されている。

(1) 処理結果

表 5 に夏および冬の処理結果の例を示す。処理水 COD はいずれも 4.7~7.8 mg/l と常時除去率 80% 以上であり、BOD は 2 mg/l 以下を示し除去率 95% 以上であった。処理水の透視度は 100 cm 以上であり、SS は検出されていない。このように処理水質は季節の変動はなく安定している。NH₄-N (アンモニア性窒素) は処理水にはほとんど検出されず、硝化反応はほぼ 100% 進化した。また T-N (総窒素) は 54.8~68.9% 除去され、T-P (総リン化合物) の除去率は 48.1~50.7% であった。大腸菌数は陰性/ml、一般細菌は 2.3×10²/ml と低く、その他の水質項目からも本法による処理は再利用水として水質基準を十分に満足している。

(2) 膜透過性能

逆洗と曝気による膜面洗浄により透過流束は 0.7 m³/m²・日を保ち、長時間安定している。薬品洗浄は 6 ヶ月に 1 回程度の頻度でよい。

(3) 所要動力

周辺の機器 (プロワ、吸引ポンプ) を合わせた消費電力は、約 1 kw・h/m³ となり従来の膜利用活性汚泥法より省エネ型の装置である。

5.3 生活排水処理

5.3.1 システムの内容

実証試験として硝化液循環脱窒法による脱窒機能と PAC (ポリ塩化アルミ) 添加によるリン除去機能を付加させた膜分離活性汚泥処理法の生活排水系への適用を行い、日本建築センターの一般性能評定ならびに建設大臣認定を得た (処理対象人員 201~5,000 人、日平均処理汚水量 40.2~1,000 m³/日)。図 10 に実証試験装置概略図を示す。設計水量は 10 m³/日で、原水は住宅団地下水の荒目スクリーン (30 mm) 通過水とし、微細目スクリーン (1 mm) を通して嫌気槽に流入させた。好気槽では膜モジュールの下部散気管から空気を散気し、膜表面の洗浄と微生物への酸素供給を同時に行った。

5.3.2 運転結果

(1) 透過水量

膜モジュールの薬品洗浄なしに 1 年間以上安定して所定の透過水量を確保できた。本システムは

Table 6 The analysis of influent and effluent

		原 水	処理水
		平均 (最小～最大)	平均 (最小～最大)
水温	(°C)	— (13.9～32.7)	— (15.7～35.0)
pH	(—)	7.44 (6.7～8.0)	7.02 (6.8～7.3)
SS	(mg/l)	152 (96～229)	1 以下 (—)
BOD	(mg/l)	192 (146～286)	5 以下 (—)
COD	(mg/l)	91.9 (75.9～113)	7.51 (4.1～19.4)
T-N	(mg/l)	46.6 (35～63)	7.44 (5.2～9.8)
NH ₄ -N	(mg/l)	39.0 (26.8～52.2)	0.3 以下 (—)
NO ₂ -N	(mg/l)	0.01 以下 (—)	0.01 以下 (—)
NO ₃ -N	(mg/l)	0.1 以下 (—)	6.16 (3.9～9.0)
T-P	(mg/l)	5.22 (3.1～7.0)	0.2 以下 (—)

Fig. 11 The 100 m³/day BIOREM system for domestic sewage

安定した処理が可能であり、膜洗浄等のメンテナンスが簡単で使いやすい優れたシステムであるとの知見が得られた。

(2) 処理性能

表 6 に本試験で得られた処理水の水質分析結果を示す。原水濃度は SS 100～230 mg/l, BOD=150～290 mg/l, T-N=35～63 mg/l, T-P=3.1～

Table 7 Fouling Index of BIOREM and FILCERA

FI 値	BIOREM	FILCERA
平均値	2.33	1.27
最大値	3.50	3.11
最小値	0.94	0.25

7 mg/l であったが処理水濃度は SS については精密ろ過膜処理のため検出限界 (1 mg/l) 以下となり, BOD は 5 mg/l 以下, T-N は 10 mg/l 以下となった。リン除去については原水 T-P に対してモル比で約 1.5 倍の Al を PAC として添加しているため, 処理水 T-P は 0.2 mg/l 以下となり, 非常に良好な処理水が安定して得られた。

5. 3. 3 実設備への適用

日本建築センターの一般性能評定に先立ち個別性能評定を受けて 100 m³/日の合併浄化槽設備を兵庫県姫路市内に納入している (図 11 参照)。

5. 4 廃水の再利用への応用

昨年は好天が続き日本各地で渇水状態が続いた。このような状況では廃水を低コストで再利用できれば水の安定供給の一助となる。周知のように RO 膜は飲料水等の良質の水を生産できるが、前処理が繁雑でスペース・コスト・維持管理の面から廃水再利用の用途は限られている。一般に RO の前処理水の水質は FI (Fouling Index) < 4 が求められる。BIOREM や FILCERA などの

Fig. 12 Flow diagram of conventional RO system for water reuse

Fig. 13 Flow diagram of BIOREM/RO system for water reuse

セラミックろ過では膜の公称孔径が $0.1\mu\text{m}$ のため、処理水の SS は不検出となる。表 7 に BIOREM と FILCERA の FI 測定値の 1 例を示す。図 12 に従来の RO システムのフローを、図 13 に BIOREM と RO を組み合わせた再利用システムのフローを示す。セラミック膜を用いた水処理システムはこのようなシステムが簡略化され、スペース・コスト・維持管理の面で有力なシステムであるといえる。

6. おわりに

セラミック膜分離装置と曝気槽や反応槽等を一体化した浸漬型膜処理システムは浄水処理、下水処理、中水処理、生活排水処理、廃水再利用などに有効な処理システムである。省スペース化、水質の高度化・安定化、維持管理面など優れたシステムであることも明らかである。

膜技術は分離性能に優れていることは、古くから明らかにされているが、実際的な適用においては、膜の劣化とファウリング対策としての膜の選定、膜の洗浄法、膜寿命、スケールアップ、透過流速と経済性などが検討課題である。セラミック分離膜とその処理システムは、長寿命、耐薬品性なども加わって総合的に優れている。

クボタでは、ここに紹介した膜分離技術をはじ

めとして、各種の排水処理システムおよび造水・用水用途としてより高い機能を付加した高品質処理システムの開発・実用化に取り組んでいる。

文 献

- 1) 化学工学会：「膜分離工学—その現状と工業的応用—」化学工業社 p.1 (1989)
- 2) 宮内潔，坂本浩一，高比良正器，鳴上善久：第44回全国水道研究発表会講演集 p.423 (1993)
- 3) 山本康次，奥村早代子，土井均，木曾祥秋，鳴上善久，松田恒男：用水と廃水，**36** (2) p. 29 (1994)
- 4) 真柄泰基：環境技術，**16** (12) p. 798 (1987)
- 5) 徳島幹治，鳴上善久，松田恒男：化学工学会 57 年会第 1 分冊 p.46 (1992)
- 6) 小山清，西村正人：水処理技術，**33** (2) p.33 (1992)
- 7) 河杉忠昭，山県昌継，鳴上善久，岡本恭典，塩山昌彦：第 2 回生物膜法研究シンポジウム講演集 p. 57 (1987)
- 8) E. Kayawake, Y. Narukami, K. Tokushima, T. Ozaki, M. Yamagata : Proc ICOM '90 p. 1128 (1990)
- 9) E. Kayawake, Y. Narukami, M. Yamagata : *J. Ferment. & Bioeng* **71** (2) p. 122 (1991)
- 10) 山県昌継，鳴上善久，栢分英介，川西敏雄，松田恒男：第 27 回下水道研究発表会講演集 p. 299 (1990)
- 11) 栢分英介，山県昌継，鳴上善久，川西敏雄，堤行彦：第 41 回全国水道研究発表会講演集 p. 197 (1990)
- 12) 川西敏雄，横山繁樹，塩山昌彦，堤行彦：第 44 回全国水道研究発表会講演集 p.357 (1993)
- 13) T. Kawanishi, M. Ide, H. Akazawa, O. Tanaka : 4th Japan-U.S. Governmental Conference on Drinking Water Quality Management, Osaka, Japan p. 11-B-1(1994)

(受付 1995 年 7 月 5 日)