

[研究論文] **マイクロバブルによる多孔膜の洗浄**
 ——材料分析室利用研究成果、その XXVII(2)——

市村重俊¹・望月聡志¹・松本真和²

1 応用バイオ科学科

2 日本大学生産工学部

Influence of microbubble on membrane cleaning
 ——Research works accomplished by using materials analysis facilities: XXVII(2)——

Shigetoshi ICHIMURA¹, Satoshi MOCHIZUKI¹, Masakazu MATSUMOTO²

Abstract

Membrane filtration method has been used for various industries to remove solids and solutes from a liquid. However, the removed materials cause membrane fouling that decrease in membrane performances by pore plugging. Microbubble cleaning is expected to be a chemical free method for recovery of membrane performances. In this study, fouled membranes prepared by filtering activated sludge or yeast suspensions were used for microbubble cleaning experiments. The effects of fouling conditions and cleaning conditions on performance recovery were evaluated.

Keywords: membrane fouling, cleaning, microbubble

1. まえがき

多孔膜を利用したろ過法は、水処理等さまざまな分野で利用されている。しかし、溶質の膜表面への吸着や堆積によって膜の性能が低下するファウリングが起こる。一般に汚染膜（ファウリング膜）の洗浄には、逆流洗浄法や薬剤洗浄法が用いられているが、その効果は十分とは言えないことも多く、ファウリング抑制膜の開発や新たな洗浄技術が求められている。一方、マイクロバブル（MB）は、自己圧壊により発生するフリーラジカルや圧力波の効果のためケミカルフリーな洗浄法として期待されているが、ファウリング膜の洗浄に対する効果は低いとする報告例もある¹⁾。しかしながら、膜のファウリング状態はファウリング物質、膜素材および細孔構造等によって変化するため、MB の効果を明らかにするには、これらと洗浄条件に関するより詳細な検討が必要と考えられる。

本研究では、汚染状態を制御したファウリング膜を作製すること、さらにそれらを利用して洗浄条件が MB 洗浄による膜の性能回復に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1. 汚染膜の作製

汚染物質には活性汚泥とパン酵母（約 5 μm）を利用した。活性汚泥汚染膜は、活性汚泥を定流量ポンプで 2mL/min、10 分間の定速ろ過を行った後、膜を活性汚泥に浸漬した状態で 30℃、1 週間を目安に培養して作製した。膜には孔径 0.10、0.22、0.45 ミクロンのニトロセルロース膜（以下 NC 膜、Millipore 社製）を用いた。パン酵母汚染膜は、10g/L のパン酵母水溶液を 0.3MPa で 10 分間ろ過することで作製した。膜には孔径 0.45 ミクロンのナイロン膜（以下 Ny 膜、Millipore 社製）を用いた。

汚染前の膜性能は、純水を定圧ろ過して得られた透過流速 J_v 、 J_v をろ過圧力で除した求めた透過係数 L_p 、 L_p の逆数として求めた膜抵抗 R_m により評価した。汚染後の膜についても同様の方法で全抵抗 R_t を求めた。 R_t は一般に、膜抵抗 R_m 、ケーキ層抵抗 R_c 、閉塞抵抗 R_p の総和として表される。 R_c が支配的な場合、 R_c は R_t と R_m より算出できる。FE-SEM 観察による汚染状態の評価も試みた。

$$R_t = R_m + R_c + R_p \quad (1)$$

2.2. 洗浄実験

バブル発生装置にはシグマ社製 Σ PM-5, 気体には窒素ガスを使用した。バブルの直径は約 $30 \mu\text{m}$ である。洗浄実験は、汚染膜をセットしたフィルターホルダーに水槽に貯めたバブル水を供給する透過法、またはバブル水を汚染膜表面に並行に供給するクロスフロー法の二種類で行った。透過法では、洗浄時の透過流束を 0.4×10^{-4} および $1.4 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ とし、逆流洗浄（二次側から一次側）およびろ過洗浄（一次側から二次側）により透過方向が性能回復に及ぼす影響も検討した。バブル水の供給には定流量ポンプを利用し、洗浄時間は30分とした。洗浄効果は、汚染前、汚染後、洗浄後の純水透過流束から算出した回復率または膜抵抗の変化により評価した。

3. 実験結果と考察

3.1. 汚染膜の作製

NC膜を利用した活性汚泥汚染膜の作製結果を Fig. 1 に示す。孔径が大きいほど (R_t/R_0) が大きくなる傾向を示した。これはCA膜が非対称構造を持つため、孔径が大きな膜ほど閉塞抵抗 R_p が大きくなることに起因する。洗浄実験では、これらを利用してMBの洗浄効果に対する細孔構造の影響を検討した。

一方、Ny膜を利用したパン酵母汚染膜の作製では、(R_t/R_0) は $1.5 \sim 2.0$ となった。活性汚泥汚染膜に比べ (R_t/R_0) の値は小さいが、性状が変化しやすい活性汚泥に比べ、再現性良く作製することが可能であった。また、パン酵母はNy膜の孔径より十分大きいため、この汚染膜を利用した洗浄実験では、表面ケーキ層が支配的な汚染膜に対するMBの洗浄効果を検討した。

3.2. 洗浄実験

活性汚泥汚染膜を利用して透過法によりバブル水洗浄の効果を検討した結果を Fig. 2 に示す。孔径が小さいほど高い回復率が得られた。これは、膜の内部と外部の抵抗が孔径によって異なるため、膜表面のケーキ層に対してMBが有効なためと推測された。FE-SEMによる表面観察も行ったが、 R_p が大きい汚染のため洗浄前後の状態変化は確認できなかった。

パン酵母汚染膜に対するバブル水洗浄の効果を透過法により検討した結果を Fig. 3 に示す。ろ過洗浄ではいずれの透過流束においても負の回復率となり、特に流束が大きいものでは約-70%と抵抗が大きく増加した。同条件で純水のみを透過させた場合は抵抗の変化がなかった。一方、逆流洗浄ではプラスの回復率が得られたものの、純水のみで逆洗した場合と同程度の効果であった。これはMBが膜孔径よりも大きいためと考えられる。Ny膜表面のFE-SEM観察結果を Fig. 4 に示す。洗浄前 (b) には膜表面に確認できたパン酵母が、逆洗洗浄 (c) では少なくなったのに対し、

ろ過洗浄 (d) では酵母の形が崩れ細胞内容物が膜表面を覆っている様子が確認された。ろ過洗浄における負の回復率は、細胞内容物が細孔を閉塞することで透過抵抗が増加したためと推測された。そこで、膜透過をさせずに洗浄実験を行うため、市販のシャーレを改良し、バブル水を膜表面に並行に供給できるフィルターホルダーを作製し洗浄実験を行った。流量は約 100 ml/min とした。純水のみでの洗浄では15%程度の回復率であったが、MB水を利用することで30~40%程度の回復率となり、MBの有効性が確認できた。洗浄実験後の膜表面のFE-SEM写真を Fig. 5 に示す。膜の中央部には酵母が少ないのに対し、MB水の出口付近にあたる膜の周辺箇所には Fig. 4 (d) と同様の汚染状態が確認された。以上の結果から、MBが膜表面の汚染物質の除去に有効であること、より高い回復率の実現にはMB水の均一な供給が必要となることが示唆された。

4. まとめ

活性汚泥およびパン酵母を利用することで汚染状態を制御したファウリング膜の作製を試みた。非対称構造を持つニトロセルロース膜では、孔径の大きな膜ほど抵抗が大きな汚染膜となった。均一な孔径のナイロン膜では、パン酵母により表面ケーキ層が支配的な汚染膜を作製した。

さらに、これらを利用してマイクロバブルの洗浄効果を検討した。活性汚泥汚染膜では、膜表面の汚れに対してマイクロバブルの洗浄効果が確認できた。パン酵母汚染膜では、洗浄条件が膜の性能回復に影響することを透過法により明らかにした。また、マイクロバブル水の流動状態を変化させたクロスフロー法により、マイクロバブルが汚染膜の洗浄に有効であることを確認した。

参考文献

- [1] A. Agarwal, W. J. Ng, Y. Liu: Cleaning of biologically fouled membranes with microbubbles, Biofouling, 29, 69, (2013)

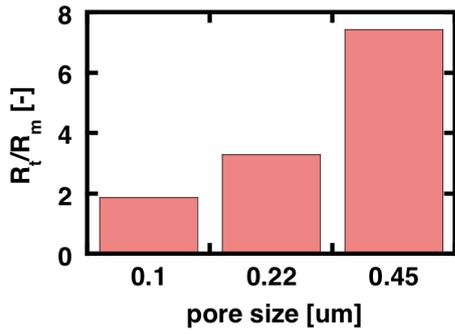


Fig. 1 Effect of pore size on R_f/R_m for NC membranes fouled by activated sludge

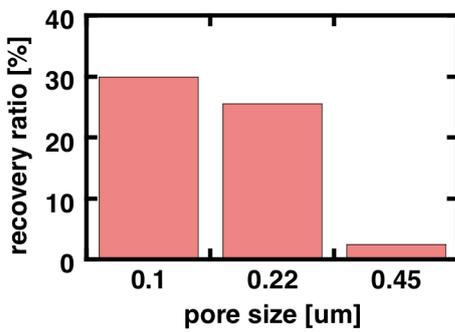


Fig. 2 Effect of pore size on recovery ratio for NC membranes fouled by activated sludge

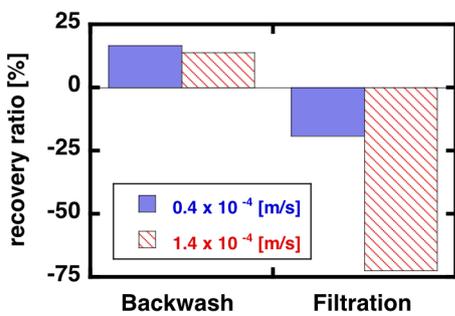


Fig. 3 Effect of cleaning conditions on recovery ratio for Ny membranes fouled by yeast

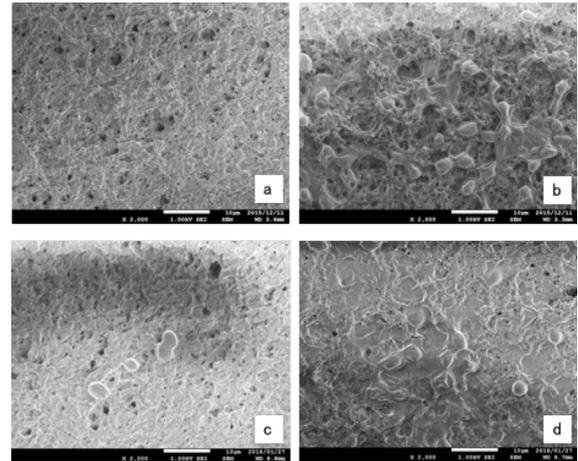


Fig. 4 FE-SEM images of surface of Ny membranes: (a) clean, (b) fouled, (c) after backwash cleaning, (d) after filtration cleaning

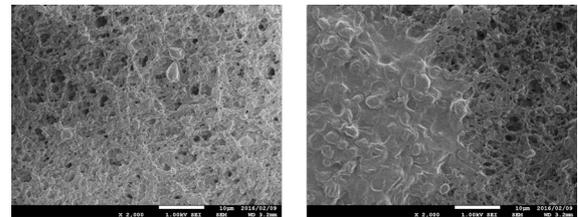


Fig. 5 FE-SEM images of surface of Ny membranes fouled by yeast after cross-flow cleaning
left side: center of membrane, right side: edge of membrane