

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5163152号
(P5163152)

(45) 発行日 平成25年3月13日(2013.3.13)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.	F 1
CO2F 3/12 (2006.01)	CO2F 3/12 S
CO2F 1/44 (2006.01)	CO2F 3/12 D
BO1D 21/01 (2006.01)	CO2F 1/44 F
	BO1D 21/01 105

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-17273 (P2008-17273)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成20年1月29日(2008.1.29)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2008-229613 (P2008-229613A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成20年10月2日(2008.10.2)	(72) 発明者	伊藤 世人
審査請求日	平成23年1月25日(2011.1.25)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
(31) 優先権主張番号	特願2007-42046 (P2007-42046)		式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平成19年2月22日(2007.2.22)	(72) 発明者	岡部 淳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	大竹 要生
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社滋賀事業場内
		審査官	三崎 仁
(出願人による申告) 平成19年度新エネルギー・産業技術総合開発機構、「微生物機能を活用した環境調和型製造基盤技術開発／微生物機能を活用した高度製造基盤技術開発」に係る委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃水処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

膜分離活性汚泥法による廃水処理方法において、膜がアニオン性樹脂を含み、活性汚泥にカチオン性高分子凝集剤を添加することを特徴とする廃水処理方法。

【請求項2】

アニオン性樹脂が、エチレン不飽和カルボン酸樹脂、エチレン不飽和スルホン酸樹脂およびエチレン不飽和ホスホン酸樹脂からなる群から選ばれる1以上の樹脂である、請求項1に記載の廃水処理方法。

【請求項3】

膜が、ポリフッ化ビニリデンホモポリマー、および、メタクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体からなることを特徴とする、請求項1に記載の廃水処理方法。

【請求項4】

カチオン性高分子凝集剤が、(メタ)アクリル酸エステル系高分子凝集剤である、請求項1～3のいずれかに記載の廃水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は膜分離活性汚泥法による廃水処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

近年、処理水質の向上、水の再利用のし易さ、余剰汚泥発生量の低減などの観点から、都市下水や食品、化学、電気電子などの事業場で発生する有機性廃水の処理法として膜分離活性汚泥法が注目されている。ここで、活性汚泥の固液分離用の膜としては、精密ろ過膜、限界ろ過膜が主に用いられ、平膜、中空糸膜あるいは管状膜の形で使用されている。

【0003】

ここで、活性汚泥は、高分子多糖類やタンパク質などから構成される有機ゲル状物質を多く含むため、活性汚泥を膜でろ過する場合は、膜の目詰まり、膜表面への汚れの付着、あるいは、膜間に汚泥が堆積・保持される等の理由で性能低下が生じ易い。これを防止する目的で、膜分離装置の下方に散気装置を設け粗大気泡を散気しながらろ過を行う方法（特許文献1）や、膜透過液を用いて逆洗する方法（特許文献2）など、膜面洗浄を行いながら運転を効率的に行う方法が提案され、広く採用されている。

10

【0004】

しかるに、廃水处理の場合、処理条件は一定ではなく、廃水の水質、水量、水温などの変動がある。また、負荷変動が大きい場合など条件によっては活性汚泥のろ過性が悪化することがある。このような、水量の一時的な増加や、活性汚泥のろ過性が悪化した場合には、前述の物理的な膜面洗浄法だけを用いても、比較的短時間の運転で差圧が増加しやすく、頻繁な薬洗が必要になるなどの事態に至り、装置効率の高い運転を行うことが困難となる。このような場面に適用可能な有効な技術として、活性汚泥に凝集剤を添加し、ろ過性を改善する方法（特許文献3）が提案され、低水温時に活性汚泥のろ過性が悪化する場合や、降雨後のピークフロー対策等で利用されている。

20

【特許文献1】：特開2001-212587号公報

【特許文献2】：特開平8-243577号公報

【特許文献3】：特開2007-727号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

活性汚泥に凝集剤を添加する方法は、非常に有効な技術ではあるが、様々な制約があり、凝集剤を添加しても短時間で膜の差圧が上昇し、性能低下を阻止できない場合がある。また、凝集剤の添加は、廃水处理コストの増加に直結するため、凝集剤添加の効果がより発揮される技術が望まれている。

30

【0006】

本発明は、凝集剤の適用効果を最大限発揮させる方法を提供することにある。すなわち、同量の凝集剤で膜の差圧をより長時間連続的に安定に維持可能にし、膜性能低下のリスクが少ない技術を提供することにある。膜性能低下のリスクが同程度であることを許容できる場合は、凝集剤添加量を低減可能な技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、膜分離活性汚泥法による廃水处理方法において、膜がアニオン性であり、活性汚泥にカチオン性高分子凝集剤を添加することを特徴とする廃水处理方法である。

【0008】

40

膜分離活性汚泥法による廃水处理方法とは異なるが、アニオン性の架橋芳香族ポリアミド逆浸透膜にカチオン系凝集剤を添加した場合に膜がケミカルファウリングを起こすことが知られており、アニオン性の膜を使用した膜分離活性汚泥法の活性汚泥にカチオン性高分子凝集剤を添加することは、同様の弊害を生じることが想定される。よって、膜分離活性汚泥法による廃水处理方法において、アニオン性膜を用いることや、カチオン性高分子凝集剤を添加することは、それぞれ公知であるが、これらの技術を結合させることが試みられることはなかった。

【0009】

しかし発明者らは、膜分離活性汚泥法による廃水处理方法において、膜がアニオン性であり、活性汚泥にカチオン性高分子凝集剤を添加しても、上記の弊害を生じさせることな

50

く、さらに、膜性能低下のリスクが少なく、凝集剤の適用効果を最大限発揮させることを見出した。

【0010】

膜分離活性汚泥法による廃水処理方法において、膜として、疎水性、中性親水性やカチオン性の膜ではなく、アニオン性の膜を使用する場合において、カチオン性高分子凝集剤を用いることでろ過性能が向上する機構は以下の理由によると考えられる（図5）。すなわち、マイナス荷電を帯びている活性汚泥のフロックが、カチオン性高分子凝集剤の添加でサイズが増加する際、凝集剤と結合した部分のマイナス荷電は中和されるが、依然として凝集剤が結合していないマイナス領域が存在し、フロッカー塊りとしてのマイナスの荷電量が大幅に増加する。それに伴い、膜のアニオン基とのフロックの間での働くクーロン斥力も大幅に増加するため、カチオン性凝集剤で凝集したフロックは、アニオン膜に対して凝集前の状態より顕著に付着しにくくなり、ろ過抵抗が低い、すなわち、フラックスが高い条件での運転が可能となる（図5）。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明により、カチオン性高分子凝集剤の適用効果を最大限発揮させることが可能になる。すなわち、同量の凝集剤で膜の差圧をより長時間連続的に安定に維持することが可能となり、膜性能低下のリスクがより少ない運転が可能となる。また、運転リスクが同程度であることを許容できる場合は、カチオン性高分子凝集剤使用量の低減が可能になり、コスト低減につながる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の処理方法により処理される廃水としては、都市下水、生活排水や、化学工場、食品工場などから排出される有機物に富んだ有機性廃水に対して好適に用いることができる。図1に、本発明の廃水処理方法を採用した装置概念図の一例を示す。

【0013】

図1に示す処理装置は、活性汚泥を収容し生物処理を行う曝気槽1と、その曝気槽1に廃水を供給する原液供給ポンプ4と、生物処理された処理液を固液分離する膜分離装置2と、固液分離の際に分離液を吸引する吸引ポンプ3と、余剰汚泥を引き抜く汚泥引き抜きポンプ7、カチオン性高分子凝集剤供給ライン8とを備えている。膜分離装置2は、曝気槽1内の液に浸漬されており、その膜分離装置2の下方には、酸素を供給し、好気処理を進行させるとともに、膜面の洗浄を行うブロワー6に接続された散気装置5が設けられている。膜分離装置2が収容された曝気槽1以外に、別の生物処理槽、例えば、嫌気槽、無酸素槽、好気処理槽などを独立に設けていても良い。

30

【0014】

ここで、筆者らは、膜分離装置2で使用する膜として、アニオン性膜を用いると、高分子カチオン凝集剤添加時のろ過運転が効率化することを見出した。

【0015】

本発明におけるアニオン性膜とは、アニオン性樹脂を含む膜である。アニオン性樹脂とは特に限定しないが、エチレン不飽和カルボン酸樹脂やエチレン不飽和スルホン酸樹脂、エチレン不飽和ホスホン酸樹脂があげられる。

40

【0016】

ここで、膜内におけるアニオン性樹脂の含有量が高いほど細胞浮遊液に対し目詰まりを抑制できると考えられるが、高すぎる場合にはアニオン性樹脂が水中へ溶出し膜の耐久性および除去性能が低下する。下限についてはアニオン性樹脂の種類にもよるが、アニオン性樹脂が膜中に1重量%以上、好ましくは1.5重量%以上含まれていることで本発明の性能を発現することができる。アニオン性樹脂の含有量とは、製膜後の膜中アニオン性樹脂成分の含有量を仕込み組成から計算したものであり、製膜時に溶出する溶媒、界面活性剤、その他溶媒等は製膜後の膜に含まないものとする。

【0017】

50

エチレン不飽和カルボン酸樹脂としては、例えばアクリル酸樹脂、メタクリル酸樹脂、クロトン酸樹脂、 α -メチルクロトン酸樹脂、ヘキセン酸樹脂、イタコン酸樹脂等が挙げられる。エチレン不飽和スルホン酸樹脂としては、例えばスチレンスルホン酸樹脂、アクリルスルホン酸樹脂、メタアクリルスルホン酸樹脂、ビニルスルホン酸樹脂、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸樹脂等が挙げられる。エチレン不飽和ホスホン酸樹脂としては、例えばビニルホスホン酸樹脂およびビニルフェニルホスホン酸樹脂等が挙げられる。本発明の多孔質膜は、平膜であっても中空糸膜であっても良い。

【0018】

膜の平均細孔径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満が好ましい。平均孔径は、小さすぎると、膜自体のろ過抵抗が高くなり、透水性が損なわれるため、好ましくない。また、他方、孔径が大きすぎると活性汚泥を完全に分離することができなくなり、透過液の水質が悪化するため、好ましくない。

10

【0019】

本発明で用いるカチオン性高分子凝集剤は、特に限定されるものではなく、メーカーからカチオン性高分子凝集剤として市販されているものの中から、任意に、あるいは、予備試験などを行い、ジャーテストなどによりフロック形成能に優れたものを選択し、用いればよい。代表的なカチオン性高分子凝集剤としては、(メタ)アクリル酸エステル系高分子凝集剤を挙げることができる。

【0020】

カチオン性高分子凝集剤は、廃水の水量ではなく、活性汚泥の固形分重量を元に添加量を決定する。添加量は、活性汚泥の性状にもよるが、初回の添加時は、曝気槽の全固形分の100重量部に対して、 $0.05\sim 2$ 重量部となる量を添加することが好ましいが、 0.05 重量部未満では、活性汚泥の凝集によるフロック形成が不十分であり、本発明の効果を発揮しきれない。他方、2重量部以上添加しても、活性汚泥の凝集力にあまり効果はなく、カチオン性高分子凝集剤の使用コストが高つくので好ましくなく、また、過剰なカチオン性高分子凝集剤がアニオン膜を直接汚染させる可能性があり、好ましくない。現場の活性汚泥に合ったカチオン性高分子凝集剤の最適な添加量は、ろ過テストやろ液の有機物濃度や濁度などの指標を元に定期的に把握しておくことが好ましい。例えば、一定液量(例えば 50 ml)の活性汚泥をろ紙を用いてろ過し、一定時間後(例えば5分後)のろ過液量が最大になるときのカチオン性高分子凝集剤添加量がX重量部である場合、 $0.05X\sim 1.5X$ 重量部を好適な添加量の目安として挙げることができる。

20

30

【0021】

活性汚泥を余剰汚泥として曝気槽から排出した際には、次の汚泥排出までに増加する活性汚泥の固形分量を算出し、活性汚泥の固形分量100重量部に対して好適な量のカチオン性高分子凝集剤を添加すればよい。汚泥滞留時間の長い系では、カチオン性高分子凝集剤の中に分解を受けると考えられるものもある。この場合は、活性汚泥の増加分に対して必要な量の他に、添加時点における曝気槽の全固形分の重量部に対して、前回加えられた凝集剤の分解分を考慮し、その分を補充する量をたし合わせた量を添加することが好ましい。

【実施例】

40

【0022】

以下実施例をもって本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例1

本実施例におけるろ過性は、以下のように測定した。評価したい膜を装着し、試料を充填した攪拌式セル(ミリポア(株)製Amicon(登録商標)8010、有効膜面積 4.1 cm^2)を窒素ガスで加圧し、膜から透過する単位時間ごとの透過水の液量を電子天秤により秤量した。(Chia-Chi Ho, A. L. Zydney, Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 232 P389)。電子天秤はコンピューターと接続し、重量の経時変化から膜表面積

50

あたりの透水量であるフラックスを算出した。膜表面は攪拌式セル付属のマグネチックスターラーの回転により膜面流束を与え、攪拌式セルの攪拌速度は1,000rpmに調節し、室温、評価圧力は1kPaとした。活性汚泥は、膜分離活性汚泥法の曝気槽より採取し、MLSS濃度は、約15,000ppmであった。

【0023】

カチオン性高分子凝集剤としては、サンフロック（登録商標）C-109P（三洋化成工業（株））を用いた。

【0024】

アニオン膜は以下の様に作成した。

【0025】

ポリフッ化ビニリデンホモポリマー（PVDF、重量平均分子量35.8万）、アニオン性樹脂としてメタクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体（P(MMA-MAA)、重合平均分子量2.2万、共重合モル比7:3）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF、三菱レーヨン（株）製）、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン（T-60V、三洋化成工業（株）製）、エチレングリコール（EG、和光純薬（株）製）を用い、PVDF16%、P(MMA-MAA)1%、DMF71%、T-60V8%、EG4%の組成で100℃の温度下に十分に攪拌し混合溶解し、製膜原液を調製した。

【0026】

次に、上記製膜原液を40℃に冷却し、密度が0.48g/cm³、厚みが220μmのポリエステル繊維製不織布に塗布し、直ちに25℃の水凝固浴中に5分間浸漬して、多孔質樹脂層が形成された多孔質基材を得た。

【0027】

この多孔質基材を、95℃の熱水に2分間浸漬してDMFを洗い出し、多孔質膜を得た。上記分離膜について、純水透過係数は $54 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ 、平均細孔径は0.08μmであった。

【0028】

比較用のアニオン性樹脂を含まない膜は、上記アニオン膜の作成において、P(MMA-MAA)を添加せずにPVDFを17.0重量%に変更した以外は同様にし、得た。純水透過係数は $44 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ 、平均細孔径は0.08μmであった。

【0029】

本発明に基づいて、MLSS濃度15,000ppmの活性汚泥にサンフロック（登録商標）C-109Pを150ppm相当添加した液約10mlをアニオン膜を装着した攪拌式セルに仕込み、加圧したときのフラックスの変化を図2の（21）に示す。

【0030】

比較例1

MLSS濃度15,000ppmの活性汚泥にサンフロック（登録商標）C-109Pを150ppm相当添加した液約10mlを比較用に作成したアニオン性モノマーを含まない膜を装着した攪拌式セルに仕込み、加圧したときのフラックスの変化を図2の（22）に示す。

【0031】

比較例2

MLSS濃度15,000ppmの活性汚泥を液約10ml、アニオン膜を装着した攪拌式セルに仕込み、加圧したときのフラックスの変化を図2の（23）に示す。

【0032】

比較例3

MLSS濃度15,000ppmの活性汚泥を液約10ml、比較用に作成したアニオン性モノマーを含まない膜を装着した攪拌式セルに仕込み、加圧したときのフラックスの変化を図2の（24）に示す。

【0033】

上記実験結果から、アニオン膜を使用しない場合（比較例１）、あるいは、カチオン性高分子凝集剤を添加しない場合（比較例２）、アニオン膜を使用せずカチオン性高分子凝集剤も添加しない場合（比較例３）と比較して、本発明で、最もフラックスを高くすることができることがわかる。フラックス一定で運転した場合は、最も、膜の差圧が低い条件、すなわち、安定に運転可能であるといえる。

実施例 2

BOD除去型の産業廃水として酢酸系合成廃水を調製し、TOD容積負荷 1 g/L/日、水滞留時間 6～24 時間の条件下で運転している液容積 26 L のラボ用メンブレンバイオリアクター（MBR）装置を用いて試験を行った。膜は、実施例 1 記載のアニオン膜、比較用 PVD F 膜を用いた。これらの膜を用いて、大きさ 14 cm 四方のミニエレメントを製作し、アニオン膜、比較膜を交互に 3 枚ずつ 8 mm の間隔を空けてモジュールに収容し、ろ過に使用した。膜モジュールは散気管の上部、水深方向の中央に配置した。3 つのアニオン膜、3 つの比較膜の集水チューブは一つにまとめてポンプで吸引ろ過し、3 エレメント単位での吸引圧を測定した。高分子凝集剤としては、サンフロック（登録商標）C-109 P を用いた。MBR は、汚泥濃度約 30,000 ppm、TOC 除去率 95% 以上で安定に運転している状況下にあった。

【0034】

サンフロック（登録商標）C-109 P を汚泥乾燥重量の 1% 相当添加し、45 分おきにフラックスを 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6 m/d と段階的に上げたときのアニオン膜の吸引圧の結果を図 3 の（31）に、比較膜の吸引圧の結果を図 3 の（32）にそれぞれ示す。アニオン膜の方が差圧が低く推移し、より高フラックスでの運転に対応可能であることが分かる。なお、透過水影響は実測し所定の流量でていることは確認した。

実施例 3

実施例 2 と同様の方法で、フラックスを 45 分ごとに 0.05 ずつ段階的に上げた時の最終吸引圧を測定し、フラックスと吸引圧の関係をプロットし、関係が線形から外れるフラックスであるクリティカルフラックスを評価した結果を、表 1 に示す。膜には、実施例 1 記載のアニオン膜、PVD F 膜（比較膜 1）以外に公称孔径 0.4 μm の塩素化ポリエチレン製膜を用いた（比較膜 2）。表から、本発明により、カチオン性高分子凝集剤の適用効果を最大限発揮させることが可能になる。すなわち、アニオン膜を使用することによって同量の凝集剤で膜の差圧をより安定に維持することが可能となり、膜性能低下のリスクがより少ない運転が可能となる。また、運転リスクが同程度であることを許容できる場合は、カチオン性高分子凝集剤使用量の低減が可能になり、コスト低減につながる事が分かる。

【0035】

【表 1】

表 1

凝集剤添加量 (汚泥乾燥重量%)	クリティカルフラックス(m/d)		
	比較膜 1	比較膜 2	アニオン膜
0.05	0.40	0.40	0.68
0.5	0.63	0.60	0.83

【0036】

実施例 4

実施例 2 の評価系を用いて、汚泥濃度約 30,000 ppm、粘度 130 mPa・s の状態の MBR でフラックスを 0.8 m/d（ろ過時 1 m/d、8 分運転、2 分休憩の間欠運転）を実施したときの差圧の推移を比較した結果を図 4 に示す。アニオン膜の吸引圧の

推移を（４１）に、比較膜の吸引圧の推移を（４２）に示す。図から、運転初期に比べて差圧上昇が加速する限界の時間は、アニオン膜で２倍程度向上することが分かり、一時的な処理水量増加などに、より余裕をもって対応できることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【００３７】

【図１】本発明に係わる膜分離活性汚泥法の一例を示す概念図である。

【図２】実施例、比較例におけるフラックスの経時変化を示すグラフである。

【図３】実施例、比較例における吸引圧の経時変化を示すグラフである。

【図４】実施例、比較例における吸引圧の経時変化を示すグラフである。

【図５】本発明の掘り所となる原理の推定メカニズムを示す模式図である。

10

【符号の説明】

【００３８】

１：曝気槽

２：膜分離装置

３：吸引ポンプ

４：原液供給ポンプ

５：散気装置

６：ブロワー

７：汚泥引き抜きポンプ

８：カチオン性高分子凝集剤供給ライン

９：有機性廃液

20

１０：清澄液（処理水）

１１：余剰汚泥

１２：フロック

１３：凝集剤で会合したフロック

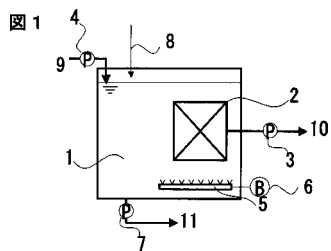
１４：マイナス荷電領域

１５：カチオン性高分子凝集剤

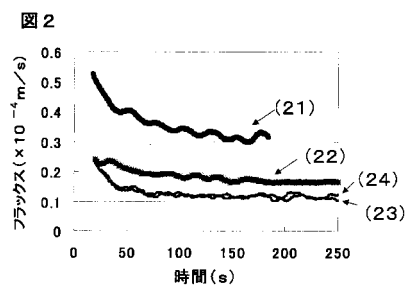
１６：クーロン力（斥力）

１７：アニオン膜

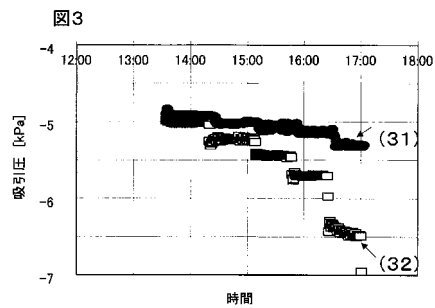
【図 1】



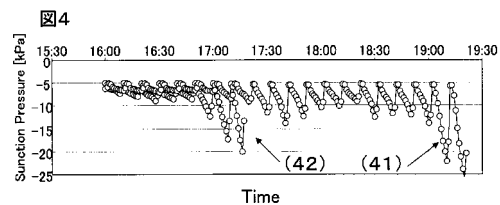
【図 2】



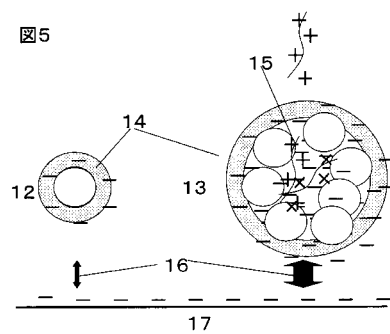
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-332483 (JP, A)
特開平08-010593 (JP, A)
特開2007-000723 (JP, A)
特開2006-272138 (JP, A)
特開2008-229612 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C02F3/00-3/34
B01D21/00-21/34
B01D61/00-71/82
C02F1/44