

「持続可能な水利用を実現する革新的な技術とシステム」
平成 21 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

中尾 真一

工学院大学 工学部 環境エネルギー化学科・教授

研究課題「地域水資源利用システムを構築するための Integrated Intelligent Satellite System(IISS)の適用」

§1. 研究実施体制

(1)「工学院大学」グループ

- ① 研究代表者: 中尾 真一 (工学院大学工学部 教授) (研究代表者)
- ② 研究項目
 - ・NF/RO 膜ファウリング防止技術の検討
 - ・電場利用型 MBR 膜洗浄技術の検討

(2)「㈱日立プラントテクノロジー」グループ

- ① 主たる共同研究者: 大熊 那夫紀 (㈱日立プラントテクノロジー 副事業部長)
- ② 研究項目
 - ・MBR+NF/RO システムの要素検討
 - ・簡易 DNA チップを用いた細菌およびウイルスの評価
 - ・無線を用いた遠隔監視技術
 - ・本システムに適した自然エネルギーおよび蓄電技術の選定

(3)「東京大学」グループ

- ① 主たる共同研究者: 船津 公人 (東京大学 教授)
- ② 研究項目
 - ・膜運転支援モデルの構築

(4)「㈱日立製作所」グループ

- ① 主たる共同研究者: 圓佛 伊智朗 (㈱日立製作所 主管研究員)

② 研究項目

- ・高機能化検討
- ・培養細胞を用いた処理水の安全性評価
- ・水運用最適化システムの検討

(5)「東北大学」グループ

① 主たる共同研究者:高羽 洋充 (東北大学 准教授)

② 研究項目

- ・計算化学手法によるファウリング防止膜の素材ポリマーおよび表面構造解析

(6)「四川大学」グループ

① 主たる共同研究者:陳 文清(建築及環境学院、教授)

② 研究項目

- ・MBR+NF/RO システムの運転管理技術の開発および中国における IISS の適用性調査

§ 2. 研究実施内容

A. MBR+NF/RO システムの検討

①NF/RO 膜ファウリング防止技術の検討(工学院大)

H24 年度は、市販 UF 膜に対し zwitterionic であるカルボキシメチルベタイン(CMB)と n-ブチルメタクリレート(BMA)の共重合ポリマーをダイナミック膜法により表面修飾し、これを用いて汚泥混合液(MLSS 濃度 8000-9000mg/L)のろ過試験を行い、ダイナミック膜によりファウリングを低減できることを明らかにした。また主要なファウリング抵抗は、汚泥そのものの付着ではなく、高分子成分である可能性が強く示唆される結果を得た。また CMB と BMA の共重合ポリマーを NF/RO 膜に対しダイナミック膜法で表面改質する実験条件を検討し、さらに BSA (アルブミン)やアルギン酸といったファウラントに対し低ファウリング性を発現することを明らかにした。さらに polyCMBのみを膜面に修飾するため、プラズマグラフト重合法による MF への表面改質に成功し、BSA に対し優れた低ファウリング性を発現することを明らかにした。またプラズマグラフト重合法により poly(2-methoxyethylacrylate)で表面改質を行った MF 膜の低ファウリング性試験を行い、BSA に対し優れた低ファウリング性を発現することを明らかにした^{A-1)}。

②計算化学手法によるファウリング防止膜の素材ポリマーおよび表面構造設計(東北大)

H24 年度は、前年度までに実施した種々のファウラントを対象とする耐ファウリング性の理論計測結果を整理し^{A-2,3,4)}、さらに糖と CMB の自由エネルギー相互作用を追加計算した。その結果、糖(アルギン酸)と CMB との相互作用はほぼ斥力のみであることがわかり、CMB は糖に対してもファウリング耐性が高いことが明らかとなった。また、CMB の特異的な耐ファウリング性を理解するために、CMB ポリマー鎖周囲の水分子の水素結合状態について分子シミュレーションによる検討を行った^{A-5)}。その結果、CMB のカルボキシル基の周囲に強い水素結合が形成されていることが

判明した。この結果は、工学院大学グループでの解析にフィードバックされた。また、候補材と膜表面の親和性検証については、ポリビニルフッ化ビニリデン(PVDF)について検討を行った。また、③実験結果に基づく計算方法のチューニングとして、ファウラントの種類ごとに耐ファウリング性を理論評価できるシミュレーション方法を開発した。BSA やミオグロビンなどのタンパク質に対する、CMB や(ポリ 2-メトキシエチルアクリレート) (PMEA)などの候補剤の耐ファウリング性を数値化することに成功した。

③MBR+NF/RO システムの要素検討(日立プラントテクノロジー)

平成 23 年度に続き、MBR+NF/RO システムパイロット装置(MBR:10 m³/d×2 系列、RO 透過水量:1.35 m³/d×2 系列、設置場所:日立市)の連続試験運転において、活性汚泥浮遊物質(Mixed Liquor Suspended Solids ; MLSS)濃度が 15000mg/L 程度での高濃度条件において、再現性確認実験運転を行い、同高濃度条件での運転が可能であり、余剰汚泥発生率を従来比で 30%削減可能であることを確認した。また、高濃度 MLSS 条件で得られる MBR 処理水から RO 膜装置で 50%の回収率を得ようとする場合、ろ過抵抗が約 1.4 倍に上昇する傾向を確認した。これにより、濃縮度とファウリングの程度についての相関を得、運転条件の設計指針を得ることができた。

④高機能化検討(日立製作所)

MBR+NF/RO システムパイロット装置用のオゾンマイクロバブル利用パイロット装置(処理流量:10 m³/d)を用いて、RO 濃縮水と MBR 余剰汚泥の処理性能を実験的に評価した。その結果、実用化を想定する中国での放流水一級 B 水質基準(生物化学的酸素要求量(Biological Oxygen Demand ; BOD)、化学的酸素要求量(Chemical Oxygen Demand ; COD)、固形浮遊物(Suspended Solid ; SS)、色度)を満足させる処理条件において、最大 75%の汚泥可溶化率(=余剰汚泥削減率)を達成できる見通しを得た。

また、上記パイロット装置で得られた知見と評価に基づいて、海外実証設備を製作した。IISS 実証試験設備への組み込みを完了させ、運転を開始した。

B. MBR 膜洗浄技術の検討

①電場利用型膜洗浄技術の検討(工学院大)

H23 年度までは電場洗浄試験は 2 時間までの実施に留まっていたため、要素試験装置を改良し、12 時間の電場洗浄試験を実施可能とした。この装置を用い、MLSS8500mg/L 程度の汚泥混合液に対し、1 分間隔で電場の on-off を繰り返す試験を行い、安定して間欠電場洗浄を実施できることを示した。また MBR ベンチスケール装置(0.75m³/d、設置場所:東京都八王子市北野下水処理場)を用いて、電場洗浄試験を行った。試験膜面積を 0.012m²/assembly から 0.089m²/assembly へと大型化することができた。本 MBR ベンチスケール装置は MLSS 12000 ~14000mg/L で運転しているが、この範囲の MLSS の汚泥混合液に対しても間欠電場洗浄が可能であることを明らかにした。

C. 処理水の安全性評価

①簡易 DNA チップを用いた細菌およびウイルスの評価(日立プラントテクノロジー)

反応プロトコール構築において、増幅と固相化を同時に行い、反応時間を短縮し2時間以内で陽性または陰性の検査が完了する結果を得た。これにより、従来のPCRと電気泳動による方法に対して、測定時間を目標の3時間以内とし、2時間で検出可能とした。

②培養細胞を用いた処理水の安全性評価(日立製作所)

長期継代培養試験法を用いて、MBR+NF/RO システムパイロット装置(日立市)におけるMBR および RO 処理水を評価した結果、明らかな有害性は認められなかった。また継続的な処理水質モニタリングを目的に、週一回のサンプリングによる長期継代培養試験手順を作成した。

D. 運転支援技術の確立

①無線を用いた遠隔監視技術(日立プラントテクノロジー)

無線技術との併用により、クラウドサーバー上の Virtual Machine において、MBR+NF/RO システムパイロット装置(日立市)の連続運転において、ろ過圧力のほか、リアルタイムで計測が可能な水質項目について遠隔監視を行い、運用に問題の無いことを確認した。

②運転支援モデルの構築(東大)

まず、H23 年度に構築された膜差圧を長期的に予測するモデル^{D-1,2,3)}について、いくつかの MBR データを用いて予測精度の検証を行った。そして長期的な予測精度の向上を目的として、MBR パラメータの時間遅れの影響を考慮したモデル構築を試みた。モデル構築手法は H23 年度と同様の partial least squares (PLS)法である。各 MBR パラメータに対して時間を遅らせた変数を入力変数に追加することで膜差圧の長期予測性能が向上することを確認した。さらに、膜差圧予測において重要な MBR パラメータである MLSS 濃度を推定するモデルの構築を行った。実際の MBR 運転データを用いて、MLSS 濃度と膜差圧や処理流量などの運転パラメータおよび粘度や溶存酸素濃度などの水質パラメータとの間で回帰モデルを構築したところ、予測精度の良いモデル構築が達成され、MLSS の推定に重要と考えられるパラメータの選出に成功した。

③水運用最適化システムの検討(日立製作所)

下水道未整備地域における下水再生処理水の有効活用を目的に、水需要モデル及びコスト、CO₂、水質を評価指標とした水運用計画モデルを実装した水処理システム運用計画最適化ツールのプロトタイプを作成した。また、本プロトタイプを用いて、IISS 導入地域を対象とした試算を実施して機能確認を行った。

E. 自然エネルギーの活用及び蓄電技術との統合化

①本システムに適した自然エネルギーおよび蓄電技術の選定(日立プラントテクノロジー)

太陽光および風力について、実証先の中国において入手可能な蓄電技術については引き続き調査を実施中である。

F. IISS の構築及び実証

①IISS の構築(工学院大、日立プラントテクノロジー、日立製作所、東大、東北大)

H23 年度製作と動作機能確認を完了した IISS 実証試験設備 (MBR+NF/RO システム: 10 m³/d×2 系列、設置場所: 中国・成都市) の四川大構内での処理試験運転を開始した。現在、運転を安定化させ、処理運転データを取得中である。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

(欧文)

A-1. Akamatsu, K., Furue, T., Han, F., Nakao, S. (2013) Plasma graft polymerization to develop low-fouling membranes grafted with poly(2-methoxyethylacrylate), *Sep. Purif. Technol.*, 102, 157-162 (DOI: 10.1016/j.seppur.2012.10.013)

A-2. Nagumo, R., Akamatsu, K., Miura, R., Suzuki, A., Tsuboi, H., Hatakeyama, N., Takaba, H., and Miyamoto, A. “Assessment of the Antifouling Properties of Polyzwitterions from Free Energy Calculations by Molecular Dynamics Simulations”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, pp.4458-4462, 2012, (DOI: 10.1021/ie2029305)

A-3. Nagumo, R., Akamatsu, K., Miura, R., Suzuki, A., Hatakeyama, N., Takaba, H., and Miyamoto, A. “A Theoretical Design of Surface Modifiers for Suppression of Membrane Fouling: Potential of Poly(2-methoxyethylacrylate)”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 45, pp.568-570, 2012

A-4. Nagumo, R., Akamatsu, K., Miura, R., Suzuki, A., Hatakeyama, N., Takaba, H., and Miyamoto, A. “Computational Chemistry Study on the Microscopic Interactions between Biomolecules and Hydrophilic Polymeric Materials”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, accepted.

A-5. Nagumo, R., Akamatsu, K., Miura, R., Suzuki, A., Tsuboi, R., Hatakeyama, N., Takaba, H., and Miyamoto, A. “Molecular dynamics simulations for microscopic behavior of water molecules in the vicinity of zwitterionic self-assembled monolayers”, *Polymer Journal*, vol. 44, pp.1149-1153, 2012 (DOI: 10.1038/pj.2012.72)

D-1. Kaneko, H., and Funatsu, K. “Visualization of Models Predicting Transmembrane Pressure Jump for Membrane Bioreactor”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, No. 28, pp.9679-9686, 2012 (DOI: 10.1021/ie300727t)

D-2. Kaneko, H., Funatsu, K. “Physical and Statistical Model for Predicting a Transmembrane Pressure Jump for a Membrane Bioreactor”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 121, pp. 66-74, 2013 (DOI:

10.1016/j.chemolab.2012.11.013)

(和文)

D-3. 成 敬模、金子 弘昌、船津 公人、Membrane bioreactor における長期的膜差圧予測モデルの構築, Journal of Computer Aided Chemistry, vol. 13, 10-19, 2013 (DOI: 10.2751/jcac.13.10)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 1 件、海外 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件、海外 0 件)