

# 下排水処理システムにおける 省エネ化・創エネ化に貢献する膜分離技術

工学院大学 先進工学部 環境化学科  
赤松 憲樹

E-mail : akamatsu@cc.kogakuin.ac.jp

<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwb1051/index.html>

# 研究室紹介(所在地:東京都八王子市)

## 構成員 (2022年3月29日現在)

教授:赤松憲樹, 特任教授:WANG, Xiao-lin

大学院生 9名, 卒論生 11名, 研究生 1名, 客員研究員 1名, 事務補佐員 1名

## 研究内容

- 1) 水素分離シリカ膜の開発と, これを用いた膜反応器の開発
- 2) 水処理用新規低ファウリング膜の開発と, 省エネ型水処理プロセスの開発
- 3) マイクロフルイディクスを利用した省エネ型CO<sub>2</sub>吸収分離用カプセルの開発
- 4) 膜分離技術の新しい工学的利用法の探求



# 本日の内容

1. ファウリングの理解とファウリング防止
2. エクストラクター型膜反応器によるバイオガスからの水素製造
3. まとめ

# ファウリング

例) Membrane BioReactor (MBR)



# ファウリング現象は複雑

原水

×

膜

×

操作条件

溶解成分・懸濁物質  
の種類や濃度

×

pH, 温度

etc.

膜構造(細孔径,  
表面粗さ…)

×

膜素材

×

親疎水性

etc.

ろ過方式(デッドエンド  
orクロスフロー)

×

膜モジュール形状

×

圧力, 流量

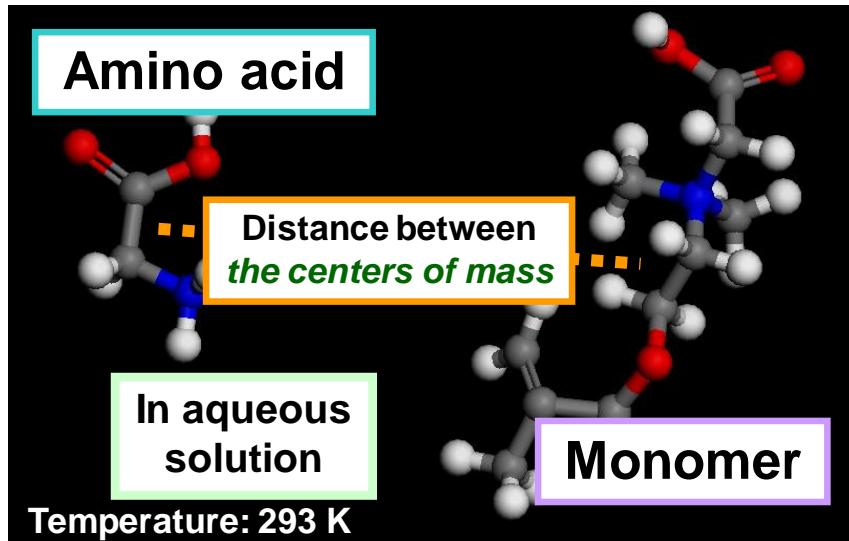
etc.

・同じ原水はない

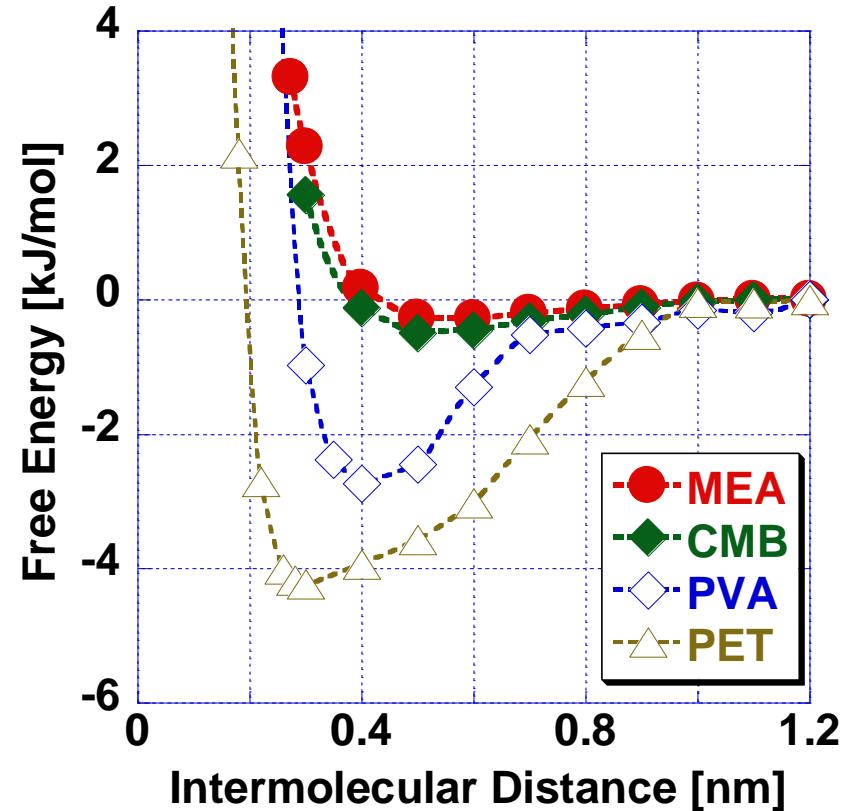
・1つの要素だけ変化  
させることができない

・研究者によって異なる

# MD計算を利用した膜素材ポリマー探索



フェニルアラニンと各種ポリマーの吸着



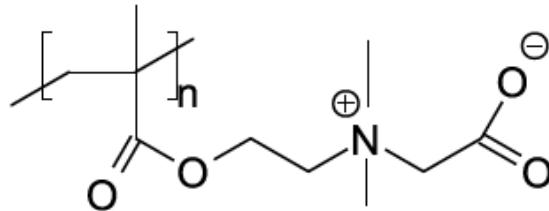
R. Nagmo et al., J. Chem. Eng. Jpn, 2012

R. Nagmo et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2012

- $\Delta A$  depends on polymer materials
- CMB, PMEA shows anti-fouling

# 水和したCMBポリマーのDSCカーブ

## Carboxybetaine



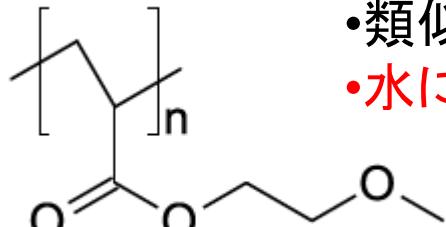
Poly(1-Carboxy-N, N-dimethyl-N-(2'-methacryloyloxyethyl) methanaminium inner salt)  
:CMB

(CCが見られる  $W_c$ )

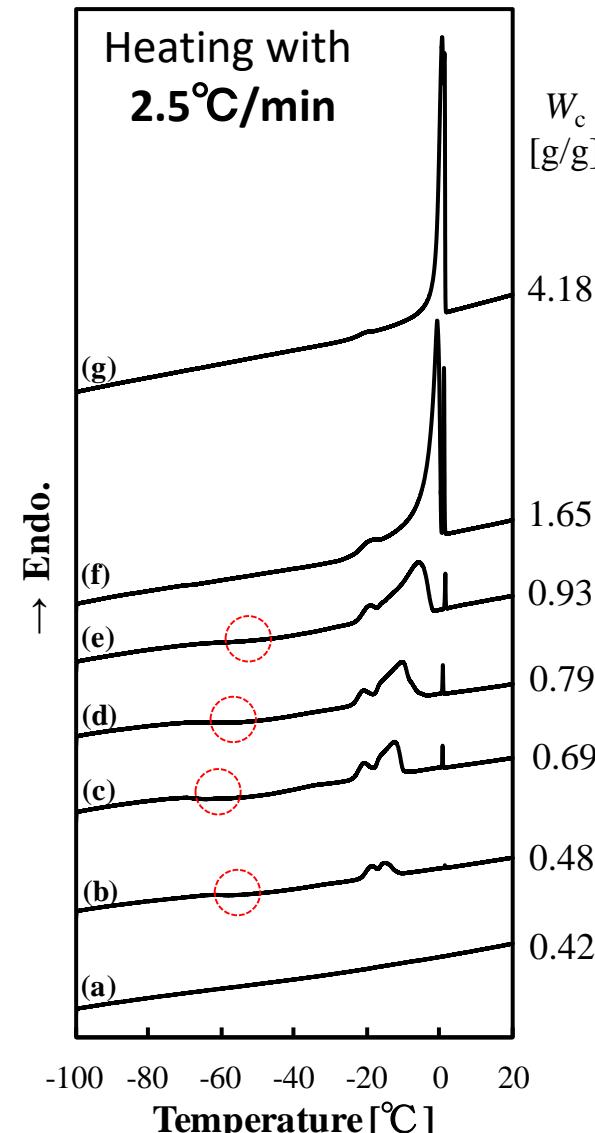
CMBポリマー 0.48～0.93

MPCポリマー 0.55～0.88

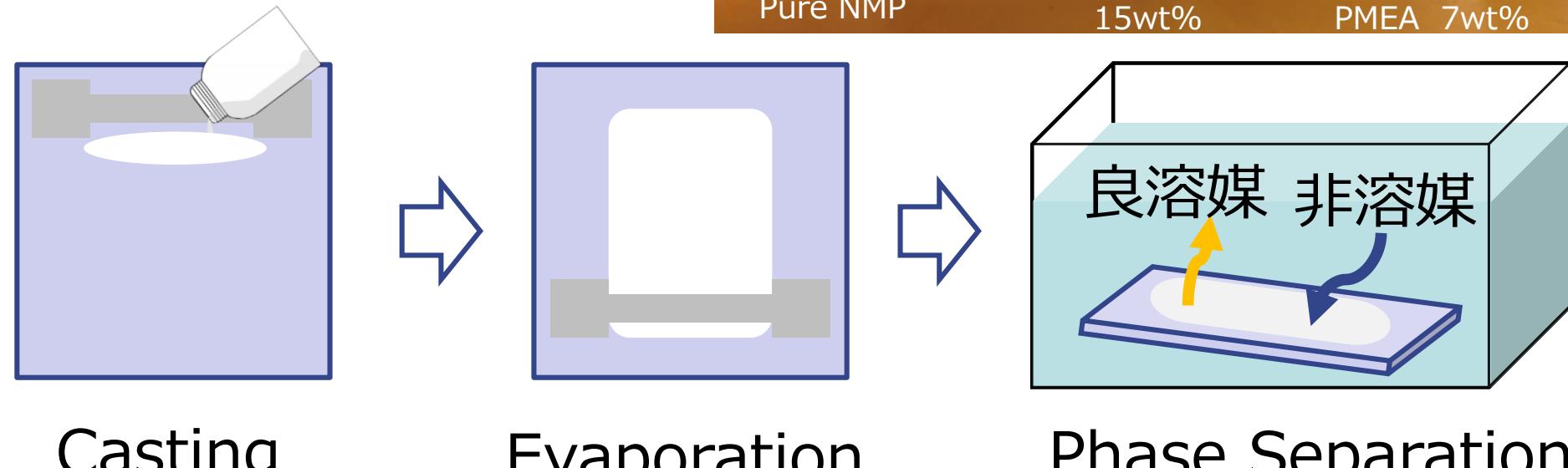
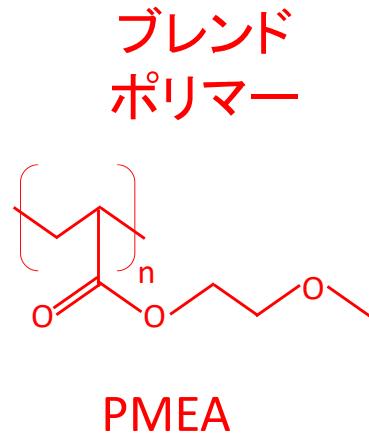
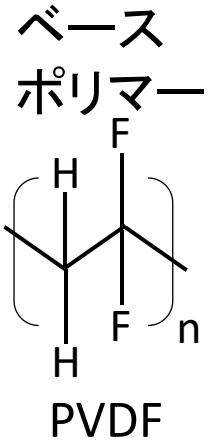
## Poly(2-methoxyethylacrylate)



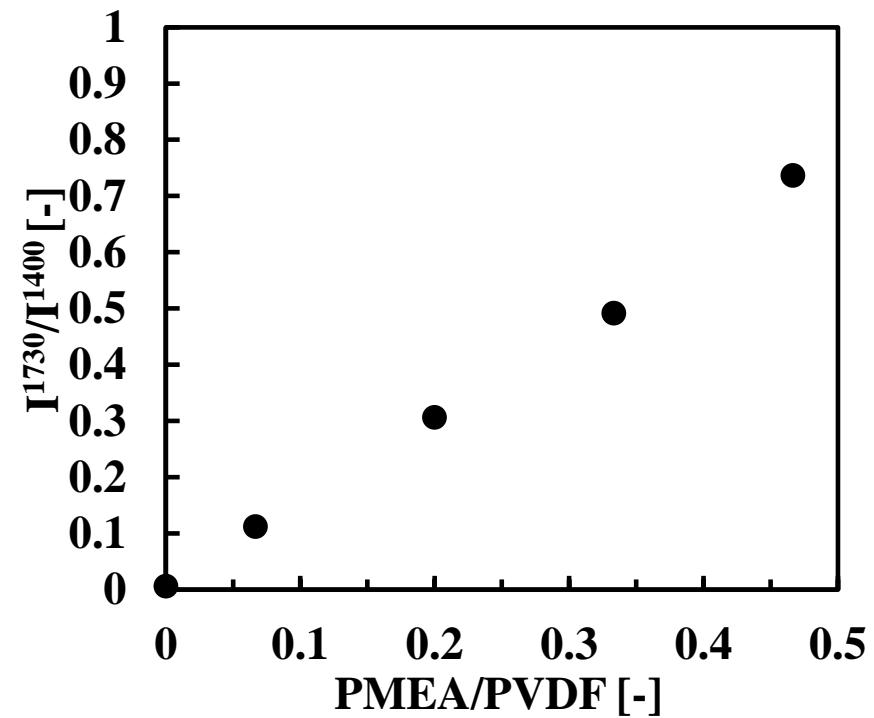
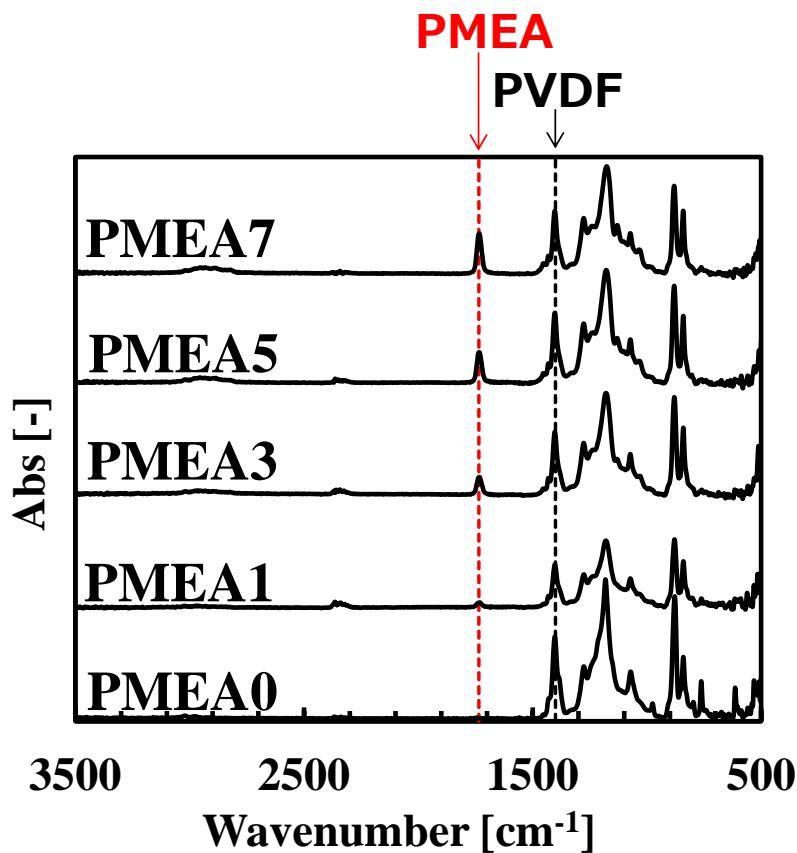
•類似の水和構造  
•水に不溶



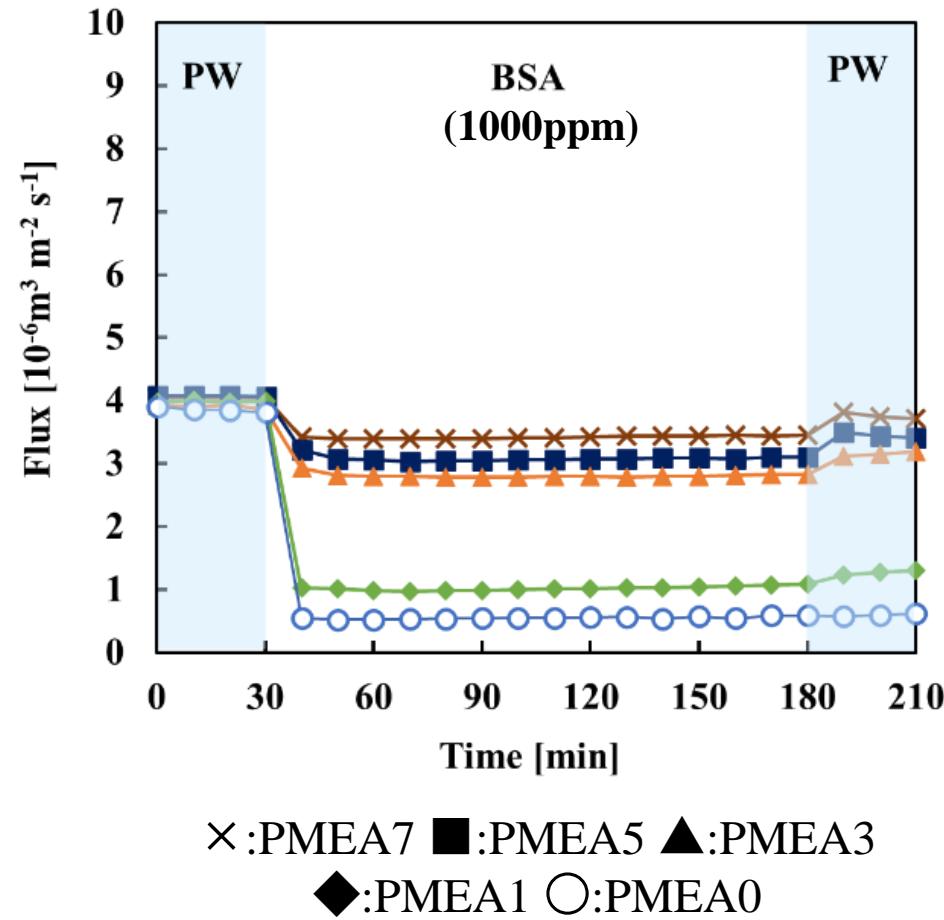
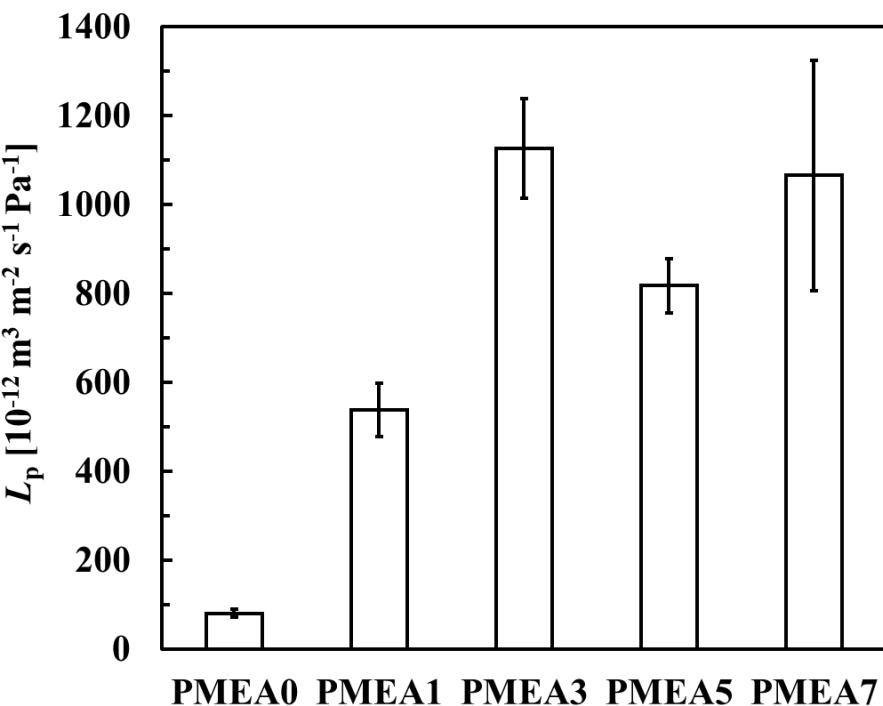
# 新規 PVDF – PMEA 膜の開発 (via NIPS)



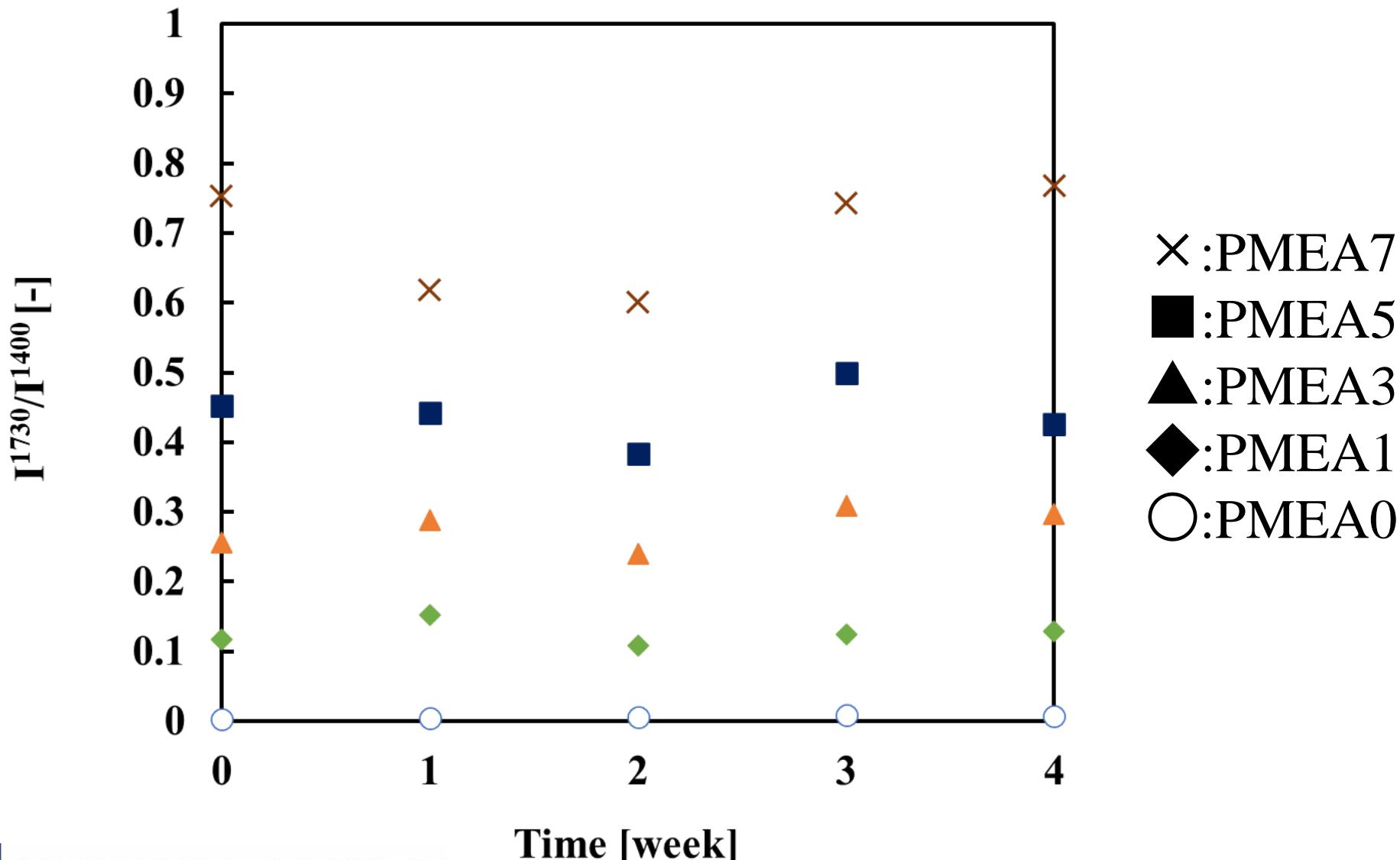
# キャラクタリゼーション



# 高透水性と低ファウリング性を兼備

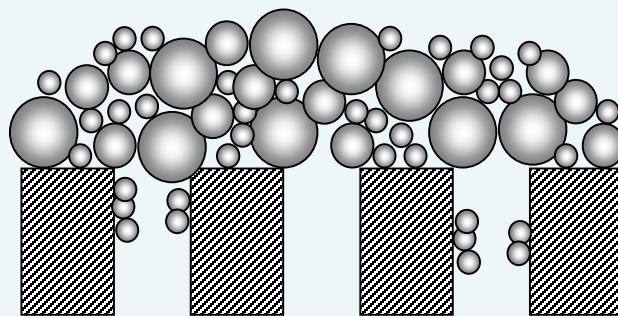


# 安定性(純水浸漬中のPMEAリーチング)

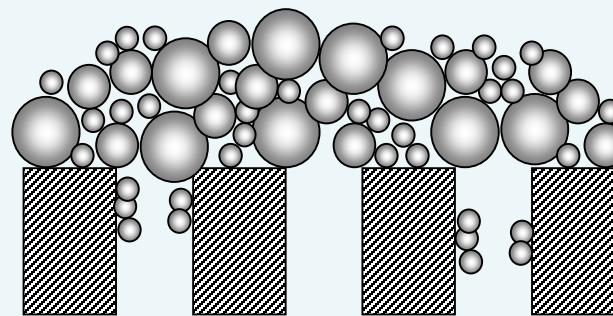


# クロスフローろ過とデッドエンドろ過

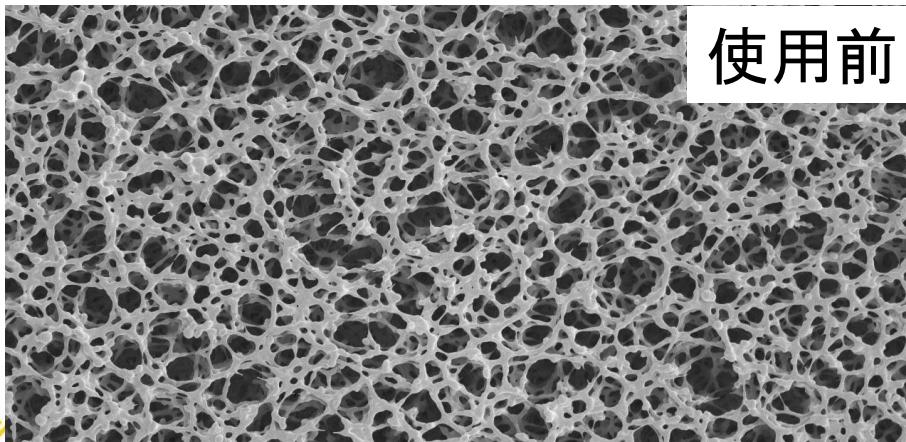
クロスフロー



デッドエンド

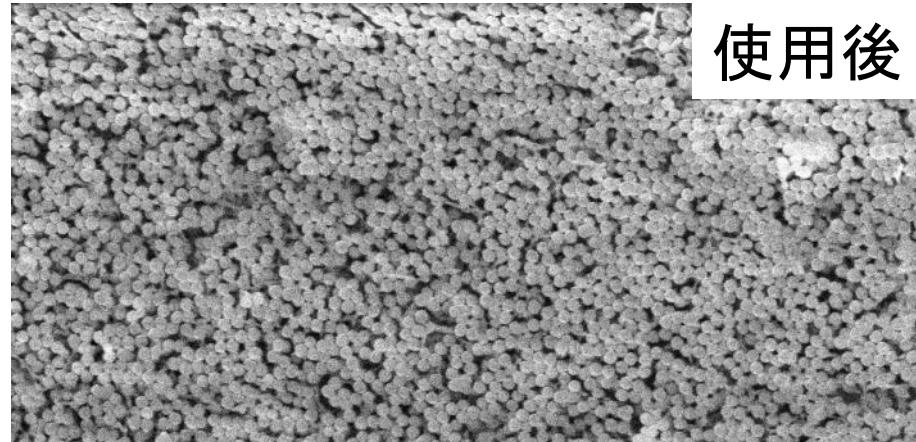


粒子によりファウリングした膜表面



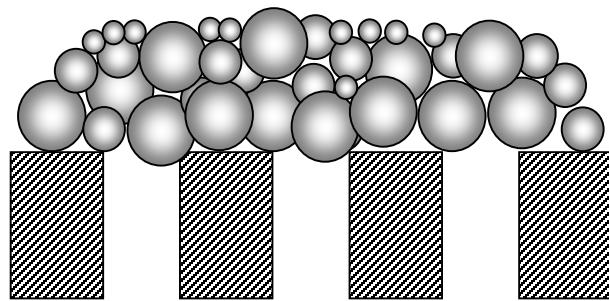
使用前

使用後

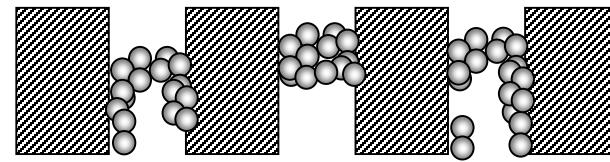


# 粒子成分のファウリング

(i) 粒子の膜面堆積(大粒子)



(ii) 粒子の細孔内閉塞(小粒子)

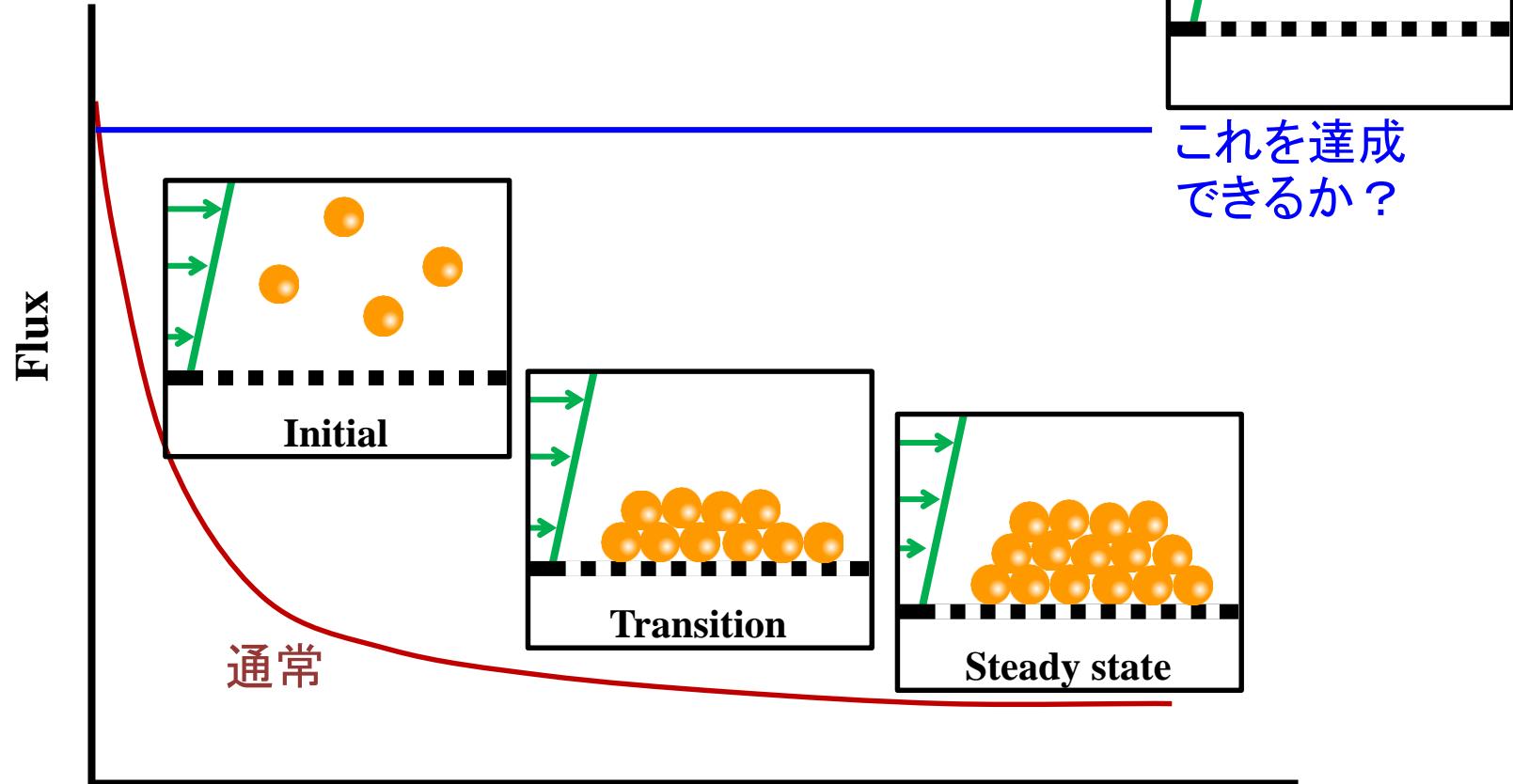


- ・原液クロスフローに起因する lift force
- ・電場による electric force
- ・その他の外場利用

- ・膜粒子間の 静電反撥

# 粒子の膜面堆積ファウリングを防止する

膜近傍のクロスフロー流れに起因するリフトフォースと、  
フラックスに起因するドラッグフォースのバランスで  
現象を捉えると…



# 実験条件

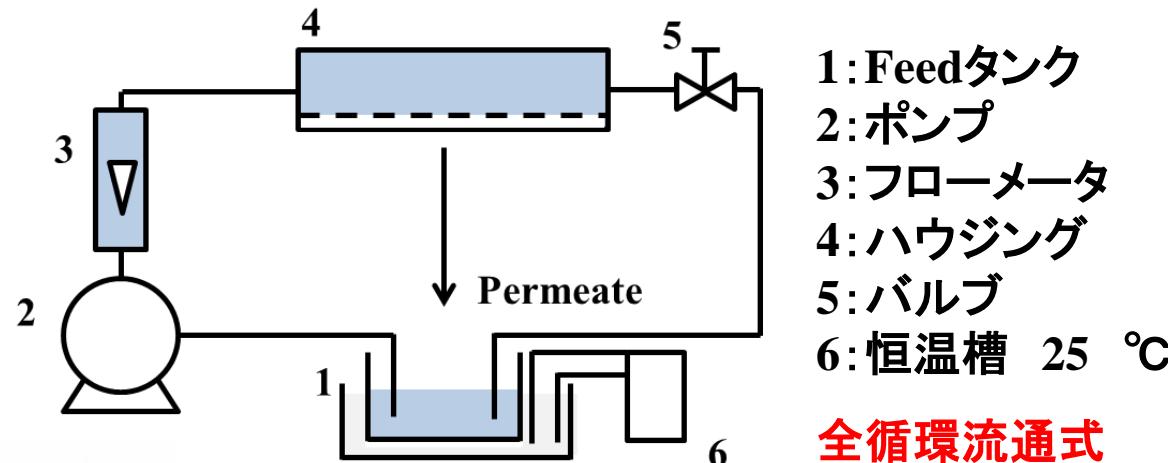
モデル粒子： 日本触媒社製単分散シリカ粒子  
(粒径  $0.6\text{ }\mu\text{m}$ )

粒子濃度：  $100\text{ ppm}$

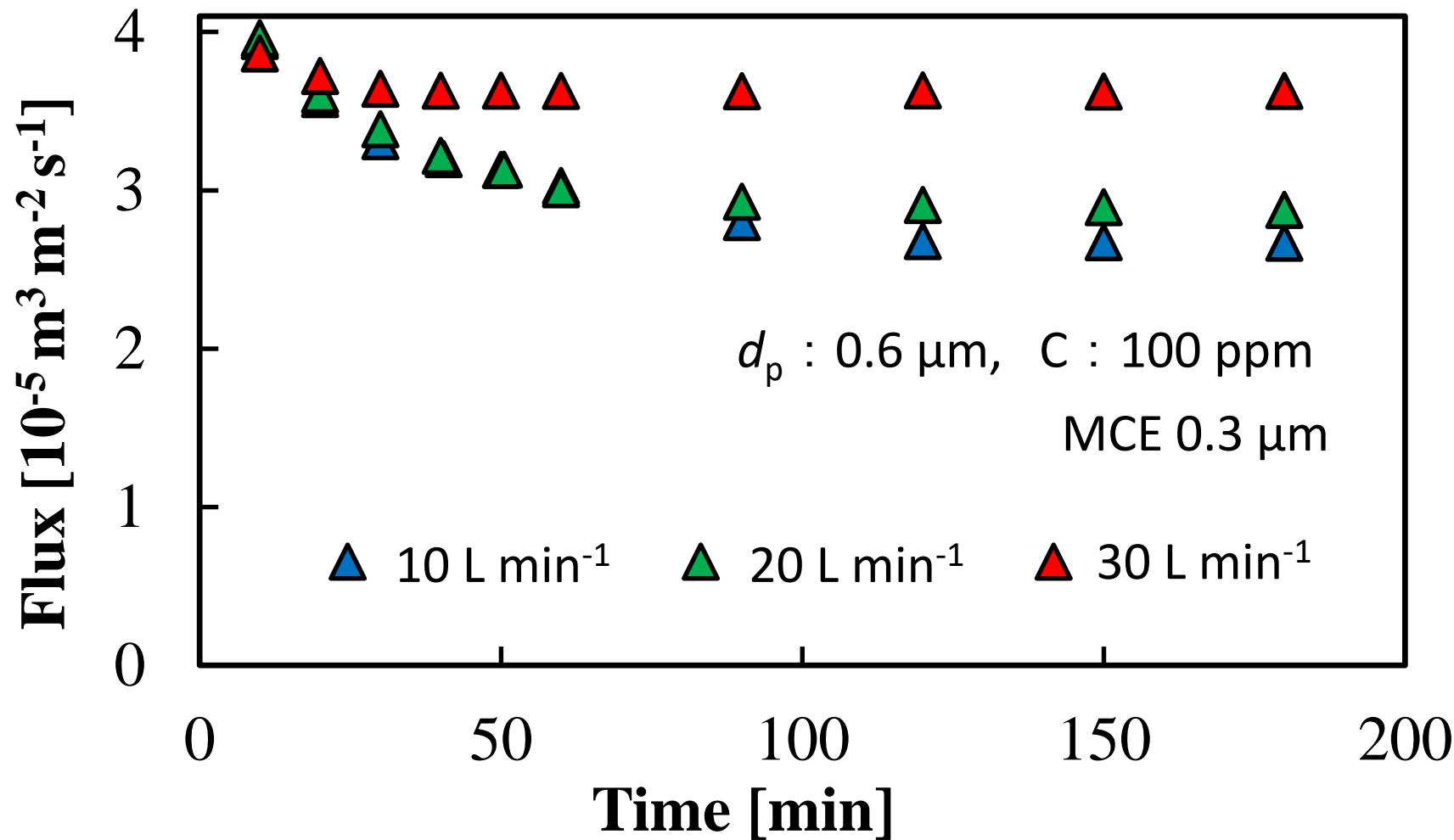
膜： アドバンテック社製セルロース混合エステル  
(細孔径  $0.3\text{ }\mu\text{m}$ )

供給液流量：  $10, 20$  および  $30\text{ L min}^{-1}$

初期流束：  $4 \times 10^{-5}\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ s}^{-1}$  (水頭圧  $6\text{ cm}$ )



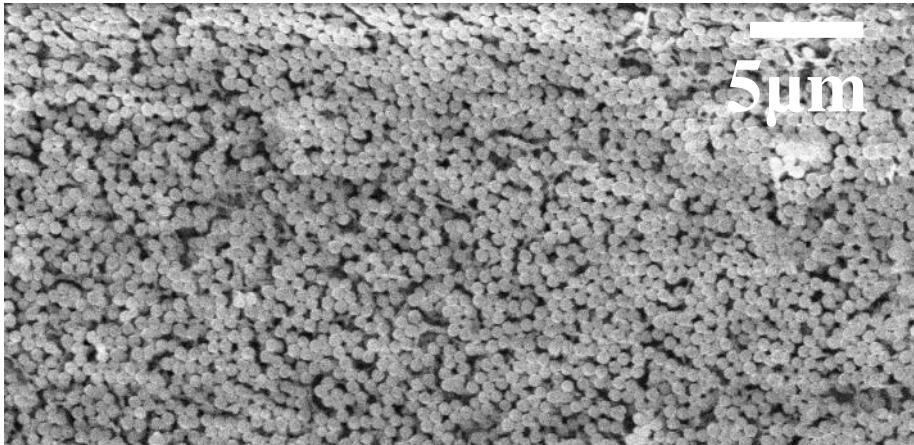
# 流量がろ過性能に与える影響



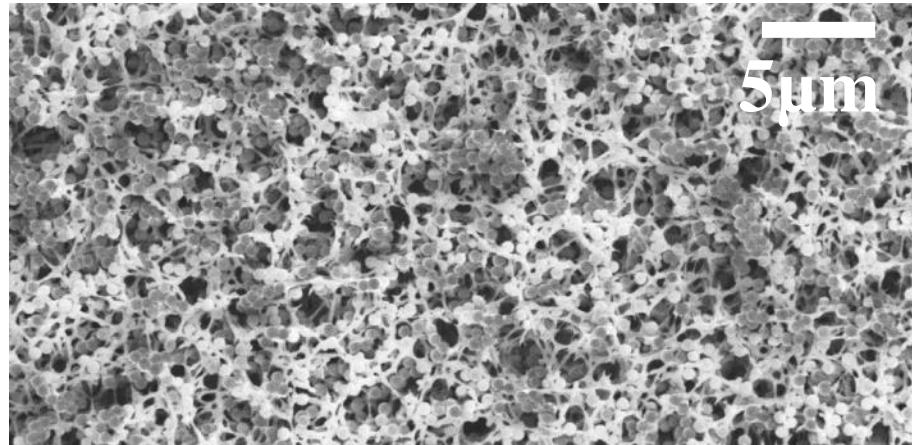
供給液流量が大きいほど、定常フラックスは大きい

# 流量の影響: 膜面SEM

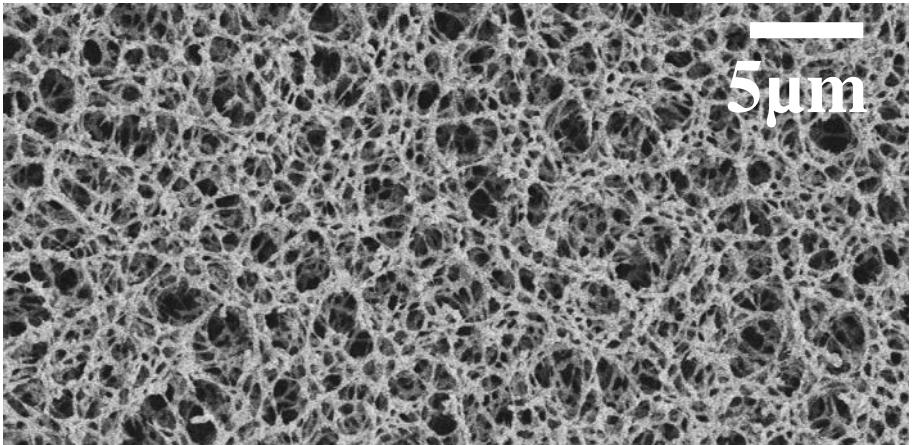
**10L min<sup>-1</sup>**



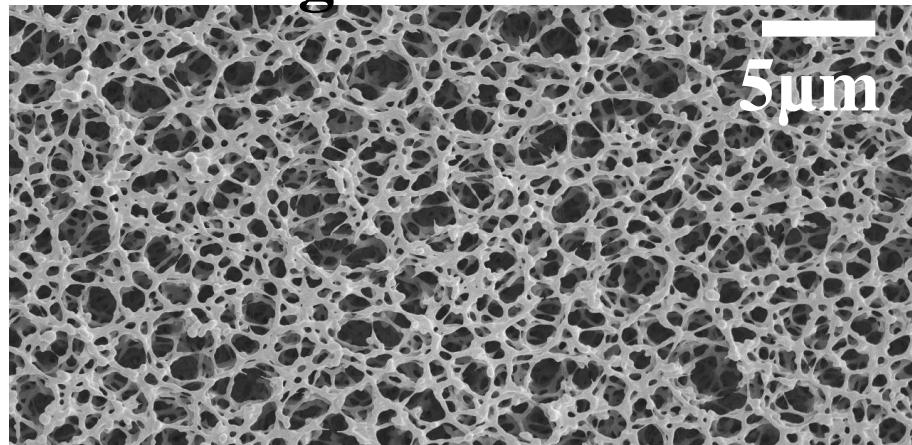
**20L min<sup>-1</sup>**



**30L min<sup>-1</sup>**

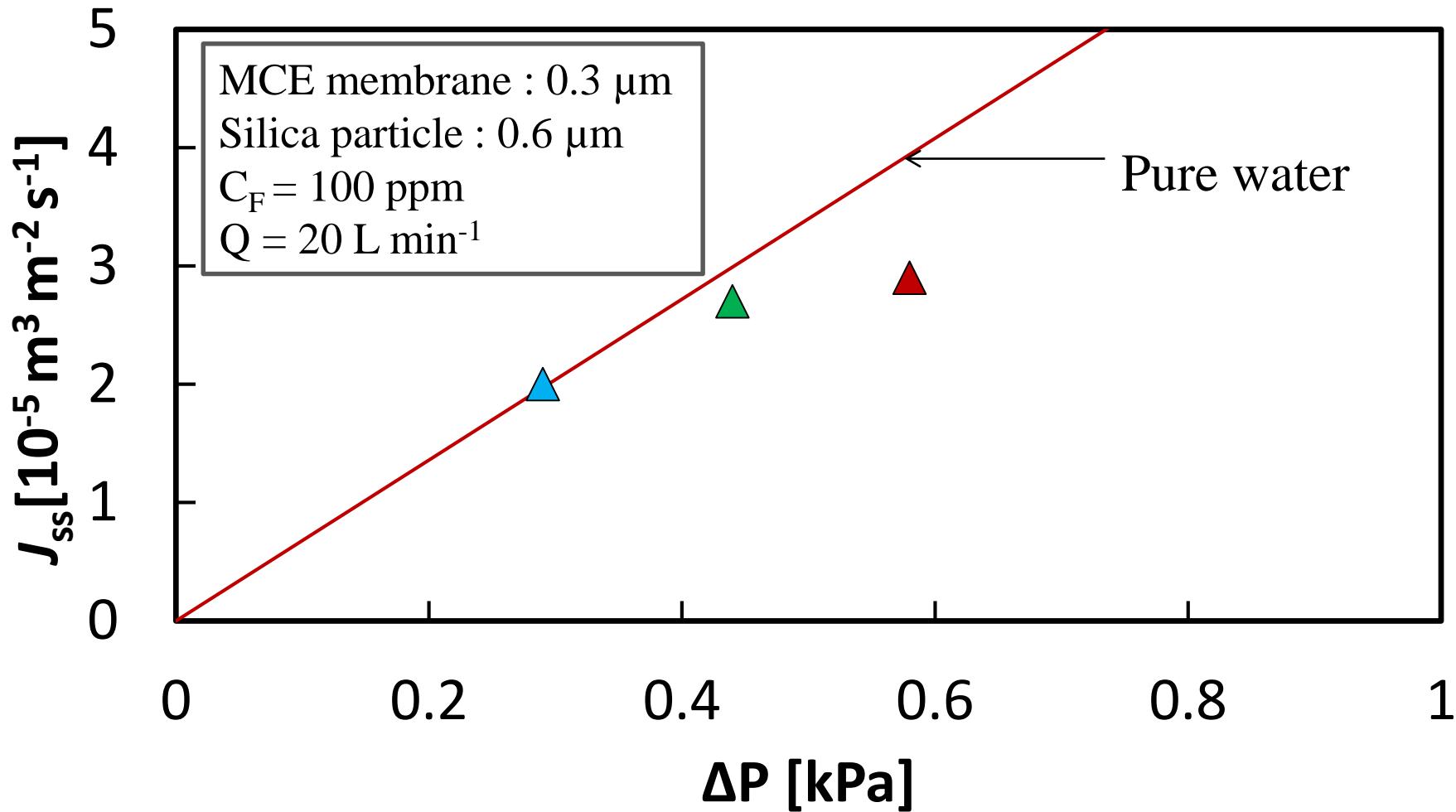


**Virgin membrane**

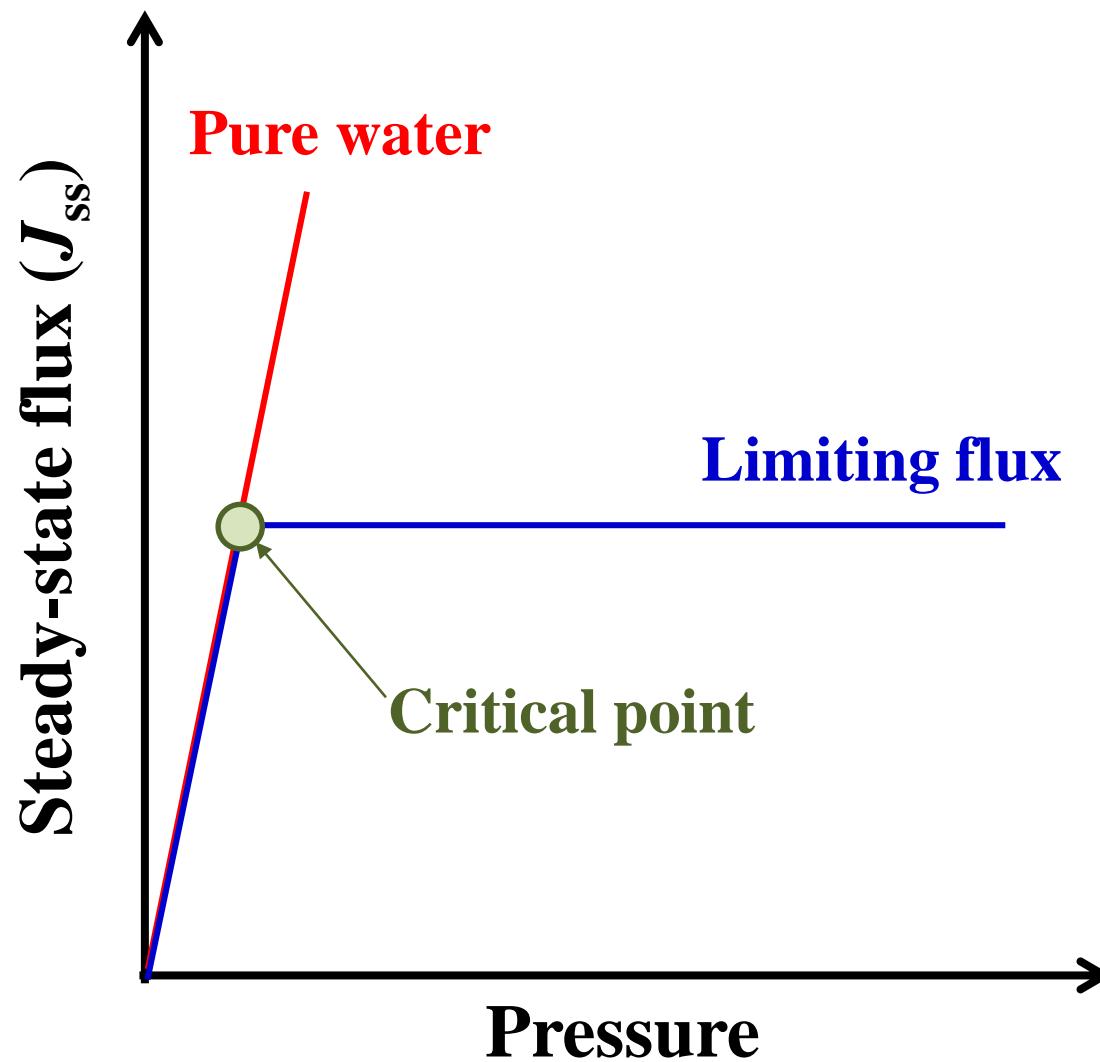


**供給液流量の増加によって、膜面への粒子堆積量が減少**

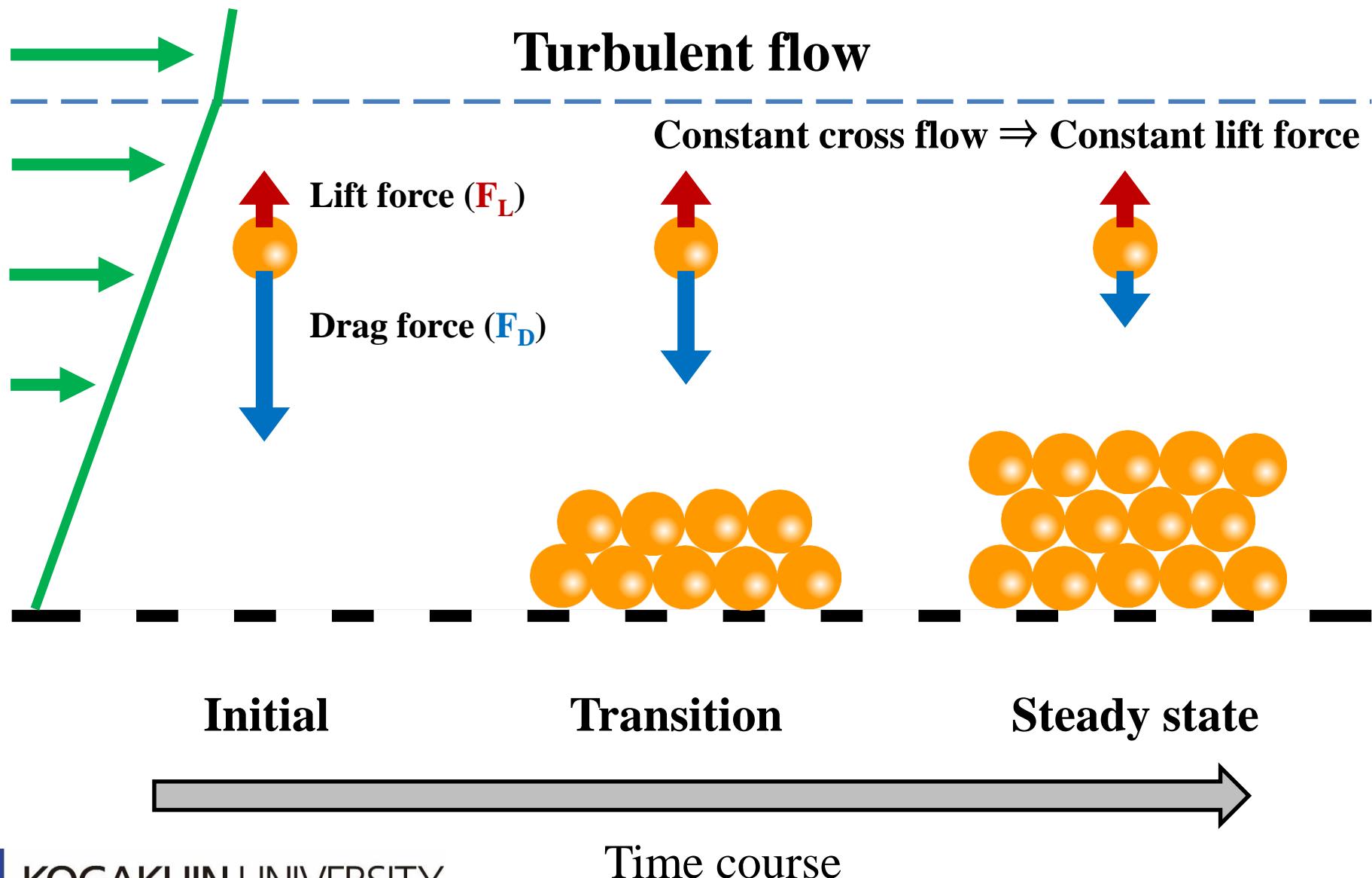
# 圧力と定常流束の関係



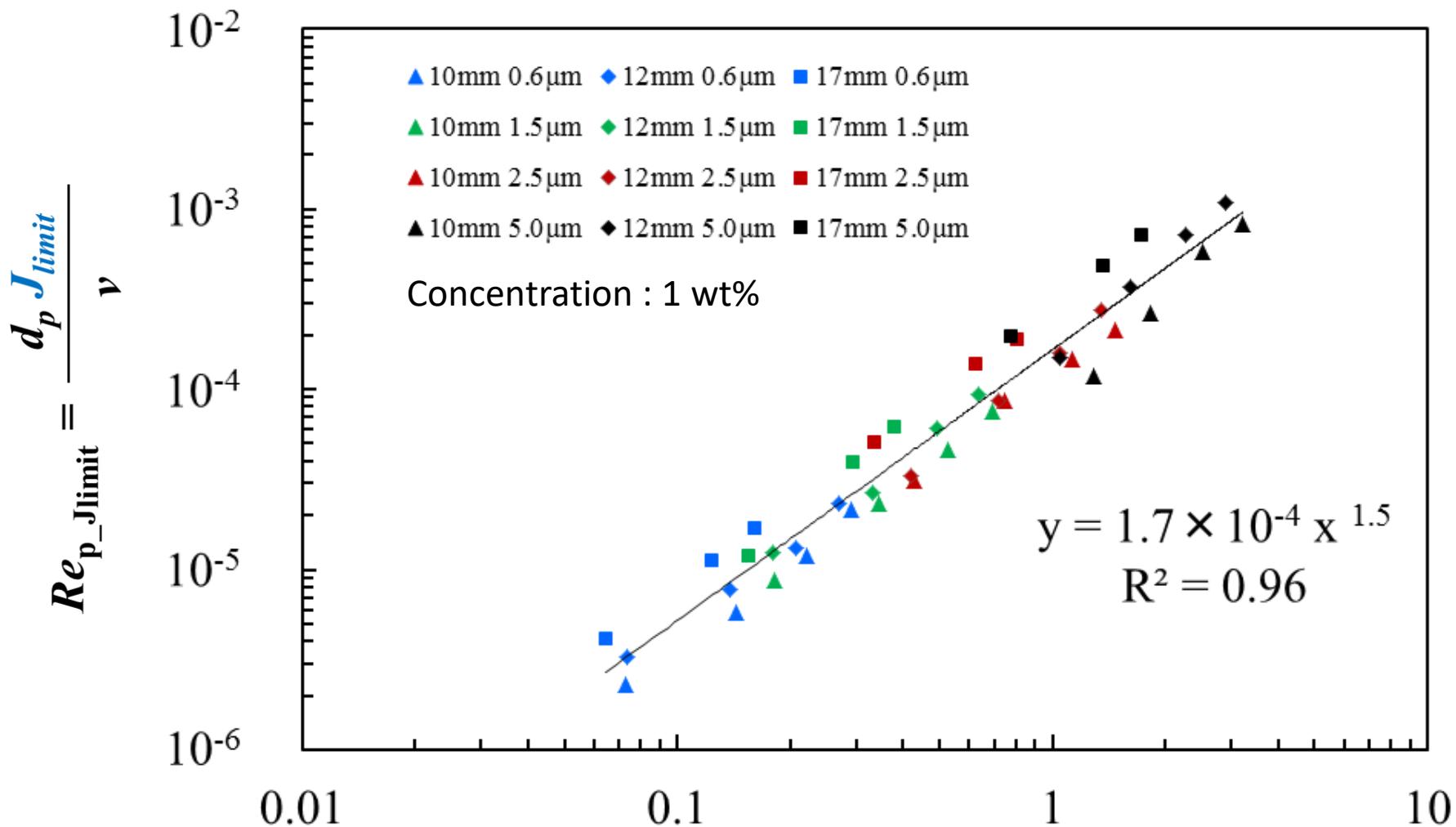
# 限界流束を考える必要性



# 粘性底層に着目

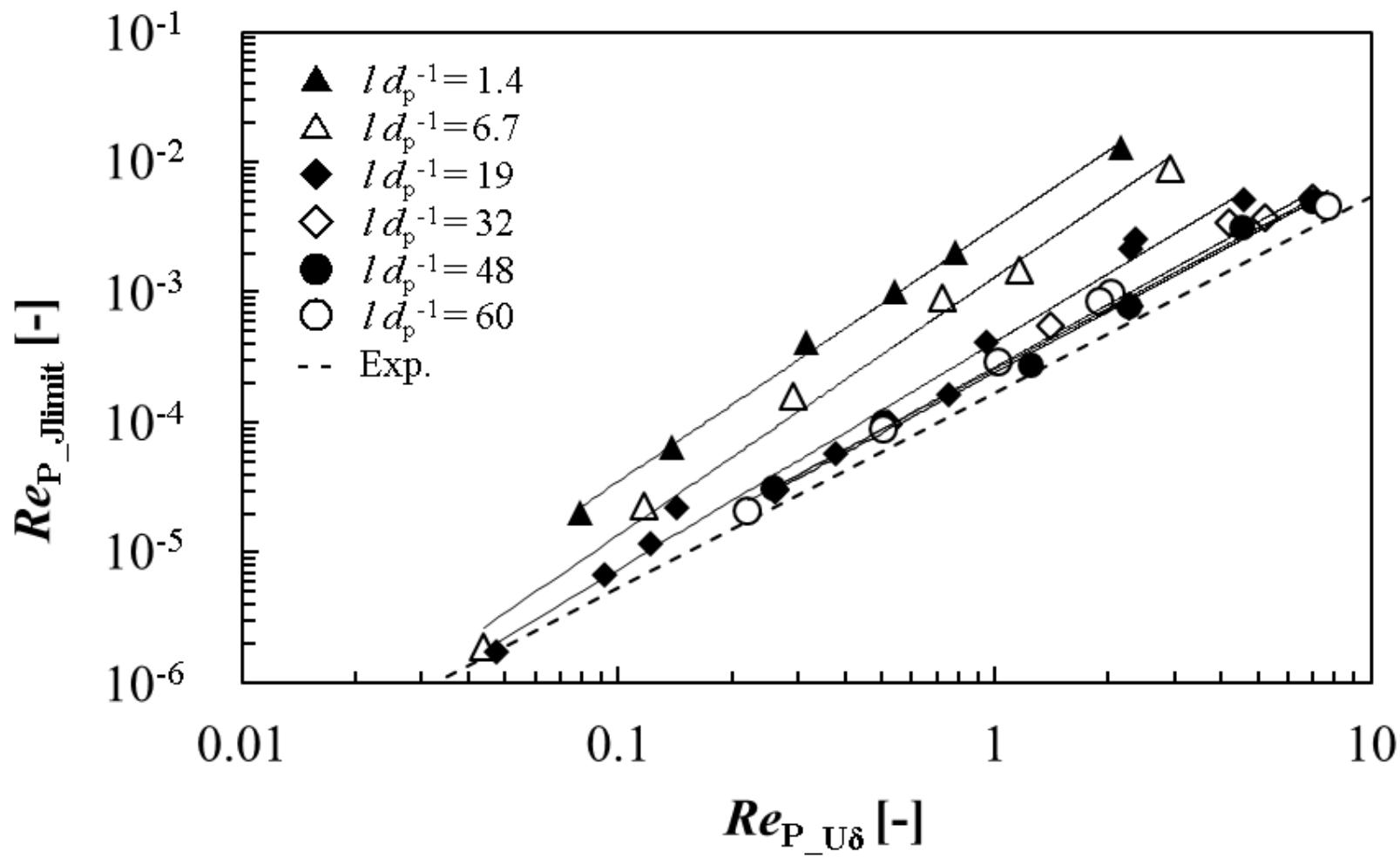


# 粘性底層域における $Re_{p-U_\delta}$ と $Re_{p-limit}$ の関係



$$Re_{p-U_\delta} = \frac{d_p U_\delta}{\nu}$$

# 実験とシミュレーションの比較



# 本日の内容

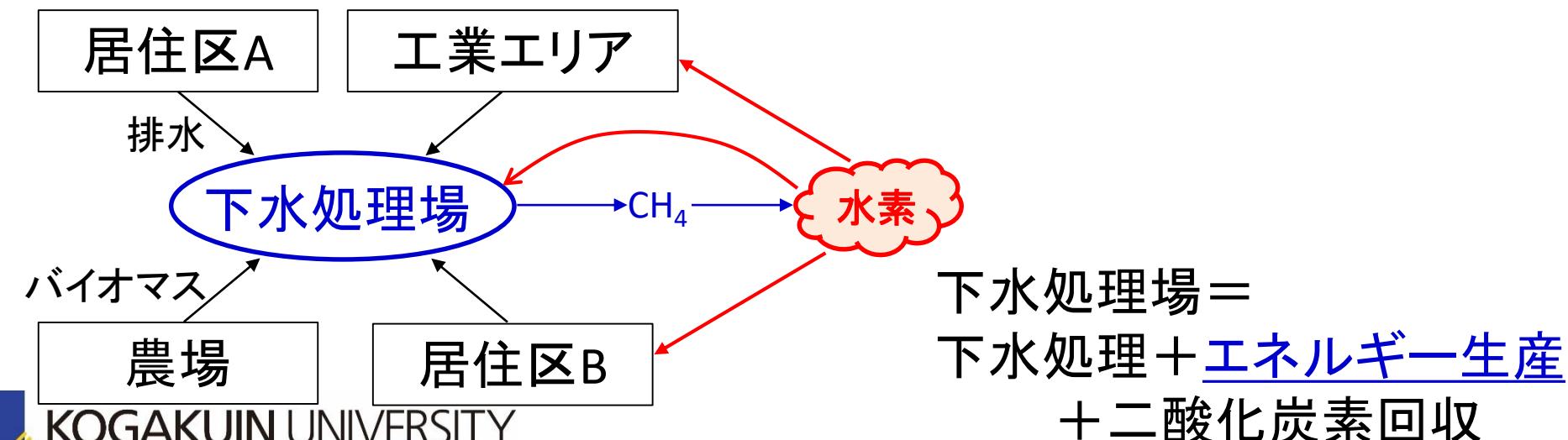
1. ファウリングの理解とファウリング防止
2. エクストラクター型膜反応器によるバイオガスからの水素製造
3. まとめ

# 下水汚泥の高効率エネルギー利用の重要性

- 下水道事業の電力消費は、全国の電力消費量の約0.7%を占める。
- 下水汚泥のエネルギー利用割合は16-19%: 消化ガス発電etc
- 下水処理場には地域に広く薄く存在するバイオマスが自動的に集積



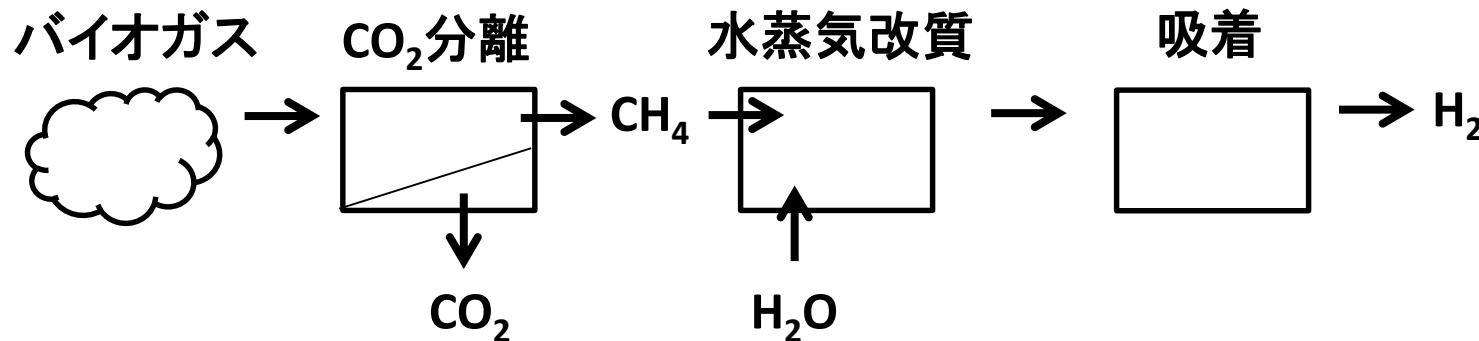
## 「下水汚泥の高効率エネルギー利用システム」の確立へ大きな期待



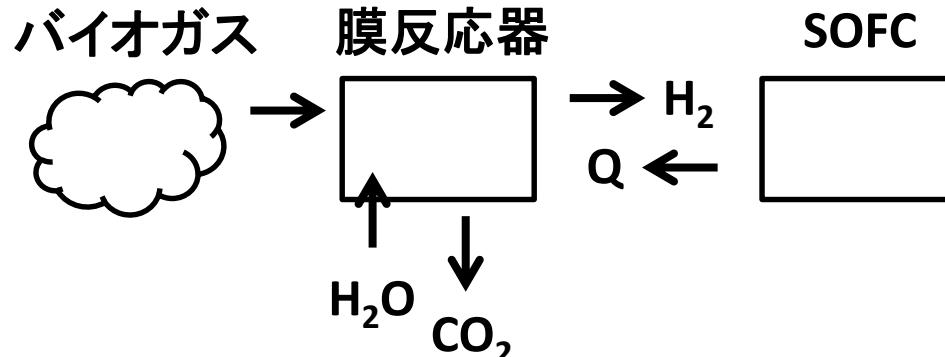
# 候補となるエネルギー利用システム

下水汚泥をバイオマスエネルギー源とし、膜反応器と高温作動型SOFCを組み合わせたシステムを構築する

## これまでの提案システム(B-DASHなど)



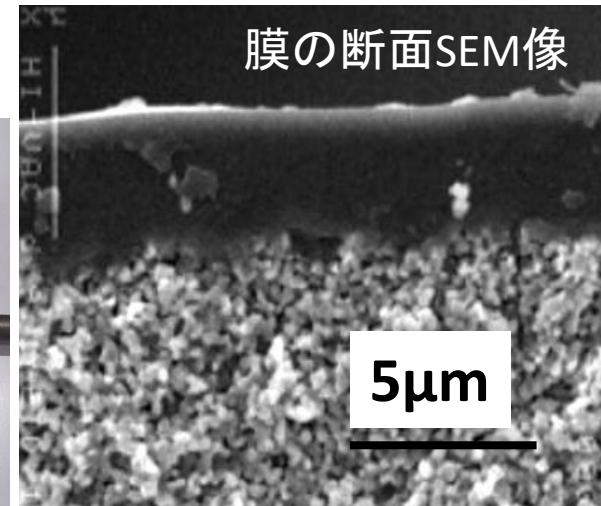
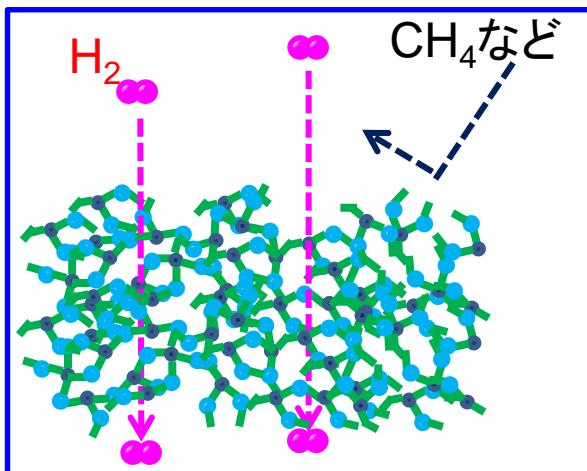
## 我々の提案するシステム



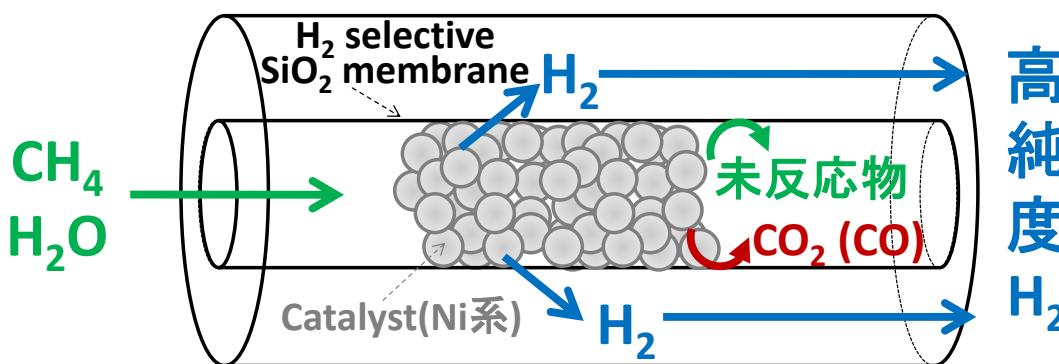
- 前処理の  $\text{CO}_2$  分離が不要
  - 水素製造反応の低温化
  - 後段の吸着分離が不要
  - $\text{CO}_2$  の一括分離回収が可能
  - エネルギー効率向上

# 水素分離シリカ膜と水素製造膜反応器

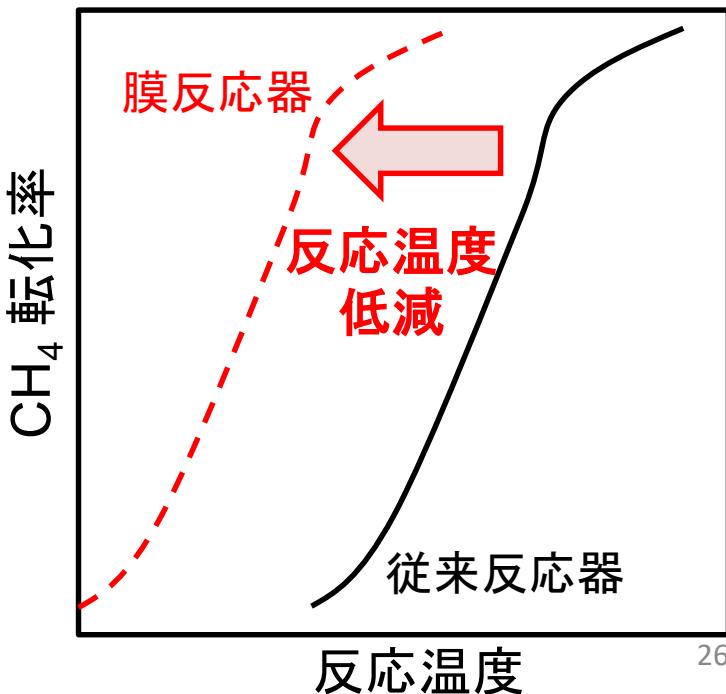
## アモルファスシリカ層の「分子篩」による水素分離



## 膜反応器

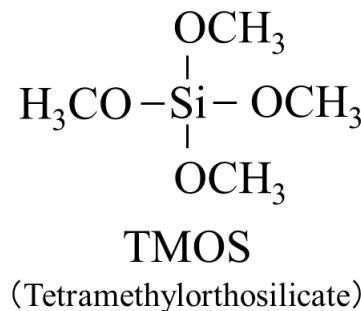
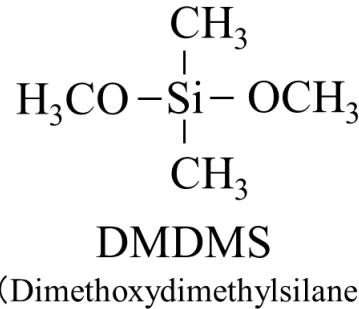


- ・平衡制約を超える転化率を実現
- ・反応と分離を一体化したコンパクトシステム

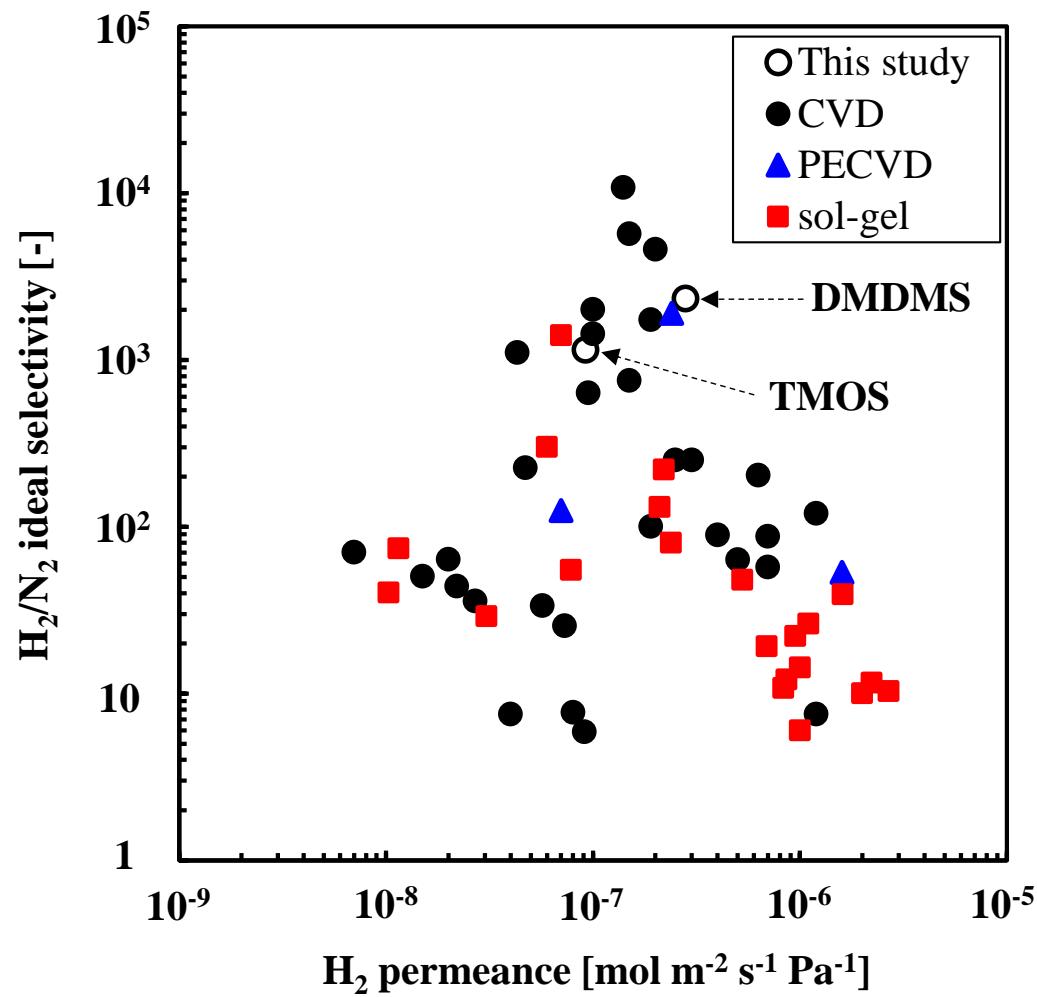


# 開発膜と他のシリカ膜の比較

## 検討したプレカーサー

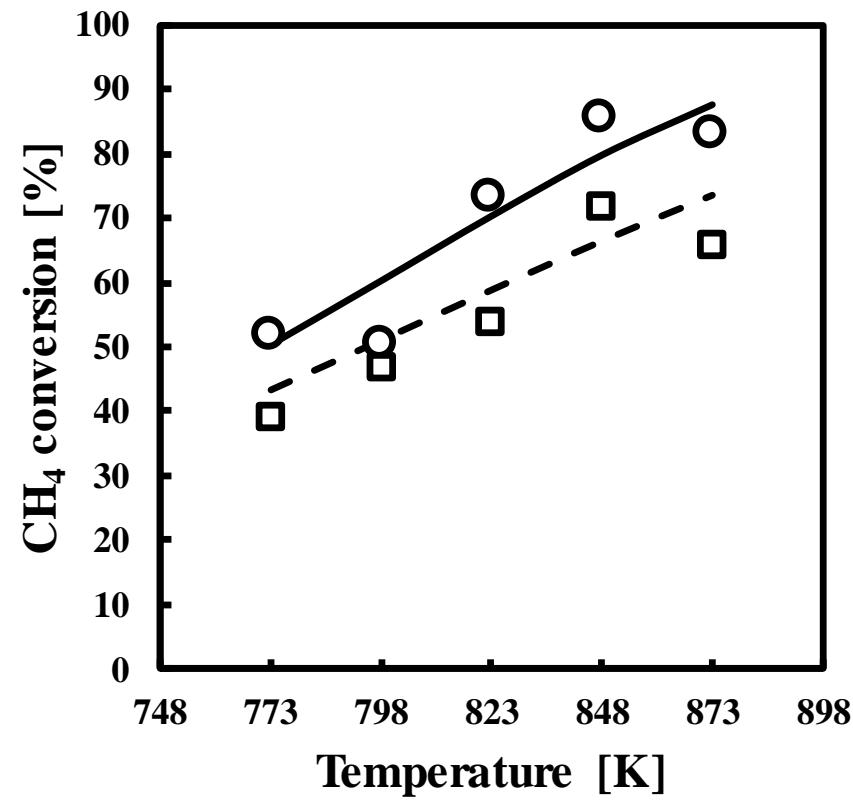
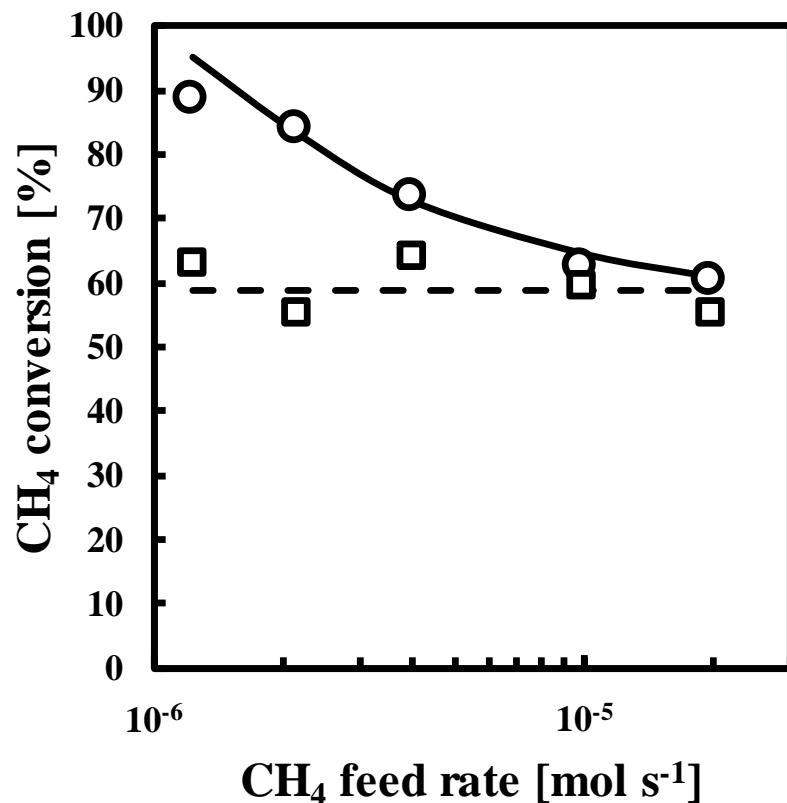


各種CVD  
製膜条件検討



$\text{H}_2/\text{N}_2 > 10^3$  以上の膜で、DMDMS膜はもっとも水素透過率が大きい

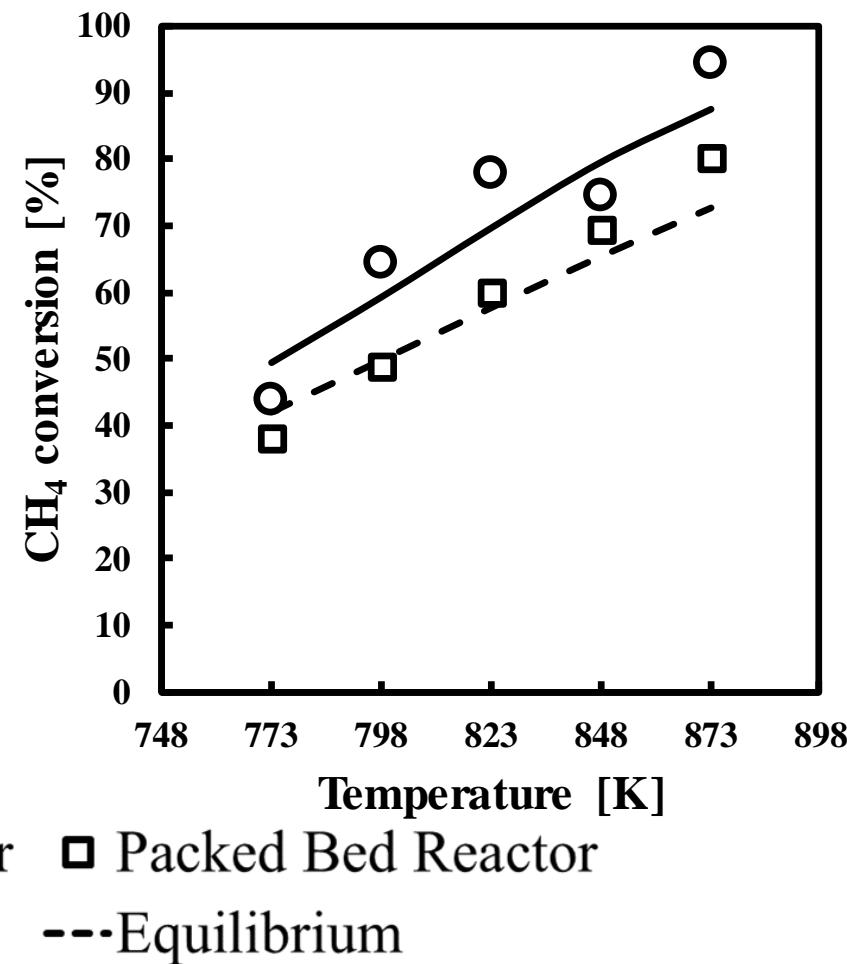
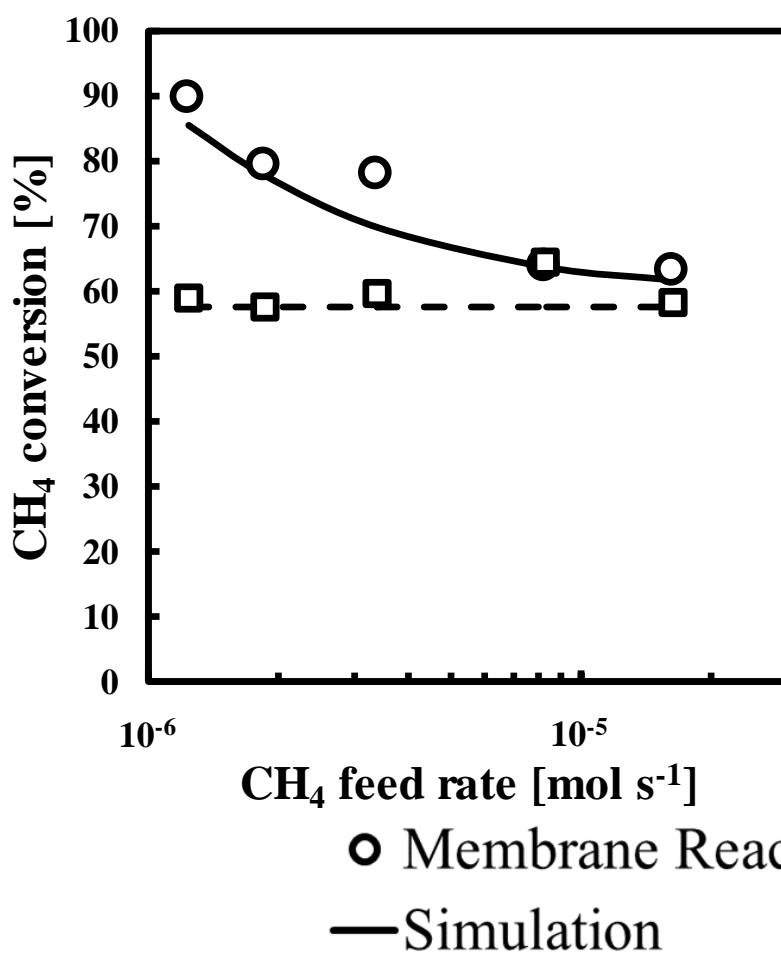
# メタン水蒸気改質用膜反応器の性能( $\text{CH}_4$ 60%)



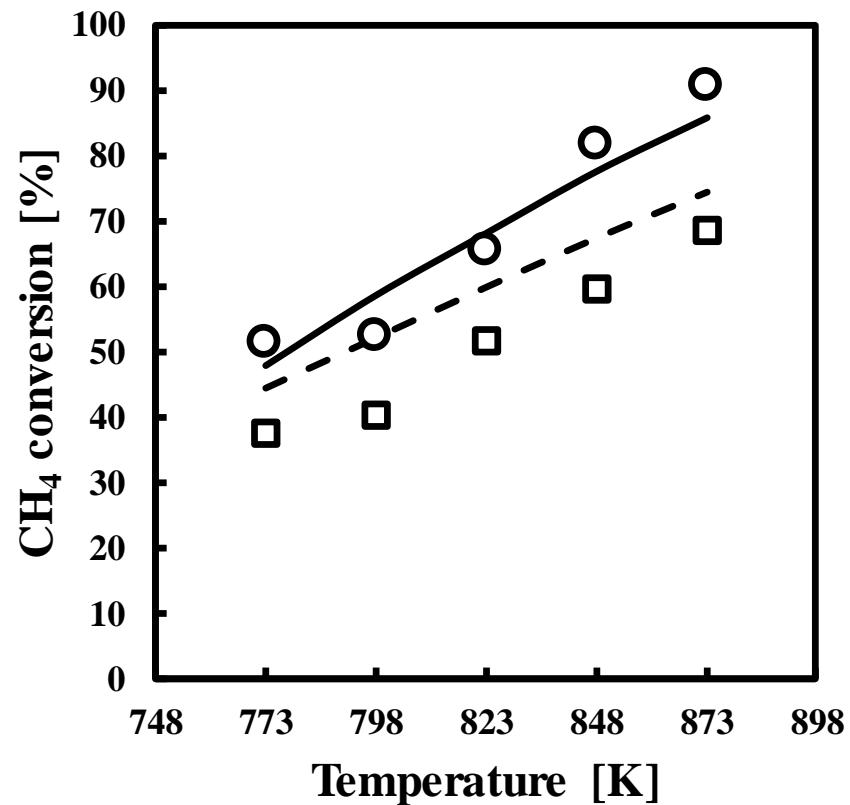
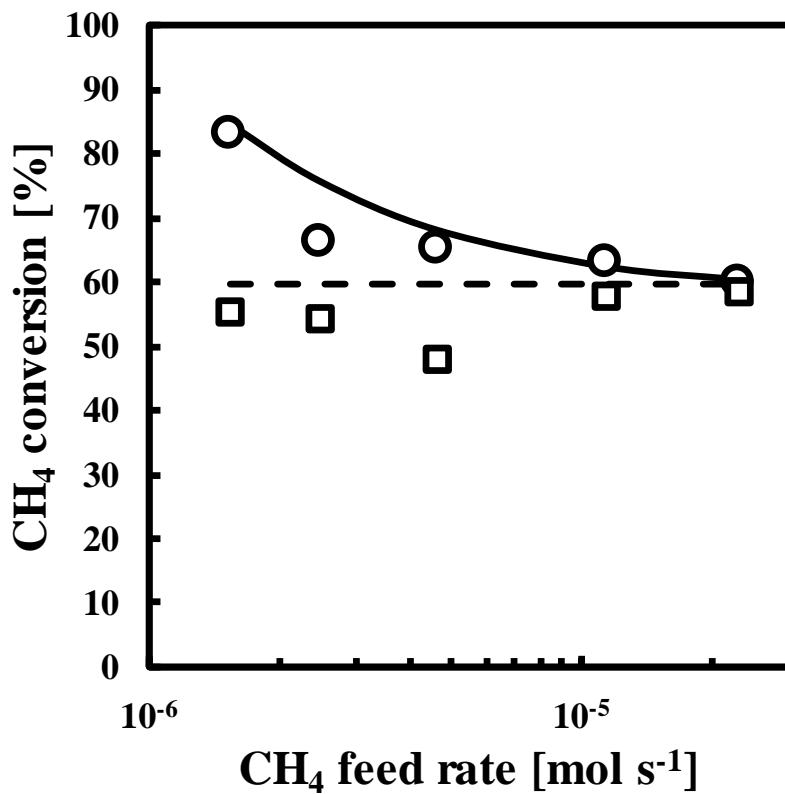
● Membrane Reactor    □ Packed Bed Reactor  
— Simulation            --- Equilibrium

模擬消化ガス( $\text{CH}_4$  60% +  $\text{CO}_2$  40%)をシリカ膜反応器に直接供給  
し、高効率な水素製造を実現

# メタン水蒸気改質用膜反応器の性能( $\text{CH}_4$ 50%)

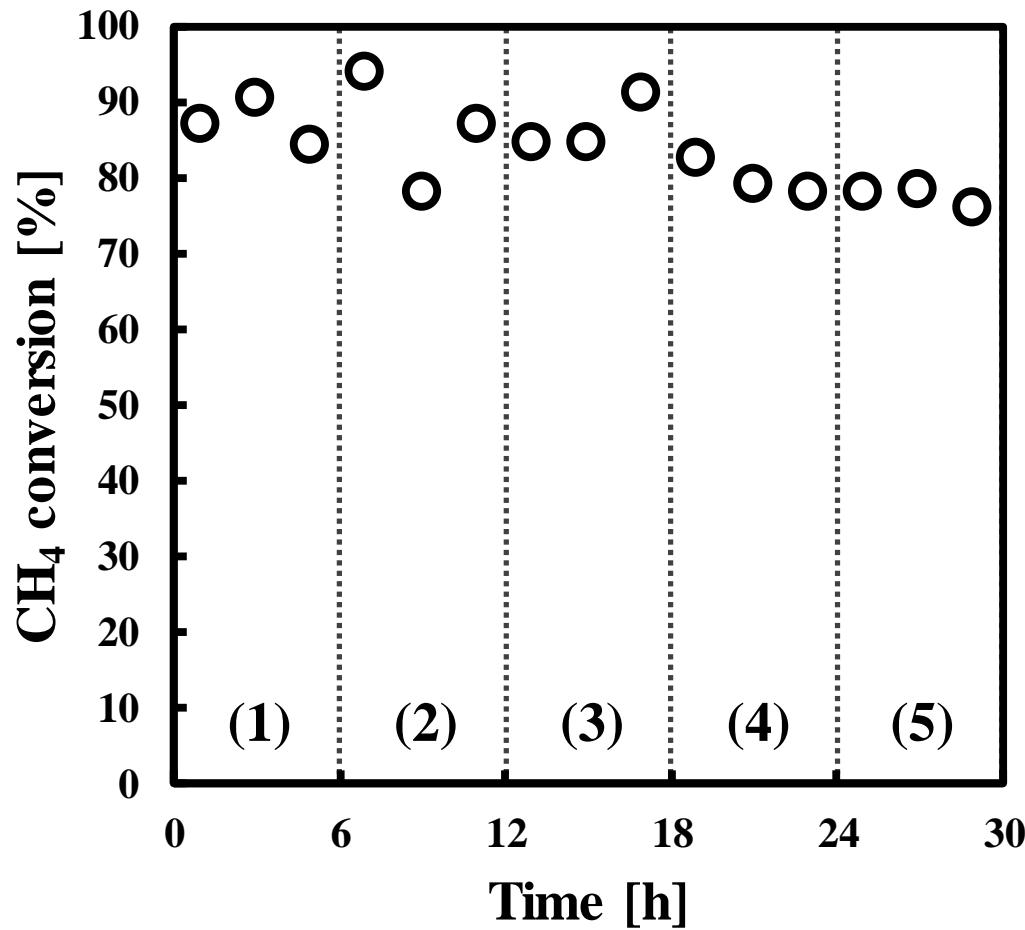


# メタン水蒸気改質用膜反応器の性能( $\text{CH}_4$ 70%)



● Membrane Reactor    □ Packed Bed Reactor  
— Simulation            --- Equilibrium

# 模擬消化ガスの組成変化に対する応答



模擬消化ガスの組成変化(CH<sub>4</sub> 50%～70%)に依らず、シリカ膜反応器による高効率水素製造が可能であることを実証

# 本日の内容

1. ファウリングの理解とファウリング防止
2. エクストラクター型膜反応器によるバイオガスからの水素製造
3. まとめ

# まとめ

- ・ 下排水処理施設は、「資源・エネルギー回収」+「省エネ型水処理」へ
- ・ 分離技術、とくに膜分離技術への大きな期待