

氏名	やなんた ぱどま でびあ YATNANTA PADMA DEVIA
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第680号
学位授与年月日	平成27年9月30日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程) 環境共生系専攻
学位論文題目	A BASIC STUDY OF MAGNESIUM CHLORIDE AS DRAW SOLUTION FOR NUTRIENT REJECTION BY FORWARD OSMOSIS
論文審査委員	主査 山口大学 教授 今井 剛 山口大学 教授 関根 雅彦 山口大学 教授 新苗 正和 山口大学 教授 佐伯 隆 山口大学 准教授 樋口 隆哉

【学位論文内容の要旨】

Wastewater in most cases contain high levels of the nutrients: nitrogen and phosphorus. Excessive release of nutrients to the environment can cause severe environmental problem such as eutrophication leading to algal blooms, oxygen deficiency, and fish kills. The secondary treated effluent of wastewater treatment plants usually still contain nutrients at levels that commonly less strict than those for eutrophication control. In consequence, wastewater treatment plants need to implement advanced treatment.

Advanced treatment such as forward osmosis (FO) can be used to separate nutrients from secondary treated effluents. Forward osmosis uses the chemical potential across the membrane, which is the osmotic pressure gradient, to induce a net flow of water through membrane from a feed solution (FS) into a draw solution (DS). The performance of FO is affected by membrane characteristics, composition of FS and DS, and operating conditions.

First, to elucidate the effect of the FO cross flow velocity on nutrient rejection and water flux, a series of FO processes were conducted at velocities of 0.17, 0.25, and 0.34 m/s. The same concentration of 1 M magnesium chloride ($MgCl_2$) as DS was applied to the commercial

membrane Hydration Technologies Inc. (HTI-NW) in these experiments. Nutrient rejection was successfully achieved by a moderate velocity of cross flow at 0.25 m/s in which retain $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, and $\text{PO}_4\text{-P}$ in FS side until to 51.22%, 95.11%, 99.17%, 97.03%, respectively. The higher velocity that resulted higher flow rate is possible to increase random or mixing flow condition. This condition will increase the potential back-movement of nutrients from passing through membrane active layer surface to move back into the bulk of FS. Therefore, it restrain nutrient to transfer to the DS side and increase nutrient rejection. Temperature had less of an impact on nutrient rejection than the velocity, but temperature did have an effect on the water flux. A temperature of 25°C exhibited good nutrient rejection rates.

The second, FO process presents the results of using four kinds of variation in concentrations of DS and the two kinds of membranes for the nutrient rejection in the same cross flow velocity at 0.25 m/s and temperature 25°C. The nutrient rejection by high concentration of DS 2 M MgCl_2 and membrane HTI-NW was more efficient than was process by low DS concentration and membrane HTI-ES. For instance, when low concentration MgCl_2 was used as 0.5 M DS, the rejection of NO_2 , NO_3 , NH_4 and PO_4 in membrane HTI-ES yielded lower rejection 15.9%, 67.7%, 44.5% and 35.8%, respectively than using 2 M MgCl_2 , the rejection of NO_2 , NO_3 , NH_4 and PO_4 in membrane HTI-NW were measured high rejection as 89.0%, 98.7%, 96.2%, and 99.6%, respectively. The performance of nutrient rejection was supported by lower reverse solute flux rate at 3.38-5.26 $\text{g/m}^2\text{-hr}$ and the specific reverse solute at 0.45 to 0.55 g/L in membrane HTI-NW than that in membrane HTI-ES, which could support the efficiency of the FO system. The concentration of DS MgCl_2 less affect to reverse solute of membrane HTI-NW than membrane HTI-ES. The reverse solute in membrane HTI-NW seemly constant along all concentration of DS MgCl_2 that the chloride diffusion slightly higher than magnesium. In membrane HTI-ES, the reverse solute of chloride was almost three times that of magnesium.

Conversely, the water flux in membrane HTI-NW achieved lower 7.55–9.61 L/m²-hr than in membrane HTI-ES that exceeds until 13.58-15.10 L/m²-hr. The characteristics of the ionic nutrients, such as ion size and ion charge, and membrane morphologies affect the performance of FO process. The concentration difference between the dissociated ions of MgCl₂ in the DS plays a significant role in rejecting ion nutrients in the FS by the Donnan potential effect in lower concentrations DS and by diffusion constant in higher concentrations.

The third, the results in this study show a potential MgCl₂ as DS to enhance nutrient rejection performance. The cleaning process mostly could achieve similar performance on nutrient rejection as well as before cleaning that promisingly could extending membrane's longevity and reducing cost material. The compete price of MgCl₂ with NaCl and sea water was considered with its high performance on nutrient rejection. Interestingly, using MgCl₂ as DS, due to the high difference of diffusion constant between Mg²⁺ and Cl⁻, the Cl⁻ more dominantly to diffuse from DS to FS. Compare with NaCl and seawater, the common DS that have been used in FO process, Na⁺ and Cl⁻ have very similar high diffusion constants whereas seawater contain complex diffusion constant that more difficult to predict the dominant diffusion thereby generated varied result in performance of FO. In addition several important consideration should be taken in the FO system by MgCl₂ for rejecting nutrient. 1) The concentrated FS contaminated by low magnesium chloride due to reverse solute should be considered, 2) The forward osmosis that considered as pre-treatment, especially in clean water production, which need further treatment of recovery MgCl₂ from diluted DS needs to be investigated.

【論文審査結果の要旨】

廃水処理における栄養塩の除去法としての主流は生物学的方法によるものである。膜による処理はこれまで塩除去（海水の淡水化）等に逆浸透膜法が用いられてきた。逆浸透法は半透膜を用い高圧を付加することから高コスト、半透膜の破損等が問題であった。一方、正浸透法は半透膜を挟んで浸透圧を用いて、浸透圧の低い方（濃度の低い方：フィード溶液）から浸透圧の高い方（濃度の高い方：ドロー溶液）へ水を移動させるもので、逆浸透法のように高圧力を要しないため低コストという大きな利点を持つ。しかし

ながら、まだ開発段階でありドロース溶液への様々な物質の適用が試みられている。そこで、本研究は正浸透法を下水処理水からの栄養塩除去に適用することを最終的な目標として、正浸透法におけるドロース溶液に塩化マグネシウムを用いる有効性を明らかとする。

本論文の構成と内容は以下の通りである。

第1章では、研究の背景、目的および論文の構成について述べている。

第2章では、従来の研究についてまとめた。

第3章では、正浸透法における運転条件の影響について把握するために、正浸透法におけるクロスフロー速度と栄養塩（硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素およびリン酸態リン）阻止率および水フラックスとの関係、また水温との関係について実験的に検討した。なお、本研究では市販の2種類の正浸透膜（HTI-NW 及び HTI-ES）を用いた。実験結果から、クロスフロー速度は0.25m/sに設定した場合、水温は25℃の場合に良好な栄養塩阻止率が得られた。

第4章では、ドロース溶液として塩化マグネシウムの有効性について検討した。塩化マグネシウムの濃度を変化させて上記4種類の栄養塩の阻止に関して実験を行った。実験結果から HTI-NW を用いてドロース溶液の濃度を2Mとした場合にすべての栄養塩類の阻止率がほぼ90%を超えた。一方で水の透過量は反対に栄養塩の除去率が高いほど低くなり、栄養塩の阻止については水の透過量と環境水域への放流基準を考慮して最適な膜とドロース溶液の濃度を決定すべきであることが示された。

第5章では、塩化ナトリウムをドロース溶液とした場合（海水も含めて）と比較して塩化マグネシウムをドロース溶液として用いた場合の利点に関して、各イオンの拡散係数等を考慮した解析を行った。結果から、膜のクリーニングにより栄養塩阻止に関する膜の性能は十分に回復し、そのことにより膜の長寿命化、低コスト化につながる事が明らかとなった。塩化ナトリウムや海水に比べると塩化マグネシウムの価格は多少高いものの、塩化マグネシウムの栄養塩阻止に関する高い性能を考えれば、十分考慮に値することから、塩化マグネシウムを利用する利点が明らかとなった。

以上より、正浸透法におけるドロース溶液に塩化マグネシウムを用いる有効性が明らかとなったと考えられる。

第6章の結論では、本論文を総括しその成果と今後の研究課題について述べている。

公聴会には、学内外から33名の参加があり、活発な質疑応答がなされた。公聴会での主な質問内容は、①最終的な目的は下水処理水からの栄養塩除去であるため、本研究で対象とした人工廃水と実処理水とでは膜のファウリングなどの状況が異なるのではないかと、②温度と4種類の栄養塩阻止率、水フラックスとの相関を解析しているが、温度と水フラックスのみが強い相関を示しているとは言い切れないのではないかと、③この技術を母国のインドネシアでどう利用するのか、④水フラックスが少しずつ減っていく結果となっているがその理由は何かと、⑤結論のところは本研究で明らかとなったことを簡潔に述べるべきで、考察段階のものを含めるべきではないのではないかと、など多数であった。

以上のいずれの質問に対しても発表者からの的確で具体的な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性および完成度ともに非常に優れており、博士（工学）の学位論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質疑に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記の通りである（関連論文：2編）。

- 1) Devia, Y.P., Imai T., Higuchi T., Kanno A., Yamamoto K., Sekine M., Le, T.V., Potential use of magnesium chloride for nutrient rejection in forward osmosis, *Journal of Environmental Management*, 7, 730-740, 2015.
- 2) Devia, Y.P., Imai T., Higuchi T., Kanno A., Yamamoto K., Sekine M., Effect of Operating Conditions of Forward Osmosis on Nutrient Rejection using Magnesium Chloride, *World Academy of Science, Engineering and Technology- International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering*, 9(6), 669-674, 2015.