

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	下水処理水の再利用を目的とした統合的膜処理システムにおけるバイオポリマーの挙動と逆浸透膜のファウリングに関する研究
氏 名 (Name)	原田 美冬

下水処理水は飲用水の需要が多い都市においても安定した供給が可能な貴重な水資源である。そのため、2015年に国際連合が定めた持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals, SDGs) においても SDG6「水・衛生」で下水処理水の再利用が推奨されている。我が国における下水処理水の再利用目的は工業用水や景観灌漑用水などが主であるが、より高い水質を得るために精密濾過膜 (MF 膜) で濁質成分を除去した後に逆浸透膜 (RO 膜) で処理する統合的膜処理システム (IMS) の導入が普及しつつある。また、国内では飲用再利用は行われていないものの、シンガポールやアメリカ合衆国のテキサス州などでは MF 膜/限外濾過膜 (UF 膜) - RO 膜を用いた下水処理水の直接/間接飲用再利用が行われている。RO 膜は様々な物質を一度に除去できる優れた水処理技術であるが、下水処理水に含まれるバイオポリマーが RO 膜表面に堆積して透水性が低下すること (ファウリング) が問題となっている。その結果、例えば下水処理水の飲用再利用の場合では、透過流束を 17-20 L/(m² h) 程度の透過流束に設定するのが一般的である。そして、比較的低い透過流束で運転することでファウリングの進行を抑制し、薬品洗浄の頻度を 6 カ月に一回程度に抑え、薬品洗浄による RO 膜の劣化や運転停止期間、そして環境負荷を最小限に抑えている。もし実際の下水処理水に含まれるバイオポリマーの IMS における挙動に関する理解が深まり、前処理技術の最適化を通してバイオポリマーによる RO 膜のファウリングを更に抑制することができれば、洗浄頻度を減らすことで RO 膜の劣化や環境負荷を更に低減することができると同時に、より高い透過流束で操作を行うことで RO 膜エレメントの数を減らすことができるなど様々なメリットが得られる。そこで本研究では、下水処理水の再利用を目的とした IMS におけるバイオポリマーの挙動の観点から RO 膜のファウリングメカニズムに関する理解を深めると共に、バイオポリマーを効率的に除去する前処理システムの構築を目的とした。

本論文は 5 章から構成される。第 1 章では、世界各地で深刻化する水不足に対応する手段として、海水へのアクセスがない内陸部の都市でも安定的に得られる貴重な水資源である下水処理水を再利用する重要性を述べ、さらに、IMS の概念や膜技術の有効性について述べた。

第 2 章では、バイオポリマーのモデルファウラントとしてアルギン酸を用いて、アルギン酸による RO 膜のファウリングおよび統合的膜処理システムにおけるアルギン酸の挙動に Ca²⁺ が与える影響について理解を深めることを目的とした。実験の結果、MF 膜による前処理を行わない場合は、Ca²⁺ との安定な配位結合により多量体を形成する GG ブロックおよび MG ブロックが選択的に RO 膜上に堆積するために、Ca²⁺ により RO 膜のファウリングが促進することが明らかになった。その一方で、MF 膜による前処理を行った場合は、多量体を形成した GG ブロックおよび MG ブロックが MF 膜により除去されるため、むしろ Ca²⁺ により RO 膜のファウリングが抑制されることが明らかになった。この結果は、Ca²⁺ により RO 膜のファウリングが促進されるという通説を覆し、IMS

においては Ca^{2+} によりむしろ RO 膜のファウリングが抑制されていることを示唆するものであった。

第3章では、第2章の結果を踏まえ、4か所の下水処理場から採水した下水処理水に含まれるバイオポリマーの構成成分、そして IMS におけるそれぞれの成分の挙動の評価を行った。実験の結果、下水処理水に含まれるバイオポリマーはタンパク質より多糖類が多いことが分かった。また、 $0.1\ \mu\text{m}$ の MF 膜でろ過してもバイオポリマーの濃度は大きくは減少せず、下水処理水の中ではバイオポリマーは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の集合体を形成していないことが明らかになった。また、その要因を明らかにするために、バイオポリマーに含まれるアルギン酸多糖類の構成ブロックの割合を測定した結果、下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類の約 70%が Ca^{2+} との安定な配位結合を形成しない MM ブロックであり、GG ブロックは 10%以下と少ないことがわかった。

第4章では、アルミニウムを陽極とした電解凝集/浮上処理と MF 膜から構成される前処理プロセスを構築して、下水処理水に含まれる溶存有機物による RO 膜のファウリングの抑制を試みた。その結果、電解凝集/浮上処理はバイオポリマーおよび芳香族系の有機物を選択的に除去すること、そして溶存有機物を低分子化することが分かった。また、「電解凝集/浮上-MF 膜」前処理プロセスは RO 膜のファウリングの抑制に効果的であり、その抑制メカニズムは主なファウラントであるバイオポリマーおよびバイオポリマーの架橋を促進するカルシウムイオンの除去であることが示唆された。

第5章では、本研究により得られた成果をまとめ、今後の課題を示した。

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	原田 美冬
審 査 委 員	主 査：鈴木 祐麻
	副 査：今井 剛
	副 査：新苗 正和
	副 査：樋口 隆哉
	副 査：通阪 栄一
論 文 題 目	下水処理水の再利用を目的とした統合的膜処理システムにおけるバイオポリマーの挙動と逆浸透膜のファウリングに関する研究

【論文審査の結果及び最終試験の結果】

下水処理水は飲用水の需要が多い都市においても安定した供給が可能な貴重な水資源である。我が国における下水処理水の再利用目的は工業用水や景観用水などが主であるが、より高い水質を得るために精密濾過膜 (MF 膜) で濁質成分を除去した後に逆浸透膜 (RO 膜) で処理する統合的膜処理システム (IMS) の導入が普及しつつある。また、国内では飲用再利用は行われていないものの、シンガポールやアメリカ合衆国のテキサス州などでは IMS を用いた下水処理水の飲用再利用が行われている。RO 膜は様々な物質を一度に除去できる優れた水処理技術であるが、下水処理水に含まれるバイオポリマーが RO 膜表面に堆積して透水性が低下すること (ファウリング) が問題となっている。

これらの背景から研究では、バイオポリマーと錯体を形成することにより RO 膜のファウリングを促進することが報告されているカルシウムイオン (Ca^{2+}) とバイオポリマーの相互作用の観点から IMS におけるバイオポリマーの挙動および RO 膜のファウリングメカニズムに関する理解を深めること、およびバイオポリマーと Ca^{2+} を同時に除去する前処理システムの構築を目的とした。

本研究で得られた主な結果は以下の通りである。まず、ファウリングの原因となるバイオポリマーの一種であるアルギン酸 (試薬) を対象とした実験により、 Ca^{2+} が共存することによりアルギン酸が $0.1\mu\text{m}$ 以上の集合体を形成して MF 膜により除去されるため、 Ca^{2+} によりむしろ RO 膜のファウリングが抑制されることが分かった。また、実際の下水処理水を対象とした実験により、下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類の約 70% が Ca^{2+} と安定な配位結合を形成しない MM ブロックであり、 Ca^{2+} と安定な配位結合により多量体を形成する GG ブロックは 10% 以下と少ないため、下水処理水の中ではバイオポリマーは $0.1\mu\text{m}$ 以上の集合体を形成していないことが明らかになった。また、アルミニウムを陽極とした電解凝集/浮上処理によりバイオポリマーと Ca^{2+} を同時に除去することができ、RO 膜のファウ

(様式 9 号)

リングを効果的に抑制できることが分かった。

試薬のアルギン酸ナトリウムと実際の下水処理水の両方を対象とした本研究で得られた知見は、下水処理水に含まれるアルギン酸様多糖類と試薬のアルギン酸とでは Ca^{2+} との相互作用が大きく異なり、その結果として統合的膜処理システムにおける挙動が異なることを示唆している。そして、アルギン酸の構成ブロックを分析した結果や集合体の形成の有無を評価した結果はその信頼性および有効性を裏付けるものである。また、電解凝集/浮上処理により RO 膜のファウリングを大幅に抑制できることを示した本研究の成果は、本技術の高い実用性を示すものである。

公聴会における主な質問内容は、MF 膜で前処理を行った場合と行わなかった場合のバイオポリマーの挙動の違いに関するもの、MM ブロックが下水処理水に多く含まれている理由に関するもの、下水処理水の水質変動に関するものなどについてであった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問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とおりである。(関連論文 計 3 編)

- 1) 原田美冬, 高尾祐平, 山口緋加里, 鈴木祐麻, 新苗正和 : 「下水処理水に含まれる溶存有機物による逆浸透膜のファウリングを抑制するための電解凝集/浮上・精密ろ過膜前処理プロセスの構築」水環境学会誌, 2019 年, 第 42 巻, 第 5 号, pp.185-194.
- 2) Harada, M.; Suzuki, T.; Niinae, M. Influence of calcium ions on the fouling of a thin-film composite reverse osmosis membrane by alginate. Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan. 2019, 第 73 巻, 第 6 号, 356-357
- 3) 原田美冬, 古澤和輝, 鈴木祐麻, 新苗正和, 和田善成, 市村重俊 : 「下水の再利用を目的とした統合的膜処理システムにおける逆浸透膜のアルギン酸によるファウリングとカルシウムイオンの役割」水環境学会誌, 2020 年, 第 43 巻, 第 6 号, pp.165-173.