



分離膜を用いた水処理に関する研究

佐藤, 長久

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2016-12-16

(Date of Publication)

2017-12-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙第3317号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2003317>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



論文審査の結果の要旨

氏名	佐藤 長久		
論文題目	分離膜を用いた水処理に関する研究		
判定	合格・不合格		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	齊藤 恵逸
	副査	教授	寺門 靖高
	副査	教授	白杉 直子
	副査	連携講座 教授 (産業技術総合研究所 バイオメディカル研究 部門 総括研究主幹)	脇田 慎一
	副査	甲南大学理工学部 機能分子化学科 教授	茶山 健二

要 旨

水は人間の生活に不可欠であるが、近年の経済発展および人口増加に伴い必要とされる水の量が増加しており、地域によっては水不足が深刻化している。そのため、様々な方法により水処理が行われている。高効率、低コストで高品質な水を得るための水処理技術の開発を試みたのが本研究である。

本論文は、本文 5 章（参考文献を含む）、用語、研究業績及び謝辞で構成されている。

「第 1 章 序論」では、研究の背景と目的、下水再生利用技術、硬水の軟水化法及び正浸透を用いた水処理技術の現状について述べている。

「第 2 章 促進酸化処理と分離膜の組み合わせによる下水再生利用技術」では、現行の“限外ろ過膜と逆浸透膜を組み合わせた膜処理プロセス”の課題である、分離膜による除去が困難な微量物質の存在、有機物質による逆浸透膜の目詰まりを解決する方法について述べている。限外ろ過膜と逆浸透膜の間に促進酸化処理を導入した新プロセスを開発し、微量物質の分解除去及び逆浸透膜の目詰まり頻

度の低減に有効であることを実証している。

「第 3 章 分離膜を改質した軟水化手法の検討」では、効率よく非常な硬水を日常生活で使用可能なレベルの軟水とする手法について述べている。硬水の軟水化には、装置の規模や被処理水の水質に応じて、様々な方法が用いられている。本研究では、市販の逆浸透膜を改質して、分離性能が高く、処理流量が大きい硬度処理膜としている。逆浸透膜を塩素処理し、スルホン酸系ポリマーをコーティングすることにより軟水の回収率を高くしても処理水量の減少を抑えることが可能であることを示している。

「第 4 章 正浸透を用いた水処理技術」では、現行法よりも低コストで海水の淡水化が可能な新規技術である正浸透法による水回収について述べている。正浸透法では高浸透圧の誘導溶液側に海水中の真水を回収するため、誘導溶液からのさらなる水回収が必要である。本研究では新規な水溶性温度感応性ポリマーであるイソペンチル酸ポリエチレンイミン及び水溶性低沸点気体であるジメチルエーテルの水溶液を誘導溶液とする水回収について検討している。イソペンチル酸ポリエチレンイミンの水溶液は、二酸化炭素を溶解させる能力が高いため浸透圧を高くすることが可能であり、イソペンチル酸ポリエチレンイミンを凝集させるための加熱操作は、同時に、誘導溶液に溶解している二酸化炭素を気体として溶液中から除去する役割も担うことを確認している。ジメチルエーテルの水溶液を誘導溶液とする方法は、水溶性かつ揮発性の高い物質を使う発想で、これまでにない観点の研究である。揮発性を利用して、エネルギーを使用せずに室温で静置するだけでジメチルエーテルを回収水から取り出すことが可能であることを証明している。

「第 5 章 研究の総括と今後の展望」では、本研究で得られた成果のまとめと下水再生利用、硬水の軟水化、正浸透法の実用化に関する今後の展望について述べている。

促進酸化処理と分離膜を組み合わせることにより、現行のプロセスより水質が向上し分離膜への負荷が低減されることを実証し、分離膜表面の改質による高効率な硬水の軟水化法を提案し、新しい分離膜プロセスである正浸透法の新規誘導溶液を開発し、コストの低い水回収技術の可能性を示している点に本研究の意義と独創性が認められる。

学位申請者は、本論文に関わる業績として以下に示す 3 編の査読付き論文を国内外の学会誌及び学術雑誌に掲載しており、1 編の国際会議 Proceedings（査読付き、16 頁）及び 5 件の公開特許を含め博士学位申請（論文博士）の基本的要件を満たしている。

- 1) Nagahisa Sato, Rongjing Xie, Takuro Yoneda, Yongjie Xing, Atsushi Noro, Keel Robinson, and Ricky Villalobos, “Water Quality Improvement by Combined UF, RO, and Ozone/Hydrogen Peroxide System (HiPOx) in the Water Reclamation Process”, *Ozone Science & Engineering*, 36 (2), 153-165, 2014
- 2) 佐藤長久・柳瀬 聡, 『改質 RO 膜を用いた軟水化』, *膜 (MEMBRANE)*, 38 (6), 304-309, 2013
- 3) Nagahisa Sato, Yuya Sato, Satoshi Yanase, “Forward osmosis using dimethyl ether as a draw solute”, *Desalination*, 349, 102-105, 2014

よって本審査委員会は、学位申請者の佐藤長久氏は博士（学術）の学位を得る資格があると認める。

論文内容の要旨

氏 名 佐藤 長久
専 攻 人間環境学専攻
推薦教員氏名 齊藤 恵逸

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)
分離膜を用いた水処理に関する研究

論文要旨

水は、私たちの日常生活や活動において不可欠な存在であるが、近年の経済発展および人口増加に伴い必要とされる水の量も増加している。今後、世界人口の増加による水需要の増大と気候変動による降水量の減少により、2050年には全世界の2/3が水不足に直面すると予想されている。そして、農業分野での速い成長のため、上水供給は現代に必要な要件となっている。多くの国が、淡水不足の問題を抱えており、淡水使用可能量の減少が懸念されている。

そのため世界的な水不足が深刻化し、水への関心が高まっており、各地域により必要に応じた水質を得るため、様々な水処理が行われている。

生物処理、オゾン処理、吸着処理、ろ過や分離膜を用いた水処理技術が多用されているが、排水再利用や海水淡水化など水回収分野では、特に分離膜を用いた水処理が中心に行われている。今後は、さらに膜の性能向上や機能性の改善、他の水処理方法と組み合わせたプロセスによる水質向上を目指していくものと考えられる。

本研究は、そのような観点から分離膜と促進酸化処理を利用した下水再生利用技術、逆浸透膜の膜表面を改質した硬水の軟水化技術、正浸透法における水回収のための新規誘導溶液の開発の3つの研究で構成しており、それぞれ分離膜を用いた水処理技術の研究を目的としている。

分離膜と促進酸化処理を利用した下水再生利用技術では、限外ろ過膜と逆浸透膜を組み合わせた膜処理プロセスと限外ろ過膜と逆浸透膜の間に促進酸化処理を組み合わせたプロセスを比較検討している。

限外ろ過膜と逆浸透膜を組み合わせた膜分離プロセスには大きく二つの課題があり、一つは分離膜により除去することが難しい微量物質が存在し、飲料水適用の懸念材料となっていること。二つ目として、有機物質による逆浸透膜の目詰まり頻度が高く膜洗浄排水や分離の際に濃縮された排水が生じるため、河川や海域に排出することで局所的な汚染が懸念されることである。

そこで、これらの課題を解決する方法として、限外ろ過膜と逆浸透膜の間に促進酸化処理を導入し、微量物質の分解除去特性および逆浸透膜から排出される濃縮水の水質改善と逆浸透膜の目詰まり低減の有効性を検討した。

水質については、残留医薬品や発がん性物質などの微量物質を従来技術である膜分離プロセスよりも促進酸化処理を組合せたプロセスの方が、大幅に残留濃度を低減ができることを実証した。特に逆浸透膜から排出される濃縮水については促進酸化処理を組合せることにより紫外線透過率、色度が限外ろ過膜処理レベルまで改善された。微量物質については、逆浸透膜濃縮水中の残留濃度が従来の膜分離プロセスの10分の一以下まで低減される結果が得られ、川放流による環境負荷低減に貢献が可能であることが実証された。

また、促進酸化処理と逆浸透膜の組み合わせにより、逆浸透膜の目詰まりを低減できることが確認できた。逆浸透膜の膜間差圧上昇は、分離膜プロセスと比較すると約58%低減することが分かった。分離膜プロセスと促進酸化処理と逆浸透膜プロセスで使用した逆浸透膜の表面分析をした結果、逆浸透膜表面上に目詰まり物質と考えられる堆積層が確認された。促進酸化処理を組合せた逆浸透膜プロセスの方がその堆積層の厚みが薄く、逆浸透膜の膜間差圧の上昇が抑制されたことを裏付ける結果を得た。また、逆浸透膜の目詰まり成分である堆積層を分析した結果、有機物として主に得られたのは、たんぱく質由来のケラチン、無機物は、リン酸系のカルシウムと特定することができた。

逆浸透膜の膜表面を改質した硬水の軟水化技術では、世界保健機関(WHO)の飲料水水質ガイドラインで示される炭酸カルシウム換算で硬度180 mg L⁻¹以上である非常に硬水を生活必要レベルと考えられる硬度0 - 60 mg L⁻¹の軟水とすることが目的である。

硬度成分の除去方法、軟水化は、装置の規模や被処理水の水質によって、さまざまである。例えば、凝析沈殿法は、大規模に高硬度成分を除去する場合に適しており、強アルカリを利用して炭酸カルシウムを晶析させる方法である。イオン交換法は、イオン交換樹脂にカルシウム、マグネシウムの硬度成分を吸着させることができる。樹脂の再生には高濃度の塩化ナトリウム溶液で樹脂を再生させる必要があるが、比較的取り扱いが容易で信頼性も高いため、広く利用されている。逆浸透膜を利用した浄水器は、上水中の硬度成分を除去するために多くの家庭に普及しているが、生活に必要なレベル以上の硬度成分の除去を行っており、排水量が多いという問題点がある。

そこで本論文では、逆浸透膜を改質した軟水化法としてナノフィルトレーション膜よりも分離性能が高く、逆浸透膜よりも処理流量が大きい、カルシウムを中心とした硬度処理用膜として市販の逆浸透膜の改質を検討した。ナノフィルトレーション膜の特有な性能(透過流束、阻止率)ばらつきを考慮し、生活必要レベルの硬度除去を行い、軟水回収率を向上させる手法として、全芳香族ポリアミド系の低圧逆浸透膜を塩素処理およびスルホン酸系ポリマーのコーティングによって改質した分離膜での硬度除去を検討した。

改質した膜は、標準規格として用いられる総硬度 250 mg L⁻¹ の硬水に対して、0.35 MPaの通水圧力、軟水回収率 66%の条件下で、32 L m⁻² h⁻¹のF透過流束と90%以上の総硬度除去率を示した。通常の低圧逆浸透膜では、除去率は高いが、カルシウムが析出するため、それを防止する条件として、軟水回収率を30%程度とすることが必要である。今回改質した膜は、塩素処理とスルホン酸系ポリマーをコーティングすることにより、軟水の回収率を増加しても処理水量の減少を抑えることが可能であった。そ

(氏名 佐藤 長久 , No 3)

の要因としては、コーティングしたスルホン酸系ポリマーのスルホン酸基がプロトン解離し、硬度成分であるカルシウム、マグネシウムを膜近傍で効率よく分散することでカルシウムの析出を抑制できているためと考えられた。

正浸透法における水回収のための新規誘導溶液の開発では、海水淡水化の新たな手法として、現行法である蒸発法、多重効用法、逆浸透膜法よりも低コストで淡水化が行える可能性のある新規技術として、浸透圧を原理とする正浸透の現象を利用した正浸透法による水回収技術を研究することを目的とした。

正浸透法は、原理上、高浸透圧の誘導溶液側に塩水（海水やかん水）中の真水を回収するため、誘導溶液からさらなる水回収が必要である。誘導溶液の開発としては、これまでに、多価イオン、糖類、アルコール、水溶性低沸点気体などを水に溶解させたものが知られている。

新たな誘導溶液および水回収の手法として、新規な水溶性温度感応性ポリマーであるイソペンチル酸ポリエチレンイミンおよび水溶性低沸点気体であるジメチルエーテルを用いた特殊な誘導溶液を用いた水回収について検討した。

温度感応性物質であるイソペンチル酸ポリエチレンイミンは、曇点を持ち、その曇点を利用した誘導溶液とするため、イソペンチル酸ポリエチレンイミンの合成を行った。そのイソペンチル酸ポリエチレンイミン水溶液はpHと温度により曇点を変化することを確認した。このイソペンチル酸ポリエチレンイミン水溶液は、二酸化炭素を溶解させた誘導溶液とすることが可能で、それは塩基性物質であるポリエチレンイミンを基本骨格に持つことで二酸化炭素を溶液中に溶解させることができ、浸透圧をより向上させた。また、溶解しているイソペンチル酸ポリエチレンイミンを凝集させるための加熱操作は、同時に、誘導溶液に溶解している二酸化炭素を気体として溶液中から除去する役割も担うことが確認でき、その加熱操作でイソペンチル酸ポリエチレンイミンの相分離後に得られた希薄相は、分画分子量50000のUF膜を用いて濾過し、水回収が可能であった。

ジメチルエーテル水溶液の誘導溶液は、水溶性かつ揮発性の高い物質を使う発想で、これまでにない観点で研究に着手した。ラボスケールでの評価では、70 ~ 199 wt %のDME水溶液を誘導溶液とし、0.5 wt %の塩化ナトリウム水溶液を原水とする正浸透試験で $2.12 \sim 2.91 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ の透過流束で水の移動が確認された。また、揮発性を利用して、外部からエネルギーを付加せずに室温で静置するだけでDMEを回収水から取り出すことが可能であることを証明した。

以上のように本研究では、分離膜を使用した水処理技術について検討してきた。促進酸化処理と分離膜を組み合わせたことにより、現状のプロセス以上の水質向上と分離膜の負荷を低減することを実証し、表面改質による機能性の付与により、硬水の軟水化を提案した。また、新しい分離膜プロセスとして正浸透法の誘導溶液を開発し、低コストでの水回収技術の可能性を示した。

今後の展望として、下水再生利用分野においては、膜分離プロセスによる微量物質の残留性、濃縮水の問題を解決するため、今回実証したような促進酸化処理などの有機物分解操作と分離膜の組み合わせが早期に実現されることが望まれる。

硬度処理については、硬水地域の生活環境使用水を確保する手法として分離膜の活用

(氏名 佐藤 長久 , No 4)

を提案したい。その一方で省エネルギーかつ生活レベルへの高度処理を実現できる他の処理方法の開発を望みたい。

正浸透法については、実用化に向けて、誘導溶液、分離膜の双方の側面から、さらなる研究が進み、正浸透法による水回収技術が水処理市場の成長に寄与することが望まれる。

(注) 3,000~6,000字 (1,000~2,000語) でまとめること。