

審査の結果の要旨

氏名 楊 禹

楊禹氏は、「微生物再増殖制御を目的としたフェリハイドライトによる溶存有機物とリンの除去」と題する論文において、水道プロセスにおける微生物の再増殖制御のため、鉄系の吸着剤であるフェリハイドライト (Fh) を利用し、溶存有機物とリンの同時除去について検討した。その結果、フェリハイドライトは溶存有機物の除去とリンの除去ともに有効な吸着剤であり、既存の高度浄水処理プロセスに代えて、新しい高度浄水処理を実現可能とする方法の一つであることを示した。具体的には、以下の点のついて研究を行った。

はじめに、実験室において合成した Fh を測定したところ、比表面積は $300\text{m}^2/\text{g}$ と大変大きく、メソポアを有し、粒径は $5\text{-}10\mu\text{m}$ であった。Fh の吸着特性について検討するため、天然有機物を模擬した 4 種類の有機物、即ちタンニン酸、グルタミン酸、セリン、レソシノールを用いて、吸着実験を行った。その結果、タンニン酸は最も吸着しやすく、次いで、グルタミン酸、レソシノール、セリンの順であった。Fh の濃度が $10\text{mg}/\text{L}$ のとき、81%のタンニン酸が吸着除去された。タンニン酸はこれら 4 種類の有機物の中で最も分子量が大きく、分子量の大きな有機物ほど吸着除去されやすいことが明らかとなった。グルタミン酸の荷電は pH に依存し、Fh による吸着量も pH に大きく依存していた。即ち、pH が低いほどグルタミン酸の吸着量は多かった。FT-IR 分析によると、グルタミン酸の吸着は、カルボキシル基のリガンド交換によるものと考えられた。疎水性及び親水性の中性有機物 (レソシノール、セリン) は、荷電していないために Fh による吸着除去が難しかった。

天然有機物として標準的にもちいられるスワニー川天然有機物 (SRNOM) は、DOC として想定した場合も紫外線吸光度 UV_{254} として測定した場合も、pH6 までは pH が低いほど Fh への吸着量が多かった。EEM 分析によると、SRNOM は主にフミン酸とフルボ酸からなり、たんぱく質などの成分は検出されなかった。SRNOM は pH6 で Fh に完全に吸着し、pH 9 ではわずかにフルボサンの一部が吸着せずに残された。SRNOM の Fh への吸着には、リガンド交換や疎水性相互作用が関与していることが示された。

溶存有機物の Fh への吸着を粉末活性炭 (PAC) への吸着と比較したところ、溶存有機物の Fh への吸着は、PAC への吸着よりも早かった。溶存有機物の Fh および PAC への吸着は、有機物の分子量によって異なり、分子量 $1,000\text{Da}$ 以上の有機物は Fh への吸着量が PAC への吸着量よりも多く、反対に分子量 $1,000\text{Da}$

以下の有機物は、PAC への吸着量が Fh への吸着量よりも多かった。また、リン酸イオンは、Fh 添加量 50mg/L で 80%が除去されたのに対して、PAC は 15%除去にとどまった。

荒川河川水を用いて溶存有機物とリン酸の除去実験を行ったところ、リン酸の吸着は溶存有機物の吸着よりも早く、リン酸は Fh の表面に強く結びついていることが確認できた。Fh とオゾン処理を比較したところ、Fh は親水性及び疎水性の有機物をともに除去する物の、UV₂₅₄ の除去率は、オゾン処理の方が高かった。荒川河川水の資化性有機炭素 (AOC) を測定したところ、100-218μg/L であった。Fh による AOC の除去率は、凝集・沈殿プロセスと同程度であった。また、Fh による AOC の除去率を生物再増殖能 (BRP) の除去率と比較したところ、BRP の除去率の方が高かった。これは、Fh によるリンの除去が影響しているものと推察された。

吸着後の Fh を効率的に固液分離するため、精密ろ過 (MF) と限外ろ過 (UF) と Fh 吸着を組み合わせた実験を行った。溶存有機物として SRNOM を用いて、Fh と MF/UF の組み合わせの実験を行ったところ、Fh が溶存有機物とリン酸を吸着することで、Fh の粒径が変化し、膜表面に透過性の高いケーキ層を形成した。膜単独ではリン酸の除去が不可能であったが、Fh と膜との組み合わせにより、リン酸の 90%が除去された。また、RC と PES との二種類の UF 膜と Fh とのハイブリッド処理を比較したところ、膜表面のマイナス荷電が大きい PES 膜では、膜表面にプラスに帯電した Fh を吸着しやすく、Fh のケーキ層を形成することで、フラックスが大きく低下した。MF 膜は膜の孔径が大きいため、単独ではほとんど溶存有機物を除去することができない。しかし、Fh を添加することで、DOC として 90%の有機物を除去し、UV₂₅₄ として 70%除去した。

荒川の河川水とハノイの地下水を供給水として、Fh と膜ろ過処理との組み合わせによる処理を行った。その結果、荒川河川水では DOC 除去率 30%、UV₂₅₄ 除去率 50%をしましたが、フラックスの低下が著しかった。しかし、ハノイの地下水を用いた場合、ほとんどフラックスの低下が起こらなかった。これらの違いは、溶存有機物の性質や、それいがいの水の成分によるものと考えられた。特に水中の Ca や Mg などのイオンは、有機物の構造に影響を与えるため、膜表面でのケーキ抵抗に影響を及ぼした可能性が示された。

これらの実験結果から、本研究において検討した Fh と膜との組み合わせは、有機物除去の新しいプロセスとして、有効性が高いことが示された。また、膜ろ過におけるフラックスの低下には、溶存有機物のほかに、溶存イオンなどが影響することが示唆された。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。