

京都大学	博士（工 学）	氏名	本間亮介
論文題目	下水処理水中の残留医薬品類を対象とした UV/TiO ₂ 層/セラミック平膜ろ過の処理特性に関する研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>新たな水資源の確保の観点から下水処理水の再生・再利用化が注目されている。現在の下水処理における生物処理では医薬品や日用品由来の化学物質（PPCPs：Pharmaceutical and Personal Care Products）の除去が十分ではないことから、下水処理の後段に化学処理である促進酸化処理を導入することが注目されつつある。しかし、広く導入されている UV/H₂O₂ 処理などは、エネルギー消費量が大きく、コスト面で課題がある。一方、光触媒は光エネルギーを効率よくラジカル生成に使えるため、期待されるが、触媒を水中に分散させる UV/TiO₂ 系は、TiO₂ 粒子自身による光の透過阻害や TiO₂ 粒子の回収・保持の必要性があり、実用化が進んでいない。本研究では、この課題を克服するために、MF 孔径のセラミック平膜上に水中で μm サイズに凝集する TiO₂ の特性を生かし、ケーキ層(TiO₂ 層)を形成させた UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過の処理システムを考案した。本論文では、実験室規模において UV/ TiO₂ 層/セラミック平膜処理の PPCPs に対する処理性能を評価すること、さらには数理モデルに基づいて本処理システムの有用性を評価することを目的とした。本論文の内容は以下の通りである。</p> <p>第 1 章</p> <p>本章は序章であり、水需要の拡大の背景と下水再生水と促進酸化処理の課題を示すとともに、3 つの具体的な目的を設定した。</p> <p>目的 I：本処理システムの操作因子である UV 照射と膜ろ過流束の違いから、TiO₂ 層上の・OH の生成効率を評価し、その予測モデルを構築すること。【第 4 章】</p> <p>目的II：純水系における UV 照射および TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の分解特性から、本処理システムによる PPCPs の反応モデルを構築し、数理モデルに基づいて本処理システムの有効性を評価すること。【第 5 章】</p> <p>目的III：本処理システムを下水処理水に適用した場合の処理効率の評価、および TiO₂ 層によるファウリングの抑制効果を把握すること。【第 6 章】</p> <p>第 2 章</p> <p>本研究の位置付けを明確にするために、下水処理水中の PPCPs の存在や生態系への影響に関する既存の知見をまとめ、促進酸化処理による PPCPs の処理特性に関して述べた。さらに、本処理システムでの PPCPs の処理機構を表す数理モデルを構築するために、UV/TiO₂ による化学物質の反応機構をはじめ、光触媒を用いた水処理技術に関する知見をまとめ、本研究の新規性と有用性を示した。</p> <p>第 3 章</p> <p>液相中の TiO₂ の凝集サイズと膜孔径の大きさから、TiO₂ 層/セラミック平膜の処理システムを構築した。その結果、MF 膜（孔径：約 100 nm）を導入すれば、粉末 TiO₂ を保持・回収できることが明らかになった。そして、各章における実験方法と分析方法、解析方法をまとめ、UV/TiO₂ 懸濁による PPCPs の処理特性を評価した。UV/TiO₂ 懸濁の結果では、TiO₂ に吸着されやすい PPCPs ほど UV/TiO₂ 懸濁で分解されやすい傾向であることが明らかになった。また、光分解しやすい PPCPs においては、UV/TiO₂ 懸濁よりも UV 照射単独の方が効率良く PPCPs を分解できることが明らかになった。</p> <p>第 4 章</p>			

京都大学	博士（工 学）	氏名	本間亮介
<p>UV/TiO₂層/セラミック平膜処理における・OHの生成効率をJIS R 1704の手法に基づき、定量的に評価した。はじめに、TiO₂層の集積密度、TiO₂層上のUV照射強度を操作因子とし、・OHの生成効率を評価するとともに、生成効率を表す数理モデルを構築した。次に、その数理モデルで流束を変動させた場合の・OHの生成モル濃度の予測値と、ろ過流束の異なる実験による実測値を比較した。その結果、TiO₂層の集積密度：4～40 g/m²、流束 2.9 m/日以上、TiO₂層上のUV照射強度：0.05 mW/cm²以上の条件であれば、TiO₂層上の・OHを概ね推定することができた。しかしながら、流束が2.9 m/日より遅くなると、予測値と実測値の乖離が大きくなった。そこで本研究では、流束 2.9 m/日未満の条件では、・OHの生成速度定数に流束の影響を含めた補正式を実験値から導出することで、・OHの生成モル濃度の予測モデルを構築することができた。</p>			
<p>第5章</p> <p>本処理システムにおけるUV照射および・OHによるPPCPsの処理特性を定性的に評価し、UV照射強度を操作因子として、UV照射によるPPCPsの光分解速度と・OHによるPPCPsの酸化分解速度を定量的に評価するとともに、分解効率を表す数理モデルを構築した。そして、そのPPCPsの分解効率を用いた数理解析により、本処理システムは省スペース型の設計、下水処理水中の透過率（70～80%）の条件下でも効率良くPPCPsを分解できることが示唆された。また、本処理システムでは、PPCPsの中でも促進酸化にて処理しにくいcyclophosphamideを効率良く分解できることが明らかになった。</p>			
<p>第6章</p> <p>下水処理水にUV/TiO₂層/セラミック平膜処理を適用した際のPPCPsの処理効率への影響を評価した。その結果、UV照射とTiO₂層上の・OHによるPPCPsの処理効率は、溶存有機物の存在によって、大きく低下することが推察された。</p> <p>本処理システムの運転性能に関する基礎検討では、UV照射強度とろ過流束を変化させた実験から、TiO₂層による膜ファウリングの抑制効果が確認された。また、本処理システムの反応器内、TiO₂層、セラミック平膜上部、セラミック平膜内部の有機炭素量の収支を調査した。その結果、UV/TiO₂層/セラミック平膜は、平膜上の有機物を分解する効果があることが明らかになった。また、TiO₂層の形成によって、平膜内部の有機物の付着を大きく低減させることができた。</p>			
<p>第7章</p> <p>本研究の結論と今後の課題をまとめ、本処理システムの有用性に関する提言を行った。光触媒を用いた水処理システムの研究は、現在、基礎研究の段階であるが、本論文は、実用化に向けた光触媒膜反応器の極めて重要な基礎的知見になるものと考えられる。今後は、光触媒を用いた水処理システムの開発は、水の再生利用による水不足の解決等、国際的な社会貢献に大きく繋っていくものと考えられる。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、実験室規模において UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理の PPCPs に対する処理性能を評価すること、さらには数理モデルに基づいて本処理システムの有用性を評価することを目的として研究した成果をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. UV/TiO₂ 懸濁系の課題を克服した光触媒を用いた新しい水処理システムの構築

液相中の TiO₂ の最小の凝集サイズを把握することで、MF 膜が TiO₂ を固液分離でできることが明らかになった。また、TiO₂ 層形成後の小型セラミック平膜型反応器の液相中の吸光度が極めて小さかったことから、TiO₂ 層へ UV 照射をしやすい処理システムであることが確認された。このことから、本処理システムでは、TiO₂ の光触媒活性を維持しつつ、TiO₂ の固液分離が可能となるため、光触媒膜反応器の中でも実用性への可能性が高い処理システムとなっていることが明らかになった。

2. 本処理システムによる PPCPs の処理特性の解明と仮想リアクターによる本処理システムの有用性の評価

UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理では、UV/TiO₂ 懸濁系と同様に、TiO₂ に吸着しやすい物質ほど、TiO₂ 層上の・OH にて分解されやすいことが明らかになった。また、促進酸化処理の中でも最も分解されにくい cyclophosphamide を効率良く分解できることが明らかになった。次に、PPCPs の処理効率の実験結果を用いて、波長 254 nm の紫外線による光分解速度定数と TiO₂ 層上の・OH による反応速度定数をそれぞれ求めた。それらの値を用いて、仮想リアクターを想定して数理解析を行ったところ、本処理システムには、光路長の短いリアクターが適切であることが明らかになった。また、実下水処理を用いた際の PPCPs の処理評価では、下水処理水中の溶存有機物が本処理システムの処理効率を妨害している主な原因であることが明らかになった。

3. TiO₂ 層の形成による膜詰まりの抑制効果の確認

UV 照射強度とろ過流速を変化させた実験により、本処理システムは、膜処理技術の課題である膜ファウリングを抑制できることが明らかになった。また、膜ファウリング部位ごとの溶存有機炭素の測定とファウラント物質の推定を行った。その結果、TiO₂ 層上に溶存有機物が蓄積し、膜ファウリングの大きな原因になっていることがわかった。このことから本成果では、下水処理水に本処理システムを適応した際の実用化の課題解決に繋がる重要な知見になるものと考えられる。

以上より、申請者の研究成果は、光触媒の利点を十分に活かした水処理システムであるとともに、光触媒を利用した水処理システムの実用化への課題の解決に大きく貢献する知見を提供するものであって、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。また、令和3年8月4日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は京都大学学位規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、（令和4年9月29日までの間）当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。