

研 究 報 告

令和 8 年 4 月 23 日

公益財団法人 前田記念工学振興財団

理 事 長 岸 利 治 殿

研究代表者

所 属 : 中央大学理工学部

氏 名 : 角 田 貴 之

研究課題名 : 下水処理場を高純度リン酸回収施設へと転換するリン吸着膜処理プロセスの提案

助成金額 : 100 万円

研究実施期間 : 自 令和 7 年 4 月 1 日 ~ 至 令和 8 年 3 月 3 1 日

下水処理場を高純度リン酸回収施設へと転換する

リン吸着膜処理プロセスの提案

Phosphate adsorption membrane treatment process to convert wastewater treatment plants
into high-purity phosphoric acid recovery facilities

中央大学理工学部 助教 角田 貴之

（研究計画ないし研究手法の概略）

1. はじめに

下水処理場に流入するリンは活性汚泥に取り込まれて除去されるが、汚泥の嫌気性消化や濃縮・脱水過程でリン酸態リン（ $\text{PO}_4\text{-P}$ ）が再溶出する。再溶出した高濃度の $\text{PO}_4\text{-P}$ を含む汚泥脱離液は多くの下水処理場で汚泥処理系統から水処理系統へと返流され、水処理への負荷増加や設備内でのリン酸マグネシウムアンモニウム（MAP）スケールの形成などの問題を引き起こしている。下水汚泥脱離液からの $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去手法は、凝集沈殿法、晶析法、吸着法の3つに大別される。凝集沈殿法では排水にアルミニウムや鉄系凝集剤を添加し、 $\text{PO}_4\text{-P}$ と金属塩からなる汚泥を沈殿池で除去する。一方で、凝集沈殿法の短所として多量の汚泥が発生することが挙げられる。晶析法は PO_4^{3-} と Mg^{2+} 、 Ca^{2+} などの反応を利用した $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去技術であるが、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低下した場合に除去効率が低下する。また、反応促進のため温度や pH の調節が不可欠である。高濃度から低濃度の $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去が可能な技術として吸着法が挙げられるものの、排水中の懸濁成分（SS）の前処理を必要とすることなどから普及が進んでいない¹⁾。

上述した既存の $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去技術の課題を解決できる可能性がある技術として、筆者らの研究グループが開発した $\text{PO}_4\text{-P}$ 吸着特性を有する精密ろ過膜（以下、リン吸着膜とする）が挙げられる²⁾。リン吸着膜はチューブラー型（図-1）であり、膜の表面および細孔内表面に 20 wt% の水酸化ジルコニウムが均一に分散・固定されている。これにより、膜全体にわたって吸着剤と $\text{PO}_4\text{-P}$ との接触面積が確保され、高い吸着効率が期待される。平均孔径 $0.5\ \mu\text{m}$ の多孔質構造で MF 膜としての機能も併せ持つため、SS の除去とリン吸着を同時に行うことが可能である。また、膜洗浄後に吸着した $\text{PO}_4\text{-P}$ の脱着を行うことで、リン吸着膜を繰り返し使用できる可能性がある。

本研究では、リン吸着膜による下水汚泥脱離液からの $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去特性を明らかにすることを目的とした。下水処理場から採取した下水汚泥脱離液を供試排水としてリン吸着膜ろ過実験を行い、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去性能および膜の再利用性を評価した。また、リン吸着膜から脱着したリン酸の高純度化についても検討した。



図-1 管状型リン吸着膜の外観（右：断面）

2. 実験方法

(1) リン吸着膜ろ過試験

本研究では都市下水処理場から採取した下水汚泥脱離液（表-1）をリン吸着膜ろ過実験に

供した。試料は実験に使用するまで冷蔵暗室にて 4℃で保存し、実験時には室温まで戻した後で使用した。

水酸化ジルコニウムを 20wt% 包含したポリエチレン製管状膜（以下リン吸着膜、孔径 0.47 μm、有効膜面積 17.5 cm²、内外径 18/30 mm）を用いて下水汚泥脱離液の全量ろ過試験を 24 時間行った。膜ろ過フラックスを 0.5 m³/m²/d に制御するため、ポンプを用いて定流量で下水汚泥脱離液を圧送した。

圧力計を設置し膜間差圧（TMP）を記録することで、膜ろ過性能の経時変化を調べた。下水汚泥脱離液中の共存成分が PO₄-P の除去に及ぼす影響を評価するため、PO₄-P 濃度と pH を供試排水と同等に調整した KH₂PO₄ 溶液のろ過試験も同様の方法により行った。ろ過試験終了後、純水を用いた逆洗（100 kPa、90 秒）に引き続き NaClO 溶液を用いた浸漬洗浄（5,000 mg/L、pH=12.5、24 時間）を行った。洗浄後のリン吸着膜を用いて膜ろ過フラックス 0.1 m³/m²/d で 0.1 M NaOH 溶液を全量ろ過し、PO₄-P を脱着した。PO₄-P 脱着後のリン吸着膜を用いて供試排水のろ過試験を行うことで、リン吸着膜の繰り返し使用可能性を評価した。

表-1 下水汚泥脱離液の水質

TP (mg-P/L)	84.0
PO ₄ -P (mg-P/L)	72.1
TOC (mg-C/L)	331
DOC (mg-C/L)	212
SS (mg/L)	383
pH	6.5

(2) 脱着液中の金属イオンの除去

脱着液には Na をはじめとする多量の金属イオンが含まれていたため、強酸性陽イオン交換樹脂である AMBERLITE HPR1006NNC H を用いて金属イオンの除去を実施した。直径 40 mm の円筒に 180 mL の樹脂を充填したカラムを作成し、1.0 M HCl により樹脂のコンディショニングを行った。その後、10.6 mL/min（10 SV）で脱着液を処理した。

(3) 分析方法

下水汚泥脱離液、リン吸着膜透過水ならびに脱着液について分析を行った。本研究では孔径 0.45 μm の PTFE 膜でろ過した際のろ液に含まれる成分を溶解性成分とした。モリブデン青吸光度法により PO₄-P 濃度を測定した。全有機炭素（TOC）計により TOC 濃度と溶存有機炭素（DOC）濃度を測定した ICP 発光分析装置を用いて元素を定量した。

走査型電子顕微鏡（SEM）を用いてリン吸着膜の表面を観察した。凍結乾燥により膜試料を乾燥させ、膜試料表面にオスミウムコーティング処理を施した後に観察に供した。観察時にはエネルギー分散型 X 線分光器（EDS）を用いて、試料表面の元素同定と定量も行った。

（実験調査によって得られた新しい知見）

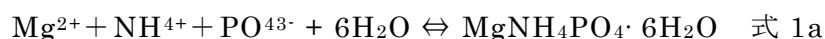
3. 結果および考察

(1) 下水汚泥脱離液中の共存成分が PO₄-P 除去に及ぼす影響

図-2 に下水汚泥脱離液と KH₂PO₄ 溶液のリン吸着膜ろ過における膜透過水中 PO₄-P 濃度の経時変化を示す。KH₂PO₄ 溶液のリン吸着膜ろ過では、ろ過開始から 3 時間で PO₄-P の破過点（PO₄-P > 3.6 mg-P/L）に達した。下水汚泥脱離液の処理では KH₂PO₄ 溶液と比較して、破過時間が大幅に延びたことが分かる。下水汚泥脱離液のリン吸着膜ろ過において、KH₂PO₄ 溶液を同一水量ろ過した結果から期待される最大吸着量の 2 倍の PO₄-P を吸着で

きていた。リン吸着膜が下水汚泥脱離液中の $\text{PO}_4\text{-P}$ に対して高い除去性能を発揮したことが明らかである。

下水汚泥脱離液のリン吸着膜ろ過において $\text{PO}_4\text{-P}$ 吸着量が増加した原因として、下水汚泥脱離液中の溶解性 Ca および溶解性 Mg の関与を指摘できる。通常の MF 膜では除去されない溶解性 Ca が 81%、溶解性 Mg が 62% の高い割合で除去されていたため、 Ca または Mg と $\text{PO}_4\text{-P}$ の晶析反応（式 1a・式 2a）に基づいた計算を行った。リン標準液における $\text{PO}_4\text{-P}$ 吸着量（ $1.51 \text{ kg-P/m}^3\text{-膜}$ ）と、 Ca および Mg それぞれの除去量から推測される MAP とヒドロキシアパタイト（HAP）の生成量（ $1.84 \text{ kg-P/m}^3\text{-膜}$ ）を合計した値が、下水汚泥脱離液のろ過実験で除去された $\text{PO}_4\text{-P}$ 量（ $3.04 \text{ kg-P/m}^3\text{-膜}$ ）とほぼ一致することが確認された（図-3）。Zr に吸着し膜表面で濃縮された高濃度 $\text{PO}_4\text{-P}$ が MAP および HAP の核を成長させ、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去を促進した可能性が示唆された。



(2) 下水汚泥脱離液処理におけるリン吸着膜の繰り返し使用可能性

図-4 に各サイクルにおける $\text{PO}_4\text{-P}$ 吸着量・脱着量を示す。サイクル 1、サイクル 2、サイクル 3 における $\text{PO}_4\text{-P}$ 吸着量はそれぞれ 3.04 kg-P/m^3 、 3.80 kg-P/m^3 、 3.79 kg-P/m^3 であった。各サイクルにおける $\text{PO}_4\text{-P}$ 脱着率が約 25% であったにもかかわらず、サイクル 2 とサイクル 3 においてリン吸着膜は $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去性能を維持していた。下水汚泥脱離液の処理において、リン吸着膜の繰り返し使用が可能であることが示された。

サイクル 2 とサイクル 3 における $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去性能の維持には、膜洗浄・ $\text{PO}_4\text{-P}$ 脱着後に残存した晶析物が関与した可能性を指摘できる。SEM 観察と同時に行った EDS による元素分析では、P、Ca、Mg からなる堆積物が膜面上に確認された。膜面に残存した MAP および HAP が $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着点として機能したことで、繰り返し使用においても $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去性能が維持されたと考えられる。

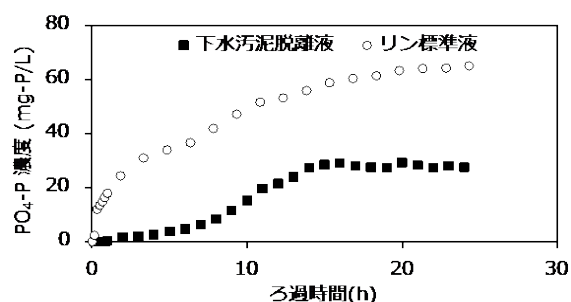


図-2 リン吸着膜ろ過における膜透過水中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経時変化

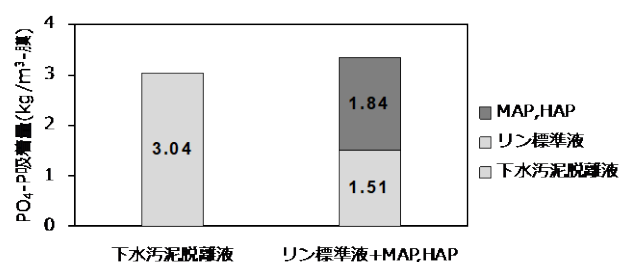


図-3 $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去量に占める吸着と晶析反応の寄与推定

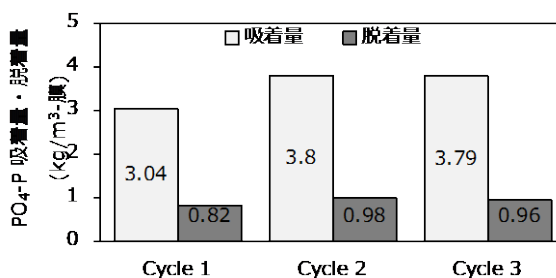


図-4 各サイクルにおけ $\text{PO}_4\text{-P}$ 吸着量・脱着量

(3) 脱着液のリン酸純度

脱着液を強酸性陽イオン交換樹脂カラムに通水することにより、金属イオンの約 99%を除去することができた。カラムの多段化や通水条件などの最適化により、金属イオンを完全除去できる可能性が示された。一方で、脱着液中に残存する有機物によりリン酸純度は約 50%にとどまった。今後、低分子有機物除去樹脂や酸化分解による有機物の除去を行い、リン酸純度のさらなる向上を図る予定である。

4. まとめ

下水汚泥脱離液を用いたリン吸着膜ろ過実験において、膜の単位体積当たりの累積リン吸着量は KH_2PO_4 溶液を同一水量ろ過した場合の 2 倍となった。膜表面における促進晶析により $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率が向上したことが示唆された。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 脱着率が約 25%であったにもかかわらず、リン吸着膜の繰り返し使用において $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去性能が維持された。膜面に残存した MAP および HAP が $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着点として機能したことで、繰り返し使用においても $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去性能が維持されたと考えられる。吸着による $\text{PO}_4\text{-P}$ の除去・濃縮と晶析反応による $\text{PO}_4\text{-P}$ の除去を同時に起こすことができるリン吸着膜は、下水汚泥脱離液からの $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去の高効率化に寄与する新技術となる可能性が示された。脱着液中のリン酸を高純度化するために、有機物除去が課題となることが示された。

参考文献

- 1) Su, Y., Cui, H., Li, Q., Gao, S., & Shang, J. K. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *Water research*, 47(14), 5018-5026, 2013.
- 2) 学校法人中央大学. 多孔質膜およびその製造方法. 特開 2017-39874 号, 2017-02-23.

(発 表 論 文)

国際学術雑誌への投稿準備中