

令和 3 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13860

研究課題名（和文）リン吸着膜を活用した下水汚泥からリン回収およびバイオガス生成プロセスの構築

研究課題名（英文）Phosphorus recovery and biogas production from sewage sludge using phosphorus adsorption membrane

研究代表者

羽深 昭（Hafuka, Akira）

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：30735353

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：下水汚泥を嫌気性消化することでメタンを含むバイオガスを得ると同時に、リン吸着剤またはリン吸着膜を使用し、嫌気性消化過程で溶出したリン酸イオンを吸着回収するプロセスを構築した。リン吸着膜を使用することで固液分離とリン吸着は同時に達成され、クロスフローろ過により膜の目詰まりを抑制しつつ、50時間以上の連続ろ過とリン吸着を達成した。リン吸着剤を充填したカラムを嫌気性膜分離リアクターに接続し、約3か月間の連続運転を行った結果、投入した全リンのうち約14%が溶出してリン酸イオンとなり、さらにそのうちの80%を回収できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

下水汚泥は国内において年間220万トン以上発生しており、産業廃棄物の約20%を占める。また、日本はリン資源のほぼ全量を輸入に頼っており、下水汚泥には輸入されたリン資源量の約20%が移行している。したがって下水汚泥の有効利用と汚泥からのリン回収は非常に重要である。本研究では下水汚泥を嫌気性消化することでメタンを含むバイオガスを得ると同時に、リン吸着剤またはリン吸着膜を用いてリン回収を行うプロセスを構築した。プロセスにおけるリン溶出率と回収率を明らかにし、長期間の連続運転を達成した。

研究成果の概要（英文）：We developed a process which can produce biogas through anaerobic digestion and can recover phosphorus from sewage sludge by using phosphorus adsorbent or adsorbent-embedded membranes. The adsorbent-embedded membrane provided simultaneous solid-liquid separation and phosphorus recovery during continuous membrane filtration of digested sludge for 50 hours. Cross-flow filtration lead to mitigation of membrane fouling. The phosphorus-adsorption column was connected to an anaerobic membrane bioreactor and the reactor was continuously operated for three months. As a result, 14% of total phosphorus was dissolved to phosphate ion and 80% of the phosphate ion was recovered by the column.

研究分野：環境工学

キーワード：資源回収 嫌気性消化 メタン発酵 嫌気性膜分離 吸着剤 分離膜

### 1. 研究開始当初の背景

下水処理後に発生する下水汚泥は日本国内において年間 220 万トン以上(乾燥ベース)発生しており、これは産業廃棄物の約 20%を占める。したがって下水汚泥の有効利用と減量化は急務であるが、その有効利用率はいまだ約 26%にとどまっている。リンは肥料等に欠かせない貴重な資源であるが、日本はリン資源のほぼ全量を輸入に頼っている。したがって、長期的かつ安定的なリン資源確保のためにリン回収技術の発展が求められている。下水道に着目すると、輸入されたリン資源量の約 20~30%が下水汚泥に移行しているが、その内の 10%も有効利用されていないのが現状である。これは回収されるリンの純度が低く、利用用途が限定されるのが一因である。

一方、下水汚泥中の有機物含有率は高いため(60~80%)、消化を行うことでメタンガスを含むバイオガスに転換でき、エネルギー利用が可能となる。しかしながら消化を実施している下水処理場は全国約 2000 か所のうち、約 300 か所にとどまり、そのほとんどが大規模な処理場である。したがって中小規模の処理場に導入可能なコンパクトな消化プロセスの発展が必要である。以上のような課題を克服し、下水汚泥の有効利用と減量化を促進するためにも、リン回収および消化プロセスに関する研究は非常に重要であるといえる。

### 2. 研究の目的

吸着法は高純度のリンを回収可能であり、研究代表者は過去の研究において新規リン吸着剤の開発とその吸着剤を担持させた新規リン吸着膜の開発に成功した<sup>1,2</sup>。また、膜分離技術を用いた下水汚泥消化プロセスの構築にも成功した<sup>3</sup>。本研究ではこれら 2 つの要素技術の融合を図り、下水汚泥からのリン回収およびバイオガス生成を同時に達成する新規資源回収型消化プロセスを構築することを目的とした。

### 3. 研究の方法

リン吸着剤と吸着剤を担持した平膜(リン吸着膜)は過去に構築した方法を用いて作製した<sup>1,2</sup>。蒸発残留物(TS)濃度約 2%の消化汚泥をクロスフローろ過し、膜透過水中のリン濃度および膜間差圧(TMP)を測定した。嫌気性膜分離(AnMBR)-リン吸着カラム装置の概略図を図 1 に示す。消化槽の有効体積は 6.0 L であり、37°C に維持した。膜モジュール内には中空糸膜(内径 5 mm、膜孔径 0.45 μm)が含まれている。ポンプを用いて消化汚泥を消化槽と膜モジュール間で循環させた。消化汚泥は中空糸膜の中を通り、膜透過水が外側へ排出される。ろ過方式はクロスフローろ過とした。吸引ポンプにより膜ろ過フラックスを制御し、TMP を求めるために圧力計を設置した。膜透過水はリン吸着カラムに供給される。カラム内の吸着剤量は 15 g であり、ベッドボリュームは 24 mL である。バイオガスは湿式ガスメータで発生量を計測し、ガスバックに捕集した。吸着後のリンを脱着するため、カラム内の吸着剤を取り出し、0.3 M の水酸化ナトリウム水溶液に浸し、1 時間攪拌した。投入基質として下水処理場から入手した余剰汚泥を用いた。週に 1 から 2 回、余剰汚泥を投入した。分析試料は投入汚泥、消化汚泥、膜透過水、カラム透過水とし、分析項目は pH、酸化還元電位、蒸発残留物、強熱減量(VS)、化学的酸素要求量、全リン(TP)、リン酸イオン( $PO_4\text{-P}$ )、アンモニウムイオン、アルカリ度、揮発性有機酸とした。この他にバイオガス中のメタンおよび二酸化炭素を測定した。運転開始直後は膜ろ過を行わず、完全混合式リアクター(CSTR)として運転を行い、馴致期間とした。その後、膜ろ過を開始し、固形物滞留時間(SRT)は 100 日に維持したまま段階的に水理学的滞留時間(HRT)を短縮させた。

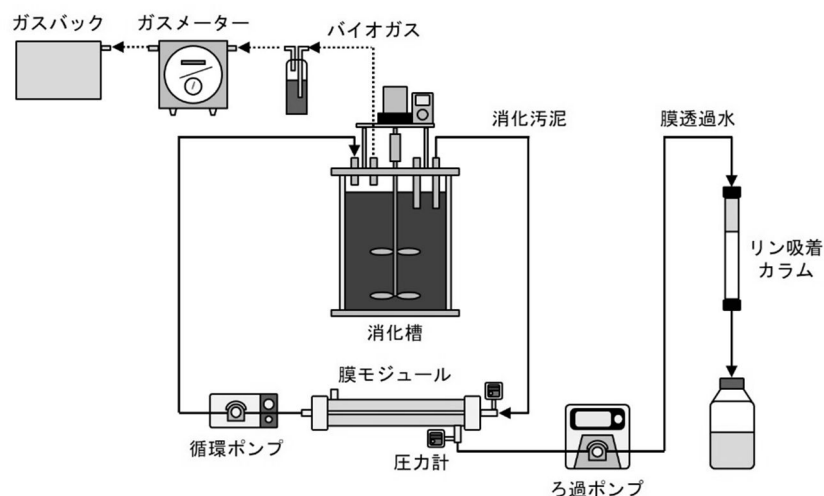


図 1. 資源回収型消化リアクターの概略図

#### 4. 研究成果

リン吸着膜を使用して消化汚泥のクロスフローろ過を行った結果、50 時間経過後のリン吸着量は  $6 \text{ kg-P/m}^2$  であり、膜間差圧は  $5 \text{ kPa}$  以下であった。COD 除去率も 99% と高かった。使用後の膜を次亜塩素酸ナトリウム溶液で洗浄した結果、リン脱着はほとんどなく、有機物のみを分解除去可能であった。つづくリン回収を目的とした水酸化ナトリウム溶液での膜洗浄において、吸着したリンの 94% が脱着することができた。つづいて膜ろ過フラックスがリン吸着量に与える影響を検討した結果、同じ量の消化汚泥をろ過した場合でも、膜ろ過フラックスの違いによりリン吸着量に違いがみられ、膜ろ過フラックスが高い方がリン吸着量も高いことが明らかとなった。期待通り消化汚泥の固液分離とリン吸着を同時に達成できたが、消化汚泥中のリン濃度が高く、リン吸着膜の破かが早いいため、高頻度のリン脱着が必要であることが示唆された。そこで、以降はリン吸着を膜ではなく、吸着カラムで行うこととし、リアクターの連続運転を行った。

図 2 に各試料のリン濃度とリン除去率を示す。消化槽内 TP 濃度は  $260\sim 590 \text{ mg-P/L}$  の範囲で推移し、期間 1 では徐々に低下し、期間 2-4 で徐々に増加した。これは膜分離により消化汚泥が濃縮された結果である。膜透過水中  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度は平均で  $75 \text{ mg-P/L}$  であり、期間 4 で徐々に減少した。カラム透過水中  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度はカラムが破かする 162 日まで定量下限値以下であり、この期間はリン除去率も 97% 以上で維持された。また、期間 2 終了後に吸着剤からリンを脱着させ再び吸着に使用したが、リン吸着性能は維持された。このことから吸着剤の繰り返し利用性が示された。リンの脱着効率は 80% であったため、投入した下水汚泥中の全リンのうち 14% が溶出してリン酸イオンとなり、そのうちの 80% を高濃度のリン酸溶液として回収できた。

有機物分解の指標となる VS 分解率は HRT の短縮とともに増加し、期間 4 で 66% となった。これは消化槽内の固形物濃度が高まり、菌体濃度も高まったためだと考えられる。一方で、バイオガス収率は HRT の短縮とともに若干の低下がみられた。バイオガス生成速度は HRT の短縮、すなわち有機物負荷の増加とともに増加し、期間 4 では  $0.123 \text{ L/L/日}$  となった。メタン濃度は 76-81% であった。この値は一般的な値と比べて高いが、これは余剰汚泥を投入基質に用いたためだと考えられる。余剰汚泥はタンパク質を多く含むため、嫌気性消化を行った際にメタン濃度が高くなることが知られている。リン溶出率は CSTR 運転（期間 1）で最も高く、22% であった。期間 2 ではマイナスとなったが、期間 3, 4 では再び溶出が確認され、それぞれ 21%, 15% であった。運転期間全体でのリン溶出率は 14% であった。本研究では、中空糸膜を用いて内圧式のクロスフローろ過を行い、さらに膜ろ過フラックスを低く維持することで、膜間差圧は  $10 \text{ kPa}$  までの上昇にとどまった。結果として、約 3 か月間にわたり膜洗浄もすることなく消化汚泥の連続膜ろ過に成功した。

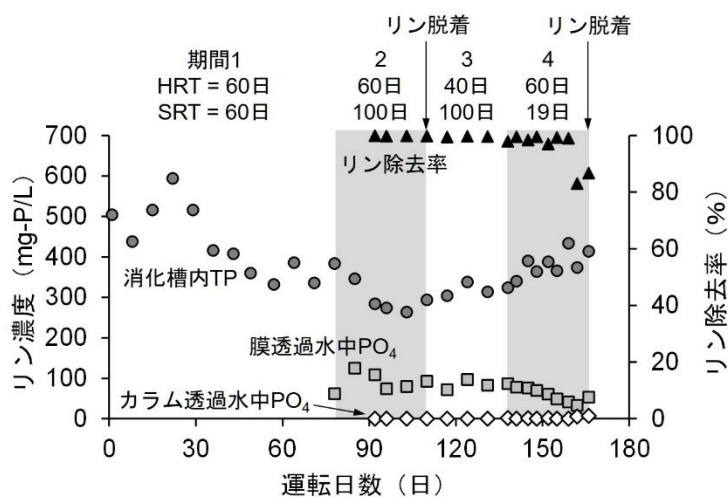


図 2. リン濃度およびリン除去率の経時変化

#### < 引用文献 >

1. N. Pitakteeratham, A. Hafuka, H. Satoh, and Y. Watanabe, "High efficiency removal of phosphate from water by zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure immobilized on polymer matrix", *Water Research*, 47 (11), pp3583-3590, 2013.
2. K. Furuya, A. Hafuka, M. Kuroiwa, H. Satoh, Y. Watanabe, and H. Yamamura, "Development of novel polysulfone membranes with embedded zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure for phosphate recovery from water through membrane filtration", *Water Research*, 124, pp521-526, 2017.
3. A. Hafuka, K. Mimura, Q. Ding, H. Yamamura, H. Satoh, and Y. Watanabe, "Performance of anaerobic membrane bioreactor during digestion and thickening of aerobic membrane bioreactor excess sludge", *Bioresour Technol*, 218, pp476-479, 2016.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hafuka Akira, Takahashi Taketsugu, Kimura Katsuki	4. 巻 161
2. 論文標題 Anaerobic digestibility of up-concentrated organic matter obtained from direct membrane filtration of municipal wastewater	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Biochemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 107692 ~ 107692
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bej.2020.107692	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hafuka Akira, Mashiko Riho, Odashima Ryuto, Yamamura Hiroshi, Satoh Hisashi, Watanabe Yoshimasa	4. 巻 272
2. 論文標題 Digestion performance and contributions of organic and inorganic fouling in an anaerobic membrane bioreactor treating waste activated sludge	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bioresource Technology	6. 最初と最後の頁 63 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.biortech.2018.09.147	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 稲垣誠吾、羽深昭、木村克輝
2. 発表標題 嫌気性MBRによる下水汚泥のメタン発酵と膜透過水からのリン吸着回収
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽深昭、高橋威胤、杉山徹、山川むつみ、木村克輝
2. 発表標題 下水の直接膜ろ過により濃縮回収した有機物のメタン発酵特性
3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mashiko Riho, Hafuka Akira, Yamamura Hiroshi, Watanabe Yoshimasa
2. 発表標題 Evaluation performance of an anaerobic membrane bioreactor treating sewage sludge
3. 学会等名 The 6th IWA Regional Membrane Technology Conference (IWA-RMTC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古屋謙治、羽深昭、黒岩美帆、山村寛、佐藤久、渡辺義公
2. 発表標題 リン吸着剤であるジルコニウムメソ構造体を包含したポリスルホン膜の開発
3. 学会等名 日本膜学会第40年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

北海道大学大学院工学研究院 環境創生工学部門 水再生工学研究室 <a href="https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/waterec/">https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/waterec/</a>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------