

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18175

研究課題名(和文) 下廃水からのリン除去回収に向けたジルコニウム担持分離膜の開発

研究課題名(英文) Development of novel membranes with embedded zirconium-based adsorbent for phosphate removal and recovery from wastewater

研究代表者

羽深 昭 (Hafuka, Akira)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：30735353

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：下廃水からのリン除去回収に向け、膜ろ過過程でリン吸着を行う新規分離膜の開発を行った。リン吸着剤である硫酸ジルコニウム界面活性剤ミセルメソ構造体(ZS)をポリスルホンに包含させ、平膜状の限外ろ過膜を作製した。電子顕微鏡観察の結果、ZS粒子は膜表面および断面に存在していた。ZS含有高分子溶液(10.5 wt%)から作製した膜(膜厚100 μm)では、リン酸溶液(50 mg P/L)の膜ろ過により0.039 mg P/cm²のリンが吸着された。水酸化ナトリウム溶液でリンを脱着でき、膜の繰り返し利用が可能であった。また、膜を嫌気性膜分離装置からの廃水に適用したところ、実試料からのリン吸着にも成功した。

研究成果の概要(英文)：We developed novel membranes that could adsorb phosphate from water through membrane filtration for use in a phosphate removal and recovery system. Zirconium sulfate surfactant micelle mesostructure (ZS), which was the phosphate adsorbent, was embedded in a polysulfone matrix and flat sheet ultrafiltration membranes were prepared. Scanning electron microscopy showed that the ZS particles existed on both the top surface and in the internal surface of the membrane. The amount of phosphate adsorbed on the membrane with the 100 μm thickness made from the polymer solution containing 10.5 wt% ZS was 0.039 mg P/cm² during filtration of 50 mg P/L synthetic phosphate solution. The membrane could be repeatedly used for phosphate recovery after regeneration by filtration of 0.1 M NaOH solution to desorb the phosphate. We applied the membrane to treat the effluent from an anaerobic membrane bioreactor as a real sample and successfully adsorbed phosphate.

研究分野：水環境工学

キーワード：高分子膜 ポリスルホン 限外ろ過膜 リン除去回収 吸着剤 ジルコニウム 脱着 下廃水

1. 研究開始当初の背景

リン(P)は代表的な栄養塩であり、水環境の富栄養化原因物質である。そのため、下処理プロセスにおける除去対象物質である。しかしながら同時に、リンは肥料等に欠かせない貴重な資源でもある。特に日本はリンのほぼ全量を輸入に頼っており、長期的かつ安定的なリン資源の確保が求められている。そして下水道には、輸入されるリン資源のおよそ4~5割が流入しており、その内の1割も有効利用されていないとの報告がある。このような背景から下処理プロセスにおけるリンの除去回収は非常に重要である。

吸着によるリンの除去回収は高純度のリンを得られるため、これまでに様々なリン吸着剤が開発されてきた。我々も過去の研究においてジルコニウム(Zr)を界面活性剤ミセルメソ構造体内に包埋したリン吸着剤であるZSを開発した¹。ZSは陰イオン交換によってリン酸イオンを選択的に吸着し、そのリン吸着能(110 mg-P/g-吸着剤)は既存のリン吸着剤を大きく上回ることを明らかにした。さらに、ZSはアルカリ溶液で洗浄することでリン酸イオンを脱着でき、高純度かつ高濃度のリン酸溶液を回収可能である。

一方で、分離膜を用いた水処理に関する研究が現在盛んに行われており、実際の上下水処理プロセス等にも分離膜が導入されている。分離膜は処理対象物質をサイズ排除することで固液分離を行うのが基本であるが、最近では機能性を持つ新規水処理膜の開発が見受けられる。例えば、銀ナノ粒子を膜材料に包埋させ、ウイルスの不活化を行う膜や²、膜表面をペンタブロック共重合体で修飾し、重金属を除去する膜などが報告されている³。

2. 研究の目的

上記研究背景を踏まえ、本研究では下廃水中のリンを吸着するZS包含分離膜を開発することを目的とした。このような分離膜の開発に成功すれば、下廃水を膜ろ過することで、下廃水中からのリン除去回収と懸濁物質除去を同時に行う事ができると考えた。

3. 研究の方法

3.1. 製膜

N-メチル-2-ピロリドンを試験管に加え熱したのち、ポリスルホン(PSf)、ポリビニルピロリドンを溶解させ、高分子溶液を作製した。つづいて、高分子溶液にZSを添加し分散させた。なお、ZSは既報に従い作製した¹。その後、脱気を行い、超純水で満たした凝固浴に浸すことでNIPS法により平膜を作製した。作製した膜を電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察し、エネルギー分散型X線(EDX)分析も併せて行った。

3.2. ろ過によるリン吸着および脱着実験調整したリン酸溶液または実廃水試料を

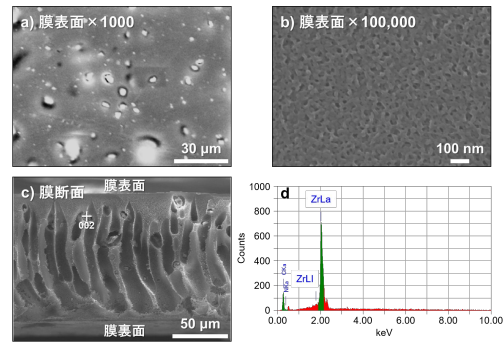


図1 a-c)膜の表面および断面SEM画像、d)EDX分析結果。

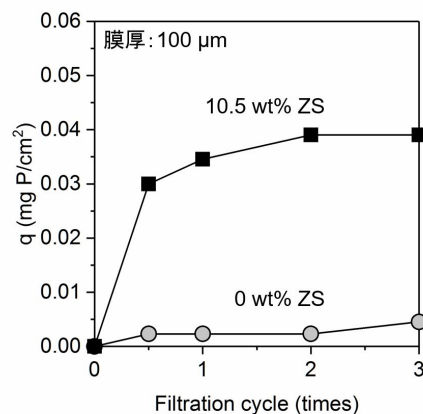


図2.リン酸溶液の循環膜ろ過実験における開発膜へのリン吸着量変化。

循環ろ過することでリン吸着試験を行った。用意した溶液200 mLがすべて膜を透過する時間を1サイクルとし、3サイクル循環させた。吸着試験終了後、脱着を行い再度同様の吸着試験を行った。脱着試験は0.1 MのNaOH溶液を透過することで行った。吸着および脱着試験中に溶液をサンプリングし、モリブデンバナジウム酸吸光光度法によりリン濃度を定量した。

4. 研究成果

4.1. 膜構造

図1に開発膜の表面および断面SEM画像を示す。SEM画像からZS粒子は膜表面および膜断面いずれにも存在していた(図1aおよび図1c)。膜表面には高分子のネットワーク構造が形成されており(図1b)、画像解析を行った結果、膜のSEM孔径は10 nm程度であった。この結果から開発膜は限外ろ過膜相当の孔径を有していることが分かった。つづいて膜断面に存在する粒子のEDX分析を行った結果、Zrのピークが確認され(図1d)、膜断面に存在する粒子がZSであることが確認できた。

4.2. リン吸着ろ過

図2にリン酸溶液の循環膜ろ過実験における開発膜のリン吸着量を示す。ZSを含まないPSf膜ではリンの吸着後ほとんどみられなかった。一方、ZSを10.5 wt%含む高分子溶液から作製した膜は3サイクル後に0.04 mg P/cm²のリン吸着量を示した。以上の結果から、ZSをPSfに包含させることにより、膜ろ過することで水中からリンを吸着除去可能な新規分離膜の開発に成功したといえる。

4.3. リン脱着ろ過

図3にリン吸着後の開発膜への水酸化ナトリウム溶液の透水によるリン吸着量の変化を示す。水酸化ナトリウムを50 mLろ過することで約90%のリンの脱着が起きることが分かった。さらにろ過をつづけると200 mLのろ過で吸着されたリンの全てが脱着されることが明らかとなった。以上の結果は、膜内のリン吸着サイトがおおよそ2つに分けられることを示唆している。1つはリン酸が容易に吸着可能な吸着サイトであり、おおよそ90%のリンがこの吸着サイトに吸着していると考えられる。もう1つは吸着サイトには吸着が容易でなく、残り10%のリン酸がこの吸着サイトを利用していただけと考えられる。

4.4. 繰り返し利用性と実試料への適用

リン酸溶液を用いて繰り返し吸着実験を行ったところ、2回目の吸着量が10%程度減少した。これはイオン交換モードが変化したためだと考えられる。未使用のZSはHSO₄⁻とH₂PO₄⁻とのイオン交換によりリンを吸着するが、脱着再生後の2回目以降の吸着ではOH⁻とH₂PO₄⁻とのイオン交換に変わる。また、3回目に嫌気性膜分離装置からの処理水を用いて吸着ろ過実験を行ったところ、2回目と同等のリン吸着量を得ることができた。以上の結果から、開発膜は繰り返し利用が可能であり、実廃水への適用可能性も示すことができた。

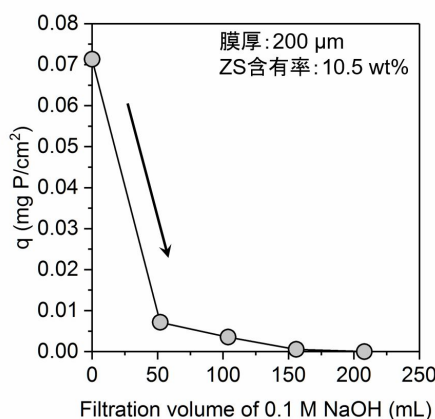


図3. リン吸着後の開発膜への水酸化ナトリウム溶液の透水によるリン吸着量の変化。

<引用文献>

1. Pitakteeratham, N., Hafuka, A., Satoh, H., Watanabe, Y., 2013. High efficiency removal of phosphate from water by zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure immobilized on polymer matrix. *Water Res.* 47, 3583-3590.
2. Andrade, P.F., de Faria, A.F., Oliveira, S.R., Arruda, M.A.Z., Goncalves, M.D., 2015. Improved antibacterial activity of nanofiltration polysulfone membranes modified with silver nanoparticles. *Water Res.* 81, 333-342.
3. Thong, Z., Han, G., Cui, Y., Gao, J., Chung, T.S., Chan, S.Y., Wei, S., 2014. Novel Nanofiltration Membranes Consisting of a Sulfonated Pentablock Copolymer Rejection Layer for Heavy Metal Removal. *Environ. Sci. Technol.* 48, 13880-13887.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

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. (査読有り) DOI: 10.1016/j.watres.2017.08.005

[学会発表](計7件)

古屋謙治, 羽深昭, 黒岩美帆, 山村寛, 佐藤久, 渡辺義公, "下廃水中からのリン回収に向けたジルコニウム-メソ構造体包含ポリスルホン膜の開発", 第52回日本水環境学会年会, 講演集 p60 北海道大学(札幌)2018年3月(口頭発表)

A. Hafuka, K. Furuya, H. Satoh, Y. Watanabe, and H. Yamamura, "Development of a novel polysulfone membrane with embedded zirconium compound for phosphate recovery from water", 8th International Young Water Professionals Conference (IWA IYWPC 2017), Paper ID 3753472 ケープタウン(南アフリカ)2017年12月(口頭発表 査読無し)

A. Hafuka, K. Furuya, H. Yamamura, H.

Satoh, and Y. Watanabe, “ Development of a novel polysulfone membrane with embedded zirconium compound for phosphate recovery from water ”, 7th IWA-ASPIRE Conference 2017 (Aspire2017), Abstract ID 160 クアラルンプール(マレーシア)2017年9月(口頭発表 査読無し)

A. Hafuka, K. Furuya, H. Yamamura, H. Satoh, and Y. Watanabe, “ Development of a functionalized membrane for phosphate recovery from water ”, 8th IWA Membrane Technology Conference & Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse (IWA-MTC2017), 発表番号 MTC-150 シンガポール(シンガポール)2017年9月(口頭発表 査読無し)

K. Furuya, A. Hafuka, H. Yamamura, H. Satoh, and Y. Watanabe, “ Development of a novel polysulfone membrane with embedded zirconium compound for phosphate recovery from water ”, The 2nd International Resource Recovery Conference (IRRC2017), ニューヨーク(アメリカ)2017年8月(口頭発表 査読無し)

古屋謙治, 羽深昭, 黒岩美帆, 山村寛, 佐藤久, 渡辺義公, “ ジルコニウム-メソ多孔体を包含したリン回収多機能膜の開発 ”, 第51回日本水環境学会年会, 講演集 p232 熊本大学(熊本)2017年3月(口頭発表)

古屋謙治, 羽深昭, 黒岩美帆, 佐藤久, 渡辺義公, 山村寛, “ リン吸着能を有するジルコニウム担持分離膜の開発 ”, 第53回環境工学研究フォーラム, 講演集 p15 北九州国際会議場(小倉)2016年12月(口頭発表)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽深 昭 (HAFUKA, Akira)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号: 30735353