



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Phosphate removal from water using zirconium-based mesoporous materials [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Pitakteeratham, Niti
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11577号
Issue Date	2014-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57229
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Niti_Pitakteeratham_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士 (工学)	氏名	Niti Pitakteeratham
審査担当者 主 査 准教授	佐藤 久		
副 査 教 授	船水 尚行		
副 査 教 授	松井 佳彦		
副 査 教 授	高橋 正宏		

学位論文題名

Phosphate removal from water using zirconium-based mesoporous materials

(ジルコニウム系メソポーラス物質を用いた水からのリン酸塩除去)

リンは動植物から微生物まで全ての生命に必須の元素であるが採掘可能なリン資源は年々減少している。日本で発生する廃水に含まれているリンの総量は年間約 4 万トンと推定されている。従って、廃水をリン鉱石に代わるリン資源とみなすことができ、長年廃水中のリンの除去と再利用が注目されてきた。廃水からリンを再利用可能な形で除去するプロセスとしては、塩を用いた沈殿、吸着、イオン交換、MAP や HAP など生成する晶析が広く使われている。廃水からリンを回収する場合には、得られたリン資源中の不純物の濃度はできるだけ低いことが望ましい。このためにはリン回収に用いるリン含有溶液が比較的清澄であることが望ましい。さらには、いかなるプロセスを用いる場合にもリン回収に用いるリン含有溶液のリン濃度が高い方がリン回収効率は高くなる。本研究ではジルコニウムメソ構造体 (zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure (ZS)) をリンの除去に用いることを考えた。ジルコニウムは高価な元素でありイオン交換剤のコストは比較的高くなるが、ZS を用いることでイオン交換剤単位重量当たりのイオン交換効率、除去効率が高く、繰り返し利用可能であり、回収したリン資源の純度が高ければ、実用に耐え得ると考えた。通常、都市下水のリン濃度は 10 mg P/L であり、イオン交換剤を適用する溶液のリン濃度としては低いため、活性汚泥を嫌気発酵した際に生成される脱離液に ZS を適用することとした。脱離液は懸濁物質 (Suspended Solid, SS) 濃度が高いため、嫌気性メンブレンバイオリアクター (Anaerobic Membrane Bioreactor: AnMBR) を用いて脱離液から SS を除去することを試みた。

本論文は 5 章から構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章では、リン資源の重要性、および下廃水からのリン回収技術についてまとめ、さらに、本論文の目的と本論文の構成について述べた。

第 2 章では ZS のリン除去性能を明らかにした。まず、ZS のオルトリン酸に対する選択性を検討した。ZS の選択性は炭酸、オルトリン酸、酢酸、塩化物イオン、硝酸の順に高かった。ZS のイオン交換反応は 60 分で平衡に達した。ZS の吸着等温式はフロイントリッヒの式よりもラングミュアの式によりフィットした。最大平衡収着量は 114 mg P/g ZS であった。ZS に収着されたオルトリン酸は NaOH 溶液で脱着でき、pH が高くなるにつれて脱着効率は高まり、pH 13.3 で脱着効率は最大の 85

第 3 章では、ZS の繰り返し利用を実現するため ZS をアラミドポリマーで包括固定した。以降、これを P-ZS と称する。これにより、たとえ再生プロセスで ZS が崩壊し粒径が小さくなくてもポ

リマー内に保持されることを期待した。P-ZS の収着速度は ZS に比べて小さく、平衡に達するまでに 120 分を要した。しかしながら、最大平衡収着量は ZS のそれと同程度であった。このことから、P-ZS 中のポリマーは P-ZS 内を移動するオルトリン酸の抵抗となるが、ZS 単位体積当たりの収着量は変化しないことが明らかとなった。平衡収着量に対する pH の影響を検討した。最適 pH は 3.0 から 6.0 の範囲であった。さらに、P-ZS の繰り返し収着脱着試験を行った。オルトリン酸の除去を行った後、pH 13.5 の NaOH 溶液にてオルトリン酸を脱着するとともに P-ZS を再生した。最低でも 50 回再生することができた。50 回の繰り返し利用の結果、1300 mg P/g ZS のオルトリン酸が除去され、1140 mg P/g ZS のオルトリン酸を回収できた。

第 4 章では、AnMBR を用いて膜分離活性汚泥リアクター (MBR) の引き抜き汚泥を嫌気消化し、脱離液をろ過し、これから P-ZS を用いてオルトリン酸を回収することを試みた。20L の硝化槽を持つ AnMBR(膜孔径は 1 μ m) に毎日 0.5 L の MBR 余剰汚泥を添加した。44 時間嫌気発酵運転を行った後、4 時間分離膜で脱離液を回収した。汚泥負荷率は 3.8 g SS/反応槽/日であった。膜ろ過水中のオルトリン酸濃度は 74 ± 19 mg P/L であった。この値は消化液中の全リン濃度の僅か 22% であった。この膜ろ過水を P-ZS を充てんしたカラムに通水した。通水倍率 196 倍において破過した。

第 5 章では上述の結果を総括した。

これを要するに、著者は、新規に開発されたリン酸収着剤を用いて廃水から高効率にリンを除去でき、高純度のリン酸溶液としてリンを回収できることを明らかにしており、水処理工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。