

立 S22-23

XANES 測定による凝集剤添加活性汚泥法のリン除去機構の考察

Application of XANES Analysis to Study of Phosphorus Removal Mechanism in Activated Sludge with Coagulant Addition

得地勇亮^a, 中島 淳^a, 片山 真祥^b, 稲田 康宏^a, 小堤 和彦^a
Yusuke Tokuchi^a, Jun Nakajima^a, Misaki Katayama^b, Yasuhiro Inada^b, Kazuhiko Ozutsumi^b

^a立命館大学理工学研究科, ^b立命館大学 SR センター
^aGraduate School of Science and Engineering, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

下水からのリン除去を目的とした凝集剤添加活性汚泥法におけるリン除去機構について、Fe の K 吸収端 XANES から考察した。標準試料 FeSO₄ と FeOOH のスペクトルには差異がみられ、塩化鉄溶液、リン酸溶液、活性汚泥を混合して生じた沈殿物試料のスペクトルをそれらと比較した。その結果、塩化鉄溶液を活性汚泥に添加すると FeOOH が生じ、FePO₄ の形成に加えて FeOOH への共沈によって、水中のリン酸が除去されることが示唆された。

Phosphorus removal mechanism in activated sludge with coagulant addition for phosphorus removal from wastewater was studied using Fe K-edge XANES analysis. The spectra of FeSO₄ and FeOOH standards were different and they were compared with the spectra of samples mixed with of FeCl₃ soln., phosphate soln. and activated sludge. The results suggested that FeOOH was produced by addition of FeCl₃ soln. into the activated sludge and then removed phosphate in water by co-precipitation.

Keywords: phosphorus removal, activated sludge, coagulation, Fe K-XANES

背景と目的

湖沼の富栄養化防止を目的として、下水中のリン除去がすすめられている。我が国において最も多用されている下水中のリン除去技術は、活性汚泥法の曝気槽にリン除去のための凝集剤を添加する方法（凝集剤添加活性汚泥法）で、凝集剤として鉄塩やアルミニウム塩が広く用いられている。鉄やアルミニウムは、リン酸と不溶性の塩を生成することから、凝集剤によるリン除去は、不溶性のリン酸塩（FePO₄、AlPO₄）の生成によると説明されている。しかしながら、リンの除去は金属イオンとのモル比 1 では必ずしも進行しないこと、凝集剤の添加を止めても活性汚泥に蓄積された凝集剤によってリン除去が継続することなどから、凝集剤添加活性汚泥法によるリン除去メカニズムは FePO₄、AlPO₄ の生成だけでは説明できない。

これまでに、鉄塩を添加した活性汚泥におけるリン除去メカニズムを検討してきた¹⁾。その結果、水中のリン酸イオンは、活性汚泥フロックに蓄積された酸化鉄や水酸化鉄との共沈によって不溶化し固相に移行すると考え、その除去プロセスのモデル化をすすめた²⁾。

しかしながら、不溶化したリンが FePO₄ を形成しているのか、酸化鉄や水酸化鉄に結合しているのかを確認することはできていない。

そこで、XANES 測定によって、凝集剤添加活性汚泥法で不溶化したリンあるいは鉄の局所構造を明らかにし、リン除去メカニズム解明の一助とすることとした。まずリンの存在形態を解析することを考え、P-K 吸収端の検討を試みたが、活性汚泥中のリンはいずれもリン酸塩として酸素原子と結合しており、明瞭なスペクトルの差異を得ることはできなかった。そこで、リンを捕捉している相手側の鉄について注目し、Fe-K 吸収端 XANES 測定を行った。すなわち、リンと結合した鉄の形態が FePO₄ であるのか、あるいは酸化鉄や水酸化鉄であるのかを検討したので報告する。

方法

(1) 試料

鉄化合物標準試料には、市販の FePO₄·4H₂O、FeOOH、Fe₂O₃ 試薬を粉末にして用いた。

リン酸溶液として KH₂PO₄ 溶液 (A) を、鉄の添加液として FeCl₃ 溶液 (B) を、活性汚泥 (AS) として室内実験で培養している混合液を用いた。B は強酸性である。

実際の凝集剤添加活性汚泥法を想定し、活性汚泥 (AS) 800mLにAとBを各100mL同時に添加し混合した後、遠心分離した沈殿を乾燥後すりつぶした粉末を試料AS+A+Bとした。また、添加前にBをNaOH溶液で中和した混合液 (B') を用いて、同様の操作を行って得た試料をAS+A+B'、Aを添加せずにASにBまたはB'を添加して得た試料をそれぞれAS+BまたはAS+B'とした。

(2) XANES測定

立命館大学SRセンターBL-3を用いて、標準試料およびA+BとA+B'については透過法にて、AS+A+B、AS+A+B'については蛍光収量法にて測定した。

結果と考察

Fig. 1 に Fe-K 吸収端の測定結果を示した。標準試料についてみると、FeOOH と Fe₂O₃ のスペクトル形状はやや違いがみえるもののよく類似しており、他方、FePO₄ はこれらと明らかに異なるスペクトル形状を示した。このことから、Fe-K 吸収端スペクトルを手掛かりに、活性汚泥中での鉄とリンの存在形態を考察できる可能性が示唆された。

次に、活性汚泥を含まない A+B または A+B'についてみると、前者は FePO₄ のスペクトル形状に、後者は FeOOH のスペクトル形状に類似していた。そこで、それぞれの FePO₄ : FeOOH の寄与率を算定したところ、A+B では概ね 7:3 で FePO₄ の割合が高かったのに対し、A+B'では 3:7 で FeOOH の割合が高かった。このことから、A+B においては、酸性条件下で A と B が混合され、さらに pH を上昇させてゆく過程で、FePO₄ の沈殿を多量に生成したものと考えられた。他方、A+B'では、B を中和して B'とする段階で、すでに FeOOH の沈殿が生じ、そこに A に含まれるリン酸が共沈したものと考えられた。

さらに活性汚泥への添加結果である AS+A+B および AS+A+B'についてみると、いずれも FeOOH のスペクトル形状に類似しており、やや FePO₄ の形状が加わった傾向であった。また、AS+A+B と AS+A+B'の差異は少なかった。FePO₄ : FeOOH の寄与率は、どちらも 3:7 であり、FeOOH の割合が高いことが確認された。また、A+B'の FePO₄ : FeOOH とほぼ同じであった。

これらのことから、AS+A+B'の場合には A+B'と同様に、B が中和されて B'となる段階で FeOOH の沈殿を生じて、A+B'と同様の結果が得られたと考えられた。さらに AS+A+B

においても、B は酸性であるにもかかわらず、活性汚泥中に添加されると、即時に pH が上昇して中和されるものと考えられた。その結果、B'の添加と差異のないプロセスで FeOOH の沈殿を生じ、さらにリン酸を共沈したものといえる。また、A+B'、AS+A+B、AS+A+B'のいずれにおいても、ある程度の FePO₄ (今回の算定では約 3 割) の生成があるものと考えられた。

結論

以上、得られた Fe-K 吸収端の測定結果は、凝集剤添加活性汚泥法におけるリン除去が、FePO₄ の形成だけで説明できず、酸化鉄や水酸化鉄への結合により除去されるという仮説を支持するものであった。

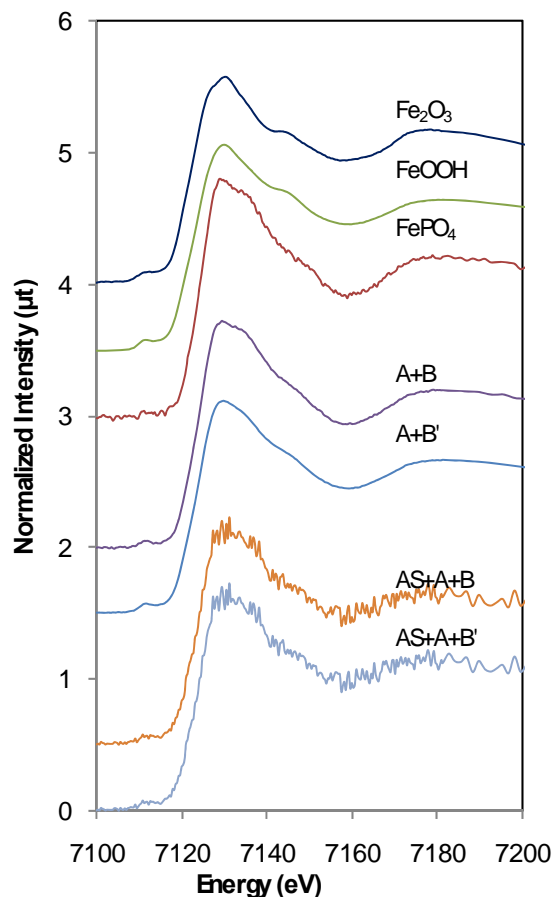


Fig.1 Fe K-edge XANES spectra

文献

- 1) Nakajima, J., M. Hama, I. Mishima: Proceedings of 6th IWA Specialist Conference on Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability, SC3, 2007
- 2) 見島伊織, 中島淳: 土木学会論文集VII, 29, 43-55, 2003