

R1319

XAFS 測定を用いたリン除去型浄化槽の鉄形態解析

Analysis of iron form in phosphorus removal process at small scale wastewater treatment plant using XAFS measurement

見島 伊織^a, 濱みずほ^b, 田畑洋輔^b, 岩間俊之^b, 横山裕太^c, 中島淳^c, 片山真祥^d
Iori Mishima^a, Mizuho Hama^b, Yosuke Tabata^b, Toshiyuki Iwama^b, Yuta Yokoyama^c, Jun Nakajima^c,
Misaki Katayama^d

^a 埼玉県環境科学国際センター, ^b フジクリーン工業株式会社, ^c 立命館大学理工学部
^d 立命館大学 SR センター

^a Center for Environmental Science in Saitama, ^b Fuji Clean Co., Ltd., ^c Department of Science and Engineering, Ritsumeikan University, ^d The SR Center, Ritsumeikan University

小規模分散型のリン除去として使用される鉄電解法において、リン除去において共存物質としてリン除去効果を向上させると報告されている Ca に着目して、Ca 添加によるリン除去の向上を実験的に検討した。さらに、その影響について、生成した不溶化物の XAFS 測定を行い、鉄の形態解析を実施し、結合形態について考察した。

This study focused on small scale wastewater treatment plants which were widely used as decentralized wastewater treatment systems. The improvement of the phosphorus removal by the Ca addition was experimentally examined because it was reported that the phosphorus removal was improved by the coexistence of Ca. In addition, XAFS spectra of the insoluble product was measured, then the analysis of iron form during the experiments was carried out.

Keywords: Fe K-XANES, iron electrolysis, phosphorus removal

背景と研究目的: 鉄電解法は、好気槽に浸漬させた鉄板に直流電流を通電することで鉄を溶出させ、凝集によってリンを除去可能とした方法である。鉄電解法を組み込んだリン除去型の浄化槽が開発され、小規模分散型の排水処理装置である家庭用浄化槽として使用されている。しかしながら、鉄電解法によるリン除去機構については未解明な点が残されており、現場によっては十分なリン除去性能が発揮されていない場合も散見される。よって、本法におけるリン除去のさらなる向上のためには、排水中の共存物質などがリン除去へ与える影響を明らかにする必要もある。

本研究では、実際のリン除去型浄化槽の処理水を用い、リン濃度を調整した後に鉄電解を行う基礎的な室内実験を実施し、共存物質がリン除去へ与える影響を明らかにすることを目的とした。鉄電解法や鉄を用いたリン除去において共存物質としてリン除去に有効と報告されている Ca に着目して^{1) 2)}、Ca 添加によるリン除去の向上を実験的に検討した。さらに、その影響について、生成汚泥の XAFS (X-ray absorption fine structure) 測定を行い、

鉄の形態解析を実施し、結合形態について考察した。

実験方法: 鉄電解法を組み込んだF社製浄化槽の処理水を採取し、GF/B (孔径 1 μm) でろ過した。ろ過試料にリン酸二水素カリウム (1000mgP/L) 溶液を添加し、リン濃度を 5 mg/L に調整した後に実験に供した。リン濃度を調整した試料 200mL をトールビーカーに入れ、そこへ、鉄板 (120mm×20mm×2 mm) 2枚を厚さ 10mm のスペーサーで挟み、両鉄板の下方約 70mm 部分が試料に浸漬した状態で固定した。トールビーカー下部でエアープンプによる曝気およびマグネティックスタラーによる攪拌を行った。鉄板と定電流装置を接続し、0.014A の直流電流を通電した。電流値は電流計にてモニタリングした。電解開始後 0、3.8、7.5、11、15 分後に試料の一部を採取した。なお、15 分後条件では、リン濃度 5 mg/L と、ファラデーの法則から計算した理論的鉄溶出濃度との Fe/P モル比が 2 となる。本研究では、とくに Ca が共存する場合のリン除去効果を検討するため、電解開始前に塩化カ

ルシウム (2000mgCa/L) 溶液を 1 mL 添加したケースについても別途実験を行った。

別途、生成汚泥をろ過し乾燥させ、XAFS 測定に供した。測定は立命館大学SRセンターのBL-3で行い、測定モードを生成汚泥測定時は蛍光収量法、 α FeOOHなどの標準物質測定時は透過法とし、分光器はSi (220) を用いた。得られたスペクトルを7300eVで規格化し、Ca添加系と無添加系の生成汚泥間のスペクトルの比較、生成汚泥と市販品や自家調整した標準物質のスペクトルのパターンフィッティングを試みた。

結果および考察： 浄化槽処理水の Ca 無添加系においては、Fe/P の増加によって、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が減少する傾向が観察された。しかしながら、Fe/P モル比 2 においても、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が 2mg/L 程度であり、1 mg/L より高く、十分なリン除去が進行しなかった。一方、Ca を 10mg/L 添加した系では Fe/P モル比 1.5 および 2 において、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が 1mg/L 以下と低濃度となり、十分なリン除去を行うことができた。なお、処理水中にも Ca は含まれているため、Ca 無添加系の Ca は 14mg/L 程度であった。50 基程度の浄化槽において同様の試験をしたが、概ね同様の結果が得られた。以上のように、浄化槽の様々な水質の処理水に対して実験を行った結果、リン除去がやや不十分な場合においても Ca 添加によってリン除去が促進されることが確認された。

Ca 無添加系および添加系の XAFS 測定の結果は図 1 のとおりである。いずれの試料のスペクトルも 7110~7120eV 付近に吸収端があり、強度の急激な上昇がみられた。リン除去に明らかな差異が観察された Ca 無添加系、Ca 添加系において生成汚泥の鉄の形態解析を試みた。同様の実験を浄化槽処理水 (浄化槽 4~9) について行い、それぞれの実験系の XAFS スペクトルを Ca 添加の有無で比較すると図 1 のとおりとなる。一部のスペクトルに差異が生じている場合もあるが、全体として、Ca 添加の有無によるスペクトルの差異はないことがわかる。Ca 添加系のスペクトルを Ca 無添加系のスペクトルでフィッティングした場合の R も図中に示しているが、0.008~0.051 と低く、ある程度の整合性を持って一致していることになる。これらのことから、Ca 添加による生成汚泥の鉄形態の割合にほとんど変化は生じないことがわかる。

標準物質のスペクトルとフィッティングを行った結果、R がやや高い場合も認められた

が、生成汚泥中には FeCO_3 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 FePO_4 を含有することが示唆された。Ca 添加により、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が減少したこと、Ca 添加系と Ca 無添加系の生成汚泥の XAFS スペクトルがほぼ一致していたことから、Ca 添加により FePO_4 の割合が増加するのではなく、Ca の正の電荷の作用で不溶化する汚泥が増加し、リン除去効果の向上に貢献したと考えられた。

今後の課題： 今後、実際の浄化槽汚泥の XAFS 測定を行い、現場のリン除去に貢献する因子を検討する予定である。

参考文献

- 1) 森泉雅貴ほか：水環境学会誌，22，p.459-464，1999.
- 2) W. Li et al, Chemical Engineering Journal, 225, p.372-377, 2013.

論文・学会等発表 (予定)

- [1] 見島伊織ほか，第 29 回全国浄化槽技術研究集会，2014.
- [2] Mishima et al., 13th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems, 2016.

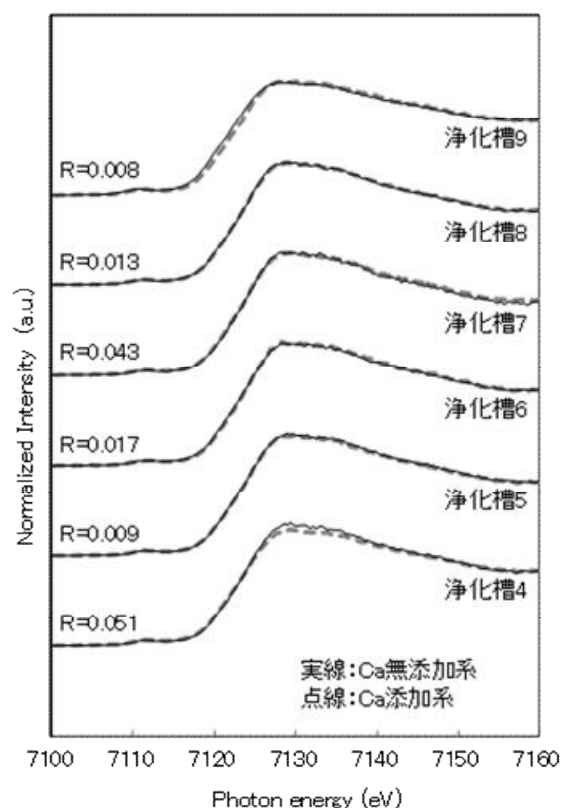


図 1 試料の XAFS スペクトル