

R1446

## リン除去型浄化槽の鉄形態解析のための前処理方法の検討

## Study on pretreatment method of iron form in phosphorus removal process at small scale wastewater treatment plant

見島 伊織<sup>a</sup>, 濱みずほ<sup>b</sup>, 田畑洋輔<sup>b</sup>, 横山裕太<sup>c</sup>, 中島淳<sup>c</sup>, 片山真祥<sup>d</sup>  
Iori Mishima<sup>a</sup>, Mizuho Hama<sup>b</sup>, Yosuke Tabata<sup>b</sup>, Yuta Yokoyama<sup>c</sup>, Jun Nakajima<sup>c</sup>, Misaki Katayama<sup>d</sup><sup>a</sup> 埼玉県環境科学国際センター, <sup>b</sup> フジクリーン工業株式会社, <sup>c</sup> 立命館大学理工学部  
<sup>d</sup> 立命館大学 SR センター<sup>a</sup> Center for Environmental Science in Saitama, <sup>b</sup> Fuji Clean Co., Ltd, <sup>c</sup> Department of Science and Engineering, Ritsumeikan University, <sup>d</sup> The SR Center, Ritsumeikan University

リン除去を目的として使用される鉄電解法を組み込んだ小規模分散型の排水処理施設においては、好気的な条件の他に、無酸素もしくは嫌気的な条件も存在するため、3 価鉄だけでなく、還元的な鉄を含めた解析も重要となる。よって、今回は、鉄の形態解析としてよく知られている市販の標準物質や自家調整した物質を用い、それぞれの XAFS スペクトルの特異性について検討した。

The phosphorus removal is performed in small scale and decentralized wastewater treatment plants with the iron electrolysis method. The plants have aerobic, anoxic or anaerobic zones, therefore, it is important to take into account not only iron(III) but also reduced iron. Therefore, the characteristics of XAFS spectra obtained from reference standard materials and adjusted materials were analyzed.

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

**背景と研究目的:** 鉄既存のリン除去型浄化槽に採用されている鉄電解法とは、浄化槽内に設置した鉄電極に通電し、電極より溶出した鉄イオンと水中のリン酸イオンを反応させ不溶化することで水中のリン酸イオンを除去する方法である。これまでに、鉄電解法を導入した実浄化槽の水質調査や、実処理水を用いた室内回分実験により、Ca などの共存物質がリン除去性能に与える影響を実験的に検討し、Ca の添加の有無による XAFS スペクトルの変化などを考察した。しかしながら、実際の浄化槽に蓄積する鉄含有汚泥や室内実験の生成汚泥のスペクトルフィッティングを行うためには、それぞれのスペクトルの特異性を検討するなどし、フィッティングの解析条件を整理する必要がある。実際に、浄化槽においては、溶存酸素が検出されるような好気的な条件の他に、無酸素もしくは嫌気的な条件も存在するため、3 価鉄だけでなく、還元的な鉄を含めた解析も重要となる。また、リン除去のために供給された鉄はその他の物質とも結合する可能性もある。さらには、市販の標準試料ではなく、自家調整した試料のスペクトルとの解析事例も見られる<sup>1)</sup>。よって、今回は、鉄の形態解析としてよく知られている市販の標準物質や自家調整した物質を用い、

それぞれのスペクトルの特異性について検討することとした。

**実験方法:** 市販の標準物質と自家調整した標準物質の2とおりの XAFS 測定を行った。市販の標準物質は  $\text{FeCO}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FePO}_4$  の5種類である。自家調整した標準物質の作成は Voegelin et al<sup>1)</sup> に従った。

XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-3 にて行った。市販の標準物質および自家調整した標準物質は透過法にて測定を行った。自家調整した標準物質のみ、別途蛍光収量法でも測定を行い、両者の測定方法によるスペクトルの違いを検討した。得られた標準物質のスペクトルを 7300eV で規格化し、試料のスペクトルとパターンフィッティングすることで試料中の Fe 形態を推定した。パターンフィッティングには XAFS 解析ソフトウェア REX2000 ((株) リガク) を使用した。

**結果および考察:** 市販の標準物質の XAFS スペクトルはいずれも 7110~7120eV 付近に吸収端があり、強度の急激な上昇がみられ、Fe の酸化数の低いものほど低エネルギー側に吸収端があった。とくに、 $\text{FeCO}_3$  は吸収端の位置、ジャンプ後の右肩にかけたスペクトル

ルが他の標準物質と異なることがわかる。 $Fe_3O_4$ では7145eV付近にも緩やかなピークが観察された。 $\alpha FeO(OH)$ と $\gamma FeO(OH)$ のスペクトル形状は酷似していることから、これら2つの判別は困難であると考えられた。 $FePO_4$ は吸収端付近とジャンプ後の右肩のスペクトルに特徴あることがわかる。

自家調整の標準物質のXAFSスペクトルは図1に示したとおりである。st1は他に比べて低エネルギー側に吸収端があることがわかる。Feの価数が低いほど、低エネルギー側に吸収端があり、st1は2価の $FeCl_2$ を用いて作成しているためと考えられる。他の自家調整した標準物質の吸収端に大きな差異は認められなかった。

市販と自家調整した標準物質のスペクトルフィッティング結果を表1に示した。表中のそれぞれのフィッティング結果で最もRが低いものをボールド表示した。Rが低ければ、自家調整した標準物質と市販の標準物質のスペクトルが近いことになる。st1の場合、 $FeCO_3$ のRが1.01と最も低い、その絶対値は高い。よって、st1は今回用いた市販の標準物質と異なるスペクトルを有すると考えられる。st2は $\alpha Fe_2O_3$ とのRが0.05と低いため、両者はほぼ同じスペクトルであると考えられる。このように、st3は $\alpha Fe_2O_3$ 、st4は $FePO_4$ 、st5は $\alpha Fe_2O_3$ 、st6は $FePO_4$ とのRが最も低く、スペクトルが似ていることになる。ここで、st3について、 $FeCO_3$ および $\alpha Fe_2O_3$ でパターンフィッティングしたところ、 $FeCO_3$ : 13%、 $\alpha Fe_2O_3$ : 87% (R=0.056)であった。st6について、 $\alpha Fe_2O_3$ および $FePO_4$ でパターンフィッティングしたところ、 $\alpha Fe_2O_3$ : 41%、 $FePO_4$ : 51% (R=0.045)が得られ、ある程度の整合性で説明できることがわかった。st4、st5においては、鉄電解処理により得られる不溶化物と作成方法が類似しているため、こうした自家調整した標準物質をパターンフィッティングの説明変数に用いることも有用と考

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、標準試料や市販試料のスペクトルを用いてパターンフィッティングなどの解析を行う予定である。

**参考文献**

1) A. Voegelin et al, *Geochimica et cosmochimica acta*, 74, p.164–186, 2010.

**論文・学会等発表 (予定)**

[1] Mishima et al., 13th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems, 2016.

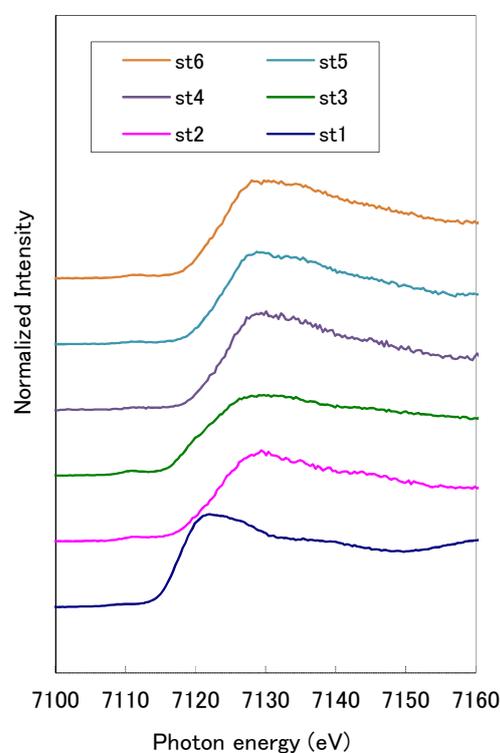


図1 試料のXAFSスペクトル

表1 市販標準物質と自家調整試料のスペクトルフィッティング結果 (R)

番号	試料名	$FeCO_3$	$Fe_3O_4$	$\alpha FeOOH$	$\gamma FeOOH$	$\alpha Fe_2O_3$	$FePO_4$
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
st1	Lepidocrocite	<b>1.01</b>	6.02	11.03	11.45	8.81	13.85
st2	Goethite	9.63	0.38	0.27	0.35	<b>0.05</b>	0.83
st3	silicate-rich hydrous ferric oxide	7.45	0.22	0.79	0.94	<b>0.21</b>	1.68
st4	amorphous Fe(III)-phosphate	12.51	1.27	0.14	0.13	0.37	<b>0.13</b>
st5	Fe2Ca2-P4	12.71	1.37	0.12	<b>0.11</b>	0.45	0.11
st6	FePO4·2H2O	12.41	1.26	0.23	0.23	0.36	<b>0.18</b>