

令和 2 年 9 月 14 日現在

機関番号：82405

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K16209

研究課題名(和文)放射光分析の応用による鉄電解型浄化槽の直接および間接リン除去機構の解明

研究課題名(英文)Clarification of direct and indirect phosphorus removal mechanism by iron electrolysis in small-scale wastewater treatment plants for phosphorus removal

研究代表者

見島 伊織(Mishima, Iori)

埼玉県環境科学国際センター・水環境担当・専門研究員

研究者番号：00411231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：富栄養化の原因物質となるリンを除去するための浄化槽処理に着目した。対象としたのは、電気化学的手法で、鉄を浄化槽内に溶かし込み、リンと結合させて除去する方法である。室内実験や、現場の調査によって、リン除去に関する鉄の形態の測り方を高度化し、実際の浄化槽の鉄形態の長期変動を明らかにした。また、環境負荷の解析を行い、本浄化槽の有用性を評価することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で対象としたリン除去型の浄化槽はリン除去性能が不安定な場合がある。本研究により、リン除去の安定化が可能となれば、面的な導入が急速に進むことが予想される。これにより、浄化槽設置地域においても栄養塩除去が可能となり、健全な水環境の創造に大きく貢献できる。

研究成果の概要(英文)：This study focused on small-scale wastewater treatment to remove phosphorus, which is a causative agent of eutrophication. The target was an electro-chemical method, in which iron was dissolved in a wastewater treatment tank and combined with phosphorus to remove it. Through laboratory experiments and field surveys, the method of measuring the chemical form of iron related to phosphorus removal was sophisticated and the long-term fluctuation of the chemical form of iron in the actual tank was clarified. In addition, the environmental load was analyzed and the usefulness of this system could be evaluated.

研究分野：水環境工学

キーワード：排水処理 浄化槽 栄養塩除去 電気化学処理 放射光解析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

小規模分散型の排水処理を担う個別の浄化槽において、鉄電解法を組み込み窒素およびリン除去を可能とした型が数社から開発されている。本浄化槽では、好気槽に挿入した鉄電極へ通電することによって、陽極から鉄を溶出させ、Fe とリンの結合を促し FePO_4 を形成させる。これにより、排水中からのリン除去が進行する。本浄化槽においては、脱窒反応を促すために流入水量に対して 4 倍程度の循環をしている。一方で、好気槽上部では常時鉄電解が行われている。このような中性で DO が存在するような条件では、鉄電解により供給された 2 価の Fe は直ちに 3 価に酸化され、 Fe^{3+} のようなイオンではなく、 FeOOH のような不溶化物となるとされる。従って、 FePO_4 を形成しなかった Fe は、直ちに別形態の不溶化 Fe となり、循環によって浄化槽全体を移動、蓄積することになる。こうして蓄積した不溶化 Fe も反応速度定数を持って排水中のリンを除去する能力が存在する。よって、鉄電解によるリン除去機構には、電解により供給された Fe とリンの反応による直接除去に加え、槽内に蓄積している Fe と槽内を移動しているリンが結びつく間接除去も存在する。これらのことから、好気槽のみならず嫌気槽を含めた槽内全体の汚泥の Fe 形態解析とそのリン除去能力の把握が最重要課題となる。Fe 形態を調べる最新技術として、放射光分析を応用した XAFS (X-ray absorption fine structure) 測定がある。XAFS は、X 線を照射し原子核吸収端付近の吸収スペクトルを得、それを解析することによって、原子の電子状態などの情報を得る方法である。液体試料も直接、測定に供することができ、非結晶物質でも測定が可能である。ただし、浄化槽試料の XAFS 測定には諸条件について、精練化する必要がある。

2. 研究の目的

以上のことから、リン除去のために鉄電解を組み込んだ小型浄化槽においては、槽内に蓄積したリン除去能力について明らかにする必要がある。本研究は、リン除去の機構解明とリン除去安定化の制御手法の確立を最終目標とし、3 つの目的に絞った。1) 実浄化槽汚泥の XAFS スペクトルの高感度な解析のため、パターンフィッティングの説明試料および前処理方法を検討する。2) 実際の浄化槽の長期調査から、Fe 形態の変化を調べる。3) ライフサイクルアセスメントを行い、リン除去のために鉄電解を組み込んだ小型浄化槽の有用性を評価する。

3. 研究の方法

3 - 1. 前処理方法の検討

浄化槽を模した無酸素槽、好気槽からなる排水処理リアクターを作成し、人工下水を連続通水した。好気槽にはスポンジ担体を充填した。流入させた人工下水の BOD、N、P 濃度は 200、45、5mg/L になるよう調整した。リアクターの体積は無酸素槽、好気槽で 21、14L、人工下水の流量は 10L/d とした。好気槽の上部に鉄電解装置を挿入し、流入リン量に対してモル比 1 となるように定電流装置にて通電した。定期的に処理水を採取して水質を分析した。無酸素槽、好気槽に堆積した汚泥を採取し、KEK 物質構造科学研究所 フォトンファクトリーにて、XAFS 測定を行った。室内実験とは別に、実際のリン除去型浄化槽の処理水 (G29 ~ G53) をろ過したろ液にリン濃度が 5mg/L になるように、 KH_2PO_4 溶液を加え、室内で電解実験を行った。鉄板 2 枚を、スパーサーを挟んで固定し、両極の下方部分をピーカー中の試料に浸漬させ、曝気および攪拌を行った。定電流装置にて直流電流を通電し、電解により溶解する理論的鉄濃度が、Fe/P モル比 1 となるように設定した。ピーカー内の室内実験生成物をろ紙に捕集し、乾燥後、XAFS 測定に供した。XAFS 測定では、市販の標準物質 6 種類と自家調製した標準物質 6 種類を対象とした。自家調製した標準物質 (st1 ~ st6) の作成は Voegelin et al¹⁾ に従った。XAFS は立命館大学 SR センター BL-3 にて透過法で測定を行った。パターンフィッティングには市販のソフトウェア REX2000 ((株) リガク) を使用し、スペクトルフィッティングの整合性評価には R (%) を用いた。

3 - 2. 実浄化槽の Fe 形態の変化

実際のリン除去型浄化槽を対象とし、処理水および好気槽蓄積汚泥試料を 10 ヶ月間、月に 1 回の頻度で採取した (試料 A ~ J)。処理水の水質分析をすると共に、汚泥試料を直ちにフリーズドライした上でデシケーター内に保存した。立命館大学 SR センター BL-3 において透過法にて汚泥試料の XAFS 測定を行った。信頼性のあるスペクトルを得るため、各試料に付き 3 回以上の測定を行い、スペクトルを加算、平均することに努めた。別途、標準物質のスペクトルも測定した。メスパワー分光分析はデルフト工科大学の Reactor Institute Delft で行った。

3 - 3. リン除去型浄化槽の有用性評価

リン除去型の調査によって得られた処理水の水質から、本システムによるリン除去量を算定した。日本版被害算定型影響評価手法 LIME2²⁾ に従い、それぞれの環境負荷に貨幣価値への換算係数を乗じて、貨幣価値 (円) として環境負荷の削減量を算出した。また、本システムの鉄電解に係る消費電力からそのコストを算定した。両者を比較することで、リン除去型浄化槽の有用性評価を評価した。

4. 研究成果

4-1. 前処理方法の検討

室内リアクターの処理水のBODは10mg/L以下で推移していた。T-NおよびNO₃-Nも10mg/L程度であり、硝化、脱窒は良好に起こっていると考えられた。鉄電解を開始する前のリン濃度は5mg/L程度であったが、鉄電解を開始した後は、2~3mg/Lとなり、リンの不溶化による除去が進行した。このように、実際のリン除去型浄化槽を模擬していることを確認した上で、無酸素槽、好気槽の汚泥およびスポンジ担体を採取した。それぞれをオーブンドライおよびフリーズドライし、XAFS測定をした。好気槽汚泥のスペクトルはオーブンドライおよびフリーズドライでほぼ等しかった。無酸素槽の汚泥においては、オーブンドライおよびフリーズドライで違いが見られた。よって、好気槽汚泥の前処理はいずれの方法でもFe形態に変化はないが、無酸素槽汚泥は前処理における乾燥中の酸化の抑制が肝要と考えられた。

市販および自家調製した標準物質のXAFSスペクトルを得て、パターンフィッティングを行いRを計算すると、st1はFeCO₃、st2とst3とst5はFe₂O₃、st4とst6はFePO₄との組み合わせの場合にRが最も低かった(表1)。市販の標準物質を用いて室内実験生成汚泥のスペクトルフィッティングを行うことを試みたが、Rが高く信頼性のあるフィッティングができなかった。自家調製した標準物質st1、st3、st6の3種類で、室内実験生成物のスペクトルフィッティングを行ったところ、Rが全体的に低く、ある程度の整合性を持ってフィッティングできた。室内実験生成物においてはst3およびst6が主要な割合を占めていた(図1)。st3はFeCO₃およびFe₂O₃、st6はFe₂O₃およびFePO₄を含有していると考えられるため、室内実験生成物には、FeCO₃、Fe₂O₃、FePO₄を含有していると考えられた。また、st6の割合の高い試料においては高いリン除去効果が得られる傾向が観察された。

4-2. 実浄化槽のFe形態の変化

標準物質および実浄化槽試料のXAFSスペクトルは図2のとおりであった。試料中の鉄形態の割合を、FeCO₃、Fe₂O₄、Fe₂O₃、FePO₄のスペクトルからパターンフィッティングして求めると図3のとおりとなった。Rは最小で0.014%、最大で0.059%となった。これらのRは既存の報告³⁾のRと比べて低いことから、信頼性のあるフィッティングができたと考えられた。試料によればばらつきはあるものの、FePO₄の割合が概ね最も高く、FeCO₃の割合は少なかった。浄化槽の調査期間中は、試料E、F、Gを採取した期間において、ややリン除去効果が低下したものの、全体として概ね良好なリン除去が進行していた。すべての試料においてFePO₄の存在が推察されたことは、リン除去が良好であったことと整合していた。また、メスバウアー分光分析結果のフィッティングから2価鉄の割合を求めたところ、XAFS解析の結果と整合していた。

表1 標準物質間のフィッティング

番号	試料名	FeCO ₃ (%)	Fe ₂ O ₄ (%)	FeOOH (%)	FeOOH (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	FePO ₄ (%)
st1	Lepidocrocite	1.0	6.0	11	11	8.8	14
st2	Goethite	9.6	0.4	0.3	0.4	0.05	0.8
st3	silicate-rich hydrous ferric oxide	7.5	0.2	0.8	0.9	0.2	1.7
st4	amorphous Fe(III)-phosphate	13	1.3	0.1	0.1	0.4	0.13
st5	Fe ₂ Ca ₂ -P ₄	13	1.4	0.12	0.11	0.5	0.1
st6	FePO ₄ ·2H ₂ O	12	1.3	0.2	0.2	0.4	0.2

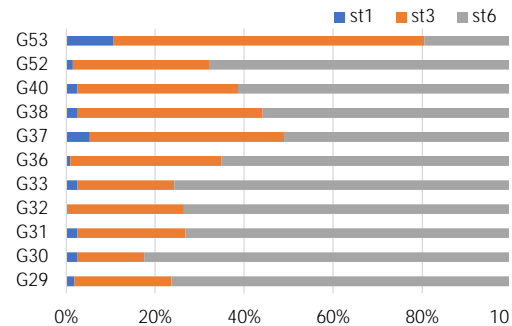


図1 室内実験試料のフィッティング

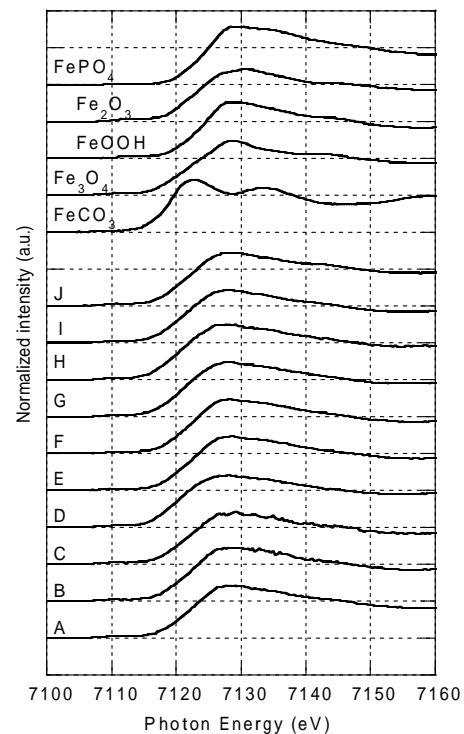


図2 標準物質および実浄化槽試料のXAFSスペクトル

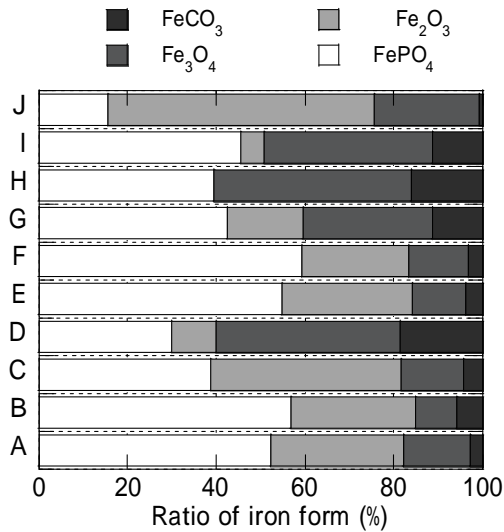


図3 室内実験試料のフィッティング

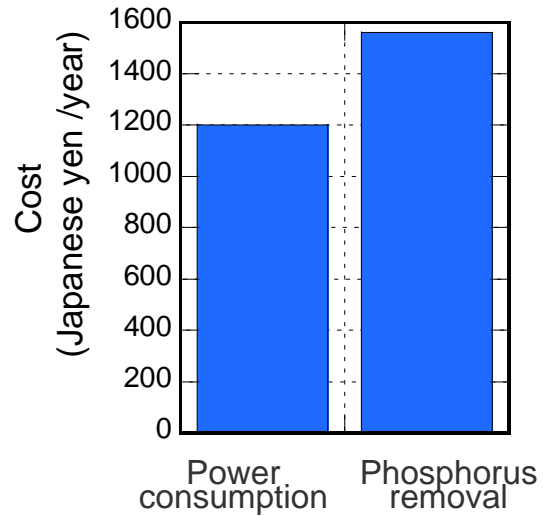


図4 リン除去型浄化槽のコストの比較

4 - 3 . リン除去型浄化槽の有用性評価

リン除去型浄化槽の環境負荷の評価を行ったところ、電力コストよりもリン除去による被害額削減効果が大きく（図4）、本システムは環境経済性に優れることが示唆された。

まとめ

本研究の遂行により、リン除去型浄化槽における汚泥のFe形態解析の高度化ができ、さらに、実際の浄化槽のFe形態の長期変動、本浄化槽の有用性を評価することができた。

参考文献

- 1) Voegelin, A., Kaegi, R., Frommer, J., Vantelon, D., & Hug, S. J. (2010). Effect of phosphate, silicate, and Ca on Fe (III) -precipitates formed in aerated Fe (II) - and As (III) -containing water studied by X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(1), 164–186.
- 2) 伊坪徳宏, 稲葉敦 (2010) LIME2 意思決定を支援する環境影響評価手法, 産業環境管理協会
- 3) Mishima, I., Ishiwatari, Y., Kato, T., & Fujita, M. (2016). Analysis of the chemical form of iron in water pipes using XAFS measurements. *Water Science and Technology: Water Supply*, 16(4), 1094–1101.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 I. Mishima, M. Hama, Y. Tabata, J. Nakajima	4. 巻 78
2. 論文標題 Long-term investigation of phosphorus removal by iron electrocoagulation in small-scale wastewater treatment plants	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Water Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1304-1311
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2166/wst.2018.402	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 I. Mishima, M. Hama, Y. Tabata, J. Nakajima	4. 巻 76
2. 論文標題 Improvement of phosphorus removal by calcium addition in the iron electrocoagulation process	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Water Science and Technology	6. 最初と最後の頁 920-927
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2166/wst.2017.25	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 I. Mishima, S. Asakawa, Y. Noguchi, N. Yoshikawa, K. Amano
2. 発表標題 Life cycle analysis of environmental load from small-scale wastewater treatment systems in Japan
3. 学会等名 IWA World Water Congress & Exhibition（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 見島伊織、中島淳
2. 発表標題 XAFS解析とメスパワー分光分析の組み合わせによる汚泥中の鉄形態評価
3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Iori Mishima, Mizuho Hama, Yosuke Tabata, Jun Nakajima
2. 発表標題 Long-term investigation of phosphorus removal by iron electrolysis in actual small-scale wastewater treatment plants
3. 学会等名 The IWA S2Small2017 Conference on Small Water & Wastewater Systems and Resources Oriented Sanitation (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Iori Mishima, Susumu Asakawa, Yuji Noguchi, Naoki Yoshikawa, Koji Amano
2. 発表標題 Life cycle analysis of environmental load from the Johkasou system focused on effluent water quality
3. 学会等名 Water and Environment Technology Conference 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 見島伊織、浅川進、野口裕司、吉川直樹、天野耕二
2. 発表標題 LCAを用いた浄化槽から排出される環境負荷の統合評価
3. 学会等名 第52回日本水環境学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 見島伊織、瀧みずほ、田畑洋輔、中島淳
2. 発表標題 鉄電解法による小規模排水処理施設のリン除去安定化
3. 学会等名 第20回日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 見島伊織、浅川進、野口裕司、吉川直樹、天野耕二
2. 発表標題 処理水質に着目した浄化槽の環境負荷削減効果のLCA解析
3. 学会等名 第31回全国浄化槽技術研究集会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Iori Mishima, Mizuho Hama, Yosuke Tabata, Jun Nakajima
2. 発表標題 Improvement of phosphorus removal by calcium addition in the iron electrocoagulation process
3. 学会等名 13th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 鉄形態解析を応用した鉄電解リン除去プロセスの評価
2. 発表標題 見島伊織、瀧みずほ、田畑洋輔、中島淳
3. 学会等名 第51回日本水環境学会年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考