

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：82405

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25740035

研究課題名(和文)放射光鉄形態解析を利用した鉄電解型浄化槽におけるリン除去の制御

研究課題名(英文)Control of phosphorus removal by analysis of iron state using synchrotron radiation technique in small-scale wastewater treatment plant with iron electrolysis

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：リン除去のために鉄電解を組み込んだ小型浄化槽を対象とし、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行うことを目標とし、現場調査および室内実験を行った。調査および室内実験から、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。放射光分析からは、Caの作用で不溶化する汚泥が増加することでリン除去が向上したことが推察された。よって、放射光分析による浄化槽汚泥中のFeの形態解析は、リン除去の評価指標として有用となり得ることが示唆された。以上のように、本研究では、鉄電解法へのCa添加によるリン除去の向上とその機構に関する有用な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：This study focused on small-scale wastewater treatment plants with the iron electrolysis for phosphorus removal. On-site survey and laboratory scale experiment were carried out to clarify the phosphorus removal mechanism and to establish the control methods for stable phosphorus removal. The phosphorus removal performance was increased by the Ca addition even when the phosphorus removal was insufficient from the surveys and the experiments. It was suggested that increase of the amount of insolubilized sludge by the Ca addition enhanced the phosphorus removal performance from the results of synchrotron radiation technique. Therefore, analysis of chemical iron state using the synchrotron radiation technology would be effective to evaluate the phosphorus removal performance. In this study, valuable findings were obtained on the improvement and the mechanism of the phosphorus removal by the Ca addition in the iron electrolysis process.

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

1. 研究開始当初の背景

鉄電解法を組み込んだリン除去型の浄化槽が開発され、小規模分散型の家庭用浄化槽として使用されている。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を進行させる方法である。鉄電解法では鉄板を好気槽内で保持できるため、大規模な処理場で用いられるような凝集剤タンクを別途付加しなくてもよく、鉄板の電解によりリン除去のための鉄塩を安定して供給できる。また、pH の低下もないため小規模排水処理に有用な技術である。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。鉄電解量を増加させるなどの運転条件の調整により、リン除去効果が向上することが確認されているが、鉄電解量を増加させた場合、鉄板の減耗が増すことになるため注意が必要となる。

一方で、排水中の共存物質がリン除去へ与える影響についても検討する必要がある。例えば、Ca が豊富な系では、Fe を用いたリン除去性能が向上することが室内実験や現場調査において報告されている。他方、実際の浄化槽では、適正な運転をしているにもかかわらず、赤茶色や黒色などの Fe 含有汚泥が見受けられ、Fe とリンの反応機構にも差異があると考えられる。以上より、鉄電解型の浄化槽の Fe の形態には、 $FePO_4$ 以外にも Ca との結合を含めた多種の形態があることが予想される。よって、本浄化槽における Fe、リン、Ca の結合機構を明らかにすることができれば、リン除去に貢献する重要な制御因子を見つけることができると考えられる。

通常行われているような、懸濁態、溶存態の対象濃度を分析することでは、以上で課題とされる Fe やリンの形態についての正確な情報を得ることができない。これらの形態を調べる技術として、放射光を用いた 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て、それを解析することにより、価数や化学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。例えば、 Fe_3O_4 や $FeOOH$ などの標準物質と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 の形態の存在割合を求めることができる。

2. 研究の目的

以上の背景から、本研究では、リン除去のために鉄電解を組み込んだ小型浄化槽を対象とし、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行うことを最終目標とし、以下の小課題に目的を絞った。

(1) 既存のリン除去型浄化槽の汚泥試料の

XAFS 測定を行い、リン除去との関係を考察することで XAFS 測定の有用性を検討する。

(2) 室内実験にて、Fe とリンの基礎的結合機構や、Ca の添加によるリン除去効果向上の機構を検討する。

(3) 実際の浄化槽処理水を用いた室内実験にて、Ca の添加によるリン除去効果向上の機構を検討する。また、XAFS 測定により、Fe とリンの結合機構について考察する。

3. 研究の方法

(1) 既存のリン除去型浄化槽調査

鉄電解法を組み込んだ既存のリン除去型浄化槽 50 基以上を調査対象とした。調査では、循環水量などを測定するとともに処理水槽から採水を行い、リン濃度および各種水質項目を測定した。別途、3 基の浄化槽 (Plant1 ~ Plant3) を対象とし、逆洗により好気槽汚泥を採取し、乾燥させた後に K 吸収端の XAFS スペクトル測定に供した。XAFS 測定は立命館大学 SR センターの BL-3 にて行った。別途、 Fe_3O_4 や $FeOOH$ などの標準物質についても XAFS スペクトルを得て、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、好気槽汚泥中の鉄の結合形態を解析した。フィッティングの整合性を表す指標 $R(\%)$ は次式で求めた。ここで、 I_{obs} は観察された強度、 I_{cal} は計算された強度であり、 R が 0 に近いほど計算値が実測値に近いことを示す。

$$R = \frac{\sum(I_{obs} - I_{cal})^2}{\sum I_{obs}^2} \times 100$$

(2) 基礎的リン除去実験

リン、Ca について、 KH_2PO_4 、 $CaCl_2$ をそれぞれ表 1 に設定した濃度で純水に溶解させ試験溶液とし、2L のビーカーに入れて実験に供した。いずれの実験においても塩化物イオンが $91mg/L$ になるよう NaCl を加え、pH を 7 に調整した。2 枚の鉄電極をスパーサーで 10mm 間隔に固定した。試験溶液を入れたビーカー液中に電極を浸漬させ、直流定電流を通電させ、Fe 供給量を制御した。なお、電解中はばっ気および攪拌を行った。電解終了後にビーカー内混合液の一部を採取し、ろ紙にてろ過した。電解前後の混合液および電解後のろ液について、 PO_4-P 、Fe、Ca の分析を行い、リン除去効果を比較した。

表 1 実験条件

	P (mg/L)	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)
実験1	0 ~ 10	18	0
実験2	5	18 ~ 72	0
実験3	5	18	0 ~ 20

(3) 処理水を用いたリン除去実験

既存のリン除去型浄化槽の処理水を採取し、ろ過した。ろ過試料に KH_2PO_4 溶液を添加し、リン濃度を $5mg/L$ に調整した後に (2) と同様の実験に供した。ただし、試料量およ

び電流量は 1/10 とした。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 CaCl_2 溶液を添加したケースについても別途実験を行った。さらに、実験中に生成汚泥をろ過して乾燥させ、(1)と同様に XAFS 測定に供した。

4. 研究成果

(1) 既存のリン除去型浄化槽調査

調査したすべての浄化槽の処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ の平均は 1mg/L 程度であり、鉄電解によりリン除去が進行していることが確認された。しかしながら、標準偏差は 1.4mg/L であり、変動が大きかった。処理水質の解析の結果、リン除去への影響因子として水質では DOC、運転条件では循環比がリン除去と高い相関があった。このことは DOC と Fe との錯体形成や嫌気槽への鉄含有汚泥の分配量の低下によるリン除去の悪化が示唆された。

採取した好気槽汚泥および標準物質の XAFS 解析の結果は図 1 のとおりである。これらのスペクトルについて、標準物質のスペクトルでパターンフィッティングして求めた鉄形態の割合は図 2 のとおりである。Plant1 および Plant2 では FeOOH が大きかったが、Plant3 では Fe_3O_4 や Fe_2O_3 が多かった。Plant1 および Plant2 では処理水 $\text{PO}_4\text{-P}$ が 0.3mg/L 、Plant3 では 1.5mg/L 程度であった。よって、 FeOOH の割合が高い場合に、良好なリン除去が進行する可能性があることが示唆された。これらのことから、浄化槽汚泥中の Fe の形態解析はリン除去の評価指標として有用となり得ることが示唆された。

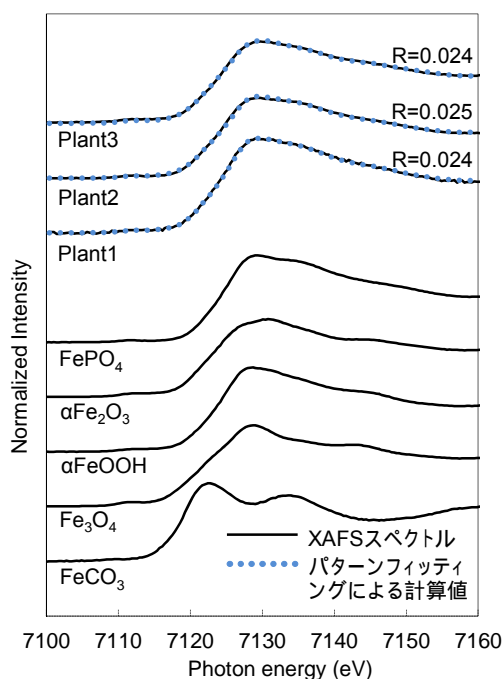


図 1 試料および標準物質の XAFS スペクトル

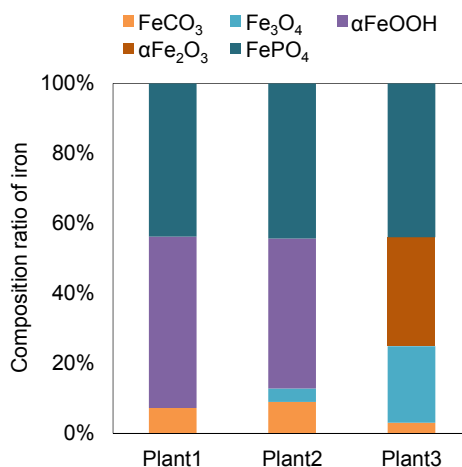


図 2 試料中の Fe 形態の割合

(2) 基礎的リン除去実験

実験 1 において、電解後のろ液には電解前と同等の $\text{PO}_4\text{-P}$ の残存がみられ、鉄電解により Fe を供給した後もほとんどの $\text{PO}_4\text{-P}$ が不溶化せずに存在していた (図 3 左)。また、設定 P 濃度が高いほどろ液に Fe が残存する傾向が認められたことから、P が Fe の不溶化を阻害する可能性が示された。実験 2 においては、Fe 濃度が増加するにつれて、ろ液の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が減少し、設定 P 濃度 5mg/L に対し $\text{Fe}54\text{mg/L}$ (Fe/P モル比 6) で電解後の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が 1mg/L 以下に低下した (図 3 右)。Fe についても、Fe 濃度が増加するにつれ徐々に不溶化の割合が増加した。以上より、共存イオンが存在しない状況では、Fe/P モル比 2 程度の Fe 添加では、リンおよび Fe が不溶化せず、リン除去のためには多量の Fe を鉄電解により供給しなければならないことが示唆された。

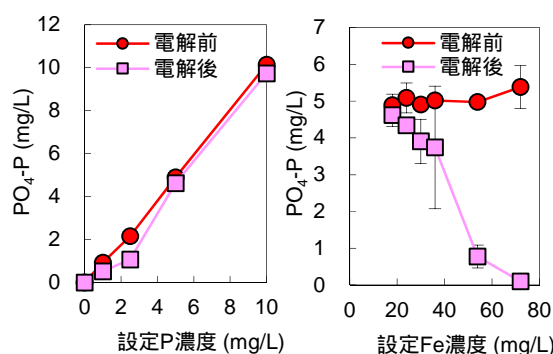


図 3 実験 1(左)および実験 2(右)の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度

実験 3 において、設定 Ca 濃度が低い条件 ($0\sim 5\text{mg/L}$) では電解前と同程度の $\text{PO}_4\text{-P}$ が電解後のろ液に残存していたが、Ca 濃度が増加するるとろ液の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が減少した (図 4 左)。また、Fe も Ca 濃度の増加に伴って減少した (図 4 右)。このことより、Ca 添加により、Fe/P=2 においても混合液中の P および

Feの不溶化が促進され、リン除去が良好に進行することが示唆された。以上のように、Caが鉄電解法のリン除去に大きく影響することが定量的に示された。

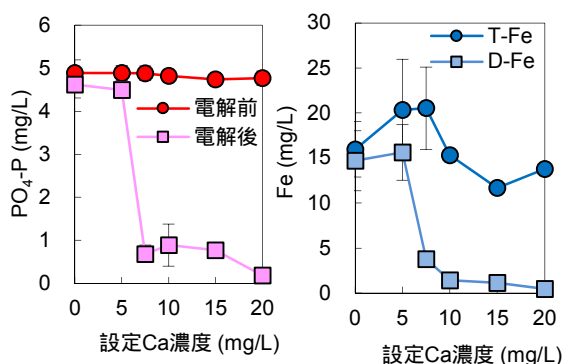


図4 実験3の PO_4 -P濃度(左)およびFe濃度(右)

(3) 処理水を用いたリン除去実験

延べ50基以上の浄化槽処理水に対し実験を行ったが、典型的な13施設におけるCa無添加および添加時の PO_4 -P濃度とFe/Pモル比の関係を図5に示す。Ca添加系、Ca無添加系ともにFe/Pモル比の増加に伴って、 PO_4 -Pは減少した。しかしながら、Ca無添加系においてはFe/Pモル比2においても、1mg/Lより高い場合が多く、十分なリン除去が進行しなかった。Ca添加系ではFe/Pモル比2において、 PO_4 -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。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。

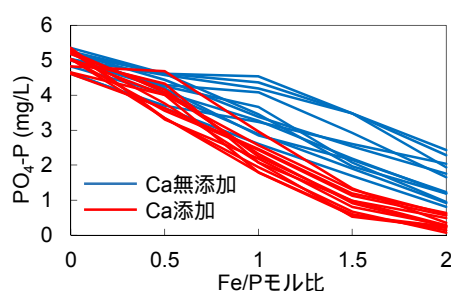


図5 Ca無添加および添加系の PO_4 -P濃度

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中のFeの形態解析を試みた。同様の実験を他の浄化槽処理水(Plant4~9)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6のとおりとなる。全体としてCa添加の有無によるスペクトルの間に差異がないことがわかる。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。

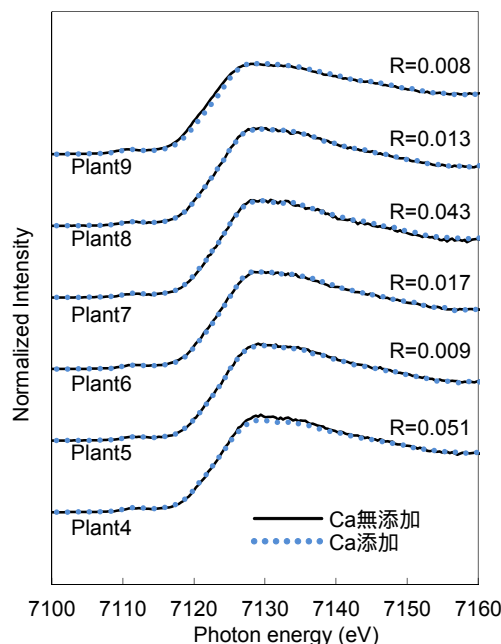


図6 生成汚泥XAFSスペクトル

以上のように、Ca添加により PO_4 -Pが減少したこと、Ca無添加系とCa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。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計6件)

見島伊織、池田和弘、瀧みずほ、田畑洋輔、横山裕太、中島淳：放射光解析を活用したリン除去型浄化槽の最適運転方法の検討、第48回日本水環境学会年会講演集、p.160、2014年3月17日、東北大学(宮城県・仙台市)

見島伊織、瀧みずほ、田畑洋輔、野澤勉、田中義勝、中島淳：リン除去型浄化槽におけるリン除去性能向上のための基礎的検討、第28回全国浄化槽技術研究集会、p.34-37、2014年9月17日、大宮ソニックシティ(埼玉県・さいたま市)

池田和弘、見島伊織、田畑洋輔、野澤勉、田中義勝、中島淳：三次元励起蛍光スペクトル法による浄化槽機能診断手法開発に向けた基礎的検討、第28回全国浄化槽技術研究集

会、p.38-41、2014年9月17日、大宮ソニックシティ（埼玉県・さいたま市）

Iori Mishima, Kazuhiro Ikeda, Yuta Yokoyama and Jun Nakajima :Evaluation of phosphorus removal by iron electrolysis using X-ray absorption fine structure measurement、9th IWA international symposium on waste management problems in Agro-Industries、II、p.180-187、2014年11月26日、ザ クラウンパレス新阪急高知（高知県・高知市）

横山裕太、瀨みずほ、田畑洋輔、見島伊織、池田和弘、中島淳：鉄電解法を用いた浄化槽における共存物質のリン除去促進効果、第49回日本水環境学会年会講演集、p.355、2015年3月17日、金沢大学（石川県・金沢市）

Iori Mishima, Daisuke Inoue, Yosuke Tabata, Jun Nakajima: Phylogenetic characterization of microbial communities in Johkasou systems with and without iron electrolysis、Water and environment technology conference 2015、2B-16、2015年8月5日、日本大学（東京都・千代田区）

6. 研究組織

(1) 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