鉄電解溶出によるリン除去システムの基礎検討

森 泉 雅 貴* 福 本 明 広**
山 本 康 次*** 奥 村 早 代 子***

Basic Studies on the Characteristics of Phosphorus Removal
by the Electrochemical Elution of Iron

Masaki MORIIZUMI*, Akihiro FUKUMOTO**
Yasuji YAMAMOTO*** and Sayoko OKUMURA***

* Home Appliances Development Center, Sanyo Electric Co.,Ltd., 1-1-1, Seta, Ohtsu, Shiga 520-2198 Japan

** Household Appliances Division, Sanyo Electric Co.,Ltd., 323, Hojo, Hojo-cho, Kasai, Hyogo 675-2398 Japan

*** Osaka Prefectural Institute of Public Health, 1-3, Nakamitani, Higashinari-ku, Osaka 537-0025 Japan

Abstract

We studied phosphorus removal for small-scale wastewater treatment systems using the electrochemical elution of iron.

The efficiency of this method to remove phosphorus is better than chemical precipitation of ferric chloride, and is affected by the Fe:P ratio and the influence of calcium ion and magnesium ion concentrations. In laboratory tests combining an electrolytic bath and biofilter, we succeeded in removing over 90% of the phosphorus while maintaining the Fe:P ratio at 1.5.

This method can control the iron elution concentration easily, and is available to remove phosphorus from small-scale wastewater treatment systems.

Key words: electrochemical, iron elution, phosphorus removal

1. はじめに

近年、我が国では湖沼、内海、内湾などの閉鎖性水域や中小河川での水質汚濁が大きな問題となっている。この水質汚濁の大きな要因として生活排水、特に生活雑排水があり、下水道や農業集落排水処理施設を含む合併処理浄化槽の普及さらには住民の生活習慣の改善が必要とされている。

一方、閉鎖性水域の環境保全としては、これまで進められてきたBODの処理を中心とした処理だけでは不十分であり、窒素やリンなどの栄養塩類の除去が必要とされている。

浄化槽の分野においても、平成7年の構造基準一部改正に伴って、窒素やリンなどの高度処理方式も組み入れられている。最も規模の小さい個別住宅用の浄化槽においても、BOD及び窒素除去方式は取り入れられた。しかし、リン除去に関しては、主として維持管理性の問題から小規模施設で実用的に運用できるものが無いのが現状である^{1)~9)}。

電気化学的に多価金属イオンを溶出させる方法は容易に多価金属イオン量を制御でき、小規模浄化槽においても適用可能なリン除去技術と考えられる。両極に設置した多価金属(M)電極に電流を流すと、それぞれの電極では以下の反応が起こる。

M: Fe, Al 等

アルミニウムイオンを電気化学的に溶出させる方法には、宮崎ら¹⁰⁾や伊予ら¹¹⁾が報告している。しかし、アルミニウムを用いた検討においては、長期間の運転で動態被膜などが形成し、アルミニウムイオンの溶出量が著しく低下してしまう問題がある。

我々は、電極として発生汚泥の有効利用が可能な鉄を用いて、リン除去性能を、電解条件(Fe:Pモル比等)及び環境条件(共存物質, pH等)の影響から検討した。さらに、小規模浄化槽に対する適応性の基礎的検討も行った。その結果、本法はカルシウムイオンやマグネシウムイオンの影響を受けるが、長期的に安定した処理システ

* 三洋電機(株) ハイ・リビング商品開発研究所 〒520-2198 滋賀県大津市瀬田1-1-1

** 三洋電機(株) 回転機事業部 〒675-2398 兵庫県加西市北条町北条323

*** 大阪府立公衆衛生研究所 〒537-0025 大阪市東成区中道1-3

ムであることが明らかとなったので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験条件

小規模浄化槽での鉄電解によるリン除去法の適応性を検討した。まず、電解槽のみを用いて、基礎実験を行い、次に、生物処理と組み合わせた場合の評価として、生物ろ過槽と組み合わせた実験を行った。

2.1.1 回分実験

回分実験では、人工排水 A 及び実排水が入った電解槽 (500ml) に鉄電極 (2 枚, 厚さ 2mm, 浸水面積 50×60 mm, 極間距離 50mm) を設置した。

(1) 人工排水 A: リン酸ナトリウムと塩化ナトリウム水溶液 (T-P $5\text{mg} \cdot \ell^{-1}$, NaCl $126\text{mg} \cdot \ell^{-1}$, pH6.5)

(2) 実排水: 合併処理浄化槽放流水 (T-P $5\text{mg} \cdot \ell^{-1}$, pH6.5)

電解条件は、電流 $100 \sim 330\text{mA}$ (Fe:P モル比 $0.5 \sim 5.0$)、その時の電圧 $5 \sim 35\text{V}$ 、電解時間は $1 \sim 3$ 分の範囲で検討した。電解終了後 30 分間放置し、メンブランフィルター $0.45 \mu\text{m}$ でろ過をした。そのろ液中の全リン分析結果よりリン除去率を算出した。電解法の対照として、薬品添加 (FeCl_3) する凝集剤添加法も同様にリン除去率の検討を行った。この時、両方法における共存物質 (カルシウムイオン, マグネシウムイオン, アルブミン卵, カオリン) による影響についても検討を行った。

2.1.2 連続通水実験

連続通水実験では、人工排水 B, C, D, E をそれぞれ流量 $144\ell \cdot \text{day}^{-1}$ で電解槽 (0.5ℓ) に流入し、その電解槽には鉄電極 (2 枚, 厚さ 2mm, 浸水面積 50×76 mm, 極間距離 25mm) 及び散気管を設置した。電解槽内の曝気強度は $120\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{H}^{-1}$ で運転した。人工排水 B, C, D, E はリン酸ナトリウム, 硝酸ナトリウム, 塩化カルシウム等で作成し、それぞれの濃度は **Table 1** に示す。電解条件は電流 $4 \sim 102\text{mA}$ (Fe:P モル比 $0.6 \sim 1.75$) の範囲で検討した。また、凝集反応時間として、30 分間放置後、分析を行った。分析は回分実験と同様である。

2.1.3 生物ろ過との組み合わせ実験

小規模浄化槽へ鉄電解法を適用するにあたり、生物処理と組み合わせた実験を行い、リン除去及び生物処理の相互影響を検討した。実験装置の概要を **Fig. 1** に示す。

Fig. 1 に示す循環系装置は流入量を $Q=86.4\ell \cdot \text{day}^{-1}$ 、循環流量を流入流量 (Q) の 4 倍 ($4Q$) で行い、電流: $31 \sim 47\text{mA}$ (Fe:P モル比 $1.0 \sim 1.5$) になるように鉄を連続的に電解溶出させ、各 Fe:P モル比に対するリン除去率を検討した。また、Fe:P モル比 1.5 の条件下で循環流量 $2Q, 6Q$ とし、循環量による影響も検討した。

生物ろ過装置にはポリプロピレン製浮上ろ材を使用し、そのろ材支持を上部のメッシュのみとする構造をとっている。流入水には人工排水 F (**Table 2**) を使用し、運転条件は **Table 3** に示す。逆洗の回数は 1 日 1 回とし、逆洗サイクル (Air 逆洗 2 分 → 静止 30 秒 → 装置下部から 7ℓ 排出 → 処理水 7ℓ 注入) を 2 サイクル行った。

2.2 分析方法

全リン分析にはペルオキシ二硫酸カリウム分解法を用いた。また、陽・陰イオン分析にはイオンクロマトグラフ法 (ダイオネクス製 DX-100) を用いた。

Table 1 Concentration of artificial wastewater

	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	$\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	Ca^{2+} ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)
B	0.6	8.0	13.0
C	1.2	8.0	13.0
D	2.4	8.0	13.0
E	5.5	8.0	13.0

Table 2 Concentration of artificial wastewater (F)

Reagent	Concentration ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	137
$\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	174
NH_4Cl	115
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5
KCl	6
KH_2PO_4	11
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	29
CaCl_2	6
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1
NaHCO_3	168

Table 3 Running condition of the biofilter

Filter volume	21.4ℓ
BOD load of filter bed	$0.77\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$
Aeration	$5.1\text{N}\ell \cdot \text{min}^{-1}$

※Numbers shows sampling positions

Fig. 1 Structure of electrolytic bath and biofilter (circulatory system)

3. 結果及び考察

3.1 回分実験

3.1.1 凝集反応時間について

電解後の凝集反応の経時変化を 3 種類の実排水を用いて検討した。電解終了後のリン除去率 ($0.45 \mu\text{m}$ フィルターろ過) の経時変化を測定した結果、**Fig. 2** が得られた。

Fig. 2 Change in phosphorus removal for time

Fig. 4 Effect of concentration of Ca ion

Fig. 3 Phosphorus removal ratio of both methods

この結果より、 FePO_4 の沈殿物が $0.45 \mu\text{m}$ 以上に成長するには約10分かかる。また、イオンクロマトグラムの結果より、電解後の鉄イオンはすべて3価に変化していたことが分かった。

3. 1. 2 凝集剤添加法との比較

1) リン除去性能

人工排水A及び実排水を用いて本法と凝集剤添加法でリン除去を行った結果をFig. 3に示す。

凝集剤添加法では人工排水A及び実排水に対するリン除去率の差は認められない。一方、人工排水Aを鉄電解法で処理した場合にはFe:Pモル比2.0にしてもリン除去率は20%以下と低かった。しかし、実排水においてはFe:Pモル比1.0でリン除去率80%で、特に、Fe:Pモル比1.0～1.5の範囲では凝集剤添加法よりも著しく高いリン除去率が得られた。鉄電解法では処理する液中の共存物質によって、リン除去率が大きく異なることが分かり、人工排水と実排水とのリン除去率の差は約70%であった。

2) 共存物質の影響

1)の差の要因として、実排水中に含まれる金属イオン、タンパク質、SS成分などの共存が考えられた。

鉄電解法及び凝集剤添加法について共存物質の影響を検討するために、金属イオン成分としてカルシウムイオ

Fig. 5 Effect of albumine from eggs

Fig. 6 Effect of concentration of kaolin

ン及びマグネシウムイオン、タンパク質としてアルブミン卵、SS成分としてカオリンを人工排水Aに添加してリン除去の実験を行った。カルシウムイオン、アルブミン卵、カオリンの影響の結果についてはFig. 4～6に示す。また、ここでは図に示さないが、両方法のマグネシウムイオンによる影響についてはカルシウムイオンと同様の傾向が確認できた。

Fig. 4の結果より、鉄電解法ではカルシウムイオン濃度 $3\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ 以上でリン除去率の向上が認められた。一方、凝集剤添加法は本実験の範囲内においてカルシウムイオンの影響を受けなかった。

Fig. 5の結果より、共存するアルブミン卵の濃度に対するリン除去率の影響について、凝集剤添加法はアルブミン卵によるリン除去率の向上は認められない。しかし、鉄電解法ではアルブミン卵 $1\sim 2\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ でリン除去率の向上が認められ、 $5\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ 以上では逆に低下が認められた。

Fig. 6の結果より、カオリンについては両方法ともにリン除去率の向上は認められない。

以上の結果より、鉄電解法のリン除去率向上にはカルシウムイオン等の金属イオンの影響が大きく寄与していると考えられた。このリン除去率向上のメカニズムとして次のようなことが推察できる。

人工排水Aの場合、凝集剤添加法は鉄電解法よりリン除去率が高いことを1)で示した。これは、鉄電解法で生成される沈殿物のほとんどは鉄イオンと水酸化物イオンの化合物と考えられる。

凝集剤添加法により水酸化鉄をまず生成させた後、リン酸イオンを投入させた時のリン除去を Fig. 7 に示す。

この結果より凝集剤添加法で水酸化鉄の生成を先行させたリン除去率と鉄電解法のリン除去率とはほぼ類似していた。つまり、カルシウムイオンを含まない液中では鉄イオンはリン酸イオンより水酸化物イオンと先行して反応すると考えられる。これは水酸化物イオンのイオン移動度がリン酸イオンのそれよりも2倍速いことから推測できる^{(12)~(14)}。つまり、逆にカルシウムイオンが存在すれば、水酸化物イオンの移動抑制が働き、リン除去率が増加したと推測される。

3.1.3 鉄電解法によるリン除去

カルシウムイオンを含んだ人工排水A及び実排水中のリンを鉄電解法で処理する時、発生する沈殿物を分析した結果、ほとんどがアモルファスであった。その他、同定できた化合物として $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FePO_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Ca}_5\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等が少量検出された(赤外分光分析, X線回折分析の測定結果)。

カルシウムイオンを含む人工排水Aを鉄電解法で処理した時の沈殿生成によるカルシウムイオン濃度の変化率を Fig. 8 に示す。この時、予想されるカルシウム化合物としては $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 等である⁽¹⁵⁾。

Fig. 8の結果より、沈殿生成によるカルシウムイオン濃度の変化率は、カルシウムイオンの低濃度域でFe:Pモル比が高いほど高い。これはカソード側付近でpHがアルカリ側に変化するため、カルシウムイオンがアパタイトや水酸化カルシウムになるからである。

この考察を明確にするデータとして処理後のpH変化があり、その結果を Fig. 9 に示す。通常、電解後の処理水はpHが高くなり、人工排水A中のカルシウムイオン濃度が高くなれば、pH変化は小さくなっている。これは、アパタイト生成以外に水酸化カルシウムの生成反応が起こり、水酸化物イオン濃度が減少したためと考えられる。つまり、カルシウムイオンによる水酸化物イオンの移動抑制が働いていると考えられる。

沈殿物に含まれるカルシウムイオンがすべてアパタイトとしてリン除去量を算出すると、カルシウムイオン

による鉄電解法のリン除去率向上はアパタイトの生成だけでは説明できない。その他にカルシウムイオンによる水酸化物イオンの移動抑制、つまり $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の生成抑制等も寄与していると思われる。

Fig. 7 Effect of phosphorus removal by $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Fig. 8 Change of Ca concentration by electrolysis

Fig. 9 Change in pH of artificial wastewater (Initial pH 6.5)

Table 4 Concentration of wastewater on the domestic wastewater treatment systems

	pH	DO ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	Conduction ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	SS ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	BOD ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	T-P ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	Ca^{2+} ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	Mg^{2+} ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)
A	7.2	6.2	0.48	16.6	25	3.9	21.8	5.1
B	5.9	6.2	0.44	29.3	17	3.2	24.1	5.0
C	7.4	7.4	0.51	6.2	18	4.1	13.3	2.6
D	7.3	9.0	0.55	2.6	5.1	6.5	23.6	7.9
E	7.4	5.4	0.53	11.4	6.5	2.6	32.5	7.2
F	6.6	8.0	0.42	4.5	4.1	2.8	20.5	4.4
G	6.8	8.1	0.32	6.1	8.7	1.7	15.1	3.7
H	6.5	5.9	0.40	2.8	2.9	3.4	20.8	5.3
I	7.1	5.3	0.75	5.6	13	2.1	31.1	7.3
J	6.2	6.3	0.29	8.0	5.6	2.7	11.0	2.5
K	6.0	4.3	0.38	40.7	11	3.8	26.3	6.7
L	7.0	4.7	0.55	17.0	12	2.3	38.1	6.9
M	6.3	6.7	0.44	4.5	12	7.6	18.9	4.6
N	7.1	3.5	0.47	4.9	2.6	2.4	41.5	7.5
O	7.3	7.5	0.66	11.6	17	6.2	10.8	5.2
P	6.8	6.2	0.34	3.2	4.8	4.4	12.4	7.4
Q	7.1	6.0	0.53	7.6	11	4.8	15.7	6.5

Fig. 10 Phosphorus removal of domestic wastewater for the domestic wastewater treatment systems by electrolytic method and flocculant method

Fig. 11 Phosphorus removal for ratio Fe/P on passage

3.1.4 実排水でのリン除去性能

17種類の合併処理浄化槽の処理水（それぞれの水質をTable 4に示す）について鉄電解法及び凝集剤添加法でリン除去を行った結果、Fig. 10を得た。これより、各Fe:Pモル比に対するリン除去率は凝集剤添加法よりも鉄電解法の方が高い。この結果は、Fig. 3の結果と同様であった。鉄電解法では、Fe:Pモル比が約1.5で、リン除去率90%以上確保できることが確認できた。

3.2 連続通水実験

各Fe:Pモル比に対するリン除去率の結果をFig. 11に示す。これよりリン濃度 $5.5 \text{ mg} \cdot \ell^{-1}$ において、Fe:Pモル比1.5でリン除去率80%が得られた。これは、回分実験でのFig. 3やFig. 10の結果より約10%ほど低いことが確認できた。これは、本実験では連続通水で検討したために、流れによるリン除去率低下が起こったと考えられる。つまり、この流入リン濃度範囲に対し、処理水リン濃度を $1 \text{ mg} \cdot \ell^{-1}$ 以下に確保するためにはFe:Pモル比1.5以上必要となる。

Fig. 12 Phosphorus removal for Fe/P ratio on recirculating 4 times

Table 5 Analytical results of components in influent and effluent water on recirculatory 4 times

	T-P ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	T-N ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	$\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	$\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	$\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	BOD ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)
Artificial wastewater	4.6	44.8	26.1	0.5	1.4	4.3	200
Effluent from general systems without phosphorus removal	3.0	35.5	9.9	0.6	24.5	3.1	5>
Effluent from systems with phosphorus removal by electrolysis	0.5	35.8	9.9	0.2	25.5	0.5	5>

Fig. 13 Phosphorus removal for recirculation rate on circulatory systems

3.3 生物ろ過法との組み合わせ連続テスト

循環系装置での各Fe:Pモル比に対するリンの除去率をFig. 12に示し、Fe:Pモル比1.5で各循環流量2Q, 4Q, 6Qに対するリン除去率をFig. 13に示す。

1) この生物ろ過装置への組み込みテストは回分実験同様、Fe:Pモル比1.5でリン除去率90%確保できることがわかった。また、Fe:Pモル比1.5で循環流量2Q, 4Q, 6Qそれぞれのリン除去率はほぼ90%得られた。これは連続通水実験結果よりリン除去率が高いが、この要因としては、生物ろ過槽でのリン酸鉄のフロキュレーションや生物によるリンの取り込みなどが影響していると考えられる。

2) 各循環流量において、Fig. 1に示した装置の各サンプリング部位の溶解性リン濃度を調査した。その結果、循環流量が高いほど、電解槽前後での溶解性リン除去率が若干低く、循環流量6Qでは約30%である。循環流量が高いほど、電解槽前後での溶解性リン除去率が低いのは3.1.1の結果に起因している。例えば、循環流量が4Qの場合、電解槽内の滞留時間は2分である。しかし、生物ろ過を含めた本システム全体から考えると、電解槽から生物ろ過槽出口までに10分以上の十分な滞留時間があるので、循環流量に対するリン除去率に大きな影響を及ぼさなかったと考えられる。

3) 電解槽を組み込むことによる硝化反応などへの影響を調査した結果、Table 5が得られた。この結果より、電解槽を組み込むことによる硝化反応の低下やBOD除去の低下は認められなかった。つまり、電解反応やその反応生成物による生物膜の影響はほとんどないと考えられる。また、流出水の鉄濃度は $1\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ 前後であった。

4. まとめ

1) この鉄電解法は共存するカルシウムイオンやマグネシウムイオンなどの金属多価イオンによる影響が大きく、例えばカルシウムイオン濃度が $5\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ 以上であれば、実用可能である。一般に、日本のほとんどの地域の上水はカルシウムイオンを $5\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ 以上含む¹⁶⁾ため、鉄電解法でリン除去を行う方法は日本では有効である。

2) 金属多価イオンを含む被処理水では、鉄電解法のリン除去率はFe:Pモル比約1.5で90%確保できる。

3) 鉄電解法は小規模合併処理浄化槽のリン除去を可能とし、鉄電解法により溶出する鉄イオン量を電気制御すれば、放流水中の全リン濃度は $1\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ 以下を確保できると考えられる。

(原稿受付 1998年7月2日)

(原稿受理 1998年12月20日)

参考文献

- 1) Dahnke, D.R. et al. (1986) Selective iron removal from process solutions by phosphate precipitation, *Iron Control Hydrometall.*, 477-507.
- 2) Bancsi, J.J. et al. (1975) Polyelectrolytes in wastewater treatment the settleability of iron precipitated phosphorus flocs, *Water Pollut. Res. Can.*, 10, 17-27.
- 3) Arvin, E. et al. (1989) An equilibrium model for the removal of soluble phosphate with ferrous iron in simultaneous precipitation plants, *Vatten*, 2, 79, 125-137.
- 4) Werner, V. et al. (1979) Kolloidchemische grundlagen der phosphor-elimination in fällung, flockung und filtration, *Z.F. Wasser und Abwasser-Forschung*, 12, 73-83.
- 5) Ghassemi, M. et al. (1971) Phosphate precipitation with ferrous iron, *Water Pollut. Res. Series*, 17010EKI, 1-64.
- 6) Ciavatte, L. et al. (1992) The solubility constant of precipitation iron phosphate, *Annali di Chimica*, 82, 463-474.
- 7) Kickuth, R. et al. (1976) Defektverbindung und fremdionen Dotierung bei der ausfällung von eisen II und eisen III phosphaten, *Geoderma*, 16, 219-234.
- 8) 上甲勲 (1991) 晶析法による排水中のリン除去、公害と対策 27, No. 11, 15-20.
- 9) 治多伸介, 高橋強, 西口猛 (1993) 鉄ろ材嫌気性ろ床方式のリン除去特性に関する基礎的検討, 農土論集, No. 166, 45-53.
- 10) 宮崎清, 吉村広ら (1993) 電気分解を利用したリンの高度処理, 資源環境対策, 29, No. 11, 1044-1056.
- 11) 伊与亨 (1996) アルミニウム接触材を用いた小型合併処理浄化槽の処理性能, 用水と排水, 38, No. 9, 24-31.
- 12) 電気化学協会編 (1964) 電気化学便覧, pp. 116-119, 丸善.
- 13) 松田好晴, 岩倉千秋 (1994) 電気化学概論, pp. 19-30, 丸善.
- 14) 日本化学会編 (1958) 化学便覧, pp. 862-863, 丸善.
- 15) 村山勝男, 佐藤芳夫ら (1992) 沈殿の減容を目的とする石灰脱リン法, 日本化学会誌, (5), 499-503.
- 16) 日本水道協会編 (1997) 水道便覧, pp. 60-67.