

消化脱水汚泥からの重金属溶出機構に関する基礎的研究

岩手大学大学院 学生員 ○森永晃司 東北地建 斉藤善人
 岩手大学工学部 正員 海田輝之 相沢治郎 大村達夫

1. はじめに

下水処理場で産出される汚泥には重金属が含まれており、直接農地等に還元するには危険が伴う。本研究では、これらの重金属を溶出させることにより除去し、有効資源として利用可能にすることを目的としている。著者らはすでに実験より、低pH下において、鉄酸化細菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)や Fe^{3+} を添加することにより重金属溶出の効果があることを確かめている¹⁾。本実験では汚泥中の重金属を化学的な連続抽出法²⁾を用いて段階的に抽出し、溶出実験前と実験後の重金属の形態を比較し、溶出機構を検討した。

2. 実験方法

2-1溶出実験 表-1に溶出実験に用いた各Runの条件を示す。汚泥は消化脱水汚泥を用い、鉄酸化細菌は9 K培地で通気培養を行いながら維持し、対数増殖期後半部のもを使用した。すべてのRunでpHをN/10 H_2SO_4 あるいはN/10 NaOH で3.0に調整して、25℃、120rpmで振とう培養を行い、ほぼ溶出が止まる7日目に実験を終了した。

表-1. 溶出実験条件

Run. No	汚泥乾燥重量	培養液	菌添加の有無
1	18.3g	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.493%) 600ml	有(10ml) 2.38x10 ⁸ cell/ml
2		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1.074%) 600ml	
3		蒸留水 600ml	無

表-2. 抽出順序

順序	抽出試薬	溶液と固体の比率
1	1M KNO_3	50 : 1
2	0.5M KF	80 : 1
3	0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	80 : 1
4	0.1M EDTA	80 : 1
5	1M HNO_3	50 : 1
6	王水	—

2-2連続抽出実験²⁾ この実験では表-1と同じ比率で汚泥と培養液を少なくし、溶出実験を行った後の汚泥を使用した。抽出操作について以下に説明する。まず、表-2に示す抽出試薬を1~5の順で連続的にそれぞれの比率で汚泥と混合し、各試薬について16時間振とうを行った後、遠心分離で上澄み液を採取した。また、洗浄のため、残った汚泥に蒸留水を加えさらに1時間振とうした後、遠心分離で上澄み液を採取した。これらを合わせて王水(硝酸1:塩酸3)により分解処理し、原子吸光度計を用いて各重金属濃度を測定した。この抽出操作で最終的に残った汚泥中の重金属濃度については王水で分解後測定した。各試薬によって抽出される金属の形態は以下のである。

① KNO_3 : イオン交換等で溶出しやすい金属、
 ②KF : 有機物や無機鉱物の表面に吸着した金属、
 ③ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$: KFより抽出力が強く有機物とキレート状や錯体になっている金属、
 ④EDTA : ③の処理で有機物との金属は除去されているので、主に炭酸塩の金属、
 ⑤ HNO_3 : ①~④までの処理で溶出しやすい金属は抽出されているので、主に硫化物態の金属、
 ⑥王水 : ①~⑤までの操作で抽出されずに残った金属、と考えることができる。

3. 結果及び考察

図-1, 3, 5, 7, 9に汚泥からの溶出量の経時変化を、また図-2, 4, 6, 8, 10に各金属の実験前と実験後の形態の割合を示す。

CuではRun2が最も早く溶出がおり、3日目に溶出が停止している。一方、Run1では1日目から3日目にかけて急激に溶出してお

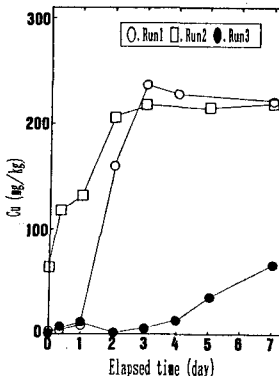


図-1 Cuの溶出量

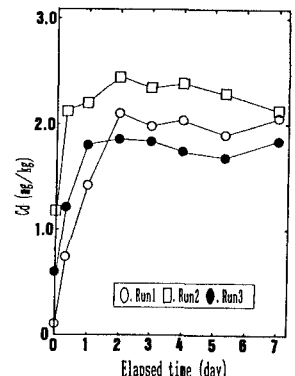


図-3 Cdの溶出量

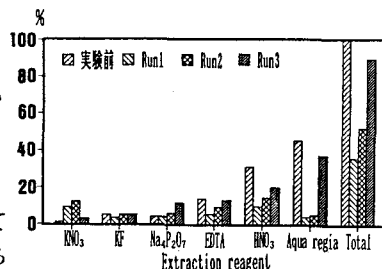


図-2 Cuの形態別含有率

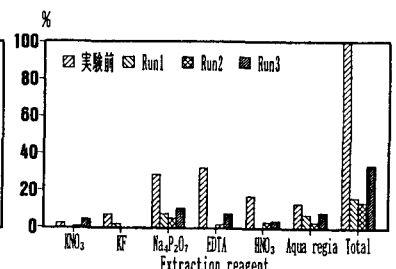


図-4 Cdの形態別含有率

り、これは鉄酸化細菌の増殖による Fe^{2+} の減少とほぼ一致している。また、Cuの汚泥中での主要な形態は、 HNO_3 及び王水により抽出可能な物質であり、これらはRun3に比べRun1、Run2が明らかに減少している。これらのことは Fe^{3+} による純化学的な反応によりCuが溶出してきたためであると考えられる。それに加え、EDTA、 HNO_3 、王水により抽出されるCuは、Run1の方がRun2に比べ減少しているが、これはRun1では、エネルギー源である

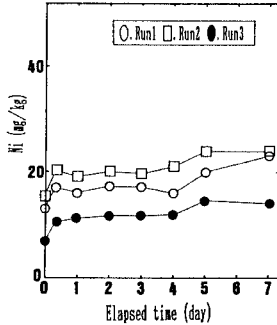


図-5 Niの溶出量

Fe^{2+} を添加したので菌が活性化し、直接Cuを溶出させたためであると考えられる。

Cdは比較的溶出しやすいと考えられる KNO_3 、KFにより抽出される形態が少なくにもかかわらず、溶出が速い段階におこっている。これは、pHを下げてだけでも $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ やEDTAで抽出される形態のCdが溶出してくるためと考えられる。しかしながらRun1、2とRun3では明らかに溶出率の差がでている。これは Fe^{3+} や菌が関与しているためであり、特にRun1では HNO_3 により抽出される形態がほとんど除去されており、菌の直接作用があったと思われる。

NiはCu、Cdに比べ0日でもかなり溶出しているが、これは KNO_3 やKFで抽出される形態が多いため、pHの低下によりこれらの形態のNiが溶出しているためと考えられる。また、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ やEDTAにより抽出される形態のもでもかなり溶出しており、図の溶出変化から考えるとこれらの形態のNiもかなり早い段階で溶出が起きていると思われる。一方、王水により抽出される形態のNiは、あまり溶出実験の効果がみられなかった。

Znは0日から1日目にかけて急激に溶出し、ほぼ1日目から2日目で停止している。これは、汚泥中に存在しているZnの主な成分である $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ で抽出される形態のZnがpHの低下により溶出したためであると考えられる。また、 HNO_3 及び王水で抽出されるZnもすべてのRunで比較的溶出している。しかし、全体的にみるとRun2の溶出率が高く、今回の実験条件ではZnの溶出には Fe^{3+} の添加が有効だと考えられる。

Mnは、Znと同じく汚泥中には $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ で抽出される割合が高いが、Znで0日から1日目にかけて急激に溶出したのとは異なりあまり変化がなかった。これはMnとZnの化学的な性質の違いのためと考えられる。

PbとCrに関しては溶出実験において10%未満の溶出率であった。

4. おわりに

汚泥中の重金属を溶出させるためには、pHの低下や Fe^{3+} の添加も効果的であると

考えられるが、Mnを除く金属では HNO_3 により抽出される形態の金属が鉄酸化細菌の活性化により減少しており、菌による直接作用もあることが確認できた。また、この菌を用いれば汚泥からの重金属の連続的な溶出も可能であると考えられる。今後はCr、Pbなども含め、さらに溶出機構を解明していきたい。

<参考文献> 1) 森永ら、下水汚泥からの重金属の溶出に及ぼす鉄酸化細菌添加の効果、第27回日本水環境学会年次講演集、(1993)

2) Stover, R. C., et al., "Evaluation of metals in wastewater sludge." Journal WPCF., Vol. 48, No. 9, (1976)

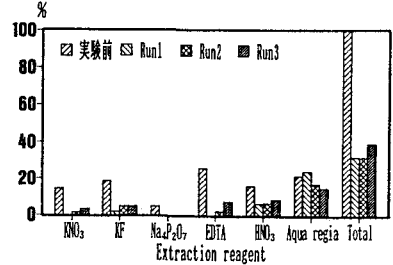


図-6 Niの形態別含有率

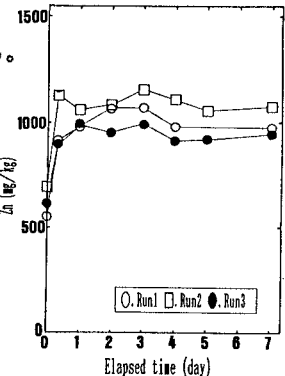


図-7 Znの溶出量

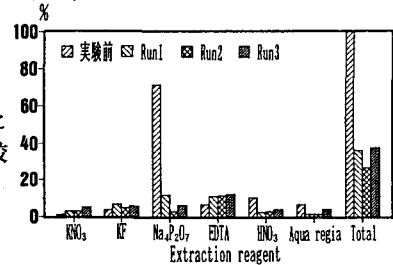


図-8 Znの形態別含有率

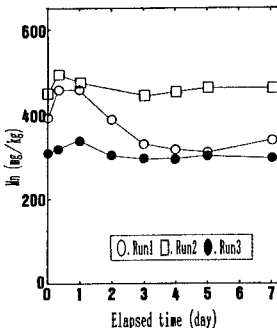


図-9 Mnの溶出量

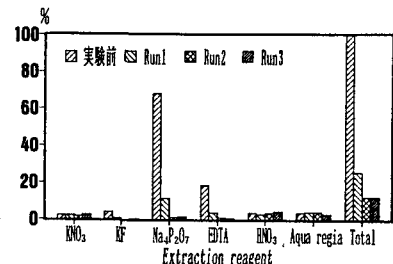


図-10 Mnの形態別含有率