

II-619

下水汚泥からの重金属の溶出機構に関する研究（pHが4と5の場合）

岩手大学大学院 学生員 ○伊藤 歩 佐藤義秋
岩手大学工学部 正 員 相沢治郎 海田輝之 大村達夫

1. はじめに

現在、下水汚泥は緑農地への利用が期待されている。しかし、汚泥中の重金属の存在から利用困難となっている。そこで、本研究では、バクテリアリーチング法¹⁾を用いた汚泥からの重金属溶出除去を目的としており、これまで得られた結果から低pH調整、第二鉄及び鉄酸化細菌の添加等が重金属の溶出に効果的であることが分かっている²⁾。しかし、重金属を除去した後、汚泥を中和処理する際のことを想定すれば、汚泥pHはできるだけ高い方が良いと思われる。そこで、本実験では汚泥に硫酸第二鉄を添加し、pHを4と5に調整した時の重金属の溶出変化、並びに溶出前後における汚泥中の重金属の形態変化について検討した。

2. 実験方法

表-1 実験条件

2-1. 溶出実験

表-1に各Runの実験条件を示す。第二鉄濃度はRun1・3で0g-Fe/l、Run2・4で3g-Fe/lとし、pHはRun1・2で4、Run3・4で5にH₂SO₄あるいはNaOHで調整した。また、全てのRunに対して25℃、120rpmで振とうを行った。測定項目は各重金属濃度（原子吸光法）であり、8日目で実験を終了した。また、汚泥は北上川上流流域下水道都南処理区の終末処理場から排出された脱水ケーキを用いた。表-2に測定の対象とした重金属の汚泥中の含有量を示す。

2-2. 連続抽出実験³⁾

ここでは溶出実験前後の汚泥を形態別に分画するため、各抽出試薬を用いて連続抽出操作を行った。実験後（連続抽出実験用）の汚泥については遠心分離により上澄み液を除去したものを用いた。抽出操作について以下に説明する。表-3に示す比率（試薬：汚泥）で各抽出試薬（ml）と汚泥（g:dry）を遠沈管に採り、16時間振とうを行った後、遠心分離により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、遠心分離により上澄み液を採取した。これらを合わせて王水で分解し、原子吸光法により各重金属濃度を測定した。これらの操作を同じ汚泥で1～5の順に連続的に行い、最終的に残った汚泥中の重金属については王水で分解後測定した（各形態の詳細については省略する）。

3. 結果及び考察

図-1～6に各重金属溶出量及び溶出率の経日変化のグラフと溶出実験前後における各重金属の形態別含有率のグラフを示す（スペースの都合上Mn、Zn、Cuについて説明する）。まず、図-1、2のMnでは溶出量の変化において第二鉄を添加したRun2・4で溶出が起り、さらに第二鉄添加の効果が見られた。また、pH調整

Run	pH	汚泥量	第二鉄濃度
1	4	105g (dry:19.0)	0g-Fe/l
2	4		3g-Fe/l
3	5		0g-Fe/l
4	5		3g-Fe/l

表-2 汚泥中重金属含有量

	Mn	Zn	Cu	Ni	Cd
含有量(mg/kg)	655	1483	416	30	3.1

表-3 抽出順序

順序	抽出形態	抽出試薬	混合比
1	イオン交換態	1M-KNO ₃	50:1
2	吸着態	0.5M-KF	80:1
3	有機結合態	0.1M-Na ₄ P ₂ O ₇	80:1
4	無機炭酸塩態	0.1M-EDTA	80:1
5	硫化物態	1M-HNO ₃	50:1
6	残留物態	王水分解	—

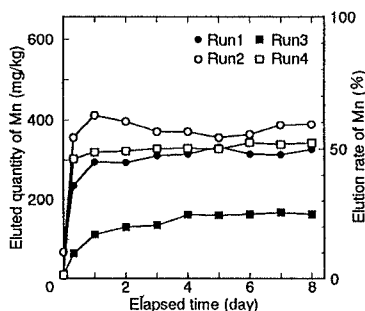


図-1 Mnの溶出量及び溶出率

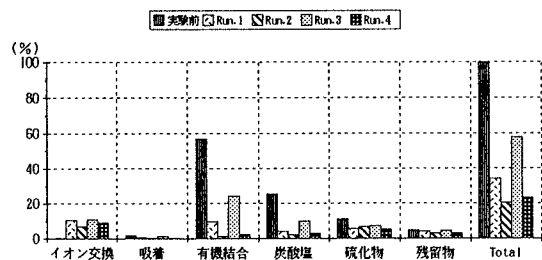
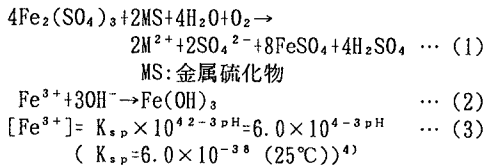


図-2 Mnの形態別含有率

のみのRun1・3においても溶出が起こった。このことはMnの形態から、その割合の多くが有機結合態及び炭酸塩態であり、これらの形態で存在するMnはpHが5のように高い場合でも容易に溶出することから考察できる。次に、図-3、4のZnではMnと同様にRun2、4で第二鉄添加の効果が見られた。また、pH調整のみにおいてpHが5のRun3ではpHが4のRun1に比べ、あまり溶出が起らなかった。このことはZnの形態から、その割合の多くが有機結合態であり、有機結合態として存在するZnの溶出はpHの影響を受けやすいことから考察できる。次に、図-5、6のCuではpHが4のRun2で第二鉄添加の効果が見られたが、pHが5のRun4では第二鉄添加の効果が見られなかった。また、pH調整のみのRun1、3ではpHが4のRun1においてわずかな溶出が起ったが、pHが5のRun3ではほとんど溶出が起らなかった。pH調整のみにおいて、Cuの溶出があまり起らなかったことは、Cuの形態の割合の多くが硫化物態であり、金属硫化物の溶解度積⁴⁾から見て、CuSの溶解度積は他の主な重金属の溶解度積よりも小さい（ $K_{sp}(25^{\circ}\text{C}): \text{CuS} < \text{CdS} < \text{ZnS} < \text{NiS} < \text{MnS}$ ）ことから考察できる。また、第二鉄を添加したRun2・4において、pHが4のRun2でCuの溶出が起り、第二鉄添加の効果が見られたのに対し、pHが5のRun4では第二鉄添加の効果が見られなかったことは、硫化物態として存在するCuは、pHが4以下の場合には式(1)に示す化学作用により効果的に溶出が起るものと考えられるが、pHが5のように高い場合には式(2)に示される反応により、第二鉄が水酸化物として沈澱し、式(3)に示すような第二鉄濃度の減少からも、式(1)のような反応が進行しなくなり、Cuの溶出が起りにくくなると考えられる。



5. おわりに

本実験の結果から、CuではpHが5のように高い場合では溶出が起らず、第二鉄添加の効果も見られなかった。このことはMnとZnにおいてもCuの場合と同様に第二鉄の沈澱が生じていると考えられることから溶出量の低下が考えられるが、そのような効果は見られなかった。このことについては実験方法等も考慮して今後検討する必要があると思われる。また、今後の発展としては連続的な重金属の溶出機構について検討したい。

<参考文献>

1)伊藤一郎：バクテリアリーチング，講談社サイエンティフィク，1976

2)森永晃司：岩手大学修士論文，1994

3)R. Stver, L. E. Sommers and D. J. Silviera: Evaluation of metals in wastewater sludge. Journal WPCF., Vol. 48, No. 9, 1976

4)H・Freiser/Q・Fernando共著，藤永太郎/関戸栄一共訳：イオン平衡

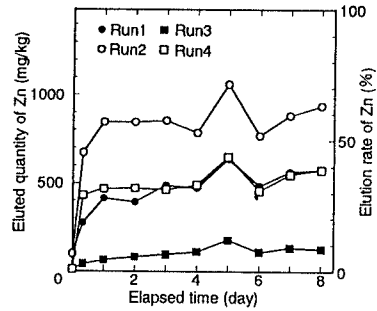


図-3 Znの溶出量及び溶出率

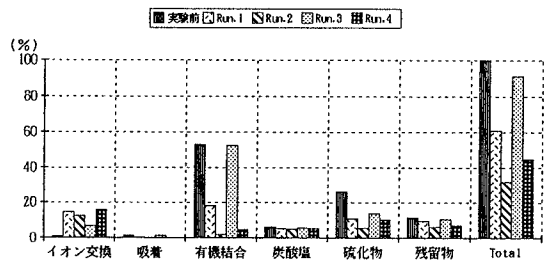


図-4 Znの形態別含有率

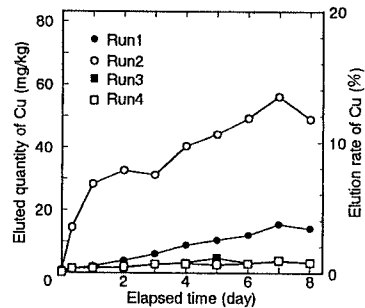


図-5 Cuの溶出量及び溶出率

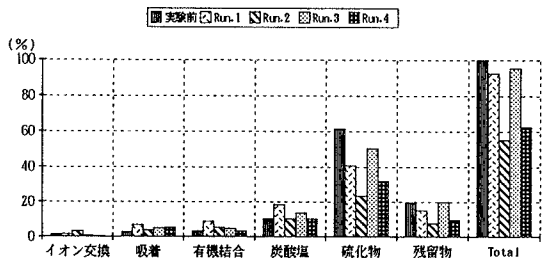


図-6 Cuの形態別含有率