下水汚泥に含まれるヒ素の溶出機構について

日本建設コンサルタント　正　員○高地 敏幸
岩手大学工学部　正　員　伊藤 歩　相澤　治郎　海田 輝之

1.はじめに

ヒ素を含む地質から湧き出る温泉水を受容する下水処理場では、ヒ素を高濃度に含む汚泥が生じる場合があり、このような下水汚泥を埋立処分や有効利用する際には、汚泥中のヒ素濃度を低減させることが必要である。しかしながら、下水汚泥からのヒ素の除去方法は全く検討されておらず、その除去機構も明らかでない。

そこで本研究では、下水汚泥からのヒ素の形態を考慮した溶出機構を検討するために、酸またはアルカリを用いた化学的手法により下水汚泥から溶出したヒ素の存在形態について検討した。

2.化学的手法により下水汚泥から溶出したヒ素の存在形態の検討

2-1.実験材料および実験方法

実験に用いた汚泥は、ヒ素を含む温泉水を受容する下水処理場から採取した生汚泥である。汚泥中のヒ素含有量の測定は硝酸-硫酸-過塩素酸で分解後、水素化物発生原子吸光法で行い、含有量は 307mg/kg であった。汚泥の pH は 6.5、ORP は-206 であった。溶出実験は生汚泥１Ｌを振とうフラスコに採取し、25℃、120rpm で 24 時間振とうを行い、pH を硫酸あるいは水酸化ナトリウムによって 1,3,5,9 および 11 に保持した。また、化学的処理を行わない pH 無調整のものも行った。分析用の試料はフラスコから採取した汚泥を 10,000rpm で 10 分間遠心分離した後の上澄を GS25 に通した濾液とした。ヒ素（T-As）溶出量の測定は、ヒ素含有量の測定と同様の方法で行った。溶出液中のヒ素の形態分析は、試料の pH を統一するためにリン酸緩衝液を 5mM になるように加え、超純水で 100 倍に希釈した濾液を試料とし、ICP-MS に HP4500、LC に LC-10ATvp、カラムに Gelpack GL-IC-A15、溶離液に 2.0mM リン酸緩衝液/0.2mM　EDTA-2Na（pH6.0）を用いて As(Ⅲ)、As(Ⅴ)、MMAA [$CH_3AsO(OH)_2$]および DMAA[$(CH_3)_2AsO(OH)$]について行った[1)]。

2-2.結果および考察

化学的手法による T-As 溶出量の経時変化を図-1 に示す。T-As 溶出量は乾燥汚泥 1kg 当りに換算し、単位を mg/kg とした。T-As 溶出量は pH が最も高い pH11 と最も低い pH1 で高く、pH が中間である無調整で最も低かった。

図-2,3 に As(Ⅴ)および As(Ⅲ)の溶出量の経時変化、図-4 に各条件での振とう 24 時間目における溶出液中の各 As 形態の存在率を示す。溶出液中の As の形態は、すべての条件で As(Ⅴ)または As(Ⅲ)の無機態が主であり、酸性域では As(Ⅲ)の存在率が高く、アルカリ域では As(Ⅴ)の存在率が高かった。MMAA および DMAA の有機態の存在率は、pH 無調整のもので MMAA が 30%を超えたが、他の条件では 20%以下であり、無機態に比べ非常に低かった。

図-5 に酸化還元電位(ORP)－pH に対する As の平衡時での存在形態を表した図に振とう 24 時間目における汚泥の pH と ORP の関係をプロットしたものを示す。この図より、24 時間目の ORP は pH1 で H_3AsO_3（As(Ⅲ)）の領域、pH11 で AsO_4^{2-}（As(Ⅴ)）の領域、その他の条件では As(Ⅲ)の領域と As(Ⅴ)の領域の境界近くにあることがわかる。この事より、溶出液中の As の形態は pH と ORP に依存

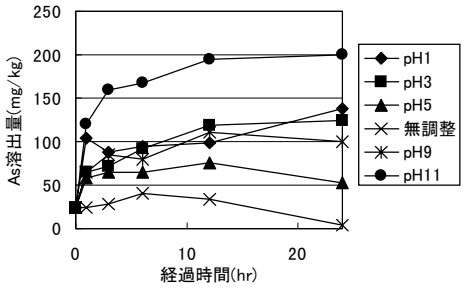

図-1　T-As 溶出量の経時変化

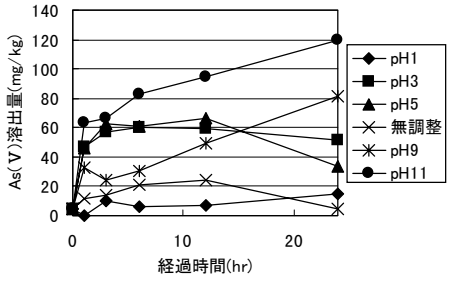

図-2　As(Ⅴ)溶出量の経時変化

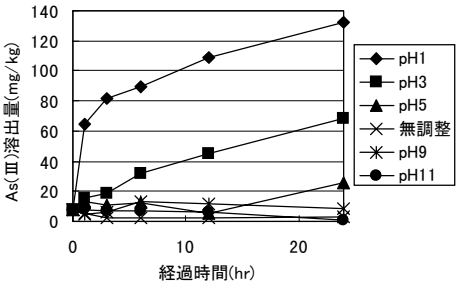

図-3　As(Ⅲ)溶出量の経時変化

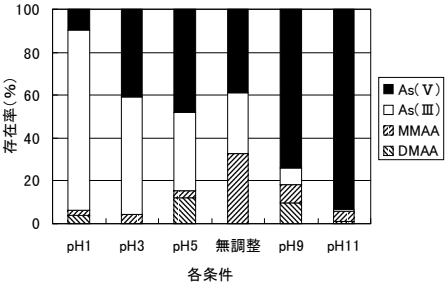

図-4　各条件での振とう 24 時間目における各 As 形態の存在率

キーワード：下水汚泥、ヒ素除去、LC-ICP-MS、ヒ素形態
連絡先：〒553　大阪市福島区福島 7-20-1（KM 西梅田ビル 5F）　Tel.06-453-2981　Fax.06-453-3040

し、平衡時の形態とほぼ一致することが分かった。しかしながら、溶出液中のヒ素の存在形態が pH と ORP に依存しているとすると、溶出した各 As 形態が pH と ORP によって変化する可能性があると考えられる。そのため、溶出した As の酸化・還元に及ぼす pH と ORP の影響を把握するために、次の実験を行った。

3.溶出液中におけるヒ素の存在形態に及ぼす pH と ORP の影響

3-1.実験材料および実験方法

2-1 と同様の方法で得られた、24 時間振とう後の下水汚泥の濾液をすぐに表-1 に示した条件に調整し、再度 24 時間振とうを行い、前述した方法で LC-ICP-MS を用いて各態ヒ素濃度を測定した。Run1,Run4 では調整を行わず､Run2 では As(Ⅲ)の領域への As(Ⅴ)の添加、Run3 では As(Ⅲ)の領域から As(Ⅴ)の領域への移行、Run5 では、As(Ⅴ)の領域への As(Ⅲ)の添加、Run6 では As(Ⅴ)の領域から As(Ⅲ)の領域への移行を行い各条件での酸化・還元反応を検討した。ORP の調整には亜硫酸ナトリウム（50g/l）を用いた。

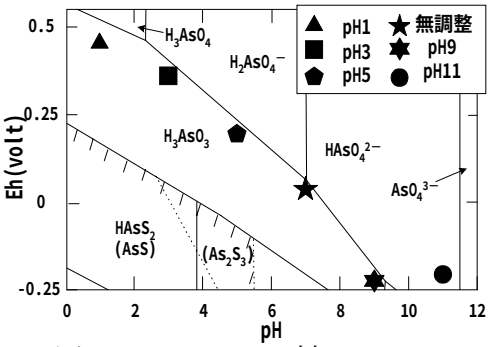

図-5　ORP－pH に対する As 存在形態

表-1　実験条件

Run No.	汚泥 pH	濾液の調整条件		
		pH	As 添加	ORP 調整
1	1	無調整	無し	無し
2		無調整	1mg/lAs(Ⅴ)標準液	有り
3		9	無し	無し
4	9	無調整	無し	無し
5		無調整	2mg/lAs(Ⅲ)標準液	無し
6		5	無し	有り

3-2.結果および考察

表-2 に実験開始時と振とう 24 時間目における各条件での As(Ⅴ)、As(Ⅲ)濃度および ORP を示す。pH を上昇させた Run3 では As(Ⅲ)が 2.591mg/l から 0.002mg/l に減少し、As(Ⅴ)が 0.241mg/l から 1.735mg/l まで増加した。また、As(Ⅲ)を添加した Run5 では、図-6 に示す様に、有機態 As(MMAA および DMAA)の濃度は変化しなかったが、As(Ⅲ)が経時的に減少し、As(Ⅴ)が増加した。これらの結果から、溶出液中に As(Ⅲ)の状態で存在する As は、As(Ⅴ)の領域の pH と ORP では、比較的容易に酸化されることが確認できた。また、還元の状態を見るために As(Ⅲ)の領域の濾液に As(Ⅴ)を添加した Run2 と、As(Ⅴ)の領域から As(Ⅲ)の領域になるように pH および ORP を調整した Run6 では、As(Ⅴ)の減少は確認できたが、Run2 で As(Ⅲ)が若干増加したものの、Run6 では As(Ⅲ)の増加が見られなかった。Run2 および Run6 でも有機態 As の変化はあまり見られなかったため、無機態 As が有機態 As になるわけではないと思われる。これらの結果より、溶出液中の無機態 As の一部は pH と ORP の変化により還元されるが､多くは溶出液中の共存物質と共沈していると考えられる。

表-2　実験開始時および振とう 24 時間目における As(Ⅴ)、As(Ⅲ)濃度および ORP

Run No.	As(Ⅲ)(mg/l)		As(Ⅴ)(mg/l)		ORP(mV)	
	初期濃度	最終濃度	初期濃度	最終濃度	初期値	最終値
1	2.591	2.523	0.241	0.234	550	590
2		2.985	0.241+1.0	0.003		445
3		0.002	0.241	1.735		290
4	0.573	0.017	2.300	3.056	90	260
5	0.573+0.2	0.000		4.592		240
6	0.573	0.016		1.780		49

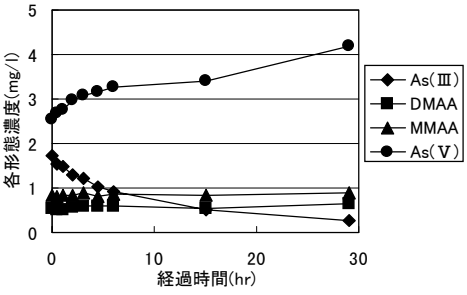

図-6　Run5 における各形態濃度の経時変化

本実験の結果より､下水汚泥から溶出した As の主な存在形態は低 pH で As(Ⅲ)、高 pH で As(Ⅴ)である事が明らかになった。また、溶出液中の As の存在形態は、pH と ORP によって容易に酸化することが確認された。しかしながら、還元については、不明瞭な点があるため、今後も検討する必要があると思われる。これらの事より、溶出液中の存在形態が汚泥からの溶出形態であるとは断言できないため、汚泥からの溶出形態や汚泥中の存在形態を確認する事はできなかった。今後は、還元反応の確認、下水汚泥中における As 存在形態および下水汚泥からの As 溶出形態の検討を行いたいと思う。

本研究の一部は科学技術振興事業団、戦略的基礎研究推進事業の補助を受けた。ここに感謝の意を表します。

＜参考文献＞

1)　酒井徹志,井上嘉則：LC-ICP-MS による陰イオン性ヒ素の化学別定量における分離条件の最適化,工業用水,第 481 号,pp14-20,1998

2)　高地,伊藤,北田,小野寺,相澤,海田：高濃度ヒ素含有下水汚泥からのヒ素の溶出除去に関する研究,第 9 回ヒ素シンポジウム講演要旨集,pp64-65,1999