

大阪市立大学工学部 学生員○岡橋 望
大阪市立大学工学部 正 員 貫上佳則

1. 本研究の目的

下水処理場における汚泥処理工程では混入する重金属が経験的に分離水や脱離水にほとんど移行せず汚泥の中に濃縮される。これは重金属類が水溶液中に存在する炭酸イオン、硫化物イオン等と難溶塩を形成し、汚泥とともに挙動するためであると考えられる。これらの反応は数多くの化学平衡の上に成立しているものであり、pH、酸化還元電位(ORP)、含有イオンの種類や濃度などの条件によって左右される。そこで本研究では酸化還元反応を加味した化学平衡計算によって、下水汚泥中の重金属形態の推定を試みた。

2. 計算方法

計算には液相における化学平衡計算プログラム“MINEQL”を用いた。“MINEQL”では化学平衡反応と沈殿生成反応および酸化還元反応を連立させて解くことができる。計算方法は、平衡状態での水溶液中の各種イオンの濃度を、質量保存則の制約条件下で化学平衡式およびNernstの式に従ってニュートン・ラプソン法で繰返し計算させ収束解を求めるものである。計算対象とした元素とその濃度を表-1に示す。case1は生活排水を想定したものであり、pHを4から10まで、ORP値を-400[mV]から200[mV]まで変化させて計算した。またcase2, 3は工場排水を想定したものであり、pHを変化させて計算した。

表-1 含有元素の標準濃度 (単位は[mol/L])

含有元素	case 1	case 2	case 3
AsO ₄ ³⁻	5.0×10 ⁻⁸	5.0×10 ⁻⁸	5.0×10 ⁻⁸
Cd ²⁺	1.0×10 ⁻⁸	1.0×10 ⁻⁸	1.0×10 ⁻⁸
Cr ³⁺	5.0×10 ⁻⁷	5.0×10 ⁻⁷	5.0×10 ⁻⁷
Hg ²⁺	5.0×10 ⁻⁹	5.0×10 ⁻⁷	5.0×10 ⁻⁹
Pb ²⁺	5.0×10 ⁻⁸	5.0×10 ⁻⁸	5.0×10 ⁻⁸
Cu	5.0×10 ⁻⁵	5.0×10 ⁻⁵	5.0×10 ⁻⁵
Fe	2.0×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³
Mn ²⁺	5.0×10 ⁻⁵	5.0×10 ⁻⁵	5.0×10 ⁻⁵
Zn ²⁺	1.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻⁴
K ⁺	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³
Ca ²⁺	5.0×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³
Mg ²⁺	2.0×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³
S	2.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴
CO ₃ ²⁻	2.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴

3. 計算結果と考察

case1の計算結果を図-1~3に示す。各元素がイオンとして水中に存在しているか、あるいは難溶塩を形成して汚泥と共に挙動するかを調べるために沈殿する割合を沈殿率として表した。カドミウムの場合、ORPが-250[mV]以下ではほぼ100%沈殿し、すべて硫化カドミウム(CdS)の形態であった。逆にORPが-80[mV]以上では100%溶解し、主にカドミウムイオン(Cd²⁺)の形態をとり、pHが低いほどその傾向は強かった。水銀の場合は今回計算した範囲ではpH、ORPの値に関わらずほぼ全域で沈殿した。沈殿形態はORPが200[mV]から-400[mV]へ変化するにつれて単体水銀(Hg)、硫化水銀(HgS)、そして

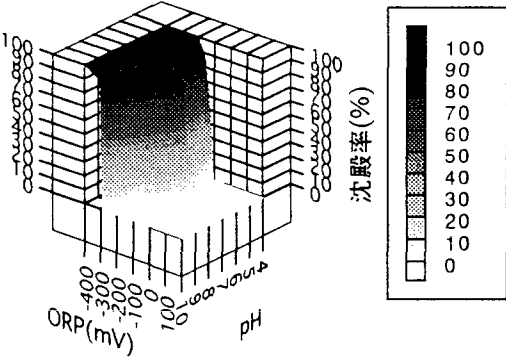


図-1 Cdの沈殿率の変化

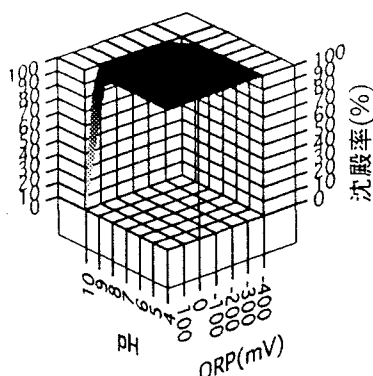


図-2 Hgの沈殿率の変化

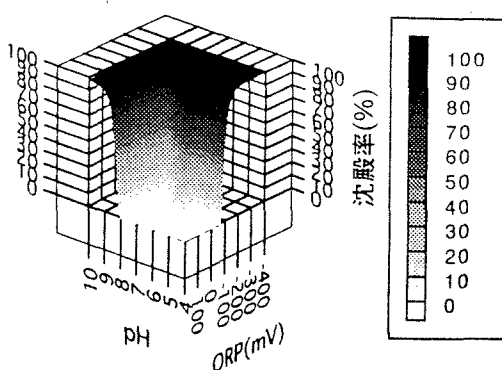


図-3 Pbの沈殿率の変化

てまた単体水銀と変化した。鉛の場合はpHが8.0以上ではORPに関わらず沈殿し、その形態はORPの値によって水酸化鉛($\text{Hg}(\text{OH})_2$)から硫化水銀(HgS)に変化した。またpHが8.0以下ではカドミウムと同様にORPが低い場合のみ硫化鉛(PbS)として沈殿した。また今回の計算ではヒ素とクロムは全く沈殿しなかったが、溶解度に比べて設定した濃度が低すぎたせいであると考えられる。

つぎにcase2, 3に対するORP=200[mV]および-250[mV]における計算結果を図-4~7に示す。case2については図-4, 5からいずれのORPの値でも大半の水銀が沈殿することになるが、ORP=200[mV]の場合はpHが高くなるにつれて溶解形態($\text{Hg}(\text{OH})_2$)の濃度が高くなることからわかる。case3については図-6, 7をみるとORP=-250[mV]においては水銀の場合と同様に沈殿形態が大半を占めるが、ORP=200[mV]の場合は酸性域で溶解形態(Pb^{2+})が主となっている。

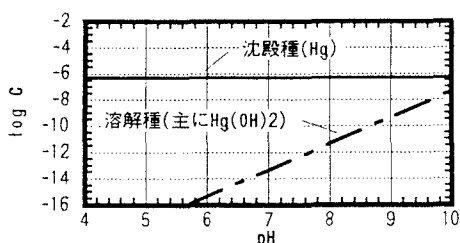


図-4 水銀の形態変化(ORP=200mV)

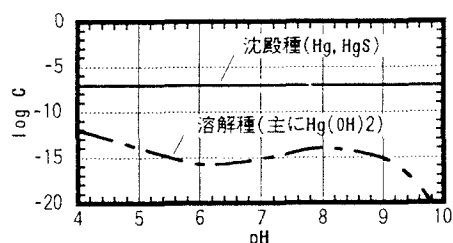


図-5 水銀の形態変化(ORP=-250mV)

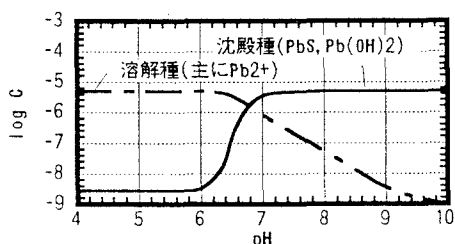


図-6 鉛の形態変化(ORP=200mV)

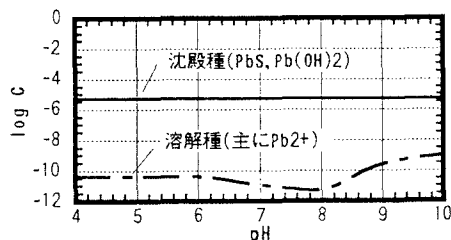


図-7 鉛の形態変化(ORP=-250mV)

4. まとめ

酸化還元反応を伴う化学平衡計算によって、pH、ORPに対する各種金属の形態を表示することができた。今後、実測データとの整合性を検討していく必要があると考えられる。