

II-113

下水汚泥からの重金属の溶出機構に関する研究（pHが4.0と5.0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制御、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4.0と5.0に制御した時の重金属の溶出、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

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0.0g-Fe³⁺/l、Run2・4で3.0g-Fe³⁺/lとし、pHはRun1・2で4.0、Run3・4で5.0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日目まで実験を終了した。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に汚泥中の重金属含有量を示す。

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離するため、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）を遠心管に採り、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-1～5に各重金属溶出量及び溶出率の経日変化、図-6～10に溶出実験前後における各重金属の形態別含有率を示す。ここでは溶出率に関しては触れず、各条件に対する溶出量の変化について考察する。まず、pHを制御しただけのRun1・3では、Ni、Mn及びZnにおいてpHが4の時のほうがより溶出量が大きくなった。このことは各金属の形態の割合の多くが、Niでは炭酸塩態及び硫化物態、Mnでは有機結合態及び炭酸塩態、Znでは有機結合態であることから、金属の形態によって溶出量はpHの影響を受けやすいことが明かとなった。これに対し、CuとCdは硫化物態の割合が多く、pHの影響だけではほとんど溶出量に変化が見られなかった。また、このことはそのCuSとCdSの溶解度積⁴⁾が他の重金属の硫化物よ

表-1 実験条件

Run	pH	汚泥量	第 二 鉄 濃 度	
1	4.0	105 g (dry19.0g)	0.0 g - Fe ²⁺ /l	600 ml
2			3.0 g - Fe ²⁺ /l	
3	0.0 g - Fe ²⁺ /l			
4	3.0 g - Fe ²⁺ /l			

表-2 汚泥中重金属含有量

	Cd	Ni	Cu	Mn	Zn
含有量 (mg/kg)	3.0	30	416	655	1483

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 ₂ 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	残留態	王水分解	—

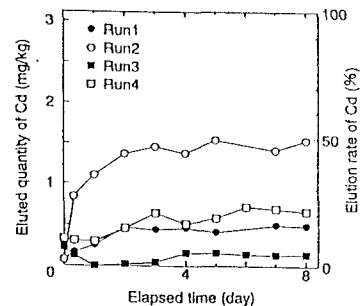


図-1 Cdの溶出量及び溶出率

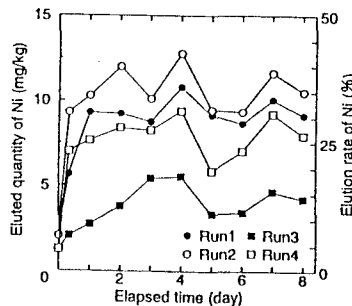


図-2 Niの溶出量及び溶出率

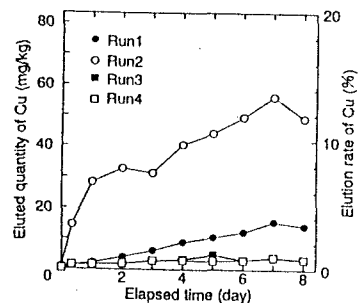
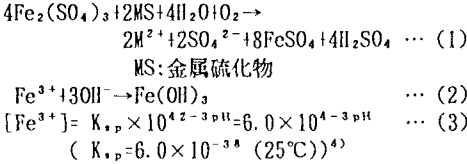


図-3 Cuの溶出量及び溶出率

り小さい ($K_{sp}(25^{\circ}\text{C}): \text{CuS}$
 $(8.0 \times 10^{-36}) < \text{CdS}$ $(7.0 \times 10^{-27}) < \text{ZnS}$ $(3.0 \times 10^{-22}) < \text{NiS}$
 $(2.0 \times 10^{-21}) < \text{MnS}$ (1.0×10^{-11})) ことから考
 察できる。

次に、第二鉄を添加し
 たRun2・4において、pHが4
 の時にはCuとCdの溶出に
 大きな差が見られたが、
 pHが5の時には効果があ
 まりなかった。一方、他
 のNi、Mn、Znにおいては、
 pHが4と5の場合におい
 ても第二鉄添加の効果
 が見られた。このよう
 なCu、CdとNi、Mn、
 Znとの間の溶出量の
 差はそれぞれの金属
 の存在形態がCuやCd
 のように主に硫化物
 形態で存在する場合と
 その他の形態で存在
 する場合との差によ
 って生じているので
 はないかと考えられ
 る。特に硫化物形態
 として存在するCuとCd
 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
 的に溶出が起こる
 ものと考えられる。
 しかし、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、このことからCuやCdの溶出が起こりにくくなると
 考えられる。一方、Ni、Mn、ZnのようにpHが4と5において溶出量に
 差が生じなかったことは、少なくともpHが5の場合、CuやCd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。

<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) Stver, R.C., et al., "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，1979

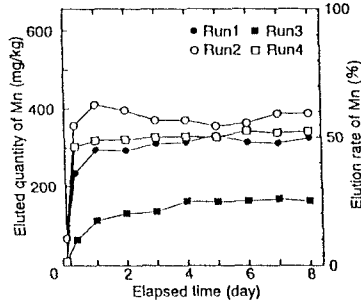


図-4 Mnの溶出量及び溶出率

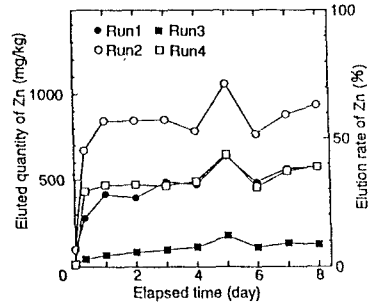


図-5 Znの溶出量及び溶出率

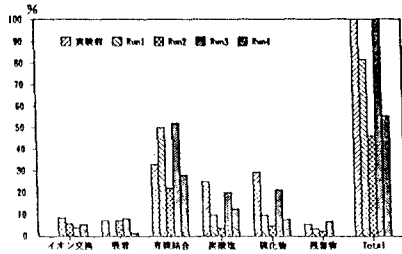


図-6 Cdの形態別含有率

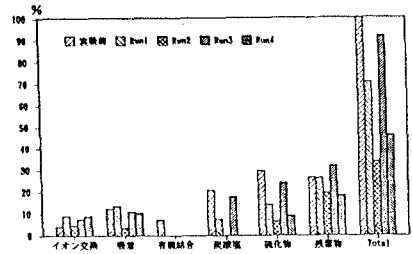


図-7 Niの形態別含有率

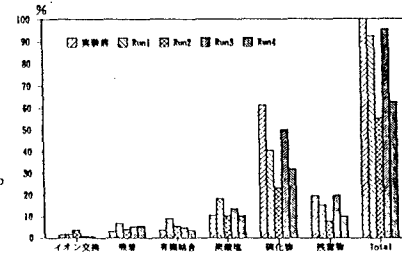


図-8 Cuの形態別含有率

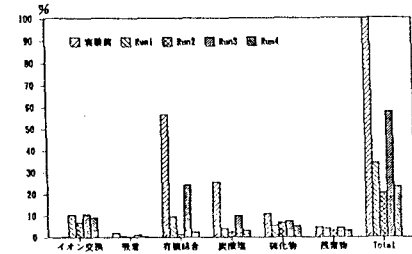


図-9 Mnの形態別含有率

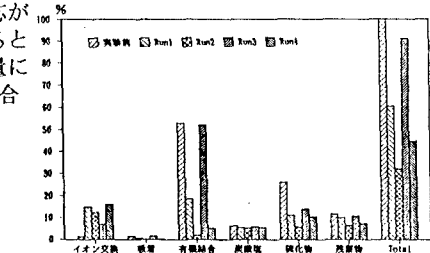


図-10 Znの形態別含有率