

II-108

下水汚泥からの重金属の半連続溶出に及ぼす汚泥滞留時間の影響

岩手大学工学部 学生員 ○斎藤紀子 伊藤歩
正 員 相沢治郎 海田輝之 大村達夫

1. はじめに

下水汚泥はN, P, Kを含むためその一部は有機質肥料として緑農地へ還元されている。その反面、汚泥には有害な重金属も含まれており、このような汚泥の緑農地還元により、これら重金属は土壤中に蓄積されと考えられる。そこで、本実験ではバクテリアリーチング法を用いた汚泥からの重金属の半連続溶出実験において、汚泥滞留時間の影響について検討した。

2. 実験方法

2-1 半連続溶出実験

実験装置の概略を図-1に示す。表-1に各Runの実験条件を示す。汚泥60g(dry)と硫酸第一鉄45gを蒸留水で3lとし、通気を行い、pHはpHコントローラーを用いて H_2SO_4 または $NaOH$ で3に調整し、25°C、220rpmで攪拌を行った。さらに実験初期においてのみ対数増殖期後半部の鉄酸化細菌を試料に植種し、鉄酸化細菌が第一鉄を十分に酸化するまで馴致を行った後、半連続実験を開始した。各汚泥滞留時間における試料の1日の引き抜き及び添加量はRun1で4l、Run2で3l、Run3で2l、Run4で1lである。測定項目は重金属濃度(Cd, Ni, Pb, Cr, Cu, Mn, Zn, T-Fe)、 Fe^{2+} 濃度とし、重金属濃度の測定は原子吸光法、 Fe^{2+} 濃度の測定は過マンガン酸カリウム滴定法またはフェナントロリン法により行った。実験は全てのRunで各重金属の溶出量が常状態になるまで行った。また、実験に使用した汚泥は、岩手県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消化脱水ケーキであり、表-2に汚泥中の重金属含有量を示す。

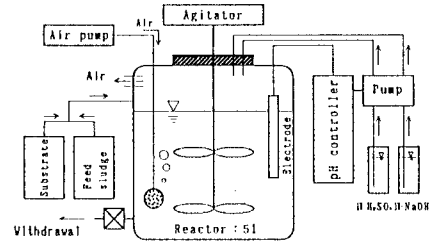


図-1 実験装置

表-1 実験条件

Run. No	pH	汚泥濃度	硫酸第一鉄濃度	汚泥滞留時間
1	3.0	2% 60g-dry/3l	9g-Fe/3l	0.75日
2				1.0日
3				1.5日
4				3.0日

2-2 形態分画実験

下水汚泥中の重金属をR. Stover等の連続抽出法を用いて各形態毎に分画した。溶出後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。表-3に各抽出試薬と各抽出試薬によって抽出される形態を示す。操作については、1~5の順にそれぞれの比率で抽出試薬と汚泥を混合し、各手順毎に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。抽出液と洗浄液を合わせて王水により分解処理し、原子吸光法により重金属濃度を測定した。また、1~5までの抽出操作で抽出されずに汚泥中に残った重金属については、汚泥を王水煮沸法により測定を行った。

表-2 汚泥中金属含有量

	Cd	Ni	Pb	Cr	Cu	Mn	Zn	Fe
含有量(mg/kg)	2.6	25	104	16	410	629	1400	21900

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	-

3. 実験結果及び考察

図-2、3にMnとCuの溶出量の経日変化を示す。MnとCuは全てのRunにおいて溶出が起こり、Mnでは各Runの溶出量に差がほとんどみられなかった。しかし、Cuでは各Runの溶出量に差が見られ、Run4において最も溶出が起こり、Run3、2、1の順に溶出量の低下が見られた。このことからCuの溶出は汚泥滞留時間の影響を受けやすいと考えられる。

次に図-4、5にMnとCuの溶出実験前後における形態変化を示す。溶出実験前における形態毎の金属含有率は、Cuでは硫化物態、Mnでは有機結合態と炭酸塩態が多くなっている。溶出実験後における金属含有率はイオン交換

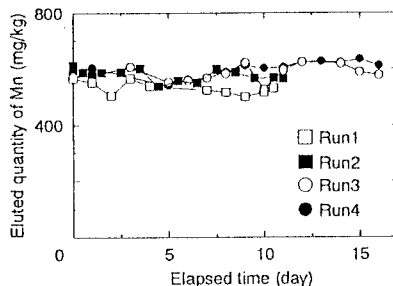


図-2 Mnの経日変化

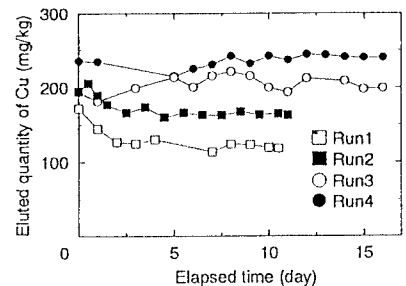


図-3 Cuの経日変化

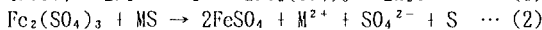
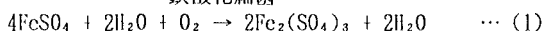
を除いた全ての形態で減少が見られた。イオン交換態の増加は他の形態から溶出した金属が移行したと考えられる。含有率の減少は、Cuでは硫化物態、Mnでは有機結合態及び炭酸塩態においてかなり見られた。さらに、Mnの有機結合態と炭酸塩態では各Runによってわずかではあるが含有率の変化に差が見られた。しかし、他の形態では各Runの含有率には余り差が見られなかった。

次に図-6に汚泥滞留時間(SRT)に対する各金属の平均溶出率を示す。平均溶出率は定常状態における溶出量の平均値を汚泥中の金属含有量で除したものである。まず、各滞留時間における溶出率はMnとNiが最も高く、Zn、Cd、Cu、Cr、Pbの順に低下がみられた。Pb、Crにおいては溶出がほとんど起こらなかった。また、Znは全てのRunで70%の溶出率を示しており、滞留時間における溶出率の差はほとんど見られなかった。

次に、溶出率の滞留時間における変化をしてみる。Cu、Mn、Niの滞留時間0.75日から1.5日の溶出率の増加は約20%であった。特に、Cdの溶出率は滞留時間が短い0.75日で42%で、1.5日では70%であり、溶出率の向上が顕著にみられた。しかし、Cuを除いた全ての金属において溶出率は滞留時間1.5から3.0日の間に変化がみられなかった。Cuにおいて溶出率は1.5日から3.0日で10%上昇した。このことから、滞留時間1.5日以上では溶出率の増加は顕著ではないため、1.5日が最適であると考えられる。Znにおいては滞留時間による溶出率の変化が見られなかったため、かなり短い滞留時間でも十分な溶出率が得られるものと考えられる。Cuでは滞留時間3.0日における溶出率が60%程度であり、他の金属と同様な溶出率を得るためには、pHを低下させるか第一鉄添加量を増やす必要があると考えられる。

図-7に各汚泥滞留時間における1日当たりの Fe^{2+} 酸化量及び酸化率を示す。まず、滞留時間0.75日のRun1は反応(1)及び(2)が十分に進まないために Fe^{2+} 酸化率が低く、金属溶出率も低くなっている。次に、滞留時間1.0日のRun2では Fe^{2+} 酸化量が一番多くなっているが、金属溶出率は滞留時間が1.5日と3.0日のRun3及びRun4の方が高くなっている。このことから、 Fe^{2+} の酸化により生成された Fe^{3+} が金属を溶出させるには時間がかかると思われる。つまりRun2では(1)式の反応が十分進んでいるが、例えば硫化物態の金属の溶出では、(2)式のような反応が生じ、その反応に要する時間が少ないと考えられる。また、Run3及びRun4では(1)、(2)式両方の反応が十分に進んでいると考えられるため、溶出率がRun2に比べて高くなっていると考えられる。他の形態の金属においても(2)式に似たような反応が生じ、各金属の溶出率に影響すると考えられる。

鉄酸化細菌



硫化物

以上より、汚泥滞留時間は Fe^{2+} 酸化率が高く、さらに、金属の溶出率が高い場合が良いと思われるので、1.5日が最適であると考えられる。

4. おわりに

本実験の結果から、汚泥滞留時間が長いほど金属の溶出率が高くなることが分かった。しかし、滞留時間1.5日の溶出率は3.0日の溶出率に近いことから、汚泥滞留時間は1.5日が最適であると考えられる。今後はpHや第一鉄添加量等の影響について検討するつもりである。

(参考文献)

R.C.Stover et al" Evaluation of metals in wastewater sludge", Journal of WPCF., Vol. 48, No. 9, pp2165-2175, 1976

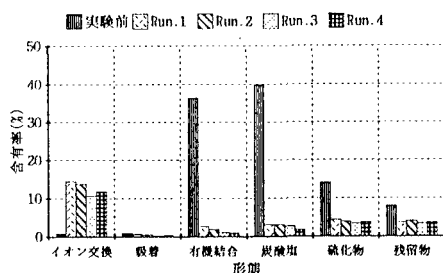


図-4 Mnの形態変化

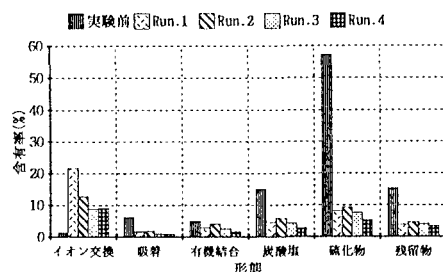


図-5 Cuの形態変化

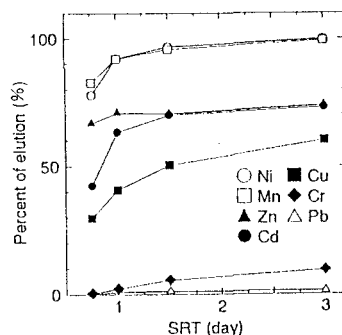


図-6 各金属の溶出率

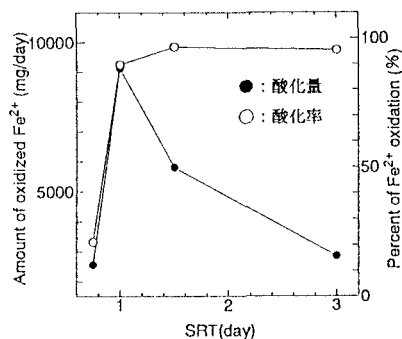


図-7 Fe^{2+} 酸化量及び酸化率