

VII - 34

酸による下水汚泥からの重金属の除去に関する無機金属塩の溶解度について

岩手大学大学院 学生員 ○伊藤歩 北田久美子
岩手大学工学部 正 員 相沢治郎 海田輝之

1. はじめに

下水汚泥を安全に緑農地へ利用するには、汚泥中の重金属濃度の低減化が必要である。酸による下水汚泥からの重金属の除去は、多くの研究者によって溶出実験が行われており、嫌気性消化汚泥中の主な重金属に関しては、pHが一定の条件下において $Mn > Zn > Cd > Cu$ の順に除去率が低く、pHを低下させるほど除去率が向上する傾向が示されている^{(1)・(2)・(3)・(4)}。また、Stoverらや著者らは連続抽出法による重金属の存在形態に関する分画結果から、下水汚泥中のCu, Cd, Znは、硫化物、炭酸塩あるいは有機結合態等の比較的安定した形態で存在することを報告している^{(4)・(5)}。

以上の背景から、本研究では下水汚泥中の無機金属塩に着目し、これらの平衡定数を用いて開放系における溶解度を算出し、酸による下水汚泥からの重金属の溶出特性について考察を行った。

2. 無機金属塩の溶解度の算出

二価の金属イオンを含む無機金属塩の溶解度の対数濃度は、平衡式(1)とその溶解度積(2)、



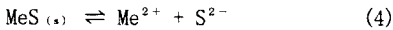
$$K_{sp} = [Me^{2+}][B^{(2/n)-}]^n \quad (2) \text{ (} K_{sp}: \text{溶解度積)}$$

から、

$$\log[Me^{2+}] = \log K_{sp} - n \log[B^{(2/n)-}] \quad (3)$$

で表され（活量係数を1とした場合）、各金属塩の溶解度積と塩基濃度を代入することにより水酸化物、炭酸塩及び硫化物の溶解度が得られる。以下に硫化物の溶解度の算出例を示す（水酸化物と炭酸塩については省略する）。

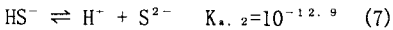
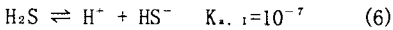
硫化物の溶解度は、



から、

$$\log[Me^{2+}] = \log K_{sp} - \log[S^{2-}] \quad (5)$$

で表される。また、水中の硫化水素が大気と平衡状態にある場合（開放系）の硫化物イオンの対数濃度は、水中における硫化水素の解離定数(6), (7)、



から、

$$\log[S^{2-}] = \log[H_2S] - 19.9 + 2pH \quad (8)$$

で表される。但し、水温は25℃とする。式(8)の $[H_2S]$ は硫化水素の分圧を $1.4 \times 10^{-5} \text{ atm}$ とすると、ヘンリーの法則により、

$$[H_2S] = K_H P_{H_2S} = 10^{-5.5} \text{ M} \quad (9)$$

$$(\text{ヘンリー定数: } K_H = 10^{-1} \text{ M/atm})$$

のように求められる。この濃度を式(8)に代入することにより、

$$\log[S^{2-}] = -25.8 + 2pH \quad (10)$$

が得られる。式(10)を式(5)に代入すると、硫化物の溶解度は、

$$\log[Me^{2+}] = \log K_{sp} + 25.8 - 2pH \quad (11)$$

で表される。図-1に各金属硫化物の溶解度を示す。この図から金属硫化物の溶解度はpHを低下させることによって増加し、あるpHにおける溶解度は $Cu < Pb < Cd < Zn < Ni < Mn$ の順に大きくなっていることが分かる。

以上の計算から得られた溶解度を用いて酸による下水汚泥からの重金属の溶出について考察する。図-2, 3, 4, 5にMn, Zn, Cd, Cuに関する各金属塩の溶解度と溶出実験から得られたpH5での重金属の最大溶出濃度を対数モル濃度に換算したものを示す。溶出実験は、汚泥濃度を0.5, 1, 2, 5% (w/v)に設定し、pHを硫酸または水酸化ナトリウムで調整し、25℃、120 rpmで振とうを行う回分式とした。溶出した重金属濃度の測定は、遠心分離後の上澄み液について原子吸光法により行った。

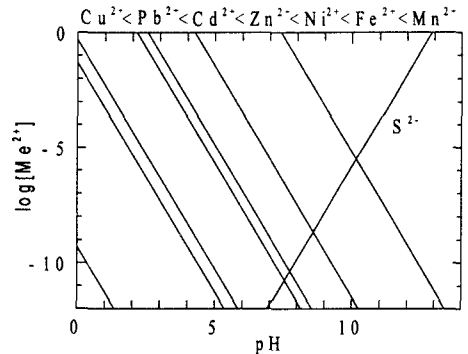


図-1 各金属硫化物の溶解度

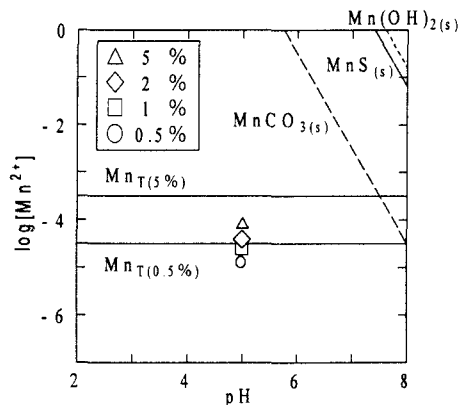


図-2 Mnの溶解度及び溶出濃度

また、図中のMerは汚泥濃度0.5と5%における汚泥中の金属がすべて溶出した場合の全金属濃度を汚泥中の重金属含有量から求めたものである。汚泥中の重金属濃度の測定は汚泥を王水で分解処理した後、原子吸光法により行った。

図-2に示すMnは、水酸化物>硫化物>炭酸塩の順に溶解度が小さくなっており、本研究で検討した無機金属塩の中では、炭酸塩として汚泥中に存在するMnがもっとも溶けにくいことが分かる。また、炭酸塩の溶解度は全Mn濃度（汚泥中のMnがすべて溶出した場合の濃度）を上回っているが、各汚泥濃度での溶出濃度は、0.5%で 10^{-4} M、1%で 10^{-4} M、2%で 10^{-4} M、5%で 10^{-4} Mであり、実験から得られた濃度は全Mn濃度を下回っていた。このことから、pH5で溶出しないMnは、無機金属塩以外の形態、例えば有機結合態等の形態で存在しており、さらにpHを低下させた場合には無機金属塩以外の形態の溶解度に従ってMnが溶出すると考えられる。図-3に示すZnは、炭酸塩>水酸化物>硫化物の順に溶解度が小さくなっており、実験から得られた濃度は、全ての汚泥濃度で水酸化物と硫化物の溶解度の間であった。図-4, 5に示すCdとCuは、水酸化物>炭酸塩>硫化物の順に溶解度が小さくなっており、CdとCuの溶出濃度は炭酸塩と硫化物の溶解度の間であった。また、本研究で検討した無機金属塩の中では、Zn, Cd, Cuともに硫化物として存在するものがもっとも溶けにくいことが分かる。これらのことから、pH5で溶出しないZn, Cd及びCuは、水酸化物あるいは炭酸塩よりも溶解度の小さい硫化物もしくは他の形態で存在し、さらにpHを低下させた場合には硫化物あるいは他の形態の溶解度に従って溶出すると考えられる。また、はじめに述べた重金属の除去のしやすさは、あるpHでの金属硫化物の溶解度と一致していることから、Cu, Cd及びZnの除去は硫化物の溶解度に依存していると考えられる。さらに、下水汚泥中に存在するZn, Cd及びCuの大部分が硫化物であると仮定するならば、本実験に用いた汚泥中の含有量において汚泥濃度2%の条件では、図-3, 4の矢印に示すようにpHをZnで約4.3、Cdで約3.4以下に低下させることによってZnとCdの除去率は増加するが、Cuに関してはさらにpHを低下させても望ましい除去率は得られないことが分かる。

3. おわりに

本研究では開放系における金属炭酸塩と金属硫化物のpHに対する溶解度を化学平衡論をもとに算出した。下水汚泥中の重金属は、無機金属塩のpHに対する溶解度に従って溶出するものと有機結合態のような無機金属塩以外の形態の溶解度に従って溶出するものがあり、汚泥中のZn, Cd及びCuが硫化物として存在するならば、酸を添加し、汚泥のpHを低下させることでZnとCdの除去は可能であるが、Cuに関しては困難であると考えられる。また、これらの重金属を効率的に除去するには、汚泥への第二鉄あるいは鉄酸化細菌の添加が必要である。

<参考文献>

- 1) B.G. Oliver et al., Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery, Water Res., 10, 1077-1081, 1976
- 2) R.L. Jenkins et al., Metals removal and recovery from municipal sludge, J. WPCF, 53, 25-32, 1981
- 3) 渡辺, 岡澤, 落, 下水汚泥の無害化に関する研究, 土木研究所資料, 平成5年度下水道関係調査研究年次報告書集, 95-104, 1994
- 4) 伊藤, 海田, 相沢, 斎藤, 大村, 下水汚泥からの重金属の溶出除去に関する研究-汚泥滞留時間の影響及びCuの溶出機構-, 環境工学研究論文集, 33, 1-9, 1996
- 5) R.C. Stover et al., Evaluation of metals in wastewater sludge, J. WPCF., 48, 2165-2175, 1976

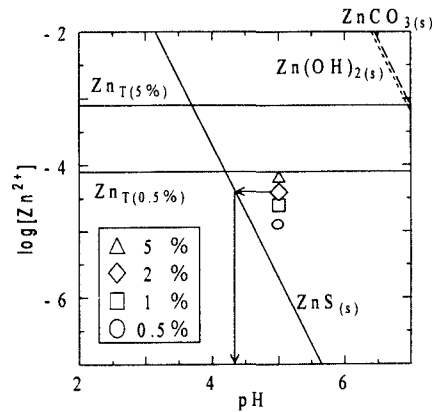


図-3 Znの溶解度及び溶出濃度

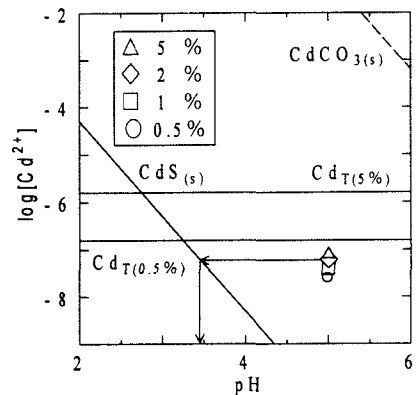


図-4 Cdの溶解度及び溶出濃度

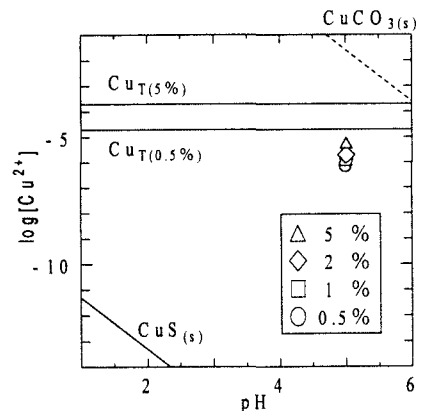


図-5 Cuの溶解度及び溶出濃度