

VII-35

下水汚泥中の金属硫化物の除去機構について

岩手大学工学部 学生員 ○北田久美子 伊藤歩
正 員 相沢治郎 海田輝之

1. はじめに

現在、下水汚泥は肥料としての緑農地への利用が期待されているが、汚泥中には重金属が含まれているため、これらの汚泥を直接緑農地へ還元することは土壌を重金属で汚染する恐れがある。著者らは汚泥中の重金属の溶出除去を目的とし、下水汚泥に含まれる重金属の溶出実験や形態分画等を行ってきた¹⁾。これらの結果より、下水汚泥中の銅は、主に硫化物として存在し、pHを3に低下させただけのケミカルリーチングでは殆ど溶出せず、鉄酸化細菌によるバイオリーチングで効果的に溶出することが確認された。そこで本実験では、硫化物からの重金属の溶出機構を明らかにするため、硫化銅を用いて銅の溶出実験を行った。

2. 実験方法

表-1に実験条件を示す。表-1に示したRun1～6の条件でpHを2, 3, 4に設定して実験を行った。全てのRunでCuSを200mg/lとなるように添加し、9K培地の鉄以外の栄養塩を9K培地の1/10の濃度になるように添加した。Run2, 4, 6には表-2に示した濃度の鉄酸化細菌を20mlずつ添加し、Run1, 3, 5には鉄酸化細菌の阻害剤としてラウリル硫酸ナトリウムを50mg/lになるように添加した。なお、鉄酸化細菌は9K培地を用いて培養した対数増殖期後半部のものを遠心分離して用いた。また、Run3, 4には硫酸第二鉄を、Run5, 6には硫酸第一鉄をそれぞれFe濃度が50mg/lとなるように添加した。実験は振とうフラスコを用いた回分式とし、25℃、120rpmで10日間振とうを行った。実験試料のpHは実験期間中H₂SO₄またはNaOHで調整した。測定項目は溶解性のFe²⁺、Fe³⁺及びCu濃度とし、0.1μmのメンブレンフィルターでろ過した試料を用いて、Fe²⁺、Fe³⁺濃度はフェナントロリン法、Cu濃度は原子吸光法により測定した。

3. 実験結果及び考察

図-1にpH2におけるCu濃度の経日変化を示す。全てのRunにおいて実験初期に約20mg/lのCuが溶出したが、これはブランク値として考える。まず、ケミカルリーチングであるRun1, 3, 5について見てみると、pHを2に調整しただけのRun1ではCuの溶出が殆ど起こらず、第二鉄を添加したRun3、第一鉄を添加したRun5では溶出が起こり、10日間での溶出量はそれぞれ約55mg/l、約40mg/lであった。Run1でCuが溶出なかったことは、CuSのpHに対する溶解度が低いためと考えられる。硫酸第二鉄を添加したRun3では、第二鉄が酸化剤として働き、式(1)の反応によりCuSを酸化し、Cuが溶出したものと考えられる。

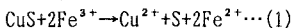


図-2, 3にFe²⁺とFe³⁺濃度の経日変化を各々示す。第二鉄はCuSを酸化し第一鉄に還元されるが、これはRun3においてCuの溶出に伴いFe³⁺濃度が減少し、Fe²⁺濃度が増加していることから確認できる。図-4にpH2, pH3におけるRun3でのCuの増加量とFe²⁺の増加量の関係を示す。式(1)によればCu1molの溶出に伴いFe²⁺2molが生成されるが、図-4よりこの化学量論的關係が成立していることが分かる。硫酸第一鉄を添加したRun5でもCuが溶出したが、これは第一鉄の空気酸化によって第二鉄がわずかに生じ、式(1)の反応と第一鉄の空気酸化とがサイクル的に起こってCuが徐々に溶出したものと考えられる。

次に、バイオリーチングのRun2, 4, 6について考察する。Run2, 4, 6では、ケミカルリーチングのRun1, 3, 5よりも効果的にCuが溶出し、10日間での溶出量はいずれも約80mg/l程度となった。特に鉄酸化細菌のみを添加したRun2では、鉄と鉄酸化細菌を添加したRun4, 6よりも実験前半部において溶出速度が速かった。Run2におけるCu

表-1 実験条件

Run No.	溶液	鉄酸化細菌
1	蒸留水	無添加
2		添加(20ml)
3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ・nH ₂ O	無添加
4	50mg-Fe/l	添加(20ml)
5	FeSO ₄ ・7H ₂ O	無添加
6	50mg-Fe/l	添加(20ml)

表-2 鉄酸化細菌濃度

設定 pH	鉄酸化細菌濃度
2	4.59×10^8 cell/ml
3	7.56×10^8 cell/ml
4	6.55×10^8 cell/ml

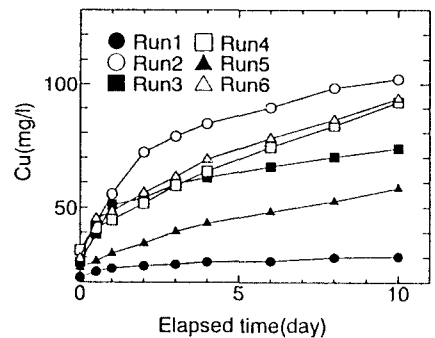
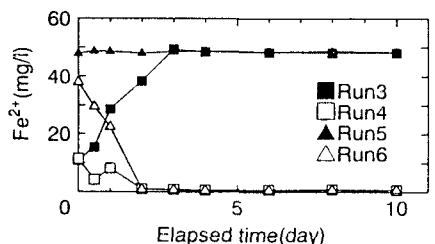
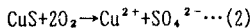


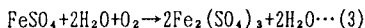
図-1 Cu濃度の経日変化 (pH2)

図-2 Fe²⁺濃度の経日変化 (pH2)

の溶出は、式(2)に示すように鉄酸化細菌の直接的なCuSの酸化によるものと考えられる。

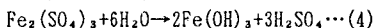


第二鉄と鉄酸化細菌を添加したRun4、第一鉄と鉄酸化細菌を添加したRun6では、第二鉄、第一鉄のみを添加したRun3, 5に比べてCuの溶出が効果的に起こった。Run4での溶出は、式(1)に示すように添加した第二鉄によるCuSの酸化と、式(2)に示した鉄酸化細菌による直接的なCuSの酸化の相乗的な作用によるものと考えられる。また、Run6での溶出は、式(3)に示すように、添加した第一鉄が鉄酸化細菌によって酸化されて生じた第二鉄と、式(2)の反応によるCuSの酸化との相乗作用であると考えられる。



鉄酸化細菌による第一鉄の酸化は、図-2, 3に示すようにRun6の Fe^{2+} 濃度が実験開始後に減少し、 Fe^{3+} 濃度が増加していることから確認できる。また、Run4, 6において溶出速度がRun2より遅かったことは、溶液中に硫化銅と鉄が存在する場合、鉄酸化細菌が主に鉄を酸化することによりエネルギーを得るため、式(3)の反応が式(2)の反応より優先的に起こり、Cuの溶出が遅くなったことも一つの要因であると考えられる。

次に、各Runについて設定pHを変えた場合の影響について考察する。図-5, 6にpH3とpH4におけるCu濃度の経日変化をそれぞれ示す。Run1では、pH2, 3, 4のいずれにおいてもCuSの溶解度が低いためCuの溶出が起こらなかった。Run3, Run5ではpHが高くなると共にCuの溶出量が減少し、pH4では殆ど溶出が起こらなかった。これはRun3においてはpHが高くなると酸化剤である第二鉄が式(4)に示すように $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となって沈殿し、硫化銅を酸化しにくくなるためと考えられる。また、Run5ではpHが高くなると第一鉄の空気酸化が起こりやすくなるが、その結果生成される第二鉄も式(4)の反応によって沈殿すると考えられる。



Run2では、pH2, pH3において同様な傾向で同程度のCuの溶出が起こったが、pH4では溶出量が減少した。これは鉄酸化細菌の最適pHが2.5にあるため、pH4では細菌の活性が低下したためと考えられる。Run4, Run6では、すべてのpHにおいて10日間でのCuの溶出量は同程度であったが、実験前半部におけるCuの溶出速度はpH4の場合が最も速かった。しかし、pH4におけるCuの溶出については不明点が多いため、今後検討するつもりである。

4. 結論

以上の実験結果より、バイオフィーミングによるCuの溶出は第二鉄によるCuSの酸化と鉄酸化細菌によるCuSの酸化の相乗的な作用によるものであり、第二鉄によるCuSの酸化は化学量論的に起こることが明らかとなった。また溶液のpHは第二鉄及び鉄酸化細菌によるCuの溶出に大きな影響を及ぼすことが分かった。下水汚泥から重金属を溶出除去した後の中和処理を考慮した場合、汚泥のpHはできるだけ高いほうが良いが、今回の実験でpHが4のような場合でも第一鉄または第二鉄と鉄酸化細菌の添加によりCuを除去できる可能性が示され、今後は実際の下水汚泥を用いて検討する予定である。

<参考文献>

- 1) 伊藤歩, 海田輝之, 相沢治郎, 斎藤紀子, 大村達夫: 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, Vol. 33, pp. 1-9, 1996

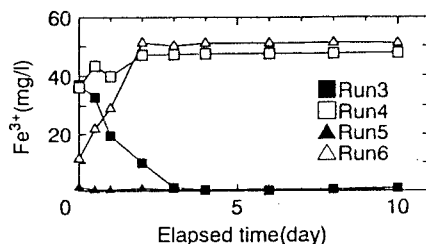


図-3 Fe^{3+} 濃度の経日変化 (pH2)

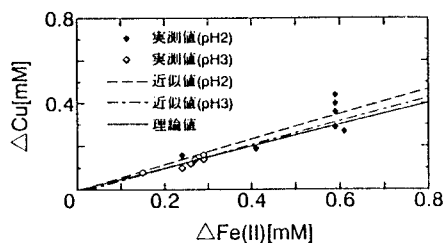


図-4 Cuの増加量と Fe^{2+} の増加量の関係

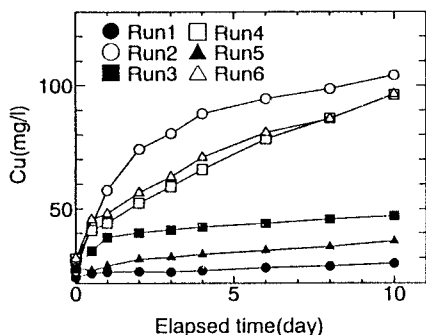


図-5 Cu濃度の経日変化 (pH3)

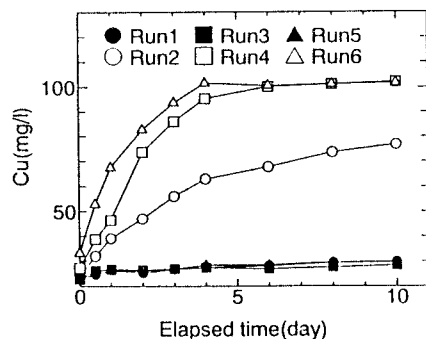


図-6 Cu濃度の経日変化 (pH4)