

硫酸による下水消化汚泥からの重金属の溶出に及ぼす pH と汚泥濃度の影響

岩手大学工学部 学生員 ○高地敏幸 伊藤歩
正 員 相沢治郎 海田輝之

1.はじめに

現在、物質循環の観点から廃棄物のリサイクルが盛んに行われており、下水汚泥の一部も建設資材や肥料として有効利用されている。しかしながら、下水汚泥中には重金属が含まれているため、汚泥の再利用により環境が汚染される危険性がある。下水汚泥中の重金属濃度を低下させるために、酸を用いた化学的方法¹⁾や鉄酸化細菌を用いた生物学的方法²⁾による重金属の溶出が検討されているが、装置の運転条件である汚泥濃度や pH 等が重金属の溶出に及ぼす影響には不明点が多く、下水汚泥中の重金属の存在形態を考慮して検討した報告もほとんどない。

以上より、本研究では濃度が 0.5, 1, 2 及び 5% の汚泥の pH を硫酸により 2, 3, 4 及び 5 に低下させて重金属の溶出実験を行い、さらに、重金属の溶出がどのような形態から生じるかを明らかにするために、溶出実験前後における下水汚泥中の重金属の形態変化について連続抽出法により検討した。

2.実験条件及び方法

実験に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採取した消化脱水汚泥を用いた。実験に用いた汚泥を王水煮沸法で分解し、原子吸光法により測定した下水汚泥中の重金属含有量は、Cd : 2.76, Cu : 367, Zn : 1347 (単位:mg/kg)であった。重金属の溶出実験は、脱水汚泥を蒸留水で 0.5, 1, 2, 5%(w/w)の濃度(固形物濃度)に希釈した汚泥 1l を振とうフラスコに採取し、pH を 2, 3, 4, 5 に硫酸あるいは水酸化ナトリウムを用いて調整し、25℃、120rpm で 9 日間振とうを行った。汚泥中の鉄酸化活性を有する細菌の生育阻害剤として NEM(N-Ethylmaleimide)を 1.25g/l になるように汚泥に添加した。測定項目は Cd, Cu 及び Zn 濃度とし、これらの測定は汚泥を 10,000rpm で 10 分間遠心分離した後の上澄み液を王水分解し、原子吸光法により行った。

溶出実験前後における下水汚泥中の重金属の存在形態は、Stover らの連続抽出法により分画した³⁾。溶出実験前の汚泥は脱水汚泥であり、溶出実験後の汚泥は溶出実験終了後に遠心分離により上澄み液を除去した汚泥である。

3.実験結果および考察

図-1 に pH3 における Cd, Cu, Zn の溶出量の経日変化を示す。Cd の溶出量は実験初期から 1 日目にかけて急激に増加し、その後、緩やかに増加して汚泥濃度が低いほど高い値になった。Cu の溶出量は全ての汚泥濃度で実験初期から 9 日目にかけて増加し、汚泥濃度が低いほど高い値を示した。Zn の溶出量は実験初期から 3 日目にかけて増加し、その後、ほぼ一定となり、各汚泥濃度の溶出量は同程度であった。

図-2 に 9 日間の溶出実験における Cd, Cu 及び Zn の各汚泥濃度に対する最大溶出量及び溶出率を示す。Cd の各 pH における溶出率は、pH2 で約 85~100%、pH3 で約 60~90%、pH4 で約 20~50%であり、汚泥濃度が 2%~0.5% へ低下するのに伴い増加した。しかしながら、pH5 の溶出率は全ての汚泥濃度において 10%程度であった。各汚泥濃度で見ると、Cd の溶出率は、pH が低いほど高い値を示した。Cu の各 pH における溶出率は、pH2 で約 80%、pH4 と 5 で約 10~20%であり、汚泥濃度の影響はあまり見られなかったが、pH3 の溶出量は約 20~50%であり、汚泥濃度の低下に伴い増加した。各汚泥濃度で見ると、汚泥濃度 5%の溶出率は pH3, 4, 5 では約 20%以下であったが、pH2 では約 75%であり、pH2 と 3 の間で溶出率の大きな差が生じた。一方、2%以下の汚泥濃度では pH4 と 5 の溶出率は同程度であったが、それ以下の pH では溶出率は pH の低下に伴い増加した。Zn の各 pH における溶出率は、pH2 で約 90%、pH3 で約 80%、pH4 で約 35~60%、pH5 で約 10~20%であり、pH4 と 5 では汚泥濃度の

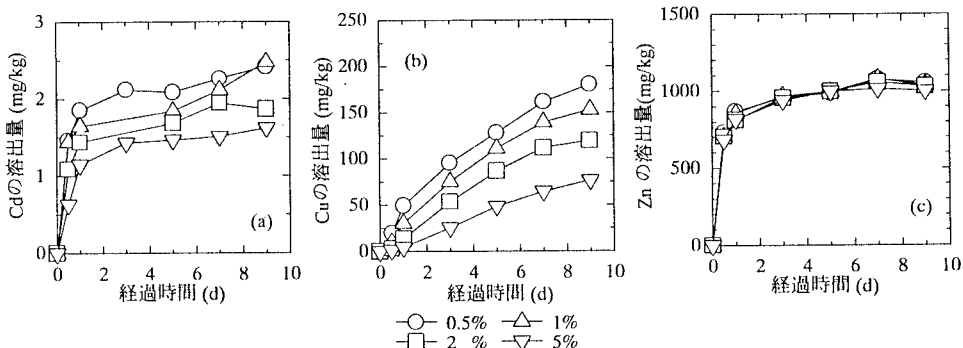


図-1 pH3における重金属の溶出量の経日変化 ((a)Cd, (b)Cu, (c)Zn)

低下に伴う溶出率の増加がみられた。各汚泥濃度で見ると、Zn の溶出率は pH が低いほど高い値を示した。

図-3 に pH3 における溶出実験を通しての汚泥中の Cu の形態別含有量の変化を示す。脱水汚泥中の Cu の形態は、主に炭酸塩態、硫化物態及び残留物態であり、イオン交換態、吸着態及び有機結合態の含有量はわずかであった。溶出実験後では各形態の含有量は、全ての汚泥濃度において硫化物態で大幅に減少し、炭酸塩態と残留物態においても減少した。また、これらの形態では汚泥濃度の影響が生じ、汚泥濃度の低下に伴う含有量の減少が見られた。化学平衡論から算出した pH3 における硫化銅の溶解度は、非常に低いが、汚泥中に硫化物として存在する Cu の含有量は減少した。これは汚泥中の硫化銅が溶存酸素によって酸化されたためと考えられる。一方、イオン交換態、吸着態及び有機結合態の含有量は、0.5% 以外の汚泥濃度において実験前に比べて増加した。この結果から、pH3 において Cu の溶出量が汚泥濃度の増加に伴い低下したことは、炭酸塩態、硫化物態及び残留物態の Cu が高い汚泥濃度では比較的溶け難く、更に、これらの形態から溶出した Cu の汚泥粒子中のイオンとの交換と汚泥への吸着が微量ではあるが生じたためと考えられる。

図-4 に汚泥濃度 2% で行った溶出実験を通しての汚泥中の Zn の形態別含有量の変化を示す。溶出実験前の Zn の含有量は、有機結合態、炭酸塩態及び硫化物態で高く、イオン交換態と吸着態ではわずかであった。溶出実験後における各形態の含有量は、イオン交換態では全ての pH において増加したが、炭酸塩態では pH4 以下ではほぼ 0 になり、有機結合態と硫化物態では pH の低下に伴い減少し、残留物態では pH5 で減少したが、それ以下の pH ではほとんど減少しなかった。

4. おわりに

本実験の結果より、各重金属の溶出量は出来るだけ汚泥濃度と pH を低くする事により増加するが、Cu では pH を 2、Zn では pH を 3 以下に低下させることにより、5% のように高い汚泥濃度でも低い汚泥濃度と同等の溶出量が得られることが分かった。また、pH3 における Cu の溶出は全ての汚泥濃度で主に硫化物態から生じており、汚泥濃度 2% における Zn の溶出は、pH5 では主に炭酸塩態から、pH3 以下

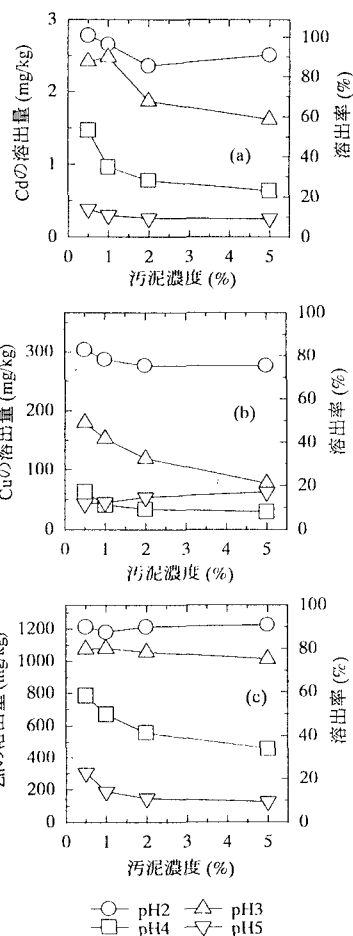


図-2 重金属の最大溶出量及び溶出率 (a)Cd, (b)Cu, (c)Zn

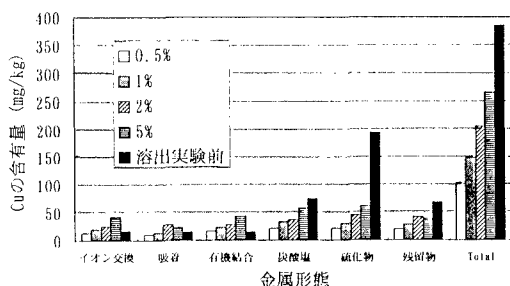


図-3 下水汚泥中の Cu の形態別含有量の変化

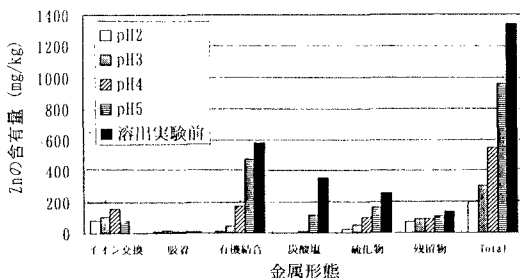


図-4 下水汚泥中の Zn の形態別含有量の変化

では主に有機結合態と硫化物態から生じていることが分かった。

本研究の一部は科学技術振興事業団、戦略的基礎研究推進事業の補助を受けた。ここに感謝の意を表します。

<参考文献>

- 1) Jenkins, R.L. et al., Metals removal and recovery from municipal sludge, J. WPCF, Vol.35, No.1, pp.25-32, 1981
- 2) Couillard, D. et al., Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge, Wat. Res., Vol.25, No.2, pp.211-218, 1991
- 3) Stover, R.C. et al., Evaluation of metals in wastewater sludge, J. WPCF, Vol.48, No.9, pp.2165-2175, 1976