

硫酸第二鉄による下水消化汚泥からの重金属の溶出に及ぼす pH の影響

岩手大学大学院 学生会員 ○伊藤歩 高地敏幸
岩手大学工学部 正 会 員 相沢治郎 海田輝之

1.はじめに

近年、下水汚泥の有効利用は、処分地確保の問題や物質循環の観点から一層推進されるであろう。しかしながら、下水汚泥を緑農地等へ還元する際には、下水汚泥中の重金属濃度を環境に影響を及ぼさない程度まで低下させる必要がある。下水汚泥中の重金属は、酸あるいは塩素等によって汚泥を化学的に酸性化あるいは酸化することにより液中に溶出することが報告されている^{1),2)}。一方、第二鉄は加水分解、酸化及び凝集能力を有しており、汚泥の酸性化と酸化を同時に引き起こし、尚かつ汚泥の脱水効率を向上させると考えられる。しかしながら、第二鉄による下水汚泥からの重金属の溶出は、著者らと土木研究所以外ではほとんど検討されていない^{3),4)}。

以上より、本研究では硫酸第二鉄を用いて下水汚泥の酸性化とその際の重金属の溶出を検討した。さらに、重金属の溶出に及ぼす酸化剤としての第二鉄の効果を明らかにするために、下水汚泥の pH を 2, 3, 4, 5 に調整し、硫酸第二鉄による方法と硫酸による方法から得られる重金属の溶出量をそれぞれの pH で比較した。

2.実験条件及び方法

2.1 硫酸第二鉄による下水汚泥の酸性化と重金属の溶出

本研究に用いた下水汚泥は、岩手県内の下水処理場から採取した消化脱水汚泥である。Table 1 に本実験に用いた下水汚泥中の重金属含有量を示す。下水汚泥中の重金属濃度の測定は、汚泥を王水煮沸法により前処理した後、原子吸光法により行った。Table 2 に硫酸第二鉄による汚泥の酸性化についての実験条件を示す。溶出実験は振とう器により 25℃、120rpm で汚泥の混合を行う回分式とし、汚泥濃度を乾燥重量で 2%(w/w)、汚泥量を湿潤で 1L とした。汚泥への硫酸第二鉄の添加は、鉄として 50g/L を含む硫酸第二鉄溶液を作成し、この溶液の適量を Table 2 に示す鉄の添加量になるように汚泥に添加して行った。分析項目は溶解性の Cd, Cu, Zn 濃度と pH とし、重金属濃度の測定はフラスコ内の汚泥の一部を遠心分離し、上澄液を王水分解により前処理した後、原子吸光法により行った。

Table 1 Metal contents in sludge

Metal	Cd	Cu	Mn	Ni	Zn	Fe
Content (mg/kg)	2.74	415	516	44.8	1242	25917

Table 2 Experimental condition for acidification of sludge

Run No.	Added amount of iron (g-Fe/L-sludge)
1	0
2	0.5
3	1.5
4	3
5	5

2.2 第二鉄による重金属の溶出に及ぼす pH の影響

Table 3 に実験条件を示す。溶出実験は 2.1 と同様の方法及び条件により行った。Run1~4 の汚泥には鉄を添加せず、Run5~8 の汚泥には硫酸第二鉄溶液を用いて 1.5g の鉄を添加した。また、汚泥の pH は実験期間中 Table 3 に示すそれぞれの値になるように硫酸あるいは水酸化ナトリウムを用いて調整した。分析項目は溶解性の重金属 (Cd, Cu, Mn, Ni, Zn, Fe(II)) 濃度とし、Cd, Cu, Mn, Ni, Zn 濃度の測定は、2.1 と同様の方法により行い、第一鉄濃度の測定は、重金属の測定と同様の上澄液を用いてフェナントロリン法により行った。

Table 3 Experimental condition for effect of pH on elution of metals

Run No.	pH	Added amount of iron (g-Fe/L-sludge)
1	2	0
2	3	0
3	4	0
4	5	0
5	2	1.5
6	3	1.5
7	4	1.5
8	5	1.5

3.実験結果及び考察

3.1 硫酸第二鉄による下水汚泥の酸性化と重金属の溶出

Fig.1 に溶出実験 5 日目の第二鉄添加量に対する Cd, Cu, Zn の溶出率と pH を示す。実験初期の汚泥 pH は約 7.3 であり、溶出実験 3 日目以降では各重金属の溶出率と汚泥 pH は、各条件でほとんど変化しなかった。汚泥の pH は、鉄添加量の増加に伴い低下し、1.5g/L 以上の添加量では 2.5 以下になった。重金属の溶出は、鉄を添加しない条件ではほとんど起こらなかったが、0.5g/L 以上の添加量では起こった。1.5g/L の鉄添加量では、各重金属の溶出率は 80%以上に達したが、それ以上の添加量では溶出率の増加は、ほとんど見られなかった。この結果から、第二鉄の添加量は、1.5g/L で充分であることが分かる。

3.2 第二鉄による重金属の溶出に及ぼす pH の影響

Fig.2 に一例として pH3 において第二鉄を添加しない場合と添加した場合の Cu の溶出量と Fe(II)濃度の経日変化を示す。第二鉄を添加しない条件では、Cu が実験開始から緩やかに溶出し、7 日目の溶出量は約 130mg/kg に達した。Fe(II)濃度は、実験開始から 0.5 日目にかけて約 25mg/L まで上昇したが、以後、緩やかに減少した。第二鉄を添加した条件では、Cu の溶出量は、実験開始から 2 日目にかけて急激に増加し、以後、緩やかに増加

して 7 日目には約 240mg/kg に達した。Fe(II)濃度は、実験開始から 2 日目にかけて約 110mg/L まで上昇し、その後、ほとんど変化しなかった。この結果から、第二鉄は污泥中に硫化物のような還元型の銅化合物を酸化し、Cu を効果的に溶出させることが分かった。また、図は示していないが、第二鉄を添加した条件では pH2 においても Fe(II)濃度の顕著な増加が見られたが、pH4, 5 ではほとんど見られなかった。

Fig.3 に Cd, Cu, Zn の実験開始 1

日目の溶出量と 7 日間の実験を通しての最大溶出量を示す。Cd の溶出は、実験開始 1 日目の pH3, 4 で第二鉄添加により効果的に起こったが、pH2, 5 では同程度であった。実験期間をさらに延ばすと、pH3 では第二鉄添加による Cd の効果的な溶出はほとんど見られなくなるが、pH4 では効果的な溶出が生じた。Cu の溶出は、実験開始 1 日目の pH2, 3 で第二鉄添加により効果的に起こり、pH4, 5 では同程度であったが、実験期間を延長すると、pH4 においてもわずかに第二鉄添加による効果的な Cu の溶出が起こった。Zn の溶出は、1 日目において pH3, 4 で第二鉄添加により効果的に起こった。実験期間を延長すると、Zn の溶出量は pH3 で同程度になったが、pH5 では第二鉄添加により効果的に起こった。図は示していないが、Mn と Ni は pH2, 3 では第二鉄添加による効果的な溶出は起こらなかったが、pH4, 5 では効果的な溶出が起こった。第二鉄による Cd と Zn の溶出が pH3 において充分な溶出時間により硫酸による溶出と同程度になった要因の 1 つとしては、溶存酸素や污泥から溶出した第二鉄による還元型物質の酸化が生じたためと考えられ、一方、pH が 2 のように極端に低い場合において両方法の溶出が同程度であったことは、還元型物質も酸によって容易に解離したためと考えられる。また、pH5 の第二鉄による Zn の最大溶出量は、硫酸による溶出量よりも高い値を示したが、pH5 における水酸化第二鉄の溶解度を考慮すると、Cd と Cu のように第二鉄による溶出は起こらないものと考えられる。これは還元型の亜鉛化合物が他の金属化合物に比べて、微量に溶解した第二鉄によって酸化され易いためと考えられるが、詳細については今後検討する予定である。

4. 結論

本研究の結果から、1.5g/L 以上の第二鉄を添加することにより污泥中の Cd, Cu, Zn の 80%以上が溶出することが分かった。また、第二鉄は硫酸による方法よりも重金属を効果的に溶出させるが、その効果は溶出時間や pH によって影響を及ぼされることが分かった。

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) Oliver, J.W. et al., Heavy metals release by chlorine oxidation of sludges, J. WPCF, Vol.47, No.10, pp.2490-2497, 1975
- 3) 森永, 大村, 海田, 相沢, 伊藤, バクテリアリーチング法による下水消化污泥からの重金属の溶出に及ぼす第二鉄添加の効果, 下水道協会誌論文集, Vol.31, No.379, pp.82-94, 1994
- 4) 渡辺, 落, 平山, 下水污泥の無害化処理に関する研究, 土木研究所資料, 平成 7 年度下水道関係調査研究年次報告集, pp.93-102, 1996

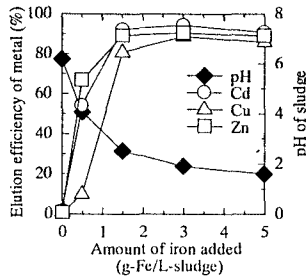


Fig.1 Effect of amount of iron added on elution of metals and acidification of sludge

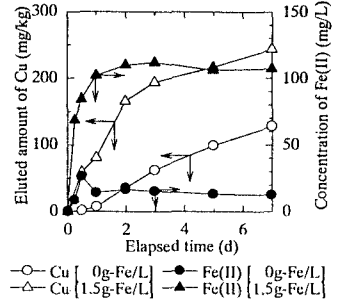


Fig.2 Effect of ferric iron as oxidant reagent on elution of copper at pH3

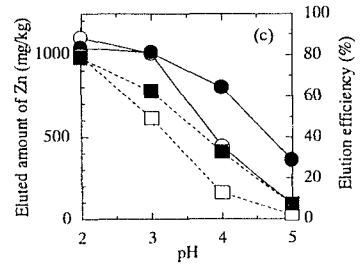
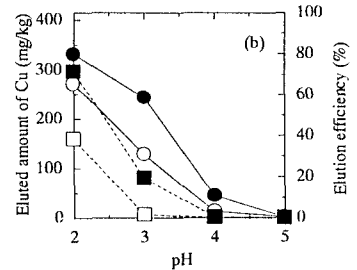
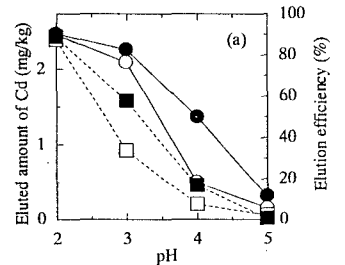


Fig.3 Effect of pH on elution of (a)Cd, (b)Cu and (c)Zn