

下水汚泥からのヒ素の溶出除去について

岩手大学工学部 学生員 ○齋藤紀子 神戸雅志
正 員 相沢治郎 海田輝之

1. はじめに

下水道の普及に伴って、発生する汚泥量も年々増加している。そのため、その汚泥を最終的にどのように処分、利用するかという事が今後の大きな課題となっている。中でも、温泉水はヒ素を高濃度に含むため、温泉水を受容する処理場から発生する汚泥にはヒ素が高濃度に濃縮されている。そのような汚泥を処分・利用の際には周囲への環境汚染を十分に考慮しなければならない、汚泥中のヒ素濃度を低減させることが必要不可欠である。そこで本研究では、下水汚泥中におけるヒ素を溶出除去するため、ヒ素の溶出機構を明らかにすることを目的とし、本実験では下水汚泥中のヒ素の化学形態とその違いによるヒ素の溶出について検討した。さらに、ヒ素含有排水の処理には一般に水酸化鉄(III)や水酸化アルミニウムによる水酸化物共沈法が主に行われている。この共沈を左右する共存物質にカルシウムイオンやリン酸イオン等があり¹⁾、これらは汚泥中に多量に含まれている。従って、これら共存物質の溶出に伴いヒ素も溶出するものと考えられるため、これら共存物質との関係についても検討した。

2. 実験方法

2-1 形態分画実験

下水汚泥中のヒ素を R.Stover 等の連続抽出法²⁾を用いて各形態毎に分画した。使用した汚泥は、都市下水を受容している処理場の消化脱水ケーキ、温泉水を受容している処理場の生汚泥（以下前者を汚泥 A、後者を汚泥 B と称す）である。これらの汚泥中の金属含有量を Table1 に示す。各抽出試薬と各抽出試薬により抽出される形態を Table2 に示す。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、16 時間、120rpm で振とうを行った後、遠心分離で上澄み液を採取した。更に洗浄のため、残った汚泥に蒸留水を加え 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硝酸一過塩素酸-硫酸により分解処理し、水素化物発生原子吸光法によりヒ素を測定した。

2-2 回分式溶出実験

往復式振とう培養器を用い 25℃、120rpm で振とう実験を行った。Table3 に実験条件を示す。汚泥 A は蒸留水を用いて汚泥濃度を調整した。汚泥 B は含水率が高く、固形物濃度が 2% であるため、そのまま用いた。pH は H_2SO_4 又は $NaOH$ を用いて、実験期間中一定に保った。測定は 10000rpm で遠心分離した上澄み液を濾過して試料液とした。ヒ素、アルミニウム、カルシウムの測定は前処理をし、ヒ素は水素化物発生原子吸光光度法、アルミニウム、カルシウムは ICP 質量分析法、鉄は 1,10-フェナントロリン法により測定した。

3. 実験結果・考察

汚泥毎の形態分画の結果を Fig.1 に示す。Table3 のヒ素含有量より回収率を求めると、汚泥 A は 99.6%、汚泥 B は 74.4% であった。汚泥 A は吸着態が 47% と大半を占め、他の形態は 10% 程度であった。汚泥 A のヒ素の溶出実験結果を Fig.2 に示す。ヒ素の溶出は、振とう開始後 20 時間程で一定に達し、pH の低い順に溶出量が多くなった。最も溶出量の多い pH 1 では 3.5mg/kg で、溶出率は 51% であった。また、蒸留水でも 1mg/kg 程度溶出した。カルシウム、アルミニウム、鉄、リン酸イオンの溶出量の経時変化を Fig.3~6 に示す（凡例は Fig.2 と同じ）。どの物質も pH の低い順に溶出量が多く、pH 無調整ではほとんど溶出しなかった。pH4、5 においてはアルミニウム、鉄はほとんど溶出が見られず、リン酸イオンは 50mg/l 前後、カルシウムは 200mg/l 程度溶出した。また、リン酸イオン、鉄は 12 時間程

Table1 汚泥中の金属含有量(mg/kg)

	As	Ca	Al	T-Fe
汚泥A	6.89	26346	19561	15840
汚泥B	500	1972	2867	8483

Table2 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	炭酸塩態	0.1M-EDTA	80:1
5	硫化物態	1M-HNO ₃	50:1
6	残留物態	強酸	-

Table3 実験条件

Run No.	種類	pH	汚泥濃度	Run No.	種類	pH	汚泥濃度
1	汚泥 A	1	15g-dry/l	7	汚泥 B	1	20g-dry/l
2		2		8		3	
3		3		9		5	
4		4		10		9	
5		5		11		11	
6	無調整			12	無調整		

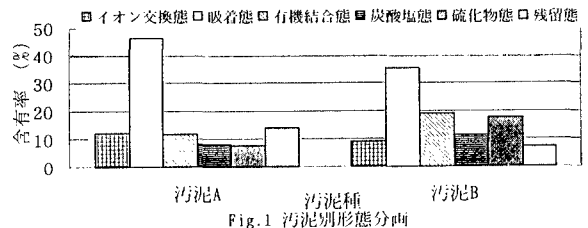


Fig.1 汚泥別形態分画

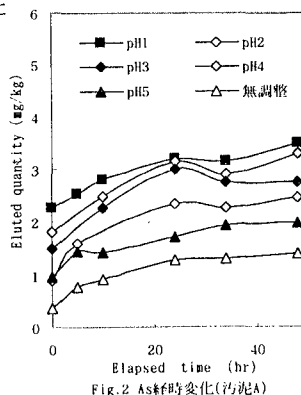


Fig.2 Asの経時変化(汚泥A)

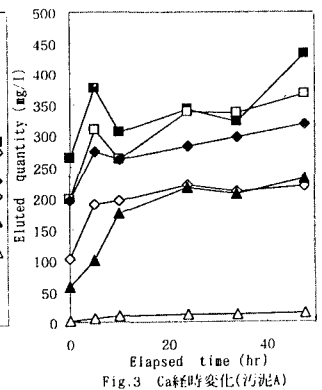


Fig.3 Caの経時変化(汚泥A)

で溶出量が一定になったのに対し、アルミニウム、カルシウムは緩やかに溶出し続けた。カルシウムとリン酸イオンの pH1~3 で小さなピークがあることからカルシウムとリン酸イオンが結合して沈殿したのではないかと考えられる。更に、ヒ素と共存物質の溶出量の相関を Fig.7 に示す。ヒ素とカルシウムの溶出量の間には正の相関が認められるので、カルシウムの溶出に伴い、ヒ素が溶出すると思われる。このことから、汚泥 A で溶出するヒ素は主にカルシウムと吸着しているものと考えられ、そのようなヒ素が pH を低下させることにより溶出すると思われる。

次に、汚泥 B のヒ素の溶出量の経時変化を Fig.8 に示す。この結果は汚泥 A とは全く違う傾向にある。ヒ素の溶出において最も溶出量が多いのは pH11 で、pH が低くなるにつれて少なくなった。共存物質においては、カルシウムは pH が低い程溶出し、汚泥 A と同じような傾向にあった。アルミニウム、リン酸イオンは pH が低い程溶出しているが、pH9,11 でも溶出した。しかし、どの物質の溶出傾向もヒ素とは異なった。pH9,11 の試料は黒褐色に着色しており、pH11 は pH9 より色がさらに濃く、pH1 も淡黄褐色であった。この色はフミン質に由来すると思われ、また形態分画で有機結合態が 20%あることから、有機物態のヒ素が溶出しているのではないかと考え、有機物の指標として TOC を測定した。TOC の経時変化を Fig.9 に示す(凡例は Fig.8 と同じ)。TOC は pH1~5、pH 無調整で 500~1000mg/l、pH9 で 1500mg/l、pH11 では 3500mg/l も溶出している。従って、pH を上げることにより有機結合態のヒ素が溶出するものと考えられる。更に、ヒ素の硫化物は pH と溶解度の関係から pH8 以上でないと溶解しにくい³⁾。以上より、pH9,11 では有機結合態及び硫化物のヒ素が溶出しているものと考えられる。

4.まとめ

下水汚泥からのヒ素の溶出は汚泥の種類により異なり、汚泥中での存在形態に大きく影響されることが分かった。pH を低下させると吸着態のヒ素が多く溶出し、pH を上げると硫化物態及び有機結合態のヒ素が多く溶出すると思われる。しかし、これはあくまでも汚泥中のヒ素存在形態、ヒ素溶出量及び共存物質溶出量からの考察であるため、今後は溶出実験後の形態分画を行い、この推測を確認する必要がある。また、汚泥 B のようにヒ素含有量の高い汚泥から効率よくヒ素を溶出させ、肥料取締法による基準値 50mg/kg を満たすようにする方法も検討して行きたい。なお、本研究を遂行するに当たり、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ので、ここに謝意を表します。

<参考文献>

- 1)後藤克己, 山口 茂, 坂本哲夫: 水処理技術, Vol.23, No.4, p.287-293, 1982
- 2)R.C.Stover et al : Journal of WPCF, Vol.48, No.9, p.2165-2175, 1976
- 3)G.シャルロー著 (曾根興三, 田中元治訳): 定性分析化学Ⅱ 共立全書, p.408-409, 1969

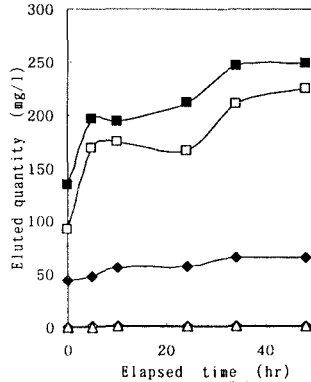


Fig.4 Al経時変化(汚泥A)

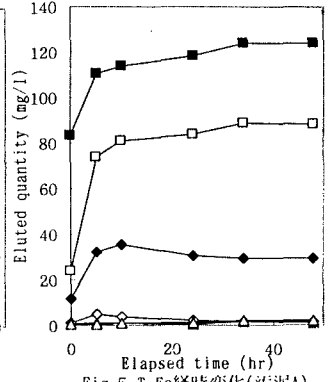


Fig.5 T-Fe経時変化(汚泥A)

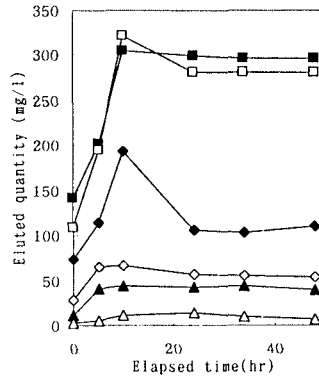


Fig.6 PO₄-P経時変化(汚泥A)

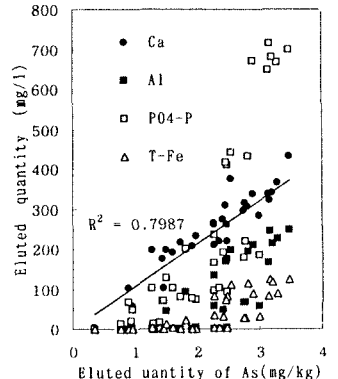


Fig.7 汚泥A相関

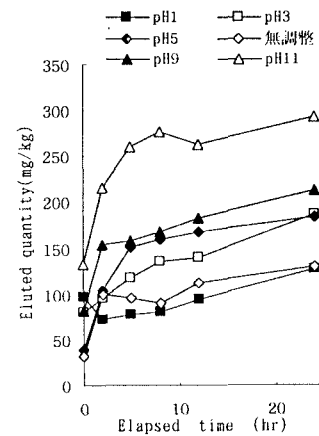


Fig.8 As経時変化(汚泥B)

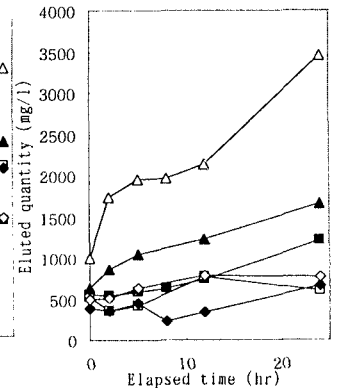


Fig.9 TOC経時変化(汚泥B)