

Ⅶ－ 4 種々の溶出手法による下水汚泥からのヒ素の除去に関する検討

岩手大学工学部 学 生 員 ○小野寺洋敏 高地敏幸
正 員 伊藤歩 相澤治郎 海田輝之

1 はじめに

下水処理場から産出した下水汚泥については、重金属などの有害物質が含まれている事があり、有害物質の適切な処理なしに汚泥をそのまま処分することは環境への影響が懸念される。特にヒ素は高温水に溶け易く、温泉排水を受容する下水処理場での汚泥には高濃度のヒ素が含まれている場合がある。本研究では、高濃度のヒ素を含有する下水汚泥からのヒ素の効率的な除去方法の開発を目的とし、重金属の溶出効果がある硫酸第二鉄及び鉄酸化細菌、あるいは土壌中のヒ素との置換能力があるリン酸塩を添加して、下水汚泥からのヒ素の溶出実験を行い、それぞれの溶出法でのヒ素の溶出量を比較検討した。

2 実験条件及び実験方法

2-1 As の溶出に及ぼす硫酸第二鉄と鉄酸化細菌の影響

実験条件を表-1 に示す。実験には温泉水を受容する下水処理場から採取した生汚泥を用いた。汚泥中の As 含有量は硝酸-硫酸-過塩素酸で分解後、水素化物発生原子吸光法で測定した。良く混合した生汚泥を 1L の振とうフラスコに入れ、対数増殖期後半部の鉄酸化細菌と硫酸第二鉄を用いて、表-1 に示す条件になるように調整し、25℃、120rpm で 48 時間振とうした。pH の調整には、硫酸あるいは水酸化ナトリウムを用いた。汚泥を経時的に採取し、10,000rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄み液を GS 25(0.6μm) でろ過し、分析用の試料とした。As 濃度は先に述べたのと同様の方法で、Fe 濃度については 1,10-フェナントロリン法でそれぞれ測定した。

表-1 硫酸第二鉄および鉄酸化細菌を用いた実験条件

RunNo.	pH	汚泥濃度	条件
1	2	1.7%	蒸留水
2			硫酸第二鉄 1g-Fe/l
3			鉄酸化細菌
4			硫酸第二鉄 1g-Fe/l + 鉄酸化細菌

2-2 As の溶出に及ぼすリン酸の影響

実験では振とうフラスコに 2-1 と同様の生汚泥を混合して入れ、リン酸 2 水素ナトリウム溶液(3.125g-PO₄-P/l)を表-2 に示す濃度になるように添加し、全量を 500ml とし、蒸留水を添加したもののについても行った。さらに汚泥を脱水する前に嫌気性消化をした際、液中には汚泥から放出された P が含まれていると考えられ、その液が利用可能かを確認するための実験も行った。ろ液は岩手県北上川上流流域下水道都南処理区の処理場より汚泥を脱水する際に生じた液を回収し、それを 5B のろ紙を用いてろ過した。振とうは 2-1 と同じ条件で 24 時間行った。採水は経時的に行い、採水後の前処理と As の測定は 2-1 と同様の方法を行った。PO₄-P の濃度はモリブデン青法で測定した。

表-2 リン酸を添加する実験条件

RunNo.	汚泥濃度	条件	PO ₄ -P濃度
1	1.1%	蒸留水	0 mg/l
2		NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O 溶液	5 mg/l
3			10 mg/l
4			30 mg/l
5			50 mg/l
6		ろ液	2.58 mg/l

3 実験結果及び考察

3-1 As の溶出に及ぼす硫酸第二鉄と鉄酸化細菌の影響

図-1 に As 溶出量の経時変化を示し、図-2,3,4 には Fe²⁺、Fe³⁺、T-Fe 濃度の経時変化を示す。汚泥中の As 含有量は 410mg/kg であった。As 溶出量は生汚泥の液中に含まれている量を引いた値とした。溶出量の経時変化を見ると、Run1 では時間の経過とともに緩やかに溶出した。硫酸第二鉄を加えた Run2 では、As の初期(0 から 6 時間目)溶出量が高くなり、鉄酸化細菌を加えた Run3 では前半では溶出速度が遅かったものの、後半の As 溶出量は高かった。Run4 では硫酸第二鉄だけを加えた Run2 より As 溶出量が高かった。Run2 では、Fe²⁺濃度が増加していることから、反応式(1)に示される様に Fe³⁺が硫化物のようなヒ素化合物を酸化して As の初期溶出速度が速くなったものと考えられる。

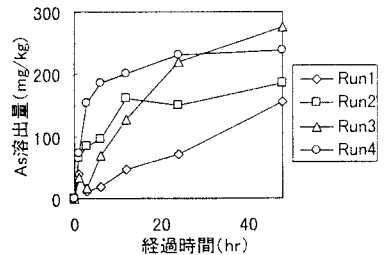


図-1 As 溶出量の経時変化 (硫酸第二鉄と鉄酸化細菌の影響)

$$\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{S} \quad (1)$$
 As 溶出量が高い条件の後半部をみると、Run2 に比べ Run4 の方が As 溶出量が高いが、これは Fe^{3+} によるヒ素硫化物の酸化により生じた Fe^{2+} を鉄酸化細菌が Fe^{3+} に酸化するため、(1) の反応が持続的に起こるためと考えられる。また、鉄酸化細菌のみを加えた Run3 の As 溶出量は、初期では低かった。これは、図-3 に示すように(1)の反応を起こすだけの Fe^{3+} がなく、ヒ素硫化物の酸化が生じないためであると考えられる。しかし、Run3 での As 溶出量が 6 時間目以降 Run1 よりも高くなったことは、汚泥中のヒ素硫化物に鉄酸化細菌が直接的に作用し、細菌による生物学的な酸化が生じたものと考えられる。また、Run1 と Run3 における鉄濃度の変化を考えると、さらに時間が経過するにつれこの直接的な作用に加え、鉄酸化細菌により汚泥に含まれていた Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化され、酸化された Fe^{3+} により(1)の反応が起こり溶出の増加につながったと考えられる。T-Fe では Run2 と Run4 を比較すると、図-4 の Run4 において、T-Fe 濃度が低下しているが、これは鉄酸化細菌により酸化された Fe^{3+} の一部が汚泥に吸着したことも一因であると思われる。硫酸第二鉄を加えた Run4 が最終的に Run3 よりも As を溶出できなかったのは、 Fe^{3+} が As と何らかの不溶性の化合物を生成しているのが原因ではないかと思われる。

3.2 As の溶出に及ぼすリン酸の影響

図-5 に As 溶出量の経時変化を、図-6 に $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経時変化を示す。汚泥中の As 含有量は 368mg/kg であった。溶出量は 3-1 と同様に生汚泥の液に含まれる量を引いた値とした。As の溶出量は、添加したリン酸の濃度により若干の違いが生じた。しかしながら、Run1 と Run5 ではリン添加量が 50mg/l ほど違うが、As の溶出量の差は約 30mg/kg であり、リン酸の添加が As の溶出にはさほど影響を与えないことが分かった。また、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度については、図-6 をみると全ての条件において、汚泥中のリンが溶け出し濃度が増加するが、その後一旦濃度が低下する傾向が見られた。その $\text{PO}_4\text{-P}$ の減少量はリン酸添加量が高いほど大きくなる傾向が見られた。これは汚泥に結合する陰イオンとリン酸イオンとの置換が行われたためと思われる。しかしながら、その置換量は As の溶出にさほど影響を及ぼすものではないことが分かった。ろ液を用いた Run6 では、ヒ素の溶出量が他の条件より低いが、これは今回用いたろ液には汚泥脱水時の凝集剤が残留し、As が溶出しにくくなったものとも考えられる。

4 おわりに

本実験の結果から、Cu 等の重金属の溶出に有効である硫酸第二鉄及び鉄酸化細菌による手法では、硫酸第二鉄、鉄酸化細菌あるいはその双方の添加が As の溶出にそれぞれ有効であることが分かった。しかしながら、リン酸を添加した手法では汚泥中のヒ素イオンと $\text{PO}_4\text{-P}$ との置換はわずかであり、汚泥からの As の溶出に大きな効果は見られなかった。

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>

- 齋藤紀子、下水汚泥からのヒ素の溶出除去に関する研究、岩手大学大学院修士論文、1998
 森永、大村、海田、相澤、伊藤、バクテリアリーチング法による下水消化汚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、Vol.31、No.379、pp82-94、1994

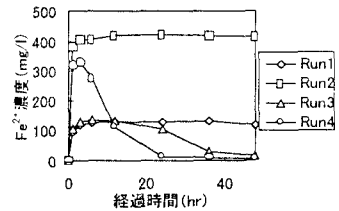


図-2 Fe²⁺濃度の経時変化

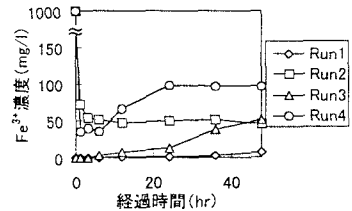


図-3 Fe³⁺濃度の経時変化

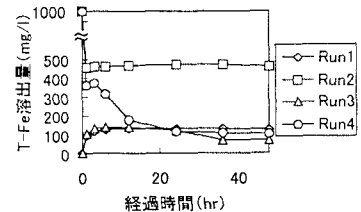


図-4 T-Fe 濃度の経時変化

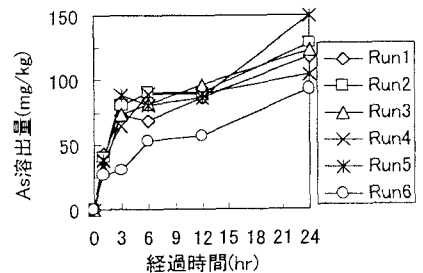


図-5 As 溶出量の経時変化
(リン酸の影響)

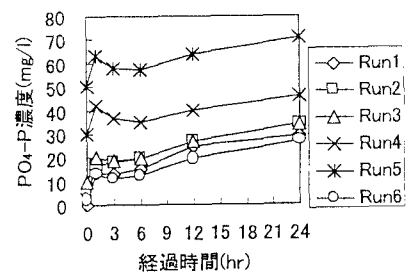


図-6 PO₄-P 濃度の経時変化