

フェントン反応を利用した下水消化污泥中重金属類の溶出除去に関する研究

岩手大学 正 会 員 ○伊藤 歩

岩手大学 学生会員 高橋健太 矢吹 護 佐藤雄大

岩手大学 正 会 員 相澤治郎 海田輝之

1. はじめに

我が国における下水污泥の排出量は、下水処理人口の増加や下水処理の高度化に伴って年々増加しているが、緑農地へ肥料や土壌改良剤として有効利用される污泥量は、ここ数年は横ばい状態となっている。その要因の一つとして下水污泥中の重金属類の存在が考えられる。今後も下水污泥の円滑な緑農地利用を推進していくためには、污泥の安全性や肥効性を向上する必要がある。

本研究では、下水污泥中の重金属を溶出除去し、リンを污泥中に保持する方法を開発するため、酸性条件下において硫酸第一鉄あるいは硫酸第二鉄と過酸化水素の双方を添加した場合での下水污泥からの重金属とリンの溶出特性について検討した。

表-1 污泥中の金属及びリンの含有量 (mg/kg)

2. 実験方法

本研究に用

	Al	Cd	Cr	Cu	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn	P
total	21000	1.7	29	290	5970	510	17	25	940	36300

いた下水污泥は、盛岡市内の下水処理場から採取した嫌気性消化污泥である。表-1に污泥中の金属及びリンの含有量を示す。金属の分析は、下水污泥を硝酸と塩酸による分解法で前処理した後、ICP-MS法によって行った。リンの分析は、硝酸と硫酸による分解法で前処理した後、モリブデン青吸光光度法によって行った。

表-2 消化污泥からの金属溶出実験の条件

污泥濃度	pH	酸化剤等の添加
2%	2,3,4	-
		過酸化水素 (1% (v/v))
		硫酸第一鉄 (1.0g-Fe/l)
		過酸化水素 (1% (v/v)) + 硫酸第一鉄 (1.0g-Fe/l)
		硫酸第二鉄 (1.0g-Fe/l)
		過酸化水素 (1% (v/v)) + 硫酸第二鉄 (1.0g-Fe/l)

表-2に重金属の溶出除去を目的とした消化污泥からの重金属溶出実験の条件を示す。条件は pH 調整のみ、pH 調整と過酸化水素 (H_2O_2) の添加、pH 調整と硫酸第一鉄 ($FeSO_4$) の添加、pH 調整と過酸化水素及び硫酸第一鉄の添加、pH 調整と硫酸第二鉄 ($Fe_2(SO_4)_3$) の添加、pH 調整と過酸化水素及び硫酸第二鉄の添加とした。全ての条件で污泥濃度を 2%、pH を硫酸または水酸化ナトリウム溶液を用いてそれぞれ 2, 3, 4 に調整し、25℃の恒温室内において 120rpm で振とうを行った。振とう開始後 0, 1, 3, 6, 12, 24, 48 時間目の污泥を採取し、遠心分離後の上澄み液を孔径 1 μm のろ紙でろ過した。ろ液中の金属及びリンの分析は、金属を硝酸と塩酸による分解法、リンをペルオキソ二硫酸カリウムによる分解法で前処理し、上述の方法により測定した。なお、溶解性第一鉄については、上述のろ液について 1,10-フェナントロリン法により分析した。

後述の溶出実験における 0 時間目の初期値は、pH 調整や試薬の添加などを行う前の値で示している。

3. 実験結果及び考察

図-1 に溶出実験における重金属の溶出量の経時変化の例として pH2 における Cu を示す。なお、溶出量は、初期污泥濃度を元に換算した値である。

Cu は pH 調整のみの条件ではほとんど溶出しなかった。第一鉄または第二鉄を添加したそれぞれの条件においては、時間の経過とともに徐々に溶出し、48 時間目での溶出量は各々 120mg/kg, 180mg/kg であった。過酸化水素を添加した

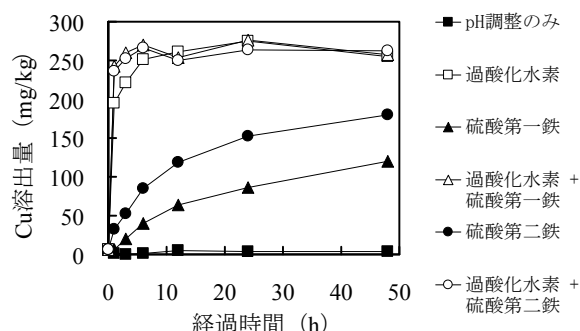


図-1 pH2 における Cu の溶出量の経時変化

3 条件では, 実験開始 1 時間目から大幅な溶出がみられ, 48 時間目では他の条件に比べて高い溶出量となった.

図-2 に溶解性第一鉄濃度の経時変化を示す. pH 調整のみの条件では, 実験開始後 1 時間目で第一鉄濃度が大幅に増加したが, 過酸化水素を添加した条件での第一鉄濃度は, pH 調整のみの条件より低くなった. これは添加した過酸化水素と汚泥から溶出した第一鉄が



のようにフェントン反応を引き起こし, 第一鉄が消費されたためと考えられる.

第一鉄を添加した条件では, 実験開始直後での第一鉄濃度は約 1000mg/l であったが, 過酸化水素と第一鉄の双方を添加した条件では, 第一鉄を添加した条件に比べて第一鉄濃度は低くなった. これは, 添加した第一鉄と過酸化水素とのフェントン反応によって第一鉄が酸化され, 第二鉄になったためと考えられる.

第二鉄を添加した条件では, 実験開始直後に第一鉄濃度が大幅に増加したが, 過酸化水素と第二鉄の双方を添加した条件では, 第二鉄を添加した条件に比べて, 第一鉄濃度は低くなった. これは, 添加した第二鉄が汚泥の構成成分を酸化して速やかに第一鉄に還元されるが, その第一鉄が添加した過酸化水素とのフェントン反応によって酸化されたためと推察される.

図-3 に各 pH での溶出実験における 48 時間目の重金属及びリンの溶出率を示す.

Cu は pH 調整のみの条件ではほとんど溶出が見られないが, 酸化剤を添加すると pH の低下に伴って溶出率が増加する傾向が見られ, 特に過酸化水素の添加が Cu の溶出に効果的であることがわかった.

Zn は pH4 において第一鉄または第二鉄と過酸化水素の双方の添加の条件で最も溶出率が高くなった. pH を 2, 3 まで低下させると溶出率は増加したが, 条件の違いによる溶出率の差は小さくなり, 低 pH 条件下では酸化剤の影響よりも pH 自体の影響が大きいことが示唆された.

リンは pH 調整のみ, 過酸化水素添加, 第一鉄添加の条件において pH を 2 まで低下させると大幅に溶出率が増加する傾向が見られた. しかし, 過酸化水素と第一鉄の双方あるいは第二鉄を添加することによって低 pH 条件下でもリンの溶出が抑えられた. これは, pH の低下によって汚泥から溶出したリンが第二鉄と反応し, 不溶性のリン酸第二鉄として沈殿したためと考えられる.

4. 結果

過酸化水素を添加した 3 条件において, フェントン反応に使用されたと考えられる第一鉄の量に差が見られることから, 過酸化水素と硫酸第一鉄の双方を添加した条件においてヒドロキシルラジカルの生成量が最も多いと考えられたが, 重金属の溶出量の差はほとんど見られなかった. 一方, 過酸化水素の存在下であっても第一鉄あるいは第二鉄の添加によってリンを汚泥中に保持できることが分かった. 今後は過酸化水素の添加量による影響を検討する予定である.

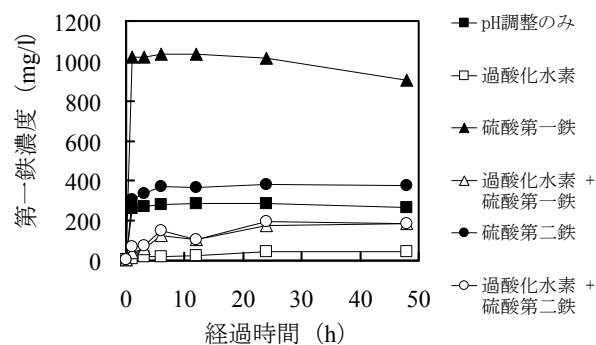


図-2 pH2 における溶解性第一鉄濃度の経時変化

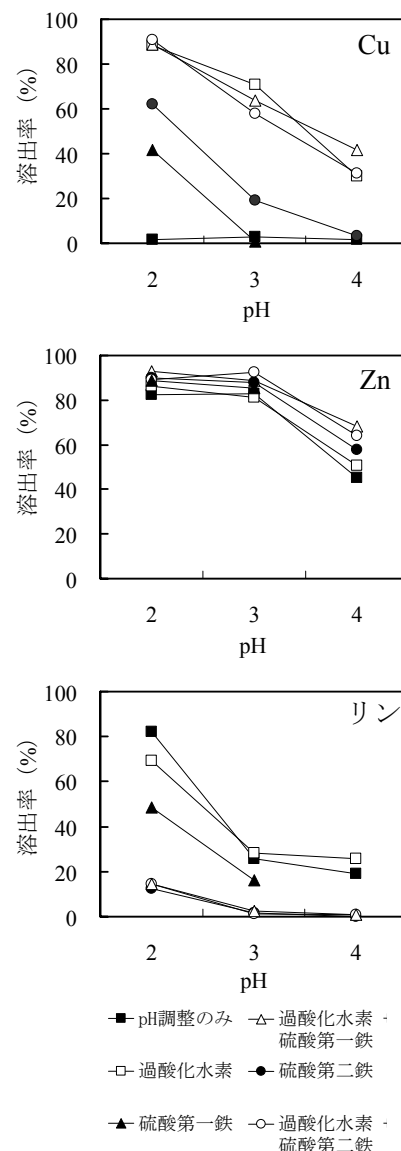


図-3 Cu, Zn 及びリンの 48 時間目における溶出率