

生分解性キレート剤による下水消化汚泥からの重金属類の溶出除去に関する研究

岩手大学工学部 学生会員 ○上山雄大 石杜優吾 白岩卓也
 岩手大学理工学部 正会員 石川奈緒 笹本誠 伊藤歩

1. 序論

近年、下水汚泥を再資源化し、エネルギー源や肥料として再利用するための技術が求められている。特に、肥料として再利用する場合、汚泥中には窒素、リン酸などの植物の栄養素が豊富に含まれているが、カドミウムやヒ素などの重金属類も存在するため、これらを低減する必要がある。重金属類を低減する化学的方法として、酸や酸化剤、キレート剤を添加して溶出除去する方法が提案されている。キレート剤の EDTA は抽出効果が高いが、難分解性であり、抽出後に一部が残留する。

そこで、EDTA の代替品として、微生物による分解を受けやすい生分解性キレート剤による消化汚泥中の重金属類の溶出除去について検討を行った。

2. 実験方法

実験試料として岩手県上流流域下水道の都南浄化センターから採取した嫌気性消化汚泥を用い、全固形物量 (TS)、強熱減量 (VS)、pH、重金属濃度の測定を行った。生分解性キレート剤は、3-ヒドロキシ-2,2'-イミノジコハク酸4ナトリウム (50 w/v % : 以下、HIDS とする) と L-グルタミン酸二酢酸・四ナトリウム (40 w/w % : 以下、GLDA) の2種類を使用した。

溶出実験は、振とうフラスコ (6本) に消化汚泥 1L と生分解性キレート剤を濃度が 0.1 g/L、0.5 g/L、1 g/L、5 g/L、10 g/L となるように添加し、キレート剤を添加しない条件についても検討した。恒温室内で振とう (120 rpm、25°C) を行い、0、1、6、12、24 時間目に試料の採取を行った。採取した消化汚泥は、pH の測定後、遠沈管に入れ、遠心分離 (10,000 rpm、10 min) を行い、上澄み液をメンブレフィルター (0.45 μm) でろ過した。次に、ろ液を取り分け (25 mL×3)、硝酸と塩酸を加え、ホットプレートで加熱分解を繰り返し行った。消化汚泥全量、生分解性キレート剤 10 g/L 水溶液 (ブラン

ク試料) も同様に加熱分解を行った。分解液は、直ちにメンブレフィルター (0.45 μm) でろ過を行い、ろ液をポリ瓶に保存した。採取したサンプルは、ICP-OES (Shimadzu、ICPE-9000) と ICP-MS (Thermo Fisher、ICAP-Qc) を用いて重金属類の濃度を測定した。

3. 実験結果

実験に用いた嫌気性消化汚泥は、TS が 17.1 g/L、VS が 13.2 g/L であった。表-1 に消化汚泥の重金属類の濃度を示す。溶出実験はそれぞれのキレート剤を用いて異なる日に実施した。そのため、汚泥中の重金属濃度および pH が各実験において異なっていた。そこで、以下では濃度だけでなく溶出率 (溶解性濃度÷全濃度×100 [%]) も示した。実験に用いた消化汚泥は、Fe、Ca、Mg などが主要な金属であった。

図-1 に生分解性キレート剤添加後の消化汚泥の pH の経時変化を示す。キレート剤添加後、10 g/L、5 g/L の

表-1 消化汚泥中の金属類の全濃度及び溶解性濃度

	HIDS使用時		GLDA使用時	
	全濃度	溶解性濃度	全濃度	溶解性濃度
As (μg/L)	84.1	18.2	127.4	16.2
Cd (μg/L)	8.7	ND	11.6	ND
Ni (μg/L)	184.5	9.2	288.4	32.6
Cr (μg/L)	251.8	1.0	436.4	7.8
Pb (μg/L)	120.8	0.30	264.3	0.65
Fe (mg/L)	150.6	0.34	100.9	ND
Mn (mg/L)	3.0	0.032	2.0	0.0041
Ca (mg/L)	233.9	27.3	287	32.3
Mg (mg/L)	59.3	3.2	57.2	1.4
P (mg/L)	493.5	267.4	593.6	286.6

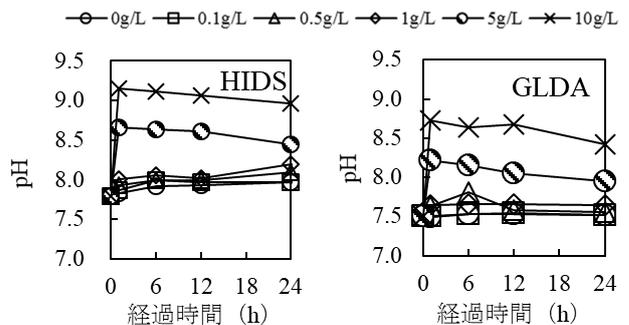


図-1 : pH の経時変化

キーワード : 生分解性キレート剤、HIDS、GLDA、下水汚泥、重金属
 連絡先 : 岩手大学 (盛岡市上田 4-3-5 TEL:019-621-6449)

場合、初期値から pH が 8.2~9.2 まで上昇し、その後、7.7~8.7 の間で推移した。添加量 1 g/L 以下の場合、pH 7.5~8.2 の間でほぼ横ばいに推移した。

図-2 に As、Cd、Ni、Cr、Pb の溶解性濃度および溶出率の経時変化を示す。それぞれの重金属類について、生分解性キレート剤の添加によって、重金属を溶出させることができ、任意の時間での溶出濃度はキレート剤濃度の増加に伴い向上する傾向がみられた。また、振とう時間に注目すると、経時的に溶出率が高くなる傾向があり、Ni、Cr、Pb は生分解性キレート剤の添加後 12 時間以降に大きな差が見られなくなった。

また、HIDS と GLDA での溶出率を比べた時、As と Pb の溶出率は HIDS の方がわずかに高いが、Cd、Ni、Cr の溶出率は GLDA の方がわずかに高いという結果になり、両者に大きな差は見られなかった。

本研究で用いた HIDS と類似の構造をしているイミノジコハク酸(ISA)と GLDA を用いた重金属汚染土壌からの重金属類の抽出が検討されている¹⁾。GLDA では特に Cd の溶出率が高く、本研究においても GLDA による Cd の溶出率は HIDS に比べ高くなった。汚染土壌における Pb の溶出率に関しては、ISA と GLDA の両者に大きな差はなく、両者共に、比較的高い溶出率を示した。本研究においても、HIDS と GLDA の Pb の溶出率は高い値を示した。

図は示さないが、P は 48~54% が溶出して存在しており、キレート剤濃度 10 g/L の場合、HIDS 添加後、振とう 1 h で 83.3% が溶出し、24 h で 96.8% まで溶出した。GLDA 添加後、振とう 1 h で 81.7%、24 h で 90.2% まで溶出した。

主要金属については、キレート剤濃度 10 g/L の場合、振とう 1 時間において、HIDS と GLDA での溶出率は、Fe が 39.4% と 34.7%、Ca が 77.2% と 104.4%、振とう 24 時間で、Fe が 74.6% と 72.6%、Ca が 90.1% と 109.9% であり、キレート剤添加後 24 h で比較すると Cd、Ni、Cr の溶出率を大幅に上回っており、主要な金属類がキレート剤を消費したと考えられる。また、キレート剤濃度が 1 g/L 以下の場合、HIDS と GLDA での溶出率は、Fe が 0.23~50.7%、0~21.4%、Ca が 11.7~18.6%、11.3~21.8% であり、Cd、Cr、Pb の溶出率に比べて高い傾向を示し、この場合も主要金属の溶出にキレート剤が消費されていると考えられる。

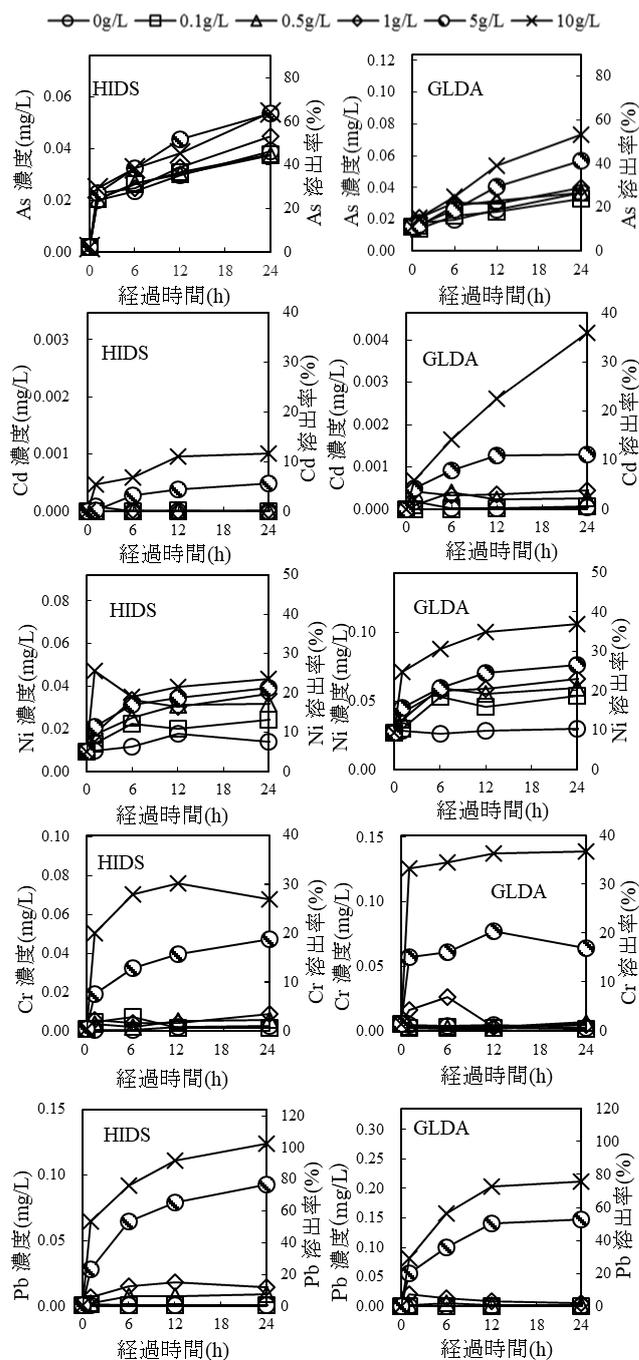


図-2 重金属類の溶解性濃度および溶出率の経時変化

4. まとめ

重金属類の溶出剤として、生分解性キレート剤は有効であるが、Ca などの主要な金属類の方が溶出率が高かった。今後は、pH を変えた場合や、溶出後の除去方法について検討する必要がある。

参考文献

- 1) Wang et al., Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties, Science of the Total Environment 625 (2018) 1021-1029