

キレート剤による下水消化汚泥中の溶解性重金属の除去

岩手大学 学生会員 ○下田 渉
 岩手大学 正会員 伊藤 歩 石川 奈緒
 岩手大学 非会員 小川 絵莉子 笹本 誠

1. はじめに

近年、下水消化汚泥を資源化し、肥料やエネルギー源として再利用する技術が求められている。汚泥中には、窒素やリンなどの植物の栄養素が豊富に含まれている。一方で、肥料として再利用する場合、汚泥中に存在する有害な重金属類を効率的に低減する必要がある。酸性条件下で汚泥から溶出した重金属イオンを吸着分離することで、金属類と汚泥を資源化しやすくなると考えられる。

本研究では、繊維状キレート剤による酸性模擬廃水中での溶解性重金属類の吸・脱着に及ぼす pH の影響を検討した。また、酸性条件下で下水消化汚泥から溶出させた重金属類の吸着回収についても検討した。

2. 実験方法

繊維状キレート剤に吸着した重金属類の脱着特性に関する基礎的知見を得るために、酸性模擬廃水での溶解性重金属類の吸・脱着実験を行った。Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Pb および Zn を含む混合標準液、As 標準液および Ni 標準液を混合し、各重金属濃度が 100 µg/L になるように超純水で希釈した後、1 mol/L の硫酸で pH を 2 に調整した混合模擬廃水を作成した。

キレート剤として、キレストファイバー IRY-HW を使用した。先行研究では、吸着時の pH が 2.5 と 3 の場合、キレート剤添加後 1 時間目までに重金属の吸着が見られた (Pb, Cd の吸着率の例：27～90%)。1 mol/L の水酸化ナトリウム溶液で混合模擬廃水の pH を 2.5 と 3 にそれぞれ調整した後、キレート剤を 1 g/L となるように添加した。スターラーで攪拌し、吸着実験を開始した。1.5 時間後にろ過を行い、ろ液とキレート剤を回収した。

次に、脱着用に pH を 1、1.5、2、2.5 にそれぞれ調整した希硫酸を作成した。先述の回収したキレート剤 1 g に希硫酸を 1 L となるように添加、スターラーで攪拌し

て脱着実験を開始した。ここでは吸着時と脱着時の pH の差が 0.5, 1, 1.5 の場合を検討した。添加後 0.5, 1, 3, 6 時間目に試料の採取を行った。採取した試料は、メンブレンフィルター (0.45 µm) を用いてろ過した。

次に、酸性化によって下水消化汚泥から溶出した重金属類をキレート剤で吸着回収するための実験を行った。まず、0.5 mol/L の硫酸を用いて汚泥の pH を 2 に調整し、恒温室内で 48 時間の振とう (120 rpm, 25 °C) を行い、重金属類の溶出を促した。その後、溶出させた重金属類を吸・脱着するために、キレート剤を 10 g/L となるように、ナイロンメッシュ (孔径 30 µm) で包み、添加・回収する実験を行った。吸着時の pH は 3 に調整した。ここで、キレート剤の添加と pH 調整のタイミングが吸着量に及ぼす影響を把握するために、先にキレート剤を添加して pH を調整する条件と、その逆の条件について検討した。また、pH 調整のみの条件についても検討した。

試料は 0, 0.5, 1, 3, 6 時間目に採取し、溶解性濃度を把握するために遠心分離 (10,000 rpm, 10 min) 後の上澄み液をメンブレンフィルター (0.45 µm) でろ過した後、そのろ液を硝酸と塩酸で加熱分解した。0 時間目と 6 時間目の試料については全量濃度も把握するために、そのまま酸による加熱分解も行ったものの 2 通りを採取した。分解液はメンブレンフィルター (0.45 µm) でろ過し、ICP-OES (Shimadzu, ICPE-9000) と ICP-MS

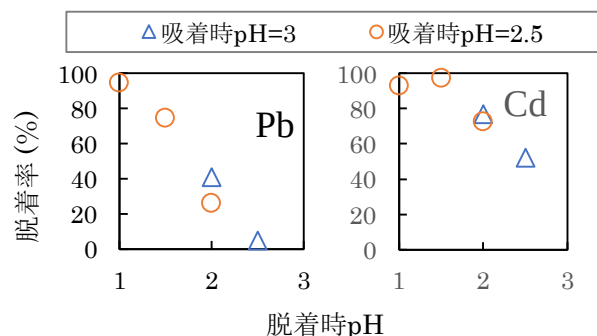


図-1 模擬廃水での Cd と Pb の脱着率と pH との関係

キーワード：下水汚泥、キレート剤、重金属除去、吸着実験

連絡先：岩手大学（盛岡市上田 4-3-5 TEL:019-621-6449）

（ThermoFisher、iCAP-Qc）を用いて重金属類の濃度を測定した。

3. 実験結果及び考察

酸性模擬廃水での重金属類の吸・脱着実験の結果を図1に示す。横軸は脱着時の pH、縦軸の脱着率は吸着量に対する脱着量の割合を百分率（脱着率[%] = 脱着量[μg/g] ÷ 吸着量[μg/g] × 100）で示している。Cd では、脱着時の pH=1.5 以下の場合に、吸着した分のほぼ全てが脱着した。一方、Pb では、脱着時の pH を 1 まで下げないと全て脱着しなかった。Cr や Ni も同様な結果であった。As は吸着しなかった。この結果から、脱着に適した pH は 1 であることが分かった。

表-1 に消化汚泥中の重金属類の全量濃度、pH=2 での溶解性濃度及びその溶出率（=溶解性濃度 ÷ 全濃度 × 100 [%]）を示す。Mn、Fe 及び Zn の溶出率は高く、一方で、Cu、Cr 及び As の溶出率は低かった。

キレート剤を添加した消化汚泥の溶解性重金属類濃度の経時変化を図2に示す。なお、0 時間は pH=2 で 48 時間振とうした直後の濃度を示している。Pb は pH を 3 に上昇させた直後に濃度が顕著に低下し、汚泥への再吸着が起きやすいが、Ni は再吸着しにくかった。いずれの重金属もキレート剤を添加することで濃度が徐々に低下するが、Ni は十分に低下しなかった。キレート剤を pH 調整前に加えることで重金属濃度がより低下するが、6 時間目ではその差がほとんどみられなくなった。また、先にキレート剤を添加する方が少量ではあるが、吸着量が多かった。

また、キレート剤添加および pH=3 に調整の前後での消化汚泥中の溶解性および不溶解性濃度とキレート剤の脱着濃度の例として Pb の結果を図3に示す。不溶解性濃度は全量濃度から溶解性濃度を差し引いて求めた。脱着濃度は前述と同様に回収したキレート剤を pH=1 の希硫酸に添加し求めた。pH=3 に調整のみの条件では溶解性濃度が減少して不溶解性濃度が増加しており、Pb が汚泥に再吸着していることが分かる。一方、キレート剤を添加した 2 条件では不溶解性濃度が増加せず、脱着濃度が増加しており、汚泥に再吸着せずにキレート剤に吸着していることが分かる。従って、汚泥から溶出した Pb の多くをキレート剤に吸着した後に脱着さ

表-1 消化汚泥中の重金属類濃度と溶出率

	初期全量(mg/L)	48時間後溶解性(mg/L)	溶出率(%)
As	0.0965	0.0262	27.1
Cd	0.0120	0.00633	52.6
Cr	0.337	0.0831	24.7
Cu	3.59	0.621	17.3
Fe	167	109	65.0
Mn	6.03	5.78	95.9
Ni	0.223	0.105	47.2
Pb	0.151	0.0783	51.8
Zn	17.4	13.9	80.1

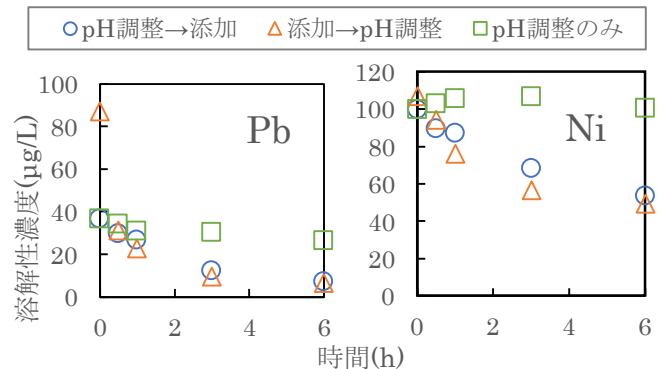


図-2 溶解性濃度の経時変化

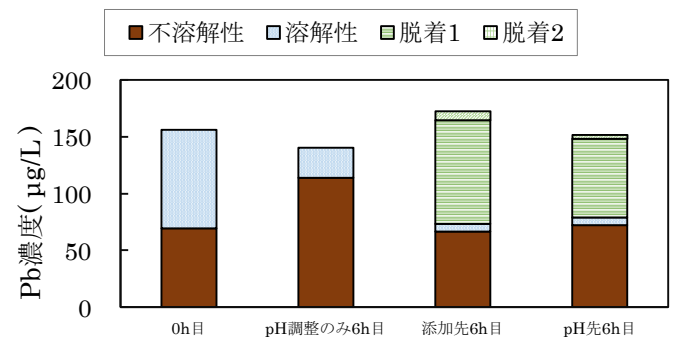


図-3 消化汚泥中の全量濃度変化

せて回収できることが分かった。しかしながら、Cr と Ni では脱着濃度よりも溶解性濃度が大きくなっているため、吸・脱着量を増加するには pH を更に上昇させる必要があると言える。

4. まとめ

本研究に用いたキレート剤では、重金属の脱着に適した pH は 1 であった。また、下水消化汚泥の pH を 2 に調整して重金属を溶出させた後にキレート剤を添加してから pH を 3 に調整することでより多くの Pb をキレート剤で回収できた。今後は、キレート剤への吸着量を向上させるために、pH の上昇、キレート剤添加量の増加を検討する。

謝辞：本研究の一部は（公財）大林財団研究助成の補助を受けて実施した。ここに謝意を表す。