土木学会東北支部技術研究発表会（令和3年度）

キレート剤を用いた酸性化汚泥からの重金属類の除去回収

岩手大学 学生会員　○佐藤海輝 下田渉
岩手大学 非会員　笹本誠　岩手大学 正会員 石川奈緒 伊藤歩

1. はじめに

近年、下水汚泥を肥料原料やエネルギー源として再利用することが求められている。しかしながら、下水汚泥中には有害な重金属が含まれているため、肥料原料として利用する場合、重金属類を低減する必要がある。酸性条件下で下水消化汚泥から重金属を溶出した後、繊維状キレート剤で汚泥中の重金属イオンを吸着し、そのキレート剤を取り出してから汚泥の中和を行うことで既存の脱水機を用いて固液分離できると考えられる。そして、取り出した吸着剤から重金属を脱着することでキレート剤を再利用できると考えられる。

本研究ではキレート剤の添加量や反応時間が酸性化汚泥中の溶解性重金属類の吸着除去に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

最初に、酸による下水消化汚泥からの重金属類の溶出実験を行い、溶出濃度を把握した。濃度 0.5 mol/L の硫酸を用いて汚泥の pH を 2 に調整し、恒温室内で振とう（120 rpm, 25℃）を 48 時間行った。

次に、酸性化した汚泥にキレート剤を添加して、溶出させた重金属類を吸着除去する実験を行った。キレート剤として、キレスト株式会社のキレストファイバー-IRY-HW を使用した。キレート剤添加量が吸着量に及ぼす影響を把握するために、キレート剤の添加量を 10 g/L、20 g/L、50 g/L、100 g/L とし、添加無しも含めて 5 つの条件で実験を行った。キレート剤は回収できるように、ナイロンメッシュ（孔径 30 μm）で包み込んで添加を行った。先行研究では、重金属を溶出させ、キレート剤を添加してから pH を 2、2.5、3、4 に調整して pH の影響を把握した。pH 2、2.5 では吸着量が少なく、pH 4 では重金属が汚泥に再吸着して不溶解性濃度が増加した。そのため、pH 3 が吸着に最も適した pH であった。以上により、キレート剤を添加した後に pH を 3 に調整し、恒温室内で振とう（120 rpm, 25℃）した。反応時間の影響を把握するために汚泥試料を 150 mL ずつ 1 時間目と 6 時間目に採取し、それに応じた量のキレート剤を取り出した。採取した汚泥試料を遠沈管に入れ、遠心分離（10,000 rpm、10 min）を行い、上澄み液をメンブレンフィルター（0.45 μm）でろ過した。キレート剤は重金属を脱着するために、pH 1 の希硝酸に浸漬し、1 時間の攪拌を行ってから取り出してメンブレンフィルター（0.45 μm）でろ過する工程を２回行った。始めの 1 時間攪拌後に採取した試料を脱着１、２回目の攪拌後の試料を脱着２とした。汚泥試料、そのろ液、脱着後のろ液に硝酸と塩酸を加え、加熱分解を行った。分解液はメンブレンフィルター（0.45 μm）でろ過し、そのろ液をポリ瓶に保存した。分解後のろ液については、ICP-OES（Shimadzu、ICPE-9000）と ICP-MS（Thermo Fisher、IiCAP-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

表-1 に酸性化前の消化汚泥中の重金属類の全量濃度と溶解性濃度を示す。

表-1 汚泥中の重金属濃度と溶解性濃度

単位:mg/L	初期全量	溶解性
As	0.0598	0.01
Cd	0.0108	<0.0001
Cr	0.277	0.00472
Cu	3.74	0
Fe	164	0.18
Mn	4.14	0.05
Ni	0.182	0.0242
Pb	0.157	0.00112
Zn	7.26	0.0418

キーワード：キレート剤、下水汚泥、重金属除去、吸着、脱着、資源化
連絡先：岩手大学（盛岡市上田 4-3-5 TEL:019-621-6449）

キレート剤を添加した酸性化汚泥中の Cd と Ni の濃度変化を図 1 と図 2 にそれぞれ示す。なお、振とう 48 時間目は pH 2 で 48 時間振とうした直後の濃度、不溶解性は全量濃度から溶解性濃度を差し引いた固相中の濃度を示している。また、不溶解性、溶解性、脱着 1 および脱着 2 の合計はどの条件でも同じになるが、ばらつきが見られた。Cd はキレート剤を増やし、振とう時間を増やすほど溶解性濃度が減少した。しかし、添加量 100 g/L の 6 時間目の脱着濃度は添加量 50 g/L から上昇しなかった。よって、Cd の吸着に対してキレート剤添加量は 50 g/L で十分であった。Ni は 100 g/L を添加して 6 時間の振とうを行っても溶解性濃度が大きく減少しなかった。その原因としては、汚泥中の Ni 以外の物質が優先してキレート剤に吸着してしまい、Ni の吸着を妨げている可能性が考えられる。脱着濃度はキレート剤添加量を増やすほど上昇することが確認できた。

1 時間目と 6 時間目の溶解率及び除去率をそれぞれ図-3 と図-4 に示す。溶解率は式(1)、除去率は式(2)で求めた。

$$溶解率(\%) = \frac{溶解性濃度}{全量濃度} \times 100 \qquad (1)$$

$$除去率(\%) = \frac{48\text{ 時間目全量濃度} - 添加有全量濃度}{48\text{ 時間目全量濃度}} \times 100 \qquad (2)$$

Cd や Ni がよく溶出している一方で、As や Cr の溶解率は低いことが分かった。除去率は殆どの金属がキレート剤の添加量を増やすほど高くなった。また、殆どの重金属は反応時間が長いほど除去率が増加した。しかしながら、Cd、Zn は 6 時間目での除去率はどちらも添加量 50 g/L で最大値を示し、それぞれ 60%と 77%であった。よって、Zn は Cd と同様に 6 時間振とうの場合、キレート剤添加量 50 g/L で十分であることが分かった。また、6 時間振とうでは Cd、Cr、Pb などの除去率が溶解率よりも高くなった。その原因としては、キレート剤に重金属が吸着し、溶解性濃度が低下することで、汚泥からさらに重金属が溶出して、さらにキレート剤に吸着した可能性が考えられる。

4. まとめ

キレート剤の添加量を多くするほど重金属を多く吸着除去することができた。今後は、本研究で使用したキレート剤では除去率が低かった重金属や、脱着しきれなかった重金属の脱着を促すために、キレート剤の種類や洗浄液の pH を変化させた場合を検討する。

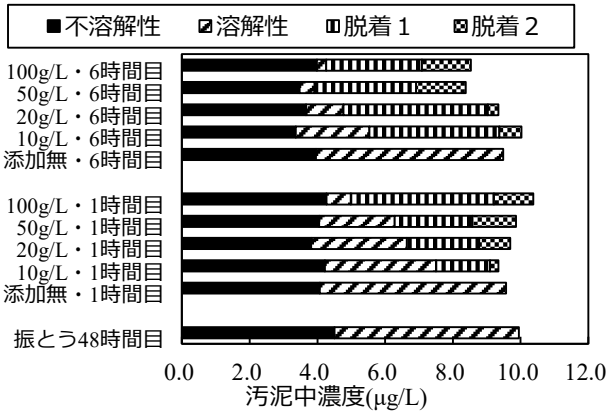

図-1 酸性化汚泥中の Cd の濃度変化

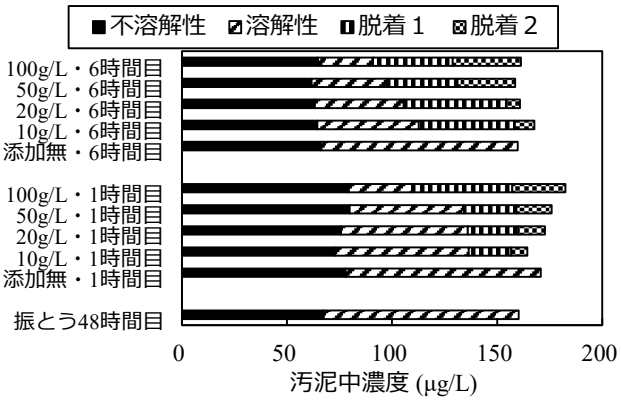

図-2 酸性化汚泥中の Ni の濃度変化

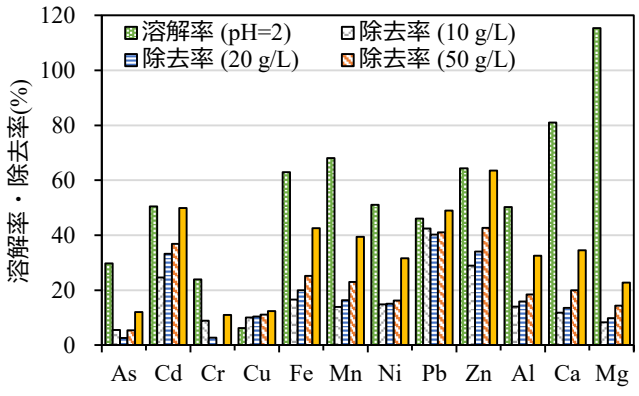

図-3 1 時間目の溶解率・除去率

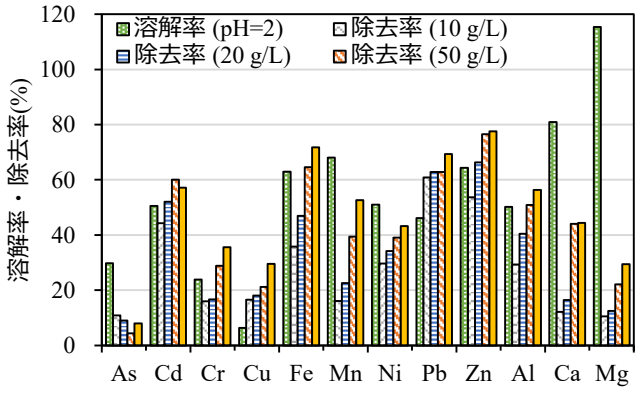

図-4 6 時間目の溶解率・除去率