

繊維状キレート剤を用いた下水消化汚泥からの重金属類除去に関する研究

岩手大学 学生会員 ○鈴木和希 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、植物に有益な栄養分を豊富に含む下水汚泥を農業用肥料として有効活用することが必要とされている。しかしながら、下水汚泥には重金属類が肥料取締法上の許容値を超えて含有する可能性があり、肥料として再利用するためにはこれらを取り除く必要がある。

本研究では下水汚泥を酸性化して重金属類を溶出させた後に、繊維状キレート剤を添加して重金属類を吸着除去する方法について検討した。

2. 実験方法

先行研究ではキレストファイバーIRY-HW（陽イオン吸着用キレート剤）を利用した検討を進めており、ここでは重金属類溶出時の pH の影響を調査した。

まず、岩手県都南浄化センターから採取した消化汚泥に H₂SO₄ を添加し、pH を 2、3、4 に調整し、25 °C、120 rpm で 48 時間振とうして重金属類を溶出した。それぞれにナイロンメッシュ（孔径 30 μm）で包んだ陽イオン用キレート剤（IRY-HW）を 50 g/L となるように浸漬した。先行研究では、吸着時の pH が 3 と 4 の場合に溶解性重金属類の吸着が見られたため、pH 2 で振とうした汚泥については NaOH 溶液で pH を 3 と 4 に調整した。それぞれ 25 °C の恒温室にてスターラーで攪拌し、6 時間と 12 時間目にキレート剤を回収した。

回収したキレート剤を超純水で洗浄し、洗浄液(pH 1 HNO₃)に浸漬した後、25 °C で 1 時間攪拌する脱着操作を 2 回実施し、それらを脱着液とした。

キレート剤回収後の汚泥は、溶解性濃度を把握するために遠心分離(10,000 rpm, 15 min)後の上澄み液をメンブレンフィルター(孔径：1.0 μm と 0.45 μm)でろ過した。このろ液と、全量濃度を把握するための汚泥および脱着液を HNO₃ と HCl で加熱分解し、メンブレンフィルター(0.45 μm)でろ過した。これを 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。

キーワード：下水消化汚泥、重金属類、As、繊維状キレート剤、吸着除去、脱着

連絡先：岩手大学(盛岡市上田 4-3-5 TEL:019-621-6499)

次に、キレストファイバーGRY-HW（陰イオン吸着用キレート剤）を用いて模擬廃水中の As の吸・脱着に及ぼすキレート剤添加量と pH の影響について試験するとともに、その有用性を下水汚泥で検証した。まず、Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Pb, Zn を含む混合標準液、As(V), Ni および P の標準液を各元素濃度が 100 μg/L になるように超純水で希釈した後、H₂SO₄ で pH を 2 に調整した模擬廃水を作成した。NaOH 溶液で pH を 2, 2.5, 3, 4, 5, 6 に調整した後、キレート剤(1 g/L, 5 g/L, 10 g/L)を添加して吸着実験を行った（無添加も含む）。25 °C で攪拌し、6 時間後にキレート剤を回収した。

回収したキレート剤を HNO₃ または NaOH 溶液で pH を調整した洗浄液(1 M HNO₃, pH 1, 9, 13)に浸漬し、25 °C で 1 時間攪拌する脱着操作を 2 回実施した。その後、メンブレンフィルター(0.45 μm)でろ過し、pH が 9, 13 の脱着液を酸で加熱分解した。この脱着液とキレート剤回収後の模擬廃水をメンブレンフィルター(0.45 μm)でろ過し、ICP-MS で重金属類の濃度を測定した。

最後に、陰イオン用キレート剤を用いた場合での汚泥中の As の吸着除去を検討した。まず、消化汚泥の pH を H₂SO₄ で 2 に調整し、25 °C、120 rpm で 48 時間振とうして重金属類を溶出させた後、陰イオン用キレート剤(50 g/L)を浸漬して 25 °C で攪拌し、1, 6, 12 時間後にキレート剤を回収した。そのキレート剤を超純水で洗浄した後、1 M HNO₃ の洗浄液に添加し、25 °C で 1 時間攪拌する脱着操作を 2 回実施した。脱着液とキレート剤回収後の汚泥は、陽イオン用吸着材での実験と同様な方法で前処理して As を測定した。

3. 実験結果および考察

溶出操作後と IRY-HW 浸漬後での汚泥および脱着液中の重金属濃度の例として Cd の場合を図 1 に示す。不溶解性濃度は測定した全量濃度から溶解性濃度を差し引いて求め、汚泥固形分に含まれる Cd 濃度を示し、縦軸の有無は吸着・脱着操作においてキレート剤浸漬の有

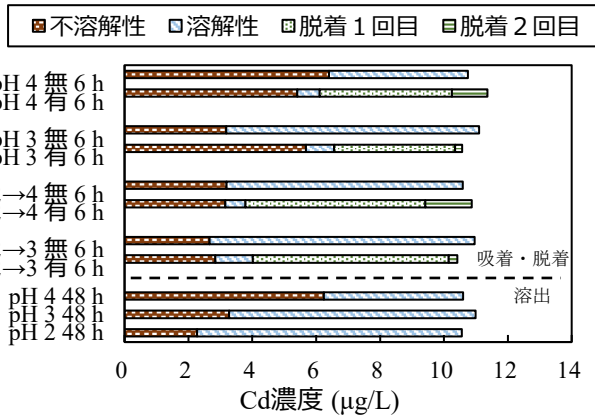


図1 溶出操作後と IRY-HW 浸漬後での汚泥および脱着液中の Cd 濃度

無を表す。溶出操作において pH を 2 に下げることにより溶解性濃度が上昇し、より多くの Cd が溶出した。また重金属類の吸着・脱着においても溶出時に pH を 2 まで下げた場合、Cd の脱着濃度は大きくなり、より多くの Cd がキレート剤によって吸着除去された。吸着時間が 6 時間と 12 時間では、結果に大きな差は無かった。

図 2 は pH と重金属類の除去率との関係を示す。除去率は以下の式で求めた。

$$\text{除去率}[\%] = \frac{(\text{添加無全量濃度} - \text{添加有全量濃度})}{\text{添加無全量濃度}} \times 100$$

上述のように pH 2 での溶出の場合に、高い除去率を示したが、Cd、Mn、Ni、Zn では pH を 3 や 4 に設定して溶出・吸着させた場合でも比較的高い除去率を示した。

次に GRY-HW を用いた場合での模擬廃水中の As の吸着・脱着に及ぼすキレート剤濃度と pH の影響についての実験結果を述べる。グラフは示さないが、キレート剤濃度を 5 g/L、pH を 2 に調整することで、As の多くを吸着除去できた。また、脱着操作では、pH 1, 9, 13 の洗浄液では脱着できず、1 M HNO₃ で As 吸着量の約 44% を脱着できた。キレート剤濃度 5 g/L で吸着・脱着を 3 回繰り返した場合での吸着・脱着分の As 濃度を図 3 に示す。吸着した分を完全に脱着できないが、キレート剤を繰り返し利用しても、その吸着性能はほとんど低下しないことを確認できた。

最後に、GRY-HW を用いた場合での汚泥中の As の吸着除去についての実験結果を図 4 に示す。溶出操作では As の約 40% が溶出したが、吸着操作後の脱着濃度はどの条件下においても全量濃度の 10% 未満であり、吸着除去できなかった。模擬廃水中での As は As(V) として存在するが、汚泥中では異なる形態で存在している可

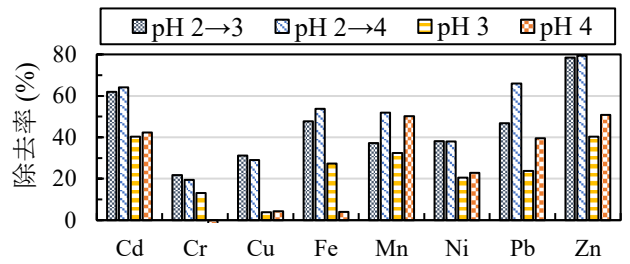


図 2 pH と重金属除去率の関係

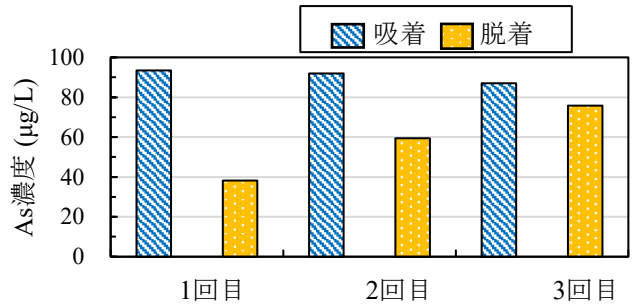


図 3 キレート剤の繰り返し利用による吸着・脱着濃度の変化

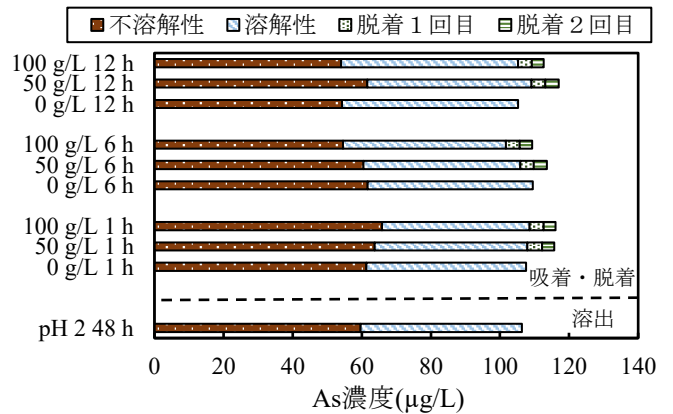


図 4 溶出操作後と GRY-HW 浸漬後での汚泥および脱着液中の As 濃度

能性が考えられ、今後、形態分析を含めてさらに検討する必要がある。

4. まとめ

下水汚泥中の重金属類を pH 2 で溶出させると pH 3 や 4 で溶出させた場合と比較して、溶解性濃度と IRY-HW による除去率は高い値を示した。Cd、Mn、Ni および Zn の除去率は溶出・吸着操作で pH を 3 と 4 に調整した場合でも比較的高い値を示した。

GRY-HW による As の除去については、模擬廃水では吸着条件として pH 2 とキレート剤濃度 5 g/L が最適であり、脱着では 1 M HNO₃ の洗浄液が最適であったが、汚泥中の As はほとんど吸着されず、今後の更なる検討が必要である。