

汚泥消化におよぼす重金属塩類の影響

東北大学工学部 正員 工博 松本順一郎
東北大学大学院 学生員 O工修 野池達也

§1 はじめに

近年、産業の発展に伴ない、工場排水の水質は複雑化し、生物処理過程は、毒性物質を受ける可能性が増した。下水中に混入する毒性物質として主なものに、重金属塩類、シアニオン、ABS等があげられ、従来、好気性および嫌気性処理に対する影響について、多くの研究者によって検討がなされて来ている。筆者らは、嫌気性消化槽の機能が、これらの毒性物質に対して、どの程度の濃度まで耐え得るのかについて研究しているが、本報告では、金属工場排水に多量に含まれる銅イオンが下水汚泥に含有して汚泥消化を受ける場合、ガス発生量、ガス組成、脱離液の水質に与える影響を回分および半連続投入実験によって、検討した。

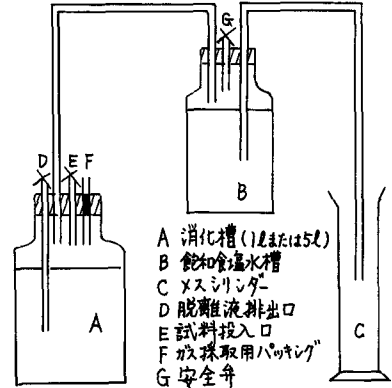


図1 実験装置

§2 回分消化実験

(1) 実験装置、材料および方法

実験装置は図1に示すものを用い、各消化槽は温度条件を同一とするため、同一の恒温水槽中に設置した。用いた実験材料は、種汚泥として、東京都芝浦処理場消化汚泥に下記の生下水汚泥を加え、実験温度33℃において約2ヶ月培養したものを用い、生汚泥として仙台市南蒲生処理場最初沈殿池汚泥を用い、種汚泥0.72ℓおよび生汚泥0.08ℓを混合して総量を0.8ℓとした。また銅としては、硫酸銅と塩化第二銅との2種類を用いた。銅は家庭下水と工場排水との混合

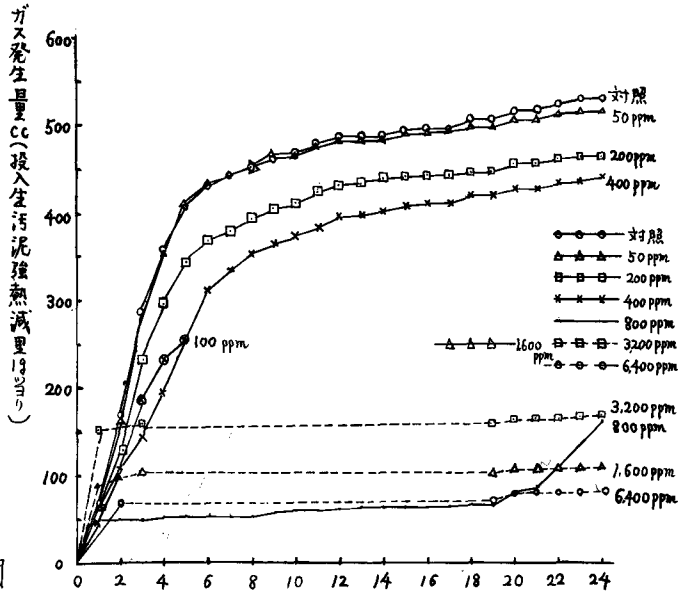


図2-a 消化日数24日間におけるガス発生量加積曲線 (CuSO₄投入)

した都市下水中に、その排出源と反応によって、さまざまな形で含まれている。下水汚泥はこれらの銅をイオンあるいは塩の形で含有しているものと考えられるが、ここでは、電気メッキ工業などで、主として用いられている硫酸銅を取りあげた。ところが、硫酸銅は水溶液中で硫酸イオン SO₄²⁻ を生ずるので、陰イオンとしての SO₄²⁻ の影響が汚泥消化にあらわれるならば、毒物としての銅のみの影響

を知ることが出来ないことになる。
そこで陰イオンの影響がほとんどないと考えられる塩化第2銅を用いて実験を行ない、銅の影響について検討した。ちなみに、50,000ppmまでのNaClの付加は下水汚泥消化に、ほとんど影響を与えないといわれている。

銅の投入濃度は、混合液にあって、0, 50, 100, 200, 400, 800, 1,600, 3,200, 6,400ppmとした。ここにおける有機物負荷は、汚泥固形物1g当りのVSg量としてCuSO₄投入の場合、0.038VSg/g, CuCl₂投入の場合、0.058VSg/gであり、通常より小さいといえる。海淵らの研究によると²⁾、単位汚泥固形物当りのし尿有機物の負荷の小さいほど消化率が大きく、初期におけるガス発生が旺盛となる。本実験では、毒物としてのCu投入の影響のみを鋭敏に知ることが目的であるため、短い消化日数において、投入生汚泥有機物の消化を出来るだけ円滑に行なわせようとした。また、消化温度33℃、消化日数24日間であり、定時にガス発生量を測定して後に、1日一回槽内が均一になる程度に攪拌した。混合液は消化後、分析を行なった。

(2) 実験結果および考察

図2-aおよび図2-bにおいて消化日数24日間に於けるガス発生量加積曲線を示した。図2-aは、CuSO₄投入の場合である。これによると対照および50ppm付加は、ほとんど変らないガス発生量を示しているが、100ppm以上では、最初から低いガス発生量を示している。(なお、100ppm付加消化槽ではガス採取装置欠陥のため、6日目よりガス発生量の測定が不可能となった。) また、800ppm以上では、消化日数20日目頃より、ガス発生が見られ、1,600ppm以上では、ガス発生は、ほとんど見られていない。ここで初期に発生したガスは、硫酸銅の高濃度投入によって、pH低下をもたらし、重炭酸塩の分解により生じたCO₂がその主成分である。図2-bのCuCl₂投入の場合においても、同様に、50ppm投入では対照よりかえってガス発生量が大となるが、100ppm投入では、7日目頃より対照より減少し、200~400ppmでは、最初から低いガス発生量を示している。また、800ppm投入では、7日目より、回復が見られており、図2-aの場合より、旺盛であるが、これは、(1)の項での述べた、汚泥固形物当りの有機物負荷量の相違によるものと思われる。

図3は消化槽内ガス中のメタンの含有割合の変化について示している。これによると、いずれも、対照~200ppmにおいては、同様な変化を示し、これらが平衡状態に達するのは、消化日数4~6日であ

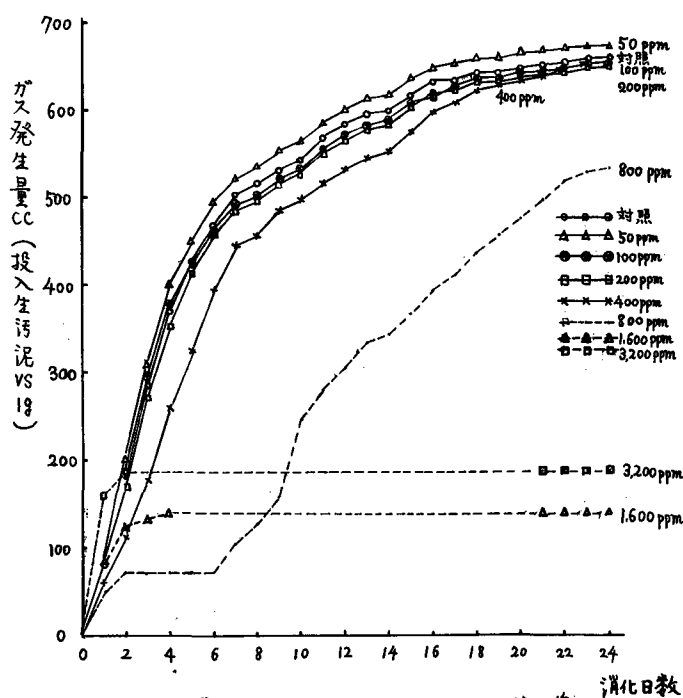


図2-b 消化日数24日間に於けるガス発生量加積曲線(CuCl₂投入)

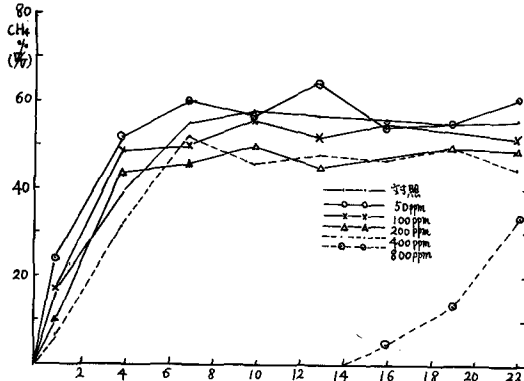


図3-a 消化槽ガス中のメタンの含有割合の変化(CuSO_4) 消化日数

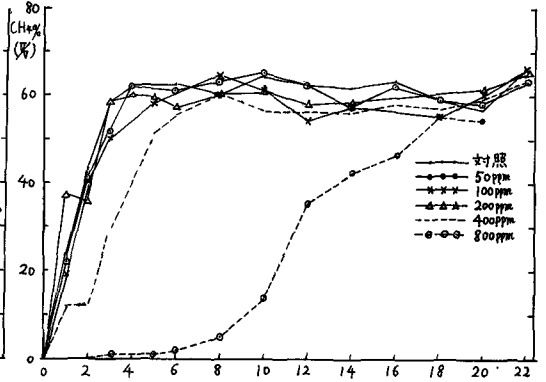


図3-b 消化槽ガス中のメタンの含有割合の変化(CuCl_2) 消化日数

ることが知られる。また双方とも、400ppmより、メタンガスの発生に遅延を生じ、800ppm以上では、メタンの生成に遅れが見られる。これは、前述のガス発生状況と対応するものである。メタン生産菌は、酸生産菌に比べて、毒物に対する感受性が鋭敏であることが過去多くの研究者によって指摘されているが、消化後混合液の揮発酸と関連して述べることにする。

図4は、消化後混合液のCOD(化学的酸素要求量, 100℃, 10分間)と強熱減量とを示し、混合液の有機物の残留状態を知ろうとしたものである。これによると、 CuSO_4 投入の場合においては、はっきりした傾向は見られませんが、 CuCl_2 投入においては、COD, 強熱減量とも、400ppm以上より増加が見られている。

図5は、pHおよび揮発酸

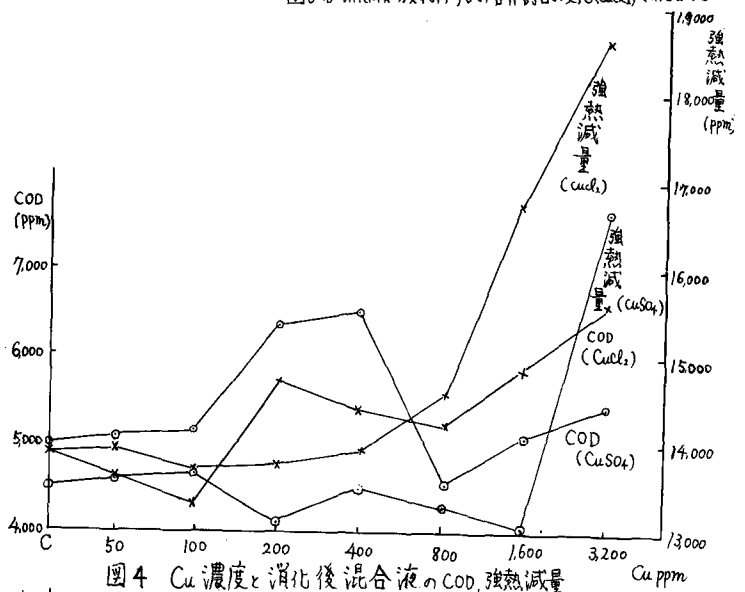


図4 Cu濃度と消化後混合液のCOD, 強熱減量

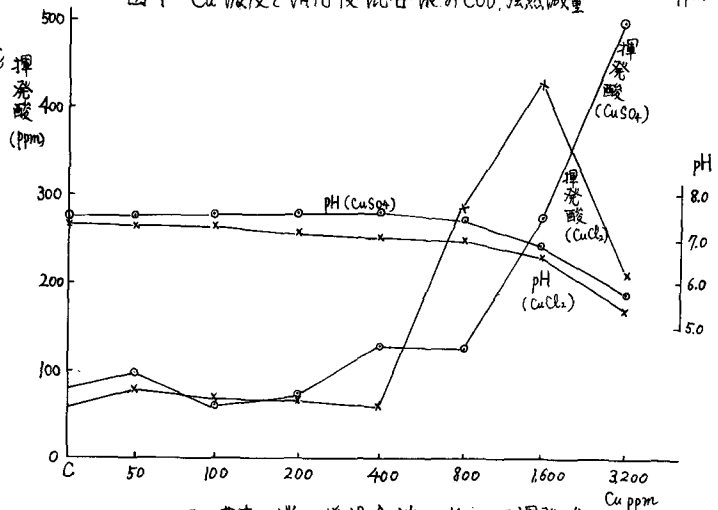


図5 Cu濃度と消化後混合液のpHおよび揮発酸

の状態をまとめたものである。既述のように、400ppmより、メタンの産生に明白な遅延が生じることを知ったが、その事に対応して、揮発酸が、 CuSO_4 、 CuCl_2 投入の双方の場合にも、この濃度付随から増加していることが見られる。すなわち、消化の過程が酸生産の段階において、一部停滞し、また、1,600ppm以上では、全く停止していることを示している。pH値も400ppm以上で低下を示し、 CuSO_4 投入より、 CuCl_2 投入における方がその度合が大きい。

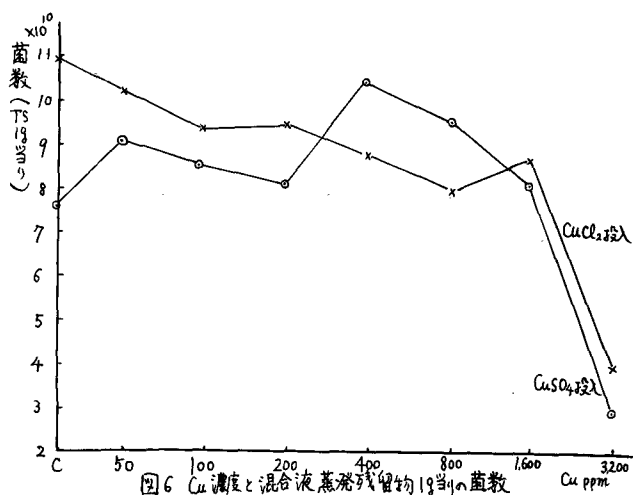


図6 Cu濃度と混合液蒸発残留物1g当りの菌数

図7には、蒸発残留物1g当りの菌数について示した。これは、試料を400倍に希釈して、トーマス血球計数器を用い、顕微鏡倍率を600倍とし、細菌の個体数を測定したものである。これによると、Cu投入の増加と共に、菌数の減少が認められるようである。

§3 半連続投入実験

(1) 実験装置、材料および方法

実験装置は、図1に示すものとし、消化槽として、5ℓの広口びんを用いた。また、材料および実験条件も、回分実験と同一とした。ここで、消化日数は30日であり、1日当りの1ℓの混合液あるいは脱離液を引き抜き、同じ容量の銅含有汚泥を投入して、十分に攪拌した。試料採取投入およびガス発生量測定は1日の中、一定時に行ない、脱離液、混合液、ガス組成分析は、実験期間約60日にわたって行なった。すなわち、実験用消化槽運転開始後、機能が定常状態に達するまで、銅を投入せず、脱離液の性状、ガス発生量、ガス組成分析の面より検討しつつ、約1ヵ月近い期間における馴養を行なった。銅は、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いて、表1に示すような濃度において、生活泥に添加して投入した。

ここで、NO.4以上では、一般の都市下水汚泥中には、予想出来ないような高濃度のものであるが、過去の実例もあり³⁾、また、銅投入による消化槽機能停止を知るためあって検討した。各種分析測定は、銅投入開始後、第1日より行ない、とくに、混合液における銅濃度の変化と各分析結果とを関連させることに主眼点を置いた。なお、実験期間を通じて用いた投入生活泥の強熱減量としての有機物成分は、1日当り、2.08~2.71gであり、かつ、生活泥は、最初から、18ppmのCuを含有している。また、銅の濃度分析は、工場排水試験方法JIS-K0102-1964に基づいて、ポーラログラフを用いて行なった。

表1 銅の投入濃度 (ppm)

消化槽番号	生活泥中の銅濃度
NO.1	250
NO.2	500
NO.3	1,000
NO.4	2,000
NO.5	4,000
NO.6	8,000
NO.7	0 (対照)

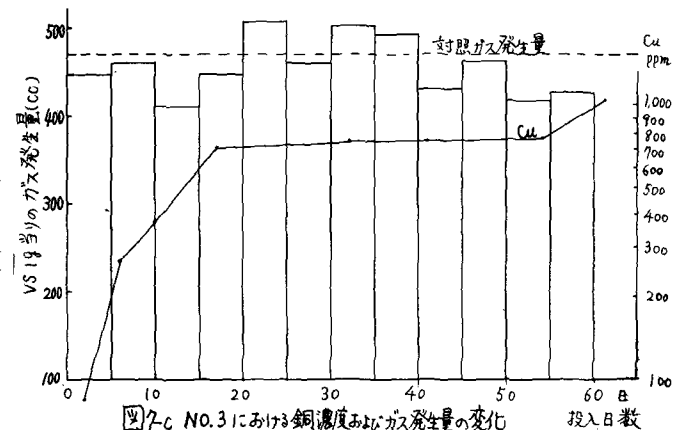
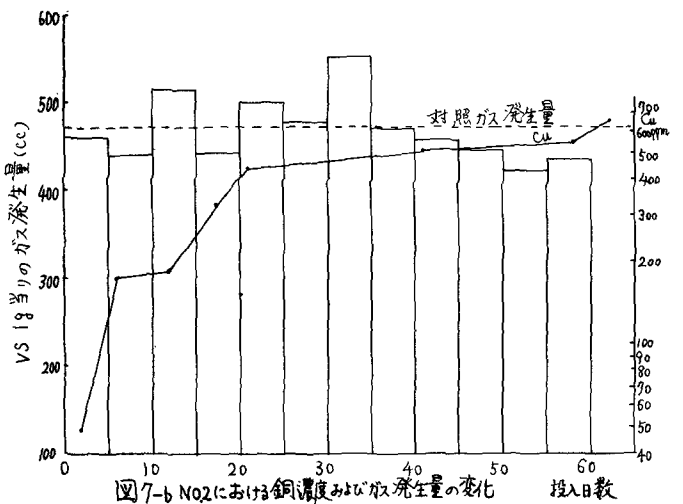
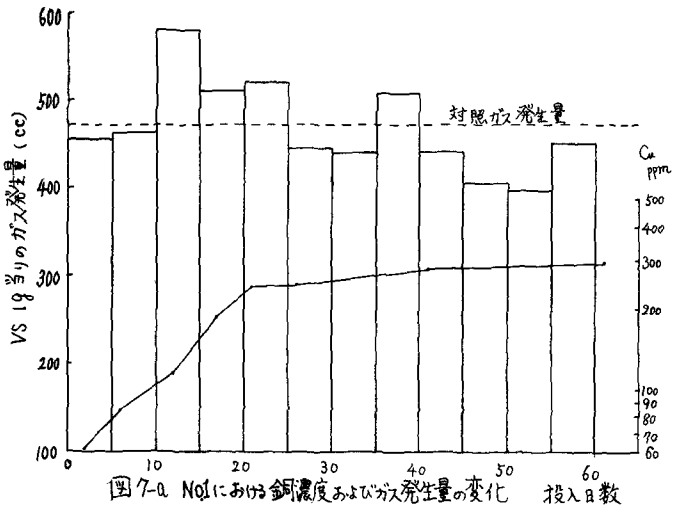
(2) 実験結果および考察

(a) 銅の濃度の増加に対するガス発生量およびガス組成の変化

図7-aへfに、銅投入開始後64日間における、槽内混合液の銅濃度の変化とガス発生量を示した。生下水汚泥の不均衡なる性状により、毎日のガス発生量には、かなりの変動があるため、5日間ごとの平均値を求めた。これによると、NO.1～NO.3においては、同様なガス発生量が示され、

NO.7すなわち対照の消化槽のガス発生量とほとんど変わらない。各槽における混合液の最終の銅濃度は、NO.1—296ppm, NO.2—652ppm, NO.3—1,046ppmと測定された。

NO.4においては、図により、投入日数25日以降より、ガス発生量は、徐々に減少して行くが、この時の銅濃度は1,400～1,500ppmと見ることが出来る。さらに、Cu 2,208ppmに至って、ガス発生が停止する。また、NO.5においては、最初の5日間から、かなり低いガス発生量が示され、43日目まで消化が完全に停止する。初期および終期のCu濃度は、1,071ppmおよび3,606ppmであった。NO.6においては11日間の投入を経てガス発生は全く止んだ。これらの結果を通じて、NO.1～NO.3では、実験期間においては、また、消化不可能となる程の銅濃度に達せず、あるいは、NO.3のように高濃度のCuとなっても、なんら影響が表われなかったのは、毎日の投入をくりかえすことによって、この濃度に徐々に達し、毒物としてのCuに対して、ある程度馴致させられたからであると思われる。



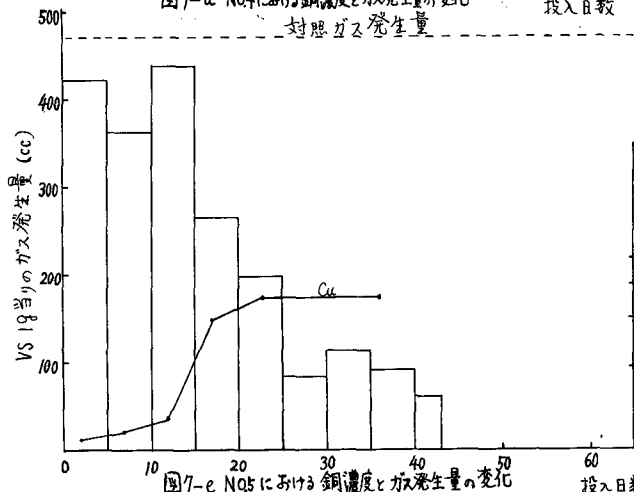
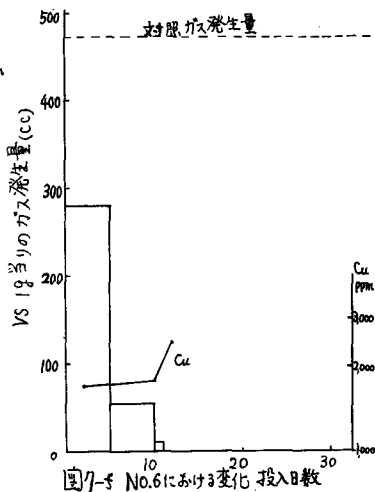
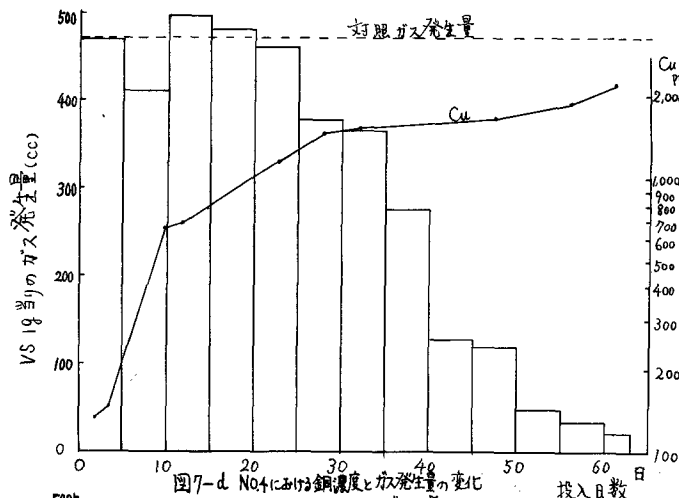


図8は、実験期間を通じての消化ガス中のメタンガスの占める割合を示したものである。測定結果にかなりのバラツキが認められるが、No.1 ~ No.3 はメタンの産生に、なんらの影響を受けていないことが知られる。また No.4 ~ No.6 は、前述したガス発生量に影響を及ぼしはじめる日数とそれぞれ対応して、メタンの産生に低下を来していることがわかる。従って、それに対応して、消化

ガス中には、炭酸ガスの占める割合が増して来る。

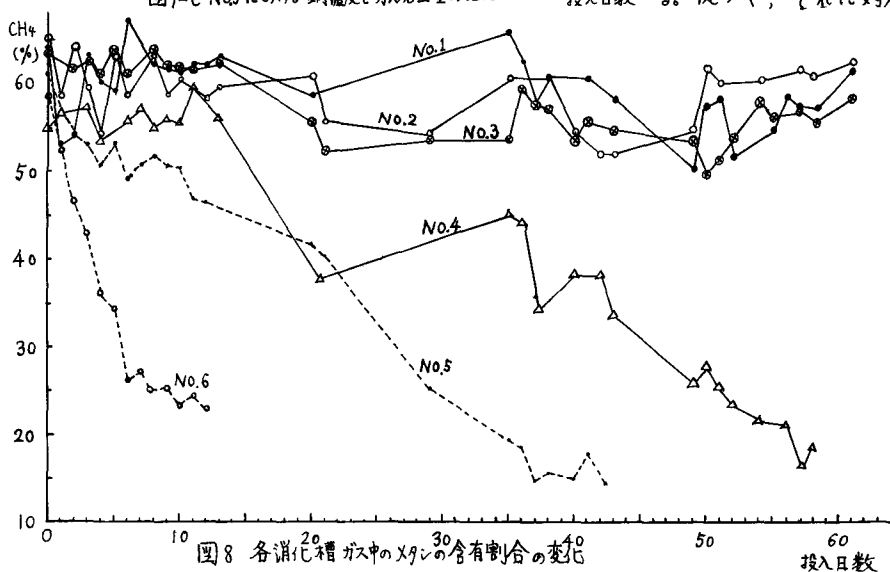


図8 各消化槽ガス中のメタンの含有割合の変化

(b) 脱離液の性状および揮発酸の変化

図9-aに、各測定項目の中より、脱離液のpH(●印)、COD(○印)、混合液の揮発酸(△印)を示した。これによると、NO.1~NO.3における結果は、(a)項での場合と同様に、ほとんど変化ない状態を示している。CODは、各々の場合、投入日数の進行に伴って、増大の傾向が見られている。このことは、

対照における場合にも、同じことが見られるため、投入試料の性状の変化のゆえであると思われる。

NO.4~NO.6においては、(a)での場合と対応し、揮発酸の急激な増加と、pHの低下が見られている。

(c) 各相におけるCu濃度分布
実験の終期、あるいは、消化槽の機能停止時における、各相のCu濃度は表2のようである。

表2 各相におけるCu濃度

消化槽番号	脱離液	混合液	消化汚泥
No.1	9	296	756
No.2	22	652	985
No.3	57	1,046	2,672
No.4	157	2,208	3,560
No.5	245	3,606	5,282
No.6	1,949	2,507	5,655

(単位 ppm)

これによると、各消化槽とも、

消化汚泥中に相当量Cuが堆積していることがわかる。また、脱離液中にも相当量存在し、受容水系に影響をおよぼすと考えられる。混合液中に存在する溶解性銅濃度を測定した結果、NO.1—2ppm, NO.2—4ppm, NO.3—10ppm, NO.4—38ppm (NO.5およびNO.6では、測定せず)であった。McCarty, Moore等によると、実際の毒性作用を示す毒物の形態は、溶解性のものであるといわれている。これについて

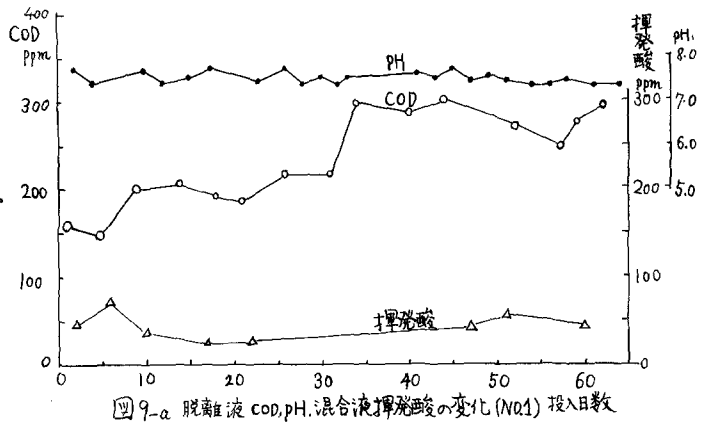


図9-a 脱離液 COD, pH, 混合液揮発酸の変化 (NO.1) 投入日数

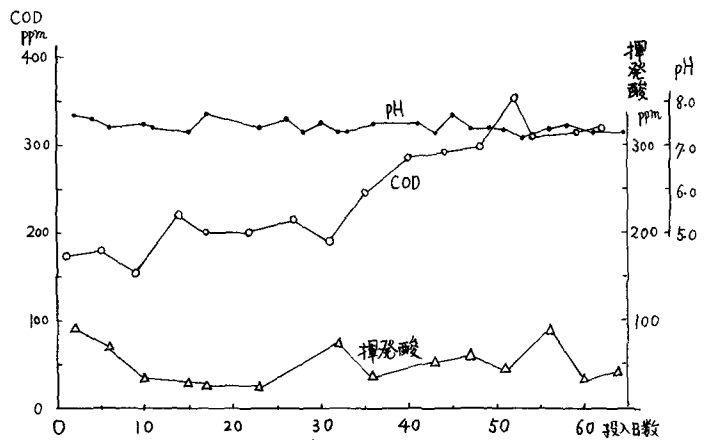


図9-b NO.2における変化

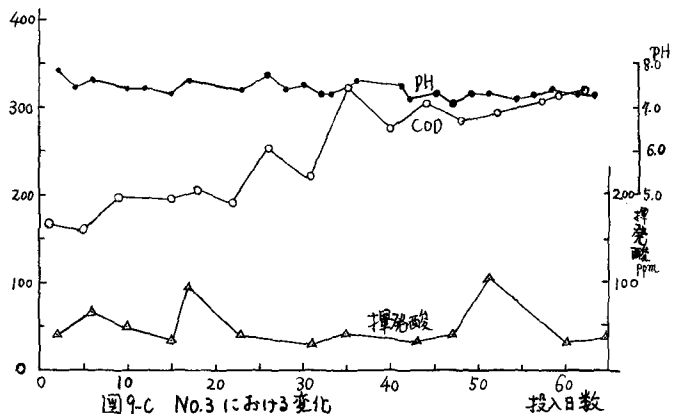


図9-c NO.3における変化

実験を試みた結果、実験方法により相当異なった値が得られそうであり、したがって毒物濃度を論ずるのには、全銅濃度に基づいた方がよいように思われる。

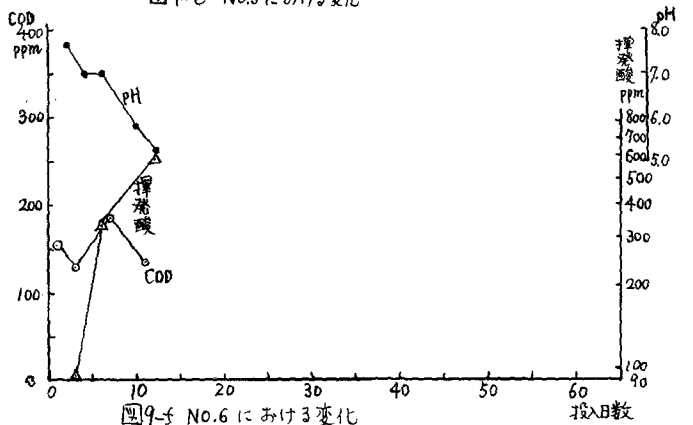
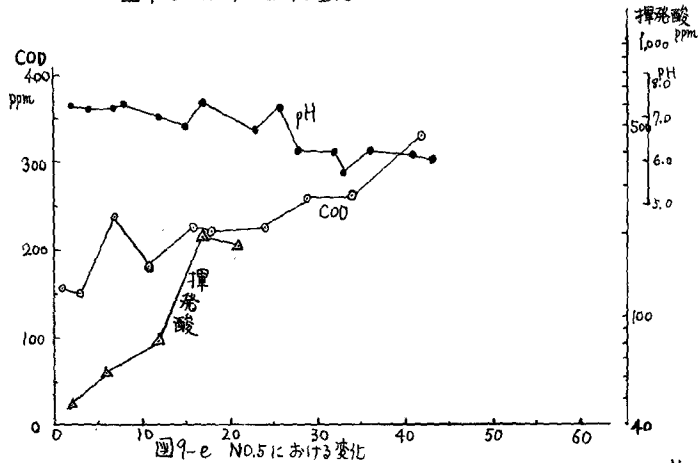
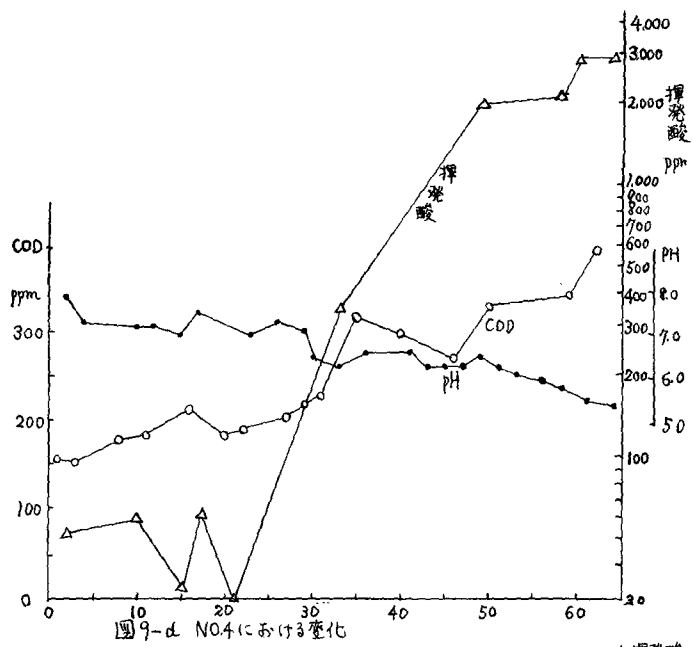
(d) 消化汚泥の脱水性

実験期間終了後、消化汚泥を3倍容の水を用い、ジャーテストで、80rpm 3分間、30rpm 29分間、攪拌して、沈殿させ、さらに蒸発残留物の5%の塩化アルミニウムを凝集剤として加え、-400mmHgのろ過圧で、ヌツェによる真空脱水試験を行ない、比抵抗を求めた。その結果を表3に示す。

表3 消化汚泥の脱水性

消化槽番号	比抵抗 $\times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$
N0.1	7.5759
N0.2	7.3685
N0.3	14.8127
N0.4	8.2347
N0.5	10.6924
N0.6	6.7216
N0.7	10.3323

これによると、含有するCuがある程度凝集剤としての役割を果たすためか、概して、対照(N0.7)よりも、良い結果が得られているが各値ともなら規則性を示していない。



§4 結論

以上の結果を要約すると次のようになる。

- (1) 回分実験によって、Cuが、ガス発生、混合液の性状に明白な影響を与える濃度は、200~400ppmであり、1,600ppm以上では、消化は、全く停止する。
- (2) Cuの連続的投入によって、ガス発生、脱離液の水質および混合液の性状に明白な影響を与える銅の濃度は、1,400~1,500ppmであり、およそ2,200ppm以上槽内に銅の蓄積することによって、ガス発生は停止する。
- (3) Cuを多量に受けた消化槽から脱離液中にCuが相当量含まれる。

参考文献

- (1) Rudolfs, W., "Effect of Salt on Sludge Digestion," U.S.P.H.S. Reports, 43, 874 (1928).
- (2) 海洲養之助, 中川博夫, 阪本多門, "し尿消化に関する実験," 水道協会雑誌, 第302号 50頁(昭34).
- (3) H.T. Rudgal, "Effect of Copper-Bearing Wastes on Sludge Digestion," Sewage Works Journal, Vol 18, No. 6 (1946).
- (4) A.W. Lawrence and P.L. McCarty, "The Role of Sulfide in Preventing Heavy Metal Toxicity in Anaerobic Digestion," Journal WPCF Vol. 37, No. 3, 392 (1965).
- (5) McDermott, G.N, Moore W.A, Post, M.A, and Ettinger, M.B, "Copper and Anaerobic Digestion," Journal WPCF, 35, 655 (1963).