

(11) 活性汚泥法における重金属の除去特性

北海道大学工学部 ○寺 町 和 宏
高 桑 哲 男

はじめに

活性汚泥法において重金属類が除去され、汚泥に濃縮されることは周知の事実である。ところが比較的微量な金属の動向については汚泥中濃度に関しては検討される例が多いが処理水中濃度に関してはその濃度が極微量なため詳しく検討された例は少ない。本論文は濃縮係数のようなオーダーを問題とするようなレベルについてばかりでなく、活性汚泥法の処理条件の違いと処理水質の違いにおける微量金属濃度の関係を実際下水処理場レベルでの実験・調査を通して考察したものである。検討の対象とした金属は銅と亜鉛で、行なった実験は大別して以下の3項目から成っている。

- 1) 家庭生下水を用いたパイロットプラント連続流実験及び回分実験
- 2) 汚泥処理法の異なる2つの下水処理場での通日調査
及び同活性汚泥の自己酸化過程での金属の挙動
- 3) 活性汚泥による重金属の吸着等温線

1 家庭下水を用いた連続流パイロットプラント実験

住宅団地下水処理場に図-1に示すような実験プラントを設置し最初沈殿池越流負荷の異なる下水をそれぞれ用い2系列の実験を行なった。便宜的に越流負荷の小さい方 ($7.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$) を Q_1 系, 大きい方 ($50 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$) を Q_2 系と称す。運転の概要を以下に列記するが, Q_1 系と Q_2 系の違いは流入有機物濃度が異なるだけで他の諸条件は出来るだけ同じになるようにした。曝気滞留時間は返送率25%込みで4時間と8時間の2段階の実験を行なった。水温 20°C , MLSS $1,200 \sim 1,800 \text{ (mg/l)}$, 平均的初沈越流水 COD_{Cr} は Q_1 250, Q_2 340 (mg/l), 処理水の溶解性 COD_{Cr} は $35 \sim 40 \text{ (mg/l)}$ で Q_1 系と Q_2 系では特に差は無かった。金属イオンとして加えた銅はすでに沈後水に入っている亜鉛濃度にはほぼ等しい 0.1 ppm になるように返送量も考慮して添加した。パイロットプラントでの24時間通日試験結果を図-2に示す。亜鉛の初沈除去率は Q_1 系で35% Q_2 系16%であり, Q_2 系の除去率が容易に沈降除去されやすい亜鉛の割合を示している。図-3(イ)に示すように流入SSと亜鉛濃度に良い相関がみられその結果図-3(ロ)に示すようにZnの除去はSSに伴って沈殿除去されていると言える。図-3(ロ)の傾きは初沈汚泥のZn濃度を表しており, およそ $300 \sim 1,300 \text{ (mg/kg)}$ の範囲にあると言える。

次に曝気過程でのCu, Znの除去率についてであるが, 活性汚泥による重金属の濃縮に関する基本的な考え方は増殖に伴う微生物体内への取り込み量に吸着・付着を合せた量と微生物体量の関係にある。前者の量は金属の

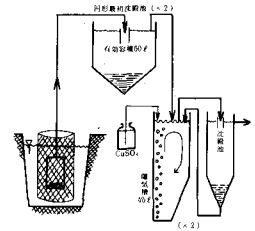


図-1 連続流プラント実験装置

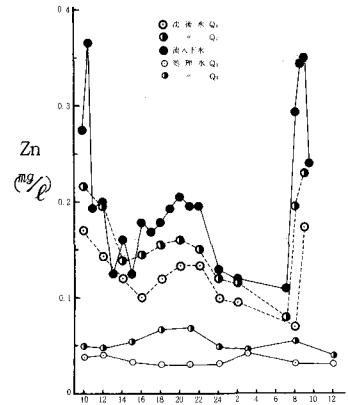


図-2 パイロットプラント実験におけるZnの通日変化

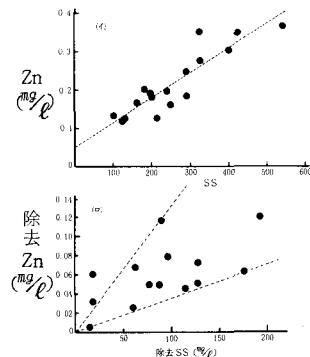


図-3 SSと亜鉛濃度の関係

存在形態や pH、有機物との金属錯体などが除去率の変化として関係し、後者は曝気槽流入有機物濃度に関係する。しかしながら pH や有機金属錯体を形成する可能性のある安定有機物の量は曝気滞留時間や水温によって変化するので個別の効果としてどちらか一方を扱うことは出来ない。ここでは以下処理水質と処理水中の溶存金属濃度の関係を中心に考察する。溶存金属濃度は蒸留水でよく洗滌した Na 5 C 濾紙で濾過したものである。Zn、Cu いずれも濃度が低いので濾液を蒸発乾固した後、王水で有機物を分解するとともに金属を再溶解させ 10 倍濃縮のものを原子吸光法で測定した。用いた濾紙は $\phi 18\text{cm}$ で一回の濾液量を約 500 ml に統一して行なった。以下全て同様である。曝気滞留時間が 4 hr と 8 hr の 24 時間通日試験の結果を図-4 に示した。図より微妙な pH の変動が処理水の Cu、Zn 濃度に影きようしていることがわかる。pH の変動は硝化反応によるところが大きく酸化態 N として 5 ~ 25 (mg/l) の範囲で変動があった。又、Cu は Zn はど pH 依存性が大きくないと言える。汚泥中金属濃度は表-1 に示したが いずれも Q_1 系の濃度が高く Q_2 系が低い。これは Cu、Zn の除去率に差があることの効果と汚泥増殖率の違いの結果であるが、プラント運転の定常性があまり良くなかったので詳しい考察は割愛する。Zn と Cu における pH 依存性の違いについてであるが、平均的にみて汚泥中の Zn、Cu 濃度にはそれ程差は無いので固液分配係数（一定）という考えでは説明できない。一方 Cu、Zn の金属水酸化物の純水に対する溶解度積はそれぞれ Cu、 6×10^{-20} Zn、 1.2×10^{-17} で Cu にくらべて Zn の溶解度が相当高い。Zn、Cu それぞれのデータをまとめてプロットした図-5 に Zn、Cu の溶解度曲線を示した（Zn の溶解度曲線は計算の値としてある）。図より明らかなように Zn の溶解度は実験によって得られた pH - 処理水中 Zn 濃度よりも 2 ~ 3 オーダ高い。Cu の場合は pH が約 8 において計算曲線と一致しているだけである。Cu、Zn の水酸化物の溶解度から活性汚泥処理水中の Cu、Zn 濃度の隔たりの大きさをみれば Zn より Cu の方が吸着しづらい、つまり Cu の方がより安定に処理水中に存在しうると言えよう。

2 家庭生下水を用いた回分実験

前項で馴養された活性汚泥を用いて回分実験を行なった結果を図-6 に示す。実験の初期条件は MLSS = 1435, 全 COD_{cr} 290 (mg/l), Zn 濃度は生下水 (10

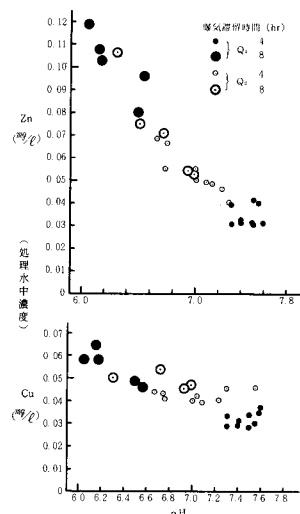


図-4 連続流プラント処理水における pH-Zn, Cu

表-1 パイロットプラント実験における汚泥中金属濃度 (mg/kg)

	4 hr		4 hr		8 hr	
	Q_1	Q_2	Q_1	Q_2	Q_1	Q_2
Cu	1060	410	1060	844	1548	950
Zn	955	777	833	755	1288	1132
Mn	615	429	384	337	280	319
Fe	7010	5630	4550	4510	6160	5970

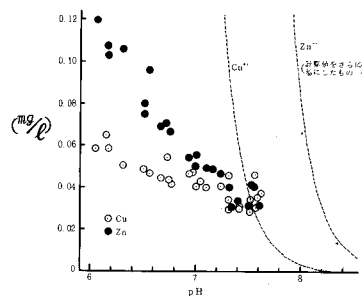


図-5 Cu, Zn 水酸化物の溶解度曲線と連続流プラント処理水中 Cu, Zn 濃度

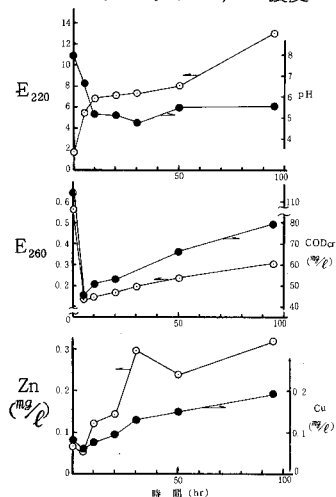


図-6 回分実験における Zn, Cu の挙動

時30分採取)に含まれているものによって0.12mg/L Cuは硫酸銅を用い0.2mg/Lとなるように添加した。Cu, Zn いずれも2～3時間後に極小濃度となり以後徐々に増加している。これは図に示してあるように当初より硝化反応が進行してpHが低下した為と考えられる。曝気開始後2時間目からのpH(濾液, 以下同じ)と金属濃度の関係を図-7に示した。図の結果と先の連続流実験の結果をくらべると回分結果の方がpH 7.8付近での濃度がやや高いこと、pH低下に伴う濃度の増加が回分実験結果ではpHが5.5以下に表われていることに違いがある。これらの原因は不明であるが汚泥の生理的状態や表面状態の違いが考えられる。又この時用いた汚泥の重金属濃度はCu = 1150, Zn = 910 (mg/kg)で大差が無かったので中性付近での固液分配係数を求めると、

$$\frac{Zn_{液}}{Zn_{固}}; \frac{0.050}{960} = 5.2 \times 10^{-5} \quad \frac{Cu_{液}}{Cu_{固}}; \frac{0.055}{1150} = 4.8 \times 10^{-5}$$

となりほぼ同じ値となった。この値の逆数が濃縮係数と考えることができる。

次に硝化菌が存在しない都市下水活性汚泥を用い前述と同様の回分実験を行なった。実験の初期条件はMLSS 1800, 全COD_{Cr} 200 (mg/L), Zn 0.10, Cu 0.10 mg/Lで行なった。実験結果を図-8に示す。Znの場合は5時間以後全く変化は無いがCuの場合は前例とは異なりpHの低下が無いにもかかわらず徐々に増加している。これは空曝気によるMLSSの低下に伴う安定有機物の増加と関係があると思われ図-8(イ)に示すように紫外吸光度E₂₆₀の5時間以後の増加により安定有機物濃度が増加していると言える(図-17参照)。このように銅の場合安定有機物との錯体が予想されたので曝気経過時間5, 20, 48時間後の処理水(濾液)に対し陽イオン交換樹脂Dow x-8 H⁺型を加え1時間振とう後の処理水中Zn, Cu濃度を測定した。これは遊離陽イオン(例えばZn²⁺, Zn OH⁺など)は樹脂に吸着されてしまうが有機物と安定な錯体を形成している金属は吸着しないであろうという仮定に基づくものである。イオン交換樹脂処理後の値も同じ図-8(ロ)中に示した。これよりZnはほぼ完全に吸着除去されたのに対しCuは残存しておりその量も時間とともに増加している。以上のことより溶溶性銅の一部は活性汚泥処理水に残存するような安定有機物と有機金属錯体を形成していると考えられる。文献¹⁾にもみられるようにゲルクロマトグラフィーの活用などにより更に検討する予定である。

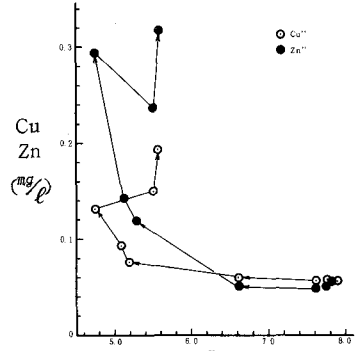


図-7 回分自己酸化過程におけるpH-Zn²⁺, Cu²⁺

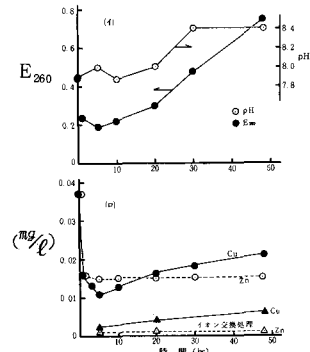


図-8 回分自己酸化過程でのCu, Znの挙動

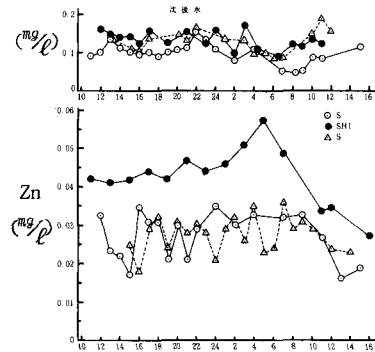


図-9 下水処理場における亜鉛の通日変化の比較

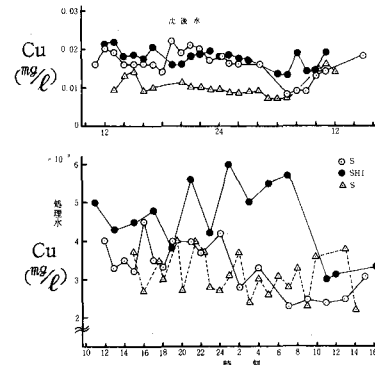


図-10 下水処理場における銅の通日変化の比較

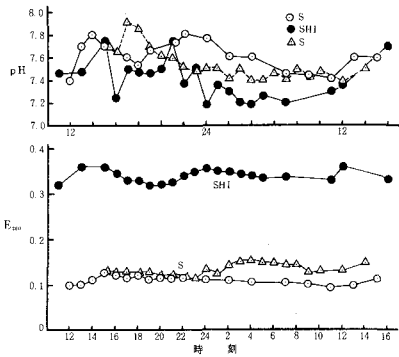


図-11 下水処理場における
通日変動pH, E₂₆₀

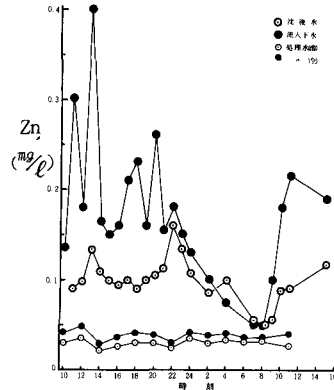


図-12 S処理場における亜鉛の
通日変化

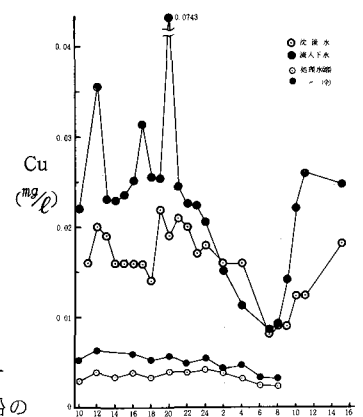


図-13 S処理場における銅の
通日変化

3 汚泥処理法の異なる2つの都市下水処理場における通日調査

札幌市中心部に隣接して存在する都市下水処理場において通日調査を行ない曝気槽流入水と処理水の関係を中心に検討した。新川下水処理場(SHI)は汚泥処理として熱処理法を採用しており又創成川下水処理場(S)は塩化第2鉄と消石灰による真空脱水法である。調査結果を図-9, 10に示した。初沈流出水濃度に大きな差はないので両処理場における処理水中Zn, Cu濃度の差は明らかである。その理由は図-11に示したようにSHI処理場のpHが硝化作用によりやや低いこと及びE₂₆₀がS処理場に比べて非常に高いことから予想される有機金属錯体(特にCuについて)の存在によるものと考えられる。SHI処理場の処理水のE₂₆₀が高いのは汚泥の熱処理脱離液によるものであることは明らかであり、また図-17に示すようにE₂₆₀とCOD_{Cr}の相関性からみ限り、SHI処理水とS処理水中のE₂₆₀発現性安定有機物に基本的な差は無いものと考えられる。

一方処理水中の金属の存在形態は大きく分けると溶解性濃度(Na 5 C濾液)と処理水中に含まれるSS由来濃度を加えた濃度(全濃度)の2つが考えられる。各々の下水処理場から放流される形態別金属濃度の割合は放流水域での挙動にとって重要と言える。図-12, 13はS処理場における流入下水濃度(汚泥処理からのバックロードも含む)から処理水に致るZn, Cu濃度の変化を示したものである。処理水の金属全濃度は処理水中のSSに含まれる金属濃度が、活性汚泥のそれに等しいと仮定して処理水のSS濃度より算出したものである。この時の処理水は5

表-2 S処理場におけるZn, Cuの収支

	流入下水	初沈後水	処理水(全)	処理水(溶)
Zn	負荷量 kg	17.35	10.05	3.95
	流入に対する除去率%	—	42	77
Cu	負荷量 kg	2.57	1.65	0.50
	流入に対する除去率%	—	36	81

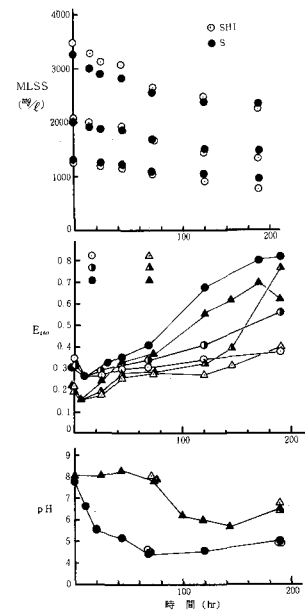


図-14 自己酸化過程における
MLSS, E₂₆₀, pHの変化

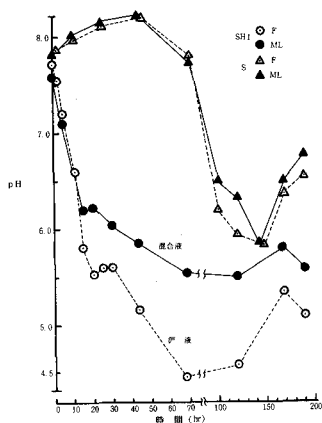


図-15 混合液pHと濾液pHの経時変化

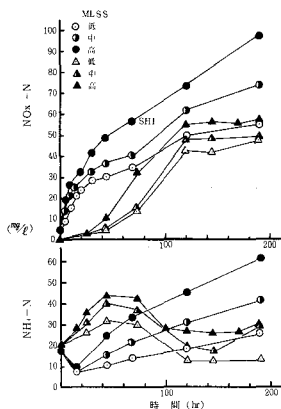


図-16 自己酸化過程でのアンモニア酸化態Nの変化

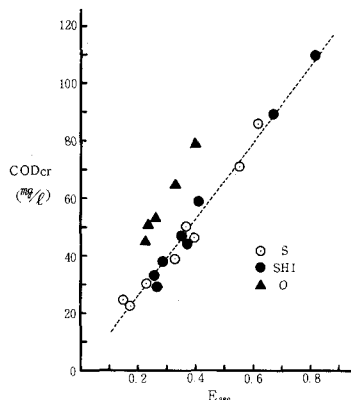


図-17 空曝気処理水のE₂₆₀-COD_{cr}

～20平均13 (mg/ℓ)であった。Znの場合処理水全濃度に対する溶溶性の割合は約75%であるのに対しCuの場合は約86%と非常に高い。これは活性汚泥中のCu濃度が140 (mg/kg)でZnよりかなり低いためである。参考のためS処理場におけるZn, Cuの各プロセスでの負荷量の変化を表-1に示した。除去率の値をみればZn, Cu いずれも高い値を示しているが、環境影きょうの点からは処理水中の濃度レベルを問題にすべきで、例えばZn濃度は自然河川水や海水の10～20倍の濃度となっている。

4 活性汚泥の自己酸化過程での重金属の挙動

前項で述べたSHI及びS下水処理場の活性汚泥を用い、空曝気過程における処理水の溶溶性金属濃度について検討する。初期MLSSはそれぞれ3段階で行なった。MLSS, E₂₆₀及びpHの変化を図-14に示した。図-14に示したpHは濾液についてのもので、混合液との違いをSHI汚泥のMLSSの高いものについて図-15に示した。pH 6.6付近から大きな差が現われておりこれについては後述する。アンモニア及び硝酸イオン濃度の変化を図-16に、E₂₆₀とCOD_{cr}の相関を図-17に示した。SHI処理場汚泥の場合は空曝気開始後ただちに硝化反応の進行によりpHが低下しているのに対し、S処理場汚泥の場合は全くpHの低下はみられなかった。そこで73 hr後にSHI汚泥を若干量植種した結果急激なpHの低下が生じている。全空曝気過程でのpHと処理水金属濃度の関係を図-18, 19に示した。Znにおいては2節での回分

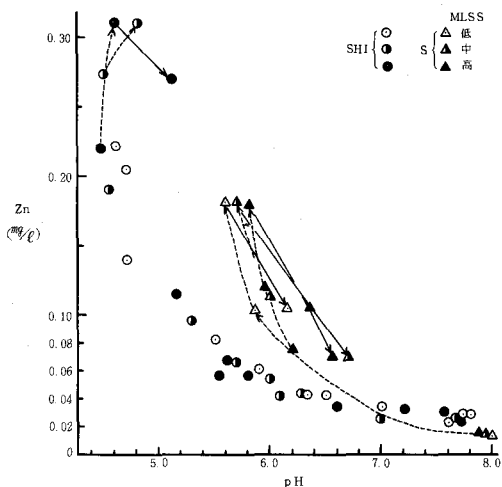


図-18 自己酸化過程におけるpH-Cu⁺⁺

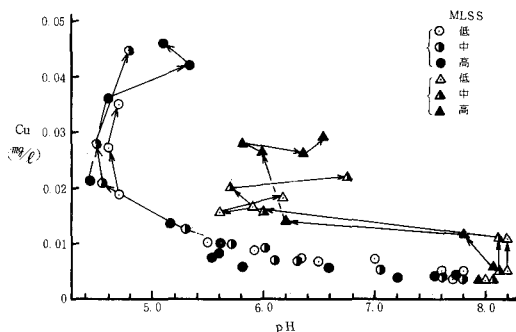


図-19 自己酸化過程におけるpH-Zn⁺⁺

		1	2	3
添加 濃度	NH ₄ ⁺ -N	5.6	11.3	28.0
	NO ₃ ⁻ -N	19.4	39.0	97.0
Zn × 10 ⁻⁴	0 hr	1.24	1.24	1.24
	1 hr	1.16	1.47	1.38
	3 hr	1.10	1.14	1.60
	5 hr	1.21	1.27	1.16
	0 hr	3.0	3.0	3.0
Cu × 10 ⁻⁴	1 hr	2.8	3.0	2.9
	3 hr	4.1	3.4	3.8
	5 hr	3.3	3.5	3.6
	0 hr	7.78 ~ 7.90		
pH	1	7.82	7.89	7.80
	~ 5hr	~ 8.00	~ 7.95	~ 7.92

表-3 Zn, Cuの溶出に対するアンモニア、硝酸イオン濃度の影響

実験結果によく似ているが銅においては濃度レベルが非常に低く 2 節の場合と同様に pH 7 付近での固液分配係数は $0.005/160 = 3.1 \times 10^{-5}$ でオーダー的には充分等しいと言える。次に Zn と Cu の違いについてであるが、Zn の場合空曝気後期における pH の再上昇に伴ない濃度が下がる傾向があるのに対し Cu の場合それがみられない。空曝気後期の pH-金属濃度の関係を検討するため SHI 汚泥において 68 時間後に混合液の pH 調整を行ない溶在性 Zn, Cu の挙動を検討した。すなわち硝化反応により pH が低下したものに對し 2N-NaOH を滴下し pH を 3 段階に上昇させ、約 1 時間曝気接触反応後分離した処理水の金属濃度を測定した。その変化過程を図-20 に示した。Zn の場合 pH を上げることにより濃度が大きく変化し空曝気当初の同 pH レベルに近い値まで低下している。それに対し Cu の方は pH 上昇により大きな濃度低下はみられず、空曝気当初にくらべて 3 ~ 4 倍高いレベルとなっている。又同図より高 MLSS すなわち安定有機物濃度が高いもの程 Cu 濃度レベルの増加が大きいと言えこれらの事実は前節までの実験結果を裏づけるものである。又これらの空曝気過程では図-15 に示したようにアンモニアや硝酸イオン濃度が著しく高くなっている。それらの影きょうの有無を調べる為に試薬硝酸アンモニウムを添加して検討した結果を実験条件とともに表-3 に示した。表より NO₃⁻-N や NH₄⁺-N 濃度は直接には全く影きょうしていないことが明らかである。

5 活性汚泥による重金属の吸着等温線

前節までの実験結果より活性汚泥への重金属の取り込み（吸着・付着）が pH や安定有機物濃度と密接に関係していることが解ったが、更に活性汚泥における重金属の吸着等温線を利用することなどにより

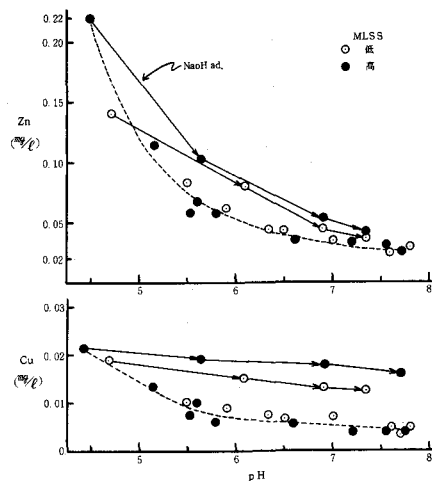


図-20 pH 調整における Cu, Zn の変化

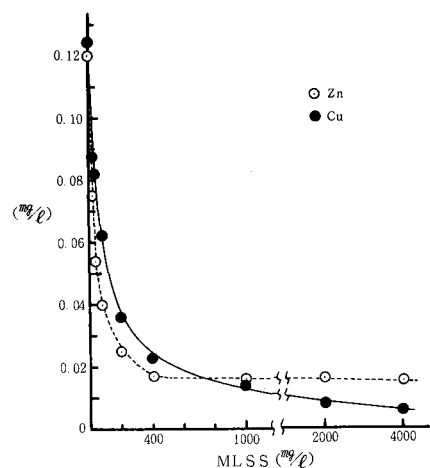


図-21 Cu, Zn の等温吸着実験

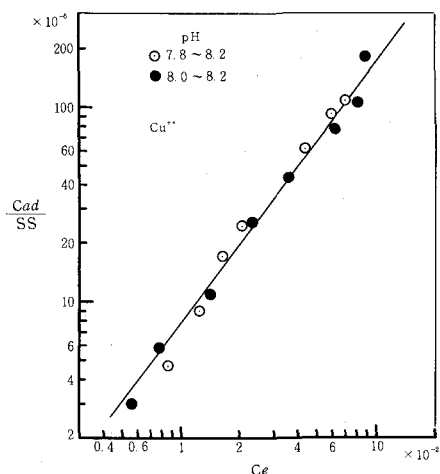


図-22 活性汚泥-銅のフロインドリッヒ型プロット

吸着反応の特性について考察を行なう。S 処理場の活性汚泥と処理水を用い段階的に MLSS を変え、初期銅イオン濃度を 0.2 ㎍とした。吸着反応は断続的に曝気しながら 3 時間振り混ぜた後 MLSS を遠心分離後 No. 5 C 濾紙で濾過し、濾液中の Cu^{++} を測定した。又濾過処理水で Cu^{++} を 0.2 ㎍としたものを 3 時間後濾過したものをブランク（吸着初期濃度）とした。したがってこの反応は溶存性の銅イオンだけの吸着反応と考えられる。pH はいずれも 7.8 ~ 8.2 で実験の前後ではほとんど変化はなかった。同様な 2 回の実験結果を図-21 に示す。次にフロインドリッヒ吸着式を適用してみる。この吸着式は、

$$\frac{\text{Cad}}{\text{SS}} = k \text{Ce}^{1/n} \dots\dots\dots (1)$$

で表される。ここで Cad = 吸着量 (mg/ℓ), SS = 活性汚泥量 (mg/ℓ), Ce = 平衡時の溶液濃度 (mg/ℓ), k, n はともに定数である。(1) 式の両辺の常用対数をとると、

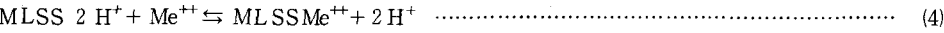
$$\log \frac{\text{Cad}}{\text{SS}} = \log k + \frac{1}{n} \log \text{Ce} \dots\dots\dots (2)$$

両対数紙上でたて軸に Cad/SS をとり、横軸に Ce をとって図-21 のデータをプロットすると図-22 となり、フロインドリッヒ吸着式が良く適合する。又ラングミュア式でもプロットしてみたが全く適合性はみられなかった。このことは重金属吸着において活性汚泥はその吸着座が一定（ラングミュア型）であるというのではなく金属イオンが例えば金属水酸化物

($\text{Me}^{++} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2$) という質変化を伴ないながら多層に吸着が可能な特性を持つと言えよう。次に pH と吸着の関係を検討するために図-4 で得られた結果より、 Zn^{++ad} = 曝気槽流入 Zn 濃度 - 処理水 Zn 濃度とし、片対数紙に横軸に pH、たて軸に $\text{Zn}^{++ad}/\text{Zn}^{++e}$ をプロットすると図-23 が得られる。又図-22 のプロットと内容に差は無いが図-21 の結果を両対数紙に横軸に MLSS、たて軸に $[\text{Cad}]/[\text{Ce}]$ としプロットし直すと図-24 となる。この 2 つの結果より吸着反応は以下のように表されよう。

$$k = \frac{[\text{Zn}^{++ad}][\text{H}^+]^n}{[\text{Zn}^{++e}](\text{MLSS})^m} \dots\dots\dots (3)$$

ここで m は図-24 の傾き、n は図-23 の傾きでそれぞれ $m = 0.86$, $\text{pH} > 6.6$ で $n = 0.75$, $\text{pH} < 6.6$ で $n = 1$ である。考えられる平衡式を表現すると、



(4) 式で考えると一応水素イオン濃度が増加すると平衡反応が左へ進んで金属が溶け出すことになる。ところが(3)式で pH が 6.6 付近以下においては $n = 1$ であるから $[\text{H}^+]$ に対し 1 次であるが pH 6.6 以上においては $n < 1$ であるから吸着平衡式が成り立つとすれば $[\text{H}^+]$ が上昇しても、すなわち pH が低下しても相対的には $[\text{Zn}^{++ad}]/[\text{Zn}^{++e}]$ が増加するということになり pH 依存性は非常に少ないと言える。pH 6.6 付近以下での pH 依存性は(4)式の吸着交換反応の存在を予想させるし、汚泥の種類は異なるが図-15 に示した混合液の pH と濾過処理水の pH の差が pH 6.6 以下に大きく現れていることは妥当である。つまり交換性水素イオンは活性汚泥の存在下では(4)式左辺のように吸着水素イオンとなり混合液の pH を上げることとなるからである。

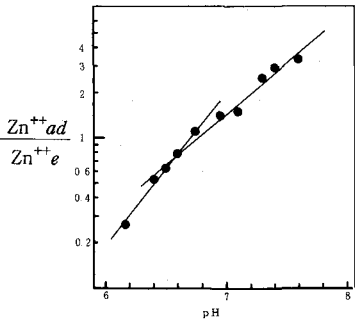


図-23 連続流プラント実験における pH - $\text{Zn}^{++ad}/\text{Zn}^{++e}$

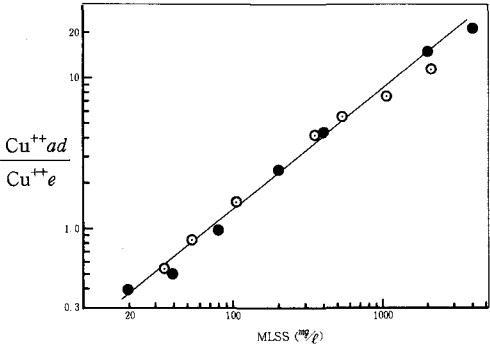


図-24 MLSS と $\text{Cu}^{++ad}/\text{Cu}^{++e}$ の両対数プロット

お わ り に

鉄とマンガンに関してもデータが得られているが割愛した。今後は他の重金属類についても同様の検討をするとともに活性汚泥の質の違いと取り込み（吸着）の関係や実際下水処理場での種々の変動下での微量金属の挙動について考究する予定である。また下水処理水は長い将来にわたって放流先の環境質を支配するものであり、例えば底泥質の形成に重要な意義を有している。したがって無機粒子や有機性無機粒子と、微量金属を含んだ下水処理水の Interaction が大きな問題として残っている。……われらは美しき廃墟を残しうるであろうか。……………

参 考 文 献

- (1) Bender, M. E., et al., " On the Significance of Metal Complexing Agents in Secondary Sewage Effluents." Environ. Sci. & Technol., 4, 520 (1970)