

(14) 下水消化脱水汚泥に含まれる重金属の 溶出に関する研究

STUDIES ON ELUTION OF HEAVY METALS FROM DIGESTED SEWAGE SLUDGE

森永晃司* 海田輝之* 大村達夫* 相沢治郎*

Kouji MORINAGA*, Teruyuki UMITA*, Tatsuo OMURA*, Jiro AIZAWA*

ABSTRACT; Removals of heavy metals from digested sewage sludge such as Cu, Cd, Ni, Zn, Mn, Pb and Cr were investigated by the batch experiments in addition of Thiobacillus ferrooxidans and ferric sulfate.

The addition of T. ferrooxidans to the sludge brought favourable effects for the elution of heavy metals from the sludge, especially for Cu and Cd. The elution of heavy metals was also stimulated by the addition of ferric sulfate which would be indirectly converted into the substrate for the bacterial growth in the elution process of heavy metals.

The major form of heavy metals lost in the sludge after the experiment was the form extracted from the sludge by 1M HNO₃. This form of heavy metals was easily removed from sludge by T. ferrooxidans. The major form of Zn and Mn in the sludge before the experiment was the form extracted by 0.1M Na₄P₂O₇, which was also eluted by the addition of ferric sulfate.

KEYWORDS; Digested sewage sludge, Elution of heavy metals, Thiobacillus ferrooxidans, Ferrous and ferric sulfates, Fraction of heavy metals

1. はじめに

現在、下水の処理にともなって生じる汚泥が各処理場において日々産出されている。その量は、年々増加しており、今後も下水道の普及と、より高度な下水処理の発展に伴いますます増加すると考えられる。これらの汚泥の約60%は陸上・海面埋立処分にされており、緑農地還元・建設資材等への有効利用が24%となっているが、埋立処分地の確保は次第に困難になっており、資源の有効利用の点から考えるとリサイクルされるのが最も良いと考えらる¹⁾。なかでも緑農地還元は、環境保全を考慮した地力保持の観点において、本来あるべき物質循環サイクルに沿ったものである。しかしながら、工場廃水などの流入とは関係なく下水汚泥中には各種の重金属が含まれており、これらの汚泥を直接土壌に還元するには生産植物等に蓄積するおそれがあり危険である^{2), 3), 4)}。

そこで、これらの重金属を、汚泥を酸処理したり、硫酸化細菌(Thiobacillus thiooxidans)や鉄酸化細菌(Thiobacillus ferrooxidans)などの微生物の働きを有効利用したりするなどして、汚泥から除去する研究が行われている^{5), 6), 7), 8)}。本研究では下水消化脱水汚泥に鉄酸化細菌を植種したときと、硫酸第二鉄を添加したときの重金属類の溶出特性を解明し、その溶出機構に関して検討を行った。

* 岩手大学工学部建設環境工学科 Department of Civil and Environmental Engineering, Iwate Univ.

2. 実験材料

2. 1 下水消化脱水汚泥

実験に用いた下水消化脱水汚泥は、北上川上流流域下水道都南処理区の終末処理場から排出される脱水ケーキを利用した。都南処理区の終末処理場では下水は標準活性汚泥法により処理され、生汚泥と余剰汚泥は嫌気性消化された後、高分子凝集剤が添加され脱水されている。さらに現在では脱水汚泥のほとんどが焼却処分され

ている。処理区域内には余り大きな工業団地などはなく、重金属を大量に含むような工場廃水の混入は少ない。また、重金属を除く主な成分と性質をTable 1に示す⁹⁾。

Table 1 Components in digested sewage sludge

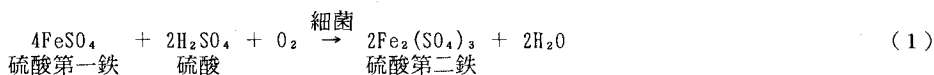
	Average	Standard deviation
Water content (%)	82.1	1.04
Ignition loss (%)	67.3	7.01
pH	7.3	0.17
Total-N (%)	6.31	0.56
NH ₄ -N (mg/kg)	2460	765.5
Total-P (%)	2.00	0.15
Total-K (mg/kg)	1790	297.3
Total-Fe (%)	1.67	0.43

2. 2 鉄酸化細菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)

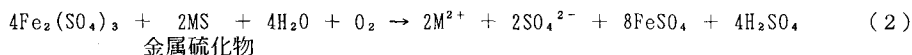
本研究で用いた鉄酸化細菌は、岩手県旧松尾鉱山跡新中和処理施設より採取したものである。菌を維持するために9 K培地で通気培養を行い、Fe²⁺がほとんど0になった時点で新しい9 K培地に植種するという操作を繰り返した。それぞれの回分実験には、この培養における対数増殖期後半部と考えられる鉄酸化細菌を植種した。鉄酸化細菌はFe²⁺をFe³⁺に酸化して得たエネルギーを利用し、二酸化炭素を炭素源として増殖する化学合成独立栄養細菌であり、グラム陰性の桿菌である。至適温度は30℃、至適pHは2.5~3.8で強酸性含鉄排水の処理や、バクテリアリーチングに利用されている。鉄酸化細菌によるバクテリアリーチングの作用としては重金属が硫化物として存在する場合には次に示す間接作用機構と直接作用機構のふたつの機構が考えられている^{10), 11)}。

①間接作用

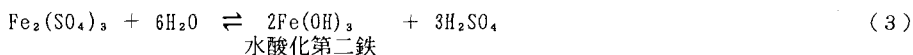
- ・鉄酸化細菌による硫酸第一鉄の酸化



- ・硫酸第二鉄が金属硫化物に作用する反応



- ・硫酸第二鉄の加水分解



間接作用は鉄酸化細菌によって硫酸第一鉄が酸化され、生成した硫酸第二鉄の化学反応によって金属が溶出しており、鉄酸化細菌は硫酸第二鉄の生成速度を高めるための触媒的な存在として作用している。

②直接作用



直接作用は、鉄酸化細菌が直接的に硫化鉱物の金属成分に作用し、鉄酸化細菌による生化学的な反応によって金属の溶出が行われる作用である。

3. 実験方法

3. 1 鉄酸化細菌の添加の効果

はじめに、下水消化脱水汚泥を硝酸1:塩酸3の王水を用いて熱板上で分解処理し、

Table 2 Metal content of sludge (mg/kg)

Metal	Cu	Cd	Ni	Zn	Mn	Pb	Cr
sludge A	350	3.5	48	1576	425	40	35
sludge B	338	2.6	26	1150	526	77	21

汚泥中のCu、Cd、Ni、Zn、Mn、Pb、Crの含有量を原子吸光光度計を用いて測定した¹²⁾。その結果は、Table 2のsludge Aとして示されている。次にTable 3に示す実験条件で、初期pHをN/10 H₂SO₄で5.0に調整し、25℃、120rpmで振とう培養を行った。Run1,2には基質として硫酸第一鉄(FeSO₄)溶液を加え、Run3には何も加えなかった。また、準備された鉄酸化細菌培養液はRun1にのみ30ml植種し、この培養液は1mlあたり1.1×10⁸cell含んでいた。Run2,3には鉄酸化細菌の植種は行わなかった。

汚泥と基質は平底の振とうフラスコを用いて、往復式振とう培養器上で培養を行った。基質として加えたFeSO₄溶液1.47%は、Fe²⁺の濃度として3g/lに相当するが、汚泥中の水分によって薄められたり、溶液を調整する際にFe²⁺が若干酸化されるなどして実験開始時にはFe²⁺の濃度として約2g/lになった。測定項目はpHおよび、7000rpm、10分間遠心分離後の上澄み液中のFe²⁺濃度、上澄み液を王水を用いて分解処理した¹²⁾試料水の各重金属濃度であり、測定は経日的に行った。重金属濃度の測定には原子吸光光度計(SHIMADZU, AA-680)を使用し、またFe²⁺濃度は過マンガン酸カリウム滴定法¹³⁾を用いた。

Table 3 Experimental conditions

	Sludge dry weight	Dose of substrate	Inoculated volume of <i>T. ferrooxidans</i>
Run 1	12.5g	FeSO ₄ ·7H ₂ O (1.47%) 400ml	30ml (1.1×10 ⁸ cell/ml)
Run 2		FeSO ₄ ·7H ₂ O (1.47%) 400ml	0ml
Run 3		Distilled water 400ml	0ml

3. 2 pHを一定にしたときの鉄酸化細菌および硫酸第二鉄添加の効果

pHを3.0に一定にし、Run4には基質としてFeSO₄溶液を、Run5には硫酸第二鉄(Fe₂(SO₄)₃)溶液を加え、Run6はpHのみ調整し、それぞれの実験を行った(Table 4)。3. 1の実験ではFeSO₄を添加して実験を行ったが、間接作用からも明らかなようにFe₂(SO₄)₃も重金属の溶出に大きな貢献をするものと考えられる。そこで、FeSO₄ではなくFe₂(SO₄)₃を基質として実験を開始することによる重金属の溶出効果について検討を行った。

Run4と5には鉄酸化細菌を10ml(2.98×10⁸cell/ml)植種し、Run6には植種しなかった。基質として用いたFe₂(SO₄)₃溶液1.07%はFe³⁺に対して3g/lの濃度である。使用した汚泥は前の実験で使用したものと採取した日が異なるのであらためて重金属の含有量を測定し、その結果をTable 2のsludge Bとして示した。すべてのRunでpHをN/10 H₂SO₄あるいはN/10 NaOHで調整して3.0に保ち、25℃、120rpmで振とう培養を行った。測定項目およびそれらの測定方法は3. 1と同じである。

Table 4 Experimental conditions

	Sludge dry weight	Dose of substrate	Inoculated volume of <i>T. ferrooxidans</i>
Run 4	18.6g	FeSO ₄ ·7H ₂ O (1.47%) 600ml	10ml (2.98×10 ⁸ cell/ml)
Run 5		Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·nH ₂ O(1.07%) 600ml	10ml (2.98×10 ⁸ cell/ml)
Run 6		Distilled water 600ml	0ml

3. 3 溶出実験前後における重金属の形態変化

3. 2の実験条件において実験前後の汚泥中の重金属をR. Stoverの連続抽出法¹⁴⁾を用いて各形態毎に分画し、各重金属の溶出機構を検討した。

重金属の分画抽出操作について以下に説明する。まず、Table 5に示す抽出試薬を1～5の順にそれぞれの比率で汚泥と混合し、各手順毎に16時間振とうを行った後、遠心分離で上澄み液を採取した。また、洗浄のため、残った汚泥に蒸留水を加えさらに1時間

Table 5 Extraction method

Order	Extraction reagent	Solution-Solid ratio
1	1M KNO ₃	50 : 1
2	0.5M KF	80 : 1
3	0.1M Na ₄ P ₂ O ₇	80 : 1
4	0.1M EDTA	80 : 1
5	1M HNO ₃	50 : 1
6	Aqua regia	—

振とうした後、遠心分離で上澄み液を採取した。これらを合わせて王水により分解処理し、原子吸光度計を用いて各重金属濃度を測定した。この抽出操作で最終に残った汚泥中の重金属については王水で分解後測定した。各手順毎に分画抽出される金属の形態は以下になると考えられる¹⁴⁾。

- ①KNO₃による抽出 : イオン交換等で溶出しやすい金属
- ②KFによる抽出 : 有機物や無機鉱物の表面に吸着した金属
- ③Na₄P₂O₇による抽出 : KFより抽出力が強く有機物とキレート状や錯体になっている金属
- ④EDTAによる抽出 : ③の処理で有機物と結合している金属は除去されているので、主に炭酸塩の金属
- ⑤HNO₃による抽出 : ①～④までの処理で溶出しやすい金属は抽出されているので、主に硫化物態の金属
- ⑥王水による抽出 : ①～⑤までの操作で抽出されずに残った金属

以上のような連続抽出操作を溶出実験をする前の汚泥と溶出実験後の汚泥について行い、それぞれの重金属の形態について比較した。ただし溶出実験後の汚泥については、遠心分離後上澄み液を取り除いた汚泥に関して行った。

4. 実験結果及び考察

4. 1 鉄酸化細菌の添加の効果

Fig. 1に各RunにおけるFe²⁺濃度の経日変化を、Fig. 2にpHの経日変化を示す。

実験開始から1日後までの初期におけるFe²⁺濃度の減少の割合はかなり大きく、かつ鉄酸化細菌を植種したRun1と植種しなかったRun2ではあまり差はみられなかった。これはpHが比較的高いため実験開始直後の空気酸化によるものと考えられる。1日目以降はRun1とRun2でのFe²⁺濃度の減少は明かな差が生じた。Run1とRun2の差は、Run2において緩やかな空気酸化によりFe²⁺濃度が減少したのに対し、Run1においては鉄酸化細菌による作用があり、1日目以降も初期の減少とほぼ同じ割合で酸化が進んだためであると考えられる。Run1では、4日後に

はほぼ溶液からFe²⁺が消失した。

Run1における2日目～4日にかけてのFe²⁺の酸化速度を求めると22.23 mg・Fe²⁺/l/hrとなり、Run2での空気酸化によるFe²⁺の酸

化速度は15.83mg・Fe²⁺/l/hrとなったことを考えると、Run1において鉄酸化細菌によるFe²⁺酸化の効果が明かとなった。しかしながら、Run1におけるこの値は著者らが鉄酸化細菌の最適条件の下で得た酸化速度の3.3×

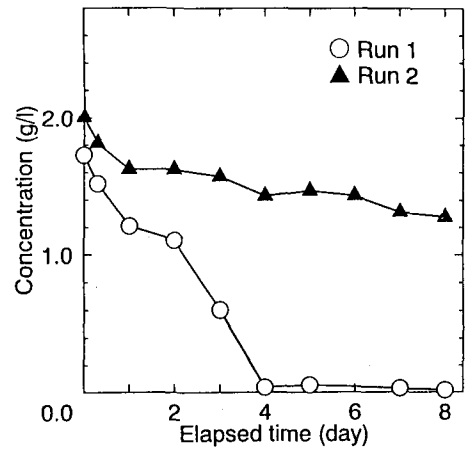


Fig. 1 Variation of Fe²⁺ concentration

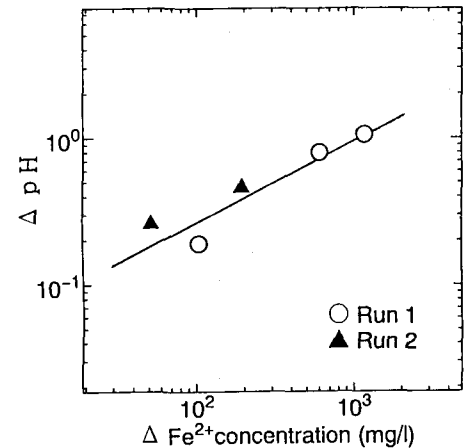


Fig. 3 Relationship between drop of pH value (ΔpH) and decrease of Fe²⁺ concentration (ΔFe²⁺)

$10^2 \text{mg} \cdot \text{Fe}^{2+} / 1/\text{hr}^{1.5}$ より小さくなった。このことは Run1では初期 pHが5.0と鉄酸化細菌の至適 pHよりかなり高いということと、汚泥が存在するため、鉄酸化細菌にとって必ずしも最適な条件となっていないことを示している。

pHは Fe^{2+} 濃度の低下にともなって低下し、Run1では2.8程度まで低下した後ほぼ一定となった。

Fig. 3であり、両者の関係は両対数上ではほぼ直線が得られた。この pHの低下は間接作用で示されるように酸化生成物である $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が金属硫化物に作用したか、あるいは $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の加水分解によって硫酸が生成したためではないかと考えられる。すなわち、Run2にみられたような Fe^{2+} の空気酸化により生成した $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が、(3)式に示した化学反応を生じさせているものと考えられる。

次に、Fig. 4～10に重金属の溶出量の経日変化を汚泥乾燥重量1kg当りに換算して示す。CuとCdでは、Run2とRun3において最大溶出量を示すまでの溶出速度はCuで 0.42mg/kg/hr 、 0.01mg/kg/hr 、Cdで $0.92 \times 10^{-2} \text{mg/kg/hr}$ 、 $0.11 \times 10^{-2} \text{mg/kg/hr}$ となった。一方、鉄酸化細菌を添加したRun1での溶出速度はCuで 1.99mg/kg/hr 、Cdで $2.09 \times 10^{-2} \text{mg/kg/hr}$ となり、鉄酸化細菌の添加の効果があらわれた。すなわち、Run1におけるCuとCdの溶出量の経日変化はほぼ4日目以降大きな変化はなく、鉄酸化細菌による間接作用の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の生成に伴う pHの低下 (Fig. 2) と同様の傾向を示し

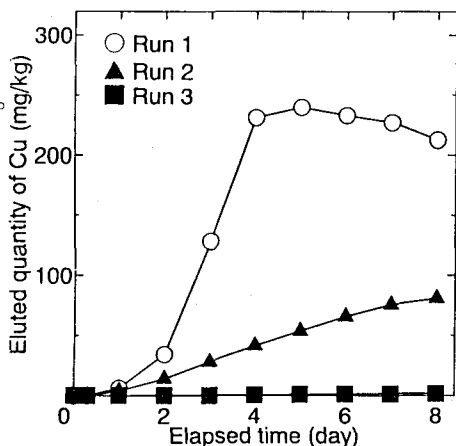


Fig. 4 Elution of Cu from sludge

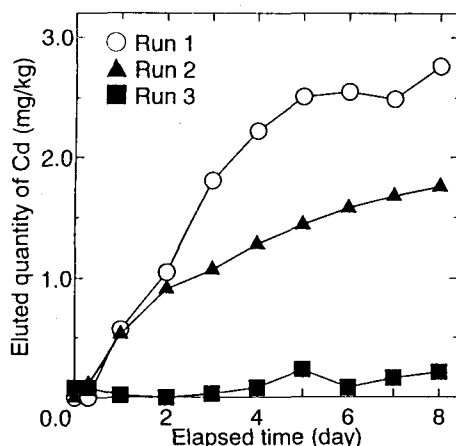


Fig. 5 Elution of Cd from sludge

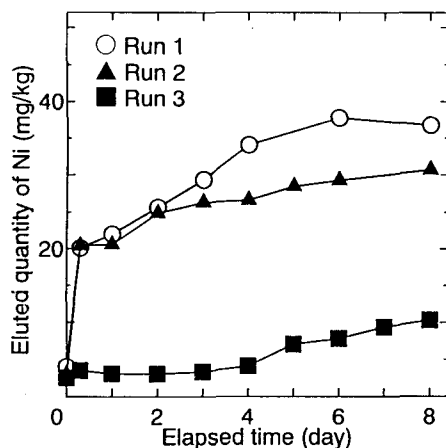


Fig. 6 Elution of Ni from sludge

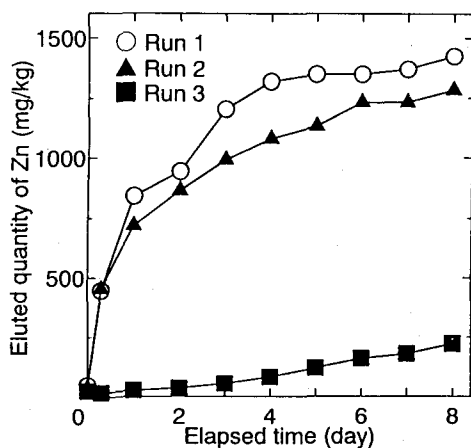


Fig. 7 Elution of Zn from sludge

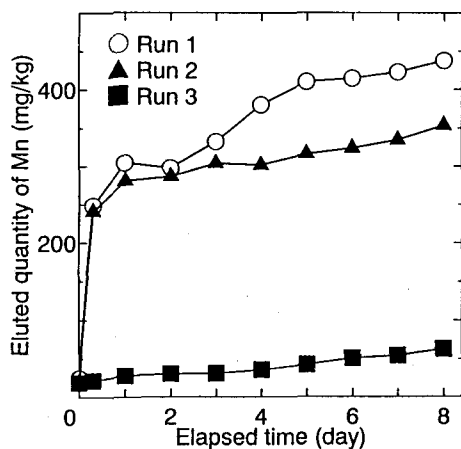


Fig. 8 Elution of Mn from sludge

ている。

Ni、Zn、Mnは、鉄酸化細菌を添加した影響は認められるものの、 Fe^{2+} のみを加えたRun2でもかなり溶出した。また、初期のpHを調整しただけのRun3でも、同様に求めた溶出速度がNiで0.04

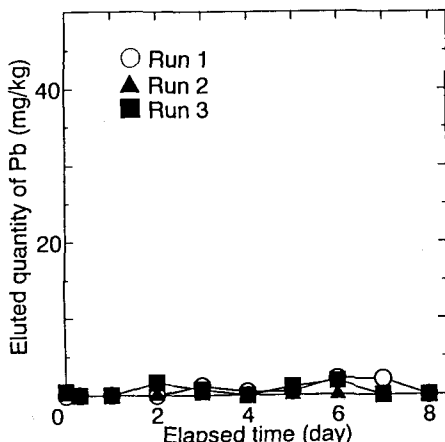


Fig. 9 Elution of Pb from sludge

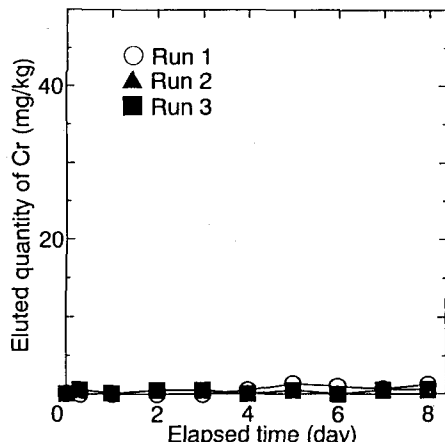


Fig. 10 Elution of Cr from sludge

mg/kg/hr、Znで1.13mg/kg/hrとなり緩やかに溶出する傾向が認められたが、Run1(Ni:1.32mg/kg/hr、Zn:6.61mg/kg/hr)やRun2(Ni:0.06mg/kg/hr、Zn:3.36mg/kg/hr)に比べ溶出速度は遅くなっている。PbとCrはほとんど溶出せず、この実験条件では、鉄酸化細菌の添加の効果は認められなかった。

Run1の最大溶出率は、MnとZnは80%以上、Ni、Cd、Cuは70%以上となった。Ni、Zn、Mnでは鉄酸化細菌を接種したRun1と接種しなかったRun2の溶出率の差は小さかったが、CuとCdではRun1とRun2の溶出率の差がCuで40%、Cdで20%となり大きかった。したがって、特にCuとCdでは鉄酸化細菌を添加することにより溶出率が高くなり、これらの金属の溶出には鉄酸化細菌の添加が有益であることが明らかになった。

4. 2 pHを一定にしたときの鉄酸化細菌および硫酸第二鉄添加の効果

4. 1において鉄酸化細菌の効果は確かめられたが、Fig. 2に示したようにpHの減少が大きく、pHが鉄酸化細菌の活性や重金属の溶出に影響を及ぼしていることが考えられる。そこでpHを一定に

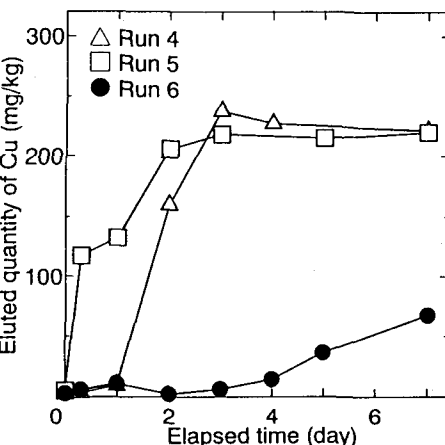


Fig. 11 Elution of Cu from sludge

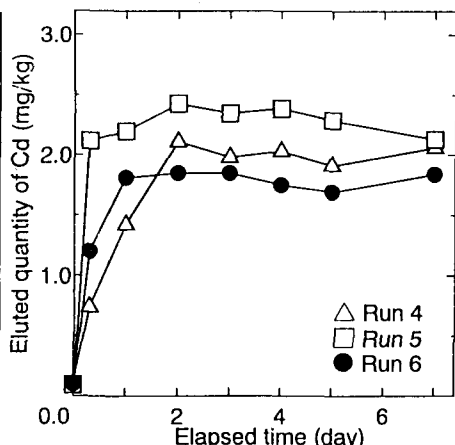


Fig. 12 Elution of Cd from sludge

制御し、pHの効果を除いた上で、鉄酸化細菌および $Fe_2(SO_4)_3$ 添加の効果調べた。

Fig. 11～15に汚泥からの各重金属の溶出量の経日変化を示す。Run4における Fe^{2+} 濃度の変化は、図には示さないがFig. 1に示したRun1の Fe^{2+} 濃度の減少と同様の傾向がみられ4日目ではほぼ0になった。また、PbとCrも4. 1の結果と同様にすべてのRunで溶出がみられなかった。

Run4のCuの溶出は他の重金属とは違い実験初期でlagを生じた、しかし1日目～3日目にかけて急激に溶出がおこり最終的な溶出量はRun5と同程度となった。この溶出量の変化は Fe^{2+} 濃度の減少とほぼ一致しており鉄酸化細菌の増殖による $Fe_2(SO_4)_3$ の生成に関係していると思われる。また、Run6でも他の重金属では初期の段

階で溶出が停止したのに対し、Cuでは実験を終了するまで緩やかな溶出がみられた。

Cdの溶出は、Run4で実験初期においてlagを生じず溶出が起ったが、Run5やRun6に比べ最大溶出量を示すまでの溶出速度は小さかった。

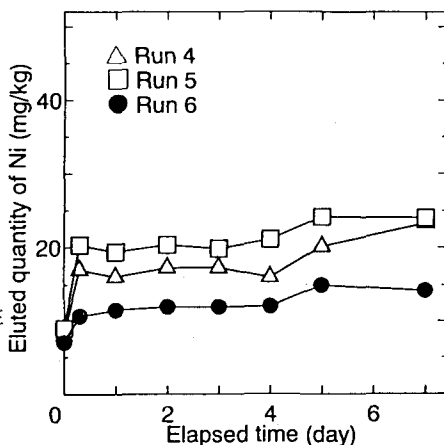


Fig. 13 Elution of Ni from sludge

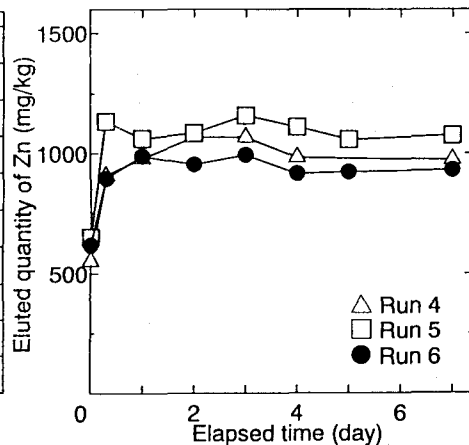


Fig. 14 Elution of Zn from sludge

NiやZn、MnのRun5の溶出量の変化は実験開始後8時間まで急激な溶出がみられ、その後は若干の溶出が観察された。次にFeSO₄をいれたRun4では初期の溶出量はRun5に比べ低い但最终的な溶出量はMnをのぞいてほぼRun5と同程度となった。

Run6の各重金属の最大溶出量から求めた溶出率をTable 2に示した汚泥(sludge B)の重金属含有量から求めると、Cu:20%、Cd:71%、Ni:54%、Zn:82%、Mn:57%、Pb:5%、Cr:6%となった。Cu、Pb、Crをのぞいて50%以上であり、pHを低下させるだけでCd、Ni、Zn、Mn等の重金属はかなり溶出することを示している。また、Run6はpHを3.0に低下させた実験であるので、化学的な酸可溶性による溶出と考えられるが、Cd、Ni、Zn、Mnはほぼ一日で溶出が停止するのに対し、Cuは徐々に溶出しており、Cuの最大溶出量は確認できなかった。

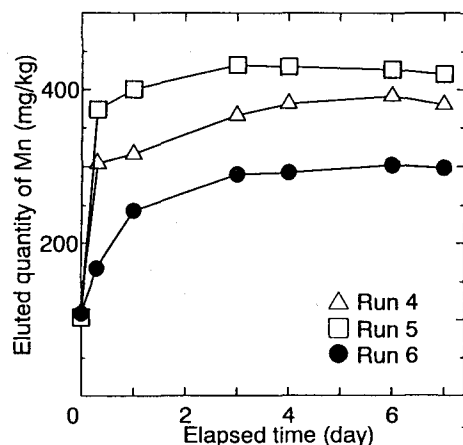


Fig. 15 Elution of Mn from sludge

Run4とRun5の溶出実験では、直接的な鉄酸化細菌のエネルギー源であるFeSO₄を添加したRun4が重金属の溶出により効果的であると考えていたが、実際には間接的な鉄酸化細菌のエネルギー源であるFe₂(SO₄)₃を添加したRun5で速やかな溶出がおこった。これは(2)式に示したFe₂(SO₄)₃の重金属を溶出する反応によってFe²⁺が生成し、このFe²⁺を鉄酸化細菌が酸化するという作用が、汚泥からの重金属の溶出にはかなり有効であることを示している。すなわちFe₂(SO₄)₃の添加は鉄酸化細菌を添加したときの汚泥からの重金属の溶出には、有効な手段であると考えられる。

4. 3 溶出実験前後における重金属の形態変化

Fig. 16~20に汚泥に含まれる各重金属の実験前と実験後の形態の割合を示す。

Fig. 16に示したCuは、1M HNO₃により抽出される硫化物態が30%、連続抽出操作では抽出できず汚泥に残留している形態が45%となり、この二つの形態が消化脱水汚泥中でのCuの主要な形態となった。これらの形態のCuは、溶出実験後の汚泥ではRun6に比べRun4、Run5が明らかに減少している。これはFig. 11のCuの溶出量の変化をみると、(2)式によるFe₂(SO₄)₃の化学的な反応と、(4)式の鉄酸化細菌による直接的な作用によりCuが溶出してきたためであると考えられる。それに加え、0.1M EDTAにより抽出される炭酸塩態、1M HNO₃により抽出される硫化物態、連続抽出操作では抽出できず汚泥に残留している形態のCuは、Run4の方がRun5に

比べ減少しているが、これはRun4では、エネルギー源である Fe^{2+} を添加したので鉄酸化細菌が活性化したためであると考えられる。また、 1M KNO_3 により抽出されるイオン交換態、 $0.1\text{M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ により抽出される有機物態のCuでは溶出実験後に増加したのが観察されたが、これはpHを調整するために酸を添加したり、鉄酸化細菌や、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を添加したため、これらの形態のCuが生成されたのではないかと考えられる。しかし、その機構は現時点において明らかにはなっていない。

Cdの場合実験前の汚泥においては、比較的溶出しやすいと考えられる 1M KNO_3 により抽出されるイオン交換態、 0.5M KF により抽出される吸着態の割合が少ないにもかかわらず、Fig. 12に示した溶出量の変化では溶出が速い段階におこっている。これは、pHを下げるだけでも $0.1\text{M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ により抽出される有機物態や 0.1M EDTA で抽出される炭酸塩態のCdが溶出してくるためと考えられる。しかしながら、Run4および5の溶出率とRun6の溶出率では明らかに差が生じている。これは Fe^{3+} や鉄酸化細菌が関与しているためであり、特にRun4では 1M HNO_3 により抽出される硫化物態がほとんど除去されており、この形態のCdに対して鉄酸化細菌の直接作用があったと思われる。

Fig. 13に示したNiの溶出量の変化ではCu、Cdに比べ0日でもかなり溶出していることが明かであるが、これは 1M KNO_3 により抽出されるイオン交換態や 0.5M KF で抽出される吸着態のNiが多いため、pHの低下によりこれらの形態のNiが溶出しているためであると考えられる。また、 $0.1\text{M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ により抽出される有機物態や 0.1M EDTA により抽出される炭酸塩態のNiでもかなり溶出しており、Fig. 13の溶出量の変化から考えるとこれらの形態のNiもかなり早い段階で溶出が起こってい

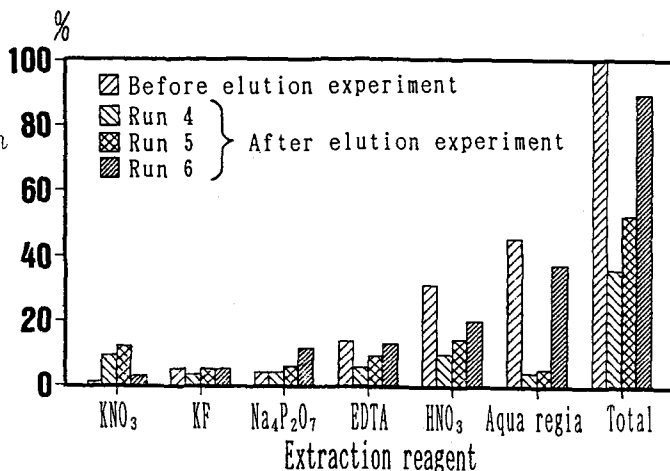


Fig. 16 Content percent of each Cu form to total-Cu in the sludge

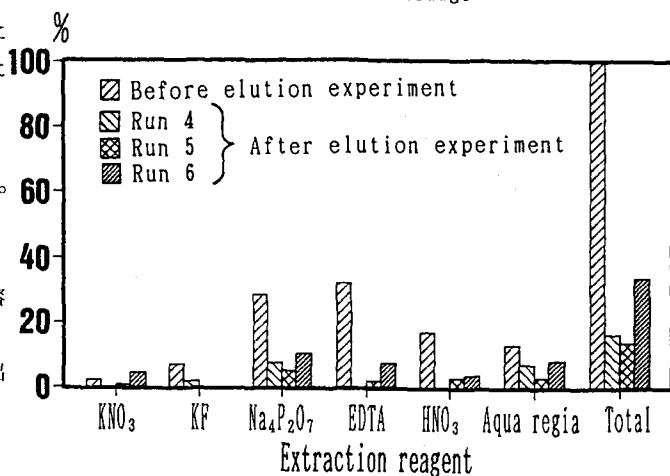


Fig. 17 Content percent of each Cd form to total-Cd in the sludge

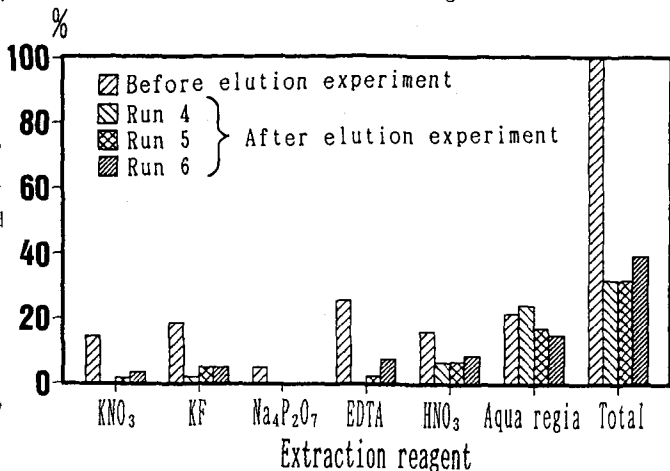


Fig. 18 Content percent of each Ni form to total-Ni in the sludge

と思われる。一方、連続抽出操作では抽出できず汚泥に残留するような形態のNiは、溶出実験によって汚泥からの溶出はおこらなかった。

Znは0日～1日目にかけてすべてのRunで急激に溶出し、1日目で溶出がほぼ停止したが、これは汚泥中に存在しているZnの主な成分である0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ で抽出される有機物態のZnがpHの低下により溶出したためであると考えられる。また、1M HNO_3 により抽出される硫化物態および連続抽出操作では抽出できず汚泥に残留している形態のZnは実験後にはすべてのRunで溶出している。

Mnは、Znと同じく汚泥中には0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ で抽出される有機物態の割合が高いため、Fig. 15に示した溶出量の変化では、Znの溶出量の変化と同様の傾向が観察された。

以上、Cu、Cd、Ni、Zn、Mnの形態変化について述べたがCrとPbについては

4. 2の実験においてあまり溶出の効果がみられなかったので形態変化の比較は行わなかった。

5. 結論

下水消化脱水汚泥中の重金属の溶出除去に関する研究から、以下の結論が得られた。

- 1) 初期のpHを5.0にした場合の下水消化脱水汚泥からの重金属の溶出は、鉄酸化細菌を植種したもので最も効果があり、鉄酸化細菌の添加が有効であることが分かった。
- 2) pHを3.0に一定にした時、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の添加が重金属の溶出には効果的であることが分かった。さらに $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の間接作用によって生成する Fe^{2+} を、鉄酸化細菌が酸化するという作用が、鉄酸化細菌を添加したときの汚泥からの重金属の溶出にはかなり有益であることが明らかになった。
- 3) 溶出実験終了後の汚泥中の各重金属の形態によれば、Cu、Cd、Ni、Zn等の金属では1M HNO_3 により抽出される硫化物態の金属が溶出しており、鉄酸化細菌を用いた汚泥からのこれらの重金属の溶出はかなり期待できる。また、ZnやMnの主要な形態は0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ で抽出される有機物態であり、間接作用によるpHの低下により溶出が起ることが明らかになった。
- 4) 以上のことより汚泥中に Fe^{2+} と鉄酸化細菌を添加すれば、 Fe^{2+} の酸化による Fe^{3+} の生成とそれとともにpHの低下が期待でき、さらに Fe^{3+} の金属に対する化学作用による金属の溶出も期待できる。その結果生じた Fe^{2+} を鉄酸化細菌が基質として利用できるもので、汚泥からの重金属の連続的な溶出に応用できる可能性がある。

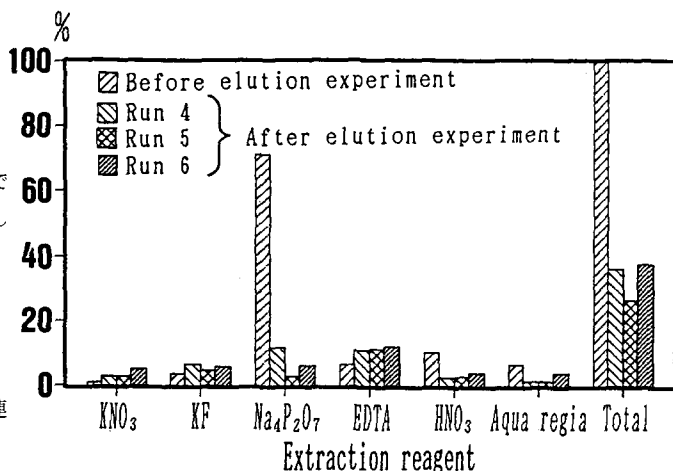


Fig. 19 Content percent of each Zn form to total-Zn in the sludge

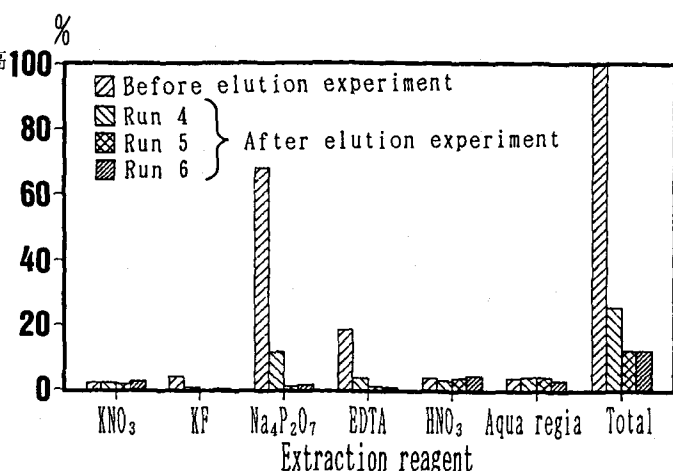


Fig. 20 Content percent of each Mn form to total-Mn in the sludge

参考文献

- 1) 建設省都市局下水道部：平成3年度 日本の下水道, 1991.
- 2) 岡田昌四郎、石沢肇、高橋理之、川田賢治：流入下水中の重金属類等の由来と特性に関する調査, 下水道協会誌, Vol. 22, No. 254, pp51-69, 1985.
- 3) 三木伸夫、森忠洋、成田愛世：下水汚泥の農業利用に関する研究, 下水道協会誌, Vol. 15, No. 170, pp50-60, 1978.
- 4) 建設省都市局下水道部：下水汚泥の処理・処分および利用に関する研究, 1974.
- 5) W. Schönborn and H. Hartman: Bacterial Lieaching of Metals From Sewage Sludge, E. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 5, pp305-313, 1978.
- 6) R. D. Tyagi, D. Couillard and F. Tran: Heavy Metals Removal from Anaerobically Digested Sludge by Chemical and Microbiological Methods, Environ. Pollut. 50, pp295-316, 1988.
- 7) 橋本奨、藤田正憲、尾崎直純：硫黄酸化細菌による金属含有汚泥のリーチング処理に関する研究, 水処理技術, Vol. 28, No. 5, pp285-300, 1987.
- 8) 中山大樹：下水汚泥嫌気コンポスト化の可能性を探る, PPM, Vol. 39, No. 11, pp38-46, 1984.
- 9) 岩手県下水道公社：平成3年度 維持管理年報, 1992.
- 10) 伊藤一郎：バクテリアリーチング, 講談社サイエンティフィク, 1976.
- 11) 伊藤一郎：微生物による環境制御・管理技術マニュアル, pp367-373
- 12) 日本下水道協会：下水試験法 1984年版, 1984.
- 13) 日本規格協会：工場排水試験方法, pp138-139, 1971.
- 14) R. Stover, L. E. Sommers and D. J. Silviera: Evaluation of metals in wastewater sludge, J. WPCF, Vol. 48, No. 9, pp2165-2175, 1976.
- 15) 海田輝之、大村達夫、相沢治郎：流動床による強酸性含鉄排水の処理に関する研究, 水質汚濁研究, Vol. 12, No. 5, pp297-305, 1989.