

(1) 下水汚泥からの重金属の溶出除去に関する研究 —汚泥滞留時間の影響及びCuの溶出機構—

STUDY ON REMOVAL OF HEAVY METALS FROM SEWAGE SLUDGE

— EFFECT OF SLUDGE RETENTION TIME ON LEACHING AND MECHANISM OF COPPER ELUTION —

伊藤歩*, 海田輝之*, 相沢治郎*, 斎藤紀子*, 大村達夫**

Ayumi Ito*, Teruyuki Umita*, Jiro Aizawa*, Noriko Saito* and Tatsuo Omura**

ABSTRACT: The effect of sludge retention time (SRT) on chemical and biological leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge was investigated by using a fill and draw reactor. The reactor was operated at SRTs of 0.75, 1, 1.5 and 3 days. Cu was effectively eluted in the biological leaching than the chemical one. The optimum SRT for the removal percent of heavy metals was obtained at SRT of 1.5 days in the biological leaching: 70% of Cd, 95% of Ni, 1% of Pb, 5% of Cr, 50% of Cu, 95% of Mn and 70% of Zn.

Metal forms in sludge were studied by a sequential selective extraction method. The major form of Cu in the sludge was sulfide. Cu was not eluted by the chemical leaching but eluted by the biological one. Then, the elutional mechanism of Cu from CuS was investigated by batch experiments. Elution of Cu was not carried out by the decrease of pH to 3. However, the addition of ferric sulfate or the inoculation of *Thiobacillus ferrooxidans* resulted in about 60% of elution.

KEYWORDS: Digested sewage sludge, Elution of heavy metals, Metal form, *Thiobacillus ferrooxidans*, Sludge retention time

1. はじめに

現在、我が国の下水処理場から産出される汚泥の24%は、土壌改良剤や建設資材として有効利用されている¹⁾。下水汚泥は窒素やリン等の肥料成分を豊富に含んでいるため、有効利用される汚泥の大部分はコンポスト化を通じて緑農地へ還元されている。このような下水汚泥の有効利用は、処分地確保の問題や資源としてのリサイクルの観点から、今後増加するものと考えられる。しかし、下水汚泥中には各種の重金属が含まれているため、重金属を含む汚泥を直接土壌に還元することは、土壌を重金属で汚染する危険性があると考えられる。

下水汚泥から重金属を溶出させる方法としては、汚泥に酸を添加し、汚泥のpHを低下させる化学的処理（以下ケミカルリーチングと記す）と鉄酸化細菌（*T. ferrooxidans*）や硫黄酸化細菌（*T. thiooxidans*）等の微生物を利用する生物学的処理（以下バイオリーチングと記す）等があり^{2), 3), 4)}、また、著者らは下水汚泥からの重金属の溶出機構及び重金属の溶出に及ぼす第二鉄添加の効果について検討してきた^{5), 6)}。一方、下水汚泥中の重金属は無機や有機金属塩等の形態で存在していると報告されており⁷⁾、下水汚泥中の重金属の溶出機構を明らかにするには、これらの金属形態を考慮した実験及び解析が必要であると考えられる。さらに、重金属溶出装置の運転条件に関しては、Couillardら³⁾がCSTRとエアリフトリアクターを用いて、0.75日の滞留時間が最適であると報告しているが、各滞留時間で汚泥中の重金属含有量やpH等の実験条件が異なっている。ま

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

**東北大学工学部土木工学科, Department of Civil Engineering, Tohoku University

た、ケミカルリーチングとバイオリーチングを同一の汚泥を用いて比較した報告や、それらの溶出機構に関する知見は非常に少ない。

以上の観点より、本研究では下水汚泥からの連続的な重金属のケミカル及びバイオリーチングに及ぼす汚泥滞留時間の影響について比較検討し、さらに金属形態を考慮した重金属の溶出機構を把握するため、硫化銅を用いて銅の溶出実験を行った。

2. 実験材料

2.1 下水汚泥

本実験に用いた下水汚泥は、岩手県北上川上流流域下水道都南処理区の浄化センターから採取した消化脱水汚泥である。ここでは標準活性汚泥法による下水処理が行われており、下水の処理過程で生じる生汚泥と余剰汚泥は、通常、嫌気性消化された後、高分子凝集剤を添加し、ベルトプレスで脱水されている。また、処理場の資料によると消化脱水汚泥中の主要成分の含有量は年平均で、有機物が70.8%、Total-Kが0.17%、Total-Nが5.96%、Total-Pが2.44%であった⁸⁾。

2.2 鉄酸化細菌

本研究に用いた鉄酸化細菌は、岩手県旧松尾鉱山跡新中和处理施設から採取したものである。細菌を維持するため、Table 1に示す9K培地を用いて実験室内で継代培養を行った。それぞれの実験にはこの培養における対数増殖期後半部の鉄酸化細菌を用いた。また、細菌数の測定はThomaの血球計数板を用いた位相差顕微鏡で行った。

Table 1 Composition of 9K medium

Source of energy	Nutrient	
FeSO ₄ ·7H ₂ O 300ml [14.47%(w/v)]	(NH ₄) ₂ SO ₄	3.0 g
	KCl	0.1 g
	K ₂ HPO ₄	0.5 g
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5 g
	Ca(NO ₃) ₂	0.01g
	10N H ₂ SO ₄	1ml
	Distilled water	700ml

3. 下水汚泥中の重金属の評価

3.1 実験方法

実験に用いた汚泥中の重金属濃度の測定は、汚泥を王水煮沸法⁹⁾により分解処理後、原子吸光度計を用いて行った。対象とした重金属は、Cd, Ni, Pb, Cr, Cu, Mn, Zn, Feである。

また、連続抽出法⁷⁾により汚泥中の各重金属を形態毎に分画した。連続抽出による汚泥中の重金属の分画方法は、汚泥(乾燥重量で1g)を入れた遠沈管にTable 2に示す各抽出

Table 2 Sequential selective extraction method

Order	Extraction reagent	Extracted metal form	Solution-Solid ratio
1	1M KNO ₃	Exchangeable metals	50:1
2	0.5M KF	Adsorbed metals	80:1
3	0.1M Na ₄ P ₂ O ₇	Organically bound metals	80:1
4	0.1M EDTA	Metal carbonates	80:1
5	1M HNO ₃	Metal sulfides	50:1
6	Aqua regia	Residual metals	—

試薬 (ml) をそれぞれの混合比で加え、16時間振とう後、6,000rpmで10分間遠心分離を行い、上澄み液を採取した。さらに、抽出試薬の洗浄として、遠沈管に残った汚泥に蒸留水25mlを加え、1時間振とう後、同様に遠心分離を行い、上澄み液を採取した。これらの抽出液と洗浄液を合わせ、0.45μmのメンブレンフィルターでろ過し、このろ液を王水分解⁹⁾により前処理した後、原子吸光度計で各重金属濃度を測定した。これらの操作をTable 2に示すNo. 1~5まで順番に行い、最後に残った汚泥については、残った汚泥を王水煮沸法により分解処理後、各重金属濃度を測定した。また、各抽出試薬によって抽出される金属形態は、Table 2に示す通りである。

3.2 実験結果

Table 3に汚泥中の重金属含有量を示す。含有量の値は各重金属濃度の測定値を乾燥汚泥1kgあたりに換算し

たものである。

Fig. 1に連続抽出法によって得られた、汚泥中の各重金属の形態別含有率を示す。各重金属の回収率〔（連続抽出法より得られた各形態別含有量の総和）／（王水煮沸法より得られた含有量）×100〕は、Cdで143%、Niで119%、Pbで83%、Crで183%、Cuで94%、Mnで100%、Znで76%、Feで95%であった。CdとCrにおいて回収率に大きな誤差が生じた原因としては、汚泥中に含まれる含有量が少ないためであると考えられる。また、Znでは原子吸光光度計による測定において抽出試薬であるEDTAによる干渉が生じ、測定不可能なため回収率が低下している。各重金属の形態別含有率において割合が高い形態は、Cdで炭酸塩態、硫化物態及び有機結合態、Niで硫化物態及び残留物態、Pbで炭酸塩態、Crで有機結合態、残留物態及び硫化物態、Cuで硫化物態、Mnで炭酸塩態及び有機結合態、Znで有機結合態、Feで残留物態及び有機結合態であった。Cd、Pb、Cu及びZnの形態割合については、Stoverら⁷⁾の結果とよく一致したが、大嶋ら¹⁰⁾の結果とは異なり、嫌気性消化汚泥でも重金属の存在形態は異なることが分かる。

Table 3 Metal contents in sludge

Metal	Cd	Ni	Pb	Cr	Cu	Mn	Zn	Fe
Content(mg/kg)	2.6	25	104	16	410	629	1400	21900

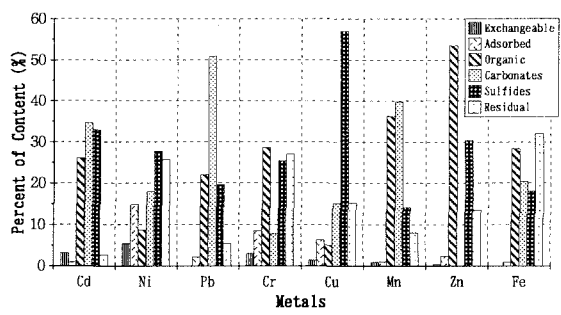


Fig. 1 Metal forms in sludge

4. 汚泥滞留時間の影響

4.1 実験条件及び方法

Fig. 2に実験装置を示す。反応槽はポリエチレン製の5l容器を用い、反応槽内の試料は、pHをpHコントローラーにより、H₂SO₄またはNaOHで調整を行い、攪拌器を用いて220rpmで混合し、さらに溶存酸素を供給するため通気を行った。また、実験装置の運転は25℃の恒温室内で行った。

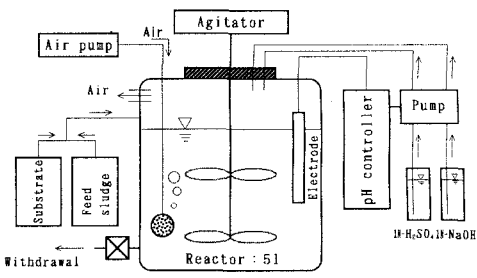


Fig. 2 Experimental setup

Table 4に実験条件を示す。重金属の溶出方法は、Run1, 2, 3, 4が汚泥のpHを低下させただけのケミカルリーチングであり、Run5, 6, 7, 8が鉄酸化細菌を利用したバイオリーチングである。また、Run5, 6, 7, 8には鉄酸化細菌の基質として硫酸第一鉄を添加した。反応槽内における試料量は全てのRunで3lとし、pHは3に調整した。装置の運転は、試料の引き抜き及び添加をRun1, 2, 5, 6で1日2回、Run3, 4, 7, 8で1日1回に設定し、1日の試料の引き抜き及び添加量をRun1, 5で4l、Run2, 6で3l、Run3, 7で2l、Run4, 8で1lとするfill and draw方式で行った。また、バイオリーチングの運転に関しては実験初期に鉄酸化細菌を植種し、

Table 4 Experimental condition

Run No.	p H	Sludge concentration	SRT (day)	Added weight of FeSO ₄ ·7H ₂ O (g/day)
1	3	2%(W/W)	0.75	Not added
2			1	
3			1.5	
4			3	
5		[60g/3l]	0.75	60 [12g as Fe]
6			1	45 [9g as Fe]
7			1.5	30 [6g as Fe]
8			3	15 [3g as Fe]

反応槽内の Fe^{2+} 濃度がほぼ0になるまで馴致を行った。実験期間は全てのRunで各重金属の溶出量が定常になるまでとした。

測定項目は各重金属濃度 (Cd, Ni, Pb, Cr, Cu, Mn, Zn) とし、バイオリーチングに関しては Fe^{2+} 濃度及び酸化還元電位についても測定を行った。各重金属濃度の測定は、引き抜いた試料を10,000rpmで10分間遠心分離し、上澄み液を採取し、これを王水分解⁹⁾により前処理後、原子吸光光度計を用いて行った。 Fe^{2+} 濃度の測定は、試料添加時、反応時及び引き抜き時の試料を装置から採取し、遠心分離後の上澄み液について過マンガン酸カリウム滴定法¹¹⁾により行った。過マンガン酸カリウム滴定法によって測定される二価鉄は Fe(II) であるが、本実験で測定された二価鉄濃度はpHが3であるため、大部分が Fe^{2+} 濃度である。酸化還元電位の測定は、東亜電波製の飽和塩化銀電極 (PTS-5011C) を用いて試料の電位を測定し、この測定値に199mV (25℃における補正值) を足して、標準水素電極に対する電位 (Eh) とした。また、Run3, 7については各重金属の溶出量が定常状態にある時の試料を採取し、遠心分離を行い上澄み液を除去した汚泥を用いて、溶出実験前後における汚泥中の重金属の形態変化について検討した。分画方法は3.1に示す通りである。

4.2 実験結果及び考察

(1) ケミカルリーチングについて

Fig. 3と4に例としてケミカルリーチング (Run1~4) におけるMnとCuの溶出量の経日変化を示す。Mnは全てのRunで溶出が起り、各Runの溶出量は400mg/kg程度であった。また、Cuは全てのRunで溶出がほとんど起きず、ケミカルリーチングの効果は見られなかった。

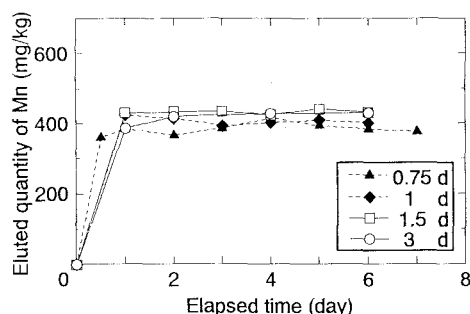


Fig. 3 Variation of Mn with time

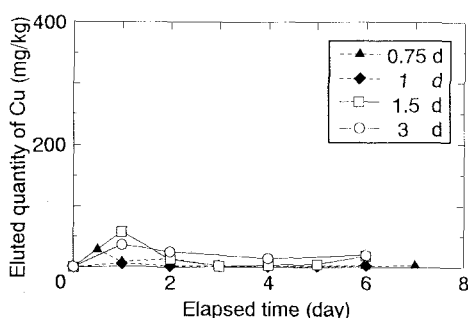


Fig. 4 Variation of Cu with time

Fig. 5にケミカルリーチングの実験後半部における各重金属の平均溶出率を示す。各重金属の平均溶出率は、各重金属の平均溶出量を汚泥中の各重金属含有量で除したものである。各重金属の溶出率は、Mnで約60~70%と最も高く、Znで約50~65%、Niで約50~60%、Cdで約20~65%、Crで約5%、Cuで約0~5%、Pbではほとんど溶出が起らなかった。この結果は、4日間の回分実験で得られた溶出率とほぼ一致した⁶⁾。これらの結果から、Cdの溶出率は滞留時間の影響を受けやすく、逆に、Mn、Ni及びZnの溶出率は滞留時間の影響をほとんど受けないことが分かった。また、Cr、Pb及びCuはケミカルリーチングでは溶出が期待できないことが分かった。

(2) バイオリーチングについて

Fig. 6にバイオリーチング (Run5~8) の定常状態における

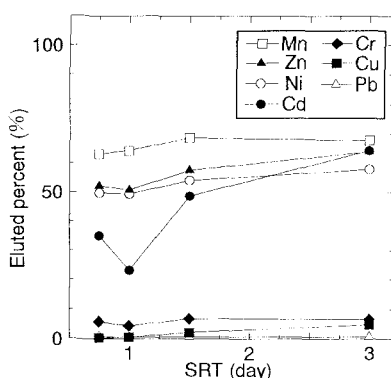
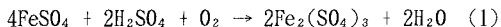


Fig. 5 Eluted percent of metals with SRT

試料添加時から引き抜き時までの Fe^{2+} 濃度の経時変化を示す。試料添加時における反応槽内の Fe^{2+} 濃度は、滞留時間が0.75日で2.7g/l、1日で1.5g/l、1.5日で2g/l、3日で1g/lであり、試料引き抜き時には0.75日で2.2g/l、1日で0.2g/l、1.5日と3日でほぼ0となり、全ての滞留時間で Fe^{2+} 濃度の減少が見られた。各滞留時間における Fe^{2+} 濃度の減少は反応式(1)、

T. ferrooxidans



に示すように鉄酸化細菌が硫酸第一鉄を酸化し、硫酸第二鉄を生成する反応によるものであり^{1,2)}、滞留時間が1.5日以上では鉄酸化細菌による Fe^{2+} の酸化が充分に行われることが分かった。

Fig. 7に試料引き抜き時の酸化還元電位(Eh)の経日変化を示す。酸化還元電位は滞留時間が短くなるに連れて低下した。これらの低下は試料引き抜き時に残存する Fe^{2+} の増加と対応していることから、酸化還元電位の変化は主に鉄の酸化還元状態に依存していると言える。従って、酸化還元電位は反応槽内における Fe^{2+} 酸化のモニターの役割を果たすものと考えられる。

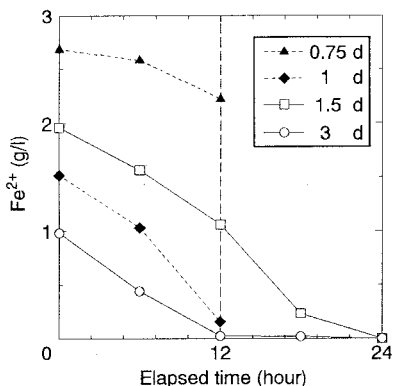


Fig. 6 Variation of Fe^{2+} with time

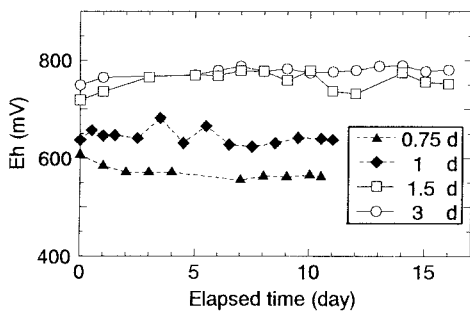


Fig. 7 Variation of Eh with time

Fig. 8と9に例としてバイオリーチングにおけるMnとCuの溶出量の経日変化を示す。Mnはケミカルリーチングの場合と同様に、全てのRunで溶出が起こり、滞留時間が0.75日のRun5と3日のRun8との間では溶出量に約100 mg/kgの差が生じた。また、Cuでは全てのRunで溶出が起こり、バイオリーチングの効果が見られ、さらに各Runの溶出量に差が生じ、滞留時間が長くなるにしたがって溶出量が増加した。

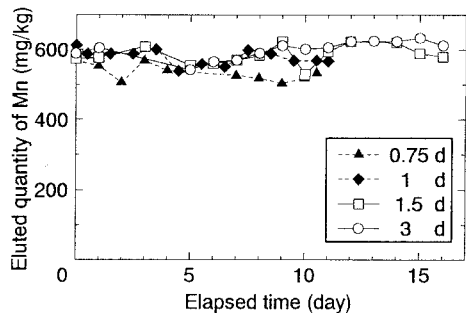


Fig. 8 Variation of Mn with time

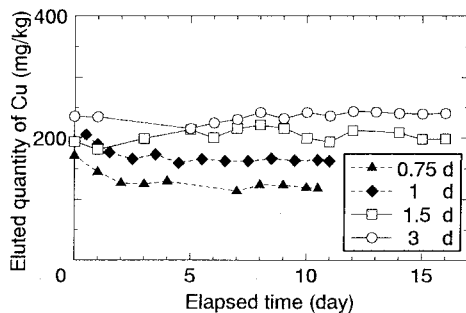


Fig. 9 Variation of Cu with time

Fig. 10にバイオリーチングの実験後半部における各重金属の平均溶出率を示す。各重金属の溶出率は、MnとNiで約80～100%と最も高く、Znで約70%、Cdで約40～70%、Cuで約30～60%、Crで約0～10%、Pbではケミカルリーチングと同様にほとんど溶出が起こらなかった。また、PbとZn以外の金属では滞留時間が0.75日から1.5日にかけて溶出率が増加しており、その増加分は、Mnで約15%、Niで約20%、Cdで約30%、Cuで約20%、Crで約5%であった。しかし、1.5日以上滞留時間ではCrとCuの溶出率が若干増加する傾向が見られるが、他の重金属では大きな差は見られなかった。従って、本実験条件におけるバイオリーチングの溶出率に関する最適滞留時間は1.5日であると言える。

(3) バイオリーチングの効果について

Fig. 11にケミカルリーチングとバイオリーチングにおける溶出率の差をバイオリーチングの効果とし、各滞留時間毎の効果をPbとCr以外の重金属について示す。PbとCr以外の金属ではバイオリーチングの効果が見られた。また、Ni、Cu及びMnは滞留時間が長くなるに連れて、バイオリーチングの効果は増加した。Ni、Cu及びMnに関して滞留時間が長くなるに連れて、バイオリーチングの効果が増加したことは、ケミカルリーチングにおけるこれらの金属の溶出率は、全ての滞留時間でほぼ同程度であったが、バイオリーチングでは滞留時間が長くなるに連れて溶出率が増加したことから説明できる。

Fig. 12と13にMnとCuの滞留時間1.5日における溶出実験前後での汚泥中の重金属の形態別含有量の変化を示す。Mnは溶出実験前の形態別含有量において有機結合態と炭酸塩態が高い割合を示しており、溶出実験後では両形態の含有量はケミカルリーチングとバイオリーチングにおいて同様な減少が見られ、リーチング方法の違いによる差はほとんど確認されなかった。両リーチング法で同様な減少が見られたことは、炭酸塩態を例として述べると、 MnCO_3 のpHに対する溶解度がpHが3では非常に高いことから考察できる。次に、Cuは溶出実験前の形態別含有量において硫化物態が高い割合を示しているが、ケミカルリーチングの溶出実験後では硫化物態の減少はほとんど見られなかった。しかし、バイオリーチングでは硫化物態の減少が見られることから、硫化物態で存在するCuはリーチング方法の違いによって溶出実験後の含有量に大きな差が生じることが分かった。ケミカルリーチングにおいて硫化物態の含有量が減少しなかったことは、 CuS のpHに対する溶解

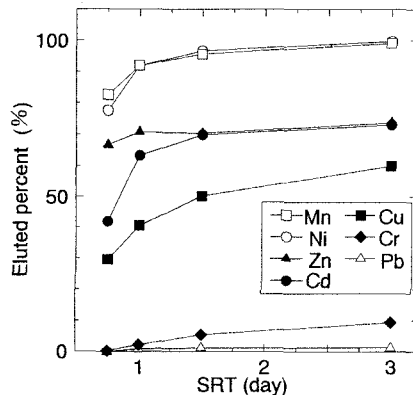


Fig. 10 Eluted percent of metals with SRT

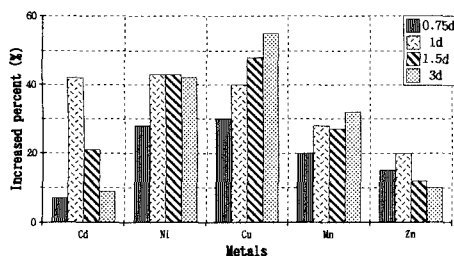


Fig. 11 Effect of bioleaching

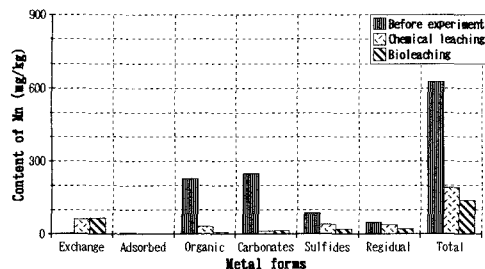


Fig. 12 Change in Mn form in sludge

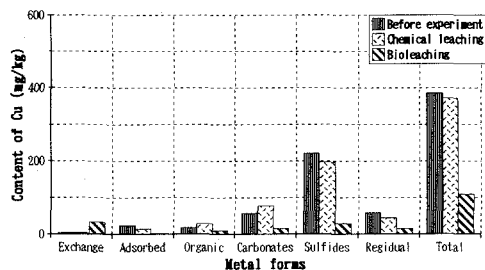
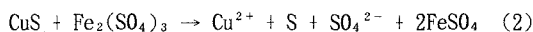
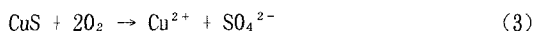


Fig. 13 Change in Cu form in sludge

度がpHが3では非常に低いことから考察できる。しかし、バイオリーチングにおいて硫化物態の含有量が減少したことは、反応式(1)で生成された硫酸第二鉄と増殖した鉄酸化細菌が反応式(2)、(3)、



T. ferrooxidans



に示すように硫化銅を酸化し、Cuを溶出させたためと考えられる¹²⁾。しかし、各々の反応がどの程度Cuの溶出に貢献しているかについては明らかになっておらず、今後の研究課題である。また、Cuに関して滞留時間が長くなるに連れてバイオリーチングの効果が増加したことは、(2)、(3)の反応に要する時間が充分に与えられたためと考えられる。

5. Cuの溶出機構

5.1 実験条件及び方法

下水汚泥からのCuの溶出には汚泥中の硫化物が大きく関与していると考えられるため、ここでは市販のCuS（キシダ化学KK）を用いて回分実験を行い、CuSからのCuの溶出機構について検討した。

Table 5に実験条件を示す。全てのRunには、CuSを100mg/lとなるように

添加し、さらに、9K培地の鉄を除く栄養塩を9K培地と同様の濃度になるように添加した。また、Run1, 3, 5には鉄酸化細菌の生育阻害剤としてラウリル硫酸ナトリウムを50mg/lになるように添加した。実験方法は振とうフラスコを用いた回分実験であり、実験試料はpHを実験期間中H₂SO₄またはNaOHで3に調整し、25℃、120rpmで振とうを行った。

測定項目はFe²⁺及びCu濃度とした。Fe²⁺濃度はフェナントロリン法¹³⁾、Cu濃度は原子吸光法⁹⁾により測定した。また、Fe²⁺及びCu濃度は溶解性のものとし、これらの測定には実験試料を0.1μmのメンブレンフィルターでろ過した試料を用いた。

5.2 実験結果及び考察

Fig. 14にCu濃度の経日変化を示す。まず、各Runの実験初期において10mg/l程度のCuが検出されたが、pHを7に調整した蒸留水でブランク試験を行ったところ、同様に10mg/l程度のCuが検出された。この原因としては、試薬であるCuSの中に不純物が混在していたか、あるいは実験開始前に試薬の空気酸化が起り、不純物が形成され、その内の溶解性のCuが溶出したものと考えられる。従って、本実験の初期におけるCu濃度約10mg/lはブランク値として考えることにする。

実験開始後における各RunのCu濃度は、pHを3に低下させただけのRun1ではほとんど増加せず、硫酸第一鉄を加え、pHを3に低下させたRun5では緩やかな増加が見られた。

硫酸第一鉄と鉄酸化細菌を添加したRun6では0.5日目から2日目にかけて急激に濃度が上昇し、その後緩やかに増加した。硫酸第二鉄を添加したRun3では1日目から4日目にかけて濃度が上昇し、その後緩やかに

Table 5 Experimental condition

Run No.	p H	Solution	Inoculated volume of <i>T. ferrooxidans</i>
1	3	Distilled water	0ml
2			20ml(1.04×10 ⁸ cell/ml)
3		Fe ₂ (SO ₄) ₃ ・nH ₂ O (3g-Fe/l)	0ml
4			20ml(1.04×10 ⁸ cell/ml)
5		FeSO ₄ ・7H ₂ O (3g-Fe/l)	0ml
6			20ml(1.04×10 ⁸ cell/ml)

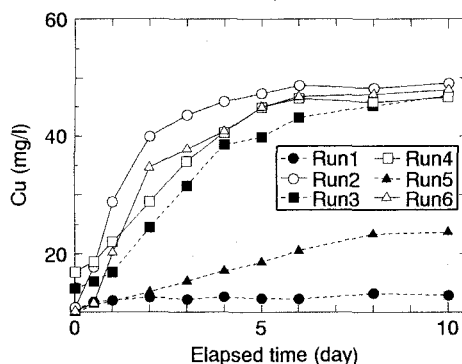


Fig. 14 Variation of Cu with time

増加した。硫酸第二鉄と鉄酸化細菌を添加したRun4では0.5日目から5日目にかけて濃度が上昇し、その後変化しなかった。鉄酸化細菌を添加したRun2では0日目から2日目にかけて濃度が上昇し、その後緩やかな増加が見られた。また、Run2, 3, 4, 6における8日目以降の濃度はほぼ同程度であり、溶出率はブランク値を引いた場合で約60%であった。

Fig. 15にRun3, 4, 5, 6の Fe^{2+} 濃度の経日変化を示す。各Runの Fe^{2+} 濃度は、Run3では実験が進行するに連れて増加し、Run4ではほとんど変化が見られず、Run5ではわずかに減少し、Run6では2日目に急激な減少が起こった。Run3における Fe^{2+} 濃度の増加は、前述した(2)の反応により硫酸第二鉄が硫酸第一鉄に還元されたためと考えられ、Run6における Fe^{2+} 濃度の減少は、前述した(1)の反応によるものである。

各RunにおけるCuの溶出機構について考察すると、まずRun1に関してはCuSのpHに対する溶解度がpH3では低いため、他のRunのような溶出が起らなかったものと考えられる。Run2に関しては前述した(3)の反応により鉄酸化細菌がCuSを酸化し、Cuの溶出を促進させたものと考えられる。Run3, 4に関しては前述した(2)の反応によりCuが溶出したものと考えられ、さらにRun4では(3)の生物学的反応によりRun3に比べてわずかにCuの溶出が上回ったものと考えられる。Run5に関しては硫酸第一鉄の空気酸化により硫酸第二鉄がわずかに生じたため、(2)の反応が徐々に進行したものと考えられる。Run6に関しては前述した(1)の反応により硫酸第二鉄が生じ、Run4と同様な反応によりCuの溶出が起こったものと考えられる。しかしながら、Run4とRun6のCuの実験前半部の溶出速度は、Run2より低く、式(2)と式(3)の相乗的な効果は見られなかった。この原因としては、本実験のpHが3であることから、第二鉄は数mg/l程度しか溶解せず、その大部分がコロイド状の水酸化第二鉄として存在するため、鉄酸化細菌がこのような沈殿物に付着して、CuSへの接触が妨げられたのではないかと考えられる。pHをさらに低下させれば、相乗的な効果が認められるのではないと思われる。

これらの結果及び考察から、CuSはpHを3に低下させただけではほとんど溶解せず、硫酸第二鉄を添加することによって溶解することが明らかになった。また、Run2のように鉄酸化細菌を植種し、pHを鉄酸化細菌の生存可能域に低下するだけでもCuの溶出が非常に効果的に起こることが分かった。つまり、CuSに関しては鉄酸化細菌の直接作用によるCuの溶出が生じ、下水汚泥からのCuの溶出にもこの作用がかなり大きな役割を演じていると考えられる。

6. まとめ

本研究では下水消化脱水汚泥からの重金属の溶出除去に関して連続的な重金属の溶出に及ぼす汚泥滞留時間の影響とCuの溶出機構について検討した。

前者については以下の結果が得られた。

- (1) ケミカルリーチングにおける各重金属の溶出率は、Mnで約60～70%、Znで約50～65%、Niで約50～60%、Cdで約20～65%、Crで約5%、Cuで約0～5%であり、Pbに関してはほとんど溶出しなかった。
- (2) ケミカルリーチングにおける滞留時間の変化は、Cdの溶出率に影響を及ぼしたが、その他の重金属の溶出率にはさほど影響を及ぼさなかった。
- (3) バイオリーチングにおける各重金属の溶出率は、MnとNiで約80～100%、Znで約70%、Cdで約40～70%、Cuで

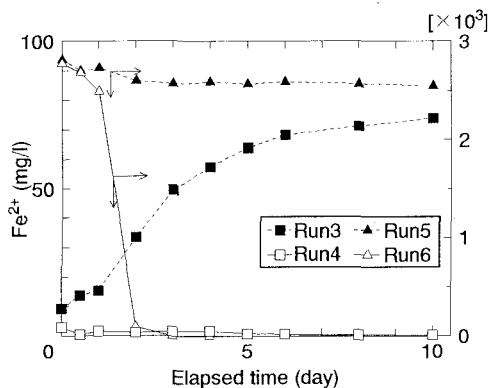


Fig. 15 Variation of Fe^{2+} with time

約30～60%、Crで約0～10%であり、Pbに関してはほとんど溶出しなかった。

(4) バイオリーチングにおける滞留時間の変化は、Cd、Ni、Cu及びMnの溶出率に影響を及ぼした。

(5) 汚泥中のCuはケミカルリーチングではほとんど溶出しませんが、バイオリーチングでは効果的に溶出し、滞留時間が長くなるに連れてその溶出率が増加する傾向を示した。

(6) バイオリーチングにおける各重金属の溶出率は1.5日以上ではほとんど変わらないことから、汚泥濃度2%、pH3における最適汚泥滞留時間は1.5日である。

CuSからのCuの溶出機構について得られた結果を以下に示す。

(7) pHを3に低下させただけではCuの溶出は起きず、鉄酸化細菌を接種することにより溶出が効果的に起きた。

(8) 硫酸第二鉄を添加することによりCuの溶出が起ることが明らかになった。

(9) 鉄酸化細菌あるいは硫酸第二鉄を添加した条件では、約60%のCuの溶出率が得られた。

今後は装置に関しては運転条件となるpHや汚泥濃度等の影響について検討し、重金属の溶出機構については、さらに水酸化物や炭酸塩等の無機金属塩からの重金属の溶出機構について実験を行うとともに、化学量論的に検討する予定である。

謝辞

本研究を行うにあたり、実験に協力していただいた岩手大学工学部建設環境工学科北田久美子氏に心から感謝致します。

〈参考文献〉

- 1) 建設省都市局下水道部 監修：平成7年 日本の下水道，1995
- 2) 渡部春樹，岡澤邦明，落修一：下水汚泥の無害化に関する研究，平成5年度下水道関係調査研究年次報告書集，pp. 95-104，1994
- 3) D. Couillard and G. Mercier：Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge，Wat. Res.，Vol. 25，No. 2，pp. 211-218，1991
- 4) T. R. Sreekrishnan，R. D. Tyagi，J. F. Blais and P. G. C. Campbell：Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge-I，Wat. Res.，Vol. 27，No. 11，pp. 1641-1651，1993
- 5) 森永晃司，海田輝之，大村達夫，相沢治郎：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，環境工学論文集，Vol. 30，pp. 133-142，1993
- 6) 森永晃司，大村達夫，海田輝之，相沢治郎，伊藤歩：バクテリアリーチング法による下水消化汚泥からの重金属の溶出に及ぼす第二鉄添加の効果，下水道協会誌論文集，Vol. 31，No. 379，pp. 82-94，1994
- 7) R. C. Stover，L. E. Sommers and D. J. Silveira：Evaluation of metals in wastewater sludge，J. WPCF，Vol. 48，No. 9，pp. 2165-2175，1976
- 8) 財団法人岩手県下水道公社：平成6年度 維持管理年報，1995
- 9) 日本下水道協会：下水試験法 1984年度版，1984
- 10) 大嶋吉雄，岡澤邦明：発生下水汚泥の質と量に関する研究，平成元年度下水道関係調査研究年次報告書集，pp. 49-56，1990
- 11) 日本規格協会：工場排水試験方法，1971
- 12) 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
- 13) 日本分析化学会北海道支部：水の分析，化学同人，1983