

(40) 下水汚泥からの銅の溶出除去に関する研究

STUDY ON REMOVAL OF COPPER FROM ANAEROBICALLY DIGESTED
SEWAGE SLUDGE

伊藤歩*, 海田輝之*, 相沢治郎*, 北田久美子*

Ayumi Ito*, Teruyuki Umita*, Jiro Aizawa* and Kumiko Kitada*

ABSTRACT; In order to investigate the elution mechanism of Cu from sewage sludge, both chemical and biological leachings of Cu from CuS were examined by using a batch reactor at pH 2, 3 and 4. The acidification of solution hardly eluted Cu at all pH values. The eluted amount of Cu by ferric sulfate decreased as the pH increased. In the biological leaching by iron oxidizing bacteria, the elution rate of copper at pH 2 and 3 was the fastest. It was found that biological leaching by the addition of ferrous sulfate or ferric sulfate was effective for the elution of Cu at all pHs.

Furthermore, the effect of iron oxidizing bacteria on removal of Cu from anaerobically digested sewage sludge was examined without adding ferrous sulfate. The biological leaching by iron oxidizing bacteria brought about the effective removal of Cu from sewage sludge.

KEYWORDS; Anaerobically digested sewage sludge, Elution of Cu, pH, Ferric sulfate, Iron oxidizing bacteria

1. はじめに

下水道整備の拡充や下水処理の高度化に伴い、下水汚泥の発生量は今後さらに増加するであろう。下水汚泥の多くは、脱水や焼却によって減量化され、埋立処分されているが¹⁾、処分地を確保し続けることは非常に困難である。一方、下水汚泥は有機物に富んでおり、窒素やリン等の肥効成分を含むため、その一部は緑農地へ有効利用されている²⁾。今後、下水汚泥の緑農地利用は、処分地確保の問題ばかりではなく、資源としてのリサイクルの観点からも増加すると考えられる。しかしながら、下水中の重金属は下水の処理過程において汚泥中に濃縮されることが報告されている³⁾。従って、下水汚泥を緑農地に還元する際、下水汚泥中の重金属が植物の生育や地下水の水質に与える影響を未然に防ぐため、下水汚泥中の重金属濃度を低減する必要がある。

下水汚泥からの重金属の除去及び回収技術としては、酸^{3), 4), 5)}、キレート剤^{3), 6), 7)}、塩素⁸⁾を汚泥に添加するケミカルリーチングや鉄酸化細菌あるいは硫黄酸化細菌を利用したバイオリーチング^{9), 10), 11)}のように下水汚泥中の重金属を液中へ溶出させる方法が研究されている。これらの研究から、嫌気性消化汚泥中のZn、Cd及びNiは汚泥のpHを2～3程度に低下させるだけで比較的容易に溶出するが、Cuの溶出率は他の金属の溶出率に比べて低いという結果が得られている。下水汚泥中のCuはAs、Cd、Hg、Znと並んで我が国にお

*岩手大学工学部建設環境工学科；〒020 盛岡市上田4-3-5; Tel. 019-621-6450 Fax. 019-621-6460

*Department of Civil and Environmental Engineering, Iwate University; Ueda 4-3-5, Morioka 020, Japan

ける下水汚泥の緑農地利用に関する規制項目に挙げられていることから、Cu を除去するには酸による方法では不十分であると考えられ、より効果的な方法が必要とされる。著者らは鉄酸化細菌と硫酸第一鉄あるいは硫酸第二鉄を下水汚泥に添加する方法が、酸による方法よりも同じ pH において下水汚泥中の Cu、Cd、Ni、Mn、Zn の溶出に効果的であることを明らかにした^{12)、13)}。また、最も効果が顕著であった Cu は、連続抽出法による下水汚泥中の重金属の形態に関する分画実験の結果から、硫化物態が主な形態であり、鉄酸化細菌と硫酸第一鉄を添加したリーチング後の汚泥では硫化物態の含有量の減少が確認された¹⁴⁾。しかしながら、下水汚泥中に硫化物態として存在する Cu の溶出機構や装置の運転条件となる pH の影響に関する知見はほとんど得られていない。

以上の背景から、本研究では下水汚泥中の Cu に着目し、酸、第二鉄及び鉄酸化細菌による硫化銅からの Cu の溶出機構とその溶出に及ぼす pH の影響を明らかにするため、純粋系で回分式の溶出実験を行った。さらに、これらの実験を通じて、硫酸第一鉄を添加しなくても鉄酸化細菌が Cu を効果的に溶出させることが分かったため、下水消化汚泥からの銅の溶出に及ぼす硫酸第一鉄無添加での鉄酸化細菌の効果について回分実験を行い検討した。

2. 実験材料

実験に用いた金属硫化物は市販の硫化銅（キシダ化学 KK）を用いた。鉄酸化細菌は、岩手県旧松尾鉱山跡新中和施設の酸化槽から採取したものであり、細菌を維持するために実験室内において 9K 培地で継代培養を行った¹⁵⁾。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り、脱水には高分子凝集剤が用いられている。

Table 1 に下水汚泥中の重金属含有量を示す。下水汚泥中の重金属濃度の測定は、汚泥を王水煮沸法¹⁶⁾により分解処理した後、原子吸光光度計を用いて行った。この下水処理場は、主に家庭排水を処理しているが、Zn の含有量が比較的高い値を示している。しかしながら、下水汚泥の緑農地利用に関する規制値は満足している。また、実験に用いた下水汚泥中の銅の存在形態を評価するため、連続抽出法により銅の形態を分画した。Table 2 に抽出試薬とこれらの試薬によって抽出される形態を示す¹⁷⁾。形態分画実験から得られた下水汚泥中の Cu の形態別含有率を Fig.1 に示す。各形態の含有率は、硫化物態が 60%と最も高く、炭酸塩態が 17%、残留物態が 13%、有機結合態、吸着態及びイオン交換態が 5%以下であった。これらの結果は過去のデータと同様の傾向を示しており¹⁴⁾、含有率が高い順番は、Stover らの実験結果とほぼ一致した¹⁷⁾。

Table 1 Metal contents in sewage sludge

Metal	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Content (mg/kg)	2.5	8.9	354	15000	562	26	45	1260

Table 2 Sequential selective extraction method

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

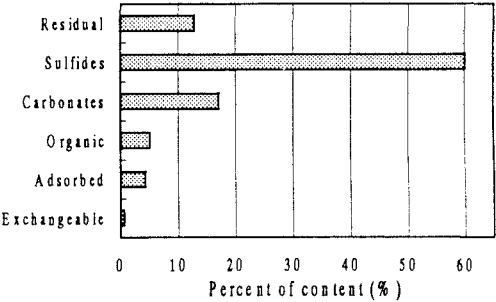


Fig. 1 Copper forms in sewage sludge

3. 硫化銅からの銅の溶出実験

3.1 実験条件及び方法

Table 3 に実験条件を示す。Run1 ～ 6 の全ての条件で CuS を 200mg/l、9K 培地¹³⁾の鉄以外の栄養塩を 9K 培地の 1/10 の濃度になるように添加し、Run3, 4 には硫酸第二鉄、Run5, 6 には硫酸第一鉄をそれぞれ鉄の濃度として 50mg/l となるように添加し、さらに Run2, 4, 6 には Table 4 に示す菌数の鉄酸化細菌を 20ml ずつ植種し、全量を 900ml とした。鉄酸化細菌の採取は対数増殖期後半部の 9K 培地を 10,000rpm で遠心分離し、上澄液を捨て、さらに溶解性の鉄を除去するために pH2 の希硫酸で洗浄した沈殿物を回収することにより行った。細菌数はトーマの血球計数板を用いて測定した。溶液の pH は全ての Run について実験期間中硫酸又は水酸化ナトリウムを用いて 2, 3, 4 に調整した。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¹⁴⁾。実験は振とうフラスコを用いた回分式とし、25℃、120rpm で 10 日間振とうを行った。測定項目は溶解性の第一鉄、第二鉄及び Cu 濃度とし、これらの測定は 0.1 μ m のメンブレンフィルターでろ過した試料を用いて、第一鉄及び第二鉄濃度をフェナントロリン法¹⁵⁾、Cu 濃度を原子吸光法¹⁶⁾により行った。

Table 3 Experimental condition

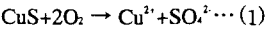
Run No.	溶液	鉄酸化細菌
1	蒸留水	無添加
2		添加 (20ml)
3	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·nH ₂ O	無添加
4		添加 (20ml)
5	FeSO ₄ ·7H ₂ O	無添加
6		添加 (20ml)

Table 4 Number of bacteria

設定 pH	鉄酸化細菌数
2	4.59 × 10 ⁸ cell/ml
3	7.56 × 10 ⁸ cell/ml
4	6.55 × 10 ⁸ cell/ml

3.2 実験結果及び考察

Fig.2 に pH2 における Cu 濃度の経日変化を示す。全ての Run において実験初期に約 20mg/l の Cu が溶出したが、蒸留水によるブランク試験においても同様に約 20mg/l の Cu が溶出したため、グラフ中の実験初期における Cu 濃度 20mg/l をブランク値とし、以下の文章で述べる溶出量はグラフ中の Cu 濃度からこのブランク値を差し引いた値とする。また、各 Run の溶液の pH は実験を通じてほとんど変化しなかった。まず、pH を 2 に調整しただけの Run1 では、実験開始から 1 日目にかけて約 5mg/l の Cu が溶出し、10 日間の溶出量は約 10mg/l であった。CuS の pH2 における溶解度は非常に低いため、pH を低下させただけではほとんど溶出が起これないと考えられるが、Run1 における Cu のわずかな溶出は、



に示す反応が空気酸化によってなされたものと考えられる。第二鉄を添加した Run3 では実験開始から 1 日目にかけて銅の溶出量は急激に増加し、その後緩やかに増加し、10 日目で約 55mg/l になった。第一鉄を添加した Run5 では Cu の溶出量は実験開始後から緩やかに増加し、10 日目で約 40mg/l になった。鉄酸化細菌のみを添加した Run2 では Cu の溶出量は、実験開始から 2 日目にかけて急激に増加し、その後緩やかに増加し、10 日目で約 80mg/l になった。Run1 で示したように空気酸化による Cu の溶出はわずかであったので、Run2 における Cu の溶出は、式 (1) に示す反応が鉄酸化細菌によってなされたものと考えられる²⁰⁾。鉄酸化

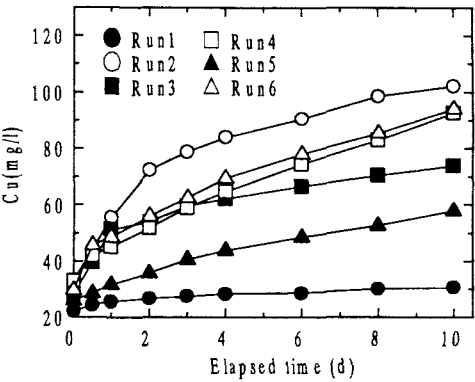
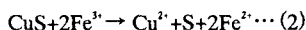


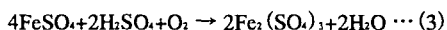
Fig. 2 Variation of copper concentration (pH = 2)

細菌及び第二鉄を添加した Run4 と鉄酸化細菌及び第一鉄を添加した Run6 では実験期間中 Cu の溶出速度は同程度であった。また、10 日目における Cu の溶出量は 70 ~ 75mg/l であり、Run2 とほぼ同程度の溶出量になった。

次に、鉄酸化細菌による第一鉄の酸化と第二鉄による CuS の酸化を確認するため、Fig.3, 4 に第一鉄と第二鉄濃度の経日変化を示す。第二鉄のみを添加した Run3 では実験開始直後から 3 日目にかけて第二鉄濃度の減少と第一鉄濃度の増加が見られた。Fig.5 に pH2 と 3 における Run3 での Cu の増加量と第一鉄の増加量の関係を示す。図中の実測値は、Cu の溶出量と第一鉄の増加量をモル濃度に換算してプロットしたものである。この実測値から得られた近似値は 1mol の銅が溶出する際に約 2mol の第二鉄が生成されることを示している。従って、溶出した銅と増加した第一鉄の関係は、



に示す化学量論式で表され、Run3 における Cu の溶出は、第二鉄による CuS の酸化によって生じることが明らかになった。第一鉄を添加した Run5 では第一鉄濃度は実験期間中約 50mg/l で一定の値を示し、濃度の減少はほとんど観察されなかった。しかしながら、Run5 における Cu の溶出は式 (3)、



に示す反応が空気酸化によって生じ、生成されたわずかな第二鉄が式 (2) により徐々に Cu を溶出させ、第二鉄は第一鉄に還元され、その結果として、第一鉄濃度は変化しなかったものと考えられる。第一鉄と鉄酸化細菌を添加した Run6 では実験開始直後に第一鉄濃度が減少し、2 日目以降ではほとんど第一鉄は検出されなかった。この第一鉄濃度の減少は、Run5 において第一鉄濃度がほとんど変化しなかったことから、式 (3) の反応が主に鉄酸化細菌によってなされたものと考えられる²⁰⁾。一方、第二鉄濃度は実験開始直後に増加し、2 日目以降では約 50mg/l で一定となった。Run6 における Cu の溶出は、式 (3) の反応によって生じた第二鉄による CuS の酸化と鉄酸化細菌による CuS の酸化によって生じたものと考えられる。鉄酸化細菌と第二鉄を添加した Run4 では第一鉄濃度は実験開始直後にわずかに増加したが、その後減少し、5mg/l 以下となり、Run3 のような増加は見られなかった。これは第二鉄による CuS の酸化によって生じた第一鉄が生成直後に鉄酸化細菌によって酸化されたためと考えられる。一方、第二鉄は実験開始から 2 日目にかけて濃度が上昇し、その後、約 50mg/l で一定となった。Run4 における Cu の溶出は、添加した第二鉄による CuS の酸化と鉄酸化細菌による CuS の酸化によるものと考えられる。Run4, 6 の 4 日目以降において Cu の溶出量が Run3 に比べて高い値を示したことは、式 (2) と鉄酸化細菌による (3) の反応がサイクル的に起こり、第二鉄が常に供給されたか、鉄酸化細菌による CuS の酸化が

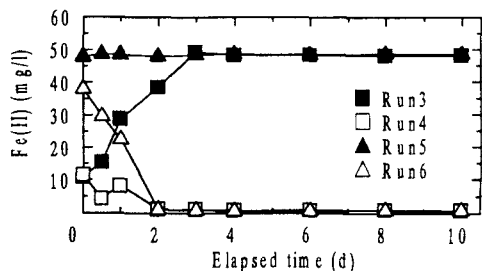


Fig. 3 Variation of ferrous ion concentration (pH = 2)

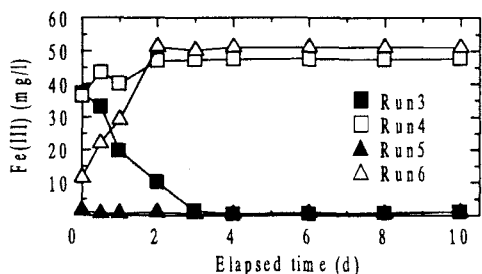


Fig. 4 Variation of ferric ion concentration (pH = 2)

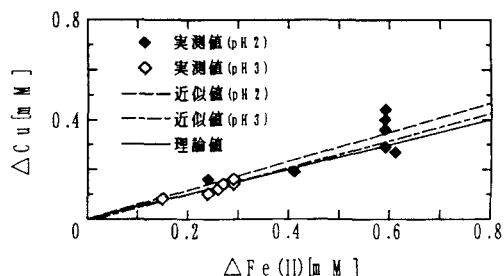


Fig. 5 Relation between Cu and ferrous ion

生じたか、あるいは両方の反応によるものと考えられる。また、Run2 と Run4, 6 における 1 日目以降の Cu の溶出速度は、Run2 が最も速かった。これは溶液中に硫化銅と鉄が存在する場合、鉄酸化細菌が主に鉄を酸化することによりエネルギーを得るため、鉄酸化細菌による第一鉄の酸化が硫化物の酸化反応より優先的に起こり、Run4, 6 における Cu の溶出が遅くなったためと考えられる。

以上の結果から、鉄酸化細菌の添加は、酸、第一鉄、第二鉄のいずれかを添加したケミカルリーチングよりも硫化銅からの銅の溶出に効果的であることが分かった。

次に、各 Run における Cu の溶出に及ぼす pH の影響について考察する。溶液の pH は、実験初期に pH を 3 に調整したものでは 0.5 日目の Run2, 3, 4, 5 において 0.2 ~ 0.3 程度上昇し、Run1 と 6 では 0.1 程度上昇したが、1 日目以降の変動は ± 0.1 以内であった。実験初期に pH を 4 に調整したものでは全ての Run における pH の変動は ± 0.3 程度であり、3 日目以降ではいずれも ± 0.1 以内であった。Fig.6, 7 に pH3 及び 4 における Cu 濃度の経日変化を示す。pH3 及び 4 における Run1 の Cu の溶出量は、pH2 の溶出量とほぼ同様な値となり、pH の影響をほとんど受けなかった。この結果は本実験における pH では CuS の溶解度が非常に低く、この pH では CuS の空気酸化が pH に依存しないことを示している。鉄酸化細菌のみを添加した Run2 では pH3 における Cu の溶出量は pH2 の場合とほぼ同程度であったが、pH4 では Cu の溶出速度が低下し、10 日目の溶出量は約 55mg/l であった。Fig.8 に Run2 の条件で pH を 1 と 5 に調整した Cu 濃度の経日変化を pH2, 3, 4 の結果と合わせて示す。但し、添加した鉄酸化細菌の菌数は若干異なる。各 pH における Cu の溶出速度は、pH2 と 3 が最も速く、pH が 4, 1, 5 の順に低下し、pH5 ではほとんど鉄酸化細菌の効果は見られなかった。この結果から、鉄酸化細菌による CuS の酸化は、pH2 ~ 3 付近で最も効果的に起こることが分かった。また、Run3 及び 5 では、pH が高くなるに連れて Cu の溶出量が減少し、pH4 ではほとんど溶出が起らなかった。Fig.9 に pH3 の Run3 における第一鉄及び第二鉄濃度を示す。これより、Run3 では第二鉄はほとんど検出されず、第一鉄濃度は実験開始後 2 日目まで増加したことが分かる。第二鉄濃度の低下は、

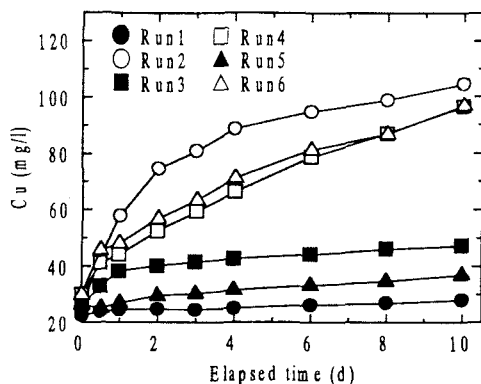


Fig. 6 Variation of copper concentration (pH = 3)

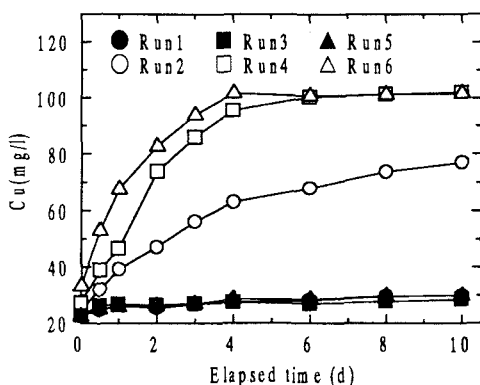


Fig. 7 Variation of copper concentration (pH = 4)

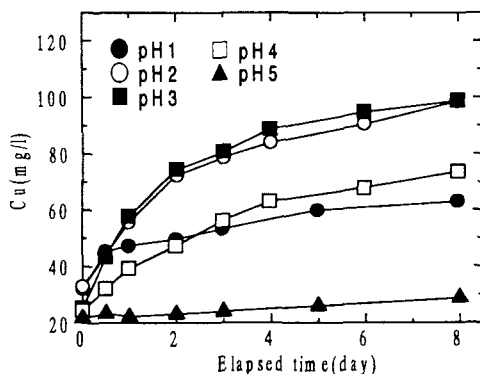
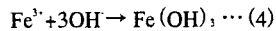


Fig. 8 Elution of Cu by iron oxidizing bacteria

第二鉄の溶解度が pH の上昇により減少し、



のように水酸化第二鉄を生成したためと考えられる

²⁰⁾。この結果、第二鉄による CuS の酸化が生じにくくなり、Run3 における Cu の溶出量が低下したものと考えられる。Run5 における溶出量の低下も第一鉄の空気酸化により生じた第二鉄の溶解度が pH の上昇により減少し、Run3 と同様に第二鉄による CuS の酸化が生じにくくなったものと考えられる。また、pH4 の Run3 と 5 では第二鉄の溶解度がさらに減少し、Cu の溶出量が低下したものと考えられる。Run4 及び 6 では pH3 における Cu の溶出速度は、pH2 の場合とほぼ同じであったが、pH4 では実験開始から 4 日目にかけて急激に Cu が溶出し、溶出速度の増加が見られた。しかしながら、Run4, 6 における Cu の溶出速度は、鉄酸化細菌の pH による活性と第二鉄の溶解度を考慮すると pH4 が最も遅くなると考えられるが、このような結果は得られず、今後検討する予定である。

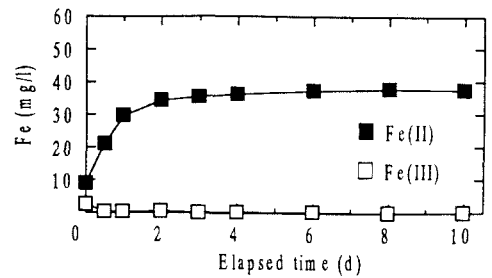


Fig. 9 Variation of ferrous and ferric ion (pH = 3)

4. 硫酸第一鉄無添加での鉄酸化細菌による下水汚泥からの重金属の溶出

上述の実験より硫酸第一鉄を添加しなくても鉄酸化細菌によって CuS から Cu が溶出することが分かったので、硫酸第一鉄無添加での鉄酸化細菌による下水汚泥からの Cu の溶出について検討した。

4.1 実験条件及び方法

Table 4 に実験条件を示す。溶液は蒸留水を用いて汚泥濃度を固形物濃度で 1.8% とし、Run 8, 10, 12 には鉄酸化細菌の植種液を 100ml 添加し、すべての Run で全量を 900ml とした。鉄酸化細菌の採取は、3.1 で述べた方法により行った。pH は実験期間中硫酸または水酸化ナトリウムで Run7, 8 を 2、Run9, 10 を 3、Run11, 12 を 4 に調整した。実験は振とうフラスコを

Table 4 Experimental condition

Run No.	p H	溶 液	汚泥濃度	鉄酸化細菌の添加
7	2	蒸留水	1.8%	0ml
8				100ml (3.67×10^4 cell/ml)
9	3			0ml
10				100ml (3.67×10^4 cell/ml)
11	4			0ml
12				100ml (3.67×10^4 cell/ml)

を用いた回分式とし、25℃の恒温室内において、120rpm で振とうを行った。Run7, 9, 11 には鉄酸化細菌の生育阻害剤として NEM (N-Ethylmaleimide) を 10^{-2}M になるように添加した²¹⁾。測定項目は Cu 濃度と第一鉄及び第二鉄濃度とした。Cu 濃度の測定は振とうフラスコ内の汚泥溶液を遠沈管に採取し、10,000rpm で 10 分間遠心分離した後、上澄液を採取し、これを王水分解¹⁰⁾により前処理した後、原子吸光法により行った。第一鉄及び第二鉄濃度の測定は、同様の上澄液を用いてフェナントロリン法により行った。

4.2 実験結果及び考察

Fig.10 に Cu の溶出量の経日変化を示す。まず、pH を低下させただけの Run7, 9, 11 では、溶出量は pH の低下に伴って増加した。溶出率は pH2 で約 70%、pH3 で約 30%、pH4 で約 5% であった。硝酸及び硫酸による嫌気性消化汚泥からの重金属の溶出に関する他の実験では、溶出率はこの結果よりも低い値が得られている²²⁾。このような溶出率の相違は、汚泥中の Cu の含有量とその存在形態や溶出時間の違いによって生じるものと考えられる。また、連続抽出法による下水汚泥中の Cu の形態は、主に硫化物態であったが、汚泥からの Cu の溶出量は pH の低下に伴い増加し、CuS の溶出実験から得られた結果とは異なっていた。この

ことは pH の低下に伴い、硫化物以外の形態の Cu の溶出率が増加したことを示している。

次に、鉄酸化細菌を添加した条件と pH を低下させただけの条件を比較すると、pH が 2 と 3 では溶出量に差が生じ、鉄酸化細菌の効果が見られた。しかしながら、pH4 では溶出量の差は観察されなかった。硫化物を用いた実験では pH が 4 のように高い場合でも、鉄酸化細菌の添加は CuS から Cu を効果的に溶出させたが、汚泥を用いた実験ではこのような結果は得られなかった。これは酸に対する汚泥の緩衝能が高いため、実験前半では 1 ～ 2 時間間隔で pH の調整を行ったが、pH が 0.7 程度上昇する場合もあり、鉄酸化細菌の活性が低下したことも一因であると考えられる。

Fig.11, 12 に第一鉄濃度と第二鉄濃度の経日変化を示す。pH を 2 に低下させただけの Run7 では、実験開始から 1 日目にかけて第一鉄濃度は増加し、その後、約 90mg/l で一定となり、汚泥からの第一鉄の溶出が観察された。第二鉄の溶出は約 10mg/l 程度であった。鉄酸化細菌を添加した Run8 では実験開始直後に第一鉄濃度は増加したが、その後減少し、約 10mg/l で一定になった。第二鉄は実験開始から 1 日目にかけて濃度の増加が見られ、その後、濃度は約 20 ～ 25mg/l となった。Run8 における第一鉄濃度の減少と第二鉄濃度の増加は、汚泥から溶出した第一鉄が鉄酸化細菌によって酸化され、第二鉄が生成されたものと考えられる。この結果から、添加した鉄酸化細菌は汚泥から溶出する第一鉄を酸化し、エネルギーを獲得することが可能であることが分かる。しかしながら、第一鉄の酸化量に比べて第二鉄の生成量は少なかった。これは生成された第二鉄が汚泥に吸着したためと考えられる。pH を 3 に低下させただけの Run9 では第一鉄は実験開始から 0.5 日目にかけて濃度の増加が見られ、その後緩やかに減少した。鉄酸化細菌を添加した Run10 では実験開始直後に第一鉄濃度のわずかな増加が見られたが、その後はほとんど検出されなかった。Run9 における第一鉄濃度の緩やかな減少は、第一鉄の空気酸化によるものと考えられるが、Run10 における第一鉄濃度の減少は、主に鉄酸化細菌による第一鉄の酸化によるものと考えられる。この結果から、pH3 においても添加した鉄酸化細菌が汚泥から溶出する第一鉄を利用することが可能であることが示された。一方、第二鉄は Run9, 10 共に実験を通じてほとんど検出されなかった。これは第二鉄の pH に対する溶解度が小

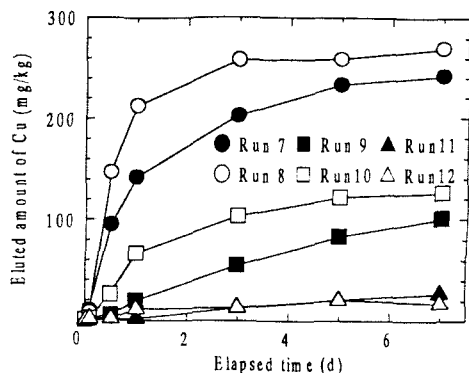


Fig. 10 Elution of Cu from sewage sludge

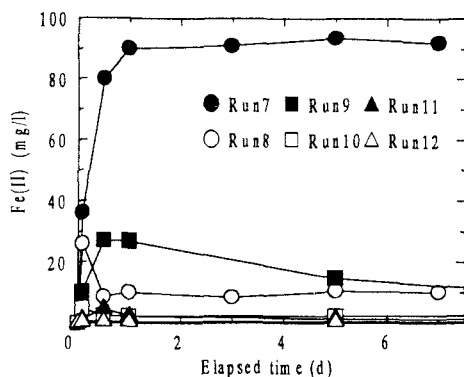


Fig. 11 Variation of ferrous ion concentration

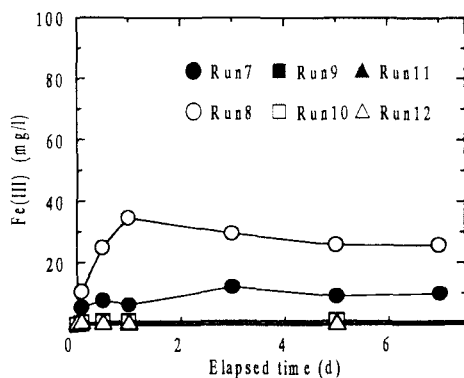


Fig. 12 Variation of ferric ion concentration

さいためと考えられる。pH を 4 に低下させた Run11, 12 では、第一鉄と第二鉄の溶出はほとんど観察されず、鉄酸化細菌による第一鉄の利用を確認することはできなかった。

以上の結果から、汚泥の pH を 2 ～ 3 に低下させ、汚泥への鉄酸化細菌の植種により、Cu の溶出が効果的に起こることが分かった。また、鉄酸化細菌添加による Cu の溶出量の増加は、3 で示したように CuS から Cu が鉄酸化細菌により溶出されたことを考慮すると、鉄酸化細菌による下水汚泥中の硫化銅の酸化と pH の低下により溶出した第一鉄が鉄酸化細菌により第二鉄へ酸化され、この第二鉄による化学的な硫化銅の酸化の双方の影響によるものと考えられる。

5. まとめ

本研究では下水汚泥中の金属硫化物からの重金属の溶出機構を明らかにするため、CuS を用いて Cu の溶出実験を行った。さらに、硫酸第一鉄無添加での鉄酸化細菌による下水汚泥からの重金属の溶出について検討した。

前者に関しては以下の結果が得られた。

(1) CuS を含む溶液の pH を硫酸によって 2, 3, 4 に低下させることにより、CuS から Cu がわずかに溶出したが、pH による溶出量の差はほとんど見られず、本実験の条件では Cu の溶出に及ぼす pH の影響はほとんどなかった。

(2) 第二鉄による CuS からの Cu の溶出は、ほぼ化学量論的に起こることが分かった。また、pH を 2 から 3 に上昇させることにより第二鉄の溶解度は減少し、その結果 Cu の溶出量が低下し、さらに pH を 4 に上昇させると Cu はほとんど溶出しなかった。

(3) 鉄酸化細菌のみを添加した条件では、Cu の溶出速度は pH が 2 ～ 3 の時に最も速く、pH5 では Cu の溶出がほとんど起こらなかった。

(4) 鉄酸化細菌と第一鉄あるいは第二鉄の添加は、第二鉄のみを添加した条件よりも効果的に Cu を溶出させ、さらに、その効果は pH が 2 から 3, 4 に上昇するに連れて増大することが分かった。従って、鉄酸化細菌と鉄を添加することにより、pH が 4 のように比較的高い pH で下水汚泥から重金属を除去できる可能性があることが分かった。

硫酸第一鉄無添加での鉄酸化細菌による下水汚泥からの Cu の溶出に関して得られた結果を以下に示す。

(5) 鉄酸化細菌を下水汚泥に添加し、pH を 2 と 3 に低下させると、鉄酸化細菌を添加しない場合よりも Cu の溶出量が増加した。しかし、pH が 4 の場合では鉄酸化細菌の効果はほとんど見られなかった。

(6) 鉄酸化細菌添加による Cu の溶出量の増加は、鉄酸化細菌による下水汚泥中の硫化銅の直接溶出作用と pH の低下により溶出した第一鉄が鉄酸化細菌により第二鉄へ酸化され、この第二鉄による化学的な硫化銅の酸化の双方の影響によるものと考えられる。

今後は硫酸第一鉄無添加での鉄酸化細菌による下水汚泥からの連続的な重金属の溶出について検討する予定である。

<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)Stephenson T. and Lester J. N. : Heavy metal behaviour during the activated sludge process II. Insoluble metal removal mechanisms, Sci. Total Environ., Vol. 63, pp. 215-230, 1987
- 3)Jenkins R. L., Scheybeler B. J., Smith M. L., Baird R., Lo M. P. and Haug R. T. : Metals removal and recovery from municipal sludge, J. WPCF, Vol. 53, No. 1, pp. 25-32, 1981
- 4)Oliver B. G. and Carey J. H. : Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery, Wat. Res., Vol. 10, pp. 1077-1081, 1976

- 5) 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
- 6) Bloomfield C. and Pruden G.: The effects of aerobic and anaerobic incubation on the extractabilities of heavy metals in digested sewage sludge, *Environ. Pollut.*, 8, pp. 217-232, 1975
- 7) 白樫高史, 柿井一男, 田村寿康, 栗山光央: 嫌気性汚泥からの重金属イオンの除去・回収, *日本化学会誌*, No. 10, pp. 830-837, 1995
- 8) Olver J. W., Kreye W. C. and King P. H., Heavy metal release by chlorine oxidation of sludges, *J. WPCF*, Vol. 47, No. 10, pp. 2490-2497, 1975
- 9) Tyagi R. D., Couillard D. and Tran F.: Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and Microbiological methods, *Environ. Pollut.*, Vol. 50, pp. 295-316, 1988
- 10) Sreekrishnan T. R., Tyagi R. D., Blais J. F. and Campbell P. G. C.: Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge-I, *Wat. Res.*, Vol. 27, No. 11, pp. 1641-1651, 1993
- 11) Couillard D. and Mercier G.: 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
- 12) 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
- 13) 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
- 14) 伊藤歩, 海田輝之, 相沢治郎, 斎藤紀子, 大村達夫: 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—, *環境工学研究論文集*, 33, 1-9, 1996
- 15) Silverman M. P. and Lundgren D. G.: Studies of the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*, *J. Bacteriology*, Vol. 77, pp. 642-647, 1959
- 16) 日本下水道協会: 下水試験法 1984年度版, 1984
- 17) Stover R. C., Sommers L. E. and Silviera D. J.: Evaluation of metals in wastewater sludge, *J. WPCF*, Vol. 48, No. 9, pp. 2165-2175, 1976
- 18) Duncan P. R. and Apel W. A.: Bacteria and acidic drainage from coal refuse: Inhibition by sodium lauryl sulfate and sodium benzoate, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 46, No. 1, pp. 279-282, 1983
- 19) 日本分析化学会北海道支部: 水の分析, 化学同人, 1983
- 20) Hutchins S. R., Davidson M. S., Brierley J. A. and Brierley C. L.: Microorganisms in reclamation of metals, *Ann. Rev. Microbiol.*, 40, pp. 311-336, 1986
- 21) 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
- 22) 中村寛治: 鉄酸化バクテリアによる強酸性含鉄排水の生成とその処理に関する基礎的研究, 東北大学博士論文, 1983