

新日本気象海洋㈱ 正 員 ○齋藤紀子
 岩手大学工学部 正 員 相沢治郎
 正 員 海田輝之

1. はじめに

下水道の普及に伴って、発生する汚泥量も年々増加している。そのため、その汚泥を最終的にどのように処分、利用するかという事が今後の大きな課題となっている。中でも、温泉水はヒ素を高濃度に含むため、温泉水を受容する処理場から発生する汚泥にはヒ素が高濃度に濃縮されている。そのような汚泥を処分・利用する際には周囲への環境汚染を十分に考慮しなければならず、汚泥中のヒ素濃度を低減させることが必要不可欠である。そこで本研究では、下水汚泥中におけるヒ素を溶出除去するため、ヒ素の溶出機構を明らかにすることを目的とし、本実験では下水汚泥中のヒ素の化学形態とその違いによるヒ素の溶出特性について検討した。さらに、ヒ素含有排水の処理には一般に水酸化鉄(Ⅲ)や水酸化アルミニウムによる水酸化物共沈法が主に行われ、この共沈を左右する物質にカルシウムイオンやリン酸イオン等がある¹⁾。これらの物質は汚泥中に多量に含まれている。従って、これらの物質や有機物の溶出に伴いヒ素も溶出するものと考えられるため、これらの汚泥中に共存する物質との関係についても検討した。

2. 実験方法

2.1 形態分画実験

下水汚泥中のヒ素を R.Stover 等の連続抽出法²⁾を用いて各形態毎に分画した。使用した汚泥は、都市下水を受容している処理場の消化脱水ケーキ、温泉水を受容している処理場の生汚泥（以下前者を汚泥 A、後者を汚泥 B と称す）である。これらの汚泥中の金属含有量を Table1 に示す。各抽出試薬と各抽出試薬により抽出される形態を Table2 に示す。操作については、1～5 の順にそれぞれの比率で抽出試薬と汚泥を混合し、16 時間、120rpm で振とうを行った後、遠心分離で上澄み液を採取した。更に洗浄のため、残った汚泥に蒸留水を加え 1 時間振とうした後、上澄み液と洗浄液を合わせて硝酸－過塩素酸－硫酸により分解処理し、水素化物発生原子吸光法によりヒ素を測定した。

Table 1 汚泥中の金属含有量 (mg/kg)

	As	Ca	Al	T-Fe
汚泥 A	6.89	26300	19700	15800
汚泥 B	500	19700	28700	8480

Table 2 抽出順序

順序	抽出形態	抽出試薬	混合比
1	イオン交換態	1M-KNO ₃	50:1
2	吸着態	0.5M-KF	80:1
3	有機結合体	0.1M-Na ₄ P ₂ O ₇	80:1
4	炭酸塩態	0.1M-EDTA	80:1
5	硫化物態	1M-HNO ₃	50:1
6	残留物態	強 酸	—

2.2 回分式溶出実験

往復式振とう培養器を用い 25℃、120rpm で振とう実験を行った。Table3 に実験条件を示す。汚泥 A は蒸留水を用いて汚泥濃度を調整した。汚泥 B は含水率が高く、固形物濃度が 2% であるため、そのまま用いた。pH は H₂SO₄ 又は NaOH を用いて、実験期間中一定に保った。経時的に採水し、10 分間、10000rpm で遠心分離した上澄み液を濾過して試料液とした。ヒ素、アルミニウム、カルシウムの測定は前処理をし、ヒ素は水素化物発生原子吸光光度法、アルミニウム、カルシウムは ICP 質量分析法、鉄は 1,10-フェナントロリン法、有機物量としては TOC を燃焼－赤外線分析法で測定した。

Table 3 実験条件

Run No.	種類	pH	汚泥濃度	Run No.	種類	pH	汚泥濃度
1	汚泥 A	1	1. 5% 15g-dry/1	9	汚泥 B	1	2.0% 20g-dry/1
2		2		10		3	
3		3		11		5	
4		4		12		無調整	
5		5		13		9	
6		無調整		14		11	
7		9					
8		11					

3. 実験結果・考察

汚泥毎のヒ素の形態分画の結果を Fig.1 に示す。Table1 のヒ素含有量より回収率を求めると、汚泥 A は 99.6%、汚泥 B は 74.4%であった。汚泥 A は吸着態が 47%と大半を占め、他の形態は 10%程度であった。汚泥 B も吸着態が最も多く 35%、次いで有機結合態 19%、硫化物態 18%の順に多くなった。これより汚泥の種類により形態毎のヒ素の存在割合が違ってくる。

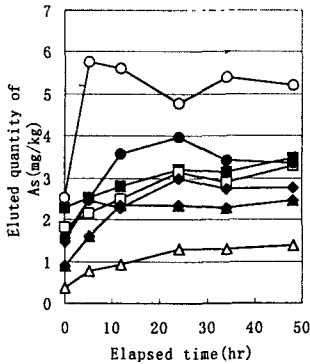
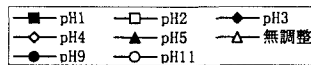


Fig. 2 Variation of As with time (sludge A)

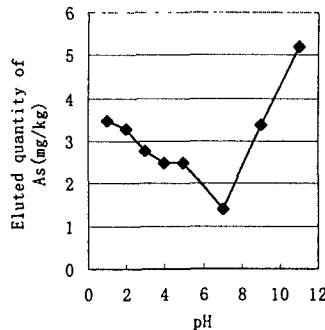


Fig. 3 Effect of pH on elution of As (sludge A)

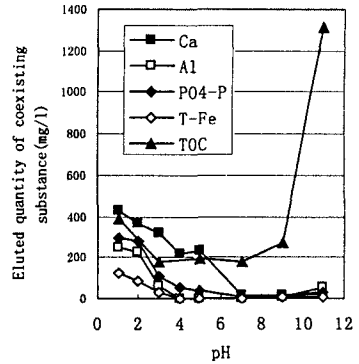


Fig. 4 Effect of pH on elution of coexisted substances (sludge A)

汚泥 A におけるヒ素の溶出量の経時変化を Fig.2 に示す。ヒ素の溶出速度は振とう開始直後に大きく、その後低下し、どの条件でも振とう開始後 20 時間程で一定に達した。それぞれの pH における最終時間の溶出量を用いて、ヒ素の溶出における pH の影響を Fig.3 に示す。pH 無調整を境に、pH を低下させても高くしても溶出は起こるが、その溶出量の増加は pH を上げた場合は pH を 1 上げる毎に 0.95mg/kg、下げた場合は pH1 毎に 0.38mg/kg であった。

次に、汚泥 A における共存物質の溶出における pH の影響を Fig.4 に示す。この値は、それぞれの pH における最終時間の溶出量を用いた。TOC 以外は pH の高い範囲ではほとんど溶出が起きず、pH が低いほど溶出量が多くなった。アルミニウムと鉄は pH1~3 の範囲で、リン酸イオン、カルシウムは pH1~5 の範囲で pH が低いほど溶出量が多くなった。特にカルシウムの溶出は pH1~無調整においてヒ素の溶出傾向とかなり似ており、相関を取ると相関係数 $r=0.8912$ という強い正の相関が認められた。pH を低くすると様々な物質が溶出するため、それに伴いヒ素の溶出量が増加するものと考えられ、更に分画の結果を考慮すると、pH1~無調整の範囲ではイオン交換態や吸着態として

存在するカルシウムに由来するヒ素が多く溶出していると考えられる。また、pH を高くした場合は TOC が多く溶出することから有機物に由来するヒ素が溶出しているものと考えられる。

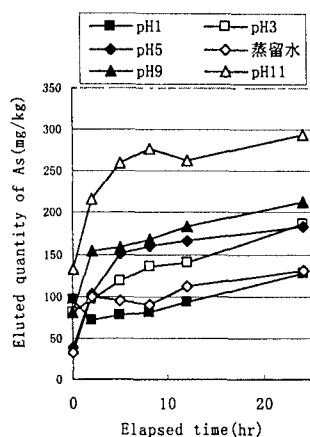


Fig. 5 Variation of As with time (sludge B)

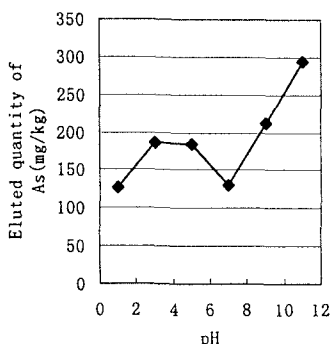


Fig. 6 Effect of pH on elution of As (sludge B)

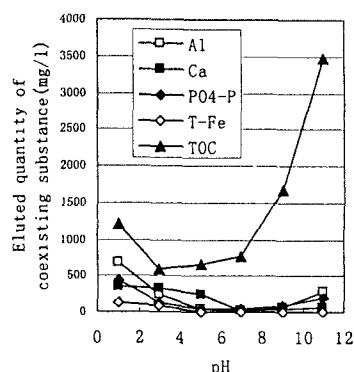


Fig. 7 Effect of pH on elution of coexisted substances (sludge B)

次に、汚泥 B におけるヒ素の溶出量の経時変化を Fig. 5 に、pH の影響を Fig. 6 に示す。この汚泥においてもヒ素の溶出速度は速いことから、汚泥中のヒ素の溶出速度は汚泥により多少の差はあるがかなり速く、数時間といえる。pH1 ～無調整では pH とヒ素溶出量の間に明確な関係は見られなかったが、pH 無調整から 11 にかけては直線的に溶出量が増加した。共存物質の溶出における pH の影響を Fig. 7 に示す。TOC 以外の物質は汚泥 A と似たような傾向を示し、pH の低いほど溶出量が多くなった。しかし、pH9,11 の試料は黒褐色に着色しており、TOC の溶出量も汚泥 A の 2～3 倍多く、pH3～11 にかけて加している。汚泥 B のヒ素溶出量は有機物の溶出量と最も強い正の相関があり ($r=0.7796$)、主に有機物と吸着又は結合しているヒ素が溶出しているものと考えられる。更に、ヒ素の硫化物は pH と溶解度の関係から pH8 以上でない³⁾と溶解しにくい³⁾。従って、pH9,11 においては硫化物態のヒ素も溶出しているものと考えられるため、さらにヒ素溶出量が多くなったと考えられる。

4.まとめ

下水汚泥からのヒ素の溶出は汚泥の種類により異なり、その傾向は汚泥中でのヒ素の存在形態に大きく影響されると考えられる。汚泥 A では pH1～無調整でカルシウム、pH1～3 でアルミニウム、鉄と吸着したヒ素も溶出しているものと考えられ、更に、pH が高いほど有機物と吸着又は結合したヒ素や硫化物態のヒ素が溶出する傾向にあることが分かった。

今後は溶出実験後の形態分画や汚泥 B のようにヒ素含有量の高い汚泥から効率よくヒ素を溶出させ、肥料取締法による基準値 50mg/kg を満たすようにする方法も検討したい。なお、本研究を遂行するに当たり、科学技術振興事業団、戦略的基礎研究推進事業の補助を受けたので、ここに謝意を表します。

<参考文献>

- 1) 後藤克己, 田口 茂, 坂本哲夫: 水処理技術, Vol.23, No.4, p.287-293, 1982
- 2) R.C.Stover et al : Journal of WPCF, Vol.48, No.9, p.2165-2175, 1976
- 3) G.シャルロー著 (曾根興三、田中元治訳): 定性分析化学Ⅱ 共立全書, p.408-409, 1969