

B-34 温泉排水中のヒ素の制御 ～下水汚泥からの溶出抑制～

○清水 雄介*・深澤 達矢・佐藤 久・高橋 正宏

北海道大学大学院工学研究科環境フィールド工学専攻（〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目）

*E-mail : springwater83_12_17@yahoo.co.jp

1. 背景と目的

温泉排水中に含まれるヒ素の制御が課題となっている。排水は下水処理場で処理され、汚泥は汚泥処理施設で脱水される。この脱水ケーキは高濃度のヒ素を含み、その溶出低減が求められている。そこで本研究では、まず処理過程におけるヒ素の濃度及び形態変化について明らかにし、ヒ素の溶出機構について検討した。さらにその結果をもとに溶出低減法を提案することを目的とした。

2. 研究方法

(1) 試料の採取

2005 年 11 月 22 日及び 2006 年 11 月 20 日に汚泥処理施設に行き、原汚泥・脱水ケーキ・脱水ケーキろ液を酸洗浄済みポリビンに採取した。また、2006 年 10 月 17 日に下水処理場に行き、流入水・処理水・汚泥を採取し、2007 年 10 月 22 日には汚泥を採取した。形態分析用の試料はビニルバッグに詰め、酸素吸収剤を同封した酸素不透過性アルミバッグに保存した。

(2) 処理過程におけるヒ素の濃度変化と形態変化

a) 処理過程におけるヒ素濃度の測定

2005 年 11 月 22 日に汚泥処理施設で採取した原汚泥は遠心分離（10000rpm, 10 分間）後上澄みを、また脱水ケーキろ液をメンブレンフィルター（ADVANTEC, 0.45 μ m）でろ過した。また 2006 年 10 月 17 日に下水処理場において採取した流入水及び処理水を同様にろ過した。これらの試料を、ICP-MS（横河電機 HP4500）で分析した。

b) 処理過程における形態変化

2005 年 11 月 22 日に汚泥処理施設で採取した原汚泥及び脱水ケーキについて日本原子力開発機構の協力により XANES 分析（X 線吸収端微細構造分析）による形態分析を行った。

(3) 溶出低減策の検討

a) エアレーション実験

2006 年 11 月 20 日に採取した汚泥を窒素雰囲気下で約 25 時間放置後、48 時間エアレーションを行い、ヒ素濃度の変化を調べた。

b) 凝集剤添加実験 I

2007 年 10 月 22 日に採取した汚泥にあらかじめ pH 調整済みの塩化第二鉄（塩鉄）・ポリシリカ鉄（PSI）・ポリ硫酸第二鉄（ポリ鉄）を Fe 濃度 10～4000ppm となるように添加し、溶存態ヒ素濃度を測定した。またポリ塩化アルミニウム（PAC）についても行った。

c) 凝集剤添加実験 II

汚泥処理施設では汚泥脱水時に、消石灰を固形物に対する割合で 20%程度添加していた。そこで同様に塩鉄・ポリ鉄を Fe 濃度 100～4000ppm となるように添加した後、消石灰を固形物量比 20%添加した後、溶存態ヒ素濃度を測定した。

d) 溶出試験

実験 II の汚泥を不織布で脱水し模擬脱水ケーキを作り、溶出試験を行った。含水率は実際のケーキと同様の 70～80%程度であった。

3. 結果及び考察

(1) 処理過程におけるヒ素の濃度変化と形態変化

下水処理場及び汚泥処理施設の処理過程における汚泥中のヒ素濃度の変化を図 1 に示した。図より 2006 年 11 月 20 日の下水処理場処理水中のヒ素濃度は 0.1ppm であった。一方採取日は異なるが汚泥処理施設原汚泥中の溶存態ヒ素濃度は約 0.9ppm であった。

(2) 処理過程における形態変化

XANES 分析の結果(図 2)より汚泥中でヒ素はほとんど As(III)で存在し、脱水処理により一部が As(V)に酸化された。ORP の測定結果より下水処理場において流入水・処理水共に好氣的条件下にあり、一方汚泥処理施設においては嫌氣的条件下であることが推察された。藤原ら(2006)は下水処理場での流入水・処理水中のヒ素はほぼ全量が As(V)であり、一方余剰汚泥は As(III)または As_2S_3 で存在し、脱水過程で酸化を受けることを報告しており、本研究でも同様の結果を得た。

一般に固相中でヒ素を保持している Fe(III)水酸化物は嫌氣的条件下で還元・溶出する際にヒ素も溶出すると言われており、本ケースにおいても、下水処理場から引き抜かれた汚泥が、1～数日後に汚泥処理されるまでの間に嫌気化し鉄とともに再溶出し、この再溶出した溶存態ヒ素が溶出試験時の濃度を上昇させることが考えられた。従って溶出低減のためには、汚泥を再び好気化する、あるいは凝集剤を再び添加するなどの方法を検討することにした。

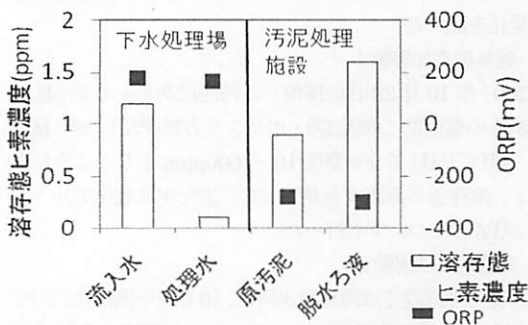


図 1 処理過程におけるヒ素濃度の変化

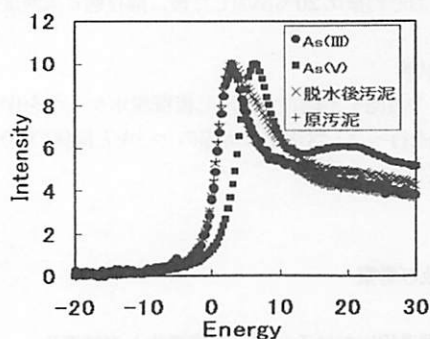


図 2 XANES 分析結果

(3) 溶出低減策の検討

a) エアレーション実験

エアレーションではヒ素濃度を低減できなかった。

b) 凝集剤添加実験 I

塩鉄・PSI・ポリ鉄を添加した汚泥のヒ素濃度は添加量 1000ppm までは顕著に低下した。特に塩鉄とポリ鉄は 1000ppm 以降ほぼ一定の値を示した。一方 PAC では溶存態ヒ素濃度は低下しなかった(図 3)。ヒ素の凝集処理にはアルミニウム系凝集剤より鉄系凝集剤の方が有効であるとされており²³、本実験でも同様の結果が得られた。

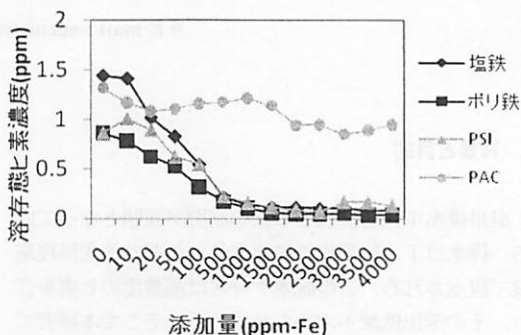


図 3 凝集剤添加実験 I 結果

c) 凝集剤添加実験 II

凝集剤添加後、消石灰 20% 加えた場合でも、凝集剤添加量が増えると溶存態ヒ素濃度は低下した(図 4)。塩鉄とポリ鉄を比較すると、初期濃度は違うものの塩鉄の方がポリ鉄よりも溶存態ヒ素濃度低減の割合が高かった。

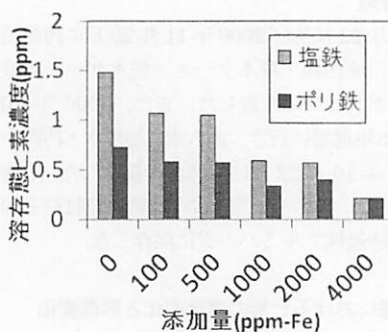


図 4 凝集剤添加実験 II 結果

d) 溶出試験

塩化第二鉄・ポリ鉄を添加し、さらに消石灰 20% を加えて脱水した模擬脱水ケーキ全てで基準値の 0.3ppm を下回った(図 5)。本実験では凝集剤添加量を 100ppm-Fe からスタートしたが、その時点で塩鉄・ポリ鉄共に 0.2ppm 程度まで低減することができた。これより凝集剤

の添加量は 100ppm-Fe 程度で基準値を下回ることができると考えられた。

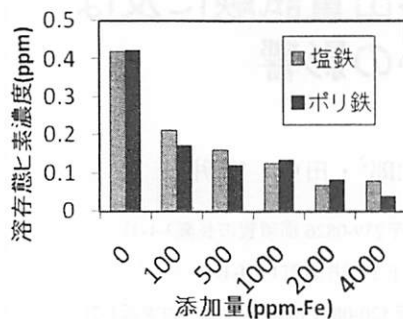


図5 溶出試験結果

4. 結論

凝集剤添加実験において事前に pH 調整を行った塩化第二鉄・PSI・ポリ鉄のいずれにおいても溶存態ヒ素濃度を低減できた。塩化第二鉄・ポリ鉄を添加し、さらに消石灰を固形物量比 20%加えた場合、Fe 濃度 100ppm で溶出基準値を下回る結果が得られた。エアレーション実験では溶存態ヒ素濃度を効果的に低減させることはできなかった。

謝辞

本研究は札幌市との共同研究により行った。また本研究の XANES 分析は日本原子力開発機構の大貫敏彦博士、香西直文博士の協力により行った。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 藤原茂樹, 河野崇史, 名越正泰: XAFS を活用した環境試料が含む重金属の化学形態解析. JFE 技報 No. 13, pp.65-70, 2006
- 2) 伊田健司, 鈴木章, 平野洋一, 川瀬義矩: ヒ素の水環境における存在形態とその挙動. 埼玉県環境科学国際センター報第 5 報, pp.141-144, 2005
- 3) 日本地質学会環境地質研究委員会編: 砒素をめぐる環境問題, 東海大学出版会, pp.86-93, 1998