

B-36 鉄(VI)酸イオンによる下水汚泥中の有害物質除去に関する研究

○松村 直人¹・阿部 悟²・伊藤 歩^{3*}・石川 奈緒⁴・海田 輝⁴

¹岩手大学大学院工学研究科社会環境工学専攻 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

²三機工業株式会社 (〒014-0044 東京都中央区明石町8-1)

³岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

⁴岩手大学工学部社会環境工学科 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

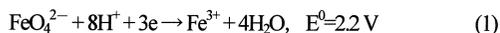
* E-mail: aitou@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

近年、下水道処理人口普及率の増加に伴い、下水汚泥の発生量も増加している。下水汚泥が有効利用される割合は近年増加しているが、埋立処分される割合も多く、将来的に廃棄物最終処分地の確保がより困難になることが予想される。下水汚泥は、窒素・リン・有機物等の肥効成分を多く含んでいるため、緑農地利用が物質循環的に適している。しかしながら、下水汚泥中には、有害な重金属類や内分泌攪乱物質が含まれており、これらの有害物質の濃度が高い汚泥を緑農地利用することによって、土壌や地下水の汚染が生じる可能性がある。

内分泌攪乱物質のひとつであるノニルフェノール（以下NPとする）は界面活性剤の原料であり、環境基準の生活項目に設定されている。下水処理場に流入する非イオン性界面活性剤のノニルフェノールエトキシレートは生物処理により分解され、その分解生成物が汚泥に吸着される。さらに、その後の汚泥の嫌気性消化によりNPに変換され、重金属とともに残存する¹⁾。下水汚泥の緑農地利用を推進していくためには有害物質を除去し、汚泥の安全性を向上させる必要がある。

著者らはこれまでに、酸性条件下での鉄イオンと過酸化水素とのフェントン反応から生じるヒドロキシルラジカルを利用した促進酸化法により下水汚泥中の重金属類とNPを同時に除去できる可能性を明らかにしている²⁾。しかしながら、本方法では比較的多量の過酸化水素を投入する必要がある。この問題を解消するために、本研究では、酸性条件下で強い酸化力を持つFe(VI)酸イオンに着目した。Fe(VI)酸イオンの半反応式と標準酸化還元電位を以下に示す³⁾。



Fe(VI)酸イオンを用いるメリットとしては、通常の促進酸化反応では過酸化水素やオゾンなどが用いられるが、その必要は無く、単独での使用が可能であり、反応後はFe(III)イオンとなることから、汚泥中の重金属の溶出剤⁴⁾や汚泥の凝集剤として利用できることなどが挙げられる。そこで、Fe(VI)酸イオンを用いて、純水中および汚泥中のNPの除去の可能性について実験的に検討した。また、Fe(II)イオンと過酸化水素を併用したフェントン反応によるNPの分解との比較も行った。

2. 実験材料及び実験方法

(1) 水試料でのNP分解実験

本実験では標準試料として、4-ノニルフェノール（関東化学、環境分析用）をメタノールに溶解し、その濃度が1 g/Lとなる標準原液を作成した。その標準原液を超純水（Milli-Q）で1 mg/Lとなるよう希釈し、硫酸でpHを2に調整した試料をNP標準試料液とした。なお、pHを2に調整するのは、下水汚泥中の重金属を溶出除去することも想定しているためである²⁾。Fe(VI)酸イオンによるNP分解の効果を明らかにするために、上述の試料液に鉄酸カリウム（ K_2FeO_4 、Sigma-Aldrich、研究開発用）の水溶液をFe濃度として、0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mg/Lとなるよう加え、0, 15, 30, 60, 180分ごとに試料を5 mLずつ採取した。また、pHの変化によるNPの分解量を確認するためにFe濃度を5 mg/Lとし、pHを2, 4, 7に調整した試料液を各時間ごとに試料を5 mLずつ採取した。採取した試料に、NPの分解を止めるためにメタノール 2 mL、液液抽出のためにジクロロメタン 1 mLを加え、25°Cの恒温室内において120 rpmで10分間振とうし、液液抽出を行った。振とう後、1時間静置し、ジクロロメタン層を0.2

ml分取した。前処理操作として、分取した試料に内標準物質であるアントラセン-d-10（関東化学、環境分析用）を加え、NPを誘導体化（トリメチルシリル化）するために、N,O-ビストリフルオロアセトアミド（和光純薬工業、環境分析用）を添加し、1時間静置したものを測定試料とした。測定はGC-MS（Agilent：7890 A/5975 C）で行った。以上の分析は下水試験方法（追補暫定版）に従って行った⁹。なお、比較のため、過酸化水素とFe(II)イオンを併用したフェントン反応の条件についても検討した。過酸化水素濃度を10 g/Lとした場合と、フェントン反応の最適条件が過酸化水素と鉄イオンのモル濃度比が10：1のときであるため、過酸化水素とFe(II)イオンの濃度を0.1 g/L H₂O₂ + 16 mg/L Fe(II)、0.5 g/L H₂O₂ + 82 mg/L Fe(II)、1 g/L H₂O₂ + 160 mg/L Fe(II)となるように試料液に加えた。これらの試料液をpH 2に調整し、各時間ごとに5 mLずつ採取し、上述と同様の分析方法で分析を行った。

(2)下水汚泥中のNP分解実験

本研究に用いた下水汚泥は、盛岡市内の下水処理場から採取した嫌気性消化脱水汚泥である（含水率：80%）。実験の前準備として、前述の汚泥を超純水で濃度が2%（w/v）となるよう調整した。これは、実際の下水処理場の消化汚泥タンクの濃度が約2%であるためである。この試料を25℃の恒温室内において120 rpmで半日程度振とうを行った。Fe(VI)酸イオンは、上述の鉄酸カリウムを超純水に溶解し、任意の濃度に調整したものを添加した。この汚泥を直接マイクロウェーブの容器に0.2 g-dryとなるよう採取した。抽出溶媒としてメタノールを10 ml添加し、マイクロウェーブによるNPの抽出を行った。マイクロウェーブの条件は、10分で120℃まで昇温させ、30分間抽出を行った。その後放冷し、試料を遠心分離（3,000 rpm、10分）し、上澄みを採取した。この操作を2回繰り返した。残った汚泥はガラス繊維ろ紙でろ過し、2回分の抽出液とろ液を合わせたものをNP抽出液とした。

次に、この抽出液について液液抽出を行い、抽出液中のNPをジクロロメタンに溶解させた。ただし、抽出液としてメタノールを用いており、このままの状態ではジクロロメタンと混ざり合うため、抽出液のメタノール濃度を、超純水で約30%まで薄めてから混合した。メタノール濃度を調整した抽出液とジクロロメタンの体積比を9：1とし、10分間振とう後、1時間静置し、その後ジクロロメタン層を分取した。分取した試料は必要に応じて高純度窒素ガス（純度99.999%以上）で濃縮を行った。純水中のNP分解実験と同様に、分取した試料に内標準物質であるアントラセン-d-10を加え、NPを誘導体化するために、N,O-ビストリフルオロアセトアミドを添加し、

1時間静置したものを測定試料とした。測定はGC-MSで行った。

3. 実験結果及び考察

(1)水試料でのNP分解

図-1に過酸化水素とFe(II)イオンを併用したフェントン反応を用いた場合、または過酸化水素のみを添加した場合における水試料でのNP濃度の経時変化を示す。C₀はNPの初期濃度を表し、Cは任意の時間のNP濃度を表す。過酸化水素のみを添加した場合には、NP濃度はほとんど減少しなかったが、過酸化水素とFe(II)イオンを添加した場合には試薬量の増加に伴ってNPの分解量が増加することが確認された。

図-2にpHを2に固定し、鉄酸カリウムをFe濃度として0.1、0.5、1、5、10 mg/Lの濃度で添加した水試料でのNP濃度の経時変化を示す。Fe濃度が0.5 mg/L以上では添加後15分で急激にNP濃度が減少し、その後は少しずつ減少する傾向が見られた。5 mg/L以上の添加量では反応時間15分程度でNP濃度が10%以下まで減少することが分かった。

図-3はFe添加量とNP除去率の関係を示したものである。NPの除去率は0分の濃度を初期濃度、180分の濃度を最終濃度として、以下の式により計算した。

$$\text{除去率}(\%) = (\text{初期濃度} - \text{最終濃度}) / \text{初期濃度} \times 100 \quad (2)$$

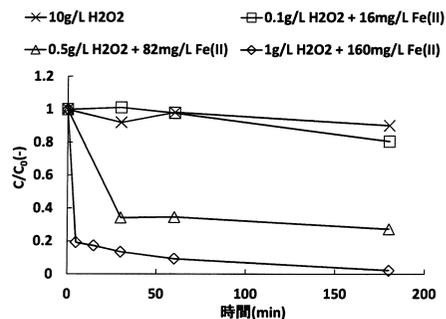


図-1 フェントン反応でのNP濃度の経時変化

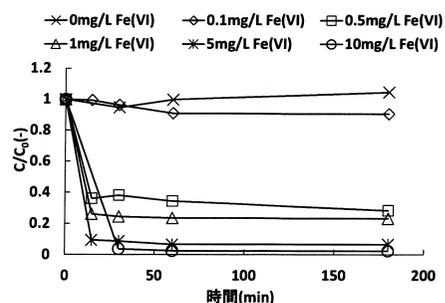


図-2 異なる濃度の鉄酸カリウムを添加した場合でのNP濃度の経時変化

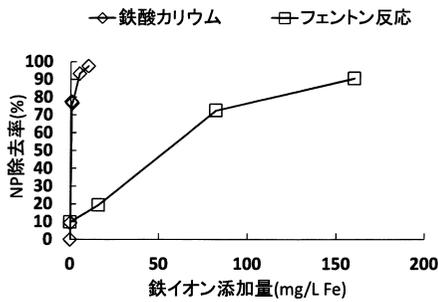


図3 鉄イオン添加量とNP除去率

図-3から、添加量 0.5 mg/L Fe(VI)で除去率70%以上に達し、添加量5 mg/L Fe(VI)で除去率90%を上回った。鉄添加量と除去率を考慮して、純水中のNP分解の際のFe(VI)酸イオンの濃度は5 mg/L Fe(VI)が適量だと考えられる。NP除去率が90%の条件に対してフェントン反応を利用した方法と比較すると、鉄酸カリウムを用いた場合には過酸化水素を添加する必要はなく、鉄添加量を1/30程度に低減できることが確認された。

図-4に鉄酸カリウムをFe濃度として5 mg/Lの濃度で添加し、pHを2, 4, 7に調整した水試料でのNP濃度の経時変化を示す。pH 4, 7では同様な濃度変化を示し、15分後のNP濃度は初期濃度の20%近くにまで減少し、中性条件においてもNPの分解が生じることが分かった。しかしながら、pH 2では15分後のNP濃度が10%以下に減少されているため、pH 2の酸性条件下ではFe(VI)の酸化力が向上すると考えられる。

(2)下水汚泥中のNP分解

図-5に汚泥中でのNPの初期含有量(C_0)に対する各時間に採取した汚泥中のNP含有量(C)の比の経時変化を示す。Fe(VI)酸イオンを1 g/L 添加した条件では時間経過とともにNPの分解が進行したが、5 g/L 添加した条件では、実験開始後1時間目までにNPが急速に分解され、その後、NP含有量に変化はみられなかった。

図-6に鉄酸カリウム添加とフェントン反応でのNP含有量の経時変化を示す。なお、比較には本汚泥でのフェントン試薬の最適な添加量とFe(VI)酸イオン1 g/lの添加量の条件を用いた。Fe(VI)酸イオンを添加した条件でのNP分解量は、 H_2O_2 とFe(III)イオンあるいはFe(II)イオンを添加した条件とほぼ同程度であった。鉄の添加量はフェントン反応に比べて若干多くなるが、過酸化水素を添加しなくてもNPの分解が起こることが分かった。

4.まとめ

本研究の結果から、鉄(VI)酸イオンを用いた方法により下水汚泥中のNPの分解が生じることが分かった。

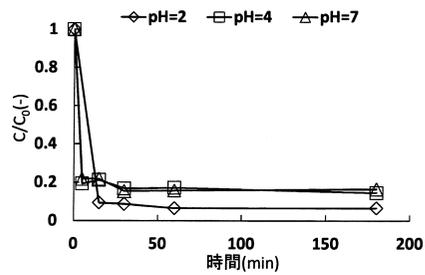


図4 pHを変化させた場合でのNP濃度の経時変化

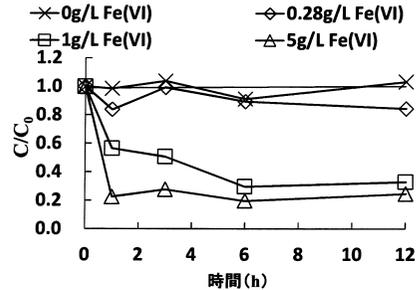


図5 異なる濃度の鉄酸カリウムを添加した場合での汚泥中のNP濃度の経時変化

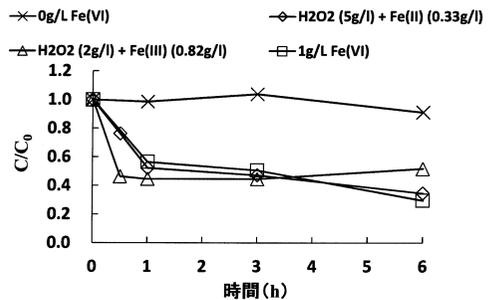


図6 鉄酸カリウム添加とフェントン反応での汚泥中のNP含有量の経時変化

謝辞：本研究の一部は科研費（基盤研究(C)）の補助を受けて実施された。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 国土交通省都市・地域整備局水道部：平成12年度下水道における内分泌攪乱物質に関する調査報告書(案)，2001。
- 2) 阿部悟，戸田康太，伊藤歩，石川奈緒，海田輝之：促進酸化法を用いた下水硝化汚泥中の有害物質の除去に関する研究，下水道協会誌，Vol.50，pp.119-127，2013。
- 3) Jiang J. Q. and Lloyd B. : Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water treatment, Wat. Res., Vol.36, pp.1397-1408, 2002.
- 4) Ito A., Umita T., Aizawa J., Takachi T. and Morinaga K. : Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge, Wat. Res., Vol.34, No.3, pp.751-758, 2000.
- 5) 日本下水道協会：下水試験方法（追補暫定版）内分泌攪乱化学物質及びクリプトスポリジウム編，2002。