

下水道研究室 中村 英治
○高橋 克人
鈴木 孝

1. はじめに

下水汚泥の有効利用の妨げとなっている重金属を除去する方法として、横浜市では平成6年度より細菌の働きでpHを低下させて重金属を溶出させるバクテリアリーチング法による消化汚泥中からの重金属除去の検討を行っている。第一報では、連続投入方式での菌の安定化とCu、Cd等の重金属に対する除去効果について報告した。また、第二報では、硫黄酸化細菌(Thiobacillus thiooxidans)及び、鉄酸化細菌(Thiobacillus ferrooxidans)の併用効果について報告した。本報では、前報までの結果を踏まえてバクテリアリーチングにおける汚泥温度、滞留時間、硫黄添加率の関係及びリーチング後の汚泥処理方法について検討を行った結果について報告する。

2. 実験方法

(1) 汚泥温度、滞留時間、硫黄添加率の関係による重金属の溶出

実験条件を表-1に示す。ビーカーに硫酸(1+1)でpH4に調整した消化汚泥と、各添加条件の硫黄を加え、恒温器中の振とう機で

2週間馴致した。その後、一日一回滞留時間相当のリーチング汚泥の引き抜き及び、硫黄を添加した消化汚泥の投入を3週間行い、得られたリーチング汚泥について重金属濃度を測定した。

(2) 実験プラントによる検討

スケールアップ時の特性を確認するために、20ℓの実験プラントを用いてビーカー実験の結果と比較検討した。ビーカー実験同様に2週間馴致後、3週間の連続投入を行った。なお、馴致期間中には曝気及び攪拌を行い、連続投入中は曝気を停止し、攪拌のみの運転を行った。また、汚泥温度15℃の条件については、連続投入期間を約8週間に延長して長期間の連続投入の検討を行った。

重金属の溶出率は、汚泥全体と遠心分離後1µm GFPろ紙でろ過した溶液について、Hgは原子吸光法、その他の重金属については王水分解後ICP発光分光分析装置にて、重金属濃度を測定し計算を行った。

(3) リーチング後の汚泥処理方法の検討

現在の脱水設備はpH7付近の汚泥を脱水するものである。また、バクテリアリーチングで得られた汚泥は、pHが1~2と低いため、その後の汚泥の有効利用についても検討する必要がある。

そこで、リーチング汚泥のpHを水酸化ナトリウム溶液で段階的に調整した場合の重金属の溶出率変化について検討した。

表-1 ビーカーによる実験条件

汚泥温度	15・20・25・30℃
滞留時間	10・20・30日
硫黄添加率	消化汚泥に対して 0.25・0.5・1・3 %W/V
細菌植種	消化汚泥中の細菌のみで植種なし

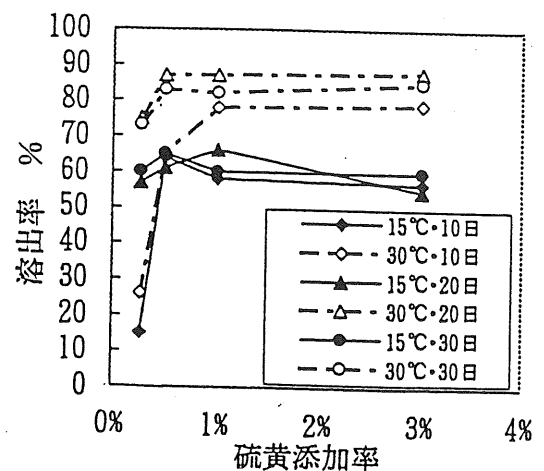


図-1 Cuの溶出率

3. 結果及び考察

(1) 重金属の溶出

前報までの結果より、バクテリアリーチングにおいて溶出しやすい金属としてMn, Zn, Niが挙げられる。さらに、Cd, Cuについては、硫酸法で溶出が抑えられていたが、バクテリアリーチング法では溶出率が高くなることが確認されている。また、Pb, Hgについては硫酸鉛等が難溶解性であることから溶出率は低くなる。図-1にビーカー実験におけるCuの溶出率の関係を示す。他の重金属についても溶出率には差があったが温度、滞留時間、硫黄添加率と溶出率の関係は同様の傾向を示していた。

重金属の溶出率は、同じ温度条件において硫黄添加率0.5%以下の時、滞留時間による差が見られたが、硫黄添加率1.0%以上では滞留時間による差はみられなかった。このことから、安定したリーチング効果を得るためには硫黄添加率0.5%の時は滞留時間20日以上必要であり、硫黄添加率1.0%以上の時は滞留時間10日で十分であることがわかった。しかし、リーチング汚泥のTSは、消化汚泥のTSより高い値を示しており、添加した硫黄が酸化されずに残留していることから、硫黄添加率は極力低い方が良いと思われる。

表-2に硫黄添加率0.5%・滞留時間20日の時の各重金属の溶出率を示す。図-1及び、表-2より汚泥温度については、高い方が溶出率は高くなっていることがわかる。バクテリアリーチングに關与する細菌の最適温度は硫黄酸化細菌(T. t.)28~30℃, 鉄酸化細菌(T. f.)30~35℃であり、これと合致する。

また、重金属の溶出率は、pHが2以下であれば溶出率に多少差があるものの、高い値が得られており、バクテリアリーチングの運転管理においては、pHが大きな指標となることが確認できた。特に、Cu, Cdについては、pHを十分に低下させれば硫酸法より高い溶出率が得られ、バクテリアリーチング法の有効性が確認できた。

なお、硫黄添加率0.25%の各条件では連続投入を続けると、徐々にpHが上昇し不安定となり、バクテリアリーチングはpH2以下で安定することが確認された。

(2) 実験プラントによる検討

バクテリアリーチングでは、pHの状況を把握することにより、各重金属の溶出率をある程度予想することができる。実験プラントでの実験最終日におけるpH状況を表-3に示す。また、汚泥温度30℃・滞留時間20日における重金属の溶出率を表-4に示す。実験プラントでは、ビーカー規模に比べpH

表-2 重金属溶出率 (%)

汚泥温度	15℃	20℃	25℃	30℃	原泥	
pH	1.6	1.6	1.6	1.6	8.4	
TS (%)	4.2	4.3	4.3	4.4	2.8	
重金属	Pb	6.8	13	23	27	4.0
	Cd	89	74	97	87	39
	Mn	78	79	94	92	12
	Cu	61	82	71	87	16
	Zn	78	89	96	93	26
	Ni	72	72	79	100	12
	Cr	38	46	58	68	4.9
	As	62	45	74	96	20
	Hg	5.5	9.3	13	11	5.1

硫黄添加率0.5%・滞留時間20日

表-3 プラント実験最終日のpH状況

汚泥温度	滞留時間	硫黄添加率 (%)			
		0.25	0.5	1.0	3.0
30℃	20日	3.0	1.9	1.5	1.4
30℃	10日	3.9	2.4	1.9	1.5
15℃	20日	3.1	1.6	---	---
		*4.8	*1.7	---	---
15℃	10日	---	2.0	1.5	---
		---	*2.0	*1.3	---

* 印は8週間連続投入後のpH値

表-4 重金属溶出率 (%)

硫黄添加率 (%)	0.25	0.5	1.0	3.0	
TS (%)	3.5	4.1	5.0	7.8	
ORP (mV)	434	535	368	320	
重金属	Pb	6.0	19	21	22
	Cd	76	93	88	94
	Mn	88	98	94	92
	Cu	35	86	78	79
	Zn	86	97	90	86
	Ni	79	85	80	76
	Cr	6.2	41	61	65
	As	26	63	84	75
	Hg	5.5	11	11	14

汚泥温度30℃・滞留時間20日

値が若干高めで収束していたが硫黄添加率0.25%では、pH 2以上となり安定しない等、同様の傾向を示した。

また、今年度は馴致期間中に発泡の問題が生じたため、連続投入期間中は曝気を停止し攪拌のみの運転を行ったが、ORPが最低でも200mV以上確保できており、本実験プラントでは馴致期間中に十分ORPが上がっていれば、攪拌のみの運転でリーチングが可能である事がわかった。さらに、重金属の溶出率はpHが若干高めで収束していた関係で、ビーカー実験結果より低い値を示したがpHと溶出率の関係は、同様の傾向が得られた。なお、汚泥温度15℃では連続投入期間を8週間に延長し検討したが3週間目の時点でpH 2以下で安定していた条件は連続投入を続けてもpHの上昇は見られなかった。

(3) リーチング後の汚泥処理方法の検討

リーチング汚泥のpHを上げるにつれて、各重金属の溶出率は低下していく事が確認できた。しかし、低下状況には各重金属で差があった。図-2~4にZn, Cd, CuのpHと溶出率の関係を示す。Znについては、硫酸によりpHを低下させ重金属を溶出する硫酸法と同様な曲線を示し、pH 4程度まで高い溶出率が維持できた。これはMn, Ni等でも見られた。また、バクテリアリーチング法により低pH時に硫酸法より高い溶出率を示したCdについても、一度溶出されたCdはpHを4程度まで上げて90%近くの溶出率を維持できる事が確認された。さらに、Cdはアルカリ域にはいると再溶出が起る事も確認できた。このアルカリ域での再溶出は、Ni, Asでも見られた。しかし、同様にバクテリアリーチング法による有効性が確認されているCuについては化学的にpHを上げるにより硫酸法と同程度の溶出率に急激に低下するため、pH 2以下で脱水する必要がある。

4. まとめ

汚泥温度、滞留時間、硫黄添加率と重金属溶出率の関係を検討した結果から、より効率的な運転を行うための条件の把握ができた。さらに、重金属の溶出率や水酸化ナトリウム溶液によるpH調整の結果から、pH 2以下で固液分離の必要性が確認された。

今後は、低pH時における固液分離方法として凝集剤の選択や脱水方式の検討を行う予定である。また、本実験までは、汚泥温度一定で実施したが低温状態でも十分にpH 2以下を維持することができたため、無加温状態で長期間連続投入を続けた場合、季節による温度変動の影響調査も行う予定である。

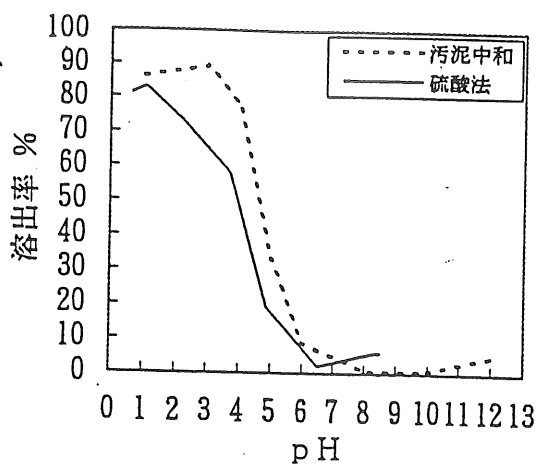


図-2 pHと溶出率の関係 (Zn)

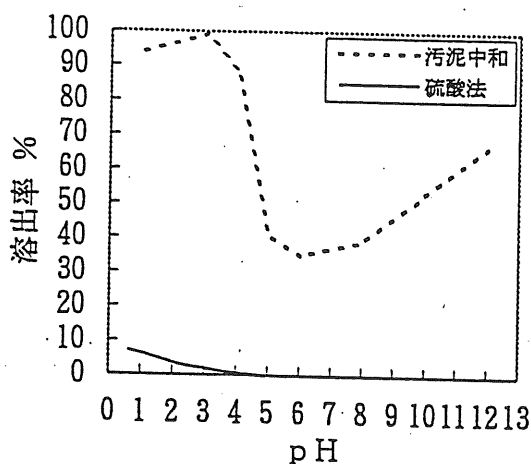


図-3 pHと溶出率の関係 (Cd)

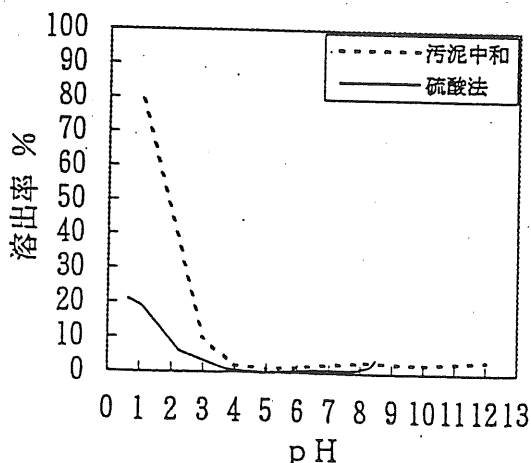


図-4 pHと溶出率の関係 (Cu)