

バクテリアリーチングによる汚泥中の重金属除去

横浜市 伊藤 秀明
 ○伊藤 健彦
 本橋 孝行

1. はじめに

横浜市では下水汚泥を効率的に集約処理し、最終生成物である焼却灰等を資源として積極的に有効利用していく計画を進めている。汚泥中には下水処理場に流入する多々の成分が濃縮されており、特に重金属を除去することは資源としての利用の拡大と環境に対する影響を配慮する上で今後の重要な課題の一つである。横浜市では汚泥処理プロセスとして高濃度消化法を採用しており、濃縮されたほとんどの重金属は消化タンク内で硫化物として不溶化している。この重金属硫化物はpHの低下により溶離し、汚泥から分離除去することができる。その一手法として細菌の働きで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ついて検討し、今回連続方式で実験を行い、若干の知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

(1) バクテリアリーチングによる重金属の溶出

a. 試料の調整

横浜市汚泥処理センターの高濃度消化汚泥に粉末硫黄を加えて試料とした。なお、CdとPbについては汚泥中の濃度が薄く除去効果が測定しにくいいため、それぞれCdS、PbSを100mg/l添加した。

b. 実験条件

表-1 実験条件

粉末硫黄添加率	1 %w/v消化汚泥
リーチング温度	17℃, 25℃
汚泥滞留時間	5, 10, 15, 20日

実験条件を表-1に示す。4連の反応タンクに試料をとり、硫酸を加えてpH 4.0に調整した後、一定温度で空気を供給(17℃:散気式, 25℃:攪拌式)しながらpHが2.0以下になるまで馴致した。汚泥の入替える周期(汚泥滞留時間HRT)は20日, 15日, 10日, 5日の4水準とし、馴致後一日一回各HRTごとの引抜量を各反応タンクから分取し、同量の試料を加え、空気を供給、攪拌しながら20日間続けた。重金属の溶出率の計算は、ろ過分離した溶解性重金属濃度÷汚泥全体の重金属濃度で算出した。

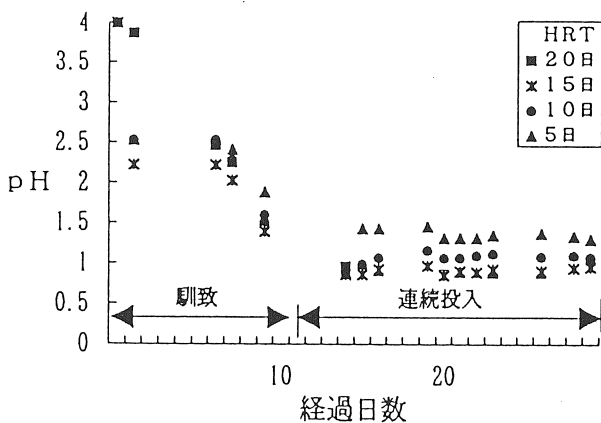


図-1 pHの経日変化(25℃)

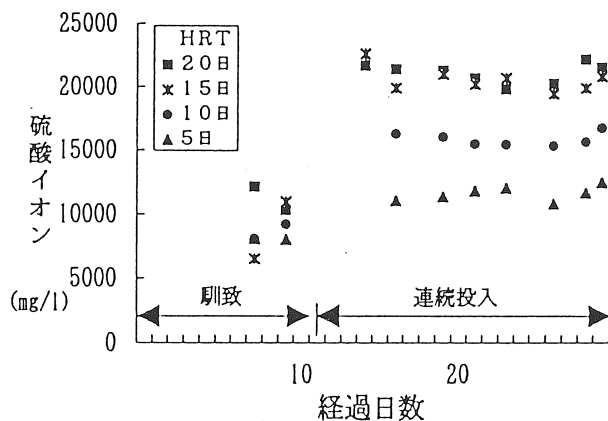


図-2 硫酸イオンの経日変化(25℃)

(2) 硫酸による重金属の溶出

CdS、PbSをそれぞれ200mg/l添加した消化汚泥をオートクレーブで滅菌し、硫酸を加えて段階的にpHを調整したものを試料とした。これを一定期間(調整直後, 1日, 3日, 7日間の4水準)攪拌して

溶出操作を続けた後ろ過し、重金属の溶出率を測定した。

3. 結果および考察

(1) 硫酸イオンの生成とpHの低下

図-1, 2に25℃における硫酸イオンとpHの経日変化を示す。馴致後各HRTのpHおよび硫酸イオンはほぼ安定しており、HRTが長いほどpHは低く、硫酸イオン濃度は高くなる傾向が見られた。しかし、HRTを15日以上をばしても、pH, 硫酸イオンの変化量は少なかった。このように汚泥のHRTによりpHと硫酸イオンの収束値が定まるということが分かった。

図-3にバクテリアによる硫酸イオンの生成濃度とそのときのpHの値を示す。また、同時に試料に硫酸を滴下した場合のpHの変化も示す。細菌と硫酸の変化曲線はほとんど一致しており、バクテリアリーチングにおけるpHの低下は硫黄酸化細菌による硫酸の生成によるものと推測される。

表-2に馴致後の汚泥性状と重金属溶出率を示す。

硫酸イオン濃度はHRTが長いほど高くなっているが、一日あたりの生成量はHRTの短いほど多いことが分かる。これはHRTの短い方がF/M比が高く、しかも生成物である硫酸がより多く除去されるためバクテリアの活性度が高く保たれるためと考える。また

同じHRTでも温度の高い方が硫酸の生成量が多く、17℃よりも25℃の方がバクテリアの活性が高いことが分かる。

(2) 重金属の溶出

重金属のうちMn, Zn, Cdは溶出しやすく、特に25℃15日以上HRTでは80%以上の溶出率が得られた。また、Cd, CuについてはHRTおよび温度の影響が見られ、17℃ではCdの溶出率が35~56%, 25℃では58~88%, Cuの場合は17℃で4~28%, 25℃で47~68%の大きな差が見られた。一方、Pbの溶出率についてはどの条件でも20%程度にとどまり、溶出しにくいことが分かった。全体的に重金属の溶出率はHRTよりも温度による影響のほうが大きいことが伺える。今回の実験ではp

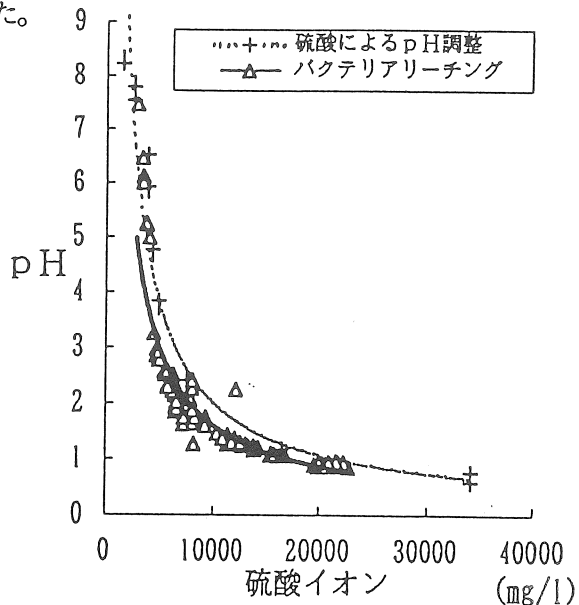


図-3 硫酸イオンとpHとの関係

表-2 汚泥性状と重金属溶出率 (平均値)

項目	汚泥滞留時間 (条件 17℃)				汚泥滞留時間 (条件 25℃)				
	20日	15日	10日	5日	20日	15日	10日	5日	
pH	1.3	1.8	2.0	1.9	0.9	0.9	1.1	1.3	
SO ₄ (mg/l)	12000	8300	6800	7100	21000	20000	16000	12000	
硫酸生成量 (mg/d)	580	550	680	1400	1000	1400	1600	2300	
TS (%)	3.5	3.0	2.9	2.6	4.4	4.4	4.2	4.0	
VTS (%)	76	76	77	76	74	74	74	75	
溶出率	Mn (%)	84	83	85	88	90	88	87	85
	Zn (%)	78	76	72	77	86	85	84	81
	Cd (%)	56	46	30	35	88	81	78	58
	Cu (%)	9	28	6	4	68	63	62	47
	Pb (%)	20	18	16	20	25	21	18	22
	Ni (%)	66	60	62	69	-	-	-	-

溶出率・・・汚泥中の溶解性重金属濃度/汚泥全体の重金属濃度*100
TS, VTSは1%の硫黄を含んだ値

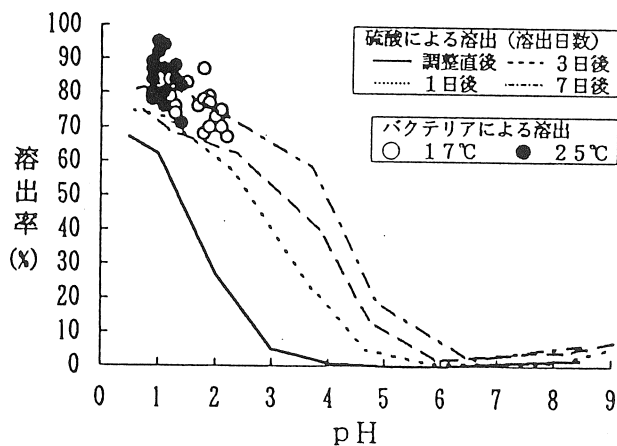


図-4 pHと溶出率の関係 (Zn)

IIは1.9 ~0.9 とかなり低い値を維持しており、これ以上の重金属溶出率を得るためには非常に長いII R Tと細菌に障害のない程度の高い温度が必要となり非現実的である。したがって、実用化を検討する場合、目的に合わせてHRTや温度等の反応条件を決めるのが肝要と考える。

Zn, Mn, Cu, Cdの溶出率とpHとの関係を図-4~7に示す。Znの場合(図-4), 硫酸による溶出率はpHが低い方が、また溶出日数が長いほど高く、pH2以下で溶出日数7日の場合の溶出率は70%以上であり、これはバクテリアリーチングによる溶出率(pH0.9~2.0, 溶出率72~86%)とほぼ同様な結果となった。Mnの場合(図-5), 硫酸でpHを4以下にして1日以上溶出すれば、70%以上の溶出率が得られ、特にpH2以下の場合には即座に70%の溶出率を達成できた。一方バクテリアリーチングによる溶出率はpH0.9~2.2の範囲で80%以上であり、硫酸による溶出率を若干上回っていた。Cd, およびCuの場合

(図-6, 7)には、硫酸による溶出率はわずかであり、pH0.5, 溶出日数7日の場合でも溶出率は7%(Cd)および20%(Cu)にとどまった。一方バクテリアリーチングによる溶出率はHRTおよび温度による差が大きい、最高で94%(Cd)および74%(Cu)を達成している。このことから、バクテリアリーチングによる溶出は、単に硫酸酸化細菌が生成する硫酸による効果だけでなく、CuとSあるいはCdとSの結合の切断にバクテリアが何らかの作用により積極的に関与している可能性がある」と推測される。

4. まとめ

一日一回の投入引抜きによる連続式バクテリアリーチングを行った結果以下のことが分かった。①25℃の場合HRT5日でpHは1.5以下、HRT20日でpH1.0以下に安定して保持できた。②pHの低下はバクテリアによる硫酸の生成によるもので生成速度は最大で2300(mg/day)であった。③Mn, Znは、HRT, 温度条件に影響されにくく、70%以上の溶出率が得られた。④Cd, Cuの溶出はpHの低下だけによるものではなく、細菌による効果が認められた。現状で解決しなければならない技術的な問題点は多々あるが、今回実施を前提とした連続式実験である程度の成果が得られたことから、今後は実験の規模を拡大し、実用化を目指した取り組みを続けていきたい。最後に、本実験を行うにあたり貴重な資料の提供とご指導を賜りました、神奈川県工業試験所の村井省二主任研究員に心から感謝の意を表します。

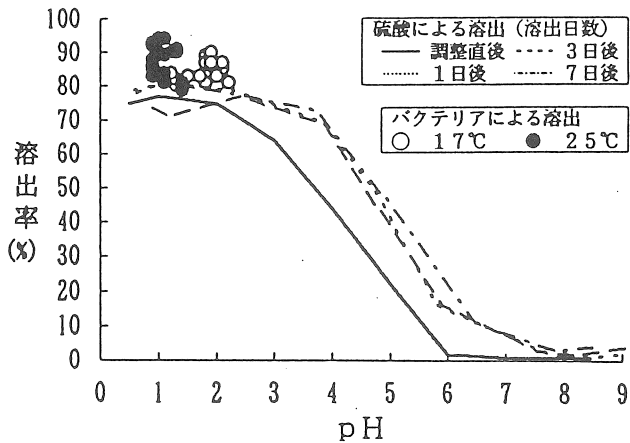


図-5 pHと溶出率の関係 (Mn)

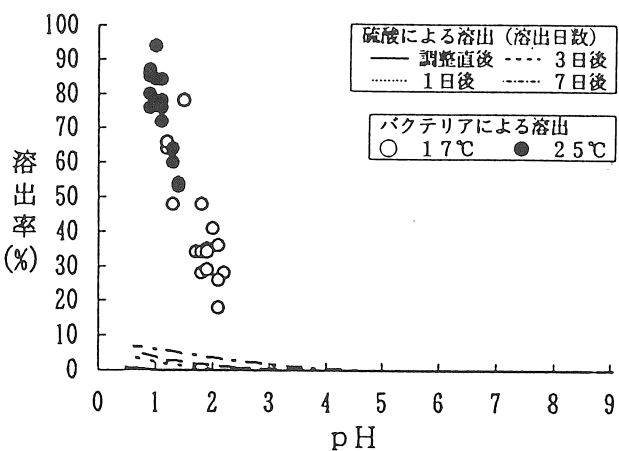


図-6 pHと溶出率の関係 (Cd)

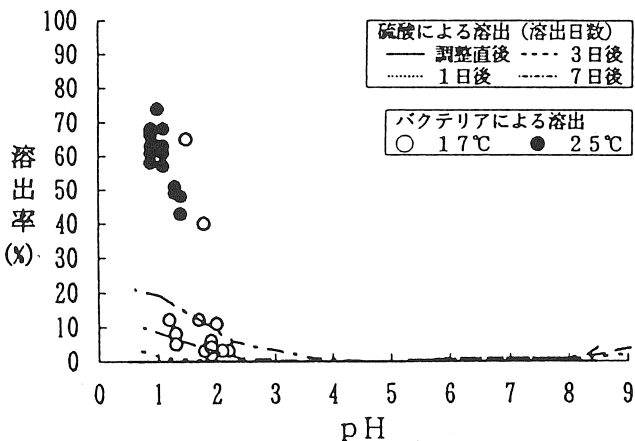


図-7 pHと溶出率の関係 (Cu)