

# 下水汚泥に含まれる重金属の除去方法の検討

— 酸またはキレート剤を用いた場合 —

高 島 正 信\*

## Removal of heavy metals from wastewater sludge by using acids or chelates

Masanobu TAKASHIMA

The presence of heavy metals in wastewater sludge has hindered the re-use of the sludge for agricultural purpose. By using strong acids or chelates, removal of heavy metals from anaerobically digested sludge and dewatered sludge was investigated in this study.

For anaerobically digested sludge, the effect of strong acids became stronger, as the concentration of strong acids was higher, that is the pH was lower. The removability of heavy metals investigated was  $\text{Cd} = \text{Ni} = \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cu}$  in order. Chelates, EDTA and acetic acid, had a little ability. Dewatered sludge was found to be persistent to both acids and chelates.

### 1. はじめに

近年、下水道普及率の向上に伴い下水処理量が増加し、それに比例して汚泥の発生量が増加している。今後さらに下水処理の高度化に起因する汚泥量の増加も予想され、この汚泥の処理・処分の問題が充分地に制約の大きい大都市だけでなく中小都市においても大きな問題となっている。下水汚泥のほとんどが有機成分であることを考慮すると、地方の中小都市においては有機肥料あるいは土壌改良材として農業利用することが最も望ましい形態の一つであると考えられる。しかし、現状では、汚泥中の重金属含有量が高いことなどがネックとなって敬遠される場合が多い。

本研究では、資源リサイクルの一貫として下水汚泥の緑農地利用を促進するために、下水汚泥（嫌気性消化汚泥または脱水汚泥）から問題となる重金属を酸またはキレート剤を用いて除去する方法を検討してみた。

### 2. 実験方法

#### 2-1 重金属除去実験

実験に用いた汚泥は、下水処理場から採取した嫌気性消化汚泥と脱水汚泥である。

汚泥から重金属を溶出させるための薬剤として、酸については塩酸、硫酸および硝酸の強酸を用いた。また、キレート剤は金属を溶存状態に保つ能力を有するが、この実験では、キレート剤として最も一般的で、強い効果を持つEDTAと、弱いキレート作用を持つ酢酸を適用してみた。

実験の手順は、嫌気性消化汚泥の場合、1ℓビーカーに汚泥800mlを取り、塩酸、硫酸および

---

\*建設工学科 土木工学専攻

硝酸についてはpHを、EDTA、酢酸については濃度を表-1のように合わせ、ジャーテスターを用いて攪拌を開始する（攪拌速度約100rpm）。24時間経過した後、汚泥を3,000rpmで20分間遠心分離し、乾燥ろ紙5Bでろ過したものを溶出サンプルとする。

脱水汚泥の場合、1ℓビーカーに汚泥200gを取り、塩酸、硫酸および硝酸については超純水200mlを加えてからpHを表-1の実験条件に合わせ、EDTA、酢酸については表-1に示す溶液200mlを加え、ジャーテスターを用いて攪拌を開始する（攪拌速度約100rpm）。攪拌開始後1時間の汚泥を3,000rpmで20分間遠心分離し、乾燥ろ紙5Bでろ過したものを溶出サンプルとする。

表-1 酸・キレート剤を用いた実験の条件

添加薬品	pHまたは濃度
塩酸	pH 1、2、3、4
硫酸	〃
硝酸	〃
EDTA	0.1、0.01 mol/l
酢酸	〃

## 2-2 分析方法

### (a) 重金属の前処理法<sup>1)</sup>

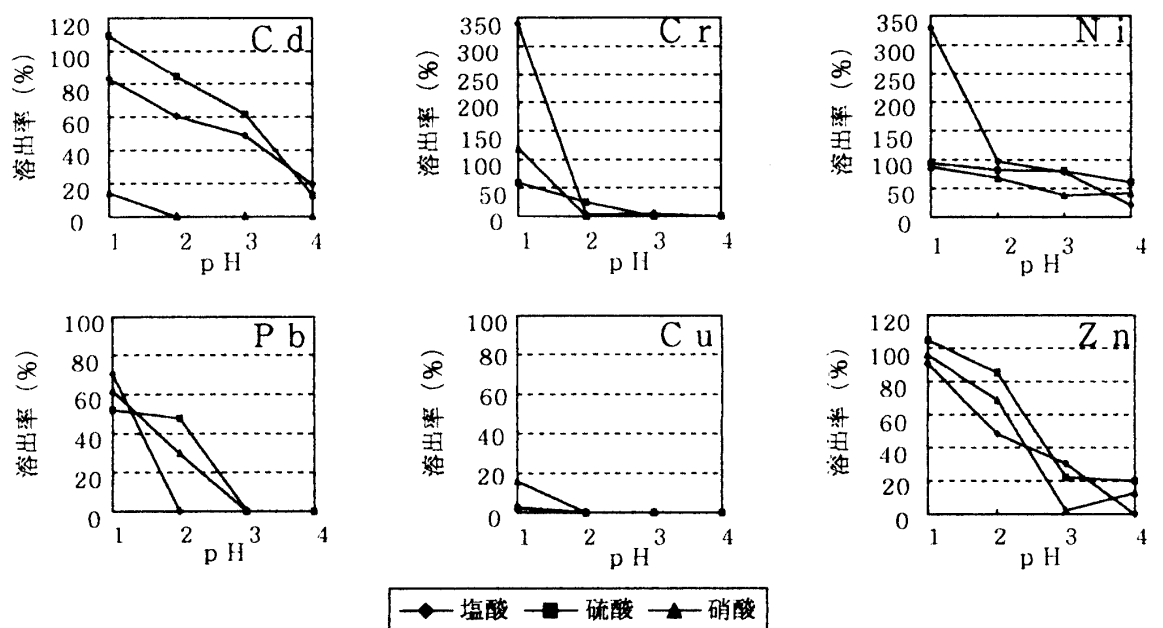
前処理法として、分解力が比較的強く、操作に危険性の少ない硝酸・塩酸（王水）煮沸法を用いた。この王水煮沸法の手順は、まず試料の適量をビーカーにとり、硝酸15ml及び塩酸45ml（1：3の割合）を加えてから時計皿で覆い、熱板上で徐々に加熱する。内容物が5～10mlになるまでゆるやかに加熱を続けたのち放冷する。水を加えてメスフラスコ100mlに移し水を標線まで加え、直ちに乾燥ろ紙5Bでろ過し分解液とする。

### (b) 重金属分析

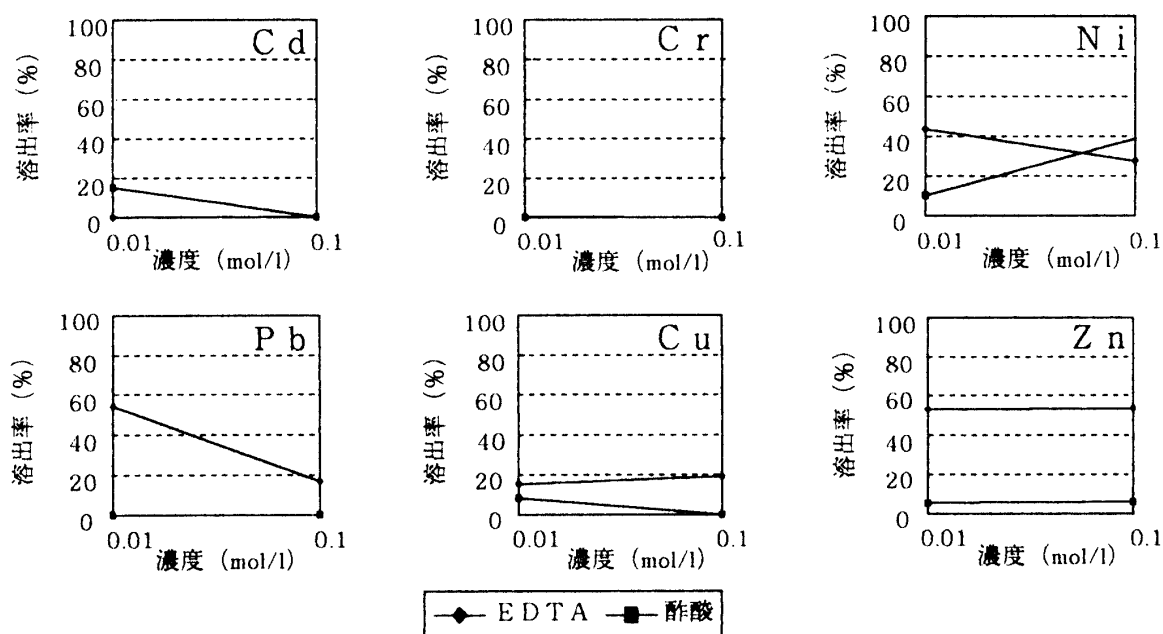
分析装置として高周波プラズマ発光装置（Inductively Coupled Plasma Spectrometer、ICP）を用い、対象重金属としてはCd、Cr、Ni、Cu、PbおよびZnを取り上げた。この実験で使用した波長は、Cd 226.502nm、Cr 206.194nm、Cu 324.754nm、Ni 231.604nm、Pb 220.351nm、Zn 213.856nmである。濃度算出にあたっては、バックグランド補正とピークポイント補正（ピーク位置のずれを補正）を行った。

## 3. 実験結果および考察

使用した汚泥の濃度と重金属含有量を、それぞれ表-2と表-3に示す。また、重金属の溶出率をグラフ化したものを、嫌気性消化汚泥については図-1、脱水汚泥については図-2に示す。重金属溶出率は、元々汚泥中に含有されていた重金属濃度に対する処理で溶出した重金属濃度の



(a) 酸



(b) キレート剤

図-1 嫌気性消化汚泥からの重金属溶出率

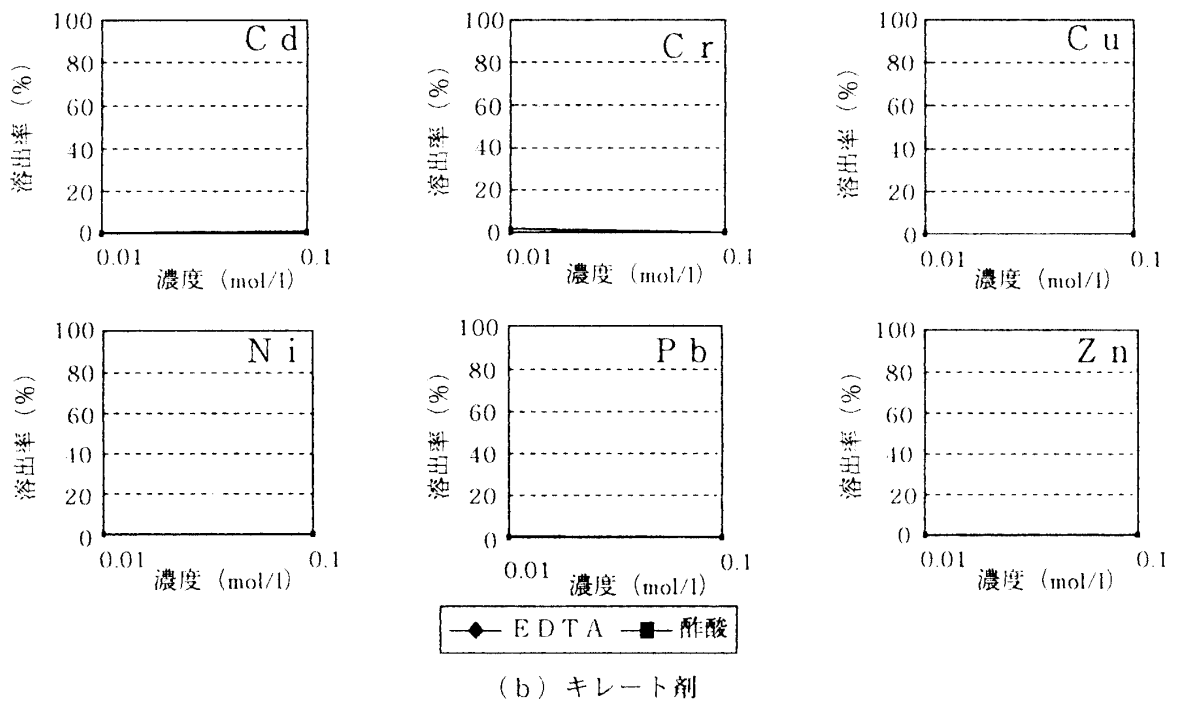
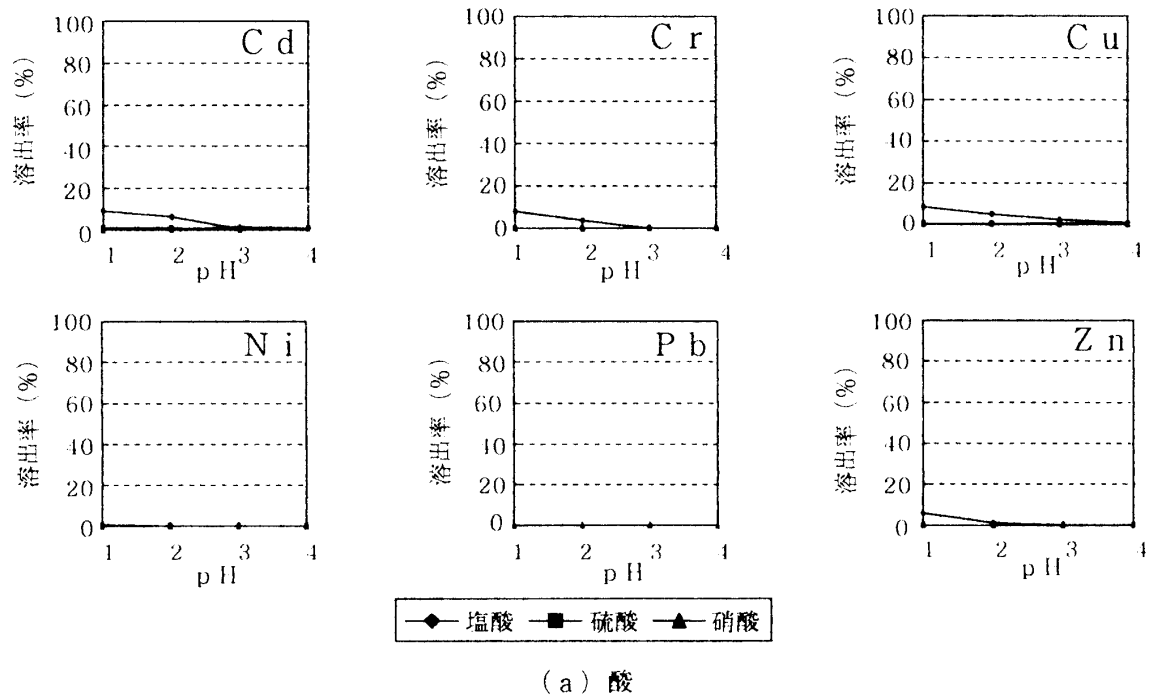


図-2 脱水汚泥からの重金属溶出率

パーセント表示である。

なお、分析した元素の中には溶出率が100%を超えているものが存在する。これは、分析誤差の他に、有害金属分析用の薬品を使用したにもかかわらず使用した薬品が汚染されていたことが原因と思われる。特に、塩酸を添加した場合のC rとN iで著しかったと考えられる。

表-2 使用した汚泥の平均濃度 (%)

	T S	V T S	灰分
嫌気性消化汚泥	2.1	1.6	0.8
脱水汚泥	24	19	6

表-3 使用した汚泥の重金属含有量 (mg/kg)

	C d	C r	C u	N i	P b	Z n
嫌気性消化汚泥	5.0	44	280	42	50	570
脱水汚泥	3.2	130	300	60	72	1,100

### 3-1 嫌気性消化汚泥

強酸については3種とも似かよった傾向を示した。C d、N iおよびZ nに対しては強い溶出効果がみられ、p H 3で溶出率50%前後に達し、p H 1では100%付近であった。次に効果がみられた重金属はP bで、p H 2より効果があらわれ始めた。さらにC rに関してはp H 1に至ってようやく溶出率が高くなった。その一方で、C uに関しては最高溶出率が20%以下と、p H 1~4の間ではほとんど効果が見られなかった。したがって、強酸を用いた場合、C d ≒ N i ≒ Z n > P b > C r > C uの順に溶出しやすことがわかった。

イオン化列（水に対するイオン化傾向の大きさの順に並べた元素の序列）は、Z n > C r (Ⅲ) > C d > N i > P b > H > C u (Ⅱ)の順であると報告されている<sup>2)</sup>。酸による重金属の溶出順序はこのイオン化列が目安となるが、何分微量濃度域を対象としていることや前述の汚染の影響などのためか、得られた結果はイオン化列にかなり近いが、正確には一致していない。ただ、水素イオン(H)よりもイオン化傾向の小さいC uは、実験結果もそうであったように酸による溶出が大変難しいことが窺われる。

一般に、酸が強くなるほど、処理時間が長くなるほど金属の溶出率が高いと考えられる。嫌気性消化汚泥の実験では、処理時間が一定であったことから、酸の濃度の影響が最も大きく、酸の種類はあまり影響を持たないようである。ただし、p H 1という過酷な条件では装置の材質など実用上の問題が生じてくることから、この点検討を要すると思われる。

キレート剤については、強酸に比べると溶出率は格段に低く、酢酸を適用した場合にP bとZ nの溶出率が50%を超えたのみであった。したがって、キレート作用の強いE D T Aの方が効果が薄いことになるが、実験中の汚染の可能性も否定できない。また、酸の場合と違い、添加量

と溶出率の間に明確な相関がみられない場合が多々あった。この理由は定かでないが、理由の一つとして溶出能力があまり高くないため差がでなかったことが考えられる。

### 3-2 脱水汚泥

嫌気性消化汚泥の時には処理時間を24時間としたが、脱水汚泥の場合には、長時間にわたって薬品処理すると臭いが非常に強くなり、ろ過による溶解性液の作成も難しくなったため、処理時間は1時間に短縮した。

実験の結果、図-2よりわかるように、酸あるいはキレート剤を用いて薬品処理しても重金属がほとんど溶出していない。これは、固形状であるために攪拌しても溶液と汚泥が十分に接触されなかったためであると思われる。また、処理時間を1時間と短かくしたことも影響していると思われる。

### 4. おわりに

本研究では、下水汚泥中の重金属を除去して緑農地利用における安全性を高めることを目的として、酸あるいはキレート剤を用いる重金属除去方法を検討した。汚泥中の重金属量が軽減されると、消費者に与える安心感はとて大きくすることが期待される。

嫌気性消化汚泥では、塩酸、硫酸および硝酸という強酸を用いた場合、あまり低いpHから一部の元素に溶出が見られたものの、調査したほとんどの元素について高い溶出率を得るにはpH1という極めて低いpH条件が必要であった。また、キレート剤(EDTAまたは酢酸)を用いた場合には大きな効果は得られなかった。脱水汚泥の場合には、既に凝集されているため添加された薬剤と十分な接触ができず、重金属溶出の目的では使用できないと思われた。

今後は、特に元素では溶出率の低いCuに着目しながら、より重金属溶出能力が高く、かつ経済性に優れた方法を模索していくつもりである。

### 参考文献

- 1) (株)日本下水道協会：下水試験方法、1984.
- 2) 玉虫文一ほか編：理化学辞典（第3版）、岩波書店、1982.

(平成7年11月27日受理)