

嫌気性酸生成による混合生汚泥からの重金属除去の検討

高 島 正 信*

Removal of heavy metals from wastewater sludge by acidogenesis

Masanobu TAKASHIMA

In this paper, the equilibrium chemistry of heavy metals in anaerobic processes and biological reactions influencing to their chemistry are first reviewed. Then, the acidogenesis phase of anaerobic biological reactions was applied to heavy metal removal from municipal sludge.

By using 10 ℓ glass reactors, a continuous experiment was conducted at a HRT of 20 days and temperature of 35°C. The acidogenic condition was maintained by either pH control (4 or 5) or ORP control (-100 or -300mV). The heavy metals examined were As, Cd, Cr, Pb, Ni, Cu and Zn. The results showed that the heavy metal removal of more than 50% was achieved only for Cd and Ni at the pH of 4, although the soluble concentrations of all metals examined were much higher than those theoretically predicted. Sludge destruction intermediates appeared to be responsible for chelating heavy metals. Under such a long retention time, it could be a problem that aerobic reactions proceed too much, leading to possible low methane recovery.

1. はじめに

下水道の普及につれて下水処理施設から発生する汚泥の量は年々増加の一途であり、その一方で利用できる埋立地が減少してきていることから、下水汚泥の最終処分は大きな問題となってきた。解決策の一つとして、とりわけ地方都市では有機成分が豊富な下水汚泥の緑農地利用が提案されて久しいが、販売や汚泥中の有害重金属の問題等から敬遠されることも多い。

重金属に関しては、下水処理施設において重金属濃度が低い汚泥を常に供給できる対策が講じられておれば、下水汚泥に対する不安が一掃され、理想的な資源リサイクルの形態に近づくと思われる。本研究は、二相嫌気性消化の初段階である酸生成という、有機酸の生成とpHの低下が可能な微生物プロセスを利用し、これに固液分離装置を組み合わせることによって、汚泥処理の過程で重金属含有量を減少させようと試みるものである。

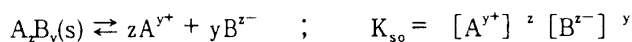
ここでは、まず重金属イオンの化学平衡、生物学的反応である嫌気性消化や酸生成など、本研究のバックボーンをなす知識について概説する。その後、汚泥として混合生汚泥、重金属としてヒ素、カドミウム、クロム、鉛、ニッケル、銅と亜鉛を対象とし、重金属を固定化する硫酸塩還元反応をpH制御やORP制御で抑制しながら、できるだけ長い反応時間（HRT20日）で重金属の溶出を行わせてみたときの連続実験の結果について報告する。

* 建設工学科 土木工学専攻

2. 概説

2.1 化学的反応

水に難溶性の固体の溶液は飽和の状態にあり、解離したイオンと過剰の固体との間に下式のような平衡が成立する。一般に、その平衡状態は溶解度積 K_{so} を用いて表すことができる。



溶解度積 K_{so} は、一定温度では一定の値をとる。また、 $[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$ はイオン積といわれ、その飽和水溶液が固体と平衡にあるときのみ溶解度積と等しくなる。

本研究で扱っている嫌気から微嫌気の状態においては、2.2の生物学的反応で述べるように、好気状態との違いは金属イオンと沈殿形成する対イオン（主に陰イオン）の種類である。好気状態で優先的な NO_3^- 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} が嫌気状態では NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 HS^- で存在し、これが金属イオンの化学平衡に大きな影響を与える。一例として、嫌気性消化で見られるような嫌気状態において主要な金属イオンと陰イオンを対象に計算されたフリーイオン濃度を表-1に示す。表-1からわかるように、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等の濃度はほとんどの場合 S^{2-} によって、次いで CO_3^{2-} によって決定される。よって、嫌気条件下では S^{2-} が最も重要な陰イオンであり、逆に言うと、 S^{2-} を用いて重金属の固定化や除去を行わせることが可能である。

主な有害重金属の中でヒ素とクロムの沈殿形成は他と異なる²⁾。ヒ素は金属と非金属の中間的性質を有し、ヒ酸、亜ヒ酸、硫化ヒ素、金属ヒ化物等、様々な形態で存在し、加えて無水亜ヒ酸は両性酸化物であるので、ヒ素の化学は非常に複雑である。一般の排水処理では鉄塩などを用いた共沈法で除去し、ヒ鉄比4で残留

ヒ素は1mg/l以下、ヒ鉄比20で0.1mg/l以下となる。硫化ヒ素の形態では、その溶解度は0.8mg/lと報告されているので、ヒ素としては約0.5mg/l存在できる。クロムは嫌気条件下では Cr^{3+} として存在し、六価クロム(Cr^{6+})に比

べて有害性は格段低い。 Cr^{3+} イオンの状態では、例えばアルカリ剤を添加することによって、水酸化クロムとして沈殿除去することができる。

一方、有機物質で図-1に描かれたような反応基を持っている物質（キレート物質）は、金属イオンと錯

表-1 平衡状態におけるフリー金属イオン濃度の計算例¹⁾

Metal	Concentration of free metal ions in equilibrium with the anions shown				
	OH^- , $10^{-6.7}M$ (M)	PO_4^{3-} , $2 \times 10^{-9}M$ (M)	CO_3^{2-} , $10^{-4}M$ (M)	S^{2-}	
				$10^{-11}M$ (M)	$2 \times 10^{-8}M$ (M)
Mg^{2+}	2×10^2	5×10^{-4}	3×10^{-4}	soluble	soluble
Ca^{2+}	1×10^8	3×10^{-3}	5×10^{-5}	soluble	soluble
Mn^{2+}	2×10^{-1}		9×10^{-7}	6×10^{-5}	2×10^{-8}
Fe^{2+}	5×10^{-2}		2×10^{-7}	1×10^{-7}	3×10^{-11}
Co^{2+}	1×10^{-1}	2×10^{-6}	1×10^{-9}	10^{-10} - 10^{-14}	10^{-13} - 10^{-17}
Ni^{2+}	1×10^{-2}	5×10^{-5}	1×10^{-3}	2×10^{-10}	7×10^{-14}
Cu^{2+}	1×10^{-6}	3×10^{-7}	5×10^{-9a}	4×10^{-27}	1×10^{-30}
Zn^{2+}	1×10^{-3}	1×10^{-5}	6×10^{-7}	1×10^{-12}	3×10^{-16}

^aBasic $Cu_2CO_3(OH)_2$ or $(Cu_3CO_3)_2(OH)_2$.

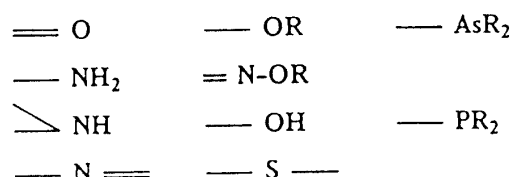


図-1 錯体を形成する反応基¹⁾

体を形成することが知られている。錯体は多かれ少なかれイオン性を帯びており、水に難溶性の化合物を形成する金属イオンを溶解性の状態に保つことができる。栄養学的な面からは、金属イオンが溶解性に保たれることによってその摂取が可能になるので、微生物の培養液にはキレート物質EDTAやNTAが加えられることがしばしばある。他の代表的なキレート物質として、有機酸やアミノ酸がある。表-1の条件において金属イオンが錯体として存在すると、 S^{2-} や CO_3^{2-} によってコントロールされていた状態よりも 10^4 倍も溶解性濃度が増すことが報告されている¹⁾。

2.2 生物学的反応

すべての微生物反応は、増殖と維持のために物質循環から得られる自由エネルギーを利用してしている。図-2に、微生物による代表的な水質変換反応を、その反応に関わる酸化還元電位と標準自由エネルギーも併せて図示する。

いま、光の供給がなく、有機物と栄養塩が豊富な閉鎖系に近い水界系を考えると、まずはじめに、溶存酸素が有機物から放出された電子の受け入れ手として利用される。これを好氣的呼吸といい、溶存酸素が存在する水界系での有機物分解の主体をなす。すべての酸素が消費しつくされると、この水界系は無酸素あるいは嫌気の状態となる。この閉鎖系に生息する混合微生物集団は次善の電子供与体として硝酸イオンを利用し、窒素ガスへ還元する(脱窒反応)。脱窒反応の後にはマンガンの還元、鉄の還元と続く。こうして水界系の酸化還元電位が十分に負のレベルにまで達すると、発酵、硫酸塩還元とメタン生成がほぼ同時に生起するようになる。最終的に、嫌気的環境での有機物の始末は主にメタン発酵が担うことになる。

下水汚泥の嫌気性消化や産業廃水の嫌気性処理では、一般に有機物量に比較して硝酸塩、硫酸塩等の量が少ない。このような嫌気条件下における有機物の分解経路を図示すると、図-3

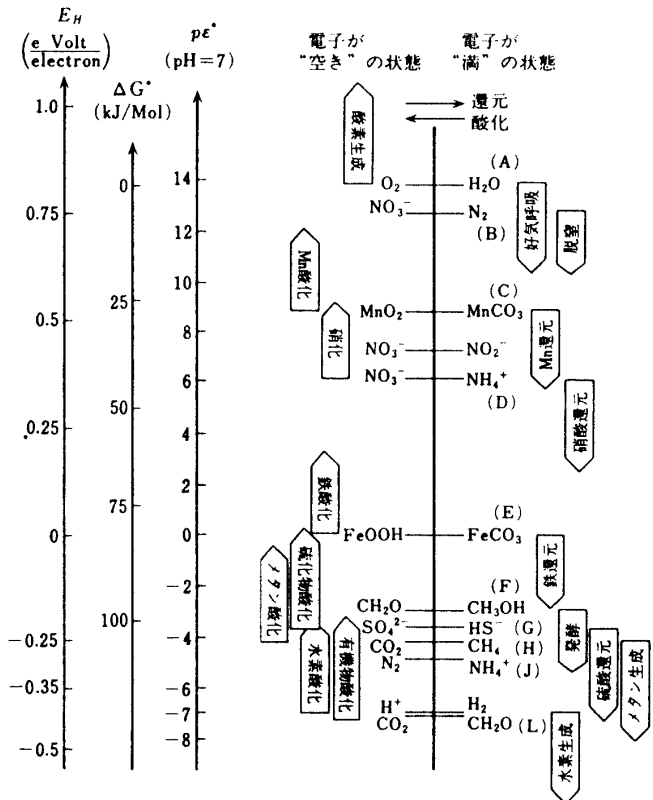
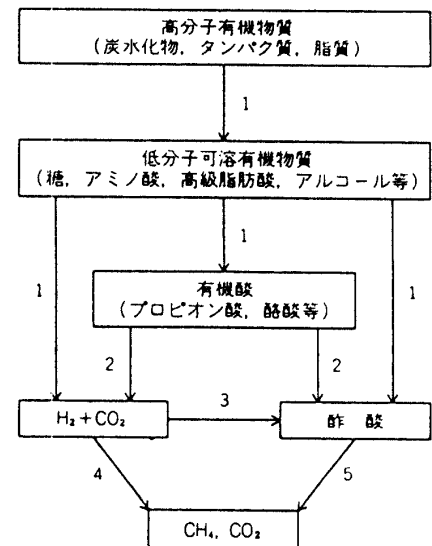


図-2 微生物による代表的な水質変換反応³⁾
(25℃、1気圧、1M、 $H^+=10^{-7}M$)



細菌群:

1. 加水分解・酸生成菌
2. H_2 生成酢酸生成菌
3. H_2 利用酢酸生成菌
4. H_2 利用メタン生成菌
5. 酢酸利用メタン生成菌

図-3 有機物の嫌気的分解経路⁴⁾

生成菌によって糖、アルコール、有機酸、 H_2 、 CO_2 等に分解される。続いてアルコールや有機酸は酢酸生成菌によって酢酸と H_2 に分解され、最後の段階では酢酸と H_2 はメタン生成菌によってメタンに転換される。

嫌気的反応はこのように多段階で進行するが、実際的には大きく分けて酸生成（有機酸発酵）とメタン生成の二段階に分類される。そして、消化槽を仕切って二相に分けて嫌気性消化を行うのが二相嫌気性消化である。酸生成のみが進行すると、有機酸が生成されるので、当然ある程度pHが低下する。また、有機酸は重金属に対して前述のように弱いキレート作用を有することが知られている。

その一方で、嫌気性生物反応の一つである硫酸塩還元反応は重金属を固定化する能力を有する。その理由は、2.1で述べたように硫酸塩還元で生じる硫化物イオンが重金属イオンと沈殿形成する力強いからである。したがって、酸生成を進行させる一方、硫酸塩還元やメタン発酵を進行させない微嫌気（または微好気）状態、あるいは既に進行していたとき硫化物の酸化を促す状態、に環境条件を整えると、重金属をより溶解状態に保つことができると推測される。

3. 実験および分析方法

3.1 実験方法

供試汚泥として下水処理場から採取した混合生汚泥を使用した。元々濃縮前の汚泥の使用を想定したが、濃度変動が極端に大きかったため、濃縮汚泥を1週間に一度採取して使用した。

実験装置として、図-4に示す攪拌や制御装置を備えた10ℓガラス製完全混合型リアクターを2ヶ使用した。リアクターHRTと温度はそれぞれ20日、35℃に固定し、硫酸塩還元とメタン生成を抑制する目的で、片方のリアクターはpH（4あるいは5、6M塩酸を使用）、もう片方はORP（-100あるいは-300mV、ばっ気による）を制御して運転する方法を採用した。

3.2 分析方法

一般的な分析項目は、下水試験方法⁵⁾に従った。ただし、溶解性濃度の分析には遠心分離（3,000rpm、10分）上澄み液を使用し、 COD_o は密閉分解による吸光度法⁶⁾、全VFA濃度は脱 CO_2 後のpH3.75～5.75間の滴定法⁷⁾で行った。対象とした重金属はAs、Cd、Cr、Cu、Ni、PbおよびZnである

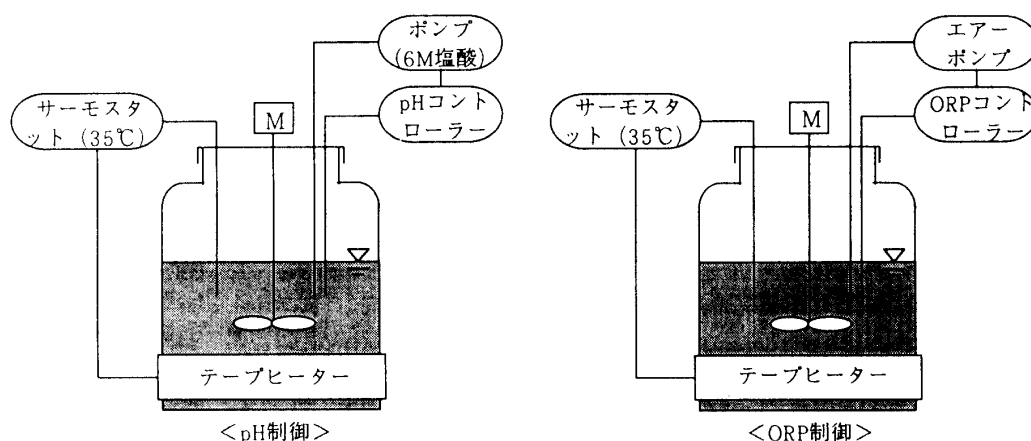


図-4 実験装置

が、ひ素以外は硝酸・塩酸煮沸法で前処理を行い、ICP発光分析装置（島津ICPS-1000Ⅱ）を用いて定量した。ひ素の場合には硫酸・硝酸・過塩素酸分解法を前処理に用い、テトラヒドロほう酸ナトリウムを用いた連続水素化物発生法をICP発光分析装置に組み合わせて分析した。

4. 実験結果および考察

各条件についてHRTの約2倍の期間運転した後、計3回分析を行った。その結果を平均値を用いて表-2に示す。表からわかるように、pHやORPの制御はほぼ所定の条件となるように運転することができた。汚泥濃度やCOD_{cr}の濃度の減少はpH制御よりもORP制御の方が著しい。ORP制御は空気を吹き込むことにより行ったが、有機酸は消費されて濃度は低く、有機物全体で見れば30～40%も分解されてしまっており、好気性消化がかなり進行していたと考えられる。

重金属については、原汚泥と処理汚泥間の重金属の分析全濃度は一致しないので、ここでは汚泥中における溶解性濃度の全濃度に対する割合（%）を重金属溶出の指標として図-5に示す。図からわかるように元素によって溶出傾向が異なっており、As、Cr、Cu、PbおよびZnはORP制御されたときの方がpH制御よりやや多く溶出されている。この結果を汚泥分解率と比較すると、TSではpH制御で18

表-2 実験結果のまとめ（上段：全濃度、下段：溶解性濃度。測定3回の平均値）

（a）一般項目

Run	試料名	pH	ORP (mV)	TS (g/ℓ)	VTS (g/ℓ)	SS (g/ℓ)	VSS (g/ℓ)	COD _{cr} (g/ℓ)	全VFA (g/ℓ)
1	原汚泥	—	—	19.3	14.3	19.4 0.16	14.5 0.11	25.2 1.4	0.88
	処理汚泥 (pH4)	4.0	-87	15.7	11.5	13.3 0.38	10.1 0.31	18.1 4.1	0.97
	処理汚泥 (ORP-100mV)	8.0	-107	13.9	8.9	13.4 0.27	8.5 0.25	15.1 2.7	0.38
2	原汚泥	—	—	17.0	13.3	17.0 0.20	12.6 0.16	21.7 1.4	0.83
	処理汚泥 (pH5)	5.0	-62	14.0	12.8	11.3 0.47	8.1 0.39	16.4 4.8	1.61
	処理汚泥 (ORP-300mV)	8.0	-303	11.4	7.2	10.7 0.35	7.1 0.29	12.3 3.5	0.62

（b）重金属

Run	試料名	As (mg/ℓ)	Cd (mg/ℓ)	Cr (mg/ℓ)	Cu (mg/ℓ)	Ni (mg/ℓ)	Pb (mg/ℓ)	Zn (mg/ℓ)
1	原汚泥	0.079 0.002	0.064 0.004	0.52 0.00	3.8 0.1	0.73 0.00	0.77 0.05	12.0 0.2
	処理汚泥 (pH4)	0.070 0.015	0.042 0.026	0.59 0.02	3.4 0.3	0.75 0.46	0.37 0.10	9.6 1.2
	処理汚泥 (ORP-100mV)	0.086 0.031	0.046 0.007	0.37 0.03	3.4 0.8	0.50 0.05	0.48 0.24	9.2 1.7
2	原汚泥	0.080 0.006	0.064 0.001	0.43 0.03	3.9 0.1	0.53 0.05	0.62 0.00	12.4 0.2
	処理汚泥 (pH5)	0.088 0.030	0.057 0.022	0.75 0.06	3.4 0.4	0.77 0.39	0.59 0.01	11.1 1.7
	処理汚泥 (ORP-300mV)	0.092 0.041	0.057 0.007	0.31 0.04	3.5 1.1	0.59 0.11	0.40 0.09	11.4 2.5

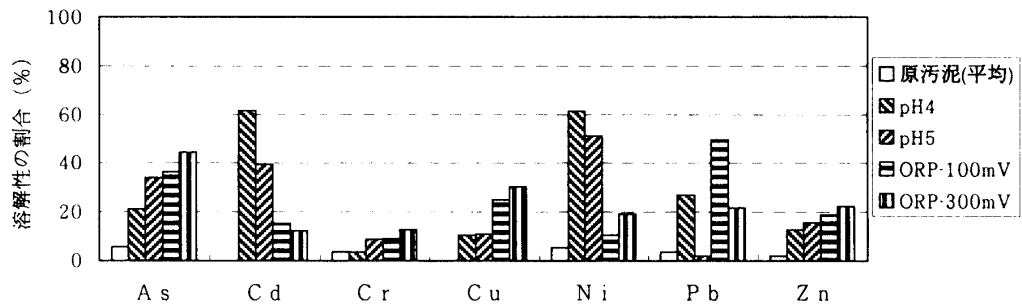


図-5 重金属の溶解性の割合

～19%、ORP制御で28～33%の分解率であり、溶出はおおよそこれに比例しているように思われる。特に、pHが8前後と高かったにもかかわらずORP制御で溶解性の割合が高めであったことから、重金属とキレート形成する溶解性有機物が汚泥の分解に伴って生じていると思われる。また、ORP制御では嫌気性下で沈殿形成をコントロールする硫化水素がばっ気によって揮散し、その影響が小さくなっていることも考えられる。

これに対してCdとNiはpHを低下させると効果が大きく、pH 4では約60%とかなり高い溶出率が得られた。CdとNiは濃度自体が低いので、他の元素に比べてpHの効果が誇張されたのが一番の原因と思われる。ところで、pH4と5、ORP-100と-300mVの条件間では予想と結果が逆転している場合も見られた。これには、原汚泥性状の季節変動や実験精度が少なからず影響したと推測している。

5. おわりに

嫌気性酸生成を利用して汚泥処理を行いながら同時に重金属も除去する方法を混合生汚泥について実験的に検討したところ、対象とした重金属の中ではpH制御のCdとNiについて50%を越えるような効果が見られた。HRTが短いと酸生成が十分に進まない一方、今回のように長くすると好気性消化に近くなってしまい、その後のメタン回収量が少なくなってしまう問題があるが、汚泥の分解物はキレート作用を有することがわかったのは収穫である。

今後は、酸生成が進行しやすい初沈汚泥を用い、pHとORPの同時制御するなど異なる条件で試してみるつもりである。

参考文献

- 1) I. J. Callander and J. P. Barford : Biotechnol. Bioeng., Vol. 25, p. 1959, 1983.
- 2) 通産省立地公害局監修：公害防止の技術と法規－水質編－、(社)産業公害防止協会、1992.
- 3) 松本順一郎編：水環境工学、朝倉出版、1994.
- 4) J. S. Jeris and P. L. McCarty : J. Water Pollut. Control Fed., Vol. 37, p. 178, 1965.
- 5) (株)日本下水道協会：下水試験方法－1984年版－、1985.
- 6) APHA : STANDARD METHODS, 16th ed., 1985.
- 7) G. E. Powell and D. B. Archer : Biotechnol. Bioeng., Vol. 33, p. 570, 1989.

(平成8年12月9日受理)