

酸性条件下における下水消化汚泥中の 溶解性重金属類の繊維状キレート剤 による吸着特性

小川 絵莉子¹・下道 諒志²・石川 奈緒³・笹本 誠⁴・伊藤 歩⁵

¹ 正会員 岩手大学大学院 総合科学研究科 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

E-mail: g0119014@iwate-u.ac.jp

² 正会員 普代村役場 建設水産課 (〒028-8332 岩手県下閉伊郡普代村第9地割銅屋 13-2)

³ 正会員 岩手大学准教授 理工学部 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

E-mail: naoki@iwate-u.ac.jp

⁴ 非会員 岩手大学技術職員 技術部 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

E-mail: sasamoto@iwate-u.ac.jp

⁵ 正会員 岩手大学教授 理工学部 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

E-mail: aitou@iwate-u.ac.jp (Corresponding Author)

本研究では、固体状キレート剤による下水消化汚泥からの有害重金属類の除去手法の開発を目指し、繊維状キレート剤による酸性模擬廃水および下水消化汚泥中の溶解性重金属類の吸着に及ぼす反応時間および pH の影響について検討した。まず、模擬廃水での吸着実験では、キレート剤は 1 時間程度で重金属を吸着でき、pH が 3 以上の条件において、その吸着効果を十分に発揮することが分かった。次に、下水消化汚泥を酸性 (pH = 2) にして溶出させた重金属類の吸着実験では、pH を 2 から 2.5 や 3 に上昇させることでキレート剤への吸着量が増加したが、汚泥に再吸着する量も増加した。pH 2 においてもキレート剤への吸着がみられたことから、強酸性条件下であっても下水消化汚泥から溶解性重金属類を吸着除去できる可能性が示された。

Key Words: anaerobically digested sewage sludge, heavy metals, chelate resin, adsorption

1. はじめに

近年、下水汚泥を資源化し、肥料やエネルギー源として再利用する技術が求められている。国内では、2016 年から生産性改革プロジェクト¹⁾の一環として、下水汚泥のエネルギー化施設の整備や、下水汚泥を発酵させた肥料を使用した農作物の利用促進に向けた取組による下水道施設のエネルギー拠点化と農業の生産性向上を推進している。汚泥中には N や P などの植物の栄養素が豊富に含まれており、下水処理場に流入する P 全量を農業利用すると、海外から輸入するリンの約 10% (約 120 億円/年) に相当する²⁾。

一方で肥料として再利用する場合、下水汚泥中に存在する高い毒性を有する重金属類を低減する必要がある。農林水産省では、汚泥肥料中の As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb に基準を設定し、これを超える濃度の有害重金属を

含む製品の生産・販売を規制するとともに、肥料の製造者がこれらの基準に従って適切に管理することを義務付けている。汚泥の農業利用を進めるためにも、これらを効率的に低減する方法を確立することが求められている。

これまで下水汚泥中の重金属類を低減するための方法として、汚泥中の不溶性金属類を溶解性の形態に変換して溶出させた後、重金属類を含む溶液と汚泥固形物に分離し、さらに、重金属類を含む溶液から重金属を除去するシステムが提案されている。ここで、不溶性重金属類を溶解性の形態に変換させる方法として、酸や微生物を利用して汚泥を酸性化し、不溶性重金属の溶解度を高める方法^{3)~5)}や、酸性条件下で酸化剤を加えて還元型で難溶解性の形態を溶解性に変換する方法⁶⁾⁷⁾、キレート剤を添加して溶解性の錯体に変換する方法⁸⁾⁹⁾などが提案されている。しかしながら、従来の研究では、下水汚泥懸濁物からの重金属類の溶出に焦点が当てられており、

溶出させた重金属類の除去についてはほとんど研究されていない。汚泥を酸性化して重金属を溶出した場合には、汚泥から溶出させた重金属を分離するために耐酸性の固液分離装置が必要になり、既存の汚泥脱水機を利用できないという課題がある。また、下水汚泥から回収した重金属類を再利用できるシステムの構築が望まれる。

現在、廃水からの重金属除去を目的として、多様な形状に成型可能な固体状の高分子系キレート剤の開発が進められている^{10)~12)}。図-1に示すように、汚泥から容易に分離できるようにシート状に成型した固体状キレート剤¹³⁾により酸性条件下で下水消化汚泥から溶出した重金属イオンを吸着分離し、汚泥からシート状のキレート剤を取り除いた後に汚泥を中和処理して、脱水することができれば、耐酸性の脱水機は不要であり、汚泥からキレート剤とともに除去した重金属類の回収・資源化も可能になると考えられる。しかしながら、酸性状態で且つ、多くの共存物質を含む下水消化汚泥中における固体状高分子系キレート剤による溶解性重金属類の吸着に関する試みはほとんど見当たらない。

以上の背景から、本研究では第一段階として酸性化消化汚泥中での固体状キレート剤の基礎的な重金属類の吸着特性を把握するために、先行研究において酸性条件下での微量な重金属の吸着除去効果が明らかになっている市販の繊維状キレート剤^{14)~16)}を用いた吸着実験を行った。まず、酸性の模擬廃水中での溶解性重金属類の吸着に及ぼす反応時間と pH の影響について検討した。次に、下水消化汚泥から酸性条件下で溶出させた重金属類の吸着に及ぼす pH と共存金属の影響について検討した。

2. 実験材料と方法

本研究に用いたキレート剤はキレストファイバー-IRY-HW（中部キレスト株式会社）である。図-2に実際の写真を、図-3にキレート剤による重金属の吸着機構を示す。セルロース樹脂は省略して R と表した。

キレストファイバー-IRY-HW はセルロース樹脂にイミノ二酢酸が化学結合（2 mmol/g）されている繊維状のキレート剤であり、繊維の大きさは、長さ 0.5 mm、太さ 0.1 mm である。キレストファイバー-IRY-HW への重金属イオンの固定化の機構としては、イミノ二酢酸の有する 2 つのカルボキシル基の H⁺ が外れて生じる COO⁻ と、イミノ二酢酸の N への金属の配位結合、もしくは、N、カルボキシル基の -O⁻ および =O への金属の配位結合が提案されている¹⁴⁾。

(1) 模擬廃水を用いた吸着性能実験

繊維状キレート剤の吸着性能に関する基礎的知見を得るために、酸性の模擬廃水での溶解性重金属類の吸着除

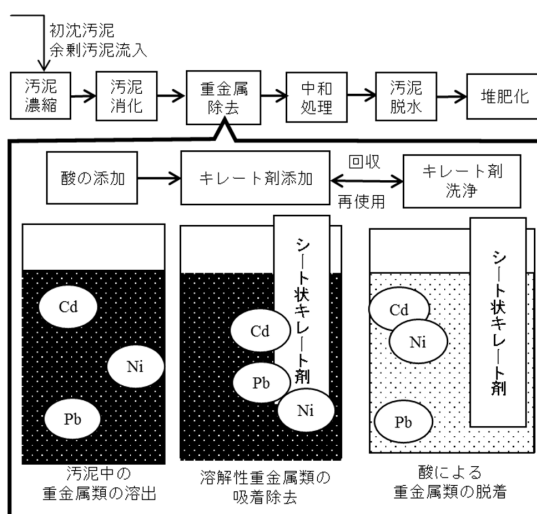


図-1 下水汚泥の処理工程とシート状キレート剤による重金属類の吸着分離のイメージ



図-2 キレストファイバー-IRY-HW

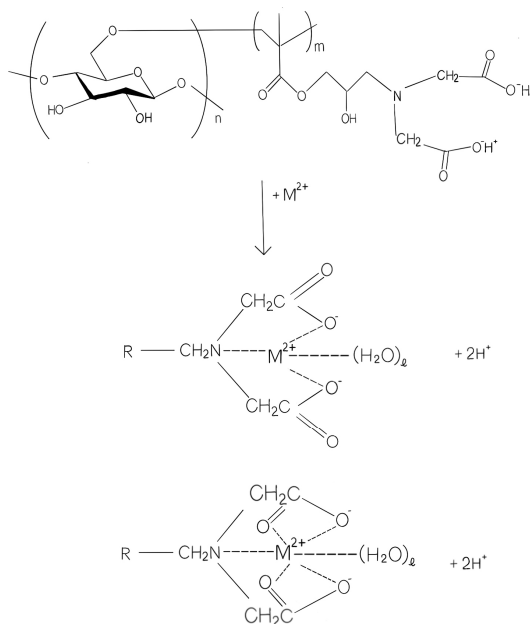


図-3 キレストファイバー-IRY-HW の構造と重金属の吸着機構

去実験を行った。Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, PbおよびZnを含む混合標準液（富士フィルム和光純薬，多元素混合標準液 W-IV）とAs標準液（メルク株式会社，ヒ素ICP標準溶液）を希釈し，それぞれの濃度が100 µg/Lであり，濃度1 mol/Lの硝酸（関東化学株式会社）でpHを2に調整した混合模擬廃水を作製した。標準液が硝酸酸性であるため，模擬廃水のpHを硝酸で調整した。濃度1 mol/Lの水酸化ナトリウム（関東化学株式会社）溶液を用いて混合模擬廃水のpHを2.5, 3, 3.5, 4にそれぞれ調整した。pHはpHメーター（東亜ディーケーケー株式会社，HM-25R）を用いて測定した。その後，キレート剤を1 g/Lとなるように添加した。pH=3の場合ではキレート剤添加前と添加後0.5, 1, 3, 6時間目に試料の採取を行った。なお，キレート剤添加前の試料を0時間目の試料とした。その他のpH条件ではキレート剤添加前と添加後1時間目に試料を採取した。また，キレート剤を添加しない条件についても検討した。実験は1つの試料に対して3連で行った。

採取した試料は孔径が0.45 µmのメンブレンフィルター（ADVANTEC，A045A047A）でろ過し，ろ液はポリ瓶に保存した。実験で得られたろ液中のCd, Cr, Fe, Mn, Pb, ZnおよびAsの濃度は，下水試験方法¹⁾に基づき，ICP-MS（Thermo Fisher，iCAP-Qc）を用いて測定した。

(2) 下水消化汚泥からの重金属類の溶出実験

本研究に用いた汚泥試料は，岩手県北上川上流流域下水道の都南浄化センターから採取した嫌気性消化汚泥である。汚泥のpHは7.5，TSは17.1 g/L，VSは13.2 g/Lであった。これらの測定は下水試験方法¹⁾に従って行った。

嫌気性消化汚泥を1 Lの振とうフラスコに採取し，0.5 mol/Lの硫酸（関東化学株式会社，96%）を用いてpHを2に調整し，恒温室内で振とう（120 rpm，25℃）を行った。本実験で硫酸を用いた理由は，汚泥の酸性化のために鉄酸化細菌や硫酸化細菌によって硫酸を生成させることを想定しているためである。振とう中もpHを保つために酸を添加した。実験開始から6, 12, 24, 48時間目に試料の採取を行った。なお，pH調整前の試料も採取し，これを0時間目の試料とした。実験は1つの試料に対して3連で行った。採取した消化汚泥は，遠心管に入れ，遠心分離（10,000 rpm，10 min）を行い，上澄み液をメンブレンフィルター（孔径：0.45 µm）でろ過した。次に，ろ液を取り分け（25 mL×3），下水試験方法¹⁾に従い，硝酸と塩酸を加え，ホットプレートで加熱分解を繰り返し行った。分解液は25 mLにメスアップした後，メンブレンフィルター（0.45 µm）でろ過を行い，ろ液はポリ瓶に保存した。

実験で得られた分解液は，下水試験方法¹⁾に基づき，ICP-OES（Shimadzu，ICPE-9000）とICP-MSを用いて模擬廃

水で対象とした重金属類に加えて，NiとCuも測定した。さらに，汚泥中の肥料成分の損失や共存元素による吸着阻害について検討するためAl, Ca, Mgの濃度も測定した。下水汚泥中の重金属類の全量濃度も同様の方法により酸分解を行った後に測定した。

(3) 酸性化汚泥中の重金属類の吸着除去実験

嫌気性消化汚泥を1 Lの振とうフラスコに採取し，0.5 mol/Lの硫酸を用いてpHを2に調整し，恒温室内で振とう（120 rpm，25℃）を48時間行い重金属類を溶出させた。酸性化した汚泥試料を3つに分け，そのうち2つの汚泥試料のpHを1 mol/Lの水酸化ナトリウム溶液を用いて初期においてのみ2.5と3にそれぞれ調整した。pHを3よりも大きい値に上昇させなかった理由は，一度溶解させた重金属類がpHの上昇により汚泥固形分に再吸着したり水酸化物として再沈殿すると予想されたためである。pHの異なる3種類の汚泥試料にキレート剤を濃度が10 g/Lとなるようにそれぞれ添加した。また，キレート剤を添加しない汚泥試料も比較対照として準備した。恒温室内で振とう（120 rpm，25℃）を行い，キレート剤添加前とキレート剤添加後の0.5, 1, 3, 6時間目に試料の採取を行った。なお，キレート剤添加前の試料を0時間目の試料とした。実験は1つの試料に対して3連で行った。採取した消化汚泥は上記と同様の方法により，遠心分離，上澄み液のろ過およびろ液の酸分解を行った後，(2)と同様の元素の測定を行った。

(4) 統計処理

測定結果は，統計解析ソフトJMP（SAS社）により一元配置分散分析を行った後，ポスト・ホックテストとしてTukey-KramerのHDS検定を行った。

3. 実験結果と考察

(1) 模擬廃水を用いた吸着性能実験

a) 反応時間の影響

図4にキレート剤添加の有無での模擬廃水中の溶解性重金属濃度の経時変化を示す。ここでの模擬廃水のpHは3である。

キレート剤を添加していない試料では，Cdの濃度が減少した。これはpHを2から3に上昇させたことによりCdイオンの一部が水酸化物として沈殿したためと考えられる。キレート剤を添加した試料では，Cd, Cr, Fe, Pbの濃度がキレート剤を添加していない場合と比較して大きく低下しており，キレート剤による重金属の吸着除去が確認できた。

模擬廃水のpH調整直後にキレート剤を添加しており，その時点ではCdの水酸化物の生成反応は平衡に達して

いなかったと考えられる。したがって、キレート剤を添加した場合での Cd は、キレート剤による吸着と水酸化物としての沈殿の形成が並行して起こり、濃度が低下していると考えられる。

Mn は pH が 4 以上の条件でよく吸着されるが、pH3 以下では Cd, Cr, Fe, Pb と比較してキレート剤に吸着されにくいことが分かった。

As はキレート剤によって吸着除去されなかった。これは、酸性条件下の模擬廃水中で As はヒ酸イオン (H_2AsO_4^-) などの酸解離した陰イオンとして存在しているため、キレート剤では吸着できなかったためと考えられる。なお、濃度が時間の経過にもない増加しているが、統計的には有意な差はなかった ($p > 0.05$)。

また、添加後 1 時間までに溶解性重金属の吸着が見られ、その後は大きな変化はなく、水試料に対する吸着時間は 1 時間程度で十分であると推測された。

b) pH の影響

図 5 にキレート剤添加の有無での模擬廃水の pH と重金属類濃度の関係を示す。溶解性重金属類の濃度は、吸着実験開始から 1 時間後の値を示している。模擬廃水の pH は初期にのみ調整し、キレート剤による吸着後も変化しなかった。

キレート剤を添加していない試料では、As, Cd, Fe の濃度が減少した。Cd は、pH の上昇によって水酸化物の沈殿が生成されたことで、濃度が低下したと考えられる。また、As と Fe は模擬廃水の pH が 4 のとき濃度が大きく低下した。これは模擬廃水中の Fe が水酸化鉄として沈殿し、その水酸化鉄と As が共沈したためと考えられる。

キレート剤を添加した試料では、pH が高い条件での吸着除去効率が高くなった。Pb は pH が 2.5 の条件でも 90% 以上が吸着除去され、他の重金属に比べて吸着しやすいことが確認された。また、Fe も他の重金属類に比べて吸着されやすかった。金属の種類によって吸着する pH に差が生じており、これはキレート剤が有する選択性によるものであると考えられる。

今回使用したキレストファイバー-IRY-HW は、販売元のキレスト株式会社より重金属の吸着優先順位 (pH 2.4 の場合) が下記のように示されている¹⁸⁾。

$\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+}, \text{In}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ag}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+} > > > \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ti}^+$

重金属ごとの吸着のされやすさは、金属の配位数とキレート剤の配位子の配位能力、無理のない立体構造をとれるかどうかによって生じると考えられている。その配位のされやすさは、キレート剤と各重金属との安定度定数によって表される。キレストファイバー-IRY-HW と同じようにイミノ二酢酸が化学結合されているキレート剤

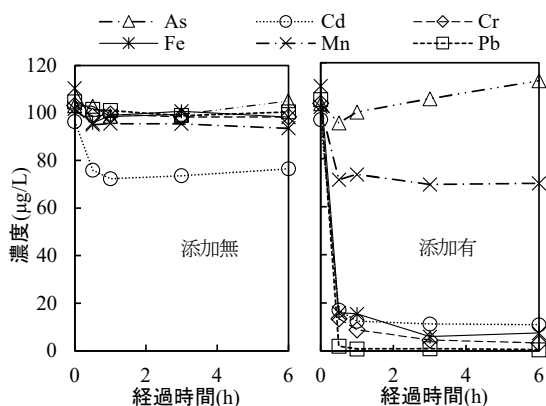


図4 キレート剤添加の有無での模擬廃水の重金属濃度の経時変化 (pH=3)

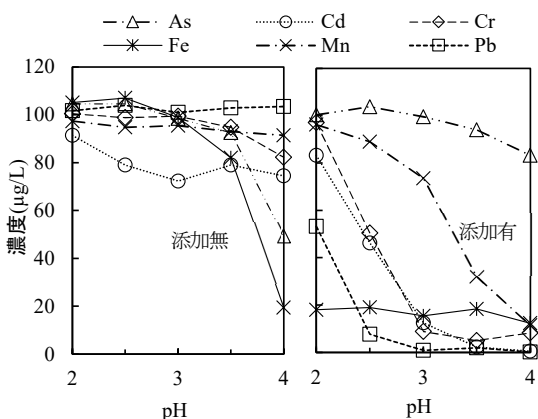


図5 キレート剤添加の有無での模擬廃水の pH と重金属濃度の関係

である EDTA や DTPA の各重金属の安定度定数は、特に Cu, Fe, Pb で大きく、Mn では小さい¹⁹⁾。模擬廃水中の重金属のキレストファイバー-IRY-HW への吸着のしやすさは、キレストファイバー-IRY-HW の吸着優先順位およびイミノ二酢酸が化学結合されているキレート剤の吸着のしやすさと同様の傾向を示した。

また、本実験条件では pH が 3 以上でキレート剤が吸着効果を十分に発揮できることが分かった。先行研究での固体状キレート剤の性能実験^{10)~12)}では、重金属溶液の pH の上昇ともなって吸着量が増加するか、pH が 4 の時に吸着量が最大となっている。本研究で使用したキレート剤は、微量に存在する有害重金属類の吸着に対して、pH が 2 から 3 のように低い条件でも吸着できることが分かった。

なお、後述する汚泥を用いた実験では硫酸酸性としており、模擬廃水においても硫酸酸性で同様の吸着実験を行った。結果は示さないが、硝酸酸性の場合と同様の結

果が得られ、酸の種類による結果の違いはみられなかった。

(2) 下水消化汚泥からの重金属類の溶出実験

図-6に、下水汚泥懸濁物から重金属類を溶出させるために硫酸によって pH を 2 に低下させた消化汚泥中の溶解性重金属類濃度の経時変化を示す。ここで、時間 0 での初期濃度は、pH を低下させる前の溶解性濃度である。重金属に関しては特に Pb や Ni の溶解性濃度が増加しており、酸によって重金属が溶出することが確認できた。

表-1 に 48 時間振とう後の消化汚泥の重金属類溶出率を示す。溶出率 (%) は次の式(1)で求めた。

$$\text{溶出率(\%)} = \frac{\text{48 時間後濃度}}{\text{全量濃度}} \times 100 \quad (1)$$

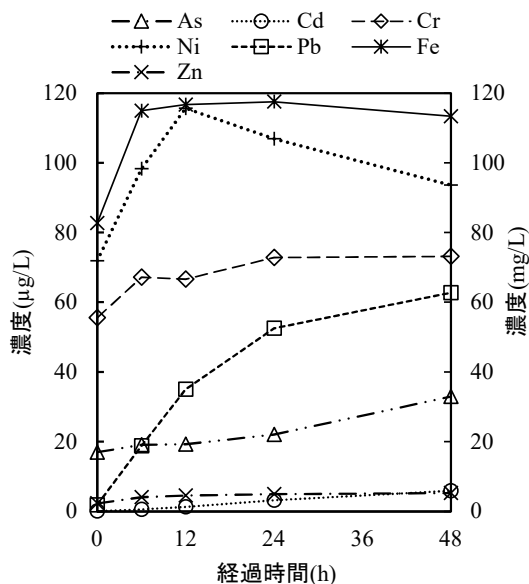
ここで、「48 時間後濃度」は、振とう開始 48 時間後の溶解性重金属類濃度 (μg/L) であり、「全量濃度」は消化汚泥に含まれる全重金属類濃度 (μg/L) である。

重金属類の溶出濃度は経時的に増加し、48 時間で Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn の溶出率がそれぞれ 12.1%, 52.2%, 64.4%, 56.3%, 54.0%, 40.9%, 58.6% に達した。一般に下水汚泥からの重金属類の溶出率は、pH の低下にともない増加する傾向を示す²⁰⁾が、先行研究で同じ処理場から採取した消化汚泥を用いて pH=2.5 で 24 時間の溶出を行った場合と比較して、これらの重金属類の溶出率は低かった⁹⁾。これは、汚泥の性状の違いによって、重金属が溶出しにくい形態で存在していたためと考えられる。また、Al, Ca, Mg の初期濃度はそれぞれ 12.7 mg/L, 110 mg/L, 87.6 mg/L であり、pH の低下による溶解性濃度の増加はほとんどみられなかったが、pH 低下前であっても溶解性の割合が高かったため、48 時間後の溶出率も高い値となった。

汚泥肥料中の有害成分の規制値が設けられている重金属が溶出していることが確認されたので、下水消化汚泥中の重金属類の吸着除去実験では、pH を 2 に保ち 48 時間振とうした酸性化汚泥を用いることにした。

(3) 酸性化汚泥中の重金属類の吸着除去実験

上述の模擬廃水を用いた吸着性能実験の結果より、pH が 3 以上のときにキレート剤がその吸着性能を十分に発揮することが分かったため、まずは酸性化汚泥の pH を 2 から 3 に上昇させて吸着実験を行った。図-7 にキレート剤の添加の有無での酸性化汚泥中の溶解性重金属類濃度の経時変化の例として pH=3 の場合を示す。なお、グラフの 0 時間目には 2 種類のデータがプロットされており、グレー色のプロットは pH を 3 に調整する前の pH=2 での濃度を示しており、白抜きのプロットは pH を 3 に調整した後の濃度を示している。また、pH の調整直



左縦軸：As, Cd, Cr, Ni, Pb 右縦軸：Fe, Zn

図-6 消化汚泥の重金属溶出の経時変化

表-1 消化汚泥の重金属類溶出率

	全量(μg/L)	48h後(μg/L)	溶出率(%)
As	96.6	33.0	34.1
Cd	11.4	5.95	52.2
Cr	255	73.2	28.7
Ni	173	93.6	54.0
Pb	153	62.8	40.9

	全量(mg/L)	48h後(mg/L)	溶出率(%)
Al	57.5	13.1	22.7
Ca	281	114	40.4
Cu	3.72	0.45	12.1
Fe	176	113	64.4
Mg	97.4	92.3	94.7
Mn	4.85	2.73	56.3
Zn	9.03	5.29	58.6

後にキレート剤を添加しており、グラフの 0.5 時間目以降のデータは pH 調整後におけるキレート剤添加の有無での振とう開始からの濃度の経時変化を示している。

0 時間目の値をみると、pH を 2 から 3 に上昇させることで溶解性重金属類の濃度が低下しており、特に Cu と Pb の濃度が大きく低下した。これは pH の上昇によって、酸性化汚泥から溶出した重金属類が再び汚泥に吸着した

ことにより生じたと考えられる。

キレート剤無添加の条件では、pHの上昇による溶解性重金属類の濃度変化が1時間程度みられたが、その後は変化しなかった。一方、キレート剤を添加した場合をみると、Cd、Cu、Mn、Pb、およびZnの濃度は振とう開始から最初の1時間で無添加条件と比較して大きく低下し、それ以降で大きな変化はなかった。CrとFeの濃度については上述の模擬廃水を用いた吸着性能実験の結果とは異なり、キレート剤を添加して6時間後までゆるやかに低下した。これらの濃度低下はキレート剤への溶解性重金属類の吸着によるものである。なお、添加有の条件でAsの濃度が時間の経過とともに緩やかに増加しているが、統計的には有意な差はなかった ($p > 0.05$)。

また、pH上昇の操作による重金属類の再吸着を抑えるため、汚泥のpHを2から2.5に上昇させてキレート剤を添加した条件と、pHを2に保ったままキレート剤を添加した条件についても検討した。グラフは示さないが、pHの上昇を抑えると、重金属類の再吸着を抑えることができた。しかしながら、キレート剤による汚泥中の溶解性重金属類の濃度の低下も小さくなった。

今回の実験では、汚泥のpH調整を初期のみ行ったため、キレート剤添加後にpHの低下がみられた。キレート剤添加後もpHを保つよう塩基を適宜添加することで、吸着量を増やすことができると考えられる。さらに、酸による重金属類の溶出の後にpHを上昇させてからキレート剤を添加する方法では、pH上昇による重金属類の汚泥への再吸着が課題である。再吸着を抑える方法として、酸による重金属類の溶出の後にキレート剤を添加してからpHを緩やかに上昇させる方法が考えられる。これにより汚泥への再吸着を低減させてキレート剤への吸着を増やすことができる可能性がある。

図-8に消化汚泥からの重金属の溶出率(%)と汚泥のpHごとのキレート剤による重金属類の除去率(%)を示す。溶出率(%)は上述の式(1)で求めた(2)下水消化汚泥からの重金属類の溶出実験での48時間目の溶出率で

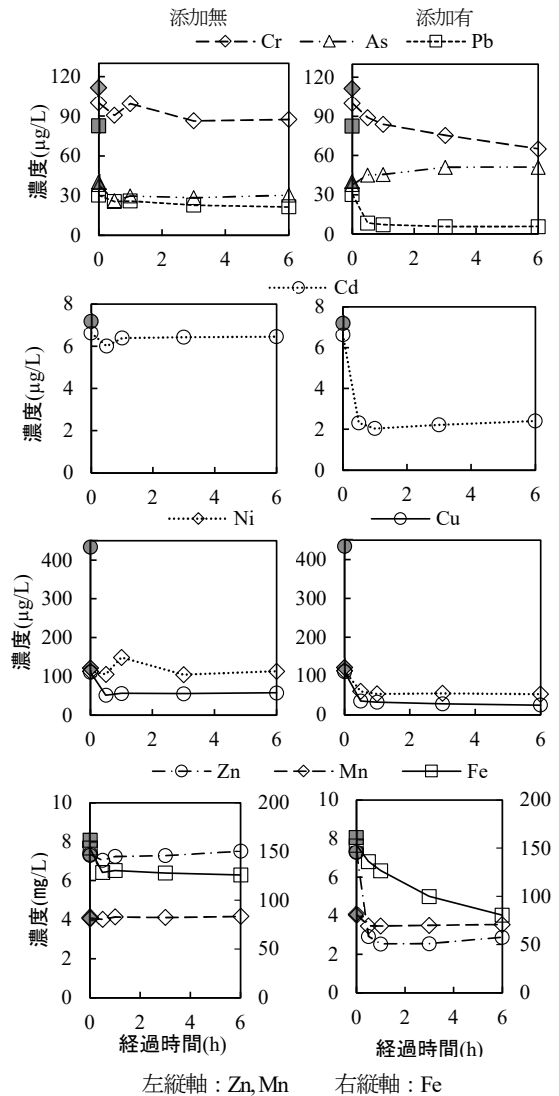


図-7 キレート剤添加の有無での消化汚泥中の溶解性重金属類濃度の経時変化 (pH=8)

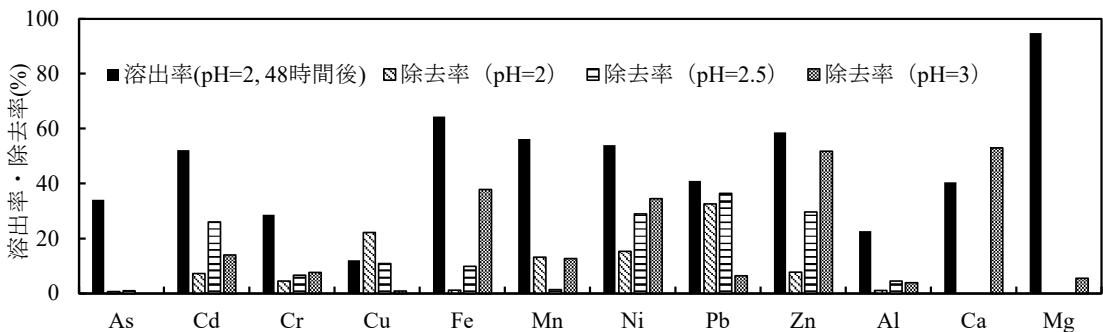


図-8 消化汚泥からの重金属類と金属の溶出率と汚泥のpHごとのキレート剤による重金属類除去率

あり、除去率 (%) は次の式(2)で求めた。

$$\text{除去率(\%)} = \frac{\text{添加無での濃度} - \text{添加有での濃度}}{\text{全量濃度}} \times 100 \quad (2)$$

ここで、式中の「添加無での濃度」は pH 調整後にキレート剤無添加での振とう開始から 6 時間後の溶解性重金属濃度 ($\mu\text{g/L}$)、「添加有での濃度」は pH 調整とキレート剤添加後の振とう開始から 6 時間後の溶解性重金属濃度 ($\mu\text{g/L}$)、「全量濃度」は汚泥に含まれる重金属濃度 ($\mu\text{g/L}$) である。今回の実験では、繊維状キレート剤を汚泥に混合して振とうしており、吸着後のキレート剤と汚泥を分離することができず、キレート剤が吸着した重金属類を定量することができない。しかしながら、キレート剤を添加した条件と無添加の条件の溶解性重金属濃度の差がキレート剤によって吸着除去された重金属類の量であると仮定して計算し、これを除去量とした。

As はどの条件においても模擬廃水と同様にキレート剤にほとんど吸着されなかった。Ca, Cr, Fe, Ni, および Zn は pH が高くなるにつれて除去率も高くなった。pH を上昇させる操作によって一部が汚泥に再吸着しても、全体の除去率は高くなることが分かった。Cd は pH が 2.5 の時に最も除去率が高くなった。Cu と Pb の除去率は、pH が 2 の時に最も高くなり、pH を 3 に上昇させた条件で除去率が低くなった。これは、pH を 3 に上昇することでの汚泥への再吸着による濃度の低下が大きく、pH が低い条件では溶解性重金属として存在する量が多かったためと考えられる。また、模擬廃水での吸着実験の結果やキレストファイバー-IRY-HW の吸着優先順位から分かるように、pH が 2 のように低い条件であってもキレート剤が Cu と Pb に対して吸着能を示すことも除去率の増加に寄与したと考えられる。従って、キレート剤の添加量を増やすことによって酸性条件であっても下水消化汚泥中の溶解性の重金属を吸着除去できる可能性が示された。

表-1 に示すように Al, Ca, Fe および Mg の溶解性濃度は他の重金属類に比べてはるかに高いが、除去率は pH が 3 の条件での Ca (53%) を除き、他の重金属類に比べて低かった。除去量で比較する必要があるが、高濃度で共存する金属類が他の低濃度で存在する重金属類の吸着を顕著に阻害するような傾向はみられなかった。

汚泥に含まれる肥料成分は、上述の Mg のほかにも K や N, P などがある。Mg や K は酸性化汚泥中では溶解して存在するが、キレート剤には吸着されにくく、その後の脱水操作によって汚泥から損失されると考えられる。N は消化汚泥中ではアンモニア態で存在していると考えられ、P は酸によって汚泥から溶出するがその多くがリ

ン酸(H_2PO_4 や H_2PO_4^-)として存在しているため、どちらも吸着されず、同様に損失されると考えられる。ただし、鉄塩を凝集剤として添加して P をリン酸鉄として沈殿させ、脱水汚泥に保持することは可能であると考えられる⁶⁾。

今回の研究では、固体状の高分子系キレート剤が酸性条件の下水汚泥中であっても溶解性重金属類を吸着できるかについて検討した。今後は、キレート剤の量や種類、添加のタイミングなどを変え、汚泥固形分への重金属類の残留を抑えキレート剤への吸着を増加させる方法を検討するとともに、酸性条件の汚泥中で重金属類を吸着したキレート剤の再生利用の可能性についても検討する必要がある。

4. まとめ

本研究では、繊維状キレート剤を用いた酸性の模擬廃水および酸性化した下水消化汚泥中の溶解性重金属類の吸着特性について検討した。以下に得られた結論を示す。

- 1) 各種溶解性重金属濃度を 100 $\mu\text{g/L}$ に調整した酸性の模擬廃水では、添加後 1 時間までに溶解性重金属の吸着が見られ、その後は大きな変化はなかった。Pb は pH が 2.5 の条件でも 90%以上が吸着除去され、他の重金属に比べて吸着されやすく、Fe も比較的吸着されやすかった。Cd と Cr は pH が 3 以上のとき十分に吸着された。一方、As は吸着しなかった。
 - 2) 硫酸で pH を 2 に低下させた下水消化汚泥では、溶解性重金属の濃度が経時的に増加した。その濃度は金属の種類によって異なり、48 時間の溶出操作において As, Cd, Cr, Ni, Pb では 6.0~93.6 $\mu\text{g/L}$ の範囲であり、Cu, Fe, Mn, Zn では 0.45~110 mg/L の範囲であった。
 - 3) 酸性化した汚泥の pH をキレート剤が様々な重金属類の吸着に効果を発揮できる 3 に調整すると、溶出した重金属類が汚泥懸濁物に再吸着し、汚泥中に残留するため、消化汚泥から溶出させた重金属類の濃度が低下した。キレート剤への吸着による重金属類の除去率が最も高くなる pH は、Cr, Fe, Mn, Ni, および Zn で 3, Cd と Pb で 2.5 であり、酸性条件であっても下水汚泥中の溶解性重金属を除去できる可能性が示された。
 - 4) 汚泥中に存在する Al, Ca, Mg は、pH 低下による溶出はみられなかったが、Fe 以外の他の重金属類に比べて溶解性濃度が高かった。pH=3 での Ca を除き、キレート剤による除去率は他の重金属類よりも低く、重金属類への顕著な吸着阻害はみられなかった。
- 今後はキレート剤の種類や量を変え、重金属の再吸着を低減し効率的に吸着除去できる方法を検討するとともに、脱着実験を行いキレート剤の再生利用についても検討する予定である。

謝辞：本研究の一部は、岩手大学研究力強化支援経費の補助を受けて実施した。ここに謝意を表す。また、キレストファイバーをご提供くださったキレスト株式会社に感謝申し上げる。

参考文献

- 1) 国土交通省ホームページ, 生産性改革プロジェクト https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/point/sosei_point_tk_000021.html (最終アクセス日: 2020年5月21日)
- 2) 国土交通省ホームページ, 国土交通省生産性革命本部 https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/point/sosei_point_fr_000030.html (最終アクセス日: 2020年5月21日)
- 3) Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J. C. and Huang C. P.: Comparison of acid and microbial leaching for metal removal from municipal sludge. *Wat. Sci. Technol.*, Vol.26, No.1-2, pp.197-206, 1992.
- 4) Kitada K., Ito A., Yamada K., Aizawa J. and Umita T.: Biological leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge using indigenous sulfur-oxidizing bacteria and sulfur waste in a closed system. *Wat. Sci. Technol.*, Vol.43, No.2, pp.59-65, 2001.
- 5) Zhang, P., Zhu, Y., Zhang, G., Zou, S., Zeng, G., Wu, Z.: Sewage sludge bioleaching by indigenous sulfur-oxidizing bacteria: Effects of ratio of substrate dosage to solid content, *Bioresour. Technol.*, Vol.100, No.3, pp.1394-1398, 2009.
- 6) Ito, A., Takahashi, K., Suzuki, J., Umita, T.: Heavy metal removal and phosphorus retention using the Fenton process for sustainable recycling of anaerobically digested sewage sludge, *J. Wat. Environ. Technol.*, Vol. 11, No. 4, pp.309-318, 2013.
- 7) Fontmorin, J. M., Sillanpää, M.: Bioleaching and combined bioleaching/Fenton-like processes for the treatment of urban anaerobically digested sludge: Removal of heavy metals and improvement of the sludge dewaterability, *Sep. Purif. Technol.*, Vol.156, No. 2, 2015, pp.655-664, 2015.
- 8) Zhang, L., Zhu, Z., Zhang, R., Zheng, C., Zhang, H., Qiu, Y., Zhao, J.: Extraction of copper from sewage sludge using biodegradable chelant EDDS, *J. Environ. Sci.*, Vol.20, No.8, pp.970-974, 2008.
- 9) Suanon, F., Sun, Q., Dimon, B., Mama, D., Yu, C.-P.: Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bis(carboxymethyl) glutamic acid and citric acid, *J. Environ. Manage.*, Vol.166, pp.341-347, 2016.
- 10) Sun, Y.-J., Shah, K.-J. J., Sun, W.-Q., Zhen, H.-L.: Performance evaluation of chitosan-based flocculants with good pH resistance and high heavy metals removal capacity, *Sep. Purif. Technol.*, Vol.215, pp.208-216, 2019.
- 11) Wu, S.-P., Dai, X.-Z., Kan, J.-R., Shilong, F.-D., Zhu, M.-Y.: Fabrication of carboxymethyl chitosan-hemicellulose resin for adsorptive removal of heavy metals from wastewater, *Chin. Chem. Lett.*, Vol.28, pp.625-632, 2017
- 12) Michał, C., Błażej, G., Marcin, F., Łukasz, Popenda.: A new low-cost polymeric adsorbents with polyamine chelating groups for efficient removal of heavy metal ions from water solutions, *React. Funct. Polym.*, Vol.131, pp.64-74, 2018.
- 13) 和田剛, 石原量, 三好和義, 梅野太, 斎藤恭一, 浅井志保, 山田伸介, 廣田英幸: 架橋型キレート多孔性シートの動的吸着容量の空間速度依存性, 日本イオン交換学会誌, 22巻, pp.47-52, 2011.
- 14) 一般社団法人日本海事検定協会: キレート繊維による固相抽出を用いた微量金属の分離分析手法に関する調査研究 https://www.nkkk.or.jp/pdf/public_business_report_4-14-24.pdf, 2013. (最終アクセス日: 2020年8月26日)
- 15) 一般社団法人日本海事検定協会: キレート繊維による固相抽出を用いた微量金属の分離分析手法に関する調査研究 報告書 https://www.nkkk.or.jp/pdf/public_business_report_4-14-25.pdf, 2014. (最終アクセス日: 2020年8月26日)
- 16) Akama, Y., Yamada, K., Itoh, O.: Solid phase extraction of lead by Chelest Fiber Iry (aminopolycarboxylic acid-type cellulose), *Anal. Chim. Acta.* Vol.485, pp.19-24, 2003.
- 17) 社団法人日本下水道協会: 下水道試験方法 上巻・下巻-1997年版-, 1997
- 18) キレスト株式会社 HP: キレストファイバーの主な特徴, <http://www.chelest.co.jp/products/fiber04/>. (最終アクセス日: 2020年8月26日)
- 19) 上野景平: キレート滴定, 南江堂, 1989.
- 20) 伊藤歩, 後藤宏幸, 高橋健太, 相澤治郎, 海田輝之: 酸化剤による下水消化汚泥からの重金属の溶出特性に関する研究, 環境工学研究論文集, 第43巻, 2006.

(Received May 22, 2020)
(Accepted Sep 25, 2020)

ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SOLUBLE HEAVY METALS IN ANAEROBICALLY DIGESTED SEWAGE SLUDGE UNDER ACIDIC CONDITIONS BY FIBROUS CHELATING AGENT

Eriko OGAWA, Ryoji SHITAMICHI, Nao ISHIKAWA, Makoto SASAMOTO and Ayumi ITO

In this study, with the aim of developing a method for removing harmful heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by using solid chelating agents, the effects of reaction time and pH on the adsorption of soluble heavy metals in acidic simulated wastewater and anaerobically digested sewage sludge were investigated by using a fibrous chelating agent. First, in an adsorption experiment with simulated wastewater, it was found that the chelating agent could adsorb heavy metals in about 1 hour, and fully exerted its adsorption effect when the pH is higher than or equal to 3. Next, in the adsorption experiment of heavy metals eluted by acidifying the sewage digested sludge (pH = 2), the amount of heavy metals adsorbed to the chelating agent was increased by increasing the pH from 2 to 2.5 or 3, although re-adsorption of Cu and Pb to the sludge solid also occurred. Adsorption of heavy metals to chelating agent was observed even at pH 2, indicating that soluble heavy metals could be adsorbed and removed from anaerobically digested sewage sludge using a solid polymeric chelating agent even under strongly acidic conditions.