

繊維状キレート剤を用いた酸性化汚泥からの 重金属類の吸着除去および回収

下田 渉¹・小川 絵莉子²・石川 奈緒³・笹本 誠⁴・芝崎 祐二⁵・伊藤 歩⁶

¹学生会員 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: g0121027@iwate-u.ac.jp

²非会員 いであ株式会社大阪支社河川水工部 (〒559-8519 大阪府大阪市住之江区南港北 1-24-22)

E-mail: ogw22128@ideacon.co.jp

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非会員 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: yshibasa@iwate-u.ac.jp

⁶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)

下水消化汚泥からの有害重金属類の低減手法の開発を目指し、繊維状キレート剤を封入したナイロンメッシュバッグを用いた酸性模擬廃水および汚泥中の溶解性重金属の吸着と脱着に及ぼす pH の影響を検討した。メッシュバッグを介してもキレート剤によって模擬廃水中の重金属を吸着できた。pH 1 の希硫酸によって繊維状キレート剤に吸着した重金属を脱着できた。pH を 2 に調整して汚泥から溶出させた重金属を対象とした場合、メッシュバッグによる吸着に適した pH は、Cd, Cr, Ni および Zn で 4, Pb で 3, Cu で 2.5 であった。溶出した重金属の一部は pH の上昇によって汚泥浮遊物に再吸着するが、金属によってはキレート剤の存在によって再吸着が抑制された。汚泥中の主要金属は、Ni を除いて微量重金属のキレート剤への吸着を妨げなかった。

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

1. はじめに

下水処理を通じて生じる下水汚泥は、有機物や窒素、リンなどの栄養塩を豊富に含むことから、エネルギー源や肥料としての有効利用が期待できる。これらの有効利用率は 2019 年度において約 35% に留まっており¹⁾、カーボンニュートラルの観点からも化石燃料消費を伴う焼却処理を減らし、バイオガス化や固形燃料化を促進していく必要がある。また、リンは枯渇が危惧されている資源であり、我が国で輸入する量の約 1 割が下水汚泥に移行していると試算されている²⁾。従って、エネルギー源として利用された後の消化汚泥や焼却灰に残留するリンを循環利用することも求められている。

一方、下水汚泥を肥料として有効利用する場合、下水

汚泥中に存在する有害な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 に基準値を設定し、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³⁾。下水汚泥からのバイオガス回収のための嫌気性消化処理は汚泥中有機物のガス化によって固形物濃度を低減することから、消化汚泥は未消化汚泥に比べて固形物量当たりの重金属量が高くなる。従って、バイオガス回収後の汚泥の農業利用を推進するためには、重金属類を効率的に低減できる方法の開発を検討する必要があると考えられる。

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を分離し、さらに、重金属類を含む溶液から溶解性重金属を除去するシステムが提案されている³⁾。ここで、重金属類を溶出する方法として、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^{4)~6)}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^{7,8)}、キレート剤を添加して溶解性の錯体に変換する方法^{9,10)}などが提案されている。これらの方法において、汚泥の酸性化は重金属を溶出する際の必須条件となる。その場合、重金属を含む溶出液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。従って、固液分離を行う前に重金属類を除去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、低 pH 条件下であっても溶解性重金属を吸着できる官能基を有し、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^{11)~13)}。例えば、図-1 に示すように、固体状キレート剤¹⁴⁾により酸性化した下水消化汚泥（以下、酸性化汚泥）から溶出した溶解性重金属を吸着し、その固体状キレート剤を汚泥から取り除くことができれば、その後汚泥を中和処理し、既存の脱水機で脱水することが可能となる。また、キレート剤に吸着した再利用可能な重金属類の回収・資源化にも貢献できると考えられる。しかしながら、固体状キレート剤を用いて酸性化汚泥から溶解性重金属類を除去回収しようとする試みはほとんど見当たらない。著者らは基礎的知見を得るために、pH を 2 に調整した酸性化汚泥に繊維状キレート剤であるキレストファイバーを添加し、酸性化汚泥中の溶解性重金属類の吸着特性を調査した¹⁵⁾。キレストファイバーを用いた理由は、酸性条件下であっても溶解性重金属を吸着できることが報告されており¹⁵⁻¹⁸⁾、製品として入手可能なためである。pH を 2 から 3 に上昇させることでキレート剤への溶解性重金属の吸着が生じ、その結果として溶解性重金属濃度が顕著に減少するが、一方で汚泥への再吸着も生じることを示した。次の段階として、重金属が吸着されたキレート剤を汚泥から分離回収し、キレート剤への重金属の吸着量を把握する必要がある。キレート剤を封入したメッシュバッグを汚泥に浸漬し、汚泥中の溶解性重金属をバッグ内のキレート剤に吸着させた後、そのバッグを汚泥から取り出すことによって、キレート剤に吸着された重金属量を把握できると考えられる。しかしながら、メッシュバッグを介した場合での重金属イオンのキレート剤への吸着の程度やそのバッグの酸性化汚泥への適用性については明らかになっていない。

以上の背景から、本研究では繊維状キレート剤を封入したナイロン製のメッシュバッグを用いた模擬廃水中の溶解性重金属類の吸着実験を行い、吸着に及ぼすメッ

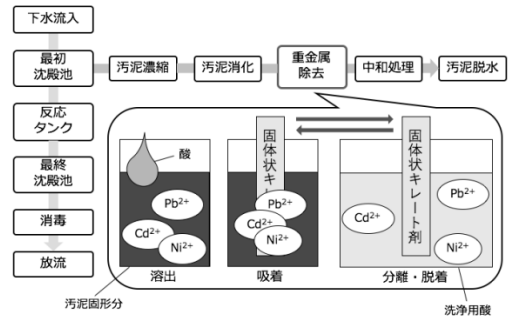


図-1 下水汚泥の処理工程と重金属類の溶出・固体状キレート剤による吸着・回収（分離・脱着）のイメージ

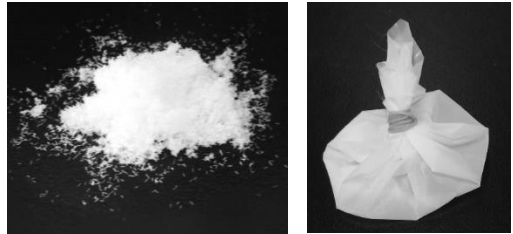


図-2 キレストファイバーとメッシュバッグ

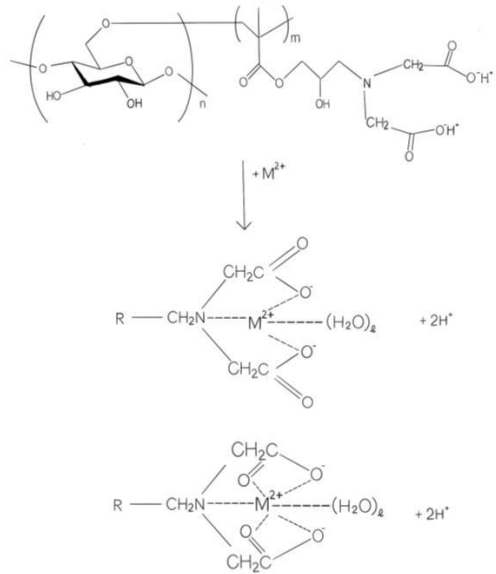


図-3 キレストファイバーIRY-HW の構造と重金属の吸着機構

シュバッグの影響を検討した。また、吸着後の繊維状キレート剤からの重金属の希硫酸による脱着実験を行い、脱着に及ぼす pH の影響を検討した。さらに、酸性化汚泥にメッシュバッグを添加した場合での溶解性重金属類の吸着および脱着実験を行い、吸着除去に及ぼす pH と共存金属の影響を検討した。

2. 実験材料と方法

(1) 実験材料

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^{16)~18)}。酸性条件下である低い pH での溶解性重金属類の吸着が報告されていたため、使用した。図-2 左側に実際の写真を、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¹⁶⁾。

メッシュバッグは、ナイロンメッシュ PA-30 μ m (株 くればあ) を用いて作製した。ナイロンメッシュの平均目開きは 30 μ m であり、キレストファイバーの大きさよりも小さく、汚泥中の浮遊物質の多くを遮断できるものを採用した。ナイロンメッシュを約 10 cm 角に切り分けた後、pH 1 の希硫酸に 1 時間程度浸した。ナイロンメッシュを取り出し超純水ですすいだ後、乾燥を行った。同様の洗浄及び乾燥をもう一度繰り返した。キレート剤 1 g を乾燥させたナイロンメッシュで包み、輪ゴムで留めてキレート剤を封入した。図-2 右側に作製したメッシュバッグを示す。

Cd, Cr (III), 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), As 標準液 (メルク株式会社, ヒ素 ICP 標準溶液, 形態: ヒ酸 (H₃AsO₄)) および Ni 標準液 (メルク株式会社) を希釈し、それぞれの濃度を 100 μ g/L とし、1 mol/L の硫酸 (関東化学株式会社, 61%) で pH を適宜調整した混合模擬廃水を作製し、後述の吸・脱着実験に使用した。pH は pH メーター (TOA-DKK 株式会社, HM-25R) を用いて測定した。

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 7.3, TS は 14.6 g/L, VS は 11.0 g/L であった。汚泥中

の重金属類の全量濃度を把握するために、汚泥試料を塩酸と硝酸により加熱分解した後、その分解液をメンブレンフィルター (ADVANTEC, A045A047A, 0.45 μ m) でろ過した。そのろ液について ICP-MS (Thermo Fisher, iCAP-Qc) と ICP-OES (Shimadzu, ICPE-9000) を用いて模擬廃水に含有させた重金属類の濃度を測定した。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 および P の濃度も測定した。これらの測定は下水試験方法¹⁹⁾に従って行った。表-1 に下水消化汚泥中の重金属類の全量および溶解性濃度を示す。なお、汚泥中の重金属量は、脱水前の汚泥の体積当たりの質量濃度である。

(2) 実験方法

a) 模擬廃水を用いた重金属類の吸・脱着実験

まず、キレート剤を封入したメッシュバッグによる模擬廃水中の重金属類の吸着に及ぼす pH の影響について検討した。1 mol/L の NaOH 溶液または H₂SO₄ 溶液を用いて pH を 2~4 に調整した 5 種類の模擬廃水 (各 1 L) を作製した。それぞれの金属元素濃度を前述のように 100 μ g/L とした。キレート剤 1 g を封入したメッシュバッグを添加し、マグネチックスターラーを用いて 1 時間攪拌した。なお、データは示さないが、吸着と脱着に必要な時間を把握するために重金属濃度の経時変化を観測する予備実験を行った結果、共に 1 時間で十分であった。その後、メッシュバッグを模擬廃水から取り出し、模擬廃水の一部をメンブレンフィルター (孔径: 0.45 μ m) でろ過した。また、キレート剤の有無の条件も検討した。ろ液中の As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni および Pb の濃度を ICP-MS (Thermo Fisher, iCAP-Qc) を用いて測定した。

次に、溶解性重金属が吸着したキレート剤からの希硫酸による脱着に及ぼす pH の影響について検討した。まず前述の模擬廃水について溶解性重金属類の吸着実験を行った。1 mol/L の NaOH 溶液を用いて模擬廃水の pH を 2.5 に調整し、100 mL ずつとりわけ、キレート剤を 0.1 g 添加 (固液比: 1 g/L) したものを 3 つ作製し、マグネチックスターラーで 1 時間攪拌した。模擬廃水の一部をメンブレンフィルター (孔径: 0.45 μ m) でろ過し、フィルター状に残ったキレート剤 (0.1 g) を回収した。そのキレート剤を pH が 1, 1.5, 2 の硫酸酸性洗浄液 100 mL に添加し (固液比: 1 g/L), 1 時間攪拌を行い、キレート剤に吸着した重金属類を脱着した。なお、データは示さないが、脱着に必要な時間を把握するために重金属濃度の経時変化を観測する予備実験を行った結果、脱着時間は 1 時間で十分であった。洗浄液の一部をメンブレンフィルター (孔径: 0.45 μ m) でろ過した。吸着前後の模擬廃水および脱着後の洗浄液中の重金属濃度を ICP-MS (Thermo Fisher, iCAP-Qc) を用いて測定した。模擬

表-1 消化汚泥の重金属類の全量および溶解性濃度

単位: μ g/L	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
全量	94.1	11.7	335	3,808	4,057	226	140
溶解性 (酸性化前)	144	<1	9.50	8.0	<1,000	8.10	2.70
単位: mg/L	Al	Ca	Fe	K	Mg	Zn	P
全量	37.4	296	167	149	103	7.34	320
溶解性 (酸性化前)	0.724	33.5	<1	135	0.856	2.19	-

廃水では、実験の繰返し回数を3回とし、その平均値を求めた。

b) 消化汚泥からの重金属類の溶出と吸・脱着実験

まず、汚泥の固相から重金属類を溶出するために、前述の嫌気性消化汚泥を1L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48時間の振とう（120 rpm，25℃）を行った。振とう中にpHを一定に保つ方法として、6時間目までは1時間毎、6時間目以降は6時間毎にpHを測定して適宜硫酸を添加した。実験開始から48時間目に試料の採取を行った。pHを2に調整するために、湿潤汚泥1Lに対する0.5 mol/L硫酸の添加量は約32 mLであったことから、汚泥固形物濃度や重金属の全量濃度の変化は無視できると考えた。また、本実験で硫酸を用いた理由は、将来的に鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌によって硫酸を生成させて汚泥を酸性化することを想定しているためである。なお、上記の細菌を利用することの意義は、嫌気性消化ガスの脱硫処理の過程で生成される硫黄廃棄物を硫黄酸化細菌の基質として用いて安価に酸性化できる⁹ことと、汚泥中の硫化物態の重金属の溶出を促進できる²⁰ことである。

次に、48時間の振とうを通じて消化汚泥の固相から溶出した溶解性重金属類のメッシュバッグによる吸着に及ぼすpHの影響を調査した。酸性化汚泥を8つに分けて、そのうちの4つにメッシュバッグをキレート剤濃度が10 g/Lになるように添加した。なお、酸性化汚泥には様々な溶解性金属類が存在することから、キレート剤添加濃度は模擬廃水での濃度よりも高くなるようにその10倍に設定した。ここで、キレート剤添加量と汚泥乾重量との比率は $10 \text{ g/L} \div 14.6 \text{ g/L} = 0.68$ である。その後、2 mol/LのNaOH溶液を用いてpHを2.5，3，4にそれぞれ調整し、pHを2のままとした条件も検討した。また、残りの4つの汚泥ではキレート剤を添加せずにpHの調整だけを行った。

恒温室内（25℃）でマグネチックスターラーを用いて6時間の撹拌を行った後、試料を採取した。pH4の条件では、キレート剤添加1時間後も汚泥試料を採取した。採取した汚泥試料を遠沈管に入れ、遠心分離（10,000 rpm，10 min）を行い、その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。なお、予備的な吸着実験を行ったところ、溶解性重金属濃度が経時的に減少した後、6時間でほとんど変化しなくなったことから、吸着に対して6時間の撹拌時間で十分であると判断した。また、上述のキレート剤添加やpH調整による汚泥体積の変化はわずかであり、重金属の全量濃度の変化は無視できると判断した。

次に、汚泥試料からメッシュバッグを回収し、その表

面に付着した汚泥浮遊物を超純水で良く洗い流した後、洗浄液としてのpH1の希硫酸100 mLにメッシュバッグ1袋を添加し（固液比：10 g/L），恒温室内においてマグネチックスターラーで1時間撹拌して溶解性重金属類を脱着した。メッシュバッグを取り出し、脱着後の洗浄液をメンブレンフィルター（孔径：0.45 μm）でろ過した。メッシュバッグを一度超純水ですすぎ、同様の洗浄を繰り返した後にろ過を行った。

採取した汚泥、そのろ液および脱着後の洗浄液のろ液を上述と同様の方法により前処理し、重金属類の分析を行った。後述の不溶解性濃度は、ろ過しない汚泥中の重金属濃度からろ液の重金属濃度（溶解性濃度）を差し引いて求めた。酸性化汚泥に関する試料では、1条件から3つの同じ試料を採取し、その平均値を求めた。

3. 実験結果と考察

(1) 模擬廃水中の重金属類の吸・脱着実験

a) 重金属類の吸着に及ぼすナイロンメッシュの影響

図4にキレート剤無添加，キレート剤添加，キレート剤を封入したメッシュバッグ添加の3条件での溶解性重金属濃度に及ぼすpHの影響を示す。まず、溶解性As濃度はpHが2～3.5の場合では減少しなかった。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^- ）などの解離した陰イオンとして存在しており、キレート剤では吸着できなかったためと考えられる。pH4ではキレート剤の無添加と添加の場合においてそれぞれ60 μg/Lと80 μg/L程度まで減少したが、メッシュバッグの場合では減少しなかった。キレート剤無添加の条件と比較して、キレート剤添加の条件ではFeの一部がキレート剤に吸着するため、FeとAsとの共沈が起りにくくなり、Asの減少量が小さくなったと考えられるが、メッシュバッグ添加の条件でAs濃度が減少しなかった理由については不明である。

溶解性Mn濃度はpH2および2.5ではいずれの条件においても減少せず、pH3以上においてもキレート剤無添加の条件では減少しなかった。キレート剤添加の2条件では濃度がpH3で若干減少し、pH4では15 μg/L未満となり、メッシュバッグの有無による濃度の違いはみられなかった。キレート剤添加による濃度の減少は、キレート剤への吸着によるものと考えられる。

溶解性Cd，CrおよびNi濃度はいずれの条件においてもpH2ではほとんど減少せず、pH2.5以上であってもキレート剤無添加の条件ではCrを除いてほとんど減少しなかった。Cr濃度の減少は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 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2条件ではpH2.5で50～80 μg/Lに減少し、pH3以上では20 μg/L未満に減少した。これらの溶解性重金属は同様の傾向を示し、メ

メッシュバッグの有無による濃度の違いは無く、メッシュバッグによる吸着の阻害はみられなかった。

溶解性 Pb 濃度はキレート剤無添加の場合、いずれの pH においても減少しなかった。キレート剤添加の 2 条件では濃度は pH2 において 65~75 µg/L、pH2.5 以上において 20 µg/L 未満に減少し、メッシュバッグの有無による濃度の違いはみられなかった。

溶解性 Cu および Fe 濃度はキレート剤添加とメッシュバッグ添加の場合、いずれの pH においても 25 µg/L 未満に減少した。キレート剤無添加での Fe 濃度は pH 4 で顕著に減少した。これは Fe(OH)₃ として沈殿したためと考えられる。また、上述の pH 4 での As 濃度の低下は Fe(OH)₃ との共沈によるものと考えられる。

b) 重金属類の脱着に及ぼす pH の影響

図 5 に pH 2.5 の模擬廃水中の溶解性重金属のキレート剤による吸着量と、そのキレート剤を異なる pH の希硫酸で洗浄した場合での脱着量との関係の例として、上述の pH 2 において吸着がみられた Cu と Fe に加えて、Cd と Pb の場合を示す。キレート剤に吸着した Cu、Fe、Pb は pH 1.5 以上の希硫酸では十分に脱着されなかったが、pH 1 の希硫酸では、吸着量に相当する分がほぼ脱着された。グラフは示さないが、Cr と Ni も同様に pH 1 で十分に脱着された。Cd は吸着量が少ないが、pH 2 以下で吸着量に相当する分がほぼ脱着された。

以上の結果から、以下の汚泥試料での実験では脱着のために pH1 の希硫酸で 2 回洗浄することとした。希硫酸による洗浄 1 回目の脱着濃度を脱着 1、洗浄 2 回目の脱着濃度を脱着 2 とした。

(2) 下水消化汚泥からの重金属類の溶出とメッシュバッグを用いた吸着除去実験

図 6 に硫酸で pH を 2 に調整して 48 時間振とうした後の酸性化汚泥中の不溶性および溶解性重金属類濃度の例として Ni と Pb を示す。また、振とう後にメッシュバッグを添加し、pH を再調整して 6 時間混合した後の酸性化汚泥中の濃度と汚泥から引き抜かれたメッシュバッグからの脱着濃度（洗浄 1 回目：脱着 1、2 回目：脱着 2）を示す。比較のためにメッシュバッグを添加せずに pH を再調整した条件での濃度も示す。なお、pH 4 の条件では pH 調整後 1 時間目の濃度も示している。今回の脱着操作では洗浄液として pH1 の硫酸溶液を用いたが、ICP-MS で硫酸溶液を分析するためには、その干渉作用を低減するために 20 倍程度に希釈する必要がある。その結果、Cd と Cr については低濃度のために検出が困難であり、良好な濃度の収支を得ることができなかった。

まず、Ni の不溶性と溶解性の濃度は、汚泥の pH を 2 に低下した後（図中の振とう 48 時間目）でそれぞれ約

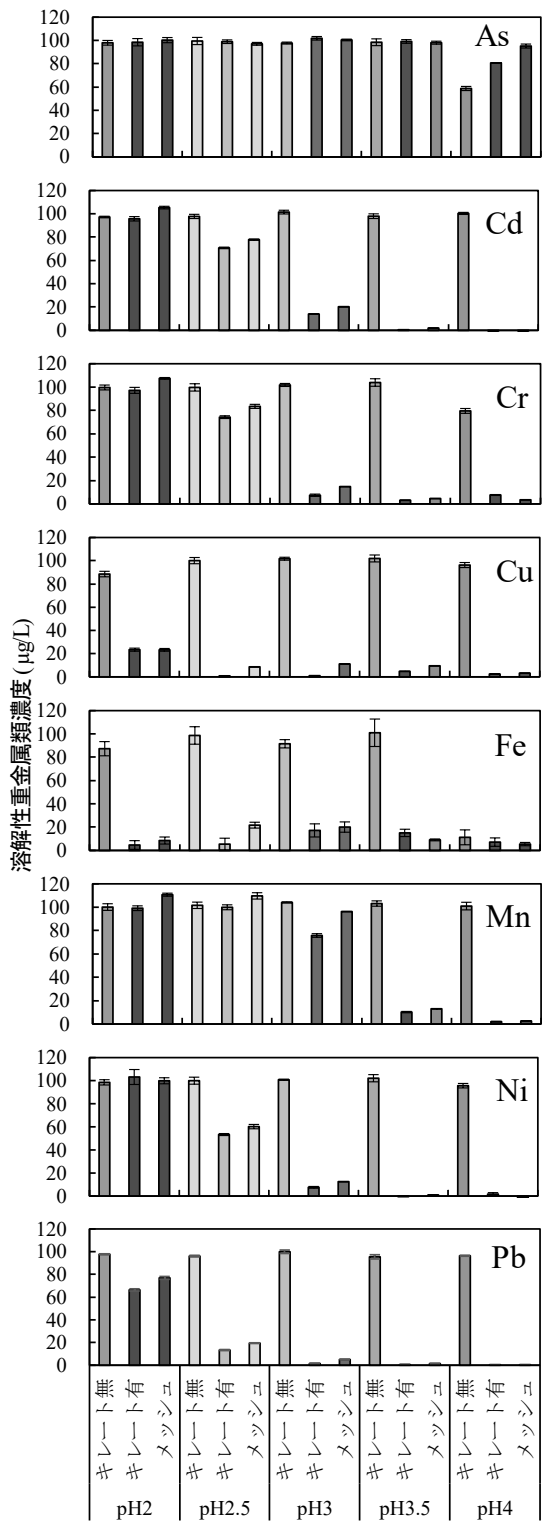


図 4 異なる pH 条件下でのキレート剤とメッシュバッグの有無による模擬廃水中の溶解性重金属類濃度の変化（エラーバー：標準偏差）

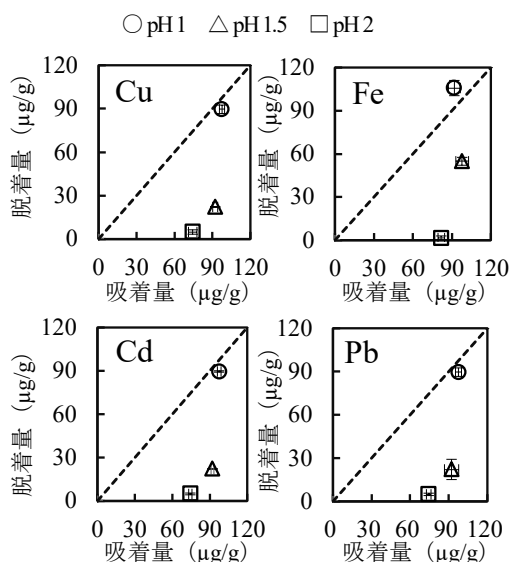


図5 Cu, Fe, Cd, Pb の吸着量と脱着量との関係
(エラーバー: 標準偏差)

90 $\mu\text{g/L}$ と約 130 $\mu\text{g/L}$ であり、半分以上が溶解性として存在した。酸性化後の溶解性濃度は表-1 に示した酸性化前の値よりも大きく、硫酸で pH を 2 に調整したことで汚泥の固相の Ni の一部が液相に溶出したことが分かる。メッシュバッグ無添加の条件では pH を上昇させても溶解性濃度は減少せず、不溶解性濃度も変化しなかった。一方、メッシュバッグ添加の有る条件では、pH の上昇によって溶解性の濃度が減少し、メッシュバッグからの脱着量が増加し、pH4 で脱着量が最も大きかった。この結果は、酸性化汚泥中においてもメッシュを介してキレート剤に溶解性 Ni を吸着できることを示している。pH の上昇による Ni の脱着濃度の増加は、キレート剤の吸着サイトを競合すると考えられる H^+ の濃度が pH 上昇により減少すること、Ni が汚泥固形物よりもキレート剤との親和性が大きいことが原因であると考えられる。

Pb の不溶解性と溶解性の濃度は、汚泥の pH を 2 に低下した後でそれぞれ約 70 $\mu\text{g/L}$ と約 95 $\mu\text{g/L}$ となり、半分程度が溶解性として存在した。メッシュバッグ無添加の条件では pH を上昇させることで不溶解性濃度が増加し、溶解性濃度が減少した。これは pH の上昇によって溶解性 Pb が汚泥に再吸着したためと考えられる。一方、メッシュバッグ添加の条件では pH の上昇に伴い溶解性濃度が減少し、脱着濃度が増加した。しかしながら、脱着濃度は pH 3 で最も大きくなり、pH 4 では不溶解性濃度が増加し、Ni とは異なる傾向を示した。この理由として、pH 4 では溶解性 Pb がキレート剤よりも汚泥固形物との親和性が強くなることや、硫酸酸性条件であることから、pH の上昇により Pb が PbSO_4 として沈殿しやすくなる

ことが考えられるが、汚泥とキレート剤が共存する場合での金属の分配の程度についてより詳細な検討が必要である。

pH 4 での 1 時間目と 6 時間目のデータを比較すると、メッシュバッグ添加の条件では不溶解性濃度が振とう 48 時間目の同濃度と比べ 1 時間目で一旦増加したが、6 時間目では減少し、Ni と Pb の双方において脱着量が増加した。キレート剤添加後 1 時間目では、汚泥中において局所的に存在するバッグ内のキレート剤と溶解性重金属の接触が不十分であり、溶解性重金属の多くがキレート剤に吸着する前に、分散状態の汚泥固形物に再吸着するが、その後はキレート剤と溶解性重金属が徐々に接触することによって、汚泥固形物から脱着されてキレート剤へ移行し、その結果、6 時間目における不溶解性濃度が 1 時間目に比べて低くなったと考えられる。

図は示さないが、As は脱着濃度が非常に低く、模擬廃水と同様にキレート剤への吸着はほとんどみられなかった。

図-7 に下水汚泥からの重金属類の溶解率と除去率を示す。溶解率と除去率はそれぞれ式(1)と式(2)で求めた。

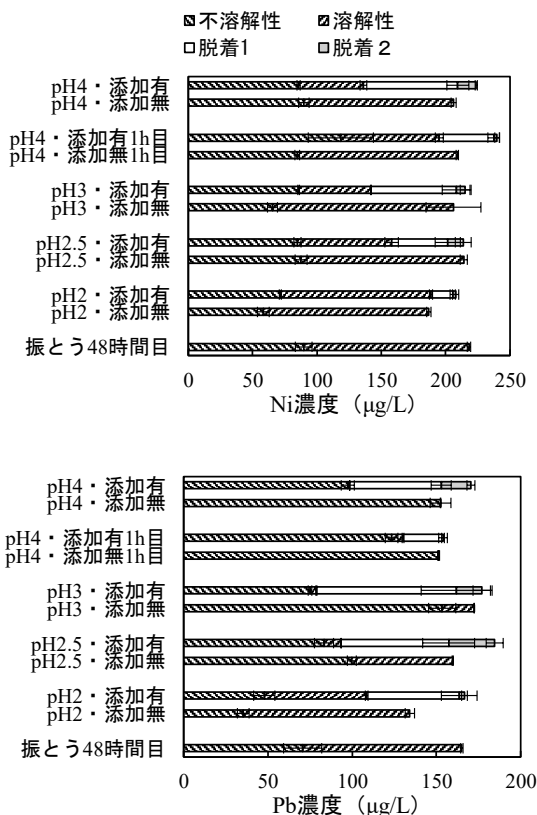


図6 酸性化汚泥中の重金属類の不溶解性、溶解性および脱着濃度の変化 (エラーバー: 標準偏差)

$$\text{溶解率 (\%)} = \frac{\text{溶解性濃度 (酸性化後)}}{\text{pH 調整前の全量濃度}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{除去率 (\%)} = \frac{\text{添加無全量濃度} - \text{添加有全量濃度}}{\text{添加無全量濃度}} \times 100 \quad (2)$$

ここで、式(2)中の「pH 調整前の全量濃度」は最初に pH を 2 に調整する前の全量濃度であり、「溶解性濃度」は pH を 2 に調整して 48 時間振とうした後の溶解性濃度である。式(2)中の「添加無全量濃度」は pH を 2 に調整して 48 時間振とうした後の全量濃度である。また、「添加有全量濃度」はメッシュバッグを添加し、pH を再調整して 6 時間振とうした後にメッシュバッグを回収した後の全量濃度である。

溶解率は金属類の種類によって異なり、As と Cd で 25%未満、Cr、Cd および P で 30~40%、Ni、Pb および Al で 60%程度、Mn と Zn で 80~90%、Ca、K、Mg および Fe で 100%程度であった。一方、除去率が最も大きくなる pH は金属によって異なり、As、Cd、Cr、Fe、Mn、Ni、Zn および Ca では 4、Pb および Al では 3、Cu では 2.5 であった。最大除去率は As、Cr、Cu、Mn で 20%以下、Ni で 38%、Fe で 47%、Pb で 52%、Cd で 59%、Zn で 93%であった。有害性の高い重金属のうち、Cd、Cu、Pb および Zn の除去率は溶解率と同程度あるいはそれ以上であったが、Cr、Ni および Mn は溶解率よりも低い値を示した。Cr と Ni は図-4 に示すように pH 3.5 以上で十分に吸着されたが、同様の結果は得られなかった。

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に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²⁾。

$\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+}, \text{In}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ag}^{+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+} > > \text{Na}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Ti}^{+}$
pH や濃度条件などは異なるが、Cr と Mn は他の重金属に比べて吸着されにくい傾向があると言える。

図-8 に異なる pH 条件の酸性化汚泥から取り出したメッシュバッグを希硫酸で洗浄して脱着された重金属類濃度を示す。なお、As と Cd は洗浄液に由来する硫酸の影響と低濃度のため定量できなかった。脱着された重金属類の濃度レベルは Cr、Ni および Pb では 100 μg/L 以下、Cu、Mn および P で 1,000 μg/L 以下、Al (pH2 を除く)、K、Mg (pH 2 を除く) および Zn で 1~10 mg/L 程度、Fe および Ca (pH2 を除く) で 10~100 mg/L 未満の範囲であった。表-1 に示すように汚泥中の主要金属である Ca、Mg、K、Fe および Al のキレート剤による除去率 (図-7) はさほど高くないが、脱着濃度レベルは高かった。Ni は図-4 に示すように pH 4 の模擬廃水ではキレート剤に十分に吸着されるが、図-6 に示すように汚泥中では 6 時間の吸着時間が与えられても溶解性濃度が十分に減少し

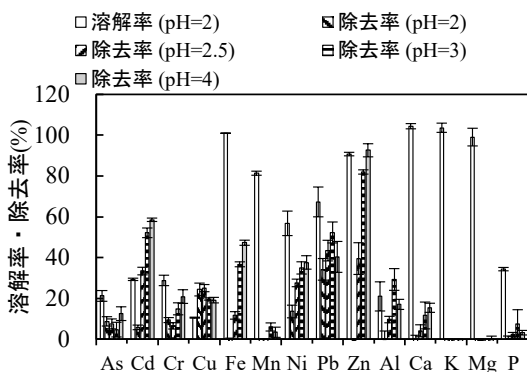


図-7 下水消化汚泥からの重金属類の酸性化による溶解率とメッシュバッグによる除去率 (エラーバー：標準偏差)

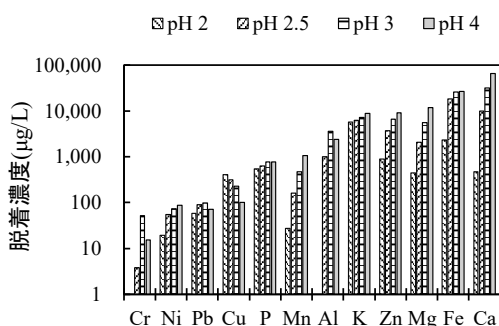


図-8 メッシュバッグから脱着回収された重金属類濃度

なかった。従って、汚泥中の溶解性の主要金属は溶解性 Ni のキレート剤への吸着を阻害している可能性が考えられる。

酸性化汚泥を対象としたキレート剤による重金属除去に関する報告は非常に少ないが、Bezzina ら²⁾は有機酸によって下水汚泥から重金属を抽出することを想定し、異なる pH の酢酸、乳酸、クエン酸にそれぞれ含有させた重金属 (Cu、Fe、Pb、Zn) の種々のキレート剤への吸着による分配の程度を試験している。キレストファイバーと同様の官能基であるイミノ二酢酸を結合させたキレート剤 (MTS9301) を用いた場合、いずれの有機酸溶媒においても Cu は吸着され、本研究の結果と一致したが、他の重金属の吸着による分配は非常に低く、本研究とは異なる結果であった。

以上の結果から、繊維状キレート剤を封入したメッシュバッグを酸性化汚泥に浸漬することで Ni や Pb などの溶解性重金属を吸着し、そのキレート剤を取り出して酸で洗浄することで吸着した重金属を脱着できることが分かり、固液分離装置を用いずに酸性化汚泥中の溶解性重金属類を吸着回収できる可能性が示された。今回は酸による重金属溶出法を検討したため、重金属の溶解率と除去率はさほど高くなかった。汚泥肥料が投入される土壌

環境の保全を考慮すると、目標とする除去率はより高いことが望ましいと考えられる。今後は酸だけで無く酸化剤も添加する方法によって重金属の溶解濃度を高めて不溶性濃度を低減した場合でのキレート剤による除去を検討し、除去率改善の可否について検証する必要がある。将来的には酸性の汚泥であっても溶解性重金属を効率良く吸着できるとともに、その吸着した重金属を汚泥から分離しやすい形状に成型でき、繰り返し利用可能な強度を有する高分子系キレート剤を用いた重金属除去回収技術の開発を目指したい。

4. まとめ

本研究では、繊維状キレート剤を封入したメッシュバッグを用いた酸性の模擬廃水および酸性化汚泥中の溶解性重金属類の吸着除去について検討した。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 µg/L、pH を 2~4 の範囲に調整した模擬廃水では、繊維状キレート剤を封入したメッシュバッグを添加することで、キレート剤のみの条件とほぼ同様に溶解性重金属を吸着できた。
- 2) pH 3 の模擬廃水中の溶解性重金属類を吸着させたキレート剤から溶解性重金属を希硫酸で脱着するためには希硫酸の pH を 1 以下に調整する必要がある。
- 3) pH 2 に酸性化して汚泥から溶解性重金属類を溶出させ、その溶解性重金属類をメッシュバッグで吸着除去する場合、除去率が最も大きくなる pH は金属によって異なり、As, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn および Ca では 4、Pb および Al では 3、Cu では 2.5 であった。最大除去率は As, Cr, Cu, Mn で 20% 以下、Ni で 38%、Fe で 47%、Pb で 52%、Cd で 59%、Zn で 93% であった。
- 4) 汚泥中の主要金属である Ca, Mg, K, Fe および Al のキレート剤による除去率はさほど高くないが、脱着濃度レベルは他の重金属に比べて高く、汚泥中に微量に存在する Ni の吸着を阻害している可能性が考えられる。

今後はキレート剤から溶解性重金属を脱着する際に希硝酸を用いた場合での検討を行うとともに、脱着したキレート剤を繰り返し再生利用するための操作条件を明らかにする必要がある。また、形状を変化でき、且つ、酸性条件下で重金属を吸着できる新規高分子状キレート剤の創生とその利用可能性について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、並びに（公財）大林財団研究助成事業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、資源・エネルギー循環の形成、https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewage/crd_sewage_tk_000124.html（最終アクセス日：2021年5月20日）
- 2) （独）農林水産消費安全技術センターホームページ、肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件、https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/point/sose_i_point_fr_000030.html（最終アクセス日：2021年5月20日）
- 3) Jenkins, R. L., Scheybeler, B. J., Smith, M. L., Baird, R., Lo, M. P., and Haug, R. T.: Metals removal and recovery from municipal sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol.53, No.1, pp.25-32, 1981.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 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.

- 12) 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
- 13) Michał, C., Błażej, G., Marcin, F., Łukasz, Popena.: 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.
- 14) 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.
- 15) 小川絵莉子, 下道諒志, 石川奈緒, 笹本誠, 伊藤歩: 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, 土木学会論文集 G (環境), 76巻7号, pp. III_93-III_101, 2020.
- 16) 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)
- 17) 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)
- 18) 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.
- 19) 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
- 20) 伊藤歩, 海田輝之, 相沢治郎, 斎藤紀子, 大村達夫: 下水汚泥からの重金属の溶出除去に関する研究-汚泥滞留時間の影響及びCuの溶出機構-, 環境工学研究論文集, 33巻, 1996.
- 21) 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: 2021年5月20日)
- 22) Bezzina, J. P., Ruder, L. R., Dawson R., Ogden, M. D.: Ion exchange removal of Cu(II), Fe(II), Pb(II) and Zn(II) from acid extracted sewage sludge - Resin screening in weak acid media, *Wat. Res.*, Vol.158, pp.257-267, 2019.

(Received May 21, 2021)
(Accepted Sep 24, 2021)

ADSORPTION AND RECOVERY OF HEAVY METALS FROM ACIDIFIED SLUDGE USING FIBROUS CHELATING AGENT

Wataru SHIMODA, Eriko OGAWA, Nao ISHIKAWA, Makoto SASAMOTO, Yuji SHIBASAKI and Ayumi ITO

In order to develop a new process for lowering harmful heavy metals from anaerobically digested sewage sludge, the adsorption and recovery of heavy metals from acidified sewage sludge were investigated using a fibrous chelating agent enwrapped with a nylon mesh bag. First, heavy metals in simulated wastewater were adsorbed to the chelating fiber through the nylon mesh with opening of 30 μm . Heavy metals adsorbed to the fiber were successfully desorbed with dilute sulfuric acid at a pH of 1. Next, the leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge was conducted by adjusting the pH of the sludge to 2 with sulfuric acid for 48 hours. And then, the pH of the acidified sludge was adjusted to 2.5, 3 and 4 after the addition of nylon mesh bag including the fiber. The optimum pH values in the adsorption with the fiber were 2.5 for Cu, 3 for Pb, and 4 for Cd, Cr, Ni and Zn, respectively. The application of the fibrous chelating agent would be useful for the recovery of soluble heavy metals from acidified sludge without using an acid tolerant solid-liquid separator.