

▶ 論文 ◀

下水汚泥焼却灰に含まれる 重金属類の溶出に関する研究

伊藤 歩*
山田 浩司**
武田 祐介***

北田 久美子****
相澤 治郎*****
海田 輝之*****

1. はじめに

現在、下水処理場から生じる汚泥焼却灰の量は年間約36万 m^3 であり、その約70%が廃棄物として埋立処分され、約30%が建設資材や土質改良材として有効利用されている¹⁾。今後、下水道の拡充や下水処理の高度化にともない下水汚泥焼却灰の発生量が増大するとともに、埋立処分地の残余年数の減少により、汚泥焼却灰の有効利用は一層推進されるものと考えられる。

下水汚泥焼却灰を有効利用する際には、焼却灰中に比較的高濃度の重金属が未回収のまま存在することから、その安全性を十分に考慮する必要がある。現時点では下水汚泥焼却灰を埋立処分あるいは再利用する際に、溶出試験による重金属等の溶出基準が設けられている²⁾。しかしながら、この基準はたとえ高濃度の重金属が焼却灰に含まれていても短期間で溶出しなければよいというものであり、埋立てや有効利用された場所での環境の変化による重金属類の長期的な挙動を十分に考慮したものとは言い難い。さらに、わが国は金属資源を大量に輸入しており³⁾、その一部は産業や一般生活を通じて廃棄物へ移行し、重金属類が国土に分散して蓄積していると思われる。したがって、焼却灰から重金属類を除去することは、埋立地周

辺の環境保全や焼却灰のリサイクルを推進するだけでなく、貴重な金属資源を回収するうえで非常に重要なプロセスになると考えられる。

下水汚泥焼却灰の安全性の確保に関する研究は、国内では上述した重金属類の溶出試験の改善を目的とした検討がほとんどであり、重金属の除去については未着手の状態である。一方、都市ゴミ等の焼却飛灰に関しては、市販の酸を用いて焼却灰を酸性化し、焼却灰から重金属を溶出させて除去・回収する方法が検討されている⁴⁾。しかしながら、この方法は、焼却灰のpHを低下させるために多量の薬品を消費することが予想され、現段階では実用まで至っていない。一方、酸を生成する微生物を用いた方法も検討されている^{5)・6)}が、焼却灰のpHを低下させるために基質と栄養塩類の連続的な供給が必要不可欠であり、効率性や経済性については十分に議論されていないのが現状である。

硫黄酸化細菌は、元素硫黄と窒素やリン等の栄養塩類が存在する好気的な条件下において硫酸を生成する能力を有しており⁷⁾、下水汚泥中に生息する微生物の一種であることが報告されている^{8)~10)}。また、下水汚泥の嫌気性消化ガスの脱硫後に生じる残留物は元素硫黄を含み、下水二次処理水は硫黄酸化細菌の増殖に必要な栄養塩類を含んでいる。したがって、市販の材料の代わりに、下水処理場内で入手可能な硫黄酸化細菌、脱硫残留

物および下水二次処理水を組合せて利用できれば、下水汚泥焼却灰から重金属類を効率的かつ経済的に除去できると考えられる。

以上の背景から、本研究では種々のpHで下水汚泥焼却灰からの重金属と栄養塩類の溶出実験を行った。さらに、下水汚泥焼却灰からの重金属類の効率的かつ経済的な除去システムを開発するために、下水処理場から入手した汚泥中の硫黄酸化細菌、脱硫残留物および下水二次処理水の利用が汚泥焼却灰の生物学的酸性化とそれともなう重金属類の溶出に及ぼす効果について実験的に検討を行った。

2. 実験材料

本研究に用いた下水汚泥焼却灰（以下、焼却灰とする）と下水二次処理水（以下、処理水とする）は、岩手県内の下水処理場から採取したものである。この処理場は家庭排水を主に受け入れており、標準活性汚泥法により下水を処理している。また、下水の一次および二次処理から生じる汚泥は、濃縮、嫌気性消化、高分子凝集剤を用いた脱水の一連の処理を受けた後、流動床式焼却炉により焼却されている。処理水の水質は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が 14mg/l 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が 4.9mg/l 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が 1.5mg/l であった。表-1に本研究に用いた焼却灰中の重金属含有量を示す。焼却灰中の重金属含有量は、焼却灰を王水煮沸法¹¹⁾により前処理した後、孔径 $1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過し、このろ液の重金属

濃度をICP-MS（横河アナリティカルシステムズ：HP4500）により測定して求めた。

硫黄酸化細菌は、生育pHの範囲から *Thiobacillus thioparus* のような非好酸性種（生育pH：5～8）と *Thiobacillus thiooxidans* のような好酸性種（生育pH：2～4）に分類される⁷⁾。Blaisら⁹⁾は元素硫黄を生汚泥、活性汚泥および嫌気性消化汚泥に添加することにより、それぞれの汚泥のpHが7から2以下に低下し、半連続的にpHの低下を維持することが可能であることを示しており、この結果をもとに、Sreekrishnanら¹²⁾は上述した2種の硫黄酸化細菌が汚泥中で増殖することを明らかにし、優先種がpHの低下にともない非好酸性種から好酸性種に変化することを報告している。著者らも上述の処理場で採取した消化脱水汚泥と表-2に示す栄養塩と基質を含む合成培地（ONM培地¹³⁾）を混合して通気することにより、培地のpHが7前後から2以下に低下することを確認し¹⁰⁾、汚泥から分離した細菌を表-2の合成培地（初期pH7）で継代培養することに成功している。そこで、菌体のみを回収するために、pHが2以下に低下した培地を遠心分離（10,000rpm, 10分）した後、上澄液を除去し、沈殿物を蒸留水に懸濁させ、孔径 $6\mu\text{m}$ のろ紙でろ過し、実験にはこのろ液を硫黄酸化細菌の植種源として用いた。植種源中の硫黄酸化細菌数は、トーマ血球計算盤を用いて定量した。

嫌気性消化ガスの乾式と湿式の脱硫後の残留物は、岩手県内の下水処理場と神奈川県内の下水処

表-1 焼却灰中の重金属含有量 (mg/kg-D.S.)

Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
77200	25.9	7.00	118	968	67700	2210	127	3280

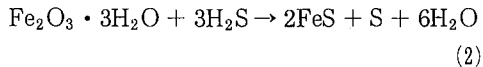
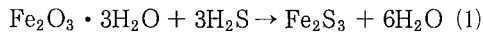
表-2 合成培地の組成

栄養塩	g/l	基質	g/l
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.0		
KH_2PO_4	4.0		
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.3	元素硫黄（粉末）	10
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.3		
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01		

表-3 脱硫残留物中の硫黄(%)と重金属含有量(mg/kg-D.S.)

元素	S	Al	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
乾式	19	4990	250	60.1	989	2030	9060	323	13460
湿式	95	9.07	0.35	0.25	32.6	6.08	2.62	131	19.4

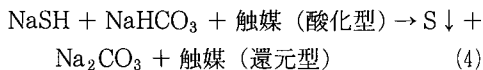
理場の脱硫装置からそれぞれ採取した。乾式による脱硫反応は、



であり、湿式による脱硫反応は、



のように示される¹⁴⁾。さらに、湿式による脱硫では



のように触媒を用いて処理している。以上の反応式から分かるように脱硫後の残留物には硫化鉄あるいは元素硫黄が含まれることが分かる。現時点ではこれらの残留物は廃棄物として処分されている。表-3は実験に用いた脱硫残留物中の硫黄と重金属の含有量を示しており、重金属含有量は双方の残留物について上述の焼却灰と同様の方法により求め、硫黄の含有量は乾式脱硫残留物を加速器によるイオン励起微量元素分析法(PIXE)^{15)、16)}、湿式脱硫残留物を蛍光X線分析装置(Shimadzu, TI-100)により測定した。なお、湿式脱硫残留物の含水率は47%であった。乾式の脱硫残留物は多量の重金属を含んでいるが、脱硫残留物に含まれる硫黄が硫黄酸化細菌による焼却灰の酸性化に利用できるかを検討した。湿式の脱硫残留物と焼却灰の重金属含有量を比較すると、Niが焼却灰と同程度、Crが焼却灰の30%程度、他の重金属は焼却灰の5%以下であり、湿式脱硫残留物については焼却灰からの重金属の溶出を含めて検討を行った。

3. 実験方法

3.1 焼却灰からの重金属と栄養塩類の溶出に及ぼすpHの影響

表-4 実験条件

溶媒	pH	灰濃度 (g-D.S./l)	容量 (l)
蒸留水	1	20	1
	2		
	3		
	4		
	5		
無調整			

Oliverら¹⁷⁾は、下水汚泥焼却灰からの重金属の溶出率がpHの低下にともない増加する傾向を示すことを報告している。そこで、本研究に用いた下水汚泥焼却灰からの重金属と栄養塩(無機態窒素と無機態リン)の種々のpHでの溶出実験を行った。表-4に実験条件を示す。実験は、焼却灰の濃度を蒸留水により固形物換算で20g/lに調整し、希釈した焼却灰1lを振とうフラスコに採取し、pHを硫酸または水酸化ナトリウムを用いて実験期間中一定値に保ち、振とう機を用いて25℃、120rpmで振とうする回分式で行った。なお、重金属については実験期間を16日とし、試料の採水を0、0.5、1、2、3、5、7、16日目に行い、窒素およびリンについてはpH無調整の条件を行わず、実験期間を10日とし、採水を0、1、3、6、10日目に行った。焼却灰から溶出した重金属の濃度は、採水した試料の一部を孔径1μmのメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を硝酸および塩酸による煮沸法により前処理した後、ICP-MSを用いて測定し、栄養塩濃度はろ液についてNH₄-Nをインドフェノール青吸光光度法、NO₂-NをN-(1-ナフチル)エチレンジアミン吸光光度法、NO₃-Nを銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、PO₄-Pをモリブデン青吸光光度法により測定した¹⁸⁾。

焼却灰のpH低下に要する酸の量を把握するために、種々のpHおよび灰濃度での酸添加量につ

いても検討を行った。焼却灰濃度は固形物換算で5, 10, 20, 50 g/lになるように蒸留水を用いて調整し、振とう機を用いて25℃, 120 rpmで振とうを行った。焼却灰のpHは5 Mあるいは0.5Mの硫酸を用いて5, 4, 3, 2, 1の順に連続的に低下させ、各pHにおいて酸添加量を測定した。

3.2 硫黄酸化細菌による焼却灰の酸性化とそれともなう重金属類の溶出

3.2.1 栄養塩源としての処理水の利用可能性

Tatedaら⁶⁾は、硫黄酸化細菌を用いて一般廃棄物焼却飛灰のpHを4から1以下に低下させるためには元素硫黄と栄養塩の供給が必要であるが、表-2に示した合成培地に含まれる栄養塩類の濃度を1/10まで低下できることを示している。この知見をもとに、表-5に示すように種々の溶媒と市販の元素硫黄を用いて、下水汚泥から分離した硫黄酸化細菌による焼却灰のpH低下の程度を比較した。ただし、合成培地の栄養塩濃度はそれぞれ表-2に示す濃度の1/10とした。実験は、全ての条件で初期元素硫黄濃度を10 g/l、硫黄酸化細菌の植種量を20ml、焼却灰の濃度を20 g-D.S./lとし、初期pHを調整せず、以下3.1と同様に回分式で行い、経目的にpHを測定した。なお、硫黄酸化細菌の初期菌数は、 5.4×10^6 cell/mlであった。

3.2.2 焼却灰の酸性化に及ぼす初期元素硫黄濃度の影響

硫黄酸化細菌による焼却灰のpH低下に及ぼす初期元素硫黄濃度の影響を明らかにするために、表-6に示すように種々の元素硫黄濃度で焼却灰の生物学的酸性化を検討した。実験は、全ての条件で溶媒に処理水を用い、以下3.2.1と同様に回分式で行い、経目的にpHを測定した。なお、硫黄酸化細菌の初期菌数は、 5.4×10^6 cell/mlであった。

3.2.3 基質としての脱硫残留物の利用可能性

硫黄酸化細菌の基質としての脱硫残留物の利用可能性を明らかにするために、表-7に示すように溶媒を処理水とし、市販の元素硫黄の代わりに脱硫残留物を0.1, 0.5, 1, 5, 10 g/lとなるようにそれぞれ添加し（脱硫残留物の添加量は、乾式を乾燥重量、湿式を湿潤重量とした）、pH低下の程度を比較した。また、湿式の脱硫残留物を用いた実験では、焼却灰の酸性化にともなう重金属の溶出量についても検討を行った。なお、脱硫残留物を添加しない条件についても検討した。実験は3.2.1と同様の方法により行い、硫黄酸化細菌の初期菌数は 2.5×10^7 cell/mlであった。分析項目はpH、硫酸イオンおよび溶解性重金属とし、硫酸イオン濃度の測定は比濁法¹¹⁾により行い、

表-5 実験条件

溶媒	初期元素硫黄濃度 (g/l)	灰濃度 (g-D.S./l)	容量 (l)	初期硫黄酸化細菌数 (cell/ml)
蒸留水 合成培地 処理水	10	20	1	5.4×10^6

表-6 実験条件

溶媒	初期元素硫黄濃度 (g/l)	灰濃度 (g-D.S./l)	容量 (l)	初期硫黄酸化細菌数 (cell/ml)
処理水	0.0	20	1	5.4×10^6
	0.1			
	0.5			
	1.0			
	5.0			
	10.0			

表-7 実験条件

溶媒	脱硫残留物添加量 (g/l)	灰濃度 (g-D.S./l)	容量 (l)	初期硫黄酸化細菌数 (cell/ml)
処理水	0.0	20	1	2.5×10^7
	0.1			
	0.5			
	1.0			
	5.0			
	10.0			

重金属濃度の測定は3.1と同様の方法により行った。

4. 実験結果および考察

4.1 焼却灰からの重金属と栄養塩類の溶出に及ぼす pH の影響

図-1~9 に種々の pH で焼却灰から溶出した

重金属の濃度の経日変化を示す。pH無調整の条件では、pHは実験期間を通して約7であり、AsとCrが若干溶出したが、他の重金属はほとんど溶出しなかった。pH低下後での各重金属の濃度は、任意の時間においてpHが低いほど高く、この傾向はOliverらの結果と一致している。焼却灰中の重金属の形態は、燃焼を考慮すると、酸化物のような無機金属塩として存在すると考えられる。

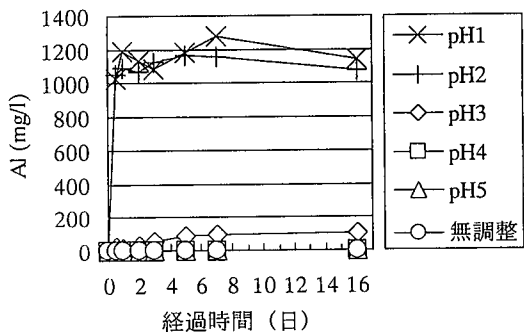


図-1 種々の pH での Al 濃度の経日変化

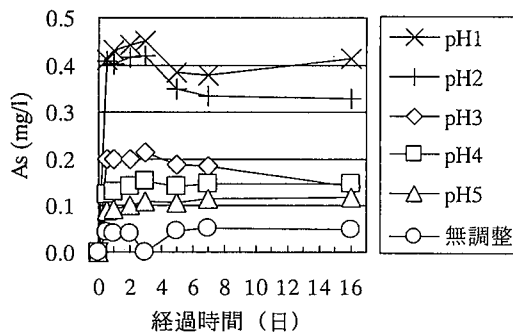


図-2 種々の pH での As 濃度の経日変化

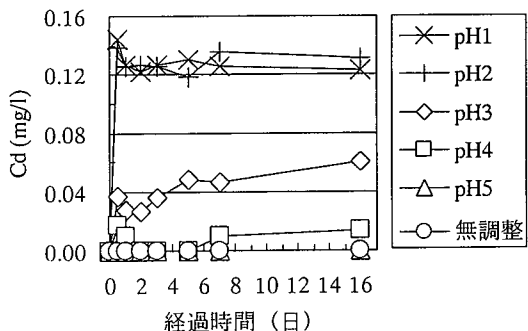


図-3 種々の pH での Cd 濃度の経日変化

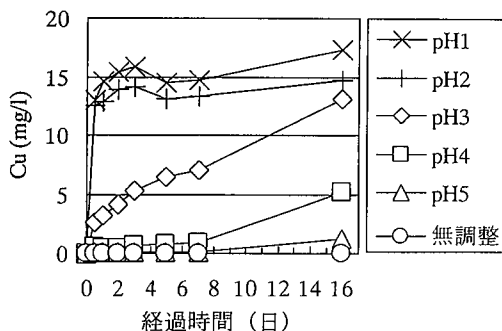


図-4 種々の pH での Cu 濃度の経日変化

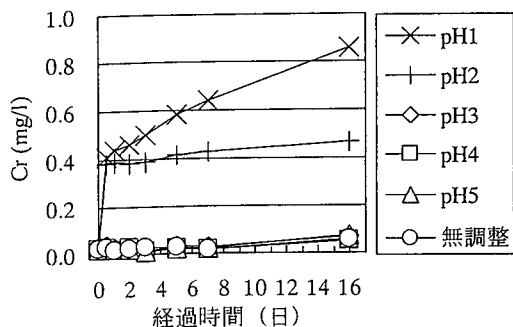


図-5 種々のpHでのCr濃度の経日変化

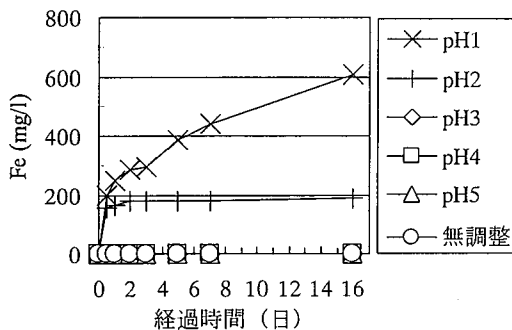


図-6 種々のpHでのFe濃度の経日変化

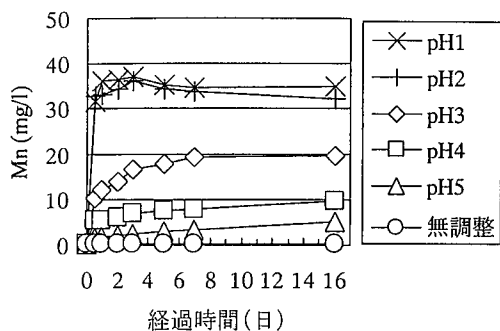


図-7 種々のpHでのMn濃度の経日変化

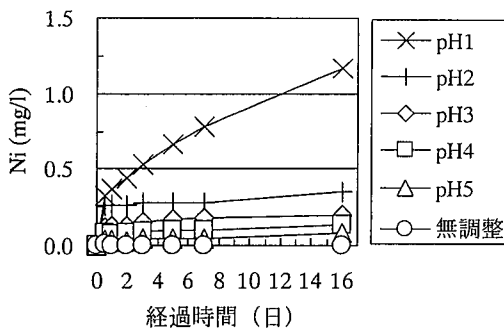


図-8 種々のpHでのNi濃度の経日変化

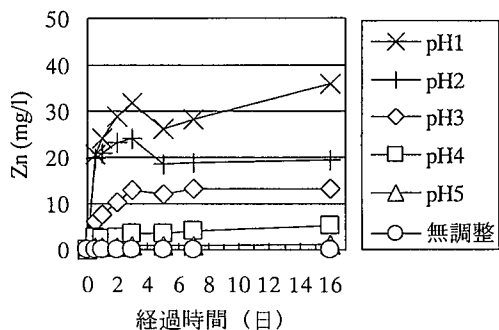
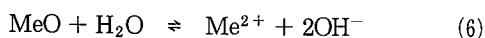


図-9 種々のpHでのZn濃度の経日変化

例えば、二価の金属酸化物のpHに対する溶解度は、硫酸酸性下ではPbのように不溶性の硫酸塩を生じる場合もあるが、一般的には水のイオン積、金属塩の解離平衡式およびその溶解度積から、

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (5)$$

K_w : 水のイオン積



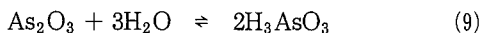
Me: 金属

$$K_{sp} = [Me^{2+}][OH^-]^2 \quad (7)$$

K_{sp} : 溶解度積

$$\log [Me^{2+}] = -pK_{sp} + 2pK_w - 2pH \quad (8)$$

のように求められ、任意の温度での金属塩の溶解度はpHの低下により増加することが分かる。溶出液には多量の共存物質が存在するため、この溶解度と重金属の溶出濃度を比較することは困難であるが、pHの低下による金属濃度の増加は無機金属塩の溶解度がpHの低下により増加したためと考えられる。pH無調整でのAsの溶出は、焼却灰中に残存する As_2O_3 が



のように水と容易に反応して生じたことも一因と考えられる¹⁹⁾。他の形態で存在する金属の溶出機構については、金属形態の同定等を行い、さらに検討する必要がある。

次に、金属濃度の時間的変化をみると、Al、Cd、Cu、MnおよびZnでは、pHによって溶出の

傾向が異なり、各金属の濃度はpH 2以下で実験開始直後に急激に増加し、その後、時間の経過にともないわずかながら増加する場合もみられるが、溶出時間0.5日目ではほぼ最大値に達し、pH 3以上では緩やかに増加した。一方、Cr, FeおよびNiの濃度は、pH 2以上では初期において急激に増加し、その後わずかに増加するが、pH 1では初期において急激に増加した後、緩やかに増加する傾向が見られた。Asの濃度は、いずれのpHにおいても実験開始直後に急激に増加し、0.5日目ではほぼ最大値に達した。

金子ら²⁰⁾は、都市ごみ焼却飛灰からの重金属の溶出について検討し（pH：4，溶出時間：2日）、Feは溶出時間が長いほど溶出量が大きくなるが、Cd, Cu, Mn, Znは溶出時間1時間でも十分に溶出することを報告している。本研究の結果は、pH 4での重金属の溶出量がpH 3以下に比較して少なく、金子らの結果とは一致しなかった。

本研究に用いた焼却灰からの重金属の最大溶出量を得るためには、pH 2では重金属溶出量が時間の経過にともないわずかながら増加するが溶出時間は0.5日で十分であり、一方、pH 1ではCr, FeおよびNiでかなりの時間を必要とすることが分かった。

図-10にpHに対する重金属類の溶出率を示す。なお、溶出率は実験開始後16日目のデータを用いた。焼却灰からの各重金属の溶出率は、pH 4以上で30%以下、pH 3でCuが約70%、CdとMnが約45%、AsとZnが20~25%、Al, Cr, Feおよび

Niが10%以下、pH 2でCdが約95%、Al, As, CuおよびMnが60~80%、Znが約30%、Cr, FeおよびNiが10~20%、pH 1でAl, As, Cd, Cu, Mn, Znが55~90%、Cr, Fe, Niが35~45%であり、pHの低下にともない増加する傾向が見られた。pHを1~2程度まで低下させることにより、Al, As, Cd, CuおよびMnの溶出率はほぼ最大値に達するが、Cr, FeおよびNiの溶出率は他の金属に比べて低かった。これは濃度の時間的变化から分かるように、Cr, FeおよびNiが16日間の溶出時間では他の金属でみられたような最大溶出濃度に達しなかったためと考えられる。したがって、これらの重金属について高い溶出率を得るためには滞留時間を長くする必要があると考えられる。

図-11, 12に種々のpHで焼却灰から溶出した無機態窒素濃度とPO₄-P濃度の経日変化をそれぞれ示す。無機態窒素濃度は、溶出時間1日目以降ではpHが3~5の範囲で1 mg/l以下、pH 2で約1.5mg/lであり、pH 1では時間の経過にともない増加し、10日目で約6 mg/lに達した。図には示していないが、窒素の大部分はNH₄-NとNO₃-Nであり、NO₃-Nの濃度はいずれのpHにおいても0.7mg/l以下であり、NH₄-Nの濃度は時間の経過にともない増加し、pHが低いほど高くなった。一方、PO₄-P濃度は全てのpHにおいて溶出時間1日目ではほぼ一定値を示し、pH 5で約15mg/l、pH 3とpH 4で約50mg/l、pH 1とpH 2で2,000mg/l程度であった。

図-13に種々の焼却灰濃度でのpHに対する酸

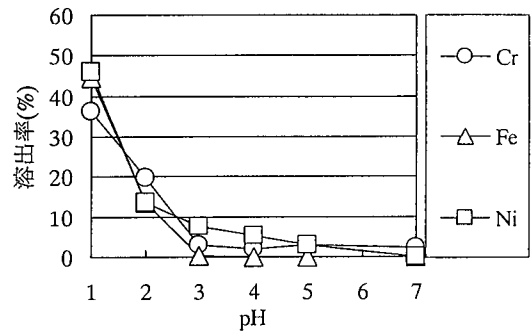
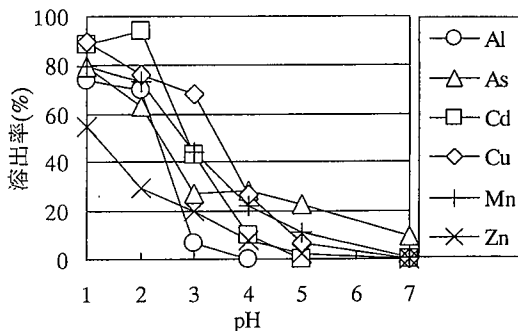


図-10 pHに対する重金属類の溶出率

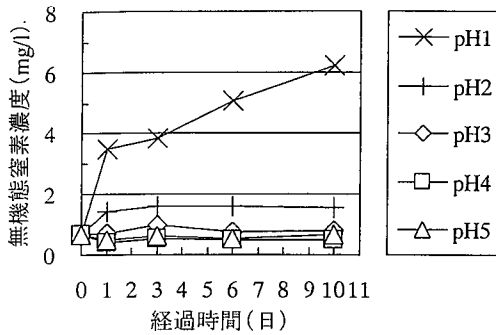


図-11 種々のpHでの無機態窒素濃度の経日変化

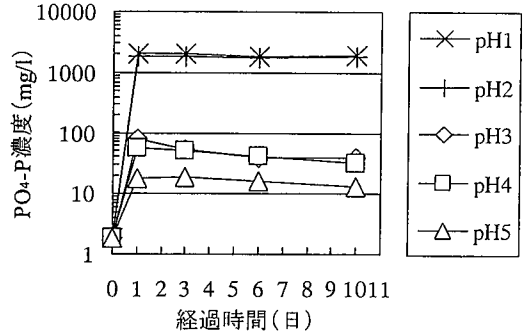


図-12 種々のpHでのPO₄-P濃度の経日変化

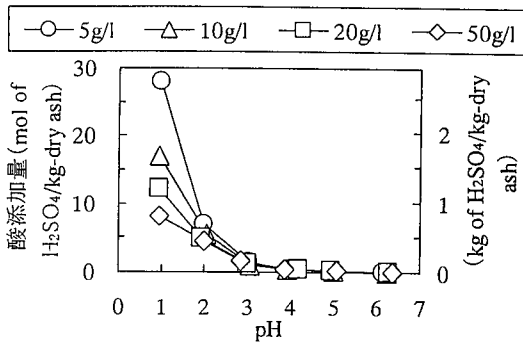


図-13 種々の焼却灰濃度でのpHに対する酸添加量

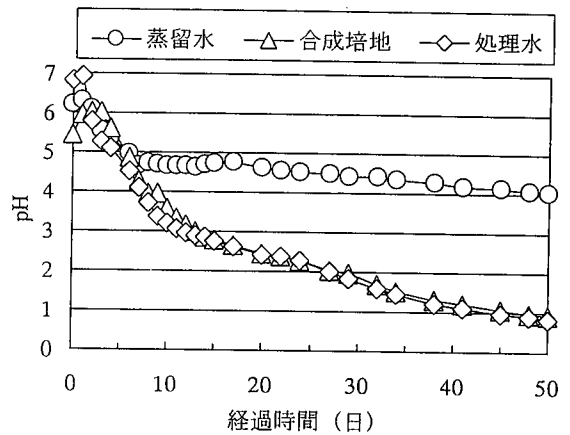
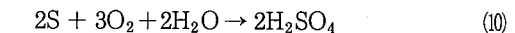


図-14 種々の溶媒でのpHの経日変化

添加量を示す。酸添加量は、焼却灰の乾燥重量 1 kg当りの硫酸のモル数 (縦軸左) と重量 (縦軸右) で表している。酸添加量は、pHの低下にともない増加し、pH 1 と 2 では焼却灰濃度が高いほど低い値を示した。これは焼却灰濃度が高くなると pH 2 以下では焼却灰中のCaO等の塩基性酸化物の溶解度が制限になり、H⁺が反応しにくくなると考えられるが、詳細についてはさらに検討する必要がある。焼却灰濃度が 20 g/l の場合、pH 2 と pH 1 での酸添加量はそれぞれ約 0.5kg/kg-dry ash と約 1.2kg/kg-dry ash であり、pH を 2 以下に低下させるためには、焼却灰重量の半分以上の硫酸を添加しなければならず、多量の酸を必要とすることが分かる。

以下で検討する硫黄酸化細菌を用いた焼却灰の酸性化では、硫黄酸化細菌が



のように硫黄を酸化し、硫酸を生成する反応⁷⁾を利用するが、この反応により硫黄酸化細菌が硫黄を全て酸化すると仮定した場合、焼却灰 (濃度: 20 g/l) の pH を 3 以下に低下させるためには、図-13の結果をもとに換算すると、pH 3 で約 0.037kg/kg-dry ash、pH 2 で約 0.15kg/kg-dry ash、pH 1 で約 0.36kg/kg-dry ash の元素硫黄を必要とすることが分かる。

4.2 硫黄酸化細菌による焼却灰の酸性化とそれにもなう重金属類の溶出

4.2.1 栄養塩源としての処理水の利用可能性

図-14に硫黄酸化細菌と元素硫黄を添加した種々の溶媒での焼却灰の pH の経日変化を示す。各条件の初期 pH は 6 前後であったが、合成培地あるいは処理水を溶媒とした場合では、pH が同様に

低下し、50日目で1以下に達した。一方、蒸留水を用いた場合でもpHが4程度まで低下したが、他の溶媒に比べてpH低下の程度は小さかった。

4.1で述べたようにpH4で焼却灰から溶出した栄養塩濃度は、溶出時間1日で無機態窒素濃度が約0.5mg/l、PO₄-P濃度が約50mg/lであり、処理水の水質(NH₄-Nが14mg/l、NO₃-Nが4.9mg/l、PO₄-Pが1.5mg/l)と比較すると、リンは処理水の濃度を大きく上回っているが、窒素の濃度は低くなっている。したがって、蒸留水を溶媒とした場合では、初期のpH低下は焼却灰からの栄養塩類の供給によるものであり、その後において他の条件に比べてpHが低下しなかったのは窒素が欠乏したためと推察される。一方、処理水を栄養塩源として用いる際には、処理水が20mg/l程度の無機態窒素を含んでいれば十分であると考えられる。

以上の結果から、硫酸酸化細菌を用いて焼却灰のpHを十分に低下させるためには栄養塩類の供給が必要であるが、処理水が硫酸酸化細菌の栄養塩源、特に窒素源として利用できることが明らかになった。また、元素硫黄が十分に存在する場合、下水汚泥から分離した硫酸酸化細菌の利用により、Tatedaらのように初期pHを4に低下させなくても、pHを6前後から1以下に低下できることが分かった。

4.2.2 焼却灰の酸性化に及ぼす初期元素硫黄濃度の影響

図-15に種々の初期元素硫黄濃度での焼却灰の

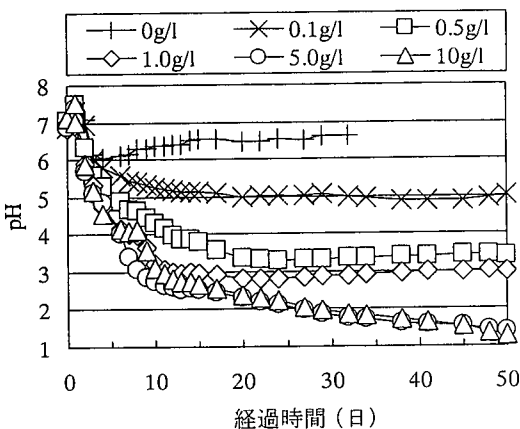


図-15 種々の初期元素硫黄濃度でのpHの経日変化

pHの経日変化を示す。元素硫黄無添加の条件では、pHが初期においてわずかながら低下したが、6日目以降では上昇し、約6.5で一定となった。硫黄濃度が0.1~1g/lの条件では、実験開始から20日目にかけてpHが低下したが、それ以降ではほとんど変化せず、最終的なpHは硫黄濃度0.1g/lで約5、0.5g/lで約3.5、1g/lで約3になった。また、硫黄濃度が5g/lと10g/lの条件では、pHは実験開始から10日目にかけて急激に低下し、その後は緩やかに低下し続け、50日目で1.5以下に達した。図-16に最終的に達したpHに対する硫黄添加量を示す。この図から、焼却灰濃度が2%の場合、pHを4以下に低下させるための硫黄添加量は、pH3.5で0.025kg/kg-dry ash、pH3で0.05kg/kg-dry ash、pH1.4で0.25kg/kg-dry ashであることが分かる。この添加量と4.1で述べた酸消費量から算出したpH3での硫黄必要量(約0.037kg/kg-dry ash)を比較すると、量的にはほぼ一致しており、硫酸酸化細菌は添加した元素硫黄の7~8割程度を50日間で酸化できることが分かる。

4.2.3 基質としての脱硫残留物の利用可能性

図-17, 18に種々の脱硫残留物添加量での焼却灰のpHの経日変化をそれぞれ示す。なお、溶媒は実験条件に示したように処理水を用いている。実験開始後のpHは、脱硫残留物の添加により低下し、各脱硫残留物の最大添加量の条件では、乾式で約2.6、湿式で約1.5まで低下した。一方、湿式脱硫残留物の添加量が1g/l以下の条件では、pHが一旦低下した後に上昇する傾向がみられたが、これは焼却灰中のCaOのような塩基成分の

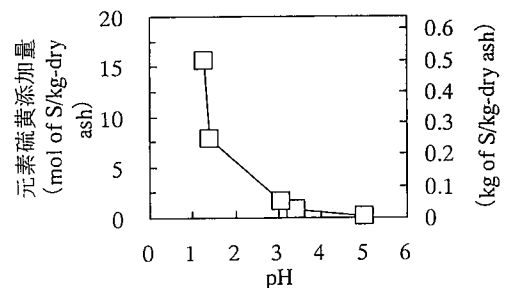


図-16 pHに対する初期元素硫黄添加量

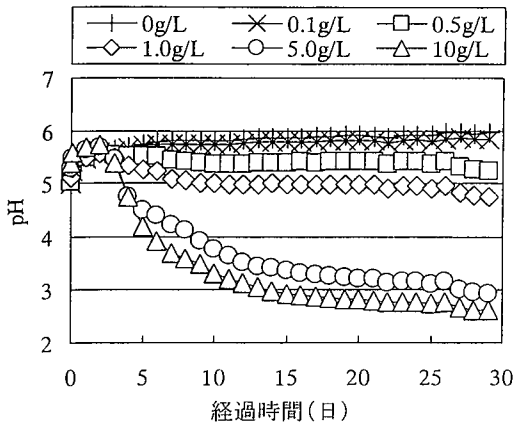


図-17 種々の乾式脱硫残留物添加量での pHの経日変化

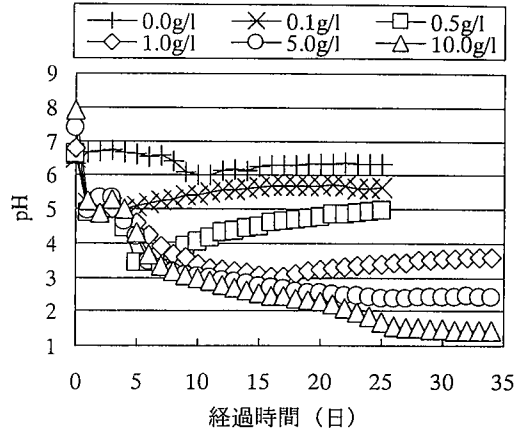


図-18 種々の湿式脱硫残留物添加量での pHの経日変化

溶出²¹⁾および脱硫残留物中の Na_2CO_3 の溶解により生じたアルカリによる酸の消費のためと思われる。図-19に種々の湿式脱硫残留物添加量での硫酸イオン濃度の経日変化を示す。硫酸イオン濃度は、脱硫残留物を添加した条件で増加した。これは pHの低下を考慮すると硫黄酸化細菌が式(10)の反応により脱硫残留物中の硫黄を酸化し、硫酸を生成したためと考えられる。これらの結果から、乾式および湿式脱硫残留物の双方は硫黄酸化細菌の基質として利用できることが分かった。また、最終的な焼却灰の pHは、乾式脱硫残留物を10g/lとなるように添加した場合には約2.6まで低下した。この場合、表-3より硫黄量は約2g/lであり、図-15と比較すると pHは約30日で2~3程度であることから、硫黄量が制限となり、pHがこれ以下には低下しなかったと考えられる。湿式脱硫残留物を10g/lとなるように添加した場合には、pHが1.5まで低下できることが分かった。

図-20~26に湿式脱硫残留物の添加により焼却灰から溶出した重金属濃度の経日変化を示す。重金属類の濃度は、時間の経過にともない増加し、脱硫残留物の添加量が多いほど高くなった。重金属の溶出速度は4.1の結果に比べて非常に遅いが、これは重金属の溶出が図-18に示した pHの低下にともなうものであり、連続的に低 pHを維持できれば、この問題は解決できると考えられる。したがって、本方法での焼却灰の酸性化に及ぼす滞留時間の影響について今後さらに検討する必要がある。

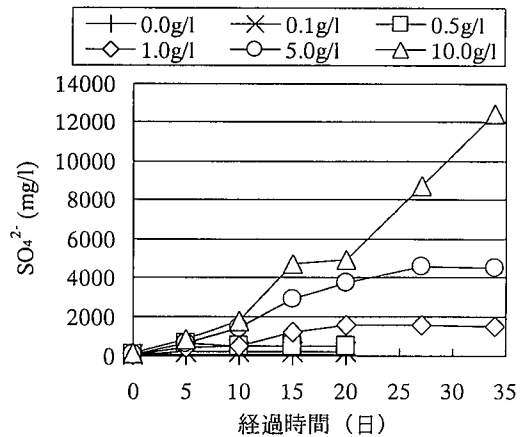


図-19 種々の湿式脱硫残留物添加量での硫酸イオン濃度の経日変化

ある。

図-27に湿式脱硫残留物の添加量を10g/lとした場合での pHに対する重金属類の溶出率を示す。ただし、溶出率は重金属の溶出量を焼却灰と脱硫残留物に含まれる重金属が全て溶出した場合の合計量で除して算出した。各重金属の溶出率は pHの低下にともない増加する傾向を示し、溶出時間30日前後で pHが約1.5に達した時の重金属溶出率は、Cdが100%以上、Cuが約100%、Mnが約95%、Asが約80%、Znが約45%、Crが約35%、Niが約20%であり、溶出時間は異なるが、図-10に示した硫酸を添加した場合での pH 1~2における溶出率と同程度の結果が得られた。また、Cdの溶出率が100%を越えているが、これは焼却

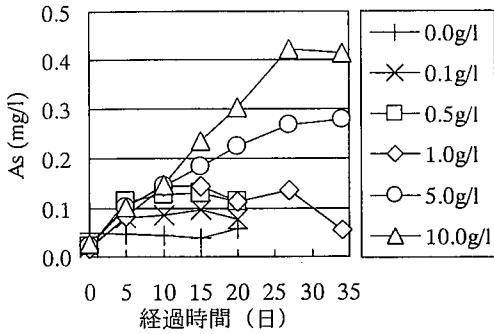


図-20 種々の湿式脱硫残留物添加量でのAs濃度の経日変化

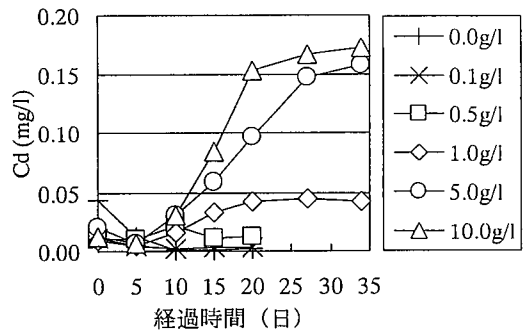


図-21 種々の湿式脱硫残留物添加量でのCd濃度の経日変化

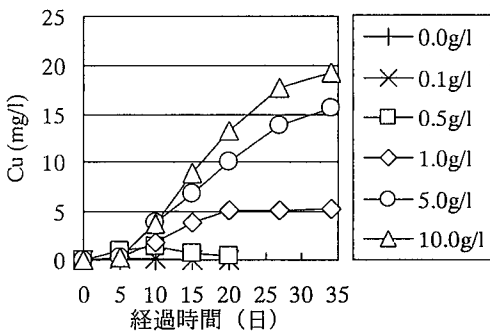


図-22 種々の湿式脱硫残留物添加量でのCu濃度の経日変化

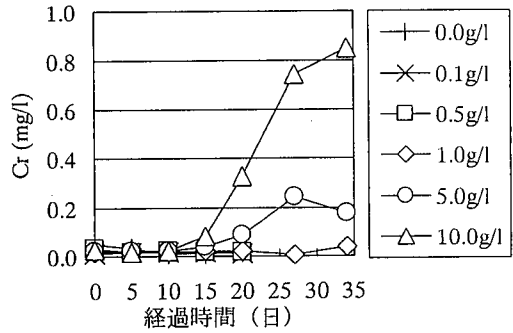


図-23 種々の湿式脱硫残留物添加量でのCr濃度の経日変化

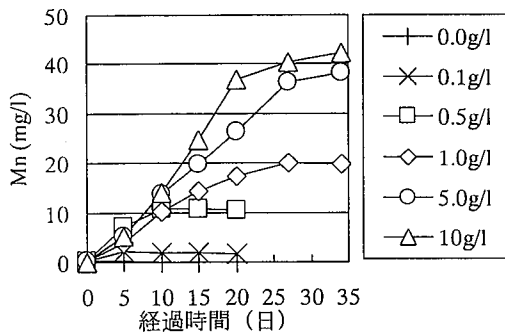


図-24 種々の湿式脱硫残留物添加量でのMn濃度の経日変化

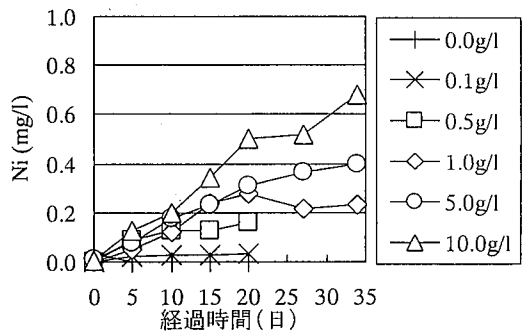


図-25 種々の湿式脱硫残留物添加量でのNi濃度の経日変化

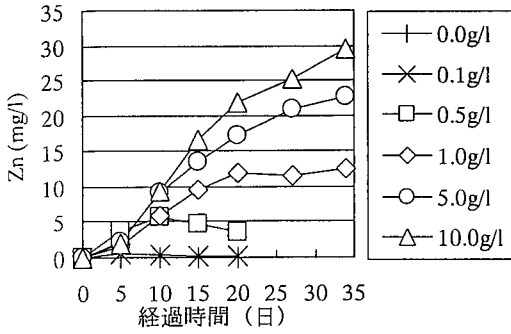


図-26 種々の湿式脱硫残留物添加量でのZn濃度の経日変化

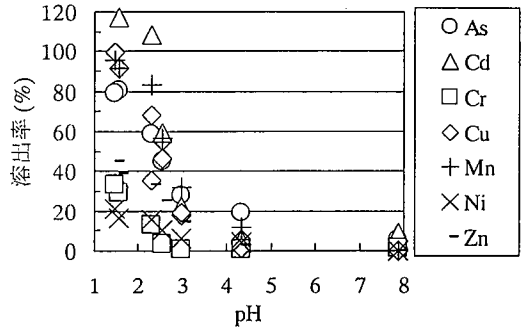


図-27 湿式脱硫残留物添加量10g/lでのpHに対する重金属類の溶出率

灰中のCdの含有量が低いため、誤差が大きくなったことや焼却灰中のCdのばらつき等が影響していると考えられる。

乾式脱硫残留物については、残留物中の重金属の含有量が焼却灰と比較して低ければ湿式脱硫残留物と同様に焼却灰のpHを低下し、焼却灰から重金属を溶出できると考えられる。

以上の結果から、下水処理場から入手可能な硫黄酸化細菌、下水二次処理水および脱硫残留物を組合せて利用することにより、図-28に示すようなシステムにおいて焼却灰から重金属類を効率的かつ経済的に除去できる可能性が示された。しかしながら、濃縮汚泥1kg(乾燥重量)当りの有機物量を0.76kg、濃縮汚泥1kg当りの消化による有機物分解量を0.38kg、消化によって分解される有

機物1kg当りの消化ガス発生量を1200NL、消化ガス中の硫化水素濃度を0.08v/v%とし²²⁾、脱硫効率を100%、脱水過程における乾燥重量および焼却過程における無機物量が変化しないとすると、焼却灰の単位発生量当りの脱硫量は、約0.0022kg-S/kg-dry ashとなる。焼却灰濃度を2%とし、pHを低下させるための硫黄必要量は4.2.2で述べたようにpH3で0.05kg/kg-dry ash、pH1.4で0.25kg/kg-dry ashであることから、脱硫残留物からの硫黄の供給率はpH3.5で約9%、pH3で約4.5%、pH1.4で約1%にすぎない。したがって、一処理場で発生する焼却灰全量を処理するためには、現時点で埋立処分されている脱硫残留物を複数の処理場から回収して利用する必要がある。今後は、装置の運転条件である滞留時間の影響

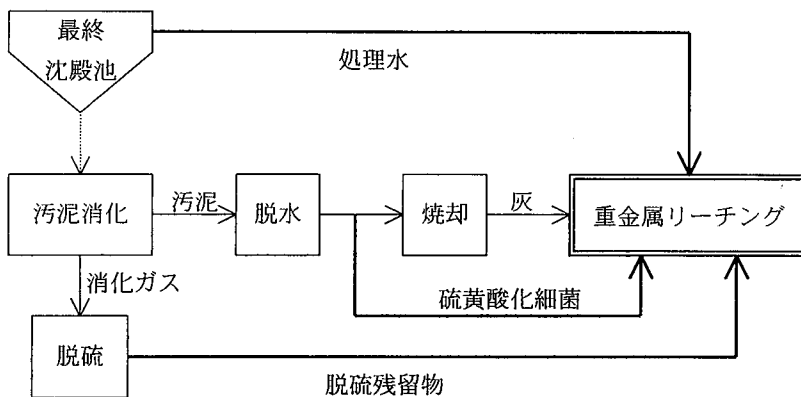


図-28 下水汚泥焼却灰からの重金属類のバイオリーチングシステム

や溶出液からの重金属、リンおよび硫黄の回収について検討するとともに、一般廃棄物、産業廃棄物等の焼却飛灰への本システムの応用についても検討する予定である。

5. 結 論

本研究では、下水汚泥焼却灰からの重金属のpH低下による溶出特性と、焼却灰の酸性化とそれともなう重金属類の溶出に及ぼす硫酸化細菌、下水二次処理水および脱硫残留物の効果について検討した。以下に、得られた結論を示す。

- 1) 本研究に用いた下水汚泥焼却灰からの各重金属の溶出率は、pHの低下と溶出時間の増加により上昇し、pH 1で16日間ではAl, As, Cd, Cu, Mn, Znが55~90%, Cr, Fe, Niが35~45%であった。
- 2) 焼却灰濃度が20 g/lの場合、pHを2以下に低下させるためには、焼却灰1 kg(乾燥重量)当りpH 2で約0.5kg/kg-dry ash, pH 1で約1.2kg/kg-dry ashの硫酸を添加しなければならず、多量の酸を必要とする。
- 3) 下水二次処理水は、硫酸化細菌の栄養塩源として利用可能である。また、元素硫黄が十分に存在する場合、下水汚泥から分離した硫酸化細菌の利用により焼却灰のpHを6前後から1以下に低下できる。
- 4) 乾式および湿式の脱硫残留物は、硫酸化細菌の基質として利用可能であり、焼却灰濃度が20 g/lの場合、硫黄として0.05kg/kg-dry ash以上添加すれば、硫酸化細菌の存在により焼却灰のpHを3以下に低下できる。
- 5) 湿式脱硫残留物の利用により、市販の硫酸を用いた場合と同程度の重金属溶出率が得られる。
- 6) 下水処理場から入手可能な硫酸化細菌、下水二次処理水および脱硫残留物を組合せて利用することにより、下水汚泥焼却灰から重金属類を効率的かつ経済的に除去できる可能性を示した。

謝 辞

本研究を行うに際し、ご協力いただいた岩手医科大学サイクロトロンセンター助教授 世良耕一郎先生に深甚な謝意を表します。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費基盤研究(C)および奨励研究(A)の補助を受けて行われたものであることを付記し謝意を表します。

〈参 考 文 献〉

- 1) 建設省都市局下水道部監修：日本の下水道(平成10年), 日本下水道協会, 1998
- 2) 環境庁環境法令研究会編：産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法(環境庁告示13号), 環境六法, 中央法規出版, 1996
- 3) アジア経済危機で全面安, 鉱山, Vol.52, No.7, pp.9-130, 1999
- 4) Legiec, I. A., Hayes, C. A. and Kosson, D. S. : Continuous recovery of heavy metals from MSW incinerator ashes, Environ. Progress, Vol.8, No.3, pp.212-216, 1989
- 5) Bosshard, P. P., Bachofen, R. and Brandl, H. : Metal leaching of fly ash from municipal waste incineration by *Aspergillus niger*, Environ. Sci. Technol., Vol.30, No.10, pp.3066-3070, 1996
- 6) Tateda, M., Ike, M. and Fujita, M. : Heavy metal extraction from municipal solid waste incineration fly ash using a sulfur oxidizing bacterium, Res. Environ. Biotechnol., Vol.2, pp.137-151, 1998
- 7) 千田信編：微生物資源工学, コロナ社, 1996
- 8) 橋本奨, 藤田正憲, 尾崎直純：硫酸化細菌による金属含有汚泥のリーチング処理に関する研究, 水処理技術, Vol.28, No.5, pp.13-28, 1987
- 9) Blais, J. F., Tyagi, R. D. and Auclair, J. C. : Bioleaching of metals from sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria, J. of Environ. Eng., Vol.118, No.5, 1992
- 10) 北田久美子, 山田浩司, 相澤治郎, 海田輝之：脱硫廃棄物を利用した下水汚泥からの生物学的重金属除去に関する研究, 土木学会第54回年次

- 学術講演会講演概要集第7部, pp.380-381, 1999
- 11) 日本下水道協会: 下水試験方法-1984年版-, 1984
- 12) Sreekrishnan, T. R., Tyagi, R. D., Blais, J. F. and Campbell, P. G. C.: Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge -I. Effects of process parameters, Wat. Res., Vol.27, No.11, pp.1641-1651, 1993
- 13) 今井和民: 独立栄養細菌, 化学同人, 1984
- 14) 松本順一郎, 西堀清六: 新版下水道工学, 朝倉書店, 1994
- 15) Sera, K. and Futatsugawa, S.: Quantitative analysis of powdered samples composed of high-Z elements, Int. J. of PIXE, Vol.8, Nos.2&3, pp.185-202, 1998
- 16) Sera, K., Futatsugawa, S. and Ishiyama, D.: Application of a powdered-internal-standard method combined with correction for self-absorption of X-rays to geological, environmental and biological samples, Int. J. of PIXE, Vol.9, Nos.1&2, pp.63-81, 1999
- 17) Oliver, B. G. and Carey, J. H.: Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery, Wat. Res., Vol.10, pp.1077-1081, 1976
- 18) 日本下水道協会: 下水試験方法-1997年版-, 1997
- 19) 曾根興三, 田中元治訳: 定性分析化学II, 共立出版, 1974
- 20) 金子栄廣, 山口稔: 都市ごみ焼却飛灰からの重金属の溶出量に及ぼす溶出操作条件の影響, 廃棄物学会論文誌, Vol.5, No.2, pp.45-53, 1994
- 21) 渡部春樹, 尾崎正明, 野崎眞司: 下水汚泥焼却灰, 熔融スラグ及びそれらの再生資材からの重金属類の溶出特性, 環境工学研究論文集, Vol.33, pp.11-18, 1996
- 22) 建設省都市局下水道部監修: 下水道施設計画・設計指針と解説 後編-1994年版-, 日本下水道協会, 1994 (12.4.10 受付)



* (いとう あゆみ)
岩手大学工学部助手 (工学博士)
平成11年3月岩手大学大学院工学
研究科博士後期課程修了



*** (きただ くみこ)
岩手大学大学院工学研究科博士後
期課程
平成10年3月岩手大学大学院工学
研究科博士前期課程修了



** (やまだ こうじ)
岩手大学大学院工学研究科博士前
期課程
平成11年3月岩手大学工学部建設
環境工学科卒業



**** (あいざわ じろう)
岩手大学工学部技官
昭和43年3月岩手県立一関第二高
等学校土木科卒業



*** (たけだ ゆうすけ)
建設省東北地方建設局
平成11年3月岩手大学工学部建設
環境工学科卒業



***** (うみた てるゆき)
岩手大学工学部教授 (工学博士)
昭和53年3月東北大学大学院工学
研究科修士課程修了

A b s t r a c t**Removal of Heavy Metals from Incinerated Ash of Sewage Sludge**

Ayumi ITO, Koji YAMADA, Yusuke TAKEDA, Kumiko KITADA,
Jiro AIZAWA and Teruyuki UMITA

The removal of heavy metals from incinerated ash of sewage sludge was studied by using a metal leaching process through chemical or biological acidification of the ash. The chemical acidification of the ash with sulfuric acid caused the elution of heavy metals from the ash, and the concentration of heavy metals eluted increased with a decrease in the ash pH. The elution percentages of Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn at pH 1 were 75%, 80%, 90%, 35%, 90%, 45%, 80%, 45% and 55%, respectively. Although the biological acidification by using sulfur oxidizing bacteria required elemental sulfur and nutrients such as nitrogen and phosphorus, the ash pH was decreased below 3 from 7 by utilizing a dry or wet desulfurization residue containing sulfur and sewage secondary treatment effluent instead of elemental sulfur and synthetic medium, respectively. The elution percentages of heavy metals by the biological leaching utilizing the wet desulfurization residue almost corresponded with those by the chemical one. It was concluded that the biological leaching of heavy metals from incinerated ash of sewage sludge could be economically and efficiently achieved in a system utilizing sulfur oxidizing bacteria, desulfurization residue and sewage secondary treatment effluent taken from sewage treatment plants.

