

電解法を用いた下水汚泥からの重金属除去技術に関する研究

富田 恵一，若杉 郷臣，齋藤 隆之
長野 伸泰，作田 庸一，高橋 紀道*

Heavy Metal Removal from Sewage Sludge by Electrolysis

Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI, Takayuki SAITOH,
Nobuhiro NAGANO, Youichi SAKUTA, Norimichi TAKAHASHI*

抄 録

下水汚泥をコンポスト等として有効利用する上で障害となる，いくつかの有害な重金属元素を対象に，酸浸漬－電解法を用いて汚泥からの重金属除去試験を行った。酸濃度，電極の材質，攪拌速度，処理時間など除去効率にかかわる処理条件についてその最適条件を検討した。汚泥の重金属分析についてICP質量分析装置(ICP-MS)を用いて分析法を検討し，その濃度を定量した。また，硫酸濃度と汚泥からの重金属の浸出率の関係を明らかにした。さらに，Znの電解除去試験では，Zn，Cd陰極を用いると高い除去率が得られることが分かった。これらの結果から汚泥をCu，Cd陰極を用いて，逐次24時間ずつ電解をすることによりCuで80～90%，Cd，Pbは50～70%，Znで15～25%程度の除去率が得られた。

キーワード：下水汚泥，酸浸出，電解，ICP-MS，重金属除去

Abstract

Removal of several harmful heavy metal elements which obstruct utilizing as compost from sewage sludge by acidic leaching and electrolysis was studied. Several conditions of treatment such as concentration of acid, electrode materials, rate of agitation, treatment time and so on was examined in order to decide the most suitable condition. Method of determination of heavy metal in the sewage sludge using by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) was also examined and each concentration of heavy metal elements in the sewage sludge was determined. A relation between concentration of sulfuric acid and leaching degree was found. High removal degree by electrolysis from zinc solution which is added to diluted sulfuric acid was obtained using with zinc or cadmium cathode. According to these results, it was found that electrolysis of sewage sludge using with copper and cadmium cathode during each 24 hours sequentially removed 80～90% of Cu, 50～70% of Cd or Pb, 15～25% of Zn from sewage sludge.

KEY-WORDS： Sewage sludge, Acidic leaching, Electrolysis, ICP-MS, Heavy metal removal

*エヌケーケープラント建設株式会社

*NKK Plant Engineering Corporation

事業名：民間等共同研究

課題名：電解法を用いた下水汚泥からの重金属除去技術に関する研究

1. はじめに

下水道の普及に伴い下水汚泥の発生量が増加し，その処理，処分が注目されている。全国的には，下水汚泥の多くは焼却処理後，焼却灰として埋立処分されているが，最近では，焼却

灰をセメント原料に利用することが多くなっている。しかし、道内では、セメント工場が少なく下水汚泥の発生地から距離がある場合が多いことから、セメント原料としての利用が難しく、埋立処分あるいは脱水ケーキ、コンポストとして緑農地利用されている。

近年、環境安全に対する強い要求に応えて、土壤に対しても、平成3年の土壤環境基準の制定に続き、平成11年には環境庁から土壤・地下水汚染に係る調査・対策指針および同運用基準が公表されており、廃棄物を土壤改良材などに有効利用する際にも、高い環境安全性が求められる。

下水汚泥は、地域性によるが、Pb、Asなど有害金属を含む場合があり、緑農地などに利用する場合には、将来の環境汚染が懸念される。さらに、埋立処分地の確保が困難になっており、下水汚泥の安全な有効利用への期待が大きい。

こうした背景から本研究では、下水汚泥の重金属分析方法を検討し濃縮汚泥の重金属の含有量を定量するとともに、濃縮汚泥を対象として下水汚泥の重金属の酸浸出挙動と電析の基礎特性を調べるため、電極材料など最適電析条件についていくつかの検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試汚泥と試薬

実験に使用した汚泥試料は、重金属の酸浸出時に硫化水素ガスがほとんど発生しない余剰汚泥を用いることとし、A下水処理場から排出される濃縮汚泥を1999年夏～2001年冬までの期間に4回にわたり採取したもので、それぞれNo.1, 2, 3, 4と記述する。

試薬は浸出用の硫酸は関東化学製特級を用いた。中和に使用した水酸化ナトリウムは関東化学製特級をポリプロピレン製ビーカーで純水に溶かして使用した。また、各種金属イオンはキシダ化学製またはメルク製原子吸光分析用標準液（各元素1000mg/l）を希釈して用いた。分析には、硝酸は関東化学製電子工業用ELグレードを、過酸化水素水、硫酸は関東化学製原子吸光分析用を用いた。また、金属の標準溶液は同様にキシダ化学製またはメルク製原子吸光分析用標準液（各元素1000mg/l）を希釈して使用した。浸出電析操作に使用した水はヤマト科学製蒸留イオン交換純水製造装置Autostill WA73で精製した水を用い、分析操作における希釈等は上記の純水をさらにオルガノ製PURIC-Sまたはミリボア製超純水製造装置Milli-Q Academicで精製した超純水を用いた。

2.2 装置

電析装置は内寸110mm×110mm×内高さ150mmの亚克力樹脂製水槽を使用した。直流電源装置は高砂製作所製定電圧/低電流直流電源GP0820、電圧および電流測定は岩崎通

信機製デジタルマルチメータVOAC-7411、日置電機製クランプオンAC/DCハイテスタの出力をティーアンドディー製Voltage Recorder VR-71に入力し記録した。温度はティーアンドディー製Thermo Recorder TR-71にPFA熱収縮チューブで被覆して溶液が金属にふれないように加工した内部温度測定用鉛筆状温度センサTR-0506または同様に加工したステンレス保護管付き温度センサTR-0406で測定記録した。溶液などの攪拌は、電解には井内盛栄堂製Pasolina STIRRER S-700D、浸出試験などは井内盛栄堂製DATA-PLATE DEGITAL HOT PLATE/STIRRER PMC-730に、攪拌子としてPTFE製の棒状のものとフロン工業製テフロン攪拌子スターヘッド型ST-040を用いて試験を行った。また、強い攪拌力が必要な場合は新東科学製スリーワンモータBL600、羽はフロン工業製テフロン攪拌棒大型TKT-8-80型を用いて攪拌した。電極板は、陽極としてチタンに白金酸化物を被覆した不溶性陽極を使用した。陰極材料はSUS304板、Cu板、Cd板、Zn板、Ta板を使用した。両極板は中興化成工業製フロログラス粘着テープAGF-100または中興化成工業製PTFE粘着テープASF-110で必要な極面積になるようにマスキングした。

固液分離は国産遠心器製遠心分離器H-100B2に硬質ガラス製の遠心管または微量分析する試料にはナルゲン製遠心管3110-0500、試料が多量の時はトミー精工高速冷却遠心機RS-206にローターTA-16bを装着しナルゲン製遠心管3120-9500を用いた。

分析にはICP発光分光分析法ではセイコー電子工業製ICP発光分光分析装置SPS-1200AR、ICP質量分析法では横河アナリティカルシステムズ製ICP質量分析装置HP4500を用いた。試料の分解には、微量分析の場合マイルストーン製マイクロウェーブ分解装置mls1200megaに高压分解容器HPS-100を使用して用いた。

また、極板や析出物の分析には形態観察と組成の定性分析を日本電子製走査型電子顕微鏡(SEM)JSM-5800LVにオックスフォード・インストゥルメンツ製エネルギー分散型X線検出器(EDS)Link/ISIS L200を接続し、また化合物の同定にはマックスサイエンス製X線回折装置(XRD)M03X-HFを用いた。水分測定にはメトラー・トレド製ハロゲン水分計HR73を用いた。

分析用器具や試料保存用のポリプロピレン製びんは低濃度の分析時には必要に応じて約1.5M硝酸中に浸漬し重金属の汚染を除いて使用した。

2.3 実験操作

2.3.1 下水汚泥の重金属含有量分析

下水汚泥の分析方法としては、下水試験方法¹⁾の一般汚泥試験等があるが、本研究で分析する必要のある試料は濃縮汚泥またはそれを酸浸出した試料のため水分が多く、分解後の

測定溶液の各重金属元素は希釈され低濃度になると考えられるので、精度良く分析するため高感度分析法である ICP-MS による分析について検討した。

対象元素としては、緑農地利用などを行う上で規制値等があり問題になる可能性のある Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の 7 元素を対象とした。

2.3.1.1 半定量分析

下水汚泥の元素濃度の概略組成を知るために、濃縮汚泥を硝酸と過塩素酸で分解して ICP-MS による半定量分析を行った。

2.3.1.2 内標準法の検討

また、分析値の正確性を向上させるために、ICP-MS では濃度既知の元素を添加して、イオン数の比から濃度未知の元素の濃度を測定する内標準法が多用される。内標準として用いる元素は試料にほとんど含まれず添加濃度に対して無視できる程度であること、測定元素と質量数などの性質が似ていることが要求される。今回の試料の定性半定量分析の結果より分析対象元素の質量数に近く試料にほとんど含まれない元素を調べ内標準元素とすることとした。

2.3.1.3 硫酸の妨害

ICP-MS ではスペクトル干渉は比較的少ないといわれているが、軽元素に対しての同重体干渉や多原子イオンによる干渉は数多く報告されている²⁾。今回測定する 7 元素のうち酸浸出・電解に用いる硫酸の干渉を受ける可能性のある Zn を中心にスペクトル干渉について検討した。濃度を变化させた硫酸水溶液について、各元素の質量数のイオン数をカウントし半定量計算によって等価濃度に換算することにより検討した。

2.3.1.4 分解方法の検討

試料の分解時、元素によっては湿式分解時に揮散したり、沈殿を生成して回収率が低くなる場合がある。今回の試料を 1 操作で全元素同時に分解するためには、Cr の揮散を起こす可能性のある過塩素酸の使用、Pb の沈殿を生成する可能性のある硫酸の使用、Cr にスペクトル干渉を起こす可能性のある塩酸の使用は避けなければならないので、硝酸と過酸化水素のみによる分解が妥当と考えられるが、固形分を含む汚泥スラリーの分解に対しては酸化力が不十分で分解に時間がかかり、容器や環境からの汚染による誤差が懸念される。そこで、酸化力が高く、密閉系で分解が可能なマイクロウェーブ加圧酸分解を用いることとした。また、この分解法ではけい酸塩の残さが残ることから、残さにふつ化水素酸を加えて完全に分解後、残さ中の検討対象元素を分析した。

以上、検討した定量法を用いて、今回使用した供試汚泥に

ついて重金属濃度を定量した。なお、汚泥の水分値は、約 5 g の試料を赤外線水分計（乾燥温度は 105℃）を用いて測定した。

2.3.2 下水汚泥からの重金属の酸浸出

2.3.2.1 酸濃度の影響

プラントへの腐食性を抑えるためと処理廃水の N, P の濃度を上げないようにするため、浸出に使用する酸の種類は不揮発性で安価な硫酸とした。実験は図 1 に示すフローにしたがい硫酸の濃度を变化させ、汚泥スラリーからの各種重金属の浸出率を調べた。なお、浸出時間は 24 時間とした。

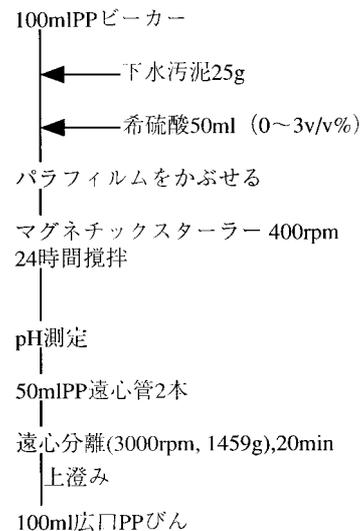


図 1 酸浸出試験のフロー

2.3.2.2 浸出時間の影響

硫酸濃度を 1.5v/v%（浸出液中の濃度は約 1.0v/v%）に固定して浸出時間を变化させて、浸出時間の影響を調べた。実験フローは図 1 に準じて行った。

2.3.2.3 下水汚泥の重金属吸着特性の検討

下水汚泥の重金属濃度は、下水流入水の重金属濃度の $10^3 \sim 10^5$ 倍であると報告³⁾されている。汚泥に含まれる重金属のほとんどは硫化物など重金属化合物の粒子であるが、汚泥粒子に吸着している重金属イオンもわずかに存在していると推察される。下水汚泥の重金属濃度は低く、また、汚泥の浸出・電析処理の進行とともに重金属濃度はさらに低濃度となる。このように、極めて低濃度の重金属イオンを処理の対象にする場合、浸出・電析処理の過程における重金属イオンの汚泥への吸着現象を無視できない可能性があることから、汚泥の重金属吸着特性を調べるため、酸浸出条件(pH1.1~1.2)下で、汚泥に種々の濃度レベルで Zn イオンを添加し吸着試験を行った。実験フローを図 2 に示す。液分の Zn 濃度を分析し、Zn の吸着量を求めた。

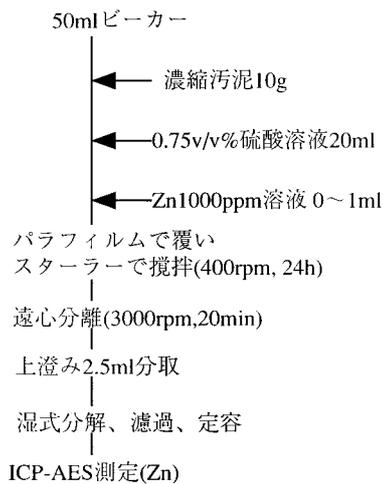


図2 酸溶液中での汚泥の吸着実験フロー

2.3.3 模擬溶液における電解条件の検討

供試した下水汚泥に含まれる重金属元素 Mn, Ni, Zn, Cd, Pb を対象に試薬を調製して硫酸酸性の模擬溶液を作製し、図3aの攪拌羽方式の装置に1200ml 入れ、電極板を挿入して攪拌しながら電極に直流電圧を印可し、電極材料、電解液酸濃度、攪拌速度、極間電圧等の影響について検討した。

本試験で特に着目した点として、汚泥に含まれる除去対象元素のうち、特に多く含まれ、農用地の利用を行うに当たって土壌の蓄積濃度に規制がある Zn について、除去率を向上させるための検討を行った。

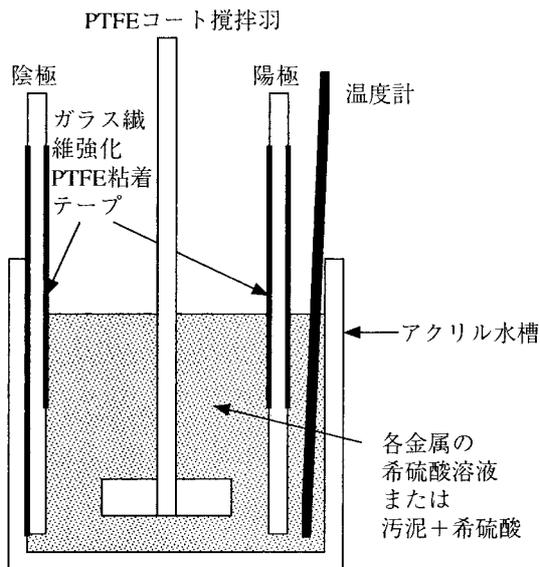
Zn イオンは還元電位が高いため電析しにくいと考えられる。電解時に同時並行して起こる水素の還元に打ち勝って Zn を電析させるためには、水素過電圧の高い陰極材料が有利であると考えられる。

そのため、水素過電圧が高い元素⁴⁾のうち、比較的取り扱い易い材料として Cd の他に Zn, Ta 陰極および対照として Cu 陰極を用いて、前述の模擬溶液について電解実験を行った。基本的な実験条件を表1に示す。他の条件は、攪拌速度は攪拌羽を用いて30rpm、酸濃度は0.2または0.3v/v%, 各元素の初期濃度は、汚泥に含まれる濃度に準じて Zn, Mn を約10mg/l, Cd, Ni, Pb を約1mg/l とした。

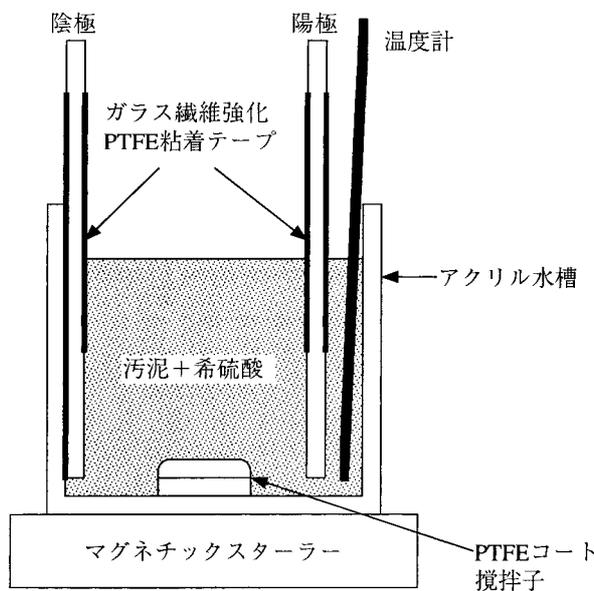
次に、Zn および Cd 陰極を用い、攪拌速度を30rpm, 200rpm, 酸濃度を0.2v/v%, 1.0v/v% と変えて電解条件の検討を行った。

表1 電解条件

電圧制御	定電圧
電圧	4.0V (整流器出力)
極板面積	80cm ² (陽極: Ti+白金族酸化物被覆)
極間距離	9cm
液量	1200ml
攪拌方式	攪拌羽
温度	室温 (コントロールせず)



a. 攪拌羽方式



b. マグネチックスターラー方式

図3 電解装置の模式図

2.3.4 汚泥の電解試験

図3a, bの装置に濃縮汚泥400ml と希硫酸水溶液800ml を入れ、電極板を挿入して攪拌しながら電極に直流電圧を印可し、24時間後のスラリー中の各重金属濃度を測定し、除去率を調べた。

2.3.4.1 電解時の汚泥濃度と陰極材料の予備検討

濃縮汚泥の電解処理に際して、汚泥を希釈しすぎると、処理に大きな設備が必要になり、後処理に濃縮工程が必要になるなどの問題が生じる。逆に、汚泥の比率を上げると、水の電気分解によって発生する泡で汚泥中の固形分が浮上し、固形分が槽からあふれ出たり、スラリーの粘性が高くなり攪拌

が困難になるなどの問題が考えられる。そこで、下水汚泥：希硫酸混合比1：4, 1：2, 5：1の3種類のスラリー(スラリー中硫酸濃度1.0v/v%)について、SUS304陰極を用いて電解を行い、その際のスラリーの攪拌状況を観察した。混合比1：2のスラリーの電解試験(電圧5.0V)については各元素の除去率を求めた。

また、Cu 陰極を用いた電解試験も行った。汚泥：希硫酸混合比10：1とし、攪拌羽方式により400rpmで攪拌し、電圧5.0Vで試験した。電圧制御、極板面積、極間距離、温度条件は表1に準じた。

2.3.4.2 Cu とCd 陰極を用いた逐次電解除去

SUS304陰極を用いた電解試験ではCu が効率的に除去されるが、陰極として用いた SUS304の成分である Cr や Ni が溶解して汚泥中濃度が増加する現象が見られたことから、SUS304に代わる電極材料について検討した。

SUS304陰極を用いた電解試験でCu の除去率が高かったことから、Cu 陰極を用いても極板からのCu 溶出量が低いと考えられるので、Cu 陰極板を用いて汚泥スラリーの電解試験を行った。本汚泥には10mg/湿 kg 程度のCu が含まれることから、電解時にはまず還元電圧の低いCu が溶液から電析されると考えられる。したがって、他の陰極材料を使用しても汚泥スラリー中のCu が陰極に電析し、表面がCu で覆われることから、Cu の水素過電圧は低いため還元電位の高いZn を電解除去するのは困難と考えられることから、まずCu 陰極を用いてCu を十分電解除去した後、水酸化ナトリウムを加えて酸濃度を調整し、引き続き水素過電圧の高いCd 陰極を用いてZn の電解除去を行う逐次電解法による重金属除去実験を行った。なお、攪拌は図3aに示す攪拌羽方式とし、電圧制御、極板面積、極間距離、温度条件は表1に準じた。

2.3.4.2.1 Cu 陰極を用いたCu の電解条件の検討

まず、Cu 陰極を用いてCu 除去条件を検討した。汚泥：希硫酸溶液混合比を5：1、総スラリー量1200mlとし、スラリー中の硫酸濃度を0.3, 0.5, 1.0v/v%, 電圧4.0, 5.0, 5.5Vと変えて電解除去を行い、各条件でのCu 除去率を求めた。攪拌は発泡によるあふれを防ぐため300または400rpmとした。また、分析についてはCu は原料汚泥中の濃度が高いためコンタミネーション等の影響は少ないと考え、マイクロウェーブ分解ICP 質量分析法を用いず、簡便な硝酸・過酸化水素によるピーカーでの加熱分解処理を行い、残さを濾過して定容後ICP 発光分光分析法(ICP-AES)により定量した。

2.3.4.2.2 Cd 陰極を用いた脱Cu 汚泥からのZn の電解除去

次に、電圧5.5V、スラリー中の硫酸濃度1.0v/v%、攪拌速度400rpm、処理時間24時間の条件で、Cu を電解除去した汚泥スラリーを用いて、Zn の除去について検討した。模擬

溶液の実験結果よりZn は酸濃度をさほど高くしなくても十分電解除去可能であり、汚泥からのZn の浸出率も酸濃度が0.5v/v%程度で十分高かったので、Cu 電解除去後の汚泥スラリーに水酸化ナトリウム溶液を加え一部中和して酸濃度を0.5v/v%相当とし、Cd 陰極(ただし極面積40cm²)を用いて、電圧4.0V、攪拌速度100rpmの条件で電解除去試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 下水汚泥の重金属含有量分析

3.1.1 半定量分析

試料 No.1の汚泥についてスラリー湿重量当たり10mg/kg(以下 mg/湿 kg)より高濃度で検出された元素を表2に示す。

この分析は、3~250amuのほとんど全質量数に対して測定を行い装置内蔵の感度係数から分析値を計算するものであるが、元素によっては測定できなかつたりかなり誤差を生じる場合がある。また、Crのように過塩素酸を加えて加熱すると揮発することが知られている元素など分解による損失なども考えられるため、正確な分析値ではないが概略の組成を知ることができる。この分析結果から、この濃縮汚泥は測定できないH, C, N, O, P, S, ハロゲン, 希ガスなどの非金属元素類と分解できないSiを除くと、Ca, Al, Fe, K, Mgが主成分であることが分かった。

3.1.2. 内標準法の検討

今回の試料の場合、表3に半定量分析値を示すように、Sc, In, Tlはほとんど含まれていないことが分かったことから、Cr, Mn, Ni, Cu, Znに対しては質量数の近いSc、同様にCdに対してはIn, Pbに対してはTlをそれぞれ測定溶液中に10μgになるように内標準元素として添加して定量分析を行うこととした。

表2 汚泥の半定量値 (試料 No.1)

元素	濃度(mg/湿kg)
Ca	420
Al	330
Fe	240
K	130
Mg	130
Na	85
Ba	50
Ti	13

表3 汚泥の内標準候補元素の半定量値 (試料 No.1)

元素	濃度(mg/湿kg)
Sc	0.048
In	0.013
Tl	<0.0034

3.1.3 硫酸の妨害

硫酸の妨害の検討結果を表4に示す。これから、測定液に1v/v%の硫酸につきZn 約9μg相当の干渉が見られる以外はほとんど干渉がないことが分かった。これは濃硫酸中に含ま

れる Zn の最大含有量保証値 (10 μ g 以下) から, 不純物の Zn ではなく硫酸から生成する多原子イオンのスペクトル干渉と考えられる。しかし, Zn は汚泥中にはかなり高濃度に含まれ, また, 最終的な測定液中の硫酸濃度は希釈のためさらに低濃度になることから汚泥の測定には大きな影響はないと考えられる。

表 4 ICP-MS 測定時の硫酸による干渉

元素	測定質量数 (m/e)	硫酸添加時の各元素換算濃度 (μ g/l)	
		1	2
硫酸濃度 (v/v%)			
Cr	53	0.042	<0.035
Mn	55	0.012	0.03
Ni	60	0.32	0.084
Cu	63	<0.0063	0.086
Zn	66	8.8	14.0
Cd	111	<0.031	<0.031
Pb	208	<0.0062	0.016

3.1.4 分解方法の検討

マイクロウェーブ分解装置を用いた硝酸・過酸化水素分解時の残さには表 5 に示すように今回測定対象の重金属はほとんど含まれず, 残さを無視しても影響は小さいことが分かった。

これらの検討結果によって決定した分析フローを図 4 に示す。

このフローによる各汚泥の重金属の分析結果を表 6, 表 7 に示す。これより, 供試濃縮汚泥は採取時期により若干のばらつきはあるが乾燥重量当たりではほぼ同濃度であった。各重金属濃度については Mn, Cu, Zn は 10mg/湿 kg と比較的濃度が高いが, Cr, Ni, Pb は低濃度で 1mg/湿 kg 以下, Cd は 0.1mg/湿 kg 以下と非常に低濃度であることが分かった。

表 5 硝酸・過酸化水素分解の主液および残さの各元素の濃度 (試料 No. 3)

元素	原料換算濃度(mg/湿kg)			分析値における 主液分の割合(%)
	合計	主液分	残さ分	
Cr	0.52	0.52	0.007	98.6
Mn	6.0	5.9	0.12	98.0
Ni	0.53	0.52	0.010	98.1
Cu	8.1	7.9	0.12	98.5
Zn	8.2	8.1	0.13	98.4
Cd	0.021	0.020	0.0004	98.2
Pb	0.29	0.26	0.022	92.4

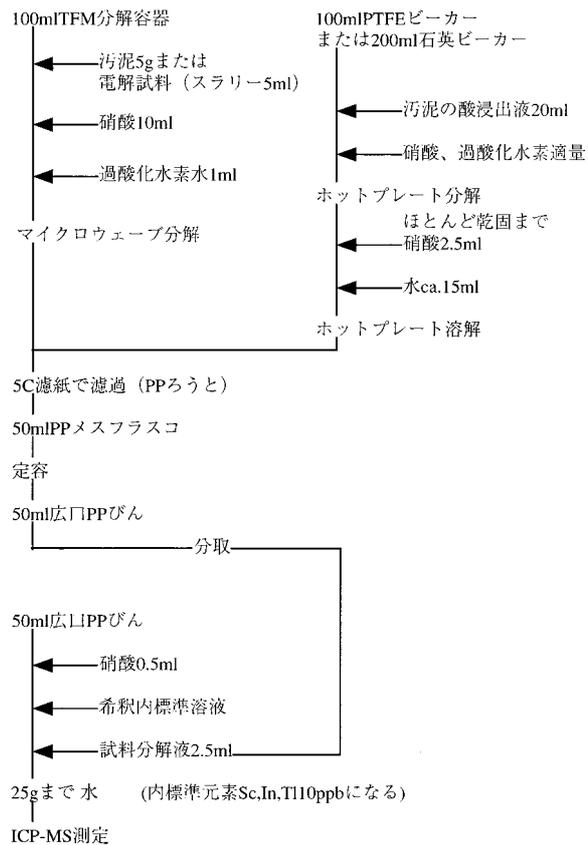


図 4 汚泥の分析フロー

表 6 濃縮汚泥の分析結果 (mg/湿 kg)

試料No.	2	3	4
Cr	0.74	0.52	0.70
Mn	9.7	5.9	7.7
Ni	0.72	0.52	0.82
Cu	10.6	7.9	10.6
Zn	12.1	8.1	10.1
Cd	0.040	0.020	0.064
Pb	0.77	0.26	0.63
水分(%)	96.1	97.5	96.5

表 7 濃縮汚泥の分析結果 (mg/乾 kg)

試料No.	2	3	4
Cr	19.0	20.8	20.0
Mn	250	240	220
Ni	19	21	23
Cu	270	320	300
Zn	310	320	290
Cd	1.0	0.8	1.8
Pb	20	10	18

3.2 下水汚泥からの重金属の酸浸出

3.2.1 酸濃度の影響

各条件における液の最終 pH を表 8，浸出時間24時間での重金属の浸出率を図 5 に示す。酸溶液は下水汚泥の 2 倍量加えていることから，浸出液中の重金属濃度が下水汚泥の濃度の 1/3 になった状態を浸出率 100% とした。なお，浸出率が 100% を越えているものがいくつかあるが，これは 24 時間の処理で液が蒸発により濃縮されたためと考えられる。

結果を見ると，試料により若干の差は見られるが Mn, Cd, Ni, Zn は酸濃度の影響は比較的少なく浸出率も高い。Cu は酸濃度の影響が大きく，薄いと浸出率は低いが，酸濃度が上がると浸出率が高くなる。Cr 浸出率も Cu 同様酸濃度の影響を受けるが全体的に浸出率は低い。Pb は総じて浸出率が低く，逆に酸濃度が高くなるにつれて浸出率が下がる傾向が見られた。

表 8 酸浸出終了時の pH (試料 No.4)

スラリー中の硫酸濃度 (v/v%)	pH
0.0%	7.45
0.1	3.08
0.2	1.92
0.5	1.20
0.8	0.96
1.0	0.87
2.0	0.55

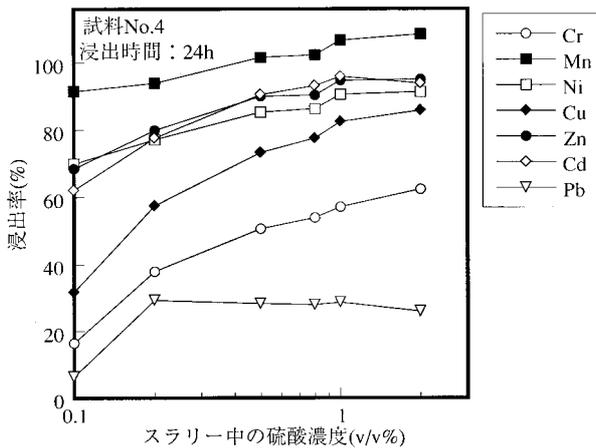


図 5 浸出率に対する硫酸濃度の影響

3.2.2 浸出時間の影響

スラリー硫酸濃度 1v/v% における浸出時間の影響の検討結果を図 6 に示す。

Cr, Mn, Ni, Zn, Cd は浸出は速く 4 時間でほぼ平衡に達することが分かった。それに対して，Cu は浸出が遅く 18 時間経過しても浸出率が上昇傾向にある。また，Pb は一度

高くなった浸出率が時間とともに低下することが分かった。

Yoshizaki らも 1N 硫酸を用いて汚泥の酸浸出を検討しており，浸出時間が 1 時間では Cu の浸出率が 20% と低いことを指摘している⁵⁾。また，Pb については浸出に使用した硫酸により沈殿を生じている可能性があるが詳細は不明である。

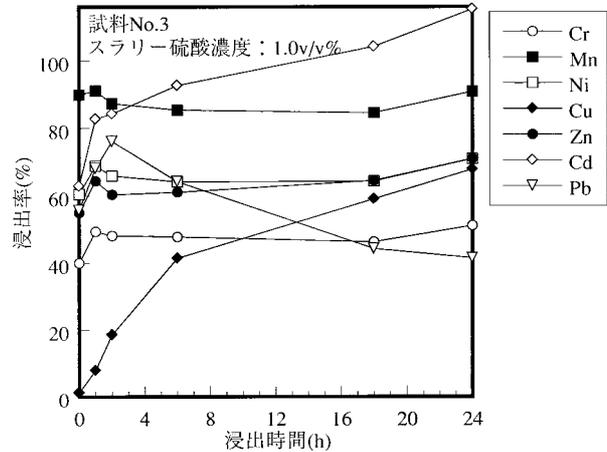


図 6 浸出率に対する浸出時間の影響

3.2.3 下水汚泥の重金属吸着特性の検討

結果を図 7 に示す。Zn 吸着量は分析誤差の範囲でほとんどゼロで，本実験条件では強酸性のため吸着現象は起こりにくかったと思われる。

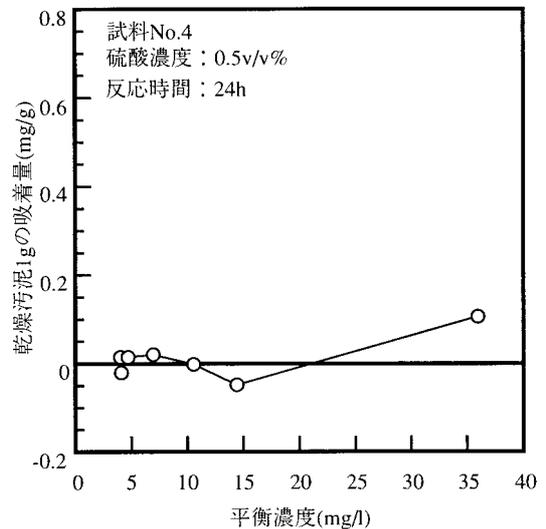


図 7 強酸溶液中での汚泥への Zn 吸着量

3.3 模擬溶液における電析条件の検討

各種陰極材料による模擬溶液の電析実験結果を図 8～11 に示す。これより，Zn, Cd 陰極では 24 時間処理で重金属元素は電析され，Zn の除去率は 95% 以上となるが，Cu, Ta 陰極を用いた場合には，ほぼ同様の条件において Cd は電析

されるが、Zn はほとんど電析されないことが分かった。また、Ni についても Zn と同様の結果が得られた。このことから、模擬溶液中の Zn, Ni を電析するためには水素過電圧の高い、Zn や Cd などを陰極材料として用いる必要があることが分かった。

さらに、各種電解条件による模擬溶液の電解実験結果を図12~15に示す。図8, 9も含めて実験結果を見ると、総体的には各元素とも24時間処理では良好な除去率が得られたが、酸濃度(0.2~1.0v/v%)や攪拌速度(30~200rpm)の高い方が除去の速度が大きい傾向が見受けられる。ただし、Zn 陰極を用い酸濃度1.0v/v%の条件では実験終了時には図16に示すように陰極に孔食が発生し、溶液中の Zn 濃度が増加した。また、実験開始時には Zn が溶けだし、当初溶液に加えた濃度より高くなっている(図8, 12)など陰極材料としては不安定であることが分かった。Cd 陰極も、酸濃度が高い場合や攪拌が速い場合は電極の表面が荒れて実験後の陰極表面が金属光沢がなくなっている場合があり、使用条件としてはやはり酸濃度、攪拌とも必要以上に大きくしない方がいいと思われる。

Mn は電析されているが、電解後の陽極には黒褐色の粉末状の析出物が見られる。その析出物を SEM/EDS による定性分析を行うと Mn が検出され、また、塩化ヒドロキシルアンモニウム水溶液に浸すと発泡が見られることなどから Mn は陽極上で二酸化マンガンとして溶液から電析されていると考えられる。また、電解後の陰極表面のごく一部をナイフで削り取り、同様に SEM/EDS で定性分析すると電極材料の元素の他に溶液に添加した Zn, Cd, Ni, Pb などが検出されていることから、各元素が陰極に電析されていることが確認された。

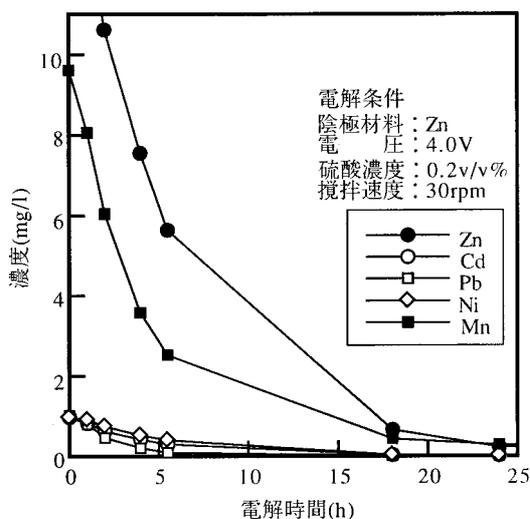


図8 模擬溶液の電解実験 (Zn 陰極 1)

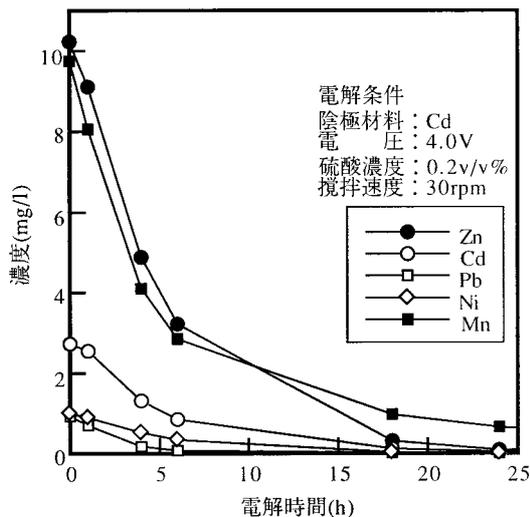


図9 模擬溶液の電解実験 (Cd 陰極 1)

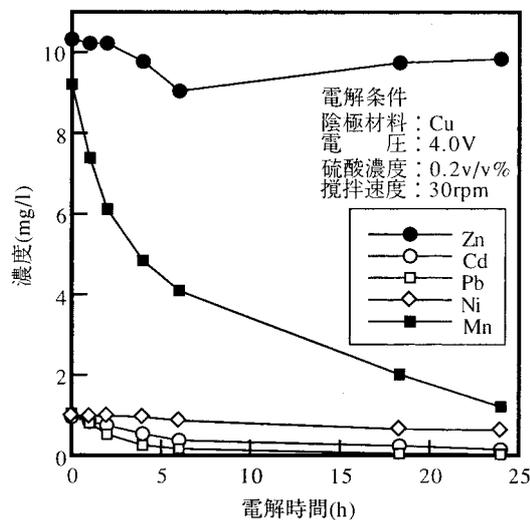


図10 模擬溶液の電解実験 (Cu 陰極)

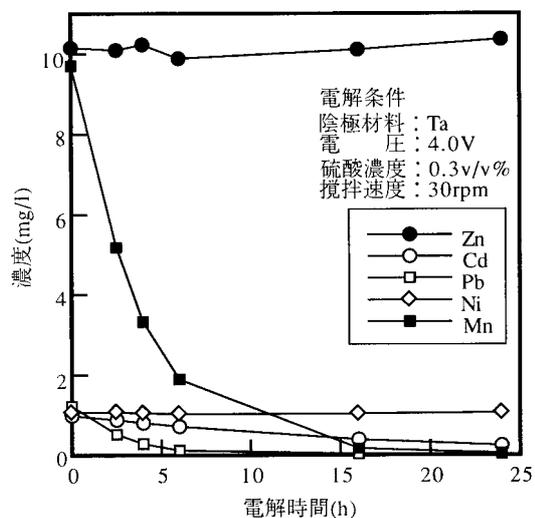


図11 模擬溶液の電解実験 (Ta 陰極)

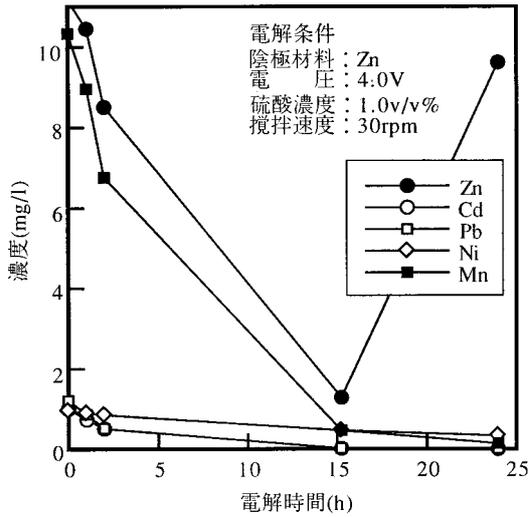


図12 模擬溶液の電解実験 (Zn 陰極 2)

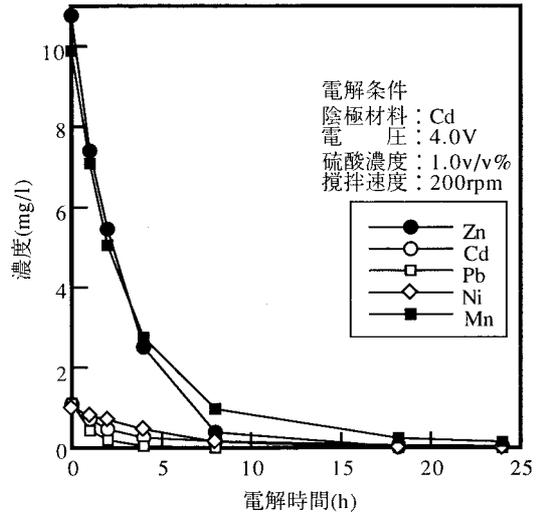


図15 模擬溶液の電解実験 (Cd 陰極 4)

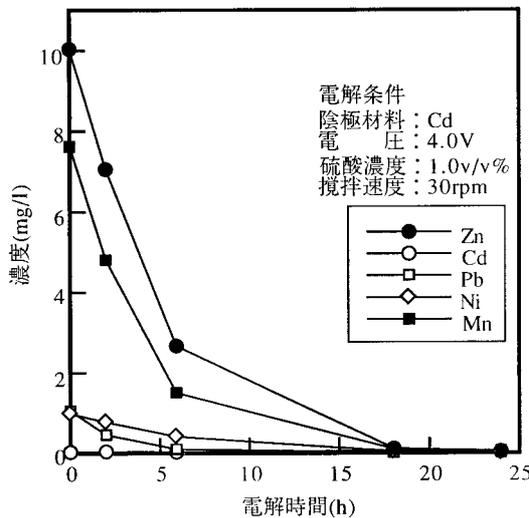


図13 模擬溶液の電解実験 (Cd 陰極 2)

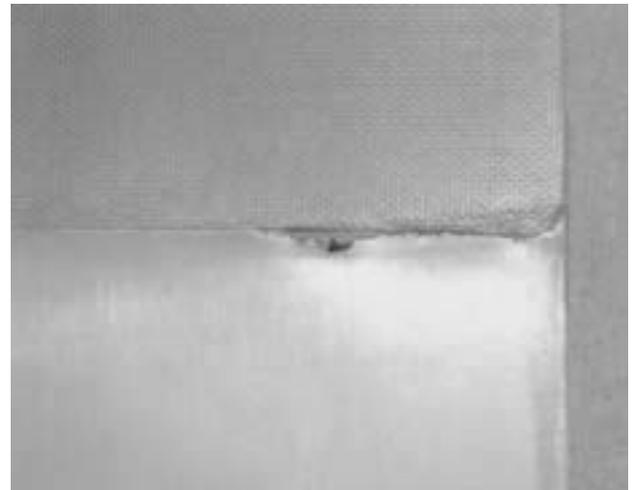


図16 孔食が発生した Zn 陰極

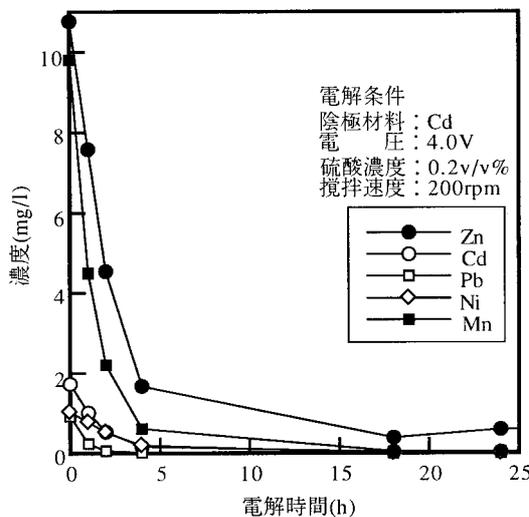


図14 模擬溶液の電解実験 (Cd 陰極 3)

3.4 汚泥の電解試験

3.4.1 電解時の汚泥濃度と陰極材料の予備検討

いずれの場合も、電解の初期1時間程度までは図17のように固形分の一部が発生する気泡に附着し上層に分離してしまうが、スラリーの攪拌が十分強力であれば2時間程度で消泡して均一になった。攪拌により消泡するためには、スラリーの混合比が1：4の時は直径7mmの棒状の攪拌子を用いてマグネチックスターラーによる攪拌で可能であるが、1：2の時は、直径40mm高さ6mmの円板状に高さ4mmの十字の突起がある攪拌力がより強いタイプの攪拌子を使用しなければならなかった。さらにスラリー濃度の高い5：1の時は消泡のために、モーター駆動軸付き攪拌羽で攪拌する必要がある。また、汚泥と希硫酸の比を10：1とすると、400rpmの攪拌でも消泡が追いつかずスラリーがあふれそうになった。したがって、汚泥の濃度が高い場合は消泡等のた

めには強力な攪拌力が必要となることから、次項の逐次電解除去試験では汚泥と希硫酸の比を5：1とすることとした。

一方予備検討のうち、SUS陰極（電圧5.0V、汚泥希硫酸混合比1：2）およびCu陰極（電圧5.0V、汚泥希硫酸混合比10：1）による電解試験における除去率を表9に示す。SUS陰極を使用した電解の場合、Cu、Cdは80%以上の高い除去率を示し、特にCuは酸による浸出率を大きく超える除去率が得られたが、Pbは約50%と除去率は低く、Zn、Mnはほとんど除去できていない。また、Cr、Niは負の値を示しているが、これはマスクングしなかった陰極板の裏面の水面に接している部分が若干腐食しているのが観察されたことから、陰極であるSUS304の成分が浸出したと考えられる。したがって、この試料の場合SUS304を陰極に使用するのは好ましくないことが分かった。

この問題を解決するためにCu陰極を用いた電解試験を行ったところ、Cr、Niの濃度増加が抑制され、Cu、Cd、Pbの除去率も74～90%と同様の結果または改善されたが、Znは試薬を用いた試験同様にあまり濃度は減少せず、除去率は低いことが分かった。

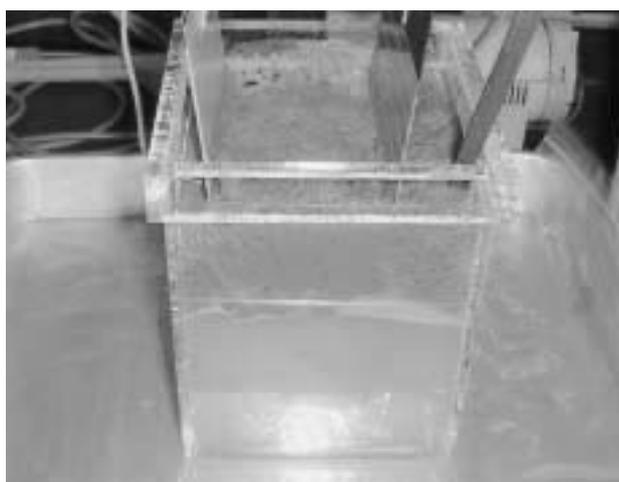


図17 電解後約1時間後の実験装置

表9 汚泥の予備電解試験結果

陰極 試料	SUS304	Cu
	No.2	No.4
Cr	-171.3	7.1
Mn	11.6	6.5
Ni	-46.6	4.9
Cu	89.2	90.1
Zn	10.7	8.0
Cd	83.9	76.6
Pb	46.5	73.8

(%)

3.4.2 CuとCd陰極を用いた逐次電解除去

3.4.2.1 Cu陰極を用いたCuの電解条件の検討

各種条件での実験結果を表10に示す。汚泥は電解処理を行うと、ジュール熱による蒸発や水の電気分解により重量が1～2割程度減少するが、実験後の重量測定が行えなかったため、除去率の計算ではその補正を行っていない。

この結果から条件が必ずしも一定ではないので単純な比較はできないが、硫酸濃度1.0v/v%で電圧5.0Vおよび5.5Vの電解条件においてのみ80%以上の高いCu除去率が得られている。したがって、Cuの除去には硫酸濃度1.0v/v%、電圧5.0Vが必要なことが分かった。

表10 Cu陰極による汚泥の電解処理結果

実験 No.	電圧 (V)	電流 (A)	酸濃度 (v/v%)	回転数 (rpm)	処理時間 (h)	Cu除去率* (%)
1	4.0	0.18	0.3	300	24	-12.2
2-1	4.0	0.20	0.5	300	20	45.7
2-2**	5.0	0.39	0.5	300	19	69.0
3	4.0	0.73	1.0	300	24	70.3
4	5.0	1.19	1.0	400	24	85.6
5	5.5	1.42	1.0	400	24	83.5

* 除去率の計算は液量の減少の補正は行っていない。

** 2-1に引き続いて試験を行った。除去率は当初の原料基準

3.4.2.2 Cd陰極を用いた脱Cu汚泥からのZnの電解除去

各段階におけるスラリー中の重金属濃度を表11に、各段階での除去率および全除去率を表12に示す。Znの電解除去については模擬溶液を用いた電解試験の結果と異なり15～20%の除去率にとどまった。これは汚泥に含まれている他の元素や多量に含まれる有機物が妨害していると推察される。Ni、CrについてもZnとほぼ同様な挙動を示した。一方、Cu、Pbについては二段階の電解処理によりそれぞれ89%、68%の除去率が得られた。なお、Cdについては汚泥に含まれている濃度が極めて低いので、Cd電極を用いた電解ではCu陰極による電解後の濃度に比較して逆に濃度が増えているが、汚泥の原料ベースでは51%除去されており、十分低濃度になっている。

また、酸濃度をさらに下げ0.3v/v%相当になるように水酸化ナトリウムを加えて電解試験を行ったが、陰極表面に白色の沈殿が生じて極面が覆われ、極板の有効面積が減少することからこれ以上は酸濃度を下げられないと考えられる。

なお、この陰極表面の白色析出物はSEM/EDSにより、P、Ca、Oなどが検出されたが、Znは検出されなかった。さらにこれをXRD分析したところ、リン酸水酸化カルシウム(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)の回折ピークと良く一致した。これは、陰極近傍で局所的にpHが上がり汚泥中に含まれるCaとPが結合しリン酸水酸化カルシウムの沈殿析出が起こったと考えられる。

表11 Cd 陰極による汚泥の電解処理結果

元素	原料濃度 (mg/kg)	Cu陰極処理後 スラリーの 原料汚泥換算値* (mg/kg)	Cd陰極処理後 スラリーの 原料汚泥換算値* (mg/kg)
Zn	10.6	10.7	8.0
Cd	0.068	0.020	0.031
Pb	0.63	0.26	0.18
Ni	0.85	0.84	0.64
Mn	8.2	8.3	6.5
Cr	0.69	0.69	0.50
Cu	10.6	1.64	1.04

* 液量の減少の補正済み

表12 逐次電解の各段階における除去率および全除去率

元素	Cu陰極による 除去率* (%)	Cd陰極による 除去率* (%)	全除去率* (%)
Zn	-1.2	16.5	15.5
Cd	70.6	-66.7	51.0
Pb	58.7	21.7	67.7
Ni	1.2	14.6	15.6
Mn	-1.0	12.2	11.3
Cr	0.0	18.3	18.3
Cu	84.5	28.8	89.0

* 液量の減少の補正済み

4. まとめ

1. 余剰汚泥の重金属分析は ICP-MS により分析可能で、その濃度は Mn, Cu, Zn は 10mg/湿 kg 程度, Ni, Cr, Pb は 1mg/湿 kg 以下, Cd は 0.1mg/湿 kg 以下であった。
2. 硫酸溶液による重金属の浸出は Mn, Cd, Ni, Zn は低濃度でも浸出率が高く, Cu は酸濃度の影響が大きく処理時間がかかる。また, Cr, Pb は酸濃度を大きくしても浸出率は低いことが分かった。
3. 希硫酸に試薬の Zn を添加して行った Zn の電解除去は陰極材料の影響を受け, Zn, Cd 陰極を用いると高い除去率が得られた。
4. 汚泥を Cu, Cd 陰極を用いて, 逐次電解をすることにより Cu で 80~90%, Cd, Pb は 50~70%, Zn で 15~25% 程度の除去率が得られた。

以上の検討から, 酸浸出処理における浸出条件, 電析における電極材料, 電解条件などの基礎技術を蓄積することができた。

電析処理の優位性は, 重金属を金属として分離・回収できることから, 従来の中和凝集沈殿処理のようにスラッジの発生がなく, 埋立処分を回避できる点にある。高効率の電解装置の開発が叶えば, 下水汚泥の浸出液に予想される 1 ~

10mg 程度の重金属含有液に対して, スラッジの発生がなく, 埋立処分を回避できる資源回収システムとして期待できる。

謝 辞

本研究は, 日本鋼管株式会社エンジニアリング研究所水システム研究部中原啓介部長, 坂井至主査, 宇田川悟主任研究員, 水エンジニアリング本部水処理技術部汚泥処理技術室南條行雄室長の協力のもとに遂行した。謹んで謝意を表する。

引用文献

- 1) (財)日本下水道協会: “下水試験方法—1984年版—”, (財)日本下水道協会, 649PP, p307-374, (1984)
- 2) C. Vandecasteele・C. B. Block 著 原口紘丞・寺前紀夫・古田直紀・猿渡英之共訳, “微量元素分析の実際” 丸善, 301PP, p183-193, (1995)
- 3) 茅野充男: 下水汚泥と重金属, 再生と利用, Vol.15, No.55, p6-12, (1992)
- 4) 外島忍: 「基礎電気化学」朝倉書店, 467PP, p333 (1965)
- 5) S. Yoshizaki・T. Tomida: Principle and Process of Heavy Metal Removal from Sewage Sludge, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.34, p1572-1575, (2000)