

活性汚泥による重金属の吸着

Sorption of heavy metals in activated sludge

馬場 寿* 鈴木 均* 野村 寛*

Hisashi Baba, Hitoshi Suzuki and Hiroshi Nomura

1 はじめに

活性汚泥法は、廃水中の有機物を微生物の代謝によって除去する方法である。しかし、初期浄化においては、有機物のみならず重金属なども、活性汚泥に吸着・吸収されることが知られている。

すなわち、重金属を含む廃水を活性汚泥と接触させ、溶液部と固形部である汚泥フロックの両方に存在している重金属を比較して、重金属の挙動を説明している報告が多い¹⁻⁵⁾。

ところで有機性廃水中の重金属には、金属イオンが有機化合物と配位したキレート化合物と、沈殿していると考えられる水酸化物があり、水酸化物となっている重金属は活性汚泥フロックとは相互作用が弱いと考えられるので、金属による生物阻害を考える場合、イオン状態およびキレート状態で溶解している金属が対象となる。

著者らは、活性汚泥と滅菌汚泥にそれぞれイオン状態の銅およびニッケルを加え、種々の濃度条件下で、これに対する重金属の吸着状況を比較してその挙動を追求した。

2 実験方法

1) 活性汚泥の調整方法

中西式人工下水 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 50.65mg/l, $CaCl_2$ 13.85mg/l, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 24.20mg/l, Glucose 1,574.1 mg/l, Na-Glutamate 513.3mg/l, $NH_4\text{-Acetate}$ 670.80 mg/l, K_2HPO_4 173.50mg/l) を用いて BOD 負荷 0.42 kg/m³ 日、MLSS 約 5,000mg/l、流入空気量 0.8l/min、曝気槽内温度 $20 \pm 0.075^\circ C$ で 20l の実験プラントを運転した。その活性汚泥を適量採取し、3 分間 3,000rpm で遠心分離し、その上澄液を除き、2 回純水で洗浄し、その汚泥を供試汚泥とした。また、滅菌汚泥はオートクレーブにて $120^\circ C$ 10 分間処理を行い調整した。

表 1 反応条件

項目	
金属および濃度	Ni 1.0 mg/l Cu 1.0 mg/l
温 度	$10^\circ C \pm 0.07$ および $40^\circ C \pm 0.08$
pH調整	6.5 ± 0.15 0.05 N の HCl および NaOH にて調整
MLSS濃度	50 mg/l 滅菌にあたっては $120^\circ C$, 15 分, 1 kg/cm ² , 加圧滅菌
搅拌速度	120 rpm

2) 測定法

供試金属としては、浸出水を活性汚泥法で処理した場合において特徴的挙動をなすニッケルと銅をとりあげた⁶⁾。いずれも JIS-K0102 の重金属調整法に従った試料を用いた。汚泥は pH を 6.5 に調整 (HCl, NaOH 溶液) した後恒温槽に入れ、前もって温度を所定温度に安定させておく。表 1 に反応条件を示した。汚泥は反応槽全量 600ml に対して、50mg/l になるように採取し、吸着反応測定開始直前に混合する。金属溶液と汚泥との混合後、5, 10, 30, 60, 120, 180, 240 分後に図 1 に示す実験装置の反応槽から試料を定量採取し、濾紙 5 種 C, 口径 21.0 mm の濾紙で、吸引濾過を行い、固液分離した。濾液は硝酸酸性とした後分解し、また、濾紙表面に残った汚泥は硝酸過塩素酸で濾紙と共に分解し、両者共原子吸光光度計で金属濃度を測定し、金属の吸着量を検

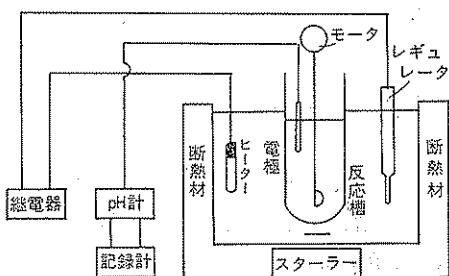


図 1 吸着実験装置

* 日本環境衛生センター衛生工学部

Department of Sanitary Engineering, Japan Environmental Sanitation Center

討した。なお濾紙に吸着する金属量は予め濾紙に所定濃度の金属溶液を濾過し、その結果から補正できることがわかったのでその量を差し引いた。

3) 実験結果および考察

重金属を含有する有機性廃水を活性汚泥と接触させた場合について、溶液部と固形部である活性汚泥フロックに存在している重金属の存在率で、重金属の挙動を検討している報告は多数あるが、それによると重金属による吸着機構を考える場合、重金属が溶解状態にあるもの、水酸化物となっているもの等を同一にして論じている。重金属はその形態等によって挙動が異なると考えられるので、重金属の吸着の機構を論ずるには溶解した状態で調べることが必要と考えられる。

本研究では溶解状態のニッケル、銅をとりあげ、それらの活性汚泥への吸着状態を考察した。

銅については図2に示したように活性汚泥の場合、実験開始後約30分で最大吸着量に達しその値は約9.0g/kg(汚泥)(10°C), 9.5g/kg(汚泥)(40°C)を示した。10°Cの場合最大吸着に達した後平衡状態を保つに対して、40°Cの場合、わずかずつ減少する傾向がみられた。これに対し滅菌汚泥の場合、図3に示したように測定開始後、すぐ平衡状態に達し以後もその状態を保

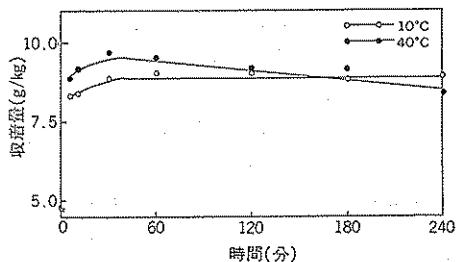


図2 活性汚泥による銅の吸着

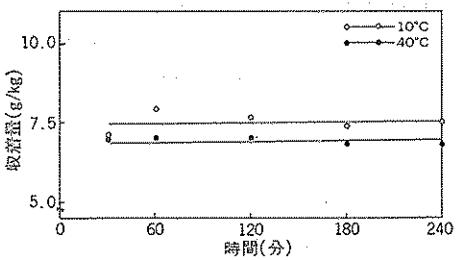


図3 処理汚泥(滅菌汚泥)による銅の吸着

ち、吸着量は7.9g/kg(汚泥)(10°C), 7.0g/kg(汚泥)(40°C)を示した。

ニッケルについては図4に示したように、実験開始後約5分か10分で最大吸着量を示し、以後接觸時間の経過

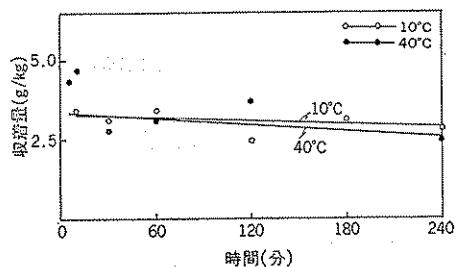


図4 活性汚泥によるニッケルの吸着

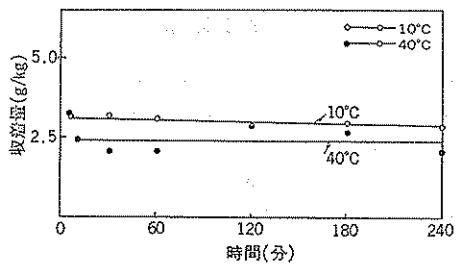


図5 処理汚泥(滅菌汚泥)によるニッケルの吸着

と共に吸着量は減少していく最大吸着量は10, 40°Cと共に約4.5g/kg(汚泥)であった。これに対し滅菌汚泥は図5に示すように、瞬間に平衡に達し、以後もその状態を保つ。平衡吸着量の値は10°Cで3.0g/kg(汚泥), 40°Cで2.5g/kg(汚泥)であった。

これらの結果から、活性汚泥と滅菌汚泥の比較をしてみると活性汚泥の方が滅菌汚泥よりも最大吸着量が多かった。Cheng et al.¹²は銅、ニッケルを活性汚泥と接觸させると約10分までに早い吸着がみられ、以後吸着量はわずかずつ増加して行くと報告しているが、本結果とは異った。これらの結果を考えると、活性汚泥そのものが時間と共にpHを変えること、金属の溶解性がそのpHにより影響を受けると考えられる。彼らは重金属の吸着量を溶液の金属の減少量から求めているが、pHを十分に制御しないと、水酸化物となる可能性も考えられる。高野ら¹³は、酢酸、グルコースを用いて活性汚泥とCu²⁺で処理した汚泥による吸着量の比較をして、活性汚泥の方が多いことを示し、その差は生物学的除去によるものであることを示している。また¹⁴Cでラベルしたグルコースと酢酸ナトリウムを基質とし活性汚泥から分離したAerobacter aerogenesを用いた結果から、初期浄化は生物学的現象と考えるよりも物理的吸着であるという報告もある(Davies et al.¹⁴)。本研究結果から活性汚泥と滅菌汚泥の差をみると銅の場合10°Cで約1.6g/kg, 40°Cで2.0g/kg、ニッケルでは10°Cで1.5g/kg, 40°C

で2.0g/kgとなり、いずれも活性汚泥の方が吸着量が多く、結局、生物吸着と物理吸着ならびに化学的吸着によるものと考えられる。滅菌汚泥による吸着は主に物理吸着ならびに化学的吸着と考えられる。

滅菌汚泥の吸着を温度から検討すると、銅については10°Cで約7.9g/kg、40°Cで約7.0g/kg、ニッケルについては10°Cで3.0g/kg、40°Cでは2.5g/kgが得られたがいずれも高温における方が吸着量は少なく、発熱的であると考えられる。

図2、3に見られるように、活性汚泥による吸着が時間の経過と共に減少傾向にあるのは以下のように考えられる。多分活性汚泥表面に物理的、化学的に吸着された金属はさらに生物の細胞内へ通過して吸収が進む際に毒性物質の取捨選択が行われ、金属が細胞から遊離していくものと思われる。

3 まとめ

活性汚泥および滅菌汚泥に銅またはニッケルを接触させると活性汚泥に対しては、滅菌汚泥と比較して多量に吸着された。これらの吸着量の違いは、生物学的吸着によるものと思われた。また、滅菌汚泥についてみると温度上昇に対し、その吸着量は減少していくことから発熱吸着であることがわかった。

その他、温度による影響はニッケルよりも銅の方が大きく、金属によって異なることがわかった。なお金属の溶解度はpHの変化に左右されるので、溶液中の金属イオンの減少のみで金属の活性汚泥による吸着を論ずることは無理があるようと思われた。

なお本研究は昭和49~51年度科学技術庁特別研究促進調整費「都市廃水に対する生物処理の適応性及び機能向上に関する研究」の研究成果と、それをふまえ、更に新たな視点から行ったものであり、研究の機会を与えたことを科学技術庁に感謝する。

引用文献

- 1) 高橋俊三・他：活性汚泥の生物学、水処理技術，10(6)：5~12, 1967.
- 2) Oliver, B. G.: The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant, Water Research 8(11) : 869~874, 1974.
- 3) Davies, J. A. III et al.: Heavy metals in wastewater in three urban areas. J. WPCF 47(9) : 2292~2297, 1975.
- 4) 鈴木重之・他：活性汚泥への重金属の蓄積について、用水と廃水, 13(10) : 23~28, 1971.
- 5) 除害施設調査専門委員会：下水中の鉛、銅、クロムに関する研究報告、下水道協会誌, 12(33) : 72~96, 1975.
- 6) 科学技術庁研究調整局：微生物利用による都市廃水・汚泥処理の高度化に関する研究報告書, 159~163, 1977.
- 7) Cheng, M. H. et al.: Heavy metals uptake by activated sludge. J. WPCF 47(2) : 362, 1975.
- 8) 高野修・他：下水道の微生物学的処理に関する基礎的研究、昭和41年度日本発酵工学大会要旨集, 73~79, 1966.

Summary

When heavy metals, such as copper and nickel, were added to activated sludge and sterilized sludge, respectively, they were observed as being sorbed to the former much more than to the latter. It seemed to be attributed to biological activities.

The sorption to the sterilized sludge was observed to decrease with an increased temperature, probably due to exothermic sorption. The influence of the temperature on the sorption varied according to the different metals involved.