

機関番号：11201

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20760355

研究課題名 (和文) 下水消化汚泥の新規無害化プロセスの開発

研究課題名 (英文) Development of a new process for detoxification of digested sewage sludge

研究代表者

伊藤 歩 (ITO AYUMI)

岩手大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90312511

研究成果の概要 (和文)：本研究では過酸化水素と鉄イオンを用いた促進酸化法による下水消化汚泥の新規無害化プロセスの開発について検討した。その結果、過酸化水素と第二鉄イオンとのフェントン反応を利用した促進酸化法によりリンの損失を伴わずに下水消化汚泥中の重金属類とノニフェノールを同時に除去できることが明らかになるとともに、汚泥中に保持されたリンが2%クエン酸可溶性であり、緩効性のリン肥料として利用できる可能性が示された。

研究成果の概要 (英文)：Simultaneous removal of nonylphenol and heavy metals from anaerobically digested sewage sludge was investigated using an advanced oxidation process at pH 2. Nonylphenol in aqueous solution was degraded in the presence of both H₂O₂ and Fe ion, which will be due to the formation of hydroxyl radicals through Fenton's reaction. Degradation rate of nonylphenol was much greater in the presence of Fe(II) ion than Fe(III) ion. The content of nonylphenol in the sewage sludge was significantly decreased by addition of both H₂O₂ and Fe ion, although no decrease in nonylphenol occurred in the presence of either H₂O₂ or Fe ion. More than 80% of Cd, Cu, Mn and Zn were eluted from the sludge by addition of both H₂O₂ and Fe ion. Acidification of the sludge eluted 70% of P, whereas addition of Fe ion more than 0.82g/l decreased the release of P below 15%. From these results, it was found that nonylphenol and heavy metals could be simultaneously removed without phosphorus loss from anaerobically digested sewage sludge using the Fenton process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：下水消化汚泥、無害化、重金属、内分泌かく乱物質、促進酸化処理、フェントン反応、リン資源再利用

1. 研究開始当初の背景

現在、我が国における下水汚泥の発生量は、産業廃棄物の約19%を占めている。下水道工学分野では、資源循環だけでなく、汚泥処理（主に焼却処理）における化石燃料消費削減

の観点からも、バイオマス資源としての下水汚泥を如何に適切な処理を行ってリサイクルするかが国内・外での共通の課題となっている。その理想的な循環システムは、下水汚泥からのバイオガスの回収とその残渣の肥

料や土壌改良剤としての緑農地利用であり、これは枯渇が危惧されているリンの再利用にも繋がる。

一方、下水消化汚泥には水及び汚泥処理を通じて濃縮される有害物質が一般の土壌に比べて多く含まれており、その潜在的な環境汚染の危険性が緑農地利用を推進する際の大きな障害になると予想される。有害物質としては、重金属類をはじめとして、近年では内分泌攪乱化学物質や人用医薬品などの人工有機化合物の存在も注目されている。特に、ノニルフェノールエトキシレート分解産物に由来するノニルフェノール（以下、NPとする）の含有量が嫌気性消化によって増加することが指摘されており、緑農地利用による環境への影響が懸念されている。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまでに下水汚泥中重金属の溶出除去とその機構解明を検討している。特に、硫酸酸性下 (pH=3) での過酸化水素と第二鉄の双方の添加によって重金属の溶出率がさらに向上することを明らかにした。その機構として、添加した第二鉄による汚泥の酸化によって生じた第一鉄 (Fe^{2+}) が過酸化水素 (H_2O_2) とフェントン反応 ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$) を引き起こし、その結果として生じるヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) が有機結合態として存在する難溶解性の重金属化合物を分解して可溶化できる可能性を示した。従って、この促進酸化プロセスは、汚泥中の重金属溶出と同時に有害有機化合物を効率的に除去できる可能性を秘めている。一方、汚泥中のリンの一部は pH の低下に伴い溶出して失われるが、第二鉄 (Fe(III) イオン) の添加 (濃度: 0.1% (w/v)) によってリン酸第二鉄として再不溶化 ($\text{PO}_4^{3-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FePO}_4$) し、肥料成分が保持されることも分かっている。しかしながら、汚泥中に保持されたリン酸第二鉄の肥効性については十分に検討されていない。

以上より、本研究では、① H_2O_2 と Fe(III) イオンを添加した場合での重金属除去に関する最適運転条件の解明、②無害化された汚泥の肥効性の解明、③汚泥中の有害有機化合物として、魚類に対してエストロゲン様活性を有すると推察されている NP の H_2O_2 と Fe イオンによる除去特性の解明、の 3 項目を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 酸化剤を用いた下水汚泥からの重金属とリンの溶出に関する検討

H_2O_2 と Fe イオンを用いた促進酸化処理による下水汚泥中の重金属溶出の最適運転条件を明らかにするために、下水消化汚泥について酸性条件下での回分式の重金属溶出実

験を行い検討した (汚泥濃度: 2% (w/v)、pH: 2.5)。

(2) 無害化汚泥に保持されたリンの肥効性に関する検討

(1) の条件において無害化された汚泥中のリンの肥効性を明らかにするために、2%クエン酸溶液を用いて汚泥中のリン酸化合物の可溶性について検討した。

(3) 酸化剤を用いた下水消化汚泥中 NP の除去に関する検討

酸性条件下 (pH: 2) での NP の分解特性に関する基礎的知見を得るために、酸化剤の影響について標準品を用いた回分式の分解実験を行うとともに、実際の下水消化汚泥中の NP の除去特性について回分式の実験を行い検討した。

4. 研究成果

(1) 酸化剤を用いた下水消化汚泥からの重金属とリンの溶出に関する検討

本実験に用いた下水消化汚泥中の金属類の含有量 (mg/kg) を表-1 に示す。

表-1 下水消化汚泥中の金属類の含有量

金属及びリンの含有量	Al	Cr	Mn	Ni	Cu
	25000	30	480	18	290
	Zn	As	Cd	Pb	P
	810	4.4	1.1	31	33000

①重金属溶出に及ぼす過酸化水素添加濃度の影響

下水消化汚泥からの重金属類の溶出に及ぼす H_2O_2 添加濃度の影響 (溶出時間: 12 時間) を図-1 に示す。 H_2O_2 の添加により As、Cd、Cu、Mn、および Zn の溶出率が増加するが、 H_2O_2 濃度が 1g/L 以上になると溶出率の大きな変化はみられないことが分かった。

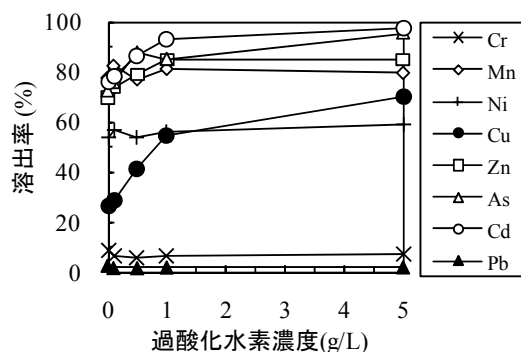


図-1 重金属類の溶出に及ぼす H_2O_2 添加濃度の影響

②Cu 及び P 溶出に及ぼす H_2O_2 と Fe(III) イオンの添加の影響

H₂O₂ 添加濃度 0.2g/L とした場合での汚泥からの Cu 溶出に及ぼす Fe(III)イオン添加濃度の影響を図-2 に示す。Fe(III)イオンのみの添加 (1g/L の場合) によって任意の溶出時間での Cu の溶出率が增加するが、H₂O₂ の添加によりさらに溶出率が向上することが分かり、特に、その向上は Fe(III)濃度が 1g/L の場合に顕著であった。

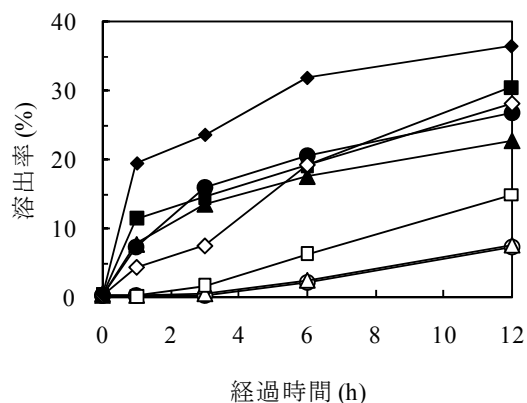
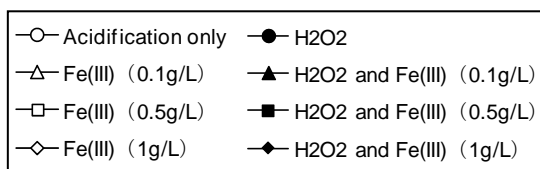


図-2 Cu 溶出率の経時変化

下水汚泥中の溶解性 Fe(II)濃度の経時変化を図-3 に示す。酸化剤として Fe(III)イオンのみを添加した条件では、Fe(II)濃度が経時的に増加しており、添加した Fe(III)イオンが汚泥の酸化剤として機能して Fe(II)に還元されていることが分かる。一方、Fe(III)イオンと H₂O₂ を添加した場合には、Fe(III)イオンのみを添加した場合に比べて、Fe(II)濃度は低かった。これは、添加した Fe(III)イオンによる汚泥の酸化によって生じた Fe(II)が H₂O₂によって酸化されたことを示している。その Fe(II)の酸化量は、Fe(III)イオン添加濃度が 1g/L の場合に最も多いことから、フェントン反応から生じるヒドロキシルラジカルの生成量も多いと考えられ、それによって汚泥中の Cu 化合物の分解が効果的に生じ、図-2 に示した Cu 溶出率が向上したと考えられる。

図-4 に P 溶出率の経時変化を示す。P は pH の低下により溶出率が約 80%に達するが、Fe(III)イオンを添加した場合には溶出率が低下し、Fe(III)イオン添加濃度が 1g/L の場合、P 溶出率を 10%以下に低下でき、H₂O₂ を添加した場合であっても同様に溶出率を低下させることが分かった。この P 溶出率の低下は、添加した Fe(III)とのリン酸第二鉄化合物の生成によるものと考えられる。

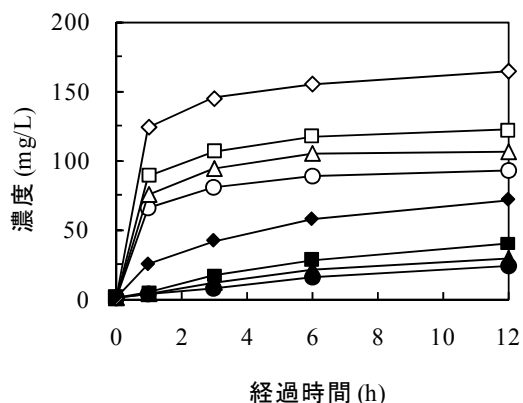


図-3 溶解性 Fe(II)濃度の経時変化

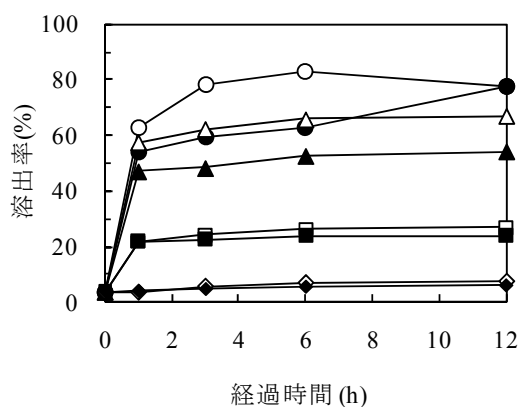


図-4 P 溶出率の経時変化

以上の結果から、Fe(III)イオンと H₂O₂ の双方の添加により Cu の溶出率が向上し、Fe(III)添加濃度が 1g/L の場合では P の溶出率が 10%以下となり、P を汚泥中に保持できることが分かった。

(2) 無害化汚泥に保持されたリンの肥効性に関する検討

前述の (1) ②の実験における Fe(III)イオン添加濃度 1g/L と H₂O₂ 添加濃度 0.2g/L の場合での下水消化汚泥からの重金属溶出操作の前後における汚泥中 P の水溶性画分および 2%クエン酸可溶性 (ク溶性) 画分の割合の変化を表-2 に示す。重金属溶出操作前では植物による利用に対して即効性のある水溶性 P が 10%であり、緩効性のク溶性 P は全体の 78%であった。これに対して、重金属溶出操作後では水溶性 P が 3%に低下し、ク溶性 P が 84%となった。即効性の P の割合が低下したが、溶出操作により汚泥中に保持されたリン酸第二鉄化合物はク溶性であり、植物に対して緩効性のリン肥料として利用できる可能性が示された。

表-2 重金属溶出操作前後での水溶性およびク溶性リンの割合の変化

リンの抽出形態	抽出率 (%)	
	溶出操作前	溶出操作後
水溶性リン	10	3
2%クエン酸可溶性リン	78	84

(3) 酸化剤を用いた下水消化汚泥中ノニルフェノールの除去に関する検討

①酸化剤による水中のノニルフェノールの除去

H₂O₂あるいはFeイオンを単独で添加した条件でのNP濃度の経時変化を図-5に示す。NPとしては標準品を用い、初期濃度を1mg/Lとした。試薬を単独で添加した場合には、NP濃度はほとんど変化せず、NPの減少はみられなかった。この結果から、過酸化水素、Fe(II)イオンあるいはFe(III)イオンはNPを分解するための試薬としては機能しないことが分かった。

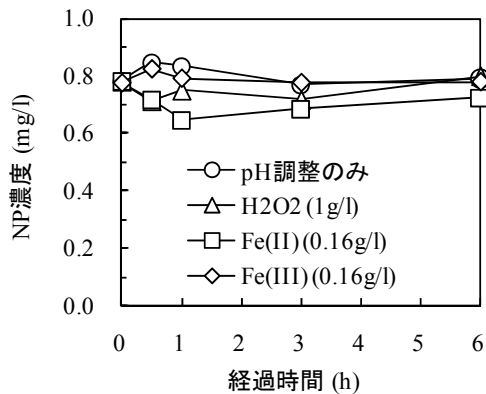


図-5 試薬単独添加でのNP濃度の経時変化

H₂O₂とFe(II)イオンの双方を添加した場合でのNP濃度の経時変化を図-6に示す。H₂O₂とFe(II)イオンのモル比が10の場合(凡例の上3条件)、反応試薬の濃度が高くなるにつれて任意の時間でのNP濃度が低下し、試薬濃度が最も高い条件では、6時間目にNPが検出されなくなった。一方、Fe(II)イオン濃度が最も高い条件(0.16g/l)においてH₂O₂濃度を減じてH₂O₂とFe(II)イオンのモル比を1とした場合、NP濃度の低下は初期濃度の2割程度に減少した。

図-7にH₂O₂とFe(II)イオンの双方を添加した場合でのFe(II)およびFe(III)イオン濃度の経時変化を示す。なお、図中のデータは初期Fe(II)イオン濃度を0.16g/lとし、H₂O₂濃度を0.1g/lと1g/lとした場合の2条件のみを示している。両条件において実験開始30分後にFe(II)イオン濃度が減少し、Fe(III)イオン濃度が増加した。pH2では溶存酸素によるFe(II)イオンの酸化はほとんど起こらないことか

ら、Fe(II)イオン濃度の低下は前述のフェントン反応においてH₂O₂がFe(II)イオンを酸化したためである。また、前述のように一種類の反応試薬を添加した場合にはNP濃度の減少がみられなかったのに対し、本条件では減少していることから、フェントン反応において生成されたヒドロキシルラジカルがNPを分解したと考えられる。

H₂O₂とFe(II)イオンまたはFe(III)イオンの双方を添加した場合でのNP濃度の経時変化を図-7に示す。Fe(II)イオンの代わりにFe(III)イオンを添加した場合、NP濃度が緩やかに減少することが分かった。

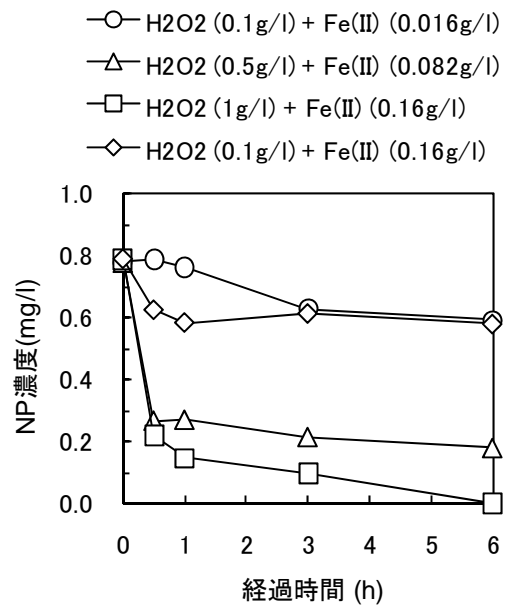


図-6 H₂O₂とFeイオンの双方を添加した場合でのNP濃度の経時変化

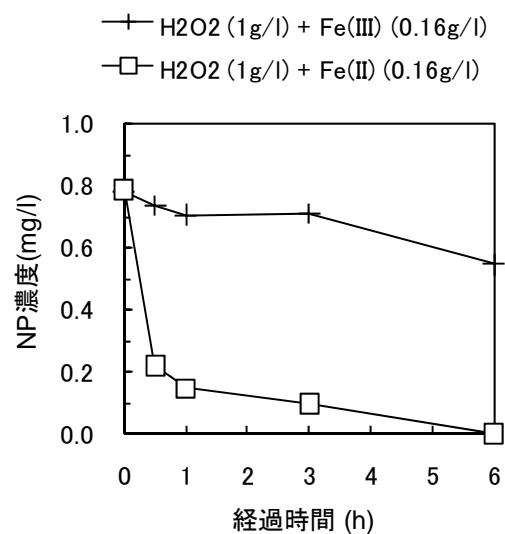


図-7 NP濃度の経時変化(Fe(II)とFe(III)の比較)

以上の結果から、フェントン反応によって生成されるヒドロキシルラジカルによって NP の除去は可能であるが、純水系において Fe(III)イオンを添加した場合には NP の除去速度は顕著に低下することが分かった。

②酸化剤による下水消化汚泥中の NP の除去

汚泥に酸化剤を単独で添加した場合での NP 含有量の経時変化を図-8 に示す。なお、初期値は pH 調整や試薬の添加などを行う前の値を示している。本条件では、NP の減少はみられず、水中での挙動と同様に Fe(III)イオンあるいは H₂O₂ を単独で添加した場合には NP を除去できないことが分かった。

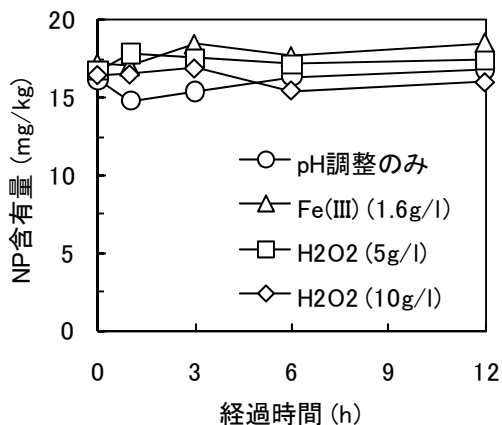


図-8 試薬単独添加での NP 濃度の経時変化

H₂O₂ と Fe イオンのモル比を 10:1 としてそれぞれの濃度を変化させた場合での NP 含有量の経時変化を図-9 に示す。H₂O₂ と Fe(II)イオンを添加した場合には、H₂O₂ 濃度が 1g/l の条件では NP 含有量の低下はみられなかったが、5、10g/l と試薬の濃度が高くなるにつれて NP 含有量は低下し、10g/l の時に除去率が約 86%になった。一方、H₂O₂ と Fe(III)イオンを添加した条件では、初期に NP 含有量が減少した。

Fe(II)イオン濃度の経時変化の例として H₂O₂ と Fe(II)イオンまたは Fe(III)イオンの双方を添加した 2 条件と Fe(III)イオンのみを添加した場合を図-10 に示す。なお、H₂O₂ と Fe イオンの添加濃度はそれぞれ 10g/l と 1.6g/l である。H₂O₂ と Fe(II)イオンを添加した条件では、初期に Fe(II)イオン濃度が急激に低下している。これは前述の通り、添加した H₂O₂ と Fe(II)イオンとのフェントン反応によるものと考えられる。また、この間に生成されたヒドロキシルラジカルが NP を比較的速やかに分解したと考えられる。一方、Fe(III)イオンのみを添加した条件では、Fe(III)イオンが汚泥中の還元型物質を酸化して Fe(II)イオンに還元されたため、Fe(II)イオンが増加してい

る。しかしながら、H₂O₂ と Fe(III)イオンを添加した条件では、実験開始後 1 時間目に Fe(III)イオンのみを添加した条件に比べて Fe(II)イオンが増加していない。これは、還元された Fe(II)イオンが H₂O₂ とフェントン反応を起こし、再度 Fe(III)イオンに酸化されたためであると考えられる。また、このとき生成されたヒドロキシルラジカルが NP を分解したと考えられる。従って、前述の純水系での Fe(III)イオンと H₂O₂ を添加した場合とは異なる結果を示したと推察される。

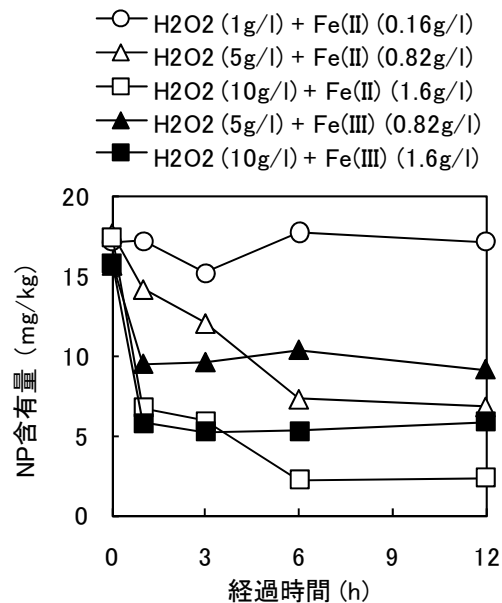


図-9 H₂O₂ と Fe イオンを添加した場合での NP 濃度の経時変化

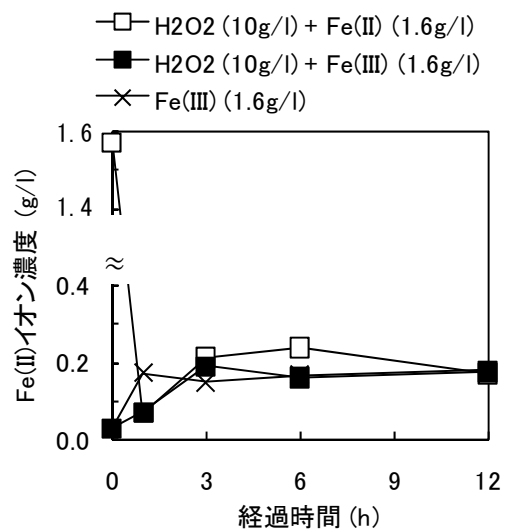


図-10 汚泥中の溶解性 Fe(II)濃度の経時変化

以上の結果から、H₂O₂ と Fe イオンの添加により下水消化汚泥中の NP を除去できることが分かった。Fe イオン濃度が 5g/L の場合、Fe(II)イオンを添加するよりも Fe(III)イオン

を添加したほうが効果的に NP を除去できることが分かった。

(4) 研究総括

本研究では H₂O₂ と Fe イオンを用いた促進酸化法による下水消化汚泥の新規無害化プロセスの開発について検討した。その結果、下水消化汚泥からの重金属とリンの溶出に関しては、H₂O₂ (0.2g/l) と Fe(III)イオン (1g/l) の添加により Cu の溶出を向上させることができ、一方で、P の溶出を抑制できることが分かった。Fe(III)イオンの添加により汚泥に保持された P の多くは 2%クエン酸可溶性であり、緩効性の P 肥料として利用できる可能性が示された。次に、水中に存在する NP は H₂O₂ と Fe(II)イオンの添加により除去できることが分かった。下水消化汚泥中の NP についても H₂O₂ と Fe イオンの添加により含有量が減少し、純水系での結果とは異なり、Fe(III)イオンの添加により効果的に NP が除去できることが分かった。

以上より、H₂O₂ と Fe(III)イオンを用いた促進酸化法により P の損失を伴わずに下水消化汚泥中の重金属類と NP を同時に除去できることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

①伊藤歩、鈴木絢也、戸田康太、石川奈緒、海田輝之、促進酸化法による下水消化汚泥中のノニルフェノールと重金属の同時除去に関する研究、環境工学研究論文集、査読有、Vol. 47、2010、pp. 699-705

②A. Ito, K. Takahashi, J. Aizawa and T. Umita, Enhanced heavy metals removal without phosphorus loss from anaerobically digested sewage sludge, Water Science and Technology, 査読有、Vol. 58, No.1, 2008, pp. 201-206

[学会発表] (計 7 件)

- ① 戸田康太、鈴木絢也、伊藤歩、海田輝之、促進酸化法による消化汚泥中のノニルフェノールの分解と重金属の溶出除去、第 47 回下水道研究発表会、2010.7.29、ポートメッセなごや (愛知県)
- ② 戸田康太、鈴木絢也、伊藤歩、相澤治郎、海田輝之、フェントン反応による水中のノニルフェノールの分解に関する研究、平成 21 年度土木学会東北支部技術研究発表会、2010.3.7、日本大学工学部 (福島県)

- ③ 鈴木絢也、戸田康太、伊藤歩、相澤治郎、海田輝之、フェントン反応による下水汚泥中のノニルフェノールの分解と重金属の溶出に関する研究、平成 21 年度土木学会東北支部技術研究発表会、2010.3.7、日本大学工学部 (福島県)
- ④ Ayumi Ito, K. Takahashi, J. Suzuki, J. Aizawa and T. Umita, Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by Fenton process and phosphorus immobilization, IWA 5th Specialist Conference on Oxidation Technology for Water and Wastewater Treatment, 2009.3. 26, Messe Berlin Exhibition Grounds (Germany)
- ⑤ 鈴木絢也、佐藤優介、伊藤歩、相澤治郎、海田輝之、ノニルフェノールの促進酸化処理に関する研究、平成 20 年度土木学会東北支部技術研究発表会、VII-30、2009.3.7、東北学院大学 (宮城県)
- ⑥ 鈴木絢也、高橋健太、伊藤歩、相澤治郎、海田輝之、佐々木正之、促進酸化法による下水消化汚泥中重金属の溶出除去に関する研究、第 45 回下水道研究発表会、2008.7.25、パシフィコ横浜 (神奈川県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 歩 (ITO AYUMI)

岩手大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90312511