

## バクテリアリーチングによる愛媛県の廃棄物からの 金属の溶出に関する検討(第2報)

中村洋祐 大塚将成 宇野克之\* 篠崎由紀

A Study on Elution of Metals from Various Wastes in Ehime Prefecture by Bacterial Leaching

Yousuke NAKAMURA, Masanari OTSUKA, Katsuyuki UNO\*, Yuki SHINOZAKI

To elucidate the optimum condition to solubilize metals by bacterial leaching using the sulfur-oxidizing bacterium, *Acidithiobacillus thiooxidans*, for the purpose of using effectively the eluted solution of metals, sewage sludge incineration fly ashes and the paper sludge incineration fly ashes in Ehime Prefecture were examined.

The materials tested were obtained from sewage sludge incineration fly ashes at 2 places named S1 and MT, and from paper sludge incineration fly ashes at 5 places named D, MR, EP, ES and CP.

As a result of examination of sewage sludge incineration fly ashes, the highest concentration in the eluted solution of zinc, 660mg/L, was obtained from the material at S1, and that in the eluted solution of aluminum, 3200mg/L, was obtained from the material at MT, and that in the eluted solution of phosphate, 12000mg/L, was obtained from the material at MT.

Furthermore, the highest concentration in the eluted solution of aluminum from paper sludge incineration fly ashes, 2500mg/L, was obtained from the material at MR.

It is thought that the eluted solution from paper sludge incineration fly ash at MR must be able to be used effectively as flocculant for waste water treatment without both concentrating and refining.

Keyword : Bacterial Leaching, *Acidithiobacillus thiooxidans*, Sulfur-Oxidizing Bacterium

### はじめに

本研究では、有用な金属を含みながら経済性や技術的理由で回収されることなく、埋立て処分している焼却灰等の産業廃棄物から、微生物によって溶出させるバクテリアリーチングの手法を用いて金属を回収し、再資源化を図ることを目指している。

ここでは、前報<sup>1)</sup>に引き続き、廃棄物中の含有金属の調査分析を行うと共に、経済性の観点から可能な限り単純な組成の培地について検討を行い、その結果を踏まえてバクテリアリーチングによる最適溶出条件等の検討を行ったので報告する。

なお、今回の検討対象は、下水汚泥焼却灰及び製紙スラッジ焼却灰とした。製紙スラッジ焼却灰については、回収したアルミニウム化合物について排水処理材としての有効利用を検討した。

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町8丁目234番地

\* 現今治保健所

## 実験方法

### 1 焼却灰の分析

#### 1) 調査試料

前回報告<sup>1)</sup>した廃棄物試料に下水汚泥焼却灰1件、製紙スラッジ焼却灰3件を新たに加え、計7件について調査した。

下水汚泥焼却灰: S1 (前回報告した下水汚泥焼却灰), MT (今回新たに調査した焼却灰)

製紙スラッジ焼却灰: D, MR (前回報告した製紙スラッジ焼却灰), EP, ES, CP (今回新たに調査した焼却灰)

#### 2) 分析方法及び分析項目

・王水分解<sup>2)</sup>後、ICP発光分光分析により、Na, Mg, K, Fe, Ca, Al, Mn, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Li, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn 22元素について分析した。

ICP 発光分光分析装置: Teledyne Leeman Labs社製 Profile

・主成分元素及びICPで分析した22元素以外の含有成分を把握するために、蛍光X線分析(FP法)を行った。前回報告<sup>1)</sup>の焼却灰試料についても合わせて蛍光X線分析を行った。

蛍光X線分析装置: フィリップス社製 PW2400

### 2 使用培地の検討

当初から用いていた224培地に代えて、Starkey培地<sup>3)</sup>及び同培地の成分であるKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の添加量を1/10にした培地の計3種類の培地についてイオウ酸化細菌(*Acidithiobacillus thiooxidans* NBRC 13701)の増殖状況により使用培地を検討した。

#### 1) 培地組成

##### ・224培地

1リットルの蒸留水に、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2g, KNO<sub>3</sub> 3g, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 3g, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.5g, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.25g, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.01g, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 5g, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.3mg, 酵母抽出物質0.1g, ブロムフェノールブルー10mgを溶解し、pHを4.0~4.6に調製後滅菌し、滅菌イオウ10gと合わせて使用。

##### ・Starkey 培地(以下「St培地」)

1リットルの蒸留水に、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2g, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.5g, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 3g, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.3g, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.01g, ブロムフェノールブルー10mgを溶解滅菌後、滅菌イオウ10gと合わせて使用。

##### ・Starkey培地のKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を1/10とした培地(以下「St\*10培地」)

1リットルの蒸留水に、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2g, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.5g, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.3g, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.3g, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.01g, ブロムフェノールブルー10mgを溶解滅菌後、滅菌イオウ10gと合わせて使用。

#### 2) 増殖状況の確認方法

対数増殖期以外は2~3日ごとに、対数増殖期は1日ごとに試料を約2ml採取し、個体数の計数、pH、硫酸イオン濃度の測定を行った。硫酸イオン測定では、採取試料の内約1mlを10000rpmで10分間遠心分離し、上澄み液をイオンクロマトにより分析した。試料は、各培地ごとに同一条件で3試料調製した。

・個体数: サンリードガラス社製バクテリアカウンター

・pH: (株)東興化学研究所製 pHメータ TPX-999i

・硫酸イオン: 日本ダイオネクス社製イオンクロマト

### 3 バクテリアリーチングによる最適溶出条件の検討方法

それぞれの試料について、試料添加量を変えながら数回のバクテリアリーチングの実施により、可能な限り高濃度で、かつ高い溶出率で金属を溶出させる条件を検索した。検索に当たり、バクテリアリーチングの期間は従来の25日より短い15日とし、培地は今回の使用培地の検討結果を踏まえて使用した。

下水汚泥焼却灰、製紙スラッジ焼却灰各1検体について、バクテリアリーチング前後での試料の重量及び組成の変化を蛍光X線等を用いて分析した。

#### 1) 使用細菌 *Acidithiobacillus thiooxidans* NBRC 13701

#### 2) バクテリアリーチングの方法

500ml 三角フラスコに2gイオウを添加し、オートクレーブ滅菌

1~2ml 植菌、培地を加えて200mlとし、前培養開始(振とう培養: 30, 120rpm)

約10日間経過後、増殖を確認(pH、個体数で確認)後、所定量の試料を添加し、バクテリアリーチング開始

試料添加1, 5, 10, 15日経過後、それぞれ分析用試料を15ml分取し、分析試料とした。

#### 3) 分析方法

分取した試料を遠心分離(10000rpm, 5分)後、0.8µm シリンジフィルターでろ過し、ORP, pH, 金属イオン及び陰イオンを分析した。

ORP: (株)堀場製作所製 pH/ORPメーター F-22

pH, 金属元素及びイオンクロマトについては、前述同様の分析方法

#### 4) バクテリアリーチング前後における試料の重量変化及び組成変化

最適溶出条件でバクテリアリーチングを行った試料について、次のとおり分析した。

##### ・溶出液の分析

ORP, pH, 金属イオン及び陰イオン: 上記「3) 分析方法」のとおり

蒸発残留物: 「下水道試験法」の方法<sup>2)</sup>

##### ・試料の重量変化

バクテリアリーチング後の溶出液を採取した後、遠沈管に残った試料を全て回収し、105℃乾燥後、重量測定し、バクテリアリーチング前後の重量変化を求

めた。

・試料の含有成分変化:蛍光X線分析法により分析

4 排水処理材としての有効利用の検討

製紙スラッジ焼却灰からバクテリアリーチングにより最適溶出条件で得られた溶出液(以下「試作品」と事業所で排水処理に使用している硫酸バンド(以下「市販品」)でその凝集効果を比較検討した。

1) 試験用排水

・排水処理原水:製紙スラッジ試料を採取した事業所のものを使用

・模擬排水:製紙用填料として多量に使用されている炭酸カルシウム<sup>4)</sup>を事業所排水と同程度のSS濃度となるよう調製して使用

試験用排水は、事前にSS, CODを測定した。

2) ジャーテストの方法

ジャーテスター(株)宮本製作所製 MJS-4N 型)を用いて行った。凝集材は事業所で実際に排水処理している濃度になるように添加し、添加後急速攪拌(150rpm)5分、その後緩速攪拌(80rpm)5分、その後約15分間静置し、上澄み液の水質測定等により凝集効果を評価した。

3) 凝集効果の測定方法

・SS, COD:環境庁告示(昭和49年9月30日環境

庁告示第64号)に定める方法により求めた。

・色度, 簡易SS:水質を光学的に簡易に測定する方法として、(株)レック社製 HACH DR2800 を用いて測定結果及び考察

1 廃棄物中の含有金属調査結果について

調査した廃棄物の分析結果を表1に示す。

なお、蛍光X線分析の結果については、溶出回収可能な濃度及び分析精度を考慮して、概ね 1000 µg/g 以下の元素は省略した。

下水污泥焼却灰(S1, MT)はCa含有量が高くなっている。これは、脱硫のために投入されている消石灰によると考えられる。下水污泥以外の焼却物が多いS1に比較して、MTは専ら下水污泥を焼却しており、一般的に下水污泥中のリン含有量は高いと言われているが、<sup>5)</sup>同様にリンの含有量(12%(wt/vol))が高かった。また、MTのAl含有量が高いのは、排水処理に使用されている凝集材中のAlを反映しているものと考えられる。

製紙スラッジ焼却灰(D, MR, EP, ES, CP)については、事業所により違いはあるが、他の報告等<sup>6)</sup>にあるとおり、Ca, Si, Alが主成分となっている。Alは、ESを除くと9.2~11%(wt/vol)含まれていた。Caは、主に抄紙工程<sup>4)</sup>で加えられたり、故紙に含まれている炭酸カルシウムによるところが大きいと思われる。

表1 廃棄物分析結果

S1		MT		D		MR		EP		ES		CP	
下水污泥焼却灰(飛灰)		下水污泥焼却灰(飛灰)		製紙スラッジ焼却灰(飛灰)		製紙スラッジ焼却灰(飛灰)		製紙スラッジ焼却灰(主灰)		製紙スラッジ焼却灰(飛灰)		製紙スラッジ焼却灰(飛灰)	
成分	µg/g	成分	µg/g	成分	µg/g	成分	µg/g	成分	µg/g	成分	µg/g	成分	µg/g
Ca	250000	P	120000	Ca	250000	Ca	270000	Ca	350000	Si	210000	Ca	300000
Cl	200000	Ca	110000	Si	180000	Si	170000	Si	130000	Ca	67000	Si	120000
Na	60000	Si	100000	Al	92000	Al	100000	Al	110000	Al	56000	Al	93000
S	57000	Al	89000	Fe	16000	Mg	12000	Mg	23000	Fe	43000	Mg	30000
Zn	43000	Fe	56000	S	15000	Fe	8800	Fe	7100	Mg	32000	Ti	7300
K	24000	Mg	35000	Mg	13000	S	8200	Ti	5200	P	26000	Fe	5600
Al	16000	K	11000	Ti	6700	Ti	3700	P	1700	S	12000	P	3000
Si	8700	Cl	9800	Na	4300	P	3200	S	1200	Ti	7000	S	2600
Pb	5600	Zn	5100	P	1800	Cl	2700	Na	780	K	5400	Cl	1300
Mg	4700	Na	4600	K	940	Na	2700	K	780	Cl	2300	Na	860
P	4500	S	4500	Cu	250	K	860	Zn	540	Na	1300	K	780
Fe	4300	Ti	3800	Sr	230	Zn	370	Cu	120	Zn	1100	Zn	320
Cu	1900	Mn	1000	Zn	150	Cu	240	Sr	120	Mn	580	Sr	100
Br	1700	Cu	910	Mn	100	Sr	170	Ba	55	Cu	400	Cu	71
Ti	1500	Sr	490	Li	61	Mn	61	Mn	53	Pb	320	Mn	53
B	880	Cr	130	Co	29	Ba	49	Cr	20	B	190	Ba	47
Sr	290	Ba	89	Ba	27	Co	33	Li	20	Ni	160	In	25
Mn	130	In	81	Cr	18	Li	29	Ni	8	Sr	150	Cr	14
Cd	82	Ni	70	B	17	Cr	16	Co	4	Ba	66	Li	13
Cr	31	B	68	Ni	7	Pb	12	Pb	2	In	49	Ni	6
Ba	25	Pb	60	Pb	<1	In	7	B	<1	Cr	43	Co	4
Co	14	Co	19	Bi	<1	B	<1	Bi	<1	Li	24	B	<1
In	12	Li	15	Cd	<1	Ga	<1	Cd	<1	Co	10	Bi	<1
Ni	12	Bi	4	Ga	<1	Bi	<1	Ga	<1	Bi	1	Cd	<1
Li	5	Cd	<1	In	<1	Cd	<1	In	<1	Cd	<1	Ga	<1
Ga	4	Ga	<1	Tl	<1	Ni	<1	Tl	<1	Ga	<1	Tl	<1
Bi	<1	Tl	<1			Tl	<1			Tl	<1		
Tl	<1												
O	270000	O	460000	O	440000	O	420000	O	390000	O	470000	O	390000
合計	960000	合計	1000000	合計	1000000	合計	1000000	合計	1000000	合計	940000	合計	960000
排ガス処理	バグフィルター 脱硝等	バグフィルター 脱硫		電気集塵機 脱硫		バグフィルター 脱硫		脱硫 湿式電気集塵機		乾式電気集塵機 脱硫		電気集塵機 サイクロン	
採取場所 (薬剤混入)	バグフィルター後 (消石灰混入)	バグフィルター後 (消石灰混入)		電気集塵機後 (なし)		バグフィルター後 (なし)		焼却炉下(なし)		電気集塵機後 (なし)		電気集塵機後 (なし)	

注1) ICPで分析: Na, Mg, K, Fe, Ca, Al, Mn, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Li, Ni, Pb, Sr, Ti, Zn

注2) 蛍光X線で分析: 上記以外の元素(Pは一部イオンクロマトで分析)

注3) 平成20年度採取試料: S1, D, MR, 平成21年度以降採取試料: MT, EP, ES, CP

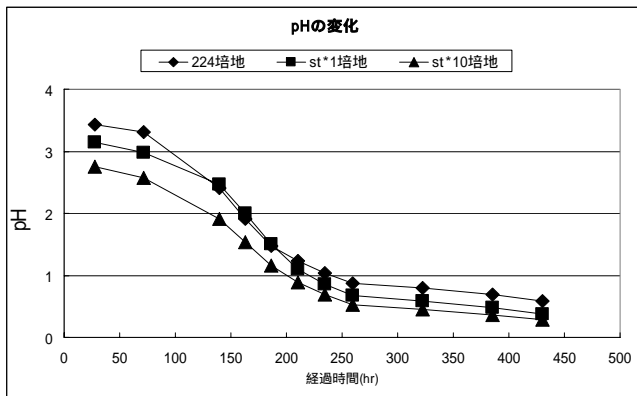


図1 バクテリア増殖状況(pH 変化)

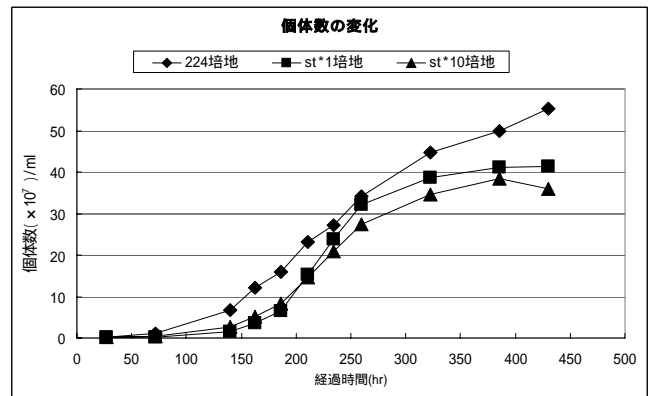


図2 バクテリア増殖状況(個体数変化)

2 使用培地の検討結果について

3種類の培地によるバクテリアの増殖状況を確認した結果を、図1, 2, 3に示す。pH, 個体数, 硫酸イオン濃度とも3項移動平均値で示した。

植菌から約 150 時間後までが誘導期で、その後約 300 時間後までが対数増殖期、それ以降が定常期と考えられる。

個体数の値は、430 時間後の最終測定時に 224 培地が幾分高くなっているが、いずれの培地ともほぼ同様の変化を示している。対数増殖期における増殖速度から世代時間を計算<sup>8)</sup>すると、224 培地で 25.3 時間、St 培地で 25.4 時間、St\*10 培地で 25.8 時間であり、3種類ともほぼ同じであった。

イオウは、増殖に影響が大きい因子と言われていることから<sup>9)10)11)</sup>、当初は、イオウ添加量を 0.1%(wt/vol)で実施していたが、増殖状況を見ながら徐々に増加させて1%(wt/vol)に至ったものであり、今回検討に当たっては、1%(wt/vol)で実施した。

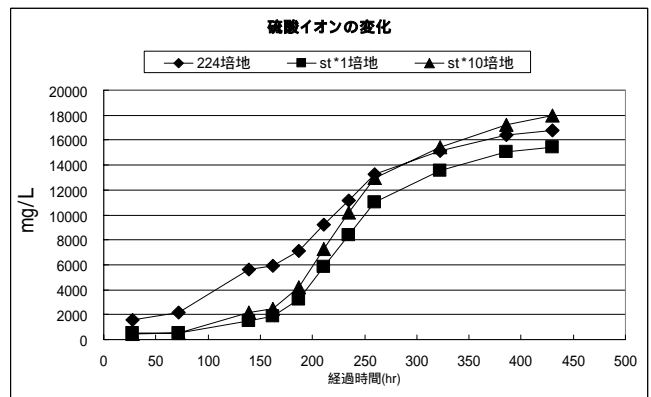


図3 バクテリア増殖状況(硫酸イオン濃度変化)

従来使用していた 224 培地より培地成分の少ない S tarkey 培地成分の  $KH_2PO_4$  を 1/10 とし、1%(wt/vol)のイオウを添加した培地で十分増殖することが確認できた。

以上のことから、使用培地は最も経済的な St\*10 培地を使用することとした。

表 2 最適溶出条件

試料名	試料添加% (wt/vol)	イオウ添加% (wt/vol)	培地の種類	BL経過日数	pH	ORP	Al				試料1gからの溶出量 (mg)	Zn				試料1gからの溶出量 (mg)	PO4				試料1gからの溶出量 (mg)		
							溶出濃度mg/l		溶出率%			平均値	標準偏差	平均値	標準偏差		平均値	標準偏差	溶出濃度mg/l	標準偏差		溶出率%	標準偏差
							平均値	標準偏差	溶出率%	標準偏差													
S	2.0	1.0	St*10	15	0.78	435	390	61	120	19	19	660	110	76	12	33							
				10	0.75	428	250	4	79	1	13	500	4	58	1	25							
MT	4.0	1.0	St*10	15	1.22	391	3200	570	88	16	79						12000	1700	83	11	300		
				10	1.43	416	2000	540	56	15	51						11000	2300	74	15	270		
D	2.0	1.0	St*10	15	1.47	432	1800	110	97	6	89												
				10	2.17	405	1300	400	70	21	64												
MR	2.0	1.0	St*10	15	1.98	385	2500	390	120	19	120												
				10	2.21	382	1500	260	73	13	74												
EP	1.5	1.0	St*10	15	0.78	413	1600	170	95	10	100												
				10	1.01	423	1700	60	100	4	110												
ES	6.0	1.0	St*10	15	0.93	500	2400	86	71	3	40												
				10	1.15	464	1200	100	37	3	21												
CP	2.0	1.0	St*10	15	2.66	399	1500	190	82	10	76												
				10	2.99	355	890	220	48	12	44												

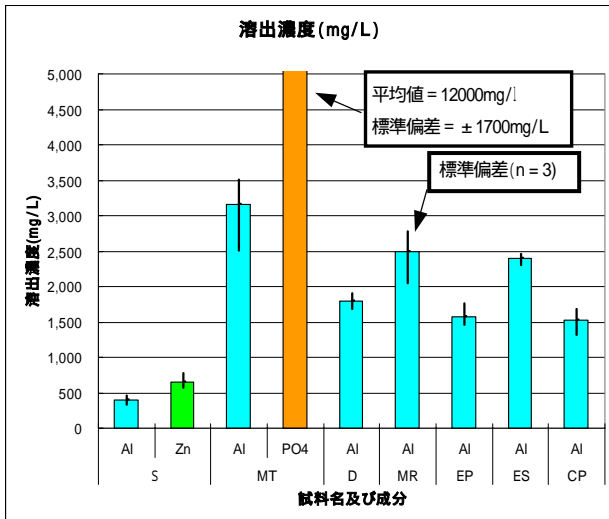


図4 バクテリアリーチングによる金属等溶出濃度

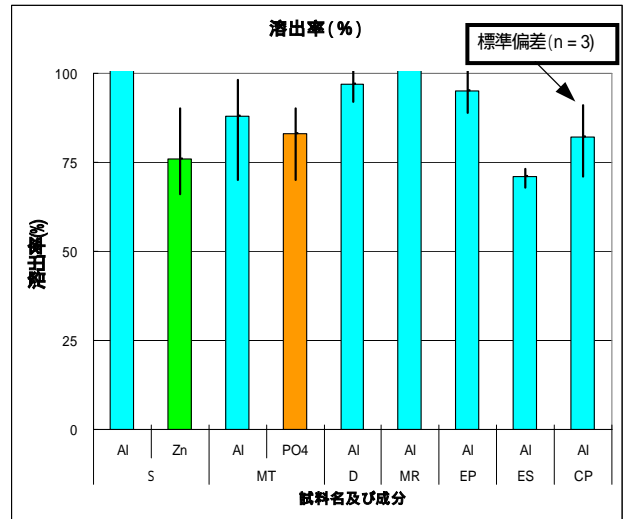


図5 バクテリアリーチングによる金属等溶出率

### 3 バクテリアリーチングによる最適溶出条件の検討結果について

#### 1) 最適溶出条件

検索結果を表2, 図4, 図5に示す. 表2以外に, 特に有用性が見込まれる元素の溶出はなかった.

これらの結果から, イオウ酸化細菌による 15 日間のバクテリアリーチングの結果, S1 試料からは最大 660mg/L (溶出率 76%) の Zn が溶出し, MT 試料からは最大 3200mg/L の Al (溶出率 88%), 最大 12000mg/L (溶出率 83%) のリン酸が溶出することが分かった. 製紙スラッジ焼却灰からの Al の溶出は, 5 試料のうち MR 試料が 2500mg/L (溶出率 100%) と最も大き

く, 表2のとおり試料1gからの溶出量もMRが最も大きく AI の回収には最も効率的と考えられる.

#### 2) バクテリアリーチング前後の重量, 組成の変化

下水汚泥焼却灰試料S1 及び製紙スラッジ焼却灰試料MRについて測定した結果を表3, 表4に示す.

S1は, バクテリアリーチングにより主成分の Cl, Zn, K, Al が 70~94%の高い溶出率( / )を示したが, バクテリアリーチング後の残渣重量( )は 14%増加( )した.

この原因は, 主要成分である Ca がほとんど硫酸カルシウムとして残渣中に残ったことや, 未反応のイオウが残渣中に残ったことが一因と考えられる.

表3 バクテリアリーチング前後の主成分の変化(試料S1)

バクテリアリーチング前					バクテリアリーチング後					増減 g/200ml ( - )		
試料: S1下水汚泥焼却灰 + 培地 分析法: ICP及び蛍光X線で分析					試料: S下水汚泥焼却灰の バクテリアリーチング後の残渣 分析法: 蛍光X線分析			試料: バクテリアリーチング溶出液 (200ml) 分析法: ICP (P:イオンクロマト)				
主要成分	wt%	試料		合計重量	wt%	量 (g/200ml)	残渣への 分配率 (%)	wt%	溶出液へ の分配率 (%)		バクテリア リーチング 後の量 (g/200ml)	
		量 (g/200ml)	量 (g/200ml)	量 (g/200ml)					量 (g/200ml)	量 (g/200ml)		
Ca	25	1.0	0.00	1.00	23	1.0	100%	0.086	0.17	17%	1.2	0.20
Cl	20	0.80	0.00	0.80	0.01	0.00	0%	0.31	0.62	77%	0.62	-0.18
S	5.7	0.23	2.00	2.23	25	1.1	51%	0.30	0.60	27%	1.7	-0.49
Zn	4.3	0.17	0.00	0.17	0.42	0.019	11%	0.060	0.12	70%	0.14	-0.05
Na	6.6	0.26	0.00	0.26	0.34	0.016	6%	0.053	0.11	40%	0.12	-0.14
K	2.4	0.10	0.00	0.10	0.38	0.017	18%	0.045	0.090	94%	0.11	0.01
Al	1.6	0.06	0.00	0.06	0.31	0.014	22%	0.028	0.056	87%	0.07	0.01
Si	0.87	0.03	0.00	0.03	0.60	0.027	79%					
Pb	0.56	0.02	0.00	0.02	0.42	0.019	85%	0.00	0	0%	0.019	0.00
合計	67	2.7	2.00	4.7	50	2.2	47%	0.88	1.8	38%	4.0	-0.65
添加試料量 + 培地添加量 (g/200ml)		4.0063	2.00	6.0063	バクテリア リーチング 後の残渣 重量 (g/200ml)	4.5605		溶出液の蒸 発残留物 (g/200ml)	3.2790	バクテリア リーチング 後の 総重量 (g/200ml)	7.8395	1.8332
減量化率( - ) × 100 / =						14%						

表4 バクテリアリーチング前後の主成分の変化(試料MR)

バクテリアリーチング前					バクテリアリーチング後					増 減 g/200ml ( - )					
試料: MR製紙スラッジ焼却灰 + 培地 分析法: ICP及び蛍光X線分析					試料: MR製紙スラッジの バクテリアリーチング後の残渣 分析法: 蛍光X線分析			試料: バクテリアリーチング溶出液 分析法: ICP(P:イオンクロマト)							
主要成分	wt%	量 (g/200ml)	培地 (g/200ml)	+ = バクテリア リーチング前 の量 (g/200ml)	wt%	量 (g/200ml)	/	残渣への 分配率 (%)	wt%	量 (g/200ml)	/	+ = バクテリア リーチング 後の量 (g/200ml)			
													量 (g/200ml)	溶出液への 分配率 (%)	
Ca	27	1.1	0.00	1.1	19	1.1	100%		0.045	0.084	8%	1.2	0.10		
Si	17	0.68	0.00	0.68	8.2	0.49	72%					0.49	-0.19		
Al	10	0.40	0.00	0.40	1.4	0.083	21%		0.20	0.40	100%	0.48	0.08		
Mg	1.2	0.048	0.00	0.048	0.47	0.028	58%		0.019	0.038	79%	0.07	0.02		
Fe	0.88	0.035	0.00	0.035	0.24	0.014	40%		0.006	0.012	34%	0.03	-0.01		
S	0.82	0.030	2.00	2.03	21	1.2	59%		0.35	0.70	34%	1.9	-0.13		
合計	57	2.3	2.00	4.3	50	2.9	67%		0.62	1.2	28%	4.2	-0.20		
添加試料量 + 培地添加量 (g/200ml)		4.0053		2.00	6.0053	バクテリアリーチング後の残渣重量 (g/200ml)		5.9518	溶出液の蒸発残留物 (g/200ml)		3.776	バクテリアリーチング後の総重量 (g/200ml)		9.7278	3.7225
減量化率( - ) × 100 / =					49%										

MRは、バクテリアリーチングによりAlが100%溶出したが、バクテリアリーチング後の残渣重量は49%増加した。この残渣重量増加の原因としては、S1と同様に、主要成分であるCaが難溶解性の硫酸カルシウムに変化したこと<sup>12)</sup>や未反応のイオウ等が考えられる。

今後、廃棄物減量化のためには、事前にCaを除去してからバクテリアリーチングを行い、残渣重量を減少させるか、あるいは生成した残渣をセメント原料等として有効利用する等、何らかの検討が必要である。

#### 4 排水処理材としての有効利用について

試作品は、試料MRからバクテリアリーチングにより回収した溶出液(Al濃度:2400mg/L)を用いた。市販品の硫酸バンド(Al濃度:43000mg/L(実測))は、事業所MRで使用しているものを用いた。ジャーテストにおけるAl濃度は、事業所MRで排水処理時に添加しているものと同じ濃度とした。結果を表5に示す。

排水処理原水においては、SS除去率は、試作品で78%、市販品で85%、模擬排水においては、試作品で90%、市販品で94%と試作品と市販品の間で同程度の凝集効果が認められた。色度、簡易測定SS等、他の項目からも試作品の凝集効果は市販品と同程度と考えられる。

事業所MRが排水処理用凝集材として使用する全Alの総量を排水量と添加する硫酸バンドの量から計算すると、その値は、同事業所から排出される製紙スラッジ焼却灰の量とAlの含有量から得られる総Al排出量の約

10%程度であった。このことから、同事業所で排水処理をバクテリアリーチングによる溶出液で賄うとすれば、同事業所からの全焼却灰(飛灰)の一部を処理すれば賄えるものと考えられる。Alは、通常、排水処理に使用された凝集材が発生源といわれている<sup>7)</sup>が、排水処理材以外の発生源として、前回の報告のとおり<sup>1)</sup>、助燃材として使用した石炭灰が考えられる。

なお、COD除去率はいずれも20から30%程度と低い。これは、排水中のCOD成分が溶解性のものであるためSS成分として測定されなかったためと考えられる。

表5 ジャーテストの結果

試料	測定項目	市販品		試作品		試作品+高分子		Blank (原水) 測定値
		測定値	除去率	測定値	除去率	測定値	除去率	
排水処理 原水	SS(mg/L)	14	85%	21	78%	20	79%	96
	COD(mg/L)	40	29%	45	20%	45	20%	56
	色度	63	67%	112	41%	99	48%	189
	簡易測定SS	5	71%	7	59%	6	65%	17
	沈降速度	普通		普通		速い		-
フロックの状態	小		小		大		-	
模擬排水 (炭酸カルシウム)	SS(mg/L)	6	94%	4	90%	2	98%	96
	色度	21	97%	14	98%	3	100%	778
	簡易測定SS	4	98%	4	98%	0	100%	193
	沈降速度	普通		普通		速い		-
	フロックの状態	小		中		大		-
備 考	試料MRからの溶出液を「試作品」、実際に事業所で使用している硫酸バンドを「市販品」と表記した。 市販品、試作品とも添加量は、Al濃度で10mg/Lとなるように添加した。 試作品には、さらに原液に対し1ppmのように高分子凝集材を添加した。 使用高分子凝集材:タキ化学製 タキフロックA144 排水基準:SS(50mg/L),COD(100mg/L)							

## まとめ

県内の下水汚泥焼却灰、製紙スラッジ焼却灰について、含有成分の分析、バクテリアリーチングによる最適溶出条件の検索、最適条件による溶出成分の検討及びその溶出液の有効利用について検討したところ、次のことが明らかとなった。

- 1) 今回新たに下水汚泥焼却灰、製紙スラッジ焼却灰について追加して分析したところ、一般に言われているように多量にリンを含んでいる下水汚泥焼却灰が確認できた。製紙スラッジ焼却灰はいずれも主成分としてカルシウム、珪素、アルミニウムが含まれており、そのうちアルミニウムは一部を除き9.2~11% (wt/vol) 含まれていた。
- 2) イオウ酸化細菌 *Acidithiobacillus thiooxidans* N BRC 13701 の使用培地について検討したところ、従来使用していた224培地より培地成分の少ない、Starkey培地成分の $\text{KH}_2\text{PO}_4$ を1/10とし、イオウを1% (wt/vol) 添加した培地で十分増殖することが確認できた。
- 3) 上記の培地により、下水汚泥焼却灰、製紙スラッジ焼却灰について、15日間のバクテリアリーチングにより最適溶出条件を検索した結果、下水汚泥焼却灰試料S1からは、最大660mg/L(溶出率76%)のZnが溶出し、下水汚泥焼却灰試料MTからは、最大3200mg/LのAl(溶出率88%)、最大12000mg/L(溶出率83%)のリン酸が溶出することが分かった。製紙スラッジ焼却灰からのアルミの溶出は、5試料のうちMR試料が2500mg/L(溶出率100%)と最も大きく、試料1gからの溶出量においてもMRが最も大きくアルミの回収には最も効率的と考えられる。
- 4) 下水汚泥焼却灰試料S1及び製紙スラッジ焼却灰試料MRについて、バクテリアリーチング前後の重量変化を測定したところ、いずれもバクテリアリーチング後の残渣重量が増加していた。その原因として、主要成分として含まれていたCaが難溶解性の硫酸カルシウムに変化したことや未反応のイオウが残渣中に残ったことが考えられる。
- 5) 製紙スラッジ焼却灰からバクテリアリーチングにより得られた溶出液は、さらにアルミを濃縮、精製することなく排水処理用の凝集材として利用可能であることが分かった。また、今回検討した事業所の例では、必要量の凝集材は、事業所から排出する製紙スラッジ焼却灰の一部を処理すれば、確保できることが分かった。

今後は、これらの結果を踏まえて、製紙スラッジ焼却灰等について、さらに効率的な溶出方法について検討し、実用化の可能性について検討したいと考えている。

## 謝辞

本研究を行うに当たり、大阪府立大学大学院小西教授、芝浦工業大学工学部山下教授、大阪大学大学院惣田准教授から適切な指導・助言をいただいたことに対し深く感謝申し上げます。

排水処理材としての有効利用の検討に当たっては、株式会社ダイキアクシス門屋開発部長、大森係長から多くの御協力をいただき、また蛍光X線分析装置の使用に当たっては、愛媛県窯業技術センター菅主任研究員から御協力をいただいたことに対し深く感謝申し上げます。

## 引用文献

- 1) 愛媛県: 愛媛県立衛生環境研究所報第11号
- 2) 社団法人日本下水道協会: 下水道試験方法
- 3) Yasuhiro Konishi et al: Applied and Environmental Microbiology Vol.61, No.10, 3617-3622(1995)
- 4) 尾鍋史彦: ウェットエンド化学と製紙薬品の最先端技術、シーエムシー出版
- 5) 国土交通省: 下水道におけるリン資源化検討会、第2回検討会資料、資料4
- 6) 愛媛県: 愛媛県紙産業研究センター 平成17年度研究所報
- 7) 福垣内暁ほか: 紙パ技協誌 Vol.63, No.12, 1496-1505(2009)
- 8) 社団法人日本生物工学会: 生物工学実験書、培風館(2000年)
- 9) 千田 倍: 微生物資源工学、コロナ社
- 10) Hsu-Liang liu et al: Process Biochemistry 39(2004)1953-1961
- 11) R. Nareshkumar et al: World J Microbial Biotechnol, Vol24, 1539-1546(2008)
- 12) 小嶋芳行: 硫酸と工業、平成20年3月(39-46)