

BLによるし尿汚泥等の焼却灰からのリン溶出について(第2報)

兵頭孝次 中村洋祐 大塚将成 治多伸介*1 大森大輔*2 寺坂晃子*2 門屋尚紀*2

A Study on Phosphorous Elution from Night Soil Sludge Incineration Ash by Bacterial leaching

Koji HYODO, Yousuke NAKAMURA, Masanari OTSUKA, Shinsuke HARUTA,
Daisuke OMORI, Akiko TERASAKA, Naoki KADOYA

There is concern over the lacking in phosphorous resources worldwide in the near future. Nevertheless, sewage sludge incineration ash and night soil sludge incineration ash that contain phosphorus as high as that in phosphate rocks have been discarded. Thus, we have examined a new method to elute and recover phosphorus from night soil sludge and septic tank sludge incineration ash using bacterial leaching technology.

In this study, we performed prototype experiments regarding continuous bacterial cultures and phosphorus extraction from incineration ash and obtained their optimal conditions to determine various parameters for plant design. We succeeded in extracting phosphorus as high as 6,900 mg-P/L from the incineration ash sample L that contains the highest phosphorus content (13.05 wt%), after bacterial leaching for 6 days. These findings seem to lead to phosphorus recycling project and its commercialization.

Keywords: night soil sludge, sulfur-oxidizing bacteria, phosphorus elution, desulfurization sulfur

はじめに

我が国は、農工業に不可欠なリン資源を全て輸入に依存しているが、良質なリン鉱石の埋蔵量減少や産出国の偏在等から将来的な価格高騰が予想され、リン鉱石の供給不足による農業への影響も懸念されている。一方、し尿・浄化槽汚泥や下水汚泥の焼却灰にはリン鉱石並みのリンが含まれているが、殆ど回収されないまま廃棄されているのが現状である¹⁾。

そこで、本研究では、バクテリアリーチング(バクテリアの活性を利用して金属等を溶出させる方法、以下「BL」)によるリン溶出技術と吸着材によるリン精製技術を組み合わせ、焼却灰からリンを回収する高効率なシステムの構築を目指している。

既報^{2,4)}では生し尿や下水など汚水を対象としたリン回

収技術が検討されているが、我々の手法では汚水処理後に排出される汚泥の焼却灰を対象としている。焼却灰を対象とする利点として、これまで回収できなかった有機リンが回収可能な無機リンに変化すること、及び不揮発性のリンが濃縮され、効率的なリン回収が可能になることが挙げられる。また、焼却灰を対象としたリン回収技術として、岐阜市北部プラントの下水汚泥焼却灰を対象とした灰アルカリ抽出法が日本で唯一実用化されているが、灰酸抽出の方が溶出率は高い^{4,6)}とされており、酸を用いる我々のBL法は溶出率の点で有利である。

本研究では、3か年研究の最終年度にあたる平成26年度にミニプラントを建設して野外での実証試験を行う予定である。今回は実証試験に先立ち、同プラントの設計パラメーターを得るため、焼却灰からリンを連続的に溶出させる実験装置を試作して最適条件を求めるとともに、実用性や経済性の向上についても検討したので報告する。

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町8丁目234番地

*1 国立大学法人愛媛大学農学部

*2 株式会社ダイキアックス

実験方法

1 連続式 BL による最適条件について

実験には、既報⁷⁾においてリンの溶出濃度が最大となった試料 L 及び排出量が多く原料の安定確保が期待できる試料 E を使用した。硫黄、試料添加量等は振とう培養で得られた最適条件を適用した。

連続式 BL 溶出実験を以下のような手順で実施した。本実験では、装置を小型化し、1 日当たりの回収量を多くするため、滞留時間の短縮を目標とした。

- 1) 使用試料 試料 E (H25.6 採取 P: 10.99wt%), 試料 L (H25.6 採取 P: 13.05wt%)

2) 使用菌株

Acidithiobacillus thiooxidans NBRC13701

3) 使用培地

既報⁸⁾の St*10 培地を用いたが、実用性の観点から水道水で培地を調製し、滅菌操作は省略した。

1 リットルの水道水に、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.2g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5g, KH_2PO_4 0.3g, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.3g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01g, ブロムフェノールブルー10mg を溶解後、硫黄 10g と合わせて使用。

4) 槽の形状: 円形ホッパー形状 (図 1)

適性仕込み量 6.25L の PVC 水槽を作成し、直径 13mmφ の VP 単管により曝気を行うものを培養槽、300rpm で機械的に攪拌するものを反応槽とした。

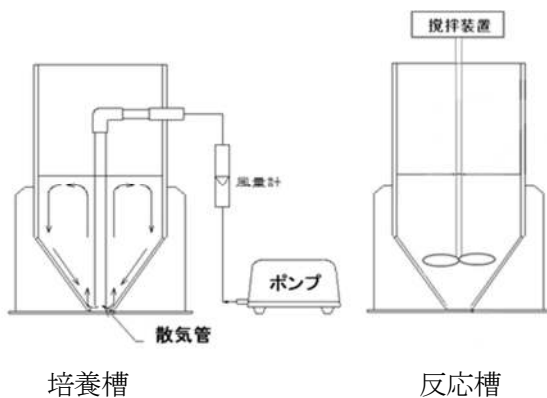


図 1 実験装置概略図

5) 連続式 BL の手順

- ①前培養: 30mL 植菌, 培地を加えて 6L とし曝気攪拌培養で培養開始(培養槽 B1~3, 反応槽 E, L)
- ②増殖を確認(pH, 菌体数)した後, 曝気攪拌から機械攪拌に変更した反応槽に所定量(E:4%, L:6%)の焼却灰を各々添加し BL 開始
- ③毎日, 滞留時間相当量の溶出液(反応槽)及び培養液(培養槽)を抜き取り, 培養液と焼却灰(反応槽)及び液体培地(培養槽)を補充

④分析結果を確認しながら滞留時間を段階的に短縮

6) 分析方法

分取した試料を遠心分離後、0.8 μm シリンジフィルターでろ過し pH, ORP, リン溶出濃度等を分析した。

pH, ORP: (株)東興化学研究所 TPX-999i

リン酸イオン: 日本ダイオネクス社製イオンクロマト

2 脱硫硫黄及び集積株の有効性について

使用菌株を純粋株から下水処理施設等で採取した集積株に、培養に用いる硫黄を市販品から脱硫硫黄に代替できないか検討を行った。

1) 使用硫黄

市販の硫黄(和光純薬製), 脱硫硫黄(県内製油所から入手)

2) 使用菌株

集積株: m, h, y,

比較対象: *A. thiooxidans* NBRC13701

3) 使用培地 既報⁸⁾の St*10培地

4) 集積株の有効性の確認

①500mL 三角フラスコに 2g イオウを添加し滅菌

②植菌後, 培地を加え 200mL とし, 振とう培養開始(培養条件: 30°C, 120rpm)

③振とう培養開始以降1日1回増殖を確認

測定項目: pH, 硫酸イオン

測定方法: 実験 1 の 6) と同様の方法で行った。

3 培地成分の削減について

実用性や経済性の観点から、培地成分の削減やし尿処理施設 L の排水利用について検討を行った。

1) 使用硫黄

市販の硫黄(和光純薬製)

2) 使用菌株

A. thiooxidans NBRC13701

3) 使用培地成分

St*10培地から以下の試薬を0~5成分削減した組み合わせについて検討し、実験結果から絞り込んだ有望な組み合わせについて更に確認を行った。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.2g,

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5g,

KH_2PO_4 0.3g,

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.3g,

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01g (水1L に対する添加量)

4) 培地調製に使用する水

超純水(MQ 水), し尿処理施設 L の排水

5) 増殖状況の確認 実験2の4)と同様

結果と考察

1 連続式 BL による最適条件について

実験条件を表 1, 反応槽のリン溶出濃度を図 2 に示す.

表 1 連続式 BL 溶出実験条件

試料E (添加量4%)					
	連続1	連続2-1	連続2-2	連続3-1	連続3-2
培養槽の滞留時間(日)	10	6	6	5	5
反応槽の滞留時間(日)	5	3	3	2	2
培養槽の曝気強度(m ³ /m ³ ·h)	30	30	60	60	84
反応槽の攪拌速度(rpm)	300	300	300	300	300
試料L (添加量6%)					
	連続1	連続2-1	連続2-2	連続3-1	連続3-2
培養槽の滞留時間(日)	10	6	6	5	5
反応槽の滞留時間(日)	10	6	6	5	5
培養槽の曝気強度(m ³ /m ³ ·h)	30	30	60	60	84
反応槽の攪拌速度(rpm)	300	300	300	300	300

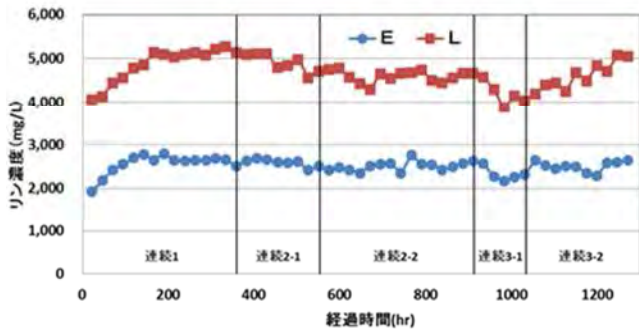


図 2 反応槽のリン溶出濃度

試料 E では滞留時間を 2 日に短縮してもリン溶出量 2600mg-P/L (溶出率 60%), 試料 L では滞留時間を 5 日に短縮してもリン溶出量 5100mg-P/L (溶出率 65%) を維持することができた. 既報⁹⁾の振とう培養法の場合, 硫酸化細菌の培養に 2 週間, 焼却灰からのリン溶出に 1 週間要したが, 今回の連続式 BL 法では, 培養工程と反応工程を分けて同時進行させることにより, 滞留時間を 2~5 日まで短縮できることが判明した. 回分式(振とう培養)と比較すると反応槽容量が同じであれば, 1 日当たりの回収量は E で 10 倍, L で 4 倍となる.

培養槽, 反応槽の pH 変化について, 図 3, 4 に示す. 反応槽 E では培養槽の pH 変化の影響を顕著に受け, 変動が見られたが, 反応槽 L では一定の pH を維持していた. これは, 反応槽 E と比較して, 反応槽 L の方が活性状態の硫酸化細菌が多数生息していることが一因であると考えられた. このように反応槽での pH や硫酸化細菌の状態が焼却灰によって異なることが明らかとなり, 実用化の際はこれらを把握しておく必要がある.

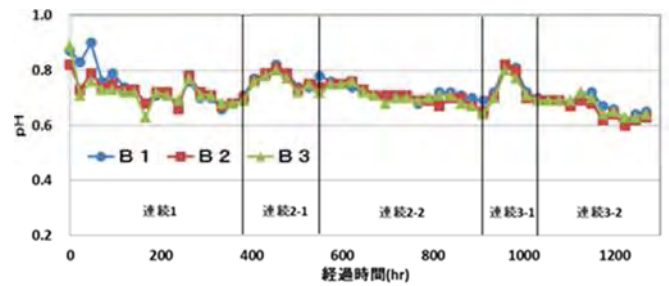


図 3 培養槽の pH 変化

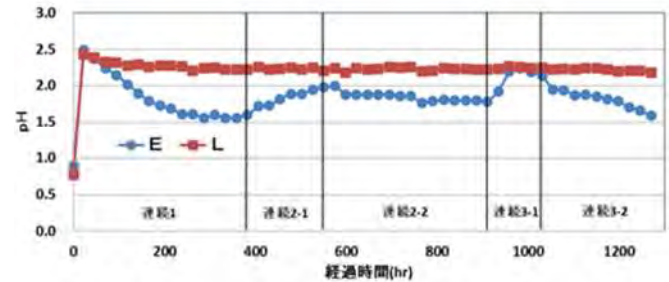


図 4 反応槽の pH 変化

次に, 培養槽の硫酸イオン濃度変化, DO 変化の結果を図 5, 6 に示す. 培養槽において, 連続 2-1 や 3-1 のように, 滞留時間を短くすると DO 値が減少し, 硫酸イオンの濃度も低下した. そこで, 連続 2-2 や 3-2 のように曝気量を増加させると, DO 値が回復し, 硫酸イオン濃度も高くなった. これは, 硫酸化細菌が活性を維持するために, 一定の溶存酸素が必要であることを示唆している. また, 曝気量を増加させたことによる基質の攪拌効率の改善もこの結果を導く要因であったと考えられた. このことから, 曝気量の適正な管理が培養槽における滞留時間短縮の重要な因子であると考えられた.

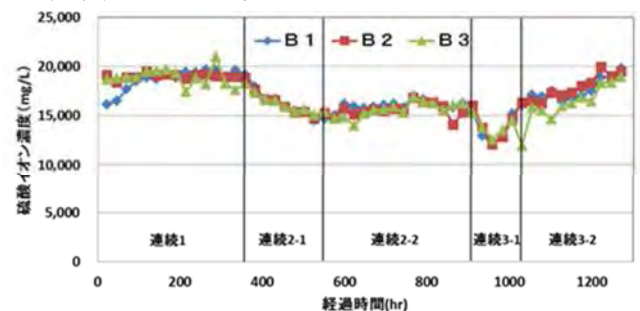


図 5 培養槽の硫酸イオン濃度変化

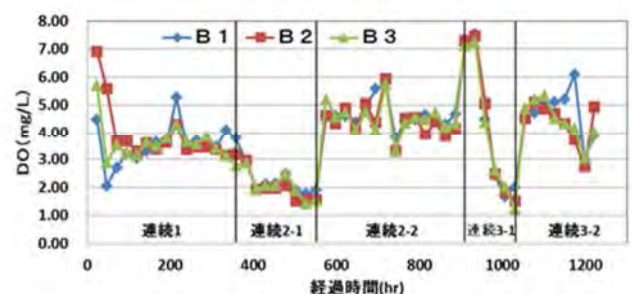


図 6 培養槽の DO 変化

次に反応槽を機械攪拌から曝気攪拌方式に変更した場合のリン溶出濃度を図 7 に示す。試料Lについては、以下の条件(連続 4)により、リン溶出濃度が大幅に増加(7000mg-P/L, 溶出率 90%)したが、好気性の硫黄酸化細菌にとって曝気が有利に働いたものと思われた。なお、反応槽の滞留時間を 2 日(連続 5)にすると溶出濃度が低下したため、最適条件は 3~6 日の範囲と予想された。

- ・培養槽: 曝気強度 $160\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ 滞留時間 6 日
- ・反応槽: 曝気強度 $120\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ 滞留時間 6 日

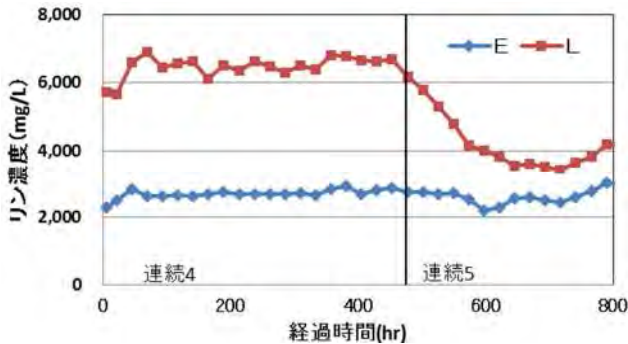


図 7 反応槽のリン溶出濃度

2 脱硫硫黄及び集積株の有効性について

集積株は菌群組成が多様で純粋株より環境適応能力が高いと言われている。有望な集積株が得られれば実用性が増すことから、下水処理施設等から採取した集積株の利用を検討した。また、使用する硫黄についても安価な脱硫硫黄で代替できないか併せて確認した。純粋株(NBRC)と集積株の増殖状況の違いを図 8~11 に示す。

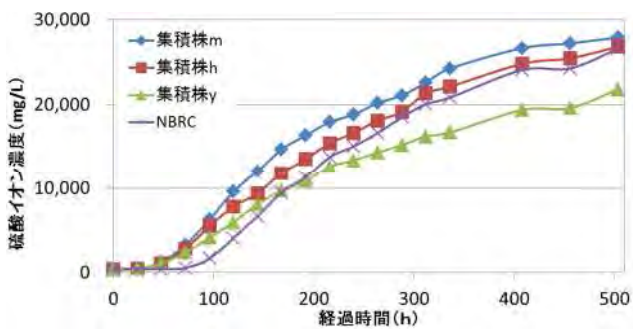


図 8 市販硫黄による増殖状況(硫酸イオン)

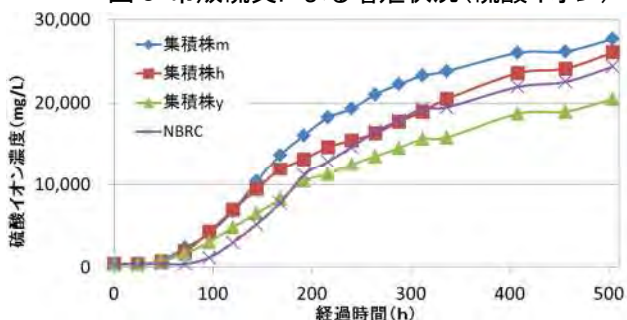


図 9 脱硫硫黄による増殖状況(硫酸イオン)

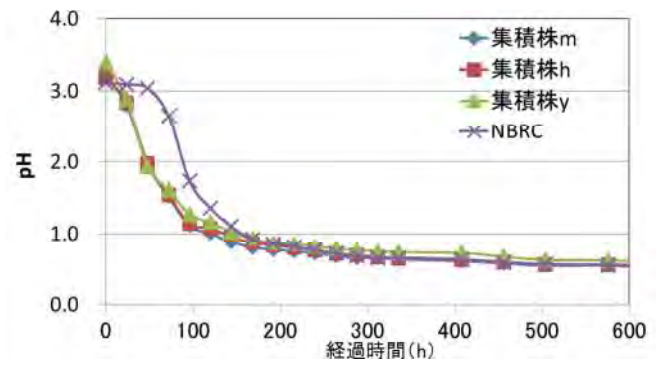


図 10 市販硫黄による増殖状況(pH)

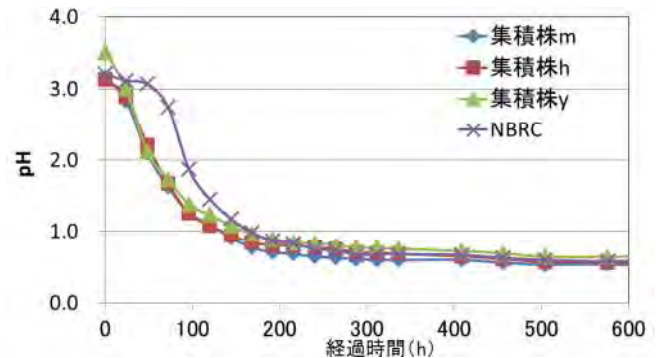


図 11 脱硫硫黄による増殖状況(pH)

集積株 m, h については、到達 pH(0.5 以下)や硫酸イオン生成能力(25,000mg/L 以上)、増殖曲線の傾き等から、従来用いていた NBRC13701(純粋株)と同等以上の性能を有していることが分かった。また、硫黄の種類による増殖速度の違いは特に認められず、安価な脱硫硫黄で代替できるものと考えられた。

なお、集積株のクローンライブラリー解析の結果を表 2 に示す。y が *Acidithiobacillus caldus* 1 種類であるのに対し m は 3 種類、h は 4 種類の菌種が含まれていた。

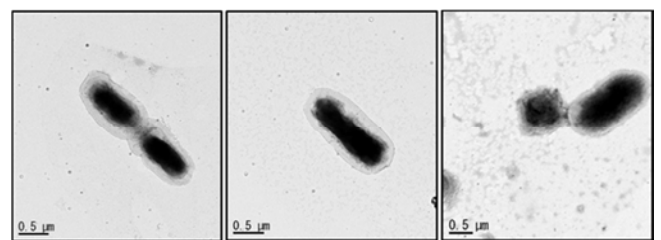


写真 1 集積株 m 写真 2 集積株 h 写真 3 集積株 y

表 2 菌群組成

菌種	m	h	y
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	3	11	0
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> 又は <i>Acidithiobacillus sp.</i>	53	35	0
<i>Acidithiobacillus sp.</i>	40	49	0
<i>Acidithiobacillus caldus</i>	0	1	96
Total	96	96	96

3 培地成分の削減について

経済性を検討する上で薬剤経費が大きい^{10,11)}ため、硫酸生成量を比較する手法により、培地成分の削減効果について確認した結果を表3に示す。表3の結果から、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ については絶対に欠かせない成分であること、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が同時に入っている培地は良好な増殖を示し、これらに KH_2PO_4 も加われば通常のSt*10培地(No31)と同等の増殖を示すことが分かった。

また、バクテリアを利用した実験にはある程度変動幅があることから、表3のNo9, 18, 20, 21, 27, 28, 29, 31の組み合わせについて、サンプル数を増やして再度検証した結果を図12, 13に示す。その結果、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 KH_2PO_4 の3成分が同時に含まれる組み合わせは、他の成分に関わらずSt*10培地(No31)と同等の増殖を示すことが確認できた。

影響因子： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \gg \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{KH}_2\text{PO}_4$

表3 培地成分削減結果(N=1)

No	培地成分					硫酸生成量 (mg/L)
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	KH_2PO_4	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
1	○					9,877
2		○				678
3			○			639
4				○		668
5					○	736
6	○	○				15,429
7	○		○			5,493
8	○			○		17,818
9	○				○	18,342
10		○	○			641
11		○		○		661
12		○			○	641
13			○	○		477
14			○		○	669
15				○	○	871
16	○	○	○			6,225
17	○	○		○		15,704
18	○	○			○	20,763
19	○		○	○		16,051
20	○		○		○	26,748
21	○			○	○	20,589
22		○	○	○		645
23		○	○		○	610
24		○		○	○	658
25			○	○	○	699
26	○	○	○	○		8,655
27	○	○	○	○		28,986
28	○	○	○		○	19,172
29	○	○		○	○	27,511
30	○		○	○	○	592
31	○	○	○	○	○	27,971
32						629

表4 培地成分削減結果(N=3)

No	培地成分					硫酸生成量 (mg/L)
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	KH_2PO_4	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
9	○				○	16,168
18	○	○			○	16,615
20	○		○		○	25,722
21	○			○	○	14,403
27	○	○	○		○	23,910
28	○	○		○	○	17,101
29	○		○	○	○	25,320
31	○	○	○	○	○	25,070

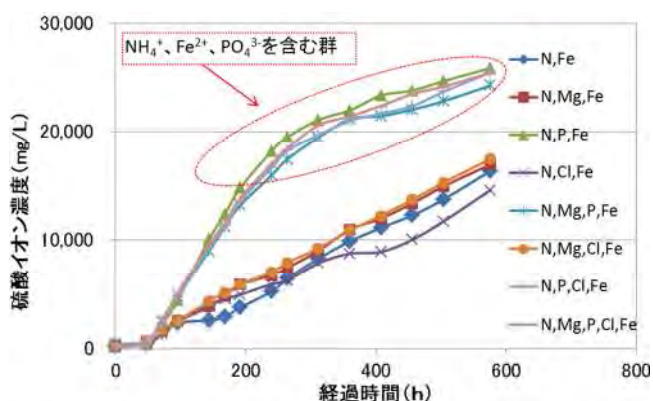


図12 各培地の増殖状況(硫酸イオン)

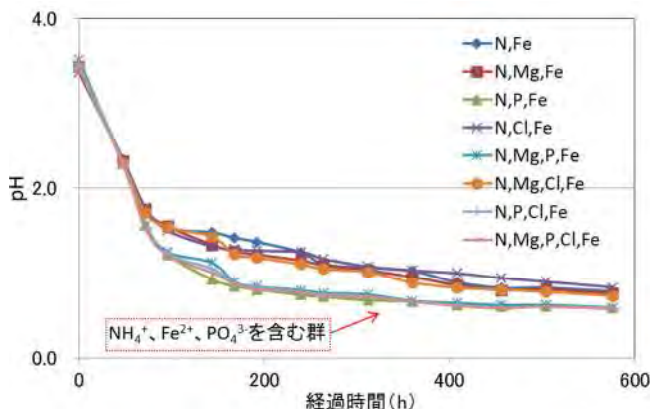


図13 各培地の増殖状況(pH)

し尿処理施設の工程水には窒素やリンなど菌にとって有用成分が含まれていると考えられた。そこで、し尿処理施設 L の攪拌槽、曝気槽、沈殿槽の 3 か所から採取した工程水で調製した培地による菌の増殖状況を確認した。培地成分は特に重要と考えられる $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ のみを添加し、工程水単独での菌の増殖を確認するため、攪拌槽の水については、培地成分無添加のものも用意し、通常の St*10 培地と比較した。その結果を図 14 に示す。

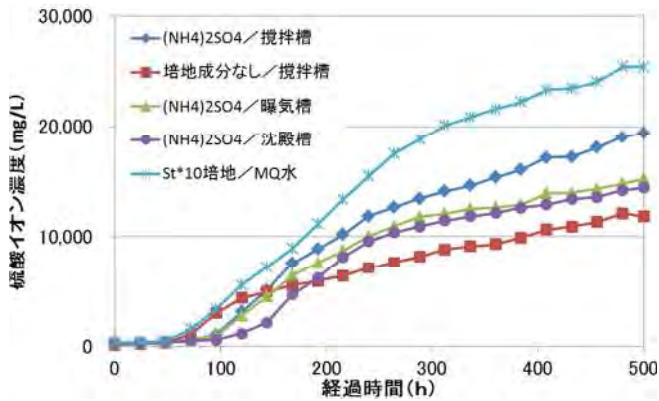


図 14 各培地の増殖状況(硫酸イオン)

図 14 より、攪拌槽の工程水を利用すれば $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ だけでも St*10 培地の 8 割程度の硫酸生成能力が期待できることが分かった。攪拌槽の工程水は、 PO_4^{3-} が 28ppm、 NH_4^+ が 0.4ppm であり、St*10 培地は各々 220ppm、43ppm であることから考えると、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の添加は必要であるが、微量金属やリンの豊富な BL 溶出液を利用すれば培地成分を更に削減できると考えられた。

また、今回の結果を踏まえ、 1m^3 当たりの培地調製コストを試算すると、従来の 1212 円から 112 円に削減された。更に、連続培養による試料 L の溶出濃度 7000 mg-P/L を前提条件とすると、リン 1kg 溶出させる試薬コストは 16 円となり、濃硫酸（単価 35 円/kg）で溶出させた場合のコスト 164 円を大幅に下回った。これは、文献¹²⁾から試算したリン 1 kg の単価 550 円と比較しても安価である。

4 安全性

試料 L の BL 工程から排出される溶出液や脱リン灰が水質汚濁防止法（排水基準）や廃棄物処理法（埋立基準）を満たすか確認した。溶出液についてはヒ素が若干基準超過していたが他の工程水で数十倍に希釈されるため実際のプラントでは支障ないと考えられた。脱リン灰については溶出リスクのある Hg, Cd, Pb,

Cr, As, Se の何れについても基準値未満であった。

まとめ

- 1) 連続式 BL 溶出法により、振とう培養を上回る高濃度のリン溶出が確認できた。
- 2) 滞留時間の短縮により、同じ容量の反応槽から回収できる 1 日当たりのリンの量は格段に増加した。
- 3) リン回収率の向上と処理速度の高速化が見込まれ、培養槽と反応槽の各滞留時間を 6 日及び 6~3 日とする小規模で高効率なプラント設計が可能となった。
- 4) 下水処理施設から採取した集積株は、NBRC13701（純粋株）と同等以上の性能であることが分かった。
- 5) 培地成分の削減及び脱硫酸黄の利用により、リーチングに係る薬剤コストが大幅に削減された。
- 6) 脱リン灰は廃棄物処理法上の埋立基準に適合。

謝辞

本報告内容は、平成 25 年度環境研究総合推進費補助金研究事業として行ったものであり、記して謝意を示す。

文献

- 1) 環境省：し尿・浄化槽汚泥からのリン回収利活用の手引き(平成 24 年 3 月)
- 2) 日本水環境学会：日本水環境学会誌, 34(1), (2011)
- 3) 高岡昌輝：再生と利用, 34(127), 23-31(2010)
- 4) 加藤文隆ほか：土木学会論文集, 63(4), 413-424 (2007)
- 5) 高橋泰弘ほか：下水道協会誌, 38(468), 181-192 (2001)
- 6) 榎 N・T・S：汚泥の処理とリサイクル p223-237
- 7) 中村洋祐ほか：愛媛衛環研年報, 15, 34-39, (2012)
- 8) 中村洋祐ほか：愛媛衛環研年報, 12, 22-28, (2009)
- 9) 大塚将成ほか：第 47 回日本水環境学会年会講演集, 183 (2013)
- 10) 岐阜市：焼却灰からのリン回収と販売について第 1 回リンリサイクルシンポジウム事例発表資料 (2009)
- 11) 環境省：し尿・浄化槽汚泥からのリン回収・利活用の手引き(平成 23 年 3 月)
- 12) 社団法人農林統計協会：ポケット肥料要覧(2010)