

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

中村洋祐 宇野克之 横山英明*¹ 篠崎由紀 武士未純夫*² 河内哲一

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

Yousuke NAKAMURA, Katsuyuki UNO, Hideaki YOKOYAMA*¹, Yuki SHINOZAKI,
Sumio BUSHISUE*², Tetsuichi KOUCHI

To elucidate the possibility of the elution of various metals by bacterial leaching by the sulfur-oxidizing bacterium *Acidithiobacillus thiooxidans* from various wastes exhausted in Ehime prefecture, the sewage sludge incineration fly ash, the paper sludge fly ash and coal fly ash were examined in this study. As a result, the elution of zinc, aluminium and copper was confirmed from the sewage sludge incineration fly ash, and the elution of aluminium was confirmed from the paper sludge fly ash and the coal fly ash.

The maximum concentration of aluminium in eluted solution was highest in that from the paper sludge fly ash among 3 materials mentioned above and was 2000mg/l. We also extracted 100% of aluminium from paper sludge fly ash.

We are going to study further the most suitable method to elute various metals from various wastes and examine the possibility of use of eluted solution of metals and extracted metals.

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

はじめに

汚泥、焼却灰等の廃棄物には微量ながら多種類の金属が含まれているが、これらの金属は、経済性や技術的な問題からほとんど回収されることなく、廃棄物として埋め立て処分されているのが現状である¹⁾。廃棄物から有用な金属を回収する技術は、循環型社会を構築する上で重要な課題であり、近年、金属を回収する技術として微生物により有用金属を溶出させる「バクテリアリーチング」が検

討されている²⁻⁴⁾。本研究は、このバクテリアリーチングの手法を用いて廃棄物中の有用金属を回収し再資源化を図ることを最終目的としている。

今回は、下水汚泥焼却飛灰、製紙スラッジ焼却飛灰及び石炭灰(飛灰)に対するバクテリアリーチングの可能性について検討したので報告する。

県内事業所に対するアンケート調査

バクテリアリーチングの対象とするべき廃棄物を検討するために、排出廃棄物に含有される金属の測定実績、含有金属の有効利用等についてアンケート調査を行なった。

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町8丁目234番地

*1 現愛媛県県民環境部環境局環境政策課

*2 元愛媛県立衛生環境研究所

表1 産業廃棄物排出事業者へのアンケート調査結果

Q1	汚泥、燃え殻、飛灰、鉍さいの含有元素または化合物について分析した事例の有無があるか		
	事例がある:	13 事業所	21%
	事例がない	48 事業所	79%
Q2	廃棄物中の含有元素や化合物について分析した結果はどうであったか		
	回答のあった分析結果件数:	11件	(回答のあった事業所数:9)
	下水道汚泥について:	5件	(事業所数:4)
	石炭灰について	: 1件	(事業所数:1)
	その他	: 5件	(事業所数:4)
	下水汚泥には亜鉛(最大:1100mg/kg)、銅(最大:413mg/kg)が高濃度に含まれていた。 石炭灰は、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ が主成分で数%のTiO ₂ を含む。等の報告あり		
Q3	廃棄物の有効利用を行なっているか		
	(1) 行なっている	47事業所	77%
	(2);主な有効利用: (複数回答あり)		
	セメント原料:	21事業所	37.5%
	土木資材:	21事業所	37.5%
	堆肥:	10事業所	19%
	その他:	4事業所	7%
	合計	56事業所	
Q4	廃棄物の有効利用を行なっている事業所の内、含有元素または化合物の有効利用について		
	(1) 廃棄物に含まれる元素または化合物を有効利用している:	3事業所	5%
	化学工場の製造工程で発生する汚泥に含まれる金属を回収している事例:	2件(2事業所)	
	製紙工場の製造ラインから発生する炭酸カルシウムを回収している事例:	1件(1事業所)	
	(2)含有元素等について有効利用を検討したが、有効利用に至らなかった事例:	3事業所	
	有効利用に至らなかった理由:	採算がとれない(3事業所)	
Q5	再生利用しないで産業廃棄物を最終処分している廃棄物について		
	(1) 最終処分している廃棄物がある:	25事業所	41%
	(2);最終処分せざるを得ない理由(複数回答あり)		
	有効利用の方法がないため	14事業所	45%
	有効利用として受け入れできる数量を超えているため最終処分せざるを得ない	9事業所	29%
	採算がとれないため	3事業所	10%
	処分委託先がないため	2事業所	6%
	製造技術漏洩防止のため	1事業所	3%
	需要がない	1事業所	3%
	再生品の販路が未整備	1事業所	3%
	合計	31事業所	

1 調査対象廃棄物

文献等⁵⁻⁷⁾で、バクテリアリーチングの対象として多く取り扱われている汚泥、燃え殻、飛灰、鉍さいの4種類(以下「汚泥等」)を対象とした。

2 調査対象事業所

平成18年度実績で、4種類の調査対象廃棄物の内いずれか1種類以上について年間排出量が1000トン以上の事業所(62事業所)を対象とした。

3 調査結果及び考察

全調査対象事業所のうち61事業所から回答があり、次のことが明らかとなった(表1)。

- 1)汚泥等について含有元素を分析した事業所は21%で、下水汚泥にはZn, Cuが高濃度に含有されていた。
- 2)汚泥等の有効利用を行なっている事業所は77%あったが、その94%はセメント原料、土木資材、堆肥のいずれかであった。
- 3)含有元素等の有効利用を行なっているのは5%で、化

学工場等特殊なケースと考えられる。

- 4)再生利用することなく最終処分している廃棄物があるという事業所が41%あり、その理由としては、有効利用方法がないため(45%)、有効利用としての受け入れ数量を超えているため(29%)という回答であった。

各種廃棄物中の金属の分析

アンケート調査結果を踏まえ、金属含有量の多い下水汚泥焼却飛灰、県内で特に排出量の多い製紙スラッジ焼却飛灰、石炭灰(飛灰)について試料採取分析を行なった。

1 採取試料

- : 下水汚泥焼却飛灰
- ~ : 発電用石炭ボイラーからの石炭灰(飛灰)
- : 製紙スラッジ焼却飛灰

2 分析法,分析項目

王水分解³⁾後 ICP 発光分光分析(Teledyne Leeman

表2 廃棄物の分析結果(単位: µg/g)

測定項目	試料No 廃棄物の種類								参考	
		下水汚泥	石炭灰	石炭灰	石炭灰	製紙スラッジ	石炭灰	製紙スラッジ	クラーク数 ³⁾	鉱石としての品位 ⁴⁾
Mg		4700	2900	590	420	13000	1700	12000	19300	
K		24000	1000	690	600	940	580	860	24000	
Fe		4300	61000	22000	19000	16000	37000	8800	47000	1
Ca		250000	55000	1100	1100	250000	19000	270000		
Al		16000	88000	16000	12000	92000	28000	100000	75600	16%
Mn		130	690	380	350	100	100	61	900	1
Ag		34	-	-	-	-	-	-		100 ~ 420g/t
B		880	-	-	-	17	120	-		
Ba		25	14	180	99	27	420	49	23	
Bi		-	-	-	-	-	-	-		
Cd		82	-	-	-	-	-	-		
Co		14	43	11	6	29	22	33		50000
Cr		31	18	8	6	18	13	16	20	0
Cu		1900	41	18	15	250	19	240	100	10000
Ga		4	28	7	-	-	-	-		
In		12	-	-	-	-	-	7		
Li		5	211	39	27	61	91	29		
Ni		12	30	9	6	7	15	-		10000
Pb		5600	13	-	-	-	-	12	15	50000
Sr		290	310	87	30	230	600	170		
Tl		-	-	-	-	-	-	-		
Zn		43000	97	22	13	150	16	370	40	50000

注1 -は、定量下限値4 µg/g未満を表す。

注2 バリウム、ストロンチウムは、検量線の相関係数が0.99未満のため参考値とする。

注3 クラーク数:地球上の地表付近に存在する元素の重量%で示したものであるが、分析値との比較のために、µg/gに置き換えて表示した。

注4 鉱石としての品位:鉱物として経済的に価値がある含有濃度⁹⁾

Labs 社製 Profile)

分析項目: Mg, K, Fe, Ca, Al, Mn, Ag, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Li, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn 22 元素

3 分析結果及び考察

分析結果を表2に示す。

- 下水汚泥焼却飛灰(試料)には Al, Cu, Pb, Zn の含有量が高く、特に Zn は、鉱石としての品位⁹⁾に匹敵するものであった。また、この結果は他県の調査結果⁵⁾と同様の傾向であった。
- 製紙スラッジ焼却飛灰(試料)は、Al 含有量が高かった。これは、廃水処理に使用している凝集材等に由来するものと考えられる。
- 石炭灰(試料)はAl含有量が高かった。

各種廃棄物に対するバクテリアリーチング

下水汚泥焼却飛灰には、ZnやCu等の金属が含まれており、イオウ酸化細菌を用いて金属を溶出させたとの報告⁵⁾があることから、本県の下水汚泥についてもその可能性について検討を行なった。また、製紙スラッジ焼却飛灰、石炭灰については、本県においてその排出量が多いこと¹⁾、Alの含有量が多いこと等から同様に検討した。

1 使用試料

- : 下水汚泥焼却飛灰
- : 石炭灰(飛灰)
- : 製紙スラッジ焼却飛灰

2 使用細菌

Acidithiobacillus thiooxidans(NBRC 13701)

3 使用培地(NBRC指定の224培地)

1リットルの蒸留水に、(NH₄)₂SO₄ 2g, KNO₃ 2g, KH₂PO₄ 3g, MgCl₂·6H₂O 0.5g, CaCl₂·2H₂O 0.25g, FeSO₄·7H₂O 0.01g, Na₂S₂O₃·5H₂O 5g, Na₂MoO₄·2H₂O 0.3mg, 酵母抽出物質0.1g, イオウ 2g, プロムフェノールブルー10mgを溶解しpHを4.0 ~ 4.6に調製

4 バクテリアリーチングの方法

1)イオウの滅菌

所定量のイオウを500ml三角フラスコに入れ、連続3日間105 1時間オートクレーブ滅菌

2)前培養

1)の三角フラスコに植種液5ml添加し、液体培地を加えて200mlとし、30 , 120rpmで約7日振とう培養した。

3)バクテリアリーチング開始

バクテリアの増殖を確認後、試料を所定量添加し、

30 , 120rpmで10～25日間振とう培養した。

4) 試料採取

バクテリアリーチング実施期間中に4～5回試料採取分析した。試料は15ml採取し、遠心分離後0.2μmメンブランフィルターを過し、分析試料とした。

5) 分析項目等

- ・pH(株東興化学研究所製pHメータ)
- ・酸化還元電位(株堀場製作所製pH/ORPメーター F-22)
- ・溶出液中の金属イオン濃度は、ICP発光分光分析装置で測定した。

5 結果及び考察

試料添加量、イオウ添加量を変化させながら現在まで行った計5回のバクテリアリーチングで得られた最大溶出濃度を表3に示す。

1) 試料 からは、試料添加量2.0%(g-dry)、イオウ添加量0.8%(g-dry)で25日間のバクテリアリーチングによりAlが100%溶出し、2000mg/Lの最大溶出濃度が得られた。

2) 試料 からは、Al, Zn, Cuの溶出が認められた。Znについては、試料添加量1.2%(g-dry)、イオウ添加量0.8%(g-dry)で25日間のバクテリアリーチングにより390mg/Lの最大溶出濃度(溶出率75%)が得られた。

3) 試料 からは、試料添加量1.5%(g-dry)、イオウ添加量0.8%(g-dry)で25日間のバクテリアリーチングにより790mg/LのAlの最大溶出濃度が得られた。

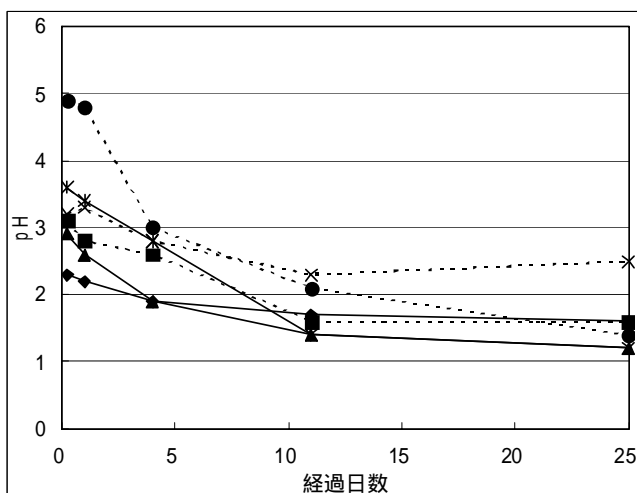
図1は、Alの高濃度が確認された試料 (製紙スラッジ焼却飛灰) について、所定の試料添加量、イオウ添加量に対するpHの経時変化を示し、図2, 3はAlの溶出濃度、溶出率の経時変化を示す。

図1のとおり、製紙原料に由来するCa等のアルカリ成分により試料添加量の多いものほど、初期のpHは高いが、バクテリアの増殖に伴い生成される硫酸等により最終的にpHは、1.5前後まで低下している。

Alの溶出濃度は、初期においては各試料とも低濃度であったが、バクテリアの増殖に伴い、10日目当たりから試料添加量の多いものほど溶出濃度は高くなった。

表3 5回のバクテリアリーチングにより得られた最大溶出濃度

廃棄物の種類・試料No	溶出金属	試料(%)	イオウ(%)	培養日数	溶出濃度(mg/l)	溶出率(%)	100%溶出濃度(mg/l)
製紙スラッジ焼却飛灰	Al	2.0	0.8	25	2000	110	1800
		2.0	0.8	10	1300	72	1800
下水汚泥焼却飛灰	Al	0.8	0.8	25	110	88	130
		0.8	0.8	10	100	77	130
	Zn	1.2	0.8	25	390	75	520
		1.2	0.8	10	320	62	520
	Cu	1.2	0.8	25	25	110	23
		1.2	0.8	10	18	78	23
石炭灰	Al	1.5	0.8	25	790	61	1300
		1.5	0.8	10	540	42	1300
		1.5	0.4	25	780	60	1300
		1.5	0.4	10	520	40	1300



凡例

	試料%	イオウ%
—	0.5	0.2
- - -	1.0	0.4
—	1.0	0.8
- * -	1.5	0.4
- * -	1.5	0.8
- - -	2.0	0.8

図1 バクテリアリーチングによるpH変化(試料)

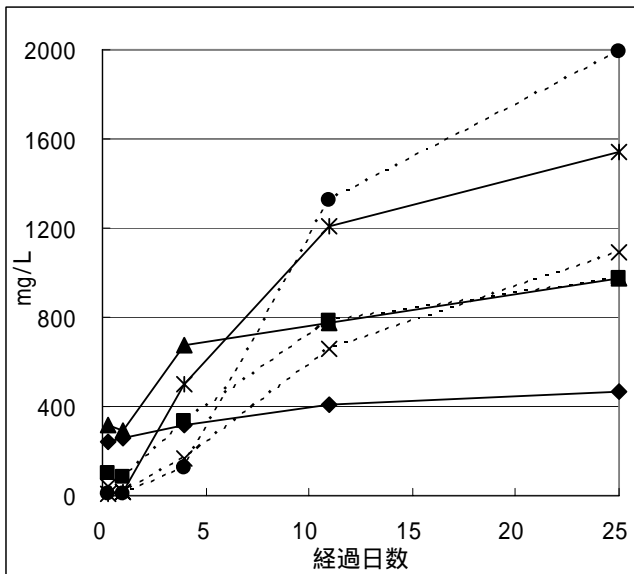


図2 バクテリアリーチングによるAl濃度の変化(試料)

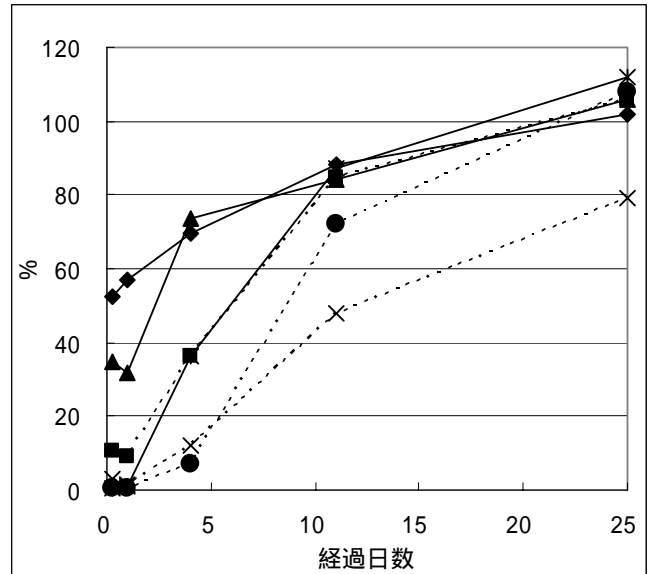


図3 バクテリアリーチングによるAl溶出率の変化(試料)

Alの溶出率は、初期においては試料添加量の多いものほど低い値であったが、バクテリアの増殖に伴い高くなった。

試料添加量1.5%(g-dry)において、イオウ添加量0.4%(g-dry)より0.8%(g-dry)の方が溶出濃度、溶出率においてともに高く、イオウ添加量が多いほうが有利と考えられる。

溶出金属の回収

4回目のバクテリアリーチングにおいて製紙スラッジ焼却飛灰から高濃度(780mg/L)のAlが溶出したことから、

同一条件で大量にバクテリアリーチングを行い、溶出金属の回収について検討した。

1 培養方法及び回収実験方法

224培地にイオウと製紙スラッジ焼却飛灰をそれぞれ0.4%(g-dry),1.0%(g-dry)添加し、前述の方法でバクテリアリーチングを行い、約600mlの溶出液を得た。この溶出液の20mlを遠沈管に分取し、12.1%(wt/vol)のNaOH水溶液を1ml, 5ml, 10ml添加して水酸化物としてAlを沈殿させ、遠心分離(10000rpm, 5分)した。その沈殿物を1mol/L硝酸で再溶解し20mlにメスアップし、pH, 金属イオン, 陰イオン等を分析した。なお、陰イオンはイオンク

表4 製紙スラッジ焼却飛灰(試料)からの溶出金属の回収

NaOH添加量		1ml		5ml		10ml	
測定項目	溶出液組成	NaOH添加後の沈殿物	NaOH添加後の上澄み液	NaOH添加後の沈殿物	NaOH添加後の上澄み液	NaOH添加後の沈殿物	NaOH添加後の上澄み液
A	蒸発残留物	22000					
	硫酸イオン	10000	2600	11000	560	9800	350
	硝酸イオン	1900	49000	2100	51000	1800	51000
	リン酸イオン	2100	3000	-	720	2200	560
	塩化物イオン	350	630	600	30	780	25
B	陰イオン合計	14350	55230	13700	52310	14580	51935
	Na	640	550	330	930	200	900
	Mg	170	47	110	200	-	190
	K	700	170	180	140	170	97
	Fe	49	80	-	77	1	75
	Ca	480	190	260	510	-	500
	Al	780	930	1	250	340	150
	(Al回収率%)		(120%)	(0%)	(30%)	(50%)	(20%)
C	陽イオン合計	2819	1967	881	2107	711	1912
	A - B - C	4831					
	NaOH添加直後のpH			6		13	
	液量(ml)		20	19	20	24	20

ロマト(日本ダイオネクス社製)を使用した。

2 結果及び考察

結果は、表4のとおり、NaOHを1ml添加した場合、Alはほぼ100%回収された。それ以上の添加量の場合はpHもアルカリ側に大きく傾き、両性金属であるAlは、沈殿物として回収されないで上澄み液に残ったものと考えられる。

まとめ

県内の廃棄物についてバクテリアリーチングの可能性について検討した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) アンケート調査の結果、バクテリアリーチングの対象として取り扱われている汚泥、燃え殻、飛灰、鉱さいの有効利用は94%がセメント原料、土木資材、堆肥としての利用のみで、含有元素の有効利用については、バクテリアリーチングを含め、今後検討する分野があることが分かった。
- 2) 県内において排出されている下水汚泥焼却飛灰には、Zn、Al、Cu等が高濃度で含まれており、イオウ酸化細菌を用いてバクテリアリーチングを行なうとこれらの金属の溶出が確認された。
- 3) 製紙スラッジ焼却飛灰、石炭灰にはAlが高濃度で含まれており、イオウ酸化細菌を用いたバクテリアリーチングによりAlの溶出が確認された。
- 4) 特に製紙スラッジ焼却飛灰からは最大2000mg/LのAlが溶出し、適切にpH調整を行なえば、ほぼ100%水酸化物として回収可能と思われる。

以上のようにバクテリアリーチングにより廃棄物

から金属元素が回収できる可能性が見出せた。今後は回収物の廃水処理用の凝集材等としての再利用を検討することとしている。

現在まだ研究途中の段階であり、今後は下水汚泥焼却飛灰、石炭灰等他の廃棄物についても最適溶出条件、溶出物の有効利用等を検討することとしており、この研究をさらに県内の廃棄物の有効利用、埋め立て廃棄物の削減へと繋げて行きたいと考えている。

謝辞

本研究を行なうに当たり、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。

文献

- 1) 愛媛県:愛媛県廃棄物処理計画(平成18年度～22年度)平成17年度
- 2) 池道彦:日本生物工学会メタルバイオテクノロジー研究会シンポジウム資料,2008年1月18日
- 3) 小西康裕:金属 Vol78.No7,8(2008)
- 4) 趙成珍ほか:金属資源レポート,2007,3
- 5) 立田真文:水処理技術 Vol.44,No3,111～116(2003)
- 6) Yasuhiro Konishi et al.: separation and technology Vol.38,No.16,4117-4130(2003)
- 7) Tomonori Ishigaki et al.:Chemosphere 60 1087-1094(2005)
- 8) 社団法人日本下水道協会:下水道試験方法
- 9) 鞠子正:鉱床地質学