

# バクテリアリーチング処理による廃棄物の有効利用支援技術

鎌田 樹志, 浅野 孝幸, 三津橋 浩行

## Removal of Heavy Metals from Wastes by Bacterial Leaching

Tatsuyuki KAMADA, Takayuki ASANO, Hiroyuki MITSUHASI

### 抄 録

廃棄物の有効利用を図るために、含まれている重金属を除去する一方法としてバクテリアリーチング技術の導入を検討した。試料として下水嫌気消化汚泥を用いた試験では、20日間の往復振とう培養によるバクテリアリーチングで銅、ニッケル、カドミウム等の重金属を70~90%除去できた。またホタテ貝中腸腺については、破碎せずそのままバクテリアリーチングを適用することは困難であったが、蒸留水を加えホモジナイズした試料は下水消化汚泥と同様の方法により銅・カドミウム等を70~80%除去できることがわかった。

### 1. はじめに

現在全国的に廃棄物の処理、処分が大きな問題となっており、今後、廃棄物の減量化や再資源化に関する技術は更に重要性が増してくると考えられる。本道においても各種廃棄物問題は深刻化しており早急な対策が求められているが、これら廃棄物の中には有機質資源であるにもかかわらず、その重金属含有量が肥料化など有効利用の上で問題となっている。

一方、資源やエネルギーをできるだけ消費せずに環境問題を解決する有用手段として、微生物のもつ多彩な機能は注目、期待されており、本道においても微生物による廃棄物有効利用技術が重要になると考えられる。

そこで本研究ではこのような廃棄物の有効利用を図るため、微生物を利用して重金属を除去する一方法としてバクテリアリーチング技術の導入を検討するものである。

バクテリアリーチングは特殊なバクテリアを利用して鉱石中に含まれる有用金属成分を溶出し、回収する湿式精錬技術のひとつとして発展した技術であり、アメリカ、カナダなどでは、たい積浸出法、鉱床内浸出法等のリーチング方法で大規模に銅の生産が行われている<sup>1)</sup>。本研究では、これまでのバクテリアリーチングとはまったく異なる下水嫌気消化汚泥やホタテ貝中腸腺といった有機性の廃棄物を対象としており、基礎的なリーチング条件の検討を行った。

### 2. 試験方法

#### 2.1 供試バクテリア

本試験ではバクテリアリーチング微生物として硫黄酸化細菌 (Thiobacillus thioxydans)、鉄酸化細菌 (Thiobacillus

ferrooxydans) を、表1、表2に示すようなシルバーマン9 K培地を基本培地とした液体培地A及びBで、それぞれ継代培養し試験に供した。これらバクテリアは(1)~(3)式に示すような硫黄、硫化物イオン、あるいは鉄(II)イオンの酸化によって生じるエネルギーを利用して生育する独立栄養細菌で、pH1~4の強酸性下で生育する。またこのようにして生成した硫酸、鉄(III)イオンの作用により重金属が溶出すると考えられている。例えば(4)式に示すように硫化銅(II)には硫酸鉄(III)が働き銅が可溶化する<sup>1) 2)</sup>。

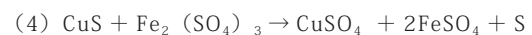
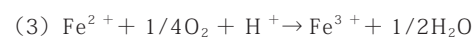
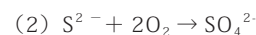


表1 液体培地A (硫黄酸化細菌用)

成 分	含 量
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3 g
KCl	0.1g
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0.5g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5g
Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01g
S (粉末)	20g
H <sub>2</sub> O	1000ml

表2 液体培地B (鉄酸化細菌用)

成分	含量
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3 g
KCl	0.1g
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0.5g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5g
Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01g
FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	100g
H <sub>2</sub> O	1000ml

2.2 供試試料

重金属を含む廃棄物として下水嫌気消化汚泥とホタテ貝中腸腺(噴火湾産)を選んだ。下水嫌気消化汚泥は含まれる重金属が硫化物になっている場合が多くバクテリアリーチングに適している<sup>3)</sup>。ホタテ貝中腸腺はカドミウムの含有量が高いため有効利用上、その対策が問題になっている。

下水嫌気消化汚泥については消化槽から採取したものをそのまま試験に用いた。ホタテ貝中腸腺についてはホタテ貝から中腸腺のみを分取し、ポイル後、冷凍保存したものをスラリーとせずにそのまま、あるいは湿重量の2倍量の蒸留水を加えホモジナイザーでホモジナイズ(5000rpm, 5min)し、スラリーとしたものを供試した。表3にその性状を示す。

表3 供試試料性状

	水分率	pH	強熱減量
下水嫌気消化汚泥	98.7%	7.7	49.8%
ホタテ貝中腸腺	71.6%	—	—
ホタテ貝中腸腺スラリー	91.0%	6.7	—

2.3 リーチング方法

下水嫌気消化汚泥、ホタテ貝中腸腺スラリーの試験は200ml三角フラスコに試料と細菌培養液等を入れ、通気性のあるシリコン栓をして恒温往復振とう機により、27℃、毎分90回で20日間往復振とうした。

ホタテ貝中腸腺の場合、スラリーとして重金属の溶出を行ってもその後の固液分散処理が難しいことから、中腸腺を破碎しないまま重金属を除去できることが望ましい。そこで振とう培養法ではなく図1、図2に示す曝気法と循環滴下法を検討した。

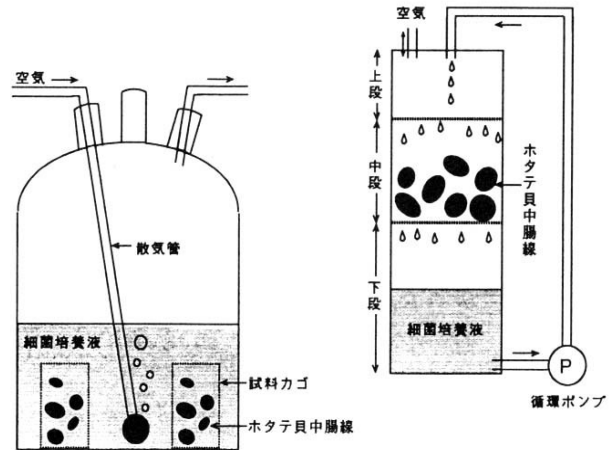


図1 曝気法概略図 図2 循環滴下法概略図

図1の曝気法では21リロセパラブルフラスコに、ステンレス製カゴに入れたホタテ貝中腸腺と細菌培養液を入れ、散気管よりフィルターで除菌した空気を供給した。

図2の循環滴下法では直径80mmの亚克力パイプを上、中、下段に分割(容積:上段250ml,中段500ml,下段750ml)し、各段の間を直径2.5mmの穴を30個有する亚克力板で仕切り、上から細菌培養液が滴下するようにした。細菌培養液の循環にはチューブポンプを用いた。

いずれの方法においても、試験中は硫酸化細菌の作用による硫酸生成のためのpH変化を測定し、リーチング進行を把握した。た試料中の重金属はJIS K 0102に準じて硝酸及び過塩素酸による湿式分解を行い、原子吸光法により分析した。

3. 試験結果及び考察

3.1 下水嫌気消化汚泥のバクテリアリーチング

200ml三角フラスコに下水嫌気消化汚泥を100ml入れ、硫酸化細菌液5ml、鉄酸化細菌5ml、硫黄粉末1gを加え、20日間振とう培養した。しかし硫酸化細菌、鉄酸化細菌が下水嫌気消化汚泥に馴れておらず増殖が阻害されたためpHの低下は鈍かった。また硫黄無添加の試験も行ったがpHの低下はほとんど見られなかった。

そこで図3に示すような馴養段階を経て下水嫌気消化汚泥に馴養した細菌を含む種菌汚泥Bを調製した。すなわち、200ml三角フラスコに下水嫌気消化汚泥を70ml入れ、硫酸化細菌液15ml、鉄酸化細菌15ml、硫黄粉末2gを加え、20日間振とう培養し種菌汚泥Aを得た。ついで、種菌汚泥A50mlと硫黄粉末1gを下水嫌気消化汚泥50mlに加え、同様に振とう培養し種菌汚泥Bを得た。

この種菌汚泥B10mlと硫黄粉末1gを下水嫌気消化汚泥90mlに加えバクテリアリーチングを行った。

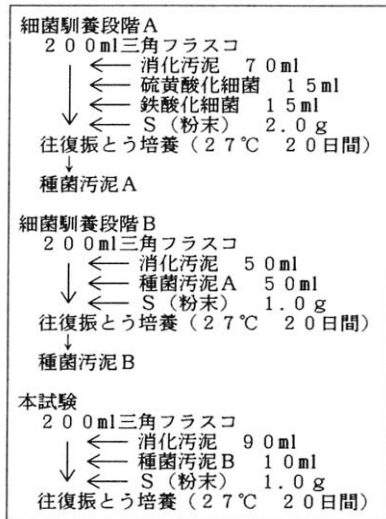


図3 下水嫌気消化汚泥のバクテリアリーチング

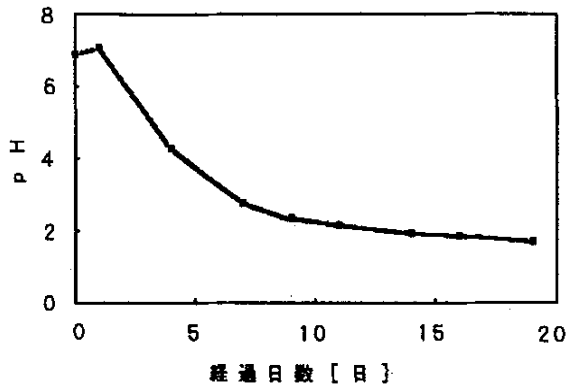


図4 pHの経日変化(下水嫌気消化汚泥)

そのpHの経日変化を図4に示した。pHは最初少し上昇するが、その後速やかに低下し、初期pH6.88であったものが20日後にはpH1.68まで低下した。20日後の試料を遠心分離(3000rpm, 10min)により汚泥を分離後、その汚泥について銅、ニッケル、カドミウム、鉛、亜鉛の濃度を測定した。同時にリーチング前の汚泥の重金属濃度も測定し除去率を求めた。

表4 下水嫌気消化汚泥重金属分析結果(振とう法)

	Cu	Ni	Cd	Pb	Zn
リーチング前(mg/g)	0.48	0.068	0.0027	0.029	1.4
リーチング後(mg/g)	0.069	0.019	0.00065	0.0069	0.13
除去率(%)	86	72	76	78	91

分析結果を表4に示した。カドミウム等の重金属について72~91%の除去率が得られた。このことからバクテリアリー

チングにより下水嫌気消化汚泥の重金属がかなり除去出来ることが確かめられた。

### 3.2 ホタテ貝中腸腺スラリーのバクテリアリーチング

まず下水嫌気消化汚泥と同様に種菌スラリー調製を検討した。200ml三角フラスコにホタテ貝中腸腺スラリーを70ml入れ硫黄酸化細菌、鉄酸化細菌をそれぞれ15ml、硫黄粉末を2g加え20日間振とう培養したが、下水嫌気消化汚泥の場合よりさらに阻害が大きくpHがあまり低下しなかった。そこで条件を緩和し図5のようにホタテ貝中腸腺スラリー35ml、硫黄酸化細菌、鉄酸化細菌それぞれ10ml、硫黄粉末2gを液体培地B50mlに加え20日間振とう培養し種菌スラリーを調製した。

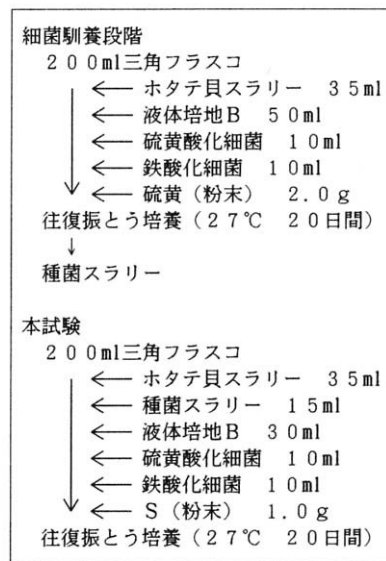


図5 ホタテ貝中腸腺スラリーのバクテリアリーチング

この種菌スラリー15ml、硫黄酸化細菌、鉄酸化細菌それぞれ10ml、硫黄粉末1gをホタテ貝中腸腺スラリー35ml、液体培地B30mlに加え振とう培養バクテリアリーチングを行った。

pHの経日変化を図6に示した。pHは徐々に低下し20日後にはpH2以下となった。この20日後のスラリーについて遠心分離(3000rpm, 10min)により上澄液を分取し、その上澄液のカドミウム、亜鉛、銅を分析した。分析結果を表6に示した。また別途に分析した処理前のホタテ貝中腸腺の重金属分析データを表5に示した。表5のデータと比較しリーチングによる重金属の上澄液への溶出率を求めた。

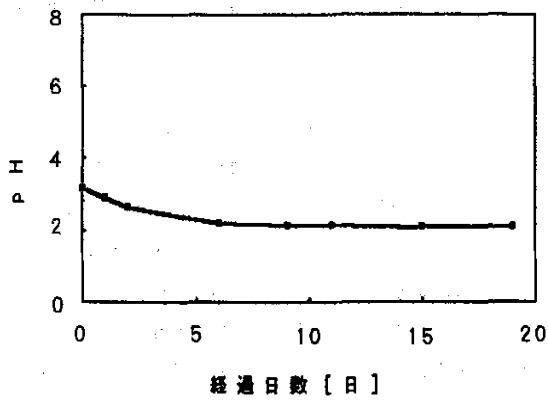


図6 pHの経日変化 (ホタテ貝中腸線スラリー)

表5 ホタテ貝中腸線分析結果

	Cd	Zn	Cu
重金属濃度 (mg/乾物g)	0.0578	0.0418	0.0213

表6 リーチング後上澄液分析結果 (振とう法)

	Cd	Zn	Cu
重金属濃度 (mg/l)	1.59	1.30	0.556
溶出率 (%)	74	83	70

その結果、表6に示したように70～83%のカドミウム、亜鉛、銅の溶出が認められた。これはホタテ貝中腸線スラリーに液体培地Bを加えバクテリアリーチングを行った結果であり、下水嫌気消化汚泥のように液体培地を加えずバクテリアリーチングを行うためにはさらに馴養の進んだ細菌を含む細菌スラリーが必要と考えられる。しかしホタテ貝中腸線の重金属除去にバクテリアリーチングを適用できることが示唆された。

### 3.3 曝気法によるホタテ貝中腸線のバクテリアリーチング

細菌培養液として、硫酸化細菌、鉄酸化細菌共通培地(液体培地A1000mlに硫酸鉄(II)80gを添加)1lに、硫酸化細菌、鉄酸化細菌をそれぞれ120ml加えものを使用した。4個のステンレス製カゴにホタテ貝中腸線をそれぞれ6個(湿重量50g)ずつ入れて細菌培養液に浸し、通気量0.3～0.8l/minでバクテリアリーチングを行った。

その結果、ホタテ貝腸線より溶出した可溶性タンパク等のため、通気による発泡が激しく定常的な空気の供給ができなかった。このため曝気法による試験の継続は困難であった。

### 3.4 循環滴下法によるホタテ貝中腸線のバクテリアリーチング

細菌培養液として、硫酸化細菌、鉄酸化細菌共通培地250

mlに、硫酸化細菌、鉄酸化細菌をそれぞれ30ml加えたものを装置下段に入れた。中段にはホタテ貝中腸線15個(湿重量125g)を入れた。そして循環水量5ml/minで細菌培養液を循環滴下しバクテリアリーチングを行った。

pH変化を図7に示した。pHの変化は初期pH2.6に対し4日後約pH3.6まで上昇しその後は余り変化せず20日後においてもpH3.4程度であった。この20日後のホタテ貝中腸線の重金属濃度をカドミウム、亜鉛、銅について分析し重金属除去率を求めた。その結果を表7に示した。

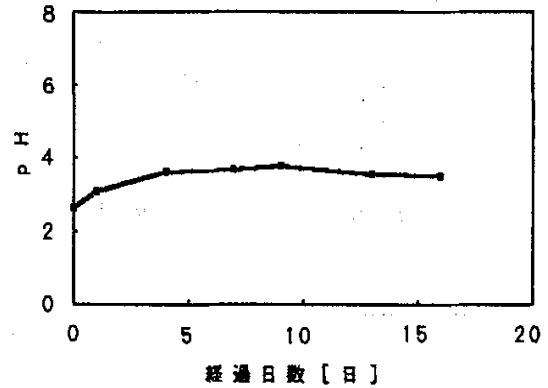


図7 pHの経日変化 (ホタテ貝中腸線)

表7 ホタテ貝中腸線分析結果 (循環滴下法)

	Cd	Zn	Cu
リーチング前(mg/乾物g)	0.0578	0.0418	0.0213
リーチング後(mg/乾物g)	0.0423	0.0293	0.0183
除去率 (%)	25	30	14

pHの低下が認められないことから予想されるようにリーチングは進んでおらず、重金属は30%以下の除去率であった。この原因としては、ホタテ貝中腸線からの溶出物による細菌増殖の阻害、あるいは細菌の酸化反応に必要な酸素の供給不足が考えられ、装置の改良等が必要と考えられる。

## 4. まとめ

重金属を含有する有機性廃棄物の有効利用を図るため、硫酸化細菌及び鉄酸化細菌を用いたバクテリアリーチングを下水嫌気消化汚泥及びホタテ貝中腸線に応用し、重金属の除去試験を行った結果、次のことがわかった。

- (1) 下水嫌気消化汚泥については、20日間の往復振とう培養によるバクテリアリーチングでpHが1.68まで低下し、銅、ニッケル、カドミウム等の重金属を72～91%除去できた。
- (2) ホタテ貝中腸線をスラリー状に調製した試料については、細菌の馴養に難があったが、20日間の往復振とう培養

によって pH が 2 以下まで低下し、カドミウム、亜鉛、銅が 70 ~ 83% 溶出した。

(3) ホタテ貝中腸腺を破碎せずに循環滴下法によってリーチングを試みたが、pH が低下しないことから細菌の増殖が阻害されたと思われ、装置を含めてリーチング条件を検討する必要があった。

## 5. 謝 辞

本研究を行うに当たり、硫黄酸化細菌及び鉄酸化細菌のご提供と多大なご助言をいただいた神奈川県工業試験所村井省二研究員に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 山口宗男：公害と対策, Vol.22, NO.2, p8 ~ 13 (1986)
- 2) 宇佐美昭次ら：水処理技術, Vol.31, NO.11, p1 ~ 9 (1990)
- 3) 村井省二ら：再生と利用, Vol.16, NO.59, p91~95 (1993)