

(82) 硫黄サイクルを利用した下水汚泥からのリン・重金属の逐次除去

高島 正信^{1*}・田中 義人²

¹福井工業大学工学部原子力技術応用工学科 (〒910-8505福井市学園3-6-1)

²株式会社ホクコン技術統括部 (〒910-8152福井市今市町66-20-2)

* E-mail: takasima@fukui-ut.ac.jp

本研究は、硫酸添加嫌気性消化とバクテリアリーチングを組み合わせた微生物学的な硫黄サイクルを利用することによって、下水汚泥からリン・重金属を逐次的に除去しようと試みたものである。下水汚泥として、何も加えないものと (Run 1)、4g/L $\text{FePO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を加えた模擬凝集下水汚泥 (Run 2) の二種類を用いた。嫌気性消化は容量2L、HRT20日の中温槽を三系列用意し、硫酸添加量をそれぞれ0, 80, 160 $\mu\text{L}/\text{d}$ (0, 29~33, 59~66 $\mu\text{L}/\text{g}$ 流入SSに相当) に設定したところ、160 $\mu\text{L}/\text{d}$ においてRun 1 (T-P302mg/L) では約110mg/L, Run 2 (T-P855mg/L) では約460mg/Lまで $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出が認められた。次に、嫌気性消化の沈殿汚泥を容量0.2L、HRT5日のバクテリアリーチング槽で処理すると、流入したZnの最大約91%、Cuの最大約43%が溶出したと推定された。よって、メタン回収量の低下はあるものの、提案システムによるリン・重金属除去の可能性が示唆された。

Key Words : sewage sludge, anaerobic digestion, bacteria leaching, phosphate, heavy metals

1. はじめに

わが国では、平成15年度における下水汚泥の発生量が約7,500万トンに達しているのに対し、産業廃棄物最終処分場の残余年数は全国平均で43年となっている¹⁾。言うまでもなく、下水汚泥の減量化とともに、汚泥ならびにその資源成分の有効利用の促進が急務である。

下水汚泥の有効利用は、緑農地利用、建設資材利用およびエネルギー利用の形態に分けられる。肥料や土壌改良剤として緑農地利用に効果を発揮するには多量の肥効成分が必要であり、当然ながら三大成分の一つであるリンが要求される。リンは、枯渇資源と位置づけられており、その資源回収が切望され、種々の技術開発が行なわれている物質である²⁾。逆に、建設資材利用では必ずしも必要でないことが多いと思われ、とくに近年割合が多くなっているセメント原料としての利用では、リンがセメント固化に悪影響を及ぼすことが知られている³⁾。

また、汚泥に含有される重金属は、下水汚泥の緑農地利用に際して長年問題となってきたものである。一般に、有効利用の形態に関わらず、有害成分である重金属は歓迎されないと言えるだろう。一部地域で用いられている

溶融のような優れた重金属固定化技術はあるものの、他の処理技術では重金属が環境中に放散されるおそれがある。その一方で、重金属は資源として当然限界がある。したがって、長期的な視点で見ると、下水汚泥から除去・回収し、再利用することが望ましい。以上を総括すると、リン・重金属の両者を下水汚泥から除去することも、将来的には十分に考えられることである。

筆者らは前報⁴⁾において、嫌気性消化と組み合わせた酸加熱処理システムにおいて硫酸を使用したとき、リン酸が多量に汚泥から溶出したことを報告した。この現象は、硫酸塩還元によって生じた硫化物がリン酸鉄と反応してリン酸を溶出させることによると推察された。硫化水素そのものを薬品またはガスとして汚泥に混ぜ、リン酸の溶出を促す方法はすでに報告されている (例えば、大下ら (2005)⁵⁾ や特許として廣田 (2004)⁶⁾ など)。

本研究では、1) 嫌気性消化の過程において硫酸が添加されたときのリン酸溶出について、通常の下水汚泥と凝集汚泥の両方について基礎検討する、2) 嫌気性消化で硫化物が多くなったことを利用して、引き続きバクテリアリーチング処理し、重金属を溶出除去する、ことを目的に実験を行った。

2. 実験方法

(1) 供試汚泥

福井市内の合流式下水処理場から濃縮汚泥を2回採取し、Run 1, Run 2用として用いた。どちらの汚泥も実験室でさらに濃縮してTS濃度3%程度に調整した後、できるだけ汚泥の化学的性状を保つため-30℃で凍結保存しておき、これを数Lずつ解凍し攪拌機で微細化してから使用した。また、解凍・微細化後は冷蔵庫に保存したので、投入時の温度ショックを防ぐため、マントルヒーターで約30℃以上に暖めてから嫌気性消化槽に投入した。

Run 2では鉄系凝集剤による凝集汚泥を模したものとするため、解凍後に4g/L $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fe(III))として1g/L、 $\text{PO}_4\text{-P}$ として0.556g/Lを添加した。4回分析した平均濃度を表-1に示す。

嫌気性消化の種汚泥には、本実験とほぼ同じ条件で2週間予備運転していた消化汚泥と、長期間冷蔵保存していた消化汚泥をほぼ半々ずつ混合したものを用いた。

表-1 流入下水汚泥の性状

	Run 1	Run 2
TS (g/L)	26.1±1.2	30.7±1.3
VTS (g/L)	14.0±0.7	19.7±0.7
SS (g/L)	24.4±0.5	27.2±1.0
VSS (g/L)	13.9±0.7	17.3±1.0
COD_G (g/L)	24.0±1.8	31.0±0.7
T-P (mg/L)	302±20	855±15
$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L)	3.5±1.2	1.5±0.2
T-Cu (mg/L)	5.96±0.54	4.85±0.41
T-Zn (mg/L)	23.7±1.4	14.8±0.4

濃度はTS 15.4g/L, VTS 6.4g/L, VTS/TS比0.42であった。

バクテリアリーチングの種汚泥には、2週間予備運転していたバクテリアリーチング汚泥を用いた。濃度はTS 37.1g/L, VTS 17.3g/L, VTS/TS比0.47であった。

(2) 実験装置および運転方法

実験システムを図-1に示す。また、薬品添加の実験条件を表-2にまとめるが、まず下水汚泥を用いてRun 1を行い、引き続き流入汚泥のみを模擬凝集汚泥に変更してRun 2を実施した。

a) 嫌気性消化

嫌気性消化槽として有効容量2L(呼称容量3L)のガラス製三角フラスコに流出入管とガス管を通したゴム栓で密閉したものを用い、HRT20日(流入汚泥量100mL/日)、温度約35℃、回転振とう100rpmの培養条件において1日1回基質の投入と汚泥の引き抜きを行う準連続式で運転した。発生したガスは、ガスバック(CCK, ジーエルサイエンス, 東京)に捕集した。

次いで、消化汚泥を固液分離したが、そのための簡易的な固液分離槽として100mLビーカーを使用した。これを約1日冷蔵庫内に静置した後、脱離液をスポイトで採取することによって脱離液60mLと沈殿汚泥40mLに分離した。

これらから成るシステムを三系列用意し、表-2に示すように、系列1はコントロール、系列2と系列3はそれぞれ80μL/日(流入汚泥中のS濃度として455mg/L)、160μL/日(同910mg/L)の濃硫酸(有害金属分析用, 和光, 東京)を流入汚泥に添加した。この硫酸添加量は、汚泥中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 300mg/LがSP=1.5のモル比で H_2S と反応して溶出するとき必要なS量のそれぞれ1, 2倍に相当するものである(後述参照)。今回の実験では、過剰な

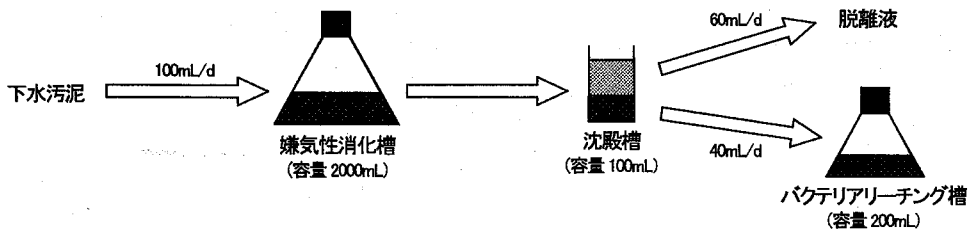


図-1 実験に使用した嫌気性消化-バクテリアリーチングシステム

表-2 実験条件

Run	処理対象	嫌気性消化	バクテリアリーチング
1	下水汚泥	系列1: なし(コントロール) 系列2: 80μL/d 硫酸 系列3: 160μL/d 硫酸	全系列・前半35日: なし 全系列・後半35日: 1g/L Fe(II)
2	模擬凝集下水汚泥 4g/L $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	系列1: なし(コントロール) 系列2: 80μL/d 硫酸 系列3: 160μL/d 硫酸	全系列・全期間: なし

pH 上昇を避けるため Na_2SO_4 のような硫酸塩は使用しなかったが、もし硫酸添加により消化汚泥の pH が 6.8 以下に下がったときは、炭酸水素ナトリウムを添加して pH を上昇させた。

週 1 回の頻度で消化汚泥を 100mL 採取し、流入下水汚泥、脱離液とともに SS, VSS, COD_α , $\text{PO}_4\text{-P}$, pH などの主要項目とガス発生量・成分を測定した。

b) バクテリアリーチング

バクテリアリーチング槽として有効容量 200mL (呼称容量 500mL) のガラス製三角フラスコに通気性のゴム栓を被せたものを用い、HRT5 日 (流入汚泥量 40mL/日)、室温 23~26°C、旋回振とう 100rpm の培養条件において 1 日 1 回基質の投入と汚泥の引き抜きを行う準連続式で運転した。この槽を三系列用意し、それぞれを嫌気性消化の三系列に対応させた。Babel and Dacera⁷⁾ の総説によると、バクテリアリーチングの連続実験は HRT 約 1 日以上で実施されており、長くなるにつれ効果がやや高まるという報告があるものの、HRT に対する汚泥性状の影響もとても大きいということである。

槽内 pH は、3 付近に維持されるように、有害金属分析用濃硫酸を基質の投入時に適量添加した。Run 1 の後半 35 日間では、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を Fe(II) として 1g/L の濃度で添加した。 Fe(II) の添加は、北田ら⁸⁾ によって重金属溶出を促進する効果が認められているものであり、pH3 の条件では 1g/L で十分であると報告されている。

なお、消化汚泥が分析用に採取されたときには沈殿汚泥が採れないため、バクテリアリーチング槽に沈殿汚泥が投入されなかった日が週 1 回存在した (つまり、運転は週当り 6 日)。

分析は、主要項目に加え重金属濃度も週 1 回の頻度で実施した。ここでは、下水汚泥の緑農地利用にとって重要な Cu と Zn を対象とした。

(3) 分析方法

分析の方法は主として Standard Methods⁹⁾ に従った。溶解性の液は、15,000rpm で 10 分間高速遠心した後、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過して作成した。 COD_α は DR/4000U 型分光光度計 (Hach, Colorado, USA) を用いた Closed Reflux Colorimetric Method (5220D) で実施した。

CH_4 , CO_2 などのガス成分は、TCD 検出器付きガスクロマトグラフ (GC-9A, 島津製作所, 京都) を用い、カラム Parapak Q, キャリアガス Ar; 40mL/min, カラム温度 40°C, 注入口温度 120°C, 検出器温度 120°C で分析した。ガス態 H_2S については、ガス検知管 (No. 4L, 4H または 4HH, ガステック, 神奈川) を用いた。ガスバツクに捕集された発生ガスは、ガス成分の分析後、湿式ガ

スメーター (WS-1A, シナガワ, 東京) で計量した。

汚泥中の T-P の分析には、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法を適用後、 $\text{PO}_4\text{-P}$ を定量した。 $\text{PO}_4\text{-P}$ はアスコルビン酸法 (Standard Methods 4500E) により DR/4000U 型分光光度計を用いて測定した。

Cu および Zn の濃度は、原子吸光分析計 (Z-5010, 日立ハイテクノロジーズ, 東京) を用いたフレイム法で定量した。全濃度の分析には、硝酸-塩酸湿式分解法 (Standard Methods 3030F) を用いた。

3. 実験結果および考察

(1) 嫌気性消化

Run 1 は 70 日間 (HRT の 3.5 倍), Run 2 は 77 日間 (HRT の 3.85 倍) 運転した。この間における処理状況を消化汚泥 SS, 同 $\text{PO}_4\text{-P}$, メタン発生量および脱離液 SS で代表させて図-2 に示す。また、各 Run 終盤の実験結果をまとめたものを、最終 4 回の分析 (Run 1 は 49, 56, 63 および 70 日目, Run 2 は 126, 133, 140 および 147 日目) の平均値で表-3 に示す。リン除去については、3, (3) で述べる。

まず、消化効率について Run ごとに見ると、消化汚泥 SS やメタン発生量が Run 1 と Run 2 の間で大きく異なっていたことがわかる。Run 2 でのみリン酸鉄を加えたことや、流入下水汚泥濃度に相違があったことの影響はあつ

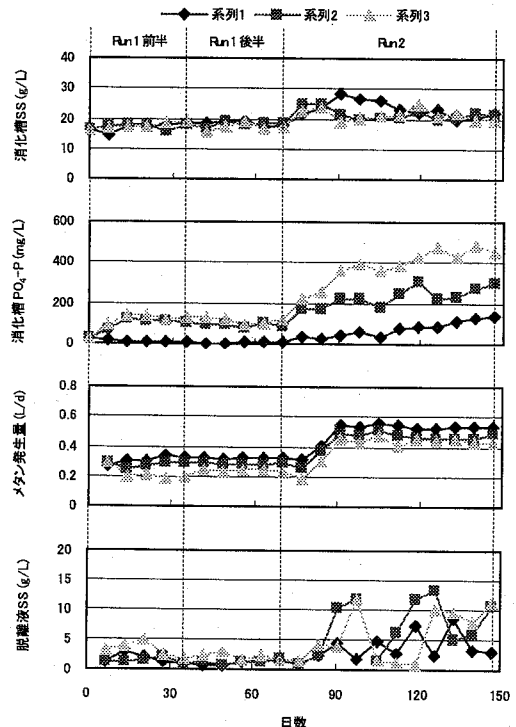


図-2 嫌気性消化の主な実験結果

表-3 嫌気性消化の実験結果まとめ (最終4回分析の平均値)

	Run 1			Run 2		
	系列 1	系列 2	系列 3	系列 1	系列 2	系列 3
SS (g/L)	18.3	18.5	17.8	21.3	20.7	20.7
VSS (g/L)	6.9	7.2	7.1	9.1	8.7	9.5
PO ₄ -P (mg/L)	7.3	8.9	11.2	11.4	25.8	46.1
pH	7.0	6.9	6.8	7.1	6.9	6.8
ガス発生量 (L/d@STP)	0.507	0.484	0.458	0.943	0.878	0.896
ガスCH ₄ (%)	64.0	57.8	51.7	60.4	56.2	52.5
ガスCO ₂ (%)	31.0	37.1	43.2	35.5	39.6	43.6
ガスH ₂ S (ppm)	7	470	19,000	47	230	680
脱離液SS (g/L)	1.2	1.2	2.0	4.2	8.6	9.8
脱離液VSS (g/L)	0.9	0.7	1.4	2.4	4.5	5.2

たに違いない。それよりも、汚泥を採取した下水処理場が合流式下水道方式のため変動の大きなことや、雨水貯留池からの排泥が不定期に混入してくることが下水汚泥の分解性に大きな影響を及ぼしたと推測している。

次に、硫酸添加量の異なる系列ごとに比較する。Run 2で系列1 (コントロール) の消化汚泥SS濃度がやや高い時期があったが、これは負荷の上昇時に系列2や3のような硫酸塩還元環境の方が固形物の分解能力に優れていることの現われかもしれない。しかし、両Runとも最終的には、硫酸添加の消化汚泥濃度への影響は比較的わずかにとどまった。

メタン発生量は、Run の中ではとても安定しており、系列1, 2, 3と硫酸添加量が多くなるにつれ少しずつ減少していた。有機物の一部がメタン発酵ではなく、硫酸塩還元によって消費された結果であると考えられる。同じ理由により、硫酸添加量が多くなるにつれ、ガス中のCH₄濃度は減少し、CO₂とH₂Sの濃度は増加していた。系列3のガス中H₂Sは、Run 1できわめて多量に放出されていたが、Run 2では添加された鉄と沈殿形成して低く抑えられたと推定される。

脱離液のSSを見ると、凝集汚泥の嫌気性消化を模したRun 2で大量の汚泥が時おり脱離液に流出していたことがわかる。Run 2では消化汚泥濃度がやや高まり、ガス発生量が増えたことで固液分離性が悪化したと考えられる。また、Run 2の系列2および3はとくに脱離液へのSS流出が激しかったわけであるが、系列1より多量の硫化鉄が生成されることから、硫化鉄が浮上しやすいことを示唆するものでもある。

消化槽pHは硫酸添加量が高まるにつれ低くなった。前述したように、pHが約6.8を下回らないようにNaHCO₃を投入したが、これが系列2ではRun 1で1回、Run 2で4回、系列3ではRun 1で4回、Run 2で7回あった。

(2) バクテリアリーチング

Run 1前半は35日間 (HRTの実質6倍)、Run 1後半は35

日間 (HRTの実質6倍)、Run 2は77日間 (HRTの実質13.2倍) 運転した。この期間におけるバクテリアリーチング槽内のSS、溶解性Cu、同ZnおよびpHの経日変化を図-3に示す。また、Run終盤の実験結果をまとめたものを最終4回の分析 (Run 1前半は14, 21, 28および35日目、Run 1後半は49, 56, 63および70日目、Run 2は126, 133, 140および147日目) の平均値で表-4に示す。重金属除去については、3.(4)で述べる。

図-3からわかるように、スタートアップ時に多少の乱れがあったものの、濃硫酸を適宜添加することによって槽内pHは3~3.4程度の比較的狭い範囲に調節できた。表-5には、pH強を維持するのに必要だった硫酸の添加量がまとめられている。嫌気性消化において硫酸が多く

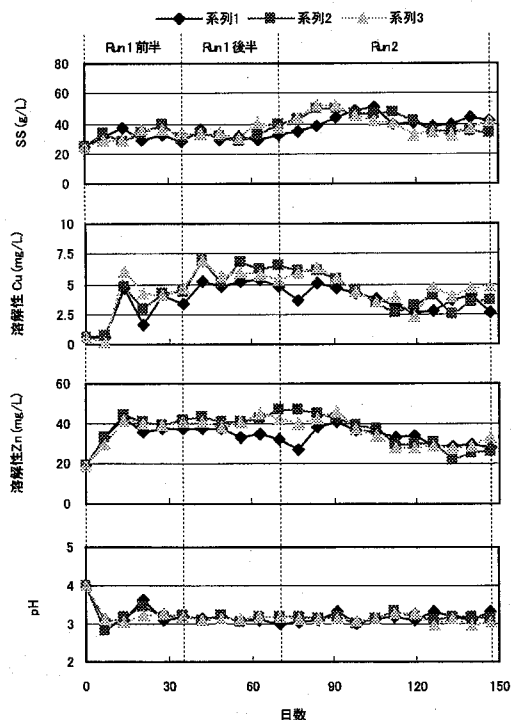


図-3 バクテリアリーチングの主な実験結果

表4 バクテリアリーチングの実験結果まとめ (最終4回分析の平均値)

	Run 1 前半			Run 1 後半			Run 2		
	系列1	系列2	系列3	系列1	系列2	系列3	系列1	系列2	系列3
SS (g/L)	31.4	32.8	33.6	30.5	32.8	35.2	41.3	34.7	36.4
VSS (g/L)	15.0	14.4	15.6	13.7	16.6	16.4	19.1	17.5	18.6
Sol. Cu (mg/L)	3.43	4.03	4.74	5.02	6.15	5.70	3.29	3.44	4.51
Sol. Zn (mg/L)	38.5	41.7	40.5	34.5	42.7	41.8	28.7	25.8	29.4
pH	3.2	3.3	3.2	3.1	3.2	3.2	3.2	3.1	3.0

表5 硫酸添加量まとめ

		Run 1 前半			Run 1 後半			Run 2		
		系列1	系列2	系列3	系列1	系列2	系列3	系列1	系列2	系列3
嫌気性消化	($\mu\text{L/d}$)	0	80	160	0	80	160	0	80	160
	($\mu\text{L/g}$ 流入SS)	0	33	66	0	33	66	0	29	59
バクテリアリーチング	($\mu\text{L/d}$)	89	48	34	80	29	3	112	56	11
	($\mu\text{L/g}$ 流入SS)	53	29	21	45	16	2	60	36	8
合計 ($\mu\text{L/d}$)		89	128	194	80	109	163	112	136	171

添加されるほど、バクテリアリーチング槽に持ち込まれる硫化物は量が増え、後々硫酸などに酸化されるので、pH維持に必要な硫酸添加量はやはり系列1, 2, 3の順に少なくなった。

(3) リン除去

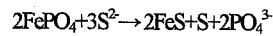
前出の図-2には、消化污泥 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経日変化が示されている。Run 1の系列2および3における $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、硫酸が添加されることによって、系列1 (コントロール) の10mg/L未満から100mg/L前後まで上昇した。Run最終段階における平均値を用いると、系列1は7.3mg/L (流入T-P302mg/Lに対しての溶出率2.4%)、系列2は89mg/L (同29%)、系列3は112mg/L (同37%)であった。系列2および3間での硫酸添加量の倍の違いは溶出 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度にあまり反映されず、今回用いた下水污泥では100mg/L強がこの方法による上限と推測された。

模擬凝集污泥を用いたRun 2では、徐々に槽内 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が高まり、系列3では最大500mg/L近くまで到達した。系列1および2でも漸増し、最終的に系列1では150mg/L、系列2では300mg/L付近に達した。終盤の平均値を用いると、系列1は114mg/L (流入T-P855mg/Lに対しての溶出率13%)、系列2は258mg/L (同30%)、系列3は461mg/L (同54%)となった。

Wild et al. (1997)¹⁰⁾は、生物学的脱リン活性污泥を含む下水污泥について、嫌気性消化後のリンの形態を解析している。彼らによると、固形状のリンのほとんどはストラバイト (リン酸マグネシウムアンモニウム)、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、有機態リンと吸着態リンから構成されていた。鉄はFe(III)のリン酸鉄の形態で流入しても還元されてFe(II)に変化し、まずは硫化物イオンと反応して硫化鉄が形成される。余ったFe(II)は

$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ として PO_4 と沈殿形成が可能だが、その割合はわずかであった。

薬品またはガス状の H_2S による化学的な PO_4 の溶出は、下式に示すように、リン酸鉄態のFe(III)が H_2S によって還元され、これに伴いFe(II)による硫化鉄の生成と PO_4 の放出が起こることによる⁹⁾。



この式におけるP:Sモル比は2:3であるので、1モルのP当り1.5モルのSが必要となる。筆者らは、前報⁹⁾で考察したように、嫌気性消化槽に硫酸が投入されると、硫酸塩還元反応によって微生物学的に生じた H_2S が上式のように作用すると考えている。

本実験のRun 1においては、2. (2)で述べたように、系列2の硫酸添加量はリン酸鉄中の300mg/Lの $\text{PO}_4\text{-P}$ と反応可能な量であり、系列3ではその2倍量であった。Run 1における流入T-Pの平均値は302mg/Lであり、また、余剰の H_2S が存在していたことが明らかなので、残りの200mg/L弱は溶出されない形態であったと考えられる。大下ら¹¹⁾によると、それらの主なものはAl塩、Ca塩とTOC共存物であると推定されている。

一方、Run 2で $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ が加えられた模擬凝集下水污泥を処理したときには、存在した硫化物量に応じて $\text{PO}_4\text{-P}$ が溶出したと考えられる。Run 1に比べると流入污泥中にリン酸鉄の割合が高いので、溶出率もかなり向上した。Run 2においても200mg/L程度が溶出不可能と仮定し、大下ら⁹⁾の実験結果から $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ のほぼ100%が反応すると仮定すると、この場合に溶出可能な $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は最大650mg/L程度と見積られる。硫酸添加されなかった系列1については、硫化物濃度がたいして高くなかったことから、微生物学的な鉄還元能力が徐々に発達しリン酸の溶出が増えたことが示唆される。もしRun 2の実験を

さらに継続していれば、どの系列でもリン酸濃度が高まった可能性がある。ところが、鉄系凝集剤の凝集汚泥を用いた嫌気性消化の実験では、著しいリンの溶出はなかったという反対の報告もある¹²⁾。実際の凝集汚泥を使ったときには、鉄が過剰に添加されたりするので、凝集の条件や汚泥組成などに強く依存すると思われる。

(4) 重金属除去

前出の図-3には、バクテリアリーチング槽における溶解性 Cu および Zn の経日変化が示されている。実験初期には pH 調整の乱れとも関連して変動があるものの、Run の中にはある程度安定した溶解性濃度が得られていた。どちらの重金属も Run 2 よりも Run 1 の方が溶出濃度が高くなっていったが、これは Run 1 の流入下水汚泥の方が重金属含有量が高かったためであろう (Cu で 1.2 倍、Zn で 1.6 倍)。なお、Run 1 後半の Fe(II)添加 (FeSO₄·7H₂O として) に伴うコンタミネーションを確認したところ、定量下限である Cu 約 0.03mg/L、Zn 約 0.01mg/L 未満であり、その影響は無視できるものであった。

どの程度の溶出効率が得られたか半断するために、(i) バクテリアリーチング流入量に対する場合と、(ii) 実験システム流入量に対する場合の2種類の溶出率を以下のように算出した。

(i) バクテリアリーチング流入量に対する場合

$$\text{溶出率(\%)} = \frac{M_{bl} \times Q_{bl}}{M_o \times Q_o \left(\frac{SS_{ad} \times Q_o - SS_{sn} \times Q_{sn}}{SS_{ad} \times Q_o} \right)} \times 100$$

(ii) 実験システム流入量に対する溶出率

$$\text{溶出率(\%)} = \frac{M_{bl} \times Q_{bl}}{M_o \times Q_o} \times 100$$

ここで、M_o：実験システム流入汚泥の全重金属濃度 (mg/L)、M_{bl}：バクテリアリーチング槽の溶解性重金属濃度 (mg/L)、Q_o：実験システム流入汚泥量 (= 100mL/d)、Q_{bl}：バクテリアリーチング流入汚泥量 (= 40mL/d)、Q_{sn}：脱離液量 (= 60mL/d)、SS_{ad}：消化槽 SS 濃度 (g/L)、および SS_{sn}：脱離液 SS 濃度 (g/L)。

(i)の溶出率は、バクテリアリーチング槽への重金属流入量を想定して算出している。すなわち、バクテリアリーチング槽への重金属流入量は直接測定しなかったため、嫌気性消化後の沈殿汚泥と脱離液に SS の割合と同じ割

合で重金属も配分されたと仮定したものである。(ii)の溶出率は、嫌気性消化からバクテリアリーチングまで含む、全実験システムへの重金属流入量に基づいた溶出率である。この溶出率は、重金属流入量のなかに脱離液として損失された分も含むので、その分、値は数パーセントほど低くなる。(i)の溶出率をプロットしたものを図4に、各 Run 終盤の溶出率をまとめたものを、最終4回の分析の平均値で表6に示す。

バクテリアリーチング流入量に対する溶出率で見ると、Run 1 から Run 2 に条件変更した直後、一時的に Cu は 50%超、Zn は 100%超に達したが、これは流入下水汚泥の含有量が低くなったためである。各 Run 終盤で得られた平均値で見ると、Run 1 前半は Cu : 24.6~34.1%、Zn : 69.4~75.2%、Run 1 後半は Cu : 35.1~43.1%、Zn : 60.6~75.1%、Run 2 は Cu : 31.4~42.4%、Zn : 79.2~90.8%であった。今回の実験では、Zn の溶出率が最大 90%以上に達したのに対し、Cu は最大 43%であった。例えば、北田ら⁸⁾も同様な報告をしており、通常は Cu よりも Zn の方が溶出しやすいようである。しかし、北田ら⁸⁾はバクテリアリーチングにおいて鉄酸化細菌を接種したり、Fe(II)を添加したりする方法で約 70%まで Cu 溶出率を高められることを報告しているため、Cu 溶出率については改善の余地があると思われる。

一般に、バクテリアリーチング法では鉄酸化細菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) が中心的役割を担い、その作用機構として直接作用説と間接作用説の二つが提案され

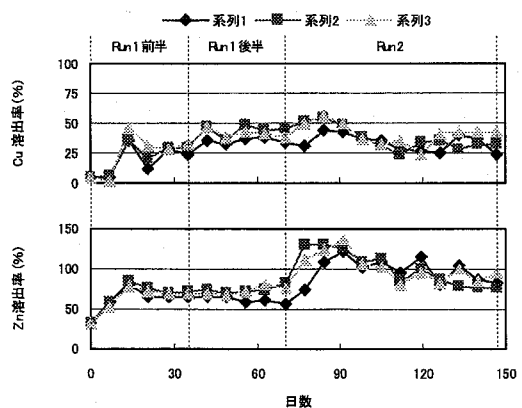
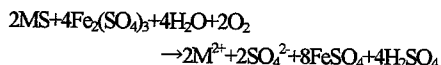
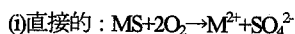


図4 バクテリアリーチングにおける重金属溶出率 (バクテリアリーチング流入量に対して)

表6 バクテリアリーチングによる重金属の溶出率 (最終4回分析の平均値)

		Run 1 前半			Run 1 後半			Run 2		
		系列 1	系列 2	系列 3	系列 1	系列 2	系列 3	系列 1	系列 2	系列 3
バクテリアリーチング流入量 に対する溶出率%	Cu	24.6	28.9	34.1	35.1	43.1	39.9	31.4	32.1	42.4
	Zn	69.4	75.2	73.0	60.6	75.1	73.7	88.9	79.2	90.8
実験システム流入量に 対する溶出率%	Cu	23.0	27.0	31.8	33.7	41.3	38.3	27.1	28.4	37.2
	Zn	64.9	70.4	68.3	58.2	72.0	70.6	77.3	69.6	79.2

ている¹³⁾。前者は、細菌が鉱石に直接作用し、金属を溶出させるという考えであり、後者は、鉱石の浸出は細菌の作用により生じた H_2SO_4 や $Fe_x(SO_4)_3$ により行われるとする考えである。これらの説を M を金属として化学反応式で表すと、以下ようになる。



Run 1 後半における Fe(II)添加の効果は、1) 基質を与えることによる鉄酸化細菌の活性化と、2) 生成した Fe(III)による酸化剤としての作用、が考えられている⁸⁾。Run 1 の前半と後半で比較すると、後半の方が 10%前後 Cu 溶出率が高いことから、若干だがその効果があったように思われる。また、Fe(II)添加に伴い、生成した Fe(III)が S^{2-} から SO_4^{2-} への酸化を促すので、結果として Run 1 後半の硫酸添加量が減少したと考えられる。

表-5には、嫌気性消化槽に添加された硫酸量との合計も記されている。硫酸添加の合計量は、系列1がいずれの Run でもっとも小さく、系列2, 3と増えていっている。嫌気性消化で添加された硫酸量が増えるほど、ガス態 H_2S として槽外へ多く排出されたことがその理由の一つであろう。その一方で、本実験で得られた重金属溶出率は、系列1よりも系列2および3の方がおおむね高いという傾向にあった。この重金属溶出率の上昇は、嫌気性消化の段階から硫酸添加された系列2および3では硫化物態の金属の割合が高まり、バクテリアリーチングにおける基質の量が増した結果であると推察している。また、実験システム全体を通して見ると、似かよったレベルの硫酸添加量で系列1では重金属のみが除去できるのに対し、系列2と3では重金属に加え多量のリンの溶出除去も可能であったことがわかる。もちろん、硫酸を嫌気性消化に加えた場合にはメタン回収量が低下することも忘れてはならないが、もしリン回収が最大の目的ならば、嫌気性消化に硫酸を添加する方法は有力な選択肢となりうると思われる。

4. まとめ

本研究では、硫酸添加嫌気性消化槽（中温、HRT20日）、固液分離槽およびバクテリアリーチング槽（室温、HRT5日）なら成る実験システムを構築し、嫌気性消化槽におけるリン溶出、バクテリアリーチング槽における重金属溶出について検討した。得られた主な結果は、次のようである。

1) 嫌気性消化に0, 80または160 μ L/d (0, 29~33または

59~66 μ L/g流入SSに相当)で硫酸を添加すると、硫酸添加量が多くなるほど多量のリン酸溶出が認められた。硫酸添加量160 μ L/dで最大濃度が得られ、下水汚泥 (T-P302 mg/L) を処理したとき平均112mg/L、リン酸鉄が添加された模擬凝集汚泥 (T-P855mg/L) を処理したとき平均461mg/Lの PO_4 -P濃度に達した。

2) 上記嫌気性消化の沈殿汚泥をバクテリアリーチング処理したところ、下水汚泥 (T-Cu5.96mg/L, T-Zn23.7 mg/L) の場合にはCu25~43%、Zn61~75%、模擬凝集汚泥 (T-Cu4.85mg/L, T-Zn14.8mg/L) の場合にはCu31~42%、Zn79~91%の溶出率が得られた。下水汚泥を用いたときの実験後半において1g/L Fe(II)を添加したところ、Cuについて10%前後の溶出率の向上が見られた。また、硫酸添加された系列では添加されない系列より重金属溶出率のやや高い傾向が観察された。

参考文献

- 1) 那須基, 伊藤貴輝: 下水汚泥資源利用の動向と今後の課題について, 再生と利用, Vol. 30, No. 115, pp. 81-92, 2004.
- 2) 津野洋: 資源回収型の都市廃水・廃棄物処理システムの現状と展望, 水環境学会誌, Vol. 27, pp. 619-621, 2004.
- 3) (社) 日本下水道協会: 下水汚泥の建設資材利用マニュアル (案), 2001.
- 4) 高島正信, 田中義人: 酸加熱処理を組み合わせた下水汚泥の嫌気性消化に関する研究, 環境工学研究論文集, Vol. 43, pp. 1-6, 2006.
- 5) 大下和徹, 北小路博之, 高岡昌輝, 加藤文隆, 武田信生, 松本忠生, 檜物良一: 薬剤添加による前凝集沈殿汚泥からのリン抽出および回収方法に関する研究, 環境工学研究論文集, Vol. 42, pp. 335-345, 2005.
- 6) 廣田淳一: リン及び凝集剤の回収方法, 出願人日本碍子(株), 特許公開 2004-330039.
- 7) Babel S. and del Mundo Dacera D.: Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review, *Waste Management*, Vol. 26, pp. 988-1004, 2006.
- 8) 北田久美子, 伊藤歩, 相澤治郎, 海田輝之: 下水汚泥中に生育する鉄酸化細菌による下水汚泥からの重金属の除去, 環境工学研究論文集, Vol. 36, pp. 105-112, 1999.
- 9) APHA, AWWA and WEF: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, Washington DC, USA, 1998.
- 10) Wild D., Kislakova A. and Siegrist H.: Prediction of recycle phosphorus loads from anaerobic digestion, *Water Research*, Vol. 31, No. 9, pp. 2300-2308, 1997.
- 11) 大下和徹, 北小路博之, 高岡昌輝, 加藤文隆, 武田信生, 松本忠生, 檜物良一: 塩化第二鉄を用いた凝集沈殿汚泥の性状がリンおよび凝集剤回収プロセスに与える影響, 環境工学研究論文集, Vol. 43, pp. 399-410, 2006.

12) Ghyoot W. and Verstraete W.: Anaerobic digestion of primary sludge from chemical pre-precipitation, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 36, No. 6-7, pp. 357-365, 1997.

13) 今井和民: 独立栄養細菌, 化学同人, 1984.

(2007.5.25 受付)

Sequential Removal of Phosphate and Heavy Metals from Sewage Sludge by Applying Sulfur Cycle

Masanobu TAKASHIMA¹ and Yoshihito TANAKA²

¹Dept. for the Application of Nuclear Technology, Fukui University of Technology

²Technology Division, Hokukon Ltd.

In this research, a sludge treatment system consisting of sulfate-added anaerobic digestion and bacteria leaching was constructed, and the sequential removal of phosphate and heavy metals from sewage sludge was examined. The sewage sludge used was ordinary one in Run 1 and chemical precipitation sludge artificially added with ferric phosphate in Run 2. Sulfate was added as sulfuric acid to the mesophilic anaerobic digesters at the level of either 0, 80 or 160 $\mu\text{L/d}$ (0, 29-33 or 59-66 $\mu\text{L/g}$ SS fed respectively) throughout this study. The average phosphate concentration obtained was about 110 mg/L in Run 1 (T-P_{in} 302 mg/L), and about 460 mg/L in Run 2 (T-P_{in} 855 mg/L) with the sulfuric acid addition of 160 $\mu\text{L/d}$. Then, the settled sludge from the anaerobic digesters was treated by bacteria leaching at 5 day HRT. It was estimated that about 91% of Zn and 43% of Cu were solubilized at its maximum. The above results indicate the capability of removing phosphate and heavy metals from sewage sludge by applying this proposed system.