

B-3 化学的溶出および微生物学的還元を利用した 汚泥焼却灰中のセレンの除去 ならびに安定化の検討

○長谷川 愛^{1*}・惣田 訓¹・池 道彦¹・藤平 弘樹²・藤川 宗治²

¹大阪大学大学院 工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2丁目1番)

²株式会社タクマ 企画・開発センター 技術開発部 (〒660-0806 兵庫県尼崎市金楽寺町2丁目2番33号)

* E-mail: hasegawa@wb.see.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

好気性細菌 *Pseudomonas stutzeri* NT-I は、水溶性のセレン酸 (SeO_4^{2-})・亜セレン酸 (SeO_3^{2-}) を不溶性の元素態セレン (Se^0) に還元することができる¹⁾。セレン含有廃水の処理には、一般に多量の凝集剤を消費するため、この細菌の機能を利用することで、環境低負荷型かつ安価なセレン含有廃水・廃棄物の処理方法の開発が期待されている。

下水汚泥の焼却灰からは、土壤環境基準値 (0.01 mg/l) 以上のセレンが溶出し、焼却灰の埋め立て処分および有効利用の妨げとなることが懸念されており²⁾、セレンの溶出を抑制する方法として、焼却灰へのポリ硫酸第二鉄等の添加が報告されているが³⁾、長期的にはセレンが再溶出するリスクが残るという問題があり、NT-I を利用した処理法の適用先の一つの候補となる。

そこで本研究では、事前にセレンを十分に焼却灰から溶出させ、溶出液中のセレンをNT-I株によって除去する分離溶出還元法の開発を試みた。焼却灰中のセレンが、主に亜セレン酸として存在しているものと想定し、炭酸やリン酸による置換反応で、セレンの溶出を促進できると考えた。この方法では、セレンを除去することによって、処理後の焼却灰からセレンが溶出するリスクが大きく減少する。また、凝集剤の添加と同様に、長期的にはセレンが溶出するリスクが残るものの、操作が簡易で安価な方法として、一つの反応系で焼却灰中のセレンをNT-I株によって元素態セレンにまで還元させ、安定化を行う同時溶出還元法の検討も行った。

2. 実験方法

(1) 供試試料

本研究で使用した下水汚泥の焼却灰の組成を表-1に示す。焼却灰は2.5-5 mg/kgのセレンを含んでおり、環境庁告知13号に定められる検定 (以下、環告13号) により、セレン溶出濃度が、0.19 mg/lに達することが明らかとなっている。

(2) 分離溶出還元法による検討

a) 焼却灰からのセレンの化学的溶出

セレンの溶出促進を目的として、0.25 Mのリン酸水素二カリウム水溶液および0.25 Mの炭酸ナトリウム水溶液を用いた。各溶液100 mlに焼却灰10 gを添加し、300 ml容三角フラスコで6時間回転振盪 (120 rpm, 28°C) 後、孔径1.0 μmのフィルターによりろ過し、ろ液 (溶出液) を得た。対照実験として、純水 (pH 6) を用いた溶出法を環告13号の代替法 (以下、代替環告13号) とした。溶出液のpHを測定し、さらに塩分濃度計SK-5S (佐藤計量器) を用いて溶出液の塩分濃度を測定した。

b) NT-I株を用いた溶出液からのセレンの還元・除去

NT-I株による還元処理のため、乳酸ナトリウムを単一炭素源とする無機塩培地 (乳酸BSM) を各溶出液の原液に添加した (終濃度 乳酸ナトリウム 1,000 mg-Cl, K_2HPO_4 1 g/l, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 g/l, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 g/l, FeCl_3 0.01 g/l, NaCl 0.05 g/l, CaCl_2 0.01 g/l)。炭酸ナトリウムの系のみ、塩酸を用いてpHを8に調整し、溶液を孔径0.20 μmのフィルターによりろ過した。これを50 ml容バイアル瓶に20 mlずつ分取し、乳酸BSMで16時間の前培養を行ったNT-I株の培養液を5%(v/v)となるよう添加後、回転振盪培養

表-1 下水汚泥の焼却灰の組成 (mg/kg)

Pb	Cd	Hg	As	Cr(VI)	Se	F	B
140	<1	0.46	41	4	2.5-5	120	<100

(28℃、120rpm)を行った。

(3) 同時溶出還元法による検討

300 ml容三角フラスコに分取した100 mlの乳酸BSMに焼却灰10 gを添加後、(2)のb)と同様にNT-I株を添加・培養し、継続的にサンプルを採取・ろ過した。

(4) 溶出後の残渣固形物のセレン溶出量の検定

溶出後の焼却灰の残渣固形物を100℃で約1日乾燥させた。この残渣固形物の土壤環境基準の検定のため、代替環告13号に準じ、残渣固形物5 gを純水 (pH=6) 50 mlに添加後、回転振盪 (120 rpm, 28℃, 6時間) 後、ろ過を行い、溶出液を得た。

(5) 溶出液および試料中のセレンの分析方法

継続的に採取した試料から遠心分離 (9,000×g, 10分, 4℃) により菌体および固形物を除去し、上清を孔径0.45 μmのフィルターでろ過した。ろ過試料を希釈し、水素化物発生装置 (THG-1200, SII Nano Technology) を連結したICP-AES (SPS7800, SII Nano Technology) に供して亜セレン酸の分析を行った。また全水溶性セレンは、試料中の水溶性セレンをすべて亜セレン酸にするため、前処理として過マンガン酸カリウム処理³⁾を施した後、同様にして分析を行った。全水溶性セレン濃度と亜セレン酸を濃度の差をセレン酸濃度として求めた。

3. 結果および考察

(1) 分離溶出還元法による検討

a) 焼却灰からのセレンの化学溶出

溶出液のセレン濃度を図-1(A)に示した。純水による溶出では、全水溶性セレン濃度は0.20 mg/lであり、その大半が亜セレン酸であった。このことから、純水すなわ

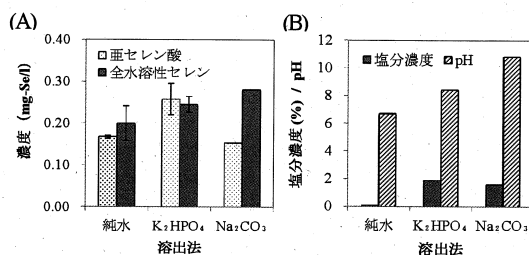


図-1. 異なる溶出法により得られた溶出液の比較

(A)セレン濃度.(B)塩分濃度およびpH

ち代替環告13号によって、実際の環告13号と同等の結果が得られることが確かめられた。

一方、リン酸水素二カリウムおよび炭酸ナトリウムによる溶出では、全水溶性セレン濃度はそれぞれ0.25および0.28 mg/lと増加した。リン酸水素二カリウムおよび炭酸ナトリウムは、それぞれ特に亜セレン酸およびセレン酸の溶出を促進させる効果が高いことが示唆された。これらの結果から、適当な溶液で溶出することで、焼却灰残渣のセレン含有量が低下し、セレンが土壤環境基準を超過して溶出する可能性を低減できることが確認された。

ここで、溶出液の塩分濃度およびpHを測定した結果を図-1 (B)に示した。塩分濃度についてはいずれも0.1~1.9%と低いことに加え、pHについては純水およびリン酸水素二カリウムの系で中性域であったことから、溶出液は微生物によるセレン還元に適した条件であることが示唆された。

b) NT-I株を用いた溶出液からのセレンの還元・除去

溶出液中のセレンをNT-I株によって還元させた結果を図-2に示す。いずれの溶出液においても、48時間で全水溶性セレンを排水基準値 (0.1 mg/l) 以下にまで除去できた。亜セレン酸は、いずれも0.00~0.02 mg-Se/lと低濃度まで除去された。セレン酸は、炭酸ナトリウムの系では、減少量が48時間で0.04 mg-Se/lにとどまった一方、リン酸水素二カリウムの系では同時間内で0.10 mg-Se/lを完全に

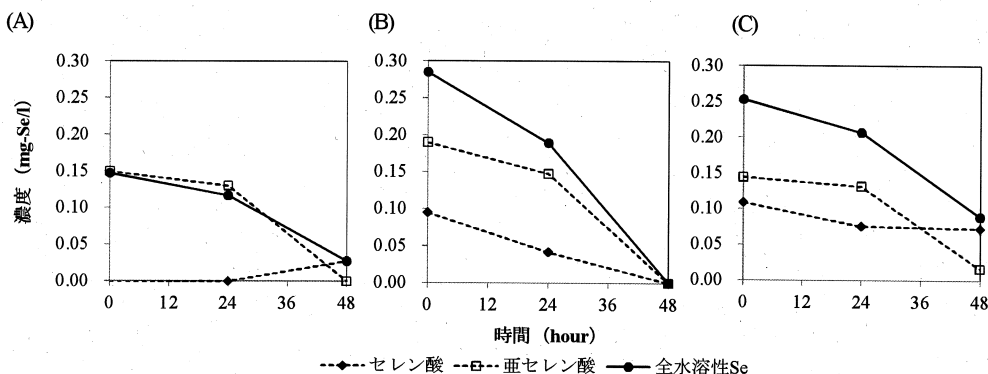


図-2. NT-I株を用いた異なる溶出液からのセレン還元・除去の経時変化

(A)純水による溶出液.(B)リン酸水素二カリウムによる溶出液.(C)炭酸ナトリウムによる溶出液

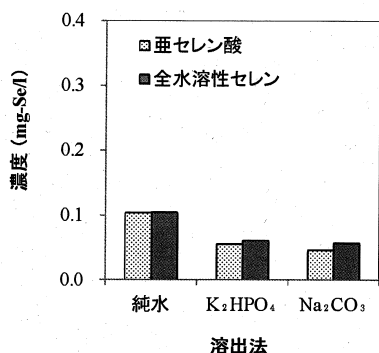


図3. 分離溶出還元法後の焼却灰からのセレン溶出量の検定

除去できた。これは、リン酸水素二カリウムが、NT-I株によるセレン酸還元を何らかのメカニズムで促進したためと考えられる。しかしながら、これらの実験を3連で行った結果では、NT-I株によるセレンの除去量にばらつきが大きかったことから (date not shown)、今後は安定的に排水基準値を達成可能な処理法の検討が課題と言える。

c) 溶出後の残渣固形物のセレン溶出量の検定

分離溶出還元法における焼却灰の残渣固形物について、代替報告13号を用いてセレン溶出量の検定を行った結果を図-3に示す。いずれの系においても、土壤環境基準値 (0.01 mg/l) を満たすことはできなかった。しかしながら、炭酸ナトリウムおよびリン酸水素二カリウムの系ではセレンの溶出量が0.06 mg/lにまで低減できたことから、今後は溶出条件の改善や、溶出を二段階で試みる等の工夫により、土壤環境基準を達成できる可能性も期待される。

(2) 同時溶出還元法による検討

同時溶出還元法の結果を図-4に示す。全水溶性セレン濃度は、12時間目に0.23 mg/lとピークを迎えた後、24時間目になると減少した。この減少は、増殖したNT-I株により、水溶性セレンが不溶性の元素態セレンにまで還元された結果と考えられる。しかしながら、48時間目に再び水溶性セレン濃度の上昇が確認された。元素態セレンは、一般的には化学的に安定であると考えられているが、焼却灰から溶出された何らかの成分が関与して不溶化されたセレンが再溶解した、あるいは、長時間の培養により焼却灰中のセレンが継続的に溶出し続けた可能性等が示唆された。これらのことから、今後は最適な処理時間の検討の必要性もあることが明らかとなった。加えて、亜セレン酸は、24時間で排水基準値以下の0.07 mg-Se/lまで除去できた一方、セレン酸の除去が不十分であったことから、セレン酸を効果的に除去する条件や栄養源等の工夫も試みる必要がある。

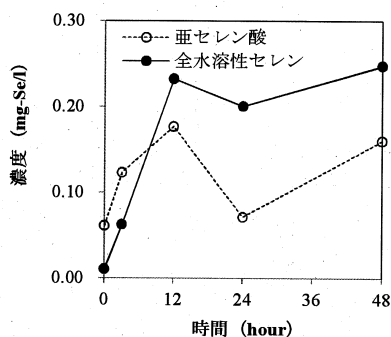


図4. 同時溶出還元法によるセレン還元・除去の経時変化

4. まとめ

本研究では、化学的溶出と微生物学的還元を利用した焼却灰中のセレンの処理方法の検討を行った。分離溶出還元法では、リン酸水素二カリウムおよび炭酸ナトリウムを用いた焼却灰の洗浄により、純水と比較してセレンの溶出が促進され、その結果、残渣固形物のセレン含有量を低減することができた。続いて、NT-I株を用いて溶出液からのセレン除去を試みたところ、いずれの系においても排水基準値以下までセレンを除去可能ことが示された。今回の検討では、溶出後の残渣固形物の土壤汚染対策法基準値の達成には至らなかったことから、更なる溶出法の改善が求められる。

また、簡易化を目的とした同時溶出還元法では、最適な処理時間や栄養源等の検討が必要となることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 加藤博行, 林幹雄: 下水污泥焼却灰からのひ素およびセレン溶出抑制対策について, 再生と利用, Vol. 27 No. 103, pp. 93-97, 2004.
- 2) Kuroda, M., Notaguchi, E., Sato, A., Yoshioka, Y., Hasegawa, A., Kagami, T., Narita, T., Yamashita, M., Sei, K., Soda, S., and Ike, M.: Characterization of *Pseudomonas stutzeri* NT-I capable of removing soluble selenium from the aqueous phase under aerobic conditions, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 112, pp. 259-264, 2011.
- 3) 特許公開2005-291968 「セレンの定量分析方法」
http://www2.ipdl.inpit.go.jp/begin/BE_DETAIL_MAIN.cgi?sType=0&sMenu=1&sBpos=1&sPos=4&sColor=1&sFile=TimeDir_14/mainstr1331789913771.mst&sTime=1331789933 2012/9/21 確認