

学位論文題名

焼却灰埋立地における硫酸塩還元反応による
重金属固定に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

埋立地への搬入物が焼却灰主体となりつつある現在、埋立地からの重金属溶出による環境汚染ポテンシャルは高く、かつ長期的にわたって存在する。そのため、重金属流出を抑制するための不溶化プロセスの検討が必要となっている。重金属を埋立地内に固定する機構としては、吸着、沈殿生成が主であると考えられるが、その中では硫化物としての固定が不可欠である。また焼却灰は硫酸塩を多く含有することからも、硫酸塩還元菌(SRB)による硫化物生成が、重金属固定プロセスとして期待できる。本研究では、微生物活動及び重金属溶出に重要である埋立地内の pH 中性化機構について検討した後、焼却灰埋立地での硫酸塩還元反応の可能性を基礎的に研究する、つまり焼却灰溶出液中での実験を行い、さらに埋立地条件に近いカラム充填層での実験を行った。以下に本研究の内容をまとめる。

第1章では、埋立地からの重金属汚染ポテンシャル、埋立地での重金属の挙動及び重金属の硫化物固定の重要性を述べ、本研究の目的及び意義を述べた。

第2章では、焼却灰埋立地内汚水の pH 中性化機構を検討するため、焼却灰における CO₂ の吸収量と pH 低下の関係を探ることから、埋立地内の pH 低下は CO₂ が主要因であることを確認し、またその CO₂ が大気濃度レベル(0.03%)であっても、pH は中性域に達することを示した。

第3章では、本研究での各種分析方法を示し、試料として用いた8施設の焼却灰について特性比較を行った。硫酸塩還元の重要な要因の一つである焼却灰からの硫酸イオン溶出量は、pH 依存性を持ち、含有量と溶出量には相関がみられ、中性域では含有量の30~50%が溶出した。また、TOC 溶出量について、熱灼減量と溶出する TOC には高い相関が見られた。硫化物と反応する金属量把握のために焼却灰の硫化物吸収量を調べたところ、灰中の硫酸塩のほとんどが硫酸塩還元により硫化物とならなければ全金属類は硫化できないことがわかった。ただし、埋立地内では上部からも硫酸塩が供給されるため、このバランスはそれほど重要ではないと考えられる。最後に焼却灰埋立地内でのポット調査の SRB 存在数の垂直分布について検討し、焼却灰層においても SRB が存在することを確認した。

第4章では、炭酸中和をおこなった焼却灰溶出液(固液比, 1g/10mL)での SRB の環境因子と反応特性について検討した(1施設灰のみ)。硫酸塩還元には低い ORP (-300mV 程度)が必要であるが、焼却灰溶出液中でも微生物活動により ORP が SRB の至適域まで下がることが確かめられた。また、環境因子の pH, 温度, ORP については、焼却灰炭酸溶出液中の反応においても既往の SRB 研究(自然界中及び排水処理プロセス)とほぼ同じ結果を得た。各種栄養基質の添加により今回の実験で反応した SRB は乳酸資化性(不完全酸化)であることが確かめられた。そして、灰溶出液中の硫酸塩還元反応における TOC の影響はきわめて大きく、反応の制限因子であった。TOC 成分の変化から推定すると、本実験においては

他の微生物活動による TOC 消費も大きく結局 SRB が利用できる TOC は全 TOC の約 1/4 であった。高濃度溶出液実験において、溶出液濃度が高いほど ORP 低下が遅れたが、これは好気性や通性嫌気性細菌の増殖が遅れるためと推測された。なお ORP が SRB 至適域に達するとすぐに、硫酸塩還元が進行した。高濃度溶出液の ORP 低下遅延の原因として考えられる塩濃度及び重金属濃度について添加実験を行ったところ、高塩濃度では ORP 低下が遅れたが、55 日程度で硫酸塩還元が進んだ。また重金属添加ではわずかな影響しかなかった。

第 5 章では、実際の焼却灰が多種多様であることから、8 施設の焼却灰溶出液(炭酸中和)中の硫酸塩還元の起きる条件について検討した。得られた結果は、溶出液 TOC が 200mg/L 以上ある場合硫酸塩還元がはっきりと認められ、ORP が SRB 至適域に達するのに必要な日数はあまり変わらなかった。糖の減少と酢酸生成に伴って ORP が減少することが、すべての焼却灰溶出液中でみられた。どの施設の焼却灰溶出液においても、反応の進行とともに酢酸蓄積がおり、利用可能な有機物が無くなり硫酸塩還元反応が停止したように見られる。しかし、少数のサンプルにおいて酢酸資化性硫酸塩還元と見られる反応がおこった。反応における植種の影響について調査したところ、菌種が豊富で活性が高い下水污泥植種のほうが、土壌植種の場合よりも早く、大きく硫酸塩還元反応が起こった。以上の検討から焼却灰溶出液中で確実に進行すると考えられる硫酸塩還元反応は主に乳酸不完全資化性であるといえた。

第 6 章では、実際の埋立地条件により近い灰充填カラムを用いて実験を行った。カラム実験は 2 種類の方法で行った。6.1 節の実験は灰カラムと土カラムを直列に接続し灰カラム上部から降雨を与えることにより埋立地内での焼却灰と土壌(覆土、底部)を模擬して実験した。6.2 節の実験は硫酸塩還元反応が充分活性化した焼却灰層においてどの程度の硫酸塩還元能力(硫化物生成能力)があるか 4 施設の灰を充填したカラムを用い、上部からはそれぞれの焼却灰溶出液(炭酸中和)を供給し確かめた。6.1 節の実験では、pH 中性で TOC が数 100mg/L 程度以上存在すれば 30 日程度で硫酸塩還元反応が起こることがわかった。ただし硫酸塩還元が生じるまでに多くの硫酸イオンが流出してしまったため、硫化物への転化率は低かった。また炭酸中和していない灰充填カラムにおいては pH が高くて硫酸塩還元反応は起こらなかったが、それに接続した土充填カラムでは反応が起こった。6.2 節では、供給液 TOC が高いカラムでは早期に ORP 低下がみられ硫酸塩還元反応が進行し、流入硫酸イオンの約 90%が減少した。最大硫酸塩還元速度を求めたところ、ほぼ $100\sim 200\text{ g-SO}_4/(\text{d}\cdot\text{m}^3\text{-layer})$ となった。TOC の低い場合 ORP 低下は遅く、硫酸塩還元が進行しても硫酸イオン減少量は少なかった。これらのカラム実験に共通して、溶出液中反応同様に TOC が反応に大きな影響をもった。また、カラム実験では溶出液中と異なり反応の活性が高い場へ有機栄養と硫酸イオンが供給されるため、多くの硫酸イオンが減少した。これらのことから、埋立地の底部において硫酸塩還元が進行した場合、長期にわたり上部から TOC 及び硫酸イオンの供給があると、十分に硫化物蓄積層が形成されると思われる。また、中間覆土等に土壌を用いている埋立地では、焼却灰層での硫酸塩還元が少ない場合に、重要な役割を土壌が担う可能性がある。

以上のように、都市ごみ焼却灰埋立地における硫酸塩還元による硫化物生成について基礎的に検討した。これにより、埋立地における重金属固定に対し微生物的硫酸塩還元反応が有効であることを示し、埋立地が重金属流出による環境汚染源とならないための管理方法及び埋立地における重金属流出抑制を行うための埋立工法に対する基礎的なデータとして有益な知見を与えた。

学位論文審査の要旨

主査 教授 田中 信 壽
副査 教授 渡辺 義 公
副査 教授 高桑 哲 男
副査 助教授 松藤 敏 彦

学位論文題名

焼却灰埋立地における硫酸塩還元反応による 重金属固定に関する基礎的研究

廃棄物の焼却処理が多く採用されるにつれて、埋立地に搬入される廃棄物に占める焼却残渣の比率が増加し、埋立地内に蓄積される重金属による環境汚染が心配されるようになった。焼却残渣中に含まれる硫酸塩を硫酸塩還元菌(SRB)の作用により重金属を硫化物として固定できないかと考え、この研究を展開している。その主な結果は次の点に要約できる。

1) 焼却灰はアルカリ性が強く微生物が増殖できる環境にないが、灰中の有機物分解反応や空気からの拡散侵入によって供給される炭酸ガスによって簡単に中和できる。

2) 焼却灰中の硫酸イオン溶出量は低pHほど大きくなり、中性では含有量の約半分が溶出する。また、焼却灰埋立地内のボーリング調査によりSRBの存在を確かめている。

3) 炭酸中和した焼却灰溶出液を用いたバッチ式実験でSRBによる硫酸塩還元反応におけるpH、温度、ORPなどの環境因子の影響を検討している。

4) 炭酸中和焼却灰溶出液中の硫酸塩還元反応の制限因子はTOCであり、溶出液中のTOC濃度が200mg/L以上であるとき硫酸塩還元反応がはっきり認められるが、それ以下では酸化還元電位が低下する過程で大部分のTOCが消費されてしまい硫酸塩還元量はわずかである。また、この反応は、通常見られる乳酸不完全資化反応である。

5) カラム内に焼却灰を充填し不飽和で水を流す流通式実験においても、溶出TOC濃度の低いカラムとpHの高い灰のカラムを除いて硫酸塩還元反応が起こったが、反応が活発になるまでに大部分のTOCや硫酸イオンが流出してしまい反応率は高くなかった。そこで、上流から灰溶出液が流下してくるような状況を模したカラム実験を行い、十分なTOCが供給される場合には大きな硫酸塩還元能力を発揮することを明らかにした。

これを要するに、著者は、焼却灰主体の埋立地における硫酸塩還元反応による重金属固定について基礎的な新知見を得たものであり、環境工学並びに廃棄物処分工学に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。