

高炉ダストを再活用した環境汚染物質の新環境型処理技術の開発

第 44 回環境工学研究フォーラム講演集・2007

○張裕喆*・山村康太・山本竜平・神保和倫・河合剛希・遠山忠・菊池慎太郎

B-50

室蘭工業大学工学部応用化学学科 (〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)

*E-mail: ychang@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

近年の重大な水環境問題の一つに有害な微量化学物質による水質汚染があり、人の健康、生活環境及び生態系を脅かす問題となっている。有害な有機化学物質の多くは、活性汚泥法を主流とする通常の下 wastewater 処理では除去が不十分であり、さらに農業などのように直接フィールドで使用されるものもあるため、低濃度ながら水環境中から頻繁に検出されている。処理方法において、経済的な観点から生物の機能を活用した浄化法、即ちバイオレメディエーションが注目されているが、処理効果や処理速度において欠点がある。他方、0 価鉄の還元力を応用した化学的処理法は分解実験は多数行われているものの、広範囲な有機化合物を対象とした汚染修復に汚染現場で直接適用できる段階までには至っていない¹⁾。

本研究では、製鋼用高炉で発生する高炉ダスト（産業廃棄物）と硫酸塩還元菌との相互作用を活用し、有機塩素系化合物や環境ホルモンによる汚染水をその場で浄化する画期的な親環境型処理システムを構築することを目的とし、実験を行った。その概略図を図 1 に示した。

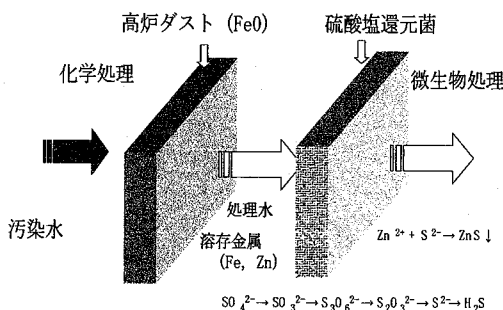


図 1. 処理システムの概略図

汚染土壌の実用的な浄化方法として高炉ダストが純粋な金属触媒よりも優れた有機塩素系化合物分解能を

有することを発見し（未公開データ）、高炉ダスト由来の溶出重金属（亜鉛）を微生物工学的的手法により安定化（不溶化）できるとの知見を得た²⁾。したがって、本研究では高炉ダストの分解可能な有機塩素系化合物のデータベース構築及び分解特性を系統的に明確化するために、塩化エチレン類、クロロフェノール類、クロロベンゼン類の分解能を検討した。さらに、現状行われている塩化エチレン類の処理方法の多くの課題点を打破する微生物と工業廃材（産業廃棄物）を利用した新たな低コスト且つ高効率な処理システムを構築するための基礎的知見を集積することを目的とした実験的検討を行った。

2. 実験材料及び方法

(1) 高炉ダストの洗浄方法

高炉ダスト中の不純物（油成分など）により分解対象物質の定量分析が困難であったため、高炉ダストの前処理を行った。50ml 容遠心管に高炉ダスト 20g 及びアセトン 20ml を加え、5 分間激しく振とうした後、2500rpm で 5 分間遠心分離を行い、上澄みを棄却した。さらに、同様の操作を 2 回行って、高炉ダストに含まれる有機物を除去した。その後、ドラフター内で 24 時間静置し、乾燥させたものを各分解実験で用いる高炉ダストとした。

表 1. 高炉ダストの成分割合

含有化合物	含有率
Fe	31.26%
FeO	3.14%
Fe ₂ O ₃	41.20%
Zn	3.63%

高炉ダストの成分は表 1 のとおりで、高炉ダストの

約 76%が鉄または鉄化合物で構成されている。

また、外観は茶色の粉末であり、粒径は非常に微細（数マイクロメートル）で、水分を含むと粘土状になる。

(2) 高炉ダストによる塩化エチレン類の分解実験

50ml 容バイアル瓶にオートクレーブ滅菌した脱イオン水 30ml 及び洗浄した高炉ダスト 10g を添加し、系内を 15 分間窒素で置換した後、各塩化エチレン類を 1mg/ℓ となるように添加したものを実験系とした。実験系を各塩化エチレン類について 3 本作成し、高炉ダストを含まないコントロール系を 1 本作成した。作成した系を 30℃、120rpm で回転振とうし、経時的にヘッドスペースガス 250 μℓ を採取して、ガスクロマトグラフ (GC-8A FID, Shimadzu) に供した。

(3) 高炉ダストによるクロロフェノール類及びクロロベンゼン類の分解実験

50ml 容バイアル瓶にオートクレーブ滅菌した脱イオン水 30ml 及び洗浄した高炉ダスト 10g を添加し、系内を 15 分間窒素で置換した後、各クロロフェノール類及びクロロベンゼン類を 10mg/ℓ となるように添加したものを実験系とした。作成した系を 30℃、120rpm で回転振とうし、3 時間後、24 時間後に水相部を 1ml 採取して、遠心分離 (10000rpm, 10min) を行った。この上澄みを採取してメンブランフィルター (孔径 0.22 μm) を用いて高炉ダストを除去し、20 μℓ を高速液体クロマトグラフィ (HPLC) 分析に供した。

(4) 高炉ダストによる過塩素酸ナトリウムの分解実験

上記 3 節の実験方法と同様に実験系を作成し、初期濃度 10mg/ℓ の過塩素酸ナトリウム分解実験を行った。また、過塩素酸ナトリウム濃度の測定はイオンクロマトグラフ (HIC-6A, Shimadzu) を用いて行った。

(5) 硫酸塩還元菌を用いた高炉ダスト由来の溶出亜鉛の不溶化実験

a) 供試微生物及び前培養

Desulfomaculum nigrificans (ATCC®199998TM) 株を硫酸塩還元菌として用いた。50ml 容バイアル瓶に S 培地 (表 2) 30ml とペレット状の *Desulfomaculum nigrificans* 株を加え、40℃で 10 日間前培養した。十分に増殖させた前培養液を本実験で用いた。

b) 実験方法

50ml 容バイアル瓶を用い、以下に示す 3 種類の実験系を作製した。実験系 A: S 培地 30ml + 前培養菌液 500 μℓ + 高炉ダスト 10g; 実験系 B: S 培地 30ml + 高炉ダスト 10g; 実験系 C: S 培地 30ml + 前培養菌液 500 μℓ。作製した全ての実験系を窒素ガスで置換した後、40℃で 2 週間培養を行った。定期的に実験系を攪拌し 2 時

間静置させ、高炉ダストを沈殿させた後、上澄みを採取し亜鉛濃度と培地濃度の測定に用いた。亜鉛濃度の測定には採取した上澄みをメンブランフィルター (0.22 μm) でろ過したものを用いた。

c) 分析方法

亜鉛濃度の定量は Z-6100 形偏光ゼーマン原子吸光分光光度計で、濁度測定は分光光度計 ANA-77 を用いて行った。

表 2. S 培地組成

K ₂ HPO ₄	0.5g/L
NH ₄ Cl	1.0g/L
CaSO ₄	1.3g/L
MgSO ₄	2.0g/L
Sodium lactate (70%)	34ml/L
Yeast extract	1.0g/L
FeSO ₄ ·6H ₂ O	0.5g/L
C ₂ H ₃ NaO ₂ S	0.05g/L
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	3.6g/L

(6) 金属還元微生物の集積

a) 供試試料

供試試料は、北海道内某温泉と鉱山から採取した。採取した供試試料は、本実験に用いるまで冷蔵庫 (4℃) に保存した。

b) 実験方法

50ml 容バイアル瓶に無機塩培地 28ml、亜鉛 10mg/ℓ、レザズリンナトリウム 1mg/ℓ、環境中から採取した供試試料 2ml をそれぞれ加えた後、系内を窒素ガスで置換した。これを 30℃、120rpm で回転振当培養し、定期的に培地中の亜鉛濃度を測定した。

3. 結果及び考察

(1) 高炉ダストによる塩化エチレン類の分解

図 2 に示したように、テトラクロロエチレン (PCE) は実験開始から 1 日で、シス-1,2-ジクロロエチレン (DCE) は実験開始から 1 週間目で完全に除去された。また、PCE、DCE、トリクロロエチレン (TCE) の減少は実験開始から始まり、3 時間後には 79.2, 77.4, 89.9%までそれぞれ除去した (表 3)。他方、分解中間代謝産物として塩化ビニルは検出されなかったため、各塩化エチレン類は無害な物質まで完全に脱塩素化されたものと考えられる。

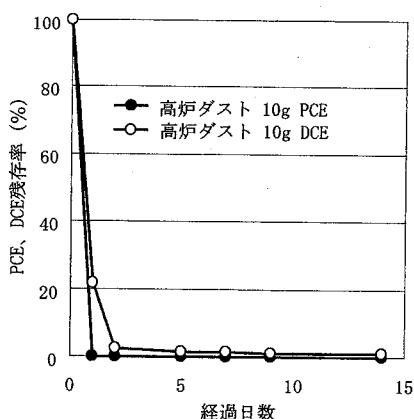


図2. 高炉ダストによるPCE, DCEの分解

表3. 高炉ダストによる塩化エチレン類の除去率

塩化エチレン類	PCE	TCE	DCE
反応3hにおける除去率(%)	79.2	89.9	77.4

(2) 高炉ダストによるクロロフェノール類、クロロベンゼン類及び過塩素酸ナトリウムの分解

HPLC 分析によりクロロフェノール類の濃度を測定した結果、3時間及び24時間後においてコントロール系に比べて、4-クロロフェノール(CP), 2,4-ジクロロフェノール(DCP), 2,4,5-トリクロロフェノール(2,4,5-TCP), 2,4,6-トリクロロフェノール(2,4,6-TCP), ペンタクロロフェノール(PCP)の濃度が明らかに低く、その除去率は表4にまとめられた。

表4. 高炉ダストによるクロロフェノール類の除去率

クロロフェノール類	CP	DCP	2,4,5-TCP	2,4,6-TCP	PCP
反応3hにおける除去率(%)	90	57	48	57	83
反応24hにおける除去率(%)	90	79	95	ND	85

ND: not determined

他方、クロロベンゼン類のHPLC分析では、高炉ダスト由来の成分によるピークがクロロベンゼン類の示すピークと重なってしまった。そのため、高炉ダストによるクロロベンゼン類の分解の有無の検討はできなかった。したがって、分析条件の再検討が必要である。

過塩素酸ナトリウムに関して、実験開始から24時間後におけるコントロール系と実験系の過塩素酸ナトリウム濃度に大きな差は見られなかった。

(3) 硫酸塩還元菌を用いた高炉ダスト由来の溶出亜鉛の不溶化

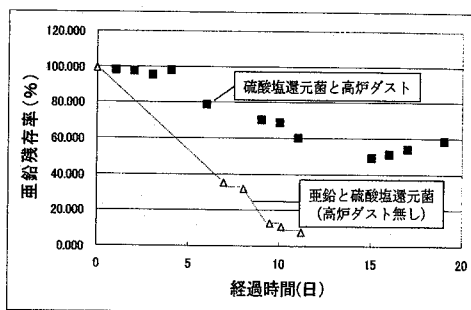


図3. 硫酸塩還元菌による亜鉛除去

高炉ダストを汚染現場で利用するためには、汚染物質の除去後に生じる高炉ダスト由来の重金属(亜鉛)を環境中に受容できるように処理しなければならない。その手法として硫酸塩還元菌による金属沈殿を試みた結果、図3に示したように20日間の培養で明らかな亜鉛濃度の低下が確認された。しかし、初期濃度 25mg/l においてその除去率は50%に留まり完全な除去はできなかった。その原因の一つとして、高炉ダスト中の高濃度の鉄による増殖阻害が考えられた(図3)。

一方、より効果的に亜鉛を除去するため、北海道内某鉱山の多様な試料を集積培養した結果、その集積菌群が3週間の培養で10mg/lの亜鉛を99.5%まで除去できることが分かった。

高炉ダスト及び硫酸塩還元菌による化学生物の二段処理システムの利用可能性を試した結果、現在汚染現場に利用されている0価鉄の代替品として高炉ダストが十分利用可能であることがと分かった。現在、保持している金属還元集積菌の機能や、高炉ダストによるハロゲン系有機農薬、重金属(As, Cr⁶⁺, Cu), 多環芳香族炭化水素、アルキルフェノール類、ビスフェノール類の分解可能性をさらに検討していきたい。

謝辞

本研究の一部は、(独) 科学技術振興機構平成19年度「シーズ発掘試験」研究助成を得て実施したことを記し、謝意を表する。

参考文献

- 1) Chang Y.C., Shintaro Kikuchi, and Takamizawa Kazuhiro; Degradation of PCE by *Clostridium bifermentans* DPH-1 and Its application to situ-remediation, International Symposium on Environment-Friendly Technology, Material and Energy 2007, pp. 87-98, Seoul, Korea.
- 2) 丁 楠, 張裕喆, 愈榮植, 高見澤一裕; 蘭芝島陸上廃棄物における重金属の鉛直分布と重金属挙動, 日本水処理生物学会誌, Vol. 37, pp. 1-8 (2001).