鉄鋼スラグを用いた下水系土壌の有機物分解 促進法の検討

日比野 忠史¹・金城 信隆²・Touch NARONG³

¹正会員 広島大学大学院准教授 工学研究院 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

E-mail:hibinot@hiroshima-u.ac.jp

²学生会員 広島大学大学院工学研究科 社会基盤環境工学専攻 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

E-mail:m151638@hiroshima-u.ac.jp

³正会員 広島大学大学院特任助教 工学研究院 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1)

E-mail: narong-cambodia@hiroshima-u.ac.jp

過剰な有機物の流入により底生生物（マクロベントス）が生息できなくなった海底から堆積有機泥を採取して低次生態系の再生実験を現地で行った。還元化した土壌での生態系の再生に、CaO、SiO₂を主な成分とする鉄鋼スラグ、土壌から直接電子を回収する微生物燃料電池（SMFC）が用いられた。鉄鋼スラグの混合に合わせて、SMFCを用いることで生態系が崩された土壌を底生生物が生息できる土壌に再生できた。生態系の再生ができた土壌の有機泥性状と生物量を分析し、土壌内の生物再生と有機物の分解過程について検討した。この結果、鉄鋼スラグ混合にSMFCを併用することで有機物の分解により泥層内に蓄積された電子が効率的に回収され、COD、硫化物の減量させて生態系の再生を促進させていることが明らかにされた。

Key Words : slag, sludge, pH-ORP relation, macrobenthos, sediment microbial fuel cell

1. はじめに

有機物を多量に含む有機泥が堆積する場では有機物の嫌気分解によって生産される電子とH⁺が泥内に蓄積され土壌の還元化が促進される。還元化が進むにつれ、酸化物質（電子受与体）は、Mn⁴⁺ → Fe³⁺ → SO₄²⁻の順に還元していく¹⁾。したがって電子供与体である還元物質ではMn²⁺、Fe²⁺、S²⁻の順に溶存酸素消費能力が高い²⁾。S²⁻の酸素消費能力はMn²⁺、Fe²⁺に比べ小さくなるが、底生生物に対する毒性は高い。これらのため有機物が過剰に堆積した海底では有機物の嫌気分解により、強く還元化し生物の生息を制限させることになる。還元化は有機物の分解に伴って酸化還元電位（ORP）が低くなる状態であり、還元化した土壌では硫化水素が気化し悪臭を放つ等、人間生活にも支障をきたしている。

著者らは有機物の過剰な蓄積によって失われた生態系が再生する機構を明らかにするために、還元化した土壌に散布されたアルカリ剤の効用について検討を行ってきた³⁾。アルカリ剤とは酸化したアルカリ金属、アルカリ土類金属等を含む粒状体物質であり、泥層内で陽イオンを溶出させ、還元化、酸性化した土壌を改善し底生生物

の生息を助ける働きを有している。アルカリ剤の浄化能力として弱アルカリ化、ORPの上昇、S²⁻やPO₄³⁻の固定⁴⁾、および陽イオン交換に引き続く土粒子の団粒構造化、透水性の向上等があり、溶出する陽イオンの種類と濃度によってその効果は変動する。本論文では生物が生息できなくなった環境からアルカリ剤である鉄鋼スラグと堆積泥を燃料とする微生物燃料電池（SMFC）を併用させて行った生態系再生の機構を明らかにすることを目的として現地生物再生実験を行っている。

2. 低次生態系再生の試み

(1) 生態系再生実験の概要

図-1に示す実験装置を2014年12月～2015年9月の間、福山内港に設置した。福山内港では未処理下水を起源とする過剰な有機物が堆積し、強い還元状態を形成しているために、底生生物の生息ができない状態にある。実験では還元化して堆積する有機泥の浄化に効果がある鉄鋼スラグとSMFCを用いた。鉄鋼スラグは粒度を変えた礫状スラグと粒状スラグが用いられている。材料形状を変え

図-1 福山内港での浮体式籠実験概要

(試料を25cm厚で入れた籠(64cm×44cm×高さ34cm)は水面下50cmに設置された)

図-3 籠内間隙水質 (凡例は図-8(c)を除く全図で共通)

て用いたのは間隙による効果を変化させるためである。礫状スラグの粒度は3-4cm、粒状スラグは1cm以下の粒度とした。実験は天然礫(1ケース)、礫状スラグ(1ケース)、海底堆積有機泥(3ケース)と粒状スラグ混合泥(2ケース)を土壌とした7ケースの籠が用意された。礫状スラグはスラグのみ、混合泥には粒状スラグの体積比が40%になるように有機泥を混合して作成された。実験に用いた有機泥は内港海底から採取された還元化した試料である。作成した堆積有機泥2ケースと混合泥1ケースにはSMFCを設置し、設置当初から8ヶ月間電子を回収している。本論文では礫状スラグおよび粒状スラグを用いたケースの総称としてスラグ材として表現している。試料を投入した籠は水面からの深さが約50cmになるように浮遊させて設置されている。

(2) 分析法の特性と分析値の評価

分析試料は設置時に籠内に投入した有機泥と設置期間内に礫層内に沈降・堆積した有機泥およびエアストーンにより籠内地盤から採水した間隙水である。実験終了後には籠内で生産された底生生物調査が行われた。本論文では礫材についても併記しているが、礫材(天然石、礫状スラグ)を用いたケースでは堆積泥を投入していないため、実験終了時に回収した有機泥は設置期間内に礫層内に沈降・堆積した有機泥である。全ての有機泥試料は

図-2 籠内直上水の水質 (凡例は図-3と共通)

2mmのフルイで振った後、遠心分離(3000rpm, 20分)して脱水した有機泥を分析した。間隙水と脱水泥の性状分析には強熱減量試験、元素(パーキンエルマー製CHNS/O 2400 II型)分析、およびICP-MSによるn-ヘキサン抽出物質、硫化物、溶存陽イオン濃度(Si, Ca, Mn, Fe, Al, Na), CEC(塩化バリウム抽出)の測定、および酸素消費試験が行われた。遠心分離された後の有機泥の乾燥は50℃で行い、低分子有機物の揮発を制限した。強熱減量試験では100~850℃で有機泥を燃焼させ、各燃焼温度で減量するIL_{燃焼温度}から得られる物質量を①有機物量(IL₅₇₅)、②構造不安定な有機物量(IL₃₀₀)、③構造水量(IL₆₀₀-IL₅₇₅)、④無機炭素化合物量(IL₈₅₀-IL₆₀₀)として扱った⁵⁾。元素分析では50℃乾燥と300℃で燃焼した後の試料に含まれる元素を測定した。本論文では全ての元素に対して300℃までに燃焼する元素を易燃性(元素₅₀-元素₃₀₀)、300℃を越えて燃焼する元素を難燃性(元素₃₀₀)と定義している。

(3) スラグの混合と電子回収による土壌・水質の変化

図-2と図-3に籠設置9ヶ月後(2015年9月)に採取した直上水と籠内間隙水の水質状態を示した。凡例のslag40%と(S40%)は粒状スラグ混合泥、slag100%は礫状スラグのみ、SMFCは電極有、+DCでは電子回収速度を増大させている。採取時の籠内の間隙水DOは0.7~

図-4 難燃性 (300°Cで残留) 元素に対する易燃性 (50°Cと300°Cの燃焼で残留する物質の差) 元素の含有割合 (矢印は□→△→▲)

図-5 土壌からの栄養塩の溶出

図-6 硫黄化合物の反応特性

1.5mg/Lで直上水 DO の 75%程度の量がある。直上 ORP は間隙水よりも 150mV 程度高く、礫材、礫状スラグ上では約 200mV、スラグ混合泥、原泥上では 20～70mV 程度であった。有機泥内での消化・イオン交換傾向は間隙水の pH、ORP、溶存イオン等に依存することから、図-3には(a) pH～ORP、(b) pH～溶存 Na、(c) 溶存 Mn～溶存 Fe 関係を示した。原泥では $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ の酸化還元反応 (図-3(a)中の破線) が生じる堆積状態にあるが、スラグを土壌材料と混合することで還元状態が緩和 (ORP が上昇) されている。一方、電子回収を行うと pH の低下が起こる ((1)式) が、スラグ混合材から電子回収したケースでの ORP の上昇が制限されている。直接電子回収する場で ORP の上昇がないのは電子の生産力が高いためと考えられる (詳細は 3.(3)節で考察)。また、pH～Na 関係 (図-3(b)) は原泥で Na イオンが多くある傾向にある。また、電極有りと無しで勾配が異なり、強制的な電子回収により Na と pH は低下している。これは電子が回収されると泥内が正に帯電し陽イオンが直上水へ拡散することに起因する。電子が急速に回収されたケースでは、濃度の高い Na が酸化反応で生成される H^+ よりも優先的に直上水へ拡散し、pH の低下を起こしたと考えられる。

有機物の嫌気性分解が起こるため、原泥では 9 ヶ月後の Mn、Fe イオンとも濃度が初期原泥より高くなる。しかし、スラグ材内では両イオンとも検出されなかった。スラグ混合泥で検出がないのは Mn イオンは pH の上昇によりスラグに吸着、Fe イオンは S^{2-} と結合して FeS として沈殿するためと考えられる。有機泥から電子回収されると難燃性である腐植性有機物の分解時に金属イオンが離脱する特性がある⁹⁾ ために、電子回収されたスラグ混合泥では利用される以上の Mn、Fe イオンが生産されることが考えられる。

(4) 有機泥含有元素 C、S、N、H の燃焼特性と含有量

図-4 には C、S、N、H の難燃性元素 (300°C 残留元素) と易燃性元素 (50°C 残留元素と 300°C 残留元素の差) の含有割合の比較、図-5 には土壌からの栄養塩の溶出を表わす (1) POP～ $\text{PO}_4\text{-P}$ 、(b) 全窒素 (N_50) ～ $\text{NH}_4\text{-N}$ 関係、図-6 には硫黄の燃焼形態を表わす (a) 全硫黄～硫化物、(b) 硫化物～溶存硫化物を示した。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ および溶存硫化物は間隙水 (mg/L)、その他は脱水泥 (mg/g) の分析値である。燃焼によって減量する元素は C、H、N、S、O であり、有機泥に含まれる燃焼物質は有機物の他に硫黄化合物 (硫化物、 FeS_2 、 CaSO_4 等)、窒素化合物、構造水、水酸基がある。

図-7 燃焼分析量間、または油脂分、CEC との相関関係

a) スラグ混合、電子回収による有機物の減量

図-4 に示したスラグ混合泥では、難燃性有機物において S, N 元素の含有量が減少しており、有機物の減量を助長する効果があることがわかる。電子回収のみでは有機物の減量はスラグ混合泥からの電子回収に比較して効果が小さく、減量する物質も異なっている。スラグ混合泥からの電子回収はスラグによる難燃性有機物の分解効果を増大させており、スラグ混合と電子回収を組み合わせることにより易燃性と難燃性の両有機物を減量させる機能を高めることができている。難燃性元素の減少は腐植性有機物を多く分解していることを示している。腐植性有機物の多くは易燃性である構造不安定な有機物が金属イオンで連結した構造を持っており、腐植性有機物の分解は金属イオンの溶出に繋がる。難燃性元素の減少は前節(図-3(d))で示した電子回収によって Mn, Fe イオン濃度が高くなる現象を説明する結果となっている。

電子回収のみの土壌では $PO_4\text{-P}$, $NH_4\text{-N}$, 溶存硫化物の濃度が高くなっており(図-5(a), (b), 図-6(b))、有機物から分離した P, N, S を系外に固定する機構が十分でないことがわかる。電子回収スラグ混合泥で $PO_4\text{-P}$, $NH_4\text{-N}$, 溶存硫化物が少ないのはスラグの機能であり、スラグから溶出した Ca^{2+} , Fe^{2+} による $Ca_3(PO_4)_2$, $Fe_3(PO_4)_2$, パイライト硫黄態の生成や N 化合物のスラグ表面への吸着が生じるためと考えられる。

b) 硫黄と化合物の燃焼特性と S, 硫化物の生成

50℃乾燥した試料では 300℃の燃焼によって FeS, FeS₂ は燃焼せず、300℃で燃焼するのは S (単体硫黄) と易燃性有機物に結合する S イオンであることから、300℃で燃焼した土壌から抽出される硫化物は FeS (FeS, FeS₂ は約 600℃で燃焼) であり、S₃₀₀に含まれる硫化物は全て FeS として扱える。遠心分離された間隙水に硫化物を含まない土壌では有機泥から分析される硫化物は FeS と判断される。S は 300℃で燃焼することから S₅₀ と S₃₀₀ との差は S を表す。S は H₂S が電極で電子を取られて生産されるため、(1)式の反応 (S の増加) は S₅₀ の増加とし

て現れるのに対し、パイライト硫黄態として固定される (2), (3)式 場合には S₃₀₀ の増加として現われる。

スラグの混合、電子回収による原泥での含有元素の変化において、C, H ではスラグ混合により易燃性元素の減量、電子回収により難燃性元素の減量があるのに対し、両手法とも S, N では難燃性元素の減量が主である。さらに、スラグ混合泥から電子回収する場合にはスラグ混合のみによる S₃₀₀ の減量よりも数倍多く減量していることがわかる。電子回収のみされた原泥では S₃₀₀ (難燃性硫黄) の減量と S₅₀-S₃₀₀ (易燃性硫黄) = S の増量がある。H₂S の S への酸化は電極で電子を取られて起こる反応 (1)式) であり、電子回収のみを行なったケースでは全硫黄に対する易燃性硫黄含有割合が高くなる (図-4(b))。また電子回収泥は硫化物 (FeS) が多く含まれる (図-6) ことから電子回収では (2)式の反応も生起していることがわかる。S の増量を伴わない S₃₀₀ の減量は H₂S として揮発するか、スラグへ吸着するかのいずれかによる。スラグ混合泥では H₂S は FeS に反応 (2)式) してスラグ表面に吸着された後、分析泥から分離されていると考えられる。

(3) 元素分析結果に基づいた有機物の組成特性の把握

a) 有機物組成と有機泥の性状変化

図-7には燃焼分析量間の相関関係として、(a) IL_{300}/IL_{375} , (b) $(C/IL)_{300} \sim (C/IL)_{600}$, (c) $(C/IL)_{300} \sim n\text{-ヘキサン抽出物質}$, (d) $IL_{375} \sim CEC$ 関係が示されている。 $(C/IL)_{燃焼温度}$ は添字の燃焼温度で減量した有機物の C/IL 比 (炭素組成率) を表わしている。図-7から (a) 電子回収では易燃性有機物の減少、スラグ混合では有機物量の減少が顕著であること、(b) C/IL 比は 300℃燃焼減量有機物よりも 600℃燃焼減量物 (有機物+構造水) で値が大きく、スラグ混合泥では特に大きい値を示していること、(c) 油脂類 (n-ヘキサン抽出分析の特性上 S を含む) はスラグ混合により低下するが、電子回収しても変化が少ないこと、(d) CEC は IL_{375} (有機物量) に比例して高くなる特性があるが、

図-8 土壌 COD と生物生産量 (図(a), (b)は2015年9月, 図(c)は2014年8月, 12月調査)

電子回収の効果は原泥とスラグ混合泥で異なることがわかる。

b) 分析値の評価

スラグの混入により有機物の分解が促進するが、分解により難燃性有機物のC/IL比が大きくなるのはFeS等のスラグへの吸着によりILが減量するため相対的にCの減量が少なくなるためである。スラグの混合により有機物（易燃性が1%程度多い）の分解に伴って、S、Nでは難燃性元素は減少するが、易燃性元素の減少はない（図-4）。易燃性有機物である油脂類（Sを含む）の約7mg/gの減量は有機物（IL₃₇₅）の減量約120mg/gの約5%程度である。スラグ混合泥からの電子回収により(C/IL)₆₀₀が減少することは、難燃性（腐植性）有機物からのCの分離（分解）を示している。電子は酸生成と無機化で生産されることから、連続的に電子回収できることは低分子の易燃性有機物の酸生成、無機化が生じていることを示している。電子回収のみによる有機物の減量は少ないが、C₃₀₀の減量はスラグ混合泥に比較して多いことから、電子回収は腐植性有機物を分解し分離された有機物からの酸生成を促していると推定される。スラグの混合による易燃性有機物の分解に加えて、電子回収による難燃性有機物の分解は生態系の再生を助長する。電子回収はスラグ混合効果を増長する働きがあり、スラグ混合と電子回収の組合せは有機物の減量効果を促進する手法である。

3. アルカリ剤による土壌の変化と底生生物の再生

(1) 底生生物の生息場再生

2015年9月には個体数ではイトゴカイ、湿重量ではイガイ、イワホリガイが優先する底生生物が出現した。図-8に2014年と15年調査でのCODと生物生産数の関係を示した。2014年8月と12月に行った同様の籠実験（2013年8月設置、図-8(c), 凡例は図-8(c)のみに対応）では、原泥土壌においても12月期（間隙水DO: 8.64mg/L, ORP: -134mV）では200個体を越える底生生物が生息できていた。8月の貧酸素下では生物の生息量が減少しており、継続的なDOの供給があれば低いORP場、50mg/gを越えるCOD場においても生物の生息可能であることがわかる。2014年の結果を参考にすれば2015年の結果は秋期～春期に発生した生物が夏期に減少した後の結果として推定される。スラグ混合泥において、電子回収することにより生物はより多く生息できている（△→▲、図-8(a), (b)）。これは生物の継続的な生息は酸素の十分な供給がない土壌である場合にはCOD（特に還元物質）による酸素消費を抑制しているためと考えられる（3.3節参照）。

図-9 ORP～COD～有機物量（IL₃₇₅）関係（泥質）

物が生息できていた。8月の貧酸素下では生物の生息量が減少しており、継続的なDOの供給があれば低いORP場、50mg/gを越えるCOD場においても生物の生息可能であることがわかる。2014年の結果を参考にすれば2015年の結果は秋期～春期に発生した生物が夏期に減少した後の結果として推定される。スラグ混合泥において、電子回収することにより生物はより多く生息できている（△→▲、図-8(a), (b)）。これは生物の継続的な生息は酸素の十分な供給がない土壌である場合にはCOD（特に還元物質）による酸素消費を抑制しているためと考えられる（3.3節参照）。

(2) スラグによる有機物の消化効果

栄養過多な場において易燃性有機物の低下（消化・腐植化）は底生生物の生息を可能にするための条件である。過剰の有機物の堆積は強い還元場を形成し、酸素を消費する硫化水素等の還元物質（ODU, 酸素消費物質）の生成を促進させる。スラグの混合による顕著な土壌の変化（□→△）は①易燃性有機物、②硫化物、③油脂類の減量と④PO₄-Pの固定がある（図-4～7）。有機泥に混合されたスラグは有機物の分解を促進するとともに栄養塩やODUを固定し、過栄養状態を解消する。有機物の分解の生産物である還元物質の固定は⑤DO消費の抑制を促す。ただし、間隙率の小さな混合泥では強く還元し

ているため酸素の供給が制限される季節では生物の生息を継続させるまでの十分な環境にならない。

(3) スラグ混合による電子回収量の増大と酸素消費抑制

土壌から電子を回収することにより酸素を消費する還元物質であるCODを減少させ、生物生息環境を改善できる。図-9に示すようにスラグ混合泥では原泥に比較してORPの上昇、CODの減少が顕著でありスラグは⑥電子回収量を増大させる機能を有していることがわかる。図-9にORP~COD~有機物量 (IL_{375}) の関係を示した。CODは有機物の分解と分解によって生成した還元物質の酸化に用いられる酸素の和であるため、ORPと負の相関が現われる(図-9(a))。CODが有機物量に対して相関が高い(図-9(b))の、CODが主に有機物の分解に必要な酸素量であるためであるが、COD~ IL_{375} 関係にはCODの切片が(17, 23mg/g)が存在している。この量は有機物の消化により生産された電子供与体の量であり、有機物量と独立した量である還元物質による酸素消費量として考えることができる。

4. おわりに

- (1) スラグの有機泥への混合は有機物の分解を促進し過栄養な状態を緩和させる。具体的には①易燃性有機物、②硫化物、③油脂類の減量、④ $PO_4\text{-P}$ の固定がある。有機物の分解によって生産されるS、N化合物等の還元物質のスラグ表面への固定は⑤DO消費を抑制する。さらに、伝導性があるスラグは⑥電子回収量を増大させる機能を有している。
- (2) スラグ混合と電子回収を組み合わせることにより易燃性と難燃性の両有機物を減量させることができる。電子回収はスラグ混合効果を増長する働きがあり、スラグ混合と電子回収の組合せは有機物の減量効果を促進

する手法である。

- (3) 貧酸素化が進む夏期には原泥土壌では秋期~冬期に発生した生物は継続的に生息できないが、スラグを混合することで生物が継続的に生息できる環境が作られている。スラグの混合に加え電子回収を行うことによって生物の生息を促進させることができている。電子回収は還元物質による酸素の消費が抑制できることを示している。

謝辞：本研究は鉄鋼環境基金の助成金を受けて行われた。また、使用データの一部は福山市からの受託研究で得られたものである。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) Martin W.R. : Chemical Processes in Estuarine Sediments, In: John H.S., Karl K.T., Steve A.P. (editors), Encyclopedia of Ocean Sciences, Elsevier, pp.539-550, 2009.
- 2) Katsev S., Sundby, B. and Mocci A. : Modeling vertical excursions of the redox boundary in sediments: Application to deep basins of the Arctic Ocean, Limnology and Oceanography, Vol.51, Issue 4, pp.1581-1593, 2006.
- 3) 日比野忠史, 金城信隆, TOUCH NARONG, 福岡捷二 : 還元化した下水系土壌での生態系の再生, 土木学会論文集B3 (海洋開発), Vol.71, No.2, pp.910-915, 2015.
- 4) Yamamoto T., Harada K., Kim K. H., Asaoka S. and Yoshioka I. : Suppression of phosphate release from coastal sediments using granulated coal ash, Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol.116, pp.41-49, 2013.
- 5) 日比野忠史, 太刀内紘平, TOUCH NARONG, 中下慎也 : 沿岸域に堆積する有機泥に含まれる有機物の分類法, 土木学会論文集B2 (海岸工学), Vol. 70, No. 2, pp. 1101-1105, 2014.
- 6) TOUCH NARONG, 金城信隆, 太刀内耕平, 中下慎也, 日比野忠史 : 感潮域に堆積する有機汚泥の還元環境改善技術の開発. 土木学会論文集B1 (水工学), Vol. 71, No. 4, pp. 697-702, 2015.

(2016.2.4 受付)

INVESTIGATION ONTO STEEL SLAG-USED METHOD FOR ENHANCEMENT OF ORGANIC MATTER DIGESTION IN SEWAGE-DERIVED SOILS

Tadashi HIBINO, Nobutaka KINJO and Narong TOUCH

The growth of benthos in Fukuyama inner harbor is inhibited because of the discharge of untreated wastewater into the harbor. Field experiment is conducted to examine restoring benthic environment in sewage-derived soil. Steel-slag that mainly comprised of CaO , SiO_2 , is used in combination with sediment macrobail fuel cell (SMFC) that can remove electrons from sediment. The restoration effects is evaluated based on benthos in soil and the soil characteristics.

The growth of benthos was improved after application of steel-slag or SMFC. Interestingly, the improvement capacity becomes higher when steel-slag was combined with SMFC. This enhancement may be partly due to the removal of electrons by SMFC, leading to decreases of COD and sulfide in soil.