

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月16日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760652

研究課題名（和文） 廃棄物最終処分場における埋蔵金属資源価値の評価および有用金属の回収に関する研究

研究課題名（英文） Evaluation of resource value and development of recovery process of buried metal in waste landfills

研究代表者

石垣 智基（ISHIGAKI TOMONORI）

独立行政法人国立環境研究所・資源循環・廃棄物研究センター・主任研究員

研究者番号：90343756

研究成果の概要（和文）：廃棄物最終処分場における含有金属種および化学的形態の調査から、金属資源としての高いポテンシャルおよび溶出可能性が確認された。金属形態の推定により、処分場安定化がある程度進行した後の回収技術の適用が効果的であることが示された。生物学的金属可溶化について、硫黄酸化細菌と鉄酸化細菌の混合植種ならびに鉄酸化細菌の電気培養による促進効果が示された。以上のことから、廃棄物最終処分場の高い金属資源価値と生物学的回収の適用可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：Abundance and leachability of several base metals and rare metals were identified in waste landfills. Estimation of multi-chemical composition indicated that the leaching and recovery of metals from waste must be applied during the stabilized phase of waste landfills. Feasibility of bioleaching for waste sample was examined. Efficiency of mixed culture of sulfur-oxidizing bacteria and iron-oxidizing bacteria as inoculums has been shown. Bioleaching of excavated waste from the landfill by electric incubation of iron-oxidizing bacterium indicated the efficiency of mobilization of metals contained in the waste. Waste landfills should possess high value of metal resources, indicating the high feasibility of biological metal recovery.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：有価物回収

1. 研究開始当初の背景

金属資源の確保については国際競争が激化しており、資源埋蔵量に乏しい我が国においては特に、基幹産業である製造業が必要としている金属資源の確保が非常に厳しい状況に置かれている。その一方で、過去の長期間

にわたって、資源エネルギー原料や製品などとして輸入されてきた物品に含まれる有用金属類が、現在国内で使用もしくは廃棄され、蓄積している可能性が考えられる。電子機器部品に含まれるレアメタルはその一例であるが、廃棄物最終処分場についても過去の廃

棄物およびその処理物に含有されてきた資源を高濃度で含んでいる可能性が指摘されており、「都市鉱山」としての資源価値を検討する意義が高いと考えられる。

廃棄物フローが多様化する中で、未処理物、処理残さ、および資源化残さの受け入れ地として機能してきた廃棄物最終処分場については、汚濁物質の排出ならびに周辺環境への影響など、環境汚染ポテンシャルの残存に耳目が集められ、その低減（安定化）に関する多くの調査研究が実施されてきた。埋立廃棄物中に含有される金属類についても、有害性の観点から埋立前の溶出試験あるいは保有水等の水質としての評価は多数報告されているが、金属の資源価値や有用性に着目した評価はほとんどされていないのが現状である。廃棄物焼却残さおよび飛灰等に含有されている金属類や、最終処分場より排出される金属類の実態については、マテリアルフロー解析などを通じ、統計調査的に処分場への投入金属量を評価することで、処分場内に残存している金属類の貯蔵量を評価した事例はごくわずかではあるが報告されている。それによると我が国で現在埋立処分されている廃棄物中には、銅、鉛、および亜鉛などが大量に含まれており、それぞれ国内年間供給量の14%、43%、および32%を占めることが推定されている。その価値はいずれも数百億円に達するレベルであることから、将来を見越した廃棄物最終処分場からの資源回収が現実味を帯びてきている。固形物からの金属の回収は、鉱業技術をベースに転用されるのが一般的であり、熱脱着、化学的溶出、水洗浄などの物理化学的手法と、生物学的手法が用いられている。中でも、必要なエネルギーが少なくコストが低いこと、および低含有量で金属が残存している材料にも適用可能なことから生物学的手法は大きな注目を集めている。広く金属を対象とした生物学的除去・回収技術はいくつか提案されているが、固形物からの多種の金属を回収することができるのはバイオリーチング（生物学的可溶化）のみであり、その他の手法は限られた金属イオンを主液相から除去することを主目的としている。バイオリーチングの主要な反応プロセスは、金属類の生物学的可溶化により固形物中から金属類を除去すること、と定義される。そのため、金属によって汚染された土壌などの固相を無害化する手法として使用することも可能であるが、これまでは費用対効果を念頭に置き、回収価値の高い資源を対象とした技術として位置づけられてきた。実用的な手法としては、鉱山において未掘削の鉱石に対して微生物菌体と培地を注入し、金属類の溶出液を得る原位置処理方式や、掘削後の残存鉱石を積み上げ、微生物菌体と培地を注入・散布するダンプ式（あるいはヒープ

式）処理方式が一般的である。また、希少価値の高い金、銀およびヒ素などを含む鉱石に対しては、バイオリーチングによる二次的な回収を試みた例も報告されている。

2. 研究の目的

本研究課題においては、実処分場へのバイオリーチングの適用による金属資源の回収を念頭に置き、最終処分場における金属の可溶化ポテンシャルの評価、実験室レベルでのバイオリーチングの適用実験を経て、現場でのバイオリーチング実施に向けて求められる技術情報の集積を試みる。まず第一に「最終処分場における埋蔵金属量の評価」を行う。有用金属類の過去の埋蔵量および賦存量と回収可能性の評価を通じて都市鉱山としてのポテンシャルを評価する。その上で「バイオリーチングを用いた処分場からの埋蔵金属類の可溶化および回収」についての研究開発を行う。さらに「処分場における金属類の消長に関する実態調査」を通じて、処分場からの浸出水、埋立地ガス、ならびに層内の化合物態の存在に関する実態調査を実施し、バイオリーチング実施の時期や運転に必要な条件について実用的な提案を行い、技術的および経済的な実現可能性を示すことを目的とする。

3. 研究の方法

廃棄物中に含まれる有用金属類の可溶化および回収に関する技術開発ならびに実現可能性の評価を目的とした研究として、最終処分場における埋蔵資源量の実態調査、処分場における金属類の消長に関する評価、ならびにバイオリーチングを用いた処分場からの埋蔵金属類の可溶化技術の開発、から成る三つのサブカテゴリーにて研究を実施した。

埋蔵金属資源量の評価としては、実処分場掘削試料の化学分析および溶出特性評価に基づく評価を行った。処分場における金属類の消長に関する評価としては、処分場内に存在する金属元素の存在形態と溶出特性推定のための熱力学的モデルを作成した。バイオリーチングを用いた処分場からの埋蔵金属類の可溶化技術の開発については、処分場原位置バイオリーチングに適用可能な植種源の検討と、効率的な可溶化に向けた電気培養によるバイオリーチングの適用可能性について検討した。

4. 研究成果

(1) 埋立地浸出水質に基づく熱力学モデルの作成

浸出水中に含まれる主要なイオン濃度を

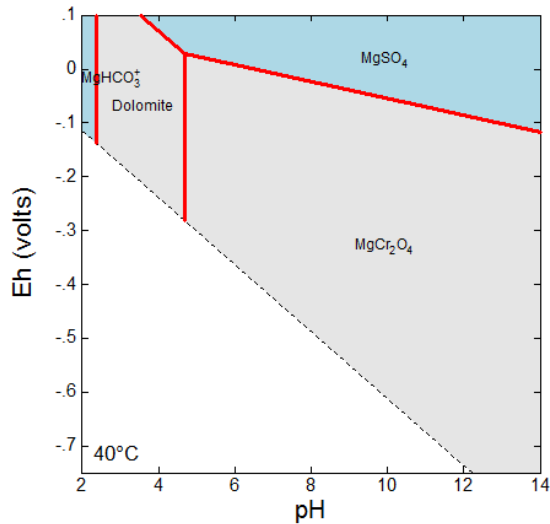


図1 浸出水中マグネシウムの pH-Eh 状態線図

パラメータとして用い、多成分共存系での熱力学状態モデルを構築した。マグネシウムを例とした pH-Eh 状態線図を図1に示す。還元的雰囲気かつ高 pH の環境下ではクロム酸化合物を形成するが、より酸化的雰囲気に移行した場合には、イオンとして溶解性が高まる可能性が示唆される。また、50-60°C程度のより温度の高い条件では硫化物などを形成し、不溶態を形成しやすくなることが明らかにされた（データ不載）。本モデルを用いた予測により、カルシウムなどの主要元素の挙動が、おおむね浸出水観測結果と合致することが確認され、有用金属類の可溶化促進に関する予測に適用可能であることが推測された。

(2) 廃棄物最終処分場内に存在する金属量および溶出性の評価

産業廃棄物最終処分場で採取されたボーリングコアを対象に、含有金属種および化学的形態の調査を行い、ベースメタルおよびレアメタルの金属資源としての高いポテンシャルおよび溶出可能性が確認された（表1）。一方、一般廃棄物の焼却主灰については、ベースメタルを中心とした金属の資源としてのポテンシャルはある程度あるが、その溶出・回収の可能性は低いことが示されたが、飛灰（ばいじん）については金属資源価値および回収可能性ともに高いことが示された。

(3) 廃棄物中の金属類の可溶化促進に有効な微生物群の選定

鉄酸化細菌(FOB)および硫黄酸化細菌(SOB)の単独培養および混合培養における金属類の可溶化促進能力について検討した結果、FOB または SOB の純粋培養系による焼却灰中金属類の可溶化実験において、灰添加率が低い場合は多種の金属が可溶化された

表1 産業廃棄物処分場掘削試料中の金属含有量と地殻中金属量

	Conc. (mg/kg)	Abundance in crust (mg/kg)		Conc. (mg/kg)	Abundance in crust (mg/kg)
Al	29900	82000	Cr	2905	100
Ca	81780	41000	Li	46	20
Cd	140	0.11	Mn	1540	950
Cu	8255	50	Mo	138	1.5
K	3565	21000	Nb	ND	20
Mg	8025	23000	Nd	320	38
Na	7840	23000	Ni	4080	80
Pb	1265	14	Pr	125	-
Si	361	277100	Sb	304	0.2
Sn	455	2.2	Sc	4	16
Zn	6310	75	Sr	245	370
B	596	9.5	Ti	3505	
Ba	2015	500	Y		
Ce	1540	68	Zr	135	190
Co	263	20			

が、灰添加率が増加した場合、ほとんどの金属の溶出率が低下する傾向を示した。一方、混合培養系による実験では、灰添加率を増加させても顕著な溶解率の低下は確認されず、多種の金属が効率的に可溶化された。以上の結果から、FOB および SOB の混合培養系を植種菌とすることで、高い灰添加率において、比較的多種の金属を可溶化可能であることが示され、焼却灰を多量に含有する埋立地等への適用可能性が示唆された。混合培養系の有用性が示された理由として、SOB による硫酸化とそれに伴う pH 低下により FOB の生存に適した環境が形成されたうえで、FOB および SOB の双方の微生物活性が維持されたことが推測された。

(4) 鉄酸化細菌の電気培養特性

追加的な基質投入量の削減が期待できる電気培養法の FOB への適用可能性について検討した。通常の回分培養では FOB の基質となる培地中の二価鉄が不足することで菌体量は培養開始後1日程度で低下をはじめた。一方、培養中に生じる三価鉄を二価鉄に電気的に還元させる電気培養法においては、菌体量は培養2日目においてピークとなり、その後ゆるやかに減少した。FOB 菌体数が定常状態となる期間は延長され、電気培養法の効果が示された。今後は、培養槽のイオン交換および通電量を制御することで培養方法の最適化を図ることが必要であるといえる。

(5) 鉄酸化細菌の電気培養によるバイオリーチング

産業廃棄物処分場で得られたボーリングコアを対象とした、バイオリーチングによる金属可溶化および回収に関する検討を行った。FOB の電気培養バイオリーチング試験区においては、培養期間が2.5日間においても、

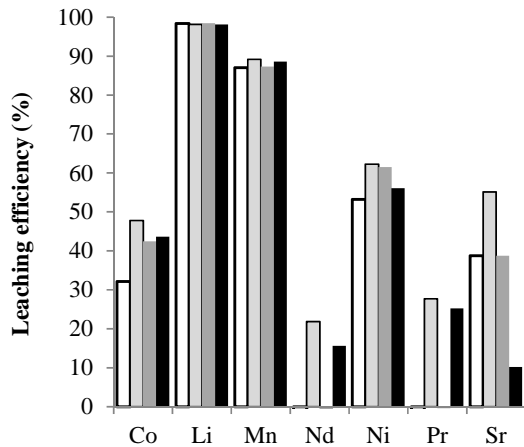


図2 FOBによるレアメタル・レアアースの可溶化特性（白：非生物対照，薄灰：培養2.5日，濃灰：培養5日，黒：基質追加系）

種々の金属の溶出促進が見られた（図2）。大部分の金属において、培養期間5日間における溶出量は、培養期間2.5日間と比較して多い傾向が見られた。バイオリーチングにより、最終処分場試料からは、アルミ、銅などのベースメタル類の他、ニッケル、マンガン、リチウム、ネオジウム、コバルトなどのレアメタル・レアアースを含む金属類の溶出促進が確認され、鉄酸化細菌による可溶化が認められた。バイオリーチング試験後の廃棄物試料中には一定量の金属が残存しており、さらなる可溶化促進の可能性も示されたが、電気培養における追加的な基質の追加には決定的な効果がなく、基質律速以外の要因を検討する必要が示された。可溶化効率の改善の方向性としては、電気培養法によるFOBの高密度培養・集積に関する検討、間欠通電や培地成分の検討によるリーチング条件の最適化などの技術的事項が挙げられた。

(6) まとめ

廃棄物最終処分場内の金属形態の推定および埋蔵量の評価から、資源価値の高いベースメタルおよびレアメタル等の賦存が確認されるとともに、その回収においては処分場の安定化がある程度進行し、埋立層温度の低下および還元状態が改善した後の適用が効果的であることが示された。またバイオリーチングによる金属可溶化の特性について検討し、植種源としてのSOBとFOBの混合系による可溶化促進効果が示されるとともに、電気培養によるFOBの増殖促進効果が示された。可溶化効率の改善の方向性としては、電気培養法によるFOBの高密度培養・集積ならびに間欠通電や培地成分の検討によるリーチング条件の最適化などの技術的事項が挙げられた。

閉鎖された一般廃棄物最終処分場の総容量に対して、本研究で得られた程度の金属が含有と仮定した場合の金属可溶化量を産出した場合、19億円程度の価値を有していることが試算された。産業廃棄物処分場についても同程度の価値を有していると推測され、処分場内に埋蔵されている金属の資源価値はきわめて高く、積極的な回収の方策を検討する価値があることが示された。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕（計5件）

- ① 石垣智基, 富永幸, 田中宏和, 廃棄物埋立地における金属の可溶化促進に関する研究, 第32回全国都市清掃研究・事例発表会, 2011年1月26日, 岡山コンベンションセンター

〔図書〕（計1件）

- ① Tomonori Ishigaki (分担), Handbook of Metal Biotechnology: Application for Environmental Conservation and Sustainability, ISBN 978-9814267984, Pan Stanford Publishing, 2010

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石垣 智基 (ISHIGAKI TOMONORI)

独立行政法人国立環境研究所・資源循環・廃棄物研究センター・主任研究員

研究者番号：90343756

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし