

メカノケミカル法による負の遺産の精算¹

特 別
講 演

加 納 純 也²・眞 目 薫³

Settlement of Negative Legacies by Mechanochemical Method

Junya KANO and Kaoru SHIMME

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Radical Planet Research Institute Co. Ltd.

There are a lot of environmental negative legacies such dioxins, polychlorobiphenyl (PCB) and agricultural chemicals. These materials have to be converted into safe things by a proper method. Therefore we propose a new method to convert dioxins, PCB and agricultural chemicals as samples by mechanochemical method. The mechanochemical method occurs a chemical reaction by mechanical forces and the reactions can be observed in grinding machines such as a planetary ball mill. It is successful to convert the materials into non-toxic materials. In order to make an industrial application of this method proposed we investigate a scaling-up method of the planetary ball mills using the DEM computer simulation, which is one of the most popular method for simulating of particles/balls behavior. A method to predict the mechanochemical reaction rate in a large scale ball mill by using the computer simulation is proposed.

1. 緒 言

負の遺産である PCB(polychlorobiphenyl)や有機塩素農薬、ダイオキシン類などの、「残留性有機汚染物質(POPs)」は、自然界で分解されにくく、その生態系への有害性は長期間にわたり残る。これらを含む材料や製品を廃棄物として処理する場合、これをそのまま埋め立て処分すれば、地下水、土壤を通して植物、動物へと、食物連鎖を通じて、生態系に蓄積される。一方、プラスチック類に代表される有機化合物を、塩素化合物を含む物質(製品)とともに直接焼却処理する場合にも、ダイオキシン類が発生し、焼却灰、飛灰の中に含まれ、これも埋立て処分すれば、再び地下水、土壤、植物、動物への食物連鎖に入り込む。我々は、これらの物質の生成を抑制し、拡散を防ぐことはもちろんのこと、これまでに存在する残留性有毒汚染物質を安全な方法によって無害化しなければならない。

一方、粉碎による化学反応誘起(メカノケミカル)に関する基礎的研究は、従来から、数多く行われ、報告されており、実際の社会に貢献できる技術として広く利用されている。さらに、1999年には、PCBやダイオキシンを含む難処理有害廃棄物を、加熱せずに、排ガス排水を発生させることなく無害化でき、完全に無害化したものを素材として使用できる、従来に類のない非加熱処理技術を提案した²⁾。この技法は、「メカノケミカルな現象」を活用した一つの実用的技法として、機械力で物質を微粉碎してラジカル(Radical)状態とし、化学(固体接触)反応により無害化処

理するもので、開発に使用されたのが、遊星(Planetary)ボールミルであることから、「Radical Planet Technology」と称せられている。

この技法は熱を使用せずに、処理中に気体や液体を生成させない、極めて安全・安心な処理方法であることから、環境省は2004年官報で環境省告示³⁾を行い、環境省はこの技法を「機械化学分解方式」と命名し、POPs系の難処理有害化学物質等の特別管理一般廃棄物・特別管理産業廃棄物の処分・再生技術として認証するに至った。

「無害化する」とは、人体に及ぼす影響度(環境基準)を規定し、これより低い濃度まで処理することであるが、ラジカルネットワーク技法は、固体反応であることの特長を生かし、ダイオキシン類を含む土壤の無害化やPCB分解で、従来の燃焼分解法や溶液での化学分解法ではなかなか達成できないとされたダイオキシン類の毒性等量を、2000年に、大型実用装置を用いて、ゼロ(0 pg-TEQ/g)とすることができるところが報告^{2,4,5)}された。

本報告では、メカノケミカル法による PCB、ダイオキシン類、有機塩素農薬の無害化ならびに大型反応器の設計法について述べる。

2. 固体の微粉碎による化学反応の原理

2.1 化学反応の原理

「機械化学分解方式」という名称は、有害化学物質の無害化分解技術の分野で命名された新しい名称である。従来、「メカノケミカルな現象」として、固体を微粉碎し、これを均一に混合する方法として知られ、現在、商業的にも無機素材の粉碎混合から、合金粉末製造、粉末薬品製造、粉末化粧品製造等の高価な商品製造に至るまで幅広く活用さ

1.平成18年11月8日 本会第117回例会において発表

2.東北大学多元物質科学研究所

3.ラジカルプラネット研究機構

平成18年8月25日受理

Vol. 53, No. 4 (2006)

れてきている。「メカノケミカルな現象」では、微細粉体の欠陥構造や電子欠陥や電子濃度が、活性化に大きな役割を果たす、と報告¹されている。すなわち、固体物質にある一定以上のエネルギー密度を与えると、固体の分子結合面が切断され、この破面が活性面となり、さらに微粉碎化されることにより、この活性破面が大量の分子・電子的活性点(ラジカル状態)にまで増大されて接触反応(化学反応)を起こすまでに至る、という考え方に基づいている。

また固相破面でのラジカル状態は長時間維持することができるが、液相や気相でのラジカル状態は極めて短時間で消滅する、と考えられており、固体を微粉碎化させて化学反応を起こさせる場合、通常の液相や気相の熱力学的化学反応には見られない特異な現象さえ期待できる。

そこで、固相での化学反応を再現良く起こす装置としては、高いエネルギーを均一に固体に供給でき、しかも活性度の高い破面を与えることにより、反応の対象となる固体や液体(分子)、気体(分子)が活性固体面に吸着されて、系全体が固体として維持でき、且つ、反応系が閉鎖されている密閉系の装置が最良である。その点で、遊星(プラネット)ボールミルが最も適した構造を有する装置といえる。

2.2 化学反応のモデル^{2),4),5),7)~14),17),18),22)}

化学反応を得るために最適の遊星ボールミルを例に、その原理を説明する。この方法は、Fig. 1に示すように、粉碎対象物をボールとともに容器に入れ、容器を自転させるとともに全体を公転させることにより、容器の中のボールを激しく運動させて、互いの衝突エネルギーを対象物の粉碎(化学反応)力として活用する方法である。機械化学分解反応のイメージをFig. 2に示す。対象物は容器の回転とともに、急速に微粉碎化され、化学的活性面を大量に生成し、それぞれが接触化学反応を起こす。固体の活性面を向上させる諸因子としては、格子欠陥、格子不整・無定型構造、比表面積、表面エネルギーが考えられている¹⁾。

本装置の設計法としては、粉碎に与えるエネルギー効率を最良となる条件を選択する必要がありこれにも多くの報告事例⁹⁾がある。

残留性有機汚染物質は、有機塩素の存在が有害性を示すことから、この塩素を無機塩素化合物に化学変化させ安定させることで、無害化が達成できる。

例えば、PCBを固体CaOと共に容器に入れて高速回転すると、CaO固体活性面に分散吸着したPCBは、炭素と塩素の結合が切断されて活性化し、塩素は無機塩素化合物(CaCl₂、Ca(OH)Cl、等)になり、有機化合物は塩素を含まない無害な有機化合物に変化するのである。

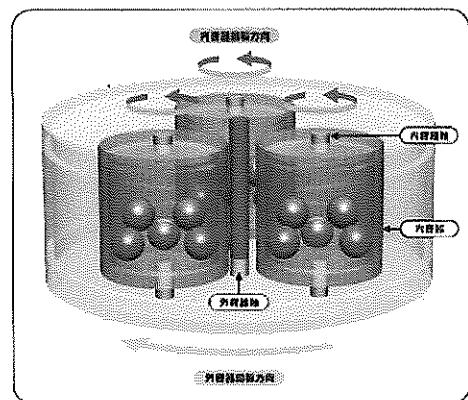


Fig.1 Schematic diagram of planetary ball mill.

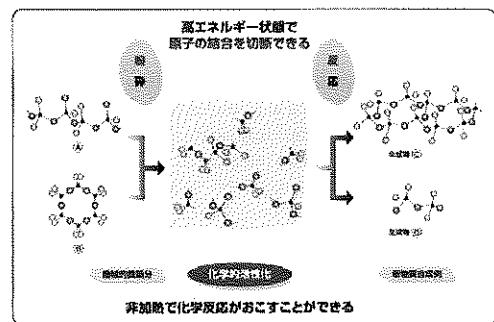


Fig.2 Image of mechanochemical reaction.

3. 大型遊星ボールミルの開発^{2),4),7)~14),17)~18)}

3.1 大型実用機の開発

従来、遊星ボールミルを使用した化学反応を報告した事例は、容器容量、約10~70cm³程度を有する、小型の高速回転遊星ボールミルであり、現在も基礎実験で使用されている。しかし、この化学反応を実用化するためには装置の大型化が必要とされているが、供給するエネルギーが大きいため、高速回転する大型機の開発が難しいとされ、1980年代の石油ショックを機に、遊星ボールミルを使用した研究開発は急激に収束した。

一方、1999年、遊星ボールミルで、優れた化学反応が得られることに注目した住友重機械工業株式会社(現、住友重機械テクノフォート株式会社)は、容器容量、約250リットル(0.25m³)を有する、高速回転(自転100rpm、公転100rpm)の大型遊星ボールミルを開発し(Fig. 3)、実用化への第一歩を踏み出した。この規模は実用機としては世界最大で、安全性、安定性、効率及び作業性の点で最適な大きさであるとしている。この大型機は、下部に動力を伝達するギヤ部分を、上部に回転する容器部分を備え、分割して移動(輸送)することができる。容器を取り外してトレーラーで輸送している様子をFig. 4に示す。

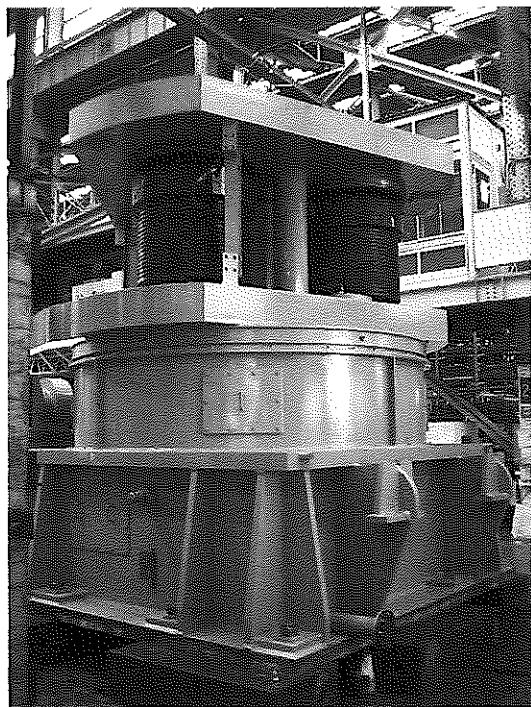


Fig.3 Large scale planetary ball mill.



Fig.4 Moving of the large scale planetary ball mill.

3.2 大型実用機による技術認証

その後、株式会社ラジカルプラネット研究機構は、この大型機を組み込んだプラントを使用して、難処理有機塩素化合物の分解無害化を実証した。プラントは、大型遊星ボーラミル(ラジカルプラネットE-200型)本体、駆動(モーター)装置及び生成物粉末回収装置から構成されている。これにより、2000年には、ダイオキシン類含有汚染土壌を非加熱で分解無害化できるとして環境省から技術認証を取得し⁷⁾、2003年には、PCBの分解無害化技術として、環境省(旧環境庁、旧厚生労働省)、経済産業省の認証を取得し⁸⁾、さらには、2001年～2003年には、残留性有機汚染物質の一つである農薬の分解無害化技術として農林水産省の認証を取得⁹⁾、2005年には、バーゼル条約における「テクニカルガイドライン」に報告される等、その活用範囲を次々と拡大するに至った。

4. 残留性有機汚染物質の無害化

残留性有機汚染物質をラジカルプラネット処理で分解無害化する方法は、有機塩素化合物中の塩素を無機の塩素化合物にすることである。以下、PCB、ダイオキシン類含有土壤、POPs系残留性有機塩素化合物(農薬)、その他有機化合物等の順に記述する。

4.1 PCBの分解反応(無害化)^{2),4),5),8),11),22)}

ラジカルプラネット技法を実用規模で使用し、高濃度PCB油をはじめ、PCB汚染土壤や、蛍光灯の安定器をそのままの形(原型)で装入し、PCBを完全に分解無害化できることを示している。

(1) PCB油:

トランクから採取したPCB油(PCB濃度51.3%、三塩化ベンゼン38.4%)を生石灰、珪砂と共に装入(Fig. 5)し、大型機による、ラジカルプラネット処理(自転70rpm、公転70rpm)を行った。分解反応は一次反応式に従って進行し(Fig. 6)、処理後の粉末中にPCBは全く検出されない値まで分解(分析下限値0.01mg/kg)されている。処理後粉末をトルエン、THFのいずれで抽出しても有機塩素化合物は全く検出されず、一方、無機塩素化合物は水抽出で46%以上が、さらに硝酸抽出で53%以上が抽出され、塩素が完全に無機塩素化合物になっていることが分かる。

最終生成物粉末中のダイオキシン類毒性当量(PCDDs+PCDFs+Co-PCB)は、0.0063pg-TEQ/gとなり、無害化処理ができたことが確認されている。また、第5節で述べるが、分解処理時間は、反応容器の回転数をあげれば、短縮できる。さらに、添加剤の初期配合装入量の条件や、ボール装入充填密度等により、反応が完結するまでの処理時間を低減することができる。

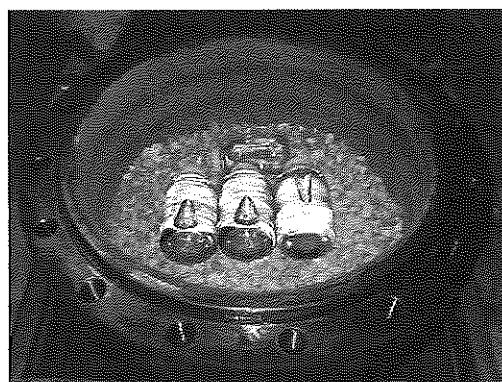


Fig.5 Charging PCB oil into the pot

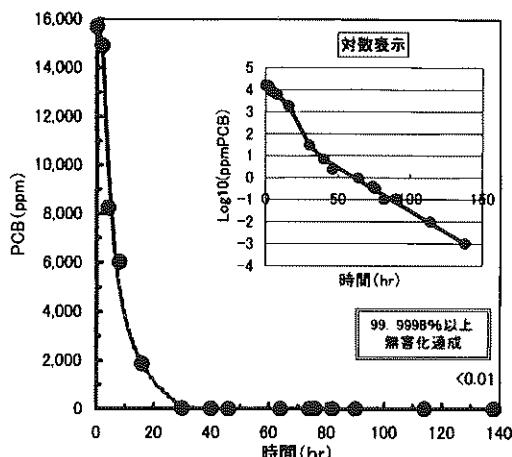


Fig. 6 Decomposition behavior of PCB

(2) PCB 汚染土壤 :

PCB を、1,283mg/kg 含む土壤を生石灰と共に装入し、大型機による、ラジカルプラネット処理を行うと、処理後の粉末中に PCB が全く検出されない値まで分解(分析下限値 0.01mg/kg)されている。また、ダイオキシン類毒性等量(PCDDs+PCDFs+Co-PCB)は、0.0045pg-TEQ/g となり、無害化処理ができたことが確認されている。

(3) PCB 含有蛍光灯安定器 :

蛍光灯の安定器中の P C B 濃度は安定器重量の約 2%あり、これを原型のまま、生石灰、珪砂共に容器に装入し(Fig. 7)、大型機により、ラジカルプラネット処理を行うと、処理後の粉末中に PCB は全く検出されない値まで分解(分析下限値 0.01mg/kg)されている。ダイオキシン類毒性等量(PCDDs+PCDFs+Co-PCB)は、0.00027pg-TEQ/kg となり、無害化されていることが確認できる。

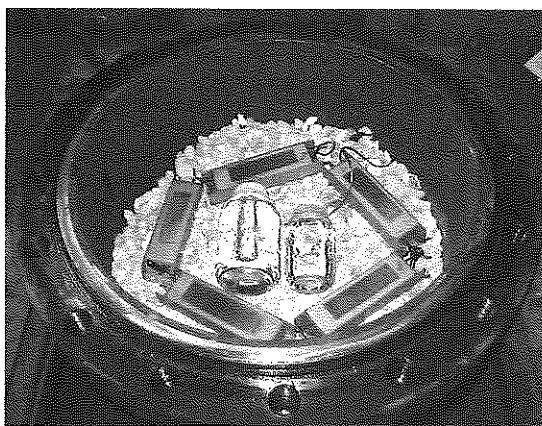


Fig. 7 Charging fluorescent ballasts into the mill pot

4.2 ダイオキシン類の分解無害化^{2),4),5),7),10),11)}

ラジカルプラネット技法で、ダイオキシン類を含む土壤、焼却灰を分解無害化した事例が報告されている。この場合にも PCB の時と同様、土壤中に石やコンクリート、木片、金属、ガラス片などの混入を可能とし、対象物の種類、形状は問わない。ダイオキシン類は 134 種の異性体からなり、

基本的な反応は PCB と同様、有機塩素化合物中の塩素を、無機塩素化合物にすることである。ダイオキシン類汚染土壤を袋詰めにし、これを生石灰と共に容器に装入し(Fig. 8)、ラジカルプラネット処理を行うと、初期の土壤中のダイオキシン類毒性当量が、7,500 pg-TEQ/g であったものが、20 時間で、0 pg-TEQ/g にまで分解できている。これを Fig. 9 に示す。さらには、焼却灰でもダイオキシン類毒性当量が初期 6,900 pg-TEQ/g であったものが、16 時間で、0 pg-TEQ/g にまで分解できる(Fig. 10)。

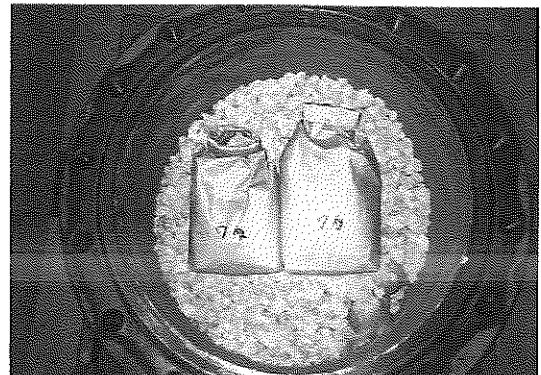


Fig. 8 Charging soil contaminated by dioxins into the mill pot

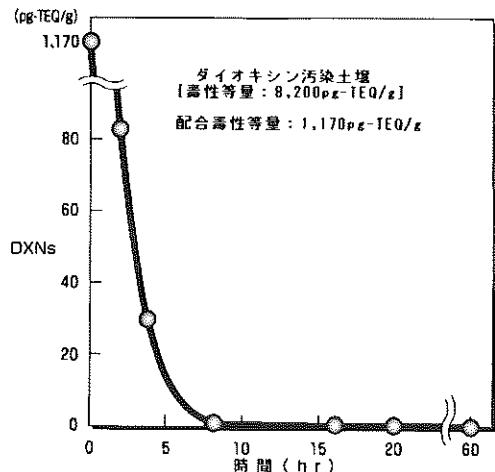
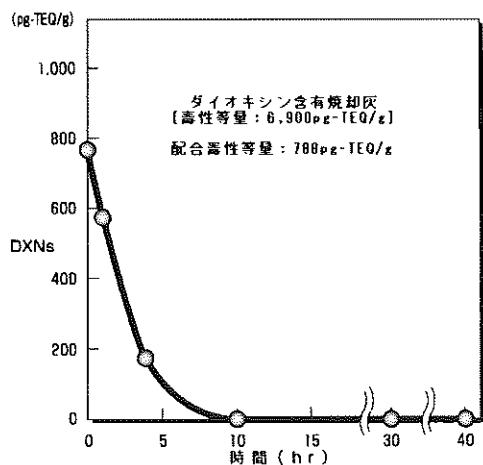


Fig. 9 Detoxification of soil contaminated by dioxins



4.3 有機塩素農薬の分解無害化^{4),9),12)}

DDTの分解反応は、1997年、小型の実験装置での報告例がある。さらに、2000年以降、前述の大型機を使用したラジカルプラネット技法による、ダイオキシン類を含むPOPs系残留性有機塩素化合物、BHC(液体、粉末)、クロルデン(乳剤)、DDT(粉末)、エンドリン(液体、粉末)、これらの混合物等の分解無害化事例が次々と報告^{4),9),12)}された。

これらの報告におけるラジカルプラネット処理では、それぞれの対象農薬と生石灰を容器に装入し、回転数(自転70rpm、公転70rpm)で処理が行われたBHCの分解挙動をFig. 11に、PCPの分解挙動をFig. 12に、クロルデンの分解挙動をFig. 13に、それぞれ示す。数時間で検出限界に達していることがわかる。

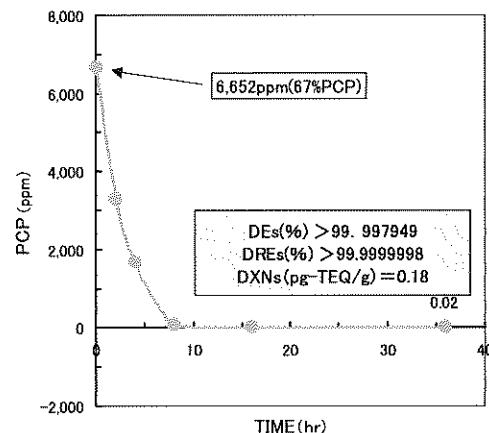
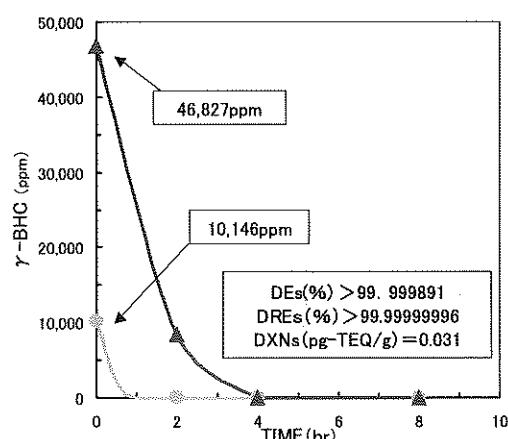


Fig.12 Decomposition of agricultural chemical PCP

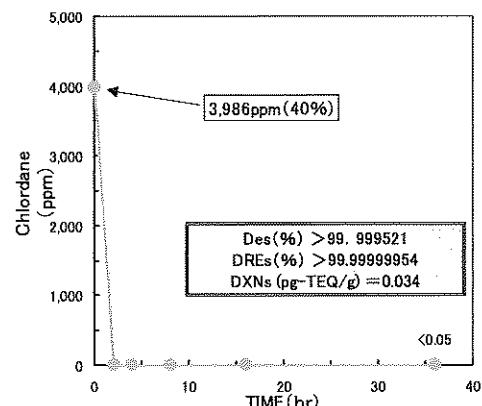


Fig.13 Decomposition of agricultural chemical chlordane

5. 遊星ボールミルのスケールアップ法

これまでに述べた試験は、すべて容器容量250リットルの大型機で行ったものである。大型機を使用するメリットは、大量に処理が可能であることはもちろんであるが、予備処理が必要なくなるという点である。すなわち、Figs. 7, 9, 10に示したように、蛍光灯の安定器そのまま、容器そのまま、袋詰めされた状態のまま、処理容器に入れられ、安定器からPCBを取り出す、容器からPCBを開ける、袋からダイオキシンを取り出すといった、拡散の恐れがある操作が全く必要ない。

遊星ボールミルを大型化するに際し、その機械構造上の条件を設計・製作することは、既に示したとおり可能であるが、その大型機で目的とする化学反応を引き起こし、さらに適正な反応速度を得るためにには、機械構造上条件(設計仕様、容器形状、球の物理特性、回転条件等)が化学反応速度に及ぼす影響(効果)を明確にしておくことが不可欠である。

そこで、これらの相関関係のなかで最も重要な球(ボール)の運動・衝突エネルギー等の諸条件が化学反応速度に及ぼす影響を明確にするため、小型の実験装置で得られた結果をコンピュータシミュレーションし解析を行い、大型機の設計条件に適用した。

反応速度の検討に当たっては、毒性のないポリ塩化ビニルPVCを使用して、PVCの脱塩素化速度に及ぼす回転数、ボール充填量を変化させて、それらが反応速度に及ぼす影響を明らかにした。実験で使用した遊星ボールミルはドイツのフリッヒュ社製のP-7とこれより若干大きいP-5を使用した。

コンピュータシミュレーションには、ボールの運動を精度よく再現する離散要素法(DEM)を適用した。基本的な条件は、実験と同じ条件で行った。Fig.14は、処理時間と塩素残留率との関係であり、処理時間の増加とともに、塩素残留率が減少することが分かる。Fig.15には反応速度(脱塩素速度)と回転速度の関係を示す。回転速度が大きくなれば反応速度も大きくなる。またボール数を増やすあるいは、サンプル充填量を減らせば、反応を促進できることがわかる。

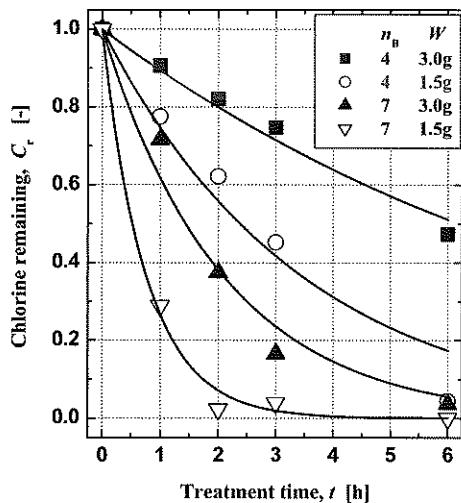


Fig.14 Dechlorination of PVC.

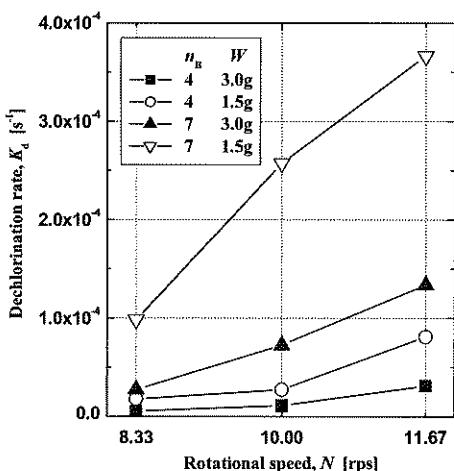


Fig.15 Relation between dechlorination of PVC and rotational speed.

一方、DEMコンピュータシミュレーションからは、ボールの情報を取り出すことができ、反応に関わっていると考えられるボールの運動としては、衝突回数と衝突したときの速度であると考え、衝突エネルギーを定義し、これをコンピュータシミュレーションによって求めた。これをFig.16に示す。衝突エネルギーは回転数の増加とともに大きくなり、ボールの量を増やすあるいは、試料の量を減らすことにより、衝突エネルギーが増加する。この関係は、Fig.15と酷似していることがわかる。それら二つの図の関係がよく分かるように、衝突エネルギーと反応速度との関係をFig.17に示す。両者に間には直線関係がみられ、相関していることが分かる。この結果は、コンピュータシミュレーションを行い、衝突エネルギーを計算すれば、反応速度を予測できることを示している。実際に、P-7よりも大きなP-5を使用した場合の結果をコンピュータシミュレーションで予測できるかどうかを確認した。これをFig.18に示す。プロットは実験で、実線はシミュレーションから予測したものである。予測値は、実験とほぼ一致していることがわかる。従って、DEMによってコンピュータシミュレーションを行えば、遊星ボールミルをスケールアップした場合の反応速度を予測できる。

6. 結 言

メカノケミカル法による負の遺産、特にPCB、ダイオキシン類、農薬の無害化を例にその精算について述べ、その実用化に向けた取り組みについて紹介した。本法の優位性をまとめると下記の通りである。

- 1) 非加熱であることから、加熱設備が必要でなく、コンパクトに収まること。
- 2) 密閉系で行うことができるため、有害物が拡散しない。
- 3) 無害化に必要な反応剤は、土壤成分と同じものを使用できる。
- 4) オンサイト処理が可能である。

以上のような、優位点があり、今後メカノケミカル法による処理がさらに拡大するであろう。

大型遊星ボールミルの設計に際してはDEMによるシミュレーションが大きく寄与するものと考えられる。

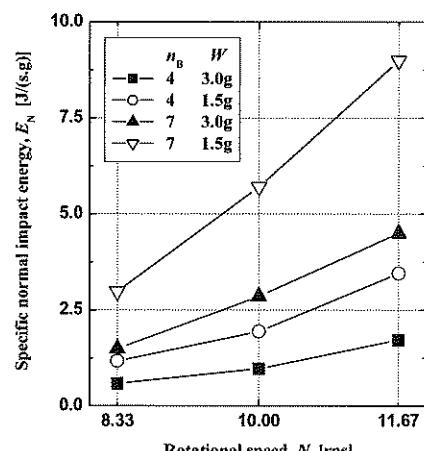


Fig.16 Relation between the impact energy and rotational speed.

speed.

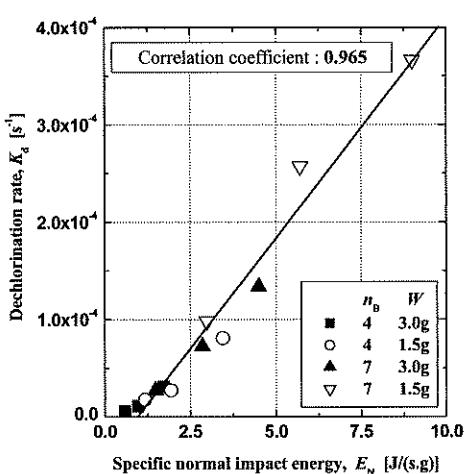


Fig.17 Correlation between the dechlorination and the impact energy.

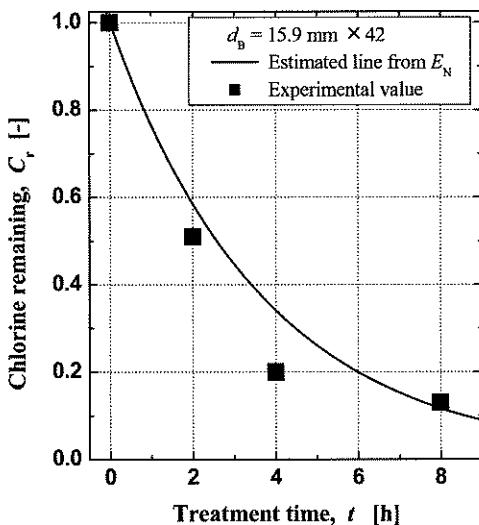


Fig.18 Prediction of chlorine remaining by DEM.

References

- 1) K. Kubo: Mechanochemistry Gairon(1971)
- 2) K. Shimme: Chikyu wo Mamoru Kankyo Gijutsu 100Sen, pp..120-121,(2000)
- 3) Kanpo3822(2004)
- 4) K.Shimme: Resources Processing, 48,pp.238-243(2001)
- 5) K.Shimme:Funtaifunmatsuyakinkyokai kouenshunkitaikai,p226(2001)
- 6) H. Mio, J. Kano, F. Saito, K. Shimme: Funtaikougakkaishuuukikenkyuuuhappyoukai, p.5-8(2000)
- 7) Dojo Kankyo Center: Dojo Chikasui Osen TaisakuJireitou Chosa, Dioxins Osen Dojo Joka GIjutsutou Chosa Hokukokusho (2001)
- 8) PCBshorigijutsu Guidebook, Edited by Sangyo Haikibutsushorisinkouzaidan(2005)
- 9) Siyouzanryounouyakutekiseishorijutsukentoukai:Nouyak ukannkyofukateigengshorijutsutoukaihatujigyo/siyounou yakutekiseishorijutsukaihatsujigyo Houkokusho(2004)
- 10) Kaoru Shimme, Takashi Akazawa, Hiroyuki Yamamoto, Junya Kano, Fumio Saito: "World Congress on Particle Technology 4", (Sydney Australia),pp.406-415(2002)
- 11) K.Shimme, Y. Deguchi: Resources Processing, 50, pp.209-214(2003)
- 12) K. Shimme: Kanyojoukagijutsu, Nihonkogyoshuppansha, 4,pp.16-22 (2005)
- 13) K.Shimme:Kagaku Kogakkai Kantoshibu Kouenbai, pp.29-37,(2002)
- 14) K. Shimme: Kagaku Kougaku, 66, pp.714-715(2002)
- 15) Qiwu Zhang, Fumio Saito, Kaoru Shimme, Seiichi Masuda : KONA, No18,pp.207-212(2000)
- 16) Qiwu Zhang, Fumio Saito, Kaoru Shimme, Seiichi Masuda: J. Soc. Powder Technol., Japan, 36,pp.468-473(1999)
- 17) K. Shimme: Kinzoku, 72, pp.1130-1135(2002)
- 18) K. Shimme: Ceramics, 37,pp.936-940(2002)
- 19) Y. Tanaka, Q. Zhang, J. Kano, F. Saito: Sozaiken-Iho, 58, No12(2002)
- 20) Tadaaki Ikoma, Qiwu Zhang, Fumio Saito, Kimio Akiyama, Shozo Tero-Kubota and Tatsuhsia Kato: Bull. Chem. Soc.Jpn., 74,pp.2303-2309(2001)
- 21) Qiwu Zhang, Fumio Saito, Tadaaki Ikoma and Shozo Tero-Kubota: Environ. Sci. Technol, 35, pp.4933-4935 (2001)
- 22) PCB Shorigijutsuchosakentoukai:Sangyo haikibutsushorijigyo hinkouzaidan(2002)
- 23) Hiroshi Mio, Shu Saeki, Junya Kano, Fumio Saito: Environ. Sci. Techonol. 36, 1344-1348 (2002)

無機・有機複合廃プラスチックのフィードストックリサイクル¹⁾

吉 岡 敏 明²⁾

Feedstock Recycling of Waste Plastics Filled with Inorganic Compounds

Toshiaki YOSHIOKA

Graduate School of Environment Studies, Tohoku University,
Aramaki Aza Aoba 6-6-07, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

Magnetic PET cards containing inorganic compounds were incinerated between 800°C and 1100°C. The residue was similar to ilmenite in its content of TiO₂ and Fe₂O₃. This result makes it possible to use this residue in existing ilmenite processing facilities without changes of the process. PET was degraded in the presence of Ca(OH)₂ at temperatures between 600°C and 800°C. The hydrolysis and subsequent decarboxylation of the PET led to high yields of benzene with a high purity in the condensed phase. 75wt% of the benzene ring was recovered and a purity of benzene of more than 90% was obtained at 700°C. Both systems mentioned above can be combined to a new recycling system in the future.

1. 緒言

廃棄物の中でも、金属材料などの無機材料については精錬などこれまでに蓄積された技術によって対応でき、現在も様々なリサイクルプロセスが実施されている。一方、プラスチックについてはマテリアルリサイクルの他、油化、ガス化やモノマー化などのフィードストックリサイクルに関する技術開発が行なわれているが、プラスチックのみが対象となり、複合化されている無機材料への対応は困難をきわめている。これは、マテリアルリサイクルにしろ、あるいはフィードストックリサイクルにしろ、有機材料であるプラスチックと機能化のために複合化されている無機材料は互いにリサイクル製品としては不純物とみなされることに起因するためである。

プラスチック製品は、主となる材料はポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)等々、様々であるが、PETボトル等ごく一部のものを除いて、純粋の材料として使用されることはほとんどなく、無機材料など様々なものと複合されて用いられているものが大半を占めている。

これらのリサイクルを進めるためには、全てのものを一括してリサイクルするのではなく、ある程度の組成、各製品の製造および使用履歴を考慮したリサイクルシステムの確立と、既存の原料製造工程を活かしたプロセスの開発が不可欠である。ここでは、PETとTiO₂で構成されたカード基材に磁性層などが複合化された磁気記録カード無機・有機複合材料の一例として、これらをフィードストックリサイクルするためのプロセス開発を検討した。

2. 磁気カード中に含まれる TiO₂の回収¹⁾

- 平成 18 年 11 月 9 日 本会第 117 回例会において発表
- 所属先 東北大学大学院環境科学研究科

平成 18 年 8 月 23 日受理

カード基材には印刷適性(白色性)や隠蔽性を向上させるためにTiO₂が含まれている。しかし、使用後は一部がセメントキルンの石炭代替のエネルギー源及び建築用資材として利用されるに過ぎず、その他は埋

立処分されている。 TiO_2 は塗料、化粧品など幅広い用途を持ち、国内生産量はアナターゼとルチルを合わせて約270,000tである。通常は乾燥粉碎したイルメナイト鉱(TiO_2 品位約50~54%)から $TiOSO_4$ (硫酸チタニル)を浸出する溶解工程、これをさらに濃縮後、加熱加水分解して $TiO(OH)_2$ (メタチタン酸)を沈殿させる加水分解工程及び800~1000°Cでの焼成工程を経て製造されている。

また、Tiのリサイクル現状として、Tiを含有する金属状のスクラップはほぼ回収されているが、スクラップの回収再生が進んでいる米国に運び、委託溶解後インゴッドとして再輸入しているケースが多い。Tiの場合、酸化しやすいので、真空溶解等に多くの経費を要し、製品に比べてスクラップの値段は相当安価である。

ここでは、現在の硫酸法による TiO_2 製造プロセスにおいてプリペイドカードを燃焼させ、残渣中の TiO_2 の有効利用を目的として、Tiの硫酸浸出に及ぼす燃焼・浸出条件の影響について検討した。

2.1 実験

実験には使用済みのカードを3mm×12mmに切断したもの用い、約0.5gをアルミニナボートに入れ予め800~1100°Cに保持した電気炉でそれぞれ1~5分間熱分解させ室温冷却後、精秤した。残渣中に含まれる全 TiO_2 におけるアナターゼ型とルチル型の含有率はアナターゼ型(101)面とルチル型(110)面のピーク面積(I_A 及び I_R)から算出した。

残渣組成はJIS M8301「チタン鉱石の分析方法通則」を参考にして、試料に含まれるチタンと鉄についての定量分析を行った。比較のためオーストラリア産イルメナイト鉱を試料として用い、チタン鉱石中のチタン定量法(JIS M 8311)およびチタン鉱石中の鉄定量法(JIS M 8312)に基づいて決定した。

また、各残渣100mgと濃硫酸20mlを50ml三角フラスコに加え、マグネチックスターラーで攪拌しながらマントルヒーターで220°Cまで加熱し室温冷却後、濾別し、硫酸浸出を行った。さらに、このろ液を蒸留水で希釈して200mlとし、Ti測定用溶液はこれをさらに100倍に希釈し、ICP測定により定量し、Tiの硫酸浸出率を次式

により算出した。また、メンプランフィルター上に残った浸出残渣は定法乾燥後、XRD測定を行った。残渣からの TiO_2 の回収試験は工業的生産法である硫酸法に基づいて行った。

2.2 結果と考察

Fig. 1に燃焼後の残渣率に及ぼす温度の影響を示す。カードの主成分であるPETが分解しやすいため、高温ほど分解速度が大きく、5分での白茶色の残渣率は800, 900, 1000及び1100°Cでそれぞれ24.9, 23.4, 22.8及び23.1%であった。これより、収束残渣率は約23%であることがわかる。また、カード中の有機成分がすべて熱分解されたかどうか確認のため、残渣中に含まれる炭素分を元素分析により定量したところ800及び900°Cでは2.44及び0.21%であったが、1000及び1100°Cでは0.02及び0.01%と極端に低減した。

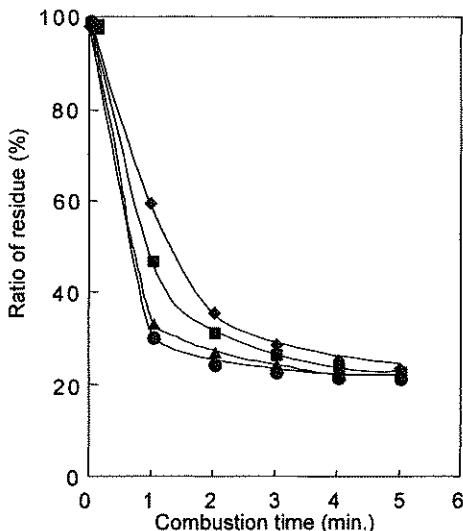


Fig.1 Effect of combustion temperature on the ration of the residue

Combustion temperature (°C)
◆800, ■900, ▲1000, ●1100

800~1000°Cまでは TiO_2 は主にアナターゼ型として存在するが1100°Cではルチル型が急激に増加した。Fig. 2に5分間燃焼した時の残渣のXRD图形を示す。カード中の TiO_2 はアナターゼ型として含まれているため、800°Cの比較的低温の燃焼ではアナターゼ型を保持し

ているが、高温安定相であるルチル型は900°Cから徐々に観測され1100°Cで急激に増加した。残渣中のルチルの含有率は800, 900, 1000及び1100°Cにおいてそれぞれ0, 1.2, 5.6及び49.5%であった。

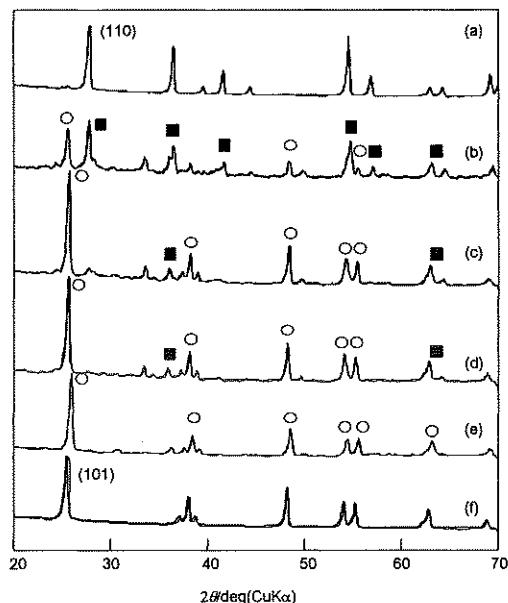


Fig.2 XRD patterns of the residue for 5 min. combustion
Rutile (■), (b) 1100°C, (c) 1000°C, (d) 900°C, (e) 800°C, (f) Anatase (○)

Table 1 に残渣組成を示す。 TiO_2 は約60%、 Fe_2O_3 は約30%含まれていることがわかる。 TiO_2 と Fe_2O_3 の含有率は両方とも温度上昇と共に増加した。これは炭素分が低温程、酸化されずに残留したため相対的に TiO_2 と Fe_2O_3 の含有率が増加したためである。炭素分がほとんど残留していない1000°C以上の残渣には TiO_2 が62%、 Fe_2O_3 が31%含有していることがわかった。また、イルメナイト鉱についても同様の実験を行った結果、 TiO_2 含有率は50.0%であることから、カーボの燃焼残渣の方が TiO_2 の含有率が高いことがわかった。Table 2 に燃焼残渣中の TiO_2 の硫酸浸出率を示す。

Table 1 Composition of the residue

Temperature (°C)	Composition (%)		
	TiO_2	Fe_2O_3	others
800	56.8	29.8	13.1
900	59.7	30.2	10.1
1000	61.8	31.0	7.2
1100	62.0	31.3	6.7
ilmenite	50.0	43.5	6.5

Table 2 Leaching ratio of Ti from combustion residue

Temperature (°C)	Leaching ratio
800	100.0
900	100.0
1000	96.4
1100	72.3
ilmenite	46.4

800~1000°Cにおいて残渣中の TiO_2 をほぼ定量的に硫酸浸出し、同条件におけるイルメナイト鉱の浸出率46.4%よりも高かった。これはイルメナイト鉱が主に TiO_2 , Fe_2O_3 , FeOの固溶体であるのに対し、燃焼残渣はそれぞれの混合物として存在するためと考えられる。1100°Cにおける浸出率の急激な低下は、酸に不溶であるルチル型が多く含まれているためと考えられる。

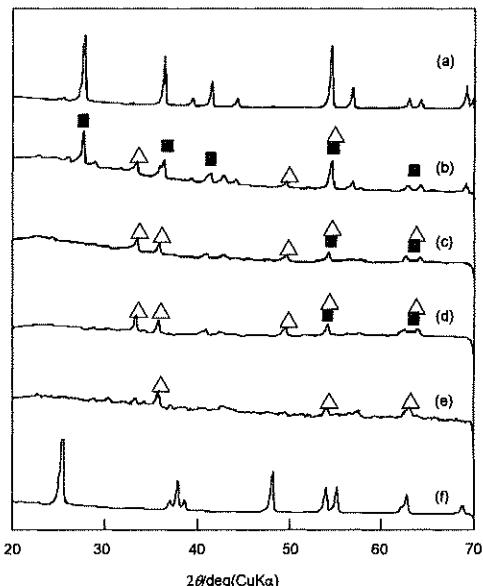
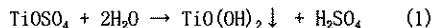


Fig.3 XRD patterns of the residue after the leaching with sulfuric acid.
Rutile (■), (b) 1100°C, (c) 1000°C, (d) 900°C, (e) 800°C, (f) Anatase (○)
 Fe_2O_3 (hematite) (△)

Fig.3 に硫酸浸出残渣のXRD 図形を示す。(c), (d), (e)において、 TiO_2 に帰属されるピークはごくわずかであり、(b)ではルチル型のピークが検出された。これは、アナターゼ型 TiO_2 は濃硫酸に十分溶解するため、低い温度で燃焼した時に生成するアナターゼ型が容易に硫酸浸出されたためである。一方、高温で燃焼した(b)では、ルチル型が生成するために硫酸浸出ができず残

留した。また、各温度でカードの磁性層に含まれている Fe_2O_3 (hematite) に帰属されるピークも検出された。

燃焼残渣から Ti を硫酸浸出し、加水分解すると Ti 分はメタチタン酸 [TiO(OH)_2] として回収される (式 (1))。



さらにこれを熱分解すると TiO_2 が生成する (式 (2))。

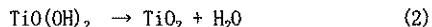


Fig. 4 に、各温度で処理して得られた残渣から Ti 分を硫酸浸出し、得られたメタチタン酸を 900°C で熱分解したときの XRD 図形を示す。生成物にはアナターゼ型とルチル型が含まれるが、どの温度で燃焼処理しても TiO_2 が得られることがわかった。

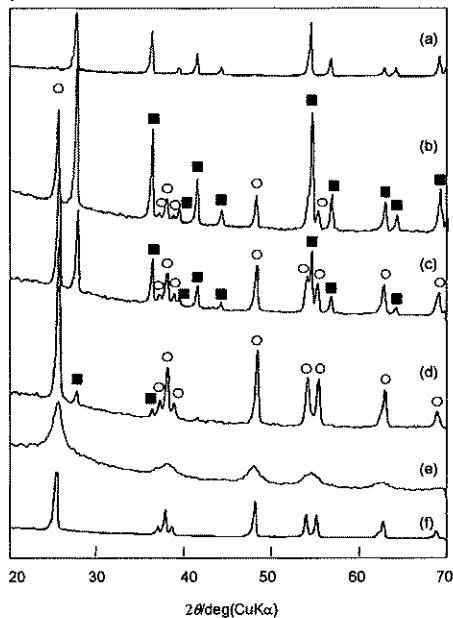


Fig. 4 XRD patterns of recovered TiO_2 .
Rutile (■), (b) 1100°C, (c) 1000°C, (d) 900°C, (e) 800°C, (f) Anatase (○)

3. 磁気カード基材のポリエチレンテレフタレート (PET) の熱分解油化²⁾

現在、プラスチックリサイクルに関する様々な技術開発が行われており、その一つとして油化が挙げられる。ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンは、熱分解により容易に油化することが可能である。しかしそポリエチレンテレフタレート (PET) を熱分解

すると、テレフタル酸や安息香酸などの昇華性物質が生成し、油化しないだけでなく、配管の閉塞や腐食の原因となる。このため、PET 材料に複合されている無機材料を回収しても、その大部分を占める PET 基板を資源化することは困難である。

ここでは、水酸化カルシウムを添加し、PET 樹脂を熱分化し、焼却するのではなく、BTX 等の油分に転換する方法について検討し、その反応挙動を明らかにした。

3.1 実験

60-100 mesh に粉碎した PET 粉末と Ca(OH)_2 をモル比で 1:1 に混合したもの (以下 PET/ Ca(OH)_2) を試料とし、昇温速度 5 °C/min、温度 50-900 °C、ヘリウム流通下で TG-MS 分析した。また、PET/ Ca(OH)_2 =1/1~1/5 を、He 霧囲気下および水蒸気霧囲気下、反応温度 600-800°Cにおいて熱分解した。熱分解生成物のうち、液体生成物は GC-MS、GC-FID により定性、定量した。気体生成物は GC-TCD により定性、定量した。

3.2 結果と考察

Fig. 5 に各試料における TG-MS の結果を示す。ここで PET+ Ca(OH)_2 は、PET と Ca(OH)_2 が反応しないと仮定したときの TG 計算曲線を示しており、見かけ上 1 段階

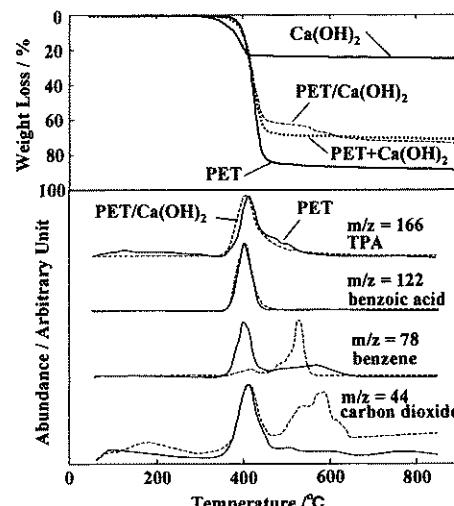


Fig. 5 TG-MS ion monitoring of TPA, Benzoic acid, Benzene and Carbon dioxide during the thermal degradation of PET and PET/ Ca(OH)_2 at 5 °C/min

の重量減少が見られた。一方、 $\text{PET}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ は3段階の重量減少が見られた。1段目の分解ではPETと同様、テレフタル酸や安息香酸、二酸化炭素の生成が確認できることから、PETと同様の分解が起こっていると考えられる。テレフタル酸カルシウム(TP-Ca)は、600°Cで分解が始まり、その後700°Cで、生成した炭酸カルシウムの脱炭酸が起こることから、2、3段目の分解は、TP-Caおよび炭酸カルシウムの分解に起因すると推測できる。またTG曲線から小沢法を用いて活性化エネルギーを算出した結果、2段目の重量減少における活性化エネルギーと、TP-Caの熱分解時における活性化エネルギーは約240 kJ/molと一致した。MSの結果から、ベンゼンは主に2段階目の分解時に生成し、二酸化炭素はすべての段階で生成していることがわかる。これらの結果は、2、3段目の重量減少はそれぞれTP-Ca、および炭酸カルシウムの分解に起因することを示している。

TG-MS解析により、 $\text{PET}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ を熱分解するとTP-Caが生成し、さらにそれが分解することによりベンゼンが生成することが明らかとなった。したがってTP-Caを熱分解することで、ベンゼンなどの有用な液体状炭化水素が得られると考えられる。そこでTP-CaをHe雰囲気下、および水蒸気雰囲気下において、600~800°Cで熱分解を行った。その結果、得られた液体生成物はすべて芳香族炭化水素であった。Fig.6にTP-Caに含まれるベンゼン環を基準として算出した芳香族炭化水素の回収率を示す。その結果、すべての温度において水蒸気雰囲気下のほうが高い値を示し、700°Cのとき最大値74.4%を示した。Fig.7に液体生成物中のベンゼンの選択性を示す。その結果、水蒸気雰囲気下、700°C

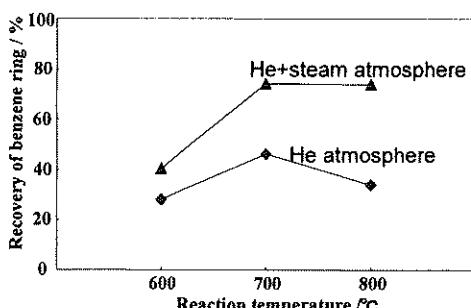


Fig.6 Recovery of benzene ring as liquid compounds on thermal degradation of TP-Ca

において95.4 mol%を示した。以上より、TP-Caを水蒸気雰囲気下、700°Cで熱分解することにより、効率よくベンゼンを回収できることが示唆された。

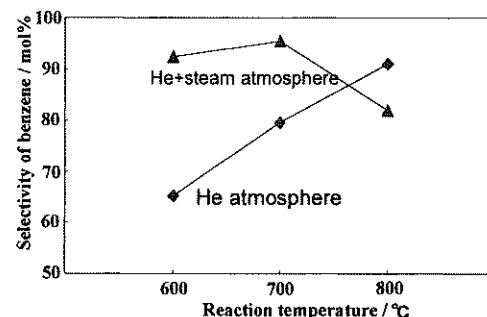


Fig.7 Selectivity of benzene in liquid compounds on thermal degradation of TP-Ca

PET/Ca(OH)₂のTG-MS分析の結果、TP-Caが生成することが明らかとなった。またTP-Caを分解することにより、ベンゼンなどの液体状炭化水素が得られることが明らかとなった。したがってPET/Ca(OH)₂を熱分解することにより、通常油化しないといわれているPETを油化できることが推測できる。

そこで、 $\text{PET}/\text{Ca}(\text{OH})_2=1/1 \sim 1/5$ をHe雰囲気下、700°Cで熱分解した。Fig.8に液体生成物のGC-MSクロマトグラムを示す。その結果、PET単独の分解では、アセトフェノンを主とする10種類以上の物質が生成したのに対し、 $\text{PET}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ では、Ca(OH)₂の混合比が増加するに従い、ベンゼン以外の生成物は減少した。

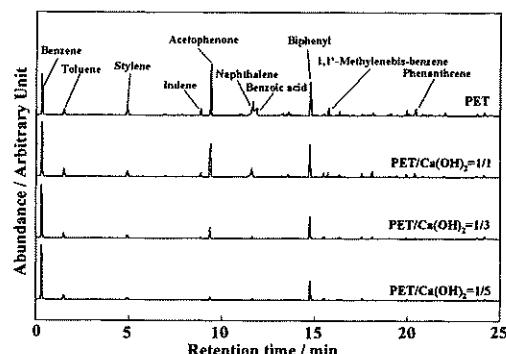


Fig.8 GC-MS total ion chromatogram for the thermal degradation products of PET and $\text{PET}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ in He atmosphere at 700°C

PET/Ca(OH)₂=1/5 では、ベンゼン、ビフェニルのみが生成し、液体生成物中のベンゼン選択性は 82.5 mol% に達した。Fig. 9 に PET からのベンゼン環回収率を示した。Ca(OH)₂ の混合比が増加するに従い、ベンゼン環回収率は増加し、PET/Ca(OH)₂=1/5 のとき 84.3 % に達した。以上から PET と Ca(OH)₂ の混合物の熱分解により、ベンゼンを選択的に回収できることが明らかとなった。

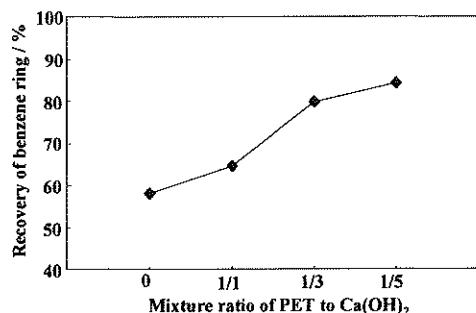


Fig. 9 Recovery of benzene ring as liquid compounds on thermal degradation of PET and PET/Ca(OH)₂ at 700 °C

TP-Ca と PET/Ca(OH)₂=1/5 の熱分解生成物には大きな差は認められなかった。このことから PET/Ca(OH)₂ の熱分解では、中間体として TP-Ca が生成し、引き続きそれが分解することにより、ベンゼンが選択的に生成できたと考えられる。

4. 結論

無機・有機複合材料のリサイクル例として、磁気カードに含まれる TiO₂ の回収と PET 樹脂の油化を検討した。その結果、TiO₂ を含む燃焼残渣はイルメナイト以上の品位を有し、既存の TiO₂ 製造法である硫酸法によって回収できることを明らかにした。また、PET 樹脂は消石灰を用いて熱分解することにより、ベンゼンを主成分とする油分に転換できることをあきらかにした。以上より、これらを組み合わせることで、プラスチック成分を油分に転換し、その残渣から無機材料を回収することが可能になると考えられる。また、既存のプラントを利用することにより、さらに有効なリサイクルシステムが構築できるものと期待される。

References

- 1) K. Matsui, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki: The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 14-19, Honolulu, USA (2000), ENVR, 211
- 2) T. Yoshioka, E. Kitagawa, T. Mizoguchi, A. Okuwaki: Chemistry Letters, 33, No.3, pp. 282-283 (2004)

非鉄金属王国「東北」を目指して¹
～東北非鉄振興プラン～

堅田耕二²

Creation of Mecca of Nonferrous Metals
Support Plan for Nonferrous Metals Industry in Tohoku region

Kouji KATADA

Director

Recycle Oriented Industry Promotion Division
Tohoku Bureau of Economy, Trade and Industry
Ministry of Economy, Trade and Industry

To strengthen international competitiveness, ensuring national resources is one of the most important issues. Nonferrous metals are essential for the automobile manufacturing industry, semiconductor industry, etc. In addition, the sustainability of the materials is of great importance because nonferrous metals can be continually recycled through smelting and processing.

In terms of nonferrous metals producing, Tohoku region is an extremely important area, because it occupies the majority of the production and recycling of the nonferrous metals in Japan.

Tohoku Bureau of Economy, Trade and Industry convened Nonferrous Metals Working Group to discuss the wide-ranging issues, and established a total support plan for nonferrous metals industry of Tohoku region, under the cooperation between the public and private sectors. The support plan was designed to address the challenges, take effective measures and present concrete action plan to promote nonferrous metals industry in Tohoku region. We aim at creating "Mecca" of nonferrous metals industry in the region with the plan.

1. 緒 言

当課では平成17年度において東北地域における強みの分析と環境産業振興の在り方についての検討を執り行った。この検討においては、環境産業の振興を本邦の産業競争力に出来るだけ直結した取り組みとすることを想定することに留意した。そのためには、環境とモノ作りを鑑みることが必要であり、従前の環境産業の重要性の分析とは違ったアプローチを試みることとした。

平成16年度の経済産業省の新産業創造戦略におけるアクションプログラム中「環境・エネルギー・機器・サービス」における報告（中略・抜粋）によると、『我が国は、地球温暖化問題、廃棄物・リサイクル問題の様々な環境制約に直面』しており、こうした『環境制約は今後一層高まるものと考えられる。さらに我が国が抱える資源制約も重要な課題で』あり、『鉱物資源についても、大消費国でありながら我が国の鉱石の自給率は極めて低いものとなっている』ため、強制法規、環境制約及び資

源制約を踏まえた技術開発が社会的要要求により活発に行われている。

さらに、平成17年11月のものづくり国家戦略ビジョンでは、『国際的に鉱物資源を中心とする原料が逼迫・高騰しており、今後我が国製造業にとって重要な鉱物資源を確保するため技術開発などリサイクルの重要性』について明記されている。

こうした「環境制約」及び「資源制約」の打破のための支援は一体どのような領域を重点的に支援する必要があるだろうか？これは、本邦の経済を支えているものは何かを認識すればたやすく確認できることであり、単なる「環境配慮」に係る支援に終わらない多くの分野から支持される環境産業振興であれば社会的要求と経済的要求の双方を満たす充実した環境産業の振興が展開されるはずである。

さて、本邦の経済発展におけるリーディング産業は、自動車産業と半導体産業である。

近年において若干の停滞はあるものの依然として本邦

¹ 平成18年11月9日 本会第117回例会において発表

² 現：東北経済産業局産業部中小企業課長

元：東北経済産業局資源エネルギー環境部循環型産業振興課長

平成18年8月15日受理

222

の経済を牽引するものである。この2大産業を下支えする環境産業は、環境配慮、環境制約、資源制約又はゼロエミッション等といったキーワードを超えて取り組むべき産業であり今後の支援が期待される分野であろう。

当課は、支援対象分野の決定に際して次のことに配慮した。

- ・自動車の骨格的な部品は、鉄、非鉄、プラスチックで構成されており、今後、これら部品の軽量化、高強度等が求められている。
- ・自動車の電装部品を含む半導体デバイスは、その素材としてベースメタル、貴金属・レアメタルをキーマテリアルとしている。
- ・半導体デバイスに使用されるマテリアルの使用は今後も増大傾向にある中にあって、特に貴金属及びレアメタルの使用抑制技術、再生技術及び再生システム構築への支援要求は高い。
- ・よって、資源制約のある本邦において、2大産業に供給される原材料を確保すること及び有効に利用/再利用を行うことは深刻な最重要課題の一つである。

国家間の産業競争力においては、国家としての技術力が同等であれば原料を制する国が圧倒的に有利となることは明白である。

こうした観点から高リサイクル性、省エネ効果のニーズに鑑み、今後の製造分野における需要の高さと成長性を考慮し、非鉄金属（ベースメタル・貴金属・レアメタル）分野に対する国際的、社会的及び経済的要求に応えるため、環境産業の中でも特に非鉄金属関連産業への注力の有効性と必要性を認識したものである。

なお、この検討は「東北地域産業クラスター戦略懇談会」で行ってきた東北地域の産業クラスター計画において環境分野は東北地域における各モノ作り産業のサポート的な産業として位置づけられたところであるが、しかしながら、環境産業は産業クラスター計画の推進ということのみならず、二酸化炭素排出抑制、省エネ、省資源の観点からも行政自ら中心となって推進する必要があるものと判断し、産業クラスター計画と密接に関連して当該産業を振興するため個別具体的な計画の策定を必要と考えたため執り行つたものである。

・東北地域におけるクラスター形成活動の実績・課題、地域産業の強み・弱み等を踏まえて東北地域が取り組むクラスターについて検討を行うため、中長期的視点に立った東北地域クラスター形成のためのビジョン、戦略等を策定した。

・シリコンバレーでは、中核となるスタンフォード大学において新しい技術が生み出され、支援施設（インキュベータ）において各種支援を受けながら商品化が行われ、各種専門家の支援を得ながら世界市場を席巻している。この繰り返しにより、大学も、企業も、投資家も、専門家もスキルアップし、その地域自体が、世界的なレベルで、ある産業に属する事業の生成・育成に適した状態になっている。このような連携のとれた地域を、産業クラスターという。

2. 非鉄金属と製造業

今後の環境産業振興を考えるに、製造業を下支えし競争力の強化に繋がる取り組みへのキーワードとして、軽量部品、電子部品、半導体等といったものが、今後の本邦の自動車産業、半導体産業等のモノ作りに欠かせない部品・材料であり、「非鉄金属」に係る環境産業の展開の重要性が認識されるものである。

自動車における部品とその非鉄金属の構成マテリアルは次の表（fig1）のとおりであり、当該表の電子機器についても半導体産業とある程度リンクするものと考えられる。

これらの本邦のリーディング産業に係る各部品の生産活動の背景的条件を担保し続け、国際競争力を維持し、かつ、資源制約のある本邦の弱点を補強するために、今後、非鉄金属に係るリサイクル及び有効利用についての取り組みを一層強化する必要があるものと考えることは妥当なものと言えよう。

～自動車使用部品と構成マテリアル～

部品名	構成品名1	構成品名2	構成品名3	非鉄金属の料名
ナビゲーションシステム	液晶テレビ	ITO樹脂樹脂膜	ITO粉	インジウム
ナビゲーションシステム	>	各開閉部	めっき	金、銀
ナビゲーションシステム	CPS	トラシスタ	半導体ウエハ	ガリウム
DVD, MD, CD	樹脂樹脂封緘装置	半導体レーザー	半導体ウエハ	ガリウム
ハイマントスラブ	>	樹脂樹脂封緘	半導体ウエハ	ガリウム
インジケーター	>	樹脂樹脂封緘	半導体ウエハ	ガリウム
エアシック	>	>	樹脂スローチューム	ストロンチウム
エンジン保護装置	>	半導体ウエハ	リードフレーム	銅
リモコン	サーモシート熱材	切削加工品	アルミニウム	銅、アルミニウム
床ガム洗浄装置	ハニカル輪	>	>	ロジウム／マグネシウム／ブナチナ
ボディ	>	亜鉛めっき鋼板	めっき	亜鉛
エンジンブロック	>	鋳造品		アルミニウム
各種連続部品	>	シカスト部品・鍛造品		アルミニウム／マグネシウム
ドアクロ	>	ダイカスト品		亜鉛
シフト位置セサ	>	めっき		金、銀

fig1

同和鉱業㈱資料より作成

この表から自動車部品における非鉄金属の原料としての重要性だけではなく展伸材製造技術、半導体素子製造技術、メッキ技術、鋳造技術など非鉄関連産業が不可欠であることが分かる。

つまり、非鉄金属関連産業は製造分野のあらゆる基幹となるだけでなく、次世代産業のキーマテリアルでもあり、非鉄金属製錬及び非鉄金属加工の範疇に係る分野において循環型社会対応産業を一体的に志向することが今後の資源・環境はもとより産業界にとっても大きな課題となると言えるのである。

3. 東北地域における「非鉄」の強み

現在の本邦における非鉄金属に係る状況を確認する。周知のとおり、本邦における資源自給率の低調さは、非鉄金属においても同様である。

おおよそ全ての機械装置に使用される銅、鉛、亜鉛においても全世界での可探年数は約30年を割っており、金、銀においては15年を割っている。採掘技術の向上や探鉱の進展により可探年数はそれなりには増えることがあるものの、こういった状況の中で、自山鉱による生産はほぼ皆無であり、リサイクル由来の金属純分と海外鉱の純分の計が各鉱種における生産量となっている。

こうした各鉱種の需給バランスは、リサイクル製錬による再生・生産量に下支えされている。(fig2)

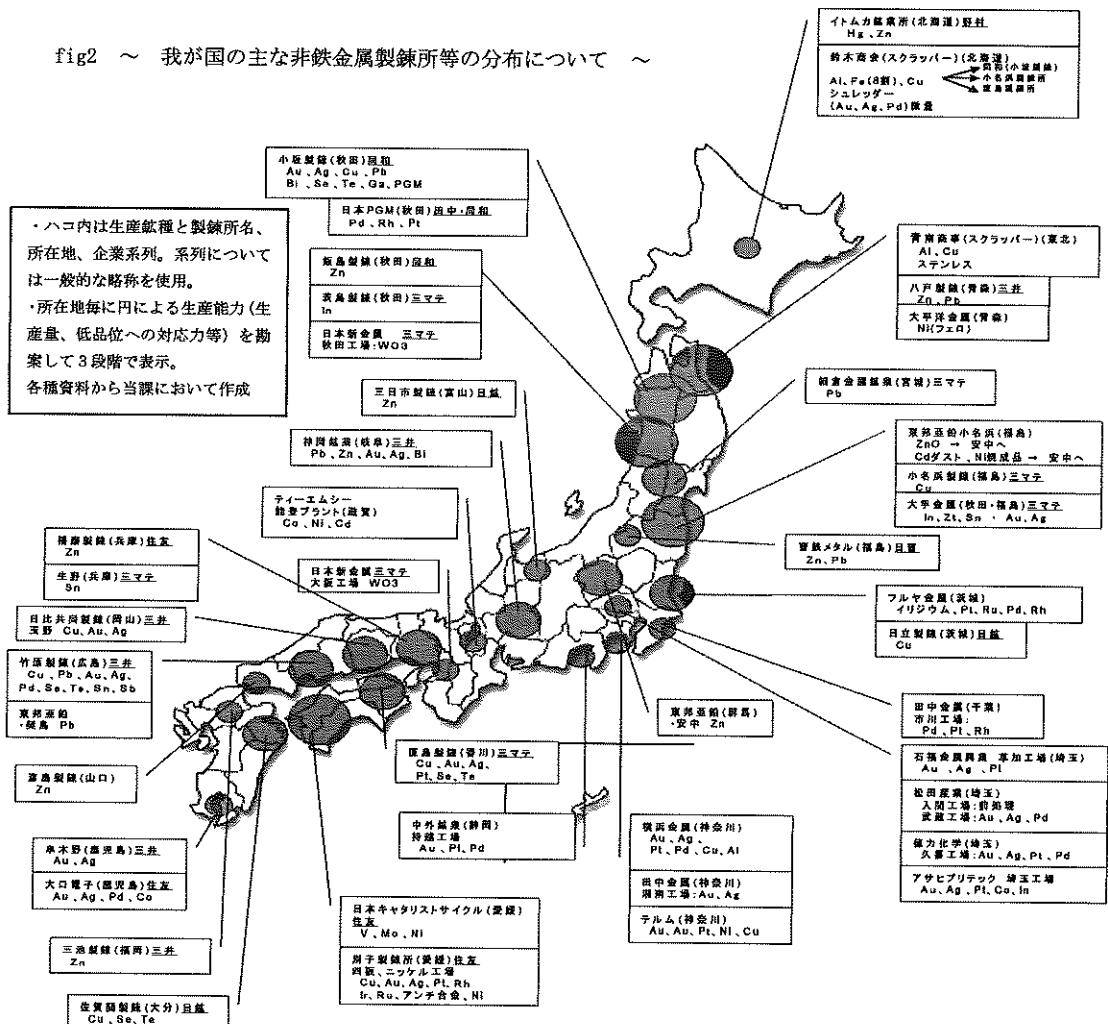
例えば、鉛の国内流通量は、約26万tであり、そのうち、約23万tが国内生産となっているが、内訳は、海外鉱からの製錬とリサイクルである。リサイクルによる生産は9~10万tとなっている。アルミニウムなどは、流通は合金インゴットでの流通が多いが、国内流通量の350万tのうち、リサイクル分が100万t超であり、アルミニウム合金製品の需給の大半を受け持つて

いる。

これは、大なり小なり全ての鉱種において同様の構成であり、近年のアジア諸国による需要拡大も踏まえ非鉄金属製錬業における供給体制の在り方、重要マテリアルの確保の在り方について国家レベルで検討がなされているところである。

貴金属、レアメタルについては、半導体製品や触媒の主要原料であるため、中国、台湾、韓国、インドといったアジア諸国との取り合いが既に始まっているし、銅においても同様の状況である。亜鉛は、化学的に活性であることから地金生産が比較的難しくエネルギー多消費産業であり、本邦においてもその事業基盤が悪化している。アルミニウムは前述のとおり、リサイクルが盛んであり、かつリサイクル分による供給がアルミニウム国内市場を支えているが、自動車、自動二輪車に使用されるアルミニウムが中古車として海外に流出するために、近年では、

fig2 ~ 我が国の主な非鉄金属製錬所等の分布について ~



再生原料となるアルミニウムスクラップの賦存量が減少傾向にあり、大手自動車メーカーも注視しているところである。

よって、非鉄金属製鍊業においては、時代背景や社会的・資源制約的要求もあり、単なる製鍊業ではなく、リサイクル事業を積極的に導入し、国内を中心とした未利用資源の回収を行うと共に、供給力・生産力の強化と事業基盤の強化を目指して、系列外補完体制が構築されつつあり、本邦の非鉄金属需給バランスの安定化と資源的な危機的状況の回避に大きく貢献しているところである。

一方、非鉄金属加工業においても、例えば、素形材分野では、生産活動自体が海外へ移転することによる国内基盤の弱体化が懸念されてきたところであるが、現在のところ一定の方向性が見えてきているようである。

高度な品質が要求されるもの、機械化が進み人件費に影響されないもの、独自の技術が要求されるもの等においては、国内での生産・加工が行われており、堅調な生産活動が行われている。

しかしながら、当該加工業においては各種課題については、海外の同業社との競争が顕著になって現れてきており、生産向上・歩留まり向上によるコストダウンや燃料コスト削減、そして原材料コストの削減等が課題となっている。

原材料コスト削減には大きく二つの要素があり、一つは歩留まり向上による購入原材料の有効利用、もう一つはマテリアルセキュリティーである。マテリアルセキュリティーについては、素材の供給不足・需要過多により価格が上昇することにより脅かされるものであり、製品利益率にダイレクトに響き、国際競争力を低下させるものであるから、大きな問題となっている。

アルミニウムなどは、自動車部品としてキーマテリアルであるが、自動車部品として使用されるアルミニウムのその大部分は再生アルミニウムに依存しており、その比率はおよそ9割と言われている。これらの素材の需給と生産コスト低減といった直接的企業要求と社会的要請を満たす上でもリサイクルと製造を一体的に考えることで産業の安定的発展を望むことができるものと考える。

このためには素材のリサイクルループを構築していくことが必要であり、銅であれば、銅製鍊・銅リサイクル、銅板生産、プレス（リードフレーム等）、端材のリサイクル、数年後の製品リサイクルと言うループ、アルミであれば、アルミ2次製鍊、アルミ溶湯供給、エンジンブロック、端材のリサイクル、自動車リサイクルと言ったループ、このように一体的にパッケージにした形で「循環型社会対応産業」として捉え、今後展開していくべきである。

また、東北地域は、日本の3~4割の非鉄金属の生産

とこれに付随したリサイクルが行われており、日本一の非鉄金属製鍊の地域である。（fig3）

例えば、銅、亜鉛、ビスマス、銀、ガリウム、インジウム等において国内のトップシェアであり、小坂製鍊㈱、秋田製鍊㈱、三菱マテリアル㈱秋田製鍊所、小名浜製鍊㈱、東邦亜鉛㈱、細倉金属鉱業㈱、八戸製鍊㈱、太平洋金属㈱の1次製鍊を中心として国内生産とリサイクルの拠点となっている。さらに前述したように半導体産業を支えるキーマテリアルであるビスマス、インジウム、ガリウム、タンゲステン、セレン、パラジウム、プラチナ、レアアース等のレアメタルにおいても拠点であることは言うまでもない。

図3 東北における非鉄金属リサイクル処理量
(平成15年)

fig3

	処理量(t)	全国比(%)
北海道	58,285	3.3
東北	728,290	42.5
関東	167,723	9.8
中部	50,057	2.9
近畿	69,943	4.1
中国	283,735	16.6
四国	170,596	10.0
九州	185,031	10.8
合計	1,711,660	100

平成5年主要銅鉱山の大手10社出荷量(t)		
	全国	東北
銅	103,164	14,181
鉛	101,570	25,000
亜鉛	103,026	16,000
金	11	2
銀	666	169
合計	314,437	55,351

（出典：東北経済年報）

なお、マテリアルセキュリティー及びマテリアルバランス上も、ベースメタル及びレアメタルの生産・リサイクルは、各種産業にとって産業競争力の維持・拡大の観点からも必要不可欠な要素と言える。また、非鉄金属製鍊においてもリサイクル由来の原料（金属くず、廃基盤等）、所謂「都市鉱山」からの原料調達が今後の大きな課題となっていることは周知の事実であり、各製鍊所は、プラザ合意以降の鉱山の閉山や国際競争の激化、非鉄メジャーの再編等の激動の時代を、リサイクル事業への転換や経営改善等によって乗り越え、現在では本邦におけるリサイクルループの基盤を担う製鍊所となっている。

現状の認識として、東北地域は国内随一のリサイクル地域であり、このリサイクルは非鉄金属回収である。

非鉄金属製鍊所については、先の製鍊所の分布図のとおり東北における一定の集積が認められる。

こうした既存のポテンシャルの高さと今後の東北の各製鍊所におけるリサイクル事業へのシフト（精鍊炉の増設等）の強化は、本邦における環境産業、非鉄金属関連産業を東北がリードしていくことを十分に裏付けるものと考えられる。

さて、次の(1)及び(2)(fig4 外務省HPより)は、代表的な製鍊～製品製造～リサイクルのループ例であり、おおよそどの鉱種においても同様と言える。

東北地域で(1)及び(2)のループを踏まえた新型の環境産業振興の在り方＝循環型産業振興においては、

例えば、(1)のような事例では製鍊・リサイクルの、(2)のような事例では製造・加工の分野の東北におけるポテンシャルを引き上げ、(1)における製造・加工、(2)における製鍊・リサイクルのレベルに引き上げることで、非鉄金属関連産業におけるリサイクルとプロダクトを高度に行う「非鉄王国」化を行うことの出来る本邦唯一の地域であると言える。

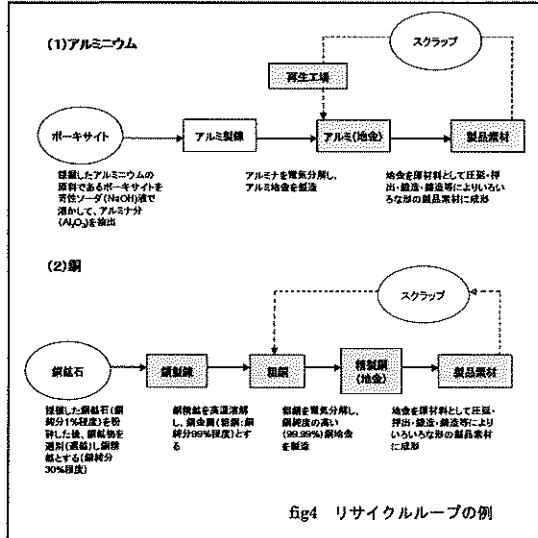
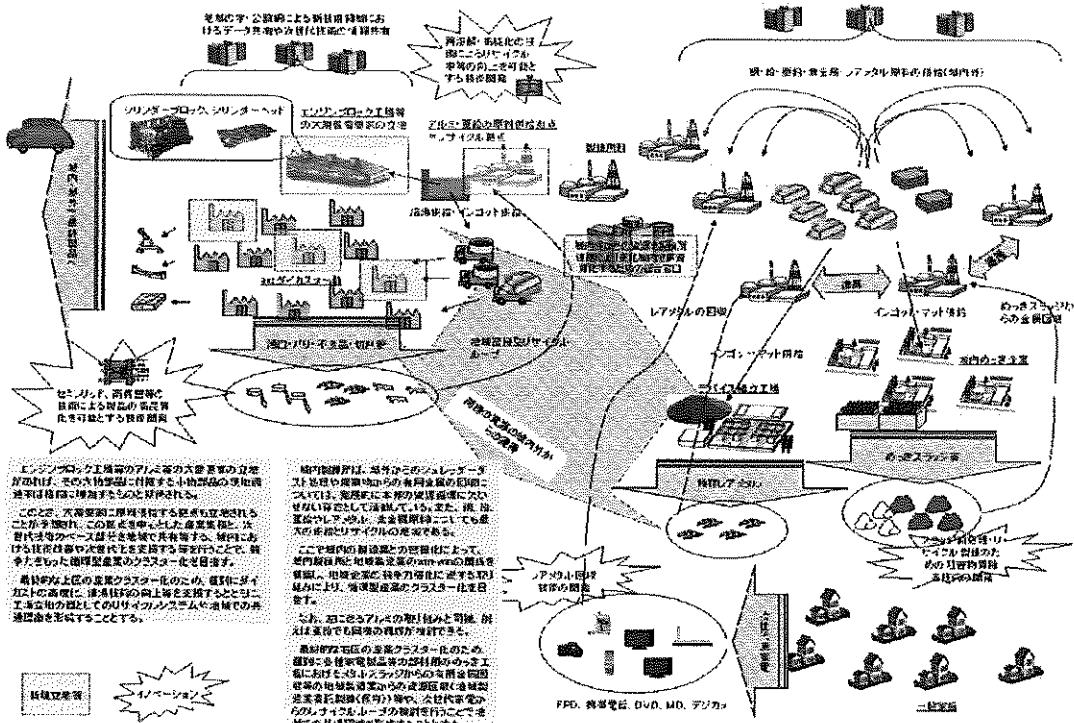


fig5 非鉄のメッカ・東北のイメージ



4. 今後の東北における非鉄振興

東北地域における本邦を力強く支える循環型産業に対する、具体的な取り組みを継続的に行うため、非鉄振興プラン策定した。

その策定においては次に留意した。

- ・東北の特徴とも言える非鉄金属製鍊所のさらなる活性化により、地域及び地域企業の産業競争力向上に繋がることは十分に認識されている。
 - ・しかしながら、中長期な観点から「東北の非鉄製鍊の活性化と相互連携」といった目標は立てられるものの、具体的な地域企業を牽引できる取り組みを創出しなければ、モラールが低調なものとなることは明白である。
 - ・このため短期の具体的取り組みの後に長期ビジョンを構築し、かつ、短期の取り組みは長期ビジョンの成功を想像させるに十分なものとする必要がある。
 - ・当該ビジョンは、関連する企業、団体、行政機関、研究機関がそれぞれにおいてメリット等を見いだせるものとすることを前提として、見いだされた部分についてはその部分のビジョンを共有するためのPRを含めた積極的取り組みを行うものとする。

取り組みについては、基本的なルールを提示し、広域連携の中核としてコンピティターでない行政の役割、プレーヤーである企業の役割、シーズを提供やまとめ役と

もなる学の役割を明確化することとした。

<最終目標の達成に欠かせない取り組み>

- ①製錬所連携による完全資源化地域を実現する東日本のリサイクル総合窓口に繋がる取り組み
- ②完全資源化地域とリサイクルループを構築する製造業の企業価値向上や環境リスク低減に資する制度の構築（融資メニューを含む）
- ③原料供給拠点＝リサイクル拠点を中心とした製造技術的にも環境的にも高度な企業群の創出
- ④地域企業を底上げする技術、環境に関する情報の産学による共有化

<最終目標>

非鉄金属において、「東日本のリサイクル総合窓口と各2次製錬企業の高度再資源化と地域製造業の高度原料使用によるスーパー・リサイクル・プロダクト・エリアを目指す。」とした。

この目標の最終的なイメージと目標達成に向け今年度既に始まった取り組み及び現在検討している取り組みについて fig5 に示す。

4. 結 言

サステナブルマテリアルである金属素材の中でも東北のポテンシャルの高い非鉄金属に係る製錬、製造・加工、リサイクルを一体的に捉えた「リサイクルとプロダクト」をキーワードに現状認識及び検討を行ったものであるが、リサイクル施策の中でモノ作りまで包含し縦割り行政の垣根を越え、循環型社会対応産業振興策として一体的に策定されたプランとしては国内初と思われる。

これの推進に当たっては東北循環型社会対応産業クラスター委員会を中心に推進していく予定であり、今後は、めっきスラッジからの金属回収事業や次世代デジタル家電からのレアメタル回収事業の試行、次世代非鉄ダイカスト技術支援、溶融金属からの不純物除去に係る調査等が展開され事業化に向け企業レベルにおける検討がなされていくものと思われる。

また、構造系部品に使用される非鉄金属についてはその部品製造技術の高度化からリサイクル拠点の創出に向けて、デバイス系部品に使用される非鉄金属については東北のリサイクル拠点を生かした高度リサイクルシステムの構築等に向けて推進していきたい。

謝 辞

今回の検討に当たり、小坂製錬株式会社 リサイクル部長 荒木清史氏、小名浜製錬株式会社 小名浜製錬所 技術部長 林庄作氏、秋田製錬株式会社 製錬部担当部長 富樫林太郎氏、八戸製錬株式会社 八戸製錬所 所長 吾妻伸一氏、東邦亜鉛株式会社 小名浜製錬所 副所長 沼崎孝則氏、細倉金属鉱業株式会社 代表取締役社長 高柳悟氏、東北大学多元物質科学研究所 教授 板垣乙未生氏（製錬分野における主査）、秋田大学工学部資源学部環境物質工学科 助教授 柴山敦氏、水沢工業株式会社 常務取締役 小西理夫氏、筑波ダイカスト工業株式会社 宮城工場 技術担当顧問 小河原和夫氏、大紀アルミニウム工業株式会社 東京営業部 課長 井口保仁氏、岩機ダイカスト工業株式会社 常務取締役 鎌田充志氏、美和ロック株式会社 盛岡工場長 山田元氏、株式会社東北化理 常務取締役 菊池政男氏、東北大学大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻 教授 安斎浩一氏（製造分野における主査）、財団法人いわて産業振興センター 研究開発推進課長 勝負澤善行氏に参加頂きました。深く感謝の意を表します。

References

- 1) Strategy talkfest for cluster forming in tohoku: Report of strategy talkfest for cluster forming in tohoku (2006)
- 2) Mitsubishi Research Institute, Inc. : Report of basic research on recycling wastes including nonferrous metals and related industries in Tohoku area(2006)
- 3) Nakagawa Report (Toward a Sustainable and Competitive Industrial Structure) (2004)
- 4) Ministry of Economy, Trade and Industry/ Ministry of Health, Labour and Welfare/Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology:White Paper Mnozukuri (2005)

¹ 産業クラスター計画の推進に当たっては民間推進機関がこれに当たっており、東北の環境産業振興は從来より当該委員会において行われてる。事務局は東北ニュービジネス協議会。

プラスチックを還元材として用いた石膏の再資源化¹

山 口 勉 功・植 田 滋²
大 藏 隆 彦³

High Temperature Production of Calcium Oxide from Gypsum using Organic Materials

Katsunori YAMAGUCHI², Shigeru UEDA² and Takahiko OKURA³

² Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University,

³ Venture Business Laboratory, Akita University

A treatment at higher temperature seems to be suitable for recycling a large quantity of waste gypsum from construction materials. However, CaSO₄ is rather stable even at high temperature, therefore cost-intensive reactants are necessary.

Re-generation of CaO or CaS from CaSO₄ was investigated using plastics, which were considered as reduction agent. Thermodynamic simulation was employed to find optimal conditions for the reduction of CaSO₄ using organic materials. Reduction experiments were conducted using reagents of CaSO₄ and polyethylene. CaO was formed from CaSO₄ and polyethylene mixture over 1273K under air. Crystal water of CaSO₄ accelerates the reaction forming CaO. Plastics can be successfully used to produce CaO and CaS from CaSO₄ in controlled atmosphere.

1. 緒 言

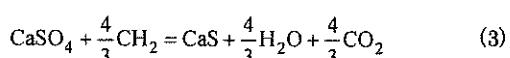
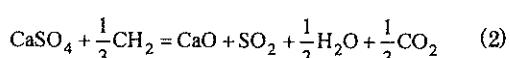
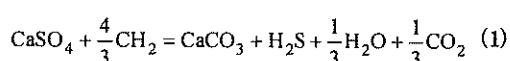
近年、産業廃棄物最終処分場での硫化水素の発生が問題になっており、その原因として、硫黄還元細菌による石膏の分解の可能性が指摘されている。また、建設リサイクル法の施行に伴い建設廃材に含まれる石膏の再利用率の向上が必要とされている。しかし、一般的に建設廃材として発生する廃石膏には、紙やクロス材等が混入しているため直接再利用することは困難である。これらの要因から、低コストで効率の良い廃石膏の処理および再資源化プロセスが求められている。高温プロセスでのカルシウム化合物生成反応による処理を行えば、可燃性の異物混入問題が解決可能である。しかし、石膏は鉱物としても産出される化学的に安定な化合物であるため、化学反応を伴う有価なカルシウム化合物を生成するにはエネルギーを投与する必要がある。

プラスチック廃棄物は適正な処理が必要な廃棄物

として逆有償でも流通している。プラスチックは主に炭化水素化合物で構成されるため、高密度のエネルギーとしての利用が可能である。

これまでに、廃石膏を水素或いは一酸化炭素を用いて還元しカルシウム分を石灰として回収することが提案されている¹⁾²⁾。石膏の分解により発生する H₂S, SO₂ 等の硫黄系ガスの安定化については工業的に広く行われているクラウス反応や還元とクラウス反応を組み合わせたプロセス²⁾⁴⁾の提案がなされている。

式(1)～(3)に示す反応を進行させ、炭化水素系の不純物の含有が少ない CaCO₃、CaO、CaS 等を生成すれば、石膏をカルシウム化合物資源として再利用することが可能である。



CaS を生成しても、高温の CaS を直接水中に投入し

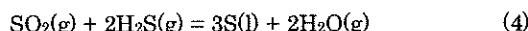
- 平成 18 年 11 月 9 日 本会第 117 回例会において発表
- 岩手大学工学部材料物性工学科

- 秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

平成 18 年 8 月 7 日受理

H_2S を生成することで容易に CaO を生成することが出来る。

反応により発生する硫黄系ガスは硫酸として固定するか、反応式(4)の気相クラウス反応により元素硫黄として回収可能⁴⁾である。最終的にカルシウム化合物と硫酸或いは元素硫黄の他には、水と二酸化炭素が発生するのみとなる。



本研究はプラスチック廃棄物を還元剤および熱源として用いた廃石膏の再資源化を行うことを目的とした。熱力学データを用いたシミュレーション計算により CaSO_4 から CaS 、 CaO を生成する平衡条件を探査し、実際のプロセスを想定した非定常条件での反応を実験により調査した。石膏、ポリエチレン及び空気の反応により、 CaO 、 CaS を生成する反応について報告する。

2. 石膏と炭化水素ガスの反応

熱力学データベースの F*A*C*T⁵⁾を用い、閉鎖系において CaSO_4 とポリエチレン (PE) の物質量比を変化させた時の、反応生成物と温度の平衡関係を計算した。PE 中の炭素と水素のモル比は C:H=1:2 であるため、ガスの平均組成を示すために PE から発生する気体を CH_2 ガスと記述する。

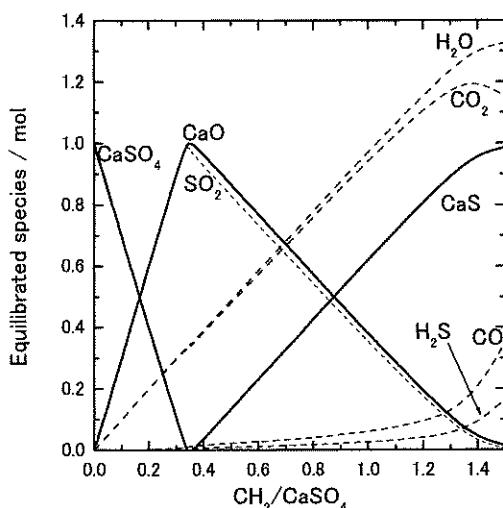


Fig. 1 Equilibrated species formed from $\text{CH}_2\text{-CaSO}_4$ mixture at 1473K.

1473K、1 気圧下において 1mol の CaSO_4 に対して反応する CH_2 ガスの比率と生成物のモル数の関係を Fig. 1 に示す。実線は生成する凝縮相を、破線は気相を示す。 $\text{CH}_2\text{:CaSO}_4$ 比が 0~0.33 では、 CH_2 の増加に伴い、 CaSO_4 が減少し、 CaO が増加する。また、0.33 以上では CH_2 の増加に伴い、 CaO が減少し、 CaS が増加する。

1mol の CaSO_4 を $\text{CH}_2\text{:CaSO}_4 = 1:3$ のモル比で平衡させた際に生成する生成物のモル数と平衡温度の関係を Fig. 2 に示す。約 1200K 以下では CaSO_4 が安定である。1300~1400K への温度上昇に伴い CaO が安定となり、 SO_2 が発生する。1400K 以上では CaSO_4 と CH_2 の主反応は式(2)で示される。650~1400K で、 CaSO_4 と CaS が共存する。

3. 実験装置および方法

以下のように石膏の反応実験を行った。プラスチックとして直径 3mm 程度の粒状試薬の低密度ポリエチレン粒を用いた。試薬の石膏 1/2 水和物 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) をあらかじめ 1573K で 1.8ks 加熱し、 CaSO_4 を生成し、無水石膏粉末を作成した。縦型電気抵抗炉内に反応管としてシリカチューブを設置し、上端にガス導入管、ガス排出管、プラスチック供給孔を有するシリコーン栓を取り付けた。

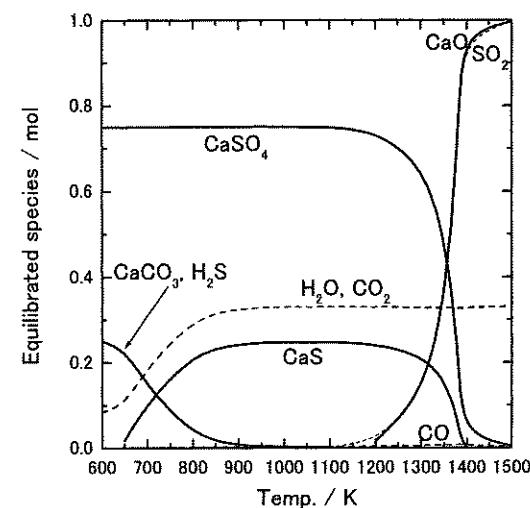


Fig. 2 Equilibrated species formed from $\text{CH}_2\text{-CaSO}_4$ mixture. ($\text{CH}_2\text{:CaSO}_4 = 1:3$)

プラスチックは外気に接觸させずに、任意に投下できる。炉の温度は PID コントローラにより制御し反応管下部を均熱帶として $\pm 2\text{K}$ 以内で制御した。直径 30mm 高さ 40mm のアルミなるつぼを均熱帶に設置して、反応容器とした。

3. 1 空気下での石膏と PE 間の反応

るつぼの中に予め所定のモル比で CaSO_4 (約 1 g) と粒状の PE (CH_2 を 1 モルと換算) を充填した。これを 1473K に保持した縦型の電気抵抗炉に入れ空気雰囲気下で所定の時間加熱保持したのち、試料を取り出し重量変化および X 線回折から試料の反応率を推算した。

3. 2 気相ポテンシャル制御下での反応

気相制御を行わない石膏とプラスチックの反応では、石膏の還元・分解で生成する硫黄系ガスの分圧が反応容器や実験の条件によって異なるためカルシウム化合物の安定相を規定できない。1g の CaSO_4 を入れたるつぼを炉内に挿入し、所定の温度に保持した。 CaS 安定気相に制御するために、試料直上 0.005m に SO_2 もしくはマスフローコントローラを用いて混合した SO_2 と乾燥空気を流速 1~1.4ml/s で導入するとともに、一粒が約 0.025g の粒状低密度 PE を 40~120s の一定間隔で順次投入した。

一方、 CaO の安定域となる低酸素ポテンシャルを得るために、PE を 60sあたり 0.0125g 投入しながら、 $\text{Air}:\text{CH}_2=2:1$ となるように空気の流量を制御し所定の時間反応させた。この方法では PE のガス化とともに固体炭素が生成し、実験後の試料に炭素が共存する。試料への炭素の混入を防ぐためには炭素を酸化する必要がある。炭素を酸化するために気相の酸素ポテンシャルを上昇すると CaO ではなく CaSO_4 の安定域となる。ここでは、ポリエチレンの燃焼に必要な酸素より、酸素が過剰となる、 $\text{Air}:\text{CH}_2=10:1$ となるように空気を流入しつつ、るつぼに PE を投入することも試みた。

実験中のつぼは所定の温度に保持されており、るつぼ内で投入された PE がガス化される。なお、予備実験により試薬として用いた低密度ポリエチレンは 730K 以上で迅速に気化することを確認した。

4. 実験結果および考察

予備実験として 1473K、空気中における石膏の加熱を試みたが反応はみとめられず、熱分解が起きないことを確認した。よってプラスチックの燃焼熱のみを用いた乾留による石膏の分解プロセスは成立し

ない。

4. 1 空気下での石膏と PE 間の反応

1473Kにおいて CaSO_4 、PE 混合物を 3.6ks 以上保持した。実験終了後、試料を急冷し X 線回折により存在する化合物を同定した。 $\text{CH}_2:\text{CaSO}_4$ 比 3:1 の試料を 1473K で 7.2ks 保持した試料の X 線回折の結果を Fig. 3 に示す。図中の▽は CaO のピークを示す。実験後の試料は CaO であり、 CaSO_4 は消失し他のカルシウム化合物もほとんど共存しないことを確認した。

Fig. 4 に 1473K で 7.2ks 保持した時の CaSO_4 と PE (CH_2 を 1mol と換算した) のモル比と反応率の関係を示す。反応率は CaSO_4 から CaO のみが生成したと仮定して試料重量の変化から以下のように求めた。

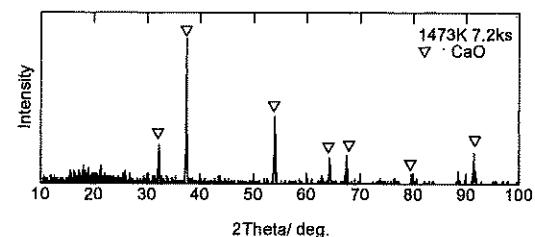


Fig. 3 Results of XRD for $\text{CH}_2\text{-CaSO}_4$ mixture held for 7.2ks at 1473K. ($\text{CH}_2:\text{CaSO}_4=3:1$)

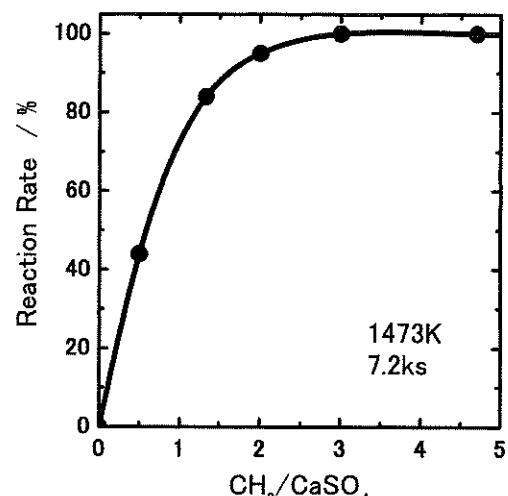


Fig. 4 Relationship between $\text{CH}_2/\text{CaSO}_4$ and reaction rate at 1473K.

$$\text{反応率} / \% = \frac{v_i - v_f}{v_i} \times 100 \quad (5)$$

ここで v_i 、 v_f 、 M_i はそれぞれ初期試料重量、反応後の試料重量、 i の分子量を示す。

CaSO_4 に対して CH_2 を増加すると反応率は上昇していく、本実験条件下では $\text{CH}_2:\text{CaSO}_4$ 比 3:1 以上で CaSO_4 が完全に CaO に分解した。また、容器内に未反応 PE は残存せず全て気化或いは反応していた。Fig.1 から式(2)が進行する $\text{CH}_2:\text{CaSO}_4$ 比 1:3 で CaO が生成可能であるが、反応初期において PE の気化が急速に起こり石膏と未反応のまま系外へ逸散し PE の一部しか反応に寄与しなかったため CaS を生成せず、 CaO を生成した。これより 1473K 程度の高温において石膏と PE の混合物を反応させるだけで容易に CaO の生成が可能であることが判った。

Fig. 5 に $\text{CH}_2:\text{CaSO}_4$ 比 3:1 を固定した条件での、反応率への温度の影響を示す。この測定での保持時間は 7.2ks とした。温度の低下とともに反応率は低下する。1173K の試料に対する X 線回折の結果では、 CaSO_4 以外のピークは認められなかった。Fig.2 の平衡計算結果では安定相は 1350K 以下で CaSO_4 、1350K 以上で CaO と急激に変化する。非平衡の反応を伴う実測では安定相の傾向は同じであるが、1223 ~ 1423K の間で急激な変化はせず、1223K 以下で急激に反応率が低下した。実測では初期に CH_2 の気化が起こり、その後 CH_2 分圧が低下する。実効 CH_2 分圧の変化により CaS 安定雰囲気から CaO 安定雰囲気に変化する。実測での 1223 ~ 1350K の反応率の高さは初期の CaS 生成が影響している可能性がある。

1473K の空気中において $\text{CH}_2:\text{CaSO}_4$ 比 3:1 で混合物を反応させた際の CaSO_4 の反応率と反応時間の関係を Fig. 6 に示す。●は無水石膏、○は二水石膏との反応を示す。両者とも時間とともに反応率が上昇し 5.4ks 以上で CaSO_4 の反応率は 100% になる。 CaSO_4 の反応率がほぼ 100% となるまでの二水石膏と PE の反応に要する時間は、無水石膏に比べ 6 割程度と短く、直接反応に寄与しない H_2O の存在が反応を加速する結果となった。熱力学的な平衡計算では、 H_2O 分圧が異なる最終生成物に大きな差がない。化学的反応が原因でないと考えると、石膏からの結晶水の分離により物理的に反応界面積が増加し反応が加速されている可能性がある。

Fig. 7 に無水石膏と PE からの試料の X 線回折結果を反応時間、0.9、1.8、3.6ks について示す。

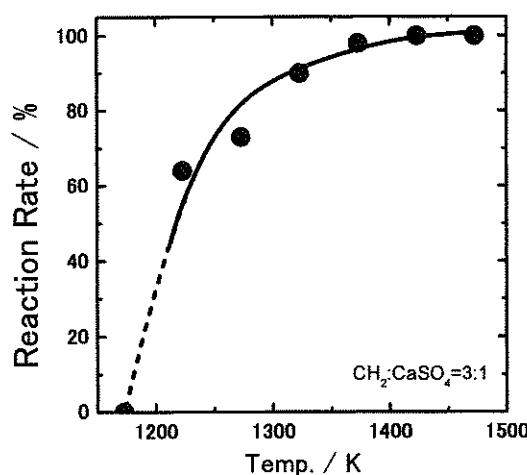


Fig. 5 Relationship between $\text{CH}_2:\text{CaSO}_4$ and reaction rate for 7.2ks at 1473K.

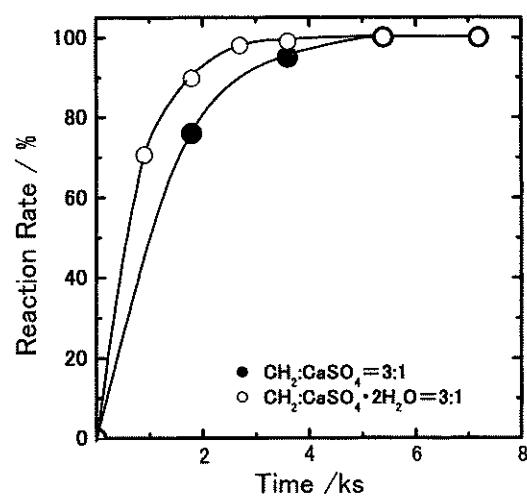


Fig. 6 Relationship between time and reaction rate at 1473K.

▽、▲、●はそれぞれ CaO 、 CaS 、 CaSO_4 のピークを示す。反応時間 0.9ks での試料に対する X 線回折の結果は CaO 、 CaS と若干の CaSO_4 の存在を示し、1.8ks では CaO と CaS 、3.6ks では CaO のピークのみが確認できる。この結果より、石膏の還元・分解過程として、はじめに CaSO_4 が分解され CaS と CaO が同時に生成、その後 CaS は気相中の酸素と反応し CaSO_4 を生成せずに CaO を生成したと考える。

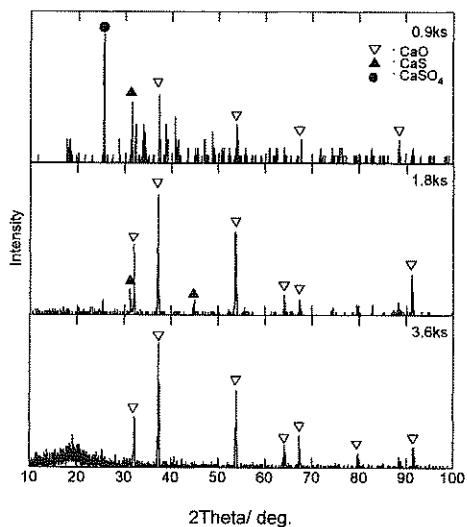


Fig. 7 Results of XRD for $\text{CH}_2\text{-CaSO}_4$ mixture held at 1473K. ($\text{CH}_2\text{:CaSO}_4=3\text{:}1$)

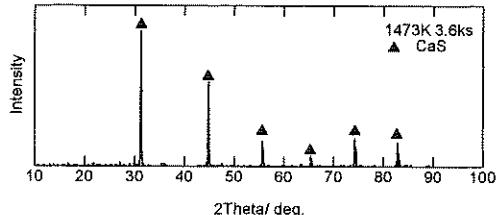


Fig. 8 Results of XRD for CaSO_4 held in $\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-O}_2$ mixture at 1473K. ($\text{CH}_2\text{:SO}_2\text{:O}_2=1\text{:}1.2\text{:}1.4$)

4.2 気相ポテンシャル制御下での反応

4.2.1 CaS 安定雰囲気中での CaSO_4 の分解

1473Kで $\text{CH}_2\text{:SO}_2\text{:O}_2=1\text{:}1.2\text{:}1.4$ 、 $\text{CH}_2\text{:SO}_2=1\text{:}2$ 、 $\text{CH}_2\text{:SO}_2=1\text{:}1.33$ 混合した気相と CaSO_4 を3.6ks保持し反応させた。反応後に急冷した $\text{CH}_2\text{:SO}_2\text{:O}_2=1\text{:}1.2\text{:}1.4$ 試料に対して行ったX線回折の結果を Fig.8に示す。▲は CaS のピークを示す。図より、ほぼ完全に CaS となつことが認められる。その他の二条件の気相と CaSO_4 の反応からもX線回折から CaS を生成していることを確認した。この結果より1473K、 CaS 安定雰囲気下において CaSO_4 からの CaS 生成が可能であることが判った。

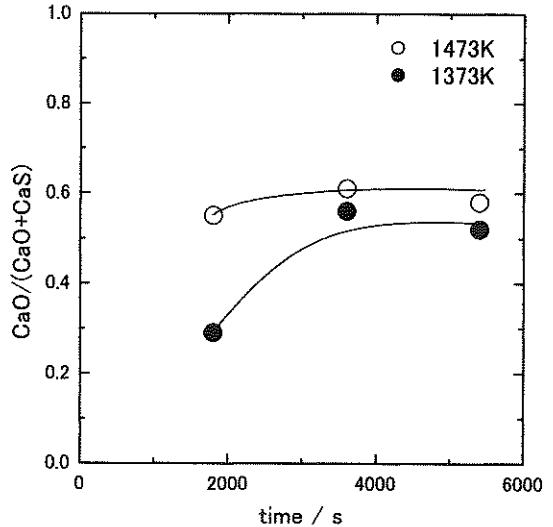
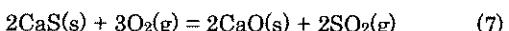
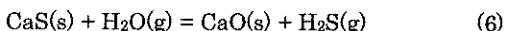


Fig. 9 Relationship between time and $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{CaS})$ formed in $\text{Air}\text{-}\text{CH}_2$ gas mixture. ($\text{Air}\text{:CH}_2=2\text{:}1$)

4.2.2 CaO 安定雰囲気中の石膏の分解

低酸素分圧を得るために、 $\text{Air}\text{:CH}_2=2\text{:}1$ とした雰囲気下 1373Kで反応した。実験後の試料は CaO と CaS から構成されるとして、試料重量とその変化量から CaO 、 CaS のモル比を推算した、これと反応時間との関係を Fig.9に示す。○は 1473K、●は 1373Kの結果を示す。時間の経過とともに、 CaS は減少し、 CaO が増加している。 CaO のモル分率が 0.6程度になるとそれ以上反応が進行しなくなった。1.8ksでは CaO のモル分率への温度の影響がみられ、高温ほど CaO の生成が速い。最終値は 1473Kでは 0.60、1373Kでは 0.55と反応温度により若干の差があった。実際には、PEの分解により炭化水素系ガスと固体炭素が生成し、試料上に炭素の層が出来た。炭素の層により気相の拡散が阻害され反応の進行が妨げられたと判断できる。 S_2 ポテンシャルを制御せずに還元雰囲気にしているため、試料付近では局所的に CaS 、 CaO 共存雰囲気となっている。硫化物系ガスを含む気相の拡散により減少する硫黄ポテンシャルを、次の反応などによって CaS を酸化する反応が進行して



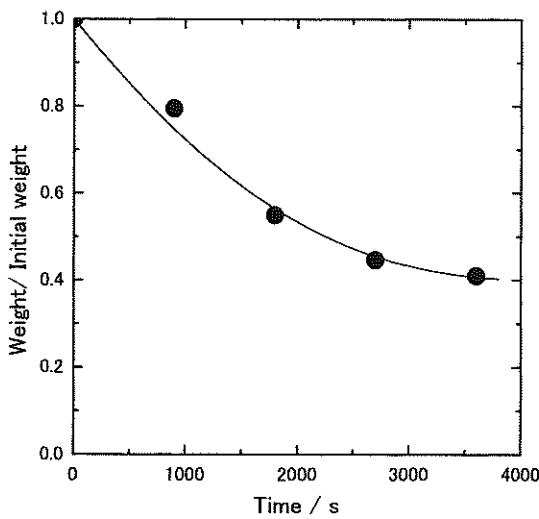


Fig. 10 Weight changing of specimen in Air-CH₂ atmosphere at 1473K. (Air:CH₂=10:1)

補償している。従って、反応初期に CaSO₄ は主に CaS へと還元され、時間の経過とともに比較的遅い速度で CaO を生成する。

空気と PE の比を Air:CH₂=10:1 とした試料の X 線回折結果より、反応時間 1.8ks の試料では CaSO₄、CaS、CaO の混合物、3.6ks では CaO となっていることが判った。化合物比が特定できないため、時間変化と反応後試料重量と初期試料重量比の関係を Fig.10 に示す。CaSO₄ と CaO の分子量の比が $M_{\text{CaO}}/M_{\text{CaSO}_4}=0.412$ であることから、試料重量の比が 0.41 まで減少すると全体が CaO になったと判断できる。2.7ks では試料の重量は初期重量の 0.45 であるが、3.6ks では 0.41 となり、3.6ks ほどではほぼ 100%、CaO に転化することが分かる。るっぽ内で PE は CaSO₄ に接して酸化するが、反応界面近傍では酸素分圧が、気相全体の平衡酸素分圧より低くなる。このような局所平衡により CaO の生成反応が進行する。平衡状態では CaSO₄ が安定となる酸素ボテンシャル下においても、石膏と固体プラスチックを直接接触させ反応ガスを生成する非平衡反応で、CaO の生成が可能である。

5. 結 言

プラスチック廃棄物を還元剤として用いた廃石膏の再資源化を行うことを目的とし熱力学データベースを用いたシミュレーション計算により CaSO₄ から CaS、CaO を生成する平衡条件を探査し、実験により実際のプロセスを想定した非定常条件での反応を調査した。本研究結果はプラスチック廃棄物と石膏の反応から経済的に CaO を生成できる可能性を示し、以下の知見を得た。

- 1) 1273K 以上の空気雰囲気下において CaSO₄ と PE の混合物を反応させると CaO を生成する。
- 2) 結晶水を含有する石膏は、無水石膏より速く PE との反応が進行し、CaO を生成しやすい。
- 3) 気相を制御し、CaS、CaO 安定雰囲気下に CaSO₄ を保持すると、1473K 程度の高温では容易に CaS、CaO を生成した。
- 4) CaSO₄ が安定となる酸素分圧の雰囲気下においても、石膏と固体プラスチックを直接接触させ炭化水素系ガスを生成することで、CaO の生成が可能である。

References

- 1) S.Okumura, S.Ozawa, H.Matsuda, Y.Goto and T.Iwashita: Kagakukougyoukai Enerugi Shimpouzium Kouen Ronbunshu, 2, pp.111-114, (2002)
- 2) A. Yazawa and T. Okura: Ryusan to Kougyo, 32, 243-249, (1979)
- 3) T.Okura, Metallurgical and Materials Processing Principles and Technologies at Yazawa International Symposium, pp.519-526, (2003)
- 4) S. Ueda, Y. Nakasato, T. Okura, K. Yamaguchi and Y. Takeda: Shigen-to-Sozai(Journal of MMIJ), 121, pp. 90-95, (2005)
- 5) FACT-Win, C.W.Bale et. al, Thermofact CRCT 1976-1999.

建設支障木のコンクリート用材料への利用可能性について¹

徳重英信²・栗本康司³・山内秀文³
佐々木貴信³・川上洵²

Utilization of Wooden Wastes in Construction Works for Materials of Concrete

Hidenobu TOKUSHIGE*, Yasuji KURIMOTO**, Hidefumi YAMAUCHI**,
Takanobu SASAKI** and Makoto KAWAKAMI*

*: Department of Civil and Environmental Engineering, Akita University

**: Institute of Wood Technology, Akita Prefectural University

In order to use large quantities of wood wastes, the application of these wastes as binder and aggregate of porous concrete was investigated. Polyurethane resin was extracted from these wastes. Wood aggregates were chopped from the wastes and the physical properties of these aggregates were examined. Furthermore, porous polymer concretes using the above polyurethane as binder and the chipped wood aggregates were manufactured, and physical and mechanical properties of these concretes were tested. In summary, while the problem of resin swelling is still to be solved in future research, this new porous polymer concrete seems to present an excellent way for an effective utilization of natural resources.

1. 緒 言

高規格道路の建設等、建設工事の際に発生する支障木の処理は、一部がチップ化により再資源化されているものの、主に焼却処分されているのが現状である。建設支障木のうち、特に樹皮部および伐根材の有効利用については、堆肥化などの研究開発も多く行われてきているが、持続的に発展可能な社会基盤整備を行っていく上で、処理費用の縮減や環境負荷低減型新材料の開発の必要性、さらに天然資源の建設資材への有効利用の観点からも、新たな建設資材への再資源化が期待されてきている^{1)–6)}。

コンクリートとは、一般にセメント系結合材と骨材からなるセメントコンクリートを指すことが多いが、広義では結合材と骨材からなる複合材料の意となる。複合材料であるコンクリートには、樹脂系結合材を用いたポリマー・コンクリートや舗装材料として広く用いられているアスファルトコンクリートなど様々なものがあり、適材適所で用いられてきている。骨材についても、一般に広く用いられている無機質系天然骨材（砂利や砂）に加えて、人工軽量骨材やフライアッシュなどの産業副産物系

骨材など、用途と性能に応じて様々な骨材が用いられている。

一方、骨材粒径を単粒度とし、多量で大きな連続した空隙を有するポーラスコンクリートが、近年、その多孔性を利用して、透水・排水性コンクリート、緑化コンクリートや吸音材料、さらに水質浄化性能を持つコンクリートとして用いられてきている。

本研究では、木質系廃棄物の中でも、特に建設支障木として大部分が焼却処分されてきている伐根材の建設材料用再資源化材料としての利用可能性について検討を行った。伐根材を新たな建設材料としての原材料として用いるために、伐根材を破碎して液化処理を行った液化木粉樹脂を結合材とし、伐根材破碎材を骨材として用いた、木質系ポリマー・ポーラスコンクリートを作製し、硬化後の供試体の物性に関して基礎的な検討を行ったものである。

2. 実験概要

秋田県北部における新規道路建設工事の際に発生した杉伐根材を、400mm以下の長さの細長い形状に1次破碎したものと、液化木粉樹脂および破碎骨材用原材料として用いた。液化木粉樹脂用材料は、この原材料をさらに1mm以下の粒径に破碎し、105°Cで24時間以上乾燥させたものを樹脂用材料として用いている。破碎フローと液

1.平成18年11月9日 本会第117回例会において発表

2.秋田大学工学資源学部土木環境工学科

3.秋田県立大学木材高度加工研究所

平成18年9月11日受理

化木粉樹脂製造フローを、各々 Fig.1 および Fig.2 に示す。液化木粉の製造は、乾燥木粉を溶質とし、PEG、グリセリンおよび硫酸を質量比 90:10:1 で攪拌混合した溶媒とし、それぞれを質量比で 1:2.5 として、200°Cで 90 分間加熱することを行っている。

一方、骨材用原料は 400mm 以下に 1 次破碎した破碎材を 120mm 以下に 2 次破碎し、105°C、24 時間乾燥したものの (RG) を用いた。

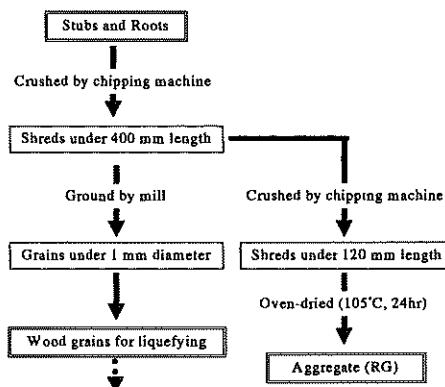


Fig.1: Preparation of raw materials for the liquefied wood resin and for the aggregate made from the stubs and roots

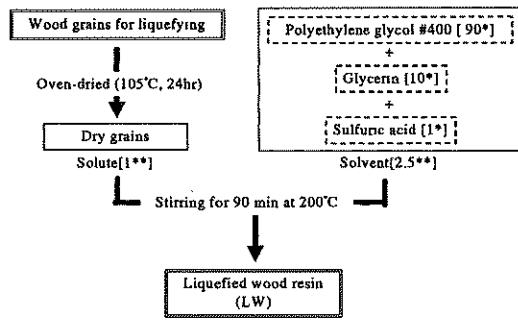


Fig.2: Procedure for the preparation of the liquefied wood resin

結合材は、Fig.1 および Fig.2 に示した工程によって製造した液化木粉樹脂 (LW) を、ウレタン結合によって硬化させることによるものである。本研究では、OH 基を有する LW に対して、NCO 基を有するイソシアネート (PMDI) との結合を行った液化木粉ポリウレタン (LU)、および比較検討のために、水と PMDI を結合させたコントロールポリウレタン (PU) の 2 種類を、ポリマー・ポーラスコンクリートの結合材として用いている。各々の結

合材の製造方法を Fig.3 に示す。

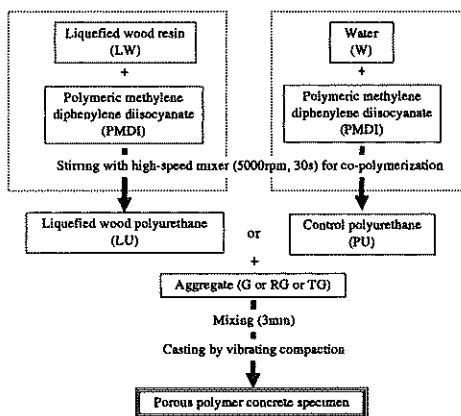


Fig.3: Mixing and casting for preparation of the porous polymer concrete specimen

さらに骨材には、RG との比較検討対象として、樹幹部を粒径 5~15mm に破碎したチップ状のもの (TG)、および粒径 5~15mm の普通骨材 (碎石 : G) を用いた。それぞれの物性を Table 1 に示す。

Table 1: Physical property of aggregates

Symbol of aggregate	Density in absolute dry condition (g/cm ³)	Water absorption (%)
G	2.81	0.44
RG	0.33	149
TG	0.32	172

2 種類の結合材と 3 種類の骨材、それぞれを組み合わせて、6 種類の配合で供試体を作製した。供試体の寸法は φ 150x300mm の円柱供試体であり、オムニミキサーで結合材と骨材を 3 分間練混ぜを行い、振動締固めによって成型を行っている。供試体の配合を Table 2 に示す。

Table 2: Mixture proportion of porous polymer concrete specimens

Mixture No.	p/a	Unit Weight (kg/m ³)					Void Ratio (%)	
		LW	W	PMDI	G	RG		
PUG	0.20	0	6	115	1703	0	27.3	
PUR	0.25	0	5	103	0	143	42.9	
PUT	0.21	0	5	103	0	0	163	36.5
LUG	0.20	67	0	54	1703	0	0	27.3
LUR	0.25	60	0	48	0	143	0	42.9
LUT	0.21	60	0	48	0	0	163	36.5

Note; p/a: The volume ratio of polyurethane paste to aggregate,

PMDI: Polymeric methylene diphenylene diisocyanate

W: Water, LW: Liquefied wood resin, G: Crushed Stone (5-15mm),

RG: Aggregate crushed the roots and the stubs, TG: Aggregate

Table 3: Porous polymer concrete specimens

Specimen No.	Binder		Aggregate	Curing		Soaked in water*	
	Hydroxyl	Isocyanate		Age	Temperature, Rilative humidity		
PUG-20-F	Water	PMDI	G	7days	20°C, 65% RH	-	
PUG-20-K					20°C- 65% RH (1day), 100°C (dry-8hours)	O	
PUG-100-F			RG		20°C- 65% RH (5days)	-	
PUG-100-K					20°C, 65% RH	O	
PUR-20-F			TG		20°C- 65% RH (1day), 100°C (dry-8hours)	-	
PUR-20-K					20°C- 65% RH (5days)	O	
PUR-100-F			G		20°C, 65% RH	-	
PUR-100-K					20°C- 65% RH (1day), 100°C (dry-8hours)	O	
PUT-20-F			RG		20°C- 65% RH (5days)	-	
PUT-20-K					20°C, 65% RH	O	
PUT-100-F			TG		20°C- 65% RH (1day), 100°C (dry-8hours)	-	
PUT-100-K					20°C- 65% RH (5days)	O	
LUG-20-F	LW		G		20°C, 65% RH	-	
LUG-20-K					20°C- 65% RH (1day), 100°C (dry-8hours)	O	
LUG-100-F			RG		20°C- 65% RH (5days)	-	
LUG-100-K					20°C, 65% RH	O	
LUR-20-F			TG		20°C- 65% RH (1day), 100°C (dry-8hours)	-	
LUR-20-K					20°C- 65% RH (5days)	O	
LUR-100-F			G		20°C, 65% RH	-	
LUR-100-K					20°C- 65% RH (1day), 100°C (dry-8hours)	O	
LUT-20-F			RG		20°C- 65% RH (5days)	-	
LUT-20-K					20°C, 65% RH	O	
LUT-100-F			TG		20°C- 65% RH (1day), 100°C (dry-8hours)	-	
LUT-100-K					20°C- 65% RH (5days)	O	

Note; LW: Liquefied wood resin, PMDI: Polymeric methylene diphenylene diisocyanate

G: Crushed Stone (5-15mm), RG: Aggregate crushed the roots and the stubs, TG: Aggregate crushed the trunks

*: soaked in water for few minutes in order to measure the coefficient of permeability of the specimen at an age of 7 days

供試体の養生方法は2種類である。1つは20°C、65%R.H.で7日間養生を行ったもの、もう1つは20°C、65%R.H.で1日養生後、100°Cで1日養生、その後に20°C、65%R.H.で5日養生を行ったものとした。

供試体の種類は、Table 3に示すとおりとなる。2種類の結合材、3種類の骨材、2種類の養生方法、そして物性試験中に供試体を浸水させて、結合材の膨潤の影響をみたものと、養生終了から物性試験の実施まで一切水分

を供給したかったものの2種類がある。

物性試験では、供試体密度、空隙率、定水位透水試験による透水係数の測定、および材齢7日での圧縮強度と弾性係数の測定を行っている。

3. 実験結果および考察

ポーラスポリマーコンクリート供試体の、空隙率と供

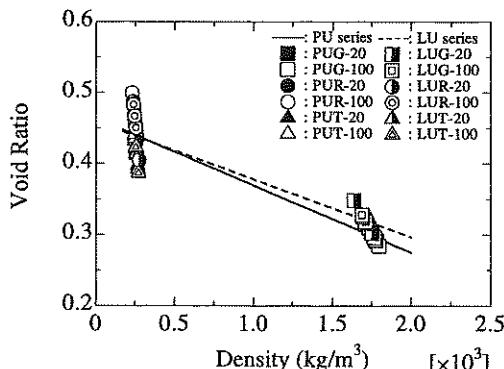


Fig.4: Relation between void ratio and density of the porous polymer concrete

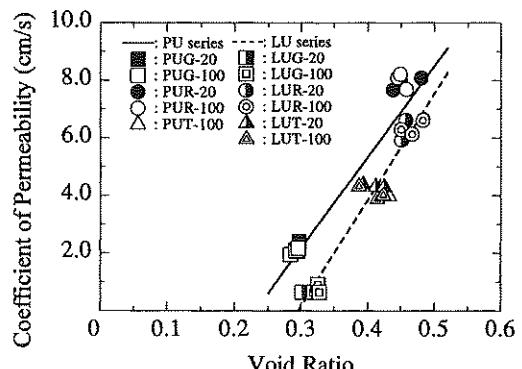


Fig.5: Relation between coefficient of permeability and void ratio of the porous polymer concrete

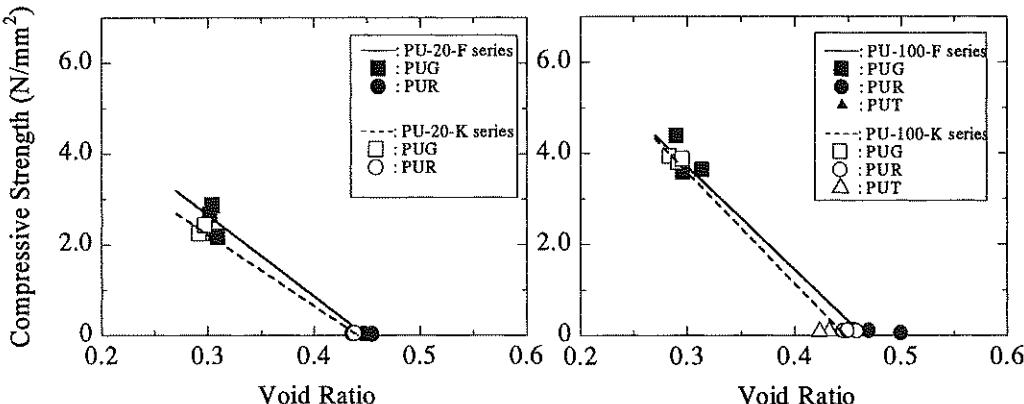


Fig.6: Relation between compressive strength and void ratio of the porous polymer concrete using PU resin

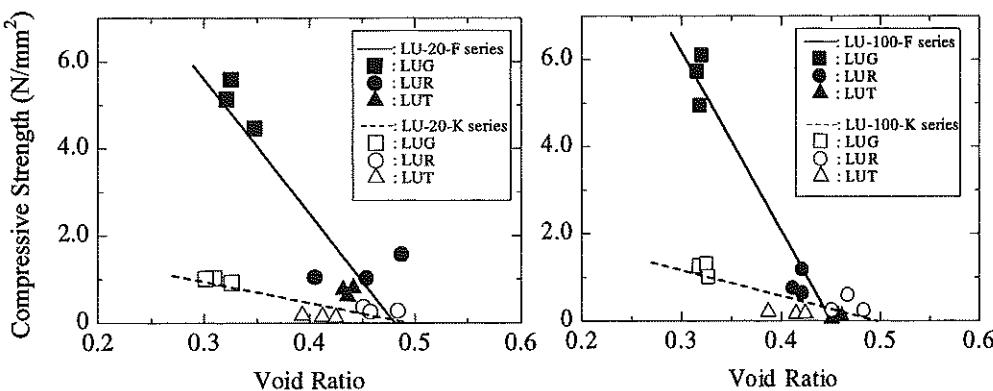


Fig.7: Relation between compressive strength and void ratio of the porous polymer concrete using LU resin

試体密度の関係を Fig.4 に示す。空隙率および供試体密度とともに、結合材の差異、養生方法の差異による影響は認められない。しかし、供試体密度は骨材密度の差異の影響を大きく受け、普通骨材を用いたポーラスポリマーコンクリート (PUG および LUG) の密度は、 $1600\text{~}1800\text{kg/m}^3$ であり、木質系骨材を用いたポーラスポリマーコンクリートの密度 (250kg/m^3 程度) の 7 倍を示し、コンクリート供試体密度へは骨材密度の影響が大きいことが明らかになった。

一方、空隙率は 0.4~0.5 程度であり、普通骨材を用いたポーラスポリマーコンクリートの空隙率は 0.3~0.35 程度を示した。一般的に、河川護岸などに緑化コンクリートとしてポーラスコンクリートを用いる際に、空隙率 25% 程度以上が適切である⁸⁾ことから、本研究で作製を行った木質系ポーラスポリマーコンクリートは、緑化コンクリートとしての適用の可能性があるものと考えられ

る。この多量で連続した空隙は、高い透水性能にも結びつく。木質系ポーラスポリマーコンクリートの透水係数と空隙率の関係を Fig.5 に示す。各供試体の透水係数は空隙率の増加とともに、ほぼ直線的に増加することが明らかとなった。結合材 PU と LU の差異による影響、および養生の差異による透水係数への影響はほとんど認められない。樹幹部を破碎した TG 骨材を用いた供試体は、 $1.0\sim2.0\text{cm/s}$ 程度の透水係数を有し、伐根破碎骨材 : RG を用いた場合には 4.0cm/s 程度、普通骨材を用いた場合には $6.0\sim8.0\text{cm/s}$ 程度を示し、透水係数の値には骨材形状が大きく影響したものと考えられる。

一方、硬化後の木質系ポーラスポリマーコンクリートの物性のうち、PU 樹脂を用いた供試体の、圧縮強度と空隙率の関係を Fig.6 に示す。20°Cで養生を行った PUG-20 および 100°Cの温度履歴を与えた PUG-100 の圧縮強度は、それぞれ 2.8N/mm^2 および 4.0N/mm^2 を示した。

また、PUR-20 および PUR-100 は各々 0.05 および 0.1N/mm^2 程度、PUT-100 の圧縮強度は 0.1N/mm^2 程度であった。なお、PUT-20 については透水試験中に結合材の膨潤により破壊したため、強度試験は行っていない。しかし、これ以外の供試体については、供試体の浸水が圧縮強度に及ぼす顕著な影響は認められなかった。以上の結果から、養生中に 100°C の温度履歴を与えることは、 20°C の常温養生に比較して、高い強度を得ることが可能であり、これにはウレタン反応の促進が影響したものと考えられる。

一方、液化木粉樹脂である LU 樹脂を用いた供試体の圧縮強度と空隙率の関係は Fig.7 に示すとおりである。

普通骨材を用いた LUG の圧縮強度は $4.5\sim 6.0\text{N/mm}^2$ 程度であり、養生の影響は認められない。しかし、浸水の影響を受けた場合には、樹脂の膨潤によって 1.0N/mm^2 程度まで圧縮強度が低下した。また、伐根破碎骨材を用いた LUR の圧縮強度は 1.0N/mm^2 程度、LUT の場合には $0.1\sim 0.8\text{N/mm}^2$ 程度を示し、全ての供試体において LU 樹

脂を用いた場合よりも 150% 程度圧縮強度が増加する傾向を示した。PU 樹脂の場合も LU 樹脂の場合もウレタン結合比は同様となるよう、Table2 に示したように配合している。したがって、LU と PU の強度差には、伐根材に付着していた微細土粒子や樹皮分が、結合材中でフィラーとしての役割を担い、強度増加に影響したものと考えられる。しかし、LU 樹脂の場合、強度に与える（水分による）膨潤の影響が顕著であり、今後の課題である。

PU 樹脂を用いたポーラスポリマーコンクリート供試体の弾性係数と空隙率の関係を Fig.8 に、LU 樹脂を用いた供試体の同様の関係を Fig.9 に示す。

PU シリーズについては、養生の差異が弾性係数に与える影響は認められず、さらに水分による膨潤についても大きな影響は認められなかった。しかし、液化伐根樹脂を結合材として用いた LU シリーズの場合、 20°C 養生よりも 100°C 養生を行った場合には弾性係数が増加し、さらに膨潤に伴う弾性係数の低下も著しいことが明らかとなつた。

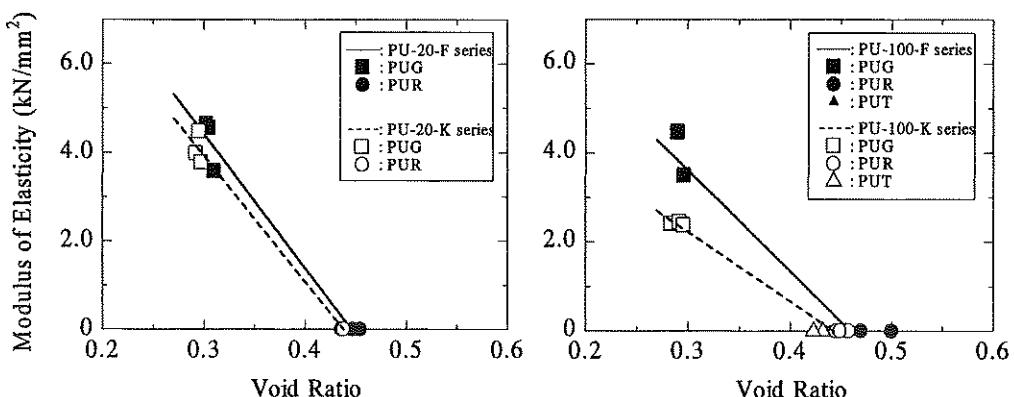


Fig.8: Relation between modulus of elasticity and void ratio of the porous polymer concrete using PU resin

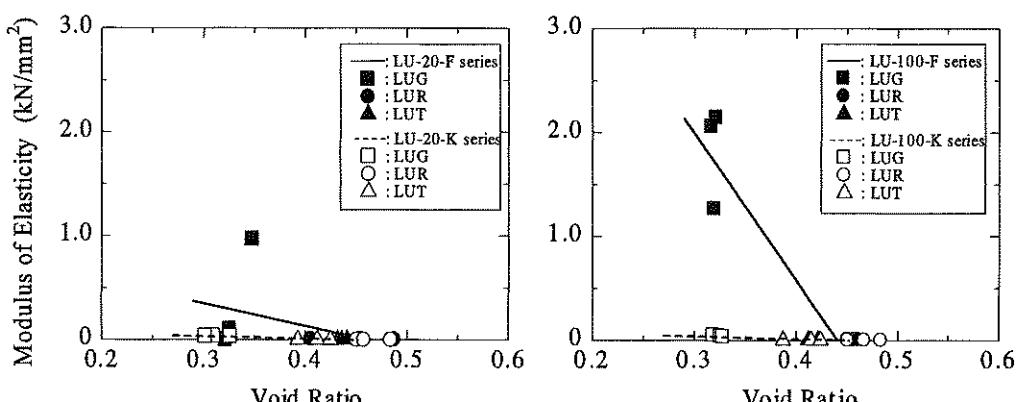


Fig.9: Relation between modulus of elasticity and void ratio of the porous polymer concrete using LU resin

4. 結 言

本研究では、建設支障木である伐根材を、ポーラスポリマーコンクリートの結合材と骨材の原材料として用い、液化伐根樹脂を結合材とし、破碎伐根材を骨材に使用したコンクリートを作製し、物理的性質と力学的性質について基礎的検討を行った。

その結果、液化伐根樹脂を結合材として用いたポーラスポリマーコンクリートは、40%程度以上の連続した空隙を有することが明らかとなり、植栽基盤などへの適用の可能性が考えられることが明らかとなった。また、伐根破碎骨材を用いた場合の圧縮強度は 1.0N/mm^2 程度であるため、非構造部材への適用が期待される。しかし、水分による結合材の膨潤が、圧縮強度および弾性係数の低下に対して大きく影響するため、適用部材によっては今後の検討が必要であると考えられる。

しかし、本研究で検討対象とした伐根材は、建設支障木の中でも資源としての有効利用がほとんどなされていない天然資源でもある。したがって、ポーラスポリマーコンクリートの原材料として伐根材などの木質系廃棄物を利用することで、資源有効利用となることに加えて、多孔性を利用した多機能建設資材として活用することが可能であるものと考えられる。

the RILEM Int. Symp. on Environment-Conscious Materials and System for Sustainable Development, pp.405-412 (2004)

6) Tokushige, H., Kawakami, M., Kurimoto, Y., Yamauchi, H. and Sasaki, T.: Porous Polymer Concrete using Polyurethane Resin and Chipped Aggregates Made of Wood Wastes, Proc. of the RILEM Int. Symp. on Environment-Conscious Materials and System for Sustainable Development, pp.329-337 (2004)

7) Kurimoto, Y., Doi, S. and Tamura, Y.: Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols, Holzforschung 53, 6, pp.617-622 (1999)

8) Edited by Advanced Construction Technology Center: *Guideline on method of construction for river revetment using porous concrete*, Sankai-do (Tokyo, Japan), (2001)

References

- 1) Yamauchi, H., Pulido, O. R., Ma L. F., Miura, I. and Sasaki, H.: Processing and Utilization of Sugi (Cryptomeria Japonica D. Don) Barks-Preparation and Grading of Fibers, Holz als Roh-und Werkstoff, 57,2, pp.150-151 (1999)
- 2) Pulido, O. R. Yamauchi, H., Ma, L. F., Kawai, Y. and Sasaki, H.: Special Characteristics of Composite Boards from Wood Barks, Proc. of the Int. Conf. on Materials for Resources 2001, pp. 104-108 (2001)
- 3) Ma, L. F., Pulido, O. R., Yamauchi, H. and Sasaki, H.: Inorganic-Bonded Composites from Sugi Wood and Barks, Proc. of the Int. Conf. on Materials for Resources 2001, pp. 115-118 (2001)
- 4) Yamauchi, H., Sasaki, T., Kurimoto, Y. and Iijima, Y.: Processing and Utilization of Wooden Waste in Civil Engineering Works, Proc. of the RILEM Int. Symp. on Environment-Conscious Materials and System for Sustainable Development, pp.413-419 (2004)
- 5) Kurimoto, Y., Yamauchi, H., Sasaki, T. and Tokushige, H.: Recycling of Waste Wooden Construction Materials as Components for Wood-Urethane Resin Composites, Proc. of

Development of the treatment system of selenate containing waste water by using non-equilibrium reaction.

Eiji KIKUCHI, Ruilu LIANG,

Faculty of System Science and Technology, Akita Prefectural University

Mizuho Watanabe,

Toko-biotech Co., Ltd.

Kenichi Sato

Miura Denshi Co., Ltd.

Kazuhiro Kozima

Sanei Kikai Co., Ltd.

The plant which can remove selenate ion from waste water by using electrolysis with titanium oxide cathode is developing. The electrolysis cell used in this plant has the titanium oxide cathode whose surface area is 2000 cm², and the platinum coated anode which has the same size as cathode. The volume of the electrolysis cell is 2000 cm³. The plant is equipped with fifteen electrolysis cell, and the waste water is electrolyzed under four steps with decreasing the current density. The preliminary test has done by using electrolysis cell alone, and the performance of the electrolysis cell is found sufficient.

1. 緒言

有害物質を含む廃水の処理法は、処理対象物質が有機物ならば酸化分解による無害化、窒素化合物の一部では還元による気化などが用いられ、処理対象物質が無機元素の場合は分離除去によって対処されている。

無機元素あるいはイオンの水溶液からの分離除去については、中和凝集法を含む共沈法と、吸着法の他、イオンの種類によっては酸化あるいは還元して不溶性の物質に転換して処理する方法等が用いられてきている。これらの処理法では、反応の終了点はその反応が平衡に達した時点である。つまり、処理できる最低濃度はその反応の平衡条件によって決まる。

現在、排水中の無機元素に対する規制が強化される傾向にあり、1 mg/dm³ あるいは 0.1 mg/dm³ と言う低濃度まで処理すること

が求められることが多くなってきている。この濃度は溶解度として表すと、それぞれ 10^{-6} あるいは 10^{-7} の極低濃度である。共沈法や吸着法などでここまで処理するには、平衡が極端に沈殿側に片寄っている反応を用い、かつ沈殿させるための薬剤の投入量を極端に多くする必要がある。現在実用化されている廃水処理技術のほとんどは、平衡が極端に沈殿側に片寄っている反応であり、かつ多量に投入しても経費の増大が僅かな薬剤を使用する方法である。

しかし、平衡反応による処理では最終濃度を 1 衡下げようとすると、処理に要する薬剤の量が一桁増えることになり、使用薬剤の後処理を含め、環境負荷の極端な増大を招く。これらの問題から、平衡反応を用いている限り迷れることはできない。

一方で、電気化学反応において電極電位を 1 V 変えることはさほど難しくない。しかし、Nernst の式からわかるとおり、電極電位が 1 V 変るとその電極と平衡に達するためには溶液中の活性物質の活量が数桁から数十桁変る必要がある。このように、電気化学反応では平衡からかけ離れた状態を容易に実現することができる。

しかし、電極反応には、反応が電極表面でしか進行しないとい

1. 平成 18 年 11 月 9 日日本会第 117 回例会において発表

2. 秋田県立大学システム科学技術学部

3. 東光バイオテック㈱

4. 三浦電子㈱

5. 勝三栄機械

平成 18 年 8 月 7 日 受理

う制約がある。反応化学種が低濃度になると、電極表面へ移動する拡散過程が反応全体の律速段階となる。このとき拡散速度は溶液内バルクの濃度に比例して小さくなる。そのため低濃度になると移動速度は小さくなり、実際の反応では低濃度になると反応は事実上止まってしまうので、やはり低濃度までの処理は困難である。しかし、この電極表面への輸送速度と言つて制約は、平衡条件のように原理的なものではなく、化学工学的な改良によりある程度は乗り越えられるものである。

我々は、上述の見地から非平衡条件で進行する典型的な反応である酸化チタン光触媒あるいは酸化チタンカソードを用いた電解によるセレン酸イオンの還元反応について検討し、酸化チタンカソードによってセレン酸イオンを電解還元して分子状セレンとして析出させ、溶液から除去する廃水処理装置の開発を進めている。本稿では、技術的背景および装置開発の方針と、開発した電解槽単体での予備的試験で得られた結果について述べる。

2. セレン処理の背景と反応の原理

セレンは平成6年より水質汚濁防止法の規制物質に追加され、いくつかの特例措置を除くと廃水中の濃度を $0.1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ 以下にすることが求められている。

セレンは水溶液中では主として4価の亜セレン酸イオン(SeO_3^{2-})と6価のセレン酸イオン(SeO_4^{2-})の形で溶けている。このうち、4価の亜セレン酸イオンは亜硫酸ガスなどで比較的容易に0価の分子状セレンまで還元されるが、6価のセレン酸イオンを還元するのは困難である。

セレン酸イオンが亜セレン酸へ還元される反応の標準電位は $+1.15 \text{ V}$ vs. NHE である。すなわちエネルギー的にはかなり還元されやすいにも関わらずセレン酸イオンは水溶液中で安定であり、還元されにくい。これはセレン酸イオンが+6価のセレンイオンを中心とする正四面体の頂点に-2価の酸素イオンがある構造を持ち、中心のセレンイオンの周りを酸素イオンの電子雲が覆っているため、セレンイオンに電子が渡りにくいためであると考えられる。

しかし、セレン酸イオンは酸化チタン光触媒によって効率よく還元されることが見いだされた¹⁾。セレン酸イオンは酸化チタンに非常に良く吸着するので、吸着によって正四面体構造が崩れ、中心のセレンイオンに電子が渡りやすくなるためと考えられる。

酸化チタンはN型半導体なので、酸化チタンを電極として使う場合、酸化電池は紫外光を照射しなければ流れないと、還元電流は光照射に関係なく流すことができる。そこで、酸化チタン光

触媒の替りに、酸化チタンの薄膜電極をカソードとした電気分解によってセレン酸イオンの還元を試みたところ、効率よく還元されることが確認された。還元されたセレン酸イオンは分子状セレンとして析出し、一部は電極上に付着したまま留まるが、残りは微細粒子として水中に浮遊した。

酸化チタン電極として、金属チタンを電解酸化して表面に酸化チタン層を形成させた電極でも同様にセレン酸イオンを還元することができた。電解酸化の条件の違いにより、セレン酸イオン還元の効率は変化した。より高い電圧を印可して長時間酸化した電極の方が、セレン酸イオンの還元に対して高い電流効率を示す傾向があった²⁾。

ピーカースケールでの実験結果によると、8V以上の電圧で2時間以上電解酸化した電極をカソード(作用極)に用い、白金板電極を対極とし、溶存酸素を除去するために湿潤窒素ガスをパブリングしつつ電解した場合、セレンの初期濃度 $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ の溶液に対し、電流密度 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 以下ならば、80%以上の電流効率で電解ができた。しかし、電流密度が大きいほど、そしてセレン濃度が小さいほど電流効率は低下した。

$100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ 以下の濃度でも、80%以上という高い電流効率を得られる理由は、セレン酸イオンが酸化チタン電極の表面に極めて吸着しやすいことであるが、もう一つ、酸化チタン表面では水素イオンの還元による水素分子の生成反応の速度が極めて遅いことも理由であると考えられる。つまり、酸化チタンカソードによる電気分解では水素発生という副反応が進みにくいため、高い電流効率が得られると考えられる。

3. 装置の設計方針と構造

ピーカースケールでの実験結果から、まず酸化チタン電極については、以下の方針で設計した。

- ① 電解液(処理される廃水)の体積に対してできる限り大きな面積を得られること。
- ② 電極表面にピンホールやクラックがないこと。
- ③ 電極内の電気抵抗が少なく、電力消費が少ないこと。

電極表面にクラックやピンホールがあつて下地の金属等の電導体が露出しているとそこで水素発生反応が進行して電流効率を著しく低下させる可能性がある。このため、特に②の条件は重要である。

多孔質や網線を束ねて電極とすれば表面積を著しく大きくすることが可能になるので、電解液に対して非常に得大きな電極面積を容易に得ることができる。しかし、本反応では半導体でもあ

る分子状のセレンが電解に伴って析出し、電極表面に付着するほか微粒子となって電解液中に漂い出す。このため、これらの比表面積の大きな電極では、細孔や小さい隙間などが析出したセレンによって埋められてしまい、実質的な電極面積が極端に減少するなどの問題が考えられる。そこで、電極面積の点では不利であるが、平面電極を使用し、電解槽の形状を工夫することで単位体積当たりの電解液(廃水)に対してなるべく広い電極を得る方針とした。

この方針に基づき、金属チタン板を電解酸化して表面に酸化チタン層を形成させた電極を採用した。金属チタン板のまま電解槽に組み込み、その後適当な電解液を注入して電解酸化を実施して酸化チタン電極とする。この方法によれば、酸化チタン層が形成された後、電極が機械的な外力を受けたり、傷つけられたりする可能性が極めて小さくなる。

対極は、金属チタンの電解酸化の時以外はアノードとして働くので、酸化に強い必要がある。電気抵抗が少なく、長期間アノードとして安定に働く電極としては白金電極が最適である。そこで、金属チタン板に白金ペーストを塗布焼成して白金膜を形成させた電極を対極として使用することとした。

酸化チタン電極の大きさに大きな制限はないが、白金塗布電極方は、焼成用の電気炉で大きさが制限される。現有の設備で製作できる大きさは 400 mm × 500 mm 以下である。

電解槽は、この白金塗布電極の大きさを最大限有効活用できること、容積当たりの酸化チタン電極の面積を極力大きくできること、容積を最低でも 1.5 dm³ 以上とすること、等の条件を満たすように設計した。そこで、合成樹脂製で厚さ 10mm のコの字型の枠を製作し、この枠を両側から対極と、対極と同じ大きさの作用極(金属チタン電極)で挟んで締め付けて水密を取り、電解槽とした。電解槽の容量は 1.5 dm³ ~ 2.0 dm³ である。電解槽の底にポリエチレンチューブに小さい穴を多数あけたものを入れ、ここから湿潤窒素ガスを通じて電解液の溶存酸素を除去するとともに、溶液の攪拌も行った。

電解に伴ってセレン酸イオンは還元分解されて減少し、それに伴って電流効率は低下する。そこで、ある程度電解したら、固液分離を行った後の電解槽に移し、電流密度を下げて電解することとした。このようにして 4 段階の電解により、セレン濃度を 100 mg/dm³ から 1 mg/dm³ 以下まで分離除去処理を実施する。

装置全体の構成は、上記構造の電解槽を直並列に合計 15 基設置したほか、pH 調整槽やスラリーポンプ、溶液移送用ポンプなどの補機類、固液分離装置(遠心分離器)などからなる。

セレン濃度 100 mg/dm³ 程度の原廃水は、まず pH 調整槽に入り、酸ないしアルカリを加えて電解に最適な pH に調整される。その後、第一段階の電解を担当する電解槽で 30 分電解する。その電解が終わったら、固液分離装置を通して、析出した分子状セレンの内、粗大な粒子を中心に除去し、上澄みを第二段階の電解を担当する電解槽に移し、第一段階の電解の半分の電流密度で 1 時間電解する。そのため、第一段階の電解槽 1 基に対し、第二段階の電解槽は同じ構造のもの 2 基を備える。以下、第三段階の電解槽 4 基、第四段階の電解槽 8 基として、どの段の電解も同じ処理能力を持つようにした。この 4 段階の電解により、セレン濃度を 1 mg/dm³ 以下とする。

電解終了後、残留セレン濃度を 0.1 mg/dm³ 以下とするため、セレン酸イオンを良く吸着する酸化チタン粉末を詰めたろ過塔を通して、残っているセレン酸イオンを吸着除去するほか、セレンの微粉末をろ過して除去することとした。

4. 予備試験

装置の製作に先立って、電解槽単体で、電解試験を実施した。予備試験で実施した電解槽は、処理装置に組み込むものと、若干構造が異なり、コの字型の枠は、厚さ 5 mm のシリコンゴム板を切り抜いたものを二枚重ねて作成したものである。また、枠を挟んだ作用極と対極を、大型のクリップで挟むことによって固定した。この際、クリップを通じて作用極と対極が短絡しないよう、電極板とクリップの間に薄いゴムシートを挟んである。作用極と対極の間隔、電極面積、容量などは装置に組み込むものと同じである。

組み立てた電解槽に 0.2 mol/dm³ の硫酸ナトリウム溶液を 25 dm³ 入れ、直流電源につないで金属チタン板の電解酸化を行った。電流は 1 A に規制したところ、電圧は最大で 20 V 程度まで上昇した後、再び低下したので、電流を 3 A に規制し直して続行し、電解開始から 3 時間 35 分後に 31 V まで電圧は上昇したところで電解を停止した。この電解により、金属チタン板の表面は鮮やかな青色になっていた。

電解槽の中を洗浄して乾燥させた後、セレン酸イオンナトリウム溶液に硫酸を添加したモデル廃水を注入して、電解還元を実施した。電解終了後、モデル廃水をろ過して ICP により分析して残留セレン濃度を求め、それから電流効率を算出した。

この時の条件と結果をまとめたものを fig. 1 に示す。

電流効率は、セレン初期濃度が 98 mg/dm³ のときでも 30% 台であり、濃度が低くなるとさらに低下している。

Table 1. Results with the electrolysis with electrolysis cell alone

Initial Se concentration /mg/dm ³	pH	current/mA	electrolysis time/sec	Current density(*1) /mA/cm ²	remaining Se concentration/mg/dm ³	current efficiency(*2)
98	2.4	1000	1800	0.5	54	36%
49	2.3	400	3600	0.2	15	35%
25	2.3	200	7200	0.1	2.7	23%
5	2.3	100	14400	0.05	0.3	5%

*1 calculated with electrode area being 2000 cm².

*2 calculated with electrolyte volume being 2 dm³.

ビーカースケールでの実験では、初期濃度が 100 mg/dm³ 程度ある時に、0.5 mA/cm²以上の電流密度でも、最大で 80 % 程度の電流効率を得ることができたが 2)、それに比べると電流効率はかなり低くなっている。

酸化チタン電極について、ビーカースケールでの実験と比較すると、使用した金属チタンに大きな違いがある。ビーカースケール実験では厚さ 0.2 mm の条を切断して使用したのに対し、今回の电解槽にお厚さ 2.0 mm の板を使用している。両者を比べると、厚さだけでなく表面の平滑性などに大きな違いがあった。これは圧延条件の差によるものと考えられる。この結果、电解酸化後の表面の性状にも大きな差があった。厚さ 0.2 mm の金属チタンの条を使用した場合、表面は薄く黄色に着色する程度で大きな変化は見られなかった。一方、厚さ 2.0 mm の板の場合、鮮やかな青色に着色していたが、この青色は、酸素欠陥の多い酸化チタンの色と考えられる。

また、ビーカースケールでの実験では電極面積は 100 cm² であるのに対して、実用电解槽の電極面積は 2000 cm² ある。このため、金属チタン電極の电解酸化のとき、実用电解槽では直流電源の電流容量の制限から、电解初期にかけられる電圧に限界が出てしまい、ビーカースケールでの実験と同じとすることはできなかった。これらの問題が、電流効率が低かった原因と考えられる。

なお、同じ電極で半年以上、様々な条件で电解試験を行っているが、電流効率に変化は見られてない。

5.まとめ

Table.1 より、電流効率が高いものの、4段階の电解により、セレン濃度は 100 mg/dm³ から 1 mg/dm³ 以下まで、十分下げることが可能であることがわかる。また、半年間にわたって実験

电解槽内の攪拌は、窒素ガスの気泡の上昇に伴う水流だけであるが、通常のスターラーで攪拌していた場合に比べて、極端に効率が悪くなっているとは考えにくい。

をした結果から、電極の性能は、すぐには低下しないことも確かめられた。これより、电解槽を 15 基備えた処理装置により、目標性能を達成できる見込である。

この結果に基づいて、平成 17 年度に試験処理装置を製作し、平成 18 年度より本格的な試験を行っている。平成 18 年度は、固液分離装置を製作して組み込む。また、試験結果に基づいて運転の自動化を行い、実用装置としての性能評価を行う計画である。

なおこの開発は、経済産業省による地域新生コンソーシアム研究開発事業の委託を受けて行われている。

参考文献

- 1) E. Kikuchi, H. Sakamoto, J. Electrochem. Soc. 147 (12) 4589-4593 (2000)
- 2) E. Kikuchi, M. Tanaka, R. Liang, H. Sakamoto, Transactions of Materials Research Society of Japan. 29 [5] 2337-2340 (2004)

金属資源の新しいリサイクルシステムの考え方

白鳥寿一¹⁾、中村 崇²⁾

Concept of New Recycle System for Metal Resources

Toshikazu SHIRATORI¹⁾ and Takashi NAKAMURA²⁾

1. Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Though several suggestions have been made to improve recycling conditions of metals, they could not be implemented due to restrictions caused by the legal context such as the Waste Disposal Law. Also, in many cases, recycling of materials was limited due to its high treatment costs. If this situation continues to prevail, valuable metal resources indispensable for advanced technology will be lost permanently. And the toxic metals associated with valuable metals will pollute our country gradually. In order to improve the recycling rate and to prevent the diffusion of contaminants, we propose a new system based on the concept of "artificial mineral deposit". This system is a paradigm change on the way we look at waste products, as the stockpiled recycling metal is treated as ore deposit. The new system will allow various possibilities of further metal recycling and reduce environmental impact tremendously.

1. はじめに

2000 年に循環型社会形成推進基本法が成立した。この法律は、循環型社会を定義し、「廃棄物」と「循環資源」の概念を明確にし、現状市場での有価・無価にかかわらず法の対象としている。循環型社会形成推進基本法の成立前後には、個別のリサイクル法が制定されリサイクルは促進されつつあるが、容器包装リサイクル法から家電リサイクル法、自動車リサイクル法まで、基本的には我が国の最終処分場の容量を大きく占めてきた“廃棄物”が対象であった。

一方、近年の中国を代表とする BRICs 諸国の急速な経済発展のため、いわゆるエネルギー・鉱物資源の高騰が起り、それらの枯渇が心配されている。我が国は高度な電子・電気機器や自動車産業を基幹産業としており、それを支える高度な素材、特にレアメタル等の資源的枯渇による高騰は、別な意味で我が国の産業基盤を脅かす可能性があると指摘されている。

EU における RoHS 指令に現れているように、さらに環境面で一部の金属には規制がかけられており、金属を扱う場合は環境規制と資源枯渇の Trade off になりがちな問題を合理的に解決する方法として、いっそう循環使用を図らなくてはいけない。しかしながら、金属の高いリサイクル率を維持しているのは鉄、アルミニウム、銅などの基盤金属が主であり、環境規制や枯渇が心配な金属元素のリサイクル率は意外と低いのが現状である。特に機能性材料に使用されるレアメタルは一度使用された製品からのリサイクルはほとんど行われていない。

筆者らは、この問題に関して、今までの廃棄物を出発点とした資源の回収ではなく、金属資源の循環を主目的としたシステムを構築することが必要と考え、RtoS 研究会を立ち上げて検討を行っている。RtoS とは Reserve (of Waste) to Stock 、蓄積することにより資源としようということで、人工鉱床とも称している。今回は、この概要を報告するものである。

2. 現状の金属資源リサイクルの問題点

1. 平成 18 年 11 月 9 日日本会 117 回例会において発表

2. 東北大学大学院環境科学研究科

平成 18 年 8 月 2 日受理

2・1 環境負荷の観点

現状のリサイクルにおいては、現存する製錬プロセス

に投入できず回収コストが嵩むものは対象とされず、回収プロセスに合致しないものは国土の各所に移動され環境中に拡散していく結果となっている。最終処分場逼迫の問題や工場の土壤汚染は、一部このような金属を含むものの管理が十分でないことも原因であり、その建設や修復に多額な費用とエネルギーを投入する結果となっている。また、いわゆるエコロジカル・リユックサックの考え方からは、新たな鉱山開発は主に海外ではあるが大きな環境負荷をかけている。

2・2 経済性の観点

市中で使用された廃棄物からのリサイクルにおいて、経済合理性が高い金属であっても十分なりサイクル率が得られていない。特に比較的高価なはずの非鉄金属やレアメタルのリサイクル率は低水準にとどまっている。その理由はひとえにスクラップやそれらの含有している廃棄物の資源としての利用が難しいためであり、その本質は大量生産システムに乗らないためである。

2・3 技術の観点

現在、我が国のリサイクルの成否は、ほぼ我が国に存在する最終工程である製錬および精製プラントに投入できるかどうかという点から考えて成り立っている。技術的に製錬の前工程の技術は重要であるほか、他の製錬プロセスも考えられるが、コスト的な問題で大量生産システムに乗らないことが想定されるため、開発努力も少ない。

2・4 資源戦略の観点

我が国は国内鉱山が国際市況の中で成り立たなくなつた後も、精鉱を輸入して多くの金属を生産し、高度な工業生産を継続している。工業生産はこのような金属や石油などの一次産業に依然として支えられている。金属資源が適正にリサイクルされる事について、資源に対する危機管理面も考慮する必要がある。特に賦存量が少ない上、一部の国や地域に資源が偏在するという特徴があり、先端産業に必須な希少金属類にはこの観点を考慮することが重要である。

3. 新たな仕組みによる現在のリサイクルの改善

金属類のリサイクルを考える場合、資源としての側面をより強調することが不可欠である。資源の一般的な定義は難しいが、素材資源に関しては「素材の元となる成分を高濃度に含み、不純物が一定しており、かつ一定箇所に一定量集中して存在すること」と定義できる。大量生産を可能ならしめているのは、後半の「不純物が一定

しておりかつ一定箇所に一定量集中して存在すること」にある。したがって、高濃度の鉱石でも不純物の種類や濃度が不安定で、集中して存在しない場合は、標本としての価値はあるが、資源としては無価値となる。この資源の意味は、リサイクルを考える際に重要である。Table 1に天然資源と人工資源の特性の比較を示す。

Table 1 The characteristic of natural resources and artificial resources.

特性	天然資源	人工資源
量	多い、ものによっては枯渇の不安がある	最近増加、枯渇性の資源ほど相対的には多い
存在の場所	集中しており機械力で効率よく採取できる	分散しており、収集に手間がかかる
必要成分品	人工資源に比較し低濃度	天然資源に比較し高濃度
不純物	人工資源に比較し、高濃度の場合もあるが、一定している	天然資源に比較し不安定

この表に示すように、天然資源は現在の経済原理の中で採取可能と判断されたものが資源とみなされることから「天然資源がこのような特性を持っている」という言い方はおかしく、「このような特性を持ったものを発見して天然資源とみなしている」のが現実である。一方、リサイクルの対象となる人工資源は、Table 1 で示した特性を持った人工物である。よくリサイクルは経済合理性がないと指摘されるが、リサイクルが必ずしも経済合理性を持ったものを対象としているからである。

RtoS の考え方では、この経済原理に関して、一定量を確保することで、現在存在する回収サイクルに投入できるか、あるいは一定量を確保することで、別の回収サイクルの開発も考慮でき、経済的にも合理的に行うことができるのではないかということを基本としている。

上述したような点を考えると、以下のような新たな仕組みのコンセプトが見えてくる。

- ①：金属資源を開発する部分と拡散リスクの環境側面を加えた経済性を再考慮した総合的なリサイクルの考え方の導入
- ②：環境配慮設計を推進できる情報の整理と新規のリサイクル技術開発を民間でも推進できる施策
- ③：国家戦略的な備蓄をリサイクルに結びつける試み、である。

これらを総合した新たなリサイクルの姿として「人工鉱床」という考え方を提唱する。現在の都市鉱山は、掘れるものだけを掘る、いわゆる、“たぬき掘り”ということもでき、近代的な採鉱・選鉱・製錬とはいえない。「人工鉱床」は、①～③の考えを考慮し、現在すぐにリサイクルができないものであっても、一定品位以上の有用金属を含むものを特定箇所に集約し、将来に向けて取り出

著者らは、このような人工鉱床に関する構想を、*Reserve to Stock*と呼び、実行に向けた検討を開始している。人工鉱床には2種類のものを想定する。このイメージをTable 2およびFig. 1に示す。

Table 2 The difference in the reserve concept to each object.

	蓄積内容	対象金庫	技術開発	蓄積コンセプト	目標レベル	要決定事項	使用回収プロセス	ストック効率
タイプ1	有価金属 在庫品 の蓄積	発生量の 少ない希 少な金属	どの部品 にどう付 着するか の検証	品位を上げ れば充分価値 のあるもの	Mineral p rocessing で採集・加 工	精緻のラインを 決めてスリップ (焼却事項: 品 位、燃費物性、 分別費用...)	現回収ブ ロセス	価格上昇
タイプ2	易回収に 加工して 蓄積	現在は經 済的に合 わぬ化 学的金属	回収しや すいプロ セスの開 発	平均的に低品 位には生まれる が適切な回収 技術がないもの	低品位鉱 床レベル	回収プロセスの 決定と最終回収 の経済性の検討	SXEWな どの特例 プロセス	有害物 の散逸防 止と管理

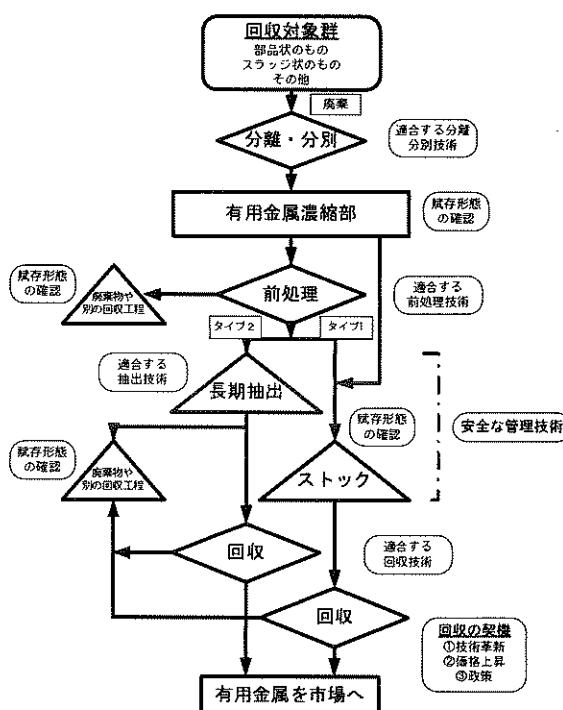


Fig.1 The flow image of this system.

一つのタイプ(タイプ1)は主に希少な金属を対象とし、対象金属が濃縮した部位を集約することで、備蓄・共存する他の金属の拡散防止・環境配慮設計へのフィードバックを主な目的とするものである。このタイプは備蓄の観点、および将来の価格上昇の観点があり、適切な時期に採掘して製錬されることになる。特に、小型家電品

(E-Waste) やレアメタルを含んだ特定部品のイメージがある。

もう一つのタイプ（タイプ2）は、適切な前処理を施したうえで一定個所に集め、湿式採鉱法などの安価な回収法を利用してリサイクルを推進するものである。湿式採鉱法を利用した場合、回収率が低下することや回収に時間がかかるなどの欠点があるが、現在は個々の発生量が少ないために回収の対象とされないものを大量に集め、時間をかけた回収操作を実施することにより対象とすることができる可能性が出ることや、一定個所に集めることで他の有害金属の安易な環境拡散を防止するなどの利点もある。

4. 新たなリサイクルの枠組み検討

4・1 制度的な検討

金属資源リサイクルを廃棄物からではなく鉱石資源として考え始める事を考えた場合、制度的な面で最も重要な配慮は、リサイクルという言葉が廃棄物の不法・不適正処理の隠れ蓑にならないような仕組みにすることであろう。半製品で一時は保管することが現行の廃棄物の法律では廃棄物に受け取られかねない事である。今まで保管が行われなかった理由には、このようなコンセプトを安易に許容することが不法な廃棄物の投棄につながる可能性があったということも事実である。このためには、科学的な裏付け、制度に係わる関係者の責任性、制度の透明性などを検討する必要がある。科学的な裏付けの点では、人工鉱床の品位・形態について一定の基準を定めることと、金属資源リサイクルを行える施設、およびその収集に関して基準を設けて、透明性の高い制度を作る事などが重要である。

さらに、困難な問題は費用面である。人工鉱床として金属資源は備蓄され、その最終的な回収が現在ではなく将来に行われる事を前提とすると、費用面でいくつかの問題について考えておく必要がある。すなわち、人工鉱床を作成するまでに発生する算出可能な費用（収集費用や発生廃棄物処理費用も含む）と、算出が困難な保管費用（期間が規定できない）とその時点での精製費および回収時における金属売却益が想定されることを考慮しておかなくてはならない。人工鉱床を作成するまでに発生する費用を考えると、新たに対象となる物の大部分は、現在回収されずに廃棄されているものと考えられることから、ある程度は廃棄物処理費用と相対することにより理解できる。しかし、将来発生するコスト、特に金属価格の上下のような、いわば投機的な側面をもつ部分に関しては、金属が利益を生むまでの時間的問題を考慮する必要がある。この将来の回収操作による発生する費用・

利益に関しては証券化の導入などを検討することが考えられる。詳細は、別報で提案するが、イメージ的には土地や炭素、二酸化硫黄の発生量などと似たようなものになることも想像される。

いずれにせよ、市場の製品中に存在する金属資源を鉱石と見立て、このような新たな考え方を導入する事により、金属資源を集約し鉱山から選鉱・製錬を経て金属インゴットとする流れと同様に考えることができ、一定箇所で管理することにより、共存する生活域に安易に拡散した場合に有害とされる金属類の環境負荷も軽減する事ができるはずである。公的な制度化があればシステムは民間主導で動きうることが理想的である。一方、人工鉱床では国家備蓄と国土環境保全の観点も含んでおり、国としての関与も必要になる。今後、国としての関与の形式や深さなどにも議論の余地がある。

4・2 技術的な検討

有価金属が含まれているからといって単に盲目的にその含有物を集めることは人工鉱床の目指すところではなく、鉱床は開発されるように設計されて作り出るべきであり、これに関連する技術も未来に向けて進展させる事が重要である。

まず制度を成立させ、それを支えるためにいくつかの技術と基準などの関連する配慮が必要で、人工鉱床とするべきものの種類・品位・状態について一定の入り口の基準を定め、有価物と有害物質を保管している間の基準を定めることである。この内容は、前述のタイプ1とタイプ2で異なるものであり、将来の価格上昇や備蓄の要素が強いタイプ1と、集めることによるスケールメリットを求める上で有害物の拡散防止の観点も大きいタイプ2は異なるものになる（Table 2）。

タイプ1については、品位を上げることが重要な技術的ポイントであることから、部品中の金属含有位置と形態の情報と分離・分別・濃縮技術が主たる検討要素になろう。この部分は、鉱山の選鉱技術に当たる事もあり今までの知見を駆使する事によって解決が可能となる。これに加えて含有位置と形態などの情報は、環境配慮設計にフィードバックする情報としても、より的確に分離・濃縮を行って鉱床の品位を上げるためにも重要である。

タイプ2については、新たな回収方法と他の不要金属や発生する廃棄物の管理がポイントである。回収方法については湿式リーチングによる探鉱・SXEWなどの今まで我が国ではこの領域で積極的には使われなかつた技術（これを実施するための前処理技術も含む）や、既存の製錬システムのみを前提とせず鉱床化までの最もエネルギー負荷、環境負荷の少ない新規技術に期待したい。また、管理方法については、例えば鉱山での抽出アリは鉱

業における廃棄物であるため、他の法律に照らして問題ないレベルの管理を行う必要がある。

5.まとめ

「人工鉱床～Reserve to Stock～」は、廃棄物としてしまってから金属回収を目指すのではなく、金属含有資源を鉱石として扱うことで、リサイクル可能性の拡大、将来への備蓄の概念、環境負荷低減を実施できるようにするための一連のパラダイムの転換である。

幸いなことに、人工鉱床～Reserve to Stock～の中身の本質は鉱山・製錬業と同等となるため、現在それが行われている事業所において種々実証やデータ収集を行うことは可能である。また、ある規模で一定期間の試行を行い技術的な確認・実証を行うには最終処分場を使用すれば、現行法上も問題なく実証試験を行うことができる。鉱山・製錬業を管理する行政部局も既にあることは重要な点であり、現施設を基本として実施事業所を限定・管理できていることから、集めるやり方を限定できれば不法・不適正な事態の可能性を極小化できると考える。

「備蓄」という考えは以前からあり、社会的な総論賛成は得られやすい言葉であるが、現実には廃掃法の大きな壁や経済原則の中でなかなか現実に実行するのが困難であった。しかし、現在のような廃棄物の中から金属資源を経済原則の中で取り立つもののみ回収しようとするリサイクルを行っている限り、近代産業に不可欠な希少な資源の大半が二度と使われることのない形になってしまふのみならず、共存する環境規制のある金属が国土を少しづつ汚染してしまう。このような事態が現在も進行していることに鑑み、リサイクルや廃棄物処理について根本的に考え直してみることを提案する。

「鉱床」とあえて呼ぶのも、金属資源リサイクルの本質が鉱山・製錬業であるからである。施設の存在や監督部局の存在を前述したが、併せて技術を支える学会組織の存在も当然重要である。オールジャパンの知恵と技術を結集すれば、リサイクルを通じて将来は世界有数の金属資源保有国になることすらも夢ではないだろうか。

著者らは、すでに問題点の抽出や、新たな基準や管理办法策定に向けたデータ収集、環境負荷にかかるLCAやエコロジカル・リユックサックなども使用した環境リスク比較手法、資源資産の証券化方法などの検討のための準備を行っている。また、現時点の廃掃法の範囲内で試験的に備蓄を行い中規模試験やマネージメントなどに關して一定の実証を行う事も想定している。