

特別
講演

岩手県における東日本大震災津波により
発生した災害廃棄物の処理¹

佐々木 健司^{2*}

Treatment of Disaster Waste Caused by the Great East Japan Earthquake and Tsunami in Iwate Prefecture

Kenji SASAKI²

Special Office for Waste Disposal, Iwate Prefecture

Abstract

平成 23 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災津波による災害廃棄物は、岩手県内的一般廃棄物発生量の約 13 年分に相当する 584 万トン（平成 26 年 3 月末現在）という甚大な量であり、焼却施設や最終処分場が限られていたことから再生利用（リサイクル）を重視した処理を行った必要があった。

災害廃棄物は一次仮置場、二次仮置場への収集を経て破碎・選別作業等を行い、各処理施設の受入条件に適合するよう処理を行った。

また、岩手県災害廃棄物処理実行計画に基づき、再生利用を重視、既存のセメント工場を活用、広域処理も併用するなど環境負荷が低い処理方法と迅速な処理を実現できるよう、種類ごとに分別し、処理方法について最適化を図りながら処理を行った。

その結果、処理期限としていた平成 26 年 3 月末までに岩手県における災害廃棄物の発生総量 584 万 t の処理を終了し、うち約 88 % のリサイクル率を達成した。

Key words : Disaster waste, tsunami deposit, recycling rates, resource recovery as the cement raw material, reconstruction materials

1. 緒 言

平成 23 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災津波により、岩手県、宮城県、福島県の被災三県で 2,802 万トン以上の甚大な量の災害廃棄物（津波堆積物を含む。以下同じ。）が発生した。

岩手県においては、結果的に県内の一般廃棄物発生量（平成 22 年度で約 45 万トン）の約 13 年分に相当する 584 万トン（平成 26 年 3 月末現在）もの災害廃棄物が発生したが、焼却施設や最終処分場が限られていることや、從来から本県が循環型社会を目指していたこともあり、災害廃棄物の処理にあたり、その基本方針として「再生利用を重視した処理」を掲げ、処理していくこととした（Fig.1）。

環境省は、平成 23 年 5 月 16 日に「東日本大震災に係る災害廃棄物の処理指針（マスタートップラン）¹」を通知し、災害廃棄物の処理方針、スケジュール等について示している。岩手県では、甚大な量の災害廃棄物を処理するにあたり、平成 23 年 6 月に「岩手県災害廃棄物処理実行計画²（以下、「実行計画」という。）」、平成 23 年 8 月に「岩手県災害廃棄物処理詳細計画³⁻⁵」をそれぞれ策定し、平成 26 年 3 月末までに処理することとした。これらの計画に基づき、災害廃棄物の発生量を推計し、再生利用を重視した

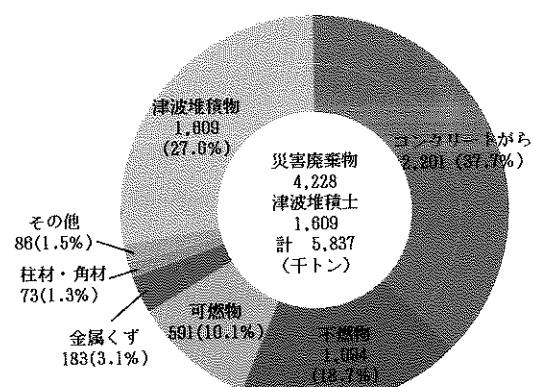


Fig.1 災害廃棄物発生量（平成 26 年 3 月末現在）
※「津波堆積土」は、津波堆積物（津波により地上に堆積した災害廃棄物と土砂の混合物）から概ね災害廃棄物を取り除いた土砂主体のものをいう。以下同じ。

処理が実行できるよう、種類ごとの分別・処理方法について最適化を図りながら処理を行った。

今般、処理期限までに、これら災害廃棄物の処理が終了したことから、その処理の概要について報告する。

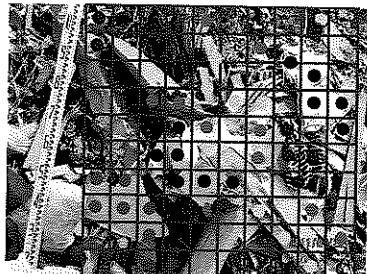
1.平成 26 年 11 月 13 日 本会第 133 回例会において発表
2.岩手県環境生活部廃棄物特別対策室

* e-mail: AC0007@pref.iwate.jp
平成 26 年 9 月 19 日受理

2. 災害廃棄物の発生量の推計

災害廃棄物の特徴としては、津波により発生したものであるため塩分を含んでいること、様々な組成の廃棄物や土砂が混合された状態であることが挙げられる。

処理に着手するにあたり、まず、災害廃棄物の発生量を推計し、処理方法を検討する必要があった。その推計方法を Fig.2 に示す。



紙類	11%
プラスチック類	9%
布・繊維	6%
金属くず	7%
コンクリート・石膏ボード類	6%
木くず*	55%
津波堆積物*	6%
	100%

* 上記分類以外のものを木くずまたは土砂とみなす。

Fig.2 災害廃棄物の組成比率の基本的な測定方法

まず、発生量の推計方法であるが、一次仮置場に集積した災害廃棄物の体積を GPS 測量とレーザー距離計を用いた簡易測量により定量化し、次に、災害廃棄物が集積された山の表面を撮影してコマ割りし、組成比率を求め、それに応じた重量換算を行い発生総量を推計した。

その後、処理が進む中、処理量や比重の実績を勘案し、災害廃棄物の量を補正していく。

3. 灾害廃棄物の処理

発生した災害廃棄物は、まず粗選別のうえ一次仮置場に搬入し、その後、二次仮置場に搬入して破碎・選別作業等を行い、各処理施設の受入条件に適合させたうえ、最終的な処理、処分先へ搬出し、処理・処分等を行った。

火災発生の原因となる木くずなど生活環境保全上の支障を生じる災害廃棄物は平成 23 年 7 月末までに、建築物の解体により生じる災害廃棄物を除いたその他の全ての災害廃棄物は、平成 24 年 3 月末に被災現場からの移動をそれぞれ完了させた。

一次仮置場においては、「柱材・角材」、「可燃系混合物」、「不燃系混合物」、「コンクリートがら」、「津波堆積物」、「金属くず」、「置」、「漁具・漁網」及び「その他」に選別を行った。

また、沿岸 9か所に、災害廃棄物の処理拠点となる二次仮置場を設置し、破碎・選別処理を進めてきた。

処理を行うにあたって、県内の既存の廃棄物処理施設を最大限に活用しつつ、適切な処理方法を構築することが重要であり、実行計画では、以下の 3 点を基本方針として掲げている。

① 地域の復興に寄与する処理

⇒ 県内の既存施設や業者を活用し、地域の復興と地元雇用に配慮

② 再生利用を重視した処理

⇒ 循環型社会を目指すため最終処分量を減らす技術を活用

③ 広域処理も活用した迅速な処理

⇒ 県外を対象に広域処理も行い迅速に処理する方法も併用

実際の処理では、一次仮置場・二次仮置場を経て最終的に各処理・処分先に搬出されることとなるが、それぞれの処理・処分先には災害廃棄物の受入条件があり、それぞれの条件に適した中間処理が必要となった(Fig.3)。

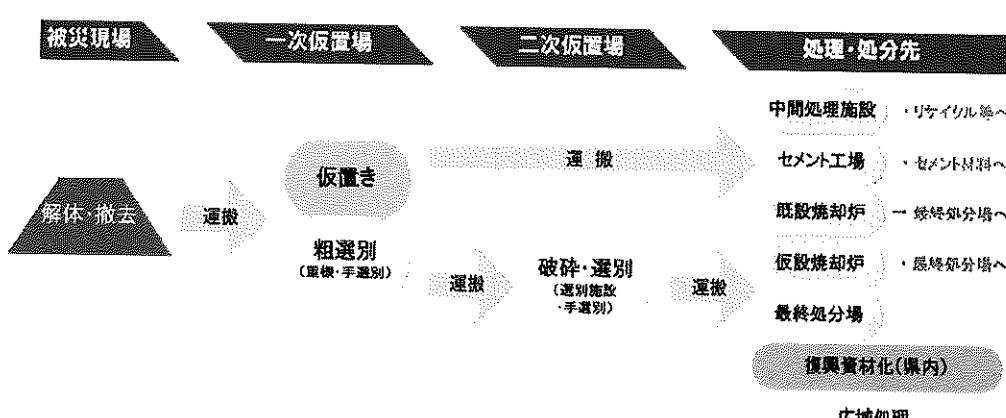


Fig.3 災害廃棄物処理の流れ

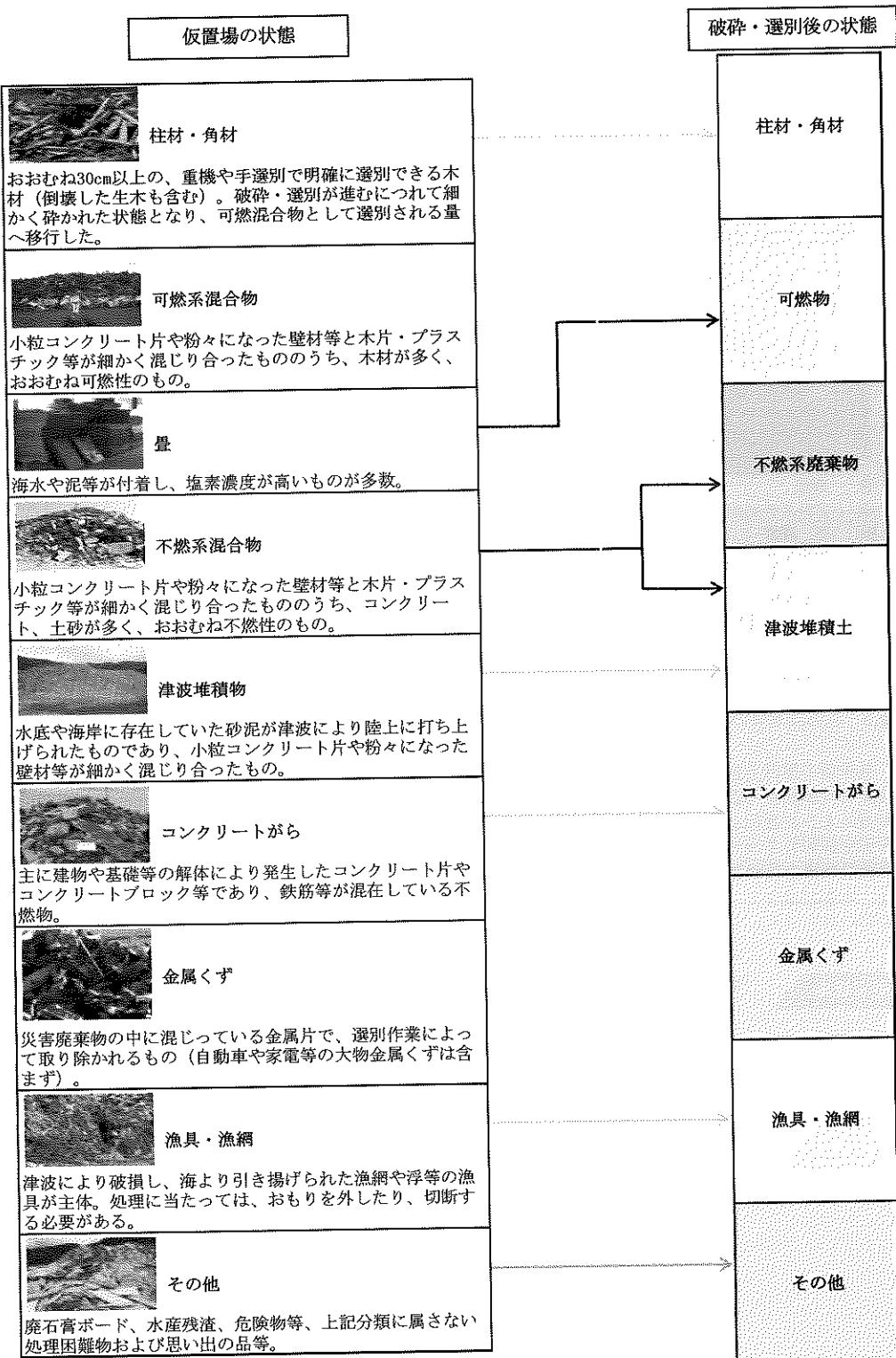


Fig.4 破碎選別前後の災害廃棄物の組成

また、津波により混然一体の混合物として一度に甚大な量が発生した災害廃棄物を選別・処理するのは容易ではなく、このような作業には、破碎・選別業務を受託した特定建設工事共同企業体（JV）の技術力・創意工夫を大きく活かすこととなった。

基本的な破碎・選別前後の災害廃棄物の分類を Fig.4 に示す。

4. セメント資源化処理

災害廃棄物をセメント資源化処理する際の課題は、処理の対象となる災害廃棄物が津波の影響により塩分を含んでいることである。セメント資源化を行うには、除塩により塩分濃度をセメント工場の受入基準に適合するよう低減する必要があり、除塩施設の設置と、それに伴う水処理が必要となった。

こうした前処理等により、太平洋セメント㈱大船渡工場において、約 97 万トン（全体量 584 万トンの約 17%）を処理することができた。

5. 復興資材活用マニュアルの策定

本県における災害廃棄物の処理の特徴は、セメント工場の活用と処理が進む中で判明してきた津波堆積物等の再生利用である。

特に、津波堆積土及びコンクリートがらについては、重量比で災害廃棄物の 65 % を占め、これらの迅速な処理、再生資材（以下、「復興資材」という。）としての活用が重要であり、再生利用方法についての取扱を明確に定める必要があった。

平成 24 年 5 月 25 日には環境省から復興資材の具体的な取扱について通知が発出され、復旧復興のための公共工事に活用する方針が示されている⁶⁾。

本県では、復興資材を各公共工事で活用するにあたり、県内での統一基準を定め、資材としての性能を示す「岩手県復興資材活用マニュアル^{7,8)}」を平成 24 年 6 月に策定し（平成 25 年 2 月改訂）、活用者（工事担当部）による活用促進を目指した。

そこでは、災害廃棄物に由来する資材を土木資材として活用するにあたり、土木専門的な検証が必要であったため、「公益社団法人 地盤工学会」に技術指導、監修をしていただいた。

この結果、津波堆積土約 161 万トンは全て復興資材として活用された。

6. 復興資材の活用にあたっての主な課題

復興資材の各公共工事との活用調整を行うにあたり、以下の事項が大きな障害となった。

① 各公共工事とのマッチング

本格的な復興工事の開始時期は平成 25 年度後半以降が多く、災害廃棄物の処理及び復興資材の生産が本格化してきた平成 24~25 年度との間に時間差があり、工事とのマッチングが難航した。

② 復興工事で仮置場が不足

本県は沿岸部まで山が迫り、平地が少ないアリス海岸の特徴を有しているため、復興工事が始まるにつれて仮置場が不足し、各公共工事への復興資材の引渡し場所と

なる仮置場が調整できず活用不可となった事例があった。

③ 復興資材生産方法の選択

津波堆積物を分級するにあたり、乾式分級は湿式分級に比べ分別精度が低く、乾式による分級だけではガラス片、有機物等の微細な異物を完全に分別することが困難であったことから、特に圃場整備事業等への活用調整に難航し、地権者の同意が得られず活用不可となる事例があった。

復興資材の生産を行う場合、発生量と活用が見込まれる工事の種類により湿式分級も検討するなど、分級方法の適切な選択が重要となる。

7. 災害廃棄物の再生利用状況

岩手県における災害廃棄物の再生利用状況を Fig.5 に示す。

再生利用量は復興資材としての活用が災害廃棄物の発生総量の約 7 割、セメント原料としての活用がその約 2 割を占めており、これらの処理、活用が災害廃棄物の処理に大きく寄与した。

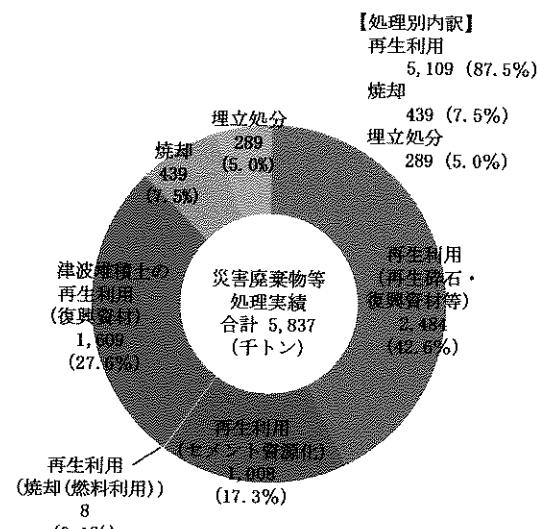


Fig.5 岩手県における災害廃棄物等の再生利用状況

8. 結 言

東日本大震災津波により発生した災害廃棄物の処理期限は平成 26 年 3 月末までとしていたが、その期限までに岩手県における発生総量 584 万トンの処理を終了した。また、災害廃棄物を適切に選別・処理を行うことによって、岩手県の再生利用率は約 88 % を達成し、最終処分等による環境負荷を低減することができた。

9. 謝 辞

岩手県における災害廃棄物の処理にあたっては、地盤工学会、廃棄物資源循環学会および国立環境研究所その他多数の各関係機関のご助言、ご協力をいただ

いたことより、期限内に処理することができた。
ここに記して、深く謝意を表する。

References

1. 環境省：東日本大震災に係る災害廃棄物の処理指針（マスター・プラン）（平成 23 年）
2. 岩手県：岩手県災害廃棄物処理実行計画（平成 23 年）
3. 岩手県：岩手県災害廃棄物処理詳細計画（平成 23 年）
4. 岩手県：岩手県災害廃棄物処理詳細計画 平成 24 年度改訂版（平成 24 年）
5. 岩手県：岩手県災害廃棄物処理詳細計画 第二次（平成 25 年度）改訂版（平成 25 年）
6. 環境省：東日本大震災からの復旧復興のための公共工事における災害廃棄物由来の再生資材の活用について（通知）（平成 24 年）
7. 岩手県：岩手県復興資材活用マニュアル（平成 24 年）
8. 岩手県：岩手県復興資材活用マニュアル（改訂版）（平成 25 年）
9. 岩手県：災害廃棄物仮置場の返還に係る土壤調査要領（平成 25 年）

岩手・青森県境不法投棄事案への岩手県の取り組み¹

工藤 雅志²

Approach of Iwate Prefecture on illegal dumping of waste case
at the boundary between Iwate and Aomori Prefectures

Masashi KUDO

Waste Special Response Office, Living environment section, Iwate Prefecture

要旨

岩手県では、平成11年に発覚した国内最大級の不法投棄事案について、廃棄物を早期に全量撤去し原状回復を図るため、「特定産業廃棄物に起因する支障の除去等に関する特別措置法」に基づく実施計画を平成16年に策定した。現在、国の支援を得ながら行政代執行による廃棄物の撤去や汚染土壌の浄化に取り組んでいる。廃棄物の撤去は平成26年3月に完了し、汚染土壌・汚染地下水の浄化対策を継続している。これらの原状回復事業は平成29年度の完了見込みとなっている。

また、廃棄物の不法投棄原因者や排出事業者への責任追及を行うとともに、このような事案の再発を防止するため様々な取組みを進めている。

Key words : industrial waste, illegal dumping, reinstatement, administrative execution by proxy

1. 不法投棄事案の概要

産業廃棄物の不法投棄現場は、青森県田子町(11 ha)と岩手県二戸市(16 ha)にまたがる計27 haの丘陵地である。岩手県側では廃棄物35万8千t、汚染土壌14万5千tが確認され、廃棄物の種類は、燃え殻、汚泥、廃油、廃プラスチック、廃食品、医療系廃棄物などであった。

平成10年に特殊肥料製造の偽装から不法投棄を探知し、平成11年の両県警合同捜査本部の強制捜査、両県の立入検査等によりA社(青森県八戸市、産業廃棄物処分業)が不法投棄を行い、

B社(埼玉県戸田市、産業廃棄物処分業)が共謀していたことが判明した。

これらの原因者に廃棄物の処理を委託した排出事業者は、全国25都道府県の約12,000社で、その90%が首都圏に所在していた。

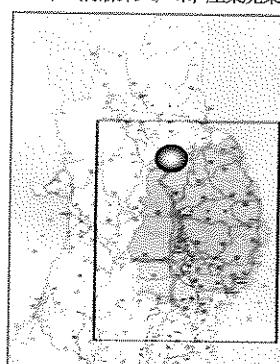


図1 不法投棄現場の位置



図2 不法投棄現場全景

岩手県は、平成12年に原状回復の措置命令を原因者に発出したが、破産等により履行が見込めなくなつたため、国等の支援を受けて行政代執行している。平成15年度から平成29年度までの総事業費は約231億円と見込んでいる。

2. 原状回復に係る基本方針

廃棄物の早期全量撤去により「住民の健康被害の防止と安心感の醸成」を図るために、汚染拡散防止(遮水壁、遮水シートの設置)及び生活環境保全上の支障除去(廃棄物撤去、土壤等浄化)を基本として、現場作業状況、環境モニタリング結果、対策協議等を積極的に情報公開しながら、原状回復事業を進めている。

1.平成26年11月13日 本会第133回例会において発表

2.所属先 岩手県環境生活部廃棄物特別対策室

*E-mail: masashi-kudo@pref.iwate.jp

平成26年9月9日受理

表1 現場での施設等整備状況

施設等名称（事業費）	施 設 等 概 要
不法投棄エリアキャッピング	・キャッピングシート ・北調整池及び南調整池（砂ろ過装置）
廃棄物選別・搬出・水処理施設	・選別建設（重機振動スクリーン、重機破碎機、振動スクリーン、換気設備） ・タイヤ洗浄装置、トラックスケール、水処理施設
作業用通路	・搬出用通路（アスファルト舗装）、場内通路（敷設板）
土留工・汚染拡散防止工	・土留工、汚染拡散防止工（鋼矢板） ・揚水設備：揚水井戸、貯水ピット

3. 原状回復事業の進捗状況

6,200 tは、原因者及び排出事業者が措置命令又は自主撤去により処理した。

3.1 原状回復のための施設等整備

汚染拡散防止や廃棄物撤去のために、不法投棄現場に次の施設整備を整備した。（表1）

3.2 廃棄物の撤去

自県（図）内における焼却等の加熱処理を基本として、無害化資源化を図った。廃棄物の約80 %は県内セメント工場に、その他は塩分濃度等の条件によって民間や市町村等の廃棄物処理施設に委託して処分した。

平成26年3月に全量撤去（35万8千t）を完了したが、燃え殻、汚泥、廃食品、廃プラスチック、廃油等のさまざまな廃棄物が埋却されており、掘削、選別、処理等が困難であったため、平成16年の撤去開始から10年間を要した。また、35万8千tのうち約

3.3 汚染土壤の浄化

不法投棄現場の土壤は、VOC（ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、ベンゼンなどの揮発性有機化合物）や重金属による環境基準の超過が認められ、汚染経路は廃容器入りドラム缶からの漏洩や廃棄物からの拡散によるものであった。

VOCについては、地下水がない不飽和帯と地下水がある飽和帯に区分し、それぞれ効果的な工法を適用した。不飽和帯ではホットソイル工法（掘削、生石灰混合による揮発回収）による現地浄化、高濃度汚染土壤の除去（処理施設で委託処分）を実施した。また、飽和帯では、揚水曝気工法（地下水の汲み上げによる回収）、バイオレメディエーション工法（土着微生物の活性化による分解活性）、高濃度汚染土に対するフェントン工法（酸化分解）

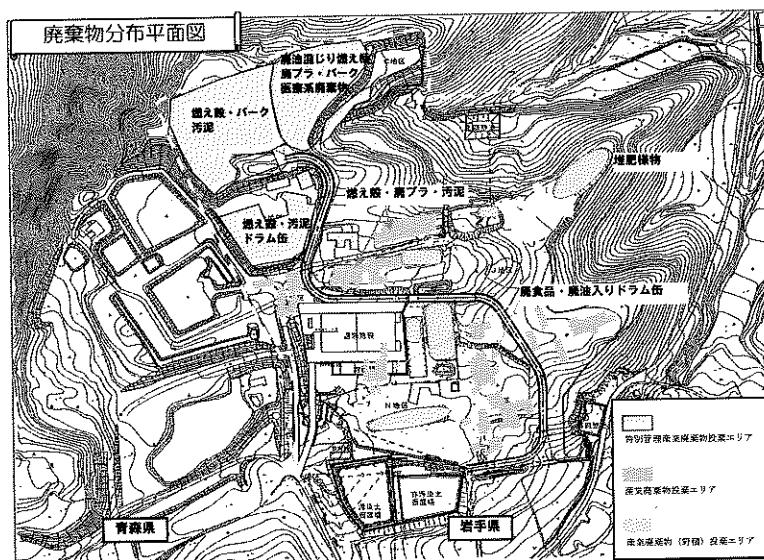


図3 廃棄物分布平面図

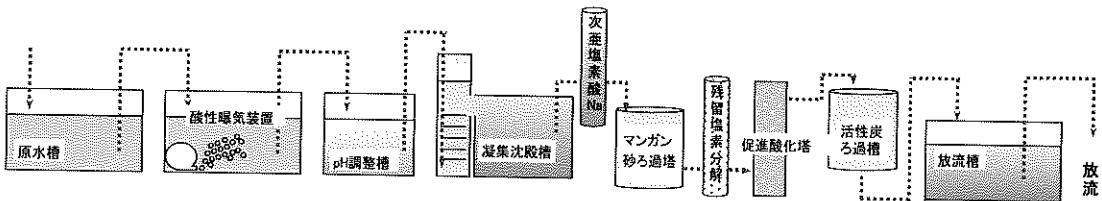


図4 水処理施設フロー図

解)を実施した。重金属については、土壤の除去(処理施設で委託処分)を実施した。

平成19年度から土壤の浄化に着手し、平成25年度末現在で汚染面積31,300 m²のうち、96%が環境基準に適合している。

3.4 地下水の浄化

不法投棄現場の地下水において、平成21年11月に環境基準項目に追加された1,4-ジオキサンの基準超過が認められたため、汚染地下水の揚水を実施している。揚水した汚染地下水は現場内の水処理施設でオゾン及び過酸化水素による促進酸化処理を行っている。(図4)

また、積極的な地下水涵養のため、廃棄物撤去後は地表を覆っていた遮水シートの撤去や土壤洗出し用貯水池の設置を行っている。なお、貯水池には水処理施設からの処理水を再利用している。

4. 不法投棄の責任追及

4.1 原因者に対する責任追及

平成12年に不法投棄原因者に対して原状回復の措置命令を行ったが、原因者は清算や破産等により命令の履行が困難なため、県が行政代執行により原状回復を実施しており、その費用約231億円を回収するため、原因者の財産の差押・換価を行っている。

4.2 排出事業者等に対する責任追及

原因者に対する責任追及と併せ、原因者に廃棄物の処理を委託した排出事業者約12,000社に対する調査を青森県と連携して進めしており、処理委託の過程において違法性があった場合にはその責任を追及している。平成26年5月時点で26事業者に対し、廃棄物の撤去や撤去に要した費用の納付命令を行っている。

4.3 排出事業者等からの協力

排出事業者への調査の過程において、事業者自らが社会的責任を自覚し、違法性の有無に関わらず処理委託した産業廃棄物の自主撤去を行いたいとの申し出があった場合はこれを受け入れており、平成26年5月時点で41事業者から現場廃棄物の撤去又は撤去費用相当額の費用拠出が行われている。

5. 再発防止策

本事案に係る県の行政対応について、第三者的立場からの検証を行っており、再発防止の徹底に向けた5つの対応方針が提示された。県では、この対応方針に基づき次のような取組みを進めている。

- ① 関係機関との連携の強化(国と県、北東北3県、県機関、市町村など)
- ② 危機管理の徹底と職員研修の徹底(組織面の機能強化、実践的研修の実施)
- ③ 早期発見・早期対応の徹底(休日や早朝・深夜等における監視)
- ④ 行政処分等の積極的な公表、地域住民への対応
- ⑤ 廃棄物関係条例の制定(県外産廃搬入の事前協議、優良産廃業者の育成など)

6. おわりに

不法投棄現場の原状回復事業は平成29年度までとなっており、引き続き汚染土壤や地下水の浄化対策を継続していく。また、原状回復後に向けて、事案の教訓を後世に伝え地の環境保全に生かすため、原状回復の記録、知見、再発防止対策などの情報の整理公開や跡地の環境再生についても検討することとしている。

バイオマス炭化物による環境浄化の可能性¹

佐々木 陽^{2*}・成田栄一³

Possibility of environmental purifications by biomass charcoals

Akira SASAKI², Eiichi NARITA³

²Research Institute for Environmental Sciences and
Public Health of Iwate Prefecture

³Office of Gender Equality, Iwate University

Abstract

On the chemical analysis methods for pesticide residue in vegetables, some activated charcoals are often used as to adsorb pesticides. Those most are made from polymer materials, but a part is made from other things. For example ,sometimes activated charcoals are made from agricultural wastes, like nut shell, rice chaff, palm shell, bagasse, corn wastes etc. for environmental clean materials. In particular, the corncob charcoals (Dalian in China) can absorb a larger amount of metal ions from contaminated water compering with other wood charcoals. In this paper, the relationship between the carbonization conditions and the physicochemical properties and adsorbability of some environmental pollutants.

Key Words: charcoal, corncob, environmental pollutant, cesium ion

1. 緒 言

私が現在所属している岩手環境保健研究センターはかつての公害センター、衛生研究所が合併してできた施設で、県民の健康と環境を守るために科学的・技術的拠点として 2001 年 4 月に開所しました。組織は保健科学部、衛生科学部、環境科学部、地球科学部、検査部、企画情報部の 6 部門から構成され、GC/MS/MS,LC/MS/MS などの高度な分析装置を駆使しながら、あらゆる危機管理体制に対応するための検査研究機関として位置づけられています。主な業務としては県内各地域の空気や水をはじめとする環境モニタリング調査と、毎週のように各保健

所を経由して収去される工場排水、食品中の含有物の分析です。そのほかには、数年前におきた農薬入り餃子事件や近年多発しているノロウイルスの食中毒事件、あるいは異物、毒物混入事件や最近問題になっている危険ドラッグなど、事件性のある事例についても原因物質の特定のための分析を行っています。

私の配属先である衛生科学部では、岩手県内に流通している食品中の添加物、残留農薬、残留医薬品成分、自然毒、遺伝子組み換えの是非、そして放射能汚染食品の検査などが行われ、その分析結果は食品衛生法の基準を違反した商品の摘発にも使われています。

このように、環境保健研究センターでは人間の生命にかかわるような分析データーを求められる機関でもあることから、分析技術についても非常に高い精度が求められています。ですから、国が定めた公定法に沿った分析技術の修練はもとより、様々な試料から微量に含まれる

1.平成 26 年 11 月 13 日本会第 133 回例会において発表

2.岩手県環境保健研究センター。

3.岩手大学男女共同参画推進室

*sun@pref.iwate.jp

平成 26 年 8 月 27 日受理

ターゲット物質を分離、精製、濃縮する新しい分析技術の開発にも努めています。また、国の研究機関から依頼があれば、新物質に関する分析技術の委託研究に取り組むこともあります。もちろん、この状況は全国にある同様の研究機関の共通した状況ではありますが、どのような場面においても分析技術を開発する上では、サンプルのクリーンナップ、ターゲット物質のトラップおよび濃縮のためのカラムの選択とマッチングという作業を外すことはありません。たとえば、様々な処理をした活性炭等で構成される「カラム」をどのように選択し、組み合わせて使用するか。ターゲット物質を活性炭に吸着させて回収するわけですから、この選択作業が分析精度を左右すると言っても過言ではありません。このことはある農薬を分析するために用いる「カラム」(活性炭)を、残留農薬の混入した水道水の浄化装置にセットすることで、汚染水が安全な飲料水になるということを同時に意味します。このように、高度な分析技術のなかで用いられている活性炭に関する情報は、環境浄化技術をさらに向上させるヒントとなります。

本報告ではこれまでかかわってきたバイオマス炭化物の技術開発と環境浄化の効果について触れるとともに、2011年3月11日の震災によって生じた放射能による環境汚染問題に対して、バイオマス炭化物がどのように対処できるのかを、実際の炭化物の活用事例を示しながら述べていきたいと思います。

2. 使用済みコンクリート型枠炭化物

建築廃材を素材とした「炭化物の製品」は数多く作られていますが、いずれも吸着特性がとぼしく、そのままでは環境浄化剤として評価されないため、実用化に至っていないのが現実です。一方、先の研究において金属イオン、特に鉄イオンが多く存在する温泉水中で丸太を熱処理して得られる温泉木(温泉水に長時間浸漬した後に得られる比重の軽い木材)が、セルロースの結晶領域を大きく成長させることを実験で確認しています^[1,2]。このことは、未利用資源であった間伐材を地熱水である温泉の天然エネルギーで処理しただけで、新しい素材ができるという画期的な物でしたが、さらにこの素材を炭化すると、吸着性能の高い炭化物を容易に作ることができます。ここでは、いわゆる活性炭製

造の時の「金属イオンによる賦活処理」と同じ原理が働いていると考えています^[1,2]。すなわち、地熱水に含まれる鉄イオンなどの金属イオンが、素材の炭化工程で酸化され、炭化物のガス化を促進し、炭化が急速に進むことで無定形な結晶領域が成長し、なつかつミクロ、マイクロ孔が多数生じて比表面積が向上するということになります。このことは、金属イオンを何らかの形で多く含む木質系材料が手に入れば、1000°C以上の高温で炭化しなくとも、吸着性能の高い炭化物を得られるということを意味します。そこで、登場するのが「使用済みのコンクリート型枠」^[3,4]です。木質系産業廃棄物であり、尚且つ金属イオン、とりわけ鉄イオンを多く含み、しかも大量に存在するということで炭化には非常に好都合な材料でした。この材料を手掛けることに至った経緯は、もちろん産業廃棄物の有効利用に関する課題があったからです。コンクリート型枠はベニアの合板で作られ、厚さが10 mmを中心に様々な形態のものがあります。通常は4-5回使用して廃棄されますが、それらをザラメカッターでチップ化し炭化実験の材料としました。コンクリート型枠炭化物の吸着実験から次のような結果が得られています。

- 1) 炭化温度700-900°Cにおいて、普通合板炭化物や未使用型枠炭化物よりも高い比表面積を示しました、800°Cで炭化したものと比較すると、この炭化物からだけグラファイトの回析ピークが確認されました。
- 2) 800°Cで炭化したものは未使用合板炭化物と比較して染料(メチレンブルー、オレンジII)の吸着性能が約3~5倍、BPAの吸着性能が15倍になりました。

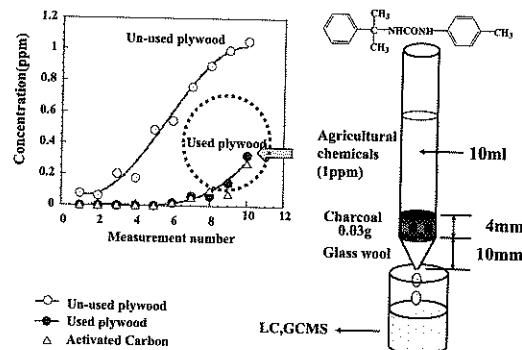


Fig.1 Concentration of Daimuron with Plywood charcoals

具体的な応用事例として水稻用除草剤ダイムロンの吸着量を、未使用コンクリート型枠炭化物、使用済み炭化物で比較した結果をグラフ(Fig.1)として示しました。この結果からバッチ方式はもとよりカラム方式でも十分に農薬を吸着できることが分かりました。

水田用の農薬は用水を通して河川に流れ飲料用水道水中にも一部が流入していることから、これらの炭化物を田圃取水口や用水の出口にセットし、各種農薬をそこでトラップするか、あるいは河川からくみ上げている水道水用の流入水をこの炭化物で処理する方法を提案しています。ここで開発した炭化物に関しては「使用済みコンクリート型枠からの炭化物吸着剤の製造方法」という命名で岩手県と地元建設業が特許を共同出願し、平成14年3月25日に特許を取得しています。

3. コーンコブ（トウモロコシの芯）炭化物

使用済みコンクリート型枠炭化物の実験から、木質系素材中に鉄イオンがリッチに存在すると、そこから得られる炭化物の結晶性が上がり、比表面積が向上し高い吸着性能を示すことがわかりました。とすれば、たとえば強制的に鉄イオンを木質系素材に充填および含浸させて炭化を行えば、同じように吸着性能の高い炭化物ができるのではないかと考えるわけですが、実際にその実験を行うと確かに吸着性能は向上します。その後、色々な

素材を用い炭化条件を変えながら、吸着実験を行ってみると、鉄を担持して得られる炭化物はいずれも市販の炭化物よりも高い吸着性能を示すことがわかりました。しかしながら、実用化のことを考えると、炭化前の素材に鉄を担持させるラインを作り、乾燥設備を設置しなければならず、この手の炭化物を作るにはコストが高くなることが予想されます。したがって、先の使用済みコンクリート型枠のように、木質系の素材で鉄分を多く含み、なおかつ再生資源として再利用できる、たとえば産業廃棄物のようなものがあれば、環境の負荷も少なくランニングコストも最小限に抑えられるということになります。そこで、登場するのがコーンコブと言う素材です。なじみのない素材のように思われますが、実はきのこの人工栽培用菌床素材として日本に大量に輸入されているものです。15年ほど前になりますが、この材料に興味を持った地場の中小企業から菌床以外の有効利用を相談されたことがあります。当初は使用済みのコーンコブ入り菌床の再利用を目的に、その炭化物の商品化を提案していたのですが、未使用のコーンコブを炭化して得られた炭化物の物理、化学的特性を調べたところ、通常の炭化物よりも吸着性能が高いことが分かり急速、コーンコブ炭化物そのものを研究することにしました。その結果、日本産コーンコブ炭化物とは異なった吸着特性を示す原因の一つとして、やはり鉄イオンの存在が影響していたということがわかりました。

Table.1 Content of metal ions in raw materials

Materials	Amount of metal ions /mg.g					
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	Total Fe
Corn cob (China)	T-Corn cob	0.27	0.02	0.02	0.12	1.06
	Pith	0.25	0.03	0.05	0.16	0.81
	Wood ring	0.53	0.03	0.02	0.45	1.37
	Chaff	0.18	0.03	0.04	0.10	0.61
Corn cob (Japan)	T-Corn cob	0.58	0.69	0.18	0.03	0.31
	Nara ^{a)}	0.05	0.06	0.62	0.02	0.07
Wood	Sugi ^{b)}	0.10	0.20	0.64	0.02	0.11
^{a)} Nara : <i>Quercus crispula</i> , ^{b)} Sugi: <i>Cryptomeria Japonica</i>						

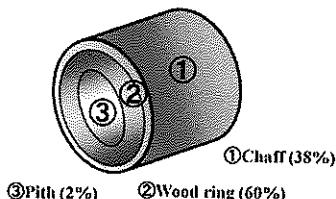


Fig.2 Three parts of corncobs

そもそも原材料としたコーンコブは中国の主要農作物の一つである「トウモロコシ」から得られるもので、中国の年間生産量を約2億トン（全世界の生産量は約6億トン。中国は世界第二位の生産量です。）とするとコーンコブは約3600万トン発生することになります。最近はアルコールやキシリトールを生産するためのバイオマス材料として注目されるようになりましたが、多くは農家のオンドルの燃料として消費されています。一方、畑に焼き込んだり分解されにくいため、残ったコーンコブは野焼きされることも多く、煙害という新たな公害問題を引き起こしています。このように、コーンコブは現在においても農業地域での産業廃棄物として大量に存在し続けていることから、その有効利用が早急に求められています。私共の研究で用いたコーンコブは中国遼寧省の大連市から約100 kmほど北にある瓦房店市近郊で生産されたものです。この地域ではトウモロコシなどの穀類が主要作物であることは勿論ですが、巨大なレンガ工場が隣接することからも、鉄分の多い土壌を豊富に有する土地柄であることがわかります。確かに実際に見てみるとレンガ色の耕作地が延々と続いていました。よってここで生産されたコーンコブが鉄分を多く含む

材料となっていても不思議はありません。その化学成分⁵⁾をTable.1に示しました。Fig.2に示すように三つの構成成分に分割してそれぞれのパーセントに含まれる金属含有量を調べた結果、日本産のコーンコブと比較してアルミニウム、シリカ、鉄が多く含まれていることがわかりました。またナラ、スギと比較しても、アルミニウム、シリカ、鉄が多くマグネシウム、カルシウムが逆に少ないことがわかりました。内在している金属イオンによっては炭化時に炭化を促進させる効果があることが分かっています。そのことを検証するために炭化温度と得られた炭化物の細孔特性を測定しました。その結果をTable.2に示します。比表面積は600、800°Cの炭化温度では大きな差はありませんでしたが、1000°Cで炭化した中国産コーンコブの値は非常に高くなりました。さらにミクロ、マクロ孔の体積値で比較しても炭化温度に関わりなく、国産コーンコブ炭化物の値よりも高くなりました。このことは、コーンコブそのものが細孔を作りやすい構造になっていること、金属イオン、とりわけ鉄イオンが多く含まれていることで炭化工程でのガス化が推進し、細孔分布に特性を与える結果になったと思われます。

4. コーンコブ炭化物の吸着特性

4.1 金属イオンの吸着

炭化温度 800 度で焼成したコーンコブ炭化物による各種金属イオン (1 ppm) の吸着率を Fig.3 に示しました。

30 分間振とう処理で吸着させた後の残留濃度を求めた結果、いずれのイオンもほぼ 100 % 吸着されることがわかりました。ただし、ヒ素とクロムイオンはアニオン

Table.2 Pore properties of corncobs and Nara charcoals.

Specimen	(°C)	Yield / %	S_{bet} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore volume / $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$		
				V_{micro}	V_{meso}	V_{total}
Corncob	600	27.0	329	0.1758	0.1421	0.0334
	800	24.0	446	0.2312	0.1935	0.0377
	1000	21.0	961	0.5643	0.4161	0.1482
Nara	600	22.5	430	0.2268	0.1930	0.0338
	800	21.5	480	0.2325	0.2058	0.0267
	1000	15.0	693	0.4982	0.3293	0.1689

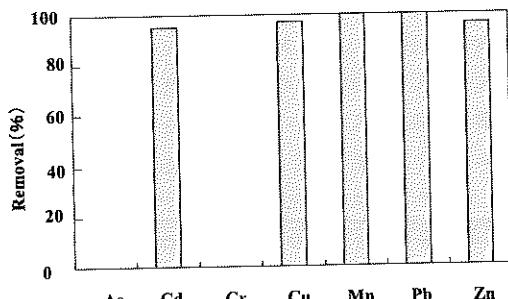


Fig.3 Percent removal of metal ions by corncob charcoal.
(metal ions concentration 1 ppm, carbonization temperature 800°C, agitation time 30 min)

の酸化物イオンとして存在するため、全く吸着しませんでした。通常の炭化物表面には酸性官能基が存在するためにカチオン性金属イオンをよく吸着しますが、アニオニン性のイオンは吸着しません。この傾向は表面のゼータ一電位を測定することである程度予想できるわけですが、ナラ木炭との比較した測定値を Table.3 に示しました。いずれの炭化物においても表面はマイナスの電位をもっていること、温度を上げることで電位はプラス側に移動していくことが確認できました。また、ナラ炭化物と比較してコーンコブ炭化物(CC)の方が電位が低いことからも、カチオンの吸着に有利であることがわかります。実際に色々なもので吸着率を比較すると明らかにコーンコブ炭化物の吸着性能^{6,7,8,9,10)}が高いという結果が得られています。

4.2 セシウムイオンの吸着^{11,12)}

東日本大震災とともに福島第一原発により多くの放射性物質が放出され、環境汚染が深刻な状況になっています。放射性セシウムの除去に関連する廃棄物処理の諸問題は、将来にわたって解決しなければならない課題であり、具体的には安価で効率の良い吸着剤の開発が急務と言われています。

Table.3 Zero potential for charcoals

Temp (°C)	Zero potential (mV)	
	CC	Nara
500	-64.8	-49.88
600	-52.1	-40.29
700	-61.7	-36.06
800	-58.0	-34.10
900	-54.9	-33.60
1000	-52.1	-29.53

我々は震災の年の 6 月にはコーンコブ炭化物によるセシウムの吸着実験を開始しておりますが、その結果の一部を Fig.4 に示します。1 ppm の非放射性セシウム溶液 25 ml に 0.10 g の炭化物を入れ、230 rpm の条件で 30 分縦方向に振とうした時の吸着率で比較すると、短時間で急激に吸着していることがわかります。しかもわずかですが炭化温度が低い方が吸着率が高くなっています。また、600 度の炭化温度で比較するとナラ炭よりもコーンコブ炭化物の方が吸着性能が高くなりました。

4.3 キャベツの生育実験

水溶液中のセシウムイオンを炭化物が吸着できることを確認した同年の 7 月、農作物への移行を検証するための実験をはじめました。すなわち、各種炭化物を入れた土壤でキャベツ苗を生育し、セシウムのキャベツへの移行量を測定しました。その育成実験条件は、①水だけのもの、②水と Cs⁺水溶液を添加したもの③土に CC 炭化物を加えたのち、水と Cs⁺水溶液を添加したものの三種類です。25 日間育成後のキャベツの葉と根に含まれる Cs⁺量は、それらを灰化して ICP-MS で求めました。その結果 (Fig.5) 農作物の育成実験においても、低温で調製した炭化物を土壤に添加した方がキャベツ中の Cs⁺含有量が減少する傾向が見られ、400°C で調製した炭化物を添加した場合、キャベツの葉で約 60 %、根では約 75 % Cs⁺の含有量が減少しました。また、ナラ炭化物と比較しても、コーンコブ炭化物の方がよりキャベツ中の Cs⁺含有量を低減化できることがわかりました。ただしこの実験は 1ppm のセシウムイオンを含んだ水溶液を苗に直接散布する方法を取っているので、土壤中からの移行係数とは異なる現象のデーターであることを明記しておきます。

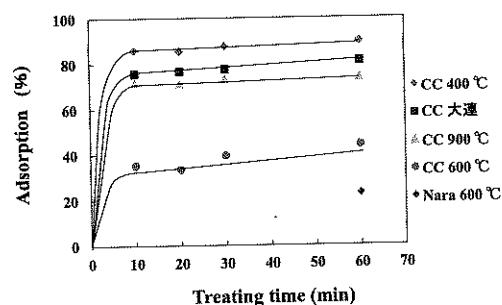


Fig.4. Adsorption of Cs for each charcoals

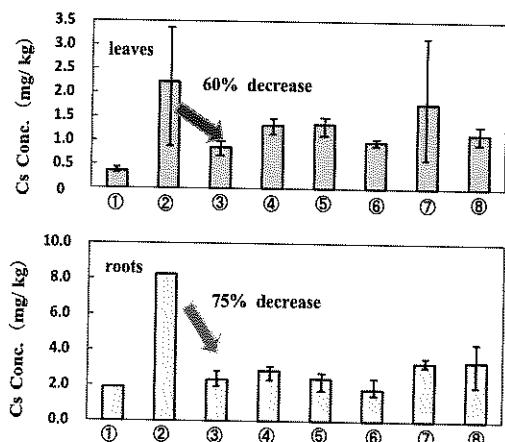


Fig.5 Content of Cs in leaves and roots by using CC
 ①water; ② water+Cs; ③~⑧ water+Cs+CC
 ③CC 400 °C, ④CC 500 °C, ⑤CC 800 °C, ⑥CC 大連, ⑦Nara 500 °C, ⑧CC rare

4.5 ノロウイルスの吸着実験¹³⁾

コーンコブ炭化物をはじめとして炭化物表面が負の電化を持っていることは前述しました。そのためにヒ素、クロム酸イオンの吸着ができないことも吸着実験の結果として示しました。仮に炭化物表面をカチオン化できれば、アニオンの物質を吸着できると考えることは自然なわけで、たとえば炭化する前の材料を硫酸鉄で処理し、鉄イオンを担持させた状態で炭化を行うと、表面電荷は確かにカチオン化します。したがって、この炭化物を使うと通常の炭化物では吸着できなかったヒ素、クロム酸イオンを吸着することができます。また、この原理を使うと、さまざまな吸着が可能となります。たとえば、感染症のひとつであるノロウイルスにおいてもそれは言えます。

病原性微生物ノロウイルスは人の腸の中で増殖し、感染者から排泄されたノロウイルスが下水処理場等から河川を経て海へ達し、カキ等を汚染し、ふたたび人に感染するという経路をたどります。この循環をどこかで遮断できれば、人の健康被害を減少、あるいは防止することができますが、ノロウイルスを容易に吸着できる材料が見出されていないためにその研究が進まないという現実があります。そこで、ノロウイルス(NV)を吸着できる、表面電荷をカチオン化した炭化物を作り、NVの吸着実験を行いました。その結果をFig.6に示します。鉄処理炭化物(+)と鉄未処理炭化物(-)および市販のナラ炭を使った吸

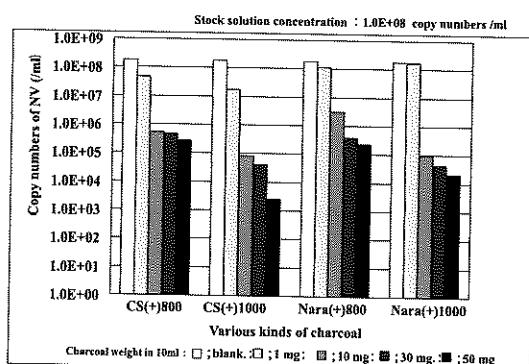


Fig.6 NV concentrations in the solution after adsorption processings

着実験の結果、炭化温度の異なる鉄処理したコーンコブ(CS(+))1000およびCS(+))800では、添加直後からNVコピー数が1~2オーダー減少し、15分振とう後には2オーダー減少しました。

この技術に関しては「ウイルスの吸着方法」という表題で製法特許を平成26年5月に取得しています。

このように、炭化物の表面電荷を変えることで、有害な金属イオンの他にイオン化するウイルスも吸着する事ができました。また、鉄イオンを担持したコーンコブを炭化することで、鉄イオンの一部がマグネタイト化し、磁性炭化物となることもあります。このことは溶液の浄化を行うときの固液分離が容易になるという特性につながります。たとえば、放射性セシウムイオンの除染工程においてこの炭化物を使うと、磁石によって吸着剤である炭化物の回収が可能となります。また、畑地での放射能による被爆を防ぐための防御材、あるいは炭化物に内在する鉄イオンによるコンプトン効果を使った、被爆しない自然環境づくりなど、鉄イオンを含む炭化物による様々な環境浄化資材の開発については、多くの可能性があると思われます。

5.まとめ

バイオマス炭化物による環境浄化の可能性は福島でおきた原発事故を契機に急激に需要が高まっていると感じています。そのことは農業、工業にかかわらず資源を有効的に使う方法として、また産業と環境を両立させるアイテムの一つとして「炭化物」の特性が見直され始めたことと関係あるのかもしれません。具体的には今回とりあげましたコーンコブ炭化物を福島県の放射能汚

染地域の畑や田圃で使用し資源作物を作る実験もはじめました。また、放射能汚染水の浄化のために用いでいるゼオライトの代替物として、コーンコブ炭化物の活用も検討されています。これらが環境浄化物として認知されるためには、費用対効果の良い炭化材料の開発と付加価値性を付与する技術的な裏付け、そして実用化にむけたアプローチがしっかりとしていかなければなりません。

コーンコブ炭化物を含むバイオマス炭化物の環境浄化に関する可能性は、アジア全体の環境、資源、経済をまもるという意味でも極めて重要な研究課題だと思っています。

References

- 1) 佐々木 陽, 蓬田 茂, 梅津芳生, 成田榮一:木材学会誌, 47(2), 171-179 (2001)
- 2) 佐々木 陽, 蓬田 茂, 成田榮一: 水, 42(10), 61-69 (2000)
- 3) 平原英俊, 佐々木 陽, 兼平賢一, 會澤純雄, 成田榮一:資源処理技術, 49(11), 181-186 (2002)
- 4) 平原英俊, 佐々木 陽, 岩渕 文, 會澤純雄, 高橋 諭, 成田榮一 :*J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, 13(322), 165-172. (2006)
- 5) Abdul Rahman M.H., Sasaki A., Aisawa S., Hirahara H. Narita E.:*J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, 19(356), 9-14(2012)
- 6) モハマド・ハヌル, 佐々木 陽, 平原英俊, 會澤純雄, 成田榮一 : 第 54 回日本木材学会大会研究発表要旨集, PT006(2004)
- 7) Abdul Rahman M.H., Sasaki A., Hirahara H., Aisawa S., Narita E.:第 55 回日本木材学会大会研究発表要旨集, T61500(2005)
- 8) 佐々木 陽, 目時楨子, 吉田舞美, 平原英俊, 會澤純雄, 成田榮一 : 木質炭化学会誌, 5(2), 57-63(2009)
- 9) 佐々木 陽, 森 秀一, 目時楨子, Abdul Rahman M.H., 平原英俊, 會澤純雄, 成田榮一 : 木質炭化学会誌, 7(1), 12-18 (2010)
- 10) 大井崇人, 佐藤光沙子, 佐々木 陽, 平原英俊, 會澤純雄, 成田榮一 : 第 9 回木質炭化学会研究発表会講演要旨集, pp.25-26 (2011)
- 11) 坂田 歩, 佐々木 陽, 森 秀一, 平原英俊, 會澤純雄, 成田榮一 : 第 10 回木質炭化学会研究発表会講演要旨集, pp.17-18 (2012)
- 12) 中村佳良大, 佐々木 陽, 會澤純雄, 平原英俊, 成田榮一 : 第 10 回木質炭化学会研究発表会講演要旨集, pp.13-14(2012)
- 13) 高橋知子, 佐々木陽, 高橋雅輝, 瀧藤幸一, 木村博一 : 日本防衛防衛学科誌, pp.427-432(2013)

いわて発戦略的地産地消型リン資源循環システムの研究¹

菅原 龍江^{2*}, 佐々木 昭仁², 佐藤 佳之³, 阿部 貴志⁴

Research for phosphorous recycling system with local production for local consumption
in Iwate by local production for local consumption from Iwate

SUGAWARA Ryukou², SASAKI Teruhito², SATO Yoshiyuki³ and ABE Takashi⁴

²Local Independent Administrative Agency Iwate Industrial Research Institute

³IWATE PREFECTURAL GOVERNMENT, Department of Prefectural Land Development

⁴Iwate Industrial Technology Junior College

Abstract

We conducted a series of experiments of phosphorus recovery based on the practical "ash alkali extraction method" in order to develop a new strategy to retrieve phosphorus from phosphorus-rich wastes which are generated in Iwate.

First of all, we succeeded to retrieve phosphorus from sewage sludge ash by using waste alkali solution, and obtained prototype of phosphorus fertilizer. We also found a possibility that the cost might be drastically decreased by using waste alkali solution in phosphorus extraction procedure.

Next, we held "Scientific Meeting of Iwate Prefecture for Improving Local Production and Local Consumption of Phosphorus Resources" for six times in three years. More than 60 participants had joined in every meeting.

Finally, we proposed the "Phosphorus Resource Recycling Strategies of the Local Production and Local Consumption".

Key words: Phosphorus, Recycling, Waste, Fertilizer, Iwate

1. 緒 言

リン鉱石は日本国内では産出されないため全量を輸入に頼っているが、世界的な需要の高まりから石油と同様に戦略物資化が進んでおり、産出国の資源囲い込み等により、安価で安定的な入手は困難になりつつある。

農業が基幹産業である岩手県においては、リン肥料の安定的な確保が極めて重要な課題であるが、当県で多量に排出される鶏糞、下水汚泥焼却灰及び金属塗装前処理工程排出スラッジ等の高濃度リン含有廃棄物の多くが、廃棄物として処分されており、再資源化によるリン資源の循環はあまり進んでいない状況にある。

その原因としては、廃棄物からのリン回収事業の経費の高さや回収したリンの利用方法などに課題があり、採

算が取れる持続可能かつ円滑な事業経営システムが確立されていないことが挙げられる。

本研究は、第一にリン回収経費のコストダウンを図り採算が取れるリン回収事業を実現するため、安全確保を前提としながら、廃アルカリを用いたリン回収技術を確立すること、第二に地域から排出されるリン資源の地産地消に係る産学官連携の研究会を設立し、その活動を通じてリン回収に関して関係機関等の情報共有を進め、リン回収への取組みの推進について共通認識を高めることにより、新たな地産地消型リン資源循環システムを確立することを目的として実施したものである。

2. 研究方法

2-1 回収リン等の利用可能性評価試験

リン含有率が高い廃棄物として下水汚泥焼却灰に着目し、試薬アルカリ及び廃アルカリ抽出によって得られる回収リン及び脱リン残渣について、特定有害物質の分析試験等を通じ、利用可能かどうかの評価試験を行うこととした。

1.平成 26 年 11 月 13 日 本会第 133 回例会において発表
2.地方独立行政法人岩手県工業技術センター

3.岩手県県土整備部

4.岩手県立産業技術短期大学校

*r-sugawara@pref.iwate.jp

平成 26 年 8 月 6 日受理

2-2 リン回収実証試験およびリン回収プラント稼働コスト等試算

都南浄化センター及び北上浄化センター（いずれも岩手県）、湖南中部浄化センター（滋賀県）から発生する下水汚泥焼却灰を原料とし、試薬アルカリ及び廃アルカリを用いて、実プラントでのリン回収を見据えた灰アルカリ抽出法による 100 kg バッチ水準のリン回収実証試験（以下、実証試験という）を行うこととした。

また、この試験により得られたデータ等を用いて、都南浄化センター及び北上浄化センターの下水汚泥焼却灰を用いたリン回収施設の設置を想定し、その稼働コスト及びシステム経費削減効果を試算することとした。

2-3 下水汚泥焼却灰から得られた回収リン等による肥効試験及び植害試験

実証試験で得た回収リンおよび脱リン残渣の肥効試験及び植害試験を行い、肥料としての有効性や植物に与える有害性の有無を確認することとした。

2-4 新たなりん回収法およびリン回収率向上の検討

イオン交換技術を用いたリン回収試験を試みると共に、リン回収率向上のための下水汚泥焼却灰中の不純物除去方法について検討することとした。

2-5 下水汚泥焼却灰脱リン残渣の建設資材および土木資材としての適用性検討

下水汚泥焼却灰からのリン回収後に発生する残渣（以下、脱リン残渣という）を利用するため、実証試験で得た脱リン残渣を路盤材またはアスファルトフィラーとして利用するための適用性を検討することとした。

2-6 岩手県リン資源地産地消研究会

大学、行政機関、各廃棄物の提供元（鶏糞や下水汚泥焼却灰及び廃アルカリなど）、灰アルカリ抽出法のベース技術保有企業、植害試験及び肥効試験の実施機関、リン肥料製造企業等を構成員とする岩手県リン資源地産地消研究会を設立し、情報交換を進めながらリン資源循環の機運を高め、研究協力体制の構築を図ることとした。

3. 結果と考察

3-1 回収リン等の利用可能性評価試験

下水汚泥焼却灰由来の回収リン等に係る特定有害物質分析試験では、試薬アルカリ及び廃アルカリ抽出時の各々のプラント回収リン及びプラント脱リン残渣について分析したところ、特に問題は発生せず、安全に利用できることを確認できた（Table 1、Table 2）。

Table 1 Total amount of analysis results(Reagent alkali use)

土壤汚染対策法基準(土壤含有量基準)		プラント回収リン			プラント脱リン残渣		
特定有害物質の種類	基準値	都南	北上	湖南(滋賀県)	都南	北上	湖南(滋賀県)
カドミウム及びその化合物	<150	0.36	<0.1	1.1	0.68	4.8	4.6
六価クロム化合物(Cr総量を定量し比較)	<250	11	4.6	6.7	94	88	62
シアノ化合物	<50	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
水銀及びその化合物	<15	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.018
セレン及びその化合物	<150	0.67	<0.5	0.85	<0.5	<0.5	0.61
鉛及びその化合物	<150	32	27	21	10	<0.1	53
ひ素及びその化合物	<150	9.3	7.5	11	8.4	14	15
ふつ素及びその化合物	<4000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ほう素及びその化合物	<4000	<100	<100	<100	<100	<100	<100

単位:mg/kg

Table 2 Total amount of analysis results(Waste alkali use)

土壤汚染対策法基準(土壤含有量基準)		プラント回収リン			プラント脱リン残渣		
特定有害物質の種類	基準値	都南	北上	湖南(滋賀県)	都南	北上	湖南(滋賀県)
カドミウム及びその化合物	<150	0.86	0.12	1.1	2.8	2	2.4
六価クロム化合物(Cr総量を定量し比較)	<250	4.8	6.7	8.6	100	83	79
シアノ化合物	<50	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
水銀及びその化合物	<15	<0.001	<0.001	0.006	<0.001	<0.001	0.023
セレン及びその化合物	<150	<0.5	<0.5	0.86	<0.5	<0.5	0.67
鉛及びその化合物	<150	33	18	30	15	8.5	46
ひ素及びその化合物	<150	4.5	5.6	10	12	13	22
ふつ素及びその化合物	<4000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ほう素及びその化合物	<4000	<100	<100	<100	<100	<100	<100

単位:mg/kg

3-2 リン回収実証試験およびリン回収プラント稼働コスト等試算

下水汚泥焼却灰からのリン回収実証試験においては、廃アルカリを用いた場合についてもリン回収を問題なく実施することができ、回収リン酸塩等の生成率データ等を得た (Fig.1)。

また、廃アルカリを用いたプラント稼働コストを試算したところ、通常の試薬アルカリを用いる場合と比べてコストが大幅に減少し、採算面においてリン回収事業が十分成り立つ可能性が高いことが分かった (Table 3)。

さらに、焼却炉の余熱や下水汚泥処理工程から出る消化ガスの加熱用燃料への利用により、リン回収システム経費の削減効果があることも分かった。

3-3 下水汚泥焼却灰からの回収リン酸等の肥効試験及び植害試験

実証試験で得られた回収リンおよび脱リン残渣を用いて肥効試験を実施した。試験ではコマツナおよびホウレンソウを用いたが、どの試験においても十分な肥効が確認できた (Fig.2)。

また、実証試験で得られた回収リンおよび脱リン残渣を用いて植害試験を行った。試験ではコマツナを用いたが、どの試験においても植害が発生することではなく、問題なく利用できることを確認できた。

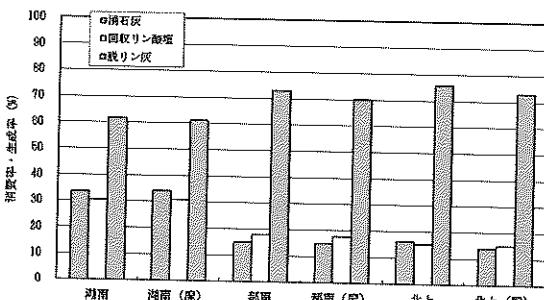


Fig.1 Production rate and recovery phosphate consumption rate of slaked lime, phosphorus removal of ash

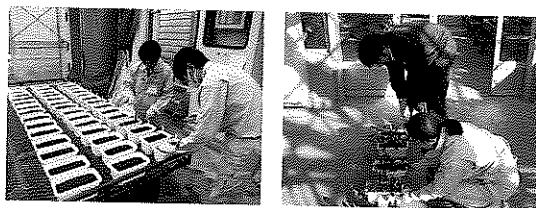


Fig.2 Fertilizer effect test work landscape

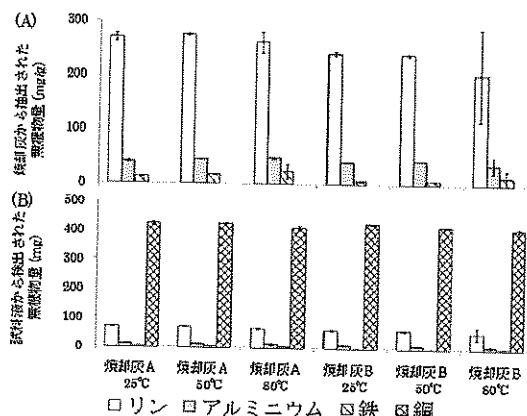


Fig.3 Elemental composition of phosphorus-containing sample solution extracted from sewage sludge incineration ash using the waste acid

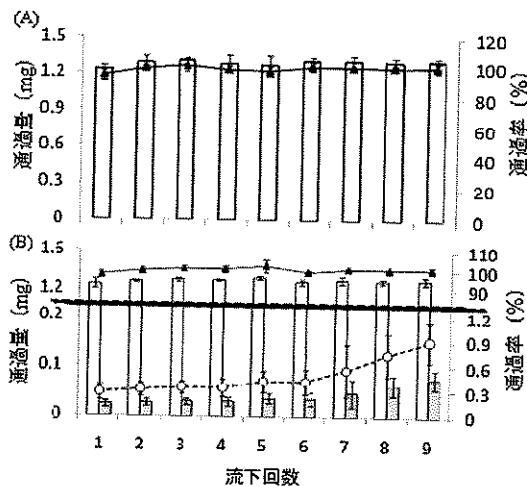


Fig.4 Cation exchange of phosphorus-containing sample solution was extracted with spent acid or sulfuric commercial

3-4 新たなリン回収法およびリン回収率向上の検討

下水汚泥焼却灰を酸処理し、イオン交換技術による高精度精製を行った。リン回収試験では酸処理により焼却灰

	下水汚泥焼却灰の処理方法		年間費用	委託処理との差分
	リン回収システム導入なし (委託処理)	リン回収システム導入あり (薬品NaOH利用)		
都南単独施設	1,671	2,523	852	
	リン回収システム導入なし (委託処理)	薬品NaOH利用	-21,269	-22,939
北上単独施設	754	1,959	1,205	
	リン回収システム導入なし (委託処理)	薬品NaOH利用	-8,792	-9,547
都南への集約施設	2,425	3,223	797	
	リン回収システム導入あり (薬品NaOH利用)	廃アルカリ利用	-31,310	-33,735

単位:万円/年

に含まれるリンの70-90%が溶出可能であった(Fig.3、Fig.4)。また、焼却灰中の有害重金属の多くは陽イオンであり、イオン交換により除去可能であった。

一方、磁気分離により下水汚泥焼却灰から鉄化合物やアルミニウム化合物を分離低減することが可能であり、これら不純物の除去により、リン酸の品位を高められることが分かった。

3-5 下水汚泥焼却灰脱リン残渣の建設資材および土木資材としての適用性検討

焼却灰と戻りコンクリートと混合し固化物を路盤材として利用する場合、焼却灰の脱リン処理が極めて有効であり、利用可能性が高いことが分かった(Fig.5)。

次に、下水道汚泥焼却灰の脱リン残渣を利用したアスファルト混合物のマーシャル配合試験では、アスファルトフィラーとして利用する場合、OACの増加、残留安定度の低下が認められ、課題解決への取組みが必要なことが分かった。

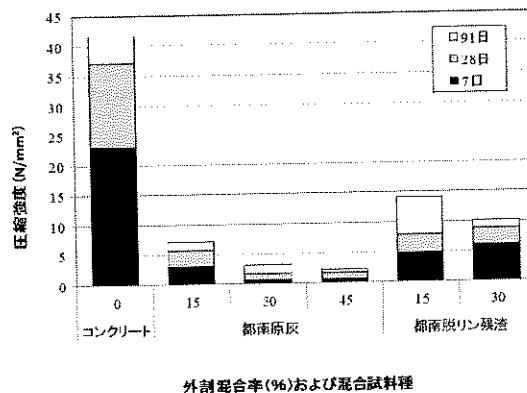


Fig.5 Compressive strength test results of mixture solidified

3-6 岩手県リン資源地産地消研究会

岩手県リン資源地産地消研究会を平成22年9月に設立し、平成22~24年度の3年間に計6回の研究会を開催

した(Table 3、Fig.6)。

これにより、リン回収に関する関係機関等の情報共有が進み、リン回収への取組みの推進について共通認識を高めることができた。

4. 結 言

地域で発生する高リン含有廃棄物を、地域内で有用なリン資源として循環利用するため、灰アルカリ抽出法をベース技術とし、それを発展させた新技術開発のための応用的な試験等を実施した。

はじめに、廃アルカリを用いたリン回収試験を行ったところ、試薬アルカリを用いた場合と比べて、遙かなくリン回収が可能なことが分かった。

また、リン回収プラント稼働コスト試算においても、廃アルカリを用いることにより大幅な低コスト化を図れる可能性があることが分かった。

さらに、回収リン等の安全性評価試験、肥効試験及び植害試験等においても、廃アルカリ利用による問題は全く発生しなかった。

灰アルカリ抽出法以外のリン回収試験においては、酸処理により効率良くリン回収できることが分かったが、イオン交換により、焼却灰に含まれる重金属除去の必要性が認められた。

脱リン残渣の活用については、戻りコンクリートとの混合により、路盤材としての利用が大変有望であることが分かった。

平成22年9月に設立した岩手県リン資源地産地消研究会については、平成22~24年度の3年間に計6回開催したが、毎回60名以上の参加者があり、地域のリン資源の利活用について、各関係機関における情報共有が進むと共に、リン回収の事業化に向けて共通認識を持つことができた。

以上のことから、本研究が目指す「地産地消型リン資源循環システムの構築」に向けて、大きな前進を図ることができた。^{1) 2) 3)}



Fig.6 The 6th society

Table 3 Iwate Prefecture phosphorus resource local production for local consumption society holding list

開催日	会場	参加者数
第1回 平成22年9月3日（金）	岩手県工業技術センター	92
第2回 平成23年2月10日（木）	盛岡市産学官連携研究センター	80
第3回 平成23年9月8日（木）	岩手県工業技術センター	64
第4回 平成24年2月9日（木）	岩手県工業技術センター	70
第5回 平成24年8月31日（金）	岩手県工業技術センター	60
第6回 平成25年1月31日（木）	ホテルルイズ	76

謝　　辞

本研究は、環境省補助による平成22年度循環型社会形成推進科学研究費補助金循環型社会形成推進研究事業（地域連携型研究）及び平成23～24年度環境研究総合推進費により実施しました。

ここに深く感謝の意を表します。

References

- 1) 菅原龍江, 佐々木昭仁, 阿部貴志, 佐藤佳之: 平成22年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究報告書, いわて発戦略的地産地消型リン資源循環システムの研究 (K22029), 平成23年4月
- 2) 菅原龍江, 佐々木昭仁, 阿部貴志, 佐藤佳之: 平成23年度環境研究総合推進費補助金研究事業研究報告書, いわて発戦略的地産地消型リン資源循環システムの研究 (K2360), 平成24年4月
- 3) 菅原龍江, 佐々木昭仁, 阿部貴志, 佐藤佳之: 平成24年度環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書, いわて発戦略的地産地消型リン資源循環システムの研究 (K2415, K2360, K22029), 平成25年3月

手解体等の省力化を目指した使用済みモーターからの レアアースの回収¹

山口 勉功^{2*}

The recovery of the rare earth elements from used motors
without a manual dismantling

Katsunori YAMAGUCHI

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

Abstract

In order to develop a new recycling process for neodymium magnet generated in used motors such as the rotor of an air-conditioner compressor or the voice coil motor (VCM) of a hard disk, liquid phase relation between B_2O_3 slag, $RE_xO_y \cdot B_2O_3$ slag ($RE =$ rare earths), and molten Fe-C alloy was applied to the recovery of rare earth elements from used motors without a manual dismantling. When the used motors were melted together with B_2O_3 and Fe-C alloy in graphite crucible, the samples were separated to three liquid phases of B_2O_3 slag, $RE_xO_y \cdot B_2O_3$ slag and molten Fe-C alloy. Utilizing such phenomena, a novel recycling process consisting of pyro-metallurgical treatment with B_2O_3 and hydro treatment using oxalic acid was proposed. Purity and the recovery ratio of RE are 99 % and 99.9 %, respectively.

Key words: Neodymium Magnet, Rare Earth Elements, Recycle, Liquid Phase Separation

1. 緒 言

ネオジム磁石はエアコン、ハードディスク、ハイブリッド自動車などのハイテク製品に使用され、今後も持続的な需要が見込まれている¹。しかしながらネオジム磁石の主成分であるレアアースの供給は中国の寡占状態にあり、安定的な原料供給が懸念されている。レアアース供給を考えるうえで、ネオジム磁石のリサイクルが重要となる。磁石の製造工程で発生する加工屑は、回収が容易で、不純物が少ないため、磁石合金粉末を全て酸に溶解した後、溶媒抽出などによって希土類を単離し、その後酸化物やフッ化物に変換する湿式法によりリサイクルが行われている²。また、近年では、金属溶媒を用いて磁石合金から希土類を抽出する方法³⁻⁵、ハロゲンもしくはハロゲン化物を用いて磁石合金から希土類を抽出する方法⁶⁻⁹、従来の湿式法を改良した方法¹⁰などが報告されている。さらに最近では、高温プロセスによりレアアースをスラグにして回収する方法なども報告されて

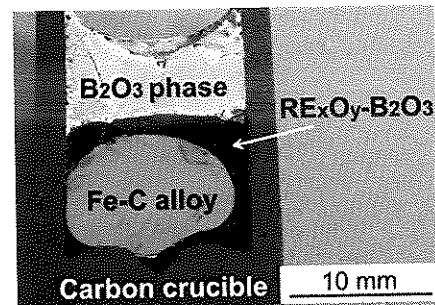


Fig.1 Vertical section of the three liquid phase separation at carbon saturation at 1443K

いる¹¹⁻¹³。

しかしながら、使用済みのエアコンのコンプレッサーやハードディスクのボイスコイルモーター(以下:VCM)など市中屑からのネオジム磁石のリサイクルは、磁石を取り出すためには手解体が必要であり、取り出した磁石の消磁、メッキ層の除去など処理するためのコストが大きく、殆ど行われていない。 $RE_xO_y \cdot B_2O_3$ ($RE : Nd, Pr, Dy$) 系融体が 1421 K 以上で RE_xO_y を 50 mass% 程度含む $RE_2O_3 \cdot B_2O_3$ 系融体とレアアースをほとんど含まない B_2O_3 融体の二液相に分離する^{14,15}。筆者はこの現象を

1.平成 26 年 11 月 13 日 本会第 133 回例会において発表

2.岩手大学工学部マテリアル工学科

*benko@iwate-u.ac.jp

平成 26 年 9 月 5 日受理

Table 1 Composition of the rotor of an air-conditioner compressor (mass%)

Nd	Pr	Dy	B	Al	Cu	Mn	Ni	P	Si	Fe	Bal.
3.87	0.03	0.76	0.14	0.78	0.03	0.26	0.27	0.02	2.25		

利用し、炭素と B_2O_3 共存下でネオジム磁石を 1443 K で溶解することで、Fig.1 に示されるように鉛直方向に上から B_2O_3 相、レアアースが富化した $RE_xO_y \cdot B_2O_3$ 相と溶融 Fe-C 相の三液相に密度差で分離させ、ネオジム磁石からレアアース酸化物と鉄を濃縮・分離できることを見出した^{16,17}。

著者らはこれらの相分離を用い、手解体を出来るだけせずに、消磁やメッキ層の除去などの工程も不要な Fig.2 に示されるネオジム磁石のリサイクルプロセスを提案している。本稿では B_2O_3 フラックスを用い、市中から回収された使用済みのエアコンコンプレッサー用モーター、ハードディスク用 VCM 等の各種モーターからのレアアースの回収を試みたので紹介する¹⁸。

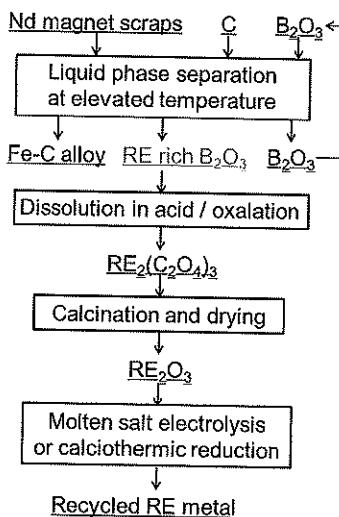


Fig.2 New recycling process for rare earth magnets with the liquid $RE_xO_y \cdot B_2O_3$ phase separation without a manual dismantling.

2. 実験方法

使用済みモーターからレアアースの回収を試みるうえで、使用済みモーターおよびモーターに含有されるレアアース磁石などの構成成分、その質量等を調査した。次いで、使用済みコンプレッサー用モーターの回転子からの回収では、90 g 程度のレアアース磁石を含有する 640 g 程度のコンプレッサー用モーターと磁石と同量の B_2O_3 試薬 90 g、炭素を 4.3 mass% C の Fe-C 合金を作成するために 炭素粉、電解鉄粉を合計 64 g、更にモータ

ー中の鉄分を 4.3 mass%とするために炭素粉 26 g を黒鉛坩堝へ挿入した。試料を流量 50 cc/min のアルゴン雰囲気中で、二珪化モリブデンの発熱体を用いた高温炉で 1270°C、3 時間溶融保持し、モーターが溶解したのを確認した後に 1220°C に降温し、1 時間保持した。試料はアルゴンガスを吹き付けて急冷し、相の分離を目視で確認した後に各相成分を ICP-AES を用いて決定した。

回収した $RE_xO_y \cdot B_2O_3$ 相を 6mol/L 塩酸にて浸出後、浸出残渣の SiO_2 を濾過し、その後、6mol/L シュウ酸溶液を 200mL 添加した。その溶液にアンモニア水を pH=2 となるまで加えた後、攪拌しながら 40°C で 5 時間保持した。保持終了後、試料を濾過分離し、希土類シュウ酸塩を白金坩堝内で、900°C、空気雰囲気下 1 時間加熱し、シュウ酸塩を酸化物に分解した。分解後の試料は XRD にて組成の同定を行い、ICP-AES を用いて成分を分析した。同様に VCM からもレアアース酸化物を回収した。

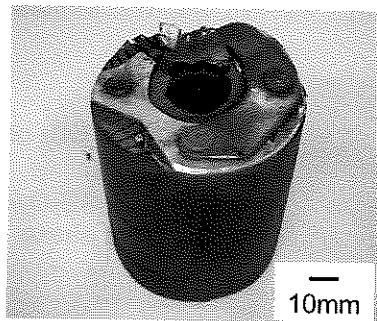


Fig.3 Appearance of the rotor of an air-conditioner compressor

3. 実験結果

本実験に用いたエアコンコンプレッサー用モーター回転子を Fig.3 に示す。モーター回転子は、直径 53.8 × 高さ 53.6 mm の円筒形であり、ステンレスとアルミニウムのカバー、ネジ、およびレアアース磁石を含む電磁鋼板製のコアから構成されている。ネジを外すとコアに磁石が差し込まれている様子を観察することができる。コンプレッサー用モーターの回転子は、総量は 667 g 程度であり、その 86 mass% が電磁鋼板、ステンレスなどの鉄系であり、アルミニウムは 3.4 mass%、磁石は 90.8 g で全体に占める質量の割合は 13.6 mass%程度であった。本コンプレッサー用モーターには計 8 枚のレアアース磁石が使用されていた。コアの電磁鋼板と磁石を化学分析した。電磁鋼板には、2.8 mass% のシリコンとアル

Table 2 Composition of components in each phase (mass%)

	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	Nd	Pr	Dy	Fe	Al	B	C	Cu	Cr	Mn	Ni	P	Si
B ₂ O ₃	3.45	68.13	5.04	2.06	0.10	0.20	0.11	-	-	0.01	0.28	0.32	<0.01	0.01	-	
RE _x O _y -B ₂ O ₃	8.74	22.17	11.55	41.06	2.31	8.08	0.14	-	-	0.03	0.05	0.74	<0.01	0.04	-	
Fe-C	-	-	-	0.01	<0.01	<0.01	94.54	<0.01	0.63	2.96	0.04	0.44	0.08	0.16	0.03	1.12

Table 3 Concentrations of the recovered rare earth oxide (mass%)

Nd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Pr ₂ O ₁₆	Al	B	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	P
83.6	15.8	0.32	0.005	ND	0.015	0.001	0.080	0.030	0.008	0.041

ミニウム、マンガン、リン、ニッケルが含まれていた。一方、レアアース磁石のネオジム、プラセオジム、ジスプロシウムの濃度は、それぞれ 28.4、0.2、5.6 mass%程度であり、レアアース磁石の主成分である鉄とボロン以外の成分として、アルミニウム、銅、マンガン、ニッケルが 0.7 mass%程度含まれていた。回転子を構成する各部品の質量と各部品の成分濃度より、エアコンコンプレッサー用モーターの回転子を分解しない場合、ネオジム、プラセオジムおよびジスプロシウムの濃度は、Table 1 に示すように、それぞれ、3.9、0.03、0.8 mass%程度となる。

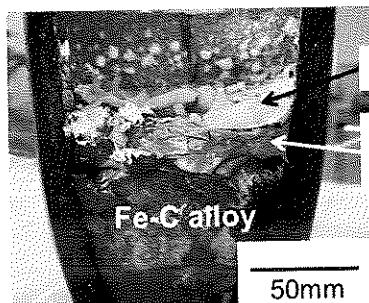


Fig.4 Vertical section of the three liquid phase separation after pyro-metallurgical treatment

エアコンコンプレッサー用モーターからのレアアースの回収を試みた。Fig.4 に示されるように溶解試料は鉛直方向に上から白色の B₂O₃ 相、ネオジム、ジスプロシウム、プラセオジムなどのレアアースが富化された青白色の RE_xO_y-B₂O₃ 相、最下相には Fe-C 合金相の三相に分離していた。各相を化学分析した結果を Table2 に示す。Fe-C 合金相中のレアアースは 0.03 mass%以下であり、ネオジム、ジスプロシウム、プラセオジムは中間相の RE_xO_y-B₂O₃ 相に濃縮されている。B₂O₃ 相には若干のレアアースが存在しているが、本研究で使用するプロセスにおいて、この B₂O₃ 相は再利用するため、直接的な損失にならないと考える。

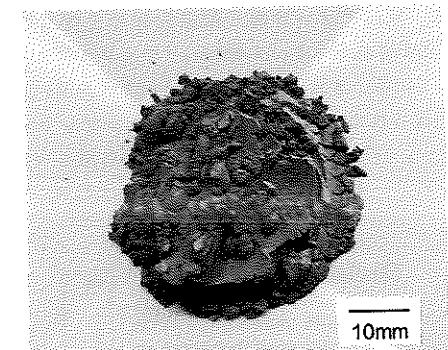


Fig.5 Recovered rare earth oxide

シュウ酸塩を分解して回収されたレアアース酸化物を Fig.5 に示す。また、エアコンコンプレッサーモーターから回収されたレアアース酸化物の濃度を Table3 に示す。回収されたレアアース酸化物の濃度は 99 mass%以上であった。シュウ酸処理前の溶液について化学分析を行った結果より、シュウ酸処理の回収率はネオジム、ジスプロシウム、プラセオジム共に 99.9%以上であり、高温溶解での生成された B₂O₃ 相とレアアースが富化された RE_xO_y-B₂O₃ 相の両相を坩堝からすべて回収できると仮定した場合、レアアースの回収率はいずれのレアアースも 99.9%以上となる。

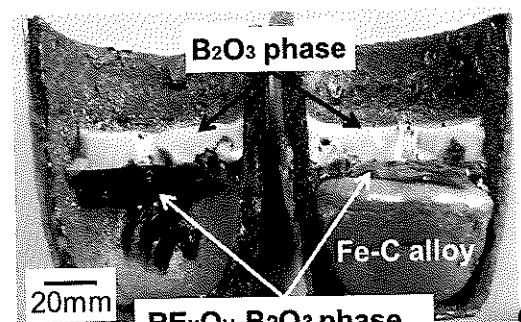


Fig.6 Three liquid phase separation of melted VCM sample

Table 4 Concentrations of the recovered rare earth oxide (mass%)

Nd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₆	Al	B	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	P
85.0	4.0	10.8	ND	0.001	0.004	ND	ND	0.002	ND	0.057

B₂O₃ フラックスを用いた VCM 溶解後の試料の写真を Fig.6 に示す。写真に示されるように、鉛直方向に上から白色の B₂O₃ 相、ネオジム、ジスプロシウム、プラセオジムなどのレアアースが富化された青白色の RE_xO_y-B₂O₃ 相、最下相には Fe-C 合金相の三相に分離していた。回収された B₂O₃、RE_xO_y-B₂O₃、Fe-C 合金の質量は、それぞれ、75、66、578 g であった。66 g の RE_xO_y-B₂O₃ 相を湿式処理し、レアアース酸化物を 25.2 g 回収した。回収された酸化物を化学分析した結果を Table4 に示す。ネオジム、ジスプロシウム、プラセオジムの酸化物合計の純度は 99.9 mass% であった。

B₂O₃ フラックスを用いた高温プロセスを利用することで、レアアースを含有する使用済みモーター等からをモーター等の解体ができるだけせずに処理することを目指し、研究を行った。その結果、エアコンコンプレッサー用モーターとハードディスク用 VCM から、純度 99 mass% のレアアース酸化物を回収することができた。Fe-C 合金中のレアアースは極めて低濃度であり、坩堝から RE_xO_y-B₂O₃ 相を全て回収できると仮定すると理論的回収効率は 99 % 以上になる。

4. おわりに

B₂O₃ フラックスを用いた高温プロセスを利用することで、レアアースを含有する使用済みモーター等からをモーター等の解体ができるだけせずに処理することを目指し、研究を行っている。

エアコンコンプレッサー用モーターとハードディスク用 VCM を処理した結果、純度 99 mass% のレアアース酸化物を回収することができた。Fe-C 合金中のレアアースは極めて低濃度であり、坩堝から RE_xO_y-B₂O₃ 相を全て回収できると仮定すると理論的回収効率は 99 % 以上であった。

本方法は消磁やメッキの除去、磁石の粉碎などの処理を必要としないため、ネオジム磁石のリサイクルプロセスの省力化につながる可能性がある。

謝 辞

文部科学省東北発素材技術先導プロジェクト希少元素高効率抽出技術領域の支援により本研究を開始し、現在、岩谷産業株式会社が申請企業となり独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクトで展開されている。ここに感謝の意を表す。

References

1. S. Sagawa: Materia, 40, pp.943-946 (2001)
2. K. Machida: Kinzoku, 79, pp.705-711 (2009)
3. Y. Xu, L. S. Chumbley, and F. C. Laabs: J. Mater. Res., 15, pp.2296-2304 (2000)
4. O. Takeda, T. H. Okabe, Y. Umetsu: J. Alloy. Compd., 379, pp.305-313 (2004)
5. O. Takeda, T. H. Okabe, Y. Umetsu: J. Alloy. Compd., 408-412, pp.387-390 (2006)
6. K. Murase, K. Machida G. Adachi: J. Alloy. Compd., 217, pp.218-225 (1995)
7. T. Uda: Mater. Trans., 43, pp.55-62 (2002)
8. S. Shiroyama and T. H. Okabe: Proc. on PMP III, TMS, Warrendale, pp.469-474 (2009)
9. O. Takeda, K. Nakano, Y. Sato: Mater. Trans., 55, pp.334-341 (2014).
10. K. Koyama, M. Tanaka: Proc. MMIJ Fall Meeting, Vol. BCS, pp.57-58 (2009)
11. M. Nakamoto, K. Kubo, Y. Katayama, T. Tanaka and T. Yamamoto: Metall. Mater. Trans. B 43, pp.468-476 (2012)
12. Y. Tokita, E. Shibata, A. Izuka, T. Nakamura: Proc. MMIJ Annual Meeting, Vol. I, pp.99-100 (2013)
13. H. Hoshi, Y. Miyamoto, K. Furusawa: J. Japan Inst. Met. Mater 78, pp.258-266 (2014)
14. Y. Y. Ji, J. K. Liang, Z. Chen, and S. S. Xie: J. Syn. Cry., 21, pp.40-44 (1992)
15. E. M. Levin: Ch. 5 in Phase Diagrams 6, Vol.3, Edited by A.M. Alper, (Academic Press, New York, 1970).
16. T. Kubo, H. Sekimoto, T. Kon and K. Yamaguchi: Proc. MMIJ Fall Meeting, PY-35(2011)
17. T. Kubo, H. Sekimoto, T. Kon and K. Yamaguchi: Proc. MMIJ Fall Meeting, Vol.(A)(B)(C), pp.453-454 (2012)
18. K. Yamaguchi: Proc. MMIJ Fall Meeting, B6-6 (2011)

講 座 メカノケミストリー、その資源処理への適用可能性¹

張 其武² 斎藤文良^{3*}

Mechanochemistry, its Possibility of Application to Resources Processing

Qiwu ZHANG and Fumio SAITO

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Abstract

This article describes, in the beginning, the concept of mechanochemistry caused by grinding a solid material. Then, as its possibility of application to resources processing, several material syntheses due to mechanical activation derived from the grinding at dry condition are introduced. The mechanical activation acting on the material during milling makes it possible to decompose the resin with halogen by its mixed grinding with inorganic material. Extracting a milled material with the additive, resulting in reaction products in it enhances yields of the product in a leaching the milled material. Finally, it is introduced that heating the biomass material activated with additive enables to generate hydrogen gas at high concentration.

Key words : Mechanochemistry, Grinding, Mechanical Activation, Material Synthesis, Recycle Processing

1. メカノケミストリーとは

固体を粉碎し、その粒子径がミクロンサイズになると、微粒子の結晶構造が変化し、無定形になると同時に、その粒子表面は活性化され、それ自身あるいは周囲の物質（固体、液体、気体）と相互作用し、凝集、吸着などの現象が現れる^{1–5)}。このような現象を取り扱う学問分野がメカノケミストリーであり、そこでの物質の特性変化や化学反応現象を総称して“メカノケミカル（MC）効果”という⁶⁾。このような効果は、固体の乾式微粉碎等において見られる現象であり、昔から知られていたが、それを積極的に活用しようという気運は最近である。この現象は、粉碎以外でも固体の摩耗、電磁波や超音波照射等によっても発現する。

微粉碎過程での粒子の大きさが小さくなると、その質量に対して表面積の割合が無視できないほどに大きくなる。同時に、微粒子固体には繰り返し応力が作用し、その力学的特性は塑性変形しやすくなり、いわゆる塑性変形エネルギーが粒子に蓄積しやすくなる。粒子の蓄積可能な塑性変形エネルギーに限界があり、ある時点でエネルギーの解放が起こるが、それは、周囲の物質との相互作用という形で現れ、例えば、微粒子凝集、周囲のガスや液体の吸着や化学反応という変化によって自身が持っていた活性を緩和する。これがメカノケミカル（MC）効果である。したがって、この効果が発現するには、固体が塑性変形できる微粒子になっていること、塑性変形エネルギーを蓄積できる程度の外力が固体に繰り返し加えられること、そして、固体自身が周囲の物質と相互作用によって変化できる環境が備わっていることが条件になる。また、固体に蓄積される塑性変形エネルギーの蓄積状態は、機械的活性が発現することと同義であり、その状態は微粒子粉体の不安定状態にあり、その安定化の過程で起こる現象が MC 現象であろう。いずれにしても機械的活

1.平成 26 年 11 月 13 日日本会第 183 回例会において発表

2.東北大学多元物質科学研究所

3.東北大学名誉教授

*saito@tagen.tohoku.ac.jp

平成 26 年 9 月 6 日受理

Table 1 Phase transformation of materials by grinding

crystal structure density	C-Y ₂ O ₃ cubic 5.03	B-Y ₂ O ₃ monoclinic
	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ —	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ —
crystal structure density	monoclinic 5.9	hexagonal 6.44
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ —	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ —
crystal structure density	cubic 5.07	hexagonal 5.29

Table 2 $B_2\text{O}_5$ ($B = \text{P}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Sb}$) と $A_2\text{O}_3/\text{AOOH}$ (A:3 値元素)との MC 反応

	P	V	Nb	Sb
Al	×	×	×	○
Fe	×	×	○	○
Cr	×	○	○	○
In	○	○	○	○
La	○	○	○	○
Bi	○	○	○	○

○：反応系、×：非反応系

性化の過程では、固体微粒子の結合状態が破断・切断されるので微粒子化と結晶構造変化が進行するし、その緩和過程で、相転移も起こる。ただし、相転移では、物質により平衡変化と不平衡変化がある。このように MC 効果は、基本的には非加熱プロセスであり、そのエネルギーレベルは光化学より低いが、熱化学を上回るといわれる⁷⁾。したがって、MC 効果によると、加熱では得られない物質が合成できる可能性があり、固体表面の活性や結晶構造変化という不安定な、いわば“中間状態”を維持ないしは経由することが、特異な物性を有する物質の創製を可能にしている。

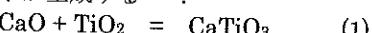
2. 結晶構造変化と固相反応

2.1 結晶構造変化

単独粉碎では固体（微粒子）は機械的エネルギーを蓄積し、活性化するが、その解放過程で固体の結晶構造が変化する。その変化には、無定形化と多形転移（組成は同じながら結晶構造が変化）がある。Table 1 には、粉碎による固体の構造変化・多形転移の例を示す⁸⁾。

2.2 固相反応⁹⁾

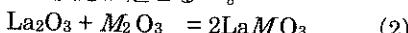
複数種類の物質を乾式あるいは湿式で同時に粉碎すると複合化合物が直接合成できる場合がある。例として、CaO と TiO₂ (rutile, anatase) を遊星ミルなどで乾式粉碎すると (1) 式で示される反応により結晶性は十分でないが CaTiO₃ の微粒子が生成する¹⁰⁾。



処理時間を延長するとその結晶核が成長し、結晶性はやや良好となるが、更なる粉碎は結晶性を悪くし、粉碎の継続はその繰り返しとなる。CaO と TiO₂ を遊星ミル (Fritsch, P-7) で 5 時間粉碎した処理物の電子線パターンと高分解能透過電子

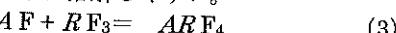
顕微鏡 (HR-TEM) から、結晶粒子は数十 nm となり、また、粒界や格子面間隔も識別できるまでに明瞭となる。電子線パターンより、CaTiO₃ 由来の物質が形成されていることが分かるし、高分解能 TEM 写真より、格子間隔が観測でき、(121) 面の間隔 (0.27 nm) よりも CaTiO₃ であることがわかる¹¹⁾。

同様な現象はその他の酸化物の混合粉碎でも観察できる。その場合の固相反応の可否には、ある規則性がある。例えば、(5)式で表される 3 値同士の酸化物からペロブスカイト型複合酸化物 ($AB\text{O}_3$, A, B=3 値の元素) を合成する場合、コランダム構造の $M_2\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$) を用いると、La₂O₃ とは反応しないが、コランダム構造以外の構造を持つ $M_2\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{In}$) や水酸化物 (MOOH) を用いる (2) 式で示されるような反応が起こる¹²⁾。



一方、 $B_2\text{O}_5$ ($B = \text{P}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Sb}$) に対して $A_2\text{O}_3/\text{AOOH}$ (A:3 値元素) との反応性は、上記と若干異なる。すなわち、この場合の反応の成否を○×で示すと Table 2 となる。この結果は、加える粉碎エネルギーの大きさで変化するので注意が必要であるが、A, B の原子半径が大きいほど、また、複合酸化物としての配位数が多い元素を持つ化合物ほど反応しやすい傾向にあり、水酸化物が必ずしも反応しやすいとは限らない。

酸化物以外の反応系の粉碎においても MC 反応が起こる。例えば、フッ化物として AF ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) と RF_3 ($R = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$) の混合粉碎から複合フッ化物 $AR\text{F}_4$ が合成でき、反応は (3) 式となる¹³⁾。生成物の結晶子径は約 13 nm で、粒子は凝集しているが 1 次粒子はナノサイズと細かく、また、結晶構造は一部不規則化しているので水に溶解しやすい。



金属塩化物と Na を混合して MC 処理すると

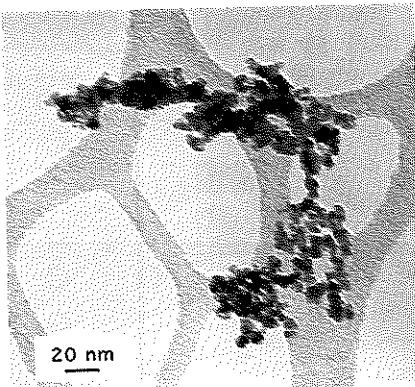
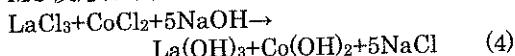


Fig.1 TEM photo of Ni nano-particles synthesized from the milling of the mixture of NiCl_2 and Na.

$\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ などの金属ナノ粒子が得られる。Ding ら¹⁴⁾によると、還元反応を利用したナノ粒子合成では発熱反応が多く、熱発生を抑制することが必要であり、その方法として希釗材を適宜原料に添加・混入し、MC処理を行うことが重要であるという。希釗材としては NaCl が用いられるが、その役割は、発熱の抑制以外にも、生成相を水などの溶媒に溶けやすくし、また、粉碎や加熱過程での凝集防止の効果もある。その結果、溶媒によって生成した金属ナノ粒子を塩化物から洗浄・除去すると、分散性の良いものが回収される。Fig.1 には回収した Ni ナノ粒子の TEM 写真¹⁴⁾を示す。

種々の金属酸化物ナノ粒子も MC 固相反応を利用すると合成できる¹⁵⁾。この場合もナノ粒子を得る上で希釗材を添加することが重要になる。希釗材添加は、処理物に占めるナノ粒子の体積率を多くできないという欠点はあるが、結晶化防止、加熱工程での焼結防止の役割を演じる。

Ito ら¹⁶⁾は MC 法を利用し、複合酸化物ナノ粒子を合成しているが、その方法は、構成元素塩化物と NaOH を MC 処理し水酸化物と NaCl を生成させ、それを低温焼成後、水洗して NaCl を除去して複合酸化物ナノ粒子を回収するものである。出発原料は $\text{LaCl}_3, \text{CoCl}_2, \text{NaOH}$ であり、MC 反応は下記のとおりである。



この MC 处理産物 ($\text{La}(\text{OH})_3 + \text{Co}(\text{OH})_2 + 5\text{NaCl}$) をそのまま熱処理 (600°C) すると ($\text{LaCoO}_3 + \text{NaCl}$) となり、その後、これを水洗・洗浄すると NaCl が取り除かれて LaCoO_3 ナノ粒子 (高分散性) が回収できる。このようにして合成した LaCoO_3 ナノ粒子は、($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3$) 混合物の MC 合成から得た同一組成の複合酸化物と比較して、いずれも一次粒子はナノサイズであるが、

前者の方が高分散状態となっており、また、比表面積も約 3 倍大となる。

2.3 ドーピング

TiO_2 (anatase) や ZnO は紫外光応答光触媒として活用されているが、可視光応答性触媒とするため、これら酸化物の酸素 (O) を N や S などの非金属元素で置き替える (ドーピング) ことがある。通常は高温加熱処理するが、乾式粉碎でもドーピングが可能である¹⁷⁻¹⁹⁾。例えば、硫黄 (S) を TiO_2 試薬に対して 0.5~10 wt% の範囲で添加し、また、尿素 ((H_2N)₂C=O) を ZnO 試薬に対して 1~10 wt% の範囲で添加し、遊星ミル (Fritsch, P-7) により MC 処理し、その後、処理試料を 400°C で 1 時間加熱して未反応物を除去した。10 % S 添加 TiO_2 試料の 4 時間 MC 処理した産物を分析すると、Ti-S の結合が生成し、S ドーピングが確認できる。これらの試料の可視光照射下での NO ガス分解試験結果より、 TiO_2 単独試料に比べ S ドーピング TiO_2 試料では顕著な NO ガス分解現象が認められている。

3. 天然あるいは人工物からの有価物回収

3.1 タルクからの Mg の選択性回収²⁰⁾

タルク ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) は $\text{Mg}\text{-O(OH)}$ の 8 面体構造を基本とするシートが Si-O の 4 面体構造を基本とするシート 2 枚でサンドイッチされている構造にある。これを粉碎すると、Si-O4 面体構造は変化しないが $\text{Mg}\text{-O(OH)}$ 8 面体構造が、Mg 周囲の構造が変化することにより無定形化する。したがって、粉碎したタルクを酸浸出すると、Mg が容易に抽出できる。遊星ミル (P-7, Germany) で MC 処理したタルク試料を 0.5 N 硫酸に分散し、液中の Mg と Si の浸出率と MC 処理時間の関係を Fig.2 に示すが、Si の浸出率は広い MC 処理時間で抑制されているのに対して、Mg のそれは 30 分までの短時間 MC 処理で急激に増大し、それ以後も増加傾向は遅いが収率は向上する。もちろん、液温が高いほど Mg の浸出率は大となる。同様の

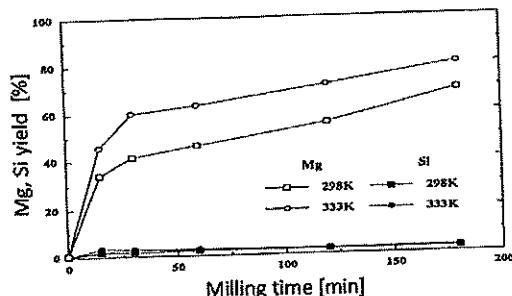


Fig.2 Mg and Si yields as a function of milling time

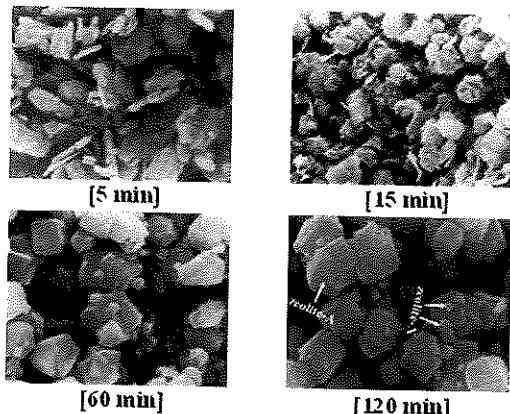


Fig.3 SEM photos of the products after dry and wet MC treatments of kaolinite

現象は、層状構造を有するカオリナイトや蛇紋岩などでも確認されている。

3.2 カオリナイトからのゼオライト合成²¹⁾

カオリナイト($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)を乾式粉碎すると、OH基の離脱に伴いAl周囲の環境構造が変化し、無定形化する。この産物をNaOH溶液に分散すると、比率は異なるがAl、Siが浸出し、養生するとゼオライトが常圧合成できる。Fig.3には生成した産物の写真を示すが、MC処理時間が長いほどX型ゼオライト(Si/Al=1.2)が多く生成していることが分かる。

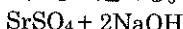
3.3 廃蛍光管からのレアアース回収²²⁻²³⁾

三波長型廃蛍光管を乾式MC処理し、無定形化した産物を常温下で弱酸により浸出すると、含

有するレアアースを高収率で回収することができる。この蛍光材は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の複酸化物から構成されている。遊星ミル(Fritsch, P-7)で蛍光材粉末をMC処理すると、特に $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (YOX)が無定形化し、その処理試料を、室温下で酸浸出するとFig.4になる。3分処理産物からのY、Euの抽出率は急激に増大し、それぞれ80%、70%に達し、30分処理ではYが98%、Euでは85%以上となる。一方、他のレアアースの抽出率は、3分粉碎産物では3種類ともに約20%で、30分処理では60%程度となり、粉碎時間の増加と共に抽出率は増大するがその程度は相対的に低い。本研究ではYとEuの抽出率を高く維持し、Tb、La、Ceの抽出率を抑制するミル処理条件を明確にした。

3.4 硫酸塩鉱物からの炭酸塩製造²⁴⁻²⁵⁾

セレスタイト(主成分; SrSO_4)やバライト(主成分; BaSO_4)は重要な硫酸塩鉱石である。このセレスタイトとNaOHをMC処理すると(5)式の反応が起こる。



生成した産物を空気中に放置すると $\text{Sr}(\text{OH})_2$ は CO_2 と反応し SrCO_3 となる。生成した SrCO_3 は水に難溶であり、 Na_2SO_4 は水に可溶のため水洗ろ過で分離すると SrCO_3 が回収できる。水洗前に空気中放置したミル処理産物は、

$(\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{SrCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4)$ 混合物であり、空気中放置時間が長いほど $\text{Sr}(\text{OH})_2$ は SrCO_3 へ変わる割合が増加する。この粉碎混合物を水洗ろ過分離する場合、 SrCO_3 収率を高くするには、空気

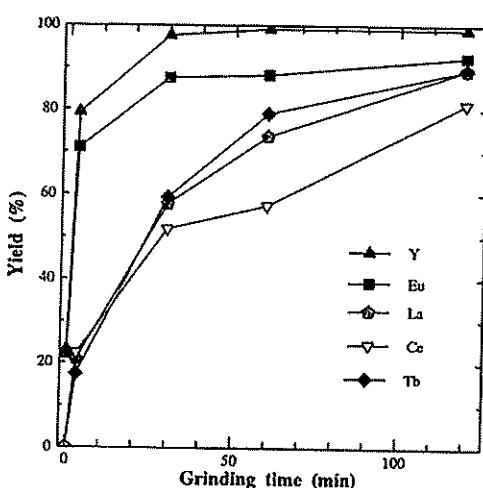


Fig.4 Yield of rare earths from the sample as a function of milling time

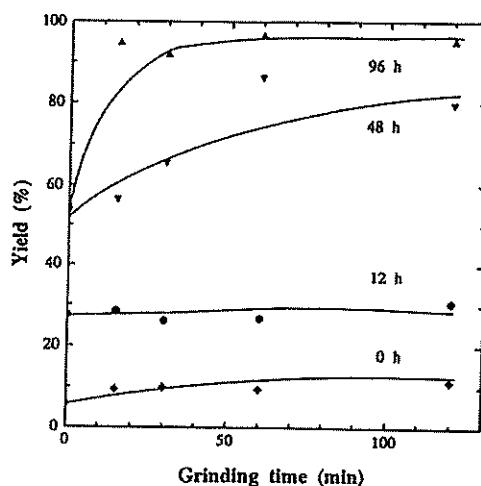


Fig.5 Yield of SrCO_3 as a function of milling time, depending on exposure time in air

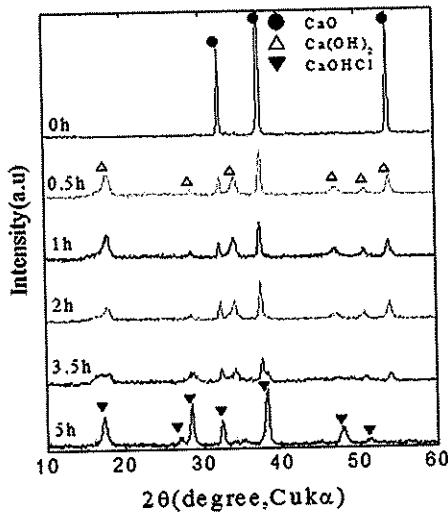


Fig.6 XRD patterns of the mixture of PVC-CaO milled by a planetary mill for different times

中放置時間を長くするとよい (Fig.5 参照)。同様の手法によりバライト (主成分: BaSO₄) から BaCO₃ を回収することができる。

4. 樹脂の非加熱 MC 分解

4.1 PVC の無機物添加 MC 处理固相反応による分解²⁶⁾

PVC に CaO を添加し、乾式 MC 处理すると(6)式の脱塩化水素反応が起こる。



Fig.6 には、遊星ミル (Fritsch, P-7) による (PVC-CaO) 混合物の粉碎産物の X 線回折パターンを示すが、5 時間処理で PVC は分解し、CaOHCl と炭化水素に成る。産物を水に分散すると CaOHCl は可溶で、ろ液中の塩素濃度を測定すると分解の程度が判定できる。脱塩素剤として CaO 以外にも NaOH や ZnO、高炉スラグなども有効である。なお、生成物中の炭化水素の平均分子量はミル処理時間と共に減少する。

4.2 モノクロルビフェニル (BP-Cl) やヘキサブロムベンゼン (HBB) の分解^{27,28)}

BP-Cl に CaOなどを混合して粉碎すると、脱塩素反応が起こり、BP-Cl は分解する。MC 处理時に SiO₂などを添加すると、脱塩素反応が促進する。この時の SiO₂は助剤としての役割を果たす。Fig.7 には、(CaO-SiO₂) 添加と CaOのみ

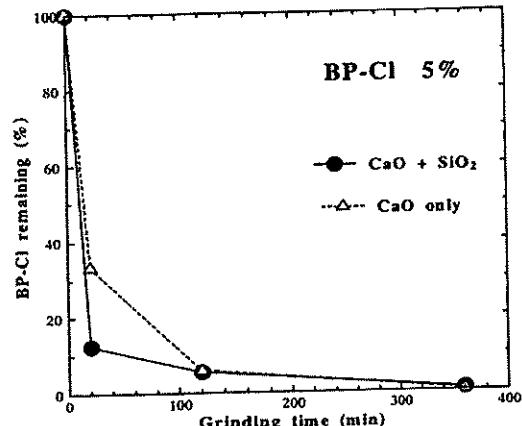
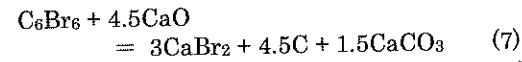


Fig.7 BP-Cl remaining in the sample as a function of milling time for CaO and CaO-SiO₂ addition

の添加で MC 处理した場合の処理物中の残留 BP-Cl の処理時間による変化を示すが、SiO₂ 共存の方が分解には効果的であることがわかる。CaO の代わりに Ca(OH)₂ を用いることもできるが、その効果は低い。理由は、酸化物ではラジカルが発生し、樹脂分解が促進するが、水酸化物ではラジカル発生は無いためである。

ヘキサブロムベンゼン (C₆Br₆, HBB) と CaO との MC 处理においても HBB の分解ができ、反応式は(7)式となる。



HBB-CaO 系を遊星ミル (P-7) で MC 处理したときの反応は急激に起こるのが特徴である。なお、同様の手法でダイオキシン類も分解できる。

5. バイオマスと無機物の MC 处理と低温加熱による高純度水素の製造²⁹⁾

セルロース系を含むバイオマスに無機物 (Ca(OH)₂-Ni(OH)₂) を添加し、乾式粉碎と加熱 (非酸素雰囲気下で 400°C 程度) を組み合わせると高純度水素が発生する。粉碎は、原料の均一化・分散であり、加熱は木質バイオマスの熱分解である。Ca(OH)₂ の役割は、熱分解過程で発生する CO₂ を固定し、CaCO₃ とすること、Ni(OH)₂ は、水素発生促進にある。Fig.8 にはセルロース (木質バイオマスのモデル試料) - Ca(OH)₂-Ni(OH)₂ 系混合物の粉碎産物を加熱した場合における発生ガスの TG-MS 分析結果を示すが、温度が 400°C 程度に維持すると、CH₄, CO, CO₂ の発生が少なく、高純度水素が発生することがわかる。Fig.9 には、水素のみに着目して粉碎時間を変化させた場合の TG-MS 分析結果を示す。一方、加

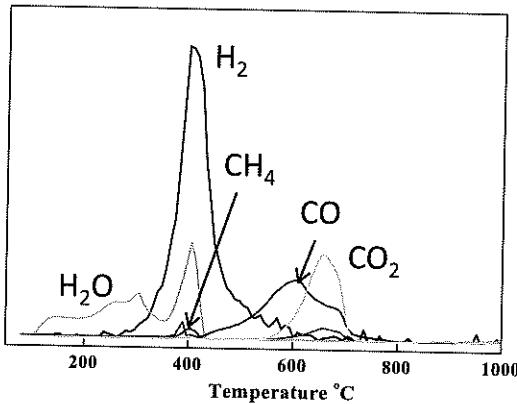


Fig.8 TG-MS spectra of the gasses emitted from the mixture of cellulose-Ca(OH)₂-Ni(OH)₂ milled for 2hrs

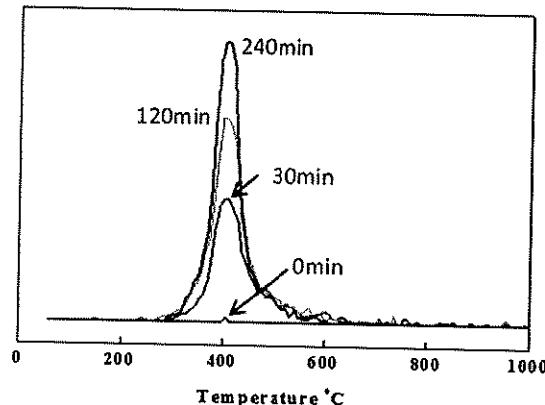


Fig.9 TG-MS spectra of the H₂ gas emitted from the mixture of cellulose-Ca(OH)₂-Ni(OH)₂ milled for 2hrs

熱後の固体残渣の組成を調べた結果、CaCO₃とNiとなる。ここで、セルロース(1ユニットの分子量=162g)1kg当たりのH₂量(理論量)は理論的には61.7gであるが、本法によるとセルロース1kg当たり発生水素は59.9g(発生率=97.1%)となる。したがって、セルロース単独試料からの水素発生率は95%以上である。無機物質としてCa(OH)₂の方がCaOより効果的で、また、Ni(OH)₂の方がNiOやNiより効果的である。なお、セルロース(バイオマス)原料に対してCa(OH)₂を6モル添加で水素は約9.5モル生成するが、Ca(OH)₂を6モル以下に低減すると、炭素(C)が生成する。ここで生成したCを熱源にすると残渣のCaCO₃がCaOになり、水和させてCa(OH)₂にリサイクルできる。C量は、原料へのCa(OH)₂添加率を調節することで制御できる。

関連して筆者らは、この処理結果を活かし、現在、福島第一原発事故で汚染された放射性セシウム(Cs)バイオマスの安定化処理と水素あるいは液体燃料製造技術開発に取り組んでいる。この処理法では、原料(汚染バイオマス+土壤)の均一化・分散が重要であり、その後の低温加熱処理で放射性Csが土壤成分と反応してゼオライト状の安定な物質に変化するからである。その結果、加熱処理残渣に放射性Csが残留し、揮発しないし、したがって、水素が主体の排ガスには放射能が含まれず安心に活用できる。また、この排ガスを急冷すると安全な燃料が製造可能である^{30,31)}。

6. むすび

本稿では、メカノケミストリーを概説し、この現象発現の機構を述べた。その上で、機械的活性、

相転移の例を示し、固相反応の例を紹介した。そして、固相反応を利用した天然あるいは人工物からの有価物の選択分離や樹脂の分解の具体例を示し、最後に、バイオマスと無機物のMC処理・分散と低温加熱による高純度水素製造の結果を示した。

粉碎は、固体を碎いて粉にする操作であるが、特に、微粉碎過程では周囲の物質との相互作用が顕著になり、化学反応が起こり、反応系を設計すると様々な物質の合成、物質からの有価物回収などができる。その過程では、エネルギー効率の問題、コンタミネーションの問題などはあるが、特徴は、室温処理(非加熱)、単純であり、また、ミル内という密閉された空間での処理にある。対象物は無機物、有機物であり、添加物を選択するとその組み合わせは豊富であり、様々な反応設計、プロセス設計の可能性がある。今後多くの事例を蓄積し、活用されることを期待する。

謝辞

本研究は、齋藤研究室の学生、留学生諸君の協力を得て行われた。また、科研費などによる支援をいただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) A.Z. Juhasz and L. Opoczky, "Mechanical Activation of Minerals by Grinding: Pulverizing and Morphology of Particles", Akademia Kiado, Budapest, p.1-227 (1990)
- 2) V.V. Boldyrev and K. Tkacova, *J. Materials Synthesis and Processing*, 8, 121-132(2000)
- 3) K. Kubo, "Mekano-kemisutori-Gairon", Tokyo Kagaku Dojin, p.1-175 (1972)
- 4) K. Kubo, *Yogyo Kyokai Shi*, p.35-43 (1964)
- 5) M.Senna, "12.Mekanokemisutori-no-Riron"

- to Oyo”, Kagaku Kogaku no Shimpō-19, Maki Shoten, p160-171 (1985)
- 6) V.V.Boldyrev, Solid State Ionics, 63-65, 537-543(1993)
 - 7) K. Tkacova, Proc. 1st INCOME, 1, p.9-17 (1993)
 - 8) I.J. Lin, S. Nadiv, D.J.M. Grodzian, *Mineral Sci. and Eng.*, 7, 313-336 (1975)
 - 9) K. Kubo, Mekanokemisutori Gairon, Tokyo Kagaku Dojin, p.75-81 (1972)
 - 10) G. Mi, F. Saito, S. Suzuki, Y. Waseda, *Powder Technol.*, 97, 178-182(1998)
 - 11) G. Mi, Y. Murakami, D. Shindo, F. Saito, *Powder Technol.*, 104, 75-79(1999)
 - 12) F. Saito, Q. Zhang, J. Kano, *J. Mater. Sci.*, 39, 5051-5055(2004)
 - 13) J. Lu, Q. Zhang, F. Saito, *Chemistry Letters*, 31, No.12, 1176-1177(2002)
 - 14) J. Ding, T. Tsuzuki, P.G. McCormick, *J. Mater. Sci.*, 34, 5293-5298(1999)
 - 15) P.G. McCormick, T. Tsuzuki, J.S. Robinson, J.Ding, *Adv. Mater.*, 13, 1008-1010(2001)
 - 16) T. Ito, Q. Zhang, F. Saito, *Powder Technol.*, 143-144, 170-173(2004)
 - 17) S. Yin, Q. Zhang, F. Saito, T. Sato, *Chem. Letters*, 32, 358-359 (2003)
 - 18) S. Yin, H. Yamaki, Q. Zhang, M. Komatsu, J. Wang, Q. Tang, F. Saito, T. Sato, *Solid State Ionics*, 172, 205-209 (2004)
 - 19) Q. Zhang, J. Wang, S. Yin, T. Sato, F. Saito, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 1161-1163(2004)
 - 20) E.C. Sanchez, K. Sugiyama, F. Saito, *Shigen-to-Sozai*, 112 (1996), pp719-722
 - 21) W.T. Kim, Q. Zhang, F. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 33 (2000), pp217-222
 - 22) Q. Zhang, F. Saito, *Shigen-to-Sozai*, 114, 253-257 (1998)
 - 23) Q. Zhang, J. Lu, F. Saito, *Shigen-to-Sozai*, 116 (2000) 137-140
 - 24) Q. Zhang, F. Saito, *Chem. Eng. J.*, 66, 79-82 (1997).
 - 25) Q. Zhang, F. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, 30, 724-727 (1997).
 - 26) Q.Zhang, F.Saito, K.Shimme, S.Masuda : *J. Powder Technol., Japan*, 36 468-473 (1999)
 - 27) Q. Zhang, F. Saito, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, K. Hatakeyama: *Environ. Sci. Technol.*, 35 4933-4935 (2001)
 - 28) Q. Zhang, H. Matsumoto, F. Saito, M. Baron, *Chemosphere*, 48, 787-793 (2002)
 - 29) Q. Zhang, I. Honda, A. Watanabe, W. Tongamp, I. Kang, F. Saito, *High Temp. Mater. Process*, 29, 435-445(2010)
 - 30) Report on Decontamination Technol. of Radioactive Substances by Ministry of Environment, 2012.9
 - 31) Report on Decontamination Technol. of Radioactive Substances by Ministry of Environment, 2013.3