

### 3 無機廃棄物の再利用と有害物質の安定化技術の研究開発

藤澤 敏治（名古屋大学）

#### 1. 5年間の総括

循環型都市の構築を目指し、都市から排出される有害物質を含有する無機廃棄物を安定化させ高品質の材料源として再利用する技術を研究開発することを目的として活動してきた。

都市生活系から排出される無機廃棄物には建設汚泥、コンクリートがら、ガラス・陶磁器くずなどの重金属をほとんど含有しないものと、産廃系のばいじん、都市ごみ焼却灰・飛灰、下水汚泥焼却灰などの重金属を含有するものとに大別できる。前者は安定型処分場における最終処分が可能であるが、建設汚泥やコンクリートがらなどの建築系廃棄物は大量に発生しており、その処理が問題となっている。後者の廃棄物は排出量は比較的少ないものの、浸出水等の厳重な管理を必要とする管理型処分場において最終処分を行う必要がある。重金属含有無機廃棄物の処理法としてはキレート処理＋セメント固化が最も一般的で、最近では熔融スラグ処理が台頭してきている。これらの方法で処理された残渣は一部が路盤材、骨材等に利用されているが、コスト面、性能面での競争力に乏しく、再利用が進んでいないのが現状である。

大量に発生しているこのような無機廃棄物の埋め立て処分量を大幅に削減するためには、いわば、「ストック場所の変更（処分場 → 都市インフラ）」の概念が必要である。つまり、無機廃棄物を再資源化し再利用するためには、従来の路盤材等の用途以上に大きなマーケット、すなわち受け入れ可能量の大きな用途を開発する必要がある。本研究では、建築材料マーケットの開拓をめざした。建築材料（や土木材料）としての利用拡大を図るためには、従来の路盤材のような素朴な材料としてではなく、機能材料としての活用を図ることが必要である。そのための技術として、ここでは水熱固化技術を採用した。ただし、有害な重金属類等を含有する無機廃棄物を利用するに際しては、有害成分を（極力）含有しない（安心）、また有害成分が環境中へ出てこない（安全）ことが必要不可欠である。すなわち、そのためには、無機廃棄物中の有害成分を除去・回収し（塩化揮発）、除去しきれない分は地球上に存在する安定な鉱物の形にしてやる（安定鉱物化）ことが前処理として要求される。本プロセスのコンセプトを図1に示す。なお、プロジェクト開始時には、無機廃棄物を簡便な排ガス浄化フィルターにする研究も掲げていたが、一定の成果が得られたこともあり、対象廃棄物を都市由来のものに限定し、研究の集

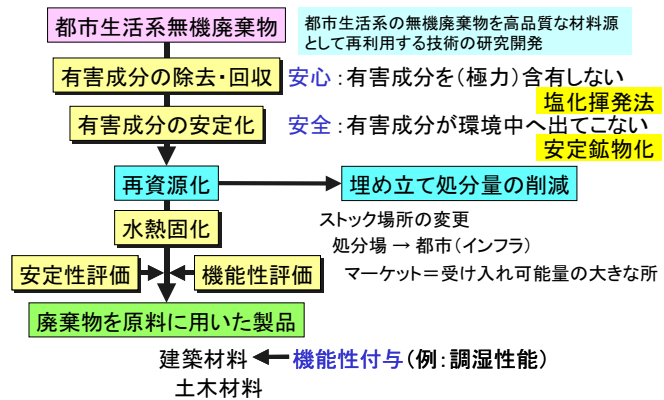


図1 無機系残渣の再資源化処理プロセスと方針

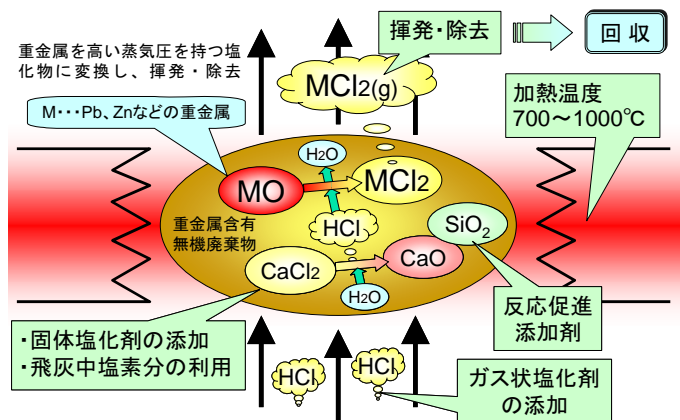


図2 塩化揮発（有害成分の除去・分離）

中と効率化を図った初期の段階で除外した。

### 塩化揮発法（前処理工程）

塩化揮発法は、重金属を高い蒸気圧を持つ塩化物に変換するため 1000℃以下の加熱で鉛・亜鉛などの重金属を揮発除去することが可能である。都市ごみ焼却飛灰のように排ガス処理由来の塩化カルシウムを含んでいる廃棄物については、これを利用して重金属の塩化揮発を行うことができる（図2参照）。このような固体塩化剤からのHCl生成を促進させるために、反応生成物であるCaOの活量を下げる効果を狙い反応促進添加剤としてSiO<sub>2</sub>に着目し、その効果を

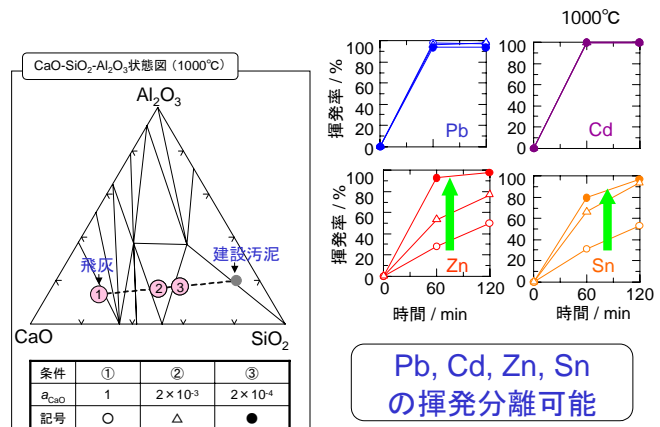
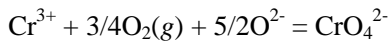


図3 SiO<sub>2</sub>添加（建設汚泥添加）の効果

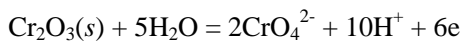
を確認した。このような反応促進添加剤にはSiO<sub>2</sub>を多く含む廃棄物を有効利用できる。本法により、鉛、カドミウム、亜鉛、錫などをほぼ完全に除去できることが検証できた。（図3参照）なお、HClガスを外部から添加することももちろん有効である。

### 安定鉱物化（前処理工程）

有害重金属としてよく知られているクロムは塩化揮発により除去できない。一方、塩化揮発処理中に三価のクロム酸化物Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が六価に酸化される危険性がある。



雰囲気酸素分圧が高く、かつ塩基度（O<sup>2-</sup>、CaO/SiO<sub>2</sub>組成比）が高いほど加熱処理時にCr<sup>3+</sup>が酸化され六価クロム（CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）になりやすい。さらには、三価のクロムも、水との接触により溶出する可能性がある。



つまり、たとえ廃棄物中にクロムが三価の酸化物Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として存在したとしても、そのままの状態でも再資源化し、長期に渡り環境中に曝露された場合、製品から六価クロムが溶出する危険性を潜在的に有することとなる。そこで、安定鉱物化対象成分をクロムとし、塩化揮発のための加熱時における酸化ならびに環境水中への溶出を同時に防止できる、クロムの安定鉱物化による無害化について検討した。

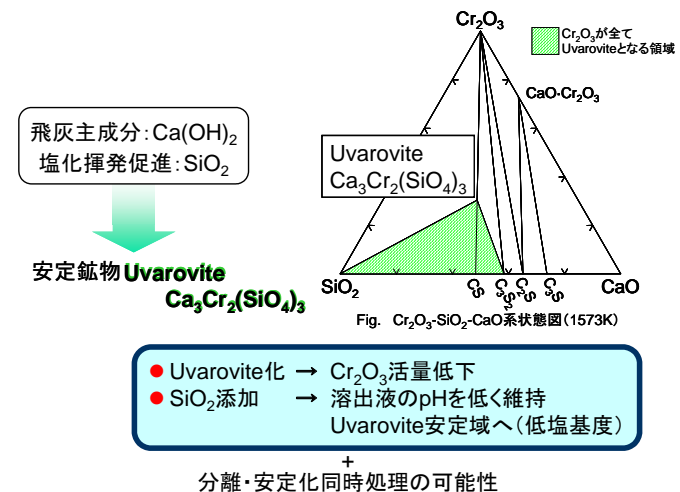


図4 安定鉱物の検討

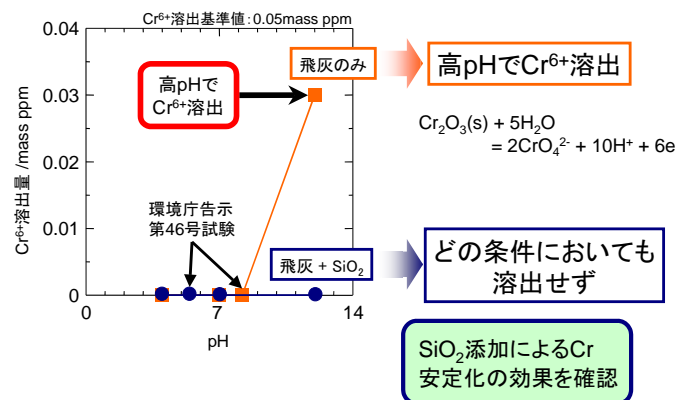


図5 溶出試験結果

都市ごみ焼却飛灰などの対象廃棄物の組成、ならびに塩化揮発による分離と安定鉍物化の同時処理の可能性を考慮して、ウバロバイト(Uvarovite、 $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ )をクロムの安定鉍物候補として検討した。Uvarovite (灰クロムざくろ石) は、クロムの主要鉍石であるクロム鉄鉍 ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ) に附随して産出される天然鉍物であり、またVictoria greenとして知られている陶磁器用顔料として用いられてもいるため、無害な鉍物であると考えられる (図4参照)。飛灰に $\text{SiO}_2$  を添加し、組成をウバロバイトの安定領域に調整することにより、図5に示すように、クロムの溶出は防止でき、クロムの安定鉍物化の効果が確認された。クロムの安定鉍物化処理のコンセプトを図6に示す。

以上述べた前処理工程 (塩化揮発+安定鉍物化) は酸化物の熔融を伴わない比較的低温のプロセスであるため、熔融スラグが生成するガス化熔融炉や灰熔融炉における処理と異なり、固化工程である下記の水熱固化の原料として好都合な、粒状原料を供給可能である。

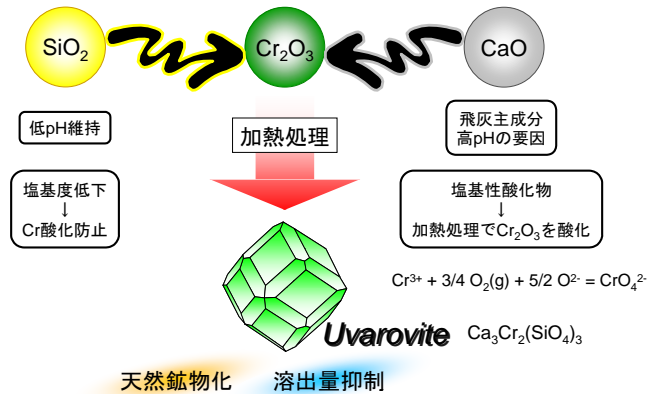


図6 安定鉍物化処理 (有害成分の安定化)

### 水熱固化 (固化工程)

水熱固化技術は原料となる無機廃棄物に消石灰を加えて混合・プレス成形を行った後にオートクレープで高温高压処理して成型体を製造する技術である。水熱固化の最大の特徴は、焼成法に比べて低温で固化体を製造できる、低エネルギーの材料化技術である点である。処理温度はおよそ 200°C程度であり、廃熱の利用も可能な温度域である。(図7参照) また、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする幅広い原料に対応可能な点が特長として挙げられる。

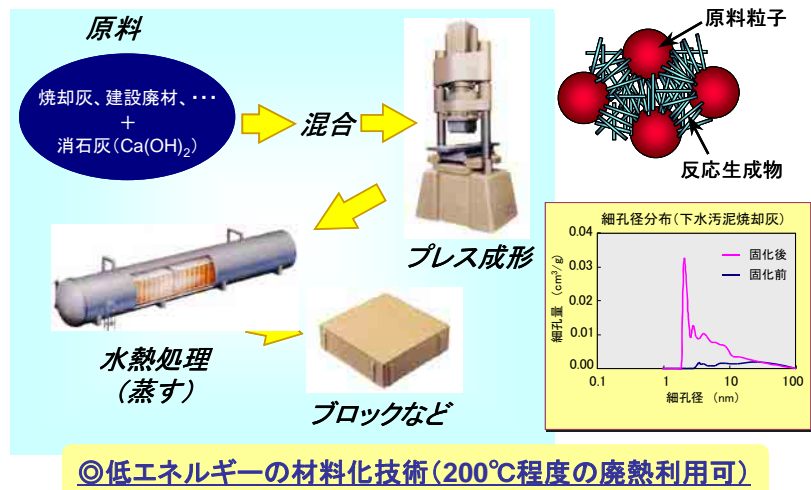


図7 水熱固化技術 (固化工程)

このことは組成の不安定な廃棄物を利用する上で大きな利点となる。また水熱固化は、処理中にアパタイトをはじめとした水熱反応生成物が生成し、これらが原料粒子を固着することにより、強度が発現すると共に、有害成分を固定化したり、固化体中の細孔分布が変化することによりさまざまな機能 (調湿性能、保水性能、吸着性能) 発現が期待できる、次世代の無機廃棄物材料化技術である。

各種無機廃棄物 (都市ゴミ焼却灰、都市ゴミ焼却飛灰、下水汚泥焼却灰、建設汚泥、コンクリート) に消石灰を添加・混合し、乾式プレス成形した後に水熱処理を行い材料化するための諸条件を検討し、水熱固化技術を確立した。これにより、水熱処理による固化体製造の基礎的研究についてはある程度の成果が得られたので平成13年度をもち一応終了とし、以後は機能発現ならびに有害元素固定化メカニズムの解明に傾注した。

水熱固化工程自身にも、無機廃棄物からの有害重金属（As、Se、Pb）の溶出を抑制する作用があることが見出され、重金属の安定化技術として水熱処理が有効であることが示された。例えば、都市ごみ焼却灰を原料として水熱固化体を製造したところ、前処理をしていなくても、含有される鉛の溶出がほぼ完全に抑制され、環境庁告示 46 号溶出試験をクリアした。詳細な検討の結果、溶出が結晶相への取り込み（固定化）以外にも塩基性炭酸鉛の生成や吸着作用も強く関係し、固化体の鉛の溶出抑制はこれらのメカニズムが複合的に作用していることが明らかになった。

### 機能的建材・土木材料

実製品レベルでは廃棄物利用率 85%、ラボレベルでは廃棄物利用率 90%で材料化できた。工場にて製造した廃棄物利用率 85%の舗装材（インターロッキングブロック）は、経年変化やヒートアイランド抑制効果についてフィールドテスト中であり、曝露開始から 2 年半を経過したが、不具合の発生は無く十分な性能を有している。また、機能面では、水熱固化処理においてナノサイズの微細孔を制御することで木材以上の調湿性能を有する材料を開発した。また、同様に

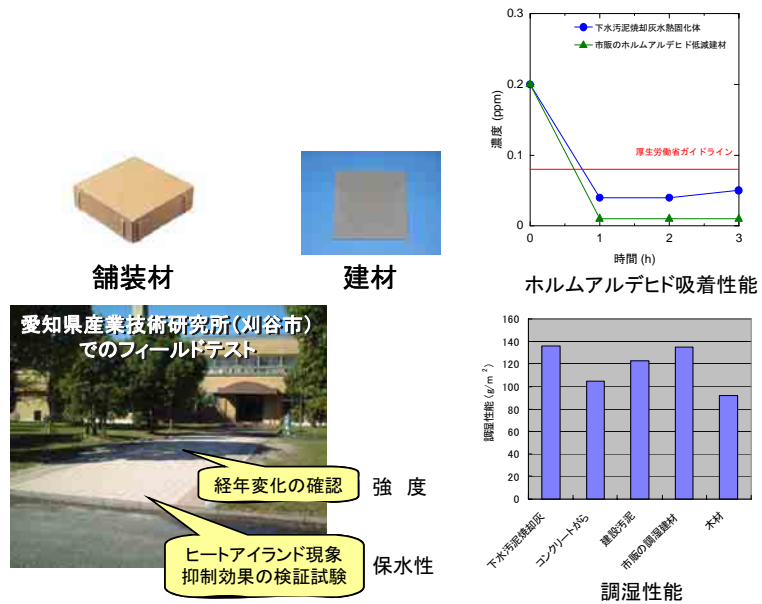


図 8 機能的建材・土木材料

微細孔の制御によって、VOC（ホルムアルデヒド）を厚生労働省のガイドラインを下回るまで低減できる高機能的材料を開発した。（図 8 参照）

### 2. 今後の取り組み

以上に述べたように、都市から排出される有害物質を含有する無機廃棄物を安定化させ高品質の材料源として再利用する技術を開発する、との当初の目的を達成することはできたが、コストパフォーマンスの高い量産段階の技術までには至っていない。特に、前処理工程の統合化と最適化が必要と考えている。今後前処理工程については、継続的に検討を加えていく予定である（名古屋大学）。



図 9 事業化への展開

〔個別技術〕 塩化揮発法ならびに安定鉍

物化技術の産業廃棄物への展開（名古屋大学）：本プロジェクトで開発した塩化揮発法や安定鉍物化技術は、産業廃棄物を対象としても利用可能である。むしろ産廃分野でのこれら技術のニーズはよりいっそう高いものと考えられ、産業廃棄物処理や重金属汚染土壌浄化への適用性を検討していく。

〔土木材料〕 本プロジェクトで開発した、廃棄物を原料とした舗装材の万博会場での利用が検討されている。また、愛知県内の公共施設での利用も可能性が高いものと期待している。

〔機能性建材〕 機能性付与技術の開発（株式会社 INAX）：無機廃棄物を再資源化するためには、他製品と差別化できる高い機能性が必要である。製品化に向け、他製品との差別化ができる高い機能性を有する材料を開発する。具体的には VOC の中で吸着の困難なトルエンの吸着能力付与を目指す。