

重金属廃棄物のリサイクル

Recycling of Waste Heavy Metal

辻 俊 郎*・榊 原 直 孝**

Toshiro Tuji Naotaka Sakakibara

1. はじめに

金属廃棄物は鉄鋼業などから排出する金属くずなどの産業廃棄物と、空き缶を始めとする一般廃棄物がある。金属くずは年間約1千万トンが排出される。このうち、スクラップなどの鉄くずはほとんど鉄原料として自社内あるいは有償物として再使用されており、現在排出量の99.5%が有効利用あるいは再生利用されている。このため、産業廃棄物として実際に処理される金属くずは約3万トンである（昭和62年度¹⁾）。一方、国内ではアルミ缶、スチール缶が各々7万トン、114万トン生産されており、このうち約40%の3万トン、43万トンが回収、再利用されているにすぎない（昭和61年度²⁾）。金属くずのうち非鉄金属の再資源化の例には、空き缶からのアルミニウム回収の他、廃電線からの銅回収、蓄電池からの鉛回収などがある。その他、印画紙やフィルムくずからの焼却法による銀灰回収、石油精製用使用済み触媒再生処理、あるいは、使用済み乾電池や廃棄蛍光灯からの水銀回収なども行われている¹⁾。

金属系の廃棄物は、スクラップや廃電線などのように金属単体あるいは単体に近い形で排出されるものが多いが、その他に、金属とプラスチックなどとの混合形態で排出するもの、酸化物や塩化物などの金属化合物の形態で排出するもの、あるいは、金属イオンを含む排水の形態で排出するものなどがある。金属単体に近い形態で排出される廃棄物は、省資源、省エネルギー、廃棄処分量減少による処分費用軽減などの直接的な経済的利点を持ち、有効利用技術も容易であるため、ほとんど利用されているのが現状である。一方、金属とその他の材料との混合廃棄物や金属化合物の廃棄物などは、一般に、散在性廃棄物が多く、再資源化処理

技術も未成熟、回収のための流通システムも十分形成されていず、経済性も成立しない場合が多い。このため、有効利用も一部を除いてほとんど進められていないのが現状である。例えば、1次乾電池は国内では約18億個消費されている³⁾。この中には、亜鉛1万4千トン、二酸化マンガン1万8千トン、水銀100トンが各々使用されている。これらの金属や金属化合物は乾電池使用后、廃棄物になる。このうち、水銀は焙焼法により回収し再資源化されているが、亜鉛やマンガン化合物は経済性の成立する資源化技術が未完成であり、ほとんど有効利用されていない。その他、酸洗排水やメッキ廃液などの重金属含有排水も事情は同じであり、これらの排水を処理して水を浄化した後に排出する重金属含有スラッジは、ほとんど全て投棄処分されている。

これらの散在性金属廃棄物や重金属含有排水処理スラッジなどの再資源化技術を開発し、付加価値の高い再利用製品を開発することは、資源少国の日本にとって有意義である。近年、これらの散在性廃棄物や重金属含有排水からのスラッジの有効活用への試みが行われ、幾つかの成果が得られつつある。ここでは、その中で弊社が行った重金属廃棄物のリサイクルの試みについて紹介する。

2. 重金属含有排水処理

鉄を始めとする各種の重金属を含有した排水は種々の場所から排出する。重金属含有排水にはメッキ廃液、酸洗排水などの金属表面処理工程から出る排水、チタン工業、アニリン工業などの原料製造工程から出る排水、大学や試験研究機関からの実験排水、あるいは、各種金属や硫黄などの鉱山からの坑道排水、すなわち坑水などがある。これらの排水は一般に中和凝沈法によって処理され、その後に重金属の水酸化物がスラッジとして排出する。このスラッジは水を多く含み、夾雑物も多く再資源化の技術がない。なお、水酸化物は

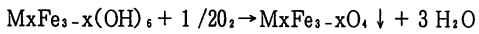
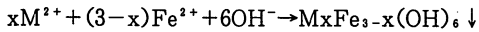
* 日本電気環境エンジニアリング(株)代表取締役社長

** " 企画室

〒108 東京都港区三田1-4-28 (三田国際ビル)

中性の水の中では再溶出して二次公害を引き起こす。このため、このスラッジはコンクリートと混合し、無害化処理後投棄されている。

近年、この中和凝沈法に換わってフェライト処理技術が開発され、多くの場所で排水処理に使用されている。これは排水中の重金属を水酸化物ではなく、フェライト（磁性酸化鉄、化学式 $M_xFe_{3-x}O_4$ ）の形にして処理する技術である。すなわち、重金属含有排水の中に処理剤として2価の鉄イオンを投入し、適切な条件下で反応させることにより、重金属をフェライトの結晶格子中に組み込んで、排水を浄化する技術である。処理に係わる化学反応式は次の通りである。ここで、Mは鉄を含めた一般の重金属を示す。



排水中に重金属が含まれず鉄イオンのみが含有されている場合には、処理剤として鉄を加える必要は無く、そのままフェライト化処理が出来る。この時、上記の式で $X=0$ となる。

排水処理の結果スラッジとして排出するフェライト粉末は磁性を持っており、後に記載するように、幾つかの応用分野で有効利用出来る。このため、この処理方法は多くの重金属排水処理に使用されている。大学・試験研究機関、酸洗メッキ処理工場、都市ごみ焼却工場などで、この処理法による処理施設が稼働している。なお、ごみ焼却工場では洗煙排水処理に使われている。一般重金属は含まれず鉄のみが含まれる排水処理の例として、硫黄鉱山における坑水処理の場合がある。フェライト法による処理技術の例として、この坑水の場合を紹介する。

旧松尾鉱山(岩手県)は硫黄鉱山であったが、昭和47年閉山になった。しかし、坑道中の残留硫黄が空気によって酸化され浸透水が酸性となり、さらに、土壌中の鉄分を溶解して、多量の鉄分を含んだ酸性排水が坑水として排出する。鉄を380mg/l(内 Fe^{2+} 358mg/l)ほど含んだpH2.1の坑道排水が、毎分約16M³排出している。金属鉱業事業団により、この坑水のフェライト化処理について検討が進められた。この結果、この坑水を清浄化し、その上で、非常に良好なフェライト原料を製造できることが判った。坑水の処理フローの概要を図-1に示す。本鉱山の坑水からフェライトを製造した場合には、年間約3,800トンのフェライトが製造出来ることになる。

重金属排水処理によって排出するフェライトスラッ

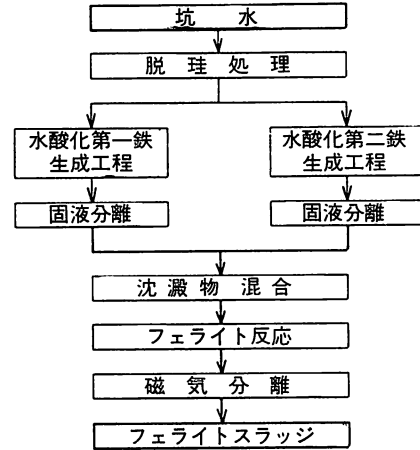


図-1 坑水のフェライト化処理フロー

ジは幾つかの特徴を持っている。黒色で微粒子であると同時に比重が比較的大きく、低い特性ではあるが磁気特性を持っている。これらの特徴を活かしてフェライトスラッジの有効利用方法について開発が進められ、現在、幾つかの利用技術が確立している。その中で有効な利用技術は、磁性流体、制振材料、電波吸収体、磁気標識体などである。利用技術の多くはフェライトが持つ磁気特性を使用しているが、フェライトスラッジは一般に複雑多様な排水を処理した結果の副産物であり、このため、その磁気特性は優れたものではない。そこで、特定の用途向けに、さらに磁気特性を向上させる方法について検討された。次に、利用方法の紹介前に、磁気特性改善方法の一つを紹介する。

3. フェライト焼結体

排水処理から排出するフェライトスラッジや鉄鋼業などから副生する磁性酸化鉄の再利用方法の一つは、磁気標識体である。これはフェライトスラッジなどを樹脂やセメントの中に分散混合し、必要な形状に成型したもので、この複合材料が持っている透磁率 μ を利用して、磁気的手段により探知できる標識である。材料が持つ透磁率が大きいほど、探知しやすい優れた標識体になる。しかし、フェライト粉末と樹脂などの複合材料から作られる標識体は、透磁率 μ が小さく、約6~7程度しか得られない。これは、フェライトスラッジは磁気特性が低いこと、機械強度を確保するために混合材料全体体積の最大55%までしかフェライト粉末を混入出来ないこと、さらに、材料の中でフェライト粒子は分離分散していて反磁場が効くことなどの理由によっている。一方、透磁率の高い材料はマンガン

亜鉛フェライト焼結体であることは、よく知られている。前述のように廃乾電池には酸化マンガンを亜鉛が含まれている。そこで、排水処理から出るフェライトスラッジと廃乾電池から得られるマンガンを、亜鉛を使用して、高い透磁率を持つフェライト焼結体の製造法について検討を行った。⁴⁾

3.1 鉄原料

重金属含有排水を処理して得られるフェライトスラッジは一般に微細で鉄その他の金属含有量も大きく変化している。スラッジの粒径は0.01~1.0 μmであり、鉄およびその他重金属の含有量は各々51~69wt%、0~18wt%の間に変動している。大学での化学実験廃液を処理した時のフェライトスラッジの組成分析の一例を表1に示す。このスラッジは、重金属濃度691 mg/lの廃液をFe²⁺イオン濃度0.1mol/lで処理した場合の排出スラッジである。しかし、前述の坑道排水の場合は鉄以外の重金属は含まれず、鉄組成約69wt%の微細なフェライト粉末になっている。

表1 フェライトスラッジの組成例

項目	分析値
Fe	61.83 wt%
M	7.65 wt%
Na ₂ SO ₄	4.22 wt%

焼結体製造に使用する鉄原料は、原料の粒度分布が広く、鉄含有量が判っていることが必要である。このため、スラッジだけでは使用しにくい。酸化鉄には鉄鋼業などから副生的に排出する材料がある。その一つは回収粉と言われる。この回収粉は10~200 μm間の粒度分布を持ち、表2に示すような含有組成を持っている。スラッジと比較して、この原料は粒径が大きく、表に見るように鉄含有量は比較的一定している。なお、夾雑物としてかなりの量のシリカとカルシアを含んでいるが、焼結体製造のための鉄原料として、フェライトスラッジとこの回収粉を混合して使用することにした。

表2 鉄原料『回収粉』の組成

項目	含有量 (wt%)
Fe	64.5~65.5
SiO ₂	3 ~ 5
CaO	1 ~ 3
Al ₂ O ₃	0.8~ 1

3.2 マンガン亜鉛原料

野村興業㈱では、廃乾電池を全国から回収し、これを破碎後、回転炉の中で800℃まで加熱焙焼し、含有水銀を蒸発、その後、冷却凝縮して水銀を回収している。この際、多量の亜鉛と酸化マンガンを含む焙焼残留物が排出される。これを亜鉛滓と呼んでいる。焼結体製造用の原料として、この亜鉛滓を使用した。亜鉛滓の組成を表3に示す。表の中の[Zn/Mn]は亜鉛とマンガンのモル比を表す。亜鉛とマンガンの含有量は大きく変動しているが、両者のモル比は0.9~1.2の間にあり、公知のフェライト組成と透磁率μとの関係を示す三相図(図-2)から明らかなように、十分使用可能な範囲の変動であると言える。

表3 マンガン・亜鉛原料『亜鉛滓』の組成

項目	含有量 (wt%)
Zn	30 ~ 36
Mn	23 ~ 30
Fe	1 ~ 7
Cl	2 ~ 5
C	8 ~ 12
[Zn/Mn]	0.9 ~ 1.2

配合範囲：[Zn/Mn]=0.9~1.2

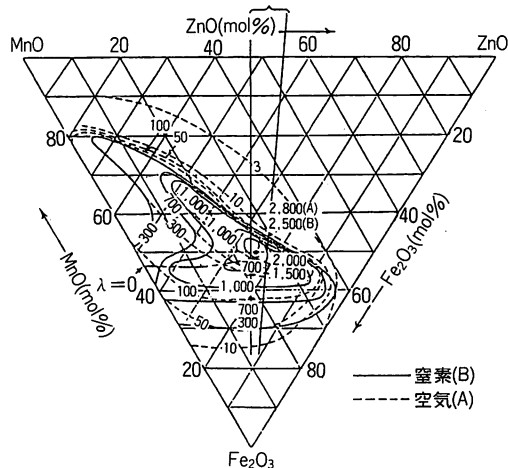


図-2 MnO-ZnO-Fe₂O₃の透磁率μと配合可能範囲

表4 熱処理亜鉛滓の組成

項目	処理前原料	熱処理後
Zn	35.95 wt%	37.50 wt%
Mn	28.33	30.25
Fe	2.44	2.86
Cl	4.09	0.50
C	7.54	0.83

亜鉛は夾雑物として、塩素と炭素を含んでいる。これらは焼成時に好ましくなく、使用に先立って除去することが好ましい。検討の結果、除去方法には再度の熱処理が良いことが判った。酸素の十分存在する中で亜鉛を900℃まで再加熱することにより、表4に示すように、塩素、炭素をそれぞれ1wt%以下まで減少、除去出来た。

3.3 焼結体焼成

前述のスラッジと回収粉および熱処理亜鉛を使用し、フェライト焼結体焼成条件を検討した。製造のための粉末処理工程は、一般に行われる粉末冶金工程に準じて行なっている。即ち、使用する各原料の組成を分析し、次に、焼結体の配合組成に合わせて各原料を秤量した。秤量原料は混合、粉碎、乾燥、造粒の各工程を経た後、所定の金型を使って成型した。次に成型体をガス炉に挿入し、ブタンガスで焼成した。実用性と経済性を考慮して、製造条件の検討を進めた結果、これらの廃棄物を使用して、比較的良好な焼結体を得ることが出来た。製造条件の概要は次のとおりである。良好な仕込み配合組成は Fe_3O_4 50mol%である。フェライトスラッジの混入量は使用回収粉の約10%以下とする。混合原料の仮焼およびその後の粉碎工程は必要なく、混合原料を直接成型して本焼成して良い。酸素を数%含む通常の空气中焼成が可能である。これは、回収粉中のシリカ、カルシアの効果と考えられ、大量焼成の可能なガス炉焼成が使用できることになる。

以上の製造条件によって、およそ $100 \times 100 \times 5$ (t) mmのタイル形状の焼結体が得られた。得られたマンガン亜鉛フェライト焼結体の焼結特性と磁気特性を表5に示す。なお、この焼結体の高比重は少し小さいが、曲げ強度は約3 kgf/cmであり、通常の陶磁器タイルとほぼ同等である。表から明らかのように、飽和磁化2,400 Gauss、キュリー温度100℃は公知の Fe_3O_4 50mol%のマンガン亜鉛フェライトと同等で

表5 フェライト焼結体の特性

項目	(単位)	特性値
焼結特性	収縮率	(%) 17.7
	高比重	(g/cm ³) 4.67
	見掛け気孔率	(%) 0.48
磁気特性	透磁率 μ	at40kHz 322
	電圧拡大率Q	at40kHz 37.6
	飽和磁化 $4\pi M_s$ (Gauss)	2400
	キュリー温度 T_c (°C)	100

ある。また、透磁率 μ は最大320であり、電子部品に使用されるフェライトと比較すればかなり小さいが、従来の複合材料の約50倍大きく、十分優れた材料であると言える。以上の結果、樹脂とフェライトとの複合材料の他に、更に特性の優れた標識体も供給することができるようになった。

4. 有効利用技術

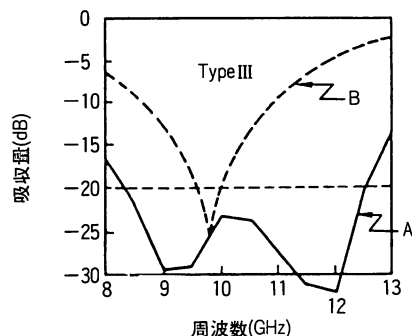
排水処理から出てくるフェライトスラッジやその二次加工品は、幾つかの用途に有効利用される。その主要な利用例として、磁性流体、制振材料、電波吸収体、磁気誘導システムなどがある。以下にその代表的な利用例として、後者の二つについて紹介する。

4.1 電波吸収体

排水処理またはチタン工業などから排出するフェライトを使用して、電波吸収体が開発され、すでに多くの場所で利用されている。

電波吸収体は不要電波を吸収し、通信品質の向上や電波障害防止の用途に使用される。最も身近な例は、テレビ電波が高層ビルや鉄塔で反射して起こるテレビゴーストである。この他船舶レーダーにおいて、発射電波が船舶自身のマストや近傍の対象物に反射して、レーダー画面上に生じる偽像がある。これらを防止するためには、ビルの壁面やマストの反射面に電波吸収体を付設することにより、無くすことが出来る。

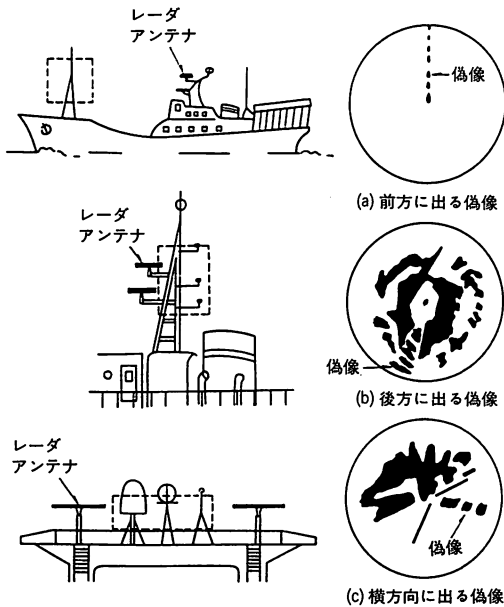
電波吸収体には、くさび形をした炭素入りウレタン樹脂から出来たもの、誘導体材料を使用したもの、フェライトからなる磁性材料を使用したものなどがある。しかしレーダー周波数帯で広帯域であり、かつ、屋外で使用可能な吸収体は従来無かった。近年、前記フェライトを使用して、広帯域で薄板状で屋外使用可能な電波吸収体が開発された。



A: 新しく開発した広帯域電波吸収体

B: 従来のフェライト・ゴムシート電波吸収体

図-3 電波吸収特性



点線で囲んだ部分にNEBOAを装着することにより偽像は消える。

図-4 船舶におけるレーダー偽像の例

この吸収体はクロロプレナムからなり、少量のフェライトを含む整合層と、多くのフェライトと金属繊維を含む吸収層の二層から構成されている。船舶レーダーの周波数帯で使用する電波吸収体は、厚さ4.7mmで30×30cm板状をしている。この吸収体の電波吸収特性を図-3に示す。図から判るように、この吸収体は8.4~12.6GHzの間で20dB以上の電波吸収性能を持っている。

本材料はすでに船舶マストや本州四国連絡橋に接着付設され、図-4に示すようなレーダー画面上の偽像の発生を防止している。これにより、船舶の航行安全性の向上に大いに貢献している。

4.2 磁気誘導システム

磁気誘導システムとは、磁気標識体と磁気センサーを組み合わせて、車両や人などを自動で、あるいは、安全に誘導させようとする技術である。

これは大きな透磁率を持つ磁性材料を磁気標識体として、誘導させようとする走行路面上に敷設し、一方、この標識体を磁気的手段により検知できる磁気センサを車両などの先頭部に設け、磁気センサによって磁気標識体の位置を探知しながら、車両などを誘導する技術である。磁気センサの検知部には磁束解放型のコイルが設けられている。磁束が解放しているため、コイル近傍での磁性体の有無、遠近により、コイルのイン

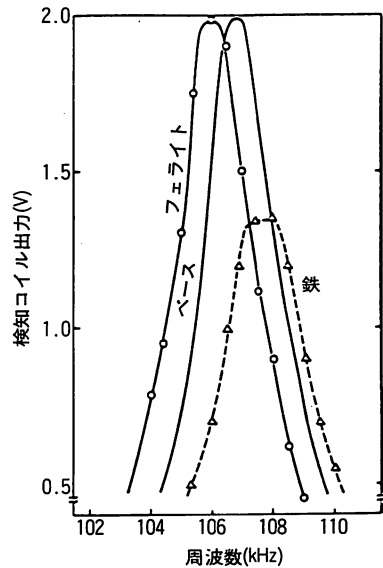


図-5 磁気センシングのしくみ

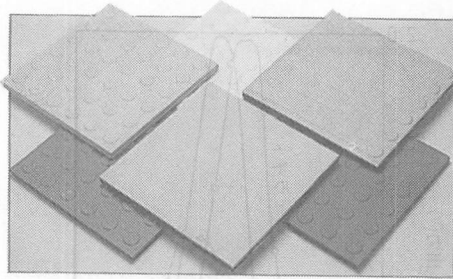
ダクタンスが変化する(図-5)。このインダクタンスの変化分を電気的に検知することによって、標識体の有無の検知を行っている。磁気センサの検知出力は、検知コイルと磁気標識体との間の距離(検知距離)にもよるが、標識体自体が持つ透磁率にも依存する。検知距離が短く、透磁率が大きい場合、検知出力は大きくなる。

従来、磁気標識体はフェライトスラッジを塩化ビニールやエポキシ樹脂などの合成樹脂、あるいは、セメントコンクリートの中に分散混合し、所定の形状に成型した材料である。なお、この標識体は前述のように有効透磁率が6~7で非常に小さく、このため、検知距離の短い用途に使用される。しかし、屋外で使用するシステムや屋内でも埋設して使用する場合には、長い検知距離が必要であり、より大きな透磁率を持つ標識体が必要になる。この場合には、3項で述べたフェライト焼結体を使用出来る。フェライト焼結体は少なくとも150以上の透磁率を持ち、複合型の標識体と比較して約3倍の検知距離が得られる。

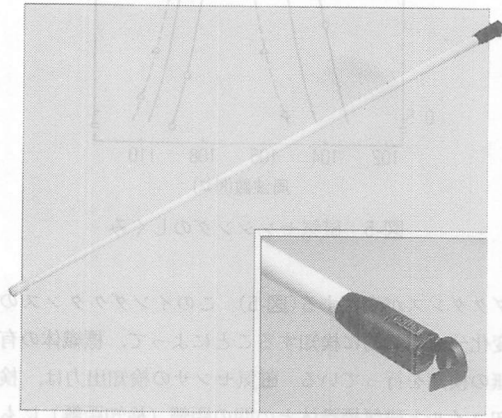
本技術は、視覚障害者誘導システムや無人(自動)搬送車システムなどに応用され、現在多数の場所で利用、活躍している。

(1) 視覚障害者誘導システム

“行きたい時に、行きたい所へ” 視覚障害者が安全に、確実に目的地へ行くことが出来れば、自らの行動範囲も広げることが可能となる。



写1 フェライトブロック



写2 専用白杖

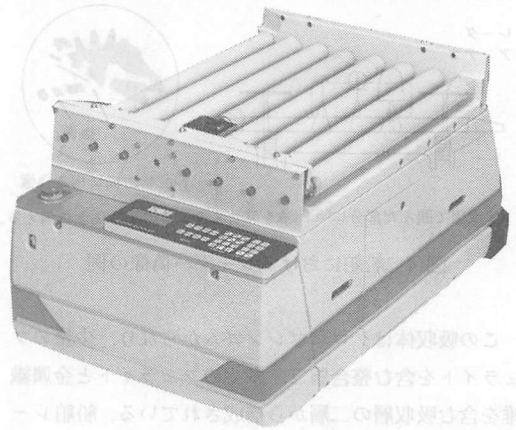
このようなことを可能にするのが、磁気誘導技術を利用した視覚障害者誘導システムである。このシステムは磁気標識体と専用白杖および音声案内装置から構成される。磁気標識体はフェライトスラッジなどを使用し、Pタイルまたはコンクリートブロックと同じ形に製造し、従来の点字ブロックに換えて歩行通路に敷設する(写1)。専用白杖は先端部に小型磁気センサを組み込み、標識体検知時に振動または音が手元握部に発生するようにしたものである(写2)。その他、特定地点の床下にアンテナを埋設し、白杖が近くに来た時、この地点の場所案内や進行方向案内などを音声で知らせる機器が音声案内装置である。以上のシステムを建物構内や駅前あるいは一般歩道に設けることにより、視覚障害者が安心して目的地まで歩行することが可能となる。

現在までに、市役所、福祉センター、駅前など数十箇所で導入され、一般歩道も数箇所で利用されている。今後は線から面へとより多くの場所で利用されることにより、視覚障害者の活動範囲拡大に大きく役立つシステムになるであろう。

② 無人搬送車

この技術は無人搬送車にも応用されている。無人搬送車の誘導方式には、光学式や電磁誘導方式がある。これらに比較して磁気誘導方式は、誘導路敷設が容易で安価であり、レイアウト変更が簡単にでき、ガイドラインに通電およびその電源も必要なく、汚れに強く、屋外でも使用できるなど多くの特徴を持ち、このため、利用しやすい誘導方式として多くの注目を得ている。

誘導路となるガイドラインはフェライトをエポキシ樹脂などに混合、テープ状に成型したものである。走行路面に接着敷設するだけで、誘導路が構成できる。



写3 小型無人搬送車

車両先端底部には磁気センサを設けている。磁気センサには左右2個の検知コイルを内蔵し、標識体中心線からのずれを検知し、検知信号によってステアリングの操作を行っている。なお、この磁気センサは標識体と鉄板を区別して検知でき、このため鉄板の上でも搬送車は自動誘導により走行することが出来る。

部品や製品の加工、組み立て工場のFA化の中で、無人搬送車は物流省力化機器として数多く導入されている。プリント基板組み立て工場では、工程間搬送用として50kg積載能力の小型搬送車(写3)が複数台活躍している。搬送車も加工組み立て機器と同様に、日々の生産計画に基づいて中央管理のもとにあり、中央コンピュータにより搬送車の自動運行制御が行われている。樹脂加工工場、機械加工工場、自動車組み立て工場などでも、樹脂成型部品、機械加工部品、あるいは、金型などの工程間あるいは構内搬送に導入され、搬送省力化に活躍している。その他、ゴルフ場でのフロントからスタート場所までのバック搬送や、病院内



写4 ゴルフカート

で病室までの食事の搬送などにも、搬送車が導入利用されている。

(3) ゴルフカート

屋外で使用する自動搬送車の例としてゴルフカートがある。ガイドラインの施工距離は約8,000Mと長く、経済性も配慮して、磁気標識体にはフェライト入りの融着型道路ペイントを使用している。一般道路上の白線と同じように、ゴルフ場内のカート道路にこの道路ペイントを敷設している。

ゴルフカート（写4）は無人搬送車と同じであり、4 バッグ（積載重量60kg）を搭載し、長距離（走行距離12,000M）、急勾配（最大登坂角度20度）走行が出来る。またアスファルト上と橋などの鉄板上を同じように自動走行することが出来る。さらにこのカートは、遠方より発進、停止の指示のリモートコントロールが出来るようになっている。このカートを使用する

ことにより、キャディーの労力軽減、プレーヤーへのサービス向上を計ることが出来、今後ともゴルフ場には必要不可欠の設備となるであろう。

5. おわりに

重金属廃棄物のリサイクルの一例として、重金属排水処理からのフェライトスラッジを中心に、一部、散在性の重金属廃棄物の使用も含めて、有効利用例を紹介した。紹介した例のうち、電波吸収体や磁気標識システムはすでに実用化されており、ユニークなリサイクルの例として社会に貢献している。しかし、いずれも廃棄物の有効利用の量はまだ少量であり、今後、利用製品の需要拡大による廃棄物使用量の増大を期待したい。さらに、独創性が高く、社会への貢献度の高い廃棄物の再資源化技術の開発も待たれるところである。廃棄物は有用な資源であり、廃棄物の有効利用あるいは再生利用技術の開発は今後ますます重要になろう。経済性を満たし、付加価値の高い利用技術の開発を大いに期待したい。

参 照 文 献

- 1) 通商産業省立地公害局監修；産業と公害，通産資料調査会(平成元年5月)
- 2) 通商産業省立地公害局公害防止指導室；昭和62年度における産業廃棄物排出量等の調査結果について，産業公害1989.6 Vol. 25, 36~44, 産業公害防止協会
- 3) 財団法人クリーンジャパンセンター；再資源化技術(電池)
- 4) 日本電気環境エンジニアリング(株)，(財)産業公害防止協会；重金属排水処理装置からのフェライトスラッジ高度利用技術，産業公害1989.5 Vol. 25, 39~49, 産業公害防止協会

