

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360382

研究課題名(和文) 将来の金属資源枯渇に備えた最終処分場鉱床学の提唱とその確立

研究課題名(英文) Evaluation of landfill sites as potential urban mines against depletion of rare metal resources

研究代表者

香村 一夫 (Kamura, Kazuo)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：10434383

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円、(間接経費) 3,990,000円

研究成果の概要(和文)：「リサイクル法が適用される以前の最終処分場は都市鉱山となりうるか」に焦点をあてて二つの面から研究を進めてきた。一点は、廃棄物埋立層内にメタルリッチゾーンを形成する金属種とその形成メカニズムであり、数種類の金属は層内を移動し嫌気性雰囲気のもとで濃集していることを明らかにした。もう一点は、その濃集ゾーンを非破壊かつピンポイントで探査する方法の開発であり、地下に通電しその充電状態を解析するシステムを構築することで対応可能とした。資源小国かつ工業国の日本にとって、レアメタル等の希少金属供給が逼迫したときのために、様々な視点からリサイクル資源について考えておくことは重要である。

研究成果の概要(英文)：We evaluated whether landfill sites can be exploited as a valuable source of various rare metal. This research consists of two kinds of approach. One is to clarify the contents, the chemical form and the enrichment process of metals and temporal changes of mineral composition in landfills. In conclusion, some valuable metals concentrate and exist as sulfide or sulfate or with their minerals in landfills. Another is to develop a nondestructive three-dimensional prospecting system in order to identify metal enriched zones. IP measurements, which focus on chargeability with wastes, are useful. These observations indicate that landfill sites may be promising for urban mining as rare metals become scarcer.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学、地球・資源システム工学

キーワード：再生可能資源 廃棄物 最終処分場 重金属 レアメタル 鉱床 電気探査 強制分極法

1. 研究開始当初の背景

(1) 地球上の資源は有限である。よって、消費・廃棄された資源を回収し再利用することは持続可能な社会をつくるために重要となる。

(2) わが国は工業が盛んで多様な金属類から家電製品をつくり、使用後は最終処分場へと埋め立ててきた。一方、家電リサイクル法が制定される以前に埋め立てられた処分場からの浸出水中には金属類はほとんど検出されない。即ち、金属類は埋立層内部に蓄積されていると推測される。

(3) 埋立層内は、有機物の分解等による発熱反応により 70～80 の温度になることが多い。さらに地表から層内への浸透水中に埋立廃棄物から有用元素が溶出する環境にあり、一種の熱水性鉱床と類似の場ともいえる。即ち、二次的な金属鉱物濃集ゾーンの形成が考えられる。

(4) 濃集ゾーンにレアメタル類などの付加価値の高い金属類が含有している可能性は高い。将来、有用希少金属資源が逼迫したときのために、これらを掘削・備蓄しておくことは、資源小国のわが国として重要である。

2. 研究の目的

(1) リサイクルが十分なされる前に埋め立てられた廃棄物埋立層がいわゆる「都市鉱山」となりうるか、の判断基準を示すことが最終目的である。そのために下記の二つの事項を重要視した。

(2) 有用金属元素が、層内浸透水に溶解し運搬されるプロセスや物理化学的な環境変化により沈殿・濃集するメカニズムを検討する。これにより、廃棄物埋立層内に生成する有用金属濃集ゾーンの概要が判明し、自然起源の鉱床と対比しながら、最終処分場鉱床学の基礎を築く。

(3) 埋立層内の金属濃集ゾーンの 3 次元的位置を非破壊で特定する探査技術を開発する。この技術により、廃棄物埋立層内に賦存する有用金属の経済的価値がさらに高まる。

3. 研究の方法

3.1 「有用金属鉱床であるか」の検討

(1) 検討試料の採取

最終処分場で実施されたボーリング掘削コアを用いて、それらに含まれる金属の種類、含有量、その化学形態を検討した。ボーリングを実施した処分場は、東日本で 7 処分場（一廃 4、産廃 3）、西日本で 4 処分場（一廃 1、産廃 3）である(表 1)。各処分場では、

埋立年代を考慮して、一処分場数地点でボーリング掘削を実施しており、検討に供したコア本数は一廃 16 本、産廃 17 本となる。

各コアに対して、その構成物に基づいて分割し、それぞれについて分析を実施した。

表 1 処分場の概要

処分場	埋立期間	面積(m ²)	容量(m ³)	おもな埋立物
BA	2001～	87,800	2,003,000	燃えがら、汚泥、廃プラスチック、鉱さい、ばいじん
BT	1985～	144,000	2,201,000	燃えがら、汚泥、廃プラスチック、鉱さい、ばいじん
SY	1989～	226,000	1,930,000	焼却灰、不燃物、燃えがら、鉱さい、廃プラスチック
UK	1996～	30,157	208,100	焼却灰、灰固化物、溶融スラグ、脱水汚泥
UP	1988～	42,360	372,700	焼却灰、破砕物、不燃物、脱水汚泥
IH	1986～	64,300	573,000	焼却灰、不燃物、破砕物
UT	1985～2008	38,624	212,215	焼却灰、溶融飛灰、溶融スラグ、破砕物、処理残さ
FU	1982～	35,000	140,000	汚泥、燃えがら、ばいじん、建設廃材
OY	2004	テストセル		焼却灰、溶融スラグ、不燃物
FM	1989～	119,302	685,973	汚泥、燃えがら、鉱さい、ばいじん、一般廃棄物等
KH	1998～	371,000	4,571,000	燃えがら、汚泥、鉱さい、ばいじん等

(2) コア試料の分析

含有金属元素の種類・濃度および化学形態分割された試料ごとに、含有元素の分析を行った。各試料を風乾後、2 mmメッシュの篩を通し、その通過分から四分法を用いて分割し、適量を供試試料とした。それらについて塩酸と硝酸を用いて酸分解を行った。酸分解した溶液を(1+100)HNO₃溶液で希釈し、ICP発光分析装置および ICP 質量分析装置により各金属元素濃度を測定した。分析元素は、Cu,Zn,Sn,Pb,Cd,Ti,V,Cr,Mn,Co,Ni,Sr,Zr,Mo,Sb,Cs,Ba,W,La,Ce,Pr,Nd,Dy である。以上の元素は過去に行った最終処分場埋立物コアの分析において、相対的に高い濃度を示した元素である。

また、各処分場のコア試料を用いて、逐次抽出法により、含有金属をそれぞれ存在形態別に区分した。抽出形態は、水溶性・イオン交換態・炭酸塩態・酸化物態・有機物態・残留物態の 6 分画である。そのフローを図 1 に示した。

コア試料の化学組成分析および含有鉱物の同定

各コア試料について、蛍光 X 線分析 FP 法により化学組成の分析を、粉末 X 線回折により含有鉱物の同定を行った。

(3) カラム実験による廃棄物性状変化の検討

実験用カラムはつぎのように作製した。蒸留水を適量入れた褐色のガラス製容器(300mL)を 10 本用意し、各容器内へ試料を水中落下により約 200g 充填した。試料は、a)焼却灰、b)ばいじん・シュレッダーダスト

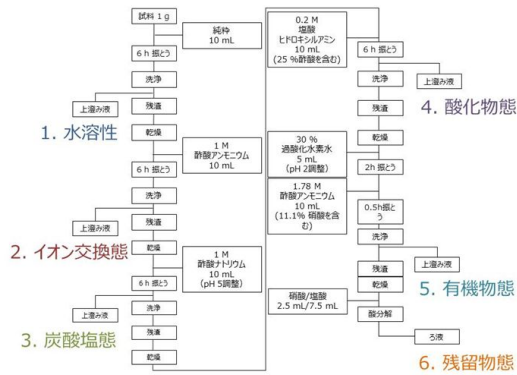


図1 逐次抽出法のフロー

・建設廃材をそれぞれ 50%・30%・20%で混合したものの2種類を用い、各5本のカラムを作製した。それらの容器中央には、表面に小さな孔をあけた径1cmほどの塩ビ管を埋め込み、保有水を採取できるようにした。その後、パラフィルムにより容器の蓋を覆い内部に空気が入らないようにした。それらの実験カラムを50に設定した恒温培養器内に静置し、8ヶ月経過後にa)とb)各2本ずつ取り出し、廃棄物試料および保有水の分析を行った。なお、嫌気性条件下および好気性条件下における廃棄物の性状変化を観察するため、取り出した4本のカラムのうち、a)、b)それぞれ1本のカラムは8ヶ月経過時に約50gの試料を採取後、容器内に蒸留水を加え、再び蓋をしめパラフィルムにより覆った。そして再度恒温培養器内に静置した。12ヶ月経過時も同様の作業を行った。以上の試料を好気性雰囲気下のものとした。

廃棄物試料は、前述の(2)と同様の分析を行った。保有水試料については、採水時に電気伝導度、pH、ORP、DOの測定を行った。その後、保有水中の金属含有濃度(V・Cr・Mn・Ni・Cu・Zn・Cd・Pb)をICP-AES装置により、TOC濃度をTOC測定装置により、陽イオン濃度(Li⁺・Na⁺・NH₄⁺・K⁺・Mg²⁺・Ca²⁺)、陰イオン濃度(Cl⁻・NO₃⁻・Br⁻・NO₂⁻・PO₄³⁻・SO₄²⁻)をイオンクロマトグラフにより測定した。なお、HCO₃⁻・CO₃²⁻・OH⁻については分離滴定法により求めた。

3.2 埋立層内金属濃集ゾーン探査法の開発

この研究開発は、フィールド実験、焼却灰を充填した模擬土槽実験およびコアを用いた室内実験から構成される。

ここでは、フィールド実験とその取得プロファイルの妥当性を評価する室内実験について詳述する。

(1) フィールド実験

この開発実験は、福井県にあるF産業廃棄物処分場を用いた。その理由は、埋立年代の異なる埋立サイトが6区画あること、それらは地表6~7mまで掘削し底面に遮水シートを施した後、水を満たし、そのような場へ廃棄物を埋め立てる工法を採用していること、

があげられる。即ち、埋立層中の含水率はほぼ100%とみなすことができる。

自然に存在する金属鉱床の探査には、従来、電気探査が有効であると報告されている。本研究でも、比抵抗法と強制分極法(IP法)を併用し、3次元的に地下状態を把握することを試みた。

(2) 室内実験

自製の小型サンプルホルダーを用いて、コア試料の比抵抗および充電率を測定した。サンプルホルダーはアクリル板で作製し、電流電極として真鍮製の網を、電位電極として真鍮製の板を設置した。試料はホルダー内の蒸留水中に落下させ、含水飽和させる形で充填した。また、ホルダー内試料に含まれるおもな金属について蛍光X線装置を用いて検量線法で測定した。対象金属は、Al、Fe、Cu、Zn、Pb、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Rb、Sr、Sb、Baである。

4. 研究成果

4.1 金属鉱床としての評価

(1) 処分場における深度別重金属濃度

図2にCr、Cu、Ni、Pb、Znの深度別濃度トレンドを示した。ここでは処分場の相異を比較するために、IH、FU、BT処分場におけるコア分析結果を例示した。3処分場とも、Cu、Znが相対的に高濃度を示した。深度別濃度トレンドの傾向は、Cr・Ni・Pbが類似した。このことは、それらの濃度に基づく主成分分析の結果からも確認することができた。また、局所的に高い濃度を示すゾーンが存在した。これらの高濃度ゾーンが存在する深度はコアにより様々である。この現象には埋立層の保有水位、pHあるいは酸化還元雰囲気の影響していることが推定される。一部金属類は層内で移動し、ある条件下で濃集ゾーンを形成していることが示唆された。

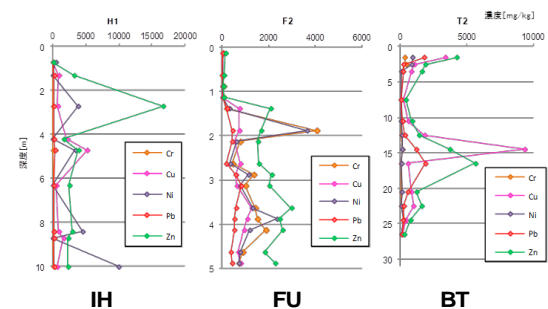


図2 深度に伴う重金属濃度トレンドの例

(2) 各処分場における深度別希少金属濃度

(1)で例示した処分場において比較的高濃度を示したCe、La、Nd、Sb、Srの深度別濃度トレンドを図3に示した。これらを見ると、Ce、La、Nd、Sbのトレンドが類似する。これらは主成分分析結果とも整合性を有した。また、Ce、LaはFU処分場の他のコアにおいて非常に高い含有量を示した。これは、コア中に含まれる研磨剤の影響と考えられ、これらについて移動・濃集とは考えられない。

また、重金属類と希少金属類の濃度トレンドのパターンには相異が認められた。

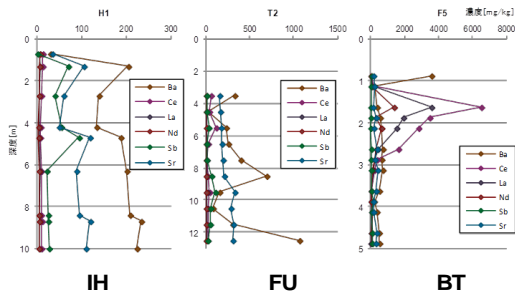


図3 深度に伴う希少金属濃度トレンドの例

(3) 埋立層中におけるおもな金属の化学形態

含有金属濃度の測定結果から、比較的含有金属濃度が高かった試料について逐次抽出法による分画を行った。図4に、FU処分場のコア4試料について行った逐次抽出法の結果を記す。

いずれの試料でも共通して水溶性およびイオン交換態における抽出割合が低い傾向が認められる。また、Tiはすべての試料において残留物態の抽出割合が著しく高い。試料や元素によって形態が異なっており、抽出のされやすい画分もそれぞれの試料で異なる結果が得られた。

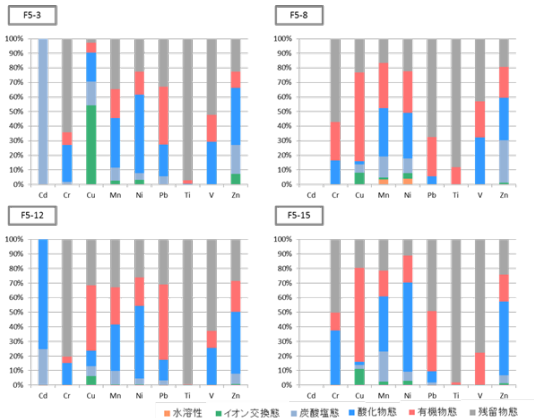


図4 おもな金属元素の埋立層内化学形態

(4) 含有金属濃度と含有鉱物の関係

各コア試料について、含有金属濃度と含有鉱物の関係を検討した。含有金属濃度が高い試料で gypsum($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)が同定されることが多い。一部は埋め立てられている石膏ボードの影響と考えられるが、埋立層内の嫌気性雰囲気中で gypsum が生成されることも推測された。

(5) カラム実験における含有鉱物の時系列変化

焼却灰を用いたカラム試験における結果を記す。試験開始時の焼却灰試料では calcite (CaCO_3), anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) が主な構成鉱物であった。一方、実験開始から8か月経過した後は gypsum が、さらに12か

月経過後は portlandite (Ca(OH)_2) が新たに同定された。一方、カラム内の保有水に含まれる SO_4^{2-} の濃度が実験開始8か月後から12か月後の4ヶ月間に47500 ppmから2500 ppmへ減少していることから、硫酸塩鉱物の増加が推定された。

表2 カラム実験におけるおもな鉱物の生成

	Calcite (CaCO_3)	Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	Portlandite (Ca(OH)_2)	Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
焼却灰	○	○	—	—
8か月	○	○	—	○
12か月	○	○	○	○

(6) まとめ

処分場内の金属元素は酸化物、硫化物、硫酸塩、塩化物と様々な形態で存在し、水に対する溶解度も異なることから、金属元素ごとに層内挙動が異なっていると考えられる。埋立層を有用金属の鉱床として評価するためには、価値ある希少金属が、廃棄物埋立後に層内を移動し濃集ゾーンを形成していることが重要となる。その傾向は、一部金属で認められており、それには層内雰囲気も重要な役割を占めている。

4.2 金属濃集ゾーン探査法の開発

(1) フィールド実験結果

比抵抗および充電率プロファイルの例を図5、図6に示す。図5では、 $X=26 \sim 39(\text{m})$, $Y=10 \sim 20(\text{m})$, $Z=0 \sim -7.7(\text{m})$ と $X=30 \sim 35(\text{m})$, $Y=25 \sim 34(\text{m})$, $Z=-5.0 \sim -7.7(\text{m})$ の範囲に低比抵抗ゾーンが認められる。層内の比抵抗は、一般地層と比較すると、相対的に低い。図6では、 $X=20 \sim 25(\text{m})$, $Y=21 \sim 29(\text{m})$, $Z=0(\text{m})$ を上面 $X=11 \sim 18(\text{m})$, $Y=10 \sim 20(\text{m})$, $Z=-7.9(\text{m})$ を底面とするような高充電率ゾーンが認められた。また、 $X=35 \sim 59(\text{m})$, $Y=17 \sim 43(\text{m})$, $Z=0 \sim -4.0(\text{m})$ の範囲に、相対的にやや高い充電率を示すゾーンが広がっている。そのため、 $X=35(\text{m})$ を境として充電率に相異のある傾向が認められる。

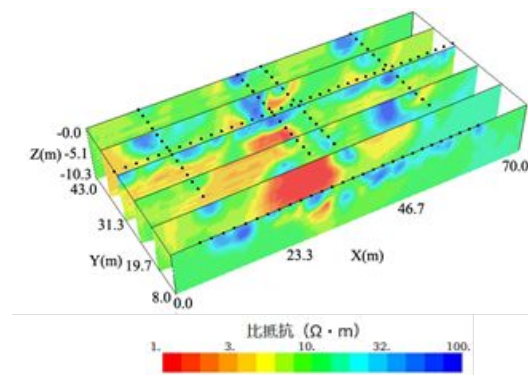


図5 比抵抗プロファイルの例

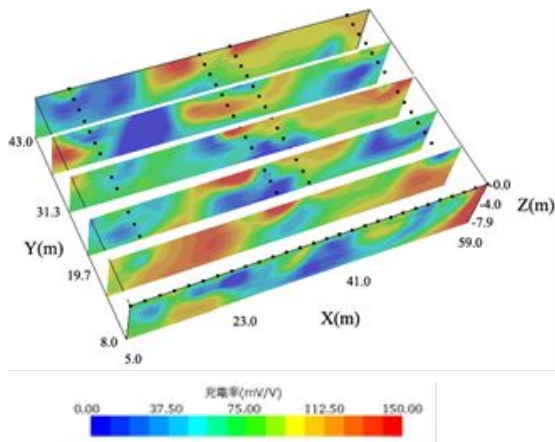


図6 充電率プロファイルの例

(2) 室内実験結果

フィールド実験で測定したボーリング孔コア近傍の充電率プロファイルと、サンプルホルダーを用いて測定した各コアの充電率の測定結果の比較例を図7に示す。また XRF によって測定した金属濃度のうち、Fe 濃度を深度別に示したトレンドを併せて示す。これらを見ると、フィールドおよび室内実験によって測定された充電率は整合的といえる。

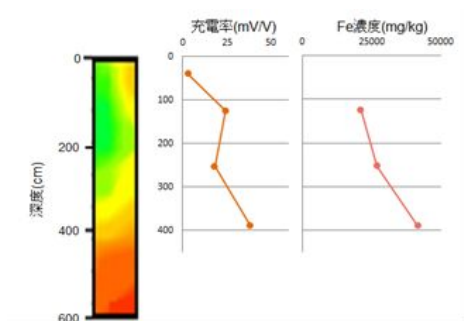


図7 フィールドで得られた充電率プロファイルと実験による充電率・Fe濃度の関係

即ち、フィールド実験によって得られた充電率プロファイルのうち、高充電率を示すゾーンではFe濃度が高い可能性が示唆される。一方、検討対象の埋立層内でFeと共存するレアメタルはTi・Mnであることが判明した。このような手順により、検討対象サイトでは、IP法を使用することでTi・Mnの高濃度ゾーンを特定できることが示唆された。

(3) まとめ

埋立層内部のメタル濃集ゾーンを特定するにはIP法が有効である。しかし、充電率プロファイルから鉱物種や賦存量を特定することは不可能であり、ボーリング掘削コア等のデータを活用することが重要となる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

KAMURA, K., et al., Metal enrichment in landfills and its resource value, Proceedings of ISWA World Congress, Electronic file, 2013.10.(査読有)
ISBN:978-3-200-03229-3

Kamura, K., Okuno, M., et al., Metal enrichment processes and exploration of enriched zones in landfill site. Proceedings of 1st IWWG-ARB Symposium Electronic file, 2013.3.

杉崎真幸・香村一夫(2/4 番目)ほか、焼却灰残渣を主体とする廃棄物埋立層における比抵抗モニタリングの有効性の検討。廃棄物資源循環学会論文誌, 22, 267-275, 2011.(査読有)

Kamura, K., et al., Evaluation of landfill sites as potential urban mines, ISWA world congress, Electronic file, Daegu, Korea, 2011.10. (査読有)

〔学会発表〕(計 21 件)

若林恭子, 香村一夫ほか、地層の充電率を用いた廃棄物埋立層内部性状の把握 - メタルリッチゾーンに着目して - , 物理探査学会, 2014.5, 早稲田大学。

大森雅史, 香村一夫ほか、都市鉱山としての最終処分場評価(1)-賦存するメタルの種類・濃度・その存在状態, 第35回全国都市清掃研究・事例発表会, いわて県民情報交流センター, 2014.1.

若林恭子, 香村一夫ほか、都市鉱山としての最終処分場評価(2)-メタルリッチゾーンを非破壊で探査する手法, 第35回全国都市清掃研究・事例発表会, いわて県民情報交流センター, 2014.1.

Wakabayashi, K., Kamura, K., et al., Effectiveness of induced polarization measurements for interpreting landfill properties such as metal-enriched zones, The 11th SEGJ international symposium, Shinyokohama Prince Hotel, 2013.11.

大森雅史, 香村一夫ほか、最終処分場埋立層における金属資源の有効活用の検討, 廃棄物資源循環学会第24回研究発表会, 北海道大学, 2013.11.

小山研也, 香村一夫ほか、埋立廃棄物の比抵抗・充電率および金属含有率に関する基礎的検討, 廃棄物資源循環学会第24回研究発表会, 北海道大学, 2013.11.

高田康平, 香村一夫ほか、最終処分場埋立

層内における金属類の賦存量と性状変化の検討，廃棄物資源循環学会第 24 回研究発表会，北海道大学，2013.11.

香村一夫ほか，レアメタル鉱床としての廃棄物最終処分場埋立層の評価，日本地質学会 120 年学術大会，東北大学，2013.9.

Okuno, M., Kamura, K., et al, Chemical form of metal in landfills and its temporal change, The 10th international conference on EcoBalance, Keio University, 2012.11.

Sakurama, T., Kamura, K. et al., On clarifying metal-enriched zones in landfills, using resistivity and induced polarization measurements, The 10th international conference on EcoBalance, Keio University, 2012.11.

Kamura, K., et al., Rare metal resource evaluation for solid waste buried landfills, International Geological Congress, Brisbane, Australia, 2012.8.

若林恭子，香村一夫ほか，廃棄物埋立層内部状態解明における比抵抗法および IP 法の有効性についての検討 - とくにメタル類濃集ゾーンについて - ，第 127 回 物理探査学会学術講演会，とりぎん文化会館，2012.11.

奥野愛実，香村一夫ほか，最終処分場廃棄物埋立層における金属類の賦存形態と性状変化の検討，第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会，仙台国際センター，2012.10.

大森雅史，香村一夫ほか，最終処分場埋立層における金属類の資源的価値の検討，第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会，仙台国際センター，2012.10.

小山研也，香村一夫ほか，模擬実験による埋立廃棄物の比抵抗および充電率に関する検討．第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会，仙台国際センター，2012.10.

桜間俊典，香村一夫ほか，電気探査 IP 法を用いた廃棄物埋立層内メタル濃集ゾーンの把握，第 23 回 廃棄物資源循環学会研究発表会，仙台国際センター，2012.10.

若林恭子，香村一夫ほか，比抵抗法・強制分極法を用いた廃棄物埋立層内の性状解明，第 126 回 物理探査学会学術講演会，早稲田大学，2012.5.

Higuchi, K., Kamura, K., et al., Effectiveness of resistivity and induced polarization methods for interpreting structure and properties in landfills, The

10th SEGJ international symposium, Kyoto university, 2011.11.

片岡咲恵，香村一夫ほか，最終処分場廃棄物埋立層中のレアメタル類の資源的評価，第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会，東洋大学，2011.11.

奥野愛実，香村一夫ほか，最終処分場廃棄物埋立層における重金属の賦存形態とその時系列的变化，第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会，東洋大学，2011.11.

②桜間俊典，香村一夫ほか，電気探査を利用した廃棄物埋立層内メタル濃集ゾーンの把握，第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会，東洋大学，2011.11.

〔図書〕(計 1 件)
香村一夫-共著-，重金属汚染対策のための鉱物材料ガイドブック，ブイツーソリューション，226p.，2012.10.

〔その他〕
<http://www.kamura.env.waseda.ac.jp/about.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

香村 一夫 (KAMURA Kazuo)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：10434383

(2) 研究分担者

内田 悦生 (UCHIDA Etsuo)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：40185020

円城寺 守 (ENJOJI Mamoru)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：70015890