

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23681014

研究課題名(和文) 生体的鉱物学的反応を利用したスラグ系廃棄物の付加価値発現型循環資源化

研究課題名(英文) Biomineralogical treatment of melted waste slag to give additional values for advanced recycle applications

研究代表者

高橋 史武 (Takahashi, Fumitake)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00414376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,500,000円、(間接経費) 4,950,000円

研究成果の概要(和文)：スラグ系廃棄物のリサイクルには、その無害化の他に市場競争性を持たせる高付加価値化が必要である。本研究は無害化と高付加価値化を同時に実現できる技術(誘導化リン酸処理)を開発することが目的である。誘導化リン酸処理によってスラグ表面に有機アパタイト複合層が形成でき、重金属の不溶化効果を与えられた。また、有機アパタイト複合層の表面には良好にバイオフィームが形成できた。微生物による環境浄化機能の実現が期待できる。

研究成果の概要(英文)：To recycle melted waste slag more, it is necessary to give some additional values for market popularity as well as toxic metal immobilization. The objective of this study is to develop easy and cheap technology to give both effects to slag. Organic phosphate treatment synthesized organic apatite layers on slag surface. This immobilized toxic metals and promoted the formation of biofilm. Treated slag is expected to serve as environment remediation medium according to biological activity of some microorganisms in biofilm.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：スラグ系廃棄物 生体的鉱物学的反応 高付加価値化 循環資源化 誘導化リン酸処理 有機アパタイト複合層 生体親和的表面 環境浄化機能

1. 研究開始当初の背景

スラグ系廃棄物はセメント混合材などに利用されており、他の廃棄物と比較してもリサイクル率は低くはない廃棄物である。しかし、スラグ系廃棄物の発生量は他の廃棄物と比較しても非常に大きく、今でも年間に55万トン以上がリサイクルされずに埋立処分されている。埋立地の延命化は強い社会的要請であり、スラグ系廃棄物のリサイクルは切実な課題となっている。既往のスラグリサイクル研究は、スラグの無害化（フッ素や重金属の不溶化）を目指すものが多い。例えばフッ素不溶化では水熱処理 (Inoue *et al*, ISIJ Int., 42(8),930-937 (2002)など) やフェライト処理 (井上ら, 鉄と鋼, 88(6), 347-354 (2002)など) などが報告されている。鉄鋼スラグ、特に転炉スラグなどの場合、重金属以上に問題となるのはフッ素の溶出である。本研究の先行研究では、低コストなフッ素不溶化技術として、リン酸処理によるアパタイト形成に着目した。水和非晶質リン酸カルシウムから直接、フッ化反応を誘導することでフルオロアパタイトを形成できるため、フッ素をスラグ表面のアパタイト層へ鉱物学的に封じ込め、強固に不溶化できることを確認している。

しかし、スラグのリサイクルが進まない主な原因は、重金属や他の有害性元素の溶出に起因しているわけではない。スラグリサイクルでは土石系天然資源の代替材料として利用されることが期待されているが、土石系天然資源より低価格であっても利用が進んでいないのが現状である。よって、スラグリサイクルを進めていくためには、スラグの安全性を確保するだけでなく、土石系天然資源に勝る高付加価値をスラグに与えねばならない。以上より、本研究ではスラグの無害化と高付加価値化の同時実現を可能とする技術を目指すこととした。実現性や応用性を考慮した場合、この技術は簡易かつ低コストなものでなければならない。

2. 研究の目的

スラグ系廃棄物の無害化と高付加価値化を同時に実現する技術を開発することが、本研究の目的である。

本研究では先行研究で開発したリン酸処理をもとに、有機誘導剤を導入することで生体親和的表面を有する有機アパタイト複合層をスラグ表面に形成することを狙う。有機アパタイト複合層はスラグからの重金属溶出を物理的・鉱物学的に防ぐことで、無害化効果を与える。また、有機アパタイト複合層にバイオフィルムを形成させ、バイオフィルムに固着した微生物によって環境浄化機能を発現させる。つまり、スラグに環境浄化材としての付加価値を与えることを本研究では狙う。

3. 研究の方法

(1) 有機アパタイト複合層の形成

リン酸処理によってスラグ表面にアパタイトを形成する際、有機誘導剤を併せて添加することで、有機アパタイト複合層を形成させる。先行研究において、通常のリン酸処理で形成されるアパタイトは針状構造を有し、重金属を物理的に不溶化する点で弱点があった。本研究では有機誘導剤を用いることで、出来るだけ平面状のアパタイト層を作成することを狙う。本研究でも用いた有機誘導剤はキトサン、アルギン酸ナトリウム、グアニジン、ポリエチレン、メタクリル酸である。これらの有機誘導剤を水酸化カルシウム溶液に溶解させ、リン酸溶液とともにスラグに掛けて室温にて放置する。また、有機アパタイト複合層の形状を良く観察するため、トサン、アルギン酸ナトリウム、グアニジンを誘導剤として用いたケースでは、アルミニウム箔上にも同様に有機アパタイト複合層を形成させた。

有機アパタイト複合層は光学顕微鏡および電子顕微鏡を用いてその表面形状を観察した。有機アパタイト複合層の内部構造を観察するため、1.0 mol/L の塩酸溶液に18時間浸漬させて有機アパタイト複合層を部分的に分解した。分解後の表面形状を電子顕微鏡でもって観察した。

(2) 有機アパタイト複合層による重金属の不溶化効果

有機アパタイト複合層を形成したスラグと未処理のスラグを環境庁告示19号試験に供した。具体的には、1.0 mol/L の塩酸溶液に対してスラグを液個比で200/3となるように加え、200 rpm で2時間浸透させた。溶出試験後、溶液中の重金属濃度を高周波誘導結合プラズマ分光分析法で測定した。

(3) 有機アパタイト複合層へのバイオフィルム形成

未処理および有機アパタイト複合層を形成したスラグをアクリルカラムに充填し、酢酸ナトリウムを主とした基質溶液を添加した。このとき、土壌から水抽出した微生物を併せて植種した。アクリルカラムは室温(25℃程度)で保持し、カラム上部を密閉し、カラム下部からは透過した基質溶液が順次、流れ出るようにしてカラム内部が一定程度で湿潤に保たれるようにした。

4. 研究成果

(1) 有機アパタイト複合層の形成

通常のリン酸処理で形成したアパタイトおよび誘導剤としてキトサン、アルギン酸ナトリウム、グアニジン、ポリエチレン、メタクリル酸を用いて形成した有機アパタイト複合層の形状を図1に示す。

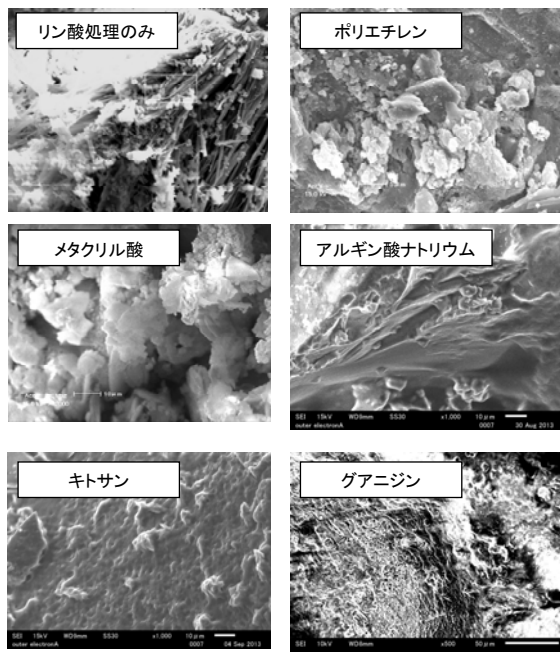


図1 形成したアパタイト複合層

リン酸処理のみを行う場合、針状のアパタイトが形成された。ただし、pH やカルシウム／リン比に応じて形状は異なり、平面状のアパタイト層を構成することも可能であった。一方で、平面状のアパタイト層の場合、乾燥による伸縮によってアパタイト層に多くのクラック（ひび割れ）が生じることが確認できた（図2(a)）。一方、アルギン酸ナトリウム、キトサン、グアニジンを誘導剤として用いた有機アパタイト複合層は乾燥による収縮を引き起こさず、表面形状は乾燥による変化がなかった（図2(b)）。上記の誘導剤を用いた場合、誘導剤高分子とアパタイトで複雑な層状性複合体を形成できたために、乾燥による形状変化を起こしづらくなったと考えられる。

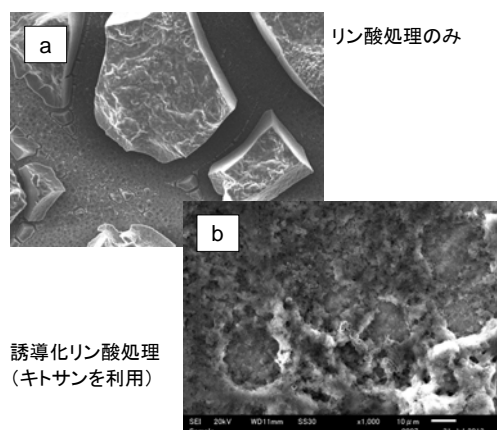


図2 乾燥後のアパタイト

誘導剤高分子とアパタイトによる複雑な層状性複合体の直接的な証拠を以下に示す。強酸性条件（1.0 mol/L の塩酸溶液）で18時間、有機アパタイト複合層を曝し、複合層を部分的に分解させたものを図3に示す。平方

状の孔が多層的に現れており、これはキトサンやグアニジンがアパタイトと複雑な層状複合体を形成していたことを明確に示している。一方、アルギン酸ナトリウムを誘導剤として用いた有機アパタイト複合層は強い耐酸性を示し、本研究での強酸性条件では形状変化を生じなかった（図4）。王水やフッ酸などさらに強い酸性条件で強制的に分解させた場合、同様に平方状の孔が多階層に見られると考えられる。

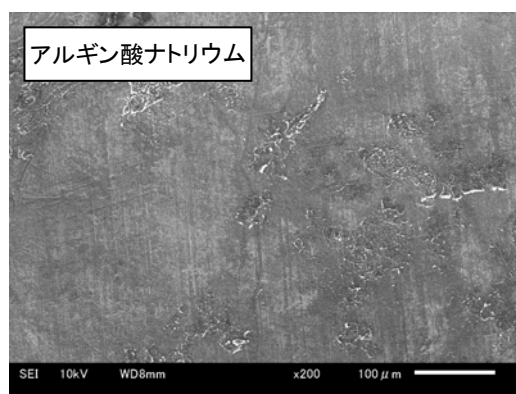
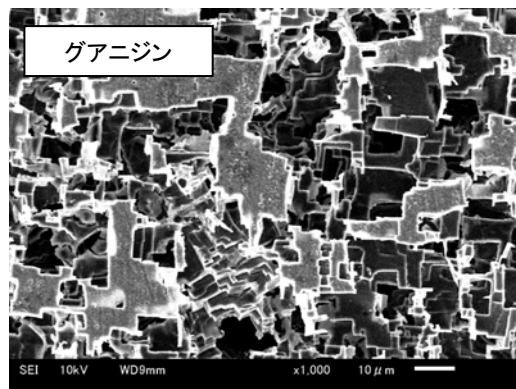
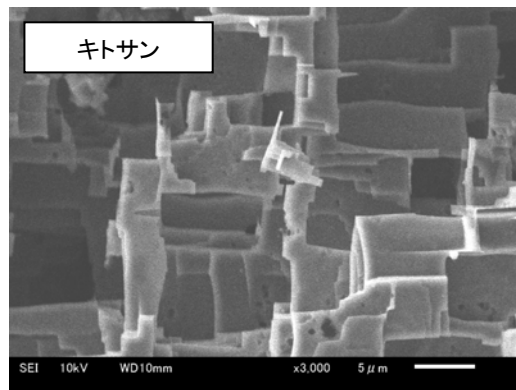


図4 酸溶液曝露後の有機アパタイト複合層

(2) 有機アパタイト複合層による重金属の不溶化効果

アルギン酸ナトリウムを誘導剤としてリン酸処理したスラグを強酸性溶液に曝し、重金属を溶出させた場合（環境庁告示19号試験）での、重金属濃度を図5に示す。測定した重金属はカドミウム、クロム、銅、鉄、マンガン、鉛、亜鉛である。どの金属においても溶出濃度が70%以下まで減少し、不溶化効

果を示した。相対的に亜鉛の不溶化効果が他の重金属と比較してやや小さい傾向を示した。キトサンを誘導剤としてリン酸処理した場合でもほぼ同じ結果が得られたが、マンガンと亜鉛の不溶化効果はアルギン酸ナトリウムの場合と比較して小さなものであった。

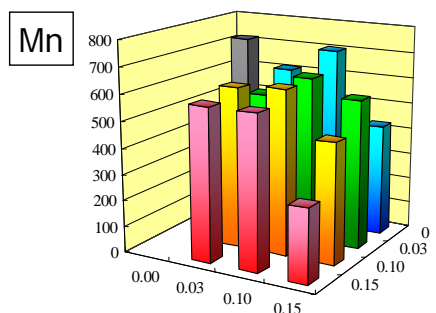
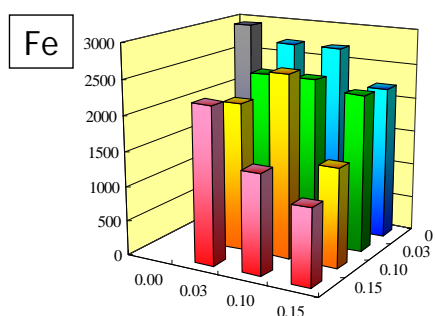
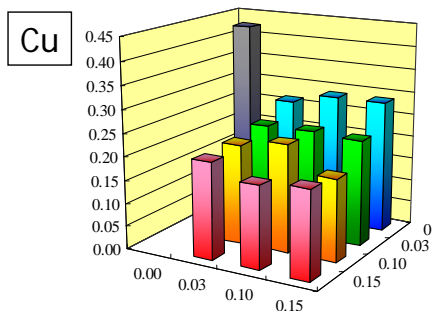
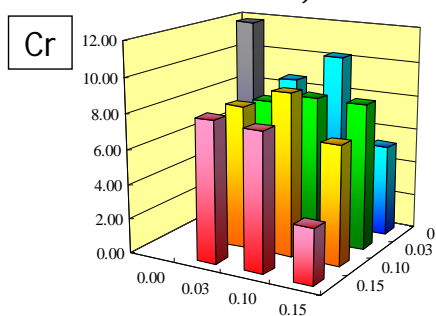
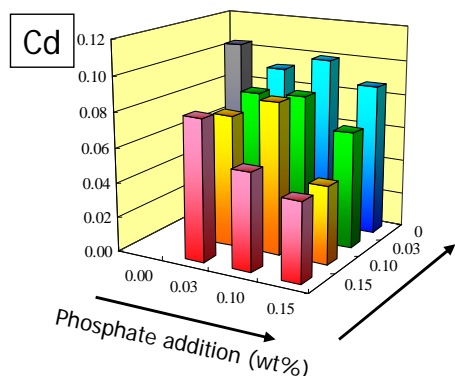


図5 重金属の不溶化効果 (強酸性条件)

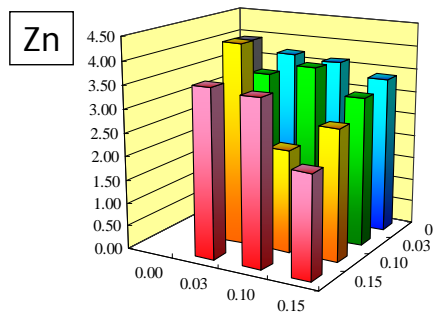
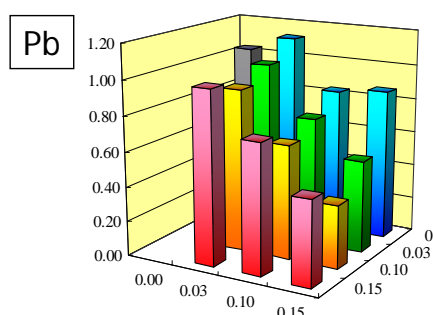


図5 重金属の不溶化効果(強酸性条件)(続き)

(3) 有機アパタイト複合層へのバイオフィルム形成

未処理のスラグの場合、アルカリ度が高いため実験期間を通してバイオフィルムが形成されることはなかった(図6(a))。一方、有機誘導剤でリン酸処理したスラグにはバイオフィルムが良好に形成された(図6(b))。本研究では特定の微生物をバイオフィルムに固着させて狙い通りの環境浄化機能を発現されるまでには至っておらず、この点は今後の検討課題として残った。

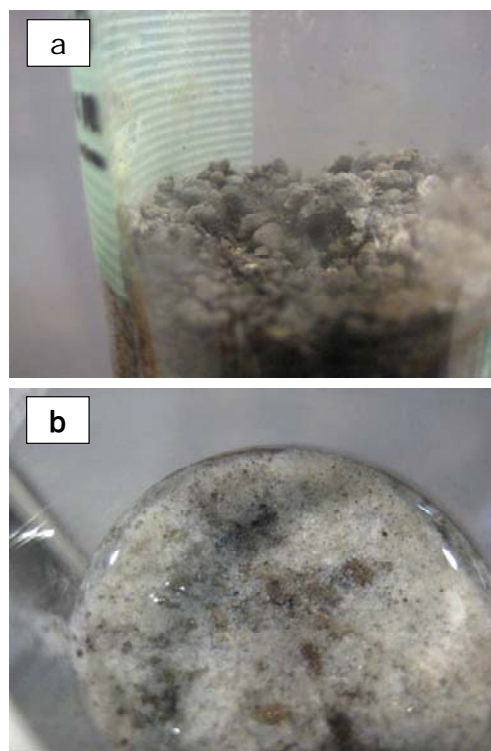


図6 スラグに形成させたバイオフィルム ([a]未処理、[b]誘導剤リン酸処理)

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)

- ① Fumitake Takahashi, Takayuki Shimaoka: The Weathering Of Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash Evaluated By Some Weathering Indices For Natural Rock, Waste management, 査読有り, Vol.32, No.12, 2012, pp. 2294-2305
DOI:10.1016/j.wasman.2012.06.009
- ② Fumitake Takahashi, Kazuya Yokohata, and Takayuki Shimaoka: Copper Complexation of Humic Substances Generated In A Landfill Site That Municipal Solid Waste Incineration Residues Was Disposed Mainly, Journal of Water and Environment Technology, 査読有り, Vol.10, No.2, 2012, pp.155-164
- ③ 高橋史武, 叶琢磨, 島岡隆行: pH依存性試験に供した一般廃棄物焼却飛灰の鉛の化学形態変化と溶出性, 土木学会論文集 G, 査読有り, Vol.67, No.7, 2011, pp.517-523
- ④ Fumitake Takahashi, Takayuki Shimaoka, Kevin H Gardner, Akiko Kida: Size-dependent enrichment of waste slag aggregate fragments abraded from asphalt concrete, Journal of Hazardous Materials, 査読有り, Vol.194, 2011, pp.209-215
DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.07.086

[学会発表] (計 16 件)

- ① Hiroki Kitamura, Takaya Sawada, Fumitake Takahashi, Takayuki Shimaoka: Surficial and mineralogical characterization of municipal solid waste incineration fly ash treated by chelating treatment, Proceedings of The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (3R International), A-158, Kyoto, Mar.11, 2014
- ② Hiroki Kitamura, Takaya Sawada, Fumitake Takahashi, Takayuki Shimaoka: Morphological Surface Conversions of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash After Moistening, Proceedings of the 4th China-Japan Joint Conference for the community formation on material recycling and waste management, 80-82, Chongqing Nov.21, 2013
- ③ Hiroaki Takahashi, Fumitake Takahashi, Yong-Chil Seo: Preliminary estimate of mercury distribution of disaster

wastes generated by the great East Japan earthquake, Proceedings of the 30th Anniversary Conference of Korea Society of Waste Management, 269-270, Jeju, Nov.14, 2013

- ④ Hiroki Kitamura, Takaya Sawada, Fumitake Takahashi, Takayuki Shimaoka: Rapid Geoformation of Secondary Minerals on the Surface of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash Particles under Wet Condition, Proceedings of 2013 JAPAN-CHINA-KOREA Joint Symposium on Energy Conversion Technology, 63-64, Yamanashi, Nov.5, 2013
- ⑤ 北村洋樹, 澤田貴矢, 高橋史武, 島岡隆行: 湿潤化に伴う一般廃棄物焼却飛灰粒子の表面形状変化, 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, Vol.24, 623-624 (2013年11月2日)
- ⑥ Fumitake TAKAHASHI, Takaya SAWADA, Takayuki SHIMAOKA: Morphological surface conversions of municipal solid waste incineration fly ash under alkaline/acidic conditions, Proceedings of Korea-Japan Special Symposium: 16th Korea-Japan Joint International Session, Korea Society of Waste Management, 93-95, Wonju, May.10, 2012
- ⑦ 横畑一也, 高橋史武, 島岡隆行: 粘土鉱物への銅, フルボ酸およびその錯体物の吸着挙動に関する研究, 平成23年度土木学会西部支部研究発表会講演要旨集, 899-900 (2012年3月3日)
- ⑧ 澤田貴矢, 高橋史武, 島岡隆行: 一般廃棄物焼却飛灰粒子の表面形状および元素組成に関する研究, 平成23年度土木学会西部支部研究発表会講演要旨集, 973-974 (2012年3月3日)
- ⑨ F. TAKAHASHI, T. SHIMAOKA: The Weathering Of Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash Evaluated By Some Weathering Indices For Natural Rock Profiles Suggested In The Mineralogy, Proceedings of 13th International Waste Management and Landfill Symposium "Sardinia2011", 707-708, Cagliari, Oct.06, 2011
- ⑩ K. YOKOHATA, F. TAKAHASHI, T. SHIMAOKA: Adsorption behavior of fulvic acid, copper, and their complex onto clay minerals, Proceedings of 13th International Waste Management and Landfill Symposium "Sardinia2011", 217-218, Cagliari, Oct.05, 2011
- ⑪ F. TAKAHASHI, K. YOKOHATA, T. SHIMAOKA: Copper Complexation of Humic Substances Generated In A Landfill Site That Municipal Solid Waste

Incineration Residues Was Disposed Mainly, Proceedings of 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, P-18-26, Tokyo, Oct. 03, 2011

- ⑫ 高橋史武, 島岡隆行: 一般廃棄物焼却残渣の風化作用に対する地質学的風化指標の適用性, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol. 66, Part. 7, 287-288 (2011年9月7日)
- ⑬ 横畑一也, 高橋史武, 島岡隆行: 一般廃棄物焼却灰由来の腐植物質と銅の錯体形成, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol. 66, Part. 7, 279-280 (2011年9月7日)
- ⑭ Fumitake TAKAHASHI, Takayuki SHIMAOKA: Can chemical form composition explain heavy metal leachability in MSW incineration fly ash? - A comparison study, Proceedings of the 3rd China-Japan Joint Conference for the community formation on material recycling and waste management, 49-53, Yakushima, Aug. 27, 2011
- ⑮ 村上考輝, 高橋史武, 島岡隆行: 都市ごみ焼却飛灰中の重金属の化学形態および溶出特性に関する研究, 地盤工学研究発表会発表講演集, Vo. 46, No. 1037 (2011年7月7日)
- ⑯ Kazuya YOKOHATA, Fumitake TAKAHASHI, Takayuki SHIMAOKA: Copper complexation of humic substances produced in a municipal solid waste incineration residues landfill site, Proceedings of Korea-Japan Special Symposium: 15th Korea-Japan Joint International Session, Korea Society of Waste Management, 107-109, Kangwon, May. 12, 2011

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 史武 (TAKAHASHI, Fumitake)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
准教授
研究者番号: 00414376