

論文内容要旨 (和文)

平成28年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 匡 暁旭



論 文 題 目 廃棄物の再利用時の有害陰イオン成分の溶出抑制に関する研究

本論文は以下の五章から構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第 I 章 序論

有害陰イオン含有汚泥やばいじんなどの産業廃棄物は埋立処分されることが多い。これらの廃棄物を中間処理することで再利用を行いたいが、有害陰イオンの溶出が問題となっている。これらの廃棄物を道路の埋め立て資材等の土木資源として有効活用できれば、有害陰イオン含有廃棄物の大幅な削減に繋がっている。本研究ではばいじん、燃え殻、砕石粉などの廃棄物からの有害陰イオン (F^- , $[B(OH)_4]^-$, AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-}) の溶出抑制とこれらの産業廃棄物を土木資源とした場合の有効活用法について検討した。

第 II 章 セメント固化材と抑制剤によるフッ素の溶出抑制

固化材 OPC が添加すると、水酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム水和物、エトリンガイドなどのカルシウム系水和物が生成する。カルシウム系水和物が多く Ca^{2+} を提供するため、フッ素の溶出を抑える。また、セメント水和物としてのエトリンガイドがイオン交換作用あるため、 F^- とイオン交換することによってフッ素の溶出を抑制できる。さらに、カルシウム系水和物が生成する際、凝集現象が生じるため、遊離の F^- とフッ素の化合物を取り囲んでフッ素の溶出を抑制する。抑制剤 $Ca(OH)_2$ の添加により Ca^{2+} が遊離の F^- と反応することができ、フッ素の溶出に対する抑制効果が向上した。抑制剤 $MgCl_2$ が遊離の F^- と反応し、難溶性 MgF_2 を生成することができる。一方、 Mg^{2+} が Ca^{2+} から $CaCO_3$ への転換を妨害することができ、 Ca^{2+} の消費を防止するため、フッ素の溶出を抑制できる。このように、 CaF_2 に対して抑制剤 $Ca(OH)_2$ と $MgCl_2$ を添加し、OPC 固化によってアルカリ領域における CaF_2 からのフッ素の溶出濃度を 288.5mg/L からフッ素の土壤環境基準値 0.8mg/L 以下に抑制した。この抑制法を製紙汚泥とばいじんに応用した場合、製紙汚泥とばいじんからのフッ素の溶出濃度が土壤環境基準値以下に抑制できた。アルカリ領域における廃棄物からの高濃度のフッ素の溶出に対する抑制法の開発に成功し、廃棄物を再利用・再資源化できることを見出した。

第 III 章 砕石粉、セメント固化材と抑制剤による有害陰イオンの溶出抑制

$Ca(OH)_2$ が F^- , B , As および Cr と反応し、難溶性塩 CaF_2 , $Ca[B(OH)_4]_2$, $Ca-As$ 化合物または $CaCrO_4$ を生成することで有害陰イオンの溶出を抑える。 $MgCl_2$ の添加によって Ca^{2+} の炭酸化を防ぎ、 F^- と B と共沈して MgF_2 と $Mg[B(OH)_4]_2$ を生成することで F^- と B 溶出を抑制できた。 $BaCl_2$ が As , Cr と反応し、難溶性塩 $Ba_3(AsO_4)_2$ と $BaCrO_4$ を生成することで As と Cr の溶出を抑制できた。共沈効果及びイ

オン交換効果を有する OPC 固化に対して抑制剤 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 、 BaCl_2 を添加することで有害陰イオンと難溶性無機塩を生成させ、廃棄物からの溶出濃度を土壤環境基準値以下に抑制できた。さらに、産業副産物としての CSP を添加することで、有害陰イオンの溶出に対する抑制効果が向上した。この抑制法を用いて燃え殻に応用した場合、燃え殻からの有害陰イオン F、B、As 及び Cr の溶出濃度がそれぞれの環境基準値以下に抑制できた。廃棄物燃え殻と CSP の再利用が可能となった。

第IV章 有害陰イオンを含む廃棄物に対する長期間安定的な溶出抑制法の開発

CaF_2 に対して添加剤 OPC、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 を用いて作ったセメントペーストを TEOS 溶液中に 1h 浸漬すると、フッ素の溶出に対して明らかな抑制効果が認められた。TEOS 溶液をセメントペースト表面に処理すると、 SiO_2 を生成するため、セメントペーストの表面の細孔を充填することでセメントの組織が緻密化され、空気中の CO_2 がセメントペーストの中に浸透することを妨害した。一方、生成した SiO_2 がセメント水和物としての $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応し、ケイ酸カルシウム水和物を生成することでセメントペーストの強度を増加した。このように、TEOS 処理によってフッ素の溶出を抑制できた。TEOS 溶液の処理効果は浸漬時間を 1h にすると十分な効果があることを示した。TEOS 溶液処理時の浸漬温度、浸漬後に試料放置するときの湿度と温度の上昇に伴い、TEOS 溶液の加水分解とセメント水和物との反応が促進され、試料の炭酸化に対する妨害効果が向上した。TEOS 処理によって試料の炭酸化の抑制に成功した。フッ素の溶出濃度については浸漬温度と浸漬後の放置温度と関係なく、高湿度環境下と同様な抑制効果が得られ、土壤環境基準値以下になった。試料表面からの炭酸化だけでなく、試料内部の水和反応もフッ素の溶出に影響を与えるため、フッ素の溶出に対して同様な抑制効果が得られたと考えられる。TEOS 溶液を用いて放置時間による廃棄物燃え殻、ばいじん及び鉱さいからのフッ素の溶出に対する抑制効果が TEOS 溶液塗膜処理によって未処理より向上し、放置時間が 28 日になっても土壤環境基準値以下のままだった。廃棄物からの有害陰イオンの溶出に対する長期間安定な抑制法の開発が可能となった。

第V章 総括

本研究における総括であり、添加剤 CSP、OPC、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 、 BaCl_2 と TEOS 塗膜溶液を用いて、廃棄物からの有害陰イオン F、B、As 及び Cr の溶出に対する長期間安定な抑制法の開発についてまとめた。

論文内容要旨 (英文)

平成28年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 匡 曉旭



論 文 題 目: Study on the elution inhibition method for harmful anions in waste recycling process

The disposal and the reuse of industrial wastes, such as cinder, coal ash, slag and so on, have become increasingly difficult due to the elution of hazardous anions, such as F^- , $[B(OH)_4]^-$, AsO_4^{3-} , and CrO_4^{2-} . Effective methods for removing hazardous ions and reusing solid wastes are urgently required.

In this study, $Ca(OH)_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$ and ordinary Portland cement (OPC) were added to reduce the elution concentrations of F, B, As and Cr by coprecipitating insoluble inorganic salts. The carbonation of Ca^{2+} was prevented by the addition of Mg^{2+} . Moreover, the forming of ettringite with a high ion-exchange capacity and the solidification effect of Ca-bearing hydrates contributed to the inhibition of the elution of these hazardous ions. The addition of crushed stone powder (CSP), which was a by-product of the process of crushing aggregates or sawing stone, inhibited the elution of hazardous ions and improved the inhibition effect of OPC. The addition of $Ca(OH)_2$, $MgCl_2$ and OPC have been proven to be applied to the elution of high concentration of fluoride from paper sludge and coal ash in alkaline region. The elution concentrations of F, B, As, and Cr from cinder were also successfully reduced to below their environmental standards values with additions of $Ca(OH)_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, CSP and OPC. Treatment of tetraethylorthosilicate (TEOS) solution on the surface of cement paste enhanced the inhibition effect on the carbonation of Ca and the elution of hazardous ions from cinder, dust and slag, due to that TEOS could improve the properties of OPC in strength, porosity and so on.

The elution inhibition method for harmful anions-containing industrial wastes has been developed successfully and would be able to promote the reuse and recycling of the industrial wastes.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成31年 2月 4日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 遠藤 昌敏

副査 鶴沼 英郎

副査 宍戸 昌広

副査 矢野 成和

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	物質化学工学専攻 氏名 匡 暁旭		
論文題目	廃棄物の再利用時の有害陰イオン成分の溶出抑制に関する研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成31年1月23日～ 平成31年2月4日
論文公聴会	平成31年2月4日	場 所	工学部3-2307教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成31年2月4日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文は5章から構成されている。第1章では産業廃棄物を再利用する際の問題点や有害陰イオンの溶出抑制の意義および再利用について記述した。ばいじん、燃え殻などの廃棄物からの有害陰イオン (F^- , $[B(OH)_4]^-$, AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-}) の溶出抑制とこれらの産業廃棄物を土木資源として用いる場合の有効活用法の開発など研究目的を述べた。第2章では CaF_2 を含む汚泥に対して抑制剤 $Ca(OH)_2$ と $MgCl_2$ を添加してのポルトランドセメント固化によって、アルカリ領域においてフッ素の溶出濃度を 288.5mg/L からフッ素の土壤環境基準値 0.8 mg/L 以下に抑制する方法を見出した。この抑制法を製紙汚泥とばいじんに適用し、製紙汚泥とばいじんからのフッ素の溶出濃度が土壤環境基準値以下に抑制できることを明らかにした。以上より、アルカリ領域においても廃棄物からの高濃度のフッ素の溶出抑制法の開発に成功し、廃棄物を再利用・再資源化できることを明らかにした。第3章では共沈効果及びイオン交換効果を有するポルトランドセメント固化に対して抑制剤 $Ca(OH)_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$ を添加することで F^- , $[B(OH)_4]^-$, AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} などの有害陰イオンと難溶性無機塩を生成させ、溶出濃度を土壤環境基準値以下に抑制できた。さらに、産業副産物としての碎石粉を添加することで、有害陰イオンの溶出に対する抑制効果が向上した。この抑制法を燃え殻に応用した場合、有害陰イオン F^- , B , As 及び Cr の溶出濃度がそれぞれの環境基準値以下に抑制できた。よって燃え殻などの産業廃棄物および碎石粉の再利用が可能となった。第4章ではセメント固化した後に外部に存在する二酸化炭素による炭酸化でのカルシウムイオン減少を長期的に抑制するため、セメント表面をオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) 処理して SiO_2 を生成させた。 SiO_2 の生成により、セメントペーストの表面の細孔を充填することでセメントの組織が緻密化され、空気中の CO_2 がセメントペーストの中に浸透することを妨害した。一方、生成した SiO_2 がセメント水和物としての $Ca(OH)_2$ と反応し、ケイ酸カルシウム水和物を生成することでフッ素の溶出を長期間抑制できる方法を見出した。第5章は総括であり、碎石粉、ポルトランドセメント、 $Ca(OH)_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$ などの添加剤とシリカ表面処理による廃棄物からの有害陰イオンの溶出抑制法と長期間溶出抑制法についてまとめた。

本論文は研究目的、手法の独自性、内容的にも十分であり合格と判定した。また、第2, 3章の内容は学術論文2報に掲載され、第4章の内容も国際会議で一部公表し、現在論文投稿準備中である。以上より、審査基準を満たしている。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は学位論文の内容のプレゼンテーションを行い、のちに口頭試問により行った。

学位論文の研究内容も優れており、発表者本人は学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断されたため、合格と判定した。