

# 論文の内容の要旨

氏名：平野 壮哉

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：カルシウムアルミノジネートの水和反応を利用した有害オキシアニオンの捕集機構に関する研究

近年、工場跡地等を利用した再開発にともない、様々な有害物質による土壌汚染が顕在化し、その浄化対策に関心が高まっている。有害物質のうち、六価クロムやヒ素およびセレンなどの重金属等による土壌・水質汚染事例が多く、汚染規模も広大であることから大きな社会問題となっている。

この六価クロムやヒ素およびセレンは、水質中において主にオキシアニオンとして存在しており、異なる数種類の酸化数を持ち、その毒性は化学形態により異なる性質をもつ。

一般的にこれら有害オキシアニオンは、金属カチオンなどに比べ除去処理が困難である。水質中から有害オキシアニオンを捕集する従来法としては、吸着法や凝集沈殿法など数多くの方法が検討されているが、クロム、ヒ素およびセレンは処理性の低い化学種を含むため、酸化・還元処理などの前処理が必要であることや、それらにともなう大量に発生する汚泥の処理の問題が生じている。

このような状況から、セメント化合物の水和反応を利用して土壌や水質中の有害物質を捕集処理する方法が検討されている。特にカルシウムアルミネート ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) やカルシウムアルミノフェライト ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) が水和反応により層状のモノサルフェート水和物 (AFm 相) を生成し、その層間にクロム酸イオンなどのオキシアニオンを取り込み捕集することが報告されている。

一方、セメントの製造において、埋立て処分場の枯渇および地球資源の有効活用という観点から、セメントの原料として都市ゴミ焼却灰や下水汚泥などの廃棄物の利用量が増加している。これら廃棄物の利用にともない、新たに混入する化学成分によりセメント化合物の水和反応等に影響を及ぼすことが考えられ、それらの成分の化学的挙動について把握する必要がある。

本論文では、都市ゴミ焼却灰などの廃棄物の有効利用にともない含有量の増加が予想される亜鉛成分によりセメントクリンカー中に生成するカルシウムアルミノジネートに着目し、その水和反応によるオキシアニオンの捕集機構について解明することを目的とした。対象とするオキシアニオンは有害な六価クロム、ヒ素およびセレンとした。

本論文は全編 5 章より構成されており、各章の要旨は次の通りである。

## 第 1 章 緒論

本研究の背景および目的について記述した。

## 第 2 章 カルシウムアルミノジネートの水和反応にともなう六価クロムの捕集機構

有害物質の重金属のうち、水質中においてオキシアニオンとして存在する六価クロム (Cr (VI)) を対象とし、2 種のカルシウムアルミノジネート ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{ZnO}$  以下  $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  および  $14\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{ZnO}$  以下  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ ) の水和反応による Cr (VI) の捕集挙動について検討した結果を述べた。

液相中の Cr (VI) は、 $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  および  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の水和反応により水和物中に捕集されることが明らかになり、その捕集速度は  $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  よりも  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の方が大きいことが認められた。Cr (VI) を捕集した水和物は、SEM 観察および XRD 分析により、 $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  および  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  とともに AFm 相である  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCrO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  と認められた。また、 $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  および  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  1g あたりのクロム捕集量は、それぞれ約 75 mg および約 89 mg であった。

$\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  および  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  の水和反応による AFm 相生成の促進と中和剤としての利用を目的として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加効果について検討した。 $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  および  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加した場合は、添加しなかった場合に比べて液相中のクロム濃度は短時間で減少することが認められた。1g あたりのクロム捕集量は、 $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加しない場合の約 2.1 倍の約 160 mg、 $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  では約 1.6 倍の約 139 mg と増加した。これらのことから、 $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$  および  $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$  に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加した場合、AFm 相の生成速度と生成量が増加する効果が認められ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加効果は有効であることが明らかになった。以降、2 種のカル

シウムアルミノジネート ( $C_3A_2Z$  および  $C_{14}A_5Z_6$ ) のうち、捕集速度と捕集量の大きい  $C_{14}A_5Z_6$  について検討した。

### 第3章 カルシウムアルミノジネートの水和反応にともなうヒ素の捕集機構

水質中において Cr (VI) と同様にオキシアニオンとして存在するヒ素 (As (III) および As (V)) を対象とし、カルシウムアルミノジネートの水和反応による As (III) および As (V) の捕集挙動について検討した結果を述べた。

As (III) および As (V) は  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応を著しく遅延させる効果をもつことが明らかになった。その遅延効果は As (III) よりも As (V) の方が大きく、Cr (VI) とは異なる  $C_{14}A_5Z_6$  の水和挙動の知見が得られた。

$C_{14}A_5Z_6$  によるヒ素の捕集は、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和が開始される前と開始後では異なる機構であることが認められた。 $C_{14}A_5Z_6$  の水和が開始される前は、吸着等温線による Langmuir 式への該当した結果から、As (III) および As (V) は  $C_{14}A_5Z_6$  の未水和物の表面に吸着し捕集されることが明らかになった。そして  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応が開始されることにより、液相中の As (III) および As (V) は AFm 相に捕集された。

Cr (VI) の場合と同じく、 $Ca(OH)_2$  の添加効果について検討した結果、 $C_{14}A_5Z_6$  に  $Ca(OH)_2$  を添加することにより、ヒ素による  $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応への遅延効果が低減し、As (III) および As (V) の捕集速度が増加した。

As (III) および As (V) に Cr (VI) を共存させた混合溶液において、 $C_{14}A_5Z_6$  によるそれぞれの捕集挙動について検討した結果、ヒ素の捕集速度は Cr (VI) が共存しない場合に比べ増加し、クロムの捕集速度はヒ素の影響により減少することが認められた。

### 第4章 カルシウムアルミノジネートの水和反応にともなうセレンの捕集機構

水質中においてオキシアニオンとして存在する、セレン (Se (IV) および Se (VI)) を対象とし、カルシウムアルミノジネートの水和反応による Se (IV) および Se (VI) の捕集挙動について検討した結果を述べた。

液相中の Se (IV) および Se (VI) は、 $C_{14}A_5Z_6$  の水和反応により生成した水和物中に捕集されることが明らかになった。Se (IV) および Se (VI) は、水和初期に生成するトリサルフェート水和物 (AFt 相) に捕集されるが、その後 AFt 相は AFm 相へ結晶転移し、最終的に AFm 相 ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSeO_3 \cdot nH_2O$  および  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSeO_4 \cdot nH_2O$ ) へ捕集される。なお Se (IV) は、AFm 相への捕集と同時に  $CaSeO_3 \cdot H_2O$  としても捕集される。 $C_{14}A_5Z_6$  1g あたりのセレン捕集量は、Se (IV) および Se (VI) それぞれ約 222 mg および約 127 mg であった。

$Ca(OH)_2$  の添加効果について検討した結果、 $Ca(OH)_2$  を添加しなかった場合に比べて液相中のセレン濃度は短時間で減少することが認められた。 $C_{14}A_5Z_6$  1g あたりの Se (IV) および Se (VI) 捕集量は、 $Ca(OH)_2$  を添加しない場合に比べ、それぞれ約 1.1 倍の約 240 mg および約 1.6 倍の約 200 mg と増加し、Se (VI) の方が Se (IV) よりも  $Ca(OH)_2$  の添加効果が大きいことが認められた。

Se (IV) および Se (VI) に Cr (VI) を共存させた混合溶液にてそれぞれの捕集挙動を検討した結果、共存する Cr (VI) の濃度によりセレンの捕集挙動は異なる挙動を示した。高濃度の Cr (VI) が共存した場合にはその影響を受け、セレンの捕集速度はセレンが単独の場合に比べて小さくなることが確認された。一方、低濃度の Cr (VI) が共存した場合には、早期に AFm 相が生成し捕集されることにより、セレン濃度の減少速度は大きくなることが認められた。

クロムの捕集挙動については、Se (IV) および Se (VI) 共存下ではセレンの影響を受け Cr (VI) の捕集速度が小さくなることが認められた。

### 第5章 総括

各章の結果を要約した。

以上のように、本論文ではカルシウムアルミノジネートの水和反応にともなう有害オキシアニオン (六価クロム、ヒ素、セレン) の捕集機構を明らかにした。得られた知見は、有害オキシアニオンを処理するにあたり、酸化・還元などの前処理が必要なく、それにとまなう汚泥発生量の低減に有効であり、廃棄物の有効資源化を推進し環境浄化機能を有する材料として活用されることが考えられる。具体的には、代替原料により製造されたセメントの新たな性質や機能を導き出すことにより、汚染土

壤の土壤改質材や水質浄化剤などへの応用が期待される。