

論文審査の結果の要旨

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シケ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

審査委員：（主査） 教授 小嶋 芳行

（副査） 教授 三五 弘之

教授 遠山 岳史

東京都豊洲地区への築地市場移転問題にみられる様々な有害物質による土壌・地下水汚染が社会問題となっている。中でも、六価クロム、ヒ素およびセレンなどの人の健康に有害な影響を及ぼす重金属等による汚染事例が数多く報告されている。

重金属を含む排水を処理する従来法としては凝集沈殿処理法等があるが、六価クロム、ヒ素およびセレンは、液相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、また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。これに対して、上記のような複雑な前処理が不要で、発生する汚泥量が少ないなどの利点を有するセメント化合物の水和反応を利用した有害オキシアニオンの捕集処理法が検討されている。そのセメント化合物としては、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 ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) が用いられており、これらは層状のモノサルフェート水和物 (AFm 相) を生成し、その層間に有害オキシアニオンを捕集することが知られている。

申請者は、カルシウムアルミノジシケートを用いているが、これは廃棄物の有効利用にともないセメントの一部代替原料として利用されている都市ゴミ焼却灰に含まれ、今後その含有量が増加すると予想されている亜鉛成分とセメントクリンカー成分との反応で生成させることができるためである。このカルシウムアルミノジシケートは、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ や $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ と比較して低温度で合成が可能であり、同じく水和物が層状構造を有していることから、その層間に有害オキシアニオンを捕集することにより液相中から有害オキシアニオンを除去可能となることが予想されている。そこで、本論文では、カルシウムアルミノジシケートの水和反応による有害オキシアニオンの捕集およびその捕集機構について解明することを目的とし、液相中の六価クロム、ヒ素およびセレンの捕集実験を行い、その捕集挙動について検討している。さらに、この捕集能力を向上させることを目的として、水酸化カルシウムの添加効果についても検討している。

本論文は以上の研究結果をまとめたもので、全5章より構成されている。

第1章 緒論

本論文の背景として、土壌汚染の現状および重金属等により汚染された土壌の措置についての説明があり、従来からの汚染物質処理法の問題点について述べている。これまでに報告されたセメント化合物の水和反応を利用したオキシアニオンの捕集に関する概説および生成する水和物の構造についての説明があり、さらにカルシウムアルミノジシケートを用いた場合の利点を示している。

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

2種のカルシウムアルミノジシケート ($3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ および $14\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{ZnO}$, 以下 $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$ および $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$) を合成し、その水和反応による液相中の六価クロム (Cr (VI)) の捕集挙動について検討している。

Cr (VI) 溶液に $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$ あるいは $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ を加えることにより、液相中の Cr 濃度はともに時間の経過にともない減少した。また、液相中の Cr 濃度の減少量から $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$ および $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ 1g あたりの Cr 捕集量について検討した結果、Cr 捕集量および Cr 濃度の減少速度ともに $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$ よりも $\text{C}_{14}\text{A}_5\text{Z}_6$ の方が大きいこと

を確かめている。Cr 処理後の固相について XRD 分析により化合物同定を行った結果、 C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ とともに Cr を含む AFm 相である $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCrO_4 \cdot 12H_2O$ が確認され、また SEM による形態観察を行った結果、水和物である AFm 相特有の六角板状結晶が観察されている。以上のことより、液相中の Cr (VI) は C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応により生成した AFm 相に捕集されることが示された。さらに、Cr (VI) が C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応により AFm 相に捕集されることを想定した化学反応式を示し、 C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ 1g あたりのクロム捕集量を用いて化学量論的に検討した結果、 C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応により液相中の Cr (VI) は AFm 相に捕集されることを明らかにしている。

液相中の Cr (VI) が C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応により AFm 相に捕集されると同時に、生成物中には過剰のアルミニウム分の存在が考えられたため、カルシウム分を添加することで、Cr を捕集する AFm 相の生成量を増加できることが期待された。そこで、AFm 相の生成量増加と酸性溶液の中和剤としての利用を目的として、 C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応に及ぼす水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$) の添加効果について検討している。 C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ に $Ca(OH)_2$ を添加した場合、液相中の Cr 濃度は添加しなかった場合に比べて短時間で減少し、さらに 1g あたりの Cr 捕集量は、 C_3A_2Z では約 2.1 倍、 $C_{14}A_5Z_6$ では約 1.6 倍の増加が認められ、これらは $Ca(OH)_2$ 添加を考慮した反応式より求めた捕集量に一致した。また、 C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ に $Ca(OH)_2$ を添加し、液相中の Cr (VI) を捕集処理した固相の XRD 分析結果より、AFm 相の生成量増加が認められた。以上より、 C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ に $Ca(OH)_2$ を添加した場合、 C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応が促進され、Cr を含む AFm 相の生成速度と生成量が増すこと、すなわち Cr の捕集速度と捕集量がともに増加する効果が認められている。したがって、 $Ca(OH)_2$ の添加は C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応にともなう Cr の捕集除去に有効であることを見出した。なお、 C_3A_2Z および $C_{14}A_5Z_6$ の Cr (VI) 捕集速度と捕集量を比較した結果、両者ともに $C_{14}A_5Z_6$ の方が優れているため、以降、 $C_{14}A_5Z_6$ を用いて検討している。

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

液相中の Cr (VI) がカルシウムアルミノジネートの水和反応により生成した AFm 相に捕集されることが明らかになったので、さらに Cr (VI) と同じく液相中においてオキシアニオンとして存在するヒ素 (As(III) および As(V)) の捕集挙動について検討している。

As(III) あるいは As(V) 溶液に $C_{14}A_5Z_6$ を加えることにより、液相中の As 濃度は As(III) および As(V) とともに時間の経過にともない減少した。しかしながら、As 濃度の減少速度は Cr (VI) の場合と比べて著しく低下した。As 処理後の固相について XRD 分析および SEM 観察を行った結果、As(III) および As(V) とともに水和物は認められず、 $C_{14}A_5Z_6$ の未水和物のみ確認されている。したがって、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有することが認められ、その遅延効果は As(III) よりも As(V) の方が大きいことが明らかにされた。これらのことから、 $C_{14}A_5Z_6$ によるヒ素の捕集は Cr (VI) の場合とは異なり、 $C_{14}A_5Z_6$ の水和開始前より認められたため吸着平衡実験を行った結果、Langmuir 式へ適用したことより、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確かめられた。

前章において、 $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応の促進および AFm 相の生成量を増加させる効果を有した $Ca(OH)_2$ の添加実験について同じく検討した結果、 $C_{14}A_5Z_6$ に $Ca(OH)_2$ を添加することにより、液相中の As(III) および As(V) 濃度は添加しなかった場合に比べて短時間で減少し、とくに As(V) 濃度の減少速度は著しく増加した。液相中の As を捕集処理した固相からは、水和反応が進行し生成した AFm 相が確認されたことから、 $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応が開始することにより、液相中の As は AFm 相に捕集されることが示されている。これらのことから、 $Ca(OH)_2$ を添加することにより As による $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応への遅延を低減する効果が認められている。以上より、液相中の As(III) および As(V) は $C_{14}A_5Z_6$ の水和開始前では未水和物表面に吸着し、水和開始後では AFm 相に捕集されることを明らかにし、 $C_{14}A_5Z_6$ によるヒ素の捕集は Cr (VI) の場合とは異なる捕集機構であることが示されている。

$C_{14}A_5Z_6$ による Cr (VI) と As(III) および As(V) の捕集機構の違いが認められたことから、Cr と As が共存した場合の各々の捕集挙動について検討している。As(III) および As(V) に Cr (VI) を共存させた場合に、Cr (VI) の捕集速度は As による水和反応の遅延の影響により減少した。一方、As の捕集速度は Cr (VI) が共存することにより増加した。これは Cr (VI) が共存した場合には早期に Cr を

含む AFm 相が生成することにより $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応が進行し、液相中の As は AFm 相に捕集されることによるものと考えている。

第4章 カルシウムアルミノジネケートの水和反応にともなうセレンの捕集機構

Cr (VI), As (III) および As (V) と同じく液相中でオキシアニオンとして存在するセレン (Se (IV) および Se (VI)) の捕集挙動について検討している。

Se (IV) あるいは Se (VI) 溶液に $C_{14}A_5Z_6$ を加えることにより、液相中の Se 濃度は Se (IV) および Se (VI) とともに時間の経過にともない減少した。Se 処理後の固相について XRD 分析および SEM 観察を行った結果、Se (IV) および Se (VI) とともに水和初期に針状結晶のトリサルフェート水和物 (AFt 相) が確認され、その後に六角板状結晶の AFm 相 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSeO_3 \cdot nH_2O$ および $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSeO_4 \cdot nH_2O$) が、さらに Se (IV) に関しては AFm 相とともに $CaSeO_3 \cdot H_2O$ も認められている。これらのことから、 $C_{14}A_5Z_6$ による Se (IV) および Se (VI) の捕集挙動は、 $C_{14}A_5Z_6$ の水和直後に $C_{14}A_5Z_6$ の表面に Se を含む AFt 相が生成することにより $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応が一時的に抑制され、その後 AFt 相から AFm 相への結晶転移により $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応が再開して、最終的に AFm 相に捕集されることを明らかにしている。なお、Se (IV) の一部は、AFm 相への捕集と同時に $CaSeO_3 \cdot H_2O$ としても捕集されている。

$C_{14}A_5Z_6$ の水和反応の促進および AFm 相の生成量を増加させる効果を有する $Ca(OH)_2$ の添加効果について検討した結果、Se の捕集速度と捕集量がともに増加する効果が認められている。

$C_{14}A_5Z_6$ による液相中の Se (IV) および Se (VI) の捕集における Cr (VI) の影響と捕集挙動について検討した結果、Se (IV) および Se (VI) の捕集速度は共存する Cr (VI) の濃度により異なっていた。Se の捕集速度は Se が単独の場合と比較して、高濃度の Cr (VI) が共存した場合には抑制され、低濃度の場合には促進された。それぞれの理由として、高濃度 Cr (VI) の場合は、 $C_{14}A_5Z_6$ の捕集するサイトが Cr に優先されるためと考え、低濃度の場合には早期に Cr を含む AFm 相が生成することにより $C_{14}A_5Z_6$ の水和反応が進行し、液相中の Se は AFm 相に捕集されることによるものと考えている。一方、Se (IV) および Se (VI) が共存した場合の Cr (VI) の捕集速度は低下した。これは、 $C_{14}A_5Z_6$ の水和初期に Cr (VI) をほとんど捕集しない AFt 相の生成により AFm 相の生成が遅延することによるものと考えている。

第5章 総括

カルシウムアルミノジネケートの水和反応にともなう液相中の六価クロム (Cr (VI)), ヒ素 (As (III), As (V)) およびセレン (Se (IV), Se (VI)) の捕集挙動について検討している。その結果、各元素の捕集機構が異なることを解明している。すなわち、Cr (VI) は水和初期から生成する AFm 相に捕集されており、As (III) および As (V) は水和遅延効果を有しており、水和開始前は未水和物表面への吸着により捕集されるのに対し、水和開始後は AFm 相に捕集されている。また、Se (IV) および Se (VI) は水和初期に生成する AFt 相に捕集され、その後 AFm 相が生成して捕集されている。

カルシウムアルミノジネケートの水和反応の促進および AFm 相生成量増加の目的により、各元素に対して $Ca(OH)_2$ の添加効果を検討した結果、AFm 相の生成速度と生成量が増加する効果により、各元素の捕集速度と捕集量が増加することが認められ、 $Ca(OH)_2$ の添加効果が有効であることを明らかにしている。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士 (工学) の学位を授与されるに値するものと認められる。

以上

平成29年10月19日