

|         |  |
|---------|--|
| 称号及び氏名  | 博士（工学） 神谷 昌岳                           |
| 学位授与の日付 | 平成 28 年 9 月 25 日                       |
| 論文名     | 「セラミックス材料のケミカルリサイクルによる環境浄化技術に関する基礎的研究」 |
| 論文審査委員  | 主査 中平 敦                                |
|         | 副査 高橋 雅英                               |
|         | 副査 金野 泰幸                               |

#### 論文要旨

環境問題は重大かつ深刻な脅威となっている。約4億トン/年（平成25年度）が排出されている産業廃棄物は我が国の社会に大きな負荷を強いており、4億トンのうち約2%を占める“ガラスくず・コンクリートくず・陶磁器くず”のセラミックス系廃棄物はその5分の1の140万トンが最終処分を余儀なくされる状況にある。また、土壌や水質の汚染は産業廃棄物処理・管理などに由来する場合が多く、その結果、重金属類や難分解性物質による生活環境圏や水資源を蝕んでいる状況が世界各地で認められる。

リサイクルに関する取り組みは、我が国では中世から近世にかけて重要な生活手段であったし、現在に至っても益々重要視されており、その技術開発は世界共通の重要な課題である。さらにリサイクル技術の確立において、廃棄物に内在する物質固有の特性を再認識し、それらを蘇らせ活かす手法を立案し適用を図ることが重要である。そして加えて環境の監視・計測の技術開発を進めることで廃棄物管理とリサイクルに付随する環境問題に大きく貢献できる。

本論文では、第1章に研究の目的と進め方を示した。廃棄材料を蘇生し活かすためには材料改質技術の構築が必要である事を指摘し、セラミックス廃棄材料のケミカルリサイクルのためには材料分離・改質技術の構築が重要な意味を持つことを述べた。

第2章では、廃棄物利用研究の系譜と既往の環境浄化に関する調査研究について述べた。廃棄物の有効利用は1990年以降、活発な研究開発が進められている。特に、水熱反応や高温焼成を駆使したセラミックスプロセスによる化合物合成、材料複合による機能化研究の進展は目覚しく、既に工業化レベルの段階にあるものも少なくない。しかしながら、ガラスくずや陶磁器くずなどのセラミックス系廃棄物の有効利用は、産状が塊状または立

体形状のものが多く、物質が強固な化学結合を持つことなど、資源リサイクルに向けて難易度が高くコスト高となる状況にある事を概説した。一方、重金属汚染による土壌や水資源の汚染は深刻であり、除去・浄化を目的とする材料、工法の技術開発が求められる状況にあることを示した。これまでの研究から、特に浄化材料としては、活性表面や結晶内部細孔での吸着現象を利用する吸着材料や粘土鉱物の結晶層間でのインターカレーションを利用する粘土系タイプ、金属酸化物による包摂を利用する金属酸化物タイプなどが実用化されており、インフラ整備工事などで問題となっている砒素の浄化には水酸化鉄がよく採用されているが、現状、十分な性能を持ち且つ安価な砒素浄化プロセスの確立には至っていなかった。これら調査から環境浄化材料の開発に向け廃棄物の改質による重金属除去を目指して、粉碎手法がオリジナリティーを伴った有効な手法であることの知見を得た。併せて、再材料化により環境浄化用途へ適用を図る際の技術的必要要件を明確に出来た。

第3章ではセラミック材として廃ガラス材料を取り上げ、ボールミル粉碎が材料に及ぼす影響を実験的に研究した。廃液晶パネルガラス材と廃ソーダライムガラス材に対して、DEM シミュレーションにより実験範囲内で最大の衝突エネルギー発生が期待できる粉碎条件でガラス材料を粉碎した結果、①液晶パネルガラス（化学組成として  $\text{SiO}_2$  に加え 15wt% 程度の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む）では、ある粉碎時間以上でシリカの分子ネットワーク構造の乱れが生起すること、②ソーダライムガラスでは顕著な構造の乱れは検出されないが、粒子表面でのイオン交換能が発現するなどの化学的活性化が生じること、などを XAFS 分析、イオン交換能評価により明らかにした。そしてこれらにメカノケミカルによる材料改質効果を見出した。また粉碎法による改質効果を比較検討したところ、乾式粉碎では粉碎進行に伴う粒子凝集が顕著に見られ構造化している状態が観察されるが、湿式粉碎では  $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  のような成分溶解を伴った微粉碎化と分散安定化の進行が粒子径分布計測、ICP 発光分析、ζポテンシャル分析などから認められた。粉碎プロセスのシミュレーションと実験を通じて、粉碎パラメーターを最適化することで粒子の改質効果を獲得するための条件を明らかにすることができた。

第4章では改質粒子による材料化を3つのプロセスにより検討した。まず第一プロセスとして、水熱法によるゼオライト合成を目指して、廃液晶パネルガラスの粉碎改質原料に  $\text{Si}/\text{Al}=1.0$  に調整した配合系に、 $95^\circ\text{C}$ -3~12hr の水熱条件で反応させることで A 型ゼオライトの合成に成功した。XRD による反応過程の追跡から、ゼオライト化は改質粒子表面で起こり、ガラス材料を消費しながら結晶量を増していくことが明らかとなった。更に粉碎時間の長い程、換言すれば改質度が高いほどゼオライト化は短時間で進行することが認められた。これらの結果は、改質により水熱反応下でガラス成分の溶解が -Si-O-Al-O- のようなゼオライトフラグメントの形態をとっていると推論されて現象を説明することが可能である事を述べた。

第二のプロセスとして改質ガラスの高濃度アルカリ接触による自己硬化性発現を検討した。改質液晶パネルガラスを強アルカリ溶液と接触混合、圧密し、室温 12hr 保持すること

で硬化体を得ることに成功した。硬化体は緻密な組織構造を呈し、ナノオーダーの微細粒子状の集合構造であることが SEM 観察およびポロシメトリ解析から確認された。さらに XAFS 分析からは Si-O 原子間距離も広がりを見せていることから、本反応はシリカの脱水縮合であると判断され、新規な結合材や非焼成セラミックス体としての応用の可能性を見出した。第三のプロセスとして、セラミックスプロセスによる固化体形成研究を進めた。改質されたソーダ石灰ガラスと A 型ゼオライトを混合、成形体を作製後、大気雰囲気中で 700~900°C まで焼成し、水溶液中の  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^+$  の吸着能を呈するハイブリッド固化体の作製に成功した。改質ガラスは 800°C 付近の低温で熔融挙動を示すことが DTA/TG 分析から明らかにされ、密度やビッカース硬度評価から 700°C-2hr の焼成条件を基本として、ゼオライト混合率を 25~75wt% まで変化させ、 $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{Cs}^+$  吸着能を評価したところ、 $\text{Sr}^{2+}$  に対し固化体はゼオライト比率 50wt% のものでゼオライト単独での吸着率の 80% に達する吸着能を示した。このことは 50wt% ゼオライトハイブリッド体では含有ゼオライト粒子が界面として十分に作用していることを示しており固化体利用の指針となった。しかしながら、 $\text{Cs}^+$  吸着においてゼオライト単独と比較し 20% の吸着能しか示さなかったことは、イオン半径が  $\text{Sr}^{2+}$  0.132nm、 $\text{Cs}^+$  0.174nm であることから、イオン半径による吸着速度の差異に加え、固化体構造内での物質移動が関与していることが推論され、多孔性吸着材の開発指針を与えるものであった。以上の三つのプロセス研究の結果より、改質の具体的効果の確認と環境浄化への適応性に関する有意義な技術指針を得ることが出来た。

第 5 章では環境浄化工法について、フィールド実験による浄化工法開発研究と砒素浄化を想定したプロセス条件の検討について論述した。福島県浪江町、川内村でのフィールドテストでは放射能汚染土壌からの  $^{137}\text{Cs}$  の分離濃縮工法の検討を進めた。工法として、土壌分散工程-洗浄分離工程-固液分離工程による DPCP 工法を開発し、結果として、約 7 倍の放射性 Cs 濃縮分離を達成し、放射能 3000Bq/kg 以下を再生土として 50% 以上の土壌が回収再利用可能となる能力を有していることを立証した。また、浄化工法において固液分離後の廃液中に溶解性有害物質が含まれている場合のプロセス条件検討を進めた。モデル物質として砒素を用い、吸着材にはセラミックス廃棄物として重要なセリア ( $\text{CeO}_2$ ) とマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) で実験検討を進めた。砒素はほとんどの場合、亜砒酸 (3 価)、砒酸 (5 価) として溶液中に存在し pH の上昇によりアニオンに解離するが、セリア、マグネタイトの吸着において溶液 pH の影響は顕著であり、両者とも pH10 以上の塩基性域では吸着能は低下した。これは吸着材が塩基性下で負帯電することによる電荷的反発によるものであるが、As(III) は吸着材界面で As(V) に酸化された状態で吸着すること、その傾向は酸性下で顕著である事が As-K 端の XAFS 解析から明らかになった。このように吸着浄化のプロセスにおいては溶液 pH に加え、他共存するイオン種や量、さらに有機物等の外乱因子の排除などの工程管理が非常に重要になる事を示した。また、セリア粒子と亜砒酸との吸着現象の  $^1\text{H-NMR}$  解析を示した。As のセリア粒子表面での吸着に伴う緩和プロファイル特性、As 吸着による緩和時間変化から数学的に推定される吸着厚みを多変量的に考慮することで、溶液中での

微量 As の存在を極短時間で検出できる可能性が示唆された。このことはオンサイトセンシング技術開発に向けた重要な知見であることを示したものであり、厳重な工程管理が求められる環境浄化技術構築のための重要な成果となった。

第 6 章では結言として、粉碎改質がセラミックス系廃棄物のリサイクルにとって重要な技術である事を述べ、改質効果による材料化の可能性の例証からケミカルリサイクルの実現に向けた方向性について言及した。また環境浄化工法に関する工法とプロセスのための必要条件検討から、技術構築のための課題を指摘し、今後の展開の可能性を述べ論文の結言とした。

### 審査結果の要旨

現在、増加する産業廃棄物の処理は、喫緊の地球環境問題となっている。廃棄物のリサイクル技術の確立は、環境負荷を低減し、更にリサイクルにより有効な環境浄化材料が合成できれば、一層の環境負荷低減に繋がると期待される。本論文では粉碎改質などのプロセスがセラミックス系廃棄物のリサイクルにとって重要な要素技術であることを明らかにした。特に廃ガラスなどの廃棄物を最適な改質処理プロセスにより処理し、重金属浄化などの環境浄化材料への応用を検討し、以下の成果を得た。

- (1) セラミックス材として廃ガラス材料を取り上げ、ボールミル粉碎が材料改質に及ぼす効果を実験的に明らかにした。廃液晶パネルガラス材と廃ソーダライムガラス材に対して、**DEM** シミュレーションにより実験範囲内で最大の衝突エネルギー発生が期待できる粉碎条件で明らかにし、その条件にしたがって廃ガラス材料を粉碎した結果、メカノケミカル処理による材料改質効果を見出した。
- (2) 廃液晶パネルガラス材と廃ソーダライムガラス材をボールミルにより粉碎改質した材料を作製し、水熱法によるゼオライト合成を行ったところ、改質度が高いほどゼオライト化は短時間で進行し、さらに微細組織等の制御にも繋がることが見出した。
- (3) ボールミルにより粉碎改質した廃ガラス材を作製し、室温にて高濃度アルカリ接触による自己硬化性発現を検討した。粉碎改質されたガラス材は室温で機械的強度に優れた硬化体を得ることができ、固化体形成はシリカの脱水縮合により進行していることを、分光学的手法により明らかにした。更に新規な結合材や非焼成セラミックス体としての利材化の可能性を見出した。
- (4) 合成した環境浄化材料を用いて、**Cs** や **As** などのイオンを対象にした土壌・水質浄化工法の開発研究を進めた。その結果、合成した環境浄化材料並びにそれを用いた本土壌・水質浄化プロセスの有効性を明らかにした。

以上の研究成果は、廃ガラス材の利材化に有効な粉碎改質を実現するボールミル粉碎プロセスを明らかにし、セラミックス系廃棄物のリサイクルに有用な技術要素を確立した。さらに本研究で合成した環境浄化材料を用いた環境浄化工法の可能性を明らかにした。また、それらの知見は、マテリアル工学の立場から有益な結果を提供するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。