

京都大学	博士（工 学）	氏名	中村 謙吾
論文題目	製鋼スラグ環境配慮型有効利用におけるフッ素溶出特性の検討		
（論文内容の要旨）			
<p>本論文は、製鋼スラグを路盤材などとして環境中で使用する場合に問題となるフッ素のリスク評価法として、放射性物質のクリアランスレベル導出のためのリスク評価法を適用することを提案し、その妥当性を示すとともに、製鋼スラグからのフッ素の溶出特性と、フッ素溶出量自体を抑制する方法を明らかにすることを目標として検討を行った結果をまとめたものであって、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、酸化スラグと還元スラグに類別される製鋼スラグの、環境中での再利用における溶出フッ素のリスク評価法とフッ素溶出量抑制法の意義を説き、その確立に向けて本論文の研究目的を示している。</p> <p>第2章では、製鋼スラグからの溶出フッ素のリスク評価法として、現在行われている土壤汚染対策法のリスク評価法を適用した場合と、放射性物質のクリアランスレベル導出で用いるリスク評価法を適用した場合を比較検討している。その結果、クリアランスレベルのリスク評価モデルから計算される住民らのフッ素摂取量は、土壤汚染対策法のリスク評価モデルから計算されるフッ素摂取量の1/10～1/100倍程度であることを示し、土壤汚染対策法のリスク評価法では、路盤材等としての製鋼スラグの利用に関して過大なリスク評価となっている可能性が高いことを示している。</p> <p>第3章では、様々な環境条件下での製鋼スラグからのフッ素溶出試験を行い、まず、乾湿サイクル試験などの環境ストレス試験では、酸化スラグ、還元スラグともに、最終的なフッ素の溶出量が、未処理の試料と比較し30～50%程度となることを示している。この原因として、乾湿サイクルなどの過程において、還元スラグではスラグ中の炭素量が増加し続け、酸化スラグでも微量の炭素量の増加が見られたことから、製鋼スラグ表面の炭酸化層の形成によりフッ素の溶出が抑制されている可能性を示している。また同時に、様々な環境条件下での風化崩壊による亀裂の発生が、製鋼スラグ表面に非炭酸化層を露出させ、逆にフッ素の溶出量を増加させる可能性も示している。</p> <p>第4章では、製鋼スラグからのフッ素の溶出傾向に着目し、様々な条件下におけるバッチ試験やカラム試験におけるフッ素溶出傾向の違いから、実際の環境中で製鋼スラグを利用する際の</p>			

フッ素の溶出傾向と地下水への影響について検討している。連続バッチ試験の結果などから、両製鋼スラグの pH 変化に対する緩衝性の違いがフッ素溶出量の変化に大きく関係していることを示すと共に、土壌汚染対策法の溶出基準濃度のフッ素を溶出する製鋼スラグを、0.4m 厚さで路盤材に利用した場合に実験結果から推定される地下水中フッ素濃度は、WHO の推奨する飲料水基準値と比較して、せいぜい数パーセント程度であることを示し、土壌汚染対策法の溶出基準値を路盤材としての製鋼スラグに適用することは、過大なリスク評価となっている可能性が高いことを示している。

第 5 章では、製鋼スラグからのフッ素溶出メカニズムを明らかにするため、スラグ粒径や溶出 pH を変えた様々な溶出試験におけるフッ素およびその他の元素の溶出特性を検討している。3 種類のスラグ粒径について行った溶出試験では、各スラグ粒子表面の 0.1%～1% の成分が溶出すると仮定して求めた推定フッ素溶出量に対し、粒径が 1.625mm～2mm と 0.425mm～0.5mm では、ほぼ推定フッ素溶出量と同程度の溶出量となったが、最小粒径の 45 $\mu$ m 以下では、推定フッ素溶出量の 1,000 分の 1 から 10,000 分の 1 程度の溶出量となった。この微小粒径からのフッ素溶出量が少ない原因として、ゲルやコロイドの形成が大きく関与している可能性が高いことをゲル発生量の違いなどから明らかにしている。pH 依存性試験では、酸化スラグでは加えた酸当量に従ってフッ素溶出量が増加したが、還元スラグでは、加えた酸当量 6 meq/g 程度でフッ素溶出量が最少となることを示し、この溶出傾向の違いには、還元スラグが持つ酸への高い緩衝能力が関与していることを示している。さらに、化学平衡計算モデルである PHREEQC を用いてこれらの溶出試験結果を再現することを試みた結果、セメント鉱物及びフッ素鉱物を組み合わせることで、酸化スラグについては比較的良好的な再現結果を得ることができ、還元スラグについても定性的な溶出傾向を再現可能であることを示している。

第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

氏名	中村 謙吾
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、フッ素を含有する製鋼スラグを用いた各種製品の有効利用を促進するため、製鋼スラグに含まれるフッ素のリスク評価法について検討するとともに、各種溶出試験結果と化学平衡計算を用いて製鋼スラグ中フッ素の溶出特性について考察し、フッ素溶出抑制方法の検討を行ったものである。得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 放射性物質のクリアランスレベル導出で用いられるモデルでの有害物質摂取量と、現在製鋼スラグに適用されることが多い土壤汚染対策法のモデルでの有害物質摂取量を比較した場合、前者の方が後者の1/10～1/100程度となる。また、製鋼スラグを用いて行なったカラム試験の結果から推定される地下水中フッ素濃度も、環境基準値と比較して数%程度となることから、土壤汚染対策法のリスク評価法を製鋼スラグの利用に適用した場合、過大なリスク評価となる可能性が高い。

2. 製鋼スラグを比較的高温な状態に置いた場合などでは、風化崩壊による亀裂発生によりフッ素溶出が増加するが、乾燥湿潤サイクル試験などでは、スラグ表面に形成される炭酸化物層が逆にフッ素溶出を抑制すると考えられる。

3. 製鋼スラグからのフッ素溶出には、製鋼スラグに含まれる成分のゲル化とpH緩衝性が大きく関与していると考えられる。また、フッ素化合物、セメント系化合物の複数の鉱物の組み合わせによって、化学平衡計算モデルを用いた製鋼スラグからのフッ素溶出傾向の再現が可能である。

以上のように本論文は、製鋼スラグの環境利用におけるリスク評価法の確立、および製鋼スラグからのフッ素溶出量抑制方法と、その理論的根拠を提案するものであり、循環資源としての製鋼スラグの利用法確立に大きく貢献するものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年2月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。