

氏 名	和 嶋 隆 昌
学位の種類	博 士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 247 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科文化・地域環境学専攻
学位論文題目	Micro-porous Materials Synthesized from Paper Sludge Ash at Low Temperature, and its Chemical Mineralogy (低温環境における製紙スラッジ焼却灰から合成した多孔物質とその鉱物化学)
論文調査委員	(主 査) 教授 玉 田 攻 教授 鎌 田 浩 毅 教授 堀 智 孝

### 論 文 内 容 の 要 旨

本学位申請論文は、低温環境における製紙スラッジ焼却灰からの多孔質物質の合成を行い、合成条件と合成物質の関係や、物質の性質、性能及び反応機構を3種の実験に基づいて論じたものである。

第1章は当研究の導入部をなしており、製紙スラッジと製紙スラッジ焼却灰についてまず述べている。また多孔質物質である天然及び合成ゼオライトの構造や性質を解説し、さらに焼却灰からのゼオライト合成のこれまでの経過を解説している。

製紙スラッジは紙のリサイクルの段階でこれ以上製紙原料として使用に耐えなくなった廃棄物であり、これは焼却されて製紙スラッジ焼却灰となる。これは主に埋め立て処分に供される。近年、製紙スラッジ焼却灰は、紙の充填材料であるカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) の増加により、従来の焼却灰と比べカルシウム成分を多く含み、珪素成分が少なくなっている。それにもない焼却灰中の主な鉱物組成が、石英 ( $\text{SiO}_2$ )、ムライト ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) から、アノーサイト ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )、ゲーレンナイト ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) 及びガラス質物質に変わってきている。この結果、過剰なカルシウムを含む原料を適正に処理して出発物質を得た後、アルカリ反応を行い多孔質物質の合成をする必要がある。また100℃より高い温度での合成は水熱合成法を用いる必要があるため、合成をより簡便化してエネルギー消費にも有利な低温合成法が用いられた。

本論文では、次の3つの実験を行っている。

第2章で、アルカリ溶液の違いによる反応機構を知るため、NaOH、KOH、LiOHの3種の溶液中での焼却灰の反応とその生成物を調べ、また反応の推移を溶液中の元素濃度とX線回折法により追跡した。その結果、NaOHとKOH溶液中では焼却灰中のアノーサイトのみが溶解し、水和ソーダライト ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) やゼオライトリンデF ( $\text{KAlSiO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ) が生成する。LiOH溶液中ではアルカリ濃度が希薄なときにはLi-ABW ( $\text{Li}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ゼオライトが生成するが、高濃度になるとゲーレンナイトまでも溶解して水和カルシウム珪酸塩であるトバモライト ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、カトアイト ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ ) などが生成した。カトアイトはガーネットの1種である。この実験により前2種のアルカリ溶液とLiOH溶液の作用が大きく異なることが判明した。

第3章では、原料中に過剰に含まれるカルシウムを溶出してゼオライトの合成に有利なアルミノ珪酸塩原料を得るため、焼却灰に塩酸処理を行ってアルカリ反応の原料に供した。この原料を80℃でNaOHによるアルカリ処理を行った後ゼオライトを合成して、酸処理と生成物の検討を行った。その結果、塩酸処理の溶液がpH5より高いとき、ゲーレンナイトとアノーサイトは焼却灰中に残り、アルカリ反応後、水和ソーダライトとLTA ( $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ) が生成した。PH1-5の時はゲーレンナイトが溶解し、焼却灰中にはアノーサイトのみが残り、LTAとNa-P1が生成した。PH1以下の場合、ゲーレンナイトおよびアノーサイトともに溶解し、Na-P1のみが生成した。陽イオン交換容量が最も高いのは、生成物がLTAからNa-P1にうつるpH3付近で塩酸処理した場合であることが判明した。これは約50%のカルシウムと約10%のアルミニウムを溶出したことに相当する。

第4章では、カルシウム過剰の原料に珪酸組成を補うため珪藻土による $\text{SiO}_2$ 成分の添加を行い、90℃でNaOHによるア

ルカリ処理した場合の生成物と反応機構を検討した。珪藻土は約93%のSiO<sub>2</sub>成分を含み、かつアルカリ溶液に容易に溶けるためSiO<sub>2</sub>の添加に最適な原料である。その結果、SiO<sub>2</sub>を添加するにつれて、生成物が水和ソーダライトからNa-P1に変わり、陽イオン交換容量が増大した。また、生成物は、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>のみではなく、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の除去能力を示し、水質浄化材として有効であることがわかった。

第5章では、全体として製紙スラッジ焼却灰からの多孔質物質の合成方法と反応機構について次のような結論が述べられている。

1. アルカリ溶液の種類により製紙スラッジ焼却灰に対する反応様式が異なることが判明した。即ち、多孔質物質及びその他の鉱物質の合成について溶液の基礎データを与えた。
  2. 製紙スラッジ焼却灰の原料をそのまま合成に用いることは不利であり、酸処理や珪素成分の添加によりよい性能をもつ多孔質物質を合成できた。
  3. アルカリ反応中の溶液のAl, Si濃度を追跡することにより、反応機構と生成物、その性能を対応させた。その結果、原材料中にはSiがAlよりも多く含まれるが、反応中のアルカリ溶液には一般にAlの濃度がSiのそれを上回る。しかし酸処理によるAlの溶出や珪藻土の多量の添加により溶液中のSi濃度がAl濃度を上回ったときのみSi:Al比が1:1より高いゼオライトNa-P1が生成され、その結果、陽イオン交換能が高い生成物が得られる。
  4. 原料の処理条件、アルカリ溶液の種類、濃度などの合成条件と生成物の種類や性質を対応させることが出来た。
- 以上のように、本申請論文は製紙スラッジ焼却灰より多孔質物質を合成し、物質の性質や反応条件を解明している。

#### 論文審査の結果の要旨

近年における大量生産、大量消費に伴って排出される膨大な廃棄物は、廃棄場所の減少、廃棄物から漏れ出す毒性物質の環境汚染、廃棄物の焼却に伴う炭酸ガスの排出などの社会、環境問題を引き起こしている。古紙のリサイクルにともなって大量に排出される製紙スラッジもその例外ではない。製紙スラッジは紙のリサイクルの段階でこれ以上製紙原料として使用に耐えなくなった廃棄物であり、焼却されて製紙スラッジ焼却灰となる。これは主に埋め立て処分に供される。近年の埋立処分地の不足と焼却灰の流出による被害などの問題が生起している。

本学位申請論文はこの製紙スラッジ焼却灰に着目して、これを廃棄物から有用な多孔質物質に転換することを試みたものである。多孔質物質はイオン交換能や篩機能を持ち、空気浄化や水質浄化などへの応用が期待され、畑地に対しては保水効果や肥料保持効果が望める。究極的には養分を吸着した多孔質物質を畑や森に返して緑の涵養に寄与することを目的とする。

申請者は、低温環境における製紙スラッジ焼却灰からの多孔質物質の合成を行い、合成条件と合成物質の対応関係や物質の性質、性能また反応機構を3種の実験に基づいて論じている。

近年、製紙スラッジ焼却灰は、紙の充填材料であるカルサイト(CaCO<sub>3</sub>)の増加により、従来の焼却灰と比べカルシウム成分を多く含み、珪素成分が少なくなっている。この結果、過剰なカルシウムを含む原料を適正に処理してアルカリ反応を行い、多孔質物質の合成をする必要がある。また100℃より高い温度での合成は水熱合成法を用いる必要があるため、合成をより簡便化してエネルギー消費にも有利な低温合成法が用いられた。

第1の実験では、アルカリ溶液の違いによる反応機構を知るため、NaOH, KOH, LiOHの3種のアルカリ溶液中での焼却灰の反応とその生成物を調べ、また反応の推移を溶液中の元素濃度とX線回折法により追跡した。その結果、前2種のアルカリ溶液とLiOH溶液の作用が大きく異なることを見出している。この実験により単にアルカリ濃度で合成条件を決定するのではなく、溶液の種類も重要な条件であることを具体的に示している。

第2の実験では、原料中に過剰に含まれるカルシウムを塩酸処理により溶出してゼオライトの合成に有利なアルミノ珪酸塩原料を得た。この原料より80℃においてNaOHアルカリ溶液でゼオライトを合成して、酸処理と生成物の検討を行った。その結果、陽イオン交換容量が最も高いのは、生成物がLTAからNa-P1ゼオライトにうつるpH3付近で塩酸処理した場合であることを見出している。この実験は最適な酸処理の条件を、その裏で起こっている反応様式とともに明らかにしたものと評価される。

第3の実験では、カルシウム過剰の原料に珪酸組成を補うため珪藻土の添加を行い、90℃でNaOHによるアルカリ処理

した場合の生成物と反応機構を検討した。珪藻土は約93%の $\text{SiO}_2$ 成分を含み、かつアルカリ溶液に溶けるため $\text{SiO}_2$ の添加に最適な原料である。その結果、 $\text{SiO}_2$ を添加するにつれて、生成物が水和ソーダライトからNa-P1に変わり、陽イオン交換容量が増大した。また、生成物は $\text{NH}_4^+$ のみではなく、 $\text{PO}_4^{3-}$ の除去能力を示し、水質浄化材として有効であることがわかった。

全体として製紙スラッジ焼却灰からの多孔質物質の合成方法と反応機構について見通しのよい実験を行い、原料の処理条件、アルカリ溶液の種類、濃度などの合成条件と生成物の種類や性質を対応させることに成功している。

これは今後製紙スラッジ焼却灰より多孔質物質を合成する場合に基礎データと反応機構についての指針を与えるものであり、研究成果として認められる。

以上のように本学位申請論文は、廃棄物である製紙スラッジ焼却灰に着目して、これを有用物たる多孔質物質に転換することに成功し、またその鉱物化学的基礎を提供している。今後ますます環境への負荷が増大すると考えられる廃棄物の処理について1つの方向を提示し今後の応用につなげる道を開いた点は、人類が現在直面する環境問題について環境を保全するための創造的研究を行う文化・地域環境学専攻環境保全発展論講座の趣旨に沿うものであり高く評価される。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成16年1月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。