

氏名（本籍）	タカタ ミツヤス 高田 光康（兵庫県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	工博甲第68号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者
学位授与の年月日	平成28年3月14日
学位論文題目	廃棄物最終処分場における化学物質の溶出・捕集および破壊に関する研究 一有機フッ素化合物を題材として一
論文審査委員	（主査）教授 渡辺 信久 教授 青木 一男 教授 石川 宗孝

学位申請者氏名 高田 光康

論文題目 廃棄物最終処分場における化学物質の溶出・捕集および破壊に関する研究 ―有機フッ素化合物を題材として―

論文の内容の要旨

1章 はじめに

廃棄物処理は、安全で衛生的な社会を保つための重要な社会インフラのひとつである。生活圏からは、収集・運搬と短期的な中間処理までが視界に入るが、時系列的に見ると最終処分場で長期にわたり風化・安定化・無機化する時間が圧倒的に長い。期間が長いことから、最終処分場は「ヒトが積極的な関与をしなくても、廃棄物から環境に影響を与えることがない」機能を期待されている。

これまで、カドミウム等の重金属類、ダイオキシン類等の化学物質は、最終処分場で十分に保持されてきたが、本研究で題材とする有機フッ素化合物(PFCs)は、保持されずに溶出し、周辺環境に移行する可能性を持つ。そこで、ヒトが積極的に捕集し、破壊することが必要となる。

余水に溶出した PFCs は、粒状活性炭(GAC)で一定割合、吸着捕集することが可能である。しかしいずれは破過し、GAC を加熱・再生賦活する必要がある。その際、PFCs が大気に放出される(すなわち、再生賦活工程が汚染源となる)ことが懸念された。その可能性はどれほど大きいのか、またどのようにすればその汚染を低減させることができるのかが本研究の主要な課題である。折しも、有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊は、POPs 条約の PCB 破壊完了期限(2028年)をひかえ、十分な実証の上で実施されようとしている。PFCs の GAC 再生賦活時の挙動を予測・制御する上でも、PCB 等の熱化学処理に関する知見が有効である。

以上の通り本論文は、PFCs と熱化学処理を題材として、積極的な最終処分場管理のあり方を取りまとめたものである。

2章 最終処分場の役割とそこにおける化学物質の挙動

最終処分場は、廃棄物が短期的な中間処理をうけ、その後長期的に貯留され、最終的にはそれを自然環境の一部とするプロセスを担い、次に述べる3種の分類に分けられている。生活環境・健康環境上、問題となる成分を含まない不活性な廃棄物を受け入れる処分場(安定処分場)、処分場内で徐々に風化・安定化・無機化が進行し、その過程で生じる排水を処理する

ことで外部に影響をもたらさない処分場(管理型処分場)、および有害物質を含む廃棄物を外部と遮断する処分場(遮断型処分場)である。

最終処分場に搬入される廃棄物には、重金属類や化学物質など、健康環境上、留意が必要な物質が含まれることがある。しかしこれらに対しては、溶出防止の処理がなされ、風化・安定化・無機化の進行とともに、粘土層や覆土による吸着保持機能によって、これまで最終処分場が環境の二次汚染源となることはほとんどなかった。しかしながら、非吸着性・イオン性物質など、一部の物質については、その保持機能は十分ではない。さらに最終処分場を時系列的にみると、過去において使用・廃棄されていた物質が「禁止物質」となったときに、すでに「その中に埋められている」という潜在的汚染源となる可能性がある。

3 章 有機フッ素化合物による環境汚染と最終処分場への進入・貯留・溶出および粒状活性炭による捕集

PFCs による環境汚染が明らかになって以来、最終処分場について調べた結果、化学製品として広く使用されてきたことにより相当量のパーフルオロオクタン酸(PFOA)およびパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)が搬入されていることがわかった。その後、POPs 条約の改正作業および改正によって、PFOS(POPs 条約 Annex B リストに記載された)が使用禁止となり、PFOA が POPs 条約リストに載せるか否かの調査対象となった。これにより廃棄物によって最終処分場に搬入される PFCs の種類が、炭素数の異なる規制されていないものに変化していった。そのなかでも、炭素数が少ない C6 タイプのものなど、より吸着性の低い化合物の割合が増加することによって、排水処理での除去困難性が高まった。水中に存在するこれらの物質の破壊処理については、様々な方法が検討されてきたが、希薄になるほど困難を極め、近年は活性炭によって吸着捕集し、それを何らかの方法で破壊することが現実的な選択肢となりつつある。

4 章 燃焼分解法による粒状活性炭中全フッ素の定量

GAC に吸着保持された PFCs の総量を把握するために、GAC を最初に空気燃焼し、その後酸素によって完全燃焼する二段階での燃焼分解法を適用した。その結果、GAC の空気燃焼の温度が 600 °C のときに回収される無機 F が最大となり、さらに空気燃焼の温度を上昇させると、無機 F の回収率が低くなる現象を見いだした。この理由として、排水処理に適用された GAC の表面上に沈着した CaCO_3 が 600 °C を超える温度で CaO と CO_2 に熱分解し、生成した CaO が F 分を捕捉して、 CaF_2 を形成し、気相に HF として放出されることを阻んでいるものと予測された。この知見は、F 分計測の最適化条件の検出のみならず、有機 F 分の熱化学的破壊にアルカリ分が寄与する可能性を示唆するものであった。また、同場所で同時期に採取された GAC で検出された定量可能な PFCs の計測結果と比較したところ、それは全有機 F 分の 10%程度である様子がうかがわれた。すなわち、定量可能な PFCs は、

様々な種類の PFCs のごく一部を把握しているに過ぎず、全 F 分での定量の重要性をあらためて認識させる結果となった。

5 章 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊

難分解性の有機ハロゲン化合物の確実な破壊において、熱化学的手法は歴史もあり、汎用的で十分な効果を見込める方法である。PCBs の熱化学的破壊に関する米国・欧州および我が国の経緯をみると、過去においては、1200 °C 以上の高温を必須としていたが、現在は低濃度 PCB 廃棄物の無害化処理には、通常の廃棄物の燃焼程度の温度 (850 °C) で十分に対処できることが実証されてきている。その科学的根拠を得るため、アルカリ分と反応の場を提供する固相成分を共存させたテトラクロロベンゼン、テトラブロモベンゼン、および 2 種の臭素系難燃剤を使用して熱化学的破壊のラボ実験を実施した。その結果、アルカリ分とアルミナの添加によって、熱化学的破壊効率が 10 倍程度高まることが明らかとなった。さらに、気相に移行しにくい不揮発性の物質の場合ほど、この効果が高まる傾向にあった。

6 章 活性炭再生賦活工程における有機フッ素化合物の熱化学的破壊

粒状活性炭 (GAC) に吸着された PFCs が活性炭の再生賦活処理の際に破壊されるのかどうかを調べた。まず、PFOA の空気燃焼における無機化を確認し、次に PFOA, PFHxA および PFOS の窒素雰囲気での熱処理後の無機 F の回収率を調べた。その結果、試薬原体での熱処理では無機 F の回収率は低いが、GAC に吸着させ、アルカリを添加した状態であればその回収率が上がることがわかった。

また有機状態の F 化合物の残留も、予め GAC に吸着させておくことと、熱処理温度の上昇で、大幅に低下させることを明らかとした。

実際の GAC 再生賦活を実施している施設の視察を行ったところ、内燃式キルンで 900 ~ 950 °C の熱処理を行い、ガスを湿式スクラバーで洗浄していることから、ラボ実験の結果を実施設での予測に適用できることがわかった。

7 章 結論

PFCs 問題を題材として、最終処分場の積極的管理に、GAC による化学物質の吸着捕集とその再生賦活が有効であり、それにはアルカリ分が関与し、さらに改善の余地があることが明らかとなった。しかし、PFCs の種類によっては、現在の GAC では完全に PFCs を捕集しているとは言い難く、また、熱化学処理の工程で物質収支が 100% 明らかになっているわけでもなく、今後も、両方の面において探求・改善の必要性は大きい。本研究で題材とした PFCs は、規制を受けた物質のうちのひとつに過ぎないが、ここで得た知見は今後の最終処分場管理、化学物質対策に有益なものであると考えている。

学位申請者氏名 高田 光康

論文題目 廃棄物最終処分場における化学物質の溶出・捕集および破壊に関する研究 ―有機フッ素化合物を題材として―

論文審査の結果の要旨

1 章について

最終処分場の役割として、これまで期待されてきた機能と、それに十分に答えてきた歴史が説明された後、なぜ、本題の対象物質である有機フッ素化合物がとくに検討されなければならないのか理由が明確にされた。

2 章について

これまで環境汚染物質として要注意であると見なされてきた重金属やダイオキシン類と比較して、有機フッ素化合物はきわめて移動性が高い。また、強力な C-F 結合を含むことから天然での分解が期待できない。さらには、活性炭(GAC)での吸着除去のあとの GAC 賦活工程が二次的な環境汚染を引き起こす可能性をはらんでいることから、この対象物質が研究対象として、興味深いだけでなく、高い社会的使命を帯びているものであることがわかった。

3 章について

本研究の題材である環境汚染物質としての PFCs のレビューが記されている。残留規制有機化合物(POPs)における PFCs の位置づけについて、これまでの動向と、特徴的な点を明らかにした。「規制と物質の代替」という「イタチゴッコ」を続けた結果、非常に多くの種類の PFCs が生産され、対策が容易ではないことが十分に説明された。

4 章について

GAC が実際に吸着保持している PFCs の総量を調べることを目的として取り組んだ実験が、結果として、この研究の方向性を定めるに至った過程が本章から読み取れた。すなわち、燃焼による PFCs の無機化と、フッ化物イオンの回収に、GAC に取り込まれた炭酸カルシウムが寄与している事実をつきとめている。

5 章について

PFCs の熱化学的な無機化挙動を追跡する上で、他のハロゲン元素、塩素および臭素を骨格に含む有機化合物についても検討を行い、アルカリ剤と固相反応表面の寄与を明らかとした。その結果、このメカニズムの汎用性を示した。

6 章 活性炭再生賦活工程における有機フッ素化合物の熱化学的破壊

GAC に吸着保持された PFCs が窒素気流中で無機化することを明らかにした章である。PFCs を熱処理域に保持することの重要性と、アルカリによる無機化促進効果を示したもので、4 章の結果と併せて考察すると、実施設での賦活工程が PFCs の安全な破壊に寄与していることが予測された。

以上、本論文は、最終処分場に投入された PFCs を周辺環境に放出させることなく、安全に無機化できることを示したものであり、社会的使命と科学的妥当性を備えている。この論文を執筆した高田光康氏は、今後、社会に貢献する工学博士としての資質を十分に備えているものと考えられるため、大阪工業大学大学院 博士(工学)として適当である。