

氏名(本籍)	柴田慶一郎(岡山県)
専攻	安全システム建設工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第139号
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当者
学位授与の年月日	令和2年3月24日
学位論文題目	Study on Recycling of the Food Wastes Considering Environmental Load
論文審査委員	(主査) 吉田 秀典 (副査) 末永 慶寛 (副査) 岡崎 慎一郎

## 論文内容の要旨

In recent years, the society of mass production and mass consumption has changed to a recycling society in order to eliminate environmental destruction, resource shortage, and disposal site shortage. In modern society, it is essential to reuse waste in all fields based on the three R concepts, and Waste recycling has been improving rapidly since around 1996. Many recycling methods have been proposed to further increase the recycling rate. Among them, some industries have very few types of recycling methods, which is food waste. In the recycling of food waste, highly efficient resource recycling technology is not necessarily advanced because the composition of the waste is unstable. The amount of recycled food waste is about 50 percent of the amount generated, and most of it is used as fertilizer or feed. The recycling rate has been flat for a long time because there are few other resource utilization methods. Therefore, in this study, the food waste is recycled by methods other than feed and fertilizer. Also, the cost needs to be reduced as much as possible due to the large amount of waste. From these facts, the recycling method is examined for three food wastes. The three food wastes are rice husk, fish bone, and sugar syrup, respectively. As a result of the test using each food waste, resource utilization methods utilizing each characteristic are confirmed.

This paper is composed of the following six chapters.

In Chapter 1, guidelines and study trends on waste disposal methods and recycling are introduced, and the positioning of this issue is described in detail. Also, the significance and object of this study are shown.

In Chapter 2, the results of study on rice husk are described in detail. The adsorption performance for cesium and heavy metals is clarified take advantage of the aromaticity

of rice husk. It is found that cesium has the same adsorption effect as conventional adsorbent zeolite by combining electrophoresis and rice husk. An immersion adsorption experiment is conducted for heavy metals. It is found that the adsorption effect for divalent heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  and etc.) are high though the adsorption effect for arsenic is low.

In Chapter 3, the results of study on discarded fishbone are shown. The waste fishbone is boiled and fired to produce a porous adsorbent based on hydroxyapatite, FbA (Fishbone Absorber, or FbP (Fishbone Powder) if powdered), and used for the adsorption test. As a result of adsorption immersion test on strontium and heavy metals, it is found that FbA has a high adsorption effect on strontium in addition to divalent heavy metal ions as well as rice husk.

In Chapter 4, the study results about FFP (Functionalized Fishbone Powder) are shown. In the RH and FbA, adsorption effect for the arsenic, which is highly dangerous to human bodies, is not confirmed. Therefore, a new adsorbent is developed by using FbP as a base material. As a result of an adsorption test using a new adsorbent "FFP", it is found that the adsorption effect on arsenic is significantly improved while maintaining the adsorption effect on divalent heavy metals and strontium.

In Chapter 5, the study results about waste syrup is shown. Cement contains a large amount of harmful hexavalent chromium. There is a risk that the hexavalent chromium may be eluted into the environment from cement-modified soil and recycled materials such as recycled roadbed materials. A dissolution test is conducted using waste syrup as an admixture of concrete in order to prevent elution of hexavalent chromium. As a result, it is revealed that the eluted concentration of hexavalent chromium is greatly reduced. Furthermore, the compressive strength of the improved soil is improved.

In Chapter 6, this thesis is summarized.

## 審査結果の要旨

近年、大量生産・大量消費の社会から資源循環型社会への移行にともなって、建設分野でも、環境負荷低減を目的としたリサイクル材の利活用が推進されている。わが国は資源が乏しく、廃棄物の処分場を確保することも困難であることから、廃棄物の再資源化は重要な課題であるといえる。廃棄物には大きく分けて2種類あり、事業活動にともなって発生する産業廃棄物と、それ以外の一般廃棄物である。それぞれの年間の排出量は、2015年時点で前者が約3億7900万トンに対し、後者が約4000万トンである。産業廃棄物のうちのおよそ20%に当たる7000万トンが建設業から発生しているが、そのほとんどが再生路盤材などに再資源化されている。一方で、一般廃棄物は8割が焼却処分され、リサイクルさ

れているのはわずか2割ほどである。環境負荷を考慮すると、さらなるリサイクル率の向上が必要である。本論文では、このような現状を鑑みて、一般廃棄物の中でも排出量の多い食品廃棄物の再資源化を試みた。3種類の食品廃棄物に着目し、それぞれの廃棄物の持つ特性を活用した再資源化方法を提案し、それが再資源材料となり得るか否かについて実験的検討を行っている。3種の廃棄物は、漁業などで廃棄される魚の骨、稲を脱穀した際に発生する粃殻、そして賞味期限の切れた廃シロップである。魚骨については多孔質な材料特性に、また、粃殻については構造内に有する芳香族の働きに着目して、それぞれに関して放射性物質や重金属などの有害物質に対する吸着能力を検証している。さらに、廃シロップについては、それが含有する糖が持つ還元性に着目して、セメントから溶出する六価クロムの低減効果について検証した。本論文は以下に示す全6章で構成されている。

第1章では、廃棄物の処理方法や再資源化についての指針や研究動向について触れ、課題の位置づけを詳述すると共に、本研究の意義と目的を示している。

第2章では、粃殻についての研究成果について詳述している。本論文では、粃殻の芳香性を活かして、セシウムや重金属に対する吸着性能を明らかにしている。セシウムについては、電気泳動と粃殻を組み合わせることで、従来の吸着材であるゼオライトと同様の吸着効果を持つことを示している。また、重金属については、浸漬吸着実験を行い、二価の重金属イオン（銅、亜鉛、カドミウム、水銀）などに対して高い吸着効果を持つが、ヒ素に対する吸着効果は低いことを明らかにしている。

第3章では、廃棄魚骨に関する研究成果を示している。廃棄魚骨を煮沸、焼成することでヒドロキシアパタイトを主成分とした多孔質な材料（以降、FbA : Fishbone Absorber, 粉末化した場合はFbP : Fishbone Powder）を作製している。当該材料は多孔質性を有するだけでなく、ヒドロキシアパタイトを主成分とする構造を持つことからイオン交換特性なども有することから、多くの物質を吸着する。本論文では浸漬試験を通して、ストロンチウムや重金属に対する吸着性能を検証している。その結果、FbA/FbPは粃殻と同じく二価の重金属イオンに加えて、ストロンチウムに対しても高い吸着効果を持つことを明らかにしている。

第4章では、新たに開発した高機能材料（FFP : Functionalized Fishbone Powder）に関する研究成果を示している。粃殻とFbAでは、人体への危険性が高いヒ素に対する吸着効果は見られないため、FbAの改良を行った。具体的には、ヒ素の吸着を目途に、まず、一般的な水酸化鉄をコロイド状にて生成し、それを凝縮させFbPに被覆させてFFPを作製し、それを用いて、再度、吸着実験を行った結果、従来の二価の重金属イオンやストロンチウムに対する吸着効果を維持したまま、ヒ素に対する吸着効果が著しく向上することを示している。

第5章では、廃シロップに関する研究成果を示している。セメント中には有害物質である六価クロムが多量に含まれており、地盤改良材として土壌に混合した場合や、再生材料として再生路盤材に用いた場合、再生材料からは環境中に六価クロムが溶出する危険性が

ある。本論文では、六価クロムの溶出を防ぐために、コンクリートの混和材料として廃シロップを用いて六価クロムを還元している。その後、溶出試験を行った結果、溶出する六価クロムの濃度を大幅に減らせることが明らかにしている。さらに、改良土については、圧縮強度の向上も確認している。

第6章は、本論文の総括を行っている。

## 最終試験結果の要旨

令和2年2月5日14時から16時まで、本審査申請者：柴田慶一郎に対する学位論文審査会を実施した。審査会において、主に、以下の事項について質疑応答がなされ、いずれについても明確な回答を得ることができた。

(Q1) 社会実装に向けて、得られた課題を踏まえた研究の今後の展望は？

A：本研究では、廃棄材料ごとの特性を生かした再生利用方法の発見、提案を行ったが、再生利用後の取り扱いまでは言及できていない。廃シロップは混和材料として利用するため、廃棄物自体の減容がなされている。その一方で、籾殻あるいは魚骨材料は吸着材として利用後、汚染水や汚染土の減容化には寄与するものの、それ自体が汚染物質として残る。ゼロエミッションを達成するためには、利用後の材料の活用法まで検討する必要がある。しかしながら、環境浄化の面では十分な性能を有しており、現在、特許取得、製品化に向けて企業との打ち合わせを重ねている。

(Q2) 新規吸着材のメカニズム、特に陽イオン吸着作用も向上した要因は？

A：従来のFbPは液中の陽イオンをイオン交換によって吸着するのみだったが、FFPは含有する水酸化鉄(III)の陰イオン吸着特性によって、液中の水酸化物イオンが材料表面に引きつけられる。その結果、負に帯電した材料表面は陽イオンを電氣的にひきつける状態になり、陽イオンの吸着作用が促進されたと考えられる。

(Q3) 凝結遅延あるいは地盤改良材として、石膏の代替材料になり得るか？

A：石膏を用いた凝結遅延に関する研究は古くから行われていて、データが積み重ねられているが、糖に関する研究データは比較的少ない。性能としては、六価クロムの無害化という副次的な効果も有しているため、十分に石膏の代替材料になり得るが、社会実装には、糖成分の組み合わせなど配合条件を変えて、更なるデータの積み重ねが必要である。

また、学位論文審査会后、本審査申請者：柴田慶一郎に対して、関連についての口頭試問および外国語(英語)の理解力に関する最終試験を口頭にて実施した。試験を通じて、関連事項に関する知識と、英語に関する理解力(そもそも、学位論文ならびに雑誌等に投稿した論文のほとんどが英文)が確認できた。

以上のことから、3名の審査委員が合議した結果、本審査申請者：柴田慶一郎は大学院工学研究科安全システム建設工学専攻の博士後期課程修了者として、博士(工学)の学位を授与するに十分であると判断した。