

# 環境浄化用セラミックスの開発

2006年9月

新潟大学大学院自然科学研究科

新潟大学附属図書館



1053120039

徳 光 俊 章

## 目次

1. 緒言	1
2. 従来のフッ素の処理技術	2
2.1 カルシウム塩による凝集沈殿法	2
2.2 リン酸塩による凝集沈殿法	2
2.3 マグネシウム塩による凝集沈殿法	3
2.4 アルミニウム塩による凝集沈殿法	3
2.5 無機材料による F の除去技術の検討について	4
3. カルシウムアルミネイトによるフッ素除去	5
3.1 カルシウムアルミネイトの結晶構造	5
3.2 実験	7
3.2.1 試料の合成	7
3.2.2 添加濃度の影響	7
3.2.3 pH の影響	8
3.3 カルシウムアルミネイトの試験結果および考察	8
3.3.1 試料の合成	8
3.3.2 添加濃度の影響	8
3.3.3 pH の影響	16
3.4 結論	22
4. Ettringite によるフッ素除去	23
4.1 Ettringite の結晶構造	23
4.2 実験	25
4.2.1 試料の合成	25
4.2.2 粉末 X 線回折	25
4.2.3 示差熱重量測定(TG-DTA)	27
4.2.4 エトリンガイトの添加量とフッ素除去	27
4.2.5 エトリンガイトによる処理 pH とフッ素除去	29
4.2.6 エトリンガイトにおける共存イオンの影響	29
4.2.7 XPS 測定	30
4.3 結果	32
4.3.1 エトリンガイトの添加量とフッ素除去	32
4.3.2 エトリンガイトによる処理 pH とフッ素除去	35
4.3.3 エトリンガイトにおける共存イオンの影響	38
4.3.4 XPS 測定	38
4.4 考察	44

4.5 結論	45
5. エトリンガイト によるホウ素除去	46
5.1 ホウ素について	46
5.2 実験	47
5.2.1 pH 依存性	47
5.2.2 連続除去	47
5.2.3 硫酸アルミニウムによるホウ素除去比較実験	47
5.3 実験結果	49
5.3.1 pH 依存性	49
5.3.2 連続除去	53
5.3.3 硫酸アルミニウムによるホウ素除去比較実験	56
5.4 結論と考察	56
6. エトリンガイト - ソーマサイト固溶体によるフッ素除去	58
6.1 ソーマサイトの結晶構造	58
6.2 試料の合成	60
6.3 粉末 X 線回折	62
6.4 実験	63
6.4.1 エトリンガイト - ソーマサイト固溶体によるフッ素除去実験	63
6.4.2 強酸性域におけるフッ素除去実験	63
6.5 実験結果	64
6.5.1 エトリンガイト - ソーマサイト固溶体によるフッ素除去実験	64
6.5.2 強酸性域におけるフッ素除去実験	66
6.6 エトリンガイト - ソーマサイト固溶体の評価と今後の課題	68
7. 研究成果と今後の課題	69
参考文献	70
謝辞	72

## 1. 緒言

フッ素およびそれを含む化合物は、ホタル石や氷晶石等の形態で自然界に幅広く存在している。フッ素化合物の自然界の水圏における存在量は、通常、フッ素イオンとして河川水で 0.26mg/l 程度、海水で 1.4mg/l 程度といわれているが、火山地方など、もっと高濃度に存在するところもある<sup>1)</sup>。また、工業的には、アルミニウムの電解精錬工程、リン酸肥料の製造工程、ステンレス鋼等のピクリング工程、シリコン等の電気部品の洗浄工程等から排出される排水や、ごみ焼却場洗煙排水、また、石炭火力排煙脱硫排水、等に含有されている。

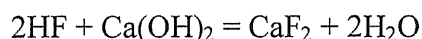
人体にとってフッ素は、極微量であれば虫歯の予防に効果があることが認められているが、数 mg/l 以上の環境で生活すると、斑状歯、骨硬化症、骨軟化症等のフッ素中毒症が発現する<sup>2)</sup>。わが国では、水質汚濁防止法によって排水基準を 15 mg/l に定め、産業排水による水質汚染の防止を図ってきたが、平成 6 年から 8 年にかけての公共用水域における水質分析の結果、フッ素に関して当時の指針値である 0.8 mg/l を超過する事例が数多く見られた<sup>3)</sup>。このフッ素の指針値 0.8 mg/l は、斑状歯発生の予防の観点から設定されており、毒性試験に係る新たな知見を加えても、人および実験動物のいずれでも最も鋭敏に影響が見られるのが歯の斑点形成であった。このため、従来の指針値がそのまま環境基準値として採用されることとなった。環境庁（当時）は平成 11 年 2 月、フッ素を「水質汚濁にかかる人の健康の保護に関する環境基準」の項目に新たに追加し、更に平成 13 年 7 月、排水基準を 8mg/l に強化した（陸水域）。現在、一部、適応が延期された業種もあるが、自治体によっては更に厳しい上乗せ基準を設定しているところもあり、各事業場では新しい排水処理技術の導入等、規制強化への対応が要求されている。

## 2. 従来のフッ素の処理技術

本章では、現状でのフッ素排水処理技術とその問題点について紹介する。

### 2.1 カルシウム塩による凝集沈殿法

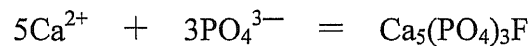
フッ素含有排水において最も基本的な処理方法である。排水に消石灰、塩化カルシウム等のカルシウム塩を加え、難溶性のフッ化カルシウムを生成させて凝集沈殿させる<sup>4)</sup>。



処理水のフッ素濃度は、理論的にはカルシウムを塩化カルシウム等の形態で過剰に添加すれば 8 mg/l まで処理することは可能のはずであるが、実際の工場排水を処理すると理論通りにはならず、10～30 mg/l 程度まで、残留する場合が多い。この理由は、共存物質濃度が高くなるにつれてフッ化カルシウムの溶解度を増加すること、硫酸イオンの存在によりカルシウム濃度が減少し、フッ素濃度に対するカルシウムの過剰量が減少することや、フッ化カルシウムの粒子径が小さく、沈降分離しづらいこと等が挙げられる。そのため、カルシウム塩による凝集沈殿法だけでは新基準 8 mg/l をクリアできないため、以下に挙げる高度処理と組み合わせるのが一般的である。

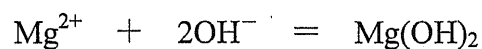
### 2.2 リン酸塩による凝集沈殿法

2.1 で述べたように、カルシウム塩だけではフッ素を 8 mg/l 以下にすることは困難であるため、リン酸塩を用いてフッ化カルシウムよりも溶解度の小さいリン酸フルオロアパタイト  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$  を生成させて除去する方法がある<sup>5)</sup>。



### 2.3 マグネシウム塩による凝集沈殿法

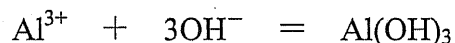
フッ素はマグネシウムとも凝集沈殿することで知られる<sup>6)</sup>。マグネシウム塩の場合は、マグネシウムの水酸化物生成反応がアルカリ性領域で起こるため、pH10以上に調整してフッ素を吸着・共沈させる。



しかし、フッ素除去率は、一般にカルシウム塩法に比べ劣る場合が多く、薬剤使用量も多くなるので、元から液中にマグネシウムが多量に存在している系でなければ適用するのは難しい。

### 2.4 アルミニウム塩による凝集沈殿法

現在、フッ素をカルシウム塩による凝集沈殿法により数十 mg/l まで除去した後、8 mg/l 以下まで低減するのに最も一般的に行われているのが、アルミニウム塩による凝集沈殿法である。硫酸バンド ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) や PAC (ポリ塩化アルミニウム:  $\text{Al}_n(\text{OH})_m \cdot \text{Cl}_{3n-m}$ ) 等を添加し、水酸化ナトリウムや消石灰で中和すると水酸化アルミニウムが生成する。



水酸化アルミニウムは、酸性領域では  $\text{Al}^{3+}$  として、アルカリ領域では  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  として溶解する<sup>7)</sup>。アルミニウムによるフッ素の除去は、生成したゲル状の水酸

化アルミニウムによる共沈反応である。 $\text{Al}(\text{OH})_3$  は  $\text{pH} = 6 \sim 7$  でフッ素をよく吸着するため、反応はこの  $\text{pH}$  で行わなければならない。アルミニウム塩によるフッ素吸着反応は、薬剤の添加量が多ければ多いほど液中のフッ素濃度は低下するが、一方で、薬剤コストと汚泥の発生量の増加が問題となる。

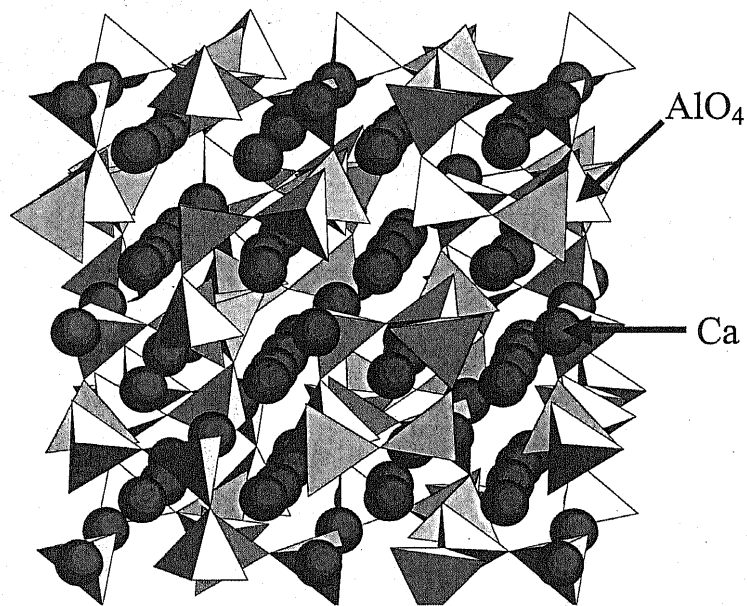
## 2.5 無機材料による F の除去技術の検討について

これまで述べてきたように、従来のカルシウム添加法等の処理方法では、フッ化物イオン濃度が十数  $\text{mg/l}$  レベルの処理水しか得ることができない。このため、従来の方法では新基準 8  $\text{mg/l}$  までフッ素を除去することが難しくなってきた。そこで、本研究では、フッ素の吸着剤として  $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$  ( $\text{C}_9\text{A}_3$ ) ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) , および Ettringite を取り上げた。これらは、セメントの特性とスラグの特性両方を兼ね備えている。 $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$  ( $\text{C}_9\text{A}_3$ ) および  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) のカルシウムアルミネイトは他のフッ素除去剤に比べ、安価で優れたフッ素除去能をもっていると報告されている<sup>8)</sup>。しかし、そのフッ素除去メカニズムは明らかでない。また Ettringite をフッ素吸着剤として検討した報告はない。本章では、無機材料によるフッ素除去メカニズムの解明を行なう。

### 3. カルシウムアルミネイトによるフッ素除去

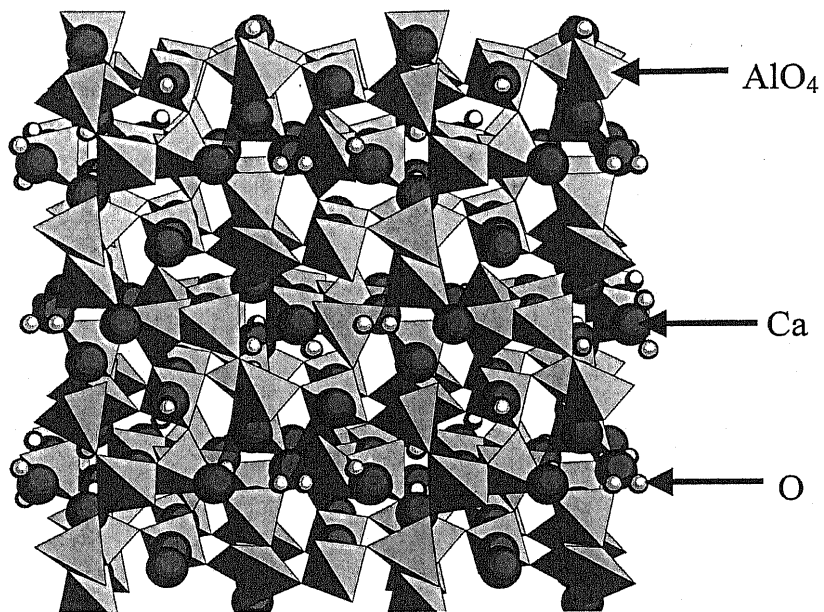
#### 3.1 カルシウムアルミネイトの結晶構造

排水からフッ化物イオンを除去する物質としてカルシウムアルミネイトの  $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$  ( $\text{C}_9\text{A}_3$ )、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) を選択した。Fig.1 および Fig.2 に  $\text{C}_9\text{A}_3$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$  の結晶構造を示した。 $\text{C}_9\text{A}_3$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$  は、水和物を生成する。また、硬化するセメントの特性と不純物を吸着するといったスラグの特性両方を兼ね備えている。



**Fig.1** Crystal structure of  $\text{C}_9\text{A}_3$



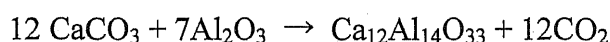
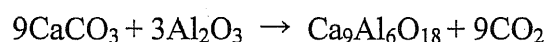


**Fig.2** Crystal structure of  $C_{12}A_7$ .

## 3.2 実験

### 3.2.1 試料の合成

C<sub>9</sub>A<sub>3</sub> および C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> は、原料として CaCO<sub>3</sub>(関東化学(株)、99.99 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(住友化学(株)、99.9 % AKP-G015 粒径: 0.1 μm)を用いた。所定のモル比になるよう秤量したこれらの原料をメノウ乳鉢でアセトン湿式混合した。混合後、アルミナボートを用いて大気中 1200℃で 6 時間焼成した。焼成後、メノウ乳鉢で粉砕した。合成の際の反応式を下記に示す。



試料の同定には、粉末 X 線回折装置(マックサイエンス MX-Labo)による XRD 法を用いた。

### 3.2.2 添加濃度の影響

NaF を用いフッ化物イオン濃度が 300 mg/l になるように、フッ化物イオン溶液を調製した。フッ化物イオン溶液 500 ml に C<sub>9</sub>A<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> をそれぞれ 0.05 g, 0.5 g, 1.0 g を加えてから攪拌した。5 min, 30 min, 1 h 毎に溶液を 50 ml 分取し、吸引ろ過した。ろ液は、イオン強度調整剤(TISAB-01)5 ml を加え、フッ化物イオン濃度を測定した。フッ化物イオン濃度測定には、イオンメーター(東亜ディーケーケー(株)製 IM-55G)を用いた。また、その残渣は粉末 X 線回折を用いて同定した。C<sub>9</sub>A<sub>3</sub> を 0.5 g 加えて行った実験の残渣については、蛍光 X 線分析(セイコー電子工業(株) SEA 2001)も行った。

### 3.2.3 pH の影響

フッ化物イオン溶液は、NaF を用いフッ化物イオン濃度が 300 mg/l になるよう調製し、pH は HNO<sub>3</sub>, NaOH を用いて pH 1, 3, 7, 11 になるよう調節した。pH を調節したフッ化物イオン溶液 500 ml に C<sub>9</sub>A<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> をそれぞれ 1.0 g 加え攪拌した。5 min, 30 min, 1 h 毎に溶液を 50 ml 分取し、吸引ろ過した。ろ液は、イオン強度調整剤 5 ml を加え、フッ化物イオン濃度を測定した。フッ化物イオン濃度および pH の測定には、イオン・pH メーターを用いた。また、その残渣は粉末 X 線回折を用いて同定した。

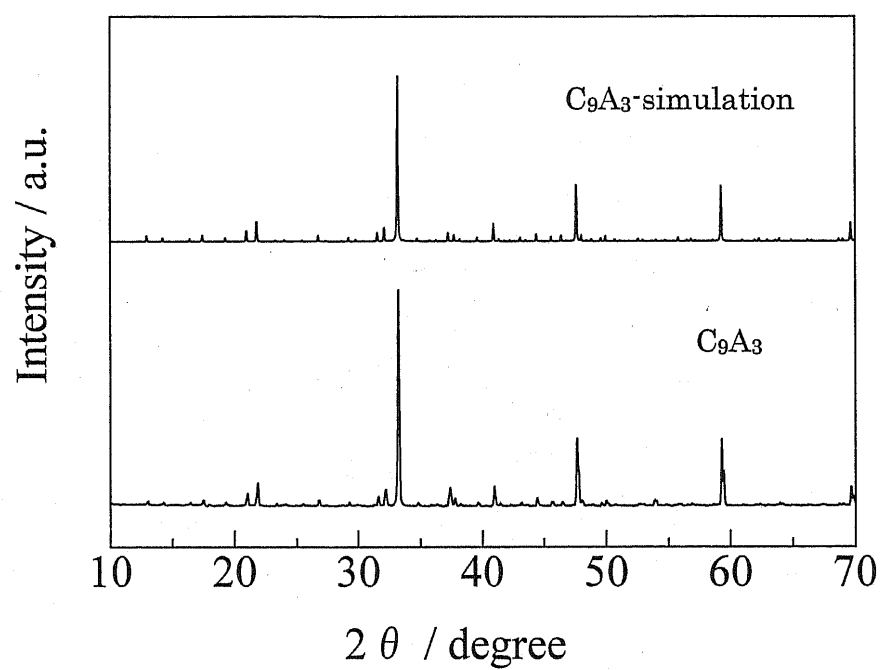
## 3.3 カルシウムアルミネイトの試験結果および考察

### 3.3.1 試料の合成

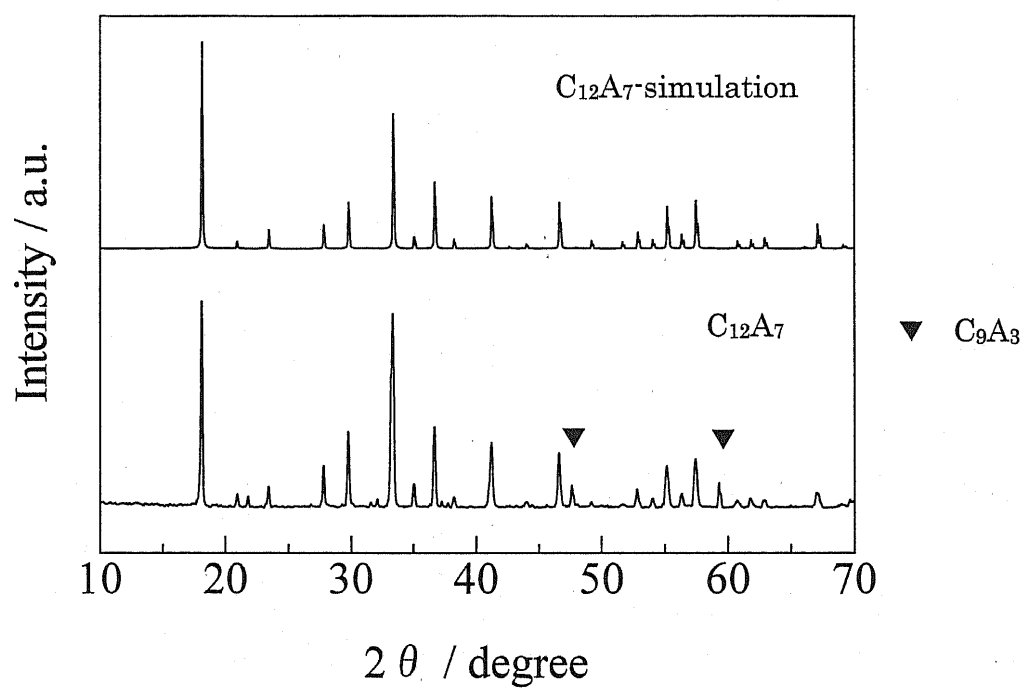
C<sub>9</sub>A<sub>3</sub> および C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> の XRD 測定結果を Fig.3 および Fig.4 に示した。C<sub>9</sub>A<sub>3</sub> は単一相であり、C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> は C<sub>9</sub>A<sub>3</sub> が不純物として少量含まれていることを確認した。

### 3.3.2 添加濃度の影響

Table 1 および Fig.5 に C<sub>9</sub>A<sub>3</sub> を添加したときのフッ化物イオン濃度の経時変化を、Table 2 および Fig.6 に C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> を添加したときのフッ化物イオン濃度の経時変化を示す。



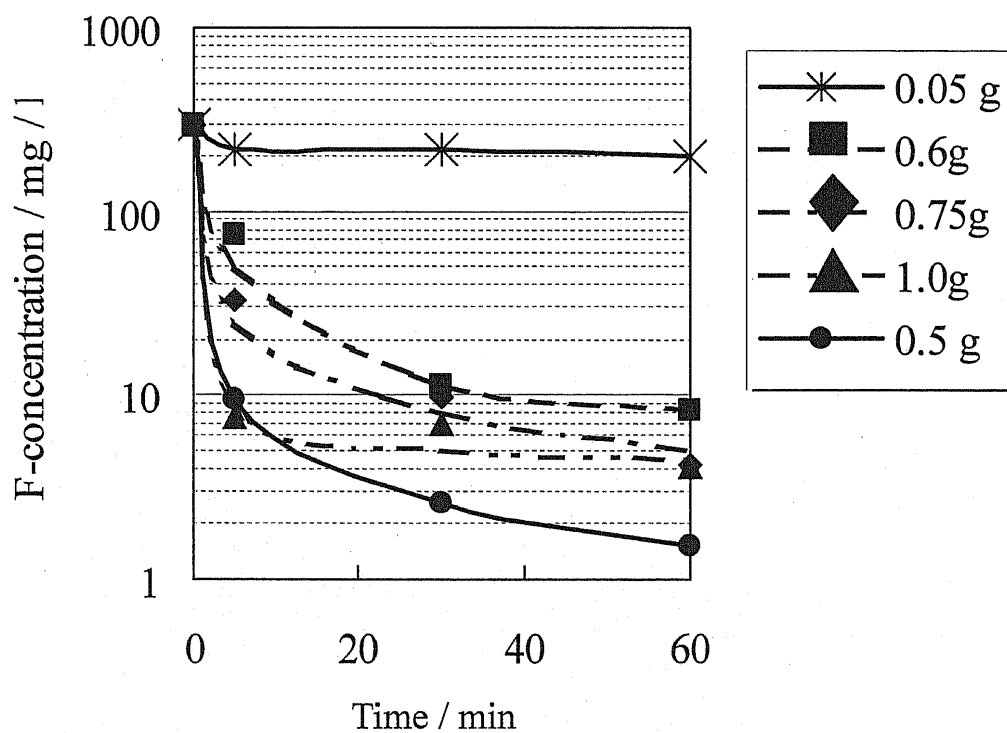
**Fig.3** X-ray diffraction patterns of C<sub>9</sub>A<sub>3</sub>.



**Fig.4** X-ray diffraction patterns of C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>.

**Table 1** Effect of  $C_9A_3$  concentration on  $F^-$  removal.

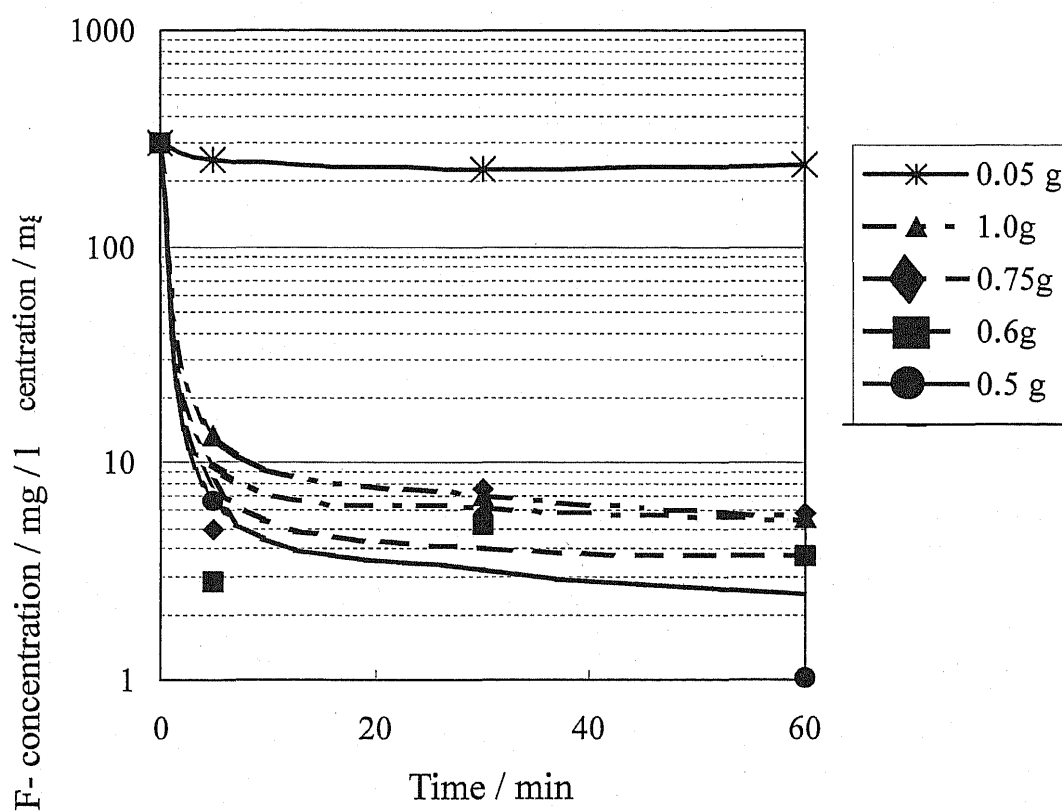
time / min	Amount of $C_9A_3$ / g				
	0.05	0.50	0.60	0.75	1.0
0	300	300	300	300	300
5	219	10	74	33	7.5
30	218	2.6	11	9.8	7.1
60	203	1.5	8.4	4.3	4.1



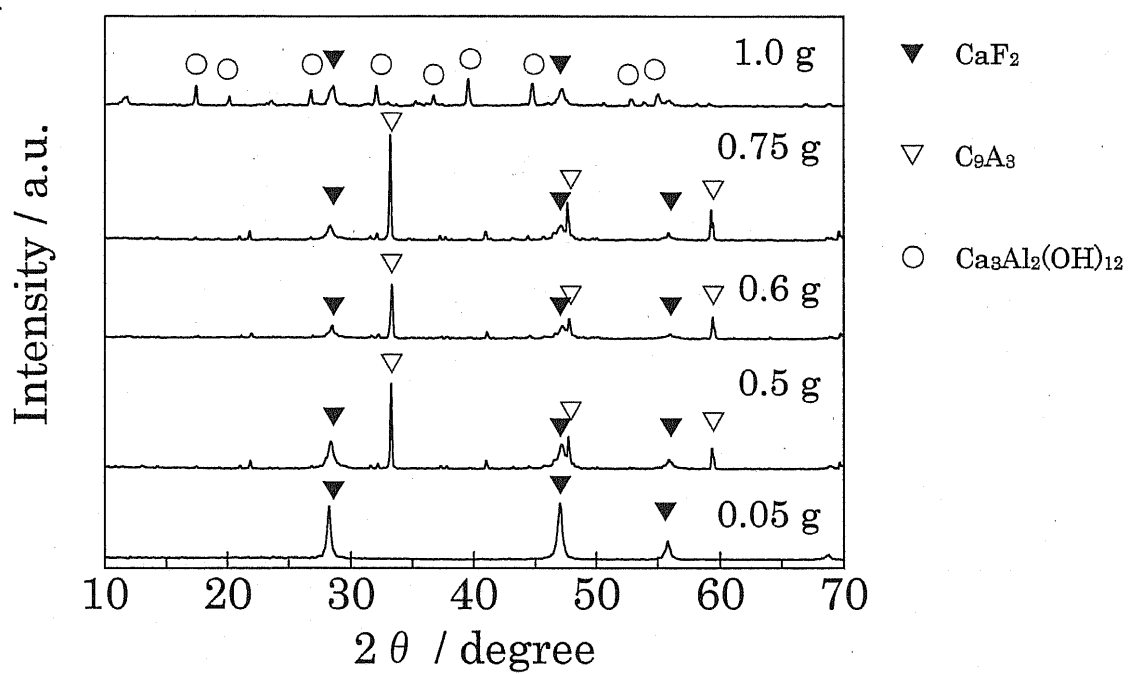
**Fig.5** Effect of  $C_9A_3$  concentration on  $F^-$  removal.

**Table 2** Effect of  $C_{12}A_7$  concentration on  $F^-$  removal.

time / min	Amount of $C_{12}A_7$ / g				
	0.05	0.50	0.60	0.75	1.0
0	300	300	300	300	300
5	255	6.7	2.8	5.0	13
30	227	5.7	5.2	7.6	7.1
60	244	1.0	3.8	6.0	5.7

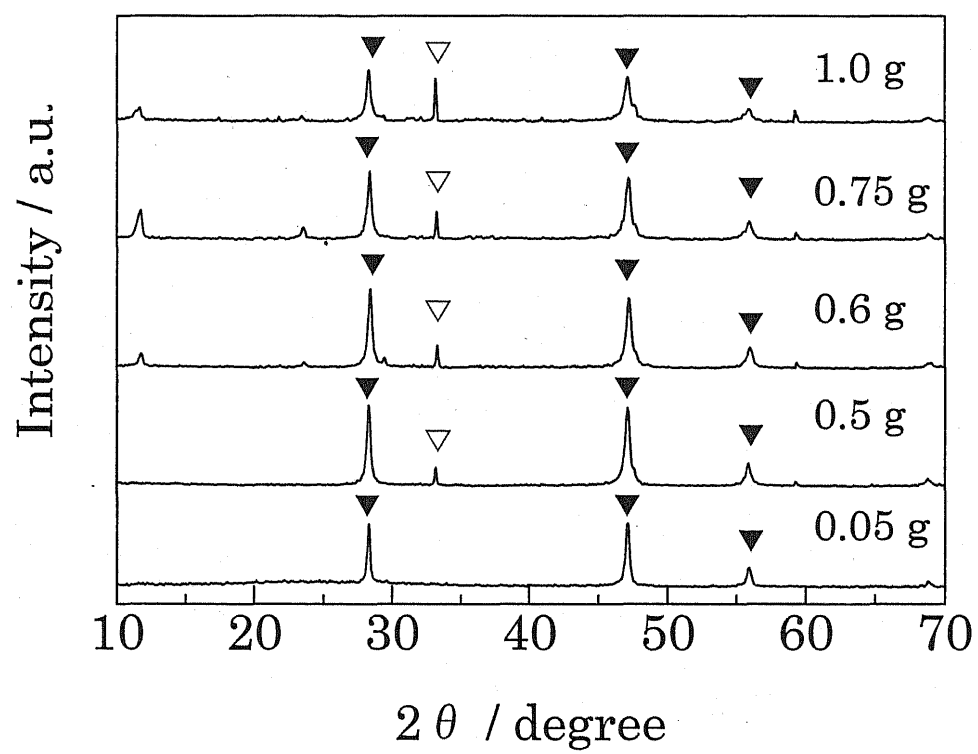


**Fig.6** Effect of  $C_{12}A_7$  concentration on  $F^-$  removal.



**Fig.7** X-ray diffraction patterns of  $C_9A_3$  residue.





**Fig. 8** X-ray diffraction patterns of  $C_{12}A_7$  residue.

XRD より、 $C_9A_3$ 、 $C_{12}A_7$  の 0.05 g 添加では  $CaF_2$ 、 $C_9A_3$  の 0.5 g および  $C_{12}A_7$  の 0.5 g、1.0 g 添加では、 $CaF_2$  および  $C_9A_3$  が残渣であると同定された。 $C_9A_3$  の 1.0 g 添加は、 $CaF_2$  および  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$  と同定された。次に、蛍光 X 線分析の結果を Table 3 に示した。

**Table 3** Identification of  $C_9A_3$  residue by XRF

concentration / wt %	
Ca	44.8
Al	55.2

Table 3 より、 $C_9A_3$  を 0.5 g 加えて行なった実験の残渣に Al が含まれていることがわかった。水酸化アルミニウムゲルは、中性の pH 領域でフッ化物イオンを吸着するため、フッ素処理方法として用いられている<sup>9)</sup>。 $C_9A_3$  の 0.5 g および  $C_{12}A_7$  の 0.5 g、1.0 g の添加において、フッ化物イオン濃度が 8 mg/l 以下になったのは、Al の水酸化物によってフッ化物イオン吸着が起こっているものと考えられる。 $C_9A_3$  の 1.0 g 添加においてフッ化物イオン濃度が 8 mg/l 以下になったのは、 $Ca_3Al_2(OH)_{12}$  によるイオン交換反応であると思われる。 $Ca_3Al_2(OH)_{12}$  は標準状態で安定なアルミネイト水和物であり、この化合物の水は  $OH^-$  として存在する<sup>8)</sup>。この  $OH^-$  と  $F^-$  がイオン交換し、フッ化物イオン濃度が減少させることができる。 $C_9A_3$  および  $C_{12}A_7$  の濃度によりフッ素除去量が異なるのは、除去のメカニズムが異なるからである。添加濃度が 0.5 g、および 0.05 g では加水分解による  $CaF_2$  の生成および水酸化アルミニウムによる吸着が主に起こり、1.0 g では  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$  による吸着が主に起こる。文献 8 ではイオン交換反応によりフッ化

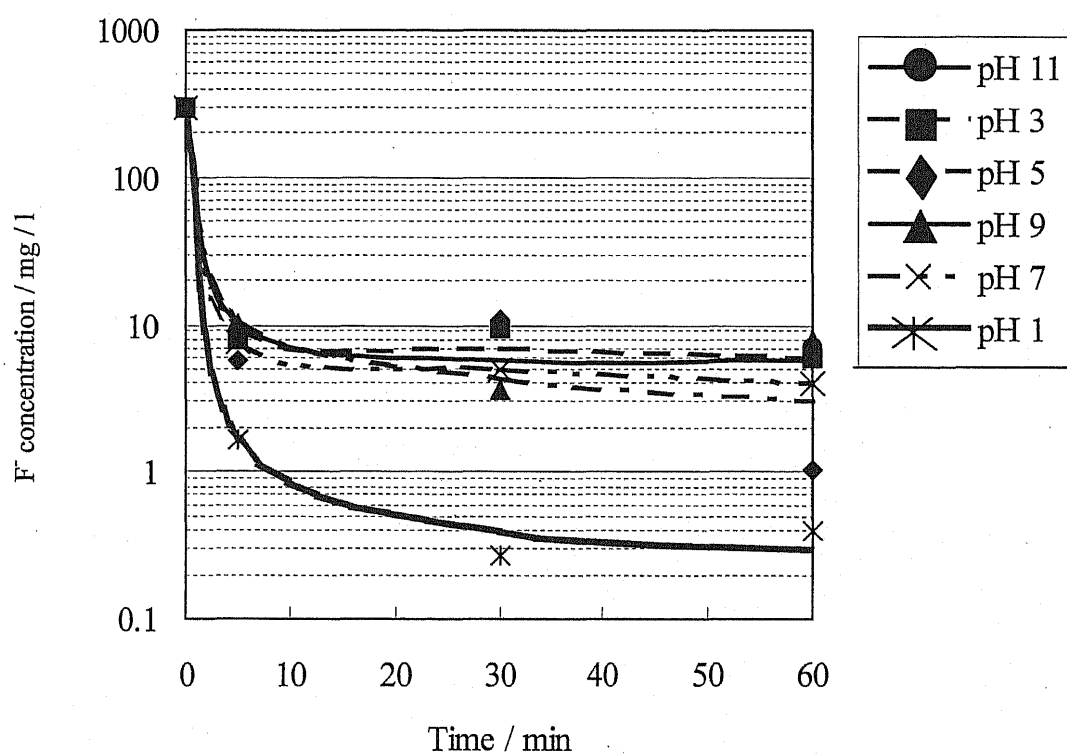
物イオン除去が行われていると考えられていたが、実際には低い添加量では分解により形成された水酸化物による吸着が支配的であり、添加量の最適化を行う必要がある。分解による  $\text{CaF}_2$  の生成は汚泥増加の問題もあるため、 $\text{C}_9\text{A}_3$  または  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  を高濃度添加し、吸着でフッ素除去するほうがフッ素処理プロセスとして望ましい。

### 3.3.3 pH の影響

$\text{C}_9\text{A}_3$  により、フッ化物イオン除去を行う場合の pH の影響を Table 4 と Fig.9 に、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$  により、フッ化物イオン除去を行う場合の pH の影響を Table 5 と Fig.10 に示した。

**Table 4** Effect of pH on F<sup>-</sup> removal by C<sub>9</sub>A<sub>3</sub>.

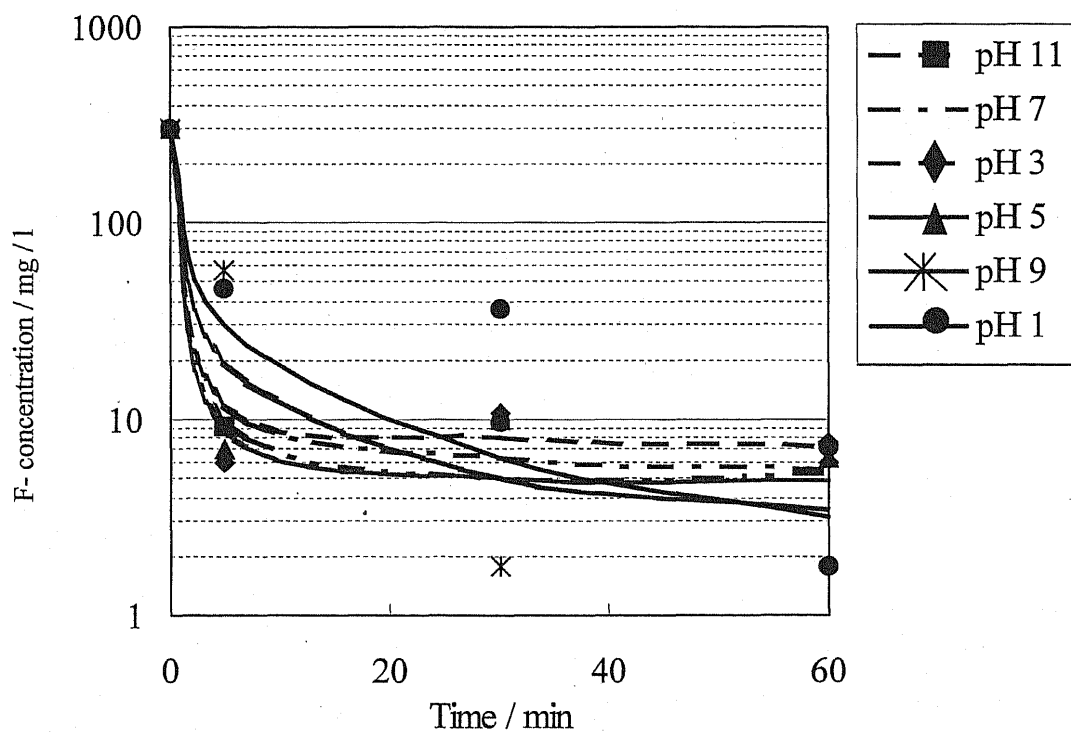
time / min	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11
0	300	300	300	300	300	300
5	1.6	7.9	5.7	7.5	10.1	9.1
30	0.3	9.4	11.0	5.0	3.7	9.7
60	0.4	6.0	1.0	4.1	7.9	7.2



**Fig.9** Effect of pH on F<sup>-</sup> removal by C<sub>9</sub>A<sub>3</sub>.

**Table 5** Effect of pH on F<sup>-</sup> removal by C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>.

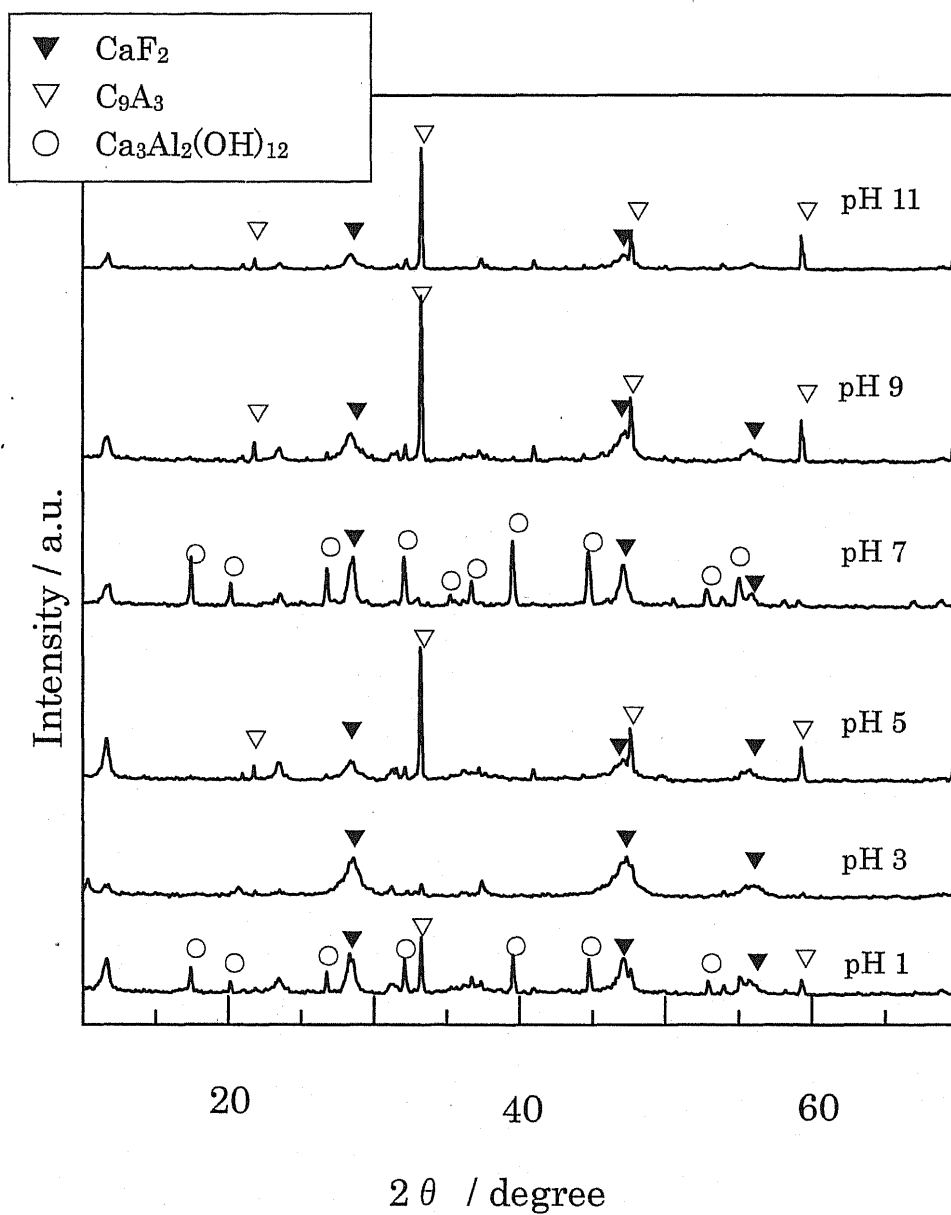
time / min	pH1	pH3	pH 7	pH9	pH11
0	300	300	300	300	300
5	47	6.1	12	58	9.1
30	36	10.9	6.3	1.8	9.7
60	1.8	7.7	5.6	6.8	7.2



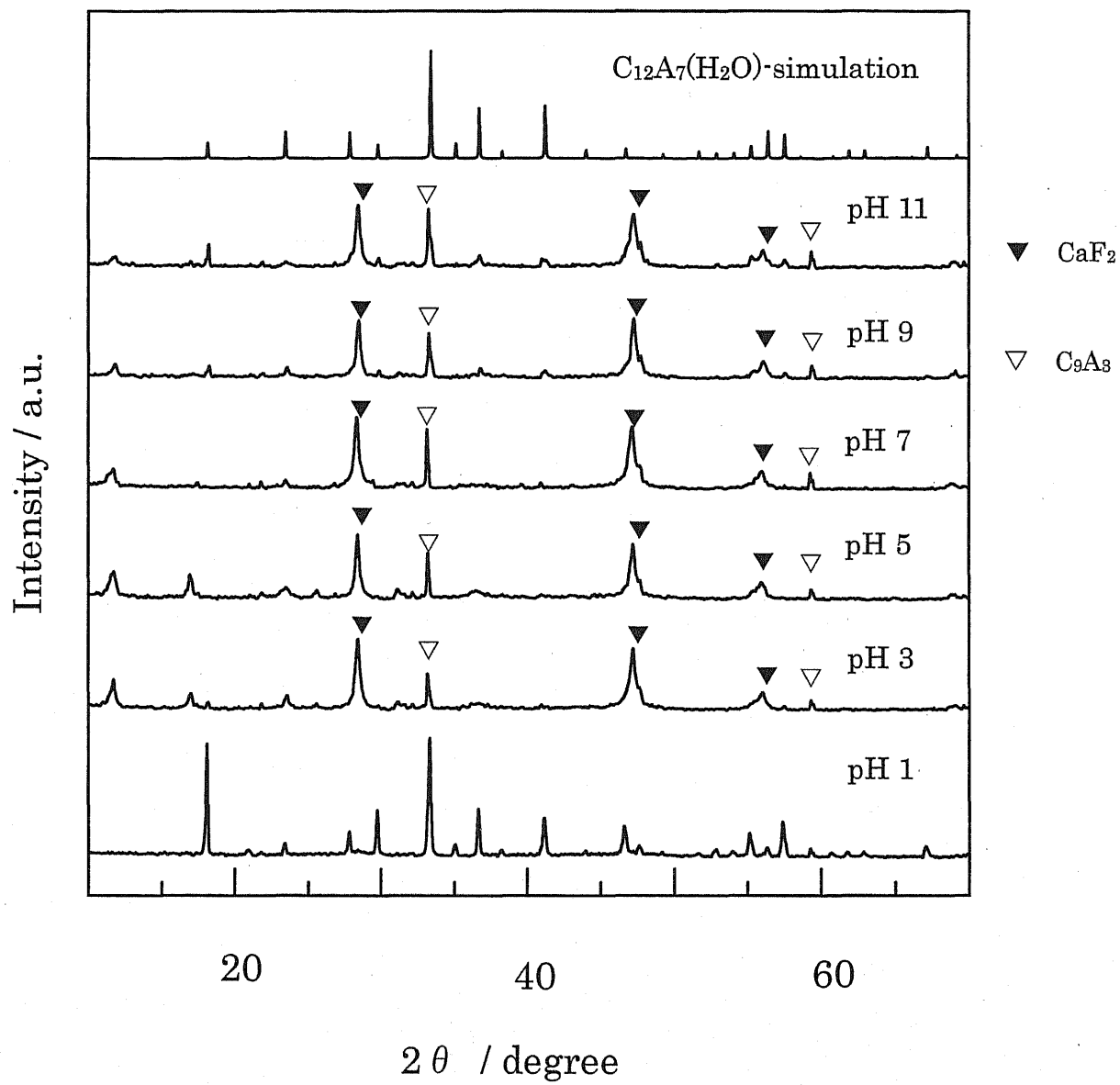
**Fig.10** Effect of pH on F<sup>-</sup> removal by C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>.

C<sub>9</sub>A<sub>3</sub> および C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> とも初期の pH が 1 のとき最もフッ化物イオン濃度が減少した。今回の実験において C<sub>9</sub>A<sub>3</sub> は、すべての pH においてフッ素の排水基準 8 mg/l 以下まで減少した。C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> は、pH 11 以外はフッ素の排水基準を満たす濃度まで減少した。実験中の溶液の pH は、元液 pH 1 の場合を除き 11.5-11.8 になった。元液が pH 1 の場合は、9.3 から 11.6 になった。

次に、Fig.11, Fig.12 に、残渣の XRD 測定結果を示した。C<sub>9</sub>A<sub>3</sub> では、pH 1 以外は C<sub>9</sub>A<sub>3</sub> および CaF<sub>2</sub> が確認された。C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> においても、pH 1 以外は C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> および CaF<sub>2</sub> が確認された。C<sub>9</sub>A<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> とも pH 1 では、C<sub>9</sub>A<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> およびその水和物である。pH 1 において最もフッ化物イオン濃度が減少したのは、溶液の pH による影響である。C<sub>9</sub>A<sub>3</sub> および C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> のいずれにおいても pH 1 の実験では、CaF<sub>2</sub> の生成より水和物の生成が主に起こっている。これらの水和物によるフッ化物イオンの吸着が pH 9 から 11 の領域で起こりやすいのではないかと考えられる。



**Fig.11** X-ray diffraction patterns of  $C_9A_3$  residue.



**Fig.12** X-ray diffraction patterns of  $C_{12}A_7$  residue.



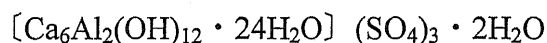
### 3.4 結論

$C_9A_3$  および  $C_{12}A_7$  によるフッ素除去は、低濃度の添加の場合、 $CaF_2$  と水酸化アルミニウムによる吸着が起こり、高濃度の添加では、 $Ca_3Al_2(OH)_{12}$  による吸着が起こる。文献.8 ではイオン交換反応によりフッ化物イオン除去が行われていると考えられていたが、実際には低い添加量では分解により形成された水酸化物による吸着が支配的である。加水分解による  $CaF_2$  の生成は汚泥増加の問題にもつながるため、 $C_9A_3$  や  $C_{12}A_7$  を高温（1200℃）で合成してフッ素除去に用いるメリットは少ないと考えられる。

## 4. Ettringite によるフッ素除去

### 4.1 Ettringite の結晶構造

エトリングaitは、セメント水和物の一つで、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  で表される鉱物である。エトリングaitには 32 分子の水が水和しているが、この水は全部同じ状態ではない。エトリングaitの化学構造を示性式の形で表すと、



となり、32 分子の水のうち、6 分子の水は結晶格子内に取り込まれ、26 分子の水は  $\text{H}_2\text{O}$  の形、すなわち結晶水の形で水和している<sup>10)</sup>。Fig.13 にその結晶構造を示した<sup>11)</sup>。

エトリングaitの構造は、 $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}]^{6+}$ の円柱部分とその溝にある  $3\text{SO}_4^{2-}$ および  $2\text{H}_2\text{O}$  により構成されている。この構造によりエトリングaitは金属汚染物質のホストとなりカチオン・アニオン両方を吸着、置換により固定することができる。置換するイオンとしては、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ がある。これより、エトリングaitは汚染されたサイトの改善、セメント性物質での廃棄物固定、排水処理などに有用な物質といえる<sup>11)</sup>。しかしながらフッ化物イオンの吸着について研究した報告はない。また、エトリングait結晶体は、針状結晶が複雑にからみあってスポンジ状の構造を示し、多量の水分を補足することにより長時間良好なゲル化状態を維持する<sup>10)</sup>。

本章ではエトリングaitのフッ素除去能およびそのメカニズムの解明を行う。

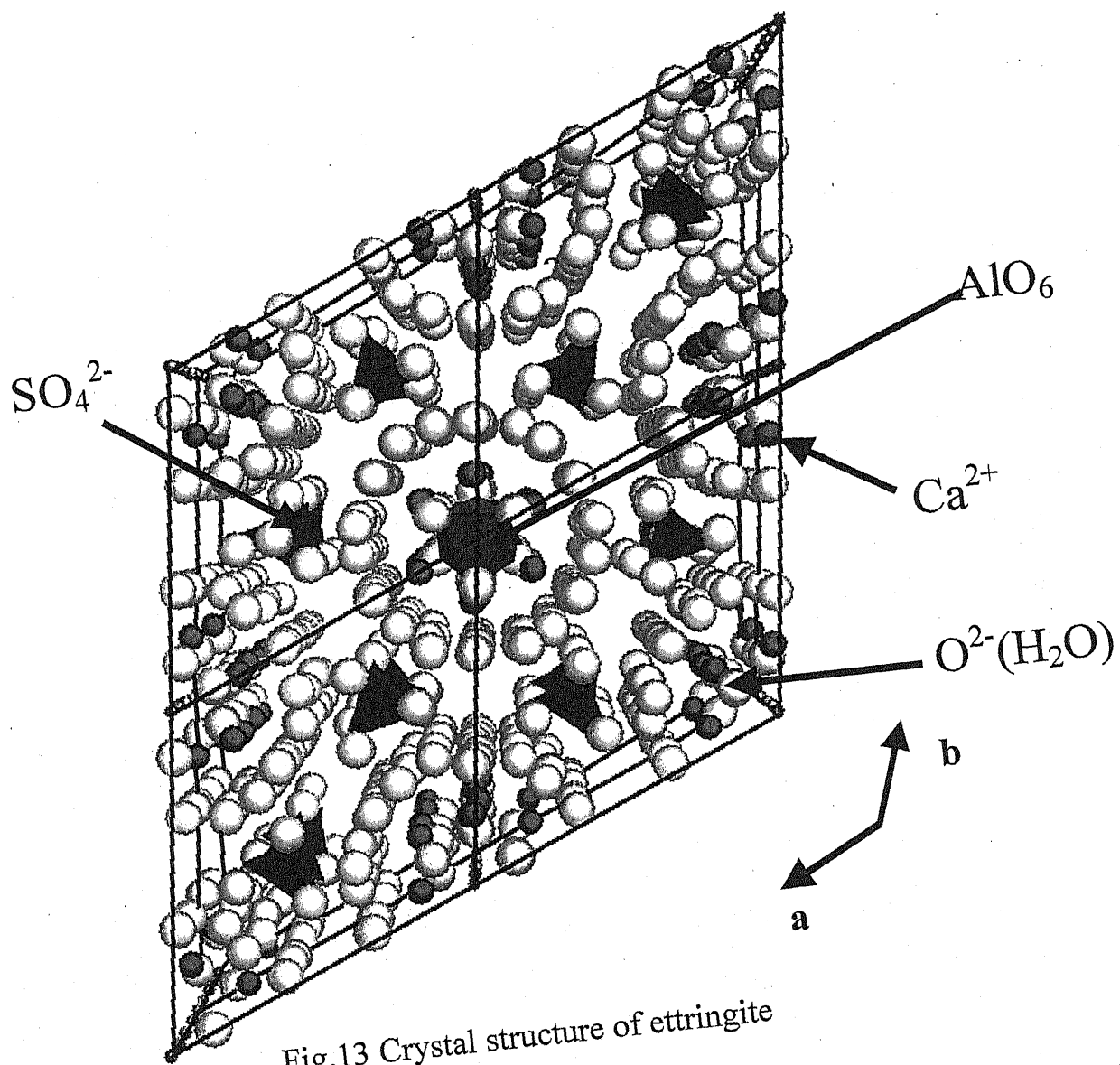
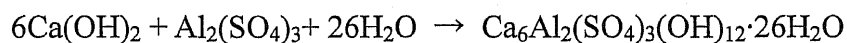


Fig.13 Crystal structure of ettringite

## 4.2 実験

### 4.2.1 試料の合成

エトリンガイトは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (関東化学(株), 95.0 %),  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (関東化学(株), 92.0 %)を出発原料とし、所定のモル比になるよう秤量した。それらをポリエチレンの容器に入れ、十分なイオン交換水を加え、数回振って、そのまま室温 30 分放置した。合成の際の反応式を下記に示す。



### 4.2.2 粉末 X 線回折

合成したエトリンガイトを吸引ろ過し乾燥後、粉末 X 線回折装置(マック・サイエンス(株)製)MX-Labo を用いて測定した。測定条件を Table 6 に示す。XRD 測定結果を Fig.14 に示した。測定結果から不純物の有無を調べ、エトリンガイトは単一相であることを確認した。

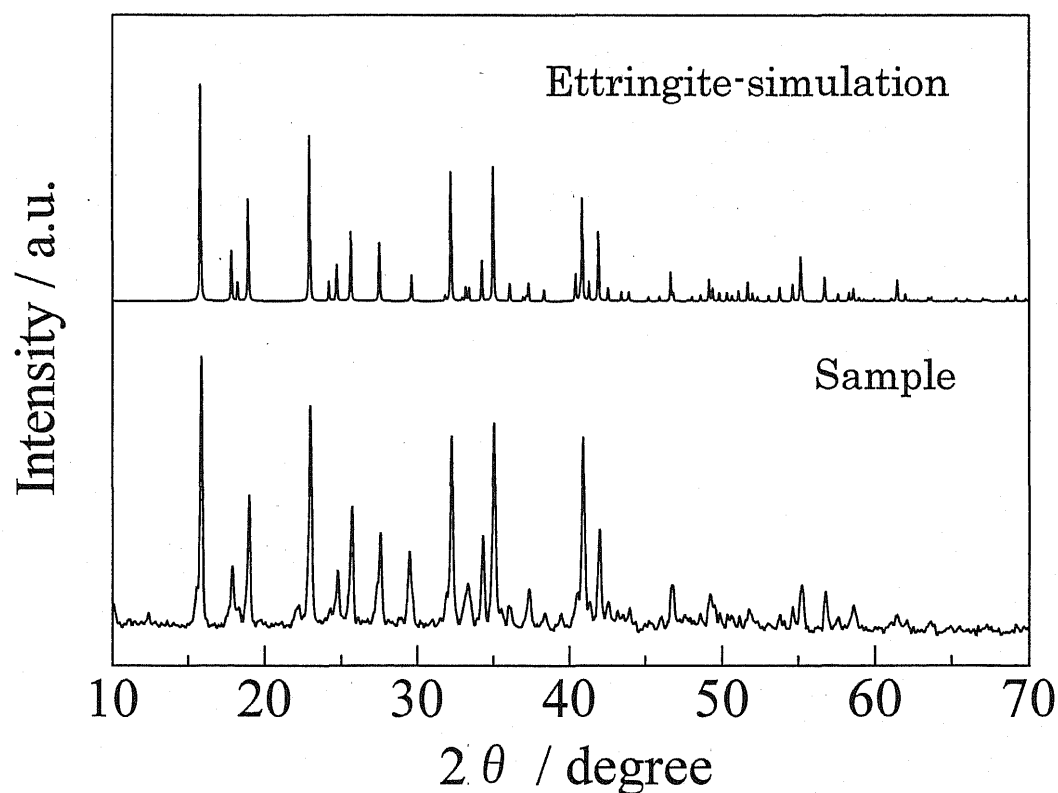
**Table 6** Conditions of powder X-ray diffraction measurement.

4.2.3 示差熱重量測定(TG-DTA)

---

Goniometer	$2\theta / \theta$
Target	Cu
Voltage / Current	40 kV / 25 mA
Step scan increment / $2\theta$	0.02 deg.
Slit	DS / SS 1 deg. / 1 deg. RS 0.15 mm
Detector	Scintillation Counter
Temperature	Room temperature

---



**Fig.14** X-ray diffraction patterns of ettringite.

エトリンガイトによるフッ素除去実験は、吸引ろ過後の湿った状態のエト

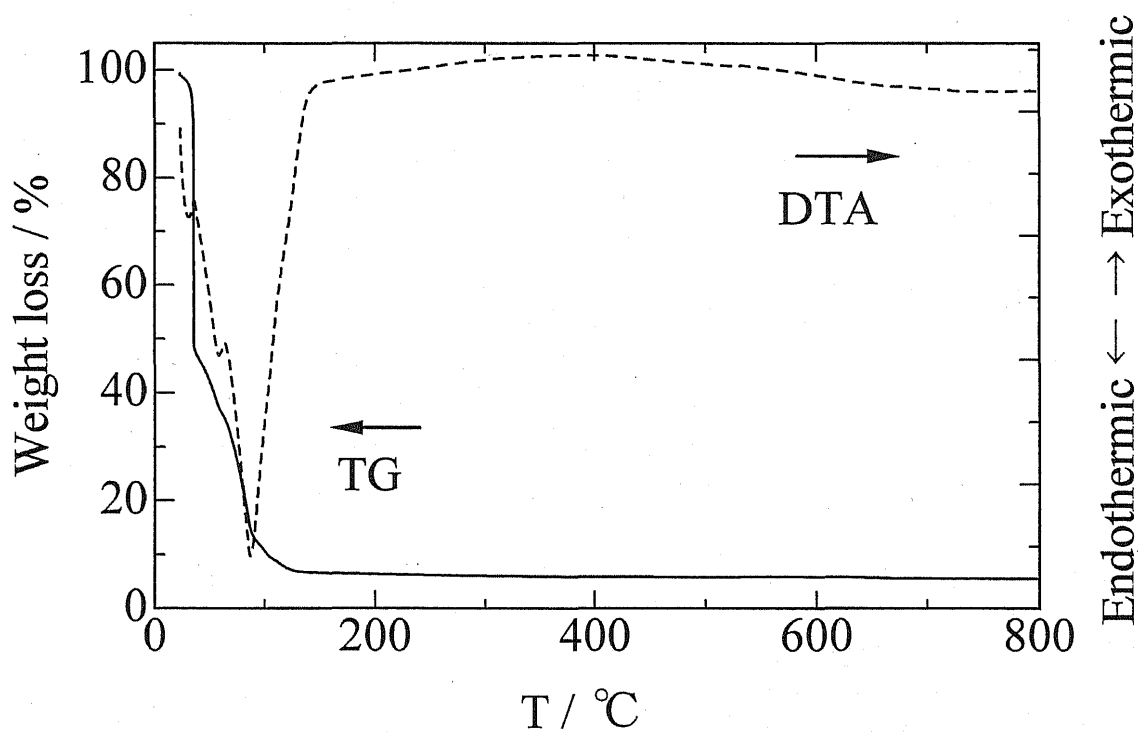
リンガイトを用いて行った。実験に用いたエトリンガイトの正味量を計算するため、TG-DTA 測定を行った。測定には TG-DTA6300(EXSTAR 6000 セイコー電子工業(株))を用いた。測定条件を Table 7 に示す。TG-DTA 測定結果を Fig.15 に示した。測定結果において 800 °C で水分が完全に蒸発したと仮定すると、重量減少は -94.5% であった。これより、エトリンガイトの正味量を計算した。

#### 4.2.4 エトリンガイトの添加量とフッ素除去

フッ化物イオン溶液は、NaF(和光純薬工業(株), 99.0 %)を用いフッ化物イオン濃度が 300 mg/l になるよう調製した。正味量が所定の量になるよう秤量したエトリンガイトをそれぞれフッ化物イオン溶液 200 ml に加えた。フッ化物イオン溶液にエトリンガイトを加えてから 5 min, 30 min, 1 h 毎に溶液を 50 ml 分取し、吸引ろ過後にろ液中のフッ化物イオン濃度を測定した。フッ化物イオン濃度測定には、イオンメーター(東亜ディーケーケー(株)製 IM-55G)を用いた。また、その残渣は粉末 X 線回折装置(マック・サイエンス(株)製)MX-Labo を用いて同定した。

**Table 7** Conditions of TG-DTA measurement.

measurement temperature	: 25~1000°C
heating rate	: 5°C/ min
reference material	: $\text{Al}_2\text{O}_3$
atmosphere	: Dry air



**Fig.15** TG-DTA curves of ettringite.

#### 4.2.5 エトリンガイトによる処理 pH とフッ素除去

水に正味 0.4 g になるよう秤量したエトリンガイトを加え、0.1 M  $\text{HNO}_3$  溶液を用いて pH はそれぞれ pH 1, 5, 7, 8, 10 になるよう調節した。水と 0.1 M  $\text{HNO}_3$  溶液の全量は 200 ml になるようにした。この溶液に NaF を F<sup>-</sup>濃度が 300 mg/l になるよう加え、5, 30, 60 min ごとに 50 ml 分取し、吸引ろ過した。吸引ろ過後、ろ液はイオン強度調整剤(TISAB-01)5 ml を加え、フッ化物イオン濃度を測定した。フッ化物イオン濃度および pH の測定には、イオン・pH メーター(東亜ディーケーケー(株)製 IM-55G)を用いた。また、その残渣は粉末 X 線回折装置(マック・サイエンス(株)製)MX-Labo を用いて同定した。

#### 4.2.6 エトリンガイトにおける共存イオンの影響

フッ化物イオン溶液は、NaF(和光純薬工業(株), 99.0 %)を用いフッ化物イオン濃度が 300 mg/l になるよう調製した。この溶液に他の陰イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ )の濃度が 300 mg/l になるようそれぞれ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (純正化学(株))、 $\text{KNO}_3$ (純正化学(株))、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (関東化学(株), 99.0 %)、 $\text{NaCl}$ (関東化学(株), 99.5 %)を添加した。正味量が 0.2 g になるよう秤量したエトリンガイトをそれぞれフッ化物イオン溶液 200 ml に加え、室温で攪拌した。フッ化物イオン溶液にエトリンガイトを加えてから 5 min, 30 min, 1h 毎に溶液を 50 ml 分取し、吸引ろ過後、ろ液中のフッ化物イオン濃度および共存イオン濃度を測定した。フッ化物イオン濃度測定には、イオンメーター(東亜ディーケーケー(株)製 IM-55G)を用いた。また、共存イオン濃度測定にはイオンクロマトグラフを用いた。その残渣は粉末 X 線回折装置(マック・サイエンス(株)製)MX-Labo を用いて同定した。



#### 4.2.7 XPS 測定

Ca, Al, O, F の結合の変化を調べるため、濃度依存性実験の 2.0 および 1.0 g/l の残渣の XPS 測定を行った。XPS 測定装置は JEOL 製 AP-71 XPS1 PHOTOELECTRON SPECTROMETER を使用し、得られたデータの解釈には M. Sun らの文献<sup>8)</sup>を参考にした。本実験での測定条件を Table 8 に示した。

Table 8 Conditions of XPS measurement.

X-Ray	MgK $\alpha$ , 10 Kv, 20 mA				
Element	O	F	Ca	Al	Au
Region	1s	1s	2p	2p	4f
Pass Energy	10 eV				
Scan Start	547 eV	701 eV	362 eV	88 eV	98 eV
Scan Finish	527 eV	681 eV	342 eV	68 eV	78 eV
Voltage step	0.100 eV				
No.of scans	10				
D well	200 mS				

## 4.3 結果

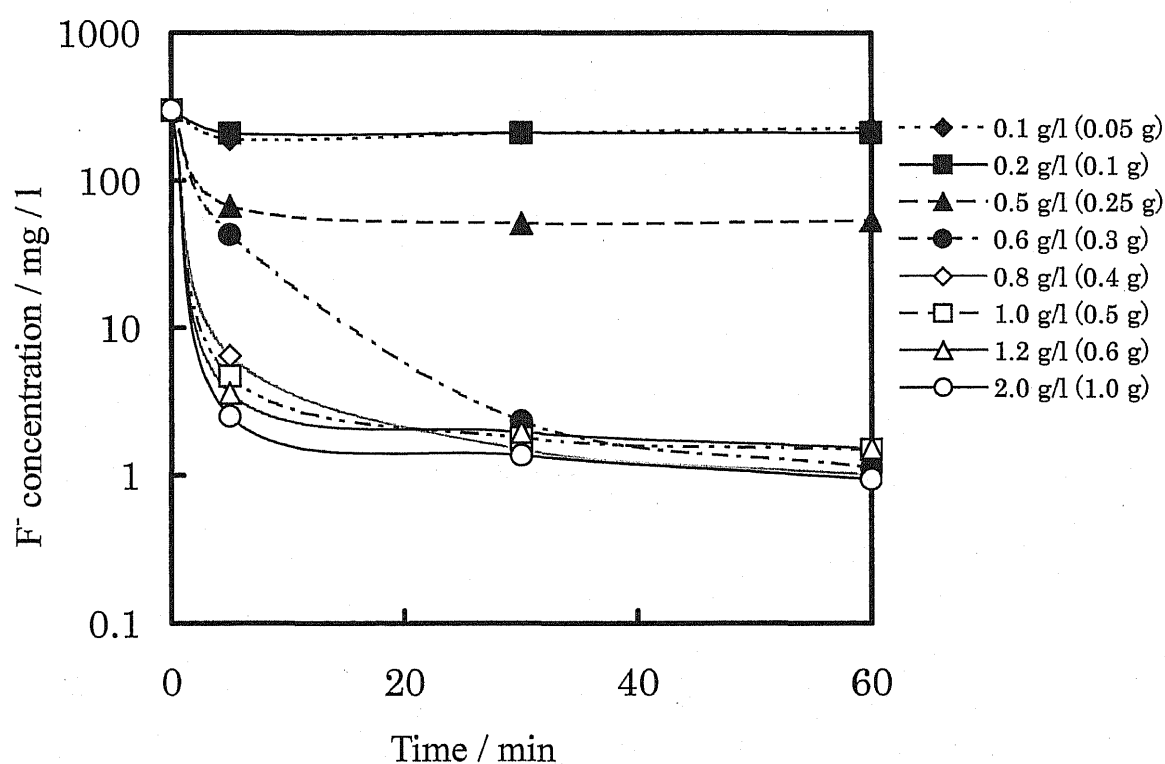
### 4.3.1 エトリンガイトの添加量とフッ素除去

フッ化物イオン濃度の経時変化を Table 9 と Fig.16 に示した。Fig.16 より、エトリンガイト濃度が 0.8 g/l 以上になると、ほぼフッ化物イオン濃度の減少が変わらないことがわかった。次に、Fig.17 にその残渣の XRD 測定結果を示した。

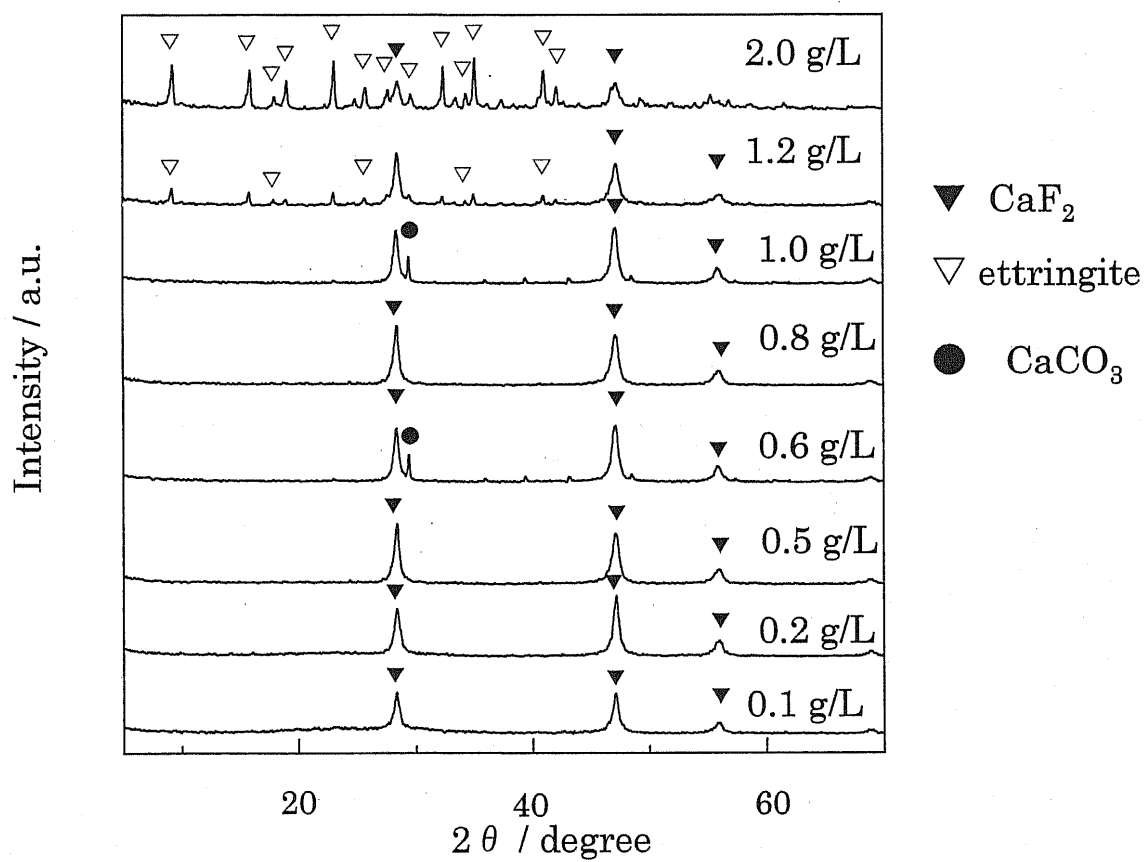
XRD の結果より、低濃度では  $\text{CaF}_2$  が、高濃度では  $\text{CaF}_2$  とエトリンガイトが存在していることが確認された。

**Table 9** Effect of ettringite concentration on F<sup>-</sup> removal.

time / min	Amount of ettringite / g/l							
	0.1	0.2	0.5	0.6	0.8	1.0	1.2	2.0
0	300	300	300	300	300	300	300	300
5	190	209	67	43	6.5	4.7	3.6	2.5
30	210	210	51	2.3	1.5	1.8	2.0	1.4
60	227	211	54	1.1	1.0	1.5	1.5	0.9



**Fig.16** Effect of ettringite concentration on F<sup>-</sup> removal.



**Fig.17** X-ray diffraction patterns of ettringite residue.

#### 4.3.2 エトリンガイトによる処理 pH とフッ素除去

フッ化物イオン濃度の経時変化を Table 10 と Fig.18 に示した。これより、全体的に  $F^-$  濃度が 8 mg/l 以下まで減少し, pH 1.5 および pH 10 のとき  $F^-$  濃度が 1 mg/l 以下まで減少した。次に、Fig.19 に残渣の XRD 測定結果を示した。pH ごとに残渣が異なり, pH 10 ではエトリンガイト, pH 8.2, pH 6.8 では  $CaF_2$ , pH 4.7 では  $Al(OH)_3$  が同定された。

Table 10 Effect of pH on F<sup>-</sup> removal by ettringite.

Time / min	pH 1.5	pH 4.7	pH 6.8	pH 8.2	pH 10
0	300	300	300	300	300
5	0.3	1.2	6.3	7.5	0.5
30	0.3	1.2	7.1	6.0	0.4
60	0.3	1.2	6.6	5.4	0.3

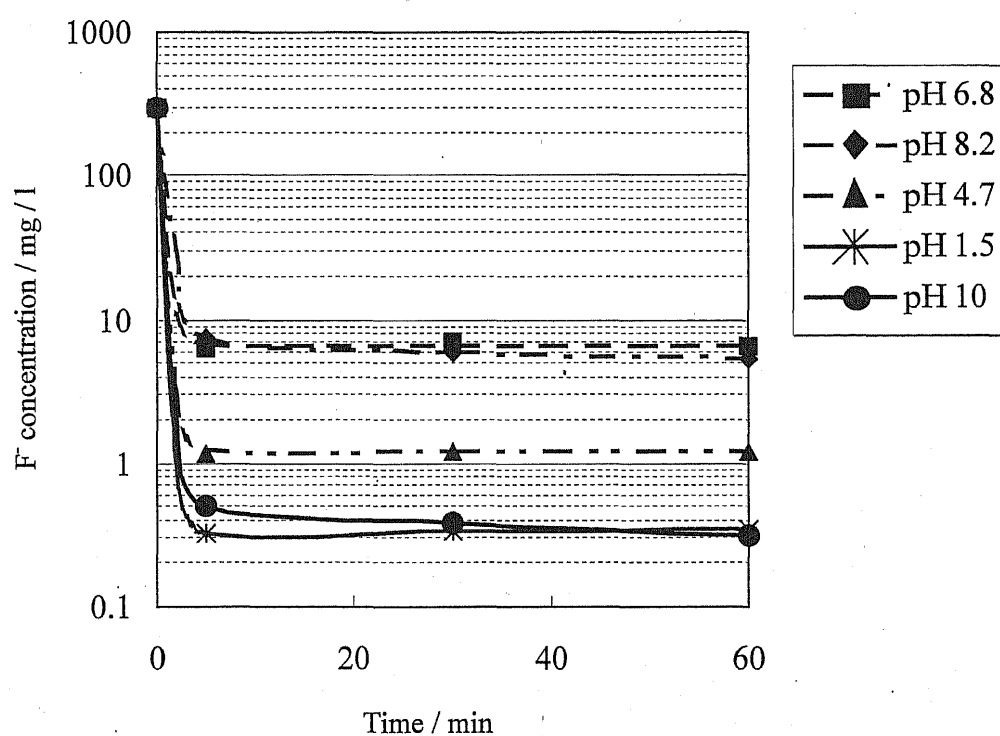
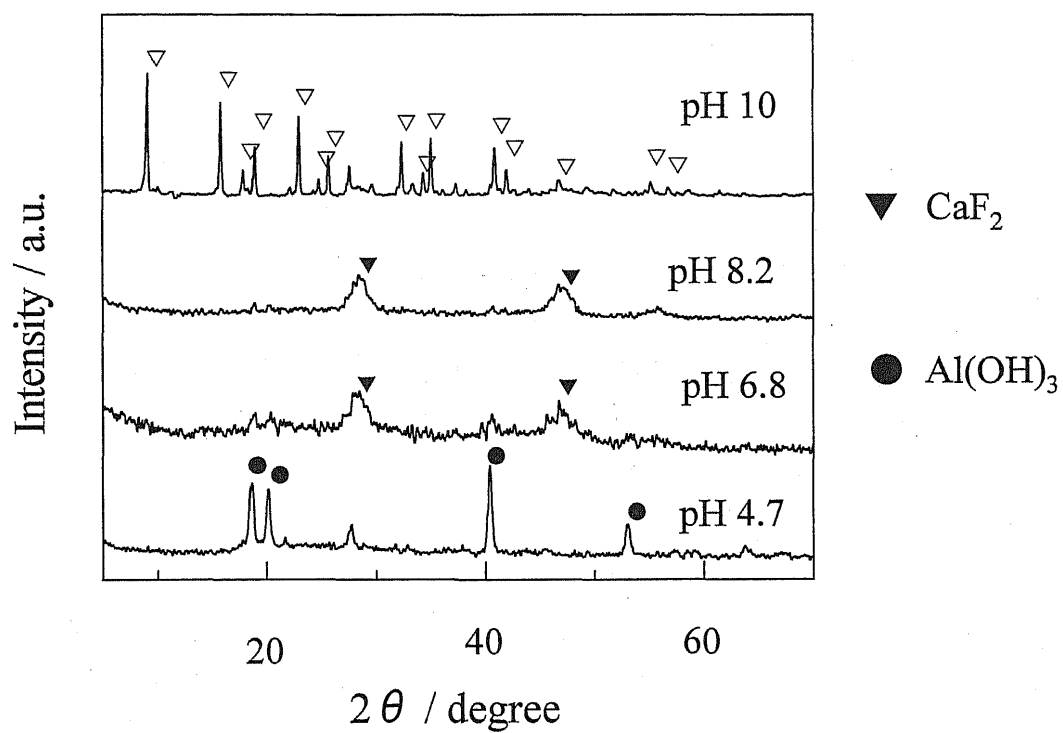


Fig.18 Effect of pH on F<sup>-</sup> removal by ettringite.



**Fig.19** X-ray diffraction patterns of ettringite residue.



#### 4.3.3 エトリンガイトにおける共存イオンの影響

フッ化物イオン濃度の経時変化を Table11 と Fig.20 に示した。これより  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  共存下以外は  $\text{F}^-$  のみの場合と同じ程度まで減少した。次に、pH の経時変化を Table 12 と Fig.21 に示した。元の  $\text{F}^-$  溶液は、ほぼ中性であったが、エトリンガイトを加えると溶液はアルカリ性になり、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  以外はほぼ似たような pH を示した。Fig.22 に残渣の XRD 測定結果を示した。 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  の残渣はブロードなピークしか見られず、アモルファスと考えられる。それ以外は  $\text{CaF}_2$  と確認された。次に、イオンクロマトグラフの測定結果を Fig.23 に示した。Fig.23 より  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  のみイオン濃度が減少したことがわかる。

#### 4.3.4 XPS 測定

成分元素である Ca、Al、O、および吸着元素である F の結合エネルギーを観察するために XPS 測定を行った。Fig.24 に XPS 測定の結果を示した。

Table 11 Effect of coexisting ion on F<sup>-</sup> removal by ettringite.

time / min	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
0	300	300	300	300	300
5	4.7	4.8	40	220	14
30	1.8	1.5	1.7	133	1.8
60	1.5	1.0	1.0	124	1.1

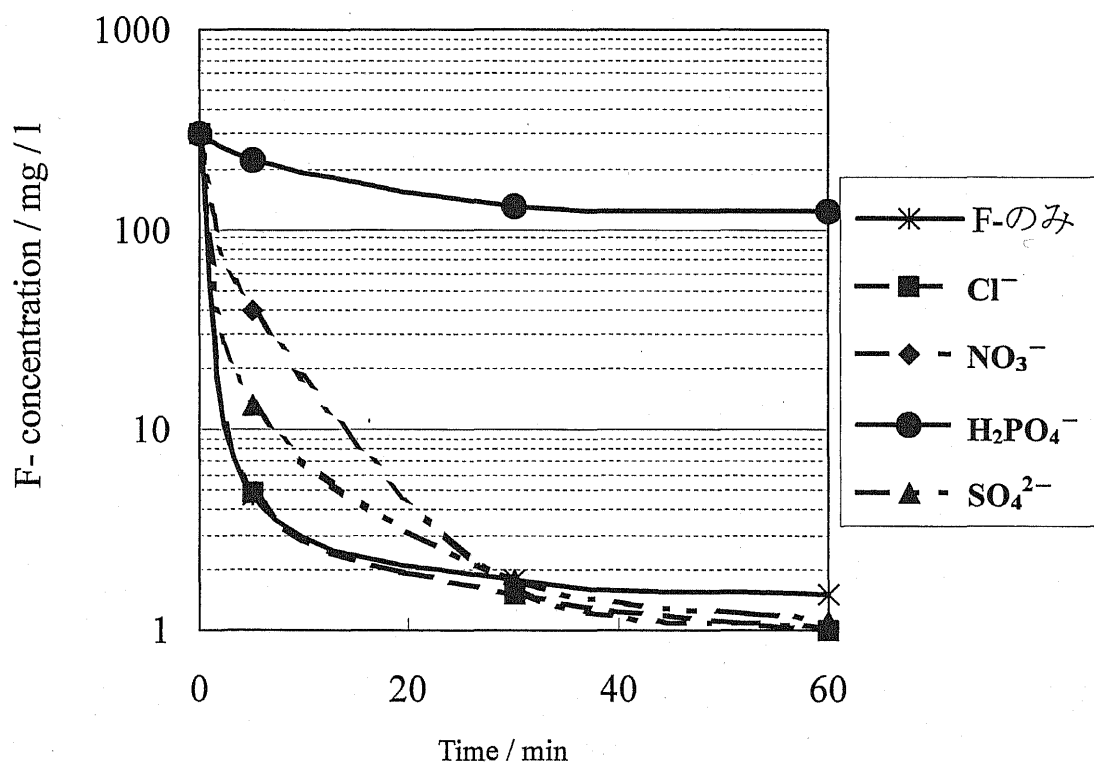


Fig.20 Effect of coexisting ion on F<sup>-</sup> removal by ettringite.

Table 12 Time dependence of pH value.

Time / min	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
5	11.3	11.3	11.3	10.0
30	11.5	11.4	11.4	10.7
60	11.4	11.4	11.4	10.7

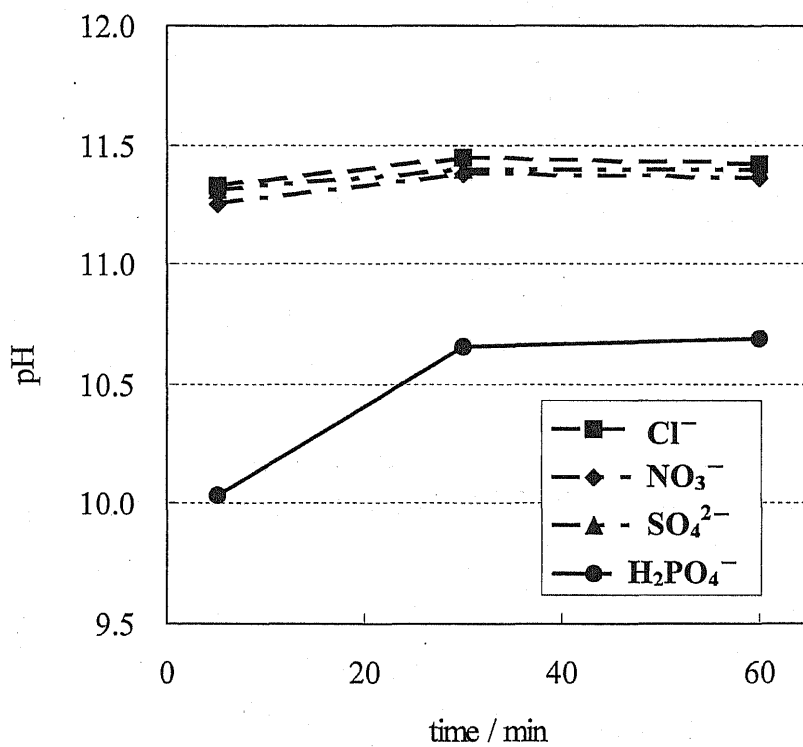


Fig.21 Time dependence of pH value.

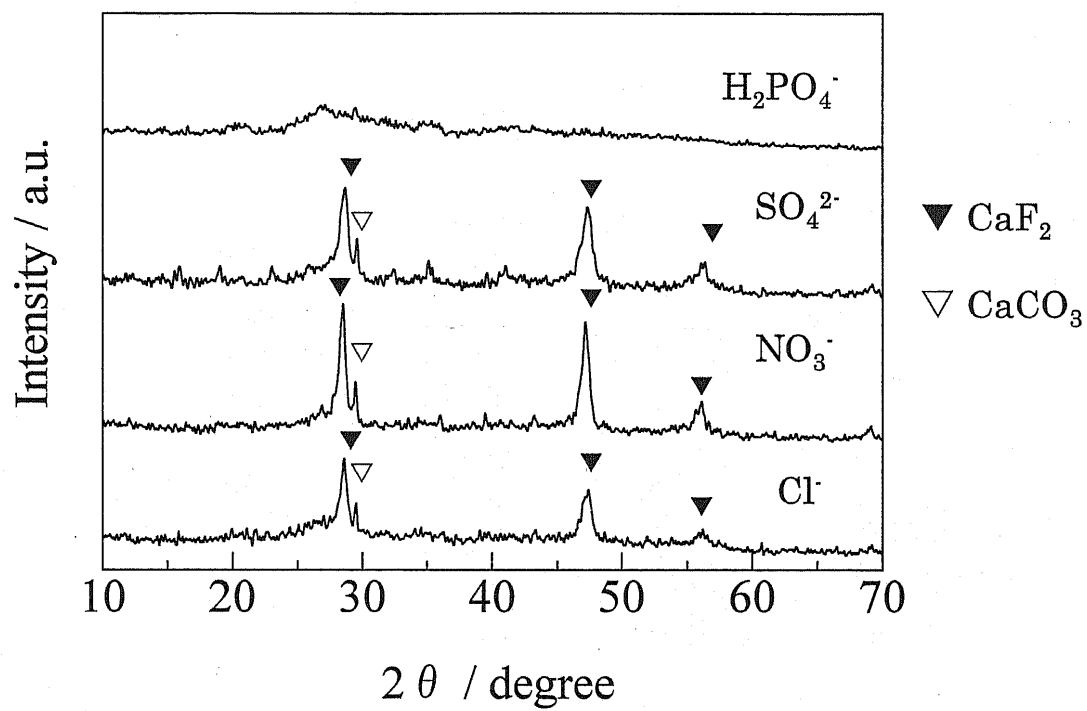


Fig.22 X-ray diffraction patterns of ettringite residue.

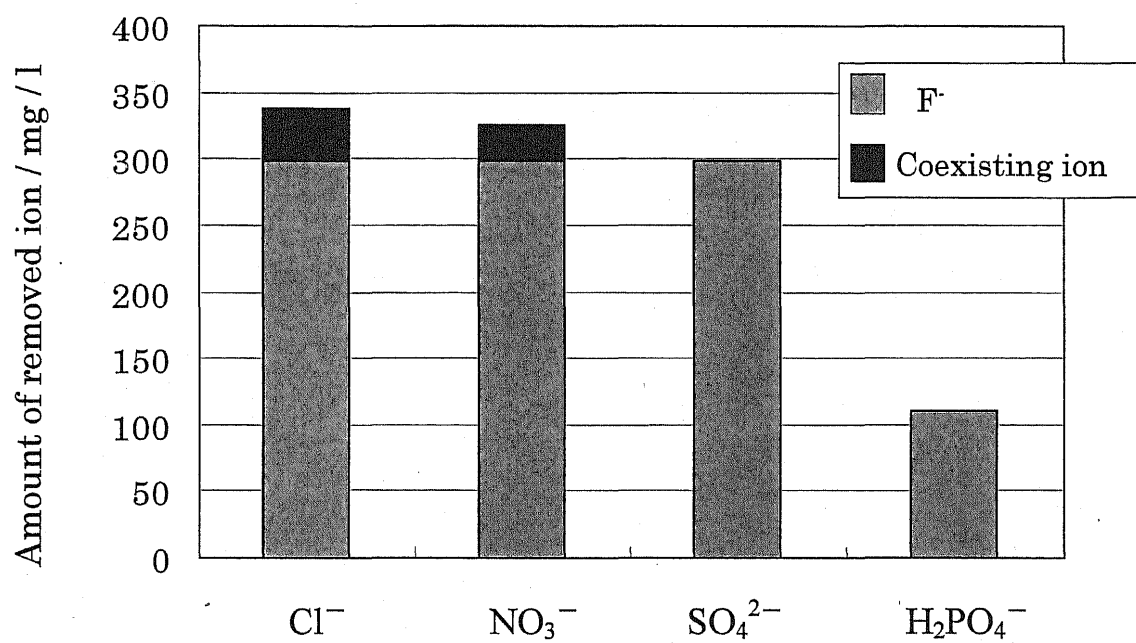


Fig.23 Effects of coexisting ion on F- removal.

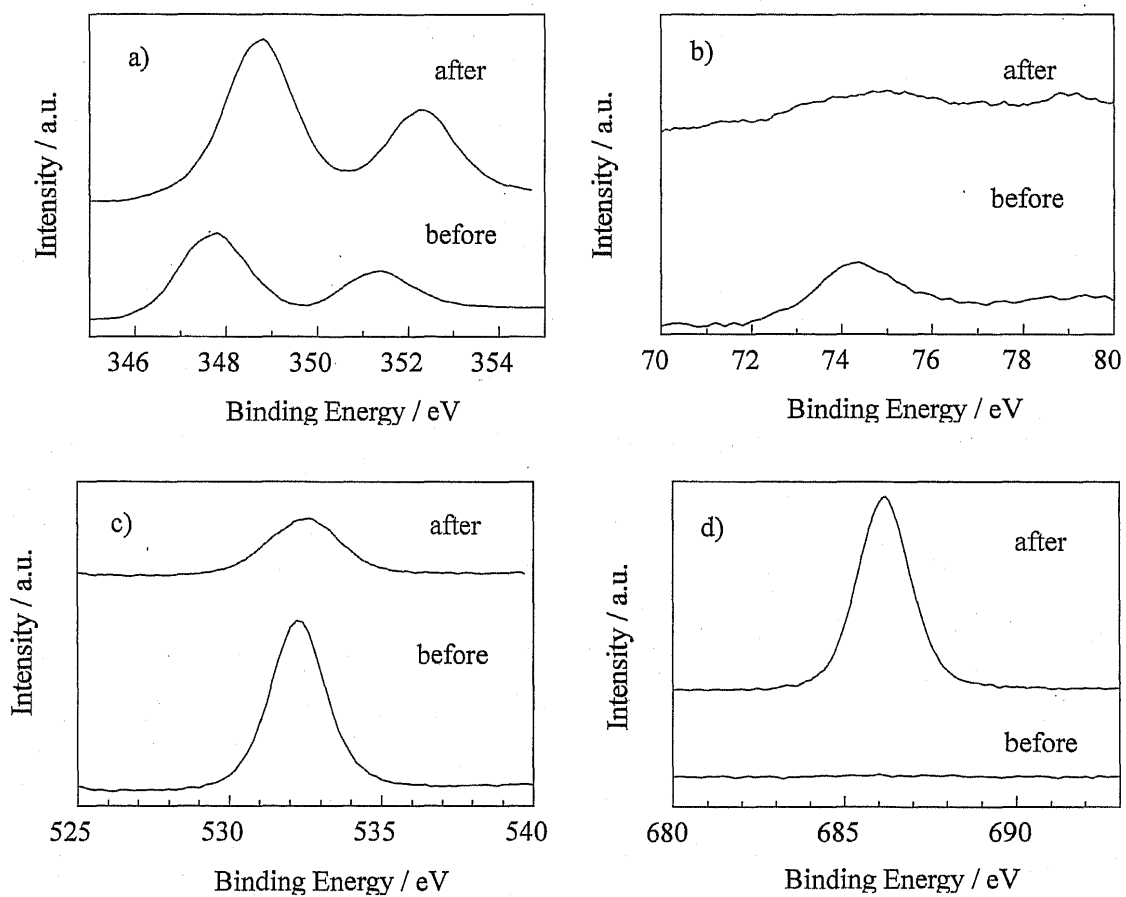


Fig.24 XPS spectra of ettringite before experiment of F- removal experiment (black line) and after (red line): a) Ca 2p<sub>3/2</sub>; b) Al 2p<sub>3/2</sub>; c) O 1s; d) F 1s.

#### 4.4 考察

実験結果から、エトリンサイトによるフッ化物イオンの除去メカニズムについて次のように考察した。

まず、4.3.1 の濃度依存性の実験では、XRD 結果より 1.0 g/l より低い濃度の場合に、主に  $\text{CaF}_2$  の形成が起こっている。しかし、 $\text{CaF}_2$  の形成だけでは通常はフッ化物イオン濃度が 8 mg/l 以下に減少しない。それゆえ、カルシウムアルミネイトと同様に  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が  $\text{CaF}_2$  を凝集沈殿させているのではないかと考えられる。しかし、XRD 結果よりエトリンサイトの共存も確認されたため、下記のようなエトリンサイトの  $\text{OH}^-$  と  $\text{F}^-$  のイオン交換反応も寄与している可能性もある。



次に、4.3.2 の処理 pH 試験の XRD 測定結果より、pH ごとにフッ化物イオン除去メカニズムが異なることがわかる。pH 6.8, pH 8.2 では、 $\text{CaF}_2$  の形成や  $\text{Al}(\text{OH})_3$  による  $\text{CaF}_2$  の凝集沈殿によってフッ化物イオンが除去され、pH 4.7 では  $\text{Al}(\text{OH})_3$  によりフッ化物イオンが吸着されたと考えられる。また、pH 10 では  $\text{CaF}_2$  のピークが見られない。このことから、pH10 ではエトリンサイトは加水分解することなく、イオン交換のみでフッ化物イオンを吸着除去している。pH 1.5 では他の溶液が白濁していたのに対し、溶液が無色透明になり、残渣もみられなかった。しかし、フッ化物イオン濃度は 8 mg/l 以下に減少した。これは何らかの錯体の形成によりイオンメータで検出されなかったものと考えられる。

次に、4.3.3 の共存イオンの影響に関しては、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  以外はエトリンサイトのフッ化物イオン除去に影響はなかった。 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  が共存した場合、フッ化物イオンが除去されないのは、



の反応が起こり、エトリンガイトから溶解した Ca が液中から除去され、CaF<sub>2</sub> が生成しないためである。このことは、残渣の XRD で H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>のみ CaF<sub>2</sub> が生成していないことからわかる。

最後に 4.3.4 の XPS 測定であるが、Fig.23 より、吸着後の試料には、F 1s のピークが出現すると共に Ca および Al のスペクトルに変化が現れる。高エネルギー側へのスペクトルのシフトはフッ化物イオンとの結合に一致することから、エトリンガイト中へ水酸基とのイオン交換によりフッ化物イオンが取り込まれていることがわかる<sup>12)</sup>。

#### 4.5 結論

エトリンガイトによって従来のフッ素除去方法の 1/5～1/3 の濃度までフッ化物イオン濃度を減少させることができた。この結果から、エトリンガイトが優れたフッ素除去能をもつことが確認された。エトリンガイトによるフッ素除去方法は従来の方法のように多段階処理を行わなくてもよい、プロセスを簡略化できるという利点がある。また、残渣の XRD 測定結果からその除去メカニズムを推測することができた。エトリンガイトによるフッ素除去反応は、フッ素含有排水の pH によりフッ素除去メカニズムが異なる。アルカリ性ではエトリンガイトによる吸着、中性ではエトリンガイトの加水分解により生成する CaF<sub>2</sub> および Al(OH)<sub>3</sub> 吸着が起こることによるものである。

よって、エトリンガイトを用いてフッ素を除去する場合、フッ素含有排水の pH をアルカリ性に調節してエトリンガイトの加水分解を抑えることで、汚泥の発生を抑制しながらフッ素を除去することができる。



## 5. エトリンガイト によるホウ素除去

### 5.1 ホウ素について

ホウ素(B)は、ガラス材料、ニッケルメッキ添加剤、染料、化粧品、石鹼、写真現像剤などとして広く用いられ、IC 産業での需要も多く、その工業排水にホウ素が含まれる<sup>13,14)</sup>。ホウ素の人体への影響については広く知られており、摂取すると、吐き気、嘔吐、下痢、皮膚や粘膜の紅斑、循環器系の虚脱などの症状を引き起こし、多量に摂取すると死に至る<sup>15,16)</sup>。また、穀物の発育を阻害する恐れもある。

そのような背景から、ホウ素含有排水の規制が強化されつつあり、環境基準の健康項目にも加えられ、工業排水の排出基準が 10 mg/l と設定された<sup>16)</sup>。そのためホウ素含有排水の処理が急務となり、処理法についても活発に見当されている。ホウ素含有排水の処理法として以下の方法が検討されている<sup>17~20)</sup>。

1. 凝集剤やカルシウムなどにより不溶性沈殿物として除去
2. イオン交換樹脂の吸着
3. 逆浸透法
4. 有機溶媒による抽出
5. 溶解度差を利用した晶析法

しかし、上記の方法は新排出基準 10 mg/l を満たせなかったり、大量のスラッジが発生するという問題があるため、未だ工業的な処理法が確立していない。そこで本章では、エトリンガイトを用いてホウ素排水からのホウ素の吸着除去を試みた。

## 5.2 実験

### 5.2.1 pH 依存性

ホウ素イオン溶液は、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  (関東化学 (株)、99.5 %)を用いホウ素濃度が 2000 mg/l になるよう調製した。エトリンガイトを 28 g 秤量してホウ素イオン溶液 500 ml に加えた。ホウ素溶液にエトリンガイトを加えてから 1.5 h 毎に溶液を 100 ml 分取し、吸引ろ過後、ろ液中のホウ素イオン濃度を測定した。ホウ素イオン濃度測定には、ICP 発光分析法(ICP SEIKO Instrument SPS-1500V)を用いた。また、その残渣は粉末 X 線回折装置(マック・サイエンス(株)製)MX-Labo を用いて同定した。pH は  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  を用いて pH 1, 7, 12 になるよう調節した。pH の測定には、pH メーター(東亜ディーケーケー(株)製 IM-55G)を用いた。

### 5.2.2 連続除去

ホウ素イオン溶液は、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  (関東化学 (株)、99.5 %)を用いホウ素濃度が 2000 mg/l になるよう調製した。10 g に秤量したエトリンガイトをホウ素イオン溶液 500 ml に加えた。ホウ素溶液にエトリンガイトを加えてから 1.5 h 毎に溶液を 100 ml 分取し、吸引ろ過後、ろ液中のホウ素イオン濃度を測定した。2,3,4,回目は、処理液をそれぞれ 400, 300, 200 ml 採取して、エトリンガイト 8,6,4 g をそれぞれ添加し 1.5 h の攪拌を繰り返した。ホウ素イオン濃度測定には、ICP 発光分析法を用いた。また、その残渣は粉末 X 線回折装置(マック・サイエンス(株)製)MX-Labo を用いて同定した。

### 5.2.3 硫酸アルミニウムによるホウ素除去比較実験

先の実験をすでに田口らによって報告されている方法と比較した<sup>21)</sup>。ホウ素イオン溶液は、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  (関東化学 (株)、99.5 %)を用いホウ素濃度が 2000 mg/l になるよう調製したホウ素イオン溶液 1000 ml に、硫酸アルミニウム 20 g を添加

した後、30 分静置させた。その後、水酸化カルシウム 8 g を添加し、1 時間攪拌しながら反応させた。ホウ素溶液にエトリンガイトを加えてから 1.5 h 毎に溶液を 200 ml 分取し、吸引ろ過後、ろ液中のホウ素イオン濃度を測定した。2,3,4, 回目は、処理液をそれぞれ 800, 600, 400 ml 採取して、硫酸アルミニウム 16,12,8 g および水酸化カルシウム 6.4, 4.8, 3.2 g の割合で添加し凝集沈殿を繰り返した<sup>14)</sup>。ホウ素イオン濃度測定には、ICP 発光分析法(ICP SEIKO Instrument SPS-1500V)を用いた。また、その残渣は粉末 X 線回折装置(マック・サイエンス(株)製)MX-Labo を用いて同定した。

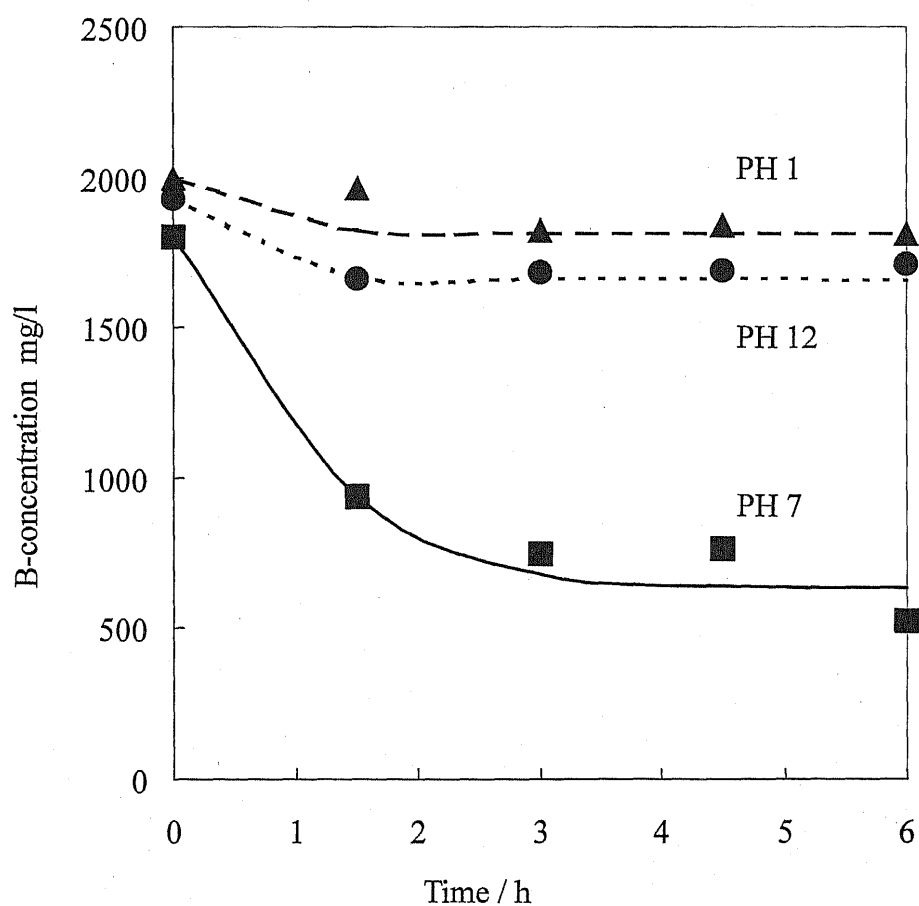
## 5.3 実験結果

### 5.3.1 pH 依存性

ホウ素イオン濃度の経時変化を Table 13 と Fig.25 に示した。これより pH 7 ではホウ素イオン初濃度の約 75 %を除去しているが、pH 1, 12 ではほとんど除去できていないことがわかる。次に、pH の経時変化を Table 14 と Fig.26 に示した。これより、エトリンガイト添加後に、pH1,7 ではアルカリ側に pH がシフトしたが、pH12 では変わらなかったことがわかる。次に、Fig.27 に残渣の XRD 測定結果を示した。これより、pH 1 の溶液ではエトリンガイトが分解してしまうことがわかる。また、それ以外はエトリンガイトの構造を保っていることが確認された。

Table 13 Effect of pH on B removal by ettringite.

Time /h	pH 1	pH 7	pH 12
0	1,931	1,802	2,000
1.5	1,662	940	1,965
3.0	1,688	745	1,822
4.5	1,688	764	1,840
6.0	1,716	525	1,813



**Fig.25** Effect of pH on B removal by ettringite.

Table 14 Variation of pH with the lapse of time.

Time /h	pH 7	pH 12	pH 1
0	6.9	12.5	1.0
1.5	8.6	12.6	4.0
3.0	8.6	12.6	4.3
4.5	8.7	12.6	4.3
6.0	8.7	12.5	4.3

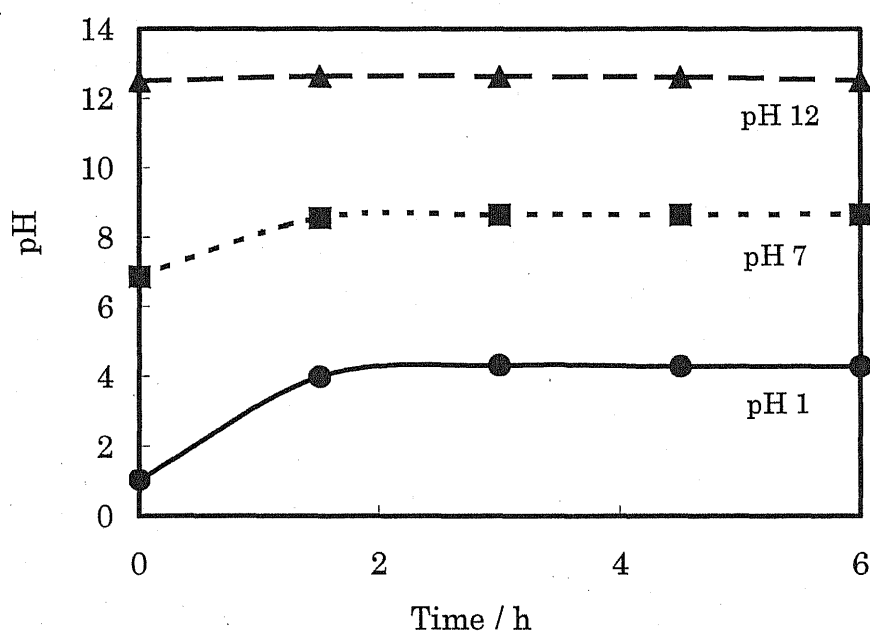
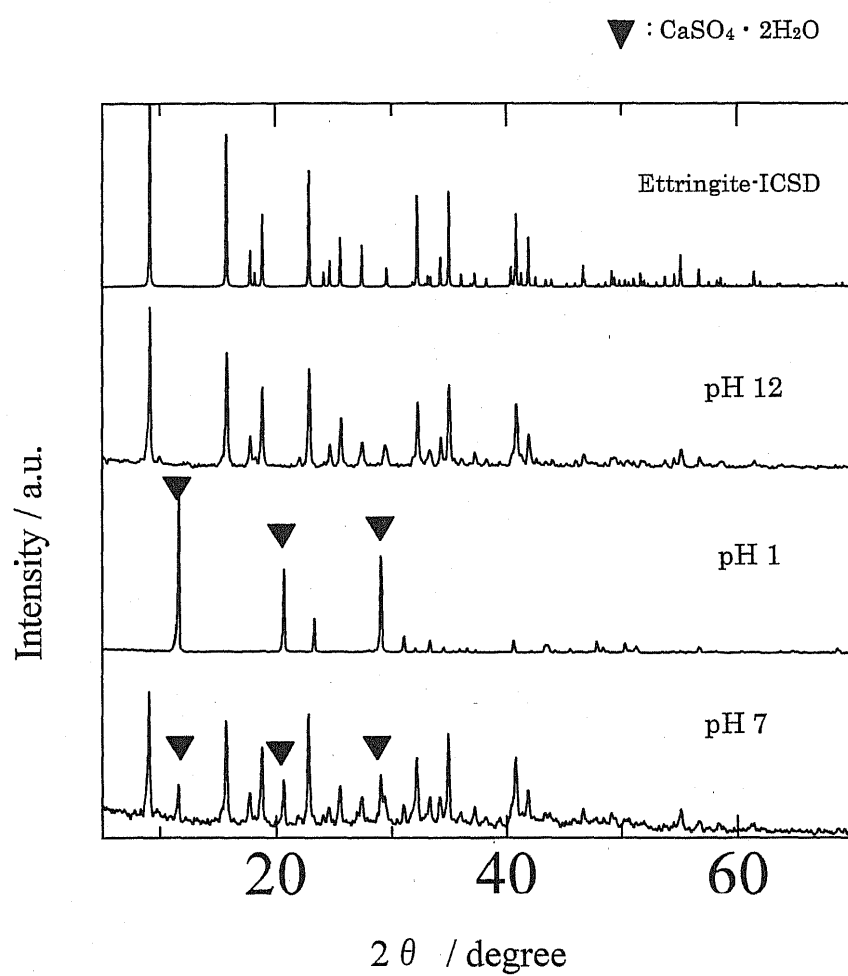


Fig.26 Variation of pH with the lapse of time.



**Fig.27** X-ray diffraction patterns of ettringite residue.

### 5.3.2 連続除去

ホウ素イオン濃度の経時変化を Table 15 と Fig.28 に示した。これより 4 回に分けてエトリンガイトを加えても一度に加えても同様の結果が得られることがわかる。次に、Fig.29 に残渣の XRD 測定結果を示した。Fig.29 において、最初の 1.5 時間でアモルファスになっていることから、エトリンガイトが一度、溶解してエトリンガイトの構造が壊れた後に、再合成されていることが確認された。



Table 15 Variation of B concentration by adsorption of ettringite.

Time /h	Concentration of B / mg/l
0	2,000
1.5	1,469
3.0	1,126
4.5	983
6.0	585

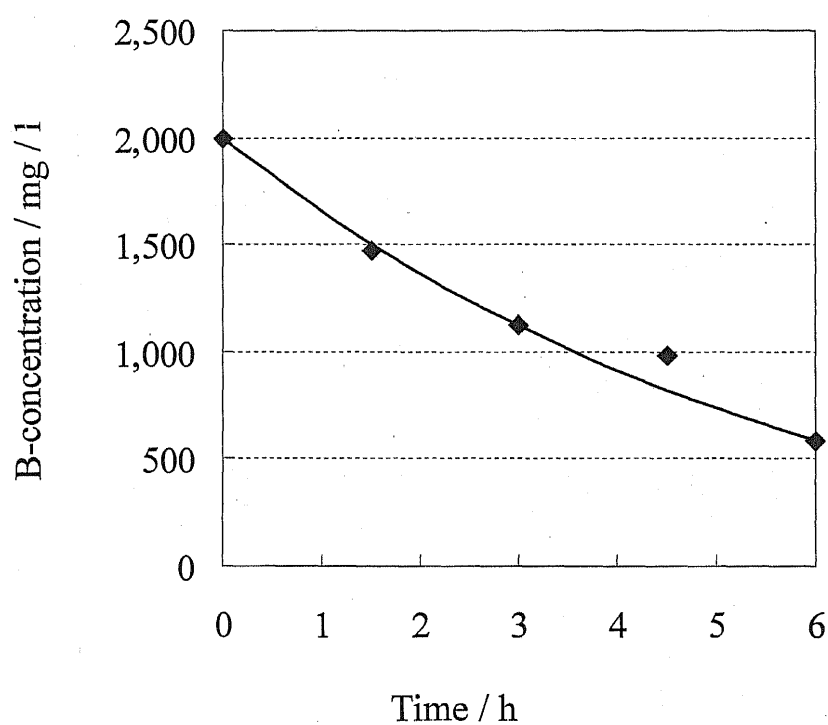
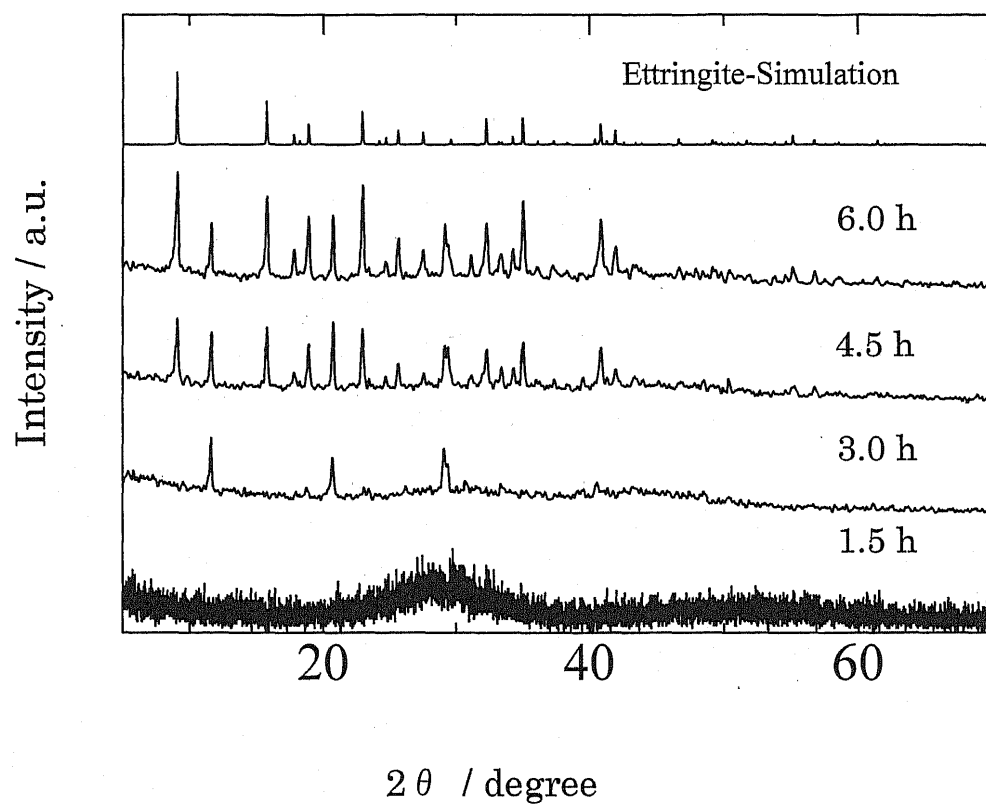


Fig.28 Variation of B concentration by adsorption of ettringite.



**Fig.29** X-ray diffraction patterns of ettringite residue.

### 5.3.3 硫酸アルミニウムによるホウ素除去比較実験

この方法でホウ素除去を行うとホウ素除去率が 86% という高効率でホウ素イオンを除去することができた。これはアルミニウムが多量に含まれると、カルシウムが凝集の核となりアルミニウム水酸化物の見かけの重量を大きくし、凝集性、沈降性を良くすることが報告されている<sup>14)</sup>。

## 5.4 結論と考察

実験結果から、ホウ素イオンの除去メカニズムについて次のように考えられる。

まず、pH 1 では、Fig.27 よりエトリンガイトの構造が一度壊れて  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が形成している。pH 1 でホウ素イオン濃度が下がらなかった原因は、酸性領域だとエトリンガイトの構造が壊れてしまうためである。pH 12 では、XRD 結果よりエトリンガイトの構造がそのまま残っている。エトリンガイトは構造内に水を多く含む物質なので、アルカリ性領域では  $\text{OH}^-$  がリッチなためエトリンガイトの構造水が溶液中に溶け出すことがなく、構造に変化がなく、そのためエトリンガイトではホウ素イオンが除去できなかったと考えられる。

次に pH 7 ではホウ素イオン濃度が下がっている。Fig.27 からは、エトリンガイトと  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が形成していることがわかる。pH 1 の結果より、ホウ素濃度が低減したのは、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の形成によるものではない。そこで、Fig.29 を見ると、エトリンガイトの添加量が少ないとエトリンガイトが分解してしまい、添加量が増えると再びエトリンガイトの構造を示すことがわかる。以上のことからホウ素イオンはエトリンガイトが除去しているのではなく、エトリンガイトから溶解したアモルファス状のアルミニウムがホウ素を吸着しているのではないかと考えられる。これは硫酸アルミニウムがホウ素吸着能を有することからも推察できる。

次に、5.2.2 と 5.2.3 の実験結果を比較すると、エトリンガイトを連続的に添加しても一度に加えてもホウ素除去量に大差はなかった。よって、ホウ素の除去量は、エトリンガイトの添加濃度のみに依存することがわかる。また、5.2.3 の実験結果より、エトリンガイトよりも硫酸アルミニウムと水酸化カルシウムによる凝集沈殿法の方が、ホウ素除去量は多かった。このことから、エトリンガイトによるホウ素の除去は、エトリンガイト自体への吸着よりもエトリンガイトが加水分解して生成したアルミニウムまたはカルシウムによる凝集沈殿によるものと考えられる。

## 6. エトリンガイト - ソーマサイト固溶体によるフッ素除去

### 6.1 ソーマサイトの結晶構造

これまでエトリンガイトという物質を用いて、フッ素およびホウ素の吸着特性を評価してきたが、エトリンガイトは酸に弱く、強酸性域で吸着能が低下し、酸に溶解してしまうという欠点がある。Fig.30 に示すようなエトリンガイトと似た構造を持つソーマサイト、 $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  に着目し、エトリンガイトの Al をソーマサイトの Si で一部置換することでエトリンガイトの優れた吸着能を維持したまま酸に強い吸着材の合成を試みた。本章では、エトリンガイト - ソーマサイト固溶体の合成とその吸着特性の評価を行った。

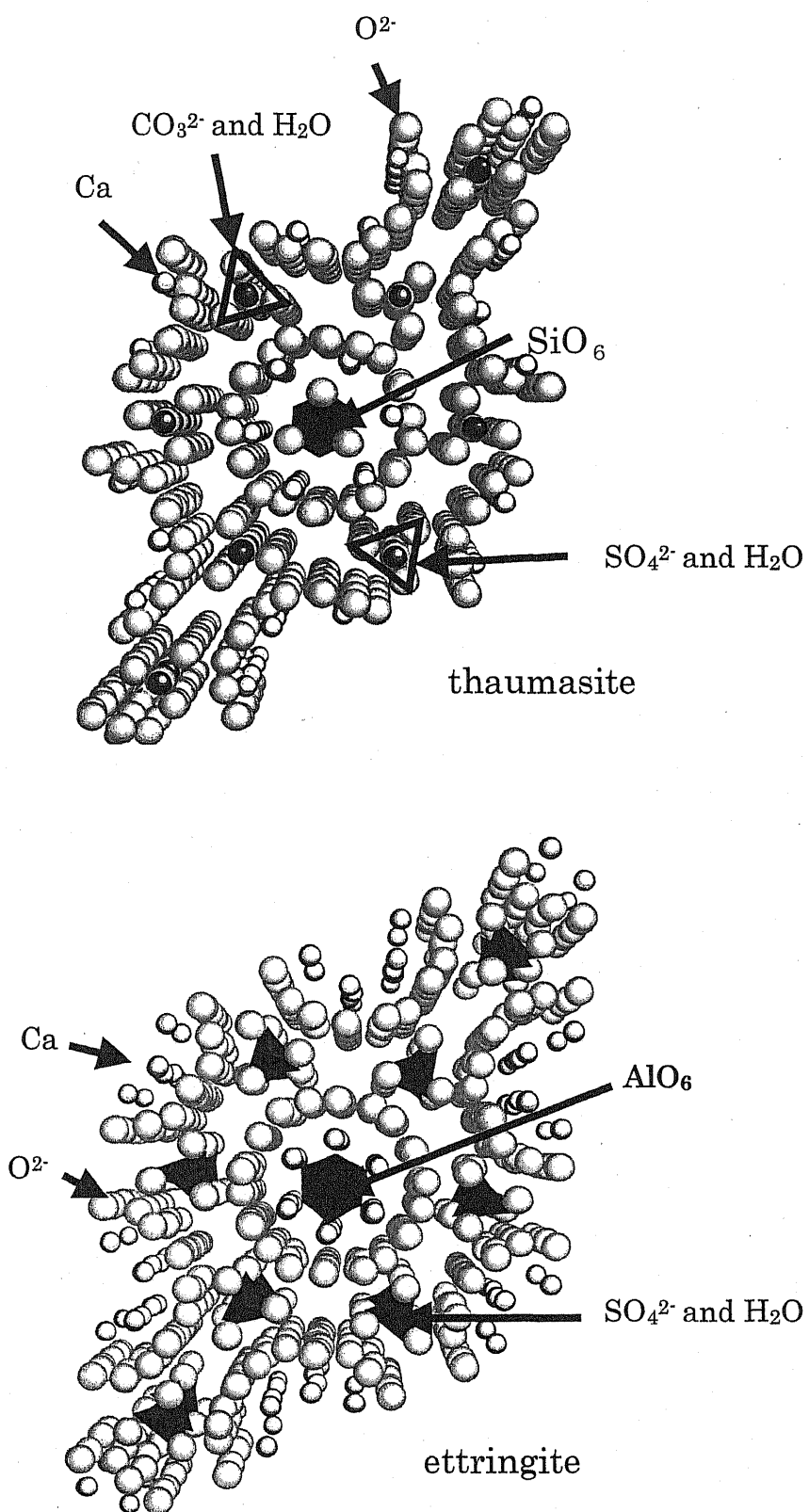


Fig.30 Crystal structure of thaumasite and ettringite.

## 6.2 試料の合成

エトリンサイト - ソーマサイトの固溶体は報告されている方法に従って合成した<sup>22)</sup>。CaO (CaCO<sub>3</sub>, 1000°C, 一晚, 焼成) 6.70g 加えたスクロース溶液 (445 ml, 10 wt%) での懸濁液を、所定量になるように秤量した Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・2H<sub>2</sub>O、NaAlO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 懸濁液 (水 20 ml 中) と混合・攪拌した。Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・2H<sub>2</sub>O、NaAlO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の量は下記の通りである。

Table 16 Composition of starting materials

Al : Si	Mass of Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ・2H <sub>2</sub> O(g)	Mass of NaAlO <sub>2</sub> (g)	Mass of Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	Mass of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)
1 : 9	0.43	2.94	8.20	0.42
2 : 8	0.87	2.62	7.91	0.85
5 : 5	2.17	1.64	7.07	2.12
8 : 2	3.47	0.65	6.22	3.38

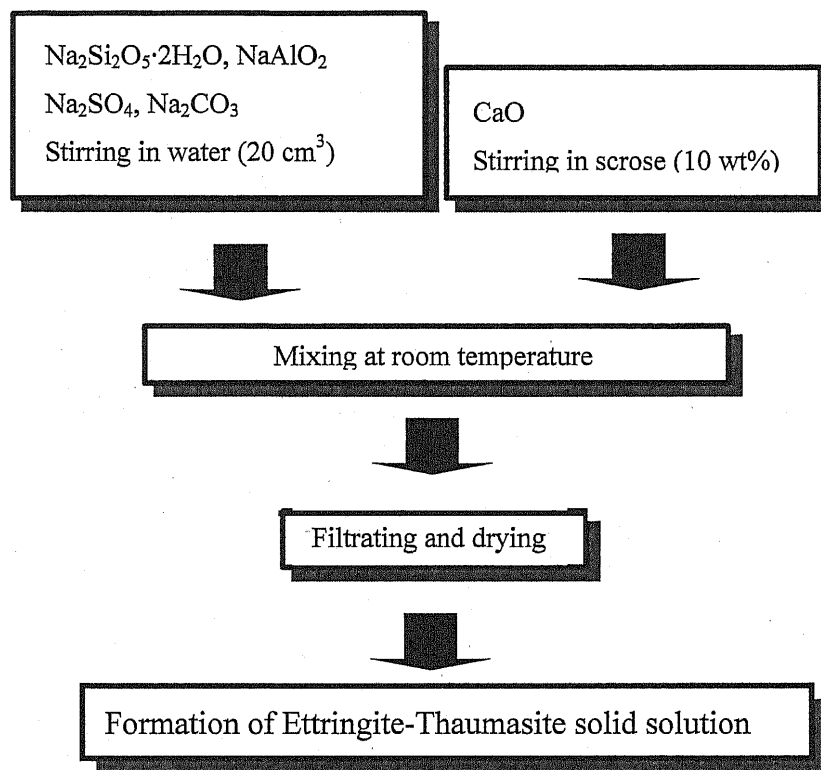
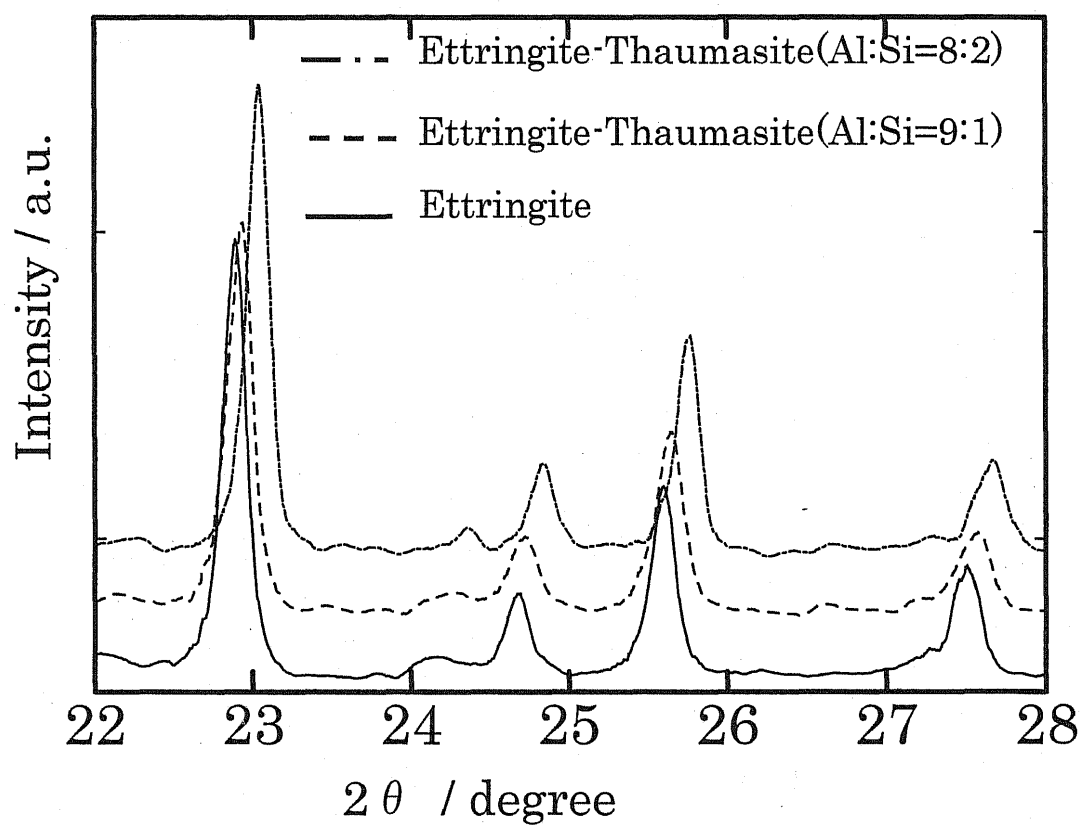


Fig 31 Flowchart for preparation of sample.



### 6.3 粉末 X 線回折

合成したエトリングイト - ソーマサイト固溶体を吸引ろ過し、室温で 1 日乾燥した後に、粉末 X 線回折装置(マック・サイエンス(株)製)MX-Labo を用いて測定した。XRD 測定結果を Fig.32 に示した。測定結果からエトリングイトは単一相であることを確認した。Fig.32 に示されるように、Si の固溶量が増えるにつれて XRD パターンが高角側にシフトしていることより Si と Al が置換されて目的の固溶体の合成に成功したといえる。



**Fig.32** X-ray diffraction patterns of ettringite - thaumasite solid solution.

## 6.4 実験

### 6.4.1 エトリンサイト - ソーマサイト固溶体によるフッ素除去実験

フッ化物イオン溶液は、NaF(和光純薬工業(株)、99.0 %)を用いフッ化物イオン濃度が 300 mg/l になるよう調製した。5 g になるよう秤量したエトリンサイト - ソーマサイト固溶体をそれぞれフッ化物イオン溶液 200 ml に加えた。フッ化物イオン溶液にエトリンサイト-固溶体を加えてから 5 min, 30 min, 1h 毎に溶液を 50 ml 分取し、吸引ろ過後、ろ液中のフッ化物イオン濃度を測定した。フッ化物イオン濃度測定には、イオンメーター(東亜ディーケーケー(株)製 IM-55G)を用いた。また、その残渣は粉末 X 線回折装置(マック・サイエンス(株)製)MX-Labo を用いて同定した。

### 6.4.2 強酸性域におけるフッ素除去実験

フッ化物イオン溶液は、NaF(和光純薬工業(株)、99.0 %)を用いフッ化物イオン濃度が 300 mg/l になるよう調製した。pH は  $\text{HNO}_3$  を用いて pH 1, 2 になるよう調節した。pH 調整したフッ化物イオン溶液 200 ml に 5 g になるよう秤量したエトリンサイト - ソーマサイト固溶体を加えた。フッ化物イオン溶液にエトリンサイト-固溶体を加えてから 5 min, 30 min, 1h 毎に溶液を 50 ml 分取し、吸引ろ過後、ろ液中のフッ化物イオン濃度を測定した。フッ化物イオン濃度測定には、イオンメーター(東亜ディーケーケー(株)製 IM-55G)を用いた。また、その残渣は粉末 X 線回折装置(マック・サイエンス(株)製)MX-Labo を用いて同定した。

## 6.5 実験結果

### 6.5.1 エトリンガイト - ソーマサイト固溶体によるフッ素除去実験

フッ化物イオンの除去結果を Fig.33 に示した。合成した固溶体はエトリンガイトには劣るが、除去率 88 %という高い吸着能を示した。

Table 17 Variation of  $F^-$  concentration by adsorption of ettringite-thaumasite solid solution.

Time / min	Si:Al=2:8	Ettringite
0	300	300
5	42	4.7
30	40	1.8
60	36	1.5

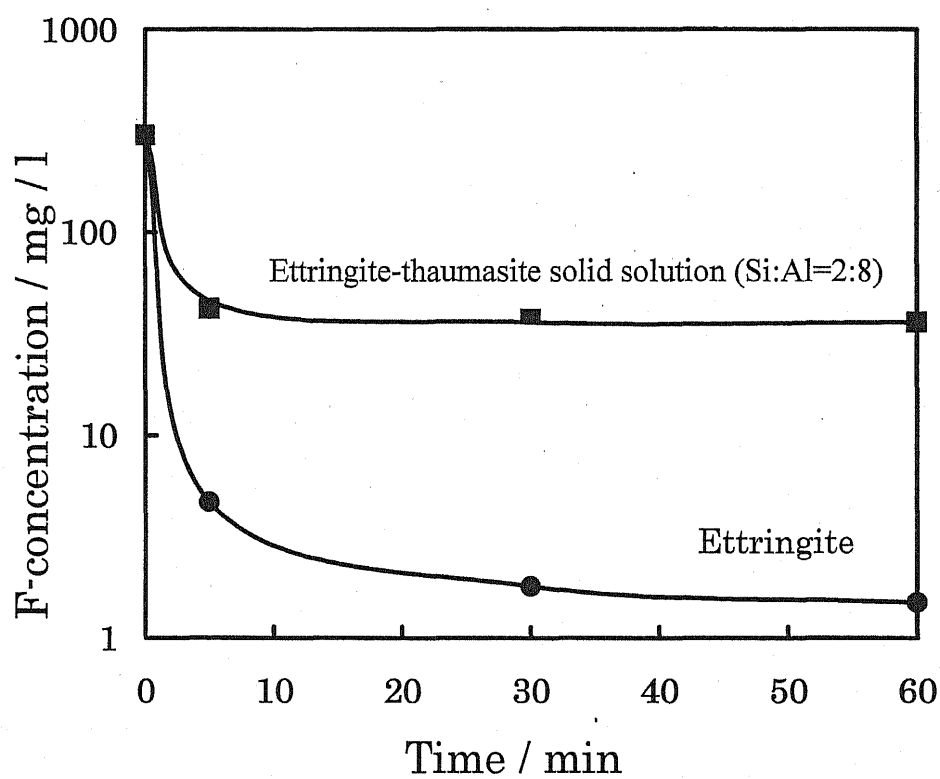


Fig.33 Variation of  $F^-$  concentration by adsorption of ettringite-thaumasite solid solution.

### 6.5.2 強酸性域におけるフッ素除去実験

強酸性域でのフッ化物イオン除去量を Fig.34 に示した。合成した固溶体は強酸性領域でも吸着能の低下が見られなかった。次に、フッ化物イオン除去後の XRD 結果を Fig.35 に示した。

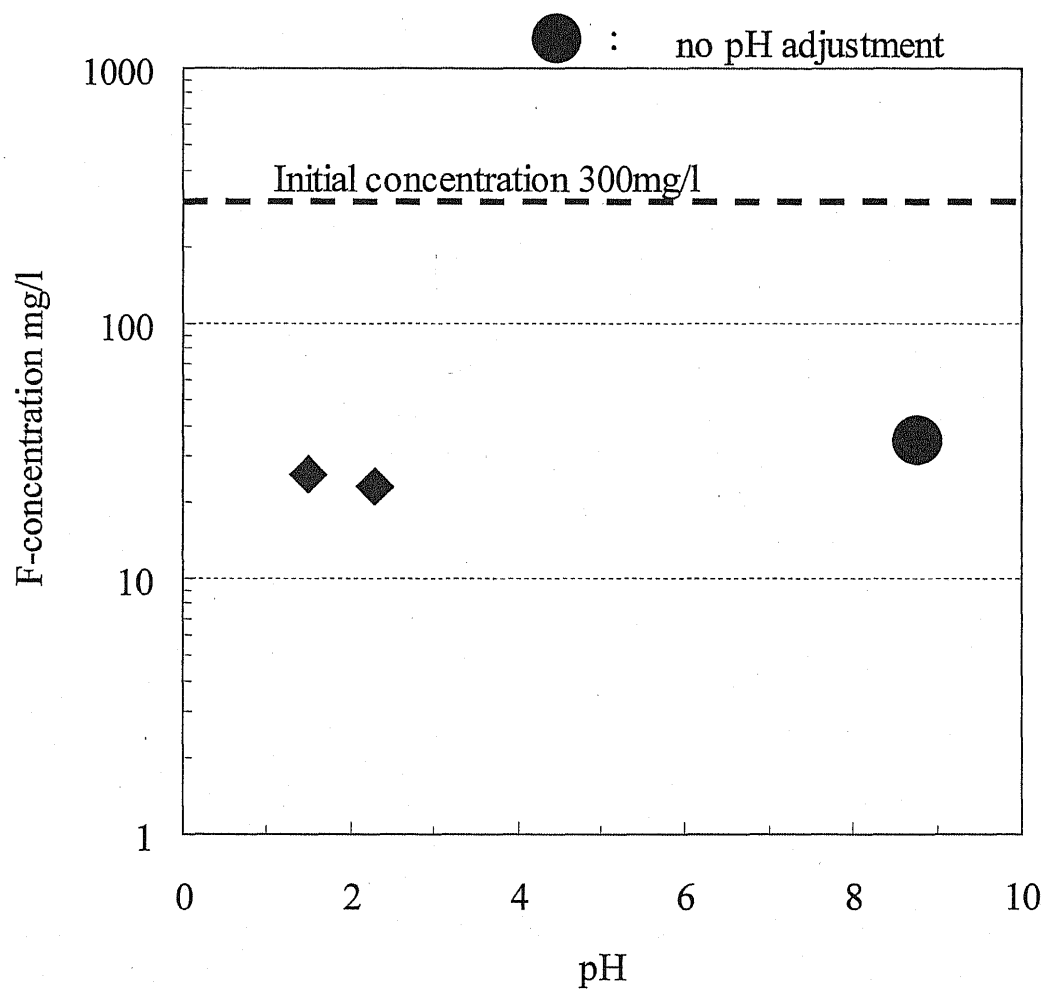
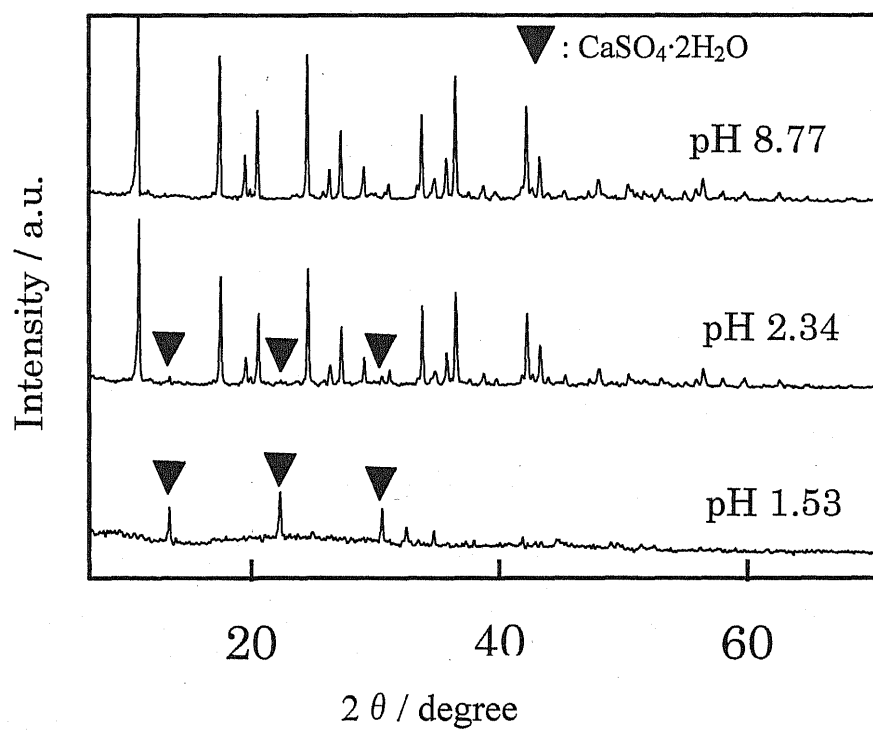


Fig.34 Properties of  $F^-$  adsorption in low pH region.

## Ettringite-thaumasite solid solution



ettringite

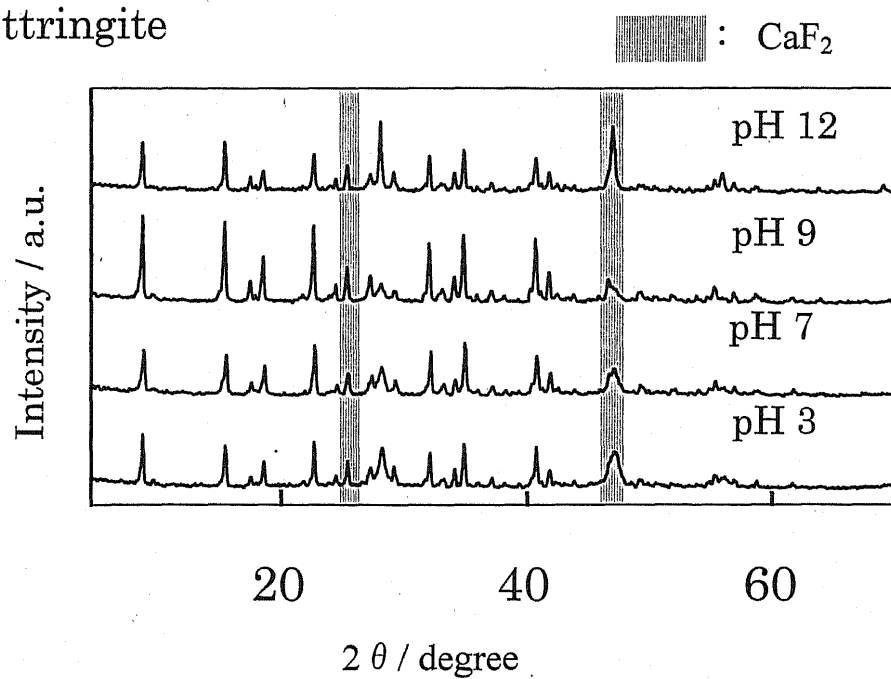


Fig.35 XRD patterns of samples.

エトリングサイトは強酸性域で完全に溶解してしまうのに対して、合成した固溶体では pH 2.34 で一部分解して不純物が生成し始めてきているものの固溶体の構造は保っている。これは、Al を Si で置換することで酸に強くなったためと考える。ただし、pH 1.53 では分解してしまっている。今後は、Si の最適な固溶量の調査が必要である。

#### 6.6 エトリングサイト - ソーマサイト固溶体の評価と今後の課題

Fig.32 から、Si の固溶量が増えるにつれて系統的に XRD のピークが高角側にシフトしていることからエトリングサイトの Al をソーマサイトの Si で一部置換した固溶体の合成に成功したことを確認できた。

Fig.34 および 35 からエトリングサイトの Al をソーマサイトの Si で一部置換することで合成した固溶体はエトリングサイトよりも酸に対して強くなったことが確認できた。これは Al よりも Si の共有結合性が強いためと考える。しかし Fig.35 から、強酸性域で固溶体(Al:Si=4:1)は分解しているので今後最適な Si の固溶量を調査する必要がある。その最適条件を見出すことでエトリングサイトとソーマサイトの固溶体はエトリングサイトの優れた吸着能を維持したまま酸に強い吸着材となりうる可能性がある。

## 7. 研究成果と今後の課題

フッ素、ホウ素の排水規制が厳しくなるのに伴い、現状の処理技術よりも除去能力が高く、なおかつ、汚泥の発生等を伴わないランニングコストの安価な無機材料として、カルシウムアルミネイト( $C_9A_3, C_{12}A_7$ )、エトリンガイトおよびエトリンガイト-ソーマサイト固溶体による処理法を検討してきた。

残念ながらホウ素の除去では、エトリンガイトによる吸着よりもむしろ加水分解により生成した水酸化アルミニウムによる吸着除去による寄与の方が大きかったが、フッ素に関しては、フッ素含有排水の pH をアルカリ性 (pH 10) に調節することにより、エトリンガイトの加水分解を抑え、汚泥の発生を抑制しながらフッ素を除去することが確認できた。

また、エトリンガイト単体の除去能力には及ばないものの、エトリンガイトの Al をソーマサイトの Si で一部置換することで合成した固溶体は、エトリンガイト単体では溶解してしまう酸性領域においても、pH 2 程度まではその構造を保持し、吸着能力を発揮することができた。今後は、エトリンガイトの Al を Si だけではなく、よりフッ素・ホウ素を吸着する能力の高い物質での置換を検討し、加水分解や酸に強い吸着剤を開発することが重要な開発目標となる。



## 参考文献

- 1) 柴田雄次, 山崎一雄, 無機化学全書 III ハロゲン, 丸善, 3-51(1958)
- 2) 和田祐司, フッ素含有排水の高度処理法, 科学と工業, 76(11), 557-564(2002)
- 3) 中杉修身, 水質環境基準の見直しと埋立処分, 廃棄物学会誌, Vol.10, No.2, 128-137(1999)
- 4) 金刺博康, フッ素含有廃水の高度処理法, PPM, No.9, 57-64(1982)
- 5) 勝浦英雄, 藤井正博, 井上卓, フッ素廃水の処理方法に関する研究(1), PPM, Vol.24, No.10, 64-72(1992)
- 6) 恵藤良弘, 浅田裕之, 水質環境基準追加項目の処理技術, 環境管理, Vol.35, No.9, 25-30(1999)
- 7) 豊田新, フッ素廃水処理技術の概略と適用例, PPM, Vol.6, 10-14(1994)
- 8) H.He, and H.Suito ; Immobilization mechanism of fluorine aqueous solution with calcium aluminates, Research Institute for Advanced Materials Processing Tohoku University, (2001)
- 9) A.Toyoda, and T.Taira ; A high level treatment of fluorine wastewater to reduce sludge, Proceedings ISSM '95, 201-204 (1995)
- 10) 後藤、大間; セメント化学雑論, 57, セメント協会 (1985)
- 11) E.Alvarez-Ayuso, and H.W.Nugteren ; Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodizing, Water Research, 39, 65-72 (2005)
- 12) M.Sun, and N.Xu ; Mater. Res. J., Vol. 15, No. 4, 927 (2000)
- 13) 長谷川陽一, 松脇崇晃: 廃棄物のホウ素含有量と溶出量, 環境化学 11, 17-25, (2001)
- 14) 田口洋治, 高橋庸介: 凝集沈殿および吸着による排水からのホウ素除去, 環境化学 11, 557-565, (2001)

- 15) Susan Budavari, Editor ; The Merck Index, 12th ed. p219, Merck Research Laboratories, white house station, NJ, (1996)
- 16) G.D.Clayton, and F.E.Clayton 編, 内藤裕央, 横手規子 訳: 化学物質毒性ハンドブックVI, 52-68, 丸善, 東京, (2000)
- 17) 向井克之, 井手幹夫, 杉原陽一郎: ホウ素含有排水の処理法, 公開特許公報(A), 特開平 10-76276, 3 月 24 日, (1998)
- 18) 向井克之, 杉原陽一郎: ホウ素含有排水の処理法, 公開特許公報(A), 特開平 11-235595, 8 月 31 日, (1999)
- 19) 堀井安雄, 川西敏雄: 汚水中に含まれるホウ素を利用した衛星害虫駆除剤の製造方法, 公開特許公報(A), 特開平 11-315005, 11 月 16 日, (1999)
- 20) 森田彰, 西山肇ら: ホウ素およびリン酸含有排水の処理法, 公開特許公報(A), 特開平 11-319851, 11 月 24 日, (1999)
- 21) 田口洋二, 高橋康介: 凝集沈殿および吸着による排水からのホウ素除去, 環境化学 11, 557-565, (2001)
- 22) S.J.Barnett, and D.E.Macphee ; XRD,EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite, Cement and Concrete Research.32, 719-730

## 謝辞

本研究を行うにあたり、御指導頂いた本学化学システム工学科戸田健司助教授、佐藤峰夫教授、上松和義技官に深く感謝致します。また、本研究の審査にあたり、貴重なご助言・ご意見を頂いた化学システム工学科の今泉洋教授、田口洋治教授、狩野直樹助教授および理学部自然環境科学科の増田芳男教授に深く御礼申し上げます。また、本研究を進行するにあたって、実験に御協力頂いた盛永博子さん、佐藤健司君に厚く御礼申し上げます。最後に本研究を行うにあたり同じ研究室の一員として迎えて頂いた戸田研究室、佐藤研究室の皆様にも御礼申し上げます。