

ふりがな とく みつ とし あき  
氏 名 徳 光 俊 章  
学 位 博 士 ( 工 学 )  
学位記番号 新大院博 ( 工 ) 第 227 号  
学位授与の日付 平成 18 年 9 月 21 日  
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
博士論文名 環境浄化用セラミックスの開発

論文審査委員  
主査 教授 佐藤 峰夫  
副査 教授 今泉 洋  
副査 教授 田口 洋治  
副査 教授 増田 芳男  
副査 助教授 狩野 直樹  
副査 助教授 戸田 健司

#### 博士論文の要旨

平成 13 年 6 月、水質汚濁防止法が改正され、フッ素の排水基準が新たに 15mg/l から 8mg/l に、また、ホウ素は新規に 10 mg / l と設定された。従来までの処理技術である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 mg/l レベルの処理水しか得ることができず、新基準への対応が難しくなってきた。そこで、本研究ではフッ素・ホウ素の吸着剤として、カルシウムアルミネイトの  $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$  ( $\text{C}_9\text{A}_3$ )、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) およびエトリングアイト、エトリングアイト-ソーマサイト固溶体を取り上げ、そのフッ素及びホウ素の除去能及びメカニズムの解明を行った。

$\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$  ( $\text{C}_9\text{A}_3$ ) および  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) 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。これら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ことが報告されている。 $\text{C}_9\text{A}_3$  および  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  によるフッ素除去は、低濃度の場合、 $\text{CaF}_2$  と水酸化アルミニウムによる吸着が起こり、高濃度添加することにより  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  による吸着が起こることを明らかにした。また、従来の、カルシウム塩を添加した後に硫酸バンドなどで高度処理する方法では、汚泥の問題や硫酸イオンの影響もある。 $\text{C}_9\text{A}_3$  および  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  では、沈殿物が汚泥ではなく粉末状になるため、汚泥の削減にもつながる。

エトリングアイトによるフッ素除去反応は、フッ素含有排水の pH によりそのメカニズムが異なる。アルカリ性ではエトリングアイトによる吸着、中性ではエトリングアイトの加水分解により生成する  $\text{CaF}_2$  および  $\text{Al}(\text{OH})_3$  による吸着が起こることが、本研究により判明した。

エトリングアイトを用いてフッ素を除去する場合は、フッ素含有排水の pH をアルカリ性に調節してエトリングア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、実用的なフッ素吸着材料として利用が可能である。

また、エトリングアイトをホウ素の除去に適用した実験では、酸性とアルカリ性ではホウ素を除去できなかった。酸性 (pH 1) では、エトリングアイトが溶解してしまい、アルカリ性 (pH 12) では、液中に  $\text{OH}^-$  がリッチなためエトリングアイトの構造水が溶液中に溶け出すことがないため構造に変化がない。

そのため酸性とアルカリ性ではホウ素イオンが除去できなかったと考えられる。中性 (pH 7) ではホウ素イオン濃度が下がったが、エトリンサイトによるホウ素の除去は、エトリンサイト自体への吸着よりもエトリンサ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であり、ホウ素吸着剤としての効果的でないことがわかった。

エトリンサイトはフッ素の吸着剤として有用であるが、エトリンサイトは酸に弱く、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。アルカリ性以外の領域でもエトリンサイトを利用できれば、その応用範囲は大きく広がる。そこでエトリンサ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、エトリンサイトの Al をソーマサイトの Si で一部置換することでエトリンサ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。その結果、エトリンサイトの 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。

これらが本研究で得られた、新しい知見である。

### 審査結果の要旨

平成18年8月23日、午前10時30分から約1時間30分にわたって、審査委員により上記の博士論文についての審査を実施した。審査の内容は、以下の項目である。

1. 学位申請希望者による論文説明として、研究の意義、背景、目的、実験方法、研究の新規性、結果の解析法、結論と今後への展望
2. 論文内容についての質疑・応答
3. 専門知識や関連分野の知識

本博士論文は、カルシウムアルミネートの  $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$  ( $\text{C}_9\text{A}_3$ )、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) およびエトリンサイト、エトリンサイト-ソーマサイト固溶体を取り上げ、そのフッ素及びホウ素の除去能及びメカニズムの解明を行ったものである。フッ化物イオンの処理は、水質汚濁防止法の改正に伴い、従来の 15mg/l から 8mg/l という従来法により対応できないほどの厳しい基準となっており、その対応が急務となっている。

本研究でフッ化物イオン吸着剤として初めて検討されたエトリンサイトは、安価な原料である硫酸アルミニウムと消石灰から室温で形成することが可能である。そして溶液がアルカリ性の領域では数 mg/l レベルの処理水を得られる優れた吸着剤であることが本研究で初めて明らかになった。

ここで得られた知見は、今後のフッ化物イオン吸着剤の開発における極めて有用な設計指針を与えている。また、得られた材料は実用的に価値が高く、学術的な面だけでなく工学的にも高く評価できる。これらの研究成果は、各関係学会において発表されている。また参考論文は、筆頭著者として三編、共著として一件発表されており、内容も高く評価されている。このように本研究はこの学問領域において重要な知見をもたらしたと判断される。

よって、本論文は博士 (工学) の博士論文として十分であると認定した。