

環境浄化用セラミックスの開発

徳 光 俊 章*

Development of ceramics for environmental purification

by Toshiaki TOKUMITSU

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 8 mg/l に、また、ホウ素は新規に 10mg/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 $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (C_9A_3)、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) およびエトリンガイト、エトリンガイト - 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。

第一章では、本研究の背景、目的について述べた。

第二章では、従来のフッ化物イオン除去法について述べた。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。

第三章では、カルシウムアルミネイトによるフッ化物イオン除去の結果について述べた。 $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (C_9A_3) および $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}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と報告されている。 C_9A_3 および C_{12}A_7 によるフッ素除去は、低濃度の場合、 CaF_2 と水酸化アルミニウムによる吸着が起り、高濃度添加することにより、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 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。 C_9A_3 および C_{12}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。

第四章では、エトリンガイトによるフッ化物イオン除去の結果について述べた。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 によりその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_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。

エトリンガ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、実用的なフッ素吸着材料として利用が可能である。

第五章では、エトリンガイトによるホウ素除去の結果について述べた。エトリンガ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、エトリンガイトが溶解してしまい、アルカリ性 (pH 12) では、液中に 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、エトリンガイトによるホウ素の除去は、エトリンガ

*日産自動車(株) (社会人入学)

[新潟大学博士 (工学) 平成 18 年 9 月 21 日授与]

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。

第六章では、エトリンガイト-ソーマサイト固溶体によるフッ素除去の結果について述べた。エトリンガイトはフッ素の吸着剤として有用であるが、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。アルカリ性以外の領域でもエトリンガ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

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。その結果、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、エトリンガイトよりも酸に対して強くなったことが確認できた。

第七章では、本研究で得られた新しい知見を述べた。