

# 論文内容要旨 (和文)

平成 23年度入学 博士後期課程

専攻名 有機材料工学専攻

氏 名 吉川 栄史



論 文 題 目 難溶性無機塩の生成反応を用いたホウ素含有排水の処理法に関する研究

ホウ素やガラス、ボロン系合金鉄、化学工業など幅広く使用されている。しかし、ホウ素およびその化合物には毒性がある。このため、日本では現在ホウ素の水質環境基準が1ppm以下および排水基準が10 ppmに設定されている。そのため、低コストで高性能であり、再利用可能な廃水からのホウ素の捕集法が求められている。主なホウ素捕集法である凝集沈殿法では従来 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いて処理しているが、反応時間が長く、大量の汚泥が発生するという問題がある。溶解度の低いヒドロキシアパタイトHApを高温高压条件下で生成しホウ素を捕集する方法が報告されているが、コスト面で問題がある。室温で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を用いてHApを生成すると従来法と比べて短時間でホウ素が除去可能であることを報告した。本論文では、このHAp生成法についてホウ素捕集の基本的な条件およびホウ素の反応機構について考察し、実用化へ向けてホウ素含有実廃水への適用を行った。また、土壤環境基準ではホウ素は1 ppmと定められているため、汚泥からのホウ素の溶出抑制が必要である。難溶性無機塩の生成反応を用いたホウ素含有汚泥からのホウ素の溶出抑制法についても検討した。本論文は以下の5章から構成されている。

第1章ではホウ素の処理法に関する研究の背景および目的について述べた。

第2章ではホウ素捕集の時間短縮、汚泥の減少を目的とし、室温でのHAp生成法について検討した。数分でHApが生成されていることが確認され、HApのカルシウムとリンのモル比1.67より過剰にカルシウム塩を添加するとホウ素は良好に捕集された。pH 12のアルカリ条件下で水酸化カルシウム、リン酸イオン、アンモニアの組み合わせが効果的であった。反応機構としてホウ酸イオンと水酸化カルシウムの反応がアンモニアの脱水効果により加速されホウ酸カルシウムが形成し、その周りにHApが生成しホウ素を捕集すると推察した。水酸化カルシウムをホウ素モル量に対しモル比60以上で投入するとホウ素は良好に捕集された。共存物質の影響によるホウ素除去率の低下は過剰の水酸化カルシウムおよびアルミニウム塩の添加で防ぐことができた。HAp生成法は温泉実廃水においても従来法より短時間でホウ素を捕集可能であった。

第3章ではHAp生成法の実用化に向けて、ホウ素捕集能力の向上条件および低コストで純度の低い消石灰の使用について検討した。加温(約50℃)や粒径の小さい消石灰の使用でホウ素捕集率は向上した。ガラス工業系廃水および最終処分場廃水の二種類のホウ素含有実廃水に対して、純度95%消石灰の使用で排水基準値以下までホウ素は捕集可能であった。ガラス工業系廃水に対し炭酸カルシウムを含む市販の純度70%消石灰を使用した場合、純度の不足分を過剰に加えることで排水基準値以下まで捕集されたため、市販の消石灰でも代用可能である。アンモニアの環境への影響を考慮し、純度70%消石灰とリン酸水素ナトリウムをガラス工業系廃水に適用すると除去率は74%となり、マグネシウム塩

の追加で84%に向上した。純度70%消石灰とリン酸水素二ナトリウムの使用で十分なホウ素捕集効果が確認された。

第4章では汚泥からのホウ素の溶出抑制のため、無機化合物を使用し難溶性無機塩を汚泥の回りに生成させて抑制する方法を検討した。ガラスの主成分を含むガラス工業系廃水汚泥に従来の捕集材を用いるとpH12以上では検出限界以下に抑制できた。塩化マグネシウムとケイ酸ナトリウムを使用しアモルファスなケイ酸マグネシウムを生成するとpH8.6で検出限界以下まで抑制できた。ホウ素捕集後のアルミン酸カルシウム汚泥およびHAp汚泥に対しても、従来の捕集剤およびHAp生成法の捕集剤を使用すると溶出量基準値以下に抑制できた。難溶性無機塩の反応を用いることで、ホウ素含有汚泥からのホウ素溶出抑制が可能である。

第5章では本論文の総括を記した。







以上より、本論文においてヒドロキシアパタイトのような難溶性無機塩の生成を用いることでホウ素の捕集および溶出抑制が可能であることを明らかにした。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 26 年 2 月 20 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 ..... 遠藤 昌敏 .....   
副査 ..... 仁科 辰夫 .....   
副査 ..... 立花 和宏 .....   
副査 ..... 松嶋 雄太 .....   
副査 .....   
副査 ..... 

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 ..... 有機材料工学専攻 .....  
氏 名 ..... 吉川 栄史 .....

2. 論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記する。)

..... 難溶性無機塩の生成反応を用いたホウ素含有排水の処理法に関する研究 .....

3. 審査年月日

論文審査 ..... 平成 26 年 1 月 29 日 ~ 平成 26 年 2 月 18 日  
論文公聴会 ..... 平成 26 年 2 月 18 日  
場所 ..... 工学部 3 号館 2307 号室 .....  
最終試験 ..... 平成 26 年 2 月 18 日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入する。)

(1) 学位論文審査 ..... 合格 .....  
(2) 最終試験 ..... 合格 .....

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別 紙

専攻名	有機材料工学専攻	氏名	吉川 栄史
学位論文の審査結果の要旨			
<p>第1章ではホウ素の処理法に関する研究の背景および目的について述べている。</p> <p>第2章ではホウ素捕集の時間短縮、汚泥の減少を目的とし、室温でのヒドロキシアパタイト (HAp) 生成によるホウ素除去法について検討した。HAp のカルシウムとリンのモル比 1.67 より過剰にカルシウム塩を添加すると HAp は数分で生成され、ホウ素は良好に捕集された。pH 12 のアルカリ条件下で水酸化カルシウム、リン酸イオン、アンモニアの組み合わせが効果的であることを明らかにした。アンモニアの脱水効果によってホウ酸イオンと水酸化カルシウムの反応が加速されてホウ酸カルシウムが形成し、その周りに HAp を形成することでホウ素を捕集する反応機構を提案した。共存物質の影響によるホウ素除去率の低下は過剰の水酸化カルシウムおよびアルミニウム塩の添加で防ぐことが可能だった。本法は温泉実廃水においても従来法より短時間でホウ素を捕集可能であり、実用性が高い方法であることを実証した。</p> <p>第3章では HAp 生成によるホウ素除去法において、ホウ素捕集能力を向上方法および純度の低い消石灰の使用による低コスト化について検討した。加温や粒径の小さい消石灰の使用でホウ素捕集率は向上した。ガラス工業系廃水および最終処分場廃水のホウ素含有実廃水に対して、純度 95% 消石灰の使用で排水基準値以下までホウ素は除去可能であった。ガラス工業系廃水に対し炭酸カルシウムを含む市販の純度 70 % 消石灰を使用した場合、純度の不足分を過剰に加えることで排水基準値以下まで捕集できるが、マグネシウム塩の添加で炭酸カルシウムの溶解が進み、市販の消石灰でも十分にホウ素が除去されることが確認された。アンモニアの環境への影響を考慮し、純度 70% 消石灰とリン酸水素二ナトリウム、マグネシウム塩を用いることで実用的なホウ素処理法となることを明らかにした。</p> <p>第4章では、難溶性無機化合物をホウ素含有汚泥の表面に生成させ、ホウ素の溶出を抑制する方法について検討した。ガラスの主成分を含むガラス工業系廃水汚泥に従来の捕集材を用いると pH12 以上では検出限界以下に抑制可能だった。塩化マグネシウムとケイ酸ナトリウムを使用しアモルファスなケイ酸マグネシウムを生成すると pH8.6 で検出限界以下までホウ素の溶出を抑制できることを見出した。ホウ素捕集後のアルミン酸カルシウム汚泥および HAp 汚泥に対しても、従来の捕集剤および HAp 生成法の捕集剤を使用することで溶出の基準値以下に抑制できた。難溶性無機塩の生成反応を用いてのホウ素溶出抑制効果が確認された。</p> <p>第5章では本論文の総括を記した。</p> <p>以上より、本論文においてヒドロキシアパタイトのような難溶性無機塩の生成を用いることでホウ素の捕集および溶出抑制が可能であることを明らかにした。</p> <p>上記の第2章、第3章の内容は、Journal of Hazardous Materials および土木学会論文集 G(環境) の2つの学会誌に論文として掲載されている。</p> <p>以上より、この学位論文は十分に要件を満たしており、合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本論文に記されている、ヒドロキシアパタイト HAp を室温で生成する反応を用いたホウ素の処理法は従来法と比べて短時間で処理可能であり、高性能かつ画期的な方法であるといえる。本法は安価な薬剤も応用可能であり、HAp などの難溶性無機塩の生成で汚泥からのホウ素の溶出抑制も可能であると明らかにした。この学位論文に対して口頭による発表および質疑応答を行ったところ、簡潔かつ明確な発表がなされ、質疑応答に対しても的確に対応できており、博士号を与えるに十分な内容と人物であると判断した。</p> <p>以上より、博士 (工学) の最終試験として合格と判定した。</p>			