

本論文は、「分析化学的手法に基づいた化学系廃棄物の安全化処理方法の開発」と題し、分析化学的な手法を用いて溶液内の重金属類などの溶存状態が化学反応に与える影響を解析し、それらの知見を化学系無機有害廃棄物の適正処理に応用することを目的とした基礎研究から、さらに実際の大学の実験廃棄物処理技術として開発し適用してきた研究まで、それらの研究成果を集大成した論文である。

第1章は「序論」である。研究の背景と目的を述べた後、本論文の構成を示している。

第2章は「溶液中の金属イオンの状態解析と共沈反応に関する研究」で、溶液中に存在する鉄イオンおよびバナジリイオンについて、メスバウァースペクトル法、ESR スペクトル法で化学状態の変化をとらえた研究である。メスバウァースペクトル法では過塩素酸、硝酸、硫酸および塩酸溶液中の鉄イオン(III)の状態分析では鉄との配位が最も弱い過塩素酸中の鉄イオンが pH0.35 でアコ錯体からヒドロキソ架橋二量体になることを確認するなど、数々の知見を得て、本研究によりメスバウァースペクトル法が溶液内の鉄イオンの化学状態の解析にきわめて有用な手段であることを示している。また、ESR スペクトルによる水溶液中のバナジリイオン(V^{02+})の挙動については、酸性溶液中でアコ錯体、塩基性ではバナジン酸($V_2O_5^{2-}$)で、いずれも一種類の化学種が存在することを示した。また、溶液中の金属のオキシ酸について二酸化マンガン水和物による共沈捕集について最適条件の検討を行っている。

第3章は「メスバウァースペクトル法および中性子放射化 γ 線スペクトル法によるユウロピウムの定量分析法ならびにその応用に関する研究」で、ユウロピウムについてメスバウァースペクトル法による定量分析の可能性と熱中性子放射化 γ 線スペクトル法によるナノグラム量のレベルでの定量法を開発した。メスバウァースペクトル法では、 ^{151}Eu 核による 21.6KeV のメスバウァー γ 線の共鳴吸収が、試料中のユウロピウム濃度にどのような依存しているかを調べた。吸収体の質量吸収係数が増大するとマトリックス効果が現れたが、質量吸収係数の小さなフッ化リチウム中に希釈するとユウロピウムを数 mg/cm^2 から 30 mg/cm^2 (ユウロピウム量で $\text{mg}\sim 80\text{mg}$) の範囲で吸収強度とユウロピウム量との間に近似的な比例関係が成立することを確認した。熱中性子放射化 γ 線スペクトル法では、試料溶液を重量採取することで酸化イットリウム中のユウロピウム濃度が ng レベルにおいても放射能測定の見積り誤差内に収まり、高精度定量が可能であることがわかった。この結果を応用し酸化イットリウム中のユウロピウム(赤色けい光体)について、マトリックスである酸化イットリウム中に分散するユウロピウムの均質性を 0.5mg の局所部で捉えたところ、約 30~50%のバラツキあることがわかった。

第4章は「溶液中のオスミウムおよび6価クロムのアルコキシド-ゲル化による包埋処理に関する研究」で、6価クロムおよびオスミウムを含む溶液にテトラエトキシシランを加えてゲル化し、ゲル中にクロムおよびオスミウムを取り込み、さらに安定性を高めるため低融点のガラスで熔融固化する方法を開発した研究である。ゲル化では時間をかけて自然にゲルを作る自然ゲル化とアルカリを添加して瞬時にゲルを作る加速ゲル化を行った。クロムの場合はあらかじめ6価クロムを3価に還元してからゲル化を行ったが自然ゲル化の方が加速ゲル化に比べて溶出などの化学的安定性や熱的安定性に優れたものができた。オスミウムについては自然ゲル化では、80%以上のオスミウムが気相に蒸発することを示した。加速ゲル化では自然ゲル化の場合と反対に80%以上のオスミウムがゲルに取り込まれた。このゲルは 100℃以下では安定で空气中に希散することもない

めオスミウムをゲル中に一時保管し、必要に応じてゲルを加熱し純度の高いオスミウムを選択的に回収する可能性があることを見いだした。低融点ガラスとオスミウム含有加速ゲルを低融点ガラスと混合しガラス包埋物を製造し化学的安定性と熱的安定性を評価したが 200~400℃の間では比較的安定であることがわかったが、ゲルに対して低融点ガラスの混合比率が低いとオスミウムが溶出し易いことがわかった。

第5章は「硫酸チタニル加水分解生成物によるフッ化物イオンおよびリン酸イオンの吸着特性に関する研究」で、硫酸チタニル加水分解生成物をビーズ状に成形したチタニアビーズをカラムに充填し、フッ化物イオンやリン酸イオンについて吸着および脱離が pH 調整だけで簡単に行えることを見いだした研究である。繰り返し使用の限界点の確認はできなかったが、少なくとも 8 回程度までは吸着や脱離能力に目立った低下が現れなかったことから、チタニアビーズが将来的に活性アルミナに変わるフッ化物イオンやリン酸イオンの吸着剤としてきわめて有用に利用できることを示した。

第6章は「クロム酸-リン酸混合廃液の適正処理に関する研究」である。電解研磨に使用されるクロム酸-リン酸混合廃液が大学から多量に排出されている。この廃液では、クロムの処理を行うとリン酸が妨害となり、リン酸の処理を行うとクロム酸が妨害して適正処理がきわめて難しい。本章では、従来法のどこに問題があるかを見極め、化学種と化学反応の優先順位を処理に応用した結果、この混合廃液を強アルカリの中に少しずつ分散溶解しクロムに配位するリン酸イオンをオキソ酸に置換してから硫酸で中和をして水酸化クロム(Ⅲ)沈殿を生成し、リン酸イオンとの分離に成功している。分離の程度はリン酸とクロム酸のモル比も大きく関係することがわかったが適切な条件を選択すれば、リン酸イオンおよそ 62~98%がクロムから分離できることもわかった。この方法の開発により、それまで処理がきわめて困難とされたクロム酸-リン酸混合廃液の処理方法が飛躍的に向上した。

第7章は「フェライト化法による廃液処理に関する研究」で、フェライト反応における溶液中の水銀イオンの挙動を放射性の ^{203}Hg を使用して検討したものである。実験系を閉鎖系で行い液相、気相および沈殿について水銀濃度を測定しマスバランスから水銀の挙動を評価した。また、フェライトが生成される過程をメスバウアースペクトル法で確認し、反応が Fe^{2+} から $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を経過してからフェライト化反応が始まることを確認し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の酸化反応が強い還元剤のヒドラジン以上に強く溶液中の Hg^{2+} を 0 価の Hg まで還元することがわかった。本研究は、還元されやすい物質のフェライト化反応には十分な注意が必要であることの警鐘をならしたものである。また、水銀を吸着した活性炭に水分を多く含んだ空気を長時間通気すると、水銀が徐々に活性炭相を移動する現象を捉えた。フェライト化反応の最適条件については、飽和磁化や X 線回折パターンの解析から反応時の送入空気と溶液との間の接触面積(空気の反応断面積)が、生成するフェライトの質に大きな影響を与えることがわかった。酸素濃度を少なくした空気を使用して生成したフェライトは、従来の最適条件で生成したフェライトよりも良質のフェライトが生成することが飽和磁化や X 線回折の結果から明らかになった。

第8章は、「総括」である。

以上要するに、本研究の成果は、それまで、処理の最適条件が見いだせなかった種々の処理困難物に対して、具体的に処理条件を提示したことにより、大学等で発生する複数の化学物質が混在した実験系廃棄物処理に実用レベルで応用されるに至ったものであり、独創的研究として高く評価でき、本論文により得られた知見は、都市環境工学の学術の進展に大きく貢献するものである。

よって本論文は、博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。