



Title	層状複水酸化物の環境浄化への利用と生成後の変質挙動 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	長谷, 東子
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13223号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/69922
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Haruko_Hase_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 長谷 東子

審査担当者 主 査 教 授 佐藤 努
副 査 教 授 五十嵐 敏文
副 査 教 授 廣吉 直樹
副 査 准教授 大竹 翼

学位論文題名

層状複水酸化物の環境浄化への利用と生成後の変質挙動
(Utilization of layered double hydroxides for environmental purification and their phase transformation behavior)

層状複水酸化物 (Layered double hydroxide : LDH) を環境浄化の無機材料として実用化した例はほとんどないため、実用化に向けて不完全であった LDH の熱力学的データを整備し、複雑な系でのイオン種や生成相などの挙動を予測する必要がある。また LDH は地球化学的な時間スケールでは準安定相であるが、変質後の安定相に関しては明らかになっていない。そこで、LDH の環境浄化材としての利用の一端として、LDH を選択的に沈殿させた新しい有害重金属含有廃水処理法の開発を行うとともに、実用化に向けて LDH の熱力学的特性と生成後の変質挙動を明らかにすることを本研究の目的とする。

本研究は、6 章で構成されている。各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章は序論であり、研究の背景と目的に関して示した。

第 2 章では、有害重金属イオンの中でもニッケル含有廃水処理に着目し、自然浄化機構から学んだ溶存 Al イオン添加法を適用した。Ni を含む模擬硫酸酸性廃水に対し、pH 5, 6, 7, 8 で異なる Al イオン濃度の溶液を混合する実験を実施した。水酸化ニッケルを主鉱物とする従来法では pH 10 で処理されていたのに対し、溶存 Al イオン添加法では主鉱物を LDH に選択することで、中性領域 (従来法より低 pH) である pH 7 や 8 で Ni 除去率 100% を達成した。また X 線吸収微細構造分析より、Ni も LDH の構造中に取り込まれていたため、堆積場ではほとんど抽出されないと示唆される。一方で pH 5 や 6 でも Ni 除去率は 16% 以上であったものの、Ni は LDH の固相中以外に、主鉱物である basaluminite への吸着や固溶として除去されたため、堆積場で容易に抽出してしまう。つまり、主鉱物を LDH として沈殿させることによって、廃水処理の際に必要な添加剤の削減に伴うコスト削減や逆中和過程の省略による処理過程の効率化に成功し、堆積場での安定的処分の確保にもつながると示唆された。

第 3 章では、LDH の構造を基に考案された様々な生成自由エネルギーの算出法の中で、実験結果を再現することができる最適なモデルを選定した。様々な陰イオンを有する Mg-Al, Mg-Fe, Ni-Al 系溶液に対して、任意の pH にそれぞれ調整して、共沈実験を行った。生成相の同定結果とイオン種濃度を、それぞれの LDH の生成モデル結果と照らし合わせることによって、実験値を再現可能な最適モデルを示した。また様々な陰イオン種や陽イオン種を含む複雑な系でも実験値を再現することができたことから、実廃水においても生成鉱物種や溶存イオン濃度、添加中和剤量等をシミュ

レーションし、事前に予測することが可能となった。

第4章では、Mg-Al-Si, Mg-Fe-Si, Ni-Al-Si系のそれぞれの安定相図の作成を行った。生成する鉱物種の多くが準安定相であり、シリカ含有量の少ない一部分でLDHが生成することを明らかにした。また、最新の研究成果と3章で整備した結果をモデリングのデータベースに組み込み、準安定相の生成を再現する地球化学モデリングを行ったところ、3成分系での大部分において生成鉱物種を説明することができた。以上より、イオン種が複雑な現場においてのイオン種や鉱物種の挙動をモデル上で表現できるようになった。

第5章では、LDH生成後の変質挙動の解明を行った。3章で安定性・選択性の高かったケイ酸型LDHに着目した。その結果、Si CP/MAS NMR分析より、反応初期段階(25 で24時間養生の系でも)からシリカの重合が確認され、時間経過とともにさらに重合が進行することが明らかとなった。重合過程においてLDHの基本層に取り込まれたMg, Niイオンは、ほとんど溶出することなく構造中に存在していた。これは、LDHの層間ケイ酸イオンがポリマー化することによって、イオン交換しにくい安定なLDHへと変質したことによると推察した。また高温の実験系では、X線回折分析や熱分析より蛇紋石に帰属するピークが確認されており、地質学的な時間スケールでは、ケイ酸型LDHはケイ酸の重合が進行してより安定相である蛇紋石へと変質していくものと推定した。

第6章は本研究全体の結論であり、それぞれの章での総括を行うとともに、LDHの工学的利用の可能性と地球化学分野での重要性を述べた。

以上を要するに、筆者は、工業廃水や鉱山廃水処理で詳細に検討されてこなかった沈殿相の選択という工学的課題に対し、自然浄化機構に学んでLDHを沈殿相として選択した場合の可能性や優位性を示すだけでなく、それらの生成の予測や必要な条件を明示する等、環境鉱物学や環境資源工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって筆者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。