



|                     |                                                                                                 |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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                                                                       |
| 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                                                                                      |
| DOI                 | <a href="https://doi.org/10.14943/doctoral.k13223">https://doi.org/10.14943/doctoral.k13223</a> |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/69923">https://hdl.handle.net/2115/69923</a>               |
| Type                | doctoral thesis                                                                                 |
| File Information    | Haruko_Hase.pdf                                                                                 |



学位論文

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

北海道大学大学院 工学院

環境循環システム専攻

長谷 東子

Haruko HASE

2018 年 3 月

# 学位論文内容の要旨

博士専攻分野の名称 博士(工学)

氏名 長谷 東子

## 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

経済や産業の発展に伴って、工場等から有害な化学物質や廃棄物が排出され、自然環境の復元力を超えて世界各地で多くの環境問題を発生させている。中でも深刻なものとして大気汚染や水質汚濁が挙げられ、地球上の空気や水、土壤に直接的に悪影響を及ぼしている。そのため、これらの有害物質を無害化したり、除去したりする環境浄化材の開発が急務となっている。本研究では、環境親和性が高く、汚染源からの様々な有害イオンの除去への寄与が期待されている“層状複水酸化物 (Layered double hydroxide : LDH)”に着目した。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。実際に、天然環境ではオマーンの高アルカリ泉湧出口で LDH の生成が確認されていたり、放射性廃棄物地層処分場や廃水処分場等の二次生成物としての生成が予測されていたりすることから、地球化学的にも工学的にも LDH から安定相への変質過程の理解は必須となる。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。Ni(OH)<sub>2</sub> 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 LDH の構造と鉱物学的な特徴を関連付けることによって、種々の LDH にも対応可能な算出法の提案を行うことが可能となった。また単相ではなく、様々な陰イオン種や陽イオン種を含む複雑な系でも、本研究で整備した生成モデルより算出した平衡定数を組み込んだモデルを使用することによって、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であると示唆された。

第 4 章では、LDH の生成が確認または懸念されている天然環境や工学的利用現場ではシリカの含有量が多い上に、本研究で着目している陽イオンである Mg, Al, Ni, Fe イオンとの親和性が高く、LDH の生成に影響・阻害する可能性があるため、複雑な 3 成分系である 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、地質学的な時間スケールでは準安定相である LDH は、変質することによって周辺環境へのイオンの動態や鉱物の変遷に影響を与える可能性があるため、LDH 生成後の変質挙動の解明を目的とした。本研究でも環境浄化材の一環として廃水処理法への適用を考えた際に、処分場での安定性確保が必要不可欠となるため、3 章で安定性・選択性の高かったケイ酸型 LDH に着目して、層間イオン選択性の低い硝酸型 LDH を初期物質としたケイ酸イオン交換実験を 25, 50, 70, 90°C で行い、経時変化を観察した。全ての系においてケイ酸型 LDH の生成が確認された。<sup>29</sup>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  $Q^2$ ,  $Q^3$  のピークが確認され、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。以上より 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 へと変質すると考えられる。また高温であるほど、また時間が経過するほど、 $Q^3/Q^2+Q^3$  比が増大しており、ケイ酸の重合が進行していた。さらに、XRD 分析から蛇紋石に由来する  $19.5^\circ 2\theta$  付近のショルダーが顕著となった。中でも 90℃の系では TG-DTA 分析から蛇紋石に帰属する吸熱反応のピークが確認されており、一部が LDH から蛇紋石へと変質したと考えられる。つまり、ケイ酸型 LDH は重合が進行し、最終的にはより安定相である蛇紋石へと変質していくと示唆された。

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。

## Abstract

As the economy and industry develop, the burden on the global environment has increased, and many environmental problems have occurred around the world. Among them, air and water pollution are mentioned as serious things, which have an adverse effect on air, water and soil. Therefore, it is an urgent matter to conduct a study on environmental purification agent that can absorb and remove harmful substances or render them harmless. In this research, we focused on "layered double hydroxides: LDHs" which have high environmentally affinity and are expected to contribute to removal of various harmful ions from pollution sources, but has few practical applications. In order to use LDH as an environmental purification agent, it is necessary to develop thermodynamic data of LDH and to predict the actual behavior in a complicated system. Also, to know the phase transformation behavior from LDH to a stable phase is required because LDH is a metastable phase on the geochemical time scale. Therefore, in this study, we tried to apply it to the water treatment and management systems which are most expected for practical application. The objective of this study is to develop a novel hazardous heavy metal-containing wastewater treatment in which LDHs are selectively precipitated as a main mineral, and to clarify the thermodynamic properties of LDHs and their phase transformation behavior after precipitation.

In the conventional wastewater treatment method, the removal of heavy metal ions from wastewater by adding antalkaline and flocculants to increase the pH to alkaline region in order to keep the concentration of hazardous elements below the effluent standards. In this research, we focused on nickel-containing wastewater. If Ni-LDH is selectively precipitated by applying the Al ion addition method learnt from natural attenuation, the treatment (removal of Ni) will be successful under near-neutral conditions, at lower pH values than conventional methods to precipitate  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . This method succeeded in cost reduction and efficiency improvement.

In order to build thermodynamic databases of LDHs, we focused on LDHs with different anionic species in Mg-Al, Mg-Fe and Ni-Al systems, conducted synthetic experiments, and compared experimental results and model results. We showed appropriate models among thermodynamic calculation methods proposed in previous study and revealed that the selected model depends on the difference in anion adsorption behavior. Therefore, it was suggested that an optimal model could be proposed for calculating the equilibrium constant of LDHs having any combination of cations and anions by clarifying the interaction between the metal hydroxides and the anions.

Silica may greatly influence the formation of LDH because the site where LDH is assumed to be formed contains a large amount of silica with high affinity for cationic species. We focused on Mg-Al-Si, Mg-Fe-Si and Ni-Al-Si system, and made a stable phase diagram of each three-phase system. Mineral species precipitated in most regions were metastable phase at the beginning of the reaction, and LDH was confirmed to be formed in a small amount of Si content. In addition, in order to secure

the stability of the precipitates in disposal sites, we conducted alteration experiment of Si-LDH with high stability (silicate ion exchange from  $\text{NO}_3$ -LDH). From NMR analysis, since signals attributed Q2(chain) and Q3(sheet) of LDH were detected, polymerization of silicate occurred from the early stage of reaction. Mg and Ni incorporated in the structure of LDH hardly extracted in the reaction process. From the above, it was suggested that  $\text{NO}_3$ -LDH change to stable Si-LDH which is difficult to ion exchange by polymerizing interlayer silicate ion. In accelerated test at high temperature, a part of LDH was altered to serpentine-like mineral. Si-LDH is expected to be transformed into serpentine(-like mineral) which is a stable phase by polymerization of silicate ion.

# 目次

|                                        |      |
|----------------------------------------|------|
| 学位論文内容の要旨 .....                        | i    |
| Abstract .....                         | iv   |
| 表目次 .....                              | viii |
| 図目次 .....                              | ix   |
| 第1章 序論 .....                           | 1    |
| 1.1 本研究の背景 .....                       | 1    |
| 1.1.1 環境汚染に対する環境浄化材の現状 .....           | 1    |
| 1.1.2 無機材料としての層状複水酸化物 .....            | 2    |
| 1.2 本研究の目的 .....                       | 4    |
| 1.3 本論文の構成 .....                       | 4    |
| 1.4 使用する記号と表記 .....                    | 5    |
| 第2章 有害金属含有廃水処理における層状複水酸化物の利用 .....     | 6    |
| 2.1 背景 .....                           | 6    |
| 2.2 ニッケル含有廃水処理における溶存アルミニウム添加法の適用 ..... | 11   |
| 2.2.1 実験方法 .....                       | 11   |
| 2.2.1.1 共沈実験 .....                     | 11   |
| 2.2.1.2 分析方法 .....                     | 12   |
| 2.2.2 結果と考察 .....                      | 14   |
| 2.2.2.1 共沈実験後の液相の化学組成 .....            | 14   |
| 2.2.2.2 共沈実験後固相のキャラクタリゼーション .....      | 18   |
| 2.2.2.3 考察 .....                       | 25   |
| 2.3 中和・沈殿過程におけるニッケルの挙動 .....           | 25   |
| 2.3.1 実験方法 .....                       | 26   |
| 2.3.1.1 吸着実験 .....                     | 26   |
| 2.3.1.2 逐次抽出実験 .....                   | 26   |
| 2.3.1.3 分析手法 .....                     | 27   |
| 2.3.2 結果と考察 .....                      | 27   |
| 2.3.2.1 固相に対するニッケルの吸着特性 .....          | 27   |
| 2.3.2.2 共沈実験後の固相へのニッケルの分配挙動 .....      | 29   |
| 2.4 まとめ .....                          | 31   |
| 第3章 層状複水酸化物の熱力学的特性 .....               | 32   |
| 3.1 序論 .....                           | 32   |

|         |                                                    |     |
|---------|----------------------------------------------------|-----|
| 3.2     | 先行研究での層状複水酸化物の生成自由エネルギーの求め方 .....                  | 33  |
| 3.3     | 実験方法.....                                          | 37  |
| 3.3.1   | 単相の層状複水酸化物の合成実験.....                               | 37  |
| 3.3.2   | 層間陰イオン吸着実験 .....                                   | 38  |
| 3.4     | Mg-Al, Mg-Fe, Ni-Al 系層状複水酸化物の熱力学的モデルの構築 .....      | 40  |
| 3.4.1   | 実験値を再現可能な熱力学的モデルの選択.....                           | 40  |
| 3.4.2   | 最適なモデルの設定手法 .....                                  | 46  |
| 3.4.3   | 溶存 Al イオン添加法における地球化学モデリングの適用.....                  | 55  |
| 第 4 章   | アルカリ環境におけるケイ酸型層状複水酸化物の生成と地球化学モデリング .....           | 61  |
| 4.1     | 背景.....                                            | 61  |
| 4.2     | Mg-Al-Si, Mg-Fe-Si, Ni-Al-Si の 3 相系での安定相図の作成 ..... | 63  |
| 4.2.1   | 共沈実験 .....                                         | 63  |
| 4.2.2   | 結果と考察 .....                                        | 63  |
| 4.3     | まとめ.....                                           | 78  |
| 第 5 章   | 層間ケイ酸型層状複水酸化物の変質挙動                                 |     |
|         | —層状複水酸化物を出発物質とした常温での蛇紋石生成—.....                    | 79  |
| 5.1     | 背景.....                                            | 79  |
| 5.1.1   | 天然環境での層状複水酸化物の生成事例.....                            | 79  |
| 5.1.2   | 低温蛇紋石化反応と本研究での仮説.....                              | 80  |
| 5.1.3   | 目的 .....                                           | 85  |
| 5.2     | 共沈実験系、陰イオン交換実験系における層状複水酸化物の長期変質挙動 .....            | 85  |
| 5.2.1   | 実験方法 .....                                         | 85  |
| 5.2.1.1 | 長期エージング実験.....                                     | 85  |
| 5.2.1.2 | 分析方法.....                                          | 86  |
| 5.3.2   | 共沈実験系での経時変化 .....                                  | 87  |
| 5.3.3   | 陰イオン交換実験系での経時変化.....                               | 94  |
| 5.3.4   | 天然環境での層状複水酸化物の変質挙動予想.....                          | 117 |
| 第 6 章   | 結論.....                                            | 119 |
| 6.1     | まとめ.....                                           | 119 |
| 6.2     | 今後の展望.....                                         | 120 |
|         | 謝辞.....                                            | 122 |
|         | 引用文献.....                                          | 123 |
|         | 付録.....                                            | 132 |

## 表目次

|         |                                                                                                                                              |     |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Table 1 | Mg <sup>2+</sup> concentration of water samples (mmol/L) in Mg-Al and Mg-Fe system, and Ni <sup>2+</sup> concentration in Ni-Al system. .... | 43  |
| Table 2 | Heat of formation data for LDHs. ....                                                                                                        | 52  |
| Table 3 | Equilibrium constants that can reproduce experiment results the best. ....                                                                   | 53  |
| Table 4 | Changes in basal spacing (Å) of LDHs. ....                                                                                                   | 104 |
| Table 5 | Results of <sup>29</sup> Si MAS NMR spectra analysis, Al(IV)/Al ratio and Q <sup>3</sup> /Q <sup>2</sup> +Q <sup>3</sup> ratio. ....         | 116 |

## 目次

|           |                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1  | Schematic drawing of an idealized $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][(A_n^-)_{x/n} \cdot mH_2O]$ structure.                                                                                                                                                                              | 3  |
| Figure 2  | The typical processing method of wastewater.                                                                                                                                                                                                                                        | 9  |
| Figure 3  | Blue-green precipitate is formed from mine wastewater contaminated with high concentrations of Cu and Zn at Dougamaru abandoned mine[42].                                                                                                                                           | 10 |
| Figure 4  | Removal efficiency of Ni, with one standard deviation from the mean, of Ni at pH 5 ( $\circ$ ), pH 6 ( $\diamond$ ), pH 7 ( $\Delta$ ), and pH 8 ( $\times$ ). The initial Ni concentration is (A) 200 mg/L, (B) 1000 mg/L, and (C) 10000 mg/L.                                     | 16 |
| Figure 5  | Removal efficiency of $SO_4^{2-}$ , with one standard deviation from the mean, of Ni at pH 5 ( $\circ$ ), pH 6 ( $\diamond$ ), pH 7 ( $\Delta$ ), and pH 8 ( $\times$ ). The initial Ni concentration is (A) 200 mg/L, (B) 1000 mg/L, and (C) 10000 mg/L.                           | 17 |
| Figure 6  | X-ray diffraction patterns of solid samples (Ni=200 ppm) after coprecipitation experiment.                                                                                                                                                                                          | 21 |
| Figure 7  | TG analysis data of the precipitate (Ni=200 ppm, pH 6, Al/Ni=0.218).                                                                                                                                                                                                                | 22 |
| Figure 8  | FT-IR spectrum of the precipitate (Al/Ni = 0.435, Ni=200 ppm).                                                                                                                                                                                                                      | 23 |
| Figure 9  | (A) XANES spectrum of standards and the co-precipitated precipitates. (B) Radial distribution function profiles around Ni of standard samples and of synthesized samples with initial Ni concentrations of 1000 mg/L; and with Al/Ni ratio 0.435.                                   | 24 |
| Figure 10 | (A) Adsorption isotherm of Ni for synthesized basaluminite and LDH and (B) zeta potential of the LDH and basaluminite before and after adsorption the experiments as a function of pH.                                                                                              | 28 |
| Figure 11 | Percentage of extracted and adsorbed fractions of Ni and $SO_4^{2-}$ in the experiment with 200 mg/L Ni ion at (A) pH 5, (B) pH 6, (C) pH 7, and (D) pH 8.                                                                                                                          | 30 |
| Figure 12 | Structure of a LDH with stacking of brucite-like layers with the anion in a prismatic environment of OH groups. A = compensating anion, O = oxygen, H = hydrogen and M = any divalent or trivalent cation. The octahedron around cation M is not shown for the sake of clarity[57]. | 36 |
| Figure 13 | (a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and (b) reaction modeling in Mg-Fe- $SO_4^{2-}$ system.                                                                                                                                            | 44 |
| Figure 14 | (a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and (b) reaction modeling in Mg-Al- $H_3SiO_4^-$ system.                                                                                                                                           | 45 |
| Figure 15 | Changes in zeta potential of (A) Mg-Al-LDH, (B) Mg-Fe-LDH and (C) Ni-Al-LDH before and after adsorption experiment in $NO_3^-$ and $Cl^-$ system.                                                                                                                                   | 49 |
| Figure 16 | Adsorption isotherms for the anions onto (A)Mg-Fe-LDH and (B)Ni-Al-LDH.                                                                                                                                                                                                             | 50 |

|           |                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 17 | Changes in zeta potential of (A) Mg-Al-LDH, (B) Mg-Fe-LDH and (C) Ni-Al-LDH before and after adsorption experiment in $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ and $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ system.. | 51 |
| Figure 18 | Solubility curves for LDHs and hydroxides.....                                                                                                                                                        | 54 |
| Figure 19 | (a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and (b) reaction modeling in Ni-Al- $\text{SO}_4^{2-}$ system. ....                                                  | 56 |
| Figure 20 | Ni concentration changes in Ni- $\text{SO}_4^{2-}$ wastewater at pH 7 when changing the addition amount of Al ion. ....                                                                               | 57 |
| Figure 21 | Reaction modeling and coprecipitation experimental result in Ni-Mg-Al- $\text{SO}_4^{2-}$ system. ....                                                                                                | 59 |
| Figure 22 | Reaction modeling and coprecipitation experimental result in Ni-Mg-Al- $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ( $-\text{NO}_3^-$ ) system.....                                                                    | 60 |
| Figure 23 | Examples of actual site where there is a possibility of LDH generation.....                                                                                                                           | 62 |
| Figure 24 | Ternary diagram showing initial concentration in each condition. ....                                                                                                                                 | 63 |
| Figure 25 | X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment in Mg-Al-Si system.....                                                                                                  | 67 |
| Figure 26 | Stable phase diagrams in Mg-Al-Si system. ....                                                                                                                                                        | 68 |
| Figure 27 | X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment in Mg-Fe-Si system.....                                                                                                  | 69 |
| Figure 28 | Stable phase diagrams in Mg-Fe-Si system. ....                                                                                                                                                        | 70 |
| Figure 29 | X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment in Ni-Al-Si system. ....                                                                                                 | 71 |
| Figure 30 | Stable phase diagrams in Ni-Al-Si system. ....                                                                                                                                                        | 72 |
| Figure 31 | Reaction modeling results and coprecipitation experimental results of ③ in Mg-Al-Si system.....                                                                                                       | 73 |
| Figure 32 | Comparison of stable phase diagrams in Mg-Al-Si system between experimental result and modeling results. ....                                                                                         | 74 |
| Figure 33 | Comparison of results in Mg-Al-Si system between the conventional model not considering M-S-H and the model considering M-S-H constructed in this study.....                                          | 75 |
| Figure 34 | Comparison of stable phase diagrams in Mg-Fe-Si system between experimental result and modeling results. ....                                                                                         | 76 |
| Figure 35 | Comparison of results in Mg-Fe-Si system between the conventional model not considering M-S-H and the model considering M-S-H constructed in this study.....                                          | 77 |
| Figure 36 | Photographs showing the precipitates in high-alkaline spring of Oman. ....                                                                                                                            | 82 |
| Figure 37 | Photographs showing the part where the ultrabasic rock were in contact with high-alkaline spring in the past. ....                                                                                    | 83 |
| Figure 38 | Schematic drawing of the structures of LDH and serpentine.....                                                                                                                                        | 84 |

|           |                                                                                                                                                                            |     |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 39 | X-ray diffraction patterns of coprecipitation precipitates (⑥ and ⑩) in Mg-Al-Si system after 6 months. ....                                                               | 89  |
| Figure 40 | X-ray diffraction patterns of coprecipitation precipitates (⑥ and ⑩) in Mg-Fe-Si system after 6 months. ....                                                               | 90  |
| Figure 41 | SEM image and EDX spectra of the precipitates (⑥, 6m_90_pH 12) in Mg-Fe-Si system. ① .....                                                                                 | 91  |
| Figure 42 | SEM image and EDX spectra of the precipitates (⑥, 6m_90_pH 12) in Mg-Fe-Si system. ② .....                                                                                 | 92  |
| Figure 43 | X-ray diffraction patterns of coprecipitation precipitates (⑥ and ⑩) in Ni-Al-Si system after 6 months. ....                                                               | 93  |
| Figure 44 | Removal rate of silica as a function of time in Mg-Al-Si system. ....                                                                                                      | 100 |
| Figure 45 | Removal rate of silica as a function of time in Ni-Al-Si system. ....                                                                                                      | 101 |
| Figure 46 | Removal rate of silica as a function of time in Mg-Fe-Si system. ....                                                                                                      | 102 |
| Figure 47 | Extracted Mg in Mg of Mg-Al-LDH and extracted Ni in Ni of Ni-Al-LDH. ....                                                                                                  | 103 |
| Figure 48 | X-ray diffraction patterns of precipitates after anion exchange experiment at pH 9 for 10 months in Mg-Al-Si system. ....                                                  | 105 |
| Figure 49 | X-ray diffraction patterns of precipitates after anion exchange experiment at pH 12 for 10 months in Mg-Al-Si system. ....                                                 | 106 |
| Figure 50 | TG, DTG and DTA curves of (a) Mg-Al-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -LDH and (b) 6m_90_pH12 in Mg-Al-Si system. ....                                                          | 107 |
| Figure 51 | TG, DTG and DTA curves of (a) Ni-Al-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -LDH and (b) 6m_90_pH12 in Ni-Al-Si system. ....                                                          | 108 |
| Figure 52 | SEM images of the precipitates after anion exchange experiment in 24h_25_pH 12[(a)], 3m_90_pH12 [(b)], 6m_90_pH12 [(c)-(e)], and 10m_120_pH12 [(f)]. ....                  | 109 |
| Figure 53 | SEM images of sepiolite in 10m_120_pH12 [(a) and (b)], analcime in 10m_120_pH12 [(c) and (d)] and low-crystalline aluminum silicate [(e) and (f)] of Mg-Al-Si system. .... | 110 |
| Figure 54 | <sup>27</sup> Al MAS NMR spectra in [1m_90_pH12] sample of Mg-Al-Si system. ....                                                                                           | 111 |
| Figure 55 | <sup>29</sup> Si MAS NMR spectra of experimental result, simulated spectrum and individual simulated signals in [6m_90_pH12] of Mg-Al-Si system. ....                      | 112 |
| Figure 56 | <sup>29</sup> Si MAS NMR spectra of samples in [90_pH12] at different time. ....                                                                                           | 113 |
| Figure 57 | <sup>29</sup> Si MAS NMR spectra of experimental result, simulated spectrum and individual simulated signals in [6m_90_pH9] of Mg-Al-Si system. ....                       | 114 |
| Figure 58 | <sup>29</sup> Si MAS NMR spectra of samples in [90_pH9] at different time. ....                                                                                            | 115 |
| Figure 59 | Change in Q <sup>3</sup> /Q <sup>2</sup> +Q <sup>3</sup> with time. ....                                                                                                   | 118 |

# 第1章 序論

## 1.1 本研究の背景

### 1.1.1 環境汚染に対する環境浄化材の現状

社会の工業化や産業化が急速かつ広範囲で進行してきている一方で、環境に関しては二の次にされていたため、地球環境への負荷が増大し、世界各地で数多くの環境問題が発生している。中でも顕在化しているものとして大気汚染や水質汚濁などが挙げられ、空気や水、土壌に悪影響を及ぼしている。環境汚染を早急に解決し、持続可能な循環型社会を構築するために、有害物質を吸着除去したり、無害化したりするような環境浄化材を検討し、有価資源を選択的に回収することが必要不可欠である。

世界各地の様々な現場では環境浄化技術が採用されている。中でも酸性坑廃水処理・工場廃水処理を例に挙げて、浄化技術の現状について説明する。鉱山廃水や工場廃水には鉛や水銀、ニッケルなど有害な重金属イオンやフッ化物、ヒ酸、ホウ酸などの有害陰イオンが多く含まれている。廃水処理では、薬剤を添加させることによって、これらのイオン濃度を下げ、沈殿相を生成させる沈殿法が広く採用されている。強酸性で高いヒ素濃度と莫大な水量から、坑廃水の中でも処理が困難であるとされているものの中に旧幌別硫黄鉱山がある[1]。この高濃度鉄・ヒ素含有硫酸酸性廃水には、ヒ素が環境基準値 0.01 mg/L の 1400 倍の 14.0 mg/L も含有している。現行の廃水処理では、 $\text{CaCO}_3$  で pH 5.5,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  で中性領域の pH 7.5 に二段階中和させることによってヒ素を環境基準値以下の 0.001 mg/L まで浄化させている。しかし課題として、大量の中和殿物発生に伴って堆積場の確保、高い維持コストが必要になってくることが挙げられる。さらに生成相中のヒ素の挙動に着目すると、溶け残った中和剤の  $\text{CaCO}_3$  や共沈によって生成した ferrihydrite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) に分配しており、酸性雨による弱酸性環境や  $\text{CaCO}_3$  溶解に伴うアルカリ環境で容易に溶出してしまうため、殿物に含有するヒ素の安全性も課題である。そこで最適な沈殿相を選択した（上記のケースではヒ素を効率的かつ安全に吸着・除去できる）廃水対策技術の開発が求められている。一方で天然では環境低負荷でかつコストがかからず効率的に自然浄化が達成しているサイトが存在する。西ノ牧休廃止鉱山から流れ出す廃水にも環境基準値を上回るヒ素 0.27 mg/L が含有しているが、鉄鉱物である schwertmannite ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) の構造中の硫酸と配位子交換によって置換することで自然浄化(ヒ素 0.01 mg/L 以下)が達成している[2-5]。そこで(Ito et al., 2003)では、自然浄化機構に学んだ廃水処理法の提案がなされている[1]。坑廃水に対し schwertmannite を選択的に沈殿相とするために、薬剤として  $\text{CaCO}_3$  を添加して pH 3.5 に調整してヒ素を除去し、溶液は廃コンクリート微粉によって中和処理を行うことで、廃

水処理過程での殿物の減容化とコスト削減を実現させることができた。また、schwertmannite はヒ素の吸着によって安定化し、さらに長期的にはより安定なスコロダイト( $\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )となることから、堆積場での安定性の確保にもつなげることができた。このように沈殿相の最適化によって長期的に安全かつ効率的な廃水処理法の開発が可能となることが明らかとなった。しかしこのように沈殿相に着目した先行研究は少なく、様々なイオンを含む廃水において、生成物（環境浄化材）にはどのようなものが存在し、どのように有害物質の浄化に寄与しているのかという詳細な検討は不足している。つまり水質や現場の要望に応じた沈殿相を選択できていない可能性は非常に高い。以上より、効率的かつ環境低負荷な環境浄化設計が求められている。

環境浄化材として無機材料の検討がなされている。無機材料は、炭素を主成分とする有機高分子材料や、金属単体・合金から構成される金属材料を除いたもので、バラエティーに富んでいるために汎用性が高く、環境にやさしい材料であることが特徴である。そこで、環境浄化材として利用されている無機材料の例を挙げる。

ヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ は、常温常圧下で 2 価の有害陽イオンをイオン交換反応によって取り込むことが可能である[6]。排水処理においては有価資源であるリンの回収が必要であり、鉄塩やアルミニウム塩は凝集沈殿させる際の材料として使用される[7]。また、目的の成分を結晶化させ、分離回収する晶析法として、リン酸マグネシウムアンモニウム六水和物が使用される[7]。有害化学物質や細菌を炭酸ガス化して分解する二酸化チタン光触媒は、近年さらに注目を浴びている[8]。

以上のように、無機材料は多く存在するが、溶液中の有害陰イオン・陽イオンの同時除去が期待され、環境調和型の環境浄化材として注目されているものの、実用化された例がほとんどない「層状複水酸化物」に本研究では着目した。

### 1.1.2 無機材料としての層状複水酸化物

層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide : LDH)の一般化学組成式は、 $[\text{M}^{2+}_x\text{M}^{3+}_{1-x}(\text{OH})_2(\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}](0.20 \leq x \leq 0.33)$ で表され、粘土鉱物の一種に分類されている。粘土鉱物は陽イオン交換能をもつのに対し、LDHは陰イオン交換能をもつことから陰イオン性粘土と呼ばれている[9,10]。LDH構造の模式図をFigure 1に示す。水酸化物の八面体基本層（ブルーサイト層）と、層間水と陰イオンから構成される中間層が交互に積層した構造をもつ。水酸化物基本層は、金属イオンを6つのOHが取り囲むことによって八面体となっており、それらが互いに稜を共有することで八面体シートを形成している。このシートの二価金属イオンの一部を、三価金属イオンが置換（固溶）することにより正に荷電している。基本層同士の静電的なバランスを保つために、層間に陰イオンが取り込まれ、陰イオン間の隙間には層間水が存在し、固相周辺の乾燥状態によって存在量が変化する。ただ、層間の厚さはほぼ陰イオンに依存したものとなっている。構造式の  $x$  は3価の金属イオンへの置換量であり、0.20–0.33の範

囲であるといわれているが、上限値の0.33ほど0.20は厳密なものではなく、陽イオン種の合わせによっても変動する。層間陰イオン $[A^n^-]$ は塩化物イオンや炭酸イオン等の $n$ 価の陰イオンであり、より選択性の高いものに交換する。層間イオンの選択性は、 $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$  (2価陽イオン)、 $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$  (1価陽イオン)となっている[11]。以上のように、LDHは2価・3価陽イオンと陰イオンの組み合わせが豊富であるうえに、比較的容易かつ幅広いpH領域で生成する。そのため、近年になってLDHについての研究が数多くなされてきており、特に各種有害物質の吸着・除去に関する分野の報告が多く存在する[12–18]。例えば、(Vreysen and Maes 2008)では、現行法ではコストが高かったり、水処理膜を汚してしまったりすることで問題点の多いために、より良い吸着剤の選定が必要とされているフミン酸・フルボ酸（腐食物質）に対して、LDHを吸着剤として利用した。インターカレートまたは表面に存在する陰イオンとイオン交換する、または表面基との配位子交換することによって、吸着していることを証明している[14]。(Wu et al., 2012)では、工業的活動において分散剤であり、富栄養化を引き起こすピロリン酸をCa-Fe-LDHによって効率的に除去する方法の開発を行った[16]。(Zhang et al., 2012)では、Cr(VI)とZn(II)含有廃水処理において共沈法と吸着法の2種類を適用した際、それぞれの過程におけるイオン種の挙動を解明し、有用な方法を提示している[17]。

以上のように、LDHは環境浄化における無機材料、中でも水処理現場で期待されている材料であるといえるだろう。

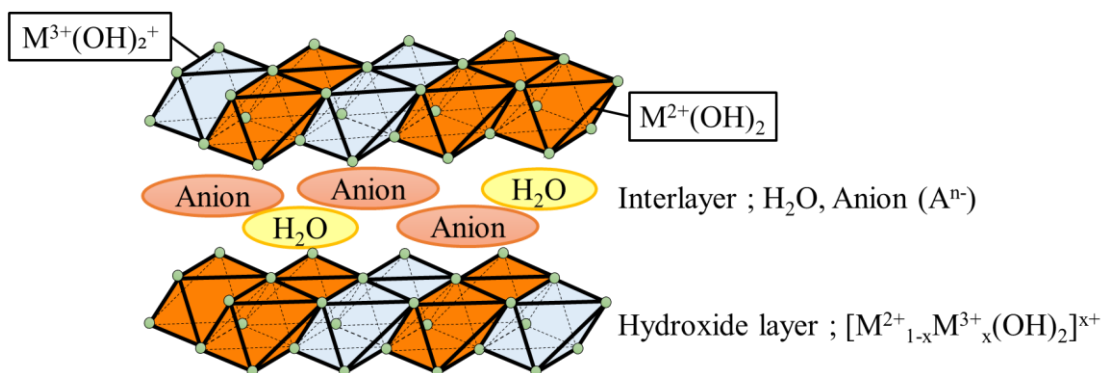


Figure 1 Schematic drawing of an idealized  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$  structure.

## 1.2 本研究の目的

LDH を環境浄化材として実利用するために、様々な先行研究でも技術提案がなされてきた。しかし LDH を無機材料として実用化する際には、実験室規模からスケールアップさせるとともに、複雑な系に応用させる必要がある。そのためには、実際の現場では地球化学モデリングを利用することによって、熱力学的に鉱物やイオン種の動態を予想しなければならない。しかし、LDH は陽イオン・陰イオンの組み合わせや組成比が多様であるために、ほとんど熱力学的データベースがないのが現状である。さらに LDH は、天然環境では蛇紋岩帯での副生成物として存在しているため、その周辺の鉱物の動態に影響しているといわれていたり[19]、陰イオン交換容量が高いため、TRU 放射性廃棄物処分の安全評価上で重要な役割があるとされていたり[20]と、地球化学的にも非常に大きな鍵を握る鉱物ではあるが、地質学的な時間スケールでは準安定相であるために生成後の挙動は軽視され、明らかになっていない。以上のように LDH に関する不明点や不安材料が存在するため、1.1.2 で述べたような技術提案のほとんどが実用化されていないのが現状である。

そこで本研究では、実用化に向けて最も期待され、検討されている水処理事業への適用を図った。生成相を LDH に選択し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、生成相である LDH の熱力学的特性（生成自由エネルギー）や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。そして、LDH を無機材料として工学的に実利用するとともに、LDH が生成する天然環境での鉱物の動態を解明する一助とすることを最終目標とする。

## 1.3 本論文の構成

本章に続く各章の内容を以下に示す。

第 2 章では、LDH の環境浄化材としての利用の一端として、有害重金属含有廃水処理への適用を検討した。中でも、工場廃水や廃棄物に含まれているケースが多く存在し、さらに資源回収も望まれているニッケル含有廃水に着目して研究を行った。自然浄化機構に学び、溶存 Al イオンを添加し生成相を LDH に選択する方法を実廃水処理に応用することによって、現行法よりも効率的な処理法の開発を行った。

第 3 章では、先行研究で提案されている LDH の構造を考慮した熱力学的モデルを基に、様々な陰イオン種をもつ Mg-Al, Mg-Fe, Ni-Al 系 LDH の平衡定数を算出することによって得たモデル結果と、室内実験で得られた実験結果を比較することによって、先行研究で示された LDH の熱力学的計算手法の中でどれが正しいのか検証を行った。そのうえで、複雑な実廃水処理にも適用可能であるか検討した。

第 4 章では、本研究で着目した陽イオン種と親和性が高く、LDH の生成にも大きく影響すると考えられるシリカを含む Mg-Al-Si, Mg-Fe-Si, Ni-Al-Si の 3 相系に着目した。3 相系での安定相図を示し、LDH の生成条件を明らかにするとともに、この実験結果を 3 章で整備したデータセットを用いることによって熱力学的に説明できるのか検討した。

第 5 章では、LDH 生成後の変質挙動を明らかにするために、天然での生成環境を参考に、LDH が変質した後の安定相を蛇紋石として仮説を立てた。硝酸型 LDH に対して層間ケイ酸イオン交換実験を行い、経時変化を追うことによって、ケイ酸型 LDH の長期挙動、また安定相(蛇紋石)への変質過程を観察した。

第 6 章では、本論文の結論と今後の展望を述べる。

## 1.4 使用する記号と表記

本論文では、LDH の主要成分を表現する際、基本層である水酸化物層に含有される金属イオンの組み合わせに関して、元素記号を一でつなぎ、語尾に系をつけて表現する。また層間陰イオンに関しては、化学式または名称に型をつけて表す。例えば、二価・三価の陽イオンがそれぞれニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ )、アルミニウムイオン ( $\text{Al}^{3+}$ ) で、陰イオンが硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の LDH は、Ni-Al- $\text{SO}_4^{2-}$ -LDH、Ni-Al 系 LDH、硫酸型 LDH のように表記する。

2 章で行った共沈実験では、初期 Ni 濃度、pH、Al/Ni 比を変化させた初期溶液を作成したため、試料合成において初期 Ni 濃度が 200 ppm (mg/L), pH 5.0, Al/Ni 比が 0.218 の時、200\_pH 5\_0.218 と表す。4 章で行った陰イオン交換実験では、24 時間(24h), 1 週間(1w), 2 週間(2w), 1 か月(1m), 3 か月(3m), 6 か月(6m)での経時変化を観察し、それぞれ温度と pH の異なるエージング条件であるため、「経時変化\_温度\_pH」のように、つまり 6 か月間 90°CpH9 の条件でエージングさせたサンプルは、「6m\_90\_pH 9」と示す。

## 第2章 有害金属含有廃水処理における層状複水酸化物の利用

### 2.1 背景

近年、産業の発展に伴って、工場廃水や廃棄物が増加し、環境を汚染しているケースが世界各地で頻発し問題視されている。特に本研究で着目した工場廃水は様々な重金属を含有しており、非常に重金属濃度が濃く、毒性も高いものが多く存在する。もしこのような廃水が適切な処理をされずに流れ出してしまった場合、少量であっても繰り返し体内に摂取することによって、中毒症状を引き起こしてしまう。今もなお、世界各地でこのような環境汚染に関する報告がなされているが、日本でも1950年から60年代にわたり、多くの公害が発生した。例えば、富山県の神通川上流の神岡鉱山から流出したカドミウムによって、周辺水域や農地が汚染され、農作物や水を摂取した人々に被害を与えた「イタイイタイ病」や、工場から流れ出したメチル水銀が海の生物環境を汚染し、食物連鎖によって人体に被害を与えた「水俣病」は記憶に新しいだろう。以上のように、重金属の過剰摂取は人体にとって有害であり、これらの重金属を含んだ廃水等は生態系に悪影響を及ぼしたり、土壌汚染などの環境汚染につながったりする可能性がある。そのため、廃水中の重金属濃度を基準値以下に調整し、生成物を安定的に処分する必要がある。本研究ではこれら重金属の中でも、ニッケルに着目した。

ニッケルの主な用途は合金材料をはじめとして、めっきや貨幣、触媒原料など多岐にわたり、中でも消費の70%はステンレス用となっている。このようにニッケルには様々な用途があり、需要が年々増加してきている[21]。需要増加の反面、日本ではニッケルは生産されず海外からの輸入に依存しているため、供給構造が脆弱になっているのが現状である。さらにNiの採掘量増加に伴って、Niに富む鉱山およびNi鉱石の品位は減少している[22]。そのためニッケルの原料供給においては、技術的にニッケル抽出の困難なラテライト鉱からの供給が増加傾向にある。また生産量は上位5か国が60%を、埋蔵量は上位3か国が50%を占めており、資源の偏在性が顕著である[23]。そのため、政治的・外交的など戦略的政策に大きく利用されることから、不安定な供給状況である。そのため、利用されずに破棄されていた廃水や廃棄物から回収する必要性が高まってきている。

これに加えて、ニッケルの需要増加に伴い、生産活動も活発になったため、ニッケルにも法的規制が設定されている。日本では、1999年以前は環境基準値として0.01 mg/Lであったが、2000年以降は指針値として存在する環境基準項目や排水基準項目から除外され、要監視項目となっている。環境基準値を0.01 mg/L、環境基準値の10倍である河川などへの排水基準値および下水道への排除基準値を0.1 mg/Lとすることを、引き

続き議論がなされていたが、ニッケルの主用途であるめっき工場からの排水状況からだと、この基準値は非常に厳しい値となっている。そのため、各工業会で自主的に設定しており、例えば全国鍍金工業組合連合会では排水濃度 5 mg/L を自主管理目標として取り組んでいる[24]。海外では、主要基準制定機関によって暴露限界値（1 日に 8 時間、週 5 日労働といった平均的作業者を適用対象にしたもの）が定められており、金属ニッケルは 0.05–1.5 ppm, 不溶性ニッケルは 0.05–1.0 ppm, 可溶性ニッケルは 0.05–1.0 ppm と幅広い値を示している。以上のように種々のニッケル含有(工場)廃水に対応可能な処理法の確立が希求されている。

現在の廃水処理方法として、主に生物学的な処理法[25–30]と物理化学的な処理法[31–37]の2種類に分類される。前者には微生物を利用した活性汚泥法や生物膜法、後者には水酸化物や硫化物として沈殿させる凝集沈殿法やイオン交換樹脂を用いた有害イオン除去法などが挙げられる。上記以外にも、無電解Niめっき老廃液からNiの回収を行う還元晶析法[38]や、鉍物の疎水性を利用して鉍物を分離する浮選法[39]などがある。これらの中でも現在は、アルカリ中和剤添加による水酸化物沈殿除去法（Figure 2）が広く用いられている[40,41]。この手法に関して簡単に説明する。中和プロセスでは、まず貯水槽に廃水を貯めて有機物を沈降させ、中和槽でアルカリ中和剤を加えてpHを上昇させることで、目的とする有害金属の溶解度を低下させ、水酸化物として沈殿させる。ニッケル含有廃水処理では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を生成相とするため、pH 10以上に調整する。その後固液分離プロセスでは、凝集槽で凝集剤を添加することで沈殿物を凝集体にし、シックナーを使った固液分離槽で沈降分離される。中和処理後の生成相は堆積場へ運搬され、埋め立てなどの方法で処分される。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 生成後の溶液はpH 10以上となっているため、再度中和（逆中和）して、中性であるpH 5.8-8.6にしたのち、放流される。しかしこの手法では、アルカリ中和剤や逆中和剤のコストが高く、廃水処理費用の大きな部分を担っており、それに加えて凝集剤のコスト、中和澱物の運搬費用や人件費等も加わり、廃水処理全体にかかるコストが高いことが大きな問題となっている。以上より、ニッケル廃水に対してより低コストで効率的な新しい廃水処理システムを開発したうえで、ニッケルを廃水から回収する必要がある。

新しい廃水処理システムの開発において、自然環境における浄化システムに着目している先行研究がある。自然環境での重金属の浄化には全くコストがかかっておらず、かつ環境に対する負荷も大変低い。自然環境での浄化機構を明らかにすることで、実際の廃水処理システムに生かすことができると考えた。

先行研究では、島根県中部に位置する銅ヶ丸休廃止鉍山における銅、亜鉛イオンの自然浄化機構を明らかにしている[42]。なお、先行研究では層状複水酸化物の一種であるハイドロウッドワースライトに注目して研究を行っている。ハイドロウッドワースライトは、一般化学組成が $[\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{SO}_4)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ で表され、LDHの2価の陽イオンが銅イオン、3価の陽イオンがアルミニウムイオン、層間陰イオンに硫酸イオンを持

つ。先行研究を大きくまとめると3点ある。

1つ目に、銅ヶ丸休廃止鉱山において、鉱山廃水中の銅イオンや亜鉛イオンはそれぞれ排水基準値を超える 3.0 mg/L, 20 mg/L の濃度であったが、ハイドロウッドワースダイト(hydrowoodwardite : HW)の生成、つまり LDH が生成することによって、その濃度がそれぞれ 0.6 mg/L, 3.7 mg/L にまで減少していることが分かった。(Figure 3 に示している青緑色の沈殿物が HW であり、銅ヶ丸にて自然浄化機構が達成されていた。)

2つ目に、地球化学モデリングから、廃水中の銅イオンや亜鉛イオンは溶存アルミニウムイオンを添加することで、従来処理法よりも低い pH で HW として沈殿することが確認され、室内実験より溶存アルミニウムイオンの量がその結晶性と生成量に大きく影響を及ぼしていた。

3つ目に、HW には、有害陰イオンであるフッ素も取り込まれていたことから、重金属の除去だけでなく、有害陰イオンの除去にも利用できる可能性がある。

先行研究より銅イオンと亜鉛イオンは LDH の生成によって従来の廃水処理よりも低 pH で処理できることが分かった。ニッケルイオンは銅イオンと同じ配位数 6 の金属元素なので、ニッケルイオンも LDH の基本構造である八面体シート内に取り込むことができるのではないかと考えた。

そこでまずニッケル含有廃水処理において溶存アルミニウム添加法を適用することによる、Ni-LDH の生成の可否と条件を明らかにしたうえで、中和・沈殿過程におけるニッケルの挙動(廃水からのニッケルの除去メカニズム)を解明することを目的とする。以上のことを明確にすることによって、中性領域(従来の廃水処理システムでは pH 10 程度で処理されている)での効率的なニッケル含有廃水処理法を開発することを最終目標とする。

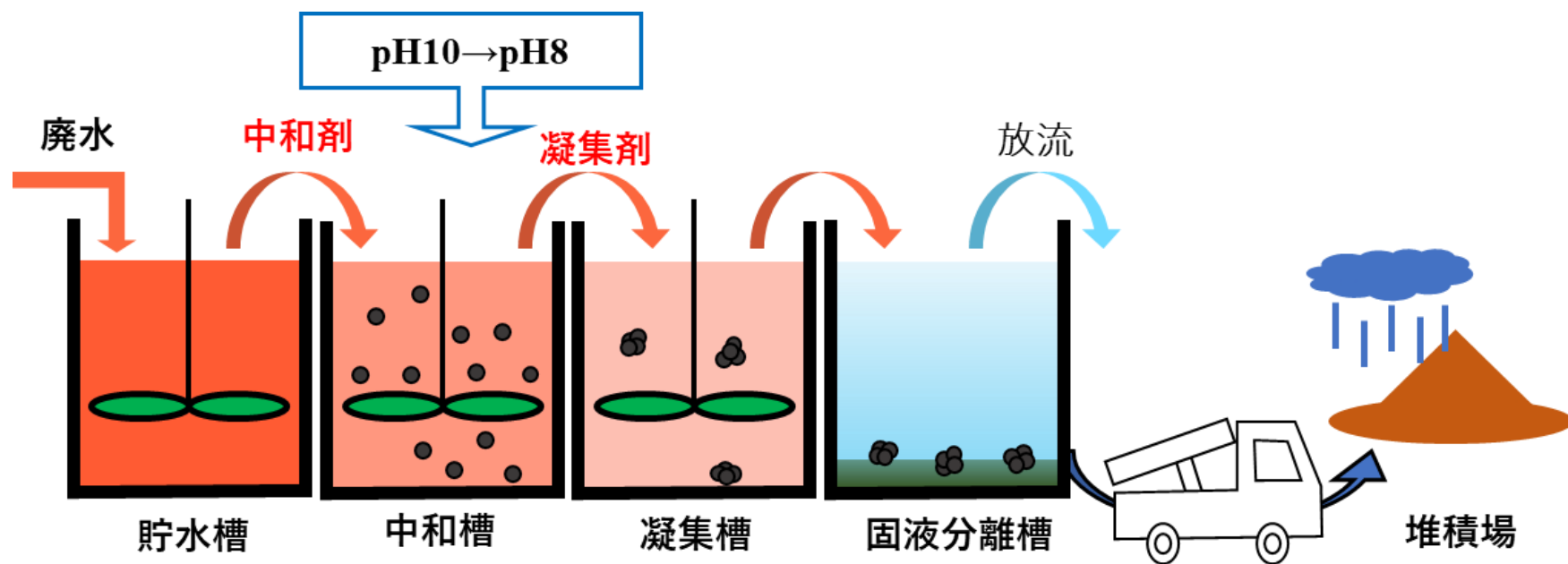


Figure 2 The typical processing method of wastewater.



**Figure 3** Blue-green precipitate is formed from mine wastewater contaminated with high concentrations of Cu and Zn at Dougamaru abandoned mine[42].

## 2.2 ニッケル含有廃水処理における溶存アルミニウム添加法の適用

ニッケル含有廃水処理において溶存アルミニウム添加法を適用することによって、Ni-LDH を生成することが可能であるのか、また生成した場合の条件を明らかにするため、ニッケルを含む模擬硫酸酸性廃水に対し異なる pH、異なる初期 Al/Ni 比、異なる初期ニッケル濃度の溶液を混合する実験を実施し、諸条件におけるニッケルの回収率と生成鉱物の比較を行っていく。

### 2.2.1 実験方法

#### 2.2.1.1 共沈実験

ニッケルの層状複水酸化物への取り込みの有無、溶液中のニッケルの除去効率を観察する目的で、沈殿相に層状複水酸化物を選択したニッケルの共沈実験を行った。溶液の pH による影響を確認するため pH を 5.0–8.0 ( $\pm 0.1$ ) の範囲で 4 点に振り分け、Al の添加量による影響を確認するため Al/Ni 比(モル比)を 0.218、0.435、0.653、1.087 の 4 点に振り分け、初期 Ni 濃度の違いによる影響を確認するため初期 Ni 濃度を 200, 1000, 10000 mg/L にして添加した。ここでモル比が複雑になっているのは、最初に設定した濃度を廃水処理において多く使用されている ppm (mg/L) を使用したためである。

共沈実験の手順は次の通りである。

- ① 以下の試薬を含む混合溶液を 150 ml 作成する。溶媒にはイオン交換水を用いる。  
硫酸アルミニウム 14—18 水和物( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{—}18\text{H}_2\text{O}$ )(関東化学株式会社 鹿特級)  
硫酸ニッケル六水和物( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (関東化学株式会社 特級)
- ② ポリビン中の溶液をそれぞれスターラーで攪拌しながら 1 M NaOH(関東化学製 特級)を用いて中和滴定を行う。この時溶液は 25°C に保ち、pH 測定は HORIBA 製の pH メーターを使用する。pH 調整懸濁液は pH 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 の 4 試料作成する。
- ③ 反応を促進させるため、懸濁液を 25°C で 1 日間保管する。
- ④ 懸濁液を 3000 rpm、40 分遠心分離に供することにより固液分離を行う。その後、0.2  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルタで吸引濾過を行い、上澄み液を採取した。
- ⑤ 固相は 1 日間凍結、2 日間以上凍結乾燥を行い乾燥処理する  
上記の手法で生成した沈殿物とろ過溶液において分析および実験を行った。

### 2.2.1.2 分析方法

溶液分析として溶液中の溶存元素の定量をする目的で高周波誘導結合型プラズマ発行情分析(ICP-AES)分析、イオンクロマトグラフィー(IC)分析を行った。固相分析では、粉末 X 線回折(XRD)分析、熱重量(TG)分析、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)分析、X 線吸収微細構造(XAFS)分析を行った。それぞれの分析方法は以下に示す通りである。

#### ・ ICP-AES 分析

共沈実験で得られた回収溶液に含まれる多元素を同時定量分析するためにICP-AES分析を行った。共沈実験回収溶液に関しては、溶液に対して1.0 wt%の容量の硝酸(関東化学製 有害金属測定用)を添加した。測定にはSHIMADZU ICPE-9000を用い、多元素混合溶液スタンダードとして、MERCK製 ICP multi-element standard solution IV( Ag / Al / B / Ba / Bi / Ca / Cd / Co / Cr / Cu / Fe / Ga / In / K / Li / Mg / Mn / Na / Ni / Pb / Sr / Tl / Zn · · · 各1000 mg/l)を用いて0.01, 0.05, 0.10 , 0.50,1.0, 5.0, 10.0 mg/Lの標準溶液を作成した。希釈溶媒として超純水を用いた。

#### ・ IC 分析

共沈実験で得られた回収溶液にて作成した溶液に含まれる硫酸イオンの定量を行うために IC 分析を行った。測定には Metrohm 861 Advanced Compact IC を使用した。溶離液は超純水で作成した  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.27M、 $\text{NaHCO}_3$  0.03M の混合溶液を 100 倍希釈して用い、硫酸(関東化学 有害金属測定用)は超純水を用いて 0.04M にして使用した。カラム温度は 35–38°Cに設定した。検量線の作成には、硫酸イオン標準液(関東化学製 化学分析用)を用いて  $\text{SO}_4^{2-}$  を基準に 0.10 , 0.50,1.0, 5.0, 10.0, 20.0 mg/L で 6 点検量を行った。

#### ・ XRD 分析

固相中に含まれる鉱物を同定する目的で行った。本研究では不定方位法を採用している。Cu 管球に対して RIGAKU XRD MultiFlex (電圧：40kV、電流：40mA、走査範囲：5–70 deg(2 $\theta$ )、サンプリング幅：0.02(°2 $\theta$ )、走査速度：6.5(°2 $\theta$ /s) スリット条件：発散スリット：0.5°、受光スリット：開放、散乱スリット：開放、受光スリット：開放)を使用した。不定方位試料はメノウ乳鉢を用いて細粒化し、底付きリングホルダーに充填した。

#### ・ TG 分析

固相中の水の重量%を測定するため、熱重量(TG)分析を行った。測定試料は、層間水が共沈実験の諸条件によって変化するかどうかを確認するために行った。なお、測定は EXSTAR6000 を用いて行った。表面に付着している水をできるだけ少なくするために、窒素ガス充填後 60 分静置して測定を行った。測定条件は以下に示す通りである。

リファレンス：アルミナ、パン：白金パン、スタート温度：30℃、エンド温度：1000℃、昇温速度 10℃/min、ガス：窒素ガス

#### ・FT-IR 分析

合成した固体試料の結合を調べる目的で行った。測定試料は、沈殿物 1mg と臭化カリウム(関東化学製 特級)200mg を混合することにより調製した。測定は、日本分光 (JASCO CORPORATION) 製の FT/IR-4100 で行った。また測定条件は、測定範囲：400－4000 $\text{cm}^{-1}$ 、積算回数：120 回、分解能：4.0 $\text{cm}^{-1}$ で測定した。

#### ・X 線吸収微細構造分析

共沈実験によって生成した鉱物構造中のNiの結合状態を決定するために、X線吸収微細構造(XAFS)分析を行った。XAFS分析では、吸収原子(本研究ではNi)周りの原子種、配位数、結合距離を含む局所構造を決定することができる。茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構(KEK)内の、放射光科学研究施設(Photon Factory：PF)を利用した。

#### [試料調製]

構造・組成が既知である標準試料として、水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , Wako, 化学用)、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ , 関東化学製, 高純度試薬)、硫酸ニッケル(II)六水和物( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 関東化学製, 特級)、合成 Takovite( $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [43])、Ni を吸着させた Takovite を共沈試料と同様の条件で測定した。

Takovite の合成方法は、まず 250 mL のイオン交換水に  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を 18.7 g (Al : 0.20 M)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 36.3 g (Ni : 0.50 M)添加した。次に  $\text{CO}_3^{2-}$  が 0.26 M となるように  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を 1 L のイオン交換水に溶解させ、温度を 50 °C に保った。そして Ni, Al 混合溶液を 1.40 mL/min の速度で 3 時間かけて添加し、その後 pH 7.0 $\pm$ 0.2 となるように 1.0 M の NaOH を添加した。pH 7.0 になった後、80 °C に 24 時間静置した[43–46]。その後の手順は、[2.2.1.1 共沈実験]に記載している④, ⑤の通りに行った。

また、Takovite に対する Ni の吸着実験は、[2.3.1.1 吸着実験]と同様の手順で行い、溶液に Ni を 1000 ppm 添加した時のものを使用した。

上記に挙げた標準試料については、すべて測定前に XRD 分析を行って同定し、さらに純度を確認した。そのあと、標準試料と共沈実験後の試料(Ni の初期濃度が 1000 ppm ものを使用)については、それぞれ窒化ホウ素(関東化学製)と混合したものを 10 mmφ のペレット状に成型し、ポリエチレン袋に封入して測定に用いた。この際、測定試料・窒化ホウ素の量は、XAFS\_Sample というプログラムを用いて計算した。その際、ターゲット元素の組成の入力が必要であるので、標準試料・測定試料に対して固体溶解を行い、以下の手順で化学組成を明らかにした。

- ① 沈殿サンプル 20mg に 1M の硝酸溶液(関東化学製 有害金属測定用)10ml を添加
- ② 65°Cに加熱した恒温炉で、200rpm・24 時間振盪させる。
- ③ 3000rpm で 40 分間遠心分離に供し、上澄み液を回収する。
- ④ 回収溶液については、ICP-AES 分析を行った。

XAFS\_Sample のプログラムでは、透過 XAFS 測定を行う時に必要となる、錠剤(ペレット)試料を調製する際に適した試料重量や各吸収端における基板による X 線の吸収量の見積りを行うことができる。

#### [測定方法]

Ni K-edge XAFSスペクトルを得るために、BL-7C (課題番号: 2010G583) にて透過法 XAFS測定を行った。線源は2.5 GeVのストレージリングに蓄積された陽電子からのシンクロトロン放射を用い、白色光を Si(111) 2結晶モノクロメータで単色化し測定した。7826.7 eV から9431.5 eVまで走査させて、Ni K-edge XAFSスペクトルを得た。X線検出用電離箱(イオンチャンバー)はガスで満たされており、入射X線によって電離した電子とイオンを、高電圧を印加した2枚の電極を用いて検出するのだが、電離箱に使用するX線のエネルギーによって異なるため、I<sub>0</sub>用電離箱で10－20 %、I用電離箱で90 %程度の吸収となるように設定する。今回の測定にはI<sub>0</sub>用にN<sub>2</sub>ガスを、I用にN<sub>2</sub> + Ar 50 %混合ガスを使用した。

#### [データ解析]

スペクトル解析は、XANES 領域と EXAFS 領域の 2 つに分けて行った。XANES 領域では定量的な解析が困難な部分であるので、標準試料と実試料のスペクトルの定性的な比較を行うことを主として、REX というソフトウェアを用いて解析を行った。また EXAFS 領域では、WinXAS 3.2 というソフトウェアを用いて解析を行った。EXAFS スペクトルをフーリエ変換することにより求められる横軸 R (Å) : 結合距離、縦軸 : その距離に対する原子数のグラフを動径分布関数(RSF)といい、RSF を求めて中心原子である Ni からどのくらいの距離に近接原子が存在するのかということを明らかにした。

## 2.2.2 結果と考察

### 2.2.2.1 共沈実験後の液相の化学組成

比較的ニッケル濃度の高い工場廃水を想定しているので、海外における主要基準制定機関により設定された許容暴露限界(排水基準値)の中で最も高い限界値である、アメリカの OSHA (労働安全衛生法)が定めている 1.0 ppm (可溶性ニッケルの指針値)を今回の目標値(初期設定濃度)とする。

Al は、検出限界値以下であった。理由としては、Al の溶解度曲線より、pH 5 以上になるとほとんど固相として沈澱するためであると考えられる。Ni の除去効率を Figure 4 に示す。従来法(Al を添加しない系)では pH 7.0 以下では Ni の除去率はほぼ 0%であり、固相の生成は確認されなかった。初期 Al/Ni モル比が増加することによって、pH 5.0 でも除去率が 16%以上、pH 7.0 や 8.0 では 100%近くの Ni 除去が可能であることが認められた。それに加えて、pH が高いほど、初期 Ni 濃度が高いほど、除去率が高くなった。中でも、200\_pH 8\_0.435, 0.653, 1.087 と 1000\_pH 8\_0.653, 1.087 は、本研究での目標値である 1.0 ppm 以下を達成することができた。また  $\text{SO}_4^{2-}$  の除去効率を Figure 5 に示す。Ni と比べ  $\text{SO}_4^{2-}$  の除去率は初期条件によって大差は認められなかったが、どちらも同様の傾向を示し相関が認められた。

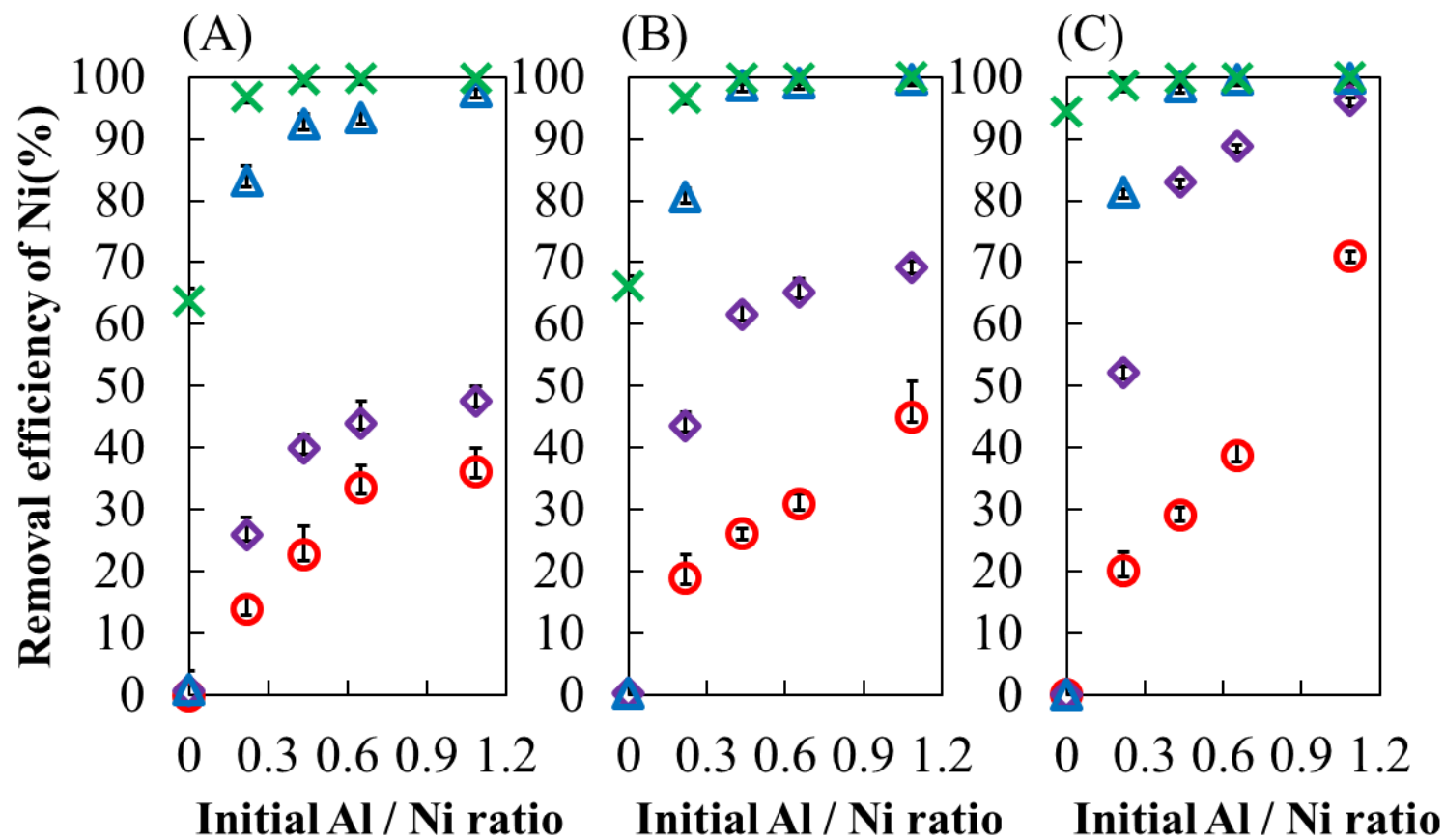


Figure 4 Removal efficiency of Ni, with one standard deviation from the mean, of Ni at pH 5 ( $\circ$ ), pH 6 ( $\diamond$ ), pH 7 ( $\Delta$ ), and pH 8 ( $\times$ ). The initial Ni concentration is (A) 200 mg/L, (B) 1000 mg/L, and (C) 10000 mg/L.

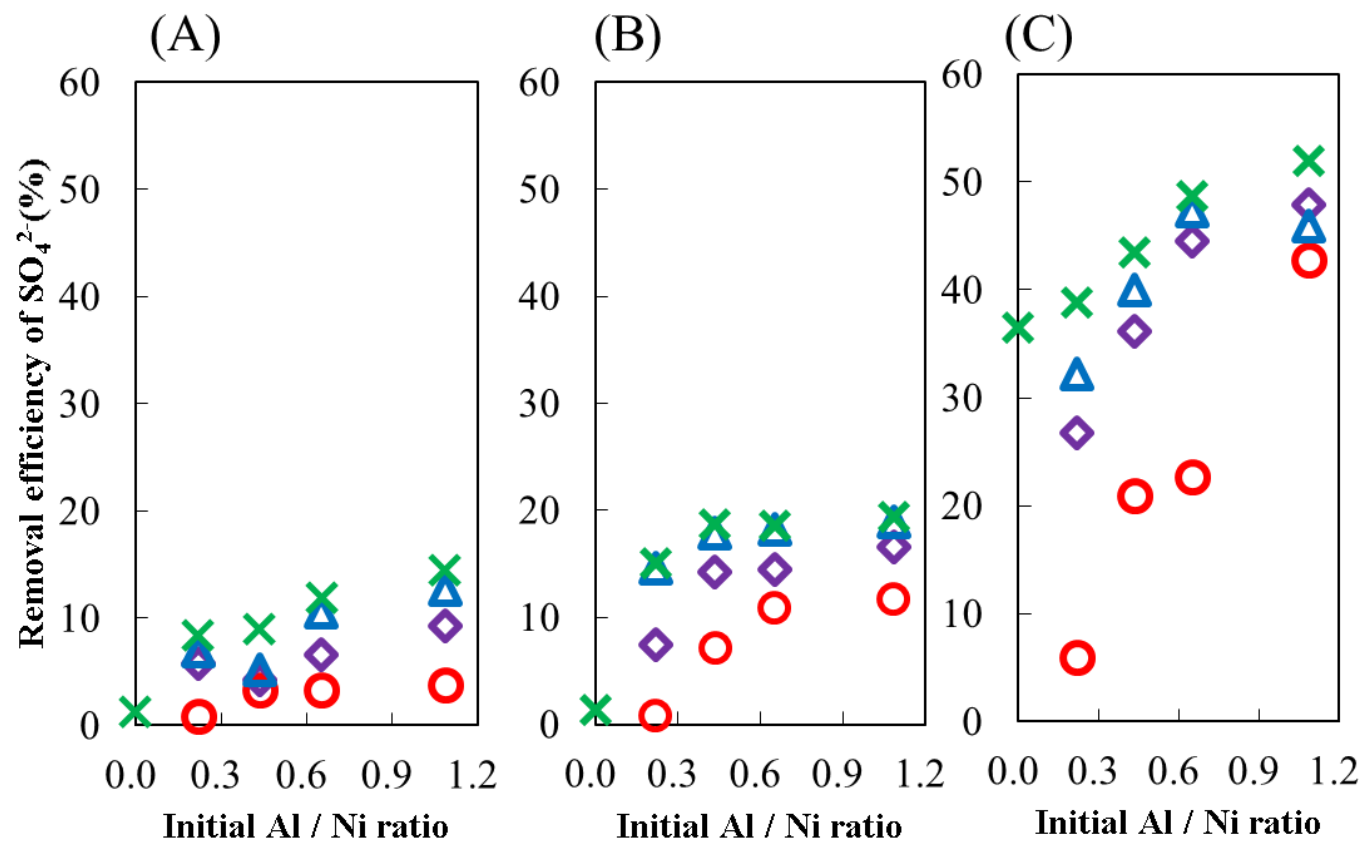


Figure 5 Removal efficiency of  $\text{SO}_4^{2-}$ , with one standard deviation from the mean, of Ni at pH 5 ( $\circ$ ), pH 6 ( $\diamond$ ), pH 7 ( $\Delta$ ), and pH 8 ( $\times$ ). The initial Ni concentration is (A) 200 mg/L, (B) 1000 mg/L, and (C) 10000 mg/L

### 2.2.2.2 共沈実験後固相のキャラクタリゼーション

初期 Ni 濃度の違いによって固相に違いが確認されなかったため、XRD, TG, FT-IR 分析では 200 ppm、XAFS 分析では 1000 ppm のものを掲載する。

#### ・ XRD 分析

共沈実験で得られた沈殿物の XRD 分析結果を以下の Figure 6 に示す。

溶存 Al イオンを添加した系全てにおいて、Ni-Al-LDH のブロードなピークが全てのサンプルで確認されており、この LDH の回折パターンは先行研究のものと類似していた[47]。10°2θ と 20°2θ 付近の basaluminite [ $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ ]のピーク位置は、LDH のよりも低角度側に存在する[48]。さらに、basaluminite は 20°2θ 付近のピーク強度の方が 10°2θ 付近の方が大きく、これは LDH とは逆の傾向を示した。pH が低い系 (特に pH 5 の系)や溶存 Al イオン添加量が多い系において、10°2θ と 20°2θ 付近の basaluminite のピーク位置に近づいていき、さらに 20°2θ 付近のピークも顕著になった。pH 5 と 6 の系において、低結晶性の LDH と basaluminite とは異なり、結晶性の高い Aluminite [ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ ]のピークも確認された。以上の結果より、pH 5 では少量の LDH が生成する代わりに aluminite や basaluminite といったアルミニウム水酸化硫酸塩が支配的であった。そして pH 増加に従って、生成する LDH の量も増加し、Al 鉱物は逆に減少した。pH 7, 8 では LDH が主鉱物として沈殿した。異なる Al/Ni 比 また異なる初期濃度のサンプルでも、同様の傾向が確認された。

#### ・ TG 分析

共沈実験で得られた沈殿物の TG 分析結果を以下の Figure 7 に示す。TG 分析結果から、固体サンプルには大きく分けると 3 段階の脱水があった。30–210 °Cにおいて全試料約 12 wt%の層間水の脱水とともに層間(中間層)の収縮が確認された。層間水の脱離温度は初期 Al 添加量が多いほど、すなわち水酸化物シート上の電荷密度が高くなるほど、高温側にシフトする[10]。この 1 段階目の脱水反応では、LDH の層構造が保たれたままであるため、大気中に放置していると強い吸水性を示し、元の層間水量に戻ってしまう。次に 210–500 °Cにおいて、基本層である八面体シートの熱分解に伴う構造水の脱水(OH 基の縮合脱水)と  $\text{SO}_4^{2-}$  の分解・脱離がほぼ同時に起こることによって、アモルファス状態となる。500–800 °Cでは、全層構造が崩壊して、同時に原子が再配列することで、2 価–3 価の酸化物固溶体へと変化していった。

#### ・ FT-IR 分析

共沈実験で得られた沈殿物の FT-IR 分析結果を以下の Figure 8 に示す。

FT-IR のスペクトルは、3420  $\text{cm}^{-1}$ あたりの強く幅広い吸収スペクトルは、OH 伸縮振動に帰属しており、①1629 $\text{cm}^{-1}$ のものは  $\text{H}_2\text{O}$  変角振動に帰属しているものであり。吸着水や層間水などの水分子( $\text{H}_2\text{O}$ )が原因で観察されたことが分かった。

その他(②～⑨)の吸収スペクトルは以下に示す。先行研究[49,50]を参考にした。

②1382  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{CO}_3^{2-}$  伸縮振動, ③1124  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{SO}_4^{2-}$  伸縮振動, ④983  $\text{cm}^{-1}$ : Al-OH 面内変角振動(deformation: 横揺れ), ⑤838  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{CO}_3^{2-}$  伸縮振動, ⑥762  $\text{cm}^{-1}$ : Al-OH (translation: 並進運動) ⑦617  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{SO}_4^{2-}$  面内変角振動(bending: はさみ), ⑧602  $\text{cm}^{-1}$ : Ni-OH (translation: 並進運動), ⑨565  $\text{cm}^{-1}$ : Al-OH (translation: 並進運動)

M-O、M-OH(M=Ni, Al)、 $\text{SO}_4^{2-}$ による吸収スペクトルを全てにおいて確認し、Ni-Al-LDH 様鉱物の生成が認められた。

pH 6–8 の系において、⑤に挙げた  $\text{CO}_3^{2-}$  伸縮振動に帰属するピークが確認された。これは、共沈過程において  $\text{CO}_2$  が多く存在することにより、LDH の層間に  $\text{SO}_4^{2-}$  だけでなく  $\text{CO}_3^{2-}$  も入ったためだと推察できる。それに対して、pH 5 の系では、⑤のピークは確認されず、この理由として、固相の生成量が少なく、LDH の層間が  $\text{SO}_4^{2-}$  のみに保たれたためだと考えられる。これは、先行研究の FT-IR によるそれぞれの pH における Ni-Al-LDH の吸収スペクトルと比較したところ、形状にほぼ違いがなかったことから明らかである[51]。

#### ・ XAFS測定結果

標準試料と測定試料(初期Ni濃度が1000 ppm)のNi K-edge XANESスペクトルをpHの違いによって比較した結果をFigure 9 (A)に示す。

試料に含まれるニッケルの酸化数が高くなるにつれて、X線吸収端のエネルギー位置が高エネルギー側へシフトする、ケミカルシフトが観察される。標準試料は全てニッケルが2価の系であるが、測定試料のX線吸収端エネルギーは標準試料と同様の8347 eVとなっているため、2価として存在していると考えられる。また、X線吸収端の低エネルギー側にプレエッジピークと呼ばれるピークが現れているが、全ての試料において強いプレエッジピークは確認できず、違いも観察できない。正規化されたプレエッジピークの高さは約0.01である。先行研究では、4 配位または5配位の高さが0.036–0.062であるのに対し、6配位では0.02であり、約2–3倍高さが増加すると報告されている[52]。つまり、配位数が4から6に増加するに従って、プレエッジの高さが増加するため、測定試料のニッケルの配位数が6だということが明らかである。

次にEXAFS解析を行うことで、試料に含まれているニッケルの周りの局所構造を比較した。X線吸収スペクトルから解析して抽出したEXAFS関数に相当するNi K-edge  $k^3 \chi(k)$  曲線を、さらにフーリエ変換を施すことによって得られたニッケル周りの動径分布関数(RDF profile)を上記同様、pHの違いによって比較した結果をFigure 9 (B)に示す。

測定試料とNiOを比較したところ、形状に共通点を確認できなかったため、NiOとは構造が全く違うと考察される。pH 7, 8ではNi-Al-LDHであるTakovite, Niを吸着させたTakovite (Takovite\_Ni吸着),  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と類似のプロファイルを示す。Takovite\_Ni吸着に確認される5.8 Å付近のピークの強度や相対面積は、Takovite,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 測定試料と比較し

で大きくなっているが、第二近接結合のNi-Ni (2.7 Å付近)よりも長距離に存在するNi-Niの結合ピークであると考えられる。これは八面体シート内に取り込まれたNiではなく、吸着したNiを反映していると考えられる。つまり、Takovite, Ni(OH)<sub>2</sub>, 測定試料におけるNiは八面体シート内に取り込まれていると考えられる。それに対しpH 5, 6ではTakovite, Takovite\_Ni吸着, Ni(OH)<sub>2</sub>と形状は類似しているが、第二近接結合であるNi-Niのピーク強度と相対面積が NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>Oと同じく小さくなっている。このことから、LDHの八面体シート内に取り込まれたNiはpH 7, 8と比べて少なく、LDHの構造と似た構造を持つbasaluminite(または硫酸塩)の構造内にAlイオンと置換する形でNiイオンが取り込まれて沈殿する可能性が示唆された。

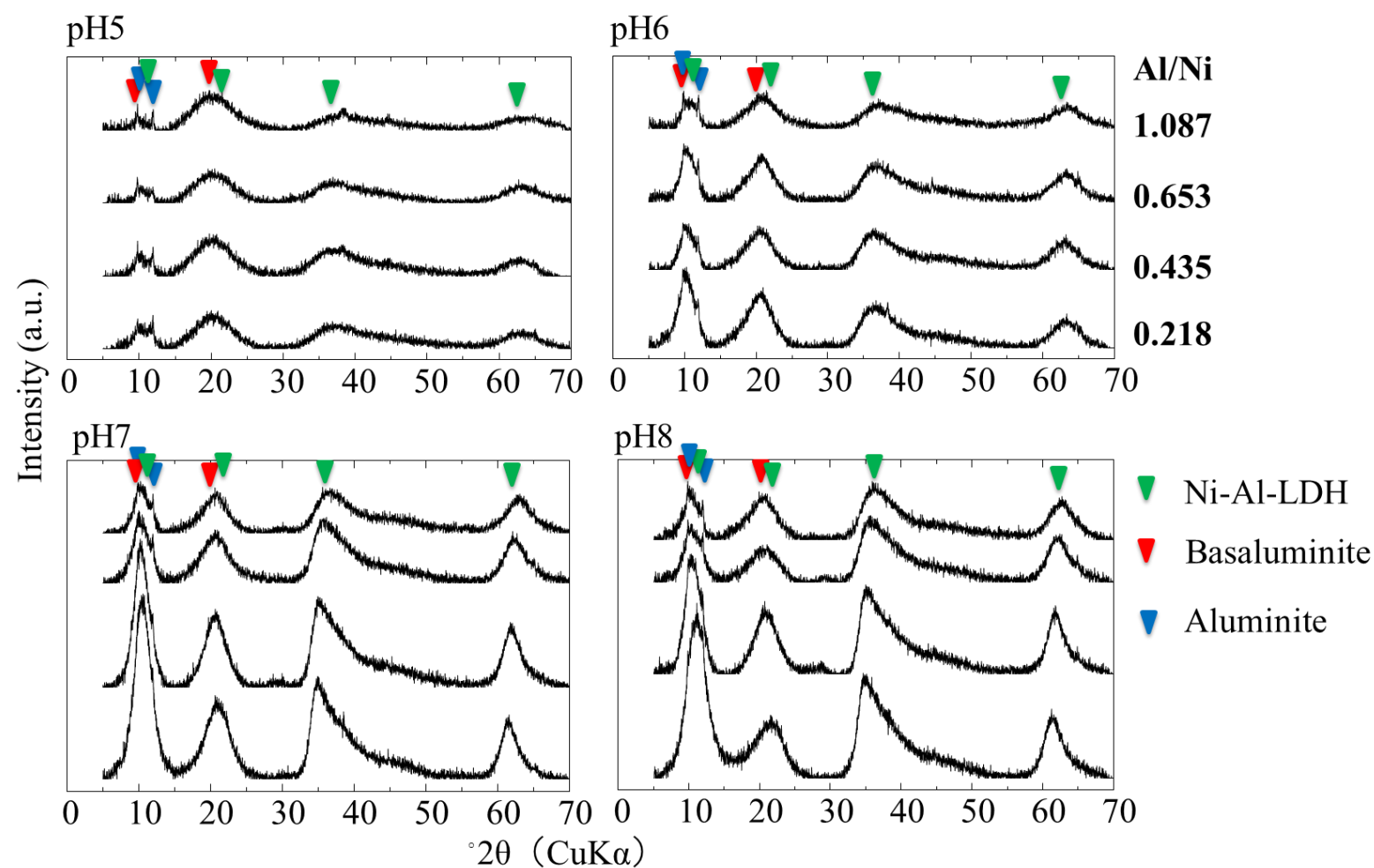
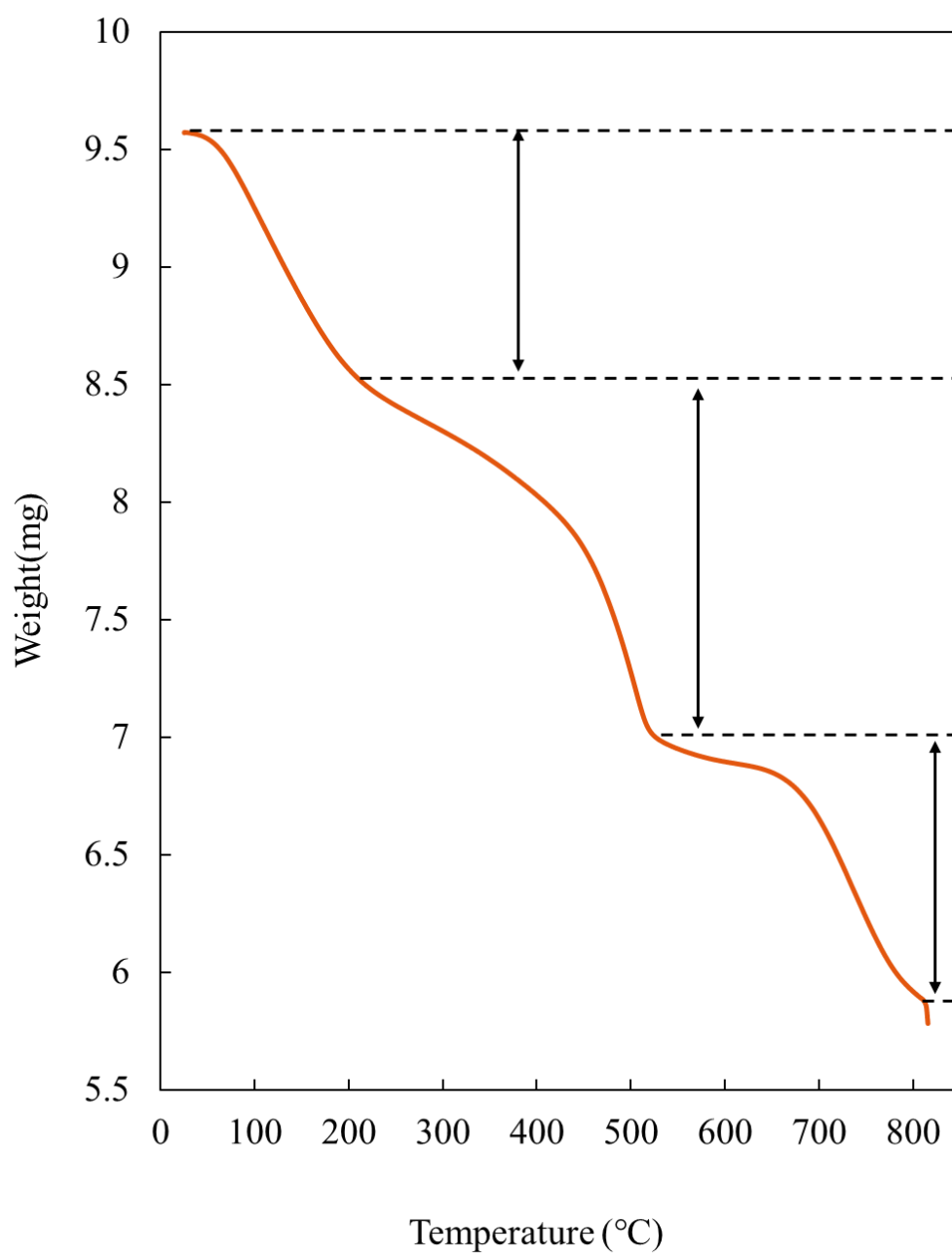


Figure 6 X-ray diffraction patterns of solid samples (Ni=200 ppm) after coprecipitation experiment.



**Figure 7** TG analysis data of the precipitate (Ni=200 ppm, pH 6, Al/Ni=0.218).

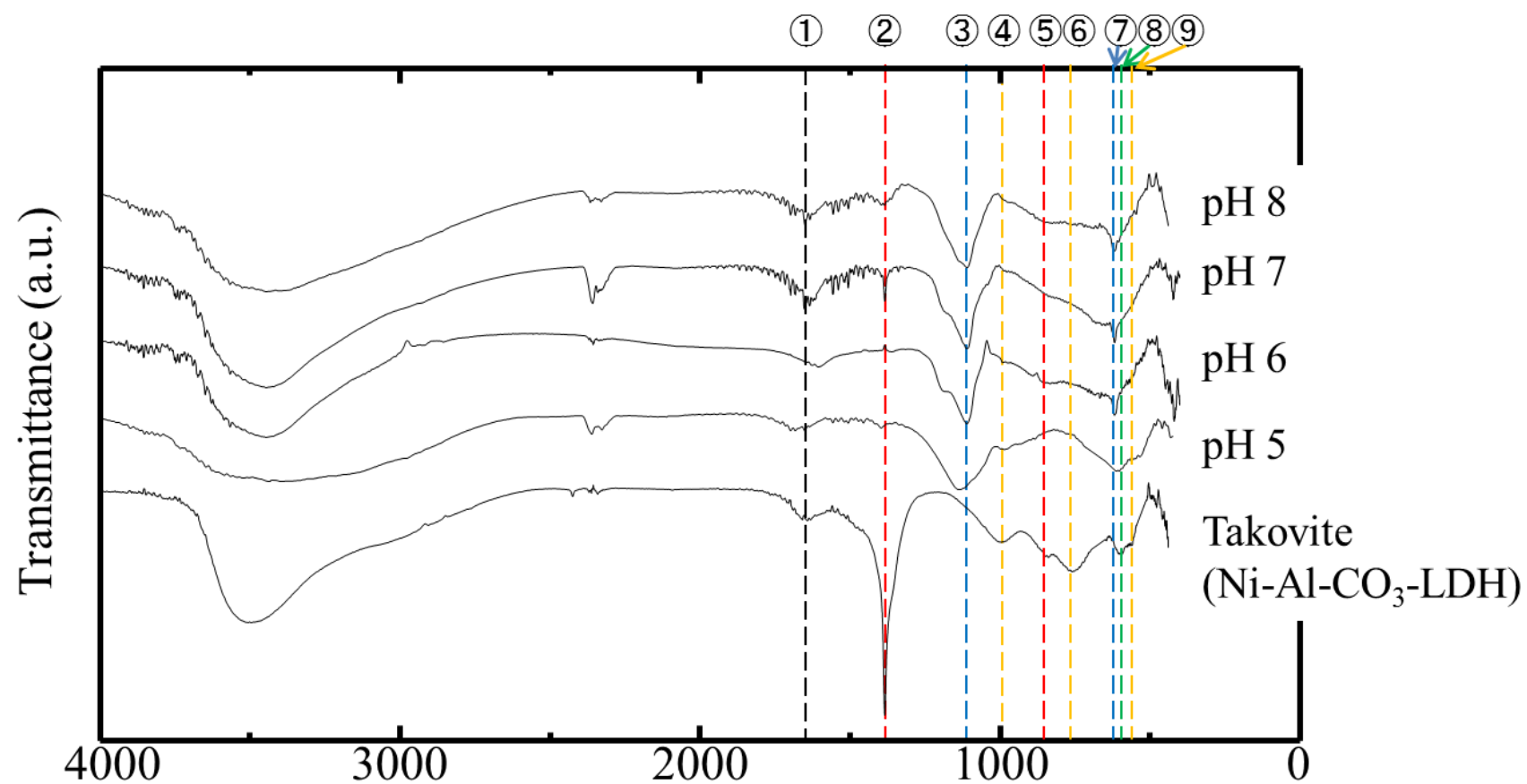
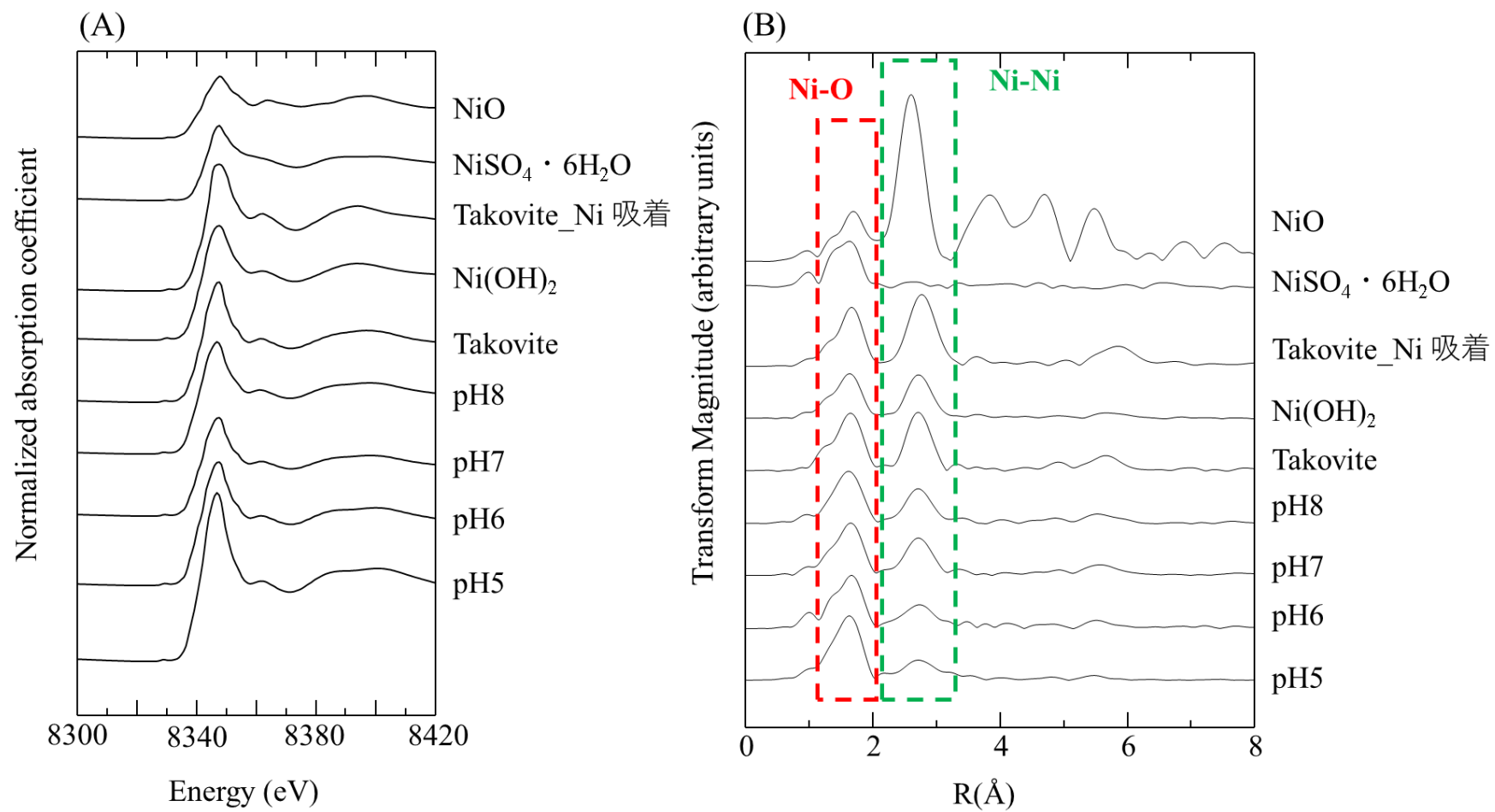


Figure 8 FT-IR spectrum of the precipitate (Al/Ni = 0.435, Ni=200 ppm).



**Figure 9** (A) XANES spectrum of standards and the co-precipitated precipitates. (B) Radial distribution function profiles around Ni of standard samples and of synthesized samples with initial Ni concentrations of 1000 mg/L; and with Al/Ni ratio 0.435.

### 2.2.2.3 考察

共沈実験における沈殿相として考えられるのは、LDH, basaluminite, aluminite が挙げられるが、XRD 結果より諸条件によって大きな差異が認められたのは LDH と basaluminite であるので、この 2 つの鉱物に着目する。

pH が低い系(pH 5,6)においては、Al と Ni の溶解度を考慮すると、Al は溶解度が低く Ni は溶解度が高い。初期 Ni 濃度が 200 ppm の系に着目すると、Al はほぼ 100% の除去率であるのに対し、Ni は 14 - 50% 程度の除去率であった。Ni は LDH の構造中に取り込まれたもの以外に、低 pH 側で LDH よりも安定であると考えられる basaluminite の Al と置換することによって沈殿したと示唆される。一方で pH が高い系(pH 7, 8)では、Ni は 80% 以上、Al はほぼ 100% の除去が確認され、主鉱物である LDH として沈殿した。

初期 Al 添加量が少量の系では、 $0.20 \leq x \leq 0.33$  の範囲内となるように Al と Ni が沈殿しているため、LDH が主鉱物となっていた。一方で、初期 Al 添加量が増加するにつれ、Al が  $0.20 \leq x \leq 0.33$  を超えるほど過剰に沈殿する。そのため、過剰な Al は basaluminite として沈殿すると考えられる。

Ni 含有廃水処理に対して溶存 Al 添加法を適用することによって、LDH と basaluminite が主として沈殿し、中性付近での沈殿処理が可能であることが示唆された。しかし、実廃水処理に適用するためには、沈殿相の定量的な検討や Ni の挙動の考察があいまいである。そのため、中和・沈殿過程における Ni の挙動を定量的に考察していく。

## 2.3 中和・沈殿過程におけるニッケルの挙動

Ni 含有廃水処理において、従来法より低 pH で除去できるということは明らかとなったが、凝集沈殿させ固液分離した後の固相の構造内に Ni が取り込まれていなければ、廃水処理が行われた後の堆積場などで Ni が抽出してくる可能性がある。つまり、堆積場での安定性について考えるためには、廃水からの Ni の除去メカニズム、つまり固相への中和沈殿過程における Ni の挙動を明らかにする必要がある。

Ni の挙動として考えられるのは、①Ni-LDH の構造内(八面体シート内)に取り込まれた、②Ni-LDH に吸着、③Basaluminite に吸着、④Basaluminite の Al イオンと置換して Ni が配位する形で沈殿した、以上の 4 つの可能性が考えられる。

そこで、固相に対する逐次抽出実験、LDH と basaluminite に対する Ni の吸着実験を行うことで、Ni の挙動を検討していく。

## 2.3.1 実験方法

### 2.3.1.1 吸着実験

上記で示した②Ni-LDH に対して吸着、③Basaluminite に対して吸着、以上の 2 つの Ni の挙動について考察するために、LDH, basaluminite に対して Ni の吸着実験を行った。

吸着実験を始める前に、LDH, basaluminite の単体を生成させるために合成実験を行った。Basaluminite の合成方法を以下に示す[53]。0.05M の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  溶液に対し、OH/Al モル比を 2.0 となるように NaOH を急速に添加する。その溶液を 20 °C で 2 週間静置した。その後の手順は、[2.2.1.1 共沈実験]に記載している④、⑤の通りに行った。また、Ni-Al-LDH の合成方法を以下に示す[51]。試薬は LDH の共沈実験と同様のものを使用し、Ni が 1000 mg/L, モル比が  $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}=3$  となるように 150 mL 作成した。溶液をそれぞれスターラーで攪拌しながら 1.0 M NaOH (関東化学製 特級)を用いて pH 8.0 まで中和滴定を行う。溶液は 80 °C に 24 時間保ち、結晶性を高めた。その後の手順は、[2.2.1.1 共沈実験]に記載している④、⑤の通りに行った。いずれも XRD 分析によって単相の生成物であることを確認した。

合成実験によって生成した basaluminite と LDH に対する Ni の吸着挙動を観察する目的で、吸着実験を行った。まず、basaluminite と LDH の合成実験における  $\text{SO}_4$  濃度と対応させるため支持電解質としてそれぞれ 0.0278 M, 0.0177 M の  $\text{NaNO}_3$  を含み、Ni が 10, 50, 100, 300, 1000 mg/l (使用した試薬:  $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 純正化学製, 純正特級)となるようにそれぞれ調製した溶液 30 ml (溶媒はイオン交換水)を準備した。合成実験を行った際に、層間に入っている陰イオンは硫酸であるので、陰イオン交換で選択性の低い  $\text{NO}_3$  を支持電解質として使用した。そして、合成した basaluminite と LDH をメノウ乳鉢で細粒化し、pH 5.45—5.60 の条件下で、液固比 300 : 1 (300 mL / g)となるよう固相 100 mg を 30 mL の溶液に添加した。25(±3)°C で 24 時間攪拌を継続した。24 時間後、[2.2.1.1 共沈実験]に記載している④、⑤と同様の方法で固液分離および固相・液相の回収を行った。

### 2.3.1.2 逐次抽出実験

逐次抽出法は、異なる種類の溶媒を用いて固体（あるいは液体）に含まれる任意の成分および物質だけを溶解、あるいは抽出することで定量的に評価する分析方法である。本検討では、水抽出と  $\text{CaCl}_2$ 抽出の二段階に分けて抽出を行った。一段階目では、水溶性のイオンを抽出するために、水を溶媒とした抽出を行った。土壤汚染対策を意識して、環境庁告示 46 号を参考に、pH 5.8—6.3 のイオン交換水を溶媒として、液固比を重量比で 500 倍(500ml/g) とし、200 rpm で 24 時間振盪させた。その後、3000rpm で 40min の遠心分離を行い、1 日間凍結させ、2 日間以上凍結乾燥を行った。二段階目では、交換性イオン、外圏型錯体イオンの抽出を目的として、溶媒に 3.0, 15, 150 mmol/L(それぞれの初期 Ni 濃度が 200 ppm, 1000 ppm, 10000 ppm)の  $\text{CaCl}_2$  溶液を用い、液固比を 500 倍と

して 25°C, 24 時間, 200 rpm で振盪した[54,55]。その後、3000rpm で 40min の遠心分離を行った後の沈殿物に対して水洗浄を行い、上記と同じ方法で乾燥処理を行った。イオン交換水、CaCl<sub>2</sub>抽出後の固相は XRD 分析と IR 分析、液相は、ICP-AES 分析と IC 分析を行った。

### 2.3.1.3 分析手法

#### ・ゼータ電位分析

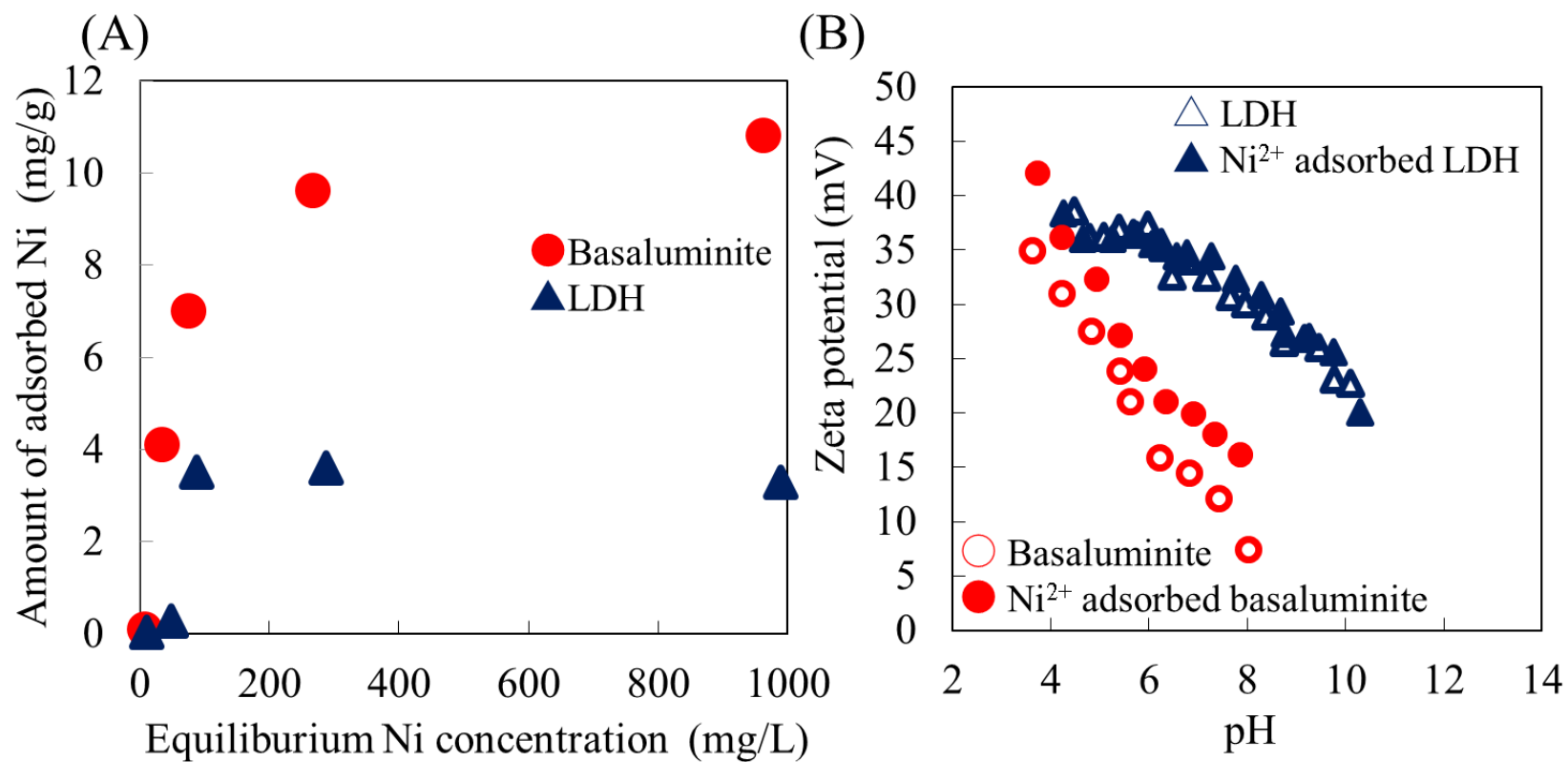
ゼータ電位測定では、ゼータ電位測定装置(Malvern 製 Zetasizer nano series Nano-ZS90)を用いて、共沈実験後、吸着実験後の LDH, basaluminite のゼータ電位(粒子表面近傍の電位)をそれぞれ測定した。溶媒をイオン交換水として液固比 10000:1(10 ml/1 mg)で pH 4—12 に酸滴定、アルカリ滴定を行うことで測定を実施した。酸溶液には 0.10 M HNO<sub>3</sub> (関東化学製 有害金属測定用)、アルカリ溶液には 0.10 M NaOH を用いた。

### 2.3.2 結果と考察

#### 2.3.2.1 固相に対するニッケルの吸着特性

Basaluminite と LDH に対する Ni の吸着量を Figure 10 (A)に示す。吸着実験を行うことで、basaluminite は初期溶液の Ni 添加濃度が 1000 mg/L の条件で、LDH は 100 mg/L の条件でそれぞれ最大の吸着量を示しており、basaluminite では 36 mg/L, LDH では 11.5 mg/L と basaluminite のほうが多く吸着することが確認された。しかしどちらの吸着量も非常に少量であり、Ni はほとんど吸着しないことが分かった。

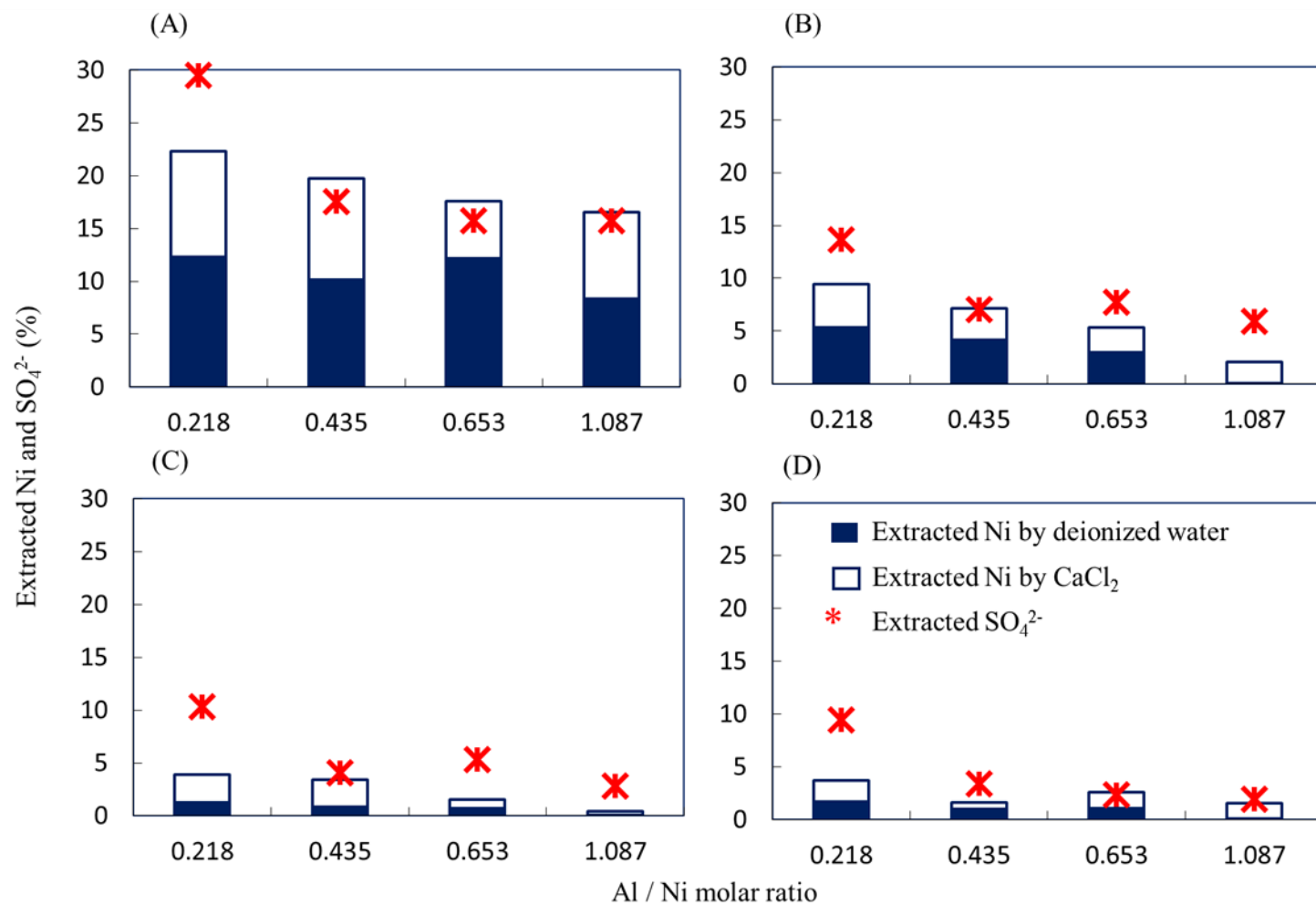
Basaluminite、LDHのNi吸着前後のゼータ電位測定結果をFigure 10 (B)に示す。吸着前のゼータ電位の結果より、共沈実験を行ったpH 5-8ではLDHとbasaluminiteの表面の電位は正に帯電している。このpH領域ではNiの存在状態はNi<sup>2+</sup>であるため、これらの表面に静電的に吸着するNiはほとんどなかったと考えられる。また、Ni添加前後のゼータ電位の変化に着目したところ、basaluminiteはプラス方向にシフトしたのに対し、LDHはほとんど変化しなかった。これは、LDHの表面はpH依存性が低い永久電荷であるのに対し、basaluminiteはpH依存性の高い変異電荷であるためだと考えられる。この違いは吸着量の大小(basaluminiteよりもLDHのほうが吸着しない)にも影響していた。



**Figure 10** (A) Adsorption isotherm of Ni for synthesized basaluminite and LDH and (B) zeta potential of the LDH and basaluminite before and after adsorption the experiments as a function of pH.

### 2.3.2.2 共沈実験後の固相へのニッケルの分配挙動

共沈実験によって生成した沈殿相に対してイオン交換水・CaCl<sub>2</sub> 溶液による逐次抽出実験を行った結果を下記に表記する。初期 Ni 濃度の違いで大きな傾向の差が確認されなかったため、200 ppm のものを Figure 11 に示す。抽出実験の結果は、初期 Ni 濃度が高いほど、pH が高いほど、初期 Al/Ni 比が高いものほど、吸着 Ni イオンに対する抽出量の割合が減少していた。pH 7, 8 の抽出前後における沈殿物の XRD パターンに変化が認められなかった。つまり本抽出によって主要鉱物である LDH が溶出したとは考えられない。上記で示したように、pH 5, 6 では溶液から除去された少量の Ni イオンは、主鉱物に吸着するか、LDH の構造内に取り込まれるか、basaluminite に固溶して沈殿する。しかし、硫酸イオンも Ni イオンと同様の傾向を示すことから、主鉱物に吸着した、または basaluminite に固溶した Ni イオンが、堆積場や殿物処分場で容易に抽出されると示唆される。一方で pH 7, 8 では、Ni イオンは LDH の八面体シート内に取り込まれるので、LDH が溶解するまでは、Ni イオンは容易に溶け出すことはないと考えられる。つまり、LDH を選択的に沈殿させることができれば、Ni イオンは構造中に安定的に取り込まれることが明らかとなった。



**Figure 11** Percentage of extracted and adsorbed fractions of Ni and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the experiment with 200 mg/L Ni ion at (A) pH 5, (B) pH 6, (C) pH 7, and (D) pH 8.

## 2.4 まとめ

ニッケル含有廃水処理において、本研究で着目した溶存 Al イオン添加法を適用し、Ni-LDH を選択的に沈殿させることによって、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  を沈殿させる従来法(pH 10)よりも低い pH である中性領域(pH 7 や 8)での Ni 除去が可能となった。この手法は、中性領域までの pH 調整であるためアルカリ中和剤の添加を減らすことができるとともに、従来必要であったアルカリ領域からの逆中和剤(酸中和剤)や逆中和過程も必要ではなくなるため、従来法よりもより効率的な廃水処理法であるといえる。

pH 5 や 6 では、主鉱物である basaluminite (アルミニウム硫酸塩) や LDH に少量ではあるが吸着する Ni、または basaluminite に固溶する形で共沈する Ni が逐次抽出実験より抽出されたと示唆されており、これらは廃水処理後の生成相を堆積場で処分する際に、容易に溶解すると推察される。一方で pH 7 や 8 では、Ni の大部分は主鉱物である LDH の構造中に取り込まれるため、中性領域であると想定される堆積場では Ni ほとんど抽出されないと考えられる。もちろんのことだが、pH 5 や 6 でも LDH の構造中に取り込まれて沈殿した Ni は少量ではあるが存在しているため、これらは同様のことがいえるであろう。つまり、従来法では水酸化物が主鉱物であったため、中性領域では溶解度が高く Ni が抽出してしまうが、溶存 Al イオン添加法では従来法以上に幅広い pH において LDH が安定相として存在しているため、廃棄物として処分する際の生成相の安定化に寄与することができる。

## 第3章 層状複水酸化物の熱力学的特性

### 3.1 序論

LDH は 2 価と 3 価の陽イオンと陰イオンの組み合わせが多様であるうえに、それぞれのイオンの比率が変動する。しかし、広範な組成を持つそれぞれの LDH に対応する熱力学的データは不足しており、これらのデータの取得には多くの実験を必要とする。そのため、LDH の材料としての有用性に関して述べた論文は豊富に存在しているが、LDH の熱力学的研究を行っている先行研究は数少ない。また、先行研究に記載されている LDH の熱力学的性質の計算手法もほとんどないというのが現状である[47,56–59]。それぞれの先行研究に関して、報告内容を下記に記載する。

(Allada et al., 2002) では、ハイドロタルサイト様化合物の生成熱および生成自由エネルギーは、炭酸塩と水酸化物の二成分と水との機械的混合物 (mechanical mixtures) のものと一致することを見出した。また、ハイドロタルサイト相の溶解度や、環境中に対して重金属を排出または取込む能力を決定するうえで、層間の陰イオンは陽イオンよりはるかに重要であると報告している[56]。

(J. Bravo-Suárez et al., 2004) では、層状複水酸化物の熱力学的性質の推定のためにいくつかの mechanical mixture model とそれらを組み合わせた general model が提案されている。先行研究によって示された生成自由エネルギーと比較することによって、最適なモデルの検討を行った[57]。

(Allada et al., 2005) では、層間  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  を有する Mg-Al 系 LDH の生成エンタルピーを、酸化物の熔融体を溶媒とする高温溶解熱量測定や等温酸滴定熱量測定を用いて求めた。単相の陽イオン成分からの生成エンタルピーを比較することによって、それぞれの陰イオンを有する LDH 相の相対的な安定性(水溶解度)を評価した[58]。

(Allada et al., 2006) では、LDH の水酸化物層中の  $\text{M}^{2+} / \text{M}^{3+}$  比は、単相陽イオン相からの生成エンタルピーに僅かな影響を与える一方で、2 価陽イオンの化学的特性の変化によって生成相の安定性に大きな差を伴うということが観察された。しかし、LDH の組成と生成熱の間に、統計的に有意な相関は示せていないため、相関性に関して検討の余地がある[59]。

(Peltier et al., 2006) では、機械的混合モデルと固溶体モデルの両方を使用することによって LDH 相の熱力学的性質を予想している。層間陰イオンを炭酸イオンからケイ酸イオンに置換することによって発熱反応の生成エンタルピーが生じ、LDH 相の安定性を増加させることが示された。また時間経過とともに、Ni-LDH 相から、飽和指数計算上でも支配的であるが、沈殿生成の反応速度が遅いために生成がみられなかった Ni 層状ケイ酸塩(安定相)に変質していくと示唆されている[47]。

以上の先行研究の多くは、対象としている LDH を合成実験で生成させた後に、その際の溶解度や LDH の生成エンタルピーを測定することによって、生成自由エネルギーを求めている。つまり LDH の平衡定数算出の際に室内実験を行う必要があるため、実利用段階での実験も必要となり、多くの手間とコストを要し、瞬時に対応することが不可能である。そこで本研究では、LDH の平衡定数を計算のみで求めている(J. Bravo-Suárez et al., 2004) と (Allada et al., 2002) に着目した[56,57]。

本研究では、2 章で注目していた Ni-Al-LDH に加えて、LDH の中でも先行研究で多く取り上げられている Mg-Al-LDH、また先行研究では Al イオン以外の 3 価陽イオンの検討がなされていないため Mg-Fe-LDH、この 3 種類の LDH に着目した。LDH は陰イオンによっても安定性・選択性に影響が出るにもかかわらず、熱力学的考察がされているのは大半が炭酸イオンであり、様々なイオンを対象にされていない。そこで層間の陰イオンに関しては、天然で多く存在する炭酸イオン( $\text{CO}_3^{2-}$ )、廃水に多く含まれる塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )、硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )、また土壌での共存が考えられるケイ酸イオン( $\text{H}_4\text{SiO}_3^-$ )を本研究では取り上げて、熱力学的特性の検討を進めていきたいと思う。

### 3.2 先行研究での層状複水酸化物の生成自由エネルギーの求め方

(J. Bravo-Suárez et al., 2004) では、LDH の平衡定数を求める際に、LDH の構造に基づいて、熱力学的特性を推定するための新しい機械的混合モデル (mechanical mixture model) を提示している。LDH の機械的混合モデルにおける一般的な考え方は、LDH を構造的に類似した単純な化合物の混合物として扱うことである。水酸化物相の層状配置の一ヶ所に着目してみると、層間の陰イオンが内側の OH 基(層間側の OH: inner OH)の三角柱の環境に位置しているとき、LDH 構造において単純な化合物のいくつかの組み合わせが考えられる (Figure 12)。それぞれの単純な化合物(構成化合物)と  $\text{LDH}(\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2(\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O})$  とのモルバランスを考慮すると、以下の①－④で示すように異なるモデルに関して式が与えられた。下線部で表しているところが、それぞれのモデルで表されている陰イオンの存在状態である。

- ①  $\Delta_f G^\circ_{298} = (1-x)\Delta_f G^\circ\{\text{M}^{2+}(\text{OH})_2\} + (x)\Delta_f G^\circ\{\text{M}^{3+}(\text{OH})_3\} + \underline{(x/n)\Delta_f G^\circ\{\text{A}^n\}} - (x)\Delta_f G^\circ\{\text{OH}^-\} + (m)\Delta_f G^\circ\{\text{H}_2\text{O}\}$
- ②  $\Delta_f G^\circ_{298} = (1-x)\Delta_f G^\circ\{\text{M}^{2+}(\text{OH})_2\} + (x)\Delta_f G^\circ\{\text{M}^{3+}(\text{OH})_3\} + \underline{(x/n)\Delta_f G^\circ\{\text{H}_n(\text{A}^n)\}} - (x)\Delta_f G^\circ\{\text{H}_2\text{O}\} + (m)\Delta_f G^\circ\{\text{H}_2\text{O}\}$
- ③  $\Delta_f G^\circ_{298} = (1-3x/2)\Delta_f G^\circ\{\text{M}^{2+}(\text{OH})_2\} + (x)\Delta_f G^\circ\{\text{M}^{3+}(\text{OH})_3\} + \underline{(x/2)\Delta_f G^\circ\{\text{M}^{2+}(\text{A}^n)_{2/n}\}} + (m)\Delta_f G^\circ\{\text{H}_2\text{O}\}$

$$\textcircled{4} \quad \Delta_f G^\circ_{298} = (1-x)\Delta_f G^\circ\{\mathbf{M}^{2+}(\text{OH})_2\} + (2x/3)\Delta_f G^\circ\{\mathbf{M}^{3+}(\text{OH})_3\} + \underline{(x/3n)\Delta_f G^\circ\{\mathbf{M}^{3+}(\mathbf{A}^{n-})_3\}} + (m)\Delta_f G^\circ\{\text{H}_2\text{O}\}$$

それぞれの①－④のモデルにおける陰イオンの存在形態の詳細は記載されていないが、①は基本相と相互作用を持たない単体として存在しているもの、②はプロトン負荷によって錯体を形成するためにその化合物として取り扱うもの、③と④は配位子交換によって基本相に配位し、それぞれ2価・3価の陽イオンとの化合物として存在しているものとして捉えているもの、以上のようにモデル上での化合物として陰イオンを取り扱っていると考えられる。

しかし、LDH の熱力学的特性を考えるうえで、①－④のいずれかの単一モデルを選択するという事は、原子レベルで証明していく必要がある。最近では、LDH の分子動力学シミュレーションが行われおり[60-63]、このような分子モデリングではそれぞれの単一モデルのみを再現することができているが、実際には複合的なモデルが考えられるため、それを再現することはできていない。さらに、LDH には陽イオン、陰イオンの組成の組み合わせが多様である上に、構造的な差異も生じるため、これらを網羅するためには多くの研究が必要となってくる。そこで、全ての要因を考慮し、①－④の単一モデル全てを含んだ複合モデルが開発された。

$$f_{\textcircled{5}}(\text{LDH}) = p_0 \cdot f_{\textcircled{1}}(\text{LDH}) + p_1 \cdot \sum_{i=\textcircled{2}}^{\textcircled{4}} w_i \cdot f_i(\text{LDH})$$

$$w_i = \text{NC}_i \cdot I_i / \sum_{i=\textcircled{2}}^{\textcircled{4}} \text{NC}_i \cdot I_i$$

$$\text{NC}_{\textcircled{1}} = 0, \text{NC}_{\textcircled{2}} = 2, \text{NC}_{\textcircled{3}} = 1-x, \text{NC}_{\textcircled{4}} = x / \text{Total} = 3$$

i はモデルの番号、w は重み係数とする。NC<sub>i</sub> はそれぞれのモデルにおいて陰イオンと相互作用する陽イオンの数とする。p<sub>0</sub> は LDH 相中の陽イオンと相互作用しない層間陰イオンを有する確率、p<sub>1</sub> は相互作用する確率とする(p<sub>0</sub> + p<sub>1</sub> = 1)。I は相互作用パラメータ(結合強度)とする。ただし、モデルの単純化のため、水酸化物層内の陽イオンと層間陰イオンとの間の相互作用が同じ大きさとしたため、p<sub>0</sub> = p<sub>1</sub>、I<sub>1</sub> = I<sub>2</sub> = I<sub>3</sub>、w<sub>1</sub> = 2/3, w<sub>2</sub> = (1-x)/3, w<sub>3</sub> = x/3 として、以下の LDH の生成自由エネルギーの計算式⑤が与えられた。

$$\textcircled{5} \quad \Delta_f G^\circ_{298} = 0.5 \cdot \textcircled{1} + 0.5[(2/3) \cdot \textcircled{2} + (1-x/3) \cdot \textcircled{3} - (x/3) \cdot \textcircled{4}]$$

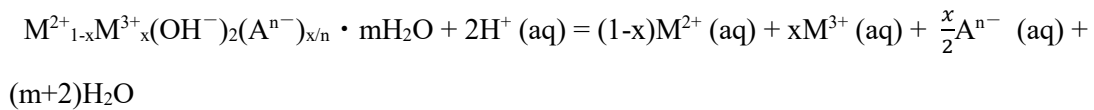
生成自由エネルギーに関しては以上の5つの手法によって計算を行った。特にプロトン化したオキソアニオン(H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>等)に関しては、陰イオン交換反応モデルとして扱われており、共沈系を考える際には①・⑤に示した **mechanical mixture model** での検討が必要であるため、①－⑤と同様の概念で計算式を立て、生成自由エネルギーを求めた。これは新たな試みである。

①-⑤の計算手法で改善が必要な系に関しては以下の計算式⑥での検討も行った。

(Allada et al., 2002) では、③式  $(1 - 3x/2)\Delta fG_o\{M^{2+}(OH)_2\}$  の生成自由エネルギーの代わりに  $(1 - 3x/2)\Delta fH_o\{M^{2+}(OH)_2\}$  のエンタルピーとして計算を行った[56]。

$$\textcircled{6} \quad \Delta_r G_{298}^o = (1 - 3x/2)\Delta fH_o\{M^{2+}(OH)_2\} + (x)\Delta fG_o\{M^{3+}(OH)_3\} + (x/2)\Delta fG_o\{M^{2+}(A^{n-})_{2/n}\} + (m)\Delta fG_o\{H_2O\}$$

次に、LDH の反応自由エネルギー( $\Delta_{rxn}G_{298}^o$ )は、以下の反応に対して計算することができる。



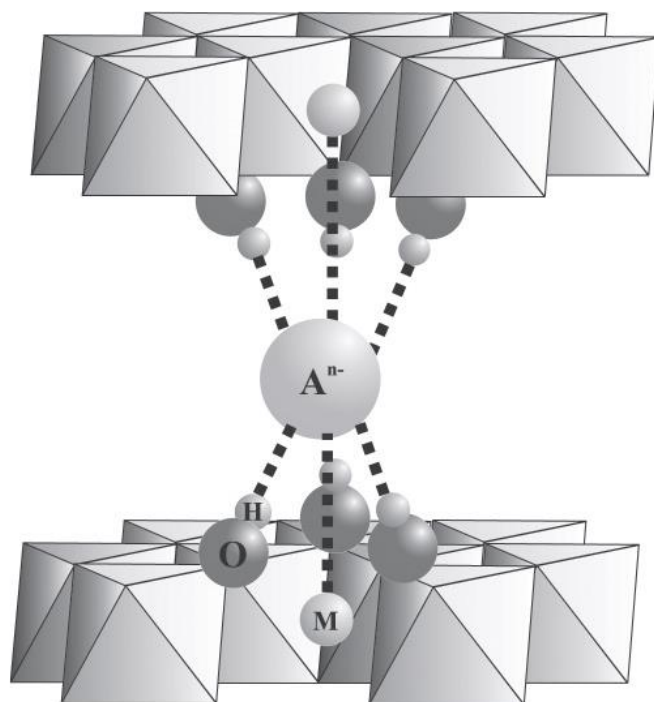
そこから以下の式を用いて溶解度積を容易に求めることができる。

$$\Delta_{rxn}G_{298}^o = -RT\ln(K_{sp})$$

ただし T は温度 298.15 K で、R は気体定数 8.314 J / mol · K である。

使用された端成分の298.15 K, 1barにおけるエンタルピーと生成自由エネルギーは先行研究([59,64–66]) に記載されている値を採用している。LDHの基本相の2価陽イオンに対する3価陽イオンの比率xは、一般的に $0.20 \leq x \leq 0.33$ であることが知られているため、本研究では、LDH生成モデルによって求めるxをx=0.20, 0.25, 0.33に設定し、平衡定数をそれぞれ求めた。またmは層間水量を示しており、熱重量分析よりLDHの層間水量を求め、mを0.6と設定した。

先行研究でも種々のLDHに対して、①–⑤のモデルより生成自由エネルギーを求め、比較している[57]。①–⑤のモデル値は類似する値で大差はないと述べているが、実際に平衡定数を算出してみると、例えばMg-Al-Cl-LDHでは最大値と最小値でLogK=4.98もの大きな差異が生じることになる。このような差異では層間陰イオンの選択性や安定性にも大きく影響する。そこで本章では、陰イオン種の異なるLDHの合成実験を行い、先行研究で示されたLDHの熱力学的計算手法の中でどれが正しいのか、実験結果とモデル結果の比較を行うことによって検証することを目的とした。



**Figure 12** Structure of a LDH with stacking of brucite-like layers with the anion in a prismatic environment of OH groups. A = compensating anion, O = oxygen, H = hydrogen and M = any divalent or trivalent cation. The octahedron around cation M is not shown for the sake of clarity[57].

### 3.3 実験方法

#### 3.3.1 単相の層状複水酸化物の合成実験

共沈実験におけるイオンの溶存状態の挙動や生成鉱物といった実験結果を熱力学的に説明することが可能であるのか確認するために、本研究で着目したそれぞれの LDH の合成実験を行った。2 価陽イオンを 17 mM、3 価陽イオンを 6.8 mM ( $M^{3+} / M^{2+} = 0.4$ ) を初期溶液として設定した。本研究で着目した層間陰イオン種の単相 Mg-Al-LDH、Mg-Fe-LDH、Ni-Al-LDH を生成させるために、それぞれの陰イオンにおいて以下の試薬を使用した。

##### ・硫酸型 LDH

試薬は、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (関東化学株式会社, 特級)、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$ 、 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  (和光純薬工業株式会社, 試薬特級) を使用し、それぞれの LDH の初期溶液とした。 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  は室温では 9 水和物として存在している。Mg-Al-LDH は pH 5, 6, 7, 8、Mg-Fe-LDH は pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10、Ni-Al-LDH は pH 5, 6, 7, 8 となるように NaOH 溶液と  $H_2SO_4$  溶液を使用してそれぞれ調整した。

##### ・硝酸型 LDH

試薬は  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (和光純薬工業株式会社, 試薬特級)、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (関東化学株式会社, 特級)、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (純正化学株式会社, 特級)、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (関東化学株式会社, 特級) を使用し、それぞれの LDH の初期溶液とした。Mg-Al-LDH は pH 6, 7, 8, 9、Mg-Fe-LDH は pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10、Ni-Al-LDH は pH 5, 6, 7, 8 となるように NaOH 溶液と  $HNO_3$  溶液を使用してそれぞれ調整した。

##### ・炭酸型 LDH

試薬は、硝酸型同様、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  を使用した。合成実験の際に硝酸塩を使用したのは、LDH の層間陰イオンの選択性が、最も低いためである。また、層間を炭酸イオンにするために、(Titulaer et al., 1994) [43] を参考にして、 $Na_2CO_3$  (和光純薬工業株式会社, 試薬特級) を初期溶液に加えた。その際の濃度は先行研究の比率と同様にするために、35.36 mM に設定した。Mg-Al-LDH は pH 5, 6, 7, 8、Mg-Fe-LDH は pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8、Ni-Al-LDH は pH 4, 5, 6, 7, 8 となるように NaOH 溶液と  $HNO_3$  溶液を使用してそれぞれ調整した。

##### ・塩化物型 LDH

試薬は、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (和光純薬工業株式会社, 試薬特級)、 $AlCl_3 \cdot 9H_2O$  (和光純薬工

業株式会社, 試薬特級)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業株式会社, 試薬特級)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業株式会社, 試薬特級)を使用し、それぞれの LDH の初期溶液とした。 $\text{Mg-Al-LDH}$  は pH 6, 7, 8, 9、 $\text{Mg-Fe-LDH}$  は pH 5, 6, 7, 8, 9, 10、 $\text{Ni-Al-LDH}$  は pH 4, 5, 6, 7, 8 となるように  $\text{NaOH}$  溶液と  $\text{HCl}$  溶液を使用してそれぞれ調整した。

#### ・ケイ酸型 LDH

試薬は硝酸型と同様のものを使用した。炭酸型同様、ケイ酸イオンとして  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  2.64 mM を初期溶液に加えた。4.2 の結果で詳細に示すが、LDH が主鉱物となる  $\text{Si} / \text{Si} + \text{M}^{2+} + \text{M}^{3+} = 0.1$  となるように濃度を設定した。 $\text{Mg-Al-LDH}$  は pH 5, 6, 7, 8、 $\text{Mg-Fe-LDH}$  は pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10、 $\text{Ni-Al-LDH}$  は pH 5, 6, 7, 8 となるように  $\text{NaOH}$  溶液と  $\text{HNO}_3$  溶液を使用してそれぞれ調整した。

それぞれのイオン種の LDH 合成のために pH 調整した後、固液分離を行い、固相・液相を回収した。固相は XRD 分析によるキャラクタリゼーションを行い、液相は各陰イオン種を ICP-AES、IC 分析に供した。

### 3.3.2 層間陰イオン吸着実験

LDH への陰イオン吸着挙動を調べるために、LDH への表面錯体反応に着目し、陰イオン吸着実験を行った。実験手法は(Morimoto et al., 2012) [67]を参考にした。

まず、陰イオン交換前の LDH の合成実験を行った。代表して  $\text{Mg-Al-LDH}$  の系に関して説明する。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  が 0.3 mol/L、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  が 0.1 mol/L 含有した 100 mL 溶液に、0.1 mol/L の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 100 mL を添加した溶液を初期溶液とする。溶液は室温で激しく攪拌した。2 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液を加えることによって、pH を 10.2 に調整した。(Mg-Fe-LDH の合成実験の際に、pH 9.5 以下では ferrihydrite の単相、pH 10.5 以上では brucite と LDH の生成が確認されたため、その間の pH を設定している。) その後の懸濁液を 90 °C で 48 時間熟成させ、遠心分離によって固相を回収し、蒸留水によって洗浄した。洗浄生成物は真空凍結乾燥機を用いて乾燥させ、合成生成物とした。 $\text{Mg-Fe-LDH}$ 、 $\text{Ni-Al-LDH}$  も同様に合成を行った。使用した試薬は 3.3.1 章の硝酸型 LDH 合成の際と同様である。

次に、合成生成物の焼成を行った。先行研究[10,68]では、500 °C で hydrotalcite( $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-LDH}$ )を焼成させることによって  $\text{Mg-Al}$  混合酸化物に変化するが、水と陰イオンの存在下で水和反応が生じることによって元の層状構造に戻ることが報告されている。そのため、 $\text{Mg-Al-LDH}$  と  $\text{Mg-Fe-LDH}$  に関してはマッフル炉で 500 °C 焼成した。この焼成 LDH は陰イオン吸着実験の前駆体として使用した。ただ、 $\text{Ni-Al-LDH}$  を 350, 400, 500 °C に焼成させたサンプルは、この後行う陰イオン吸着実験において元の層状構造には戻らず、酸化物のまま存在していた。サンプル焼成前後において、Ni の酸化状態

が変化したためだと考えられる。そのため、Ni-Al-LDH に関しては、焼成前のサンプルを陰イオン交換実験の前駆体として使用した。

それぞれの前駆体に対し、バッチ吸着実験を行った。陰イオン源としてそれぞれ  $\text{NaNO}_3$  (関東化学株式会社, 特級)、 $\text{NaCl}$  (関東化学株式会社, 特級)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (和光純薬工業株式会社, 試薬特級)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (和光純薬工業株式会社, 試薬特級)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (和光純薬工業株式会社, 試薬特級) の試薬を使用した。それぞれの異なる濃度 (0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10 mmol/L) の陰イオン溶液 50 mL 中に、それぞれの LDH 50 mg を混合し、24 時間 25 °C で振とうした。 $\text{NO}_3$  イオンに関しては、遮光下で実験を行った。吸着後の懸濁液を遠心分離によって固液分離を行い、上澄み液を 0.2  $\mu\text{m}$  フィルターでろ過した。3.3.1 章同様、固相、液相はそれぞれの分析に供した。加えて、すべての系でゼータ電位を測定し、Mg 系の硫酸型と炭酸型に関しては、熱量測定計を用いて生成エンタルピーを算出した。

株式会社東京理工社製の MMC-5116 微量熱量計を用いて、等温酸滴定型熱量測定を行い、LDH の生成エンタルピーを求めた。それぞれの固相 10 mg に対し、2 mol/L HCl 溶液 5 mL を滴下し、LDH が溶解する際の発熱量を測定した。

### 3.4 Mg-Al, Mg-Fe, Ni-Al 系層状複水酸化物の熱力学的モデルの構築

#### 3.4.1 実験値を再現可能な熱力学的モデルの選択

単相の LDH の合成実験後の溶液中の Mg、Ni イオン濃度と生成鉱物種を地球化学モデルによって再現可能であるのか検討した。GWB(The Geochemist's Workbench version 10)の ACT2, React ソフトウェアを用いて、地球化学モデリングを行った。French geological survey の BRGM からリリースされている Thermoddem 熱力学データベース [69] を基に、以下に示す basaluminite, aluminite, LDH に関する熱力学データを組み込んでフェイズダイアグラムを描いた。Basaluminite と aluminite に関しては、先行研究 [48,52,70,71]を参考にして組み込んだ。LDH に関しては、3.2 章に示したそれぞれの熱力学的モデルによって、LDH の生成自由エネルギーを求め、データベースに組み込んだ。そして実験値とモデル値を比較することによって、実験値を再現できるモデルの選択を行った。

合成実験後の溶液中の Mg、Ni イオン濃度の一覧を Table 1 に示す。Ni-Al-LDH は総じて低 pH(pH 6)から生成している。中でも炭酸型はより低 pH である pH 4 付近から沈殿を始めている。Mg-Al-LDH は pH 7, 8 付近から生成しはじめる。LDH の基本相は水酸化物層となっているために、Ni(OH)<sub>2</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の溶解度と同様の傾向を示すため、Ni 系よりも Mg 系の方が沈殿し始める pH が高いと考えられる。Ni 系と同様、炭酸型では他の陰イオンよりも低 pH で Mg の除去がはじまる。Mg-Fe-LDH は pH 8 以上で沈殿が始まり、生成 pH に関しては陰イオン間でほとんど変化が確認されない。LDH が生成する pH までは、Al は gibbsite 等の水酸化物として、Fe は Ferrihydrite 等の水酸化物として消費されるが、Al の水酸化物以上に Fe の水酸化物の溶解度積が低いため、Mg-Fe-LDH の生成 pH が Al の系以上に高くなったと考えられる。

本研究で着目した系において、それぞれの合成実験後の実験結果(沈殿相と溶液濃度)とモデル結果の比較を行った。本章では代表して、Mg-Fe-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>系と Mg-Al-H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>系に関して説明する。

まず Mg-Fe-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>系の生成相の XRD 分析結果を Figure 13(a)に、モデル結果を Figure 13(b)に示す。pH 8 までは ferrihydrite が主鉱物で、pH 9 からは LDH が生成しはじめた。pH 10 において LDH とともに、brucite の生成が確認された。Mg-Fe-LDH として沈殿しきれなかった Mg イオンが brucite として消費されたためだと考えられる。pH 5-10 での Mg イオンの濃度は、複合モデル⑤の溶解度曲線上にプロットされ、固相結果も再現よく表すことができたことから、⑤の熱力学的データが適当であると判断した。

次に Mg-Al-H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>系の生成相の XRD 分析結果を Figure 14(a)に、モデル結果を Figure 14(b)に示す。pH 5 では、アルミニウムケイ酸塩の一種である Allophane [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(SiO<sub>2</sub>)<sub>1.3-2</sub>·(2.5-3)H<sub>2</sub>O]が主鉱物として生成した。pH 6-8 では gibbsite の生成が確認された。また

pH 6 からは LDH のピークが顕著なものになった。Mg-Fe-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>系同様、複合モデル⑤が溶液濃度、固相ともに再現することができ、プロトン化したオキソアニオンでも mechanical mixture model で表現することが可能だということを明らかにした。この結果より、LDH の層間は pH 6, 7 では H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>が多くを占めているのに対し、pH 8 以上では合成実験時に使用されている NO<sub>3</sub><sup>-</sup>も取り込まれるようになることが分かる。このことから、陰イオンが複雑な系になったとしても、それぞれの平衡定数を求めることができたために、生成相と溶存イオン種を推定することが可能となった。

上記に示した 2 つの系と 2 章の Ni-Al-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(3.4.3 にて検証)以外の系に関する、固相分析結果を以下に示す。ただ、上記の 2 つの系のような実験結果とモデル結果に関する図は、付録に掲載している。

#### ・硫酸型

Mg-Al 系では、低 pH である pH 5 では basaluminite のピークが顕著であるが、pH が上昇するにつれて Mg イオンは LDH として、余剰分の Al イオンは Al 鉱物である boehmite や gibbsite として消費された。Mg-Fe 系では pH 7 までは ferrihydrite のみ生成し、Mg イオンは溶液中から除去されなかった。pH 8 以上で LDH が生成するようになり、pH 9, 10 では LDH が主鉱物であった。

#### ・硝酸型

Mg-Al 系では pH 6, 7 では主鉱物が gibbsite であるが、pH 7 付近から LDH が生成し始め、pH 9 では LDH が主鉱物であった。Ni-Al 系では pH 5 から主鉱物は LDH であった。また、pH によって主鉱物となる LDH の Ni/Al 比が異なることも出る結果から明らかとなった。

#### ・炭酸型

Mg-Al 系では pH 5 付近、Ni-Al 系では pH 4 から LDH が主鉱物として沈殿した。一般的な LDH は炭酸型の陰イオン選択性が最も高いことが知られており[11]、この結果も同様の傾向を示した。Mg-Fe 系では他の系同様、pH 8 では主鉱物が ferrihydrite で、pH 9 から LDH が生成しはじめ、pH 10 では LDH が主鉱物となった。

#### ・塩化物型

Mg-Al 系と Ni-Al 系は、硝酸型と同様の傾向を示した。Mg-Fe 系に関しては、溶液が塩化物イオンを多く含有しているため、全ての pH において水酸化物である ferrihydrite ではなく、Cl も固溶した Akaganeite の生成が確認された。pH 9 からは LDH が生成し始め、pH 10 では主鉱物であった。

#### ・ケイ酸型

Mg-Fe, Ni-Al 系ともに、生成相の傾向は炭酸型と同様の傾向を示した。中でも、Mg-Fe 系では pH によって支配的である LDH の 2 価/3 価の比率をモデルで再現できた。また Ni-Al 系では、目的とする陰イオン種であるケイ酸イオンとともに、試薬として硝酸

イオンも使用しているが、これら異なる陰イオン種、異なる 2 価/3 価比率の LDH の生成過程をモデルで表現することができた。

**Table 1**  $\text{Mg}^{2+}$  concentration of water samples (mmol/L) in Mg-Al and Mg-Fe system, and  $\text{Ni}^{2+}$  concentration in Ni-Al system.

| Mg-Al-LDH |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 層間陰イオン    | pH 2  | pH 3  | pH 4  | pH 5  | pH 6  | pH 7  | pH 8  | pH 9  | pH 10 |
| 硫酸        | —     | —     | —     | 17.00 | 17.00 | 16.95 | 10.30 | —     | —     |
| 硝酸        | —     | —     | —     | —     | 14.38 | 12.52 | 11.27 | 3.24  | —     |
| 炭酸        | —     | —     | —     | 9.19  | 8.64  | 6.19  | 4.00  | —     | —     |
| 塩化物       | —     | —     | —     | —     | 14.35 | 12.74 | 9.61  | 2.75  | —     |
| ケイ酸       | —     | —     | —     | 13.87 | 11.68 | 10.04 | 6.98  | —     | —     |
|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Mg-Fe-LDH |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 層間陰イオン    | pH 2  | pH 3  | pH 4  | pH 5  | pH 6  | pH 7  | pH 8  | pH 9  | pH 10 |
| 硫酸        |       | 17.00 | 17.00 | 17.00 | 17.00 | 16.44 | 15.39 | 6.20  | 2.43  |
| 硝酸        | —     | —     | —     | 17.00 | 17.00 | 17.00 | 17.00 | 12.80 | 3.13  |
| 炭酸        | 16.89 | 16.86 | 17.00 | 17.00 | 17.00 | 17.00 | 16.76 | 11.80 | 0.27  |
| 塩化物       | —     | —     | —     | 17.00 | 17.00 | 17.00 | 16.99 | 14.69 | 1.91  |
| ケイ酸       | 16.94 | 17.00 | 16.88 | 16.88 | 16.88 | 16.34 | 15.74 | 10.08 | 1.60  |
|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Ni-Al-LDH |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 層間陰イオン    | pH 2  | pH 3  | pH 4  | pH 5  | pH 6  | pH 7  | pH 8  | pH 9  | pH 10 |
| 硫酸        | —     | —     | —     | 14.70 | 6.19  | 0.14  | 0.02  | —     | —     |
| 硝酸        | —     | —     | —     | 10.77 | 8.84  | 3.42  | 0.00  | —     | —     |
| 炭酸        | —     | —     | 9.22  | 4.21  | 2.21  | 0.05  | 0.00  | —     | —     |
| 塩化物       | —     | —     | —     | 11.40 | 7.58  | 3.27  | 0.00  | —     | —     |
| ケイ酸       | —     | —     | —     | 10.10 | 6.83  | 1.26  | 0.01  | —     | —     |

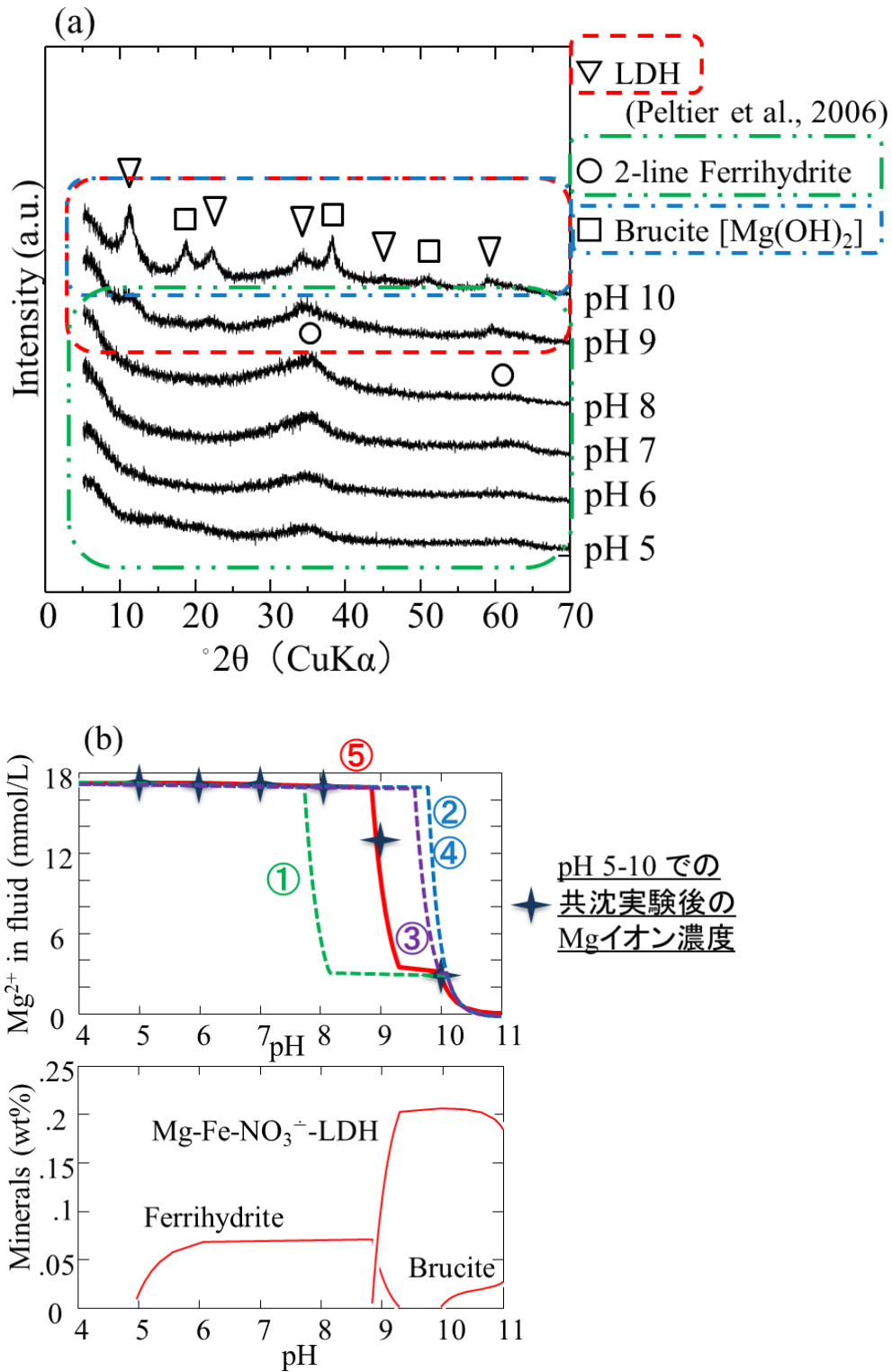
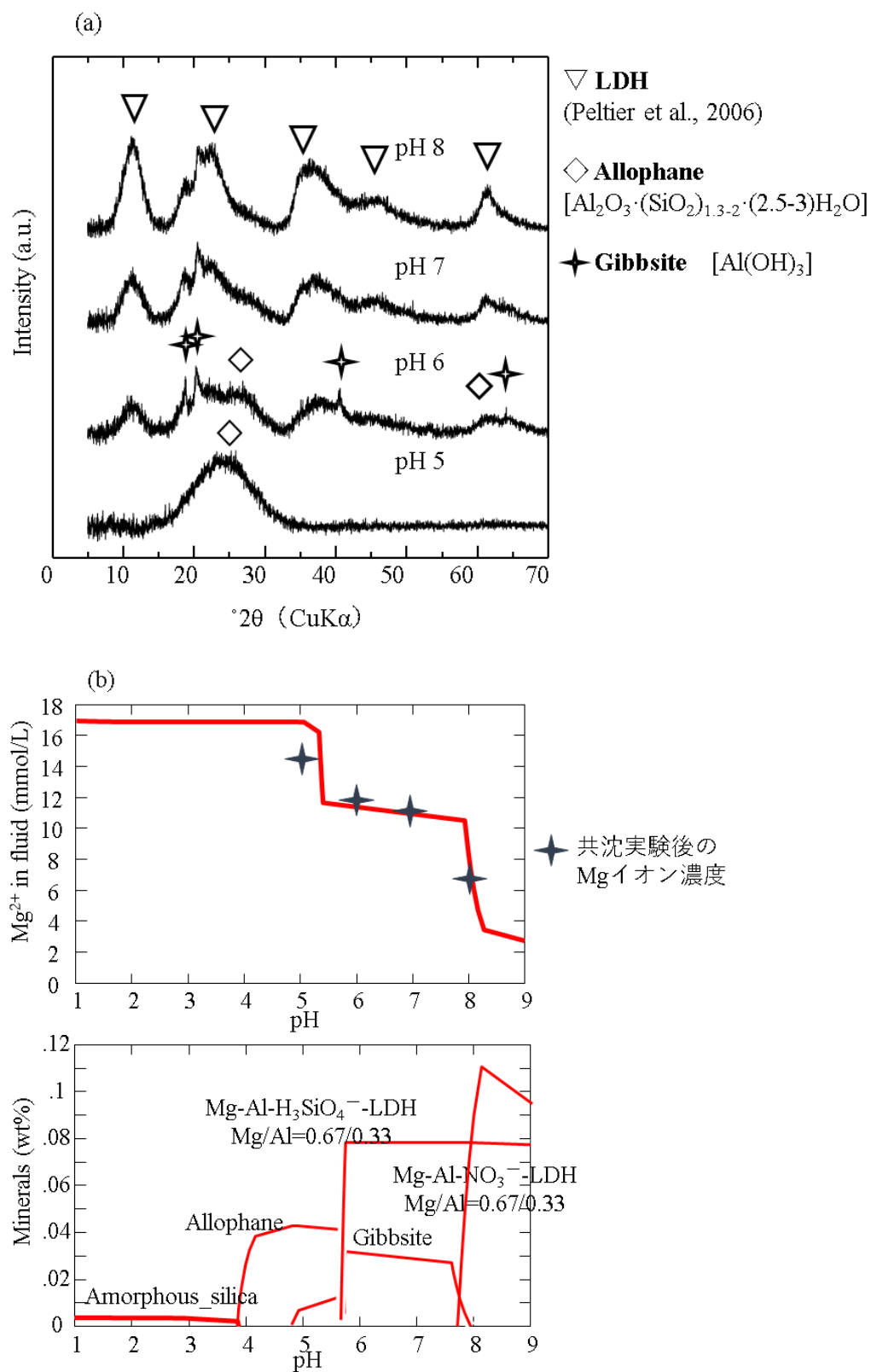


Figure 13 (a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and (b) reaction modeling in  $\text{Mg-Fe-SO}_4^{2-}$  system.



**Figure 14** (a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and (b) reaction modeling in  $\text{Mg-Al-H}_3\text{SiO}_4^-$  system.

### 3.4.2 最適なモデルの設定手法

3.4.1 において、①-⑤の LDH 生成モデルの中で、実験結果を最も再現できたのは、硝酸型、塩化物型の Mg-Al 系では①であり、それ以外は⑤であった。本章では、LDH 生成モデルの設定手法に関して、それぞれの陰イオン、2 価-3 価の組み合わせに着目して考察を行う。また先行研究では、⑤のモデルは①-④のモデルと比較して恣意性が低く、より多くの情報を平均化できるという特徴があるため、実験結果ともよく一致したと考えられる。

#### ・硝酸型、塩化物型

Mg-Al 系では①のモデルであるのに対し、Mg-Fe 系、Ni-Al 系では⑤のモデルが適当であった。①と⑤のモデルを比較したとき、陰イオンの存在状態が異なるため、LDH の吸着挙動の比較を行った。Mg-Al-LDH, Mg-Fe-LDH, Ni-Al-LDH に対して、硝酸イオンと塩化物イオンをそれぞれ 10 mmol/L 吸着させた系において、pH を変化させた際のゼータ電位測定を行った結果を Figure 15 (A), (B), (C)に示す。硝酸イオンの吸着実験は pH 11.0-11.50、塩化物イオンは pH 11.25 - 11.60 の間で行った。

吸着実験前の Mg-Al-LDH のゼータ電位の変化幅は 19-36 mV(pH 12.0-4.5)の間であり、等電点は pH 12 を上回った点であると考えられる。硝酸イオンと塩化物イオンを吸着させた系では、吸着前後でゼータ電位はほとんど変化しなかった。このことから、LDH の表面とは化学結合を持たず、拡散層に存在する外圏型錯体イオンとして吸着され、これらはゼータ電位及び等電点に影響を与えなかったと考えられる。この結果は先行研究とも一致していた[67]。

一方で Mg-Fe-LDH に対する各イオン種の吸着結果を Figure 16 (A)に示す。吸着前の Mg-Fe-LDH のゼータ電位の変化幅は、3.4-38 mV(pH 11.7-4.82)であり、等電点は Mg-Al 系同様 pH 12 を上回った。吸着量に関しては、選択的に吸着されるといわれている炭酸イオンよりも低い値を示した。硝酸型、塩化物型ともにゼータ電位は吸着後に非常に低下しており、等電点も前者は pH 10.1 で後者は pH 5.9 というように、大幅に低下した。このような陰イオンの吸着は先行研究同様、物理吸着ではなく LDH の表面もしくは層間における化学吸着によるものであると考えられる。物理吸着とは、固相の表面に存在する引力の相互作用によって可逆的に分子が吸着するものであり、非特異的であるのに対し、化学吸着では特異的な作用によって不可逆的に分子が吸着するものである。

Ni-Al-LDH に対する各イオン種の吸着結果を Figure 16 (B)に示す。吸着前の Ni-Al-LDH のゼータ電位の変化幅は、-21.3-33 mV(pH 12.0-4.21)であり、等電点は pH 10 であった。吸着量は Mg-Fe 系同様、炭酸イオンよりも低い値を示した。硝酸型、塩化物型ともにゼータ電位は低下しており、等電点はいずれも pH 8.3 であった。しかし、Mg-Fe 系と比較すると、ゼータ電位の変化量、等電点の変位幅ともに少なく、化学吸着によるもの

ではなく、物理吸着によるものだと考えられる。しかし、すべり面の外側の拡散層における外圏型錯体吸着ではゼータ電位に変化が生じない。そのため、今回のケースでは、より強い静電的相互作用を持ち、すべり面の内側にまで作用する外圏型錯体として吸着していると考えられる。

以上のことから、ゼータ電位に影響を与えない拡散層に存在する外圏型錯体イオンとして存在する陰イオンでは、基本相と相互作用を持たないため、陰イオンを(基本相と相互作用を持たない)単体として取り扱う①のモデルが適用可能であると考えられる。一方で、ゼータ電位に影響のある外圏型錯体イオンや内圏型錯体として存在する陰イオンでは、基本相と相互作用を持つものとして扱う⑤のモデルを選択するのが妥当だと示唆される。

#### ・炭酸型、硫酸型、ケイ酸型

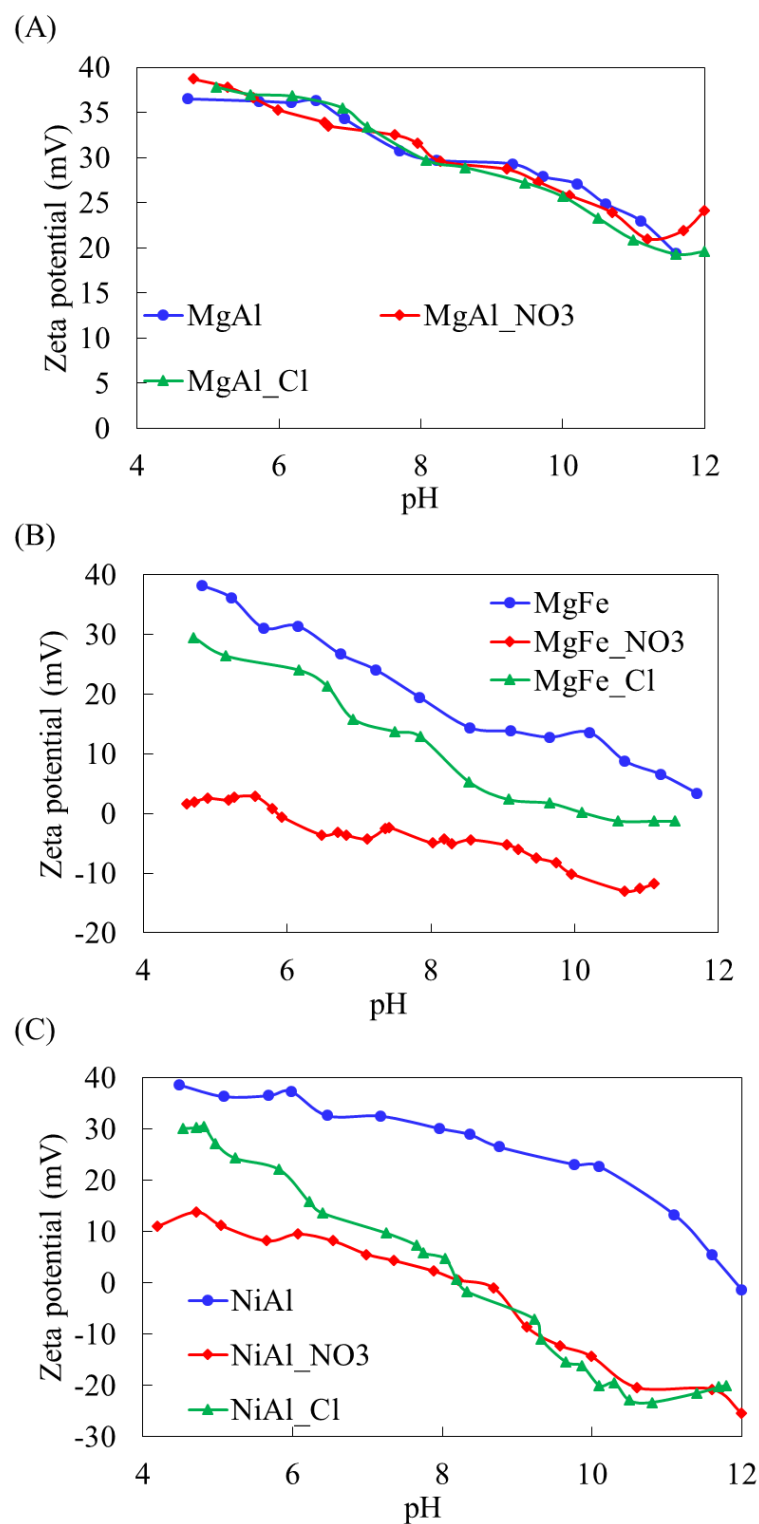
全ての系において、⑤の複合モデルが妥当であった。上記同様、それぞれの系における陰イオンの吸着形態の検証をゼータ電位測定によって行った。Mg-Al-LDH, Mg-Fe-LDH, Ni-Al-LDH に対して、それぞれのイオンをそれぞれ 10 mmol/L 吸着させた系において、pH を変化させた際のゼータ電位測定を行った結果を Figure 17 (A), (B), (C)に示す。全ての系において、上記の硝酸型、塩化物型の Mg-Fe 系、Ni-Al 系と同様、ゼータ電位・等電点ともに大幅に、またはわずかに変化が確認された。この結果より、すべり面の内側にまで作用する外圏型錯体、または化学吸着する内圏型錯体として基本相に吸着していることが明らかとなった。つまり、陰イオンは八面体シート中のイオンと相互作用をもつものとして計算している⑤が妥当であった。

ただ、炭酸型・硫酸型の Mg-Al 系では安全評価(LDH が生成しにくい評価)であったため、⑥のモデルでの検討を行ったところ、⑥のモデルでより適切にイオン種濃度を表現することができた。⑥と⑤のモデルを比較したとき、陰イオンの存在状態 ( $\{M^{2+}(A^n)_{2/n}\}$  の部分) を足し合わせる際に、前者ではエンタルピーで、後者では自由エネルギーで計算している点が異なっている。先行研究において、生成エンタルピー  $\Delta_f H^0$  と陽イオン単相の端成分によって計算される生成エンタルピーの総和  $\Delta_f H^{end}$  の差分を  $\Delta_f H^{sc} (= \Delta_f H^0 - \Delta_f H^{end})$  としたとき、この値が小さいときに⑥のモデルが採用されている。本研究で求めた  $\Delta_f H^0$  と  $\Delta_f H^{sc}$  を Table 2 に示す。Table 3 に記載の(Allada et al., 2002) [56] では -5 kJ/mol から -13.6 kJ/mol の間、(Allada et al., 2005)[58] では -7.20 kJ/mol から -10.49 kJ/mol の間であり、これらは本研究において⑥のモデルが最適であった Al の系の結果  $\Delta_f H^{sc} > -20$  kJ/mol と一致した。一方で Fe の系では  $\Delta_f H^{sc} < -20$  kJ/mol となり⑥以外の⑤の系が採用された。

以上より基本的に⑤のモデルで表現することは可能であるが、吸着形態が拡散層に存在する外圏型錯体イオンである場合は①のモデルで表す必要がある。また⑤のモデルで十分表現可能であるが、中には安全評価となっているケースもあり、 $\Delta_f H^{sc} > -20$  kJ/mol

のときには⑥のほうがより詳細に実験結果を表現することができた。

本研究で整備したそれぞれの系での平衡定数を Table 3 に示す。そこで、この平衡定数を基に各系での陰イオン種の異なる LDH の溶解度曲線を描き(Figure 18)、各系での陰イオンの選択性・安定性の検討を行った。先行研究では Mg-Al 系での安定性・選択性を  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  [11]、Mg-Fe 系では  $\text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$  [72] と示しており、溶解度曲線での結果とも合致していた。全ての系において水酸化物の溶解度よりも LDH のほうが低く、中でもケイ酸型は炭酸型に匹敵するくらい溶解度が低く、選択性が高いということが明らかとなった。(Tezuka et al., 2003)では LDH に対する陰イオンの分配係数が示されており [72]、拡散層に存在する外圏型錯体イオンとして吸着している硝酸型 Mg-Al 系のものが極端に低い 16 cm/g という結果となっていた。つまり、陰イオン選択性が低い系の中には、固相中に分配されずに、弱い吸着形態で存在するものも存在し、Mg-Al 系の硝酸型・塩化物型のようにモデル①を適用しなければいけない可能性があるため、注意が必要である。



**Figure 15** Changes in zeta potential of (A) Mg-Al-LDH, (B) Mg-Fe-LDH and (C) Ni-Al-LDH before and after adsorption experiment in  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$  system.

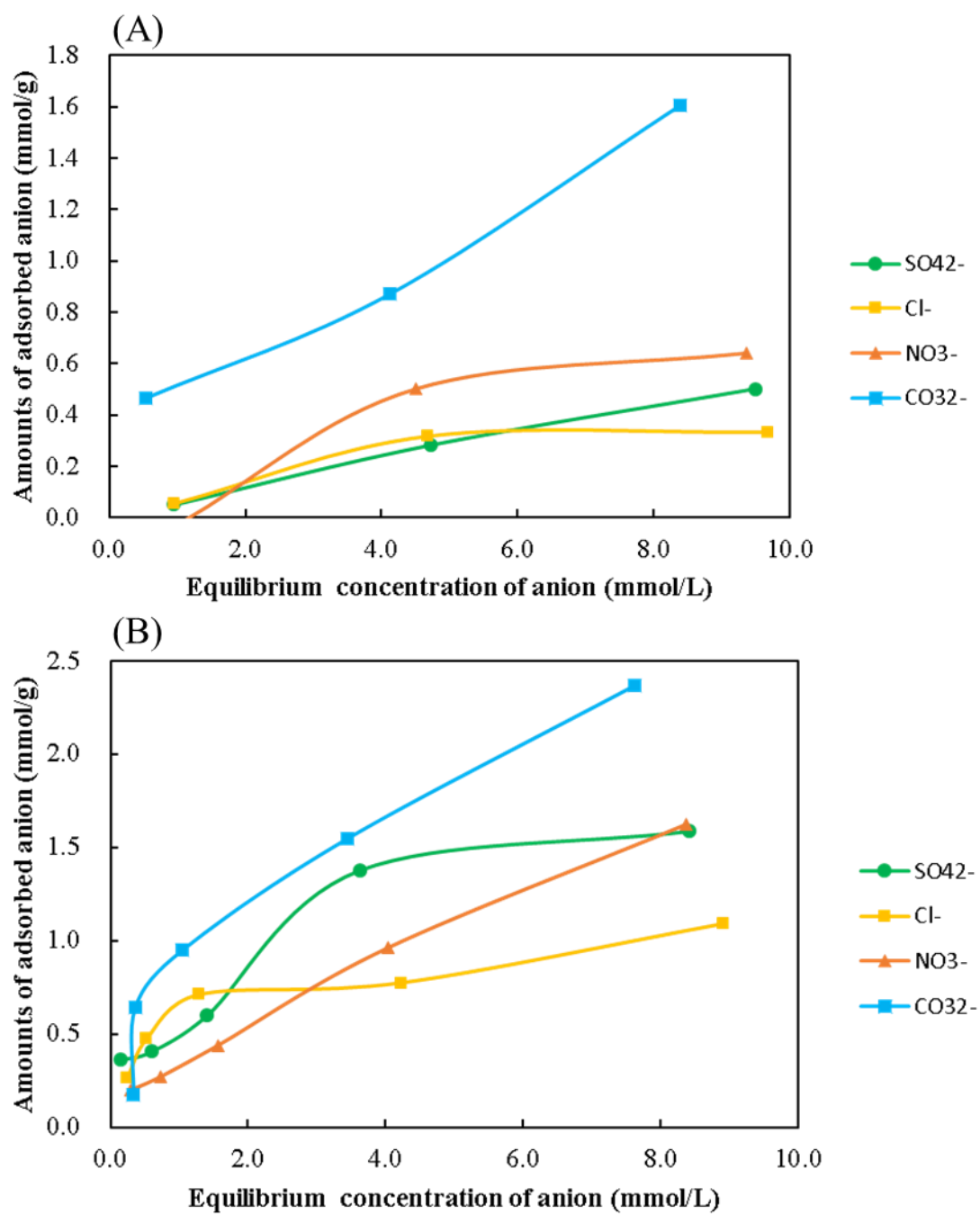


Figure 16 Adsorption isotherms for the anions onto (A)Mg-Fe-LDH and (B)Ni-Al-LDH.

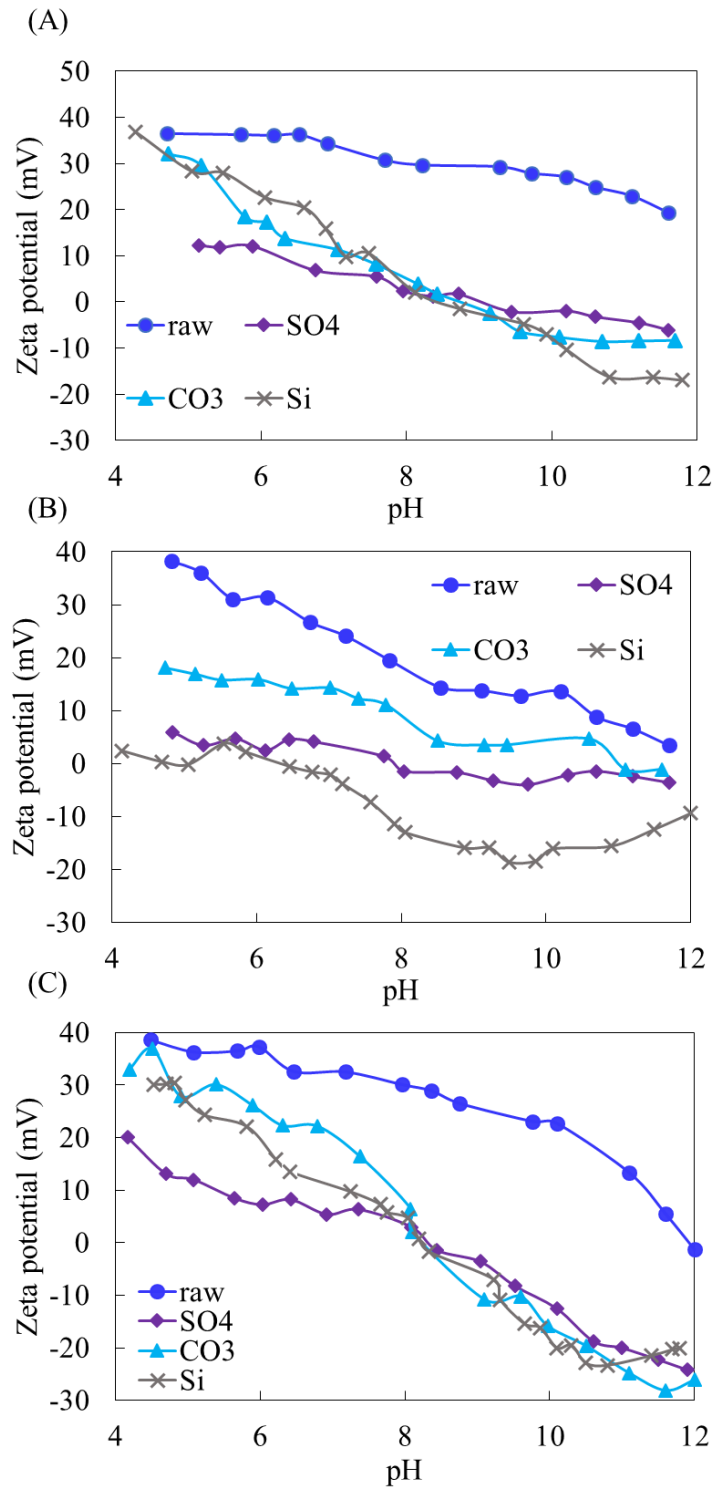


Figure 17 Changes in zeta potential of (A) Mg-Al-LDH, (B) Mg-Fe-LDH and (C) Ni-Al-LDH before and after adsorption experiment in  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  system.

**Table 2 Heat of formation data for LDHs.**

|                                                                                                       | $\Delta fH^0(\text{kJ/mol})$ | $\Delta fH_{\text{sc}}(\text{kJ/mol})$ | references |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|------------|
| $\text{Mg}_{0.74}\text{Al}_{0.26}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.13} \cdot 0.39\text{H}_2\text{O}$      | $-1165.98 \pm 2.06$          | $-10.49 \pm 1.37$                      | 1          |
| $\text{Mg}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_{1.95}(\text{CO}_3)_{0.16} \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$ | $-1297.19 \pm 1.97$          | $-7.20 \pm 1.27$                       | 1          |
| $\text{Co}_{0.68}\text{Al}_{0.32}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.16} \cdot 0.779\text{H}_2\text{O}$     | $-1044.17 \pm 2.54$          | $-5.05 \pm 2.86$                       | 2          |
| $\text{Co}_{0.756}\text{Al}_{0.244}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.122} \cdot 0.805\text{H}_2\text{O}$  | $-991.79 \pm 1.72$           | $-9.78 \pm 2.07$                       | 2          |
| $\text{Mg}_{0.77}\text{Al}_{0.23}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0.11} \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$      | -1208.32                     | -16.55                                 | This study |
| $\text{Mg}_{0.76}\text{Al}_{0.24}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0.12} \cdot 0.48\text{H}_2\text{O}$      | -1197.9                      | -6.45                                  | This study |
| $\text{Mg}_{0.77}\text{Al}_{0.23}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.12} \cdot 0.61\text{H}_2\text{O}$      | -1213                        | -11.54                                 | This study |
| $\text{Mg}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0.20} \cdot 0.68\text{H}_2\text{O}$      | -1174.48                     | -24.07                                 | This study |
| $\text{Mg}_{0.61}\text{Fe}_{0.39}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0.19} \cdot 0.69\text{H}_2\text{O}$      | -1185.9                      | -33.42                                 | This study |
| $\text{Mg}_{0.61}\text{Fe}_{0.39}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.19} \cdot 0.68\text{H}_2\text{O}$      | -1139.15                     | -26.40                                 | This study |

Reference 1 and reference 2 data are respectively reported in Allada et al. (2005)[58] and in Allada et al. (2002) [56].

Table 3 Equilibrium constants that can reproduce experiment results the best.

|     |          | Mg-Al系 | Mg-Fe系 | Ni-Al系 |
|-----|----------|--------|--------|--------|
| 硫酸  | x = 0.20 | 8.62   | 9.78   | 7.07   |
|     | x = 0.25 | 10.58  | 11.44  | 7.96   |
|     | x = 0.33 | 11.81  | 12.49  | 8.51   |
| 硝酸  | x = 0.20 | 9.23   | 8.39   | 7.41   |
|     | x = 0.25 | 11.04  | 10.31  | 8.19   |
|     | x = 0.33 | 12.18  | 11.52  | 8.68   |
| 炭酸  | x = 0.20 | 7.83   | 8.53   | 6.11   |
|     | x = 0.25 | 9.98   | 11.07  | 7.21   |
|     | x = 0.33 | 11.33  | 12.11  | 7.91   |
| 塩化物 | x = 0.20 | 9.23   | 10.09  | 7.57   |
|     | x = 0.25 | 11.04  | 11.71  | 8.3    |
|     | x = 0.33 | 12.18  | 12.72  | 8.76   |
| ケイ酸 | x = 0.20 | 9.26   | 7.71   | 5.38   |
|     | x = 0.25 | 11.06  | 10.04  | 6.67   |
|     | x = 0.33 | 12.19  | 11.35  | 7.47   |

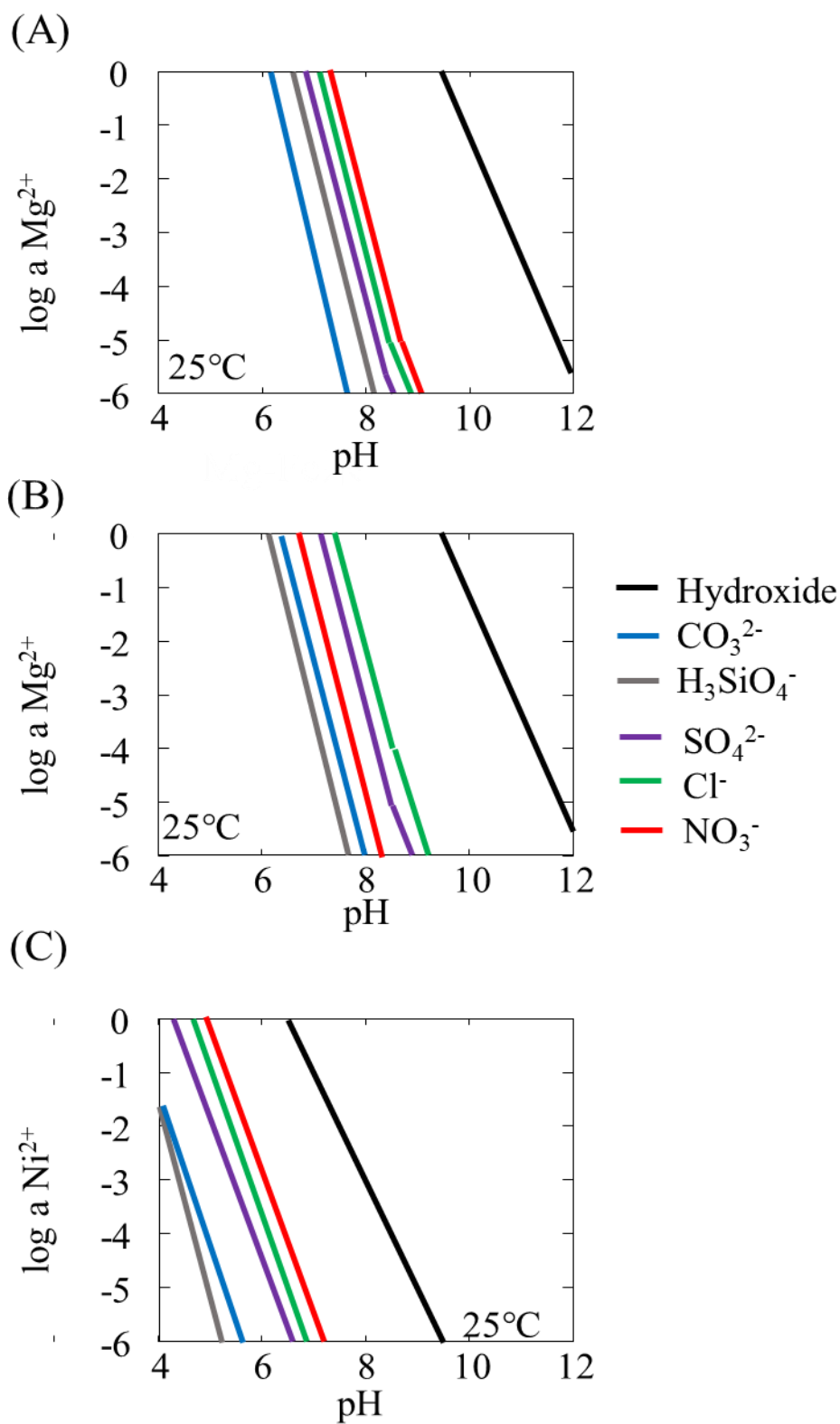


Figure 18 Solubility curves for LDHs and hydroxides.

### 3.4.3 溶存 Al イオン添加法における地球化学モデリングの適用

2章でのNi-Al-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>系の生成相のXRD分析結果をFigure 19(a)に、モデル結果をFigure 19(b)に示す。共沈実験後のNiイオン濃度に関しては、溶液のモデル結果のグラフにプロットした。2.2.2.2章で説明もあったが、pH 5では主鉱物がbasaluminiteであるのに対し、pH 6からはLDHが生成し始め、pH 7, 8では主鉱物がLDHとなった。また同様に溶液結果より、モデルの溶解度曲線上にプロットされた。つまり、2章の実験結果を熱力学的に表現することができた。さらに、本研究で提案した溶存Al添加法が現行法よりも低pHで処理することが可能であることも、熱力学的に示すことができた。

本研究で整備したモデルを用いることによって、本研究で提案した溶存Al添加法を適用した様々なNiイオン濃度で存在する廃水でも応用可能であるのかどうかということを検証する必要がある。そこで、硫酸イオンを1000 mg/Lと固定し、Niイオン濃度を10, 100, 1000 mg/Lと変化させた廃水を設定し、溶存Alイオン添加法が実廃水に適用する際に必要なAl添加量をモデルより算出した。pH 7における水処理を想定したNi-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>廃水に対して、Alイオンを添加した際の溶液中のNi濃度変化をFigure 20に示す。本研究では、目標値を1 mg/Lとしたため、それを達成するのにそれぞれのNi廃水濃度が10, 100, 1000 mg/Lの時、初期Alイオン添加濃度は3, 23, 230 mg/Lであることが推定された。以上より、実廃水処理において生成鉱物種やイオン種濃度の推定とともに、実廃水処理でのAlイオンや中和剤の添加量の算出も可能となった。

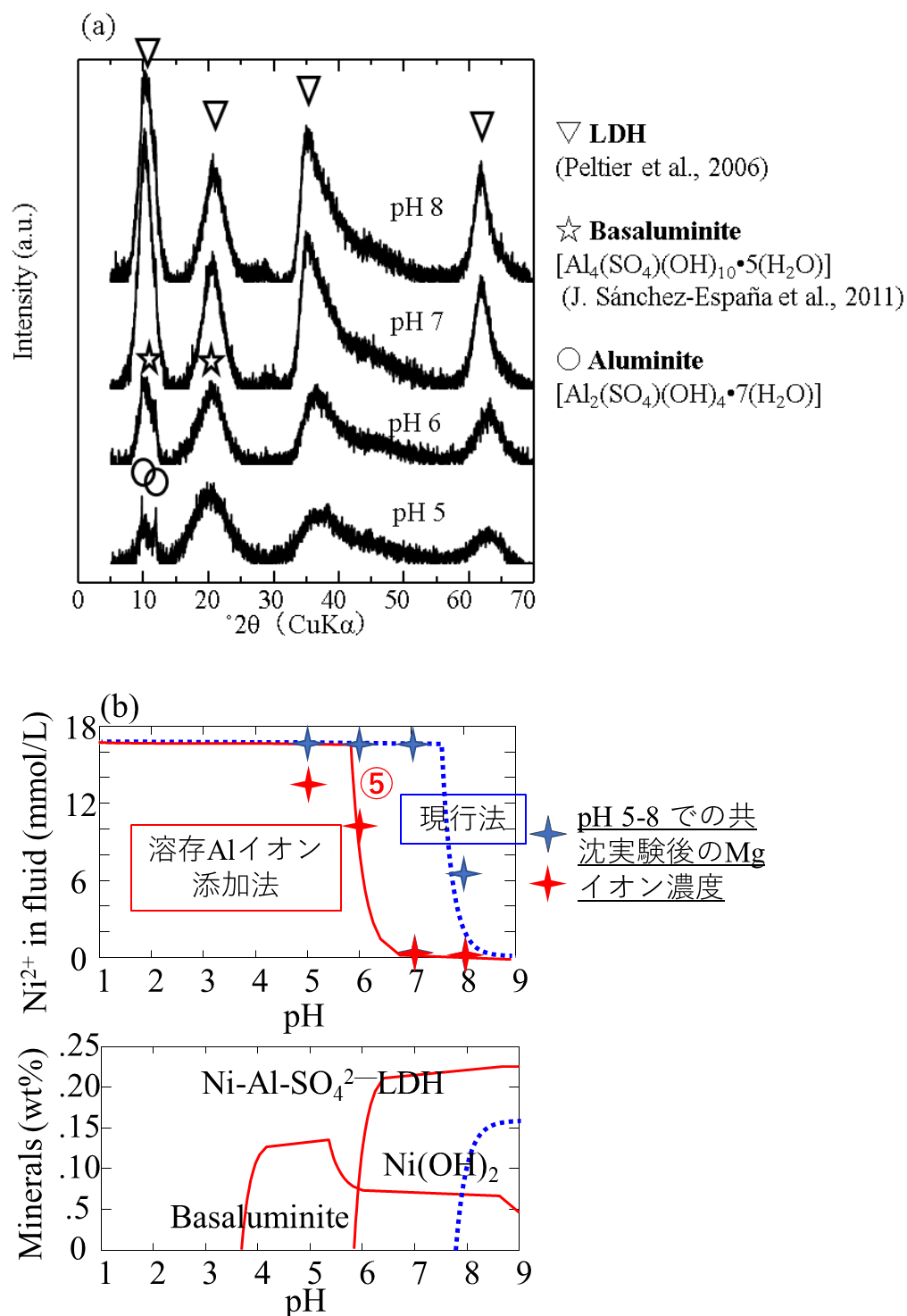


Figure 19 (a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and (b) reaction modeling in Ni-Al-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> system.

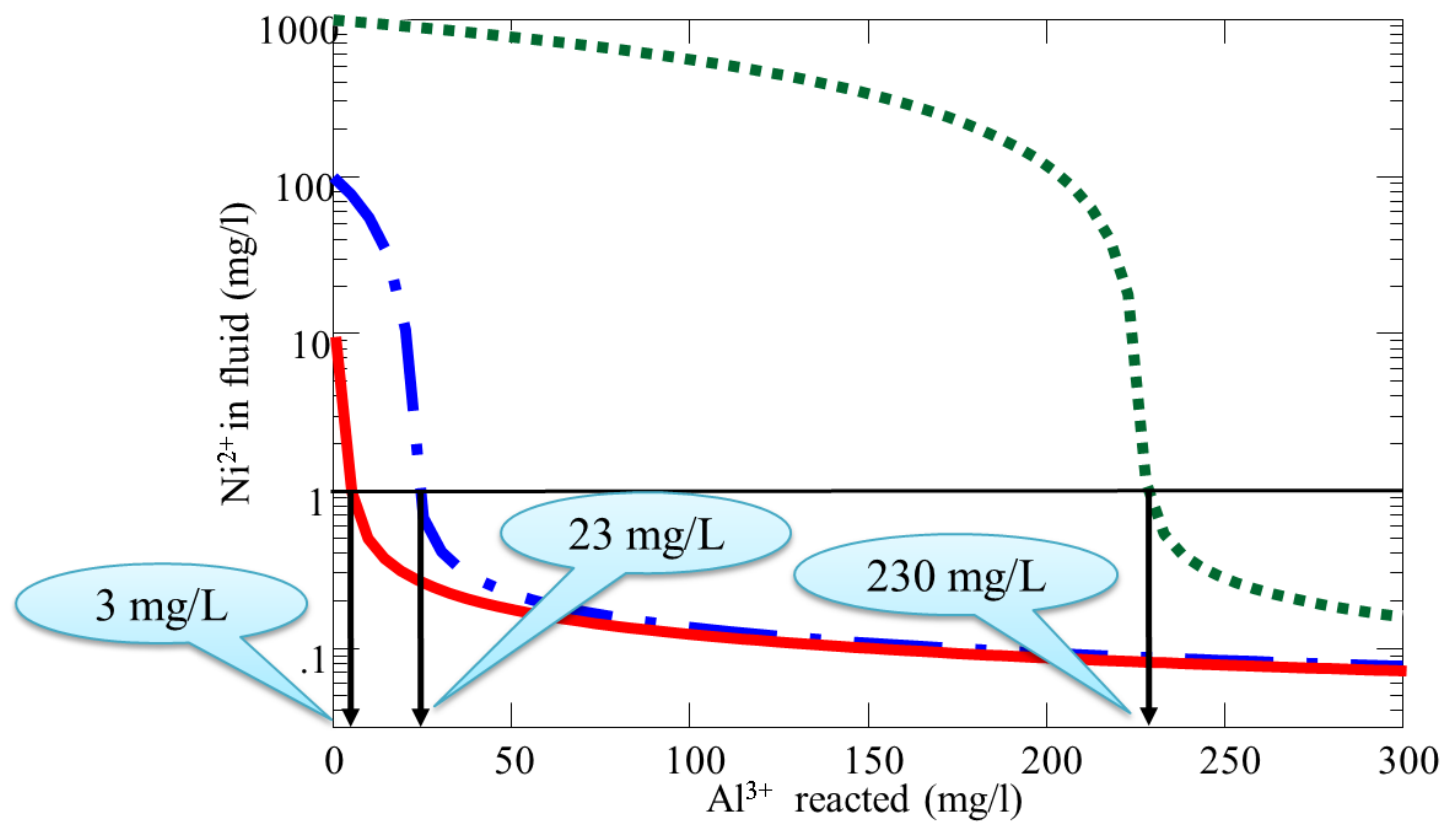


Figure 20 Ni concentration changes in  $\text{Ni-SO}_4^{2-}$  wastewater at pH 7 when changing the addition amount of Al ion.

### 3.5 複雑系の混合模擬廃水における地球化学モデリング

3.4 章までで、単純系の模擬廃水における溶存イオン種濃度と生成相を、熱力学的モデリングによって表現することができ、それぞれのイオン種の LDH の生成自由エネルギーを求めることができた。しかし、対象とするイオンの働きを阻害するイオンが溶液中に存在してしまう複雑系においては、熱力学的モデリングによって実験結果を表現することが困難になってしまふことが多々ある。

そこで本章では、複雑系の混合模擬廃水を初期溶液とした共沈実験を行い、共沈実験後のイオン種濃度と生成相に着目して、実験結果とモデル値の比較を行った。共沈実験は 2.2 や 3.3 章と同様の手法で行った。2 パターンの混合模擬廃水を初期溶液として設定した。1 つ目の初期溶液は  $\text{Ni}^{2+}$  17 mM,  $\text{Mg}^{2+}$  17 mM,  $\text{Al}^{3+}$  11.9 mM,  $\text{SO}_4^{2-}$  51 mM の硫酸型模擬廃水(使用試薬は  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{—}18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )で、2 つ目の初期溶液は  $\text{Ni}^{2+}$  17 mM,  $\text{Mg}^{2+}$  17 mM,  $\text{Al}^{3+}$  6.8 mM,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  90 mM,  $\text{NO}_3^-$  90 mM のケイ酸型模擬廃水(使用試薬は  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )とした。それぞれの溶液を pH 5, 6, 7, 8 に 1 M NaOH 溶液で調整し、固液分離して回収した溶液と固相を、それぞれ ICP-AES, IC, XRD 分析に供した。

硫酸型模擬廃水における共沈実験結果を Figure 21 に示す。図は陽イオン種である Mg イオンと Ni イオンの溶存濃度と生成相のモデル結果と、実験結果はモデル結果中にプロットした。生成相の実験結果は掲載していないが、2.2 章の結果と類似しており、低 pH である pH 5 では basaluminite のピークが顕著であるのに対し、pH 6 以上では LDH が主鉱物となった。モデル結果は、溶存イオン濃度と生成相の実験結果をよく再現できていた。このことから、模擬廃水に含有している陽イオンが複雑になり、LDH を生成するケースでも、3.4 章で求めた LDH の平衡定数を用いることによって、実験結果を再現可能であるということが示唆された。

硫酸型と同様に、ケイ酸型模擬廃水における共沈実験結果を Figure 22 に示す。生成相は pH 5 から主鉱物が LDH であったが、層間陰イオンまでは特定ができなかった。溶存イオン濃度に関して、モデル値から乖離がみられる部分(pH 5)に関しては、Mg イオンも Ni イオンもいずれも高濃度であるために、Ni-LDH に固溶するような形で Mg イオンが除去されたと考えられる。それ以外の部分は、モデルで表された生成相と溶存イオン濃度ともに、実験結果をよく再現できていた。また、生成相のモデル結果より、それぞれの pH において、2 価/3 価比または層間陰イオン種の異なる LDH が主鉱物となっているということが、明らかとなった。以上の結果より、模擬廃水に含まれる(上記に示した)陽イオン種だけでなく、陰イオン種が複雑になった場合にでも、本研究で求めた平衡定数は適用可能だということが示唆された。

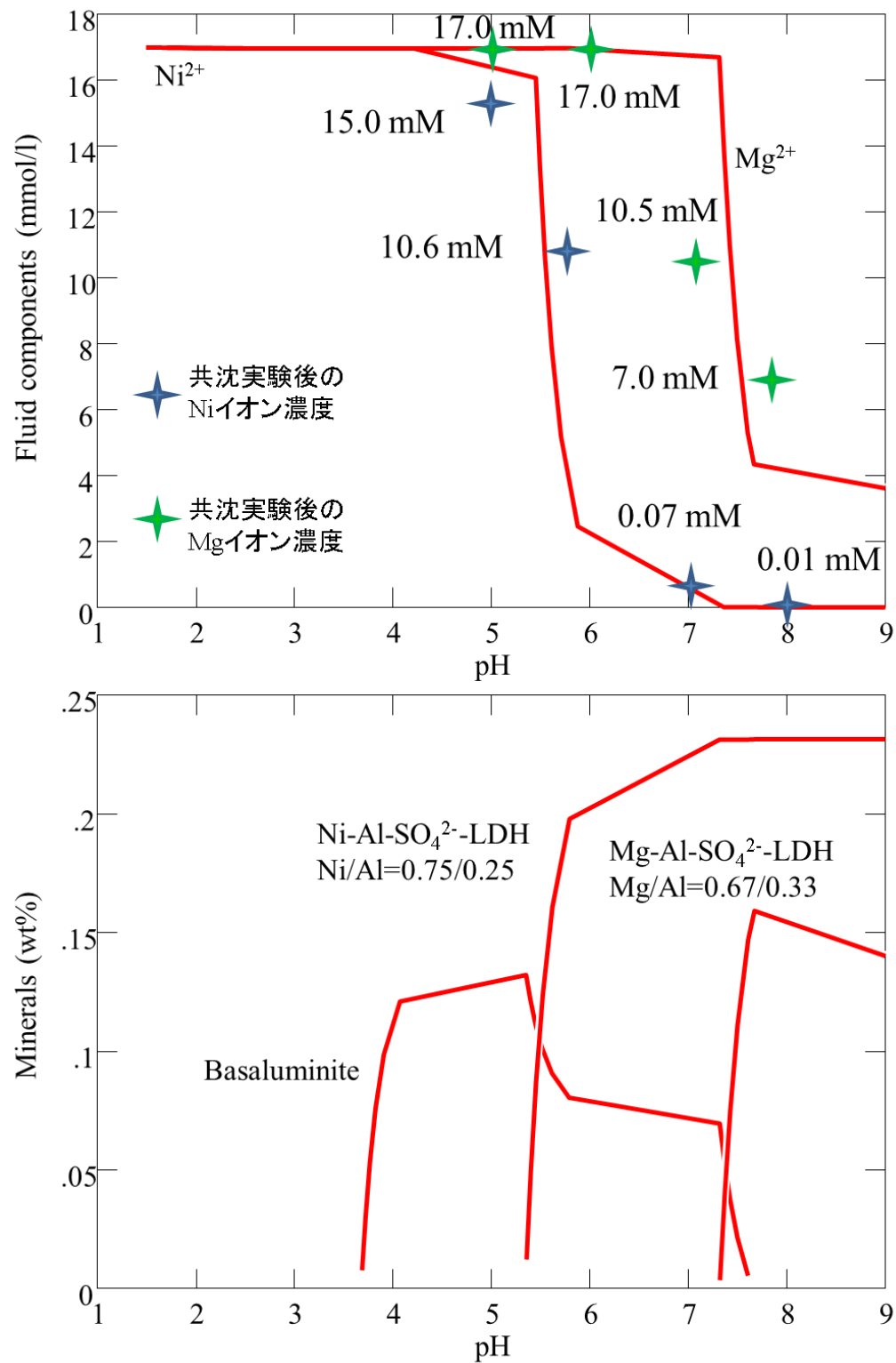


Figure 21 Reaction modeling and coprecipitation experimental result in Ni-Mg-Al- $\text{SO}_4^{2-}$  system.

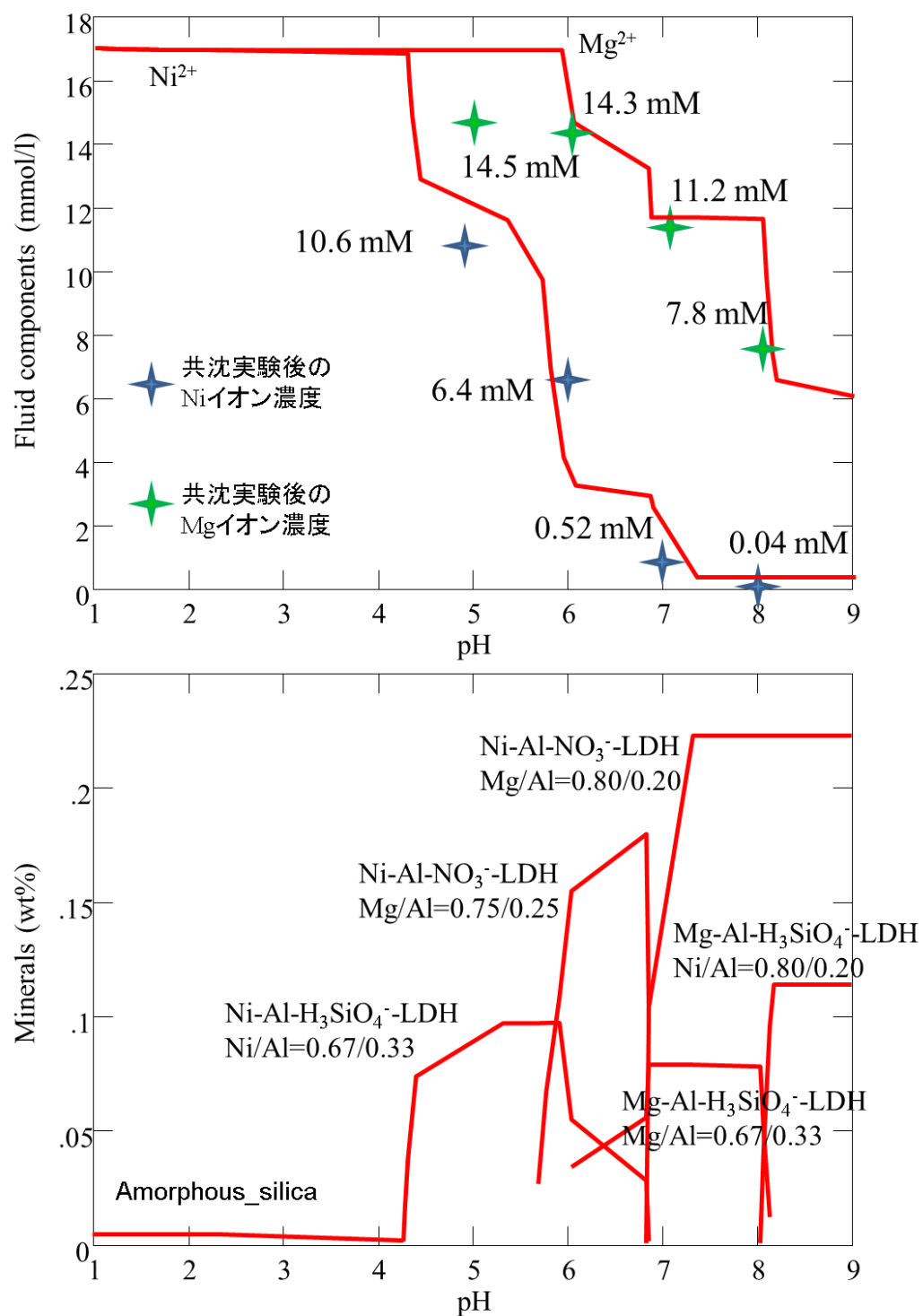


Figure 22 Reaction modeling and coprecipitation experimental result in Ni-Mg-Al-H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> (-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) system.

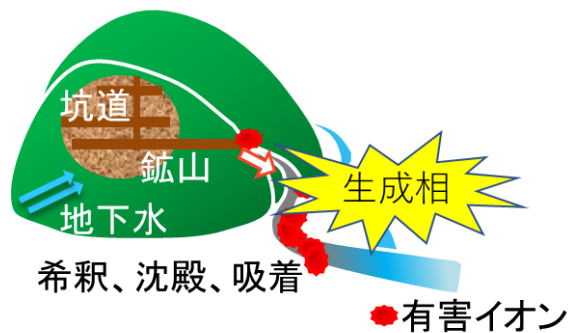
## 第 4 章 アルカリ環境におけるケイ酸型層状複水酸化物の生成と地球化学モデリング

### 4.1 背景

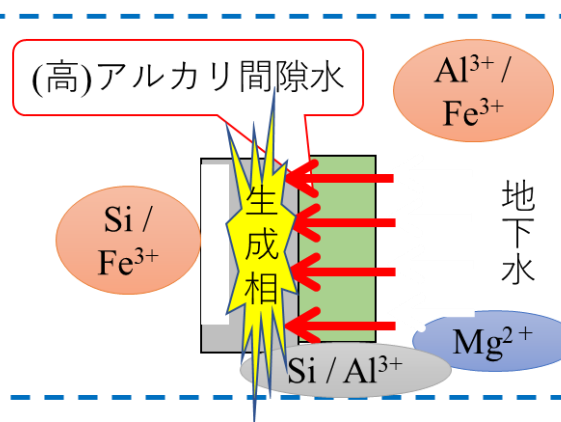
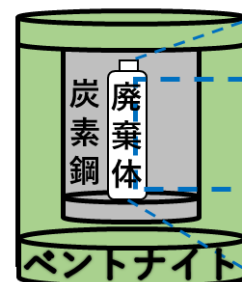
第 3 章では LDH の熱力学的データを整備することができたが、種々の廃水処理場や不溶化技術を適用した土壌、放射性廃棄物処分場といった現場では LDH の生成が懸念されており、3 章で整備した熱力学的データを実際に利用する必要がある(Figure 23)。酸性坑廃水には様々な重金属イオンが含まれており、沈殿・吸着処理の際に生成相として LDH が沈殿する可能性がある。同様に不溶化においても、汚染土壌に混ざる不溶化材や不溶化材を混ぜた後にできる生成相に LDH が含まれる可能性もある。さらに放射性廃棄物処分場では、アルカリセメント間隙水と地下水が混合する環境でも LDH の生成が懸念されている。酸性坑廃水処理や不溶化システムにおける鉱山廃水や土壌間隙水に、放射性廃棄物処分場における岩盤中のアルミノケイ酸塩の溶解に伴う地下水やベントナイトの溶解によるアルカリ間隙水に、多くのシリカが含まれている。本研究で着目した陽イオン種である Mg, Al, Fe, Ni イオンは、上記の環境でも多く含まれているうえに、シリカとの親和性が高いため、より複雑な系(3 成分, 4 成分系)において LDH の生成を阻害する等、シリカの影響が問題になっている。

そこで本研究では、アルカリ環境における Mg-Al-Si, Mg-Fe-Si 系において生成する(二次)鉱物種を明らかにし、それぞれの 3 成分における安定相図を示し、生成相に対するシリカの影響を観察することを 1 つ目の目的とした。そして、二次鉱物種の生成結果を考慮し、最新のデータセットを用いた地球化学モデリングによって、生成鉱物種・溶存イオン濃度の実験結果を説明できるか検討することを 2 つ目の目的とした。

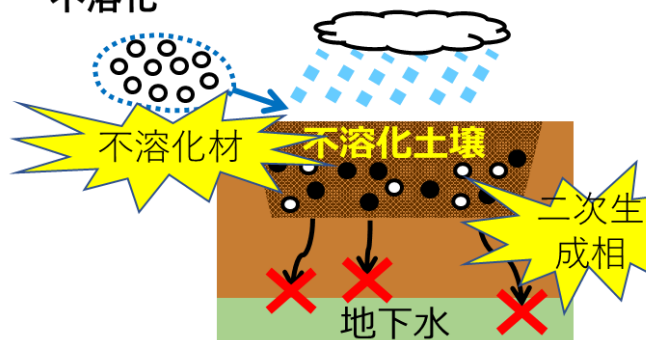
酸性抗廃水处理



高レベル放射性廃棄物



不溶化



TRU廃棄物

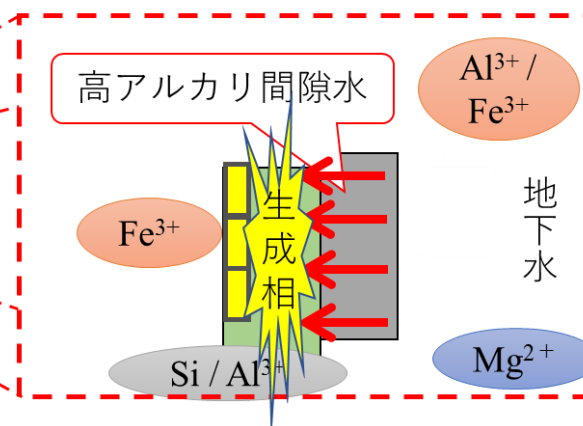
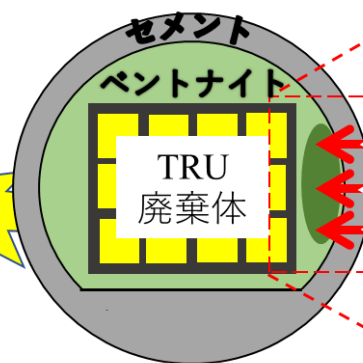


Figure 23 Examples of actual site where there is a possibility of LDH generation.

## 4.2 Mg-Al-Si, Mg-Fe-Si, Ni-Al-Si の 3 相系での安定相図の作成

### 4.2.1 共沈実験

混合比の異なる Mg-Al-Si, Mg-Fe-Si, Ni-Al-Si の 3 相系での生成相を明らかにするために、それぞれの条件において共沈実験を行った。初期溶液として Mg または Ni イオン溶液( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  または  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  使用)、Al または Fe 溶液( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  または  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、ケイ酸イオン溶液( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )をそれぞれ 50 mM ずつ用意し、Figure 24 に記載のように、任意の割合で(15 点)混合した。pH を 9 もしくは 12 に調整し、25°C で 24 時間静置した。その後の手順は、[2.2.1.1 共沈実験]に記載している④、⑤の通りに行った。その後の回収固相、溶液は XRD 分析、ICP-AES 分析を行うことによって、本研究で着目した 3 相系での安定相図を作成した。

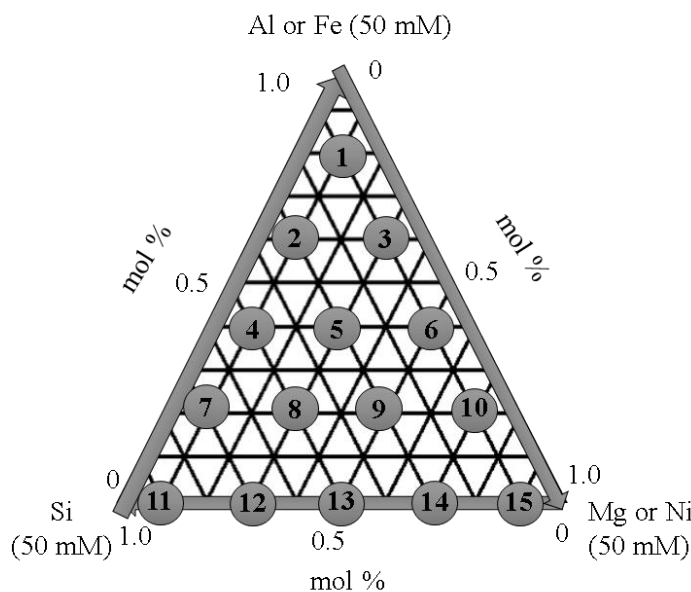


Figure 24 Ternary diagram showing initial concentration in each condition.

### 4.2.2 結果と考察

まず Mg-Al-Si 系での共沈実験結果を説明する。生成相は 3 種類に分類され、XRD 分析結果を Figure 25 に示す。Al を添加していないすべての系 (11-15) で、Mg イオンは低結晶性のケイ酸マグネシウム水和物(M-S-H)で消費された。中でも pH 9 のシリカの多い系では amorphous silica、pH 12 の Mg の多い系では brucite の生成が確認された。Al を添加した系でもシリカの多い系では、11-15 の系同様、M-S-H が生成した。余剰分の Al はアルミニウムケイ酸塩である allophane や hydrous feldspathoid として沈殿した。中で

も Al 添加量が増加すると、より安定相である gibbsite が生成した。シリカの少ない系では、Mg, Al, Si イオンのほとんどはケイ酸型 LDH として消費された。以上の結果をまとめた安定相図を Figure 26 に示す。生成鉱物種によって色分けし、中でも Mg 系鉱物は下線で示した。多くの生成相は allophane, hydrous feldspathoid, M-S-H 等の準安定鉱物であることが分かる。Mg 系鉱物の中でも、LDH はシリカ含有量の低い領域でのみ沈殿していた。それ以外の Mg を含む多くの領域では、安定相である brucite や sepiolite ではなく、M-S-H が生成した。シリカが少量でも含まれると、初期物質では brucite がみられなくなるということは、この安定相図の中でも大きな特徴である。また、Al 系鉱物では、LDH によって Al やシリカが消費されない大部分では allophane や hydrous feldspathoid などの低結晶性アルミニウムケイ酸塩として沈殿しており、こちらもシリカがある程度含有されると gibbsite が生成しなくなるという傾向が確認された。

次に Mg-Fe-Si 系での XRD 分析結果を Figure 27 に示す。すべての系において ferrihydrite が生成した。Mg-Al-Si 系同様、シリカの添加量の少ない系では LDH が、多い系では M-S-H が確認された。XRD 分析結果では M-S-H のピークが確認されないサンプルの中でも、Mg イオンは消費されているため、XRD 分析では確認されない程度の M-S-H が生成していたものと考えられる。以上の結果を 3 相系の安定相図で表した結果を Figure 28 に示す。Mg-Al-Si 系と比較して、Mg 系鉱物に関しては領域の大小はあるものの、大きな差異は確認されなかった。本研究では M-S-H とケイ酸鉄水和物の区別は行っていないため、M-F-S-H と示しているが、この領域が大部分を占めていた。また、Fe を含有したものでは hisingerite を除くすべての領域で ferrihydrite が確認されていることは大きな特徴である。

Ni-Al-Si 系の XRD 分析結果を Figure 29 に示す。Al が含有されていない系では、M-S-H のピーク位置と似たような位置にピークが確認されている。これは、低結晶性ケイ酸ニッケル水和物である Ni-(A)-S-H の生成であると示唆された。Ni 含有量の多い系ではニッケル水酸化物である theophrastite が主鉱物であった。Al が含有する系の中で、シリカの少ない系では上記の系同様 LDH が生成した。シリカの多い系で Al を多く含むと、bayerite が主鉱物であったが、Ni が溶液中から除去されていることから、Ni-A-S-H の生成が確認された。Ni-Al-Si 系での安定相図を Figure 30 に示す。Mg 系以上に LDH の生成領域は大きかった。Mg 系と同様、シリカが少量でも含まれると初期物質ではニッケル水酸化物である theophrastite とアルミニウム水酸化物である gibbsite や bayerite の生成ではなく、準晶質である Ni-A-S-H の生成が確認された。Mg-Al 系と異なり、アルミニウムケイ酸塩鉱物である hydrous feldspathoid や allophane のピークは確認されなかったことから、Ni が固溶したアルミニウムケイ酸塩である Ni-A-S-H が主鉱物であるということが、大きな特徴だといえるであろう。

以上の結果より、それぞれの 3 相系で初期に生成する二次鉱物種の多くが準安定相であることが明らかとなった。中でも、シリカの含有量の少ない一部分では LDH が生成

するのに対し、それ以外の大部分では M-(A)-S-H や Ni-A-S-H といったケイ酸塩水和物が主鉱物として沈殿していた。また、本章で目的としていた 3 相系で反応初期に生成する LDH の生成領域を明らかにすることができた。

[3.4.1]章と同様、共沈実験後の溶液中の各イオン濃度と生成鉱物種を反応モデリングによって再現可能であるのか検討を行った。使用したモデリングソフト、データベースは[3.4.1]章と同様のものを扱った。また、LDH に関しては[3.4.1]章で求めた平衡定数を採用した。本章の共沈実験で生成した鉱物の中でデータベースに含まれていない鉱物に関しては、以下に記す先行研究から引用した。M-S-H (Mg/Si=0.7), M-S-H(0.85), M-S-H(1.0)に関しては、日本原子力研究開発機構の「セメント材料影響評価技術高度化開発－4 カ年研究成果の取りまとめ－」[73]から、M-S-H (0.75), M-S-H (1.5)に関しては、(Anraku et al., 2017) [74]から、allophane に関しては(Dobrzyński D. 2006) [75]から引用した。Hydrous feldspathoid は水和準長石の一種であり、本研究の溶液相から生成の可能性がある nepheline( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )として設定した。このモデルでは、室内共沈実験で用いた混合割合を変化させた各イオン種の混合溶液に対し、NaOH または  $\text{HNO}_3$  溶液を添加した際の生成鉱物種と溶存種の考察を行った。モデル結果での生成鉱物種決定方法に関して、実験結果を再現できた例によって説明する。

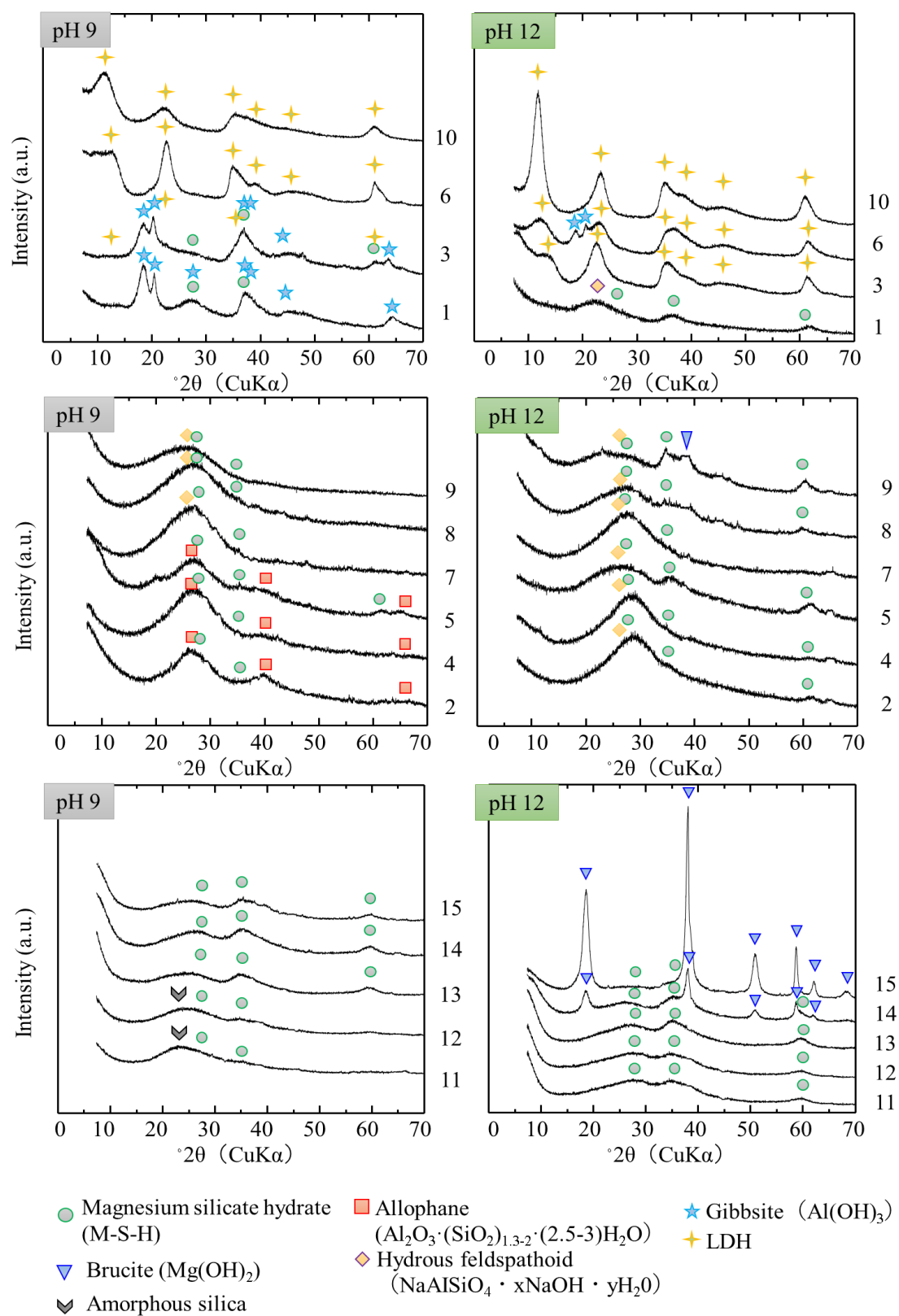
代表として Mg-Al-Si 系の③のモデル結果を Figure 31 に示す。pH 9, 12 の共沈実験によって同定できた M-S-H や LDH の生成が確認され、溶存イオン種濃度も再現よく表現されていた。モデル結果では、pH 9, 12 において優勢な種 (M-S-H, LDH, アルミニウムケイ酸塩鉱物) 以外に amorphous silica や gibbsite が生成した場合は、優勢な種と同等以上の場合のみ生成相と認めた。例えばこの系は、pH9 では主要鉱物である M-S-H, LDH 以上に amorphous gibbsite が生成しているので生成相とみなす一方で、pH12 で主要鉱物である LDH と nepheline よりもはるかに少量の amorphous gibbsite は生成相と認めないとした。

そこで、Mg-Al-Si 系の実験結果とモデル結果の生成相を安定相図で比較した (Figure 32)。Sepiolite や brucite ではなく、M-S-H や LDH のデータを組み込むことで、マグネシウムケイ酸塩鉱物は実験結果と一致した。アルミニウムケイ酸塩に関してはモデル結果の薄紫ゾーン (Mg-rich な箇所での境界線) での不一致以外は大きく異なることはなかった。ただ、溶存イオン濃度に関しては、プロットした Si/Mg の高い 2 点において、実験結果を再現することはできなかったため、考察を行った。M-S-H を考慮していなかった従来のモデルと今回整備したモデルの結果の比較を行った (Figure 33)。Mg 鉱物と Mg 濃度に関しては実験結果と非常にいい一致が確認された。これは、Mg の鉱物に関しては今回整備したモデルで再現可能であるということを支持するものである。一方で、ケイ酸の濃度に関しては、少し改善はみられるものの、依然として差異が確認されており、これは本研究において生成した hydrous feldspathoid を nepheline として設定していることに問題があるものと示唆された。つまり、組成の異なるアルミニウムケイ酸

塩のデータを組み込むことが今後の課題といえるであろう。

同様に Mg-Fe-Si 系の鉱物種の比較を行った (Figure 34)。Mg-Al-Si 系同様、マグネシウムケイ酸塩鉱物は実験結果と一致しているだけでなく、Fe 系鉱物に関してもよい一致が見られ、pH 12 に関しては完全に再現できた。溶存イオン濃度に関しても、Si/Mg の高い系で実験結果を再現することはできなかったため、上記同様、従来モデルとの比較を行った (Figure 35)。Mg 鉱物に関しては M-S-H を組み込むことで、Mg 濃度・鉱物ともに一致した。一方でケイ酸濃度に関しては、改善することなく大きな差異が確認された。Ferrihydrite はシリカを多く吸着することが知られており、Si-Fe の不安定相、例えば M-F-S-H, F-S-H や Fe シリケートの hisingerite 等の生成考慮していく必要があるといえる。

Ni-Al-Si 系に関しては、Ni-A-S-H の平衡定数を求めた先行研究がなかったため、考察は行わなかったが、上記同様、アルミニウムケイ酸塩鉱物の検討と、Al が配位したケイ酸ニッケル水和物の検討が必要であると示唆される。



**Figure 25** X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment in Mg-Al-Si system.

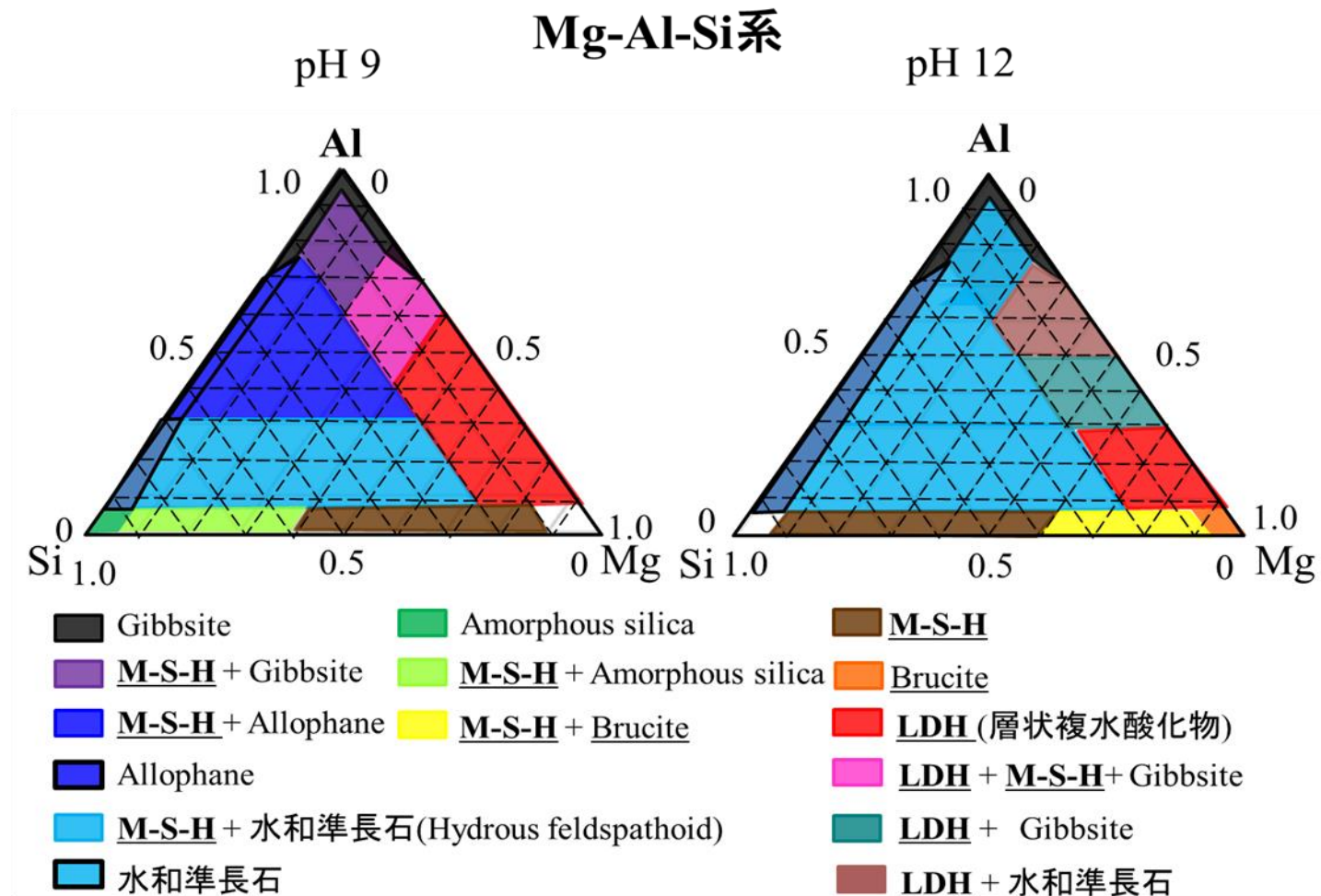
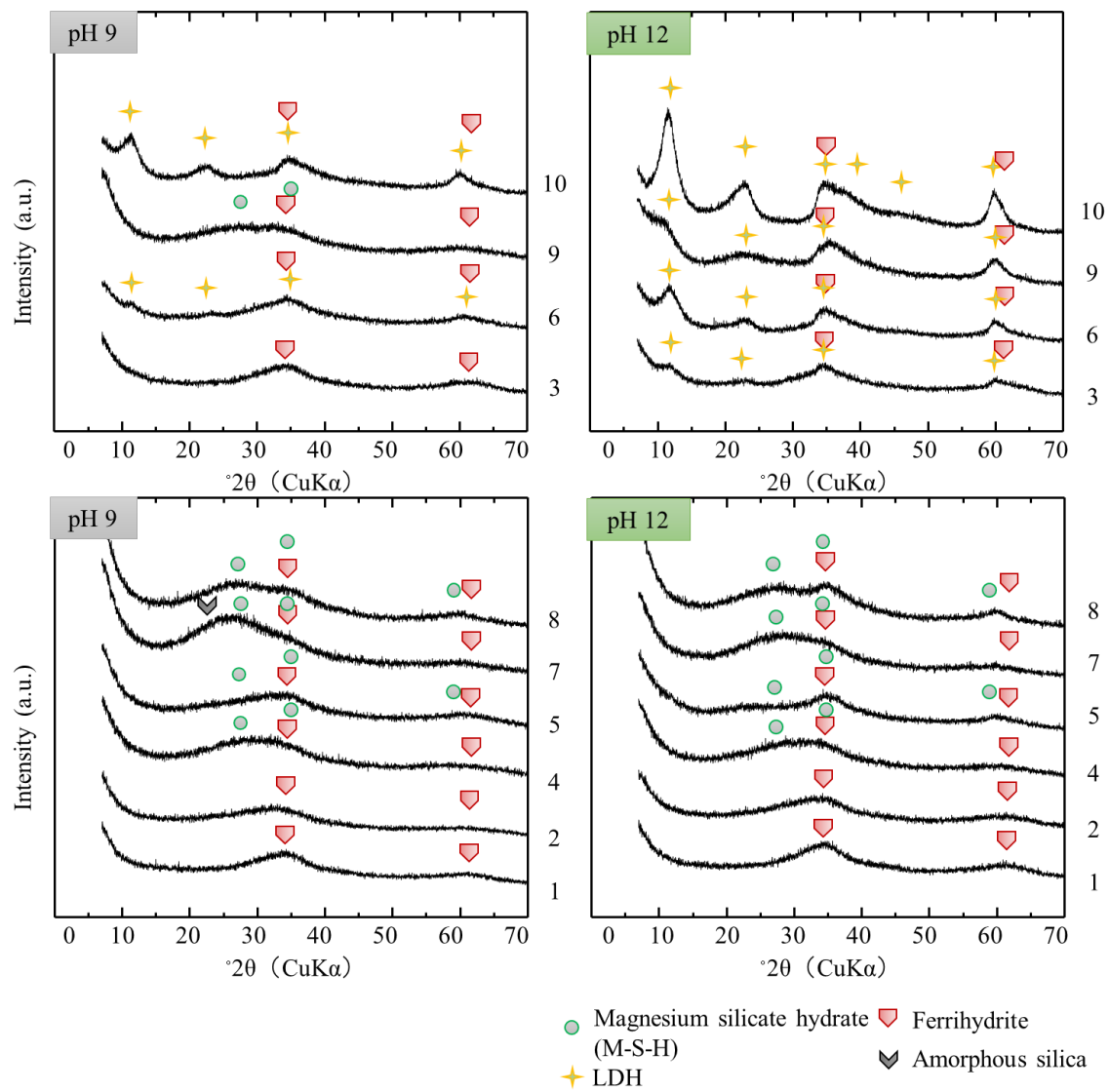


Figure 26 Stable phase diagrams in Mg-Al-Si system.



**Figure 27** X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment in Mg-Fe-Si system.

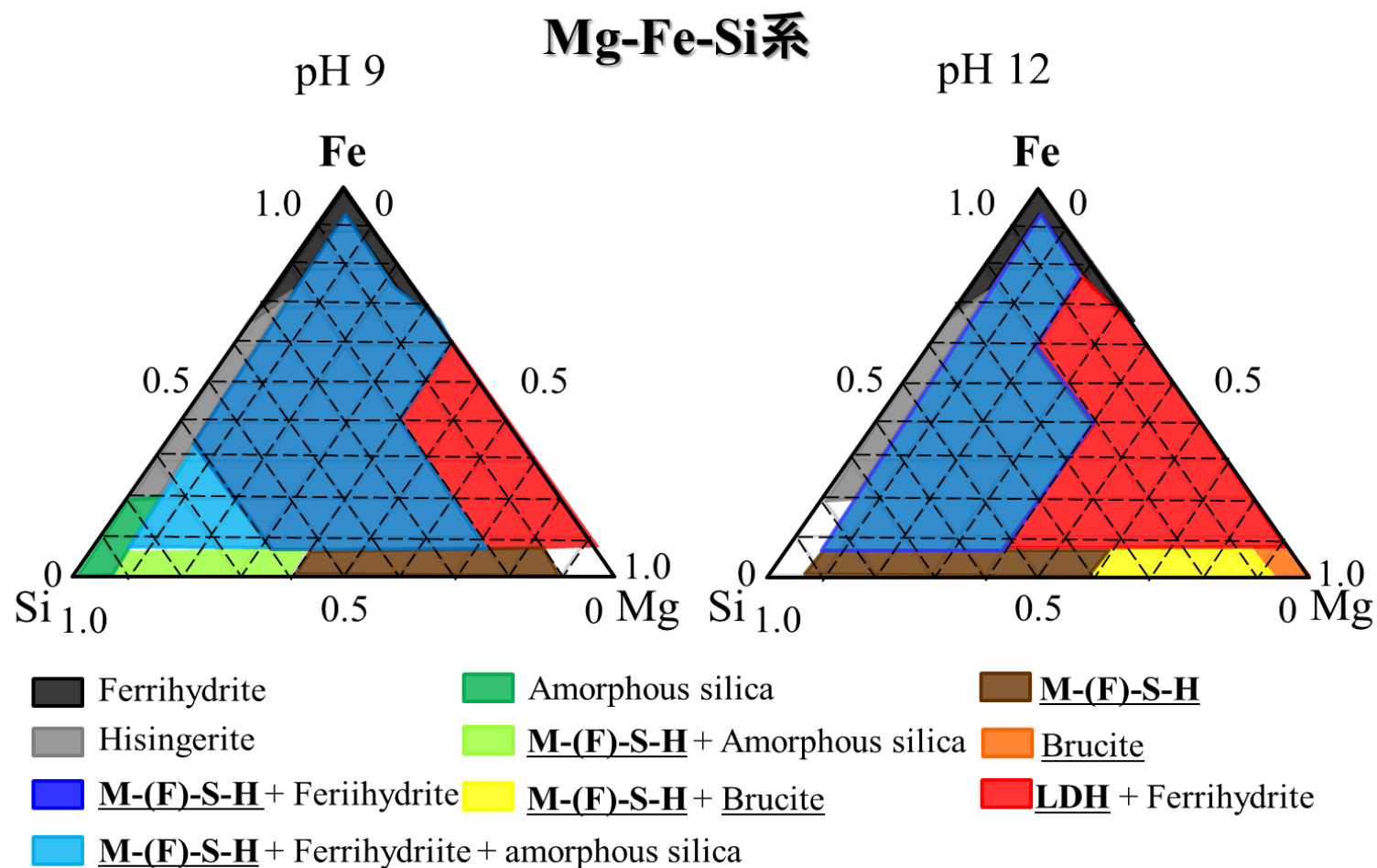
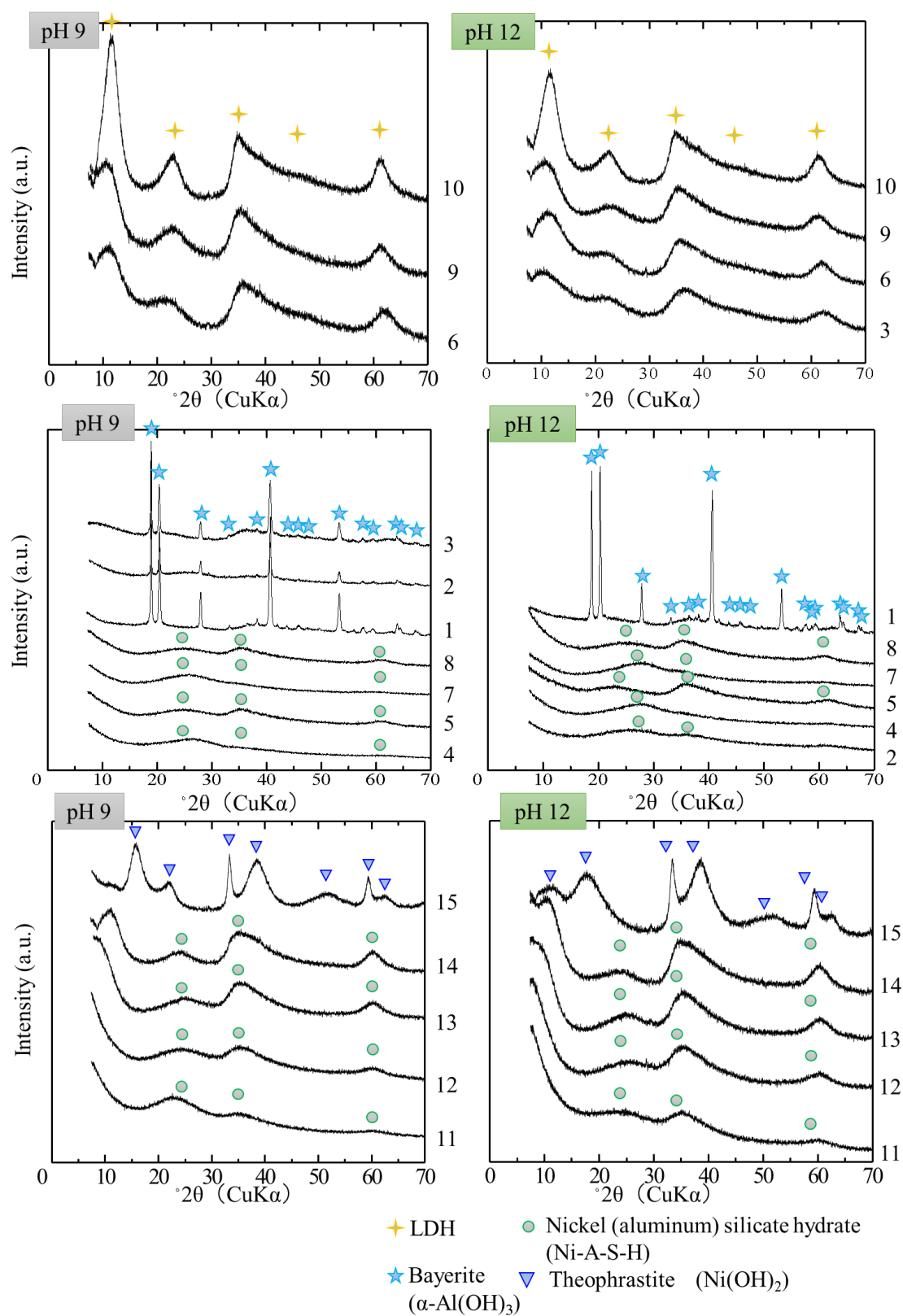


Figure 28 Stable phase diagrams in Mg-Fe-Si system.



**Figure 29** X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment in Ni-Al-Si system.

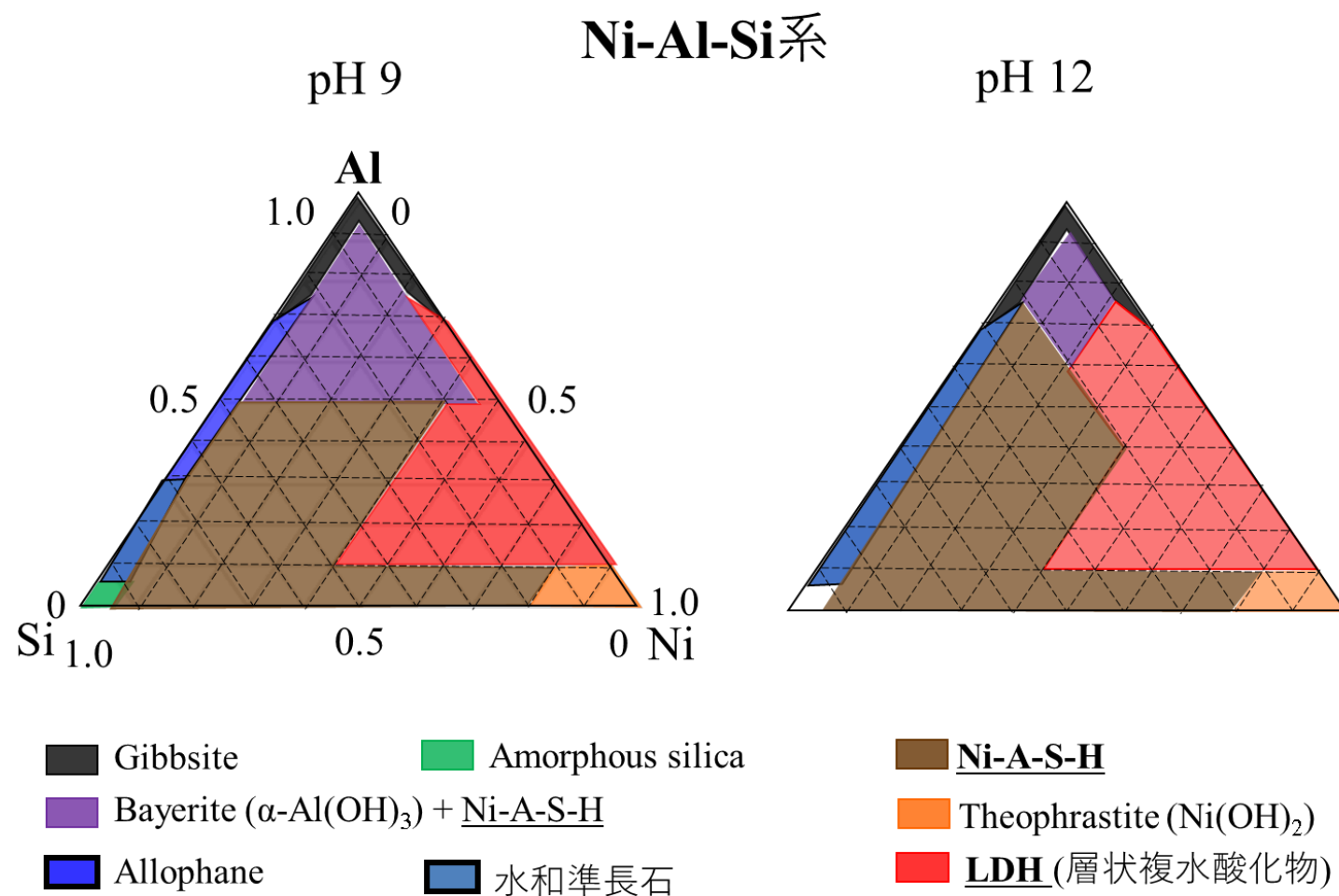


Figure 30 Stable phase diagrams in Ni-Al-Si system.

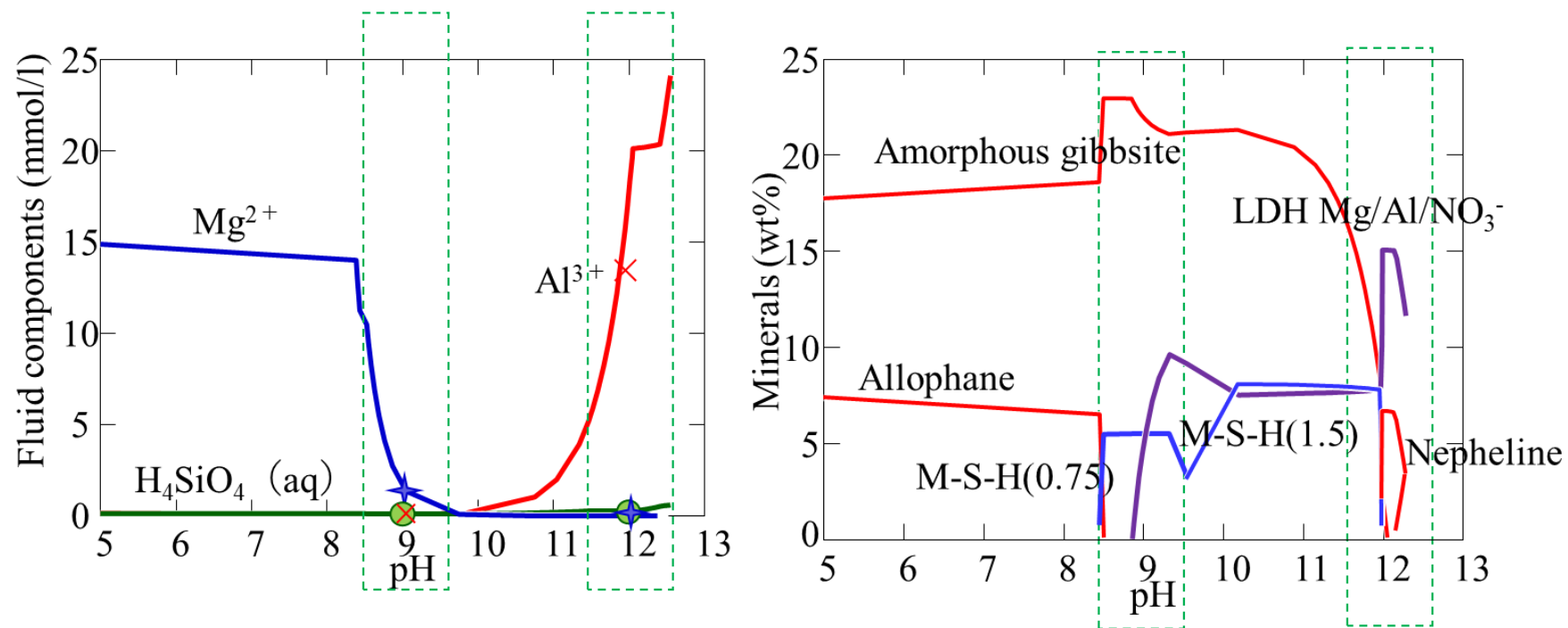
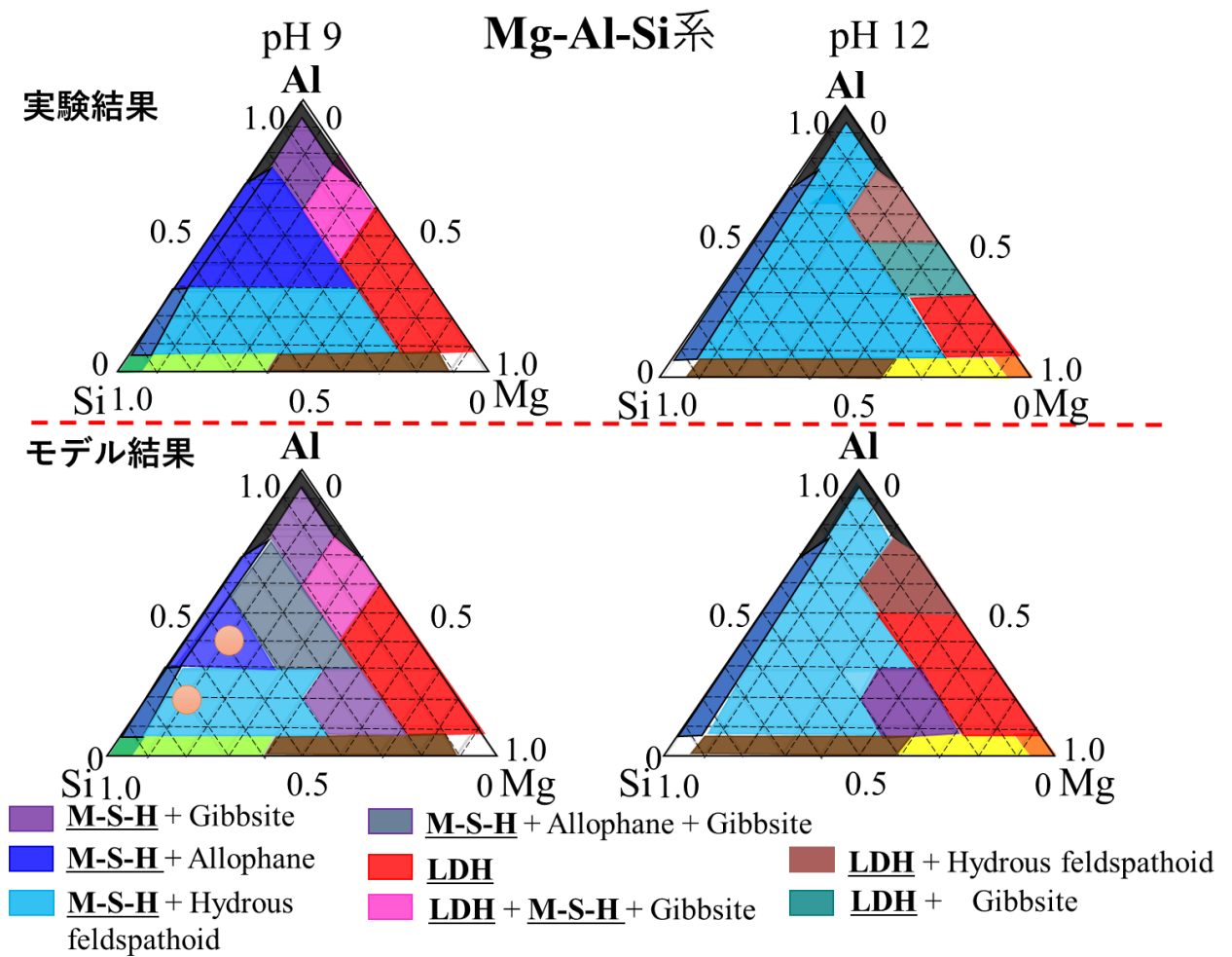


Figure 31 Reaction modeling results and coprecipitation experimental results of ③ in Mg-Al-Si system.



**Figure 32 Comparison of stable phase diagrams in Mg-Al-Si system between experimental result and modeling results.**

(○ mark is a point where experimental results of dissolved ion species concentration could not be reproduced by the model.)

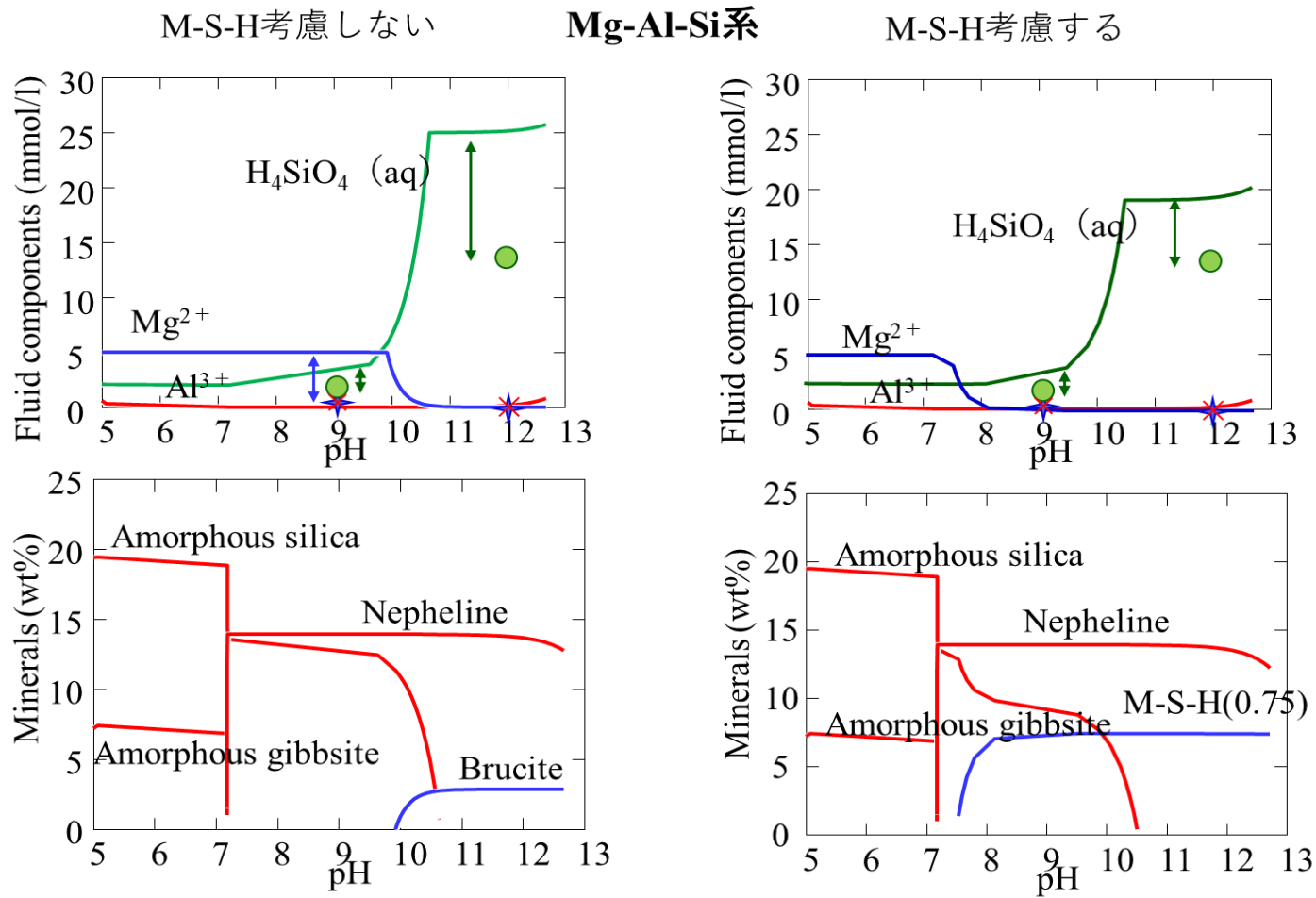
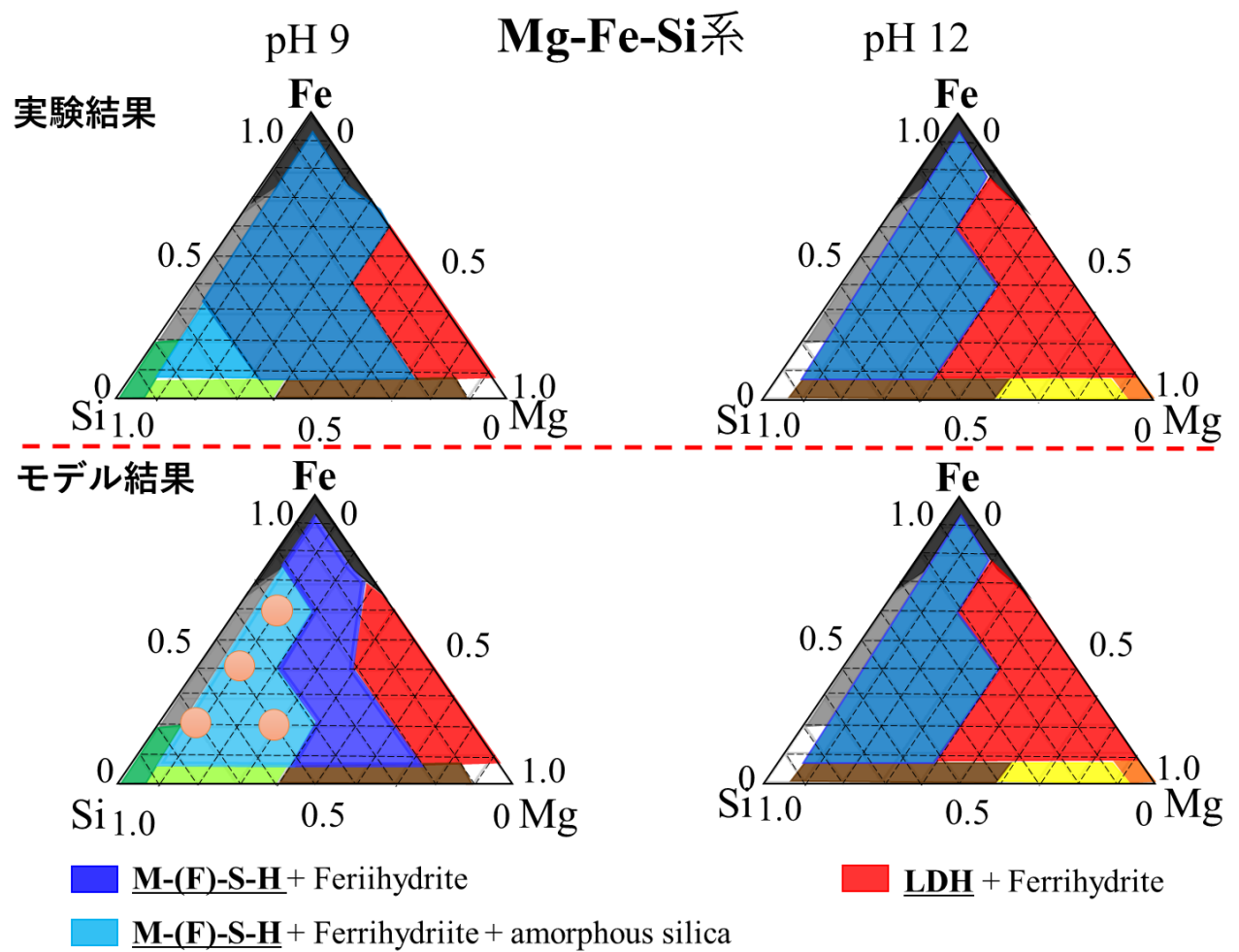


Figure 33 Comparison of results in Mg-Al-Si system between the conventional model not considering M-S-H and the model considering M-S-H constructed in this study.



**Figure 34 Comparison of stable phase diagrams in Mg-Fe-Si system between experimental result and modeling results.**

(○ mark is a point where experimental results of dissolved ion species concentration could not be reproduced by the model.)

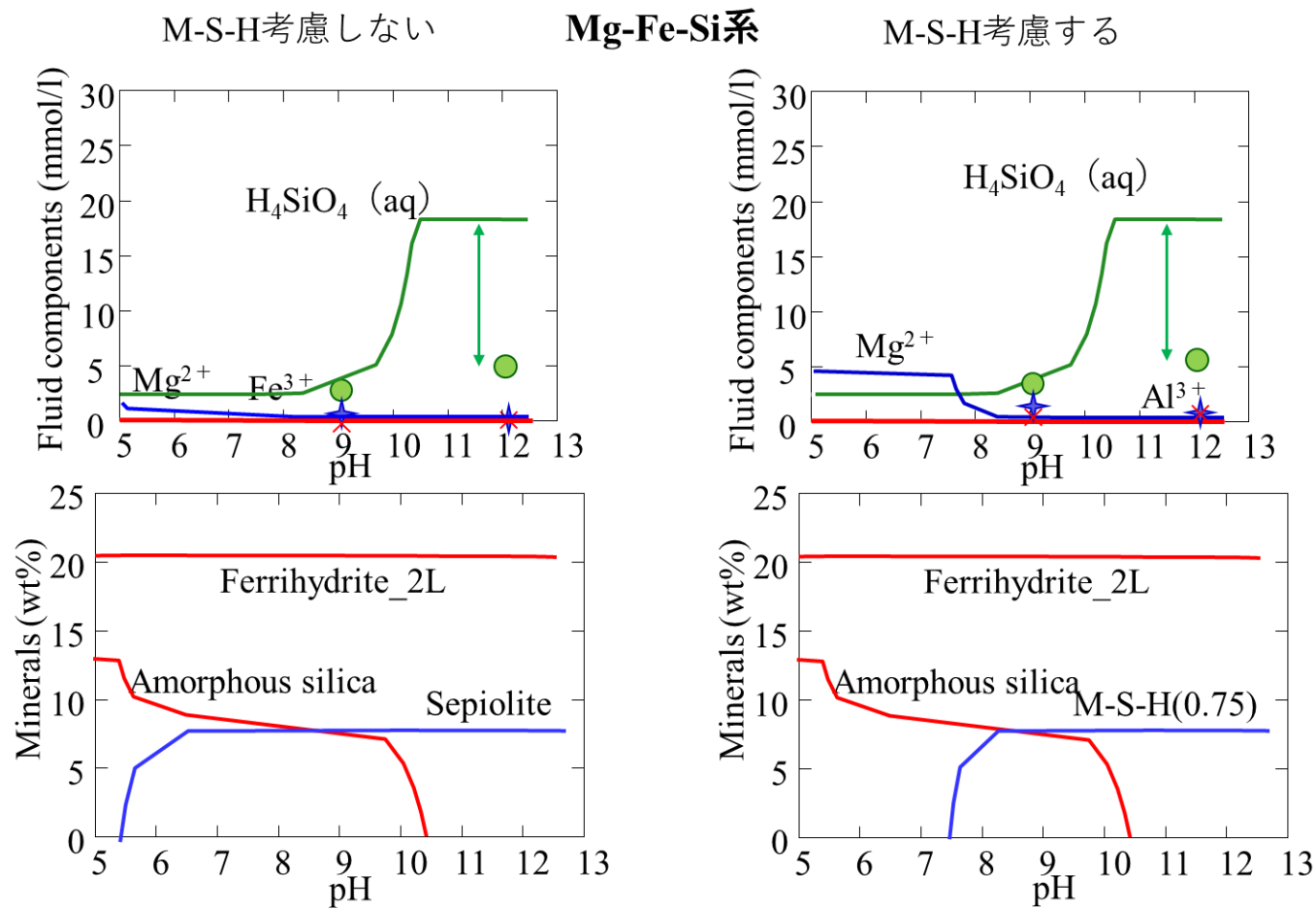


Figure 35 Comparison of results in Mg-Fe-Si system between the conventional model not considering M-S-H and the model considering M-S-H constructed in this study.

### 4.3 まとめ

Mg-Al-Si, Mg-Fe-Si, Ni-Al-Si の各 3 成分系の安定相図を作成することができた。これら 3 成分系で生成する鉱物種の多くは準安定相であり、特にケイ酸塩鉱物に関しては、シリカの含有量の少ない部分では LDH が生成し、それ以外の領域では M-S-H や Ni-S-H といったケイ酸水和物の生成が確認された。

さらに、最新の研究成果と 3 章で整備した結果をモデリングの熱力学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、天然環境や工学的利用現場などのイオン種が複雑になるような場合でも、その場に適応可能なイオン種・鉱物種の挙動を熱力学的に表現可能となった。また LDH の生成を想定した環境浄化設計を行うことができることが明らかとなった。

## 第5章 層間ケイ酸型層状複水酸化物の変質挙動

### —層状複水酸化物を出発物質とした常温での蛇紋石生成—

#### 5.1 背景

##### 5.1.1 天然環境での層状複水酸化物の生成事例

LDH は合成方法が容易で、イオン種の組み合わせも多様であるため、幅広い環境で比較的容易に生成する。しかし一方で、LDH は地質学的な時間スケールでは準安定相であるため、どのような安定相に変質するのかということは明らかになっていない。たとえば、廃水処理において LDH が生成した場合、殿物処分場での有害イオンの漏出の可能性はある。放射性廃棄物処分場では、 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  といった 2 価・3 価の陽イオンや  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{TcO}_4^-$  といった陰イオンである放射性核種が存在しているため、LDH の生成が示唆されており、有害陰イオンの挙動への影響が懸念されている。環境浄化材の一環として廃水処理法への適用を考えた際、殿物処分場での安定性確保は必要不可欠となってくるため、主鉱物として沈殿する LDH から安定相への変質挙動を明らかにする必要がある。

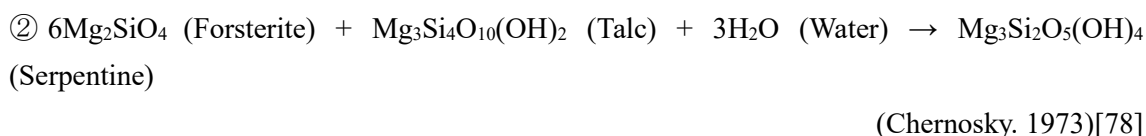
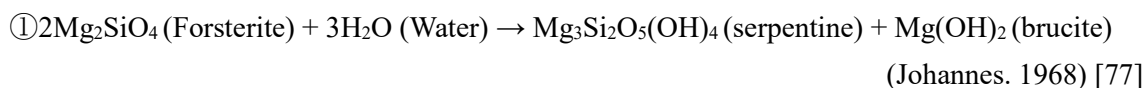
そこで天然で産出している LDH に着目した。例としてまず、オマーンにおける堆積物を挙げる。おおまかに大別すると、3 種類に分類されたので、Figure 36 に示す(Akita, 2002 MS)[76]。一番古い堆積物として、地表環境において生成され、過去の高アルカリ泉の水道であったと考えられる「超塩基性岩中の白色脈」、次に古い堆積物として、河床沈殿物によってセメンテーションを受けた「ワジ堆積物」が形成した堆積層であり、過去の河床沈殿物と考えられているもの、そして最も新しい堆積物である現在沈殿形成している河床沈殿物である。現在沈殿している河床沈殿物は、相対的に高濃度の Al イオンを含有している高アルカリ泉の湧出口付近に生成しており、Mg-Al-Si 型の LDH の生成が確認されている。次に、上記の高アルカリ泉が生成される地下における生成物を観察した。ワジ周辺には河床沈殿物によってセメンテーションを受けたワジ堆積物が厚い堆積層を形成しており、その最下部と超塩基性岩と接する部分の写真が Figure 37 になる。岩石中の白色脈は炭酸カルシウムであり、堆積層と連続的に形成されていることから、同一の環境である地表にて生成され、過去の高アルカリ泉の水道と考えられている。そこで、超塩基性岩（蛇紋岩や橄欖岩）と水道との境界線の鉱物（過去に超塩基性岩と高アルカリ泉が接していた部分）を分析したところ、Al イオンリッチな chrysotile（蛇紋石(serpentine)の一種）や sepiolite（2 : 1 型粘土鉱物）の生成が確認され、当時沈殿していたであろう LDH の生成は確認されなかった。このように天然の低温環境

(100°C以下)では、Mg-Al-Si の生成相が確認され、中でも新しい層では LDH、古い層では蛇紋石や sepiolite の生成が確認された。しかし、100°C以下での低温環境での蛇紋石生成メカニズム（低温蛇紋石化反応）は明らかになっておらず、それと同時に LDH 相は溶解したのか、変質したのかということも不明のままである。

オマーンの堆積物に関する研究以外にも、同研究室では天然での LDH に関する先行研究があり、hydrotalcite(Mg-Al-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH)が蛇紋岩路頭にて確認されている (Tada, 2006 MS)。以上より、LDH は蛇紋石と何らかの関係性があり、ケイ酸型 LDH が蛇紋石の前駆体なのではないかとも示唆されている。さらに 3 章の結果より、数ある陰イオンの中でもケイ酸型 LDH の安定性は非常に高い(より広範囲の pH 領域で安定相として存在する)ことが示されたため、幅広い pH 領域を想定した堆積場での安定性確保のためには、ケイ酸型 LDH での処分を考える必要がある。そこで本章ではケイ酸型 LDH(と蛇紋石)に焦点を当てた。

### 5.1.2 低温蛇紋石化反応と本研究での仮説

本章で着目した蛇紋石は、蛇紋岩中にみられる鉱物で、antigorite, lizardite, chrysotile というポリタイプが存在することが知られている。構造は八面体シートと四面体シートの 1:1 型構造である。一般的な蛇紋岩化反応は、沈み込みプレートや海洋断裂体にて流体が浸透してくる場所や、中央海嶺での熱水変質作用が確認される場所で確認される。マントルの大部分を占める橄欖岩が海洋循環によって蛇紋石化され、密度の低い蛇紋石は地殻付近まで上昇する。このような場所での蛇紋石化反応は 300–500°C という高温で起こっている。以下のような反応であると先行研究で述べられている。



また、室内実験においてもさまざまな温度・圧力下で超塩基性岩と水の相互作用について調べた研究が数多くなされているが、いずれも 200°C・300 気圧以上となっている [79–82]。

以上のように高温環境での蛇紋石化反応が一般的だが、100°C以下の低温環境において発生している場所がある。それは 4.1.1 章で説明したオマーンや、アトランティック海嶺付近に存在する Lost City と呼ばれる熱水噴出孔である。前者では 20–50°C, pH 11–12 [83,84]、後者では 40–91°C, pH 9–11 という条件での蛇紋石化反応が確認されており、マントルウェッジでの反応よりもかなり低い温度で発生していた[85]が、このメカニズムは明らかにされていない。そこで、低温蛇紋石化反応が確認されているオマーンで確認される LDH と蛇紋石の構造に着目した。Figure 38 には、LDH と蛇紋石の簡易

構造を表した図を示す。LDH の層間には陰イオンが分配されるが、この陰イオンがケイ酸イオンであった場合、層間のシリカが重合し、八面体シートと結合をもつことによって、蛇紋石と似たような構造になると考えられる。そこで本研究の仮説として、前駆体を LDH とした低温蛇紋石化作用によって蛇紋石が生成したのではないかと考えた。

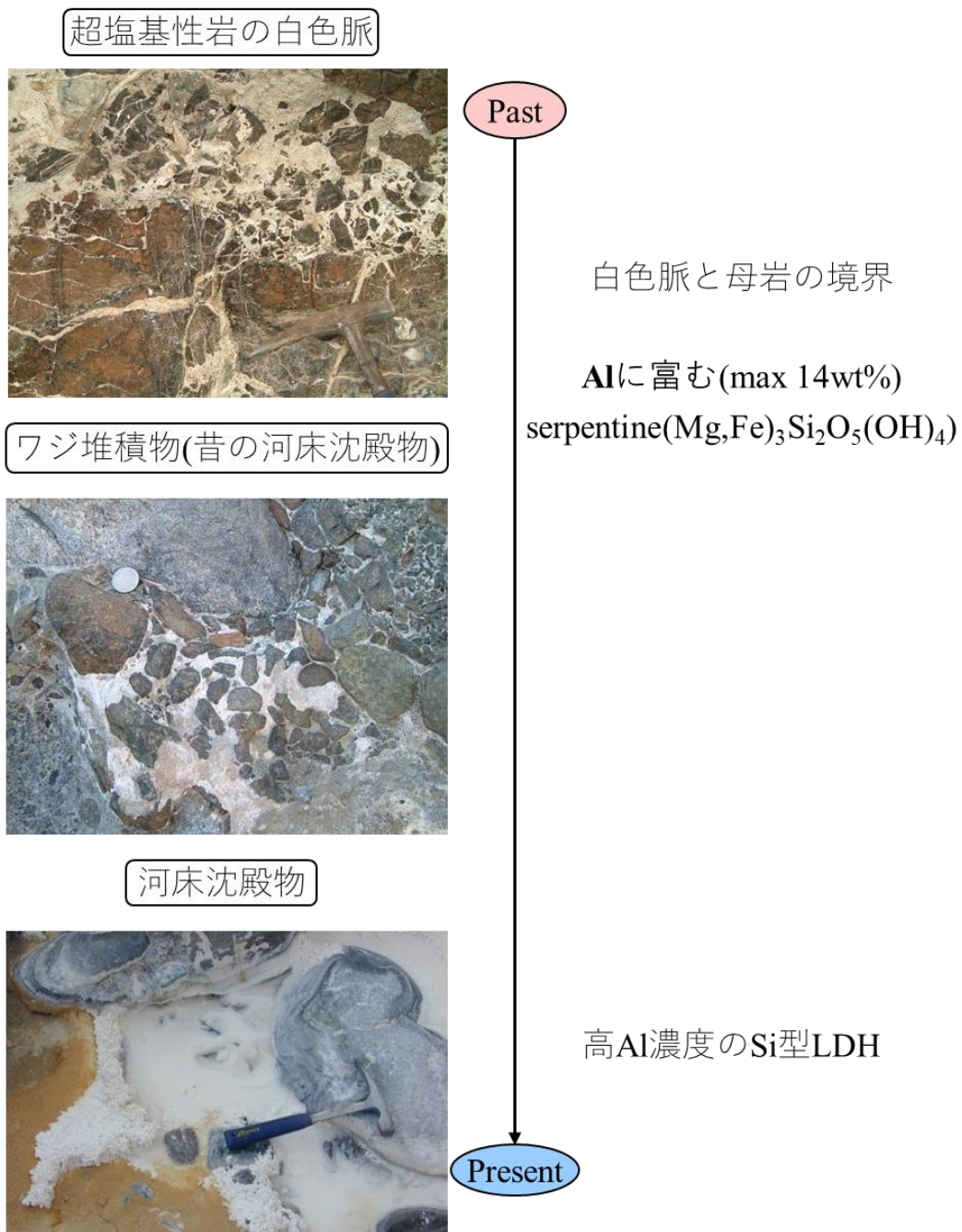


Figure 36 Photographs showing the precipitates in high-alkaline spring of Oman.

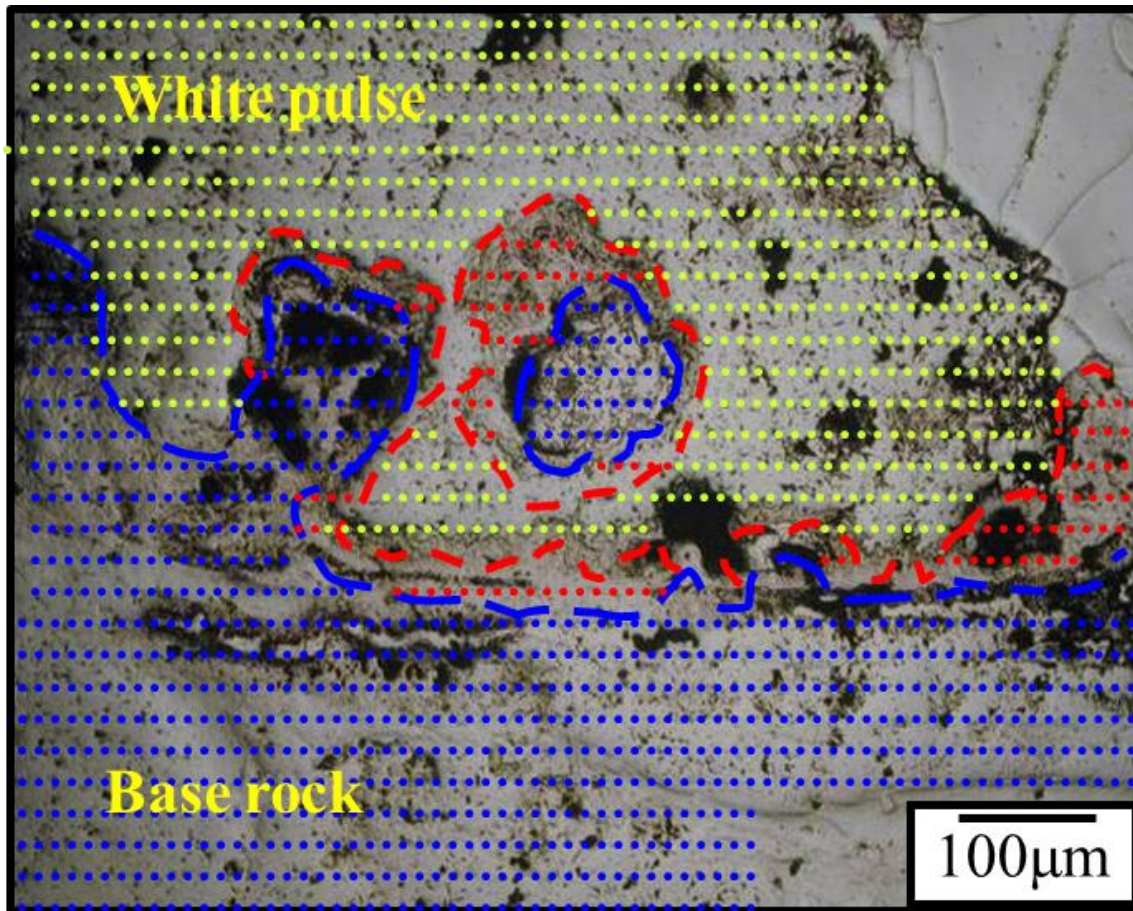
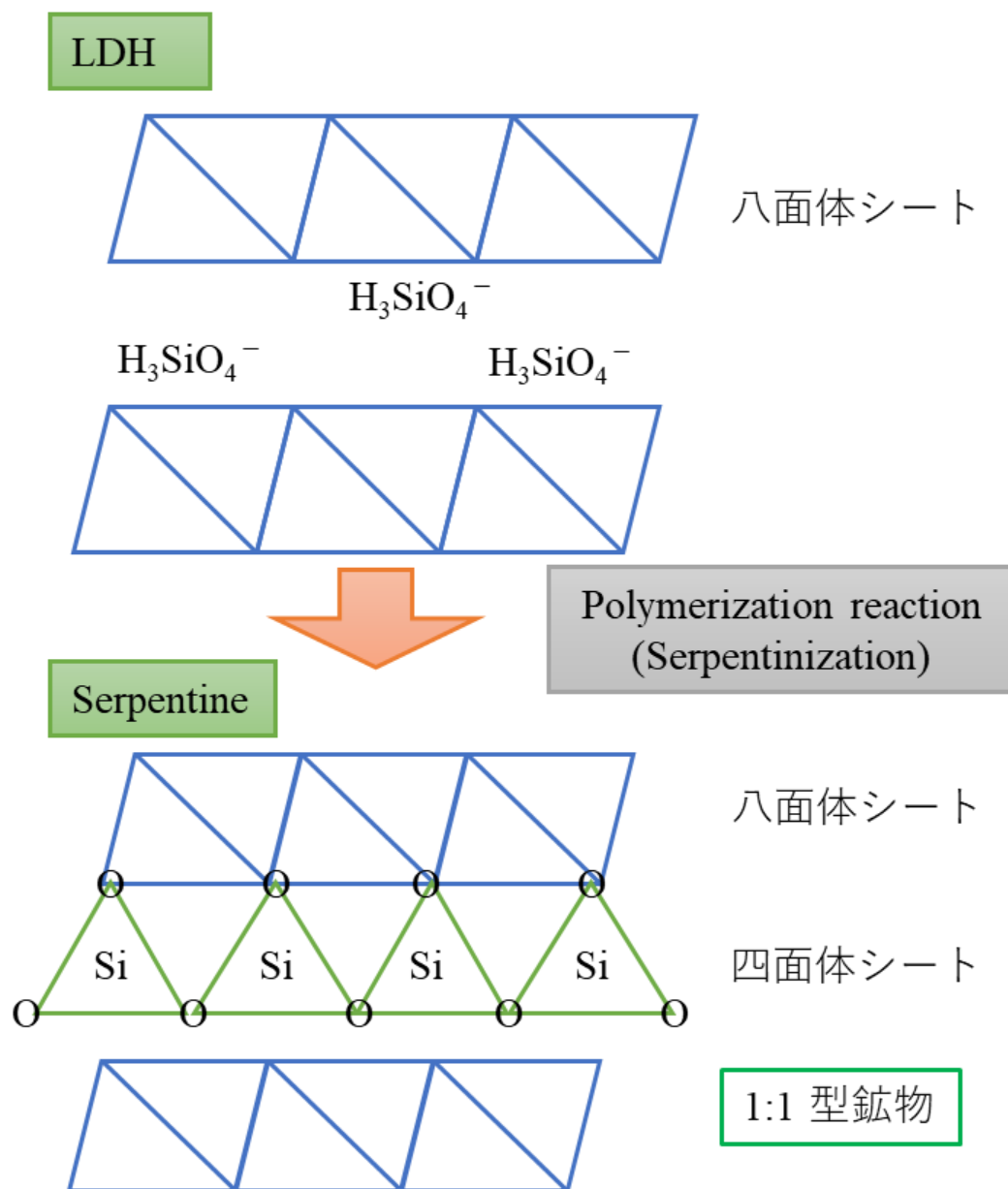


Figure 37 Photographs showing the part where the ultrabasic rock were in contact with high-alkaline spring in the past.



**Figure 38** Schematic drawing of the structures of LDH and serpentine.

### 5.1.3 目的

100°C以下での LDH の変質挙動には溶解と相変化、蛇紋石の生成挙動として共沈過程と前駆体からの変質（相変化）が考えられる。そこでこの現象を明らかにするうえで、対象の陽イオンの組み合わせを 3 章同様、Mg-Al, Mg-Fe, Ni-Al とした。Mg-Al は、オマーンでの生成物として Mg-Al-Si 系 LDH と蛇紋石が確認されており、LDH の陽イオンの組み合わせの中で最もメジャーなものである。Mg-Fe は、蛇紋石が  $[(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  のように表記され、含有元素として最も多い組み合わせであり、Al イオンと比較することによって、相変化時の 3 価の元素の影響も考察することができる。Ni-Al は、蛇紋石様鉱物の一種に Ni が配位した *garnierite* というものがあり、Mg-Al 系と同様の反応を示すのかを考察するために対象とした。

以上より、本研究では、Mg-Al-Si, Mg-Fe-Si, Ni-Al-Si 系において共沈実験、LDH を出発物質としたケイ酸イオン交換実験を様々な条件下で行い、天然環境での現象を室内実験で再現した。よって、各 3 相系での共沈実験と LDH の層間ケイ酸イオン交換実験において、エージングさせる（経時変化を観察する）ことにより、固相の経時変化を観察し、LDH の変質挙動（低温蛇紋石化反応）を明らかにすることを本研究の目的とした。

## 5.2 共沈実験系、陰イオン交換実験系における層状複水酸化物の長期変質挙動

4.2 章では、混合比の異なる 3 相系での反応初期物質と LDH の生成領域を明らかにすることができた。本章では、4.2 章での共沈実験において LDH が生成した領域においてエージングさせた時の経時変化の観察を行う。ただ、共沈実験でのエージング試験では、溶液が複雑であるため反応も複雑になってしまう。そこで LDH のみに着目した層間ケイ酸イオン交換実験を行い、LDH の変質条件・変質挙動を明らかにする。

### 5.2.1 実験方法

#### 5.2.1.1 長期エージング実験

[4.2.1]章に記載の手法で共沈実験を行った。3 相系の中でも、LDH が生成した⑥と⑩の系に着目してエージング試験を行った。実験条件は pH 9, 12 の 2 点、温度は 25, 50, 70, 90°C の 4 点を初期溶液として設定し、経時変化は 1 か月, 3 か月, 6 か月の 3 点で共沈実験を行い、固相・液相観察を行った。

ケイ酸陰イオン交換実験を行ううえで、初期物質となる LDH の合成実験を行った。層間陰イオンの選択性が低く、かつ層間の底面間隔を広げる硝酸型 LDH を出発物質とした。そこで[3.3.1]章に記載の手法で共沈実験を行った。初期溶液は 2 価イオンを 30 mM, 3 価イオンを 10 mM として、Mg-Al-Si と Ni-Al-Si 系は pH 9 に、Mg-Fe-Si 系は pH 10.2 に調整して、回収した固相を初期物質とした。そののち、ケイ酸イオン溶液( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 20 mM にたいして、液固比 100 mL / 200 mg の割合で混合したものをエージングさせた。実験条件は、pH 9, 12 の 2 点、温度は 25, 50, 70, 90, 120°C の 5 点を初期溶液として設定し、経時変化は(24 時間), 1 週間, 2 週間, 1 か月, 3 か月, 6 か月, 10 か月の 6 点で陰イオン交換実験を行い、固相・液相観察を行った(Mg-Fe-Si 系は 3 か月まで)。

### 5.2.1.2 分析方法

固相は、XRD 分析(固相のキャラクタリゼーション), NMR 分析, FE-SEM 観察を行い、液相は ICP-AES 分析(陽イオン種と Si の濃度測定), IC 分析(陰イオン種の濃度測定)を行った。XRD, TG, ICP-AES, IC 分析に関しては[2.2.1.2]に記載の分析機器と分析手法である。

#### ・核磁気共鳴分光分析(NMR 分析)

Mg-Al-Si 系の試料に関して、Al と Si の存在形態を明らかにするために、 $^{29}\text{Si}$  および  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 測定を行った。 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定では、トリメチルシリルプロパン酸 (TSP:  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si}$  (酸),  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Si}^-$  (陰イオン)) を基準物質として用いた。測定機器は MSL-400 (Bruker) を用い、 $90^\circ$  パルス幅 5  $\mu\text{s}$ 、積算回数[NS]1200 または 2800 回積算、測定パルス[D1] 1.7  $\mu\text{s}$  (約  $30^\circ$  パルス)、繰り返し時間[D0] 20 s とし、7mm MAS プロブを用いて回転数 4kHz で測定した。 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 測定には JEOL ECA-600II を使用した。測定は、外部磁場 14.1 T、測定周波数 156.1 MHz で行った。実験条件は、試料回転周波数 18 kHz、フリップ角  $15^\circ$ 、パルス幅 4.24  $\mu\text{s}$ 、待ち時間 0.5 s であった。化学シフトの基準物質として、 $\text{AlCl}_3$  飽和水溶液 (-0.1 ppm) を用いた。分析によって検出された FID 信号をフーリエ変換することによって、NMR スペクトルを得た。

測定したスペクトルはローレンツ関数を用いることによって分解し、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定では得られたピーク面積から Si の各結合状態(Q3, Q4 等)の存在比率を算出し、 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 測定からは四配位と六配位の Al の存在比を求めた。

#### ・電界放出型走査型電子顕微鏡観察(FE-SEM 観察)

生成固相の粒子表面を視覚的に観察するために、FE-SEM 観察を行った。測定装置は、日本電子株式会社製の JSM—6500F を使用した。試料作製は、真鍮の水平試料台上面にカーボンテープを張り付け、その上に粉末試料を少量載せ、Pt または C で蒸着させた後に観察を行った。

### 5.3.2 共沈実験系での経時変化

生成した固相の経時変化を観察したが、1 か月から 6 か月にかけて、生成相の結晶性は増したものの、生成相の種類は大きく変化しなかったため、共沈実験結果は 6 か月の系に関して実験結果を記載する。

まず Mg-Al-Si 系の XRD 分析結果を

Figure 39 に示す。すべての系において、炭酸型 LDH とケイ酸型 LDH の生成が確認された。高温になればなるほど、また時間が経過するほど、炭酸型 LDH のピークはシャープになった。ケイ酸型 LDH に関しては、炭酸型と同様の傾向が確認された。ただ、 $19.5^{\circ}2\theta$  のピークが発現してくるため、蛇紋石に似たピーク形状を示すようになった。しかし本章では示さないが、TG 分析の結果より、蛇紋石に帰属する TG-DTA のピークが確認されなかったが、炭酸型 LDH より水酸化物層の縮合・脱水反応が高温側(蛇紋石側)に移動することから、熱的に安定な LDH へと変質が進行していると示唆される。LDH 以外の鉱物としては、Al 含有量の多い⑥の pH 9 の系のみで gibbsite が生成した。pH 9 では pH 12 と比べて LDH の溶解度が高く、Al 含有量も多いため、溶液中に存在する Mg, Al イオンのうち、pH 9 において溶解度の低いアルミニウム水酸化物(gibbsite)が生成したものと考えられる。

次に Mg-Fe-Si 系の XRD 分析結果を Figure 40 に示す。⑩の pH 9 以外の系において、炭酸型とケイ酸型 LDH の生成が確認された。 $35^{\circ}2\theta$  付近のブロードなピークが顕著であることから、Fe 含有量の多い⑥と Fe 含有量の少ない⑩の pH 9 の系において、低結晶性の ferrihydrite が生成していた。また、⑥の中でも高温の系では、goethite や spinel 鉱物である magnesioferrite(pH 12 の系のみ)といった結晶度の高い鉄鉱物の生成が確認された。pH 12 では Mg イオンは固相中に取り込まれやすくなるため、Fe 鉱物に固溶するような形で沈殿したと示唆される。ただ、magnesioferrite は magnetite ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ )や maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )等の鉄鉱物とのピーク位置とも一致するため、FE-SEM 観察, SEM-EDS 分析を行って、生成固相の含有元素の簡易定量を行った。LDH は、ディスク状の不定形微細粒子の凝集体を示しており、点分析では LDH の一般的な構造式の  $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}=0.25-0.50$  の範囲内であった。一方で、Figure 41 と Figure 42 に示した鉱物は、いずれも LDH とは異なり、板状の形状であった。そこで①-④において(代表して 4 点のみ記載)、LDH 同様点分析を行ったところ、①-④においてそれぞれ  $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}=1.45, 2.65, 3.45, 1.62$  であった。一般的にスピネル構造をもつ粒子の  $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}=2$  であるため、生成が確認された粒子は、合成時の不均一さによってばらつきがあったと考えられる[86]。ただ、点分析の平均値は  $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}=2$  付近であったことから、XRD 分析によって magnesioferrite と同定した結果は正しいと示唆される。

Ni-Al-Si 系の XRD 分析結果を Figure 43 に示す。 $19.5^{\circ}2\theta$  付近のピークが表れているものは蛇紋石の可能性があるが、すべての系において、LDH の生成が確認された。TG 分析を行ったところ、Mg-Al-Si 系同様、蛇紋石に帰属するピークは確認されなかった

め、LDH が生成していたということが明らかとなった。

以上の結果より、共沈実験系においてエージング試験を行ったところ、主鉱物は LDH であった。蛇紋石の生成は確認されなかったが、炭酸型 LDH よりも熱的に安定な構造を持った LDH への変質は確認されており、いずれは蛇紋石をはじめとした安定なケイ酸塩鉱物へと変質していくと示唆される。

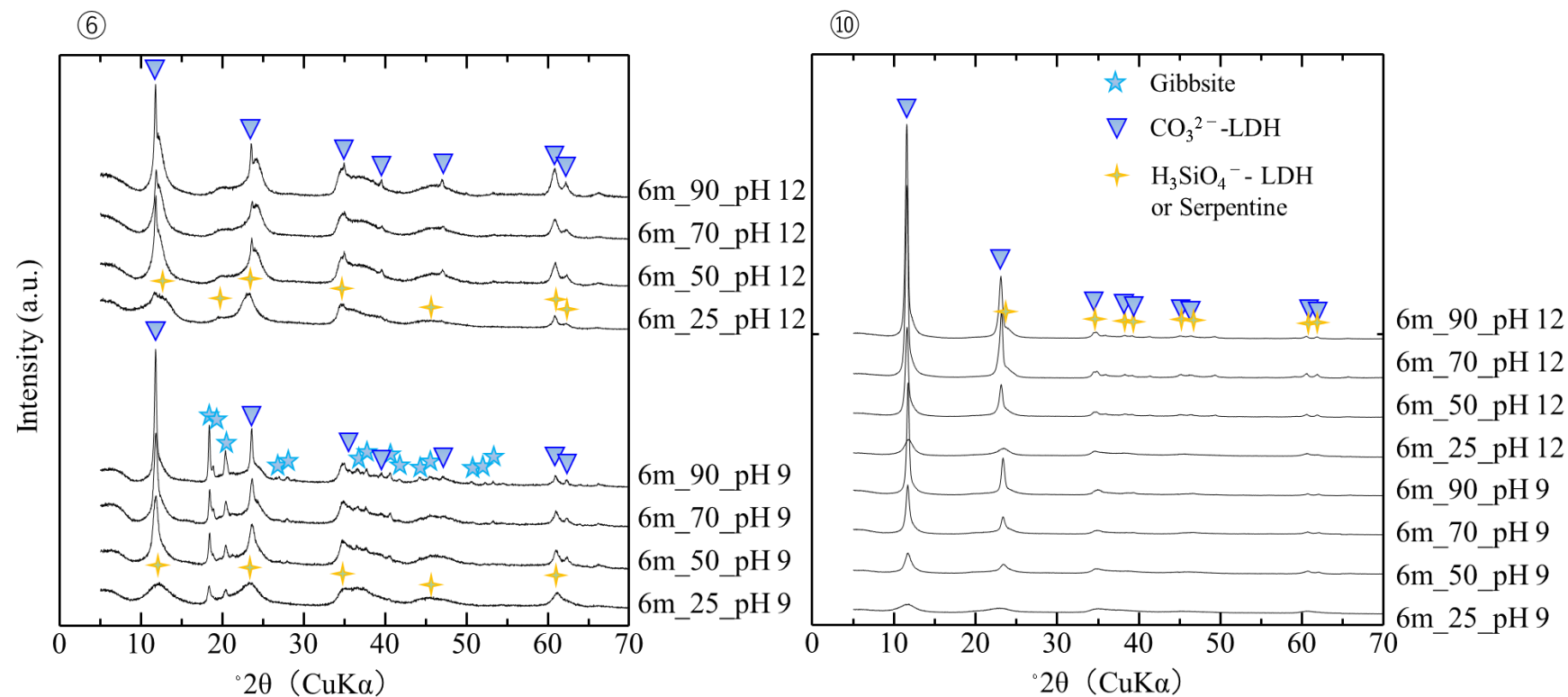


Figure 39 X-ray diffraction patterns of coprecipitation precipitates (⑥and ⑩) in Mg-Al-Si system after 6 months.

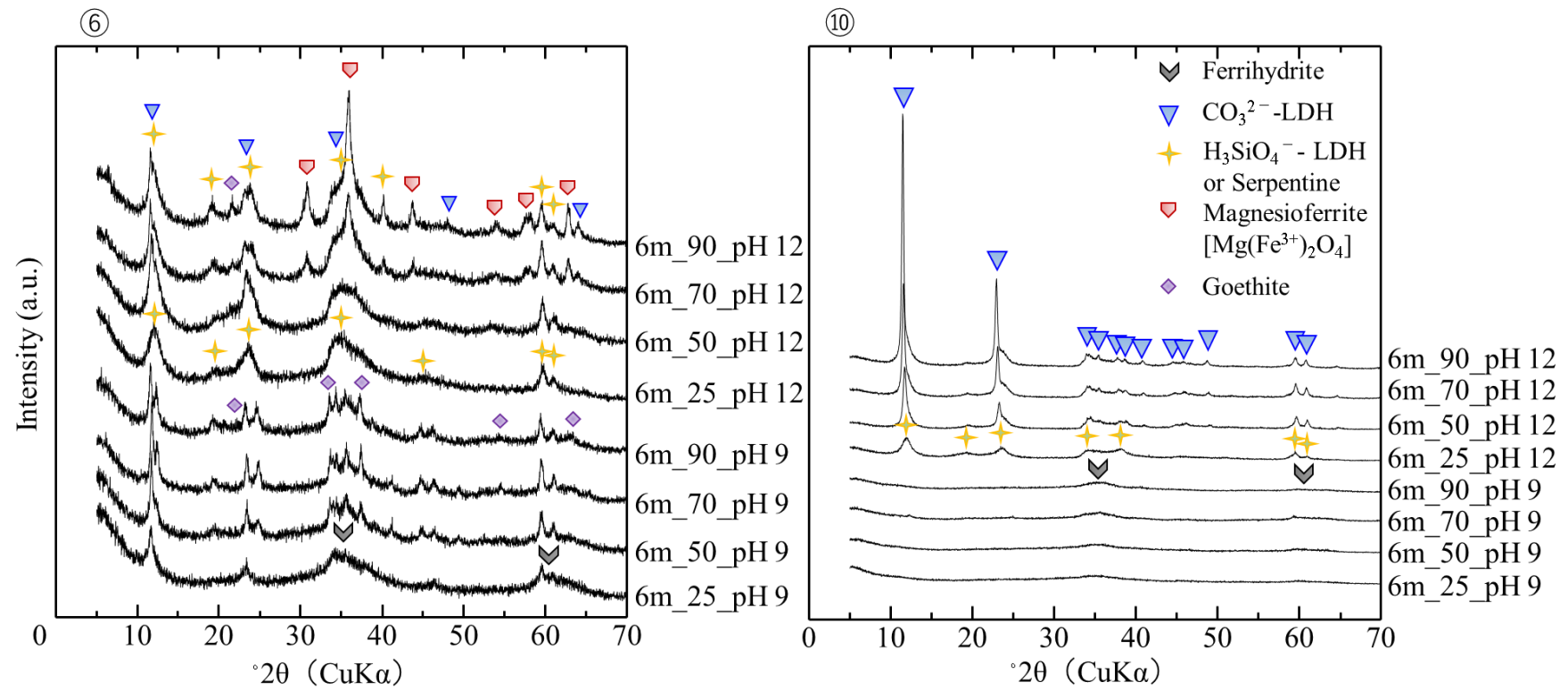


Figure 40 X-ray diffraction patterns of coprecipitation precipitates (⑥ and ⑩) in Mg-Fe-Si system after 6 months.

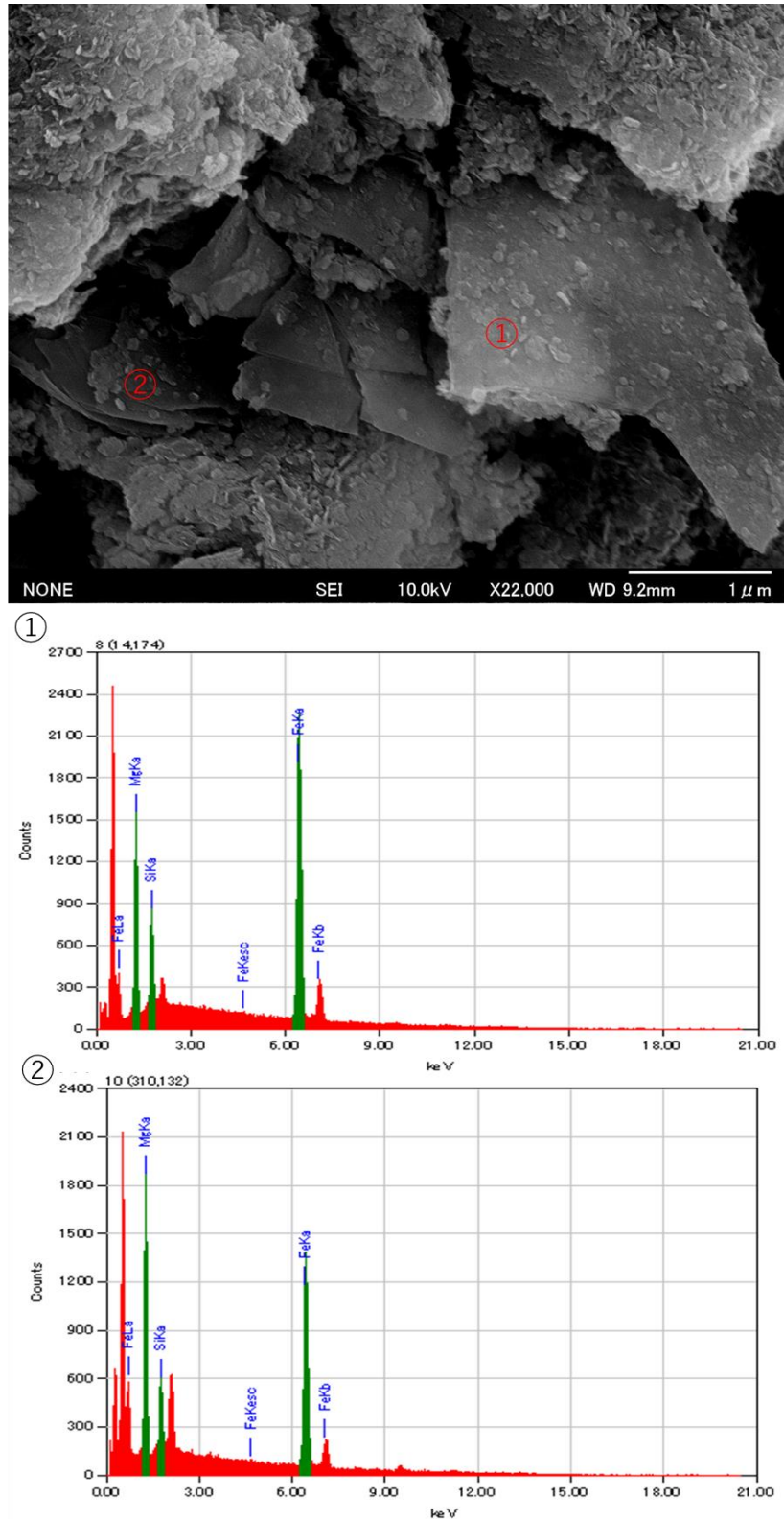


Figure 41 SEM image and EDX spectra of the precipitates (⑥, 6m\_90\_pH 12) in Mg-Fe-Si system. ①

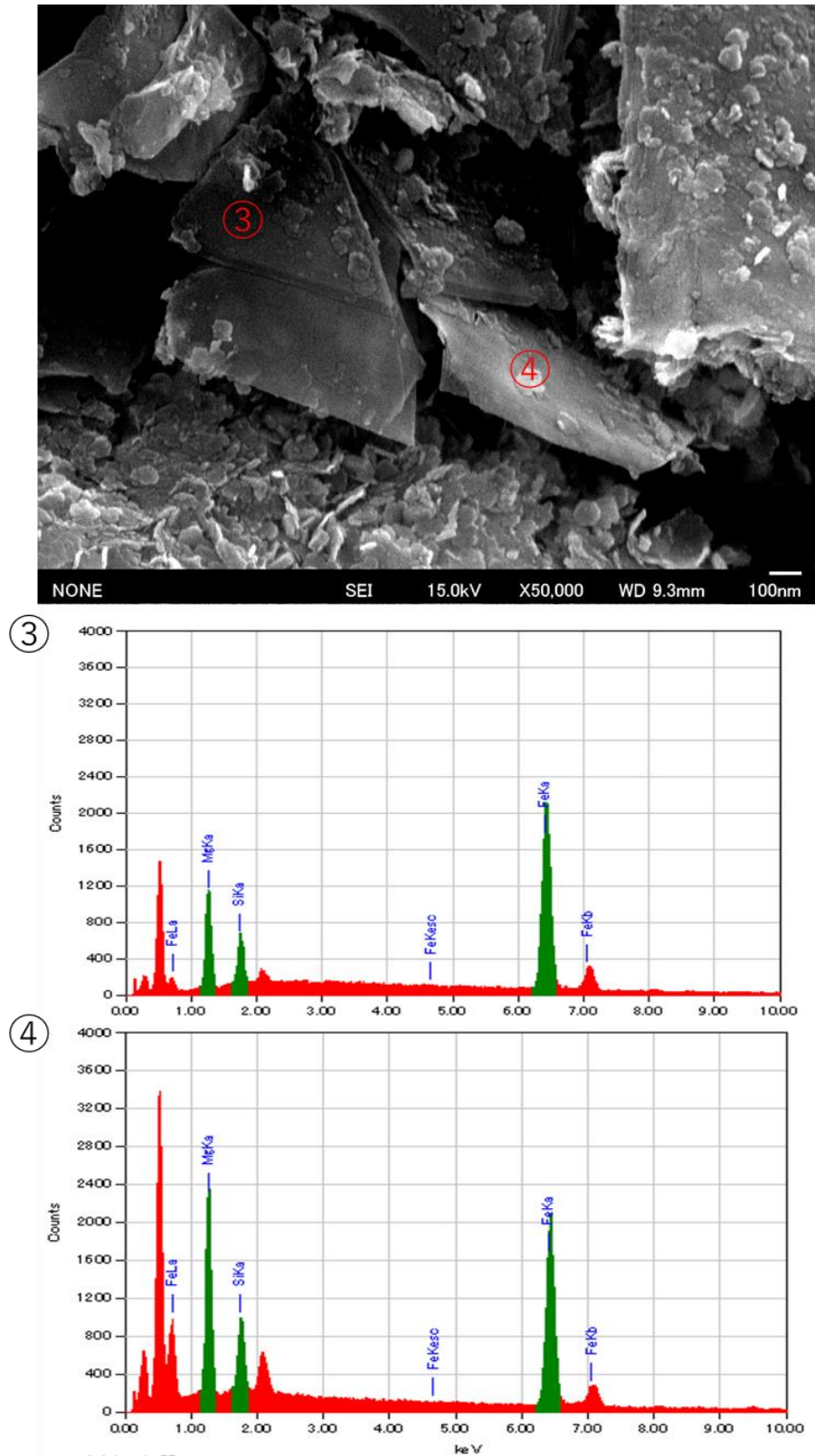
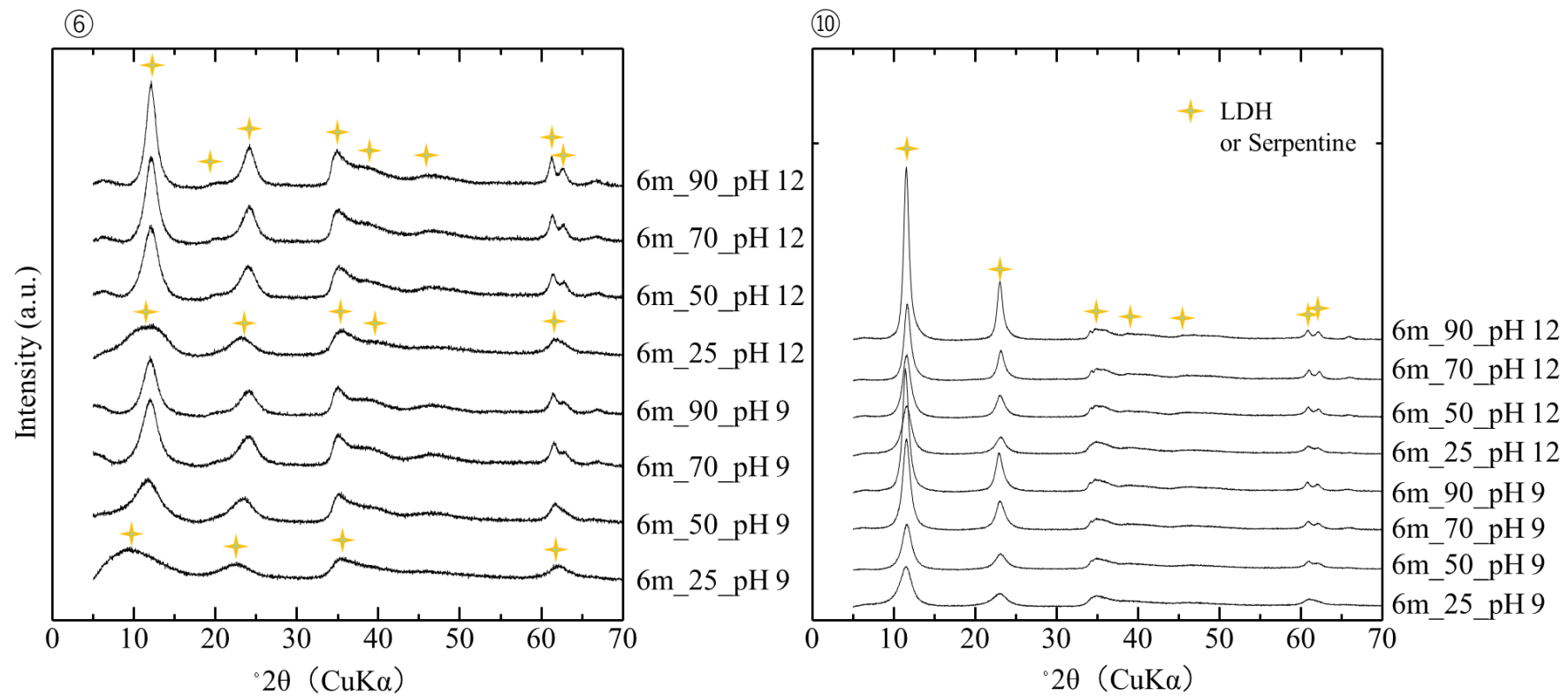


Figure 42 SEM image and EDX spectra of the precipitates (⑥, 6m\_90\_pH 12) in Mg-Fe-Si system. ②



**Figure 43** X-ray diffraction patterns of coprecipitation precipitates (⑥and ⑩) in Ni-Al-Si system after 6 months.

### 5.3.3 陰イオン交換実験系での経時変化

共沈実験系におけるエージング試験において、LDH から蛇紋石への変質の可能性が示唆されたため、LDH からの変質挙動のみに着目する目的で、LDH の層間ケイ酸イオン交換実験を行った。

#### ・ ICP-AES 分析

溶液中からのシリカの除去率の経時変化を表したグラフをそれぞれ Mg-Al-Si 系は Figure 44、Ni-Al-Si 系は Figure 45、Mg-Fe-Si 系は Figure 46 に示す。すべての系において pH 12 より pH 9 のほうが除去率は高かった。Mg-Al, Mg-Fe 系に関しては、3 章での硝酸型、ケイ酸型の溶解度曲線からも明らかなように、pH 12 では層間陰イオンの交換反応のみを考慮できているのに対し、pH 9 ではベースとなる硝酸型 LDH がケイ酸型 LDH へと変化する初期段階に溶解し、溶液中のシリカとともに再沈殿したために多く除去されたからであると考えられる。Ni-Al 系では、硝酸型 LDH からケイ酸型 LDH への変質の際には、pH 9, 12 の両方の条件において溶解することはないと考えられる。つまり pH 9 の除去率のほうが高い理由としては、Ni-S-H のような二次生成物が生成したためであると推察される。また、高温であるほど、時間が経過するほど、除去率が上昇した。これはシリカの重合反応の促進に伴って、シリカが溶液中から除去されたためであると示唆される。

硝酸型 LDH から抽出された pH 9, 12 における Mg イオン(Mg-Al 系)と Ni イオン(Ni-Al 系)の経時変化を Figure 47 に示す。Ni-Al 系では、LDH の構造中から抽出される Ni は構造中に取り込まれた Ni の中でもわずか 2.0 mg/g 以下であり、多くは長期間構造中に取り込まれて安定して存在していた。Mg-Al 系では、硝酸型 LDH の溶解度の影響で初期段階ではわずかに構造中の Mg イオンが溶け出したが、ケイ酸型 LDH への変質や二次生成物の生成に伴って再沈殿したと考えられる。

以上より、LDH の構造中に取り込まれた Mg や Ni は変質過程ではほとんど溶出することなく構造中に存在することが明らかとなった。

#### ・ XRD 分析

次に、層間ケイ酸イオンの重合反応の促進に伴った、LDH の底面間隔の変化を観察するために、XRD 分析によって LDH の (001) 面の d 値を算出した (Table 4)。すべての系において、底面間隔の経時変化はほとんど確認されなかった。Figure 48 と Figure 49 には 10 か月養生させたサンプルを養生温度によって比較したものである (代表して Mg-Al-Si 系のみ記載)。すべての系において LDH または蛇紋石のピークが確認された。高温の系において、蛇紋石特有の (100) 面の  $19.5^{\circ}2\theta$  付近のショルダーが顕著になってきた。これら以外の鉱物相として、pH 12 の  $120^{\circ}\text{C}$  の系では analcime や sepiolite、pH 9 の系では  $20\text{--}30^{\circ}2\theta$  付近のピークがブロードで存在していることから hydrous

feldspathoid 等のアルミニウムケイ酸塩の生成が確認された。以上の結果より、層面方向のシリカの重合反応が促進し、一部は蛇紋石生成の可能性はあるものの、大部分は LDH であることが示唆された。

#### ・ TG 分析

そこで、蛇紋石の生成の有無を確認するために、TG 分析を行った。Mg-Al-Si 系の初期物質である Mg-Al-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH と 6m\_90\_pH 12 の結果の比較をそれぞれ Figure 50 (a) と (b) に掲載する。Mg-Al-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH では、120°Cでの層間水の脱水と 415, 495°Cでの水酸化物層の縮合・脱水または層間の硝酸イオンの脱離に関するピークが認められる。一方で 180, 390°Cに脱水のピークが確認され、それぞれ上記同様、層間水の脱水と水酸化物層の縮合・脱水に関するピークであった。この二つの DTA ピーク以外に、760°Cの吸熱ピーク、830°Cの発熱ピークが新たに発現した。前者は構造水の脱水、後者は全構造の崩壊と原子の再配列・再結晶化に起因するピークであり、これらは蛇紋石鉱物に帰属するものであった。以上より、LDH とともに一部が蛇紋石に変質した固相が生成したということが明らかとなった。次に Ni-Al-Si 系の初期物質である Ni-Al-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH と 6m\_90\_pH 9 の結果の比較をそれぞれ Figure 51 (a) と (b) に掲載する。Mg-Al-Si 系とは異なり、新たなピークは出現していなかった。しかし構造水の脱水に関するピークは 320°C から 370°Cへと高温側にシフトした。この結果は[5.3.2]にも記載したが、LDH から蛇紋石をはじめとした安定なケイ酸塩鉱物(粘土鉱物)の方へシフトしており、より熱的に安定な構造を持った水酸化物層が生成していると考えられる。Mg-Fe-Si 系でも同様の傾向が確認されている。

以上より、ケイ酸型 LDH は熱的に非常に安定であり、さらに層間ケイ酸イオンの反応が促進することによって、より安定相である蛇紋石へと変質する可能性が示唆された。

#### ・ SEM 観察、SEM-EDS 分析

LDH の変質過程での生成鉱物粒子の変質挙動、また新たに生成した鉱物の形状を観察するために、Mg-Al 系において FE-SEM 観察をおこなった (Figure 52 and Figure 53)。層間陰イオンの交換反応が主反応として考えられる pH 12 の系に着目した。Figure 52 (a) は 24h\_25\_pH 12 の SEM 像である。反応初期生成物はディスク状の不定形微細粒子の凝集体となっており、側面が層状になっていることが確認される。(b)は 3m\_90\_pH 12, (c) と (d)は 6m\_90\_pH 12 の SEM 像である。薄片状粒子の凝集体の表面部分がメッシュ状に変質しはじめており、時間経過とともにその変化が顕著になってきているのが確認される。先行研究同様[87]、蛇紋石の特徴である蜂の巣状の組織が観察された。Figure 52 (f) は 10m\_120\_pH 12 の SEM 像であるが、100°C以下の(c), (d)と同様の変質挙動であった。このような粒子は頻繁に発見できたが、まれに(e)に示す粒子のように chrysotile(蛇紋石

の一種)の典型的な特徴である繊維状の粒子が確認された[88]。Figure 53 (a)—(d)は 10m\_120\_pH 12 のサンプルで、主鉱物の LDH や蛇紋石と異なる粒子の形状を示した。(a), (b)は sepiolite に特徴的な棒状の粒子の集合体で、(c), (d)は analcime に特徴的な立方体の粒子であり、これらは Figure 49 の XRD 分析結果や先行研究の SEM 像ともよく一致していた[89–91]。(e), (f)は 1m\_25\_pH 9 のサンプルで、Figure 52 (c) や Figure 53 (e)の上側に散在している角張った粒子(LDH)とは異なり、形状が不均一な粒子の凝集体が観察された。これは Figure 48 の XRD 分析結果でも示したアルミニウムケイ酸塩鉱物であった。

#### ・ NMR 分析

生成相に含まれるシリケートイオンの存在状態の経時変化を明らかにすることによって、LDH の変質挙動を観察した。Mg-Fe 系、Ni-Al 系は磁性が存在しており、測定できないため、Mg-Al 系のみ分析を行った。本研究で得られた  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルの解析手法、ピーク分離方法に関して説明する。

ケイ酸イオン交換反応前の LDH は硝酸型 LDH であるため、Al イオンは八面体シート内にあるため、6 配位で存在する。ケイ酸イオン交換実験によって、シリカが層間に 4 配位として入るが、この反応中に 4 配位としても存在しうる Al イオンが層間へと移動する可能性がある[92]。しかし、Al イオンがシリカと置換して 4 配位として存在している LDH と蛇紋石の  $\text{Q}^1, \text{Q}^2, \text{Q}^3$  等の化学シフト値に関する先行研究はなく、明らかになっていない。そこで、本研究と似た実験を行っている先行研究を参考に、ピーク位置を決定した。この先行研究では、シリカはすべて  $\text{Q}^3$  として存在しているとしたため、本研究でも、まず  $\text{Q}^3$  としてすべて存在しているとして考えた。その後の解析手法は以下のとおりである。

- ① 4 面体 (4 配位) と 8 面体 (6 配位) シートに存在する Al イオンの割合を、 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR より算出する。1m\_90\_pH12 の系を代表して Figure 54 に記載する。6 配位の Al イオン ( $\delta = +10 \text{ ppm}$ ) と 4 配位の Al イオン ( $\delta = +59, +68 \text{ ppm}$ ) のピーク面積から、4 配位で存在する Al イオンの割合を求める。
- ② ICP-AES 分析より、各条件において構造中に存在する Al とシリカの濃度が算出できるので、①の結果と合わせることで、4 面体中の Al/Si 比を求める。
- ③ 上記のように設定したピーク位置でピーク分離を行い、ピーク分離によって求めた Al/Si 比と②で求めた Al/Si が一致するのかどうか検討する。( $\text{Q}^3(0\text{Al}) : \text{Al/Si} = 0$ ,  $\text{Q}^3(1\text{Al}) : \text{Al/Si} = 0.33$ ,  $\text{Q}^3(2\text{Al}) : \text{Al/Si} = 0.66$ )
- ④ 一致しなかった (値がかけ離れていた) ため、 $\text{Q}^2$  も存在するとして再計算した。6m\_90\_pH12 の系でピークトップとなる  $-84 \text{ ppm}$  と 24h\_90\_pH12 の系でピークのショルダーとして存在する  $-77.5 \text{ ppm}$  をそれぞれ  $\text{Q}^2(0\text{Al})$ ,  $\text{Q}^2(1\text{Al})$  として設定し、再計算した。90\_pH 12 の全ての系(24h, 2w, 1m, 3m, 6m)で計算を行ったが、ピーク位置は

すべて同じ位置に設定し、半価幅も試料によって大きく変化しないように設定した。

- ⑤ 90\_pH12 のすべての系において、上記で示した両手法から算出した Al/Si 比に良い一致が確認されたため、 $Q^3(0Al) : -94 \text{ ppm}$ ,  $Q^3(1Al) : -90.5 \text{ ppm}$ ,  $Q^3(2Al) : -87 \text{ ppm}$ ,  $Q^2(0Al) : -84 \text{ ppm}$ ,  $Q^2(1Al) : -77.5 \text{ ppm}$  とした。Figure 55 に 6m\_90\_pH12 のピーク分離例を示す。また、90\_pH12 の系の経時変化を Figure 56 に示す。
- ⑥ 同様に 90\_pH9 の系でもピーク位置を求めたが、上記で述べたように pH 9 の系では LDH または蛇紋石のほかに、低結晶性のアルミニウムケイ酸塩鉱物が生成しているため、pH 12 の系では確認されないピークが高磁場側に検出された。これらは  $Q^4$  に帰属するピークと考えられ、先行研究で示されたアルミニウムケイ酸塩鉱物の  $Q^4$  のピーク位置ともよく一致する[93]。
- ⑦ ⑤で求めたピーク位置以外に、アルミニウムケイ酸塩鉱物のピーク位置を  $Q^4(0Al) : -109 \text{ ppm}$ ,  $Q^4(1Al) : -102 \text{ ppm}$ ,  $Q^4(2Al) : -97 \text{ ppm}$  と設定したところ、Al/Si 比に良い一致が確認された。Figure 57 に 6m\_90\_pH9 のピーク分離例を示す。また、90\_pH9 の系の経時変化を Figure 58 に示す。

pH 12 の系では、時間が経過するほど  $Q^2$  から  $Q^3$  ヘシフトしており (Figure 56)、pH 9 の系では、時間が経過するほどアルミニウムケイ酸塩の  $Q^4$  のピーク位置が  $Q^4(0Al)$  から  $Q^4(2Al)$  ヘシフトしていた (Figure 58)。より詳細に変質挙動を明らかにするために、LDH から蛇紋石様鉱物への変質が確認された 90°C の系と加速試験を行っていない 25°C の系の定量結果と LDH または蛇紋石様鉱物の Al(IV)/Al 比、 $Q^3/Q^2+Q^3$  比を記載したものを Table 5 に示す。

まず pH 12 の系の実験結果から説明する。陰イオン交換反応初期から  $Q^2$  (鎖状) と  $Q^3$  (分岐鎖状) のピークが確認されているため、重合反応が促進されており、反応初期の 24h\_25\_pH12 のサンプルでも 30% 以上が分岐鎖状のピークを示していた。エージング (時間経過) とともに、 $Q^3/Q^2+Q^3$  比が上昇しており、重合が進行していた。25°C の系では LDH の生成しか確認されていないため、層間の重合反応は進むものの、4 面体シートと 8 面体シートに結合をもたせる架橋反応は十分に起こらず、蛇紋石へと変質しなかったと示唆される。蛇紋石は層状ケイ酸塩鉱物であるため、 $Q^3/Q^2+Q^3=100$  (%) となる。一方で 6 か月までエージングさせた 6m\_90\_pH12 では、 $Q^3/Q^2+Q^3=67$  (%) であるにもかかわらず、蛇紋石の生成が確認されていることから、エージングによって重合反応がある程度進むと、生成相の一部は 4 面体シートと 8 面体シートが結合をもつ架橋構造を形成しはじめると考えられる。さらにエージングによって重合反応が進み、 $Q^3/Q^2+Q^3=100$  (%) となると、LDH から蛇紋石への変質 (相変化) が完了すると推察される。このとき、蛇紋石の一種である lizardite の  $Q^3(0Al)$  が  $-93.7 \text{ ppm}$  であることから、lizardite が主鉱物になると推察される[94]。先行研究では、25% の Al イオンが 8 面体シートから 4 面体シートへと移行したと報告されている[92]が、本研究では 17–19% の Al イオンが移行している。基本層である brucite 層の層電荷を減少させ、層間ケイ酸

層の層電荷を増加させることによって、新しい（変質した）生成相における電荷の均衡を保っていると考えられる。またこの移行は、24 時間後の反応初期に多くみられるが、それ以降はほとんど移行しなかったため、ケイ酸型 LDH となってからは構造が大きく変化することなく、層間ケイ酸イオンの重合反応のみが進行していた。Al イオンの移行によって、変質後の生成相は  $Q^3(1Al)$  の割合が多くなり、Al が多く置換した LDH または蛇紋石様鉱物となった。

次に pH 9 の系の実験結果を説明する。NMR 分析以外の実験結果より、pH 12 よりも蛇紋石が生成しはじめる時期は遅く、6 か月の時点でまだ確認できていなかった。NMR 分析の  $Q^3/Q^2+Q^3$  比も、反応初期での重合反応は早い、エージング時における重合反応の進行は遅い。副生成物としては、ケイ酸塩鉱物とアルミニウムケイ酸塩鉱物の  $Q^4$  のピークが確認されており、約 50% を占めていた。pH 12 の系では LDH から蛇紋石への変質反応のみにシリカが使用されたが、pH 9 の系ではそれに加えてアルミニウムケイ酸塩鉱物の生成反応にもほぼ同量使用されたため、pH 9 の系におけるシリカの除去率が pH 12 の系の約 2 倍であった(Figure 44)と推察される。またエージングが進むにつれ、未反応であったケイ酸塩鉱物におけるシリカの Al 置換が進行し、 $Q^4(2Al)$  がメインのピークとなる、より安定なアルミニウムケイ酸塩鉱物へと移行する過程が観察された。pH 12 とは異なり、主鉱物である LDH の  $Q^3(0Al)$  の割合も多くなっていることから、多くの Al イオンはアルミニウムケイ酸塩鉱物に消費されたと考えられる。

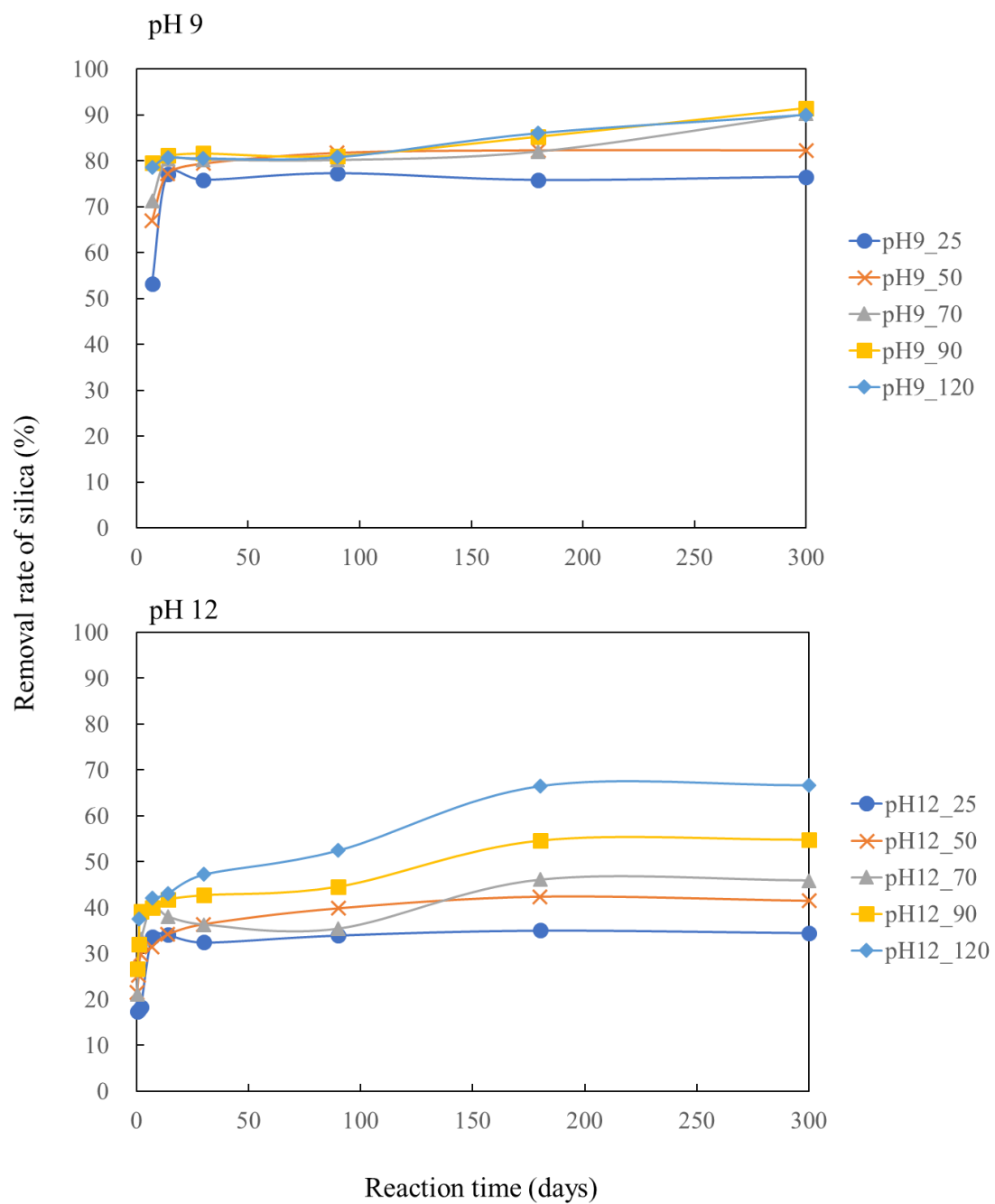
以上の結果より、pH 12 では LDH の溶解度が低く、構造が大きく変化しないため、層間ケイ酸イオン交換・重合反応以外の反応によって阻害されることなく LDH から蛇紋石様鉱物への反応が進行したと考えられる。一方で pH 9 では LDH の溶解度が高いため、LDH の構造が保ちにくくなり、イオンの再配列が起きやすくなる。反応性が高いため、反応初期段階では pH 12 よりもシリカの重合が進み、分岐鎖( $Q^3$ )の割合が高くなった。先行研究[95]において、シリカの重合量と重合速度は、中性領域では重合が早く、酸性・アルカリ性領域では遅いということが言及されており、この結果と整合的である。しかし pH 9 では Al イオンが副生成物であるアルミニウムケイ酸塩鉱物に消費され、LDH の八面体シートから四面体シートに移行する Al イオンは減少していたことから、Al イオンの存在によって LDH から蛇紋石への変質(層間ケイ酸イオン重合反応・架橋反応)が促進されるということが示唆された。この結果は先行研究の結果とも整合的なものである[96]。

全ての Mg-Al 系の結果をまとめると、エージングによって LDH が相変化し、より安定な蛇紋石様鉱物となり、副生成物もより安定なアルミニウムケイ酸塩鉱物へと変質する傾向が確認された。ただ、安定相である蛇紋石様鉱物への変質が確認されたのは LDH の一部であり、90°C 以下のサンプル中では、6m\_90\_pH12, 10m\_90\_pH12 だけであり、pH 9 の系では確認されず、100°C 以上の 10m\_120\_pH9 にて確認された。これらの共通点は、XRD 分析より  $19.5^\circ 2\theta$  付近のピークが確認されていること、TG 分析より 800 度付近の

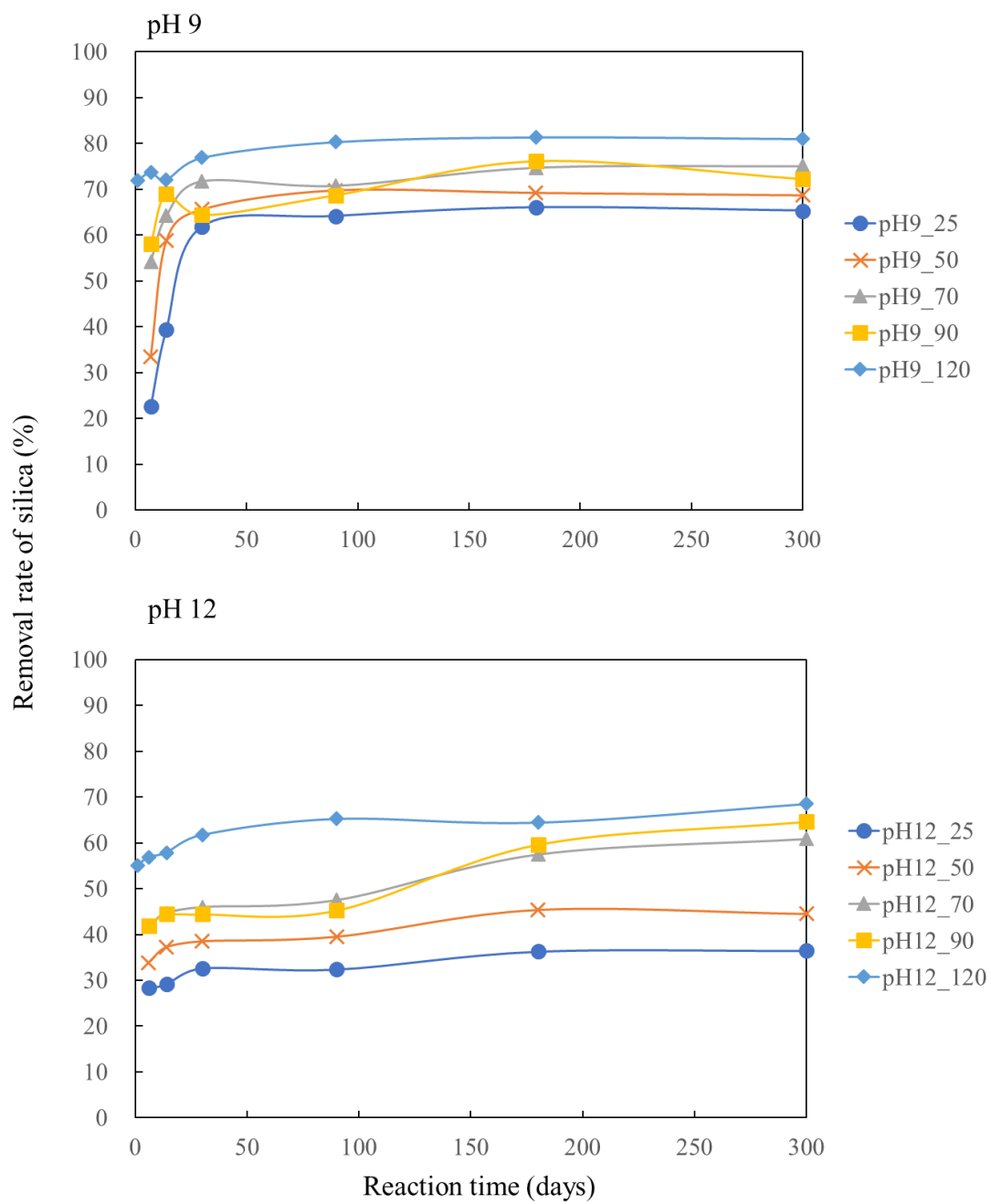
蛇紋石帰属の吸熱・発熱ピークが発現していること、FE-SEM 観察より蛇紋石特有の蜂の巣状の組織または繊維状の粒子が確認されていること、NMR 分析より  $Q^3/Q^2+Q^3$  比が 0.67 以上を示しているということが挙げられる。

Ni-Al 系、Mg-Fe 系に関しては、より高温側かつ長期エージングサンプルにおいて XRD 分析結果の  $19.5^\circ 2\theta$  付近のピークが確認されていること、ICP-AES 結果の pH 9, pH 12 におけるシリカの除去率の挙動の傾向が一致していること、TG 結果からより安定な水酸化物層の生成が確認されていること、以上の観察結果が得られた。いずれの系も蛇紋石の生成は確認されなかったが、層間ケイ酸イオンの重合反応は進行し、蛇紋石となりうる(蛇紋石の前駆体となる)LDH の生成は確認されたといえるであろう。また Mg-Al 系以上に Ni-Al 系と Mg-Fe 系における LDH から蛇紋石様鉱物への変質に時間を有しており、これは Ni イオンより Mg イオン、Fe イオンより Al イオンのイオン化傾向が高く、安定相へ移行する際のイオンの再配列の起きやすさが、蛇紋石化に大きく影響しているためであると示唆される。

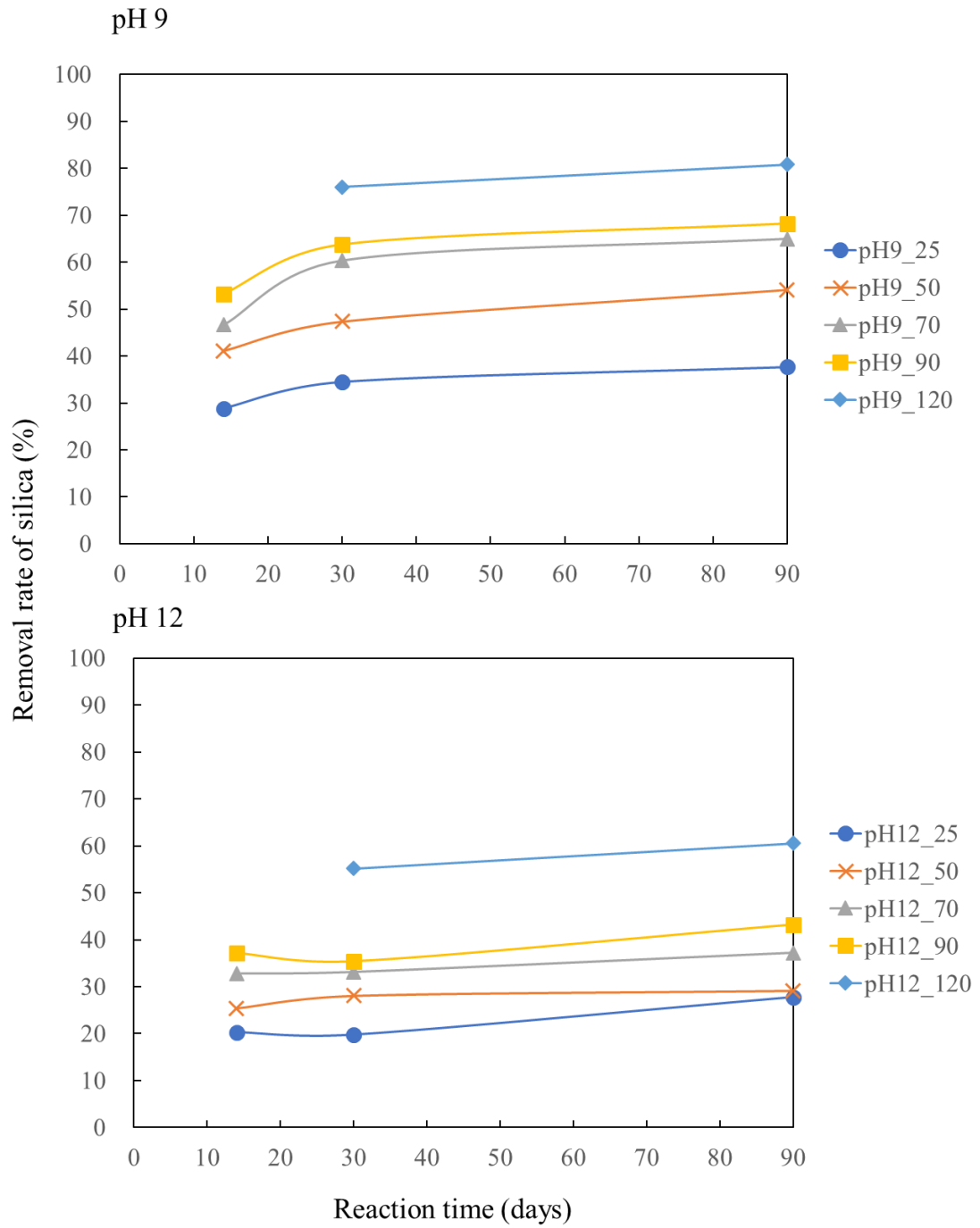
今回対象にした全ての系において、10 か月間加速養生させても大部分または全てがケイ酸型 LDH として存在していること、また基本相に存在する 2 価陽イオン(Mg, Ni イオン)はほとんど溶出することなく LDH の構造中に存在していることから明らかに、層間ケイ酸イオンがポリマー化することでイオン交換しにくい安定な LDH へと変質し、ケイ酸型 LDH が溶解しない pH 領域(Figure 18 参照)では、長期間安定相として存在することが明らかとなった。



**Figure 44** Removal rate of silica as a function of time in Mg-Al-Si system.



**Figure 45** Removal rate of silica as a function of time in Ni-Al-Si system.



**Figure 46** Removal rate of silica as a function of time in Mg-Fe-Si system.

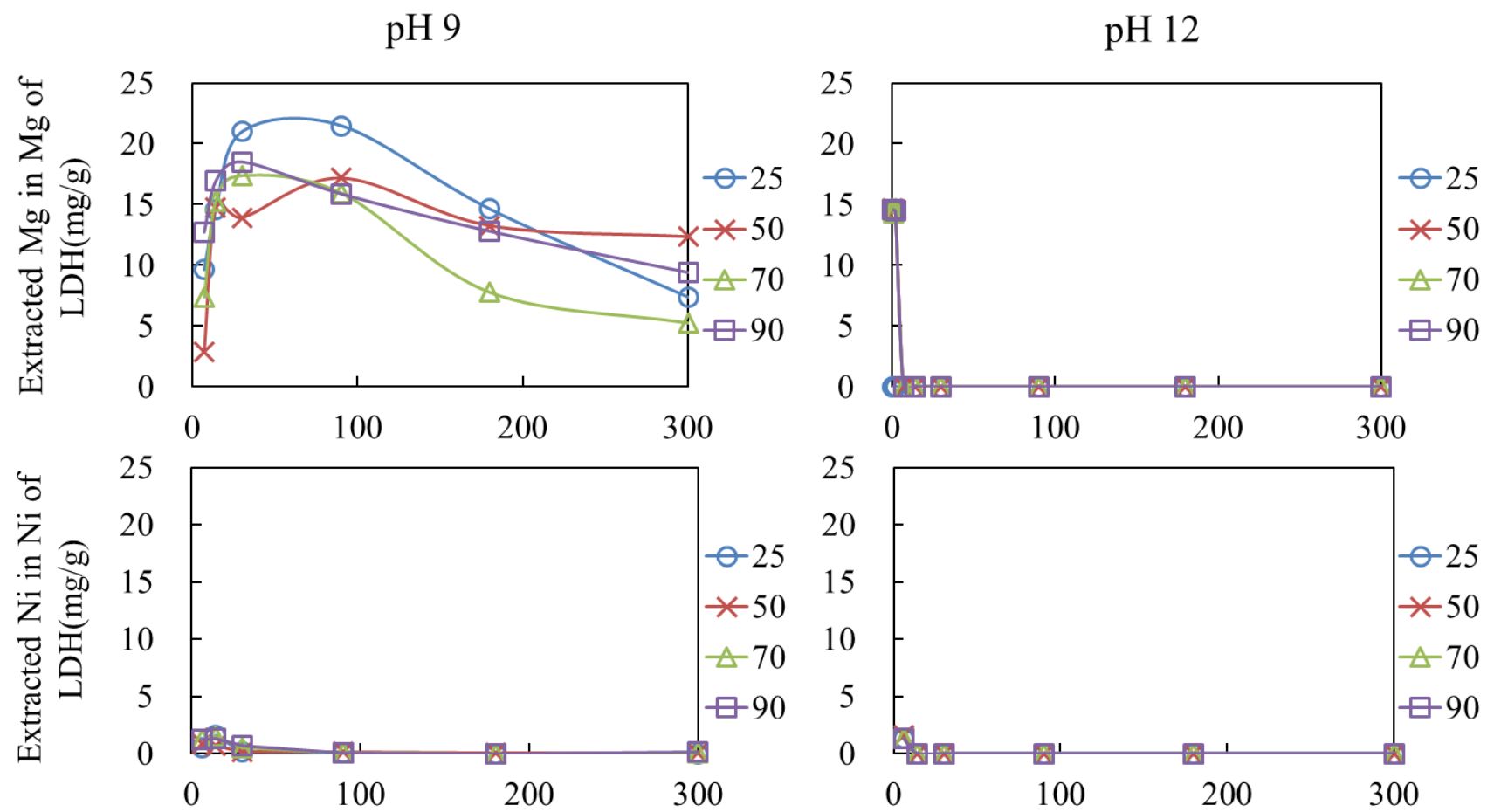


Figure 47 Extracted Mg in Mg of Mg-Al-LDH and extracted Ni in Ni of Ni-Al-LDH.

**Table 4 Changes in basal spacing (Å) of LDHs.**

| Mg-Al-LDH |     |      |      |      |      |      |      |      |      |     |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| pH9       |     |      |      |      |      |      |      |      | pH12 |     |      |      |      |      |      |      |      |
|           |     | 24h  | 1w   | 2w   | 1m   | 3m   | 6m   | 10m  |      |     | 24h  | 1w   | 2w   | 1m   | 3m   | 6m   | 10m  |
| 温度(°C)    | 25  |      | 7.78 | 7.68 | 7.68 | 7.68 | 7.69 | 7.69 |      | 25  |      |      | 7.63 | 7.63 | 7.50 | 7.54 | 7.55 |
|           | 50  |      | 7.79 | 7.79 | 7.79 | 7.79 | 7.74 | 7.74 |      | 50  |      |      | 7.69 | 7.69 | 7.69 | 7.55 | 7.55 |
|           | 70  |      | 7.76 | 7.76 | 7.76 | 7.76 | 7.74 | 7.74 |      | 70  |      |      | 7.62 | 7.62 | 7.62 | 7.62 | 7.59 |
|           | 90  |      | 7.59 | 7.59 | 7.69 | 7.69 | 7.69 | 7.69 |      | 90  |      |      | 7.51 | 7.51 | 7.51 | 7.59 | 7.59 |
|           | 120 | 7.53 | 7.59 | 7.62 | 7.49 | 7.49 | 7.47 | 7.47 |      | 120 | 7.46 | 7.46 | 7.46 | 7.46 | 7.39 | 7.34 | 7.34 |
|           |     |      |      |      |      |      |      |      |      |     |      |      |      |      |      |      |      |
| Ni-Al-LDH |     |      |      |      |      |      |      |      |      |     |      |      |      |      |      |      |      |
| pH9       |     |      |      |      |      |      |      |      | pH12 |     |      |      |      |      |      |      |      |
|           |     | 24h  | 1w   | 2w   | 1m   | 3m   | 6m   | 10m  |      |     |      | 1w   | 2w   | 1m   | 3m   | 6m   | 10m  |
| 温度(°C)    | 25  |      | 7.65 | 7.65 | 7.65 | 7.65 | 7.60 | 7.60 |      | 25  |      | 7.51 | 7.51 | 7.51 | 7.51 | 7.51 | 7.51 |
|           | 50  |      | 7.72 | 7.76 | 7.76 | 7.76 | 7.76 | 7.76 |      | 50  |      | 7.56 | 7.56 | 7.56 | 7.56 | 7.56 | 7.56 |
|           | 70  |      | 7.72 | 7.72 | 7.75 | 7.79 | 7.79 | 7.79 |      | 70  |      | 7.71 | 7.71 | 7.71 | 7.71 | 7.60 | 7.63 |
|           | 90  |      | 7.71 | 7.71 | 7.71 | 7.71 | 7.71 | 7.71 |      | 90  |      | 7.63 | 7.63 | 7.63 | 7.63 | 7.63 | 7.63 |
|           | 120 |      | 7.80 | 7.80 | 7.80 | 7.80 | 7.80 | 7.86 |      | 120 |      | 7.68 | 7.68 | 7.68 | 7.68 | 7.68 | 7.68 |
|           |     |      |      |      |      |      |      |      |      |     |      |      |      |      |      |      |      |
| Mg-Fe-LDH |     |      |      |      |      |      |      |      |      |     |      |      |      |      |      |      |      |
| pH9       |     |      |      |      |      |      |      |      | pH12 |     |      |      |      |      |      |      |      |
|           |     |      |      | 2w   | 1m   | 3m   |      |      |      |     |      |      | 2w   | 1m   | 3m   |      |      |
| 温度(°C)    | 25  |      |      | 7.91 | 7.91 | 7.60 |      |      |      | 25  |      |      | 7.75 | 7.75 | 7.64 |      |      |
|           | 50  |      |      | 7.91 | 7.83 | 7.80 |      |      |      | 50  |      |      | 7.72 | 7.72 | 7.72 |      |      |
|           | 70  |      |      | 7.80 | 7.80 | 7.80 |      |      |      | 70  |      |      | 7.72 | 7.72 | 7.72 |      |      |
|           | 90  |      |      | 7.69 | 7.75 | 7.79 |      |      |      | 90  |      |      | 7.72 | 7.72 | 7.72 |      |      |
|           | 120 |      |      |      | 7.71 | 7.71 |      |      |      | 120 |      |      |      | 7.71 | 7.71 |      |      |

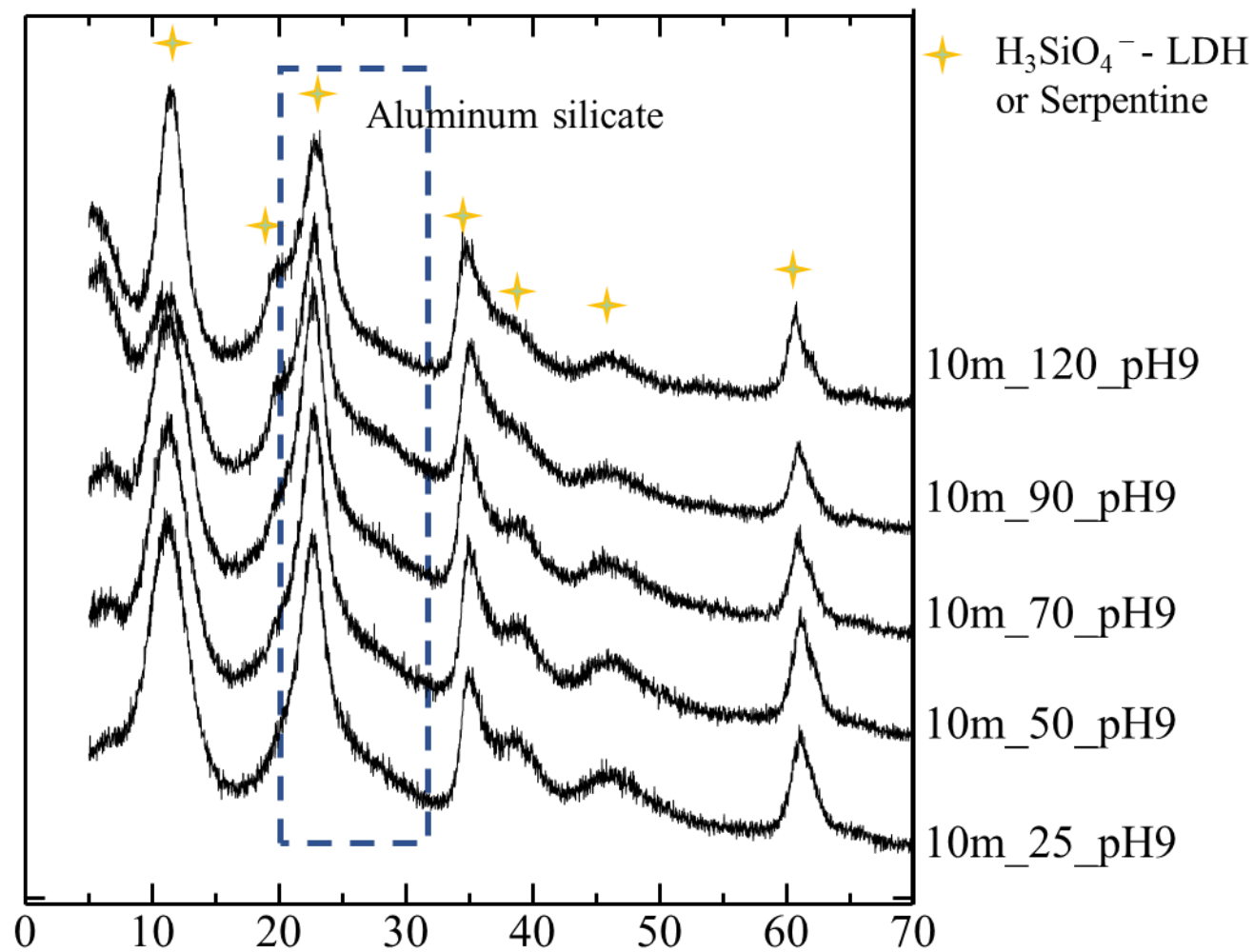


Figure 48 X-ray diffraction patterns of precipitates after anion exchange experiment at pH 9 for 10 months in Mg-Al-Si system.

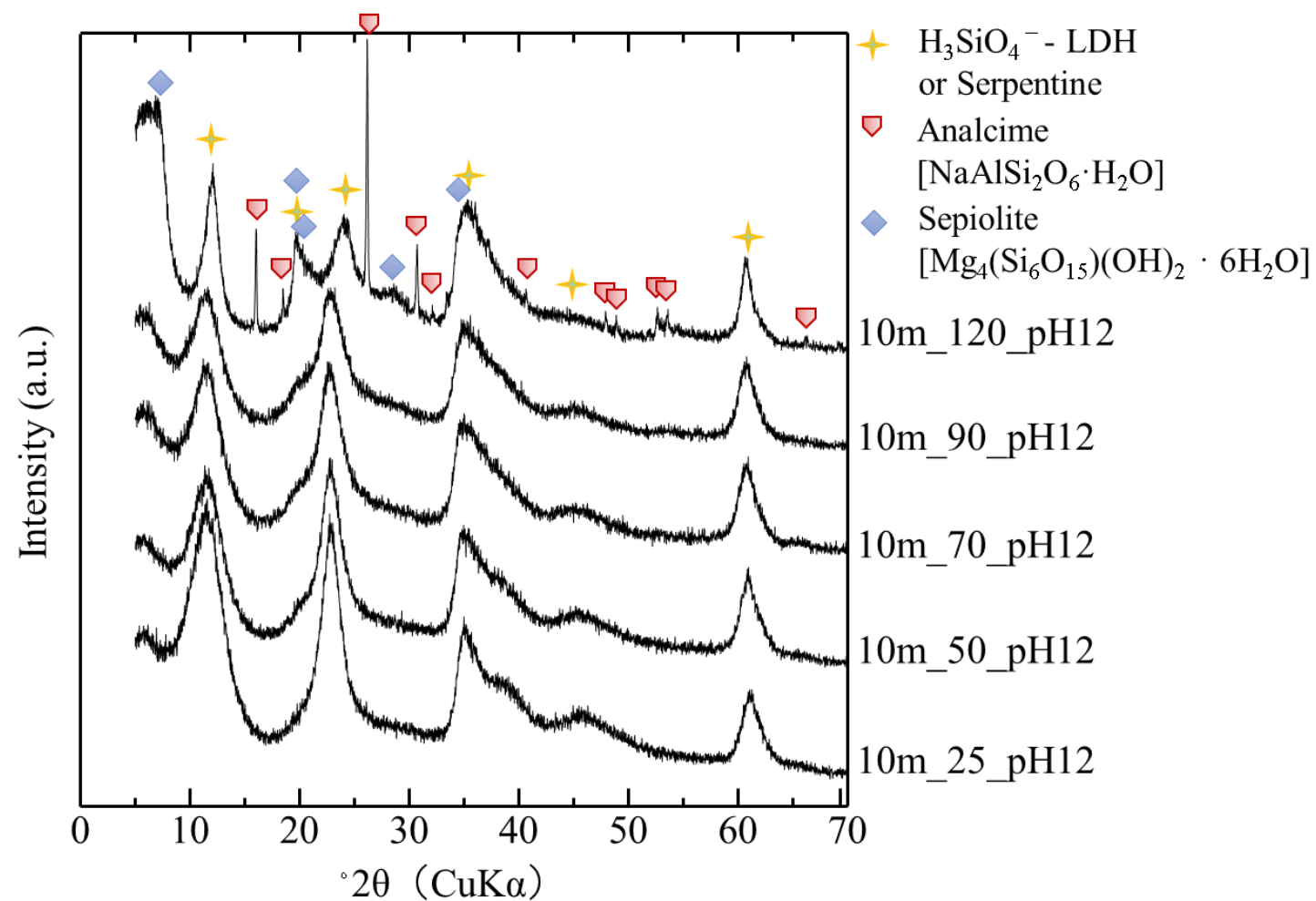
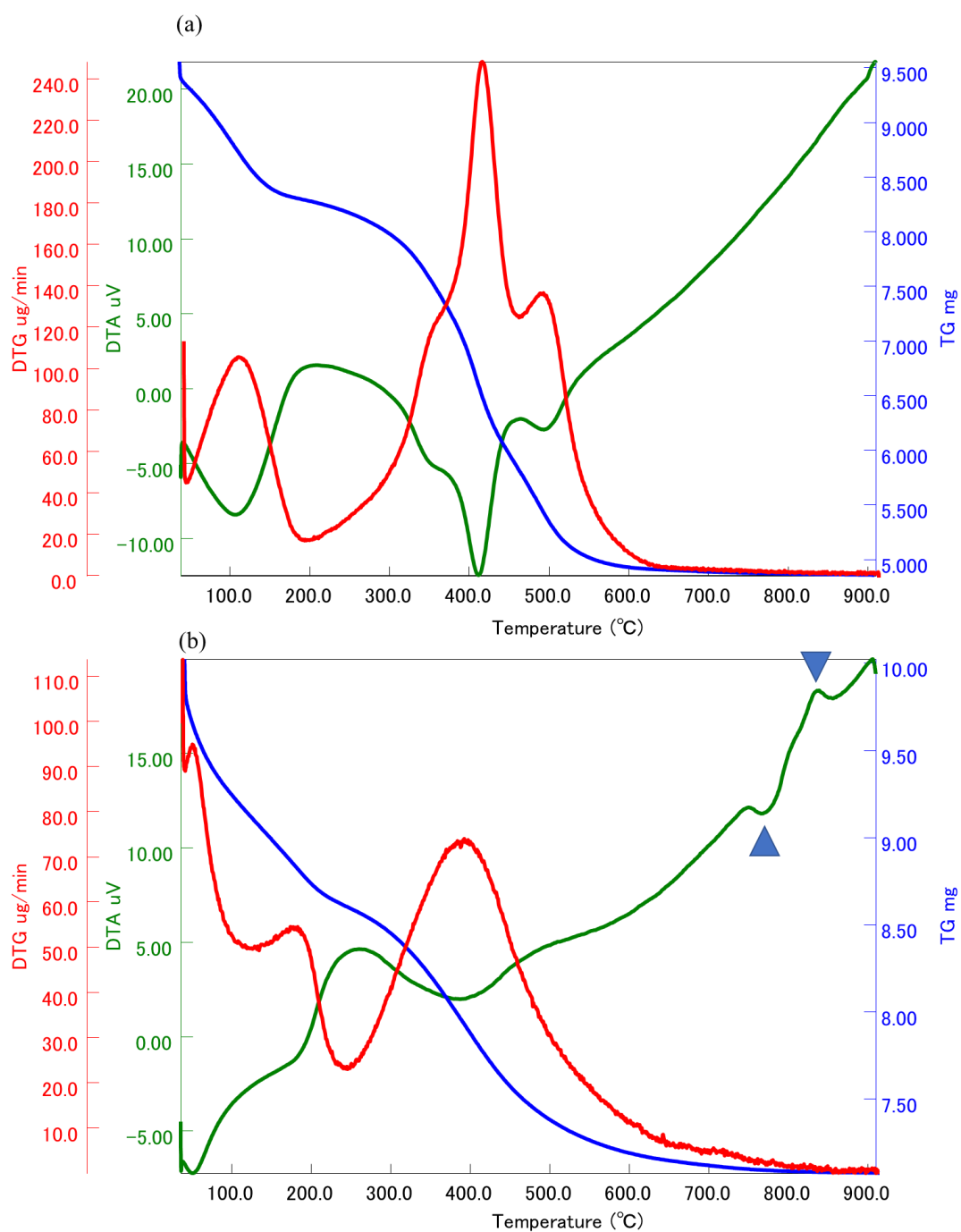
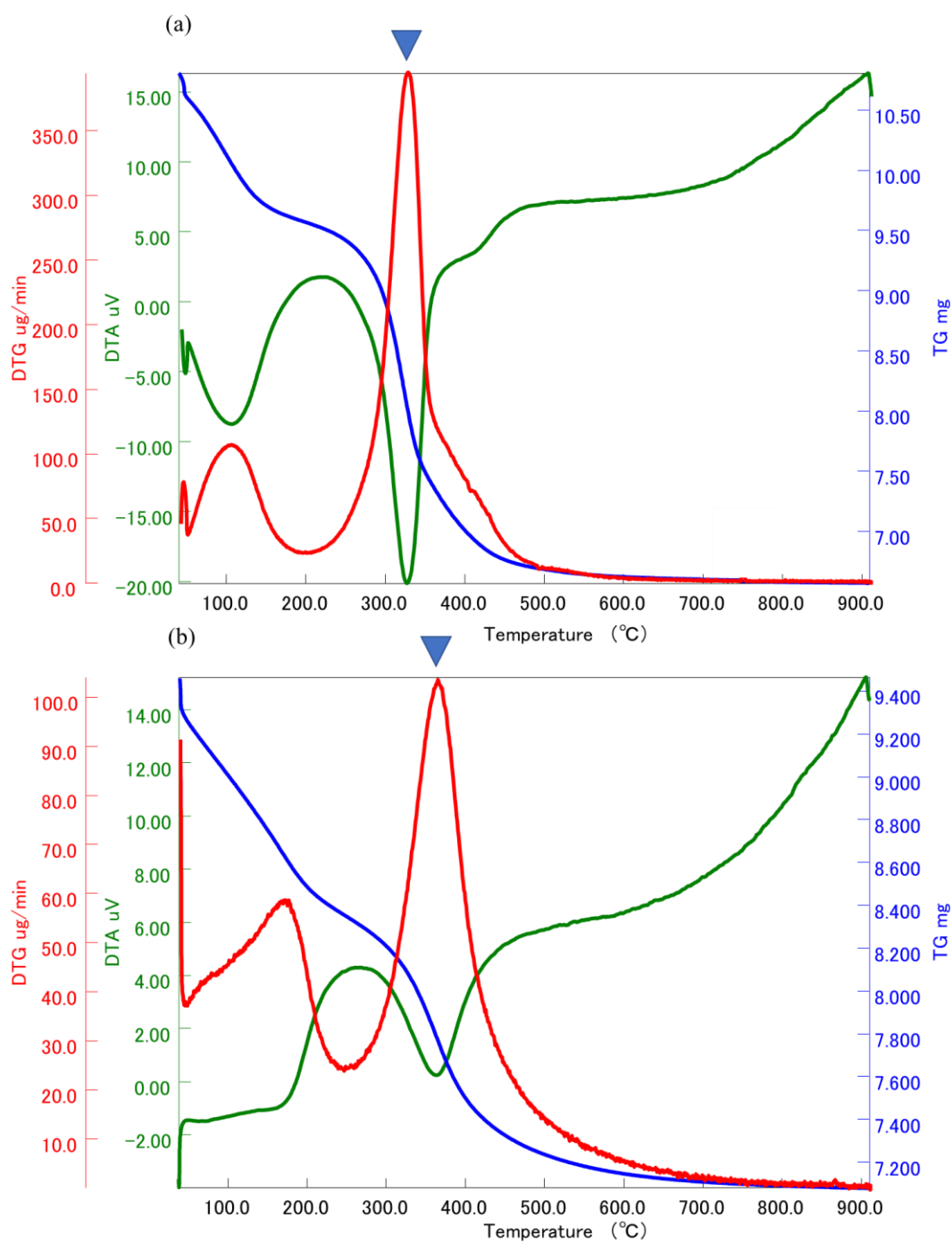


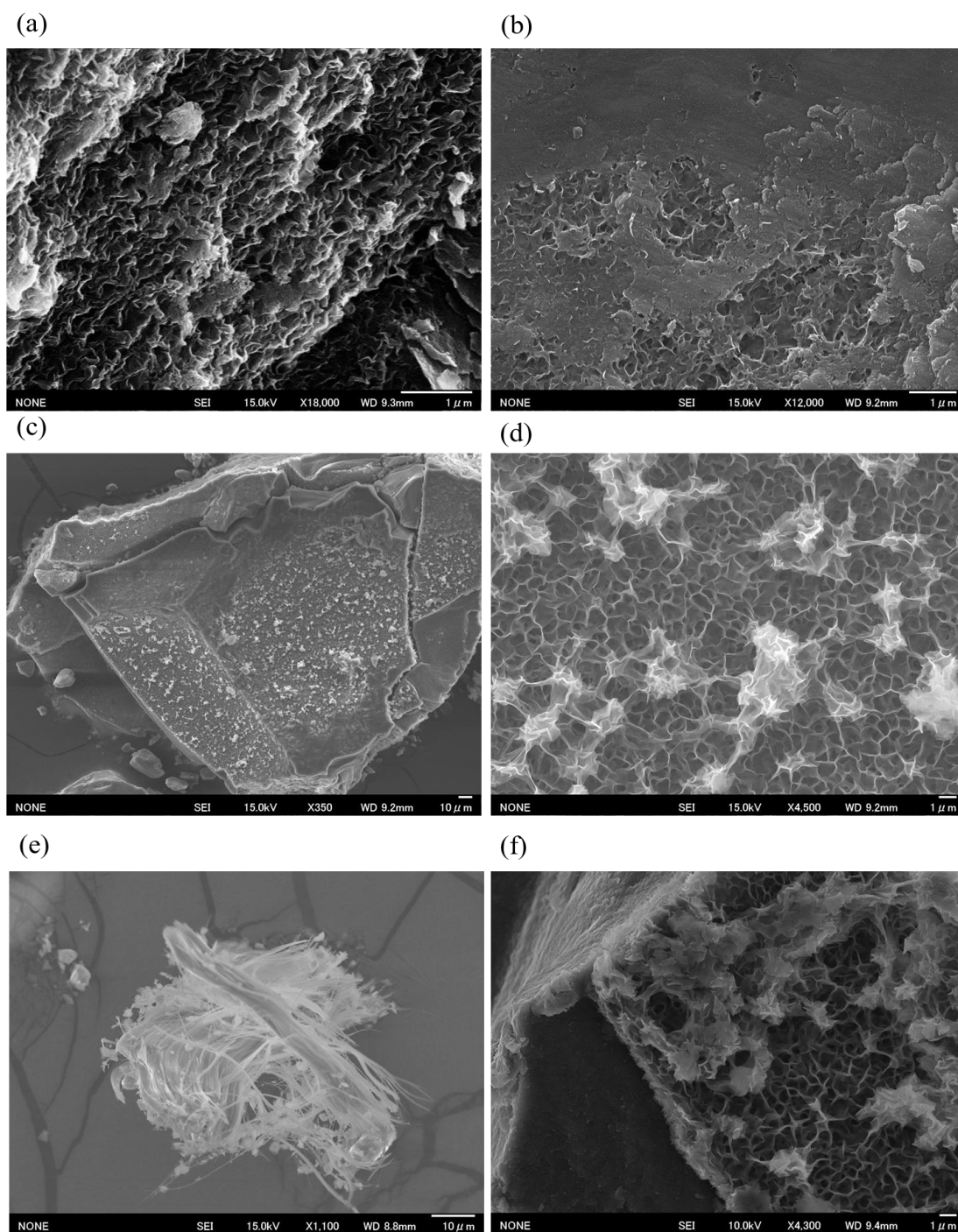
Figure 49 X-ray diffraction patterns of precipitates after anion exchange experiment at pH 12 for 10 months in Mg-Al-Si system.



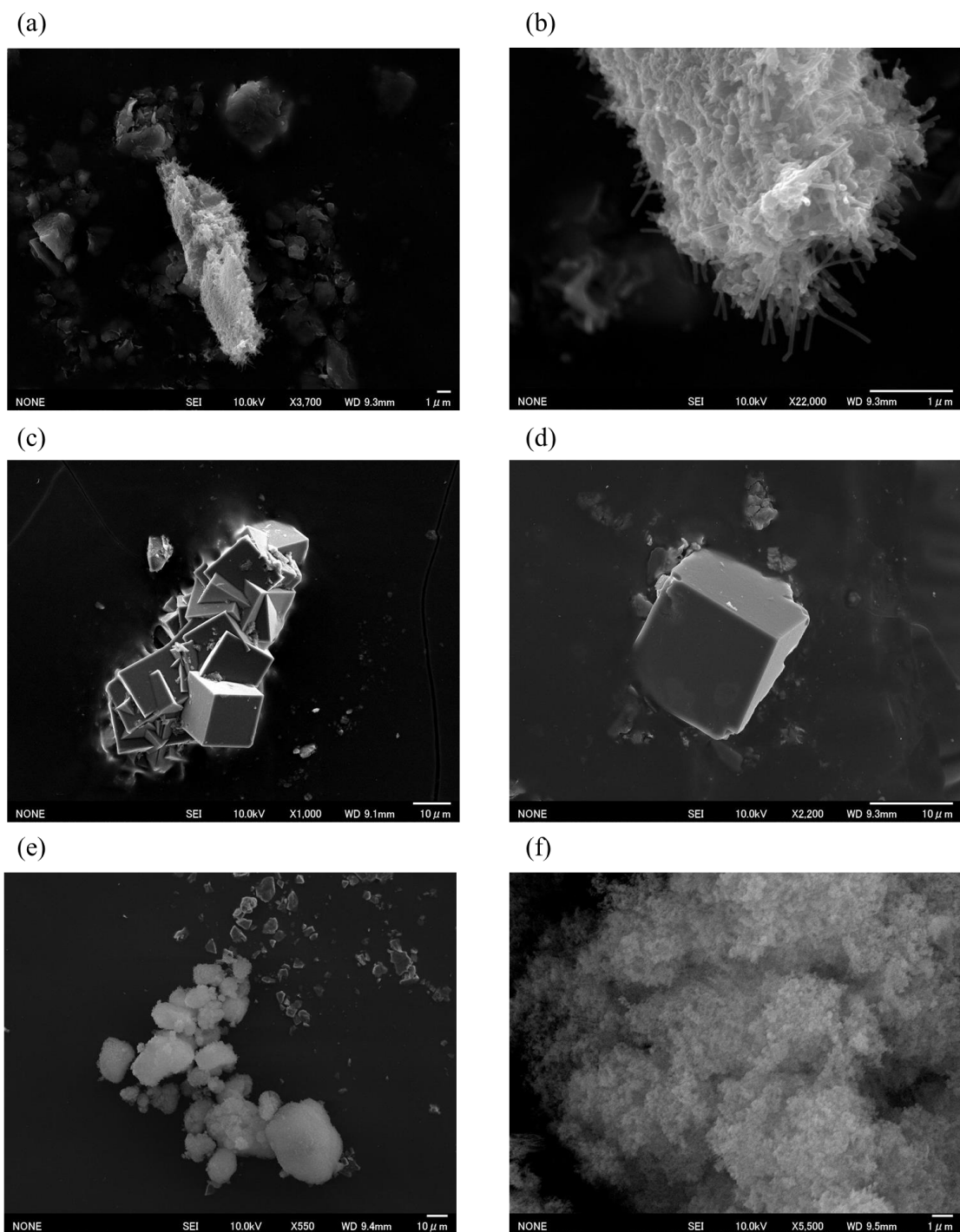
**Figure 50** TG, DTG and DTA curves of (a) Mg-Al-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH and (b) 6m\_90\_pH12 in Mg-Al-Si system.



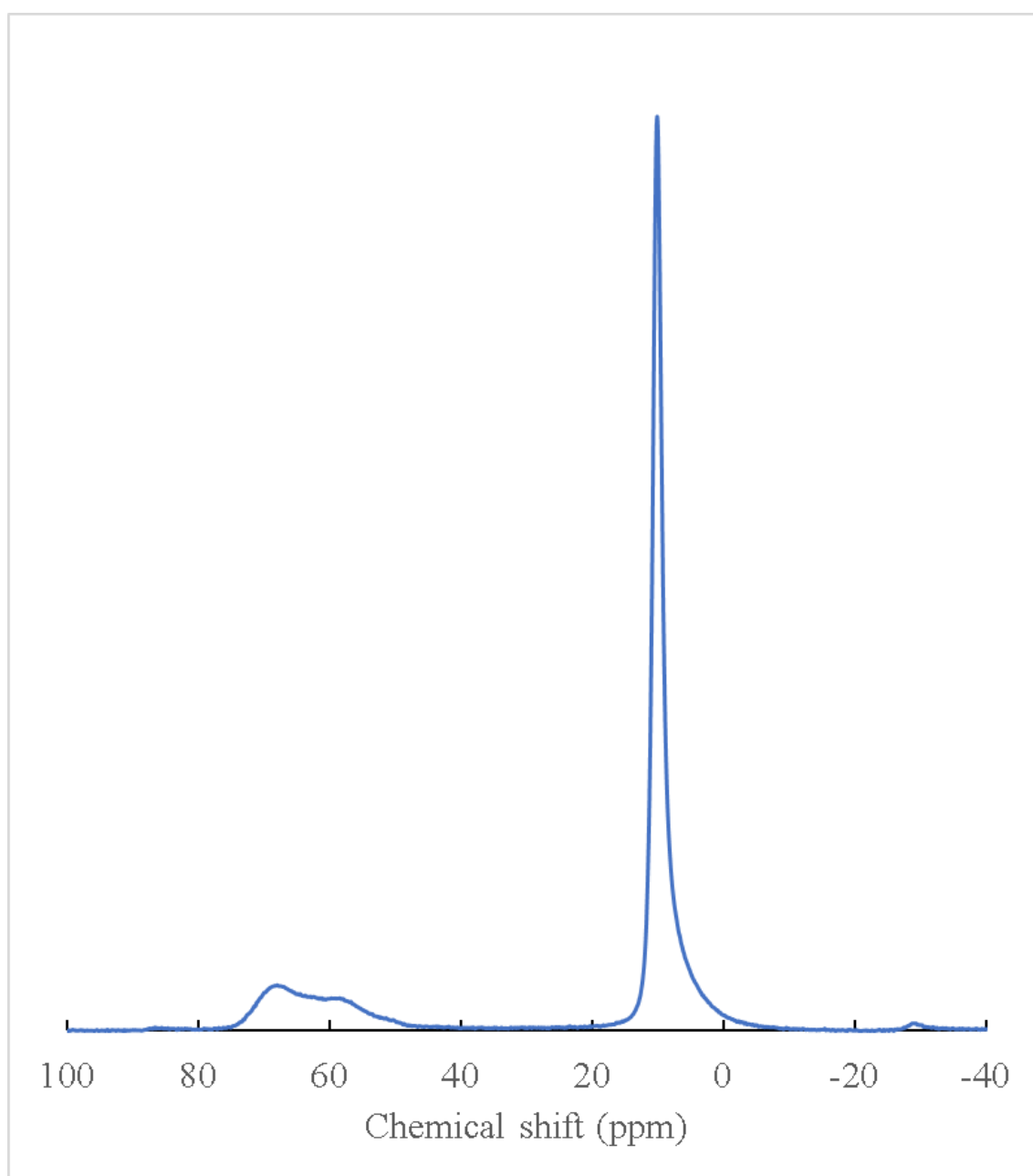
**Figure 51** TG, DTG and DTA curves of (a) Ni-Al-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH and (b) 6m\_90\_pH12 in Ni-Al-Si system.



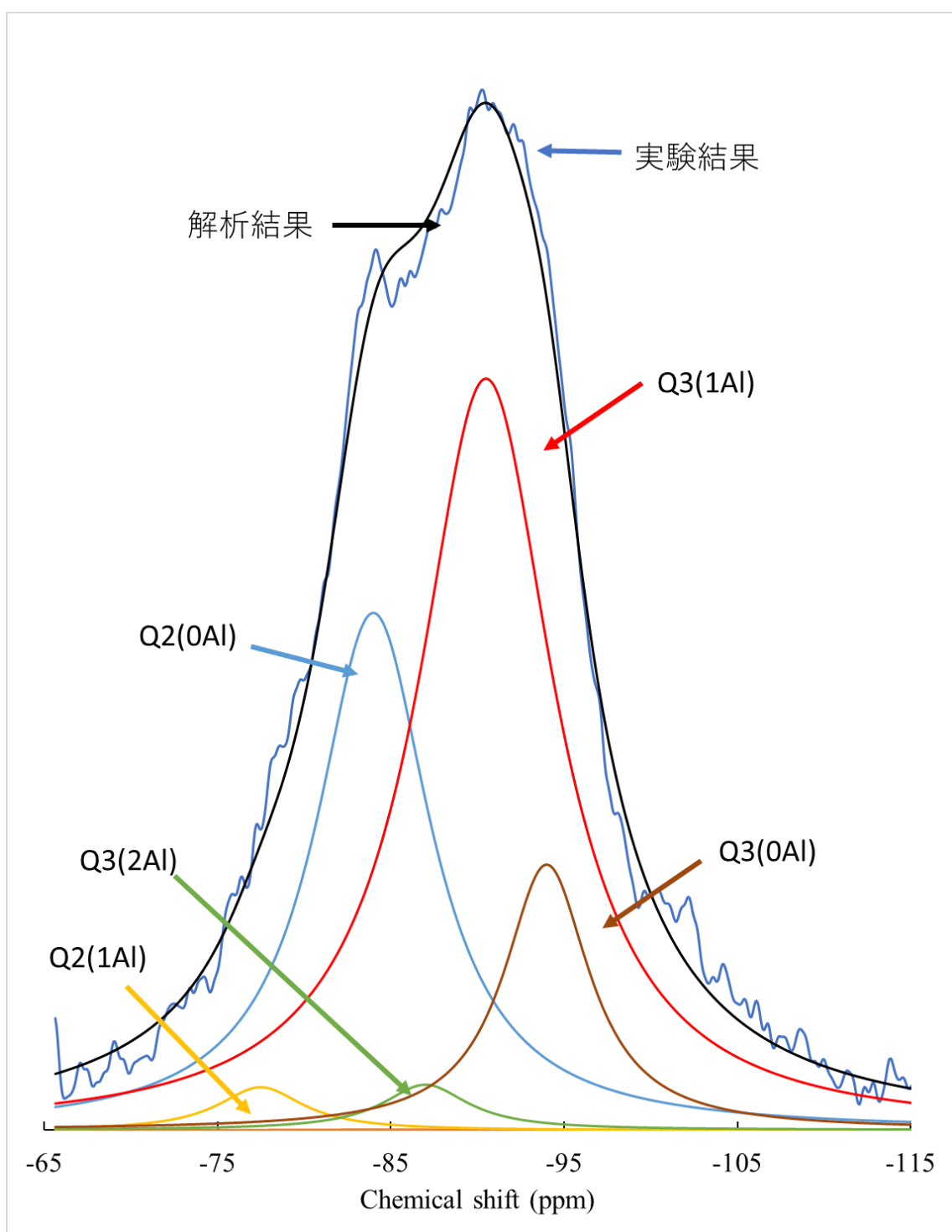
**Figure 52** SEM images of the precipitates after anion exchange experiment in 24h\_25\_pH 12[(a)], 3m\_90\_pH12 [(b)], 6m\_90\_pH12 [(c)-(e)], and 10m\_120\_pH12 [(f)].



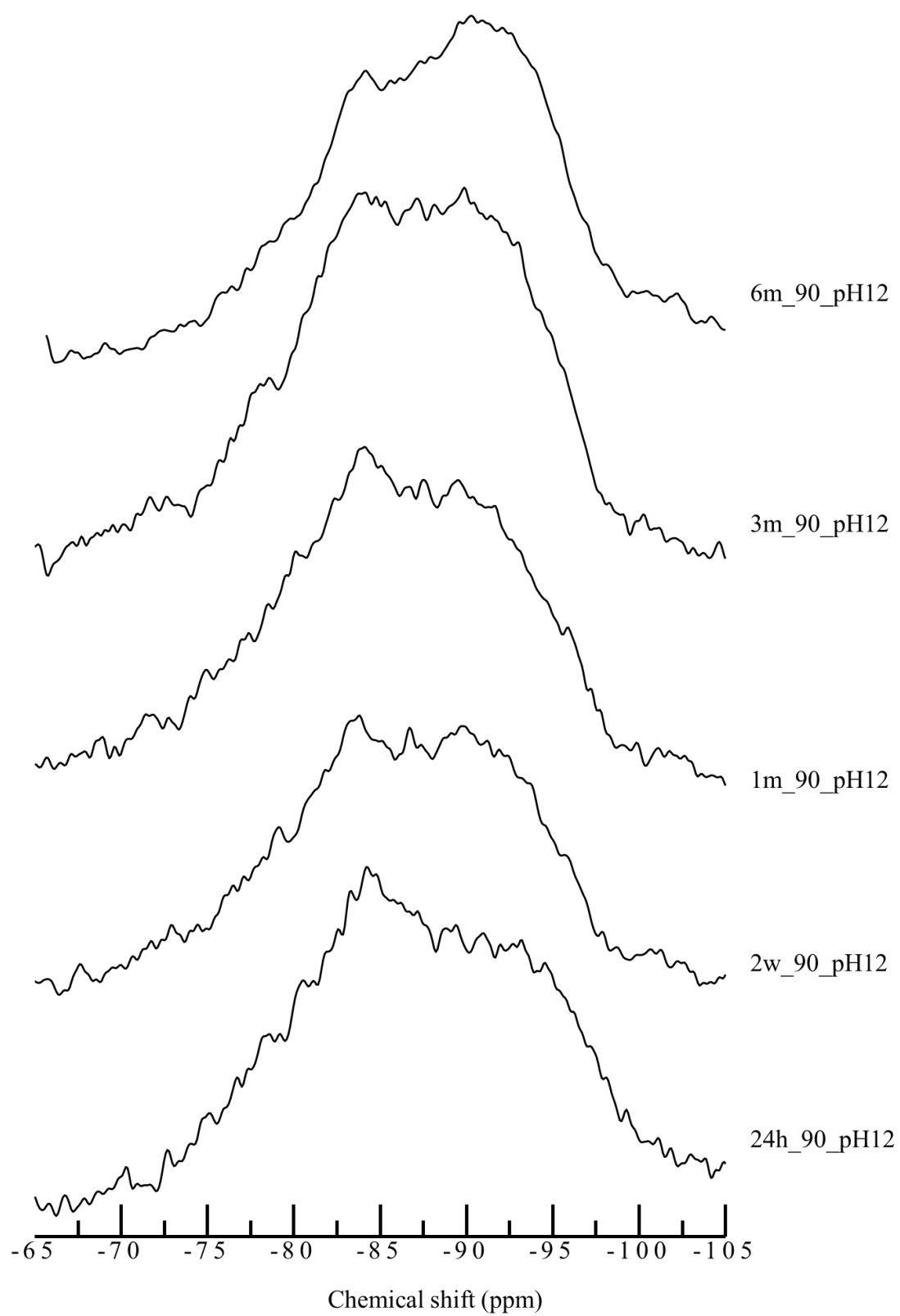
**Figure 53** SEM images of sepiolite in 10m\_120\_pH12 [(a) and (b)], analcime in 10m\_120\_pH12 [(c) and (d)] and low-crystalline aluminum silicate [(e) and (f)] of Mg-Al-Si system



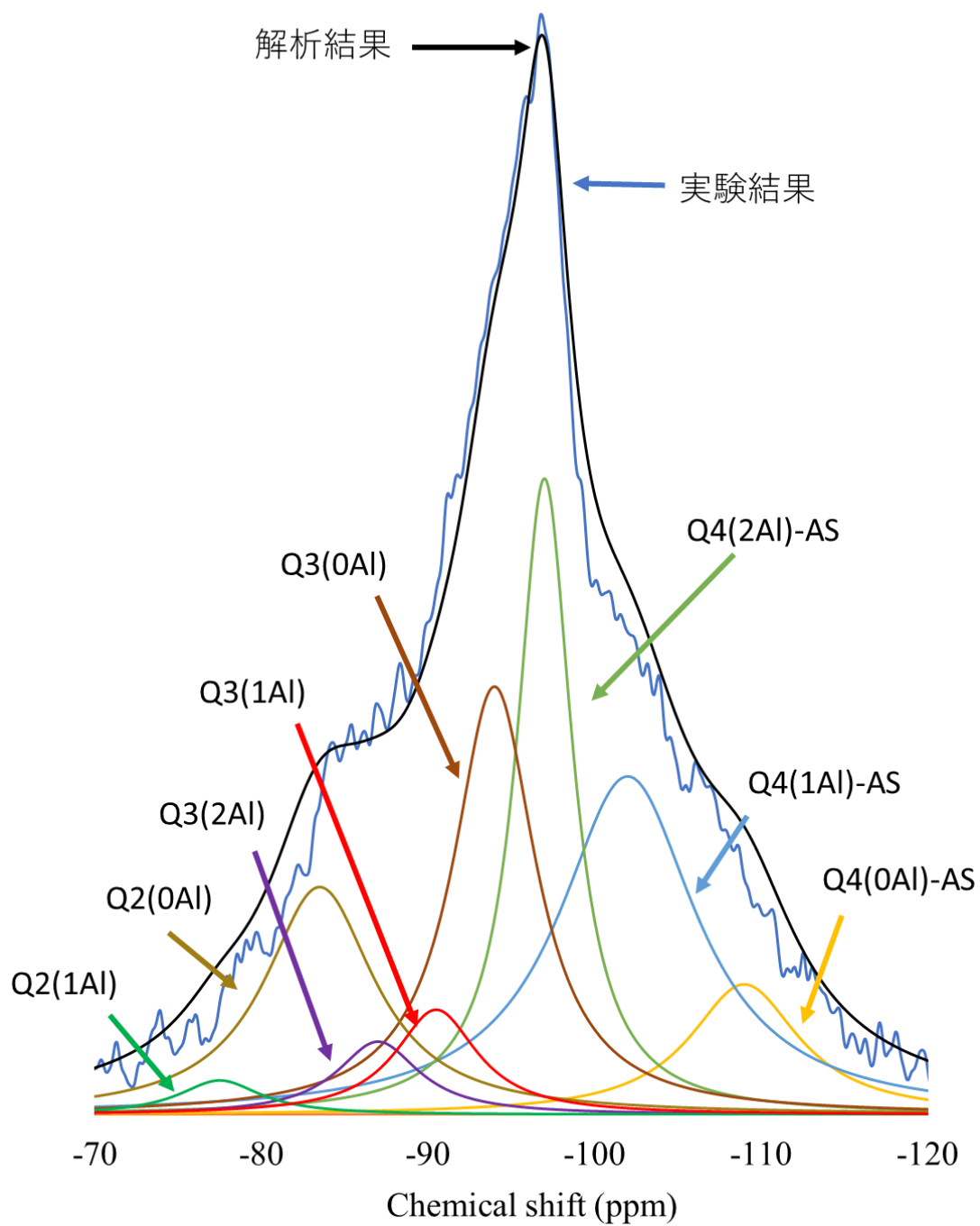
**Figure 54**  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra in [1m\_90\_pH12] sample of Mg-Al-Si system.



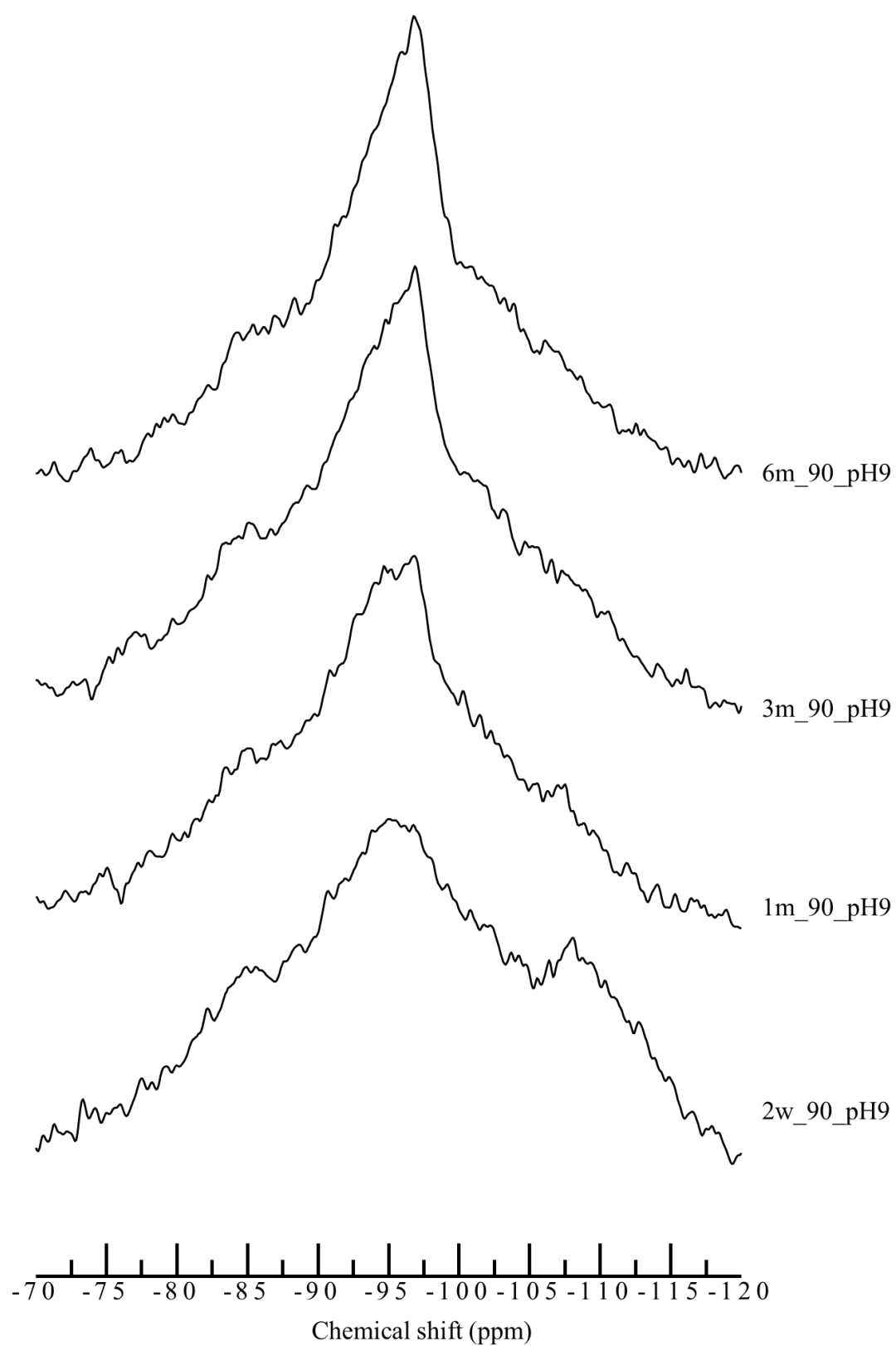
**Figure 55**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of experimental result, simulated spectrum and individual simulated signals in [6m\_90\_pH12] of Mg-Al-Si system.



**Figure 56**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of samples in [90\_pH12] at different time.



**Figure 57**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of experimental result, simulated spectrum and individual simulated signals in [6m\_90\_pH9] of Mg-Al-Si system.



**Figure 58**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of samples in [90\_pH9] at different time.

**Table 5** Results of  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra analysis, Al(IV)/Al ratio and  $\text{Q}^3/\text{Q}^2+\text{Q}^3$  ratio.

|             | Q4(0Al)-AS<br>(%) | Q4(1Al)-AS<br>(%) | Q4(2Al)-AS<br>(%) | Q3(0Al)<br>(%) | Q3(1Al)<br>(%) | Q3(2Al)<br>(%) | Q2(0Al)<br>(%) | Q2(1Al)<br>(%) | Al(IV)/Al<br>(%) | Q3/Q2+Q3<br>(%) |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|-----------------|
| 3m_25_pH9   | 22.5              | 15.8              | 24.7              | 5.5            | 8.4            | 5.9            | 12.4           | 4.8            | 25.4             | 53.3            |
| 6m_25_pH9   | 20.7              | 14.8              | 23.9              | 7.0            | 7.6            | 7.6            | 9.9            | 8.4            | 27.4             | 54.8            |
| 3m_90_pH9   | 8.8               | 22.3              | 19.7              | 16.2           | 9.7            | 3.9            | 15.7           | 3.7            | 23.1             | 60.5            |
| 6m_90_pH9   | 6.4               | 24.7              | 25.9              | 15.5           | 7.5            | 4.0            | 13.5           | 2.6            | 25.5             | 62.7            |
| 24h_25_pH12 | —                 | —                 | —                 | 12.1           | 21.3           | 0.0            | 45.8           | 20.9           | 17.4             | 33.4            |
| 3m_25_pH12  | —                 | —                 | —                 | 11.0           | 34.0           | 0.0            | 39.6           | 15.4           | 18.9             | 45.0            |
| 6m_25_pH12  | —                 | —                 | —                 | 12.1           | 36.7           | 2.0            | 37.9           | 11.2           | 19.0             | 50.9            |
| 24h_90_pH12 | —                 | —                 | —                 | 28.5           | 9.5            | 13.0           | 35.1           | 13.9           | 18.8             | 51.0            |
| 3m_90_pH12  | —                 | —                 | —                 | 10.8           | 43.6           | 2.8            | 36.8           | 5.9            | 19.2             | 57.3            |
| 6m_90_pH12  | —                 | —                 | —                 | 11.9           | 53.3           | 2.0            | 30.9           | 1.9            | 19.9             | 67.2            |

#### 5.3.4 天然環境での層状複水酸化物の変質挙動予想

前章では 100°C以下の低温環境である 90\_pH12 の系において、LDH から蛇紋石様鉱物に変質する傾向が確認された。ただ、天然環境では 90°Cよりもさらに低温の環境である堆積場や放射性廃棄物処分場において LDH の生成が予想されているとともに、実際にオマーンや Lost city などの 20°C-90°Cにおいて蛇紋石化反応が確認されている。本研究では短期間の陰イオン交換実験であったため、100°C以下では 90\_pH12 以外の系では LDH から蛇紋石様鉱物への変質を確認されなかった。そこで、90°C以外の系における LDH の変質挙動を予測するために、本実験の中でも長期のものである 3m, 6m の系に対して、NMR 分析を行った。今回は LDH から蛇紋石様鉱物への変質を予想するために、それぞれの系における  $Q^3/Q^2+Q^3$  比を計算した(Figure 59)。

25, 50, 70°Cの系も 90°Cの系同様、時間経過とともに  $Q^3/Q^2+Q^3$  比が上昇し、25°Cでも層間ケイ酸イオンの重合が促進した。初期の  $Q^3$  の割合(3m 程度まで)は pH 9 の系のほうが pH 12 よりも高くなっており、これは 90°Cの系と同様、反応初期のシリカの重合速度が中性領域に近づくほど高くなる傾向と一致している[95]。初期段階を過ぎると、pH 9 では重合反応が律速し、特に 70°Cと 90°Cの系の  $Q^3/Q^2+Q^3$  比が 6m の時点で逆転している(pH 12 の方が pH 9 よりも高い値を示す)。これは pH 9 ではシリカがアルミニウムケイ酸塩鉱物にも消費されたため、溶液中のシリカ濃度が低くなり、固相-溶液間のシリカの濃度勾配が小さくなったため、重合反応が pH 12 以上に律速したと示唆される。pH 12 においても時間経過とともにシリカが消費されるため、重合反応は律速し、Figure 59 の pH 12 のグラフは Langmuir 型の曲線(最終地点は  $Q^3/Q^2+Q^3=100\%$ )となると推察される。

以上を踏まえて、90°Cの系と 70°C以下の系の比較を行った。6m\_25\_pH12 は 24h\_90\_pH12 とほぼ同じ値、また 6m\_25\_pH9 は 2w\_90\_pH12 よりも低い値を示した。つまり 25°Cで 6 ヶ月経過したとしても、90°Cで 1 日-2 週間程度の重合速度であることがわかる。具体的な時間を算出するためにはより長期間の経時変化を観察し、LDH の変質挙動を観察する必要があるが、25°Cで蛇紋石様鉱物が確認し始める  $Q^3/Q^2+Q^3=67\%$ に達するためには数十年規模、またはそれ以上の、完全に蛇紋石様鉱物に変質するためにはその何倍・何十倍もの時間を要すると推察され、長期間において LDH として存在すると考えられる。

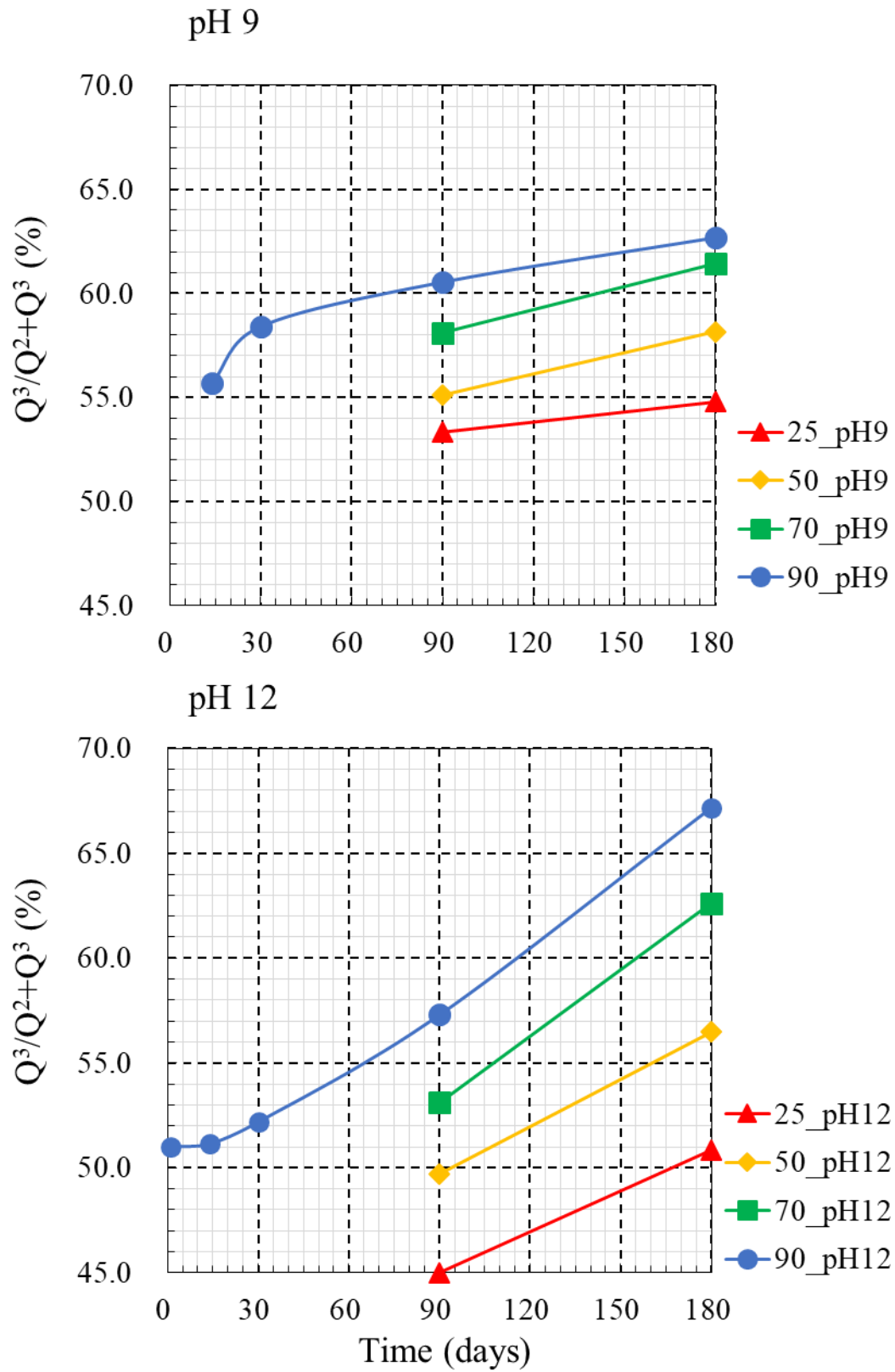


Figure 59 Change in  $Q^3/Q^2+Q^3$  with time.

## 第6章 結論

### 6.1 まとめ

第2章から第5章の各章ごとのまとめを下記に記載する。

#### ・第2章

本研究では、LDH を環境浄化材として工学的利用する一端として、重金属含有廃水処理への適用を図った。中でもニッケル含有廃水処理において、自然浄化作用から学ぶことによって、溶存 Al イオン添加法を本研究では提案した。その結果、LDH を選択的に沈殿させ、現行法よりも低 pH である中性領域での Ni の除去が可能となった。さらに pH 7 や 8 では、Ni が主として LDH の構造中で取り込まれるため、現行法では不可能であった、中性領域での生成相の安定化を達成させることができた。以上より、廃水中に Al イオンを添加するだけで、沈殿相を LDH として選択し、有害な金属イオンと陰イオンを同時に除去することができる、新しい水処理法の開発を行うことができた。

#### ・第3章

先行研究では LDH の構造を基に、様々な LDH の生成モデルの提案をされていたが、具体的な選定までは行われていなかった。本研究では中でも Mg-Al, Mg-Fe, Ni-Al 系の LDH に着目して、LDH の生成自由エネルギー(平衡定数)を求めるための計算手法を整備することができた。またその上で、それぞれの LDH の鉱物的特徴と算出法(LDH の生成モデル)を関連付けることによって、種々の LDH にも適用可能なものとなった。以上より、イオン種が複雑な天然環境や工学的利用現場においても、熱力学的に生成相や溶液中のイオン濃度等を表現することが可能となった。さらに LDH 生成のために必要な成分を示すことが可能となった。

#### ・第4章

LDH の生成が確認、懸念されている工学的現場において、含有量が多く、かつ本研究で着目した陽イオンとの親和性も高いシリカの影響を明らかにするため、Mg-Al-Si, Mg-Fe-Si, Ni-Al-Si 系において共沈実験を行った。それぞれの3相系での安定相図より、生成する鉱物種の多くが準安定相であり、中でも本研究で着目した LDH はシリカの含有量の少ない一部分で生成していた。さらに、3章で整備した LDH の平衡定数を利用することによって、複雑な3成分系でのイオン、鉱物種の挙動を熱力学的に再現することに成功した。

#### ・第5章

廃水処理後の殿物処分場での生成相の安定化のために、3章で安定性が高いと明らか

になったケイ酸型 LDH に着目した。長期安定性の評価に向けて、4 章で行った共沈系でのエージング試験を行った。LDH が生成した条件において経時変化を観察したところ、安定相である蛇紋石の前駆体となりうるケイ酸型 LDH の生成が確認されたが、蛇紋石への変質(相変化)は確認されなかったため、Mg-Al, Mg-Fe, Ni-Al 系 LDH からの層間ケイ酸イオン交換実験を行った。25°C で 24 時間反応させたサンプルでも Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> の構造を示すシグナルが観察されており、反応初期段階から LDH 層間のケイ酸イオンは重合反応を示すことが分かった。また、LDH の構造中に取り込まれた Mg, Ni は反応過程でほとんど溶出することなく構造中に取り込まれていたことから、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 へと変質すると考えられる。高温での加速試験(90 °C 以上)より、LDH の一部が蛇紋石様鉱物に変質しているのが確認された。それ以下の温度では、層間ケイ酸イオンの重合反応は進行したが、蛇紋石の生成にまでは至らず、ケイ酸型 LDH として存在していた。以上より、層間ケイ酸イオンの重合反応がある程度まで進行すると、4 面体シートと 8 面体シートの架橋反応が起こるようになる、つまり高温(100°C 以上)だけではなく低温(100°C 以下)でも LDH を出発物質とした蛇紋石化反応は起こりうるということが確認された。しかし、より低温環境(25°C や 50°C)では、ケイ酸型 LDH として長期間安定的に存在しているため、より安定相である蛇紋石様鉱物へと変質するにはさらに長期間を要すると推察された。

## 6.2 今後の展望

LDH を無機材料として廃水処理に実利用する際には、より高効率な処理法の開発・生成相の安定化とともに、コストや処理工程も考える必要がある。本研究で採用した溶存 Al 添加法では、Al 添加の際の原料として、製紙産業の副生成物である硫酸アルミニウムが容易に入手可能である。さらに Al には凝集作用もあるため、中和段階で凝集沈殿プロセスを実施することができる上に、中性領域での処理のため、pH 10 以上での処理のため逆中和過程が必要であった現行法の問題点である、非効率な処理過程や過度な中和剤添加に伴う高コストを同時に解決することができる。上記の理由から、中和プロセスを最適化することが可能になり、実際の廃水処理において必要な材料のコストを削減することを可能にした。

実利用の際に実廃水処理における溶存イオン種や生成相の挙動を予測する必要があるが、その際に必要な LDH の平衡定数の算出方法を確立することができたため、熱力学的データベースに加えることによって、熱力学的にそれぞれの挙動を予測することが可能になった。また、生成相を処分する処分場での挙動として、廃水や土壤に含まれるケイ酸イオンが層間に入ることによって、より安定な構造をもつ LDH または蛇紋石に変質し、幅広い pH 領域で安定な鉱物が生成することが明らかとなった。

本研究では、水環境に含まれる有害陽イオンと陰イオンを同時に除去することを目的とした LDH の利用の可能性を、廃水処理の段階から廃物処理に至る総合的な技術開発を行うことによって、示すことができた。つまり LDH を環境浄化材として利用するための設計手法の提案が可能となった。今後は、本研究で構築した熱力学的モデルを用いることによって、地球環境で問題となっている土壌・水に含まれる無機イオンを、LDH を環境浄化材として効率的に除去する技術提案を行うことが可能となった。

地球化学的な視点では、100°C以下の低温条件においては、ケイ酸型 LDH(蛇紋石の核となるような鉱物)を前駆体としてケイ酸イオンを反応させることによって蛇紋石様鉱物が生成することが明らかとなった。特に Mg-Al 系において最も早く変質が確認されたことから、オマーンの環境に観察されるような Al イオンが低温蛇紋石化作用に大きく影響していると示唆された。天然環境で低温蛇紋石化作用によって生成する蛇紋石は、メインのイオン種である Mg イオンやケイ酸イオンだけでなく、Al イオンなどのサブで存在するイオン種が大きく関係していることが確認されたことから、低温蛇紋石化の解明にはこれらを考慮する必要性があるといえるだろう。

また、TRU 放射性廃棄物処分場においても、使用されるセメント材料やガラス固化体からのケイ酸イオンの溶解が懸念されており、二次生成物として LDH の生成も考えられている。ケイ酸型 LDH は、幅広い pH 領域で安定である上に、高 pH 領域では安定相である蛇紋石への変質も示唆されており、長期間においてケイ酸イオンが LDH の構造中にトラップされると考えられる。陰イオンとして存在する核種である  $^{79}\text{Se}$  and  $^{99}\text{Tc}$  のアナログとしてシリカは考えられるので、同様の傾向を示すと、放射性核種移行の遅延につながると考えられる。LDH から蛇紋石への変質過程を速度論的に評価することによって、実処分環境における核種移行の評価の一助とすることも可能であるといえるだろう。

本研究より、LDH を環境浄化材として利用するための設計手法の提案が可能となり、中でも上記に挙げたように、有害物質の浄化や廃棄物処分場での有害イオンの移行遅延等への寄与が期待される。

## 謝辞

学部4年生の時から7年間、多くの方々の助けを頂きまして、このように成果をまとめることができました。国内外問わず多くの学会に参加させて頂いたり、Spring-8においてX線吸収分光の解析法を学ぶ機会を与えてくださったり、共同研究では普段自分が専門としていない分野に関する研究補助をさせて頂いたり、数多くの貴重な経験をさせて頂きました。このような経験の一つ一つが、私自身の成長につながったと思っております。

本研究の着手から完成にわたり、終始において有益なご助言とご指導頂きました、佐藤努教授、米田哲朗教授、大竹翼准教授に心から感謝の意を表します。

修士課程までは、直属の先輩の西内亨さんには研究を進めるうえでの確かなアドバイスを頂きました。同期である上田麻衣さん、塚田康元君、山根康隆君、Syafina Binti Mohd Ghaziさんとは、研究室の運営をしたり、共同研究や各々の研究に関する議論したりと、互いに支えあって高めあうことができたと感じています。

博士課程では、野澤笑子さんには発表練習や、自身の研究の課題を抽出し、再考を重ねる作業の際に、何度も相談にのっていただいたり、時にはサポートをして頂いたりしました。マグネシウムケイ酸塩を扱っている新橋美里さんと西木悠人君とは、実験や研究結果・考察等で互いに関連する部分が多く、進捗状況を照らし合わせながら研究を進めていくことができました。川喜田竜平君にはLDHの陰イオン交換反応に関する熱力学的特性を考察する際に必要であった、粘土鉱物における分子レベルの挙動に関する知見を得ることができました。

FE-SEMでの形態観察やEDXでの元素分析では伊藤歩夢君と西方美羽さん、NMR分析・解析では中川直也氏(北海道大学大学院工学研究院NMR研究室)と熊木康裕氏(北海道大学大学院理学研究院高分解能核磁気共鳴装置研究室)、熱重量分析と熱量測定・解析では梶尾知広君(北海道大学大学院工学院 資源循環材料学研究室)にご協力と多くの助言を賜りました。

本研究を学位論文として形にすることができたのは、特に以上に挙げた方々のおかげです。ここに心からの感謝の気持ちと御礼を申し上げます。

また、本研究を進めるにあたって常にすばらしい環境を維持し、常に暖かく励ましてくださった北海道大学環境地質学研究室の皆様にも厚く御礼申し上げます。実験道具の調達の際にお世話になったダルテック株式会社 寺西昭氏、事務処理や研究室運営の面でお世話になった秘書 星祥恵さんにも感謝申し上げます。

最後に、大学・大学院・博士後期課程という長い間でしたが、学ぶ機会を与えてくれ、今日にいたるまで私を見守り、精神的にも経済的にも支えてくれた母、いつも応援し続けてくれた妹と息子に深く感謝します。

## 引用文献

- [1] 伊藤健一, 福士圭介, 橋本晃一, 田中小満, 池田穂高, 佐藤努, 米田哲朗, 自然浄化機構に学ぶ新しい資源回収型酸性坑廃水処理方法の開発, *J. Min. Mater. Process. Inst. Japan.* 124(8) (2008) 519–528.
- [2] K. Fukushi, M. Sasaki, T. Sato, N. Yanase, H. Amano, H. Ikeda, A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump, *Appl. Geochemistry.* 18 (2003) 1267–1278. doi:10.1016/S0883-2927(03)00011-8.
- [3] K. Fukushi, T. Sato, N. Yanase, Solid-Solution Reactions in As(V) Sorption by Schwertmannite, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3581–3586. doi:10.1021/es026427i.
- [4] K. Fukushi, T. Sato, N. Yanase, J. Minato, H. Yamada, Arsenate sorption on schwertmannite, *Am. Mineral.* 89 (2004) 1728–1734. <http://dx.doi.org/10.2138/am-2004-11-1219>.
- [5] K. Fukushi, T. Sato, Using a surface complexation model to predict the nature and stability of nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1250–1256. doi:10.1021/es0491984.
- [6] M. Miyake, K. Watanabe, Y. Nagayama, H. Nagasawa, T. Suzuki, Synthetic carbonate apatites as inorganic cation exchangers. Exchange characteristics for toxic ions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 2303–2306. doi:10.1039/FT9908602303.
- [7] Satoko TEZUKA and Hiroyuki TAKAMATSU, 水資源管理のための環境材料, 資源・環境関連材料部会. (2016) 806–810. [http://www.ceramic.or.jp/csj/bukai/pdf/bukaibetsu/02\\_shigen.pdf](http://www.ceramic.or.jp/csj/bukai/pdf/bukaibetsu/02_shigen.pdf).
- [8] M. Miyauchi, H. Irie, M. Liu, X. Qiu, H. Yu, K. Sunada, K. Hashimoto, Visible-Light-Sensitive Photocatalysts: Nanocluster-Grafted Titanium Dioxide for Indoor Environmental Remediation, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 75–84. doi:10.1021/acs.jpclett.5b02041.
- [9] F. Cavani, F. Trifir, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today.* 11 (1991) 173–301.
- [10] S. Miyata, Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition, *Clays Clay Miner.* 28 (1980) 50–56. doi:10.1346/CCMN.1980.0280107.
- [11] S. Miyata, Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305–311. doi:10.1346/CCMN.1983.0310409.
- [12] L. Kentjono, J.C. Liu, W.C. Chang, C. Irawan, Removal of boron and iodine from optoelectronic wastewater using Mg-Al (NO<sub>3</sub>) layered double hydroxide,

- Desalination. 262 (2010) 280–283. doi:10.1016/j.desal.2010.06.015.
- [13] K. Yang, L.G. Yan, Y.M. Yang, S.J. Yu, R.R. Shan, H.Q. Yu, B.C. Zhu, B. Du, Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms, *Sep. Purif. Technol.* 124 (2014) 36–42. doi:10.1016/j.seppur.2013.12.042.
- [14] S. Vreysen, A. Maes, Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 38 (2008) 237–249. doi:10.1016/j.clay.2007.02.010.
- [15] S.L. Wang, C.H. Liu, M.K. Wang, Y.H. Chuang, P.N. Chiang, Arsenate adsorption by Mg/Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides with varying the Mg/Al ratio, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 79–85. doi:10.1016/j.clay.2008.07.005.
- [16] Y. Wu, Y. Yu, J.Z. Zhou, J. Liu, Y. Chi, Z.P. Xu, G. Qian, Effective removal of pyrophosphate by Ca-Fe-LDH and its mechanism, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 72–79. doi:10.1016/j.cej.2011.10.053.
- [17] J. Zhang, Y. Li, J. Zhou, D. Chen, G. Qian, Chromium (VI) and zinc (II) waste water co-treatment by forming layered double hydroxides: Mechanism discussion via two different processes and application in real plating water, *J. Hazard. Mater.* 205–206 (2012) 111–117. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.12.040.
- [18] L.C. Hsu, S.L. Wang, Y.M. Tzou, C.F. Lin, J.H. Chen, The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH), *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 242–249. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.08.024.
- [19] V. Chavagnac, C. Monnin, G. Ceuleneer, C. Boulart, G. Hoareau, Characterization of hyperalkaline fluids produced by low-temperature serpentinization of mantle peridotites in the Oman and Ligurian ophiolites, *Geochemistry, Geophys. Geosystems*. 14 (2013) 2496–2522. doi:10.1002/ggge.20147.
- [20] K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Res.* 42 (2008) 1343–1368. doi:10.1016/j.watres.2007.10.043.
- [21] International Nickel Study Group, *World Nickel Stat.* (2015). <http://www.insg.org/prodnickel.aspx> (accessed July 25, 2016).
- [22] AME Group, *Nickel Featur. Artic. Mine Grade Decline.* (n.d.). <http://www.amegroup.com/Website/FeatureArticleDetail.aspx?faId=159> (accessed November 17, 2017).
- [23] 佐々木 洋治, ニッケルの需要・供給及び価格動向等, (2012) 475–480. [http://www.dl.ndl.go.jp/view/download/digidepo\\_10380102\\_po\\_MRv41n5-07.pdf?contentNo=1&alternativeNo=](http://www.dl.ndl.go.jp/view/download/digidepo_10380102_po_MRv41n5-07.pdf?contentNo=1&alternativeNo=).
- [24] 独立行政法人 産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター, 詳

- 細リスク評価書 ニッケル, (2006).  
[https://unit.aist.go.jp/riss/crm/mainmenu/zantei\\_0.4/Nickel\\_0.4.pdf](https://unit.aist.go.jp/riss/crm/mainmenu/zantei_0.4/Nickel_0.4.pdf).
- [25] B. Cai, L. Xie, D. Yang, J.-P. Arcangeli, Toxicity evaluation and prediction of toxic chemicals on activated sludge system., *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 414–419. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.152.
  - [26] E. El Bestawy, S. Helmy, H. Hussein, M. Fahmy, Optimization and/or acclimatization of activated sludge process under heavy metals stress, *World J. Microbiol. Biotechnol.* 29 (2013) 693–705. doi:10.1007/s11274-012-1225-9.
  - [27] S.A. Ong, E. Toorisaka, M. Hirata, T. Hano, Adsorption and toxicity of heavy metals on activated sludge, *ScienceAsia*. 36 (2010) 204–209. doi:10.2306/scienceasia1513-1874.2010.36.204.
  - [28] C.K. Hope, T.R. Bott, Laboratory modelling of manganese biofiltration using biofilms of *Leptothrix discophora*, *Water Res.* 38 (2004) 1853–1861. doi:10.1016/j.watres.2003.12.031.
  - [29] N.K. Srivastava, C.B. Majumder, Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 1–8. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.101.
  - [30] A. Jang, S.M. Kim, S.Y. Kim, S.G. Lee, I.S. Kim, Effects of heavy metals (Cu, Pb, and Ni) on the compositions of EPS in biofilms, *Water Sci. Technol.* 43 (2001) 41–48.
  - [31] A. Özverdi, M. Erdem, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 626–632. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.051.
  - [32] M. Iqbal, A. Saeed, S.I. Zafar, FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> removal by mango peel waste, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 161–171. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.141.
  - [33] B. Alyüz, S. Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 482–488. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.006.
  - [34] M.Q. Jiang, X.Y. Jin, X.Q. Lu, Z.L. Chen, Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay, *Desalination*. 252 (2010) 33–39. doi:10.1016/j.desal.2009.11.005.
  - [35] M. Mohsen-Nia, P. Montazeri, H. Modarress, Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, *Desalination*. 217 (2007) 276–281. doi:10.1016/j.desal.2006.01.043.
  - [36] H. Bessbousse, T. Rhlalou, J.F. Verchère, L. Lebrun, Sorption and filtration of Hg(II) ions from aqueous solutions with a membrane containing

- poly(ethyleneimine) as a complexing polymer, *J. Memb. Sci.* 325 (2008) 997–1006. doi:10.1016/j.memsci.2008.09.035.
- [37] I. Kabdaşlı, T. Arslan, T. Ölmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, O. Tünay, Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 838–845. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.065.
- [38] K. Horikawa, I. Hirasawa, Application of Reduction Crystallization to the Treatment of Electroless Nickel Plating Wastewater. The Effect of Specific Surface Area of Seed Crystals on the Reaction Behavior., *J. Surf. Finish. Soc. Japan.* 53 (2002) 203–207. doi:10.4139/sfj.53.203.
- [39] H. Polat, D. Erdogan, Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 267–273. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.02.013.
- [40] F.M. Pang, S.P. Teng, T.T. Teng, A.K. Mohd Omar, Heavy metals removal by hydroxide precipitation and coagulation-flocculation methods from aqueous solutions, *Water Qual. Res. J. Canada.* 44 (2009) 174–182.
- [41] K.A. Baltpurvins, R.C. Burns, G.A. Lawrance, A.D. Stuart, Use of the solubility domain approach for the modeling of the hydroxide precipitation of heavy metals from wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1493–1499. doi:10.1021/es950421u.
- [42] H. Okamoto, K. Morimoto, S. Anraku, T. Sato, T. Yoneda, A novel remediation method learnt from natural attenuation process for Cu- and Zn-bearing wastewater, *Clay Sci.* 14 (2010) 203–210.
- [43] M.K. Titulaer, J.B.H. Jansen, J.W. Geus, The quantity of reduced nickel in synthetic takovite: Effects of preparation conditions and calcination temperature, *Clays Clay Miner.* 42 (1994) 249–258. doi:10.1346/CCMN.1994.0420303.
- [44] S. Abelló, D. Verboekend, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, Activated takovite catalysts for partial hydrogenation of ethyne, propyne, and propadiene, *J. Catal.* 259 (2008) 85–95. doi:10.1016/j.jcat.2008.07.012.
- [45] T. Kameda, H. Takeuchi, T. Yoshioka, NiAl layered double hydroxides modified with citrate, malate, and tartrate: Preparation by coprecipitation and uptake of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution, *J. Phys. Chem. Solids.* 72 (2011) 846–851. doi:10.1016/j.jpcs.2011.03.003.
- [46] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, R. Guil-López, M. a. Peña, V. La Parola, M.R. Goldwasser, Preparation and characterization of nickel-based mixed-oxides and their performance for catalytic methane decomposition, *Catal. Today.* 133–135 (2008) 367–373. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.045.
- [47] E. Peltier, R. Allada, A. Navrotsky, D.L. Sparks, Nickel solubility and precipitation in soils: A thermodynamic study, *Clays Clay Miner.* 54 (2006) 153–

164. doi:10.1346/CCMN.2006.0540202.
- [48] J. Sánchez-España, I. Yusta, M. Díez-Ercilla, Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes, *Appl. Geochemistry*. 26 (2011) 1752–1774. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.06.020.
- [49] J.T. Klopogge, R.L. Frost, Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcites, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 506–515. doi:10.1006/jssc.1999.8413.
- [50] R.L. Frost, M.L. Weier, J.T. Klopogge, Raman spectroscopy of some natural hydrotalcites with sulphate and carbonate in the interlayer, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 760–768. doi:10.1002/jrs.1050.
- [51] Y. Zhao, F. Xiao, Q. Jiao, Hydrothermal synthesis of Ni/Al layered double hydroxide nanorods, *J. Nanotechnol.* 2011 (2011) 4–9. doi:10.1155/2011/646409.
- [52] F. Farges, G.E. Brown Jr., P.-E. Petit, M. Munoz, Transition elements in water-bearing silicate glasses / melts . Part I . A high-resolution and anharmonic analysis of Ni coordination environments in crystals , glasses , and melts, 65 (2001) 1665–1678.
- [53] J. Prietzel, B. Mayer, Isotopic fractionation of sulfur during formation of basaluminite, alunite, and natroalunite, *Chem. Geol.* 215 (2005) 525–535. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.06.048.
- [54] T.M. Adams, J.R. Sanders, The effects of pH on the release to solution of zinc, copper and nickel from metal-loaded sewage sludges, *Environ. Pollution. Ser. B, Chem. Phys.* 8 (1984) 85–99. doi:10.1016/0143-148X(84)90020-X.
- [55] J.R. Sanders, M.I. El Kherbawy, The effect of pH on zinc adsorption equilibria and exchangeable zinc pools in soils, *Environ. Pollut.* 44 (1987) 165–176. doi:10.1016/0269-7491(87)90001-7.
- [56] R.K. Allada, A. Navrotsky, H.T. Berbeco, W.H. Casey, Thermochemistry and aqueous solubilities of hydrotalcite-like solids., *Science*. 296 (2002) 721–723. doi:10.1126/science.1069797.
- [57] J.J. Bravo-Suárez, E. a. Páez-Mozo, S.T. Oyama, Models for the estimation of thermodynamic properties of layered double hydroxides: application to the study of their anion exchange characteristics, *Quim. Nova*. 27 (2004) 574–581. doi:10.1590/S0100-40422004000400011.
- [58] R.K. Allada, J.D. Pless, T.M. Nenoff, A. Navrotsky, Thermochemistry of hydrotalcite-like phases intercalated with CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, and ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2455–2459. doi:10.1021/cm047813x.
- [59] R. kumar Allada, E. Peltier, A. Navrotsky, W.H. Casey, C.A. Johnson, H.T. Berbeco, D.L. Sparks, Calorimetric determination of the enthalpies of formation

- of hydrotalcite-like solids and their use in the geochemical modeling of metals in natural waters, *Clays Clay Miner.* 54 (2006) 409–417.  
doi:10.1346/CCMN.2006.0540401.
- [60] A.M. Fogg, A.L. Rohl, G.M. Parkinson, D. O'Hare, Predicting Guest Orientations in Layered Double Hydroxide Intercalates, *Chem. Mater.* (1999) 1194–1200. doi:10.1021/cm990066x.
- [61] A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick, R.T. Cygan, Molecular modeling of the structure and dynamics of the interlayer and surface species of mixed-metal layered hydroxides: Chloride and water in hydrocalumite (Friedel's salt), *Am. Mineral.* 85 (2000) 1046 LP-1052.  
<http://ammin.geoscienceworld.org/content/85/7-8/1046.abstract>.
- [62] X. Hou, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick, Interlayer structure and dynamics of Cl--LiAl<sub>2</sub>-layered double hydroxide: <sup>35</sup>Cl NMR observations and molecular dynamics modeling, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2078–2085.  
doi:10.1021/cm010745j.
- [63] A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick, Molecular dynamics modeling of chloride binding to the surfaces of calcium hydroxide, hydrated calcium aluminate, and calcium silicate phases, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3539–3549.  
doi:10.1021/cm0107070.
- [64] R. a. Robie, B.S. Hemingway, J.R. Fisher, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) pressure and at higher temperatures, *U.S. Geol. Surv. Bull.* 2131 (1995).  
<http://pubs.usgs.gov/bul/1259/report.pdf>.
- [65] J.A. Dean, N. York, S.L. San, F. Auckland, B. Caracus, L. London, M. Mexico, M. Montreal, N. Delhi, P. San, J. São, P. Singapore, S.T. Toronto, Lange's Handbook of Chemistry, n.d. <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf>.
- [66] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004, *Handb. Chem. Phys.* 53 (2003) 2616. doi:10.1136/oem.53.7.504.
- [67] K. Morimoto, S. Anraku, J. Hoshino, T. Yoneda, T. Sato, Surface complexation reactions of inorganic anions on hydrotalcite-like compounds, *J. Colloid Interface Sci.* 384 (2012) 99–104. doi:10.1016/j.jcis.2012.06.072.
- [68] T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima, Decarbonation behavior of Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite-like compounds during heat treatment, *Clays Clay Miner.* 43 (1995) 427–432. doi:10.1346/CCMN.1995.0430405.
- [69] P. Blanc, A. Lassin, Thermoddem: a database devoted to waste minerals, BRGM, Orléans, Fr. <Http://thermoddem.brgm.fr/>. (2007).  
[http://thermoddem.brgm.fr/Fichiers/Thermoddem\\_presentation.pdf](http://thermoddem.brgm.fr/Fichiers/Thermoddem_presentation.pdf).
- [70] S. Tumati, G. Godard, N. Masciocchi, S. Martin, D. Monticelli, Environmental

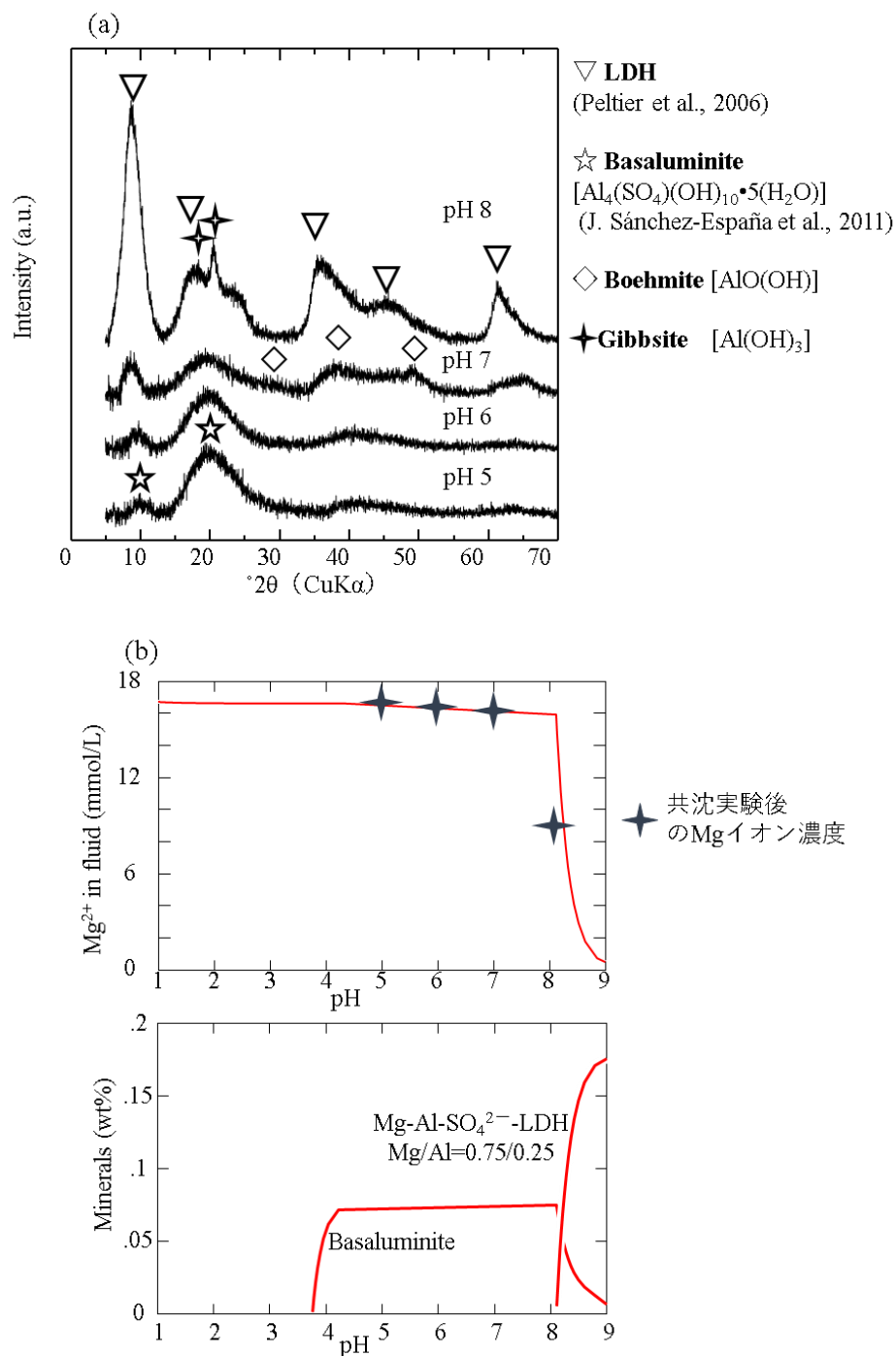
- factors controlling the precipitation of Cu-bearing hydrotalcite-like compounds from mine waters. The case of the “Eve verda” spring (Aosta Valley, Italy), *Eur. J. Mineral.* 20 (2008) 73–94. doi:10.1127/0935-1221/2008/0020-1782.
- [71] F. Adams, Z. Rawajfih, Basaluminite and Alunite: A Possible Cause of Sulfate Retention by Acid Soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41 (1977) 686–692. doi:10.2136/sssaj1977.03615995004100040013x.
- [72] S. Tezuka, R. Chitrakar, A. Sonoda, K. Ooi, T. Tomida, Nitrate Ion-sieve Properties of Layered Double Hydroxides, (n.d.).
- [73] 独立行政法人 日本原子力研究開発機構, セメント材料影響評価技術高度化開発 -4カ年研究成果の取りまとめ-, (2014).
- [74] S. Anraku, I. Matsubara, K. Morimoto, T. Sato, Geochemical Factors for Secondary Mineral Formation at Naturally-Occurring Hyperalkaline Spring in Oman Ophiolite, (2017) 17–30.
- [75] D. Dobrzyński, Silica solubility in groundwater from Permian volcanogenic rocks (the Sudetes Mts., SW Poland) - The role of reversible aluminosilicate solids, *Geol. Q.* 50 (2006) 407–417.
- [76] 秋田奈生子, オマーンオフィオライトに湧出する高アルカリ泉と沈殿物の地球化学, 修士論文. (2003).
- [77] W. Johannes, Experimental investigation of the reaction Forsterite + H<sub>2</sub>O ⇌ Serpentine + Brucite, *Contrib. to Mineral. Petrol.* 19 (1968) 309–315. doi:10.1007/BF00389413.
- [78] J. Chernosky, The stability of chrysotile, Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, and the free energy of formation of talc, Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, *Geol. Soc. Am. Abstr. with Programs.* (1973).
- [79] D.E. Allen, W.E. Seyfried, Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67 (2003) 1531–1542. doi:10.1016/S0016-7037(02)01173-0.
- [80] C. Marcaillou, M. Munoz, O. Vidal, T. Parra, M. Harfouche, Mineralogical evidence for H<sub>2</sub> degassing during serpentinization at 300°C/300bar, 2011. doi:10.1016/j.epsl.2011.01.006.
- [81] W.E. Seyfried, D.I. Foustoukos, Q. Fu, Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71 (2007) 3872–3886. doi:10.1016/j.gca.2007.05.015.
- [82] M. Yoshizaki, T. Shibuya, K. Suzuki, K. Shimizu, K. Nakamura, K. Takai, S.

- Omori, S. Maruyama, H<sub>2</sub> generation by experimental hydrothermal alteration of komatiitic glass at 300°C and 500 bars: A preliminary result from on-going experiment, *Geochem. J.* 43 (2009) 17–22. doi:10.2343/geochemj.1.0058.
- [83] C. Neal, G. Stanger, Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman, *Earth Planet. Sci. Lett.* 66 (1983) 315–320. doi:10.1016/0012-821X(83)90144-9.
- [84] C. Neal, Calcium and Magnesium Hydroxide Precipitation from Alkaline Groundwaters in Oman, and Their Significance to the Process of Serpentinization, *Mineral. Mag.* 48 (1984) 237–241. doi:10.1180/minmag.1984.048.347.07.
- [85] D. Kelley, G. Früh-Green, J. Karson, K. Ludwig, The Lost City Hydrothermal Field Revisited, *Oceanography*. 20 (2007) 90–99. doi:10.5670/oceanog.2007.09.
- [86] W.A.I. Tabaza, H.C. Swart, R.E. Kroon, Blue luminescence from Bi doped MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by the combustion method, (n.d.) 3–8.
- [87] M. Pens, M. Andreani, I. Daniel, J.P. Perrillat, H. Cardon, Contrasted effect of aluminum on the serpentinization rate of olivine and orthopyroxene under hydrothermal conditions, *Chem. Geol.* (2016). doi:10.1016/j.chemgeo.2016.08.007.
- [88] C. Rinaudo, D. Gastaldi, E. Belluso, Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy, *Can. Mineral.* 41 (2003) 883–890. doi:10.2113/gscanmin.41.4.883.
- [89] G. Zhang, Q. Xiong, W. Xu, S. Guo, Synthesis of bicrystalline TiO<sub>2</sub> supported sepiolite fibers and their photocatalytic activity for degradation of gaseous formaldehyde, *Appl. Clay Sci.* 102 (2014) 231–237. doi:10.1016/j.clay.2014.10.001.
- [90] G. Tartaglione, D. Tabuani, G. Camino, Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 161–168. doi:10.1016/j.micromeso.2007.04.020.
- [91] H. Ghobarkar, O. Schaf, Effect of temperature on hydrothermal synthesis of analcime and vishnevskyite, *Mater. Sci. Eng.* 60 (1999) 163–167. doi:10.1016/S0921-5107(99)00012-4.
- [92] C. Depège, F.-Z. El Metoui, C. Forano, A. de Roy, J. Dupuis, J.-P. Besse, Polymerization of Silicates in Layered Double Hydroxides, *Chem. Mater.* 8 (1996) 952–960. doi:10.1021/cm950533k.
- [93] P.P. Man, M.J. Peltre, D. Barthomeuf, Nuclear magnetic resonance study of the dealumination of an amorphous silica–alumina catalyst, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 1599–1602. doi:10.1039/FT9908601599.
- [94] S.A. Walling, H. Kinoshita, S.A. Bernal, N.C. Collier, J.L. Provis, Structure and properties of binder gels formed in the system Mg(OH)<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O for

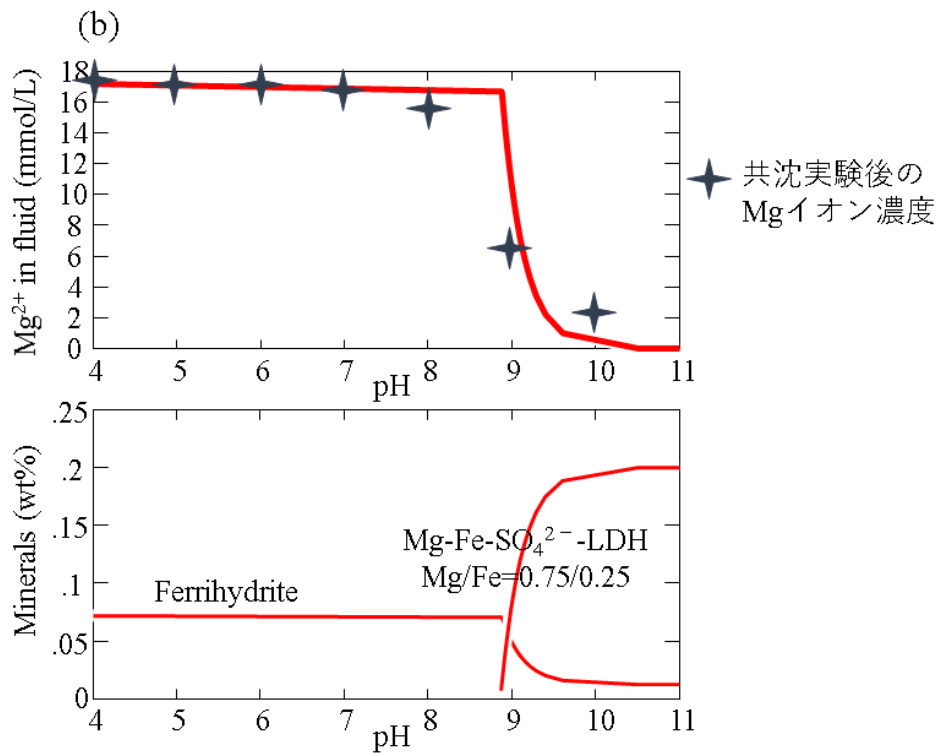
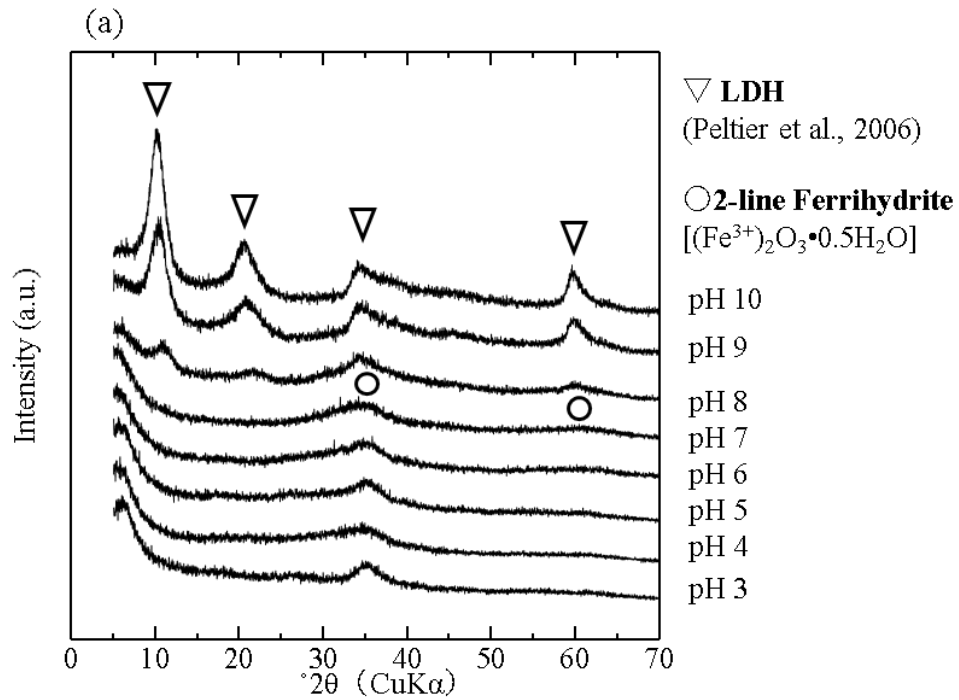
- immobilisation of Magnox sludge, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 8126–8137.  
doi:10.1039/C5DT00877H.
- [95] M. Sakai, T. Ichiki, シリカスケールの形成メカニズムに関する研究, 室蘭工業大学地域共同研究開発センター研究報告. (2013) 8–11. [https://muroran-it.repo.nii.ac.jp/index.php?action=pages\\_view\\_main&active\\_action=repository\\_action\\_common\\_download&item\\_id=9081&item\\_no=1&attribute\\_id=24&file\\_no=1&page\\_id=13&block\\_id=21](https://muroran-it.repo.nii.ac.jp/index.php?action=pages_view_main&active_action=repository_action_common_download&item_id=9081&item_no=1&attribute_id=24&file_no=1&page_id=13&block_id=21).
- [96] M. Andreani, I. Daniel, M. Pollet-Villard, Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine, *Am. Mineral.* 98 (2012) 1738–1744.  
doi:10.2138/am.2013.4469.

## 付録

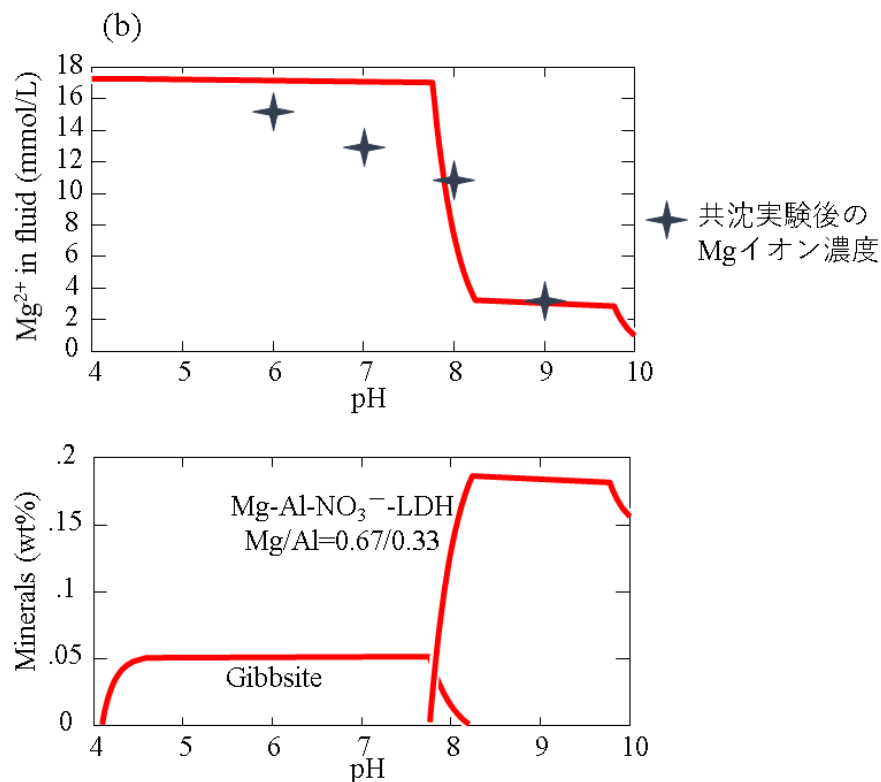
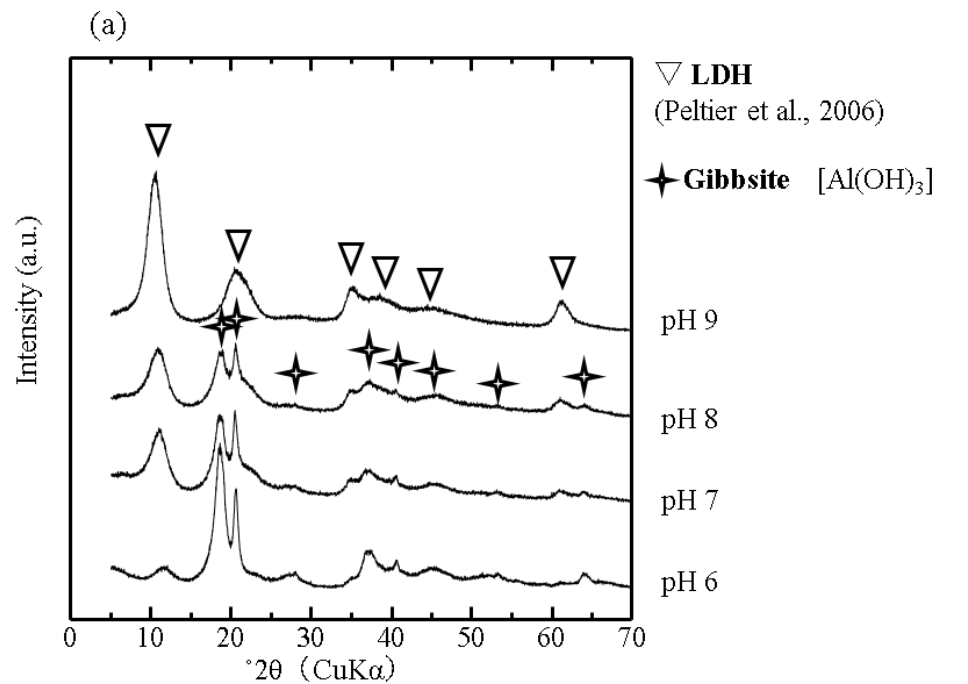
3.4.1 章で示していない系における、生成相の XRD 分析結果と溶液の ICP-AES 分析結果を再現できる最適な熱力学的モデル



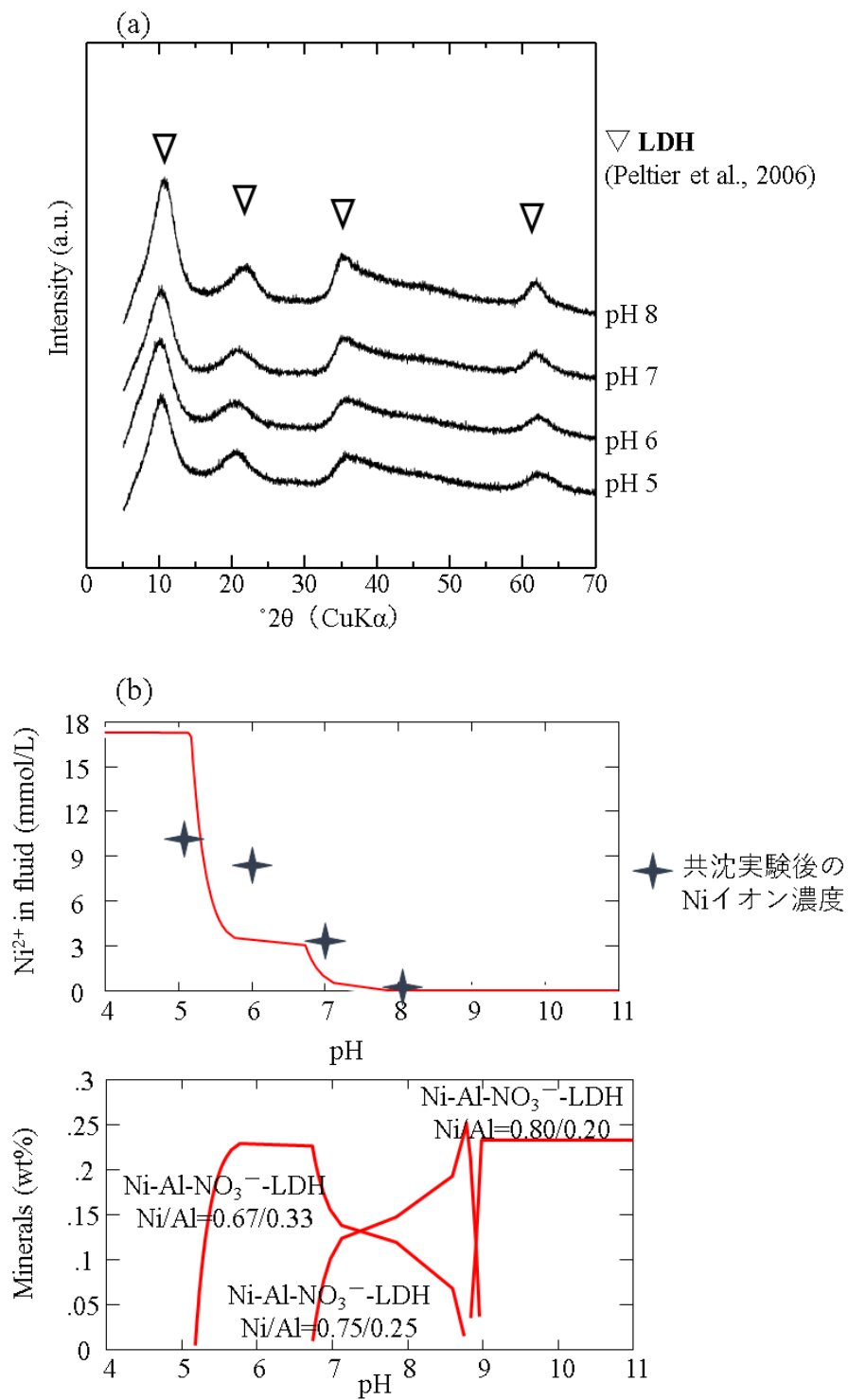
(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in Mg-Al-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> system.



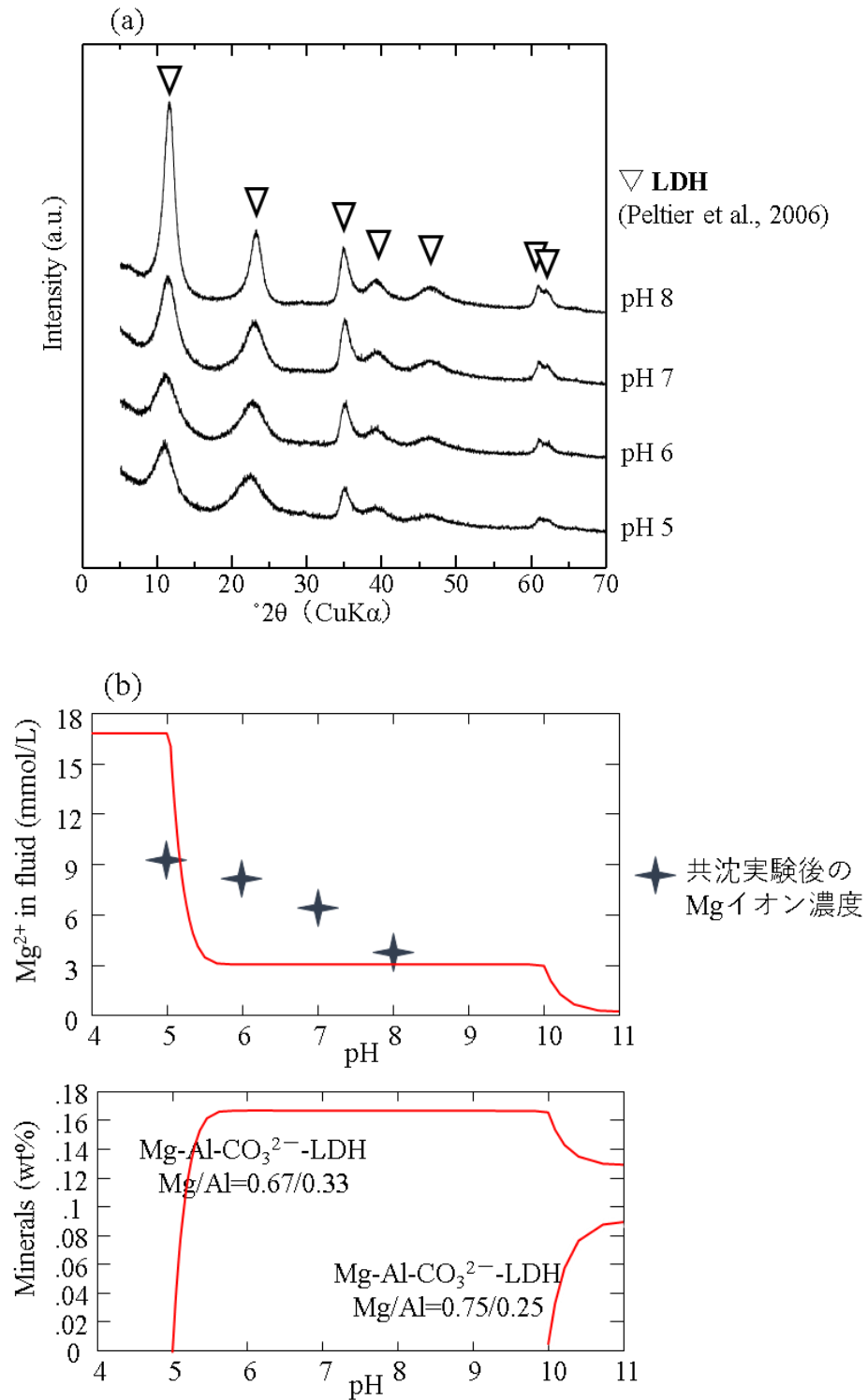
(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in Mg-Fe-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> system.



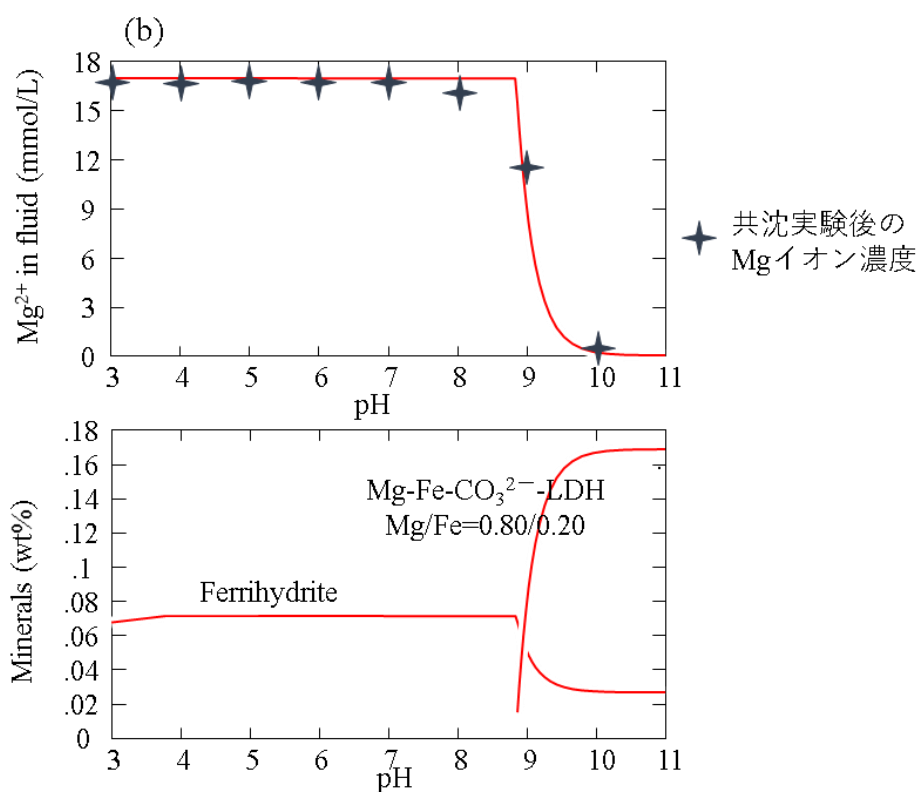
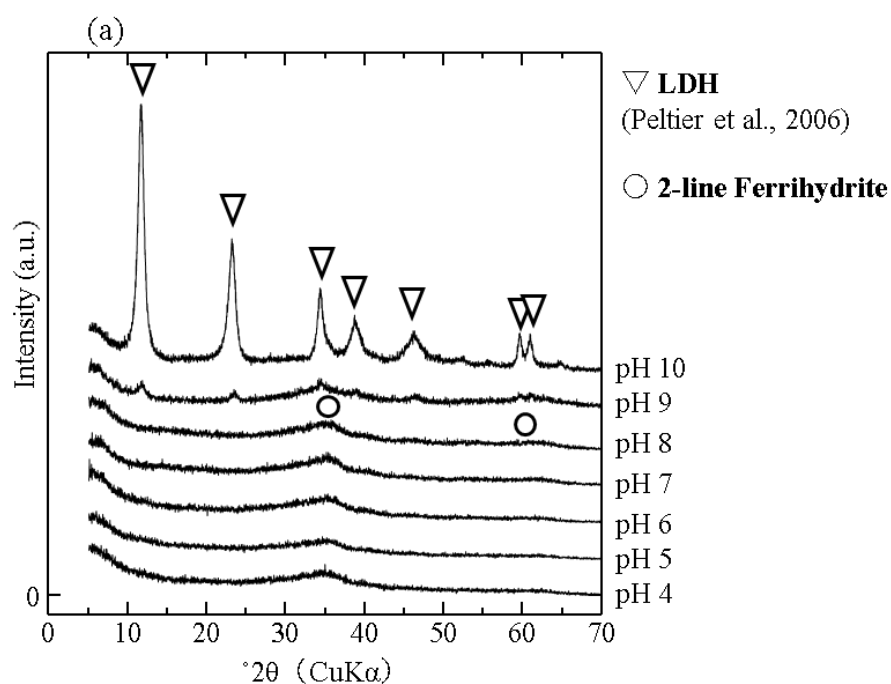
(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in  $\text{Mg-Al-NO}_3^-$  system.



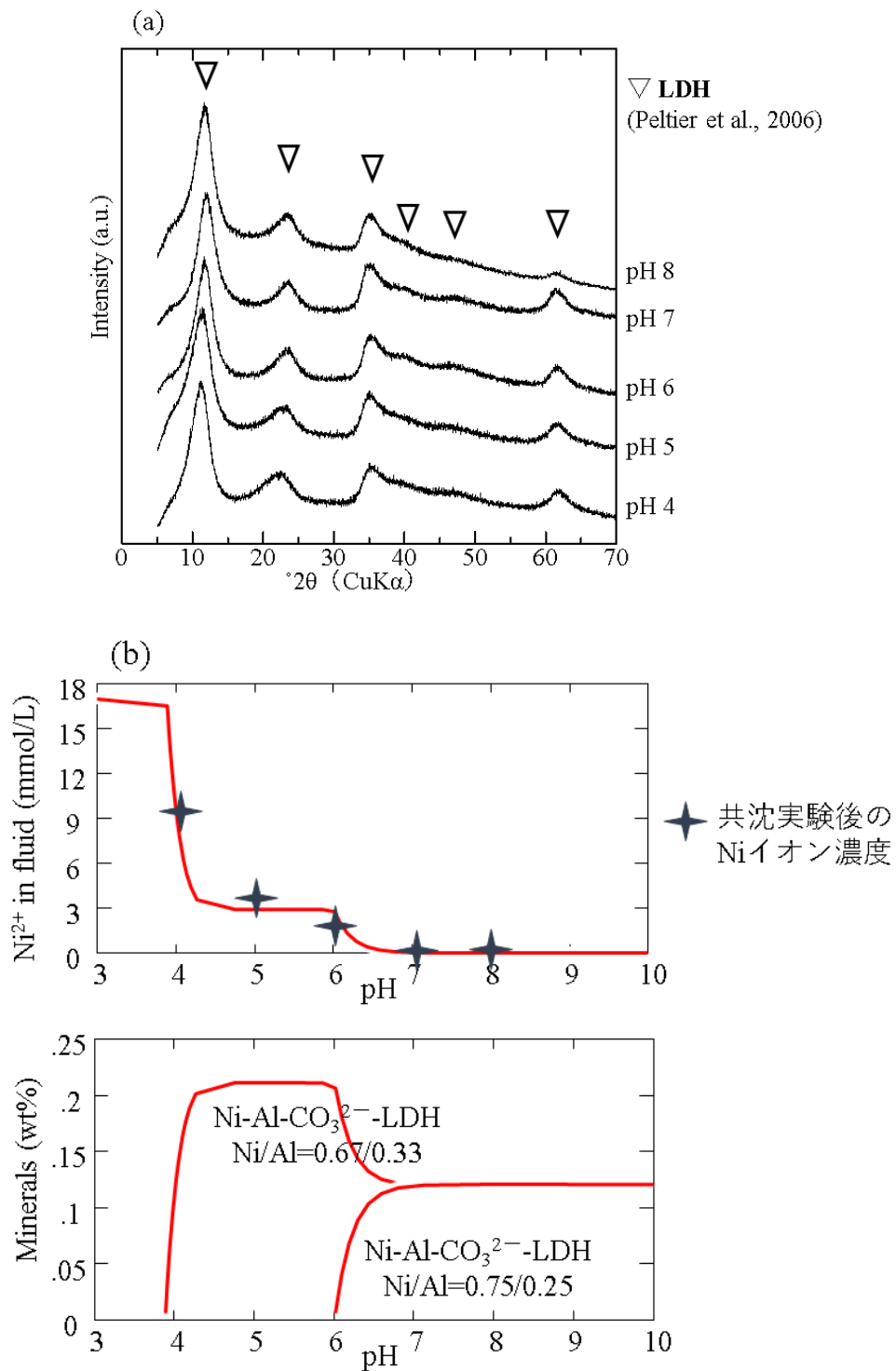
(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in Ni-Al- $\text{NO}_3^-$  system.



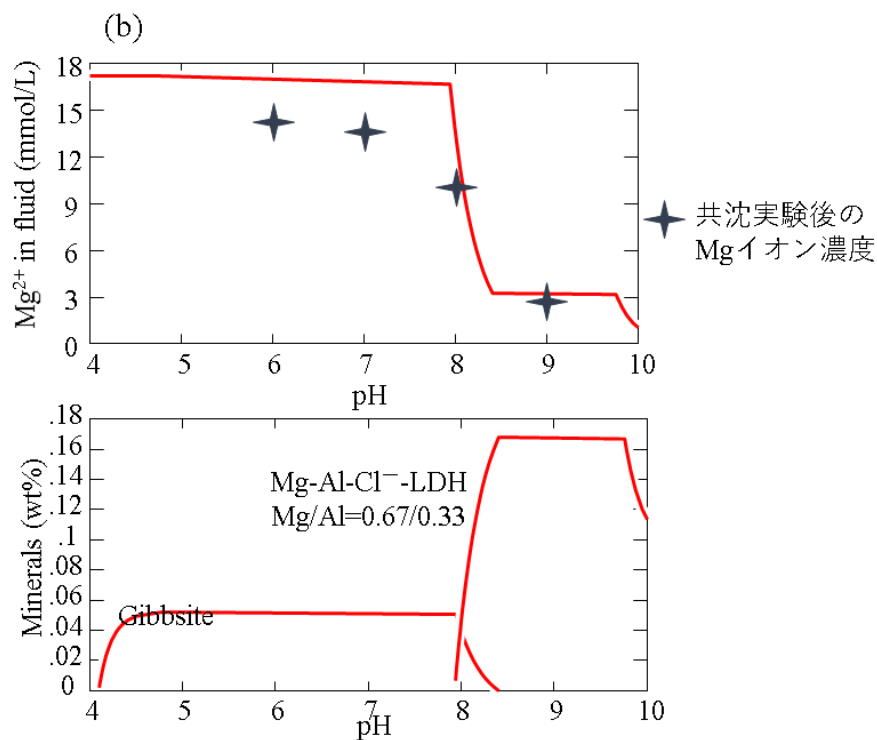
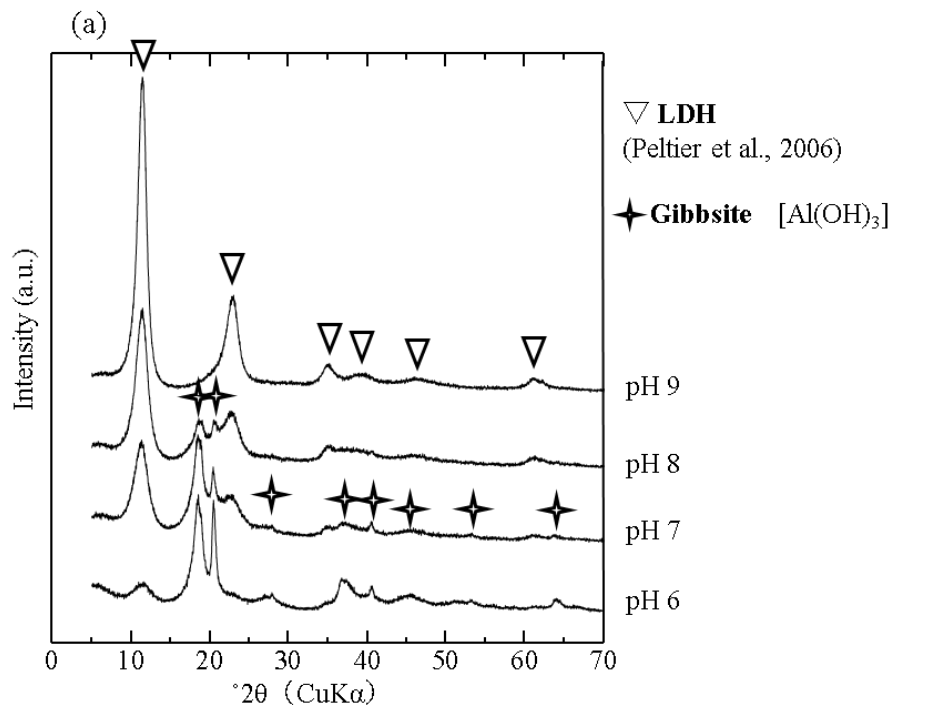
(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in Mg-Al-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> system.



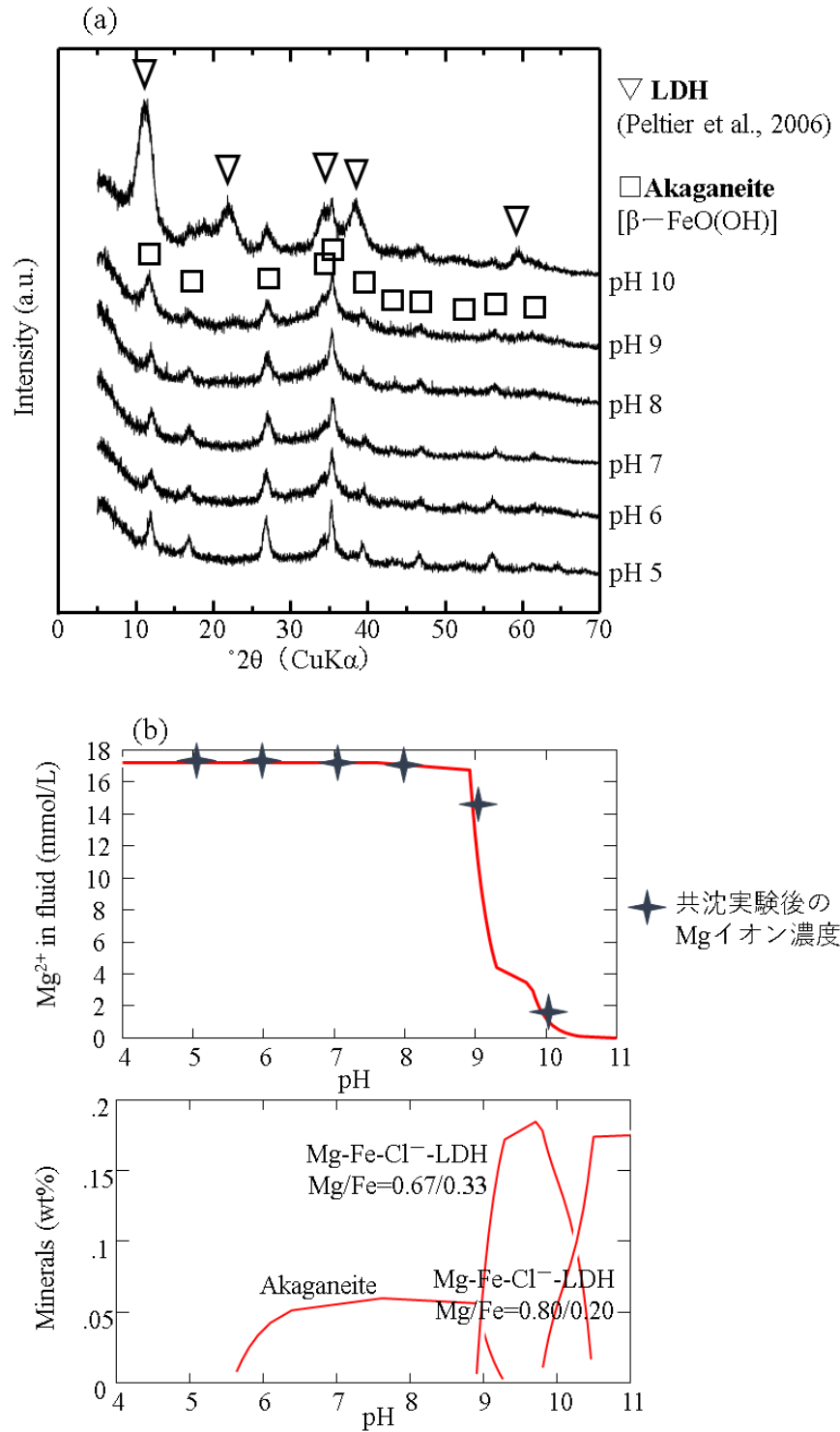
(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in Mg-Fe-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> system.



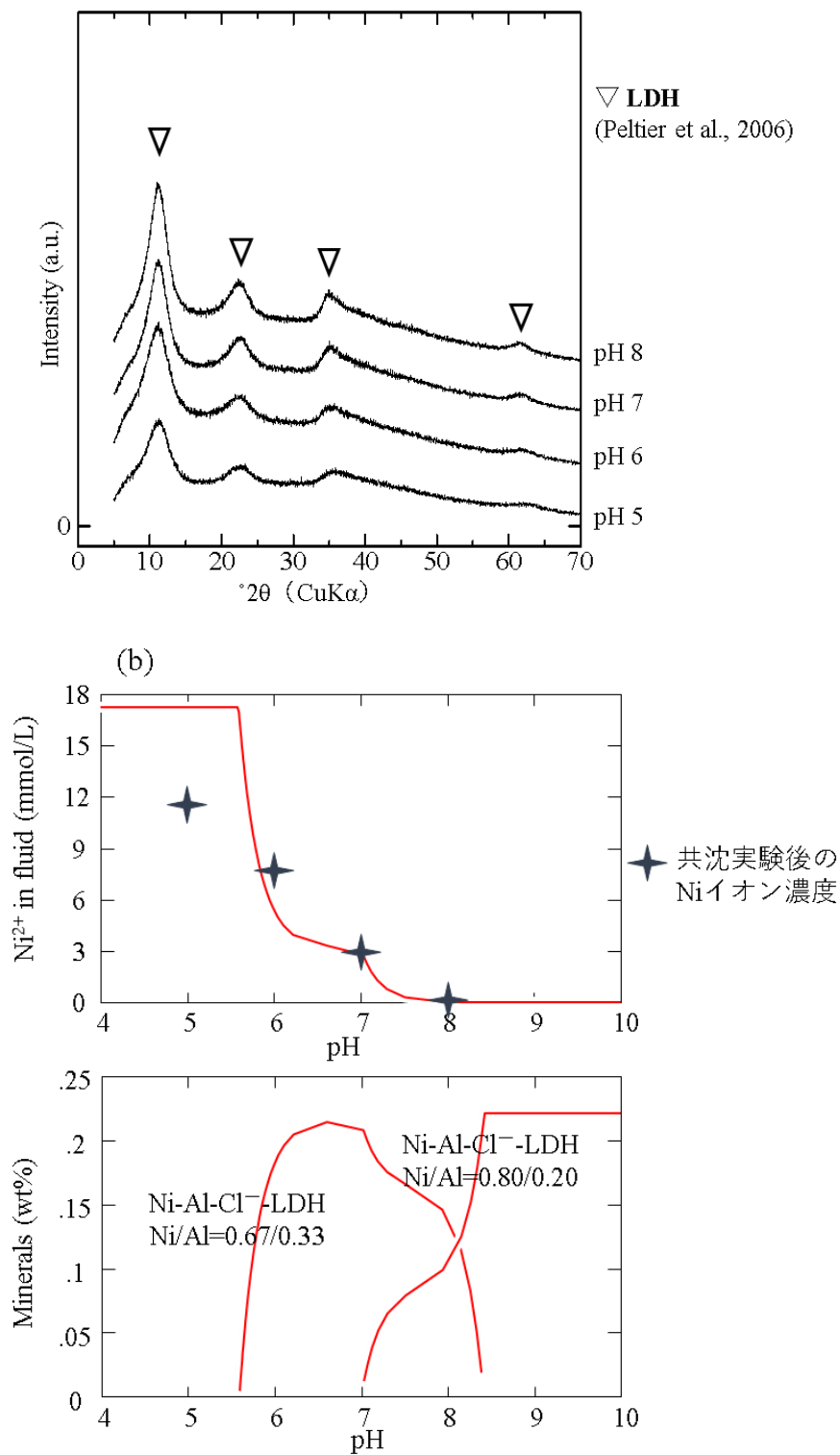
(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in Ni-Al-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> system.



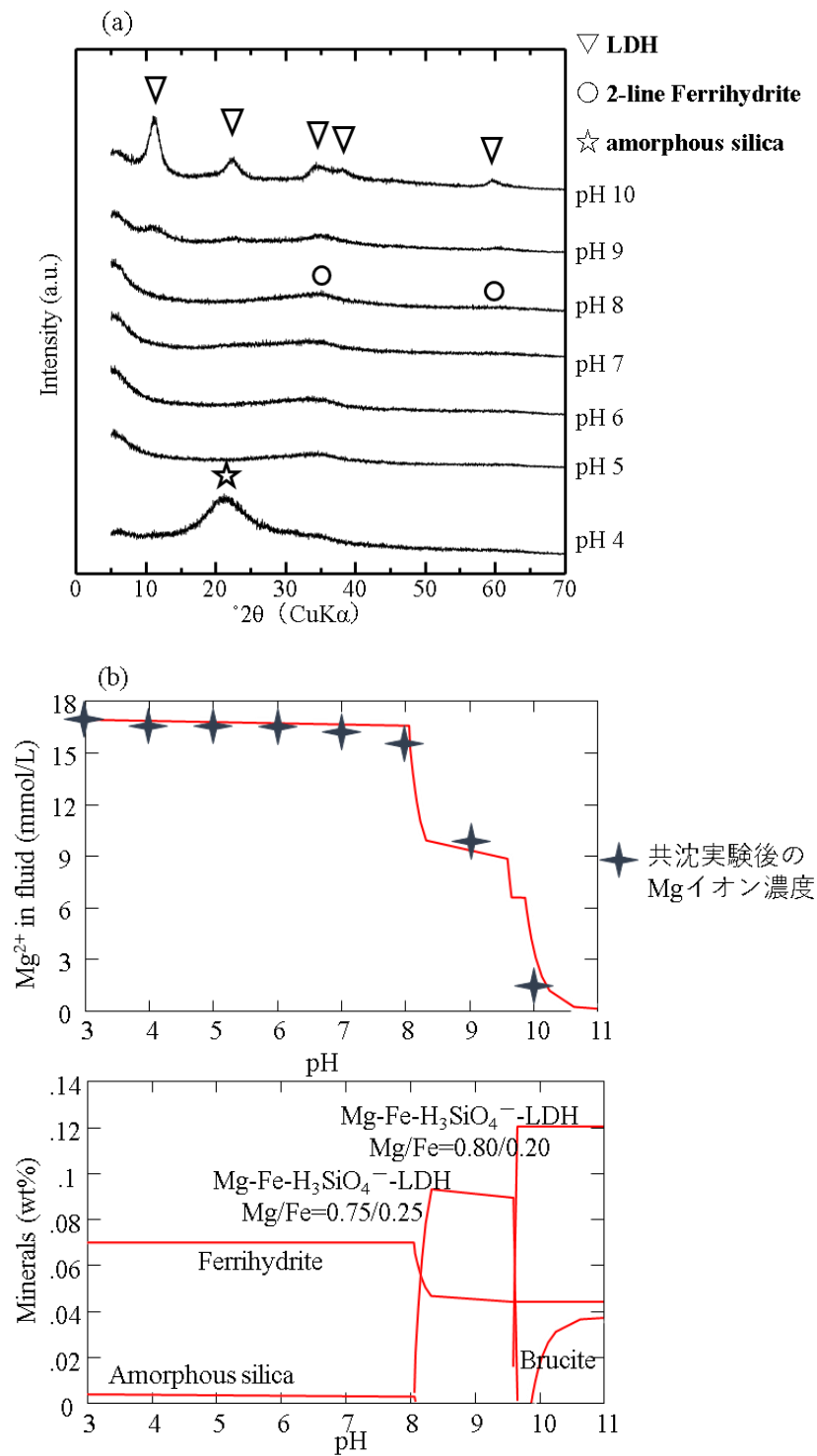
(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in Mg-Al-Cl<sup>-</sup> system.



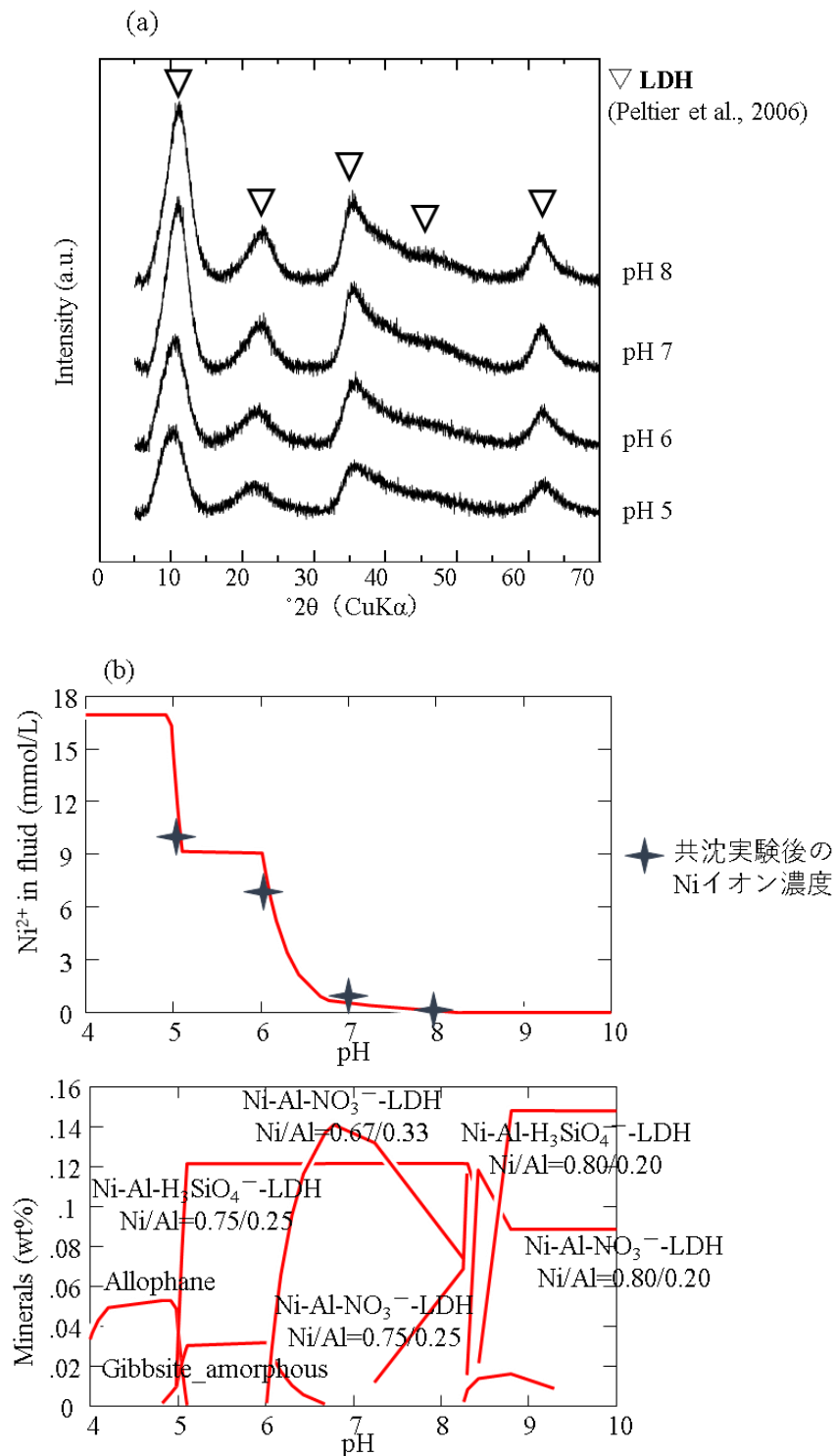
(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in Mg-Fe-Cl<sup>-</sup> system.



(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in Ni-Al-Cl $^-$  system.



(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in Mg-Fe-H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> system.



(a) X-ray diffraction patterns of solid samples after coprecipitation experiment and  
(b) reaction modeling in Ni-Al-H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> system.