



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	酸化マグネシウムを利用した鉍物化学反応によるホウ素の不溶化 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	野澤, 笑子
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13355号
Issue Date	2018-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71963
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Shoko_Nozawa_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 野澤 笑子

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

学位論文題名

酸化マグネシウムを利用した鉱物化学反応によるホウ素の不溶化

(Immobilization of boron by mineral chemical reaction using magnesium oxide)

汚染土壌の不溶化処理は、汚染土壌に不溶化材を混合するのみで処理が完了し、汚染土壌の搬出の必要がないため汚染拡散リスクも小さい、有用な処理法である。しかし、同一の有害物質と不溶化材の組み合わせでも、不溶化効果が安定して現れないため、設計可能な技術とは言えない。この原因は、土壌中で不溶化された重金属類がどのような形態で存在し、どの程度安定的に土壌中に保持されるのかという知見が欠けていることにある。本研究では、土壌中の鉱物化学反応を利用して不溶化反応をコントロールできるのではないかと考え、不溶化を設計可能な技術にすることを目的とした。本研究では有害物質としてホウ素、不溶化材として酸化マグネシウムを対象としている。ホウ素は、汚染件数は少ないものの、土壌中では電気的に中性であり土壌鉱物に吸着しにくいことに加え、一般的にホウ酸塩の溶解度が高く難溶性塩を形成させることが難しいため、有効な不溶化方法が確立されていない。酸化マグネシウムは様々な重金属類に対して効果を示すことが知られているが、どのような鉱物化学反応を利用しているのか、その詳細は明らかになっていない。不溶化の鍵となる反応を明らかにできれば、地球化学反応モデルを利用することで環境の変化に伴う溶出量の変化を予測できるようになり、合理的な対策につながる。

本研究は6章で構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第一章は序論であり、研究の背景、目的を示した。

第二章では、酸化マグネシウムによるホウ素の収着実験、および非晶質シリカを添加した収着実験を行い比較検討した。その結果、シリカの共存により生成する鉱物相は異なり、酸化マグネシウムはシリカと反応して低結晶性のマグネシウムケイ酸水和物(M-S-H)を生成し、そこにホウ素が取り込まれた。ホウ素の取り込みは、M-S-Hとの共沈が主な反応メカニズムであることを確認した。また ^{11}B MAS NMR 分析の結果、ホウ素は四配位と三配位で沈殿物中に取り込まれていることが明らかとなった。この反応を地球化学反応モデリングによる再現を試みたところ、M-S-Hの生成量と溶液中のホウ素濃度を再現するモデルの構築に成功した。

第三章では、第二章において、反応pHがホウ素収着率に影響することが示唆されたため、不溶化材添加時の土壌pHを予測する表面錯体モデルの作成を目的とした。本邦には様々な土壌が存在するので、日本を代表する6種類の土壌の詳細なキャラクタリゼーションを実施し、鉱物組成と腐植含有量を求め、各土壌試料に対して酸・アルカリ滴定実験を行った。表面錯体モデルはDiffuse Double Layerモデルを用い、鉱物毎に表面種のパラメータを設定した。理論計算から得られた土

壤の表面電荷量は実験値とよく一致し、土壌鉱物の表面水酸基と腐植物質とのプロトン化・脱プロトン化反応によって、土壌 pH を定量的に評価することができた。

第四章では、ホウ素模擬汚染土壌を作成し、酸化マグネシウムの混合後にカラム試験を実施し、第二章、第三章で構築したモデルを組み合わせて、時間によって変化するホウ素溶出濃度を再現できるかどうかを検証した。その結果、一次元反応輸送モデルにおいても M-S-H の生成量を見積もることができ、ホウ素の溶出濃度を評価できた。

第五章では、酸化マグネシウムによるホウ素収着への温度と反応時間の影響を調べるために、反応温度を変えて最長 3 か月の収着実験を行った。反応温度が高いほどホウ素の収着率が低く、ほとんどの条件で反応開始 1 か月後のホウ素収着率を 3 か月後にも維持していたが、初期物質の Mg/Si が小さく反応温度が高い条件では取り込んだホウ素の放出が見られた。これらの結果から M-S-H は天然環境で長期間ホウ素を保持することが予想される。M-S-H が安定相に変質する過程でホウ素が放出される可能性も示唆されたが、問題となるようなホウ素の溶出は起こらないと推察する。

第六章は本研究全体の結論として、得られた知見をまとめた。ホウ素汚染土壌が発生したと仮定して、それぞれの土壌の場合に不溶化に必要な酸化マグネシウム量を、一次元反応輸送モデルを用いて算出し、設計の手順を示した。また、インプリケーションとして、土壌 pH の予測や、第二章で得られた知見が、他の環境においても有用な知見であることを述べた。

以上を要するに、筆者は、様々な土壌中に酸化マグネシウムを投入した際に起こる鉱物化学反応とそれによるホウ素の不溶化メカニズムを明らかにし、それらを地球化学反応モデルで表現することに成功した。これらは、汚染土壌の不溶化を設計可能な技術に成熟させるための第一歩として、環境鉱物学や環境資源工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。