HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Adsorption and co-precipitation behavior of antimony with ferrihydrite and their silica effects [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	周, 爽
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13657号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74049
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Shuang_Zhou_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　周 爽

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

学位論文題名

Adsorption and co-precipitation behavior of antimony with ferrihydrite and their silica effects
(フェリハイドライトによるアンチモンの吸着・共沈挙動とシリカの及ぼす影響)

アンチモンは、幅広い工業分野で利用されており、その 9 割以上を中国で生産している。アンチモンを濃集している鉱石鉱物は硫化アンチモン鉱物の輝安鉱であり、鉱山内での輝安鉱の酸化溶解により、中国では多くのアンチモン鉱山で高濃度のアンチモン含有酸性鉱山廃水の問題が深刻化している。アンチモン含有廃水の処理に用いられる吸着材や、鉱山における自然浄化プロセスにおける吸着物質として、鉄水酸化鉱物であるフェリハイドライト (Fh) が注目され精力的に調べられてきた。しかし、天然に存在する Fh は様々な元素に対する吸着力が高く、特にシリカと共存していることが多いが、Fh によるアンチモンの吸着に対するシリカの影響に関しては全く調べられておらず、それを予測するモデルも確立されていない。また、自然浄化プロセスでは、吸着だけでなく共沈プロセスでも重金属が Fh により収着されることが知られているが、共沈プロセスにおけるアンチモンの収着やそれに対するシリカの影響についても全く調べられていない。

そこで本研究では、3 価と 5 価のアンチモンの Fh への吸着・共沈反応について、反応 pH、イオン強度、吸着材と溶液の重量比を変化させて実験的に調べ、吸着反応に関してはその吸着量を予測するモデルの構築を行うとともに、シリカの影響についても定量化を行った。

第 1 章では、研究の背景を述べ、アンチモン汚染や Fh によるアンチモンの吸着に関する先行研究の問題点を整理した。また、天然における Fh によるアンチモンの浄化を理解するためには共存するシリカの影響を明らかにする必要性がある事を明示し、本研究の目的を示した。

第 2 章では、Fh による重金属類の吸着やその定量化のためのモデリングに関してレビューした。特に、表面錯体モデリングに関しては詳細に文献レビューして、3 価と 5 価のアンチモンのフェリハイドライトへの吸着モデル構築のために必要な情報をまとめた。

第 3 章では、様々な pH 条件における 3 価と 5 価のアンチモンの Fh への吸着実験を行うとともに、吸着媒体である Fh の吸着前後の固相の分析を行い、その吸着メカニズムや吸着挙動に対する pH や溶存シリカ量の影響を考察した。その結果、3 価アンチモンは pH 条件に関わらず内圏錯体を形成して強く Fh に吸着するのに対し、5 価のアンチモンは低 pH 条件で Fh に吸着し、その吸着量は pH が上昇するにつれて吸着量が減少することが明らかとなった。シリカと共存させた実験からは、シリカは内圏錯体を形成して強く Fh に吸着してその吸着サイトを占有するため、3 価と 5 価のアンチモンの吸着を阻害することが明らかとなった。

第 4 章では、3 価と 5 価のアンチモンの Fh への吸着に対して、それらの吸着量に影響すると考

えられる反応 pH、イオン強度、吸着材と溶液の重量比を変化させて実験的に調べた。本吸着実験の条件下では、異なる pH やイオン強度の条件に関わらず、大部分の 3 価アンチモンは Fh により吸着除去されるのに対し、5 価のアンチモンの吸着量は反応 pH、イオン強度、吸着材と溶液の重量比により、その吸着量が大きく影響されることが明らかとなった。また、それらの吸着量を予測するモデル構築のため、既存の拡散二重層表面錯体モデルにより実験結果の再現を試みた。しかしながら、5 価のアンチモンの吸着実験結果の一部を再現することができなかったため、拡張三重層モデルで実験結果を再現するため、モデリングに必要な反応式や平衡定数、パラメータを整備した。その結果、すべての実験結果を再現することに成功した。また、このモデルに既存の Fh によるシリカの表面錯体反応を組み込み、シリカ影響が認められた実験結果の再現を試みたところ、そのシリカの影響を見事に表現することに成功した。

第 5 章では、様々な pH 条件における Fh と 3 価と 5 価のアンチモンの共沈実験を行うとともに、吸着実験との比較を行った。また、共沈挙動に対するシリカの影響についても検討した。その結果、3 価と 5 価のアンチモンの Fh に対する吸着では共存シリカが大きな影響を与えるが、共沈挙動ではシリカ量に関わらず、3 価と 5 価のアンチモンは Fh と共に固相に収着されることが判明した。

第 6 章では、本研究を通しての結論を述べるとともに、本研究の工学的、環境化学的意義について著者の考えるところが記述されて特に中国で大きな問題となっているアンチモン汚染問題を解決するため、特にシリカが共存するアンチモン汚染水の Fh による浄化効率を予測するために必要な定量的なデータを精緻に取得し、様々な競合イオンの存在する中でのアンチモンの吸着量を予測するモデルを構築する等、環境鉱物学や環境資源工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、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。