

学 位 論 文 題 名

Adsorption mechanisms of inorganic anions on
hydrotalcite-like compounds and
their post-adsorption behaviors

(ハイドロタルサイト様化合物に対する無機陰イオンの
吸着機構と吸着後の挙動)

学位論文内容の要旨

人間活動により生み出される廃棄物の処分環境下において、有害イオンの挙動が問題となる事例が数多く知られている。その中でも特に、アルカリ環境を生じる処分環境での有害陰イオンの溶出が問題化している。例えば、製鉄過程で生成する鉄鋼スラグや火力発電で発生するフライアッシュを廃棄あるいは路盤材・建築構造物などとしての二次利用する際に、フッ素やホウ素、ヒ素、クロム、セレンなどの陰イオン溶出が懸念されている。また放射性廃棄物の地層処分においても、バリア材として使用が検討されているセメント系材料による地下水の高アルカリ化が、ヨウ素や塩素など長半減期陰イオン核種の移行に及ぼす影響が懸念されている。環境のアルカリ化によりこのような材料を構成している鉱物の表面は、水酸基の脱プロトン化により負に帯電する傾向がある。このため、アルカリ化により陰イオンは静電的に鉱物表面に吸着され難くなり、陰イオンの挙動に対する有効なマネジメントの必要性が高まってきている。

アルカリ環境において生成が予想される鉱物種には、陰イオン吸着能を特徴的に有するハイドロタルサイト様化合物 (Hydrotalcite-like compounds: HT) と呼ばれる鉱物が知られており、近年その特異な性質に注目が集まっている。HT はイオン交換樹脂に匹敵するほどの非常に高い陰イオン吸着能を有することから、水質汚染物質の吸着除去剤としての利用に関する試みが盛んに行われている。しかしながら、これまでの先行研究では陰イオン吸着の量的議論が重視されているため、実際の陰イオンの吸着形態についての検証は成されていない。

そこで本研究では、HT 表面における陰イオンの吸着機構を解明することを目的とし、吸着形態を識別するために主に粒子分散に関する研究分野で用いられているゼータ電位の測定および分光学的分析を行った。識別される吸着形態の差異は、イオンの移動性に直接的に係わると同時に、HT の鉱物としての物理化学的性質にも影響を与えと考えられる。このことから、HT の等電点と溶解度という物理化学的性質に注目し、イオンの吸着による影響を評価することを試みた。

本研究は、5 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、目的について示した。

第 2 章では、天然において生成している HT の性状について詳細なフィールド調査から記載し、HT の生成条件について溶液化学的な考察を行った。調査対象として、オマーンの超塩基性岩体から湧出している高アルカリ泉と地表水とが混合することで沈殿物を生成しているサイトを取り上げ、溶

液試料の化学組成分析および固体試料の鉱物同定を行った。その結果から HT の生成に関して支配的な因子を明らかにし、実際の廃棄物処分環境に適応し得る HT の生成条件について知見を得た。また、天然で生成している HT の陰イオン吸着特性を評価するために、HT の電子顕微鏡観察および元素組成分析を行った。その結果、HT に対してオキシ陰イオンの一種であるケイ酸イオンが選択的に吸着していることが明らかとなった。

第 3 章では、合成した HT に対して様々な無機陰イオンを吸着させ、吸着等温線を作成することで HT の陰イオン選択性を明らかにした。さらに無機陰イオンを吸着させた HT のゼータ電位測定および赤外吸収スペクトル分析を行うことで、陰イオンの吸着形態について考察した。またこの章では、HT と類似した構造を有するブルーサイトを HT との比較対照試料として取り上げている。ブルーサイトは、第 2 章に示したフィールド調査においてもその生成が確認されており、また高アルカリ環境において特異的に正に帯電した表面を有することが知られていることから、無機陰イオンに対して吸着能を示すことが期待された。HT に吸着させた陰イオンの内、硝酸イオンや塩化物イオンは拡散イオンとして、硫酸イオンは外圏型錯体として、ヒ酸イオンやリン酸イオンは内圏型錯体として HT 表面に吸着していることが明らかとなった。拡散イオンおよび外圏型錯体は、静電的な引力によって吸着体と引き合っている吸着形態であるが、内圏型錯体は吸着体と直接的な結合を持つ吸着形態である。このような吸着形態においては吸着力や移動性において大きな差異があることから、HT に対する陰イオンの吸着性にこの吸着形態の違いが深く関与しているものと推察した。ブルーサイトの陰イオン吸着容量は HT と比較して非常に小さかったが、陰イオン吸着性の序列および陰イオンの吸着形態は HT と同様であった。また加えて、各陰イオンにおける吸着形態の差異と陰イオン自身の固有特性との関連について検討した。その結果、様々なオキシ陰イオンの間で比較した場合、オキシ陰イオンの中心原子の電荷密度が鉱物に対する吸着性および吸着形態の決定に大きく作用していることが示唆された。オキシ陰イオンの中心原子の電荷密度を表現する方法として、イオンポテンシャルと呼ばれる尺度を用いることが有効であることを示した。このイオンポテンシャルが低い値を示すオキシ陰イオンほど鉱物に対して吸着性が高く、内圏型錯体を形成するという傾向が認められた。このイオンポテンシャルは、鉱物に対する陰イオンの吸着性を予測する指標として活用できる可能性が示唆された。

第 4 章では、各陰イオンの異なる吸着反応が HT の物理化学的性質に与える影響について検討を行った。HT の物理化学的性質として等電点と溶解度に注目し、それぞれの計測を行った。この章においても、ブルーサイトを比較対照試料として取り上げた。等電点は各鉱物に固有の物性値であるが、第 3 章で述べているヒ酸イオンやリン酸イオンといった内圏型錯体を形成して HT に吸着する試料では、等電点が明瞭に大きく低下することが確認された。このことから、陰イオンによる内圏型錯体の形成は鉱物表面における固溶体化反応として捉えることができ、鉱物の表面特性に大きく影響を与えることが明らかとなった。また陰イオン吸着平衡後の溶液の化学組成分析および活量計算から、内圏型錯体を形成するヒ酸イオンやリン酸イオンの吸着量が多い試料ほど、HT 自身の溶解度が低下することが示された。このような変化は、ブルーサイトにおいても認められた。鉱物表面での陰イオンの内圏型錯体形成反応は、陰イオン自身の移動性の減少だけでなく、鉱物の安定化にも寄与する反応であることが明らかとなった。

第 5 章は本研究全体の結論であり、得られた知見を総括するとともに、高アルカリ環境において鉱物に対する陰イオンの吸着機構を解析することの重要性について述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 准教授 佐 藤 努
副 査 教 授 米 田 哲 朗
副 査 教 授 恒 川 昌 美

学 位 論 文 題 名

Adsorption mechanisms of inorganic anions on hydrotalcite-like compounds and their post-adsorption behaviors

(ハイドロタルサイト様化合物に対する無機陰イオンの
吸着機構と吸着後の挙動)

現在、アルカリ環境を生じる廃棄物の処分環境での有害陰イオンの溶出が問題化している。例えば、製鉄過程で生成する鉄鋼スラグや火力発電で発生するフライアッシュを廃棄あるいは路盤材・建築構造物などとしての二次利用する際に、フッ素やホウ素、ヒ素、クロム、セレンなどの陰イオン溶出が懸念されている。また放射性廃棄物の地層処分においても、バリア材として使用が検討されているセメント系材料による地下水の高アルカリ化が、ヨウ素や塩素など長半減期陰イオン核種の移行に及ぼす影響が懸念されている。

アルカリ環境において生成が予想される鉱物種には、陰イオン吸着能を特徴的に有するハイドロタルサイト様化合物 (Hydrotalcite-like compounds: HT) と呼ばれる鉱物が知られており、近年その特異な性質に注目が集まっている。しかしながら、これまでの先行研究では陰イオン吸着の量的議論が重視されているため、実際の陰イオンの吸着形態についての検証は成されていない。

そこで本研究では、HT 表面における陰イオンの吸着機構を解明すること、および HT の等電点と溶解度という物理化学的性質に注目し、イオンの吸着による影響を評価することを目的とした。

本研究は、5 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、目的について示した。

第 2 章では、天然において生成している HT の性状について詳細なフィールド調査から記載し、HT の生成条件について溶液化学的な考察を行った。調査対象として、オマーンの超塩基性岩体から湧出している高アルカリ泉と地表水とが混合することで沈殿物を生成しているサイトを取り上げ、溶液試料の化学組成分析および固体試料の鉱物同定を行った。その結果から HT の生成に関して支配的な因子を明らかにし、実際の廃棄物処分環境に適応し得る HT の生成条件について知見を得た。

第 3 章では、合成した HT に対して様々な無機陰イオンを吸着させ、HT の陰イオン選択性を明らかにした。さらに無機陰イオンを吸着させた HT のゼータ電位測定および赤外吸収スペクトル分析より陰イオンの吸着形態を検討した。HT に吸着させた陰イオンの内、硝酸イオンや塩化物イオン

は拡散イオンとして、硫酸イオンは外圏型錯体として、ヒ酸イオンやリン酸イオンは内圏型錯体として HT 表面に吸着していることが明らかとなった。拡散イオンおよび外圏型錯体は、静電気的な引力によって吸着体と引き合っている吸着形態であるが、内圏型錯体は吸着体と直接的な結合を持つ吸着形態である。このような吸着形態においては吸着力や移動性において大きな差異があることから、HT に対する陰イオンの吸着性にこの吸着形態の違いが深く関与しているものと推察した。また、各陰イオンにおける吸着形態の差異と陰イオン自身の固有特性との関連について検討した結果、イオンポテンシャルが低い値を示すオキシ陰イオンほど鉱物に対して吸着性が高く、内圏型錯体を形成するという傾向が認められた。

第 4 章では、各陰イオンの異なる吸着反応が HT の物理化学的性質に与える影響について検討を行った。本来、等電点は各鉱物に固有の物性値であるが、ヒ酸イオンやリン酸イオンといった内圏型錯体を形成して HT に吸着する試料では、等電点が明瞭に大きく低下することが確認された。このことから、陰イオンによる内圏型錯体の形成は鉱物表面における固溶体化反応として捉えることができ、鉱物の表面特性に大きな影響を与えることが明らかとなった。また陰イオン吸着平衡後の溶液の化学組成分析および活量計算から、内圏型錯体を形成するヒ酸イオンやリン酸イオンの吸着量が多い試料ほど、HT 自身の溶解度が低下することが示された。鉱物表面での陰イオンの内圏型錯体形成反応は、陰イオン自身の移動性の減少だけでなく、鉱物の安定化にも寄与する反応であることが明らかとなった。

第 5 章は本研究全体の結論であり、得られた知見を総括するとともに、高アルカリ環境において鉱物に対する陰イオンの吸着機構を解析することの重要性について述べた。

これを要するに著者は、著しく高い陰イオン吸着能を有する HT の天然での生成因子を明らかにし、実際の廃棄物処分環境に適応し得る HT の生成条件について明らかにしたこと、従前は陰イオン交換反応と考えられていた HT の吸着形態は表面や層間での内圏型錯体や外圏型錯体形成であること、HT の陰イオンの吸着形態はその安定性にも影響することを示したものであり、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。