

氏名	べつ しょ まさ ひこ 別 所 昌 彦
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第56号
学位授与の日付	平成14年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻
学位論文題目	機能性材料への適用を目的とした高純度シリカ精製に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 西山 孝 教授 石井隆次 助教授 福中康博

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、枯渇の懸念される結晶質高純度シリカ資源に替わる新しい供給源として、埋蔵量が豊富で、安価な非晶質シリカ資源を提案し、非晶質シリカ原料から高純度シリカを精製する方法を論じた結果をまとめたもので、6章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究を着手するにいたった経緯を述べている。まず、自然界における高純度シリカ資源および高機能性シリカの需給について、これまでの知見を総合して、近未来に向けて新しい高純度シリカ原料の開発が不可欠の事項となっていることを述べ、新しい資源として地熱水溶存シリカと生物起源珪藻土の非晶質シリカが有望であることを強調している。また、本論文の内容について総括的に説明している。

第2章では、地熱水溶存シリカからの高純度シリカ精製方法について述べている。地熱発電所で大量に産出する熱水に含まれるシリカおよび微量成分を分析し、過飽和状態にある熱水中のシリカの凝集機構について調べている。シリカ沈殿促進のために、無機凝集剤であるアルミニウム塩を添加し、シリカ沈殿反応に対する最適の温度、pHなどの条件を明らかにしている。また、地熱水からのシリカ除去は送配管あるいは還元井のシリカスケールの発生を防ぎ、発電効率の向上に寄与することを指摘している。

第3章では、生物起源珪藻土をとりあげ、珪藻土に含まれるシリカおよび42種の微量元素の含有量およびこれらの元素の苛性アルカリへの溶解挙動について述べている。珪藻土は非晶質シリカからなる珪藻殻と粘土鉱物などの碎屑物から構成され、非晶質シリカ成分は苛性アルカリに溶解し、高濃度のシリカ溶液を容易に作製できる。この時に溶出するおもな微量元素はAl, K, Fe, Bであることを明らかにした。また、Al, K, Feは碎屑物からの溶出に由来し、Bは珪藻殻からのものであることを示している。これらのことから、高機能材料の出発原料として、B溶出が格段に少ない湖成層産珪藻土の方が海成層産珪藻土より優れていることを明らかにした。

第4章では、湖成層産珪藻土から作製された高濃度シリカ溶液からのシリカ析出と析出したシリカに含まれる微量成分の関係を、種々の温度、pHなどの条件を変えて調べ、実験的に最適条件を見出すとともに、理論的考察を行っている。溶解温度は80°Cが最適で、pH10.5~9の間で析出したシリカが、Al, Fe, Bの不純物が最も少ないことを明らかにしている。

第5章では、まず、酸リーチングによる不純物の除去について述べ、つぎに、これまでに述べた成果に基づいて、アルカリ溶解、pH調整による析出と酸リーチングを組み合わせた高純度シリカ精製プロセスを具体的に提案し、湖成層産珪藻土から純度99.999%以上のシリカを分離精製できることを明らかにしている。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

太陽電池をはじめ高機能性材料の開発、発展にともない、高純度シリカ原料の供給不足が予測され、新たなシリカ資源の

開発が急務となっているが、本論文では、埋蔵量の少ない従来の結晶質シリカ資源に替わって、埋蔵量の豊富な非晶質シリカ資源から化学的なプロセスにより高純度シリカを精製する方法に関する研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

(1)地熱発電にともない発生する大量の熱水は、利用することなく地下に還元されているが、この熱水には多量のシリカが含まれ、通常、過飽和状態になっている。この点に注目し、熱水溶存シリカから非晶質シリカを凝集、沈殿、回収する方法を考案し、実験的、理論的に回収のための最適の pH 領域および温度条件を明らかにした。つぎに、シリカ沈殿促進には無機凝集剤としてアルミニウム塩が有効で、シリカに対し 1/50 (重量比) の添加量が適切であることを見出した。さらに、地熱水からのシリカ除去は送配管あるいは還元井のシリカスケールの発生を防ぎ、地熱発電効率の向上にも寄与することを明らかにした。

(2)非晶質シリカを多量に含む生物起源珪藻土を海成層、湖成層に分類し、優占珪藻種、共存碎屑物、シリカおよび含有微量元素、苛性アルカリへの溶解挙動を明らかにした。含有微量元素のうち、比較的多量に溶出する Al, K, Fe および IC 材料でとくに問題のある元素 B について詳細に分析した。そして、Al, K, Fe はおもに碎屑物から、B は珪藻殻から溶出することを明らかにした。また、高純度シリカ原料としては、重金属の含有量が少ない珪藻土の方が適していること、珪藻土のなかでも B の溶出量が少ない湖成層産珪藻土が最適であることを見出した。

(3)湖成層産珪藻土の苛性アルカリへの溶解に伴う微量元素の挙動について、加熱温度、攪拌時間、NaOH 水溶液濃度による影響を明らかにした。つぎに、高濃度シリカ溶液からのシリカ回収について、溶液加熱熟成条件や pH 調整によるシリカ析出反応の制御と不純物元素の固液分配挙動を調べ、シリカ精製の最適条件を明らかにした。

(4)湿潤状態の非晶質シリカに酸洗浄法を適用し、不純物 (Al, Fe, B) の除去について最適な条件を明らかにした。さらに、酸洗浄の操作を繰り返すことにより、Al, Fe を段階的に除去できることを見出した。

(5)アルカリ溶解、シリカ析出、酸リーチングの実験結果から導き出された個別の精製プロセスを組み合わせ、湖成層産珪藻土からの高純度シリカ精製プロセスを設計し、純度 99.999% の高純度シリカを精製することに成功した。

以上要するに本論文は、非晶質シリカからエネルギー消費の少ない化学的プロセスにより高純度シリカを精製する方法を確立したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 14 年 7 月 5 日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。