

令和元年6月3日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00601

研究課題名(和文)ゼオライトおよびハイドロタルサイトの複合化によるリンおよび窒素同時除去材の開発

研究課題名(英文) Development of phosphorus and nitrogen simultaneous removal material by compositing zeolite and hydrotalcite

研究代表者

塩見 治久 (Shiomi, Haruhisa)

京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授

研究者番号：60215952

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライト-ハイドロタルサイトの複合硬化体を作製し、陽イオン・陰イオン同時除去を検討した。本研究では、シリカフューム、アルミン酸ナトリウムおよびハイドロタルサイトを用いて、ゼオライト/ハイドロタルサイトの体積比が5/5, 6/4, 7/3, 1/0となるような複合硬化体を作成した。試験溶液のリン濃度および鉛イオン濃度を50ppmおよび40ppmとして除去実験を行ったところ、リンは24時間浸漬で60-70%の除去率が得られた。一方、鉛イオンでは、ゼオライトのイオン交換により60-80%の鉛イオンが除去できることが分かった。また、硬化体の粒径が小さいほどリン酸イオンおよび鉛イオンの除去率が高くなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼオライトの合成とハイドロタルサイトとの複合化を同時に行う固化法においては、イオン交換能を阻害するような夾雑物を含まないため高いイオン交換能が期待できる。また、水酸化アルミニウムあるいはメタカオリンおよび水ガラスを用いたゼオライト固化体の合成方法は、水質浄化材の作製だけではなく、調湿用建材、シックハウス症候群の原因物質等の各種吸着材の開発にも有効な手法である。なお、本申請では排水中のリン酸イオンおよび窒素の除去を対象にしているが、ハイドロタルサイトを用いた枯渇危険資源であるリンの回収、ゼオライトによる有害重金属イオンの除去に対しても効果が期待できるなど、本研究の波及効果と意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We prepared composites of zeolite-hydrotalcite and studied simultaneous removal of cation and anion. In this study, silica fume, sodium aluminate and hydrotalcite were used to prepare a composite solidified body with a zeolite/hydrotalcite volume ratio of 5/5, 6/4, 7/3, 1/0. The resulting composites were classified into 3.0-2.0 mm, 2.0-1.0 mm and 1.0-0.5 mm, and their removal ability of phosphate ion and lead ion was examined. The removal experiment was performed with 50 ppm and 40 ppm of phosphorus concentration and lead ion concentration of the test solution. The phosphate ion was removed by 60-70% after soaking for 24 hours. On the other hand, with lead ion, it was found that 60-80% of lead ion can be removed only by ion exchange of zeolite. Moreover, the smaller the particle size of the composite, the higher the removal rate of phosphate ion and lead ion.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ゼオライト ハイドロタルサイト リン除去 重金属イオン除去 水質浄化材

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、排水中のリンの除去法としては、カルシウムやアルミニウムの安定な難溶性リン酸塩として除去する凝集沈殿法があるが、多量の汚泥が発生するため、汚泥処理設備を備えた特定処理施設でのみ実施可能となる。本研究で対象とするハイドロタルサイトは、2 価金属の水酸化物をホスト層とする層状化合物で、ホスト層の 2 価金属 (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 等) の 1 部が 3 価の金属 (多くの場合 Al^{3+}) に置換されることによってホスト層が正に帯電するため層間に陰イオンを取り込んだ構造をもち、陰イオン交換能を示す。この陰イオン交換能を利用して、リン酸イオンの他、種々の有害陰イオンの除去材としての利用が期待されている。我々の以前の研究で、ハイドロタルサイトを用いたリン酸イオンの除去において、粉碎条件、熱処理条件および層間イオンの種類がリン酸イオンの除去能に大きく影響することが明らかになっており、これら条件を適切に選択することにより優れたリン除去材として利用できることを報告している。

また、ゼオライトについては、研究分担者である塩野が、水酸化アルミニウムあるいはメカカオリン (カオリナイト系粘土の熱処理品) および水ガラス、あるいは微細なシリカ系粉末を主原料として、通常の焼結では作製できないゼオライト単相で強固な固化体の作製に成功しており、水質浄化材や調湿材料への応用を目指している。

2. 研究の目的

本研究は、閉鎖系水域の富栄養化の原因物質である窒素およびリンあるいは有害金属イオンを同時に除去可能な水質浄化材の開発し、河川や湖沼などの水質低下を防止することを目的とする。具体的には、陽イオン交換体であるゼオライトと陰イオン交換体であるハイドロタルサイト様化合物 (以後、ハイドロタルサイトと略称) を複合化することにより、陽イオンであるアンモニア性窒素、あるいは鉛イオンなどの有害重金属イオン、陰イオンであるリン酸イオンおよび硝酸イオンの同時除去を主な用途とする新規な水質浄化材料の創製を目指す。

本研究では、ゼオライト-ハイドロタルサイトの複合固化体での陽イオン・陰イオン同時除去材に絞って検討した。ここでは、安定した複合硬化体を得るために、シリカフューム、アルミン酸ナトリウムを用いたゼオライトの作製法を採用した。

3. 研究の方法

(1) ゼオライト-ハイドロタルサイト複合硬化体の作成

ゼオライト A の化学組成である $Si : Al : Na = 1 : 1 : 1$ となるようにアルミン酸ナトリウム ($NaAlO_2$, 和光純薬工業(株), 和光一級) とシリカヒューム (Elkem 社, **Microsilica Grade 971**, SiO_2 98%) を量り取り、ゼオライト (Ze) とハイドロタルサイト (HT) の体積比率 Ze/HT が 5/5, 6/4, 7/3 および 10/0 となるようにハイドロタルサイト ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) を添加した。その後、各混合物に 30, 35 および 40 mass% のイオン交換水を加えてスラリーを作成した。これらのスラリーを $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ のゴム型に流し込み、90 の水熱条件下で 24 時間熟成し、硬化体を作成した。また、水分量 35 mass% のスラリーについては、 $Ze/HT = 5/5$ よりもさらにゼオライトの含有量が少ない 4/6 の組成の硬化体による鉛除去率と、 $Ze/HT = 7/3$ よりもさらにハイドロタルサイトの含有量が少ない 8/2 および 9/1 の組成の硬化体によるリン除去率を検討するために、 $Ze/HT = 4/6$, 8/2 および 9/1 の組成でも作製した。

(2) 粉末 X 線回折分析

試料の構成物質の同定を粉末 X 線回折分析装置 (XRD, RINT2000, リガク(株)) を用いて行っ

た。また、作製したほぼすべての硬化体の上面には亀裂が存在したため、亀裂部分でも目的とする物質が存在するのか検討するために、水分量 **35 mass%**、**Ze/HT = 10/0** の硬化体表面と内部についても測定を行った。測定条件は電圧 **40 kV**、電流 **40 mA**、スキャンスピード $4^\circ/\text{min}$ 、走査範囲 $5^\circ < \theta < 50^\circ$ とした。

(3) 硬化体による鉛除去

まず、**Pb(NO₃)₂** (ナカライテスク(株), 試薬特級) **0.0643 g** を **1000 mL** のイオン交換水に溶解し、鉛濃度が **40 ppm** の **Pb(NO₃)₂** 水溶液を調製した。得られた溶液に、水分量 **35 mass%** のすべての組成および粒径の硬化体 **0.5 g** を **25 mL** の **Pb(NO₃)₂** 水溶液に **1, 6, 12** および **24** 時間浸漬し、その後、**ICP** 発光分析装置を用いて鉛除去率を算出した。

次に、水分量 **35 mass%** のすべての組成および粒径の硬化体 **0.5 g** を **25 mL** の **Pb(NO₃)₂** 水溶液に **1, 6, 12** および **24** 時間浸漬し、その後、**ICP** 発光分析装置を用いて鉛除去率を算出した。なお、ろ過により硬化体を取り出す直前に **0.1 mol/L** の **HNO₃** 水溶液を **2 mL** 加えた。

(4) 硬化体によるリン除去

KH₂PO₄ (ナカライテスク(株), 試薬特級) **0.2197 g** を **1000 mL** のイオン交換水に溶解し、リン濃度が **50 ppm** の **KH₂PO₄** 水溶液を調製した。得られた水溶液に、水分量 **35 mass%**、**Ze/HT = 5/5, 6/4, 7/3** および **10/0**、粒径 **3~2, 2~1** および **1~0.5 mm** のそれぞれの硬化体 **0.5 g** を **25 mL** の **KH₂PO₄** 水溶液に **1, 6, 12** および **24** 時間浸漬し、その後、**ICP** 発光分析装置を用いてリン除去率を算出した。

4. 研究成果

(1) 硬化体作製における水分量および組成の最適条件

Fig.1 に各組成および水分量の硬化体の **XRD** 分析結果を示す。

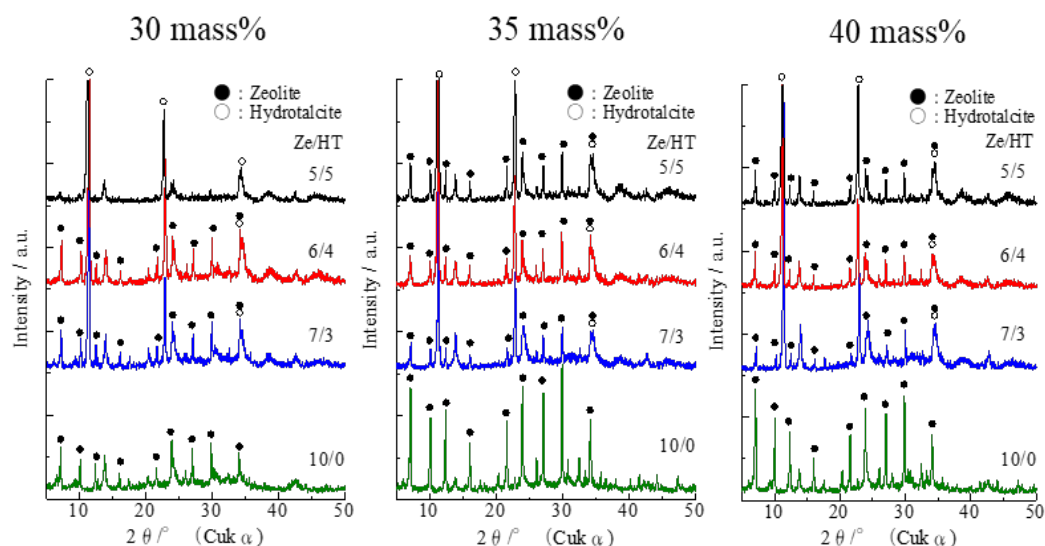


Fig.1 Ze/HT = 5/5, 6/4, 7/3 および 10/0, 水分量 30 mass%, 35 mass% および 40 mass% の硬化体の XRD 分析結果

いずれの硬化体についても、ハイドロタルサイトの回折ピークを確認することができた。また、水分量 **35 mass%** および **40 mass%** のすべての組成の硬化体、水分量 **30 mass%** の **Ze/HT =**

6/4, 7/3 および 10/0 の組成の硬化体についてはゼオライトの回折ピークを確認できたが、水分量 30 mass%, Ze/HT = 5/5 の組成の硬化体では同様の回折ピークを確認できなかった。また、ハイドロタルサイトの回折ピークが確認できたことから、硬化体の作製過程でハイドロタルサイトの構造が崩壊することはなく、いずれの硬化体を用いても陰イオン交換は可能であると言える。

(2) 硬化体による鉛除去実験結果

Fig.2 に硬化体取り出し直前に $\text{Pb}(\text{OH})_2$ を溶解した場合の鉛除去結果を示す。

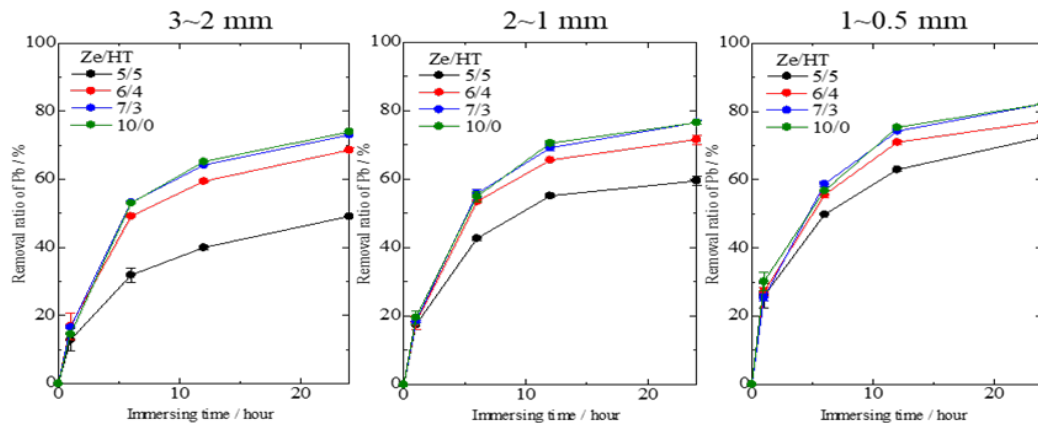


Fig.2 各組成および各粒径の硬化体による鉛除去率

いずれの粒径においても、ゼオライトの含有量が多い硬化体ほど鉛除去率が高くなる傾向が見られ、粒径 1~0.5 mm, Ze/HT = 7/3 の組成の硬化体では、80%以上の鉛イオンを除去することができた。ただし、いずれの粒径においても Ze/HT = 7/3 と 10/0 の組成の硬化体はほぼ同じ除去率を示した。また、粒径の小さい硬化体ほど除去率は高くなり、Ze/HT = 5/5 の組成の硬化体の除去率を粒径で比較すると、24時間浸漬時点で 3~2 mm では 50%、2~1 mm では 60%、1~0.5 mm では 70%以上の鉛を除去することができた。

(4) 硬化体によるリン除去実験結果

Fig.3 に各組成および粒径の硬化体によるリン除去率測定結果を示す。

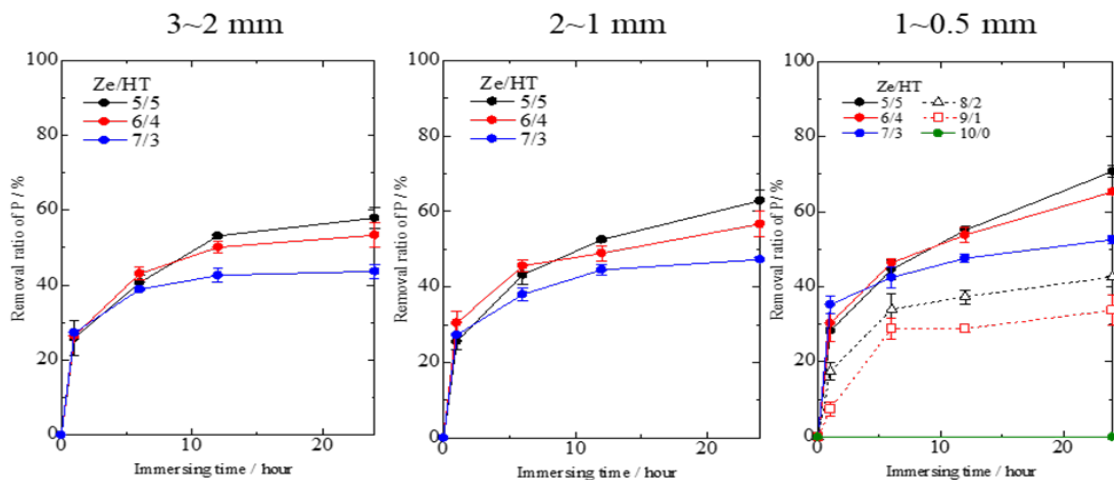


Fig.3 各組成および各粒径の水分量 35 mass%の硬化体によるリン除去率

ハイドロタルサイトを含まない $\text{Ze/HT} = 10/0$ の組成の硬化体ではリンを除去できなかった。次に、ハイドロタルサイトを含む硬化体について、いずれの粒径においてもハイドロタルサイトの含有量が多い硬化体ほどリン除去率は高くなる傾向が見られた。また、粒径の小さい硬化体ほどリン除去率は高くなる傾向が見られ、 $\text{Ze/HT} = 5/5$ の組成の硬化体のリン除去率を粒径で比較すると、24 時間浸漬時点で 3~2 mm では 60%、2~1 mm では 63%、1~0.5 mm では 70% となった。なお、粒径 1~0.5 mm の硬化体について、ハイドロタルサイトの添加量がどの程度まで減らせるかを検討するため、 $\text{Ze/HT} = 8/2, 9/1$ とハイドロタルサイトの含有量を減らしていったが、24 時間浸漬時点のリン除去率はそれぞれ 43%、34% 程度と大きく低下することが分かった。

(5) 結 言

本研究では、陰イオン交換体であるハイドロタルサイトと陽イオン交換体であるゼオライトの複合硬化体の作製を試み、除去対象をリン酸イオンおよび鉛イオンとし、作製した複合硬化体を用いて陰イオンと陽イオンの両方の除去を試みた。

ゼオライトとハイドロタルサイトを複合することで、陽イオン交換能と陰イオン交換能を持つ複合硬化体の作製が可能となり、水分量 35 mass% の前駆体スラリーを 90 で熟成することが硬化体を安定的に作製するために適した条件であることがわかった。

鉛除去率は硬化体のゼオライト含有量が多くなるほど、また粒径が小さくなり表面積が大きくなるほど高くなり、40 ppm の鉛溶液に対して、60-80% の除去率を示した。

リン除去率は硬化体のハイドロタルサイト含有量が多くなるほど、また粒径が小さくなり表面積が大きくなり、50 ppm のリン溶液に対して、60-70% の除去率を示した。

<引用文献>

白川未緒，塩見治久，加圧流動床石炭灰のケイ酸カルシウム系リン吸着剤への応用，材料，第 55 巻，2006，688-692

福井良太，倉橋智彦，塩見治久，北口聡子，白川未緒，ワラストナイト系脱リン剤のリン除去特性に及ぼす石膏添加の効果，材料，第 56 巻，2007，516-520

塩見治久，湖沼の富栄養化に対応する環境調和型セラミックス -ケイ酸カルシウムを主成分とする新規晶析型脱リン剤の開発，京都工芸繊維大学環境科学センター報，22，2010，33-42

二谷友香，塩見治久，ワラストナイト系晶析型脱リン材におけるリン除去メカニズムに関する研究，材料，61 巻，6 号，2012，500-504

吉村晃平，塩見治久，ホタテ廃貝殻の有効利用による晶析型リン除去材の開発，材料，62 巻，6 号，2013，373-376

吉村晃平，塩見治久，晶析型リン除去材として利用した廃ホタテ貝殻による鉛除去，材料，63 巻，6 号，2014，442-445

堤 龍馬，塩見治久，廃貝殻由来 Ca(OH)_2 の炭酸化による晶析型脱リン材の作製，材料，64 巻，6 号，2015，442-446

落合ひとみ，塩見治久，福井良太，山本莉沙子，ハイドロタルサイトのリン除去能に及ぼす粉砕および熱処理の影響，材料，60 巻，6 号，2011，515-520

塩野剛司，新規無機硬化体の合成とその応用，京都府中小企業技術センター技報，No.38，2010，59-62

丸谷浩祐，塩野剛司，岡本康則，もみ殻灰を用いたゼオライト硬化体の合成，材料，62 巻，

9号, 2013, 575-578

松田昌人, 塩野剛司, 岡本泰則, ゼオライト硬化体の調湿特性に及ぼす微細組織の影響, 材料, 63巻, 6号, 2014, 446-450

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4件)

上尾 梓, 伊原 風, 塩見治久, 硝酸亜鉛から合成した層状水酸化物のリン除去特性に及ぼす合成時の pH および熟成温度の影響, 材料, 66巻, 6号, 2017, 398-402 (査読有)

Azusa Agario, Haruhisa Shiomi, Effect of pH and aging temperature on the phosphorus removal properties of layered hydroxide synthesized from zinc acetate, Journal of Asian Ceramic Societies, Vol. 6, 2018, 88-94 (査読有)

姉川 莉央, 上尾 梓, 塩見 治久, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ を出発原料に合成した層状亜鉛水酸化物のリン除去特性, 材料, 67巻, 6号, 2018, 593-597 (査読有)

青地 仁美, 塩見 治久, 硝酸亜鉛水溶液から調製した層状亜鉛水酸化物を前駆体とした酸化亜鉛の合成, 材料, 68巻, 7号, 2019, 印刷中 (査読有)

[学会発表](計 5件)

姉川莉央, 塩見治久, 硫酸亜鉛から合成した層状亜鉛水酸化物のリン除去特性, 第12回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2017

姉川莉央, 塩見治久, 硫酸亜鉛からの層状亜鉛水酸化物の合成およびリン除去特性, 日本材料学会 セラミック部門委員会学術講演会, 2017

姉川 莉央, 上尾 梓, 塩見 治久, 酢酸系層状亜鉛水酸化物から得られる酸化亜鉛の形態に及ぼす熟成条件の影響, 第13回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2018

青地 仁美, 塩見 治久, 硝酸亜鉛から調製した層状亜鉛水酸化物の酸化亜鉛への転移に及ぼす熟成条件の影響, 第13回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2018

青地 仁美, 塩見 治久, 硝酸系層状亜鉛水酸化物を前駆体とした酸化亜鉛の合成, 日本材料学会 セラミック部門委員会学術講演会, 2018

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 塩野 剛司

ローマ字氏名: **Takeshi Shiono**

所属研究機関名: 京都工芸繊維大学

部局名: 材料化学系

職名: 准教授

研究者番号(8桁): **30178850**

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 上尾 梓

ローマ字氏名: Azusa Agario

研究協力者氏名: 姉川 莉央

ローマ字氏名: Rio Anegawa

研究協力者氏名: 藤井 友吾

ローマ字氏名: Yuugo Fujii

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。