

令和元年6月15日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00599

研究課題名(和文)環境にやさしいリンおよび重金属の高効率回収法の構築

研究課題名(英文) Development of Efficient Environment-friendly Recovery Method of Phosphate and Heavy Metals

研究代表者

狩野 直樹 (KANO, Naoki)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：00272857

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：原料物質である金属の種類やモル比を変化させ、また4価(Zrイオン)の導入により、種々のハイドロタルサイト(LDHs)の合成を行った。LDHsによるリン吸着に加え、LDHsの層間にキレート剤を挿入した材料を合成し、水溶液中からの重金属吸着の有用性を検証した。また、最適の新規材料設計の新たな指針とするため、量子化学計算を行った。その結果、(1)3金属型のMgAlZr-LDHが最も高いリン吸着量を示す、(2)LDH-EDTAが最も高い重金属吸着率を示す、(3)pHが大きくなるほど吸着率が大きくなる、(4)本研究で作成したLDHsは、リンおよび重金属の有用な吸着剤になりうる、などがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で行った環境負荷の小さい新規のリン・重金属回収法の開発は、有害物質除去に加え、リンや希少金属の資源回収が可能となる。効率の良い回収法および吸着メカニズムの探究といった学術的意義に加え、資源の安定供給につながる面から、実用化に伴い、産業界に対する寄与も大きいと考える。さらに除去・回収装置としての面をとらえれば、装置産業化することができるので、研究成果をプラントや処理装置に展開できる可能性が考えられる。以上のように、本研究課題は、実用化への発展とともに、経済・産業社会への波及効果も大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Several hydrotalcite-like compounds (LDHs) was synthesized by varying kinds and molar ratios of source materials or introducing tetrad ions (Zirconium ion), and the adsorption experiment of phosphorous anions was conducted. In addition, the chelating agent (e.g., EDTA) was intercalated into LDHs by anion exchange to uptake heavy metals from aqueous solutions. Furthermore, quantum chemistry calculations of reactants, locally stable states, transition states, and products performed to theoretically clarify the adsorption mechanism and adsorption structures. Consequently, the following matters can be mainly drawn: (1) LDH containing tetrad Zr ion (i.e., MgAlZr-LDH) is more effective for the adsorption of phosphate than MgAl-LDH. (2) The intercalation of EDTA leads to improve the adsorption capacity of LDHs. (3) The adsorption capacity of metals increased with increasing pH. (4) The LDHs synthesized in this work can be efficient adsorbents for phosphate and heavy metals.

研究分野：環境分析，環境浄化，資源回収

キーワード：ハイドロタルサイト キレート剤 リン吸着 重金属吸着 吸着メカニズム

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

- (1) 現在、地球上では環境・エネルギー問題が深刻化しており、環境保全対策と同時に資源の確保や安定供給が重要な課題となっている。
- (2) 本研究では、申請者らがこれまで行ってきたバイオマスをベースにして作成した種々の吸着剤による重金属の除去・回収に加えて、新たにリンの吸着・回収のための効率の良い手法を開発することを目指す。

### 2. 研究の目的

- (1) リンおよび重金属の効率の良い吸着剤の作成のため、無機イオン交換体（ハイドロタルサイト）をベースに作成した吸着剤を種々作成して、吸着剤としての有用性を検証し、実用化に役立てることを目的とする。
- (2) 吸着の反応メカニズムや吸着生成物質の安定性・反応性を解明するため、量子化学計算を行い、効率の良い吸着剤作成に向けての設計指針とする。

### 3. 研究の方法

#### (I) ハイドロタルサイトによるリン吸着

原料物質である金属 2・3 価イオン(Zn, Mg, Al 等)のモル比を変化させ、また 4 価(Zr イオン)の導入により、層の化学的性質・電荷密度、層間距離の異なる種々のハイドロタルサイト(LDHs)の合成を行い、熱分析装置(TG-DTA)、走査電子顕微鏡(SEM)、粉末 X 線回折(XRD)、フーリエ変換赤外分光装置(FT-IR)等を用いて特性評価を行う。これらの材料を用いて、pH、振とう時間、振とう温度、吸着剤の投与量等を変化させてリンの吸着実験を行い、吸着に関する最適条件を決定する。その後脱離実験を行い、再利用性の検討を行う。

#### (II) キレート剤を層間挿入したハイドロタルサイトによる重金属の回収

(I)のようにして作成した LDHs に、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)をはじめ、生分解性キレート剤の EDDS や DTPA を層間挿入した材料を作製する。その後、(I)と同様に特性評価を行った後、これらの材料を用いて、pH、振とう時間、振とう温度、吸着剤の投与量等を変化させて希土類元素やウランをはじめ、重金属の吸着実験を行う。また、脱離実験および再利用性の検討を行う。

#### (III) 量子化学計算による吸着反応機構の解明および最適の材料設計指針の構築

LDHs による吸着反応メカニズム、吸着性を左右している化学的・物理的因子の同定、吸着生成物質の反応性・安定性等を理論的に解明するため、Gaussian09, Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)および Quantum ESPRESSO を用いて量子化学計算を行う。

### 4. 研究成果

#### (I) ハイドロタルサイトによるリン吸着

本研究で合成した LDH のうち、 $Mg / (Al+Zr) = 3$ 、 $Al / Zr = 1$  の条件で合成された 3 元素型の  $MgAlZr-LDH(3)$  が最も高いリン吸着量を示した。この LDH について、XRD および FT-IR の結果から典型的な LDH のピークが見られ、層状構造の形成やリン吸着も確認された (Fig. 1, 2)。速度論解析の結果、吸着は擬二次速度論モデルに高い相関を示すことが確認できた。吸着等温線の結果からは、Freundlich モデルに高い相関を示した。また、この吸着には温度依存性が確認され、298K~318K の温度範囲では温度が高いほどより高い吸着量を示し、高温下で自発的に吸着が進行することが確認された。吸着量は、pH の増加に伴い低下が見られた (Fig. 5)。ゼータ電位も、pH の増加に伴い減少しており、OH<sup>-</sup> と陰イオンの形態をとるリン酸イオンが吸着サイトに対して競合することが要因の一つとして考えられる。吸着後の  $MgAlZr-LDH(3)$  からのリンの脱離実験において 0.1 M の NaOH を脱離剤として用いた結果、24 時間で平衡に達することが確認された。また、吸着量に対する脱離量は約 80% となった。

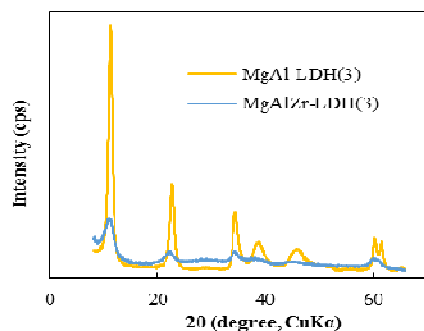


Fig. 1 XRD patterns of  $MgAlZr-LDH(3)$  and  $MgAl-LDH(3)$ .

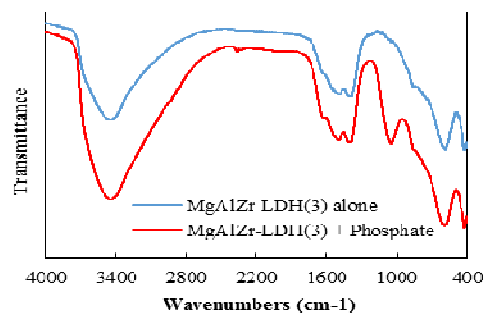


Fig. 2 FT-IR spectra of  $MgAlZr-LDH(3)$  before and after adsorption

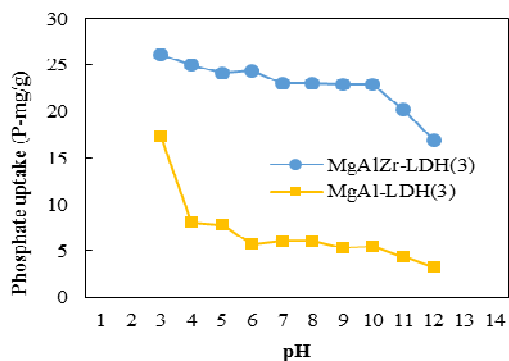


Fig. 3 pH dependence of phosphate uptake from  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  solution.

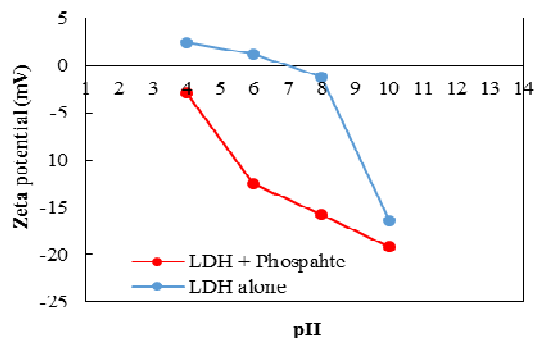


Fig. 4 Zeta potential of MgAlZr-LDH(3) at varying phosphate concentrations.

### (II) キレート剤を層間挿入したヒドロタルサイトによる重金属の回収

元素分析や FT-IR, XRD などの特性評価の結果より, EDTA, EDDS, DTPA などのキレート剤が層間挿入していることが確認できた。元素分析, FT-IR, XRD の結果の一例を Table 1, Fig. 5,6 に示す。

本研究において, キレート剤として EDTA を層間挿入した LDH が最も高い金属吸着量を示した。吸着は, 擬二次速度式に従うことがわかった。またこの吸着は, Freundlich model により適合した。本研究で作成したキレート剤層間挿入の LDHs が金属の有用な吸着剤になりうることも確認できた。

Table 1 Chemical analysis of LDHs synthesized in this work.

	%w t			$M^{II}/M^{III}$	Atomic ratios		Proposed formula
	C	N	H		C/N	H/N	
ZnAl- $\text{NO}_3$	0.06	4.26	2.38	2.10	0.00	5.72	$[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$
ZnAl-EDTA	13.4	3.08	3.60	0.97	4.35	10.6	$[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8]$

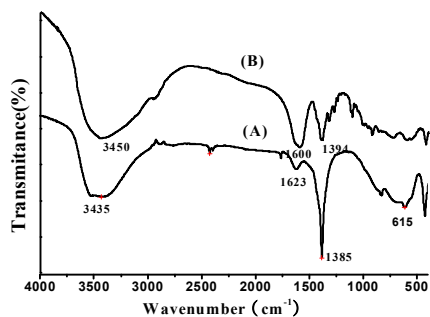


Fig. 5 FT-IR spectrum of (A) ZnAl- $\text{NO}_3$ , (B) ZnAl-EDTA

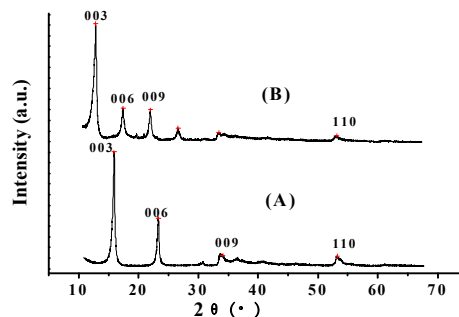
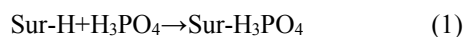


Fig. 6 XRD of (A) ZnAl- $\text{NO}_3$ , (B) ZnAl-EDTA

### (III) 量子化学計算による吸着反応機構の解明および最適の材料設計指針の構築

実験的に観測されている反応物質と生成物質との安定構造最適化・安定構造エネルギーの計算を行い, それらの状態の間に存在する局所安定状態・遷移状態の構造最適化・エネルギー・振動数などを検討した。吸着における反応メカニズムや反応生成物質の安定性, 局所安定状態と遷移状態について解明して, 最適の材料設計の指針とするために量子化学計算を行った。これらの計算結果から, 吸着物質—吸着剤における, 反応物質から反応生成物質までの反応経路を完成させた。その図から, 反応物質と反応生成物質との間のエネルギー差を計算することによって, 目的とする吸着生成物質の安定性を理論的に求めた。LDHs によるリン吸着 (反応式 (1), (2)) の経路図の例を Fig. 7, 8 に示す。LDHs によるリン吸着は pH 依存性が小さく, リンの有用な吸着剤になりうることが示された。



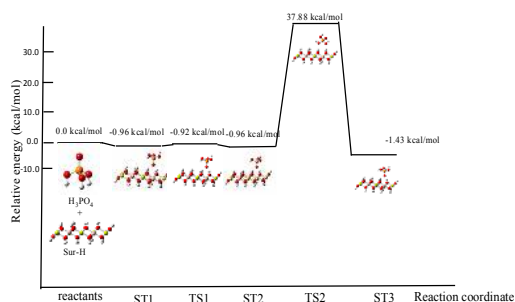


Fig. 7 Reaction pathway for Eq. (1)

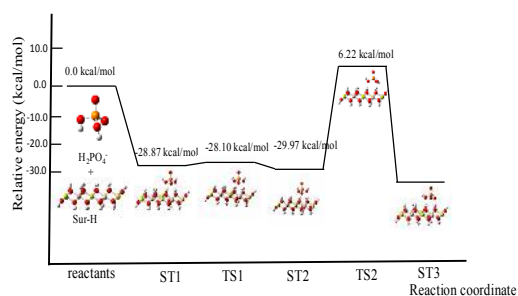


Fig. 8 Reaction pathway for Eq. (1)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① Mishima, K., Deng, Y., Feng, S., Abe, M., Miyamoto, N., Kano, N.: Combined experimental and quantum chemistry studies on the pH dependence of the adsorption efficiency of uranium (VI): Lewis theory of acid-base reactions in adsorption processes. *J. Phys. Chem. C*, **123**, 1032-1040 (2019), doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09155, 査読有
- ② Mishima, K., Du, X., Miyamoto, N., Kano, N., Imaizumi, H.: Experimental and theoretical studies on the adsorption mechanisms of uranium ions on chitosan. *J. Funct. Biomater.*, **9**, 49, 11 pages (2018); doi:10.3390/jfb9030049, 査読有
- ③ Du, X., Yan-Qing, Q. U., Chun, W. U., Kano, N.: Studies on decolorization of orange peel pectin by using corncob activated carbon (CAC), kinetics and thermodynamics of interactions. *J. Appl. Chem. Sci. Int.* **9**(1), 39-51 (2018), 査読有
- ④ Du, X., Deng, Y., Sekiguchi, S., Miyamoto, N., Kano, N., Imaizumi, H.: Study on Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Cross-Linked Chitosan. *J. Environ. Sci. Eng. A* **7**, 1-7 (2018); doi: 10.17265/2162-5298/2018.01.001, 査読有
- ⑤ Mishima, K., Du, X., Sekiguchi, S., Kano, N.: Experimental and theoretical studies on the adsorption and desorption mechanisms of chromate ions on cross-linked chitosan. *J. Funct. Biomater.*, **8**, 51, 10 pages (2017); doi:10.3390/jfb8040051, 査読有
- ⑥ Kuribayashi, T., Sugawara, M., Sato, K., Nabekura, Y., Aoki, T., Kano, N., Joh, T., Kaneoka, M.: Stable Isotope Analysis of Hydrogen and Oxygen in a Traditional Japanese Alcoholic Beverage, Sake, from Niigata Prefecture in Japan and Other Countries. *Anal. Sci.*, **33**, 979-982 (2017), 査読有
- ⑦ Kano, N., Pang, M., Deng, Y., Imaizumi, H.: Adsorption of rare earth elements (REEs) onto Activated Carbon Modified with Potassium Permanganate (KMnO<sub>4</sub>). *J. Appl. Sol. Model.*, **6**, 51-61 (2017), 査読有
- ⑧ Yunden, G., Gunchin, B., Kano, N., Kim, H. J.: Recovery of Gold from Aqueous Solution Containing Au (III) by Silicon Organic Polymer. *J. Chem. Chem. Eng.*, **11**, 15-21 (2017) doi: 10.17265/1934-7375/2017.01.003, 査読有
- ⑨ Deng, Y., Kano, N., Imaizumi, H.: Adsorption of Cr(VI) onto Hybrid Membrane of Carboxymethyl Chitosan and Silicon Dioxide. *Journal of Chemistry*, Vol. 2017, Article ID 3426923, 8 pages (2017) doi:10.1155/2017/3426923, 査読有
- ⑩ Zhang, S., Kano, N., Imaizumi, H.: Synthesis and Characterization of LDHs (Layered Double Hydroxides) Intercalated with EDTA (Ethylenediaminetetraacetic Acid) or EDDS (N, N'-1, 2-Ethanediyllbis-1-Aspartic Acid). *J. Environ. Sci. Eng. A* **5**, 549-558 (2016) doi: 10.17265/2162-5298/2016.11.001, 査読有
- ⑪ Deng, Y., Kano, N., Imaizumi, H.: Removal of Chromium from Aqueous Solution Using Hybrid Membrane of Chitosan and Silicon Dioxide. *J. Chem. Chem. Eng.*, **10**, 199-206 (2016) doi: 10.17265/1934-7375/2016.05.001, 査読有
- ⑫ Wang, Y., Morita, S., Kataoka, N., Imaizumi, H., Kano, N.: Observation of Tritium Behavior Both in Monthly Precipitation in Niigata City and in Spring Water at Top of Mt. Zao and Some Mountains in Fukushima Prefecture After the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident. *Radioisotopes*, **65**, 409-414 (2016) doi: 10.3769/radioisotopes.65.409, 査読有
- ⑬ Mishima, K., Zhang, S., Minagawa, S., Kano, N.: Combined experimental and quantum chemical study on the adsorption mechanism of phosphorous anions on the hydrotalcite surfaces. *Functional Materials Letters*, Vol. 9, No. 5 (2016) 1650061 (4 pages) DOI: 10.1142/S1793604716500612, 査読有
- ⑭ Zhang, S., Kano, N., Imaizumi, H.: Adsorption of Cd(II) on Zn-Al LDHs (Layered Double Hydroxides) Intercalated with Chelating Agents EDTA. *J. Chem. Chem. Eng.*, **10**, 60-67 (2016) doi: 10.17265/1934-7375/2016.02.002, 査読有



〔学会発表〕(計 27 件)

1. 花本光司, 狩野直樹, 宮本直人: 「3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)により表面をアミノ基修飾させた活性炭による水溶液中からの銅イオンの除去」日本分析化学会第 67 年会, 東北大学, 2018 年 9 月
2. 喜嶋千裕, 狩野直樹, 宮本直人: 「界面活性剤修飾キトサンビーズを用いた水溶液中の Cr の吸着法の検討」日本分析化学会第 67 年会, 仙台, 2018 年 9 月
3. 青池一樹, 亀井一磨, 宮本直人, 狩野直樹, 今泉 洋: 「ポリビニルアルコール (PVA) を用いたトリチウム水 (HTO 水) 中の T 濃縮手法へのアプローチ」第 55 回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京, 2018 年 7 月
4. 大石皓平, 江野本貴之, 宮本直人, 狩野直樹, 今泉 洋: 「新潟市の湖沼水系と降水における T,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  および各種イオン濃度の挙動」第 55 回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京, 2018 年 7 月
5. 堀井雄太, 宮本直人, 狩野直樹, 今泉 洋: 「プルシアンブルーとその類似体を用いた水溶液中からのセシウム(Cs) 除去法の検討」第 55 回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京, 2018 年 7 月
6. Watanabe, M., Nakadai, Y., Kikuchi, Y., Kano, N., Kim, H.-J.: Plant Cultivation Experiment by Using Synthesized Phosphorus Fertilizer Derived from Sludge Ash and Developing the Phosphorus Recovery Process from Sludge Ash. 7th Asian Conference on Engineering Education (ACEE 2018), Niigata, Japan, June, 2018
7. Tanaka, D., Ito, K., Kano, N., Kim, H.-J.: Synthesizing Fertilizer by Using Recovered-Phosphorus and Developing Recovery Process of Phosphorus from Sludge Ash. 7th Asian Conference on Engineering Education (ACEE 2018), Niigata, Japan, June, 2018
8. Zhang, S., Kano, N., Miyamoto, N., Imaizumi, H.: Recovery of Rare Earth Elements from Aqueous Solution by Layered Double Hydroxide Intercalated with Chelating Agents. International Symposium on Fusion Tech (ISFT2018), Niigata, Japan, January, 2018
9. Du, X., Deng, Y., Miyamoto, N., Kano, N., Imaizumi, H.: Study on Cross-Linked Chitosan for Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution. International Symposium on Fusion Tech (ISFT2018), Niigata, Japan, January, 2018
10. Kikuchi, Y., Kano, N., Kim, H.-J.: Behavior of Phosphorus Recovery Rate under each pH in Phosphorus Recovery Process from Sludge Ash. International Symposium on Fusion Tech (ISFT2018), Niigata, Japan, January, 2018
11. 松下周平, 関口俊介, Deng Yanling, 花本光司, 宮本直人, 狩野直樹, 今泉 洋: 「PVA-シリカハイブリッド材料を用いた水溶液中の重金属除去法の検討」日本分析化学会第 66 年会, 東京, 2017 年 9 月
12. 吉田 涼, 関口俊介, Pang Meiling, Deng Yanling, 狩野直樹, 今泉 洋: 「アルギン酸-ゼオライトハイブリッド材料による水溶液中のクロム吸着」日本分析化学会第 66 年会, 東京, 2017 年 9 月
13. 安宅謙介, 宮本直人, 今泉 洋, 狩野直樹: 「脂肪酸における T-for-H 交換反応の速度論的解析」第 54 回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京, 2017 年 7 月
14. 山本弘樹, 堀 拓未, 金澤有希久, 狩野直樹, 今泉 洋: 「土壌中の金属の存在形態とタンニン酸および EDOS による重金属の除去の検討」第 54 回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京, 2017 年 7 月
15. 大河原悠真, 堀 拓未, 狩野直樹, 今泉 洋: 「ファイトレメディエーションによるヒマワリを用いた土壌中の U, Cs, Sr 除去の検討」第 54 回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京, 2017 年 7 月
16. 角 真一, 杉田典子, Adiljiang Tiemu, 狩野直樹, 今泉 洋, 渡部直喜: 「佐潟, 鳥屋野潟および周辺河川における近年の環境汚染物質の動態評価」第 54 回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京, 2017 年 7 月
17. Kano, N., Sekiguchi, S., Du, X., Deng, Y., Pang, M., Yoshida, R., Miyamoto, N., Imaizumi, H.: Adsorption of heavy metals from aqueous solution onto some biomaterials. BIT's 6th Annual World Congress of Advanced Materials 2017 (WCAM-2017), China, June, 2017
18. Zhang, S., Kano, N., Imaizumi, H.: Synthesis and Characterization of Layered Double Hydroxides Intercalated with Chelating Agents and Its Uptake of Metallic Ions from Aqueous Solution. BIT's 6th Annual World Congress of Advanced Materials 2017 (WCAM-2017), China, June, 2017
19. Deng, Y., Kano, N.: Adsorption of Chromium(VI) onto Hybrid Membrane of Carboxymethyl Chitosan and Silicon Dioxide. BIT's 6th Annual World Congress of Advanced Materials 2017 (WCAM-2017), China, June, 2017
20. 皆川 翔, Zhang Shuang, 狩野直樹, 今泉 洋: 「無機吸着剤を用いた環境水からのリン回収及び肥料資源化の検討」日本分析化学会第 65 年会, 札幌, 2016 年 9 月
21. 関口俊介, 吉田 涼, Pang Meiling, Deng Yanling, 狩野直樹, 今泉 洋: 「修飾キトサンを用いた重金属吸着の検討および特性評価」日本分析化学会第 65 年会, 札幌, 2016 年 9 月
22. 堀 拓未, Zhang Shuang, 大河原悠真, 狩野直樹, 今泉 洋: 「生分解性キレートを用いた

西洋タンポポおよびガザニアによる土壌中からのカドミウム(Cd)と亜鉛(Zn)の除去」日本分析化学会第65年会，札幌，2016年9月

23. 堀 拓未，金澤有希久，Adiljiang Tiemuer，加藤江里子，佐野健大，山本弘樹，狩野直樹，今泉 洋：「河川底質土および耕作土壌中の希土類元素，ウラン，トリウムの存在形態別分析とバイオ界面活性剤（サポニンおよびタンニン酸）による金属除去」第53回アイソトープ・放射線研究発表会，東京，2016年7月

24. Adiljiang Tiemuer，佐々木麻衣子，安達 峻，角 真一，杉田典子，狩野直樹，今泉 洋，渡部直喜：「酸素安定同位体比および栄養塩濃度から見た新潟県湖沼および周辺河川水の化学的特徴」第53回アイソトープ・放射線研究発表会，東京，2016年7月

25. 松下周平，中森 翔，Xu Liang，押田 美沙，狩野直樹，今泉 洋，渡部直喜：「表面修飾をした雪椿炭を用いた水溶液中クロムの吸着・除去の検討」第25回環境化学討論会，新潟，2016年6月

26. 吉田 涼，関口俊介，Pang Meiling，Deng Yanling，狩野直樹，今泉 洋：「アルギン酸—ゼオライトハイブリッド材料による水溶液中のクロム吸着」第25回環境化学討論会，新潟，2016年6月

27. 堀 拓未，Zhang Shuang，大河原悠真，狩野直樹，今泉 洋：「西洋タンポポとガザニアを用いた土壌中のカドミウム(Cd)および亜鉛(Zn)の吸収」第25回環境化学討論会，新潟，2016年6月

〔図書〕（計 2件）

①Kano, N. and Zhang, S.; Adsorption of Heavy Metals on Layered Double Hydroxides (LDHs) Intercalated with Chelating Agents (Sec. 2, Chap.9, pp. 165-183) 2019, DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80865>, Book Title: Advanced Sorption Process Applications (ISBN 978-1-78984-818-2) 205 pages, In Tech, edited by Serpil Edebali

②Kano, N.; Carboxymethyl-chitosan cross-linked 3-aminopropyltriethoxysilane membrane for speciation of toxic chromium from water (Sec. 2, Chap.2, pp. 19-44) 2018, DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.76035>, Book Title: Chitin-Chitosan - Myriad Functionalities in Science and Technology (ISBN978-1-78923-406-0) 353 pages, In Tech, edited by Rajendra Sukhadeorao Dongre

〔産業財産権〕該当なし

○出願状況（計 0件）

○取得状況（計 0件）

〔その他〕該当なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：今泉 洋

ローマ字氏名：IMAIZUMI Hiroshi

所属研究機関名：新潟大学

部局名：自然科学系（工学部）

職名：教授

研究者番号（8桁）：80126391

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：三嶋 謙二

ローマ字氏名：MISHIMA Kenji

研究協力者氏名：金 熙濬

ローマ字氏名：KIM Hee-Joon

※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。