

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560755

研究課題名(和文) 層状複水酸化物のサイズ効果による新規環境浄化素材の創製

研究課題名(英文) Creation of new environmental clean-up material by effect of size of layered double hydroxide

研究代表者

山崎 淳司 (YAMAZAKI ATSUSHI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70200649

研究成果の概要(和文)：

排水中に含まれる有害陰イオンを吸着・固定できる Mg-Al 系、Fe-Zn 系で、結晶子サイズを 20nm 以下に調整した層状複水酸化物 (LDH) を合成したとくに Fe-Zn 系の Zn 端成分に近いところではブリッジ構造を有するシモンコライト型物質を選択的に生成し、この物質は六価 Cr イオンに対して選択性が認められた。また、再構築法により約 95% の吸着・交換性を有する元の LDH へ再生できることが示された。

研究成果の概要(英文)：

Layered double hydroxide (LDH) adjusted the crystallite size to less than 20nm was synthesized in Mg-Al and Fe-Zn systems. The LDHs were able to adsorb and to fix the contained harmful negative ions in drainage effectively. The simonkolleite type material that had the bridge structure was selectively formed in a point near the Zn end member of the Fe-Zn system, and selectivity was admitted for Cr (VI) ion. Moreover, it was shown to reproduce in former LDH that had adsorption and the exchangeability of about 95% by the restructuring method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：応用鉱物学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：ハイドロタルサイト、層状複水酸化物、シモンコライト、陰イオン交換、イオン吸着固定、ナノサイズ、排水処理

1. 研究開始当初の背景

地層、地下水汚染の原因である有害元素のうち、陽イオンについては粘土鉱物やゼオライトなど安価な天然鉱物を利用した吸着材が用いられている。しかし、ホウ素、フッ素、アンモニア、硝酸・亜硝酸化合物などの陰イオンに対しては、イオン交換樹脂やキレート

剤等により除去可能であるが高価であり、中小企業等では、2013年施行予定の一律排水基準規制に対応できないのが現状である。有害陰イオンを除去する安価な無機吸着剤としては、ハイドロタルサイトに代表される層状複水酸化物 (LDH) などの陰イオン交換性の「規則型ナノ多孔質物質」が有望視されて

いる。しかし、高結晶性 hidroタルサイトは、特に炭酸イオンに対して極めて強いイオン選択性があり、焼成・脱炭酸の操作をしなければ目的有害陰イオンの吸着能が得られず、実用に供されていない。したがって、特に中小企業等では現実的に排水対策ができないために、一律排水基準を全面施行できず、暫定排水基準で何度も修正されながら対応しているのが現時点に続く背景である。

2. 研究の目的

報告者らは、hidroタルサイトの結晶子サイズを 10 nm 以下に調製することで、炭酸イオン選択性を十分に抑制でき、脱炭酸操作をすることなしに、溶液中の希薄なほう素、フッ素、セレン、六価クロムなどの有害陰イオンを同時に吸着・除去する性能が付与されることをすでに実証していた。

そこで、本研究の目的は、第一に、汚染土壌中の多種有害陰イオンを同時かつ高効率に吸着・固定できる安価な新規無機吸着材を創製することである。有力な候補として Mg-Al 系および Fe-Zn 系層状複水酸化物を選択し、そのナノサイズ効果による陰イオン吸着・交換能の変化機構を解明し、最適な組成と合成条件を探索する。第二の目的は、未利用鉱物資源または廃棄物を無害化処理と同時に原料として、最適化した有害イオン吸着・固定材を安価、安定かつ大量生産するプロセスを探索し、地層汚染現場の完全浄化技術を構築、提案することである。

3. 研究の方法

各種 hidroタルサイト系層状複水酸化物のナノサイズ結晶粒子 (NLDH) の調製条件による陰イオン (主な対象は、六価クロム、セレン、ヒ素、ほう素、フッ素、亜硝酸の各イオンなど) 交換・吸着特性を中心とする改質条件の探索を行った。さらに、NLDH 製造のための原料の検討として、アスベスト資源鉱物およびその廃棄物の酸処理により溶出されるマグネシウム、または安価な繊維状マグネシウム資源鉱物である水滑石 (brucite, $Mg(OH)_2$)、さらに各種のアルミニウム含有廃棄物 (アルミドロス、廃蛍光灯の口金、アルミ缶、アルミ合金洗浄溶液やアルミサッシ廃材の溶解液、など) を原料に用いた合成条件を検討した。NLDH の化学成分である 2 価イオンと 3 価イオンの組み合わせとして、鉄、亜鉛やマンガンなど熔融スラグや廃鋳物砂から得られる NLDH についても並行して検討を行った。

実際に地層中に混入する有害陰イオン物質として、セレン、六価クロム、ヒ素、ほう素、フッ素、亜硝酸イオンを選択して、本研究で調製された NLDH (Mg-Al 系および Fe-Zn 系) の組成・形態などについて、これら陰イ

オン種の吸着・固定挙動、選択性 (選択係数) との関係を検討した。また、実施試験としては、各種事業所の排水処理施設、一般廃棄物、管理型廃棄物または石炭灰の地層処分施設の実排水を用いて、顆粒成形体カラムの透水性、対象イオンの吸着・固定、および透過性の試験を行った。

4. 研究成果

(1) Mg-Al 系 NLDH の調製

様々な原料から得られる所定濃度の Mg および Al の酸性塩 (硫酸塩、塩化物または硝酸塩) を溶解させた混合水溶液を調製し、そこに水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。生成された沈殿物を固液分離・洗浄し、所定温度で乾燥した。ここで、反応溶液の pH・反応温度・乾燥温度・イオン比の反応条件の検討を行った結果、NIST 標準試料の合成雲母と金属シリコンを用いて、粉末 X 線回折パターンの回折ピークプロファイルから求めた結晶子サイズが 10 nm 以下であるナノサイズの粒子から構成される Mg-Al 系 LDH 単相の合成に成功した。これにより、工業原料によらず、各種の未利用資源原料や廃棄物を再利用することで、NLDH を生産できることを示した。

(2) Mg-Al 系 NLDH のイオン吸着特性

所定濃度のほう素溶液に、Mg-Al 系 NLDH を 1.0 wt% 添加し、ほう素イオンの選択吸着性を検討した結果を図 1 に示す。

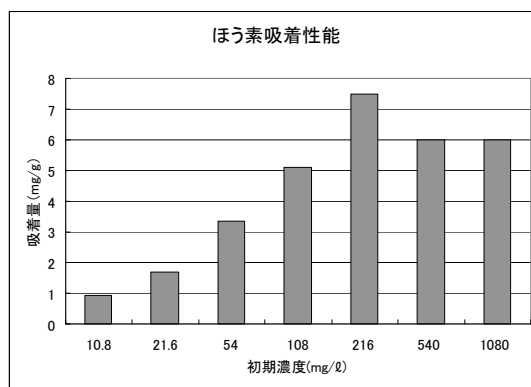


図 1 Mg-Al 系 NLDH のほう素吸着量

対象とする各有害陰イオンの NLDH に対する吸着・交換速度を検討した。その 1 例として、100ppm のフッ素イオン含有水溶液 100ml に NLDH 粉末または市販 LDH 試薬を 0.1g (重量添加で 0.1 質量%) 添加し、攪拌しながらイオンクロマト測定により、溶液中のフッ素イオン濃度を測定した結果を図 2 に示す。

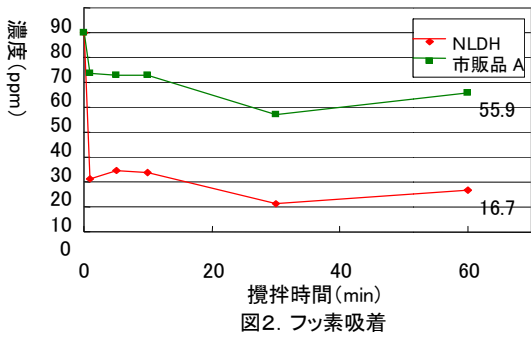


図2 Mg-Al系LDHのフッ素吸着速度

試験の結果、ホウ素については比較的反応時間を要するが、フッ素、六価クロム、セレンでは短時間で吸着されることがわかった。しかも選択吸着後の平衡濃度は市販品に比べて低濃度となり、特にホウ素ではその差が顕著にあらわれることがわかった。

また、複数イオン（フッ素、ホウ素、六価クロム、セレン、ヒ素）の共存状態（各イオン 1mmol/l の混合溶液）で吸着性能を確認した結果を図3に示す。各イオンに選択性は当然あるものの、共存状態で何れのイオンも同時に吸着していることが確認できる。

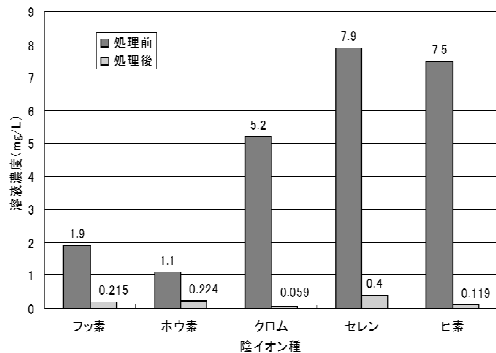


図4 NLDHの共存イオン吸着性能

さらに、NLDHは他のヒドロタルサイト系（Mg-Al系）LDHに比較して、溶液の広いpH範囲で安定した吸着・イオン交換性能を示すことが確認された。図5は、その1例として、ホウ素、フッ素について、pH 3~11の範囲ではNLDHのイオン吸着量が安定していることを示す。NLDHは、pH 3以下の酸性条件ではその結晶構造が破壊され、pH 11以上では水酸化物型が選択的となる（水酸化物型となる）ことがわかった。

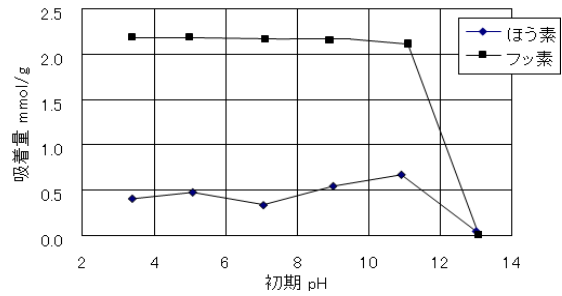


図5 NLDHのイオン吸着量のpH依存性

実際の排水現場では、概して複数イオンが混在しており、特にpH調整等に使用した硫酸イオンが数千ppmの濃度で混在していることが多い。図6に、硫酸イオン共存状態でのほう素吸着量をしらべた結果を示す。硫酸混入排水の場合、硫酸イオン濃度が1,000 mg/L程度までであれば、標準溶液試験と同程度の吸着量を確保できることが確認できた。

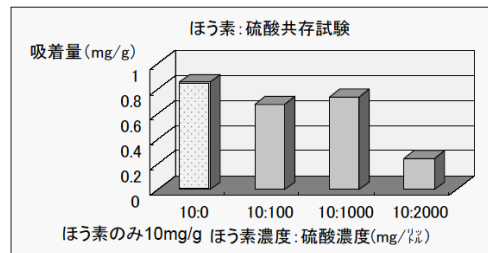


図6 硫酸共存時のNLDHのほう素吸着性能

同じヒドロタルサイトの化学組成および結晶構造を有する高結晶質LDHとナノ結晶子サイズNLDHに著しい吸着・イオン交換特性の相違が生じる要因について、図7の概念図に示す。陰イオン吸着速度曲線から、高結晶質（従来型LDH）では、基本結晶層が成長していることによって、層間のイオン交換特性が支配的であるのに対して、結晶子サイズがナノオーダーに調整したNLDHでは、結晶層端面の破壊原子価（化学結合性が優位）が優位となる。これは、高結晶性LDHでほとんど吸着を示さないホウ素イオンに対して、ナノ結晶質NLDHでは吸着性を示すが、その吸着速度が小さく、結晶層端面に主に存在する破壊原子価へのイオン交換結合性が優位に生じたことが示唆された。

さらに、化学的表面かつ基本結晶層の広がり小さくなることによって、層間イオンの交換に要する活性化エネルギーが小さくなり、交換イオンの選択係数差が小さくなることが推察された。

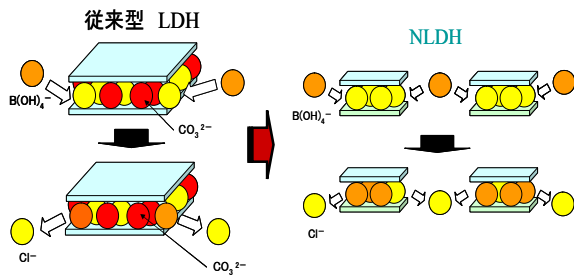


図7 高結晶質LDHとナノ結晶子サイズNLDHのイオン吸着・交換イメージ

(3) Fe-Zn系LDHおよびZHCの調製

様々な原料から得られるFe(II)、Fe(III)およびZnの酸性(硫酸塩、塩化物および硝酸塩)反応溶液のpH、反応温度、乾燥温度、Zn/Fe比の検討を行った結果、ナノサイズの粒子から構成されるFe-Zn系LDHまたは塩基性塩化亜鉛(ZHC: Zinc Hydroxide Chloride)単相の合成に成功した。図8に合成試料のXRDパターンを、図9に合成試料のSEM観察像を示す。

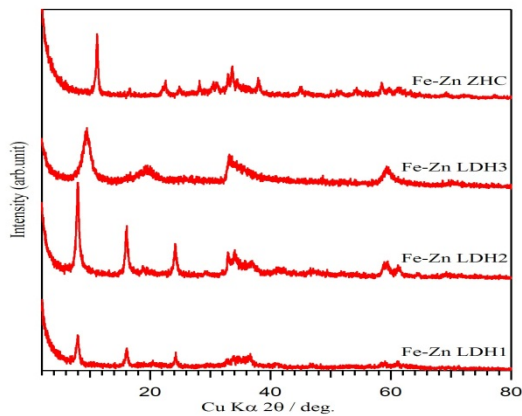


図8 Fe-Zn系LDHまたはZHCのX線回折パターン

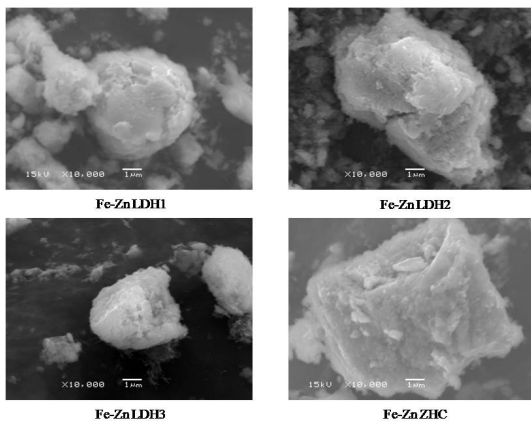


図9. Fe-Zn系LDH及びZHCのSEM観察像

Fe-Zn系LDH及びZHCのいずれの試料も1μm以下の単相結晶の集合粒子であることが

わかる。

(4) Fe-Zn系LDHおよびZHCの各種有害陰イオン吸着試験

合成実験で得られた物性の異なるFe-Zn系LDH(Fe-Zn LDH1~LDH3)を用いて、リン酸イオン・六価クロム・セレン・ヒ素・フッ素・ホウ素について、陰イオン吸着試験を行った。また、吸着能を比較するため、市販の結晶性の高いMg-Al系LDH(Mg-Al LDH)と、様々な陰イオンに対して高い吸着能を示すナノサイズのMg-Al系LDH(NLDH)の吸着試験も同様に行った。

吸着試験は、陰イオンを含有する溶液を所定濃度に調整してビーカーに分取し、これに各試料を0.5gを分散させて、室温下で所定時間攪拌して行った。その後、固液分離し、ろ液中(液相)の各陰イオンの濃度をICP及びイオンクロマトグラフ装置を用いて測定した。またリン酸イオン及び六価クロムについては、攪拌時間、陰イオン含有溶液のpHなどの条件を変化させ、同様の方法で吸着試験を行った。一方、固相は乾燥した後、各種測定を行い、吸着試験前後での物性の変化を調べた。

吸着試験結果について、本研究で合成したFe-Zn系LDHは、3種類ともフッ素及びホウ素イオン以外のイオンに対しては高い吸着能を示した。

リン酸イオンと六価クロムについて、攪拌時間を変化させて試験を行った。それらの結果を図10及び図11に示す。その結果、結晶性の高いMg-Al系LDH以外の試料は、攪拌時間の経過とともに溶液中の各陰イオンの残存濃度が低くなった。一方、本研究で合成したFe-Zn系LDH(Fe-Zn LDH1~LDH3)では、物性の違いにより残存濃度に差が生じた。構造中の陰イオンの種類・試料のZn/Fe比などを変化させることで、吸着能を向上させることができると考えられる。

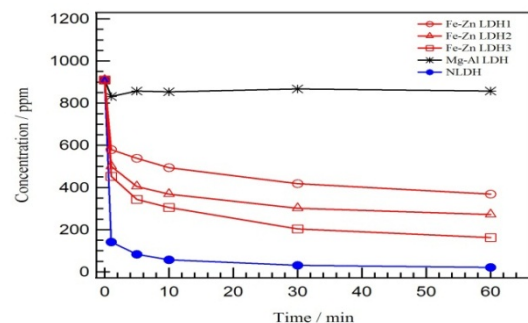


図10 Fe-Zn系およびMg-Al系LDHのリン酸イオン吸着曲線

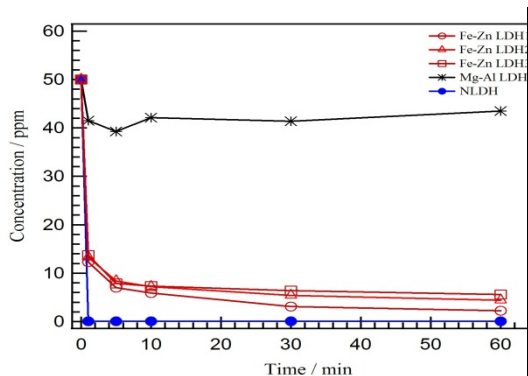


図 11 Fe-Zn 系および Mg-Al 系 LDH の六価クロムイオン吸着曲線

(5) 結言

本研究により、様々な未利用原料から、結晶子サイズがナノオーダーの Mg-Al 系および Fe-Zn 系 LDH (NLDH) 単相を調製できることが示された。このうち、Mg-Al 系 NLDH は、幅広い pH 領域 (pH 4~11) で、フッ素、ホウ素及び六価クロムなどの陰イオンを効率良く吸着することが示された。また、Fe-Zn 系 LDH および ZHC は、還元条件下でリン酸および六価クロムイオンに選択的吸着性を示すことから、産業系排水の処理、汚染土壌・地下水の浄化処理、廃棄物処分場浸出水の処理などさまざまな用途へ、現実的な薬剤コストでの利用展開が期待できることが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 大野睦浩、杉山周平、横田季彦、山崎淳司、NLDH/微結晶質層状複水酸化物を使った水処理システム、粘土科学、査読有、Vol. 49、No. 3、2011、pp.108-112
- ② T. Hongo, Y. Inoue and A. Yamazaki、Mechanochemical treatment of hydrotalcite in vibration milling and its effect on fluoride adsorption ability、Clay Science、査読有、Vol. 14、No. 5、2010、pp. 187-190

[学会発表] (計 2 件)

- ① 大野睦浩、NLDH/微結晶性層状複水酸化物を使った水処理システム、第 54 回粘土科学討論会、平成 22 年 9 月 7 日、名古屋
- ② 家村 武志、Zn-Fe 系 simonkolleite 型物質の結晶化学的特性、第 52 回粘土科学討論会、平成 20 年 9 月 5 日、那覇

[その他]

ホームページ等

<http://www.yamazaki.env.waseda.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 淳司 (YAMZAKI ATSUSHI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70200649