

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                               |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | 湖沼汚泥の有効利用に関する研究 -ゼオライトの合成及び応用-                                                                                                                                                                |
| Title(English)    |                                                                                                                                                                                               |
| 著者(和文)            | 邵妍                                                                                                                                                                                            |
| Author(English)   | Ken Shiyou                                                                                                                                                                                    |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第9467号,<br>授与年月日:2014年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:日野出 洋文,江頭 竜一,鈴木 正昭,小松 隆之,史 蹟                                                                         |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第9467号,<br>Conferred date:2014/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                          |
| Type(English)     | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                               |

湖沼汚泥の有効利用に関する研究  
-ゼオライトの合成及び応用-

国際開発工学専攻

邵 妍

指導教員 日野出 洋文

2014 年 2 月

# 目 次

## 第一章 緒 論

|                        |    |
|------------------------|----|
| 1.1 緒言                 | 2  |
| 1.2 湖沼汚泥               | 2  |
| 1.2.1 研究背景             | 2  |
| 1.2.2 湖沼の水質状況          | 3  |
| 1.2.3 湖沼の水質改善対策        | 7  |
| 1.2.4 霞ヶ浦浚渫汚泥の例        | 8  |
| 1.3 ゼオライト              | 10 |
| 1.3.1 ゼオライトとは          | 10 |
| 1.3.2 ゼオライトの構造、分類および特性 | 10 |
| 1.3.2.1 構造             | 10 |
| 1.3.2.2 分類             | 11 |
| 1.3.2.3 特性             | 13 |
| 1.3.3 合成方法             | 15 |
| 1.3.3.1 ゼオライトの一般的な合成方法 | 15 |
| 1.3.3.2 人工ゼオライトの合成方法   | 16 |
| 1.3.4 応用               | 17 |
| 1.3.4.1 天然ゼオライトの応用     | 17 |
| 1.3.4.2 合成ゼオライトの応用     | 17 |
| 1.3.4.3 人工ゼオライトの応用     | 17 |
| 1.4 重金属                | 20 |
| 1.4.1 重金属とは            | 20 |
| 1.4.2 重金属による汚染         | 20 |
| 1.4.3 重金属の中毒性          | 22 |
| 1.5 既往の研究              | 23 |
| 1.6 研究目的               | 25 |
| 参考文献                   | 26 |

## 第二章 ゼオライトの合成と同定

|            |    |
|------------|----|
| 2.1 緒言     | 29 |
| 2.2 実験     | 29 |
| 2.2.1 汚泥試料 | 29 |
| 2.2.2 合成   | 30 |

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| 2.2.2.1 アルカリ水熱合成法による合成                          | 30 |
| 2.2.2.1.1 合成手順                                  | 30 |
| 2.2.2.1.2 実験試薬                                  | 31 |
| 2.2.2.1.3 合成条件                                  | 32 |
| 2.2.2.2 超音波処理を用いた二段階合成法による合成                    | 34 |
| 2.2.2.2.1 合成手順                                  | 34 |
| 2.2.2.2.2 実験試薬                                  | 35 |
| 2.2.2.2.3 合成条件                                  | 35 |
| 2.2.3 同定                                        | 35 |
| 2.2.3.1 結晶構造の決定：粉末X線回折XRD (X-ray Diffraction)分析 | 35 |
| 2.2.3.2 表面の観察：走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDS) | 37 |
| 2.3 結果と考察                                       | 39 |
| 2.3.1 アルカリ水熱合成法による実験結果及び考察                      | 39 |
| 2.3.1.1 反応時間による影響                               | 39 |
| 2.3.1.2 Si/Al 比を調整しない場合                         | 47 |
| 2.3.1.2.1 アルカリ溶液種類による影響                         | 47 |
| 2.3.1.2.2 アルカリ溶液濃度による影響                         | 48 |
| 2.3.1.2.3 反応温度による影響                             | 54 |
| 2.3.1.2.4 アルカリ水溶液/固体汚泥質量比(L/S 比)による影響           | 57 |
| 2.3.1.2.5 固体汚泥質量比/アルカリ水溶液/反応容器体積比(SLC 比)による影響   | 63 |
| 2.3.1.2.6 湖沼汚泥を焼成前後による影響                        | 64 |
| 2.3.1.3 Si/Al 比を調整する場合                          | 68 |
| 2.3.1.3.1 Si/Al 比の調整                            | 68 |
| 2.3.1.3.2 Si/Al 比を調整後における反応温度                   | 73 |
| 2.3.2 超音波処理を用いた二段階合成法による実験結果及び考察                | 79 |
| 2.3.2.1 Si/Al 比による影響                            | 79 |
| 2.3.2.2 反応時間による影響                               | 81 |
| 2.3.2.3 反応温度による影響                               | 84 |
| 2.3.3 結晶構造                                      | 86 |
| 2.4 結言                                          | 89 |
| 参考文献                                            | 90 |

### 第三章 ゼオライトのキャラクタリゼーション



|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 3.1 緒言                              | 92  |
| 3.2 実験                              | 92  |
| 3.2.1 BET 法による細孔内比表面積               | 92  |
| 3.2.1.1 原理                          | 92  |
| 3.2.2 陽イオン交換容量(CEC)                 | 95  |
| 3.2.2.1 原理                          | 95  |
| 3.2.2.2 試薬                          | 95  |
| 3.2.2.3 手順                          | 95  |
| 3.2.2.4 計算方法                        | 96  |
| 3.2.3 分析(ICP 原子発光分光分析(ICP-AES))     | 97  |
| 3.3 結果と考察                           | 98  |
| 3.3.1 陽イオン交換容量 (CEC)                | 98  |
| 3.3.1.1 アルカリ水熱合成法による結果              | 98  |
| 3.3.1.1.1 アルカリ溶液濃度による影響             | 98  |
| 3.3.1.1.2 反応温度による影響                 | 100 |
| 3.3.1.1.3 Si/Al 比の変化による影響           | 101 |
| 3.3.1.1.4 各 Si/Al 比において反応温度の変化による影響 | 103 |
| 3.3.1.2 超音波処理を用いた二段階合成法による結果        | 104 |
| 3.3.2 BET 法による細孔内比表面積               | 104 |
| 3.3.2.1 アルカリ水熱合成法による結果              | 104 |
| 3.3.2.2 超音波処理を用いた二段階合成法による結果        | 105 |
| 3.4 結言                              | 105 |
| 参考文献                                | 106 |

## 第四章 ゼオライトによる重金属の吸着

|                                              |     |
|----------------------------------------------|-----|
| 4.1 緒言                                       | 108 |
| 4.2 実験                                       | 108 |
| 4.2.1 試薬                                     | 108 |
| 4.2.2 条件                                     | 108 |
| 4.2.3 方法                                     | 109 |
| 4.3 結果と考察                                    | 110 |
| 4.3.1 基礎的諸関係                                 | 110 |
| 4.3.2 吸着等温線                                  | 111 |
| 4.3.2.1 アルカリ水熱合成法により合成したゼオライトを使う場合           | 111 |
| 4.3.2.2 超音波処理を用いた二段階合成法により合成したゼオライト<br>を使う場合 | 114 |

|                                                        |     |
|--------------------------------------------------------|-----|
| 4.3.3 比表面積、CEC、吸着性能の比較・考察・・・・・・・・・・                    | 115 |
| 4.3.3.1 アルカリ水熱合成法により合成したゼオライトを使う場<br>合・・・・・・・・・・       | 115 |
| 4.3.3.2 超音波処理を用いた二段階合成法により合成したゼオライト<br>を使う場合・・・・・・・・・・ | 117 |
| 4.3.3.3 飽和吸着量と陽イオン交換容量(CEC)の関係・・・・・・・・                 | 118 |
| 4.4 結言・・・・・・・・・・                                       | 119 |
| 参考文献・・・・・・・・・・                                         | 119 |

## 第五章 総 括

|              |     |
|--------------|-----|
| 総括・・・・・・・・・・ | 121 |
| 謝辞・・・・・・・・・・ | 123 |

# 第一章

## 緒 論

# 第一章 緒 論

## 1.1 緒言

水は人間の生活と密接に関わっているため、必要不可欠なものであり、その確保は重要な課題となる。

地球上の水は海水と陸水に分けられ、ほかに少量の水が大気中に存在する。海水は地球表面の 70.8%を覆い、水の総量の 97.5%を占めており、淡水は約 2.5%しかない。しかも、淡水の大部分は、南極、北極などの氷や氷河として存在しており、さらに残りの淡水のほとんどが地下水で、河川や湖沼などの水の量は、地球上にある水の量のわずか約 0.02%程度にすぎない<sup>[1]</sup>。

水は量の問題だけでなく、水質汚染という問題も起きている。農薬や工場からの廃水が、河川、湖沼及び地下水の水を汚染し、人が利用できない水になってしまい、利用できる水はさらに少なく 0.007%しかない<sup>[2]</sup>。世界は、水が足りないという量の問題と、水が汚れてしまって使えないという質の問題の両方を、解決しなければならなくなっている。そのため、水質の保全は人類の重要な課題の一つである。

本研究では、湖沼の水質改善、浄化のための汚泥の浚渫により生じる湖沼汚泥をゼオライトに転換することで、湖沼汚泥の資源化の実現を目指し、環境問題を解決することを目的として行った。

この章では、研究背景、湖沼の水質状況、原料、ゼオライト、既往の研究および本研究を行うに至った経緯などについて述べる。

## 1.2 湖沼汚泥

### 1.2.1 研究背景

環境問題の一つとして、湖沼、河川、地下水、海域が考えられる。これらの汚染は水道水の異臭味、浄水場の濾過障害、漁業への影響、透明度の低下、湖沼周辺の生態系の破壊などの問題を引き起こし、水質改善策が急務となっている。

近年、日本国民の湖沼の水環境に対する意識の高まりやニーズの多様化から、湖沼には従来の役割に加え、豊かな景観の形成や水生生物の生育・生息環境の

確保、親水空間やレクリエーションの場の提供なども求められてきている。このような多様なニーズを満たすためにも、また、湖沼の利用の一部から生じる環境負荷に対処するためにも、持続可能な湖沼の水環境の保全を図っていくことが大切である。

湖沼は水が滞留するという特性を有する。流入した汚濁物質が蓄積しやすく、水質の汚濁が進みやすい上に、いったん水質が汚濁するとその改善は容易でない。そのため、湖沼の水質や水環境が損なわれてきている。

湖沼のような閉鎖性水域で水質の改善が容易でない原因：

- (1) 外部との水の交換が行われにくく、汚濁物質が蓄積しやすい。
- (2) 過去の汚濁物質を含んだ湖底のヘドロが長期間にわたって影響を及ぼす。

閉鎖性水域における環境汚染の問題を根本的に解決するためには、汚濁物質の流入規制は当然の事、もう一つの大きな汚染源であるヘドロについての対策も重要である。

### 1.2.2 湖沼の水質状況

湖沼は人間の日常生活や生産活動にとって重要な資産である。生命を維持する上で不可欠な飲料水や農・工業用水等の水資源の確保、水産資源の育成、治水機能、生態系の保全の役割や地質条件等で学術上の価値を有するなどの恵沢が我々にもたらされている。

汚濁物質が蓄積しやすいという湖沼の特性に加え、湖沼周辺での開発や人口の増加等の社会経済的な構造の変化による汚濁負荷の増大し、著しく汚濁が進行していた。日本の環境省の平成24年度公共用水域水質測定結果は、全国の類型指定水域の3,330水域(河川2,552、湖沼188、海域590)について、有機汚濁の代表的な水質指標である河川の生物化学的酸素要求量(BOD)又は湖沼及び海域の化学的酸素要求量(COD)の環境基準の達成状況をみると、2,952水域(河川2,377、湖沼104、海域471)で達成しており、全体で88.6%(前年度88.2%)の達成率となった。水域群別にみると、河川93.1%(同93.0%)、湖沼55.3%(同53.7%)、海域79.8%(同78.4%)となっている<sup>[3]</sup>(表1-1)。このデータを見ると、湖沼の水質については顕著な改善傾向が見られない状況が続いているので、湖沼の水環境の保全は緊急な課題となっている。

表1-1 環境基準の達成状況(BOD又はCOD) [3]

《 河 川 》

| 類型 | 水域数    |        | 達成水域数  |        | 達成率(%) |        |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|    | 平成24年度 | 平成23年度 | 平成24年度 | 平成23年度 | 平成24年度 | 平成23年度 |
| AA | 362    | 363    | 336    | 326    | 92.8   | 89.8   |
| A  | 1,268  | 1,269  | 1,192  | 1,196  | 94.0   | 94.2   |
| B  | 527    | 527    | 481    | 485    | 91.3   | 92.0   |
| C  | 274    | 273    | 251    | 249    | 91.6   | 91.2   |
| D  | 80     | 79     | 77     | 78     | 96.3   | 98.7   |
| E  | 41     | 43     | 40     | 42     | 97.6   | 97.7   |
| 合計 | 2,552  | 2,554  | 2,377  | 2,376  | 93.1   | 93.0   |

《 湖 沼 》

| 類型 | 水域数    |        | 達成水域数  |        | 達成率(%) |        |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|    | 平成24年度 | 平成23年度 | 平成24年度 | 平成23年度 | 平成24年度 | 平成23年度 |
| AA | 31     | 31     | 5      | 5      | 16.1   | 16.1   |
| A  | 139    | 139    | 96     | 94     | 69.1   | 67.6   |
| B  | 18     | 18     | 3      | 2      | 16.7   | 11.1   |
| C  | 0      | 0      | 0      | 0      | 0.0    | 0.0    |
| 合計 | 188    | 188    | 104    | 101    | 55.3   | 53.7   |

《 海 域 》

| 類型 | 水域数    |        | 達成水域数  |        | 達成率(%) |        |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|    | 平成24年度 | 平成23年度 | 平成24年度 | 平成23年度 | 平成24年度 | 平成23年度 |
| A  | 259    | 255    | 172    | 165    | 66.4   | 64.7   |
| B  | 213    | 211    | 181    | 175    | 85.0   | 82.9   |
| C  | 118    | 118    | 118    | 118    | 100.0  | 100.0  |
| 合計 | 590    | 584    | 471    | 458    | 79.8   | 78.4   |

《 全 体 》

|    | 水域数    |        | 達成水域数  |        | 達成率(%) |        |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|    | 平成24年度 | 平成23年度 | 平成24年度 | 平成23年度 | 平成24年度 | 平成23年度 |
| 合計 | 3,330  | 3,326  | 2,952  | 2,935  | 88.6   | 88.2   |

- 注：1) 河川はBOD、湖沼及び海域はCODである。  
2) 平成24年度調査は、平成23年度までに類型指定がなされた水域のうち有効な測定結果が得られた水域について取りまとめたものである。

湖沼の水質汚濁は、生活排水、工場・事業場、畜産・水産業からの排水等の特定汚染源や市街地、農地等の非特定汚染源からの汚濁負荷が湖沼へ流入する外部的な汚濁要因に加え植物プランクトンの増殖等による内部生産や汚濁物質が蓄積した底泥からの溶出等による内部的な汚濁要因と合わさって起こる現象である。本研究で使った原料の出所である霞ヶ浦の汚濁要因も外部要因と内部要因に分けられる。

### (1) 外部要因

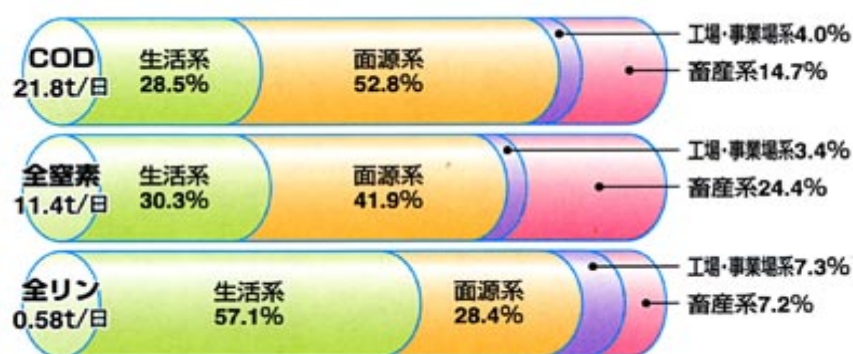


図1-1 COD、チッ素、リンの1日の排出負荷量<sup>[4]</sup>

外部要因は、自然負荷と人為負荷に分かれる。人口の増加(暮らし)、産業の活発化にともない、人為的負荷が増加している。その中でも、生活系が約3～5割を占めている。図1-1に汚濁負荷原因であるCOD、窒素、リンの1日の排出負荷量を示した。

### (2) 内部要因

霞ヶ浦は、平均水深約4メートルと浅く、その形状は皿状で、富栄養化となりやすい性状である。内部汚濁要因は、底泥からの溶出負荷と、それをもとにした内部生産(植物プランクトンの増殖)からなり、模式図を図1-2に示した。

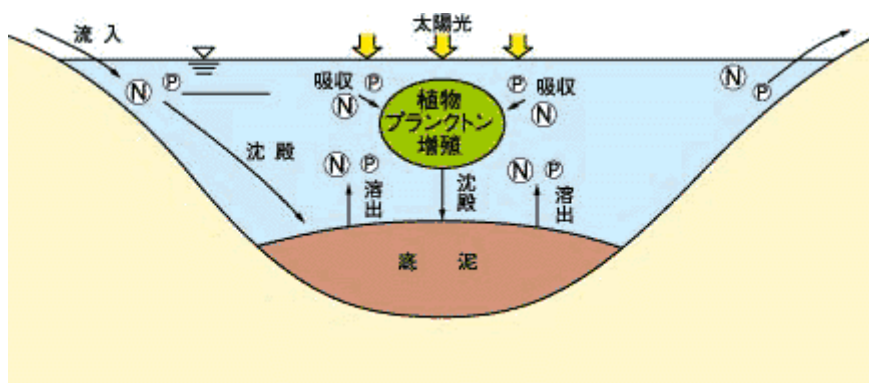


図 1-2 内部汚濁要因模式図<sup>[4]</sup>

#### 霞ヶ浦の水質汚濁特性<sup>[4]</sup>

1. 霞ヶ浦は平地にあり、流域面積が広いうえに水深が浅いので、元来、自然的富栄養化が進行しやすい湖と言える。さらに、人為的富栄養化が相まって汚濁が進行する。
2. 霞ヶ浦の流域は大部分が市街地や農地などに利用され、湖水に比べて高い濃度の窒素やリンを含んだ河川の水が流入している。
3. 霞ヶ浦では植物プランクトンが異常繁殖して水質が汚濁するとともに、その死骸等が底泥として堆積・蓄積している。
4. 霞ヶ浦の湖底に堆積した底泥からの溶出や、風浪による底泥の巻き上がりによって、湖水の窒素・リンの汚濁が増幅している。
5. 霞ヶ浦には数多くの川が流入するが出口は利根川への1本だけである。湖水交換日数は約200日で、一度汚濁が進むとそれを回復するには大変な時間を要すると考えられる。



### 1.2.3 湖沼の水質改善対策

従来から水質浄化の方法としては、湖沼で直接施工するものとして直接浄化方式がある。次に別途施設などを設けて汚水を浄化するのが分離浄化方式である。両方の方式の間として直接分離浄化方式もある。分離浄化方式は池や小湖沼を対象に利用されたものである。実際に各地で実施されているのは直接方式が圧倒的に多い。

霞ヶ浦(茨城県)、手賀沼(千葉県)、琵琶湖・西の湖(佐賀県)、三方湖(福井県)、東郷池・湖山池(鳥取県)などの富栄養化湖沼では、生活排水対策や工場排水規制などのいわゆる点源対策に加え、農地や降雨に伴って道路や市街地などから流出する汚濁負荷(面源負荷)についても、循環灌漑施設の整備と運用による農業排水の排出抑制、環境こだわり農業による化学肥料の削減および濁水の流出防止等、市街地排水対策として路面などの堆積物の流出防止対策、湖口部において一時貯留や植生浄化等による浄化対策を実施し、汚濁負荷を削減する湖沼直接浄化事業などを実施してきた。

言い換えると、湖沼の水質改善対策は、大きく分けると三つ挙げられる。(1) 栄養塩対策、(2) 湖底泥対策、(3) 水中生物対策である。体系的に示したのが図 1-3 である。中でも底泥は、種々の物質にとってシンクでもあり、ソースでもある。例えば、富栄養化の原因として挙げられるリンの場合においても、ほとんどの湖において流出リン量は流入リン量の 2 分の 1 以下であり、全体としてシンクの役割を果たしている。したがって湖水中に比べ底泥中での物質滞留時間が極めて長いために、外部負荷削減などの水質改善策に対する時間的応答が長年月に渡る点に大きな問題がある。

湖底から汚泥を直接除去する方法の浚渫は一般的である。浚渫とは、港湾・河川・運河などの底面を浚って土砂などを取り去る土木工事のことである。浚渫によって回収された汚泥は主に埋め立て処理をされてきたが、その汚泥は水分を多く含んでいて、表面だけ乾燥して、内部の水分の蒸発が妨げられ、軟弱地盤が形成されるなどの問題が指摘されている<sup>14)</sup>。また、埋立地となる候補地の数が限られていることを考えると汚泥を資源化し、有効利用するシステムが大切になってきている。

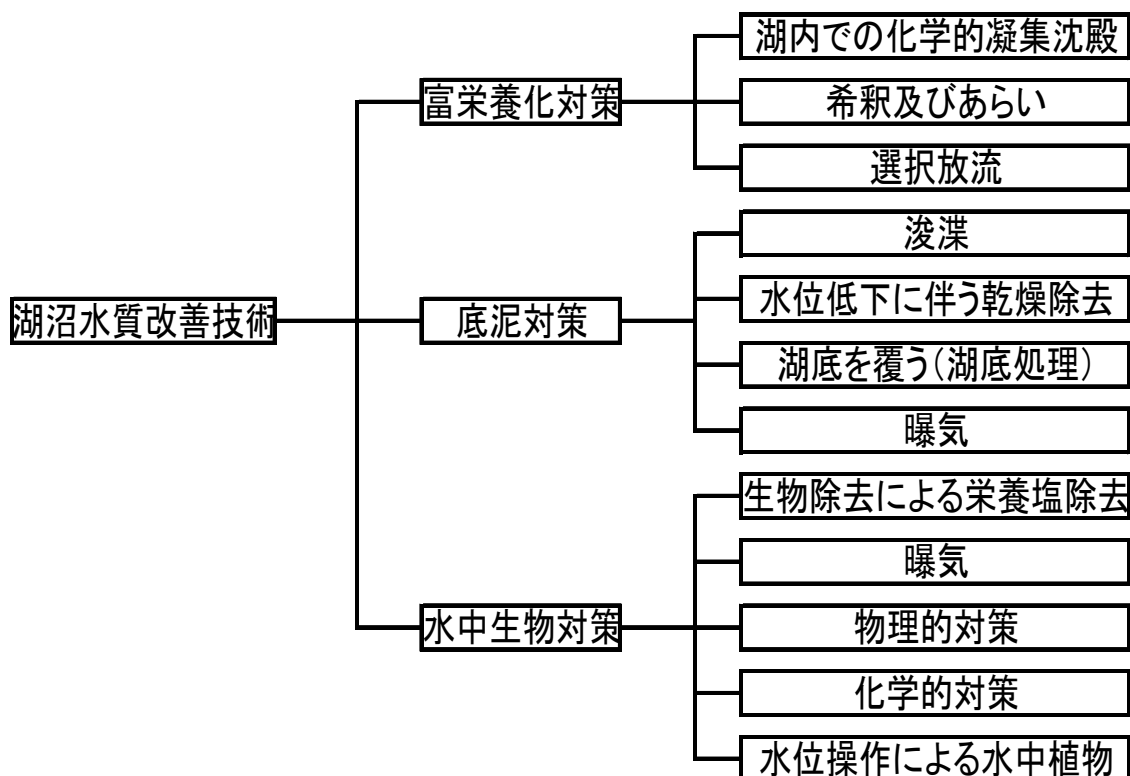


図 1-3 Diagram of purification of water quality<sup>[6]</sup>

#### 1.2.4 霞ヶ浦浚渫汚泥の例

今回の実験に用いたのは茨城県の霞ヶ浦で浚渫された汚泥である。淡褐色を呈している。表1-2にエネルギー分散型X線分析(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)で測定した霞ヶ浦汚泥の元素分析の結果を示した。

表1-2 湖沼汚泥のEDS結果による化学組成<sup>[7]</sup>

| 成分       | Si   | Al   | O    | C    | Na   | Ca  | K    | Fe   | Mg   | F    | Br  | その他  |
|----------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|-----|------|
| 含有量[wt%] | 25.7 | 11.4 | 32.6 | 12.1 | 0.71 | 0.9 | 0.97 | 8.13 | 0.77 | 1.06 | 2.3 | 3.36 |

湖沼汚泥の主な成分は有機物系の炭素と無機物系のシリカ・アルミナ、各種金属の酸化物が混合された形で含まれていることが分かった。また、重金属のようなものが含まない。

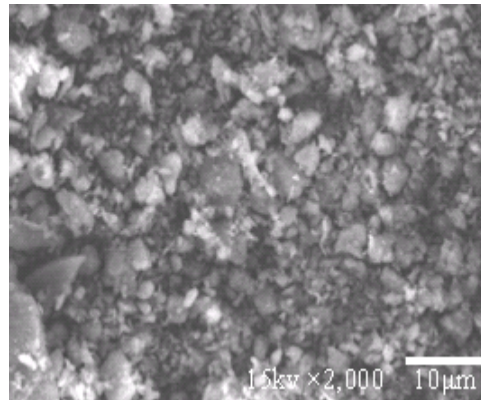


図 1-4 SEMによる表面観察像<sup>[7]</sup>

図 1-4 に走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)で観察した霞ヶ浦汚泥の写真を示した。原料表面粒子のサイズにばらつきであることが観察された。

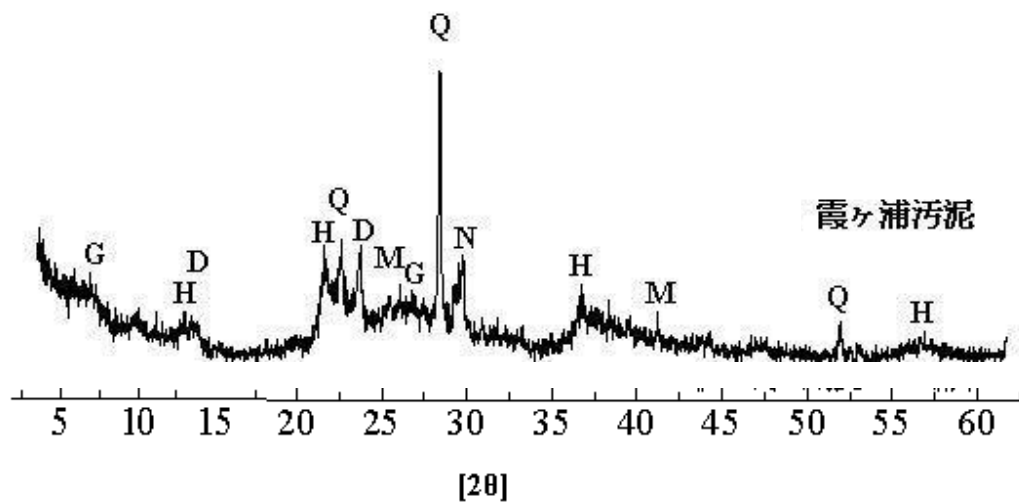


図 1-5 原料汚泥の XRD パターン<sup>[7]</sup>

Q: Quartz ( $\text{SiO}_2$ )

D: Dickite-2M1 ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )

N: Albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )

H: Halloysite-7A ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )

G: Greenalite-1M ( $\text{Fe}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ )

M: Quintinite-3T ( $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

図 1-5 に霞ヶ浦汚泥の X 線回折パターンを示した、原料汚泥中に存在している結晶性物質は主に、クォーツ ( $\text{SiO}_2$ ) と Dickite-2M1 ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Halloysite-7A ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Quintinite-3T ( $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、Albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )、Greenalite-1M ( $\text{Fe}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ )であることが確認された。湖沼汚泥の主にシリカとアルミナまたシリカと他の金属酸化物が混合された形で含まれ、粘土鉱物系と類似していると判断できる。

### 1.3 ゼオライト

#### 1.3.1 ゼオライトとは

ゼオライト(zeolite)とは、1756 年に発見された天然鉱物に始まり、以来近年まで、結晶中に微細孔を持つアルミノ珪酸塩の総称である<sup>[8]</sup>。日本名は沸石である。もとは天然に産出する鉱物であり、内部に水が含まれているため加熱すると沸騰しているように見えることから、ギリシャ語の zeo(沸騰する)と lithos(石)を合わせて zeolite と名付けられた。多孔質の粘土鉱物の一種で、主な化学組成は  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  であり、このうちケイ素とアルミニウムが構造の主を占めるため、一般にアルミノケイ酸塩とも呼ばれている。

#### 1.3.2 ゼオライトの構造、分類および特性

##### 1.3.2.1 構造

ゼオライトは、図 1-6 のようにケイ素(Si)とアルミニウム(Al)が酸素(O)を介して結合した構造をしている。骨格構造中では、アルミニウム(+3 価)とケイ素(+4 価)が酸素(-2 価)を互いに共有するため、ケイ素の周りは電気的に中性となり、アルミニウムの周りは-1 価となる。この負電荷を補償するために、骨格中に陽イオン(例えば  $\text{Na}^+$ )が必要である。この陽イオンは、他の金属イオン( $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ・・・など)と容易に交換できる。陽イオンの種類によって、ゼオライトに機能性をもたせることができるようになる。その一般式は  $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$  と表される。

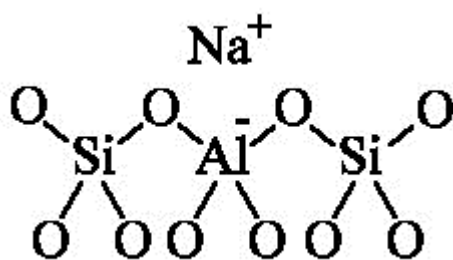


図 1-6 ゼオライト骨格構造<sup>[9]</sup>

### 1.3.2.2 分類

ゼオライトは構造や組成が多様であるため、さまざまな観点から分類できる。その生成過程により、天然で産出される『天然』ゼオライトと、工業的に合成される『合成』ゼオライト、そして、新しいゼオライトとして石炭灰などのもえがら灰から合成される『人工』ゼオライトに分類できる。天然の種類だけで40種類以上発見されて、人工ゼオライトや合成ゼオライトが100種類以上になる。

#### (1) 天然ゼオライト

粘土鉱物の1種であり、火山性の水熱反応により生成し、火山灰などに伴い沈殿堆積物として産出する。主な成分はシリカ(二酸化ケイ素)とアルミナ(酸化アルミニウム)である。安価だが性能が低いのが欠点である<sup>[10]</sup>。

#### (2) 合成ゼオライト

1940年代には、天然ゼオライトに似た結晶構造と性質をもった結晶が容易に合成できるようになった。合成ゼオライトの組成はアルカリおよびアルカリ土類、遷移元素、希土類元素などの1および2価の陽イオンのアルミノケイ酸塩結晶である。含有するアルカリおよびアルカリ土類の種類と量、反応条件によるきわめて多くの種類の結晶構造ができる。工業用薬品を原料にして合成されたもので、吸着剤、触媒、添加剤等に使用されている。天然ゼオライトの倍以上の吸着機能を持ち、性能がよいが、その分高価である。欠点は高コストである。

#### (3) 人工ゼオライト

石炭灰は、従来は埋立材料やセメント原料として単に原料として利用されてきたが、今後は、石炭灰の化学的成分構成や保水性、吸着性、軽量性などの特徴を活かした製品の開発が石炭灰の利用促進につながると考えられる。その一部の開発事例としては、人工ゼオライトが挙げられる。人工ゼオライトの作り方は様々で、種類も多く存在する。石炭灰の成分はシリカとアルミナが約8割を占め、この石炭灰は高温、高圧で化学処理することにより、規則正しい化学構造をもつ人工ゼオライトが作られる。配合や反応条件を調整することにより天然ゼオライトより高性能な人工ゼオライト

を造れる。広い用途で利用可能であり、しかも低コストであるため、現在大きな注目を集めている。

エネルギー源として使われた石炭を燃やした時に残る灰(石炭灰)のうち、50%以上がセメント分野で混和材として使用されている。残りの多くは、ほとんどが埋め立てるか、放置されているのが現状である。近年では、埋め立てる用地がなくなり、産業廃棄物の最終処分場に捨てられない。さらに、石炭の利用が拡大による石炭灰の発生量は年々増加しており、全世界での石炭灰の発生量は年間約4億トンに達する。大量の石炭灰を活用する新たな有効利用技術の開発が急務の中で誕生したのは石炭灰を人工ゼオライトに転換する方法である。主に石炭灰また各種産業分野で使用済みとなった未利用資源を原料として製造している。広い用途で利用可能であり、しかも低コストであるため、大きな注目を集めている<sup>[7]</sup>。

石炭灰の主な化学組成はシリカ、アルミナが全体の70~80%を占め、他の成分は少量の酸化鉄(5~10%)、微量のマグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウムなどの酸化物が混合して存在している。現在農業、水産、畜産、土木建築、環境改善など、さまざまな分野で応用されている。

石炭灰はアルカリ処理することによりゼオライトに転換できた。湖沼汚泥の組成は石炭灰の組成と類似しているので、本研究室の金<sup>[14]</sup>、松尾<sup>[15]</sup>、曲<sup>[7]</sup>たちの研究で湖沼汚泥をアルカリ処理することによりゼオライトを合成できることが明らかになっている。前述した湖沼汚泥と石炭灰の化学組成の類似性に着目すると、石炭灰もシリカとアルミナが主成分であり、無水物である。違いは石炭灰が非結晶質無水ケイ酸アルミニウムであり、湖沼汚泥は粘土鉱物系のシリカ・アルミナが混合された形である。湖沼汚泥からも高い吸着機能やイオン交換機能をもつ吸着性物質を合成できれば、多量な汚泥の処理問題を解決する道が開くことができるだけでなく、廃棄物を有用な資源に変えることができる。さらにこの高い吸着性を利用し水質の浄化などの環境改善策にも貢献できることがこの研究の目的である。

### 1.3.2.3 特性

ゼオライトは分子ふるい、イオン交換材、触媒、吸着材として利用されている<sup>[11]</sup>。現在ではさまざまな性質を持つゼオライトが人工的に合成されており、工業的にも重要な物質となっている。

#### (1) イオン交換能力

ゼオライトは二酸化ケイ素からなる骨格を基本とし、一部のケイ素がアルミニウムに置き換わることによって結晶格子全体が負に帯電している。そのため微細孔内にナトリウムなどのカチオンを含み、電荷のバランスを取っている。粉末状にしたゼオライトを別の種類のカチオンを含んだ水溶液中にいと、細孔内と水溶液中でイオン交換が起こる。この交換反応は可逆的であり、時間がたつと平衡状態となる。

この性質のためゼオライトは硬水の軟水化、水質改良剤として用いられる。また微細孔内に植物の生育に必要なカチオンを保持するため、陽イオン交換容量を増す土壌改良剤としても用いられる。

#### (2) 触媒としての機能

ゼオライトはその細孔内に選択的に分子を取り込み、反応させることができるため、触媒として多方面に利用されている。例えば ZSM-5 という合成ゼオライトを用いることでメタノールからガソリンを合成することに成功している。また、ディーゼル排気中に含まれる  $\text{NO}_x$  を分解・除去するための触媒としても期待されている。

#### (3) 吸着能力

ゼオライトの表面は肉眼では見えないがスポンジのように無数の穴をもつ多孔質構造で、1gの人工ゼオライトは $50\text{m}^2$ 以上の表面積を持つため、この隙間に吸着させることで除去が出来る。同じ多孔質で吸着力を持つ活性炭(約 $1000\text{m}^2/\text{g}$ )に比べて約30倍の吸着力がある。微細孔内に水分子を吸着し、また放出することができるため、有機溶媒の脱水や湿度調節に用いられる。また水分子のほかにホルムアルデヒドなどの気体分子を吸着するとされるため、消臭や、シックハウス症候群を防止する目的にも期待されている。

表 1-3 性 能 比 較 表<sup>[12]</sup>

| 物性                       | 人工ゼオライト                   |                                           | 合成<br>ゼオライト                   | 天然<br>ゼオライト                     | 活性炭                                |
|--------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
|                          | 白製紙スラッジ<br>焼却灰            | 石炭灰                                       |                               |                                 |                                    |
| 陽イオン<br>交換容量             | ◎                         | ○                                         | ◎                             | △                               | ×                                  |
| 吸 着 力                    | ○                         | ○                                         | ○                             | △                               | ◎                                  |
| 分子の径<br>による<br>選択吸着<br>性 | ◎                         | ○                                         | ◎                             | △                               | ×                                  |
| 単 価                      | 中程度                       | 安価                                        | 中程度<br>～高価                    | 安価                              | 中程度<br>～高価                         |
| 色                        | 白色                        | 灰色                                        | 白色                            | 有色                              | 黒色                                 |
| 特 長                      | 高品質<br>微粉の為、二次<br>製品の用途広い | 原料が安定、豊富で<br>コンクリート製品・<br>建材・土壌改良材に<br>向く | 高品質<br>微粉の為、二<br>次製品の用途<br>広い | 自然鉱物で土<br>壌改良材・水<br>処理材等に向<br>く | 脱臭剤・水処<br>理剤等に向<br>き、通常再生<br>利用される |

凡用 ◎性能大 ○性能中 △性能小 ×無

ゼオライトはこれらの特長を生かし、乾燥剤、有害ガスの吸着、ガス精製、炭化水素分離、洗剤用ビルダー、廃水処理、土壌改良剤、石油化学工業、環境分野での触媒等広く使われている。



### 1.3.3 合成方法<sup>[8]</sup>

#### 1.3.3.1 ゼオライトの一般的な合成方法

##### (1) アルカリ水熱合成法

水熱合成法とは高温高压の水の存在下で行われる物質の合成法の総称であり、ゼオライトの多くはこの方法により合成される。ゼオライトを合成する際の原料には、通常シリカ源(ケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ、煙状シリカ(ヒュームドシリカ)、アルコキシドなど)、アルミナ源(水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルコキシドなど)、鉱化剤(アルカリ金属の水酸化物、フッ化物)および水が含まれる。Si、Al はゼオライト骨格を構成する成分であり、鉱化剤はこれらの金属成分を水中に溶解させる役割がある。また鉱化剤に含まれるカチオンは、最終的に骨格のもつ負電荷を打ち消す役割を果たす。Si/Al 比の大きな高シリカゼオライトを合成する場合には、どのゼオライト(構造)が形成されるかを決定する役割をもつ構造規定剤(structure-directing agent, SDA)と呼ばれる有機化合物が加えられる。

ゼオライトは一般に、反応性の高い非晶質のヒドロゲルを調整し、これをオートクレーブに仕込み、所定温度(～250℃)で加熱することにより合成される。希薄な溶液ではなく濃厚なヒドロゲルを用いる理由は、1回あたりの生成量を増やすことにあるが、同時にヒドロゲルは、前駆体の供給源として合成中の液相状態を準安定に保つ役割もある。ゼオライトは多くの場合、準安定相として合成されるため、平衡論のみで生成物を議論することはできない。すなわち、生成物は温度や原料組成のみならず、原料の種類や形態、混合のしかた、pH、攪拌条件、反応容器をはじめとするさまざまな因子の影響を受ける。

##### (2) ドライゲルコンバージョン (dry gel conversion, DGC)法<sup>[13]</sup>

ゼオライトは水熱法により合成されてきたが、Xu ら<sup>[13]</sup>は、シリカ・アルミナとアルカリを含む乾燥ゲルをエチレンジアミン-トリエチルアミン-水の混合蒸気中で処理すると、ZSM-5 が得られることを見出した<sup>[8]</sup>。この方法はドライゲルコンバージョン(dry gel conversion, DGC)法と呼ばれる。シリカ源、アルミナ源などと水を分離して合成する方法である。前駆体ゲルを支持体に塗布することにより、さまざまな形状の支持体上にゼオライトを製膜することができるため、DGC 法によるゼオライト膜合成研究が活発に行われている。

### 1.3.3.2 人工ゼオライトの合成方法

前述したゼオライトの一般的な合成方法であるが、ここでは石炭灰を原料としたゼオライトの合成方法について説明する。現在、主に以下のような四つの合成プロセスがある。

#### (1) アルカリ水熱法によるゼオライトへの転換<sup>[16][17]</sup> :

基本的な反応理論はゼオライトの水熱合成と同じく、異なる反応溶液と石炭灰の比、反応温度、圧力および反応時間の組み合わせによって各種ゼオライトを合成する方法である。通常反応溶液には主に NaOH また KOH を使用し、反応温度は 80~200℃、反応時間は 3~48h、反応溶液の濃度は 0.5~5M、圧力は設定温度による生じた水蒸気圧、そして反応溶液と固体の比は 1~20mLg<sup>-1</sup> の条件において行われ、同じ石炭灰から多数タイプのゼオライトの生成物が得られている。

#### (2) アルカリ融合法(Alkali fusion method) :

Shigemoto ら<sup>[13][18][19]</sup>は従来のゼオライト合成プロセスを変え、アルカリ融合法を提案した。石炭灰と水酸化ナトリウムの混合物はミルされ、白金るつぼで 500~600℃における融合処理した後、水と混合して水熱処理によりゼオライト生成物を合成する方法である。その結果ゼオライト A とゼオライト Faujasite が得られた。

#### (3) 熔融塩化物による転換プロセス(Molten-salt method) :

Park ら<sup>[20][21]</sup>は反応溶液の代わりに熔融塩化物を反応中間体とした合成方法を開発した。石炭灰と塩化物(NaOH·NaNO<sub>3</sub> or NaOH·KNO<sub>3</sub>)の混合物を 350℃で反応させることによりソーダライト(Sodalite)とカンクリナイト(Cancrinite)を含む生成物が得られた。この方法では合成に水を使用していないが、高温の反応条件と低陽イオン交換容量(CEC)のゼオライトしか合成できない問題がある。

#### (4) 二段階合成法(Two-step process) :

Hollman ら<sup>[22]</sup>は 99%以上の高純度ゼオライトを二段階合成法によって合成した。ゼオライト構造を形成する前の段階で反応混合物をろ過し、ろ液の Si/Al モル比を調整して再び水熱合成させる方法である。この二段階合成法の長所は大きい孔サイズのゼオライト(X、A)が高純度で得られることである。

上記四つのプロセスから主にゼオライト NaP1、A、X、KM、Chabazite、Faujasite などのゼオライト材料が得られる。本研究では(1)アルカリ水熱合成法と(4)二段階合成法を採用し、オートクレーブを用いて実験を行った。

### 1.3.4 応用

#### 1.3.4.1 天然ゼオライトの応用

天然ゼオライトは最近環境保存及び改善のための目的でたくさん応用されている。全世界的にますます環境汚染が深刻になるによってこの分野への応用は大きく広がることと見込まれる。この分野へのゼオライトの応用は大体大規模で成り立つ関係で合成ゼオライトより値段が安い天然ゼオライトがこれからこの部門にたくさん必要になれると考えている。

現在、環境問題と係わる天然ゼオライトの応用の例としては 1)畜産農家の環境改善 2)都市の生活下水の処理 3)工業廃水の処理 4) 飲み物の水質改善そして 5)放射性廃棄物処理及び放射性物質の汚染防止などをあげることができる。畜産農家で家畜の糞尿による悪臭と外部へのアンモニア及びアンモニウムイオンの流出は天然ゼオライトのこの成分に対するすぐれた選択的吸着及びイオン交換の特性によって大きく改善することができる<sup>[35]</sup>。

#### 1.3.4.2 合成ゼオライトの応用

合成ゼオライトは工業的に製造されることから、工業材料として要求される物性の面で比較的均一な製品が得られるため、工業プロセスをはじめとして広く使用されているのに対して、天然ゼオライトは不純物の存在、結晶度の不均一性などの問題があるため、その利用範囲は広くない。しかし、きわめて多量に存在すること、また安価であることから、農業用として土壌改良材、畜産における脱臭材等、また充填材料、建材などにも使用されている。イオン交換特性を利用して、放射性物質の除去また水処理に利用されているとの報告もあるが、まだ工業的には一部に限られている<sup>[12]</sup>。

#### 1.3.4.3 人工ゼオライトの応用

人工ゼオライトは広い用途で利用可能であり、様々な分野で応用されている。吸着能力、陽イオン交換能力、触媒能力など機能を活用する主な例を表 1-4、表 1-5、表 1-6 に例挙している。

表 1-4 人工ゼオライトの吸着能力を活用した例<sup>[23][24]</sup>

| 活用方法                     | その内容                                                                           | ゼオライトの型                               |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 除臭/<br>吸湿/<br>調湿/<br>放湿/ | 家畜の排泄物や活性汚泥の脱臭および乾燥促進                                                          | カルシウム、鉄、マグネシウム、カリウム                   |
|                          | 畜舎、鶏舎、貯蔵庫の除臭                                                                   | カルシウム、鉄、マグネシウム、カリウム                   |
|                          | 屋内冷暗所のアミン系の悪臭除去や除湿                                                             | ナトリウム、鉄                               |
|                          | ペット類の排泄物の乾燥と脱臭                                                                 | カルシウム                                 |
|                          | 吸着式ヒートポンプ用吸着材                                                                  | ナトリウム                                 |
|                          | 床下調湿材                                                                          | ナトリウム                                 |
|                          | 消火用粉剤                                                                          | ナトリウム                                 |
| 有毒ガスの吸着                  | 硫化水素などを吸着し、作物の根腐れや腐敗の防止                                                        | カルシウム、マグネシウム、カリウム                     |
|                          | ビニールハウスなどのなかに発生する有毒な二酸化硫黄や二酸化窒素ガスを吸着除去することで、作物に対するガス障害を防止すると同時に、農作者に対する人的被害を防ぐ | カルシウム、マグネシウム、カリウム、鉄                   |
| 廃油処理                     | 農業機械廃油、廃食用油、工業用油などやタール、タンカー事故等による流出石油、原油などの吸着硬化処理                              | ナトリウム                                 |
|                          | 自動車事故などで道路に撒き散らされた油の除去                                                         | ナトリウム                                 |
| 吸着分離                     | 微生物生産物の吸着分離                                                                    | カルシウム、鉄、カリウム、マグネシウム                   |
|                          | 微生物、細胞、組織培養での老廃物の吸着による培養環境の改善、良好化                                              | カルシウム、鉄、カリウム、マグネシウム(少量のアンモニウム)        |
| 多機能性コンクリート               | 結露防止性コンクリート                                                                    | カルシウム                                 |
|                          | 白華防止性コンクリート                                                                    | アルミニウム                                |
|                          | 高断熱性コンクリート                                                                     | カルシウム                                 |
|                          | 生物親和性コンクリート 生態系、エココンクリート                                                       | 鉄                                     |
|                          | 河川水浄化護岸コンクリート                                                                  | 鉄                                     |
|                          | 藻礁コンクリート                                                                       | 鉄、カリウム、アンモニウム少量                       |
| ダイオキシンの吸着分解              | 猛毒のダイオキシンおよび有機塩素系ガスを吸着分解させ、カリ肥料化する                                             | 銀、カルシウム<br>重金属を吸収して他の用途に利用できない人工ゼオライト |

表 1-5 人工ゼオライトの陽イオン交換能力を活用した例<sup>[23][24]</sup>

| 活用方法         | その内容                                                         | ゼオライトの型                    |
|--------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 土壌改良         | 砂丘地、花崗岩風化土、砂粒質火山灰などにおける養分保持能の強化、改善                           | カルシウム、マグネシウム、カリウム          |
|              | 田畑や水田への混入、芝地や草地への散布、客土などにより、これらの土壌から肥料や農薬等が流亡するのを防ぐ          | カルシウム、マグネシウム、カリウム          |
|              | 酸性雨などで酸性化した土壌の改善                                             | カルシウム、マグネシウム、カリウム、アンモニウム少量 |
|              | 高速道路、市街地、住宅地などの狭い場所の緑化                                       | カルシウム、マグネシウム、カリウム          |
|              | 道路のり面の酸性化防止と有害アルミニウムの吸着除去                                    | カルシウム、マグネシウム、カリウム          |
|              | 砂漠緑化、マングローブ林の改良                                              | カルシウム、マグネシウム、カリウム          |
| 水質浄化         | 養魚地、飼育水槽などの残飼料や魚の排泄物の腐敗によって発生する有毒なアンモニウムイオンの除去など             | ナトリウム少量、カルシウム中心            |
|              | 錦鯉の発色改善                                                      | ナトリウム少量、カルシウム中心            |
|              | 農業用水の浄化                                                      | カルシウム                      |
|              | ボイラーなど用水の軟化                                                  | ナトリウム                      |
|              | 酸性雨などで酸性化した河川や湖沼水の無公害的な中和                                    | カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム少量  |
| 水処理/<br>汚水処理 | 畜舎洗浄排液の浄化                                                    | カルシウム                      |
|              | ダム湖や水処理施設、特に近年、需要が著しい農村集落排水施設等におけるアンモニウムイオン、リン、有機重金属イオンなどの除去 | カルシウム                      |
|              | ストロンチウム 90 やセシウム 137 などを含む放射性廃水処理                            | ナトリウム                      |

表 1-6 人工ゼオライトの触媒機能を活用した例<sup>[23][24]</sup>

| 活用方法   | その内容                                      | ゼオライトの型          |
|--------|-------------------------------------------|------------------|
| 高い触媒活性 | 内燃機関の排気ガス浄化、ボイラーや自動車の排気ガス中の窒素酸化物分解用の安価な触媒 | 鉄                |
|        | フロンガス、炭酸ガスなどの分解除去剤                        | 銅、鉄              |
|        | ダイオキシン、PCB、DDT、BHC など、各種の有害有機塩素系化合物の分解除去  | 銅、銀              |
|        | 底質覆土によるヘドロ中の有機水銀の吸着固定                     | カルシウム            |
|        | 堆肥の熟成促進と高品質化剤                             | 鉄、カルシウム、マンガン     |
|        | 廃プラスチックの油化、ガソリン化                          | 鉄、銅              |
|        | 石炭液化用の低廉触媒                                | 鉄、銅              |
|        | 暗色性を利用した田畑の融雪促進、使用後は土壌改良剤としてそのまま活用        | 鉄、銅              |
|        | 炭素分、鉄分を除去して白色化し、石油精製用クラッキング剤として活用         | 銅、水素 (ZSM-5 タイプ) |
|        | 炭素分、鉄分を除去して白色化し、洗剤用ビルダーとして利用              | ナトリウム            |
|        | 炭素分、鉄分を除去して白色化し、フィルム練り込み用として利用            | カルシウム            |
|        | 二酸化炭素(CO <sub>2</sub> )を吸着反応させ低廉で尿素をつくる   | アンモニウム           |

## 1.4 重金属

### 1.4.1 重金属とは

重金属とは、比重が4～5以上の金属元素のことである。一般的には鉄以上の比重を持つ金属の総称。対語は軽金属。基本的には、アルカリ金属とアルカリ土類金属を除くほとんどの金属が重金属に該当する。銅や鉛のような製錬が技術的に容易な金属が重金属であったため、人類の歴史上、比較的早くから用いられた。重金属という分類は比重のみによる分類のため、非常に雑多な化学的性質・物理的性質を持った金属の寄せ集めである。このため、工業的に大量生産・消費される金属や、レアメタルなど産業上重要な価値を持つ金属、生物に必須の金属や逆に毒性の強い金属など、その内容は非常に多様である。

### 1.4.2 重金属による汚染

重金属による土壌や地下水、公共用水域などの汚染は、高度成長期に多発し、主に工場や鉱山からの廃水等を原因とした産業型公害として深刻化した。その後、廃水・排煙の規制は進んだが、土壌中汚染物質の蓄積性という特性により、工場跡地などの再開発等に伴い顕在化する事例が増えている。

人は重金属をわずかししか代謝できないため、経口吸収等により急性中毒（発熱・腹痛・嘔吐・下痢・貧血・神経痛）や、肝硬変、脳障害、腎障害、カルシウム代謝異常（イタイイタイ病）、粘膜障害、神経障害、肺がん、中枢神経障害（水俣病）などを引き起こす。

環境省の「土壌・地下水汚染に係る調査・対策指針」（1999）では、重金属等として、カドミウム、シアン、鉛、六価クロム、砒素、水銀、アルキル水銀、PCB、有機燐、チウラム、シマジン、チオベンカルブ、セレンの13項目を定めている。一部重金属以外も含まれるが、調査手法が共通するため、重金属等と「等」を付して分類している<sup>[25]</sup>。

表 1-7 重金属汚染物質の原因と毒性<sup>[26]</sup>

| 物質名           | 排出原因              | 主な毒性                 | 疾病      |
|---------------|-------------------|----------------------|---------|
| カドミウム、及びその化合物 | 合金、顔料、蓄電池         | 嘔吐、めまい、腎不全、骨軟化、発ガン性  | イタイイタイ病 |
| 六価クロム化合物      | メッキ、印刷、クロム鉱       | 嘔吐、下痢、肝炎、発ガン性        |         |
| シアン化合物        | 化学繊維、メッキ、タイヤ      | 呼吸麻痺、失神、痙攣           |         |
| 水銀、及びその化合物    | 体温計、蛍光灯           | 手指の震え、腎障害            |         |
| アルキル水銀        | 肥料、医薬品、農薬         | 知覚言語障害、運動障害          | 水俣病     |
| セレン、及びその化合物   | 電子部品、顔料、薬剤        | 嘔吐、胃腸障害、貧血           |         |
| 鉛及びその化合物      | 自動車のバッテリー、はんだ、メッキ | 嘔吐、下痢、感覚障害、発ガン性の疑い   |         |
| ヒ素、及びその化合物    | 医薬品、農薬            | 嘔吐、下痢、黒皮症、筋肉の弱化、発ガン性 | ポーエン病   |
| フッ素、及びその化合物   | ガラスのつや消し、金属の研磨剤   | 呼吸器障害、歯骨への影響         |         |
| ホウ素、及びその化合物   | 半導体、音響機器、医薬品      | 嘔吐、神経障害、下痢           |         |

### 1.4.3 重金属の中毒性

#### (1) 鉛中毒

急性中毒は、鉛の短時間大量曝露によって起きるがまれである。初期症状として口腔内の収斂、口渇、金属味がみられ、その後悪心、腹痛、嘔吐が続く。塩化鉛を摂食したときの嘔吐物はミルク状であり、鉛の硫化物摂取では糞便が黒色になる。大量の鉛が急激に吸収されたときには、胃腸管内への体液損失によるショック状態が見られることがある。急性の中樞神経症状としては感覚異常症、疼痛そして筋力低下があげられる。急性重症溶血のため貧血やヘモグロビン尿が認められる。また腎臓障害の結果、尿量は減少する。大量曝露後には、1~2日後に急死する例もある。この急性期を過ぎると身体に吸収沈着した鉛による慢性症状が現れる。

典型的慢性症状としては鉛蒼白、貧血、鉛縁、鉛仙痛、鉛による伸筋麻痺、好塩基性斑点赤血球、コプロポルフィリン尿が上げられていたが、現在ではこのような症例をみることはあまりない。

鉛は胃腸管の平滑筋に作用し、消化管症状を呈する。その結果、食欲不振、腹部不快感そして頭痛があげられる。腸管の痙攣性収縮による痛みが鉛仙痛といわれるが、この鉛仙痛はしばしば便秘症状を伴う。

鉛の特徴的末梢神経症状として、神経筋症状や手首の伸筋麻痺(鉛麻痺)による下垂手がある。

中樞神経症状としては鉛脳症が重要であり痙攣や昏睡が見られ、病的には脳の浮腫、血管の拡張や腫脹等が見られる。鉛脳症はしばしば後遺症を残すといわれており、急性鉛脳症を呈した小児患者に Ca-EDTA などによるキレート剤治療を行ったとき 40%に神経学的後遺症がみられる。

鉛による血液学的影響は、①溶血性貧血と、②ヘム合成系への障害に大別される<sup>[27]</sup>。



## (2) カドミウム中毒

カドミウムを含む煤煙に曝露すると、悪寒や発熱、筋肉痛といったインフルエンザ様の急性症状(いわゆる「カドミウム・ブルー」)を引き起こすことがある。これらの症状は、呼吸器官の損傷がなければ一週間程度で治まる。より重篤な曝露では気管支炎や間質性肺炎、肺水腫を発症する。カドミウム曝露の数時間後には、咳、口渇、鼻や喉の痛み、頭痛、目眩、衰弱、発熱、悪寒、胸部痛などの炎症症状がみられはじめる。

カドミウムに汚染された粉塵を吸い込むと短期間で気道や腎臓に問題を生じ、多くは腎不全により死の危険を招く。大量のカドミウムを摂取すると急性中毒を引き起こし肝臓や腎臓を損傷する。カドミウム化合物には発癌性もある。

## (3) 銅中毒

後天性銅中毒症は、過剰な銅の摂取または吸収(例、銅の容器に長期間接触した酸性食品や酸性飲料の摂取)から生じる。悪心、嘔吐および下痢を伴う自己限定性の胃腸炎が起きることがある。より重度の中毒症は、銅塩(例、硫酸銅)のグラム単位での摂取(通常は自殺企図による)や、皮膚からの大量吸収(例、銅塩溶液に浸した湿布を広範囲の皮膚熱傷部分に貼付)に起因する。溶血性貧血および無尿を来し、死に至ることもある<sup>[28]</sup>。

## 1.5 既往の研究

浚渫は湖沼の水質浄化において有効な手段の一つと考えられる。しかし、浚渫された湖沼汚泥の処理に関しては、様々な問題点がある。浚渫した汚泥は有害物質が含まれていないため、処分地へ運んで埋め立て、覆土などに利用されるのが主流である。さらに、浚渫した汚泥は強く水分を包含しており、減量しにくいため、大規模な処分用地を必要とする。また、汚泥の表面だけが乾燥して内部の水の蒸発が妨げられ、埋め立て地において軟弱地盤が形成されるなど多くの問題が指摘されている<sup>[29]</sup>。埋め立て処分地の候補地と残余年数が残らない状況、更に埋め立て用地の環境確保を考慮すると、浚渫湖沼汚泥の新たな再資源化技術の開発が必要となる。

現在、湖沼汚泥を有効利用する流れが出ている。霞ヶ浦では浚渫された汚泥は農地のかさ上げに用いられており、他にも建材への利用に用いられている<sup>[4]</sup>。また、土着菌(蛋白質および澱粉分解酵素を分泌する菌株)を固定化する担体を底泥から製造し、微生物吸着能力の高い担体であるヘドロセラミックスによる資源環境技術<sup>[30]</sup>や人工汽水性湿原法をはじめとする緑化技術<sup>[31]</sup>が研究されている。

本研究室では浚渫汚泥を有効利用し、価値ある環境資源として用いるための研究を行い、汚泥の有機成分、無機成分に着目し、吸着剤への応用を検討した。

### 有機成分に着目する実験：

宮野<sup>[32]</sup>は、吸着剤の製造法として薬品賦活法を採用し、代表的に用いられている塩化亜鉛、リン酸の二つの薬品を用いた。その結果、原料の BET 比表面積が  $3.5\text{m}^2/\text{g}$  に対して、塩化亜鉛賦活では焼成時間 2 時間、含浸濃度  $5\text{mol/L}$ 、焼成温度  $550^\circ\text{C}$  で BET 比表面積  $141.8\text{m}^2/\text{g}$  の吸着剤が得られた。リン酸賦活では焼成時間 2 時間、含浸濃度  $5\text{mol/L}$ 、焼成温度  $850^\circ\text{C}$  で BET 比表面積  $208.1\text{m}^2/\text{g}$  の吸着剤が得られた。薬品の種類によって BET 比表面積を最大にする焼成温度が異なることが確認された。比表面積と炭素の含有率は比例関係にあり、炭素の形成が比表面積増加に寄与していると推測した。つまり、塩化亜鉛賦活、リン酸賦活によって生成された吸着剤表面の化学構造は無極性であることが考えられる。また、塩化亜鉛賦活試料、リン酸賦活試料に関わらず、比表面積が大きい試料表面は高い炭素含有率を示した。活性炭の表面状態と類似して、薬品賦活法によるヘドロ吸着剤表面には、無極性炭素が形成されていると推測した。

武田<sup>[33]</sup>は、窒素・酸素混合ガス賦活法において、100%酸素で焼成時間 2 時間、焼成温度  $550^\circ\text{C}$ 、焼成前後塩酸洗浄することによって BET 比表面積が  $250\text{m}^2/\text{g}$  の試料を調製した。また、重金属イオン吸着を行いその吸着能力を確認した。

松尾<sup>[15]</sup>は、化学的気相成長法(CVD)およびガス循環合成法(GCP)を用いて、湖沼汚泥からカーボンナノチューブ(CNT)を合成することができ、合成した CNT は重金属吸着実験を行い、 $\text{Pb}^{2+}$ イオンと  $\text{Cd}^{2+}$ イオンに対する吸着能を持つことが確認された。他に比表面積は昇温速度、焼成温度、焼成保持時間にも関係していることを確認した。

## 無機成分に着目する実験：

金<sup>[14]</sup>は複数のアルカリ溶液を用いた水熱合成法により、湖沼汚泥からのゼオライト合成において、陽イオンと陰イオンの役割を解明することに挑戦した。その結果、アルカリ溶液中に  $\text{Na}^+$  が十分存在する場合、 $\text{OH}^-$  の増加によってヘドロの溶解度が高くなり Zeolite-P1 の析出に有利であることが分かった。また、 $\text{Na}^+ / (\text{total cation})$  比が小さいとき、結晶化速度の減少のため、ゼオライト合成の反応率は小さい。

曲<sup>[7]</sup>は湖沼汚泥をアルカリ水熱合成法によってゼオライトの結晶化可能性を研究し、アルカリ濃度、反応温度、反応時間および固液比がゼオライトのタイプに対する影響について検討し、さらに合成したゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)および重金属吸着実験を行い、陽イオン交換材また吸着剤としての用途を考察した。

陳<sup>[34]</sup>はアルカリ水熱合成法によってゼオライトの結晶化可能性を研究し、アルカリ濃度、反応温度、 $\text{Si}/\text{Al}$  のモル比がゼオライトのタイプに対する影響について検討し、さらに合成したゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)および重金属吸着実験を行い、吸着剤としての用途を考察した。

## 1.6 研究目的

本研究では、浚渫汚泥の有効利用を目的とし、その成分であるシリカおよびアルミナに注目し、吸着剤として利用できるゼオライトに転換する技術の開発を行った。種々の反応条件（アルカリ種類、アルカリ濃度、反応時間、反応温度、 $\text{Si}/\text{Al}$  のモル比およびアルカリ水溶液/固体汚泥質量比など）におけるアルカリ水熱合成によって湖沼汚泥をゼオライトに転換した。条件により、生成物の種類に影響を調べて、湖沼汚泥の資源化の実現を目指し、環境問題を解決することを目的とする。合成したゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)及び重金属吸着実験を行い、吸着剤としての性能評価及び用途を考察し、検討した。

## 参考文献

- [1] 地球上の生命を育む水のすばらしさの更なる認識と新たな発見を目指して 報告書  
[http://www.mext.go.jp/b\\_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/toushin/030101ba.htm](http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/toushin/030101ba.htm)
- [2] 節水の心 未来の水不足を救うか海水淡水施設  
<http://www.waterworks.co.jp/vol11/page1.html>
- [3] 環境省 水・大気環境局 平成 24 年度公共用水域水質測定結果(平成 25 年 12 月)  
<http://www.env.go.jp/water/suiiki/h24/full.pdf>
- [4] 霞ヶ浦河川事務所ホームページ <http://www.ktr.mlit.go.jp/kasumi/>
- [5] 本橋敬之助、水質浄化マニュアル、技術と実例、海文堂出版、2001
- [6] 岩佐義朗, “湖沼工学”, 山海堂(1988)
- [7] 曲魏、湖沼汚泥を原料としたゼオライトの合成、東京工業大学大学院国際開発工学専攻、修士論文(2007)
- [8] 小野嘉男・八嶋建明:ゼオライトの科学と工学、講談社サイエンティフィク、2000
- [9] ゼオライトの構造 <http://www.sist.ac.jp/~yamazaki/yamazeo.htm>
- [10] 近藤精一・石川達雄・安部郁夫:吸着の科学、丸善株式会社、2001
- [11] 松原聰「沸石の種類」、『岩石鉱物科学』第 31 巻第 5 号、2002 年、261-267、ISSN1349-7979
- [12] 「ゼオライトの化学と応用」(富永博夫／編 講談社サイエンティフィク)
- [13] N. Shigemoto, S. Shirakami, S. Hirano and H. Hayashi, Preparation and characterisation of zeolites from coal fly ash. *Nippon Kagaku Kaishi* **5** (1992), pp. 484-492.
- [14] 金明德、悪臭ガス処理材料の開発に関する研究、東京工業大学大学院国際開発工学専攻、学位論文(2005)
- [15] 松尾剛明、湖沼底泥の効率的処理に関する研究、東京工業大学大学院国際開発工学専攻、修士論文(2005)
- [16] X. Querol, J. C. Umaña, F. Plana, A. Alastuey, A. López-Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M.J. Domingo and E. Garcia-Rojo, Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications. *Fuel* **80** (2001), pp. 857-865.
- [17] X. Querol, A. Alastuey, A. López-Soler, F. Plana, J.M. Andres, R. Juan, P. Ferrer and C.R. Ruiz, A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. *Environ. Sci. Technol.* **31** 9(1997), pp. 2527-2533
- [18] N. Shigemoto, H. Hayashi and K. Miyaura, Selective formation of Na-X, zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *J. Mater. Sci.* **28** (1993), pp. 4781-4786.

- [19] N. Shigemoto, S. Sugiyama and H. Hayashi , Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS. *J. Mater. Sci.* **30** (1995), pp. 5777–5783.
- [20] M. Park, C.L. Choi, W.T. Lim, M.C. Kim, J. Choi and N.H. Heo , Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system. *Microporous Mesoporous Mater.* **37** (2000), pp. 81–89.
- [21] M. Park, C.L. Choi, W.T. Lim, M.C. Kim, J. Choi and N.H. Heo , Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **37** (2000), pp. 91–98.
- [22] G.G. Hollman, G. Steenbruggen and M. Janssen-Jurkovicova, A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel* **78** (1999), pp. 1225–1230.
- [23] 坂上越郎・川上行雄：灰から生まれる宝物のはなしーその 2、人工ゼオライトが都市ゴミ問題を救う、三信図書、2006
- [24] 逸見彰男・坂上越郎：永遠のリサイクル資源、人工ゼオライトが地球を救う、ジャパン・タイムズ 1999
- [25] 環境用語集 <http://www.eic.or.jp/ecoterm/?act=view&serial=1210>
- [26] <http://www.sagasiki-kankyo.co.jp/jukinzoku/what/genin.html>
- [27] HACCP 関連情報データベース  
[http://www.shokusan.or.jp/haccp/hazardous/2\\_8\\_ziyukin.html#03](http://www.shokusan.or.jp/haccp/hazardous/2_8_ziyukin.html#03)
- [28] <http://merckmanual.jp/mmpej/sec01/ch005/ch005c.html>
- [29] 徳永修三：水処理技術 30(6), 1-10 (1989)
- [30] 島谷幸宏, 細見正明, 中村圭吾編, エコテクノロジーによる河川・湖沼の水質浄化-持続可能な水環境の保全と再生 10 ヘドロ利用の新しい展開, ソフトサイエンス社(2003)
- [31] 栗原康, 山崎浩道, 鈴木孝男, エコテクノロジーからみた浚渫底泥の有効利用-3. 人工汽水湿原法-, 用水と廃水, vol41, No.7, p592-597(1999)
- [32] 宮野真臣, 湖沼ヘドロを原料とした薬品賦活法による吸着剤の製造, 東京工業大学、大学院化学工学専攻, 修士論文(2001)
- [33] 武田初音, 湖沼底泥を原料とした吸着剤の製造、東京工業大学大学院国際開発工学攻、修士論文(2003)
- [34] 陳佳、湖沼汚泥による吸着剤の合成、東京工業大学開発システム工学専攻、学士論文 (2008)
- [35] [http://dong-sin.co.kr/japan/product/product\\_01\\_01.html](http://dong-sin.co.kr/japan/product/product_01_01.html)

## 第二章

### ゼオライトの合成と同定

## 第二章 ゼオライトの合成と同定

### 2.1 緒言

この章は湖沼汚泥による吸着剤の合成方法 1)アルカリ水熱合成法及び 2)超音波処理を用いた二段階合成法による種々の反応条件(アルカリ種類、アルカリ濃度、反応時間、反応温度、 $\text{Si/Al}$  のモル比およびアルカリ水溶液/固体汚泥質量比など)による生成物の表面構造、結晶パターンの影響に重点をおいて実験を行った。湖沼汚泥および湖沼汚泥から合成した生成物の結晶構造を分析するため、粉末 X 線回折(XRD)を使用した。生成物の表面構造観察は走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析(SEM-EDS)によって行われた。以下にそれぞれの機器や原理などについて述べる。

そして、アルカリ水熱合成法による湖沼汚泥からゼオライトの合成に対するアルカリ種類、アルカリ濃度、反応時間、反応温度、 $\text{Si/Al}$  のモル比およびアルカリ水溶液/固体汚泥質量比(L/S 比)、固体汚泥質量比/アルカリ水溶液/反応容器体積比(SLC 比)などによる影響の実験結果及び考察について述べる。そして超音波処理を用いた二段階合成法によるゼオライト合成に対する  $\text{Si/Al}$  のモル比、反応時間及び反応温度による影響の実験結果及び考察について述べる。

### 2.2 実験

#### 2.2.1 汚泥試料

本実験で用いたヘドロは霞ヶ浦で浚渫された湖沼汚泥である。浚渫された湖沼汚泥を三日間天日乾燥して、含有していた水分を蒸発させると、褐色の固体となる。これを粒径  $106\mu\text{m}$  以下まで粉砕し、 $105^{\circ}\text{C}$  で 24 時間乾燥させたものを出発原料とした。

## 2.2.2 合成

### 2.2.2.1 アルカリ水熱合成法による合成

#### 2.2.2.1.1 合成手順

本実験では、アルカリ水熱合成法を用いて、以下に示す実験手順で実験を行った。

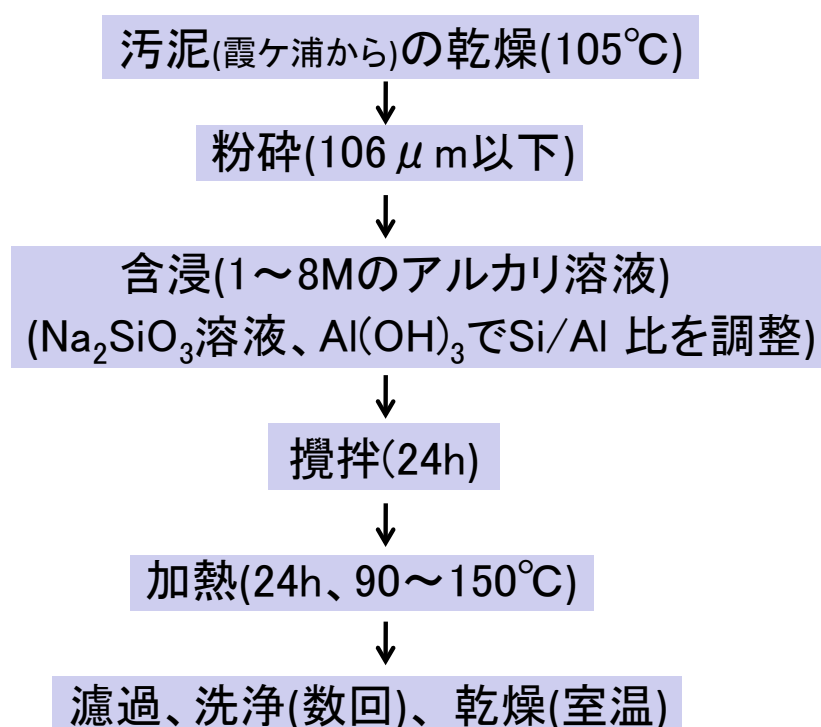


図 2-1 湖沼汚泥からアルカリ水熱合成実験手順

霞ヶ浦で浚渫された湖沼汚泥を原料として使って、アルカリ水熱合成法で実験を行った。まず、湖沼汚泥を 105℃で乾燥して、粒径 106μm以下まで粉砕する。テフロン反応容器内に粉砕した湖沼汚泥と各濃度に調製したアルカリ溶液を加え混ぜる。次に、それをオートクレーブに入れ、24 時間振とうさせる(室温、150rpm)。振とうの後、オートクレーブをオーブンに移し、所定温度、所定時間において加熱する。反応の後に、オートクレーブを室温まで冷却し、テフロン



反応器から得られたスラリーをろ過し、そして、余分なアルカリ溶液を除去するため純水による中性まで洗浄を行う。最後に洗浄したスラリーを自然乾燥したのち、生成物としてサンプル瓶に保存し、分析などに使用する。図 2-2 に実験装置の写真を示した。



図 2-2 実験装置

#### 2.2.2.1.2 実験試薬

##### (1) 添加用試薬

本実験では、異なる Si/Al モル比の出発原料を調製するため、Si 源として和光純薬工業株式会社製けい酸ナトリウム溶液(水ガラス) ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.06\sim 2.31$ )を使ったが、Al 源として和光純薬工業株式会社製水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3=78.00$ )を使った。

##### (2) アルカリ溶液

本実験では、所定濃度に調製するため、和光純薬工業株式会社製容量分析用 8mol/L 水酸化ナトリウム溶液と和光純薬工業株式会社製容量分析用 4mol/L 水酸化カリウム溶液を鉱化剤として使用した。

### 2.2.2.1.3 合成条件

#### (1) アルカリ溶液種類及び濃度

本実験では、8mol/L 水酸化ナトリウム溶液と 4mol/L 水酸化カリウム溶液を鉱化剤として使用した。1mol/L～8 mol/L の水酸化ナトリウム溶液と 1mol/L～4mol/L の水酸化カリウム溶液を原料汚泥に加え混ぜて、それぞれの汚泥スラリーを調整した。

#### (2) 反応時間

反応時間の影響を考察するため、3h、6h、12h、18h、24h、30h で実験を行った。

#### (3) 反応温度

金<sup>[3]</sup>、曲<sup>[4]</sup>、陳<sup>[1]</sup>らがアルカリ水熱合成法の反応温度は生成物の結晶パターンに影響を与えると報告している。本研究ではこれまでの研究を参考にし、80℃、90℃、120℃、150℃、160℃の反応温度における実験を行った。

#### (4) Si/Al のモル比 (Si/Al 比)

本研究では **Si/Al** のモル比が 0.3～4.7 の範囲における実験を行った。

#### (5) 固体汚泥質量/アルカリ水溶液/反応容器体積比(S/L/C 比)

溶液 (Liquid, アルカリ水溶液) /反応器容器体積(Container volume, テフロン反応器)の比率は 1/2～1/8 の範囲において比較的ゼオライト結晶が生成しやすいため<sup>[2]</sup>、本実験では、溶液/反応器容積の比率は 1/2～1/4、固体質量 (Solid, 汚泥) /溶液 (Liquid, アルカリ水溶液) の比率は 1g/2mL～1g/8mL の範囲で変化して、実験を行った。

## (6) 反応器

本研究では 24mL のテフロン反応容器およびオートクレーブを用いてアルカリ水熱合成を行った。その寸法図を図 2-3 に示した。

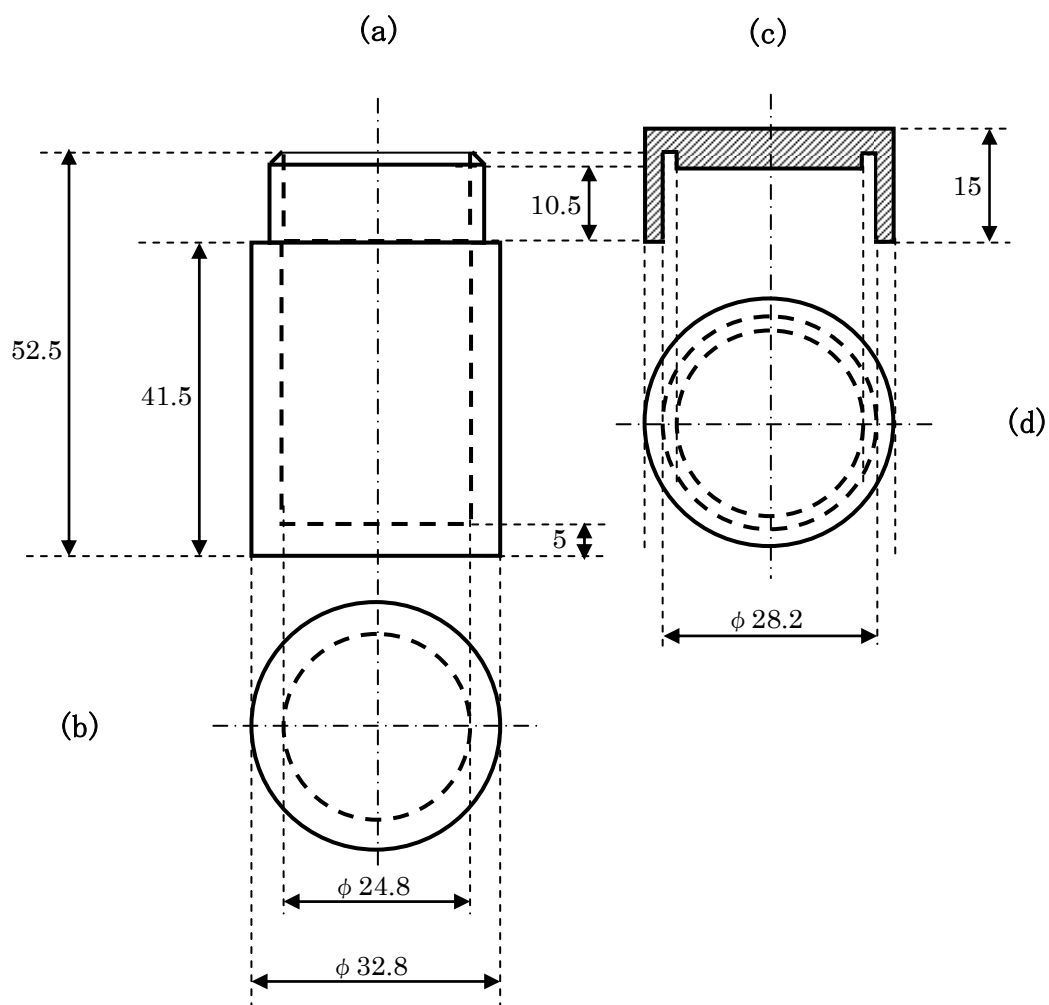


図 2-3. テフロン反応器の寸法図(第三角法) [4]

単位:mm 尺度:1:1

- (a) テフロン反応器の正面図    (b) テフロン反応器の下面図  
(c) 反応器蓋の断面図        (d) 反応器蓋の平面図

## 2.2.2.2 超音波処理を用いた二段階合成法による合成

### 2.2.2.2.1 合成手順

本実験では、超音波処理を用いた二段階合成法を用いて、以下に示す実験手順で実験を行った。

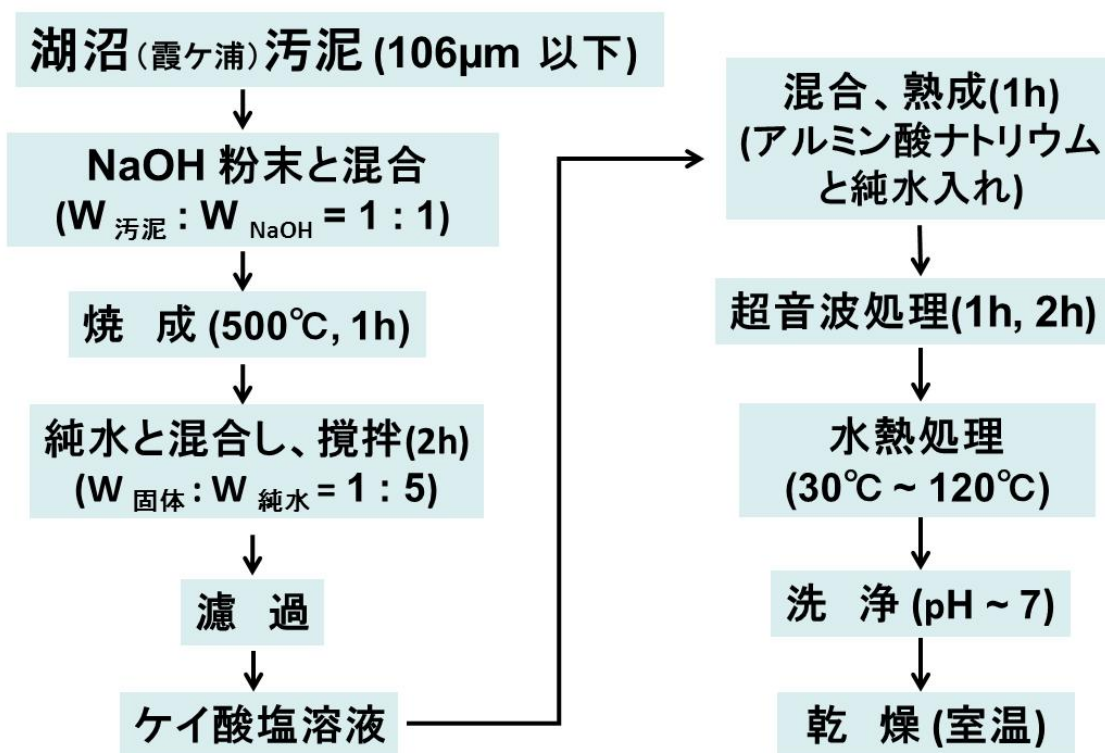


図 2-4 湖沼汚泥から超音波処理を用いた二段階合成実験手順

霞ヶ浦(かすみがうら)で浚渫された湖沼汚泥を使って、実験を行った。まず、湖沼汚泥を粒径は 106μm 以下まで粉碎して、質量比が 1:1 の汚泥は NaOH 粉末混合して、500°C、1h で焼成した。冷めてから、質量比が 1:5 の固体と純水混合して、2h 攪拌して濾過した。そして、アルミン酸ナトリウムは純水と混合して、1h 攪拌して、超音波で 1h、2h 処理してから、濾過した液体と一緒にテフロン容器に入れ、オーブンの中で 40°C ~ 120°C、12h ~ 24h で加熱して、反応させた。反応で得られた生成物をろ過、中性まで洗浄、自然乾燥した。合成したゼオライトをサンプル瓶に保存し、分析などに使用する。この方法は従来の二段階合成法と違うのは超音波で処理することで、合成時間を節約するために、超音波を使って、実験を行った。図 2-2 に実験装置の写真を示した。

#### 2.2.2.2.2 実験試薬

##### (1) 添加用試薬

本実験では、異なる Si/Al モル比を調製するため、Al 源として和光純薬工業株式会社製アルミン酸ナトリウム(Molar ratio (Al/NaOH=0.77))を使用した。

##### (2) アルカリ試薬

本実験では、和光純薬工業株式会社製の粒状水酸化ナトリウム(Assay (NaOH)=min 97.0%(mass/mass))を使用した。

#### 2.2.2.2.3 合成条件

##### (1) 反応時間

反応時間の影響を考察するため、12h、14h、16h、18h、20h、22h、24h で実験を行った。

##### (3) 反応温度

本研究では 40℃、50℃、70℃、90℃、120℃における実験を行った。

##### (4) Si/Al のモル比

本研究では **Si/Al** のモル比が 0.8、1.0、1.5、1.8、2.0、2.5 における実験を行った。

##### (5) 反応器

本研究では 24mL のテフロン反応容器およびオートクレーブを用いて超音波処理を用いた二段階合成を行った。その寸法図を図 2-3 に示した。

### 2.2.3 同定

#### 2.2.3.1 結晶構造の決定：粉末 X 線回折 XRD (X-ray Diffraction)<sup>[4]</sup>分析

湖沼汚泥から合成したゼオライト生成物中の物質同定や原料との比較などを行うため、本研究ではこの分析方法により物質の同定を行った。

X 線を物質に照射すると、散乱や吸収あるいは透過といった現象が観測される。X 線の散乱は、干渉を生じさせて回折現象を示したり、X 線の吸収は別の波長の X 線(蛍光 X 線)の発生を引き起こしたりする。このような X 線の特徴を利用した様々な分析法が、物質の定性・定量に用いられる。その中で X 線回折法(X-ray diffraction method, XRD)は X 線の回折現象を利用して行う分析法のことで、X 線の回折像が物質の構造と密接な関係を有することを利用して結晶の構造決定を行うことができる。

X 線の発生には X 線管球が用いられる。陰極のタングステンフィラメントから放出された熱電子は、対陰極(陽極)に向かって加速されながら衝突し、X 線が発生する。対陰極の金属には、Cu、Mo、Fe などが用いられる。発生した X 線は、連続的な波長分布を持つ連続 X 線(白色 X 線)と対陰極に用いた金属に固有な波長に現れる強い固有 X 線すなわち特性 X 線からなる。この特性 X 線のうち、L 殻から最低準位の K 殻に落ちる時に生じるものを  $K\alpha$  線、M 殻から K 殻に落ちる時に生じるものを  $K\beta$  線とよぶが、X 線回折に用いられるのは  $K\alpha$  線で、 $K\beta$  線はフィルターなどを用いて除去される。

結晶中の原子の周期的配列による空間格子の間隔は数 Å 程度であり、波長がそれと同程度かそれ以下の X 線が結晶に入射すると、各原子からの散乱 X 線が互いに干渉して回折現象を示す。今、ある結晶の格子面に  $\theta$  の角度で単色 X 線を照射したとする。このときの散乱波が同一平面に到達するまでの進路の差は、各面で  $2d\sin\theta$  として与えられる。用いた X 線波長と入射角の間に次の関係が成り立つときに強い回折が生じる。

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

上式はブラッグの条件と呼ばれ、 $\lambda$  は入射 X 線の波長、 $\theta$  はブラッグ角、 $n$  は反射次数を意味し、 $d$  は格子面間隔で物質に固有の値をとる。

測定した試料の同定は、試料の粉末 X 線回折パターンと標準物質の回折データとを比較することにより行う。比較には回折 X 線の格子面間隔  $d$  と相対強度

を使用する。面間隔  $d$  は回折図の各ピーク位置( $2\theta$ )の値を読み取り、ブラッグ式あるいは  $2\theta$ - $d$  換算表を用いて変換することにより求める。ただし、同一波長の X 線で測定した試料間の同定では、 $d$  の代わりに  $2\theta$  を用いてもよい。相対強度は、各回折線のピーク強度と回折中最も強いピーク強度との比で表す<sup>5)</sup>。

本研究では、粉末X線回折装置(Multi Flex, Rigaku Co.)を用いた。用いた測定条件は、角度が 3~60[deg.]、電圧が 40[kV]、電流が 20[mA]、スキャンスピード 4.0[deg./min]、サンプリング幅 0.02[deg.]、発散・散乱スリット 1.0[deg.]、受光スリット 0.15[mm]である。

### 2.2.3.2 表面の観察: 走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析(SEM-EDS) (Scanning Electron Microscope, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

原料汚泥および合成したゼオライト生成物の表面状態や構造を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)によって観察した。

走査型電子顕微鏡は、主に数十倍~約 10 万倍の拡大倍率をもち、立体的な像を観察することができるのがその特徴である。試料にあてられた電子線は、試料を構成する原子と様々な相互作用を行い、その結果いろいろな信号が表面から発生する。その信号には、反射電子、二次電子、オージェ電子、X 線、カソード・ルミネッセンスなどがあり、その信号の発生の種類を図 3-1 に示す<sup>5)</sup>。

電子銃から放出される電子線を 1~40kV で加速し、磁界レンズ(コンデンサーレンズ、対物レンズ)を用いて縮小した数 nm 径の電子プローブを試料上に形成する。そのプローブを走査コイルにより試料上で順次走査し、各点から発生する信号を対応する検出器で検出し、その信号によって輝度変調された電気信号をブラウン管で観察する。装置の概略図を図 3-2 に示す<sup>5)</sup>。

更にこの電子顕微鏡の付属装置として X 線エネルギー分析装置(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)がある。これは、主に特性 X 線を Si(Li) 半導体検出器で検出し、電気信号を発生させ、増幅、アナログ・デジタル変換

後、マルチチャンネルアナライザを用いて識別することにより、X線スペクトルを得て、そのピークエネルギーから元素の定性分析を、そのピークの量から定量分析する方法で、本研究では、湖沼汚泥が含有する元素の分析に用いた。

本研究では、SEMにJSM-5310LV(JEOL Co.)、EDSにJED-2140(JEOL Co.)を使用した。測定にわたって用いた条件は、加速電圧が10kV、20kV、倍率が1,500倍、2,000倍である。

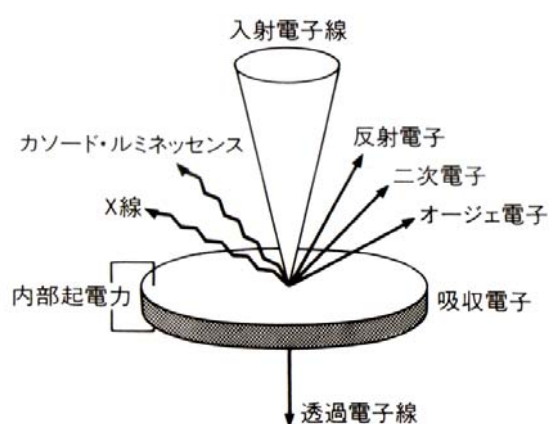


図 2-5 電子線の照射により、試料から発生する信号の種類<sup>[5]</sup>

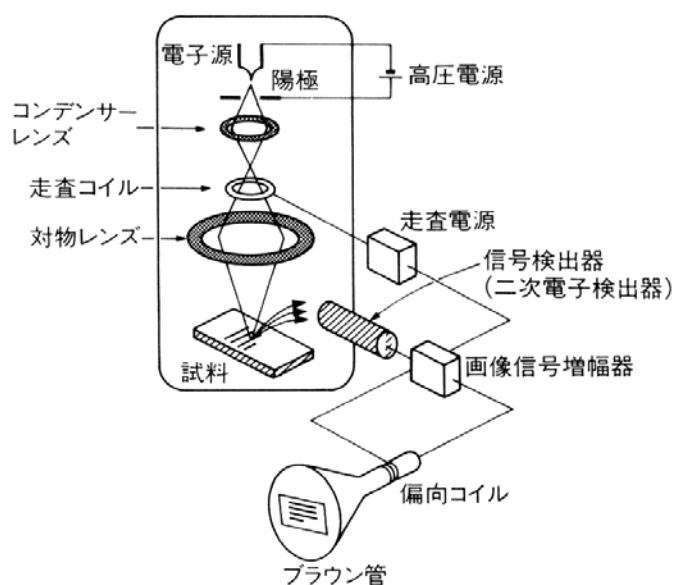


図 2-6 走査電子顕微鏡の構成図<sup>[5]</sup>



## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 アルカリ水熱合成法による実験結果及び考察

#### 2.3.1.1 反応時間による影響

湖沼汚泥を出発原料としたアルカリ水熱合成の反応温度を 90℃、120℃、150℃、NaOH 溶液の濃度を 2M、アルカリ水溶液/固体汚泥質量比(L/S 比)を 5mL/g、溶液/反応器容積比(L/C 比)を 1/3、Si/Al=1.5、反応時間が 3h、6h、12h、18h、24h、30h の場合で実験を行った。

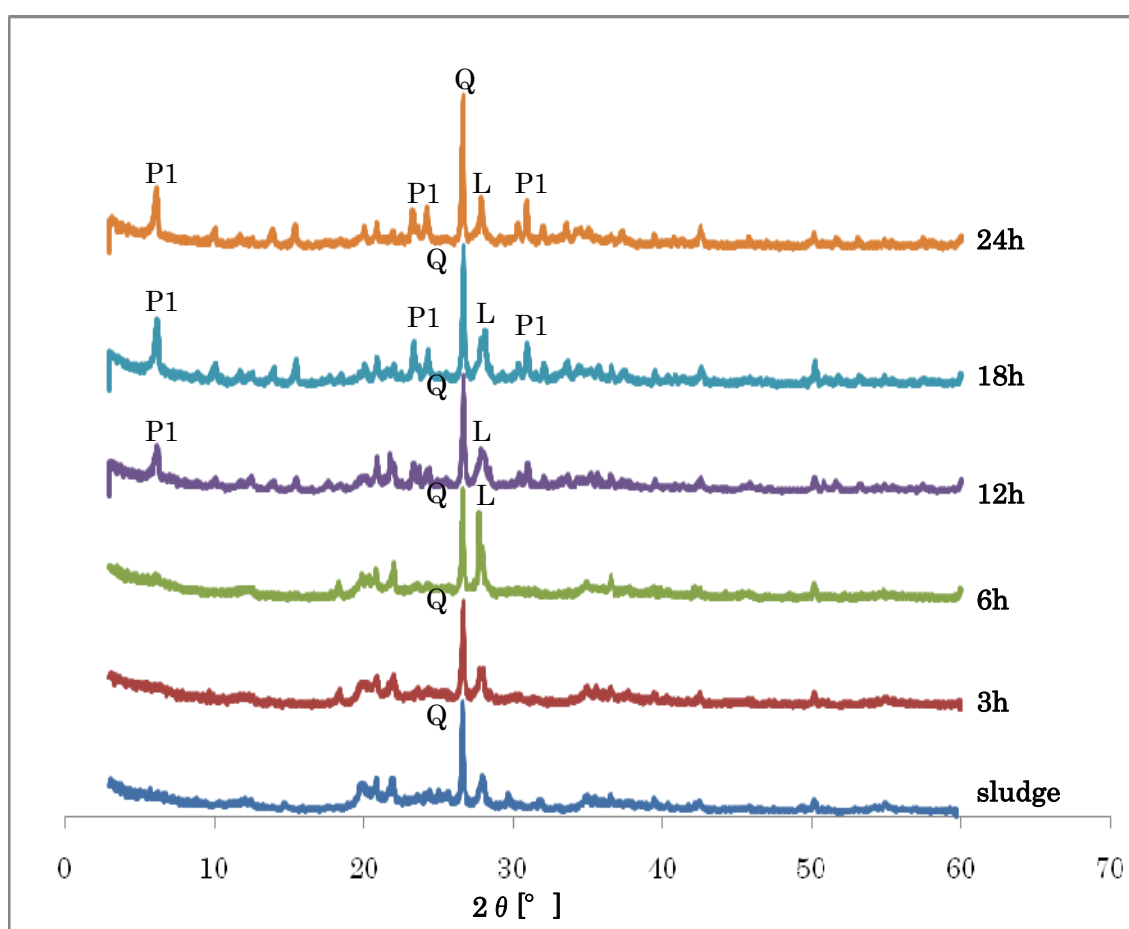


図 2-7 Powder X-ray diffraction patterns of different times  
(90℃、Si/Al=1.5、L/S=5mL/g、2M NaOH)

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

P1: Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )

L : Albite-  $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$

図 2-7 は反応温度 90℃として、加熱時間を変化させた時の X 線回折パターンである。3h の時、ほぼ原料と同じである。6h の時、Zeolite-Albite(L)のピーク強度が急に増大していることが分かった。12h の時、シリカ(Q)のピーク強度がほとんど変わらない、Zeolite-Albite(L)のピーク強度がだんだん小さくなり、Zeolite Na-P1(P1)のピークが現れた。18h、24h の時、シリカと Zeolite-Albite(L)のピーク強度がほとんど変わらなくて、Zeolite Na-P1(P1)のピーク強度が増大している。

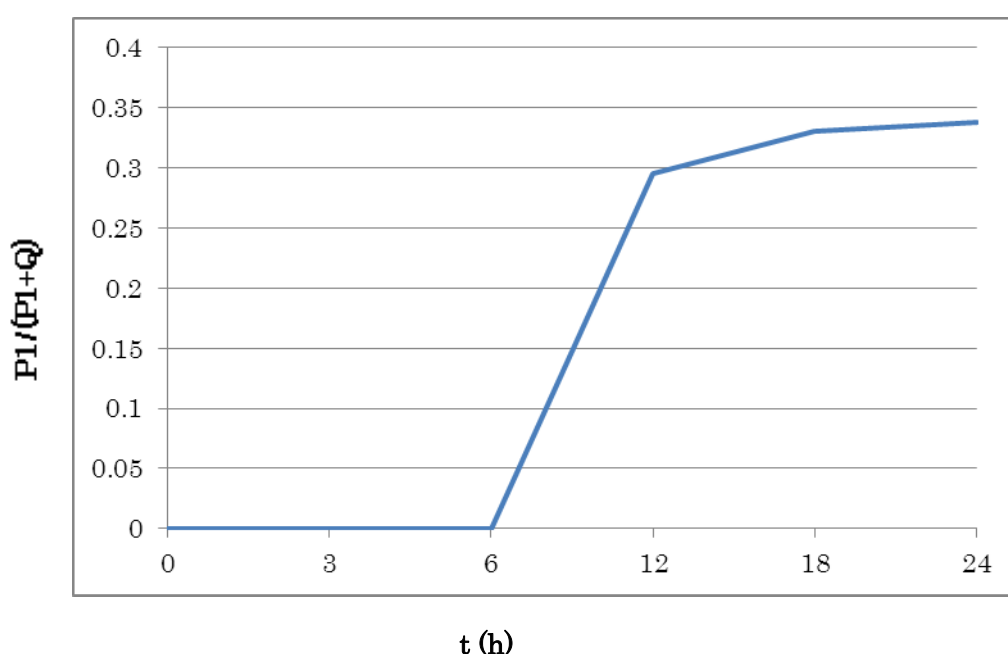
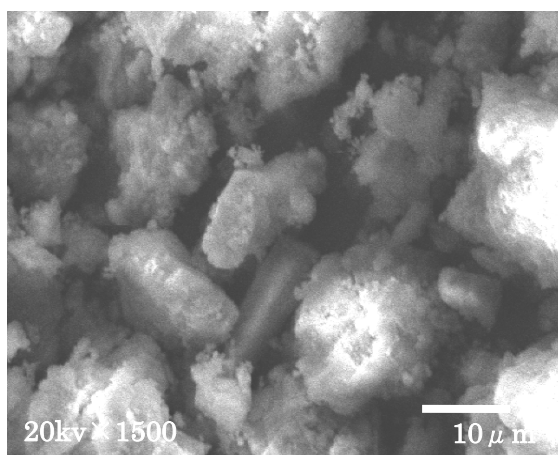


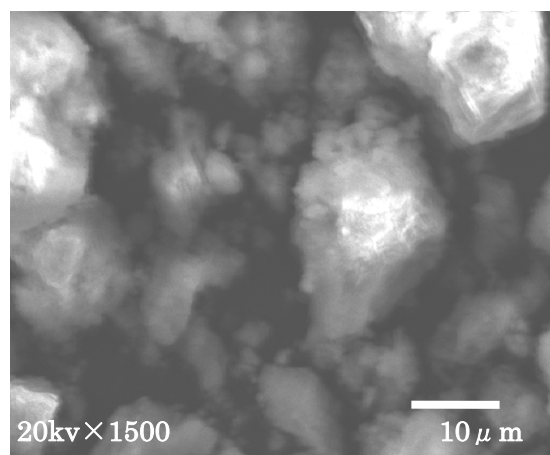
図 2-8 反応時間による P1/(P1+Q)高さの比の変化

図 2-8 は反応温度が 90℃、Si/Al 比=1.5、2M NaOH 溶液の場合、各反応時間で生成した Zeolite Na-P1(P1)とシリカ(Q)のピークの高さの比の変化を示す。この図から見ると、反応時間を増加するにつれて、Zeolite Na-P1(P1)のピークがだんだん大きくなった。12h～24h の範囲で、変化が小さいので、24h 以降安定になる可能性が高いと考えられる。

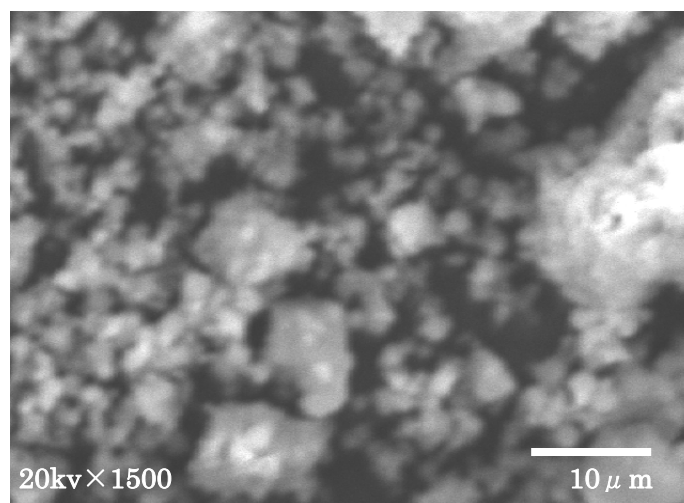
図 2-9 には SEM による経時観察を示した。3h の時、変化が見られなかった。6h の時、立方体結晶が観察された。XRD の結果より、この立方体結晶は Zeolite-Albite(L)と推定できる。12h の時立方体は少なくなり、球状体結晶が観察された。18h、24h の時、球状体結晶が多くなり、Zeolite-Albite(L)と Zeolite Na-P1(P1)であると考えられる。



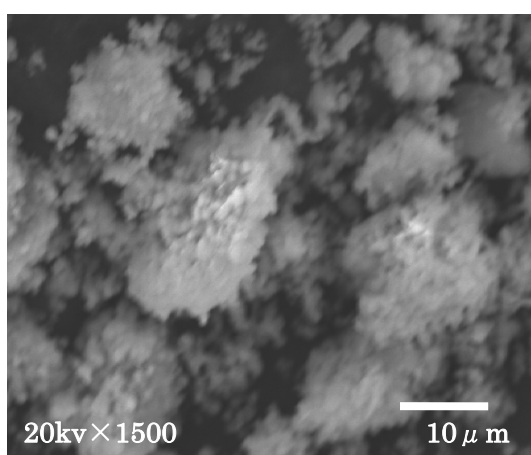
3h



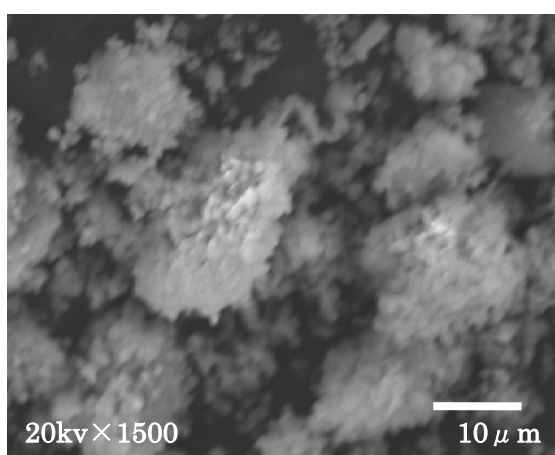
6h



12h



18h



24h

图 2-9 SEM images of different Si/Al times  
(90°C、Si/Al=1.5、L/S=5mL/g、2M NaOH)

図 2-10 は反応温度 120℃として、加熱時間を変化させた時の X 線回折パターンである。3h の時、Zeolite-Albite(L)と Unnamed zeolite(U)のピークが小さいですが、観測された。6h の時、Zeolite-Albite(L)と Unnamed zeolite(U)のピーク強度が増大した。12h～30h の間、Zeolite-Albite(L)のピーク強度はそのまま、シリカのピーク強度がだんだん小さくなり、Unnamed zeolite(U)のピーク強度が増大した。

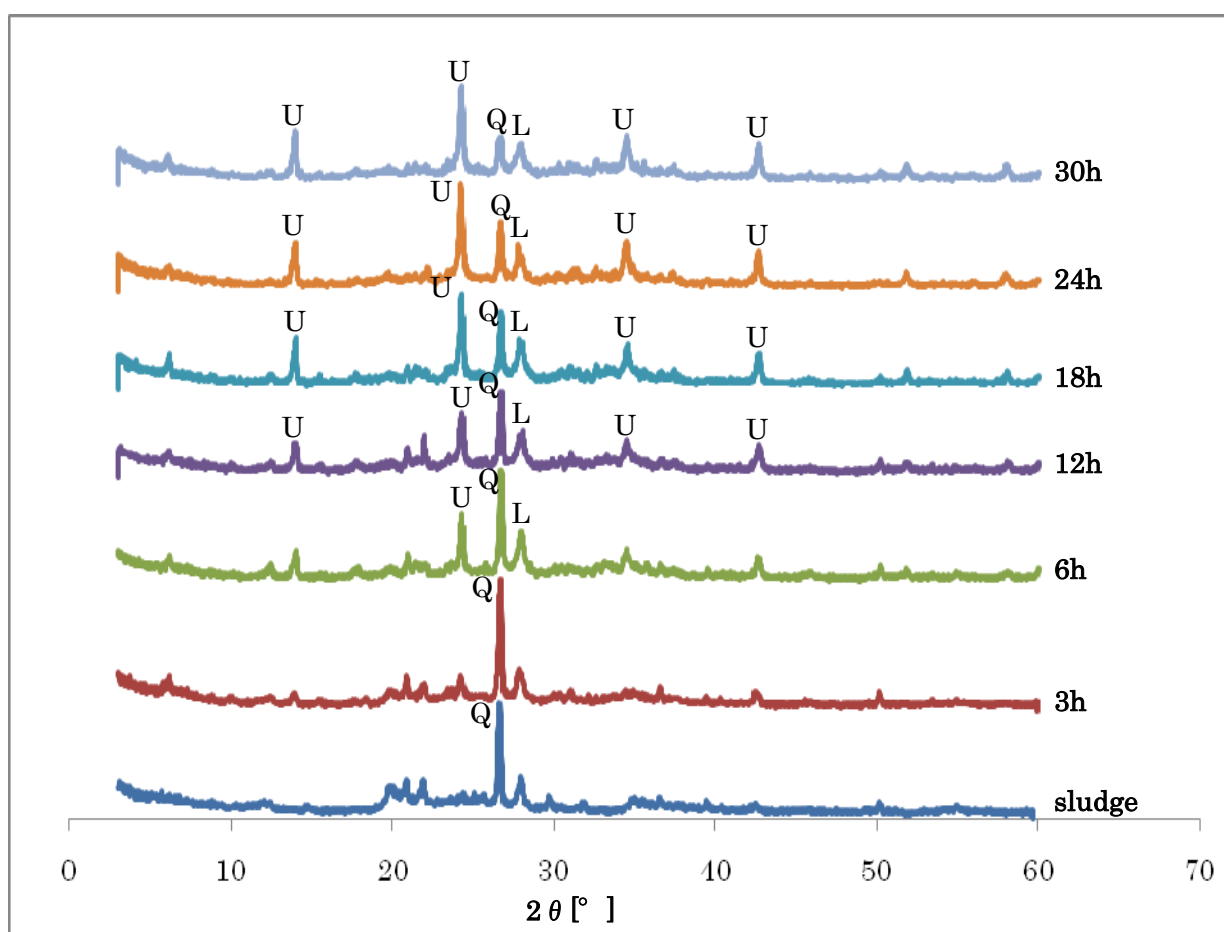
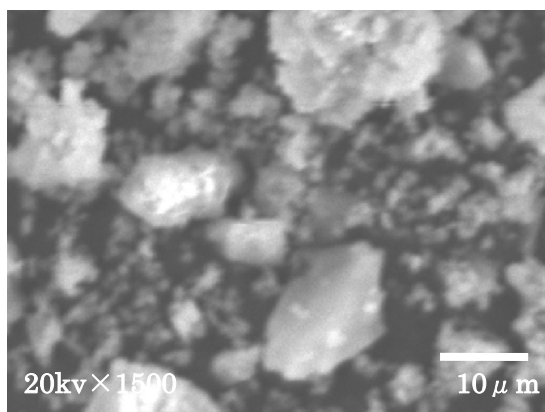


図 2-10 Powder X-ray diffraction patterns of different times  
(120℃、Si/Al=1.5、L/S=5mL/g、2M NaOH)

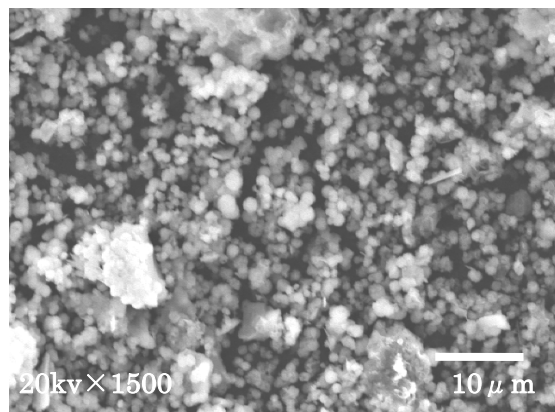
Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

L : Albite-  $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$

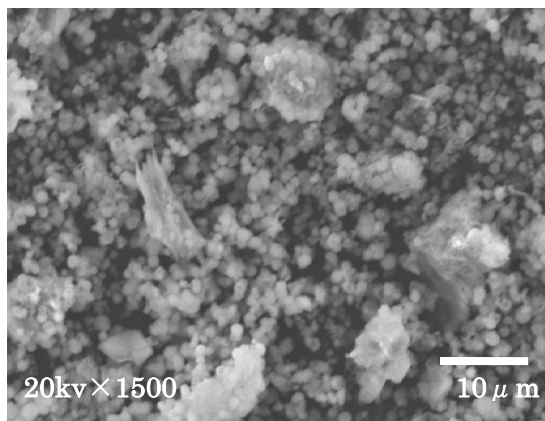
U : Unnamed Zeolite ( $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )



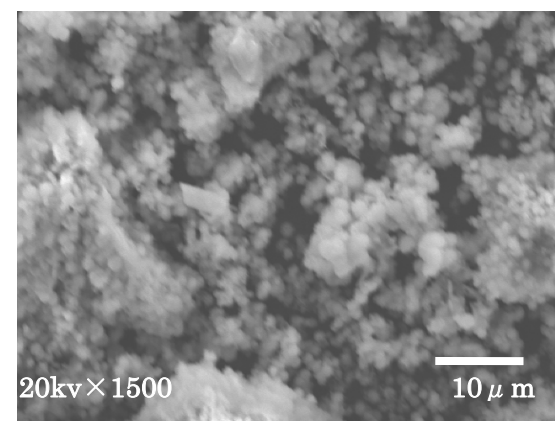
3h



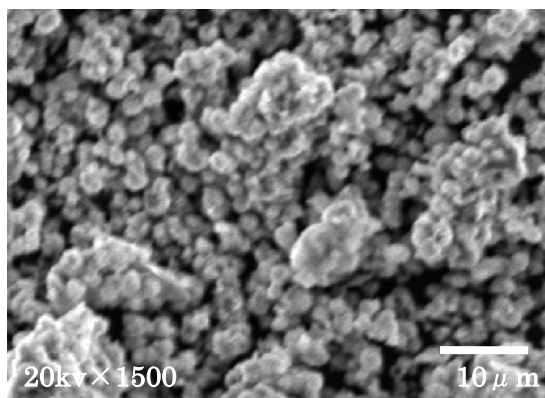
6h



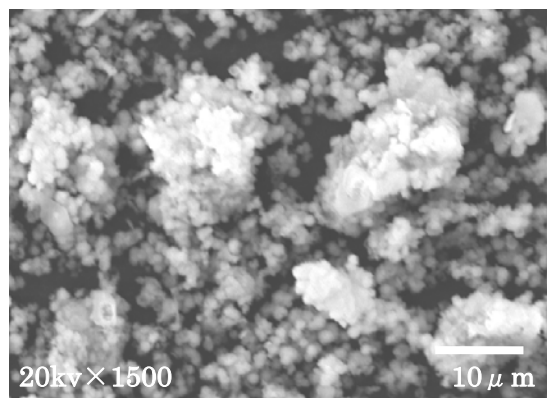
12h



18h



24h



30h

图 2-11 SEM images of different times  
(120°C、Si/Al=1.5、L/S=5mL/g、2M NaOH)

図 2-11 には SEM による経時観察を示した。3h の時、変化があまり見られなかった。6h の時、球状結晶が観察され、Zeolite-Albite(L)と Unnamed zeolite(U)へ結晶化したものだと考えられる。12h~30h の間、球状結晶が成長して、緊密に並んでいる。これらの SEM 像の経時的な連続性及び XRD の変化パターンから、生成した球状結晶 Unnamed zeolite(U)へと結晶化したものだと考えられる。

図 2-12 は反応温度 150℃として、加熱時間を変化させた時の X 線回折パターンである。3h の時、Zeolite-Albite(L)のピーク強度が急に増大した。6h の時、シリカ(Q)、Zeolite-Albite(L)のピーク強度が減少して、Unnamed zeolite(U)のピークが観測された。12h~24h の間、シリカ(Q)は完全に消えて、Unnamed zeolite(U) と Zeolite-Analcime C(A)のピークが多くなり、主な結晶であることが分かった。30h の時、Zeolite-Analcime C(A)のピークに加え、Zeolite-Albite(L)のピークがまた観測された。

図 2-13 には SEM による経時観察を示した。3h の時、大きさが 2μm ぐらいの結晶が見られた。6h の時、球状結晶が観測され、XRD の結果によると、Unnamed zeolite(U)と Zeolite-Albite(L)である。12h~30h の間、立方体結晶と球状結晶が多くなってきて、混合した様子が観察され、XRD の結果から、Unnamed zeolite(U)と Zeolite-Analcime C(A)の共存した状態だと考えられる。これも XRD の経時変化と一致することから、Zeolite-Analcime C(A)が少なくとも 12 時間後に結晶化進行すると推定される。この結果は同研究室の曲<sup>[4]</sup>の結果と一致した。

XRD および SEM の経時変化の結果から、湖沼汚泥とアルカリ溶液の水熱反応による生成したゼオライトは時間を経つにつれて、結晶形態の変化が起こり、だんだん Zeolite Na-P1(P1)、Unnamed zeolite(U)、Zeolite-Analcime C(A)へ変化すると考えられる。

以上の結果から見ると、90℃の場合、18h、24h の X 線回折パターンはほぼ同じである；120℃、150℃の場合、12h~30h の X 線回折パターンは大体同じであるので、加熱時間はゼオライトの析出から、24h 以上であれば、ゼオライト合成に対して、影響が小さいと思われる。したがって、今後の実験は反応時間 24h で行った。

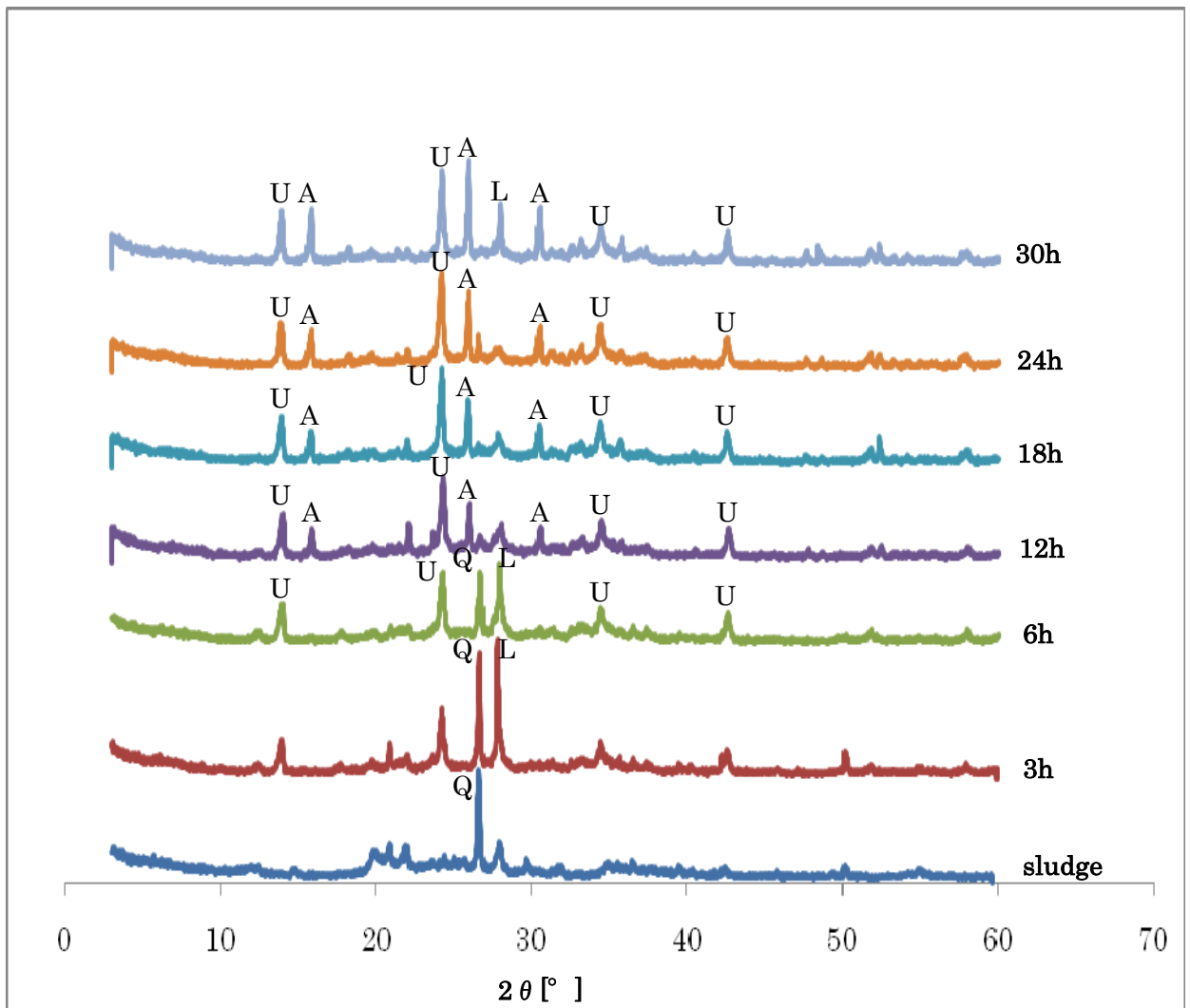
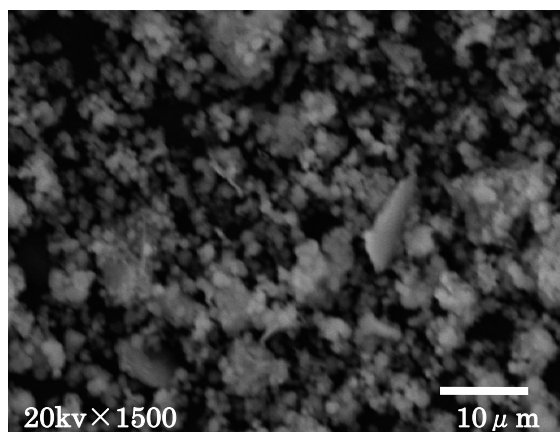
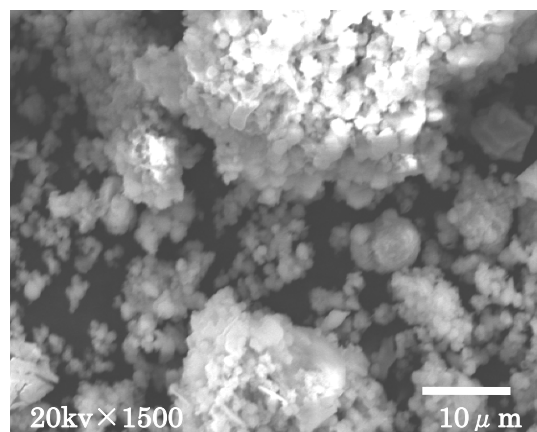


図 2-12 Powder X-ray diffraction patterns of different times  
(150°C、Si/Al=1.5、L/S=5mL/g、2M NaOH)

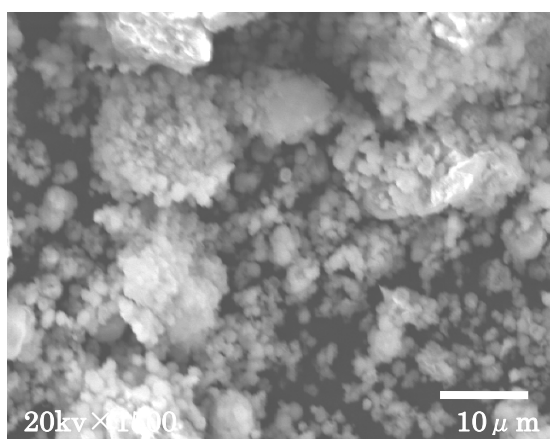
Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$   
 L : Albite-  $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$   
 U : Unnamed Zeolite ( $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )  
 A : Analcime-C ( $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )



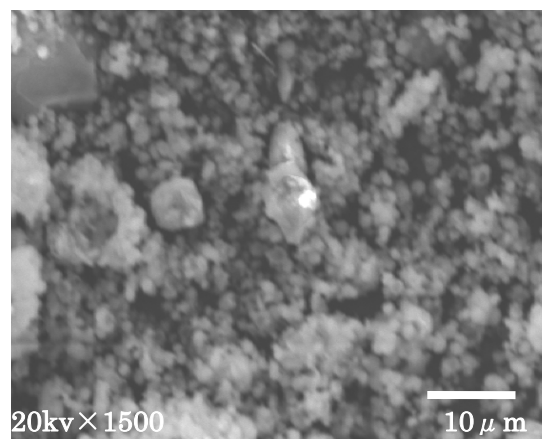
3h



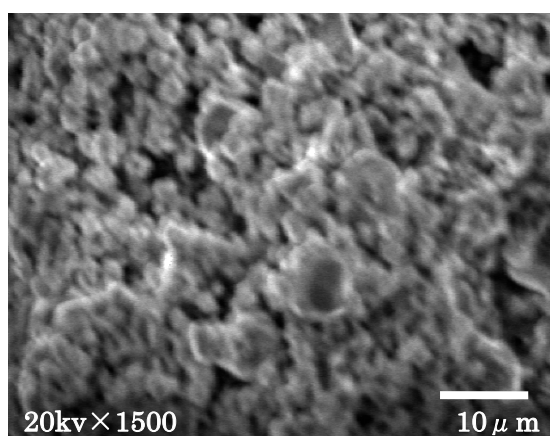
6h



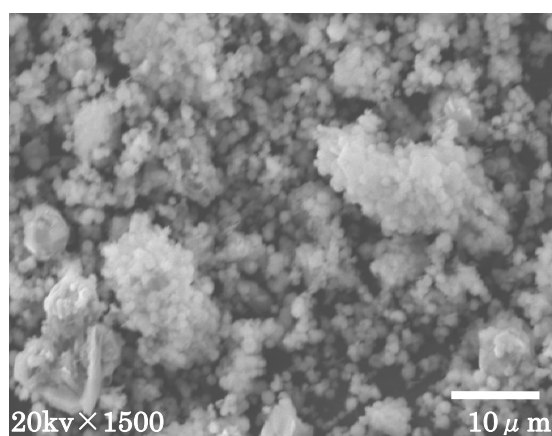
12h



18h



24h



30h

图 2-13 SEM images of different times  
(150°C、Si/Al=1.5、L/S=5mL/g、2M NaOH)



### 2.3.1.2 Si/Al 比を調整しない場合

#### 2.3.1.2.1 アルカリ溶液種類による影響

湖沼汚泥を出発原料としたアルカリ水熱合成の反応温度を 120°C、NaOH 溶液の濃度を 1~4M、KOH 溶液の濃度を 1~4M、アルカリ水溶液/固体汚泥質量比(L/S 比)を 5mL/g、溶液/反応器容積比(L/C 比)を 1/3、Si/Al=1.9、反応時間が 24h の場合で実験を行った。

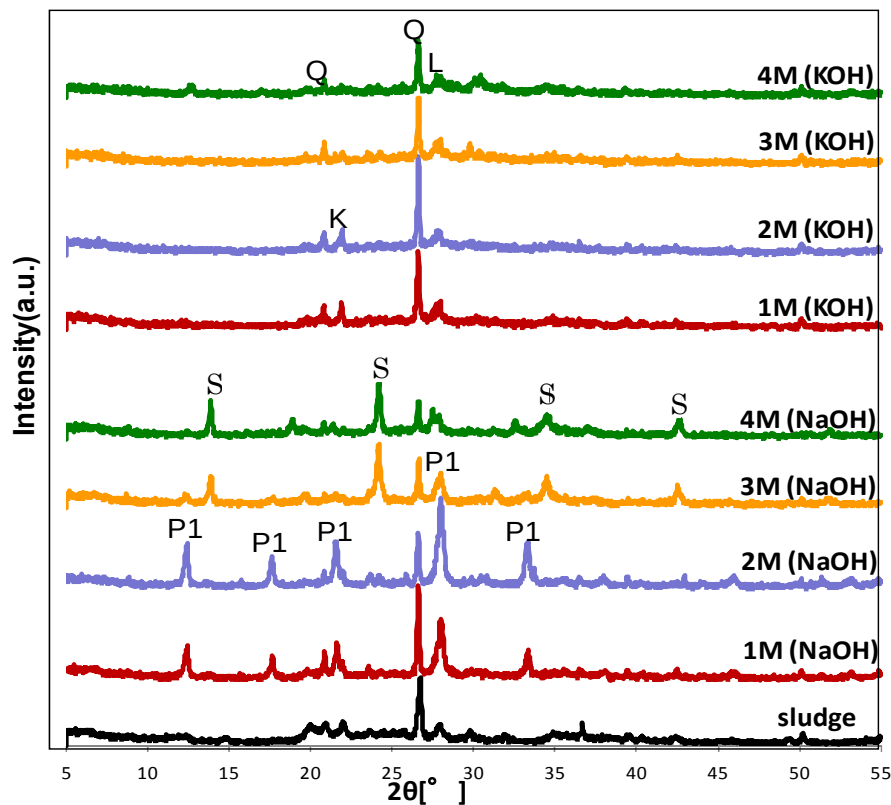


図 2-14 Powder X-ray diffraction patterns of different alkali solution  
(120°C、24h、Si/Al=1.9、L/S=5mL/g)

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}12\text{H}_2\text{O}$ )

L : Albite -  $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$

K : Kalsilite -  $\text{KAlSiO}_4$

S : Sodium Aluminum Silicate Hydrate  
( $1.08\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_31.68\text{SiO}_21.8\text{H}_2\text{O}$ )

図 2-14 は反応温度 120℃、反応時間 24h、Si/Al=1.9、L/S 比=5mL/g の場合、アルカリ溶液の影響を示す X 線回折パターンである。NaOH 溶液が 1～2M の時、Zeolite Na-P1(P1)が主な結晶として生成したことが分かった。3M の時、Zeolite Na-P1(P1)と Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)を生成して、4M の時、Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)のピーク強度が増加した。KOH 溶液が 1～2M の時、Kalsilite(K)、シリカ(Q)と Zeolite-Albite(L) のピークが観察できて、3～4M の時、シリカ(Q)と Zeolite-Albite(L) のピークが観察できた。

以上の結果より、KOH 溶液の場合、生成物の回折強度は非常に低く、Zeolite があんまり結晶化していないので、転化率が低いということが分かった。NaOH 溶液を使う場合、転化率が高いので、今後 NaOH 溶液を使用して実験を行った。

#### 2.3.1.2.2 アルカリ溶液濃度による影響

湖沼汚泥を 1～8M の NaOH 溶液と混ぜて、80℃、120℃、160℃において水熱合成実験を行った。

図 2-15 は 80℃における水熱合成生成物の X 線回折パターンである。使用したアルカリ濃度によって生成したゼオライトのタイプの変化が見られた。NaOH 溶液が 1～2M の時、Zeolite Na-P1(P1)とシリカ(Q)が主な結晶として生成したことが分かった。4M の時、Unnamed zeolite(U)のピーク強度が増加した。

図 2-16 は生成物の SEM 像である。NaOH 溶液が 1～2M の時、多数の球状結晶が観察された。XRD パターンの結果と合わせて、Zeolite Na-P1(P1)だと考えられる。4M の時、細かい粒状の結晶が観察され、新たに生成した Unnamed zeolite(U)の結晶だと考えられる。

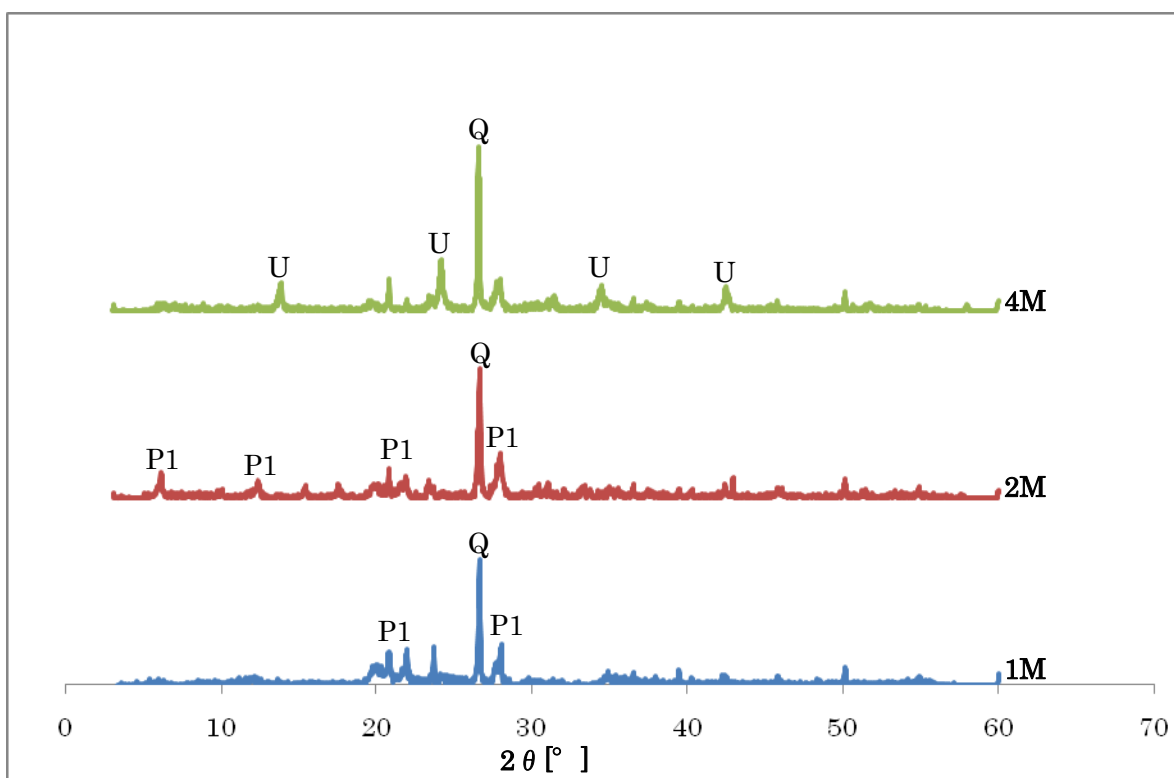
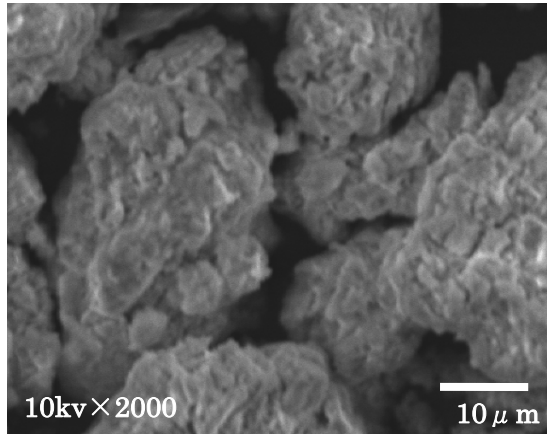


図 2-15 Powder X-ray diffraction patterns of different alkali concentrations  
(80°C、24h、Si/Al=1.9、L/S=5mL/g)

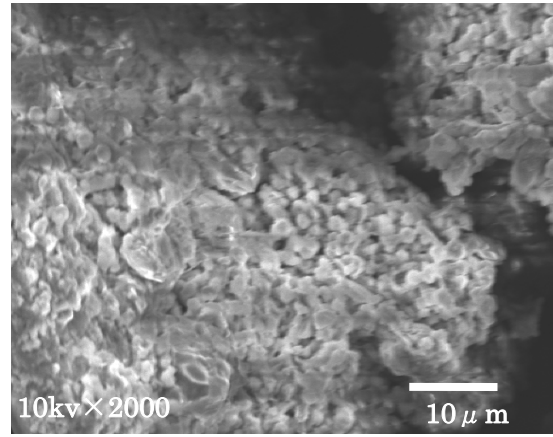
Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )

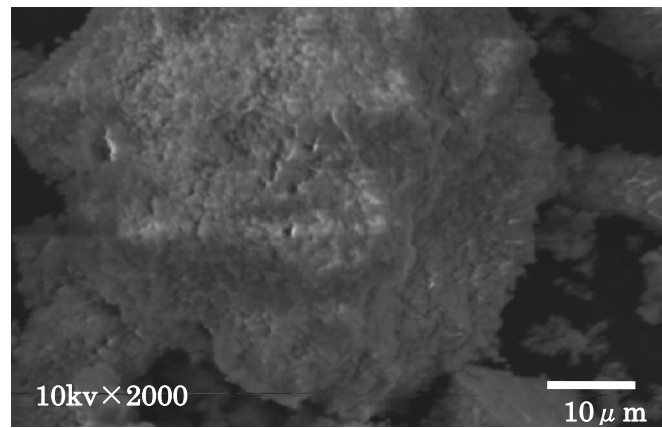
U : Unnamed Zeolite ( $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )



80°C -1M



80°C -2M



80°C -4M

图 2-16 SEM images of different alkali concentrations  
(80°C、24h、Si/Al=1.9、L/S=5mL/g)

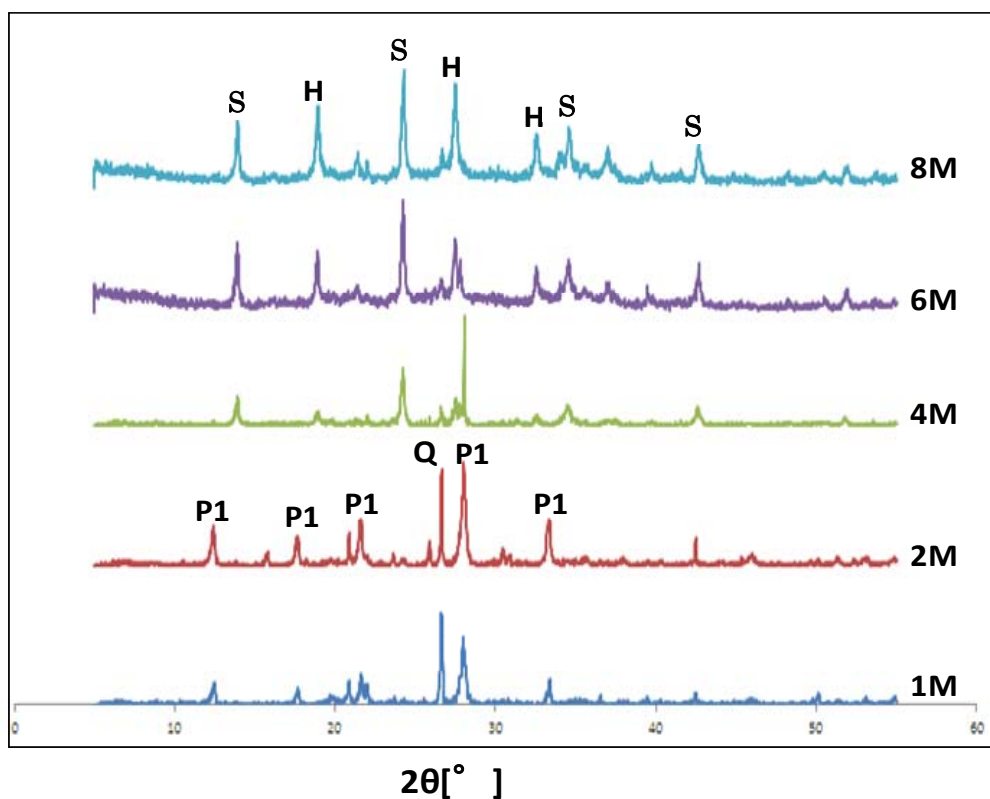
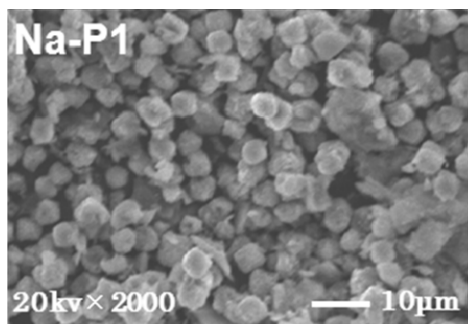


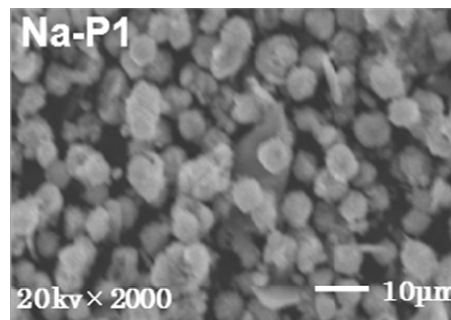
図 2-17 Powder X-ray diffraction patterns of different alkali concentrations  
(120°C、24h、Si/Al=1.9、L/S=5mL/g)

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$       P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )  
 S : Sodium Aluminum Silicate Hydrate ( $1.08\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_31.68\text{SiO}_21.8\text{H}_2\text{O}$ )  
 H : Hydroxycancrinite ( $1.06\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_31.6\text{SiO}_21.6\text{H}_2\text{O}$ )

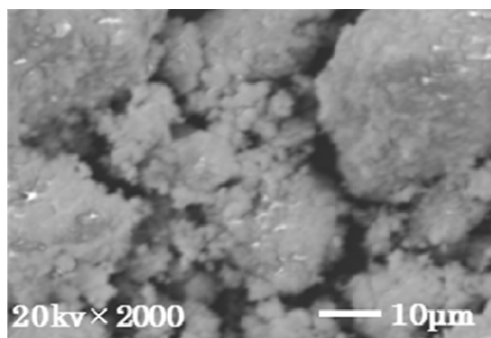
図 2-17 は 120°Cにおける水熱合成生成物の X 線回折パターンである。NaOH 溶液が 1～2M の時、Zeolite Na-P1(P1) ( $2\theta=12.4^\circ, 17.7^\circ, 28.1^\circ, 33.3^\circ$ )が主な結晶相として生成したことが分かった。4M、6M、8M になる場合、Zeolite Na-P1(P1)とシリカ(Q)のピークが消えて、Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)と Hydroxycancrinite(H)が得られた。これら生成物の変化は、NaOH 溶液の濃度を上げるとともに、原料中のシリカ(Quartz、 $2\theta=26.6^\circ$ )とアルミナのアルカリ可溶分の組成変化により生成したものだと考えられる。



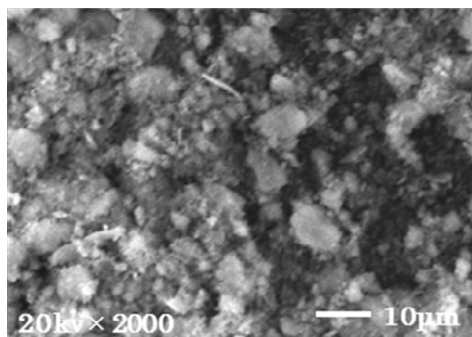
120°C-1M



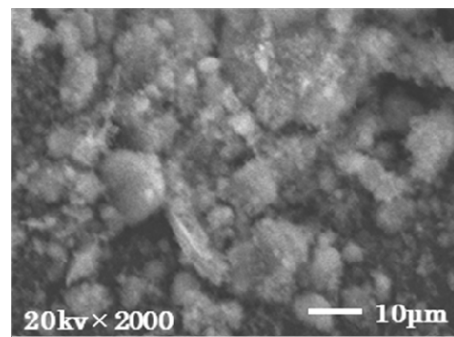
120°C-2M



120°C-4M



120°C-6M



120°C-8M

図 2-18 SEM images of different alkali concentrations  
(120°C、24h、Si/Al=1.9、L/S=5mL/g)

1～2M の NaOH 溶液を使用した場合には、アルカリ可溶分中でのケイ素に対するアルミニウムのモル比は Zeolite Na-P1(P1) (Si/Al=1.67)に近い値となっており、Zeolite Na-P1(P1)が生成したと考えられる。4M、6M、8M の NaOH 溶液を使用した場合には、生成した Zeolite Na-P1(P1)が Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)と Hydroxycancrinite(H)へと変換され、生成したゼオライトのタイプが NaOH 溶液の濃度から影響されやすく、Zeolite Na-P1(P1)が高い

濃度の NaOH 溶液に弱いと考えられる。

図 2-18 の SEM 像では、NaOH 溶液が 1～2M の時、4 $\mu$ m 程度の多数の球状結晶が観察された。XRD パターンの結果と合わせて、Zeolite Na-P1(P1)の結晶化したものだと考えられる。4M、6M、8M の時、不規則な立方体が観察された。

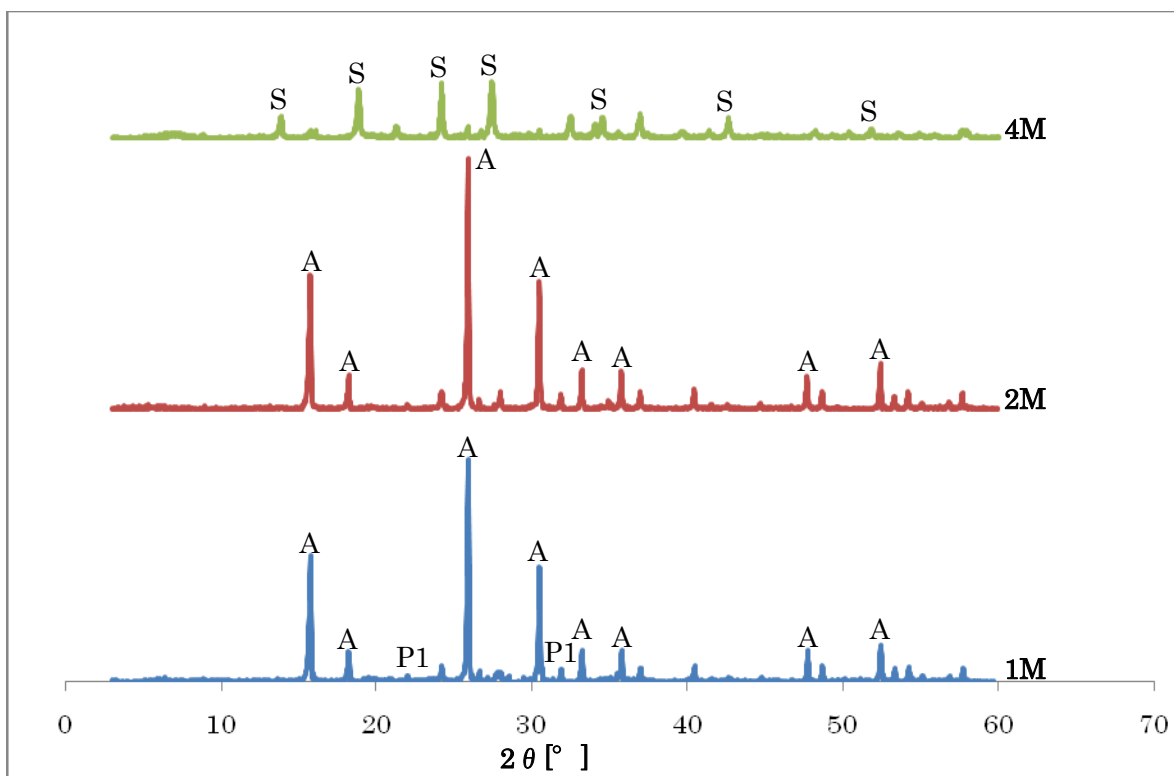


図 2-19 Powder X-ray diffraction patterns of different alkali concentrations (160°C、24h、Si/Al=1.9、L/S=5mL/g)

P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )    A : Analcime - C ( $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  
 S : Sodium Aluminum Silicate Hydrate ( $1.08\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ )

図 2-19 は 160°Cにおける水熱合成生成物の X 線回折パターンである。NaOH 溶液が 1M の時、Zeolite Na-P1(P1)と多くの Zeolite-Analcime C(A)のピークが観測されたが、2M の時、Zeolite Na-P1(P1)のピークが消えて、Zeolite-Analcime C(A) のみのピークが観測された。4M の時、Zeolite-Analcime C(A)のピーク強度が減少し、Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)の結晶のピーク強度が増大したことが分かった。

以上の XRD および SEM の経時変化の結果から、アルカリ濃度が上昇するとともに、生成したゼオライトのタイプが Zeolite Na-P1(P1)、Zeolite-Analcime C(A)、Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)の順に変化すると考えられる。これらの生成物はアルカリの濃度に関係があつて、Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)は高い濃度の NaOH 溶液に強いと思われる。

### 2.3.1.2.3 反応温度による影響

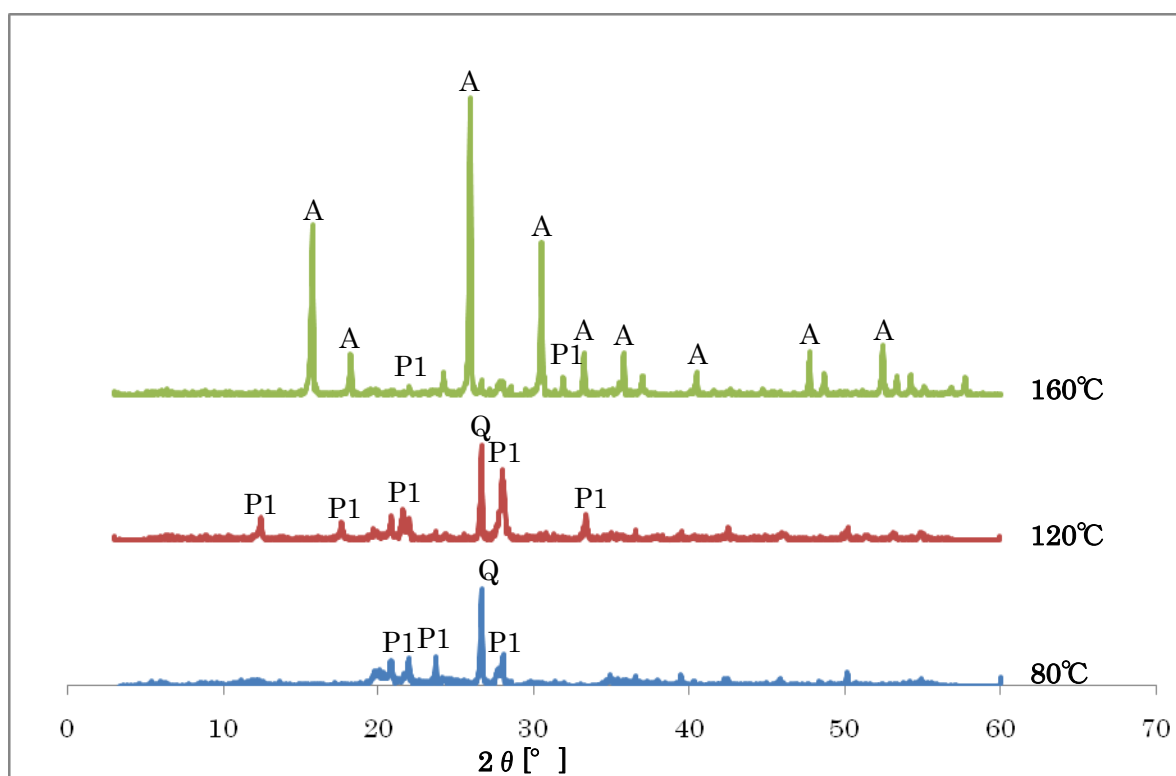


図 2-20 Powder X-ray diffraction patterns of different temperatures  
(24h、Si/Al=1.9、L/S=5mL/g、1M NaOH)

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$       P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )

A : Analcime - C ( $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

図 2-20 に 1M NaOH 溶液との水熱反応における各温度の X 線回折パターンを示した。反応温度が 80～120℃の範囲では主に検出された結晶ピークは Zeolite Na-P1(P1)であり、シリカ(Q)のピーク強度が温度を上昇するとともに、減少する。160℃の場合、シリカ(Q)のピークが完全に消え、Zeolite Na-P1(P1)と Zeolite-Analcime C(A)に変化したことが観察された。



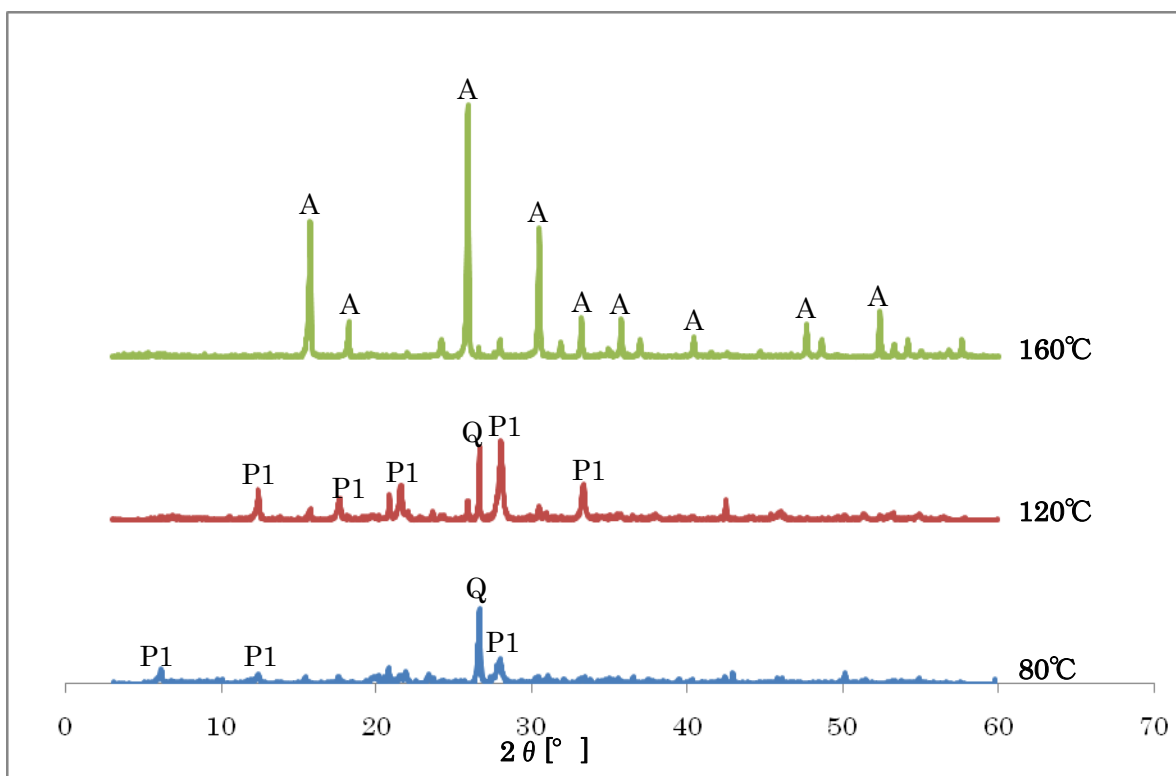


図 2-21 Powder X-ray diffraction patterns of different temperatures  
(24h、Si/Al=1.9、L/S=5mL/g、2M NaOH)

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$       P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )  
A : Analcime - C ( $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

図 2-21 に 2M NaOH 溶液との水熱反応における各温度の X 線回折パターンを示した。80℃の時、主に検出された結晶ピークは Zeolite Na-P1(P1)とシリカ(Q)である。120℃の時、シリカ(Q)のピーク強度は減少したが、Zeolite Na-P1(P1)のピーク強度は増大した。160℃になってから、Zeolite Na-P1(P1)のピークがほとんど消えて、Zeolite-Analcime C(A)へ変化したことが観察された。また、80℃ではシリカ(Q)のピークは強く現れたが、温度が上昇するとともに、シリカ(Q)のピーク強度が減少し、160℃では消えたことが観察された。

反応温度を上昇するとともに、可溶分中のケイ素に対するアルミニウムのモル比が高くなる傾向があるので、以上の XRD の結果によって、温度が 160℃ではシリカのピークが消えて、主に検出された結晶は Zeolite-Analcime C(A)であるので、Zeolite-Analcime C(A)は高い Si/Al 比(=2)を持つと推定できる。Zeolite Na-P1 の骨格構造中の Si/Al 比は 1.67 であること<sup>[1]</sup>を考えると、Zeolite Na-P1 (P1)から Zeolite-Analcime C(A)までの順に変化したものと考えられる。

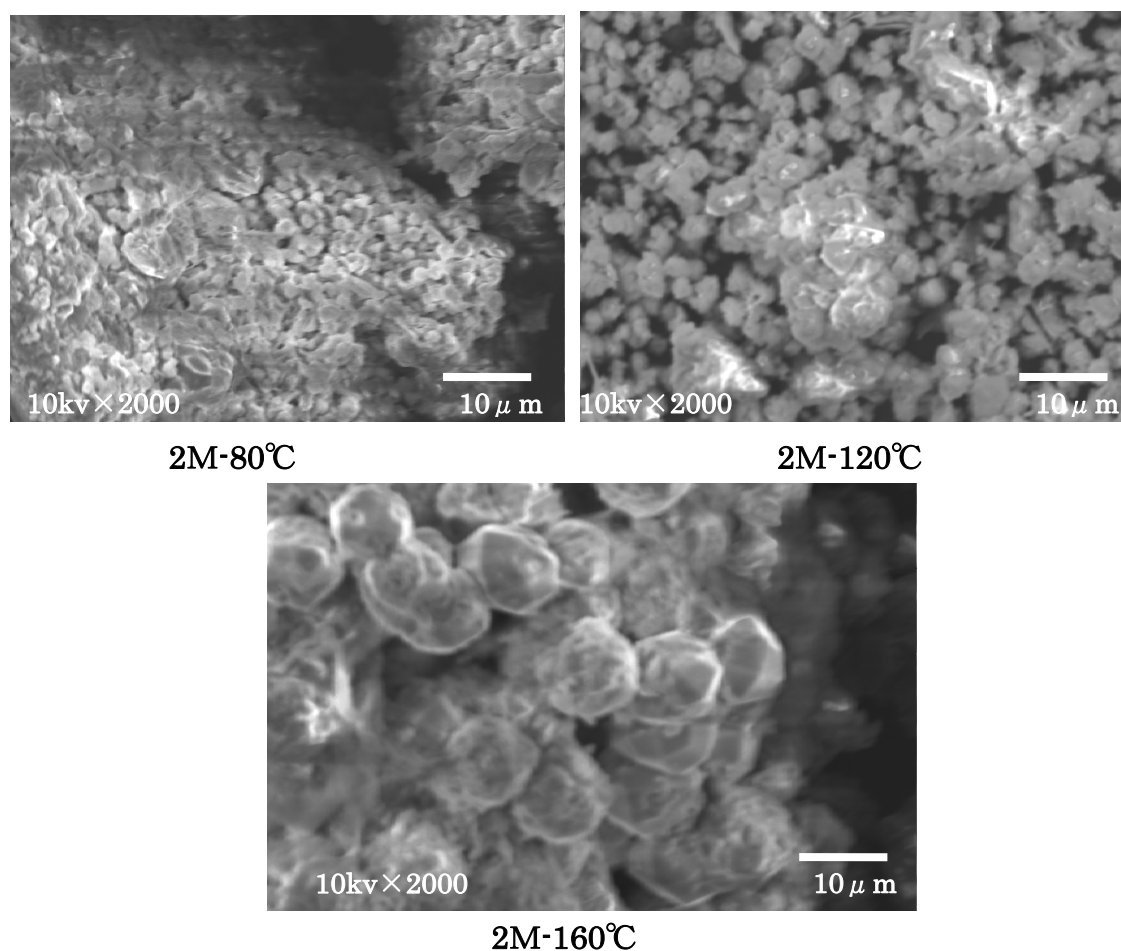


図 2-22 SEM images of different temperatures  
(24h、Si/Al=1.9、L/S=5mL/g、2M NaOH)

図 2-22 には、2M NaOH 溶液との水熱反応における各温度の SEM 像を示した。80℃と 120℃では多数の球状結晶が見られた。XRD の結果によると、この球状結晶は Zeolite Na-P1(P1)の結晶だと考えられる。160℃の場合、直径が約 10μm 程度の大きな球状の立方結晶が得られた。XRD の結果より、この結晶は Zeolite Na-P1(P1)と Zeolite-Analcime C(A)であると推定できる。

#### 2.3.1.2.4 アルカリ水溶液/固体汚泥質量比(L/S 比)による影響

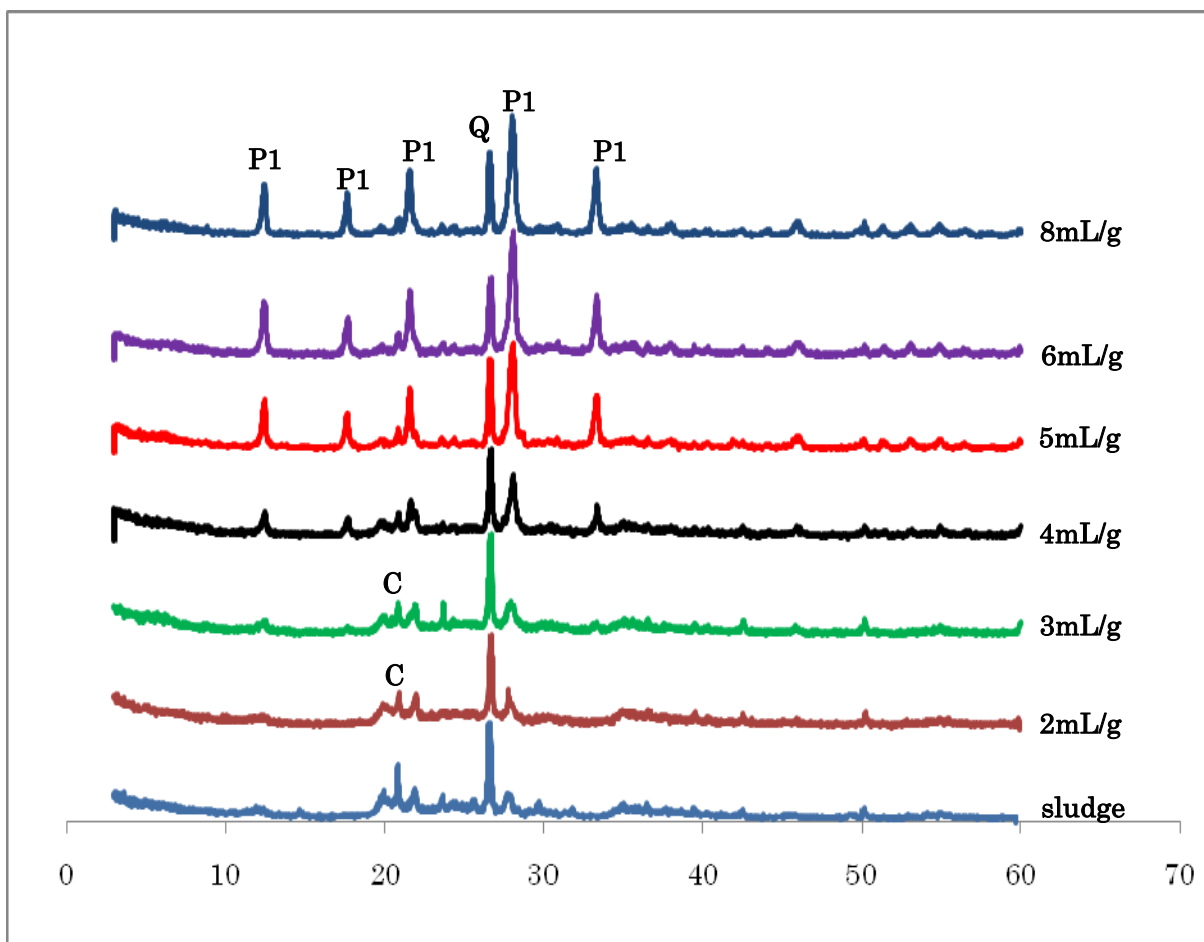
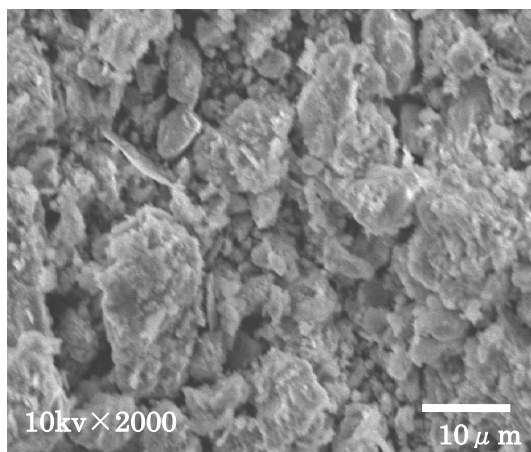


図 2-23 Powder X-ray diffraction patterns of different L/S ratios  
(120°C、24h、Si/Al=1.9、1M NaOH)

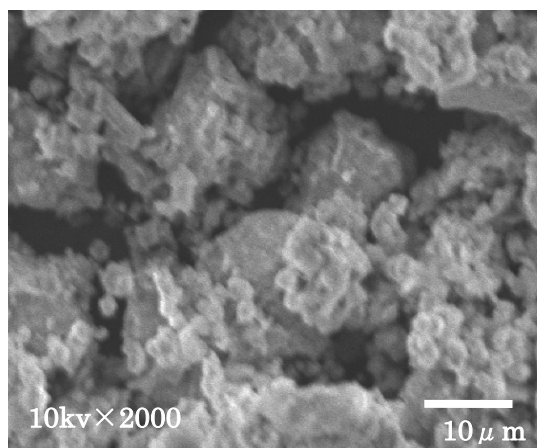
Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )

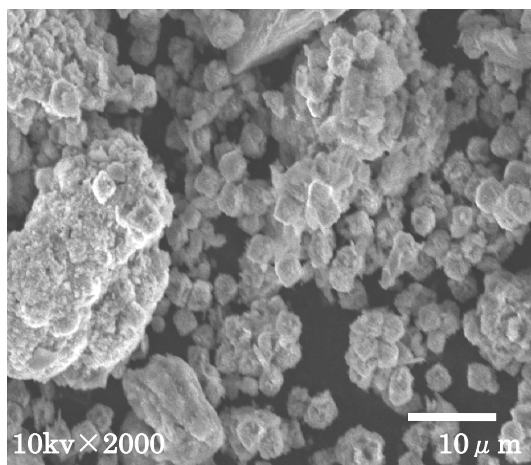
C : Chabazite-Na ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )



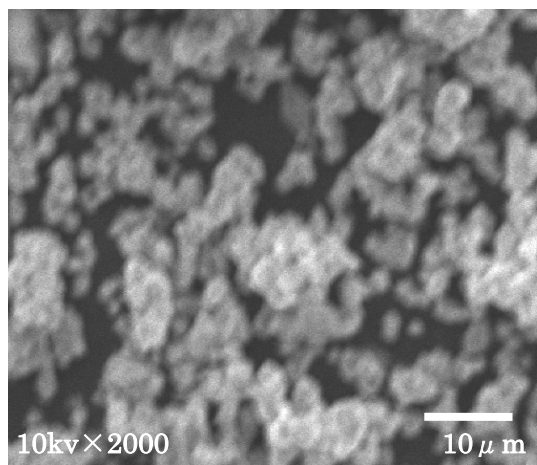
2mL/g



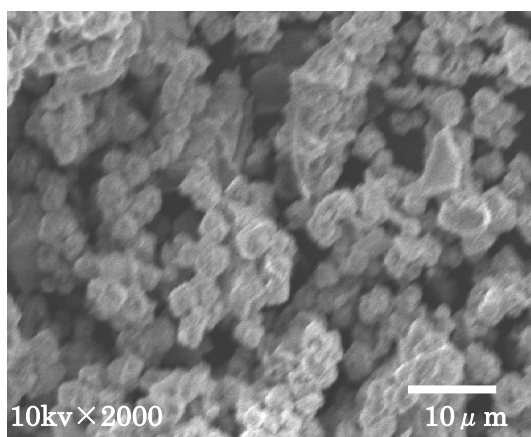
3mL/g



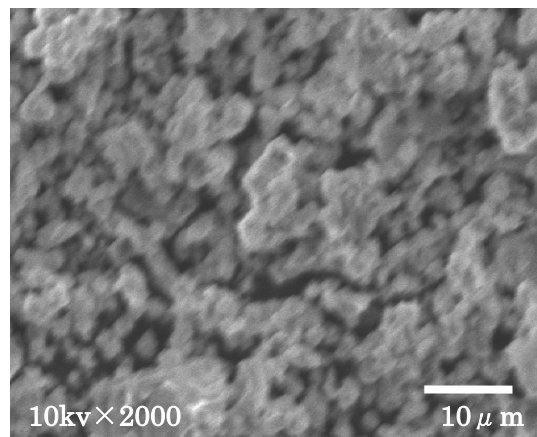
4mL/g



5mL/g



6mL/g



8mL/g

图 2-24 SEM images of different L/S ratios (120°C、24h、Si/Al=1.9、1M NaOH)

図 2-23 に 120℃で 1M NaOH 溶液との水熱反応における各液体/固体比の X 線回折パターンを示した。低い液体/固体比(2mL/g、3mL/g)では、Zeolite Na-P1 (P1)と Zeolite Chabazite-Na(C)の小さいピークが見られた。4mL/g～8mL/g では、主に Zeolite Na-P1(P1)のピークが現れた。以上のことから、単位質量に対する溶液の量が増やすと、原料中の可溶分を増加したため、ゼオライトを生成した原因だと考えられる。

図 2-24 には、液体/固体比の変化による生成した試料の SEM 像を示した。液体/固体比(2mL/g、3mL/g)では、Zeolite Na-P1(P1)結晶(球状体)と別の形態をした結晶が観察され、XRD の結果によると、これは Zeolite Chabazite-Na(C)の結晶だと考えられる。4mL/g～8mL/g の範囲では、ほとんど球状体の結晶が観察され、XRD の結果によると、この球状体は Zeolite Na-P1(P1)の結晶だと考えられる。

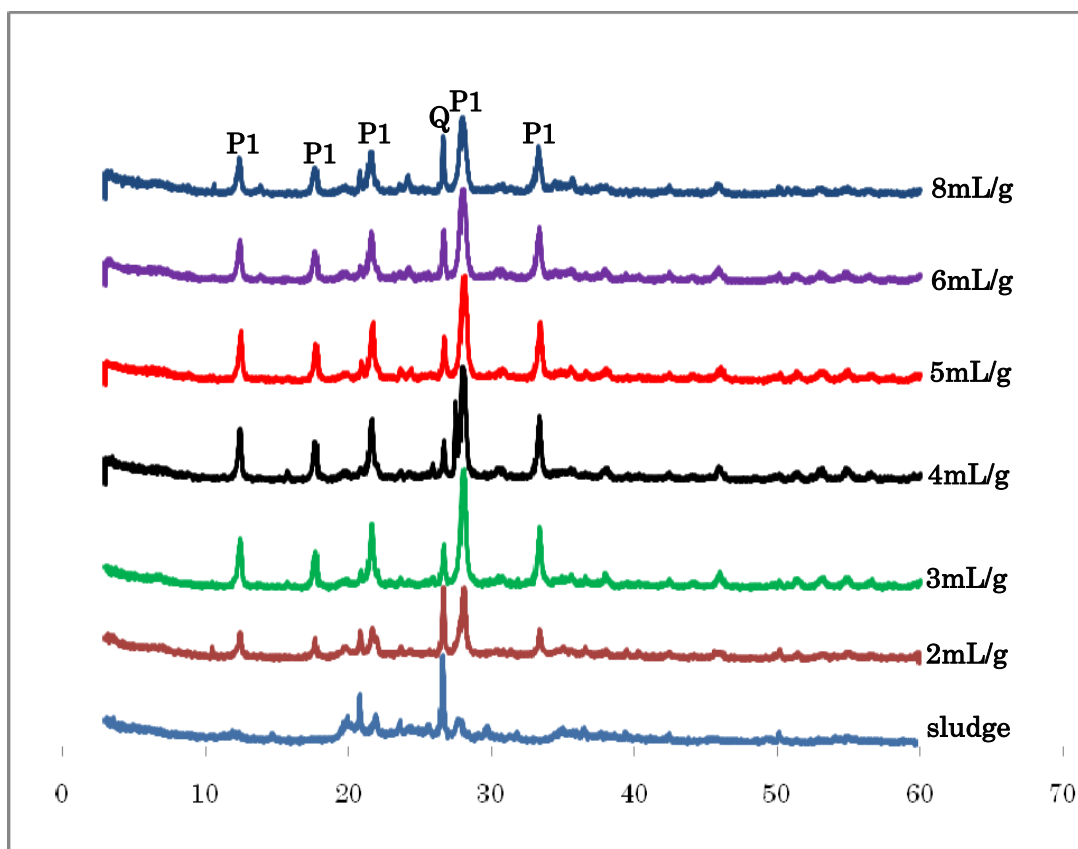
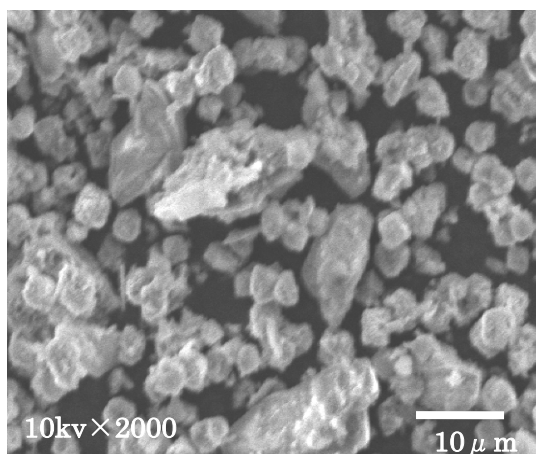


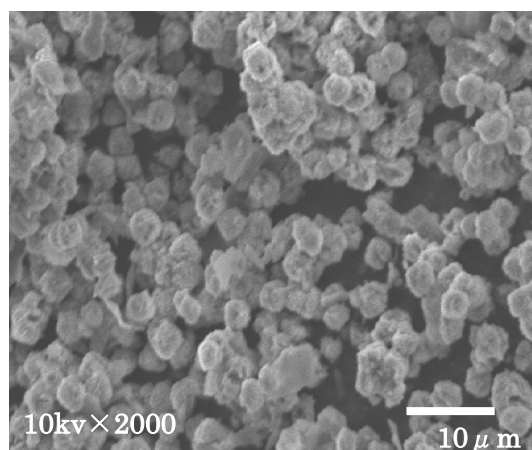
図 2-25 Powder X-ray diffraction patterns of different L/S ratios  
(120℃、24h、Si/Al=1.9、2M NaOH)

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

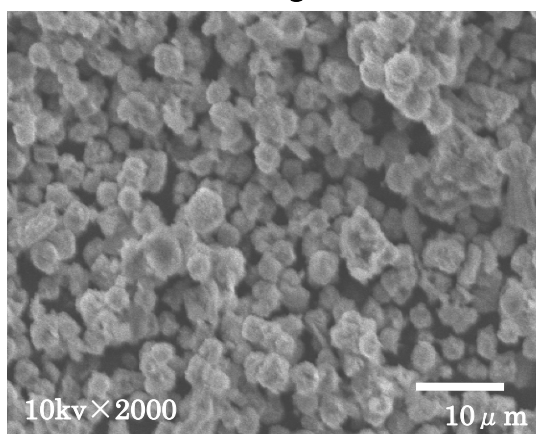
P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )



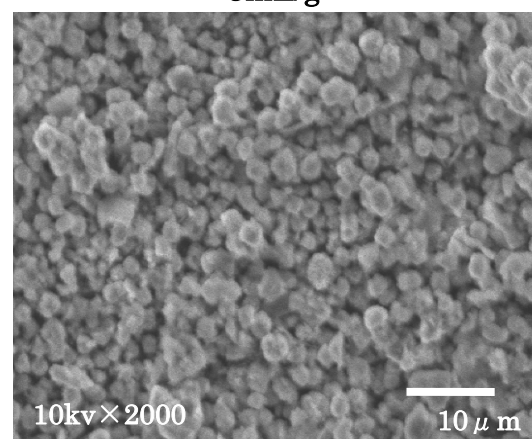
2mL/g



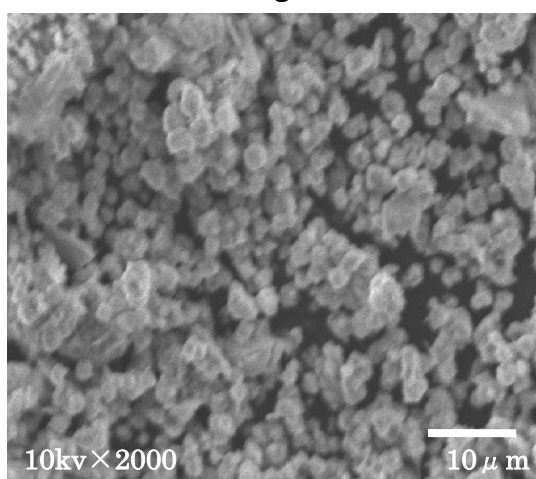
3mL/g



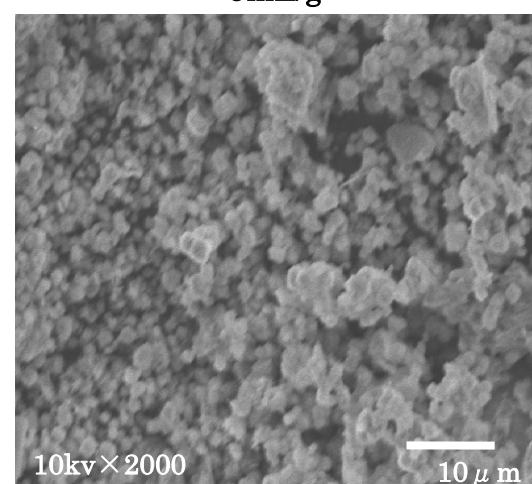
4mL/g



5mL/g



6mL/g



8mL/g

图 2-26 SEM images of different L/S ratios  
(120°C、24h、Si/Al=1.9、2M NaOH)

図 2-25 に 120℃で 2M NaOH 溶液との水熱反応における各液体/固体(L/S)比の X 線回折パターンを示した。2mL/g～8mL/g では、主に Zeolite Na-P1(P1) のピークが現れた。生成物がすべて同じであるので、ゼオライト種類に対する L/S 比の影響がないことが分かった。

図 2-26 には、液体/固体比の変化による生成した試料の SEM 像を示した。2mL/g～8mL/g の範囲では、ほとんど球状体の結晶が観察され、XRD の結果によると、この球状体は Zeolite Na-P1(P1)の結晶だと考えられる。

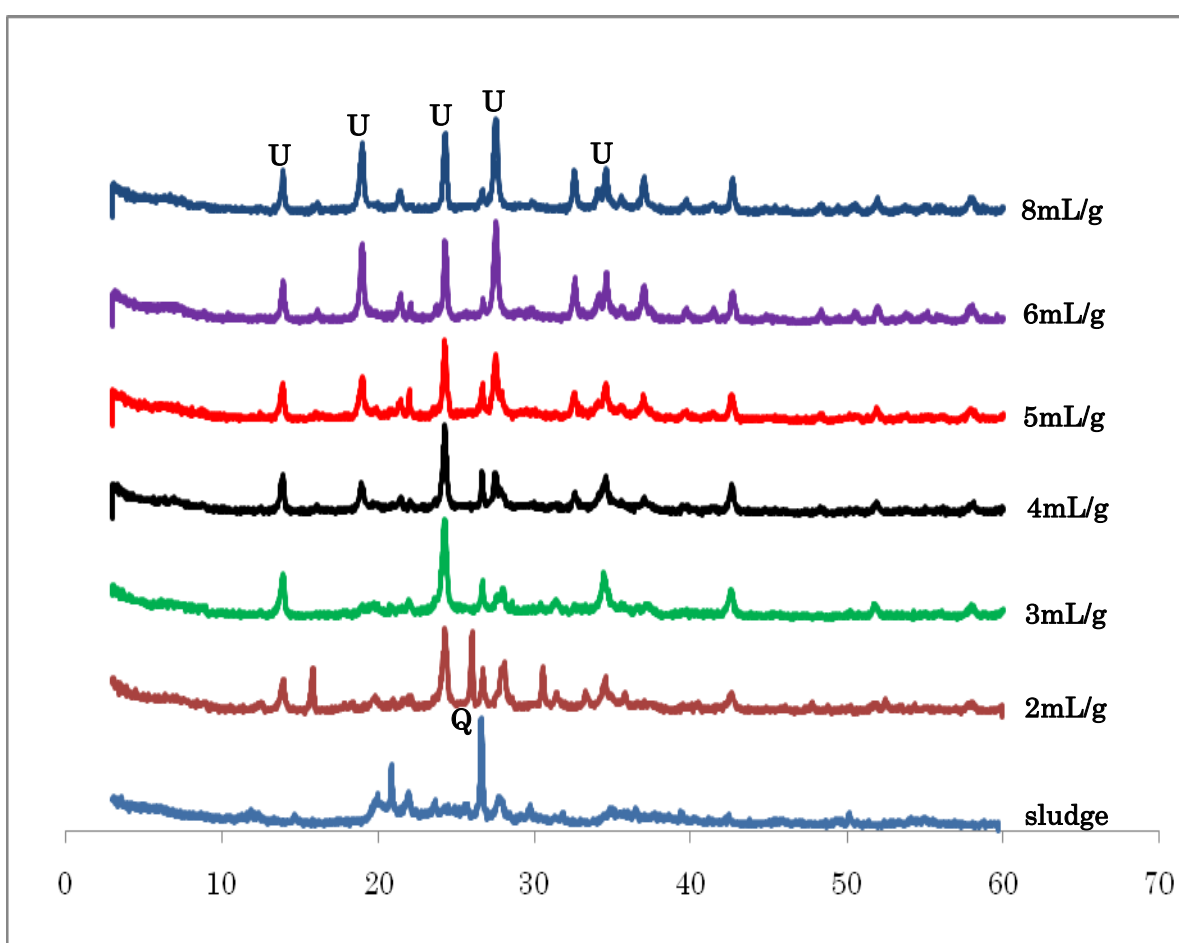
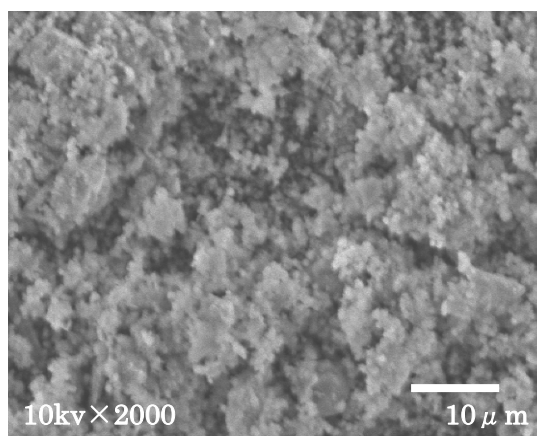


図 2-27 Powder X-ray diffraction patterns of different L/S ratios  
(120℃、24h、Si/Al=1.9、4M NaOH)

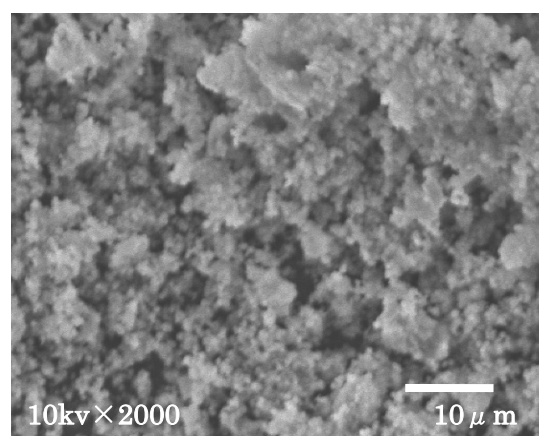
Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

U: Unnamed zeolite ( $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

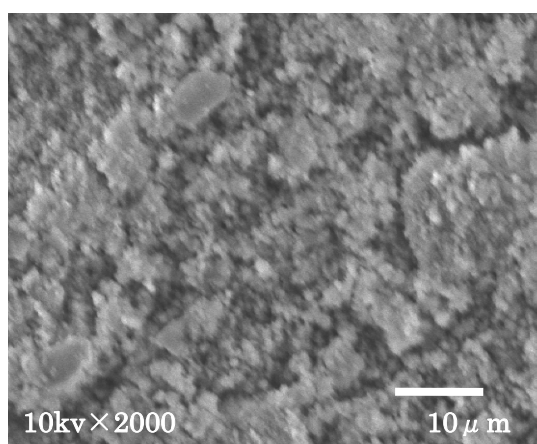




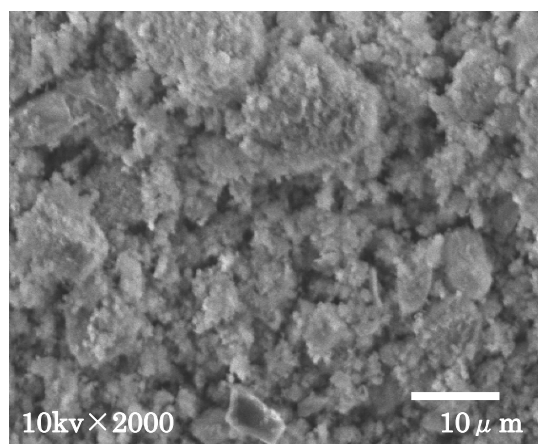
2mL/g



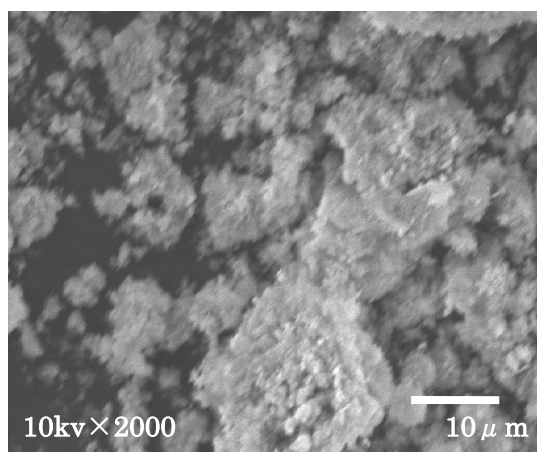
3mL/g



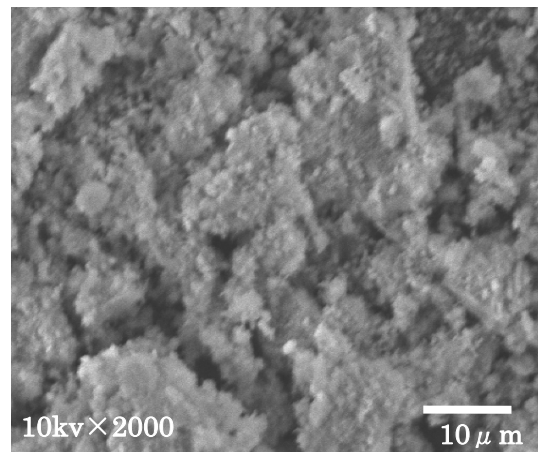
4mL/g



5mL/g



6mL/g



8mL/g

图 2-28 SEM images of different L/S ratios  
(120°C、24h、Si/Al=1.9、4M NaOH)



図 2-27 に 120℃で 4M NaOH 溶液との水熱反応における各液体/固体比の X 線回折パターンを示した。低い液体/固体比(2mL/g)では、Unnamed zeolite(U)と Zeolite-Analcime C(A)のピークが混在していたことが見られた。3mL/g～8mL/g では、主に Unnamed zeolite(U)のピークが現れた。

図 2-28 には、液体/固体比の変化による生成した試料の SEM 像を示した。液体/固体比(2mL/g)では、球状体の結晶と不規則的な形態をした結晶が観察され、XRD の結果によると、これらは Zeolite-Analcime C(A)と Unnamed zeolite(U)の結晶だと考えられる。3mL/g～8mL/g の範囲では、主に不規則的な結晶が観察され、XRD の結果によると、これは Unnamed zeolite(U)の結晶だと考えられる。

以上の結果から、湖沼汚泥と NaOH 溶液の水熱反応では、NaOH 溶液の使用量の変化にともないゼオライトのタイプに影響する。1M、2M NaOH の場合では、高い液体/固体比のほうがゼオライト Zeolite Na-P1(P1)の生成を促進すると考えられる。4M NaOH の場合では、高い液体/固体比のほうが Unnamed zeolite(U)の生成を促進すると考えられる。

#### 2.3.1.2.5 固体汚泥質量比/アルカリ水溶液/反応容器体積比 (SLC 比) による影響

湖沼汚泥を出発原料としたアルカリ水熱合成の反応温度を 120℃、NaOH 溶液の濃度を 2M、アルカリ水溶液/固体汚泥質量比(L/S 比)を 5mL/g、Si/Al=1.9、反応時間が 24h の場合で固体汚泥質量比/アルカリ水溶液/反応容器体積比(SLC 比)による影響を調べるために、実験を行った。

図 2-29 に 120℃で 2M NaOH 溶液との水熱反応における固体汚泥質量比/アルカリ水溶液/反応容器体積比(SLC 比)の X 線回折パターンを示した。SLC 比は 1/3/6～1/3/12 の時、Zeolite Na-P1(P1)が主な結晶として生成した。SLC 比が 1/5/10～1/6/24 の時、Zeolite Na-P1(P1)、Unnamed Zeolite(U)と Zeolite Analcime-C(A)を生成した。SLC 比が SLC=1/7/14～1/7/28 の時、Zeolite Na-P1(P1)と Unnamed Zeolite(U)を生成した。

全体的に見て、SLC 比を大きくなるとともに、生成物の回折強度はほとんど変わっていないので、反応器の影響がないことが分かった。

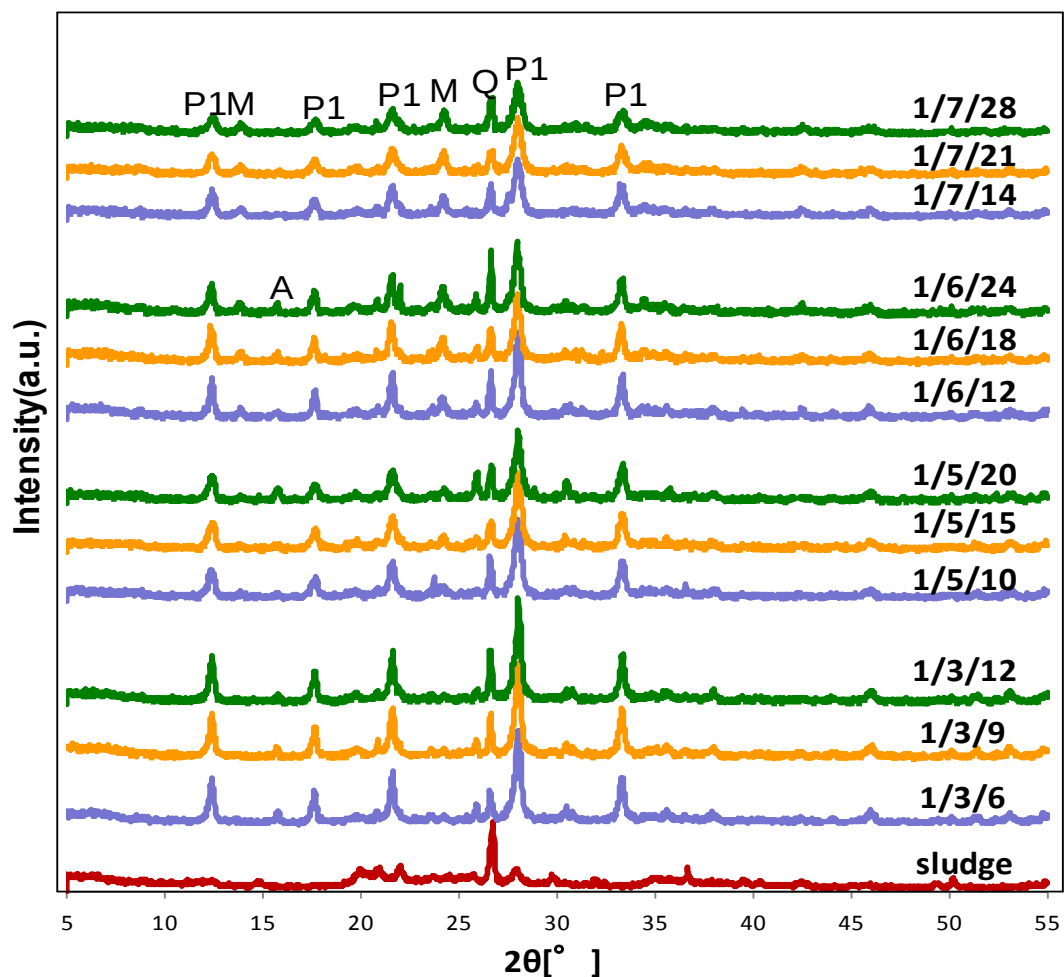


図 2-29 Powder X-ray diffraction patterns of different SLC ratios  
(120°C、24h、Si/Al=1.9、2M NaOH)

U : Unnamed Zeolite ( $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}12\text{H}_2\text{O}$ )

A : Analcime-C ( $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

#### 2.3.1.2.6 湖沼汚泥を焼成前後による影響

湖沼汚泥の組成は主にシリカ、アルミナ、各種金属の酸化物の無機部分と炭素質化合物の有機部分から構成されている。2005 年本研究室の金が悪臭ガス処理材料の開発に関する研究では、この炭素質化合物は、活性炭を合成する原料として使用した。本研究では、無機部分によって、湖沼汚泥からゼオライトの合成を行い、炭素の影響を除くために、湖沼汚泥を 800°C で焼成した。

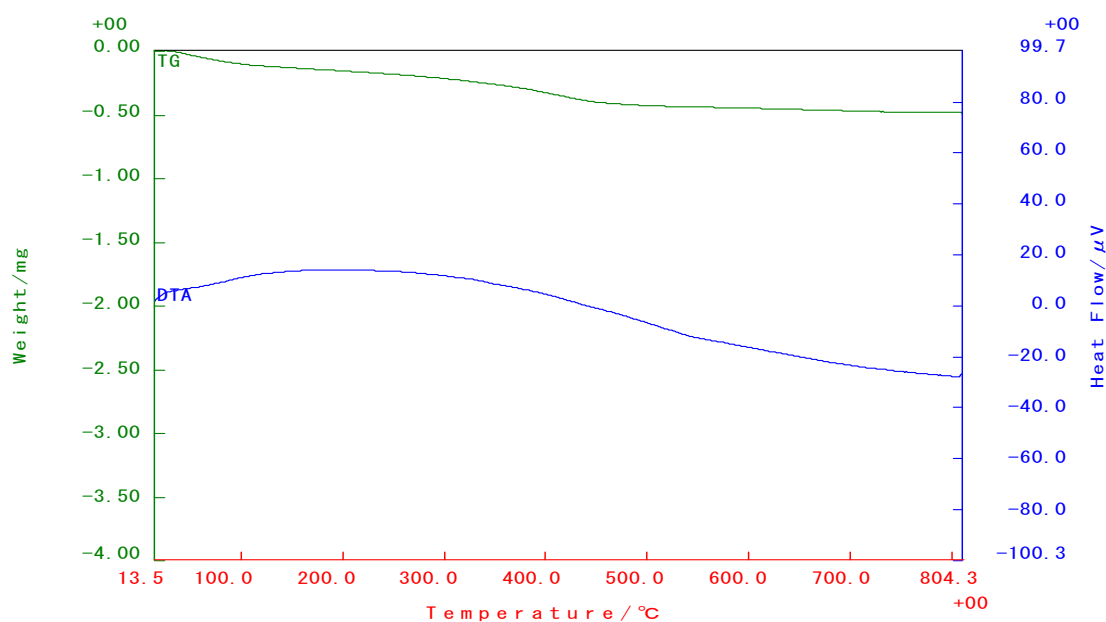


図 2-30 湖沼汚泥の TG-DTA 曲線

図 2-30 は湖沼汚泥の TG-DTA 曲線を示す。横軸は温度(°C)、縦軸は重量変化(%)である。

結果の図から見ると、湖沼汚泥は約 50°Cから重量が変化し始めて、450°C以上になると安定になる。測定前後の重量差はおよそ-16.4%であった。



図 2-31 焼成前の状態



図 2-32 焼成後の状態

図 2-31 は焼成前の状態を示し、図 2-32 が焼成後の状態を示す。原料の色は灰色から赤くなって、酸化鉄が生成したと考えられる。そして、焼成後の湖沼汚泥を使用して、実験を行って、焼成前の湖沼汚泥を原料として使う場合と比較する。

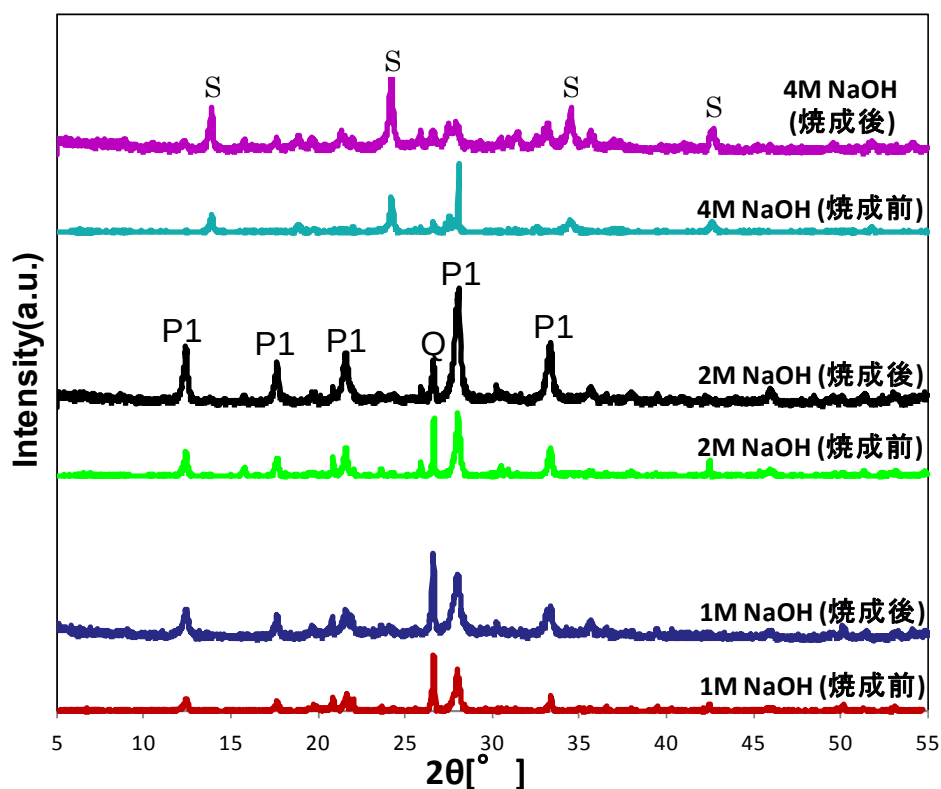


図 2-33 Powder X-ray diffraction patterns of different starting material  
(120℃、24h、L/S=5mL/g)

S : Sodium Aluminum Silicate Hydrate ( $1.08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ )

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

P1: Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )

図 2-33 は反応温度 120℃、反応時間 24h、L/S=5mL/g の場合、湖沼汚泥が焼成前後の影響を示す X 線回折パターンである。NaOH 溶液は 1M、2M の場合、Zeolite Na-P1(P1)を生成した。NaOH 溶液は 4M の場合、Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)を生成した。汚泥を焼成前後の比較で、生成物は同じであり、焼成した部分の回折強度は焼成しない部分より大きい。焼成によると、生成相への影響は見られないことが分かった。

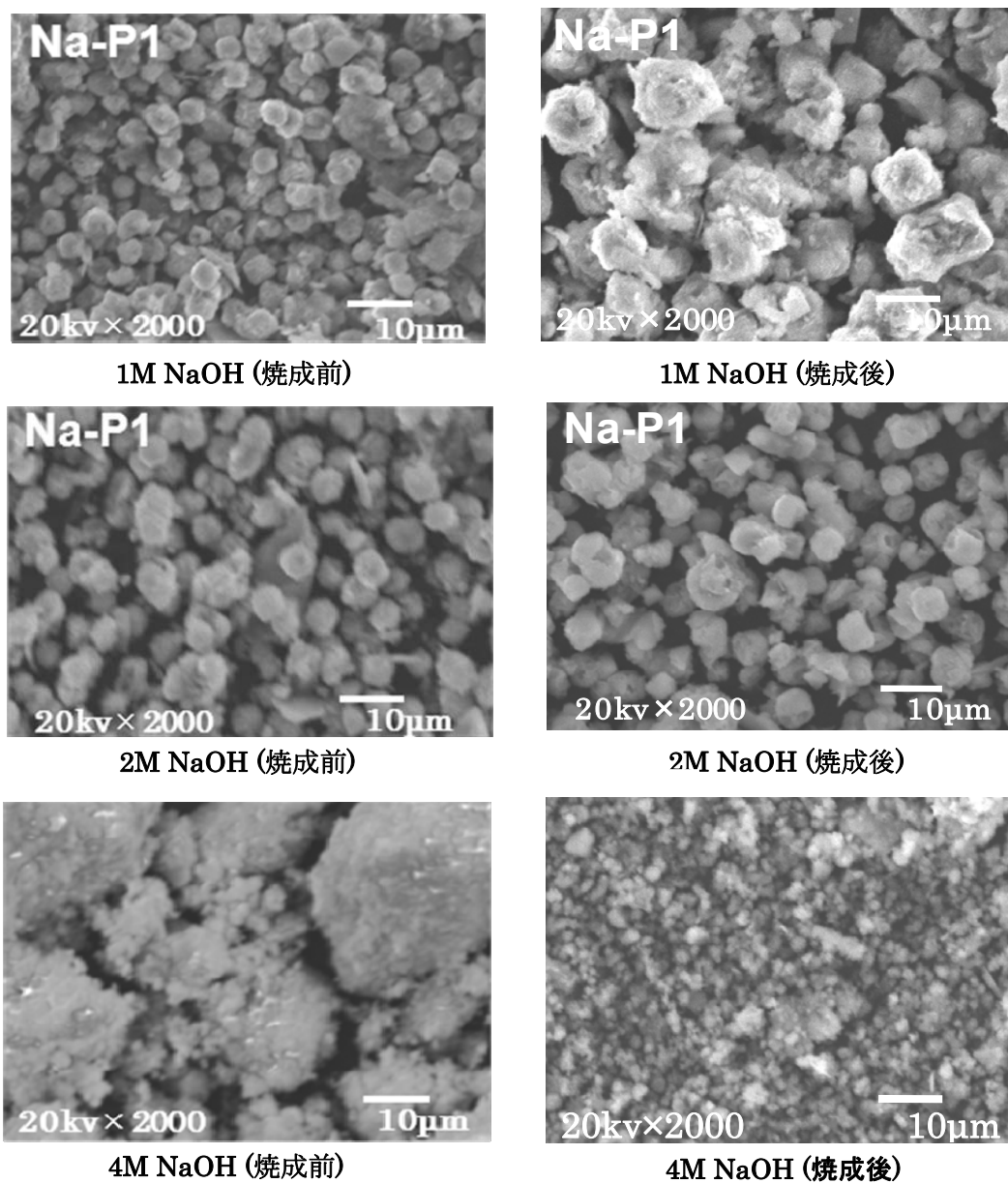


図 2-34 SEM images of different starting material  
(120°C、24h、L/S=5mL/g)

図 2-34 に反応温度 120°C、反応時間 24h、L/S=5mL/g の場合の SEM 像を示した。左部分は焼成前の図で、右部分は焼成後の図である。いろいろなサイズの球状結晶が観察できた。焼成前後を比較して、生成物のサイズは大きくなった。焼成による、反応が進むから、粒径が大きくなった。

### 2.3.1.3 Si/Al 比を調整する場合

#### 2.3.1.3.1 Si/Al 比の調整

湖沼汚泥にけい酸ナトリウム溶液(水ガラス)と  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を加えて、Si/Al 比が 0.3~4.7 の出発原料を調整した。NaOH 溶液が 1M、2M、Si/Al 比を調整しない場合、高い CEC 値を含むゼオライトを生成した。Si/Al 比を調整する場合、どのようになるのを調べるため、出発原料は 1M NaOH、2M NaOH 溶液と混合して、120°Cにおいて水熱反応を行った。

図 2-35 は NaOH 溶液濃度が 1M、反応温度が 120°Cの時、Si/Al 比による結晶の X 線回折パターンの影響を示した。

Si/Al=0.4、1.0、1.5 の時、シリカ(Q)、Zeolite Na-P1(P1)及び Gibbsite(G)の大きいピークが見られた。Gibbsite の成分は  $\text{Al}(\text{OH})_3$  であるので、反応中に添加した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の一部が反応していない状態になっていると考えられる。Si/Al = 0.8 の時、シリカ (Q)、Zeolite Na-P1(P1)、Gibbsite(G) 及び Hydroxysodalite(HS)が現れた。Si/Al=1.5、1.9 の場合、シリカ(Q)のピークが観測された。Si/Al=2.5、3.0 の場合、シリカ(Q)のピーク強度が減少し、Zeolite Na-P1(P1)のピークが表われ、Zeolite-Analcime C(A)のピーク強度が著しく増大した。

Si/Al 比が高くなるとともに、シリカ(Quartz)のピーク強度が減少し、Zeolite-Analcime C(A)と Zeolite Na-P1(P1)のピーク強度が著しく増大したことが分かった。

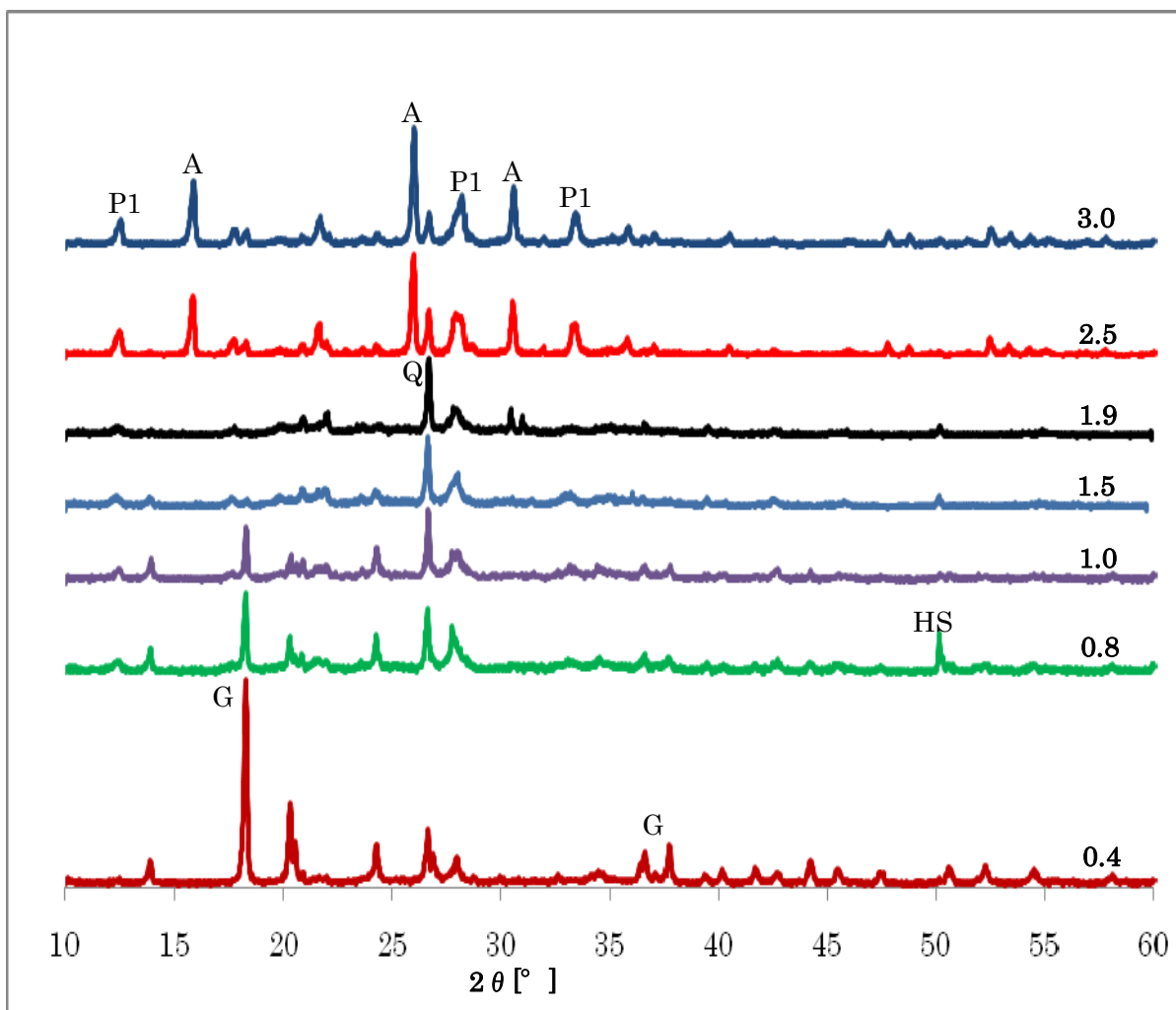
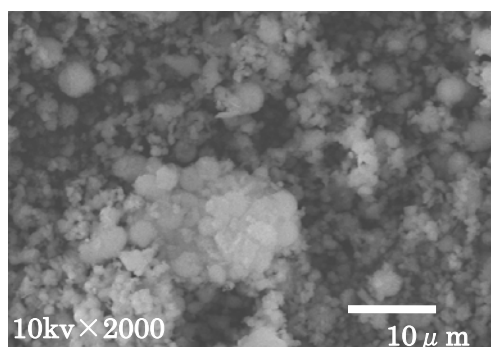


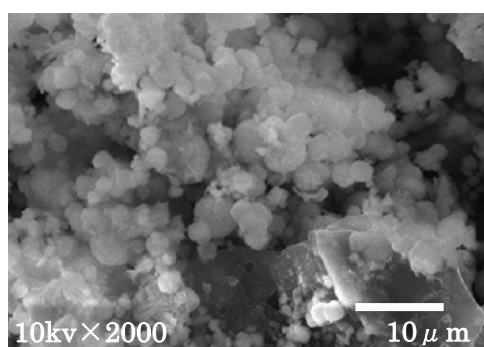
図 2-35 Powder X-ray diffraction patterns of different Si/Al ratios  
(120°C、24h、L/S=5mL/g 1 M NaOH)

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$                       P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )  
 G : Gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )            A : Analcime-C ( $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  
 HS : Hydroxysodalite ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ )

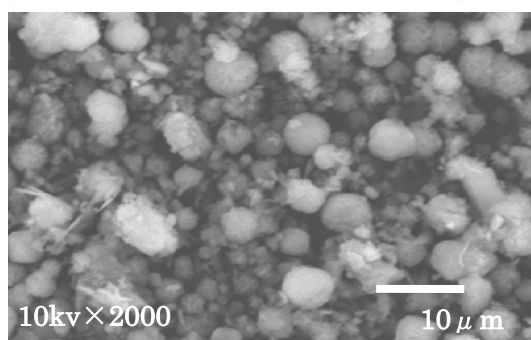
図 2-36 には 1M NaOH 溶液、反応温度が 120°C の時、Si/Al 比による SEM 像を示した。すべての Si/Al 比においてほとんど球状結晶が得られた。XRD の結果と比較すると、Si/Al = 0.8 の時、この結晶は Zeolite Na-P1(P1) と Hydroxysodalite(HS)の結晶だと思われる。Si/Al=2.5、3.0 の時、結晶表面が粗くなり、Zeolite-Analcime C(A)と Zeolite Na-P1(P1)の結晶が混在していたことが観察された。結晶表面の不規則の形はけい酸ナトリウム溶液の添加により、出発原料中のシリカ可溶分が多くなり、ゼオライト表面で堆積したものだと考えられる。



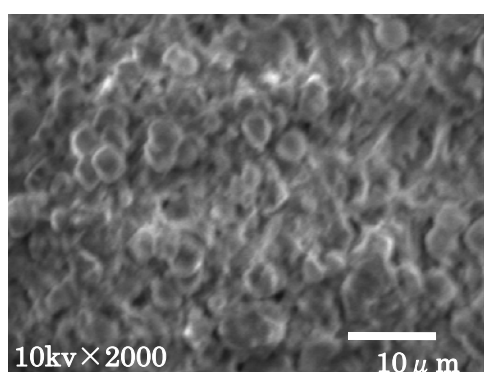
Si/Al=0.4



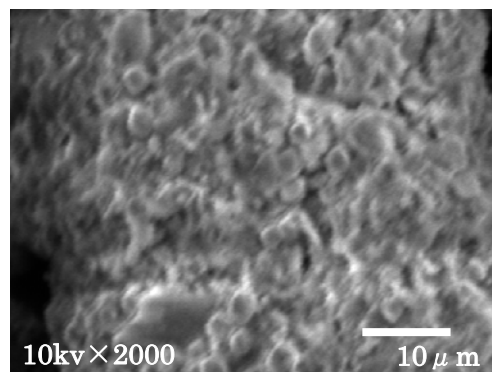
Si/Al=0.8



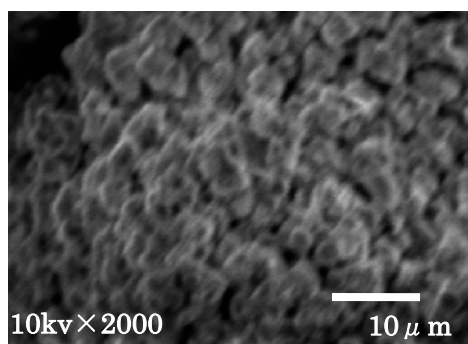
Si/Al=1.0



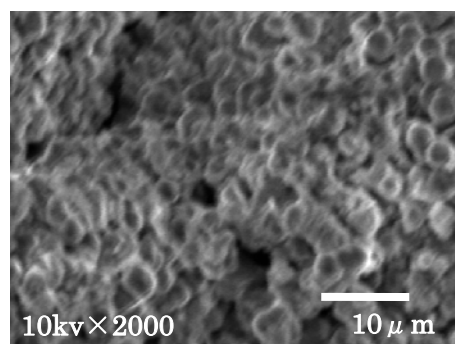
Si/Al=1.5



Si/Al=1.9



Si/Al=2.5



Si/Al=3.0

图 2-36 SEM images of different Si/Al ratios (120°C、24h、L/S=5mL/g、1M NaOH)



図2-37はNaOH溶液濃度が2M、反応温度が120℃、反応時間24h、L/S=5mL/gの時、Si/Al比による結晶のX線回折パターンに影響を示した。Si/Al=0.3~0.7の時、Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)と Gibbsite(G)の大きいピークが見られた。Gibbsiteの成分は $\text{Al}(\text{OH})_3$ であるので、反応中に添加した $\text{Al}(\text{OH})_3$ の一部が反応していない状態になっていると考えられる。Si/Al=0.9~1.7の時、シリカ(Q)、Zeolite Na-P1(P1)と Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)のピークが観察された。Si/Al比が大きくなるとともに、Zeolite Na-P1(P1)の回折強度が大きくなる。

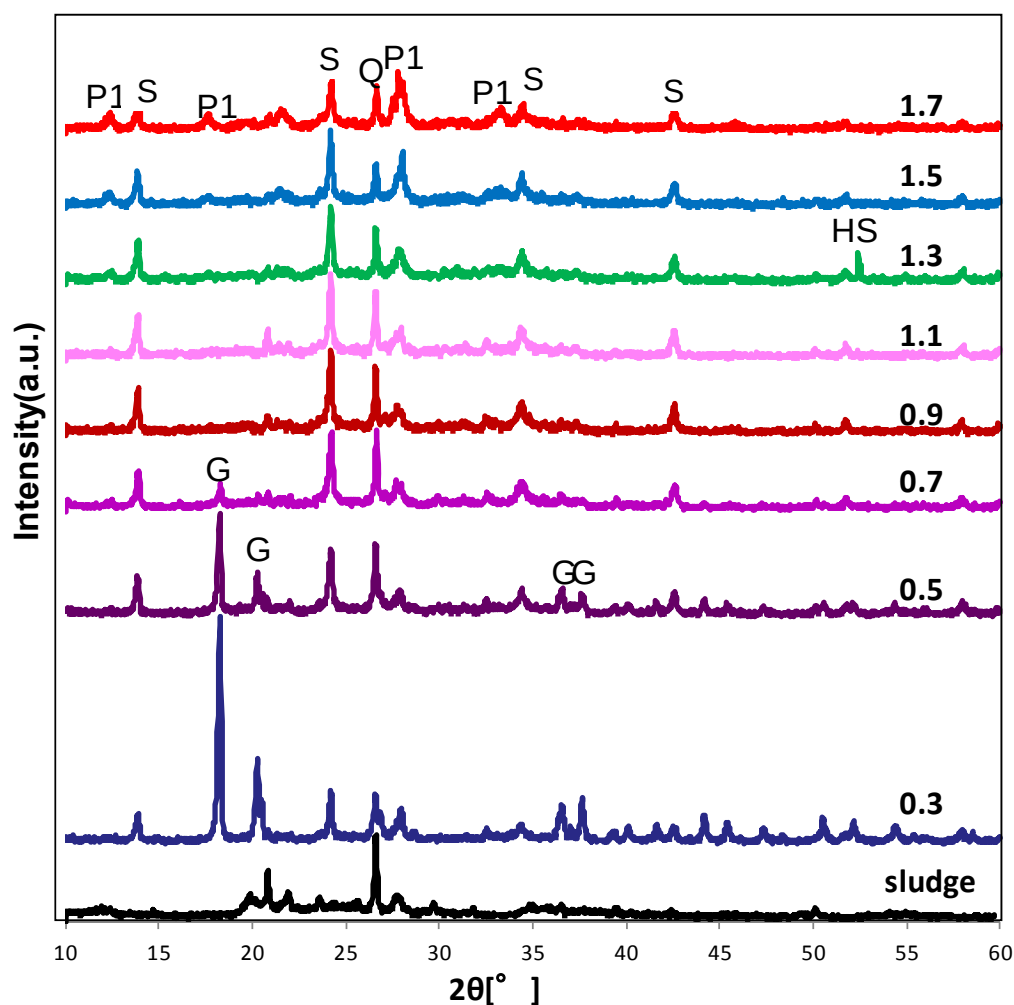


図 2-37 Powder X-ray diffraction patterns of different Si/Al ratios  
(120℃、24h、L/S=5mL/g、2M NaOH)

|                                                                                                                                    |                                                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Q : Quartz - $\text{SiO}_2$                                                                                                        | P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) |
| G: Gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )                                                                                           | HS : Hydroxysodalite ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ )          |
| S: Sodium Aluminum Silicate Hydrate ( $1.08\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ ) |                                                                                               |

図 2-38 は NaOH 溶液濃度が 2M、反応温度が 120°C、反応時間 24h、L/S=5mL/g の時、Si/Al 比による結晶の X 線回折パターンに影響を示した。Si/Al=1.9 の時、Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)が主な結晶として生成した。Si/Al=2.3 ~4.7 の時、シリカ(Q)、Zeolite Na-P1(P1)と Zeolite-Analcime C(A)のピークが観察された。

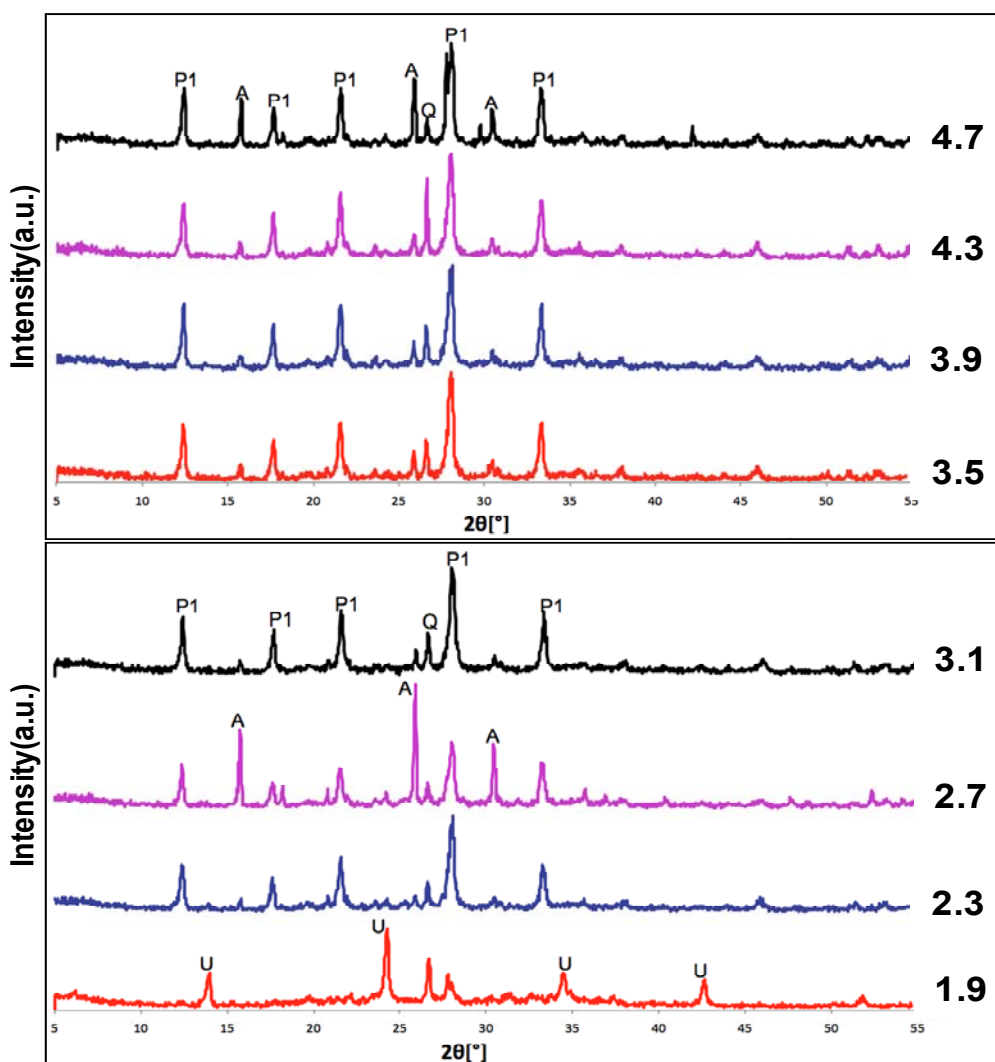


図 2-38 Powder X-ray diffraction patterns of different Si/Al ratios  
(120°C、24h、L/S=5mL/g、2M NaOH)

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$                       P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )  
A : Analcime-C ( $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  
S : Sodium Aluminum Silicate Hydrate  
( $1.08\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_31.68\text{SiO}_21.8\text{H}_2\text{O}$ )

### 2.3.1.3.2 Si/Al 比を調整後における反応温度

図 2-39 に Si/Al 比が 1.5 の時、2M NaOH 溶液との水熱反応における、反応温度が 90℃、120℃、150℃による X 線回折パターンを示した。90℃の時、シリカ(Q)のピーク強度が著しく増大して、Zeolite-Albite(L)と Zeolite Na-P1(P1)のピークが観測された。

120℃の時、シリカのピーク強度が減少し、Zeolite Na-P1(P1)のピークがほとんど消え、Unnamed zeolite(U)が主な結晶になった。150℃の時、Unnamed zeolite(U)と Zeolite-Analcime C(A)が主な結晶であることが分かった。

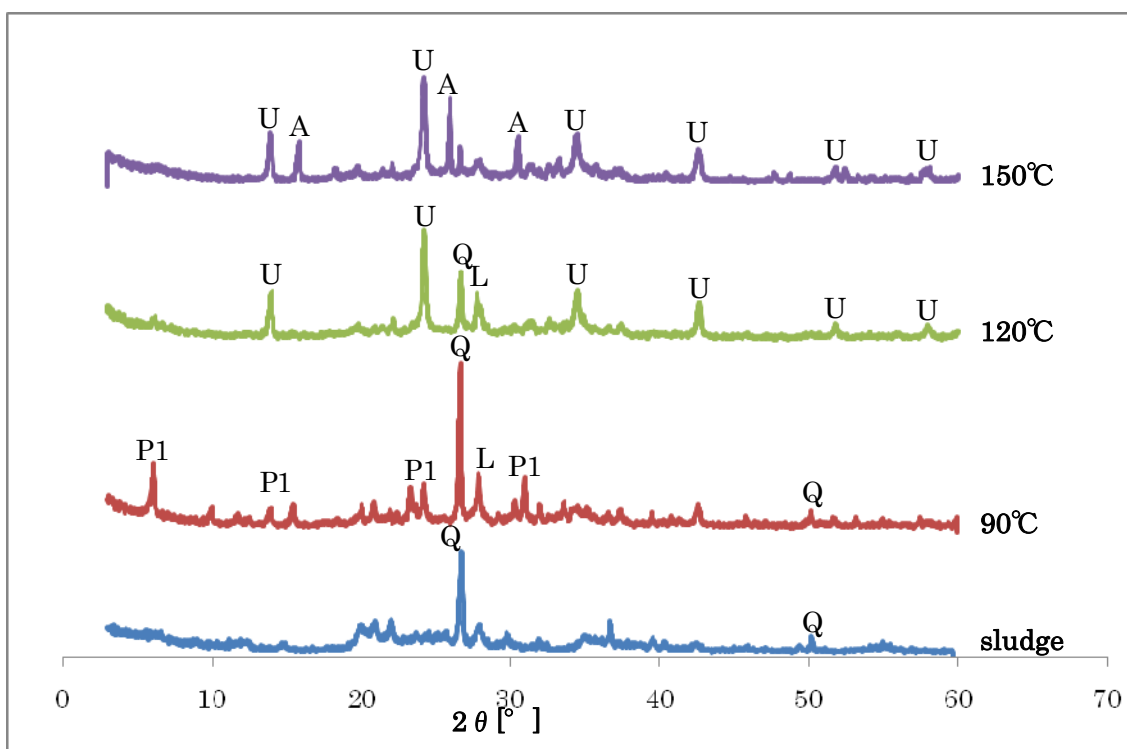


図 2-39 Powder X-ray diffraction patterns of different temperatures  
(24h、Si/Al=1.5、L/S=5mL/g、2M NaOH)

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )

L : Albite-  $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$

U : Unnamed Zeolite ( $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

A : Analcime-C ( $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

図 2-40 に Si/Al 比が 1.5 の時、2M NaOH 溶液との水熱反応における反応温度が 90℃、120℃、150℃による SEM 像を示した。90℃の時、直径が 1.5 $\mu\text{m}$  ぐらいの球状結晶が見られた。120℃の時、直径が 3 $\mu\text{m}$  ぐらいの球状結晶が見られた。150℃の時、直径が 7 $\mu\text{m}$  程度の球状結晶が観察された。XRD の結果によると、この 7 $\mu\text{m}$  ぐらいの結晶は Unnamed zeolite(U) と Zeolite-Analcime C(A) の結晶であると考えられる。

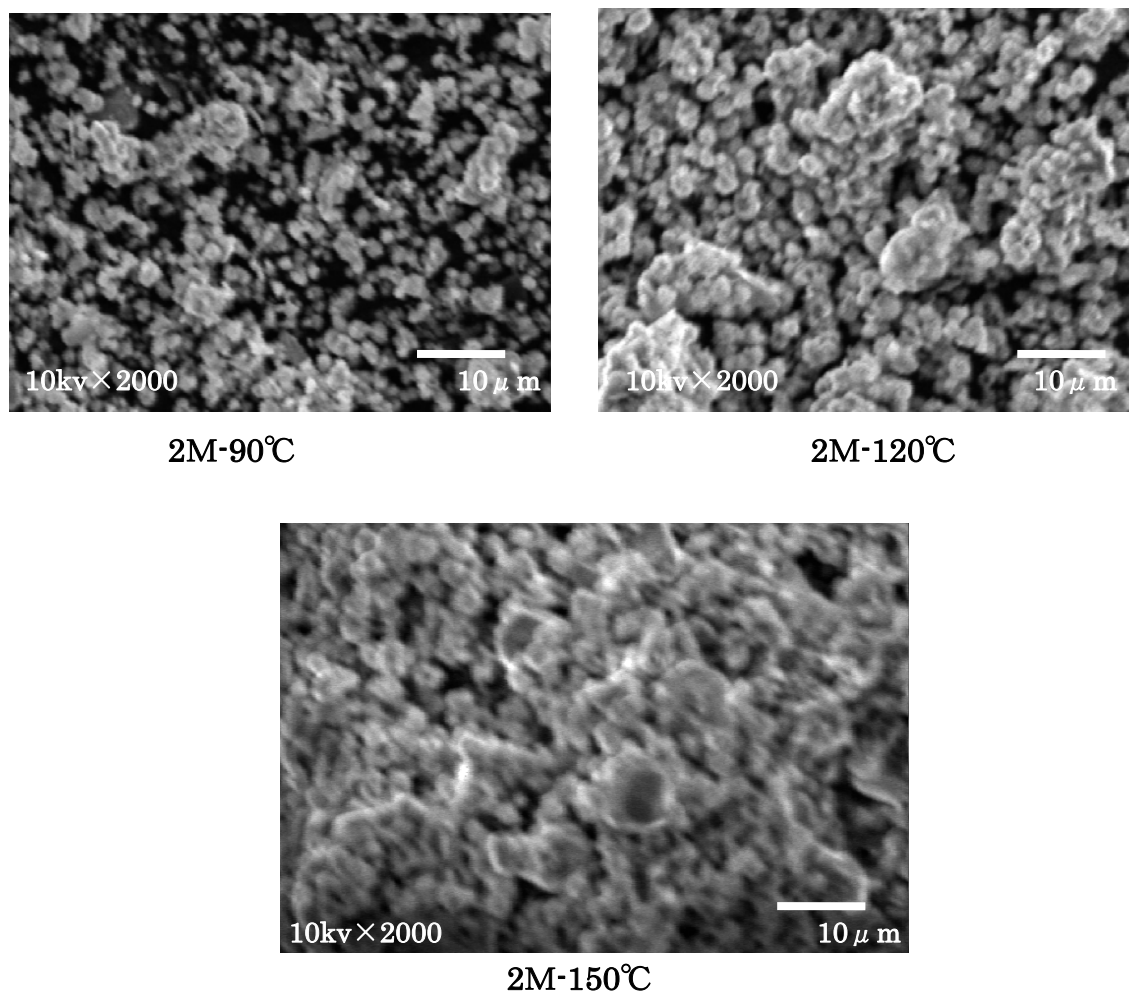


図 2-40 SEM images of different temperatures  
(24h、Si/Al=1.5、L/S=5mL/g、2M NaOH)

図 2-41 に Si/Al 比が 2.5 の時、2M NaOH 溶液との水熱反応における、反応温度が 90℃、120℃、150℃による X 線回折パターンを示した。90℃の時、シリカ(Q)のピーク強度が著しく増大して、Zeolite Na-P1(P1)のピークが観測された。120℃になると、Zeolite Na-P1(P1)に伴い、Zeolite-Analcime C(A)のピークが現れた。150℃の時、Zeolite Na-P1(P1)のピークが消え、Zeolite-Analcime C(A)のピーク強度が急激に増大した。

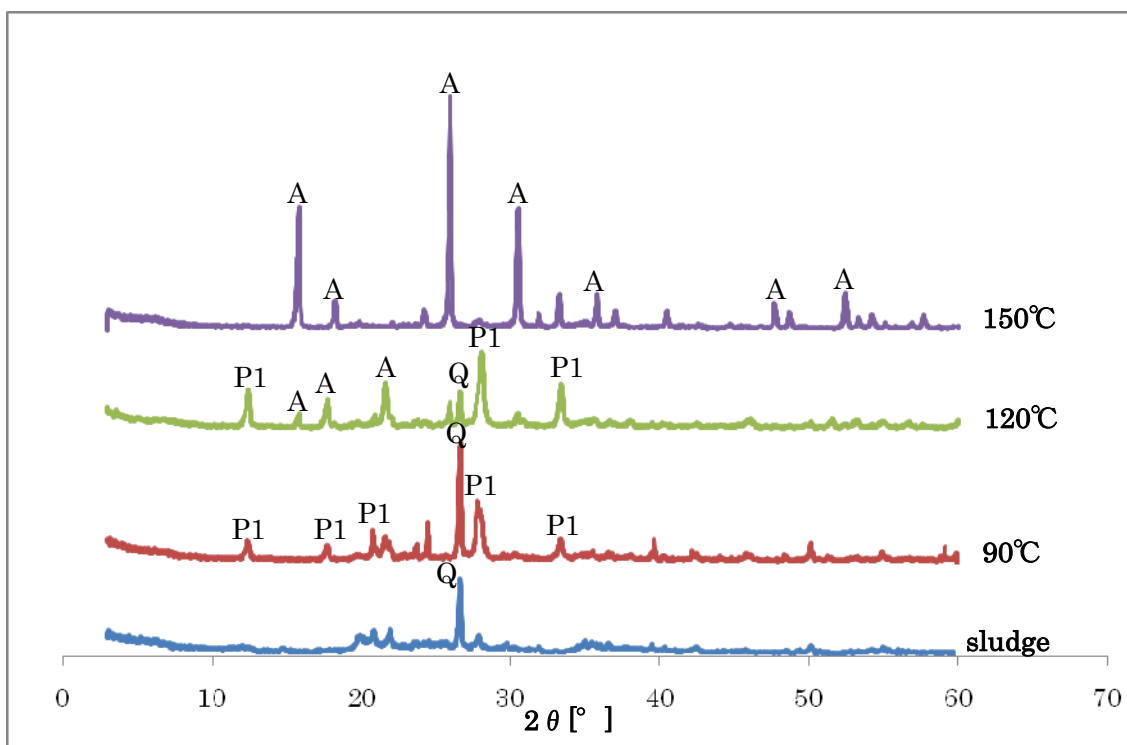


図 2-41 Powder X-ray diffraction patterns of different temperatures  
(24h、Si/Al=2.5、L/S=5mL/g、2M NaOH)

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )

A : Analcime-C ( $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

温度が上がるとともに、シリカ(Quartz)のピーク強度が急激に減少したことが分かった。これはシリカがより高い温度で溶解する傾向を示していると考えられる。

図 2-42 は Si/Al 比が 2.5 の時、2M NaOH 溶液との水熱反応における、反応温度が 90℃、120℃、150℃による SEM 像である。90℃の時、直径が 2 $\mu$ m ぐらいの球状結晶が緊密に並んでいる、温度を上がるとともに、結晶サイズが増大し、150℃になる場合、直径が 6 $\mu$ m ぐらいの球状結晶が観察された。XRD の結果によると、この 6 $\mu$ m ぐらいの球状結晶は Zeolite-Analcime C(A)の結晶であると推定できる。

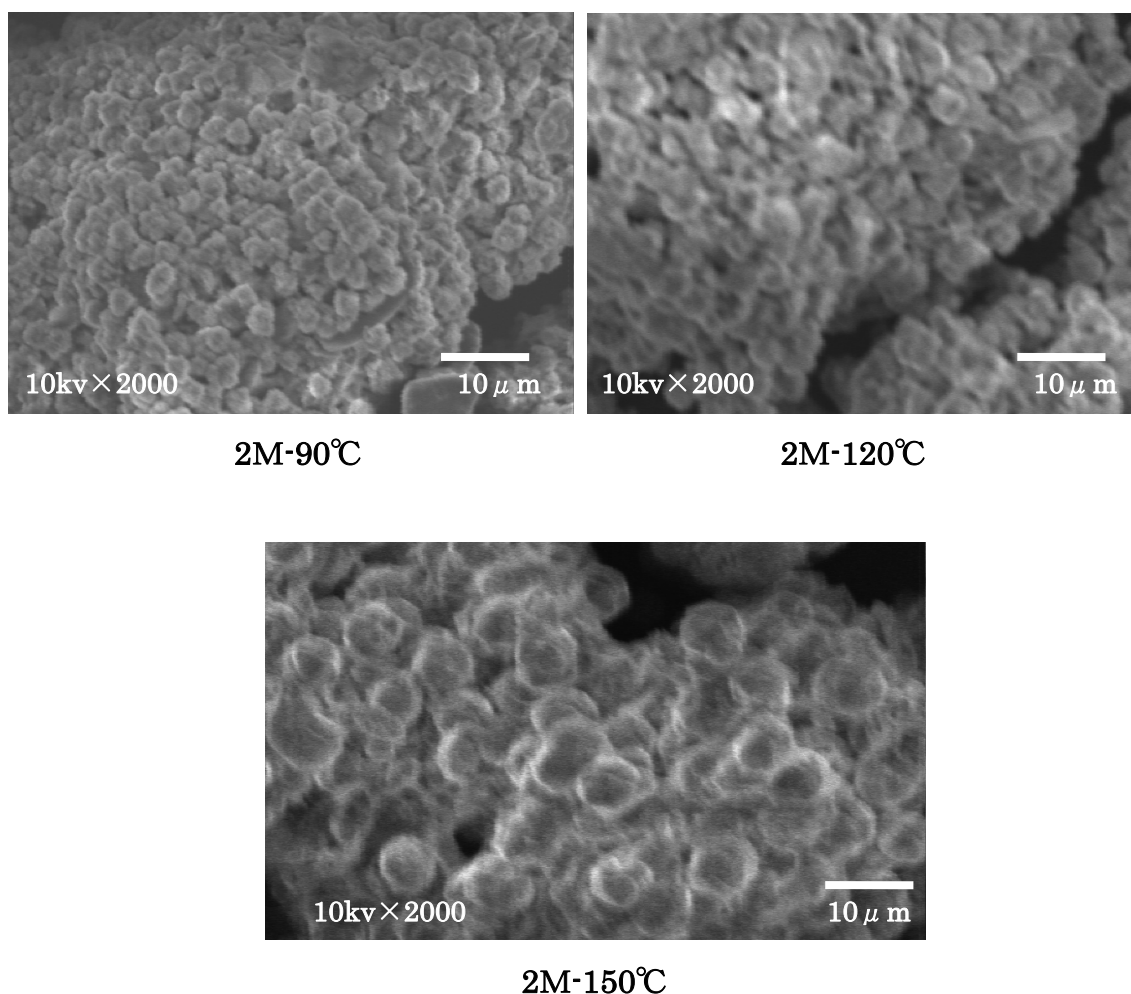


図 2-42 SEM images of different temperatures  
(24h、Si/Al=2.5、L/S=5mL/g、2M NaOH)

図 2-43 に Si/Al 比が 3.0 の時、2M NaOH 溶液との水熱反応における反応温度が 90℃、120℃、150℃による X 線回折パターンを示した。90℃の時、Zeolite Na-P1(P1)が主な結晶である。120℃になると、Zeolite Na-P1(P1)、Zeolite-Analcime C(A)のピークも観測された。150℃の時、Zeolite-Analcime C(A)のピーク強度が増大したことが分かった。

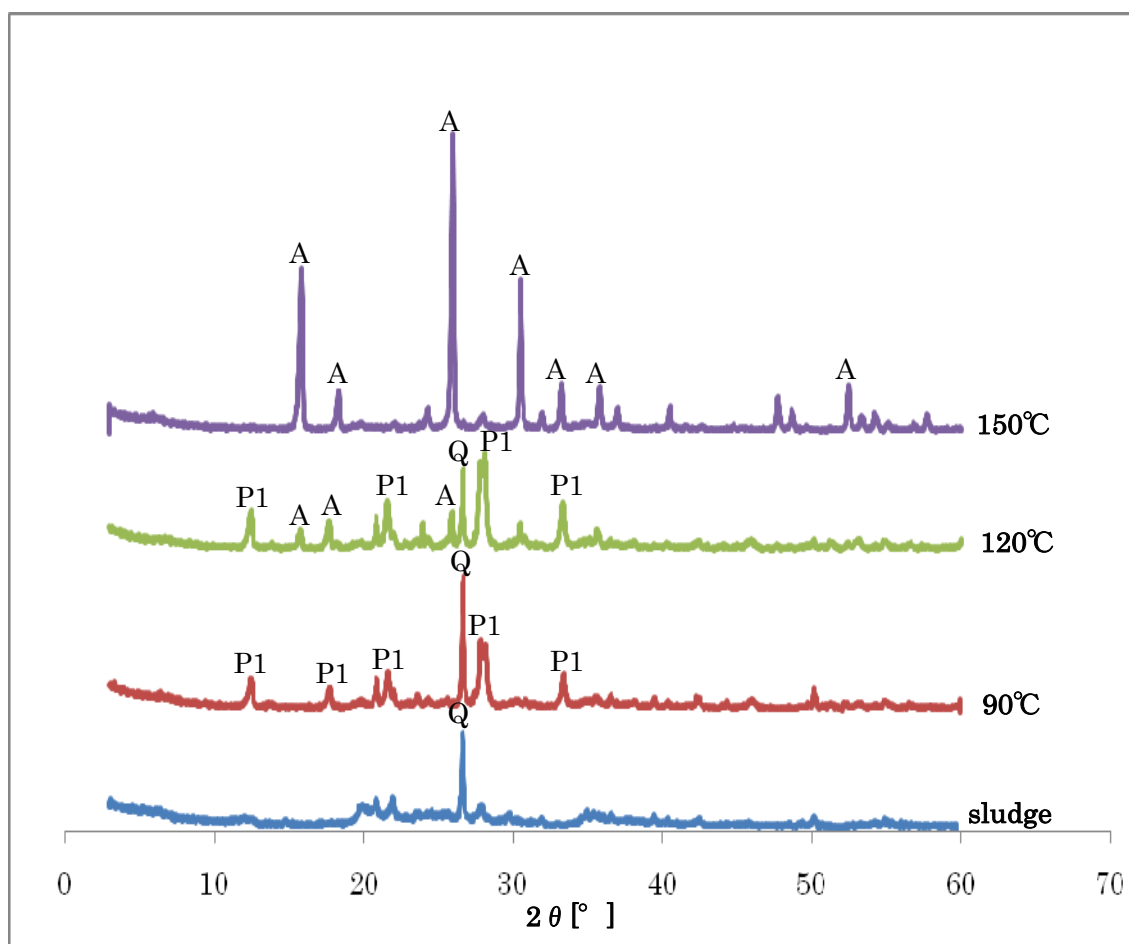


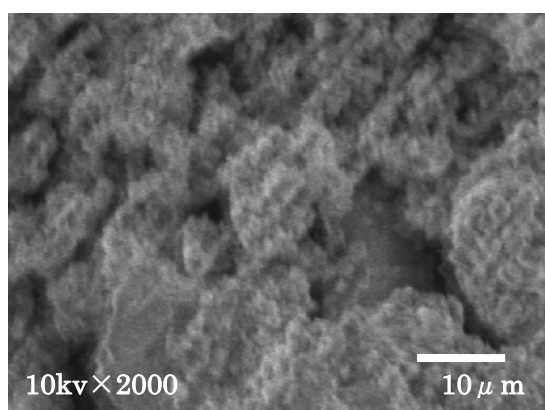
図 2-43 Powder X-ray diffraction patterns of different temperatures  
(24h、Si/Al=3.0、L/S=5mL/g、2M NaOH)

Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

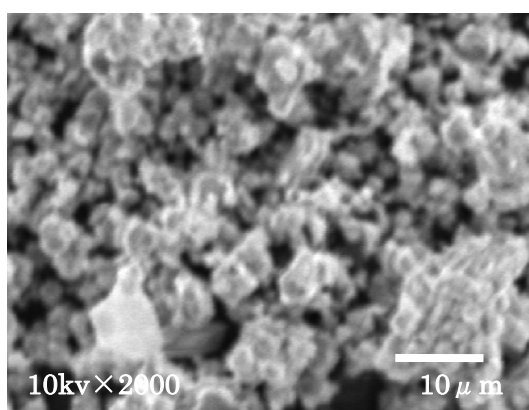
P1 : Na-P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )

A : Analcime-C ( $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

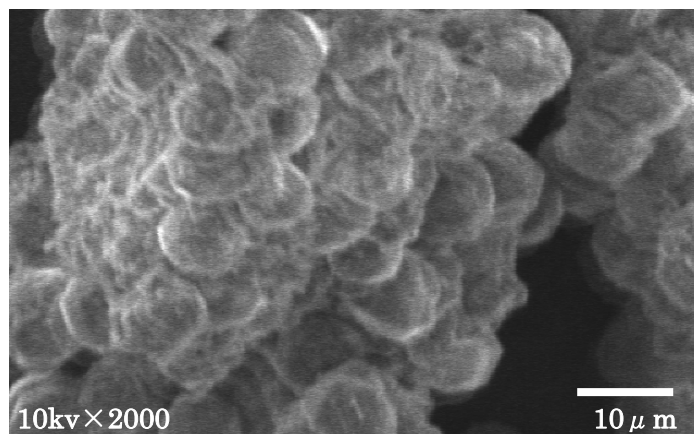
図 2-44 に Si/Al 比が 3.0 の時、2M NaOH 溶液との水熱反応における、反応温度が 90℃、120℃、150℃による SEM 像を示した。90℃の時、直径が 1 $\mu$ m ぐらいの球状結晶が緊密に並んでおり、温度が上がるとともに、結晶サイズが増大し、150℃になる場合、直径が 10 $\mu$ m ぐらいの球状結晶が観察された。温度の上昇とともに、結晶表面でのシリカを積み重ねて、大きい球状結晶が見られた。



2M-90℃



2M-120℃



2M-150℃

図 2-44 SEM images of different temperatures  
(24h、Si/Al=3.0、L/S=5mL/g、2M NaOH)



## 2.3.2 超音波処理を用いた二段階合成法による実験結果及び考察

### 2.3.2.1 Si/Al 比による影響

霞ヶ浦の湖沼汚泥を原料として使用して、500℃で焼成して、純水と混合し、ろ過してからケイ酸塩溶液を得られた。ケイ酸塩溶液の中にアルミニウム含有量が非常に低いので、アルミン酸ナトリウムはアルミニウム濃度を増加させるために、添加した。Si/Al 比は 0.8~2.5 調整して、反応時間が 20h、反応温度が 70℃、90℃、120℃において超音波処理を用いた二段階合成法で実験を行った。

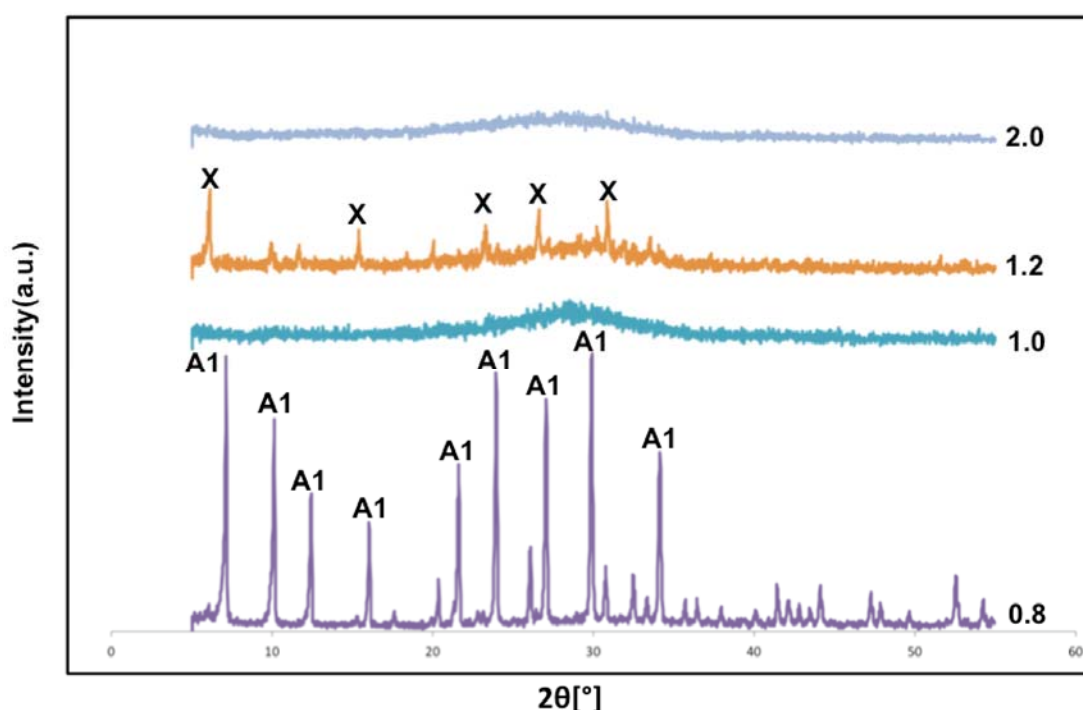
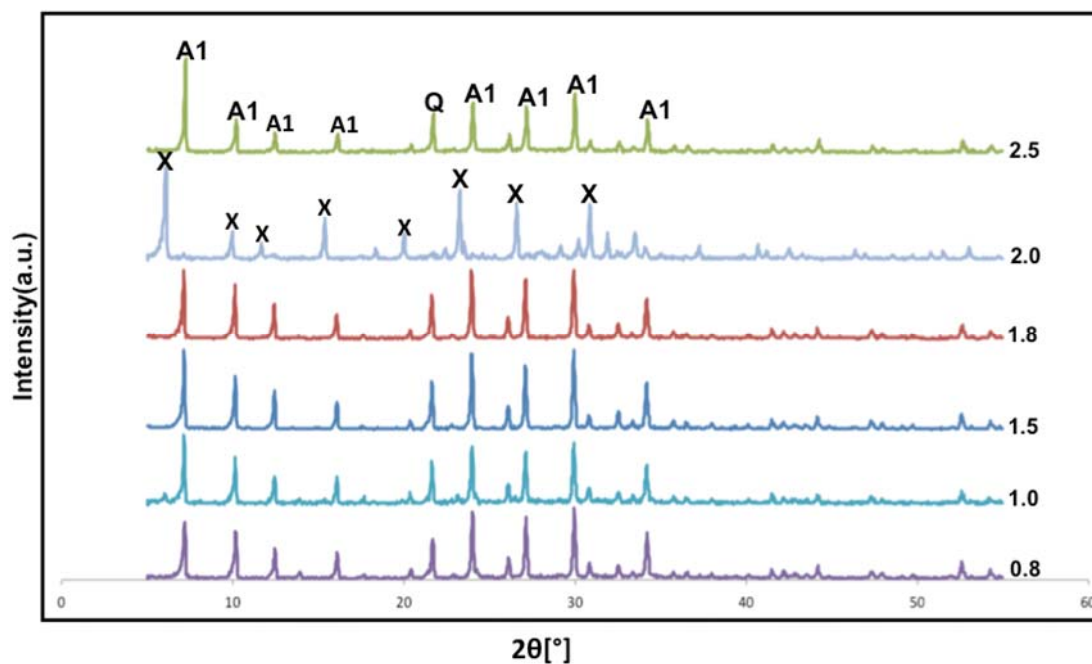


図 2-45 Powder X-ray diffraction patterns of different Si/Al ratios (70℃、20h)

A1 : Zeolite - A ( $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ )

X : Zeolite - X ( $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ )

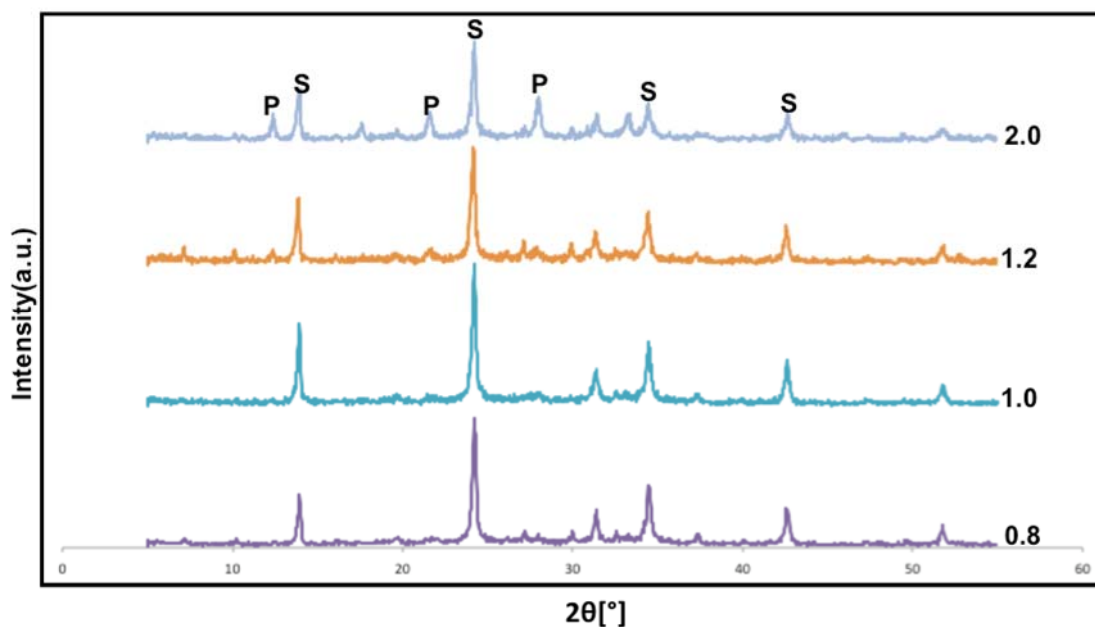
図 2-45 は反応温度が 70℃、反応時間 20h の時、Si/Al 比による結晶の X 線回折パターンに影響を示した。Si/Al=0.8 の時、Zeolite Na-A(A1)が主な結晶として生成した。Si/Al=1.0 の時、結晶化していなかった。Si/Al=1.2 の時、Zeolite Na-X(X)が主な結晶として生成した。Si/Al=2.0 の時、結晶ができていなかった。Si/Al は 0.8~1.2 の範囲で、Si/Al 比が大きくなるにつれて、生成物は Zeolite Na-A(A1)から Zeolite Na-X(X)になった。



☒ 2-46 Powder X-ray diffraction patterns of different Si/Al ratios (90°C、20h)

A1 : Zeolite - A ( $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ )    Q : Quartz -  $\text{SiO}_2$

X : Zeolite - X ( $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ )



☒ 2-47 Powder X-ray diffraction patterns of different Si/Al ratios (120°C、20h)

P: Zeolite - P ( $\text{Na}_{93.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ )

S: Sodium Aluminum Silicate Hydrate ( $1.08\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ )

図 2-46 は反応温度が 90℃、反応時間 20h の時、Si/Al 比による結晶の X 線回折パターンに影響を示した。Si/Al=0.8~1.8、2.5 の時、Zeolite Na-A(A1)が主な結晶として生成した。Si/Al 比が大きくなるにつれて、Zeolite Na-A(A1)の回折強度が大きくなった。Si/Al=2.0 の時、Zeolite Na-X(X)が生成した。

図 2-47 は反応温度が 120℃、反応時間 20h の時、Si/Al 比による結晶の X 線回折パターンに影響を示した。Si/Al=0.8~1.2 の時、Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)が主な結晶として生成した。Si/Al=2.0 の時、Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)と Zeolite P(P)を生成した。そして、Sodium Aluminum Silicate Hydrate(S)の回折強度が減少して、Zeolite P(P)が出てきた。この実験では純粋な Zeolite Na-A(A1)と Zeolite Na-X(X)を合成するため、120℃のような高い温度で合成できないことが分かった。今後の実験は 90℃以下において行う。

### 2.3.2.2 反応時間による影響

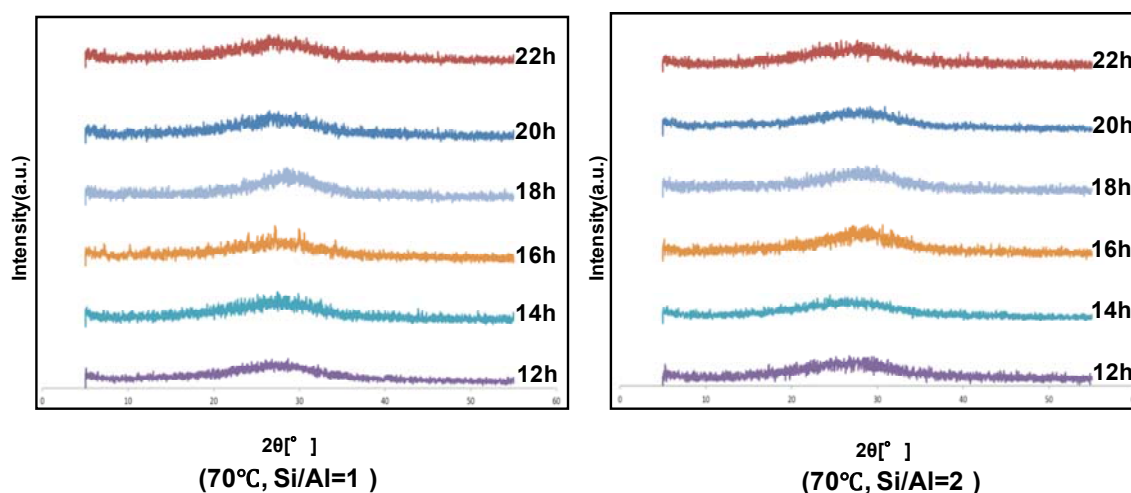


図 2-48 Powder X-ray diffraction patterns of different times

霞ヶ浦の湖沼汚泥を原料として使用して、500℃で焼成して、純水と混合し、ろ過してからケイ酸塩溶液を得られた。ケイ酸塩溶液の中にアルミニウム含有量が非常に低いので、アルミン酸ナトリウムはアルミニウム濃度を増加させるために、添加した。Si/Al 比は 1、2 を調整して、反応時間が 12h、14h、16h、18h、20h、22h、反応温度が 70℃において超音波処理を用いた二段階合成法で実験を行った。

図 2-48 は反応温度が 70℃、Si/Al 比が 1、2 の時、反応時間による結晶の X 線回折パターンを示した。X 線回折パターンから見て、反応温度が 70℃、Si/Al 比が 1、2 の時、ゼオライトが結晶化しなかった。結晶化しない原因は反応温度が低いあるいは、反応時間がまだ短い可能性が高いということが考えられる。

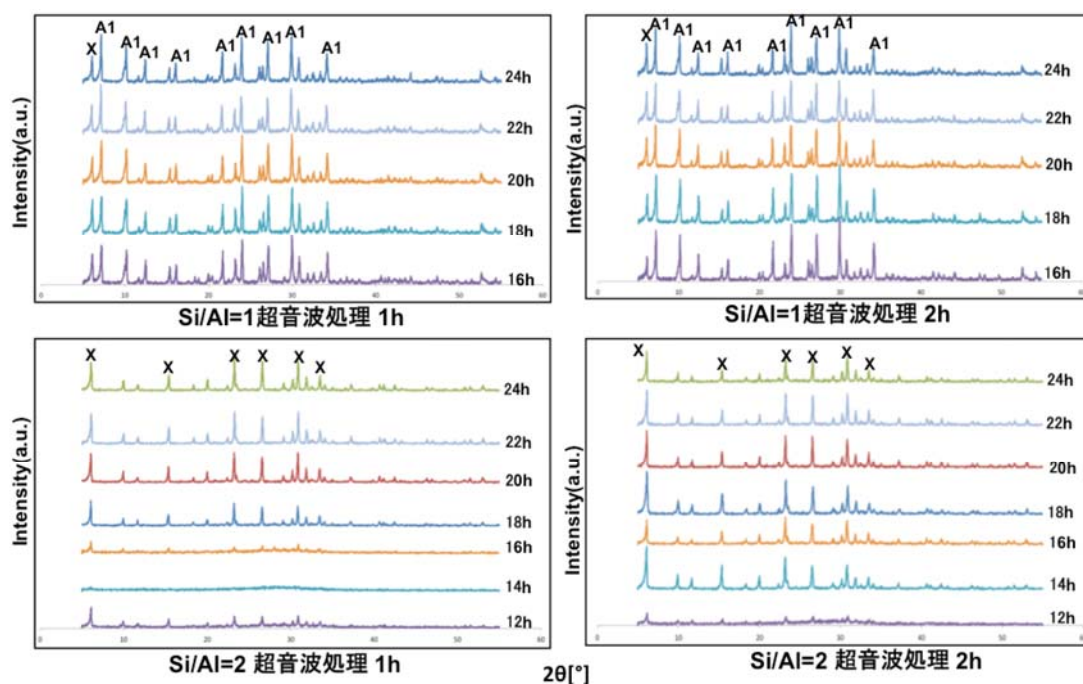


図 2-49 Powder X-ray diffraction patterns of different times (70℃、Si/Al=1、Si/Al=2)

A1 : Zeolite - A ( $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ )

X : Zeolite - X ( $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ )

図 2-49 は反応温度が 70℃、Si/Al 比が 1、2、超音波で 1h、2h 処理する時、反応時間による結晶の X 線回折パターンを示した。図 2-48 の X 線回折パターンから見て、反応温度が 70℃、Si/Al 比が 1、2 の時、ゼオライトが結晶化しなかったが、同じ反応条件で超音波で処理して、ゼオライトが結晶化できた。Si/Al=1 の時、Zeolite Na-A(A1)と Zeolite Na-X(X)を生成され、混合して存在する。生成物の回折強度は非常に大きいである。Si/Al=2 の時、Zeolite Na-X(X)を生成した。超音波で 2h 処理する場合は 1h 処理よりゼオライトが速く結晶化できた。本実験では、純粋なゼオライトを合成するために、反応温度が 70℃、Si/Al 比が 2、超音波で 2h 処理して、反応時間は 14h で十分だと考えられる。

Si/Al 比は 1、2 を調整して、反応時間が 12h、14h、16h、18h、20h、22h、反応温度が 90℃において超音波処理を用いた二段階合成法で実験を行った。

図 2-50 は反応温度が 90℃、Si/Al 比が 1、2 の時、反応時間による結晶の X 線回折パターンを示した。Si/Al=1 の時、Zeolite Na-A(A1)を生成した。Si/Al=2 の時、ゼオライトを結晶化しなかった。

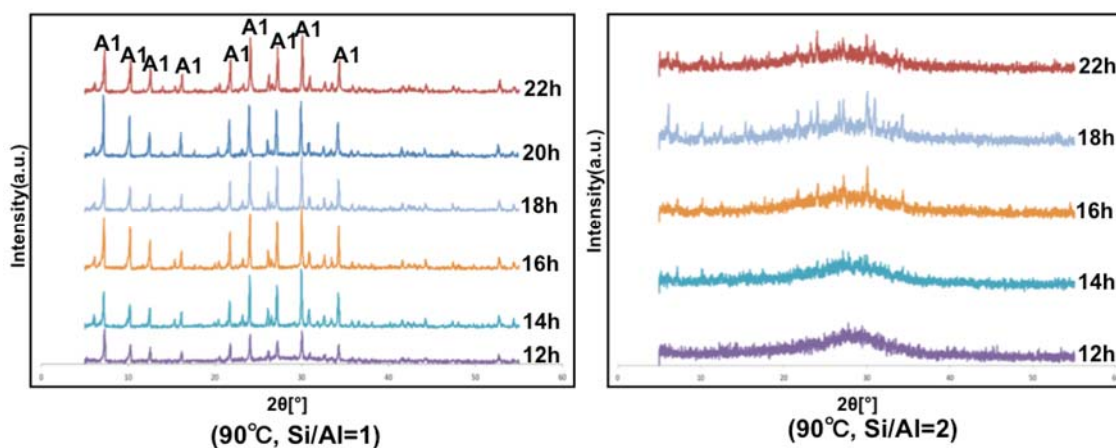


図 2-50 Powder X-ray diffraction patterns of different times

A1 : Zeolite - A ( $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ ) ; X : Zeolite - X ( $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ )

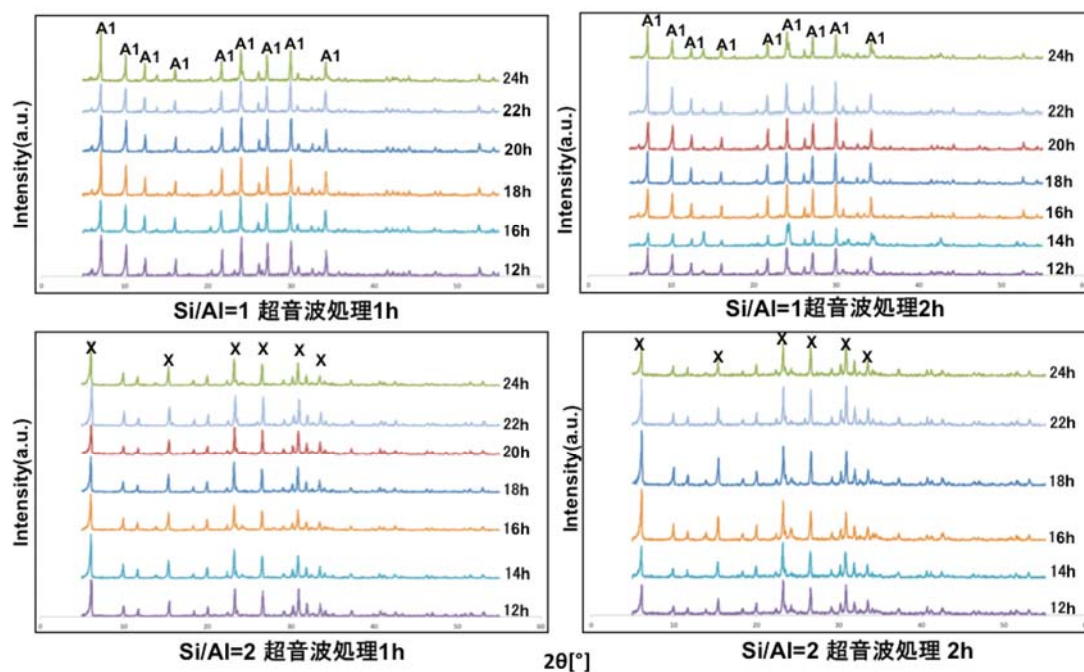


図 2-51 Powder X-ray diffraction patterns of different times (90℃、Si/Al=1、Si/Al=2)

A1 : Zeolite - A ( $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ ) ; X : Zeolite - X ( $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ )



図 2-51 は反応温度が 90℃、Si/Al 比が 1、2、超音波で 1h、2h 処理する時、反応時間による結晶の X 線回折パターンを示した。図 2-50 の X 線回折パターンから見て、反応温度が 90℃、Si/Al 比が 2 の時、ゼオライトがほとんど結晶化しなかったが、同じ反応条件で超音波で処理して、ゼオライトが結晶化できた。Si/Al=1 の時、Zeolite Na-A(A1)を生成した。生成物の回折強度は非常に大きいであって、大きさがほぼ同じぐらい観察できた。Si/Al=2 の時、Zeolite Na-X(X)を生成した。本実験では、純粋なゼオライトを合成するために、反応温度が 90℃、Si/Al 比が 1、2、超音波で 1h 処理して、反応時間は 12h で十分だと考えられる。

### 2.3.2.3 反応温度による影響

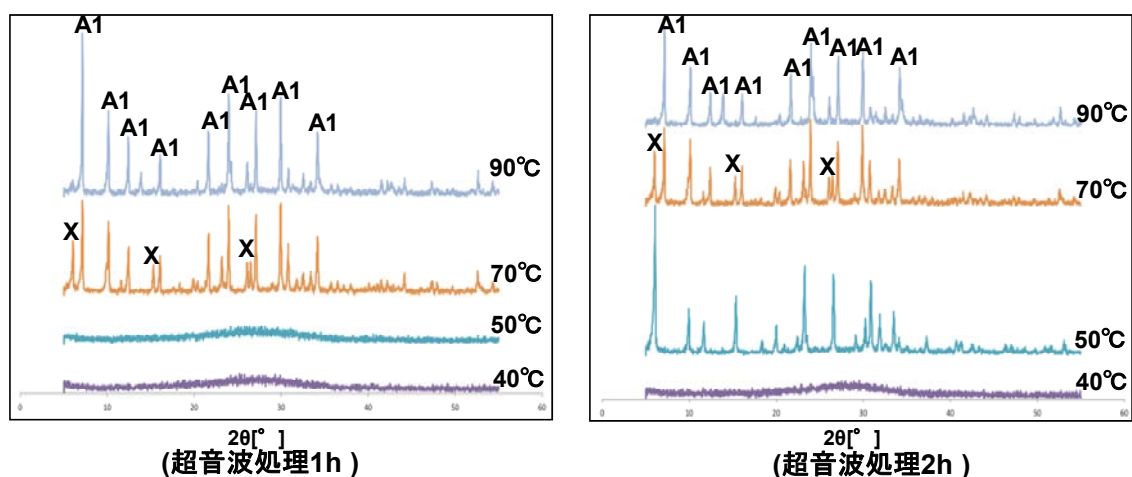


図 2-52 Powder X-ray diffraction patterns of different temperatures (Si/Al=1)

A1 : Zeolite - A ( $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ ) ; X : Zeolite - X ( $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ )

霞ヶ浦の湖沼汚泥を原料として使用して、500℃で焼成して、純水と混合し、ろ過してからケイ酸塩溶液を得られた。ケイ酸塩溶液の中にアルミン酸ナトリウムを添加して、Si/Al 比を調整する。Si/Al 比が 1、反応時間が 20h～48h、超音波で 1h、2h 処理して、反応温度が 40℃、50℃、70℃、90℃において超音波処理を用いた二段階合成法で実験を行った。

図 2-52 は Si/Al 比が 1、反応時間が 20h～48h の時、反応温度による結晶の X 線回折パターンを示した。Si/Al 比が 1、反応時間が 20h～48h、超音波で 1h 処理する場合、40℃、50℃の時、ゼオライトを結晶化しなかった。70℃の時、Zeolite Na-A(A1)と Zeolite Na-X(X)が生成され、混合して存在する。90℃の時、Zeolite

Na-A(A1)を生成した。Si/Al 比が 1、反応時間が 20h~48h、超音波で 2h 処理する場合、40℃の時、ゼオライトを結晶化しなかった。50℃、70℃の時、Zeolite Na-A(A1)と Zeolite Na-X(X)が生成され、混合して存在する。90℃の時、Zeolite Na-A(A1)を生成した。

このグラフから見て、超音波で処理するのは反応を促進することが明らかに証明できた。そして、50℃のような低温で Zeolite Na-X(X)が合成できた。

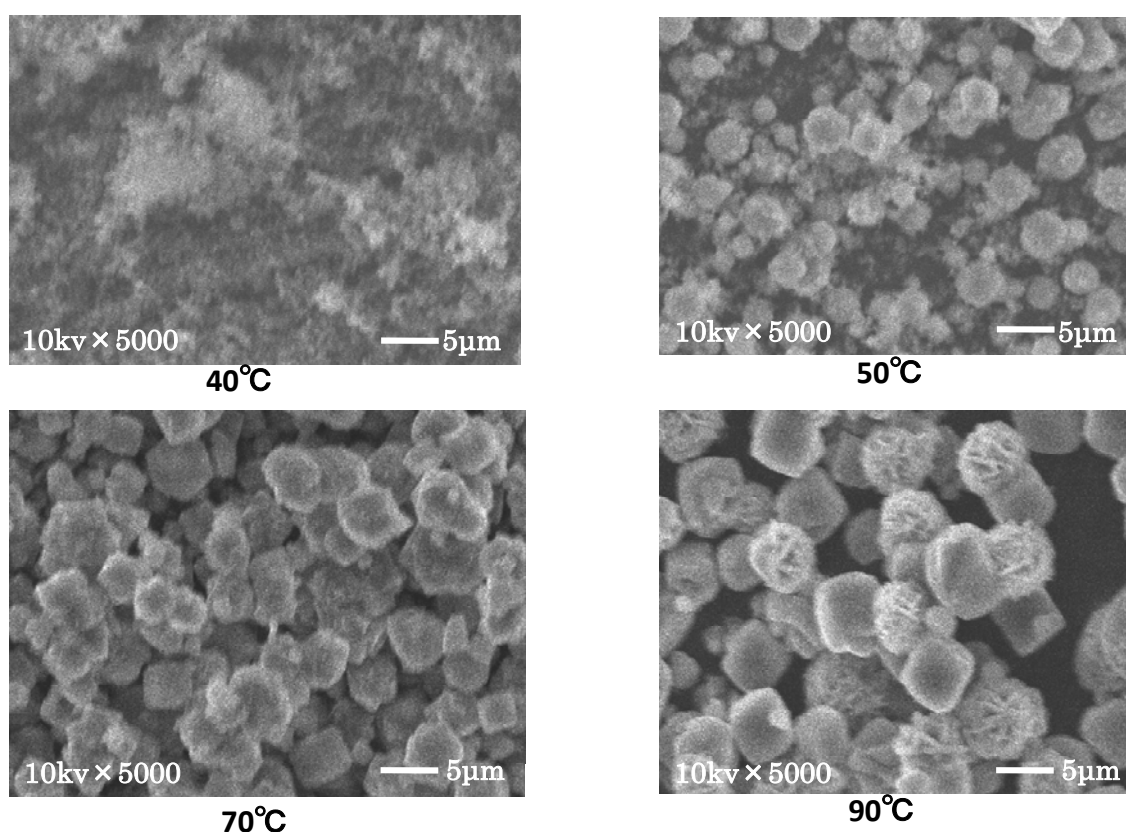


図 2-53 SEM images of different temperatures (Si/Al=1)

図 2-53 には Si/Al 比が 1、反応時間が 20h~48h の時、反応温度による SEM 像を示した。40℃の時、何にも観察できなかった。ほかの図では、いろいろな結晶が観察できた。XRD の結果による、50℃、70℃の時、これらの結晶は Zeolite Na-A(A1)と Zeolite Na-X(X)の混合物であると考えられる。90℃の時、これらの結晶は Zeolite Na-A(A1)であると考えられる。

### 2.3.3 結晶構造

本章では、湖沼汚泥による吸着剤の合成方法 1)アルカリ水熱合成法及び 2)超音波処理を用いた二段階合成法による種々の反応条件によって合成したゼオライトのタイプまた結晶の形態に大きく影響することが分かった。湖沼汚泥からゼオライトへの変換には、水熱処理の反応条件により生じた汚泥中の可溶分(シリカ、アルミナ)組成の変化にともないゼオライトのタイプを変化させる要因と考えられる。また、時間経過にともない結晶形態の変化が起こり、しだいにゼオライト結晶へと変換されるものと考えられる。以下では、本研究で得られた代表的なゼオライト生成物について述べる。

#### (1) Zeolite Na-P1<sup>[6][7]</sup>：化学組成 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Zeolite Na-P1 は本研究でのアルカリ水熱合成で得られた主なゼオライト生成物の 1 つである。その結晶の形態は図 2-54 に示した。5 $\mu\text{m}$  程度の球状結晶であることがはっきり観察された。Zeolite Na-P1 は Gismondine(GIS)構造を持つ正方晶であり、8 員環の 3 次元チャンネル構造を持ち、そのチャンネルサイズは 3.1 $\times$ 4.5 $\text{\AA}$  と 2.8 $\times$ 4.8 $\text{\AA}$ (図 2-55)である。

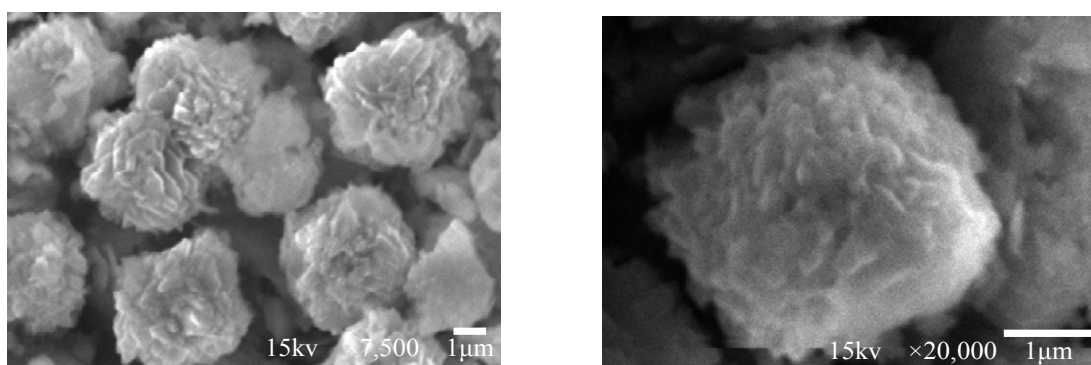


図 2-54 Zeolite Na-P1 の SEM 観察像<sup>[4]</sup>



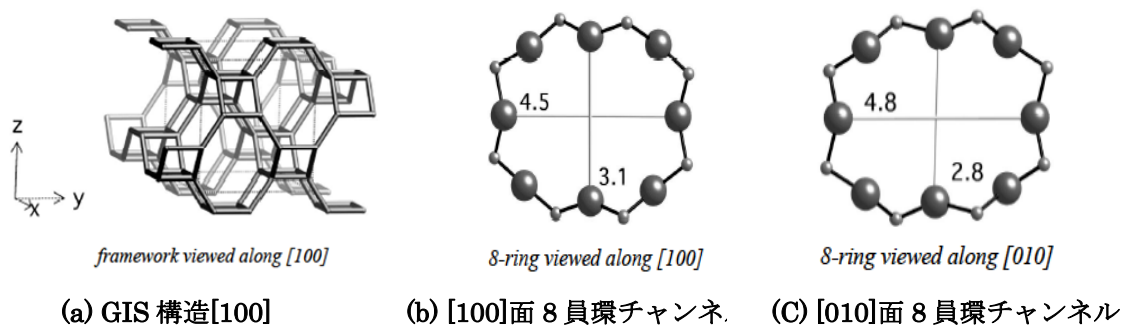


図 2-55 GIS 構造

(2) Zeolite -Analcime C<sup>[6][7]</sup>: 化学組成  $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zeolite -Analcime C は本研究においても 1 つ主要なゼオライト生成物である。その結晶の形態は図 2-56 に示した。Zeolite Na-P1 より大きい結晶であることが観察された(直径約 10 $\mu\text{m}$  程度)。Zeolite -Analcime C は Analcime(ANA) 構造を持つ立方晶であり、8 員環の 3 次元チャンネル構造を持ち、そのチャンネルサイズは 4.2 $\times$ 1.6 $\text{\AA}$ (図 2-57)である。

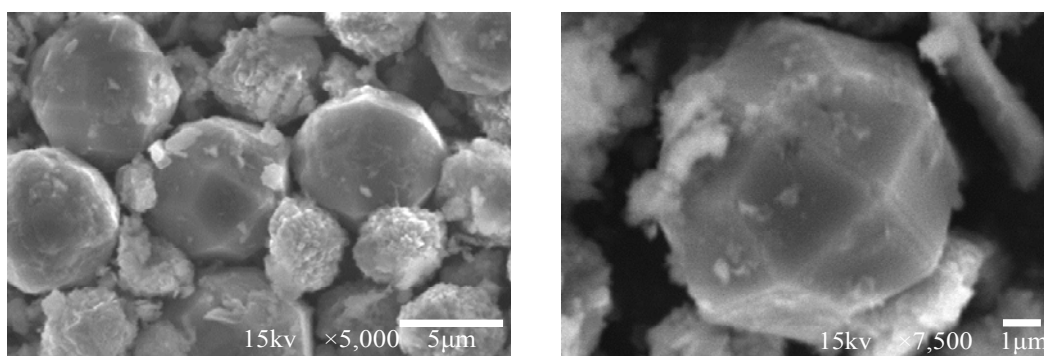
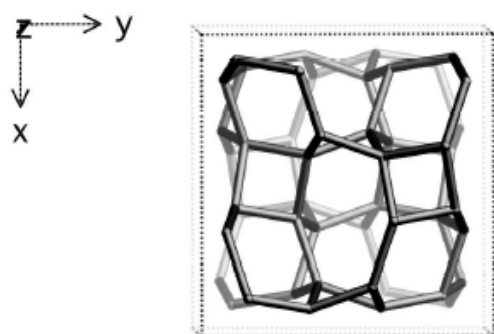
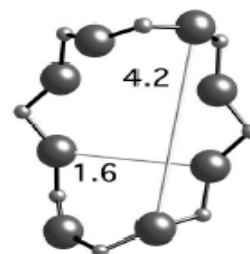


図 2-56 Zeolite -Analcime C の SEM 観察像<sup>[4]</sup>



*framework viewed along [001]*

(a) ANA 構造[001]



*distorted 8-ring viewed along [110]*

(b) [110]面 8 員環チャンネル

図 2-57 ANA 構造

(3) Zeolite Na-A<sup>[7]</sup>: 化学組成  $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$

Zeolite Na-A は超音波処理を用いた二段階合成法により合成した生成物である。Zeolite Na-A は LTA 構造を持つ正方晶であり、8 員環の 3 次元チャンネル構造を持ち、そのチャンネルサイズは  $4.21 \times 4.21 \text{Å}$  (図 2-58) である。

(4) Zeolite Na-X<sup>[7]</sup>: 化学組成  $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$

Zeolite Na-X は超音波処理を用いた二段階合成法で得られた生成物である。Zeolite Na-X は、Faujasite (FAU) 構造を持つ正方晶であり、12 員環の 3 次元チャンネル構造を持ち、そのチャンネルサイズは  $7.35 \times 7.35 \text{Å}$  (図 2-59) である。

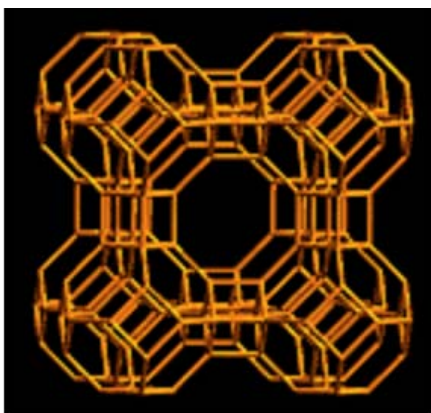


図 2-58 LTA 構造

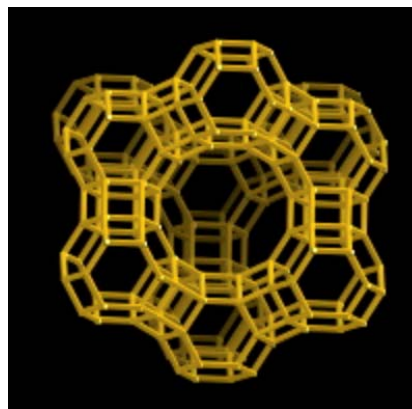


図 2-59 FAU 構造

## 2.4 結言

本章の実験結果より、まとめは以下のようになる。

- (1) アルカリ水熱合成法により湖沼汚泥からゼオライト結晶に転換へ成功した。多種類のゼオライトを生成したが、主に Zeolite Na-P1、Zeolite-Analcime C 2 つゼオライトを合成した。
- (2) 反応時間を変化して実験を行った。90℃の場合、18h、24h の X 線回折パターンは大よそ同じである；120℃、150℃の場合、12h～30h の X 線回折パターンは大よそ同じであるので、ゼオライト合成に対して、24h が最適である。
- (3) 反応温度により生成したゼオライトの種類が異なり、1~2M NaOH 溶液、温度が 90~120℃の場合、主に Zeolite Na-P1 が生成した；1~2M NaOH 溶液、温度が 120~150℃の場合、主に Zeolite-Analcime C が生成した。
- (4) 反応温度が上がるとともに、生成物中のシリカの回折強度が減少し、150℃ではシリカのピークが消えたことから、汚泥中のシリカがより高い温度で溶解しやすく、アルミナ成分とともにアルミノシリケート構造を持つゼオライトを形成したと考えられる。
- (5) アルカリ水溶液/固体汚泥質量比、固体汚泥質量比/アルカリ水溶液/反応容器体積比はゼオライト種類に対する影響がない。
- (6) 湖沼汚泥を原料として、超音波処理を用いた二段階合成法により、純粋な Zeolite Na-A と Zeolite Na-X が合成できた。そして、超音波を使って、反応効率が高くなった。

## 参考文献

- [1] 陳佳、湖沼汚泥による吸着剤の合成、東京工業大学開発システム工学専攻、学士論文 (2008)
- [2] Deyi Wu, Bohua Zhang, Li Yan, Hainan Kong, Xinze Wang: Effect of some additives on synthesis of zeolite from coal fly ash , Int. J. Miner. Process. 80 (2006) 266 – 272
- [3] 金明德、悪臭ガス処理材料の開発に関する研究、東京工業大学大学院国際開発工学専攻、学位論文(2005)
- [4] 曲魏、湖沼汚泥を原料としたゼオライトの合成、東京工業大学大学院国際開発工学専攻、修士論文(2007)
- [5] 泉美治,小川雅禰,加藤俊二,塩川二郎,芝哲夫監修,機器分析の手引き 第 2 判, 化学同人 (1996)
- [6] X. Querol, N. Moreno, J. C. Umaña, A. Alastuey, E. Hernández, A. López-Soler and F. Plana: ' Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview , 'International Journal of Coal Geology, Volume 50, Issues 1-4, May 2002, Pages 413-423
- [7] International Zeolite Association, <http://www.iza-structure.org>

## 第三章

### ゼオライトのキャラクタリゼーション

## 第三章 ゼオライトのキャラクタリゼーション

### 3.1 緒言

ここでは、得られたゼオライト生成物のキャラクタリゼーションのための分析手段について紹介する。湖沼汚泥および汚泥から合成した生成物の比表面積は BET 法を用いて測定した。陽イオン交換容量(CEC)の測定は ICP-AES 分析装置を使用した。以下にそれぞれの機器や原理などについて述べる。そしてアルカリ水熱合成法及び超音波処理を用いた二段階合成法による合成したゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)の結果及び考察について述べる。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 BET 法による細孔内比表面積

単位質量当たりの表面積は比表面積と呼ばれるが、吸着は吸着剤表面で生じる現象であり、表面積は吸着剤の物性として重要な項目の一つである。測定された表面積の大きさは比表面積として示される。合成したゼオライト生成物の評価指標の 1 つとして比表面積を測定した。

比表面積を測定する方法としては、多分子層吸着理論に基づく BET 法、多分子層吸着を仮定した t-plot 法、volume filling を仮定した DKR 法などがある。いずれの方法もよく用いられているが、現在最も一般的に使われているのが BET 法であり、本研究ではこの BET 法<sup>[1]</sup>により比表面積を求めた。

##### 3.2.1.1 原理

BET 法について簡単に述べる。Brunauer、Emmett、Teller(1938 年)は、Langmuir の単分子吸着理論、すなわち吸着平衡では、吸着サイトに入る毎秒当たりの分子数つまり吸着速度は、吸着サイトから毎秒出る分子数つまり脱着速度と等しいということから、全吸着サイト数すなわち飽和吸着量を求めるという理論を多分子層吸着へ拡張し、多分子層吸着理論を出した。この理論では、Langmuir 理論と同じように、表面には分子が吸着するサイトがあり、このサイ

トに分子が吸着し、第 1 層の上に第 2 層の吸着が生じ、第 2 層の分子の上に第 3 層の吸着が生じるというように多層に吸着するモデルが使われている。まず、1 層目では Langmuir の理論と同じように、吸着平衡では分子が吸着していない空サイトへの吸着速度は、1 層目からの脱着速度に等しい。次に 2 層目の吸着平衡では、1 層目への凝縮速度すなわち吸着速度と、2 層目からの蒸発速度すなわち脱着速度は等しいと考える。2 層目以上に吸着した分子の吸着エネルギーは、液体の蒸発または凝縮熱に等しいと仮定する。このようにして(Eq. 1)の BET 式を得ることができる。

$$\frac{P_s}{V(P_0 - P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P_s}{P_0} \quad \dots \dots \dots \text{(Eq. 1)}$$

$V_m$ : 単分子層の吸着量

$V$ : 吸着容積

$P_s$ : 試料圧力

$P_0$ : 飽和圧力

$C$ : 吸着エネルギーに関する定数

ちなみに、 $C$  の値は近似的に (Eq. 2) で表される。

$$C = e^{(Q-\lambda)/RT} \quad \dots \dots \dots \text{(Eq. 2)}$$

$Q$  は第 1 層目の吸着熱であり  $\lambda$  は液化熱である。この差( $Q-\lambda$ )は正味の吸着熱と考えることもできる。 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。

相対圧  $\frac{P_s}{P_0}$  に対し、 $\frac{P_s}{V(P_0 - P_s)}$  をプロットしたとき、直線になれば BET 式が成

り立つことになる。この直線の切片  $\frac{1}{V_m C}$  と傾き  $\frac{C-1}{V_m C}$  により、定数  $C$  と、表面の

吸着サイトを完全に覆うのに必要な気体分子の量つまり単分子層吸着量  $V_m$  が

求まる。

求めた単分子層吸着量  $V_m$  から比表面積を(Eq. 3)より計算することができる。

$$S = \frac{V_m N_A A_m}{M_v} \times 10^{-18} \quad \dots \dots \dots \text{(Eq. 3)}$$

$N_A$ : Avogadro 数 =  $6.022 \times 10^{23}$

$A_m$ : 吸着質分子または原子が試料表面で占める面積[nm<sup>2</sup>]

$M_v$ : グラム分子体積 = 22400[ml]

なお、(Eq. 3)が用いられるのは、吸着量を容量法で測定し、 $V_m$  を cm<sup>3</sup>(stp)/g で求めている場合である。

この方法で比表面積を計算するとき、分子占有面積  $A_m$  をどのような値で用いるかが重要となる。Emmett と Brunauer は、吸着分子を球形とし、液体状態で分子が六方細密充填しているとして、(Eq. 4)から  $A_m$  を算出した。

$$A_m = 1.091 \left( \frac{M}{Nd} \right)^{2/3} \quad \dots \dots \dots \text{(Eq. 4)}$$

ここで  $d$  は吸着質の液体状態での密度である。77K での窒素分子の場合は、 $d$  を 0.808 とすると、 $A_m = 0.162 \text{ nm}^2$  となり、この値を用いている。

一般に、BET 式が成り立つ範囲は相対圧  $\frac{P_s}{P_0} = 0.05 \sim 0.35$  であると言われている。

相対圧がこの範囲以下になると、表面が不均一で活性な吸着サイトが存在するため直線からずれると考えられている。一方、この範囲以上の相対圧で直線からずれるのは、仮定では吸着層数が無限大になることができるとしているが、多孔性固体への吸着では高压部で層数は無限大にならないことなどに原因があるとされている。

本研究では、調製した各サンプルの比表面積測定には、本学ものづくり教育研究支援センターのオートソープ、AUTOSORB-1 MP(Quantachrome)を使用させていただいた。300℃、3 時間脱気を行い、77.35K で窒素を吸着させ、各試料の比表面積を求めた。



### 3.2.2 陽イオン交換容量(CEC)

#### 3.2.2.1 原理

一般に、ゼオライトは二酸化ケイ素からなる骨格を基本とし、一部のケイ素がアルミニウムに置き換わることによって結晶格子全体が負に帯電している。そのため微細孔内にナトリウムなどのカチオンを含み、電荷のバランスを取っている。粉末状にしたゼオライトを別の種類のカチオンを含んだ水溶液中にいと、細孔内と水溶液中でイオンの交換が起こる(図 3-1 にその概念図を示す)。この交換反応は可逆的であり、時間がたつと平衡状態となる。この交換可能な陽イオンの量を陽イオン交換容量(Cation Exchange Capacity, CEC)と呼び、単位質量(通常 100g)あたりのミリグラム当量数(meq)で示す。

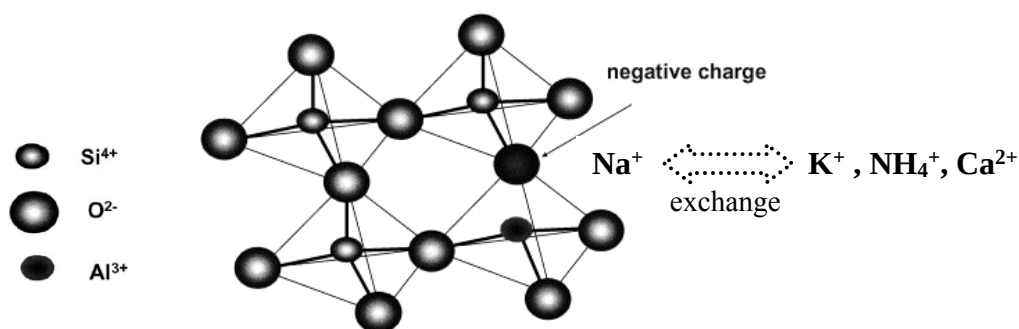


図 3-1 ゼオライトのイオン交換概念図<sup>[2]</sup>

#### 3.2.2.2 試薬

陽イオン交換容量測定に用いた酢酸ナトリウム溶液は関東化学株式会社製試薬特級酢酸ナトリウム(無水、98.5%)、酢酸アンモニウム溶液は和光純薬工業株式会社製酢酸アンモニウムを所定濃度に調製して使用した。

#### 3.2.2.3 手順

陽イオン交換容量(CEC)は以下に示す方法で実施した<sup>[3]</sup>。

試料 1.0g を 10mL の 1.0M 酢酸ナトリウム溶液に投入し、超音波を 5 分かけてから 20 時間攪拌しながら含浸させる。その後遠心分離(3000rpm、5min)し、

再び 10mL の 1.0M 酢酸ナトリウム溶液を入れ 5 分攪拌し、遠心分離する。得られた固体相に 1.0M の酢酸アンモニウム溶液 10mL を入れ 20 時間攪拌しながら固体表面の吸着ナトリウムを置換し、遠心分離して 1 回目の上澄みを回収する。再び 1.0M の酢酸アンモニウム溶液 10mL を入れ 5 分攪拌し、遠心分離して 2 回目の上澄みを回収する。回収した上澄みのナトリウムイオンの濃度を ICP-AES で測定する。図 3-2 に実験手順のフローシートを示す。

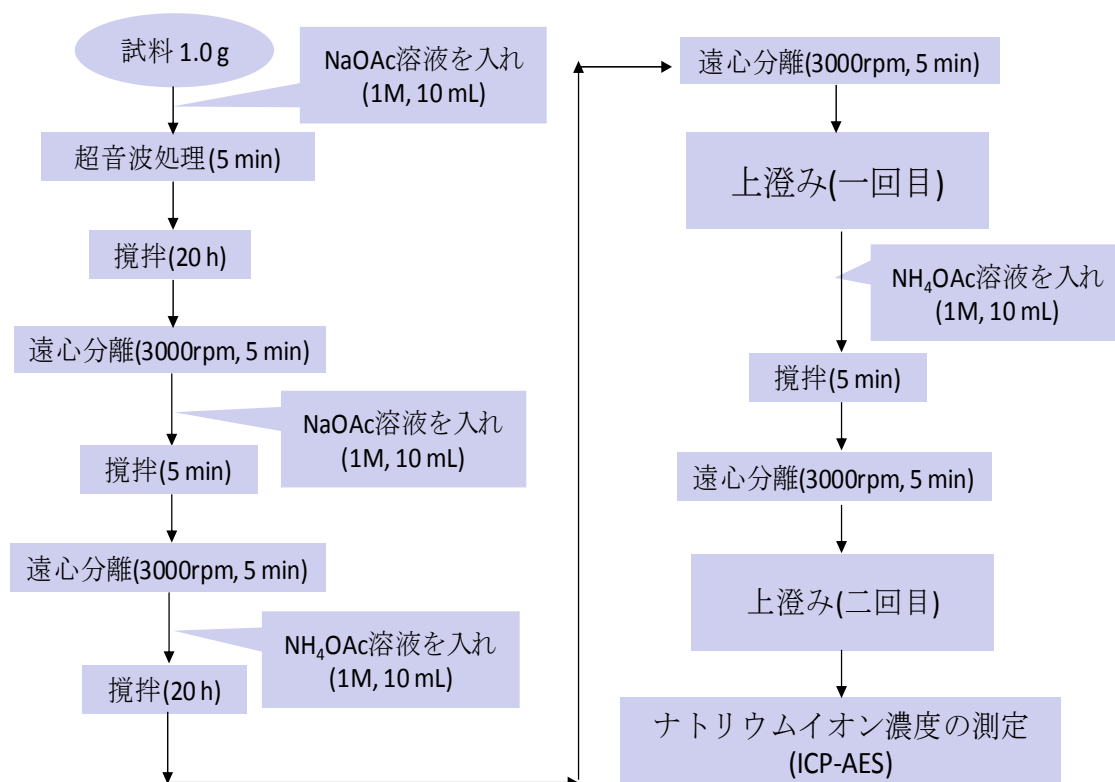


図 3-2 陽イオン交換容量測定の実験手順(酢酸ナトリウム法) [4]

### 3.2.2.4 計算方法

本研究では酢酸ナトリウム法<sup>[4]</sup>で陽イオン交換容量を測定した。酢酸ナトリウム溶液によってサンプルを飽和させる。ろ過した生成物を酢酸アンモニウム溶液に投入することでナトリウムイオンを置換する。置換されたナトリウムイオンの量を ICP-AES によって測定し、陽イオン交換容量を計算した。

CEC は以下の式によって求める：

$$\text{Na}^+\text{-CEC} = [\text{Na}^+] \times 10 \times 10^{-3} \times 100$$

Na<sup>+</sup>-CEC : Na<sup>+</sup>交換容量(meq/100g)

[Na<sup>+</sup>] : Na<sup>+</sup>の濃度(mmol/L)

### 3.2.3 分析(ICP 原子発光分光分析(ICP-AES)) (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectorometry)

合成したゼオライト生成物の陽イオン交換容量および重金属に対する吸着能力を考察するための溶液中イオン濃度の分析は SII 社製 SPS7800、誘導結合プラズマ分析装置(Inductively Coupled Plasma, ICP)を用いた。これは、原子発光分析の中でも多元素、迅速分析に有力な手段である。

基本的なシステムは、発光部、分光部、測光部、記録部からなる。まず、プラズマ炎発生用 ICP トーチに電流を流すと、周りに誘導磁場が発生する。ここに一度放電すると(トーチへの点火)、生じた電子は磁場の影響で加速され、アルゴン原子と衝突し、アルゴンイオンと電子が生成する。この反応が繰り返され、高温で電子密度の大きなプラズマ炎が発生する(図 3-3)。試料は、噴霧器で霧状にアルゴンガスと共にプラズマ炎に導入される。試料中の元素は、原子化→イオン化→励起イオン→発光となり、イオン線が観測される。プラズマのような高温では、フレームで起こるような化学干渉はほとんど起きず、多くの元素が簡単に励起されることも利点のひとつである。逆に多くの元素を励起できるので、分光干渉が問題となる。図 3-4 に装置の概念図を示す<sup>[5]</sup>。

測定方法には、前処理によって適当な溶液とした後、検量線法、標準添加法および内標準法のいずれかを用いる。本研究では、検量線法を用いているので、それについて述べる。試料中の目的元素濃度に応じて、数種(3 種以上)の濃度の標準溶液を調製し、得られた発光強度と試料中の目的成分の発光強度を比較することにより濃度を算出する。この方法では、標準溶液の液性、共存物質の濃度などを試料溶液のものとあわせておくことが必要である<sup>[6]</sup>。

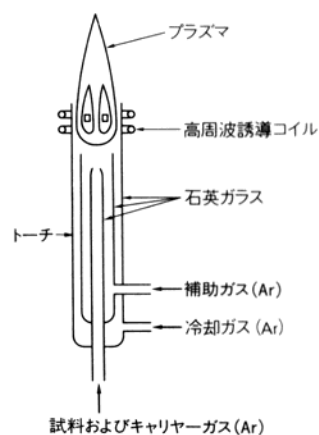


図 3-3 誘導結合プラズマ放電管<sup>[5]</sup>

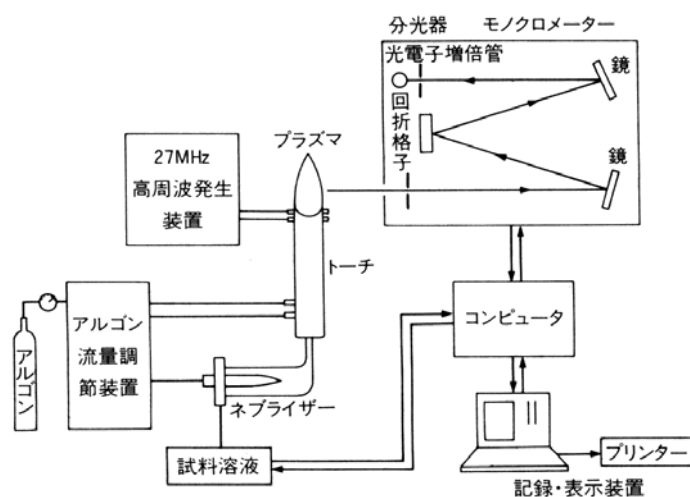


図 3-4 ICP 発光分析装置の概念図<sup>[5]</sup>

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 陽イオン交換容量(CEC)

##### 3.3.1.1 アルカリ水熱合成法による結果

##### 3.3.1.1.1 アルカリ溶液濃度による影響

湖沼汚泥は各濃度の水酸化ナトリウム溶液と反応して、得られた生成物の陽イオン交換容量の測定結果を図 3-5 に示した。

NaOH 溶液の濃度が 1M までの範囲では、出発原料の 19meq/100g に対し、生成物の CEC 値は 379meq/100g まで増大したことが分かった。NaOH 溶液の濃度が 1~2M の範囲では生成物の CEC 値は 340meq/100g まで減少した。3M の時 CEC 値は 231meq/100g まで減少して、4M の時再び増加して 332meq/100g になった。前述した XRD パターンと SEM 像の結果より濃度が 1~2M の場合、Zeolite Na-P1 が生成した、3M の時 Zeolite-Analcime C が生成したことから、Zeolite Na-P1 は Zeolite-Analcime C より大きな陽イオン交換容量を持つと推定される<sup>[2]</sup>。

陽イオン交換容量はゼオライト構造中の Al 原子数(Si/Al 比)、ゼオライトの細孔径、イオンのサイズと形状などの要素に依存することが知られている<sup>[7][8]</sup>。Zeolite Na-P1 の Si/Al 比は Zeolite-Analcime C より小さいから、大きな CEC 値を持つ。

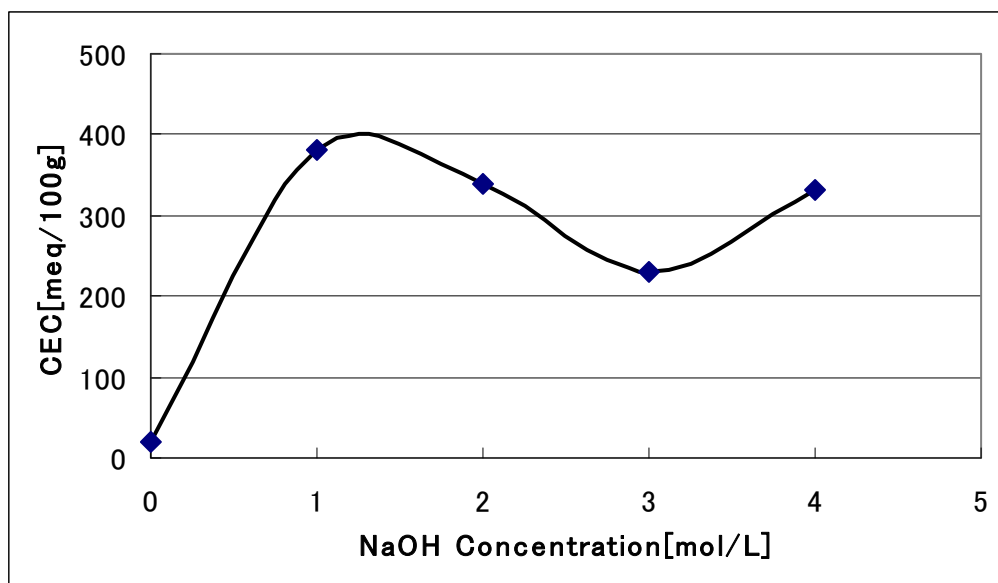


図 3-5 陽イオン交換容量への NaOH 溶液濃度の影響

以上の結果より、Zeolite Na-P1 は Zeolite-Analcime C より大きな CEC 値を持つことが分かった。アルカリ溶液濃度による生成したゼオライト結晶のタイプの異なるとともに、生成物の陽イオン交換容量を変化するものだと考えられる。

### 3.3.1.1.2 反応温度による影響

図 3-6 には異なる反応温度における湖沼汚泥と NaOH 溶液の水熱生成物の陽イオン交換容量の測定結果を示した。

1M NaOH 溶液の場合、80～120℃の範囲では、CEC 値はだんだん増加して、120℃で 379meq/100g あるいは一番大きい CEC 値に達し、120～160℃の範囲では CEC 値が急激に減少したことが分かった。2M NaOH 溶液の場合では、同じような考察を行った。前述した XRD の結果より、80℃、120℃、160℃では主に Zeolite-Albite、Zeolite Na-P1、Zeolite-Analcime C を含む生成物であることから考えると、陽イオン交換容量の関係は Zeolite-P1 > Zeolite-Albite > Zeolite-Analcime C であると推定できる。反応温度により生成したゼオライトの相変化が CEC 値に影響すると考えられる。

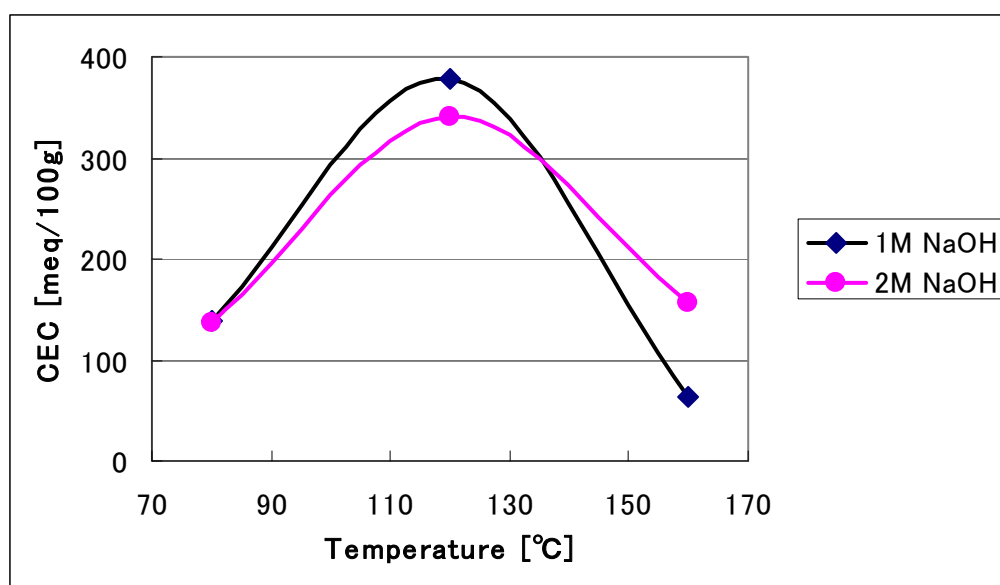


図 3-6 反応温度による生成物の陽イオン交換容量

以上の結果から、アルカリ溶液濃度が 1M、2M の場合、生成物 Zeolite Na-P1 の CEC 値が 379meq/100g、340meq/100g という高い値を示したため、湖沼汚泥の Si/Al 比の無調製の場合、反応温度が 120℃、アルカリ溶液濃度が 1～2M の時に、最も高い陽イオン交換容量を持つ生成物が合成できると考えられる。

### 3.3.1.1.3 Si/Al 比の変化による影響

図 3-7 には 2M NaOH 溶液、反応温度が 90℃、120℃、150℃の時、Si/Al 比による生成物の陽イオン交換容量の測定結果を示した。

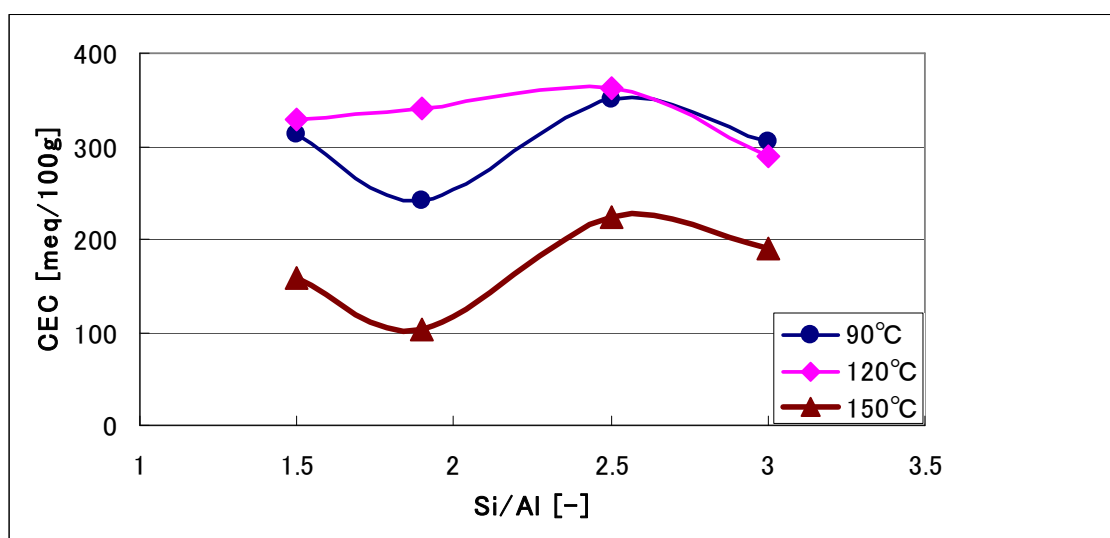


図 3-7 Si/Al 比による生成物の陽イオン交換容量

90℃では、Si/Al 比は 1.5、2.5、3.0 の場合、CEC 値が 300meq/100g を超えた。XRD の結果より、この高い CEC 値を持つ生成物は主に Zeolite Na-P1 であると思われる。また、シリカが生成物に存在しているため、生成物の骨格構造中にアルミナ可溶分が高い割合で存在し、高い CEC 値を持つ Zeolite Na-P1 の結晶を与えたと考えられる。

120℃では、湖沼汚泥の固有比 1.9 から 1.5 に調製することにより、CEC 値は 340meq/100g から 328meq/100g まで減少した。Si/Al 比 = 2.5 の時、362meq/100g の値となり、Si/Al 比 = 3.0 時、288meq/100g の値が得られた。XRD の結果よりと合わせて考えると、Zeolite-Analcime C、Zeolite-Albite、Unnamed zeolite の CEC 値は Zeolite Na-P1 より低いと考えられる。

150℃では、90℃、120℃と比べると、生成物の CEC 値は全体的に低い値となった。XRD の結果より、この原因は生成物である Zeolite-Analcime C の CEC 値が低いためと考えられる。

陳<sup>9)</sup>の結果と比べると、Si/Al 比=2.5 の場合、同じ温度で、生成物の CEC 値は陳のより高い結果が得られた。Si/Al 比の調整に関して、陳は固体けい酸ナトリウムを用い、本実験では、反応溶液に溶けやすいため、けい酸ナトリウム溶液(水ガラス)を添加した。

図 3-8 には 1M、2M NaOH 溶液、反応温度が 120℃の時、Si/Al 比による生成物の陽イオン交換容量の測定結果を示した。

1M NaOH 溶液の場合、Si/Al 比=1.5 に調製して、CEC 値は 274meq/100g まで下がった。Si/Al 比=2.5 の時、311meq/100g になり、Si/Al 比=3.0 の時、277meq/100g になった。2M NaOH 溶液の場合、湖沼汚泥の固有比 1.9 から 1.5 に調製して、CEC 値は 340meq/100g から 328meq/100g まで下がった。Si/Al 比=2.5 の時、362meq/100g まで上がり、Si/Al 比=3.0 の時、288meq/100g に下がったことが観察された。

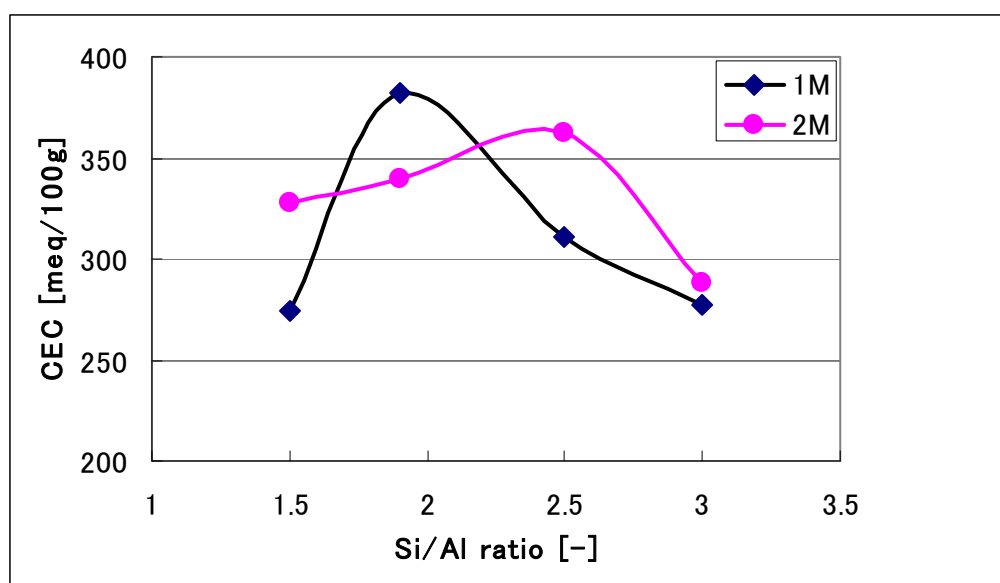


図 3-8 Si/Al 比による生成物の陽イオン交換容量

これまで得られた結果によると、Zeolite-Analcime C、Zeolite-Albite、Unnamed zeolite は Zeolite Na-P1 より低い CEC 値を持つことが分かった。Si/Al 比が 2.5～3.0 の範囲で CEC 値は全体的に減少する傾向である (277meq/100g、288meq/100g)。CEC 値が低い Zeolite-Analcime C が生成したことが原因と考えられる。出発原料の Si/Al 比を調製することは、生成物相およびパターン、生成物の CEC 値に影響を与えると考えられる。



#### 3.3.1.1.4 各 Si/Al 比において反応温度の変化による影響

図 3-9 は 2M NaOH 溶液、各 Si/Al 比の時、反応温度による陽イオン交換容量の測定結果を示した。

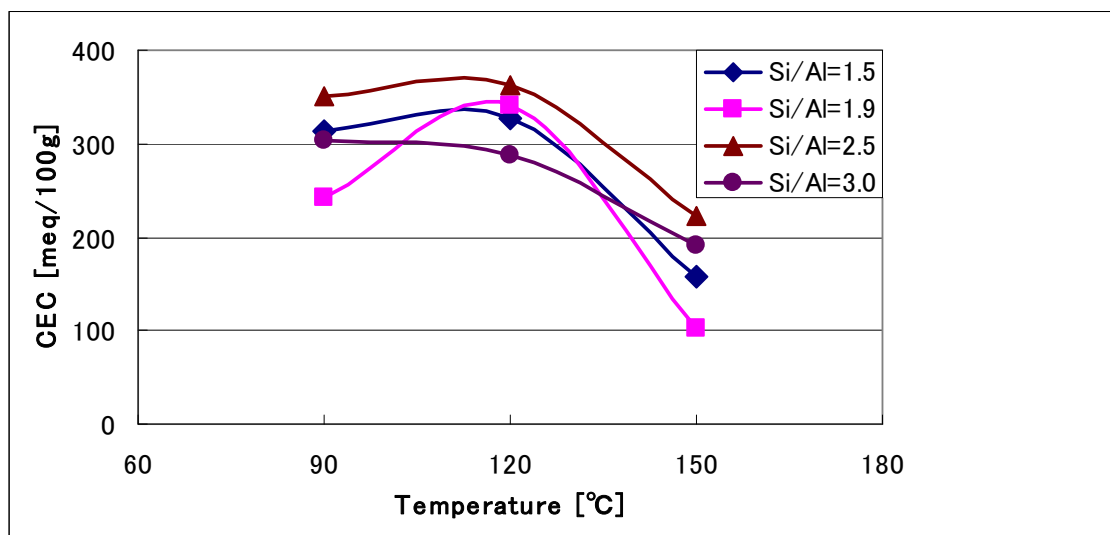


図 3-9 Si/Al による生成物の陽イオン交換容量

Si/Al 比=1.5 の場合、反応温度が 90~120°C の範囲では、生成物の CEC は 300meq/100g 以上であった。温度を 150°C まで上昇させると、生成物の CEC 値は激しく減少して 158meq/100g になった。この減少は生成物中の結晶層が 90~120°C での Zeolite Na-P1 から 150°C の Zeolite-Analcime C に変わったためだと考えられる。

Si/Al 比=1.9 の場合、反応温度が 90~120°C の範囲では、CEC 値はだんだん増加して、120°C で 340meq/100g に達し、120~150°C の範囲では CEC 値が急激に減少したことが分かった。前述した XRD の結果より、90°C、120°C、150°C では主に Zeolite-Albite、Zeolite Na-P1、Zeolite-Analcime C を含む生成物であることから考えると、陽イオン交換容量の関係は Zeolite Na-P1 > Zeolite-Albite > Zeolite-Analcime C であると推定できる。

Si/Al 比=2.5 の場合、反応温度が 90~120°C の範囲では、生成物の CEC 値は 350meq/100g からだんだん増加して、362meq/100g になった。温度を 150°C まで上昇させると、生成物の CEC 値は逆に激しく減少して 223meq/100g になった。

Si/Al 比=3.0 の場合、反応温度が 90~120℃の範囲では、生成物の CEC 値は 304meq/100g からだんだん減少して、288meq/100g になった。温度を 150℃まで上昇させると、生成物の CEC 値は 190meq/100g まで減少した。反応温度が上がるとともに、生成物の CEC 値はだんだんと減少することが見られた。前述した XRD の結果より、順に Zeolite Na-P1、Zeolite-Analcime C が生成したためだと考えられる。そのため、Zeolite Na-P1 は Zeolite-Analcime C より高い CEC 値をもつことが分かった。これは前述した結果と一致した。

以上の結果より、Si/Al 比=2.5 の時、Zeolite Na-P1 と Zeolite-Analcime C を含む生成物の CEC 値は一番高いことが分かった。

### 3.3.1.2 超音波処理を用いた二段階合成法による結果

Si/Al=1、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-A 及び Si/Al=2、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-X を使用し、陽イオン交換容量を測定した。

Zeolite Na-A を使う場合、陽イオン交換容量は 218meq/100g である。Zeolite Na-X を使う場合、陽イオン交換容量は 212meq/100g である。

### 3.3.2 BET 法による細孔内比表面積

#### 3.3.2.1 アルカリ水熱合成法による結果

本実験では、Si/Al=2.5、反応温度 120℃、L/S=5mL/g、2M NaOH の時、合成した Zeolite Na-P1 及び Zeolite-Analcime C、Si/Al=1.5、反応温度 90℃、L/S=5mL/g、2M NaOH の時、合成した Zeolite Na-P1、および Si/Al=1.5、反応温度 150℃、L/S=5mL/g、2M NaOH の時、合成した Zeolite-Analcime C に対して、BET 法による細孔内比表面積を測定した。

Si/Al=2.5、反応温度 120℃、L/S=5mL/g、2M NaOH の時、合成した Zeolite Na-P1 及び Zeolite-Analcime C の比表面積は 89.82m<sup>2</sup>/g である。Si/Al=1.5、反応温度 90℃、L/S=5mL/g、2M NaOH の時、合成した Zeolite Na-P1 の比表面積は 65.53m<sup>2</sup>/g である。Si/Al=1.5、反応温度 150℃、L/S=5mL/g、2M NaOH の時、合成した Zeolite-Analcime C の比表面積は 28.43m<sup>2</sup>/g である。

### 3.3.2.2 超音波処理を用いた二段階合成法による結果

Si/Al=1、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-A 及び Si/Al=2、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-X に対して、BET 法による細孔内比表面積を測定した。

Si/Al=1、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-A の比表面積は 225.3m<sup>2</sup>/g である。Si/Al=2、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-X の比表面積は 310.4m<sup>2</sup>/g である。

## 3.4 結言

本章の実験結果より、まとめは以下ようになる。

- (1) アルカリ水熱合成法により、1M NaOH 溶液、反応温度 120℃、Si/Al 比 1.9、反応時間 24h の時、合成したゼオライトの陽イオン交換容量 (CEC) は最大値 379meq/100g を示した、市販されている天然産ゼオライトの CEC 値と同等であり、イオン交換体としての利用可能性が示唆された。
- (2) アルカリ水熱合成法により、2M NaOH 溶液、Si/Al=2.5、温度が 90℃の場合、主に Zeolite Na-P1 が生成し、CEC 値は 350meq/100g であるので、Zeolite Na-P1 が高い陽イオン交換容量を持つ。
- (3) 超音波処理を用いた二段階合成法により、Si/Al=1、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-A の比表面積は 225.3m<sup>2</sup>/g である。Si/Al=2、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-X の比表面積は 310.4m<sup>2</sup>/g であるので、Zeolite Na-A と Zeolite Na-X は高い比表面積を持つ。

## 参考文献

- [1] Brunauer, S. Emmet, P.H. Teller, J. Am. Chem. Soc. , vol60, p309-319(1938)
- [2] X. Querol, N. Moreno, J. C. Umaña, A. Alastuey, E. Hernández, A. López-Soler and F. Plana, Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, Int. J. Miner. Process. May 2002, Pages 413-423
- [3] 曲魏、湖沼汚泥を原料としたゼオライトの合成、東京工業大学大学院国際開発工学専攻、修士論文(2007)
- [4] United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/>. : Method 9081, Cation-Exchange Capacity of Soils (Sodium Acetate)
- [5] 泉美治、小川雅禰、加藤俊二、塩川二郎、芝哲夫監修、機器分析の手引き 第 2 判、化学同人(1996)
- [6] Deyi Wu, Bohua Zhang, Li Yan, Hainan Kong, Xinze Wang: Effect of some additives on synthesis of zeolite from coal fly ash 、Int. J. Miner. Process. 80 (2006) 266 -272
- [7] 小野嘉男・八嶋建明：ゼオライトの科学と工学、講談社サイエンティフィク、2000
- [8] Dixon, J.B. and Weed, S.B. (1989) Minerals in soil environments, 2nd edition. Soil Sci. Society of America, Madison USA, pp. 873-912
- [9] 陳佳、湖沼汚泥による吸着剤の合成、東京工業大学開発システム工学専攻、学士論文(2008)

## 第四章

# ゼオライトによる重金属の吸着

## 第四章 ゼオライトによる重金属の吸着

### 4.1 緒言

ここでは合成したゼオライト生成物の能力を評価するため、本研究では陽イオン交換容量の他、合成したゼオライト生成物を吸着材料として、液相での重金属吸着実験を行ない、吸着質として鉛、カドミウムと銅を使用して、吸着実験はバッチ式で行った。

### 4.2 実験

#### 4.2.1 試薬

本実験では、和光純薬工業株式会社製  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を吸着質として使用した。

#### 4.2.2 条件

メスフラスコを用いて  $\text{Pb}^{2+}$  溶液、 $\text{Cd}^{2+}$  溶液及び  $\text{Cu}^{2+}$  溶液を用意する。それぞれ溶質には  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  用い、濃度は 5~200ppm まで複数調製した。調製した溶液を一晩攪拌し、均一にした後、精秤した各試料と混合する。ここで、試料は 0.1g とし、重金属溶液は 50mL とした。混合した後、懸濁液の pH を測定し、NaOH 溶液および  $\text{HNO}_3$  溶液を用いて pH を一定に調製した。一般に重金属の挙動は pH に大きく左右されることが知られている。重金属の吸着において、pH の値が非常に重要である。pH の値が大きくなると、吸着量は増加し、溶液中にある重金属イオンが減少する。これは、重金属が高い pH の状態で水酸化物となり、沈殿現象を起こすため、高い pH の状態では各試料の吸着能による差が区別できないので、適正な pH で吸着実験を行う必要がある。

本実験では合成したゼオライト材料の吸着能力を実証、比較することが目的であり、pH による影響を最小限に抑える必要があるため、以下のような手法を採用した。曲<sup>[1]</sup>は霞ヶ浦汚泥により合成したゼオライトの重金属吸着実験において、 $\text{Pb}^{2+}$  と  $\text{Cd}^{2+}$  イオンの除去に対する pH の影響を調べた。 $\text{Pb}^{2+}$  は pH=6 以上では除去率が高くなり、 $\text{Cd}^{2+}$  は pH=7 以上になると除去率が大きく増大するこ

とが分かった。特に注を入れていないものについて、 $\text{Pb}^{2+}$ 溶液に関しては  $\text{pH}=5.0\pm0.2$  で、 $\text{Cd}^{2+}$ 溶液に関しては  $\text{pH}=6.0\pm0.2$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液に関しては  $\text{pH}=6.5\pm0.2$  で実験を行った。

#### 4.2.3 方法

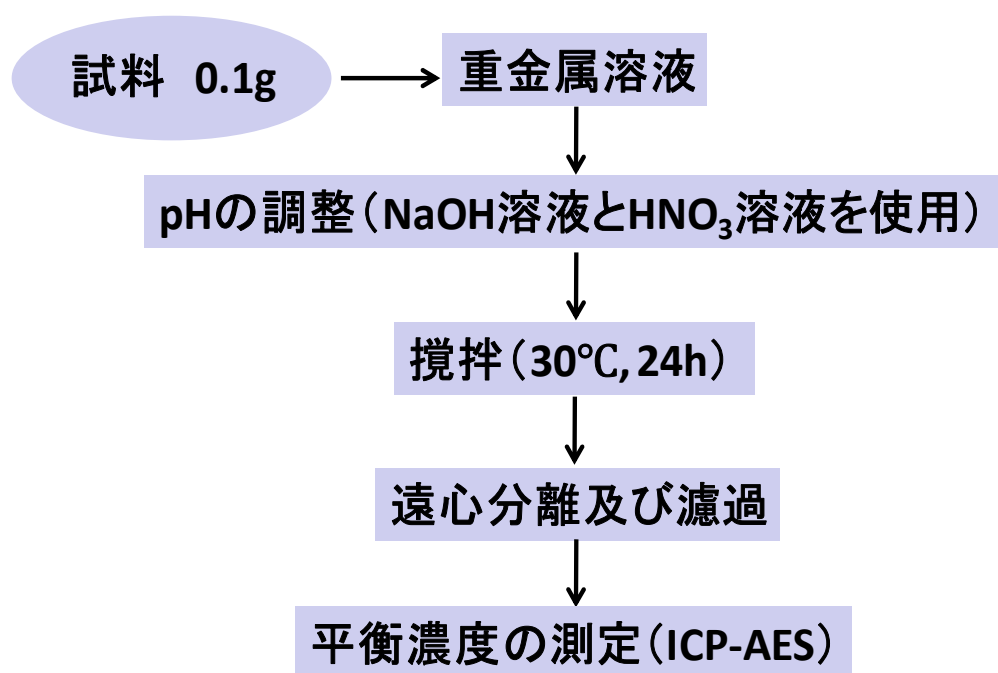


図 4-1 重金属吸着実験の手順

試料 0.1g は 50mL の重金属溶液と混合して、NaOH 溶液あるいは  $\text{HNO}_3$  溶液を使って pH を調整する。調整してから、30°C の水域、24h、100rpm で振とうする。平衡に達した後、3000rpm、25°C で 20min 遠心分離を行う。その後、0.45 $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターで濾過し、固液分離をする。濾液中の残留重金属イオン濃度を ICP-AES で測定し、評価を行う。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 基礎的諸関係

実験で求めた吸着質の平衡濃度と吸着剤単位重量あたりの吸着量との量的関係、すなわち吸着等温線を吸着機構のモデルを仮定して、適切な関数で近似的に表現し、飽和状態での吸着量を算出することができる。

もっともよく用いられる式が Langmuir 式である。気相吸着の Langmuir 理論が液相においても成立するとき、すなわち溶媒の吸着が無視でき、吸着剤表面の吸着サイトに吸着質分子が 1 対 1 の吸着をし、単分子層吸着をするとき、(Eq. 5)で表される。

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{X_m b} + \frac{C}{X_m} \dots \dots \dots \text{(Eq. 5)}$$

ここで

**C**：吸着質の平衡(残留)濃度[mg/L]

**X**：吸着剤単位重量あたりの吸着量[mg/g]

**X<sub>m</sub>**：単位層あたりの吸着量(飽和吸着量) [mg/g]

**b**：吸着エネルギーに関する定数

吸着量 **X** は次の式から求められる。

$$X = \frac{V(C_0 - C)}{M} \dots \dots \dots \text{(Eq. 6)}$$

ここで

**V**：溶液量[L]

**M**：吸着剤重量[g]

**C<sub>0</sub>**：吸着質初期濃度[mg/L]

(Eq. 5) の  $\frac{C}{X}$  と **C** をプロットし、直線の傾きと切片から **X<sub>m</sub>** と **b** を求めることができる。



Langmuir 式とともによく用いられる吸着式に次式のような Freundlich 式がある。

$$X = KC^{1/n} \quad \dots \dots \dots (Eq.7)$$

ここで

$$K, 1/n = \text{吸着定数}$$

両辺の対数をとると(Eq.4)のような直線式が得られる。その直線の傾きから  $1/n$  が、 $C=1$  のときの吸着量から  $K$  が求められる。

$$\text{Log}X = \frac{1}{n} \log C + \log K \quad \dots \dots \dots (Eq.8)$$

また、吸着等温線とは別の評価の方法として、本研究では(Eq.9)の除去率  $R$  を用いた。

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \dots \dots \dots (Eq.9)$$

#### 4.3.2 吸着等温線

##### 4.3.2.1 アルカリ水熱合成法により合成したゼオライトを使う場合

ここでは合成したゼオライトの吸着能力を評価するため、鉛、カドミウム及び銅を吸着質として液相での吸着実験を行い、その重金属イオンに対する吸着能力を検討した。

本研究では  $Pb^{2+}$  では  $pH=5.0 \pm 0.2$ 、 $Cd^{2+}$  では  $6.0 \pm 0.2$ 、 $Cu^{2+}$  では  $6.5 \pm 0.2$  に設定し、 $30^\circ C$  の水域、24h で実験を行った。使用した試料は  $Si/Al=2.5$ 、反応温度  $120^\circ C$ 、 $L/S=5mL/g$ 、 $2M NaOH$  の時、合成した Zeolite Na-P1 及び Zeolite-Analcime C を含む生成物は Z-1 として、 $Si/Al=1.5$ 、反応温度  $90^\circ C$ 、 $L/S=5mL/g$ 、 $2M NaOH$  の時、合成した Zeolite Na-P1 を含む生成物は Z-2 として、 $Si/Al=1.5$ 、反応温度  $150^\circ C$ 、 $L/S=5mL/g$ 、 $2M NaOH$  の時、合成した Zeolite-Analcime C を含む生成物は Z-3 とした。

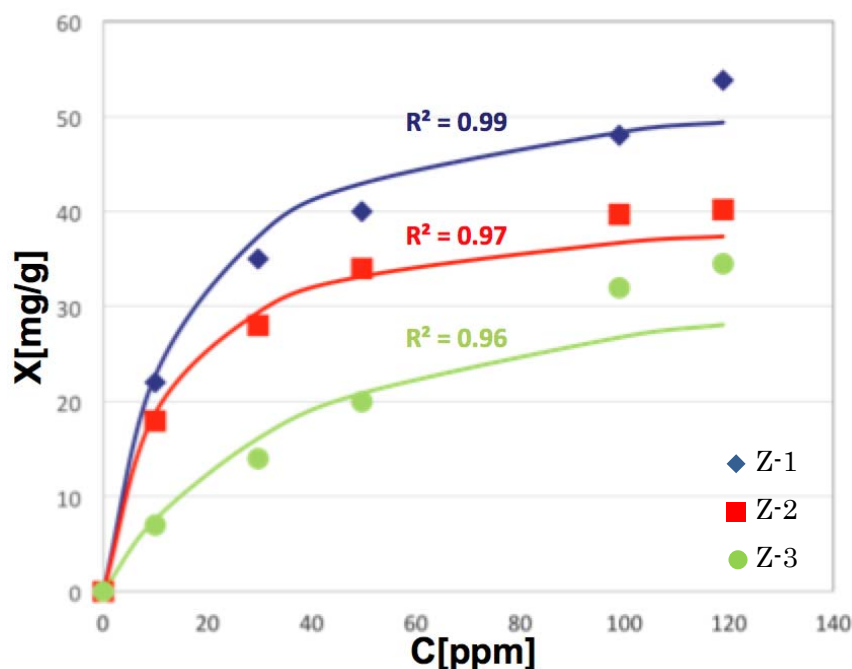


図 4-2  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの吸着等温線

各条件下での水熱合成した生成物 Z-1、Z-2、Z-3 を吸着剤として使用し、 $30^{\circ}\text{C}$ 、 $24\text{h}$ 、 $\text{pH}=5.0\pm0.2$  の条件の下で  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの吸着実験を行った。図 4-2 は  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの吸着等温線を示す。横軸は重金属溶液の平衡濃度、縦軸は吸着剤単位重量あたりの吸着量を示している。グラフから見て、 $R^2$  は 1 と近いので、ゼオライトによる吸着はラングミュア型の吸着である。そして、Z-1、Z-2 のグラフは吸着剤表面と吸着質間の吸着を促進する型である。Z-3 のグラフはごく希薄な溶液からの吸着や吸着量が少なく吸着剤表面への被履率が少ない場合に見られる型である<sup>12)</sup>。それで、試料 Z-1、Z-2 は  $\text{Pb}^{2+}$  イオンに対する親和力（吸着力）が試料 Z-3 より高いことが分かった。

各条件下での水熱合成した生成物 Z-1、Z-2、Z-3 を吸着剤として使用し、 $30^{\circ}\text{C}$ 、 $24\text{h}$ 、 $\text{pH}=6.0\pm0.2$  の条件の下で  $\text{Cd}^{2+}$  イオンの吸着実験を行った。図 4-3 は  $\text{Cd}^{2+}$  イオンの吸着等温線を示す。横軸は重金属溶液の平衡濃度、縦軸は吸着剤単位重量あたりの吸着量を示している。グラフから見て、 $R^2$  は 1 と近いので、ゼオライトによる吸着はラングミュア型の吸着である。そして、Z-1、Z-2 のグラフは吸着剤表面と吸着質間の吸着を促進する型である。Z-3 のグラフはごく希薄な溶液からの吸着や吸着量が少なく吸着剤表面への被履率が少ない場合に見られる型である<sup>12)</sup>。それで、試料 Z-1、Z-2 は  $\text{Cd}^{2+}$  イオンに対する親和力（吸着力）が試料 Z-3 より高いことが分かった。

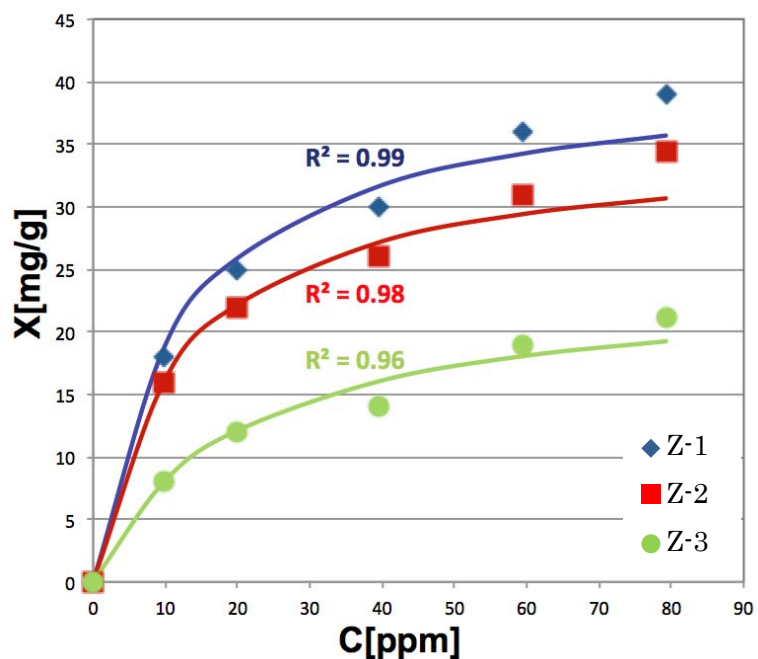


図 4-3  $\text{Cd}^{2+}$  イオンの吸着等温線

各条件下での水熱合成した生成物 Z-1、Z-2、Z-3 を吸着剤として使用し、 $30^{\circ}\text{C}$ 、 $24\text{h}$ 、 $\text{pH}=6.5\pm0.2$  の条件の下で  $\text{Cd}^{2+}$  イオンの吸着実験を行った。図 4-4 は  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの吸着等温線を示した。グラフから見て、試料 Z-1、Z-2 は  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに対する親和力（吸着力）が試料 Z-3 より高いことが分かった。

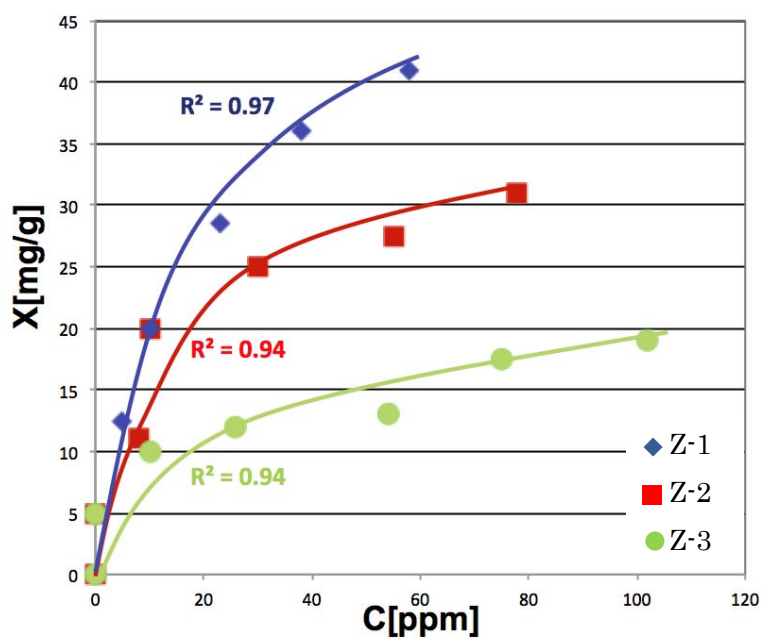


図 4-4  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの吸着等温線

#### 4.3.2.2 超音波処理を用いた二段階合成法により合成したゼオライトを使う場合

ここでは合成したゼオライトの吸着能力を評価するため、カドミウム及び銅を吸着質として液相での吸着実験を行い、その重金属イオンに対する吸着能力を検討した。

重金属の吸着において、pH の値が非常に重要である。pH の値が大きくなると、吸着量は増加し、溶液中にある重金属イオンが減少する。これは、重金属が高い pH の状態で水酸化物となり、沈殿現象を起こすため、高い pH の状態では各試料の吸着能による差が区別できないので、適正な pH で吸着実験を行う必要がある。Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>は pH=7 以上になると除去率が大きく増大するので、本研究では Cd<sup>2+</sup>では 6.0±0.2、Cu<sup>2+</sup>では 6.5±0.2 に設定し、30℃の水域、12h で実験を行った。使用した試料は Si/Al=1、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-A 及び Si/Al=2、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-X である。

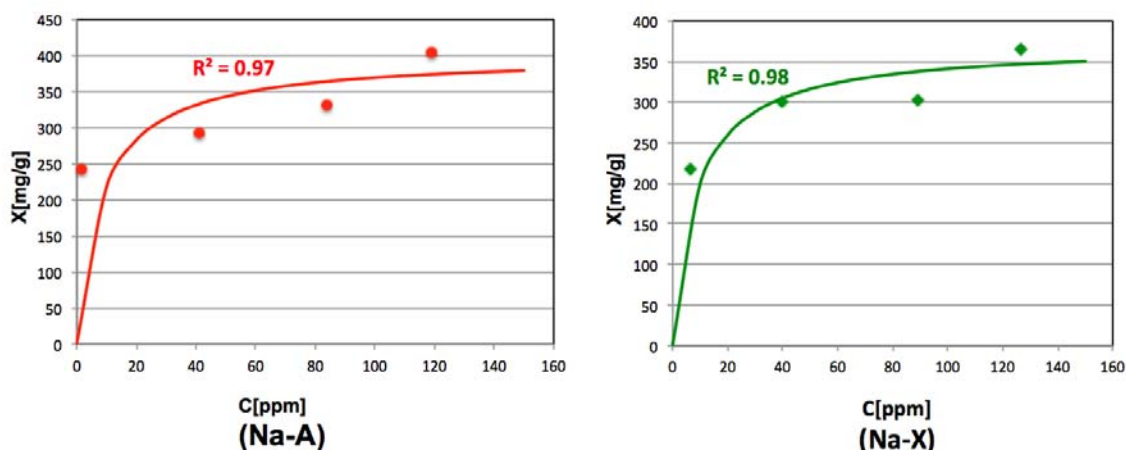


図 4-5 Cd<sup>2+</sup> イオンの吸着等温線

Si/Al=1、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-A 及び Si/Al=2、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-X を吸着剤として使用し、30℃、12h、pH=6.0±0.2 の条件の下で Cd<sup>2+</sup>イオンの吸着実験を行った。図 4-5 は Cd<sup>2+</sup>イオンの吸着等温線を示す。横軸は重金属溶液の平衡濃度、縦軸は吸着剤単位重量あたりの吸着量を示している。グラフから見て、R<sup>2</sup>は 1 と近いので、ゼオライトによる吸着はラングミュア型の吸着である。そして、Cd<sup>2+</sup>イオンに対する吸着量が高いことが分かった。

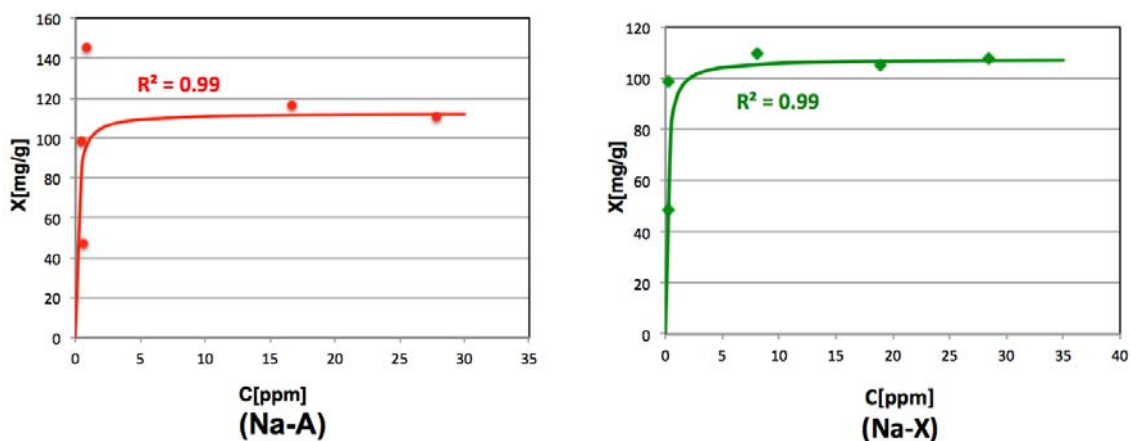


図 4-6  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの吸着等温線

Si/Al=1、反応温度  $90^{\circ}\text{C}$ 、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-A 及び Si/Al=2、反応温度  $90^{\circ}\text{C}$ 、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-X を吸着剤として使用し、 $30^{\circ}\text{C}$ 、12h、 $\text{pH}=6.5 \pm 0.2$  の条件の下で  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの吸着実験を行った。図 4-6 は  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの吸着等温線を示す。横軸は重金属溶液の平衡濃度、縦軸は吸着剤単位重量あたりの吸着量を示している。グラフから見て、 $R^2$  は 1 と近いので、ゼオライトによる吸着はラングミュア型の吸着である。

#### 4.3.3 比表面積、CEC、吸着性能の比較・考察

##### 4.3.3.1 アルカリ水熱合成法により合成したゼオライトを使う場合

表 4-1 合成したゼオライト材料の吸着特性

| ゼオライト                        | 合成条件                                                        | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | CEC<br>( $\text{meq}/100\text{g}$ ) | $X_{\text{m}}(\text{mg/g})$<br>for $\text{Pb}^{2+}$ | $X_{\text{m}}(\text{mg/g})$<br>for $\text{Cd}^{2+}$ | $X_{\text{m}}(\text{mg/g})$<br>for $\text{Cu}^{2+}$ |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| NaP1,<br>Analcime-C<br>(Z-1) | Si/Al=2.5, $120^{\circ}\text{C}$ ,<br>L/S=5mL/g,<br>2M NaOH | 89.82                                         | 362                                 | 55.3                                                | 40.9                                                | 53.1                                                |
| NaP1<br>(Z-2)                | Si/Al=1.5, $90^{\circ}\text{C}$ ,<br>L/S=5mL/g,<br>2M NaOH  | 65.53                                         | 313                                 | 41.1                                                | 35.2                                                | 31.7                                                |
| Analcime-C<br>(Z-3)          | Si/Al=2.5, $150^{\circ}\text{C}$ ,<br>L/S=5mL/g,<br>2M NaOH | 28.43                                         | 223                                 | 37.3                                                | 24.0                                                | 19.6                                                |

表 4-1 に合成したゼオライト材料の BET 比表面積、陽イオン交換容量(CEC)とラングミュア吸着等温線から算出された  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの飽和吸着量を示す。高い BET 比表面積を持つ試料は大きい飽和吸着量を持つ。低い BET 比表面積を持つ試料もより大きい飽和吸着量を持つから、この結果から見ると、飽和吸着量は比表面積と関係が小さく、陽イオン交換容量(CEC)に依存すると考えられる。

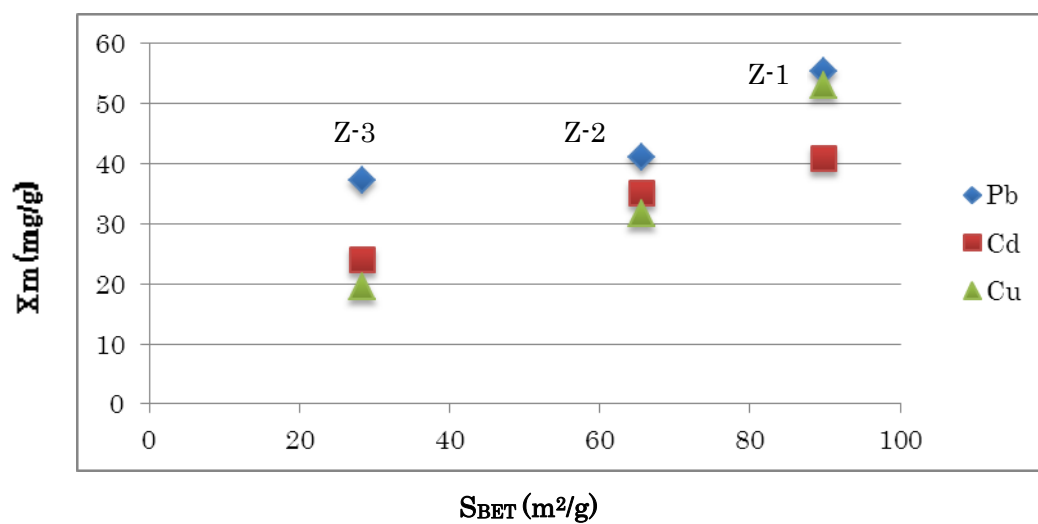


図 4-7 比表面積による飽和吸着量の変化

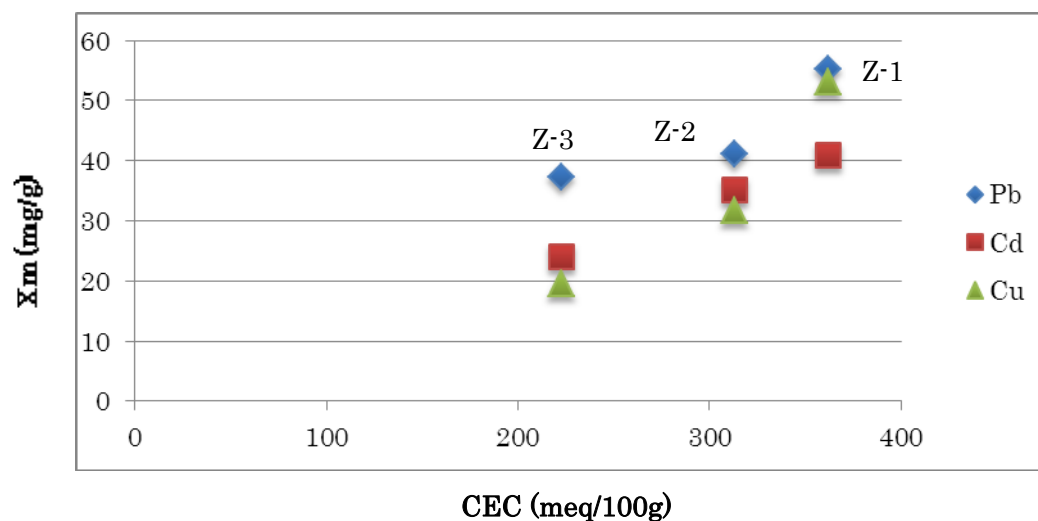


図 4-8 陽イオン交換容量による飽和吸着量の変化

図 4-7 は合成したゼオライト(Z-1, Z-2, Z-3)の比表面積による飽和吸着量の変化を示す。図 4-8 は合成したゼオライト(Z-1, Z-2, Z-3)の陽イオン交換容量による飽和吸着量の変化を示す。この二つの図を比較すると、飽和吸着量は比表面積と関係が小さく、陽イオン交換容量(CEC)に依存すると考えられる。

アルカリ水熱合成法による合成したゼオライトは  $\text{Pb}^{2+}$  イオン、 $\text{Cd}^{2+}$  イオン及び  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに対して高い吸着能力を示した。 $\text{Pb}^{2+}$ ( $X_m=55.3\text{mg/g}$ )、 $\text{Cd}^{2+}$ ( $X_m=40.9\text{mg/g}$ ) 及び  $\text{Cu}^{2+}$ ( $X_m=53.1\text{mg/g}$ )。これは、活性炭  $X_m(\text{Pb}^{2+})=35.7\text{mg/g}$ 、人工ゼオライト  $X_m(\text{Cd}^{2+})=38.55\text{mg/g}$  や人工ゼオライト  $X_m(\text{Cu}^{2+})=53.0\text{mg/g}$  などの文献値より高いことが分かった。

#### 4.3.3.2 超音波処理を用いた二段階合成法により合成したゼオライトを使う場合

表 4-2 Zeolite Na-A 及び Zeolite Na-X の吸着特性

| ゼオライト | 合成条件                        | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | CEC<br>( $\text{meq}/100\text{g}$ ) | $X_m(\text{mg/g})$<br>for $\text{Cd}^{2+}$ | $X_m(\text{mg/g})$<br>for $\text{Cu}^{2+}$ |
|-------|-----------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Na-A  | Si/Al=1、90℃、<br>超音波処理2h、20h | 225.3                                         | 218                                 | 400                                        | 112.4                                      |
| Na-X  | Si/Al=2、90℃、<br>超音波処理2h、20h | 310.4                                         | 212                                 | 370.4                                      | 107.5                                      |

表 4-2 では、Zeolite Na-A 及び Zeolite Na-X の BET 比表面積、陽イオン交換容量(CEC)とラングミュア吸着等温線から算出された  $\text{Cd}^{2+}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの飽和吸着量を示す。二つゼオライトの BET 比表面積を比較して、高い BET 比表面積を持つゼオライトは小さい飽和吸着量を持っている。そして、陽イオン交換容量(CEC)が近いであるが、飽和吸着量の差が大きいである。この表から見て、飽和吸着量は BET 比表面積、陽イオン交換容量(CEC)と関係があるが、ゼオライト自身の構造にも依存する可能性が高いと考えられる。

超音波処理を用いた二段階合成法による合成した Zeolite Na-A は  $\text{Cd}^{2+}$  イオン及び  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに対して高い吸着能力を示した。 $\text{Cd}^{2+}(\text{X}_m=400\text{mg/g})$  及び  $\text{Cu}^{2+}(\text{X}_m=112.4\text{mg/g})$ 。

#### 4.3.3.3 飽和吸着量と陽イオン交換容量(CEC)の関係

表 4-3 ゼオライトの飽和吸着量と陽イオン交換容量(CEC)の関係

| ゼオライト                       | CEC<br>(meq/g) | $\text{X}_m(\text{meq/g})$<br>for $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{X}_m(\text{meq/g})$<br>for $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{X}_m(\text{meq/g})$<br>for $\text{Cu}^{2+}$ |                      |
|-----------------------------|----------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------|
| <b>NaP1,<br/>Analcime-C</b> | <b>3.62</b>    | <b>0.534 (14.8%)</b>                               | <b>0.728 (20.1%)</b>                               | <b>1.672 (46.2%)</b>                               | <b>イオン交換</b>         |
| <b>NaP1</b>                 | <b>3.13</b>    | <b>0.397 (12.7%)</b>                               | <b>0.626 (20%)</b>                                 | <b>0.998 (31.9%)</b>                               |                      |
| <b>Analcime-C</b>           | <b>2.23</b>    | <b>0.36 (16.1%)</b>                                | <b>0.427 (19.1%)</b>                               | <b>0.617 (27.7%)</b>                               |                      |
| <b>Na-A</b>                 | <b>2.18</b>    |                                                    | <b>7.12 (326.6%)</b>                               | <b>3.54 (162.4%)</b>                               | <b>イオン交換<br/>+吸着</b> |
| <b>Na-X</b>                 | <b>2.12</b>    |                                                    | <b>6.59 (310.8%)</b>                               | <b>3.39 (159.9%)</b>                               |                      |

表 4-3 では、アルカリ水熱合成法及び超音波処理を用いた二段階合成法により合成したゼオライトの飽和吸着量と陽イオン交換容量(CEC)の関係を示す。Zeolite Na-P1 と Zeolite-Analcime C の混合物、Zeolite Na-P1 及び Zeolite-Analcime C を吸着剤として使う場合、 $\text{Pb}^{2+}$  イオン、 $\text{Cd}^{2+}$  イオン及び  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに対して飽和吸着量(二価陽イオンとして計算した結果)は陽イオン交換容量(CEC)より小さいので、これらの重金属陽イオンは陽イオン交換による除去したと考えられる。そして、Zeolite Na-A と Zeolite Na-X を吸着剤として使う場合、 $\text{Cd}^{2+}$  イオン及び  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに対して飽和吸着量(二価陽イオンとして計算した結果)は陽イオン交換容量(CEC)より大きいので、重金属陽イオンは陽イオン交換及び吸着による除去したと考えられる。重金属陽イオンは一価陽イオンとして計算する時、すべての飽和吸着量が半分になるので、Zeolite Na-A と Zeolite Na-X が  $\text{Cd}^{2+}$  イオンに対する除去は陽イオン交換及び吸着による除去である。Zeolite Na-A と Zeolite Na-X が  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに対する除去は陽イオン交換による除去だと考えられる。



#### 4.4 結言

本章の実験結果より、まとめは以下のようなになる。

- (1) アルカリ水熱合成法による合成したゼオライトは  $\text{Pb}^{2+}$  イオン、 $\text{Cd}^{2+}$  イオン及び  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに対して高い吸着能力を示した。 $\text{Pb}^{2+}(\text{X}_m=55.3\text{mg/g})$ 、 $\text{Cd}^{2+}(\text{X}_m=40.9\text{mg/g})$  及び  $\text{Cu}^{2+}(\text{X}_m=53.1\text{mg/g})$ 。これは、活性炭  $\text{X}_m(\text{Pb}^{2+})=35.7\text{mg/g}$ 、人工ゼオライト  $\text{X}_m(\text{Cd}^{2+})=38.55\text{mg/g}$  や人工ゼオライト  $\text{X}_m(\text{Cu}^{2+})=53.0\text{mg/g}$  などの文献値より高い。
- (2) 超音波処理を用いた二段階合成法で合成した Zeolite Na-A は  $\text{Cd}^{2+}$  イオン及び  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに対して高い吸着能力を示した。 $\text{Cd}^{2+}(\text{X}_m=400\text{mg/g})$  及び  $\text{Cu}^{2+}(\text{X}_m=112.4\text{mg/g})$ 。

#### 参考文献

- [1] 曲魏、湖沼汚泥を原料としたゼオライトの合成、東京工業大学大学院国際開発工学専攻、修士論文(2007)
- [2] 近藤精一、石川達雄、安部郁夫、化学セミナー16 吸着の化学、丸善(1991)

## 第五章

### 総括

## 第五章 総 括

本研究では、アルカリ水熱合成法で湖沼汚泥を用いたゼオライト合成及び超音波処理を用いた二段階合成法で湖沼汚泥を用いた純粋なゼオライト合成の実験を行った。アルカリ種類、アルカリ濃度、反応時間、反応温度、Si/Al のモル比およびアルカリ水溶液/固体汚泥質量比などの実験条件による、生成したゼオライト結晶への影響及び生成したゼオライトを吸着剤として性能評価について検討した。浚渫汚泥の有効利用を目的として、以下は実験から得られた結論である。

第二章では、

- (1) アルカリ水熱合成により湖沼汚泥からゼオライト結晶に転換へ成功した。多種類のゼオライトを生成したが、主に Zeolite Na-P1、Zeolite-Analcime C 2 つゼオライトを合成した。
- (2) 反応時間を変化して実験を行った。90℃の場合、18h、24h の X 線回折パターンは大よそ同じである；120℃、150℃の場合、12h～30h の X 線回折パターンは大よそ同じであるので、ゼオライト合成に対して、24h が最適である。
- (3) 反応温度により生成したゼオライトの種類が異なり、1~2M NaOH 溶液、温度が 90~120℃の場合、主に Zeolite Na-P1 が生成した；1~2M NaOH 溶液、温度が 120~150℃の場合、主に Zeolite-Analcime C が生成した。
- (4) 反応温度が上がるとともに、生成物中のシリカの回折強度が減少し、150℃ではシリカのピークが消えたことから、汚泥中のシリカがより高い温度で溶解しやすく、アルミナ成分とともにアルミノシリケート構造を持つゼオライトを形成したと考えられる。
- (5) アルカリ水溶液/固体汚泥質量比、固体汚泥質量比/アルカリ水溶液/反応容器体積比はゼオライト種類に対する影響がない。
- (6) 湖沼汚泥を原料として、超音波処理を用いた二段階合成法により、純粋な Zeolite Na-A と Zeolite Na-X が合成できた。そして、超音波を使って、反応

効率が高くなった。  
という結論を得た。

第三章では、

- (1) アルカリ水熱合成法により、1M NaOH 溶液、反応温度 120℃、Si/Al 比 1.9、反応時間 24h の時、合成したゼオライトの陽イオン交換容量 (CEC)は最大値 379meq/100g を示した、市販されている天然産ゼオライトの CEC 値と同等であり、イオン交換体としての利用可能性が示唆された。
- (2) アルカリ水熱合成法により、2M NaOH 溶液、Si/Al=2.5、温度が 90℃の場合、主に Zeolite Na-P1 が生成し、CEC 値は 350meq/100g であるので、Zeolite Na-P1 が高い陽イオン交換容量を持つ。
- (3) 超音波処理を用いた二段階合成法により、Si/Al=1、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-A の比表面積は 225.3m<sup>2</sup>/g である。Si/Al=2、反応温度 90℃、反応時間 20h、超音波で 2h 処理した時、合成した Zeolite Na-X の比表面積は 310.4m<sup>2</sup>/g であるので、Zeolite Na-A と Zeolite Na-X は高い比表面積を持つ。  
という結論を得た。

第四章では、

- (1) アルカリ水熱合成法による合成したゼオライトは Pb<sup>2+</sup>イオン、Cd<sup>2+</sup>イオン及び Cu<sup>2+</sup>イオンに対して高い吸着能力を示した。Pb<sup>2+</sup>(X<sub>m</sub>=55.3mg/g)、Cd<sup>2+</sup>(X<sub>m</sub>=40.9mg/g) 及び Cu<sup>2+</sup>(X<sub>m</sub>=53.1mg/g) 。これは、活性炭 X<sub>m</sub>(Pb<sup>2+</sup>)=35.7mg/g、人工ゼオライト X<sub>m</sub>(Cd<sup>2+</sup>)=38.55mg/g や人工ゼオライト X<sub>m</sub>(Cu<sup>2+</sup>)=53.0mg/g などの文献値より高い。
- (2) 超音波処理を用いた二段階合成法で合成した Zeolite Na-A は Cd<sup>2+</sup>イオン及び Cu<sup>2+</sup>イオンに対して高い吸着能力を示した。  
Cd<sup>2+</sup>(X<sub>m</sub>=400mg/g)及び Cu<sup>2+</sup>(X<sub>m</sub>=112.4mg/g)。  
という結論を得た。

以上より、湖沼汚泥の有効利用法の一つとして、これを原料としたゼオライトを合成することを提案した。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、お世話になりました全ての方々に感謝致します。

始めに、終始御懇切なる御指導をいただきました指導教授の日野出洋文先生に御礼を申し上げます。日野出教授のような良き指導者に巡り合えたため、非常に充実した研究室生活を過ごすことができ、研究においても貴重な経験をさせていただきました。そして、他のこともいろいろな面倒をしていただき、自分も心強くなりました。本当に心から感謝致します。

サリムクリス先生にも勉強や研究に貴重なアドバイスと英語についての指導をいただきまして、心から感謝を申し上げます。

アワン先生にもいつもいろいろな質問を聞いて、たくさん貴重なアドバイスをいただきまして、心から感謝を申し上げます。

日野出研究室の皆様にも大変お世話になりました。特にもう卒業したのローンさん、李さんから実験機器の使用方法的説明など、本研究に欠かすことができないことをいろいろ教えていただきまして、本当にありがとうございます。

また、国際開発工学専攻の先生方や各研究室の皆様にもいろいろな機会でお世話になりました。本専攻は非常に国際的であるので、いろいろな国の人と出会えて、様々な文化に触れあり、自分の視野も広がったし、本当に貴重な六年間でした。全てが、将来の自分にとって、きっと役に立つと信じています。

最後になりましたが何かと至らぬ私の学生生活を支えていただいた我が家族に心から感謝致します。

2014 年 2 月

邵 妍