

アルカリ土類金属および遷移金属元素を用いて合成した ナノサイズ無機層状複水酸化物のイオン吸着能の評価

佐賀大学 学生会員 ○村岡 宙彦 正会員 荒木宏之 正会員 三島悠一郎
日本国土開発 (株) 正会員 栖原秀郎 正会員 大野睦浩

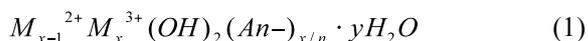
1.研究目的 陰イオンを除去・回収出来る安価な無機吸着材として層状複水酸化物 (LDH : Layered Double Hydroxide) などの陰イオン交換性の規則型ナノ多孔質物質があり、その中でも結晶子サイズがナノオーダーであるナノサイズ層状複水酸化物 (NLDH) は、微小結晶であるために陰イオン交換反応が高く、特に吸着性能に際立った効果を示す。また、NLDH を構成する 2 価と 3 価のイオンを変えることで、吸着機能を向上させることができる¹⁾。そこで、従来品として主に用いられている Mg-Al 型 NLDH とは異なるアルカリ土類金属および遷移金属元素を用いた NLDH を開発し、吸着性能向上を試みた。

表-1 NLDH の合成溶液

合成溶液		NLDH			
		Mg-Fe	Ca-Fe	Cu-Fe	Mn-Fe
A 液	塩化鉄(III)六水和物 (g)	10.00	10.00	10.00	10.00
	塩化マグネシウム六水和物 (g)	15.04	—	—	—
	塩化カルシウム二水和物 (g)	—	10.88	—	—
	塩化銅(II)二水和物 (g)	—	—	12.61	—
	塩化マンガン(II)四水和物 (g)	—	—	—	14.64
	溶解水 (mL)	50.00	50.00	50.00	50.00
B 液	200g/L NaOH 水溶液 (mL)	23.40	22.45	44.10	32.30
希釈水 (mL)		300.00	300.00	300.00	300.00
得られた NLDH (g)		3.67	5.03	10.97	9.44

2.NLDH の合成の検討

2.1 合成方法 NLDH は基本層間の中間層に陰イオンと H₂O が挿入された層状構造を保持し、組成式(1)で表される。



ここで M²⁺、M³⁺ は 2 価、3 価の金属イオンを表しており、本実験では 3 価の金属イオンを Fe³⁺ に固定し、2 価の金属イオンに Mg、Ca、Cu、Mn を用いた 4 種類の NLDH を合成した。NLDH の合成は、2 価と 3 価の金属イオンのモル比を 2 : 1 とした混合溶液である A 液と水酸化ナトリウム水溶液の B 液を表-1 の分量で混合、攪拌した後、ただちに希釈水を加え反応を止める方法で行った。その後、ろ過し、乾燥を 105°C で 24 時間行った。また、乾燥させた NLDH は、粉末状にして使用した。

2.2 生成物の確認 B 液の NaOH 水溶液の分量は、A、B 液混合後に pH が 7.5 になるように滴定試験から実験的に求めた。各種 NLDH 合成後、目的の吸着材が合成できたかを確認するために電子顕微鏡 (FE-SEM) で各材料の表面を観察した。写真-1 と写真-2 は従来品と合成した Mn-Fe 型 NLDH の SEM 画像 (×100,000) である。写真から合成した NLDH は、従来品と同じような六角形の板状結晶が観察できたため、目的の NLDH が合成できたものとして次節の吸着実験を実施した。

3.吸着実験

3.1 方法 合成した NLDH と従来品の Mg-Al 型 NLDH も用いたリン、硝酸、亜硝酸、硫酸、ホウ素の吸着実験を行い、各種 NLDH の吸着量を比較することでその性能を評価した。吸着実験では、リン酸水素二ナトリウム 12 水、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム無水、ホウ酸をそれぞれ用いて、濃度が 25 mmol/L となるように調製した。この水溶液

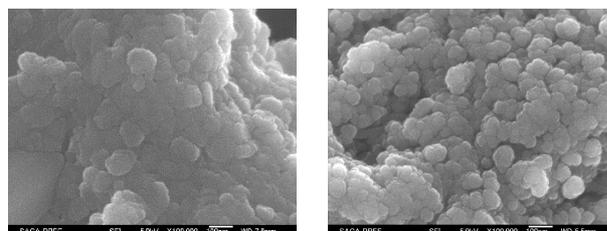


写真-1 従来品 写真-2 Mn-Fe 型

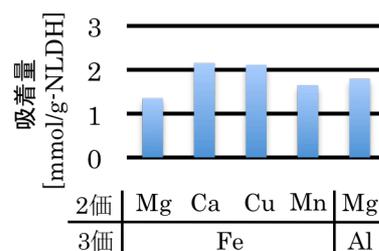


図-1 リンの吸着量

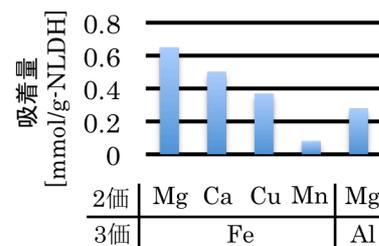


図-2 硝酸の吸着量

キーワード 吸着材 ナノサイズ無機層状複水酸化物(NLDH) 金属イオン 水質浄化

連絡先 佐賀大学大学院工学系研究科都市工学専攻 〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町1番地

100mL に対して NLDH1g を添加し、20℃の恒温下で 24 時間攪拌した。また、NaOH、HCl を用いて pH を 6.9 に調整した。その後平衡濃度を測定し、初期濃度との差から新規に合成した NLDH のイオン吸着量を求め、従来品と吸着量を比較した。

3.2 結果と考察 図-1～図-5 に物質ごとの吸着実験の結果を示す。図-1 から、新規合成した NLDH は全体的にリンの吸着量が高く、Ca-Fe 型、Cu-Fe 型の NLDH が従来品のリン吸着量を上回った。図-2 から Mg-Fe 型の硝酸の吸着量が従来品の約 2 倍になった。図-3 から亜硝酸は従来品の吸着量をいずれも超えなかった。図-4 からホウ素は Mg-Fe 型だけが従来品を上回り Cu-Fe 型だけが従来品の吸着量を大きく下回った。図-5 から従来品以外の NLDH は硫酸の吸着量が極めて少ないことが分かった。

ここで、新規に合成した NLDH のリンならびに硫酸の吸着に着目する。既往の研究²⁾において、Mg-Al 型 NLDH を用いてリンと硫酸が含まれている実排水からリン回収を検討したものがある。二つの処理場で行われ、リン酸の吸着量は吸着実験で求めた飽和吸着量に対して、それぞれ 7.4%と 5.3%という結果が得られている。この原因として、炭酸や硫酸がリンの吸着を妨害することが考えられていた。一方で、本実験で合成した NLDH は、図-6 のからも明らかなように、従来品に比べ硫酸の吸着量が著しく少ない。さらに、リンの吸着量では、従来品と同等あるいは超えるものもあった。これは合成した NLDH が硫酸の妨害を受けずに従来品よりも多くのリンを吸着できる可能性があることを示唆している。

そこで、リンと硫酸の混合液を用いてリンの吸着実験を行った。混合液はリンと硫酸のモル比を排水と同じ比率として、リン：硫酸=5：25mmol/L とした。さらに NaOH、HCl を用いて pH を 6.9 に調整した混合液 300mL に、各種 NLDH1g を入れ、20℃の恒温下で 24 時間攪拌した。この実験の結果を図-7 に示す。Ca-Fe 型、Mn-Fe 型の NLDH では従来品よりも硫酸の吸着が抑えられ、なおかつリン吸着量が多くなった。すなわち、実排水からのリン回収では、この 2 種類の NLDH は従来の Mg-Al 型 NLDH よりも効果的なリン回収が可能であると考えられる。

4.まとめ 本実験では構造中の金属を替えた NLDH を合成することが出来た。また、吸着試験から、2 価と 3 価の金属イオンの組み合わせによって、各吸着量に差あり、吸着目標によって NLDH を使い分けられることが分かった。Mg-Fe 型では硝酸の吸着量が従来品の約 2 倍になった。また、新しく合成した NLDH は硫酸の吸着選択性が低下していたため、その特性を利用することで Ca-Fe 型、Mn-Fe 型の 2 種類の NLDH は、実排水において硫酸よりもリンを選択的に吸着できる可能性を示すことができた。NLDH を構成する元素の組み合わせには、本実験で用いた物以外にも様々なパターンが考えられる。新たな組み合わせの NLDH がより高性能なものになることも期待でき、さらなる検討が必要である。

【参考文献】

- 1) 森本ら：Fe 系層状複水酸化物の合成とその応用、粘度科学、49(3)、pp.99-170、2011。
- 2) 三島ら：ナノサイズ無機層状複水酸化物 (NLDH) によるリン回収に関する研究、土木学会論文集 G、69(7)、pp.129-135、2013。

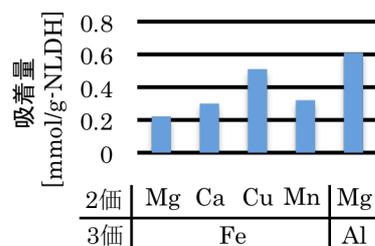


図-3 亜硝酸の吸着量

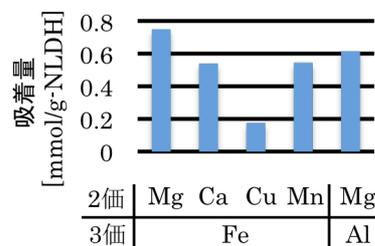


図-4 ホウ素の吸着量

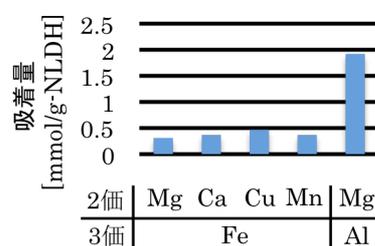


図-5 硫酸の吸着量

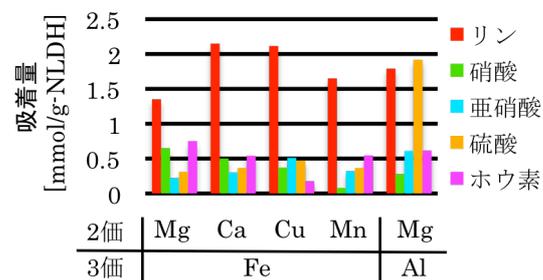


図-6 各 NLDH の吸着量の比較

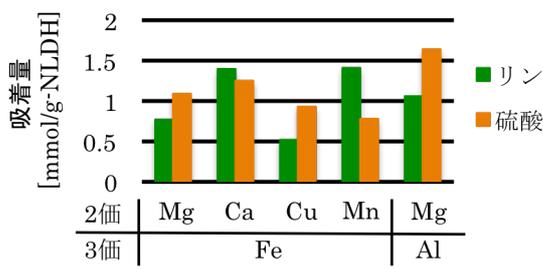


図-7 リン+硫酸の吸着量