

## 粘土質を用いた窒素酸化物の吸着処理

国土館大学 学生会員 ○佐野 健志  
 国土館大学 非会員 岡田 繁  
 国土館大学 非会員 鎌本 喜代美  
 国土館大学 学生会員 小嶋 勝教

### 1. 研究

窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) とは、窒素元素を含んだ物質などが高温で燃焼したときに、空気中の窒素あるいは酸素と結合して発生する一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) と二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) などのことを云う。特に二酸化窒素は、高濃度で人の呼吸器 (のど、気管、肺など) に悪い影響を与えるので、我が国では二酸化窒素に関する環境基準を設けて、排出量を少なくする努力を行っている。発生源は、工場、火力発電所、自動車、家庭など非常に多様である。東京、大阪、名古屋の都市部では、自動車から排出される窒素酸化物の量が特に多く、全体の半分以上を占めている。また、窒素酸化物は、光化学スモッグや酸性雨・霧・雪の原因にもなっている。このように自動車の排気ガスから排出される  $\text{NO}_x$  は地球規模での環境悪化で動植物に悪影響をおよぼし環境問題となっている。そのような背景から、近年、 $\text{NO}_x$  の低減化法として、大気中に拡散した  $\text{NO}_x$  は  $\text{TiO}_2$  や  $\text{Ag/BaTi}_4\text{O}_9$  の光触媒<sup>1)</sup> や合成酸化物 ( $\text{LiFeO}_2$ )<sup>2)</sup> を用いて吸着除去する研究が行われている。しかし、それらの方法はエネルギーコストの面で有効的な手段とは云い難い。そこで、著者らは、環境に優しい天然物を用いた  $\text{NO}_x$  吸着の研究を行うことにした。

一般に粘土物質は、適量の水を含んでいる場合に粘性と可塑性を示す微粒の天然物で、自然界に多く存在するが、その大部分が結晶であり、岩石の中の雲母などと基本的には同じ様な層状構造をもった含水ケイ酸塩鉱物が主体となっている。粘土物質は  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の化学組成を有する組成であるために数モルの結晶水 (あるいは水酸基) を含有している。この結晶水あるいは水酸基と  $\text{NO}_x$  との反応、または結晶構造中に存在する層状間の空位に  $\text{NO}_x$  を閉じ込めて、化学的或いは物理的に、 $\text{NO}_x$  処理できるものと考えて研究した。さらに粘土物質は 550 程度に加熱処理すると結晶構造中に存在する水酸基などが揮発して多孔質非晶質体になる。これは竹炭や備長炭と同様に比表面積が大きく  $\text{NO}_x$  との反応が高い物質ができるものと思われる。従って粘土の加熱前後の試料を用いて  $\text{NO}_x$  の吸着特性を検討する。実験に使用する粘土物質は、採掘量の比較的多い蛙目粘土と木節粘土を用いた。

### 2. 実験方法

木節と蛙目粘土の構造結晶などの基本的な性質を調べるため、X線回折装置 (XRD、リガク、RINT-2000) で結晶相の同定を行い、元素分析はエネルギー分散型X線分光器 (EDS、キーエンス (株)、VE-7800) を用いて組成成分を分析する。蛙目粘土の加熱前の分析結果を表1に示す。また、XRDの結果は、木節粘土では、ハロイサイト、微斜長石と石英が主体で、蛙目粘土では、カオリナイト、微斜長石と石英が主体で、それぞれが確認できた。粘土質の加熱における重量と結晶相の変化を見るために、示差熱重量分析装置 (TG-DTA、リガク Thermo plus TG8120) を使用した。アルミナ乳鉢を用いて木節と蛙目粘土を粉末状にして、その一部を TG-DTA で 1000 まで加熱して、TG-DTA 曲線から粘土物質の減量がなくなった時点の温度を粘土の加熱処理温度と決定した。即ち木節と蛙目粘土の未加熱と 550、2 時間加熱させたものを  $\text{NO}_x$  吸着実験に使用した。これらの試料をデトラバグ 10ℓ に試料 5 g を入れたものとブランク測定するために試料を入れないものを用意して  $\text{NO}_x$  ガス (496 ppm) [ $\text{N}_2 + \text{NO}$  混合ガスと  $\text{O}_2$  ガス (2%) を混合したもの] を一定量で反応させ  $\text{NO}_x$  ガスを吸着させた。  $\text{NO}_x$  の反応時間を 3, 6, 18, 24, 48, 72 時間で行った。吸着後の  $\text{NO}_x$  ガスは、  $\text{NO}_x$  ガス分析装置 (堀場製作所、CLA - 510SS) で  $\text{NO}_x$  の吸着を分析して濃度変化を調べた。更に吸着後の試料は赤外吸収スペクトル装置 (FT/IR、日本分光 (株)、FT-IR 460 plus) と XRD から結晶構造の変化を検討した。  $\text{NO}_x$  吸着後の各試料とも純水で処理して、水溶液の変化とリサイクル性について検討した。その場合、pH 値の変化と水溶液中に存在する物質を調べた。

表1 蛙目粘土 (土岐口) の  
化学分析の結果

|                         | 分析値<br>(wt%) |
|-------------------------|--------------|
| $\text{SiO}_2$          | 49.00        |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 34.57        |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1.17         |
| $\text{TiO}_2$          | 0.54         |
| $\text{CaO}$            | 0.18         |
| $\text{MgO}$            | 0.22         |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 0.09         |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 1.02         |
| lg. Loss                | 12.68        |
| -5 ( $\mu\text{m}$ )    | 95.00        |

キーワード 木節粘土、蛙目粘土、比表面積、窒素酸化物、リサイクル

連絡先 岡田 繁 〒154-8515 東京都世田谷区世田谷4-28-1 国土館大学工学部 Tel 03-5481-3292 E-mail: [sokada@kokushikan.ac.jp](mailto:sokada@kokushikan.ac.jp)

3. 実験結果と考察

使用した粘土物質と加熱処理した粘土物質の比表面積の結果を表2に示す。これから蛙目粘土より木節粘土の方が比表面積の大きい粘土であることが理解できる。表3は粘土物質のNO<sub>x</sub>吸着実験で得られたNO<sub>x</sub>吸着率を示したものである。これから、加熱前では木節粘土の方が、蛙目粘土よりNO<sub>x</sub>吸着が時間変化しても高くなっている。両粘土とも吸着時間は24時間～48時間でNO<sub>x</sub>吸着が高くなっていたが、NO<sub>x</sub>吸着量の違いは粘土物質の結晶構造中に存在している水酸基の数の相違と思われる。一方、加熱後では、両粘土ともNO<sub>x</sub>吸着が高くなっているが、長時間吸着では木節粘土の方が高くなる傾向を示している。これはNO<sub>x</sub>が結晶構造中の空位に同じ程度閉じ込められたものと推察できる。加熱処理した蛙目粘土のNO<sub>x</sub>吸着した場合のFT-IRパターンを図1に示す。これより未加熱の粘土物質には確認できなかった1384 cm<sup>-1</sup>付近のNO<sub>2</sub>基に帰属するピークが同定できた。これからNO<sub>x</sub>が加熱粘土に吸着していることが理解できる。NO<sub>x</sub>を吸着させた粘土をリサイクルの観点から純水処理の実験を行った。その結果を表4に示す。これからNO<sub>x</sub>吸着後の試料はNO<sub>x</sub>吸着前の試料よりもpH値が小さくなっている。これは両粘土あるいは加熱した粘土にNO<sub>x</sub>が吸着しても純水でNO<sub>x</sub>処理が可能である。また、リサイクル実験として、それぞれの試料を水洗、乾燥後、NO<sub>x</sub>吸着を行ったが、再度、NO<sub>x</sub>と反応することが判った。以上のことから使用した粘土質は無害化かつ水洗によるリサイクルが可能であるということが実験的に確かめられた。

表2 比表面積の測定結果（単位 m<sup>2</sup>/g）

| 使用試料                  | 比表面積 |
|-----------------------|------|
| 蛙目粘土                  | 34.7 |
| 蛙目粘土<br>加熱温度550、2時間保持 | 22.2 |
| 木節粘土                  | 76.3 |
| 木節粘土<br>加熱温度550、2時間保持 | 54.2 |

4. まとめ

木節と蛙目粘土の未加熱と加熱温度550、2時間保持で得た試料はNO<sub>x</sub>ガスを吸着することが判った。NO<sub>x</sub>吸着後の木節と蛙目粘土は、純水で洗浄した場合に亜硝酸や、硝酸として処理ができ、リサイクルが可能であることが確かめられた。この事実から木節と蛙目粘土は無害化の天然物として、NO<sub>x</sub>の吸着剤として有望視されることが考えられる。

表3 加熱前後の粘土に対するNO<sub>x</sub>吸着率

（単位 %）

| 吸着時間 | 加熱前  |      | 加熱後  |      |
|------|------|------|------|------|
|      | 木節粘土 | 蛙目粘土 | 木節粘土 | 蛙目粘土 |
| 3h   | 18.1 | 4.6  | 19.5 | 9.6  |
| 6h   | 30.7 | 12.0 | 33.6 | 20.5 |
| 18h  | 58.4 | 18.1 | 63.7 | 44.3 |
| 24h  | 60.0 | 32.8 | 58.9 | 54.9 |
| 48h  | 56.3 | 31.6 | 69.2 | 49.5 |
| 72h  | 42.4 | 23.1 | 68.1 | 51.2 |

参考文献

- 1) 橋本和仁、藤島 昭、“光活性酸化チタンをコートしたセラミックス：抗菌、防汚機構の付与”ニューセラミックス、9 (1996) 55-61.
- 2) 鎌本喜代美、岡田 繁 他、国土館大学理工学研究所報告、Vol.17, [3] (2005) 44-48.

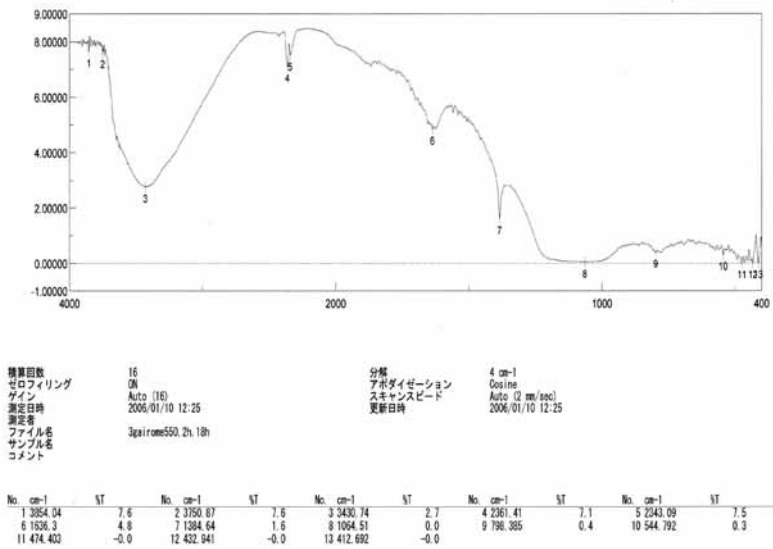


図1 加熱した蛙目粘土の18hNO<sub>x</sub>吸着させたFT-IR曲線

表4 各粘土の加熱処理前後及びNO<sub>x</sub>吸着前後の試料（室温）を純水処理したpH変化

| 使用試料             | pH値  |
|------------------|------|
| 蛙目粘土             | 4.69 |
| 未加熱、18h吸着蛙目粘土    | 3.57 |
| 550、2h、未吸着蛙目粘土   | 4.99 |
| 550、2h、48h吸着蛙目粘土 | 4.25 |
| 木節粘土             | 7.09 |
| 未加熱、18h吸着木節粘土    | 3.92 |
| 550、2h、未吸着木節粘土   | 6.11 |
| 550、2h、48h吸着木節粘土 | 4.04 |
| 純水               | 7.95 |