

焼成珪藻土を用いたゼオライトのアルカリ水熱合成と水浄化材料としての評価

ZHANG, Xu / 張, 煦

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

63

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2022-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00025301>

焼成珪藻土を用いたゼオライトのアルカリ水熱合成と水浄化材料としての評価

ALKALINE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZEOLITES USING DIATOMACEOUS EARTH AND THEIR EVALUATION AS A WATER PURIFICATION MATERIAL

張煦

Xu ZHANG

指導教員 渡邊雄二郎

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Diatomaceous earth is mainly composed of amorphous silica with 1 to 10 μm in pore size. It is used as filtration aid due to various substances are immobilized and supported in its pores. Zeolites are hydrous aluminosilicates with nanopores having cation exchange and adsorption capabilities which are used to remove harmful cations such as ammonium ions. In this study zeolites were synthesized on the surface of diatomaceous earth by alkaline hydrothermal treatment using a NaOH solution and a sodium aluminate solution. The products obtained showed good adsorption abilities of ammonium ion, methylene blue and humic acid.

Key Words: *Diatomaceous earth, Hydrothermal synthesis, Water purification material*

1. 緒言

近年、急激な産業の発達に伴い、様々な環境問題が発生している。特に水質汚染の問題は、世界中で問題視され、河川や湖沼、海洋における富栄養化の問題や工場排水による汚染水の流出などが世界各地で発生している。

珪藻土は、1~10 μm のマイクロ孔を持つ非晶質シリカの鉱物であり、その細孔を利用した工業排水中の有害物質の除去に利用されている。一方、ゼオライトはナノ孔を持つ含水アルミノケイ酸塩であり、陽イオン交換能と吸着能を有し、湖沼の富栄養化の主因であるアンモニウムイオン(NH_4^+)等有害陽イオンの除去に利用されている。これらを複合化することができれば、マイクロ/ナノ多孔体の両方の特性を持つ新規水質浄化材料として期待できる。これまでに珪藻土を原料としたアルカリ水熱処理によりゼオライト A を合成する方法が報告されている^[1]。本研究では、珪藻土の一部をゼオライト化することを目的に、水熱処理前の珪藻土の焼成温度、アルミン酸ナトリウム濃度、NaOH 濃度、反応温度及び反応時間がゼオライトの種類と生成量に与える影響を検討した。また得られた多孔体の水質浄化材料としての性能を NH_4^+ 吸着とメチレンブルー(MB)及びフミン酸(HA)吸着により評価した。

2. 実験方法

(1) アルカリ水熱処理

テフロン容器に珪藻土、500°C、900°C及び1100°Cで焼成後^[2]の石川県和倉産珪藻土 1.0 g にアルミン酸ナトリウムと NaOH で Si/Al モル比 0.5~2.0、NaOH 濃度 1.0~3.0 mol/L に調製した水溶液を 15 mL 加えた。その後 70~150°C で 12~24 時間水熱処理を行った。水熱処理後、ろ過により固液分離し、固相を 80°C で乾燥した。得られた生成物は、粉末 X 線回析装置 (XRD) で同定し、走査型電子顕微鏡(SEM)で形態観察を行った。

(2) NH_4^+ と MB 及び HA 吸着

0.25 g の各生成物と 25 mL の 0.18~4.5 ppm NH_4^+ を含む塩化アンモニウム水溶液または 0.05~1 mM MB 水溶液または 1~50 ppm の HA 水溶液を室温で 24 時間、50 rpm で固液接触させた。接触後、孔径 0.45 μm のシリンジフィルターで固液分離し、固液分離後の液相中の NH_4^+ 濃度はインドフェノール青吸光光度法で、MB と HA の濃度は吸光光度法により定量した。

3. 結果と考察

(1) アルカリ水熱処理

Fig. 1 の I に珪藻土と各温度で焼成した珪藻土を先行研究で得られた最適条件 (Si/Al=1、NaOH 濃度 2mol/L、80°C、16 時間) ^[2] で水熱処理した後の XRD パターンを示す。500°C と 900°C 焼成珪藻土を用いてゼオライトを合成できることが確認された。1100°C 焼成珪藻土ではゼオ

ライトの生成はほぼ確認できなかった。500°C焼成珪藻土を用いた場合は 900°C焼成珪藻土を用いた場合よりソーダライトのピークが弱く、ゼオライト A のピークがより強い結果が確認された。本研究では、高い陽イオン交換容量を持つゼオライト A の合成を目的としているため Si/Al=1、NaOH 濃度 2 mol/L、80°C、16 時間付近で、500°C焼成珪藻土を中心に詳細な合成条件の検討を行うことにした。

そこで、500°C焼成した珪藻土を 80°Cで 12~24 時間、Si/Al=1 で水熱合成した結果(Fig.1 II)、生成物からはゼオライト A とソーダライト両方のピークが見られた。また、合成時間が長くなるにつれて、ソーダライトのピークが強くなる傾向が見られた。次に、水熱合成の温度を変えて、16 時間、2 mol/L の NaOH と Si/Al=1 を固定し合成した結果(Fig.1 .III)から、100°Cまでゼオライト A の合成ができるが、温度が低いほどソーダライトのピークが強くなった。NaOH 濃度を変えたときの結果(Fig.1.IV)は、3 mol/L ではゼオライト A の生成は少なく、1 mol/L がゼオライト A の合成に最適な条件であった。全体的には、焼成珪藻土の水熱処理では、焼成温度と水熱処理温度が低いとゼオライト A が、焼成温度、水熱時間及び NaOH 濃度が高いと、ソーダライトが生成する傾向が見られた。

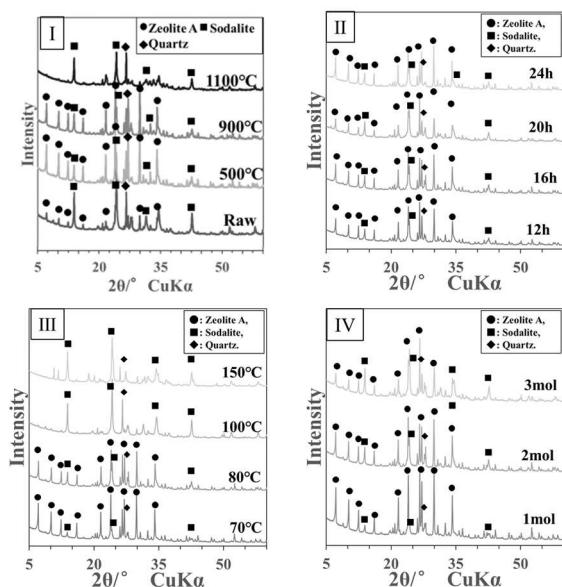


Fig.1 XRD patterns of products after hydrothermal treatment. (I) sintered temperature of diatomaceous earth, (II) reaction time, (III) hydrothermal temperature, and (IV) NaOH concentration.

Fig.2に水熱処理後の試料(500°C焼成、70°C、16時間、1mol/L、NaOH、Si/Al=1(I)と 2(II))の SEM 像を示す。上記条件で得られた複合体は珪藻土由来のマイクロ孔を保持し、その表面にナノ孔を持つ立方体構造のゼオライト A の生成が観察され、マイクロ/ナノ多孔体が構築できたことを示唆した。

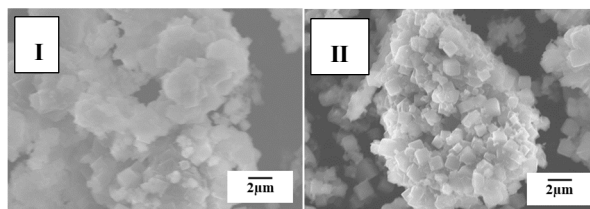


Fig.2 SEM images of products after hydrothermal treatment sintered at (I) 500°C, 70°C, 16 h, 2 mol/L, Si/Al=1, (II) 500°C, 70°C, 16 h, 1 mol/L, Si/Al=2.

(2) NH₄⁺と MB 及び HA の吸着

Fig.3 に水熱処理後の試料 (500°C、70°C、16h、1mol/L、Si/Al=1 と 2) とゼオライト A、500°C焼成珪藻土の NH₄⁺ と MB 及び HA の吸着等温線を示す。2つの複合体は NH₄⁺ と MB 及び HA の吸着能を示した。複合体の吸着量はゼオライト A 粉末の NH₄⁺ 吸着量に及ばなかったが、焼成珪藻土より高い吸着量を示した。複合体は珪藻土が含まれるので相対的に NH₄⁺ 吸着量は低くなったと考えられる。また、Si/Al=1 の NH₄⁺ 吸着量が Si/Al=2 より低く、有機物 (MB、HA) 吸着量が高い理由は、ゼオライト A の合成量が少なく、珪藻土の構造が保たれていたためだと考えられる。

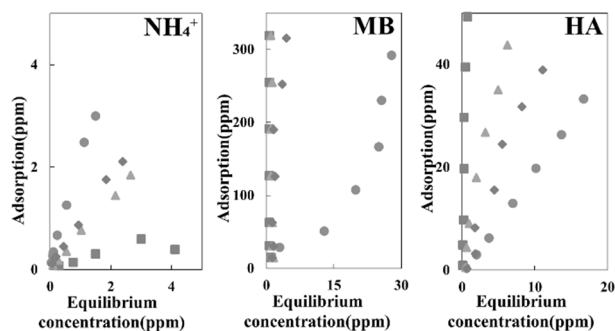


Fig.3 NH₄⁺, MB and HA adsorption isotherms of ■ diatomaceous earth sintered at 500 °C, after hydrothermal treatment (500 °C, 70 °C, 16h, 1mol/L, ▲ Si/Al=1 and ◆ Si/Al=2) and ● pure Zeolite A.

4. 結言

本研究では珪藻土を原料としたアルカリ水熱処理により珪藻土の一部をゼオライト化する方法を検討した。珪藻土を 500°Cで焼成し、70°C、Si/Al モル比 1 または 2 で 16 時間水熱合成することにより得られた珪藻土由来のマイクロ孔とゼオライト A のナノ孔を有するマイクロ/ナノ多孔体は、NH₄⁺ と MB 及び HA の吸着能を示した。本材料は珪藻土とゼオライト両方の特性を持つ水質浄化材料として期待できる。

参考文献

- [1] 田中秀和ら J. Soc. Powder Technol., Japan, 44, 101-106 (2007).
- [2] 福岡透. 2019 年度法政大学卒業論文.