

修士学位論文

磁性ゼオライトと高勾配磁気分離による水質浄化と有価資源回収の研究

指導教員 三浦大介 教授

水口佳一 助教

平成 29年 2月 17日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 電気電子工学専攻

学修番号 15882315

氏名 菅原剛

学位論文要旨（修士（工学））

論文著者名 菅原 剛

論文題名：磁性ゼオライトと高勾配磁気分離による
水質浄化と有価資源回収の研究

本文

近年の世界人口の増加や急速な生活様式の変化による水環境の悪化により、世界では約 9 億人が安全な飲料水を確保できていないとされ、深刻な水資源不足が懸念されている。また、適切な水処理施設がないために毎年 300 万～400 万人が死亡している。日本近隣の東南アジア途上国でもアンモニア態窒素や水銀等を含む工場排水による河川や湖沼、内湾への水質汚染が問題視され、安全な水資源の確保は急務である。一方、途上国や新興国の急激な産業発達に伴う資源不足も問題となっている。特に経済性が高く幅広い分野で用いられるレアメタルは、将来に渡っての供給が不安視されている。現在 31 鉱種のレアメタルの多くがリサイクルされず捨てられるため、資源不足に拍車がかかっている。

これらの問題を総合的に打開すべく、本研究において新たな提案を行う。それが、新開発の磁性ゼオライト(Magnetic Zeolite = MZL)と高勾配磁気分離を組み合わせた水質浄化と有価資源回収システムである。ゼオライトは天然にも存在する鉱物で、吸着剤・イオン交換剤・脱臭剤として広く使用され、近年では様々な用途への応用が期待されている材料である。この新処理システムを用いることで、既存の施設より規模の縮小や安価で環境に配慮した浄水処理や、水環境中の微量な有価資源の回収が可能になると考えられる。

本研究ではこの新処理システムを、化学的及び物理的観点から検討・評価を行なう。化学的には MZL を新開発し、有害物質であるアンモニア態窒素や水銀及び銅の除去を試みる。さらにストロンチウムやリチウムをはじめとする有価資源の回収においては、資源が豊富に溶け込んでいる海水の濃度に見立てた吸着性能評価を行う。一方、物理的には、開発した MZL と超電導マグネットを用いた高勾配磁気分離による磁気分離実験を行うことで、溶液からの MZL の固液分離性能を向上させるための検討を行う。本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章では序論として、現在の水処理や有価資源回収における状況について説明し、本研究の意義や目的に関して述べる。また、ゼオライトの従来知見を概括し、吸着対象としている物質についての性質や概要に関する説明を纏めた。その後、現状の浄水処理システムについて列挙した。

第 2 章では、磁気分離の特徴や原理に関して述べる。本研究では高勾配磁気分離法を採用して実験に取り組んだ為、磁気シーディング方法や他の分離方法

との比較を行った。

第 3 章では、作製した MZL の物性及び作製方法を記述している。物性の評価方法の原理について述べ、ゼオライトへの磁性付与メカニズムや MZL の作製方法についても記述した。XRD 測定では構造解析を、SQUID では質量磁化 $12[\text{emu/g}]$ を測定した。また、SEM による磁性ゼオライト表面形状観察や、STEM により磁性ゼオライトの内部構造元素等を推測するための EDX による元素マッピングを行ない、X 線回折による試料の結晶構造解析を行うことでゼオライト内部に微細に分布したナノサイズのマグネタイトが生成されていることを確認した。

第 4 章では、MZL の磁気分離性能を評価するために、印加磁場、流速、磁性吸着剤の磁化から磁気分離理論式に基づいて、限界流速と粒子軌道を解析し、実際に磁気分離実験を行うことで磁性吸着剤として磁気分離が可能かを判断した。ここでは、吸着剤の粒径サイズに着目し、MZL の作製行程に加圧とアニール処理を加えることで粒径を大きくし、磁気分離性能の大幅な向上を実現した。その結果、印加磁場 $2[\text{T}]$ で流速 $0.3[\text{m/s}]$ の際、磁気分離実験においては 98.9% 以上の回収率を達成した。

第 5 章では、MZL のそれぞれの陽イオンに対する吸着性能評価を行った。評価方法としては、主に MZL の投入量依存性と吸着等温線測定より効果的に吸着ができたかを判断した。その結果、アニール温度上昇により磁気分離性能は向上するが、陽イオン吸着率は下がることから両者にはトレードオフの関係性があることが判った。また、全ての陽イオンにおいて 5 分以内で吸着量が飽和することから、高速処理が見込めることが確認できた。特にストロンチウム・ルビジウムイオンに対し効果的な吸着が可能で、ストロンチウム溶液濃度 $7.8[\text{mg/L}]$ に MZL 投入量 $1000[\text{mg/L}]$ で 99% 以上の吸着率を、同様にルビジウム溶液濃度 $0.12[\text{mg/L}]$ では MZL 投入量 $250[\text{mg/L}]$ で 100% の吸着を行うことができた。そして、吸着等温線測定より前者に対する飽和吸着量は $20.08[\text{mg/g} - \text{MZL}]$ 、後者では飽和吸着量 $65.79[\text{mg/g} - \text{MZL}]$ と高濃度でも高い吸着性能を維持できることが推測された。さらに、MZL のイオン交換の特徴を生かし、NaCl 溶液に使用済みの MZL を浸すことで有価資源の脱着と再生使用の可能性を探った。その結果、アンモニア態窒素及びルビジウムにおいて 10 回の再生利用が可能であることが判った。

第 6 章では、第 5 章までに得た結果についての考察を行い、MZL と高勾配磁気分離を組み合わせた磁気分離システムを検討することで新たな提案を行った。これを適用すれば、浄水処理に至っては従来の急速濾過方式よりも 7.2 倍速く、緩速濾過方式に至っては 216 倍もの高速大量処理が可能になることを示した。

第 7 章では、本研究の総括と今後の課題について記述した。以上の研究結果より、この新磁気分離システムにおける水質浄化及び有価資源回収の適用可能性を示唆することができた。

目次

目次	1
第 1 章 序論	7
1.1 研究背景と意義	7
1.2 磁性吸着剤	10
1.2.1 ゼオライト	10
1.2.2 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 磁性ゼオライト (MZL)	13
1.3 研究内容	14
1.4 吸着除去対象イオン	15
1.4.1 アンモニア態窒素	15
1.4.2 水銀	16
1.4.3 銅	17
1.4.4 セシウム	18
1.5 吸着回収対象イオン	19
1.5.1 ストロンチウム	19
1.5.2 ルビジウム	21
1.5.3 リチウム	21
1.5.4 ハフニウム	23
1.6 浄水処理	25
1.6.1 急速濾過	26
1.6.2 緩速濾過	27
1.6.3 膜濾過	27
1.6.4 消毒のみの処理	28
1.7 高度浄水処理	29
1.7.1 オゾン処理	30
1.7.2 生物活性炭処理	30

第2章 磁気分離の特徴及び原理	31
2.1 磁気分離.....	31
2.2 磁気分離の原理.....	32
2.2.1 磁性吸着剤に作用する力.....	32
2.3 高勾配磁気分離 (HGMS)	33
2.4 無冷媒型超電導マグネット.....	35
2.5 磁気シーディング.....	36
第3章 磁性ゼオライトの作製及び物性評価	38
3.1 諸言.....	38
3.2 物性の評価方法の原理.....	38
3.2.1 XRD 測定による磁性ゼオライト構造解析.....	38
3.2.2 SQUID による磁性ゼオライトの磁化測定.....	39
3.2.3 ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) による元素定量分析.....	40
3.3 物性付与のメカニズム.....	43
3.3.1 磁性ゼオライトへの吸着性能の付与.....	43
3.3.2 ゼオライトの担持メカニズム.....	44
3.4 磁性ゼオライトの作製方法.....	44
3.4.1 磁性ゼオライト作製装置.....	44
3.4.2 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ゼオライトの結晶構造.....	46
3.4.3 MZL の作製方法.....	47
3.5 SQUID による質量磁化測定.....	50
3.5.1 測定方法.....	50
3.5.2 質量磁化の測定結果.....	51
3.6 粒度分布測定.....	52
3.6.1 測定原理.....	53
3.6.2 測定方法と測定結果.....	54

3.7 SEM による磁性ゼオライト表面形状観察及び元素マッピング	55
3.7.1 SEM を用いた表面解析の測定方法	55
3.7.2 測定結果	56
3.8 STEM による内部構造観察及び EDX による元素マッピング	58
3.8.1 STEM を用いた元素マッピングによる内部構造の測定方法	58
3.8.2 測定結果	59
3.9 X 線回折による磁性ゼオライトの結晶構造 (XRD 測定) 解析	60
3.9.1 測定補法	60
3.9.2 測定結果	60
第 4 章 磁気分離実験	62
4.1 諸言	62
4.2 磁気分離速度	62
4.2.1 磁気分離可能な流速の計算	62
4.2.2 磁性吸着剤の粒径サイズによる磁気分離速度への影響	63
4.2.3 COMSOL Multiphysics によるシミュレーション	65
4.3 磁気分離実験方法及び実験条件	69
4.3.1 実験装置	69
4.3.2 実験方法	71
4.3.3 実験結果	72
第 5 章 磁性ゼオライトの吸着性能評価	75
5.1 諸言	75
5.2 吸着原理	75
5.3 吸光光度法	76
5.3.1 吸光光度法の原理	77
5.3.2 検量線	79
5.3.3 平衡濃度、及び吸着量の定量化	79

5.4 吸着性能評価方法.....	80
5.4.1 攪拌時間依存性の測定.....	80
5.4.2 アニール温度依存性の測定.....	80
5.4.3 投入量依存性の測定.....	80
5.4.4 吸着等温線の測定.....	80
5.4.4.1 Langumuir 吸着等温式.....	81
5.4.4.2 Freundlich 吸着等温式.....	82
5.5 使用した実験器具.....	83
5.6 実験方法.....	84
5.7 アンモニア態窒素吸着除去・再生実験.....	85
5.7.1 アンモニア態窒素溶液調製.....	85
5.7.2 インドフェノール青法.....	86
5.7.2.1 フェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液.....	87
5.7.2.2 次亜塩素酸ナトリウム.....	87
5.7.3 アンモニア態窒素の検量線作製.....	88
5.7.4 アンモニア態窒素吸着実験.....	89
5.7.4.1 攪拌時間依存性実験.....	89
5.7.4.2 アニール温度依存性.....	91
5.7.4.3 投入量依存性確認実験.....	92
5.7.4.4 吸着等温線確認実験.....	93
5.7.5 アンモニア態窒素における MZL の再生実験.....	96
5.7.5.1 実験方法.....	96
5.7.5.2 MZL の再生原理.....	96
5.7.5.3 実験結果.....	97
5.8 ICP-AES による濃度測定装置を用いた吸着性能評価.....	98

5.8.1 諸言	98
5.8.2 測定方法	98
5.9 水銀吸着除去	99
5.9.1 投入量依存性確認実験	99
5.9.2 吸着等温線確認実験	100
5.10 銅吸着除去	103
5.10.1 投入量依存性確認実験	103
5.10.2 吸着等温線確認実験	104
5.11 ストロンチウム吸着	106
5.11.1 投入量依存性確認実験	106
5.11.2 吸着等温線確認実験	107
5.12 ルビジウム吸着	109
5.12.1 投入量依存性確認実験	109
5.12.2 吸着等温線確認実験	110
5.12.3 ルビジウム再生実験	111
5.12.3.1 実験方法	111
5.12.3.2 実験結果	112
5.13 リチウム吸着	113
5.13.1 投入量依存性確認実験	113
5.13.2 吸着等温線確認実験	114
5.14 ハフニウム吸着	116
5.14.1 投入量依存性確認実験	116
5.14.2 吸着等温線確認実験	117
第6章 吸着性能の考察と磁気分離システム検討	119
6.1 諸言	119
6.2 磁気分離と吸着性能	119

6.3 仕様設定.....	121
6.3.1 適用対象の検討及び適用条件の設定.....	121
6.3.2 システムの検討.....	122
6.3.3 吸着槽の容積.....	124
6.3.4 超電導マグネットのボア径.....	124
6.3.5 システムの運用.....	125
第7章 総括と今後の課題.....	126
7.1 総括.....	126
7.2 今後の課題.....	127
参考文献.....	128
謝辞.....	131
本研究における外部発表・投稿論文.....	132

第1章 序論

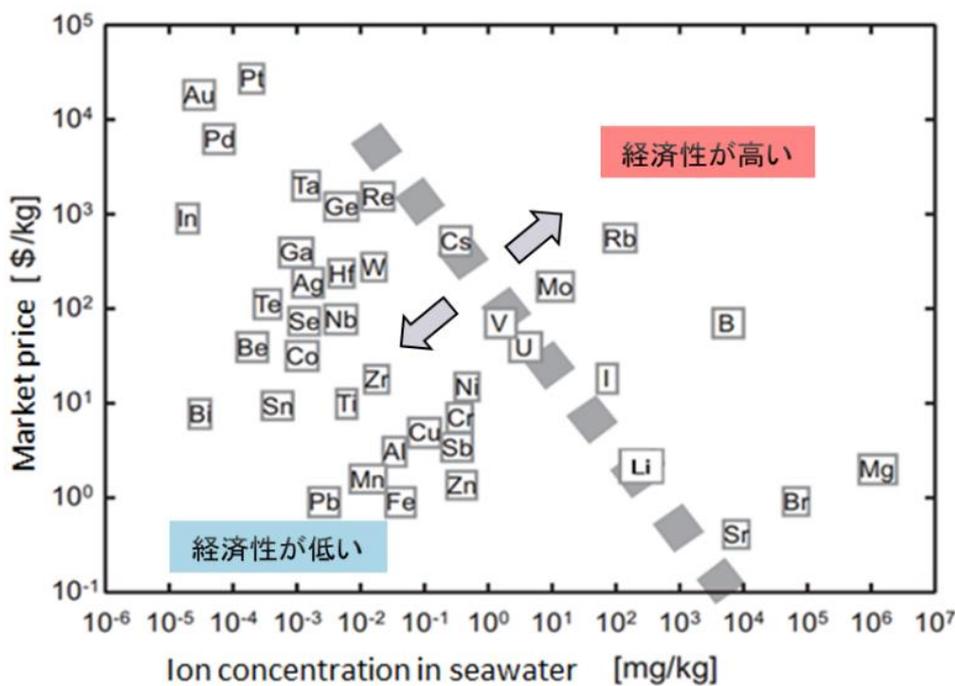
1.1 研究背景と意義

国連推計などによると、世界では約9億人（13%）が安全な飲料水を確保できていないとされ、深刻な水資源の不足が懸念される。さらには26億人が適切な環境衛生（排水処理など）施設を欠いているとされている [1]。この問題は悪循環を引き起こし、適切な処理施設がないために飲料水が未処理の水に汚染され、結果として不衛生な水を供給することになる。汚染された水源は使用者に、病気をもたらし毎年300万～400万人が下痢や水に由来する病気で死亡している。この水質汚染に起因する死亡は、水質改善すれば防止できるという考えがあるが、安全な水の利用可能量についての地球の許容能力には限界があり、現実的には難しいとされる。排水処理プラントなどによる水処理技術により解決できる場合もあるが、それに要する費用と施設規模は多大であり、発展途上国の多くにとっては負担できないのが現状である。経済の豊かさにつれて発展途上の諸国の事態は部分的には緩和されると考えられるが、安定して解決するためには各地域における水資源をより適切に管理する体制を確立する必要がある。

国際連合教育科学文化機関が発表した『World Water Resources at the Beginning of the 21st Century,2003』によると、今後の世界人口の増加とそれに伴う生活様式の変化等により水の需要量は着実に増加し、2025年（平成37年）には2003年の約1.4倍になると予測されており、増加する水需要に対して供給力が追いつかない地域が増加すると予想されている [2]。日本でもアンモニア態窒素、カビ臭原因物質等による河川や湖沼、内湾への水質汚染が問題視されその対応が求められており、安全な水資源の確保は急務であり深刻な問題である。

一方、途上国や新興国の急激な産業発達に伴う資源不足も問題となっている。特に経済性が高く幅広い分野で用いられるレアメタルは、将来に渡っての供給が不安視されている。現在31鉱種のレアメタルの多くがリサイクルされず捨てられるため、資源不足に拍車がかかっている。ところで、表1-1と表1-2に示しているように海水中や地熱水の水質中には、多くの有価資源が溶け込んでいることが知られている。海水に至っては、表1-3にあるように地球上にある水の97%あまりが海水であり、約13億5,000万km³と広い範囲で存在している。

表 1-1 (上)海水中に含まれる資源濃度と市場価格
(下)海水中の主な元素とその平均濃度 [3]



元素	平均濃度[mg/L]	元素	平均濃度[mg/L]
Cl	19,360	Rb	0.12
Na	10,780	P	0.062
S	2,710	I	0.058
Mg	1,280	Ba	0.016
Ca	417	Mo	0.011
K	399	U	0.0032
Br	67	V	0.002
C	26	As	0.0017
N	8.27	Ni	0.00047
Sr	7.8	Zn	0.00039
B	4.5	Cs	0.00031
Si	3.1	Cr	0.00026
O	2.8	Sb	0.00024
F	1.3	Kr	0.00023
Ar	0.48	Fe	0.00016
Li	0.17	Au	0.03×10^{-6}

表 1-2 人工地熱水成分濃度(八丁原地熱発電所地熱水成分参考) [4]

Chemical Elements	Concentration (mg/l)
Li	10.8
Na	1790
K	257
Ca	28.0
Mg	0.7
S	48.0
B	39.2

表 1-3 地球上に存在する水の状態 [5]

地球上の水の状態

水の種類	量 (千km ³)	全水量に対する 割合 (%)	全淡水量に対する 割合 (%)
●塩水			
海水	1,338,000	96.5	—
地下水のうち塩水分	12,870	0.94	—
湖水のうち塩水分	85.4	0.006	—
塩水 計	1,350,955	97.5	—
●淡水			
河川水	2.12	0.0002	0.006
湖水のうち淡水分	91.0	0.007	0.26
沼地の水	11.5	0.0008	0.03
小計	104.62	0.0075	0.3
地下水のうち淡水分	10,530	0.76	30.1
極地などの氷	24,064	1.74	68.7
土壌中の水	16.5	0.001	0.05
永久凍結層地域の地下の氷	300	0.022	0.86
生物中の水	1.12	0.0001	0.003
大気中の水	12.9	0.001	0.04
淡水 計	35,029	2.5	100
合 計	1,385,984	100	—

これまでの水処理技術では、微生物や膜による吸着、濾過による固液分離がされている。溶解性物質のうち有害物質については、微生物処理の前に分離または無害化措置を行い残った溶解性物質は最後に活性炭による吸着処理が行われている。

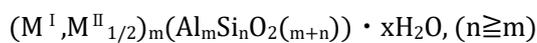
しかしながら、これらの水処理方法では広大な土地、長時間の処理、大量の薬品投入、大量の二次廃棄物である汚泥などの問題がある。そこで、これらの問題を解決すべく新しい水処理技術として、強い磁場環境を利用した水処理技術の研究がされている。

1.2 磁性吸着剤

この節では、今回作製した磁性吸着剤の基本となるゼオライトについて言及し、作製した磁性ゼオライトについて述べる。

1.2.1 ゼオライト

ゼオライトは、粘土鉱物の一種として、1756年に初めて Cronstedt により発見され、規則的なチャンネル（管状細孔）とキャビティ（空洞）を有する剛直な陰イオン性の骨格からなるアルカリまたはアルカリ土類金属を含む含水アルミノケイ酸塩であり、ゼオライトは一般に



M_I : Li^+, Na^+, K^+ , etc、 M_{II} : $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}$, etc

の組成で表される [6]。

またゼオライトには大きく分けて、合成ゼオライト・人工ゼオライト・天然ゼオライトの3つの部類に分けられる。

表 1-4 ゼオライト分類とそれぞれの用途や特徴 [7]

	原料	価格	純度	主な用途
合成ゼオライト	化学物質	△	◎	工業用 (化学・製薬・自動車産業等。脱水剤、 各種成分吸着、触媒等)
人工ゼオライト	石炭灰など	○	○	水処理、脱臭剤
天然ゼオライト	天然に産出	◎	△	土壌改良剤、ペット脱臭、水処理、飼料用

項目	活性炭	合成ゼオライト	天然ゼオライト	人工ゼオライト	フライアッシュ (参考)
粒子形状	不定形	球状・円柱	不定形	球状・他	球状・他
粒子径 (μm)	原料による	0.1~	(粉砕必要)	5~100	1~200
細孔径 (Å)	20~800	3~ (造分け可能)	6~8	5~10	
比表面積 (m ² /gr)	500~	400~	20~35	100~150	0.2~0.5
CEC (meq/100gr)	無	400~600	50~170	180~400	ほとんど無い
極性	無	有	有	有	
溶出pH	中性	コントロール可能	6~8	5~11	アルカリ (8~11)
吸湿能力 (%)	種類による	50	20~40	20~50	小さい
吸油能力	種類による	1~2倍	0.5~0.7倍	1.3~1.5倍	小さい

本研究では、2011年に開発された比較的新しい NaP1 型と呼ばれる $Na_6Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O$ [8]の人工ゼオライトの作製を試みた。表 1-4 からわかるように、主な用途としてゼオライトは、合成ゼオライトでは、原料を化学物質とし工業用として用いられ脱水剤や触媒などに用いられることが多い。農林水産分野や家庭用合成洗剤の洗浄力を高めるためのビルダー

として応用されることもしばしばみられる。天然ゼオライトは、ペット脱臭や飼料用として用いられることが多いが、限定した地域に天然に存在するなどすることから高価格で純度が他に比べると劣る点が難点である。本研究で作製したのは人工ゼオライトであり、その特徴として原料は廃棄材料である石炭灰から作られ、安価で純度も高く合成ゼオライトや天然ゼオライトのちょうど中間の物質であることが読み取れる。石炭灰から作られる人工ゼオライトは、シリカとアルミナが約8割と高く占めるのも特徴である。

基本的な構造は、図 1-1 に示すように、 SiO_4 (あるいは AlO_4) の四面体が酸素原子を介して 3 次元的に無限に連結した構造をもっている。

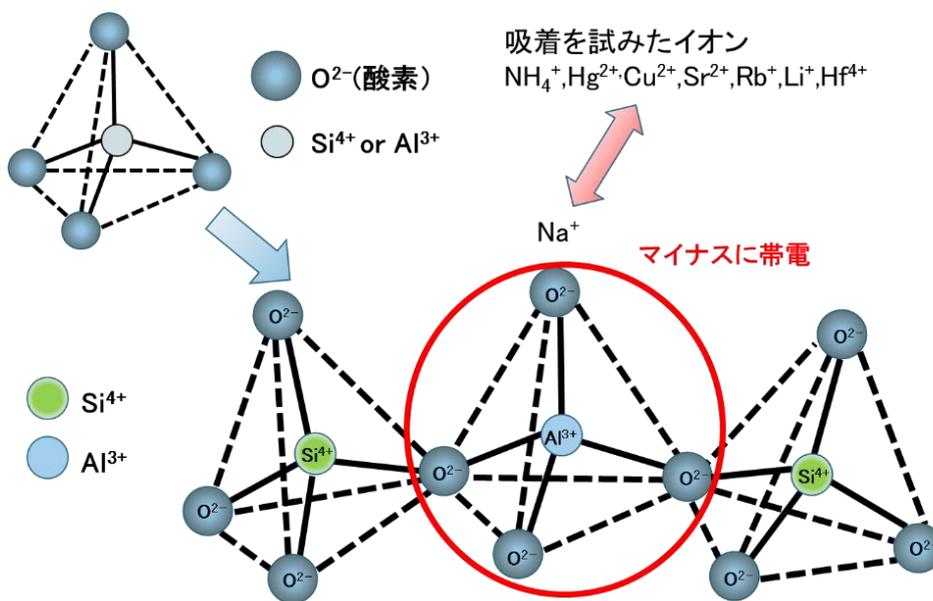
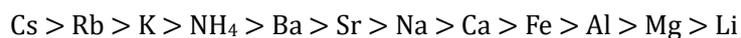


図 1-1 ゼオライトの基本構造

SiO_4 四面体構造の Si^{4+} の一部が Al^{3+} に置き換わって存在しているため、赤丸で囲まれた部分には負の電荷が生じる。一方で 3 次元網目構造の隙間には、様々な形状のマイクロ細孔が存在している。そこで負の電荷を埋め合わせるために、Al の近くには Na^+ といった陽イオンが取り込まれる。この陽イオンは比較的自由に移動できるため、液体内では液体がもつ別の陽イオンと入れ替わったりすることができる。また、この陽イオン交換順位は以下の様であることが知られている。



一般に原子価が大きい方がイオン選択性は大きく、同じ原子価のイオンでは原子番号が大きいほど強く選択的に吸着される。これは、同じ原子価のイオンは原子量が大きくてイオン径の大きいイオンの方が表面電荷密度は小さいので水和数は小さく、このようなイオン

の方がイオンと粘土との間の距離が近くなるため静電的相互作用は強くなると考えられるためである。基本的に、骨格が規則正しいゼオライトは、高い吸着性能を有している。

また、イオン交換は可逆反応であり、磁性ゼオライトが入った溶液内に存在する優先順位の低いイオンが吸着したイオンより圧倒的に多い場合、イオン交換が可能である。この可逆性によって例えば高濃度の食塩水にアンモニア態窒素を吸着した MZL を加えることで食塩水中の Na^+ と MZL が含む NH_4^+ をイオン交換することができ、吸着材としての再利用が可能となる。

ゼオライトは、固有の細孔を有しており通常 $0.2\sim 1.0\text{ nm}$ で分子径に相当するマイクロ孔径を持った多孔体である [6]。ゼオライトの細孔は一般に、出入り口の細孔径によって大まかに分類されるため、孔径より小さい物質は穴の中に侵入できるがそれより大きい物質は穴に入らないため吸着できないという分子ふるい作用を持つ。

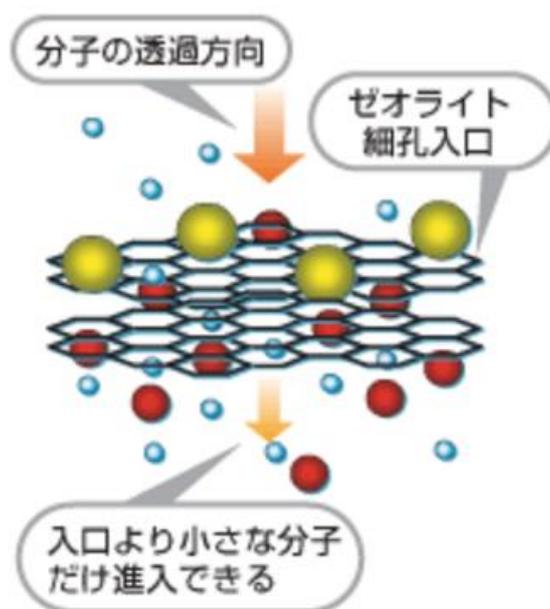


図 1-2 ゼオライト分子ふるい [9]

そして、ゼオライトは固体触媒作用をも有している。一般に固体触媒作用は、反応成分を吸着し、触媒反応に有利な状態に活性化する機能からなる。ゼオライトは、細孔の中に反応物を吸着することで細孔空間に触媒反応場をつくり出すこと、反応物の活性化に有効な触媒金属種を固定化することに優れている材料である。ゼオライトは規格化された分子サイズの細孔、及び電荷補償カチオンの静電場効果によって吸着機能やイオン交換の機能を制御することができ、ゼオライトの種類や組成を目的の触媒反応に応じて選定することで高い性能を得られる [10]。

以上をまとめると、ゼオライトには

1. 分子を細孔の中に取り込むことができる、吸着能をもっている
2. イオン交換機能を持ちカチオン交換作用を示す
3. 細孔径が均一で分子レベルの大きさであるため、細孔径より大きな分子と小さな分子の分離ができる

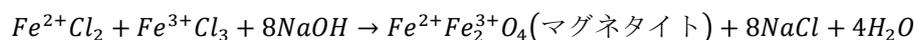
といった特徴があげられ、磁性ゼオライトはマグネタイトを担持しているのでこの機能にプラスして磁気分離性能が加わる。

ゼオライトは他に触媒としての働きを備えるなど多様な機能を有するため、水処理や脱臭剤として広く世間に使われている。

1.2.2 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 磁性ゼオライト (MZL)

磁性ゼオライト (**Magnetic Zeolite** より以降 MZL と呼ぶ) とは、ゼオライトとナノマグネタイトを同じフラスコ内で同時に生成 (水酸化ナトリウムを溶媒とした共沈法により作製) することで、ゼオライト内部に強磁性体であるマグネタイトを封入して磁性を付与させた吸着剤のことである。

マグネタイトは、



の様な反応で処理され、内部にナノマグネタイトが生成される。

これにより、一度浄水処理や有価資源回収で磁性ゼオライトを用いたとしてもマグネットにより簡単に回収し、再利用ができるメリットがある。また、原料として元来廃棄物である石炭灰を主として作製するため、非常に環境的である。似たような吸着剤として活性炭があるが、ゼオライトは 1kg 当たり 200 円で買える当たりを考えると、活性炭などよりも安価で経済的であることが挙げられる [8]。さらには、本研究では MZL を自らで作製しているため、かかるコストとしては作製のための薬品のみのため、非常にコストが安い。

本研究では、図 1-1 にあるように Al 部分のマイナス電化を補うために塩化ナトリウム水溶液を用い Na^+ を埋合わせ、 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の MZL を作製した。このゼオライトは、別名 Na-P1 型ゼオライトと呼ばれ、正方晶系 ($a=b=c=10.0430\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) である。

1.3 研究内容

本研究では現状の様々な問題点を踏まえ、新しいシステム開発を行う。水質浄化及び有価資源回収のどちらの面でも対応可能な磁性吸着剤として、新たに磁性ゼオライト ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}+\text{Fe}_3\text{O}_4$) の作製を行い、材料の性能評価を試みた。そこで、磁性ゼオライトと無冷媒型超電導マグネットと磁性線フィルタを組み合わせた高勾配磁気分離 (HGMS= High Gradient Magnetic Separation) による先進国や途上国の工場排水に含まれる水質浄化と、海水中濃度を参考に水質中に含まれる有価資源の回収を試みたことで評価を行った。水質浄化においては、水質中に溶け込むアンモニア態窒素・水銀・銅を吸着除去対象とした。水処理技術においては、単純に水を綺麗にすることだけが目的ではなく省エネルギーに配慮しつつ利用していくことが求められている。そこで、吸着剤として MZL を用いることにより、汚染物質を「吸着」させ、磁性線フィルターを装着した超電導マグネットにより水中から MZL を磁気分離することが可能となる。また超電導マグネットは、一度冷却してしまえば電気抵抗がゼロのため無損失で永久電流が流れ続ける。消費電力は冷却にかかる電力のみであるので、ランニングコストは低コストで冷凍機のメンテナンスも簡単であり、省スペースで高速・大量の溶液を処理できることがメリットとして挙げられるため使用した。

ゼオライトは陽イオン交換性能が大きな特徴として備わっていることが知られている。そこで、有価資源の回収ができると考えいくつかの陽イオンを選択した。表 1-1 にあるように有価資源の回収においては、経済性の高い Sr^{2+} (ストロンチウムイオン)、 Rb^+ (マグネシウムイオン)、 Li^+ (リチウムイオン)、 Hf^{4+} (ハフニウムイオン) の陽イオンの回収を試みた。

本研究の新処理システムを適用することで、クリーンかつ小規模化が計れ、今後に渡る持続可能な利用が期待できる。研究の目的としては、

1. 研究背景での課題を解決するために、水質浄化と有価資源吸着能力を併せ持つゼオライトに、磁性を付与することで吸着剤の回収を可能にし、エコかつ安価な新たな磁性吸着剤を作製すること
2. 磁気分離実験において溶液からの MZL の固液分離性能を向上させるための検討を行い、高速大量処理を実現すると共に様々な吸着実験を行うことで磁性吸着剤を評価すること
3. 研究背景での課題を解決し、高勾配磁気分離と磁性ゼオライトを用いて新たな技術提案を行うこと

といった要件を満たすことを目標とした。

1.4 吸着除去対象イオン

本研究では、水質浄化においては実際の工場排水に含まれる濃度と同じであるアンモニア態窒素及び水銀と銅除去を試みた。他に、セシウムに関して高い除染性能があることが先行研究で明らかにされたため、セシウムに関して記載する。なお、本研究では実験装置の都合上セシウムの吸着評価を行えないため、この節での説明のみとする。この節では、それぞれについてどのような特徴や問題があるかを述べる。有価資源回収においてはストロンチウム・ルビジウム・リチウム・ハフニウムの回収を試みた。そこで、それぞれについてどのような特徴や問題、利用方法があるかをこの節で紹介する。

1.4.1 アンモニア態窒素

アンモニア態窒素 (NH_4^+-N) は、水に含まれるアンモニアの量を表したものであり生活排水に多く含まれている。尿や家庭下水中の有機窒素（タンパク質、アミノ酸）の分解、工場排水に起因するもので、水中にアンモニウム塩として含まれている窒素のことである。

アンモニア態窒素は塩素を添加されるとアンモニアが反応し、クロラミン、ジクロラミン、トリクロラミンを生成する。これらは、皮膚、目、呼吸における刺激や痛みとともに、不快な臭いのもとになる。そして、塩素投入量を増やしていくとクロラミンが塩素によって分解され窒素を生じる。アンモニア態窒素を除去するのにアンモニアの約 10 倍の塩素が必要となるため、過剰の塩素によるカルキ臭が発生するなどの問題が生じている [11]。アンモニア態窒素は、硝化細菌により酸化され亜硝酸態窒素に、更に酸化されて硝酸態窒素となる。過剰量の硝酸態窒素を含む場合において、地下水の汚染、葉物野菜の中に大量の硝酸態窒素が残留するなどの環境問題が発生する。また、人間を含む動物が硝酸態窒素を大量に摂取すると、体内で亜硝酸態窒素に還元される。これが、赤血球のヘモグロビンを酸化して「メトヘモグロビン」へと変化させる。メトヘモグロビンになると、酸素と結合できず、血液中の酸素が少なくなり、酸素欠乏症を起こし最悪の場合窒息死に至る危険性をもたらす [12]。

通常の浄水処理水源としてはアンモニア態窒素が 0.1mg/L 以下、高度処理を行う場合でも 0.5mg/L 以下であることが望ましいとされている。また、トリハロメタン前駆物質は発ガン性物質として知られ、塩素の多量注入に起因しトリハロメタン前駆物質の生成量の増加を招く。つまり、アンモニア態窒素増加において誘発される問題は、

- ① 残留塩素が水質基準をオーバーする
- ② カルキ臭や人体への影響を与える引き金になる
- ③ トリハロメタン発生の原因になる

といった例が挙げられる。

アンモニア態窒素は活性炭による物理吸着が望めなく、酸性官能基による化学吸着が有効とされている。また、硝酸イオンでは塩基性官能基による化学吸着が有効とされる。

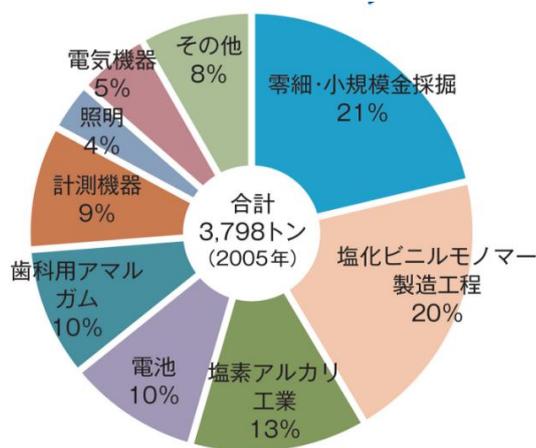
1.4.2 水銀

水銀は銀白色の金属で、室温では液体になっている。比重は 0°C で 13.596 と室温で液体になっている物質で最も重い物質である。水銀の用途としては、零細・小規模金採掘、塩化ビニルや塩素アルカリなどの工業分野での利用、歯科用アマルガム、電池・照明ランプ等の製品中への使用など、世界中で様々な用途に用いられている。

水銀の問題点としては、人体に入ると非常に有害であり様々な支障をきたす点である。1950～60年代に世界的な公害問題として注目を集め、熊本県水俣市にて水俣病が発生したことは有名である。この原因は、工場排液中に含まれた有機水銀（メチル水銀）が水俣湾へ流入し、湾内の食物連鎖の中で、プランクトン、小魚、大型魚へと水銀の体内濃縮、蓄積が進んだ結果であり、これを食べた動物や人間に甚大な精神・神経症状をもたらした。

このような水銀の健康被害は、これまでも世界の至る所で発生している。イラクでは1960～70年代にかけて、メチル水銀で殺菌処理された種子により育った麦をパンとして食用したことで、約 6,500 人もの中毒者と 400 人強の死亡者を出すなど水銀対策を複雑かつ困難なものにしている [13]。また、粗悪な石炭を用いた火力発電では大量の Hg が大気中に放出され、汚染が問題となっている [14]。

表 1-5 世界の水銀使用例（2005 年度） [15]



出典：Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment (UNEP, 2008) より

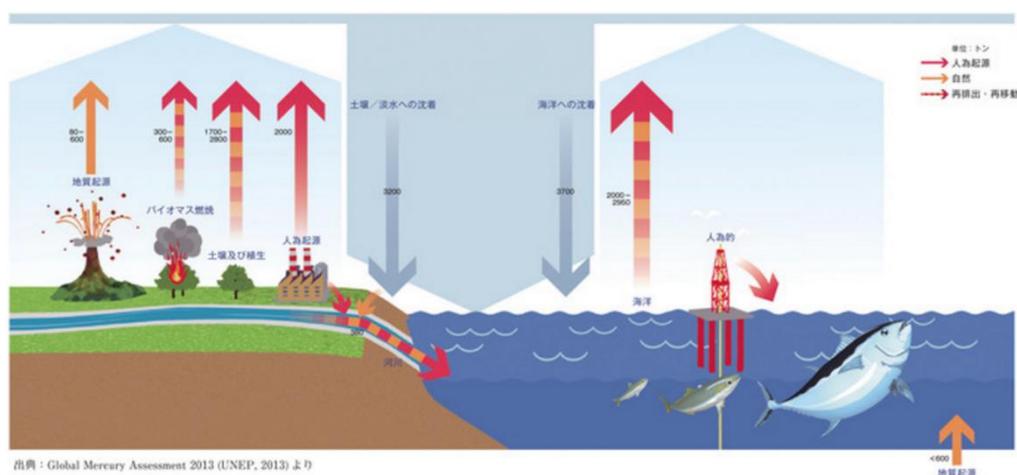


図 1-3 地球規模の水銀循環の図 [15]

こういった状態を受け、平成 25 (2013) 年 10 月に熊本市・水俣市で開催された外交会議において「水銀に関する水俣条約」(Minamata Convention on Mercury) が採択された。この条約は、水銀及び水銀化合物の人為的排出から人の健康及び環境を保護することを目的としており、採掘から流通、使用、廃棄に至る水銀のライフサイクルにわたる適正な管理と排出の削減を定めるものである。この様に、水銀の処理に関して国を挙げての対策が取られている [15]。

1.4.3 銅

銅は、地表水はもとより地下水や動植物の体内など自然界に広く分布しており、汚染のない河川水にも $1 \mu\text{g/L}$ 程度は含まれており、連続して大量に摂取すると慢性中毒を起こす。銅による水質汚染が問題になった例としては、足尾銅山の廃水によって渡良瀬川が汚染され、水稻の生育阻害などの著しい被害を生じた足尾銅山鉍毒事件があげられる。水中への人為的な供給源としては、鉍山排水の他に金属関係の工場排水や大気粉塵からの溶出などがある。

一方、銅は水質汚染の指標の一つとされるが需要は幅広い。銅の用途は、電線向けが 6 割、伸銅品向けが 4 割となっている。伸銅品については、銅のほか黄銅や青銅等の銅合金による材質と、板、条、管、棒、線といった形状の違いによって様々な伸銅製品があり、各製品の特徴により消費分野が異なっている。

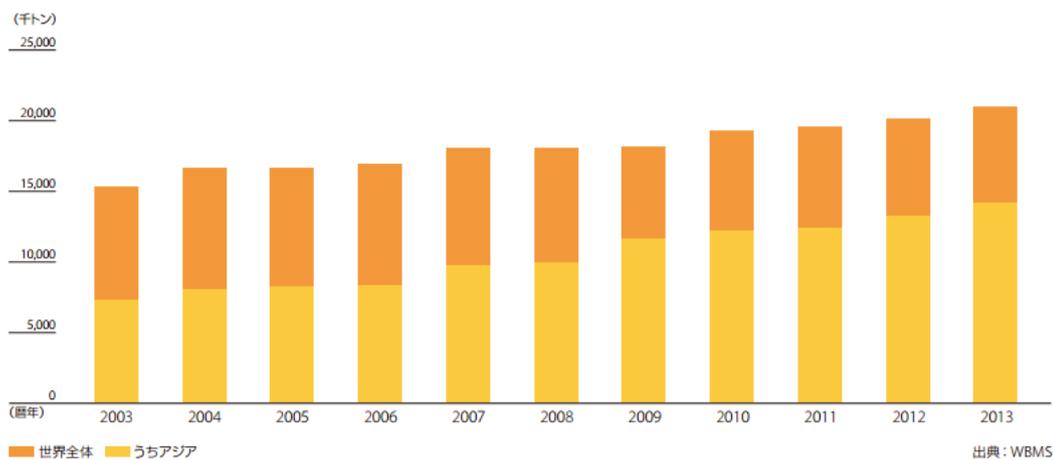
銅の特徴としては、

- ・ 電導性に優れる (銀に次ぐ)
- ・ 加工性に優れる (柔らかく延展性に富む)
- ・ 多様な合金の存在
- ・ 耐蝕性に優れ、抗菌性に優れる
- ・ 比較的多量に存在し、貴金属に比べて安価

ということが挙げられる。

世界の銅地金消費量は、表 1-6 にあるように、中国を中心としたアジア地域で特に伸び続けており、既存埋蔵量の可採年数は 32 年と示されていることから、銅による水質汚染以外にも資源の枯渇が懸念されている。

表 1-6 銅地金消費量 [16]



1.4.4 セシウム

放射線セシウム (Cs) に関しては、近年でいうと 2011 年 3 月 11 日の東日本大震災において東京電力福島第一原子力発電所の事故が真新しい。この事故により大気中に放出された放射性物質は、広い地域に移動・拡散し、雨などにより地表や建物、樹木などに降下した。これによる福島原子力発電所から発生し拡散した放射性物質による土壌汚染や水質汚染が問題となっている。

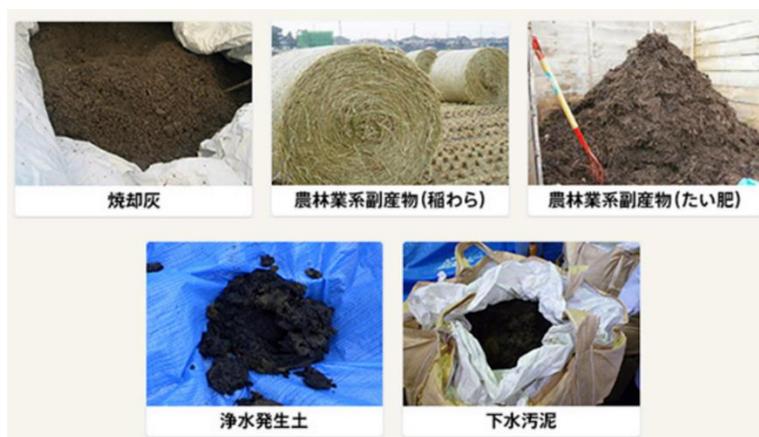


図 1-4 主な指定廃棄物の種類 [17]

放射性セシウムは植物や人体に吸収されるなどし内部被ばくを引き起こす危険性があるため、セシウムに関する処理は気を付けなければならない。また、 ^{137}Cs は核分裂により直接生成し、半減期が約 30 年と長いことため事故時には環境中に長期間残存し生体以外にも被害をもたらす [18]。本研究で用いた磁性ゼオライトは、淡水中の Cs^+ 100 mg/L(ppm)水溶液中において、ゼオライトに含まれるマグネタイトの含有量を変えるなどしていくつか実験を行い、いずれも吸着率 90%を超え高いものだと 98.6%の吸着率と高い性能を示すことが知られた [19]。

1.5 吸着回収対象イオン

この節では、有価資源回収を目指し、ストロンチウム・ルビジウム・リチウム・ハフニウムの回収を試みた。そこで、それぞれについてどのような特徴や利用があるかをここで述べたい。

1.5.1 ストロンチウム

ストロンチウムは、需要の 80%以上が炭酸ストロンチウムとして使用され、二次放射線を防止する目的でカラーテレビやその他のモニターのブラウン管ガラスに炭酸ストロンチウムの形で用いられている。日本のガラスメーカー 2 社が世界のブラウン管ガラス市場の 60%を占めているが、一部大型平面ブラウン管を除いて海外の工場で生産されている。国内でのブラウン管ガラスの生産量は漸減しており、2004 年で 460,600 t と前年比 8%減となった。なお、ブラウン管に使用される炭酸ストロンチウムの需要は 2004 年で 23,400 t 程度と推計される。次いで需要が多いのは、ストロンチウムフェライト磁石用途で、より強力な磁石として自動車用小型モーター、スピーカー、テープレコーダー等に使用されている。フェライト磁石全体の生産量は 2004 年で 38,800 t であり、前年と殆ど同量であるが生産量の漸減傾向は止まっていない。ストロンチウムフェライトは他に自動車用電子部品などに使用され、日本製が大部分を占める。

その他炭酸ストロンチウムの用途としては、TFT、コンデンサ、プラズマディスプレイなど、クロム酸ストロンチウムが防錆性能を目的として塗装鋼板の一次被膜（プライマー）用塗料に添加されており、自動車の下塗り塗料として使用されているが、いずれも量的には少ない。炭酸ストロンチウムはカラー用ブラウン管が主たる用途であるが、代替金属として、白黒ブラウン管には炭酸バリウムが使用される。しかし近年、モニター用としての液晶やプラズマディスプレイの需要が増加してブラウン管需要が減じていることから、炭酸ストロンチウムや炭酸バリウムの需要は減少しつつある。

また、日本はストロンチウムのすべてを輸入に依存し、主要原料である炭酸ストロンチウムは、メキシコ、中国、ドイツ等から輸入し、2004 年の輸入量は 60,490 t を示し、メキシコと中国で 85%を占めている。特に 2000 年以降は中国からの輸入量が急増している。

表 1-7 ストロンチウムの国内需給推移 [20]

(Sr純分)		
	2003	2004
輸入(炭酸ストロンチウム)	34,589	31,630
供給計	34,589	31,630
国内需要		
ブラウン管	25,368	23,400
磁石	5,395	4,970
その他	300	370
合計	31,063	28,370
需要計	31,063	28,370

(財務省貿易統計)

	1999	2000	2001	2002	2003	2004
メキシコ	37,311	40,226	28,204	25,723	28,204	25,723
中国	16,375	26,515	23,053	25,409	23,053	25,409
ドイツ	11,991	11,265	7,907	7,040	7,907	7,040
その他	18	1,832	2,075	2,318	2,075	2,318
合計	65,695	79,838	61,239	60,490	61,239	60,490

出所) 財務省貿易統計 2836.9200

また、下図にあるようにストロンチウムはリサイクルとして回収されずに消費されており、資源の減少に歯止めがかかっていない。

表 1-8 ストロンチウムのリサイクル現状 [21]

ストロンチウム (Sr)

リサイクルの現状

主な応用製品	利用形態	使用済み品の存在形態・量		リサイクル形態			リサイクル現状評価 (A~G) (注③)	備考 (注④)
		形態	量 (注①)	リサイクルの実態	リサイクルのサイクル	リサイクル率		
ブラウン管	SrCO ₃ , BaCO ₃ , TiO ₂ をガラスに添加	同左	(23,730t)	リサイクルなし	(5~10年)	0%	B,D,E	蛍光体塗布前はリサイクル実施されている
フェライト	炭酸塩で添加成形焼結	同左	(9,750t)	リサイクルなし	(4~8年)	0%	C,E	
サーミスター	各種金属酸化物の混合焼結成形	同左		リサイクルなし	(5~10年)	0%	C,E	
花火	硝酸塩	酸化物として飛散	(150t)	リサイクルなし	(0年)	0%	A	
光学ガラス	ガラス	同左	(50t)	リサイクルなし	(5~10年)	0%	C,D,B	

(注) ①量の単位:

- () 内は使用量純分 t
- その他は発生量純分 t
- ②サイクル
- () 内は推定使用年数
- その他は実リサイクル年数

③現状評価

- A.応用製品が消耗品である
- B.添加剤として使用されている
- C.リサイクルの流通システムがない
- D.効果的なリサイクル技術がない

- E.経済性がない
- F.需要開発が充分にされていない
- G.その他

④リサイクルのボトルネックと解決の難易度

- 毒性・保管の危険性の有無等

(工業レアメタル2002、2003)

1.5.2 ルビジウム

ルビジウムは炭酸ルビジウムの形で、主に光学ガラス添加剤として使用される。原子時計、発振器、石油化学用触媒、医療用などに使用されている。ルビジウム蒸気を利用して磁場の強さを測定する磁力計用としても使用されているが、量的には極めて少ない。

リチア雲母からリチウムを精製する際の副産物として、またポルクス石からセシウムを精製する際の副産物として、回収されている。光学ガラス用添加剤としてのリサイクルは量的に少なく、他の各種添加物の異なったレンズとの識別が困難であるとともに、添加濃度も低いために経済的に成立しづらく、リサイクルは行われていないと考えられる。石油化学用触媒の場合も添加剤として少量であり経済性もなくリサイクル技術は開発されていない。

また、医療用の血液造影剤としてルビジウムが添加されているが、消耗品であったり磁力計に用いられるルビジウムも極少量からリサイクルされていない [20]。

表 1-9 ルビジウムのリサイクル現状 [20]

ルビジウム (Rb)		リサイクルの現状						
主な応用製品	利用形態	使用済みの存在形態		リサイクル形態			リサイクルの現状 評価(A~G)(注③)	備考 (注④)
		形態	量(注①) (kg)	リサイクルの実態	リサイクルの サイクル(注②)	リサイクル率		
光学ガラス	ガラス	同左	(200kg)	リサイクルなし	(5~10年)	0%	B, C, D, E	レンズ量がまとまらず、 リサイクル不能
石油化学用触媒			—	リサイクルなし	(2~8年)	0%	B, D, E	石油化学用
血液造影剤			—	リサイクルなし	(0年)	0%	A, E	医療用
磁力計			—	リサイクルなし	(5~10年)	0%	E	

注)①の量の単位:
()は使用量純分kg
その他は発生量純分kg

②サイクル:
()内は推定耐用年数
その他は実リサイクル
年数

③現状評価
A.応用製品が消耗品である
B.添加物として使用されている
C.リサイクルの流通システムがない
D.効果的なリサイクル技術がない
E.経済性がない
F.需要開発が十分にされていない
G.その他

④リサイクルのボトルネックと、
解決の難易度
毒性、保管の危険性の有無等

1.5.3 リチウム

リチウム資源は、限られた地域で需要の大部分が生産される偏在性リスクと独占的供給による需給のアンバランスや価格変動が危惧されている。

炭酸リチウムは、リチウムイオン電池の電極材や耐熱ガラス添加剤のほかに、弾性表面波フィルター用の LT(LiTaO3)、LN (LiNbO3) に使われる。特に高純度のものは、携帯電話、カーナビ等フィルター (SAW フィルター) 及び発信器として使用されているが、小型化により炭酸リチウムの需要量は減少傾向にある。臭化リチウムの用途はビル、工場などの大型空調用吸収式冷凍機の冷媒吸収材がほとんどである。水酸化リチウムの用途は自動車等の

グリース及びリチウム電池（一次、二次）向けの原料である。金属リチウムの用途は一次電池の負極材としての箔及び合成ゴム触媒用のブチルリチウム向け原料である。

日本国内ではリチウムの原料となる資源がない。リチウム化合物の出発原料にもなる炭酸リチウムの輸入量は2004年に約12,000tであり、チリから80%を輸入している。

リチウムは、陶磁器、ガラスの添加剤、溶接用フラックス、グリース等の消耗品や添加剤として利用されているため、ほとんどリサイクルされていない。負極に利用される箔は電池製造時に箔屑が発生するが、スクラップとして回収され再利用されている。しかしながら、使用済み電池は回収されていない。

合成ゴム重合触媒として使用されるノルマルブチルリチウム等については使用済み後、塩化リチウムとして抽出され溶接用フラックス等に再利用されている。また、リチウムイオン電池はコバルト酸リチウムであるので一部回収され、コバルトの回収が行われているが、電池からのリチウムの回収は行われていない [20]。

表 1-10 リチウムの主な用途 [22]

製品名	主な用途
炭酸リチウム	耐熱ガラス、陶磁器などの釉薬、鉄鋼連続鑄造、リチウムイオン二次電池（LIB）酸化物単結晶（高純度品をタンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム原料に使用）
臭化リチウム	吸収式冷凍機の冷媒吸収剤
水酸化Li	耐熱・耐圧グリース（自動車、鉄道、建設ほか）
六フッ化Li	ニッケル・カドミ電池、ニッケル・水素電池の電解液
塩化リチウム	金属リチウム生産原料、軽金属溶接用フラックス、医療用ほか
金属リチウム	リチウム一次電池の負極材、合成ゴム重合触媒に使われるブチルリチウム製造用原料、アルミ・リチウム合金、医療品合成時の還元剤ほか

表 1-11 日本のリチウム需要 [22]

リチウム製品	需要量 (t)	用途別需要量
炭酸リチウム	14,000	電池 6,500-7,000 セラミックス 3,000-3,500 その他 2,500
水酸化リチウム	2,700	グリース 900-1,000 電池 900 その他 500-550
金属リチウム	142	電池 100 触媒等 42
臭化リチウム	2,700	エアコン等
塩化リチウム	150	エアコン等

1.5.4 ハフニウム

ハフニウムは、レアメタル（希少金属）に分類されている。レアメタルとは、経済産業省によると、「地球上の存在量が稀であるか、技術的・経済的な理由で抽出困難な金属のうち、現在工業用需要があり今後も需要があるもの」と定義しており、リチウム・ストロンチウムなど現在 31 鉱種が対象とされている。ハフニウムは、表 1-1 においては経済性が低いものとして扱われているが、地殻内存在量と価格で見ると高価な物質であることがわかる。

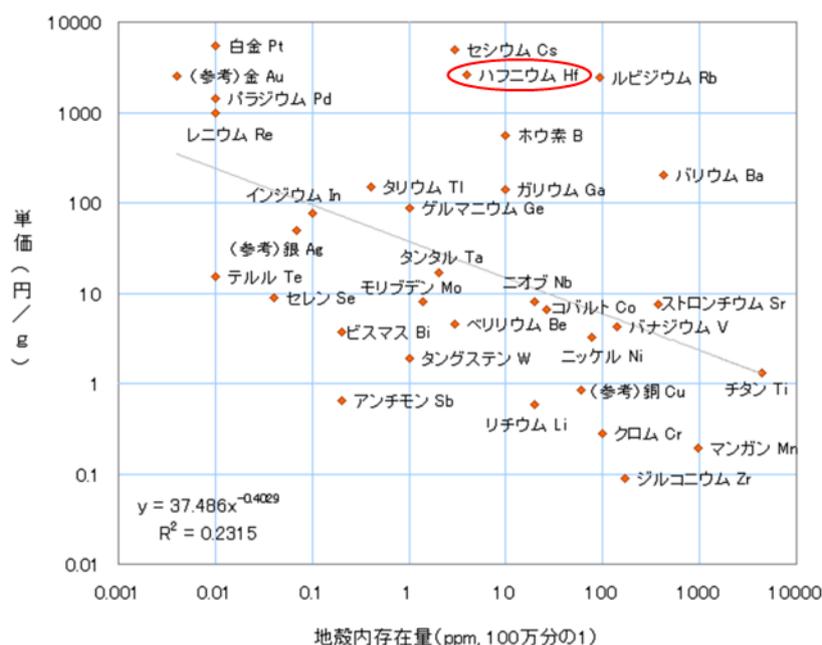


図 1-5 レアメタルの存在量と価格 [23]

ハフニウムはジルコニウム鉱石（ジルコン）中に存在し、ジルコニウムの副生成物として生産される。

日本では、金属ハフニウムを輸入しているが、この使用用途として、精製金属ハフニウム、超合金、ハフニウムカーバイド、ハフニウムナイトライド等が生産されている。また、精製金属ハフニウムは、原子炉制御棒、ニッケル系超合金はジェットエンジン及びガスタービン、カーバイドは切削バイト、プラズマアークノズル、プラズマ電極、高温用セラミック等に利用され、他に光ファイバーの材料等にも適用される。現状の用途としては、特殊合金用、原子炉用、電子・光学機器用の順に多いと推定される。ハフニウムの酸化膜は誘電率が高いことから半導体集積回路における材料の一つとして検討されており、フィラメント、高圧放電管、真空管用ゲッター、写真用フラッシュバルブ等の用途もある [24]。

表 1-12 ハフニウムのリサイクル現状 [24]

ハフニウム (Hf)

リサイクルの現状

主な応用製品	利用形態	使用済み品の存在形態/量		リサイクル形態			リサイクル現 状評価 (A~ G) (注③)	備考 (注④)
		形態等	量(t) (注①)	リサイクルの実態	リサイクルのサ イクル(注②)	リサイク ル率		
原子炉	制御棒	金属 (詳細不明)	(650)	リサイクルなし	---	0%	C, G	放射性廃棄物と して収集、貯蔵
電子・ 光学機器	X線管 電流管 電圧放電管 ハチドリ管	スクラップ	(440)	リサイクルなし	---	0%	B, E	
シヤトロソジン kxタービン	エンジン部材 ニッケル基合金 (Hf含有率:0.1-1.5%)	スクラップ	(1060)	リサイクルなし	---	0%	B, E	
工作機械	ハチドリパイプ (Hf含有率:0.0n%)	一辺10-15mm, 厚さ3-5mmのチップ状の 正方形/正三角形/菱	(20)	リサイクルなし	---	0%	B, E	

(注)

①量の単位:
()内は使用量純分 t
その他は発生量純分 t

②サイクル:
()内は推定使用年数
その他は実リサイクル年数

③現状評価:
A. 応用製品が消耗品である
B. 添加剤として使用されている
C. リサイクルの流通シヤムがない
D. 効果的なリサイクル技術がない
E. 経済性がない
F. 需要開発が十分になされていない
G. その他

④リサイクルのボトルネッ
クと解決の難易度
毒性、保管の危険性の有無

1.6 浄水処理

浄水処理とは、水道水以前の河川水や地下水を飲用水にするための処理であり、表 1-13 にある水質基準を満たすため様々な処理技術が用いられている。処理方式には、表 1-14 に示すように、急速濾過・緩速濾過・膜濾過・消毒のみでの処理等あり、地域や原水の水質により処理方式が異なる。現在に至っては、いずれの処理方式を採用する場合においても塩素剤による消毒を行うことが必要とされている。

表 1-13 水質基準項目と基準値 (51 項目) [25]

項目	基準	項目	基準
一般細菌	1 mlの検水で形成される集落数が100以下	総トリハロメタン	0.1 mg/L以下
大腸菌	検出されないこと	トリクロロ酢酸	0.03 mg/L以下
カドミウム及びその化合物	カドミウムの量に関して、0.003 mg/L以下	ブロモジクロロメタン	0.03 mg/L以下
水銀及びその化合物	水銀の量に関して、0.0005 mg/L以下	ブロモホルム	0.09 mg/L以下
セレン及びその化合物	セレンの量に関して、0.01 mg/L以下	ホルムアルデヒド	0.08 mg/L以下
鉛及びその化合物	鉛の量に関して、0.01 mg/L以下	亜鉛及びその化合物	亜鉛の量に関して、1.0 mg/L以下
ヒ素及びその化合物	ヒ素の量に関して、0.01 mg/L以下	アルミニウム及びその化合物	アルミニウムの量に関して、0.2 mg/L以下
六価クロム化合物	六価クロムの量に関して、0.05 mg/L以下	鉄及びその化合物	鉄の量に関して、0.3 mg/L以下
亜硝酸態窒素	0.04 mg/L以下	銅及びその化合物	銅の量に関して、1.0 mg/L以下
シアン化物イオン及び塩化シアン	シアンの量に関して、0.01 mg/L以下	ナトリウム及びその化合物	ナトリウムの量に関して、200 mg/L以下
硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	10 mg/L以下	マンガン及びその化合物	マンガンの量に関して、0.05 mg/L以下
フッ素及びその化合物	フッ素の量に関して、0.8 mg/L以下	塩化物イオン	200 mg/L以下
ホウ素及びその化合物	ホウ素の量に関して、1.0 mg/L以下	カルシウム、マグネシウム等(硬度)	300 mg/L以下
四塩化炭素	0.002 mg/L以下	蒸発残留物	500 mg/L以下
1,4-ジオキサン	0.05 mg/L以下	陰イオン界面活性剤	0.2 mg/L以下
シス-1,2-ジクロロエチレン及び トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04 mg/L以下	ジェオスミン	0.00001 mg/L以下
ジクロロメタン	0.02 mg/L以下	2-メチルインボルネオール	0.00001 mg/L以下
テトラクロロエチレン	0.01 mg/L以下	非イオン界面活性剤	0.02 mg/L以下
トリクロロエチレン	0.01 mg/L以下	フェノール類	フェノールの量に換算して、0.005 mg/L以下
ベンゼン	0.01 mg/L以下	有機物(全有機炭素(TOC)の量)	3 mg/L以下
塩素酸	0.6 mg/L以下	pH値	5.8以上8.6以下
クロロ酢酸	0.02 mg/L以下	味	異常でないこと
クロロホルム	0.06 mg/L以下	臭気	異常でないこと
ジクロロ酢酸	0.03 mg/L以下	色度	5度以下
ジブロモクロロメタン	0.1 mg/L以下	濁度	2度以下
臭素酸	0.01 mg/L以下	(空白)	(空白)

表 1-14 浄水処理の施設概要 [26]

浄水場の施設概要(平成26年4月1日現在)

水系	浄水場	処理能力 (m ³ /日)	比率(%)		処理方法
			浄水場別	水系別	
利根川・荒川水系	金町	1,500,000	21.9	79.9	急速ろ過方式・高度浄水処理 (150万m ³)
	三郷	1,100,000	16.0		急速ろ過方式・高度浄水処理 (110万m ³)
	朝霞	1,700,000	24.8		急速ろ過方式・高度浄水処理 (170万m ³)
	三園	300,000	4.4		急速ろ過方式・高度浄水処理 (30万m ³)
	東村山	880,000	18.4		急速ろ過方式・高度浄水処理 (88万m ³)
多摩川水系		385,000		17.0	急速ろ過方式
	小作	280,000	4.1		急速ろ過方式
	境	315,000	4.6		緩速ろ過方式
	砧	114,500	1.7		緩速ろ過方式・膜ろ過方式
	砧下	70,000	1.0		緩速ろ過方式・膜ろ過方式
	玉川	(152,500)	—		緩速ろ過方式・急速ろ過方式
相模川水系	長沢	200,000	2.9	2.9	急速ろ過方式
地下水	杉並	15,000	0.2	0.2	消毒のみ
計		6,859,500	100.0	100.0	—

1.6.1 急速濾過

急速濾過法は、硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウムなどの凝集剤で水中の濁りや細菌類などの不純物を凝集・沈殿させ、上澄みを濾過池の砂層で濾過する方法である。現在最もポピュラーな濾過方法であり、原水が濁りの多い場合に適している。

急速濾過法のメリットとして、濾過速度は1日120～150mで処理量が1日に15～20L/m³と小規模で大量の水を処理でき、緩速ろ過法に比べると約30倍の速さになる。また、原水の濁度に対するの守備範囲が広いことなど、大規模な浄水場では施設効率や、人的効率などからほとんどの浄水処理場がこの方式を採用している。

一方デメリットとして、水溶性有機物、合成洗剤、農薬、藻類、臭気、細菌などを取り除く効果はあまりない。濾過の過程ですり抜けてしまったこうした不純物や体に影響を及ぼす細菌に対しては、塩素で酸化処理をしなければならぬ。水道水源になる川の水などには、赤痢やコレラなどをひき超す病原菌が含まれている可能性もあり、上水道処理ではこれらの病原菌を殺すための塩素処理は欠かすことができない。しかしながら、塩素処理をした場合、副作用として有害なトリハロメタンが発生してしまうという問題がある [27]。

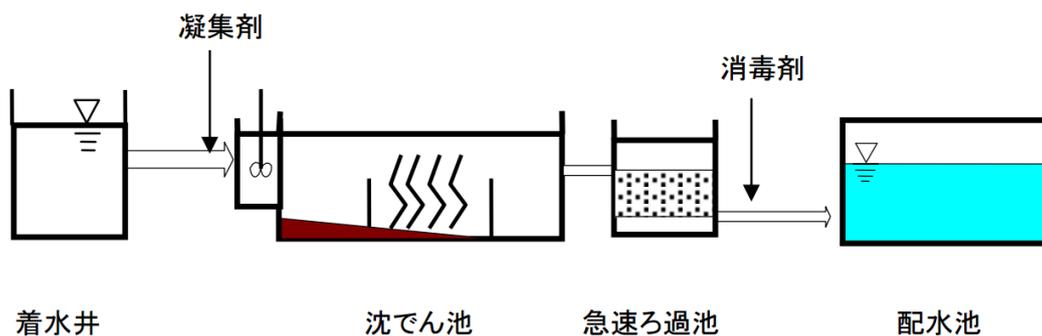


図 1-6 急速濾過法模式図 [28]

1.6.2 緩速濾過

緩速濾過は砂を充填した濾過槽に汚れた水を流し込み、砂層の表層部に繁殖させた微生物の浄化作用で浄水する方式である。水を濾過池に流す速度が急速濾過方式に対して小さいため、緩速濾過方式と呼ばれている。

緩速濾過法のメリットとして、塩素などの化学薬品を使わないでアンモニアや鉄、マンガンを、合成洗剤、細菌度も除去できるだけでなく、カルキ臭さなどがいないため、濾過水が美味しいという点がある。また、塩素消毒によって発生するトリハロメタンの心配もない。

一方デメリットとして、生物の力を利用して汚濁水を浄化するため、急速濾過が1日に処理する150~200mに比べ4~5mと処理能力に問題を抱える。さらに、原水の処理に広大な面積が必要あること、水質が良好で、濁りも低く安定している場合には有効であるが汚染がひどい場合には効果的ではない点がある [27]。

1.6.3 膜濾過

膜濾過には限外濾過膜 (UF 膜) と精密濾過膜 (MF 膜) がある。その違いは、孔の大きさにあり、一般的に言うと MF 膜は目が粗く、UF 膜の方が細かい。MF 膜の方が透過水を多く回収でき、省エネルギーで大量の濾過ができるという点でこの方法を採用しているところが多い。MF 膜の孔の大きさは $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ で、大腸菌や原虫類などを分離することができる。MF 膜の濾過による浄水の特徴は、急速濾過方式と違い化学薬品を使用しないで浄化できる点である。

膜ろ過の装置は、コンパクトで自動運転・遠距離管理が可能であり、敷地の狭い山間部や小規模の浄水場でも短期間で設置できるというメリットがある [27]。

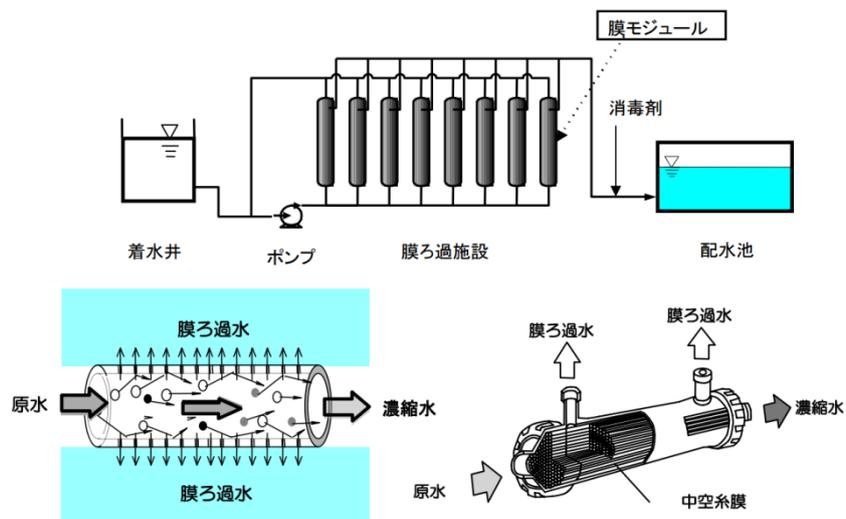


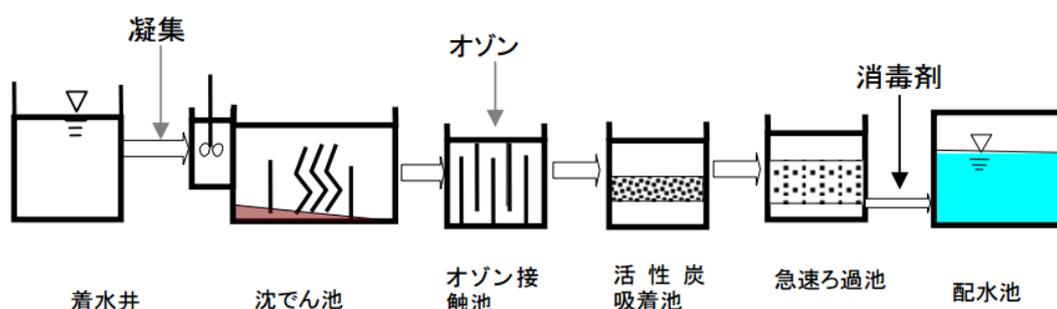
図 1-7 膜濾過模式図 [28]

1.6.4 消毒のみの処理

水質が良好な原水を利用する場合は、塩素剤による消毒のみを行い処理される。比較的小規模な浄水所で採用されている。

1.7 高度浄水処理

高度浄水処理とは通常の浄水処理にオゾン消毒などを加えることで、現在浄水として供給されている水よりも、更に安全性の高いものを作るための浄水処理方式である。濁質を取り除くための通常の浄水処理に、カビやカルキの臭い、トリハロメタンなどを除去する工程を加えた施設が高度浄水処理施設といわれる。日本では東京・大阪を中心に導入が進んでおり、大阪では2014年現在全導入が完了している [29]。しかし、高度浄水処理には、活性炭等の二次廃棄物の発生、広大な処理地を必要とする点、オゾン生成時の消費エネルギーが大きいことなど現状として多くの課題が残っている。



① 着水井	水位や水量を調節する。
② 凝集剤投入	水に混ざっている細かな砂や土などを沈めるため。
③ 沈でん池	フロックを沈める。
④ オゾン接触池	カビ臭原因物質やトリハロメタンのもととなる物質などを分解
⑤ 活性炭吸着池	活性炭の吸着と微生物の分解作用により、アンモニア態窒素を除去。
⑥ 急速ろ過池	砂層にて凝集沈澱池で除去できなかった懸濁質を除去する池
⑦ 消毒剤投入	細菌、ウイルスの殺菌消毒用に塩素を入れる
⑧ 配水池	浄化した水をためる

図 1-8 膜濾過模式図 [28]

1.7.1 オゾン処理

オゾン処理は、図 1-8 の④にあたる工程であり、強力な酸化力を持つオゾン O_3 を処理対象水に接触させることで、高分子有機物を低分子化し、異臭味や色度の除去、トリハロメタン前駆物質の低減を図る方法である。オゾンの酸化力は塩素などの他の消毒剤と比べて格段に強いが、残留オゾンの持続性がないため日本では最終消毒用としての使用は認められていない。また、オゾン処理は有機物との反応によりアルデヒド等の副生成物が生じるため、日本では活性炭（または生物活性炭）処理をその後段に導入することが義務づけられている。

一般に、オゾンは乾燥した空気または酸素を高電圧の放電空間に通すことにより生成し、散気管・散気板などのオゾン注入設備によって細かな気泡にして水中に放たれ、オゾン接触槽において沈殿水または濾過水と接触する。オゾンの注入濃度は $1\sim 2\text{ mg/L}$ 、接触時間は $5\sim 15$ 分とするのが一般的である。

オゾンは光化学オキシダントであり毒性が強いため、オゾン接触槽から排出される空気に含まれるオゾンは分解する必要があるため、活性炭吸着分解、二酸化マンガンなどによる触媒分解などの方法がとられる [30]。オゾン処理を行うことによって、難分解性の有機物は分子状で酸化し、アルデヒド、カルボン酸等の官能基を分子内に導入して親水性が高まり、微生物の養分となる酸化生成物になる。さらにオゾン酸化が進行すると大きな分子が切断されて分子量も低下するため、後段の処理において微生物が分解しやすくなるようになるというメリットがある [31]。

1.7.2 生物活性炭処理

生物活性炭 (BAC = Biological Activated Carbon) とは、表面に微生物が繁殖した状態の粒状活性炭のことを指し、図 1-8 の⑤にあたる。活性炭の持つ吸着作用と微生物による生物分解作用が組み合わさっており、この活性炭を充填した吸着池に通水することで、通常の浄水処理では除去できないアンモニア態窒素や溶存有機物の除去が可能である [32]。

塩素処理を施していない水道原水を粒状活性炭吸着池に通水し続けると、水中に含まれる細菌類などの微生物が活性炭に付着・馴化し、活性炭が BAC 化する。この微生物によってアンモニア態窒素の分解が行われる。微生物の付着・馴化には水温が大きく関係しており、東京都水道局金町浄水場の例を挙げると、水温 $16.5\sim 21.5\text{ }^\circ\text{C}$ の条件下において約 2 週間で BAC 化（アンモニア態窒素の除去率が 100% となった時点を指す）したのに対し、水温 $10.2\sim 18.4\text{ }^\circ\text{C}$ と低温条件の下では BAC 化に約 6 週間を要したことが報告されている [33]。

第2章 磁気分離の特徴及び原理

2.1 磁気分離

磁気分離とは、分離対象の物質に強い磁気力を作用させ、分離対象の物質を分離・回収する技術である。主な分離方法により分類すると、移動速度の差を利用した重力分離、膜分離等に分類される [34]。その概要を表 2-1 に示す。

表 2-1 移動速度の差を利用した分離法

均一相において駆動力の差を利用	分離媒体を利用
電気泳動法	クロマトグラフィー分離法
熱拡散法	膜分離法
磁気分離法	高勾配磁気分離法
重力分離（重力沈降）	

磁気分離と比較的近い技術なのは重力分離である。重力分離は分離対象物質に働く重力を利用した方法である。駆動力の差は、粒子径や密度すなわち質量の差に起因する。水処理における懸濁物質の分離を想定した場合、粒子径の違いによって媒体中から特定の粒子を重力によって分離することは困難な場合がある。一方、磁気分離法は磁気力を推進力として利用する。両者の違いを図 2-1 に示す。

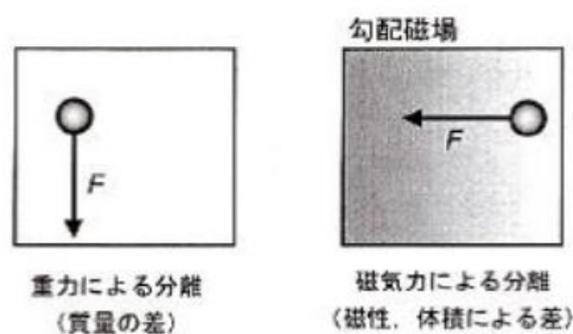


図 2-1 重力分離と膜分離の違い [35]

分離対象の粒子の磁化率が大きい場合に限定すると、磁場の強さが駆動力に直接作用することが、重力分離と比べて磁気分離の大きな利点である。磁気分離の場合、磁場を大きく

する、または磁場勾配を大きくすることで重力よりも格段に大きい磁氣的駆動力を粒子に与えることができる。

高勾配磁気分離法は、磁性フィルタを利用していることから分離媒体を利用した分離 [36] に分類されているが、フィルタといっても、磁性フィルタは膜分離とは異なり、粒子径による分離を行うものではない。

2.2 磁気分離の原理

磁性を持つ対象物質（磁性体）に作用する磁気力は、磁性体のポテンシャルエネルギーの勾配を求めることで得られる [37]。外部磁場 H の中に置かれた磁性体が磁気モーメント m に磁化した時、この磁性体のポテンシャルエネルギーを U とすると、磁性体に働く磁気力は、

$$\mathbf{F}_m = -\nabla U \quad (2.1)$$

となり、任意の方向 r に関しては、

$$\mathbf{F}_r = -\frac{\partial U}{\partial r} = m \nabla_r H = m \frac{\partial H}{\partial r} \quad (2.2)$$

と表される [37]。

この式からわかるように、磁性体（磁性粒子）に働く力は磁界の勾配に比例する。

2.2.1 磁性吸着剤に作用する力

磁界中に、懸濁微粒子を流体として流した場合粒子に働く力は、磁気力 \mathbf{F}_m 、ドラッグ力（流体からの力） \mathbf{F}_d (Drag by Flow)、慣性力 \mathbf{F}_i および重力 \mathbf{F}_g である。通常、慣性力 \mathbf{F}_i と重力 \mathbf{F}_g は小さいとして無視する。磁気分離に用いている磁場は流体の流れる方向に対し垂直に形成されている。磁気分離を行う際は、この2つの力のバランスを考慮する必要がある（図 2-2）。

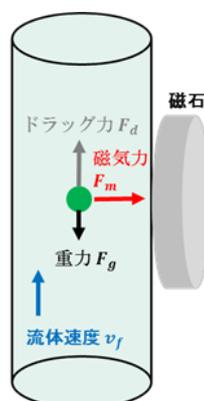


図 2-2 粒子軌跡モデル

磁気力 F_m は、分散媒と懸濁微粒子の磁化率を χ_f, χ_p とし、粒子の半径を r_p 、外部磁場を H とすると、以下の式で表される [35]。

$$F_m = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \cdot \mu_0 \cdot M^* \cdot \nabla H \quad (2.3)$$

$$M^* = \frac{9(\chi_p - \chi_f)}{(3 + \chi_f)(3 + \chi_p)} H \quad (2.4)$$

式(2.3)、式(2.4)より、磁気力 F_m は、体積、磁化 M^* 、磁界勾配 ∇H の3要素に依存することがわかる。

ドラッグ力 F_d は、懸濁微粒子と分散媒の速度差があると、微粒子は分散媒の液体から力を受ける。この力をドラッグ力と言う。ドラッグ力は磁気力に抵抗するようにかかる。ドラッグ力は磁性粒子の速度を v_p 、分散媒の速度を v_f 、分散媒の粘度を η 、磁性粒子の半径を r_p とすると Stokes の式より、

$$F_d = 6\pi\eta r_p (v_f - v_p) \quad (2.5)$$

と表せ、粘性や流速さに比例して大きくなる。

懸濁微粒をより多く分離するために、式(2.5)にあるように、体積・粒子と分散媒の磁化率の差・磁場勾配を大きくすれば良いことがわかる。ここで、本研究でも用いた高勾配磁気分離法を用いれば、磁場勾配をより高め効率よく懸濁微粒の分離が可能になる。粒子の体積と粒子-分散媒間の磁性差は磁気分離により拡大はできないため、前処理として粒子体積の増大や磁気シーディングによる磁性付与が必要となる。

2.3 高勾配磁気分離 (HGMS)

高勾配磁気分離(HGMS)とは、流路の磁極部に磁性ステンレス繊維等をフィルタとして挿入し、流路内に不均一な高勾配磁場を発生させ、磁性物質を磁性フィルタに吸着させ分離する方法である。

磁性フィルタから発生する磁気力 F_f は次のように表される。

$$F_f = \frac{x}{\mu_0} B \frac{dB}{dz} \quad (2.6)$$

ここで、 F_f は分離対象物質が受ける磁気力、 x は分離対象物質の磁化率、 μ_0 は真空の透磁率、 B は F が発生している箇所の磁束密度、 $\frac{dB}{dz}$ は磁石に対し垂直な成分の磁場勾配である。

磁気力は、磁束密度と磁場勾配の積に比例し、 $B \frac{dB}{dz}$ の項は、磁石装置と磁性フィルタの能力により決まる。この項の値が大きくなれば、常磁性体や反磁性体の物質も分離可能になる。

近年、液体ヘリウムが不要な超電導磁石や、担磁技術の確立により、高磁場超電導磁気分離が可能となった。この方法により、磁界勾配は、粒子体積及び、粒子と分散媒の磁化率の

差の2要素より桁違いに大きくすることができる。従来の磁場を大きくする方法と比較して、磁気分離を適用し得る限界が、従来は強い常磁性物質までであったが、この方法により弱い常磁性物質にまで拡大されるようになった。更に、限りなく磁性が小さい粒子に対しても分離が可能となることで、被分離粒子である吸着剤をより細かくすることができるため、表面積が向上させることによる汚染物質の吸着量向上も期待できるようになった [38]。

Kolm らが考案した大きな不均一磁場の発生法 [39]を、図 2-3(b)に示す。これは線径 10～100 μm 程度のステンレス強磁性線に外部磁場を垂直に印加する方法である。強磁性線周囲には極端な磁場歪みが形成され、磁性粒子はこの磁場の坂を転がるように動いて磁性線表面に吸着される。ただし、粒子の磁性が負（反磁性）なら坂を下り、正（常磁性、強磁性）なら図 2-3 (a)のように坂を上る。高勾配磁気分離の主なメリットは以下の3つである。

1. 磁性線近傍に流れる粒子の磁性に起因する選択的な分離力が、直接その粒子に加わるため、高速処理が可能となる。
2. 磁性線フィルタの占積率が極めて小さく、流体の圧力損失が極めて小さくなる。
3. 磁場を除けば吸着力が消失するため、磁性線フィルタの洗浄・再生が容易である。

特に、3つ目の特徴は、従来のふるいやフィルタなどの標準閉塞系濾過とは大きく異なる点である。分離力である磁気力の発生と消去が外部から容易に制御できるため、磁性線フィルタの耐久性が許す限りシステムの繰り返し利用ができるので、濾過フィルタ使用に伴う2次廃棄物の大幅な低減が可能であり、環境保全に大きく貢献できると期待できる。 [40]

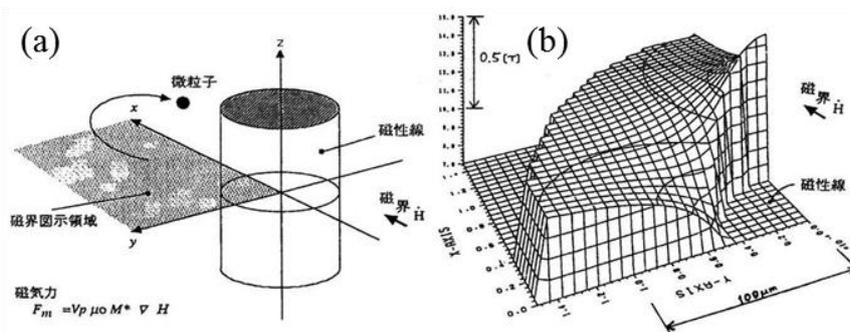


図 2-3 高勾配磁気分離における粒子捕獲の概念

(a)強磁性細線と外部磁場、粒子運動 (b)強磁性細線周辺の磁場分布 [41]

図 2-3(b)は、磁性線一本により発生する磁界勾配を示している。また、式(2.7)に円柱磁性線半径[m]を a とし、長手方向に磁界を垂直に印加した場合の磁性線表面の最大磁界勾配を示すと、

$$\text{grad}(\mu_0 H)_{\max} = \frac{\mu_0 M_s}{a} \quad [\text{T/m}] \quad (2.7)$$

で表せる。

例として、標準的な SUS430 磁性細線の飽和磁化 1 T で半径 50 μm とすると、表面には 20000 T/m の非常に大きい磁界勾配ができることがわかる。

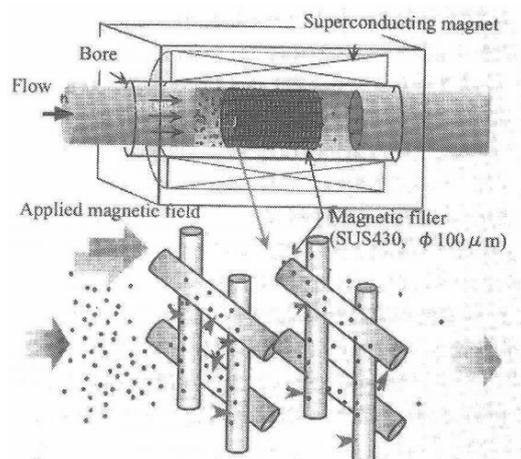


図 2-4 高勾配磁気分離における磁性フィルタへの粒子捕獲の概念図 [40]

図 2-4 にあるように、磁性粒子は磁性線フィルタに吸着される。一方、磁気力が作用されなかった磁性粒子（磁性が弱い、磁性が付与されていない場合）は網目を通過し漏れ出る。

2.4 無冷媒型超電導マグネット

1993 年に世界で初めて液体ヘリウムを必要としない実用的な超電導マグネットが実現された [42]。超電導マグネットは高電流密度を利用できることから、電磁石では発生できない高磁場や大空間に磁場が必要な場合に非常に有効である。しかしながら、その利用には液体ヘリウムによる冷却が必須であったため、専門知識を持った研究者による物理実験や化学分析などでのみ利用されてきた。

液体ヘリウムを使わずに小型冷凍機のみで超電導マグネットを冷却し運転する構想は 1982 年に検討されていたのだが [43]、当時の小型冷凍機的能力やマグネットの励磁に必要な大電流を導入するための金属製リードからの熱浸入のため、実現ができなかった。1990 年代に磁性蓄冷材を利用して液体ヘリウム温度に近い 4 K 近傍まで十分な冷却能力を有する Gifford-MacMahon (GM) 冷凍機、および 70 K 近傍まで超電導性を示す酸化物超電導体（高温超電導体）を用いた電流リードが開発され、無冷媒型超電導マグネットが実用化されるに至った [44]。

本研究でも無冷媒型超電導マグネットと磁性線フィルタ（SUS430）を組み合わせることで、高勾配による磁気分離実験を試みた。無冷媒型超電導マグネットを用いるメリットとしては、広い口径中でも強磁場を発生できるため高速・大量処理ができるという点が挙げられる。また、永久電流モード時の消費電力は冷却にかかる電力のみなので低コストでメンテナンスが簡単であると言った特徴がある。

2.5 磁気シーディング

磁気分離法を用い、懸濁液や排水などから特定の物質を回収・分離を行う際は、物質媒体が磁性を持っていなければ分離することはできない。そこで、磁性をもたない物質に磁性を付与することでその物質の磁気分離が可能となる。「磁気シーディング」とはこのように磁性の弱い物質や磁性を持たない物質になんらかの方法で強磁性物質を付与する方法の総称である。

磁気シーディング法は、図 2-5 にある様にいくつかの方法があり、本研究では多孔質材包括法を用いた。磁性ゼオライト作製の際、塩化ナトリウムと石炭灰を塩化鉄Ⅱ・Ⅲ溶液中加入共沈法により作製することで、ゼオライト内部にマグネタイト粒子を磁気シーディングし、磁性ゼオライトを作製する [35]。

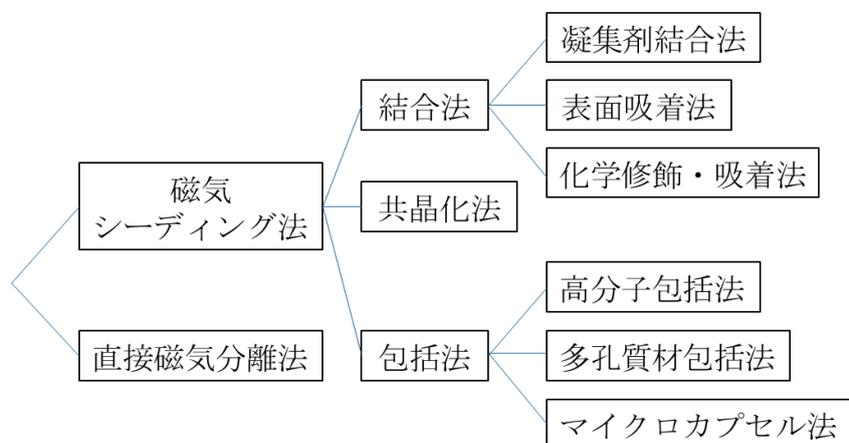


図 2-5 磁気シーディング法の分類 [35]

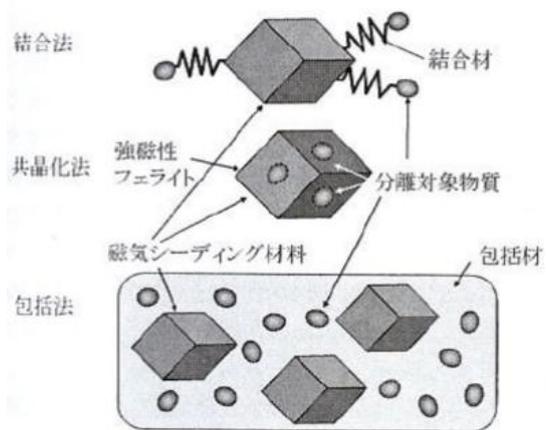


図 2-6 結合法、共晶化法、包括法の概念図

第3章 磁性ゼオライトの作製及び物性評価

3.1 諸言

前述で述べたように、本研究では磁性吸着剤としてゼオライトにマグネタイトを磁気シーディングさせた磁性ゼオライトを作製した。本章では、磁性吸着剤を作製する際に使用した装置及び物性評価で用いた測定装置の原理について説明する。また、磁性ゼオライトの作製プロセス（吸着性能付与・磁性付与）、吸着剤の物性評価（粒径・物質構造・細孔分布）及び測定結果を示す。

3.2 物性の評価方法の原理

磁性吸着剤の性能評価は大きく分けて 2 つ存在し、対象物質の吸着性能と被磁気分離性能がある。対象物質の吸着性能では対象物質に応じて評価方法や評価対象が異なる。主に測定する点は、吸着材の粒径、物質構造や細孔分布である。被磁気分離性能では主に吸着剤の磁化によって評価することができる。本節では、これら性能の評価方法原理を説明する。

3.2.1 XRD 測定による磁性ゼオライト構造解析

本研究では、作製した磁性ゼオライトの品質とアニール（後術にアニール理由に関して記載）による構造の変化を評価するため、XRD(X 線回折装置:X-Ray Diffraction)を使用した。図 3-1 は使用した XRD の写真である。



図 3-1 XRD の写真

図 3-2にBragg の回折原理の図を示す。XRDから放射されたX線がある角度 θ で物質に照射された時、原子によって回折されたX線が検出器により検出される。この回折現象

は、Braggの回折条件に基づく。よって、光路差 $2d\sin\theta$ がX線波長の整数倍である時、回折が起こる。このピークの位置は結晶系と面間隔に依存するので、結晶の同定を行うことが出来る [45]。

$$\text{(Braggの回折条件)} \quad 2d\sin\theta = n\lambda$$

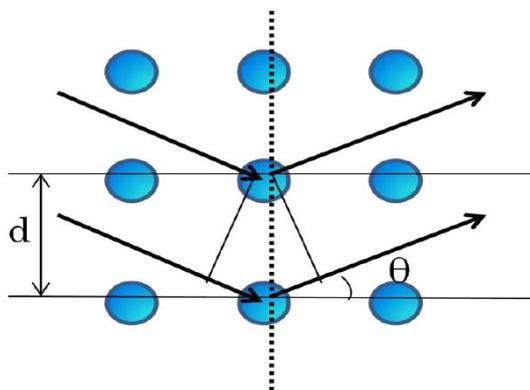


図 3-2 Bragg の回折原理の図

3.2.2 SQUID による磁性ゼオライトの磁化測定

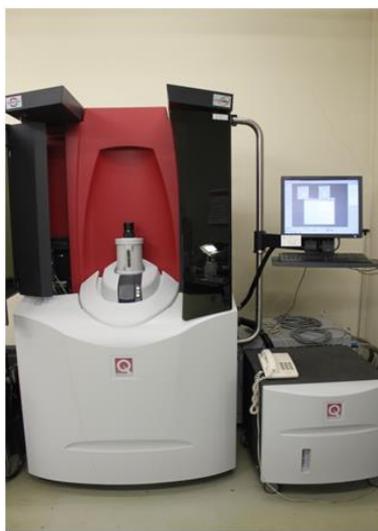


図 3-3 SQUID 装置

本研究では、磁気特性測定装置 MPMS SQUID VMS (Magnetic Property Measurement System SQUID VSM) を用いて、磁性ゼオライトの磁気特性を測定した。通常の MPMS と比べて非常に高感度であり、物質の微小な磁化を測定することが出来る。図 3-4 に SQUID の原理を示す。

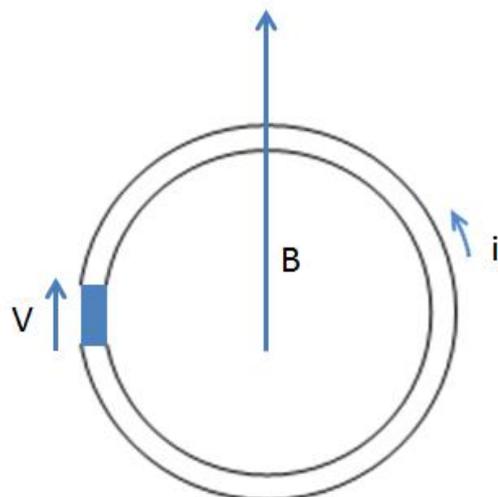


図 3-4 SQUID の原理

SQUID では、SQUID 素子と呼ばれる素子を使用し磁化を測定する。上図のようなリング状の超電導体があり、一部ごく薄い領域(図中の青い部分)を超電導が弱い状態にしてある。ここはジョセフソン効果が働く領域となっており、リング内に磁場が侵入することによりリングには超電導電流が流れる。ある程度大きな電流が流れると青い部分の超電導が壊れ、抵抗が生じる。よってこの部分には電圧 V が生まれ、この V から磁化を計測する仕組みである。この磁化測定の結果とシグナルの大きさから、磁性ゼオライトの特性を議論できる [45]。

3.2.3 ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) による元素定量分析

実験装置には以下の、Thermo 製 ICP 発光分析装置 (iCAP7200) を使用した。



図 3-5 Thermo iCAP7200

ICP(Inductively Coupled Plasm、誘導結合プラズマ)分析法は、液体試料にどの元素(定性)がどれくらい(定量)含まれているのかを知るための分析方法である。また、ICPにはICP発光分光分析法(ICP-AES)とICP質量分析法(ICP-MS)の2つの分析パターンがあり、いずれも水溶液試料中の約70元素を一斉に測定することが可能である。固体試料の場合は、分解や抽出により水溶液にすることで、測定が可能になる[46]。

ICP-MSは、プラズマ中でイオン化させた目的元素の質量数におけるイオン強度を測定することで元素分析を行うことができる。本研究では、実験装置に前者であるICP-AESを用いたので次の節にその原理について述べる。

3.2.3-1 ICP-AESの原理

ネブライザーで霧状にした試料溶液をプラズマトーチ内に導入する。すると、プラズマのエネルギーを外部から与えると含有されている成分元素(原子)が励起される。その励起された原子が低いエネルギー準位に戻るときに放出される発光線(スペクトル線)を測定することで発光線の位置(波長)から成分元素の種類を判定し、その強度から各元素の含有量を求めることができる。プラズマの生成には、アルゴンガスを流入し、トーチ管の先端部においたワークコイルに高周波電流を流す。高周波電流によりトーチ管内に生成される電磁場によりアルゴンガスが電離されプラズマを生成する。このプラズマは高い電子密度と高温(10000 K)を持ち、このエネルギーにより試料を励起発光させることができる[47]。

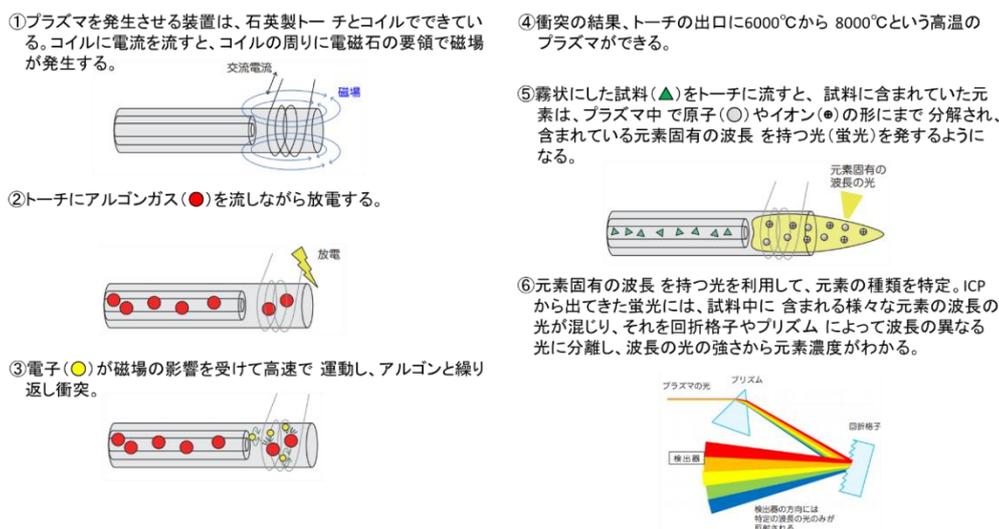


図 3-6 ICP-AES 分析の原理 [48]

また、装置にはシーケンシャル型とマルチチャンネル型のものがあり、目的によって使い分けられる[49]。

<シーケンシャル型>

回折格子を回転させて、一つの検出器(光電子倍增管)で光を検出する。1元素ずつの測定になるが、分解能が高くなる。

<マルチチャンネル型>

複数の検出器 (CCD) を使い、各々特定波長の光を検出する。分解能は劣るが、多元素同時測定が可能である。

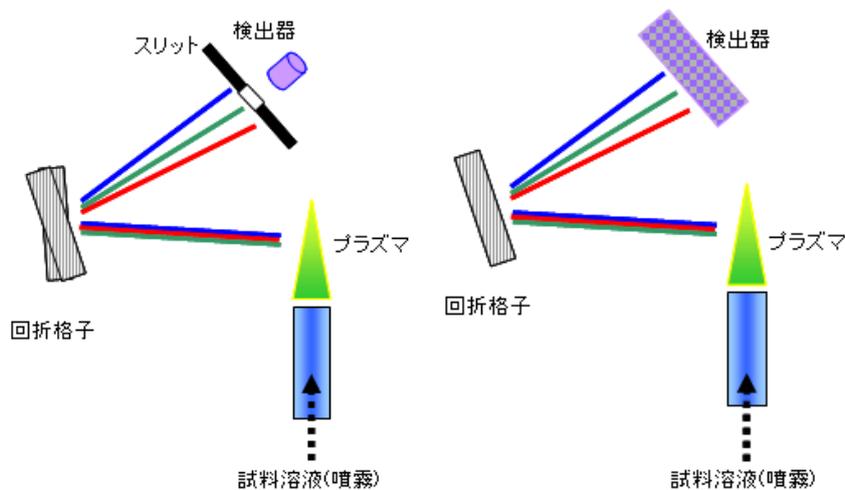


図 3-7 シーケンシャル型 (左図) とマルチチャンネル型 (右図) 概念図 [49]

3.2.3-2 ICP の特徴

発光分光分析の光源として ICP の優れている点を列記すると以下ようになる [50]。

1. 溶液試料が対象のため、検量線作成用試料の作成が容易であり分析精度も高い。
2. 多くの元素に対して ppb (µg/L) 前後の検出下限を有する。
3. プラズマが高温 (約 10,000 K) であること、ドーナツ状の穴に試料が入り、その滞留時間が比較的長いことから、化学的干渉 (後述) がほとんどない。
4. 自己吸収が少なく、検量線の直線範囲が 5~6 桁にもおよぶ。
5. 同一条件で多くの元素を励起でき、主成分元素、中成分元素、微量成分元素までの多くの元素を同時定量することができる。

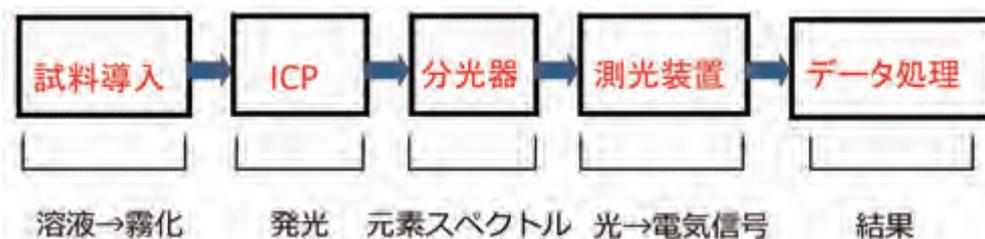


図 3-8 ICP 発光分光分析装置の構成

図 3-8 に ICP-AES の構成を簡単なブロック図で示す。大きく分けると、光源部・分光

部・測光部の3つに分けることができる。

この様なことから、ICP 発光分光分析法は、現在において無機分析の最も汎用的手法の1つとして幅広く利用されている。

3.3 物性付与のメカニズム

本研究では、ゼオライトなど元来磁性を持たない物質に磁性を付与することで新たな吸着剤の開発を行った。本節では、本研究で行っているゼオライトへの吸着性能・磁性という2つの観点で物性付与メカニズムの説明をする。

3.3.1 磁性ゼオライトへの吸着性能の付与

ゼオライトの骨格中には、分子レベルで細孔が備わっており、石炭灰からゼオライトを生成する際に水酸化ナトリウムと一緒に混合することで、細孔内にマグネタイトと Na^+ を取り込むことができる。図 3-9 の様に、 Na^+ を含んだゼオライトを NH_4^+ などを含む水溶液中に投入すると、ゼオライト中の Na^+ イオン水溶液中に放出され、 NH_4^+ が代わりに入る。

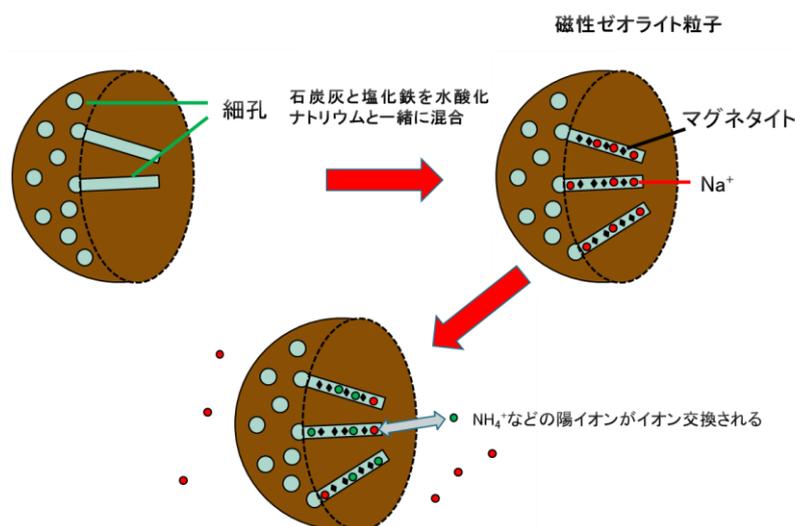


図 3-9 磁性ゼオライト陽イオン交換による吸着メカニズム

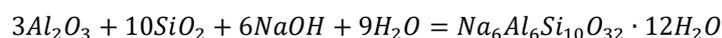
こうした性質を利用することで、溶液中のカチオンを特定のカチオンに交換し吸着することが可能になる。また、同時にマグネタイトを細孔内に取り込むため、これにより磁気分離が可能になる。

3.3.2 ゼオライトの担持メカニズム

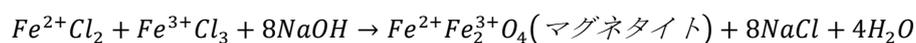
担磁とは、元々磁性を持たない、または磁性が弱い物質に何らかの手段を用いて磁性を付与する技術である。ゼオライトは、磁性を持たない材料であるため、担磁する必要がある。担磁手段は、化学的・物理的の2種類が存在する。

前節にある様に、ゼオライトは火力発電の廃棄物である石炭灰（主に二酸化ケイ素と酸化アルミニウム）を高温の水酸化ナトリウム溶液と長時間接触反応させる事で作製できる。ナノサイズマグネタイトは、高温の塩化鉄水溶液と水酸化ナトリウムを接触させることで作製できるので、これら2つの反応を同一ビーカー内で行うことで、ゼオライト内部にマグネタイトを生成しゼオライトを担磁させる。以下にそれぞれの反応式を記す。

ゼオライトの反応式



ナノサイズマグネタイトの反応式



3.4 磁性ゼオライトの作製方法

3.4.1 磁性ゼオライト作製装置

初めに、MZL を作製する際に用いた装置の仕様に関して記載する。



図 3-10 電子天秤 Sartoris CPA225D



図 3-11 ホットスターラー
FRONT LAB FLHS-D



図 3-12 スティラー アズワン P-2



図 3-13 恒温槽 東京硝子器械 FO-45N



図 3-14 電気炉 日陶科学株式会社

3.4.2 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ゼオライトの結晶構造

前述でも述べたが、本研究では石炭火力発電所から排出される石炭焼却灰を原料とし共沈法により合成した Na-P1 型ゼオライト ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) と呼ばれる、近年発見された高い陽イオン交換容量 (CEC) をもつゼオライトに磁性を付与した MZL の作製を試みた。Na-P1 型ゼオライトは、図 3-15 の様な結晶構造をしている。

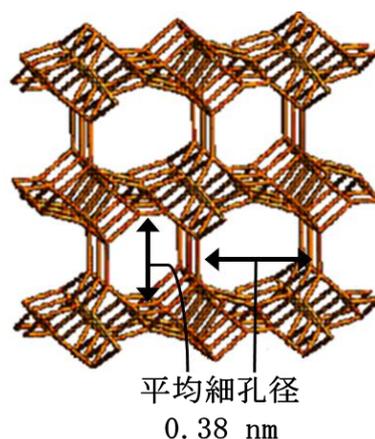


図 3-15 Na-P1 型ゼオライトの結晶構造

細孔径としては、[100]に $3.1 \text{ \AA} \times 4.5 \text{ \AA}$ 、[010]に $2.8 \text{ \AA} \times 4.8 \text{ \AA}$ の 2 種類の 8 員環を持っており、平均細孔径が約 0.38 nm である [51]。

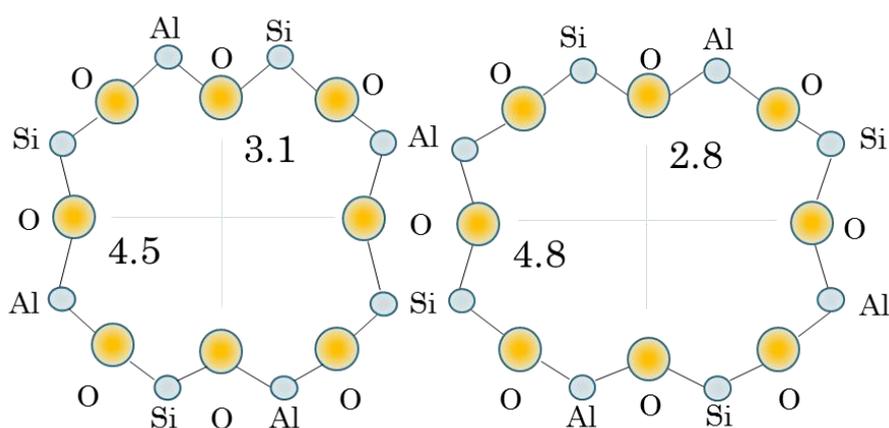


図 3-16 Na-P1 型ゼオライトの細孔径

今回は、石炭灰から MZL を作製した際における磁気分離性能の向上や、合成条件の最適化も含め研究を行った。

3.4.3 MZLの作製方法

まず初めに前置きとして、MZLの作製においては本研究で最も苦勞と時間をかけ現在の手順に辿り着いたことを述べたい。磁性粒子径は、磁気分離を行う際、流速の可能範囲に大きな影響を及ぼす（流速可能範囲に関しては4.2節で述べる）。この理由は、サイズが大きいほど式(2.3)にあるように、粒子体積が大きくなるため磁気力が強まりマグネットに引き寄せられやすくなるからである。反対に、1つ1つの粒子径が大きいほど表面積は小さくなるために、対象イオンの吸着能力は下がってしまう点も存在する。

本研究で作製したNa-P1型磁性ゼオライトは、小さな粒子が集まって1つの粒子として存在しているが、脆く壊れやすいといった点があった。その結果、水中で攪拌中に粒子径が小さくなるため、磁気分離実験において破過率（粒子が漏れ出る率）が高い問題が生じていた。この問題を解決するために、原料として使う石炭灰を初めから粒子径の大きなものを取り寄せ、その石炭灰を篩にかけてからMZLを作製したり、MZL作製行程の⑦の部分で4.3.2節にある磁気分離実験で行う方法でMZLが回収できたものを使用し、再度磁気分離実験を行うなどしたがいずれも上手くいかなかった。

そこで、作製行程において図3-17にある様に粒子径を維持させるために、ペレット化アニール処理により結晶化度を高め、物理的安定性を向上させ粒子の強度を増させようと試みた。

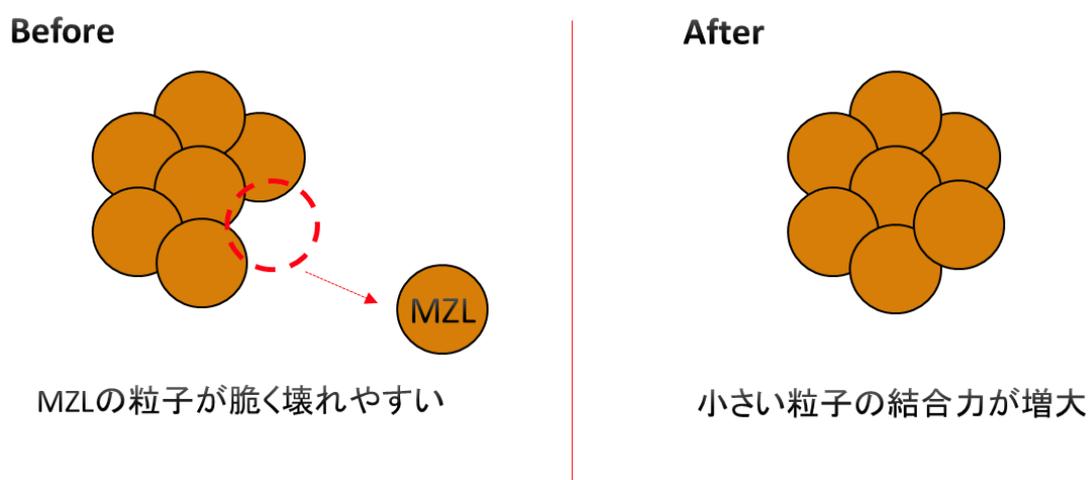


図 3-17 MZLのペレット化アニール処理前後でのイメージ

以下にMZLの作製方法を記す。

- ① 水 100 mL に NaOH 8.0 g を溶かし、2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を作製し、この溶液に石炭灰(フライアッシュ)15 g を添加する。
- ② 塩化鉄Ⅱ・四水和物 1.25 g をイオン交換水 25 mL に溶かす。

- ③ 塩化鉄Ⅲ・無水和物 2.0 g をイオン交換水 25 mL に溶かす。
- ④ ②と③の溶液を 300 mL 三角フラスコに入れ、混和しホットスターラーとスティラーで 15 分間 90 °C で攪拌しながら加熱する。(付属の温度計で測ると金属部分が溶けてしまうので、別に棒状温度計を用いて溶液の温度を測る。)
- ⑤ ①の溶液を④の溶液へ添加し、24 時間 95 °C で加熱攪拌する。この時、水が蒸発してなくなるので量が減ってきたら水を加える。設置済みのペットボトルに適当なイオン交換水を補充することで 1 日管理せずとも合成を続けることができる。
- ⑥ 永久磁石でフラスコ底に MZL を引き寄せながら塩基の廃液処理を行う。
- ⑦ イオン交換水で数回洗浄した後、恒温槽で 24 時間 50 °C で十分に乾燥させる。
- ⑧ 乳鉢と瑪瑙を使い 5 分間試料をかき混ぜる。

この時点で、基本的な MZL の作製は完成だが、以下の条件でアニールによる粒子径維持を行った。

- ⑨ 乾燥させた試料を 20 MPa の圧力をかけペレット化し、15 時間 200~600 °C で電気炉でアニールする。

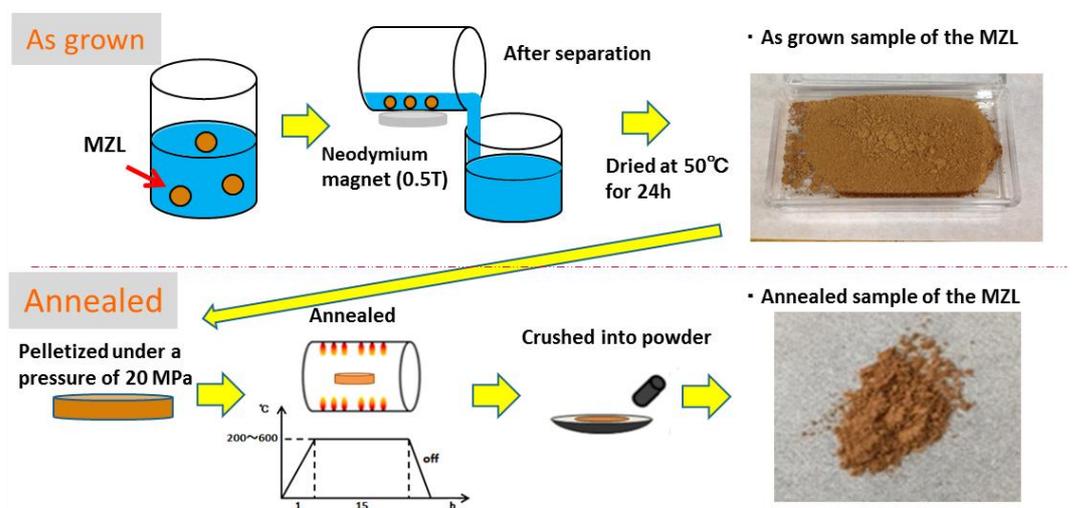


図 3-18 磁性ゼオライト作製のプロセス

本研究ではゼオライトの作製において、石炭灰に水酸化ナトリウムを高温で長時間接触させた。火力発電所の廃棄物として石炭灰は排出され、それを元にゼオライトを作製しているため、有効活用及び低コストで用いることができる。石炭灰の含有成分は炭種によって多少異なるが、主にケイ素とアルミニウムを多く含んでいる。今回使用した石炭灰の含有成分を図 3-19 に示す。

[JIS 項目]			[参考 項目]		
品 質	JIS A 6201 による規定値	試験値	項 目		試験値
二酸化けい素 %	45.0以上	61.68	酸化アルミニウム %		25.88
湿分 %	1.0以下	0.08	酸化第二鉄 %		5.45
強熱減量 %	5.0以下	2.1	酸化カルシウム %		3.26
密度 g/cm ³	1.95以上	2.22	酸化マグネシウム %		1.21
(1) 粉末度	45 μmふるい残分 % (網ふるい方法)(2)	40以下	メレンブルー吸着量 mg/g		0.35
	比表面積 cm ² /g (ブレン方法)	2,500以上			
フロー値比 %	95以上				
活性度指数 %	材齢28日	80以上			
	材齢91日	90以上			

図 3-19 石炭灰の含有成分

これより、石炭灰に含まれる SiO₂ と Al₂O₃ 比率は $SiO_2 / Al_2O_3 \cong 2.38$ となる。この値が高いとゼオライトを製造しやすい。その理由は、ゼオライトは Si と Al を含んだ構造を成しており、価電子数が 4 価である Si が安定であるためだと考えられる。また、Ca 含有率が高いと、Ca と Si が結合してしまうためゼオライト生成を阻害するという点もある。形成骨格が規則正しくなるにつれ従い、吸着性能が良くなることが知られている。石炭灰によって含有成分も異なるため使用するものにより性能も異なる。



図 3-20 塩化鉄Ⅱ水和物(左)、
塩化鉄Ⅲ水和物(右)



図 3-21 石炭灰と塩化鉄水溶液を混合



図 3-22 MZL 作製様子全体



図 3-23 MZL が永久磁石 (0.5T) に引き寄せられる様子

この様にして、MZL の作製を行った。

3.5 SQUID による質量磁化測定

3.5.1 測定方法

測定方法を以下に示す。

1. 試料を 2~5 mg 程度量り、サンプルホルダーに詰める。この際、ホルダーの外側に試料が付着しないように注意する。
2. 測定試料入りのホルダーはガラスの端から 66 mm の位置にくるように装着する。その際、ガラスが湾曲していないか確認する。
3. ガラスをロッドに装着した後、ロッドを SQUID に充填する。また、充填時は、静かに充填し、SQUID にガラスが擦れないように注意する。
4. SQUID の真空引きを行った後、10 Oe の磁場をかける。その後、サンプルの位置出しを行う。この待機時間の内に、測定プログラムの決定を行う。

SQUID を作動させて、試料の磁化を測定する。

3.5.2 質量磁化の測定結果

まず初めに、3.4.3 節の MZL 作製方法において、⑦の工程で MZL を何度かイオン交換水で洗い流す選別を行っている。そこで、この選別回数を質量磁化の相関性を評価するために質量磁化測定を行った。

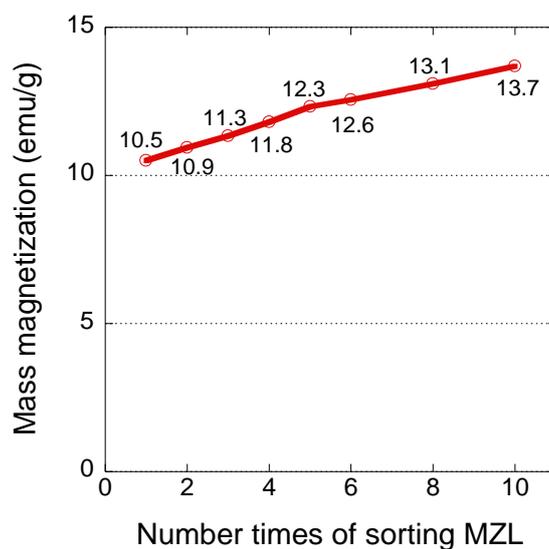


図 3-24 永久磁石(0.5 T)を用いた選別回数と質量磁化の依存性

図 3-24 にある様に、イオン交換水による MZL の選別を 1~10 回行った。この図から読み取れるように、選別回数が多いほど MZL の質量磁化は上昇することがわかる。これは、磁性の弱い粒子は流出し、強いものが残ると考えられるためである。

続いて、MZL 試料のアニール前の質量磁化と 15 時間 200~600 °C でアニールした試料を見比べ、アニールの前後で質量磁化に影響があるかどうかを確認した。

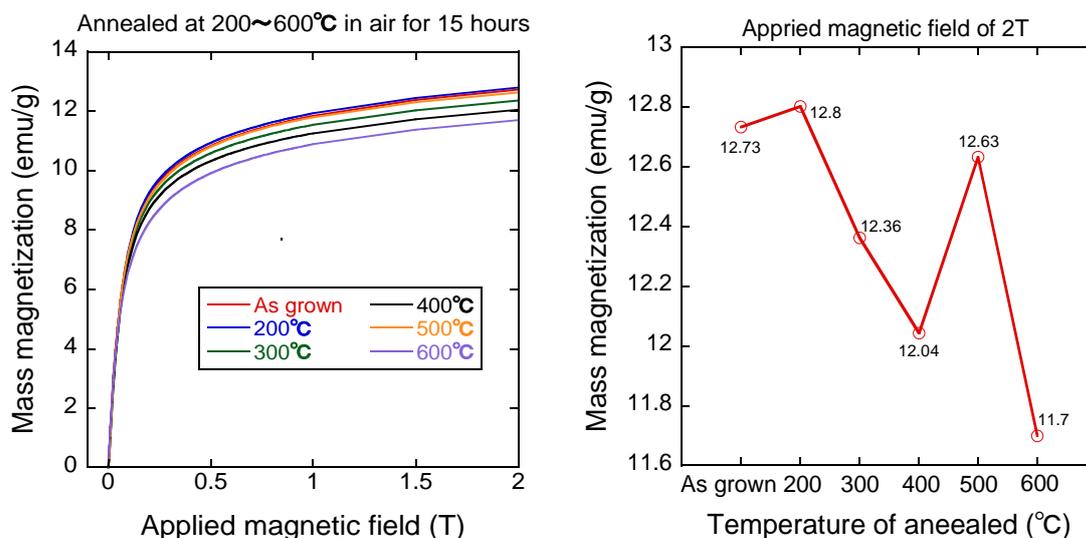


図 3-25 左) MZL の As grown~600°Cの磁化特性、右) 2T における質量磁化プロット

図 3-25 の左図によると、外部磁場が強まると共に質量磁化が上がっていくことがわかる。右図は、外部磁場 2 T におけるアニール温度の質量磁化の推移であるが、アニール前後による質量磁化の変化は多少上下しているものの、式(2.3)からわかる様に磁気分離性能に大きな影響を与えるとは言えない。実際、2 T の外部磁場を当てた際の As grown と 600 °C を比べてみても、質量磁化は、11.7~12.73 emu/g であり 1 emu/g 程の差しかなく磁気力の強さはほぼ変わらないと言える。

3.6 粒度分布測定

MZL の粒径サイズがどれくらいであるのかを評価するために、下記の RUFUTO 社の超超音波方式粒度分布・ゼータ電位測定装置 DT1200 を用いて MZL の粒度分布を測定した。

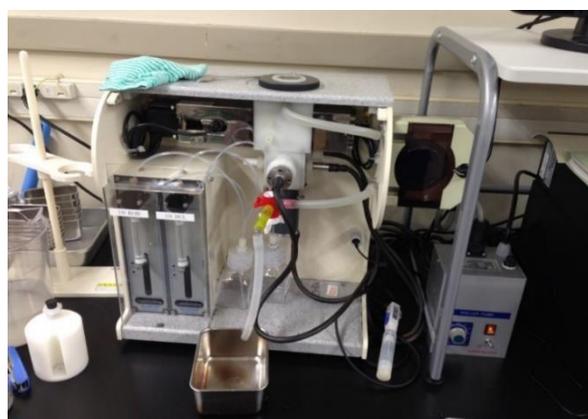


図 3-26 超音波式粒度分布測定装置 DT1200

3.6.1 測定原理

粒子分散溶液中を超音波が伝播する際に、粒子と超音波の相互作用によって音波のエネルギーが減衰する。その減衰率により粒度分布を測定する。減衰率は次の式で与えられる。

$$\alpha = \frac{20}{f[\text{MHz}]L[\text{cm}]} \log \frac{I_{in}}{I_{out}}$$

I_{in} : 超音波照射エネルギー強度

I_{out} : 超音波受信エネルギー強度

L : 発信子と受信子の距離

そして、その概念図と音波の減衰に関する6つの相互作用を次に示す [52]。

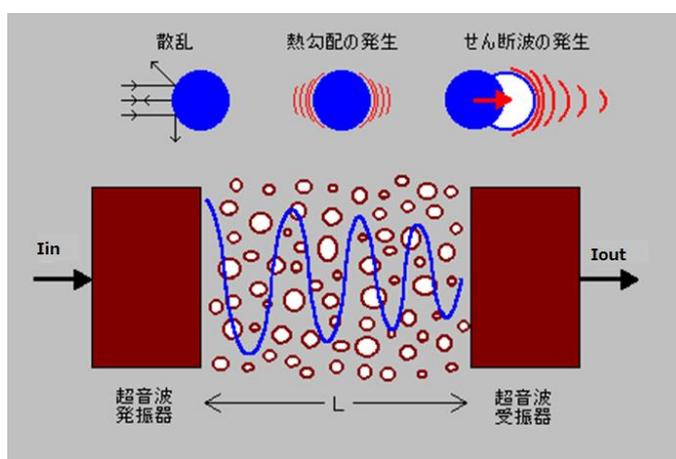


図 3-27 超音波の伝播と分散粒子の相互作用による音波の減衰 [52]

表 3-1 音波の減衰に関する6つの相互作用 [52]

① Viscous Loss (粘性損失)
超音波が照射されると粒子と溶媒との密度差により粒子が振動し、せん断波が発生し粒子表面から指数定数的に減衰する。これを解析することで、サブミクロン~ナノの固体粒子を解析することができる。
② Thermal Loss (熱的損失)
柔らかい粒子は、超音波により断熱膨張と断熱圧縮が繰り返され、粒子表面近傍で生じる温度勾配となり超音波が減衰する。これを解析することで、エマルジョンやラテックスの粒度分布を解析する事ができる。
③ Scattering Loss (散乱損失)
固体粒子の粒径が大きい場合、粒子表面で超音波が散乱する。これを解析することで数ミクロン以上の大きい粒子の粒度分布が解析できる。
④ Intrinsic Loss (物質固有の損失)
Intrinsic Lossは、粒子以外の液相部分(バルク層: 溶媒やブランク液)の超音波減衰のことで、粒子や溶媒の物質そのものが音波と相互作用することにより超音波が減衰します。
⑤ Structure Loss (構造損失)
粒子同士が全体或は部分的に粒子が網の目のように繋がることで、超音波の一部が減衰する。この構造を考慮して解析することでより正確な粒度分布が解析できる。
⑥ Electrokinetic Loss (動電氣的損失) :
電荷を持った粒子に超音波を照射すると、粒子が振動することで交流電場が発生し、超音波の一部が電気エネルギーに変換され超音波が減衰する。ただ、この減衰は上記①~④の減衰機構に比べ非常に小さく粒度分布の解析時には無視できるため、粒度分布解析には使用されない。

3.6.2 測定方法と測定結果

粒度分布の測定方法を以下に示す。

- ① 粒子濃度 1~40%の懸濁液 130 cc 程度を装置に投入する。
- ② パソコンで試料の情報を入力する。
- ③ 流路に注意してポンプのスイッチを入れ、懸濁液を循環させる。
- ④ 10 分ほどして結果が出力されたらポンプをとめ、懸濁液を捨てる。

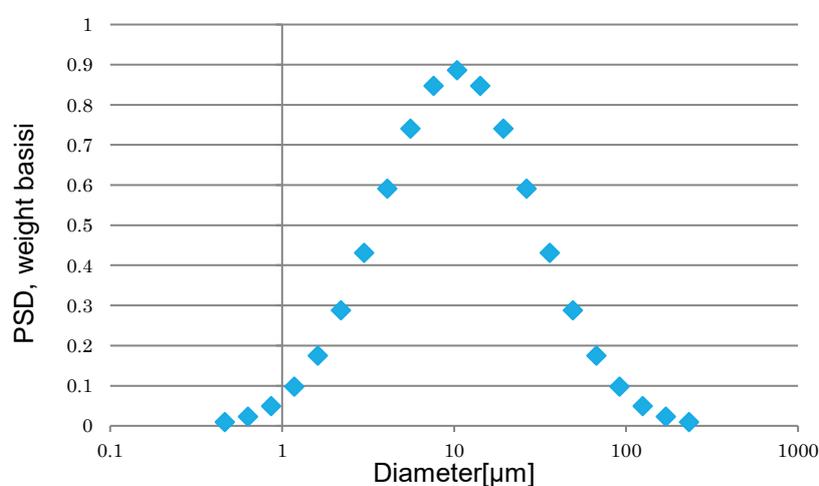


図 3-28 MZL (As grown) の粒度分布

上記のデータで用いた試料は、乳鉢と乳棒を用いアニール前 (As grown) の MZL を 5 分間すり潰したものである。これより、MZL の粒径は $1\ \mu\text{m}$ 以下から $100\ \mu\text{m}$ 以上のものまで分布し、幅広く分布していることがわかる。また、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の粒径の粒がもっとも多く存在していることが確認できる。

3.7 SEM による磁性ゼオライト表面形状観察及び元素マッピング

作製した MZL に対して表面形状観察を行った。観察には日本電子 JEM-2000FX を用いた。



図 3-29 電子顕微鏡 日本電子 JEM-2000FX

3.7.1 SEM を用いた表面解析の測定方法

SEM の測定方法を以下に示す。

1. 銅ホルダーをアルコールで洗浄する。
2. 複数試料を観察する場合の判別と管理のため、銅ホルダーの片面の端にダイヤモンドペンで印をつける（印の丁度裏側にどの試料を乗せたかで判断するため）。
3. 銅ホルダーのもう片面にカーボンテープをはりつける。この際、カーボンテープがねじ穴や銅ホルダーの外側にはみ出ないようにする。貼り付けた後は、白いシールをはがし、両面テープの状態にする。
4. カーボンテープの上に試料を乗せる。試料を乗せる際、0.5 mm 以上の厚みにすると観察時にピントが合わないので注意する。
5. 作製した試料を真空ポンプで 24 時間真空引きして保存する。
6. 試料の観察直前にカーボン蒸着を行う。



図 3-30 SEM 測定試料の例

SEM は観察に電子ビームを使用するため、ビームを照射された試料が加熱され、このとき試料に油分が付着していたり、試料内にガスなどが残留していたりすると、加熱により試料からガスが放出され、SEM 観察機器内の真空度が低下し、電子銃が故障してしまう。そのため、しっかりと真空乾燥を行う必要がある。また、観察試料に導電性がない部分があると、ビームが照射された場合に電荷が蓄えられて、観察する電子像に影響を与えてしまう。そのため、試料表面を導電性物質である金のスパッタやカーボンでコーティングする必要がある。これにより電荷が蓄積される前に銅ホルダーを經由して電荷が回収される。コーティングには、試料をカーボンテープ状に固定するということも兼ねている。

3.7.2 測定結果

SEM を用いた MZL の表面形状観察と解析結果を下記に示す。

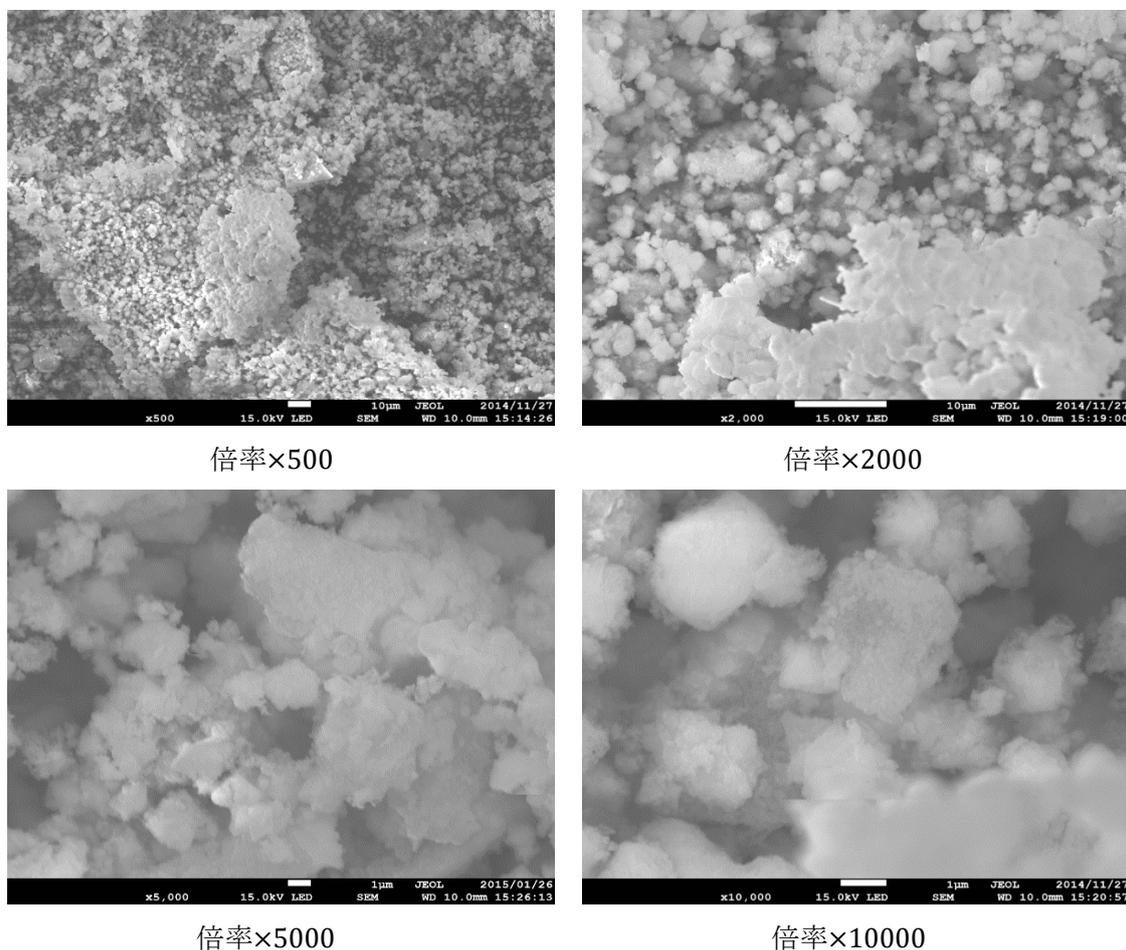


図 3-31 MZL の表面形状

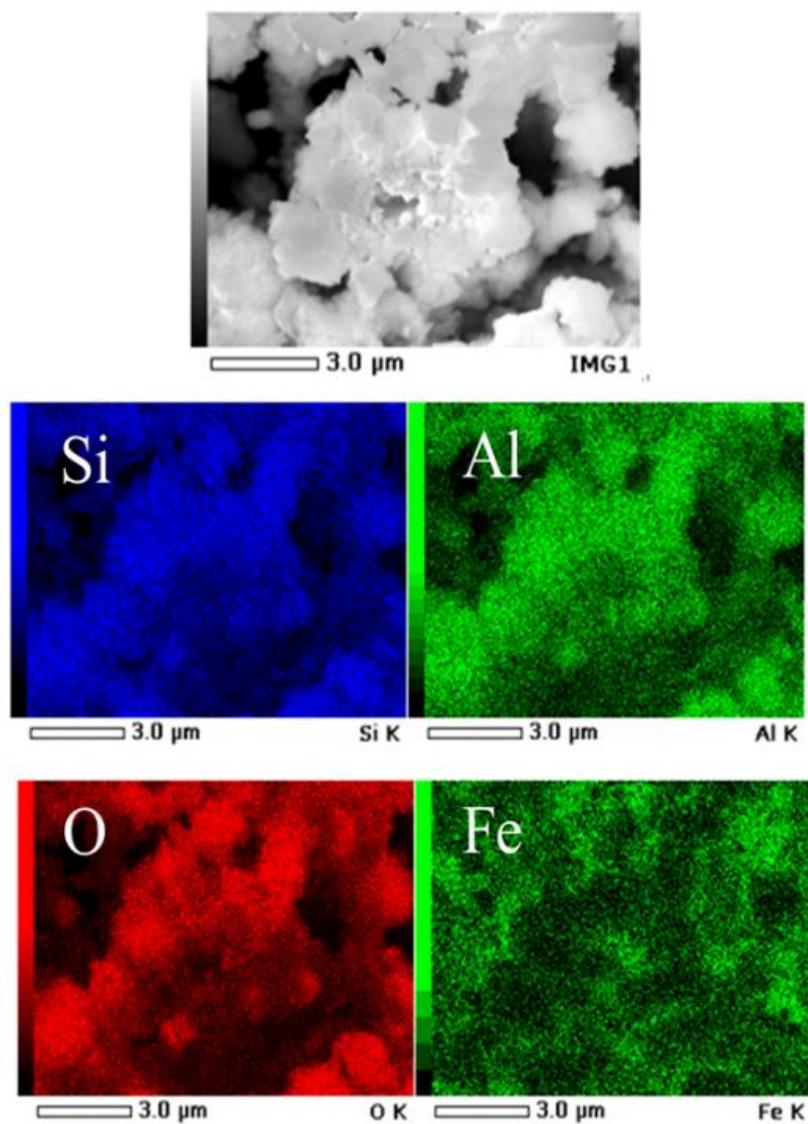


図 3-32 SEM による MZL の元素マッピング

図 3-32 にある様に、MZL 表面には Si,Al,O が主として含まれているのがわかる。Fe はそれら元素には及ばず、表面にはそれほど存在していないのがわかる。これは、MZL の骨格は、Si,Al,O を大部分で構成元素として成していることからだと考えられる。SEM による元素マッピングにより明らかになった。

3.8 STEMによる内部構造観察及びEDXによる元素マッピング

日本電子JEM-3200FSを用い、作製した磁性吸着剤に対して透過像観察及び元素マッピングを行った。



図 3-33 電子顕微鏡 日本電子 JEM-3200FS

3.8.1 STEMを用いた元素マッピングによる内部構造の測定方法

水簸法による TEM 用の測定方法を以下に示す。

- ① 測定試料が $5\ \mu\text{m}$ 以上の大きさの場合、10 分程度すり鉢で十分に粉碎を行う。
- ② イオン交換水 50 mL に粉末試料を 2 mg 程度投入し、ガラス棒で攪拌する。
- ③ 10 分程度ビーカーを静置して、懸濁した試料をある程度沈殿させる。
- ④ ピペットで懸濁液を吸い上げ、銅メッシュの面に一滴おとす。
- ⑤ 作製した試料を真空ポンプで 24 時間真空引きし、乾燥させる。
- ⑥ 光学顕微鏡で観察し、銅メッシュ上に試料がなければ、再度懸濁を一滴おとす。
- ⑦ 作製した試料を真空ポンプで 48 時間真空引きし、試料中の水分を完全に飛ばす。



図 3-34 TEM 測定試料の例

3.8.2 測定結果

STEM を用いて MZL の TEM 画像を撮影した。

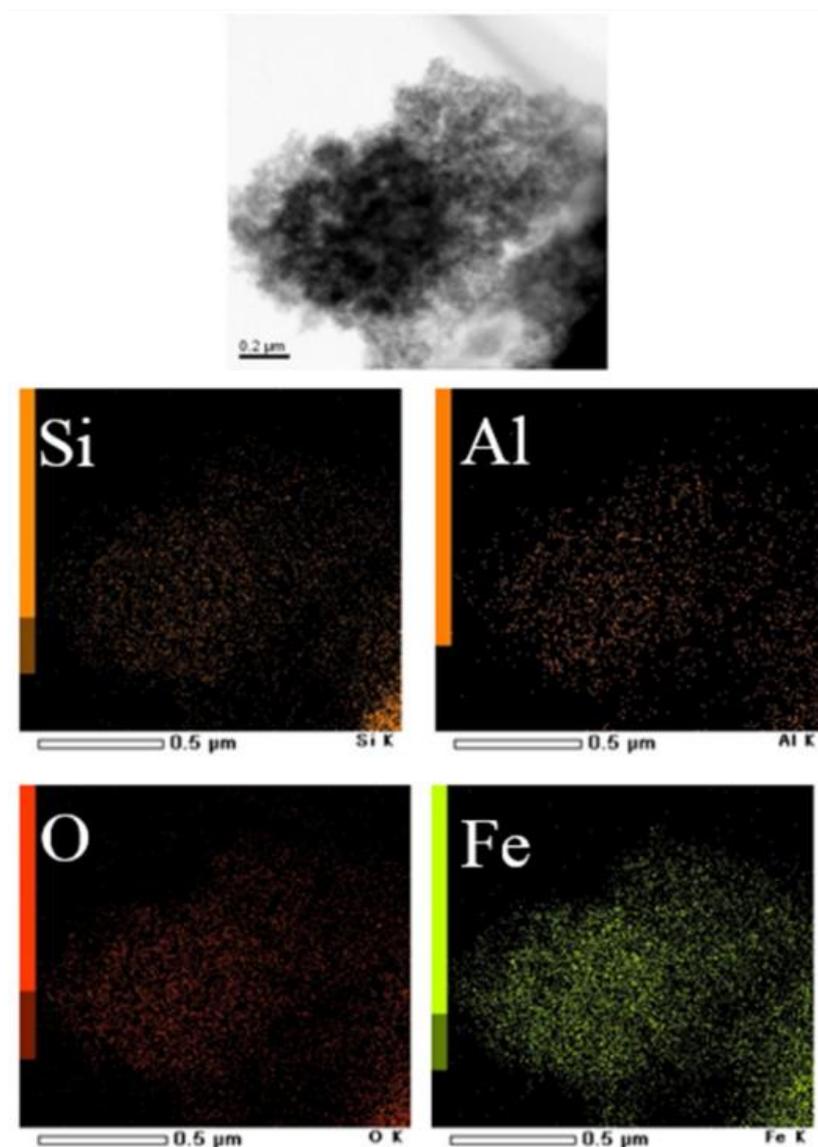


図 3-35 STEM による TEM 画像（上）及び MZL の元素マッピング

TEM 画像より、画像に黒色のものが点在しているのがわかる。それを取り囲むようにに灰色のものが分布している。この画像を元素マッピングで示しているのが下の4つの画像である。これにより、黒色部分を占拠しているのが Fe であり、Si, Al, O は満遍なく一様に分布し、均一に磁化が保たれているとわかる。TEM 画像は、試料の内部を写し出しているものであるから、Fe が内部に多く取り込まれているのが読み取れる。これより、マグネタイトが MZL 内に生成されたことがわかり、Si, Al, O は MZL の骨格構造の元素であることからマグネタイトを包むように存在しているのが元素マッピングにより明らかになった。

3.9 X線回折による磁性ゼオライトの結晶構造 (XRD 測定) 解析

X線回折を用いた結晶構造の解析を行う。測定では Rigaku MiniflexII を用いた。

3.9.1 測定補法

この測定方法を以下に示す。

- ① 試料を載せるプレパレートをエタノールで洗浄する。
- ② プレパレートにある溝に測定試料を載せ、溝の縁の高さと平行になるように試料全体を均す。均し方が不十分だと、正しい測定結果が得られないので注意する。
- ③ Rigaku MiniflexII に完成した試料を設置し、測定する。

3.9.2 測定結果

まず初めに、アニール前の MZL の XRD 測定結果を記載する。

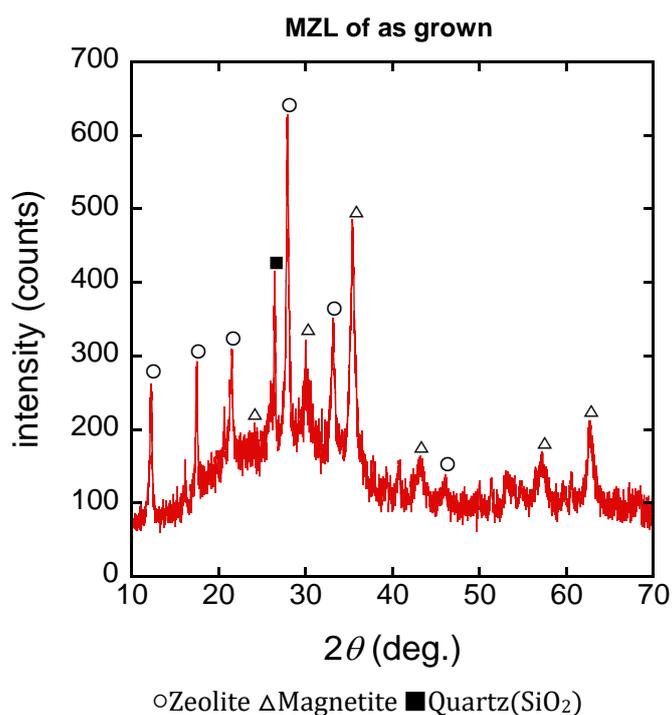


図 3-36 MZL の XRD スペクトル測定

図 3-36 に、Na-P1 型ゼオライト、及びマグネタイトのピークをそれぞれ対応させて表示した。○がゼオライトピークを示し、Δがマグネタイトピークである。Quartz としては、SiO₂ が考えられる。以上のスペクトル測定から MZL のピークが、Na-P1 型ゼオライトとマグネタイトのピークと一致することが確認された。これより、作製した MZL は、マグネタイトが磁気シーディングされた Na-P1 型ゼオライトであることがわかる。

続いて、この MZL を 200~600°C で大気中で 15 時間アニールした MZL の XRD 測定結果について述べる。

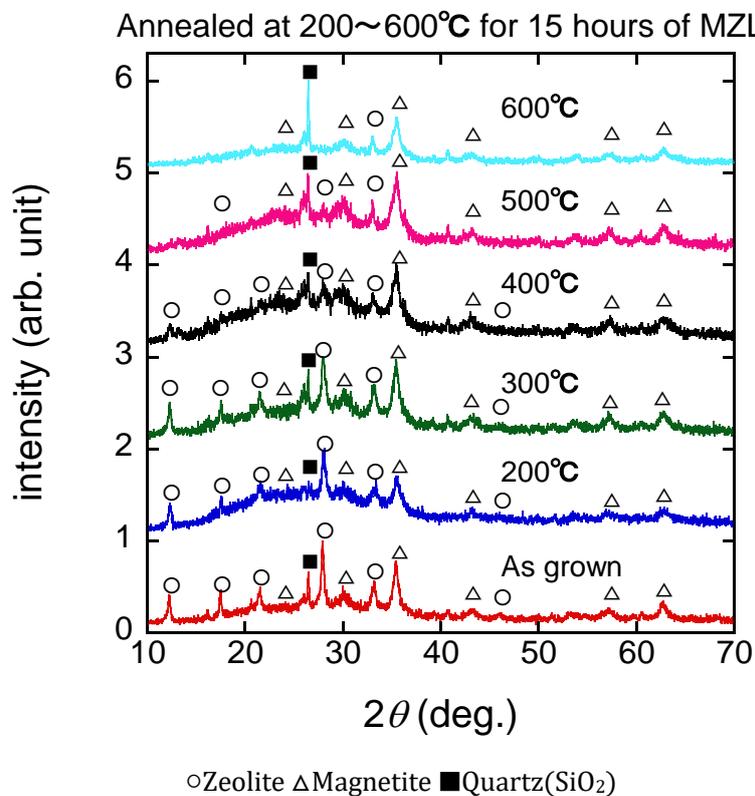


図 3-37 As grown~600°Cアニール XRD 測定

図 3-37 は Asgrown~600 °Cまでアニールした、XRD 測定結果の規格化したものである。図から読み取れるように、アニール温度上昇と共にゼオライトピークが消滅していくのがわかる。600 °Cに至ってはゼオライトピークがほとんど見えない状態であった。これは、MZLに含まれる Na の蒸発温度が 291 °Cであることから、徐々に気化していくからだと考えられる。また、Quartz である SiO₂ ピークの強度が増していき、結晶が成長しているのがわかる。このことから、アニール温度が高いほど NaP1 ゼオライトが本来持っている、イオン交換能力 (CEC)が低下していくのではないかと考えられる。

第4章 磁気分離実験

4.1 諸言

本章では、作製した MZL の磁気分離性能を評価するために、理論式より導いた限界流速及び、磁気分離装置を用いて理論を基に実際に実験を行い、磁性吸着剤として磁気分離が可能であるかを判断した。

4.2 磁気分離速度

磁気分離では、2.2.1 節にあるように磁気力 F_m は大きく分けると、磁性吸着剤の体積・磁化・外部磁化勾配の 3 要素に依存する。このことから、分散媒中の懸濁微粒子を効率良く回収するためにはこの 3 要素を大きくすればいいことがわかる。

4.2.1 磁気分離可能な流速の計算

2 章で記述した通り、磁気分離は磁気力がドラッグ力(水の粘性抵抗力)よりも大きくなることで分離することができる。

$$\text{運動方程式 } ma = F_m + F_d \quad (4.1)$$

$$\text{磁気力 } F_m = \frac{4}{3}\pi r_p^3 \cdot \mu_0 \cdot M^* \cdot \nabla H, (M^* = m_p, \nabla H = \frac{M_w}{\alpha}) \quad (4.2)$$

$$\text{ドラッグ力 } F_d = 6\pi\eta r_p (v_f - v_p) \quad (4.3)$$

この磁気力とドラッグ力のつり合いを解くことで、簡易的に磁気分離速度の限界値を求める事が出来る。 r_p は磁性粒子の半径、 μ_0 は真空の透磁率、 η は流体の粘性係数、 v_f は流体速度、 v_p は粒子速度である。つり合いの方程式を解くと以下になる。

$$v_f = \frac{2\mu_0 r_p^2 M_w m_p}{9\eta\alpha} \quad (4.4)$$

これにより、磁気分離可能限界速度を求めることができた。 M_w は磁性細線の磁化、 m_p は MZL の磁化、 α は磁性細線の半径を表している。理論計算では、透磁率、磁性細線の半径、流体粘度は固定値とし、作製した吸着剤の最大磁化を式(4.4)に与え、印可磁場に対する限界流速の依存性を確認する。また、印可磁場が変化することで、磁化 M_w と m_p はその都度変化する。

4.2.2 磁性吸着剤の粒径サイズによる磁気分離速度への影響

本研究の磁気分離実験では、磁性細線に SUS430 を用い実験を行った。そこでまず、SUS430 の質量磁化特性を SQUID を用いて測定した。

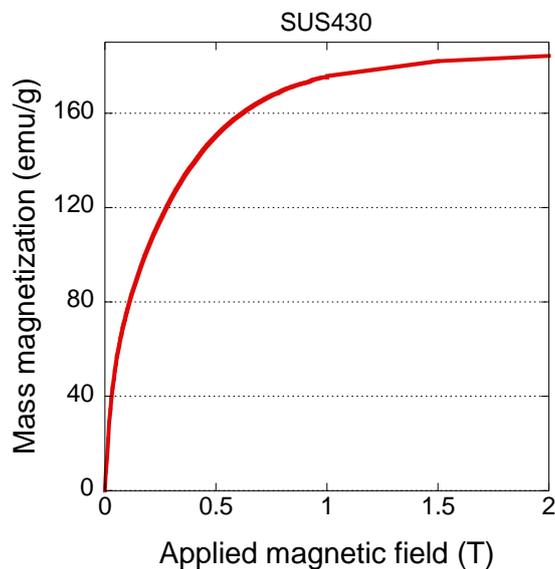


図 4-1 SUS430 の質量磁化特性

SUS430 の質量磁化は見てわかる様に、印加磁場を強めていくと曲線を描くようにして質量磁化が増していく。印加磁場 2 T で質量磁化 184.24 emu/g であった

続いて、磁気分離可能な流速の予測計算を行う。MZL 粒子は、SUS430 磁性線に引き寄せられ捕らえられることで磁気分離される。そこで、MZL の粒径のサイズがどの程度磁気分離可能な流速に影響を与えるのかを前節の理論計算より求めた。粒径は、粒度分布測定結果の平均値である約 10 μm の半径以下、すなわち 5 μm 以下で行った。この理由として、粒度分布の最頻値や平均値を計算に使用してしまうと、粒径の小さな粒子を考慮できず適した理論計算ができないためである。

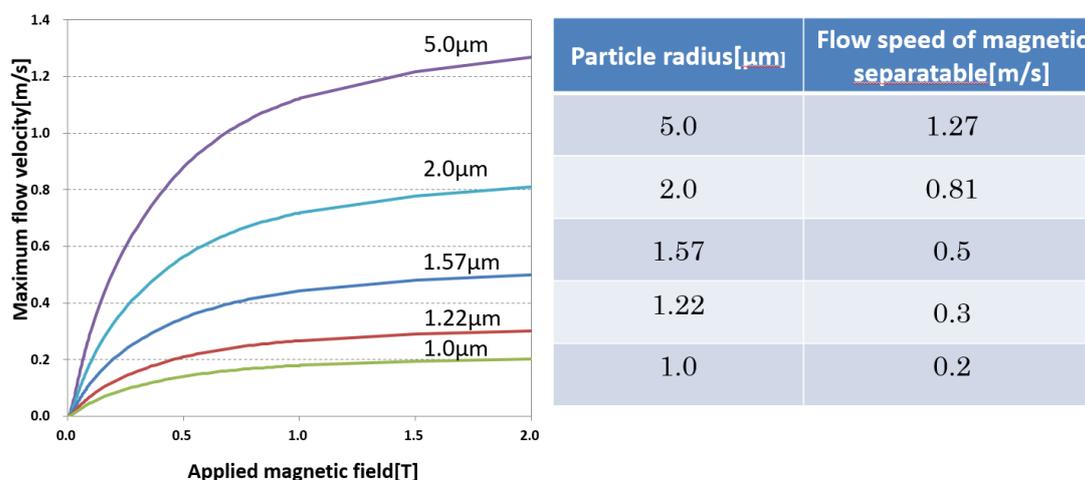


図 4-2 磁気分離可能予測計算

図 4-2 は、磁気分離可能である限界流速の磁性粒子の粒径依存を示している。ここで、真空透磁率 $\mu_0 = 1.26 \times 10^{-6}$ [H/M], 磁性細線半径 $\alpha = 5 \times 10^{-5}$ [m], 水の粘性係数 $\eta = 1 \times 10^{-3}$ [Pa·s] としている。これより、粒子のサイズが大きいほど磁気分離可能な流速がより速いことがわかる。実際、粒径 $5 \mu\text{m}$ の際、磁気分離可能な限界流速は 1.27 m/s となっているが、粒径 $1 \mu\text{m}$ では 0.2 m/s となっている。これは、式(4.4)にある様に磁性粒子の半径が 2 乗とかかり、限界流速値に影響を大きく与えることからわかる。そして、粒径が大きいものほど磁束モーメントの数が多く存在するため、磁気力が高まるからだと考えられる。

そこで本研究では特にこの粒径サイズに着眼し、脆弱な MZL 粒子の粒径保持を試みるために、As-grown 試料にさらに圧力をかけてペレット化し、その後アニールすることにより、結晶化度を高め、物理的安定性を向上させる効果を狙った。

また、この図から印加磁場 $0 \sim 1 \text{ T}$ に対して、磁気分離可能流速は急激に速まり、 2 T に近づくにつれ飽和傾向にあるのがわかる。この理由としては、印可磁場が上昇したことにより、磁性吸着剤及び磁性細線の磁化が飽和してしたためだと考えられる。実際に、図 3-25 にある吸着剤の磁化と図 4-1 にある磁性細線の磁化を予測計算と比較すると、 $0 \sim 1 \text{ T}$ までは急上昇し 2 T 付近でなだらかになり飽和していくが、これは、式(4.2)にもあるように、磁気力の 3 要素である磁性吸着剤の磁化と磁性細線の磁化勾配に対応するためにこの様な傾向がみられると考えられる。

これらから、磁気分離実験では印可磁場 2 T で超電導マグネットを用いた。このメリットとして、飽和磁化を生み出す必要最低限の磁場を用いることによるシステムの消費エネルギーの抑制、かつ磁気分離効率を十分に高める期待ができる。

4.2.3 COMSOL Multiphysics によるシミュレーション

本研究では、粒子の捕獲を考察するにあたり、マルチフィジックスのシミュレーションソフトである COMSOL Multiphysics を用いて磁気分離実験での解析も行った。粒子軌跡モデルを適用した。はじめに、超電導マグネット内の磁性細線の疑似的なモデルを COMSOL Multiphysics 上で作製した。

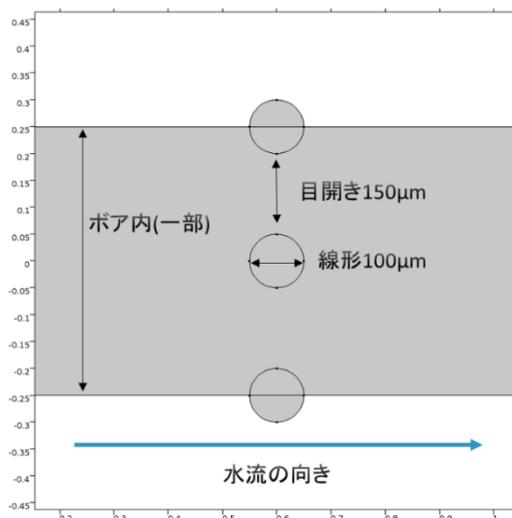


図 4-3 COMSOL で作製した磁性細フィルタのモデル

磁性細線には SUS430 を用い磁気分離実験と同様のものを扱った。次節でも述べるが、SUS430 磁性細線の仕様は、目開き 150 μm 、線径 100 μm であり、それを丸めてキャニスタと呼ばれる筒の中に充填して磁性線フィルタとして用い磁気分離を行う。図 4-3 に示しているのは、超電導マグネットのボア内中心の一部であり、磁性細線を簡易的に 3 つ並べたモデルを作製した。媒質は水としていて、磁気分離の全体の模式図は図 4-12 に示しているので参照してもらいたい。

本節では、均一磁場 2 T をかけ 2 次元モデルにより磁束密度分布及び粒子軌跡モデルと流速におけるシミュレーションを行った。

表 4-1 シミュレーションで使用した物性値

MZL の半径	1~10 [μm]
MZL の密度	2.01 [g/cm^3]
水の流速	0.1~0.5 [m/s]
磁性細線 SUS430 の磁化	図 4-1 に準じる
初期磁束密度	2 [T]
磁束密度 2T の時の MZL 比透磁率	1.01616664
MZL の磁化	12.8 [emu/g]

シミュレーション結果

以下に、媒質である水の流速 0.1~0.5 m/s と MZL の粒径を 0.1,0.3,0.5 μm と変えた時のシミュレーション結果を載せる。

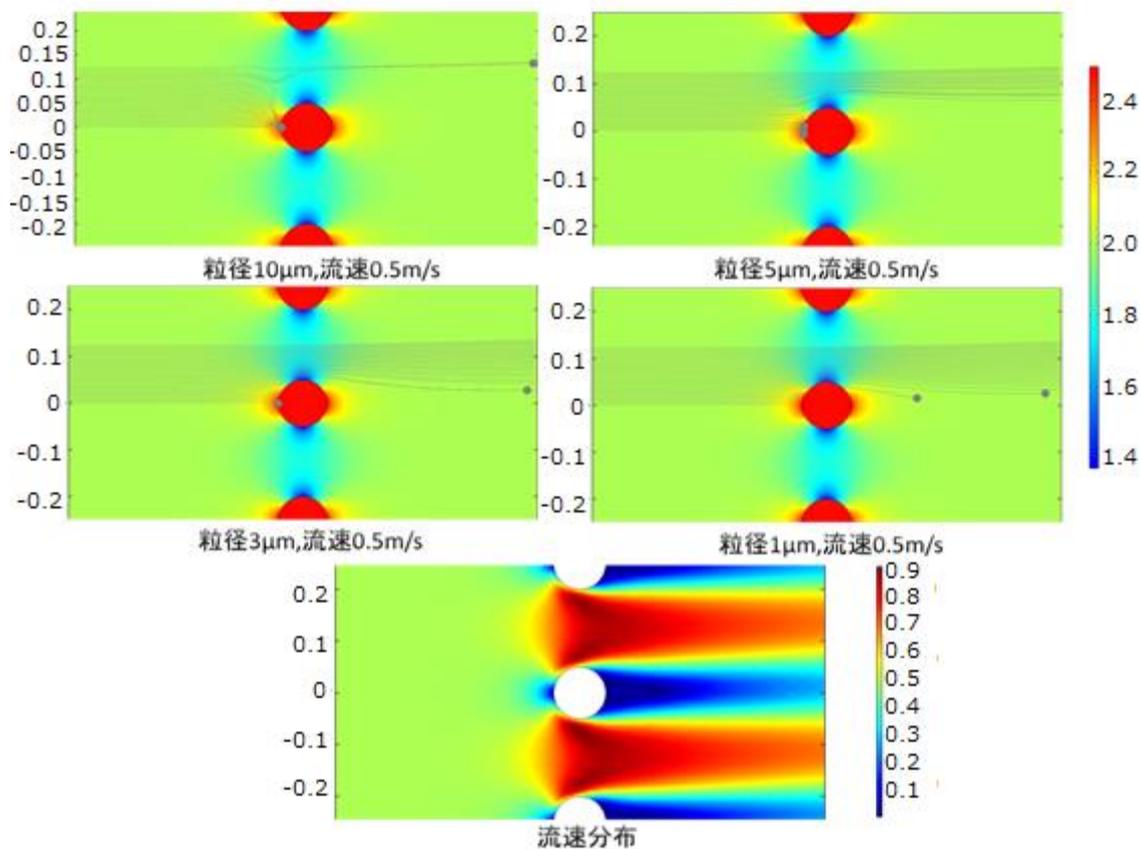


図 4-4 流速 0.5 m/s で MZL 粒径 0.1~10 μm の際の粒子追跡モデル及び流速分布

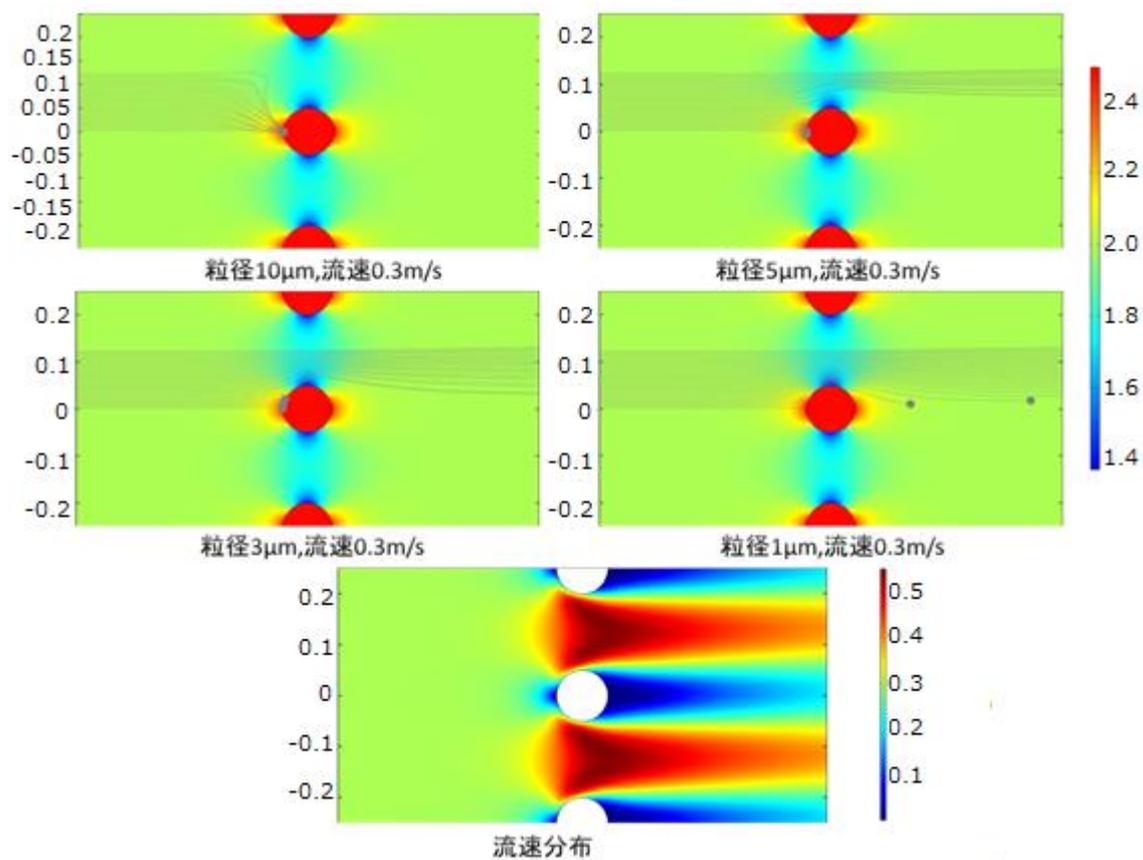


図 4-5 流速 0.3 m/s で MZL 流径 0.1~10 μm の際の粒子追跡モデル及び流速分布

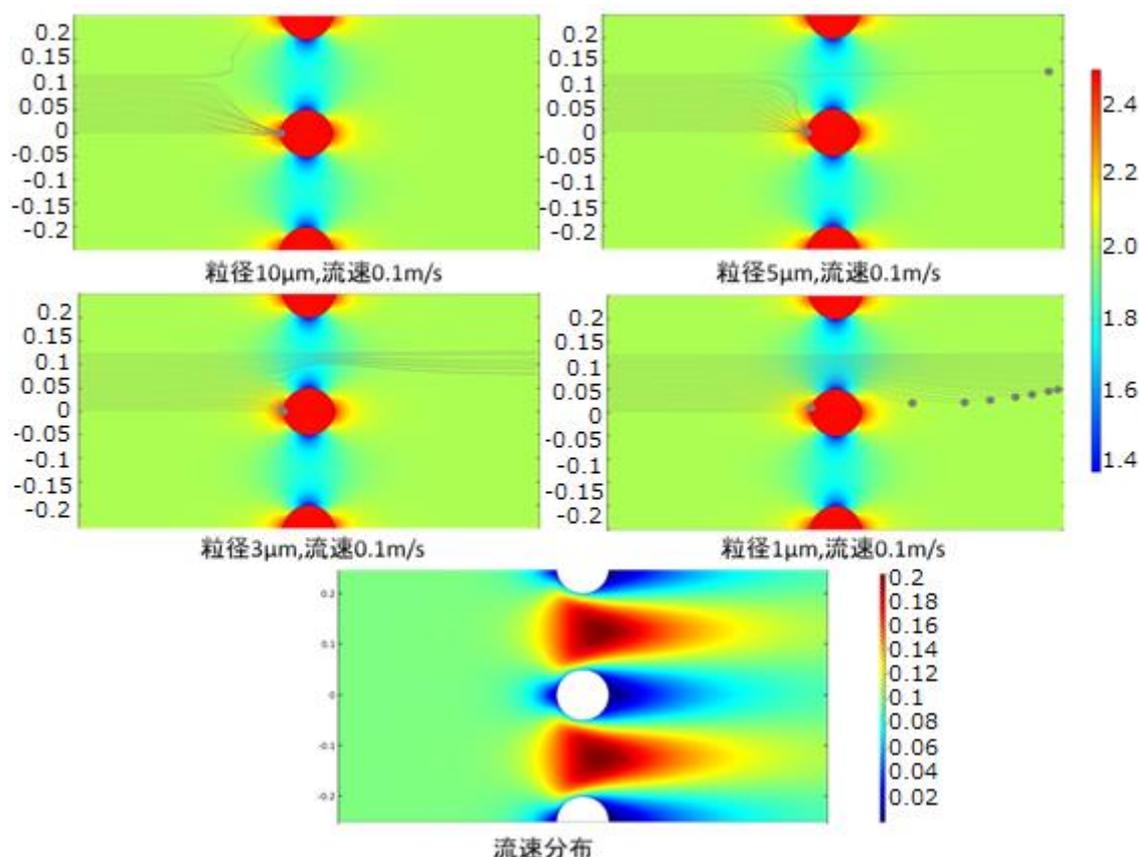


図 4-6 流速 0.1 m/s で MZL 粒径 0.1~10 μm の際の粒子追跡モデル及び流速分布

	流速 0.5 m/s	流速 0.3 m/s	流速 0.1 m/s
MZL粒径 10 μm	88 %	100 %	100 %
MZL粒径 5 μm	48 %	44 %	96 %
MZL粒径 3 μm	4 %	12 %	56 %
MZL粒径 1 μm	0 %	0 %	8 %

図 4-7 MZL 粒径 1~10 μm における磁気分離回収可能範囲

図 4-4,図 4-5,図 4-6 のそれぞれ上部 4 つは、直径 100 μm の磁性細線に、印加磁場 2 T を X 軸正方向に与えたときの磁束密度分布と MZL が左から右に流れた時の粒子軌跡を表している。一様である 2 T の磁場が磁性細線近傍に働き、鉛直線方向に強い磁場が生じ、MZL が磁性細線の鉛直線方向にトラップされるのわかる。それぞれの図の下部に示しているのは、流速分布である。直径 100 μm 磁性細線 3 本に水が X 軸正方向に流れた場合の流速の変化を表しているのを、 X 軸正方向に与えたときの磁界である。磁性細線にせき止められ

た水の流れは緩やかになる一方で、磁性細線の目開きの間では速度が速まっている。これより、磁性細線のY軸上の磁性細線近傍は磁性吸着剤に対して、磁気力及び粘性抵抗力による斥力を与えると考察できる。そのため、磁性細線を数本で考える場合、一度細線近傍に流された吸着剤が再び磁性細線に吸着されることは難しいと思われる。しかし、実際に磁性細線はメッシュ状になっており、幾つもの磁性細線がそれぞれの近傍に存在するため、互いの磁気力や流速変化の影響が存在すると考えられる。そのため、より実際の実験に近づけるためには磁性細線同士の影響を考慮してシミュレーションを行う必要があるが、本研究では計算をより簡便にするためにより簡便な方法で取り組んだ。

続いて、流速を変化させたときのMZLの粒子軌跡の違いについて述べる。粒子は、流速が緩やかになるにつれ磁性細線へと引き寄せられる数が多いことが読み取れる。これは、式(2.5)にもあるように、ドラック力が小さくなることで磁気力による働きが大きくなるためだと考えられる。次に、粒径を変化させたときの粒子軌跡の違いについて述べる。どの流速でも同じことが言えるが、粒径が大きいほど磁性線を通り過ぎずに、磁性線に引き寄せられる粒子数が多いことがわかる。これは、前節で説明した通りであり、理論式とシミュレーション結果が一致することが確認できた。また、それぞれのシミュレーション結果を元に、図4-7に磁気分離回収可能範囲をまとめた。これより、粒径5 μm においては流速0.1 m/s以下であれば、96%以上の高い回収率であることがわかった。また、粒径10 μm で流速0.3 m/s以下であれば、粒子は漏れることなく全て回収された。反対に言えば、流速0.3 m/sの際では粒径10 μm 以下より小さいほど漏れる量が多くなるため、粒径サイズの維持が重要であることが確認できた。

4.3 磁気分離実験方法及び実験条件

この節では、どの様に磁気分離実験を行ったのか、実験における条件や実験後の結果について述べていく。

4.3.1 実験装置

初めに、磁気分離で使用した装置に関して記載する。使用した装置は、超電導マグネット・磁性線フィルタ・ポンプであり、これらを組み合わせることで磁気分離実験を行った。

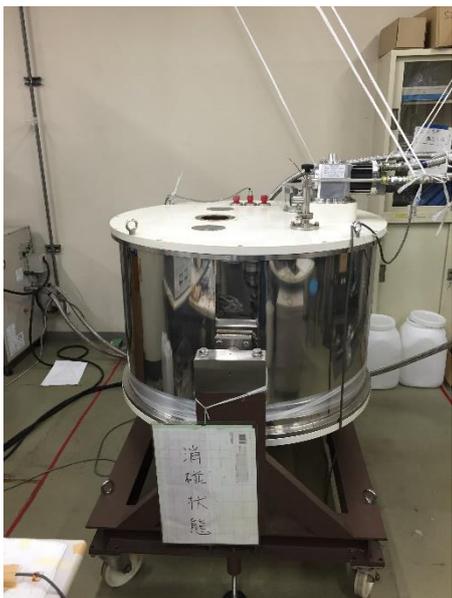


図 4-8 100 mm ボアの 10 T 超電導マグネット JASTEC JMTD-10T100SS



図 4-9 キャニスタ



図 4-10 SUS430 の 100 μm 磁性線フィルタ



図 4-11 流速可変ポンプ
Masterflex L/S 07523-60

実験で使用した SUS430 では、網目状に組まれたものを採用し、それを丸め込んで棒状にしてキャニスタの中に磁性線フィルタとして充填させた。SUS430 は、典型的な強磁性体であり、磁気勾配の発生に非常に適した面を持っている。また、磁場勾配は細線が細い方が高勾配になる一方、細すぎると流れの力に対する物理耐性が劣化する点がある。そこで実験で

は、ある程度の速度にも耐えられる、線形 100 μm ・目開き 150 μm の SUS430 を使用した。この SUS430 磁性線フィルタを円筒状に丸めてキャニスタの内部に装填した。

使用したキャニスタは、内径 7 mm、長さ 750 mm の円筒形アクリルパイプからできている。水を汲み上げるポンプの最大流速は 2300 mL/min であり、これを元に計算すると

$$\text{最大流速} = \frac{2300[\text{mL}/\text{min}]}{3.5^2 \times \pi[\text{mm}^2]} = 59.76[\text{m}/\text{min}] = 0.996[\text{m}/\text{s}]$$

と求められ、約 1 m/s まで水を送ることができる。キャニスタに挿入した磁性線フィルタの占積率 λ は、8%程度が適していることがわかっており [53]、フィルタの体積 V 、密度 d 、質量 m 及びキャニスタの体積 V' より計算できる。使用した SUS430 磁性細線(密度 7.70 g/cm³)は 14.376 g であったことから、磁性線フィルタを、縦 60 cm・横 7.5 cm にカットし、占積率 λ を求めると

$$\text{占積率 } \lambda = \frac{V}{V'} = \frac{m}{V'd} = \frac{14.376[\text{g}]}{0.35^2 \times \pi \times 60[\text{cm}^3] \times 7.70[\text{g}/\text{cm}^3]} = 0.0809$$

となり、占積率 8.09%と実験に適した値に調節した。

以上の様に、磁性線フィルタを充填したキャニスタを超電導磁石内に挿入する事で、細線近傍で高磁気勾配を生み出すことができる。

4.3.2 実験方法

まず初めに、実験手順を下記に記載する。

- ① 12 L の水の中に MZL を 600 mg/L で投入した懸濁液を攪拌機で攪拌し、十分に MZL を分散させる。
- ② 超電導磁石のスイッチを入れ、2 T の磁場を超電導磁石内に発生させる。
- ③ ポンプにより、懸濁液を超電導磁石内に流し込み、磁気分離を行う。
- ④ 磁気分離後の懸濁液（初めと終わりの 1 L は回収せず）1 L ごとに取り分け、10 L の懸濁液を十分に静置することで破過した MZL を沈降させる。
- ⑤ 沈降した MZL を永久磁石で回収し、恒温槽にて 50 °C・24 時間乾燥させ、電子天秤及び、SQUID を使用して 1 L ごとの破過質量を測定・算出する。

続いて、磁気分離実験の概略図を記載する。

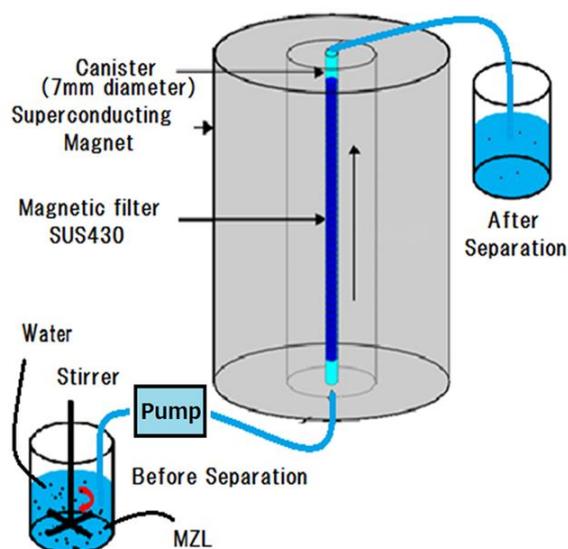


図 4-12 磁気分離実験概略図

磁気分離実験では、図にある様に、MZLを含んだ懸濁液をポンプでくみ上げ、磁場 2 T がかかっている超電導マグネット内を下から上に流し、排出された懸濁液を回収して行う。

そして、磁気分離後、回収した懸濁液にどれだけ MZL が漏れたか測定する。その方法は、磁気分離後の試料水の残留磁化を SQUID により調べることで、回収した MZL の質量を算出する。

回収率は以下の様に定義する。

$$\text{回収率 [\%]} = \left(1 - \frac{\text{磁気分離出来ず漏れ出した量 [mg]}}{\text{MZL 投入総量 [mg]}} \right) \times 100$$

4.3.3 実験結果

磁気分離実験後、MZL が SUS430 磁性線フィルタの細線に引き付けられていることが以下の図にある様に見てとれる。

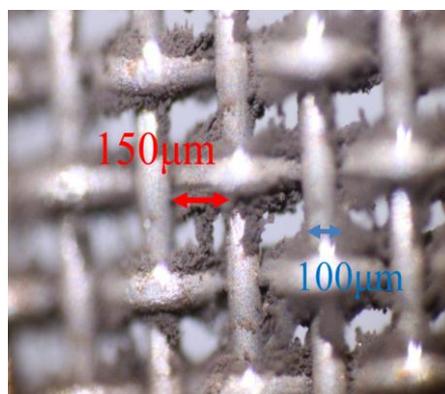


図 4-13 SUS430 磁性線フィルタに MZL 微粒子が付いている様子

MZL は、細線近傍に高磁気勾配が働いていることから、このように細線に堆積していき磁気分離によって懸濁液から MZL だけを回収することができる。

続いて、磁気分離実験による結果を記載する。

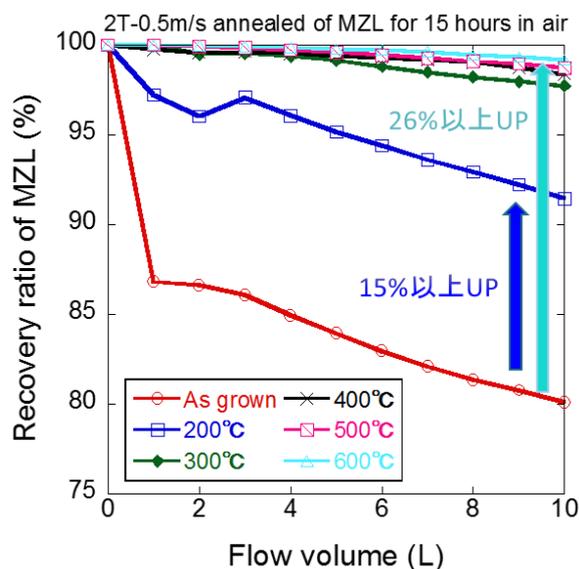


図 4-14 流速 0.5 m/s と MZL 回収率依存性

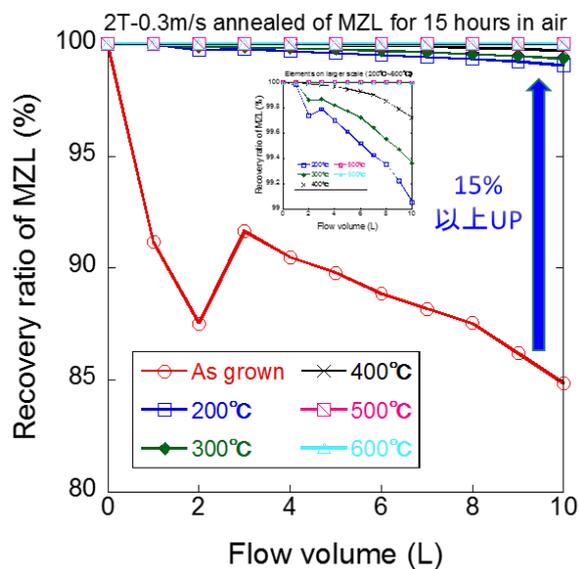


図 4-15 流速 0.3 m/s と MZL 回収率依存性

使用した MZL の質量磁化は、11.7~12.7 emu/g 程度であり、15 時間大気中で 200~600 °C アニールしたものである。図 4-14 及び図 4-15 はそれぞれ、流速 0.5 m/s と 0.3 m/s で MZL を含んだ懸濁液を磁気分離した後の MZL 回収率を示している。

図 4-14 を見てみると、As grown の状態で MZL の磁気分離を行うと最終的な回収率は

78.8%であった。一方、アニール後での回収率は200℃で90.4%、300℃で94.3%、400℃で95%、500℃で96.7%、600℃で99%であった。これより200℃アニール処理で15%以上を、600℃アニール処理で26%以上の回収率向上を達成した。同じように図4-15では、As grownの状態81.8%、200℃で98.9%、300℃以上で99%を超え15%以上の回収率増加を達成し、どちらもアニール温度が上昇すると共に回収率が向上していった。これは、アニールによりMZLの結晶化度が高まり、粒子の強度を増したからだと考えられる。また、流速0.3 m/sの方が流速0.5 m/sよりも回収率が良いのは、式(4.3)にある様に分散媒の流速が早いほど磁気力 F_m に対抗するドラッグ力 F_d が大きくなるためである。

次に、磁気分離後に漏れ出たMZLの質量磁化測定を行った。

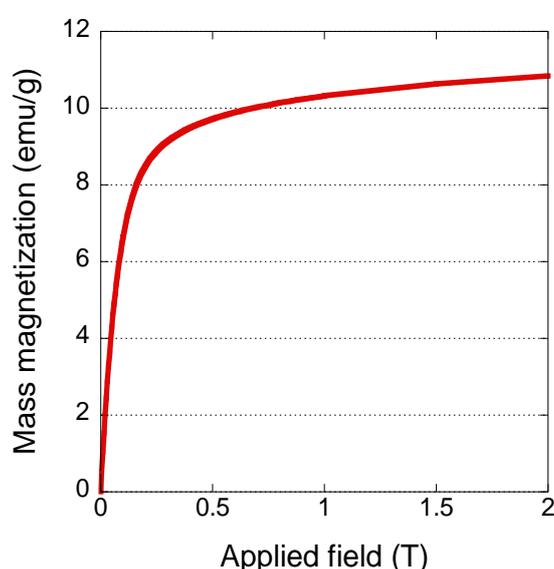


図 4-16 磁気分離で破過したMZLの質量磁化測定

図4-16は、磁気分離で破過したMZLの質量磁化測定の結果である。1 Tで10.3 emu/g、2 Tで10.8 emu/gであり、磁気分離するのに十分な値をもっていることがわかった。このことから、作製時に均一に磁性が付与されなかったMZLが破過した訳ではないことが認識できた。以上より、わずかに破過したMZLの原因としては、粒径が小さくなり磁気分離可能限界流速の範囲外に属してしまったためだと考えられる。なお、磁気分離可能な粒径サイズは、図4-2に記載した磁気分離理論式より導いた流速0.3 m/sで1.22 μm 以上のサイズなので、漏出した粒径はこのサイズよりも小さいと考えられる。この点は、流速をさらに遅くすることで向上するが、本研究では流速0.3 m/sでMZLを200℃以上のアニールすることで実用するにあたり十分な性能を持っているため、この条件をもって磁気分離を行うことを提案する。

第5章 磁性ゼオライトの吸着性能評価

5.1 諸言

本章では、作製した MZL による吸着性能の評価を行った。吸着除去対象としては、アンモニア態窒素・水銀・銅イオンの除去を行い、吸着回収対象としては、ストロンチウム・ルビジウム・リチウム・ハフニウムイオンの回収を試みた。また、MZL は 1 度使用した後でも、再生処理を施すことで再生吸着が可能であるメリットがある。そこで、この再生原理を述べるとともに再生吸着剤の再吸着の効率を測定するため、例として吸着除去対象イオンからアンモニア態窒素、吸着回収対象イオンからルビジウムを選択し再生吸着実験を行った。

5.2 吸着原理

吸着とは、固相・気相、固相・液相、固相・固相、液相・気相、液相・液相などの組み合わせで、いずれかの相の物質の密度、またはその相の中に溶解している溶質の濃度が、バルク相と界面で異なる場合をいう。通常、界面での濃度がバルク相よりも高くなる場合を吸着（正吸着）という。

吸着される物質を吸着質、吸着する物質を吸着剤または吸着媒という。一般に吸着質は原子や分子あるいはイオンなどであることが多く、サイズの的に吸着剤に比べてはるかに小さい。しかし、吸着質が高分子などの場合には吸着剤と大きさがあまり変わらないこともある。吸着質が界面から離れ、吸着量が減少する現象を脱着という。動力学的にみると、界面では吸着質分子が吸着と脱着を繰り返し行っているため、吸着量と脱着量とが統計的に等しい、または時間が無限に経過しても変化しない状態を吸着平衡という。吸着された物質を吸着時の物理化学的条件と同じ条件で脱着させた場合、脱着量が吸着量に等しい場合を可逆吸着という [54]。

吸着現象は、吸着剤と吸着質間のエネルギー相互作用である。吸着剤表面と吸着質分子には異なった性質の多数の種類があり、吸着相互作用は二者の組み合わせによって決まる。MZL の吸着力は、化学吸着及び細孔径に応じた吸着相互作用ポテンシャルによって決定する。吸着特性には大きく分けて、化学吸着と物理吸着が存在する。MZL は物理吸着も同時に行われるが、主として化学吸着で行われるため化学吸着について述べていく。

吸着特性	化学吸着	物理吸着
吸着力	化学吸着力	ファン・デル・ワールス力
吸着場所	選択性あり	選択性なし
吸着層の構造	単分子層	多分子層も可能
吸着熱	10～100 kcal/mol	数 kcal/mol
吸着速度	遅い	早い
活性化エネルギー	大きい	小さい
吸着・脱着	可逆または非可逆	可逆
代表的な吸着型	Langmuir型	BET型

図 5-1 化学吸着と物理吸着の違い [55]

図 5-1 に、化学吸着と物理吸着の特徴を記載した。化学吸着は、固体表面の原子と溶質分子との間に化学結合がある場合に行われる。MZL は化学吸着を行うことから、選択的に対象物質を回収することができ、吸着熱や活性化エネルギーが化学吸着の方が物理吸着よりも高いことが特徴である。化学吸着は別名イオン吸着とも呼ばれることにある様に、2 相間においてイオンが互いに入れ替わり吸着する。これが、イオン交換反応であり、このときイオン交換をする母体をイオン交換体と呼ぶ。イオン交換体は、母体の材質とその化学的性質から、有機質イオン交換体（イオン交換樹脂）と無機質イオン交換体に分類される。排水処理に用いられるのは、大部分が有機質のイオン交換樹脂である。

5.3 吸光光度法

吸光光度法とは、特定の光を溶液に当て透過光を測定することで、溶液中の測定対象の含有量（濃度）を測定する方法である。色味を帯びた半透明な物質は、特定波長の光を吸収する特徴があり、色味の濃さ（対象物質の濃度）に比例し、その吸収度合いが大きくなる。つまり、光の吸収度合いを測定することで、対象物質の濃度を定量する方法である。この方法のメリットは、操作が容易かつ短時間での定量が可能である点、測定感度及び精度が高いため、微量測定に適する点などが挙げられる [56]。

吸光光度法では、HITACHI 製の分光光度計 U-5100 を用いて行った。



図 5-2 分光光度計 HITACHI U-5100

無色透明の物質を測定する場合は、後で示すインドフェノール青法のように、測定対象の物質を適当な試薬（呈色試薬）と反応させ、光吸収物質に化学変化（発色）させる必要がある。この方法は、後述の 5.4.3 節で説明する。アンモニア態窒素溶液は無色透明のため、インドフェノール青法を用いて呈色させ吸光光度法により測定した。

5.3.1 吸光光度法の原理

吸光度測定の原理は、単色光が試料を透過する間に吸収された光量を測定するものである。

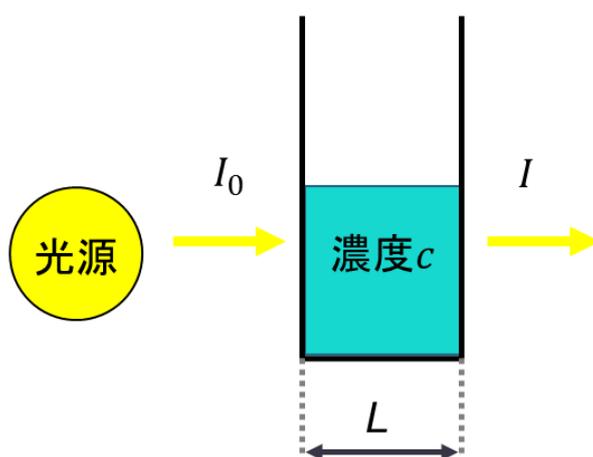


図 5-3 光の吸収

濃度 c の試料を吸収セルに入れ、これに強度 I_0 の単色光が光路長 L を透過したときに強度が I になったとする。単色光が試料中を dL 分だけ通過したときに吸収されて減少する光量を $-dI$ とすると、この量は微少区間 dL への入射光量 I に比例し、また通過距離 dL にも

比例する。よって、

$$-dI = k' IdL \quad (5.1)$$

と表すことができる。これを変形すると、

$$-\frac{dI}{I} = k' dL \quad (5.2)$$

となり、両辺をそれぞれ I_0 から I 、 0 から L まで積分すると、

$$-\int_0^L \frac{dI}{I} = k' \int_0^L dL \quad (5.3)$$

$$-(\ln I - \ln I_0) = k' L \quad (5.4)$$

$$-\ln \frac{I}{I_0} = k' L \quad (5.5)$$

これを常用対数に直すと、

$$-\log \frac{I}{I_0} = k_1 L \quad (5.6)$$

という式が得られる（底の変換の結果出現する定数を k' に掛けたものを新たに k_1 とした）。すなわち、透過光の強さは被測定試料の長さが増加すると指数関数的に減少する。

ここで、透過した単色光の中にある溶質分子 n は、試料の長さ L に比例するので、

$$-\log \frac{I}{I_0} = k_2 n \quad (5.7)$$

とすることができる。この分子数 n は濃度 c に比例するため、

$$-\log \frac{I}{I_0} = k_a c \quad (5.8)$$

と書き換えることができる。したがって、透過光の強さは溶液濃度が上がるに従い、同じように指数関数的に減少する。

以上のことから $-\log(I/I_0)$ は光の通過距離にも、溶液の濃度にも比例することが分かる。したがって、 $-\log(I/I_0)$ は両者の積にも比例するので、

$$-\log \frac{I}{I_0} = \epsilon c L \quad (5.9)$$

と書くことができる。ここで、 ϵ は c をモル濃度で表したときの比例定数で、吸光係数 (extinction coefficient) と呼ばれる。特に、 c を mM で表したときの ϵ は mM 吸光係数 (milimolar extinction coefficient) と呼ばれ、実際はこちらが多用される。また、 I/I_0 を透過度 (transmittance) といい、 T で表す。これを % で表したときには透過率 (percent transmittance) と呼び、 $T\%$ と表現する。また、 $-\log(I/I_0)$ を吸光度 (absorbance) といい、 A で表す。これより吸光度は、

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon c L \quad (5.10)$$

と表すことができる。この法則は **Lambert-Beer** の法則と呼ばれ、分光測定の基本となる。この法則が成立するには、①測定光は単色光で、②溶液は透明、③溶質の状態は濃度に依存しない（高濃度での分子同士の会合や、逆に低濃度での解離が起きたりして吸光係数が変化しない）という条件が必要である [57]。

5.3.2 検量線

吸光度は溶液の濃度と液層の厚さに比例する。この式の液層の厚さを一定にした場合、吸光度と溶液濃度は一次関数的に比例することがわかる。**Lambert-Beer** の法則が成立すると仮定し、実際の測定では、吸光度測定を行う前に異なる濃度の標準液の吸光度を数点測定することで、吸光度と濃度の関係を直線で表したグラフが作成でき、そこから近似一次比例式が求められる。

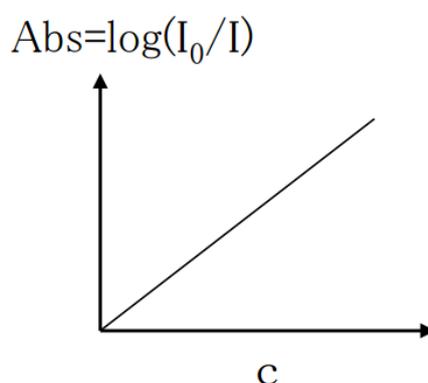


図 5-4 検量線の例 [57]

これを検量線とすることで、呈色物質の吸光度から濃度を知ることができる。

5.3.3 平衡濃度、及び吸着量の定量化

Lambert-Beer の法則は、液層の厚さを一定、試料水の吸光度を A 、吸着質濃度を C とすると、以下のように書き換えられる。この時、比例定数 α としている。

$$A = \alpha C \quad (5.11)$$

吸着剤単位質量あたりの対象物質の吸着量 Q は、以下のように表される。なお、 m_{ads} は吸着剤の質量[mg]、 M_{init} は吸着剤を投入する前の試料溶液中の吸着質の質量[g]、 M_{term} は実験後の試料溶液中の吸着質の質量[g]である。

$$Q = \frac{M_{init} - M_{term}}{m_{ads}} \quad (5.12)$$

また、試料中の質量 M は、試料溶液の体積を V とすると、

$$M = VC \quad (5.13)$$

で表され、式(5.12)に組み込むと、以下の式のように変換できる。この時、 C_{init} を吸着剤投

入前の試料溶液中の吸着質の濃度[mg/L]、 C_{term} を実験後の試料溶液中の吸着質の濃度[mg/L]とする。

$$Q = V \frac{C_{init} - C_{term}}{m_{ads}} \quad (5.14)$$

更に、式(5.11)を式(5.14)に加えて展開すると、以下の式 4-6 になる。 A_{init} を吸着剤投入前の試料溶液の初期吸光度、 A_{term} を実験後の試料溶液中の吸着質の吸光度としている。

$$Q = \frac{V}{a} \frac{A_{init} - A_{term}}{m_{ads}} \quad (5.15)$$

この式に実測値の値を代入する事で、対象吸着質の吸収量[mg]を算出できる。

なお、吸着剤の吸着質単位吸着量の単位は[g/mg]となっており、対象吸着質の吸着質[mg]になっていることに注意する。

5.4 吸着性能評価方法

本研究では、作製した MZL の吸着性能を評価するためにいくつかの方法で実験を行った。そこで、その評価方法について述べる。

5.4.1 攪拌時間依存性の測定

まずは、吸着剤である MZL を液相の溶質に投入した際の攪拌時間を求める。攪拌時間依存性を求めることで、MZL の吸着対象のイオンに対する接触時間の適正がわかる。

5.4.2 アニール温度依存性の測定

MZL の作製において、粒径を強固かつ維持させるためにアニールを行った。そこで、アニール温度の違いにより、イオン吸着率の変化を測定する。これにより、どのアニール温度が適しているのかを判断することで、アニール温度を絞って以降の測定をより効率的に行える。

5.4.3 投入量依存性の測定

液相の溶質の濃度を固定し、投入する MZL の量を変化させていくことでその濃度に対する MZL の投入量の吸着限界値を測る目安がわかる。

5.4.4 吸着等温線の測定

吸着量は液相の溶質の濃度および温度に依存し、それらの量的関係は吸着剤の基本的な性質である。ある温度で、吸着平衡状態にある溶質濃度と吸着量の関係を表したものを吸着等温線といい、吸着の量論を示すもっとも一般的な方法である。吸着等温線は吸着質と吸着剤である MZL の組み合わせにより様々な形の曲線となり、その形は吸着剤と吸着質の物 理

化学的相互作用をよく示す。吸着等温線を求めるには、密栓ができ吸着質の吸着が無視できる容器を数本用意し、溶質初期濃度を変化させていく。このときの溶質初期濃度を C_0 とする。次に吸着剤質量 M を各容器に一定容積 V 加える。容器に密栓をし平衡になるまで振り混ぜる。平衡に達したら溶液を取り出し、遠心分離や濾過で吸着剤を分離し、濾過中に残存する溶質濃度を測定する。

このときの濃度 C_i が平衡濃度に相当する。吸着剤単位質量当りの平衡吸着量 W_i は次式で計算できる。

$$W_i = V \frac{C_0 - C_i}{M} \quad (5.16)$$

C_i を横軸に W_i を縦軸にプロットすると図 5-5 の様な吸着等温線が得られる。

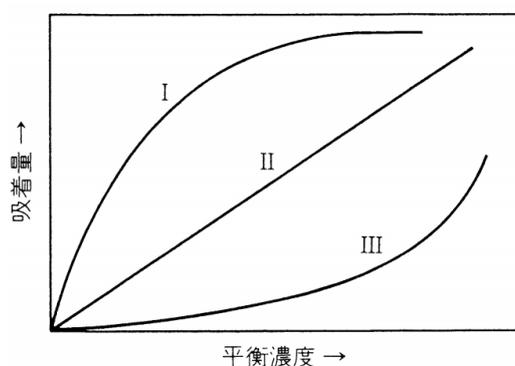


図 5-5 吸着等温線の型 [58]

図中の曲線 I は普通に見られる吸着等温線であり、吸着剤表面と吸着質間に吸着を促進させる引力が働いている。直線 II 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覆率が小さい時に見られる。また、吸着と類似の現象の一つである吸収や分配の場合にも見られる。曲線 III は、吸着剤と吸着質間の引力が非常に弱い場合に見られる。工業的に吸着操作が行われるのは主に曲線 I の場合である [58]。

5.4.4.1 Langmuir 吸着等温式

一定の温度における、吸着質の濃度(または圧力)と吸着量の関係を、吸着等温線と呼ぶ。吸着等温線を数式の形で表したものを、吸着等温式という。ゼオライトにおける吸着は、Langmuir 吸着等温式に従うとの報告があるため [58]、MZL の場合にも Langmuir 吸着等温式に従うかどうかを検討した。また、Langmuir 吸着等温式と比較するため、吸着現象によく用いられる Freundlich 吸着等温式についても検討した。実験により吸着等温線を作成し、吸着等温式を適用した。

Langmuir 吸着等温式は、単分子層吸着に対する吸着等温式であり、以下の式で表される [58]。

$$W = \frac{aW_s C}{(1 + aC)} \quad (5.17)$$

ここで、飽和吸着量を W_s [g/g - MZL]、吸着平衡定数を a [L/g] とする。 W は吸着剤単位重量当たり吸着量 [g/g - MZL] で、 C は平衡濃度（液相中に残った吸着質の濃度） [g/L] は溶液中の化学種の濃度（本実験では、染料水溶液中に残った染料の濃度） [g/L] である。 C が大きくなるほど $W = W_s$ に近づいていく。測定データが Langmuir 吸着等温式に当てはまるかどうかの判定は、液相吸着においてよく用いられる次式にあてはめ、直線関係が成立しているかを調べれば良い。

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_s} + \left(\frac{1}{aW_s}\right) \left(\frac{1}{C}\right) \quad (5.18)$$

直線関係が成立している場合には、直線の傾きと切片から吸着定数 a と W_s が求まる。 C と W の値には測定誤差が含まれており、普通 W の方が C よりも誤差が大きい。 $\frac{1}{C}$ と $\frac{1}{W}$ の関係では、低濃度領域が極端に拡大される。それにより、測定誤差の大きな領域が拡大されるため、このプロットを行う際は特に低濃度での測定精度に注意を払う必要がある。

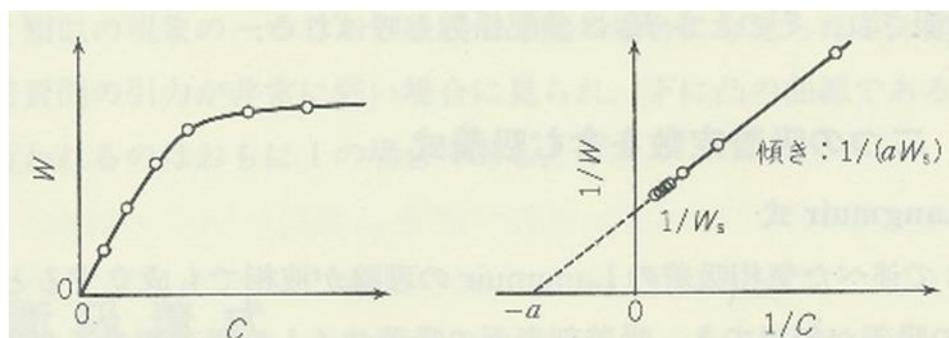


図 5-6 Langmuir 吸着等温線(左)及び Langmuir 吸着等温線式直線プロット(右) [58]

5.4.4.2 Freundlich 吸着等温式

Freundlich 吸着等温式は、実験式で以下の式で表される。

$$W = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (5.19)$$

ここで、 K_F 、 $\frac{1}{n}$ は吸着定数である。Freundlich は、温度差があまり大きくない範囲でこの式が成立することを経験的に見出した。式の形から、飽和吸着量はない。定数 K_F と $\frac{1}{n}$ が、増加するとグラフは上方にシフトし、定数 K_F と $\frac{1}{n}$ が、減少すると下方にシフトする。 $\frac{1}{n}$ の大方の意味は吸着剤と吸着質の親和力を、 K_F は親和力の他に吸着容量をも含んでいる。式 (5.19) の両辺の対数をとると、

$$\log W = \frac{1}{n} \log C + \log K_F \quad (5.20)$$

と表されるので、縦軸を $\log W$ 、横軸を $\log C$ でグラフを取り線形近似をすることで定数を

求めることもできる。ただし本研究では、縦軸 W 、横軸 C としてグラフを取り、累乗近似により式(5.19)を算出する。

Freundlich 吸着等温式には、非常に低濃度から高濃度までの吸着データを当てはめようとすると外れてくる傾向がある。しかし、比較的狭い濃度領域では多くの吸着系でよく適合する。Langmuir 吸着等温式に適合する吸着データであっても、低高濃度範囲を除く中間濃度範囲ではいつでも Freundlich 吸着等温式で近似できるとされている。

5.5 使用した実験器具

本実験で使用した実験器具を以下に示す。



図 5-7 電子天秤 Sartorius CPA225D



図 5-8 50 ml 容量ビュレット



図 5-9 攪拌器 AS ONE RS-60DR

5.6 実験方法

本研究で行う吸着実験は、全て同様の工程で行う。以下にその実験の概要を示す。

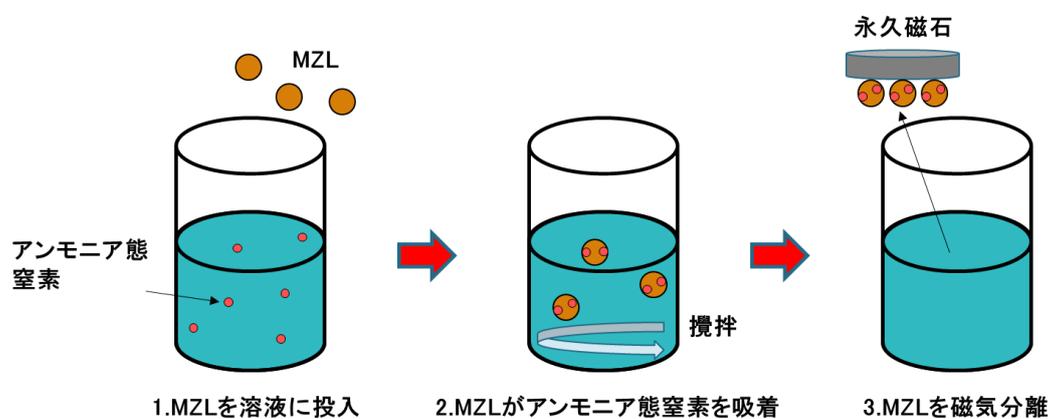


図 5-10 吸着実験の概要図

実験手順

- ① 溶液をかき混ぜることで、吸着剤に汚染物質を吸着させる。この攪拌時間を変えることで、吸着時間依存性を確認できる。また、吸着剤投入量依存性を確認する場合は、十分な時間攪拌させる。
- ② 吸着対象物質を含有している溶液に、MZL を投入する。この時、MZL の投入量を変化させた際は吸着剤投入量依存性を、MZL の投入量を固定し溶液の濃度を変化させた場

合は吸着等温線の測定になる。吸着時間依存性を確認する場合、投入量は一定量とする。

- ③ 吸着し終わった吸着剤を、永久磁石(システムでは超電導磁石)によって溶液から分離する。分離液に残留している液相の濃度を、アンモニア態窒素では分光光度計により測定し、その他のイオンでは ICP 発光分光分析法を用い測定した。

5.7 アンモニア態窒素吸着除去・再生実験

本節では、現在の高度浄水処理場で実際に処理されている水と同等の濃度のアンモニア態窒素を含有する溶液を対象として、MZL のアンモニア態窒素除去率を測定する。

使用した試薬について下記に示す。

表 5-1 実験で用いた試薬

薬品名	メーカー	純度
水酸化ナトリウム	和光純薬工業株式会社	97%以上
塩化鉄Ⅱ・四水和物	和光純薬工業株式会社	—
塩化鉄Ⅲ・無水和物	和光純薬工業株式会社	—
リン酸ナトリウム	和光純薬工業株式会社	99%以上
クエン酸ナトリウム	和光純薬工業株式会社	99%以上
EDTA	和光純薬工業株式会社	99.5%以上
フェノール	和光純薬工業株式会社	99%以上
ニトロプルッソドナトリウム	和光純薬工業株式会社	99%以上
次亜塩素酸ナトリウム	和光純薬工業株式会社	—
ヨウ化カリウム	和光純薬工業株式会社	99.5%以上
酢酸	和光純薬工業株式会社	99.7%以上
0.05mol/Lチオ硫酸ナトリウム	和光純薬工業株式会社	—

5.7.1 アンモニア態窒素溶液調製

アンモニア態窒素は時間とともにアンモニアが減少する。そしてこの減少の影響はアンモニア態窒素の濃度が薄いほど大きいため、まず高濃度のアンモニア態窒素原液を作製し、実験の際はアンモニア態窒素原液を使用する濃度まで希釈する。

- ① NH_4Cl を 100 °C に設定した乾燥器内に置き、1 時間乾燥させる。
- ② 1 L 未満の適当な量のイオン交換水に、①の NH_4Cl を 3.819 g 添加した後、合計 1 L になるようにイオン交換水を加え、1000 mg/L アンモニア態窒素原液を調製する。
- ③ ②のアンモニア態窒素原液 2 ml をイオン交換水 98 ml で希釈し、濃度 20 mg/L アンモニア態窒素標準溶液 100 ml を調製する。

アンモニア態窒素原液の安定期間は 6 ヶ月間、アンモニア態窒素標準溶液は 4 日間安定で

ある。また、実際に吸着実験を行うアンモニア態窒素溶液の濃度は 0.8 mg/L なので、吸着実験の際はアンモニア態窒素標準溶液をさらに希釈する必要がある。



図 5-11 アンモニア態窒素標準溶液

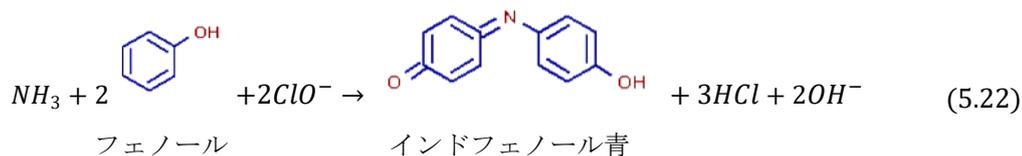
5.7.2 インドフェノール青法

アンモニア態窒素は、液相中で無色透明であるためにそのままでは測定ができない。そこで、インドフェノール青法により呈色させる必要がある。

アンモニア態窒素における呈色反応は 2 段階に分かれている。まず、アンモニア態窒素と次亜塩素酸を反応させることでモノクロラミンを生成される。反応式は以下の通りである。



次にこのモノクロラミンとフェノールを反応させることでインドフェノール青を生成し、吸光度を測定することでアンモニア態窒素を定量することができる。



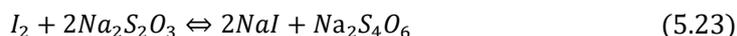
そして、アンモニア態窒素を発色させるために必要になる 2 種類の試薬、フェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液の調製方法を記述する。

5.7.2.1 フェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液

- ① 1 L 未満の適当な量のイオン交換水にリン酸ナトリウム 30 g、クエン酸ナトリウム 30 g、EDTA（二ナトリウム塩）3 g を溶かした後、1 L になるようイオン交換水を加えて、1 L の緩衝液を作製する。
- ② 作成した適当な量の緩衝液の適量にフェノール 60 g(液相では 56.074 ml)を溶かした後、ニトロプルシッドナトリウムを 0.2 g 溶かし、1 L になるようフェノールを加えていない緩衝液を加えて、1 L のフェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液を作製する。
冷暗所に保管し、3 週間ごとに新しく調製、使用直前に室温にする必要がある。

5.7.2.2 次亜塩素酸ナトリウム

- ① 市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液 10 ml をメスフラスコにとり、水を加えて 200 ml とする。この時、次亜塩素酸ナトリウム溶液の使用期限に注意する。
- ② ①の溶液 10 ml を 300 ml の共栓付き三角フラスコにとり、水を加えて約 100 ml とする。
- ③ ヨウ化カリウム 1~2 g、及び(1+1) 酢酸 3 ml と水 3 ml を加えて密栓し、よく振り混ぜて冷暗所に約 5 分間冷却する。
- ④ $2I^- + ClO^- + 2H^+ \rightleftharpoons I_2 + Cl^- + H_2O$ の反応で遊離したヨウ素を 0.05 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液の黄色が薄くなったところでデンプン溶液 3 ml を加え、ヨウ素デンプン反応の青色が消えるまで滴定する。その際、下記の反応が進む。



- ⑤ ④で滴定したチオ硫酸ナトリウムの量を下の式の α に代入し、有効塩素量を測定する。

$$\frac{\alpha(\text{滴定量})[\text{ml}] \times f(\text{ファクター})}{10} \times \frac{200}{10} \times 0.00177 \times 100 \left[\frac{w}{v} \% \right] \quad (5.24)$$

- ⑥ 水酸化ナトリウム 20 g をイオン交換水に溶かし、500 ml の 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を作製する。
- ⑦ 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 400 ml に市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、更に 1 L になるようにイオン交換水を加えて、1 L の次亜塩素酸ナトリウム溶液を作製する。加える市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液の量は以下の式で求められる。この式の通りに加える次亜塩素酸ナトリウムの量を調整することで、完成する次亜塩素酸ナトリウム溶液に含まれる有効塩素量の含有率を 0.08~0.11 $\frac{w}{v}$ % にする事ができる。

$$\frac{100}{\text{市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液の有効塩素量}} [\text{ml}] \quad (5.25)$$

着色瓶に入れて冷蔵庫で保管する。1 ヶ月程度安定である。

5.7.3 アンモニア態窒素の検量線作製

呈色反応の発色に応じた検量線を作製し、濃度の算出を行う。インドフェノール青法で用いる次亜塩素酸ナトリウム溶液は、時間と共に次亜塩素酸イオン ClO^- を放出するため呈色反応が薄くなっていく。また、フェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液は徐々に色が黒色に変化し、呈色反応に悪影響を与える。そのため、実験の度アンモニア態窒素の検量線を作り直す必要がある。

以下に検量線の作製方法を記載する。なお、検量線の濃度は 0.4 mg/L 、 0.8 mg/L 、 1.6 mg/L になるように調整する。

- ① アンモニア態窒素標準溶液を4個の 50 ml メスフラスコに、それぞれ $0, 0.5, 1.0, 2.0 \text{ ml}$ ずつ入れ、イオン交換水を加えて 25 ml とする。
- ② 室温にしたフェノール・ニトロプルシッドナトリウムを 10 ml ずつ加え、静かに混和する。
- ③ ②の後、素早く次亜塩素酸ナトリウムを 10 ml 加える。
- ④ イオン交換水を加えてメスフラスコで正確に全容を 50 ml とする。
- ⑤ 栓をして、直射日光のあたらない場所で 45 分間静置する。
- ⑥ 試験用セルに移し 635 nm 波長の吸光度を測定する。

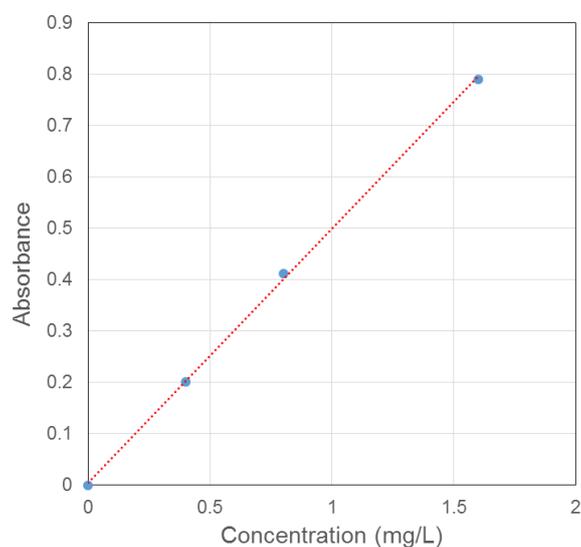


図 5-12 アンモニア態窒素検量線の一例



図 5-13 アンモニア態窒素（左から順に 0,0.4,0.8,1.6 mg/L）

5.7.4 アンモニア態窒素吸着実験

本節では、アンモニア態窒素吸着実験において、攪拌時間依存性・アニール温度依存性・投入量依存性・吸着等温線における実験を試みたので次に述べる。

5.7.4.1 攪拌時間依存性実験

MZL における攪拌時間依存性について、As grown と 200 °C の温度で 15 時間アニールした試料の測定方法と結果を記載する。

測定方法

- ① 濃度 0.8 mg/L のアンモニア態窒素希釈液に 1000 mg/L の割合で MZL を投入する。
- ② ①の溶液をそれぞれ 15 秒,1,5,15,30 分間攪拌する。
- ③ 攪拌後、磁気分離及び濾紙を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ④ インドフェノール青法と分光光度計により、残留アンモニア態窒素濃度を測定する。

実験結果

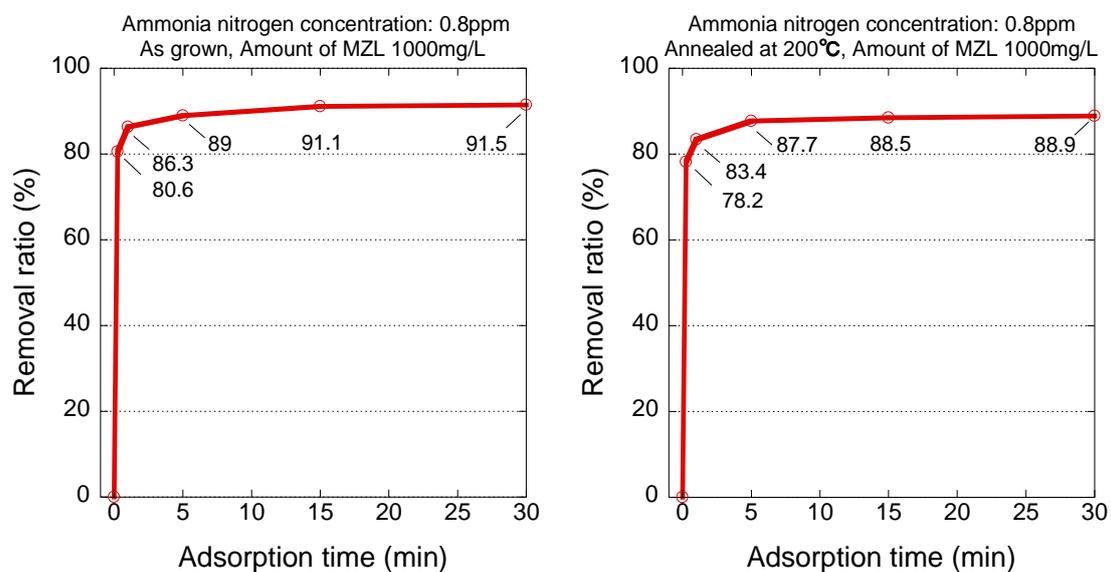


図 5-14 As grown (左) と 200°Cアニール (右) における時間依存性の確認と比較

図 5-14 から、アンモニア態窒素は接触時間の短い間から高い吸着除去がされていることがわかる。As grown と 200°Cアニール時の MZL を比較すると、アンモニア態窒素における除去率は吸着時間 5 分で As grown では 89%、200 °Cアニールで 87.7%と As grown の方が除去率が若干高いことがわかる。これは、図 3-37 の XRD 回折にもある様に、アニール温度が上昇するにつれゼオライトとしてのイオン吸着機能が低下していくことからだと考えられる。この実験を通し、アンモニア態窒素の吸着は 5 分程で飽和状態に至ることから、現在の高度浄水処理にも十分応用できる吸着速度を有していると確認できた。実験結果を受け、以降の吸着時間を 5 分として測定した。

5.7.4.2 アニール温度依存性

MZL のアニール温度におけるアンモニア態窒素除去率の推移について記載する。測定方法は、前節と同じ方法で吸着時間は5分としている。

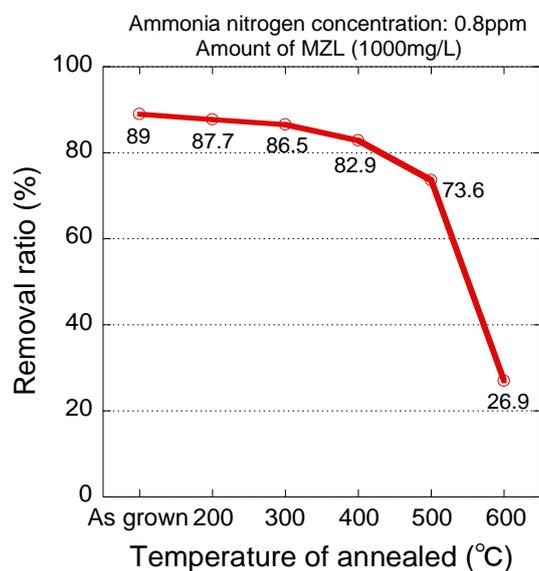


図 5-15 As grown~600°Cアニールにおけるアンモニア態窒素除去率の推移

図 5-15 から、アニール温度が上昇するにつれアンモニア態窒素除去率が低下していくのが見てわかる。理由は前節に記載しているのと同じである。この結果と 4.3.3 節を踏まえると、磁気分離実験における MZL の回収率と吸着質の吸着率の関係は MZL のアニール温度に影響を受けることがわかった。振り返って説明すると、磁気分離実験においては MZL のアニール温度が高いほど結晶化度が高まり、粒子の強度を増すことから MZL 回収率が上昇することを述べた。一方で、アニール温度が上昇するとゼオライトとしてのイオン吸着機能が低下していくことから、吸着質の吸着率は下がる。このことから、MZL の回収率と吸着質の吸着率はトレードオフの関係にあることが確認できた。そこで、この二つのベターポイントとしてアニール温度 200 °C がどちらにおいても高い性能を保っていたことから、以降の吸着実験ではアニール温度 200 °C における吸着に絞って行っていく。

5.7.4.3 投入量依存性確認実験

本節では、各吸着剤の溶液に添加する量に依存した吸着率を確認する。

測定方法

- ① 濃度 0.8 mg/L のアンモニア態窒素溶液に 50,100,250,1000,2000,3000 mg/L の割合で MZL を投入する。
- ② ①の溶液を 5 分間攪拌する。
- ③ 攪拌後、磁気分離及び濾紙を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ④ インドフェノール青法と分光光度計により、残留アンモニア態窒素濃度を測定する。

実験結果

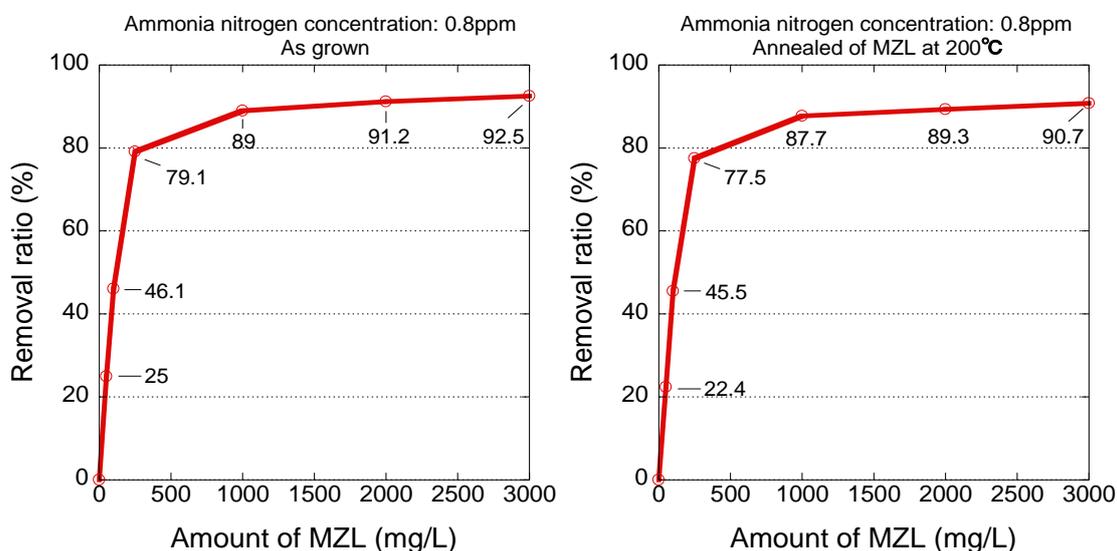


図 5-16 アンモニア態窒素溶液に対する As grown (左図) と 200 °Cアニール (右図) における投入量依存性確認と比較

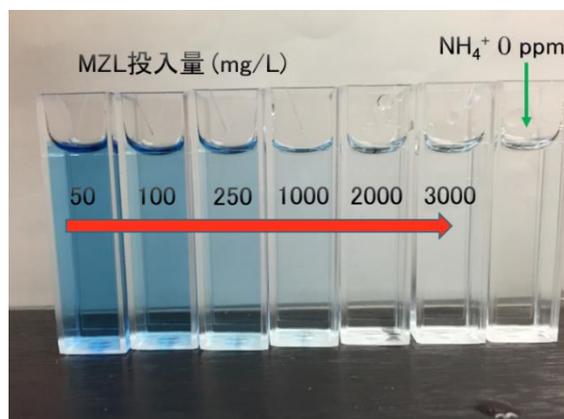


図 5-17 実験後の実際の様子 (200 °Cアニールした MZL)

図 5-16 は、MZL の吸着投入量に依存したアンモニア態窒素の除去率を示している。これより、MZL 投入量の増加につれ徐々にアンモニア態窒素の除去率が上昇し、次第に飽和する傾向がある事が確認された。その最大除去率は、MZL を 3000 mg/L 投入した時で As grown では 92.5%、200 °C で 90.7% の除去率であった。図 5-17 には、実験様子の画像を記載したが、見てわかる様に投入量が増加するにつれ青色で呈色されたアンモニア態窒素が透明に近づいていくことがわかる。アンモニア態窒素は、浄水処理水源としてはアンモニア態窒素が 0.1 mg/L 以下であることが望ましいとされている。どちらも、MZL 投入量 1000 mg/L で As grown 時で 0.088 mg/L、200 °C アニール時では 0.0984 mg/L となり、この指標を満たすので MZL 投入量 1000 mg/L でアンモニア態窒素における除去は成功したと考えられる。

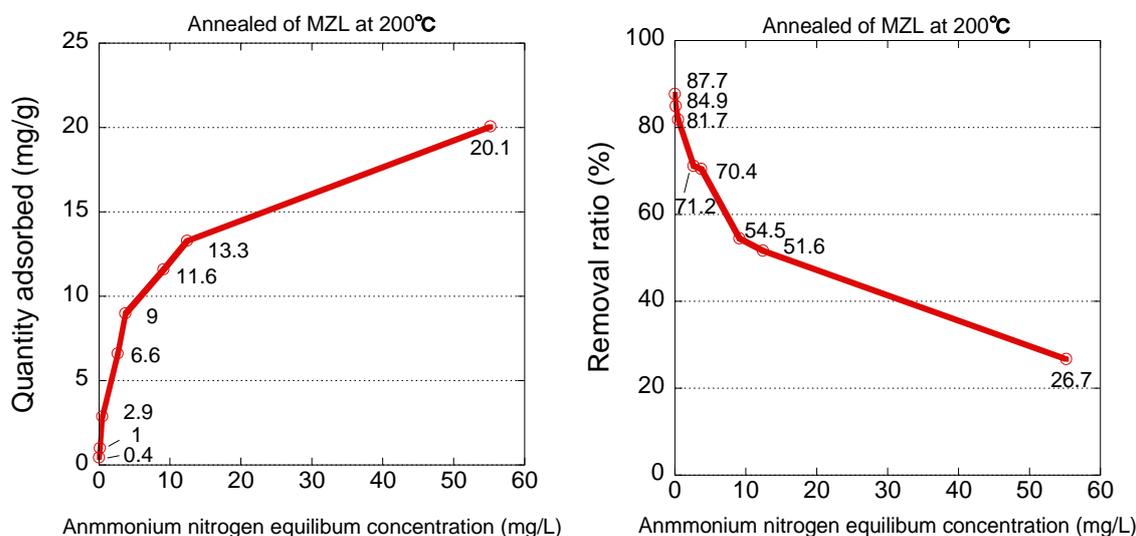
5.7.4.4 吸着等温線確認実験

ここでは、液相に存在するイオンの濃度を変化させ 1 mg の吸着剤が吸着する最大アンモニア態窒素量を確認する。

測定方法

- ① 濃度 0~75 mg/L のアンモニア態窒素溶液 10 ml に 1000 mg/L の割合で 200 °C で 15 時間アニールした MZL を投入する。その後、溶液を 5 分間攪拌する。
- ② 攪拌後、磁気分離及び濾紙を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ③ インドフェノール青法と分光光度計により、残留アンモニア態窒素濃度を測定する。

実験結果



処理前の NH ₄ ⁺ 濃度 [mg/L]	処理後の NH ₄ ⁺ 濃度 [mg/L]	吸着剤 1g 当たりの NH ₄ ⁺ 吸着量 [mg/g]	NH ₄ ⁺ 除去率 [%]
0.50	0.06	0.43	87.68
1.18	0.18	1.00	84.89
2.87	0.53	2.87	81.73
9.29	2.68	6.61	71.15
12.74	3.77	8.97	70.44
20.04	9.12	10.92	54.49
25.77	12.48	13.29	51.57
75.25	55.20	20.05	26.65

図 5-18 アンモニア態窒素吸着等温線（左図）及び除去率の推移（右図）

上記二つのグラフは、MZL とアンモニア態窒素の吸着等温線を示すものとその平衡濃度（残留アンモニア態窒素濃度）における除去率を表している。200℃アニールにおけるアンモニア態窒素吸着実験において、確認できた最大吸着量は平衡濃度 55.2 mg/L に対し 20.05 mg/g であった。ただ、これはあくまで 10 mg 投入時のものであり、MZL 投入量を増やせばアンモニア態窒素の除去率は上昇すると考えられる。濃度上昇と共に、アンモニア態窒素の吸着量は上がっていくが徐々に飽和状態に向かっていくことが読み取れる。それは、イオン交換により Na⁺と NH₄⁺が移り変わっていくが、アンモニア態窒素の濃度の上昇と共にイオン交換できる Na⁺が失われていくことからだと考えられる。このことから、アンモニア態窒素の濃度上昇の影響によりアンモニア態窒素の除去率も下がっていくことがわかる。また吸着等温線は、図 5-5 に当てはめると曲線 I であることから吸着剤表面と吸着質間に吸着を促進させる引力が働いているとわかった。

次に、式(5.18)より Langmuir 吸着等温式と式(5.19)より Freundlich 吸着等温式を求めた結果を記載する。

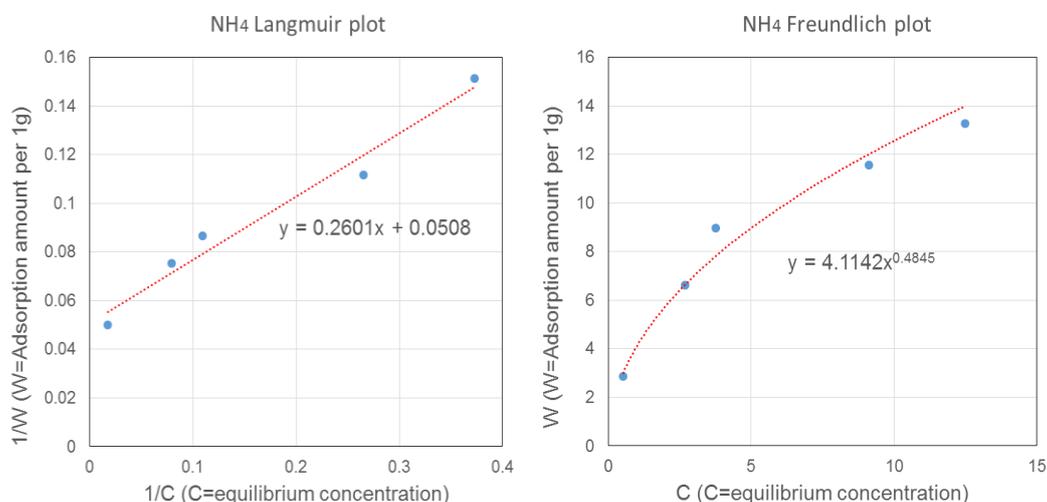


図 5-19 アンモニア態窒素 Langmuir 吸着等温式(左)と Freundlich 吸着等温式(右)

表 5-2 Langmuir 定数(左)と Freundlich 定数(右)

吸着質	W_s [mg/g-MZL]	a [L/mg]	吸着質	K_F	$1/n$
Hg ⁺	7.199	1.077	Hg ⁺	5.093	0.093

図 5-19 の Langmuir 吸着等温線式直線プロットは、図 5-6 にある様に縦軸を W の逆数 (W は吸着剤単位重量当たり吸着量[mg/g – MZL]) でとり、横軸を C の逆数 (C は平衡濃度であり液相中に残った吸着質の濃度[mg/L]) で表示している。この直線プロットより、切片が 0.0509 なので、 $W_s = \frac{1}{0.0509} = 19.685$ 、傾き 0.2601 より、 $a = \frac{1}{0.2601 \times 19.685} = 0.195$ となる。これより、飽和吸着量 W_s から吸着量を推測できるが、飽和吸着量と吸着平衡定数 a は無関係で、吸着平衡定数は飽和吸着量に近づく目安である。すなわち、吸着質が同じ濃度の場合、同じ飽和吸着量であれば、吸着平衡定数が大きい方が吸着量は大きくなる。 Freundlich 吸着等温式では、累乗近似曲線をとることで吸着定数 $K_F = 4.114$ と $\frac{1}{n} = 0.485$ が求められた。また、 Freundlich 吸着等温式は図 5-5 よりやや曲線Ⅱにも近いが、どちらかという曲線Ⅰに当てはまるので、吸着剤表面と吸着質間に吸着を促進させる引力が働いていると考えられる。

5.7.5 アンモニア態窒素における MZL の再生実験

アンモニア態窒素の吸着に使用した MZL は、NaCl 溶液中で攪拌する事で容易に再生することができる。なおこれは、アンモニア態窒素以外の吸着でも言える。

5.7.5.1 実験方法

- ① 濃度 0.8 mg/L のアンモニア態窒素溶液に 1000 mg/L の割合で 200 °C で 15 時間アニールした MZL を投入し、5 分間攪拌する。
- ② 攪拌後、永久磁石を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ③ インドフェノール青法と分光光度計分光光度計に記録した検量線より、残留アンモニア態窒素濃度を測定する。
- ④ 溶液から分離した MZL を恒温槽で 50 °C ・ 24 時間しっかりと乾燥させる。
- ⑤ 乾燥させた MZL を 1 mol/L の NaCl 溶液中に 1000 mg/L の割合で投入し 24 時間攪拌させる。
- ⑥ MZL だけを濾紙あるいは永久磁石を用いて取り出し、再び恒温槽で 50 °C ・ 24 時間しっかりと乾燥させる。
- ⑦ 再生 MZL を用いて①から繰り返し同じ工程を繰り返し、1 度目の吸着除去率の半減期となるポイントまで吸着実験を行うことで MZL の再生実験の限界回数を評価する。

5.7.5.2 MZL の再生原理

吸着実験で使用された MZL は、細孔内に存在する Na⁺ と吸着質であるイオン（ここでは NH₄⁺）を陽イオン交換によって NH₄⁺ を細孔内に有している。陽イオン交換順位は、可逆であることから、十分な濃度の NaCl 溶液中に吸着に使用した MZL を投入することで細孔内に有していた NH₄⁺ を放出し、NaCl 溶液内の Na⁺ を細孔内に取り込む。これにより、再び MZL を用いた吸着実験を行うことができる。

5.7.5.3 実験結果

以下に実験の結果を記載する。

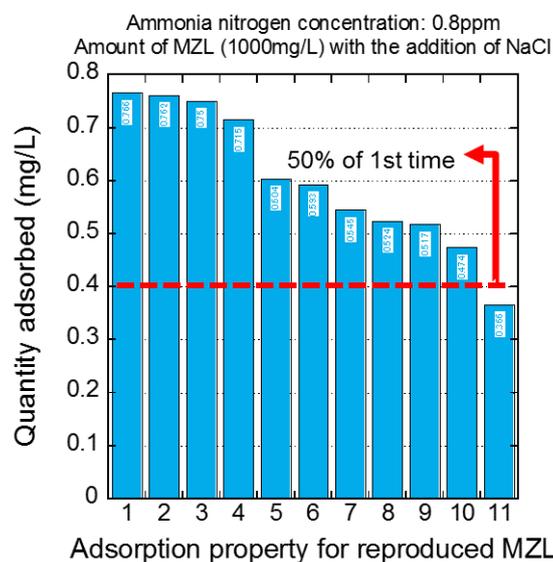


図 5-20 アンモニア態窒素における MZL 再生実験

図 5-20 は、縦軸をアンモニア態窒素吸着量とし横軸を MZL の再生回数としている。この図から、MZL の再生回数の増加に連れ、徐々にアンモニア態窒素吸着量は下がっていくことがわかる。この理由としては、先にも述べたように MZL の再生回数が増えるということは磁気選別が増加していることと同様なので、これにより磁性の強い粒子、つまりマグネタイトの含有量が多い粒子が残っていくためにアンモニア態窒素吸着除去率が下がると考えられる。また、再生実験の特徴として再生前の MZL におけるアンモニア態窒素吸着除去率よりも再生実験の方が除去率が高く、1 回目の再生実験では 95.75%であった。これは、再生実験で十分に NaCl 溶液に MZL をつけておいたことから、MZL のもつイオン交換能力で Na⁺を細孔内により多く取り込むことができたからだと考えられる。なお、再生実験においては 1 回目の吸着除去率の半減期となるポイントまで実験を行ったところ、10 回までの再生を行うことができた。このことから、作製した MZL は優れた再生能力を有しコストパフォーマンスの高いものであると証明できた。

5.8 ICP-AESによる濃度測定装置を用いた吸着性能評価

5.8.1 諸言

アンモニア態窒素における吸着性能評価は、インドフェノール青法により呈色させることで分光光度計を用いて測定が可能であった。しかし、多くの吸着質は呈色させることができず無色透明なものとして存在する。そこで、無色透明の状態でも測定が可能である ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) を用いて、本研究で吸着を行ったその他イオンの性能評価を行った。

5.8.2 測定方法

ICP 発光分析の測定方法を以下に示す。

- ① ICP 本体の電源を立ち上げる。(電源が常についている場合には③へ)
- ② ①本体が通電してから安定まで 2 時間放置
- ③ ②の後、0.56 MPa のガス量で 1 時間アルゴンのガスパージを行う。
- ④ 冷却水の電源を入れ、スタートを押し冷却を開始する。
- ⑤ 排気スイッチを押す。
- ⑥ パソコンの Qtegra を起動し、ダッシュボード上のすべての□枠欄が緑色になっていることを確認。
- ⑦ 入流チューブを設置。流入：オレンジ__ホワイト、排水：ホワイト__ホワイト
- ⑧ 必ず④⑤⑥の後に Get Ready ボタン (丸いアイコン) をダブルクリックし、プラズマのスイッチを押す。特に設定は変えない。
- ⑨ ⑧の 15 分後、測定を行う。
- ⑩ Labbook 上で操作

Labbook 上

- ① 新規の名前を入れ、Labbook 作成。
- ② 標準試料名を入れていく (検量線用)。元素リストを使って標準試料名を作成にチェック。
- ③ 試料リストに定量したいものの試料名を記入。
- ④ 手動モードか自動モードを選択し、測定を開始する。

標準試料を作製する際には、試料に対し 1% の濃度で希硝酸を加える。これにより、測定する際元素の強度が強まり観測しやすくなる。なお標準試料は、希硝酸も含め 10 ml 程度が望ましい。

5.9 水銀吸着除去

アンモニア態窒素と違い水銀は呈色反応させることができないため、そのままでは評価できない。そこで ICP 発光分光分析法により測定した。水銀の攪拌時間依存性については 15 秒,1,5,30 分間に分けて吸着した結果、アンモニア態窒素同様 5 分で飽和状態であったので、吸着における攪拌時間は 5 分間で行った。なお、水銀の濃度は農林水産省より昭和 48 年に、魚介類中の水銀について、総水銀 0.4 mg/L、メチル水銀として 0.3 mg/L の暫定的規制値が定められたこともあり投入量依存性の確認において水銀を 0.3 mg/L の濃度にし実験を行った。以降の MZL の吸着性能評価は、前にも述べたように MZL を 200 °C アニールしたものに言及して結果を載せていく。

5.9.1 投入量依存性確認実験

測定方法

- ① 濃度 0.3 mg/L の水銀溶液に 50,100,250,1000,2000 mg/L の割合で 200 °C で 15 時間アニールした MZL を投入する。
- ② ①の溶液を 5 分間攪拌する。
- ③ 攪拌後、磁気分離及び濾紙を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ④ ICP 発光分光分析法により、残留水銀濃度を測定する。

実験結果

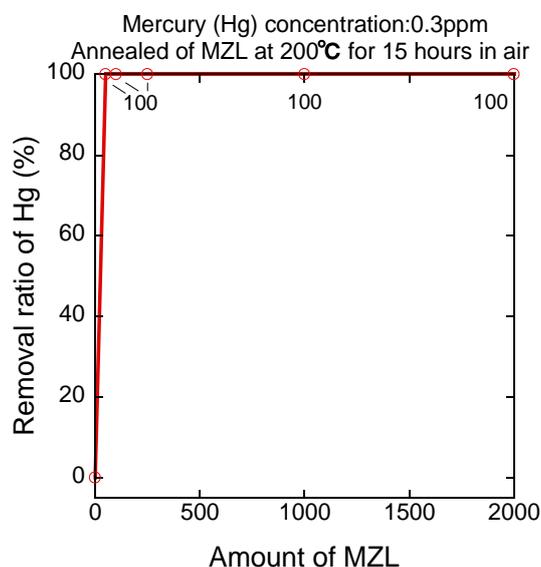


図 5-21 水銀溶液に対する MZL の 200°Cアニールにおける投入量依存性確認

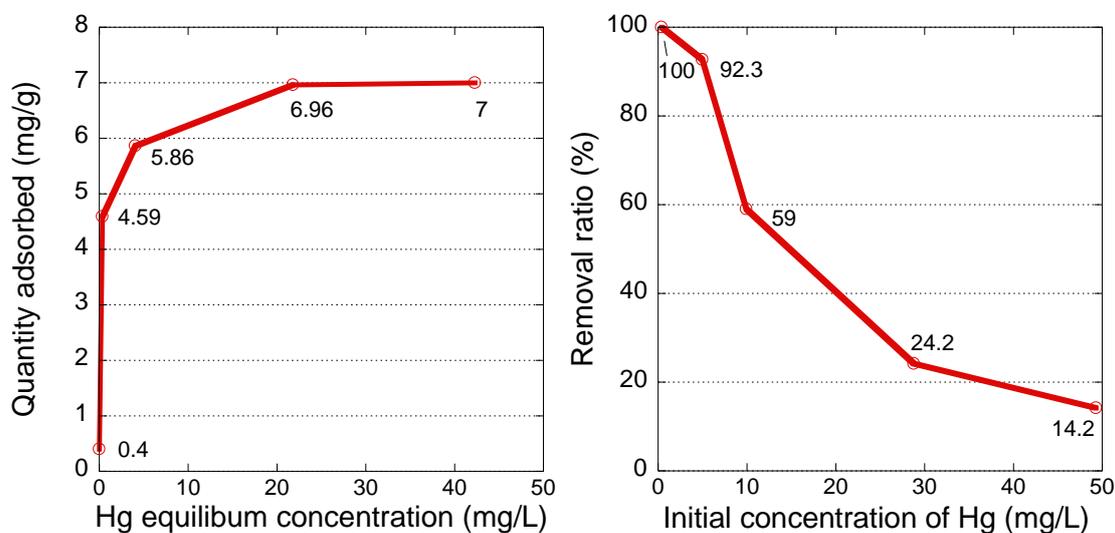
図 5-21 から、水銀に対する MZL の吸着性能は非常に高く MZL 投入量 50 mg/L で除去率 100%に達した。そのため、投入量をこれ以上増加させても除去率は変わらなかった。このことから、MZL は水銀に対し有用であることがわかった。

5.9.2 吸着等温線確認実験

測定方法

- ① 濃度 0~50 mg/L の水銀溶液 10 ml に1000 mg/L の割合で200 °C で 15 時間アニールした MZL を投入する。
- ② ①の溶液を 5 分間攪拌する。
- ③ 攪拌後、磁気分離及び濾紙を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ④ ICP 発光分光分析法により、残留水銀濃度を測定する。

実験結果



処理前の Hg 濃度 [mg/L]	処理後の Hg 濃度 [mg/L]	吸着剤 1g 当たりの Hg 吸着量 [mg/g]	Hg 除去率 [%]
0.40	0.00	0.40	100
4.95	0.36	4.59	92.75
9.93	4.07	5.86	59.02
28.78	21.82	6.96	24.18
49.30	42.30	7.00	14.19

図 5-22 水銀吸着等温線（左図）及び除去率の推移（右図）

200 °Cアニールにした MZL における水銀吸着実験において、確認できた最大吸着量は平衡濃度 42.3 mg/L に対し 7 mg/g であった。濃度上昇と共に、水銀の吸着量は上がっていくが徐々に飽和状態に向かっていくことが読み取れる。これは、前述のアンモニア態窒素と考え方は同様であるので割愛する。以上のことから吸着除去率は、水銀濃度の上昇するにつれ徐々に下がっていく。水銀の濃度 4.95 mg/L における除去率は 92.75% であったことから、残留水銀濃度は 0.36 mg/L となった。

次に、Langmuir 吸着等温式と Freundlich 吸着等温式の結果を記載する。

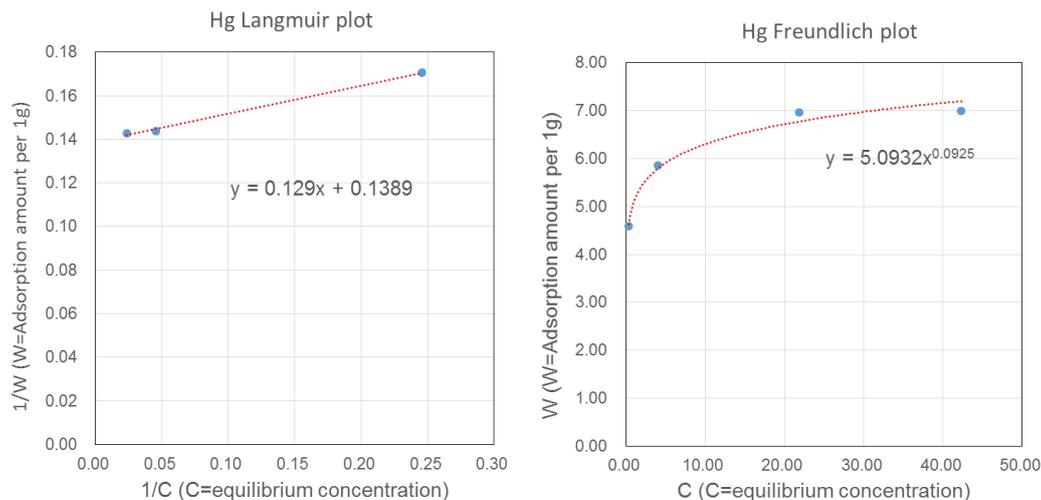


図 5-23 水銀 Langmuir 吸着等温式(左)と Freundlich 吸着等温式(右)

表 5-3 水銀溶液に対する Langmuir 定数(左)と Freundlich 定数(右)

吸着質	Ws[mg/g-MZL]	a[L/mg]	吸着質	KF	1/n
Hg ⁺	7.199	1.077	Hg ⁺	5.093	0.093

図 5-23 の Langmuir 吸着等温線式直線プロットより、 $W_s = \frac{1}{0.1389} = 7.199$ 、 $a = \frac{1}{0.129 \times 7.199} = 1.077$ となる。これより、飽和吸着量7.199 [mg/g-MZL]と推測できる。 Freundlich 吸着等温式では、累乗近似曲線をとることで吸着定数 $K_F = 5.093$ と $\frac{1}{n} = 0.093$ が求められた。また、Freundlich 吸着等温式は図 5-5 より曲線 I に当てはまることから一般的な吸着傾向であると言える。

5.10 銅吸着除去

水銀同様 ICP 発光分光分析法により測定した。攪拌時間依存性については 5 分で飽和状態であったので、吸着における攪拌時間は 5 分間で行った。なお、銅の濃度は、国が定める工場排水・生活排水基準で 3 mg/L 以下と定められていることから、投入量依存性の確認において銅を 3 mg/L の濃度にし実験を行った。

5.10.1 投入量依存性確認実験

測定方法

- ① 濃度 3 mg/L の銅溶液に 50, 250, 1000, 2000 mg/L の割合で MZL を投入する。
- ② ①の溶液を 5 分間攪拌する。
- ③ 攪拌後、磁気分離及び濾紙を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ④ ICP 発光分光分析法により、残留銅濃度を測定する。

実験結果

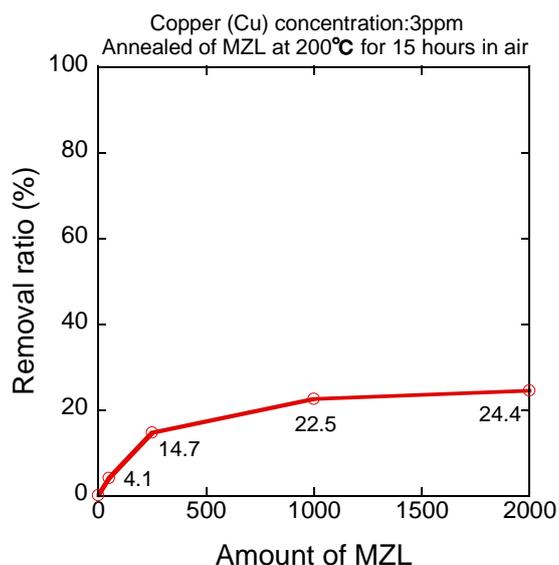


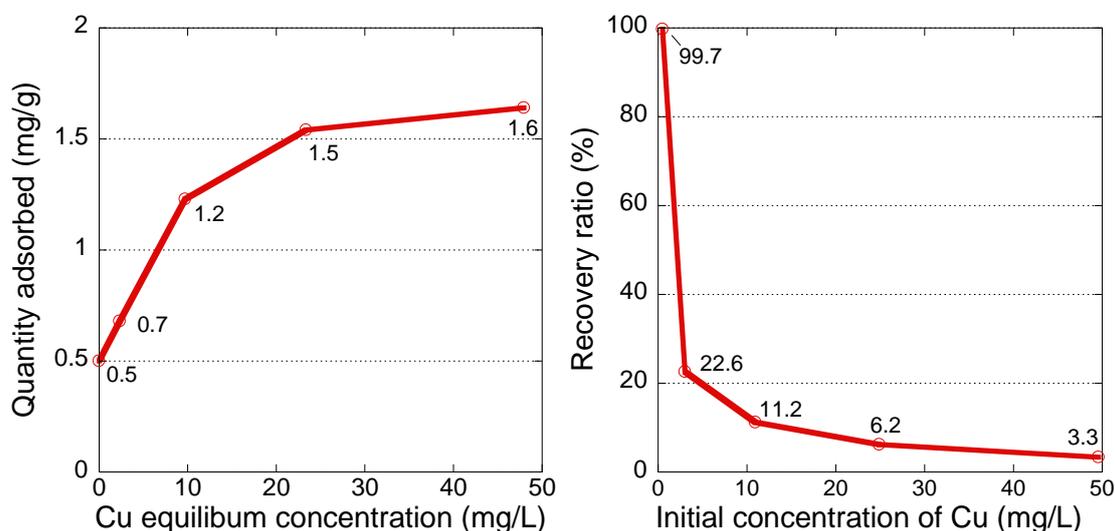
図 5-24 銅溶液に対する MZL の 200°C アニールにおける投入量依存性確認

図 5-24 から、銅に対する MZL の吸着性能は MZL 投入量 1000 mg/L で除去率が緩やかになり、2000 mg/L で最大除去率 24.4% に達した。このことからわかる様に、MZL の銅に対する吸着率はあまり高くないと予想ができる。

5.10.2 吸着等温線確認実験

測定方法は、5.9.2 節を銅溶液に変え後は同様なので割愛する。

実験結果



処理前の Cu 濃度 [mg/L]	処理後の Cu 濃度 [mg/L]	吸着剤 1g 当たりの Cu 吸着量 [mg/g]	Cu 除去率 [%]
0.50	0.00	0.50	99.71
3.01	2.33	0.68	22.59
10.94	9.72	1.23	11.19
24.92	23.38	1.54	6.17
49.60	47.96	1.64	3.31

図 5-25 銅吸着等温線（左図）及び除去率の推移（右図）

図 5-25 に示す 200 °Cアニールにした MZL における銅吸着実験において、確認できた最大吸着量は平衡濃度 47.96 mg/L に対し 1.64 mg/g であった。このことからわかる様に銅に対する飽和吸着量は高くないと予想ができる。濃度上昇と共に、銅の吸着量は上がっていくが徐々に飽和状態に向かっていくことが読み取れる。これは、前述のアンモニア態窒素と考え方は同様であるので割愛する。

次に、Langmuir 吸着等温式と Freundlich 吸着等温式の結果を記載する。

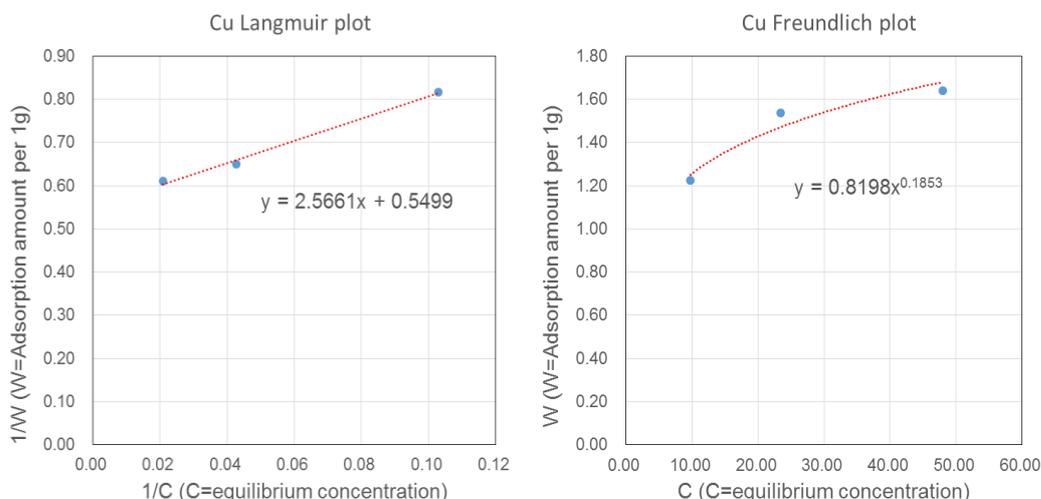


図 5-26 銅 Langmuir 吸着等温式(左)と Freundlich 吸着等温式(右)

表 5-4 銅溶液に対する Langmuir 定数(左)と Freundlich 定数(右)

吸着質	W_s [mg/g-MZL]	a [L/mg]	吸着質	K_F	$1/n$
Cu^{2+}	1.741	0.274	Cu^{2+}	0.563	0.300

図 5-26 の Langmuir 吸着等温線式直線プロットより、 $W_s = \frac{1}{0.5743} = 1.741$ 、 $a = \frac{1}{2.0988 \times 1.741} = 0.274$ となる。これより、飽和吸着量1.741 [mg/g – MZL]と推測できる。このことから、銅に対する吸着量は低く、銅に対して MZL を使用することは不向きであると考えられる。Freundlich 吸着等温式では、累乗近似曲線をとることで吸着定数 $K_F = 0.563$ と $\frac{1}{n} = 0.3$ が求められた。また、Freundlich 吸着等温式は図 5-5 より曲線 I に当てはまることから一般的な吸着傾向であると言える。

5.11 ストロンチウム吸着

ICP 発光分光分析法により測定を行う。表 1-1 の海水に含まれる元素濃度より、攪拌時間依存性及び投入量依存性実験についてはストロンチウム濃度7.8 mg/L で行った。攪拌時間依存性は、15 秒,1,5,30 分間に分けて吸着した結果、1 分で飽和状態であったので、吸着における攪拌時間は1 分間で行った。

5.11.1 投入量依存性確認実験

測定方法

- ① 濃度7.8 mg/L の銅溶液に50, 250, 500, 1000, 2000, 3000 mg/L の割合で As grown~600°C アニールした MZL を投入する。
- ② ①の溶液を1 分間攪拌する。
- ③ 攪拌後、磁気分離及び濾紙を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ④ ICP 発光分光分析法により、残留ストロンチウム濃度を測定する。

実験結果

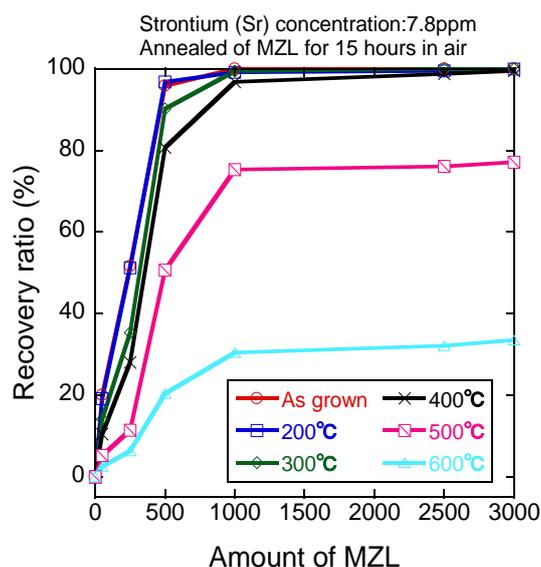


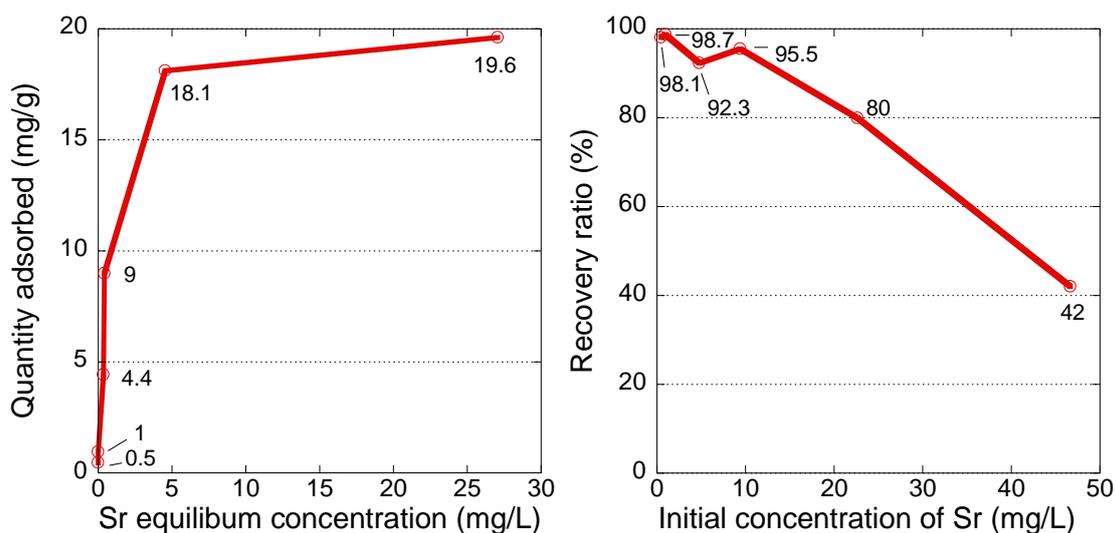
図 5-27 ストロンチウム溶液に対する MZL アニール後における投入量依存性確認

図 5-27 図 5-24 には、MZL の as grown~600 °C アニール処理した試料のストロンチウムに対する投入量依存性の比較図である。これからも、アニール温度が上昇するにつれ回収率は下がっていくのがわかる。MZL の吸着性能は MZL 投入量1000 mg/L で As grown では100%、200 °C アニールで99.1% の回収率であった。

5.11.2 吸着等温線確認実験

測定方法は前節と同じなので割愛する。吸着等温線については、200℃アニールした MZL を使用して実験を行った。

実験結果



処理前の Sr 濃度 [mg/L]	処理後の Sr 濃度 [mg/L]	吸着剤 1g 当たりの Sr 吸着量 [mg/g]	Sr 回収率 [%]
0.47	0.009	0.46	98.09
0.96	0.01	0.95	98.74
4.79	0.37	4.42	92.34
9.40	0.42	8.98	95.51
22.65	4.54	18.11	79.95
46.67	27.06	19.61	42.02

図 5-28 ストロンチウム吸着等温線（左図）及び除去率の推移（右図）

図 5-28 に示す200℃アニールにした MZL におけるストロンチウム吸着実験において、確認できた最大吸着量は平衡濃度27.06 mg/L に対し19.61 mg/gであった。このことから、ストロンチウムに対し高い吸着性能を有しているのがわかった。そして、徐々に飽和状態に向かっていることが読み取れる。

次に、Langmuir 吸着等温式と Freundlich 吸着等温式の結果を記載する。

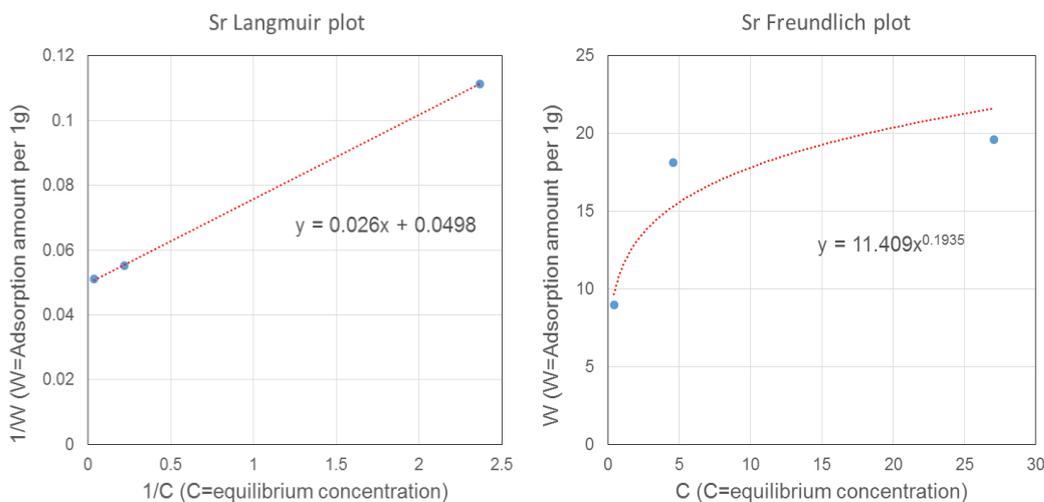


図 5-29 ストロンチウム Langmuir 吸着等温式(左)と Freundlich 吸着等温式(右)

表 5-5 ストロンチウム溶液に対する Langmuir 定数(左)と Freundlich 定数(右)

吸着質	W_s [mg/g-MZL]	a [L/mg]	吸着質	K_F	$1/n$
Sr^{2+}	20.080	1.915	Sr^{2+}	11.409	0.194

図 5-29 の Langmuir 吸着等温線式直線プロットより、 $W_s = \frac{1}{0.0498} = 20.08$ 、 $a = \frac{1}{0.026 \times 20.08} = 1.915$ となる。これより、飽和吸着量20.08 [mg/g – MZL]と推測できる。 Freundlich 吸着等温式では、累乗近似曲線をとることで吸着定数 $K_F = 11.409$ と $\frac{1}{n} = 0.194$ が求められた。また、 Freundlich 吸着等温式は図 5-5 より曲線 I に当てはまることから一般的な吸着傾向であると言える。

5.12 ルビジウム吸着

ICP 発光分光分析法により測定を行う。表 1-1 の海水に含まれる元素濃度より、攪拌時間依存性及び投入量依存性実験についてはルビジウム濃度0.12 mg/L で行った。攪拌時間依存性は、15 秒,1,5,30 分間に分けて吸着した結果、5 分で飽和状態であったので、吸着における攪拌時間は 5 分間で行った。

5.12.1 投入量依存性確認実験

測定方法

- ① 濃度 0.12 mg/L のルビジウム溶液に 50,100,250,1000,2000,3000 mg/L の割合で200 °C アニールした MZL を投入する。
- ② ①の溶液を 5 分間攪拌する。
- ③ 攪拌後、磁気分離及び濾紙を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ④ ICP 発光分光分析法により、残留ルビジウム濃度を測定する。

実験結果

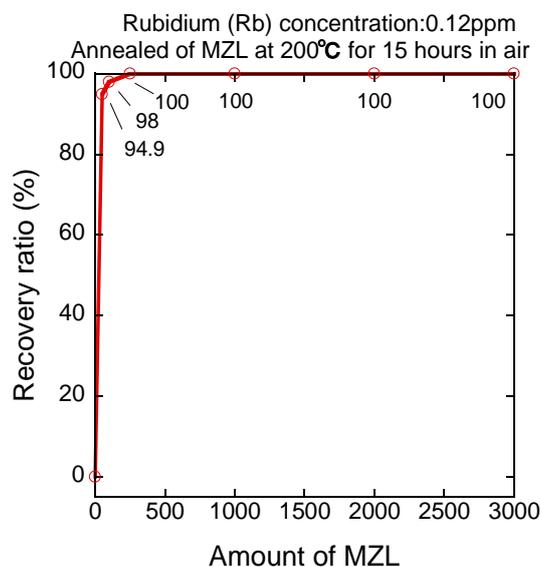


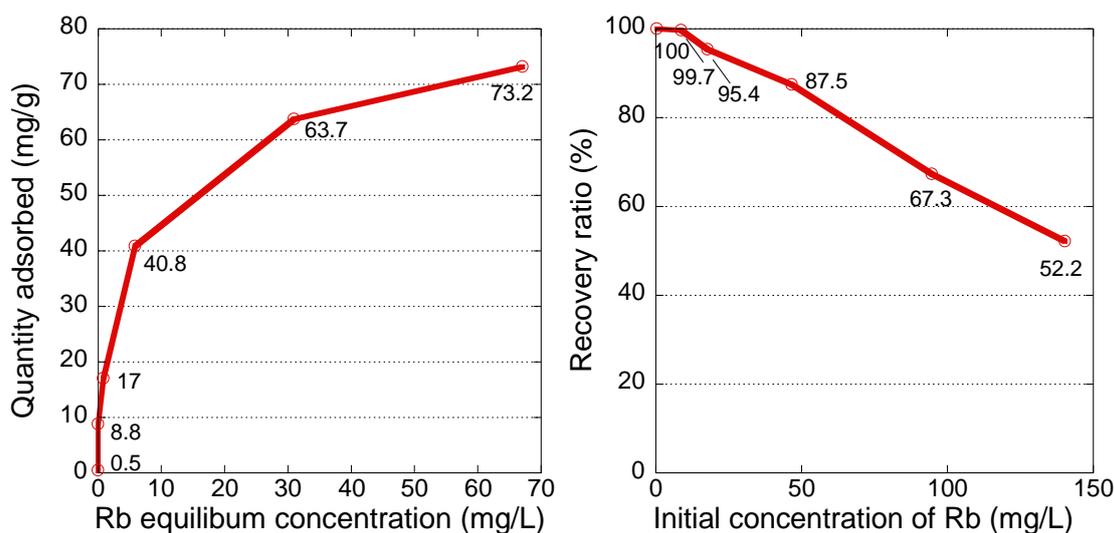
図 5-30 ルビジウム溶液に対する MZL の 200 °C アニールにおける投入量依存性確認

図 5-30,図 5-24 には、MZL を200 °C でアニール処理した試料のストロンチウムに対する投入量依存性の比較図である。これより、MZL 投入量 250 mg/L 以降で100% の回収率であった。

5.12.2 吸着等温線確認実験

測定方法は前節と同じなので割愛する。吸着等温線については、200 °C アニールした MZL を使用して実験を行った。

実験結果



処理前の Rb 濃度 [mg/L]	処理後の Rb 濃度 [mg/L]	吸着剤 1g 当たりの Rb 吸着量 [mg/g]	Rb 回収率 [%]
0.46	0.00	0.46	100
8.82	0.03	8.79	99.69
17.82	0.82	16.99	95.39
46.69	5.85	40.84	87.47
94.70	30.96	63.73	67.30
140.29	67.07	73.21	52.19

図 5-31 ルビジウム Langmuir 吸着等温式(左)と Freundlich 吸着等温式(右)

図 5-31 に示す200 °C アニールにした MZL におけるルビジウム吸着実験において、確認できた最大吸着量は平衡濃度67.07 mg/L に対し73.21 mg/g であった。ストロンチウム吸着と比べてみても、ルビジウムに対する吸着力が高く、今まででのイオンに対し最も吸着性能がよかった。これに対し、ルビジウムに対し非常に高く優れた吸着性能を有しているのがわかった。

次に、Langmuir 吸着等温式と Freundlich 吸着等温式の結果を記載する。

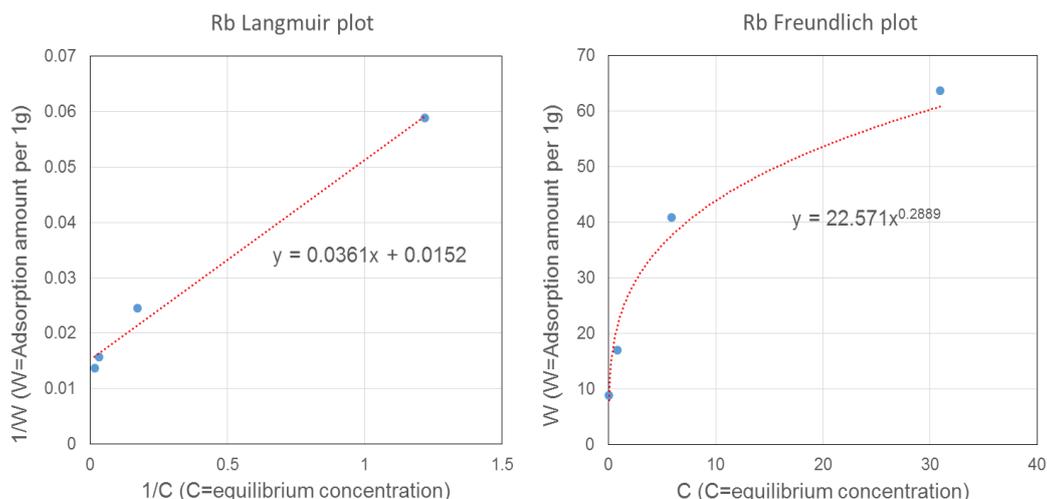


図 5-32 ルビジウム Langmuir 吸着等温式(左)と Freundlich 吸着等温式(右)

表 5-6 ルビジウム溶液に対する Langmuir 定数(左)と Freundlich 定数(右)

吸着質	W_s [mg/g-MZL]	a [L/mg]	吸着質	K_F	$1/n$
Rb ⁺	65.789	0.421	Rb ⁺	22.571	0.289

図 5-32 の Langmuir 吸着等温線式直線プロットより、 $W_s = \frac{1}{0.0152} = 65.789$ 、 $a = \frac{1}{0.0361 \times 65.789} = 0.421$ となる。これより、飽和吸着量65.789 [mg/g – MZL]と推測できる。Freundlich 吸着等温式では、累乗近似曲線をとることで吸着定数 $K_F = 22.571$ と $\frac{1}{n} = 0.289$ が求められた。また、Freundlich 吸着等温式は図 5-5 より曲線 I に当てはまることから一般的な吸着傾向であると言える。

5.12.3 ルビジウム再生実験

アンモニア態窒素での再生吸着ができたように、他の陽イオンでも再生吸着ができる。そこで、有価資源の再生吸着においてルビジウムを一例としてピックアップし再生実験を行った。再生原理については 5.7.5.2 節で記述しているので割愛する。

5.12.3.1 実験方法

- ① 濃度 0.8 mg/L のアンモニア態窒素溶液に1000 mg/L の割合で200 °C で 15 時間アニールした MZL を投入し、5 分間攪拌する。
- ② 攪拌後、永久磁石を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ③ インドフェノール青法と分光光度計分光光度計に記録した検量線より、残留アンモニア態窒素濃度を測定する。

- ④ 溶液から分離した MZL を恒温槽で50℃・24時間しっかりと乾燥させる。
- ⑤ 乾燥させた MZL を1 mol/L の NaCl 溶液中に1000 mg/L の割合で投入し24時間攪拌させる。
- ⑥ MZL だけを濾紙あるいは永久磁石を用いて取り出し、再び恒温槽で50℃・24時間しっかりと乾燥させる。
- ⑦ 再生 MZL を用いて①から繰り返し同じ工程を繰り返し、一度目の吸着除去率の半減期となるポイントまで吸着実験を行うことで MZL の再生実験の限界回数を評価する。

5.12.3.2 実験結果

以下に実験の結果を記載する。

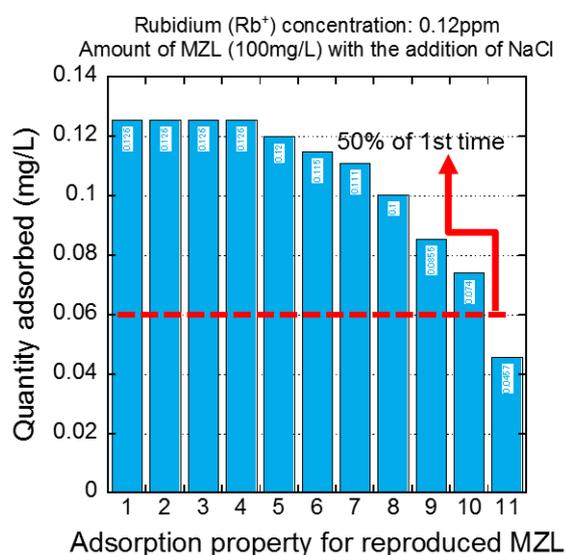


図 5-33 ルビジウムにおける MZL 再生実験

図 5-33 は、縦軸をルビジウム吸着量とし横軸を MZL の再生回数としている。この図から、MZL 再生回数 4 回目まで 1 回目と変わらない吸着量であるのがわかる。その後 MZL の再生回数の増加に連れ、徐々にルビジウム吸着量は下がっている。これらの考察は、5.7.5.3 節と同じである。なお、再生実験においては 1 回目の吸着除去率の半減期となるポイントまで実験を行ったところ、10 回目までの再生を行うことができた。このことから、作製した MZL を使用することで経済的に運用することができると考えられる。

5.13 リチウム吸着

表 1-1 の海水に含まれる元素濃度より、攪拌時間依存性及び投入量依存性実験についてはリチウム濃度0.17 mg/Lで行った。攪拌時間依存性は、15 秒,1,5,30 分間に分けて吸着した結果、15 秒で飽和状態であったので、吸着における攪拌時間は15 秒で行った。

5.13.1 投入量依存性確認実験

測定方法

- ① 濃度 0.17 mg/L のリチウム溶液に50, 100, 250, 1000, 2000 mg/L の割合で 200 °Cアニールした MZL を投入する。
- ② ①の溶液を 15 秒間攪拌する。
- ③ 攪拌後、磁気分離及び濾紙を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ④ ICP 発光分光分析法により、残留リチウム濃度を測定する。

実験結果

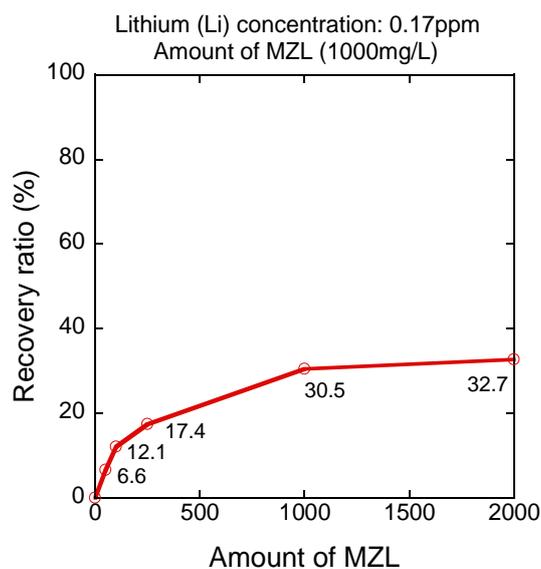


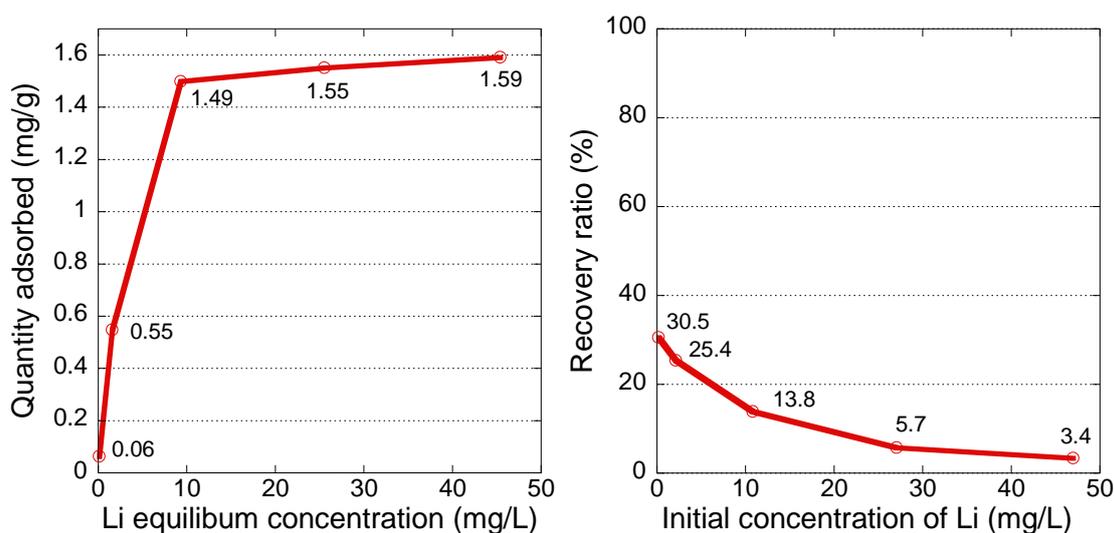
図 5-34 リチウム溶液に対する MZL の 200°Cアニールにおける投入量依存性確認

図 5-30 図 5-24 には、MZL を200 °C でアニール処理した試料のリチウムに対する投入量依存性の吸着率の図である。これより、MZL 投入量 2000 mg/L で最大32.7% の回収率であった。

5.13.2 吸着等温線確認実験

測定方法は前節と同じなので割愛する。吸着等温線については、を200℃アニールしたMZLを使用して実験を行った。

実験結果



処理前の Li 濃度 [mg/L]	処理後の Li 濃度 [mg/L]	吸着剤 1g 当たりの Li 吸着量 [mg/g]	Li 回収率 [%]
0.21	0.15	0.06	30.49
2.16	1.61	0.55	25.36
10.84	9.34	1.50	13.83
27.10	25.55	1.55	5.72
47.03	45.44	1.59	3.38

図 5-35 リチウム Langmuir 吸着等温式(左)と Freundlich 吸着等温式(右)

図 5-35 に示すを 200℃アニールにした MZL におけるリチウム吸着実験において、確認できた最大吸着量は平衡濃度 45.44 mg/L に対し 1.59 mg/g であった。これより、リチウムに対し吸着性能が良くないことが読み取れた。

次に、Langmuir 吸着等温式と Freundlich 吸着等温式の結果を記載する。

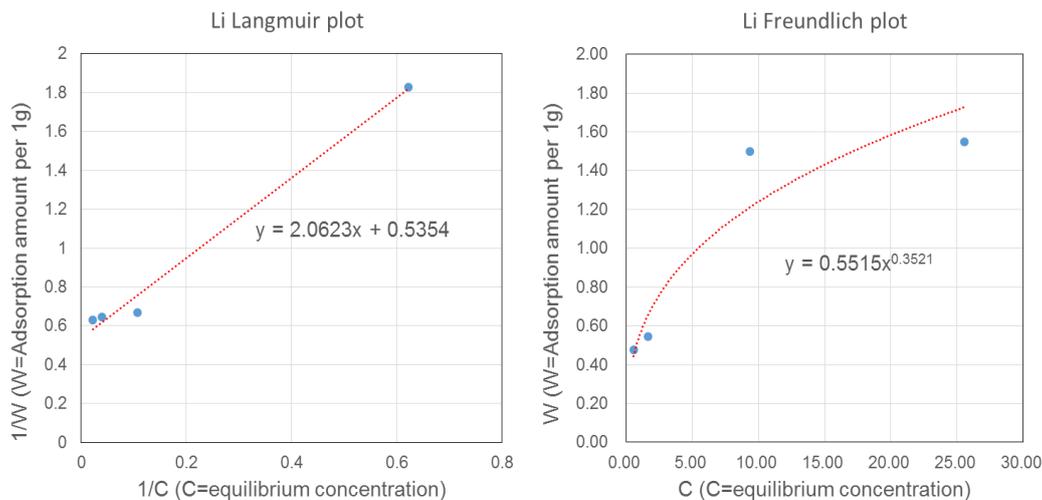


図 5-36 リチウム Langmuir 吸着等温式(左)と Freundlich 吸着等温式(右)

表 5-7 リチウム溶液に対する Langmuir 定数(左)と Freundlich 定数(右)

吸着質	W_s [mg/g-MZL]	a [L/mg]	吸着質	K_F	$1/n$
Li^+	1.868	0.260	Li^+	0.552	0.352

図 5-36 の Langmuir 吸着等温線式直線プロットより、 $W_s = \frac{1}{0.5354} = 1.868$ 、 $a = \frac{1}{2.0623 \times 1.868} = 0.26$ となる。これより、飽和吸着量 1.868 [mg/g-MZL]と推測できる。 Freundlich 吸着等温式では、累乗近似曲線をとることで吸着定数 $K_F = 0.552$ と $\frac{1}{n} = 0.352$ が求められた。また、 Freundlich 吸着等温式は図 5-5 より曲線 I に当てはまることから一般的な吸着傾向であると言える。

5.14 ハフニウム吸着

表 1-1 の海水に含まれる元素濃度より、攪拌時間依存性及び投入量依存性実験についてはハフニウム濃度 34 $\mu\text{g/L}$ (ppb)で行った。攪拌時間依存性は、15 秒、1,5,30 分間に分けて吸着した結果、5 分で飽和状態であったので、吸着における攪拌時間は 5 分で行った。

5.14.1 投入量依存性確認実験

測定方法

- ① 濃度 34 $\mu\text{g/L}$ のハフニウム溶液に 50, 100, 250, 1000, 2000, 3000 mg/L の割合で 200 $^{\circ}\text{C}$ アニールした MZL を投入する。
- ② ①の溶液を 5 分間攪拌する。
- ③ 攪拌後、磁気分離及び濾紙を用いて、MZL と溶液を分離する。
- ④ ICP 発光分光分析法により、残留ハフニウム濃度を測定する。

実験結果

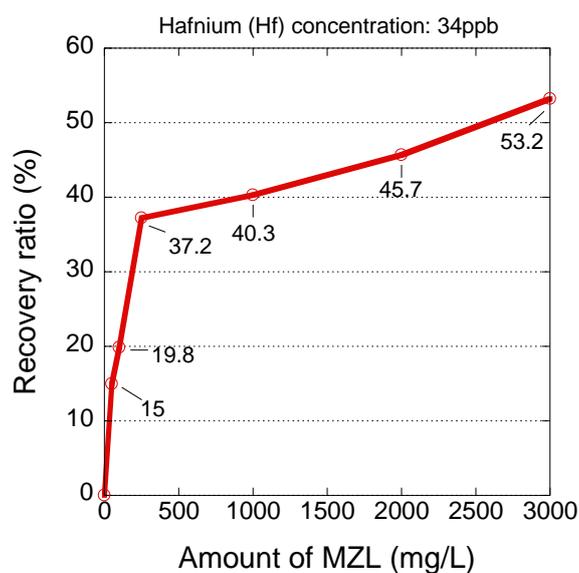


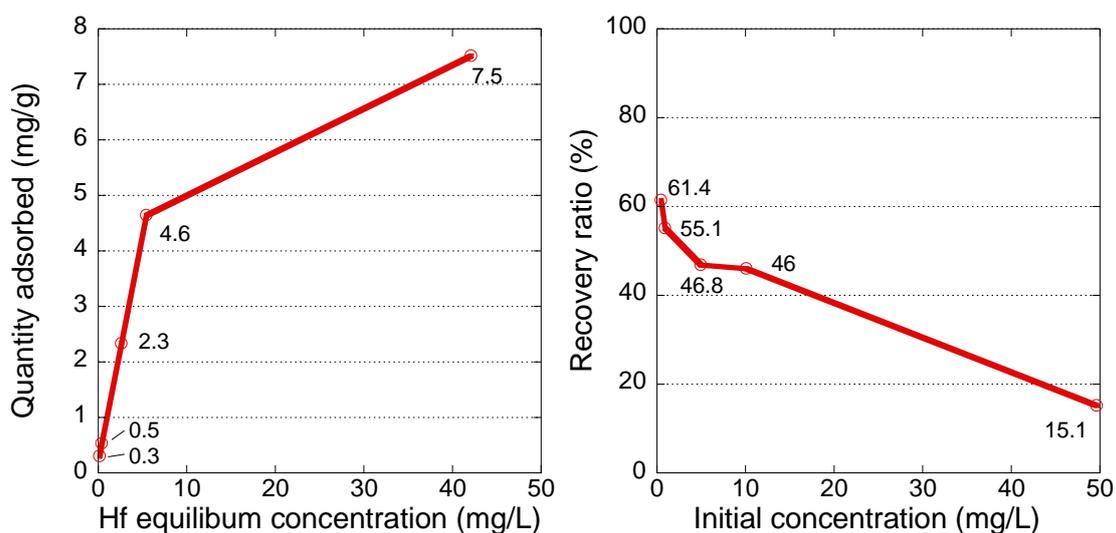
図 5-37 ハフニウム溶液に対する MZL の 200 $^{\circ}\text{C}$ アニールにおける投入量依存性確認

図 5-37, 図 5-24 には、MZL を 200 $^{\circ}\text{C}$ でアニール処理した試料のハフニウムに対する投入量依存性の吸着率の図である。これより、MZL 投入量 3000 mg/L で最大 53.2%の回収率であった。

5.14.2 吸着等温線確認実験

測定方法は前節と同じなので割愛する。吸着等温線については、200 °C アニールした MZL を使用して実験を行った。

実験結果



処理前の Hf 濃度 [mg/L]	処理後の Hf 濃度 [mg/L]	吸着剤 1g 当たりの Hf 吸着量 [mg/g]	Hf 回収率 [%]
0.49	0.19	0.30	61.41
0.96	0.43	0.53	55.06
4.99	2.65	2.33	46.81
10.10	5.46	4.64	45.99
49.65	42.14	7.51	15.13

図 5-38 ハフニウム Langmuir 吸着等温式(左)と Freundlich 吸着等温式(右)

図 5-38 に示す200 °C アニールにした MZL におけるリチウム吸着実験において、確認できた最大吸着量は平衡濃度 42.14 mg/L に対し7.51 mg/g であった。

次に、Langmuir 吸着等温式と Freundlich 吸着等温式の結果を記載する。

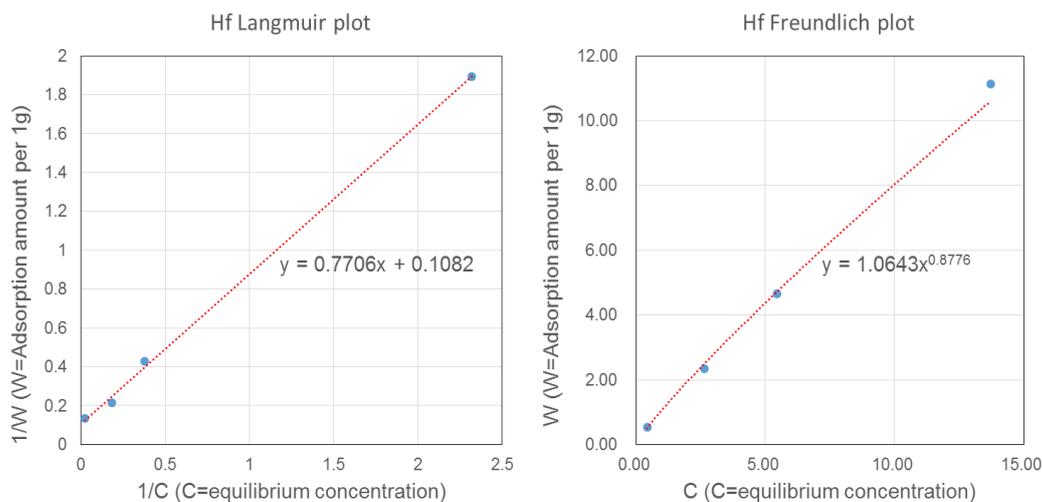


図 5-39 ハフニウム Langmuir 吸着等温式(左)と Freundlich 吸着等温式(右)

表 5-8 ハフニウム溶液に対する Langmuir 定数(左)と Freundlich 定数(右)

吸着質	W_s [mg/g-MZL]	a [L/mg]	吸着質	K_F	$1/n$
Hf ⁴⁺	9.242	0.140	Hf ⁴⁺	1.064	0.878

図 5-39 の Langmuir 吸着等温線式直線プロットより、 $W_s = \frac{1}{0.1082} = 9.242$ 、 $a = \frac{1}{0.7706 \times 9.242} = 0.14$ となる。これより、飽和吸着量9.242 [mg/g-MZL]と推測できる。Freundlich 吸着等温式では、累乗近似曲線をとることで吸着定数 $K_F = 1.064$ と $\frac{1}{n} = 0.878$ が求められた。また、Freundlich 吸着等温式は図 5-5 より曲線Ⅱに当てはまることから、ハフニウムの吸着や吸着量が少なく吸着剤表面への被覆率が小さいと考えられる。

第6章 吸着性能の考察と磁気分離システム検討

6.1 諸言

本章では、5章までに得た高勾配磁気分離の磁気分離性能のデータ及び MZL の吸着性能の結果を用いて、実際の浄水場の処理施設に磁性ゼオライトと高勾配磁気分離機のシステムの適用が可能かどうかを判断する。

6.2 磁気分離と吸着性能

磁気分離実験では、Asgrown の MZL をアニールすることで磁気分離性能が向上することが確認できた。これは、アニール温度を上げることで粒子の強度を増したからだと考えられる。しかし、XRD 解析結果からもわかるように、アニール温度上昇と共にゼオライトピーク値が減少し、吸着性能とのトレードオフの関係があることが判明した。そこで、磁気分離性能と吸着性能のベターポイントである MZL を200℃アニールした材料に着目し、それぞれの陽イオンの吸着性能を細かく評価した。MZL の吸着では、対象吸着質により性能が異なることが認識できた。そこで、これらの吸着性能をまとめるとともに、考察をしていく。考察の対象としては、吸着実験で用いたイオンについて投入量依存性や Langmuir 吸着等温線式直線プロットより導いた飽和吸着量の相関性をもとに効果的に吸着できたか、あるいは実用的であるかを議論する。

まず、アンモニア態窒素については、濃度 0.8 mg/L のアンモニア態窒素溶液に200℃アニールした MZL を1000 mg/L 投入した際、87.7% の吸着率であった。浄水処理水源としてはアンモニア態窒素濃度が 0.1 mg/L 以下であることが望ましいとされており、この条件の下であればアンモニア態窒素濃度が 0.0984 mg/L となり、指標を満たすので MZL 投入量 1000 mg/L でアンモニア態窒素における MZL の実用性は十分であると断定した。

次に水銀について、水銀の工場排水基準は環境省より0.005 mg/L とされている。排水濃度に見立てた、水銀濃度0.3 mg/L では吸着率が MZL 投入量50 mg/L で100%と高い性能を保持していた。ただ、吸着剤 1 g 当たりの Hg 吸着量が低く、飽和吸着量が7.199 [mg/g - MZL] と低いことから、高濃度での処理には向いていないと考えられる。そこで、飲料水として扱う様な比較的きれいな水での浄水施設として適用するのが最適だと考えられる。

銅について、今回作製した MZL では排水基準濃度である銅濃度 3 mg/L において、最大 24.4% 吸着率であった。これより、銅の除去に関しては MZL ではなく従来の活性炭等による除去を適用するのが好ましいと言える。

ストロンチウムについて、海水中濃度に見立てた7.8 mg/L のストロンチウム溶液において、MZL を1000 mg/L 投入時で99.1% の吸着率であり効果的に吸着ができた。吸着等温線より、飽和吸着量も20.08 [mg/g - MZL] であったことから、ストロンチウムに対して高濃度

でも効果的な吸着が見込めると考えられる。

ルビジウムについて、海水中濃度に見立てた0.12 mg/Lのルビジウム溶液において、MZL投入量250 mg/L以降で100%の吸着率であった。飽和吸着量は、実験で行ったどの陽イオンよりも高く、65.789 [mg/g - MZL]と吸着性能が優れていることがわかった。これより、ストロンチウム同様、ルビジウムにおいても高濃度な環境で優れた吸着性能があると判明した。

リチウムについて、海水中濃度に見立てた0.17 mg/Lのルビジウム溶液において、MZL投入量2000 mg/Lで最大32.7%の回収率と銅と同様に吸着性能が低いことがわかった。吸着等温線から考えても、飽和吸着量1.868 [mg/g - MZL]と低いことから、効果的な吸着は見込めず、実用的ではないと考えられる。

ハフニウムについて、海水中濃度に見立てた34 µg/Lのルビジウム溶液において、MZL投入量3000 mg/Lで最大53.2%の回収率であることから効果的には吸着できると言えない。ハフニウム飽和吸着量9.242 [mg/g - MZL]と比較的に吸着はできるものの、低・中・高濃度と優れた吸着は見込めなかった。

続いて吸着質に対する、それぞれの飽和吸着量から吸着性能に関して考えた。

表 6-1 吸着で用いたイオンと MZL に対する飽和吸着量

元素	原子番号	Ws [g/g-MZL]
Li ⁺	3	1.868
NH ₄ ⁺	7	19.685
Cu ²⁺	29	1.741
Sr ²⁺	38	20.080
Hf ⁴⁺	72	4.114
Rb ⁺	75	65.789
Hg ²⁺	80	7.199

ここで、同じ価数のイオンについてそれぞれ考えてみる。一価のイオンは、Li, NH₄, Rb であり、原子番号が大きいほど飽和吸着量が高くなっていることがわかる。この理由としては、1.2.1 節にあるように、原子量が大きくイオン径の大きいイオンの方が表面電荷密度は小さくなるため静電的相互作用は強くなると考えられるためである。ゼオライトの一般的な陽イオン交換順位は Cs > Rb > K > NH₄ > Ba > Sr > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Li の様になっており、概ね規則性に従うことが確認できた。陽イオン交換順位に記載されていない Cu, Hf, Hg に関しては、本研究で新しく吸着剤として作製した MZL (Na₆Al₆Si₁₀O₃₂ · 12H₂O + Fe₃O₄) の実用可能性の幅を広げる結果を得ることができた。

6.3 仕様設定

6.3.1 適用対象の検討及び適用条件の設定

5章までの実験値に従い、以下に磁性ゼオライトと高勾配磁気分離を組み合わせた時に効果的であった、アンモニア態窒素と水銀の水質浄化システムにおけるパラメータを設定する。

表 6-2 アンモニア態窒素及び水銀除去システム物理的パラメータ

条件	設定値
MZL 投入量 (吸着工程)	50~1000 mg/L
攪拌時間 (吸着工程)	5 min
流速 (磁気分離工程)	0.3 m/s
印加磁場 (磁気分離工程)	2 T

本システムで対象とする、急速濾過と緩速濾過を行っている浄水場の1日の最大処理可能原水量を以下にまとめる。原水量、及び吸着剤の投入量が決まることで、吸着剤の初期段階での投入量が決定できる。下記に表 1-14 に示した、東京都水道局の急速濾過方式及び高度浄水処理が行われている浄水場の処理能力を載せる。

表 6-3 東京都水道局の浄水場 [59]

浄水場	原水(万 m ³ / day)	初期吸着剤投入量(t)
金町	150	0.26~5.21
三郷	110	0.19~3.82
朝霞	170	0.3~5.90
三園	30	0.05~1.04
東村山	126.5	0.22~4.39

初期吸着剤投入量については、吸着剤を 1000 mg/L の割合で添加した際の値とし、計算を下記に示す。

初期投入量[t]

$$= 1 \text{ 日の原水} = 1 \text{ 日の原水} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{day}} \right] \cdot \frac{5[\text{min}]}{24[\text{h}] \times 60[\text{min}]} \cdot \text{投入割合} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \cdot 10^{-9} \text{ (単位変換)} \left[\frac{\text{t}}{\text{mg}} \right]$$

これより、最大初期吸着剤投入量は朝霞浄水場の5.9 tと求まり、この投入量で全ての浄水が賄える。

6.3.2 システムの検討

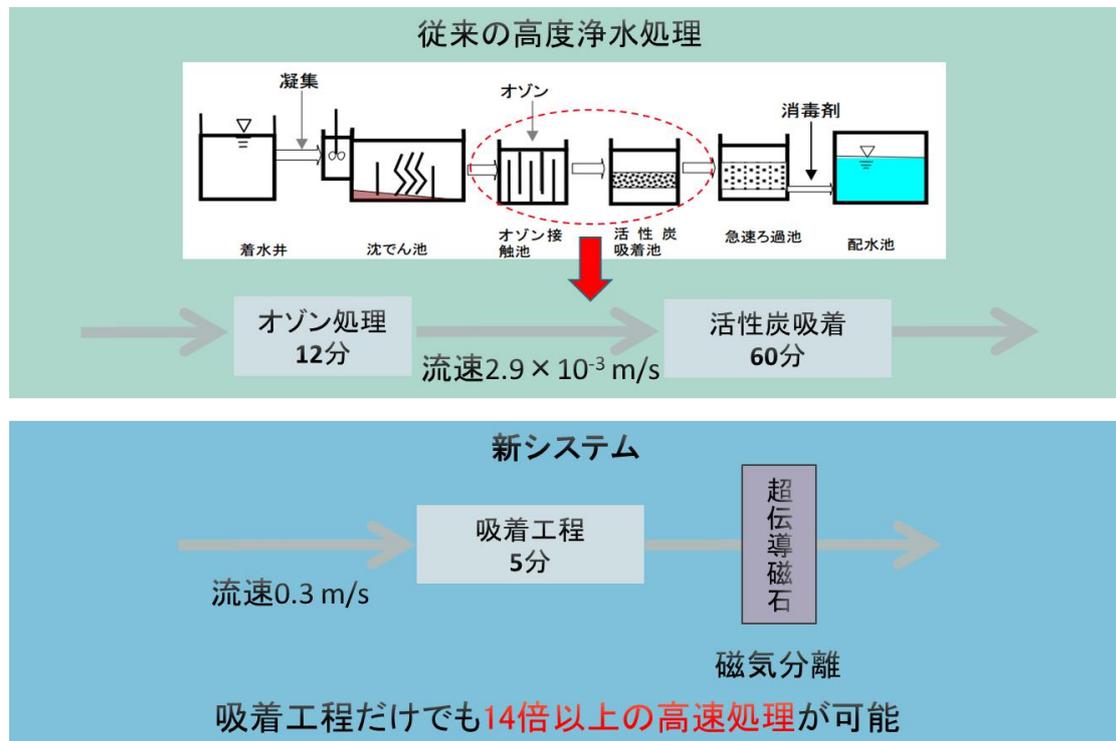


図 6-1 MZL と高勾配磁気分離による新システムの提案

浄水において、高度浄水処理であるオゾン処理と微生物活性炭吸着で行われるアンモニア態窒素など除去は、上記の様に MZL と高勾配磁気分離による代替が可能である。従来の手法で、オゾン処理と活性炭吸着による工程を合わせると 72 分間の処理時間が必要であったが、本システムを用いることで吸着工程だけで 14 倍以上の時間短縮が可能になる。急速濾過池と比較すると、急速濾過での処理速度が $0.041 \sim 0.056 \text{ m/s}$ であるのに対し、本研究の磁気分離システムを用いれば 0.3 m/s で処理が可能であるため、7.2 倍もの高速処理が期待される。また、緩速濾過に至っては処理速度が $1.11 \times 10^{-3} \sim 1.39 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ であるので 216 倍もの高速大量処理ができる。なお、浄水場では常に装置が稼働していることが望ましいとされるため、連続稼働させるために具体的に次のようなシステムを考えた。

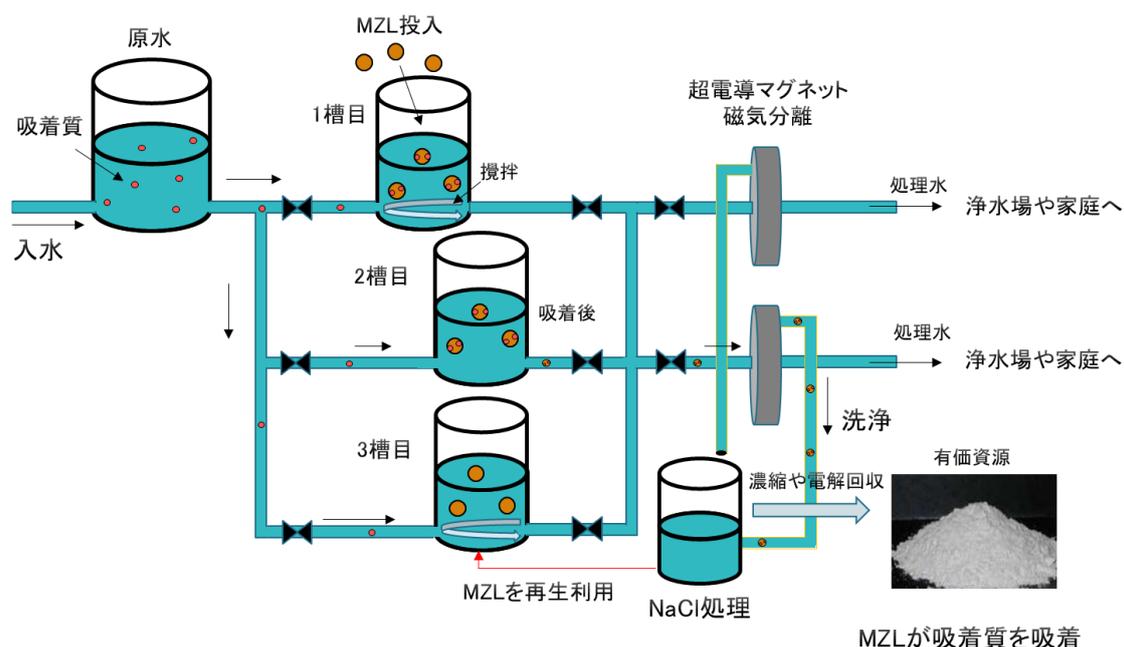


図 6-2 浄水及び有価資源回収における連続稼働の新システムの構築

図 6-2 に、連続稼働システムにおける新たなシステムの構図を記載した。新システムでは吸着質を含む原水に対し MZL を添加後、攪拌を行うことで吸着質を吸着させるための槽が必要になる。MZL では吸着槽の攪拌時間は 5 分であるため、5 分間で溜まる水を吸着槽で処理する必要がある。浄水処理場では常に原水が流れ込んでくる。そこで、吸着槽を 3 つ用意し弁で区切ることで連続処理に対応する。1 槽目に吸着工程を行い、その間に 2 槽目で処理を終えた MZL を超電導マグネットに流し込み磁気分離を行う。処理水は、浄水場や各家庭に排水され、磁気分離で回収された MZL は洗浄後に NaCl に添加することで再生利用の処理を行う。再生利用された MZL を 3 槽目に蓄えられた原水中に投入し、この一連の流れを、3 つの吸着槽で交互に稼働させることで連続処理が可能になる。なお、有価資源回収においてこのシステムも同様に適用ができ、その際は NaCl 処理後の溶液を、濃縮や電解回収を行うことで有価資源を析出できる。その後、炭酸化させることで、ストロンチウムはコンデンサやプラズマディスプレイとして、ルビジウムは原子時計や発信器に、リチウムも同じように発信器や携帯電話、カーナビに用いることができる。本研究では海水中の濃度をもとに吸着性能を評価していたが、有価資源濃度をより多く含んだ工場排水を原水として適用することでより経済性が見込めると考えられる。この点については、今後の研究で明らかにしていく必要がある。

また、施設規模について考えてみると、新システムを適用した際、現在東京都水道局で稼働している国内最大級の規模の高度浄水処理施設と比べても、1/14 以上の規模の縮小での運用が可能になる。

	処理施設(m ²)	超電導磁石ボア径(m)
国内最大級の浄水施設	14,000	—
新システム	984	2.94

図 6-3 国内最大級の浄水施設と新システムの施設規模比較

6.3.3 吸着槽の容積

表 6-3 より、1 日の処理量の最大が朝霞浄水場の170 万 [m³/day] であるから、1 分当たりの処理量は、

$$\frac{1700000}{24[h] \times 60[min]} \cong 1181 [m^3/min]$$

である。吸着時間は5分であるので、吸着槽の容積は

$$1181 \times 5 = 5905 [m^3]$$

と求めたので、このサイズより大きい吸着槽であれば全て賄える。吸着槽を高度浄水処理場の従来の高さと同等の6m とすると、槽の面積は約984 m² となる。これは、高度浄水処理場での生物活性炭処理池の面積14,000 m² と比較すると [60]、1/14 以上の規模になり、大幅な縮小化が可能であることがわかる。

6.3.4 超電導マグネットのボア径

超電導マグネットを2つ、長さ5m、磁気分離キャニスタの肉厚1cm と設定した場合について考える。磁性線フィルタがマグネット内で8%の容積を有し、処理水の流速0.3 m/s であるので、朝霞浄水場の処理量170 万 [m³/day] として考えると、超電導マグネット1台あたりの処理量は

$$1700000 \div 2 = 850000 \frac{m^3}{day} \cong 9.838 [m^3/s]$$

故に超電導マグネットのボア半径をXとすると、

$$(X - 0.01)^2 \times \pi \times (1 - 0.02) \times 5 \times 0.3 = 9.838$$

$$X = \sqrt{\frac{9.838}{\pi \times (1 - 0.02) \times 5 \times 0.3}} + 0.01 = 1.47 [m]$$

すなわち、ボア径は2.94 m 以上であればこのシステムは成り立つ。現実的に考えても、磁場2Tでこのサイズの超電導マグネットは作製可能であるので問題はないと考えられる。

6.3.5 システムの運用

システム運用開始～24 時間後

一度使用した MZL の再生には、NaCl の添加時間で 24 時間の処理時間が必要となる。そのため、システム作動時から 24 時間の間は新たな MZL を用いて吸着処理を行う必要がある。浄水処理のシステム稼働時、最低 MZL の投入量 $50 \text{ mg/L} = 0.05 \text{ kg/m}^3$ と設定しているの、処理量 $170 \text{ 万 [m}^3/\text{day]}$ の時の 1 時間当たりの浄水処理量は、 $70833 \text{ m}^3/\text{h}$ である。これより、1 時間当たりの MZL の量は $\alpha = 3541.65 \text{ kg/h}$ となり、1 時間にこれだけの MZL が必要となる。

システム運用開始 24 時間後～48 時間後

1 回目の再生利用では、MZL の吸着力は低下しなかった。そこで、再生処理した MZL を吸着槽に再投入し浄水を行う。

システム運用開始 48 時間後～72 時間後

2 回目の再生利用後について見てみると、1 回目の再生前より 0.5% 低下した。これを補うために新たな MZL の量を $\alpha(1)$ とすると

$$\alpha(1) = (1 - 0.995) \times 3541.65 \cong 17.7 \text{ [kg/h]}$$

この時、吸着槽内には $\alpha + \alpha(1) \text{ kg}$ の MZL が投入されることになる。

システム運用開始 72 時間後～96 時間後～264 時間後

3 回目の再生利用後について見てみると、2 回目の再生前より 1.6% 低下した。これを補うために新たな MZL の量を $\alpha(2)$ とすると

$$\alpha(2) = \alpha(1) \times 0.016 \cong 0.28 \text{ [kg/h]}$$

この時、吸着槽内には $\alpha + \alpha(1) + \alpha(2) \text{ kg}$ の MZL が投入される。この工程を図 5-20 をもとに、MZL の吸着質の吸着率が半減期となる 264 時間後の 10 回まで繰り返すと、

$$\begin{aligned} \alpha(3) &= \alpha(2) \times 0.047 \cong 0.013 \text{ [kg/h]}, \alpha(4) = \alpha(3) \times 0.155 \cong 2.0 \times 10^{-3} \text{ [kg/h]}, \\ \alpha(5) &= \alpha(4) \times 0.018 \cong 3.6 \times 10^{-5} \text{ [kg/h]}, \alpha(6) = \alpha(5) \times 0.081 \cong 2.9 \times 10^{-6} \text{ [kg/h]}, \\ \alpha(7) &= \alpha(6) \times 0.039 \cong 1.1 \times 10^{-7}, \alpha(8) = \alpha(7) \times 0.013 \cong 1.4 \times 10^{-9}, \\ \alpha(9) &= \alpha(8) \times 0.083 \cong 1.2 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

この時、吸着槽内には $\alpha + \alpha(1) + \dots + \alpha(10) \text{ kg}$ の MZL 投入量 3559.645039 kg/h より、最終的には 1 時間当たり最低約 3.6 t 投入することで浄水システムが運用できる。ただ実際に運用した場合は、磁気分離の段階で MZL が漏れたり、再利用の際に質量欠損が生じる可能性もあるので、それを踏まえた投入が必要と考えられる。

第7章 総括と今後の課題

7.1 総括

人工ゼオライトは、天然ゼオライトと合成ゼオライトの中間の性質を持ち、様々な陽イオンを選択的に交換吸着する機能を有していることから、脱臭剤、浄水処理、工場排水、水環境中などあらゆる場面に有効である。

本研究では、その人工ゼオライトに $+α$ として磁性を付与することでさらなる用途の拡大と経済的にも優れた磁性ゼオライト (MZL) を新たに作製した。以下に結論として得られた結果ならびに総括を述べる。

第1章では、序論として現在の水環境の状況について説明した後、研究背景や意義、目的に関して述べ、吸着対象とした陽イオンに関する性質など記述した

第2章では、磁気分離の特徴や原理に関して述べている。本研究では高勾配磁気分離法を採用して実験に取り組んだため、磁気シーディング方法や他の分離方法に関する比較を行うなどして記述した。

第3章では、開発した磁性ゼオライトの物性及び作製方法を記述した。XRD測定による構造解析を行うことで、新たにMZLが作製できたことが確認できた。また、SQUIDによる質量磁化測定により、MZLは磁場2Tで11.7~12.73 emu/gの磁化を持っていることがわかった。SEMによるMZL表面形状観察やSTEMによるMZLの内部構造元素等を推測するためのEDXによる元素マッピングにより、ゼオライト粒子内にナノサイズのマグネタイトが取り込まれるように存在していることが確認できた。また、粒度分布測定により5分間のMZLすり潰しで平均粒径が10 μmであることがわかった。

第4章では、MZLの磁気分離性能を評価した。磁気分離理論式に基づき、印加磁場、流速、磁性吸着剤の磁化から限界流速と粒子軌道を解析することで、吸着剤の粒径サイズが磁気分離可能流速に大きく関わっていることを示せた。そこで、アニール処理をMZL作製行程の中に入れることで、印加磁場2Tで流速0.3 m/sの際、磁気分離実験においては98.9%以上の回収率を達成し、大幅な磁気分離性能の向上を実現した。

第5章では、MZLのそれぞれの陽イオンに対する吸着性能評価を行った。これにより、MZLのアニール温度と磁気分離性能にはトレードオフの関係があることがわかり、両者のベターポイントはアニール温度200℃であった。MZLはすべての陽イオンに対して5分以内での吸着が可能であることから、高速処理が見込めることが確認できた。特に、ストロンチウム・ルビジウムイオンに対し効果的で、ストロンチウム溶液濃度7.8 mg/LにMZL投入量1000 mg/Lで99%以上の吸着率を、同様にルビジウム溶液濃度0.12 mg/LではMZL投入量250 mg/Lで100%の吸着を行うことができた。そして、吸着等温線測定より前者に対する飽和吸着量は20.08 [mg/g - MZL]、後者では飽和吸着量65.79 [mg/g - MZL]と高濃度でも高い吸着性能を維持できることが推測された。また、再生吸着実験では、アンモニア態窒素

及びルビジウムにおいて10回の再生利用が可能であることがわかった。

第6章では、MZLと高勾配磁気分離を組み合わせた磁気分離システムを検討することで新たな提案を行った。これにより、国内最大規模の高度浄水処理と比較しても14倍もの速度でアンモニア態窒素や水銀の吸着が、処理施設規模は1/14以下に大幅に縮小可能になり、従来を遥かに凌駕する処理が実現できることを示せた。また合わせて、有価資源における新システムの回収方法も示し、新システムを採用することで課題としてあげられた問題を全て解決することができることがわかった。

7.2 今後の課題

本研究における今後の課題を以下に示す。

① 混合イオン溶液からの吸着実験

本研究では、単体イオンからの吸着実験に留まった。そこで、混合溶液にMZLを投入した際の吸着性能を評価することで、工場排水や海水中でのMZLの適用性をより詳しく図ることができる。

② 比表面積・細孔分布測定

吸着質に対する適切なサイズの細孔が作製できたかを、MZLにおける単位質量あたりの細孔表面積や細孔分布を測定することで測る。

③ MZLの吸着性能の向上

投入量の増加による実験やNaClをMZL作製行程に加えることで、更なる吸着性能の向上が見込めるため検討する必要がある。

④ MZLの各イオンに対する吸着メカニズムの解明

MZLは、吸着質の種類に対して吸着性能が異なる。そこでどのような要因が影響してくるのか、吸着サイトについてなど更なる検討が必要である。

⑤ 溶液のpHに対しての吸着性能の変化

pHの違いにより、吸着性能が向上・減少する可能性があるため、酸性やアルカリ性溶液にMZLを投入した際の吸着性能を検討する必要がある。

⑥ 永久磁石を用いたドラム型磁気分離装置による磁気分離実験

永久磁石を用いた新規に作成したドラム型磁気分離装置による磁気分離実験を行うことで、超電導マグネットの回収とは異なる手法での回収を試みる。

参考文献

- [1] 国土交通副大臣 三日月大造, “世界の水問題と日本の貢献～官民連携による海外展開～,” 2010.
- [2] 水管理・国土保全局水資源部, 国土交通省.
- [3] 北九州市立大学国際環境工学部 吉塚和治, “海水からのリチウム回収,” J. Plasma Fusion Res. Vol.87, No.12, 2011.
- [4] 古屋伸秀樹, “秋田県地熱水からの有効成分の採取-リチウム吸着剤と地熱水への適用-,” 資源処理技術, 1996.
- [5] A. Shiklomanov, “"Assessment of Water Resources and Water Availability in the World",” 世界気象機関, 1996.
- [6] 日本ゼオライト学会/一般社団法人, “ゼオライトとは?” .
- [7] A. z. forum, “人工ゼオライトとは,” <http://www.zeolite-f.com/Info03.html>.
- [8] 愛媛大学農学部 逸見彰男, “人工ゼオライトの除染効果,” <http://ntooffice.blog21.fc2.com/blog-entry-1621.html?sp>, 2012.
- [9] 日本ガイシ/セラミックアカデミー, “ゼオライト基本知識,” <http://www.ngk.co.jp/academy/course01/04.html>.
- [10] 東ソー株式会社, “ゼオライト,” 東ソー株式会社.
- [11] 江戸川河川事務所/国土交通省 関東地方整備局, “アンモニウム態窒素” .
- [12] 環境省 水・大気環境局 土壌環境課 地下水・地盤環境室, “硝酸性窒素地下水汚染対策の啓発について” .
- [13] 日本インスツルメント株式会社, “水銀のこと” .
- [14] 小西良昌, “水銀による環境汚染と水銀条約,” 2014.
- [15] 環境省, “地球規模の水銀循環,” 環境省, 2015.
- [16] JX ホールディングス株式会社, “銅の基礎情報,” 2013.
- [17] 環境省, “指定廃棄物について,” 環境省, 茨城県, 2016.
- [18] 青森六ヶ所村, “セシウム,” 青森六ヶ所村.
- [19] 愛媛大学農学部 逸見彰男, “磁性化高 CEC ゼオライトの製造技術の開発,” 環境省, 2012.
- [20] 経済産業省, “希少性資源の需要動向” .
- [21] “20 ストロンチウム (Sr)” .

- [22] 阿部幸紀, “レアメタルシリーズ 2010 リチウム資源の現状,” 金属資源レポート, 2010.
- [23] 小谷太郎, “レアメタルの存在量と価格,” 宇宙で一番美しい周期表入門, 2007.
- [24] “39 ハフニウム(Hf),” 2005-6.
- [25] 厚生労働省, “水質基準項目と基準値(51 項目),” 2015.
- [26] 東京都水道局, “水道事業紹介,” 2015.
- [27] “【水】まる分かり情報サイト ～水のすべてが分かる! 種類や専門知識、役立つ情報,” <http://water-explanation.com/jyousui-syori/kyuusoku-roka/>.
- [28] 横浜市, “浄水方法の種類” .
- [29] 建設・設備求人データベース, “高度浄水処理,” <http://plant.ten-navi.com/dictionary/cat04/4704/>, 2016.
- [30] 川北和徳ほか, “上水道工学,” 森北出版 第4版, 2005.
- [31] 海賀信好, “オゾンと水処理,” 技報堂出版, 2008.
- [32] 東京都水道局, “朝霞浄水場概要,” 2006.
- [33] 竹内雍, “最新吸着技術便覧—プロセス・材料・設計—,” エヌ・ティー・エス, 1999.
- [34] 相良紘史、海野洋、渋谷博光, “分離 物質の分け方・分かれ方,” 培風館, 1995.
- [35] 物質の磁気特性を利用した精密磁気制御応用技術調査専門委員会, “物資の磁気特性を活用した精密磁気制御応用技術の現状と動向,” 電気学会技術報告第 1198 号, 2010.
- [36] 木村尚史、中尾真一, 分離の技術—膜分離を中心として, 大日本図書, 1997.
- [37] 太田恵造, 磁気工学の基礎, 共立全書, 2007.
- [38] 八嶋三郎ほか, “高こう配磁気分離法(HGMS)について,” 粉体工学会誌, Vol.18, No.1, p.29, 1981.
- [39] H.H.Kolm, Workshop at nottingham. In England, 1969.
- [40] 小原健司, “磁気分離研究開発の経緯—超伝導マグネット応用の視点から—,” 低温工学, Vol. 37, No.7, pp.303-314, 2002.
- [41] 小原健司, “磁気分離の基礎,” Proceeding of The First Meeting of Symposium on New MAGNETIC SCIENCE’ 97, p.1, 1997.
- [42] e. a. J. Sakurada, “Development of liquid helium-free superconducting magnet,” IEICE,E78-C p. 535, 1995.
- [43] M. O. Hoening, IEEE Transaction on Magnetics, Vol.19, 1983.
- [44] 広瀬量一、林征治、渋谷和幸, “無冷媒型超電導マグネット,” 神戸製鋼技報, Vol. 57, No. 1, pp. 27-31, 2007.

- [45] 菅原剛, “BiS2 系超伝導体におけるジョセフソン結合に向けた基礎物性研究,” 首都大学東京大学都市教養学部都市教養学科電気電子工学コース, 2015.
- [46] 株式会社島津テクノリサーチ, “ICP 分析法による定性分析” .
- [47] 日立ハイテクサイエンス, “ICP 発光分光分析法の原理” .
- [48] 独立行政法人 農林水産消費安全技術センター, “ICP 分析について,” 新!! 大きな目小さな目, 第 40 巻, pp. 6-7, 2015.
- [49] 東レリサーチセンター, “ICP 発光分光分析法” .
- [50] 日本分析機器工業会, “分析の原理” .
- [51] 愛媛大学農学部 松枝直人, “放射性土壌分離用磁選機の開発,” 環境省, 2013.
- [52] 日本ルフト株式会社, “超音波方式 粒度分布・ゼータ電位測定装置 測定原理 <http://www.nihon-rufuto.com/science/science-items/s-item1-2.html#genri>,” 2017年1月現在.
- [53] 清水克哉, “平成 23 年度首都大学東京大学院 修士論文,” 2011.
- [54] 近藤精一、石川達雄、安部郁夫, 第 2 版 吸着の科学, 丸善株式会社, 2001.
- [55] 宮脇仁, “表面との相互作用と吸着,” 九州大学先導物質科学研究所, 2011.
- [56] 日本分析化学会北海道支部(編), “水の分析,” 化学同人 第 5 版, 2005.
- [57] 小池裕幸, “分光測定の基礎,” Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers HUSCAP, 2009.
- [58] 近藤精一ほか, “吸着の科学,” 丸善, 第 2 版, 2003.
- [59] “都道府県別主要浄水場データ (研修試算資料)” .
- [60] 東京都水道局, “朝霞浄水場 高度浄水処理施設における設備システム,” 東京都水道局, 2003.

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方にお世話になりました。心より感謝の意を表します。本研究の粒度分布測定をする上で、装置の使用要望にも快く対応して頂いた、理工学研究科電気電子工学専攻佐藤隆幸助教に大変感謝しております。

最後になりましたが、本研究において実験に関する細かな指導をしてくださった三浦大介教授、水口佳一助教、超電導応用工学研究室の皆様、特に磁気分離実験班として長く携わり、共に実験のサポートや助言を行って頂いた安齋達貴氏に深く感謝いたします。

本研究における外部発表・投稿論文

研究発表

- ① Authors : SUGAWARA Tsuyoshi, MATSUURA Yuya, ANZAI Tatsuki, MIURA Osuke
Title : Removal of ammonia nitrogen in water environment by magnetic zeolite and magnetic separation
Conference : Water and Environment Technology Conference (Aug. 2015, Tokyo)
Announcement : Oral and poster session

- ② Authors : 菅原 剛, 松浦 優也, 安齋 達貴, 三浦 大介
Title : 磁性ゼオライトと高勾配磁気分離を用いた水質中のアンモニア態窒素の除去
Conference : 磁気力制御・磁場応用 夏の学校 (Sep. 2015, Ishikawa)
Announcement : 口頭・ポスター発表

- ③ Authors : Tsuyoshi Sugawara, Yuya Matsuura, Tatsuki Anzai, Osuke Miura
Title : Removal of Ammonia Nitrogen in Raw Water by Magnetic Zeolite and High Gradient Magnetic Separation
Conference : Magnet Technology Conference (Oct. 2015, Seoul)
Announcement : Poster session

- ④ Authors : SUGAWARA Tsuyoshi, ANZAI Tatsuki, MIURA Osuke
Title : Valuable resource recovery from water environment by magnetic zeolite and high gradient magnetic separation
Conference : Water and Environment Technology Conference (Aug. 2016, Tokyo)
Announcement : Oral and poster session

- ⑤ Authors : 菅原 剛, 安齋 達貴, 三浦 大介
Title : 磁性ゼオライトと高勾配磁気分離による水質中の有価資源回収
Conference : 磁気力制御・磁場応用 夏の学校 (Sep. 2016, Kanagawa)
Announcement : 口頭・ポスター発表, Production : 優秀賞

投稿論文

- ① Authors : Tsuyoshi Sugawara, Yuya Matsuura, Tatsuki Anzai, Osuke Miura
Title : Removal of Ammonia Nitrogen in Raw Water by Magnetic Zeolite and High Gradient Magnetic Separation
Published in : IEEE Transactions on Applied Superconductivity (2015)