# 展望

## 多孔質アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤の開発



正田 武則 Masada Takenori ((株)AZMEC 代表 取締役)



山﨑 淳司
Yamazaki Atsushi
(早稲田大学創造理工
学部環境資源工学科

## 1 はじめに

メタカオリン等のアルミナ・ケイ酸塩の活性粉体とアルカリ溶液との反応により生成するアルミノケイ酸塩ポリマー硬化体を、Davidovits(1978)は「ジオポリマー」と呼称した」。近年、ジオポリマー硬化体は優れた成形性と機械的強度で注目され、また、フライアッシュ等の廃棄物を主原料として使えることから、主に建設・構造材料として検討されている<sup>2-4</sup>。更に、作製条件によってはゼオライト様の結晶質構造を部分的に生成することから、触媒や吸着剤への応用も研究されている<sup>5-7</sup>。

ジオポリマーの構造は、ゼオライトやアルミノケイ酸ガラスと同様に、基本的に酸素によって架橋された  $SiO_4$  と  $AIO_4$  四面体の重合体である poly-silicate の 3 次元網目状骨格で構成されており、化学構造式  $M_n$  [- $(SiO_2)_z$ - $AIO_2$ ] $_n$  · " $H_2O$  ( $M:Na^+,K^+,Ca^{2+}$  等の陽イオン、n: 重縮合度、 $z:1\sim>100$ )で表される。骨格構造はナノオーダーの細孔を構成し、ゼオライトと同様に交換陽イオンが骨格構造を構成する 4 配位  $AI^*$  による酸素四面体の負電荷を補償している。

しかしジオポリマーは、結晶質のアルミノケイ酸塩やシリコチタネート(CST)等の金属ケイ酸塩であるゼオライトとは異なり、非晶質の細孔質無機ポリマー構造を持っている。これにより、ゼオライトの細孔が規則的ではあるが有効細孔径が約2nm以下に制限されるのに対して、ジオポリマーは有効細

孔径が2nmのナノ細孔と共に数十nm以上のメソ~マクロ細孔の分布を持っている。また、酸化セリウム系やキレート剤等の化学的置換による吸着剤とは、この吸着剤が比較的安定な骨格構造中の細孔内の電荷補償によるイオンの同型交換で対象イオンを選択的に補足・固定する機構であることが基本的に異なる。したがってジオポリマーの特徴としては、①成形性(意匠性)、②高強度<sup>8</sup>、③耐酸性、④耐熱性<sup>9</sup>、⑤低環境負荷(低コスト)、⑥特異な多孔質性<sup>10</sup>、⑦特異なイオン交換選択性<sup>11,12</sup>が挙げられる。

本報では、この技術を応用して新規に開発したジオポリマー構造を持つ、多孔質アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤について紹介する。この吸着剤は陽イオン交換容量が大きく、ストロンチウムやいくつかの重金属類に対して高い吸着選択性を有する特徴がある。

## 2 多孔質アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤の特徴

今回開発した多孔質アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤は、既存のジオポリマー作製技術を基盤として、吸着剤としての性能を最適化したものである。既存のジオポリマー硬化体は、主に建設・建築材料として利用するために、シリカ及びアルミニウム源としてフライアッシュ等の安価、大量かつ安定して供給される原料を使用することが一般的である。また、高い強度を得るために、経験的な原料配合をベース

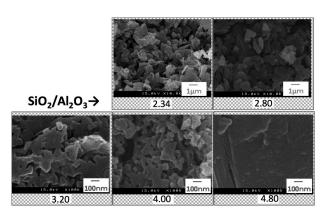


図 1 シリカ / アルミナ比によるアルミノケイ酸塩ポリマー 吸着剤の微細構造の変化(Na 型)<sup>13)</sup>

にして、概ねシリカ/アルミナ比が3.4~6.0 と高いシリカ/アルミナ比の組成条件で作製される。一方、今回開発したアルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤では、吸着性能を安定確保するために、主に工業原料を使用した。開発吸着剤が既存技術のジオポリマー硬化体と大きく異なる点は、2.0~4.4 の低いシリカ/アルミウム組成を有することであり、特に吸着性能を十分確保するためには3.0 以下が有効な組成範囲である。開発した吸着剤とジオポリマー硬化体は、化学成分と基本構造は同一であるが組成は大きく異なっている。

この多孔質アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤の特徴としては、以下のことが挙げられる。すなわち、約400 cmol(+)kg 以上の合成ゼオライトと同等の大きな陽イオン交換容量を有しており、特にSr及びいくつかの重金属イオン種に対して高い吸着選択性を有する。また、常圧下で常温~100℃の湿潤養生条件で合成することができることから、ゼオライトと比べて低エネルギー、低コストで製造することが可能である。更には、耐酸性、耐アルカリ性に優れており、通常は硬化体として合成されるため、これを粉砕することで任意サイズの粒状体に加工が可能である。

これらの特徴の中でも、合成操作で比較的強度が 高い硬化体を形成することは、実用的な価値が大き い。開発吸着剤は、合成後に任意のサイズに粉砕加 工して利用することが可能であるため、基本的に造 粒操作による性能低下は生じない。また、耐酸性、 耐アルカリ性に優れているために、比較的幅広い環 境条件において使用できる優位性がある。

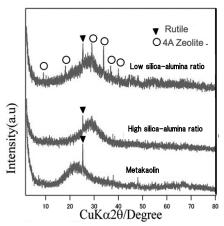


図2 多孔質アルミノケイ酸塩ポリマー吸 着剤のX線回折図

#### **3** 多孔質アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤の調製及びキャラクタリゼーション

前述のように、開発した吸着剤は幅広いシリカ/アルミナ比の組成を持ち、また液固比 0.3~1.0 と固形分が多い条件で合成することが特徴である。基本的な調製法として、ケイ酸ソーダ JIS1 号、メタカオリン、水酸化ナトリウム及び純水を使用し、シリカ/アルミナ比を 2.2~4.0 の範囲で原料調製し、湿潤養生した後に 80℃で乾燥し、乳鉢により粒径 0.2 mm 以下まで粉砕した。

調製した吸着剤試料のうち、シリカ/アルミナ比 = 2.2. 3.8 の 2 つの試料の陽イオン交換容量は、そ れぞれ 400, 380 cmol(+)kg<sup>-1</sup>の大きい陽イオン吸着容 量を示した。また、開発吸着剤の微細構造を FE-SEM (電界放射型走査電子顕微鏡) 観察及び X 線回折測 定により調べた。図1に、シリカ/アルミナ比が異 なるナトリウム型試料の FE-SEM 画像を示す。こ の多孔質アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤は、シリ カ/アルミナ比により微細構造が変化し、シリカ/ アルミナ比 2~4 の範囲では、サブミクロンからミ クロンサイズの不定形粒子が積層して多孔質の組織 を構成し、シリカ/アルミナ比が5付近では緻密な 板状の粒子により構成する組織を示す。図2に示し たシリカ/アルミナ比=2.2. 3.8 の試料の X 線回折 図より、開発した吸着剤では、原料のメタカオリン からハローピークのトップ角度が高角度側へのシフ トが認められ、アルミノケイ酸の脱水縮合によるポ リマー構造の生成を示唆することが分かる。ここで. メタカオリン原料に元々含有されていたルチル(二 酸化チタン)はほとんど反応せずに残存するが、不

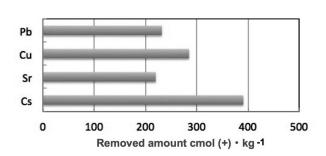


図3 アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤による各種元素の吸着量

純物として物性に影響を与えない。また、高いシリカ/アルミナ比のアルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤は全体が非晶質構造を持つのに対して、低いシリカ/アルミナ比の吸着剤では非晶質構造中に局所的にNa-A型ゼオライト構造が生成していることが分かる。

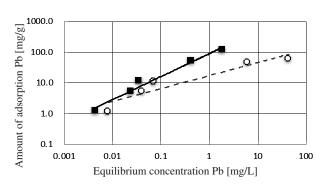
以上から、開発したアルミノケイ酸塩ポリマー粉体は、多孔質の微細構造を有し、大きい陽イオン交換容量を有することから、重金属イオンの選択的吸着剤として優れた特性を備えていることが示された。

## 4 多孔質アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤の吸着特性

#### 4-1 各種元素の吸着特性の評価

0.1  $\operatorname{mol} L^1 \mathcal{O} \operatorname{Cs}$ ,  $\operatorname{Sr}$ ,  $\operatorname{Cu} \operatorname{D} \operatorname{U} \operatorname{Zn}$  含有水溶液中で 固液比 1:500, 3 時間撹拌を行って,試作したアルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤の,比較的高濃度域に おける陽イオン吸着性能を調べた。  $\operatorname{23} \operatorname{U} \operatorname{U} \operatorname{U} \operatorname{U}$  に各元素の吸着量は  $200 \operatorname{Cmol}(+) \cdot \operatorname{kg}^{-1} \operatorname{U} \operatorname{L} \operatorname{U} \operatorname{U}$  な値となっており,特に重金属類である銅,鉛に対して優れた吸着特性を示した。

次に、実際に対象とする水溶液の濃度レベルにおける鉛の吸着試験として、濃度  $1\sim100\,\mathrm{mg/L}$  の硝酸鉛水溶液を調製し、これにシリカ/アルミナ比=3.0、粒径 $-0.2\,\mathrm{mm}$  の吸着剤試料を固液比 1:1,000 の条件で添加し、pH=4 の条件で実施した結果を**図 4** の吸着等温線図に示した。同図には、比較として島根県産クリノプチロライトゼオライト(粒径 $-250\,\mathrm{yy}$ シュ)を用いたときの試験結果も併せて示した。この結果では、アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤は低



■ Alminosilicate Polymeric Agent ○ clinoptilolite

図 4 Pb の吸着等温線

濃度から高濃度域にわたる広範囲で優れた鉛の吸着特性を示しており、排水基準値の濃度 0.1 mg L¹においては、粒径サイズが小さいクリノプチロライトの約 4 倍の吸着量を示した。

以上に述べたように、開発した吸着剤は各種重金 属元素に対して高い吸着量をもち、また、一般的な 水処理対象濃度レベルにおいても優れた吸着特性を 有しており良質な吸着剤として使用できることが示 唆された。

#### 4-2 Srの吸着特性評価

我が国では2011年3月に福島第一原子力発電所事故が発生し、発電所周辺においては未だ土壌・地下水・廃棄物等に高濃度の汚染が残されており、この処理が大きな課題となっている。また、この事故を契機に福島第一原子力発電所をはじめ、全国15基の原子炉の廃炉が決定しており、廃炉を進めていくためには効果的な除染技術の確立が重要となる。これらの除染では、放射性ストロンチウムの経済的な処理が課題の1つとなっている。

放射性物質が漏洩した原子力発電所構内の除染や 廃炉作業における除染では、コンクリートからの溶 出や海水の混入による高濃度のNa, Ca, マグネシ ウムイオンが共存する溶液中において、対象となる 放射性物質を高効率で回収する必要があり、例えば Srに対する高い選択性を有する吸着剤が望まれて いる。

まず、開発したアルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤の Sr 吸着性能を調べるために、希塩化ストロンチウム水溶液(固液比 1:500(重量比))及び人工海水を用いて海水 100% 濃度に摸して調製した試験液

.....

表 1	ストロ	コンチ	ウム吸	着試験結果

項目	原液 Sr 濃度 [mg/L]	試験後濃度 [mg/L]	除去率 [mg/L]	分配係数 K <sub>d</sub> [ml/g]	試験条件
SrCl₂吸着試験	9.23	0.005	99.9%	9.2 × 10 <sup>5</sup>	固液比 1:500
人工海水 100%濃度吸着試験	7.21	0.10	98.6%	$7.1 \times 10^{3}$	固液比 1:100

表 2 アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤による各元素の選択性 (固液比 1:100, 24 時間振とう)

項目	Ca 濃度 [mg/L]	Mg 濃度 [mg/L]	Sr 濃度 [mg/L]
原液濃度	101	99	103
吸着試験後濃度	1.56	71.8	0.18
分配係数 K <sub>d</sub> [ml/g]	6.4 x10 <sup>3</sup>	3.8 × 10	5.8 × 10 <sup>4</sup>

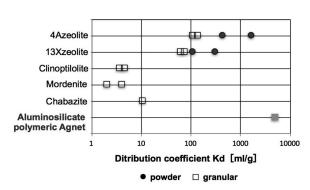


図 5 各種吸着剤の Sr 吸着分配係数の比較(海水 100%濃度)

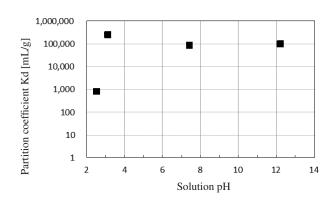


図 6 試験液の pH と Sr 吸着分配係数 Ka との相関

(固液比 1:100 (重量比)) を用いて、24 時間振とうによる吸着試験を実施し、各試験における Sr 吸着分配係数  $K_a$  を算出した。これらの試験は、カラム用吸着剤として用いられる場合の主な粒径となる 0.5-1.0 mm の吸着剤を用いた。ここで、分配係数の定義は下記のとおりである。

分配係数  $K_d = (C_0 - C) / C \times (V/m)$ 

ここで、 $C_0$ : 原液のSr 濃度、C: 吸着操作後のSr 濃度、V: 溶液の量 [ml]、m: 吸着剤の量 [g]

この吸着試験結果を表1に示した。更に、開発吸着剤の性能を評価するために、同一の試験条件における他のゼオライト系吸着剤の分配係数<sup>14)</sup>との比較を図5に示した。この試験結果から、新規アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤は優れた Sr 吸着性能を有しており、更に海水中でも他のゼオライト製品より優れた選択的吸着性能を示すことが分かった。

次に吸着選択性を定量的に調べるため、濃度  $100 \text{ mg L}^{-1}$  のストロンチウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオンを含む試験液を調製して

固液比 1:100 (重量体積比) の条件で吸着試験を行い,各イオンの吸着分配係数を求めた。この試験結果を表 2 に示した。この試験条件における Sr 吸着分配係数は,Ca 吸着分配係数の 10 倍,Mg の 1,000 倍の値を示しており、開発した吸着剤は優れた Sr 吸着選択性を有することが分かる。

更に開発吸着剤の耐酸性、耐アルカリ性を調べるために、純水に  $SrCl_2$ 、HCl、NaOH を溶解して、Sr 濃度 1  $mgL^1$ 、 $pH=2.5\sim12.0$  の試験液を調製し、固液比 1:1000 の条件で吸着試験を実施した。この試験における試験液の pH と Sr 吸着分配係数との関係を図 6 に示した。試験結果より開発した吸着剤の Sr 吸着性能は  $pH=3\sim12$  の範囲で安定していることが分かる。ここで pH<3 の条件では、構造中の Al が溶脱し吸着性能が低下したものと思われる。本吸着剤は、耐酸性においては合成ゼオライトと同等であるが、耐アルカリ性には優れた特徴を有する。

以上に述べたように、開発したアルミノケイ酸塩 ポリマー吸着剤は、コンクリート施設に接する海水 中に溶存する放射性ストロンチウム処理のための優れた特性を備えており、現在はこの実用化のための研究を進めているところである。

### 5 おわりに

開発した新しい多孔質アルミノケイ酸塩ポリマー吸着剤は、早稲田大学循環型環境技術研究センターと(株)AZMECの共同研究で開発されたナノ~マクロオーダーの多孔質構造を有する吸着剤であり、大きい陽イオン吸着容量と重金属類及びSr等に対する高い選択的吸着性能、及び高い安定性を持つことから、既存の吸着剤に対して種々の優位性を持っている。本吸着剤の研究として、現在はSr処理用吸着剤としての開発に注力をしているが、将来的には更なる用途開発を進めて行く予定である。

#### 参考文献

1) J. Davidovits, SPE PACI'EC '79, Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, USA 1979, p. 151

- 2) P. Duxson, et al., J. Mater. Sci., 42 (9), 2917-2933 (2007)
- 3) T. Bakharev, Cement and Concrete Research, **35**(6), 1224-1232 (2005)
- 4) P. Duxson, Cement and Concrete Research, 37 (12) 1590-1597 (2007)
- 5) Y,Ge, et al., J.Hazardous Mater., **283**, 244-251 (2015)
- 6) M. Criado, et al., J. Sanz, Microporous Mesoporous Mater., 109, 525-534 (2008)
- 7) Y. Liu, et al., J. Mater. Chem., 14, 3416-3420 (2004)
- 8) 三國 彰, 他, 活性フィラーとして焼成カオリンを配合するジオポリマー高強度硬化体及びその製造方法, 特許登録番号 5066766
- 9) J. Davidovits, J. Thermal Anal., 37, 1633-1656 (1991)
- P. Duxsona, et al., Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 269, 47-58 (2005)
- 11) T.W. Cheng a, et al., Appl. Clay Sci., **56**, 90-96 (2012)
- 12) 上原元樹, 山崎淳司, "ジオポリマー硬化体のイオン交換特性", 鉄道総研報告, **25** (10), 45-50 (2011)
- 13) T. Kuroda, et al., Clay Sci., 19, 11 (2015)
- 14) 社団法人日本原子力学会バックエンド部会, "ゼオライト, 非ゼオライト系無機イオン交換体, 及び活性炭への海水系水溶液中からの Cs\*, Sr²\*, 及びヨウ素イオンの吸着データ集" http://www.xtokkyo.com/2G/2013094723.html