

課 題	インドネシア スマトラ島における天然ゼオライト資源探査とその利用開発研究
研究組織	後藤 義昭（理工学部・教授）研究代表者 白神 達也（理工学部・講師） Edy M.Arsadi（Research Center for Geotechnology, LIPI）

## 1. 研究発表

- (1) 大柳満之編 後藤義昭他9名著、仏教の共生思想と科学技術、丸善出版、(2009)
- (2) 松本泰治・後藤義昭、 $\beta$ -ユークリプタイトの生成過程に及ぼす前駆体ゼオライト構造の影響、48巻1号、18-26(2009)
- (3) 松本泰治・加藤栄・伊藤裕恭・山田隆之・後藤義昭、 $\text{Sm}^{3+}$ イオン交換ゼオライトからのナノサイズ板状蛍光体の調製、無機マテリアル学会第116回学術講演会(2008)
- (4) 水野清・上原元樹・松本泰治・後藤義昭、メタカオリンからのリチウムゼオライトの低温合成、無機マテリアル学会第116回学術講演会(2008)
- (5) 後藤義昭・中田章仁・松本泰治・荻原俊夫、インドネシア スマトラ島南部における天然ゼオライトについて、第52回粘土科学討論会(2008)
- (6) 水野清・上原元樹・中森寛・松本泰治・後藤義昭、種々の出発原料を用いたリチウム型ゼオライトの合成、第52回粘土科学討論会(2008)
- (7) 松本泰治・後藤義昭、前駆体ゼオライトからのセルシアン生成過程の赤外及びラマン分光法による検討、無機マテリアル学会第117回学術講演会(2008)
- (8) 水野清・上原元樹・松本泰治・後藤義昭、メタカオリンを出発物質としたLi含有ゼオライトのASR抑制効果、無機マテリアル学会第117回学術講演会(2008)
- (9) 松本泰治・塚原泰志・後藤義昭、 $(\text{Co}, \text{NH}_4)$ -ゼオライトXからの加熱還元によるコバルトナノ粒子の調製、第47回セラミックス基礎科学討論会(2009)
- (10) 金田 健・松本泰治・佐藤泰夫・安田昌弘・杉山順一・後藤義昭、マイクロ波加熱を用いたゼオライトの連続合成、日本化学会第89春季年会(2009)

## 2. 2008年度の研究計画

この研究は2年計画で行う申請を提出し、承認されたものである。1年目である2007年度はインドネシア スマトラ島における天然ゼオライト探査を行っている。特に南部地域を重点的に行ってきたが、この地域に天然ゼオライトの産出が確認できた。さらにジャワ島の産地と異なりゼオライト種が異なり、非常に興味深い知見を得た。

2年目はインドネシア産の天然ゼオライトを用いて水質浄化剤の開発に取り組む。

そのためにはスマトラ島とジャワ島地域を1999年来、国際研究調査してきた中で、天然ゼオライトの品質の高いジャワ島西部地域のバイヤ（Bayar）村の試料を使用する。調査後採集して、それぞれのインドネシア研究所と大学に郵送して、まず天然ゼオライトの試料のキャラクタリゼーションを行う。

つぎに多孔質セラミックスを作製し、水質浄化剤としての性能を検討をする。具体的には有害元素である鉛とメチレンブルーを対象にそれらの除去が可能かどうかの検討をする。

### 3. 研究実績の概要(研究経過と成果)

#### (1) はじめに

本研究ではインドネシアとの国際共同研究の一環として、これまで行ってきたインドネシアにおける地質調査の結果<sup>4,5)</sup>より、大谷石と同様に天然ゼオライトのClinoptiloliteに加え、Mordeniteも含んでおり、ゼオライト岩として十分なゼオライト含有量を持っていると考えられるインドネシア バイヤー産の岩石(天然ゼオライト)を選んだ。もう一方の試料であるフライアッシュは国内産のものを用いた。この両者の試料の混合物から多孔質体を作製し、さらにこの多孔質体にアルカリ水溶液による水熱合成を行ってその多孔質体中にゼオライトを生成させたゼオライト生成多孔質体を作製した。このゼオライト生成多孔質体を用いて鉛有害イオンと分子径の大きい有害分子メチレンブルーの吸着除去の可能性を検討した。それぞれの種に対する吸着能が認められるならば、この研究の目的である水質浄化剤の開発に成功したことになる。

#### (2) 出発物質のキャラクタリゼーション

天然ゼオライトとしてジャワ島西部のバイヤーからの天然ゼオライトと、その近くで産状が同様な箇所から採掘していた MINERINDO TRIFA BUANA COMPANY による製品ゼオライトの2試料を得た。これらの試料についてXRDで鉱物組成を検討した。それぞれ同定された鉱物はモルデナイト(Mordenite)、クリノプチロライト(Clinoptilolite)、石英(Quartz)、長石(Feldspar)、クリストバライト(Cristobalite)と同じであり、かつ含有量もほぼ一致している。鉱物としてのゼオライトはモルデナイトとクリノプチロライトある。これらのゼオライト含有量は、天然ゼオライトのClinoptiloliteが35.1wt%、Mordeniteが32.5wt%であり、製品ゼオライトはClinoptiloliteが42.9wt%、Mordeniteが35.9wt%であった。また、SEMによる結晶形態の観察、熱分析、XRFによる化学分析の結果は両試料はほぼ同一と考えられた。これ以降は製品ゼオライトを使用して実験を進めた。

次に、多孔質体の作製のためのもう一種類の出発物質であるフライアッシュのXRD測定を行った。これよりフライアッシュにはムライト(Mullite)、Quartzの他、非晶質が存在し、ゼオライトは含まないものであることが分かった。

#### (3) 多孔質体の作製

フライアッシュとか焼したインドネシア産ゼオライトの重量比が8:2になるようにはかりとり、チャック付ビニール袋内で混合した。混合後、コルク栓で栓をした内径25.5mm、長さ80mmのテフロンチューブに10g入れ、蒸留水7mlを加え、スパチュラで30秒攪拌後、室温で乾燥させた。チューブより取り出し、90℃で乾燥させた。その後電気炉で1200℃、1時間(昇温速度:10.0℃/min)の条件で焼成し、多孔質体を得た。多孔質体のXRD結果は原料のゼオライトに含まれていたFeldspar, Zeoliteが消失し、Quartz, Mullite, Cristobaliteが認められた。また、SEM観察から、比較的大きな細孔の内部にさらに小さなサイズの細孔が存在し、細孔同士がつながっていると考えられる。表面観察には結晶を見出すことは出来なかった。水銀ポロシメータによる測定を行った。この結果より、多孔質体は6nm~20nm、2μm~10μm、14μm~200μmの三つの分布をもっていることが分かった。

#### (4) ゼオライト生成多孔質体の作製

多孔質体を2つに分割したものを90mlテフロンジャーに入れ、3.0mol/lもしくは6.0mol/l水酸化ナトリウム水溶液を固液比で1:5となるように加え、恒温器(CONVECTION-OVEN STAC-5200 島津理化器機株式会社)で90℃144時間の条件で水熱合成を行った。その後、蒸留水でろ液のpHが9以下になるまで洗浄し、60℃で乾燥させゼオライト生成多孔質体を得た。

3Mアルカリ溶液で処理された多孔質体について、表面および断面を撮影した実体写真の観察から焼結多孔体に比べて全体に白くなっていた。これはゼオライトが生成したためであると考えられる。次にXRD結果では多孔質体中存在したクリストバライトのピークが無くなり、新たにゼオライトP(Zeolite P)のピークが検出された。

6Mアルカリ溶液による多孔質体は表面が白っぽくなるだけでなく、白い物質が付着していた。XRD測定した結果、Quartz, Mulliteの他、ゼオライトであるソーダライト(Sodalite)とフォージャサイト(Faujasite)が新しく生成し、さらにZeolite Pが同定された(図1)。3.0mol/l水酸化ナトリウムで処理した場合との違いは、Sodaliteが主として生成したゼオライトであること、Faujasiteも同時に生成したことであった。これにより全体のゼオライト生成量も3.0mol/lで処理した場合より多く生成したと考えられる。

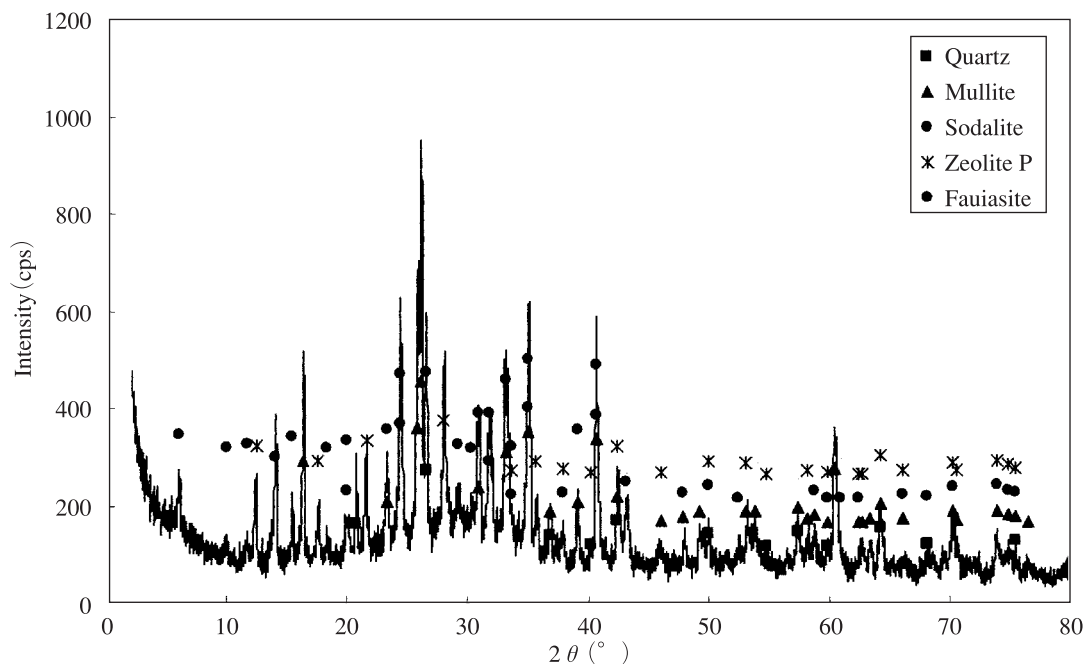


図1 6.0M水酸化ナトリウムで処理した多孔体(run No.6)のXRDパターン

### (5) 鉛の吸着

鉛元素の吸着実験の結果を図2に示す。多孔質体とゼオライト生成多孔質体の作製の場合に正確な制御が出来ないため吸着値にふらつきが生じている。それを考慮して傾向を示す吸着曲線を求めた。

イオン交換能を持たない多孔質体では鉛を吸着出来ないが、ゼオライトを生成させたゼオライト生成多孔質体では吸着できることが分かる。また、Sodaliteを主として生成した6M多孔質体では、3時間では3M多孔質体よりも多く吸着するが、5時間以降の吸着量では3M多孔質体が上回った。これは生成したゼオライトが、6M多孔質体ではSodalite、Faujasite、Zeolite Pと種類も総量も多かったが、Sodaliteはその構造中に六員環あるいは四員環しか持たないことと細孔が狭いため、イオン交換能は低いことによる。そのため、Zeolite Pよりも細孔径が大きいFaujasiteも同時に生成していたために、イオン交換の速度は3M多孔質体よりも早く交換したが、イオン交換の可能なゼオライトの総量は3M多孔質体の方が多かったために、最終的に鉛を多く吸着したと考えられる。

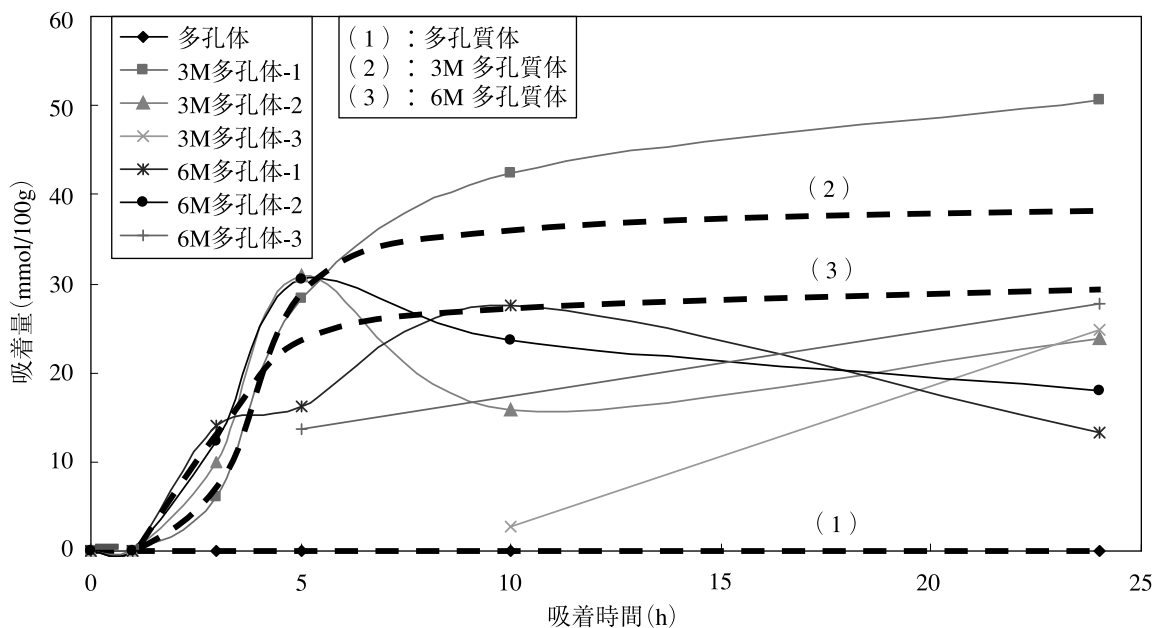


図2 多孔質体とゼオライト生成多孔質体の鉛の吸着

### (6) メチレンブルーの吸着

次にメチレンブルーの脱色実験の結果を図3に示した。この結果から、メチレンブルーの吸着量は単なる多孔質体よりもゼオライト生成多孔質体の方が、吸着量が多いことが見いだされた。メチレンブルーはおよそ15nmの分子であるため、水銀ポロシメータの結果から15nm付近の細孔径をより多くもつゼオライト生成多孔質体の方が、メチレ

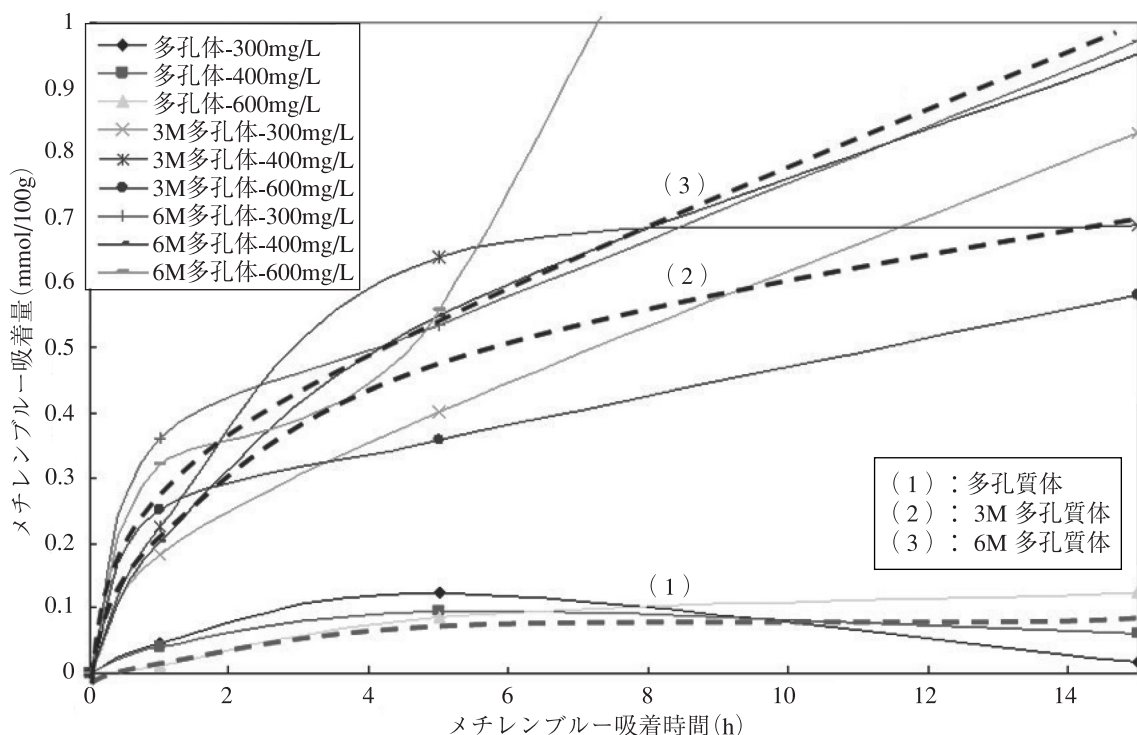


図3 多孔質体およびゼオライト生成多孔質体のメチレンブルーの吸着量(run No.41-67)

ンブルーを多く吸着したと考えられる。この時、メチレンブルーはゼオライトの細孔には入れず、陽イオン交換反応は起こらない。しかし、メチレンブルーはその分子中に正の電荷を持っているため、ゼオライト表面においてゼオライトがもつ負の電荷に引き付けられる。その効果もあって、より多くのメチレンブルーを取り込むことができたと考えられる。また吸着時間が14時間にいたっても吸着平衡に達していない。メチレンブルー分子が大きいため、細孔内への拡散が律速となるためと考えられる。

### (7) まとめ

これらの結果より、インドネシア産天然ゼオライトと石炭灰から多孔質体を作製することに成功した。その多孔質体にゼオライトを生成させると、生成したゼオライトが細孔をふさぐことで14  $\mu\text{m}$  以上の細孔が減少し、10  $\mu\text{m}$  以下の細孔が増加することを見いだした。

鉛の吸着能の測定から、多孔質体は鉛を吸着せず、ゼオライト生成多孔質体は鉛を吸着することを見いだした。さらに、その吸着量は生成したゼオライト種によって違いがあり、イオン交換能の低いSodaliteを主として生成した、6.0mol/l 水酸化ナトリウムで処理した多孔質体は3.0mol/l 水酸化ナトリウムで処理した多孔質体よりも吸着量が少なかった。

メチレンブルーの吸着能の測定から、多孔質体も吸着は行いが、ゼオライト生成多孔質体の方がより多く吸着することを見いだした。これはゼオライト生成多孔質体がゼオライトの負電荷とメチレンブルーの正電荷が引き付けあうことによって、ゼオライト表面において他の部分よりも強く吸着したと考えられる。

これらより、インドネシア産天然ゼオライトと石炭灰から多孔質体を作製し、アルカリ処理によってゼオライトを生成させた多孔質体で有害イオンの鉛イオン、大きな分子であるメチレンブルーを共に吸着・除去することに成功した。その結果、この機能性材料が水質浄化剤をして有望であると考えられる。

### (8) 引用文献

- 1) 大内公耳、真田雄三 編集、石炭エネルギー読本、オーム社(1982)
- 2) 石炭灰全国実態調査報告書(平成18年度実施)、財団法人石炭利用総合センター
- 3) T. Ogiwara, Y. Goto, and T. Matsumoto, The fabrication of porous ceramics from coal fly ash and oya-ishi, The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (2003).
- 4) 小辰 望、2007年度 龍谷大学修士論文(後藤研究室)
- 5) 永井 雄一、2007年度 龍谷大学卒業論文(後藤研究室)
- 6) Fumio ISO, Yoshiaki GOTO, Osamu MACHINAGA and Zenjiro OSAWA, Adsorption of Ammonium Ion and Methylene Blue on Zeolite Rocks Studied in Mineralogical Properties Inorganic Materials, Vol.2, No.254, 40-48(1995)

## (9) 最後に

本研究を行うにあたって、数々の適切な助言をいただいた栃木県工業技術センター松本泰治博士に、SEM 観察においては中野裕美実験講師に深く感謝申し上げます。この研究の一部は4年生中田章仁君の卒業研究の成果である。