

# 博士學位論文

フライアッシュ由来新規 Na 型または K 型ゼオライト  
の創製ならびに水銀・鉛イオンの吸着機構の解明

フライアッシュ由来新規 Na 型または K 型ゼオライトの創製ならびに水銀・鉛イオンの吸着機構の解明

小  
林  
悠  
平

近畿大学大学院

薬学研究科薬科学専攻

小 林 悠 平

# 博士學位論文

フライアッシュ由来新規 Na 型または K 型ゼオライト  
の創製ならびに水銀・鉛イオンの吸着機構の解明

令和 5 年 2 月 8 日

近畿大学大学院

薬学研究科薬科学専攻

小林 悠平

## 目 次

序 言 .....	1
第 1 章 Na 型ゼオライトへの $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着挙動 .....	4
1-1 緒 言 .....	4
1-2 実験方法 .....	6
1-2-1 試料 .....	6
1-2-2 FA および Na 型ゼオライトの物理化学的性質 .....	6
1-2-2-1 物理的性質 .....	6
1-2-2-2 化学的性質 .....	7
1-2-3 FA および Na 型ゼオライトによる $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量 .....	9
1-2-4 NaFA24 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着速度 .....	9
1-2-5 異なる pH における NaFA24 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量 .....	9
1-2-6 異なる温度における NaFA24 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着等温線 ..	10
1-3 結果および考察 .....	11
1-3-1 FA および Na 型ゼオライトの物理化学的性質 .....	11
1-3-2 FA および Na 型ゼオライトによる $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量 .....	15
1-3-3 NaFA24 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着速度 .....	17
1-3-4 異なる pH における NaFA24 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量 .....	19
1-3-5 異なる温度における NaFA24 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着等温線 ..	20
1-3-6 Freundlich 式および Langmuir 式への適用 .....	23
1-4 小 括 .....	25
第 2 章 K 型ゼオライトへの $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着挙動 .....	26
2-1 緒 言 .....	26
2-2 実験方法 .....	28
2-2-1 試料 .....	28

2-2-2	FA および K 型ゼオライトの物理化学的性質 .....	28
2-2-2-1	物理的性質 .....	28
2-2-2-2	化学的性質 .....	28
2-2-3	K 型ゼオライトによる Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸着量.....	29
2-2-4	KFA48 への Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸着速度 .....	29
2-2-5	異なる pH における KFA48 への Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸着量.....	29
2-2-6	異なる温度における KFA48 への Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸着等温線....	29
2-2-7	Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸着における共存イオンによる影響.....	29
2-2-8	KFA48 における Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸・脱着能.....	29
2-3	結果および考察.....	31
2-3-1	FA および K 型ゼオライトの物理化学的性質.....	31
2-3-2	K 型ゼオライトによる Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸着量.....	33
2-3-3	KFA48 への Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸着速度 .....	36
2-3-4	異なる pH における KFA48 への Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸着量.....	38
2-3-5	異なる温度における KFA48 への Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸着等温線....	40
2-3-6	Freundlich 式および Langmuir 式への適用 .....	42
2-3-7	Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸着における共存イオンによる影響.....	44
2-3-8	KFA48 における Hg <sup>2+</sup> または Pb <sup>2+</sup> の吸・脱着能.....	46
2-4	小 括.....	47
	総 括.....	48
	参考文献.....	51
	謝 辞	

## 序 言

持続可能な開発のための 2030 アジェンダが、2015 年にすべての国連加盟国によって採択された<sup>1)</sup>。特に、目標 7 (エネルギーをみんなに そしてクリーンに) および目標 12 (つくる責任 つかう責任) は、世界中で廃棄物を削減するための有用な再利用技術の開発を目指した項目である。また、日本では「資源の有効な利用の促進に関する法律」が採択されている<sup>2)</sup>。そのため、3R (リデュース, リユース, リサイクル) 技術を確立するために、廃棄物から有用な材料への変換技術が着目されている。

ゼオライトは比表面積や細孔容積が大きく、特徴的な結晶構造を有しており、化学的に熱安定性のある多孔質材料である。したがって、ゼオライトは、吸着、イオン交換、膜、抗菌薬、触媒および排水処理などに幅広く利用されている<sup>3)</sup>。石炭フライアッシュ (FA) は、指定副産物に分類されている。近年、ゼオライトまたはゼオライト複合材料の物理化学的性質やそれを用いた水環境からの有害物質の吸着除去能に関する研究が報告されている<sup>4-9)</sup>。その中で、ゼオライトまたはゼオライト複合材料は、水環境からの重金属などの除去剤として有用であることが示されている。また、ゼオライト/無機材料複合体の調製方法には、水熱法、ソルボサーマル合成法、ゾルゲル法、共沈法、超音波およびマイクロ波処理などがある<sup>4)</sup>。当研究室でもこれまでに、FA から様々な条件でゼオライトを創製し、水環境からの重金属に対する吸着能について評価してきた<sup>10)</sup>。一般的な FA をゼオライトに変換する方法としては、アルカリ水熱処理がある<sup>11-14)</sup>。この処理では、FA の組成や処理時の温度や圧力、処理時間、アルカリ性水溶液の種類や濃度、アルカリ性水溶液と FA の固液比などが重要となる<sup>15)</sup>。これまでに、処理条件を変化させることにより、同じ FA から 13 種類の異なるゼオライ

トが創製できたことが報告されている<sup>16)</sup>。したがって、ゼオライトの結晶構造や物理化学的性質は、処理条件により大きく異なり、吸着剤に変換した場合、その性能を評価することが重要である。本研究では、処理時間およびアルカリ性水溶液の種類の違いに着目し、創製したゼオライトの結晶構造や物理化学的性質を明らかにし、吸着剤としての評価を行った。

近年、開発途上国を中心とした水質汚染が着目されており、最も重大な環境問題の一つとなっている。水環境に影響を与える汚染物質は数多く存在するが、その中でも重金属は、比較的低濃度で毒性を発現し、生物濃縮されやすいため、特に注目されている<sup>17)</sup>。現在、大量の重金属は、様々な産業、農業および人間活動などにより生じて河川に流入している。重金属としては、主に水銀、鉛、ヒ素、カドミウム、銅、ニッケル、クロムおよび亜鉛などがあり、生態系に影響を及ぼすと考えられている<sup>18)</sup>。本論文では、ヒトの健康障害の原因となる水銀および鉛に着目した。

これまでに、水環境へ水銀が流入する原因には、紙、塗料、電池産業、冶金や鉱業プロセスおよび火山噴火などが考えられている<sup>19)</sup>。水銀は非常に有毒であり、ヒトと自然環境に重大なリスクをもたらす<sup>19-21)</sup>。ヒトに対する水銀の毒性には、振戦、皮膚炎、アクロディニア、呼吸機能障害、腎臓損傷、歯肉炎、腎および神経学的異常などがある<sup>19)</sup>。人間活動による水銀の排出を削減するために、政府間交渉委員会は2013年に水俣条約を採択している<sup>22)</sup>。有機および無機水銀化合物は、国際がん研究機関によって、それぞれグループ2B（人に対して発がん性がある可能性がある）およびグループ3（人に対する発がん性について分類できない）に分類されている<sup>23)</sup>。また、飲料水中の水銀の許容濃度は、世界保健機関および米国環境保護庁により、それぞれ0.006 および0.002 mg/L 以下に設定されている<sup>24, 25)</sup>。したがって、排水から水銀イオンを効果的に除去すること

は、健康被害および水質汚染を改善する上で重要である。

一方、鉛は、米国有害物質疾病登録局が発行した優先有害物質リストでは、2番目に分類されていることから、最も有害な重金属の一つであると言える。鉛は、腎臓、神経系、生殖器系、肝臓および脳に深刻な損傷を与え、疾患や死因となる<sup>26)</sup>。また、過度の鉛曝露は、不妊、流産、死産および新生児死亡と関連している。したがって、飲料水中の鉛の許容濃度は、世界保健機関および米国環境保護庁により、それぞれ 0.01 および 0.015 mg/L 以下に設定されている<sup>27)</sup>。

これらの重金属を除去する方法には、膜処理<sup>28)</sup>、電気化学的除去<sup>29)</sup>、沈殿処理<sup>30)</sup>、イオン交換および吸着処理<sup>31-33)</sup>などが報告されている。特に、イオン交換や吸着法は、低コストかつ高効率で、操作も簡便な技術である。吸着剤は、吸着処理プロセスにおいて重要な役割を果たすため、優れた吸着性能を有する素材の設計および開発が必要である<sup>34)</sup>。

以上のことを背景とし、本論文では FA の新たな再資源化技術の開発を目的とし、アルカリ水熱処理により新たな水質浄化剤の開発を行った。また、創製したゼオライトの水質浄化剤としての有益性を評価するために、水銀イオン ( $\text{Hg}^{2+}$ ) または鉛イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ ) の吸着能について検討した。

第 1 章および第 2 章においては、アルカリ水熱処理により FA から、それぞれ Na 型ゼオライトおよび K 型ゼオライトを創製し、それらの物理化学的性質を明らかにし、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着能との関連性について検討した。

# 第1章 Na型ゼオライトへのHg<sup>2+</sup>またはPb<sup>2+</sup>の吸着挙動

## 1-1 緒言

水環境は、各種重金属イオンによる汚染で深刻な問題に直面している。特に、水銀や鉛は有害であり、肝臓、消化器系および中枢神経系に障害を起す<sup>35)</sup>。したがって、飲料水中の水銀および鉛の許容濃度は、世界保健機関によりそれぞれ0.006および0.01 mg/L以下に設定されている<sup>36,37)</sup>。

バイオマス<sup>38)</sup>、粘土鉱物および天然ゼオライト<sup>39)</sup>などの天然材料やFA由来ゼオライト<sup>40-42)</sup>は、低コストであることから吸着剤として注目されている。その中でも、FAから創製したゼオライトによる吸着技術は、簡易で費用対効果に優れていると考えられる。

石炭は大量の堆積物であり、日本において重要なエネルギー資源となっている<sup>43)</sup>。現在、大量の石炭灰が発電所や石炭を使用する工場から排出されている。FAの約4割は、セメントやコンクリートの原料として再利用されているが、残りは主に埋立処理されているのが現状である<sup>44)</sup>。FAを有効利用する方法の一つとしては、ゼオライトへの変換がある<sup>11,12,14)</sup>。ゼオライトは、様々な空洞（キャビティー）や管状細孔（チャンネル）を有する多孔性のアルミノケイ酸塩である。また、結晶構造中のAlO<sub>4</sub><sup>-</sup>は永久負電荷を有しており、電氣的に中性を保つためにアルカリ金属などの陽イオンがキャビティーやチャンネル内に存在していることから、吸着能やイオン交換能を有している<sup>45)</sup>。

さらに、FAから創製されるゼオライトの性質は、アルカリ性水溶液の濃度、温度、反応時間や固液比などの条件およびFAの種類により異なる<sup>15)</sup>。特に、組成、表面特性および反応性の観点から、発電所より発生するFAの物理化学的性



質は重要である<sup>46)</sup>。また、重金属イオンの除去のための吸着剤として用いる場合、創製されたゼオライトの性質を明らかにすることが必要である。当研究室ではこれまでに、アルカリ水熱処理により FA から創製したゼオライトの性質および水溶液中からのレアメタルの吸着能について<sup>47, 48)</sup>報告している。しかし、異なる条件で創製したゼオライトへの  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着能は、検討しておらず、吸着機構は解明されていない。

以上のことを背景に、第 1 章では、アルカリ水熱処理により FA から創製した Na 型ゼオライトの物理化学的性質を明らかにし、それらによる  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着能および吸着機構について検討した。

## 1-2 実験方法

### 1-2-1 試料

吸着質としては、鉛標準液 ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ) および水銀標準液 ( $\text{HgCl}_2$  in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ) (富士フィルム和光純薬社製) を使用した。

FA は、四国電力 (株) 橘湾発電所より入手し、Na 型ゼオライトは、先行研究の方法<sup>48)</sup>に準拠し、アルカリ水熱処理することにより創製した。すなわち、FA (3.0 g) を三角フラスコに秤量し、3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 (240 mL) を加えスラリーとした。三角フラスコに還流冷却管を取り付け、ホットプレートスターラー上で 93°C で加熱し、処理時間は 6, 12 および 24 時間とした (以降、それぞれを NaFA6, NaFA12 および NaFA24 と表記する)。その後、0.45  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルター (ADVANTEC 社製) により吸引ろ過し、精製水で洗浄後、50°C で 24 時間乾燥した。また、塩化ナトリウム標準液および塩化カリウム標準液は、富士フィルム和光純薬社より購入した。

### 1-2-2 FA および Na 型ゼオライトの物理化学的性質

#### 1-2-2-1 物理的性質

FA および Na 型ゼオライトの電子顕微鏡 (SEM) 写真は、低真空形電子顕微鏡装置 SU1510 (日立製作所社製) により撮影した。粉末 X 線回折 (XRD) 分析は、卓上型粉末 X 線回折装置 Mini Flex II (リガク社製) を用いて行った。測定条件は、Cu-K $\alpha$  線を用い、管電圧 30 kV、管電流 15 mA とした。フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) は、FT-IR-460Plus (日本分光社製) を用い、KBr 法により測定した。表面元素は、X 線光電子分光分析装置 AXIS NOVA (島津製作所社製) を用いて、X 線光電子分光分析 (ESCA) により測定した。測定条件は、Al-K $\alpha$  線

を用い、Emission および Anode HT をそれぞれ 10 mA および 15 kV とした。比表面積および細孔容積は NOVA4200e (Quantachrome Instruments 社製) を用いて測定した。比表面積および細孔容積は、窒素吸着等温線を BET (Brunauer Emmett Teller) 式および BJH (Barrett Joyner Halenda) 法により算出した。平均細孔直径 (Å) は、細孔を円筒と仮定し、式 [1] より算出した<sup>49)</sup>。

$$D = \frac{4 \times P}{S} \dots [1]$$

ここで、 $D$  は平均細孔直径 (Å),  $S$  は比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $P$  は細孔容積 ( $\mu\text{L}/\text{g}$ ) である。

#### 1-2-2-2 化学的性質

陽イオン交換容量 (CEC) は、JIS K1478 の振とう・カリウム法に準拠し、次の手順で行った。平形秤量瓶に精秤した FA または Na 型ゼオライト (2.0 g) を  $105^\circ\text{C}$  で 4 時間加熱した。その後、1 時間放冷し、平形秤量瓶の質量を測定し、式 [2] により試料の水分を算出した。

$$A = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100 \dots [2]$$

ここで  $A$  は試料の水分 (%),  $M_1$  は平形秤量瓶の空の質量 (g),  $M_2$  は試料および平形秤量瓶の加熱前の質量 (g),  $M_3$  は試料および平形秤量瓶の加熱後の質量 (g) である。

次に、FA または Na 型ゼオライト (1.0 g) を 50 mL バイアル瓶にはかり取り、1 mol/L 塩化カリウム水溶液 (30 mL) を添加し、1 時間振とう後、上澄液を捨て、30 mmol/L 塩酸 (30 mL) を添加し、分散させた。その後、上澄液を捨て、0.1 mol/L 酢酸カリウム緩衝液 (pH 5.0) または 0.1 mol/L 炭酸カリウム緩衝液 (pH 10.0) (30 mL) を添加し、完全に分散させ、上澄液を捨てた。この操作を 7 回行った後、質量を測定した。さらに、1 mol/L 塩化アンモニウム溶液 (30 mL) を添加し、分散させた後、0.45  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過し、全量 100 mL のメスフラスコに移した。この操作を 3 回行った後、精製水で全量 100 mL とし、精製水で正確に 500 倍希釈した。この溶液の  $\text{K}^+$ 濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) (Thermo Fisher Scientific 社製) により波長 766.5 nm で測定し、CEC は式 [3] により算出した。

$$S = \left[ 5Y - 10 \left( M_5 - M_4 + \frac{M \times A}{100} \right) \right] \times \frac{1}{M} \times \frac{100}{100 - A} \cdot \cdot \cdot \quad [3]$$

ここで、 $S$  は振とう・カリウム法による CEC (cmol/kg)、 $Y$  はカリウムイオン濃度 ( $\mu\text{mol/L}$ )、 $M_4$  は試料およびバイアル瓶の質量 (g)、 $M_5$  は pH 調整後の試料、残存溶液およびバイアル瓶の質量 (g)、 $A$  は試料の水分 (質量分率%)、 $M$  は試料の質量 (g) である。

ゼロ電荷点 ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) の測定は、Faria らの方法<sup>50)</sup>に準拠し、以下の方法で行った。塩酸および水酸化ナトリウム水溶液 (富士フィルム和光純薬社製) を用い、 $\text{pH}_{\text{Initial}}$ 2 から 12 にそれぞれ調整した 0.01 mol/L 塩化ナトリウム水溶液 (50 mL) に、FA または Na 型ゼオライト (0.10 g) を添加し、72 時間振とうした。その後、0.45  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液の  $\text{pH}_{\text{Final}}$  をデジタル pH メ

ーターF-73 (HORIBA Scientific 社製) で測定した。pH<sub>pzc</sub> は、pH<sub>Initial</sub> vs. pH<sub>Final</sub> の近似曲線と pH<sub>Initial</sub> = pH<sub>Final</sub> の直線との交点から算出した。

### 1-2-3 FA および Na 型ゼオライトによる Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着量

pH 3.0 に調整した初濃度 10 mg/L の Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>溶液 (50 mL) に FA または Na 型ゼオライト (0.01 g) を添加し、25°C, 100 rpm で 24 時間振とうした。その後、0.45 μm メンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液の Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の濃度は ICP-OES により測定した。また、吸着量は式 [4] により算出した。

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V}{W} \dots [4]$$

ここで、 $q$  は吸着量 (mg/g),  $V$  は液量 (L),  $C_0$  は初濃度 (mg/L),  $C$  は平衡濃度 (mg/L),  $W$  は吸着剤の質量 (g) である。

### 1-2-4 NaFA24 への Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着速度

pH 3.0 に調整した初濃度 10 mg/L の Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>溶液 (50 mL) に NaFA24 (0.01 g) を添加し、25°C, 100 rpm で 0.5, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 24, 30, 36, 42 または 48 時間振とうした。その後、吸着量は、実験項 1-2-3 と同様の方法で算出した。

### 1-2-5 異なる pH における NaFA24 への Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着量

硝酸および水酸化ナトリウム水溶液 (富士フィルム和光純薬社製) を用い、pH 2, 5, 7 および 9 に調整した初濃度 10, 30 または 50 mg/L の Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>溶液

(50mL) に NaFA24 (0.01 g) を添加し, 25°C, 100 rpm で 24 時間振とうした。その後, 吸着量は, 実験項 1-2-3 と同様の方法で算出した。

#### 1-2-6 異なる温度における NaFA24 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着等温線

pH 3.0 に調整した初濃度 10, 20, 30, 40 または 50 mg/L の  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  溶液 (50 mL) に NaFA24 (0.01 g) を添加し, 7, 25 または 45°C, 100 rpm で 24 時間振とうした。その後, 吸着量は, 実験項 1-2-3 と同様の方法で算出した。ただし, 濃度範囲は底質の生態学的リスク評価と排水排出区域からの下水汚泥中の重金属の総濃度により決めたものである<sup>51-53)</sup>。

### 1-3 結果および考察

#### 1-3-1 FA および Na 型ゼオライトの物理化学的性質

FA, NaFA6, NaFA12 および NaFA24 の SEM 画像および XRD 分析の結果を Fig. 1-1 に示す。SEM 画像より、FA は表面が平滑な直径の異なる球状粒子であったが、アルカリ水熱処理後では、表面起伏のある物質が生成し、その変化は処理時間に依存して顕著となった。FA は石炭に含まれる無機質成分（灰分）が 1573K 程度の高温燃焼で熔融し、温度低下に伴い液状の灰分が表面張力によって球体のガラス状粒子に再凝固したものである<sup>45)</sup>。そのため、FA の大部分は結晶でなく、非晶質の無水ケイ酸アルミニウムであると考えられる。

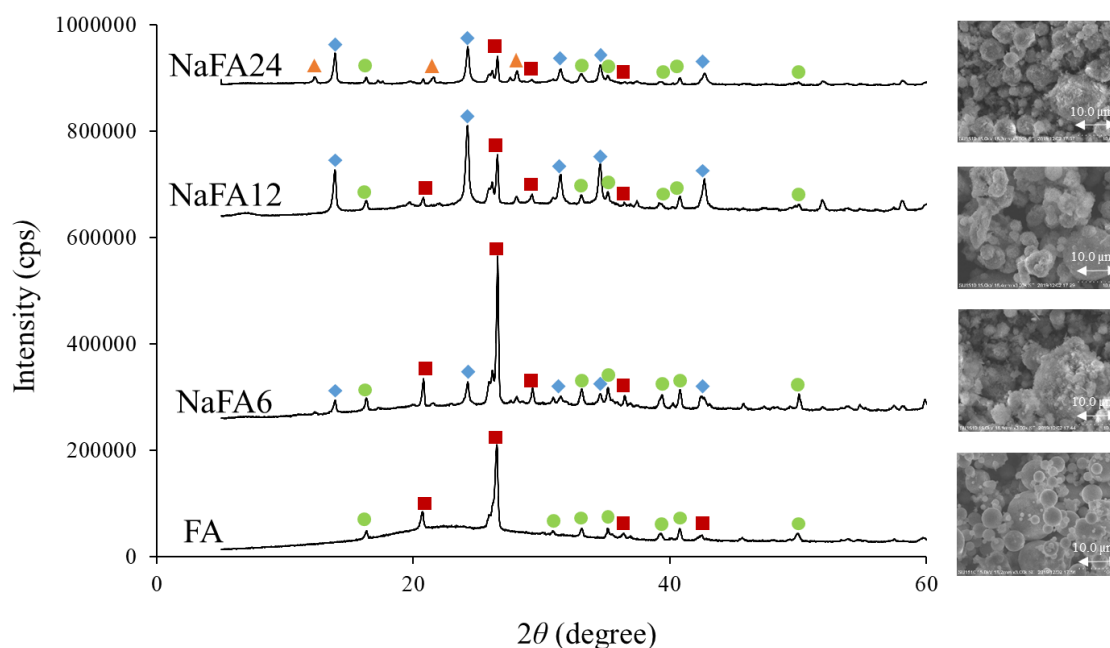


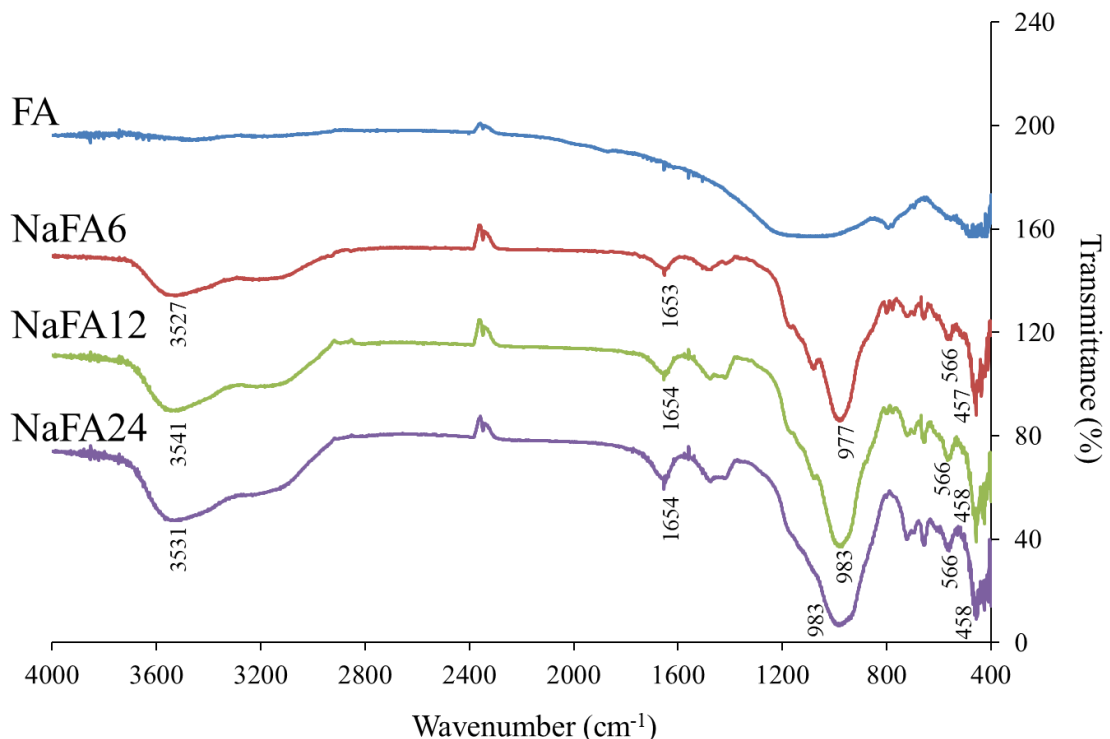
Fig. 1-1 XRD patterns and SEM images of FA and NaFAs

●: Mullite, ■: Quartz, ◆: Hydrosodalite, ▲: Zeolite P

先行研究より、アルカリ水熱処理によるゼオライトの創製は、3段階で進行する。最初に FA から Si および Al が溶出し、固液界面上における FA と Si および Al の反応により、非晶質アルミノシリケート中間体（ゲル様物質）が生成し、さらに、ゲルが結晶化してゼオライトが生成する<sup>54)</sup>。アルカリ水熱処理後に表面起伏が観察されたのは、FA が完全に溶融しないうちに結晶化したため、表面にゼオライトの微結晶が層状に析出したためと考えられる。XRD 分析の結果より、FA は主に酸化アルミニウム ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) および石英 ( $\text{SiO}_2$ ) を含有していた。石英は、石炭に含有されており、石炭燃焼時に溶融せずに残存していたと考えられる。酸化アルミニウムは、石炭燃焼時に Si および Al の溶融により生成したと考えられる。一方、アルカリ水熱処理後には、FA 表面にハイドロソーダライト ( $\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_3\text{OH}$ ) および P 型ゼオライト ( $\text{Na}_6(\text{Al}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) の結晶が認められた。



FA, NaFA6, NaFA12 および NaFA24 の FT-IR の結果を Fig. 1-2 に示す。その結果、FA では特徴的なピークは認められなかったが、NaFA6, NaFA12 および NaFA24 では、Ayuso ら<sup>55)</sup>の結果と同様に、 $\text{-OH}$  伸縮振動 ( $3527\sim 3541\text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{H-O-H}$  変角振動 ( $1653\sim 1654\text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{Si-O-Si}$  または  $\text{Al-O-Si}$  非対称伸縮振動 ( $977\sim 983\text{ cm}^{-1}$ ) および  $\text{Al-O-Al}$  伸縮振動 ( $566$  および  $457\sim 458\text{ cm}^{-1}$ ) のピークが見られた。アルカリ水熱処理では、FA から Si および Al が溶出し、ゼオライトが生成するため、NaFA6, NaFA12 および NaFA24 で  $\text{Si-O-Si}$  または  $\text{Al-O-Si}$  非対称伸縮振動のピークが出現したと考えられる。さらに、 $\text{H-O-H}$  変角振動のピークは、ゼオライト表面またはキャビティー内に水分子が存在するためである<sup>55)</sup>と報告されており、本研究においても同様の結果が観察された。



**Fig. 1-2 FT-IR spectra of FA and NaFAs**

FA, NaFA6, NaFA12 および NaFA24 の物理化学的性質を Table 1-1 に示す。その結果, FA の CEC は約 0.3 mmol/g であったが, NaFA6, NaFA12 および NaFA24 の CEC は, アルカリ水熱処理時間に依存して約 4~6 倍に増加した。このことから, アルカリ水熱処理時間により異なる CEC の Na 型ゼオライトが創製できた。CEC はゼオライトの吸着能を評価する指標となり, 一般的にその値に依存して陽イオンの吸着能が高くなる。また, NaFA24 の比表面積, 細孔容積および平均細孔径の値は, FA と比較してそれぞれ約 30 倍, 約 98 倍および約 2.5 倍となった。細孔は, 細孔半径  $r$  の大きさによりマイクロ孔 ( $r \leq 10 \text{ \AA}$ ), メソ孔 ( $10 < r \leq 250 \text{ \AA}$ ) およびマクロ孔 ( $250 \text{ \AA} < r$ ) に分類され, 細孔の発達に伴い比表面積は増大する。また, ミクロ孔が発達しているほど比表面積が大きくなる<sup>49)</sup>。したがって, NaFA24 は重金属イオンに対して高い除去能力を有する可能性がある。

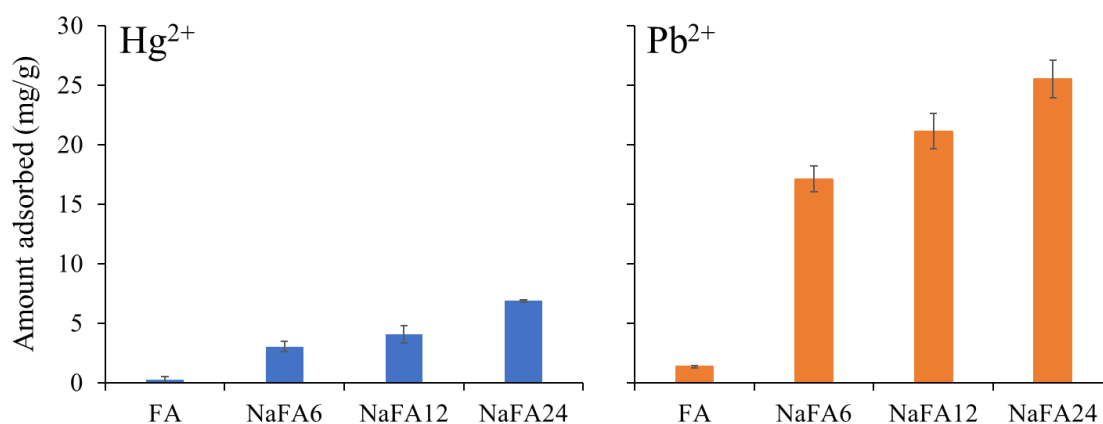
酸化鉱物は, pH に依存して変化する表面電荷 (変異電荷) を有する。pH<sub>pzc</sub> は, 各物質に固有の値であり, 表面が正または負のどちらにも帯電していない状態のことである。FA, NaFA6, NaFA12 および NaFA24 の pH<sub>pzc</sub> は, それぞれ 10.0, 10.0, 10.1 および 9.9 となり, 顕著な変化が認められなかった。本研究の結果より, FA および Na 型ゼオライトの表面は, pH がおよそ 10 以下では正に, pH がおよそ 10 以上では負に帯電していることがわかった。

**Table 1-1 Chemical and physical properties of FA and NaFAs**

Properties		Adsorbents			
		FA	NaFA6	NaFA12	NaFA24
CEC (mmol/g)	pH5	0.30	1.20	1.33	1.37
	pH10	0.31	1.60	1.70	1.84
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)		1.4	31.2	36.4	43.1
	$r \leq 10 \text{ \AA}$	0.1	0.3	0.7	1.1
	$10 < r \leq 250 \text{ \AA}$	2.0	103.5	136.3	170.0
Pore volume ( $\mu\text{L/g}$ )	Total	2.2	140.3	183.4	214.6
		56.7	131.2	135.5	141.0
Mean pore diameter ( $\text{\AA}$ )		56.7	131.2	135.5	141.0
pH <sub>pzc</sub>		10.0	10.0	10.1	9.9

### 1-3-2 FA および Na 型ゼオライトによる Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着量

FA, NaFA6, NaFA12 および NaFA24 への Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着量を Fig. 1-3 に示す。Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着量は, FA < NaFA6 < NaFA12 < NaFA24 の順に増大した。また, NaFA24 への Pb<sup>2+</sup>の吸着量は, Hg<sup>2+</sup>に比べて高い値を示した。このことは, 重金属イオンは, 水和半径が小さいほど選択的に吸着されやすいこと<sup>56)</sup>が報告されており, Pb<sup>2+</sup>の水和半径 ( $4.01 \times 10^{-10}$  m) は, Hg<sup>2+</sup>の水和半径 ( $4.22 \times 10^{-10}$  m) より小さいことに起因すると考えられる。また, 重金属イオンは, 電気陰性度および水和エンタルピーが大きいほど選択的に吸着されやすいこと<sup>57)</sup>が報告されている。本実験条件下では, Pb<sup>2+</sup>の電気陰性度および水和エンタルピーが Hg<sup>2+</sup>のそれらより高値を示すため, NaFA24 への Pb<sup>2+</sup>の吸着量は, Hg<sup>2+</sup>に比べて高い値を示したと考えられる。



**Fig. 1-3 Amount of Hg<sup>2+</sup> or Pb<sup>2+</sup> adsorbed onto FA and NaFAs**

Initial concentration: 10 mg/L, amount of adsorbents: 0.01 g, solvent volume: 50 mL, temperature: 25°C, contact time: 24 h, pH 3, average  $\pm$  S.D.

吸着剤の物理化学的性質は、吸着能に関係することが知られている。したがって、 $\text{Hg}^{2+}$ または  $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量と吸着剤の物理化学的性質との関連性について検討し、その結果を Table 1-2 に示す。 $\text{Hg}^{2+}$ または  $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量と CEC, 比表面積, 全細孔容積および平均細孔径との相関係数は、それぞれ 0.901~0.992, 0.949~0.999, 0.967~0.998 および 0.884~0.973 となり、正の相関関係が認められた。先行研究より、重金属イオンの吸着には、物理的要因である比表面積が関与する<sup>13)</sup>と報告されており、本研究も同様の結果を示した。

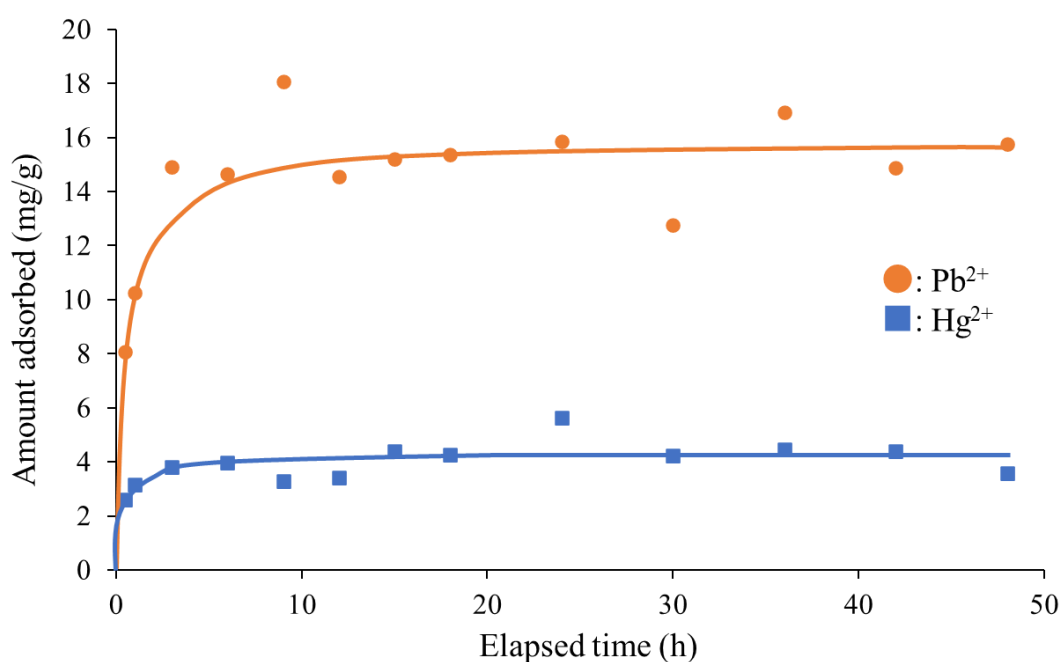
**Table 1-2 Correlation coefficients of relationship between amount of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  adsorbed and the properties of adsorbents**

Properties		Adsorbates	
		$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
CEC (mmol/g)	pH5	0.901	0.991
	pH10	0.901	0.992
Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$r \leq 10 \text{ \AA}$	0.949	0.999
	$10 < r \leq 250 \text{ \AA}$	0.966	0.880
Pore volume ( $\mu\text{L}/\text{g}$ )	Total	0.961	0.999
		0.967	0.998
Mean pore diameter ( $\text{\AA}$ )		0.884	0.973
$\text{pH}_{\text{pzc}}$		0.866	0.973

以上のことから、アルカリ水熱処理は、FA の比表面積を増大させ、FA を再利用するための有益な技術となることが示唆された。また、創製したゼオライトへの  $\text{Hg}^{2+}$ または  $\text{Pb}^{2+}$ の吸着には、CEC, 比表面積および細孔容積が強く関与していることが明らかとなった。したがって、以後の吸着実験には、 $\text{Hg}^{2+}$ または  $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量が最も高い値を示した NaFA24 を用いて評価をした。

### 1-3-3 NaFA24 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着速度

吸着剤として適用するためには、吸着量に加えて吸着速度を評価することも重要である。NaFA24 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着速度を明らかにするため、経時的に吸着量を測定し、その結果を Fig. 1-4 に示す。NaFA24 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着速度は、吸着開始約 4 時間前後で平衡に達することがわかった。



**Fig. 1-4 Effect of contact time on the adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  onto NaFA24**

Initial concentration: 10 mg/L, amount of adsorbents: 0.01 g, solvent volume: 50 mL,  
temperature: 25°C, contact time: 0.5-48 h, pH 3

Fig. 1-4 の結果を Langergren の擬一次反応速度式 (Pseudo-first-order model, PFOM) [5]<sup>58)</sup>または Ho の擬二次反応速度式 (Pseudo-second-order model, PSOM) [6]<sup>59)</sup>に適用し, 反応速度定数を算出し, その結果を Table 1-3 に示す。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \cdot \cdot \cdot \quad [5]$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \cdot \cdot \cdot \quad [6]$$

ここで,  $q_e$ および $q_t$ は, それぞれ飽和吸着量および $t$ 時間における吸着量 (mg/g),  $k_1$ は擬一次反応速度定数 (1/h),  $k_2$ は擬二次反応速度定数 (g/mg/h) である。

擬二次反応速度式の相関係数は,  $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ でそれぞれ 0.962 または 0.975, 擬一次反応速度式の相関係数は,  $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ でそれぞれ 0.303 または 0.302 となった。また, 擬二次反応速度式における理論値 ( $q_{e, cal}$ ) は, 実験値 ( $q_{e, exp}$ ) と近い値を示したことから, 擬二次反応速度式に適合していることがわかった。一般に, 擬一次反応速度式は外部表面へ吸着している場合に, 擬二次反応速度式は内部拡散により吸着している場合に適合する<sup>60)</sup>。したがって, NaFA24 への  $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着は, 内部拡散が関与していることが示唆された。

**Table 1-3 Fitting results of kinetic data onto NaFA24 using PFOM and PSOM**

Samples	$q_{e, exp}$ (mg/g)	PFOM			PSOM		
		$k_1$ (1/h)	$q_{e, cal}$ (mg/g)	$r$	$k_2$ (g/mg/h)	$q_{e, cal}$ (mg/g)	$r$
$\text{Hg}^{2+}$	5.6	0.011	2.1	0.303	0.244	4.1	0.962
$\text{Pb}^{2+}$	18.1	0.019	5.4	0.302	0.067	15.0	0.975

### 1-3-4 異なる pH における NaFA24 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量

異なる pH における NaFA24 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量を Fig. 1-5 に示す。 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は、同様の挙動を示した。pH 2 の場合、NaFA24 の表面は正に帯電しているため、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  と反発すると考えられる。また、吸着量は、 $\text{H}^+$  と  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  が競合するために低い値を示したと考えられる。pH 5 の場合、 $\text{H}^+$  が減少し競合しにくいため、 $\text{Hg}^{2+}$  および  $\text{Pb}^{2+}$  は粘土鉱物 (phyllosilicates など) に吸着しやすくなる<sup>42)</sup>と報告されている。すなわち、 $\text{Si-OH (Na)}$  または  $\text{Al-OH (Na)}$  の  $\text{H}^+$  または  $\text{Na}^+$  は、酸性条件の場合で  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  とイオン交換したと考えられる。一方、水溶液中での水銀イオンの主な形態は、pH 5 付近で  $\text{Hg(OH)}_2$  であり、pH 2~6 で少量の  $\text{Hg(OH)}^+$  として存在する<sup>40)</sup>。また、水溶液中での鉛イオンの主な形態は、pH 6~8 で  $\text{Pb}^{2+}$  および  $\text{Pb(OH)}^+$  として存在する<sup>61)</sup>。塩基性条件下では、 $\text{Hg}^{2+}$  および  $\text{Pb}^{2+}$  共に水酸化物として沈殿するため、NaFA24 による効果を正確に評価することは困難であると考えられる。

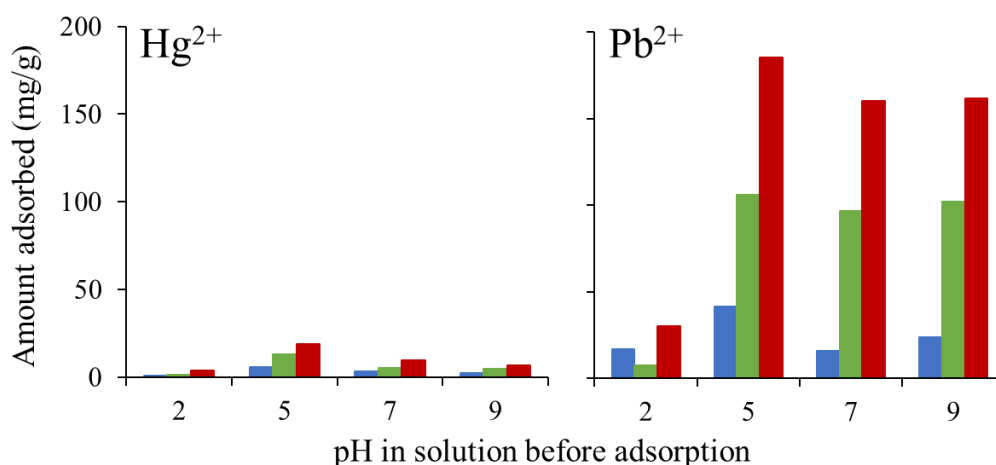


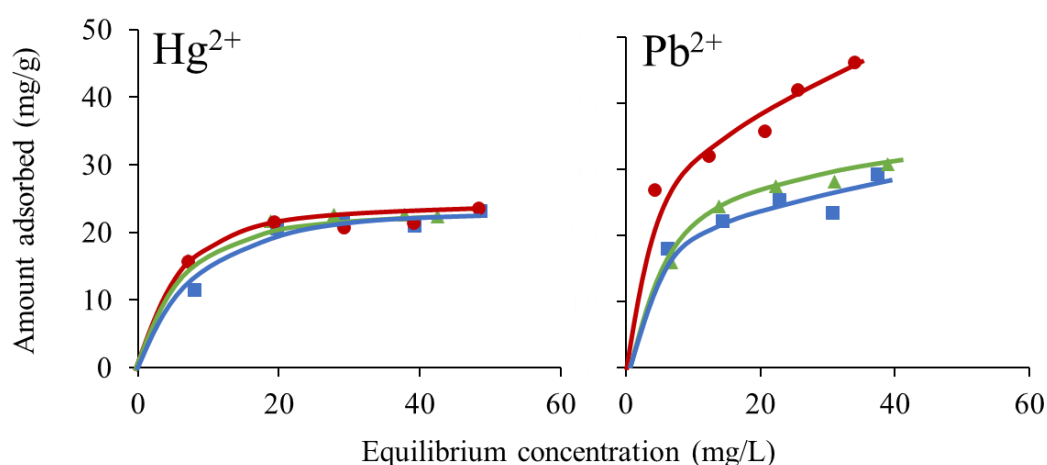
Fig. 1-5 Amount of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  adsorbed onto NaFA24 at different pH solutions

■: 10mg/L, ■: 30mg/L, ■: 50mg/L

Initial concentration: 10, 30, or 50 mg/L, amount of adsorbents: 0.01 g, solvent volume: 50 mL, temperature: 25°C, contact time: 24 h, pH 2-9

### 1-3-5 異なる温度における NaFA24 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着等温線

異なる温度における NaFA24 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着等温線を Fig. 1-6 に示す。吸着温度の上昇に伴い、 $\text{Hg}^{2+}$  の吸着量はわずかに増大し、 $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は著しく増大したことから、両イオンの吸着は、吸熱反応であることが示唆された。また、 $\text{Hg}^{2+}$  の吸着量は  $\text{Pb}^{2+}$  に比べて吸着温度による影響を受けにくいことがわかった。吸着温度の上昇に伴う吸着量の減少または変化が小さい場合は、吸着剤表面と金属イオン間の弱い相互作用により吸着されていることを示唆している。したがって、 $\text{Hg}^{2+}$  の吸着には、 $\text{Pb}^{2+}$  の吸着に比べて物理吸着が強く関与している可能性が示唆された。



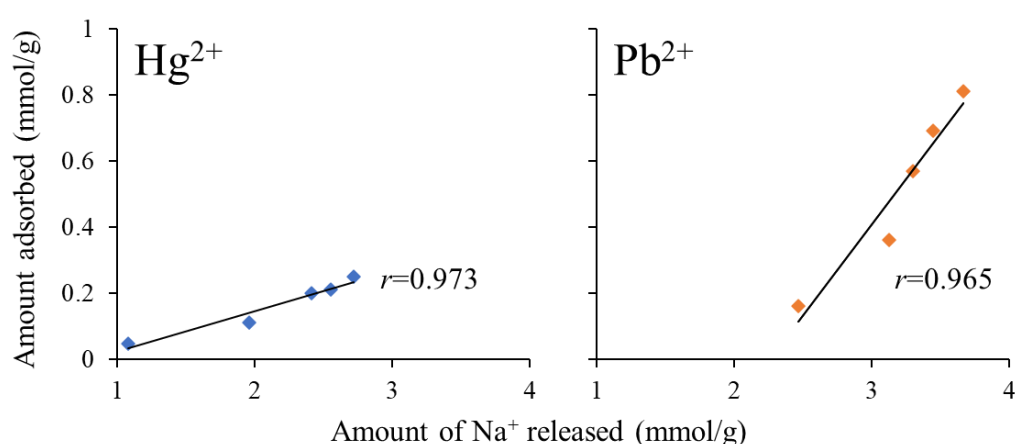
**Fig. 1-6 Adsorption isotherms of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  onto NaFA24 at different temperatures**

■: 7°C, ▲: 25°C, ●: 45°C

Initial concentration: 10-50 mg/L, amount of adsorbents: 0.01 g, solvent volume: 50 mL, temperature: 7-45°C, contact time: 24 h, pH 3



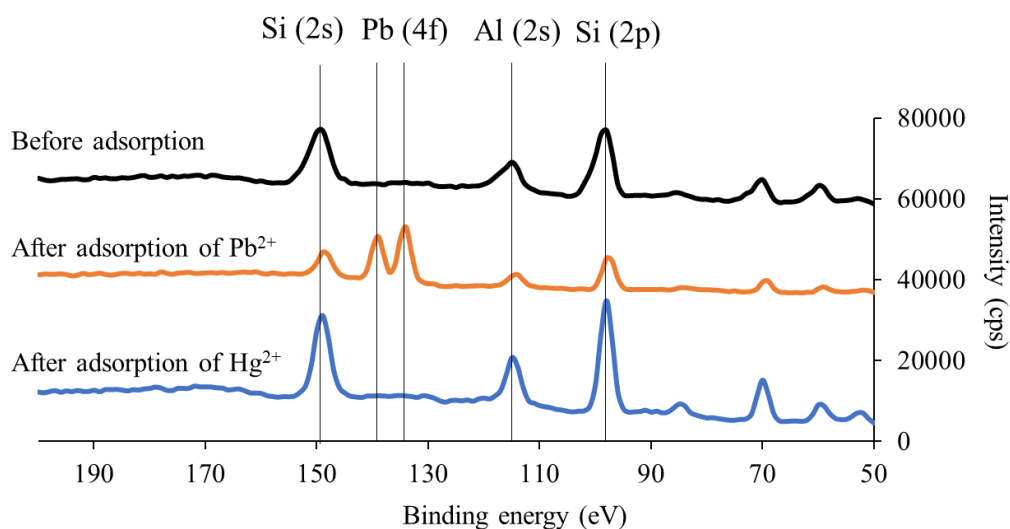
NaFA24 は Na 型ゼオライトであり、キャビティーには  $\text{Na}^+$  が存在している。先行研究より、ゼオライトによる重金属イオンの吸着には、イオン交換が関与していることが報告されている<sup>62)</sup>。したがって、NaFA24 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着機構を解明するために、吸着時における  $\text{Na}^+$  の溶出量と  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量との関連性を評価し、その結果を Fig. 1-7 に示す。 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量と  $\text{Na}^+$  の溶出量との相関係数は、それぞれ 0.973 または 0.965 の正の相関関係を示した。この結果より、重金属イオンの吸着には、NaFA24 に含有されている  $\text{Na}^+$  とのイオン交換が関与することが示唆された。また、Table 1-2 に示したように、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量と CEC との相関係数は 0.901~0.992 であり、重金属イオンの除去にイオン交換が関与していることを示している。また、先行研究においても同様の傾向が報告されている<sup>41, 63)</sup>が、溶出した陽イオンの量は、定量的に分析されていなかった。したがって、本研究における結果は、NaFA24 への重金属イオンの吸着機構を解明するためのより詳細な情報であると考えられる。



**Fig. 1-7 Relationship between amount of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  adsorbed and amount of  $\text{Na}^+$  released**

Initial concentration: 10-50 mg/L, amount of adsorbents: 0.01 g, solvent volume: 50 mL, temperature: 25°C, contact time: 24 h

さらに、吸着機構を詳細に解明するために、吸着前後における NaFA24 表面への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の結合エネルギーを測定し、その結果を Fig. 1-8 に示す。吸着前に Si (99, 151 eV 付近) および Al (118 eV 付近) のピークが検出された。 $\text{Pb}^{2+}$  の吸着後には、138 および 143 eV 付近に Pb (4f) のピークが検出されたことから、NaFA24 表面に  $\text{Pb}^{2+}$  が吸着していることが示唆された。一方、 $\text{Hg}^{2+}$  の吸着後には、101 eV 付近に Hg (4f) のピークが検出されなかった。すなわち、 $\text{Pb}^{2+}$  は吸着剤表面に吸着されるが、 $\text{Hg}^{2+}$  は表面に吸着されにくいことが示唆された。また、Fig. 1-7 の結果より、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  吸着における直線の傾きは、それぞれ 0.12 および 0.55 であり、吸着機構としてイオン交換の寄与度が異なっていた。したがって、 $\text{Pb}^{2+}$  の吸着機構は、 $\text{Hg}^{2+}$  のものとは異なることが明らかとなった。



**Fig. 1-8 Binding energy of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  using NaFA24 before and after adsorption**

### 1-3-6 Freundlich 式および Langmuir 式の適用

吸着機構および吸着平衡状態における吸着質と吸着剤との関連性を評価するために、吸着等温線の結果 (Fig. 1-6) を Freundlich 式 [7] および Langmuir 式 [8] に適用した<sup>64,65)</sup>。一般に、液相における吸着等温線は Freundlich 式に適合することが多く、その定数である  $\log K$  および  $1/n$  の値から吸着能が評価できる。

$$\log A = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad \cdot \cdot \cdot \quad [7]$$

ここで、 $A$  は吸着量 (mg/g)、 $C$  は平衡濃度 (mg/L)、 $n$  および  $K$  は Freundlich 定数である。定数  $1/n$  は吸着剤と吸着質との親和力を、 $\log K$  は吸着剤と吸着質との親和力に吸着量を加味したものである。また、定数  $1/n$  が 0.10~0.50 の範囲にある場合、吸着質が吸着されやすく、 $1/n > 2$  であれば困難である<sup>66)</sup>とされている。

一方、Langmuir 式では表面吸着点が同等ではなく、吸着分子が強く引きつける吸着点まで分布すると仮定しており、液相では式 [8] で表すことができる。

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{W_s a} + \frac{C}{W_s} \quad \cdot \cdot \cdot \quad [8]$$

ここで、 $A$  は吸着量 (mg/g)、 $C$  は平衡濃度 (mg/L)、 $W_s$  および  $a$  は、それぞれ飽和吸着量 (mg/g) および吸着エネルギーに関連する定数 (L/mg) である<sup>67)</sup>。吸着剤表面には、吸着質が吸着するサイトが存在し、このサイトは吸着剤表面に均一に存在するとは限らない。しかし、Langmuir 式は、均一表面への単分子吸着に基づき導かれたものであり、特異的な吸着機構に関する知見を得ることができる。

本研究では、異なる温度における吸着等温線の結果を Freundlich 式および Langmuir 式に適用し、Freundlich 式の定数  $\log K$  および  $1/n$ 、Langmuir 式の定数  $a$

および  $W_s$  を算出し、その結果を Table 1-4 に示す。Freundlich 式および Langmuir 式の相関係数は、それぞれ 0.911~0.994 および 0.861~0.989 を示したことから、NaFA24 表面への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着は、単分子層吸着である可能性が示唆された。また、 $\text{Pb}^{2+}$  の吸着における  $W_s$  の値は、吸着温度の上昇に伴い増大した。しかし、 $\text{Hg}^{2+}$  の吸着における  $W_s$  の値は、吸着温度の上昇に伴いわずかに減少した。7~45°C の吸着温度において、吸着量は変化しないことが明らかとなった。

**Table 1-4 Freundlich and Langmuir constants for  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption using NaFA24**

Samples	Temp. (°C)	Freundlich model			Langmuir model		
		logK	1/n	r	$W_s$ (mg/g)	a (L/mg)	r
$\text{Hg}^{2+}$	7	0.77	0.37	0.925	30.8	0.07	0.979
	25	1.06	0.19	0.911	25.5	0.24	0.972
	45	1.06	0.18	0.941	23.1	0.35	0.861
$\text{Pb}^{2+}$	7	1.08	0.23	0.919	31.7	0.17	0.908
	25	0.93	0.36	0.958	38.0	0.11	0.989
	45	1.07	0.33	0.994	40.5	0.16	0.974

## 1-4 小 括

水環境中からの  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の除去を目的とし、FA から Na 型ゼオライトを創製した。NaFA24 の CEC, 比表面積, 細孔容積および平均細孔径は、FA と比較してそれぞれ約 4~6 倍, 約 30 倍, 約 98 倍および約 2.5 倍に増大した。NaFA24 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着能は、FA より優れており、CEC ( $r=0.901\sim 0.992$ ), 比表面積 ( $r=0.949\sim 0.999$ ) および全細孔容積 ( $r=0.967\sim 0.998$ ) と関連することがわかった。また、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着において、NaFA24 に含有されている  $\text{Na}^+$  とのイオン交換が関与しているが、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  では吸着機構としてイオン交換の寄与度が異なることが明らかとなった。 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  は、pH 5 で最も吸着されやすく、本実験条件下において、NaFA24 は  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  を吸着開始から約 4 時間以内で吸着することができた。さらに、NaFA24 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は、吸着時の温度の上昇に伴い増大したことから、吸熱反応であることが示唆された。以上のことから、本研究結果より FA の有効的な再利用に関する基礎的な知見を得ることができ、また、NaFA24 は水環境中から  $\text{Hg}^{2+}$  および  $\text{Pb}^{2+}$  などの有害な重金属イオンを吸着したことから、有益な吸着剤となり得る可能性が示唆された。

## 第2章 K型ゼオライトへのHg<sup>2+</sup>またはPb<sup>2+</sup>の吸着挙動

### 2-1 緒言

近年、水の消費（SDGsの目標6）や海中のビニール袋の廃棄（SDGsの目標14）などによる水環境への悪影響は、持続可能な社会の確立において大きな課題となっている<sup>1)</sup>。重金属には、ヒトの活動によって水環境を汚染し、生分解されずに食物連鎖を介して生物に蓄積し、様々な健康問題や疾病を引き起こすものがある<sup>68)</sup>。鉛、水銀およびカドミウムは、ヒトの健康と水環境においてリスクが高く重金属の「ビッグ3」と呼ばれており<sup>69-71)</sup>、生物に対する毒性が高い<sup>72)</sup>。

鉛の曝露とヒトの健康への影響との関連性については、これまで多くの研究が報告されており、神経毒性、心血管、腎臓障害、ホルモンバランスの不均衡および骨格筋の機能低下などを引き起こすことがわかっている<sup>73)</sup>。鉛は国際がん研究機関により、ヒトに対して発がん性がある可能性があるグループ2Bに分類されており、飲料水問題の発生原因となっている。<sup>74,75)</sup>

一方、水銀およびその化合物は、ヒトをはじめとする生物に深刻な障害を起こすことがある<sup>76,77)</sup>。したがって、2013年に水銀に関する水俣条約が政府間交渉委員会によって採択された。また、国際がん研究機関により、金属水銀および無機水銀化合物は、ヒトに対する発がん性について分類できないグループ3に分類されている<sup>23)</sup>。以上のことから、水環境中からの鉛および水銀の除去は重要であると考えられる。

日本では、石炭火力発電所の重要性が高まっており、石炭燃焼時にFAが発生し、2020年の我が国における排出量は約1200万トン<sup>78)</sup>、世界における排出量は約7億5000万トンである。世界中ではそのうちの25%がセメント、コンクリー

ト、土壌改良剤および肥料材料として再利用されている<sup>79)</sup>が、大部分は未利用のままである。したがって、未利用のFAを活用するためには、新たな技術を開発する必要がある。これまでに、FAによる重金属の吸着能を向上させるための方法は検討されており<sup>41)</sup>、FAからゼオライトを創製するアルカリ水熱処理と呼ばれる方法がある。アルカリ水熱処理は、廃棄物であるFAの量を低減させ、重金属に対して優れた吸着能を有する吸着剤に変換することができる。

ゼオライトは、結晶性含水アルミノケイ酸塩の総称であり、構造としては、様々なサイズのチャンネルやキャビティーのものがあるため、吸着、イオン交換、分子ふるい作用および触媒機能などの特徴をもつ<sup>14,80)</sup>。また、FAからアルカリ水熱処理により創製したゼオライトの物理化学的性質は、原材料であるFAの組成、アルカリ性水溶液の濃度、反応温度、時間、圧力および固液比などによって異なる<sup>15)</sup>。したがって、FAからゼオライトを創製するためには、条件を最適化する必要がある。第1章では、FAからNa型ゼオライトを創製し、重金属に対する吸着能に関して検討した。しかし、水酸化カリウム水溶液を用いて創製したK型ゼオライトについて、処理条件および物理化学的性質に関する報告は、ほとんどない。これまでに、農業分野で肥料として使用するため、石炭灰からのK型ゼオライトを創製した例が報告されている<sup>16)</sup>が、重金属の吸着能については、詳細に評価されていない。また、活性炭の比表面積および細孔容積は、水酸化カリウムを用いた水熱処理により増大する<sup>81)</sup>ことが報告されている。したがって、水酸化カリウム水溶液を用いて創製したK型ゼオライトは、Na型ゼオライトとは異なる物理化学的性質および吸着能を示す可能性がある。

第2章では、アルカリ水熱処理によりFAからK型ゼオライトを創製し、それらの物理化学的性質を明らかにし、それらを用いた水環境中からのHg<sup>2+</sup>またはPb<sup>2+</sup>の吸着能との関連性について評価した。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 試料

吸着質として、鉛標準液 ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ), 水銀標準液 ( $\text{HgCl}_2$  in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ), ナトリウム標準液 ( $\text{NaCl}$  in water), マグネシウム標準液 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ), カリウム標準液 ( $\text{KCl}$  in water), カルシウム標準液 ( $\text{CaCO}_3$  in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ), ニッケル標準液 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ), 銅標準液 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ), 亜鉛標準液 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ), ストロンチウム標準液 ( $\text{SrCO}_3$  in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ) およびカドミウム標準液 ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ ) を用いた (富士フィルム和光純薬社製)。また, 水酸化カリウム, 硝酸および水酸化ナトリウムも富士フィルム和光純薬社より購入した。FA は第 1 章と同じものを使用し, K 型ゼオライトは水酸化ナトリウム水溶液を水酸化カリウム水溶液に変更し, 第 1 章と同様の方法により創製した。なお, 処理時間は 1, 3, 6, 12, 24 および 48 時間とした (以降, それぞれを KFA1, KFA3, KFA6, KFA12, KFA24 および KFA48 と表記する)。

### 2-2-2 FA および K 型ゼオライトの物理化学的性質

#### 2-2-2-1 物理的性質

SEM 写真, XRD 分析, 比表面積, 細孔容積および平均細孔径は, 第 1 章 1-2-2-1 と同様の方法により測定した。

#### 2-2-2-2 化学的性質

CEC および  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  は, 第 1 章 1-2-2-2 と同様の方法により測定した。



### 2-2-3 K型ゼオライトによる $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量

$\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は、第1章 1-2-3 と同様の方法により測定した。

### 2-2-4 KFA48 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着速度

$\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着速度は、第1章 1-2-4 と同様の方法により測定した。

### 2-2-5 異なる pH における KFA48 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量

異なる pH における  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は、第1章 1-2-5 と同様の方法により測定した。

### 2-2-6 異なる温度における KFA48 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着等温線

異なる温度における  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は、第1章 1-2-6 と同様の方法により測定した。また、吸着機構を評価するために、KFA48 から溶出した  $\text{K}^+$  は、ICP-OES により測定した。

### 2-2-7 $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着における共存イオンによる影響

初濃度 10 mg/L の二成分系水溶液 ( $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  に  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  もしくは  $\text{Cd}^{2+}$  を混合) (50 mL) に KFA48 (0.01 g) を添加し、25°C, 100 rpm で 24 時間振とうした。その後、各金属イオンの濃度を ICP-OES により測定した。

### 2-2-8 KFA48 における $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸・脱着能

$\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は、初濃度 250 mg/L の  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  溶液 (150 mL) に KFA48 (0.15 g) を添加し、25°C, 100 rpm で 24 時間振とうした後、第1章 1-

2-3 と同様の方法により算出した。Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の脱着量は、50℃で 24 時間乾燥した Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>を吸着している KFA48 (0.05 g) を 10, 100 および 1000 mmol/L の水酸化カリウム水溶液 (50 mL) に添加し、25℃, 100 rpm で 24 時間振とう後、0.45 μm メンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液の Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の濃度を ICP-OES により測定し、式 [9] により算出した。

$$B = \frac{C \times V}{W} \dots [9]$$

ここで、 $B$  は脱着量 (mg/g),  $C$  は平衡濃度 (mg/L),  $V$  は液量 (L),  $W$  は KFA48 の質量 (g) である。

## 2-3 結果および考察

### 2-3-1 FA および K 型ゼオライトの物理化学的性質

FA, KFA1, KFA3, KFA6, KFA12, KFA24 および KFA48 の SEM 画像および XRD 分析の結果を Fig. 2-1 に示す。FA では直径の異なる球状粒子が観察された。KFA1, KFA3, KFA6 および KFA12 は球体と凝集体, KFA24 および KFA48 は異なる形状の球体と凝集体に変化し, 粒子径は小さくなった。XRD 分析の結果より, FA は石英 ( $\text{SiO}_2$ ) および酸化アルミニウム ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) で構成されており, FA, KFA1, KFA3, KFA6 および KFA12 の XRD には, 顕著な変化が認められなかった。しかし, KFA24 および KFA48 の XRD では, F 型ゼオライト ( $(\text{K}_{13.5}\text{Si}_{10}\text{Al}_{10}\text{O}_{40})(\text{OH})_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) の結晶が生成し, ゼオライトに変換されていることが明らかとなった。

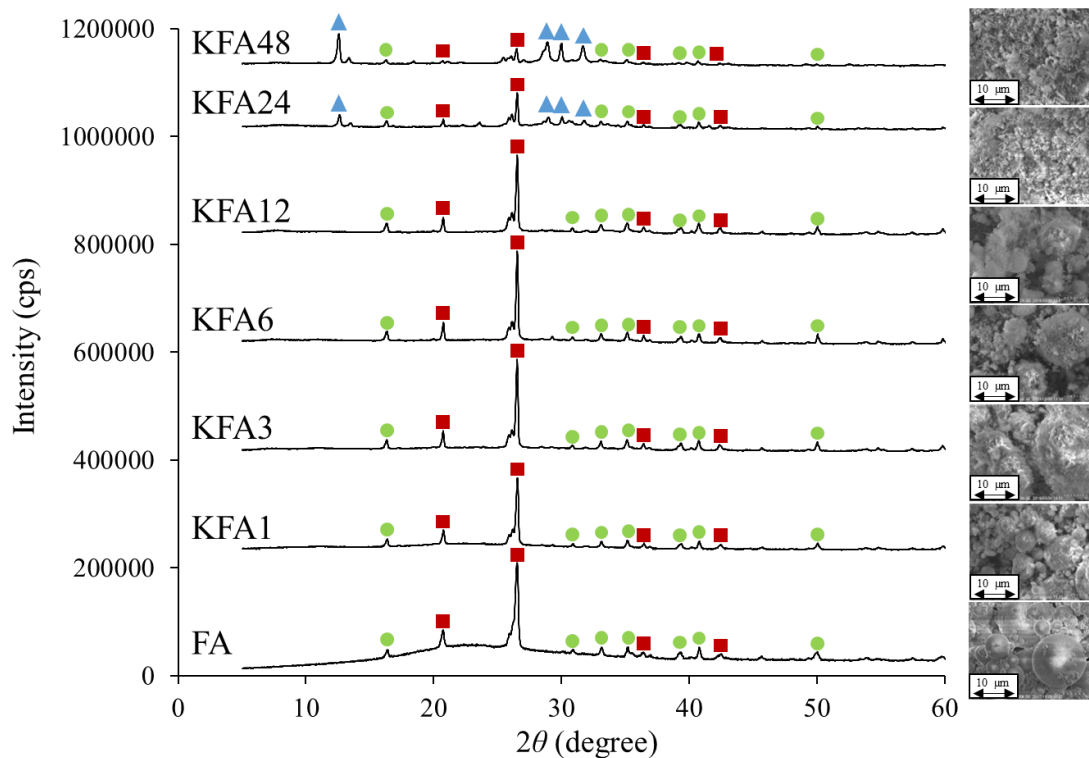


Fig. 2-1 XRD patterns and SEM images of FA and KFAs

●: Mullite, ■: Quartz, ▲: Zeolite F

本実験条件下では、水酸化カリウム水溶液を使用して FA をゼオライトに変換するのに必要な時間は、約 24 時間であり、水酸化ナトリウム水溶液を使用した場合と比較して長くなった。

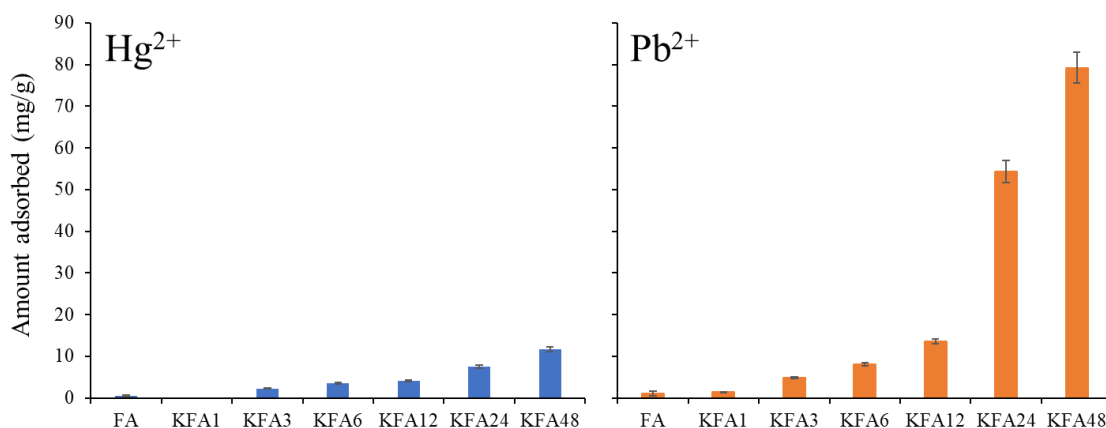
FA, KFA1, KFA3, KFA6, KFA12, KFA24 および KFA48 の物理化学的性質を Table 2-1 に示す。pH<sub>pzc</sub> は、吸着剤の違いにより大きな差が認められず、Na 型ゼオライトと同程度となった。CEC およびマイクロ孔容積 ( $r \leq 10 \text{ \AA}$ ) は、吸着能に影響を与えること<sup>4)</sup>が報告されている。KFA24 および KFA48 の CEC およびマイクロ孔容積は、FA と比較して、それぞれ 23.2~61.9 倍および 100 倍の値を示した。したがって、アルカリ水熱処理は、FA の CEC およびマイクロ孔容積を増大させることが明らかとなった。また、KFA6 および KFA12 の比表面積、メソ孔容積および全細孔容積は、他の吸着剤に比べて高い値を示した。さらに、本研究で創製した K 型ゼオライトの CEC およびマイクロ孔容積は、第 1 章で創製した Na 型ゼオライトと比較して高い値を示した。したがって、水酸化カリウム水溶液を用いた場合、水環境中からの有害重金属の除去能が異なる吸着剤が創製できている可能性が考えられる。

**Table 2-1 Chemical and physical properties of FA and KFAs**

Properties	Adsorbents							
	FA	KFA1	KFA3	KFA6	KFA12	KFA24	KFA48	
CEC (mmol/g)	pH5	0.34	1.98	1.17	1.63	2.27	7.90	8.98
	pH10	0.19	0.65	1.55	2.09	3.46	11.17	11.77
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)		1.4	15.1	31.5	53.3	54.5	50.3	47.3
	$r \leq 10 \text{ \AA}$	0.1	0.9	0	0.5	0.2	10.0	10.0
Pore volume ( $\mu\text{L/g}$ )	$10 < r \leq 250 \text{ \AA}$	2.0	41.9	97.4	161.5	185.0	105.0	99.0
	Total	2.2	63.0	139.0	221.0	220.0	151.0	131.0
Mean pore diameter ( $\text{\AA}$ )		56.7	167.2	176.7	165.9	161.6	120.1	110.7
pH <sub>pzc</sub>		9.8	9.3	9.3	9.5	9.7	10.4	10.4

### 2-3-2 K型ゼオライトによる $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量

FA, KFA1, KFA3, KFA6, KFA12, KFA24 および KFA48 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量を Fig. 2-2 に示す。 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は, FA または  $\text{KFA1} < \text{KFA3} < \text{KFA6} < \text{KFA12} < \text{KFA24} < \text{KFA48}$  の順に増大し, KFA48 への  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は,  $\text{Hg}^{2+}$  の吸着量と比較して高い値を示した。また, K型ゼオライトへの吸着量は, Na型ゼオライトに比べて高い値を示したため, 水環境中から  $\text{Hg}^{2+}$  および  $\text{Pb}^{2+}$  を除去するための有益な吸着剤となる可能性が示唆された。



**Fig. 2-2 Amount of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  adsorbed onto FA and KFAs**

Initial concentration: 50 mg/L, amount of adsorbents: 0.01 g, solvent volume: 50 mL, temperature: 25°C, contact time: 24 h, pH 3, average  $\pm$  S.D.

Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着量と Table 2-1 の物理化学的性質との関連性について検討し、その結果を Table 2-2 に示す。Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着量と CEC, pH<sub>pzc</sub> およびマイクロ孔容積との間には、Hg<sup>2+</sup>の場合、それぞれ 0.928~0.950, 0.843 および 0.882, Pb<sup>2+</sup>の場合、それぞれ 0.986~0.999, 0.921 および 0.980 の正の相関関係が認められた。K 型ゼオライトへの Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着量は、物理化学的性質に強く関与することが明らかとなった。また、KFA24 および KFA48 への Pb<sup>2+</sup>の吸着量は、第 1 章で創製した Na 型ゼオライトと比較して高値を示した。このことは、K 型ゼオライトの CEC およびマイクロ孔容積が Na 型ゼオライトのものに比べて高い値を示したためであると考えられる。なお、以後の吸着実験には、Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着量が最も高い値を示した KFA48 を用いて評価を行った。

**Table 2-2 Correlation coefficients of relationship between amount of Hg<sup>2+</sup> or Pb<sup>2+</sup> adsorbed and the properties of adsorbents**

Properties		Adsorbates	
		Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
CEC (mmol/g)	pH5	0.928	0.986
	pH10	0.950	0.999
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)		0.659	0.549
	$r \leq 10 \text{ \AA}$	0.882	0.980
Pore volume ( $\mu\text{L/g}$ )	$10 < r \leq 250 \text{ \AA}$	0.362	0.201
	Total	0.375	0.227
Mean pore diameter ( $\text{\AA}$ )		0.172	0.262
pH <sub>pzc</sub>		0.843	0.921

KFA48 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着能とこれまでに報告されている他の吸着剤への吸着能と比較した結果をそれぞれ Table 2-3 または Table 2-4 に示す<sup>82-90)</sup>。KFA48 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は、これまでに報告されている多くの吸着剤への吸着量と比較して、高い吸着能を示した。したがって、創製した KFA48 は、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  を除去するために有益な吸着剤となることが示唆された。

**Table 2-3 Comparison of  $\text{Hg}^{2+}$  adsorption capacity of KFA48 with other reported adsorbents**

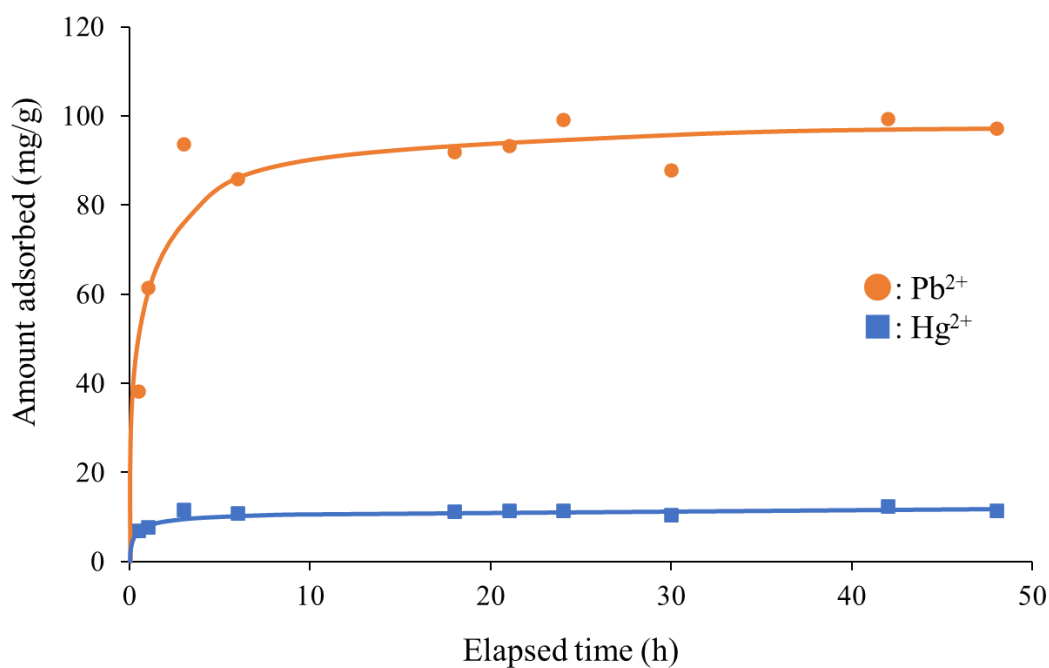
Adsorbents	Adsorption capability (mg/g)	pH	Temp. (°C)	Initial concentration (mg/L)	Contact time (h)	Amount of adsorbents (g/L)	Ref.
Coal gangue	20.0	5.5	25	3.5	0.17	2.5	82
Microwave-assisted alkali-modified fly ash	2.7	-	25	-	-	10	83
Raw coal ash zeolite sample	0.44	2.5	1-30	10	24	100	84
Multifunctional mesoporous material	21.1	-	25	-	-	0.02	85
Thiol-functionalized mesoporous silica-coated magnetite nanoparticle	113.8	6.0	22.5	1	1	$8.0 \times 10^{-3}$	86
NaFA24	6.9	3.0	25	10	24	0.2	This study
KFA48	11.6	3.0	25	50	24	0.2	This study

**Table 2-4 Comparison of  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption capacity of KFA48 with other reported adsorbents**

Adsorbents	Adsorption capability (mg/g)	pH	Temp. (°C)	Initial concentration (mg/L)	Contact time (h)	Amount of adsorbents (g/L)	Ref.
Al-Si-O	2.2	7-8	1-30	20	0.75	10	87
Erionite	26	5	30	-	72	2	88
Clinoptilolite	32	5	30	-	72	2	88
Fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment	50.0	3-4	25	500	2	10	89
Syrian natural zeolite	33.9	6	-	600	6	10	90
NaFA24	25.5	3.0	25	10	24	0.2	This study
KFA48	79.2	3.0	25	50	24	0.2	This study

### 2-3-3 KFA48 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着速度

KFA48 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着速度の結果を Fig. 2-3 に示す。その結果、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は、それぞれ吸着開始約 3 時間または 6 時間で平衡状態に達することがわかった。吸着開始直後の吸着量の著しい増大は、KFA48 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着サイトへの吸着によるものであり、その後、KFA48 の表面での  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の拡散が制限され、吸着平衡に達したと考えられる。先行研究においても同様の傾向が報告されている<sup>91)</sup>。



**Fig. 2-3 Effect of contact time on the adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  using KFA48**

Initial concentration: 50 mg/L, amount of adsorbents: 0.01 g, solvent volume: 50 mL,  
temperature: 25°C, contact time: 0.5-48 h, pH 3



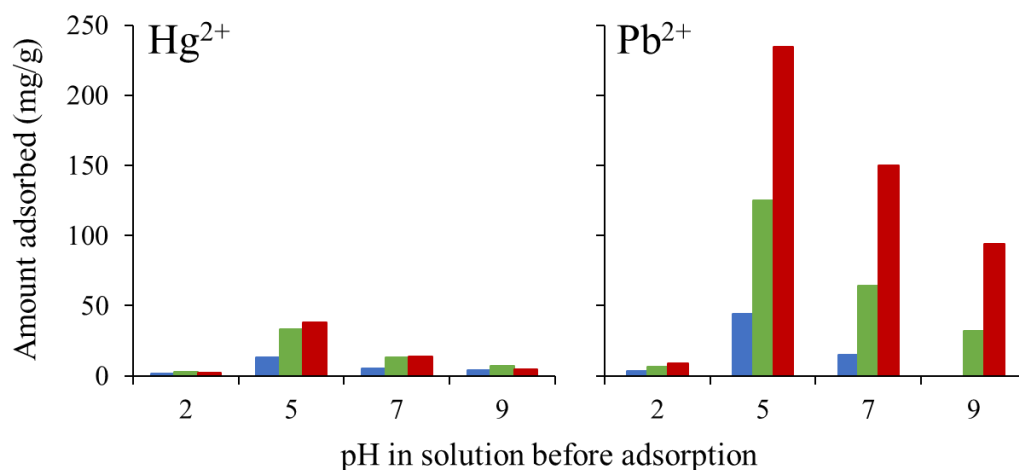
KFA48 への吸着速度の結果を擬一次反応速度式 [5] および擬二次反応速度式 [6] に適用し、反応速度定数を算出し、その結果を Table 2-5 に示す。擬二次反応速度式の相関係数は、 $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ でそれぞれ 0.996 または 0.998、擬一次反応速度式の相関係数は、 $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ でそれぞれ 0.515 および 0.602 となった。また、擬二次反応速度式における理論値 ( $q_{e, cal}$ ) は実験値 ( $q_{e, exp}$ ) と近い値を示したことから、擬二次反応速度式に適合していることがわかった。したがって、KFA48 への  $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着には、内部拡散が関与していることが示唆された。

**Table 2-5 Fitting results of kinetic data using PFOM and PSOM**

Samples	$q_{e, exp}$ (mg/g)	PFOM			PSOM		
		$k_1$ (1/h)	$q_{e, cal}$ (mg/g)	$r$	$k_2$ (g/mg/h)	$q_{e, cal}$ (mg/g)	$r$
$\text{Hg}^{2+}$	12.4	0.020	2.34	0.515	0.085	11.7	0.996
$\text{Pb}^{2+}$	99.5	0.057	19.7	0.602	0.010	98.0	0.998

### 2-3-4 異なる pH における KFA48 への Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着量

pH は、Hg<sup>2+</sup>および Pb<sup>2+</sup>の吸着能を評価する際に重要な要因の一つである。異なる pH における KFA48 への Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着量の結果を Fig. 2-4 に示す。pH 5~9 では、pH の増大に伴い吸着量は減少したが、pH 2 ではほとんど吸着しなかった。酸性領域の場合、KFA48 の表面は H<sup>+</sup>で覆われているため、Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>が吸着できなかったと考えられる。先行研究より、水溶液中でゼオライトは重金属イオンより H<sup>+</sup>と相互作用しやすい<sup>92)</sup>ことが報告されている。

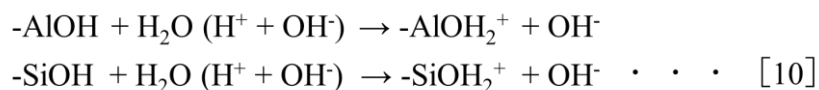


**Fig. 2-4 Amount of Hg<sup>2+</sup> or Pb<sup>2+</sup> adsorbed using KFA48 at different pH solutions**

■: 10mg/L, ■: 30mg/L, ■: 50mg/L

Initial concentration: 10, 30, or 50 mg/L, amount of adsorbents: 0.01 g, solvent volume: 50 mL, temperature: 25°C, contact time: 24 h, pH 2-9

次に、KFA48 表面が正に帯電している場合の反応式 [10] を示す<sup>93)</sup>。



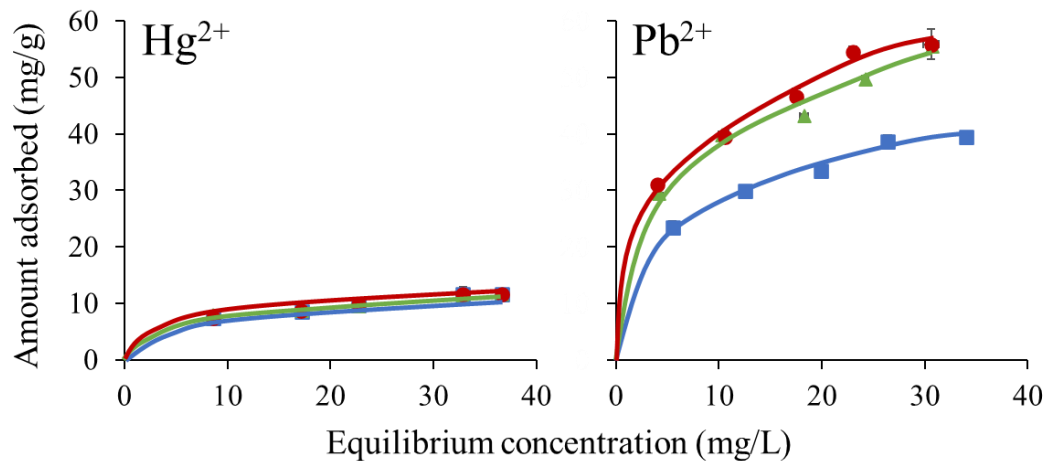
正に帯電している KFA48 の表面と Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の間では静電的に反発するため、KFA48 に保持されている K<sup>+</sup>とのイオン交換能が低くなると考えられる。pH が上昇するとヒドロキシ基の脱プロトン化が増加し、KFA48 の陰イオンの吸

着サイトが増加することにより、 $\text{Hg}^{2+}$ および $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量が増大したと考えられる。しかし、 $\text{pH} > 6$ では $\text{Hg}^{2+}$ および $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量は増加しなかった。水溶液中におけるPbのイオン形態には、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{Pb}_2(\text{OH})_3^+$ および $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ がある<sup>61)</sup>。Pbの主な形態は、 $\text{pH} < 7$ では $\text{Pb}^{2+}$ および $\text{Pb}(\text{OH})^+$ があるのに対し、 $\text{pH} > 7 \sim 8$ では $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ および $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ があり、また、 $\text{pH} > 6$ ではヒドロキシ基の脱プロトン化が起こる<sup>94)</sup>。この原因は、負に帯電したPbの形態と負に帯電したKFA48表面との間で静電的な反発が生じたためと考えられる。したがって、 $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量は、 $\text{pH} > 7$ において低下したものと考えられる。

一方、水溶液中におけるHgのイオン形態には、 $\text{pH} < 3$ で $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{pH} > 5$ で $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{pH} 2 \sim 6$ で $\text{Hg}(\text{OH})^+$ がある<sup>95)</sup>。また、塩化水銀の水溶液を用いた場合には、 $\text{pH}$ の違いにより、 $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Hg}(\text{OH})^+$ 、 $\text{HgCl}_4^{2-}$ 、 $\text{HgCl}_3^-$ 、 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{HgCl}^+$ および $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ などが存在する<sup>96)</sup>。 $\text{pH} 2$ では、KFA48表面が正に帯電した状態となり、 $\text{Hg}(\text{OH})^+$ や $\text{HgCl}^+$ などとの間に静電的な反発が生じやすく、 $\text{Hg}^{2+}$ 吸着量は低い値を示したと考えられる。 $\text{pH} 5$ では、正に帯電した $\text{Hg}(\text{OH})^+$ や $\text{HgCl}^+$ などの形態が減少し、負に帯電した $\text{HgCl}_3^-$ の形態が増加する。したがって、 $\text{Hg}^{2+}$ の吸着量は、正に帯電したKFA48表面と $\text{HgCl}_3^-$ との間に静電的な相互作用が起こるため、増大したと考えられる。また、塩基性条件下におけるKFA48への $\text{Hg}^{2+}$ の吸着能は、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ の形態が増加し、水溶液中の水酸化物イオンが増大するため、低い値を示したと考えられる。

### 2-3-5 異なる温度における KFA48 への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着等温線

異なる温度における KFA48 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着等温線を Fig. 2-5 に示す。 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は、初濃度の増大に伴い増大した。また、 $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は、吸着温度の上昇に伴い増大したことから、KFA48 への  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着は、吸熱反応であることが示唆された。一方、 $\text{Hg}^{2+}$  の吸着量は、吸着温度の違いにより顕著な差が認められなかったため、KFA48 への  $\text{Hg}^{2+}$  の吸着機構は、 $\text{Pb}^{2+}$  のものと異なるものと考えられる。

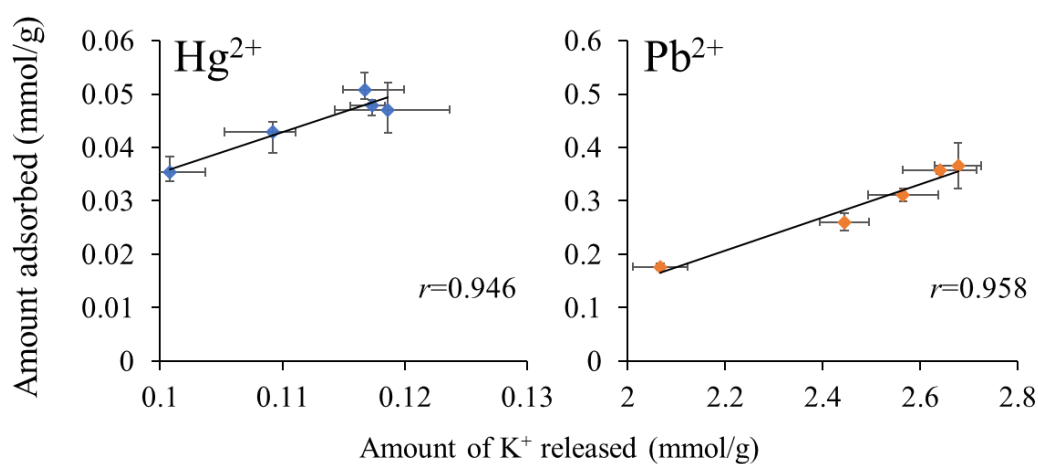


**Fig. 2-5 Adsorption isotherms of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  onto KFA48 at different temperatures**

■: 7°C, ▲: 25°C, ●: 45°C

Initial concentration: 10-50 mg/L, amount of adsorbents: 0.01 g, solvent volume: 50 mL, temperature: 7-45°C, contact time: 24 h, pH 3, average  $\pm$  S.D.

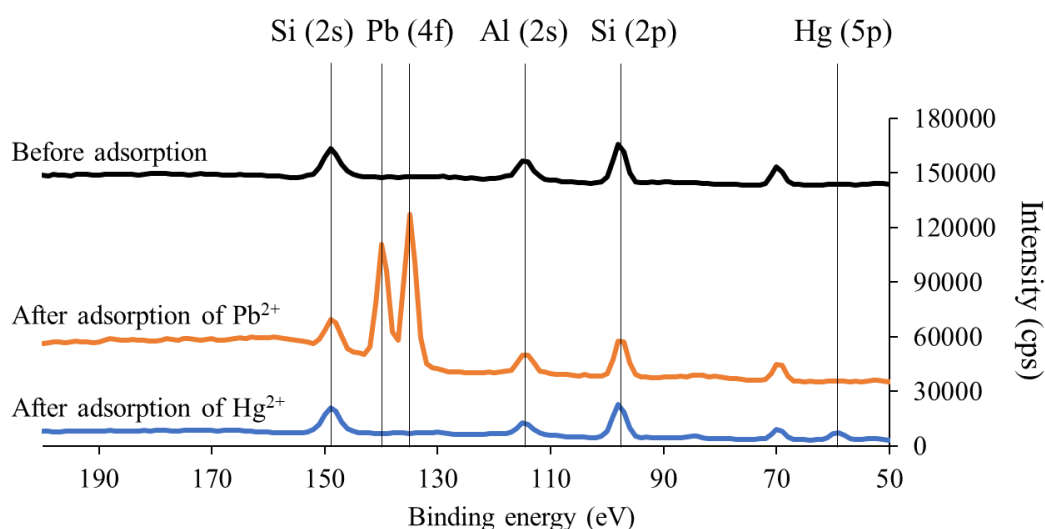
第1章と同様に、KFA48への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着機構を解明するために、吸着時における $\text{K}^+$ の溶出量と $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量との関連性を評価し、その結果をFig. 2-6に示す。 $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量と $\text{K}^+$ の溶出量との相関係数は、それぞれ0.946または0.958の正の相関関係を示したことから、 $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着にはイオン交換が関与していることが明らかとなった。



**Fig. 2-6 Relationship between amount of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  adsorbed and amount of  $\text{K}^+$  released**

Initial concentration: 10-50 mg/L, amount of adsorbents: 0.01 g, solvent volume: 50 mL, temperature: 25°C, contact time: 24 h, average  $\pm$  S.D.

吸着機構を解明するために、吸着前後における KFA48 表面への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の結合エネルギーを測定し、Fig. 2-7 に示す。 $\text{Pb}^{2+}$  の吸着後は、138 および 143 eV 付近に Pb (4f) のピークが検出されたことから、KFA48 表面に  $\text{Pb}^{2+}$  が吸着していることが示唆された。また、KFA48 の表面特性は、 $\text{Pb}^{2+}$  の吸着能に強く関与している可能性があり、Table 2-2 においても CEC と  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量との関連性が認められた結果と一致した。一方、 $\text{Hg}^{2+}$  の吸着後は、101 eV 付近に Hg (4f) のピークは検出されなかったが 67 eV 付近に Hg (5p) のピークが検出された。このことから、KFA48 表面に  $\text{Hg}^{2+}$  が吸着していることが明らかとなった。



**Fig. 2-7 Binding energy of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  using KFA48 before and after adsorption**

### 2-3-6 Freundlich 式および Langmuir 式の適用

吸着機構に関する知見を得るために、第 1 章で用いた Freundlich 式 [7] および Langmuir 式 [8] に適用して吸着等温線を解析した<sup>64,65)</sup>。 Freundlich 式は不均一表面への吸着に、Langmuir 式は単分子層および均一吸着に適用可能なモデルである<sup>41)</sup>。 Freundlich 式の吸着定数  $\log K$  および  $1/n$ 、Langmuir 式の定数  $a$  および

$W_s$ を算出した結果を Table 2-6 に示す。Freundlich 式および Langmuir 式の相関係数は、それぞれ 0.960~0.997 および 0.904~0.987 を示し、両式に適合した。したがって、KFA48 への  $Hg^{2+}$ または  $Pb^{2+}$ の吸着は、単分子層吸着であることが示唆された。 $Pb^{2+}$ の飽和吸着量 ( $W_s$ ) は、吸着温度の上昇に伴い増大したことから、KFA48 への  $Pb^{2+}$ 吸着は吸熱反応であるものと考えられる。しかし、 $Hg^{2+}$ の  $W_s$ は、定数の違いにより大きな差が認められなかった。また、Freundlich 式の定数  $1/n$  は、0.25~0.33 であることから、 $Hg^{2+}$ または  $Pb^{2+}$ は KFA48 に対して吸着されやすいと考えられる。KFA48 への  $Hg^{2+}$ の吸着における Freundlich 定数  $\log K$  および Langmuir 定数  $W_s$ は、NaFA24 と比較してすべての吸着温度で低い値を示したが、KFA48 への  $Pb^{2+}$ の吸着における  $\log K$  および  $W_s$ は、NaFA24 と比較してすべての吸着温度で高い値を示した。

**Table 2-6 Freundlich and Langmuir constants for  $Hg^{2+}$  or  $Pb^{2+}$  adsorption using KFA48**

Samples	Temp. (°C)	Freundlich model			Langmuir model		
		$\log K$	$1/n$	$r$	$W_s$ (mg/g)	$a$ (L/mg)	$r$
$Hg^{2+}$	7	0.55	0.33	0.977	13.3	0.14	0.942
	25	0.63	0.27	0.960	12.3	0.19	0.904
	45	0.56	0.32	0.989	13.4	0.14	0.962
$Pb^{2+}$	7	1.38	0.30	0.994	74.1	0.20	0.982
	25	1.51	0.30	0.997	98.0	0.24	0.987
	45	1.52	0.25	0.960	102.0	0.25	0.960

### 2-3-7 Hg<sup>2+</sup>または Pb<sup>2+</sup>の吸着における共存イオンによる影響

水環境または工場排水には、様々な金属が存在することから、KFA48 への Hg<sup>2+</sup> または Pb<sup>2+</sup>の吸着における共存イオンによる影響について検討し、その結果を Table 2-7 に示す。共存する金属イオンとしては、Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>および Cd<sup>2+</sup>とした<sup>53, 89, 97, 98</sup>。

**Table 2-7 Adsorption capacity of Hg<sup>2+</sup> or Pb<sup>2+</sup> in binary solution system**

Components in binary solution	Removal percentage of Hg <sup>2+</sup> (%)	Removal of other cation (%)
Hg <sup>2+</sup> + Na <sup>+</sup>	4.6	0
Hg <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	11.4	0
Hg <sup>2+</sup> + K <sup>+</sup>	5.1	0
Hg <sup>2+</sup> + Ca <sup>2+</sup>	11.9	0
Hg <sup>2+</sup> + Ni <sup>2+</sup>	16.2	0.1
Hg <sup>2+</sup> + Cu <sup>2+</sup>	12.9	2.4
Hg <sup>2+</sup> + Zn <sup>2+</sup>	16.0	1.3
Hg <sup>2+</sup> + Sr <sup>2+</sup>	15.9	0
Hg <sup>2+</sup> + Cd <sup>2+</sup>	14.4	1.8

Components in binary solution	Removal percentage of Pb <sup>2+</sup> (%)	Removal of other cation (%)
Pb <sup>2+</sup> + Na <sup>+</sup>	60.7	0.2
Pb <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	69.4	0
Pb <sup>2+</sup> + K <sup>+</sup>	75.7	0
Pb <sup>2+</sup> + Ca <sup>2+</sup>	62.4	0
Pb <sup>2+</sup> + Ni <sup>2+</sup>	73.2	0
Pb <sup>2+</sup> + Cu <sup>2+</sup>	62.7	3.7
Pb <sup>2+</sup> + Zn <sup>2+</sup>	63.7	0.9
Pb <sup>2+</sup> + Sr <sup>2+</sup>	70.0	0.7
Pb <sup>2+</sup> + Cd <sup>2+</sup>	64.4	4.1

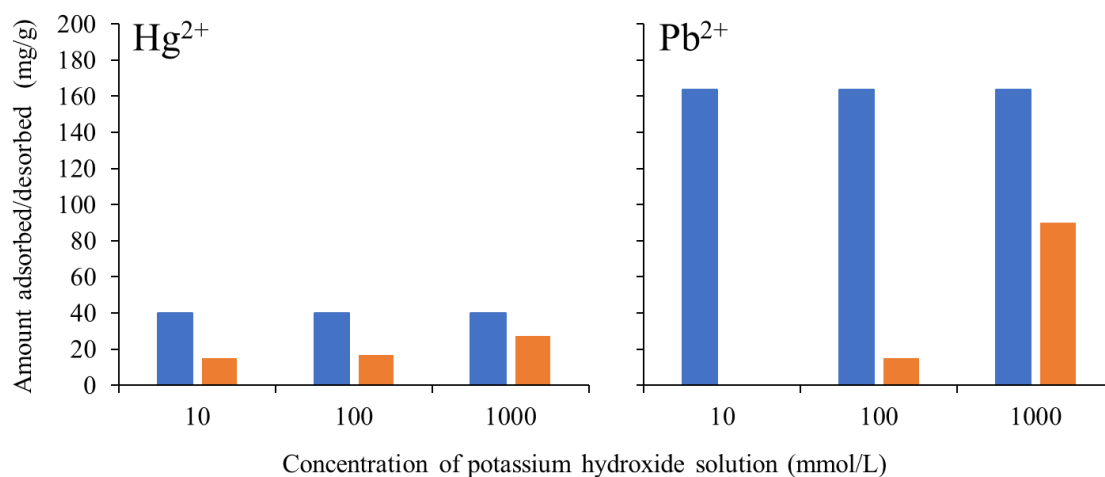
Initial concentration: 10 mg/L, amount of adsorbents: 0.01 g, solvent volume: 50 mL, temperature: 25°C, contact time: 24 h, pH 3



KFA48 による  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の除去率は、単成分系水溶液でそれぞれ 14.0% または 75.7% であったが、二成分系水溶液でそれぞれ 4.6~16.2% または 60.7~75.7% となった。しかし、 $\text{Na}^+$  または  $\text{K}^+$  と共存する場合、他の金属と共存する場合に比べて  $\text{Hg}^{2+}$  の除去率が低い値を示したことから、KFA48 の吸着能に顕著に影響を与える可能性が示唆された。また、水環境中での金属イオンの吸着能は、水和イオン半径、電気陰性度および水和エンタルピーに影響される<sup>57, 89, 97)</sup>ことが報告されている。以上のことから、KFA48 は、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の選択的な吸着が可能であると考えられる。吸着能は、共存する陽イオンの電子密度や水和イオン半径などが影響すると考えられる。

### 2-3-8 KFA48 における $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸・脱着能

一般的に吸着剤は、再利用できることが望ましく、吸・脱着能について検討する必要がある。したがって、KFA48 の実用化を考慮し、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸・脱着量を測定し、その結果を Fig. 2-8 に示す。ゼオライトは陽イオン交換能があり、陽イオンの吸着量は pH により影響される。本研究において、脱着液としては、10~1000 mmol/L 水酸化カリウム水溶液を用いた。その結果、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  は KFA48 から脱着され、脱着量は水酸化カリウム水溶液の濃度の上昇に伴い増大した。 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の脱着率は、それぞれ 37.5~68.3% または 0.05~54.9% であった。 $\text{Pb}^{2+}$  は脱着液の濃度が低い場合、脱着されなかったが、高い場合には、脱着された。本研究では 1 回のみ吸・脱着した結果であり、今後、吸着剤の繰り返し吸・脱着量を評価することが必要であると考えられる。



**Fig. 2-8 Adsorption/Desorption capability of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  using KFA48**

■: Adsorption, ■: Desorption

Adsorption condition: initial concentration: 250 mg/L, amount of adsorbents: 0.15 g, solvent volume: 150 mL, temperature: 25°C, contact time: 24 h, pH 5.

Desorption condition: concentration of potassium hydroxide solution: 10, 100, and 1000 mmol/L, amount of adsorbents: 0.05 g, solvent volume: 50 mL, temperature: 25°C, contact time: 24 h.

## 2-4 小 括

FA から K 型ゼオライトを創製した。KFA48 の CEC,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  およびマイクロ孔容積は、他のゼオライトよりも高い値を示した。また、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着には、CEC,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  およびマイクロ孔容積などの物理化学的性質が関与することがわかった。さらに、KFA48 における  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量と  $\text{K}^+$  の溶出量との相関係数は、それぞれ 0.946 または 0.958 となり、正の相関関係を示した。したがって、吸着機構には KFA48 に含有されている  $\text{K}^+$  とのイオン交換が関与していることが示唆された。また、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  吸着後に Hg (5p) または Pb (4f) の結合エネルギーが認められたことから、吸着剤表面の性質が  $\text{Hg}^{2+}$  および  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着に重要な因子の一つであると考えられる。さらに、吸着等温線および吸着速度の結果より、KFA48 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着には、単分子層吸着および内部拡散が関与していることが示唆された。KFA48 に吸着された  $\text{Hg}^{2+}$  および  $\text{Pb}^{2+}$  は、水酸化カリウム水溶液により脱着することが可能であり、KFA48 は、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の除去に有用な吸着剤であることが明らかとなった。また、KFA48 は、 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  と  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  または  $\text{Cd}^{2+}$  のいずれかを含む二成分系水溶液からの  $\text{Hg}^{2+}$  および  $\text{Pb}^{2+}$  吸着において選択性を示すことが明らかとなった。以上のことから、KFA48 は、水環境の重金属汚染の改善に役立ち、持続可能な社会構築に寄与できる吸着剤となる可能性があると考えられる。

## 総 括

持続可能な開発のための 2030 アジェンダが国連で採択され、特に目標 7（エネルギーをみんなに そしてクリーンに）および目標 12（つくる責任 つかう責任）は、世界中で廃棄物を削減するための有用な再利用技術の開発を目指すための項目である。また、日本では「資源の有効な利用の促進に関する法律」が採択され、廃棄物から有用な材料への変換技術が着目されている。その中でも、指定副産物に分類される石炭フライアッシュ（FA）の処理が深刻な問題となっており、新たな再利用のための技術開発が望まれる。その一つに FA を機能性材料であるゼオライトに変換する技術がある。本論文では、重金属による水環境汚染を改善するため、FA 由来ゼオライトを用いた水質浄化技術の開発を指向し、アルカリ水熱処理により FA から Na 型ゼオライトおよび K 型ゼオライトを創製し、有害重金属である  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着能および吸着機構について検討した。

第 1 章では、アルカリ水熱処理により FA から創製した Na 型ゼオライトの物理化学的性質を明らかにし、水溶液中における  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着能および吸着機構について検討した。SEM 画像より、FA は表面が平滑な直径の異なる球状粒子であったが、アルカリ水熱処理後では、表面起伏のある物質が生成し、その変化は処理時間に依存して顕著となった。また、XRD 分析の結果より、FA は主に石英および酸化アルミニウムを含有していたが、アルカリ水熱処理後には、FA 表面にヒドロソーダライトおよび P 型ゼオライトの結晶が生成していることが認められた。さらに、アルカリ水熱処理を行うことにより、物理化学的性質である CEC、比表面積、細孔容積および平均細孔径は、FA と比較してそれぞれ約 4~6 倍、約 30 倍、約 98 倍および約 2.5 倍に増大した。 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量と吸着剤の物理化学的性質との関連性について検討した結果、吸着には、

CEC, 比表面積および全細孔容積が強く関与していることが明らかとなった。また, 吸着機構を解明するために, 吸着時における  $\text{Na}^+$  の溶出量と  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量との関連性について検討した結果, イオン交換が関与していることが示唆されたが,  $\text{Hg}^{2+}$  および  $\text{Pb}^{2+}$  ではイオン交換の寄与度が異なることが明らかとなった。さらに, 吸着前後における NaFA24 表面への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の結合エネルギーを測定した結果,  $\text{Pb}^{2+}$  は吸着剤表面にも吸着されるが,  $\text{Hg}^{2+}$  は表面に吸着しにくいことが明らかとなった。NaFA24 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着速度は, 吸着開始約 4 時間で平衡に達し, 擬二次反応速度式に適合した。したがって, NaFA24 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着は, 内部拡散が関与していることが示唆された。また, NaFA24 への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量は, 吸着温度の上昇に伴い増大したことから, 吸熱反応であることが示唆された。さらに, その結果を Freundlich 式および Langmuir 式に適用した結果, 両式共に高い相関関係が認められたことから, NaFA24 表面への  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着は, 単分子層吸着である可能性が示唆された。

第 2 章では, アルカリ水熱処理により FA から K 型ゼオライトを創製し, それらの物理化学的性質を明らかにし, それらの特性と水環境中からの  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着能および吸着機構について検討した。SEM 画像より, アルカリ水熱処理を行うことにより, K 型ゼオライトは異なる形状の球体と凝集体に変化し, 粒子径は小さくなった。また, KFA48 の XRD では, F 型ゼオライトの結晶が認められ, ゼオライトに変換されていることが示唆された。さらに, KFA48 の CEC, 比表面積およびミクロ孔容積は, FA と比較してそれぞれ約 23~62 倍, 約 34 倍および約 100 倍の値を示し, 第 1 章で創製した Na 型ゼオライトと比較して高い値を示した。 $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着量と吸着剤の物理化学的性質との関連性について評価した結果,  $\text{Hg}^{2+}$  または  $\text{Pb}^{2+}$  の吸着には, CEC,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  およびミ

クロ孔容積などの物理的性質と化学的性質が強く関与することが明らかとなった。また、KFA48における $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着量と $\text{K}^+$ の溶出量との関連性について評価した結果、KFA48に含有されている $\text{K}^+$ とのイオン交換も関与していることが示唆された。さらに、 $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着後にそれぞれの結合エネルギーが検出されたことから、吸着剤表面の性質が重要な因子の一つであることが明らかになった。吸着等温線および吸着速度の結果より、KFA48への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着には、単分子層吸着および内部拡散が関与していることが示唆された。また、KFA48への $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着における共存イオンによる影響を検討した結果、KFA48は、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ または $\text{Cd}^{2+}$ のいずれかを含む二成分系水溶液からの $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸着は、選択性を示すことが明らかとなった。さらに、KFA48の実用化を考慮し、 $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の吸・脱着量を測定した結果、KFA48に吸着された $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ は、水酸化カリウム水溶液により、容易に脱着可能であることが明らかとなった。

以上のことより、FAのアルカリ水熱処理により創製したNa型ゼオライトおよびK型ゼオライトは、 $\text{Hg}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の除去に有用であることが示唆された。本研究結果は、FAの有効的な利活用および重金属による水質汚染の両問題の解決に寄与できる知見であると考えられる。

## 参考文献

- 1) Sustainable Development Goals, Knowledge Platform. Available online: <https://sustainabledevelopment.un.org/sdgs>, accessed on 24 December 2022
- 2) Act on the Promotion of Effective Utilization of Resources: [https://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/admin\\_info/law/02/](https://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/admin_info/law/02/)
- 3) Sivalingam S, Sen S, Rapid ultrasound assisted hydrothermal synthesis of highly pure nanozeolite X from fly ash for efficient treatment of industrial effluent, *Chemosphere*, **210**, 816-823, 2018
- 4) Rad LR, Anbia M, Zeolite-based *composites* for the adsorption of toxic matters from water: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, 106088, 2021
- 5) Baykara H, Mendoza Solorzano M de L, Delgado Echeverria JJ, Cornejo MH, Tapia-Bastidas CV, The use of zeolite-based geopolymers as adsorbent for copper removal from aqueous media, *Royal Society Open Science*, **9**, 211644, 2022
- 6) Khatamian M, Khodakarampoor N, Saket-Oskoui M, Efficient removal of arsenic using graphene-zeolite based composites, *Journal of Colloid and Interface Science*, **498**, 433-441, 2017
- 7) Fernández E, Vidal L, Silvestre-Albero J, Canals A, Magnetic dispersive solid-phase extraction using a zeolite-based composite for direct electrochemical determination of lead (II) in urine using screen-printed electrodes, *Microchimica Acta*, **187**, 87, 2020
- 8) Yuna Z, Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater, *Environmental Engineering Science*, **33**(7), 443-454, 2016
- 9) Hong M, Yu L, Wang Y, Zhang J, Chen Z, Dong L, Zan Q, Li R, Heavy metal

- adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture, *Chemical Engineering Journal*, **359**, 363-372, 2019
- 10) Ogata F, Iwata Y, Kawasaki N, Properties of novel adsorbent produced by hydrothermal treatment of waste fly ash in alkaline solution and its capability for adsorption of tungsten from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**, 333-338, 2015
  - 11) Franus W, Wdowin M, Franus M, Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash, *Environmental Monitoring and Assessment*, **186**, 5721-5729, 2014
  - 12) Izidoro J de C, Fungaro DA, Abbott JE, Wang S, Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems, *Fuel*, **103**, 827-834, 2013
  - 13) Li L, Wang S, Zhu Z, Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, **300**, 52-59, 2006
  - 14) Wdowin M, Franus M, Panek R, Badura L, Franus W, The conversion technology of fly ash into zeolites, *Clean Technologies and Environmental Policy*, **16**, 1217-1223, 2014
  - 15) Flores CG, Schneider H, Marcilio NR, Ferret L, Oliveira JCP, Potassic zeolites from Brazilian coal ash for use as a fertilizer in articulture, *Waste Management*, **70**, 263-271, 2017
  - 16) Querol X, Umana JC, Alastuey A, Lopez-Soler A, Medinaceli A, Valero A, Domingo MJ, Garcia-Rojo E, Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications, *Fuel*, **80**, 857-865, 2001
  - 17) Olanipekun O, Oyefusi A, Neelgund GM, Oki A, Adsorption of lead over graphite



- oxide, *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **118**, 857-860, 2014
- 18) Bashir A, Manzoor T, Malik LA, Qureashi A, Pandith AH, Enhanced and selective adsorption of Zn(II), Pb(II), Cd(II), and Hg(II) ions by a dumbbell- and flower-shaped potato starch phosphate polymer: A combined experimental and DFT calculation study, *ACS Omega*, **5**, 4853-4867, 2020
  - 19) Gupta K, Joshi P, Gusain R, Khatri OP, Recent advances in adsorptive removal of heavy metal and metalloid ions by metal oxide-based nanomaterials, *Coordination Chemistry Reviews*, **445**, 214100, 2021
  - 20) Hadi P, To MH, Hui CW, Lin CSK, McKay G, Aqueous mercury adsorption by activated carbons, *Water Research*, **73**, 37-55, 2015
  - 21) Liu J, Huang H, Huang R, Zhang J, Hao S, Shen Y, Chen H, Mechanisms of CPB modified zeolite on mercury adsorption in simulated wastewater, *Water Environment Research*, **88**(6), 490-499, 2016
  - 22) Fu K, Liu X, Yu D, Luo J, Wang Z, Crittenden JC, Highly efficient and selective Hg(II) removal from water using multilayered Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>x</sub> MXene via adsorption coupled with catalytic reduction mechanism, *Environmental Science & Technology*, **54**, 16212-16220, 2020
  - 23) IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans. Available online:  
<https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications>, accessed on 24 December 2022
  - 24) Awual MR, Hasan MM, Eldesoky GE, Khaleque MA, Rahman MM, Naushad M, Facile mercury detection and removal from aqueous media involving ligand impregnated conjugate nanomaterials, *Chemical Engineering Journal*, **290**, 243–251, 2016

- 25) Venkateswarlu S, Yoon M, Surfactant-free green synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles capped with 3,4-dihydroxyphenethylcarbamodithioate: Stable recyclable magnetic nanoparticles for the rapid and efficient removal of Hg(II) ions from water, *Dalton Transactions*, **44**, 18427–18437, 2015
- 26) Reddy DHK, Harinath Y, Seshaiyah K, Reddy AVR, Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves, *Chemical Engineering Journal*, **162**(2), 626-634, 2010
- 27) Shi Q, Terracciano A, Zhao Y, Wei C, Christodoulatos C, Meng X, Evaluation of metal oxides and activated carbon for lead removal: Kinetics, isotherms, column tests, and the role of co-existing ions, *Science of the Total Environment*, **648**, 176-183, 2019
- 28) Zare-Dorabei R, Ferdowsi SM, Barzin A, Tadjarodi A, Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide modified with 2,2'-dipyridylamine: Central composite design optimization, *Ultrasonics Sonochemistry*, **32**, 265-276, 2016
- 29) Chen R, Tanaka H, Kawamoto T, Asai M, Fukushima C, Na H, Kurihara M, Watanabe M, Arisaka M, Nankawa T, Selective removal of cesium ions from wastewater using copper hexacyanoferrate nanofilms in an electrochemical system, *Electrochimica Acta*, **87**, 119-125, 2013
- 30) Zeng G, Wan J, Huang D, Hu L, Huang C, Cheng M, Xue W, Gong X, Wang R, Jiang D, Precipitation, adsorption and rhizosphere effect: The mechanisms for phosphate-induced Pb immobilization in soils – A review, *Journal of Hazardous Materials*, **339**(5), 354-367, 2017
- 31) Peer FE, Bahramifar N, Younesi H, Removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solution by polyamidoamine dendrimer grafted magnetic graphene oxide

- nanosheets, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **87**, 225-240, 2018
- 32) Lingamdinne LP, Koduru JR, Choi YL, Chang YY, Yang JK, Studies on removal of Pb(II) and Cr(III) using graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nanocomposite as sorbent, *Hydrometallurgy*, **165**, 64-72, 2016
- 33) Lingamdinne LP, Kim IS, Ha JH, Chang YY, Koduru JR, Yang JK, Enhanced adsorption removal of Pb(II) and Cr(III) by using nickel ferrite-reduced graphene oxide nanocomposite, *Metals*, **7**(6), 225, 2017
- 34) Fu W, Huang Z, Magnetic dithiocarbamate functionalized reduced graphene oxide for the removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II), and Hg(II) ions from aqueous solution: Synthesis, adsorption, and regeneration, *Chemosphere*, **209**, 449-456, 2018
- 35) Sharma R, Raghav S, Nair M, Kumar D, Kinetics and adsorption studies of mercury and lead by ceria nanoparticles entrapped in tamarind powder, *ACS Omega*, **3**, 14606-14619, 2018
- 36) Manna B, Raj CR, Nanostructured sulfur-doped porous reduced graphene oxide for the ultrasensitive electrochemical detection and efficient removal of Hg(II), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 6175-6182, 2018
- 37) Saini S, Kumar R, Chawla J, Kaur I, Adsorption of bivalent lead ions from an aqueous phase system: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, and optimization studies, *Water Environment Federation*, **91**, 1692-1704, 2019
- 38) Bun-Ei R, Kawasaki N, Ogata F, Nakamura T, Aochi K, Tanada S, Removal of lead and iron ions by vegetable biomass in drinking water, *Journal of Oleo Science*, **55**(8), 423-427, 2006
- 39) Medvidovic NV, Trgo JPM, Column performance in lead removal from aqueous

- solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite, *Separation and Purification Technology*, **49**, 237–244, 2006
- 40) Somerset V, Petrik L, Iwuoha E, Alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites 3: The removal of mercury and lead ions from wastewater, *Journal of Environmental Management*, **87**, 125–131, 2008
- 41) He K, Chen Y, Tang Z, Hu Y, Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash, *Environmental Science and Pollution Research*, **23**, 2778–2788, 2016
- 42) Mhamdi M, Galai H, Mnasri N, Elaloui E, Trabelsi-Ayadi M, Adsorption of lead onto smectite from aqueous solution, *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, 1686–1697, 2013
- 43) Agency for Natural Resources and Energy,  
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/sekitanyakuwari.html>,  
accessed 24 December 2022
- 44) Murayama N, Tanabe M, Yamamoto H, Shibata J, Reaction, mechanism and application of various zeolite synthesis from coal fly ash, *Materials Transactions*, **44**(12), 2475–2480, 2003
- 45) Nishikawa Y, Murayama N, Yamamoto H, Shibata J, Ogawa K, Hydrothermal synthesis of zeolite from coal fly ash by using NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution, *Shigen-to-sozai*, **115**, 971-976, 1999
- 46) Ahmaruzzaman M, A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**, 327–363, 2010
- 47) Ogata F, Iwata Y, Kawasaki N, Adsorption of tungsten onto zeolite fly ash produced by hydrothermally treating fly ash in alkaline solution, *Chemical and Pharmaceutical*

*Bulletin*, **62**(9), 892–897, 2014

- 48) Ogata F, Iwata Y, Kawasaki N, Properties of novel adsorbent produced by hydrothermal treatment of waste fly ash in alkaline solution and its capability for adsorption of tungsten from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**, 333-338, 2015
- 49) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 吸着の化学, 丸善 (東京) , 1-223, 2001
- 50) Faria PCC, Orfao JJM, Pereira MFR, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research*, **38**, 2043-2052, 2004
- 51) Nassar NN, Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **184**, 538–546, 2010
- 52) Kwon YT, Lee CW, Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation, *Microchemical Journal*, **70**, 255–264, 2001
- 53) Wang C, Hu X, Chen ML, Wu YH, Total concentrations and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants, *Journal of Hazardous Materials*, **119**, 245–249, 2005
- 54) Murayama N, Yamamoto H, Shibata J, Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction, *International Journal of Mineral Processing*, **64**, 1–17, 2002
- 55) Álvarez-Ayuso E, Querol X, Plana F, Alastuey A, Moreno N, Izquierdo M, Font O, Moreno T, Diez S, Vázquez E, Barra M, Environmental, physical and structural characterization of geopolymer matrixes synthesized from coal (co-) combustion fly ashes, *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 175-183, 2008

- 56) Li Y, Zhang C, Jiang Y, Wang TJ, Wang H, Effects of the hydration ratio on the electrosorption selectivity of ions during capacitive deionization, *Desalination*, **399**, 171-177, 2016
- 57) Lv Y, Ma B, Liu Y, Wang C, Chen Y, Adsorption behavior and mechanism of mixed heavy metal ions by zeolite adsorbent prepared from lithium leach residue, *Microporous and Mesoporous Materials*, **329**, 111553, 2022
- 58) Lagergren S, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, **24**, 1-39, 1898
- 59) Ho YS, McKay G, The sorption of lead(II) ions on peat, *Water Research*, **33**(2), 578–584, 1999
- 60) Abechi ES, Gimba CE, Uzairu A, Kagbu JA, Kinetics of adsorption of methylene blue onto activated carbon prepared from palm kernel shell, *Archives of Applied Science Research*, **3**(1), 154-164, 2011
- 61) Yang X, Yang S, Yang S, Hu J, Tan X, Wang X, Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption of Pb(II) on NKF-6 zeolite studied by batch technique, *Chemical Engineering Journal*, **168**, 86–93, 2011
- 62) Shoumkova A, Stoyanova V, Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from thermal power station “Maritsa 3”, *Fuel*, **103**, 533-541, 2013
- 63) Ge H, Hua T, Wang J, Preparation and characterization of poly (itaconic acid)-grafted crosslinked chitosan nanoadsorbent for high uptake of Hg<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>, *International Journal of Biological Macromolecules*, **95**, 954–961, 2017
- 64) Freundlich HMT, Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry*, **57**, 385–471, 1906
- 65) Langmuir I, The constitution and fundamental properties of solids and liquids,

- Journal of American Chemical Society*, **38**, 2221–2295, 1916
- 66) Abe I, Hayashi K, Kitagawa M, Studies on adsorption of surfactants on activated carbons. I. Adsorption of nonionic surfactants, *Yukagaku*, **25**, 145–150, 1976
- 67) Acelas NY, Martin BD, López D, Jefferson B, Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media, *Chemosphere*, **119**, 1353–1360, 2015
- 68) Ramana DKV, Reddy DHK, Kumar BN, Seshaiyah K, Rao GPC, Lu C, Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified zeolite supported carbon nanotubes: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Separation Science and Technology*, **48**, 403–412, 2013
- 69) Kragović M, Daković A, Marković M, Krstić J, Gatta GD, Rotiroti N, Characterization of lead sorption by the natural and Fe(III)-modified zeolite, *Applied Surface Science*, **283**, 764–774, 2013
- 70) Hamidpour M, Kalbasi M, Afyuni M, Shariatmadari H, Holm PE, Hansen HCB, Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 686–691, 2010
- 71) Volesky B, Holan ZR, Biosorption of heavy metals, *Biotechnology Progress*, **11**, 235–250, 1995
- 72) Abraham J, Dowling K, Florentine S, Assessment of potentially toxic metal contamination in the soils of a legacy mine site in Central Victoria, Australia, *Chemosphere*, **192**, 122–132, 2018
- 73) Sharma PR, Chattopadhyay A, Zhan C, Sharma SK, Geng L, Hsiao BS, Lead removal from water using carboxycellulose nanofibers prepared by nitro-oxidation method, *Cellulose*, **25**, 1961–1973, 2018

- 74) Torrice M, How lead ended up in flint's tap water, *Chemical & Engineering News*, **94**(7), 26–29, 2016
- 75) Edwards M, Triantafyllidou S, Best D, Elevated blood lead in young children due to lead-contaminated drinking water: Washington, DC, 2001–2004, *Environmental Science & Technology*, **43**, 1618–1623, 2009
- 76) Fu Y, Jiang J, Chen Z, Ying S, Wang J, Hu J, Rapid and selective removal of Hg(II) ions and high catalytic performance of the spent adsorbent based on functionalized mesoporous silica/poly (m-aminothiophenol) nanocomposite, *Journal of Molecular Liquids*, **286**, 110746, 2019
- 77) World Health Organization, *Guidelines for Drinking-Water Quality, First Addendum to Third Edition, Volume 1, Recommendations*; WHO Press: Geneva, Switzerland, 2006
- 78) Japan Coal Energy Center. Available online:  
[https://www.jcoal.or.jp/ashdb/upload/R02\\_ashstatistics.pdf](https://www.jcoal.or.jp/ashdb/upload/R02_ashstatistics.pdf),  
accessed 24 December 2022
- 79) Blissett RS, Rowson NA, A review of the multi-component utilization of coal fly ash, *Fuel*, **97**, 1–23, 2012
- 80) Derkowski A, Franus W, Waniak-Nowicka H, Czimerová A, Textural properties vs. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature, *International Journal of Mineral Processing*, **82**, 57–68, 2007
- 81) Huang GG, Liu YF, Wu XX, Cai JJ, Activated carbons prepared by the KOH of a hydrochar from garlic peel and their CO<sub>2</sub> adsorption performance, *New Carbon Materials*, **34**(3), 247-257, 2019
- 82) Shang Z, Zhang L, Zhao X, Liu S, Li D, Removal of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) from



- aqueous solution by mercapto-modified coal gangue, *Journal of Environmental Management*, **231**, 391–396, 2019
- 83) Qi L, Teng F, Deng X, Zhang Y, Zhong X, Experimental study on adsorption of Hg(II) with microwave-assisted alkali-modified fly ash, *Powder Technology*, **351**, 153-158, 2019
- 84) Attari M, Bukhari SS, Kazemian H, Rohani S, A low-cost adsorbent from coal fly ash for mercury removal from industrial wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 391–399, 2017
- 85) Wang C, Tao S, Wei W, Meng C, Liu F, Han M, Multifunctional mesoporous material for detection, adsorption and removal of Hg<sup>2+</sup> in aqueous solution, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 4635–4641, 2010
- 86) Hakami O, Zhang Y, Banks CJ, Thiol-functionalized mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water, *Water Research*, **46**, 3913–3922, 2012
- 87) Rath SS, Singh S, Rao DS, Nayak BB, Mishra BK, Adsorption of heavy metals on a complex Al-Si-O bearing mineral system: Insights from theory and experiments, *Separation and Purification Technology*, **186**, 28-38, 2017
- 88) Hernández-Montoya V, Pérez-Cruz MA, Mendoza-Castillo DI, Moreno-Virgen MR, Bonilla-Petriciolet A, Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures, *Journal of Environmental Management*, **116**(15), 213–221, 2013
- 89) Qiu Q, Jiang X, Lv G, Chen Z, Lu S, Ni M, Yan J, Deng X, Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment, *Powder Technology*, **335**, 156–163, 2018

- 90) Salman H, Shaheen H, Abbas G, Khalouf N, Use of Syrian natural zeolite for heavy metals removal from industrial waste water: Factors and mechanism, *Journal of Entomology and Zoology Studies*, **5**(4), 452–461, 2017
- 91) Golbad S, Khoshnoud P, Abu-Zahra N, Hydrothermal synthesis of hydroxyl sodalite from fly ash for the removal of lead ions from water, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **14**, 135–142, 2017
- 92) Calvo B, Canoira L, Morante F, Martínez-Bedia JM, Vinagre C, García-González JE, Elsen J, Alcantara R, Continuous elimination of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  and  $\text{NH}_4^+$  from acidic wastes by ionic exchange on natural zeolites, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 619-627, 2009
- 93) Sari A, Tuzen M, Citak D, Soylak M, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 283–291, 2007
- 94) Alswat AA, Ahmad MB, Saleh TA, Zeolite modified with copper oxide and iron oxide for lead and arsenic adsorption from aqueous solutions, *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, **65**(6), 465–479, 2016
- 95) Zhang FS, Nriagu JO, Itoh H, Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge, *Water Research*, **39**, 389–395, 2005
- 96) Arias FEA, Beneduci A, Chidichimo F, Furia E, Straface S, Study of the adsorption of mercury(II) on lignocellulosic materials under static and dynamic conditions, *Chemosphere*, **180**, 11–23, 2017
- 97) Merrikhpour H, Jalali M, Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite, *Clean Technologies and Environmental Policy*, **15**, 303–316, 2013

- 98) Yadanaparthi SKR, Graybill D, Wandruszka RV, Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters, *Journal of Hazardous Materials*, **171**, 1–15, 2009

## 謝 辞

本研究に際し、終始御懇篤なるご指導ならびに御校閲の労を賜った近畿大学薬学部 川崎直人 教授に衷心より深甚なる謝意を捧げます。

また、本研究に対し、多大な御指導と御激励を賜りました近畿大学薬学部 前川智弘 教授、近畿大学薬学部 木下充弘 教授に心より感謝申し上げます。

さらに、本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり終始御協力くださいました近畿大学薬学部 緒方文彦 准教授に謹んでお礼申し上げます。

最後に、本研究を行うにあたり、御協力いただきました近畿大学薬学部公衆衛生学研究室の中村武浩 助教ならびに卒業生の諸氏に深く感謝致します。