

博士學位論文

電気伝導率の低減効果を目指した粘土鉱物の
酸処理条件の最適化に関する研究

近畿大学大学院

薬学研究科薬科学専攻

永橋瑛梨

博士學位論文

電気伝導率の低減効果を目指した粘土鉱物の
酸処理条件の最適化に関する研究

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

永橋 瑛 梨

目次

序論	1
第 I 章 活性白土を用いたワイヤカット放電加工液における電気伝導率の低下	
1. 緒言	5
2. 実験方法	
1. 試薬	7
2. 吸着剤の物理化学的特性	7
3. 吸着速度	8
4. 吸着等温線	8
5. 亜鉛イオンの吸着における pH の影響	9
6. AC によるワイヤカット放電加工液の電気伝導率の変化	9
7. Washed AC を用いたカラム流通法による電気伝導率の変化	10
3. 結果および考察	
1. 吸着剤の物理化学的特性	12
2. 吸着速度	14
3. 吸着等温線	16
4. 亜鉛イオンの吸着における pH の影響	18
5. AC によるワイヤカット放電加工液の電気伝導率の変化	19
6. Washed AC を用いたカラム流通法による電気伝導率の変化	22
4. 小括	24
第 II 章 酸処理ベントナイトの物理化学的特性および水道水の電気伝導率の低下	
1. 緒言	25
2. 実験方法	
1. 試薬および酸処理	27
2. 吸着剤の物理化学的特性	27
3. 加工液としての水道水の水質	28
4. 各種吸着剤の処理による水道水の水質への影響	28

3. 結果および考察	
1. 酸処理した RB から溶出したイオン	29
2. 吸着剤の物理化学的特性	
2-1. 電子顕微鏡写真	31
2-2. X線回折分析	32
2-3. 比表面積、細孔容積および CEC	36
2-4. 吸着剤表面の結合エネルギー	38
3. 加工液としての水道水の水質	41
4. 各種吸着剤の処理による水道水の水質への影響	
4-1. 電気伝導率	42
4-2. 電気伝導率とイオン濃度の関連性	44
4. 小 括	53
総 括	54
参考文献	57
謝 辞	

序 論

ワイヤカット放電加工とは、材料の硬度に関係なく、複雑な形状に加工できる技術であり¹⁾、医療業界、自動車業界および航空宇宙業界など幅広い分野で使用されている^{1,2)}。この原理としては、ワイヤが電極として利用されており、加工時に発生する熱により、加工原料の溶融と蒸発により加工される²⁾。また、加工中は、絶縁化、イオン化、加工原料の冷却、加工残渣の除去などを目的に、ワイヤと加工原料の間に加工液が必要となる²⁾。

ワイヤカット放電加工では、ワイヤの材料、加工原料の種類、パルス幅などに加えて、加工液の種類などの処理条件を最適化することが重要である³⁾。処理条件が適切でない場合、ワイヤの短絡や断線、加工物表面の傷などの問題が起こる¹⁾。加工液として、水や灯油が用いられているが、灯油は火災の危険性がある⁴⁾。先行研究より、ケロシンまたは蒸留水を加工液として使用した場合、蒸留水で加工した方が、加工速度が速く、電極の摩耗率が低いこと⁵⁾が報告されている。さらに、ケロシンは、分解して一酸化炭素やメタンなどの有毒なガスを発生すること^{6,7)}から、現在、一般的に水が用いられているが、使用する水の電気伝導率によっても加工速度に影響をおよぼす⁴⁾。一般的には、水道水などをイオン交換樹脂により脱イオン処理⁸⁾してから使用される。また、加工時には、ワイヤや加工原料から微細な金属粒子や金属イオンが溶出し²⁾、電気伝導率が上昇する。そのため、加工液は、フィルターやイオン交換樹脂により、加工残渣の除去や電気伝導率の値を制御しながら繰り返し用いられる⁹⁾。しかし、脱イオン化に用いられるイオン交換樹脂はコストが高く¹⁰⁾、安価な代替物が必要とされている。

粘土鉱物は層状ケイ酸塩化合物であり、2 μm 以下の風化作用を受けた二次鉱物粒子のことである^{11, 12)}。また、豊富に存在しており、安価である^{13, 14)}。粘土

鉱物はその基本的構造の違いによりいくつかの種類に分類することができ、カオリン族やスメクタイト族、雲母族などが存在する^{11, 12)}。また、各鉱物は特性により異なる用途に用いられており、特に、スメクタイト族は、イオン交換性が優れていることが知られている¹⁵⁾。スメクタイト族のうちの一つであるモンモリロナイトは、四面体シートと八面体シートを基本構造としている^{11, 12)}。四面体シートは、中心のケイ素と周りの4つの酸素により正四面体構造を形成しており、正四面体構造は、4つの酸素のうち底面の3つの酸素を共有して連なることで、六角形構造を形成している。八面体シートは、中心のアルミニウムと周りの6つの酸素およびヒドロキシ基から八面体構造を形成している。モンモリロナイトは、2つの四面体シートが1つの八面体シートを挟み込んだ2:1型構造となっている^{11, 12)}。また、モンモリロナイトは、同形置換とよばれるイオンの置換が起こっている。すなわち、四面体シートにおいて、ケイ素がアルミニウムに、八面体シートにおいて、アルミニウムがマグネシウムや鉄に一部置換されており、層が負に荷電している^{11, 12, 16)}。また、全体的な電荷バランスを保つため、層間には陽イオンが含有されている^{11, 12, 16)} (Fig. 1)。

モンモリロナイトは、同形置換が主に八面体シートで起こっているため、層間に存在する陽イオンはケイ酸塩層と弱く結合しており、容易にイオン交換される¹⁵⁾。さらに、モンモリロナイトは、膨潤性を有しており¹⁵⁾、分子量が大きい物質の層間への取り込みも可能である。これまでに、モンモリロナイトを主成分とするベントナイト¹⁷⁾は、**Basic Red 2**などのカチオン染料を吸着すること¹⁸⁾が報告されている。ここで、粘土鉱物は酸処理することで、構造中のアルミニウム、マグネシウム、鉄などが溶出し、物理化学的特性である比表面積や細孔容積などが変化する¹⁶⁾。また、酸処理したベントナイトは、クロロフィル a の吸着量の改善が認められている¹⁹⁾。我が国において、酸で処理した酸性白土やベントナ

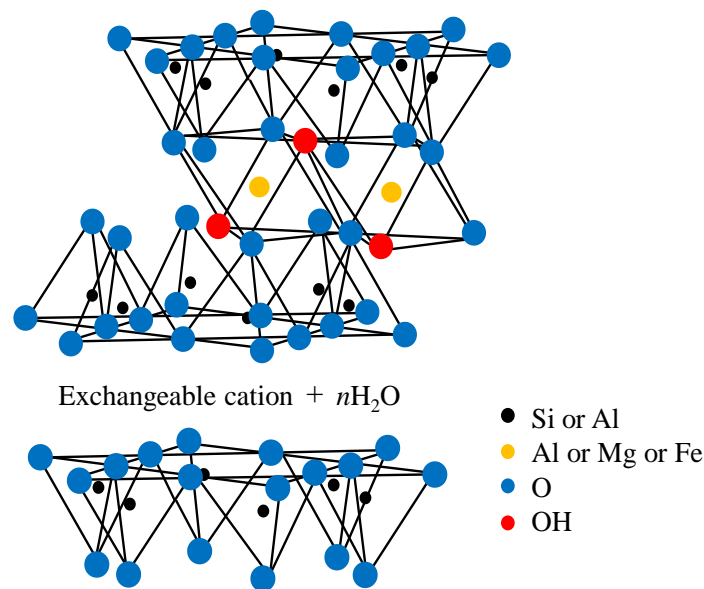


Fig. 1 Montmorillonite structure

イトなどの粘土鉱物は、活性白土と呼ばれ、油脂の精製工程における脱色剤として用いられてきた¹⁵⁻¹⁷⁾。

現在、工業排水中の重金属による水質汚染は、世界的な問題となっており、安価な粘土鉱物は、新たな重金属除去技術の基材として期待されている²⁰⁾。粘土鉱物を用いた金属イオンの吸着に関する研究は、精力的に行われており、粘土鉱物は酸処理により、金属イオンの吸着能が改善される²¹⁻²³⁾と報告されている。ワイヤカット放電加工に用いられる水の電気伝導率の制御には、溶出する金属イオンの除去が必要である。したがって、粘土鉱物を用いた金属イオンの吸着は、ワイヤカット放電加工における電気伝導率の制御にも適用できると考えられる。

以上のことを背景に、イオン交換樹脂に代わる電気伝導率を低下できる吸着剤を検討するために、第 I 章においては、粘土鉱物である活性白土を用いて、ワイヤカット放電加工液の電気伝導率および各種陽イオンと陰イオンの濃度の変

動について検討した。第Ⅱ章においては、異なる濃度の硫酸、硝酸またはリン酸もしくはそれらを混合した酸によりベントナイトを処理し、それらの物理化学的特性を明らかとした。また、ワイヤカット放電加工液として水道水が用いられているため、未処理および酸処理したベントナイト処理による水道水の電気伝導率および各種陽イオンと陰イオンの濃度の変動について検討した。

第 I 章 活性白土を用いたワイヤカット放電加工液における電気伝導率の低下

1. 緒言

粘土鉱物は優れたイオン交換能を有しており、イオンの吸着除去に関する研究が行われている²⁴⁻²⁶⁾。例えば、酸で処理した粘土鉱物は鉛イオン^{27, 28)}や銅イオン²⁸⁾などを吸着する。我が国においては、酸処理した粘土鉱物は活性白土と呼ばれ、酸性白土やベントナイトなどを硫酸処理することにより製造されている²⁹⁾。酸性白土およびベントナイトの主要な構成成分は、モンモリロナイトである¹⁷⁾。

電気伝導率を低下させるためには、水中に含有されているすべてのイオンを制御することが必要となる。電気伝導率は、水溶液中のイオン量の増加にともない増大する³⁰⁾。また、各イオンの電気伝導率は、当量伝導度にイオンの価数とモル濃度を乗じることで算出できる³¹⁾。したがって、水溶液の電気伝導率を低下させるためには、電気伝導率への影響が大きいイオンを除去することが重要と考えられる。ワイヤカット放電加工では、ワイヤや加工原料から金属イオンが溶出する。また、ワイヤとして真鍮が用いられることが多いため¹⁾、特に亜鉛イオンの溶出が電気伝導率に強く影響をおよぼすことが考えられる。また、加工液には、亜鉛イオン以外にも多数のイオンが存在しているため、それらを吸着除去することが重要である。先行研究では、粘土鉱物によるクロムイオン、銅イオン、亜鉛イオン、カドミウムイオンおよび鉛イオンの 5 種類のイオン共存下³²⁾や、さらにこれら 5 種類のイオンとニッケルイオンの 6 種類のイオン共存下³³⁾での吸着実験が実施されている。この結果から、粘土鉱物への各イオンの吸着には、イオンの価数や半径が強く影響すること^{32, 33)}が報告されており、多種類のイオ

ンについて検討する必要がある。これまでに、粘土鉱物を用いたワイヤカット放電加工液における電気伝導率の制御に関する研究は、ほとんど実施されていない。したがって、第 I 章では、活性白土を用いて、亜鉛イオンの吸着除去および実際のワイヤカット放電加工液のイオン種類とそれらの濃度および電気伝導率の変化について検討した。

2. 実験方法

1. 試薬

吸着剤として活性白土 (AC、関東化学) を用い、AC の洗浄操作は以下の手順により行った。AC 3 g を精製水 500 mL に添加後、室温、100 rpm で 24 h 攪拌した。その後、0.5 μm ガラス繊維ろ紙 (東洋濾紙) でろ過し、残渣を回収し試料とした (Washed AC)。吸着質には塩化亜鉛 (富士フィルム和光純薬) を使用した。また、ワイヤカット放電加工液およびイオン交換樹脂は、実際の加工場より入手した。その他の試薬は、富士フィルム和光純薬製および関東化学製を使用した。

2. 吸着剤の物理化学的特性

電子顕微鏡写真は、低真空形走査顕微鏡 SU1510 (日立ハイテクノロジーズ) により、加速電圧 15 kV の条件下で撮影した。X 線回折分析は、粉末 X 線構造解析装置 MiniFlexII (リガク) を用いて測定した。測定条件は、CuK α 線を用い、電圧 30 kV、電流 15 mA、 2θ が 5~90°とした。吸着剤の表面官能基は、フーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR-460Plus (日本分光) により同定した。比表面積および細孔容積は、それぞれ Brunauer Emmett Teller (BET) 法および Barrett Joyner Halenda (BJH) 法により NOVA4200e (Quantachrome) を用いて算出した。陽イオン交換容量 (CEC) は、日本工業規格の方法 (JIS1478) を参考³⁴⁾に以下の方法で行った。吸着剤 1 g を 1 mol/L 塩化カリウム溶液に添加し、カリウムイオンを吸着させた後、0.1 mol/L 酢酸カリウム緩衝溶液または 0.1 mol/L 炭酸カリウム緩衝溶液を用いて pH を 5 または 10 に調整した。その後、1 mol/L 塩化アンモニウム溶液を添加し、カリウムイオンをアンモニウムイオンに置換させた。溶出したカリウムイオンの濃度は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES)

iCAP7600D (Thermo Fisher Scientific) を用いて測定し、式 (1) により算出した。

$$S = \left[5Y - 10 \left(M_2 - M_1 + \frac{W \times A}{100} \right) \right] \times \frac{1}{W} \times \frac{100}{100 - A} \quad \dots (1)$$

ここで、 S は CEC (cmol/kg)、 Y はカリウムイオン濃度 ($\mu\text{mol/L}$)、 M_1 は試料および遠心分離管の質量 (g)、 M_2 は pH 調整後の試料、残存溶液および遠心分離管の質量 (g)、 A は試料の水分 (質量分率%)、 W は試料の質量 (g) である。

3. 吸着速度

50 mg/L 亜鉛イオン水溶液 50 mL に AC 0.05 g を添加し、25°C、100 rpm で振とうし、0.17、0.5、2、6、22 および 24 時間後の試験溶液を採取した。その後、0.45 μm メンブレンフィルター (東洋濾紙) でろ過し、ろ液の亜鉛イオン濃度は ICP-OES を用いて測定した。亜鉛イオンの吸着量は式 (2) により算出した。

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad \dots (2)$$

ここで、 q は吸着量 (mg/g)、 C_0 は初濃度 (mg/L)、 C_e は平衡濃度 (mg/L)、 V は試料の液量 (L)、 W は吸着剤の質量 (g) である。

4. 吸着等温線

5~100 mg/L 亜鉛イオン水溶液 50 mL に AC 0.05 g を添加し、10、25 および 50°C、100 rpm で 2 時間振とうした。その後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、先と同様の方法により亜鉛イオンの吸着量を算出した。

5. 亜鉛イオンの吸着における pH の影響

pH は、50 mg/L 亜鉛イオン水溶液に 0.1 mol/L 塩酸を加えて、3、4、5 および 6 に調整した。pH を調整した各水溶液 50 mL に AC 0.05 g を添加し、25°C、100 rpm で 2 時間振とうした。その後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、先と同様の方法により亜鉛イオンの吸着量を算出した。なお、pH は卓上型 pH・水質分析計 F-73（堀場製作所）を用いて測定した。

6. AC によるワイヤカット放電加工液の電気伝導率の変化

100 mL の加工液に AC 0.1 g を添加し（Condition I）、室温、250 rpm で攪拌し、0、0.17、0.5、1、2、6、22 および 24 時間後の試験溶液を採取した。その後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、ろ液の電気伝導率、各種イオン濃度および pH を測定した。なお、電気伝導率は、マルチ水質チェッカー導電率計 WA-2017SDJ-CD（佐藤商事）を用いて測定した。また、陽イオンおよび陰イオンの濃度は、それぞれ ICP-OES およびイオンクロマトグラフィー-DIONEX ICS-900（Thermo Fisher Scientific）を用いて測定した。測定イオンは、亜鉛イオン、銅イオン、マンガンイオン、アルミニウムイオン、ケイ素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンとした。イオンクロマトグラフィーの測定条件は、溶離液に 2.7 mmol/L 炭酸ナトリウム+0.3 mmol/L 炭酸水素ナトリウムを、再生液に 12.5 mmol/L 硫酸を使用した。さらに、流量は 1.5 mL/min、カラムは IonPac AS-12A（4×200 mm、Thermo Fisher Scientific）、サプレッサーは AMMS-300（4 mm、Thermo Fisher Scientific）を用いた。pH は、卓上型 pH・水質分析計を用いて測定した。

AC 0.2 g を添加した場合を Condition II、Washed AC を 0.1 g 添加した場合を Condition III とし、同様の方法で実験を行った。さらに、イオン交換樹脂 0.1 g を添加した場合においても同様に評価し、電気伝導率の低減率は式 (3) により算出した。

$$R_e = \frac{E_0 - E_{24}}{E_0} \times 100 \quad \dots (3)$$

ここで、 R_e は電気伝導率の低減率 (%)、 E_0 は吸着前の電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)、 E_{24} は吸着開始 24 時間後の電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) である。次に、各種イオン濃度の低減率および増加率は式 (4) および (5) により算出した。

$$R_i = \frac{C_0 - C_{24}}{C_0} \times 100 \quad \dots (4)$$

$$I = \frac{C_{24} - C_0}{C_0} \times 100 \quad \dots (5)$$

ここで、 R_i は各種イオン濃度の低減率 (%)、 I は各種イオン濃度の増加率 (%)、 C_0 は吸着前の各種イオン濃度 (mg/L)、 C_{24} は吸着開始 24 時間後の各種イオン濃度 (mg/L) である。

7. Washed AC を用いたカラム流通法による電気伝導率の変化

カラム (内径 : 2.5 cm、高さ : 10 cm) に Washed AC を高さ 1 cm (質量 : 3 g) 充填させ、ペリスタポンプ MP-1000 (東京理科器械) を用いて実際のワイヤカット放電加工液 500 mL を下向流で通水した。0、0.17、0.5、1、2、6、22 および 24 時間後の試験溶液を採取し、 $0.45 \mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過した。その後、

先と同様の方法で各項目を測定した。また、電気伝導率および各種イオン濃度の低減率と増加率は、式(3)～(5)により算出した。通水条件は室温、流量 5 mL/min で行った (Space velocity: 61.1 h^{-1} 、Linear velocity: 0.61 m/h 、Fig. 2)。

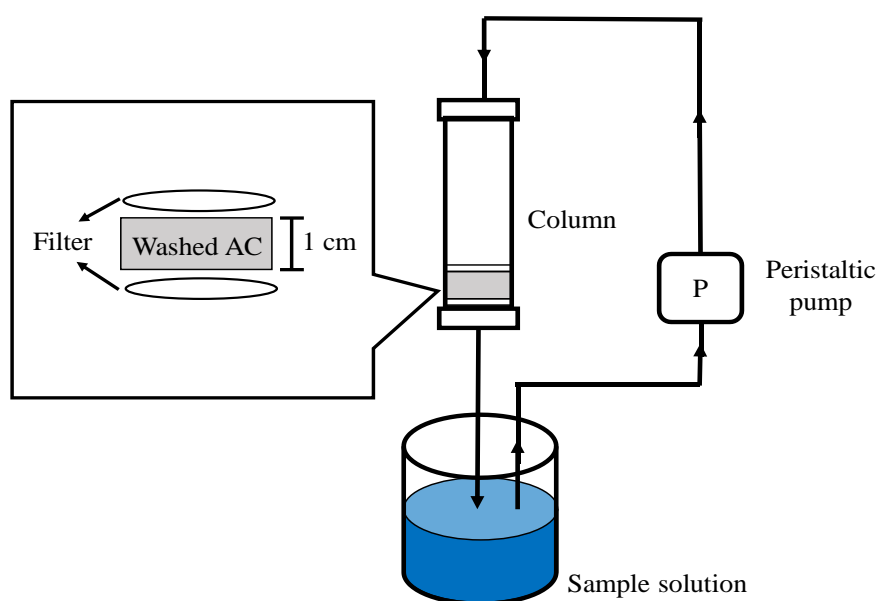


Fig. 2 Schematic diagram of column experiment packed with Washed AC

3. 結果および考察

1. 吸着剤の物理化学的特性

細孔は、IUPAC³⁵⁾において、細孔直径 (d) の違いにより、ミクロ孔 ($d \leq 2$ nm)、メソ孔 ($2 < d \leq 50$ nm) およびマクロ孔 ($d > 50$ nm) に分類されている。AC の比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積およびマクロ孔容積は、それぞれ $125.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.7 、 172.6 および $13.7 \text{ }\mu\text{L}/\text{g}$ となった。また、pH5 および 10 における CEC は、それぞれ 56.2 および $67.2 \text{ cmol}/\text{kg}$ となった。

AC の電子顕微鏡写真、X 線回折分析および FT-IR の結果は、それぞれ Fig. 3、Fig. 4 および Fig. 5 に示す。電子顕微鏡写真および X 線回折分析の結果より、AC の表面に凹凸があり、主にモンモリロナイトの結晶構造であることがわかった。また、FT-IR の結果より、 3699 cm^{-1} に Al-OH-Al の伸縮振動が、 915 cm^{-1} に Al-OH-Al の変角振動があり、これらのピークは、モンモリロナイトの八面体シート構造を示している^{28, 36)}と考えられる。また、 3435 cm^{-1} に H-O-H の伸縮振動が、 1637 cm^{-1} に H-O-H の変角振動があり、これらのピークはモンモリロナイトの層間に保持されている水である^{28, 36)}と考えられる。さらに、 1034 cm^{-1} のピークは Si-O-Si の伸縮振動である^{28, 36)}。

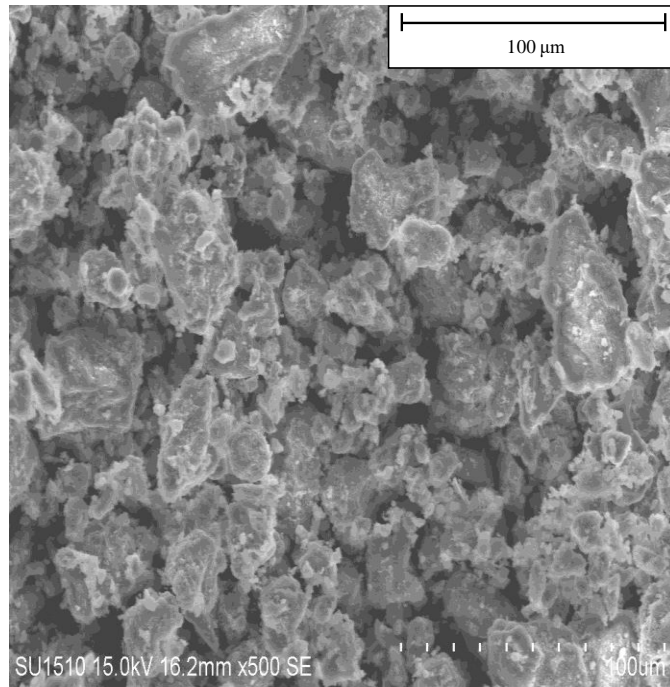


Fig. 3 SEM image of AC

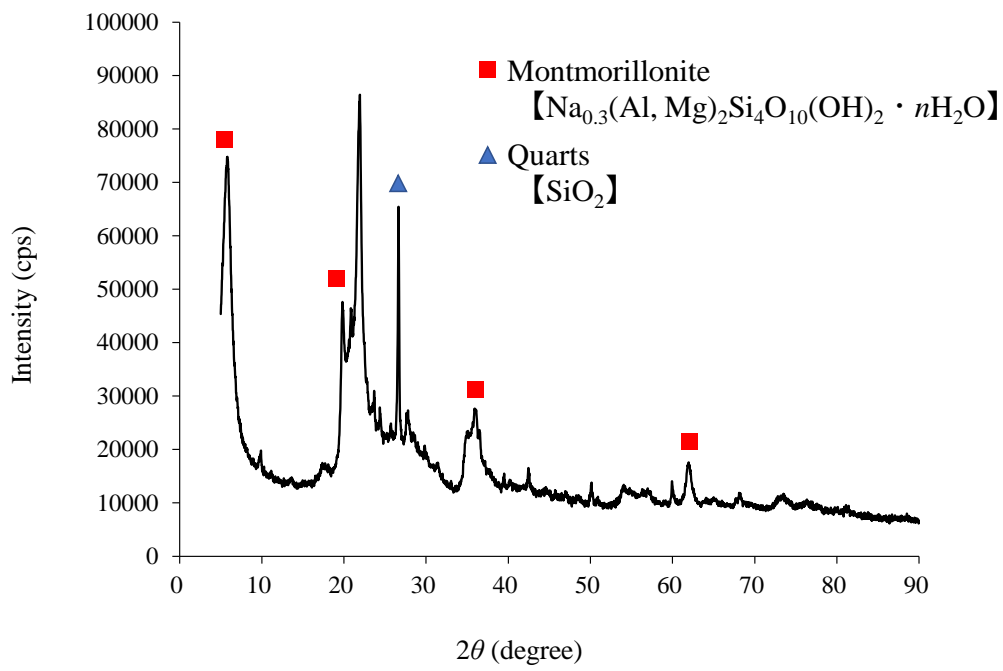


Fig. 4 XRD pattern of AC

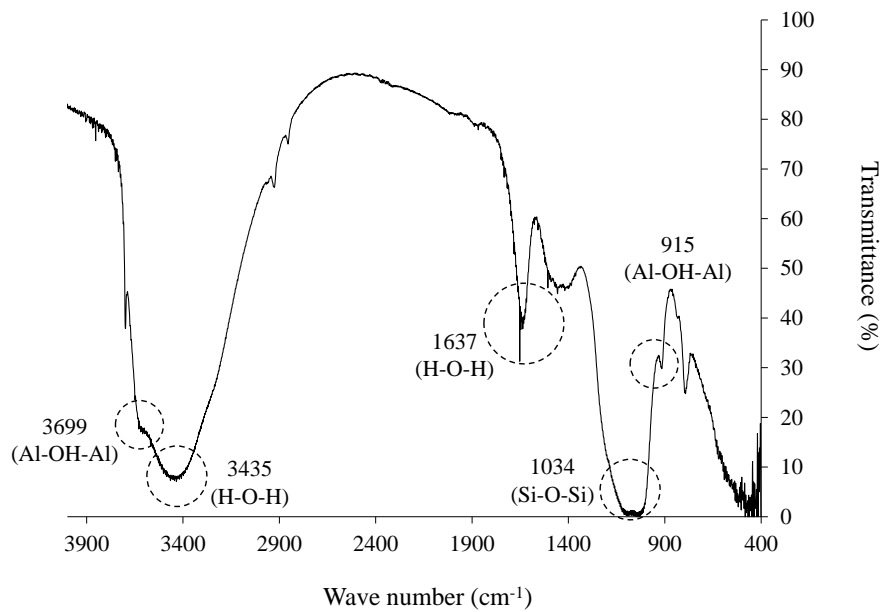


Fig. 5 FT-IR of AC

2. 吸着速度

AC への亜鉛イオンの吸着速度の測定結果を Fig. 6 に示す。AC への亜鉛イオンの吸着は、吸着開始約 30 分後に吸着平衡に達することが明らかとなった。

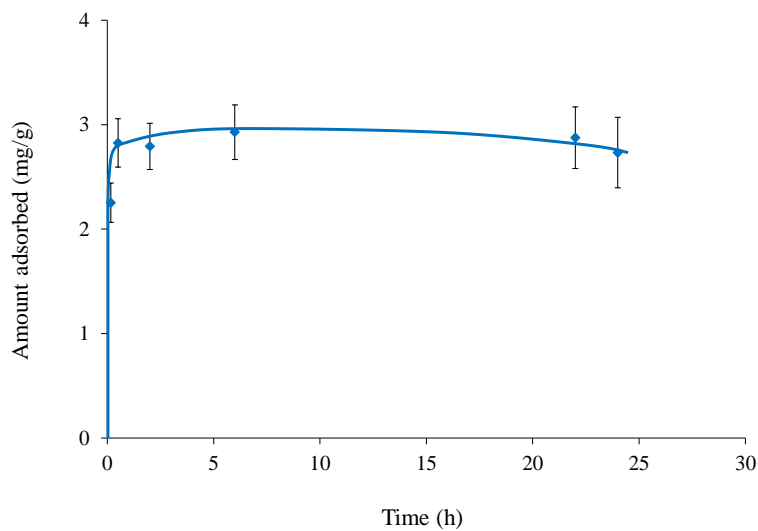


Fig. 6 Effect of contact time on the adsorption of zinc ion onto the AC

Initial concentration: 50 mg/L, solvent volume: 50 mL, adsorbent: 0.05 g, contact time: 0-24 h, temperature: 25°C, stirring: 100 rpm, pH in solution: 5.8, the data are expressed as the mean \pm standard error(S.E.) of the mean

吸着速度の解析は、吸着機構を明らかにするために重要となる^{37, 38)}。したがって、吸着速度の結果を擬一次反応速度式 (Pseudo-First-Order Model、PFOM)

(6) および擬二次反応速度式 (Pseudo-Second-Order Model、PSOM) (7) へ適用し、結果を Table 1 に示す。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad \dots (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots (7)$$

ここで、 q_e は平衡時の吸着量 (mg/g)、 q_t は 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。

擬一次反応速度式の相関係数は、擬二次反応速度式のものに比べて低い値を示した。また、平衡時の吸着量を評価した場合、擬一次反応速度式の理論値は 0.23 mg/g となり、擬二次反応速度式の理論値 2.79 mg/g の方が実測値 (2.93 mg/g) に近い値となった。このことから、AC への亜鉛イオンの吸着は擬二次反応速度式に適合していることが示唆された。擬二次反応速度式の適合は、吸着に吸着剤と吸着質の相互作用をともなう化学的吸着が関与すること^{39, 40)}が報告されている。したがって、AC による亜鉛イオンの吸着には、化学的な吸着が関与していることが示唆された。

Table 1 Fitting results of kinetics data using PFOM and PSOM using AC

$q_{e, exp}$ (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
2.93	0.03	0.23	0.417	-5.81	2.79	0.999

3. 吸着等温線

AC への亜鉛イオンの吸着等温線を Fig. 7 に示す。AC への亜鉛イオンの吸着量は、吸着温度が高いほど増大し、化学的な吸着が関与していると考えられる。しかし、10 および 25°C で、平衡濃度 40 mg/L 以上における亜鉛イオンの吸着量には、顕著な差が認められなかった。

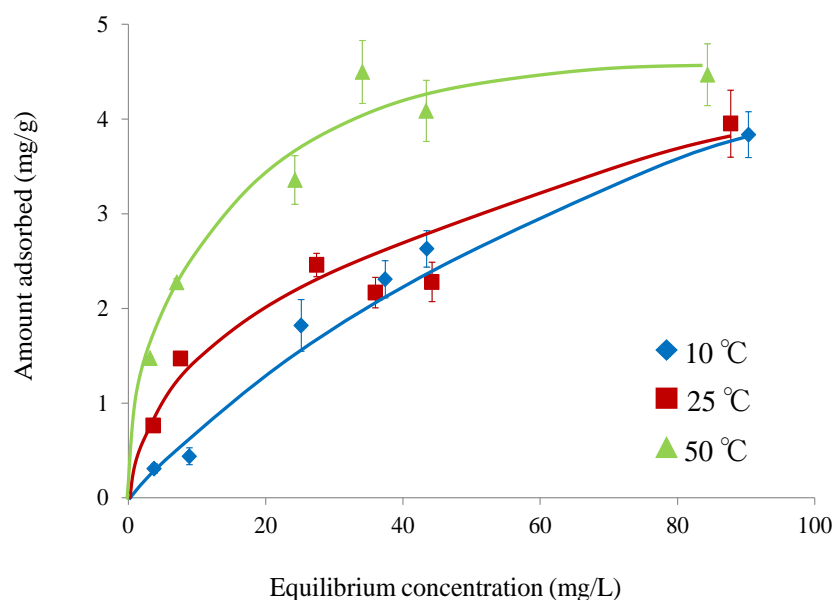


Fig. 7 Adsorption isotherms of zinc ion onto the AC at different temperatures

Initial concentration: 5~100 mg/L, solvent volume: 50 mL, adsorbent: 0.05 g, contact time: 2 h, temperature: 10~50°C, stirring: 100 rpm, pH in solution: 5.7~6.5, the data are expressed as the mean \pm standard error(S.E.) of the mean

一般に、Langmuir 式に適合する場合、吸着剤表面の吸着サイトに単分子層吸着すると考えられている。Langmuir 式では、吸着剤には均一表面の吸着サイトが存在し、吸着質と吸着質の間に相互作用は起こらないと仮定されている⁴⁰⁻⁴²⁾。また、Freundlich 式に適合した場合には、不均一表面への吸着^{40,42)}と考えられている。吸着等温線は、吸着機構を明らかにするために各吸着等温式へ適用され、算出される定数に基づき評価されている。したがって、吸着等温線の結果を Langmuir 式 (8) および Freundlich 式 (9) へ適用した。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{aW_s} + \frac{C_e}{W_s} \quad \dots (8)$$

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad \dots (9)$$

ここで、 q_e は平衡時の吸着量 (mg/g)、 C_e は平衡濃度 (mg/L)、 W_s は飽和吸着量 (mg/g)、 a は平衡吸着定数 (L/mg)、 $1/n$ は吸着剤と吸着質の親和力を、 K は親和力に吸着容量を加味した値である⁴¹⁾。

Langmuir 式および Freundlich 式の定数および相関係数を Table 2 に示す。その結果、Freundlich 式に適合し、吸着機構としては不均一表面への吸着であることが示唆された。しかし、50°C では、Langmuir 式にも適合し、吸着機構としては均一表面への吸着であることも考えられる。また、Freundlich 式の $1/n$ の値が 0.5 以下であれば吸着が容易であり、2 より大きければ吸着が困難である⁴³⁾と考えられている。 $1/n$ は 25°C 以上では 0.5 以下であり、AC への亜鉛イオンの吸着は容易に起こると考えられる。

Table 2 Langmuir and Freundlich constants for the adsorption of zinc ion onto the AC

Temperatures (°C)	Langmuir model			Freundlich model		
	W_s (mg/g)	a (L/mg)	r	$\log K$	$1/n$	r
10	10.8	0.01	0.689	-1.06	0.88	0.982
25	4.49	0.04	0.922	-0.31	0.45	0.961
50	4.90	0.13	0.996	0.03	0.35	0.966

4. 亜鉛イオンの吸着における pH の影響

異なる pH における AC への亜鉛イオンの吸着量を Fig. 8 に示す。AC への亜鉛イオンの吸着量は、pH の増大にともない増加することが明らかとなった。このことは、pH が低い場合、ヒドロキシ基への水素の付加による AC 表面の電荷の変化²⁷⁾や多量に存在する H_3O^+ と亜鉛イオンが競合すること²⁷⁾により、亜鉛イオンの吸着量が低下したと考えられる。

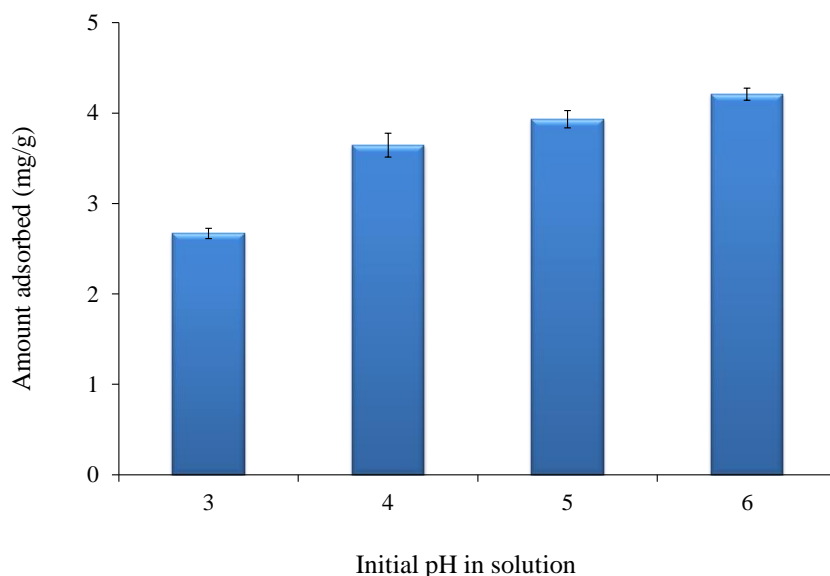


Fig. 8 Amount of zinc ion adsorbed onto the AC at different pH conditions

Initial concentration: 50 mg/L, solvent volume: 50 mL, adsorbent: 0.05 g, contact time: 2 h, temperature: 25°C, stirring: 100 rpm, pH in solution: 3-6, the data are expressed as the mean \pm standard error(S.E.) of the mean

5. ACによるワイヤカット放電加工液の電気伝導率の変化

AC で処理した場合におけるワイヤカット放電加工液の電気伝導率および各イオン濃度の変化を Table 3 に示す (Condition I)。ワイヤカット放電加工液の電気伝導率は 72.7 μ S/cm で、pH は 7.1 であった。また、亜鉛イオン濃度が最も高く、電気伝導率への影響が高いことが考えられる。亜鉛イオンや銅イオンは、加工時に真鍮から溶出したと考えられ、マグネシウムイオン、カルシウムイオンおよび塩化物イオンなどは、水道水由来であると推測される。

処理時間とともに各イオン濃度は、亜鉛イオンが 8.11 から 3.62 mg/L (低減率 : 55%)、銅イオンが 2.59 から 0.32 mg/L (低減率 : 88%)、マグネシウムイオンが 4.71 から 2.91 mg/L (低減率 : 38%) およびカルシウムイオンが 1.95 から 1.28 mg/L (低減率 : 34%) に低下した。一方、ケイ素の濃度は 0.23 から 3.40 mg/L (増加率 : 1,378%) に、硫酸イオンの濃度は 0.79 から 6.90 mg/L (増加率 : 773%)

に増大した。したがって、ACは複数のイオン共存下において、亜鉛イオン、銅イオン、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンの吸着が可能であり、モンモリロナイトの構成元素であるケイ素や製造工程で用いられたと考えられる硫酸イオンが溶出することが明らかになった。ACで処理した加工液の電気伝導率は72.7から53.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ （低減率：27%）まで低下させることができた。しかし、電気伝導率をさらに低下させるには、亜鉛イオンや硫酸イオンの濃度を低下させることが必要と考えられる。したがって、亜鉛イオンおよび硫酸イオンに着目して、検討を進めた。

Table 3 Changes in ion concentrations, pH, and electrical conductivity treated with the AC (condition I)

Time (h)	0	0.17	0.5	1	2	6	22	24
Ions (mg/L)								
Zn ²⁺	8.11	5.11	4.57	4.28	4.02	3.84	3.72	3.62
Cu ²⁺	2.59	0.53	0.41	0.32	0.29	0.29	0.35	0.32
Mn ²⁺	0.10	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07
Al ³⁺	0.02	0.00	0.01	0.01	0.03	0.05	0.09	0.08
Si	0.23	0.26	0.33	0.44	0.75	1.32	3.23	3.40
Na ⁺	0.86	0.89	0.88	0.81	0.90	0.84	0.95	0.91
K ⁺	0.25	0.52	0.47	0.42	0.45	0.35	0.50	0.41
Mg ²⁺	4.71	3.51	3.32	3.20	3.12	3.01	2.96	2.91
Ca ²⁺	1.95	1.72	1.67	1.49	1.54	1.38	1.35	1.28
F ⁻	1.52	1.50	1.56	1.55	1.58	1.40	1.54	1.53
Cl ⁻	1.91	1.90	1.96	1.86	2.06	2.10	2.14	2.84
NO ₃ ⁻	0.18	0.16	0.18	0.17	0.44	0.25	0.23	0.25
SO ₄ ²⁻	0.79	6.55	6.80	6.79	6.88	6.38	6.44	6.90
pH	7.1	6.8	6.8	6.7	6.7	6.6	6.6	6.5
Electrical conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	72.7	62.2	59.7	57.2	55.1	52.8	52.9	53.2

亜鉛イオンの濃度を低下させるため AC の添加量を 0.2 g に増大させた (Condition II)。また、硫酸イオンの溶出量を減少させるため、AC を水洗した (Condition III)。Condition I ~ III における、経過時間にもなった亜鉛イオンおよび硫酸イオンの濃度を測定し、Fig. 9 に示す。その結果、亜鉛イオンの濃度は、Condition III において若干低下したが、顕著な変化が認められなかった。一方、硫酸イオンの溶出量は、Condition III < Condition I < Condition II の順となった。Condition II は、Condition I に比べて添加した AC が多いため硫酸イオンの溶出量も増大したものと考えられる。また、Condition III は、精製水で洗浄することより、AC に存在する硫酸イオンが取り除かれているため、硫酸イオンの溶出量が減少したと考えられる。

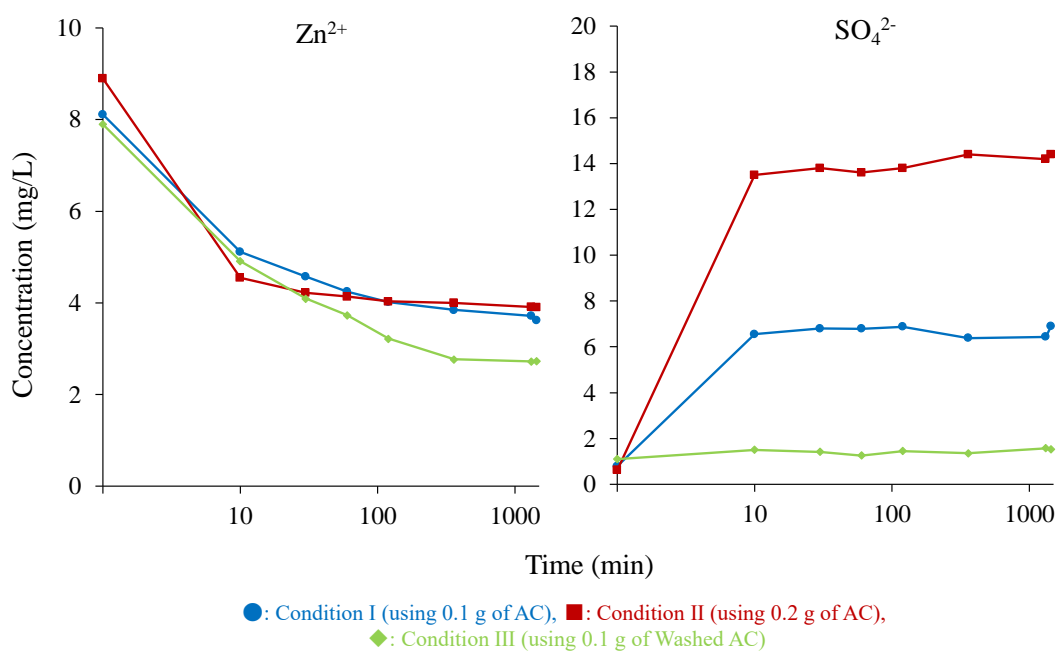


Fig. 9 Changes in the concentration of zinc ion and sulfate ion using the AC at different conditions

Solvent volume: 100 mL, adsorbent: 0.1~0.2 g, contact time: 0~24 h, temperature: room temperature, stirring: 250 rpm, pH in solution: 6.8~7.1

Condition I～IIIおよびイオン交換樹脂を用いた場合の電気伝導率の変化を Table 4 に示す。その結果、吸着開始 24 時間後における電気伝導率は、Condition II（低減率：14%）<Condition I（27%）<Condition III（50%）<イオン交換樹脂（95%）の順となり、イオン交換樹脂が電気伝導率を最も低下できることがわかった。一方、吸着開始 10 分（0.17 時間）後における Condition III の電気伝導率（33%）は、イオン交換樹脂（8%）に比べて低下した。したがって、Washed AC には、急速に電気伝導率を低下させる効果が期待できるかもしれない。

Table 4 Changes in the electrical conductivity at different conditions

Time (h)	Condition I	Condition II	Condition III	Ion exchange resin
0	72.7	77.0	72.3	71.9
0.17	62.2	66.4	48.6	66.5
0.5	59.7	65.5	47.0	54.1
1	57.2	63.6	43.7	48.2
2	55.1	65.6	39.7	23.9
6	52.8	66.3	35.8	3.4
22	52.9	66.6	36.2	2.8
24	53.2	66.0	36.0	3.4

Unit: $\mu\text{S}/\text{cm}$

6. Washed AC を用いたカラム流通法による電気伝導率の変化

実用化を指向し、Washed AC を用いて流通法により実際の加工液の水質を測定し、結果を Table 5 に示す。亜鉛イオンの濃度は 7.93 から 1.51 mg/L（低減率：81%）、銅イオンの濃度は 2.65 から 0.60 mg/L（低減率：77%）、マグネシウムイオンの濃度は 4.83 から 1.23 mg/L（低減率：75%）およびカルシウムイオンの濃

度は 1.91 から 0.72 mg/L (低減率 : 62%) に低下した。一方、ケイ素の濃度は 0.23 から 3.56 mg/L (増加率 : 1,448%) および硫酸イオンの濃度は 1.22 から 3.66 mg/L (増加率 : 200%) に増大した。Condition III より硫酸イオンの溶出量が多くなった理由としては、流通法における Washed AC の使用量がバッチ法における使用量に比べて多いためと考えられる。しかし、硫酸イオンの溶出量は、流通法においても Condition I と比べると少なく、バッチ法とほぼ同様、電気伝導率は 69.9 から 36.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (低減率 : 47%) まで低下させることができた。

Table 5 Changes in ion concentrations, pH, and electrical conductivity using a column packed with Washed AC

Time (h)	0	0.17	0.5	1	2	6	22	24
Ions (mg/L)								
Zn ²⁺	7.93	7.20	4.71	1.73	1.30	1.12	1.56	1.51
Cu ²⁺	2.65	3.02	1.31	0.13	0.58	0.14	0.61	0.60
Mn ²⁺	0.10	0.10	0.06	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03
Al ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.06	0.04	0.03
Si	0.23	0.36	0.46	0.64	0.75	1.39	3.41	3.56
Na ⁺	0.70	0.68	0.63	0.60	0.64	0.57	0.54	0.56
K ⁺	0.78	0.71	0.84	1.50	0.91	0.68	0.65	0.52
Mg ²⁺	4.83	4.37	2.97	1.37	1.24	1.22	1.26	1.23
Ca ²⁺	1.91	1.93	1.41	0.85	0.89	0.84	0.68	0.72
F ⁻	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07
Cl ⁻	2.70	2.53	2.46	3.39	2.96	2.74	2.37	2.63
NO ₃ ⁻	0.28	0.33	0.21	0.21	0.20	0.18	0.19	0.22
SO ₄ ²⁻	1.22	3.61	2.84	3.16	3.45	3.58	3.69	3.66
pH	6.8	6.6	6.5	5.8	5.2	4.8	4.9	4.8
Electrical conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	69.9	66.9	51.9	36.9	39.5	41.7	37.1	36.9

4. 小 括

AC の比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積およびマクロ孔容積は、それぞれ $125.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、0.7、172.6 および $13.7 \mu\text{L}/\text{g}$ であり、主な結晶構造はモンモリロナイトであった。

AC による亜鉛イオンの吸着量は、吸着温度および pH の上昇にともない増大し、吸着開始約 30 分で平衡状態になった。吸着等温線を吸着式へ適用した結果、AC への亜鉛イオンの吸着等温線は、Freundlich 式に適合し、不均一表面への吸着が関与していることが示唆された。一方、 50°C における AC への亜鉛イオンの吸着等温線は、Langmuir 式にも適合した。 25°C 以上では、Freundlich 式の定数である $1/n$ が 0.5 以下であったことから、亜鉛イオンは AC に吸着されやすいことが示唆された。また、吸着速度の結果は、擬二次反応速度式に適合した。

AC により加工液を処理したところ、複数の共存イオン存在下、亜鉛イオン、銅イオン、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンの吸着除去が可能であり、電気伝導率を 27%低下させることができた。一方、Washed AC を用いた場合、吸着時におけるワイヤカット放電加工液への硫酸イオンの溶出を防ぐことができ、電気伝導率を 50%低下させることができた。また、最後に実用化を指向し、Washed AC を用いてカラムによる流通法にて実験を行った結果、亜鉛イオン、銅イオン、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンの吸着除去が可能であり、電気伝導率を 47%低下させることができた。

第Ⅱ章 酸処理ベントナイトの物理化学的特性および水道水の電気伝導率の低下

1. 緒言

第Ⅰ章において、ACはワイヤカット放電加工液中における複数のイオン共存下、陽イオンの吸着除去が可能であり、電気伝導率を低下できることを明らかにした。ワイヤカット放電加工では、加工液として水道水が利用され、水の電気伝導率は、加工速度に影響する⁴⁾。一般的に水道水は、イオン交換樹脂で脱イオン化⁸⁾した後に利用されるため、水道水の電気伝導率を低下させることも重要となる。

ベントナイトは、世界各地に存在する粘土鉱物であり、水の存在下で火山灰から形成する^{44, 45)}。ベントナイトは、膨潤性や陽イオン交換能などの特性があるため、泥水調整剤や土壌改良剤などに用いられており^{15, 17)}、活性白土の原料にも利用されている²⁹⁾。これまでに、ベントナイトを利用したフミン酸⁴⁶⁾やフェノール性化合物⁴⁷⁾、染料^{48, 49)}、金属イオン^{24-26, 48)}の吸着能に関する報告がされている。また、粘土鉱物は処理に用いる酸の種類^{36, 37, 50)}、濃度^{36, 51-54)}、固液比⁴⁹⁾、処理時間⁵²⁾などによって異なる物理化学的特性の吸着剤へ変換されると報告されている。例えば、ベントナイトの比表面積は、塩酸で処理した場合、0.4 mol/Lまでは濃度依存的に上昇するが、0.6 mol/Lでは低下する⁵¹⁾と報告されている。また、ベントナイトは、酸処理により鉛イオン⁵⁵⁾などの金属イオンやフミン酸⁵⁶⁾の吸着能が改善したとの報告がある。これらのことから、粘土鉱物を酸で処理する場合、吸着質に適した処理条件を検討することが重要となる。

これまでに、酢酸処理したベントナイトからの陽イオンの溶出量は、リン酸またはシュウ酸を用いた場合に比べて少なかったこと³⁷⁾が報告されており、このことは、酢酸は弱酸であるため、他の酸と比べて陽イオンを溶出できなかつたこと³⁷⁾が関係している。また、硫酸処理したベントナイトからの陽イオンの溶出量は、塩酸を用いた場合と比べて少なかったこと³⁶⁾が報告されている。このことは、処理に用いた酸の陰イオンのサイズや形状が、粘土鉱物の構成元素のものと近似している場合、粘土鉱物からの陽イオンの溶出量が大きくなる³⁶⁾ためである。これらのことから、吸着剤の特性は、処理に用いられる酸の種類により異なると考えられる。しかし、1種類の酸を用いた粘土鉱物の処理に関する研究は行われているが、2種類の混合酸を用いた粘土鉱物の処理に関する研究報告はほとんど実施されていない。

一般的にワイヤカット放電加工液として水道水が利用されているため、第II章では、水道水の電気伝導率を低下させることを指向し、異なる濃度の硫酸、硝酸またはリン酸、もしくは硫酸、硝酸およびリン酸を混合した酸でベントナイトを処理した。それらの物理化学的特性を明らかとするとともに電気伝導率への影響について検討した。

2. 実験方法

1. 試薬および酸処理

吸着剤にはベントナイト (RB、富士フイルム和光純薬) を使用した。1 種類の酸による RB の処理は、以下の方法により実施した。各酸 50 mL に RB 5 g を添加し、室温、200 rpm で 4 時間攪拌後、0.5 μm ガラス繊維ろ紙でろ過し、回収した。残渣は精製水で洗浄後、約 50°C で 1~2 日乾燥した。酸としては、1、5 または 10 mol/L の硫酸 (それぞれ BS1、BS5 または BS10)、硝酸 (それぞれ BN1、BN5 または BN10) およびリン酸 (それぞれ BP1、BP5 または BP10) を用いた。また、混合酸を用いた RB の処理には、硫酸と硝酸 (5-SN)、硝酸とリン酸 (5-NP) またはリン酸と硫酸 (5-PS) を用い、各酸の濃度は 5 mol/L とした。

ろ液中のナトリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、ケイ素および鉄イオンの濃度は ICP-OES で測定した。

吸着質には水道水を使用し、その他の試薬については富士フイルム和光純薬製もしくは関東化学製を使用した。

2. 吸着剤の物理化学的特性

電子顕微鏡写真の撮影は、第 I 章と同様の装置で、加速電圧 5 kV の条件下で撮影した。X 線回折分析、比表面積および細孔容積は、第 I 章と同様の装置および測定条件で測定した。また、pH 5 における CEC の測定は、第 I 章と同様の方法で行った。

吸着剤表面の結合エネルギーは、X 線光電子分析装置 AXIS-NOVA (島津製作所) で測定した。測定条件は、加速電圧 15 kV、電流 10 mA とした。

3. 加工液としての水道水の水質

電気伝導率、各種イオン濃度および pH は、第 I 章と同様の方法で測定した。測定イオンは、ケイ素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、塩化物イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンとした。

4. 各種吸着剤の処理による水道水の水質への影響

各種吸着剤 0.1 g を水道水 100 mL に添加し、室温、250 rpm で攪拌し、0、0.17、0.5、1、2、6、22 および 24 時間後の試験溶液を採取した。その後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、前項と同様の方法で、ろ液の電気伝導率、各種イオン濃度および pH を測定した。電気伝導率の低減率は、第 I 章の式 (3) により求めた。各種吸着剤からのアルミニウムイオンおよび鉄イオンの溶出量は、ICP-OES により測定した。

吸着前後におけるナトリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、鉄イオン、塩化物イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンの濃度は、式 (10) に適用し、算出した。

$$C = C_0 - C_t \quad \dots (10)$$

ここで、 C は各種イオン濃度 (mg/L)、 C_0 は各種イオンの初濃度 (mg/L)、 C_t は t 時間における各種イオンの濃度 (mg/L) である。

3. 結果および考察

1. 酸処理した RB から溶出したイオン

1 種類の酸で処理した RB から溶出したイオンの濃度を Fig. 10 に示す。その結果、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、ケイ素および鉄イオンが溶出していた。マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、ケイ素および鉄イオンは RB の構成元素であり、ナトリウムイオンは RB の層間に存在するため、溶出したと考えられる。先行研究において、酸処理により、RB の層間にあるナトリウムイオンがオキソニウムイオンに置換されること³⁶⁾、RB の八面体シートの構成元素であるマグネシウムイオン、アルミニウムイオンおよび鉄イオンなどが溶出すること^{36, 51, 57)}が報告されており、本研究の結果と一致した。しかし、四面体シートの構成元素であるケイ素は、溶出しにくい^{36, 51, 57)}と報告されている。本研究において、ケイ素は、RB を 1 mol/L の低濃度で酸処理した場合に認められたが、5 または 10 mol/L の高濃度で酸処理した場合には、ほとんど認められなかった。四面体シートは、酸処理により破壊されてシリカが生成すること^{51, 54)}が報告されており、低濃度の酸処理ではシリカの一部が溶出したと考えられる。一方、高濃度の酸で処理した場合、生じたシリカは、重合すること^{51, 54)}が報告されており、低濃度の酸処理と比較し溶出量は低い値を示したと考えられる。

混合酸で処理した RB から溶出したイオンの濃度を Fig. 11 に示す。その結果、1 種類の酸で処理した RB と同様、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオンおよび鉄イオンが溶出した。混合酸で処理した RB からのケイ素の溶出は認められず、このことは、酸の濃度が高かったためと考えられる。

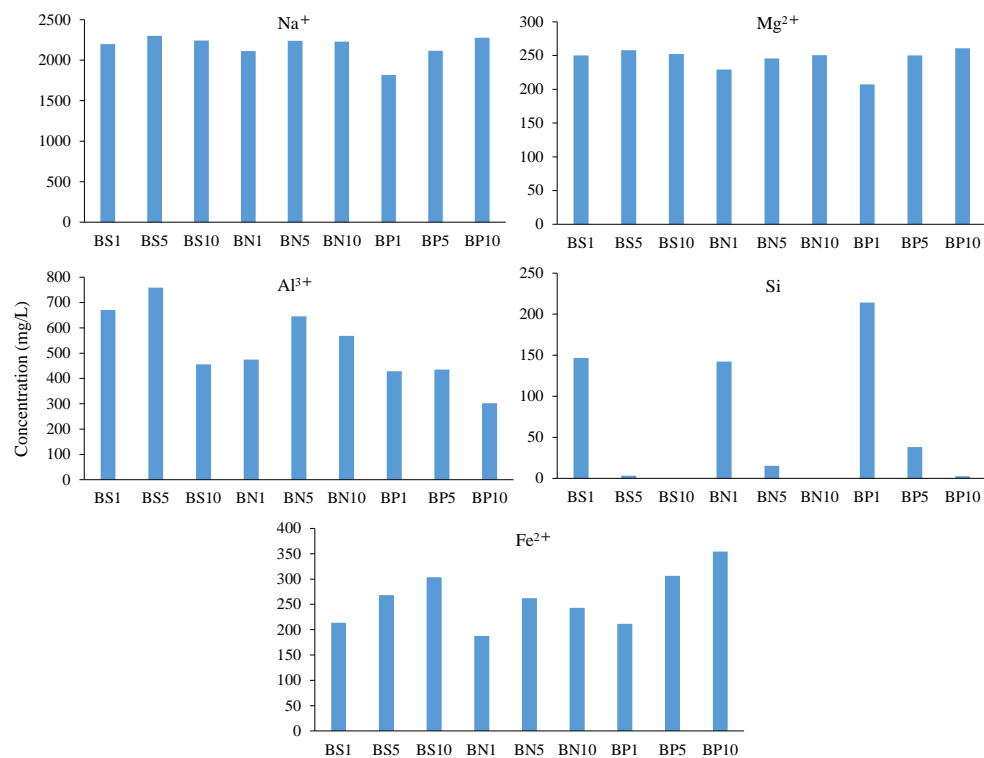


Fig. 10 Amount of ions released from BSs, BNs, and BPs

Concentration: 1-10 mol/L, solvent volume: 50 mL, adsorbent: 5 g, contact time: 4 h, temperature: room temperature, stirring: 200 rpm

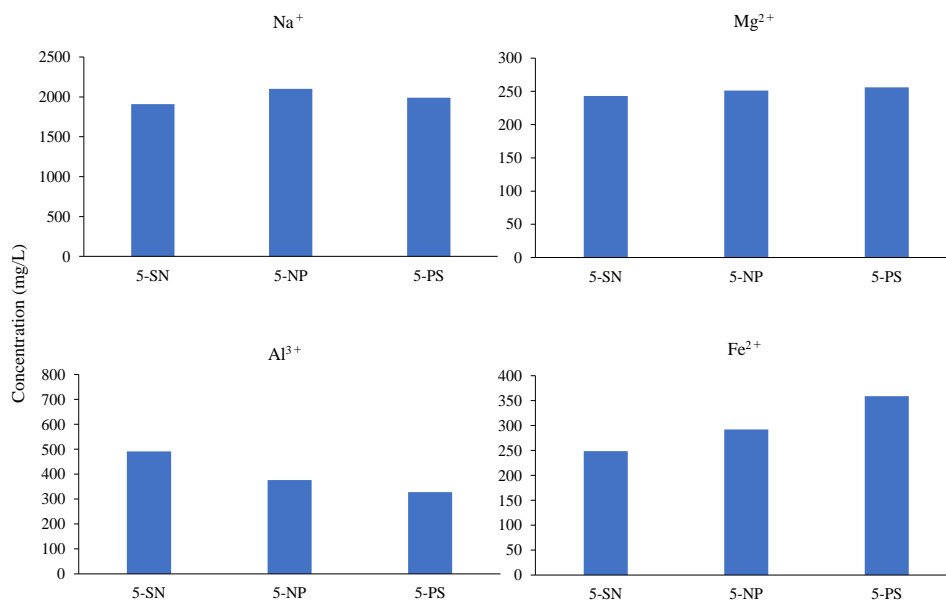


Fig. 11 Amount of ions released from 5-SN, 5-NP, and 5-PS

Each concentration: 5 mol/L, solvent volume: 50 mL, adsorbent: 5 g, contact time: 4 h, temperature: room temperature, stirring: 200 rpm

2. 吸着剤の物理化学的特性

2-1. 電子顕微鏡写真

1 種類の酸で処理した RB の電子顕微鏡の写真を Fig. 12 に示す。RB の表面には凹凸が見られたが、酸処理による顕著な変化は観察できなかった。1 mol/L のリン酸で 60°C、24 時間酸処理したベントナイトは、処理前に比べてより凹凸が見られ多孔質となる³⁷⁾と報告されているが、本研究の処理条件は、室温、4 時間と穏やかであったため、処理前後で顕著な変化が観察されなかったものと考えられる。

混合酸で処理した RB の電子顕微鏡の写真を Fig. 13 に示す。1 種類の酸で処理した場合と同様、吸着剤表面には凹凸が見られたが、酸の違いによる顕著な違いは観察できなかった。

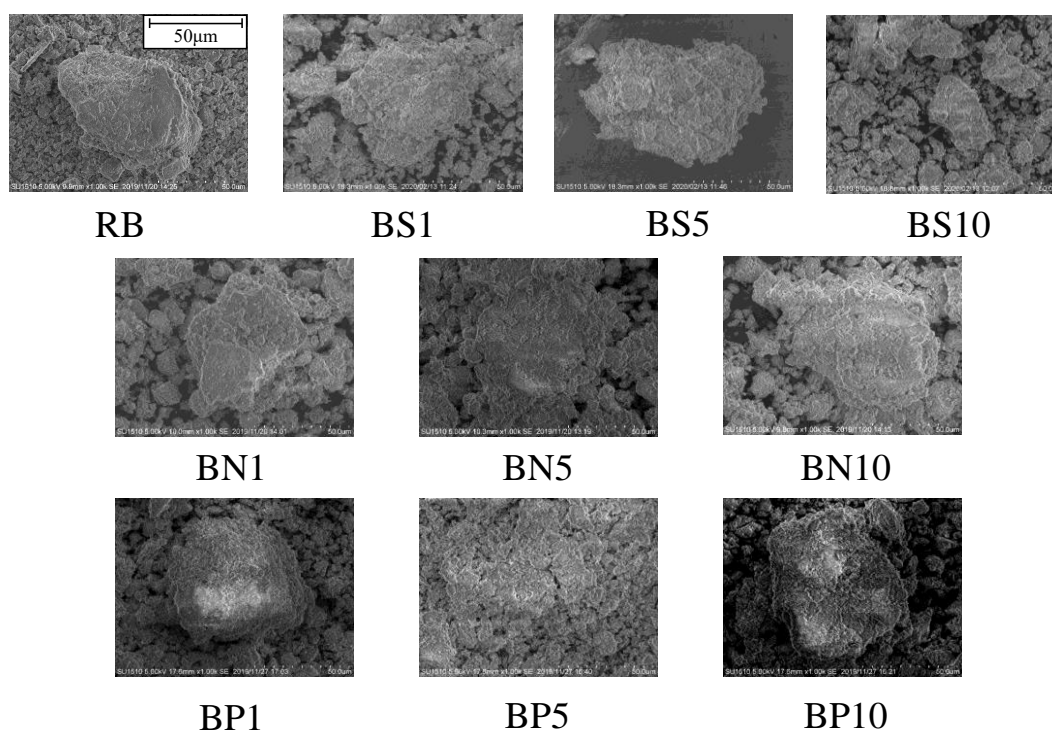


Fig. 12 SEM images of RB, BSs, BNs, and BPs

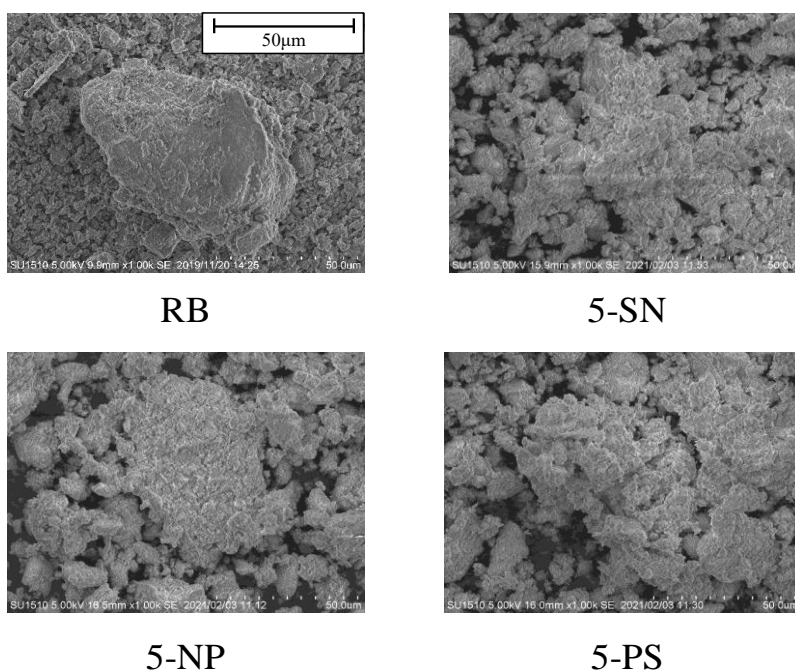


Fig. 13 SEM images of RB, 5-SN, 5-NP, and 5-PS

2-2. X線回折分析

1種類の酸で処理したRBのX線回折分析の結果をFigs. 14~16に示す。RBは主にモンモリロナイトで構成されており、また、石英の結晶構造が確認できた。さらに、準結晶鉱物であるオパールCT⁵⁷⁾のピークが、 $2\theta=22.5^\circ$ に認められた。

モンモリロナイトには、basal reflections および non basal reflection (*hk* bands)の2つのXRDのパターンが存在する³⁶⁾。basal reflectionは層間の水和状態の変化を、non basal reflectionは層間の水和と関係しないモンモリロナイトの特徴を表している³⁶⁾。basal reflectionは $d(001)$ ピーク (2θ が約 7.31° に出現した最初のピーク、格子面間隔 $d=12.08\text{\AA}$)として表れ、BS、BNまたはBPの $d(001)$ ピークは、それぞれ $6.44\sim 6.03^\circ$ ($d=13.72\sim 14.65\text{\AA}$)、 $6.57\sim 6.38^\circ$ ($d=13.44\sim 13.84\text{\AA}$) または $6.97\sim 6.48^\circ$ ($d=12.67\sim 13.64\text{\AA}$)にシフトした。このことは、酸処理により層間の陽イオンが溶出し、層間の引力が弱くなるため⁵⁸⁾、モンモリロナイトにおける

層間が拡大したことを示している。また、 $d(001)$ ピークの強度は、酸処理により低くなり、層の剥離や八面体シートの中心の陽イオンが溶出し、モンモリロナイトの層構造の一部が破壊され、結晶性が低下したことが原因の一つと考えられる^{28,52,53,57})。また、モンモリロナイトの結晶構造が非晶質になった場合、 $d(001)$ ピークは、消失すること^{28,50})が報告されている。 $d(001)$ ピークは消失していないため、モンモリロナイトの結晶構造は、酸処理前後で保持されていると考えられる。さらに、 $d(001)$ ピーク以外は、著しい変化は認められなかった。一般的に、**basal reflections** と比べて **non basal reflection** は酸処理による影響を受けにくく^{28,52})、本研究の結果と一致した。また、酸処理されたモンモリロナイトは、層構造が破壊されることなく、層間に他のイオンを取り込むことが可能である⁵¹)と報告されており、水道水中のイオン交換能が期待できると考えられる。なお、X線回折の結果は、処理に用いた酸の種類の違いにより変化しなかった。

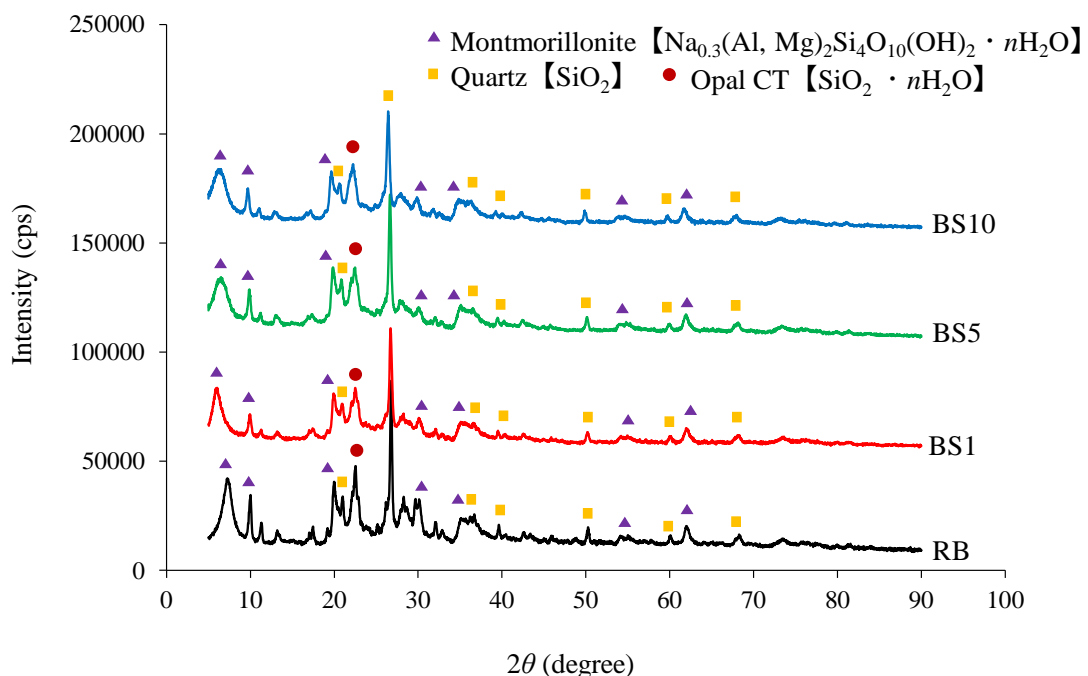


Fig. 14 XRD patterns of RB and BSs

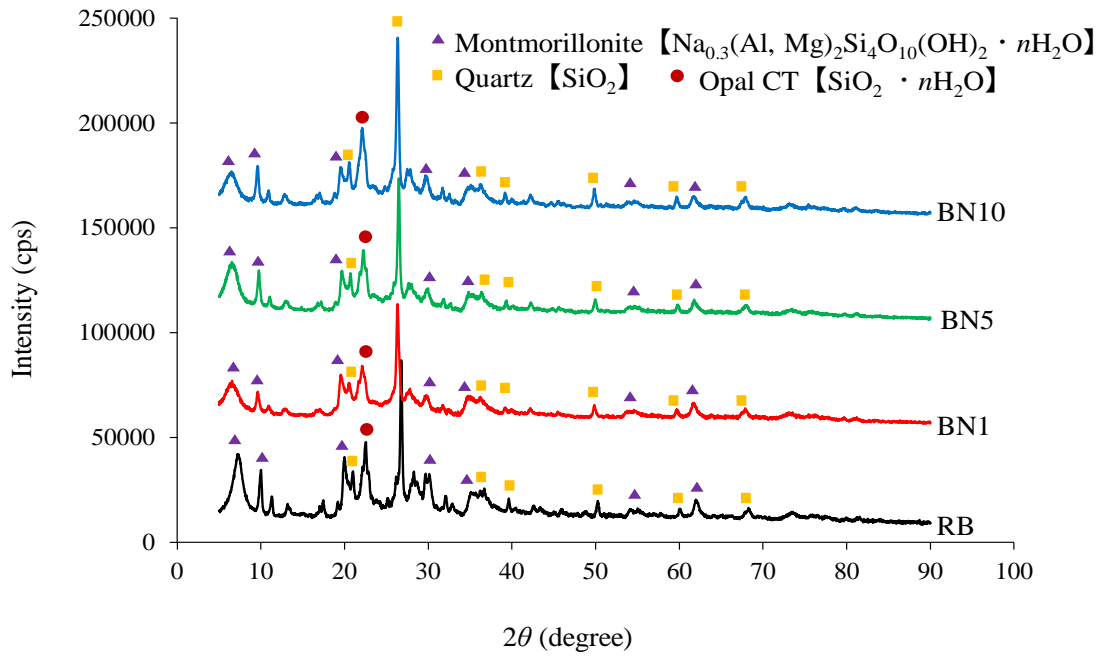


Fig. 15 XRD patterns of RB and BNs

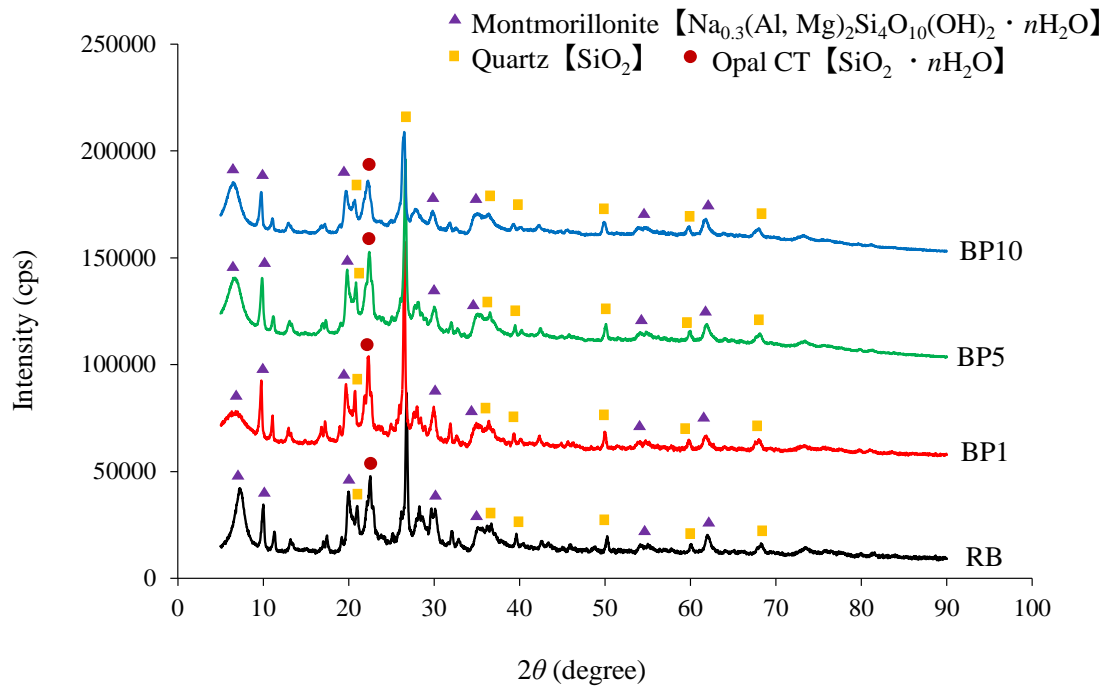


Fig. 16 XRD patterns of RB and BPs

混合酸で処理した RB の X 線回折分析の結果を Fig. 17 に示す。5-SN、5-NP および 5-PS の結晶構造には、顕著な違いが観察できなかった。また、5-SN、5-NP および 5-PS の $d(001)$ ピークは、それぞれ 6.74° ($d=13.11\text{\AA}$)、 6.08° ($d=14.54\text{\AA}$) および 6.40° ($d=13.81\text{\AA}$) に認められた。この結果は、1 種類の酸で処理した場合と同様、RB の層間が拡大したことを示している。しかし、 $d(001)$ ピーク強度は、顕著に低下しなかった。1 種類の酸で処理した RB と同様、5-SN、5-NP および 5-PS は、酸処理前後でモンモリロナイトの結晶構造を保持していると考えられる。一方、 $d(020)$ ピーク ($2\theta=20.01^\circ$)、 $d(060)$ ピーク ($2\theta=61.90^\circ$) およびオパール CT の強度は、酸処理後に増大した。先行研究において、モンモリロナイトは酸処理により、 $2\theta=15\sim 30^\circ$ の間でピークが出現すること³⁶⁾、 $d(020)$ ピークの強度が増大すること⁴⁹⁾、および非晶質シリカが堆積すること⁴⁹⁾が報告されている。したがって、本研究においても、非晶質シリカの堆積により、 $d(020)$ ピーク、 $d(060)$ ピークおよび opal CT のピーク強度が増大したものと考えられる。

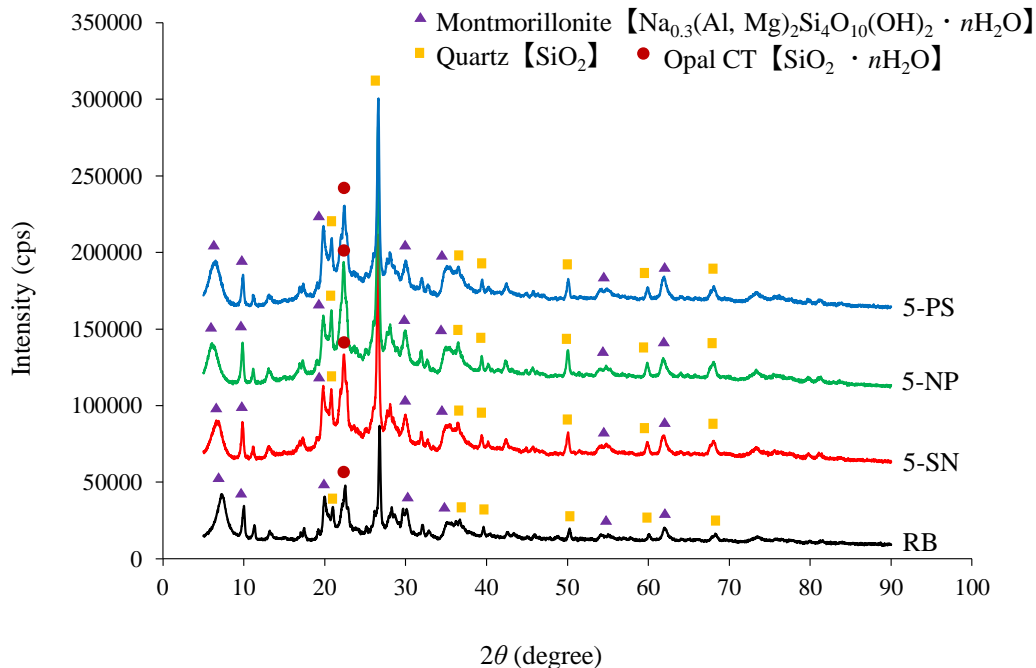


Fig. 17 XRD patterns of RB, 5-SN, 5-NP, and 5-PS

2-3. 比表面積、細孔容積および CEC

1 種類の酸で処理した RB の比表面積、細孔容積および CEC の結果を Table 6 に示す。その結果、RB はメソ孔が最も発達していた。一般的に、吸着量に寄与する主な細孔は、ミクロ孔およびメソ孔である⁵⁹⁾。また、メソ孔が発達している活性炭は、優れた銅イオン吸着能を示すこと⁶⁰⁾が報告されており、メソ孔は、金属イオンの吸着において重要であると考えられる。本研究で使用した RB は、メソ孔が発達していたことから、金属イオンの吸着に対して効果的であると考えられる。

比表面積および細孔容積は、RB の酸処理により増大し、特にメソ孔容積が増大した。先行研究より、酸処理によって、RB の八面体シートを中心の陽イオンが溶出し、それに伴い細孔が形成すること^{51,61)}が報告されている。また、BS および BN の比表面積および細孔容積は、BP のものに比べて発達していたが、処理に用いた酸の濃度の違いによる顕著な変化は認められなかった (BN を除く)。これまでに、粘土鉱物の比表面積は酸処理により増大するが、酸濃度が高くなると低下すること^{36, 51, 61)}が報告されており、高濃度の酸を用いた場合、四面体シートから生成したシリカが重合して、破壊されていないケイ酸塩に堆積するため^{51,54)}と考えられている。

RB の CEC は 100.1 cmol/kg、酸処理した RB の CEC は 66.5~81.9 cmol/kg となった。粘土鉱物の陽イオン交換能は、変異電荷と永久電荷によるものである¹⁵⁾。変異電荷は結晶構造における末端のヒドロキシ基の水素が解離して生じる負電荷によるものである。永久電荷は同形置換により生じた負電荷を補うために層間に保持されている陽イオンによるものである¹⁵⁾。また、モンモリロナイトの CEC は 80%が永久電荷による³⁶⁾との報告もある。酸処理により結晶構造の一部が破壊されるが、電荷のバランスを保つため^{36, 53)}、CEC の値は酸処理により低

下したと考えられる。

粘土鉱物の吸着能は、比表面積や CEC などが関与する¹⁵⁾と報告されており、本実験条件下においては、酸処理した RB の比表面積と CEC は、相関係数 0.899 の負の関連性が認められたため、吸着能が最も高くなる処理条件を検討することは重要であると考えられる。

Table 6 Characteristics of RB, BSs, BNs, and BPs

Adsorbents	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (μL/g)			CEC (cmol/kg)
		$d \leq 2$ nm	$2 < d \leq 50$ nm	$d > 50$ nm	
RB	32.3	0.2	72.6	15.4	100.1
BS1	59.3	0.1	93.6	19.1	66.5
BS5	59.0	0.6	96.3	30.3	65.7
BS10	57.9	0.6	85.6	22.5	69.3
BN1	57.8	0.1	100.1	15.7	69.7
BN5	66.9	0.3	114.5	14.2	70.9
BN10	50.4	0.7	92.2	12.8	81.9
BP1	52.9	0.3	72.0	13.9	73.2
BP5	51.7	0.2	84.1	20.5	72.3
BP10	52.7	0.5	83.8	17.7	72.4

混合酸で処理した RB の比表面積、細孔容積および CEC の結果を Table 7 に示す。その結果、5-SN および 5-NP の比表面積は、RB のものに比べてわずかに増大し、5-PS が最も高い値を示した。このことは、酸処理により八面体シートから可溶性成分が溶出したためと考えられる^{51,61)}。また、混合酸で処理した RB からのイオンの溶出量は、10 mol/L の 1 種類の酸で処理した RB とほぼ同様の結果

を示した。さらに、 $d(020)$ 、 $d(060)$ およびオパール CT のピークの強度は、1 種類の酸で処理した RB と比べて増大した。したがって、混合酸で処理した RB の比表面積は、1 種類の酸で処理したものに比べて増大しなかったと考えられる。

混合酸で処理した RB の CEC は 35.0~70.4 cmol/kg となり、1 種類の酸で処理した RB と同様、RB と比べて低い値を示した。

Table 7 Characteristics of RB, 5-SN, 5-NP, and 5-PS

Adsorbents	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (μL/g)			CEC (cmol/kg)
		$d \leq 2$ nm	$2 < d \leq 50$ nm	$d > 50$ nm	
RB	29.0	0.7	63.8	17.8	100.1
5-SN	38.0	N.D.	64.5	19.3	70.4
5-NP	30.1	0.7	47.9	17.5	35.0
5-PS	51.1	0.7	59.8	5.9	53.1

2-4. 吸着剤表面の結合エネルギー

1 種類の酸で処理した吸着剤表面の結合エネルギーを測定した結果を Figs. 18~20 に示す。RB において、酸素のピークは約 528 および 976 eV に、ナトリウムのピークは約 495 および 1069 eV に、マグネシウムのピークは約 303 eV に、アルミニウムのピークは約 71 および 116 eV に、ケイ素のピークは約 99 および 150 eV に検出された。検出された元素は、モンモリロナイトの構成成分と一致した。また、ナトリウムのピーク強度は、酸処理により著しく低下した。このことは、RB の層間に存在するナトリウムイオンがオキソニウムイオンに置換されたためだと考えられ、酸処理により多量のナトリウムイオンが溶出した結果と一致した。また、BP1 のみわずかであるがナトリウムのピークが検出されたが、

処理に用いた酸の種類や濃度の違いによる顕著な違いは認められなかった。用いた酸のうちで、リン酸処理が最も弱いと考えられるため、BP1にはナトリウムイオンが一部残存したと考えられる。

混合酸で処理した吸着剤表面の結合エネルギーを測定した結果を Fig. 21 に示す。その結果、5-SN、5-NP および 5-PS における吸着剤表面の結合エネルギーは、ほぼ同様の傾向を示し、また、1 種類の酸で処理した吸着剤と同様の傾向が認められた。

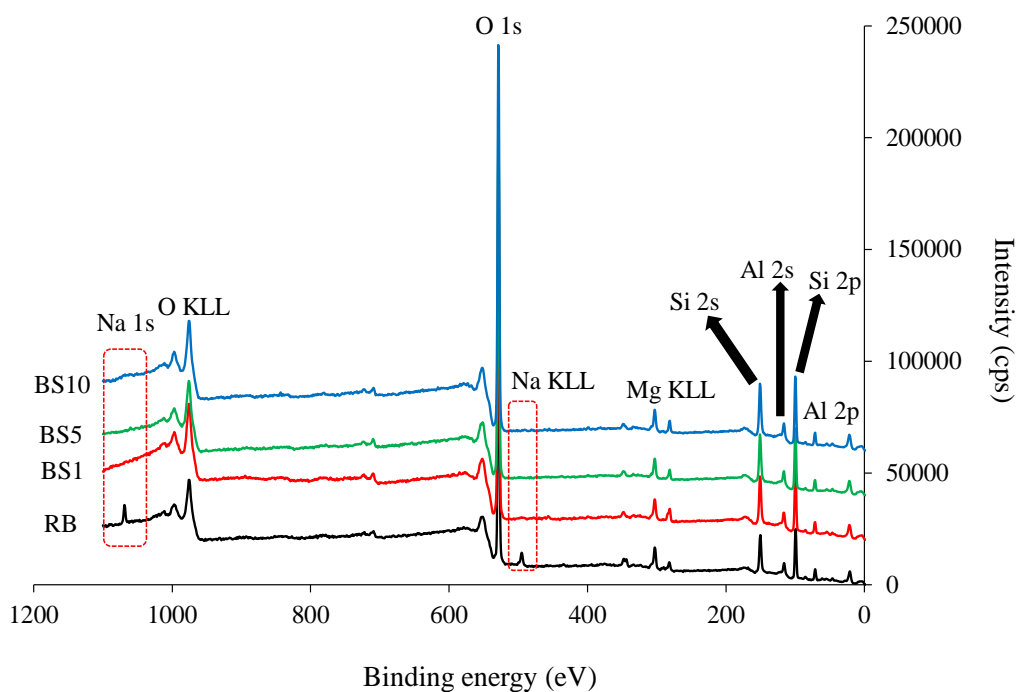


Fig. 18 Binding energies of RB and BSs surfaces

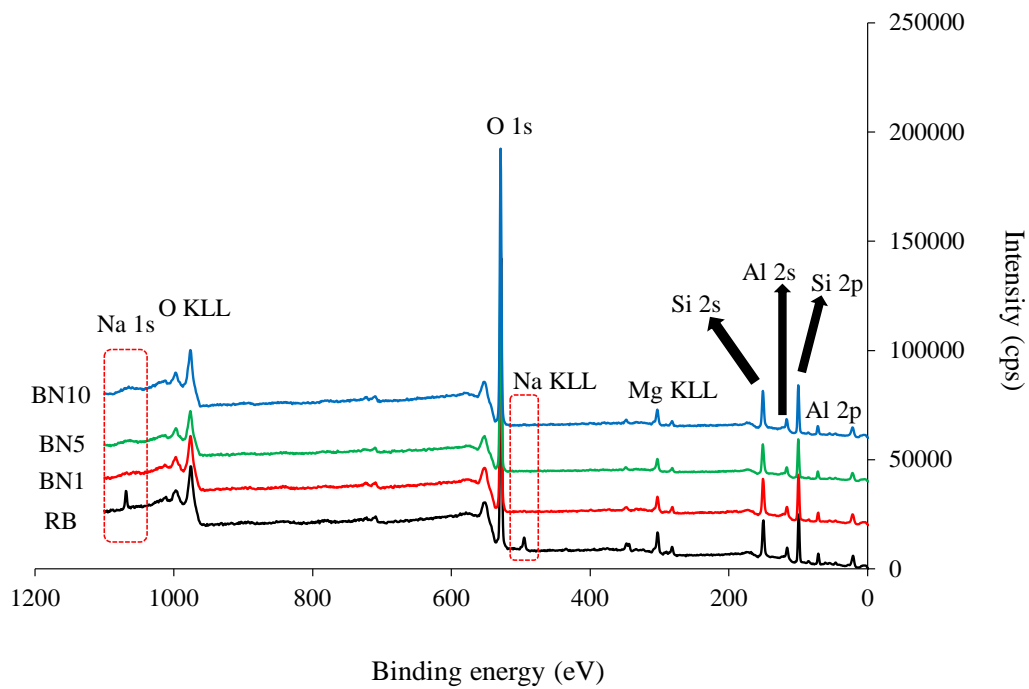


Fig. 19 Binding energies of RB and BNs surfaces

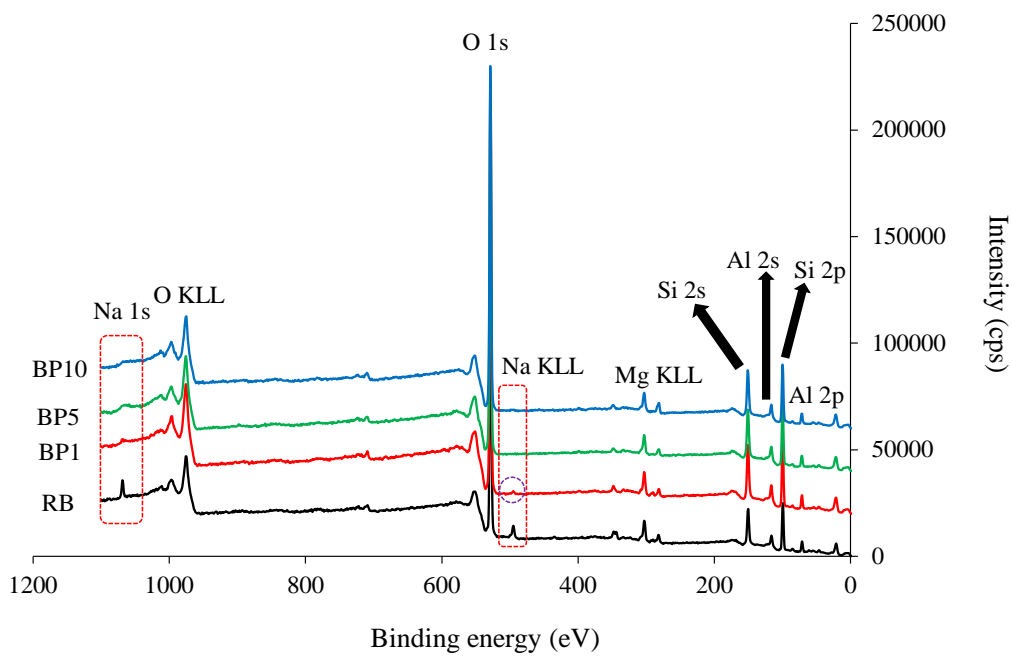


Fig. 20 Binding energies of RB and BPs surfaces

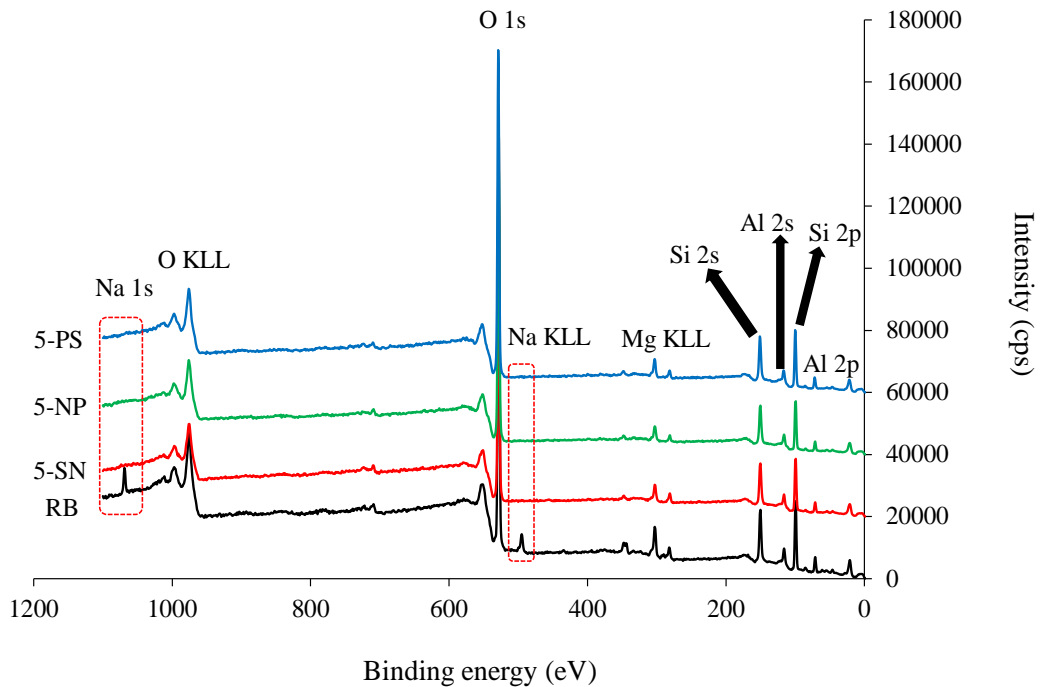


Fig. 21 Binding energies of RB, 5-SN, 5-NP, and 5-PS surfaces

3. 加工液としての水道水の水質

一般的に、ワイヤカット放電の加工液には、水道水が用いられていることから、実際の水道水を研究に適用し、水質を Table 8 に示す。電気伝導率は約 $168 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、第 I 章で使用した実際のワイヤカット放電加工液よりも高い値を示した。これは、水道水中の成分であるナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、塩化物イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンの濃度が、第 I 章で使用したワイヤカット放電加工液より高かったためと考えられる。

Table 8 The component of tap water

Ions (mg/L)	
Si	2.3 ± 0.1
Na ⁺	15.4 ± 0.6
K ⁺	2.3 ± 0.1
Mg ²⁺	2.2 ± 0.2
Ca ²⁺	12.1 ± 0.8
Cl ⁻	17.0 ± 1.7
NO ₃ ⁻	4.3 ± 0.6
SO ₄ ²⁻	12.3 ± 1.1
pH	7.7 ± 0.3
Electrical conductivity (μS/cm)	168.2 ± 1.5

The data are expressed as the mean ± standard deviation(S.D.) of the mean

4. 各種吸着剤の処理による水道水の水質への影響

4-1. 電気伝導率

1 種類の酸で処理した RB の添加による水道水の電気伝導率の変化を Fig. 22 に示す。電気伝導率は、RB 添加 24 時間後に 260.0 μS/cm まで上昇したが、BS、BN または BP 添加 24 時間後にそれぞれ 116.4~126.0、103.0~112.3 または 108.2~140.9 μS/cm まで低下した。このことから、酸処理した RB は、水道水の電気伝導率を低下させる効果があることがわかった。また、電気伝導率は、処理に用いた酸濃度が高くなるとともに低下し、BN10 が最も低下できることが明らかとなった。

1 mol/L リン酸、酢酸およびシュウ酸でベントナイトを処理した場合、細孔はリン酸処理により最も発達し、Mordant Red 73 の吸着量が高くなったこと³⁷⁾が報告されている。BN10 のメソ孔容積と CEC は、BS10 と BP10 に比べて高い値

を示しており、電気伝導率の低下に関与していると考えられる。しかし、電気伝導率の低減率と比表面積、メソ孔容積および CEC の間には、すべての試料 (RB を除く) で相関関係が認められなかった ($r=0.102\sim0.563$)。これらのことから、電気伝導率の低下には、比表面積、メソ孔容積および CEC の複数の因子に依存するものと考えられる。

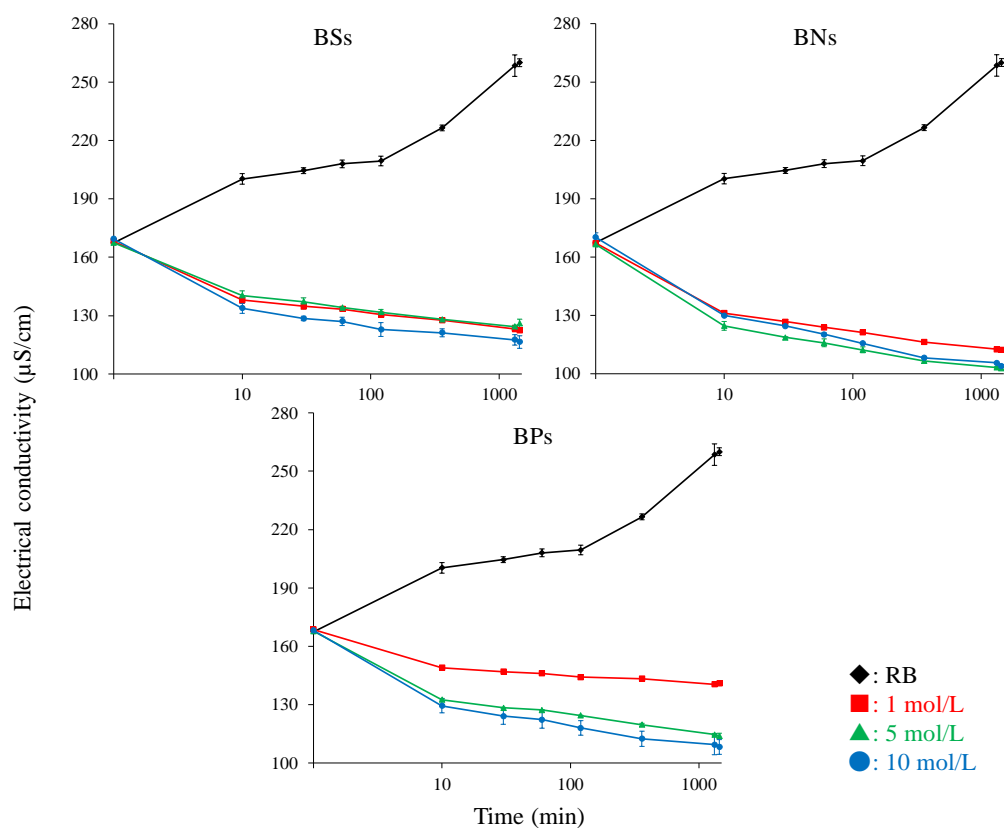


Fig. 22 Changes in electrical conductivity in the tap water treated with the RB, BSs, BNs, and BPs

Solvent volume: 100 mL, adsorbent: 0.1 g, contact time: 0~24 h, temperature: room temperature, stirring: 250 rpm, pH in solution: 7.4~8.1, the data are expressed as the mean \pm standard deviation (S.D.) of the mean

混合酸で処理した RB の添加による水道水の電気伝導率の変化を Fig. 23 に示す。電気伝導率は、5-SN、5-NP または 5-PS を添加した場合、それぞれ 110.3、108.0 または 110.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ まで低下した。また、電気伝導率の低減率は、混合酸で処理した RB による場合は 35%、10 mol/L の硫酸、硝酸またはリン酸で処理し

た場合は、それぞれ 31%、39% または 36% であった。したがって、混合酸で処理した RB は、水道水の電気伝導率の低下に有益な吸着剤であることが示唆された。

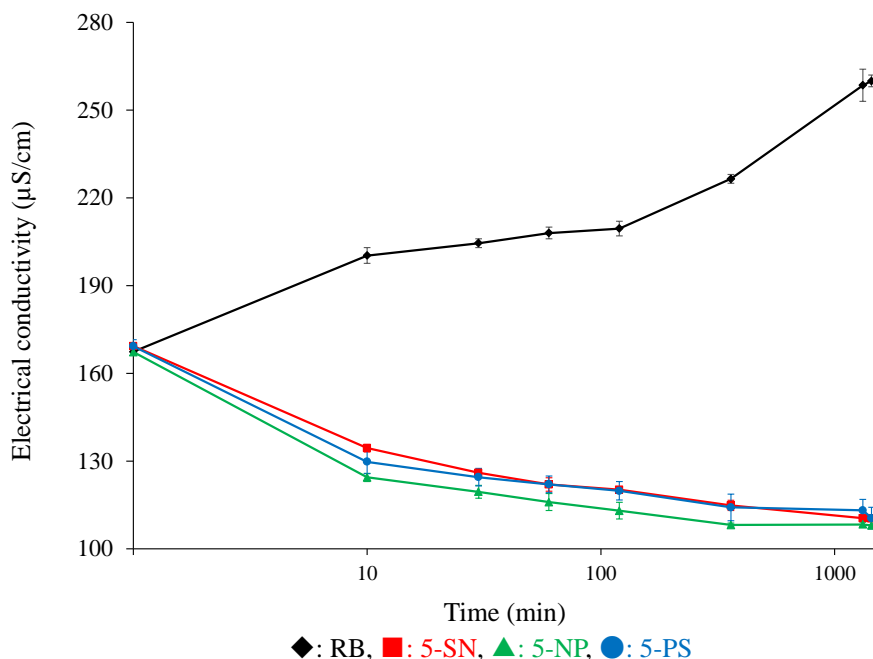


Fig. 23 Changes in electrical conductivity in the tap water treated with the RB, 5-SN, 5-NP, and 5-PS

Solvent volume: 100 mL, adsorbent: 0.1 g, contact time: 0~24 h, temperature: room temperature, stirring: 250 rpm, pH in solution: 7.5~7.9, the data are expressed as the mean \pm standard deviation(S.D.) of the mean

4-2. 電気伝導率とイオン濃度の関連性

1 種類の酸で処理した RB の添加における、経過時間にもなう陽イオンおよび陰イオンの濃度の結果を Figs. 24~26 に示す。その結果、陰イオンの濃度には、顕著な変化が認められなかった。このことは、RB および 1 種類の酸で処理した RB は、陰イオンの吸着能が低いためだと考えられる。一方、陽イオンの濃度には、顕著な変化が認められた。すなわち、RB を添加した場合、吸着開始 10 分以内でマグネシウムイオン、カリウムイオンおよびカルシウムイオンが吸着された。しかし、吸着開始 10 分以降でこれらのイオンは、徐々に脱着することが明らかとなった。また、ナトリウムイオンが多量に溶出した。一方、BS、BN また

は BP を添加した場合、マグネシウムイオン、カリウムイオンおよびカルシウムイオンが吸着されたが、ナトリウムイオンは溶出しなかった (BP1 を除く)。BP1 は、先の吸着剤表面の結合エネルギーの結果から、ナトリウムのピークがわずかに検出されており、残存するナトリウムイオンが溶出したと考えられる。さらに、モンモリロナイトの構成元素であるアルミニウムイオンや鉄イオンは溶出しなかったが、ケイ素は、酸の濃度が $10 \text{ mol/L} < 5 \text{ mol/L} < 1 \text{ mol/L}$ の順に溶出したため、電気伝導率におよぼす影響について詳細な検討が必要である。

混合酸で処理した RB の添加における、経過時間にもなう陽イオンおよび陰イオンの濃度の結果を Fig. 27 に示す。混合酸で処理した RB の添加による結果は、1 種類の酸で処理した RB の添加によるものとほぼ同様の傾向を示した。

RB による陽イオンの吸着機構は、RB の層間のイオンとの交換や表面に存在している官能基との相互作用による^{32, 62, 63)}。水道水中のマグネシウムイオン、カリウムイオンおよびカルシウムイオンは、RB により吸着開始 10 分以内では吸着されたが、その後、脱着された。一般的に、ベントナイトは膨潤性が高く、水溶液中では多量の水分子が層間に取り込まれる¹⁵⁾。RB の層間のナトリウムイオンは、マグネシウムイオン、カリウムイオンおよびカルシウムイオンとイオン交換されたため、ナトリウムイオンの濃度が顕著に増大したと考えられる。また、吸着された陽イオンは、膨潤にともない多量の水分子により押し出されたと考えられる。酸で処理した RB は、層間の陽イオンがオキソニウムイオンに置換されているため、ナトリウムイオンの濃度が増大しなかったと考えられる。これまでに、モンモリロナイトの層間のイオンがオキソニウムイオンの場合は、層間への水分子の取り込みが少なく、膨潤性が低いと言われている^{17, 64)}。したがって、酸で処理した RB は、吸着開始 10 分以降も吸着したイオンを脱着しなかったと考えられる。

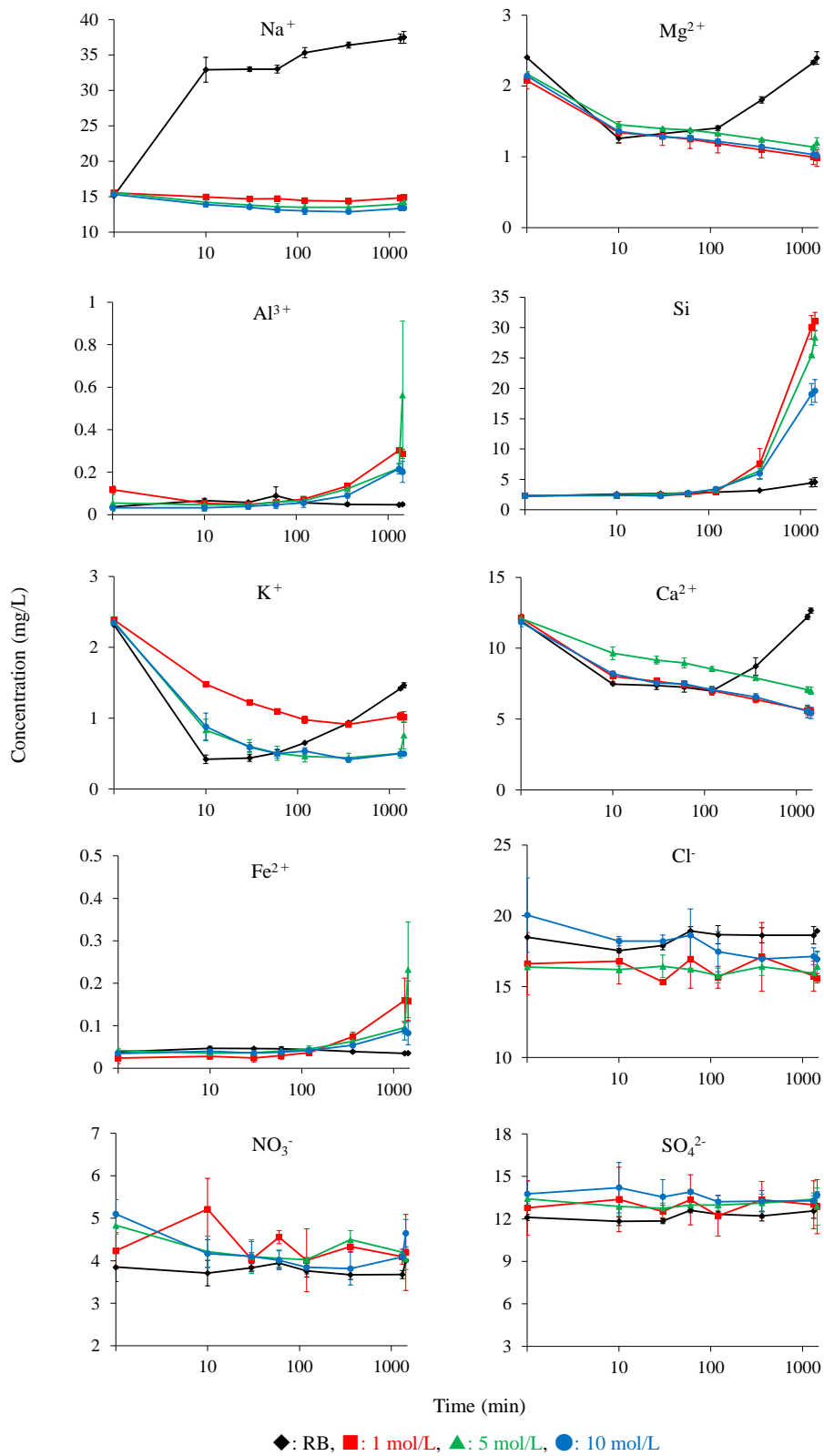


Fig. 24 Changes in cation and anion concentrations in tap water treated with the RB and BSs

Solvent volume: 100 mL, adsorbent: 0.1 g, contact time: 0~24 h, temperature: room temperature, stirring: 250 rpm, pH in solution: 7.5~8.1, the data are expressed as the mean \pm standard deviation(S.D.) of the mean

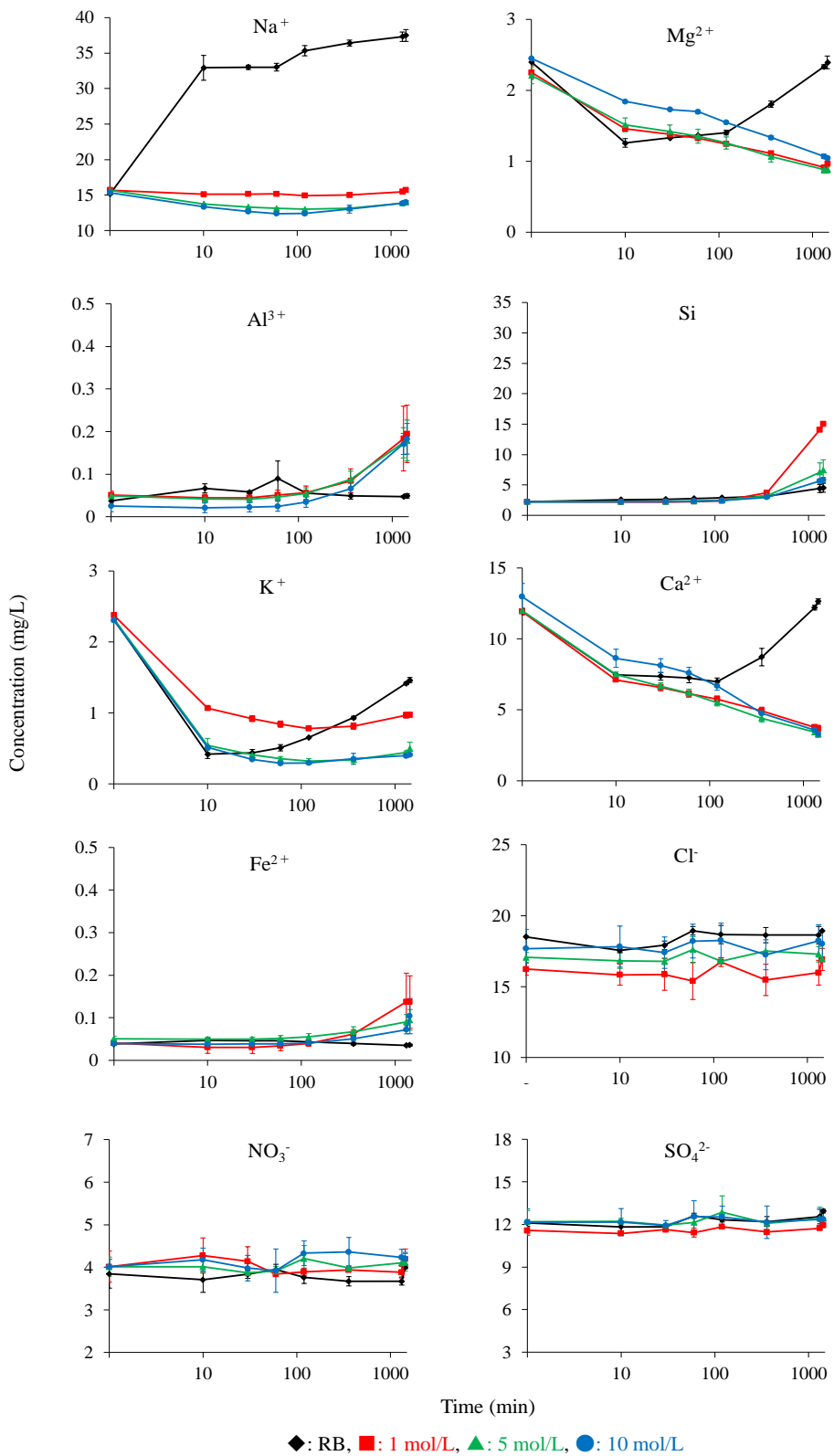


Fig. 25 Changes in cation and anion concentrations in tap water treated with the RB and BNs

Solvent volume: 100 mL, adsorbent: 0.1 g, contact time: 0~24 h, temperature: room temperature, stirring: 250 rpm, pH in solution: 7.5~7.7, the data are expressed as the mean \pm standard deviation(S.D.) of the mean

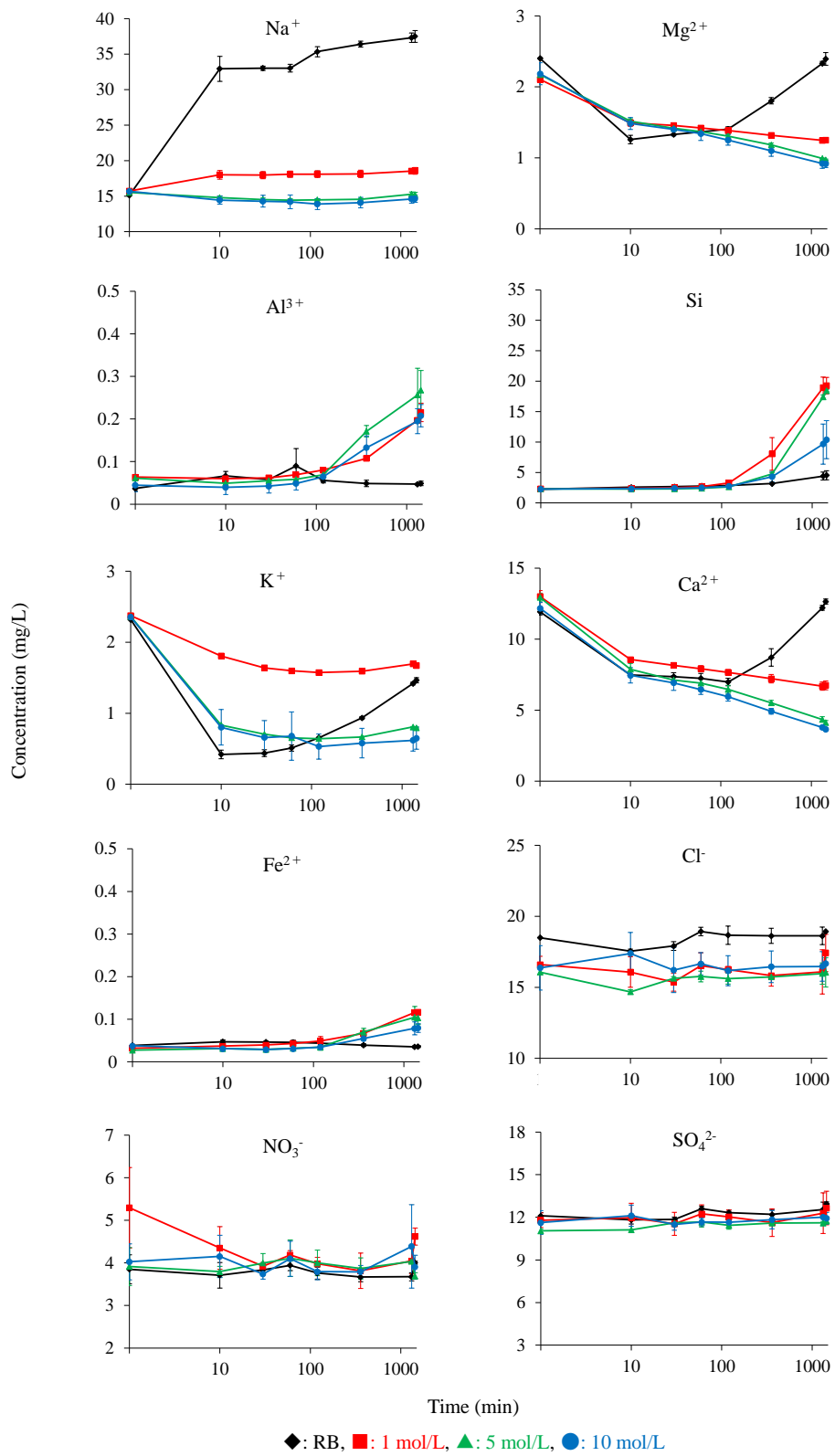


Fig. 26 Changes in cation and anion concentrations in tap water treated with the RB and BPs

Solvent volume: 100 mL, adsorbent: 0.1 g, contact time: 0~24 h, temperature: room temperature, stirring: 250 rpm, pH in solution: 7.4~7.8, the data are expressed as the mean \pm standard deviation(S.D.) of the mean

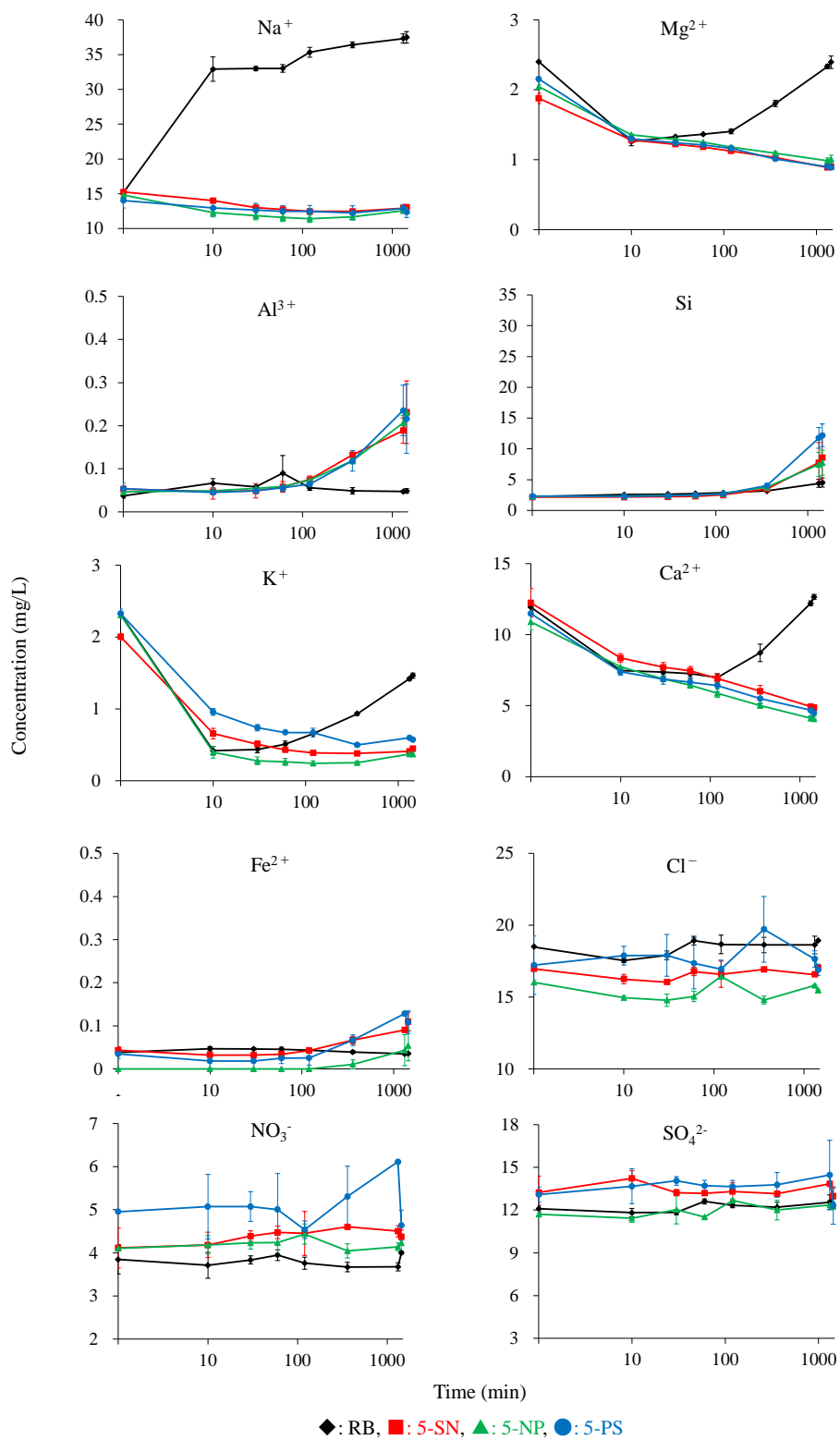


Fig. 27 Changes in cation and anion concentrations in tap water treated with the RB, 5-SN, 5-NP, and 5-PS

Solvent volume: 100 mL, adsorbent: 0.1 g, contact time: 0–24 h, temperature: room temperature, stirring: 250 rpm, pH in solution: 7.5–7.9, the data are expressed as the mean \pm standard deviation (S.D.) of the mean

RB、1種類の酸または混合酸で処理したRBの添加により除去されたイオンの総濃度と電気伝導率との関連性を、Fig. 28 および Fig. 29 に示す。その結果、両者には負の相関関係が認められ、電気伝導率が約 160 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下では、溶出したイオンより吸着したイオンの方が多いと考えられる。

電気伝導率を低下させるためには、吸着されるイオンのみではなく、吸着剤から溶出されるイオンを考慮する必要がある。したがって、1種類の酸または混合酸で処理したRBの水溶液のpHを、それぞれ Table 9 または Table 10 に示す。その結果、吸着後のpHは約 6.0~8.0 の間であった。これまでに、修飾したベントナイトを用いて銅イオンを吸着した場合、イオン交換により水素イオン濃度が上昇するため、吸着後の水溶液のpHは低下すること⁶²⁾が報告されている。本研究において、酸で処理したRBを添加した場合、わずかにpHが低下したが大きな変動は認められず、日本における水道水の基準値 5.8~8.6 の間であり、水道水の電気伝導率の低下に適していると考えられる。

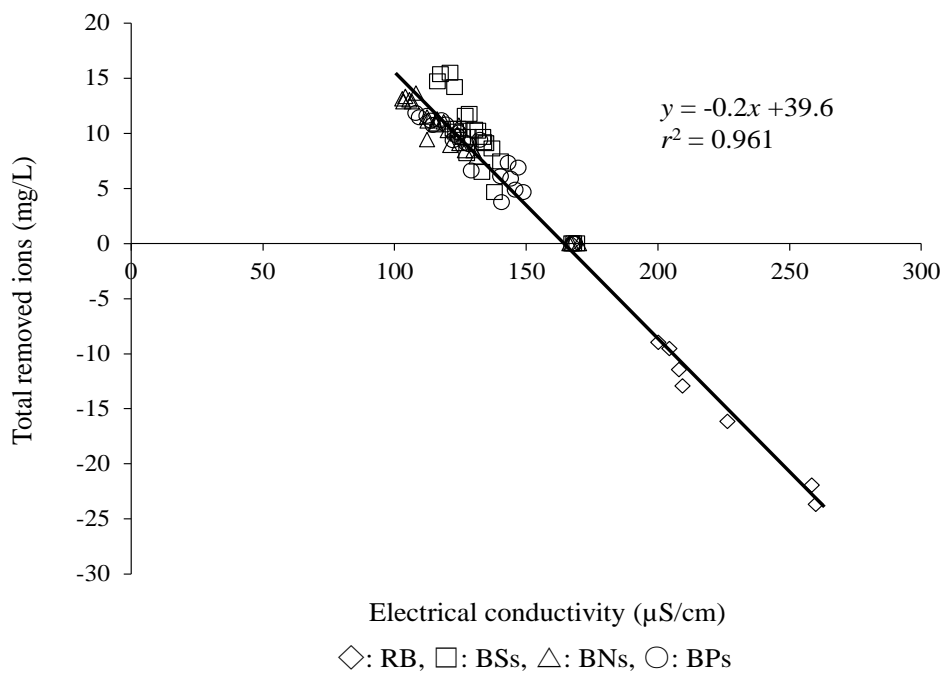


Fig. 28 Relationship between total removed ions and electrical conductivity treated with the RB, BSs, BNs, and BPs

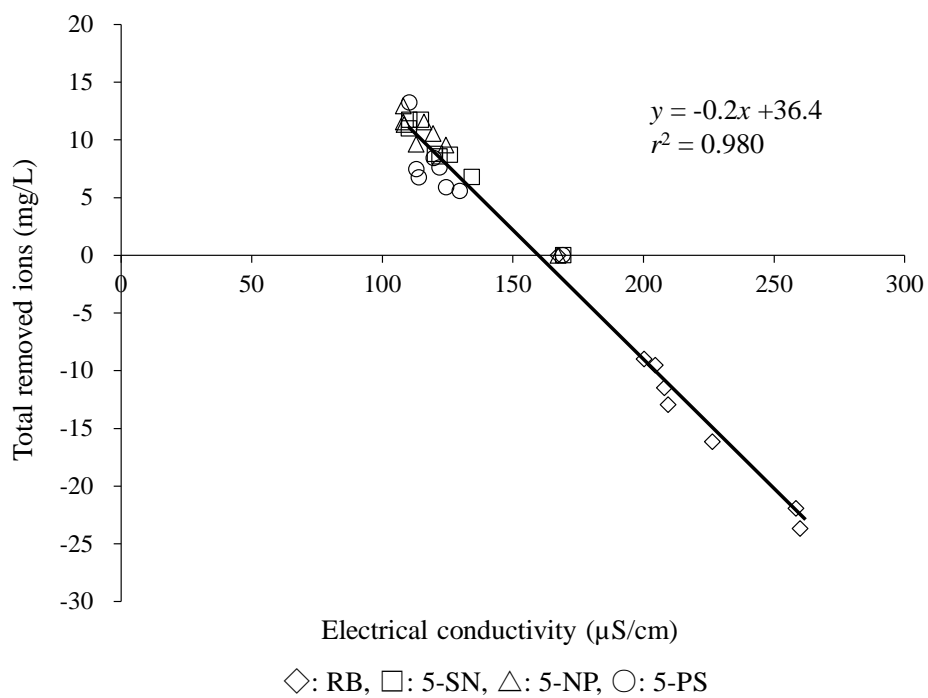


Fig. 29 Relationship between total removed ions and electrical conductivity treated with the RB, 5-SN, 5-NP, and 5-PS

Table 9 pH in solution before and after adsorption treated with the RB, BSs, BNs, and BPs

Adsorbents	Time (h)							
	0	0.17	0.5	1	2	6	22	24
RB	7.5	8.0	8.1	8.1	8.1	8.1	7.9	7.9
BS1	7.7	7.4	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
BS5	8.1	8.0	7.9	7.9	7.9	7.8	7.7	7.8
BS10	7.9	7.7	7.7	7.6	7.5	7.6	7.5	7.3
BN1	7.7	7.5	7.3	7.4	7.4	7.3	7.2	7.2
BN5	7.6	7.2	7.2	7.1	7.1	7.0	6.9	6.8
BN10	7.5	7.5	7.4	7.3	7.3	7.3	7.3	7.2
BP1	7.4	7.5	7.4	7.5	7.4	7.4	7.4	7.5
BP5	7.5	7.4	7.4	7.3	7.3	7.3	7.3	7.2
BP10	7.8	7.5	7.3	7.3	7.3	7.2	7.2	7.0

Table 10 pH in solution before and after adsorption treated with the RB, 5-SN, 5-NP, and 5-PS

Adsorbents	Time (h)							
	0	0.17	0.5	1	2	6	22	24
RB	7.5	8.0	8.1	8.1	8.1	8.1	7.9	7.9
5-SN	7.9	7.4	7.3	7.3	7.2	7.2	7.1	7.2
5-NP	7.7	7.3	7.3	7.1	6.8	6.8	6.3	6.1
5-PS	7.8	7.3	7.3	7.2	7.2	7.2	7.0	6.9

4. 小 括

ワイヤカット放電加工液には、水道水が用いられており、電気伝導率の制御とイオンを除去するための吸着剤を創製するため、RB を 1、5 または 10 mol/L の硫酸、硝酸またはリン酸、もしくは各酸の濃度が 5 mol/L の混合酸で処理した。X 線回折分析の結果、RB はモンモリロナイト、石英およびオパール CT の結晶構造であり、酸で処理した RB では、 $d(001)$ ピークがシフトし、層間が拡大したことがわかった。また、混合酸で処理した RB では、 $d(020)$ 、 $d(060)$ およびオパール CT の強度が増大した。一方、1 種類の酸で処理した RB の比表面積およびメソ孔容積は、RB のものに比べて増大したが、CEC は低下した。しかし、混合酸で処理した RB の比表面積は、顕著な増大が認められなかった。さらに、RB の層間のナトリウムイオンは、オキソニウムイオンに置換されていることが示唆された。

水道水の電気伝導率は、約 168 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、ケイ素、カリウムイオン、カルシウムイオン、塩化物イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンが含まれていた。各種吸着剤で水道水を処理したところ、電気伝導率は、RB の添加で 260.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ まで上昇したが、1 種類の酸で処理した RB の添加で 103.0~140.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、また、混合酸で処理した RB の添加で 108.0~110.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ まで低下した。

RB は、吸着開始 10 分後までマグネシウムイオン、カリウムイオンおよびカルシウムイオンを吸着したが、時間の経過にともない脱着し、ナトリウムイオンは溶出した。一方、酸で処理した RB は、マグネシウムイオン、カリウムイオンおよびカルシウムイオンを吸着したが、ナトリウムイオンの溶出は認められなかった。

総 括

ワイヤカット放電加工は、幅広い分野で使用されている革新的な技術であり、最適な条件で行うことが重要となる。加工に用いる加工液は、水道水が汎用されており、電気伝導率を低くすることが重要となる。また、加工時には、ワイヤや加工原料から金属イオンが溶出し、電気伝導率が上昇する。電気伝導率を低下させるためには、イオン交換樹脂が用いられているが、コストが高く、安価な代替物が必要とされている。

一方、粘土鉱物は層状ケイ酸塩化合物であり、優れたイオン交換能を有している。また、酸処理することにより物理化学的特性が変化し、金属イオンの吸着能が向上するとの報告がある。

第 I 章では、AC を用いて、ワイヤカット放電加工液に高濃度で含有されている亜鉛イオンの吸着挙動について検討した。また、実際のワイヤカット放電加工液を用いて、AC による各種イオンの吸着および電気伝導率の変化について検討した。その結果、AC による亜鉛イオンの吸着量は、吸着温度および pH の上昇にともない増大し、吸着開始約 30 分で吸着平衡になった。吸着等温線は、Freundlich 式に適合したが、50°C では Langmuir 式にも適合した。また、吸着速度は、擬一次反応速度式に比べて、擬二次反応速度式に適合した。

AC で加工液を処理した結果、電気伝導率は 27% 低下した。AC は、亜鉛イオン、銅イオン、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンを吸着し、ケイ素および硫酸イオンが溶出した。次に、AC を精製水にて水洗した Washed AC を用いた場合、硫酸イオンの溶出量が減少し、電気伝導率は 50% 低下した。また、実用化を指向し、カラムによる流通法で検討した結果、Washed AC は電気伝導率をバッチ法と同程度低下させる能力があった。

以上のことにより、ACは亜鉛イオンを吸着し、複数のイオン共存下において、陽イオンの吸着が可能であり、ワイヤカット放電加工液の処理に有益な吸着剤である可能性が示唆された。

第II章では、1、5または10 mol/Lの硫酸、硝酸またはリン酸を用いて酸処理したRBを調整した。また、各酸の濃度が5 mol/Lの混合酸（硫酸と硝酸、硝酸とリン酸またはリン酸と硫酸）を用いて処理し、各種吸着剤の物理化学的特性を明らかにし、水道水の電気伝導率の低下について検討した。その結果、1種類の酸で処理したRBは、 $d(001)$ ピークがシフトし、層間が拡大することがわかった。また、比表面積やメソ孔容積は増大し、CECは低下した。一方、混合酸で処理したRBは、 $d(001)$ ピークがシフトし、 $d(020)$ 、 $d(060)$ およびオパールCTの強度が増大し、CECが低下した。さらに、酸で処理したRBは、層間のナトリウムイオンがオキソニウムイオンに置換されていることがわかった。

水道水の電気伝導率は、約168 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、RBを添加した場合、260.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ まで上昇した。RBは、吸着開始後、マグネシウムイオン、カリウムイオンおよびカルシウムイオンを吸着したが、その後これらのイオンを脱着し、RBの層間から多量のナトリウムイオンが溶出した。一方、1種類の酸で処理したRBを添加した場合、電気伝導率は103.0~140.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ まで低下した。また、混合酸で処理したRBを添加した場合、電気伝導率は108.0~110.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ まで低下した。電気伝導率の低減率は、処理に用いた酸の濃度が高い方が優れていた。酸で処理したRBは、マグネシウムイオン、カリウムイオンおよびカルシウムイオンを吸着し、層間からナトリウムイオンは溶出しなかった。また、処理後のpHに大きな変動はなかった。

以上のことから、各種の酸で処理したベントナイトを調製し、それらの物理化学的特性と各種イオンの吸着量および溶出量との関連に関する知見を得ること

ができた。また、安価なベントナイトを種類の異なる酸や混合酸で処理した吸着剤は、ワイヤカット放電加工液である水道水の電気伝導率を、より経済的に低下できるかもしれない。これらの知見は、今後のより効率的なワイヤカット放電加工の実用化へ期待できるものと考えられる。

参考文献

- 1) Sivaraman B., Eswaramoorthy C., Shanmugham E. P., Optimal control parameters of machining in CNC Wire-Cut EDM for Titanium, *Int. J. Appl. Sci. Eng. Res.*, **4(1)**, 102-121 (2015).
- 2) Kim C. H., Kruth J. P., Influence of the electrical conductivity of dielectric on WEDM of sintered carbide, *KSME Int. J.*, **15(12)**, 1676-1682 (2001).
- 3) Maher I., Sarhan A. A. D., Barzani M. M., Hamdi M., Increasing the productivity of the wire-cut electrical discharge machine associated with sustainable production, *J. Clean. Prod.*, **108**, 247-255 (2015).
- 4) 増沢隆久, 放電加工用加工液としての水の利用, *生産研究*, **32(11)**, 519-525 (1980)
- 5) Chen S. L., Yan B. H., Huang F. Y., Influence of kerosene and distilled water as dielectrics on the electric discharge machining characteristics of Ti-6Al-4V, *J. Mater. Process. Technol.*, **87**, 107-111 (1999).
- 6) Abbas N. M., Solomon D. G., Bahari M. F., A review on current research trends in electrical discharge machining (EDM), *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, **47**, 1214-1228 (2007).
- 7) Zhang Q. H., Du R., Zhang J. H., Zhang Q. B., An investigation of ultrasonic-assisted electrical discharge machining in gas, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, **46**, 1582-1588 (2006).
- 8) 木下夏夫, ワイヤカット放電加工の問題点, *精密機械*, **44**, 1157-1162 (1978).
- 9) 佐藤清侍, ワイヤ放電加工機の最新技術紹介, *溶接学会誌*, **79(2)**, 152-157 (2010).

- 10) Leão F. N., Pashby I. R., A review on the use of environmentally-friendly dielectric fluids in electrical discharge machining, *J. Mater. Process. Technol.*, **149**, 341-346 (2004).
- 11) 上原誠一郎, 粘土の構造と化学組成, *粘土科学*, **40(2)**, 100-111 (2000).
- 12) Barton C. D., Karathanasis A. D., Clay Minerals, In: Lal R., Ed., *Encyclopedia of Soil Science*, Marcel Dekker, New York, USA, 187-192 (2002).
- 13) Özcan A. S., Erdem B., Özcan A., Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **266**, 73-81 (2005).
- 14) Yıldız N., Gönülşen R., Koyuncu H., Çalıklı A., Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **260**, 87-94 (2005).
- 15) 佐藤努, 粘土の特性と利用, *粘土科学*, **41(1)**, 26-33 (2001).
- 16) 小川政英, 酸性白土の化学と化学工業, *無機マテリアル学会誌*, **9**, 310-316 (2002).
- 17) 加藤忠蔵, 酸性白土とベントナイトの工業利用, *粘土科学*, **1**, 40-47 (1961).
- 18) Hu Q. H., Qiao S. Z., Haghseresht F., Wilson M. A., Lu G. Q., Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 733-738 (2006).
- 19) Pradas E. G., Sánchez M. V., Viciano M. S., Campo A. G., Adsorption of chlorophyll-a from acetone solution on natural and activated bentonite, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **61**, 175-178 (1994).
- 20) Eren E., Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 63-70 (2009).
- 21) Bennour H. A. M., Effect of acid activation on adsorption of iron and manganese

- using Libyan bentonite clay, *Chem. Sci. Trans.*, **6(2)**, 209-218 (2017).
- 22) Budsareechai S., Kamwialisak K., Ngernyen Y., Adsorption of lead, cadmium and copper on natural and acid activated bentonite clay, *KKU Res. J.*, **17(5)**, 800-810 (2012).
- 23) Bhattacharyya K. G., Gupta S. S., Influence of acid activation of kaolinite and montmorillonite on adsorptive removal of Cd(II) from water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 3734-3742 (2007).
- 24) Kaya A., Ören A. H., Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *J. Hazard. Mater.*, **125**, 183-189 (2005).
- 25) Pereira de Araujo A. L., Bertagnolli C., Carlos da Silva M. G., Gimenes M. L., Dornellas de Barros M. A. S., Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial concentration, *Acta Sci. Technol.*, **35**, 325-332 (2013).
- 26) Sen T. K., Khoo C., Adsorption characteristics of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution by natural bentonite and kaolin clay minerals: a comparative study, *Comput. Water Energ. Environ. Eng.*, **2**, 1-6 (2013).
- 27) Eloussaief M., Benzina M., Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, **178**, 753-757 (2010).
- 28) Pawar R. R., Lalhmunsiana, Bajaj H. C., Lee S. M., Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, *J. Ind. Eng. Chem.*, **34**, 213-223 (2016).
- 29) 中沢忠久, 油化学工業における吸着剤 主として活性白土およびアルミゲルについて, *油化学*, **12(9)**, 483-490 (1963).
- 30) 金沢旬宣, 検査で使う純水の基礎知識と純水装置のポイント, *生物試料分析*, **38(5)**, 293-302 (2015).

- 31) 横山晴彦, 電気伝導度の測定法と評価法, *電気化学*, **65(11)**, 926-933 (1997).
- 32) Hongping H., Jiugao G., Xiande X., Jinlian P., Experimental study of the selective adsorption of heavy metals onto clay minerals, *Chinese J. Geochem.*, **19(2)**, 105-109 (2000).
- 33) Chantawong V., Harvey N. W., Bashkin V. N., Comparison of heavy metal adsorptions by Thai kaoloin and ballclay, *Water Air Soil Pollut.*, **148**, 111-125 (2003).
- 34) 日本工業規格 JIS K 1478:2009 人工ゼオライトの陽イオン交換容量 (CEC) 測定方法
- 35) IUPAC-Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Butterworths, London (1972).
- 36) Pushpaetha P., Rugmini S., Lalithambika M., Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts, *Appl. Clay Sci.*, **30**, 141-153 (2005).
- 37) Javed S. H., Zahir A., Khan A., Afzal S., Mansha M., Adsorption of Mordant Red 73 dye on acid activated bentonite: Kinetics and thermodynamic study, *J. Mol. Liq.*, **254**, 398-405 (2018).
- 38) Aljeboree A. M., Alshirifi A. N., Alkaim A. F., Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon, *Arab. J. Chem.*, **10**, S3381-S3393 (2017).
- 39) Lawal O. S., Sanni A. R., Ajayi I. A., Rabiou O. O., Equilibrium, thermodynamic and kinetics studies for the biosorption of aqueous lead(II) ions onto the seed husk of *Calophyllum inophyllum*, *J. Hazard. Mater.*, **177**, 829-835 (2010).
- 40) Toor M., Jin B., Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chem. Eng. J.*, **187**, 79-88 (2012).
- 41) 安部郁夫, 吸着の化学, *オレオサイエンス*, **2(5)**, 275-281 (2002).

- 42) Bao S., Tang L., Li K., Ning P., Peng J., Guo H., Zhu T., Liu Y., Highly selective removal of Zn(II) ion from hot-dip galvanizing pickling waste with amino-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ magnetic nano-adsorbent, *J. Colloid Interface Sci.*, **462**, 235-242 (2016).
- 43) 安部郁夫, 林勝巳, 北川睦夫, 活性炭に対する界面活性剤の吸着に関する研究 (第1報), *油化学*, **25(3)**, 145-150 (1976).
- 44) Adeyemo A. A., Adeoye I. O., Bello O. S., Adsorption of dyes using different types of clay: a review, *Appl. Water Sci.*, **7**, 543-568 (2017).
- 45) 武井典夫, 川村信一郎, 膠質状粘土ベントナイトの性質, *日本農芸化学会誌*, **18(8)**, A113-122A (1942).
- 46) Peng X., Luan Z., Chen F., Tian B., Jia Z., Adsorption of humic acid onto pillared bentonite, *Desalination*, **174**, 135-143 (2005).
- 47) Akcay M., Akcay G., The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite, *J. Hazard. Mater.*, **113**, 189-193 (2004).
- 48) Hajjaji M., Arfaoui H. E., Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco, *Appl. Clay Sci.*, **46**, 418-421 (2009).
- 49) Eren E., Afsin B., Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *J. Hazard. Mater.*, **166**, 830-835 (2009).
- 50) Zatta L., Ramos L. P., Wypych F., Acid activated montmorillonite as catalysts in methyl esterification reactions of lauric acid, *J. Oleo Sci.*, **61(9)**, 497-504 (2012).
- 51) Bendou S., Amrani M., Effect of hydrochloric acid on the structural of sodic-bentonite clay, *J. Miner. Mater. Char. Eng.*, **2**, 404-413 (2014).
- 52) Zatta L., Ramos L. P., Wypych F., Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol, *Appl. Clay Sci.*, **80-**

- 81**, 236-244 (2013).
- 53) Falaras P., Kovanis I., Lezou F., Seiragakis G., Cottonseed oil bleaching by acid-activated montmorillonite, *Clay Miner.*, **34**, 221-232 (1999).
- 54) Pesquera C., González F., Benito I., Blanco C., Mendioroz S., Pajares J., Passivation of a montmorillonite by the silica created in acid activation, *J. Mater. Chem.*, **2(9)**, 907-911 (1992).
- 55) Kul A. R., Koyuncu H., Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *J. Hazard. Mater.*, **179**, 332-339 (2010).
- 56) Doulia D., Leodopoulos C., Gimouhopoulos K., Rigas F., Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite, *J. Colloid Interface Sci.*, **340**, 131-141 (2009).
- 57) Önal M., Sarıkaya Y., Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders, *Powder Technol.*, **172**, 14-18 (2007).
- 58) Dülger G. Ç., Geçgel Ü., Bleaching process of sunflower oil by using bentonite activated with different chemical substances, *Asian J. Chem.*, **26(12)**, 3615-3619 (2014).
- 59) 甲斐登起雄, 山本晉平, 石原茂久, 木質系炭化物に及ぼす炭化温度の影響, *資源処理技術*, **47(3)**, 132-139 (2000).
- 60) Moreno-Piraján J. C., Giraldo L., Adsorption of copper from aqueous solution by activated carbons obtained by pyrolysis of cassava peel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **87**, 188-193 (2010).
- 61) Díaz F. R. V., Santos P. S., Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays, *Quim. Nova*, **24(3)**, 345-353 (2001).
- 62) Eren E., Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *J. Hazard. Mater.*,

159, 235-244 (2008).

- 63) Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E., Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Res.*, **37**, 1619-1627 (2003).
- 64) 石井卓, 中島均, 三谷康浩, ベントナイトの混合土の透水係数の長期変化に関する研究の現状 -放射性廃棄物の処分に関する文献調査結果-, *粘土科学*, **36(4)**, 210-223 (1997).

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、御懇切なる御指導、御助言を賜りました近畿大学薬学部 川崎 直人 教授に心より感謝申し上げます。

また、本論文において、御高閲、御指導を賜りました近畿大学 薬学部 仲西 功 教授、木下 充弘 教授に心より感謝申し上げます。

また、本研究にあたり、終始あたたかい御指導を賜りました近畿大学 薬学部 緒方 文彦 准教授に深く感謝いたします。

また、本研究にあたり、御助言を賜りました近畿大学 薬学部 中村 武浩 助教に深く感謝いたします。

最後に、本研究の実施にあたり、御協力いただきました近畿大学 薬学部 医療薬学科 公衆衛生学研究室の皆様方に感謝いたします。