

資源鉱物を主とする高度物質循環型環境制御技術の開発

研究代表者 山崎 淳司
(創造理工学部 環境資源工学科 教授)

1. 研究課題

本プロジェクト研究の目的は、未利用の資源鉱物および各種生産プロセスから大量に排出される廃棄物をグリーンプロセスで改質し、さらに対象により実質的に利用可能な無機系の原料素材を組み合わせることで、イオン・分子の高選択吸着性・触媒分解性を有する素材を創製し、ゼロエミッションを基本とする高度循環型の環境浄化・制御技術を構築し、SDGsの実現に寄与する社会実装の実現を目指すことである。本プロジェクトでは、前プロジェクト研究からの継続テーマも含めて、主に(1)高機能性の規則的ナノ細孔質アルミノケイ酸塩物質、(2)メソ細孔質のアルミノケイ酸塩ポリマー(ジオポリマー)硬化体、(3)金属ケイ酸塩または金属シリサイドおよびそれらを2次処理することによって得られる複金属酸化物などの物質系を中心に、既存のイオン・分子ふるい材料、触媒材料、マクロ構造材料より特異な高機能物性を有する無機系の素材・材料を創製し、さらにこれらの素材・物質を対象サイトに合わせて選択・組合せることにより、低コストで現実的な土壌・水環境の浄化・改善技術を提案する。さらに、2次的に産生する廃材のカスケード利用や再生・循環利用法の開発により、極力環境に低負荷で省エネルギーの資源循環システムを構築することにより、地球環境および生活環境に調和した持続的な社会発展へ要素技術の確立に資することを目標とする。

2. 主な研究成果

籾殻灰および倉吉粘土を主原料とした高機能性ゼオライトの OSDA-Free 合成

無機多孔質材料の中で、ゼオライトは規則的な細孔構造に由来する分子ふるい機能と大きい比表面積を有し、比較的分子量の気体分子に対して大きい吸着容量と選択性を示す。また、高選択性の陽イオン交換能を有することから、水環境中の有害陽イオンの除去にも積極的に利用されており、ゼオライトはガス吸着材としてだけでなく、多様な用途に適用可能な環境浄化材料としてのポテンシャルを有している。2011年に発生した東日本大震災による福島第一原子力発電所事故では、施設内から排出される高放射性汚染水に含まれる放射性セシウム(Cs)の吸着剤として、chabazite型ゼオライト(herschelite)などが使用されている。一方で、環境浄化・調製材料の製造として、現在の高純度化学薬品由来原料に依存した合成プロセスから、産業廃棄物・副産物や自然界に豊富に賦存する未利用・低利用資源など、より持続可能な資源を活用した合成プロセスへと転換していくことが求められる。

本研究では、高機能性ゼオライトを、バイオマスシリカ源である籾殻焼却灰と非結晶質アルミナケイ酸塩資源鉱物である倉吉粘土から、有機構造規定剤を使わない合成プロセスを確立し、その基本物性を評価することで、環境浄化・調整材料としての有用性を検討した。

籾殻灰シリカは、茨城県成田市JAより提供されたコシヒカリ種籾殻を、350℃、550℃の2段階焼成により調製した、SiO₂成分が約96wt%、K₂O成分が約2wt%で、XRD測定で基本的

に非結晶質を示した。(図 1) 倉吉粘土は、鳥取県倉吉市の北溟産業 (株) より提供された大山倉吉軽石層 (DKP、約 5 万年前) が変成して生成した粘土で、上層の黒ボクを浮選し水簸によって $\phi 2\mu\text{m}$ 以下に分級して用いた。XRD 測定により少量の石英、斜長石を含む低結晶性の halloysite であることがわかった。(図 2)

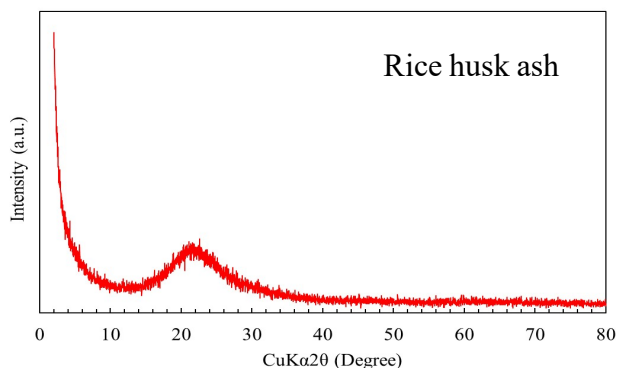


図 1 籾殻灰シリカの X 線回折パターン

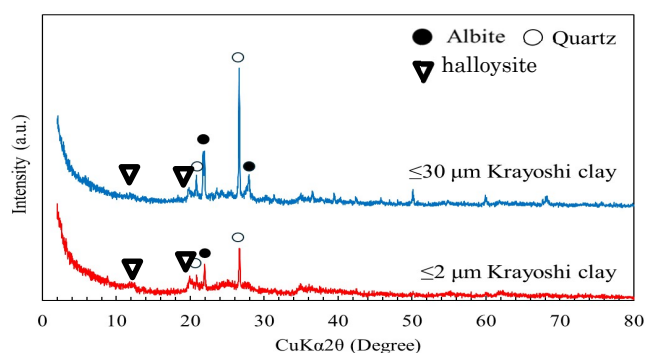


図 2 精製倉吉粘土の X 線回折パターン

籾殻灰シリカをシリカ源、精製倉吉粘土をアルミナ・シリカ源として、特級試薬の 4A、13X、東ソー (株) 製の Na-Y、島根県石見産天然 mordenite および試薬合成した chabazite を種結晶として 10 wt% 添加して、特級試薬のシリカゲルと NaAlO_3 で組成比を調整し、所定の pH の NaCl または KCl 水溶液に溶解し、テフロン容器内装のオートクレーブにて水熱処理を行った。それぞれの代表的な生成物の XRD 測定結果を図 3 に、 ^{29}Si MASNMR 測定結果を図 4 に示す。ここで Seed はそれぞれの種結晶、R は原料に籾殻灰シリカ、RK は原料に籾殻灰シリカと精製倉吉粘土を用いた水熱合成物である。また図 4 の数値は、 ^{29}Si MASNMR のケミカルシフトピーク面積より計算した Si/Al 原子比である。

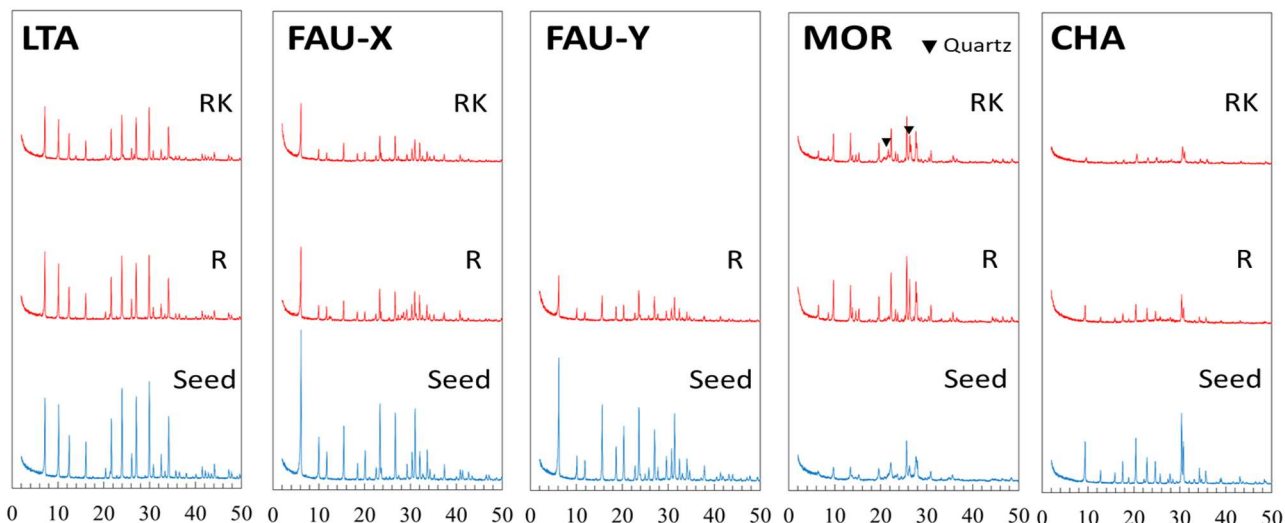


図 3 種結晶 (Seed)、原料に籾殻灰シリカ (R) および原料に籾殻灰シリカと精製倉吉粘土 (RK) を用いて水熱合成物 (LTA、FAU-X、FAU-Y、MOR、CHA) の X 線回折パターン

水熱処理の結果、LTA 型は種結晶とほぼ同様の結晶性と (Si, Al) 分配を有する単相 Na-A 型ゼオライトを、FAU 型は種結晶よりやや結晶性が低い (Si, Al) 分布が同様の単相の Na-X

型および Na-Y 型ゼオライトを、MOR 型では種結晶より結晶性が高く Si/Al 比の大きい mordenite 型ゼオライトを、CHA 型では種結晶より結晶性は低いが(Si, Al)分布が同様の K-chabazite 型ゼオライトが得られた。

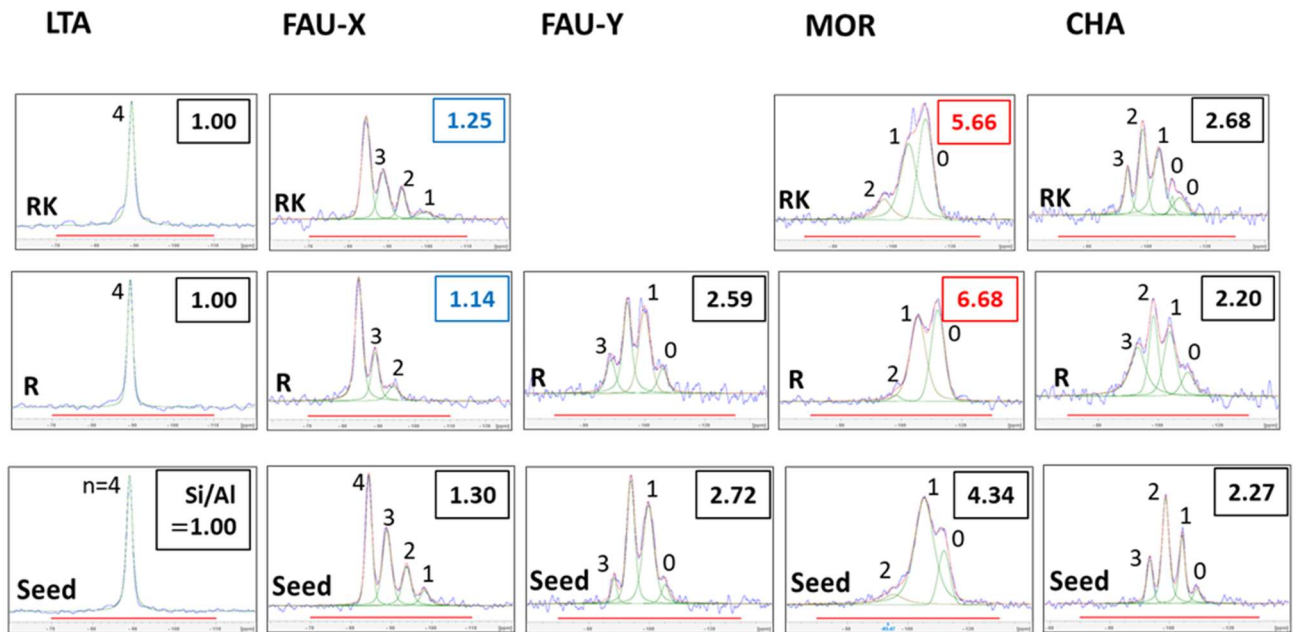


図4 種結晶(Seed)、原料に珪灰シリカ(R)および原料に珪灰シリカと精製倉吉粘土(RK)を用いて各型ゼオライト水熱合成物(LTA、FAU-X、FAU-Y、MOR、CHA)の²⁹Si MAS NMR スペクトル

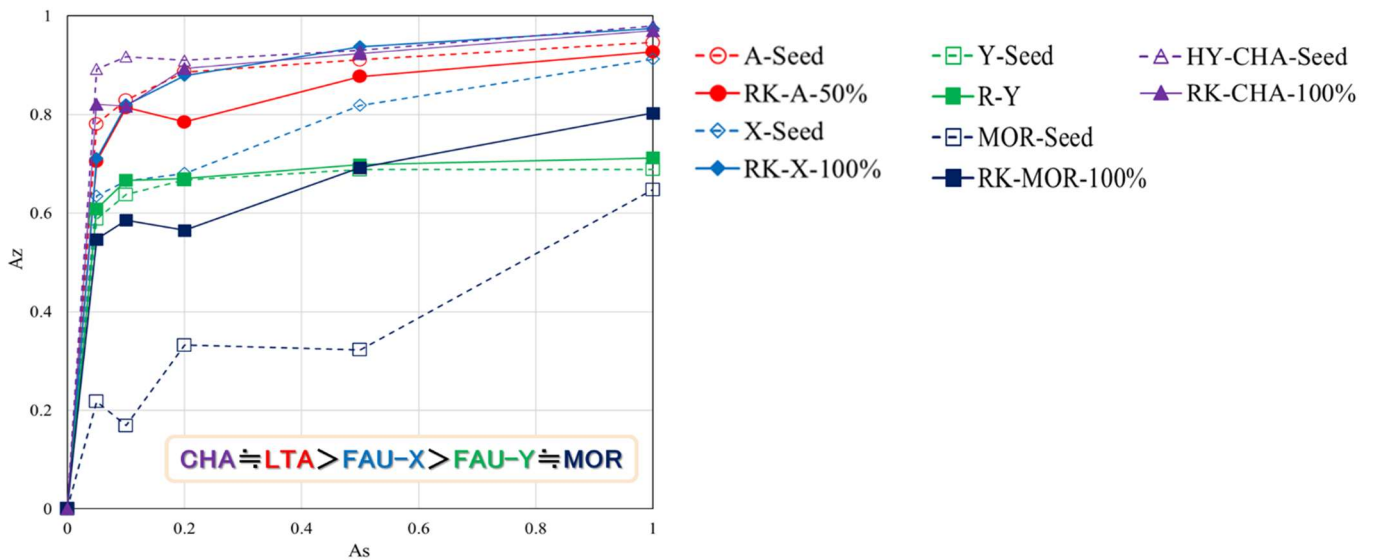


図5 水熱合成物および種結晶の Na⁺ ⇌ Sr²⁺イオン交換平衡曲線
横軸は液相中の縦軸は固相中の Sr²⁺モル比

次に、水熱物および種結晶の Na⁺ ⇌ Sr²⁺イオン交換平衡曲線を図5に示す。本研究で得られた合成物について、LTA、FAU-X、FAU-Y型ゼオライトでは種結晶と同様の Sr²⁺イオン選択

性とイオン交換飽和率を、MOR および CHA 型ゼオライトでは、種結晶より大きい Sr²⁺イオン選択性とイオン交換選択性を示し、Sr²⁺イオン選択吸着固定材としての機能性は CHA≒LTA > FAU-X > FAU-Y≒MOR の順であると考えられる。

これによりコールド試験ではあるが、Sr²⁺イオン選択吸着固定材としてのゼオライト製造について、天然ゼオライトのコストよりは高いものの既存のゼオライト合成のシリカおよびアルミナ・シリカ原料に対しては1ケタ、有機構造規制剤を使わないことで2ケタのコストダウンと、国内に必要な原料資源量が得られることが示された。

参考文献

- 1) 辰巳敬、大久保達也、窪田好治、脇原徹、ゼオライトの基礎と応用、講談社サイエンティフィック (2024).
- 2) D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Krieger Publishing Company, pp. 529-592 (1984).
- 3) L. S. Campbell, J. Charnock, A. Dyer, S. Hillier, S. Chenery, F. Stoppa, C. M. B. Henderson, R. Walcott, M. Rumsey, Determination of zeolite-group mineral compositions by electron probe microanalysis, Mineralogical Magazine, 80, 5, pp. 781-807 (2016).
- 4) T. Nam, S. Yasumura, M. Ogura, Comparative study on Cs⁺ ion-exchange behavior in zeolites with different framework structures and compositional characteristics, Microporous and Mesoporous Materials, 400, 113898, (2026).
- 5) D. Drummond, A. D. Jonge, L. V. C. Rees, Ion-exchange kinetics in zeolite A, The Journal of Physical Chemistry, 87, 11, pp. 1967-1971 (1983).

3. 共同研究者

中村 妃希 (地球・環境資源理工学専攻 修士課程)
安井 万奈 (理工学総合研究所 招聘研究員)
林 政彦 (理工学総合研究所 招聘研究員)
劉 兆涛 (理工学総合研究所 嘱託研究員)

4. 研究業績

4.1 総説・著書

4.2 招待講演

4.3 受賞・表彰

4.4 学会および社会的活動

資源・素材学会 代議員
無機マテリアル学会 理事
日本繊維状物質研究協会 理事
日本ゼオライト学会 編集委員

5. 研究活動の課題と展望

国内に大量に賦存しながらほとんど未利用の資源鉱物および大量処分されている非金属質の無機廃棄物を原材料とする、低エネルギー、カーボン・ニュートラルで環境負荷の少ない製造プロセスの創製は、地球環境に親和的な持続的発展社会のインフラ構築のみならず、これからの元素戦略を踏まえた素材材料創出のためにもますます重要性が高まっていると推測できる。この課題を先行して解決するために、国内に止まらず近隣諸国に賦存する原料資源鉱物および資源物質となる廃棄物の賦存状況の探索をさらに進めていく。そして、資源循環システムの構築研究を基盤として、より高度で現実的な環境浄化・制御システムと **SDGs** 実現に貢献するマクロからミクロまでの高機能性素材物質の創製研究を展開していく予定である。