

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12235

研究課題名(和文) ナノチューブを足場とした高活性複合材料を用いた水中有害イオンの吸着浄化

研究課題名(英文) Adsorptive Removal of Harmful ion in the Water Using High Activated Compound which Hold by Nano-tube Material

研究代表者

張 振亜 (ZHANG, zhenya)

筑波大学・生命環境系・教授

研究者番号：20272156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：金属酸化物活性付きの吸着成分をナノ粒子の形でその表面に分散付着させる技法を確立し、ナノ構造の材料を合成した。水液中のアンモニアや重金属イオンに対して、複合した材料の吸着除去性能を実験で検討した。その結果、セラミックスより数倍以上の吸着性能を得た。また、5種の異なる金属イオン/ヘキサミン/鉄塩(HFC)割合の吸着材料を合成し、Microixerにて合成及びFe_{0.4}Co_{0.4}とAmberlystとの比較を実施した。結論としては、1.合成した材料の組成をコントロールできること、2.合成したナノ材料のアンモニア吸着メカニズムは、3.主にイオン交換によるもので、吸着量はCuHFCより2倍ほどは高い。

研究成果の概要(英文)：Activated metal oxide of dispersion and adhesion ingredient stuck in the surface by the the nanoparticle was established. And the material of the nanostructure was synthesized. As a result, more than several times of adsorptive efficiency than the ceramics. On the basis of CuHCF that we have synthesized, by optimizing the composition, to develop 5 new adsorbent with higher adsorption capacity.

1. The adsorption mechanism was ion exchange adsorption mechanism, i.e. A⁺ can exchange with NH₄⁺.
2. Chemical composition can be controlled. The ratio of the implemented A⁺ (A⁺/M) varied from 0.52 to 1.75.
3. NH₄⁺ -adsorption capacity reached to 3.98 mol/kg beyond that of CuHCF, about 2 times than CuHCF.

研究分野：環境浄化材料

キーワード：環境浄化材料 水環境浄化 バイオマス変換 環境負荷低下 吸着材料

1. 研究開始当初の背景

(1)現在 11 億人以上の途上国の人々が安全な水の確保ができておらず、この数は今後さらに増えていくことが予測されているように、国際的に飲料水を取り巻く環境が今後さらに厳しくなることが国連でも重要な問題として捉えられている。途上国においては、地域的・経済的事情から水質浄化の有効な手段を持たないことが水質改善の最大の障害となっている。これまでに、無機系汚染物質の除去方法として、吸着法、陽イオン交換、石灰軟化法、逆浸透法、凝集沈殿法などが開発されているが、いずれも高価であり、途上国での展開は難しい。一方、ゼオライト、菱鉄鉱、天然赤土などの様々な天然材料は吸着法に用いることが可能であり、材料コストも安価なことから途上国でも展開できる可能性を秘めている。しかし、単位体積当たりの有害物質の除去能力を飛躍的に高めるには、ろ過カラムの体積のコンパクト化・飽和セラミックス再生の省力化が必要不可欠であり、この点が課題として残っている。

(2)また、窒素、リンは、食糧生産、水生植物と藻類の成長のための必須栄養素要素であり、一方、過剰な窒素、リンの水環境への流入は水環境富栄養化問題を引き起こす。したがって、窒素やリンを含む廃水からの窒素やリン除去や回収に関わる技術の研究開発が必要である。また、畜産廃棄物には、高含有率の窒素などが含まれているため、バイオガス化の場合、高いレベルのアンモニアを生産し、アンモニアによるメタン菌の活性が阻害され、アンモニアの吸着除去に関する研究開発は重要な研究課題である。

2. 研究の目的

本研究は限られている資源である窒素、リンを回収するため、ナノ吸着材料を合成し、その吸着・回収の条件を最適化することにより吸着効率を向上させ、実用性の高い吸着材料の研究開発を目指したものである。

3. 研究の方法

まずは、ヘキサシアン鉄塩(HFC)を用いて、Co、Na、Feなどの金属イオンでナノ構造の吸着材料を合成した。さらに合成した数種の吸着材料を用いて、水中のアンモニアの吸着・除去に関わる吸着剤の量、接触時間、初期 pH、温度のアンモニアの吸着への影響を検討した。吸着能力については合成したセラミックスなどの材料と比較を行った。さらに、アンモニアの吸着メカニズムを究明するために、吸着等温線、吸着動態、脱離速度の観点から検討をした。

4. 研究成果

昨年度では主にナノチューブの吸着材料の研究を行った。金属酸化物活性付きの吸着成分をナノ粒子

の形でその表面に分散付着させる技法を確立し、ナノ構造の材料を合成した。さらに、水溶液中のアンモニアイオンや重金属イオンに対して、複合した材料の吸着除去性能を実験で検討した。その結果、赤玉土で焼結したセラミックスより数倍以上の吸着性能を得た。複合したナノ材料の物理化学特性および表面特徴の分布などの分析は SEM、TEM、EDX、XPS を用いて行った。

最終年度では、作成した吸着材料のイオン交換力を強化し、Microixer にて合成した Fe_{0.4}Co_{0.4}ヘキサシアン鉄酸塩と Amberlyst の比較吸着を実施した。金属イオンと HFC の比率を変え、5 種の CuHFC を作成した (Fig.1 と Table 1)。それを用いて水中のアンモニアの吸着実験を実施した。金属イオンと HFC の割合とアンモニア吸着能力の関係は Fig.2 に示した。金属イオンの割合が増大すると、アンモニアの吸着量が増大されると観察した。

アンモニア吸着の実績は、初期アンモニアイオン濃度は 2000mg/L、NH₄⁺吸着条件液固比 1000、3 時間、600 rpm 攪拌、Fe/Co=1 Mm の場合の吸着量は Amberlyst 15(H) より約 27.3% に増加した。

また、保存期間が増えると、NH₄⁺の吸着量は減ることが観察された。最大 NH₄⁺の吸着量は 3.98mmol/g-CoFeHFC、今までのナノ構造の吸着材よりはるかに高い吸着能力を示した。CoFeHFC における主な吸着メカニズムはイオン交換によるもので、Na の量が増えると、NH₄⁺の吸着能が促進される。CoFeHFC に吸着された NH₄⁺は、IR の分析により解析した。得られたデータを、動力学的解析した。結論としては、合成したナノ材料のアンモニア吸着メカニズムは、主にイオン交換によるもので、吸着量は CuHFC より 2 倍ほどは高い。今回の研究成果による、CoFeHFC は、有望なアンモニア吸着材料として期待される。

それらの結果については、「多孔性配位高分子によるアンモニウムイオン吸着除去」と言うタイトルで化学工学会第 82 年会、東京、日本 (2017) にて発表した。

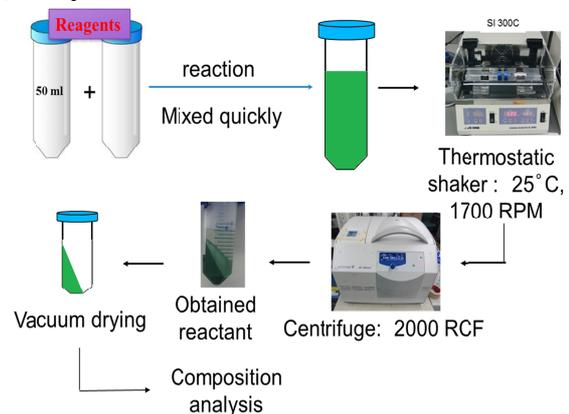


Fig.1 Five samples was prepared with different mixing ratio

Table 1 The Chemical Composition of the samples with changing the mixing ratio

No.	Sample	Chemical compositions
1	0.5	A _{1.71} M [Fe(CN) ₆] _{0.90} ·3.36H ₂ O
2	0.75	A _{1.75} M [Fe(CN) ₆] _{0.90} ·3.00H ₂ O
3	1.0	A _{1.42} M [Fe(CN) ₆] _{0.86} ·2.66H ₂ O
4	1.5	A _{0.74} M [Fe(CN) ₆] _{0.73} ·3.66H ₂ O
5	2.0	A _{0.52} M [Fe(CN) ₆] _{0.69} ·3.92 H ₂ O

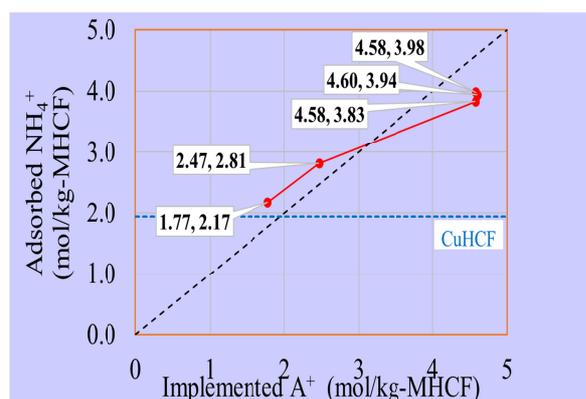


Fig.2 Relationship between implemented A+ and adsorption capacity of NH₄⁺

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)
〔雑誌論文〕(計8件)

Dahu Ding, Xin Ma, Wansheng Shi, Zhongfang Lei, and Zhenya Zhang, 2016. Insights into mechanisms of hexavalent chromium removal from aqueous solution by using rice husk pretreated with hydrothermal carbonization technology, 査読有、*RSC Advances*, **6**, 74675-74682

Weiwei Huang, Tian Yuan, Ziwen Zhao, Xi Yang, Wenli Huang, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei, 2016, Coupling hydrothermal treatment with stripping technology for fast ammonia release and effective nitrogen recovery from chicken manure, *Sustainable Chemistry and Engineering*, 査読有、**4**, 3704-3711

Wei Cai, Wenli Huang, Huifang Li, Beina Sun, Huasheng Xiao, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei, 2016.

Acetate favors more phosphorus accumulation into aerobic granular sludge than propionate during the treatment of synthetic fermentation liquor. 査読有、*Bioresource Technology*, 214, 596-603

Weiwei Huang, Ziwen Zhao, Tian Yuan, Zhongfang Lei, Wei Cai, Huifang Li, Zhenya Zhang*, 2016. Effective ammonia recovery from swine excreta through dry anaerobic digestion followed by ammonia stripping at high total solids content., 査読有、*Biomass and Bioenergy*, 90, 139-147

Huang W., Yuan T., Zhao Z., Cai W., Zhang Z., Lei Z., Feng C., 2016. Volatile fatty acids (VFAs) production from swine manure through short-term dry anaerobic digestion and its separation from nitrogen and phosphorus resources in the digestate. 査読有、*Water Research*, 90, 344-353

Ding D., Huang Y., Zhou C., Liu Z., Ren J., Zhang R., Wang J., Zhang Y., Lei Z., Zhang Z., Zhi C., 2016. Facet-controlling agents free synthesis of hematite crystals with high-index planes: Excellent photodegradation performance and mechanism insight. 査読有、*ACS Applied Materials and Interfaces*, 8 (1), 142-151

Ding D., Zhang Z., Lei Z., Yang Y., Cai T., 2016. Remediation of radiocesium-contaminated liquid waste, soil, and ash: a mini review since the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. 査読有、*Environmental Science and Pollution Research*, 23(3), 2249-2263

Qian X., Shen G., Wang Z., Li J., Lei Z., Zhang Z., 2016. Performance of semi-dry anaerobic co-digestion of swine manure with rice straw under biogas slurry addition. 査読有、*Advances in Engineering Research*, doi:10.2991/mmeceb-15.2016.47

〔学会発表〕(計1件)

Jiang Yong, Minami Kimitaka, Kawamoto Tohru,

Zhang Zhenya, Sakurai Kouji. Removal of ammonium cation from water by porous coordination polymers. The SCEJ 82nd Annual Meeting, March 6-8, Tokyo, Japan (2017).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 振亞 (ZHANG, Zhenya)
筑波大学・生命環境系・教授
研究者番号：20272156