



ハイドロタルサイトによるリン資源の回収

田中 俊行

ハイドロタルサイトは医薬品や難燃剤などに利用される有用な粘土鉱物である。本稿では、ハイドロタルサイトの特性を応用した、二つの新たなリン資源回収技術について概説する。まず、ハイドロタルサイトの結晶構造内部に保持する炭酸イオンをギ酸イオンに置換したところ、リン水溶液中のリンを速やかに回収することが可能となった。また、ハイドロタルサイトの粉末を造粒し、さらに焼成・浸水の工程を経ることで、バインダーなしでも崩れにくい顆粒を調製でき、陰イオン交換体として優れた貫流容量を発揮することがわかった。これらの技術を発展させ、産業や生活に由来する排水から未利用であった廃棄リン資源を回収する技術となることが期待される。

キーワード：ハイドロタルサイト，リン資源，ギ酸イオン，造粒，顆粒，イオン交換体

1 はじめに

リンは、生物にとって必須元素の一つであり、産業的には肥料を始め様々な分野に使用される重要な元素である¹⁾。日本におけるリンの需要は約9割が肥料用であり²⁾、この製造コストの約6割を原材料費が占めている³⁾。とりわけ、主たる原料であるリン鉱石については全量を海外からの輸入に依存しているため、リンを消費するメーカーは世界のリン需給事情・貿易動向によって原価が大きく左右されるリスクを有している。ゆえに、国内における安定したリン資源の確保が重要と言える。一方で、湖沼等の閉鎖性水域に流出したリンは富栄養化を引き起こし、環境破壊の原因になり得る。従って、産業や生活に由来する排水からリンを回収・再資源化することが望まれる。既往の技術として下水汚泥等からの回収法が実用化されているものの、コストが高く、全国的に広く普及するには至っていない⁴⁾。そこで、これらとは別の新規なアプローチも検討する必要がある。

ハイドロタルサイトは層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide: LDH)と呼ばれる化合物の一種で、陰イ

オン交換能を有する粘土鉱物である^{5~9)}。ハイドロタルサイトの化学式は $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ と表現され、正電荷を帯びた水酸化物シート($[Mg_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}$)と、このシートとシートの層間に陰イオンである炭酸イオン(CO_3^{2-})と水分子(H_2O)を挟み込んだ結晶構造となっている(図1)。ハイドロタルサイトの層間には外部の別種の陰イオンを取り込むことができるため、吸着剤として医薬品や難燃剤などの分野で使用されて

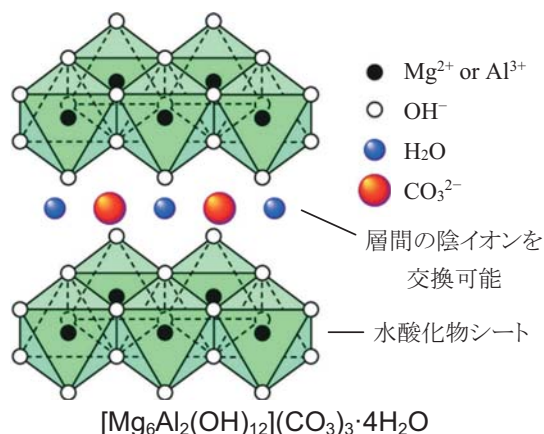


図1 ハイドロタルサイトの模式図

いる¹⁰⁾。ハイドロタルサイトを用いたリン酸イオンの回収はリン資源確保の観点から魅力的な手法であり、多くの研究が報告されてきた^{11~14)}。筆者らはこれまでに層状複水酸化物と有機陰イオンとの複合化に関する研究を展開してきたが^{15~17)}、近年ではハイドロタルサイトによるリン資源の回収にも取り組んでいる。本稿では、最近の研究成果である「ギ酸型ハイドロタルサイト」^{18~22)}、及び「ハイドロタルサイトの造粒」²³⁾について紹介する。

2 ギ酸型ハイドロタルサイト

2.1 ギ酸型ハイドロタルサイトについて

ハイドロタルサイト層間の陰イオンと外部の陰イオンとの「イオン交換反応」を利用してリンを回収する場合、層間の陰イオンを塩化物イオン(Cl^-)、もしくは硝酸イオン(NO_3^-)に予め置き換えたもの(以下、“塩化物型ハイドロタルサイト”のように表記)を使用するのが一般的である。これは、炭酸イオンと水酸化物シートとの親和性が極めて強いので外部の陰イオンとは交換しにくく、逆に塩化物イオンや硝酸イオンは親和性が弱いので交換し易いためである。ところが、水質の観点からすると、塩化物イオンは有害物質であるトリハロメタンを生成する可能性があり、硝酸イオンには環境基準が設けられている²⁴⁾。従って、これらの代替となる易交換性陰イオン型のハイドロタルサイトも用意し、状況によって使い分けられるよう選択肢を多くしておくことが望ましい。一方、ギ酸イオンは最も小さいカルボン酸イオンであるが、このような陰

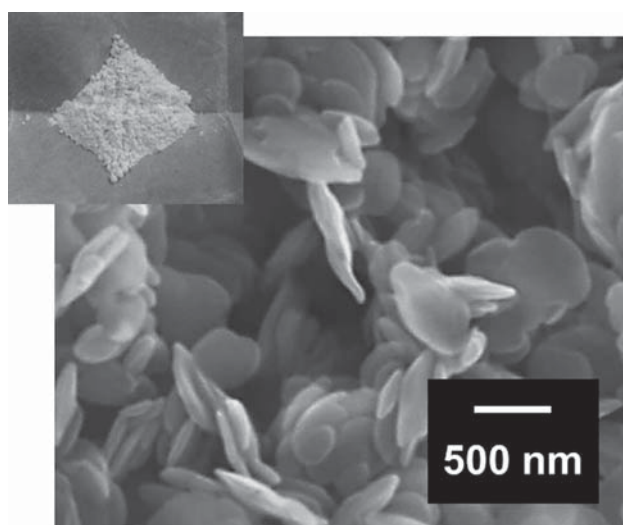


図2 ハイドロタルサイト粉末の写真

左上：粉末の外観，中央：電子顕微鏡による拡大像
田中俊行ら，鳥取県産業技術センター研究報告，21, 33 (2018)より引用

イオンを水溶液中でハイドロタルサイト層間に導入するのは困難と認識されている^{25~27)}。逆に捉えると、ギ酸型ハイドロタルサイトはイオン交換体として高い性能を発揮する可能性があると言える。ギ酸型の化学構造については報告例があるものの^{28~30)}、その陰イオン交換特性については調べられていない。そこで、新規なイオン交換体としての活用を目指し、ギ酸型ハイドロタルサイトを合成し、イオン交換反応によるリンの回収を検討した。

2.2 ギ酸型ハイドロタルサイトの合成

反応溶媒にアルコールを用いることで層間の炭酸イオンが無機陰イオンや薬剤陰イオンに交換され易くなることが報告されている^{31~34)}。これらの報告を応用して、ギ酸型ハイドロタルサイトを次のように合成した。まず、1-プロパノールにギ酸を溶解し、ギ酸/1-プロパノール溶液(ギ酸濃度：0.26 mol/L)を50 mL調製した。次に、この溶液に粉末状炭酸型ハイドロタルサイト[協和化学工業(株)製、品番DHT-6、図2]4 gを分散させ、攪拌した後、固液分離した。固形分を1-プロパノールで洗浄した後、真空乾燥して粉末試料を得た。

ギ酸/1-プロパノール溶液による処理前後の試料のX線回折パターンを図3に、赤外分光スペクトルを図4に示す。X線回折パターンの比較によると、ギ酸/1-プロパノール処理前後の両試料とも、ハイドロタ

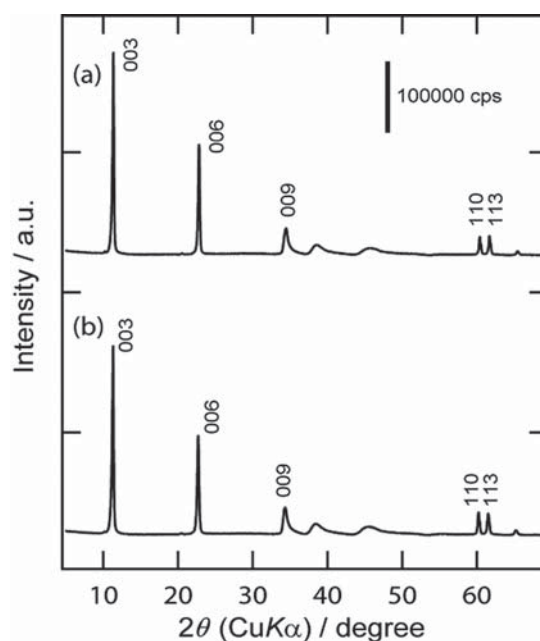


図3 ハイドロタルサイト粉末のX線回折パターン

(a)未処理の炭酸型，(b)ギ酸/1-プロパノール溶液による処理後
T. Tanaka et al., Resources Processing, 63, 99 (2016)より引用

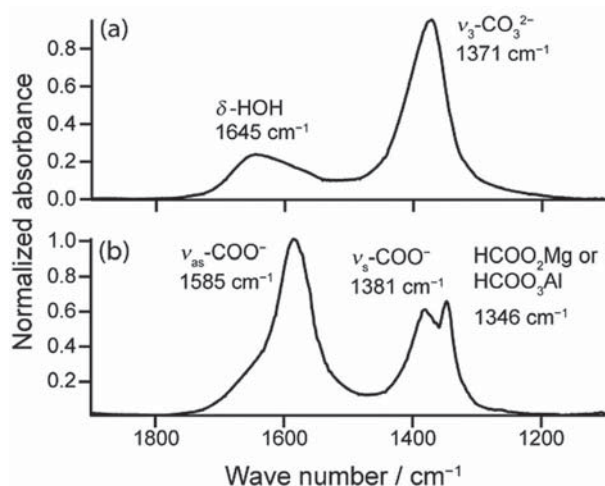


図4 ハイドロタルサイト粉末の赤外分光スペクトル
(a)未処理の炭酸型, (b)ギ酸/1-プロパノール溶液による処理後
T. Tanaka et al., *Resources Processing*, 63, 99 (2016)より引用

ルサイトに特有の結晶構造であった。これに対し、赤外分光スペクトルの比較では、処理後は炭酸イオン由来のピークが検出されず、代わりにギ酸イオン由来のピークが検出された。すなわち、ハイドロタルサイトの結晶構造を維持したまま、層間の炭酸イオンがギ酸イオンに置換されたということである。これらのことから、ギ酸/1-プロパノール溶液による処理で、ギ酸型ハイドロタルサイトを合成できることが明らかとなった。

2.3 ギ酸型ハイドロタルサイトによるリン回収

ギ酸型ハイドロタルサイトのリン回収特性を調べるため、次の試験を行った。合成したギ酸型ハイドロタルサイト 0.5 g をリン酸水素二カリウム (K_2HPO_4) 水溶液 (10 mmol/L, 50 mL) に分散させ、所定時間振盪した後、固液分離によって液体試料を得た。固形分を水洗した後、真空乾燥して粉末試料を得た。

ギ酸型ハイドロタルサイト分散後のリンとギ酸イオン濃度の経時変化を図5に示す。ここでは比較として炭酸型の場合の経時変化も併せて示している。炭酸型では数時間経過後もリンは初期濃度からわずかに減少するのみであるのに対して、ギ酸型では分散開始1時間以内に初期濃度に対して99%以上減少した。また、ギ酸型はリン濃度の減少に伴って液中にギ酸イオンを放出した。これは、層間のギ酸イオンと液中のオルトリン酸イオンが交換されたためと考えられる。以上より、ギ酸型ハイドロタルサイトは高いリン回収能力をもつことがわかった。

さらに、このリン回収後のハイドロタルサイトを炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) の水溶液 (10 mmol/L, 50 mL) に

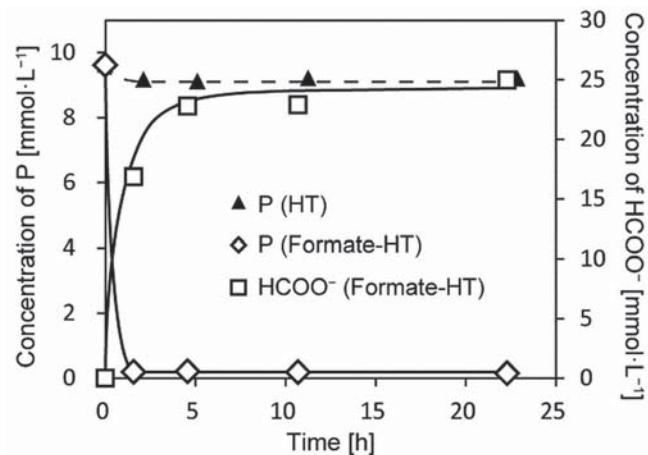


図5 試料粉末をリン酸水素二カリウム水溶液に分散させた際の液中のリン濃度とギ酸イオン濃度の経時変化
▲, リン(炭酸型); ◇, リン(ギ酸型); □, ギ酸イオン(ギ酸型)
T. Tanaka et al., *Resources Processing*, 63, 99 (2016)より引用

加え、同様の処理によって固体試料を得た。炭酸ナトリウム水溶液で処理する前後の試料のX線回折パターンを図6に示す。炭酸ナトリウム水溶液で処理した後のパターンは出発物質である炭酸型のハイドロタルサイトと同一のものであった。炭酸イオンはハイドロタルサイトの層間と強い親和性をもつため、液中の炭酸イオンが層間に挿入され、替りに層間に保持されていたオルトリン酸イオンが液中に追い出されたものと考えられる。一連の反応をまとめると、炭酸型から

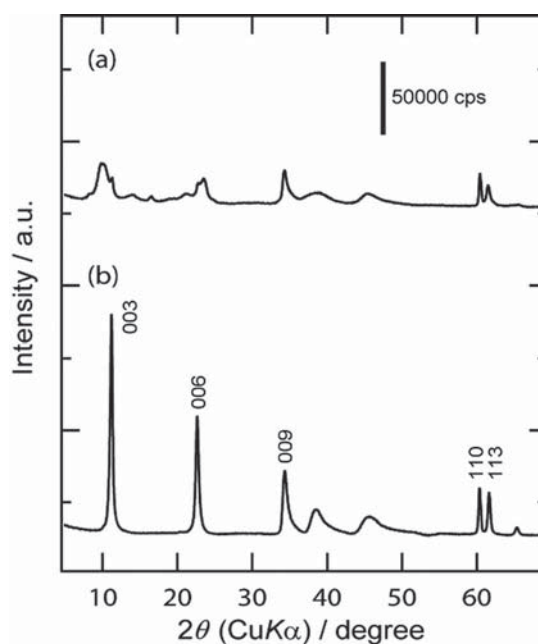


図6 ハイドロタルサイト粉末のX線回折パターン
(a)リン回収後, (b)炭酸ナトリウム水溶液による処理後
T. Tanaka et al., *Resources Processing*, 63, 99 (2016)より引用

ギ酸型へ置換したハイドロタルサイトは、リンを回収した後、炭酸イオンと接触させることで初期の炭酸型へ再生するというものである(図7)。この現象を利用すると、回収後のリンをリン酸ナトリウムの形で抽出しつつ、ハイドロタルサイトは繰り返し使用可能なイオン交換体として活用できるものと期待される。

3 ハイドロタルサイトの造粒

3.1 ハイドロタルサイトの顆粒について

排水からの資源回収用途を想定した場合、目的物質を効率的にイオン交換体と接触させねばならず、その際用いられる代表的な手法として充填カラム法がある。充填カラム法は、イオン交換体を充填した垂直の円筒管型容器の上または下から液体を連続して供給し、特定成分を吸着させる方法である³⁵⁾。この時、カラム管内で圧力損失が過大とならないよう、交換体同士に液体の通り道となる適度な間隙ができるように調製しなければならない。ところが、ハイドロタルサイトは細かい粉末であるため(図2)、充填カラム法で圧力損失の増大を回避するためには粉末を造粒し、顆粒(所定サイズになるまで粉末粒子を集めて大きくした塊³⁶⁾)にする必要がある。既往の研究では顆粒の強度を高めるために高分子系のバインダーを用いた造粒法が検討されているものの^{37~39)}、この方法以外の報告例が見られない。筆者らは、新規な造粒法として、バインダーを使用せずとも、焼成と浸水によって崩れにくい顆粒ができることを見出した。

3.2 粉末の造粒と焼成・浸水による硬化

実施した造粒の典型的なフローを図8に示す。攪拌機を使用し、所定量の炭酸型ハイドロタルサイト粉末と水を、攪拌翼を備えたポット内で混合・攪拌

した(2500 rpm, 1分間)。攪拌後の顆粒群を転動パン(内径240 mm)に移し、回転運動を与えながら乾燥させ(30 rpm, 室温, 1時間)、さらに恒温槽内に移し110℃にて乾燥させた。得られた顆粒群を手動ふるい分け法によって分級し⁴⁰⁾、所望の粒径の顆粒を得た(顆粒No.1)。分級後の顆粒を電気炉で焼成(480℃, 1時間)した(顆粒No.2)。焼成後の顆粒を水に一晩浸漬し、乾燥(110℃, 1時間)させた(顆粒No.3)。分級後の顆粒No.1の外観写真を図9に示す。既往の研究を参考に、狙いの顆粒径を約1 mmと想定して検討を進めていたが^{37,41)}、粉末質量に対して水を質量分率で30~40%加えると粒径約1 mm前後の顆粒が得られやすく、外力を加えなければその後の焼成、浸水、及び乾燥の工程を経ても崩れることなく元の形状を保っていた。

顆粒No.1、及びNo.2は指で押すと簡単に崩れ、粉末化したが、浸水後の顆粒No.3は指で押しても簡単には崩れなかった。これらの顆粒の物理的強度を相対的に比較するため日本産業規格(JIS)を参考に次の強

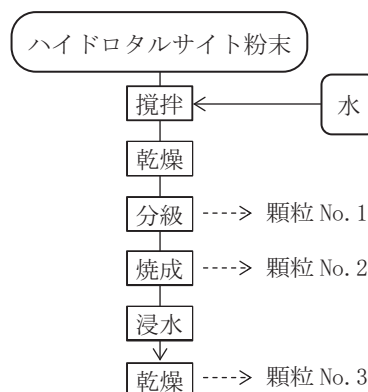


図8 造粒のフロー

田中俊行ら, 鳥取県産業技術センター研究報告, 21, 33 (2018)より引用

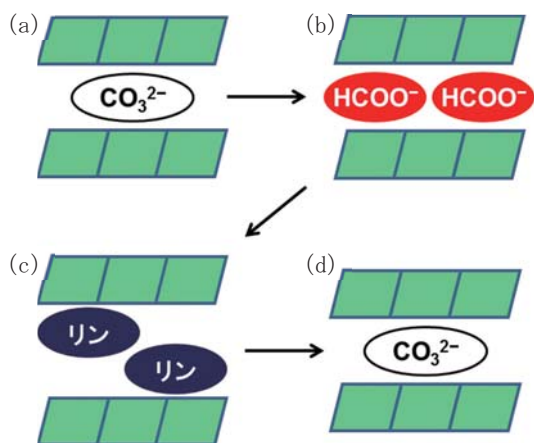


図7 ハイドロタルサイトによるリン回収・再生の模式図
(a)炭酸型, (b)ギ酸型, (c)リン回収後, (d)炭酸イオンとの接触後



図9 得られた顆粒の外観写真

田中俊行ら, 鳥取県産業技術センター研究報告, 21, 33 (2018)より引用

度試験を行った⁴²⁾。目開き 600 μm のふるい上に残った顆粒 No.1, No.2, 及び No.3 についてそれぞれ所定量をはかりとって、内径 58 mm, 軸方向の長さ 33 mm の円筒状の透明な回転容器内に入れて蓋を閉め、回転容器をローターで 18.5 rpm の回転速度で 12 時間かけて回転運動させた。回転終了後に顆粒を回転容器から取り出し、目開き 150 μm のふるいを用いてふるい分け、ふるい上に残った試料の質量をはかり、次の式 1 で回転強度を算出した。

$$R = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

ここで R は回転強度(%), m_0 は試料の質量, m はふるい上に残った試料の質量である。

回転強度試験の結果、顆粒 No.1 及び No.2 については回転容器内に微粉が付着し容器が曇っていたが、顆粒 No.3 については微粉の付着が見られず容器は透明なままであった(図 10)。回転強度の値は顆粒 No.1 では 99.0%, 顆粒 No.3 では 100.0%であった(顆粒 No.2 については吸湿による質量の変動が大きく比較可能な数値として得られなかった)。今回の試験条件で得られた値の差としては小さいものの、焼成前後の顆粒は回転運動による顆粒同士の摩擦によって損耗し一部が粉末化するのに対し、浸水を経た顆粒では粉末化せず、崩れにくくなるということがわかった。

焼成、及び浸水処理前後の顆粒を粉砕した試料の X 線回折パターンを図 11 に示す。焼成前の顆粒 No.1 は典型的なハイドロタルサイトの結晶構造であった。焼成後の顆粒 No.2 では結晶構造が変化し酸化マグネシウムのブロードなパターンを示すが、浸水後の顆粒 No.3 では焼成前の顆粒 No.1 と比べて若干ブロード化しているものの、再度ハイドロタルサイトと同様の結晶構造を示した。このように、熱分解による脱水と脱二酸化炭素が起き、陽イオンの空孔を有するマグネシウム-アルミニウム酸化物固溶体(酸化マグネシウムのブロードなパターン)へと変化した後、再水和反応

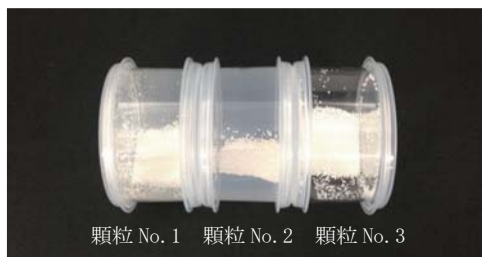


図 10 回転強度試験後の容器の写真

田中俊行ら, 鳥取県産業技術センター研究報告, 21, 33 (2018)より引用

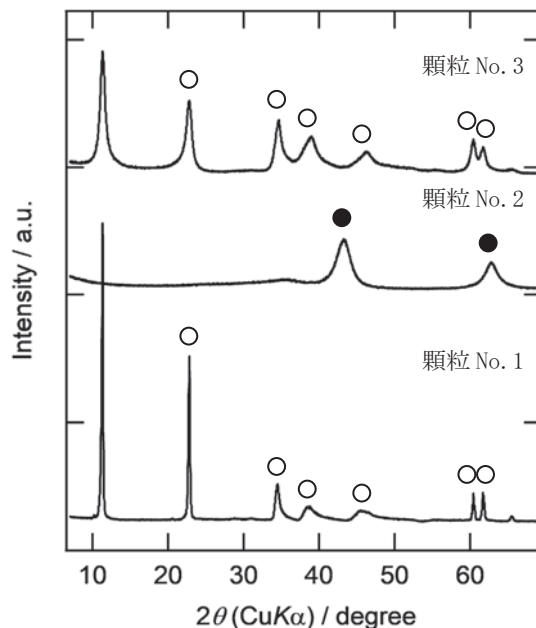
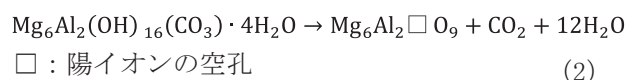


図 11 各工程での X 線回折パターン

○, ハイドロタルサイト; ●, 酸化マグネシウム
田中俊行ら, 鳥取県産業技術センター研究報告, 21, 33 (2018)より引用

によって再度ハイドロタルサイトの結晶構造へと戻る現象が粉末の実験ではよく知られており、下記の反応式が提示されている(元素記号, 係数, 及び原子数は炭酸型ハイドロタルサイトに合わせた)^{6,43~47)}。

<熱分解反応>



(2)

<再水和反応>



この熱分解・再水和反応の過程で、顆粒内部の粒子同士の接点で、金属原子と酸素原子との結合が生じ、崩れにくい顆粒になったものと推測している。また、このような再水和反応が、本研究のようなミリ~サブミリメートルサイズの顆粒でも適用できるということは、工業利用を想定した場合に有用な知見であると考えている。

3.3 充填カラム法による流通式リン回収試験

浸水を経た顆粒について充填カラム法による流通式リン回収試験を次のように実施した。塩化物型に置換した顆粒と水を、気泡をかみ込まないように樹脂製カラム(内径 7.9 mm)に充填した。活性炭吸着に近い通液条件となるように、リン水溶液を空間速度 5 h^{-1} になるように送液ポンプでカラムに通液させた⁴⁸⁾。カラム出口をフラクションコレクターに接続し、流出

した液を一定体積ごとに区切って試験管に採水した(図12)。採水した各試験管中のリンの濃度を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置で分析し、入口濃度と出口濃度の割合から、リン回収率を算出した。

リン水溶液の通液量に対するリン回収率の変化(破過曲線)を図13に示す。ここでは、比較対象として、ハイドロタルサイト粉末の質量に対してシリカ系バインダーを約10%添加して造粒した顆粒を同様に試験した結果を合わせて示す。通液の初期では、リンが全てハイドロタルサイトに捕捉されるため回収率は100%である。ところが、通液量がある量に達すると、供給されるリンの量がハイドロタルサイトの回収能力を上回るため、回収率が低減し、リンがカラム出口から漏れ出すようになる。これは破過という現象であ

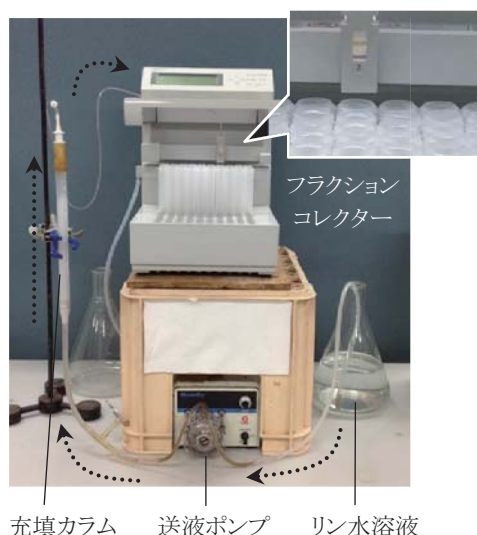


図12 流通式リン回収試験装置の写真

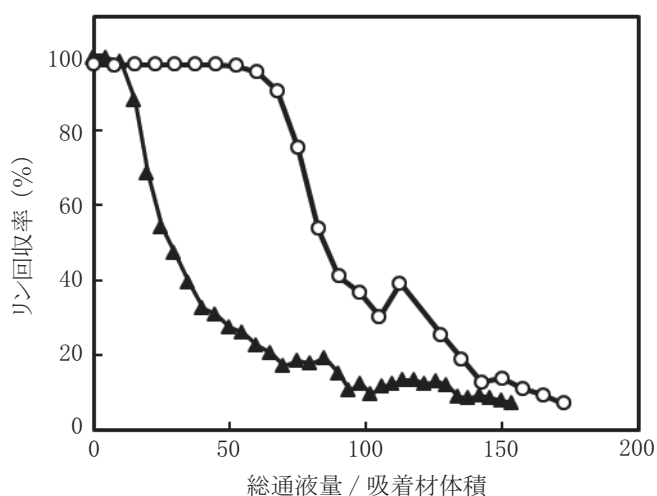


図13 リン回収試験の破過曲線

○, バインダーなし; ▲, バインダーあり

り、破過に至るまでの通液量から、実際にこのカラムがどの程度の通液量まで使用できるのかを見積もることができる。一般に、回収率が95~90%程度まで低下した段階を破過とする場合が多いようである^{49,50)}。本検討では回収率が95%に低下した時点を破過点とみなし、顆粒1gあたり破過点までに除去できたリンの量(貫流容量)を求めると、バインダーなしの場合は29.1 mg-P/g、バインダーありの場合は2.9 mg-P/gであった。バインダーを用いると、顆粒中のバインダーの量が増えるほどハイドロタルサイトの量が減るため、これに応じて貫流容量も低下することが予想されるが、今回の結果では明らかにそれ以上に回収性能が低下することがわかった。これは、バインダーによってハイドロタルサイトが覆われてしまい、液中のオルトリン酸イオンとハイドロタルサイト層間の塩化物イオンとの交換が妨げられてしまうためと考えられる。本検討で達成した空間速度5 h⁻¹で貫流容量29.1 mg-P/gという値は、高分子系バインダーを用い空間速度4 h⁻¹で貫流容量28 mg-P/gであった既報の結果よりも優れていると考えている³⁷⁾。

4 おわりに

以上のように、層間をギ酸イオンに置換したギ酸型ハイドロタルサイトは優れたリン回収能力を有すること、また、造粒後に焼成・浸水の工程を経た顆粒はバインダーなしでも崩れにくくなり、優れた貫流容量を有することがわかった。それぞれの技術にはまだまだ課題があり、例えばギ酸型ハイドロタルサイトについては液中に放出されたギ酸イオンの処置が心配される。これは、水溶液中のギ酸イオンは易分解性であるため、後段にオゾン酸化等の既存技術と組み合わせることで解決できると予想している。また、ハイドロタルサイトの造粒については、顆粒の形態のまま流通式でギ酸型化や再生の反応、並びにその繰り返しが可能なものかを検証する意義があると考えている。本稿で紹介した二つの技術をより一層発展させ、排水からのリン資源回収技術として貢献できるよう研究を進めていきたい。

謝辞

本研究は公益財団法人JKAより競輪等の収益の一部から補助を受けた設備を利用して行いました。

(2019年9月27日受付)

文 献

- 1) 松永剛一, 佐藤英俊, 生物工学会誌, **90**, 477 (2012).
- 2) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構,

- “鉱物資源マテリアルフロー2018”, p.492 (2019).
- 3) 経済産業省, “平成 24 年度中小企業支援調査「化学肥料製造における実態調査」報告書”, p.10 (2013).
 - 4) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, “平成 26 年度戦略策定調査事業 3R 分野の技術戦略に関する検討”, p.54 (2015).
 - 5) 宮田茂男, 石膏と石灰, 333 (1983).
 - 6) 佐藤次雄, 島田昌彦, 化学, **42**, 708 (1987).
 - 7) 宮田茂男, ゼオライト, **8**, 7 (1991).
 - 8) 日本化学会編, “季刊 化学総説 マイクロポラス・クリスタル”, p.49 (1994, 学会出版センター).
 - 9) 日比野俊行, 粘土科学, **45**, (2006).
 - 10) 公益社団法人日本化学会, 化学と工業, **70**, 1086 (2017).
 - 11) 亀田知人, 吉岡敏明, 梅津良昭, 奥脇昭嗣, *The Chemical Times*, **195**, 10 (2005).
 - 12) 大井健太, 日本海水学会誌, **59**, 387 (2005).
 - 13) 鈴木 喬, 佐藤利夫, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **14**, 44 (2007).
 - 14) 大久保彰, 粘土科学, **49**, (2011).
 - 15) T. Tanaka, S. Nishimoto, Y. Kameshima, J. Matsukawa, Y. Fujita, Y. Takaguchi, M. Matsuda, M. Miyake, *J. Solid State Chem.*, **183**, 479 (2010).
 - 16) T. Tanaka, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, *Mater. Lett.*, **65**, 2315 (2011).
 - 17) T. Tanaka, Y. Kameshima, S. Nishimoto, M. Miyake, *Anal. Methods*, **4**, 3925 (2012).
 - 18) 特開 2017-154041.
 - 19) T. Tanaka, R. Tsukane, T. Matsuda, M. Imaoka, H. Tamai, *Resources Processing*, **63**, 99 (2016).
 - 20) 田中俊行, 玉井博康, 公益社団法人日本セラミックス協会 2016 年年会講演予稿集, p.3G23 (2016).
 - 21) 田中俊行, 塚根 亮, 松田知子, 今岡睦明, 第 61 回粘土科学討論会講演要旨集, p.168 (2017).
 - 22) 田中俊行, 塚根 亮, 松田知子, 今岡睦明, 玉井博康, 鳥取県産業技術センター研究報告, **20**, 57 (2017).
 - 23) 田中俊行, 鳥取県産業技術センター研究報告, **21**, 33 (2018).
 - 24) 日本分析化学会北海道支部編, “水の分析”, 第 5 版, p.26 (2005, 化学同人).
 - 25) M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.*, **29**, 5201 (1990).
 - 26) Y. Kameshima, H. Sasaki, T. Isobe, A. Nakajima, K. Okada, *Clay Sci.*, **14**, 87 (2009).
 - 27) N. Iyi, K. Tamura, H. Yamada, *J. Colloid Interface Sci.*, **340**, 67 (2009).
 - 28) C. R. Gordijo, V. R. Leopoldo Constantino, D. de Oliveira Silva, *J. Solid State Chem.*, **180**, 1967 (2007).
 - 29) N. Iyi, Y. Ebina, T. Sasaki, *Langmuir*, **24**, 5591 (2008).
 - 30) G. V. Manohara, D. A. Kunz, P. V. Kamath, W. Milius, J. Breu, *Langmuir*, **26**, 15586 (2010).
 - 31) A. Hayashi, H. Nakayama, *Chem. Lett.*, **40**, 276 (2011).
 - 32) N. Iyi, H. Yamada, T. Sasaki, *Appl. Clay Sci.*, **54**, 132 (2011).
 - 33) N. Iyi, H. Yamada, *Appl. Clay Sci.*, **65-66**, 121 (2012).
 - 34) Y. Kameshima, T. Shimizu, S. Nishimoto, M. Miyake, *Clay Sci.*, **18**, 63 (2014).
 - 35) 本田雅健, “イオン交換”, 第 4 版, p.201 (1961, 南江堂).
 - 36) JIS R 1600 (2011).
 - 37) 川本有洋, 鈴木 喬, 佐藤利夫, 大西昇一, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **9**, 150 (2002).
 - 38) A. Kawamoto, T. Suzuki, N. Kiba, T. Sato, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **10**, 167 (2003).
 - 39) 佐藤利夫, 桑原智之, 野中資博, 科学研究費補助金研究成果報告書, 22560747 (2013).
 - 40) JIS R 1639-1 (1999).
 - 41) 大井健太, “無機イオン交換体”, 初版, p.201 (2010, エヌ・ティー・エス).
 - 42) JIS Z 8841 (1993).
 - 43) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **28**, 50 (1980).
 - 44) T. Sato, T. Wakabayashi, M. Shimada, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 89 (1986).
 - 45) T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, A. Tsunashima, *React. Solids*, **5**, 219 (1988).
 - 46) 日本粘土学会編, “粘土ハンドブック”, 第三版, p.99 (2009, 技報堂出版).
 - 47) 山岸俊秀, 大柳祐一, 成田榮一, 日本化学会誌, 329 (1993).
 - 48) 和田洋六, “造水の技術 [増補版]”, 第 4 版, p.110 (2004, 地人書館).
 - 49) JIS K 1477 (2007).
 - 50) 化学工学会編, “基礎化学工学”, 初版, p.142 (1999, 培風館).