

種々の Mg-Fe 系複合酸化物を用いた希薄水溶液中の
ホウ素およびヒ素の除去

五十井浩平・白杉 文香・松岡 光昭・林 順一・村山 憲弘*

Removal of Borate and Arsenite in Dilute Aqueous Solution with Various Mg-Fe
Composite OxidesKohei ISOI, Fumika SHIRASUGI, Mitsuaki MATSUOKA,
Junichi HAYASHI and Norihiro MURAYAMA*

Department of Chemical, Energy and Environmental Engineering, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan

Abstract

Mg-Fe composite oxides with various mixing ratios were synthesized at different calcination temperature, to use them as anion removal agents. Crystal structure and specific surface area of the Mg-Fe composite oxides were evaluated. The B and As(III) removal tests from dilute aqueous solution (initial concentration: 20 mg/dm³) were conducted by using the Mg-Fe composite oxides. The predominant factors for removing them efficiently were considered.

The Mg-Fe composite oxides having various specific surface area and different crystal structure are obtained, depending on the chemical composition and the calcination temperature. When the mixing ratios are set to Mg:Fe = 1:1, 2:1 and 3:1, respectively, Mg-Fe type LDH is mainly formed as a precursor before calcination. Amorphous composite oxide is obtained by the calcination of Mg-Fe type LDH at 400°C. Approximately, the specific surface area of Mg-Fe composite oxides is increasing with an increase in the mixing ratio of Fe. On the other hand, the specific surface area of them also tends to decrease as the calcination temperature increases over 600°C.

As the B removal mechanism from dilute aqueous solution, it is considered that (1) the formation of Mg(OH)₂ on the particle surface by the hydration of Mg-Fe composite oxides during removal operation and (2) the reconstruction of LDH structure by the partial hydration of Mg-Fe composite oxides are predominant. It is also found that (1) the hydration on the surface of MgO particles, (2) the reconstruction of LDH structure by the partial hydration, (3) the affinity with As(III) due to Fe and (4) the high specific surface area are effective for the As(III) removal.

Key words: Anion removal agent, Toxic anionic species, Dilute aqueous solution, Waste water treatment

1. 緒 言

B や As(III), Cr(VI), Se(VI) などの水溶液中で陰イオン種を形成する有害物質に対して、これらを効率よく除去する方法が検討されている。昨今、リニア新幹線の開通に向けて関連する公共工事が計画される中、安価かつ簡便な方法で自然由来の有害イオンを除去・固定化する技術開発が注目を集めている。一例として、水溶液中の低濃度の B や As(III) を除去対象とする場合、Mg 系や Fe 系、Al 系などの水酸化物や酸化物の除去能に関連する研究が多数報告されている¹⁻⁷⁾。

希薄水溶液からの B や As(III) の除去剤として、前述の金属水酸化物や酸化物以外にも、2 価と 3 価の金属イオンが混合された陰イオン交換体である層状水酸化物 (Layered Double Hydroxide, 以下 LDH) があげられる⁸⁻¹⁶⁾。さらには、LDH の焼成物を用いた「再構築法」と呼ばれる除去法が知られている¹⁷⁻¹⁹⁾。これは、有害陰イオン種が含まれている水溶液に LDH の焼成物を添加することにより、焼成物の加水分解によって LDH 構造が再生する過程で、除去対象の陰イオン種を LDH 構造内に取り込ませる方法である。たとえば、ある特定の混合比で Mg と Fe を複合させた水酸化物を前駆体を用いて、これを適当な温度で焼成した Mg-Fe 系複合酸化物は、除去操作時の水との接触によって Mg-Fe LDH の構造が部分的に形成されることがある。

本研究では、水溶液中の B や As(III) との親和性が高い Mg と Fe から構成される複合酸化物、あるいはそれ

キーワード: 陰イオン除去剤, 有害陰イオン種, 希薄水溶液, 廃水処理

¹ 関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科
平成 31 年 4 月 8 日受理

*e-mail: murayama@kansai-u.ac.jp

らから再構築法によって形成される Mg-Fe LDH などが有する B および As(III) の除去能に焦点を当てた。特に後者では、陰イオン交換体としての作用のみならず除去対象物との高い親和性を併せ持ち、これらの相乗効果が発現する可能性がある。このような視点で、Mg-Fe 系複合酸化物の B および As(III) の除去能を系統的に調べた工学的知見は極めて少ない。

本研究では、Mg-Fe 系複合酸化物が有する希薄水溶液中の B および As(III) の除去特性に着目した。共沈法により、Mg-Fe 系複合酸化物の前駆体となる様々な化学組成の複合水酸化物を調製した。これらの前駆体に対して、焼成温度を変化させて複合酸化物を合成した。水溶液中の B および As(III) の除去試験を行い、これらの除去特性におよぼす化学組成や焼成温度、比表面積の影響について検討した。

2. 試薬および実験方法

2.1 種々の Mg-Fe 系複合酸化物の合成および物性評価

Mg および Fe の出発原料として、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (富士フィルム和光純薬) および $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (富士フィルム和光純薬) を用いた。共沈法により、種々の Mg-Fe 系複合水酸化物 (前駆体) を合成した。金属イオン源の総モル濃度を 1.0 mol/dm^3 に一定にして、金属イオンのモル比を $Fe:Mg = 1:0, 3:1, 2:1, 1:1, 2:1, 1:3$ および $0:1$ に設定した混合水溶液 500 cm^3 を調製した。この混合水溶液をマグネチックスターラーで攪拌し、 30 w/v\% NaOH (富士フィルム和光純薬) を加えて溶液 pH を 10 に調整した。この溶液を静置して、 24 h 熟成を行った、懸濁液をろ過し、 1000 cm^3 の純水でウェットケーキを洗浄した。これを乾燥機内にて 70°C で乾燥させて、前駆体である複合水酸化物を得た。

得られた生成物を粉砕し、電気炉にて空気雰囲気下で 2 h 焼成することにより、Mg-Fe 系複合酸化物を得た。焼成温度は $200 \sim 800^\circ\text{C}$ とした。X 線回折装置 (RINT-TTR, リガク) を用いて、結晶性物質の同定分析を行った。流動式比表面積自動測定装置 (Flow Sorb III, Micromeritics) にて、焼成物の比表面積を求めた。

2.2 希薄水溶液からの B および As(III) の除去

水溶液中の B および As(III) の除去剤として、Mg-Fe 系複合水酸化物および種々の温度で焼成した複合酸化物を用いた。ほう素標準液 (B 1000) (富士フィルム和光純薬)、または砒素標準液 (As 1000) (富士フィルム和光純薬) をそれぞれ純水で希釈することにより、初濃度 20 mg/dm^3 、初期 pH 8 の単味水溶液を調製した。pH 調整には 30 w/v\% NaOH を用いた。除去操作の固液比を $0.05 \text{ g:}20 \text{ cm}^3$ に設定し、縦型振盪機 (SR-2DW, TAITEC) を用いて 24 h 振

盪した。固液分離後、ろ液中の残留陰イオン濃度を高周波プラズマ発光分析装置 (ICP-9820, 島津製作所) より測定した。固液接触前後の溶液中の濃度差から B および As(III) の除去率を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 種々の Mg-Fe 系複合酸化物の合成および物性評価

水溶液中の B および As(III) の除去剤として、化学組成および焼成温度を変化させた Mg-Fe 系複合水酸化物および Mg-Fe 系複合酸化物を用いた。これらの XRD パターンの一例を Figure 1 に示す。a) Original は、Mg-Fe 系複合酸化物の前駆体である焼成操作前の Mg-Fe 系複合水酸化物である。Fe の割合が多い (1) $Mg:Fe = 1:3$ については、a) Original (未焼成) および b) 200°C 焼成物は全体的にバックグラウンドが高く、結晶性物質としては $\beta\text{-FeOOH}$ に帰属される回折パターンが見られる。Mg の割合が増加するにつれて、言い換えると、(2) $Mg:Fe = 1:1$ および (3) $Mg:Fe = 3:1$ の a) Original および b) 200°C 焼成物では、lowaite ($Mg_6Fe^{3+}_2Cl_2(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, 以下 Iowaite) の構造に基づく回折パターンが認められる。Iowaite は、層間に交換性の Cl⁻ を含む Cl⁻ 型 Mg-Fe 系 LDH の一種と見なすことができる¹²。図に示していないが、 $Mg:Fe = 2:1$ の場合でも、Figure 1 の (3) $Mg:Fe = 3:1$ に類似する回折強度の高い Iowaite のピークパターンが得られた。

400°C 焼成物では、いずれの場合も非晶質の構造が支配的である。回折強度は極めて低いが、前駆体の熱分解によって生じる $MgFe_2O_4$ および MgO の生成が確認された。 600°C 以上の高温で焼成すると、 $MgFe_2O_4$ および MgO の回折ピークがそれぞれシャープになることがわかる。

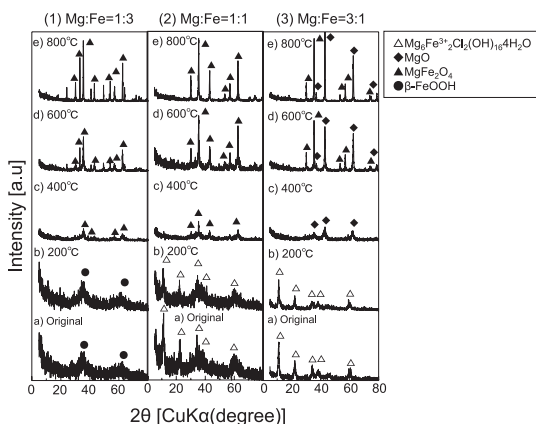


Fig. 1 XRD patterns of Mg-Fe type products calcined at various temperatures

化学組成の異なる Mg-Fe 系複合水酸化物の熱重量分析の結果を Figure 2 に示す。化学組成の違いによって、熱重量減少の挙動が変化している。Mg-Fe 系 LDH である Iowaitite の生成と併せて考察すると、Mg:Fe=2:1 および 3:1 (ともに太線) の場合に顕著である 200 ~ 400°C での大きい重量減少が着目すべき点である。これは、LDH の層間水や水酸化物層の縮合による脱水に基づく LDH 特有の熱分解挙動を反映している。Mg-Fe 系 LDH の化学組成や層間イオンの種類によって差はあるものの、一般的に、約 400°C の焼成で低結晶性の Mg-Fe 系

酸化物固溶体が生成し、約 600°C の焼成でこれらと $MgFe_2O_4$ とが共存するという LDH に特有な熱分解挙動と良く対応している¹²。一方、回折強度は低いものの、XRD 分析によって LDH の生成が認められた Mg:Fe=1:1 (点線) の場合であっても、LDH が生成しなかった Mg:Fe=1:2 および 1:3 (細線) と比較して、200 ~ 400°C での重量減少挙動に違いが見られることがわかる。

化学組成の異なる Mg-Fe 系複合水酸化物および複合酸化物の比表面積を Figure 3 および Table 1 に示した。Mg:Fe = 0:1 および 1:0 とは、金属イオンとして Mg および Fe のみを含む一成分系金属水酸化物および酸化物で

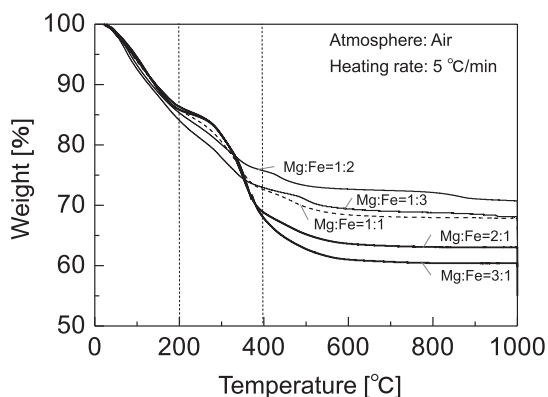


Fig. 2 TG curves of various Mg-Fe type products

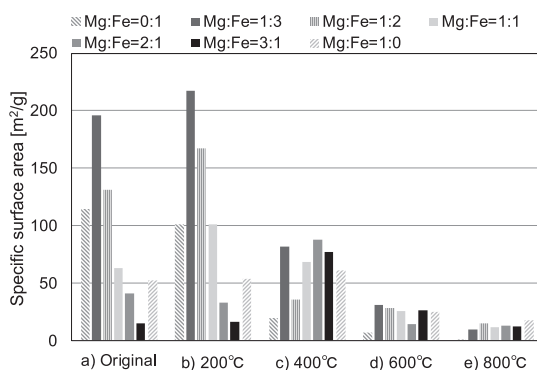


Fig. 3 Specific surface area of various Mg-Fe type products

Table 1 Specific surface area and removals of B and As(III)

Ratio of Mg:Fe		Calcination temperature [°C]				
		Original	200	400	600	800
1:0	SSA [m ² /g]	52	54	61	25	18
	B removal [%]	9.8	7.8	55.7	65.7	59.4
	As(III) removal [%]	90.0	90.4	98.0	98.0	98.0
3:1	SSA [m ² /g]	15	17	77	26	12
	B removal [%]	26.0	26.5	74.1	22.4	6.6
	As(III) removal [%]	95.2	96.0	98.7	95.7	35.4
2:1	SSA [m ² /g]	41	33	88	14	13
	B removal [%]	25.0	25.5	59.6	18.4	4.6
	As(III) removal [%]	98.3	98.3	98.7	92.3	32.3
1:1	SSA [m ² /g]	63	101	69	26	12
	B removal [%]	23.0	25.5	27.0	5.6	<0.1
	As(III) removal [%]	99.1	99.2	98.4	75.2	18.7
1:2	SSA [m ² /g]	131	167	35	28	15
	B removal [%]	16.3	19.4	0.5	<0.1	<0.1
	As(III) removal [%]	99.2	99.2	70.7	32.8	32.3
1:3	SSA [m ² /g]	196	217	82	31	10
	B removal [%]	12.8	11.7	2.0	<0.1	0.5
	As(III) removal [%]	99.2	99.3	96.1	47.0	22.7
0:1	SSA [m ² /g]	115	101	20	7	1
	B removal [%]	7.4	6.9	0.5	<0.1	<0.1
	As(III) removal [%]	98.6	98.7	93.5	59.0	11.2

あり、Mg-Fe系複合物との比較対象として掲載した。a) Original および b) 200°C 焼成物の場合、概してFeの割合が多い複合酸化物の比表面積が大きく、かつMgおよびFeの一成成分の値よりも増大していることがわかる。Mg:Fe = 1:3, 200°C 焼成物の比表面積が最も大きく、217 m²/gの値を示した。

Feが多い複合酸化物 (Mg:Fe = 1:3, 1:2 および 1:1) については、400°C 以上で焼成すると、温度上昇に伴って比表面積が小さくなる傾向が見られた。一方、Mg-Fe系LDHが生成するMg:Fe = 2:1 および 3:1 の場合、400°C 焼成で得られた複合酸化物が比表面積の最大値 (88 および 77 m²/g) を示している。Figures 1, 2 の結果を踏まえると、現時点で明確な理由はわからないが、比表面積の小さいMg-Fe系LDHを前駆体とする400°C 焼成物 (低結晶性の酸化物固溶体) は、熱分解の過程で比表面積が大きくなることがわかった。600°C 以上の焼成では、いずれの化学組成の場合でも比表面積の値はおおよそ 30 m²/g 以下の小さい値にとどまっている。

3.2 希薄水溶液からのBおよびAs(III)の除去

種々のMg-Fe系複合酸化物を用いて、希薄水溶液からのBおよびAs(III)の除去を行った結果をFigures 4, 5 および Table 1 にまとめた。Figure 4 に示すB除去試験では、酸化物の加水分解に伴って溶液pHが上昇し、除去操作後のpHは9.1～9.5を示した。したがって、水溶液中でB(OH)₃やB(OH)₄⁻の形態で存在すると予測される。

未焼成および200°C 焼成物に着目すると、Mgの割合が増加するに伴ってB除去率が増加する傾向が見られた。Figure 1の結果を踏まえると、LDHが生成している化学組成 (Mg:Fe = 1:1, 2:1 および 3:1) で、Bの除去率が相対的に高いことがわかる。400°C 焼成物では、前駆体として結晶性の高いMg-Fe系LDHが生成する化学組成 (Mg:Fe = 2:1 および 3:1) で、Bの除去率がそれぞれ

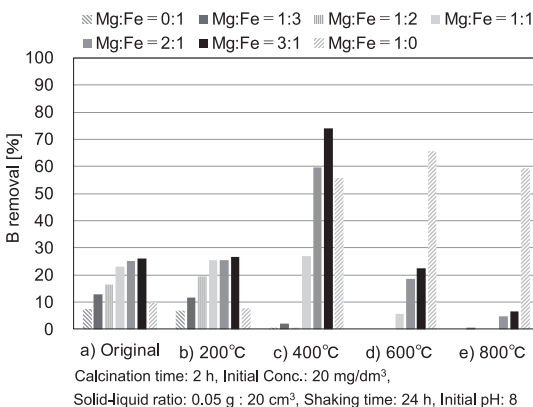


Fig. 4 Removal of B with various Mg-Fe type products

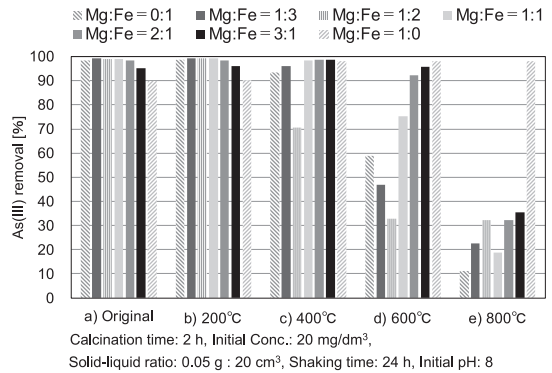


Fig. 5 Removal of As(III) with various Mg-Fe type products

最大値 (59.6% および 74.1%) を示している。前駆体であるLDH (a) Original) と比較すると、Bの除去率は大きく増加しており、MgとFeの複合化および焼成処理による効果が認められる。600°C および 800°C の焼成物の場合、B除去におよぼす焼成の効果はほとんど見られず、総じて焼成前の前駆体よりもB除去率は減少する傾向を示した。

Mg:Fe = 0:1 のFe系の水酸化物や酸化物は、Bに対して除去能を示さないのに対し、Mg:Fe = 1:0 (Mg系) では600°C 焼成物がB除去率の最大値 (65.7%) をとることがわかる。これは、B除去操作時の水と接触により、MgO粒子の表面が水和されてMg(OH)₂に変化する際、Bが粒子表面に取着される機構に基づくものと考えられる。

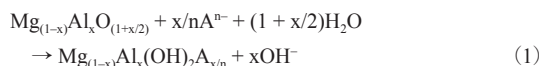
Figure 5 に示すAs(III)除去の場合、前述の酸化物の加水分解により、除去操作後の溶液pHは8.0～9.6を示した。このことは、As(III)は水溶液中でHAsO₂やAsO₂⁻の形態が支配的であると考えられる。未焼成および200°C 焼成物の場合、いずれの除去剤も約90%以上の高いAs(III)除去率を示している。Mg:Fe = 1:3でのAs(III)除去率を基準にすると、Mgの割合が増加するに伴って、As(III)除去率が徐々に低下する傾向が見られた。程度に差はあるが、As(III)除去に対してもMgとFeの複合効果が認められる。この傾向は、Figure 3 に示したMgとFeの割合に応じて比表面積が変化する傾向とおおよそ対応している。一方、400°C 以上で焼成を行うと、200°C 以下では優れたAs(III)除去能を示した化学組成 (Mg:Fe = 1:3 および 1:2) の複合酸化物は、焼成温度が高くなるとAs(III)の除去率が大きく低下する傾向が見られた。高温焼成によって複合酸化物の比表面積が減少することに起因すると考えられる。この現象は、Mg:Fe = 0:1 である高比表面積のFe系の特徴、言い換えると、比表面積におよぼす焼成温度の影響を反映していると見なすことができる。

Mg:Fe = 1:0 (Mg系) の水酸化物や酸化物は、優れた

As(III) 除去能を示すことはよく知られている¹。後者については、B 除去の機構と同様、MgO 粒子表面の水和に起因して As(III) が除去されると考えられる。LDH が生成する化学組成 (Mg:Fe=1:1, 2:1 および 3:1) に着目すると、400°C 以下の焼成では 95% 以上の高い As(III) 除去能を維持しているが、600°C 以上の高温焼成では大きく除去能が低下することがわかる。このことは、Figure 4 の B 除去能に見られる焼成温度の影響、すなわち、400°C 焼成時に最大値を持つという結果と定性的に同じ傾向を示すと見なすことができる。

3.3 再構築法による B および As(III) の除去

LDH が生成する化学組成 (Mg:Fe=2:1 および 3:1) の 400°C 焼成物が高い B や As(III) の除去能を示す理由として、既に述べた再構築法¹⁷⁻¹⁹ と呼ばれる LDH 構造の再生が有効であると予測される。たとえば、再構築法の代表例である CO₃²⁻ 型 Mg-Al LDH の 500°C 焼成物 (Mg-Al 系複合酸化物: Mg_(1-x)Al_xO_(1+x/2)) では、以下のような反応式で表現できる。



脱炭酸された LDH 焼成物である複合酸化物が水和される際、水溶液中の陰イオン種である Aⁿ⁻ を取り込みながら LDH の構造が再生される。一方、本研究で用いた Cl⁻ 型 Mg-Fe LDH の焼成物を EDX にて簡易分析したところ、焼成前と比較して、その構造中に約 50% の Cl⁻ が残存していることがわかった。焼成物中の Cl⁻ の形態やこれらが LDH 構造の再生におよぼす影響は不明であるが、Cl⁻ 型由来の複合酸化物を除去剤として用いる場合でも、水との接触時に LDH 構造が部分的に再生されると考えられる。

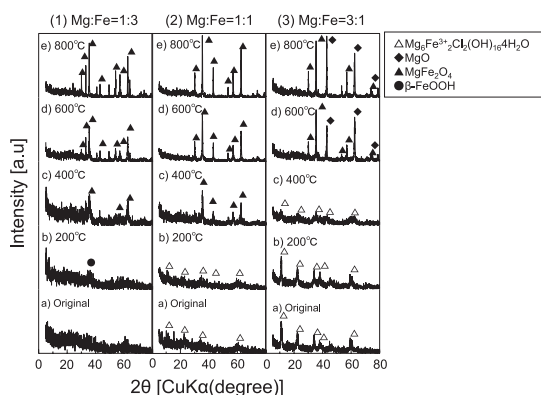


Fig. 6 XRD patterns of Mg-Fe type products calcined at various temperatures after As(III) removal operation

除去操作後の複合酸化物の構造変化を調べた結果の例として、As(III) 除去後のサンプルの XRD パターンを Figure 6 に示した。600°C 以上の焼成物では、いずれの化学組成でも As(III) 除去前後の回折パターンにほとんど相違は見られない。焼成前の前駆体が結晶性の高い LDH である Mg:Fe=3:1 の場合、高温焼成によって LDH 構造に再生されないことを示している。この現象は、(1) 式に示す Mg-Al 系複合酸化物 (Mg_(1-x)Al_xO_(1+x/2)) の熱分解挙動、すなわち、高温焼成時には更なる MgO や MgAl₂O₄ への熱分解が進むために、結果として、除去操作時の水との接触により LDH 構造が再生されにくくなることと対応している。

Mg:Fe=3:1 の 400°C 焼成物は、回折強度は低いものの As(III) 除去後のサンプルに LDH に帰属されるピークパターンが認められる。このことは、除去操作時に B や As(III) を取り込みながら、複合酸化物の一部から Mg-Fe 系 LDH が再生されていることを示唆している。程度に差はあるものの、希薄水溶液からの B や As(III) の除去にこのような部分的な LDH の再構築が有効であると考えられる。

3.4 B および As(III) の除去におよぼす比表面積の影響

上述の結果は、希薄水溶液からの B および As(III) に関して、複合酸化物の比表面積、あるいは LDH の再生がそれぞれ支配的である領域が存在することを示唆している。B および As(III) の除去メカニズムを検討するために、比表面積との相関性に着目して考察を行った。Table 1 に示す結果を用いて、B および As(III) の除去率におよぼす比表面積の影響を Figures 7, 8 にまとめた。

Figure 7 中の B の除去挙動に関しては、全体的な傾向として、Mg-Fe 系複合酸化物の比表面積にあまり依存しないことがわかる。おおよそ 3 つの領域に大別できると

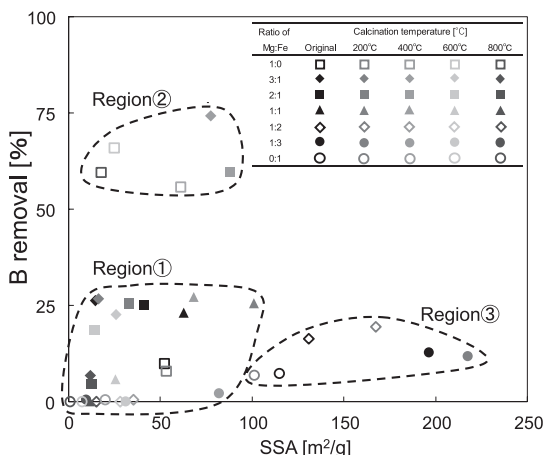


Fig. 7 Relationship between B removal and specific surface area

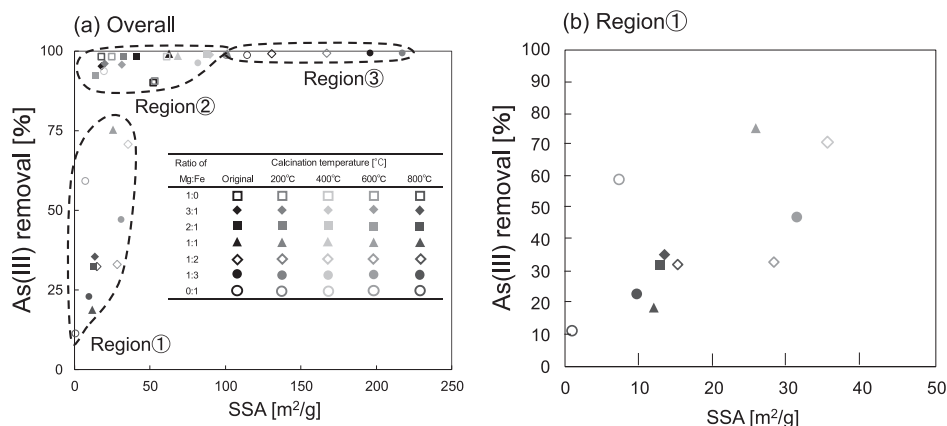


Fig. 8 Relationship between As(III) removal and specific surface area

考えられる。領域①は、比表面積および除去率が共に低い範囲である。B 除去率と比表面積との間に明確な相関性はなく、多くの複合酸化物がこの領域に分布している。領域②には MgO 焼成物と LDH を前駆体とする 400°C 焼成物が該当する。比表面積は小さいが B の除去率が高い領域である。ここでは、B 除去時の水和による粒子表面の Mg(OH)₂ の生成や、複合酸化物の部分的な水和による LDH 構造の再生によって B が除去される機構が支配的と考えられる。希薄水溶液からの B の除去には、この作用機構が最も効果的であることが示唆される。領域③には、Fe 系の水酸化物や Fe の割合が多い複合水酸化物、およびそれらの 200°C 焼成物が当てはまる。ここでは、比表面積が高いにもかかわらず B の除去率は低いことが特徴である。すなわち、Fe 系化合物やその低温焼成に基づく比表面積の増大は、希薄水溶液からの B の除去に対しては有効に作用しないことを表している。

Figure 8 (a) に示す As(III) の除去では、Mg-Fe 系複合酸化物と As(III) との親和性が高く、多くの複合酸化物で優れた As(III) 除去能を示すことがわかる。B 除去の場合と同様、3つの領域に分類することができる。領域①には、主に Fe の割合が多い 600°C 焼成物や、800°C 焼成による複合酸化物が該当する。領域①を拡大すると (Figure 8 (b)), 800°C 焼成物には As(III) の除去率と比表面積の間にいくらかの相関が見られることがわかる。この領域では、As(III) の表面吸着が支配的であることを示唆している。領域②では、主として MgO、LDH およびその低温焼成物が当てはまる。B 除去の場合と同様、比表面積は小さいが、As(III) の除去率が高い点の特徴である。ここでは、As(III) 除去におよぼす比表面積の影響よりも、MgO や LDH 焼成物が水和する際の As(III) の取り込みによる除去機構が支配的であると考えられる。一方、領域③には Fe 系水酸化物や Fe の割合が多い 200°C

焼成物が該当し、比表面積と As(III) 除去率とが共に高いことがわかる。As(III) との親和性の高く、かつ比表面積の増大に関与する Fe の効果が顕著な領域である。一連の結果から、MgO 粒子表面の水和や Mg-Fe 系複合酸化物の LDH 構造の再生、Fe に起因する As(III) との親和性や高い比表面積などの機構が、希薄水溶液からの As(III) 除去に有効であることが明らかにされた。

4. 結 言

本研究では、化学組成や焼成温度が異なる様々な Mg-Fe 系複合酸化物の合成を行い、結晶構造や比表面積などの物性評価を行った。得られた複合酸化物を用いて、希薄水溶液（初期濃度 20 mg/dm³）からの B および As(III) の除去試験を行い、これらを効率よく除去するための支配的な因子について考察を行った。

化学組成や焼成温度に対応して、様々な比表面積や結晶構造を有する Mg-Fe 系複合酸化物が得られた。化学組成が Mg:Fe = 1:1, 2:1 および 3:1 の時、焼成前の前駆体として Mg-Fe 系 LDH が生成した。それらを 400°C で焼成すると、非晶質の複合酸化物が得られた。概して、Fe の割合が多くなると複合酸化物の比表面積は増大するのに対して、焼成温度が高くなると比表面積は減少する傾向が見られた。

希薄水溶液からの B の除去機構としては、除去操作時の水和による粒子表面の Mg(OH)₂ の生成や、複合酸化物の部分的な水和による LDH 構造の再生が支配的であると考えられる。一方、高い As(III) 除去能が得られる理由としては、MgO 粒子表面の水和や Mg-Fe 系複合酸化物の LDH 構造の再生、Fe に起因する As(III) との親和性や高い比表面積などが主要因であることがわかった。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金・基盤研究 (C) (17K00630, 平成 29 ~ 31 年度) および関西大学・研究拠点形成支援経費 (平成 29 ~ 30 年度) による成果である。ここに記して感謝の意を示す。

References

1. T. Suzuki, A. Nakamura, F. Nakahara, M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii, Y. Tasaka: *Resources Processing*, **62**, pp. 89–97 (2015)
2. T. Suzuki, A. Nakamura, H. Katayama, M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii, Y. Tasaka: *J. MMIJ*, **129**, pp. 650–656 (2013)
3. K. Liu, T. Fujita, S. Matsuo, J. Sadaki: *J. MMIJ*, **124**, pp. 240–245 (2005)
4. Y. Jiang, T. Yanagita, T. Mitani: *J. JSWE*, **37**, pp. 169–176 (2014)
5. S. Minami, T. Miyoshi, N. Murayama, J. Shibata: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **38**, pp. 318–323 (2012)
6. T. Yanagita, Y. Jiang, M. Nakamura: *J. JSWE*, **36**, pp. 149–155 (2013)
7. S. Yoshida, N. Murayama, J. Shibata: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **43**, pp. 193–198 (2017)
8. E. Narita: *Nendo Kagaku*, **46**, pp. 207–218 (2007)
9. H. Hirahara, S. Aisawa, H. Sato, S. Takahashi, Y. Umetsu, E. Narita: *Nendo Kagaku*, **45**, pp. 6–13 (2005)
10. A.G. Caporale, M. Pigna, S.M.G.G. Azam, A. Sommella, M.A. Rao, A. Violante: *Chemical Engineering Journal*, **225**, pp. 704–709 (2013)
11. J. Jiang, S.M. Ashekuzzaman, J.S.J. Hargreaves, A.R. McFarlane, A.B.M. Badruzzaman, M.H. Tarek: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **90**, pp. 1160–1166 (2015)
12. K. Morimoto, K. Tamura, H. Yamada: *Nendo Kagaku*, **49**, pp. 99–107 (2011)
13. N. Murayama, R. Hara, T. Miyoshi, J. Shibata, E. Udagawa: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **38**, pp. 234–241 (2012)
14. N. Murayama, I. Maekawa, H. Ushiro, J. Shibata, E. Udagawa: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **38**, pp. 176–182 (2012)
15. N. Murayama, M. Tanabe, R. Shibata, H. Yamamoto, J. Shibata: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **31**, pp. 285–290 (2005)
16. J. Shibata, N. Murayama, D. Sakamoto, M. Okada: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **35**, pp. 60–65 (2009)
17. T. Hibino: *Nendo Kagaku*, **45**, pp. 102–109 (2006)
18. E. Narita, H. Uchiyama, S. Aisawa, Y. Umetsu: *Nendo Kagaku*, **39**, pp. 197–206 (2000)
19. S. Moriyama, K. Sasaki, T. Hirajima: *J. MMIJ*, **127**, pp. 708–713 (2011)