

平成22年 5月26日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760573
 研究課題名(和文) 層状複水酸化物を用いる高度陰イオン除去プロセスの開発
 研究課題名(英文) Development of advanced anion removal process with layered double hydroxide

研究代表者
 村山 憲弘 (MUYARAMA NORIHIRO)
 関西大学・環境都市工学部・専任講師
 研究者番号：90340653

研究成果の概要(和文)：アルミ再生工程で生じる廃棄物や副産物から調製されたハイドロタルサイト様化合物 (HT) による有害陰イオン種の除去特性を調べるとともに、As(III)、As(V)、Cr(VI)、Se(IV)、Bなどの陰イオン種の除去プロセスの構築を試みた。HTの陰イオン種に対する吸着特性を明らかにした。加熱処理による吸着除去後の陰イオン種の固定化が可能であった。有害イオン種を排水基準値以下にまで除去できることが実証された。

研究成果の概要(英文)：The removal of toxic anions such as As(III), As(V), Se(IV), Cr(VI), B was conducted with the hydrotalcite-like compounds (HT) which were synthesized from the wastes or by-products in an aluminum regeneration process. The development of removal process was also tried for various toxic anions. The removal properties of toxic anions with the HTs derived from reagents or the wastes can be clarified in detail. It is possible to fix anions captured in the HT by a heat treatment. It is found that the concentrations of toxic anions blow effluent standards can be achieved by using the HTs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：資源循環工学、応用鉱物工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：有害重金属、層状複水酸化物、陰イオン交換体、排水処理、再資源化

1. 研究開始当初の背景

アルミ再生業で生じる廃棄物や副産物であるアルミドロス、アルミ残灰、ダスト、粗製塩化マグネシウム溶液等を未利用資源の1つと考え、これらを原料としてハイドロタル

サイト様化合物 (Hydrotalcite-like compounds、HT) と呼ばれる Mg と Al の層状複水酸化物 (Layered double hydroxide、LDH) を合成する方法を筆者らは提案してきた。LDHの一種である HT は、Mg と Al から構成さ

れる複水酸化物が層状に配列され、その層間に交換性陰イオンを保持している点にその特徴がある。すなわち、HTは高価かつ稀少な無機陰イオン交換体の一つである。

申請者らの研究グループでは、上述の廃棄物や副産物の主成分であるMgおよびAl成分をHTの結晶に化学変化させる技術の開発と、廃棄物由来のHTが有するAs、Cr、Se、Mo、P、Bなどのオキソ酸陰イオン種の基本的な吸着特性に関する研究を行ってきた。しかしながら、本技術を実用化する際には、学術的にも技術的にもクリアすべき課題点が多く残されている。例えば、有害イオン種の吸着除去操作の形態をどうするかといった点や、希薄な有害イオン種を含む水溶液からどこまで除去するかという実際の条件設定に起因する点などがあげられる。

本研究で検討すべき点として、次に示した2つの項目を設定した。すなわち、①HTを用いて有害陰イオン種を基準値以下にまで除去するための吸着プロセスの確立、②HT内に取り込まれた陰イオン種の固定化プロセスの確立を試みた。①では、HTを用いて希薄な有害陰イオン種を含む水溶液から排水基準値以下にまで除去するためには如何なるプロセスをとるべきか、具体的には多段回分操作やカラム操作等の操作形態をどう設定するかといった除去プロセスに関する工学的検討とその実証実験とともに行うことを目標に掲げている。

一方、有害イオン種をHTで除去した後の処理方法も実用化に向けて重要な検討事項である。この方法として、再度陰イオン交換処理を行ってHTを再生する方法やHT中の陰イオン種を固定化（不溶化）処理する方法が考えられる。②では、加熱処理による有害イオン種のHT内への固定化処理とその効果を明らかにすることを目指している。

このような一連の検討を行うことにより、HTを用いる陰イオン種の除去プロセスの設計に寄与できる工学的に有用な知見が得られるものと考えて研究がスタートした。

2. 研究の目的

(1)アルミ再生工程で生じるアルミドロスや粗製塩化マグネシウム溶液を用いて調製したHTの物性を試薬由来HTと比較しながら詳細に調べるとともに、実際の排水処理操作で重要になる低濃度領域での有害陰イオン種（As、Cr、Se、Moのような重金属オキソ酸イオン、B、Pのようなオキソ酸イオンなど）の除去特性を明らかにすることを目的とした。

(2)陰イオン交換反応によってHT内に取り込まれた有害陰イオン種が再溶出しないように、加熱処理による吸着除去後の有害陰イオン種の固定化とその機構解明を行うことを目的とした。

(3)実際の重金属除去プロセスの設計を想定して、工学的見地からHTを用いた有害陰イオン種の回分除去および連続除去プロセスを提案するとともに、その実証実験を行うことによってプロセスの妥当性に関する検討を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1)試薬由来HTまたは廃棄物由来のHTを合成し、得られたHTを用いてAs、Cr、Se、Mo、P、Bのようなオキソ酸陰イオン種の吸着特性を詳しく調べた。これらのオキソ酸イオンはpHによって様々なイオン種の形態をとる。すなわち、HTの吸着容量におよぼす水溶液のpH、温度、イオン種の濃度、共存イオン種の影響が極めて大きいことを示している。この点を考慮しながら、実際の吸着操作についての検討を行う際に利用できる吸着等温線のデータの蓄積を行った。特に、陰イオン濃度の低い領域での吸着特性について、吸着除去のメカニズムとともに詳細な検討を行った。

(2)吸着除去後のHT内の有害陰イオン種が再溶出しないように固定化する方法について検討を行った。有害イオン種を吸着除去したあとのHTに対して加熱することにより、HTと有害物質との間で固溶体を形成させて有害物質の固定化（不溶化）を試みた。HT内のイオン種の再溶出量におよぼす熱処理温度の影響について詳しく調べた。一方、加熱処理によってどのような固溶体が形成されるのかといったイオン種の固定化のメカニズムについても考察を行った。

(3)実際の排水処理プロセスにて想定されるような操作条件、例えば排水基準値以下にまで有害陰イオン種を除去するようなケースを考慮し、どのような吸着プロセスの形態を採用すべきかという化学工学的観点から種々の検討を行った。主として、多回回分除去プロセスとカラム法による連続除去プロセスを提案し、設定された有害イオン濃度以下にするための操作条件をMcCabe-Thiele解析によって計算した。一連の解析によって得られたいくつかの操作条件下で実際に吸着除去実験を行い、解析結果の妥当性を調べた。

4. 研究成果

(1) いくつかのアルミドロスの乾燥粉末 5g に所定濃度の塩酸を加えて、室温下で酸浸出操作を行った。浸出操作の後に固液分離を行い、浸出液を回収した。これらの濾液に粗製 $MgCl_2$ 溶液を添加し、Mg/Al 比が 2.5 となるように Mg/Al 混合溶液を調製した。比較のため、試薬の $AlCl_3$ と $MgCl_2$ を用いて Mg/Al 混合溶液を調製した。

攪拌下にある Na_2CO_3 水溶液 (pH8~12) に、上述の混合溶液を一定流量で添加して共沈操作を行った。同時に 30w/v%NaOH を滴下して、反応液の pH を一定に維持した。上述の水溶液を全量添加した後、2 日間攪拌を行った。減圧濾過によって固液分離を行った後に、反応生成物を水洗し 343K で乾燥させた。以上の方法によって、アルミドロスおよび $MgCl_2$ 廃液、あるいは試薬の Al と Mg を原料に用いて交換性陰イオンとして CO_3^{2-} を含む CO_3^{2-} 型 HT (以下、Mg-Al- CO_3^{2-} HT と表記) の合成を行った。共沈操作を行う前の 2 価および 3 価イオンの金属源、陰イオン源および合成 pH を変えて上述の共沈操作を行うことにより、Mg-Al- SO_4^{2-} HT、Mg-Al- Cl^- HT および Mg-Al- NO_3^- HT の合成を行った。

得られた結果の一例として、廃棄物あるいは試薬を原料に用いて pH10.5 の条件下で反応生成物の X 線回折パターンを **図 1** に示した。試薬からの反応生成物 (a) および Mg/Al 混合溶液からの反応生成物 (b) には、 CO_3^{2-} 型 HT の X 線回折パターンのみが認められ、その X 線回折強度はほぼ同程度である。試薬および廃棄物を原料として合成した場合のどちらも Al^{3+} および Mg^{2+} の沈殿率はそれぞれ 100%であった。図として示していないが、熱重量分析を行ったところ、試薬から合成したものとほぼ同一の TG 曲線を示すことが確認された。

層間に種々な陰イオンを含む HT の化学組成を表 1 に示す。HT 中の Mg^{2+} の一部が Al^{3+} と置換した部位に正電荷を持つため、陰イオンの保持量は Al^{3+} 量と等しいと考えられる。例えば、Mg-Al- CO_3^{2-} HT の陰イオン総量は Al^{3+} 量から推測すると 3.52meq/g であるが、実際に陰イオンの量を測定すると、 CO_3^{2-} が 3.22meq/g 含まれていた。いずれの HT も Al^{3+} とほぼ同量の交換性陰イオンが含まれていることがわかる。

以上の結果より、アルミドロスおよび $MgCl_2$ 廃液を原料に用いて適当な合成条件を設定することにより、試薬から合成した HT と同等レベルの HT を合成することが可能であることを確認した。

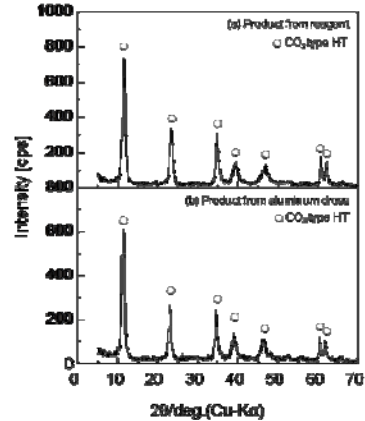


図 1 アルミドロス、試薬を原料とする反応生成物の X 線回折パターン

表 1 種々の HT の化学組成

LDH	Mg ²⁺ [mmol/g]	Al ³⁺ [mmol/g]	Amount of interlayer anion [meq/g]
Mg-Al- CO_3^{2-}	8.77	3.52	3.22
Mg-Al- SO_4^{2-}	7.95	3.13	3.01
Mg-Al-Cl	9.12	3.50	3.45
Mg-Al- NO_3^-	8.27	3.63	3.61

(2) 合成した種々の HT を用いて水溶液中の有害陰イオン種の除去を行った。種々の濃度に調整した試料溶液 30cm³ に HT を 0.3g 加え、一定時間振盪した。固液分離後、上澄み液中の金属成分濃度を ICP で測定した。

種々の HT を用いて、水溶液中に存在する As(III)、As(V)、Se(IV)、Cr(VI) および B の除去試験を行った結果の一例として、4 種の HT による有害物質の平衡濃度と除去量の関係を **図 2** に示す。HT の pH 緩衝作用により、平衡 pH は 7.2~10.6 となった。この平衡 pH での As(III)、As(V)、Se(IV)、Cr(VI) および B の陰イオン種を推定すると、主に AsO_2^- 、 $H_2AsO_4^-$ 、 $HAsO_4^{2-}$ 、 $HSeO_3^-$ 、 SeO_3^{2-} 、 CrO_4^{2-} および $H_2BO_3^-$ のような化学種が考えられる。種々の HT による有害物質の除去量は、層間に保持される陰イオン種の種類により大きく異なる挙動を示した。有害物質の除去量は、Mg-Al- NO_3^- HT > Mg-Al- Cl^- HT > Mg-Al- SO_4^{2-} HT > Mg-Al- CO_3^{2-} HT の順に大きい。一方、同じ層間イオンをもつ HT による有害物質の除去量は、As(V) > Se(IV) > Cr(VI) > As(III) > B の順に大きくなった。

種々の有害物質の除去量が最も多かった Mg-Al- NO_3^- HT を用いて 100mg/dm³ 以下の低濃度領域の有害物質の除去特性について詳細に検討を行った。Mg-Al- NO_3^- HT を用いた低濃

度領域の種々の有害物質のイオン交換等温線を図3に示す。除去量を示す単位として、(a)重量単位基準(mg)および(b)当量単位基準(meq)で計算した結果を示している。(b)ではすべて1価の陰イオン種として存在するという仮定のもとで計算している。(a)に着目すると、Mg-Al-NO₃⁻HTによる有害物質の除去量は、Fig. 1と同様にAs(V) > Se(IV) > Cr(VI) > As(III) > Bの順に大きい。(b)では、2価の陰イオンであるCrO₄²⁻のイオン交換量は、平衡濃度0.1meq/dm³以下の濃度領域で急激に増加し、その後2.4meq/gで一定となった。1価の陰イオンであるAsO₂⁻およびH₂BO₃⁻のイオン交換量は平衡濃度の増加とともにわずかに上昇した。平衡到達時のイオン交換量は約0.5meq/gとなった。Mg-Al-NO₃⁻HTによる有害物質のイオン交換量はCr(VI) > As(V) > Se(IV) > B > As(III)の順に大きい。

以上の結果より、HTによる有害物質の除去量は、HT層間中の陰イオンの種類および有害陰イオン種の価数に強く関係していると考えられる。

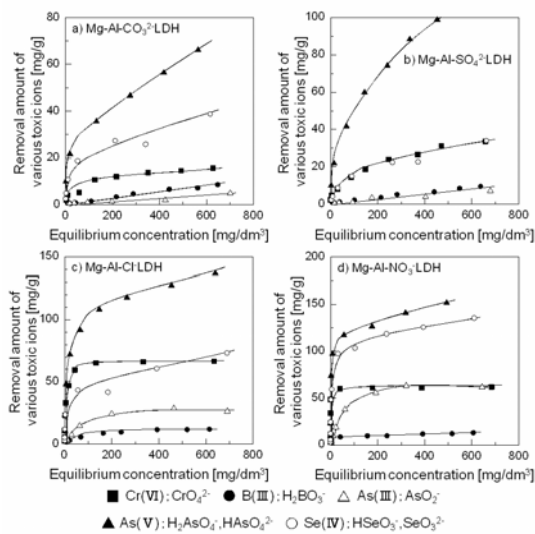


図2 陰イオンの平衡濃度と除去量の関係

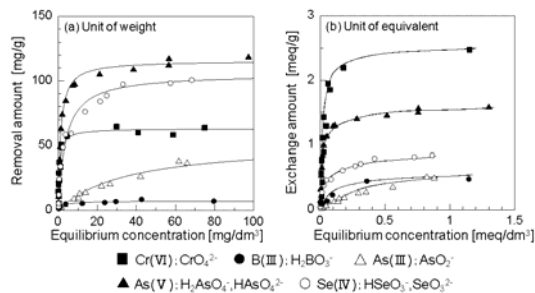


図3 低濃度領域での陰イオン種の吸着等温線

(3) 吸着除去後の陰イオン種の固定化を試みた。HT内に有害陰イオンを取り込んだ試料を573K~1173Kにて1h熱処理することにより陰イオン種の固定化を行った。純水30cm³に熱処理物0.1gを加えて24h振盪し、この時に再溶出する陰イオン種の量を測定した。

一例として、空気中での熱処理によってBの固定化を検討した結果を図4および図5に示す。図4より、溶出液中のB濃度およびB溶出率は、熱処理温度773K~993Kの領域で低い値を示しており、この温度域での熱処理によってBの再溶出を抑える効果があることがわかる。図5の結果より、773K以上の熱処理ではHTに帰属されるピークは確認されず、Mg/Alの複合酸化物が形成されている。973Kの熱処理を行うと、この複合酸化物がさらに熱分解されてMgOが生成する。1173Kでは、MgOとMgAl₂O₄の他に可溶性のMgB₆O₁₀の生成が認められる。以上の結果から、熱分解反応によりMgOやMg/Alの複合酸化物が生成し、この熱分解生成物中にBが固溶することによって再溶出が抑制されたと考えられる。

図として示していないが、Crでも同様の熱処理効果が見られたこと、あるいはAsのように加熱処理時に重金属が揮発して固定化できない例が確認された。

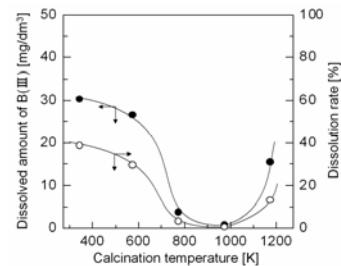


図4 加熱処理によるHT内へのBの固定化

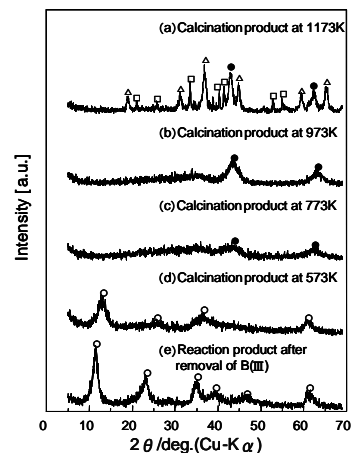


図5 加熱処理後の生成物のX線回折パターン

(4)Bの吸着等温線に対してMcCabe-Thiele解析を適用し、3段回分操作を行ったときのMg-Al-NO₃⁻ HTの最小添加量を求めた結果の一例を図6に示す。解析条件は初期B濃度100mg/dm³、液量1m³、回収率を排水基準値10mg/dm³より90%に設定した。1段目の操作で7.80kgのHTを加えると、B濃度は46.4mg/dm³まで低下した。同様に2段目では3.82kgのHTを加えることにより21.5mg/dm³の出口濃度に、3段目では1.97kgのHTを加えることにより10mg/dm³の出口濃度になった。この操作で必要なHTの総量は、3段の合計で7.80+3.82+1.97=13.59kgとなる。

図6のBの吸着等温線を用いて、1段、2段、3段および50段で多段回分操作を想定したMcCabe-Thiele解析を行った結果を表2にまとめた。解析条件は、上と同じ条件に設定した。1段の回分操作では15.4kgのHTを要するのに対して、2段の回分操作で要する総HT量は13.9kgとなり、Bを排水基準値以下まで除去・回収するために必要なHTの総量は約10%減少することがわかる。それ以上の段数になると、段数の増加に伴いHTの総量はわずかに減少するが、その減少幅は非常に小さい。50段のときのHT所要量は13.2kgと計算され、これはカラム法による連続除去操作で必要となるHT量に近い値を示していると考えられる。

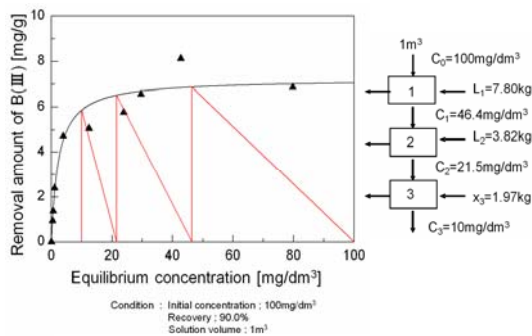


図6 3段回分操作でのBの除去

表2 多段回分操作でのBの除去

Harmful materials	Recovery [%]	C ₀ [mg/dm ³]	Total amount of Mg-Al-NO ₃ -LDH [kg]			
			1stage L ₁	2stage L ₁ +L ₂	3stage L ₁ +L ₂ +L ₃	50stage L ₁ +...+L _n
B(III)	90.0	10	15.4	13.9	13.6	13.2

Condition Initial concentration: 100 mg/dm³
Solution volume : 1 m³

(5)HTの粉末を造粒成型したHTペレットをカラムに充填し、カラム法にて連続的に有害陰イオン種を除去することを試みた。転動造粒

法によりMg-Al-NO₃⁻ HTの造粒を行った。バンダーとしてポリビニルアルコール(PVA、クラレポバール-217：分子量221000、けん化度2)を用いて、5wt%PVA溶液を作成した。造粒機には乾燥パン型造粒機を用いた。Mg-Al-NO₃⁻ HTと5wt%PVA溶液の重量比を100g:30gとした。パン型造粒機に試料を適量仕込んだ後5wt%PVA溶液をスプレーで噴霧することにより造粒物を得た。これらを分級し、不溶化処理を行ったものを以下で示すカラム試験で用いた。

カラム試験装置の概略を図7に示す。試料溶液には100mg/dm³に調整したBの水溶液を用いた。吸着材には粒子径0.85~1.40mmのMg-Al-NO₃⁻ HTペレットを用いた。内径10mm、塔高565mmのガラスカラムを一定量の純水を満たした状態にし、Mg-Al-NO₃⁻ HTペレットを10g充填した。Mg-Al-NO₃⁻ HTペレットの層高は150mm、湿潤容量は11.78cm³であった。Mg-Al-NO₃⁻ HTペレット中およびペレット間の気泡を取り除いた。試料溶液をカラム上方からSV4 (=0.79cm³/min)で通液した。カラム下方からの漏出液はフラクションコレクターにより所定量採取した。溶液中の金属成分濃度およびNO₃⁻濃度を測定した。

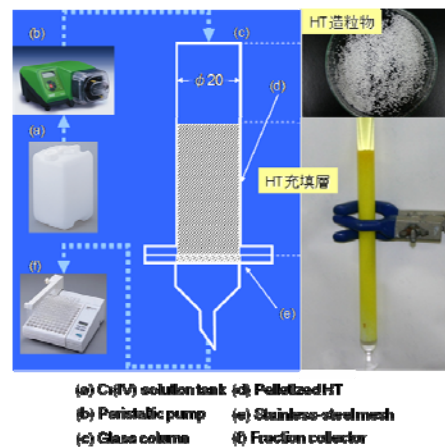


図7 カラム試験装置の概略

Mg-Al-NO₃⁻ HTペレットを用いたB除去のカラム試験の結果の一例を図8に示す。破過点を排水基準値である10mg/dm³に設定した。通液開始直後にカラムからのBの漏出は見られなかった。Bは通液量660cm³で破過点に達し、通液量7060cm³でB漏出濃度は初期濃度99.5mg/dm³となった。破過点を基準とすると、Mg-Al-NO₃⁻ HTペレット容量の56.3倍のB水溶液を通液処理することが可能である。Bとのイオン交換によって生じるNO₃⁻は、通液開始とともに漏出が見られた。NO₃⁻漏出濃度は通液量の

増加に伴い低下し、Bが初期濃度に達したときNO₃⁻の漏出は見られなくなった。破過曲線を図積分して求めたMg-Al-NO₃ HTペレットによるBの除去量は47.5mg/gとなった。これを当量単位基準に換算すると0.78meq/gとなる。一方、NO₃⁻の溶出量は2.0meq/g程度となった。NO₃⁻が過剰に溶出した原因として、通液とともにHTがいくらか溶解することにより層間イオンのNO₃⁻が併せて溶出されたことなどが考えられる。このことについては、今後さらなる検討が必要である。

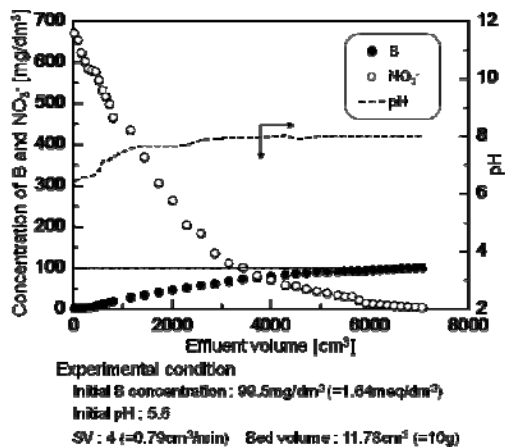


図8 Mg-Al-NO₃HTを用いたB除去のカラム試験

(6) 実際の重金属除去プロセスでの対象となる低濃度領域での吸着等温線の実験データを数多く蓄積し、プロセス設計に利用できるデータベースを構築した。得られた吸着等温線を利用して、排水基準値以下にまで有害陰イオン種を除去するようなケースを考慮し、回分除去操作および連続除去操作の設計条件に関する検討を行った。併せて、解析から得られたいくつかの条件下で実際に回分除去実験およびカラム連続除去実験を行った。これらの結果より、As(III)、As(V)、Cr(VI)、Se(IV)、Bなどの有害イオン種を排水基準値以下にまで除去できることが解析的および実験的に明らかにされ、HTが有害重金属などの除去に対して優れた特性を持っていることがわかった。

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2件)

- ① 村山憲弘、芝田隼次、アルミドrossを原料とする層状複水酸化物の調製、カロス出版、アルトピア、査読無、40巻、2010、pp.9-15

- ② 芝田隼次、村山憲弘、坂本大輔、岡田充弘、層状複水酸化物によるAs(III)とAs(V)の除去、化学工学会誌、化学工学論文集、査読有、Vol. 35、No. 1、2009、pp.60-65

[学会発表] (計8件)

- ① Norihiro MURAYAMA、Engineering aspect of boron removal with Various Layered Double Hydroxides、The 7th Japan/Korea international symposium on materials science and resources recycling、2009年12月16日、京都ガーデンパレス(京都府)
- ② Norihiro MURAYAMA、Removal of boron in aqueous solution with various layered double hydroxides、The 10th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology、2009年11月4日、ラマダホテルチェジュ(韓国済州島)
- ③ 村山憲弘、イオン交換機能を持つ無機粉体材料の調製とその利用、資源・素材学会、2009年9月10日、北海道大学(北海道)
- ④ 村山憲弘、無機陰イオン交換体によるホウ素の除去および固定化、化学工学会、2009年3月18日、横浜国立大学(神奈川)
- ⑤ 岡田充弘、層状複水酸化物によるホウ素の除去および固定化、環境資源工学会、2008年11月7日、早稲田大学(東京)
- ⑥ 村山憲弘、排水中のホウ素の除去、資源・素材学会、2008年10月9日、仙台国際センター(宮城)
- ⑦ 村山憲弘、層状複水酸化物によるクロム酸イオン種の除去と連続操作への展開、化学工学会、2008年9月26日、東北大学(宮城)
- ⑧ 村山憲弘、層状複水酸化物によるヒ素の除去、環境資源工学会、2008年6月12日、関西大学(大阪)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村山 憲弘 (MURAYAMA NORIHIRO)
 関西大学・環境都市工学部・専任講師
 研究者番号：90340653