

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：34416

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22760653

研究課題名（和文） 廃棄物由来層状複水酸化物による有機化合物の吸着と排水処理への適用

研究課題名（英文） Adsorption of organic compounds using waste-derived layered double hydroxide and its application to waste water treatment

研究代表者

村山 憲弘（MURAYAMA NORIHIRO）

関西大学・環境都市工学部・准教授

研究者番号：90340653

研究成果の概要（和文）：

アルミドロスなどから合成した層状複水酸化物(LDH)に陰イオン性界面活性剤を担持させ、これを希薄な有機化合物の除去材として利用できるかどうかを調べた。界面活性剤であるドデシル硫酸イオン(DS<sup>-</sup>)、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン(DBS<sup>-</sup>)、オクタンスルホン酸イオン(OS<sup>-</sup>)の吸着挙動を調べた。LDHの層間距離や接触角などによらず界面活性剤のサイズや吸着量の影響を考察した。6種類の有機化合物の吸着特性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this study, the removal ability for dilute organic compounds was investigated for the anionic surfactant-supported layered double hydroxide (LDH), which is synthesized from aluminum dross. Concretely, the adsorption behavior of dodecyl sulfate ions (DS<sup>-</sup>), dodecyl benzene sulfonate ions (DBS<sup>-</sup>) and Octane sulfonate ions (OS<sup>-</sup>) were researched using the LDH. The effect of ion size and adsorption amount of anionic surfactants on the interlayer distance and contact angle of LDH were considered from a series of experimental data. The removal ability of the LDHs was clarified for 6 kinds of organic compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：資源循環工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：層状複水酸化物・陰イオン交換・リサイクル・有機物吸着・再資源化

## 1. 研究開始当初の背景

アルミニウムのリサイクルを目的とするアルミ再生工場からは、アルミドロスやアルミ残灰、白ダストなどの固体状の副産物や廃棄物が多量に発生する。この種のアルミを主成分とする廃棄物の多くは鉄鋼用脱酸剤等

としてリサイクルされているが、依然として年10万トンもの固体廃棄物は埋め立て処分されているのが現状である。現在、これらの有効利用について更なる用途開発が求められている。

ところで、工場廃水中に含まれる微量で有

害なイオン性物質の除去には、共沈法や凝集沈殿法、活性炭や金属酸化物による吸着法が主流である。共沈法や凝集沈殿法は多量のスラッジが発生することや低濃度の有害物の除去が困難であること、吸着法はその吸着容量が小さいことがそれぞれ欠点として指摘されている。このような背景から、低コストで微量の有害物を完全に除去する方法の開発やそれらの除去効率のさらなる向上が望まれている。

報告者らは、アルミ再生業で生じる廃棄物であるアルミドロスや塩化マグネシウム廃液を未利用資源の1つと考え、これらを出発原料としてハイドロタルサイト様化合物という Mg と Al の複水酸化物（層状複水酸化物である LDH の一つ）を合成する方法を提案してきた。近年は、廃棄物由来の LDH を有害重金属陰イオン種の除去剤として利用する方法を開発してきた。Mg/Al 系 LDH とは、 $[Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [(A^n)_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$  の組成式で示される陰イオン交換機能をもつ複水酸化物の一種である。LDH の特徴は、二価金属イオン ( $Mg^{2+}$ ) と三価金属イオン ( $Al^{3+}$ ) 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ある。すなわち、LDH は高価かつ希少な無機陰イオン交換体の一つである。上述の廃棄物の主成分である Mg および Al 成分を LDH 結晶に化学変化させるための方法と、この廃棄物由来 LDH を用いて As、Cr、Se、Mo、P、B などの無機オキソ酸陰イオン種をイオン交換によって除去する方法を提案してきた。

本研究の申請時点では、これまでに培ってきた廃棄物由来 LDH の製法とその物性に関する知見を活かしながら、廃棄物由来 LDH の新しい用途開発を念頭に置いて、LDH にイオン交換させる陰イオン種を様々な陰イオン性有機化合物にまで拡張して研究を展開することを考えていた。これらの基本となる LDH への陰イオン性有機物の吸着現象は定量的な考察がほとんど行われておらず、その機構に至っては不明な点が多い。

LDH が有する陰イオン性有機物の吸着特性を詳細に調べて、LDH の排水処理剤としての新しい機能を見出すこと、具体的には、①有害有機物の陰イオンを LDH で直接的に吸着除去する方法と、②LDH 固体表面の疎水性を高めるために陰イオン性有機物を吸着させて新たな吸着剤を創製し、それを用いて有害有機物を吸着除去する方法を目標に掲げた。

## 2. 研究の目的

アルミ再生工程で生じる廃棄物（アルミドロスなど）を原料に用いた LDH の用途開発を念頭に置いて、試薬あるいは廃棄物由来

LDH の陰イオン性有機化合物に対する吸着特性をそのメカニズムとともに明らかにすること、LDH を用いた微量有機物に対する排水処理プロセスを構築することを目指した研究である。

## 3. 研究の方法

### (1) アルミドロスからの LDH 合成

アルミドロスからの LDH 合成は、LDH を構成する二価と三価の金属イオンとしてアルミドロス中の金属成分（主に Al）を利用するという考え方に基づいている。実際の LDH 製造操作を想定した時、上記廃棄物の化学組成が LDH 合成に相応しい二価および三価金属イオンの比率に近いとは限らない。アルミドロスの化学組成の変動や LDH の層状構造に寄与しない夾雑物の影響を考慮せねばならない。

本研究では、アルミドロスの浸出液に四種類の二価金属イオンを添加した溶液を出発原料に用いて、共沈法により LDH 合成を行った。得られた生成物に対して、結晶構造の同定や化学組成の分析、熱分解特性の解析などの物性評価を行った。

### (2) LDH を用いる種々の陰イオン性有機物の吸着特性とその機構

試薬由来 LDH または廃棄物由来 LDH を合成し、得られた LDH を用いてシュウ酸、酢酸、安息香酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の陰イオン種の吸着特性を詳しく調べた。実験上の鍵因子として、陰イオン性有機物の構造やサイズといった物性の他に、LDH の吸着容量におよぼす pH、温度、イオン種濃度、共存イオン種の影響に着目した。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、特にきわめて濃度の低い領域の吸着特性について詳細に調査するとともに、イオン交換反応のメカニズムを検討した。これらの吸着メカニズムを解明するために、吸着操作前後での LDH の構造変化を調べた。

LDH 中に陰イオン種を吸着させる手段として、合成された LDH の層間に陰イオン交換反応によってインターカートする方法（イオン交換法）を中心に検討した。LDH を共沈法によって合成する際、その反応場に対象となる陰イオン性有機物をあらかじめ仕込む方法（共沈法）や、LDH の熱分解生成物を水と接触させたときに生じる再水和反応によって陰イオン種を取り込みながら LDH 構造を復元させる方法（再構築法）も併せて検討した。すなわち、陰イオン種が LDH に取り込まれる経路に着目した。

### (3) 陰イオン性有機物の捕捉によって表面修飾した LDH の物性評価

上述の研究で得られた界面活性剤の陰イオン種を保持した LDH に対して、その表面特性がオリジナルの LDH と比較してどう変化するかに着目して物性評価を行った。具体的には、LDH 固体表面のぬれ性の評価や表面官能基の同定等、界面化学的な観点からの検討を行った。

#### (4) 界面活性剤担持 LDH を用いる希薄な有害有機物に対する吸着除去

界面活性剤を保持した様々な LDH を用いて、イオン性、非イオン性を問わず、発がん性や毒性の強いトルエンやフェノール、トリクロロエチレンなどの有害有機化合物を除去するための吸着剤としての性能評価を行った。水溶液中の微量な有害有機物に対する除去特性を明らかにし、実作業に適した吸着プロセスについて検討を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) アルミドロスの浸出

マグネチックスターラーで攪拌下にあるビーカー内の HCl または NaOH にアルミドロス 2.5g を少しずつ加えた。浸出時間、浸出剤濃度、固液比を変化させてアルミドロスの浸出を行った。

LDH の三価金属イオンを構成する Al は、アルミドロス中に主として Al、AlN および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形態で含まれている。HCl または NaOH を浸出剤に用いて浸出時間、浸出剤濃度、固液比を変化させてアルミドロスの浸出を行い、Al の溶解量が最大となる浸出条件を調べた。得られた結果の一例として、アルミドロスの溶解におよぼす NaOH 濃度および固液比の影響を図 1 および図 2 に示す。NaOH 濃度の増加とともに Al の溶解量は増加し、1.0mol/dm<sup>3</sup> 以上で Al の溶解量は約 1.4g でほとんど一定になった。同様に、NaOH 溶液量の増加と共に Al の溶解量は増加し、100cm<sup>3</sup> 以上で Al の溶解量は一定値を示した。一連の浸出試験結果から、HCl および NaOH のいずれの浸出剤を用いた場合でも、浸出時間 5h、浸出剤濃度 2mol/dm<sup>3</sup>、固液比 2.5g/100cm<sup>3</sup> と設定するのが適切であることがわかった。

アルミドロスの HCl または NaOH 浸出液の金属成分を調べた。HCl 浸出の場合、アルミドロスの 64.7mass% が浸出され、35.3mass% が残渣として残った。浸出液中には LDH の構成成分と考えられる Al が 89.3%、Mg が 2.0%、Ca が 2.1%、Zn が 0.6% 含まれており、その他の金属として Cu、Fe、Mn、Ti、Si が含まれている。NaOH 浸出の場合では、浸出液中には両性金属の Al と Zn がそれぞれ 96%、0.3% が浸出されている。その他、Si が 3.7% 含まれている。残渣の質量から算出したアルミドロスの浸出率は 35.9mass%

であった。アルミドロスの浸出率を高める場合の浸出剤には HCl が、最終製品である LDH の純度を高める際の浸出剤には NaOH がそれぞれ適していることがわかった。

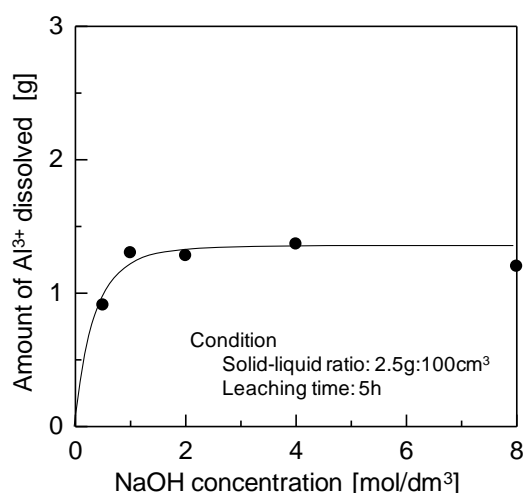


図 1 アルミドロスのアルカリ浸出におよぼす NaOH 濃度の影響

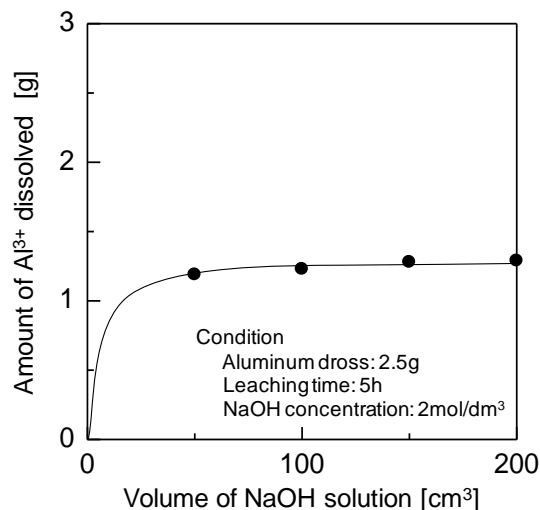


図 2 アルミドロスのアルカリ浸出におよぼす 固液比の影響

#### (2) 合成した LDH の物性評価

試薬、またはアルミドロス浸出液を出発物質にして Cl-型 LDH の合成を行った。攪拌下にある 0.64mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl 水溶液に M<sup>2+</sup>Cl<sub>2</sub> (M<sup>2+</sup>=Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>)と HCl 浸出液の混合水溶液、または M<sup>2+</sup>Cl<sub>2</sub> 水溶液と NaOH 浸出液をそれぞれ 100 cm<sup>3</sup> (M<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>=2.5) 作成し、一定流量で滴下した。同時に 30w/v% NaOH を滴下することにより pH (LDH の合成 pH) を一定に保った。生成物を 24h 攪拌して熟成させた後、減圧濾過により回収し水洗して 70°C で乾燥させ、LDH を得た。

HCl または NaOH によるアルミドロス浸

出液を LDH の  $Al^{3+}$  源と見なし、この浸出液に  $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $ZnCl_2$  および  $FeCl_2$  の試薬を  $M^{2+}$  源として、それぞれ添加した混合溶液を出発原料に用いて LDH の合成を行った。結果の一例として、 $Zn/Al$  系で得られた生成物の X 線回折パターンを図 3 に示す。いずれの生成物にも  $Zn/Al$  系 LDH に帰属される X 線回折パターンが見られる。NaOH 浸出液に由来する生成物は、HCl 由来のものと比較して LDH の回折強度は低かった。図として示していないが、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$  を浸出液に添加した場合でも同様に、 $Mg/Al$  系 LDH、 $Ca/Al$  系 LDH の生成が確認された。

一方、 $FeCl_2$  を添加した系では、X 線回折パターンによる  $Fe/Al$  系 LDH の生成は認められず、ほとんど非晶質であった。共沈操作による LDH 合成時に、懸濁液の色相が緑色から茶色に変化する現象を考慮すると、アルカリ雰囲気下で空気中の酸素によって  $Fe^{2+}$  が  $Fe^{3+}$  に酸化されたために、添加した  $Fe^{2+}$  が LDH の  $M^{2+}$  源として利用できないと考えられる。すなわち、 $Fe/Al$  系での LDH 合成では、最終的に非晶質の  $Fe(OH)_3$  や  $Al(OH)_3$  の混合物になると推定される。

以上のような副産物や廃棄物の浸出液から LDH を合成するという考え方をアルミ残灰、ダスト、鉄鋼スラグなどの他の副産物や廃棄物に適用することが可能であることを実験により確認した。

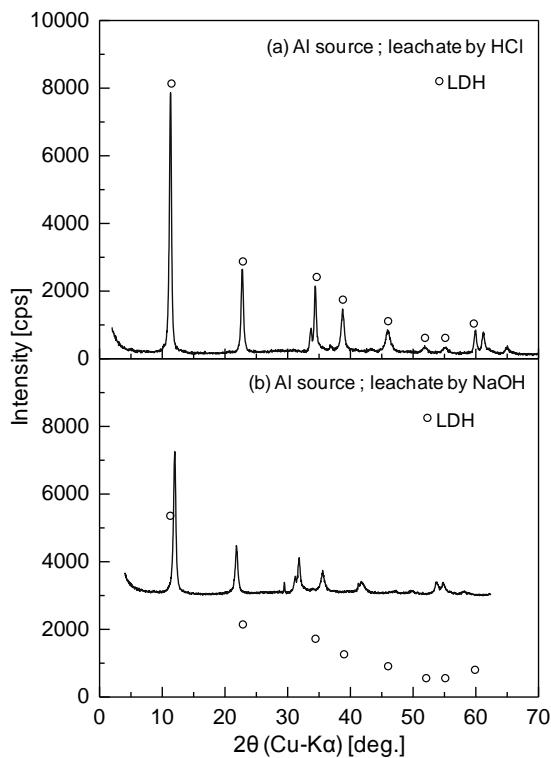


図 3 ドロス由来 LDH の X 線回折パターン

有機修飾 LDH 表面の親水性/疎水性の程度を調べるために、水との接触角を測定した。LDH を 343K で一晚乾燥させた後、デシケーター内で室温に戻した。油圧プレスおよび FT-IR 用 KBr 錠剤成形器を用いて LDH 0.1g を 5min、5kN の条件で錠剤状(直径約 13mm、厚さ約 0.8mm)に成形した。得られた錠剤サンプルをさらに 343K で一晚乾燥させた後、デシケーター内で室温まで戻し、純水との接触角を測定した。接触角の測定には自動接触角計を用いた。

得られた結果の一例として、試薬から合成した  $Mg/Al$  系 LDH の界面活性剤の吸着量と接触角との関係を図 4 に示す。出発物質である  $Mg-Al$  系の  $NO_3^-$  型 LDH と水との接触角は  $30^\circ$  と親水性であるのに対して、界面活性剤を吸着した LDH 表面は  $90^\circ \sim 100^\circ$  となり、疎水性に変化することがわかった。界面活性剤の吸着量がさらに高くなると接触角は徐々に低下した。界面活性剤のインターカレーションによって疎水性となった LDH 表面にいくらかの界面活性剤が親水基を外側に向けるように吸着されたことが理由として考えられる。接触角は  $DBS > DS > OS$  の順に大きくなり、界面活性剤の疎水性の序列と概ね対応する結果となった。

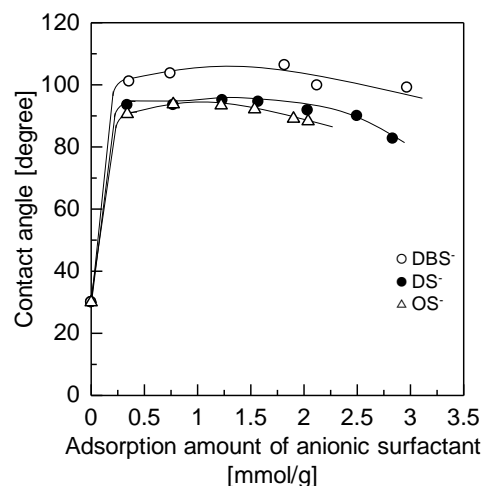


図 4 界面活性剤を捕捉した LDH の接触角

(3) LDH を用いた有害陰イオン種の吸着特性  
試薬、またはアルミドロスから合成したいくつかの LDH を用いて、有機陰イオンであるテレフタル酸イオン (TP) とドデシル硫酸イオン (DS) の吸着試験を行った。種々の LDH 0.3g と  $100mg/dm^3$  に調整した  $TP^{2-}$ 、DS の単味水溶液  $30cm^3$  を栓付遠心分離管に採取し、縦型振盪機による固液接触操作で吸着平衡に至らしめた。固液分離後、上澄み液中の各陰イオン濃度を測定した。陰イオン種の吸着率は、固液接触操作前後での濃度差から算出した。

結果の一例として、アルミドロスから合成した LDH による TP および DS の吸着量を 図 5 に示す。固液接触後の平衡 pH を考慮すると、これらは  $C_8H_2O_4^{2-}$  および  $C_{12}H_{25}SO_4^-$  の陰イオンを形成している。程度の差はあるものの、全ての系について吸着率は TP > DS の順である。有機陰イオンの吸着量の違いは、主に陰イオンの価数とイオン径の差に起因していると考えられる。

一方、LDH 中の二価金属イオンの種類に着目すると、Zn/Al 系 LDH = Mg/Al 系 LDH > Ca/Al 系 LDH の順に有機陰イオンの吸着率が高くなっている。Ca/Al 系 LDH の吸着能が劣る理由の一つとして、吸着操作時に LDH ホスト層の一部を形成している Ca 成分の部分溶解が起こることによって LDH 構造の一部が崩壊したことが考えられる。

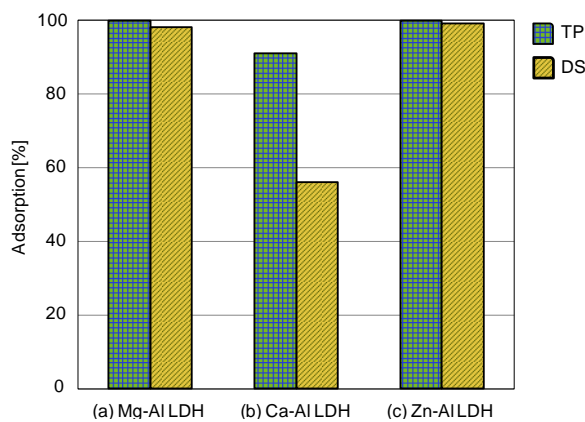


図 5 ドロス由来 LDH による TP および DS の捕捉

#### (4) 界面活性剤担持 LDH を用いる希薄有害有機物に対する吸着除去

有機修飾 LDH (DS、DBS および OS を吸着させた LDH) を用いて、有機化合物の希薄水溶液からの吸着試験を行った。除去対象物質としてベンゼン、トルエン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、p-ジクロロベンゼンおよびビスフェノール A を用いた。

有機化合物を所定の濃度で含む水溶液 30cm<sup>3</sup> と界面活性剤を吸着した LDH 0.3g を栓付遠心分離管に採取し、縦型振盪機で 3h 振盪して平衡に至らしめた。遠心分離機を用いて固液分離後、上澄み液中の有機化合物の濃度を高速液体クロマトグラフにより測定した。

結果の一例として、アルミドロスから調製した LDH を用いたトルエンの除去を 図 6 に示す。試薬から調製した Mg/Al 系 LDH に比べて、ドロス由来 Mg/Al 系 LDH によるトルエン除去率は若干低い。図 5 の結果では、DS を最も良く吸着した Zn/Al 系 LDH によるトルエン除去率は、Mg/Al 系 LDH よりもむしろ Ca/Al 系 LDH のそれに近い。本研究の濃

度範囲では、トルエン除去率におよぼす初濃度の影響は小さいといえる。

試薬から合成した Mg/Ak 系 DS 型 LDH による有機化合物の吸着等温線を 図 7 に示す。ビスフェノール A のみがイオン性化合物であるが、その酸解離定数と除去操作時の平衡 pH から考えると、ビスフェノール A は中性分子として吸着されていると考えられる。いずれの有機化合物も平衡濃度の増加に伴って、吸着量が直線的に増加する Henry 型の吸着等温線を示した。低濃度領域での吸着等温線によくみられる傾向である。吸着等温線から得られた直線の勾配  $K_H$  の大きさに対応する DS-LDH と有機化合物との親和力の強さは、ビスフェノール A > p-ジクロロベンゼン > クロロベンゼン > トルエン > トリクロロエチレン > ベンゼンの順に大きいことがわかった。

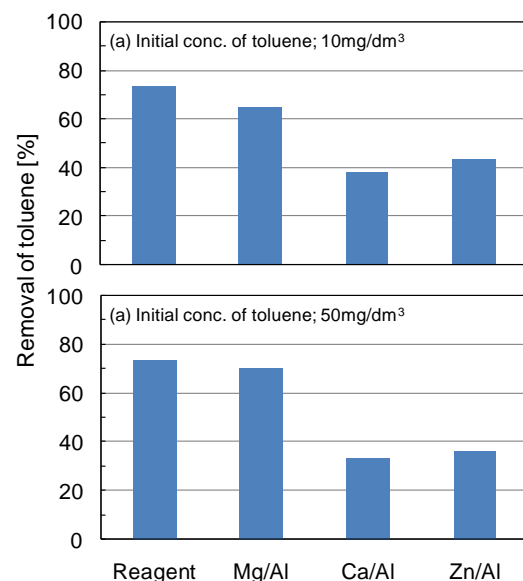


図 6 ドロス由来 DS-LDH を用いたトルエンの除去

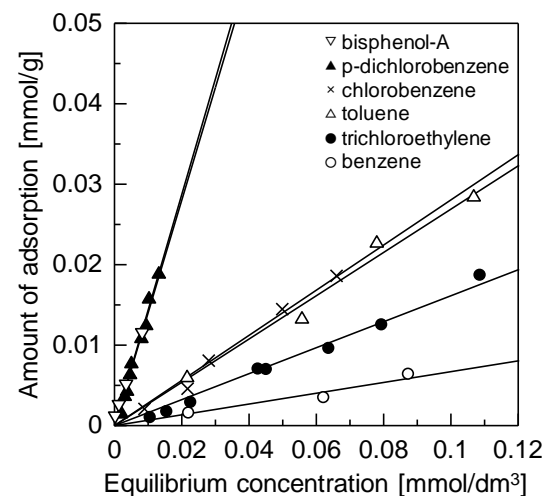


図 7 試薬由来 DS-LDH を用いた有機化合物の吸着等温線

## 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 3 件)

- ① 三好貴之, 吉井功至, 村山憲弘, 芝田隼次: 陰イオン性界面活性剤による層状複水酸化物の機能化とその利用, 化学工学会, 化学工学論文集, 掲載決定 (2013), 査読あり
- ② N. MURAYAMA, I. MAEKAWA, H. USHIRO, T. MIYOSHI, J. SHIBATA and M. VALIX : Synthesis of various layered double hydroxides using aluminum dross generated in aluminum recycling process, International Journal of Mineral Processing, Vol.110-111, p.46-52 (2012), 査読あり
- ③ 村山憲弘, 後裕之, 服部誓哉, 三好貴之, 芝田隼次: 層状複水酸化物による有機陰イオンのイオン交換特性, 化学工学会, 化学工学論文集, Vol.37, No.6, p.526-531 (2011), 査読あり

[学会発表] (計 10 件)

- ① 村山憲弘, 芝田隼次: 鋳工業副産物を原料に用いた 2 価金属イオンの異なる層状複

水酸化物の合成, 資源・素材学会, 平成 25 年度春季大会一般発表, 春季大会講演集 (II), p.129-130 (2013), 2013.3.29, 千葉・千葉工業大学

- ② 服部誓哉, 後裕之, 村山憲弘, 芝田隼次: 層状複水酸化物層間への有機陰イオンのインターカレーションとその応用, 化学工学会, 第 43 回秋季大会講演要旨集, J103 (2011), 2011.9.14, 京都・同志社大学
- ③ 村山憲弘, 後裕之, 芝田隼次: ハイドロタルサイト様化合物が有する有機陰イオンのインターカレーション特性, 資源・素材学会, 資源・素材 2010, 一般発表, p.257-258 (2010), 2010.9.15, 福岡・九州大学

[図書] (計 1 件)

- ① 村山憲弘, 芝田隼次 (分担執筆): アルミドrossを原料とする陰イオン交換体の製造技術, リサイクル・廃棄物事典, 産業調査会, p.564-565 (2012)

## 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・准教授  
研究者番号: 90340653