

# 廃棄物由来の Mg/Al 系ハイドロタルサイトを用いた水溶液中の有害重金属イオンの除去<sup>†</sup>

村山 憲弘・田辺 満昭・柴田 亮・山本 秀樹・芝田 隼次<sup>††</sup>

関西大学工学部 化学工学科, 564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35

キーワード： アルミドロス、ハイドロタルサイト、リサイクル、有害重金属、陰イオン交換

アルミ再生工程から排出されるアルミドロスおよび  $\text{MgCl}_2$  廃液を用いて、無機陰イオン交換体であるハイドロタルサイト（以下、HT）の合成を行った。得られた  $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT およびその焼成物を用いて、水溶液中で陰イオン種を形成する  $\text{As(III)}$ 、 $\text{As(V)}$ 、 $\text{Se(IV)}$  および  $\text{Cr(VI)}$  の除去を行った。

$\text{CO}_3^{2-}$  型 HT およびその 773 K での焼成物による  $\text{As(III)}$  の除去量は、HT 焼成物を用いる方が  $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT よりも高い。 $\text{As(V)}$  の場合、焼成物と  $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT との間に  $\text{As(V)}$  除去率の大きな差は見られない。ヒ素の場合と同様に、 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT および焼成物を用いた  $\text{Se(IV)}$  および  $\text{Cr(VI)}$  の除去が可能である。HT 焼成物による  $\text{As(III)}$  の除去では、HT 中の  $\text{OH}^-$  と  $\text{As(III)}$  との陰イオン交換反応よりも、再水和時に  $\text{As(III)}$  が直接的に取り込まれる反応が支配的である。 $\text{As(III)}$  除去操作後の pH は HT の pH 緩衝作用によって約 11 に調整されるので、初期 pH によらず  $\text{As(III)}$  の除去率は約 90% と高い値で一定となる。 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT の焼成温度が 673 K のとき、HT の再水和に伴う  $\text{Cr(VI)}$  の取り込み量が最も高い。廃棄物から得られた HT は陰イオン除去能と pH 緩衝作用を併せ持つ優れた有害重金属の除去剤として利用できる。

## 緒 言

ヒ素やクロム、セレン、鉛、カドミウムなどの重金属は人体に対する毒性が強く、古くからこれらの排出に対して厳しく規制されてきた。これらの有害重金属のいくつかは、水溶液中で金属オキソ酸を形成して様々なイオン種の形で存在する。たとえば、ヒ素は水溶液中では 3 価の亜ヒ酸および 5 価のヒ酸として存在し、pH によって種々の陰イオン性化学種の形態をとる。工場廃水や坑廃水などに含まれる有害重金属の除去方法には、共沈法や凝集沈殿法、活性炭や金属酸化物による吸着法、陰イオン交換樹脂によるイオン交換捕捉法が主流である（Sato and Takashima, 1988）。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重金属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、低コストで有害重金属を除去する方法の開発や除去効率のさらなる向上が望まれている。有害重金属の除去法の一つとして、陰イオン交換体であるハイドロタルサイト（以下、HT）を用いる方法が試みられている（Yamagishi *et al.*, 1993）。筆者らは、アルミ再生工程から生じる廃棄物の再資源化の一端として、アルミドロスおよび  $\text{MgCl}_2$  廃液から無機陰イオン交換体である Mg/Al 系 HT を合成する方法（Murayama *et al.*, 2004a），得られた HT の物性評価や陰イオン交換特性（Murayama *et al.*, 2004a, b; Shibata *et al.*, 2005）について検討を行ってきた。

Mg/Al 系 HT とは、 $[\text{Mg}_{1-x}^{2+}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$  の組成式で示される層状複水酸化物である。 $\text{A}^{n-}$  は  $n$  価のイオン交換可能な陰イオンである。HT は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  であるブルーサイトの構造と類似する水酸化物層（ホスト層）と、陰イオン、水分子から構成される層（ゲスト層）が交互に積層した構造を持っている。ホスト層中の  $\text{Mg}^{2+}$  の一部が  $\text{Al}^{3+}$  と置換した部位に生じる永久正電荷により、HT は陰イオン交換体として作用する（Matsuda *et al.*, 2002）。試薬や天然資源からの HT の合成、HT の構造や物性、HT の機能性とその応用に関する例は数多く報告されている（Okada *et al.*, 1994; Hibino *et al.*, 1995; Kannan and Swamy, 1992; Velu *et al.*, 1998; Labajos *et al.*, 1999; Rives and Kannan, 2000; Malherbe *et al.*, 1999; Sanchez *et al.*, 2000; Carja *et al.*, 2001; Seida and Nakano, 2001; Hirahata *et al.*, 2002）。

本研究では、アルミ再生工場から発生する廃棄物（アルミドロスと  $\text{MgCl}_2$  廃液）を原料に用いて HT の合成を行い、得られた HT およびその焼成物を用いて水溶液中で陰イオン種を形成する  $\text{As(III)}$ 、 $\text{As(V)}$ 、 $\text{Se(IV)}$  および  $\text{Cr(VI)}$  の除去とその機構を調べた。有害陰イオンの除去におよぼす HT の pH 緩衝作用の影響についても併せて検討を行った。

## 1. 試薬および実験方法

アルミ再生工場から排出されたアルミドロスと  $\text{MgCl}_2$  廃液を用いて、以下に示す共沈法により Mg/Al 系 HT の合成を行った。アルミドロス 5 g に  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  HCl を  $200 \text{ cm}^3$  加え、3 h 浸出操作を行った。浸出後に固液分離を行い、濾液を回収した。Mg/Al 比が 2.5 となるように浸出濾液に  $\text{MgCl}_2$  廃液を添加し、Mg/Al 混合溶液を調製した。Mg/Al 混合溶液を攪拌下にある  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液（pH

<sup>†</sup> 2004 年 6 月 28 日受理

化学工学会第 69 年会（大阪，2004 年 4 月）にて発表

<sup>††</sup> shibata@kansai-u.ac.jp

**Table 1** Metal component in leachate and MgCl<sub>2</sub> waste solution

Solution	Unit	Metal component									
		Al	Mg	Fe	Ca	K	Na	Zn	Mn	Si	Pb
Leachate by 1 mol/dm <sup>3</sup> HCl	[wt%]	87.3	3.9	2.7	1.1	0.8	1.1	0.7	0.6	1.5	0.1
	[mg/dm <sup>3</sup> ]	7840	350	240	100	70	100	60	50	130	10
MgCl <sub>2</sub> waste solution*	[wt%]	—	98.2	—	1.5	0.1	0.2	—	—	—	—
	[mg/dm <sup>3</sup> ]	5.0	76800	—	1160	70	130	0.4	0.9	0.2	—

\*—: <0.01, Mg/Cl=2.2, Mg<sup>2+</sup> conc.: 3.2 mol/dm<sup>3</sup>

10.5) に一定流量で添加した。Mg/Al 混合溶液の添加と同時に 30 w/v%NaOH を滴下して、反応液の pH を 10.5 に維持しながら共沈操作を行った。Mg/Al 混合溶液を添加した後、2 日間攪拌操作を続けた。このスラリーを減圧ろ過した後反応生成物を水洗し、343 K で乾燥させた。

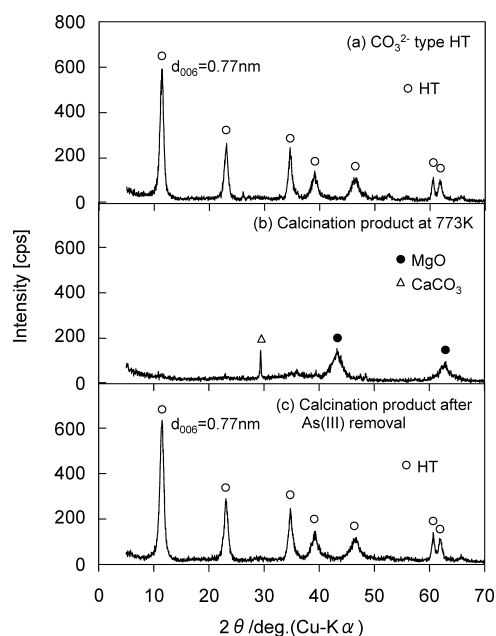
反応生成物の同定と表面構造の観察は、それぞれ X 線回折装置 (JDX-3530, 日本電子 (株)) および走査型電子顕微鏡 (JSM-5410, 日本電子 (株)) を用いて行った。アルミドロス浸出後のろ液および MgCl<sub>2</sub> 廃液中の金属イオン濃度は高周波プラズマ発光分析装置 (ICPS-1000III, 島津製作所 (株)) および原子吸光分光光度計 (AA-6800, 島津製作所 (株)) を用いて測定した。

廃棄物から合成した HT およびそれを空气中で 573–973 K にて 3 h 焼成して得た生成物を用いて、水溶液中の As(III), As(V), Se(IV) および Cr(VI) の除去実験を行った。As(III) の基準液には As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を NaOH 溶液に溶解し、HCl で pH 7 に調整した溶液を用いた。As(V), Se(IV) および Cr(VI) の基準液の作成には H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> および H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> をそれぞれ用いた。種々の濃度で重金属イオンを含む水溶液 30 cm<sup>3</sup> に、HT およびその焼成物をそれぞれ 0.3 g ずつ加えて 1 h 接触させた。その後、固液分離を行い、濾液中の重金属イオン濃度を高周波プラズマ発光分析装置により測定した。

## 2. 実験結果および考察

Mg/Al 系 HT を調製する際に Al 源と Mg 源として用いたアルミドロスの塩酸浸出液および MgCl<sub>2</sub> 廃液の金属組成を **Table 1** に示す。各成分の wt% は金属成分の総和を 100 wt% としたときの値である。アルミドロスの塩酸浸出液中には HT のホスト層を形成する Al が 87.3 wt%, Mg が 3.9 wt% 含まれており、その他に Fe, Si, Ca, Na, K, Zn などが存在する。一方、MgCl<sub>2</sub> 廃液には 98.2 wt% の Mg が含まれており、その他の物質はほとんど存在しない。MgCl<sub>2</sub> 廃液の Cl/Mg 比および Mg<sup>2+</sup> 濃度はそれぞれ 2.2 および 3.2 mol/dm<sup>3</sup> であった。

上述のアルミドロス浸出液と MgCl<sub>2</sub> 廃液を出発原料に用いて Mg/Al 系 HT の合成を行った。得られた反応生成物と、それを空气中で 773 K にて 3 h 焼成して得た生成物 (以下、焼成物) の X 線回折パターンを **Figure 1** (a), (b) に示した。反応生成物は CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 型 HT の X 線回折パターンを示している。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 型 HT の  $d_{006}$  値は 0.77 nm であり、ゲスト層 (Mg(OH)<sub>2</sub>) の厚み 0.48 nm を差し引くと (Murayama *et al.*, 2004a), その層間距離は 0.29 nm と考えられる。773 K での焼成物は、非晶質の X 線回折パターンを示しており、結晶性物質として MgO と CaCO<sub>3</sub> のピークが認められる。焼成に伴う非晶質への変化は、773 K での焼成によって水酸化物層の脱水と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の脱離が起こり、層状構造が崩壊して Mg/Al 複合酸化物に変化したことと関連している。MgO は、Mg/Al 複合酸化物の一部がさらに熱分解することによって生成したと考えられ

**Fig. 1** XRD patterns of various HT products

る。一方、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 型 HT に不純物として混入している Ca(OH)<sub>2</sub> は、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 型 HT の焼成時に熱分解して脱離する CO<sub>2</sub> と反応して CaCO<sub>3</sub> が生成したと考えられる。Ca(OH)<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> が反応して CaCO<sub>3</sub> と H<sub>2</sub>O が生成する反応の 773 K における自由エネルギー変化と平衡定数の値はそれぞれ -55.1 kJ および 5.3×10<sup>3</sup> となり、熱力学計算からも Ca(OH)<sub>2</sub> から CaCO<sub>3</sub> が生成することがわかる。Al<sup>3+</sup> および Mg<sup>2+</sup> の沈殿率はそれぞれ 100% であった。

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 型 HT および焼成物の表面構造を **Figure 2** (a), (b) に示した。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 型 HT と焼成物の間に大きな違いはなく、微細な円盤状や六角板状の粒子が凝集して数十 μm の二次粒子を形成していることがわかる。

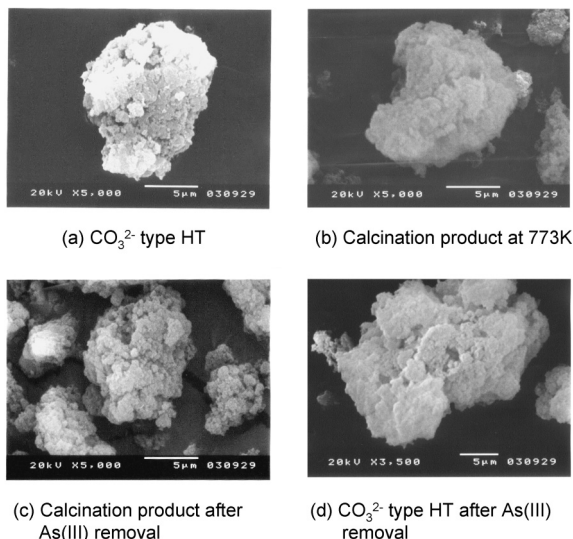
廃棄物由来の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 型 HT の化学組成を **Table 2** に示す。各成分の wt% は、反応生成物を硝酸にて全溶解したときの浸出液中の金属組成を示している。HT を構成する Mg は 64.8 wt%, Al は 28.3 wt% であり、Mg/Al 比は 2.5 である。これは調製した水溶液の Mg/Al 比と一致している。アルミドロスに含まれる重金属類が HT 中に少量混入している。主として、アルミドロスから溶出した Fe, Ca, Si などの金属イオンが、HT の合成時に水酸化物や炭酸塩として析出したものと考えられる。本研究では、上述の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 型 HT および焼成物 (Murayama *et al.*, 2004a, b; Shibata *et al.*, 2005) を用いて、水溶液中で陰イオン種を形成する As(III), As(V), Se(IV) および Cr(VI) の除去を試みた。

As(III), As(V), Se(IV) および Cr(VI) について、それらの化学種の存在割合を pH の関数として **Figure 3** に示した。As(III) は pH によって AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> のような化学種が考えられ、pH 9 以

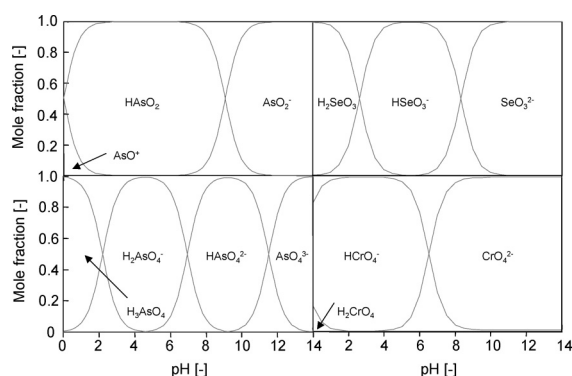
**Table 2** Chemical composition of reaction product

Metal component [wt%]											Mg/Al [-]
Al	Mg	Fe	Ca	K	Na	Zn	Mn	Si	Pb		
28.3	64.8	0.6	4.5	<0.01	1.1	0.2	0.1	0.4	0.1		2.5

Solid-liquid ratio: 5.0 g/200 cm<sup>3</sup>



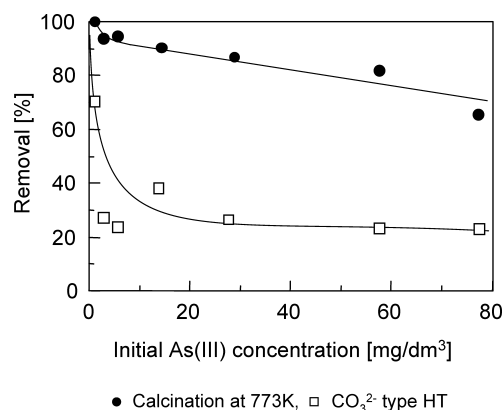
**Fig. 2** Surface textures of various HT products



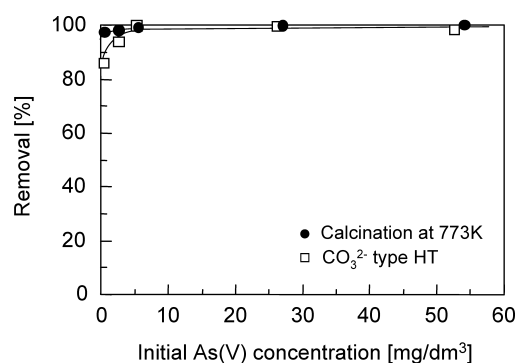
**Fig. 3** Distribution diagrams of toxic metal ions in aqueous solution

上で陰イオン種が支配的な化学種となる。As(V) はほぼすべての pH 領域で  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  および  $\text{AsO}_4^{3-}$  のような陰イオン種を形成する。一般的に、価数が大きいイオン径の小さい陰イオンほど HT の層間に取り込まれやすい (Murayama *et al.*, 2004a)。このことから、価数の大きい As(V) の方が As(III) よりも HT の層間に取り込まれやすいと考えられる。同様に、Se(IV) および Cr(VI) は水溶液中でそれぞれ  $\text{HSeO}_3^-$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  および  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  のような陰イオンとして存在しており、HT を用いて除去できると考えられる。

$\text{CO}_3^{2-}$  型 HT およびその焼成物を用いて水溶液中の As(III) の除去を行った。As(III) の初期濃度と除去率の関係を Figure 4 に示す。As(III) の除去率は、As(III) の初期濃度の増加とともに減少している。As(III) の初期濃度が約 60 mg/dm<sup>3</sup> のとき、HT 焼成物と  $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT との間には約 60% の除去率の差が見られる。これは  $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT と焼成物による As(III) の取り込み方が異なるためである。HT は  $\text{CO}_3^{2-}$  に対して強い親和性をもっており、 $\text{CO}_3^{2-}$  は層間内に強く捕捉される。 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT による As(III) の取り込みは、HT の層間に存在する  $\text{CO}_3^{2-}$  と水溶液中の As(III) との陰イオン交



**Fig. 4** Effect of initial concentration on As(III) removal



**Fig. 5** Effect of initial concentration on As(V) removal

換に基づくものである。一方、焼成物の場合には、上記以外にも Mg/Al 複合酸化物の再水和に伴って As(III) が HT 層間に直接的に取り込まれる経路 (Yamagishi *et al.*, 1993) と後に述べる  $\text{OH}^-$  型 HT との陰イオン交換による経路が考えられる。 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT の場合には、その層間に存在する  $\text{CO}_3^{2-}$  と水溶液中の陰イオンとの間に陰イオン交換平衡が生じるが、焼成物による As(III) の取り込みでは陰イオン交換平衡が生じないために、 $\text{CO}_3^{2-}$  よりも陰イオン交換の選択性が低い As(III) を容易に除去できると考えられる。

$\text{CO}_3^{2-}$  型 HT およびその焼成物を用いて As(V) の除去を行った結果を Figure 5 に示す。As(V) の除去率は、5–50 mg/dm<sup>3</sup> の初期 As(V) 濃度領域で 90% 以上の高い値を示した。As(III) の場合とは異なり、 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT と HT 焼成物との間に As(V) の除去率に大きな差は見られない。焼成物を用いた場合、反応後 pH が 10.2 を示したことから、As(V) は主として  $\text{HAsO}_4^{2-}$  および  $\text{AsO}_4^{3-}$  の形で除去されたと考えられる。一方、 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT では反応後の pH が 8.2 となり、As(V) は  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  および  $\text{HAsO}_4^{2-}$  の形で除去されたと考えられる。この pH で支配的な化学種である  $\text{HAsO}_4^{2-}$  は  $\text{CO}_3^{2-}$  と同じく二価の電荷を持ち、HT 層間の  $\text{CO}_3^{2-}$  とイオン交換されやすいため、焼成物と  $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT による As(V) の除去率の間に差が見られなかったと思われる。

同様に、Se(IV) および Cr(VI) の除去を行った結果を Figures 6 および 7 に示す。Figure 6 より、 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT の焼成物を用いた場合には、初期濃度が 1–100 mg/dm<sup>3</sup> の領域で Se(IV) をほぼ 100% 除去することができる。 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT を用いた場合、Se(IV) の初期濃度の増加に伴ってその除去率は低下し、初期濃度 100 mg/dm<sup>3</sup> のとき Se(IV) の除去率は約 80% を示した。 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT と焼成物との間に見られる除去量の違いは、As(III) の場合と同じように、HT 構造中の  $\text{CO}_3^{2-}$  と水溶液中の  $\text{HSeO}_3^-$  および  $\text{SeO}_3^{2-}$  との間の陰イオ

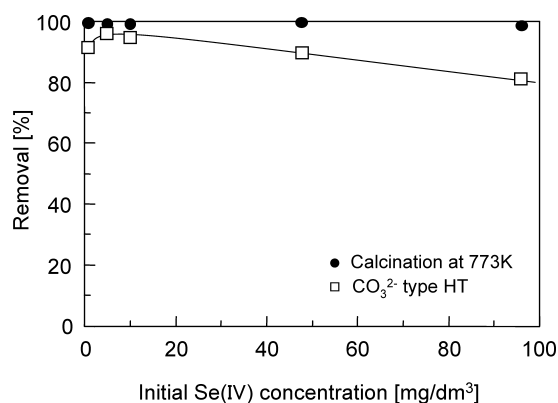


Fig. 6 Effect of initial concentration on Se(IV) removal

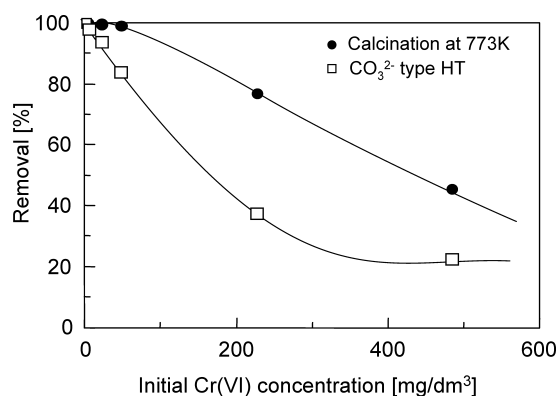


Fig. 7 Effect of initial concentration on Cr(VI) removal

ン交換平衡に起因すると考えられる。Figure 7 より、Cr(VI) の除去率は初期濃度が高くなるにつれて減少する傾向を示し、初期濃度が約  $490 \text{ mg/dm}^3$  のとき、焼成物では約 45%、 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT では約 22% の除去率が得られた。Figures 4, 5, 6 と同様に、 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT およびその焼成物を用いて Cr(VI) を除去することが可能であり、その除去量は焼成物の方が  $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT よりも高い値を示した。

重金属陰イオンが  $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT や焼成物中にどのような状態で取り込まれるかについて検討を行った。一例として、As(III) 除去後の焼成物の SEM 写真を Figure 2 (c), (d) に示す。Figure 2 (a), (b) と同じような表面構造を呈しており、As(III) の取り込みに伴う HT の表面構造上の変化は見られない。HT 焼成物による As(III) 除去後の X 線回折パターンを Figure 1 (c) に示す。焼成物を As(III) の水溶液と接触させると、HT の X 線回折ピークが再び発現する。これは、焼成物が水溶液中の  $\text{AsO}_4^{3-}$  と水分子を取り込んで HT 構造が復元されたことを示している。As(III) を取り込んだ後の HT の  $d_{006}$  値は  $0.77 \text{ nm}$  であることから、このときの層間距離は  $0.29 \text{ nm}$  である。Figure 1 (a) の結果と比較すると、As(III) 除去前後での層間距離は変化していないことがわかる。

As(III) に対する平衡濃度と除去量の関係を Figure 8 に示す。いずれの場合も、As(III) の平衡濃度が高くなるにつれてその除去量は増加している。As(III) の除去量は、HT 焼成物の方が  $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT よりも高い値を示した。As(III) の飽和吸着量は、HT 焼成物は  $5.5 \text{ mg/g}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT は  $2.1 \text{ mg/g}$  と推定される。

HT 焼成物を水と接触させると再水和反応が起こり、 $\text{OH}^-$  型 HT が生成する (Yamagishi *et al.*, 1993; Murayama *et al.*, 2004a; Shibata *et al.*, 2005)。焼成物を用いた As(III) 除去の際、再水和時に HT の層間内に As(III) が直接的に取り込まれる経路と、As(III) よりも先に

Table 3 As(III) removal with various HT products

HT product	Initial conc. [mg/dm <sup>3</sup> ]	Equilibrium conc. [mg/dm <sup>3</sup> ]	Removal amount [mg/g]	Removal [%]
$\text{CO}_3^{2-}$ type HT	77	60	1.7	22
Calcination product at 773 K	77	28	4.9	64
Rehydration product	77	54	2.3	30

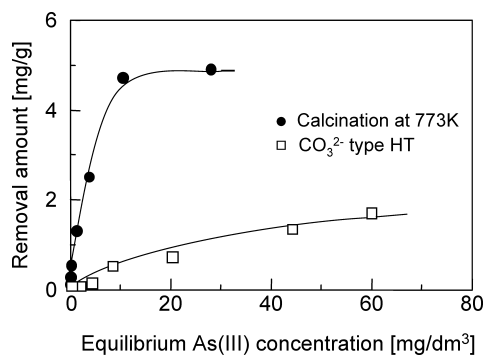


Fig. 8 Removal amount of As(III) with HT and calcination product

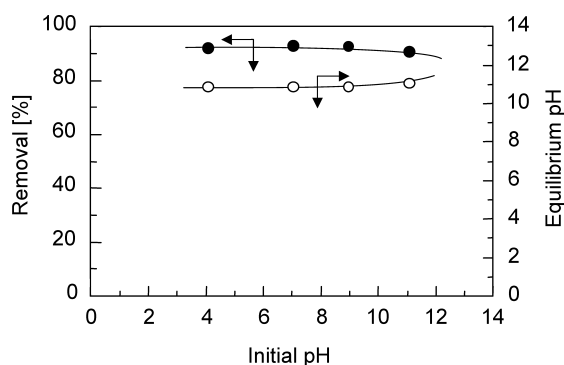


Fig. 9 Buffer action of HT in case of As(III) removal

HT に取り込まれた  $\text{OH}^-$  との陰イオン交換反応によって As(III) が取り込まれる経路とが考えられる。HT 焼成物を水で再水和して  $\text{OH}^-$  型 HT を作成し、この生成物を用いて As(III) の除去を行った。再水和操作は、室温下にて固液比  $1 \text{ g}:30 \text{ cm}^3$  の条件で水と 1 h 接触させることによって行った。 $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT、焼成物および  $\text{OH}^-$  型 HT による As(III) 除去実験の結果を Table 3 に示す。As(III) の初期濃度はいずれも  $77 \text{ mg/dm}^3$  である。 $\text{OH}^-$  型 HT による As(III) の除去量および除去率はそれぞれ  $2.3 \text{ g/mg}$  および 30% であり、焼成物よりも  $\text{CO}_3^{2-}$  型 HT に近い As(III) の除去特性を示している。このことから、HT 層間への As(III) の取り込みは、HT 中の  $\text{OH}^-$  と As(III) との陰イオン交換反応よりも、再水和時に HT の層間内に As(III) が直接取り込まれる反応が支配的であることが示唆される。

HT は pH 緩衝作用を持っており、この機能を利用した HT の制酸剤が実用化されている。酸性条件では HT から水溶液に  $\text{CO}_3^{2-}$  や  $\text{OH}^-$  を供給すること、アルカリ性条件では HT 層間に  $\text{OH}^-$  を取り込むことが主たる作用機構として考えられる (Takagishi *et al.*, 1978)。高い As(III) の除去率が得られた HT 焼成物について、その pH 緩衝作用と As(III) の除去に与える影響を検討した。As(III) の除去率におよぼす初期 pH の影響について調べた結果を Figure 9 に示した。As(III) の除去率は、初期 pH に依存せず約 90% と高い値で一定となった。初期 pH を 4–11 に変化させた場合、反応後の平衡 pH はいずれも約 11 と一定になる。HT の pH 緩衝作用に

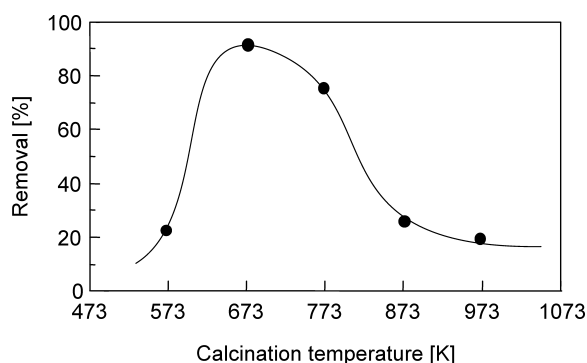


Fig. 10 Effect of calcination temperature on Cr(VI) removal

よって、陰イオン種を形成するAs(III)の溶存状態が初期pHに関わらずほぼ同じとなるためにAs(III)の除去率が一定になると考えられる。緩衝作用によって平衡pHが11付近に保たれることは、As(III)が陰イオン種を形成すること、HT中に不純物として少量含まれる重金属の溶出を抑制できることの両観点から有利である。このことから、As(III)および他の金属オキソ酸を除去しやすいpH条件に制御する機能を併せ持つ優れたAs(III)の除去剤として利用できると考えられる。

有害重金属の除去量におよぼす $\text{CO}_3^{2-}$ 型HTの焼成温度の影響を調べた。一例として、 $\text{CO}_3^{2-}$ 型HTを573–973 Kで焼成し、それぞれの焼成物を用いてCr(VI)の除去を行った結果をFigure 10に示す。Cr(VI)の除去率は、焼成温度673 Kのときに約90%と最も高い値を示し、673 K以外では焼成温度の低下および上昇に伴いCr(VI)の除去率はそれぞれ減少する傾向が見られた。

焼成温度の差によってCr(VI)の除去量が異なる理由について、焼成物および再水和物の結晶構造の観点から考察した。Cr(VI)の除去操作前後での焼成物のX線回折強度と焼成温度との関係をFigure 11に示す。Figure 11 (a)より、Cr(VI)除去操作前の573 Kの焼成物には $\text{CO}_3^{2-}$ 型HTのX線回折ピークが残存しているが、それ以上の焼成温度ではHTのピークは見られず、HTの熱分解によってMg/Al複合酸化物に変化する。673 K以上では、MgOのX線ピークが新たに認められ、焼成温度の上昇に伴いMgOのX線回折強度は増加する傾向を示した。これは、Mg/Al複合酸化物がさらに熱分解して結晶性のMgOが生成することに起因している。一方、Figure 11 (b)より、Cr(VI)除去操作後での再水和物中のHTのX線回折強度は、焼成温度が673 Kのときに最も高い値を示した。焼成温度773 K以上の時には、再水和によってHTが生成するとともにMgOが残存していることがわかる。すなわち、Mg/Al複合酸化物の熱分解によって生成するMgOの割合が多くなると、再水和に伴うHT構造の復元が困難になると考えられる。

以上の結果から、焼成温度が573 K以下の場合には $\text{CO}_3^{2-}$ 型HTのMg/Al複合酸化物への熱分解が完全に進行していないことに起因して、HT中に保持されやすい $\text{CO}_3^{2-}$ が残存するために、種々の重金属との陰イオン交換が行われにくいと考えられる。焼成温度が673 Kの時には、最も再水和反応が起こりやすくなり、この焼成物によるCr(VI)の除去量が最も高くなる。773 K以上では、Mg/Al複合酸化物の熱分解によって生じるMgOの生成量が増加し、HTの再水和反応に不可逆性が生じるため、その結果としてCr(VI)の除去量が低下すると考えられる。

この研究で提案した方法では、アルカリ領域でオキソ酸の陰イオン種を形成するような重金属イオンの除去に対して、pH緩衝作

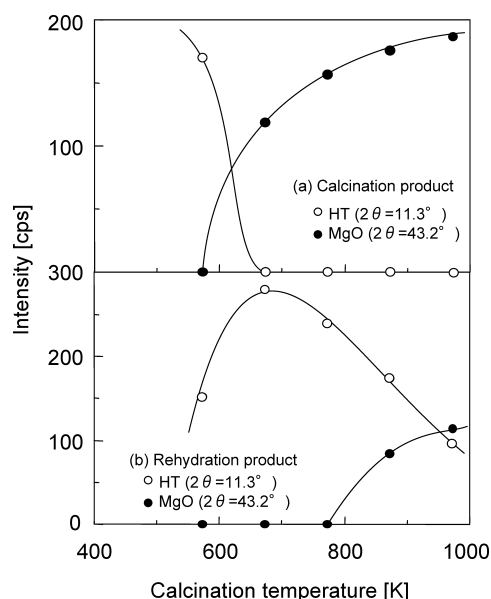


Fig. 11 XRD intensity of products calcined at various temperatures before and after Cr(VI) removal

用と陰イオン除去能力を有する廃棄物由来のHTおよびその焼成物を適用することが可能である。既存のHT試薬が有する重金属オキソ酸に対する除去能力は数mmol/gのオーダーであるのに対し、この廃棄物由来のHTの除去性能は数mg/gのオーダーを示している。廃棄物由来のHTの除去能力を高めることが大きな課題であるが、廃棄物を有効利用できる点やHT合成の原料コストが削減できる点に本法の優位性があると考えられる。

## 結 言

アルミ再生工程から排出されるアルミドロスおよび $\text{MgCl}_2$ 廃液を用いて無機陰イオン交換体であるMg/Al系HTの合成を行った。得られた $\text{CO}_3^{2-}$ 型HTおよびその焼成物を用いて、水溶液中のAs(III)、As(V)、Se(IV)およびCr(VI)などの有害重金属陰イオンの除去を行った。

$\text{CO}_3^{2-}$ 型HTおよびその焼成物によるAs(III)の除去量は、HT焼成物の方が $\text{CO}_3^{2-}$ 型HTよりも高い。一方、As(V)の場合、焼成物と $\text{CO}_3^{2-}$ 型HTとの間にAs(V)の除去率に大きな差は見られない。このことは、価数の大きいAs(V)の方がAs(III)よりもHTの層間に取り込まれやすいことと対応している。同様に、 $\text{CO}_3^{2-}$ 型HTおよびその焼成物を用いてSe(IV)およびCr(VI)を除去することが可能である。HT焼成物によるAs(III)の除去では、HT中の $\text{OH}^-$ とAs(III)との陰イオン交換反応よりも、再水和時にHTの層間にAs(III)が直接的に取り込まれる反応が支配的である。As(III)水溶液の初期pHを4–11に変化させた時、陰イオン交換反応後の平衡pHはいずれも約11となる。この時、HTのpH緩衝作用によって陰イオン種を形成するAs(III)の溶存状態が同じとなるために、初期pHによらずAs(III)の除去率は約90%と高い値で一定となる。 $\text{CO}_3^{2-}$ 型HTの焼成温度が673 Kのとき、HTの再水和に伴うCr(VI)の除去量が最も高い。

廃棄物から得られたHTは陰イオン交換能力とpH緩衝作用を併せ持つ優れた陰イオンの除去剤として利用できる。今後、実際の陰イオン除去操作の際に重要となる共存陰イオン種の影響や除去後の処理方法、陰イオン種の除去量の更なる向上について検討を行いたい。

〔謝 辞〕 本研究の一部は、平成 15 年度科学研究費補助金・萌芽研究（15656232）、矢崎科学技術振興記念財団・平成 15 年度奨励研究助成、近畿地方発明センター・平成 16 年度研究開発助成金および平成 15 年度関西大学大学院工学研究科高度化推進研究費の助成金により行われました。深く感謝の意を表します。

### Literature Cited

- Carja, G., R. Nakamura, T. Aida and H. Niiyama; "Textural Properties of Layered Double Hydroxides: Effect of Magnesium Substitution by Copper or Iron," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **47**, 275–284 (2001)
- Hibino, T., Y. Yamashita, K. Kosuge and A. Tsunashima; "Decarbonation Behavior of Mg–Al–Co-3 Hydrotalcite-Like Compounds during Heat-Treatment," *Clay. Clay. Miner.*, **43**, 427–432 (1995)
- Hickey, L., J. T. Klopogge and R. L. Frost; "The Effects of Various Hydrothermal Treatments on Magnesium–Aluminium Hydrotalcites," *J. Mat. Sci.*, **35**, 4347–4355 (2000)
- Hirahara, H., Y. Sawai, S. Aisawa, S. Takahashi, Y. Umetsu and E. Narita; "Synthesis and Antacid Properties of Mg–Fe Layered Double Hydroxide," *Nendokagaku*, **42**, 70–76 (2002)
- Kannan, S. and C. S. Swamy; "Synthesis and Physicochemical Characterization of Cobalt Aluminium Hydrotalcite," *J. Mat. Sci. Lett.*, **11**, 1585–1587 (1992)
- Labajos, F. M., M. D. Sastre, R. Trujillano and V. Rives; "New Layered Double Hydroxides with the Hydrotalcite Structure Containing Ni(II) and V(III)," *J. Mat. Chem.*, **9**, 1033–1039 (1999)
- Malherbe, F., C. Forano and J. Besse; "First Coprecipitation of an LDH Containing Manganese as the Divalent Cation," *J. Mar. Sci. Lett.*, **18**, 1217–1219 (1999)
- Matsuda, K., K. Senda, C. Kato and K. Fujita; "Preparation of Mg–Al Layered Double Hydroxide by Oxidative Decomposition Method of EDTA-Metal Chelates," *J. Soc. Inorg. Mat.*, **9**, 276–282 (2002)
- Murayama, N., H. Yamamoto and J. Shibata; "Synthesis of Hydrotalcite and its Anion Exchange Properties," *Resources Process.*, **51**, 92–98 (2004a)
- Murayama, N., M. Tanabe, H. Yamamoto and J. Shibata; "Synthesis of Hydrotalcite from the Wastes Discharged in Aluminum Regeneration Process," *Proc. of 2004 TMS Annual Meeting, EPD Congress 2004*, pp. 665–669, North Carolina, U.S.A. (2004b)
- Rives, V. and S. Kannan; "Layered Double Hydroxides with the Hydrotalcite-type Structure Containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ ," *J. Mat. Chem.*, **10**, 489–495 (2000)
- Okada, K., K. Mimura and S. Nogi; "Synthesis of Hydrotalcite-Type Layered Compounds  $\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{In}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Ni, Mg, Co, Ca}$ )," *Nendokagaku*, **34**, 40–47 (1994)
- Sanchez, J. V., F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar and J. Lopez; "Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions," *J. Catal.*, **189**, 370–381 (2000)
- Sato, S. and S. Takashima; *Water Treatment Agent and Water Treatment Technology* (in Japanese), pp. 176–187, CMC, Tokyo, Japan (1988)
- Seida, Y. and Y. Nakano; "Removal of Phosphate in Dissolution-Coagulation Process of Layered Double Hydroxide," *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 906–911 (2001)
- Shibata, J., N. Murayama, M. Tanabe and H. Yamamoto; "Synthesis of Hydrotalcite from Wastes Discharged in Aluminum Regeneration Process and its Physical Properties," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **31**, 74–79 (2005)
- Takagishi, Y., K. Iwamoto and H. Maekawa; "Neutralization Process of Synthetic Hydrotalcite with Hydrochloric Acid," *Yakuzaigaku*, **38**, 166–173 (1978)
- Velu, S., A. Ramani, V. Ramaswamy, B. M. Chanda and S. Sivasanker; "Synthesis and Physicochemical of New Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing  $\text{Zr}^{4+}$  in the Layer," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **118**, 941–950 (1998)
- Yamagishi, T., Y. Oyanagi and E. Narita; "Removal and Fixation of Harmful Oxometalates Ions by Formation of Layered Hydrotalcite-like Compounds and their Heat-treatment," *Nihonkagakuishi*, **4**, 335–341 (1993)

## Removal of Toxic Heavy Metal Ions in Aqueous Solution with Mg/Al Type Hydrotalcite Derived from Wastes

Norihiro MURAYAMA, Mitsuaki TANABE, Ryo SHIBATA,  
Hideki YAMAMOTO and Junji SHIBATA

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, 3–3–35, Yamate, Suita-shi, Osaka 564–8680, Japan*

**Keywords:** Aluminum Dross, Hydrotalcite, Recycling, Harmful Heavy Metals, Anion Exchange

The inorganic anion exchanger, hydrotalcite (HT) was synthesized by using aluminum dross and  $\text{MgCl}_2$  waste solution discharged from an Al regeneration factory. The ability of the obtained  $\text{CO}_3^{2-}$  type HT and its calcination product to remove various toxic heavy metal ions such as As(III), As(V), Se(IV) and Cr(VI) from aqueous solution was investigated.

The amount of As(III) removed with the calcination product of  $\text{CO}_3^{2-}$  type HT at 773 K is larger than that with the  $\text{CO}_3^{2-}$  type HT. In the removal of As(V), no marked difference was found between the  $\text{CO}_3^{2-}$  type HT and calcination product. In the same way, it is possible to remove Se(IV) and Cr(VI) with the  $\text{CO}_3^{2-}$  type HT and the calcination product. In using the calcination product for the removal of As(III), As(III) is directly incorporated with HT calcination product in a rehydration process, and the reaction is predominant over the anion exchange reaction between  $\text{OH}^-$  and As(III). About 90% of As(III) removal can be obtained in the initial pH range from 4 to 11. These phenomena are related to the pH buffer effect of HT, by which the equilibrium pH after As(III) removal is adjusted to be about 11. The largest amount of Cr(VI) removal can be obtained with the calcination product at 673 K. The HT derived from the above wastes, which has both anion exchange ability and pH buffer action, can be used as an excellent removal agent of various toxic heavy metal ions.