

アルミ再生工程から排出される廃棄物を原料とする ハイドロタルサイトの合成と物性評価 †

芝田 隼次・村山 憲弘・田辺 満昭・山本 秀樹

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, 陰イオン交換体, 無機合成

アルミドロスを原料として, 無機陰イオン交換体の一種であり層状複水酸化物構造を有するハイドロタルサイトの合成を行った. 得られた反応生成物に対して, 結晶構造, 表面構造, 熱重量変化などの物性, pH 緩衝作用, リン酸イオンの除去能力について検討した.

ハイドロタルサイトの合成は, アルミドロスおよび $MgCl_2$ 含有廃液を用いて Al と Mg の複水酸化物の共沈法により行った. 反応生成物には少量の SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 などが不純物として残存していた. 得られた反応生成物の層間距離は約 0.3 nm であった. ハイドロタルサイトを 773 K で 3 h 焼成すると Mg-Al 酸化物に変化し, 焼成後に再水和操作を行うと再びハイドロタルサイトに復元した. 反応生成物の物性は, 試薬から合成したものとほぼ同一であった. 得られたハイドロタルサイトは, pH 緩衝作用とリン酸除去能力を併せもつものであった.

緒 言

アルミニウムのリサイクルに伴い, アルミドロスと呼ばれる廃棄物や $MgCl_2$ 廃液が発生する. アルミドロスとは, アルミ溶融工程でアルミ溶湯表面に浮上する金属アルミニウム, アルミニウム酸化物および窒化物の混合物である. $MgCl_2$ 廃液は, Mg/Al 合金の Cl_2 ガスを用いた脱マグネシウム処理工程で発生する. 日本のアルミドロス発生量は, 年間約 40 万トンと見積もられている (Takeuchi *et al.*, 1996). その一部は, バーナー式回転炉や灰絞り機によるアルミニウム回収に回されたり, 鉄鋼用脱酸剤やブロック混和材などに利用されている. 残りのアルミドロスやアルミドロスからアルミニウムを回収した後に残るアルミ残灰は埋め立て処分されているのが現状である (Oyanagi, 2002). アルミドロスおよびアルミ残灰は, 空気中の水分との反応によるアンモニア発生や自然発火の可能性があるため管理型廃棄物に指定されている (Kanehira and Miyamoto, 2001; Takahashi *et al.*, 1999). アルミドロスおよびアルミ残灰のより安全な処理方法や新しい再資源化技術を開発することは重要である.

ハイドロタルサイトとは, $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{xn} \cdot mH_2O]^{-}$ の組成式で示される陰イオン交換機能をもつ層状複水酸化物である (Malherbe *et al.*, 1999). M^{2+} および M^{3+} はそれぞれ 2 価および 3 価の金属イオン, A^{n-} は n 価の陰イオンである (Seida and Nakano, 2002). ハイドロタルサイトは, ブルーサイト ($Mg(OH)_2$) 類似の水酸化物層 (ホスト層) と, 陰イオン, 水分子から成る層 (ゲスト層) が交互に積層した構造をもつ. ホ

スト層中の M^{2+} の一部が M^{3+} と同型置換することにより, 電気的なバランスから M^{3+} の部分に永久正電荷が生じるので, ハイドロタルサイトは陰イオンを捕捉する機能をもつ (Matsuda *et al.*, 2002). ホスト層中の 2 価-3 価金属イオンの組み合わせはさまざまなものが可能であり, 2 価金属イオンとしては, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , 3 価金属イオンとしては, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} を用いた例が報告されている (Kannan and Swamy, 1992; Okada *et al.*, 1994; Velu *et al.*, 1998; Labajos *et al.*, 1999; Rives and Kannan, 2000; Sanchez *et al.*, 2000; Carja *et al.*, 2001; Hirahata *et al.*, 2002). ハイドロタルサイトは 1 kg あたり 700 円程度で取り引きされている高価な無機材料で, 制酸剤, 熱安定剤, 難燃剤として用いられている.

本研究では, アルミ再生工程から発生する廃棄物 (アルミドロスと $MgCl_2$ 廃液) を原料として, 無機陰イオン交換体であるハイドロタルサイトの合成を行った. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ と $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ の試薬からもハイドロタルサイトの合成を行い, それぞれの反応生成物の結晶構造や熱重量変化などの物性, pH 緩衝作用およびリン酸イオンの除去能力について検討した.

1. 試薬および実験方法

アルミドロスからのハイドロタルサイトの合成 (Murayama *et al.*, 2004) は, 以下のようにして行った. アルミドロス 5 g に 1.0 mol/dm^3 HCl を 200 cm^3 加え, 3 h 浸出させた. 浸出後, 一方は固液分離を行い, 濾液を回収した. もう一方はそのままスラリーとして回収した. 濾液およびスラリーに Mg/Al 比が 2.5 となるように $MgCl_2$ 廃液を添加し, Mg/Al 混合溶液およびスラリーを作成した. 攪拌下にある Na_2CO_3 溶液 (pH 10.5) に Mg/Al 混合溶液およびスラリーを一定流量で添加した. Mg/Al 混合溶液およびスラリーの添加と同時に 30 w/v% NaOH を滴下して, 反応液の pH を

† 2004 年 5 月 24 日受理

化学工学会 第 68 年会 (東京, 2003 年 3 月) にて発表

†† shibata@kansai-u.ac.jp

Table 1 Chemical composition of aluminum dross [wt%]

Al	Mg	Fe	Ca	K	Na	Zn	Mn	Si	Pb	Ti
89.1	3.8	2.5	1.3	0.8	0.7	0.7	0.6	0.2	0.2	0.004

Solid-liquid ratio: 5 g/200 cm³-aqua regia, Residue: 45 wt%

10.5に維持した。反応後、48 h 攪拌を行い、減圧濾過後に反応生成物を水洗し、343 K で乾燥させた。試薬からの合成では、MgCl₂·6H₂O と AlCl₃·6H₂O を用いて Mg/Al 混合溶液を作成し、上と同様の操作を行った。Cl⁻型ハイドロタルサイトの合成では、NaOH 溶液 (pH 10.5) に MgCl₂·6H₂O および AlCl₃·6H₂O の混合溶液を添加し、pH を 10.5 に維持するために NaOH を滴下した。

アルミドロスおよび反応生成物の同定、表面構造の観察には、それぞれ X 線回折装置 (JDX-3530, 日本電子 (株)), 走査型電子顕微鏡 (JSM-5410, 日本電子 (株)) を用いた。アルミドロスの化学組成は、アルミドロスを王水で溶解した後、溶液中の金属イオン濃度を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)) を用いて測定することにより求めた。反応生成物の化学組成は、2.0 g の反応生成物を 10 cm³ の 12 mol/dm³ HNO₃ で全溶解した後、溶液中の金属イオン濃度を測定することにより求めた。アルミドロスおよび反応生成物に含まれる金属成分の重量パーセントは、検出された金属成分の総和を 100 wt% として算出した。

アルミドロスの粒度分布測定には、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 (LA-90, 堀場製作所 (株)) を用いた。反応生成物の熱重量変化は熱重量分析装置 (TGA-50, 島津製作所 (株)) を用いて、昇温速度 5 K/min, 窒素雰囲気下で測定した。反応生成物であるハイドロタルサイトの焼成による構造変化を検討するために、反応生成物を種々の温度で焼成し、焼成物の X 線回折パターンおよび層間距離の変化を調べた。層間距離は X 線回折装置により d_{006} 値を測定し、 d_{006} 値からホスト層の厚み 0.48 nm (Murayama *et al.*, 2004) を差し引くことにより求めた。

ハイドロタルサイトの pH 緩衝作用およびリン酸イオンの除去に関する実験は、HCl および NaOH を用いて任意の pH に調節した水溶液とハイドロタルサイトを接触させることによって行った。ハイドロタルサイトを種々の濃度の Na₂HPO₄ 溶液と 15 min 接触させた後に、PO₄³⁻ 濃度を測定してリン酸イオンの除去率を求めた。PO₄³⁻ 濃度は、高周波プラズマ発光分析装置により全 P 濃度を測定し、PO₄³⁻ に換算することにより求めた。

2. 実験結果および考察

ハイドロタルサイトの出発物質であるアルミドロスについて、含まれている結晶性物質、化学組成、粒度分布および粒子形状などの物性を調べた。アルミドロスの X 線回折パターンを Figure 1 に示す。アルミドロスには結晶性物質として Al, AlN, Al₂O₃, SiO₂ および Fe₂O₃ が含まれている。アルミドロス中の酸可溶成分を調べるために、王水によるアルミドロスの浸出を行った。浸出液中の金属成分を Table 1 に示す。王水によってアルミドロスの 55 wt% が浸出され、45 wt% は残渣として残った。浸出液中にはハイドロタルサイトの原料となる Al が 89.1 wt%, Mg が 3.8 wt% 含まれており、少量成分として Fe, Ca, Zn, Mn, Si, Pb などが含まれている。粒度分布は数 μm-数百 μm の幅広い分布であった。SEM 観察からアルミドロスの粒径は不均一であり、微細粒子の他に大きく角張った粒子がみられた。

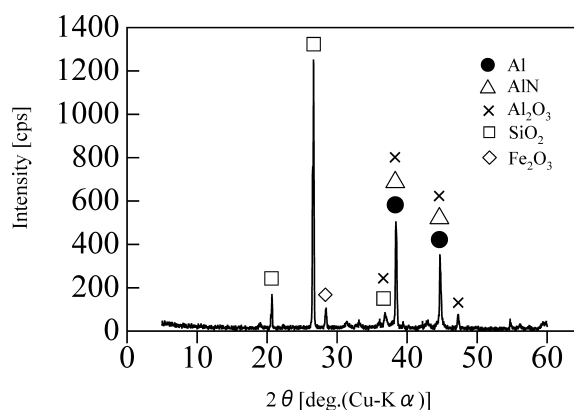


Fig. 1 XRD pattern of aluminum dross

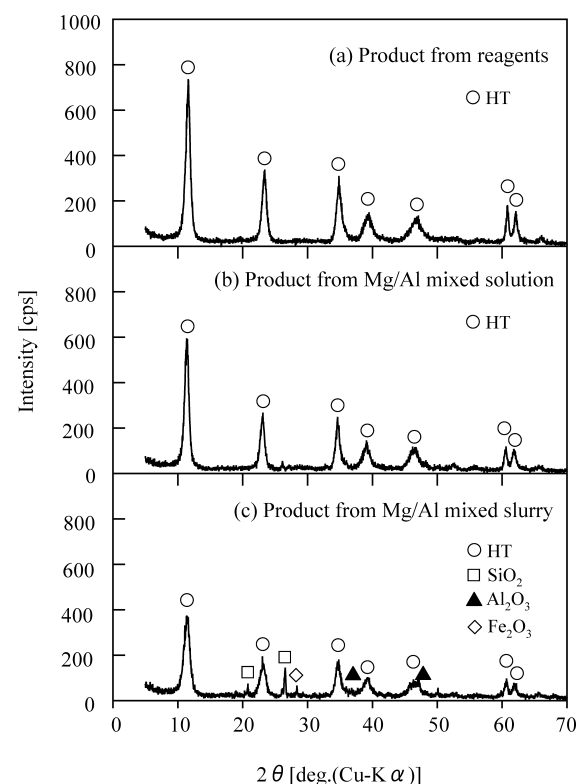


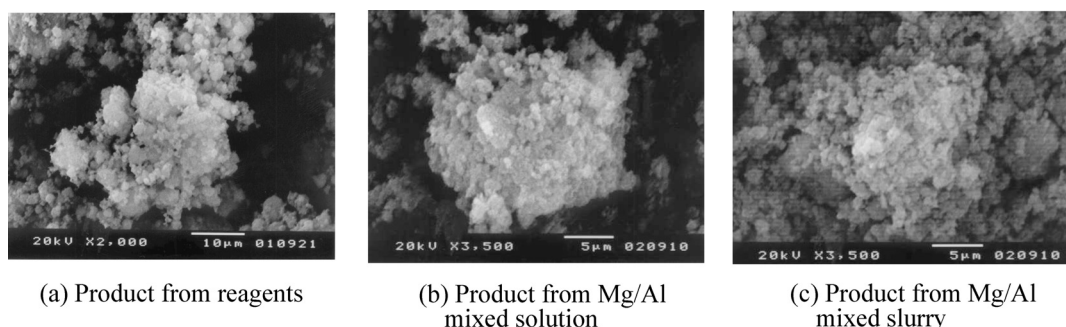
Fig. 2 XRD patterns of reaction products

試薬およびアルミドロスと MgCl₂ 廃液を出発原料として調製した Mg/Al 混合溶液, Mg/Al 混合スラリーを用いてハイドロタルサイトの合成を行い、反応生成物の物性を調べた。異なる出発原料から合成された生成物の X 線回折パターンを Figure 2 に示す。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、ハイドロタルサイトの X 線回折ピークのみが認められ、X 線回折強度はほぼ同程度である。Mg/Al 混合スラリーからの反応生成物 (c) には、ハイドロタルサイトの他にアルミドロスに含まれる成分である SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ の存在が認められる。このとき、ハイドロタルサイトの X 線回折強度は試薬から合成し

Table 2 Chemical composition of reaction products [wt%]

Mg	Al	Ca	Na	Fe	Si	Zn	Mn	Pb	K	Ti	Mg/Al
64.8	28.3	4.5	1.1	0.6	0.4	0.2	0.09	0.05	0.01	0.001	2.5

Solid-liquid ratio: 2.0 g/10 cm³-12 mol/dm³ HNO₃

**Fig. 3** SEM photographs of reaction products

た生成物に比べて低い。試薬および廃棄物を出発原料として合成した場合のどちらも Al³⁺ および Mg³⁺ の沈殿率はそれぞれ 100% であった。

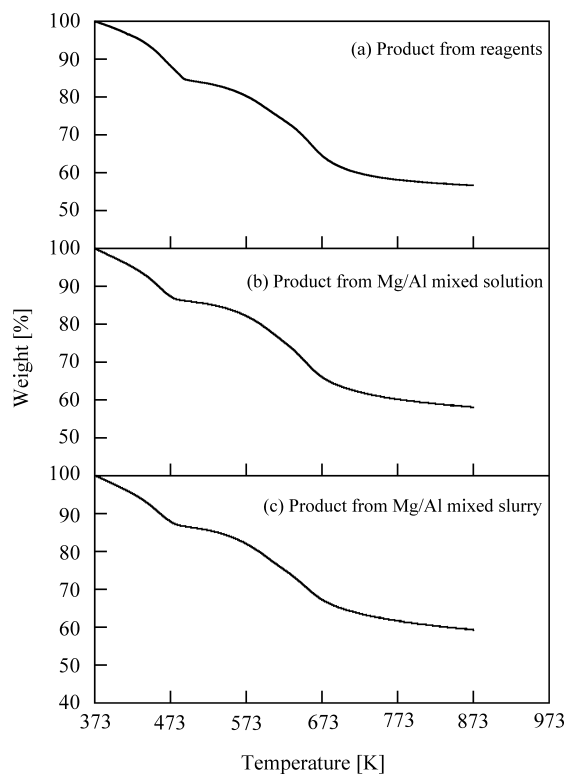
廃棄物由来の Mg/Al 混合溶液から得られた生成物の化学組成を **Table 2** に示す。ハイドロタルサイトの成分である Mg が 64.8 wt%, Al が 28.3 wt% であり, Mg/Al 比は 2.5 である。これは調製した反応溶液の Mg/Al 比に一致している。そのほかアルミドロスに含まれていた重金属類が少量混入している。アルミドロスから溶出した重金属類が、ハイドロタルサイトの生成時に水酸化物や炭酸塩として析出したり、ハイドロタルサイトの構造中に取り込まれたためであると考えられる。ハイドロタルサイトを水溶液中に懸濁させた場合、平衡 pH が 5 以上の領域では生成物中に微量に含まれている Zn や Pb は全く溶出しなことを確認している。

本研究では、上述のハイドロタルサイト生成物 (Murayama *et al.*, 2004) の結晶構造や熱重量変化などの物性、pH 緩衝作用およびリン酸イオンの除去能力について検討した。

反応生成物の SEM 写真を **Figure 3** に示す。試薬から合成した生成物 (a) は、微細な丸い粒子が凝集して数十 μm の二次粒子を形成している。Mg/Al 混合溶液 (b) および Mg/Al 混合スラリーから合成した生成物 (c) も生成物 (a) と同じ形状である。生成物 (a), (b), (c) の一次粒子の大きさは、X 線回折の結果に Scherrer の式を適用することにより評価することができ、それぞれ 10.0 nm, 7.5 nm, 7.3 nm であった。

生成物の熱重量変化を **Figure 4** に示す。試薬から合成した生成物 (a) では、自由水の脱離 (453 K 以下)、層間水の脱離 (453 K-573 K)、水酸化物層の脱水縮合と CO₃²⁻ の脱離 (573 K 以上) に起因する重量減少 (Hibino *et al.*, 1995; Hickey *et al.*, 2000) がみられる。Mg/Al 混合溶液 (b) および Mg/Al 混合スラリーから合成した生成物 (c) についても、その熱重量変化は生成物 (a) とほぼ同じ挙動を示す。

生成物を 393 K-773 K の種々の温度で焼成したときの焼成物および 773 K での焼成物を Na₂CO₃ 溶液により再水和したときの結晶構造の変化を X 線回折法により調べた。種々の温度での焼成物の X 線回折パターンを **Figures 5** と **6** に示す。焼成温度 393 K (**Figure 5(b)**) ではハイドロタルサイトの強い X 線回折ピークが認められ、結晶構造は焼成前 (**Figure 5(a)**) のものと変わらない。焼成温度 493 K (**Figure 5(c)**) の場合にはハイドロタルサイトに帰属

**Fig. 4** TG analysis of reaction products (Heating rate : 5 K/min, Atmosphere : N₂)

される X 線回折ピークの強度が低下し、層間距離は減少する。面間隔 d 値からハイドロタルサイトの層間距離を計算すると (Murayama *et al.*, 2004), 生成物の層間距離は 0.30 nm, 493 K で焼成した焼成物の層間距離は 0.21 nm である。焼成温度 773 K (**Figure 5(d)**) の時には、ハイドロタルサイトの X 線回折ピークは完全に消滅し、MgO の X 線回折ピークが現れる。自由水や層間水の脱離ではハイドロタルサイトの層状構造は保たれるが、水酸化物層の脱水と CO₃²⁻ の脱離が起こると層状構造が崩壊して Mg-Al 複合酸化物となる。773 K での焼成物を再び Na₂CO₃ 溶液と接触させると、**Figure 5(e)** に示されるようにハイドロタルサイトの X 線ピークが認められるようになり、ハイドロタルサイトの結晶構造は復元される。このような操作により、773 K 焼成物は陰イオンと水分子を取り込んで Mg-Al 酸化物からハイドロタルサイトへと再生

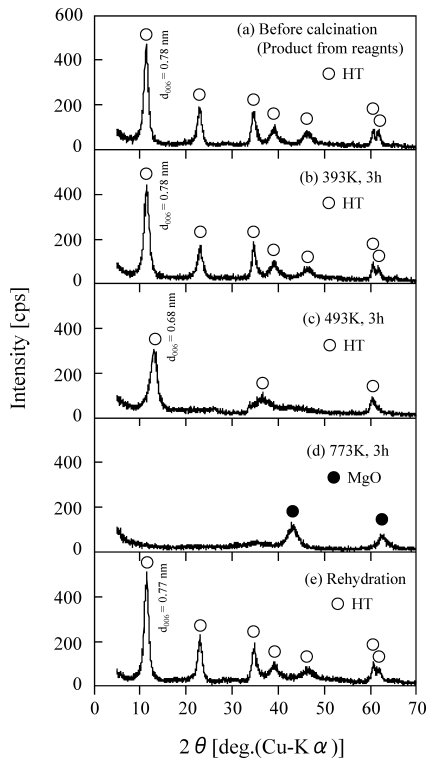


Fig. 5 XRD patterns of products obtained by calcination at various temperatures and rehydration product

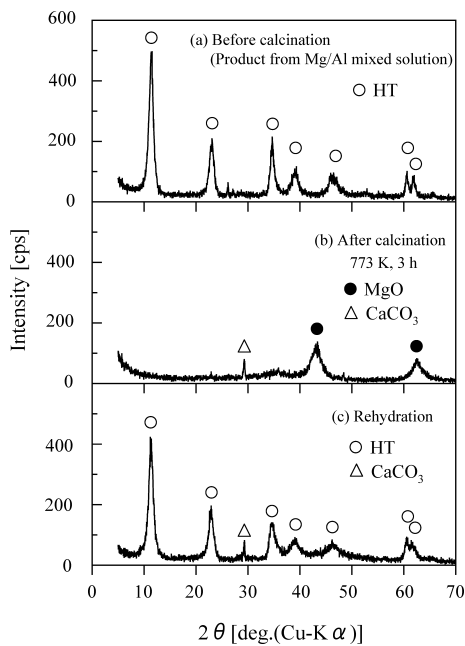


Fig. 6 XRD patterns of products obtained by calcination and rehydration product

されることがわかる。廃棄物から調製した Mg/Al 混合溶液を用いて得られた生成物 (Figure 6(a)) についても試薬からの生成物とほぼ同じ挙動を示したが、773 K で焼成すると CaCO₃ が生成した。出発原料中に含まれていたと考えられる Ca(OH)₂ が、ハイドロタルサイトの焼成によって発生した CO₂ と反応して CaCO₃ を生成したものと考えられる。

ハイドロタルサイトの pH 緩衝作用について調べた。CO₃²⁻ 型ハイドロタルサイトを用いたときの pH 緩衝作用の結果を Figure 7 に示す。接触時間を 10 min, 固液比を 1 g/30 cm³ としたとき、初

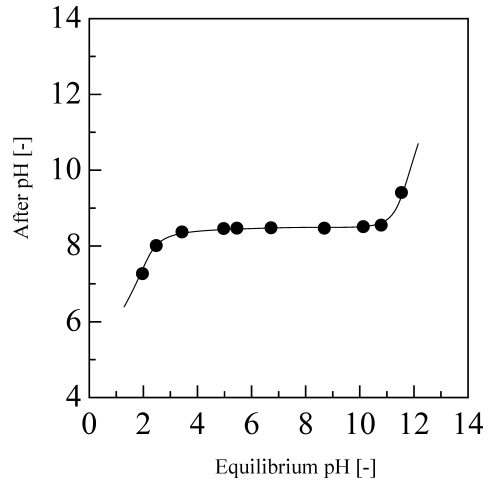


Fig. 7 Buffer action of CO₃²⁻ type hydrotalcite(Solid-liquid ratio: 1g/30 cm³)

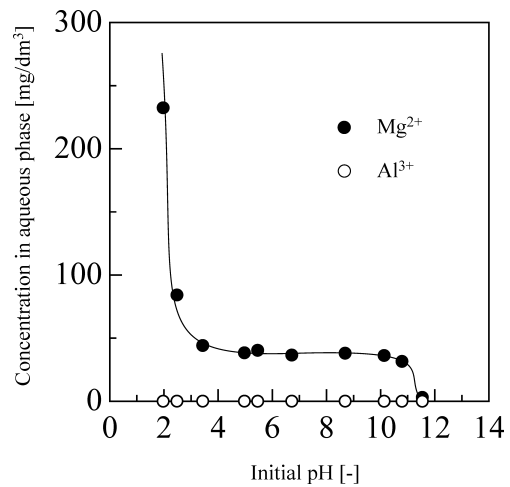


Fig. 8 Effect of pH on dissolution of CO₃²⁻ type hydrotalcite (Solid-liquid ratio: 1 g/30 cm³)

期 pH 3–11 で pH 緩衝作用がみられ、その pH は約 8.5 に保たれる。酸性側での pH 緩衝作用は、pH 調整に用いた HCl の Cl⁻ とハイドロタルサイトとの陰イオン交換反応によって放出された CO₃²⁻ および OH⁻ によるものである。液中に放出された CO₃²⁻ は次の反応により H⁺ を吸収して pH 緩衝作用を生じる。



塩基性での pH 緩衝作用はハイドロタルサイト中の CO₃²⁻ と水溶液中の OH⁻ の陰イオン交換反応に起因すると考えられる。

Figure 7 と同じ条件で、ハイドロタルサイトからの Mg²⁺ および Al³⁺ の溶出量を調べた結果を Figure 8 に示す。pH 緩衝作用が認められる初期 pH 3–11 で Mg²⁺ 溶出量は約 40 mg/dm³ で一定である。298 K での Mg(OH)₂ の溶解度積は 4.0×10⁻¹¹ であり、溶解度積の値から pH8.5 での Mg(OH)₂ の溶解平衡から生じる Mg²⁺ 濃度を計算すると 97.2 g/dm³ となる。ハイドロタルサイトからの Mg²⁺ の溶出量が Mg(OH)₂ の溶解度積から計算される値よりもはるかに小さい値となるのは、Mg と Al の層状複水酸化物であるハイドロタルサイトの溶解物性が Mg(OH)₂ とは異なるためであると考えられる。初期 pH 3–11 以外の範囲では、Mg²⁺ 溶出量は pH の低下に伴い増加し、pH の上昇に伴い減少する。図として示していないが、ハイドロタルサイトと初期 pH3 の水溶液との接触操作前後で

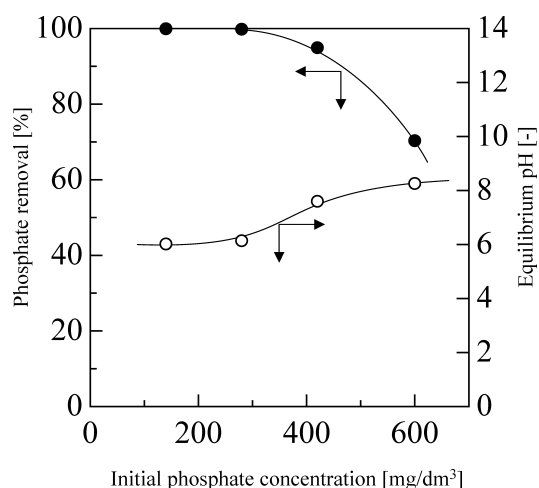


Fig. 9 Effect of initial phosphate concentration on phosphate removal with Cl⁻ type hydrotalcite (Initial pH 8.7, Solid-liquid ratio : 0.3 g/30 cm³)

IR スペクトルをそれぞれ測定した結果、接触操作によって 3440 cm⁻¹ 付近の OH 伸縮振動に帰属される吸収ピークが減少する傾向が見られた。これらの結果から、酸性領域でのハイドロタルサイトの緩衝作用は、層状複水酸化物から Mg(OH)₂ が溶解した結果として生じるものではなく、層状複水酸化物から CO₃²⁻ や OH⁻ が放出される機構により発現するものと考えられる。一方、Al³⁺ は初期 pH に係らずほとんど溶出しない。ハイドロタルサイトから Al³⁺ が溶出する可能性が高い初期 pH 2、平衡 pH 7.2 で、Al³⁺ の溶解量を Al(OH)₃ の溶解度積から計算すると 1.69×10⁻⁷ mg/dm³ となる。298 K での Al(OH)₃ の溶解度積は 2.5×10⁻³² である。同じ条件でのハイドロタルサイトからの Al³⁺ の溶解量はほぼ 0 mg/dm³ であった。ハイドロタルサイトを構成する Al(OH)₃ は本実験条件下では計算上も実測上もほとんど溶出しないことがわかる。

Cl⁻ 型ハイドロタルサイトを用いてリン酸イオンの除去実験を行った。初期 pH 8.7 のときに種々の初期リン酸塩濃度で陰イオン交換反応を調べた結果を Figure 9 に示す。接触時間を 5 min、固液比を 0.3 g/30 cm³ とした。この pH では、支配的なリン酸種は HPO₄²⁻ 97%、H₂PO₄⁻ 3% であることがイオン平衡による計算からわかる。初期リン酸塩濃度 300 mg-P/dm³ のときにはリンの除去率は 100% であり、600 mg-P/dm³ では約 70% のリンの除去率となる。初期リン酸塩濃度の増加に伴いリンの除去率は低下する。

ハイドロタルサイトによるリンの陰イオン交換におよぼす初期 pH の影響を Figure 10 に示す。接触時間を 15 min、固液比を 0.3 g/30 cm³ とした。初期 pH 2-10 でリンの除去率は高い値となる。初期 pH 2-10 以外の範囲では、pH の低下および上昇に伴いリンの除去率は急激に低下する傾向を示す。ハイドロタルサイトによるリンの除去は、陰イオン交換反応によるものである。初期 pH 1 では反応後の平衡 pH が 3 となり、この pH でリン酸は主に陰イオン交換しにくい H₃PO₄ や H₂PO₄⁻ の形で存在している。初期 pH 3-10 では反応後の平衡 pH が 6-7 となり、このとき支配的なリン酸種は主に陰イオン交換しやすい H₂PO₄⁻ や HPO₄²⁻ である。初期 pH 12 では反応後の平衡 pH が 11.5 となり、リン酸は主に HPO₄²⁻ や PO₄³⁻ の形で存在している。初期 pH 2-10 の場合と比較して、リン酸種の溶存状態としては陰イオン交換反応が起こりやすいが、水溶液中に多量に存在する OH⁻ との競争反応によりリン酸種の除去率は低下する。初期 pH 13 では、上記の要因は

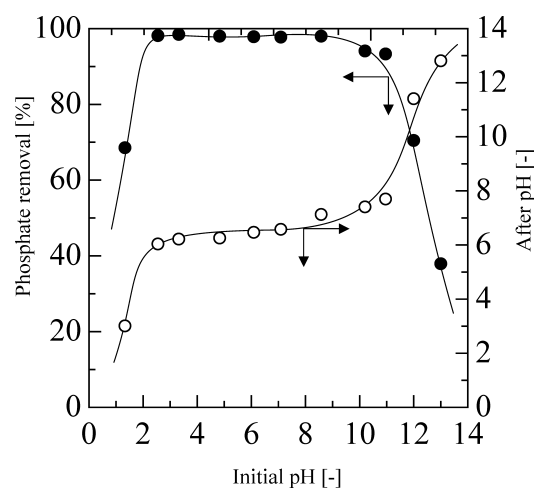


Fig. 10 Effect of initial pH on phosphate removal with Cl⁻ type hydrotalcite (Initial Na₂HPO₄ solution : 420 mg-P/dm³, Solid-liquid ratio : 0.3 g/30 cm³)

さらに大きくなるのでリンの除去率は低下する。リンの除去機構はハイドロタルサイトとの陰イオン交換反応によるものである。

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 MgCl₂ 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の合成を行った。試薬から合成したハイドロタルサイトとともに得られた生成物の物性評価を行った。反応生成物について結晶性物質の同定、化学組成、表面観察、熱重量変化、焼成物の再水和反応、pH 緩衝作用およびリン酸イオンの除去能力を検討した。

アルミドロスおよび MgCl₂ 廃液を主原料としてハイドロタルサイトを合成することは可能であり、得られたハイドロタルサイトの結晶構造や熱重量変化は試薬から合成したハイドロタルサイトのそれらと類似しており、陰イオン交換能をもつ機能性無機材料として利用できる。

得られたハイドロタルサイトを用いてリン酸イオンの除去を行ったところ、ハイドロタルサイトとの陰イオン交換によってリン酸イオンが除去されることがわかった。初期 pH 3-11 でハイドロタルサイトのもつ pH 緩衝作用により、pH を中性付近に保ちながら高い除去率でリン酸イオンを除去することができる。

[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," *Microporous Mesoporous Mater.*, **47**, 275-284 (2001)
- Hibino, T., Y. Yamashita, K. Kosuge and A. Tsunashima; "Decarbonation Behavior of Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite-Like Compounds during Heat-Treatment," *Clays 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. Mater. 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," *Nen-*

- dokagaku*, **42**, 70–76 (2002)
- Kanehira, S. and T. Miyamoto; "Recycle of Aluminum Dross to Sialon Ceramics by a Nitriding Combustion Method (in Japanese)," *Kouongakkaishi*, **27**, 115–118 (2001)
- Kannan, S. and C. S. Swamy; "Synthesis and Physicochemical Characterization of Cobalt Aluminium Hydrotalcite," *J. Mater. 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. Mater. Chem.*, **9**, 1033–1039 (1999)
- Malherbe, F., C. Forano and J. Besse; "First Coprecipitation of an LDH Containing Manganese as the Divalent Cation," *J. Mater. 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. Mater.*, **9**, 276–282 (2002)
- Murayama, N., H. Yamamoto and J. Shibata; "Synthesis of Hydrotalcite and its Anion Exchange Properties," *Resources Process.*, **51**, 92–98 (2004)
- Okada, K., K. Mimura and S. Nogi; "Synthesis of Hydrotalcite-Type Layered Compounds $M(II)_{1-x}In_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ ($M=Ni, Mg, Co, Ca$)," *Nendokagaku*, **34**, 40–47 (1994)
- Oyanagi, M.; "Synthesis of Raw Materials of Spinel Refractory from Aluminum Dross (in Japanese)," *Ceramics Japan*, **37**, 941–945 (2002)
- Rives, V. and S. Kannan; "Layered Double Hydroxides with the Hydrotalcite-type Structure Containing Cu^{2+} , Ni^{2+} and Al^{3+} ," *J. Mater. Chem.*, **10**, 489–495 (2000)
- 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)
- Seida, Y., and Y. Nakano; "Removal of Phosphate in Dissolution-Coagulation Process of Layered Double Hydroxide," *J. Chem. Eng. Japan.*, **34**, 906–911 (2002)
- Takahashi, K., M. Sano, M. Kuwahara and S. Yamada; "Igniting Conditions for Combustion Synthesis Reaction between Aluminum-dross and Hematite," *Zairyou-to-Purosesu*, **12**, 5 (1999)
- Takeuchi, A., H. Hashimoto, K. Tanaka, N. Tanahashi and K. Nakata; "Plasma Treatment of Aluminum Dross," *Keikinzoku*, **46**, 592–596 (1996)
- Velu, S., A. Ramani, V. Ramaswamy, B. M. Chanda and S. Sivasanker; "Synthesis and Physicochemical of New Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing Zr^{4+} in the Layer," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **118**, 941–950 (1998)

Synthesis of Hydrotalcite from Wastes Discharged in Aluminum Regeneration Process and its Physical Properties

Junji SHIBATA, Norihiro MURAYAMA, Mitsuo TANABE and Hideki YAMAMOTO

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

Keywords: Aluminum Dross, Hydrotalcite, Recycling, Anion Exchanger, Inorganic Synthesis

Hydrotalcite, an inorganic anion exchanger with a layered structure comprising complex hydroxides, was synthesized using aluminum dross and $MgCl_2$ waste solution discharged from an aluminum regeneration process as raw materials. Various physical properties of the product, such as crystal structure, surface texture, thermogravimetric change, pH buffer action and phosphate removal ability were investigated.

Hydrotalcite was synthesized from aluminum dross and $MgCl_2$ waste solution by co-precipitation of complex hydroxides of Al and Mg. Traces of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 etc. remained as impurities in the reaction product. The interlayer distance of the obtained hydrotalcite is about 0.3 nm. Hydrotalcite changes to Mg–Al complex oxides by calcination at 773 K for 3 h, and hydrotalcite can be regenerated by rehydration. The physical properties of hydrotalcite obtained from the wastes are almost the same as those of hydrotalcite prepared from fresh reagents. The obtained hydrotalcite has both pH buffer action and phosphate removal ability.

~~~~~