

ハイドロタルサイトの合成とその陰イオン交換特性*

村山 憲 弘**・山本 秀 樹**
芝田 隼 次**

Synthesis of Hydrotalcite and its Anion Exchange Properties

Norihiro MURAYAMA, Hideki YAMAMOTO and Junji SHIBATA

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University

As one of effective usages of the wastes in an aluminum regeneration process, the syntheses of hydrotalcite (HT), which is a functional inorganic material having layered structure of complex hydroxide, were carried out by using aluminum dross and $MgCl_2$ waste solution as raw materials. Various physical properties such as crystal structure, surface texture and anion exchange properties were measured for the obtained products. The removal of chromic acid ion was investigated with various products.

CO_3^{2-} type HT can be obtained from the aluminum dross and $MgCl_2$ waste solution by a co-precipitation method. A slight amount of Ca, Na, Si, Fe etc. remains in the product as impurity components. The anion exchange order of HT is as follows; $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > F^- > Cl^- > NO_3^- \geq I^-$. It is possible to remove chromic acid ion from an aqueous solution with various products by an anion exchange reaction. The Mg/Al complex oxide, which is obtained by calcination of the CO_3^{2-} type HT at 773 K, is superior to the original HT for the removal of chromic acid ion.

1. 緒 言

アルミニウムのリサイクルが積極的に行われている現在、アルミ再生工場からアルミドrossなどの廃棄物が発生する。アルミドrossとは、アルミ溶解工程でアルミ溶解表面に浮上するアルミニウム化合物であり、空気中の水分と反応してアンモニアを発生したり自然発火する可能性があるために、管理型廃棄物に指定されている。アルミドrossの一部は、鉄鋼用脱酸剤などに利用されているが、年間約10万トンものアルミドrossは埋立て処分場にて処理されているのが現状である¹⁻³⁾。一方、アルミ溶解工程では脱マグネシウム操作が行われるが、この工程から粗製塩化マグネシウムの廃液が発生し、これについても現在の用途は少ない。このような背景から、アルミドrossなどの廃棄物に対して様々な無害化処理技術や有効利用技術の開発が試みられている⁴⁻⁷⁾。筆者らはアルミドrossと $MgCl_2$ 廃液を用いて機能性無機材料であるハイドロタルサイト（以下、HT と略記）を合成することを検討している^{8,9)}。

HT とは、 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$ の組成式で示される複水酸化物である。 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。HT は、水酸化物層（ホスト層）と陰イオンおよび水分子からなる層（ゲスト層）が交互に積層した層状構造をもつことが特徴である。ホスト層中の M^{2+} の一部が M^{3+} と同型置換されており、この M^{3+} の部分に永久正電荷が生じる。電気的なバランスを保つためにイオン交換可能な陰イオンが層間に取り込まれる。HT は数少ない無機陰イオン交換体の一つであり、付加価値の高い優れた機能性材料として位置付けられる。試薬や天然資源から HT を合成する研究、HT の構造や物性、HT の機能性とその応用に関する研究は数多く報告されている¹⁰⁻²²⁾、HT を陰イオン交換体として実用化する場合、陰イオン交換特性やその機構についてさらなる検討が必要である。アルミドrossを原料とする HT の合成とその利用に関する研究は行われていない。

本研究では、試薬またはアルミ再生工程で廃棄物として生じるアルミドrossと $MgCl_2$ 廃液を原料に用いて、Mg/Al系 HT の合成を行った。得られた HT の結晶構造、化学組成、表面構造および陰イオン交換特性を調べた。HT およびその焼成物を用いて、水溶液中で陰イオンを形成するクロム酸イオンの除去について検討を行った。

2. 実験方法

アルミドrossの乾燥粉末 5g に所定濃度の塩酸を加え

* 平成16年6月3日本会第112回例会において発表

** 関西大学工学部化学工学科

平成16年4月2日受理

て、室温下で浸出操作を行った。浸出後、一方は固液分離を行い、浸出液を回収した。もう一方はそのままスラリーとして回収した。これらの濾液およびスラリーにアルミ再生工程から排出される $MgCl_2$ 廃液を添加し、 Mg/Al 比が 2.5 となるように Mg/Al 混合溶液およびスラリーを調製した。ビーカー内で攪拌下にある Na_2CO_3 水溶液 (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て共沈操作を行った。 Mg/Al 混合溶液およびスラリーの添加と同時に 30w/v%NaOH を滴下して、反応液の pH を 10.5 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 343 K で乾燥させた。以上の方法によって、アルミドロスと $MgCl_2$ 廃液からの CO_3^{2-} 型 HT の合成を行った。

試薬から 4 種類の HT の合成を行った。 CO_3^{2-} 型 HT の合成は、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ と $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ を用いて Mg/Al 混合溶液を調製し、上述の操作によって行った。Cl⁻ 型および NO_3^- 型 HT は、NaOH 溶液 (pH 10.5) に $MgCl_2 \cdot 6H_2O/AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 混合溶液および $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 混合溶液をそれぞれ添加し、pH を 10.5 に維持するために NaOH を滴下することによって合成した。 SO_4^{2-} 型 HT は、0.5 g の Cl⁻ 型 HT を 30 cm³ の 0.05 mol/dm³ Na_2SO_4 と接触させることにより調製した。

アルミドロスおよび反応生成物中の結晶性物質の同定、表面構造の観察には、X 線回折装置 (日本電子㈱, JDX-3530)、走査型電子顕微鏡 (日本電子㈱, JSM-5410) を用いた。粒度分布の測定は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 (LA-90、堀場製作所㈱) を用いて行った。反応生成物の熱重量変化は、昇温速度 5 K/min、窒素雰囲気下で熱重量分析装置 (島津製作所㈱, TGA-50) を用いて測定した。

HT の陰イオン交換特性を調べるために、F⁻, Cl⁻, NO_3^- , I⁻ および SO_4^{2-} との陰イオン交換反応を行った。廃棄物および試薬から合成した HT 0.5 g を 0.05 mol/dm³ Na_2SO_4 , 0.1 mol/dm³ KF, NaCl, $NaNO_3$ および KI 水溶液 30 cm³ と 30 min 接触させた。イオン交換平衡後の F⁻, NO_3^- および SO_4^{2-} 濃度はイオンクロマトグラフ (日本ダイオネクス㈱, DX-500) を用いて、Cl⁻ および I⁻ 濃度は電位差自動滴定装置 (京都電子㈱, AT-510) を用いた $AgNO_3$ 滴定法によりそれぞれ測定した。

HT による水溶液中のクロム酸イオンの除去を試みた。廃棄物から合成した CO_3^{2-} 型 HT および 773 K での HT 焼成物を試料として用いた。種々の濃度に調製した K_2CrO_4 溶液 30 cm³ に、 CO_3^{2-} 型 HT またはその焼成物をそれぞれ 0.3 g 加えて 1 h 接触させた。固液接触後、水溶液中のクロム酸イオン濃度を測定し、除去操作前後での物質収支からクロム酸イオンの除去率を求めた。水溶液中の金

属イオン濃度は、高周波プラズマ発光分析装置 (島津製作所㈱, ICPS-1000III) により測定した。

3. 実験結果および考察

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廃棄物であり、主として Al, Al_2O_3 および AlN の混合物である。アルミドロスには、その履歴によって様々な組成のものが存在する。本研究で用いたアルミドロスについて、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 Fig. 1 に示す。アルミドロス中の結晶性物質として Al, AlN, Al_2O_3 , SiO_2 および Fe_2O_3 のピークが認められた。アルミドロスの化学組成を Table 1 の (a) 欄に示す。各成分の wt% は、アルミドロスの王水浸出液中に含まれる金属成分の総和を 100wt% としたときの値を示している。アルミドロスの可溶成分中には HT の原料となる Al が 89.1wt%, Mg が 3.8wt% 存在しており、少量成分として Fe, Ca, K, Na, Zn, Mn, Pb および Si などが含まれている。アルミドロスの 55wt% が王水によって溶解し、45wt% が残渣として残った。

アルミドロスの粒度分布 (個数基準) および SEM 写真を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。アルミドロスは数 μm ~ 数百 μm の幅広い粒度分布を呈しており、メジアン径は約 100 μm である。SEM 観察の結果から、アルミドロス粒子の形状は不均一であり、微細粒子の他に大きく角張った粒子がみられた。

HT の Al 源としてアルミドロスの塩酸浸出液、Mg 源として $MgCl_2$ 廃液をそれぞれ用いて、 Mg/Al 系 HT の合成を行うことを検討した。種々の条件下で塩酸を用いてアルミドロスの浸出を行い、アルミドロスから溶解する Al^{3+} および Mg^{2+} 量を調べた。 Al^{3+} および Mg^{2+} の溶解量

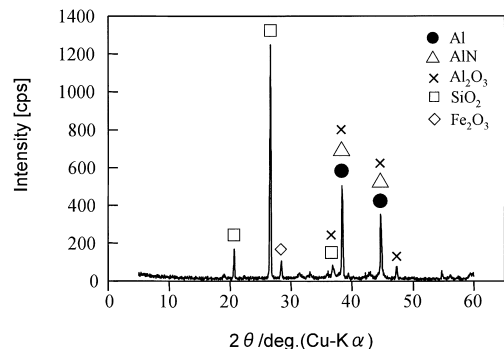


Fig. 1 XRD pattern of aluminum dross.

Table 1 Metal component in leachates of aluminum dross and MgCl₂ waste solution

Solution	Desolution amount [wt%]	Metal Component [wt%]										
		Al	Mg	Fe	Ca	K	Na	Zn	Mn	Si	Pb	others
(a) Leachate by aqua regia	55.0	89.1	3.8	2.5	1.3	0.8	0.7	0.7	0.6	0.2	0.2	0.1
(b) Leachate by 1mol/dm ³ HCl	47.0	87.3	3.9	2.7	1.1	0.8	1.1	0.7	0.6	1.5	0.1	0.2
(c) MgCl ₂ waste solution	-	-	98.2	-	1.5	0.1	0.2	-	-	-	-	-

におよぼすアルミドロスの浸出時間の影響を Fig. 4 に示す。浸出時間の経過とともに Al³⁺ の溶解量は増加し、浸出時間 2h 以上におけるドロス 5g からの Al³⁺ の溶解量は約 1.7g で一定となった。ドロス中に含まれる全 Al 成分は約 60% であることから、Al の浸出率は約 57% と考えられる。1h の浸出で Mg²⁺ の溶解はすでに平衡に達しており、その溶解量は約 0.1g であった。

Al および Mg 成分の溶解量におよぼす塩酸濃度の影響を Fig. 5 に示す。塩酸濃度の増加に伴って Al³⁺ の溶解量は増加し、塩酸濃度が 2.0mol/dm³ 以上でその溶出量は約 1.8g で一定となる。1.0mol/dm³ 塩酸による浸出操作でも十分大きい Al³⁺ の溶出量が得られることがわかる。Mg²⁺ の溶解量は、塩酸濃度によらず約 0.1g で一定となった。

Al および Mg 成分の溶解量におよぼす固液比の影響を Fig. 6 に示す。アルミドロスを 5g とし、塩酸の体積を 50-250cm³ に変化させた。塩酸の体積の増加とともに Al³⁺ の

溶解量は増加し、塩酸濃度 2.0mol/dm³ のとき塩酸体積 100cm³ 以上で Al³⁺ の溶解量は一定値を示した。一方、塩酸濃度が 1.0mol/dm³ の時には、塩酸体積 200cm³ 以上で Al³⁺ の溶解量はほぼ一定となる。

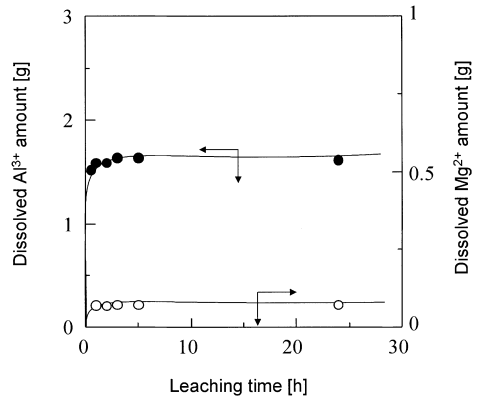


Fig. 4 Effect of leaching time on amounts of Al³⁺ and Mg²⁺ dissolved from aluminum dross. Solid-liquid ratio: 5g/200cm³. Solvent: 1.0 mol/dm³ HCl solution.

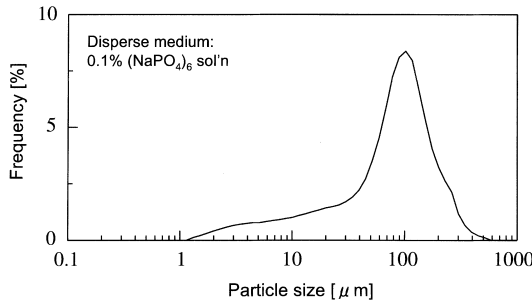


Fig. 2 Particle size distribution of aluminum dross.

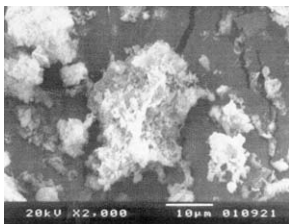


Fig. 3 SEM photograph of aluminum dross.

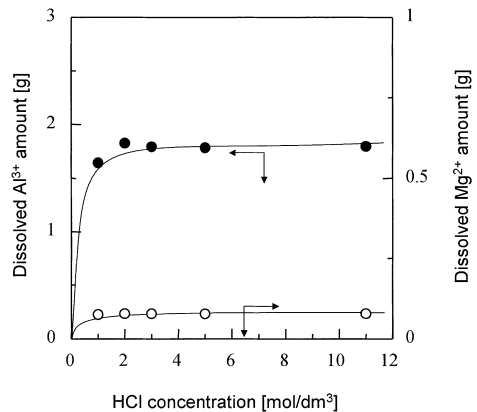


Fig. 5 Effect of HCl concentration on amounts of Al³⁺ and Mg²⁺ dissolved from aluminum dross. Solid-liquid ratio: 5g/200cm³. Leaching time: 10h.

以上の結果から、200 cm³ の 1 mol/dm³ 塩酸によってアルミドロス 5 g を浸出するのが適当と考えられる。この浸出条件下での浸出液中の金属組成を Table 1 の (b) 欄に示す。HT の構成元素である Al が 87.3wt%、Mg が 3.9wt% 含まれており、そのほかアルミドロスに由来する Fe、Si、Ca、Na、K、Zn などが存在している。この浸出操作では、47.0wt% のアルミドロスが溶解し、53.0wt% が残渣となる。この残渣中には自然発火やアンモニアガス発生の原因となる Al や AlN が含まれておらず、Al 浸出は結果的にアルミドロスの無害化処理にも繋がると考えられる。熱水やアルカリなどを用いたアルミドロスの無害化処理方法がいくつか提案されている^{4,5)}。

HT の Mg 源として用いる MgCl₂ 廃液の化学組成を Table 1 の (c) 欄に示す。各成分の wt% は、検出された金属成分の総和を 100wt% としたときの値である。MgCl₂ 廃液には Mg が 98.2wt% 含まれており、そのほかの金属成分はほとんど存在しない。MgCl₂ 廃液の Cl/Mg 比および Mg²⁺ 濃度はそれぞれ 2.17 および 3.0 mol/dm³ であった。

試薬またはアルミドロスと 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 HT の合成を行い、反応生成物の物性を調べた。それぞれの生成物の X 線回折パターンを Fig. 7 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、CO₃²⁻ 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。Mg/Al 混合スラリーからの反応生成物 c) には、HT の他にアルミドロスに元来含まれている SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ の X 線回折ピークが認められる。このとき、HT の X 線回折強度は試薬から合成した生成物に比べて低い。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 Al³⁺ お

よび Mg²⁺ の沈殿率はそれぞれ 100% であった。以上の結果より、アルミドロスおよび MgCl₂ 廃液を原料に用いて、CO₃²⁻ 型 HT を合成することが可能であった。

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。各成分の wt% は、反応生成物を硝酸にて全溶解したときに水溶液に含まれる金属成分の値を示している。HT の構成元素である Mg が 64.8wt%、Al が 28.3wt% 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 比と一致している。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種々の金属イオンが、HT の合成時に水酸化物や炭酸塩として析出したり、HT の構造中に取り込まれた経緯が考えられる。

HT は無機陰イオン交換体としての機能を持っており、その陰イオン交換特性が報告されている¹⁰⁻²²⁾。しかしながら、HT の陰イオン交換体として実用化する場合、陰イオン交換特性やその機構について明らかにすべき点は多く残されている。本研究では、得られた HT による種々の陰イオンの交換量、陰イオン交換序列および有害重金属であるクロム酸イオンの除去について検討を行った。

合成された HT の化学組成分析および熱重量分析の結果に基づく、HT の化学式は [Mg²⁺_{0.714}Al³⁺_{0.286}(OH)₂]^{0.286+} • [(CO₃²⁻)_{0.143} • 0.93H₂O]^{0.286-} と推定される。式中の H₂O の係数は、室温下での自由水および水和水の量から求めた

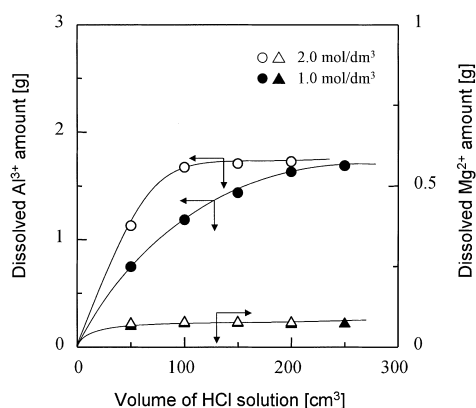


Fig. 6 Effect of solid-liquid ratio on amounts of Al³⁺ and Mg²⁺ dissolved from aluminum dross. Aluminum dross: 5 g. Leaching time: 5 h.

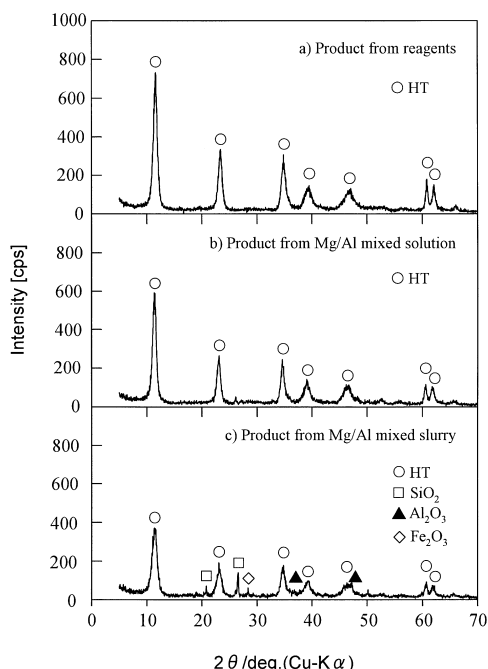


Fig. 7 XRD patterns of various reaction products.

Table 2 Chemical composition of reaction product

Metal Component [wt%]									Mg/Al Ratio
Al	Mg	Fe	Ca	Na	Zn	Mn	Si	Pb	
28.3	64.8	0.6	4.5	1.1	0.2	0.1	0.4	0.1	2.5

Table 3 Anion exchange property of hydrotalcites synthesized from reagent for monovalent anion

Starting material	Kind of hydrotalcite	Cl ⁻ type hydrotalcite*		NO ₃ ⁻ type hydrotalcite*	
	Interlayer distance [nm]	0.30		0.41	
Product after anion exchange	Exchanged anion	Interlayer distance [nm]	Exchange amount [meq/100g]	Interlayer distance [nm]	Exchange amount [meq/100g]
	Cl ⁻	-	-	0.30	216
	NO ₃ ⁻	0.29	104	-	-
	F ⁻	0.28	225	0.30	279
	I ⁻	0.30	105	N.D.**	143

* Anion Exchange Capacity: about 340[meq/100g], ** No detected

値である。この化学式から HT の陰イオン交換容量を計算すると、約 340 meq/100 g と評価することができる。

種々の HT を用いて SO₄²⁻, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ および I⁻ とのイオン交換を行った。得られた結果の一例として、一価の陰イオンに対するイオン交換特性を Table 3 に示す。HT の層間距離は X 線回折角 2θ=11.6° 付近に存在する d₀₀₆ 値から水酸化物層の厚み 0.48 nm を差し引くことによって計算した¹⁰⁾。Cl⁻ 型 HT による各種陰イオンの交換量は、F⁻(225 meq/100 g)>I⁻(105 meq/100 g)=NO₃⁻(104 meq/100 g) の順に高い値を示している。陰イオン交換に伴う層間距離の変化はほとんど見られない。NO₃⁻ 型 HT による陰イオン交換量は F⁻(279 meq/100 g)>Cl⁻(216 meq/100 g)>I⁻(143 meq/100 g) の順に大きい。NO₃⁻ 型 HT の層間距離は 0.41 nm であるが、陰イオン交換に伴って層間距離が約 0.30 nm に減少する。これは陰イオンのイオン半径の差異に基づくものと考えられる。I⁻ の場合は、HT の結晶性が低下する現象が認められた。

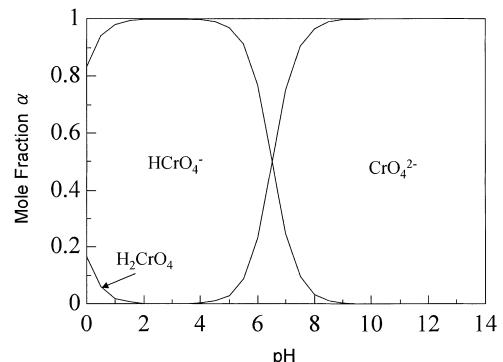
同様に、層間距離 0.41 nm の SO₄²⁻ 型 HT を CO₃²⁻ と接触させると、陰イオン交換反応により CO₃²⁻ 型 HT が生成し、その層間距離は 0.28 nm に変化した。一方、層間距離 0.30 nm の CO₃²⁻ 型 HT を SO₄²⁻ と接触させたとき、陰イオン交換はほとんど起こらず、その層間距離も変化しなかった。このことから、陰イオン交換の選択性は CO₃²⁻>SO₄²⁻ の順である。

以上の結果を総括すると、HT のイオン交換序列は、CO₃²⁻>SO₄²⁻>F⁻>Cl⁻>NO₃⁻≥I⁻ の順と考えられる。価数が大きくイオン径の小さな陰イオンほど HT の構造に取

り込まれやすいことがわかる。

HT の陰イオン交換機能を利用して、水溶液中のクロム酸イオンの除去を試みた。水溶液中での Cr (VI) の化学種の存在割合を平衡定数²³⁾ から計算した結果を Fig. 8 に示す。Cr (VI) は広い pH 領域でそれぞれ HCrO₄⁻、CrO₄²⁻ のような陰イオン種を形成することから、HT を用いた陰イオン交換反応によって除去できると考えられる。一方、HT の焼成物 (Mg/Al 複合酸化物) を水溶液に接触させると、種々の陰イオンを取り込みながら再水和が起こり、HT の結晶構造が復元することが知られている⁹⁾。得られた HT の焼成物によるクロム酸イオンの除去についても検討を行った。

廃棄物由来の CO₃²⁻ 型 HT および 773 K での焼成物であ

**Fig. 8** Distribution diagram of Cr(VI).

る Mg/Al 複合酸化物を用いたときのクロム酸イオンの平衡濃度と除去量の関係を Fig. 9 に示す。クロム酸イオンの平衡濃度の増加に伴ってその除去量は増加する傾向を示した。Mg/Al 混合溶液からの焼成物、Mg/Al 混合スラリーからの焼成物、未焼成物の順に高い除去量が得られた。いずれのクロム酸イオン濃度の領域でも、HT が有する pH 緩衝能¹⁰⁾によって水溶液の平衡 pH は 9-11 となった。Fig. 8 と対応させると、主として CrO₄²⁻ の形で生成物中に取り込まれると考えられる。

クロム酸イオンの初期濃度と除去率の関係を Fig. 10 に示す。クロム酸イオンの初期濃度の増加に伴ってその除去率は低下し、初期濃度が約 1,100 mg/dm³ のとき、焼成物では約 45%、未焼成物では約 22% の除去率となった。低いクロム酸イオン濃度の領域では、その除去率は 100% に近い値を示している。Mg/Al 混合溶液からの焼成物、Mg/Al 混合スラリーからの焼成物、未焼成物の順に高い除去率が得られた。

焼成物と未焼成物の除去率に差が見られるのは、クロム酸イオンの取り込み方が異なるためである。HT は CO₃²⁻ に対して強い親和性を持っている。未焼成の CO₃²⁻ 型 HT は、層間の CO₃²⁻ との陰イオン交換が起きにくいために、クロム酸イオンの除去量が小さくなると思われる。焼成物の除去率が高くなる理由は、焼成過程で HT 中の CO₃²⁻ が脱離するために、再水和時に HT 中の陰イオン交換サイトに捕捉されるクロム酸イオンの量が増加したものと考えられる。

本研究で得られた結果をもとに、アルミ製錬工場に対して逆工場概念を適用した例を Fig. 11 に示す。アルミ溶融炉に投入するアルミ廃材の重量を 100% とする。計算で用いる種々の数値は、投入されるアルミ廃材の種類

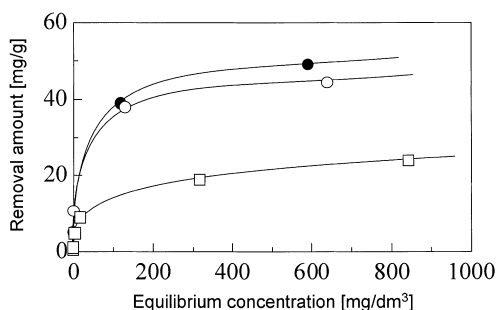


Fig. 9 Removal amount of CrO₄²⁻ with various products. (Solid-liquid ratio: 0.3 g/30 cm³)
 ● Calcination at 773 K of product from Mg/Al mixed solution.
 ○ Calcination at 773 K of product from Mg/Al mixed slurry.
 □ Product from Mg/Al mixed solution.

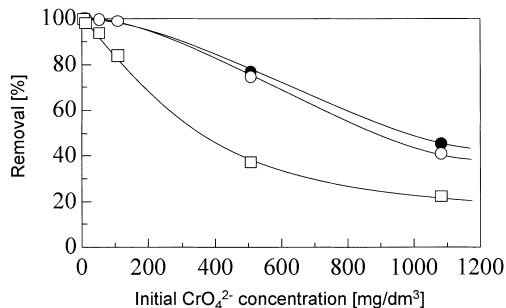
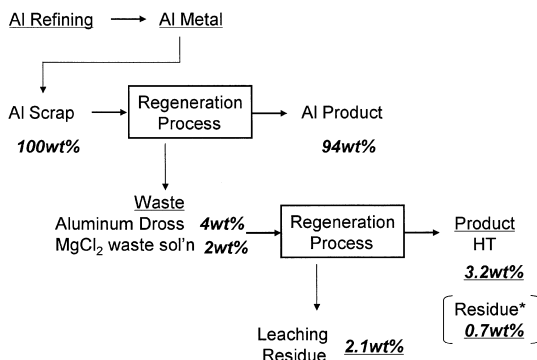


Fig. 10 Effect of initial CrO₄²⁻ concentration on CrO₄²⁻ removal. (Solid-liquid ratio: 0.3 g/30 cm³)
 ● Calcination at 773 K of product from Mg/Al mixed solution.
 ○ Calcination at 773 K of product from Mg/Al mixed slurry.
 □ Product from Mg/Al mixed solution.



* In case of Mg/Al=2, 1.3% of MgCl₂ solution is consumed.

Fig. 11 An example of inverse manufacturing.

や履歴によって変動するが、ここでは溶融炉から回収されるアルミ地金の量を 94% と仮定した。いくつかのアルミ再生工場のデータを参考にすると、アルミドロスおよび MgCl₂ 廃液 (金属 Mg を基準) の発生量はそれぞれ約 4% および約 2% と見積もられる。このとき、HT を合成する際にアルミドロスを塩酸浸出するとその 1.9% が溶解され、アルミドロスの 2.1% が無害化された形で残渣として残る。HT の Mg/Al 比を 2 とすると、概算ではあるが HT の生産量 (金属 Al および金属 Mg を基準) は、約 3.2% と考えられる。

4. 結 言

アルミ再生工程で廃棄物として生じるアルミドロスと MgCl₂ 廃液を原料に用いて、Mg/Al 系ハイドロタルサイ

ト (HT) の合成を行った。併せて、試薬からの HT の合成を行った。得られた HT の結晶構造、化学組成、表面構造および陰イオン交換特性を調べるとともに、HT およびその焼成物を用いて水溶液中で陰イオンを形成するクロム酸イオンの除去を試みた。

アルミドロスおよび MgCl_2 廃液を原料に用いて、層間距離が約 0.3 nm の CO_3^{2-} 型 HT を合成することが可能である。HT のイオン交換選択性は、 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \geq \text{I}^-$ の順となる。価数が大きくイオン径の小さい陰イオンほど HT の構造中に取り込まれやすい。得られた HT を用いて水溶液中のクロム酸イオンを除去することが可能であり、HT の焼成処理は HT に保持されているイオン交換しにくい CO_3^{2-} を除去できるので、HT の焼成物は未焼成物よりもクロム酸イオンの除去量および除去率が高い。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金・平成 15 年度萌芽研究 (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。

References

- 1) A. Takeuchi, H. Hashimoto, K. Tanaka, N. Tanahashi, K. Nakata: *Keikinzoku*, 46, pp. 592–596 (1996)
- 2) M. Oyanagi: *Ceramics*, 37, pp. 941–945 (2002)
- 3) J. Inagaki, Y. Okamoto, M. Hattori, T. Hibino: *Mieken Kougyoujijyutu Sougoukenkyusho Kenkyuhoukoku*, 24, pp. 58–68 (2000)
- 4) K. Takeda, M. Urano, H. Daimon, K. Fujie: *Proc. SCEJ 67th Annual Meeting*, Q116 (2002)
- 5) S. Maesawa, R. Matsushita, K. Sakaguchi, S. Uchida: *Proc. SCEJ 67th Annual Meeting*, T209 (2002)
- 6) E. Sakamoto, M. Tomari, T. Arakawa: *Kinkidaigaku Kyushukougakubu Kenkyuhoukoku*, No. 28, pp. 1–4 (2000)
- 7) H. Harada, T. Kashiwabara, M. Takaoka, K. Oshita, N. Takeda: *Resources Processing*, 50, 3, pp. 140–148 (2003)
- 8) N. Murayama, M. Tanabe, H. Yamamoto, J. Shibata: *Proc. MMIJ Annual Meeting 2003*, pp. 71–72 (2003)
- 9) M. Tanabe, N. Murayama, H. Yamamoto, J. Shibata: *Proc. 7th Int. Symp. on EARTH 2003*, pp. 239–242 (2003)
- 10) T. Kameda: *Doctoral Dissertation of Tohoku University* (2001)
- 11) F. Malherbe, C. Forano, J. Besse: *Journal of Materials Science Letters*, 18, pp. 1217–1219 (1999)
- 12) Y. Seida, Y. Nakano: *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 34, pp. 906–911 (2001)
- 13) K. Matsuda, K. Senda, C. Kato, K. Fujita: *Journal of the Society of Inorganic Materials*, 9, pp. 276–282 (2002)
- 14) T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima: *Clays and Clay Minerals*, 43, pp. 427–432 (1995)
- 15) S. Kannan, C.S. Swamy: *Journal of Materials Science Letters*, 11, pp. 1585–1587 (1992)
- 16) G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, H. Niiyama: *Microporous and Mesoporous Materials*, 47, pp. 275–284 (2001)
- 17) J.V. Sanchez, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez: *Journal of Catalysis*, 189, pp. 370–381 (2000)
- 18) S. Velu, A. Ramani, V. Ramaswamy, B.M. Chanda, S. Sivasanker: *Studies on Surface Science and Catalysis*, 118, pp. 941–950 (1998)
- 19) F.M. Labajos, M.D. Sastre, R. Trujillano, V. Rives: *Journal of Materials Chemistry*, 9, pp. 1033–1039 (1999)
- 20) V. Rives, S. Kannan: *Journal of Materials Chemistry*, 10, pp. 489–495 (2000)
- 21) Y. Ono, E. Suzuki: *Shokubai*, 34, pp. 509–514 (1992)
- 22) S. Miyata, M. Kuroda: *Toku Kai S57–19133*
- 23) *Nihon Kagakukai: Kagaku Binran Kisoheii* (3rd edn.), pp. II–338 (1984)