

ハイドロタルサイトの水環境保全・浄化への応用

Application of hydrotalcite for water environmental preservation and purification

国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 助手 亀田 知人
TOMOHIITO KAMEDA

Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Research Associate

国立大学法人 東北大学 環境保全センター 助教授 吉岡 敏明
TOSHIAKI YOSHIOKA

Tohoku University, Research Institute for Environment Conservation, Associate Professor

国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 教授 梅津 良昭
YOSHIAKI UMETSU

Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Professor

国立大学法人 東北大学 名誉教授 奥脇 昭嗣
AKITSUGU OKUWAKI

Tohoku University, Professor Emeritus

1. はじめに

ハイドロタルサイト (HT) は、アニオン交換機能を有する層状複水酸化物で、

$[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+} [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$
{ A^{n-} : n 価のアニオン、 $0.20 \leq x \leq 0.33$ }の組成式で表される¹⁾。HTは、ブレーサイト $Mg(OH)_2$ の Mg^{2+} の一部を Al^{3+} で置換することにより生ずる正電荷八面体層をホスト層とし、この正電荷を補償するアニオンと層間水から成るゲスト層が、ホスト層と交互に積層した構造を持つ(図1)。HTによるアニオン交換反応は、(1)式により表すことができる(B^{m-} は、 m 価のアニオンを表す)。

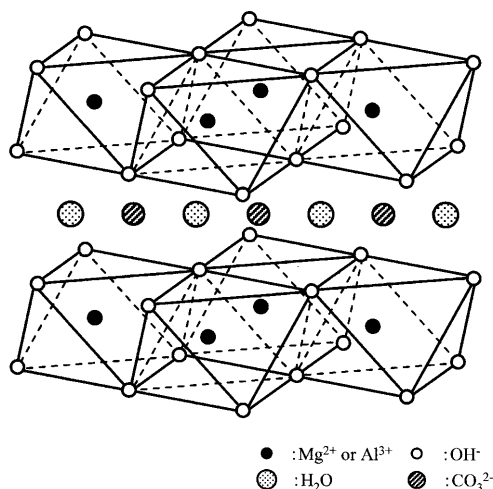
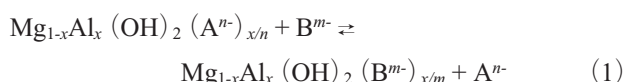
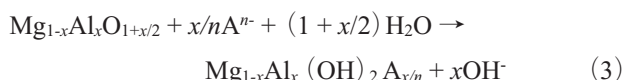
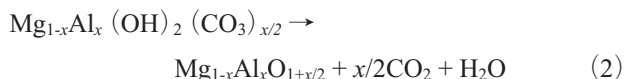


図1 ハイドロタルサイトの模式図

また、炭酸イオン(CO_3^{2-})を層間にインターカレート(取り

込んだ)したHT($CO_3 \cdot HT$)を500℃で仮焼すると、マグネシウム-アルミニウム酸化物(Mg-Al酸化物)が生成する。このMg-Al酸化物は、水溶液中で種々のアニオンをインターカレートして元のHT構造を再生する機能を持つ^{1,2)}(図2)。Mg-Al酸化物の生成、及びHT構造再生反応は、(2)及び(3)式により表すことができる。



HT及びMg-Al酸化物は、電荷密度の大きいアニオンほどインターカレートしやすい性質がある^{2,3)}。

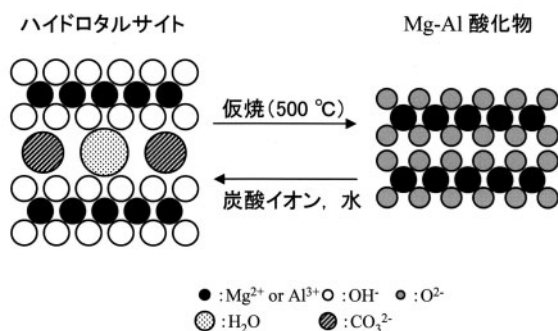


図2 Mg-Al酸化物のハイドロタルサイト構造再生反応

このような性質を利用した実用例には、制酸剤や塩化ビニル樹脂の熱安定剤としての利用が挙げられる。 $CO_3 \cdot HT$ は、1970年頃から制酸剤として胃腸薬に利用されている^{4,5)}。 $CO_3 \cdot HT$ は、胃内を3~5の適正なpHに保ち、胃酸($pH \approx 1.2$)による胃粘膜破壊を防ぐ効用がある。

$\text{CO}_3 \cdot \text{HT}$ による胃酸の中和過程については、塩酸を胃酸のモデルとして研究が行われており、以下の事が明らかになっている⁶⁾。まず、層間の CO_3^{2-} と塩酸の交換反応($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCl} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^-$)に基づく中和と、 $\text{CO}_3 \cdot \text{HT}$ の溶解による中和が同時に進行して、pHは4 ~ 4.5まで極めて迅速に上昇する。その後、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 部分の溶解が徐々に進行しOH⁻量が増加するが、溶解した Al^{3+} が加水分解を起こし $\text{Al}(\text{OH})_3$ となって沈殿するため、pHは4 ~ 4.5の値に維持される。また、 $\text{CO}_3 \cdot \text{HT}$ は、塩化ビニル樹脂の熱安定剤として、実用化されている^{4,5,7)}。塩化ビニル樹脂は、熱及び光に曝されると、その分子鎖内で脱塩化水素反応を生じ、分解、変色すると同時に、生成する塩化水素による成型機金型の腐食等が生じる。熱分解初期に発生する塩化水素が触媒的に作用して、さらに脱塩化水素を促進するため、分解初期の塩化水素を捕捉し中和により、分解の進行を抑制できる。塩化ビニル樹脂の安定剤には、Cd/Ba系、Pb系、Ba/Zn系及びSn系安定剤等が多く使われているが、生態系への安全性への配慮から、有害金属を含まない $\text{CO}_3 \cdot \text{HT}$ の利用が、年々増加している。その他、 $\text{CO}_3 \cdot \text{HT}$ は、加熱分解の際、水と二酸化炭素が放出されて吸熱する特性を活かして、難燃剤としても実用化されている^{4,5,8)}。

以上の実用例の他に、様々なHTの利用法が研究されている。例えば、HTの層間にCdS、ZnS等の可視光励起型半導体をインターカレートさせると、層間包摂光触媒を合成できる⁹⁾。光-化学エネルギー変換特性を検討した結果、CdS、ZnS等を単独で用いる場合に比べて経時劣化はほとんどなく、安定な触媒活性を示すことが見出されている。また、HT層間に、嵩高い大きなアニオンをインターカレートさせると、アニオンの間の隙間が結晶構造の中にあいたマイクロポアとして利用できることから、種々のマイクロポア多孔体が合成されている¹⁰⁻¹²⁾。マイクロポア多孔体は、産業全般にわたっての気体・液体の脱水乾燥、吸着、各種ガスの精製、分離や、揮発性有機溶剤の吸着除去への利用が期待されている。マイクロポアの大きさは、層間イオンの大きさとイオン間の距離によって規定できるため、必要とするマイクロポア多孔体をオーダーメイドで合成できる。また、HTを焼成して得られる微結晶酸化物の触媒としての利用が研究されている。例えば、Mgの一部をNiで置換したHTを前駆体として調製したNi担持触媒は、Niが高分散担持されているため、メタンの

CO_2 リフォーミング反応による合成ガス製造において、その触媒活性が高いことが報告されている¹³⁾。

以上のように、HTは様々な用途に応用できる可能性があるものの、現在、その実用例は決して多くはない。今後は、HT及びMg-Al酸化物の基本的な機能である、水溶液からのアニオン捕集能を、水環境保全・浄化へ応用することが期待される。本稿では、HTやMg-Al酸化物を利用した水溶液からの有害物質の除去に関する研究について幾つか概説し、さらに筆者らの研究結果について紹介する。なお、HTに関する他の総説^{4,5,14-16)}も参照されたい。

2. 水溶液からの有害物質の除去に関する研究例

2.1. 水溶液からのリン酸イオンの除去

河川や湖沼などの水環境における富栄養化を抑制するためには、窒素、リンの水域に対する負荷量を低減する必要がある。現在、リン除去技術として、一般に凝集沈殿法や生物学的脱リン法が用いられている¹⁷⁾。しかし、凝集沈殿法では多量の薬剤が必要、生物学的脱リン法では処理性能が安定しないなどの問題がある。そのため、最近では、新しいリン技術として吸着法が注目を集めている。吸着法は、汚泥が発生しない、処理スペースが小さい、除去したリンの回収・再資源化が可能等の利点がある。現在、ジルコニウム系や活性アルミナ系等様々な無機系吸着剤が、リン除去剤として検討されており¹⁷⁾、HT及びMg-Al酸化物についても研究されている。

リン酸塩溶液に、 $\text{CO}_3 \cdot \text{HT}$ 、 $\text{Cl} \cdot \text{HT}$ (塩化物イオンをインターカレートしたHT)及びMg-Al酸化物を投入した場合のリン濃度の経時変化を、図3に示す¹⁸⁾。 $\text{Cl} \cdot \text{HT}$ では、時間の経過と共に急激にリン濃度は低下し、55 minで水溶液から90 %以上のリン酸イオンを除去することができた。 $\text{Cl} \cdot \text{HT}$ 層間の Cl^- と、溶液中のリン酸イオンとのアニオン交換反応によるものと考えられる。一方、 $\text{CO}_3 \cdot \text{HT}$ では、リン濃度はほとんど低下しなかった。リン酸イオンは、 CO_3^{2-} よりも電荷密度が小さいために、アニオン交換反応が進行しなかったと考えられる。また、Mg-Al酸化物は、55 minで、水溶液から30 %程度のリン酸イオンしか除去できなかった。これは、HT構造再生反応により放出されるOH⁻が、リン酸イオンと共に再生HTに取り込まれるために、リン酸イオンの捕集容量が低下するためと思われる。

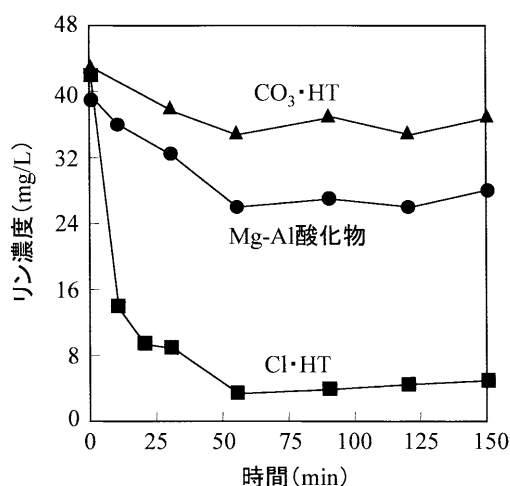


図3* リン酸塩溶液中に各試料を投入した場合のリン濃度の経時変化

- ・試料量:0.3 g
- ・リン酸塩溶液:K₂HPO₄ 300 mL
- ・温度:20 °C
- ・初期pH:7.5

*出典 H.S.Shin, M.J.Kim, S.Y.Nam, H.C.Moon, *Water Sci. Tech.*, 34, 161 (1996).

以上、リン酸イオン除去能は、Cl·HT > Mg-Al酸化物 > CO₃·HTの順に高いことが明らかとなった。また、溶液のpHが7付近である場合、Cl·HTのリン酸イオン除去能は、最も高いことが見出されている¹⁹⁾。pHが5以下になると、リン酸イオン除去能は大きく低下するが、これは、Cl·HTの溶解によるものと推察される。また、pH 7.0の溶液中において、Cl·HTによるアニオン交換選択性は、HCO₃⁻ > リン酸イオン > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₂⁻ > NO₃⁻の順に高いことが報告されている²⁰⁾。Cl·HTは、他のアニオンに比べリン酸イオンに対し高い選択性を持つが、排水中に選択性が最も高いHCO₃⁻が共存する場合にはリン酸イオンとHCO₃⁻の競争反応が起こり、HCO₃⁻の濃度が高いほどリン酸イオン交換能に影響を及ぼす可能性がある。一方、SO₄·HT (硫酸イオンをインターカレートしたHT)を、リン酸イオンの除去に応用した研究もある。SO₄·HTを粒径3 mmのペレットにして、このペレットの500 mLを内径47 mm、全長120 cmのカラムに充填し、0.2 ~ 0.3 mg-P/lである下水の2次処理水を42 mL/分(接触時間12分)の流速で20日間連続して通水した結果、毎日の脱リン率は90 ~ 95 %に達した。リン酸イオン除去剤として、SO₄·HTが有効に機能することが見出されている^{21,22)}。HTにインターカレートしたリン酸イオンは、CO₃²⁻とイオン交換できるので²¹⁾、リンの回収・再資源化が可能である。

2.2. 水溶液からの金属イオンの除去

水溶液からの金属イオン除去の研究は、HTによるアニオン交換反応、あるいはMg-Al酸化物のHT構造再生反応を利用して、金属オキソ酸イオンを捕集する例が多い^{2,23-27)}。例えば、HTによる水溶液からの亜ヒ酸イオン(AsO₂⁻)の捕集について検討されており、1.5 mg/Lの亜ヒ酸カリウム(KAsO₂)溶液1 Lに、1.0 gのCl·HTを投入すると3価のヒ素を10 minで52 %、60 minで70 %除去でき、1.0 gのSO₄·HTを加える場合は10 minで68 %、60 minで81 %除去できることが報告されている²³⁾。また、AsO₂⁻の捕集能は、Mg-Al酸化物 > OH·HT (水酸化物イオンをインターカレートしたHT) > Cl·HTの順に高く、CO₃·HTはAsO₂⁻を捕集できないことが見出されている²⁴⁾。一方、HTの塩基性としての特性を活かして、重金属イオンを難溶性の塩基性化合物として水溶液から沈殿・除去させる方法も検討されている^{28,29)}。2000 mg/Lの硝酸鉛(Pb(NO₃)₂)溶液10 mLに、各HT 0.1 gを投入し、25 °Cで10 h振とうした場合のPb²⁺の除去率を、表1に示す²⁹⁾。NO₃·HT (硝酸イオンをインターカレートしたHT)以外のHTでは95 %以上の高い除去率が得られ、層間にインターカレートしたアニオンによって、除去率に差が出ることが見出された。反応後の固体のXRD測定により、CO₃·HTではPb₃(CO₃)₂(OH)₂、SO₄·HTではPbSO₄、Cl·HTではPb(OH)Clの生成が認められ、Pb²⁺が塩基性化合物として沈殿することにより、水溶液からPb²⁺が除去されることが確認された。一方、NO₃·HTでは生成物は認められなかった。これは、NO₃⁻の関与するPb²⁺の塩基性化合物がないためと考えられ、そのためにPb²⁺の除去率は低かったといえる。硝酸銅あるいは硝酸亜鉛溶液に、各HTを投入した場合でも、Cu²⁺あるいはZn²⁺を塩基性化合物として沈殿・除去することができる。

表1* 硝酸鉛溶液に各HTを投入した場合のPb²⁺の除去率

	除去率 (%)	反応後のpH
CO ₃ ·HT	99.1	7.0
SO ₄ ·HT	96.1	6.7
Cl·HT	100.0	7.5
NO ₃ ·HT	30.0	6.7

・初期pH:5

*出典 藤井知, 杉江他曾宏, 小舟正文, 東野敦彦, 田路順一郎, *日化*, 1504(1992).

一方、HTの層間に取り込まれた重金属イオンの不溶化について研究した例もある³⁰⁾。クロム酸イオン(CrO_4^{2-}) あるいはマンガン酸イオン(MnO_4^{2-})を捕集したHTの焼成物 0.2 gを純水50 mLに投入し、25℃で24 h振とうした場合の、重金属イオンの溶出に及ぼす焼成温度の影響を、表2に示す³⁰⁾。Crでは500℃以上、Mnでは400℃以上で、重金属イオンの溶出は認められなかった。これは、750℃以下では、HTホスト層の脱水縮合によってMgOの結晶化が進み、層間の CrO_4^{2-} 、 MnO_4^{2-} やその熱分解生成物がMgO相内に閉じ込められるため、800℃以上では、熱分解生成物である Cr_2O_3 や Mn_2O_3 が MgAl_2O_4 相に固溶するためである。また、酸性や塩基性の水溶液に対しても、重金属イオンは溶出しないことが見出されている。

表2* 重金属イオンの溶出に及ぼす焼成温度の影響

焼成温度 (°C)	溶出率 (%)	
	CrO_4^{2-}	MnO_4^{2-}
60	12	39
300	8	5
400	4	0
500	0	0
700	0	0
900	0	0

・焼成時間: 1 h
 ・ CrO_4^{2-} 捕集量: 114 mg/g-HT
 ・ MnO_4^{2-} 捕集量: 110 mg/g-HT

*典拠 山岸俊英, 大柳祐一, 成田栄一, 日化, 329 (1993)。

以上のように、HTやMg-Al酸化物は、水溶液からの有害物質の除去に非常に有用な物質であり、その実用化に向けた基礎研究が、今後ますます盛んになるものと思われる。

3. 無機塩溶液の処理

筆者らは、希塩酸や塩化カルシウム(CaCl_2)溶液等の無機塩溶液の処理へのMg-Al酸化物の応用を研究してきた。始めに無機塩排水の問題について述べ、さらに研究結果について紹介する。

3.1. 無機塩排水の問題

日本では、廃棄物の減量化、無臭化及び無害化などを目的として、現在、一般ごみの約80%が焼却処理されている。一般ごみ中には塩素分が含まれているため、焼却に際して塩化水素(HCl)を含んだ排ガスが発生する。HClの発生源としては、塩化ビニル系プラスチック(75%)、紙類(10%)、水溶性塩素(10%)などが挙げられる³¹⁾。HClは、大気汚染のほかに、焼却炉付属機器の激しい腐食の原因となるため、現在、主に、排ガスに消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)粉末を吹き込む乾式法、又は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーを噴射する半乾式法により処理されている³¹⁾。処理後の反応生成物である CaCl_2 は電気集塵器で飛灰として捕集され、焼却灰と共に埋立処分されるが、 CaCl_2 は水に易溶なため、埋立処分場浸出水に容易に溶出する³²⁾。高塩濃度の浸出水は、様々な問題を引き起こす。例えば、浸出水中のカルシウムイオン(Ca^{2+})は、空気中の炭酸ガスと接触することで不溶性の炭酸カルシウム(CaCO_3)を生成し、浸出水処理施設の攪拌翼やポンプ、配管等にスケールとして付着するため、機器障害の原因となる^{33,34)}。塩化物イオン(Cl^-)の高濃度化は、処理施設の機器類の腐食、生物処理における微生物活性の低下、浸出水の放流先での塩害を引き起こす³⁴⁾。現在、浸出水中の Ca^{2+} 濃度は、埋立地に炭酸ナトリウムを散布し CaCO_3 として不溶化させることで、低下させている³³⁾。一方、 Cl^- 濃度の低減は、浸出水の希釈により実施している³³⁾が、この処理法は希釈水の十分な確保という課題を常に抱えている。近年、電気透析装置を埋立処分場の実施設へ導入し、浸出水を脱塩処理して乾燥塩にする事例が報告されたが、乾燥塩中にカリウムが存在するため利用先がないなどの問題も生じている³⁵⁾。そこで、筆者らは、浸出水の新しい処理法の開発を目的として、Mg-Al酸化物による水溶液からの Ca^{2+} と Cl^- の除去について検討した。また、筆者らは、浸出水問題を生じてしまう乾式法、半乾式法に替わる、新しいHCl排ガスの処理法の開発が必要と考える。その一つとして、HCl排ガスを水洗し、得られた希塩酸排水を処理する方法を提案する。但し、塩害等の発生の可能性から、この希塩酸排水を、新たな無機塩排水を生じてしまう中和法で処理することは適切ではない。そこで、希塩酸排水から Cl^- を捕集でき、且つ酸も中和できる新しい処理法として、Mg-Al酸化物を利用する方法を検討した。

3.2. 希塩酸の処理^{36,37)}

Mg-Al 酸化物のHT構造再生反応((3)式)は、HTの層間にアニオンを固定し且つ水酸化物イオン(OH⁻)を生成する特徴を有する。そこで、Mg-Al 酸化物を酸の中和剤及びCl⁻固定剤として、希塩酸排水の処理に適用する新しい利用法を検討した。

Mg-Al 酸化物(Mg_{0.78}Al_{0.22}O_{1.11})を(4)式に基づく化学量論比1.75で、0.5 M塩酸10 mLに加え振とうした。(4)式におけるMg-Al 酸化物添加量を量論比1とする。反応温度は、HCl排ガスを水洗して得られる希塩酸の温度が高いことを想定して、60℃に設定した。また、(5)式に基づくCO₃・HT(Mg_{0.78}Al_{0.22}(OH)₂(CO₃)_{0.11})のアニオン交換反応による希塩酸の処理と比較した。

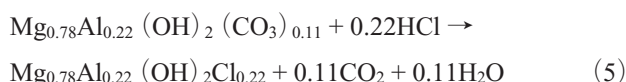
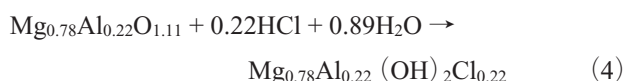


図4に、Mg-Al 酸化物又はCO₃・HTを用いた場合のCl⁻除去率の経時変化を示す。Mg-Al 酸化物では、時間の経過と共にCl⁻除去率は増加し、1 hで98 %に達した。Mg-Al 酸化物により、短時間で希塩酸からCl⁻を捕集できることがわかった。一方、CO₃・HTでは3 hでもCl⁻除去率は10 %に達せず、ほとんどCl⁻を捕集することができなかった。これは、電荷密度の小さいCl⁻とHT層間のCO₃²⁻とのアニオン交換反応が難しいこと、またCO₃・HTが酸に溶解したことに原因があると思われる。

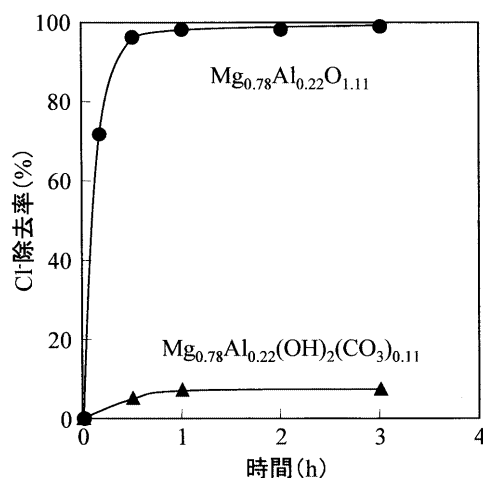


図4 Mg_{0.78}Al_{0.22}O_{1.11}又はMg_{0.78}Al_{0.22}(OH)₂(CO₃)_{0.11}を希塩酸に添加した場合のCl⁻除去率の経時変化
 ・添加量：化学量論比1.75
 ・塩酸濃度：0.5 M
 ・温度：60℃

図5に、Mg-Al 酸化物を希塩酸に添加した場合のpH及びMg²⁺溶解率の経時変化を示す。pHは時間の経過と共に急激に上昇し、1 hで約10に達し、以降そのpH値を保った。Mg-Al 酸化物により、酸を中和できることがわかった。これは、Mg-Al 酸化物によるCl⁻の取り込みにより生成したOH⁻が、プロトン(H⁺)と反応したためと考えられる。また、0.2 hでMg-Al 酸化物から2 %程度のMg²⁺の溶解が確認されたが、時間の経過と共に溶解率は減少し、1 hで0.2 %以下になった。従って、溶液のpHが10で一定になったのは、Mg²⁺の緩衝効果により、Mg-Al 酸化物から溶解したMg²⁺がMg(OH)₂として沈殿したためと考えられる。一方、0.2 hの時点でAl³⁺の溶解は確認されなかったが、これは、Mg-Al 酸化物の希塩酸添加時に溶解するAl³⁺が、pHの上昇に伴いMg²⁺と共沈して複水酸化物を形成したためと考えられる³⁸⁾。

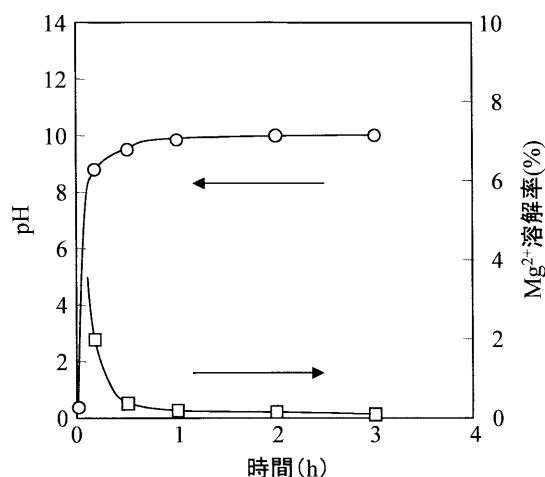


図5 Mg_{0.78}Al_{0.22}O_{1.11}を希塩酸に添加した場合のpH及びMg²⁺溶解率の経時変化
 ・添加量：化学量論比1.75
 ・塩酸濃度：0.5 M
 ・温度：60℃

図6に、Cl⁻除去率に及ぼすMg-Al 酸化物添加量の影響を示す。Cl⁻除去率は、Mg-Al 酸化物量の増加に伴い増加し、量論比1.75で99 %に達した。量論比1.0で除去率が66 %であったのは、pHの上昇に伴い、Mg-Al 酸化物がOH⁻を取り込んでHT構造を再生するためと考えられる。希塩酸からCl⁻を除去するためには十分過剰な量のMg-Al 酸化物を添加する必要があることがわかった。

以上のように、Mg-Al 酸化物は、酸の中和剤及びCl⁻固定剤として、希塩酸の処理に適用できるが、この機能

を活かすことによって、希リン酸、希硫酸及び希硝酸に対しても、酸の中和剤及びアニオン固定剤として適用可能である³⁹⁾。希塩酸排水の処理へのMg-Al酸化物の実用が期待される。

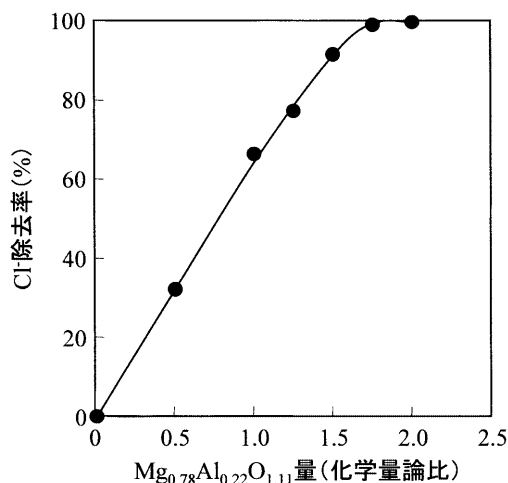


図6 Cl⁻除去率に及ぼすMg_{0.78}Al_{0.22}O_{1.11}添加量の影響

・時間：3 h
・塩酸濃度：0.5 M
・温度：60 °C

3.3. CaCl₂溶液の処理⁴⁰⁾

Mg-Al 酸化物のHT構造再生反応の特徴を考慮して、Mg-Al 酸化物をCa²⁺の沈殿剤及びCl⁻固定剤として、CaCl₂排水の処理に適用する新しい利用法を検討した。Mg-Al 酸化物(Mg_{0.80}Al_{0.20}O_{1.10})を(6)式に基づく化学量論比2.0で、0.25 M CaCl₂溶液10 mLに加え振とうした。(6)式におけるMg-Al 酸化物添加量を量論比1とする。

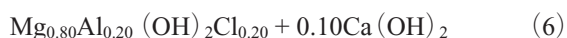
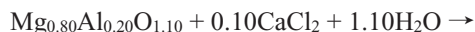


図7に、20、40及び60°CでのCa²⁺及びCl⁻除去率の経時変化を示す。各温度で、Ca²⁺及びCl⁻除去率は時間の経過と共に増加した。また、温度の高い方が、両除去率は高かった。60°C、0.5 hで、溶液から93 %のCa²⁺と98 %のCl⁻を除去できた。一方、20 °Cにおいても24 hで、Ca²⁺とCl⁻の除去率は76及び89 %に達した。Mg-Al 酸化物により、溶液からCa²⁺とCl⁻を捕集できることが見出された。反応後のpHは約12であり、生成物はHTとCa(OH)₂の混合物であった。Mg-Al 酸化物はCl⁻を取り込んでHTを形成し、また、緩衝効果により、溶液中のCa²⁺は生成したOH⁻と反応してCa(OH)₂として沈殿したと考えられる。この緩衝効果は、Mg-Al 酸化物によるCl⁻の捕集に大き

く影響を及ぼす。種々の塩化物溶液に、Mg-Al 酸化物を添加した場合、Cl⁻の除去率はAlCl₃ > HCl, MgCl₂, NH₄Cl > CaCl₂ > NaClの順に高かった³⁸⁾。カチオンの緩衝効果により、pHの上昇が抑制されることで、Mg-Al 酸化物によるOH⁻の取り込みを減少させることができるためと考えられる。

以上、Ca²⁺の沈殿剤及びCl⁻固定剤として、Mg-Al 酸化物をCaCl₂溶液の処理に適用できることがわかった。CaCl₂排水の処理へのMg-Al酸化物の実用が期待される。Mg-Al 酸化物とCl⁻の反応により生成するCl⁻・HTは、500 °Cで仮焼することによりCl⁻を塩酸として回収でき、且つ Mg-Al 酸化物を再生することができる⁴¹⁾。

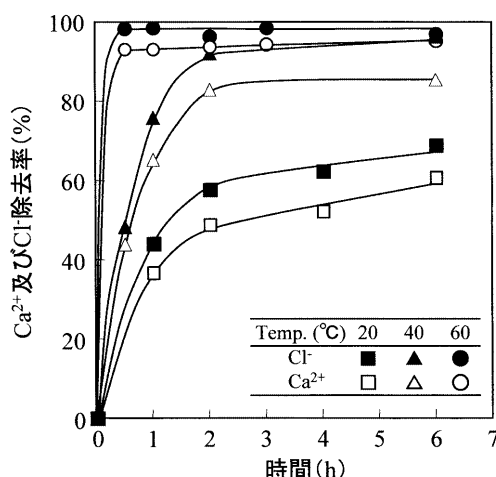


図7 Mg_{0.80}Al_{0.20}O_{1.10}をCaCl₂溶液に添加した場合のCa²⁺及びCl⁻除去率の経時変化

・添加量：化学量論比2.0
・CaCl₂濃度：0.25 M
・初期pH：6.1

4. おわりに

現在、ハイドロタルサイト及びMg-Al酸化物を、水環境保全・浄化のために実用した例はない。筆者らは、その実用化のためには、ハイドロタルサイトの合成法、利用法等を、総括的に研究することが不可欠と考えている。本稿では、水環境保全・浄化のための利用法について、幾つかの研究例と共に、Mg-Al酸化物の持つ特徴を十分に活かした筆者らの研究を紹介した。また、筆者らは、合成法の研究にも取り組んでいる。実用化された場合のハイドロタルサイトの大量需要を想定して、豊富、安価な資源を活用したハイドロタルサイトの新規合成法を検討し

ている⁴²⁻⁴⁴⁾。また、排水にハイドロタルサイトを懸濁させて有害物質の除去を行わせるため、ハイドロタルサイトの粒子は固液分離性に優れていることが望ましい。そこで、種々の合成法により得られるハイドロタルサイトの粒子特性の検討も行っている^{45,46)}。筆者らの研究が、ハイドロタルサイトを利用した新規水処理事業創生の一助となることを期待する。

文 献

- 1) S.Miyata, *Clays Clay Miner.*, **28**, 50 (1980).
- 2) T.Sato, T.Wakabayashi, M.Shimada, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 89 (1986).
- 3) S.Miyata, *Clays Clay Miner.*, **31**, 305 (1983).
- 4) F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari, *Catal. Today*, **11**, 173 (1991).
- 5) 宮田茂男, *ゼオライト*, **8**, 7 (1991).
- 6) 高岸靖, 岩本健三, 前川秀幸, *薬剤学*, **38**, 166 (1978).
- 7) 野中矩人, *化学物質と環境*, **41**, 1 (2000).
- 8) 宮田茂男, 今橋猛, 特公昭60-1241 (1985).
- 9) T.Sato, K.Masaki, T.Yoshioka, A.Okuwaki, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **58**, 315 (1993).
- 10) K.Chibwe, W.Jones, *Chem. Mater.*, **1**, 489 (1989).
- 11) T.Hibino, A.Tsunashima, *Chem. Mater.*, **9**, 2082 (1997).
- 12) F.Kooli, M.J.Holgado, V.Rives, S.Sanroman, M.A.Ulibarri, *Materials Research Bulletin*, **32**, 977 (1997).
- 13) T.Shishido, M.Sukenobu, H.Morioka, R.Furukawa, H.Shirahase, K.Takehira, *Catal. Lett.*, **73**, 21 (2001).
- 14) 島田昌彦, 佐藤次雄, *秋田大学鉱山学部資源地学研究施設報告*, **56**, 211 (1991).
- 15) 亀田知人, 吉岡敏明, 奥脇昭嗣, *化学工業*, **52**, 810 (2001).
- 16) 日比野俊行, *粘土科学*, **42**, 139 (2003).
- 17) 板坂直樹, 高梨啓和, 平田誠, 羽野忠, *用水と廃水*, **41**, 195 (1999).
- 18) H.S.Shin, M.J.Kim, S.Y.Nam, H.C.Moon, *Water Sci. Tech.*, **34**, 161 (1996).
- 19) A.Ookubo, K.Ooi, H.Hayashi, *Langmuir*, **9**, 1418 (1993).
- 20) 川本有洋, 大久保彰, 佐藤利夫, 鈴木崇, *水環境学会誌*, **22**, 875 (1999).
- 21) 宮田茂男, 特開平2000-24658 (2000).
- 22) 岡山安幸, 神代和幸, 鈴木學, 金子朝俊, 第37回下水道研究発表会講演集, 524 (1999).
- 23) 宮田茂男, 武富真, 特開平2000-233188 (2000).
- 24) Y.W.You, H.T.Zhao, G.F.Vance, *Environ. Technol.*, **22**, 1447 (2001).
- 25) M.J.Kang, S.W.Rhee, H.Moon, *Radiachim. Acta*, **75**, 169 (1996).
- 26) M.Tsuji, J.Matsunami, Y.Tamamura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **24**, 357 (1999).
- 27) Y.You, G.F.Vance, H.Zhao, *Appl. Clay Sci.*, **20**, 13 (2001).
- 28) 百合本順太郎, 三木正博, 渡辺秀男, 白石勝造, 特公昭54-24993 (1979).
- 29) 藤井知, 杉江他曾宏, 小舟正文, 東野敦彦, 田路順一郎, *日化*, 1504 (1992).
- 30) 山岸俊英, 大柳祐一, 成田栄一, *日化*, 329 (1993).
- 31) 志垣政信, "廃棄物の焼却技術", オーム社 (1998) p.87.
- 32) 松藤康司, 島岡隆行, *廃棄物学会誌*, **8**, 510 (1997).
- 33) 高野美美子, 庄司岳志, 小松利充, *廃棄物学会誌*, **8**, 523 (1997).
- 34) 堀井安雄, 樋口壮太郎, 島岡隆行, 花嶋正孝, *廃棄物学会誌*, **8**, 529 (1997).
- 35) 成田清, 富田忠義, 中川浩一, 柴田英則, 第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 815 (1998).
- 36) T.Kameda, Y.Miyano, T.Yoshioka, M.Uchida, A.Okuwaki, *Chem. Lett.*, **2000**, 1136.
- 37) T.Kameda, T.Yoshioka, M.Uchida, Y.Miyano, A.Okuwaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 595 (2002).
- 38) T.Kameda, T.Yoshioka, T.Hoshi, M.Uchida, A.Okuwaki, *Sep. Purification Tech.*, in press.
- 39) T.Kameda, F.Yabuuchi, T.Yoshioka, M.Uchida, A.Okuwaki, *Water Res.*, **37**, 1545 (2003).
- 40) T.Kameda, T.Yoshioka, T.Mitsubishi, M.Uchida, A.Okuwaki, *Water Res.*, **37**, 4045 (2003).
- 41) 奥脇昭嗣, 吉岡敏明, 亀田知人, 特開2002-66548 (2002).
- 42) T.Kameda, T.Yoshioka, M.Uchida, A.Okuwaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 407 (2000).
- 43) T.Kameda, T.Yoshioka, M.Uchida, A.Okuwaki, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **177**, 1503 (2002).
- 44) T.Kameda, T.Yoshioka, M.Uchida, A.Okuwaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1747 (2002).
- 45) 亀田知人, 梅津良昭, *資源・素材 2003 (字部)*, 企画発表・一般発表(C)(D)資料, 245 (2003).
- 46) 亀田知人, 中山能成, 梅津良昭, *資源・素材学会春季大会講演集(II) 素材編*, 103 (2004).