

氏名	かめだともひと 亀田知人
授与学位	博士(工学)
授与学位年月日	平成13年3月26日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 応用化学専攻
学位論文題目	ハイドロタルサイトの新規合成法の開発及びその利用に関する研究
指導教官	東北大学教授 奥脇 昭嗣
論文審査委員	主査 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 遠藤 忠 東北大学教授 佐藤 次雄

論文内容要旨

第1章 緒論

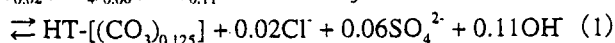
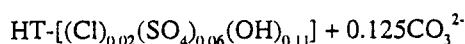
ハイドロタルサイト (HT) は、 $[\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{+n}[(\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{+n}$ $\{\text{A}^n; n$ 価の陰イオン $\}$ の組成式で表され、ブルーサイト $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の Mg^{2+} の一部を Al^{3+} で置換することにより生ずる正電荷八面体層をホスト層とし、この正電荷を補償する陰イオンと層間水から成るゲスト層が、ホスト層と交互に積層した層状複水酸化物である。HTは、陰イオン交換機能を持ち、電荷密度の大きい陰イオンほどインターカレートしやすく、また、 CO_3^{2-} をインターカレートした HT (CO_3^{2-} -HT) を $450\sim 800^\circ\text{C}$ で仮焼して得られるマグネシウム-アルミニウム酸化物 (Mg-Al酸化物) は、水溶液中で種々の陰イ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がある。現在、 CO_3^{2-} -HT が制酸剤や、塩化ビニル樹脂の熱安定剤、難燃剤として実用化されており、今後は、HT や Mg-Al酸化物の水環境保全・浄化への利用が期待される。しかし、HT は、一般試薬を用いて、Mg 及び Al 塩水溶液に NaOH 溶液を滴下して製造されているため、安価な HT が供給できず、大量に必要とされる水環境保全・浄化への利用が難しい。

そこで、本研究では、水環境分野における新規浄化産業の創生を目的として、まず、安価な原料を用いる HT 新規合成法を開発し、次いで水環境保全・浄化を目的とした HT 新規利用法を開発した。

第2章 炭酸イオン型ハイドロタルサイトの新規合成法 (海水-消石灰法)

安価な HT の製造を目的として、 MgCl_2 や AlCl_3 等の水溶性塩の他、Mg 源に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 や MgO を、Al 源に NaAlO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ や Al のアルカリ表面処理廃液等を利用する方法が検討されている。Al 源については上記物質の利用が適していると思われるが、Mg 及びアルカリ源については、更なる検討が必要である。本章では、既存の水酸化マグネシウム製造プラントの利用を念頭におき、Mg 源として海水を直接利用し、アルカリ源に水酸基 OH⁻ 1mol あたりの価格が NaOH の 1/3 である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた。まず、人工海水に AlCl_3 を加え、さらに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリー-或いは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末を加え、HT 生成に及ぼす溶液 Mg/Al モル比、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリー濃度の影響を明らかにした。次いで、得られた知見を基に天然海水からも合成し、さらには、その HT を CO_3^{2-} -HT へ転換するための反応条件を明らかにした。

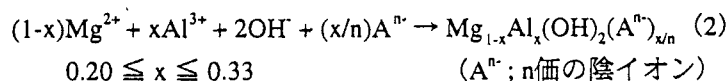
Fig.1に、種々の溶液Mg/Alモル比で生成した沈殿物のX線回折図形を示す。溶液Mg/Alモル比1.0ではAl(OH)₃ (ギブサイト) が、4.5及び5.0ではMg(OH)₂ (ブルーサイト) が副生するものの、全てのモル比でHTが生成した。2.0~4.0ではHT単一相が生成し、特に、2.4~3.0の時、溶液中のMg²⁺とAl³⁺は定量的に沈殿した。また、アルカリ源のCa(OH)₂は、あらゆるスラリー濃度及び粉末が利用可能であった。Mg源として天然海水も利用でき、溶液Mg/Alモル比を3.0にし、10.0wt%Ca(OH)₂スラリーを用いた場合、海水中のSO₄²⁻やCl⁻をインターカレートした、以下の組成式で示されるHTが生成した ([Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)₂][(SO₄)_{0.06}(Cl)_{0.02}(OH)_{0.11}]*] · 0.27H₂O* : *Balance)。層間のSO₄²⁻はHTを仮焼しても残存し、Mg-Al酸化物として利用すると陰イオン除去能が低下するため、(1)式に示すようにCO₃²⁻-HTへ転換する必要がある。



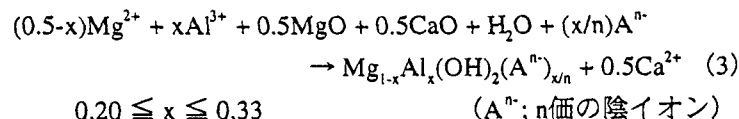
(1)式におけるNa₂CO₃溶液濃度の場合を化学量論比1として、25℃、4時間の条件下におけるイオン交換を検討し、化学量論比3以上で、層間のSO₄²⁻電荷割合が10%未満のCO₃²⁻-HT ([Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)₂][(SO₄)_{0.01}(CO₃)_{0.12}]*] · 0.31H₂O* : *Balance)へ転換できることがわかった。

第3章 ドロマイトを用いるハイドロタルサイトの新規合成法 (ドロマイト法)

HT合成の化学反応式を(2)に示す。



第2章では、Mgとアルカリ源について別途検討したが、本章では、Mg且つアルカリ源としての作用を期待して、焼成ドロマイト (CaO, MgO) を用いてHTを合成した (3)式)。焼成ドロマイトを用いる場合、海水等のMg²⁺溶液使用量は1/4~1/2に低減することが可能となる。



MgCl₂とAlCl₃混合溶液に焼成ドロマイトを添加し、HT生成に及ぼす初期Mg/Alモル比及び温度の影響を明らかにした。

Fig.2に、初期Mg/Alモル比(a)2.0、(b)3.0及び(c)4.0で生成した沈殿物のX線回折図形を示す。ここで、焼成ドロマイト中のMgとAlのモル比は(a)1.5、(b)2.0及び(c)2.5、MgCl₂に由来するMgとAlのモル比は(a)0.5、(b)1.0及び(c)1.5である。初期Mg/Alモル比4.0ではMg(OH)₂が副生するものの、全てのモル比でHT-

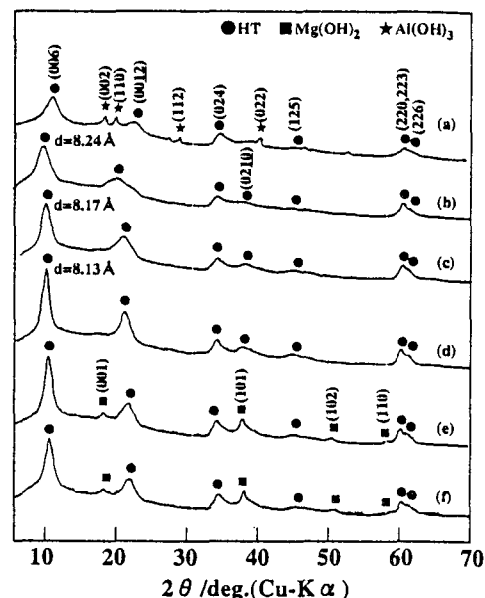


Fig.1 XRD patterns of precipitates from artificial seawater added AlCl₃.
Ca(OH)₂ slurry 0.7wt%
Temp. 60℃
Time 1h
(Mg/Al)_L molar ratio : (a)1.0, (b)2.0, (c)3.0, (d)4.0, (e)4.5, (f)5.0

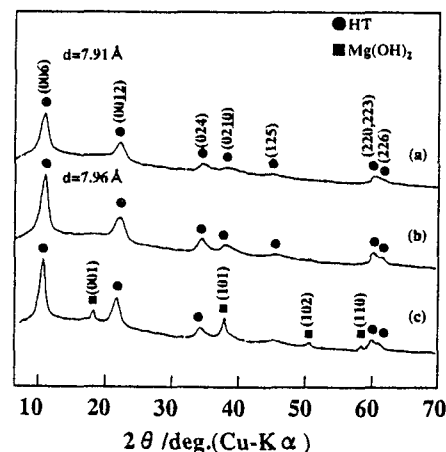
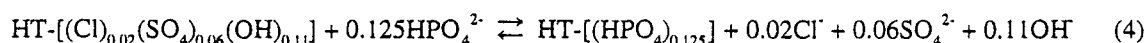


Fig.2 XRD patterns of precipitates from mixed MgCl₂ and AlCl₃ solutions added calcined dolomite.
Initial Mg/Al molar ratio: (a)2.0, (b)3.0, (c)4.0
AlCl₃ concn. 0.1M
Temp. 25℃
Time 1h

が生成し、3.0及び2.0ではHT単一相が生成した。4.0の場合においても、反応条件を25℃、1時間から90℃、24時間にすることで、Mg(OH)₂の副生割合を大幅に減少させることができた。

第4章 海水-消石灰法ハイドロタルサイトのリン酸イオン交換体としての特性

藻類の異常増殖によるアオコや赤潮の発生、排水処理障害、景観の悪化等の富栄養化を抑制するためには、藻類の増殖要因であるリンの水域に対する負荷量を低減する必要がある。その方法の一つとして、HTを用いたリンの除去が研究されている。現在までに、Cl⁻-HT、Mg-Al酸化物、CO₃²⁻-HTの順にリン酸イオン除去能が高いことが知られており、またSO₄²⁻-HTペレットによるリン酸イオンの除去が検討されている。そこで、本章では、層間にSO₄²⁻、Cl⁻及びOH⁻がインターカレートした海水-消石灰法ハイドロタルサイトのリン酸イオン交換体としての特性を評価し、リン酸イオン除去率に及ぼすHT添加量、時間及びpHの影響を明らかにした。



(4)式におけるHT添加量の場合を化学量論比1として検討し、25℃、pH7~9、100mg-P/L Na₂HPO₄溶液中のリン酸イオンを定量的に除去するためには、化学量論比を8以上にし、6h以上の反応が必要であることを明らかにした。

第5章 ハイドロタルサイト焼成物(Mg-Al酸化物)を利用した塩酸排水の新規処理方法

CO₃²⁻-HTを仮焼して得られるMg-Al酸化物のHT構造再生反応は、陰イオンを固定し且つOH⁻を生成することが特徴であるため、OH⁻よりも電荷密度の小さい陰イオンの場合(OH⁻ > F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > NO₃⁻ > I⁻)、OH⁻が優先的にインターカレートするため除去剤としての利用が難しい。そこで、OH⁻が生成する特徴を活かし、Mg-Al酸化物を酸の中和及び陰イオン固定剤として、種々の酸排水の処理に適用する新しい利用法が考えられる。本章では、Mg-Al酸化物を用いて希塩酸を処理し、Cl⁻除去率に及ぼすMg-Al酸化物の添加量、時間、酸化物のMg/Alモル比、塩酸初濃度、及び温度の影響を明らかにし、さらにはCl⁻除去率曲線からその速度を解析した。この場合、(5)式におけるMg-Al酸化物添加量を化学量論比1とした。

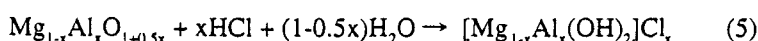


Fig.3に、Mg/Alモル比3.5のMg-Al酸化物及びCO₃²⁻-HTによるCl⁻除去率の経時変化を示す。CO₃²⁻-HTの場合には3hでもCl⁻除去率は10%に達しなかったが、Mg-Al酸化物では0.5hで95%以上に達し、反応後のpHも約10となることから希塩酸の処理剤として優れていることがわかった。また、Mg-Al酸化物による希塩酸処理反応は、見かけ上、希塩酸濃度の1次反応で表され、活性化エネルギーは12(kcal/mol)であった。Mg-Al酸化物1gあたりのCl⁻除去量は、Mg/Alモル比2の場合3.08(meq/g)、3.5の場合2.89(meq/g)であり、陰イオン交換樹脂(3.5(meq/g))とほぼ同等のCl⁻除去能があることがわかった。希塩酸処理後は、イオン交換樹脂の再生のように新たにCl⁻含有排水を生み出すことなく、生成したCl⁻-HTの仮焼によりMg-Al酸化物として再生する一方、塩酸としてCl⁻を回収できることから、希塩酸処理にはMg-Al酸化物の利用が有効である。

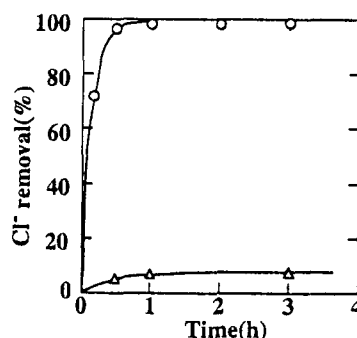


Fig.3 Relationship between Cl⁻ removal and time.
HCl concn. 0.5M
Temp. 60℃
Stoichiometric ratio 1.75
Mg/Al molar ratio 3.5
○ Mg-Al oxide △ CO₃²⁻-HT

第6章 総括

前章までの内容を各章毎にまとめ、本論文を総括した。

論文審査結果の要旨

ハイドロタルサイト（HT）の陰イオン交換機能を活かした新規水環境浄化産業を創生するためには、HTの合成法、利用法を積極的に展開する必要がある。そのためには、HTが大量に必要であり、安価な合成原料の利用が不可欠という発想から、HT新規合成法を開発した。さらには、排水中の有害陰イオンの除去という視点から、HT新規利用法を開発した。本論文は、その研究成果についてまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景及び目的を述べている。

第2章では、海水-消石灰法として、Mg源に海水中のMgを、アルカリ源に安価なCa(OH)₂を利用する合成法の開発に成功している。本法では、既存の水酸化マグネシウム製造プラントを利用することも可能であるため、本法の実用化は比較的容易であり、HTの大量製造に展望を開いている。

第3章では、ドロマイト法として、Mg且つアルカリ源に、焼成ドロマイト（CaO、MgO）を利用する合成法の開発に成功している。ドロマイト法は、海水-消石灰法の合理化を図ったもので、海水消費量、並びに原料費の更なる低減、反応槽単位体積当たりの生産性の向上及びユーティリティーの節減等の効果があり、重要な成果である。

第4章では、海水-消石灰法ハイドロタルサイトが、層間にリン酸イオンよりも電荷密度の小さいSO₄²⁻、Cl⁻及びOH⁻をインターカレートしていることに着目し、リン酸イオン交換体として利用できることを明らかにしている。海水-消石灰法ハイドロタルサイトの一つの有効な利用法を示している。

第5章では、CO₃²⁻-HTを仮焼して得られるMg-Al酸化物が、希塩酸の処理剤として利用できることを明らかにしている。Mg-Al酸化物の機能を最大限に活かした利用法であり、中和及びCl⁻の固定という、従来の中和処理に代わる新しい酸排水の処理方法を提示している。

第6章は総括である。

以上、要するに本論文は、HTを水環境保全・浄化に応用することを目的として、HTの新しい合成法及び利用法の開発成果をまとめたものであり、応用化学並びに環境工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。