

## N-4

## アルミニウム副産物を用いた有害物質固定化用 Ca-Al 系化合物の合成

## Synthesis of Ca-Al compound for harmful substance immobilization using aluminum by-products

○廣瀬紳太郎<sup>1</sup>, 梅垣哲士<sup>2</sup>, 小嶋芳行<sup>2</sup>, 富田裕也<sup>3</sup>, 吉田久嗣<sup>3</sup>\*Shintaro Hirose<sup>1</sup>, Tetsuo Umegaki<sup>2</sup>, Yoshiyuki Kojima<sup>2</sup>, Yuya Tomita<sup>3</sup>, Hisatsugu Yoshida<sup>3</sup>

Abstract: Al sludge occurs in large quantities from a factory-produced aluminum sashes. This includes more than 80% of water and sulfate ion. We used Al sludge or dried Al sludge as an aluminum source and used calcium hydroxide as a calcium source. In this study, we examined synthesis of hydrocalumite (HC) and the fixation of the harmful substance using it. The synthesis HC of put them in a planetary ball mill and then carried out by stirring. This HC reduced concentration of As ion solution to 0.01ppm in 10 minutes. However, This HC reduced concentration of Cr(VI) ion solution to 1ppm in 20 minutes. On the other hand, when HC treated NaOH solution, Cr(VI) concentration decreased to 0.05ppm in 10 minutes.

## 1. はじめに

アルミニウムサッシなどを製造するアルミニウム製品の製造工場では、Al スラッジが排出されている。この Al スラッジは Al 源として再利用されているが、Al の純度が低いものは硫酸バンド等として用いられている。そこで、演者らは、この Al スラッジを Al 源として扱い、さらに日本において豊富に存在する資源である石灰石から製造される水酸化カルシウムを原料として用い、Ca-Al 系化合物を合成することで、Al スラッジを有効利用することを考えた。さらに、この Ca-Al 系化合物を用いて有害物質の固定化を行うことで高付加価値を与えることを目指した。Ca-Al 系化合物としては、エトリンガイト、カトアイトやハイドロカルマイト (HC) などが知られている。その中でも演者らは、HC に着目し、各種検討を行った。HC とは、粘土鉱物の一つである層状複水酸化物 (LDH) に分類される化合物である。LDH は 2 種以上の 2 価および 3 価の金属を含む水酸化物層と、その層間に陰イオンを挟むような構造を有している。LDH は機能性材料として広い分野で注目されており、例えば挟まれている陰イオンを外部に存在する有害物質陰イオンと置換させることで<sup>[1]</sup>、特定の陰イオンを層間に固定化させ、有害物質不溶化剤などとして研究されている<sup>[2][3]</sup>。HC は  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Al}^{3+}$  により形成され、一般式としては  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{A}^n)_{1/n}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  で表すことができる<sup>[4]</sup>。この陰イオン交換特性を有する HC を土壌中の有害物質の除去剤として用いることを考えて、土壌汚染対策法の第二種特定有害物質 (As および Cr(VI)イオンなど) を含む模擬汚染水に添加し、固定化させることを試みた。そこで、本研究では、Al スラッジを用いて Ca-Al 系化合物の合成および有害物質の固定化を目的とし、Ca/Al モル比などの各種合成条件および As や Cr(VI)イオンなどの有害物質固定化について検討を行った。

## 2. 実験方法

Ca 源は、比表面積  $43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  を有する水酸化カルシウムを用いた。Al 源は、水酸化アルミニウムを主成分として水を 80%以上と硫酸根を含む Al スラッジを用いた。また、攪拌には遊星型ボールミルを用いた。直径 10cm のボールミル容器に水酸化カルシウムおよび Al スラッジを Ca/Al モル比 0.67~1.5 となるよう投入した。さらに、直径 10mm のプラスチック製のボールを 50 個投入後、攪拌速度 100~400 rpm で 60 分間攪拌しペーストを得た。得られたペーストをろ過、洗浄を行い HC を得た。得られた試料のキャラクターゼーションは、粉末 X 線回折および走査型顕微鏡 (SEM) を用いた。模擬汚染水には As  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  および Cr(VI)  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  を含む溶液を用い、これに HC を 1mass% 添加し、As イオン濃度測定にはジフェニルカルバジッド法も用い、Cr(VI)イオン濃度測定には、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) を用いた。

## 3. 実験結果および考察

## 3.1. Al スラッジを用いた Ca-Al 系化合物の合成

はじめに、攪拌速度を 250rpm で一定とし Ca/Al モル比を変化させ合成すると、Ca/Al モル比 0.67 で HC 単一相を得

1:日大理工・院 (前)・応化 2:日大理工・教員・応化 3:菱光石灰工業株式会社

ることができた。また、組成式から HC のモル比は 2 となるが、Al スラッジには 80%以上の水分を含むため見かけ上 0.67 になったと考えられる。また、Ca/Al モル比 1.0 では、水酸化カルシウムの回折ピークは  $34^\circ$  にわずかにしか確認できなかった。そこで、Ca/Al モル比 1.0 で一定として攪拌速度の検討を行い、その結果を Figure 1 に示す。それぞれの攪拌速度で合成した Ca-Al 系化合物の X 線回折図形には、主に  $10^\circ$  および  $31^\circ$  付近に HC に起因する回折ピークが確認できた。よって攪拌速度を上昇させることで、HC 単一相を得ることができた。また、SEM にて得られた HC を観察すると、粒径 1~4mm 程度の板状結晶が確認できた。つぎに、この得られた HC を用いて As および Cr(VI) イオン固定化試験を行った。

### 3.2. HC を用いた As および Cr(VI) イオンの固定化

Figure 2 に HC による As イオン固定化試験の結果を示す。懸濁液濃度 1 mass% となるように HC を添加すると、反応時間 10 分間で  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下まで濃度を低下させることができた。さらに、反応時間 60 分間まで検討を行ったが、濃度に上昇は観察されず、低濃度を保持していた。なお、As の流出基準は、 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  であるので基準値を十分満たす結果となった。つぎに、Cr(VI) イオンについても同様に固定化試験を行った。反応時間 20 分間で約  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  まで濃度を低下させ、それ以降もその濃度付近を保持する結果となった。しかし、Cr(VI) の流出基準は  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  であるため、流出基準を満たす結果にはならなかった。そこで、HC を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させることで、層間に水酸基を導入し、HC 層間に含まれる Al スラッジ由来の不純物である硫酸イオンを水酸基に置換する操作を行った。ここで、この水酸化ナトリウム水溶液処理を行った HC を X 線回折にて解析を行うと、 $10^\circ$  付近の回折ピークが高角度側にシフトしていることが確認できた。この  $10^\circ$  付近の回折ピークは (002) 面に対応しているため、HC の層間が狭まったことが示唆された。水酸化ナトリウム水溶液にて処理した HC を用いて Cr(VI) イオン固定化試験を実施した。Figure 3 に HC による Cr(VI) イオン固定化試験の結果を示す。水酸化ナトリウム水溶液処理した HC を用いた場合、反応時間 10 分間で  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下まで濃度を低下させることができた。よって水酸化ナトリウム水溶液処理を施した HC を用いることにより、Cr(VI) も流出基準を満たす結果を得ることができた。

## 4. 参考文献

- [1] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 31, No.4, 305-311, (1983).
- [2] A. Sonoda, *Synthesiology*, Vol.4 No.3 151-156, (2011).
- [3] M.A. Gonzalez, et al., *Chemical Engineering Journal* 254, 605-611, (2014)
- [4] Iuliana Cota, et al., *Applied Clay Science* 50, 498-502, (2010).

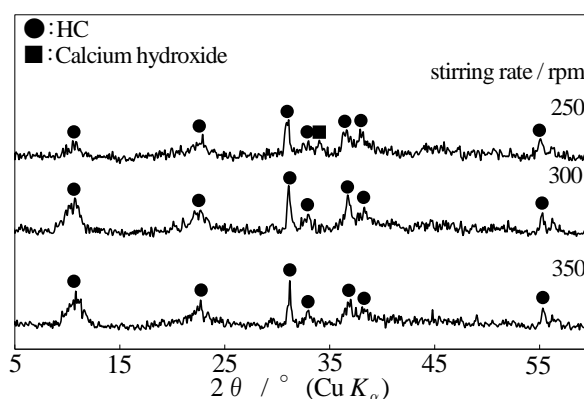


Figure 1. X-ray diffraction patterns of compound of Ca-Al system synthesized by changing stirring rate.

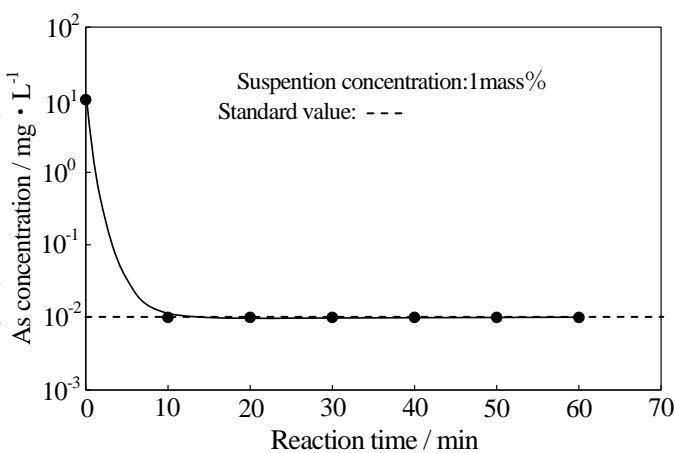


Figure 2. Effect of reaction time on As concentration by adding HC.

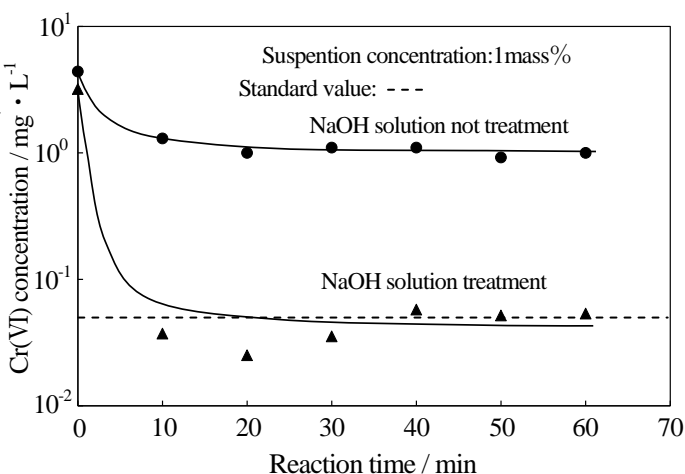


Figure 3. Effect of reaction time on Cr(VI) concentration by adding HC.