

ハイドロタルサイトからなる顆粒の作製

Preparation of Hydrotalcite Granules

田中 俊行

Toshiyuki Tanaka

機械素材研究所 無機材料科

陰イオン交換材料である「ハイドロタルサイト」を基材とし、排水等の水質浄化を目指した吸着材を開発するための新規な造粒法として、高分子系バインダーを使用しない顆粒の作製法について検討した。造粒時の加水量を変えることで顆粒の大きさをコントロールでき、得られた顆粒は焼成・水中浸漬の工程を経ることで、崩れにくい粒となることがわかった。

1. はじめに

ハイドロタルサイトは陰イオン交換能を有する層状粘土鉱物である¹⁻³⁾。ハイドロタルサイト層間の陰イオンは外部の陰イオンと交換可能であるため、吸着剤として医薬品や難燃剤などの分野に使用されている。筆者はこれまでにイオン交換体としての活用を目指し、オルトリン酸イオンを含む種々の陰イオンとの交換反応を検討してきた⁴⁾。

排水処理等の水質浄化用途を想定した場合、排水から目的物質を除去するためには排水を効率的に吸着材と接触させねばならず、その際用いられる代表的な手法として充填カラム法がある。充填カラム法は、垂直の円筒管形容器に交換体を充填し、上または下から液体を連続して供給し、特定成分を吸着させる方法である。この時、カラム管内で圧力損失が過大とならないよう、交換体同士に液体の通り道となる適度な間隙ができるように調製しなければならない。ところが、ハイドロタルサイトの原料は細かい粉末であるため、充填カラム法で圧力損失の増大を回避するためには粉末を造粒し、顆粒（所定サイズになるまで粉末粒子を集めて大きくした塊⁵⁾）にする必要がある。既往の研究では顆粒の強度を高めるために高分子系のバインダーを用いた造粒法が検討されているものの⁶⁾、これ以外の方法についての報告例が見られない。

本研究では、新規な造粒法として、高分子系バイン

ダーを使用せずとも、焼成と水中浸漬によって崩れにくい顆粒ができることを見出したので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

出発物質である粉末状のハイドロタルサイトには、協和化学工業（株）製の DHT-6（化学式： $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）を用いた。本粉末は、500nm 程度の板状粒子から構成されている（図 1）。本研究で使用する水はアドバンテック東洋（株）製 GS-200 によって水道水をイオン交換樹脂カートリッジ 2 段で処理し、沸騰型蒸留器で自製したものを使用した。

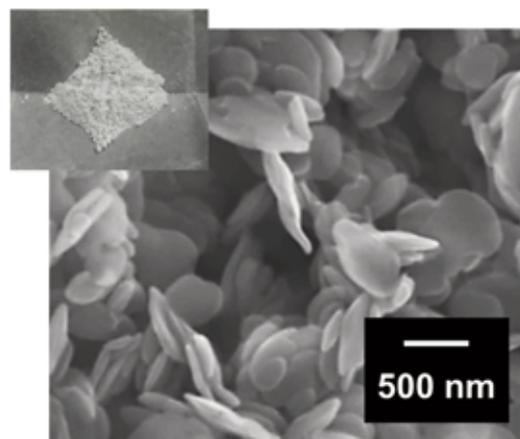


図1 ハイドロタルサイト粉末の写真
左上：粉末の外観、中央：電子顕微鏡による拡大像

2.2 造粒方法

本研究で実施する造粒の典型的なフローを図2に示す。攪拌機を使用し、所定量のハイドロタルサイト粉末と水を、攪拌翼を備えたポット内で混合・攪拌した（2500rpm、1分間）。攪拌後の顆粒群を転動パン（内径240mm）に移し、回転運動を与えながら乾燥させ（30rpm、室温、1時間）、さらに恒温槽内に移し110°Cにて乾燥させた（顆粒A）。得られた顆粒群を手動ふるい分け法によって分級し⁷⁾、所望の粒径の顆粒を得た（顆粒B）。分級後の顆粒を電気炉で焼成（480°C、1時間）した（顆粒C）。焼成後の顆粒を水に一晩浸漬し、乾燥（110°C、1時間）させた（顆粒D）。

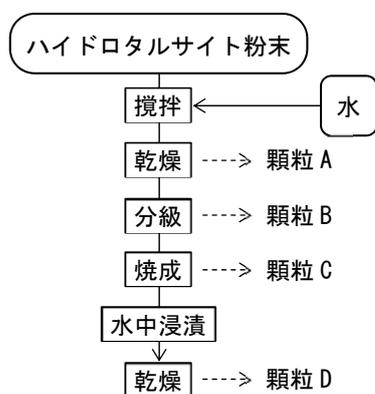


図2 造粒のフロー

2.3 評価方法

得られた顆粒Aでは、攪拌時に加える水の量によって得られる顆粒の大きさが変わる様子が見られた。そこで、加水量を複数パターン変化させて顆粒Aを作製し、それらをふるいで分け、顆粒径毎の回収質量を記録し、顆粒径分布を計算した⁷⁾。

顆粒A、B、及びCは指で押すと簡単に崩れ、粉末化したが、水中浸漬後の顆粒Dは指で押しても簡単には崩れなかった。これらの顆粒の物理的強度を相対的に比較するためJISを参考に以下の試験を行った⁸⁾。目開き600 μ mのふるい上に残った顆粒B、C、及びDについてそれぞれ所定量をはかり、内径58mm、軸方向の長さ33mmの円筒状の透明な回転容器内に入れて蓋を閉め、回転容器をローター

で18.5rpmの回転速度で12時間かけて回転運動させた。回転終了後に顆粒を回転容器から取り出し、目開き150 μ mのふるいを用いてふるい分け、ふるい上に残った試料の質量をはかり、次の式で回転強度を算出した。

$$R = \frac{m}{m_0} \times 100$$

R: 回転強度 (%), m_0 : 試料の質量

m: ふるい上に残った試料の質量

ハイドロタルサイトの結晶構造は約500°Cの加熱による脱水反応で陽イオン欠陥型の酸化マグネシウムへと変化し、次いで水溶液中に浸すと、再水和反応によって元のハイドロタルサイトの結晶構造へと戻る事が知られている⁹⁻¹¹⁾。電気炉による焼成、及び水中浸漬の前後における顆粒内の物質の結晶相を同定するため、X線回折装置（Ultima IV（株）リガク）により各工程における顆粒の粉碎物のX線回折パターンを取得した。

3. 結果と考察

加水量を複数パターンに変化させて作製した顆粒Aの顆粒径分布を図3に示す。造粒時の粉末質量に対して、加水量を多くすると大きい顆粒が、少なくすると小さい顆粒が得られる傾向であった。従って、加水量を調整することで顆粒の大きさをコントロールできることがわかった。

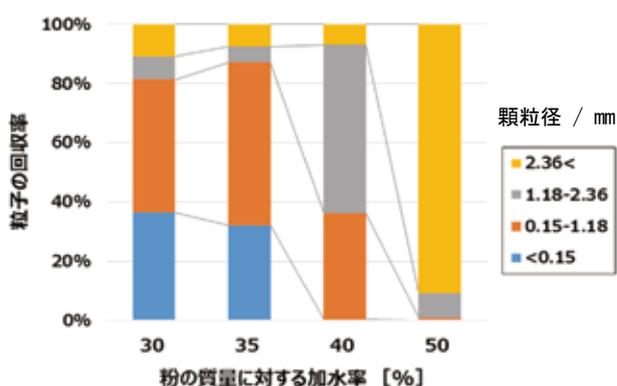


図3 顆粒Aの顆粒径分布

分級後の顆粒 B の外観写真を図 4 に示す。既往の研究を参考に、狙いの顆粒径を約 1mm と想定して検討を進めていたが⁶⁾、水を 30~40mass%加えると粒径約 1mm 前後の顆粒が得られやすく、外力を加えなければその後の焼成、水中浸漬、及び乾燥の工程を経ても崩れることなく球形を保っていた。



図 4 得られた顆粒の外観

回転強度試験の結果、顆粒 B 及び C については回転容器内に微粉が付着し容器が曇っていたが、顆粒 D については微粉の付着が見られず容器は透明なままであった(図 5)。回転強度の値は顆粒 B では 99.0%、顆粒 D では 100.0%であった(顆粒 C については吸湿による質量の変動が大きく比較可能な数値として得られなかった)。今回の試験条件で得られた値の差としてはわずかであるが、分級後、並びに焼成後の顆粒は回転運動による顆粒同士の摩擦によって損耗し、一部が粉末化するのに対し、水中浸漬を経た顆粒では粉末化せず、崩れにくくなるということがわかった。

焼成、水中浸漬処理前後の顆粒を粉碎した試料の X 線回折パターンを図 6 に示す。焼成前の顆粒 B は典型的なヒドロタルサイトの結晶構造であった。

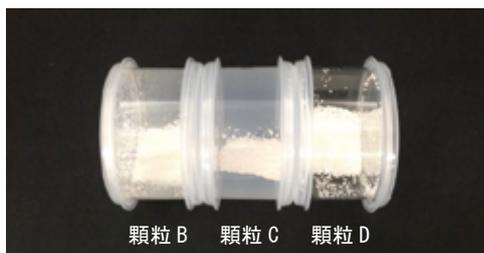
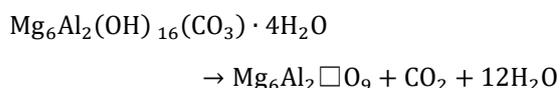


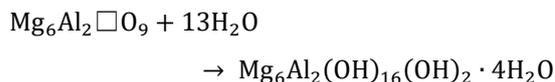
図 5 回転強度試験後の容器の写真

焼成後の顆粒 C では結晶構造が変化し酸化マグネシウムのブロードなパターンを示すが、水中浸漬後の顆粒 D では焼成前の顆粒 B と比べて若干ブロード化しているものの、再度ヒドロタルサイトと同様の結晶構造を示した。このように、加熱による脱水反応が起き、ヒドロタルサイトの結晶構造が一度陽イオン欠陥型の酸化物へと変化した後、再水和反応によって再度ヒドロタルサイト型の結晶構造へと戻る現象が粉末の実験ではよく知られており、下記の反応式が提示されている⁹⁻¹¹⁾。

<脱水反応>



<再水和反応>



□: Mg の空孔

この再水和反応によって、顆粒内部の粒子同士の接点で何らかの結合力が生じ、崩れにくい顆粒になったものと推測している。また、このような再水和反応が、本研究のようなミリ~サブミリメートルサイズの顆粒でも適用できるということは、工業利用を想定した場合に有用な知見であると考えている。

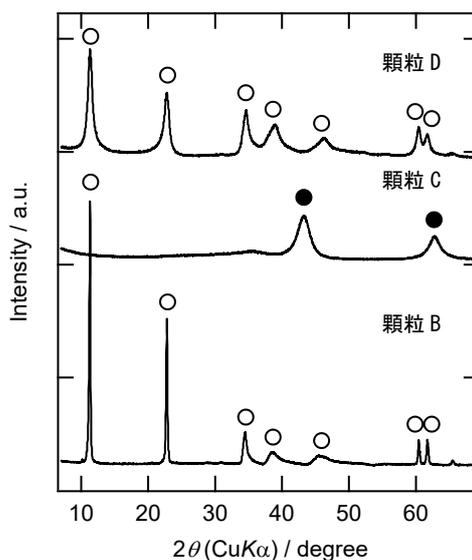


図 6 各工程での X 線回折パターン

○はヒドロタルサイト、●は酸化マグネシウム

4. おわりに

造粒時の加水量を変えることで顆粒の大きさをコントロールでき、得られた顆粒は焼成・水中浸漬の工程を経ることで、崩れにくくなることがわかった。このように崩れにくい顆粒となる原因については現在調査中である。本研究で得られたハイドロタルサイトの顆粒は、リン等の吸着除去・回収用の吸着材として活用されることが期待される。

文 献

- 1) 宮田 茂男; Hydrotalcite 類の物性と吸着特性, 石膏と石灰, 1983(187), p.333-339(1983).
- 2) 佐藤 次雄, 島田 昌彦; 陰イオン交換能を有する無機層状化合物, 化学, 42(10), p.708-709(1987).
- 3) 宮田 茂男; ハイドロタルサイト類の性質と応用, ゼオライト, 8(4), p.7-16(1991).
- 4) Tanaka, T., Tsukane, R., Matsuda, T., Imaoka, M., Tamai, H.; A novel anion exchanger composed of formate hydrotalcite for sorptive recovery of phosphorus, Resources Processing, 63(3), p.99-104(2016).
- 5) 日本工業規格; ファインセラミックス関連用語, JIS R 1600, p.27(2011).
- 6) 川本 有洋, 鈴木 喬, 佐藤 利夫, 大西 昇一; Mg-Al-Cl 型ハイドロタルサイト様化合物を用いた粒状リン吸着剤の調製, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 9(298), p.150-155(2002).
- 7) 日本工業規格; ファインセラミックス-か(顆)粒特性の測定方法, JIS R 1639-1, p.2-3(1999).
- 8) 日本工業規格; 造粒物-強度試験方法, JIS Z 8841, p.3-6(1993).
- 9) Miyata, S.; Physicochemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition, Clays and Clay Minerals, 28(1), p.50-56(1980).
- 10) Sato, T., Wakabayashi, T., Shimada, M.; Adsorption of various anions by magnesium aluminum oxide of ($Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$), Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25(1), p.89-92(1986).
- 11) Sato, T., Fujita, H., Endo, T., Shimada, M., Tsunashima, A.; Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties, React. Solids, 5(2-3), p.219-228(1988).