

15) 水熱処理によるスラッジアッシュの資源化

松本 尚己 今村 修

はじめに

我が国では、年間4億5千万トンもの廃棄物が発生しており、最近では、これらを資源化するため、様々な方策がなされているところである。

中でも石炭灰を材料とした人工ゼオライトは、その吸着能、イオン交換能、触媒作用の面で優れた機能を有していることが、広く知られているところである^{1)~4)}。

今回、スラッジアッシュを材料として水熱処理によりゼオライト化し、金属吸着能等の検討を行ったので報告する。

実験方法

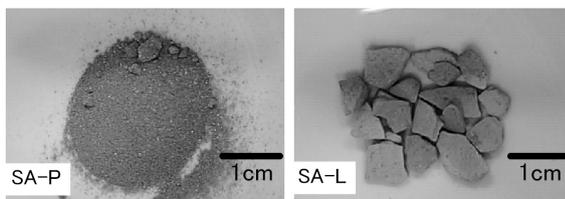
1 試料

人工的にゼオライトを合成するうえでは、出発原料のケイ素(Si)及びアルミニウム(Al)等の化学組成が重要であることが知られており⁵⁾、スラッジアッシュを材料として用いた。なお、エネルギー分散型X線分光器(EDS)による元素分析の結果、 $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 \approx 1:1:1$ の構成比であった。

2 廃棄物の水熱処理法

水熱処理は、温度120℃、飽和水蒸気圧下、溶媒にNaOH水溶液を用い、オートクレーブによって行った。得られた水熱処理物は、水洗・吸引ろ取後、対流式乾燥機で70℃、24時間以上乾燥させた。その結果、粉状の処理物(以下、「SA-P」と記す。)が得られたが、1回だけペレット状のもの(以下、「SA-L」と記す。)が得られた(写真1)。

写真1 水熱処理により得られたSA-PとSA-L



3 水熱処理物の重金属吸着能の評価法

重金属の吸着能の評価は、重金属混合標準溶液の

金属を0.1mg/lに調整し、試験溶液とした。その溶液50ml中に水熱処理物を0.5g入れ、共栓付き試験管内で攪拌し、重金属を吸着させた。10分程度放置後、水熱処理物をろ過し、ろ液中の残留重金属を分析し、水熱処理物の重金属吸着能を評価した。

4 酸性域溶出試験

1000mlポリエチレン製の容器に廃棄物試料50g、SA-P5g及び蒸留水500mlを入れ、pH4.0に調整した酢酸緩衝液を加え、水平振とう機で200rpm、振とう幅4cm、6時間振とう後、0.45μmのメンブランフィルターでろ過したものを、酸性域溶出試験の検水とした。

5 分析法

重金属はAgilent社製ICP-MS(7500ce)、島津社製フレームレス原子吸光装置(AA-6800)・水素化物発生装置(HVG-1)、元素分析はEDS付き走査型電子顕微鏡(JEOL JED-2110)により測定した。

結果及び考察

1 廃棄物の水熱処理条件の検討

水熱処理条件(反応時間、NaOH濃度及び溶媒(L)を試料(S)の混合比(L/S比))の検討を行った。

表1に示すように、反応時間、NaOH濃度の違いによる吸着率は、特に目立った差は見られなかったが、吸着率の安定性やクロム(T-Cr)の吸着率などから、3.5mol/l NaOH水溶液、2時間水熱処理する条件を採用した。

次に、溶媒(L)と試料(S)の混合比(L/S比)について検討した結果を表2に示す。特にL/S比を変えても、目立った変化は見られなかったが、L/S=10の条件で水熱処理した際に、高い重金属吸着能を示すペレット状のSA-Lを得たことから、L/S比を10に設定した。

表3にSA-P、SA-Lの重金属吸着能を示す。SA-P、SA-L共に、クロム(T-Cr)、銅(Cu)、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)に対しては高い吸着能を有していた。また、ホウ素(B)、ヒ素(As)及びセレン(Se)にあっては、SA-Lは高い吸着能を示したものの、SA-Pは10~20%程度

の吸着率にとどまった。また、両試料ともAlに関しては、吸着能は認められず、逆に試料自体からの溶出が確認された。

表1 水熱処理条件の検討

(反応時間, NaOH濃度)

水熱処理条件		吸着率(%)						
処理時間 (hr)	NaOH添加量 (mol/L)	B	T-Cr	Cu	As	Se	Cd	Pb
2	0.0	-13	70	100	28	44	100	100
	0.5	-14	84	100	15	24	100	100
	2.0	-13	78	99	3.4	14	100	100
	3.5	10	96	100	10	21	100	100
6	0.0	-13	81	100	26	37	100	100
	0.5	-10	82	100	17	26	100	100
	2.0	29	95	100	21	39	100	100
	3.5	12	99	100	22	48	100	100
15	0.0	-15	83	100	27	42	100	100
	0.5	-9.4	79	100	17	26	100	100
	2.0	30	96	100	25	51	100	100
	3.5	-68	92	99	7.4	15	100	100

表2 水熱処理条件の検討 (L/S比)

溶媒(L)と試料(S)の混合比	吸着率(%)						
	B	T-Cr	Cu	As	Se	Cd	Pb
L/S比=2	12	98	100	17	37	99	100
L/S比=5	20	98	100	15	33	99	100
L/S比=10	10	96	100	10	21	100	100
L/S比=15	29	96	100	16	31	100	100

表3 水熱処理物の重金属吸着能

試料	吸着率(%)						
	B	T-Cr	Cu	As	Se	Cd	Pb
SA-P	10	96	100	10	21	100	100
SA-L	100	97	100	100	100	100	100

試料	吸着率(%)						
	Al	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	Sb
SA-P	-147	97	100	99	98	-15	41
SA-L	-715	100	98	100	100	99	100

2 酸性域溶出試験における金属溶出抑制効果について

酸性域において廃棄物から多量の重金属が溶出することについては既報⁶⁾のとおりである。酸性域で金属溶出が増大する廃棄物試料を用い、溶出抑制効果があるのか検証を行った。

廃棄物試料として産業廃棄物溶融スラグを用い、これとSA-Pを25:1の重量比で混合し、pH4の酢酸緩衝液を用いた溶出試験を行った。その結果を表4に示す。

なお、SA-Lについては、得られた試料量が少なかったことから溶出試験は実施しなかった。

SA-Pのみの溶出試験では、Pbについては若干の溶出がみられたが、溶融スラグからの溶出量をかなり減少させており、Se以外の金属で良好な吸着効果が認められた。

表4 酸性域溶出試験におけるSA-Pによる重金属吸着効果

	B	T-Cr	Cu	As	Se	Cd	Pb
溶融スラグのみ	3.5	0.7	66	0.1	0.1	0.02	29
SA-Pのみ	0.1	0.1	1.0	0.004	0.008	0.003	0.1
溶融スラグ+SA-P	0.8	0.2	24.6	0.02	0.1	0.01	5.7

(mg/L)

※イタリック部分は、土壌環境基準を超過していることを示す

	B	T-Cr	Cu	As	Se	Cd	Pb
SA-Pによる吸着率(%)	82	88	64	80	0	80	80

まとめ

スラッジアッシュを水熱処理することで重金属の吸着能を与えることができた。このことは、より安全なリサイクル製品の製造、廃棄物の資源化及び有益商品への転換など様々な効果が期待される。

特に吸着能が大きいSA-Lについては、用途次第で有用性が期待できることから、効率のよい製造条件等について検討を行っていきたい。

文献

- 1) 逸見彰男, 坂上越朗: 灰から生まれる宝物のはなし, (1998), 健友館.
- 2) C.Lin, H.His: Environ.Sci.Technol., **29**, 1109(1995).
- 3) Y.Suyama, K.Katayama, M.Meguro: J.Chem.Soc. Japan, **1996**, 136(1996).
- 4) X.Querol, A.Alastuey, A.Lopez-Soler, F.Plana.: Environ.Sci.Technol., **31**, 2527(1997).
- 5) M.Miyake, C.Tamura, M.Matsuda: J.Am.Ceram. Soc., **85**, 1873(2002).
- 6) 貴田晶子, 野馬幸生: 廃棄物学会誌, **7**, 410(1996).