

— 経常研究 —

溶融スラグ、廃ガラス等を活用した水熱反応による吸着材の開発

研究開発科 永石雅基

要 約

県内の溶融スラグを原料に水熱技術によるゼオライトの合成試験を行った。溶媒として水を用いた水熱合成ではゼオライトの生成は認められず、水酸化カルシウムを添加した系でトバモライトの生成が確認された。一方、溶媒として5N NaOH水溶液を用いた水熱合成では、ゼオライト（フォージャサイト型）やトバモライトが生成することが認められた。また、吸着特性評価結果では、合成したゼオライトは天然ゼオライト（モルデナイト型）に比べ鉛やカドミウムを短時間で吸着することが確認された。

キーワード：溶融スラグ、水熱合成、ゼオライト、重金属吸着

1. はじめに

長崎県内より年間約12000t排出されている一般廃棄物溶融スラグや廃ガラス等の無機廃棄物はアスファルト骨材や路盤材等として利用されているが、およそ5000tは利活用されず、年々未利用の溶融スラグの貯留量が増加している。

このような状況から、環境への負荷が低い方法で、無機系廃棄物を有効利用できる技術開発が県内の環境関連の事業所から求められている。

そこで本研究では、毎年大量に排出される無機系廃棄物を有効活用するための技術として、高圧の水蒸気雰囲気中で無機イオンを反応させることで鉱物を合成する水熱合成技術に着目し、溶融スラグからゼオライト等の吸着材を合成することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 出発原料

ゼオライト合成の出発材料のうち、主原料となる溶融スラグは、県内5箇所(佐世保市西部クリーンセンター、諫早市環境センター、南島原市南有馬衛生センター、佐々クリーンセンター、上五島広域クリーンセンター)から排出されたものを用いた。

また、廃ガラスは、市販の板ガラスを製造する企業から排出された規格外品や加工くずを粉砕した粉

末を用いた。

2.2 ゼオライトの合成

水熱合成の溶媒として、水と5N NaOH水溶液の2通りを用い、それぞれの溶媒に原料の配合の組み合わせとして、①溶融スラグのみ、②溶融スラグ+廃ガラス、③溶融スラグ+水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)、④溶融スラグ+水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)の4通りの配合原料を入れ、計8通りの水熱処理を行なった。水熱処理は、オートクレーブを用い、180℃、24時間の条件とした。このときの圧力は180℃における水の自己発生圧である10気圧であった。

2.3 生成物の評価

水熱処理後の生成物の基礎物性評価として、X線回折による鉱物の同定と電子顕微鏡による形状観察を行った。

また、特性評価として処理試料の陽イオン交換容量と、重金属の吸着能力を測定した。陽イオン交換容量の測定は、JIS K 1478の人工ゼオライトの陽イオン交換容量測定方法に規定された振とう・カリウム法にて行った。また、重金属の吸着能力は、鉛(Pb)では8mg/Lの標準溶液を、カドミウム(Cd)では0.8mg/Lの標準溶液を用い、1gのゼオライト

合成品に対し50mLの標準溶液を接触させ、振とう機で攪拌を行い、鉛の吸着試験では接触後60、120、180分、カドミウムの吸着試験では接触後30、60、120分の標準溶液中の重金属濃度を原子吸光光度計で測定することで評価した。同様の評価を天然ゼオライト（モルデナイト型：以下天然品と略す）についても実施し、生成物との比較を行った。

3. 結果及び考察

3.1 生成物の基礎物性

図1に水を溶媒として水熱合成した試料のX線回折パターンを示す。この結果から、溶融スラグのみ及び溶融スラグに廃ガラスを添加した系においては反応物が認められず、出発原料のガラス相のブロードなピークだけであった。また、溶融スラグに水酸化アルミニウムを添加したものも反応物が認められず、出発原料の溶融スラグからのガラス相のブロードなピークと水酸化アルミニウムからと考えられる水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)とペーサイト(AlOOH)のピークのみが確認された。一方、溶融スラグに水酸化カルシウムを添加したものでは、出発原料のピークの外にわずかにトバモライトとみられるピークが認められた。以上の結果から、溶媒と

して水を用いた溶融スラグの水熱合成では、ゼオライトは生成されないことが明らかとなった。また、水酸化カルシウムを添加した系において、トバモライトのピークが認められたのは、スラグから溶出したケイ酸イオンとカルシウムが反応したためであると考えられる。

次に、図2に5N NaOH水溶液を溶媒として水熱合成した試料のX線回折パターンを示す。この結果から、全ての条件でゼオライト（フォージャサイト¹⁾）に帰属されるピークが認められた。ここで水酸化アルミニウムを添加していない配合では、ゼオライトに加えケイ酸カルシウム水和物であるトバモライト²⁾のピークも認められた。また、水酸化カルシウムを添加した配合ではゼオライトに加え炭酸カルシウムのピークも認められた。これは、水熱合成の過程で、水酸化カルシウムが炭酸化することで生成されたものと考えられる。一方、水酸化アルミニウムを添加した配合では、ゼオライトの他に未反応の水酸化アルミニウム由来と考えられるピークが認められた。

以上の結果から、溶媒として5N NaOH水溶液を用いた水熱合成でゼオライトが生成されたのは、アルカリ的作用により、スラグやガラス等の溶解が促進され、ケイ酸イオンやアルミン酸イオンの溶出が多くなり、ゼオライトの合成反応が起こりやすい状態になったためと推測される。また、水酸化アルミニウムなどのアルミニウム原料の添加はケイ酸カルシウムの生成を抑制し、ゼオライトの合成反応を促進させたものと考えられる。また、電子顕微鏡による形状観察では板状および針状の形態をした結晶構造のものが確認された(図3：ゼオライトの板状結晶)。

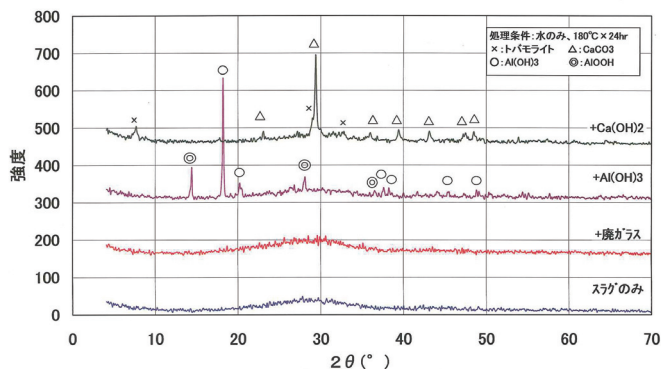


図1 合成試料のXRDパターン(水のみ)

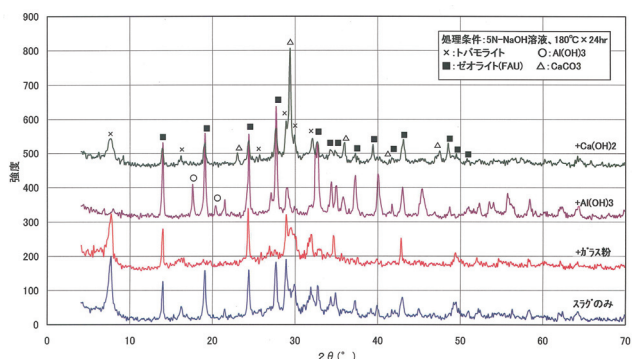


図2 合成試料のXRDパターン(NaOH溶液)

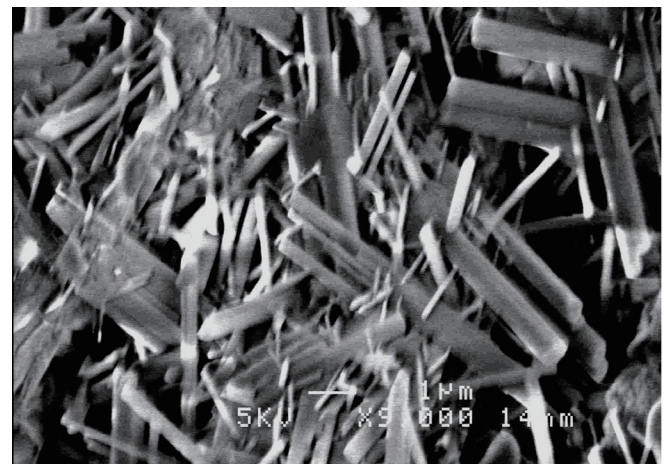


図3 水熱合成した生成物の電子顕微鏡写真

3.2 生成物の陽イオン交換容量および重金属の吸着能力

溶融スラグ+水酸化アルミニウムを原料として合成したゼオライト（フォージャサイト型：以下合成品と略す）の陽イオン交換容量を評価した結果、陽イオン交換容量は約100meq/100gであり、市販ゼオライトの天然品と同程度の値であった。

鉛の吸着試験結果を図4に示す。合成品は60分後には機器の定量限界値以下と鉛の濃度減少率はほぼ100%となり、合成品が鉛に対して優れた吸着力を有することが確認された。一方、天然品は、180分後でも鉛の濃度減少率が90%程度であった。

カドミウムの吸着試験結果を図5に示す。合成品は30分後に0.002mg/L、60分後には機器の定量限界値以下とカドミウムの濃度減少率はほぼ100%となり、合成品がカドミニウムに対しても優れた吸着力を持つことが確認された。一方、天然

品は、120分後でもカドミウムの濃度減少率が80%程度であった。

これら吸着試験の結果は、合成品と天然品の陽イオン交換容量は同程度であったが、天然品のモルテナイト型に比べ合成品のフォージャサイト型の方が結晶表面のカチオン吸着サイトが多いといった報告もある³⁾ことから結晶形態の違いによる表面吸着サイトの有効容量が影響していると考えられる。また、PbとCdの吸着速度がPbの方がCdに比べ低いのはイオン半径が $Pb^{2+}(133pm) > Cd^{2+}(92pm)$ と鉛のイオン半径が大きくゼオライトの結晶構造内に入りにくいと推察される。

4. まとめ

(1) 溶媒として水を用いた水熱合成では、ゼオライトの生成は認められず、水酸化カルシウムを添加した場合にはトバモライトが生成することが確認された。

(2) 溶媒として5N NaOH水溶液を用いた水熱合成では、フォージャサイト型のゼオライトが生成するとともに、トバモライトも生成することが確認された。

(3) 溶融スラグ+水酸化アルミニウムを原料として合成したゼオライトの陽イオン交換容量は約100meq/100gであり、市販の天然ゼオライトと同程度の値であった。

(4) 溶融スラグ+水酸化アルミニウムを原料として合成したゼオライトは、市販の天然ゼオライトに比べ、鉛およびカドミニウムに対して高い吸着能力を示すことが確認された。

付記

本事業は、長崎県産業廃棄物税収活用事業の一環で実施したものである。

参考文献

- 1) 水熱科学ハンドブック編集委員会編, 「水熱科学ハンドブック」, 技報堂出版(1997), pp350-pp372.
- 2) 水熱科学ハンドブック編集委員会編, 「水熱科学ハンドブック」, 技報堂出版(1997), pp292-pp318.
- 3) C.B.Amphlette Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam, 1964.

表1 ゼオライトの陽イオン交換容量

試料名	陽イオン交換容量(meq/100g)
合成品	98
天然品	90

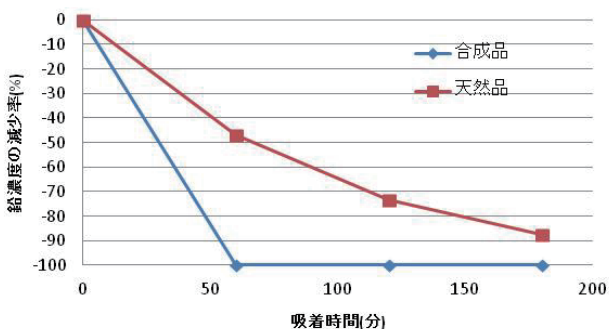


図4 ゼオライトによる鉛の吸着試験結果(合成品と天然品)

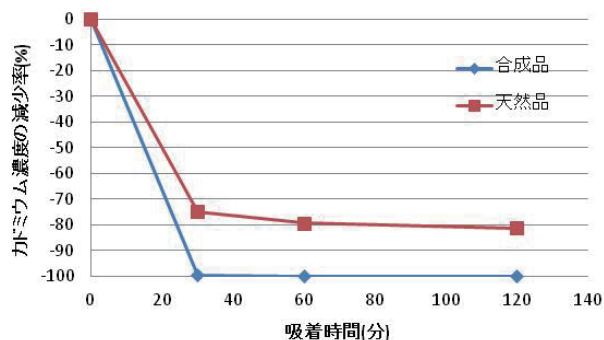


図5 ゼオライトによるカドミウムの吸着試験結果(合成品と天然品)