

Cs⁺吸着における下水汚泥溶融スラグの成分および表面処理の影響

九州大学工学部 学生会員 ○山崎弘貴 九州大学大学院工学研究院 正会員 久場隆広
九州大学大学院 学生会員 内川祐志 九州大学大学院 学生会員 上田聖也

1.はじめに

2011年3月11日の東日本大震災において発生した福島第一原子力発電所の事故により放出された大量の放射性物質 (⁸⁹Sr, ¹³⁷Cs など) は様々な環境汚染を引き起こし、東日本に深刻な問題をもたらした。また、下水道設備の普及や高度処理に伴う下水汚泥の増加による埋立地の不足やリサイクル型社会の必要性により、下水汚泥の有効利用が求められている。そこで、下水汚泥を高温で溶融し減容化することで生成される下水汚泥溶融スラグに着目し、Cs⁺吸着材としてのその有効利用を目指した。本研究ではスラグの成分、表面処理の際の処理条件がCs⁺吸着能に及ぼす影響を検討した。

2.実験方法

2.1 表面処理方法

粒径 30~75 μmのスラグに SiO₂ (質量比 0, 10, 20, 30, 40%) を添加した混合物に NaOH (0, 0.1, 0.5, 1mol/L) を固液比 1 : 1 で加え、ホットプレート上で 24 時間加熱 (80, 120℃) した。加熱後に純水で洗浄し、洗浄液が中性であることを確認した後、110℃で 6 時間乾燥させた。

2.2 製造場所の異なるスラグを用いた Cs⁺吸着実験

本実験では日本国内の異なる五か所で生成されたスラグを用いた。各スラグの成分分析 (エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 SHIMADZU EDX7000) とともに、磁石を用いてスラグの磁性を調べた。表面処理 (120℃, 24h, SiO₂40%添加, NaOH 濃度 1mol/L) を施したスラグあるいは未処理スラグと Cs⁺ (20mg/L) 溶液を固液比 1 : 100 で混合し、20℃恒温下、24 時間振とう接触を行った。その後、原子吸光分光光度計 (SHIMADZU AA-7000) を用いて Cs⁺濃度を測定し、吸着量を算出した。

2.3 表面処理条件の異なるスラグによる Cs⁺吸着実験

本実験では粒径 30~75 μmのスラグ A を使用した。各条件で表面処理を施したスラグと Cs⁺溶液 (400mg/L) を固液比 1 : 100、20℃恒温下で 24 時間振とう接触させた後、各スラグの Cs⁺吸着量を算出した。

3.実験結果及び考察

3.1 スラグの成分と Cs⁺吸着能の関係

表-1 に各スラグの成分および磁性の有無、図-1 に各

スラグの単位質量当たりの吸着量を示す。図-1 から、スラグ A, B, C, E は表面処理を施すことで Cs⁺吸着量が大幅に増加するとともに Cs⁺に対して高い吸着量を示した。藤田ら¹⁾によるとスラグに熱アルカリ処理を施すことで表面の一部にゼオライトが生成される事が明らかになっている。ゼオライトは Cs⁺の吸着に非常に有効であり、熱アルカリ処理で Cs⁺の吸着量が大幅に増加した事から、本実験でもスラグ表面にゼオライトが生成されたと考えられる。しかしながら、スラグ D は他のスラグと比べて Cs⁺吸着量が低だけでなく表面処理による Cs⁺吸着量の増加量も小さい。このことは、スラグ D が他の 4 スラグと比べて Al 含有率が高いためだと考えられる。表-1 の各スラグの成分分析結果から、スラグ D は 5 種のスラグの中で唯一 Si < Al となっている。この結果から、スラグに表面処理を施すことでスラグ表面に生成されるゼオライトが十分に生成されなかった、もしくは、生成されたゼオライトが Cs⁺吸着に適したものではなかったのではないかと考えられる。また、Si の含有量と比べ、Ca の含有量も大きい。永石²⁾によると Ca を大量に有するスラグに熱アルカリ処理を施しても、カルシウムシアノシリケートの生成によりゼオライトの生成が困難であることがわかっている。本実験においても、以上の二点からスラグ D は吸着量が低かったと考えられる。

次に、磁石を用いたスラグの磁性評価の結果 (表-1) から、スラグ A, B, E は強い磁性を示した。またこの 3 種のスラグは高い Cs⁺吸着量を示したことから、Cs⁺吸着後、水溶液からのスラグの磁性分離が可能であるため、Cs⁺除去・回収に適したスラグであるといえる。

表-1 スラグ別成分分析及び磁性の有無

	Fe	Ca	Si	Al	磁性 [*]
スラグA	48.0	17.1	9.0	4.1	99.8
スラグB	43.2	10.4	15.1	7.9	99.9
スラグC	17.0	30.8	32.2	3.4	21.6
スラグD	5.3	29.8	12.3	23.7	0.0
スラグE	25.8	27.3	16.9	8.0	99.9

^{*}: 磁石による分離率(%)

(%)

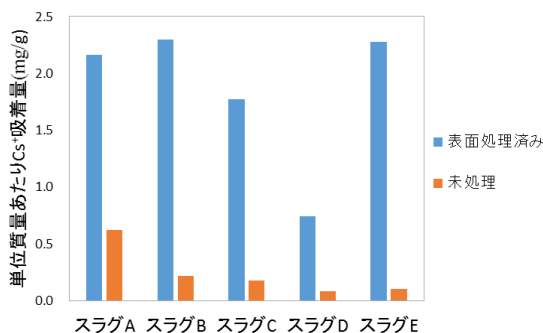


図-1 スラグ別単位質量当たり Cs⁺吸着量(mg/g)

3.2 スラグの表面処理条件による Cs⁺吸着能の違い

図-2 にスラグ A を加熱温度 120℃、加熱時間 24h、SiO₂ 添加量 (0, 10, 20, 30, 40%)、NaOH 濃度 (0, 0.1, 0.5, 1mol/L) の条件下、また、図-3 に加熱温度を 80℃にして同様に表面処理を施した後にいった Cs⁺吸着実験の結果を示す。図-2 及び図-3 から SiO₂ の添加量を増加させても Cs⁺吸着量への影響は小さいことがわかる。これは本実験で使用したスラグに含まれている Si と Al がゼオライトを生成する上で十分に含まれていたため、SiO₂ の添加量を増やしても Cs⁺吸着量の飛躍的な増加がみられなかったと考えられる。また、表面処理時に加えた NaOH の濃度が 0, 0.1, 0.5mol/L であった場合には、Cs⁺吸着量に大きな差はなく NaOH 濃度を 1mol/L にすることで、Cs⁺吸着量が大きく増加した。このことから、スラグ表面にゼオライトを生成させるための表面処理の際に、NaOH の濃度を 1mol/L にすることでケイ酸イオンとアルミン酸イオンが溶出し、ゼオライトが生成されやすい状態になったことが推測できる。

図-2 と図-3 において、加熱温度について比較すると、120℃で加熱したスラグの Cs⁺吸着量が、80℃で加熱した場合と比べてわずかながら大きい。このことから、加熱温度 120℃での条件下の方がケイ酸イオンとアルミン酸イオンが多く溶出し、ゼオライトを生成する反応が活発に起こったのではないかと考えられる。ゼオライトの主成分は SiO₂ と Al₂O₃ である。Si 原子を中心とし 4 つの O 原子が頂点に配置した SiO₄ 四面体と、Si を Al に置換した AlO₄ 四面体が網目構造を形成している。そのため、スラグを用いたゼオライト合成では、スラグの主成分である SiO₂、Al₂O₃ が合成におけるケイ酸イオン源およびアルミン酸イオン源となる。つまり、ゼオライトの生成には、スラグからケイ酸イオンとアルミン酸イオンを溶出させる事が重要になると考えられる²⁾。

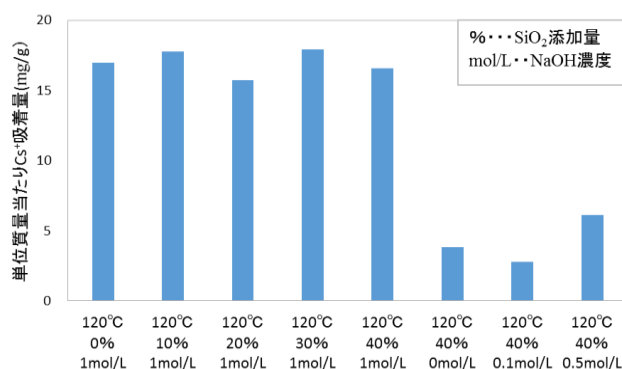


図-2 表面処理条件別 (120℃加熱) Cs⁺吸着量(mg/g)

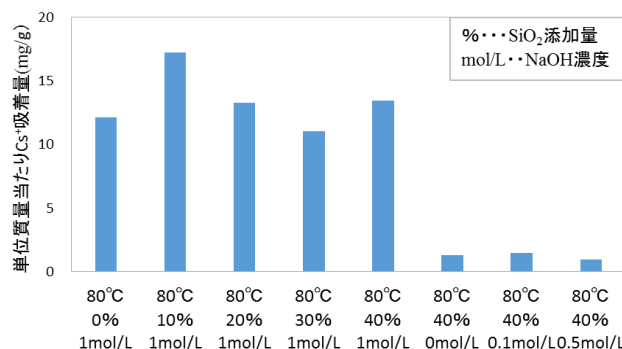


図-3 表面処理条件別 (80℃加熱) Cs⁺吸着量 (mg/g)

本研究から、スラグを加熱温度 120℃、NaOH 濃度 1mol/L の条件下で表面処理を施すことが Cs⁺吸着に有効なスラグの処理条件であることが分かった。

4.おわりに

下水汚泥溶融スラグを用いた Cs⁺の吸着実験において、スラグの成分の違い、または、同スラグの表面処理の条件を変えることにより以下の結果を得た。

- 1) 成分の異なるスラグを同条件下で表面処理を施してもスラグ中の Si と Al の比率、Si と Al に対する Ca の含有量により Cs⁺吸着量に差が生じる。
- 2) スラグの表面処理の際に加熱温度を 120℃、NaOH 濃度を 1mol/L にすることで Cs⁺吸着量が飛躍的に向上した。これはスラグからイオンの溶出が充分起こりゼオライトが生成されたためと考えられる。

参考文献

- 1) 藤田幸生、中島孝、見目誠造：溶融スラグを利用したアンモニウムイオンの吸着除去について、第 29 回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集、pp.147-149 (2008)
- 2) 永石雅基：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、長崎県窯業技術センター研究報告 (2010)