

下水汚泥溶融スラグを用いて合成したゼオライトによるCs⁺吸着能について

九州大学工学部 学生会員 ○山崎 絢 九州大学大学院工学研究院 正会員 久場隆広 藤林恵
九州大学大学院工学府 学生会員 藤川勇太 山田悠斗 石田直也

1. 序論

東北地方太平洋沖地震により発生した福島第一原発の事故で、大量の放射性物質が環境中に放出された。特に ¹³⁷Cs の半減期は約 30 年と長く、長期的に環境へ負荷を与え続けるため、環境中の Cs⁺ を除去する技術が必要とされている。

一方で、下水汚泥を含む汚泥は日本で排出される産業廃棄物の約 42% を占めており、排出量の削減が必要である。下水汚泥のうち 9% が溶融され、得られる汚泥溶融スラグは埋め立てや建築資材として利用されているが、埋め立て処分にも限界があり、新しい有効活用の方法が求められている。

豊原ら¹⁾は、下水汚泥溶融スラグを熱アルカリ処理することで高い Cs⁺ 吸着能を発揮するゼオライトを合成した。これにより、Cs⁺ 吸着能は約 9 倍となる一方で、Na⁺ や K⁺ などの高濃度の陽イオンが共存する場合には Cs⁺ 吸着が著しく阻害され、吸着能が低くなることを示した。

これらを参考に、下水汚泥溶融スラグを用いて高い Cs⁺ 吸着能を発揮するゼオライトの合成条件を明らかにするため、処理温度やスラグの産地などの条件を検討した。また吸着能評価として CsCl aq 及び陽イオン共存 CsCl aq からの Cs⁺ 吸着実験を行った。

2. 実験方法

2-1. 熱アルカリ処理温度の影響

スラグの熱アルカリ処理の温度が Cs⁺ 吸着能に及ぼす影響について検討した。

製造場所 F (表 1) のスラグ粉末 5g を高圧用反応分解容器(HU-100 三愛科学株式会社)に取り、1mol/L の NaOH aq を固液比 1:8 となるよう加えた。次に、反応分解容器を密封し、乾熱滅菌機を用いて 120℃・150℃・180℃でそれぞれ 24 時間加熱を行なった。メンブレンフィルターと吸引ろ過装置を用いてろ過し、pH が 7~8 となるまで純水を加えて洗浄した。スラグを蒸発皿に移し、110℃で 6 時間乾燥を行い、その後、乳鉢中ですり潰した。最後に分級を行い、粒径が 75 μm 以下の処理スラグ試料を得た。

表 1. 各種スラグの成分

製造場所	成分(モル%)					Al/Si比
	Fe	Si	P	Ca	Al	
F	48.0	9.05	13.1	17.1	4.09	0.45
H	17.0	32.2	6.06	30.8	3.37	0.10
S	5.29	12.3	22.0	29.8	23.7	1.93
O	43.2	15.1	14.5	10.4	7.87	0.52
T	25.8	16.9	11.4	27.3	7.98	0.47

2-2. 産地別スラグに対する熱アルカリ処理

表 1 より、下水汚泥溶融スラグの成分は産地により異なっていることがわかっている²⁾。そこで、産地別のスラグが Cs⁺ 吸着能に与える影響を検討した。乾熱滅菌器を用いた加熱温度を 180℃として、2-1 と同様の処理を行った。

2-3. Cs⁺ 吸着実験

2-1, 2-2 で作成した処理試料を対象に、100mg-Cs/L・400mg-Cs/L の塩化セシウム溶液（それぞれ Cs100, Cs400 とする）を用いて吸着実験を行った。また、陽イオン共存下における Cs⁺ 吸着能の検討のため、Na または K が 100・500・1000mg/L の濃度となる塩化ナトリウムまたは塩化カリウム溶液を 40mg/L の塩化セシウム溶液にそれぞれ混合し（Na100, Na500, Na1000, K100, K500, K1000 とする）吸着実験を行った。

実験条件は、固液比 1:100、25℃恒温下、130rpm、振とう接触時間を 2 時間とした。振とう接触前後の溶液中の Cs⁺ 濃度を、原子吸光分光光度計 (SHIMADZU, AA-7000) を用いて測定し、得られた結果から吸着量を求めた。

3. 実験結果・考察

3-1. 熱アルカリ処理温度の影響

図 1 に、熱アルカリ処理温度を変えた製造場所 F (表 1) のスラグの Cs⁺ 吸着能を、図 2 に陽イオン共存下における Cs⁺ 吸着能を示す。図 1 より、Cs100 の場合、吸着率はどの温度においても 100% となった。Cs400 では、温度が高くなるにつれ Cs⁺ 吸着量が上昇した。Cs100 の吸着率がどの温度でも 100% となったことから、陽イオン共存実験に用いた 40mg-Cs/L の塩化セシウム溶液に対する吸着率も 100% となると考えられる。また図 2 より、Na⁺ 共存下と K⁺ 共存下の吸着能を比較すると、Na⁺ 共存下の Cs⁺ 吸着能の方が高くなっており、吸着阻害の影響は K⁺ の方が大きくなると分かった。こ

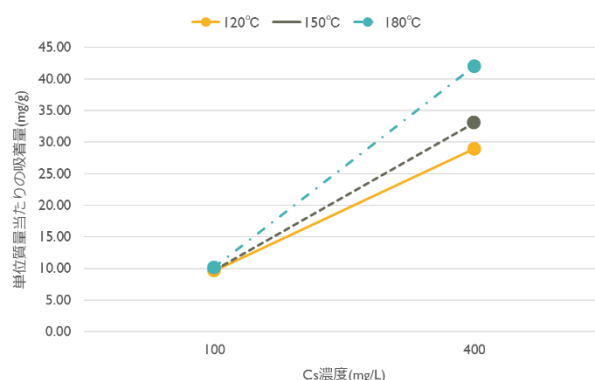


図 1. 処理温度が Cs⁺ 吸着能に与える影響

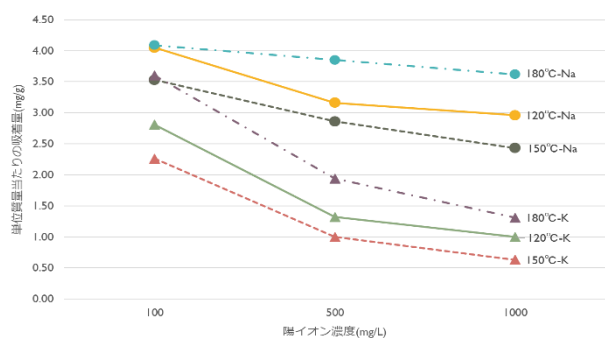


図2. 陽イオン共存下における
処理温度がCs⁺吸着能に与える影響

れは、ゼオライトの吸着選択性がCs⁺>K⁺>Na⁺の順で大きく、同濃度であれば優先的に吸着されやすい³⁾ことから説明できる。

3-2. 産地別スラグのCs⁺吸着能

図3に産地別スラグのCs⁺吸着能、図4にNa⁺共存下でのCs⁺吸着能、図5にK⁺共存下でのCs⁺吸着能を示す。Cs⁺吸着能はFスラグが最も高くなり、

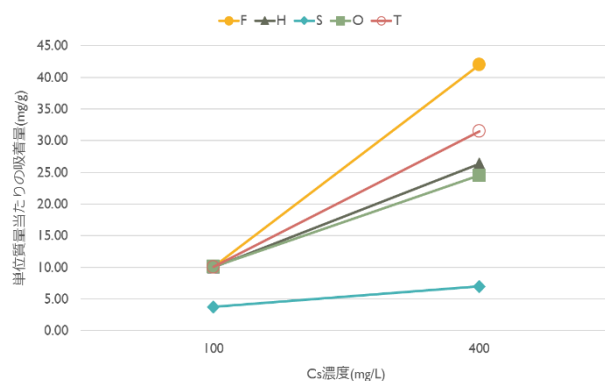


図3. 各種スラグのCs⁺吸着能

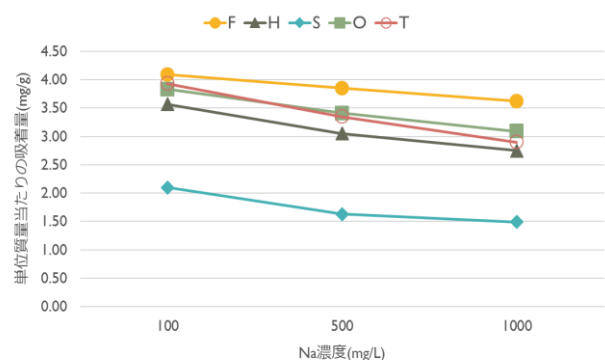


図4. 各種スラグのNa⁺共存下におけるCs⁺吸着能

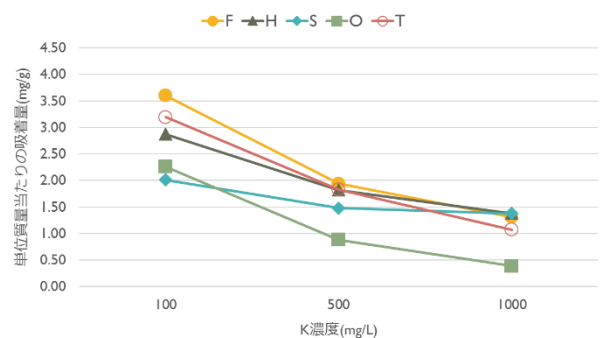


図5. 各種スラグのK⁺共存下におけるCs⁺吸着能

Sスラグが最も低くなった。Na⁺共存下においてはOスラグとTスラグはほとんど同じ挙動を示したが、K⁺共存下においては、K⁺濃度が500mg/L以上の時、Oスラグが最も低いCs⁺吸着能を示した。

ゼオライトの性質を表す指標にAl/Si比がある。モルデナイトのようなCs選択吸着性が高いゼオライトを作る場合、処理前のスラグのAl/Si比(モル比)が0.085~0.120程度になることが望ましいと考えられている⁴⁾。表1より、Hスラグが最もCs選択吸着性が高いゼオライトを合成できると予想したが、実際には高い吸着能は示さなかった。下水汚泥溶融スラグにはFeやP、Caがゼオライトの基本構造となるSiやAlよりも多く含まれているため、それらがCs⁺吸着に影響を与えていると考えられる。また、表1よりFeの含有率はF、O、T、H、Sの順で大きくなっており、図3より多少の誤差はあるもののCs⁺吸着能もほぼ同じ順になっている。これより、FeがCs⁺吸着に与える影響は比較的少なく、PやCaといった不純物が与える影響を検討する必要があると考えられる。

4. 結論

スラグに120°C・150°C・180°Cで熱アルカリ処理を行い、処理温度がCs⁺吸着能に及ぼす影響を評価した。また、F・H・S・O・Tスラグに対して180°Cで熱アルカリ処理を行い、産地別のスラグがCs⁺吸着能に与える影響を評価した。

- (1) 熱アルカリ処理の温度を上げることで吸着能は向上した。
- (2) 熱アルカリ処理スラグの陽イオン共存下でのCs⁺吸着能は、共存イオン濃度の上昇に伴い低下した。また、吸着阻害の影響はNa⁺よりK⁺が大きくなった。
- (3) スラグは産地により吸着能にばらつきがあった。このうち、吸着能はFスラグが最も高くなり、Sスラグが最も低くなった。しかし、K⁺濃度が500mg/L以上の時は、Oスラグが最も低くなった。PやCaなどの不純物が与える影響を検討する必要がある。

参考文献

- 1) 豊原悠作、Cs吸着を目的とした汚泥溶融スラグからのゼオライト合成、九州大学修士論文、2019
- 2) 上田聖也、熱アルカリ処理スラグによる水、土壤環境中からのCs吸着除去、九州大学修士論文、2017
- 3) 柳井弘、加納正吉、吸着および吸着剤、技報堂、p. 417、1969
- 4) Hiromichi AONO, *et al.* Synthesis of mordenite and its composite material using chemical reagents for Cs decontamination, Journal of the Ceramic Society of Japan 124 [5], pp.617-623, 2016