

# 浄水発生土を原料とした水熱合成反応によるゼオライト製造法の基礎検討

## Study on Zeolite Production Method utilizing the Wasted Sludge from Water Purification Plant by Hydrothermal Crystallization Method

○芳賀 鉄郎, 圓佛 伊智朗, 渡辺 昭二, 武本 剛

(株)日立製作所 電力・電機開発研究所

Tetsurou Haga, Ichirou Embutsu, Shouji Watanabe and Takeshi Takemoto

Power & Industrial Systems R & D Laboratory, Hitachi, LTD.

### Abstract

This paper describes “zeolite” production method that aims at recycling wasted sludge from water purification plants. The appropriate production conditions (reaction time, temperature, etc.) were investigated experimentally in terms of CEC (cation exchange capacity) and production cost. Furthermore, additional dosing of silicate so as to raise the CEC was also discussed here in order to make the artificial zeolite produced in this study more competitive with natural zeolite.

**Key Words:** zeolite, wasted sludge, water purification plant, recycle, cation exchange capacity(CEC)

### 1. 緒言

浄水場で取水した原水中の濁質及びフミン質等の有機物は凝集沈殿処理によって除去され、その後、脱水処理されて発生土として回収される。発生土の主成分は濁質に由来する $\text{SiO}_2$ と凝集剤に由来する $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなり、他に有機物を含むが、そのままの性状では有用物としての付加価値が低い。このため、一部は有効利用されているものの、大半は産業廃棄物として埋立て処分されている<sup>1)~2)</sup>。しかし、処分コスト及び埋立て地の残余年数の減少等の問題から、発生土の有効利用の重要性が高まっており、機能性を付加した形態での活用が望まれている。

そこで、発生土の主成分が結晶性アルミノ珪酸塩からなるゼオライトと成分を同じくすることに着目し、発生土を原料として陽イオン交換能等の機能性を有するゼオライトへの転換を検討した<sup>3)</sup>。ゼオライト製造には水熱合成反応が適用でき、この場合、ゼオライト化反応は、原料からのSi, Al溶出と水和ゲルの形成及びその後続くゼオライト結晶核の生成と成長によって進行する。

ところで、ゼオライトの性能評価基準の一つであるCEC(Cation Exchange Capacity:陽イオン交換容量)は、反応時間、温度及び発生土からのSi, Al溶出原料組成比に依存すると考えられる。従って、天然ゼオライト相当品またはそれ以上の高CEC値を得るためには、これらの影響について明らかにする必要がある。

本報告では、施肥能を有するカリウム系アルカリ剤を用い、発生土からのゼオライト製造の適正操作条件を明らかにする目的で、ゼオライト化に及ぼす反応時間、温度の影響及びゼオライト原料となるSi, Al溶出特性、更に、発生土へのSi源補充剤の有用性について実験的に検討した結果について述べる。

### 2. 実験装置及び方法

#### (1)ゼオライト化調製実験

Fig.1 に発生土のゼオライト化調製に用いた実験装置の概要を示す。装置は耐圧 2.0MPa のオートクレーブで、内容積 300ml の反応容器 (SUS316) とヒータ及び試料を混合する攪拌機からなる。実験は、無焼成の発生土にアルカリ剤 (KOH) を混合して昇温し、設定反応温度に到達した時点から所定の時間、水熱合成反応を継続させて行った。実験終了後、常温まで冷却して反応を停止させ、その後、ゼオライト化発生土を反応容器から取出して乾燥させ最終生成物を得た。ゼオライト化発生土の評価は、ショウレンベルガー法に準じて CEC を測定して行った。Tab.1 に供試発生土の組成、Fig.2 に浄水発生土の外観を示す。

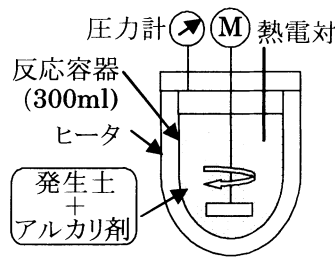


Fig.1 試験装置の概要



Fig.2 浄水発生土の外観

Tab.1 浄水発生土の組成例

成分	含有量 (wt%)
水分	53.1
VTS*	29.4
SiO <sub>2</sub>	35.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.9

\* VTS: Volatile Total Solids

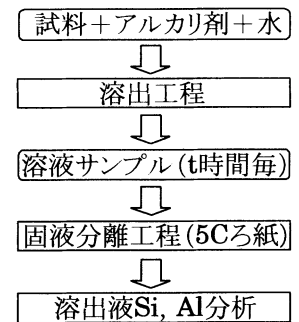


Fig.3 Si, Al溶出試験手順

## (2) 発生土及び Si 源補充剤からの Si, Al 溶出実験

Si, Al 溶出実験は、Fig.3 に示す試験手順に従い供試発生土にアルカリ剤 (KOH) を混合すると共に蒸留水を添加して行い、所定時間毎にサンプルした混合溶液を固液分離し、ろ液中の Si, Al を ICP-MS (パーキンエルマー社, オプティマ 3300XL) で分析して溶出量を求めた。なお、Si 源補充剤 (珪藻土, 珪砂) からの Si 溶出実験も上述した方法に倣った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 アルカリ剤添加比と CEC 値の関係

高 CEC 値のゼオライト化発生土を得るためには、発生土に対するアルカリ剤添加比を適正值に維持する必要がある。そこで、ゼオライト化発生土の CEC 値に及ぼすアルカリ剤 (KOH) 添加比の影響について調べた。Fig.4 に結果を示す。アルカリ剤添加比を高くするに従い CEC 値は向上するが、添加比 0.2 (g/g・発生土) 以上で CEC 値は一定となる。一方、ゼオライト化発生土の pH も CEC 値に対応して添加比 0.2 (g/g・発生土) 以上で上昇が緩やかになり、該添加比が KOH を使用した場合の適正值となる。

### 3.2 ゼオライト化発生土の CEC 値に及ぼす反応時間及び反応温度の影響

ゼオライト化発生土を製造する上で、反応時間及び温度は性能や製造コストに影響する重要な操作因子となる。そこで、CEC 値に及ぼす反応時間及び反応温度の影響について調べた。

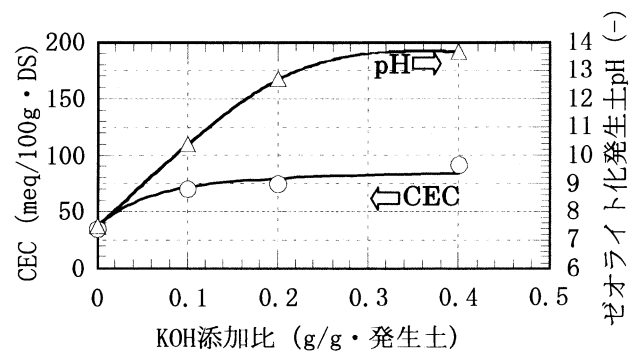


Fig.4 アルカリ剤(KOH)添加比とCEC値の関係 (反応温度:90℃, 反応時間:2h)

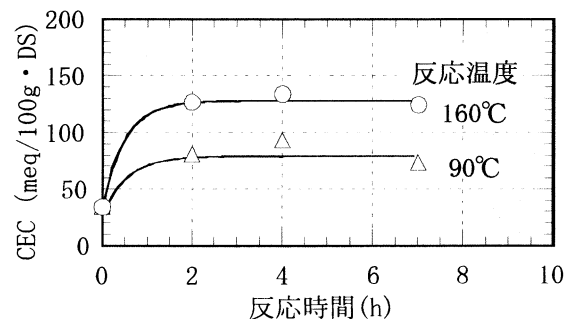


Fig.5 CEC値に及ぼす反応時間の影響 (KOH添加比:0.2g/g・発生土)

Fig.5に反応時間の影響の結果を示す。何れの反応温度においても、最大CEC値となる最短の反応時間は2hとなり、該時間が適正值となる。Fig.6にCEC値に及ぼす反応温度の影響を示す。反応温度が120℃以上になると、温度が高くなるに従いCEC値が向上するが、160℃以上に達するとCEC値は一定となる。これは、反応温度が低い領域ではゼオライトの結晶化反応自体が起こり難くなってイオン交換能の発現に必要な準安定相結晶の生成が低下するが、反応温度が高くなるに従い結晶化が進行するためCEC値が高くなると考えられる。従って、過剰な熱エネルギーの供給を抑制して低コストにてゼオライト化発生土を製造するためには、160℃以下での反応温度が適正操作温度となる。

### 3.3 発生土からのSi, Al溶出特性

上述したゼオライト製造法で得られるゼオライト化発生土のCEC値は、約130(meq/100g・DS)と天然ゼオライトのCEC(良好のもので最大150mq/100g・DS前後)と比較して低い。ゼオライト化には発生土からのSi, Al溶出原料組成比が影響することから、発生土からのSi, Al溶出特性について調べた。

Fig.7に発生土からのSi, Al溶出特性を示す。KOH添加比の増加に伴いpHは高くなり、添加比0.3(g/g・発生土)で最大pH(約14)となる。このとき、Alの溶出量は約8000(mg/l)となる。これに対して、Siは約200(mg/l)溶出するのみで、Alと比較して約1/40と少なく、発生土からのSi, Alの溶出量の関係はSi≫Alとなることが分った。ここで、Fig.7の結果を基にSi, Alの溶出開始pHについて調べた。Fig.8に示すように、AlはpH10.5以上に達した時点から溶出し始め、その後pHが高くなるに従い溶出量が増加する。これに対して、SiはpH12以上に達した時点から溶出し始め、AlとSiの溶出開始pHは異なる。従って、溶出Si, Al原料を基にゼオライト化反応を良好に遂行するためには、Si, Alが共存して溶出するpH(12以上)に維持することが重要な操作条件となる。

### 3.4 Si源補充剤のSi溶出特性

上述した発生土からのSi, Al溶出特性の関係から高CEC値のゼオライト化発生土を製造するためには、不足するSi分を補充してケイバン比(Si/Alモル比)を適正值(理論的には1)に維持する必要がある。そこで、適正なケイバン比にとって効果の高いSi源補充剤を調べるため、選定したSi源補充剤(珪藻土, 珪砂)のSi溶出特性について、Fig.3の手順に従いアルカリ剤としてKOHを用いて調べた。Fig.9に結

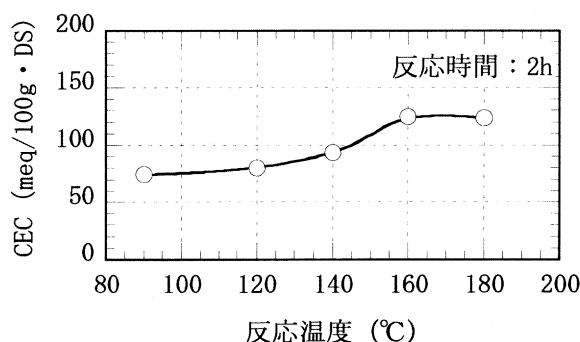


Fig.6 CEC値に及ぼす反応温度の影響 (KOH添加比:0.2g/g・発生土)

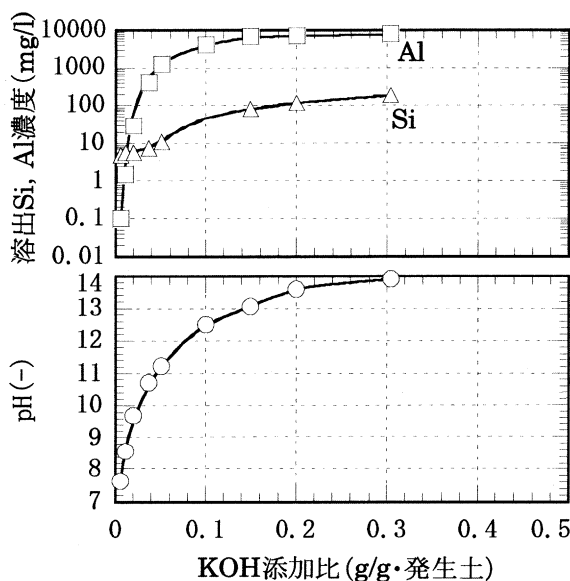


Fig.7 発生土からのSi, Al溶出特性 (溶出時間:22℃, 溶出時間:60min)

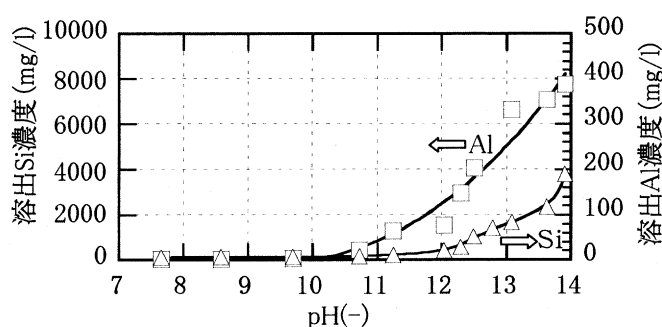


Fig.8 発生土からのSi, Al溶出量に及ぼすpHの影響

果を示す。珪藻土からの Si 溶出量は溶出温度の影響を受けないで一定値を示し、溶出量は約 22000 (mg/l) となる。これに対して、珪砂は 120°C 以上の高温域に達した時点から溶出し始め、その後温度が高くなるに従い溶出量が増加する。しかし、160°C 以上になると溶出量は略一定となり、180°C における溶出量は約 9000 (mg/l) となる。両者の Si 溶出特性を比較すると、より低い温度で高い溶出濃度が得られる珪藻土の方が、発生土への Si 源補充剤として適していることが分かった。

### 3.5 CEC 値に対する Si 源補充剤添加の効果

発生土への Si 源補充剤として珪藻土が優れていることから、発生土に対する珪藻土添加比を変えてゼオライト化反応を行い、Si 分添加の効果を CEC 値の面から評価した。Fig.10 に珪藻土添加比とゼオライト化発生土の CEC 値の関係を示す。珪藻土を添加することによって CEC 値の向上が認められ、最大 CEC 値は、反応温度 90°C において約 150 (mq/100g・DS)、160°C において約 190 (mq/100g・DS) となり、無添加時の CEC 値 (75meq/100g・DS) と比較して 2 倍 (90°C) から 2.5 倍 (160°C) 向上する。この結果、発生土への珪藻土添加による Si 源補充によって、天然ゼオライト相当品またはそれ以上の CEC 値を有するゼオライト化発生土が製造できることを確認できた。

### 4.まとめ

浄水発生土を原料として水熱合成反応によるゼオライト製造法について実験的に検討した。この結果、反応時間 2h、反応温度 160°C 以下が低コストで高 CEC 値が得られる適正操作条件となる。一方、発生土からのゼオライト原料となる Si, Al の溶出関係は、 $Si \ll Al$  となり Si が溶出し難く、両者を共存させて溶出させるためには、pH12 以上に維持することが重要な操作条件となる。また、発生土からの Si 分溶出不足対応策として、Si 溶出特性に優れた珪藻土を補充して Si/Al 比を調整することにより、天然ゼオライト相当品、またはそれ以上の CEC 値を有するゼオライト発生土を製造できることを明らかにした。

### 5.参考文献

- 1) 日本水道協会水道統計編集専門委員会:水道統計の経年分析:水道協会雑誌, 第 70 巻, 第 8 号(第 803 号), pp38-pp41(2001-8)
- 2) 中村 高也, 他 3 名:浄水汚泥の再利用等に関する調査:第 49 回全国水道研究発表会講演集, pp210-pp211 (1998-5)
- 3) 芳賀 鉄郎, 他 2 名:水熱合成反応による浄水発生土からのゼオライト製造法の検討:第 54 回全国水道研究発表会講演集, pp220-pp221(2003)

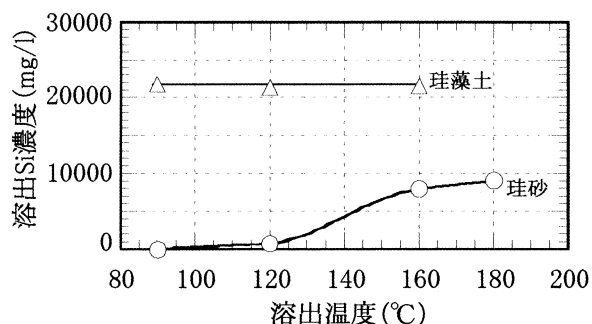


Fig.9 Si源補充剤(珪藻土, 珪砂)のSi溶出特性比較 (溶出時間:60min, 溶出pH, アルカリ剤:KOH)

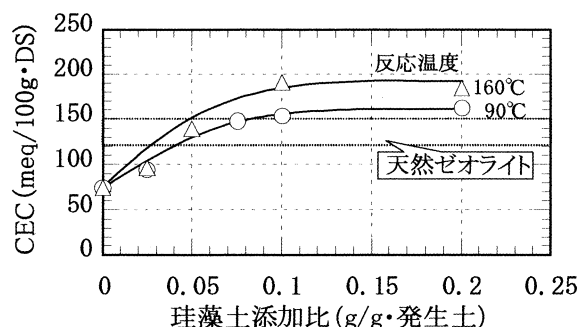


Fig.10 珪藻土添加比とゼオライト化発生土のCEC値の関係 (反応時間:2h, アルカリ剤:KOH 0.2g/g・発生土)