軽石およびシラスから重金属吸着剤の合成について

泊 正雄・坂 本 栄 治*

(麻生セメント(株) 田川工場
*近畿大学 第二工学部 工業化学科)

Synthesis of the Adsorbent for Heavy Metal Ions from Pumice and Shirasu

By

Masao TOMARI and Eiji SAKAMOTO*

(Aso Cement Co. Ltd., Tagawa Factory, *Kinki University)

The adsorbent for heavy metal ions was synthesized by the hydrothermal treatment of pumice or shirasu and sodium hydroxide-sodium chloride solution.

The synthesized adsorbent was identified by the X-ray diffraction method, and its cation exchange capacities were measured. The adsorption capacities of the synthesized adsorbent were 0.4~1.9 meq/g for Cu, Cr, Cd etc.

[Received July 15, 1972]

1. ま え が き

昭和 46 年 5 月公害防止法が施行され、工場廃水および鉱山排水中の重金属は、きびしく規制¹⁾された。

これらの除去には一般にイオン交換樹脂が用いられているが、価格は高いようである。このため、鹿児島県古江産の軽石およびシラスを水酸化ナトリウム溶液などで処理して重金属吸着剤の合成を行なったので、その結果につき報告する。

2. 試 験 方 法

2.1 原料および処理

使用原料としては鹿児島県古江産軽石およびシラスで、その化学分析値およびアルカリ可溶成分の分析値を表-1 に示す。

この軽石およびシラスを乾燥後、クラッシャーで 5 mm 以下に粗砕後、さらに 0.6 mm 以下に粉碎した試料 50 g を、濃度の異なる水酸化ナトリウム溶液および水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合溶液 200 cc

表-1 軽石、シラスおよびこれらの可溶成分の分析値。(%)

試 料	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
軽 石	4.6	70.1	15.1	2.2	2.1	0.5	3.1	2.9	100.6
シラス	0.3	76.1	13.1	1.7	1.0	0.3	3.4	3.3	99.2

試 料	In. sol	可 溶 成 分					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
軽 石	46.6	42.0	7.8	1.1	0.7	0.3	51.9
シラス	43.9	44.1	8.7	1.3	0.7	0.3	55.1

で時間、温度を変えて処理した。処理生成物は洗浄後、105°~110°C で乾燥した。処理生成物の同定は粉末 X 線回折法(東芝(株)製 AOG-102 型)によって調べた。

測定条件は次のようである。

radiation/filter Cu/Ni, voltage 30 kV, current 16 mA, scale factor 4, multiplier 1, time constant 2, slits 1-1-0.3 mm, scanning speed 1°/min, chart speed 10 mm/min.

2.2 塩基置換容量の測定²⁾

塩基置換容量は約 100 メッシュの試料 1 g を石英粉末 8 g とよく混合し、浸出管に入れ、1 N 酢酸アンモニウム溶液(pH 7) 100 mL, 80% エタノール(pH 7) 50 mL, 10% 塩化カリウム溶液 100 mL の順に浸出させ、最終浸出液中の NH₄⁺ をセミマイクロエルダール法で定量した。

2.3 重金属の吸着

蒸留水にそれぞれ硫酸銅、塩化カドミウムおよびクロ

図-1 吸着試験装置の略図。

ム酸カリ（亜硝酸ソーダ、硫酸で6価のクロムを3価にして）を溶解し、10 ppmの銅、クロムおよびカドミウム溶液を作り、図-1に示す装置で、50 cc づつ濾過し、各濾液につき濃度を測定した。なお銅、カドミウムは原子吸光分析器（日立（株）製 202 型）で、クロムは吸光光度分析器（島津（株）製 20 型）で測定した。

3. 結果と考察

3.1 アルカリ処理による生成物

軽石およびシラスの水酸化ナトリウム溶液、水酸化ナトリウムと塩化ナトリウム混合溶液による処理により、ゼオライト類似物質が生成するが、その生成量は処理時間、アルカリ濃度、温度によって異なる。

図-2 水酸化ナトリウムの濃度と合成時間の変化による軽石からのアルカリ処理生成物およびソーダライトのX線回折図。

アルカリ処理生成物のX線回折図の一部を図-2に示す。アルカリ濃度の低い場合には7.19, 5.05, 3.20 Åなどの新しい回折線が認められるが、これらの回折線はゼオライトの一種である Sodium Aluminum Silicate Hydrate³⁾の回折線とほとんど一致することから、軽石およびシラスは、アルカリ処理によって、Sodium Aluminum Silicate Hydrateに変化することが認められた。アルカリ処理生成物およびソーダライトのX線回折結果を表-2に示す。

アルカリ濃度が高くなるにつれて、ソーダライトの回折線が認められ、4 N以上ではゼオライト類似のアルカリ処理生成物の回折線はほとんど認められず、ソーダライトと原料に含まれていた石英、斜長石の回折線のみが認められる。

アルカリ濃度とアルカリ処理生成物およびソーダライトの生成量の関係を図-3に示す。

表-2 軽石のアルカリ処理生成物およびソーダライトのX線回折結果。

軽石の NaOH (2 N 液) 18 時間 アルカリ処理生成物			Sodium aluminum silicate hydrate (Zeolite) ASTM card No. 12-0195 ³⁾		
$d(\text{\AA})$	I/I_0	Min ^{*1)}	$d(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)
9.56	27	Z	9.5	60	001
8.27	13	Z	8.2	40	101
7.19	66	Z	7.2	80	200
6.96	11	Z	7.0	40	020
5.60	9	Z	5.6	40	201
5.42	8	Z	5.4	20	211
5.05	43	Z	5.0	80	220
4.71	8	Z	4.68	20	102
4.51	7	Z	4.50	20	310
4.33	14	Z	4.34	80	112
4.09	42	Z	4.08	80	311
3.88	9	Z	3.88	40	212
3.57	15	Z	3.58	60	400
3.44	8	Z	3.45	60	222
3.35	16	Z, Q	3.35	60	312
3.23	27	F, Z	3.24	60	013
3.20	100	F, Z	3.19	100	420
2.93	12	Z	2.93	80	203
2.70	33	Z	2.73	60	223

* 1) F: 斜長石, Q: 石英, Z: アルカリ処理生成物

軽石の NaOH (2 N 液) 30 時間 水熱処理物 ソーダライト			Sodalite ASTM card No. 3-0338 ³⁾		
$d(\text{\AA})$	I/I_0	Min ^{*2)}	$d(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)
6.34	48	S	6.3	17	110
4.42	23	S	4.42	3	200
3.64	100	S	3.63	100	211
3.35	23	Q			
3.23	24	F			
3.20	37	F			
2.81	81	S	2.81	5	310
2.56	30	S	2.56	13	222

* 2) S: ソーダライト, Q: 石英, F: 斜長石

水酸化ナトリウム濃度が2 Nで105~110°C, 18時間処理の場合、アルカリ処理生成物の生成量は最大となり、4 N以上ではソーダライトが非常に早く生成する。

また、塩化ナトリウムの影響は図-4に示すように、水酸化ナトリウム2 N液100 mlに塩化ナトリウムを5 g添加した混合液で105~110°C, 18時間処理でアルカリ処理生成物の生成量が大きくなる。

また、軽石のアルカリ処理生成物の化学分析値を表-3に示す。原品軽石にくらべて、アルカリ処理生成物はすべてSiO₂が減少し、Na₂O, Al₂O₃が増加している。すなわち、表-1に示したように、軽石およびシラスは可溶成分としてSiO₂が多く、アルカリ処理でSi成分が溶出し、アルカリ処理生成物の生成に伴って、Na成分が多くなるものと考えられる。

3.2 塩基置換容量

軽石、天然ゼオライトおよび軽石のアルカリ処理生成物の塩基置換容量を表-4に示す。

軽石はほとんど塩基置換能がなく、軽石のアルカリ処理生成物および天然ゼオライトはかなり塩基置換能があ

処理時間による軽石からのアルカリ処理生成物の生成量と水酸化ナトリウム濃度の関係
(温度 105°~110°C)

{ 温度 105°~110°C
処理時間 18 時間

{ 温度 105°~110°C
処理時間 24 時間

図-3 水酸化ナトリウムの濃度変化による軽石からのアルカリ処理生成物とソーダライトの生成状況。

表-3 軽石からのアルカリ処理生成物の分析値。(%)

試料	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	備考
No. 1	12.3	52.2	22.7	3.8	2.2	1.5	4.2	1.2	100.1	NaOH, 2N 液, 18 時間処理
No. 2	13.9	38.8	22.8	3.6	2.3	1.5	17.2	0.3	100.4	NaOH, 2N 液, 24 時間処理
No. 3	12.2	49.6	22.4	3.6	2.8	1.6	7.2	1.2	100.6	NaOH, 1N 液, 18 時間処理
No. 4	13.4	46.4	22.7	3.7	2.6	1.5	8.7	1.2	100.2	NaOH, 1N 液, 24 時間処理

図-4 塩化ナトリウムと水酸化ナトリウムの濃度変化による軽石からのアルカリ処理生成物とソーダライトの生成状況。

表-4 軽石、天然ゼオライトおよび軽石のアルカリ処理生成物の塩基置換容量 (meq/100 g)

試料	塩基置換容量	備考
軽石	2.5	
二ツ井産ゼオライト	144	
板屋産ゼオライト	143	
アルカリ処理生成物 No. 1	450	水酸化ナトリウム, 2N 液, 18 時間処理
" No. 2	185	水酸化ナトリウム, 2N 液, 24 時間処理
" No. 3	95	水酸化ナトリウム, 1N 液, 18 時間処理
" No. 4	150	水酸化ナトリウム, 1N 液, 24 時間処理
" No. 5	200	水酸化ナトリウム, 2N 液, 100 ml に塩化ナトリウム 10 g 添加液, 18 時間処理
" No. 6	220	水酸化ナトリウム, 1N 液, 100 ml に塩化ナトリウム 10 g 添加液, 24 時間処理

る。特に軽石のアルカリ処理生成物は非常に高くなる。

3.3 重金属の吸着

図-5 銅 10 ppm 液でのアルカリ処理生成物とソーダライトの吸着試験。(試料 0.2 g 当りの吸着量)

重金属のうち銅、クロムおよびカドミウムにつき 10 ppm 溶液で吸着試験を行なった。

なお排水基準値以下での吸着量を表-5 に示す。表-5 には比較のために陽イオン交換樹脂の吸着量を示した。さらに銅の 10 ppm 溶液でのアルカリ処理生成物とソーダライトの吸着試験結果の一例を図-5 に示す。すなわち、アルカリ処理生成物は良く吸着するが、ソーダライトはほとんど吸着しないことがわかる。

4. ま と め

軽石およびシラスは全国的に賦存し、水酸化ナトリウム溶液、水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合溶液などで、105°~110°C で、12~24 時間処理して得られるアルカリ処理生成物は重金属(陽イオン)の吸着性に富んでいるので、工場廃水や鉱山排水の水処理剤として安価に製造でき、利用できると考えられる。

試験結果を要約すると次のようである。

1) 軽石およびシラスのアルカリ処理生成物はゼオラ

表-5 軽石、天然ゼオライトおよび軽石のアルカリ処理生成物の銅、クロム、カドミウムの吸着量。(meq/g)

試料	重金属吸着量			備考
	銅	クロム	カドミウム	
軽石	tr	tr	tr	
二ツ井産ゼオライト	tr	tr	tr	
板屋産ゼオライト	tr	tr	tr	
アルカリ処理生成物 No. 1	1.5	2.8	0.7	水酸化ナトリウム, 2 N 液, 18 時間処理
” No. 2	0.7	1.6	0.4	水酸化ナトリウム, 2 N 液, 24 時間処理
” No. 3	1.0	1.6	0.6	水酸化ナトリウム, 1 N 液, 18 時間処理
” No. 4	0.9	1.8	0.4	水酸化ナトリウム, 1 N 液, 24 時間処理
” No. 5	1.4	2.4	0.7	{水酸化ナトリウム, 2 N 液 100 ml に塩化ナトリウム 10 g 添加液, 18 時間処理
” No. 6	0.8	1.6	0.5	{水酸化ナトリウム, 1 N 液 100 ml に塩化ナトリウム 10 g 添加液, 24 時間処理
Amberlite, 1 R-120 ^o	(4.2)			陽イオン吸着量 (文献値)
Dowex, 50 ^o	(4.5)			陽イオン吸着量 (文献値)

イト類似物質の Sodium Aluminum Silicate Hydrate であり、水熱合成温度、アルカリ濃度および処理時間に影響され、温度と濃度が高いと早く生成し、逆に温度と濃度が低いと長時間かかる。すなわち、水酸化ナトリウム 2 N 液, 105°~110°C, 18 時間および水酸化ナトリウム 2 N 液 100 ml に塩化ナトリウム 5 g, 105°~110°C, 18 時間処理で最高にアルカリ処理生成物を生成する。

2) ゼオライト類似物質 (アルカリ処理生成物) は銅、クロム、カドミウムなどの重金属イオンを吸着する。そして、これらの重金属イオンは良く似た吸着特性を示す。

以上の結果、軽石およびシラスのアルカリ処理生成物は重金属イオンの吸着性に富んでいるが、今後、重金属の吸着に何が寄与するか、ガス吸着能力があるかどうか

検討する予定である。

最後にこの試験を行なうにあたり、ご援助いただいた田川工場研究課の方々、X線回折でご指導いただいた山口大学 加藤敏郎博士および発表を許された麻生セメント (株) の上司に深く感謝致します。

文 献

- 1) 経済企画庁国民生活局, 水質汚濁防止法 第3条第1項の総理府令で定める排水基準 (昭和46年5月22日)。
- 2) 分析化学講座 (応用編), “土壌および肥料分析” 共立出版 (1956) p. 35.
- 3) American Society for Testing and Materials, X-Ray Powder Diffraction Data File.
- 4) 清水 博, “イオン交換樹脂” 共立出版 (1962) p. 159.
(7/15/1972 受付)