報 文

ケイ酸塩添加焼成によるクロム含有スラッジの固形化に関する基礎研究 (2)

— クロム抽出濃度に及ぼす焼成時間と酸化アルミニウム添加の影響 —

正藤 英司*・益本正憲**・服部 信*

Study on Solidification of Chromium-Containing Sludge by Heating with Silicates (2)

— Effect of Firing Time and Addition of Al_2O_3 on Chromium Extraction from Heated Mass —

Abstract

Previous work revealed that the optimum heating temperature for the solidification of Cr-contained sludge by using the ternary system of $Na_2O-CaO-SiO_2$ as a chemical fixation agent was $800-1000^\circ C$. In this report, an optimum heating period to reduce the Cr-extraction was investigated between 30–300 min at $1000^\circ C$. The leach test showed that the heating period of 30–120 min reduced the total Cr-extraction remarkably, and further extension of the period was not effective for reduction.

$Na_2O-CaO-SiO_2$ 三成分系をクロム含有スラッジ固形化剤として用いるときの妥当な焼成温度を見いだすため、前報¹⁾で Cr_2O_3 を Na_2CO_3 , $CaCO_3$, SiO_2 と調合し、 $800-1200^\circ C$ で焼成したものについて Cr の抽出試験を行った。その結果焼成温度を $800^\circ C$ から $1000^\circ C$ に上昇させると、Cr の抽出濃度を減少させるのに効果があるが、それ以上昇温しても抽出濃度の低い焼成物の組成範囲を拡張することはできないことがわかった。

本報では焼成温度を $1000^\circ C$ に固定し、焼成時間を 30–300 分と変えた。抽出試験の結果から、30 分から 120 分に焼成時間を長くすると、Cr の抽出濃度は著しく低下することがわかった。しかし、それ以上の時間延長は効果的ではない。

1. 緒 言

クロム含有スラッジにケイ酸塩を添加焼成して無害固形化するための基礎研究として、 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 三成分系を固形化剤とした実験を行っている。前報¹⁾では Cr_2O_3 をモデルスラッジとしてその含有量を 0.5 モル%一定とし、焼成時間を 2 時間に固定して種々の組

成をえらび、 $800^\circ C-1200^\circ C$ の範囲で焼成した。焼成物を粉砕して $pH=1.0, 6.0, 10.8$ の緩衝液を用いて Cr の抽出試験を行った結果、この程度の Cr 含有量では $1000^\circ C$ でもかなり良好な固定化が可能であることがわかった。

そこで今回は温度を $1000^\circ C$ に固定し、焼成時間が Cr 抽出濃度に及ぼす影響と、固形化剤に Al_2O_3 を添

* 広島大学工学部 Eiji Shoto, Makoto Hattori Faculty of Engineering, Hiroshima University Sendamachi 3, Naka-ku, Hiroshima 730

** 広島大学中央廃液処理施設 Masanori Masumoto Waste Waters-Treatment Works Center of Hiroshima University
0388-9459/81/0700-0539 \$02.00/0 ©1981 Env. Cons. Eng. Assn.

3.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系 (SiO_2 含量一定)

SiO_2 を 72.5 モル% 一定とし, Na_2O を CaO で置換していった場合の変化を調べた. No. 72, 74, 76, 78 の順に Na_2O が増加し CaO は減少する. 図-4 に結果を示した. No. 76 で 2 時間焼成の効果が顕著に認められる. No. 72, 74 で Cr の抽出濃度が比較的大きいのは, CaO 含量が多いため均一なガラス化が不十分で, 可溶性クロム酸塩が生成している可能性を示している.

3.3 その他の組成

前述の No. 21 - 78, No. 72 - 78 の組成線の間領域の組成をもつ No. 33, 34, 51, 53 の結果について述べる. 前と同様に焼成時間の効果を図-5 に示した. ここでも 2 時間以上の焼成時間延長は, Cr の溶出を低下させるのにそれほど効果がないことがわかる. No. 53 の抽出濃度が低いのは, CaO と SiO_2 の含量が比較的小さく, No. 33, 34, 51 よりもガラス化が進行しやすいためであろう.

参考までに試験した No. 88 では, SiO_2 が少なく Na_2O が多い結果として焼成物の化学抵抗性は低下し, $\text{pH}=10.8$ の条件で 30 分焼成物からの抽出濃度は約 5 ppm, 4 時間焼成でも約 3 ppm であり, 時間延長の効果はほとんど認められなかった.

3.4 焼成時間による相違のまとめ

3.1 - 3.3 に述べた結果を前報と同様に組成図の上で比較して見た. 全クロムの排出基準である 2 ppm を一応比較のための標準とした. すなわち, 図 3 - 5 から全クロムの抽出濃度が 2 ppm に達すると推定される組成を各焼成時間について内挿によって求め, これを組成三角図上で等高線的に結んだものが図-6 である. 各曲線に添えた数字は焼成時間 (分) を表わす. つまり, ある曲線にかこまれた組成であれば, その焼成時

図-5 焼成時間と最大抽出濃度

図-6 抽出濃度が 2 ppm になると推定される組成線 (数字は焼成時間分)

間で得られる焼成物からの全クロム抽出濃度が, $\text{pH}=1 \sim 10.8$ の範囲で 2 ppm 以下の値になることが予想される. もちろん, 上述の内挿に任意性が入ることは避けられないので, 図-6 の結果はあくまで本実験の範囲での推定である.

3.5 アルミナ添加の効果

処理過程で使用しているケイソウ土質ろ過剤を固化化に利用する試みとして, Cr_2O_3 をスラッジのモデルとし, 現在本学の処理施設で使用しているろ過剤のうちの # 700 と P-C-I (いずれも昭和化学工業製) で焼成固化した. 基礎組成は No. 76 とし, 表 2 に示すような組成の焼成物が得られるように適宜試薬を加えて調

表 1 ろ過剤の主成分 (重量%)

	ラジオライト # 700	ラジオライト P-C-1
SiO_2	89.2	87.8
Al_2O_3	5.2	7.0
Fe_2O_3	1.7	1.9
CaO	0.9	1.4
MgO	0.6	0.6

表 2 ろ過剤を用いた焼成物の組成 (モル%)

	No. 76	No. 76- # 700	No. 76- P-C-1
SiO_2	72.5	69.9	69.2
Na_2O	22.0	21.0	21.0
CaO	5.0	4.8	4.8
Al_2O_3		2.4	3.3
MgO		0.7	0.7
Fe_2O_3		0.5	0.6
Cr_2O_3	0.5	0.5	0.5

表 3 ろ過剤で固化した焼成物のCr抽出試験

	抽 出 濃 度 (ppm)					
	Cr (VI)			Total Cr		
	pH = 1.0	6.0	10.8	1.0	6.0	10.8
No. 76	0.16	0.18	1.08	0.20	0.33	1.20
No. 76-# 700	ND	0.19	0.14	0.52	0.42	0.52
No. 76-P-C-1	ND	ND	0.15	0.25	0.10	0.16

合した。なおろ過剤の主成分組成は表 1 に示したとおりである。調査原料を 1000℃ で 2 時間焼成し、前と同じ条件で Cr 抽出試験を行った。結果を表 3 に示す。

いずれも pH=10.8 のアルカリ側で抽出濃度を低下させる効果があることがわかる。ろ過剤間には大きな相違は見だし難いが、わずかながら P-C-I の方が抽出濃度が低くなる傾向がある。表 2 にあらわれた組成の差から Al₂O₃ の効果を推定し、再びモデル実験

を行った。すなわち、図-1 に示した 12 の組成に Al₂O₃ を 1～4 モル% の範囲で添加して焼成した。1000℃ 2 時間の焼成物の抽出試験は、No.36, 55, 76, 78 で Al₂O₃ の効果がほとんどないという結果を示した。

その他の組成でも、数例を示した図 7～9 からわかるように、pH=10.8 での抽出濃度を低下させる効果は認められるが、中性ないし酸性側ではむしろ増加する傾向が見られた。Al₂O₃ の少量添加は、Na₂O-CaO-SiO₂ 系ガラスの化学耐久性を著しく向上することが知られている。しかし、本実験では焼成温度が低いためその効果は現われていない。いずれにしても、ろ過剤を有効に利用できる見通しを得たので、現在使用中のろ過剤で実験系濃厚廃液から中和沈殿させた重金属含有物（ほとんどが Cr）を焼成固化する試験を実施中である。

本実験を行うにあたり、研究費の一部を文部省科学研究補助金（試験研究）によったことを付記し、謝意を表する。

文 献

- 1) 正藤英司, 佐藤幸司, 服部 信, 環境技術 10, 4 (1981)
(受付 S 56.1.12. 受付)

図-7 最大抽出濃度と Al₂O₃ 添加量の関係 図-8 最大抽出濃度と Al₂O₃ 添加量の関係 図-9 最大抽出濃度と Al₂O₃ 添加量の関係