

論 文

湿式ボールミル法を用いた無機性汚泥の再資源化技術の開発

崎田真一<sup>1\*</sup>・黒田龍介<sup>2</sup>・紅野安彦<sup>2</sup>・難波徳郎<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 岡山大学環境管理センター, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

<sup>2</sup> 岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

(平成 21 年 11 月 17 日受理)

Material recycling of inorganic sludge by wet ball milling

Shinichi Sakida<sup>1\*</sup>, Ryusuke Kuroda<sup>2</sup>, Yasuhiko Benino<sup>2</sup> and Tokuro Nanba<sup>2</sup>

Environmental Management Center, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Kita-ku,

Okayama-shi 700-8530, Japan<sup>1</sup>

Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology,

Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Kita-ku, Okayama-shi 700-8530, Japan<sup>2</sup>

**Abstract:** The possibility of material recycling of inorganic sludge by wet ball milling with distilled water and an ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dehydrate (EDTA·2Na·2H<sub>2</sub>O) reagent was investigated. The inorganic sludge consisted of 14.1mass% of the heat-treated sludge obtained after drying and heat treatment, 20.1mass% of active carbon, and 65.9mass% of water. The wet ball milling of the heat-treated sludge was performed using a ball mill pot and balls in air for 40 h at room temperature with the rotational speed fixed at 200 rpm. The fractions of Mn, Fe, Ni, Cu, and Zr in the specimens obtained by wet-ball-milling the heat-treated sludge decreased and those of Si and Al increased. Appropriate content of distilled water and weight of the heat-treated sludge for wet ball milling were 150 - 250 ml and 4.5 g or less, respectively. When the wet ball milling of the heat-treated sludge was performed twice, the fractions of Mn, Fe, Ni, Cu, and Zr in the specimen obtained after repeated wet ball milling remarkably decreased and that of Si increased in comparison with those in the specimens wet-ball-milled once. This suggests that the repeat of wet ball milling of the heat-treated sludge leads to a colorless specimen without colored ions such as Mn, Fe, Ni, and Cu.

**Key words:** Inorganic sludge, EDTA, Wet ball milling, Recycling

1. 緒 言

岡山県では平成 14 年から 16 年にかけて「ごみゼロガイドライン」を定め、汚泥、鉍さい、ばいじん・燃え殻を循環資源に指定している。シリカ (SiO<sub>2</sub>) を主成分とする無機性汚泥、鉍さいはセメント原料、埋戻材、路盤材として利用されているが、重金属などの有害物質と高濃度の塩化物イオンを含有することと粒度が揃っていないなどの理由から未だ多量に埋め立て処分されているのが現状である。それにより、最終処分場の残余年数も短くなってきているうえに、汚染物質の溶出により環境汚染のリスクも高まってきている。また、金属資源は無限でなく、主要な鉍物資源の耐用年数はほとんどが 80 年以下と言われている[1]。従って、これらの無機性廃棄物を再利用・再資源化可能にする技術開発が必要とされ

ている。最近では、ガラスの分相現象を利用したスラグのリサイクルに関する研究が行われている[2-4]。

無機性汚泥、鉍さいといった無機性廃棄物を再資源化するためには、骨材として使用する以外は粉砕が必要である。ボールミル処理による粉砕は、非加熱なので低エネルギー低コストで済む。また、湿式での処理が可能であり、含水率が高い試料でも処理が行える利点がある。エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) は鉄、亜鉛、鉛、ニッケル、銅、水銀など多くの金属イオンに対して極めて高い錯形成能を有し、錯体をつくることで固体からこれらの金属成分の分離を可能とする。従って、EDTA を溶解させた水溶液で湿式ボールミル処理を行えば、無機性廃棄物から非加熱で多種類の重金属を含む金属イオンを分離することができると考えられる。実際、Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-BaO-PbO-SiO<sub>2</sub>系鉛ガラスを EDTA 水溶液存在下で湿式ボールミル処理を行うことにより、鉛ガラスから Pb, Ba とともに 99.0mass%以上除去したと

\*連絡先, Corresponding author

いう結果が報告されている[5]。また、分離後に残る固体は、シリカを主成分とする安定した組成のガラス、セラミックス用原料として使用可能な粉末になると考えられる。

そこで本研究では上記の着想に基づき、EDTA水溶液存在下で湿式ボールミル処理を行うことにより、無機性汚泥から重金属を含む金属成分を分離してシリカ成分に富む粉末の回収を試みた。無機性汚泥は岡山大学環境管理センターにて無機廃液処理を行った際に排出されたもの(以下“スラッジ”という)を使用した。

## 2. 実験

### 2-1. スラッジの組成分析

本研究では、湿式ボールミル処理を行う試料として、岡山大学環境管理センターにて無機廃液処理を行った際に実際に排出された無機性汚泥(スラッジ)を使用した。このスラッジは産業廃棄物として業者委託により処理されている。環境管理センターでは凝集沈殿法により無機廃液処理を行っており、処理過程において有機物を吸着して除去するために粉末活性炭、ろ過剤として珪藻土を用いている。Fig. 1にスラッジの写真を示す。かなり細かい粉末状であり、水分をかなり含んでいた。色が黒いのは活性炭のためである。



Fig. 1. Inorganic sludge discharged by the disposal of inorganic liquid waste in Environmental Management Center, Okayama University.

スラッジの組成分析を行うために、スラッジのTG-DTA測定を最初に行った。その結果に基づいて、スラッジを100°Cで12時間加熱乾燥して水分除去を行った後粉末状にした。また、水分除去したスラッジをさらに450°Cで24時間熱処理を行い、活性炭を除去した。熱処理後得られたスラッジ(熱処理スラッジ)粉末の組成分析を蛍光X線(XRF)分析法を用いて行った。

### 2-2. 湿式ボールミル処理

湿式ボールミル処理はボールミル処理前後のスラッジ中の各元素の挙動を正確に評価するために熱処理スラッジについて行った。熱処理スラッジ、EDTA試薬、蒸留水、直径5 mmと10 mmのジルコニアボール(直径5 mm: 500 g, 直径10 mm: 441 g)を700 mlポリアミド製ポットに入れて湿式ボールミル処理を40時間、ポットの回転数200 rpmで行った。EDTA試薬量は37.224 g (0.1mol)で固定し、蒸留水量を50~300 ml、スラッジ量を2.5~10.0 gまで変化させた。

湿式ボールミル処理後、吸引ろ過法によって固液分離を行った。固液分離後に得られた粉末を50°C、3時間で完全に乾燥させた後、蛍光X線分析法により組成分析を行った。

## 3. 結果と考察

### 3-1. スラッジの組成分析

Fig. 2にスラッジのTG-DTA測定の結果を示す。TGでは測定開始(室温)から100°Cと400~450°Cにかけて重量の減少が見られる。またDTAでは400~450°Cにかけて発熱を示すピークが観察された。室温から100°Cと400~450°Cにかけての変化はそれぞれスラッジからの脱水、活性炭の燃焼に対応する。その結果に基づいて乾燥温度、熱処理温度をそれぞれ100°C、450°Cとした。乾燥後、熱処理後のスラッジ、即ち乾燥スラッジ、熱処理スラッジの写真をFig. 3と4にそれぞれ示す。乾燥スラッジの色は活性炭が残っているため黒色であったが、さらに450°Cで熱処理を行うと、徐々に活性炭による黒色の着色はなくなり24時間後にはFig. 4のような茶褐色になった。

100°C、12時間で完全に加熱乾燥させた乾燥スラッジと乾燥スラッジを450°Cで24時間熱処理した熱処理スラッジの重量測定を行った。その結果スラッジ100 g中に、水が65.9 g、活性炭が20.1 g、乾燥・熱処理後に得られる熱処理スラッジが14.1 g含まれていた。

熱処理スラッジの組成分析を蛍光X線測定により行った結果をTable 1に示す。熱処理スラッジ中の各

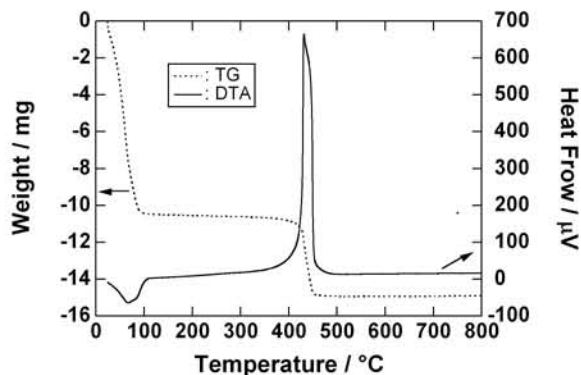


Fig. 2. TG-DTA profile of the sludge.

元素がどういう化合物から成っているかまでは分からないので、元素に対する mol 比で表示した。熱処理スラッジ中に 0.1mol%以上存在していたのは、Table 1 に示した Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zr, K, Ca, Al, Si の

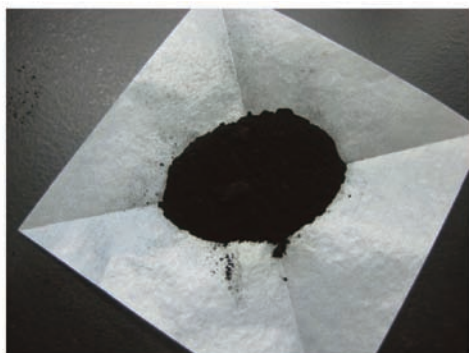


Fig. 3. Powder of dried sludge obtained by drying the sludge (Fig. 1) at 100°C for 12 hours.



Fig. 4. Powder of heat-treated sludge obtained by heat-treating the dried sludge (Fig. 3) at 450°C for 24 hours.

10 元素であった。0.1mol%未満で検出された元素も数個見られたが、これらは捨象して上の 10 元素で合計 100mol%になるように表示した。

熱処理スラッジ中で最も多いのは Si で 50.9%である。次が Fe で 31.2%を占める。あと Al, Ca が数%, Zr, Cu が 1~3%存在し、残りの元素は 1%未満であった。従って、熱処理スラッジの茶褐色は主に  $Fe_2O_3$  からのものであると考えられる。

### 3-2. 熱処理スラッジの湿式ボールミル処理

#### 3-2-1. 湿式ボールミル処理におけるボール, EDTA の効果

最初に、湿式ボールミル処理におけるボール及び EDTA の効果を調べるため、ボールのみ, EDTA 試薬のみ, そして両方ポットに入れた場合でそれぞれ湿式ボールミル処理を行った。ここでは熱処理スラッジ 3.5 g, 蒸留水は 100 ml で実験を行った。処理後得られた粉末の組成を蛍光 X 線測定で明らかにした結果を Fig. 5 に示す。ボールのみの場合は、ほとんど金属を除去できず、Si の割合もほとんど増えていない。EDTA 試薬のみの場合は、Ti, K, Al を除く金属の割合が若干減少し、Si の割合も 50.9% から 66.4% まで増加した。ボール・EDTA 試薬両方入れた場合、Ti, K, Al を除いた金属の割合が著しく減少しており、Si の割合も 75.7% まで向上した。この結果より、湿式ボールミル処理において金属成分の除去効果を上げるには、ボールと EDTA 試薬の両方が必要であることが分かる。また、ボールの熱処理スラッジへの衝突が、熱処理スラッジ表面からの金属成分の溶出を促し、

Table 1. Analyzed composition (mol%) of the heat-treated sludge (Fig. 4) by XRF measurement.

Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zr	K	Ca	Al	Si
0.3	0.7	31.2	0.6	1.5	2.3	0.7	5.3	6.5	50.9

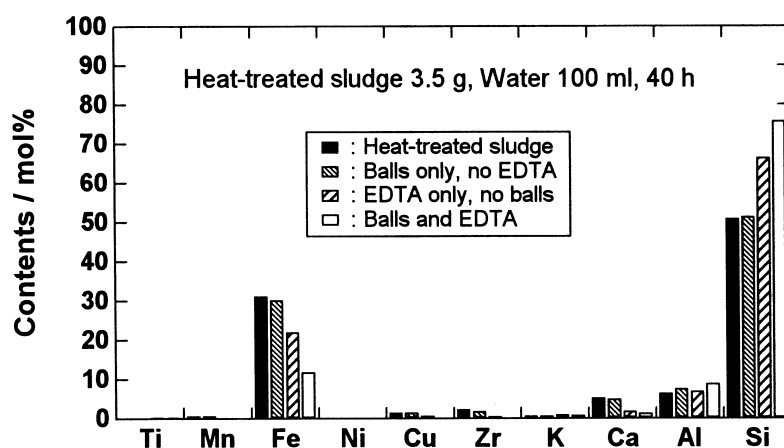


Fig. 5. Analytical compositions of the heat-treated sludge and the specimens obtained by wet-ball-milling 3.5 g of heat-treated sludge with balls only, EDTA only and balls and EDTA with 100 ml distilled water for 40 hours by XRF measurements.

溶出した金属成分をEDTAが捕捉して錯体を形成するというメカニズムにより、熱処理スラッジから金属成分が除去可能になることをこの結果は示している。なお、EDTA試薬のみで湿式ボールミル処理した場合にも、若干金属成分の除去効果が見られた。これは今回用いたスラッジの粒径が小さく、溶液と接触する表面積が大きいことから、ボールなしでもそのままスラッジ表面から金属成分が溶出しそれをEDTAが捕捉して錯体を形成したためと考えられる。

なお、この実験以降の湿式ボールミル処理は、ボールとEDTA試薬の両方を用いて行った。

### 3-2-2. 蒸留水量の影響

熱処理スラッジを3.5 gで固定し、蒸留水量を50～300 mlまで変化させて湿式ボールミル処理を行った。処理後得られた粉末の組成を蛍光X線測定にて求めた結果をFig. 6に示す。Mn, Fe, Ni, Cu, Zrに関しては、50～250 mlでは存在比がかなり減少しているのに対し、300 mlではあまり減少していないことが分かる。「除去率(%)=(処理前の存在比-処理後の存在比)×100/(処理前の存在比)」の式で各元素の除去率を計算したところ、50～250 mlではMn, Fe, Ni, Cu, Zrでそれぞれ97.1～75.0%, 98.1～58.0%, 98.4～60.9%, 98.1～62.6%, 100～89.3%で高いのに対し、300 mlでは42.6, 11.4, 1.6, 14.8, 66.5%と除去率が著しく低下した。これは、蒸留水量が増大すると固体の自由度が高くなり衝撃より逃げてしまうことで熱処理スラッジに対するボールの衝撃力が弱まるが、ちょうど250と300 mlの間に湿式ボールミル処理を行っても熱処理スラッジ表面からの金属成分の溶出が難しくなる位衝撃力が弱まる所が存在するためと考えられる。Feでは50, 100 mlの除去率が150～250 mlのものよりも低く、Cuでは50 mlの除去率が100～250 mlのものよりも低かった。これは、逆に蒸留水量が少なすぎてEDTAが

溶けきれず、EDTAの錯形成能力をうまく引き出せなかったためと考えられる。

Ti, Kの割合は、減少したのもあれば少し増加したのもあり、系統的な結果を得ることができなかった。Caは50, 100, 200, 300 mlについては、割合がかなり減少し、72～74%の比較的高い除去率を示したのに対し、150 mlでは割合はほとんど減少せず、250 mlに至っては逆に増大した。150, 250 mlではほとんどあるいは全くEDTAと錯体を形成しなかったと考えられるが、その原因については不明である。

Alの割合はいずれの蒸留水量でも処理前に比べて1～5%程度増加した。これはAl自体はEDTAと錯体を作らず、Mn, Fe, Ni, Cu, Zrの存在比の減少に伴って相対的に存在比を上げているためと考えられる。最もMn, Fe, Ni, Cu, Zrを除去した150 mlでAlの割合は最大の12.1%を示したが、除去率が最も低かった300 mlでは7.9%で1%程度しか増加していないという結果もこの考えを支持しているといえる。

Siの割合は処理前の50.9%から50～250 mlで73.8～82.0%まで増加したが、300 mlでは59.5%とあまり増加しなかった。この結果は、50～250 mlでのMn, Fe, Ni, Cu, Zrにおける高い除去率と300 mlにおける低い除去率を反映した結果といえる。

特に蒸留水量150 mlの場合に、Mn, Fe, Ni, Cu, Zrの除去率とSiの割合が最も高かった。50, 100 mlではFeとCuの除去率が比較的低く、300 mlではMn, Fe, Ni, Cu, Zrの除去率とSiの割合が低かったことを考慮すると、蒸留水量は150～250 mlが最も適していると考えられる。

### 3-2-3. 熱処理スラッジ量の影響

蒸留水量を200 mlに固定し、熱処理スラッジ量を2.5～10.0 gまで変化させて湿式ボールミル処理したときの蛍光X線測定による組成分析の結果をFig. 7に

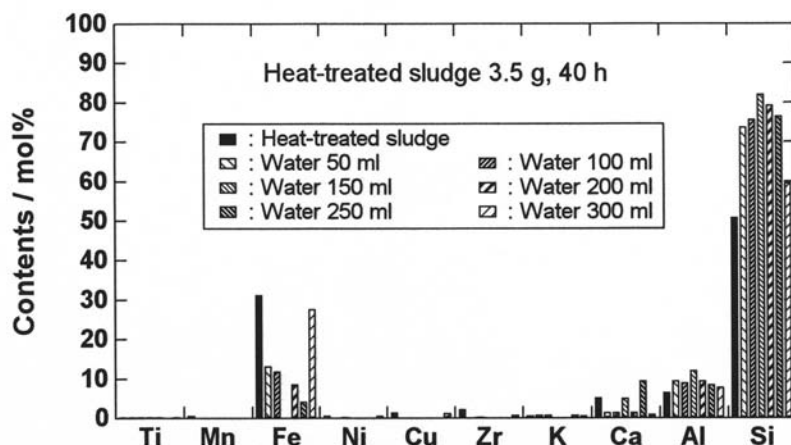


Fig. 6. Analytical compositions of the heat-treated sludge and the specimens obtained by wet-ball-milling 3.5 g of heat-treated sludge with 50-300 ml distilled water for 40 hour by XRF measurements.

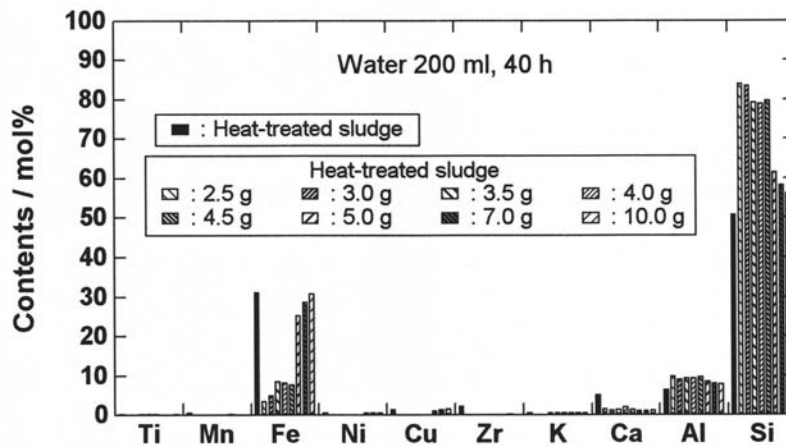


Fig. 7. Analytical compositions of the heat-treated sludge and the specimens obtained by wet-ball-milling 2.5-10.0 g of heat-treated sludge with 200 ml distilled water for 40 hours by XRF measurements.

示す。Mn, Fe, Ni, Cu, Zrに関しては、2.5~4.5 gでは存在比が著しく減少しているのに対し、5.0 g以上の減少はほとんど見られない。2.5~4.5 gについて、各元素の除去率を3-2-2と同様に計算したところ、Mn, Fe, Ni, Cu, Zrで除去率がそれぞれ75.0~64.7%, 88.5~72.5%, 92.2~78.1%, 94.8~86.5%, 99.6~97.9%で高かったのに対し、5.0 g以上では51.5~25.0%, 18.5~0.6%, 7.8~0.0%, 28.4~0.0%, 92.3~81.1%と除去率が低下した。特にFe, Ni, Cuでは除去率の低下が著しいのに対し、Zrでは最も低いものでも80%以上の除去率を示した。

Caは2.5~10.0 gまでのすべての量に対して、78.8~61.4%の比較的高い除去率を示した。従って、CaはMn, Fe, Ni, Cu, Zr以上にEDTAと錯体を形成しやすいと考えられる。Ti, Kの割合は、3-2-2と同様に減少したのもあれば少し増加したのもあり、系統的な結果を得ることができなかった。

Alの割合は2.5~4.5 gで9%台、5.0 g以上で8%台で

あった。3-2-2の場合と同様、この場合もAl自体はEDTAと錯体を作らず、Mn, Fe, Ni, Cu, Zrの存在比の減少に伴って相対的に存在比を上げているためと考えられる。

Siの割合は処理前の50.9%から2.5~4.5 gで78.9~84.0%まで増加したが、5.0 g以上では61.6~56.1%と低い増加にとどまった。この結果は3-2-2の場合と同様、2.5~4.5 gでのMn, Fe, Ni, Cu, Zrにおける高い除去率と5.0 g以上における低い除去率を反映した結果といえる。

以上の結果より、熱処理スラッジ量が4.5 g以下で金属成分を除去するのに有効であることが示された。しかし、2.5~4.5 gで熱処理スラッジ量が少ないほど除去率とSiの割合が高くなる傾向があった。特に2.5 gのとき84.0%とこの実験を通じて最大のSiの割合を示した。

### 3-2-4 ボールミル処理回数の影響

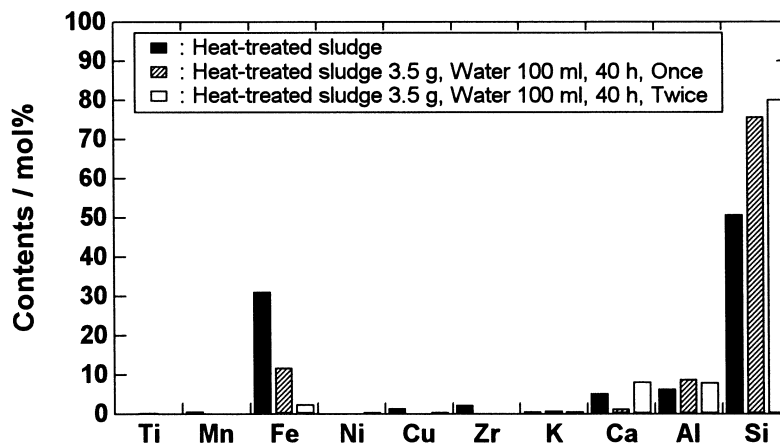


Fig. 8. Analytical compositions of the heat-treated sludge and the specimens obtained by wet-ball-milling 3.5 g of heat-treated sludge with 100 ml distilled water for 40 hours once and twice by XRF measurements.

湿式ボールミル処理の回数を重ねることで、さらに金属成分の除去が可能になるのではないかと考え、熱処理スラッジ量3.5 g、蒸留水量100 mlの条件で湿式ボールミル処理後得られた粉末を、再度同じ条件で2回目の湿式ボールミル処理を行った。1回目、2回目の湿式ボールミル処理後に得られた粉末の蛍光X線測定による組成分析の結果をFig. 8に示す。2回目の湿式ボールミル処理により、Mn, Fe, Ni, Cu, Zrの割合が1回目から著しく減少し、特にFeは1回目の11.8%から2.4%まで大きく減少した。それに伴い粉末の色も薄い茶褐色から薄い肌色まで変化した。Siの割合は1回目の75.7%から80.1%まで向上した。一方、K, Alの割合はほとんど変化しなかった。Caの割合は1回目の処理では減少したが、2回目では逆に増加した。

この結果は、湿式ボールミル処理の回数を重ねることで、Feなどの着色金属成分を最終的には着色が見られなくらいほぼ完全に除去できる可能性を示唆しているといえる。

#### 4. 結論

- (1) 熱処理スラッジを湿式ボールミル処理することで、スラッジ中の Mn, Fe, Ni, Cu, Zr の割合が減少し、Si と Al の割合が増加した。
- (2) 熱処理スラッジをボールと EDTA の両方を入れて湿式ボールミル処理した場合、スラッジ中の Mn, Fe, Ni, Cu, Zr の割合が著しく減少し、Si の割合が大幅に増加した。一方、ボール、EDTA の片方だけ入れて処理した場合、両方を入れたときほどの変化は見られなかった。従って、湿式ボールミル処理において金属成分の除去効果を上げるには、ボールと EDTA の両方が必要であるといえる。
- (3) 熱処理スラッジ量を固定し、蒸留水量を変化させて湿式ボールミル処理を行った結果、スラッジ中の Mn, Fe, Ni, Cu, Zr を除去し、Si の割合を上げるのに最も適した蒸留水量は 150～250 ml であった。
- (4) 蒸留水量を固定し、熱処理スラッジ量を変化させて湿式ボールミル処理した結果、金属成分を除去するのに有効な熱処理スラッジ量は 4.5 g 以下であった。
- (5) 湿式ボールミル処理後得られた粉末を、同条件で2回目の湿式ボールミル処理を行ったところ、Mn, Fe, Ni, Cu, Zr の割合が1回目より著しく減少し、Si の割合は増大した。この結果は、湿式ボールミル処理の回数を重ねることで、Fe を中心とした着色金属成分をほぼ完全に除去できる可能性を示唆している。

#### 参考文献

1. 鳥海光弘, 松井孝典, 住 明正, 平 朝彦, 鹿園直建, 青木 孝, 井田喜明, 阿部勝征, 岩波講座地球惑星科学 14 社会地球科学 (住 明正, 平 朝彦, 鳥海光弘, 松井孝典編), 岩波書店, 東京, p. 33 (1998).
2. 今岡卓也, 崎田真一, 難波徳郎, 三浦嘉也, ガラスの相分離を利用した都市ゴミ熔融スラッグのマテリアルリサイクル, 岡山大学環境理工学部研究報告, **12**, 161 (2007).
3. 崎田真一, 三上修平, 難波徳郎, 三浦嘉也, ガラスの相現象を利用した高炉水砕スラッグの再資源化技術の開発, 環境制御, **29**, 11 (2007).
4. T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida and Y. Miura, Chemical recycling of inorganic wastes by using phase separation of glass, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 220 (2008).
5. R. Sasai, H. Kubo, M. Kamiya, and H. Itoh, Development of an eco-friendly material recycling process for spent lead glass using a mechanochemical process and Na<sub>2</sub>EDTA reagent, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4159 (2008).

#### 謝 辞

本研究は、平成 20 年度財団法人 八雲環境科学振興財団の助成により実施された。ここに謝意を表します。