

—戦略プロジェクト研究—

海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発

—海水の浄化効率向上のための技術開発—

(その2：ゼオライトによるアンモニア吸着剤の開発)

環境・機能材料科 秋月俊彦・木須一正

研究企画課 永石雅基

(連携機関) 総合水産試験場・工業技術センター

要 約

海外へ活魚を輸出するため、活魚水槽の浄化効率向上を目的として、ゼオライトによるアンモニア吸着剤の開発を行った。原料には県内で排出されるフライアッシュを用い、ジオポリマー技術により固化体を作製した。それを90℃で24時間水熱処理することでゼオライトが生成した。その試料は水中におけるアンモニアの吸着能があることが確認された。また、ジオポリマー固化体の水熱処理における、水酸化ナトリウム(NaOH)と塩化ナトリウム(NaCl)混合溶液の濃度の違いにより生成するゼオライトの結晶相が異なることが分かった。

キーワード：フライアッシュ、ジオポリマー、ゼオライト、水熱合成、アンモニア吸着

1. はじめに

県産活魚を海外へ輸出するために、海上における輸送技術、特に鮮度保持技術の向上が求められている。本県では国内消費地への活魚輸送は既に実績があり、総合水産試験場と工業技術センターが活イカを国内消費地へ高密度輸送する技術も開発している。一方、中国市場への輸送には活魚を3～7日間生存させる必要があることから、輸送期間の長期化への対応が必要となる。当センターではこれまで、フライアッシュから水熱処理により、ゼオライトを合成する研究¹⁾や、フライアッシュからジオポリマー固化体を作製する研究²⁾などを行ってきた。本研究ではそれらの技術を活用し、活魚に有害なアンモニアの抑制技術として、フライアッシュから、使用上十分に強固なジオポリマー固化体を作製後、水熱処理により合成したゼオライトの特性について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 ゼオライト多孔体

県内で排出されている火力発電所フライアッシュを原料に、水酸化ナトリウムと珪酸ソーダから調製した硬化液を加え混合した。その混合物20%に骨



図1 ロウ石を骨材にしたジオポリマー固化体の水熱処理後の試料



図2 ジオポリマー造粒固化体

材となるロウ石を80%添加し充分混練した後、窪みのある容器に入れ、恒温恒湿乾燥機中80℃、相対湿度80%で24時間養生することでジオポリマー多孔体が得られた。そのジオポリマー多孔体を、2.5N水酸化ナトリウム(NaOH)中、90℃で24時間水熱処理を行った。その後、水洗を行い60℃で乾燥した試料を図1に示す。

図1に示した試料を乳鉢に入れ、軽く粉砕しながら骨材表面の生成物を回収し、X線回折測定により生成物の同定を行った。

次に、作製した試料のアンモニア吸着能を調べるため、試料20gを5ppmアンモニア溶液50mlに入れ、スターラーで攪拌しながら、一定時間ごとにアンモニア濃度の変化を測定した。

2.2 粒状ゼオライト

単位重量当たりのゼオライト量を増加させることと、水熱条件によるゼオライト生成量を確認するため、粒状のゼオライトを作製した。作製方法は、原料のフライアッシュに、水酸化ナトリウムと珪酸ソーダから調製した硬化液を加え、充分混合の後、転動造粒により成形体を作製した。それを80℃、相対湿度80%で24時間養生することで、骨材を含まないジオポリマー造粒固化体を得られた(図2)。

その造粒固化体に対し、図3の黒丸で示した濃度の異なる12種類の水酸化ナトリウム(NaOH)と塩化ナトリウム(NaCl)混合溶液中、90℃で24時間水熱処理を行った。得られた試料についてX線回折測定を行い、水熱処理混合溶液濃度と生成相の関係について検討した。

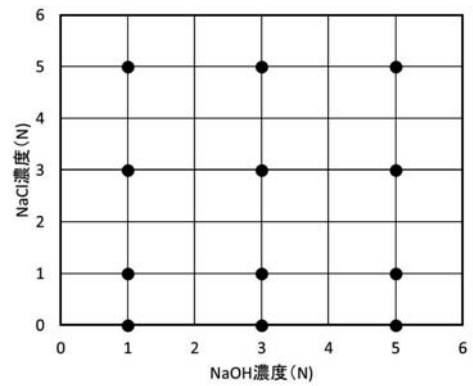


図3 水熱処理混合溶液濃度

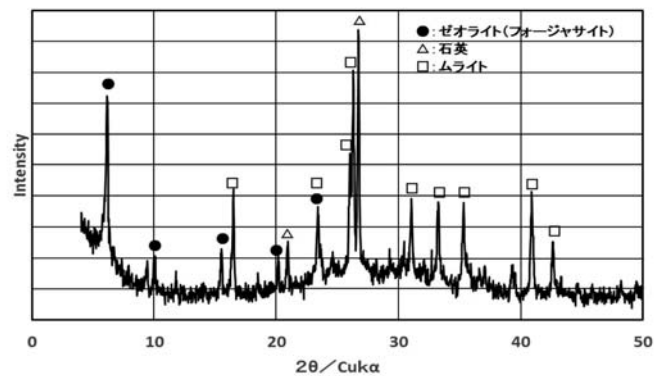


図4 水熱処理後の試料表面生成相

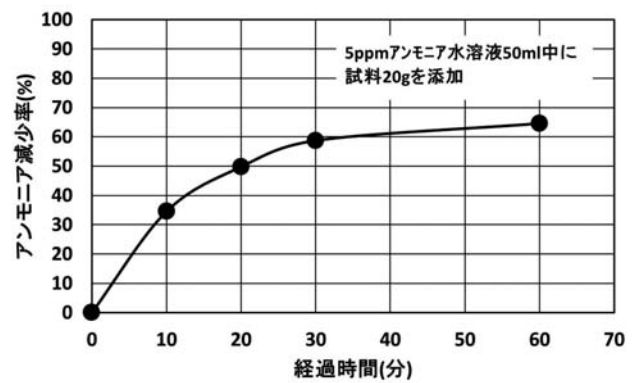


図5 水熱処理後試料のアンモニア吸着特性

3. 結果および考察

3.1 ゼオライト多孔体の特性

水熱処理後、試料表面生成物のX線回折測定結果を図4に示す。図4より、石英やムライトなどのピークと共に、水熱処理により生成したと考えられるゼオライト(フォージャサイト)のピークが認められた。

さらに、作製した水熱処理後の試料について、アンモニア吸着試験を行った結果を図5に示す。

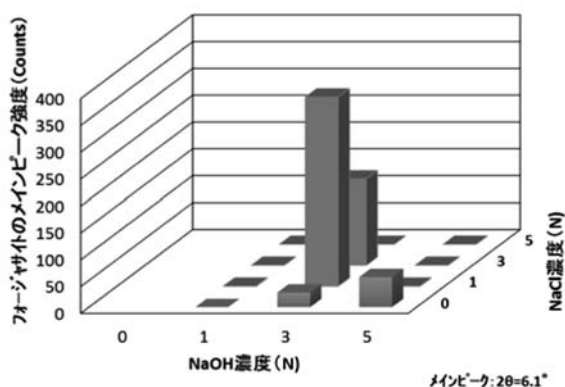


図6 水熱処理混合溶液とフォージャサイトのメインピーク強度

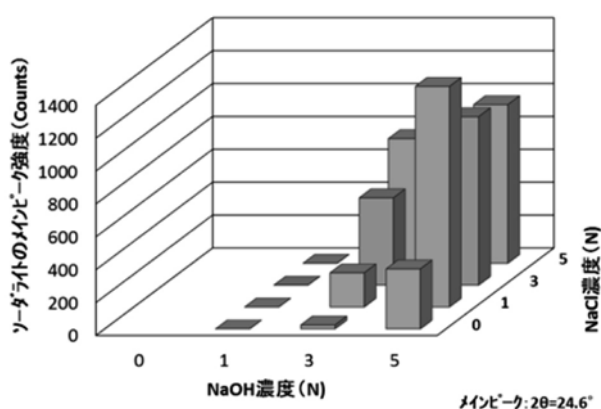


図7 水熱処理混合溶液とソーダライトのメインピーク強度

図5において、60分後には溶液中60%以上のアンモニアの減少が認められ、これは生成したゼオライトによるものと考えられる。

3.2 粒状ゼオライトの水熱処理

水酸化ナトリウムと塩化ナトリウム混合溶液中で水熱処理した試料について、X線回折測定を行った。その結果から、 2θ が 6.1° 付近のゼオライト（フォージャサイト）のメインピーク強度と混合溶液濃度との関係を図6に示す。同じく、 2θ が 24.6° 付近のゼオライト（ソーダライト）のメインピーク強度と混合溶液濃度との関係を図7に示す。

水酸化ナトリウム濃度が1Nでは塩化ナトリウム濃度が増加してもゼオライトの生成は認められな

った。しかし、水酸化ナトリウム濃度が3N以上ではゼオライトの生成が認められ、3Nより5Nの方がフォージャサイトとソーダライト共にピーク強度の増加が認められた。さらに水酸化ナトリウム濃度が3Nと5Nにおいて、生成するゼオライトの結晶相は塩化ナトリウム濃度に大きく影響を受ける。特に水酸化ナトリウム濃度が3Nで塩化ナトリウム濃度が1Nにおいて最もフォージャサイトのピークが高くなるが、それ以外の濃度ではソーダライトが主体となることが分かった。今後、フォージャサイトが生成し易い混合溶液で水熱処理を行い、この素材を活魚輸送装置に組み込み実用性について検討を行う予定である。

4. まとめ

フライアッシュを原料にジオポリマー多孔体を作製し、その後水熱処理することでゼオライトを生成した。本研究で得られた知見は次の通りである。

- (1) フライアッシュからジオポリマー多孔体を作製したものを、2.5N水酸化ナトリウム(NaOH)中、 90°C で24時間水熱処理することでゼオライト（フォージャサイト）が生成することが分かった。さらにアンモニア吸着能も確認された。
- (2) フライアッシュから作製したジオポリマー多孔体を濃度の異なる水酸化ナトリウム(NaOH)と塩化ナトリウム(NaCl)混合溶液中、 90°C で24時間水熱処理を行った結果、混合溶液濃度によって生成するゼオライトの結晶相が異なることが分かった。

参考文献

- 1) 永石雅基、山口典男、木須一正、池田 攻、中邑義則、低温反応プロセスを用いた無機系廃棄物からの機能性材料の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、第58号、pp.1-6(2010)
- 2) 永石雅基、山口典男、無機廃棄物を活用した機能性材料の製品開発、長崎県窯業技術センター研究報告、第60号、pp.14-22(2012)