

—行政要望課題—

産業廃棄物の有効活用技術の開発

(その1：無機廃棄物からのゼオライトの開発)

環境・機能材料科 秋月俊彦・木須一正・増元秀子

要 約

無機廃棄物を有効活用したゼオライトの開発を目的として、県内企業から排出されるシリカ粉を主原料に、水酸化アルミニウムと3Nの水酸化ナトリウムと1Nの塩化ナトリウムの混合水溶液を加え、90℃で8hrアルカリ水溶液処理を行うことにより、ゼオライトを合成した。さらに合成したゼオライト30%に粘土70%を加えて混練・成形の後、電気炉で焼成を行った結果、800℃までゼオライトの結晶が残存することが判明し、様々な形状のゼオライト焼結体を作製できることがわかった。

キーワード：無機廃棄物、アルカリ処理、ゼオライト、焼結体

1. はじめに

ゼオライトはシリカ・アルミナを主体とする結晶で、分子レベルの均一な細孔を持っており、分子篩やイオン交換能などの機能を有する¹⁾。ゼオライトの中でもフォージャサイト型($\text{Na}_{84}\text{Al}_{84}\text{Si}_{108}\text{O}_{342} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)は、大きな細孔を持ち、アンモニアや重金属などの吸着剤として期待されている。本研究では、ゼオライトの合成において、生成相に及ぼす処理条件の影響について検討するとともに、合成したゼオライトに粘土を添加し、成形・焼成したゼオライト焼結体の作製を試みたので報告する。

2. 実験方法

2.1 廃シリカと水酸化アルミニウムからのゼオライトの合成

県内企業から排出される微粒の廃シリカ粉12gと水酸化アルミニウム4gに、図1に示した濃度の異なる12種類の水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合溶液(100ml)を加え、樹脂製の容器に密閉し、90℃で8hr水熱処理を行った。生成物を室温まで冷却後に取り出し、ろ紙上で吸引濾過しながら水を添加し、中性になるまで数回水洗した。その

後60℃で充分乾燥を行い、得られた試料について粉末X線回折装置XRDにより結晶相の同定を、走査型電子顕微鏡により粒子形状の観察を、さらにレーザー回折式粒度分布測定装置により粒度分布の測定を行った。また、一部の試料については、天然ゼオライトを比較試料として、陽イオン交換容量(CEC)を測定した。

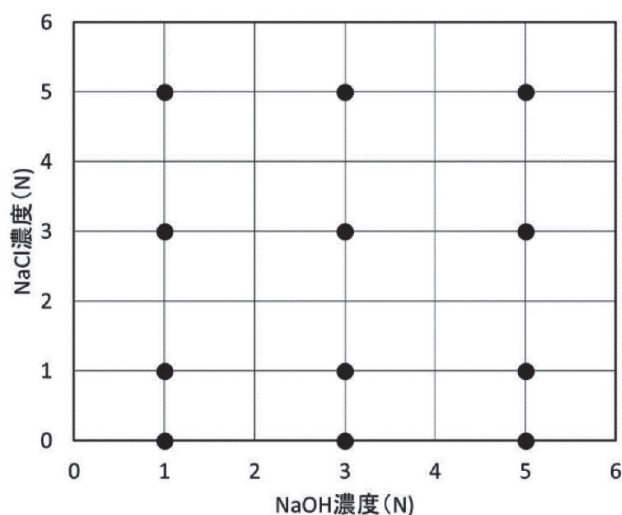


図1 アルカリ水溶液熱処理における濃度条件

2.2 ゼオライト粉の加熱処理

合成したゼオライトが結晶相を維持できる温度を確認するため、2-1 で得られたゼオライトの中で、3Nの水酸化ナトリウムと1Nの塩化ナトリウムの混合水溶液で処理した試料を用い、アルミナ製のるつぼに入れ、電気炉中700℃、800℃、900℃の3水準で加熱処理を行った。室温まで冷却の後、それぞれの試料についてX線回折装置により結晶相の同定を行った。

2.3 ゼオライトと蛙目粘土混合試料による焼結体の作製

合成したゼオライトに蛙目粘土を加え、成形・焼成することでゼオライト焼結体を作製した。水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合水溶液で得られたゼオライトと蛙目粘土を3:7の重量割合で混合し、水を加えて泥漿を作製した。その後、泥漿を適度に乾燥して練土状とし、板状に成形した後、電気炉中800℃で焼成した。得られた試料は、X線回折装置により結晶相の同定を行った。

3. 結果および考察

3.1 水熱処理条件による結晶相の変化

廃シリカと水酸化アルミニウムを、濃度の異なる12種類の水酸化ナトリウムと塩化ナトリウム混合水溶液中でアルカリ水溶液処理を行った試料は、いずれも図2に示すような白色の粉体であった。

得られた各粉体試料についてX線回折測定を行った。その測定結果から、典型的なものを図3に示



図2 アルカリ水溶液処理試料の一例

す。3Nの水酸化ナトリウムと1Nの塩化ナトリウムの混合水溶液から生成したゼオライトはフォージャサイト型にP2型 ($(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})_{14}$) が混在した結晶からなることがわかった。一方、5Nの水酸化ナトリウムと3Nの塩化ナトリウムの混合水溶液から生成したゼオライトは、ソーダライト型 ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$) 単相であることがわかった。いずれの試料も回折ピークは鋭く、結晶性が良いものと考えられる。

フォージャサイト型ゼオライト(以下、フォージャサイト)のメインピーク(2θが6°付近)の高さと、ソーダライト型ゼオライト(以下、ソーダライト)のメインピーク(2θが24°付近)の高さを測定し、混合水溶液濃度との関係について検討した結果を図4に示す。図4より、フォージャサイトとソーダライトのいずれのゼオライトも、水酸化ナトリウム単独よりも、塩化ナトリウムとの混合水溶液中で処理を行うことにより生成量が大幅に増加する傾向を示した。さらに混合溶液中の水酸化ナトリウム濃度が

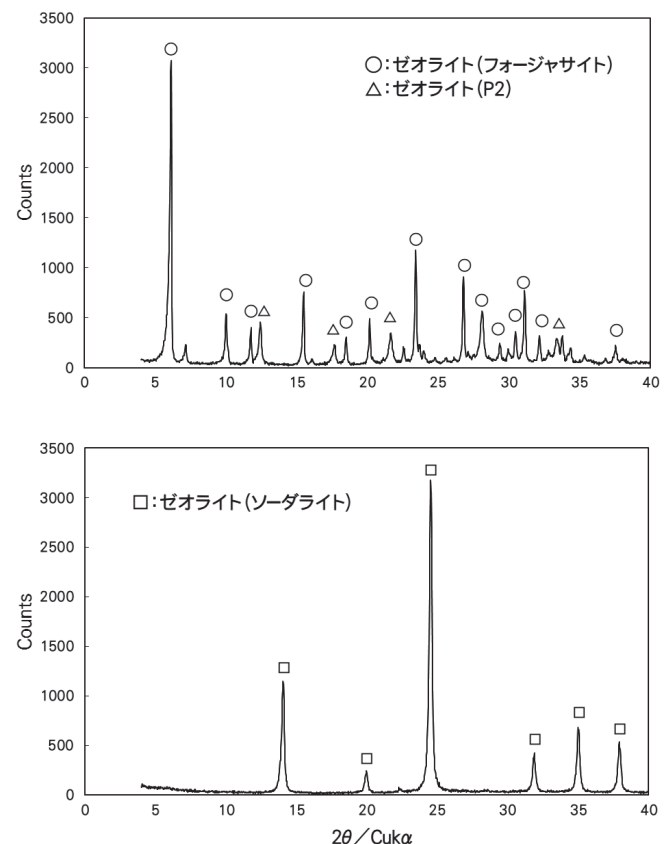


図3 アルカリ水溶液処理試料のXRDパターン
(上) 3N NaOH-1N NaCl 処理
(下) 5N NaOH-3N NaCl 処理

低い場合には、フォージャサイトが生成し易く、水酸化ナトリウム濃度が高くなるとソーダライトが主に生成する傾向が認められた。

合成したゼオライト粒子の形状を観察した結果を図5に示す。フォージャサイトにP2型が混在した結晶では、1 μ m以下の微細な結晶と数 μ m程度の結晶が混在していることがわかった。一方、ソーダライト単相の結晶は、1 μ m以下の非常に微細な粒子であることがわかった。

合成したゼオライト試料の陽イオン交換容量(CEC)を測定した結果、比較試料である市販の天然ゼオライトの陽イオン交換容量は127cmol(+) \cdot kg⁻¹であるのに対し、フォージャサイト型にP2型が混在した結晶の陽イオン交換容量は約3倍の388cmol(+) \cdot kg⁻¹であった。

3.2 ゼオライトの加熱処理による結晶相の変化

フォージャサイトにP2が混在した試料の加熱処

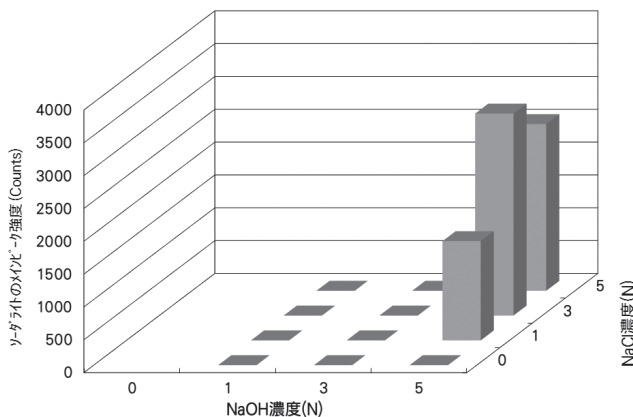
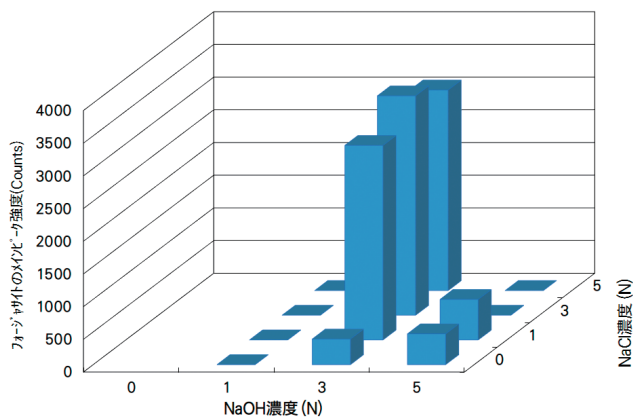


図4 アルカリ水溶液濃度と生成ゼオライト相の関係
(上) フォージャサイト、(下) ソーダライト

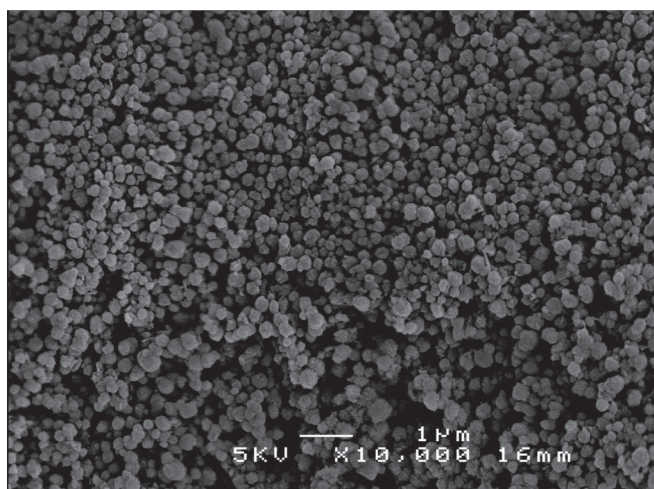
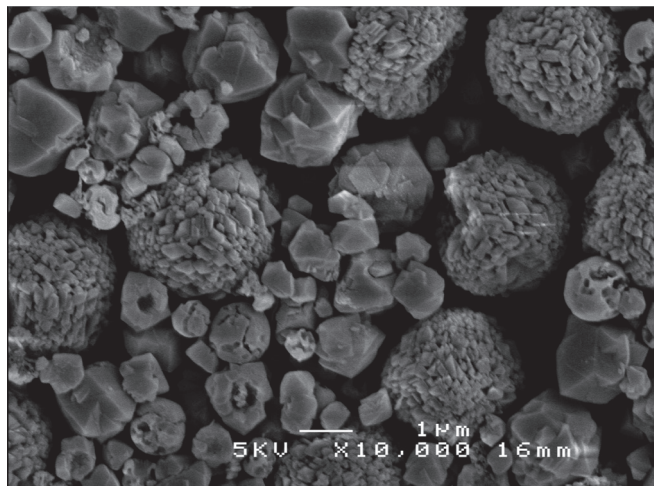


図5 合成した試料のSEM像
(上: フォージャサイト型にP2型が混在した試料、下: ソーダライト単相の試料)

理後の結晶相の変化を図6に示す。800 $^{\circ}$ Cまではフォージャサイトのピークが認められるが、900 $^{\circ}$ Cでは結晶相に大きな変化が認められた。

3.3 ゼオライト-蛙目粘土焼結体の作製

フォージャサイトにP2が混在した試料に、蛙目粘土を加え成形後、800 $^{\circ}$ Cで焼成した試料の、X線回折プロファイルを図7に示す。蛙目粘土と混合した焼結体においても、フォージャサイトのピークが認められ、図8に示すように形状を付与したフォージャサイト型のゼオライト焼結体を作製できることがわかった。

4. まとめ

無機廃棄物を有効活用したゼオライトの開発を目

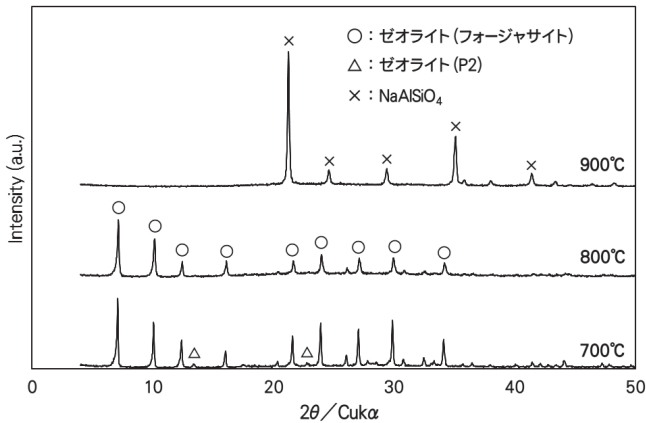


図6 ゼオライトの熱処理による結晶相の変化

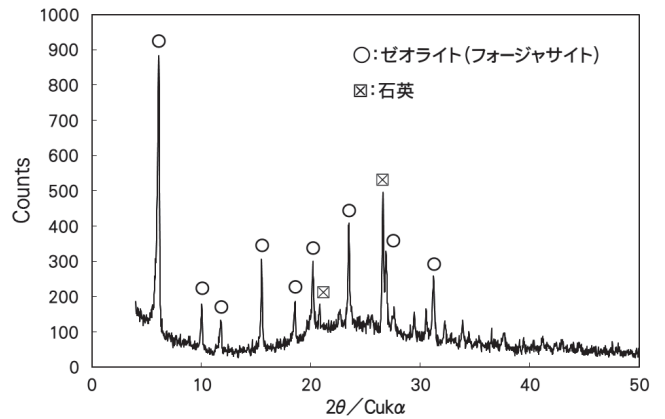


図7 ゼオライト - 蛙目粘土焼結体の結晶相

的として、廃シリカを原料として、アルカリ水溶液処理により細孔径の大きなフォージャサイト型ゼオライトの作製を試みた。まとめると次のとおりである。

- (1) 水酸化ナトリウムと塩化ナトリウム混合溶液中で処理する際に、水酸化ナトリウム濃度が低い場合にはフォージャサイトが生成しやすく、水酸化ナトリウム濃度が高くなるとソーダライトが主に生成する傾向が認められた。
- (2) 3Nの水酸化ナトリウムと1Nの塩化ナトリウムの混合溶液から生成した試料は、フォージャサイトにP2が混在しており、その陽イオン交換容量は $388\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ で、天然ゼオライトと比較し約3倍であった。
- (3) 合成したフォージャサイトとP2が混在したゼオライトに蛙目粘土を加え成形後、800°Cで焼成することによりフォージャサイト型のゼオライト焼結体を作製できることがわかった。

付 記

本研究は長崎県産業廃棄物税収活用事業のなかで行われたことを付記する。

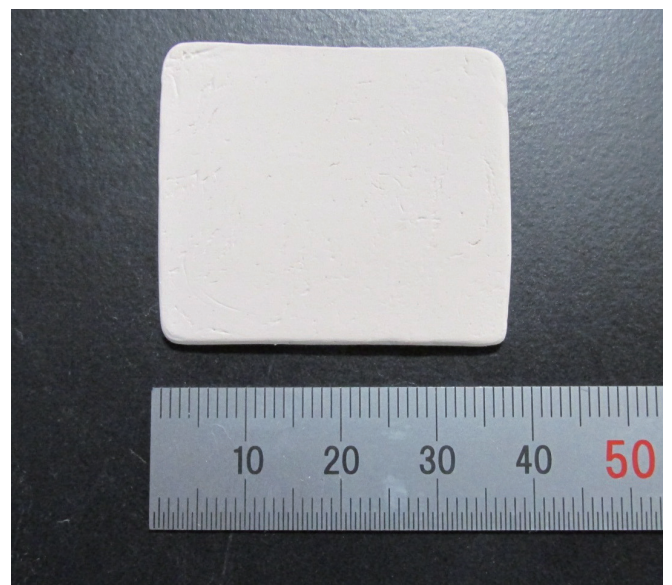


図8 ゼオライト - 蛙目粘土焼結体

参考文献

- 1) 逸見彰男、「無機廃棄物の人工ゼオライト転換による有効利用」、(株)アイピーシー、pp57-90 (2003)