

アルカリ溶融処理を用いた砕石微粒分からのゼオライト系物質の合成

SYNTHESIS OF ZEOLITIC MATERIAL FROM STONE BYPRODUCT USING ALKALI FUSION

和嶋隆昌*・今井敏夫**・佐野 奨***
by Takaaki WAJIMA, Toshio IMAI and Susumu SANŌ

1. 緒言

資源の有効利用・再資源化は21世紀において重要な課題である。近年、循環型社会形成推進基本法や資源の有効利用を促進するための各種政策が制定され、砕石鉱山でも、粗砕・分級後に改良材や河床材など土木工学で開発が行われている¹⁾。しかし、有効利用は十分に進んでおらず、粒分には埋め戻しや埋立処理がなされている。著者は、前処理としてアルカリ溶融処理により砕石粉の結晶相を可溶相へ転換することで、ゼオライトを含む機能性物質の抽出に成功している^{2)~8)}。このような砕石の微粒分を機能性材料へ有効利用が行われてこなかった。ゼオライトは「アルミノケイ酸塩」の総称であり、シリカとアルミナを主成分とする多孔質物質で、構造により、陽イオン交換能、吸着能、触媒能など異なる機能性物質であり^{9), 10)}、焼却灰やコンクリート廃材などを含む様々な産業廃棄物を様々な分野で利用する研究が行われているため、新たな砕石微粒分の有効利用があると考えられる。

しかしながら、実用化を目指して砕石微粒分からゼオライトを合成する条件がわかっていない。特に実用化に向けた溶融処理に関する情報はほとんどなく、そこで、本研究では、砕石微粒分にあるフォージサイト型（X型）を合成し、その合成プロセスと溶融処理に関して検討をおこな

2. 試料および実験方法

2.1 試料

実験には、日本国内の鉱山から発生した二種類の砕石微粒分（Sample-1, Sample-2）を用いた。試料は粒径1.0mm以下の砕石微粒分の化学組成をFig. 1に示す。なお、各試料のX線分析装置(XRF) (Primini II)と回折装置(XRD) (Ultima IV)を用いて、二つの試料の化学組成はほぼ同じであるが鉱物組成は異なり、方解石、方解石の結晶質から

Table 1. Chemical composition of samples.

Sample-1	Sample-2
73.7	64.3
14.7	19.2
-	1.6
1.1	2.3
1.0	5.5
3.9	2.0
5.2	3.4
-	0.1
-	1.2

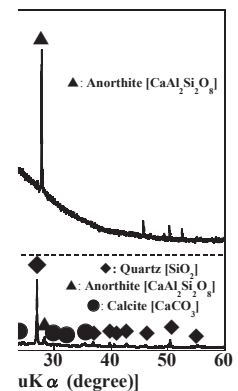


Figure 1. XRD patterns of (a) Sample-1.

* 千葉大学准教授、工学部環境工学科

2. 2 実験方法

溶融処理の温度については、試料、水酸化ナトリウム (NaOH)、試料とNaOHの混合物 (重量比 1:1) を示差熱重量測定装置 (TG-DTA) (Thermo plus TG8120、Rigaku) (20~600 °C、10 °C/min、Air) にて測定を行い、溶融処理に必要な温度を調べた。

また、以下のような手順で碎石微粒分からフォージサイト型ゼオライトの生成への溶融処理の影響を調べた (Fig. 2)。乳鉢で粒径1 mm以下に粉碎したNaOH粉末を各碎石微粒分と所定の重量比で混合した後にニッケル坩堝に入れ、電気炉内で300 °Cにて所定時間加熱することで溶融処理を行い、溶融物を調製した。調製した溶融物 (5 g) を蒸留水 (20 mL) に添加し、室温で攪拌することで熟成処理を行うことで前駆体を作製した。熟成後、100 °Cの油浴中で6時間加熱することでフォージサイト型ゼオライトの合成処理を行い、濾過・水洗・乾燥することで生成物を得た。

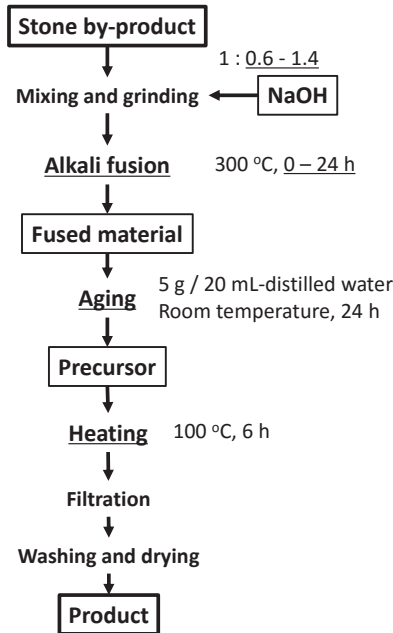


Fig.2 Experimental procedure of this experiment.

3. 結果と考察

試料、NaOH、試料とNaOHの混合物に関するTG-DTA曲線をFig. 3に示す。二つの試料では重量変化、示差熱変化がほとんど確認されなかった (Fig. 3(a)、(b))。NaOHでは200 °Cまで吸熱反応とともに重量減少し、その後重量は大きく変わらないが、300 °C付近で融解に起因すると思われる吸熱反応が確認された (Fig. 3(c))。混合物ではNaOHに類似した挙動を示すが、双方とも300 - 400 °CまででTG-DTA曲線の変化が完了した。このことより、碎石微粒分とNaOHの溶融反応は300 - 400 °C付近まで起こると考えられる。

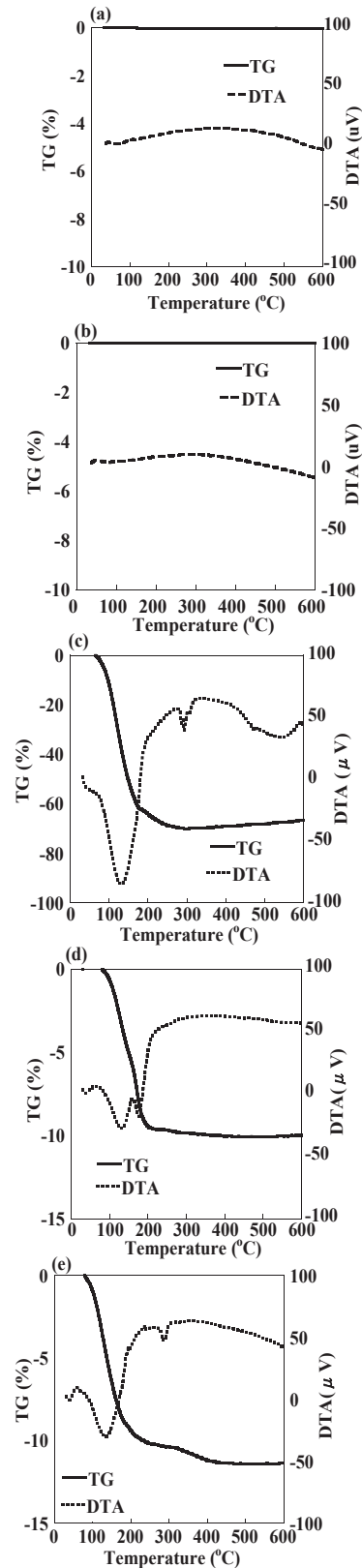


Fig.3 TG-DTA curves of (a) Sample-1, (b) Sample-2, (c) NaOH, (d) Sample-1 + NaOH, and (e) Sample-2 + NaOH.

300 °Cのアルカリ溶融処理におけるNaOH添加量の影響を調べた。所定のNaOH添加量により各試料から生成した前駆体と生成物のXRDパターンをFig. 4、5に示す。試料中にあった結晶のピークは、NaOH添加量により減少しており、Sample-1の前駆体ではもともとの試料にあった長石のピーク (Fig. 1 (a)) が0.8倍量のNaOH添加で前駆体中からなくなり (Fig. 4 (a))、生成物中のゼオライトのピークも増加した (Fig. 4 (b))。なお、生成物中のゼオライトのピークは0.8 - 1倍量のNaOH添加ではほとんど変わらないが1.2 - 1.4倍量のNaOHを添加するとゼオライトのピークの減少が見られた (Fig. 4 (b))。一方で、Sample-2では0.8倍量のNaOH添加で得られた前駆体中では石英以外の結晶のピークは確認されず、石英のピークも添加量の増加とともに減少した (Fig. 5(a))。生成物では、NaOH添加量の増加とともにゼオライトのピークが増加した (Fig. 5(b))。このことより、NaOHの添加により碎石微粒分中の結晶相が溶融されることで、ゼオライトの生成が促進されると推察される。また、非晶質なSample-1に比べて結晶質なSample-2を溶融しゼオライトを生成するために必要なNaOH添加量が多いこと、前駆体を非晶質にするため過剰にNaOHを添加するとゼオライトの生成が減少することがわかった。なお、本実験では、NaOH添加量は、Sample-1では重量比で0.8 - 1.0倍量 (1:0.8 - 1)、Sample-2については1.2 - 1.4倍 (1:1.2-1.4) でフォージサイト型ゼオライトを生成するために十分な溶融処理が行えることがわかった。

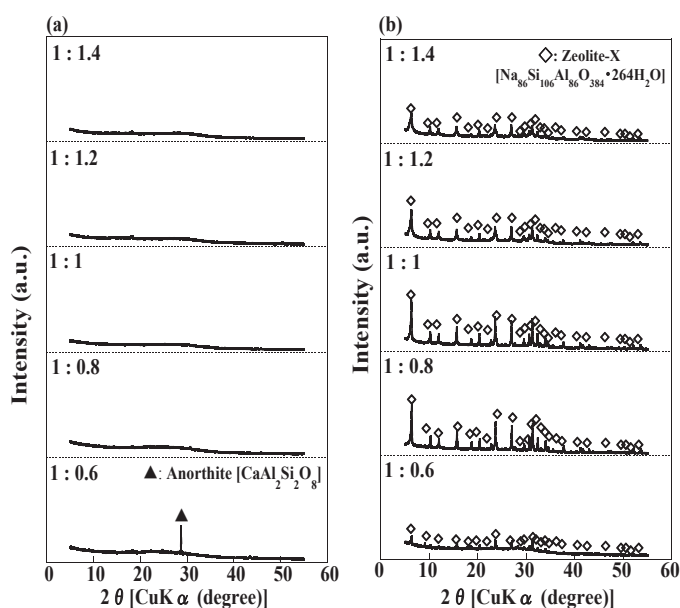


Fig. 4 XRD patterns of (a) the precursor and (b) the product from Sample-1 via alkali fusion.

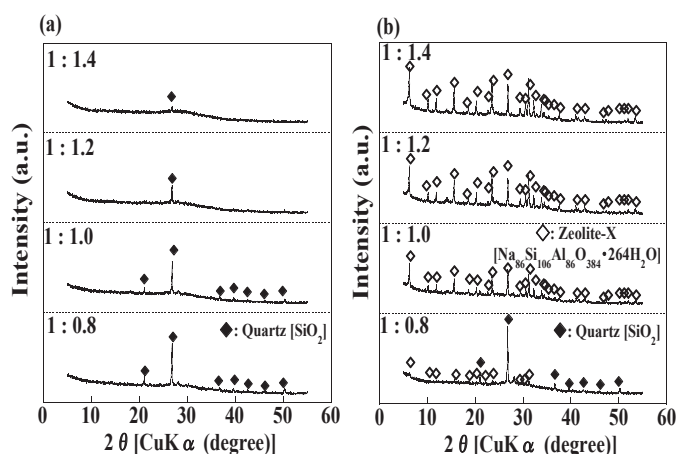


Fig. 5 XRD patterns of (a) the precursor and (b) the product from Sample-2 via alkali fusion.

300 °Cの溶融処理における加熱時間の前駆体、生成物に及ぼす影響を調べた。所定の加熱時間における各試料から生成した前駆体と生成物のXRDパターンをFig. 6、7に示す。なお、NaOH添加量はSample-1では等倍量で、Sample-2では1.4倍量で行った。Sample-1では加熱時間が0.5 hで前駆体中に結晶ピークが確認されず (Fig. 6(a))、生成物中にはほぼ同様にフォージサイト型ゼオライトのピークが確認された (Fig. 6(b))。一方で、Sample-2では加熱時間とともに結晶相のピークの減少が見られるが (Fig. 7(a))、生成物中にはほぼ同様にフォージサイト型ゼオライトのピークが確認された (Fig. 7(b))。このことより、フォージサイト型ゼオライトの生成に関わる碎石微粒分のアルカリ溶融反応は、0.5 h程度の短い時間でほとんどが起こると考えられる。

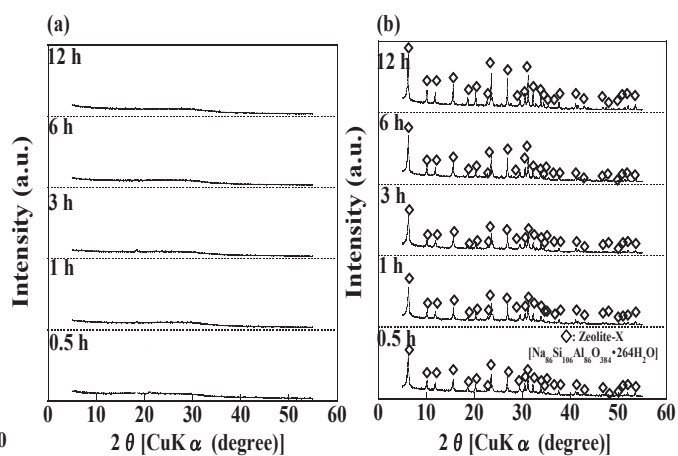


Fig. 6 XRD patterns of (a) precursor and (b) the product from Sample-1 via alkali fusion with NaOH for various reaction times.

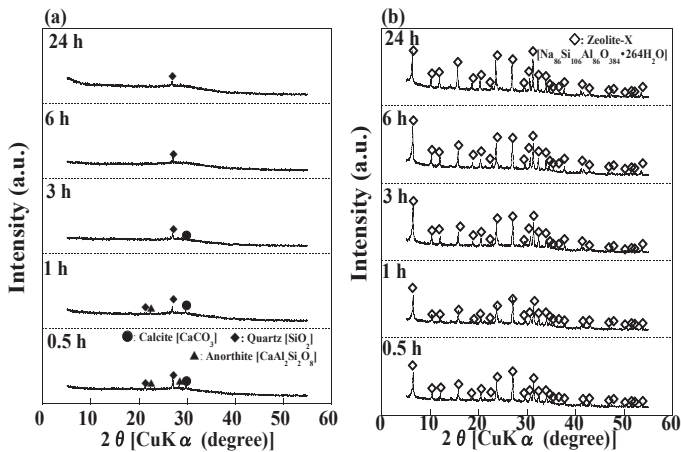


Fig. 7 XRD patterns of (a) precursor and (b) the product from Sample-2 via alkali fusion with NaOH for various reaction times.

以上の結果から、碎石微粒分からフォーჯアサイト型ゼオライトを合成するためには、碎石微粒分を、300℃以上で0.5 h以上溶融処理すればよいことがわかった。また、アルカリ溶融処理に必要な水酸化ナトリウム添加量は、碎石微粒分の鉱物組成によって異なることがわかった。

4. 結言

碎石微粒分を原料として、機能性材料であるフォーჯアサイト型ゼオライトを合成するための溶融処理条件を検討した。その結果、300℃のアルカリ溶融処理で碎石微粒分からフォーჯアサイト型ゼオライトが生成することを確認した。また、フォーჯアサイト型ゼオライトを生成するために必要な水酸化ナトリウムの添加量は碎石微粒分によって異なり、非晶質なSample-1では水酸化ナトリウムを重量比で0.8 - 1倍量、結晶質なSample-2では1.2 - 1.4倍量加えると十分であることを確認した。溶融処理時間は比較的短時間で十分な溶融処理が行われることがわかった。

本結果より、碎石微粒分に溶融処理を300℃の低温でかつ短時間施すことでフォーჯアサイト型ゼオライトを生成できる可能性が見出せた。今後、前駆体やゼオライトの生成条件を検討し、効率的なフォーჯアサイト型ゼオライトの生成を目指す予定である。

参考文献

- 1) 田中宏一：建設発生土および碎石スラッジのリサイクル, 無機マテリアル, Vol. 4, pp. 475-482 (1997)
- 2) 和嶋隆昌：砂岩碎石屑の有効利用を目的としたゼ

オライト転換法の開発, 応用地質, Vol. 47, No. 5, pp. 292-296 (2006)

- 3) 和嶋隆昌：砂岩採石屑を原料とした機能性物質の製造方法, ケミカルエンジニアリング, Vol. 55, No. 7, pp. 13-16 (2010)
- 4) 和嶋隆昌：鉱山碎石微粒分を原料とした機能性材料の製造方法, ケミカルエンジニアリング, Vol. 59, No. 7, pp. 493-496 (2010)
- 5) 和嶋隆昌：砂岩碎石屑を原料とした機能性物質の生成とその利用, 骨材資源, Vol. 168, pp. 167-173 (2011)
- 6) T. Wajima, K. Yoshizuka, T. Hirai and Y. Ikegami: Synthesis of zeolite X from waste sandstone cake using alkali fusion method, Mater. Trans., Vol. 49, No. 3, pp. 612-618 (2008)
- 7) T. Wajima and K. Munakata: Conversion of waste sandstone cake into crystalline zeolite X using alkali fusion, Mater. Trans., Vol. 51, no. 5, pp. 849-854 (2010)
- 8) T. Wajima and K. Munakata: Material conversion from waste sandstone cake into cation exchanger using alkali fusion, Ceram. Int., Vol. 38, pp. 1741-1744 (2012)
- 9) R. M. Barrer: Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London, pp. 1-22. (1978)
- 10) 原伸宜・高橋浩：ゼオライト -基礎と応用-, 講談社, pp. 300-324 (1975)
- 11) 逸見彰男：石炭クリンカーアッシュおよび製紙スラッジ焼却灰を原料にしたゼオライトの合成, 愛媛大学農学部紀要, Vol. 33, No. 3, pp. 143-149 (1989)
- 12) 田村勇・松枝直人・逸見彰男：アルカリ処理によるゴミ焼却灰のゼオライト転換, 日本土壤肥料学雑誌, Vol. 68, No. 4, pp. 395-401 (1997)
- 13) N. Shigemoto, H. Hayashi and K. Miyaura: Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction, J. Mater. Sci., Vol. 28, pp. 4781-4786 (1993)
- 14) V. Berggaut and A. Singer: High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash, Appl. Clay Sci., Vol. 10, pp. 369-378 (1996).
- 15) 村山憲弘・山川洋亮・小川和男・芝田準次：石炭灰フライアッシュからのゼオライトのアルカリ水熱合成と生成物の陽イオン交換特性, 資源と素材, Vol. 116, pp. 279-284 (2000)

- 16) H. Ishimoto, T. Origuchi and M. Yasuda:
Use of papermaking sludge as new material,
J. Mater. Civil Eng., pp.310-313(2000)
- 17) G. C. C. Yang and T.-Y. Yang: Synthesis of
zeolites from municipal incinerator ash fly
ash, J. Hazard. Mater., vol.62, pp. 75-89.
(1998)
- 18) T. Wajima, K. Kuzawa, H. Ishimoto, O. Tamada,
and T. Nishiyama: The synthesis of zeolite-P,
Linde Type A, and hydroxysodalite zeolites
from paper sludge ash at low temperature
(80 °C): Optimal ash-leaching condition for
zeolite synthesis, Am. Mineral., Vol. 89,
pp. 1694-1700 (2004)
- 19) X. Querol, N. Moreno, J.C. Umeña, A. Alastuey,
E. Hernandez, A. López-Soler and F. Plana:
Synthesis of zeolites from coal fly ash: an
overview, Int. J. Coal Geol., vol. 50, No.
1-4, pp. 413-423(2002)
- 20) A. Molina and C. Poole: A comparative study
using two methods to produce zeolites from
fly ash, Mineral. Eng., Vol. 17, pp. 167-
173 (2004)

(2015年12月21日受付 2016年3月27日受理)