

# 砕石ダストからのゼオライト系物質の合成を指向した ロータリーキルンを用いたアルカリ溶融処理

ALKALI FUSION PROCESS USING ROTARY KILN  
FOR SYNTHESIS OF ZEOLITIC MATERIAL FROM STONE DUST

和嶋隆昌\*・今井敏夫\*\*・佐野 奨\*\*\*

by Takaaki WAJIMA, Toshio IMAI and Susumu SANŌ

## 1. 緒言

近年、天然資源の枯渇・資源採取による自然破壊や廃棄物の大量発生などが問題となっている。そのため、未利用資源の有効利用・再資源化は重要な課題となっている。砕石業では、砕石から製品を製造する際に大量の砕石ダストが発生しバグフィルターに捕集されている。その発生量は、年間で約1200万tと言われている<sup>1)</sup>。砕石ダストは一部が土木材料などに使用されているが、大部分は産業廃棄物として埋め立て処分されている。しかし、近年では最終処分場の不足により埋め立て処分が困難となっているため、砕石ダストの新たな有効利用法が求められている。これまで、砕石ダストを路盤材や河床材などの土木材料に利用する研究は行われてきたが<sup>2)</sup>、化学的な処理を行い機能性材料に転換する研究はほとんど行われてこなかった。そのため、砕石ダストに化学的な処理を行い機能性材料に転換することができれば、新たな有効利用法として期待できる。

砕石ダストの中にはSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を高く含有している粉末も多く、有効利用法の1つとしてゼオライトへの転換が考えられる。ゼオライトはアルミニウムと珪素の四面体における酸素原子の共有による三次元のネットワーク構造を持つ水和アルミノ珪酸塩化合物であり、40以上の結晶構造をもつグループである。ゼオライトは、特有の細孔サイズと大きな表面積をもち、分子篩、吸着剤、触媒のような幅広い応用が可能性な機能性材料である<sup>3), 4)</sup>。そのため、焼却灰などの廃棄物から水熱処理を用いたゼオライト合成が行われている<sup>5)~10)</sup>が、砕石ダストはSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のほとんどを結晶相として含むため、水熱反応によりアルカリ溶液中へケイ素・アルミニウムを溶解し高い機能のゼオライトへ転換することは困難であった<sup>11)</sup>。

そのような中で、著者は砕石ダスト中の石英・長石などの結晶相をアルカリ溶融により結晶相から可溶相に変化させ、フォージャサイト型ゼオライトに転換することに成功している<sup>12)~18)</sup>。フォージャサイト型ゼオライトは陽イオン交換体や吸着剤だけでなく分子篩や触媒としても幅広い利用が可能である高機能材料である。そのため、砕石ダストのアルカリ溶融処理が効率的に行えれば、フォージャサイト型ゼオライトに転換することで新たな有効利用ルートとして期待できる。

そこで、本研究では、砕石ダストからフォージャサイト型ゼオライトを効率的に得るために、ロータリーキルンによる砕石ダストの連続アルカリ溶融処理を検討した。

## 2. 試料および実験方法

### 2. 1 試料

本研究では、国内で発生した3つの砕石ダストを用いた。化学組成と鉱物組成をTable 1とFig. 1に示す。なお、化学組成は蛍光X線分析装置(Primini, Rigaku)、鉱物組成は粉末X線回折装置(Ultima IV, Rigaku)を用いて測定した。Sample-1はSiO<sub>2</sub>が62.8%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が19.2%, Sample-2はSiO<sub>2</sub>が73.7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が14.7%, Sample-3はSiO<sub>2</sub>が67.7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が17.5%含まれており、すべての試料においてSi, Alを骨格構造にもつゼオライトを合成するためには十分な含有量を含んでいる。また、鉱物組成は、Sample-1では石英、長石、炭酸カルシウム、Sample-2では長石が同定された。Sample-3では鉱物組成は同定されず非晶質を示すと考えられる20 - 40°におけるブロードなピークが確認された。このような化学組成、鉱物組成の異なる3つの砕石ダストを試料として同様の手順により実験を行った。

\* 千葉大学准教授 工学研究院地球環境科学専攻  
(〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)、\*\* 太平洋  
セメント(株) 中央研究所 第3研究部主席研究員、\*\*\*  
太平洋セメント(株) 資源事業部

Table 1 Chemical composition of samples.

Content (wt. %)	Sample-1	Sample-2	Sample-3
SiO <sub>2</sub>	62.8	73.7	67.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.2	14.7	17.5
MgO	1.7	–	–
CaO	2.8	1.1	1.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.1	1.0	4.6
Na <sub>2</sub> O	1.9	3.9	–
K <sub>2</sub> O	3.1	5.2	8.4
SO <sub>3</sub>	1.4	–	–

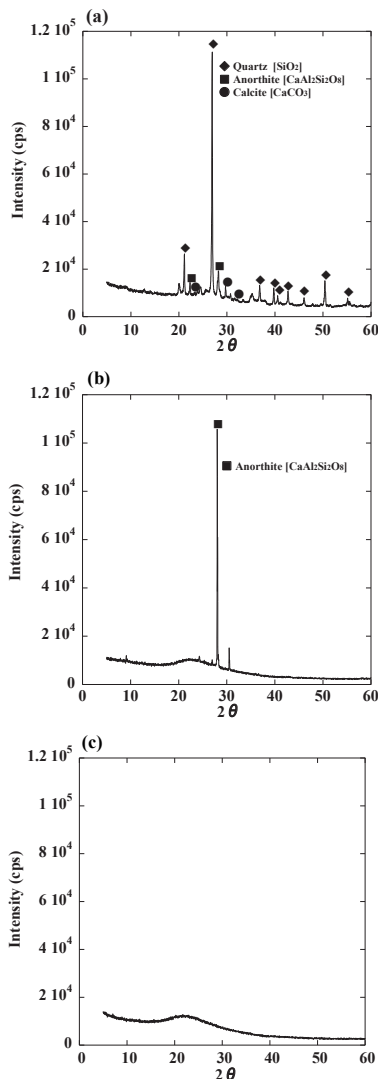


Fig.1 Mineralogical compositions of (a) Sample-1, (b) Sample-2, and (c) Sample-3.

## 2. 2 ロータリーキルンによるアルカリ溶融処理

実験は山口県小野田市の太平洋コンサルタント株式会社が所有するロータリーキルンを使用し行った。ロータリーキルンの外装と内部の様子をFig. 2に、ロータリーキルンの仕様をTable 2に示す。

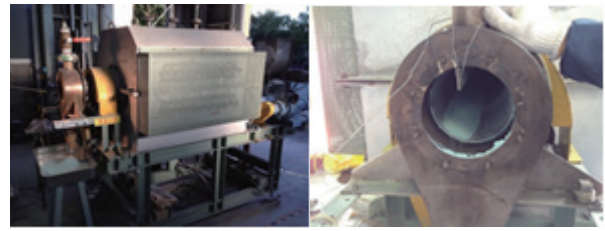


Fig. 2 Photos of rotary kiln for this experiment.

Table 2 Specification of rotary kiln.

Raw material input (kg/h)		7
Core tube (mm)	Length	1560
	Inner diameter	150
	Effective heating zone	700
Rotational speed (rpm)		64 -256
Angle of inclination (°)		~5
Material		SUS310S
Maximum operating temperature (°C)		1500
Heat source		Electricity
Rated output (kW)		40

砕石ダストのアルカリ溶融処理はTable 3の炉内温度で次のように行った。砕石ダストとNaOH粉末（純度99%）を重量比1：1で混合した試料5kgをロータリーキルンに投入した。ロータリーキルンの傾斜角は2°，回転数は80 rpmとし，約30分で炉内を通過し排出されるよう設定した。また，混合比の影響を調べるためSample-1にNaOH粉末を重量比1：1.4で混合した試料でも同様に溶融処理を行った。ロータリーキルンから排出された試料について鉱物組成を粉末X線回折装置で分析した。また，各条件で得られた溶融物の溶解性を以下のようにして測定した。試料0.1 gと1 mol/Lの塩酸溶液20 mLを50 mLの遠沈管に入れ，24 h振盪し溶解させた。振盪後，遠心分離し上澄み溶液中のSi, Al濃度をICP発光分光分析装置 (SPS5510, SII ナノテクノロジー) にて測定し，溶融物1 g当りのSi, Al溶解量を算出した。

Table 3 Temperatures in rotary kiln during the alkali treatment for each sample.

	Sample:NaOH	Temperature (°C)
Sample-1	1:1	343.0 - 468.1
	1:1.4	310.0 - 400.0
Sample-2	1:1	257.1 - 326.8
Sample-3	1:1	287.9 - 382.7

## 2. 3 ゼオライト合成

各溶解層から作成した前駆体と生成物の物性の測定を行った。得られた溶解層0.5 gを2 mLの蒸留水と共に10 mLのTPX製試験管に添加し、室温にて12 h振盪した後にろ過、乾燥を行うことで前駆体を作成した。さらに、12 h振盪したチューブごと油浴中にて80 °Cで8 h加熱することで結晶化を行い、ろ過、乾燥を行うことで生成物を得た。得られた前駆体の溶解性を調べ、前駆体と生成物の鉱物相を粉末X線回折装置で分析した。また、生成したゼオライトの結晶化度を市販のフォージサイト型合成ゼオライトであるモレキュラーシーブス13X(Wako)と生成物中のフォージサイト型ゼオライトの(1 1 1)面の強度比から求めた。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 ロータリーキルンによるアルカリ溶解処理

各試料をロータリーキルンで溶解処理して得られた溶解物のXRDパターンをFig. 3に示す。すべての試料において300 °C以上の加熱では溶解物中にケイ酸ナトリウムの生成が確認された。また、300 °C以下の加熱では混合した水酸化ナトリウムのピークが確認された。水酸化ナトリウムの融点は318°Cであるため、融点より低い温度である300 °C付近で碎石ダストとの溶解反応が起こっていると考えられる。

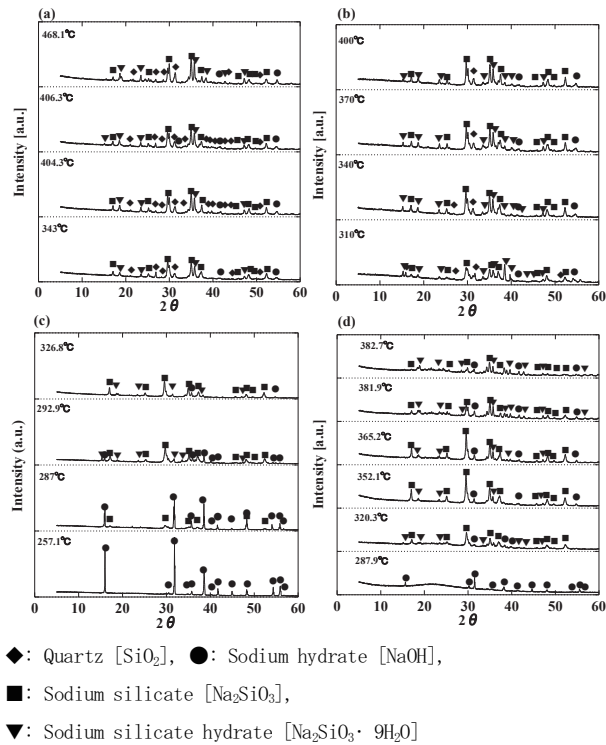


Fig. 3 XRD patterns of the fused stone byproduct from (a) sample-1 (1:1), (b) sample-1 (1:1.4), (c) sample-2 and (d) sample-3.

Fig. 4に得られた溶解物のケイ素、アルミニウムの溶解性とケイ素とアルミニウムのモル比を示す。原料に関わらず設定温度300 °C付近でケイ素、アルミニウムの溶解性が上昇し、350 °C以上では一定になった。また、NaOH添加量によるSample-1の溶解物の溶解性の大きな差は見られなかった。化学組成から計算したSi/Alのモル比は原料のSi/Alは、Sample-1で5.5、Sample-2で8.5、Sample-3で6.6であるが、300 °C以上の加熱で4 - 5付近で一定になった。これらのことより、碎石ダストの種類によらずNaOH添加量が等重量で350 °C以上の加熱を行うことでロータリーキルンにより十分な溶解性をもつ溶解物が得られることがわかった。

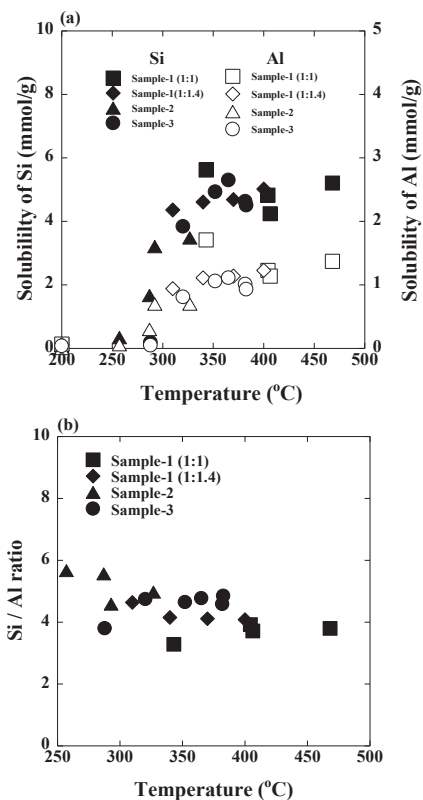
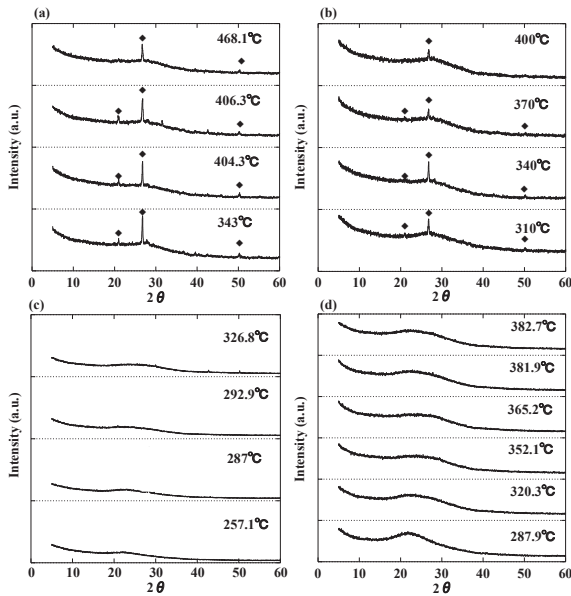


Fig. 4 (a) Solubilities of Si and Al ions, and (b) Si/Al ratios, for fused samples.

各試料をロータリーキルンで溶解処理した溶解物から得られた前駆体のXRDパターンをFig. 5に示す。XRDパターンでは、Sample-1からの前駆体では原料中の石英のみが残り、Sample-2、Sample-3からの前駆体では結晶相が確認されず非晶質体となっていた。溶解物中でナトリウム塩化した原料中のケイ素、アルミニウムが溶解・反応することで、非晶質化したと考えられる。また、Sample-1においては、NaOH添加量が多い方が前駆体中の石英のピークが低かった。本実験の試料では石英が最も安定した結晶構造であるため、最もアルカ

り溶融処理が難しく残存したと考えられる。



◆: Quartz [SiO<sub>2</sub>]

Fig. 5 XRD patterns of the precursors from (a) sample-1 (1:1), (b) sample-1 (1:1.4), (c) sample-2 and (d) sample-3.

各試料をロータリーキルンで溶融処理した溶融物から得られた前駆体のケイ素、アルミニウムの溶解性と溶解性ケイ素とアルミニウムの比(Si/Al)をFig. 6に示す。溶融物と比較すると、得られた前駆体はケイ素、アルミニウムとも高い溶解性を持っており、Si/Al比は2-3と溶融物に比べてフォージサイト型ゼオライトの2.4に近い値となった。

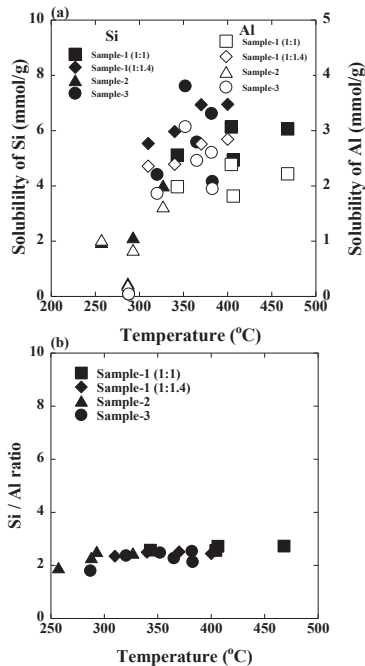
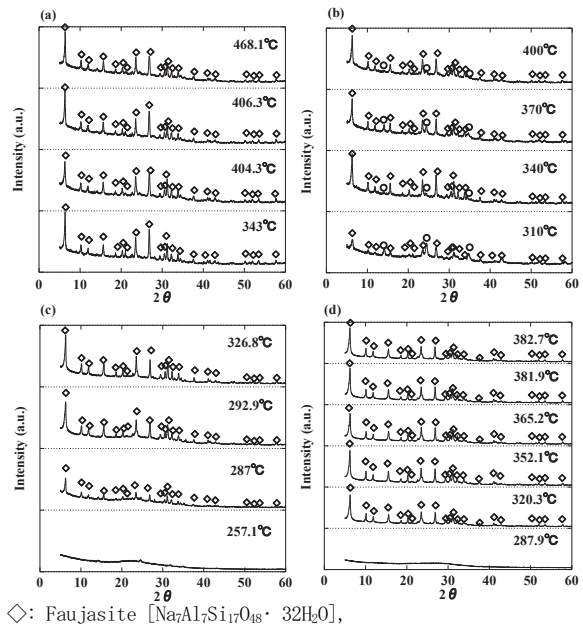


Fig. 6 (a) Solubilities of Si and Al ions, and

(b) Si/Al ratios, for precursors.

### 3. 2 生成物の物性

ロータリーキルンで溶融処理した溶融物から得られた生成物のXRDパターンをFig. 7に示す。すべての試料からフォージサイト型ゼオライトの生成が確認できた。Sample-2, Sample-3は溶融処理で高い溶解性が得られなかった最も低い溶融温度では生成物が確認できなかった。また、混合比1:1.4で溶融処理した生成物はフォージサイト型ゼオライトのピークとともにハイドロキシソーダライトのピークも確認された。このことより、NaOH添加量が高い溶融物では、ハイドロキシソーダライトが生成しやすくなると考えられる。



◇: Faujasite [Na<sub>7</sub>Al<sub>7</sub>Si<sub>17</sub>O<sub>48</sub> · 32H<sub>2</sub>O],

□: Hydroxysodalite [Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(OH)<sub>2</sub>]

Fig. 7 XRD patterns of the product from (a) sample-1 (1:1), (b) sample-1 (1:1.4), (c) sample-2 and (c) sample-3.

生成物中のフォージサイト型ゼオライトの結晶化度をFig. 8に示す。すべての試料において生成物の結晶化度は溶融温度の上昇とともに増加し、一定となった。Sample-1では350 °C以上で約35 %, Sample-2では300 °C以上で約40 %, Sample-3では300 °C以上で約60 %を示した。これは様々な要因が考えられるが、その一つとしてもともと結晶相を含まない碎石ダストがアルカリ溶融しやすく効率的にゼオライト化が可能であると考えられる。なお、NaOH添加量による結晶化度の差は見られなかった。

これらのことより、NaOHを等重量添加しロータリーキルンで350 °C以上の溶融処理を施すことですべての試料からフォージサイト型ゼオライトを含む生成物が得られることがわかった。

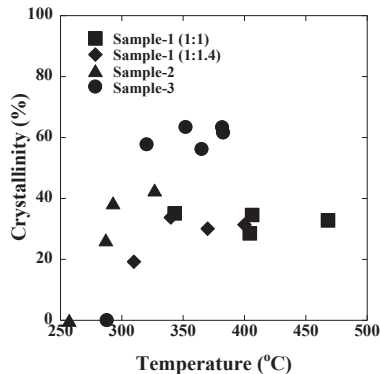


Fig. 8 Crystallinities of faujasite-type zeolite in the product.

#### 4. 結言

本研究では、ロータリーキルンにより大量の砕石ダストを効率的にゼオライト化するために連続的にアルカリ溶融処理する条件を検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ① ロータリーキルンを用いて加熱温度300 - 400 °Cで加熱時間30 min以内の短時間の加熱でも十分に溶解性のあるナトリウム塩を含む溶融物が連続的に作成できた。
- ② ナトリウム塩が生成した溶融物から高い溶解性をもつ前駆体が作成できた。
- ③ 溶融処理によりナトリウム塩が生成した溶融物から得られた生成物はすべてフォージャサイト型ゼオライトを含み、溶解性の高い前駆体から高い結晶化度の生成物が得られた。
- ④ 原料中の石英が長石および炭酸カルシウムに比して最も溶融処理が困難な鉱物であった。
- ⑤ NaOH添加量が増えるとフォージャサイト型ゼオライトと共にヒドロキシソーダライトが生成した。

これらの結果から、NaOHを添加しロータリーキルンにより300 - 400 °Cで短時間処理することで、砕石ダストからフォージャサイト型ゼオライトが生成可能な溶融物を連続的に生成できることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 真野孝次・辻幸和・友澤史紀・深松孝：砕石紛を使用した砕石・砕砂コンクリートの性状, Vol. 46, pp. 18-24 (2008)
- 2) 田中宏一：建設発生土および砕石スラッジのリサイクル, 無機マテリアル, Vol. 4, pp. 475-482 (1997)
- 3) R. M. Barrer: Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press,

London, pp. 1-22. (1978)

- 4) 原伸宜・高橋浩：ゼオライト -基礎と応用-, 講談社, pp. 300-324 (1975)
- 5) T. Wajima, H. Ishimoto, K. Kuzawa, K. Ito, O. Tamada, M. E. Gunter and J. F. Racovan: Material conversion from paper sludge ash in NaOH, KOH, and LiOH solutions, Am. Mineral. Vol. 92, pp. 1105-1111 (2007)
- 6) T. Wajima, O. Kiguchi, K. Sugawara and T. Sugawara: Synthesis of zeolite-A using silica from rice husk ash, J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 42, Suppl. 1, pp. s61-s66 (2009)
- 7) T. Wajima: Synthesis of tobermorite from the ash after treatment of asbestos-containing disaster waste, and its removal ability of Cs(I) from aqueous solution, Eng. J., Vol. 20, pp. 79-91 (2016)
- 8) 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)
- 9) 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)
- 10) 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)
- 11) 和嶋隆昌：砂岩砕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, pp. 292-296 (2006)
- 12) 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)
- 13) 和嶋隆昌：鉱山砕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)
- 14) 和嶋隆昌：砂岩砕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)
- 15) 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)
- 16) T. Wajima and K. Munakata : Conversion of waste sandstone cake into crystalline zeolite X using alkali fusion, Mater. Trans., Vol. 51, pp. 849-854 (2010)
- 17) 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)
- 18) 今井敏夫, 佐野奨, 和嶋隆昌: アルカリ溶融法による頁岩ダストからのフォージャサイト型ゼオライトの合成, 太平洋セメント研究報告書, Vol. 168, pp. 38- 47 (2015)

(2018年2月5日受付 2018年5月7日受理)