

アルカリ溶液を用いた廃磁器屑からの機能性物質ゼオライトの合成

和 嶋 隆 昌 *, 池 上 康 之 *

Zeolite Synthesis from Waste Porcelain Fine with Alkali Solution

Takaaki WAJIMA, and Yasuyuki IKEGAMI

In order to produce new functional material from industrial wastes, we synthesized zeolites from waste porcelain fine with NaOH solution at 80 °C. We determined the properties of the product on various synthesis conditions (NaOH concentration, Solid / Liquid ratio, particle diameter). The obtained products were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), and cation exchange capacity (CEC). We found that zeolite Na-P1 and hydroxysodalite were synthesized. The highest CEC of the product was about 190 cmol/kg, which was favorable for water purification.

Key Words : Zeolite Synthesis, Waste Porcelain Fine, Alkali Reaction, Imari, Water Purification

1. 緒言

エネルギー・資源の枯渇が 21 世紀の緊急の問題となっている。現代社会を維持・存続させるためには資源の有効利用が不可欠であり、様々な方面で研究・開発が行われている。その中で、エネルギー資源として海洋の温度差を利用した発電システム (OTEC) の開発が注目されている。海洋エネルギーは資源量が豊富であり、また、様々な複合利用が可能のため、その利用技術の開発が期待されている^①。

研究センターの位置する伊万里市は、古くから古伊万里などで有名な陶磁器の里である。佐賀県の陶磁器産業は、全国 2 位、九州では 1 位の出荷額で、総生産量は約 13000t にのぼる^②。伊万里・有田・西有田地区は県の総生産量の約 70% を占めており、この地区では多くの製造業者が見受けられる。

日本国内において、産業廃棄物は年間 4500 万 t 排出されており、陶磁器産業に関する廃棄物は 480 万 t である。陶磁器産業では、生産過程で陶磁器屑が発生し、その廃棄処分に多大な努力がはらわれている。そのため、対策として様々な再利用法の試みが行われている^③が、全量再利用には至っていないのが現状である。

陶磁器屑は、珪素、アルミニウムから主になっている。また、有害物質の溶出が少ない特徴を持っており、これらの特徴を生かした新しい有効利用法が望まれている。

そこで、新しい有効利用法として、廃磁器屑からゼオライトを生成することを試みた。ゼオライトは、珪素とアルミニウムを主成分とする多孔質物質であり、その特異な物質の構造により、陽イオン交換能、吸着能、触媒能を有する機能性物質である^④。自然界においては、火山灰等が熱水変成作用を受けて産出しており、火山灰と同じ性質を持つ石炭灰を中心とした焼却灰から生成する方法が多く研究されている^{⑤-⑧}。しかし、磁器屑から生成した事例は報告されていない。有害物質の溶出のない磁器屑にゼオライトの吸着能を持たせることで水質浄化材等の環境浄化用エコマテリアルとしての利用が考えられる。

本研究では、陶磁器産業界の状況を望み、産業廃棄物である廃磁器屑からアルカリ溶液を用いてゼオライトの合成を試みた。また、得られた生成物中の物質の同定、表面構造の観察を行い、吸着能との関係を検討した。

2. 試料及び実験方法

2.1 試料

試料は、市販の磁器を乳鉢で粉碎した磁器屑を用いた。粉碎した磁器屑は、篩で粒径 250 μm 以下、250–500 μm , 500–1000 μm の三種類に分類した。

2.2 ゼオライトの合成

磁器屑 0.5 g を 10 ml の TPX チューブに投入し、所定濃度 (0.5–10 M) の水酸化ナトリウム溶液を加えた。80 °C の恒温槽中で所定時間 (0–72 hr) 加熱した後、ろ過・洗浄し、60 °C の乾燥機中で半日乾燥させ生成物を得た。また、濾液中の Si、Al 濃度を ICP-AES (ICPS-7500, Shimadzu) により測定し、反応液中の Si、Al 濃度を求めた。

2.3 生成物の物性

生成物中の結晶性物質の同定は、X 線回折装置 (RINT-Ultima⁺, RIGAKU) を、表面構造の観察は、走査型電子顕微鏡 (SM-200, TOPCOM) を用いた。化学組成は、蛍光 X 線分析 (ZSX101e, RIGAKU) を用いた。

また、生成物の吸着能を CEC によって調べた。CEC の測定は、迅速型ショーレンベルガー法⁹⁾を用いた。遠沈管に試料 0.1 g を投入し、1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液 10 ml を加えた。その後、20 分間振盪した後、遠心分離を行い上澄みを取り除き、再び 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液 10 ml を加え振盪した。この操作を 3 回繰り返すことで試料を NH_4^+ で飽和置換した。その後、80% エタノール 10 ml で洗浄操作を 2 回行った。洗浄後、10% KCl 溶液 10 ml を用いて、同様の操作を 3 回行い、飽和置換された NH_4^+ を抽出した。抽出された NH_4^+ の量を、小山らの方法¹⁰⁾で測定し CEC を求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 磁器屑

Fig 1 に磁器屑の X 線回折パターンを示す。結晶性物質の石英とムライトのピークが認められ、23 ° 付近を中心とした非晶質ガラスのブロードも確認された。これらは、一般的な磁器の構成物である。

Fig 2 に磁器屑の SEM 画像を示す。粉碎による破片状の粒子が観察される。

Table 1 に磁器屑の化学組成を示す。主要構成元素は Si と Al であり、約 9 割を占めている。

これらの結果から非晶質ガラスと Si、Al の存在により、ゼオライト合成の可能性が見受けられる。

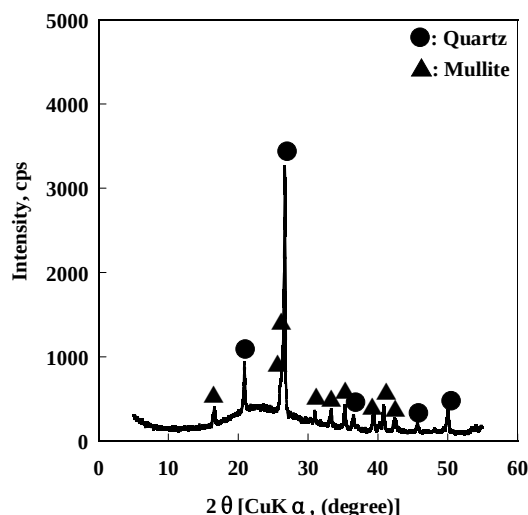


Fig.1 X-ray diffraction patterns of waste porcelain fine.

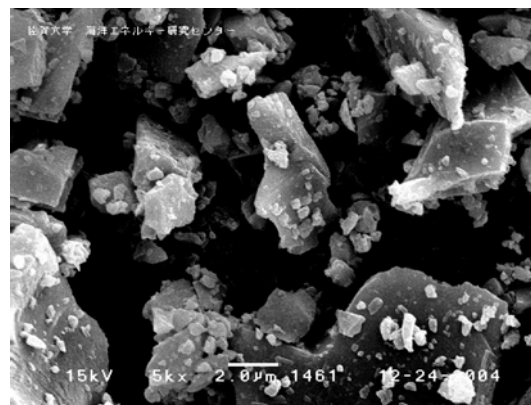


Fig.2 SEM photograph of waste porcelain fine.

Table 1 Chemical composition of waste porcelain fine and the product. The product was synthesized on the condition that 4M NaOH solution, solid / liquid = 0.25, and 500–1000 μm diameter's fine.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO	Total
Waste porcelain fine	69.8	18.5	0.6	6.2	0.3	3.0	0.7	0.7	99.8
The product	54.6	30.0	7.5	1.8	0.6	4.0	0.9	0.5	99.9

Unit: wt%

3.2 生成物の特性

Table 2 に 24 時間後の各条件における生成物を示す。固液比、粒径によらず NaOH 濃度の増加につれて、生成物は Na-P1 型ゼオライト→Na-P1 型ゼオライト+ハイドロキシソーダライト→ハイドロキシソーダライトになっている。

代表として、Fig. 3 に固液比 0.10、粒径 250 μm 以下の条件における生成物の X 線回折パターンを示す。先程述べたように NaOH 濃度が増加するにつれて、生成物に変化している。石英とムライトは常に残っているが、非晶質のブロードは徐々になくなっており、生成物は非晶質部分の溶解により生成していると考えられる。

Fig. 4 に、Fig. 3 と同様の条件における生成物の SEM 画像を示す。すべてにおいて、磁器屑の破片状の様子は観察されず、また、高濃度になるにつれて針状の物質が観察される。針状物質はムライトの結晶と考えられる。NaOH 濃度の増加とともに周りを覆っていた非晶質部分が溶解したため破片状の様子がなくなり、内部の針状のムライトが表面に現われたと考えられる。

また、Fig. 4(a) の 3M NaOH 溶液による生成物の SEM 画像では、Na-P1 と考えられる角ばった粒子が観察されるのに対し、NaOH 濃度が増加するにつれて、ハイドロキシソーダライトと思われる丸い粒子が増加していく様子が観察される。

Table 3 に各条件における生成物の CEC を示す。全体として、3 - 5M NaOH 濃度で高い値を示している。一般的に、ハイドロキシソーダライトは吸着量が低く、Na-P1 型ゼオライトの吸着量が高いことが知られている⁹⁾。そのため、Na-P1 型ゼオライトが生成する条件で高い吸着能を示すと考えられる。もっとも高い吸着能を示すのは、4M NaOH 濃度で固液比が 0.25、粒径が 500-1000 μm のときで、約 190 cmol/kg の値を示す。これは、市販の天然ゼオライト (CEC: 120-180 cmol/kg) よりも高く、また、磁器屑なので有害物質の溶出がない物質であり、環境浄化等への適用が可能と考えられる。

Table 2 The phases of the product synthesized on various conditions after 24-h reaction.

Solid/Liquid ratio	0.1			0.25			0.5		
Particle diameter	<250 μm	250-500 μm	500-1000 μm	<250 μm	250-500 μm	500-1000 μm	<250 μm	250-500 μm	500-1000 μm
0.5M NaOH	×	×	×	×	×	×	×	×	×
1M NaOH	×	×	×	×	×	×	×	×	×
2M NaOH	×	×	×	×	×	×	Na-P1	Na-P1	Na-P1
3M NaOH	Na-P1	Na-P1	Na-P1	Na-P1	Na-P1	Na-P1	Na-P1	Na-P1	Na-P1
4M NaOH	Na-P1, HS	Na-P1, HS	Na-P1, HS	Na-P1, HS	Na-P1, HS	Na-P1, HS	Na-P1, HS	Na-P1, HS	Na-P1, HS
5M NaOH	HS	HS	HS	HS	Na-P1, HS	Na-P1, HS	Na-P1, HS	Na-P1, HS	Na-P1, HS
10M NaOH	HS	HS	HS	HS	HS	HS	HS	HS	HS

HS: Hydroxysodalite

Table 3 The CEC of the product synthesized in various conditions after 24-h reaction.

Solid/Liquid ratio	0.1			0.25			0.5		
Particle diameter	<250 μm	250-500 μm	500-1000 μm	<250 μm	250-500 μm	500-1000 μm	<250 μm	250-500 μm	500-1000 μm
0.5M NaOH	21	33	22	26	30	24	20	17	20
1M NaOH	42	91	85	60	88	60	65	47	60
2M NaOH	105	127	129	112	102	102	82	89	44
3M NaOH	135	163	115	129	86	146	111	116	155
4M NaOH	178	181	116	148	141	187	124	114	146
5M NaOH	151	160	161	128	144	182	127	124	114
10M NaOH	113	71	135	101	111	126	92	123	115

Unit: cmol/kg

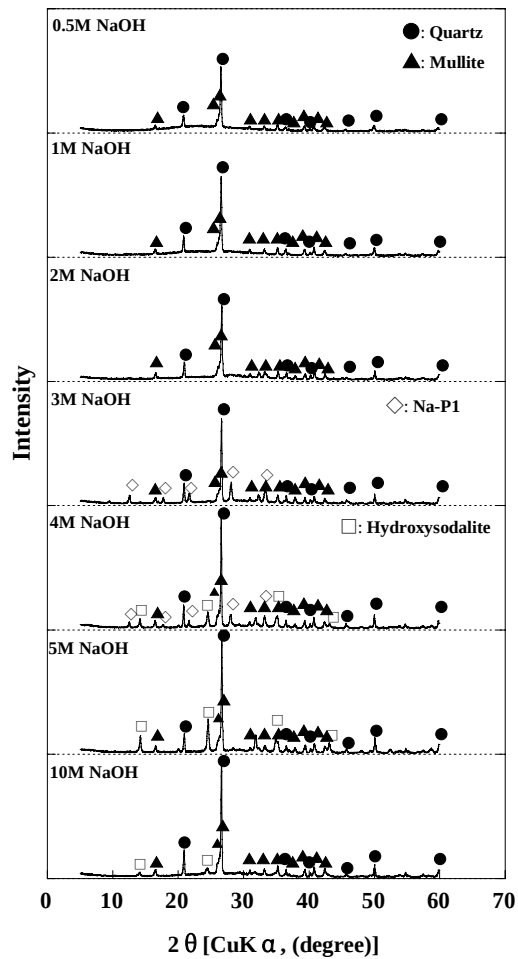


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the product synthesized in 0.5–10M NaOH solutions after 24-h reaction. The synthesis condition are that solid / liquid ratio is 0.1 and particle diameter is less than 250 μ m.

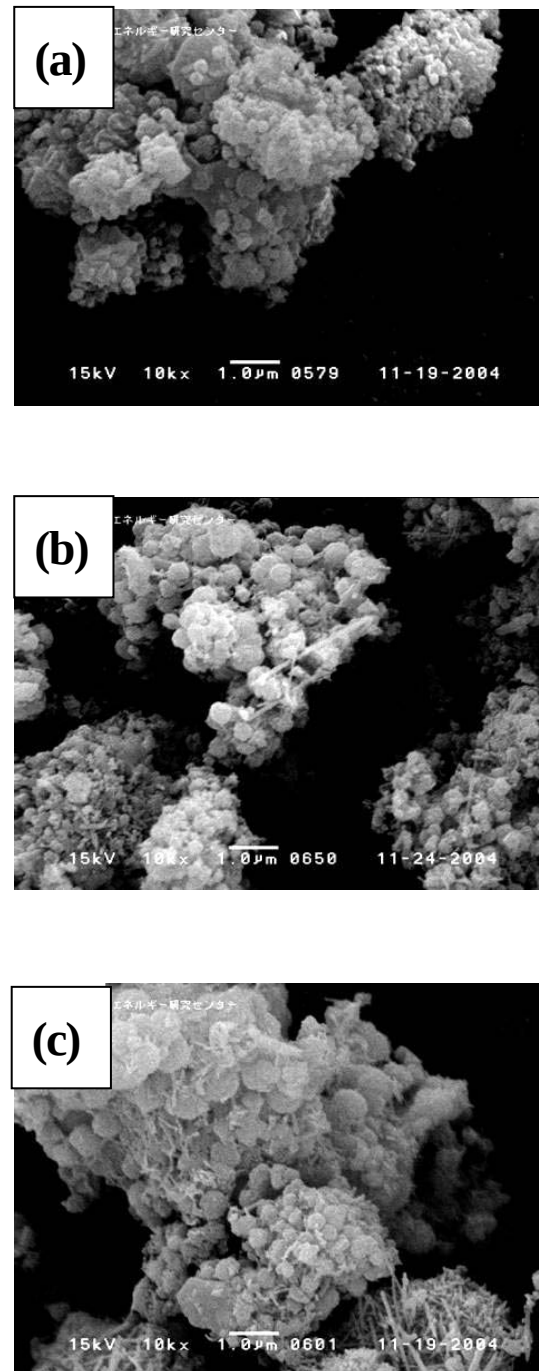


Fig. 4 SEM photographs of the product synthesized in (a) 3M NaOH, (b) 4M NaOH, and (c) 5M NaOH after 24-h reaction. The synthesis condition are that solid / liquid ratio is 0.1 and particle diameter is less than 250 μ m.

3.3 反応時間の影響

最も CEC の高い生成物の生成する条件 (4M NaOH, Solid/Liquid=0.25, 500–1000 μm) において反応時間と生成物の関係を調べた。

Fig. 5 に所定時間における生成物の X 線回折パターンを示す。反応が進むにつれて非晶質のブロードが減少し、6 時間でハイドロキシソーダライトが生成し、その後、12 時間以降で Na-P1 型ゼオライトが生成している。12 時間以降では、ハイドロキシソーダライトと Na-P1 のピークが確認され、12 時間以降では生成物中に両者が存在することがわかった。

Fig. 6 に所定時間における生成物の CEC を示す。Fig. 5 におけるゼオライト結晶の生成と CEC の挙動はほぼ一致しており、約 12 時間まで増加し、その後ほぼ一定になっている。吸着量は生成しているゼオライトに起因し、生成物の挙動と一致していると考えられる。

Fig. 7 に反応過程における反応液中の Si、Al 濃度の変化を示す。反応開始から 4–5 時間で多量の Si と Al が反応液中に溶出し、その後、Si は 30000 mg/l で一定になり、Al は減少し 0 mg/l になっている。

Murayama ら⁽¹⁾は、石炭灰のゼオライト化において、灰からの Si、Al の溶出 → アルミノシリケートゲルの生成 → ゼオライト結晶化、の反応過程でゼオライトの生成が起こることを述べている。磁器屑においても反応液中の Si、Al 濃度の変化と生成物の X 線回折パターンより同様の生成過程により生成していると考えられる。

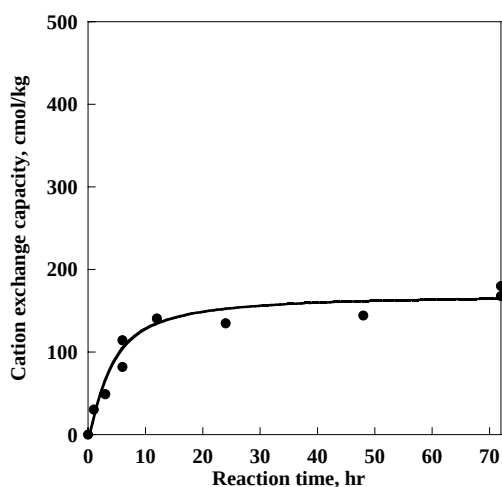


Fig. 6 CEC of the product synthesized from waste porcelain fine during the alkali synthesis at 80°C.

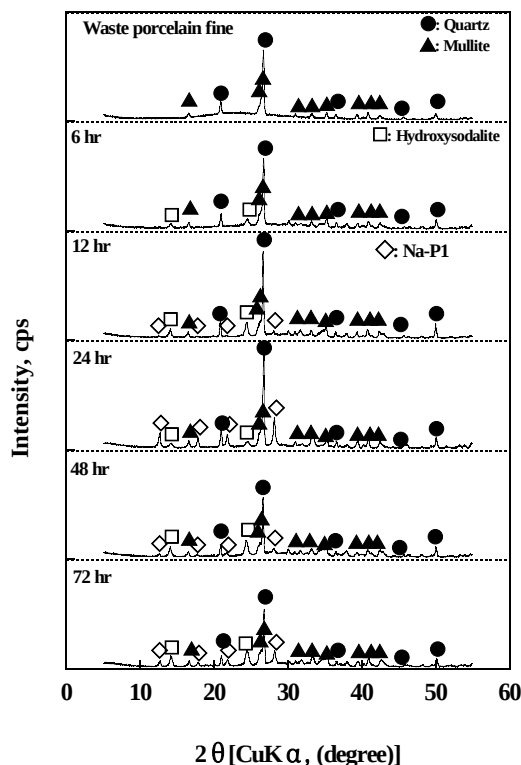


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the product synthesized from waste porcelain fine during the alkali synthesis at 80°C.

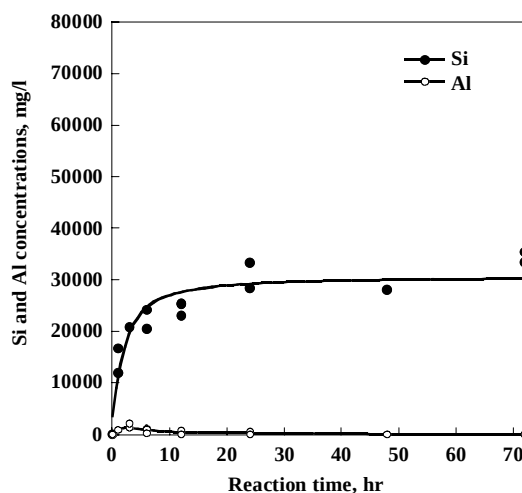


Fig. 7 Si and Al concentrations in alkali solution during alkali synthesis at 80°C.

以上の結果から、磁器屑からゼオライトを生成する場合、反応時間は 12 時間以上で十分であることがわかった。

4. 結言

本研究では、産業廃棄物である磁器屑の有効利用法として、磁器屑からの機能性物質ゼオライトの合成を行った。その結果、磁器屑をアルカリ処理することにより、ゼオライトが生成できることがわかった。生成物としては、NaP1 型ゼオライトとハイドロキシソーダライトが得られた。また、最適条件において 12 時間以上反応させることで、CEC が約 190 cmol / kg の生成物が得られた。これは市販の天然ゼオライトより高い値である。今後、アンモニア吸着能や重金属吸着能、ガス吸着能を調べることで、環境浄化材としての利用を検討する予定である。

謝辞

本研究を行うにあたり、平井尚氏に協力して頂いた。記して厚くお礼申しあげる。本研究は 21 世紀 COE プログラムによって支援されており、ここに謝意を表す。

参考文献

- (1) 池上康之、エコインダストリー、10-2、(2005)、7-16
- (2) 佐賀県統計課、佐賀県鉱工業指数年報、(2003)
- (3) Ay, N., and Únal, M., The use of waste ceramic tile in cement production, Cement and Concrete Research, 30-3, (2000), 497-499
- (4) Barrer, R. M., Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, (1978), Academic Press, London
- (5) Querol, X., Moreno, N., Umeña, J. C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A., and Plana, F., Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, International Journal of coal geology, 50, 1-4, (2002), 413-423
- (6) Yang, G. C. C., and Yang, T.-Y., Synthesis of zeolites from municipal incinerator ash fly ash, 62-1, (1998), 75-89

- (7) 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、33-2、(1989)、143-149
- (8) Wajima, T., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O., and Nishiyama, T., 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, American Mineralogist, 89, (2004), 1694-1700
- (9) 日本学術振興会鉱物新活用第 111 委員会、天然ゼオライトの特性と利用、(1994)、318^325
- (10) Koyama, M., Hii, T., Kitayama, Y., IARC Report, Kyoto University, 2-2, (1976), 11-14
- (11) Murayama, N., Yamamoto, H., and Shibata, J., Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction, International Journal of Mineral Processing, 64-1, (2002), 1-17