

アルカリ溶融法による廃磁器屑からの機能性物質ゼオライトの合成

和嶋隆昌^{*1}, 池上康之^{*1}

Zeolite Synthesis from Waste Porcelain Fine using Alkali Fusion Method

Takaaki WAJIMA^{*1}, and Yasuyuki IKEGAMI^{*1}

^{*1} Saga Univ., Inst. of Ocean Energy
1-48, Kubara, Yamashiro-cho, Imari, Saga, 849-4256 Japan

In this study, we tried to synthesize zeolite from waste porcelain using alkali fusion method. We determined (1) the type of melter (NaOH, KOH, and LiOH) to synthesize the product from waste porcelain, and (2) utilization of natural water (river water, seawater, and geothermal water) for synthesis process. Although zeolite phases cannot be synthesized using KOH and LiOH as melter, zeolite-X can be synthesized using NaOH. Zeolite-X can be synthesized in natural water, but the transition of zeolite-X to hydroxysodalite promotes and the CEC of the product decreases. Before transition, the CECs of the products synthesized in natural waters are almost same as that in distilled water. It is possible to produce zeolite-X from waste porcelain in natural water by fusion with NaOH.

Key Words : Zeolite Synthesis, Waste Porcelain Fine, Alkali Fusion, Imari, Natural Water

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 13000 t 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。

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⁽⁵⁻⁹⁾。

陶磁器屑は、珪素、アルミニウムから主になっており、石英、ムライトの結晶質とガラス質の非晶質からなる⁽¹⁰⁾。著者らは、アルカリ溶液を用い、非晶質部分を溶解させ、廃磁器屑からアンモニア除去能や重金属除去能をもつゼオライト生成物を合成している^(11,12)。また、非晶質部分から溶出する大量の珪素にアルミニウムを添加し、高純度のゼオライト A, X, P を合成している⁽¹³⁾。しかし、反応後には結晶質の石英、ムライトが残り、珪素とアルミニウムがゼオライトに転換せず、多く残留していた。結晶質部分をゼオライトに転換することで更なる高機能ゼオライトを多く生成できる可能性がある。

一方で、著者らは、結晶質の石英、長石を主成分とする砂岩砕石屑からアルカリ溶融法によりゼオライトを生成している⁽¹⁴⁾。アルカリ溶融法を用いることで砕石屑に比べ不純物の少ない磁器屑から高機能ゼオラ

*原稿受付 2007年02月28日

^{*1} 佐賀大学海洋エネルギー研究センター
(〒849-4256 佐賀県伊万里市山代町久原字平尾 1-48)

E-mail: wajima@ioes.saga-u.ac.jp

イトを生成できる可能性があるが、アルカリ溶融法を磁器屑に用いた事例は報告されていない。

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融法を用いてゼオライトの合成を試みた。具体的には、1) 溶融剤の種類、2) 合成プロセスへの自然水の利用、を検討した。

2. 試料及び実験方法

2.1 試料 試料は、Wajimaら⁽¹⁾⁻⁽³⁾が用いたものと同じ、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 1 mm以下に分級した。主要構成元素はSiとAlであり約9割を占めている。構成鉱物は石英、ムライトと非晶質ガラスであり、一般的な磁器の構成物である。

2.2 ゼオライトの合成 アルカリ溶融法によるゼオライト合成は、(1) 溶融による原料の易溶化、(2) 溶融した原料の溶解とゲル化、(3) 加熱によるゼオライトへの転換、の3段階からなる (Fig 1)。本研究では、和嶋ら⁽⁴⁾の合成法を参考に条件を設定し実験を行った。

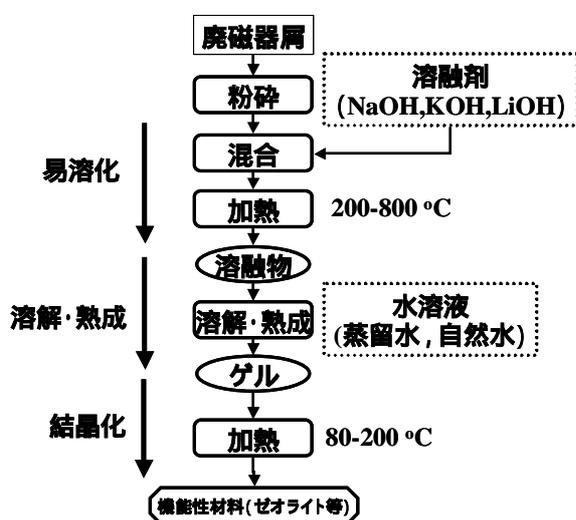


Fig. 1 Flow chart of our experiments.

2.2.1 溶融剤の選定 アルカリ溶融法に用いる溶融剤の選定を行った。溶融剤は、NaOH, KOH, LiOH (Wako)の3種類を用いた。

磁器屑 10 gと粉碎した溶融剤 12 gを乳鉢で混和した後、Ni坩堝に投入し、600 °Cに設定した電気炉で1時

間加熱することで、溶融物を得た。その後、100 mLの蒸留水に溶融物 25 gを加え、24時間室温で攪拌し溶液を得た。溶液は 10 mLのTPXチューブに2 mLずつ分注し、80 °Cの恒温槽中で所定時間 (0 - 24 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。

2.2.2 自然水利用 直接自然水を用いたゼオライト合成プロセスを試みた。自然水には、河川水、海水、温泉水の3種類を用いた。河川水は、有田川より伊万里市二里町の河川敷にて採水した。海水は伊万里湾表層より小島公園にて採水した。温泉水は、雲仙の温泉より採水した。これらの自然水のpHをpHメーター (MA-130, METTLER TOLEDO) により、化学組成を、ICP-AES、イオンクロマトグラフ (DX-120, DIONEX) により測定した。

磁器屑 10 gと粉碎したNaOH 12 gを乳鉢で混和した後、Ni坩堝に投入し、600 °Cに設定した電気炉で1時間加熱し、溶融物を得た。その後、それぞれの自然水 100 mLに溶融物 25 gを加え、24時間室温で攪拌し溶液を得た。溶液は 10 mLのTPXチューブに2 mLずつ分注し、80 °Cの恒温槽中で所定時間 (0 - 48 h) 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、化学組成は、蛍光X線分析 (ZSX101e, RIGAKU) を用いた。結晶化度は、ゼオライトX (1 1 1)面とハイドロキソソーダライト (2 1 1)面のX線強度比により求めた。標準のゼオライトXはNa-X (Wako)をハイドロキソソーダライトは、加藤ら⁽⁵⁾の方法を参考に作成した。

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⁽⁶⁾を用いた。遠沈管に試料 0.1 gを投入し、1M CH₃COONH₄溶液 10 mLを加えた。その後、20分間振盪し、遠心分離により上澄みを取り除き、再び1M CH₃COONH₄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NH₄⁺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NH₄⁺を抽出した。抽出されたNH₄⁺の量を、小山らの方法⁽⁷⁾で測定しCECを求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 溶融剤の種類による生成物への影響 Fig. 2に各溶融剤により得られた生成物のXRDパターンを示す。NaOHの場合、加熱前、非晶質のプロードが確認され、6時間加熱後よりゼオライトXの生成が確認された。KOHの場合、加熱前から KAISiO_4 が生成し、加熱後も同様のピークが確認された。LiOHの場合、石英、ムライトは溶融されず残っており、加熱後 Li_2SiO_3 の生成が確認された。

Fig. 3に各溶融剤により得られた生成物のCECを示す。NaOHでの生成物が最も高く(250-300 cmol/kg)、次いでKOH(約230 cmol/kg)、LiOH(100 cmol/kg)の順になっている。NaOH、KOHの生成物のCECは、加熱とともに緩やかな減少、増加をそれぞれ示し、LiOHによる生成物のCECは、加熱時間0-6時間で上昇し、一定になっている。KOHとLiOHのCECは、 KAISiO_4 と Li_2SiO_3 の生成挙動と一致し、それぞれの生成によりCECが増加すると考えられる。

Fig. 4に各溶融剤により反応させた溶液中の Si 、 Al 濃度を示す。加熱前の溶液中には、すべての溶融剤で溶液中にゼオライト合成に十分な多量の Si が溶出しており、NaOH: 約20000 mg/L、KOH: 約14000 mg/L、LiOH: 約12000 mg/LとNaOHで処理した溶液が最も多く Si を含んでいる。NaOHでは、加熱直後から Si が減少し、4時間経過後、 Si は増加し、 Al は減少している。これらの変化は、ゼオライトの生成時間と一致している。一方、KOH、LiOHでは、加熱直後に Si 、 Al とも減少し、その後、一定になっており、これらも KAISiO_4 と Li_2SiO_3 の生

成挙動と一致している。

これらのことより、NaOHでは磁器屑中の石英、ムライトの結晶質の部分が溶融処理により易溶化し、溶解により非晶質ゲルを生成し、加熱により溶液中の Si 、 Al と反応し、ゼオライトXへ転換していると考えられる。KOHによる処理では、溶融により易溶化した Si 、 Al が溶解処理の再 KAISiO_4 を生成し保持され、LiOHでは、結晶質が溶融されず、加熱により非晶質部分から溶解した Si 成分と反応し、 Li_2SiO_3 を生成するものと考えられる。 KAISiO_4 、 Li_2SiO_3 は、ゼオライトに比べ、機能を持たず、付加価値が低い、ゼオライトXは高いCECを持ち、分子篩などにも利用可能な高機能・高付加価値の材料である。そのため、NaOHを用いた溶融によるゼオライトXの生成が最もよいと考えられる。

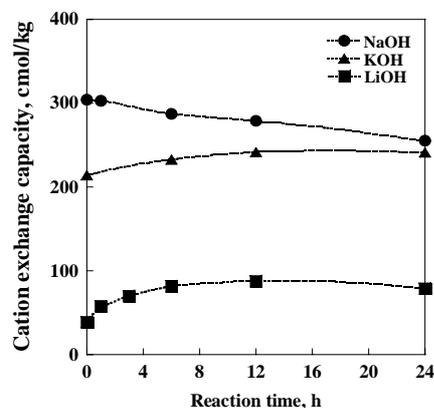


Fig. 3 CEC of the product from the solution with the material fused by (a) NaOH, (b) KOH, and (c) LiOH.

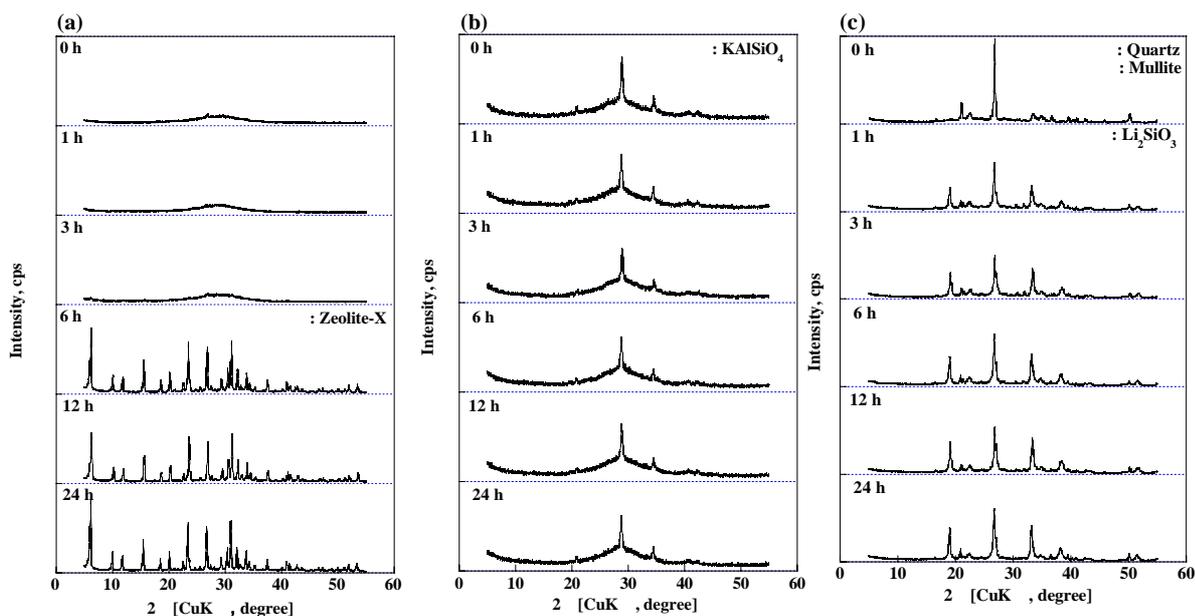


Fig. 2 XRD patterns of the product from the solution with the material fused by (a) NaOH, (b) KOH, and (c) LiOH.

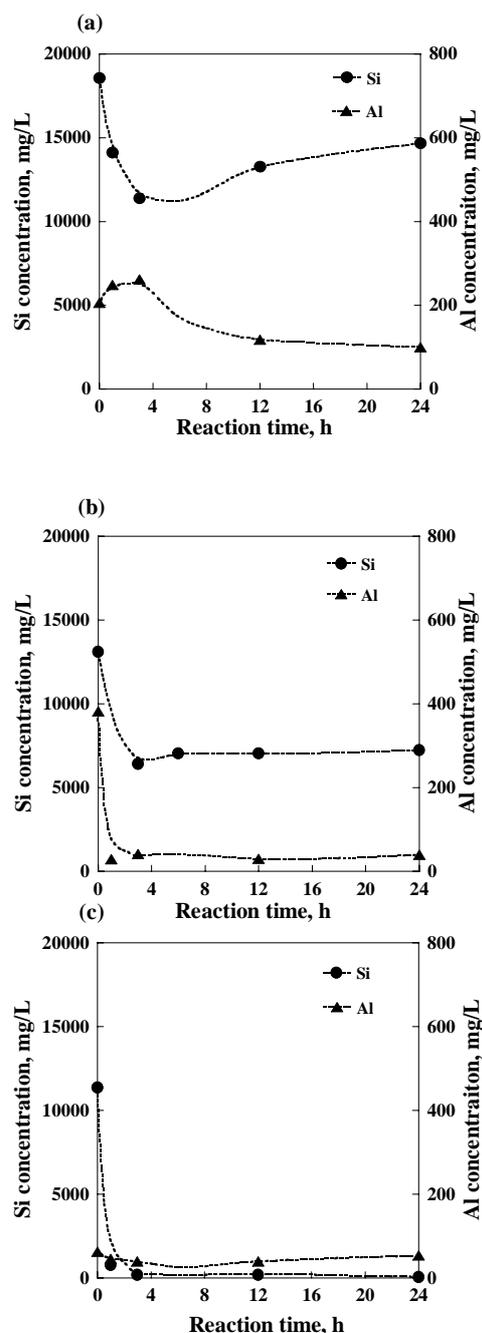


Fig. 4 The concentrations of Si and Al in the solution with the material fused by (a) NaOH, (b) KOH, and (c) LiOH.

3・2 自然水利用によるゼオライト X の合成

Table 1 に各自然水の化学組成と pH を示す．それぞれに不純物を含んでおり，純度は，蒸留水 > 河川水 > 地熱水 > 海水の順で，アルカリ金属及びアルカリ土類金属と塩化物イオン，硫化物イオンを多く含んでいる．自然水の pH はすべて pH8 付近の中性であった．

Fig. 5 にそれぞれの反応液中の Si, Al, Na の変化を示す．すべての溶液においてほぼ同様の傾向を示し，

Si, Na は緩やかに減少するが，Al は 2-6 時間で急激に減少した．

Fig. 6 に各自然水により得られた生成物の XRD パターンを示す．すべての場合で 6 時間加熱後，ゼオライト X が生成した．これは，Al の減少傾向と一致する．また，48 時間加熱するとゼオライト X のピークが減少し，ハイドロキシソーダライトのピークが新たに確認された．48 時間後のハイドロキシソーダライトのピークは，蒸留水に比べ自然水の方が高くハイドロキシソーダライトが多く生成していると考えられる．

Fig. 7 に蒸留水と海水における生成物の結晶化度と CEC の変化を示す．蒸留水では 12 時間でゼオライト X が 40% の結晶化度で生成し，CEC : 350 cmol/kg と高い値を示す．その後，生成物中では，緩やかにゼオライト X は減少し，ハイドロキシソーダライトが増加する．ハイドロキシソーダライトは CEC が低いいため 12 時間以降の生成物はハイドロキシソーダライトの増加と共に CEC も緩やかに減少している．一方，海水では同様にゼオライト X が 12 時間で 40% の結晶化度で生成し，同様に高い CEC を示すが，12 時間以降のゼオライト X の減少とハイドロキシソーダライトの増加が蒸留水に比べて急激に起こっている．そのため，生成物の CEC の減少も蒸留水に比べ早く起こっている．ゼオライト X は準安定鉱物で，反応を続けるとソーダライトに転位し，また，Na 等の不純物の影響で転位する速度が速くなることが，Shigemoto ら⁽¹⁸⁾により報告されている．本研究で用いた自然水には不純物が含まれ，特に，海水には大量の Na が含まれている．これら不純物の影響のため，自然水ではゼオライト X がハイドロキシソーダライトに転位しやすいと考えられる．しかしながら，最も転位しやすい海水中においても，生成物は 12 時間までゼオライト X を蒸留水と同様に生成しており，生成物は高い CEC を持っていた．自然水を用いた場合でも，ゼオライト X の転位前に反応時間を設定することで蒸留水と同様の生成物が得られると考えられる．

Table 2 に各自然水における 6 時間加熱後の生成物の CEC を示す．すべてにおいて 280 - 325 cmol/kg と高い CEC を示している．これらのことより，溶融法によるゼオライト合成プロセスにおいて転位時間を知ることによって自然水を利用することが可能であると考えられる．

アルカリ溶融法による廃磁器屑からの機能性物質ゼオライトの合成

Table 1 Chemical compositions and pH of Distilled water, seawater, river water, and geothermal water.

	Distilled Water	Sea Water	River Water	Geothermal Water
Al	-	-	-	4.0
Si	-	-	0.5	139.9
Ca	-	429.2	2.3	213.5
K	-	363.6	3.4	297.9
Mg	-	1168.9	5.7	171.9
Ca	-	323.3	17.6	137.4
Na	-	9670.1	-	163.4
NH ₄	-	-	0.2	24.6
F	-	-	-	39.9
Cl	-	18223.9	13.0	4859.6
NO ₃	-	-	1.2	1.9
SO ₄	-	2673.9	21.0	368.3
Br	-	67.1	-	-
Li	-	0.0878	-	0.5
pH	6.0	8.2	8.1	8.1

unit: mg/L

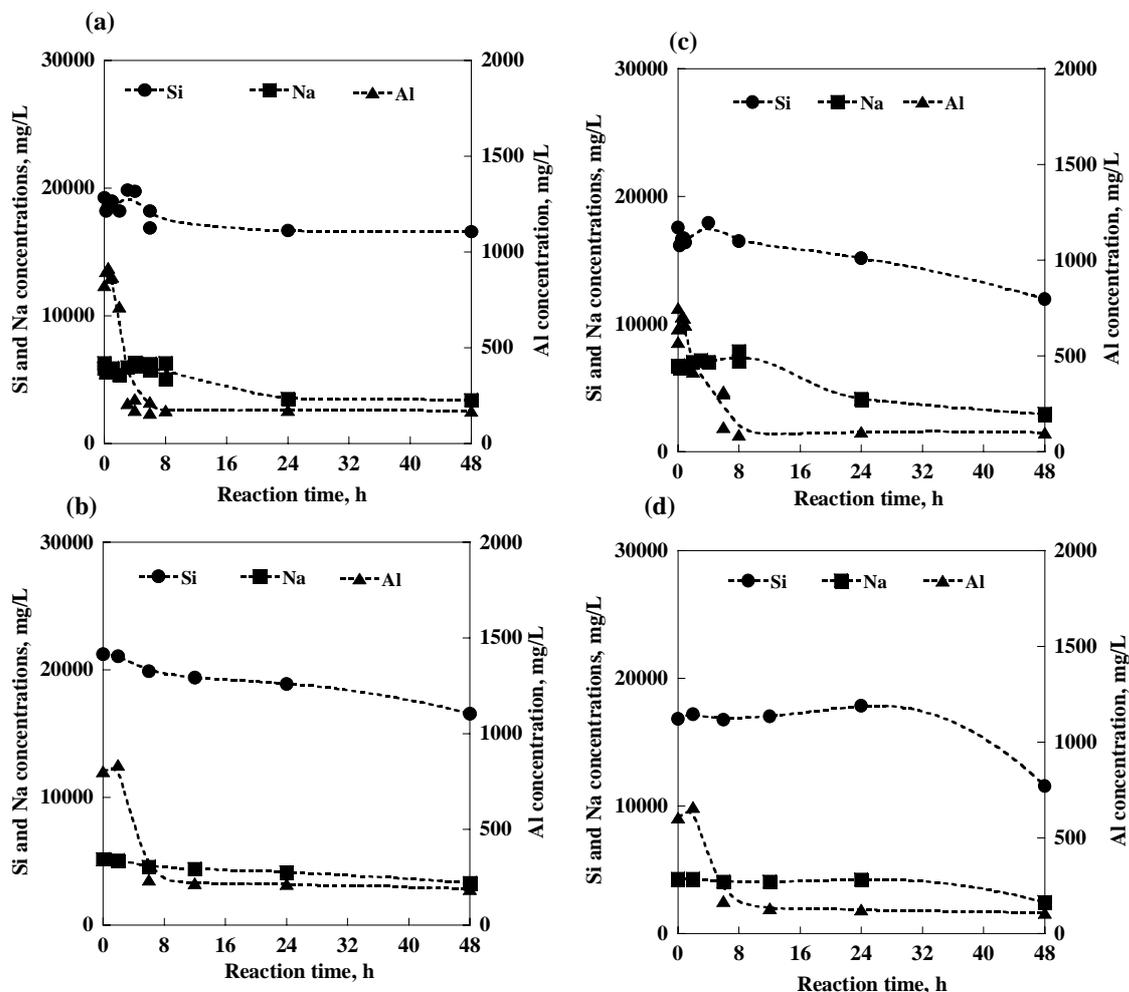


Fig. 5 The concentrations of Si, Al, and Ca in (a) distilled water, (b) river water, (c) seawater, and (d) geothermal water during the alkali synthesis from the material fused with NaOH.

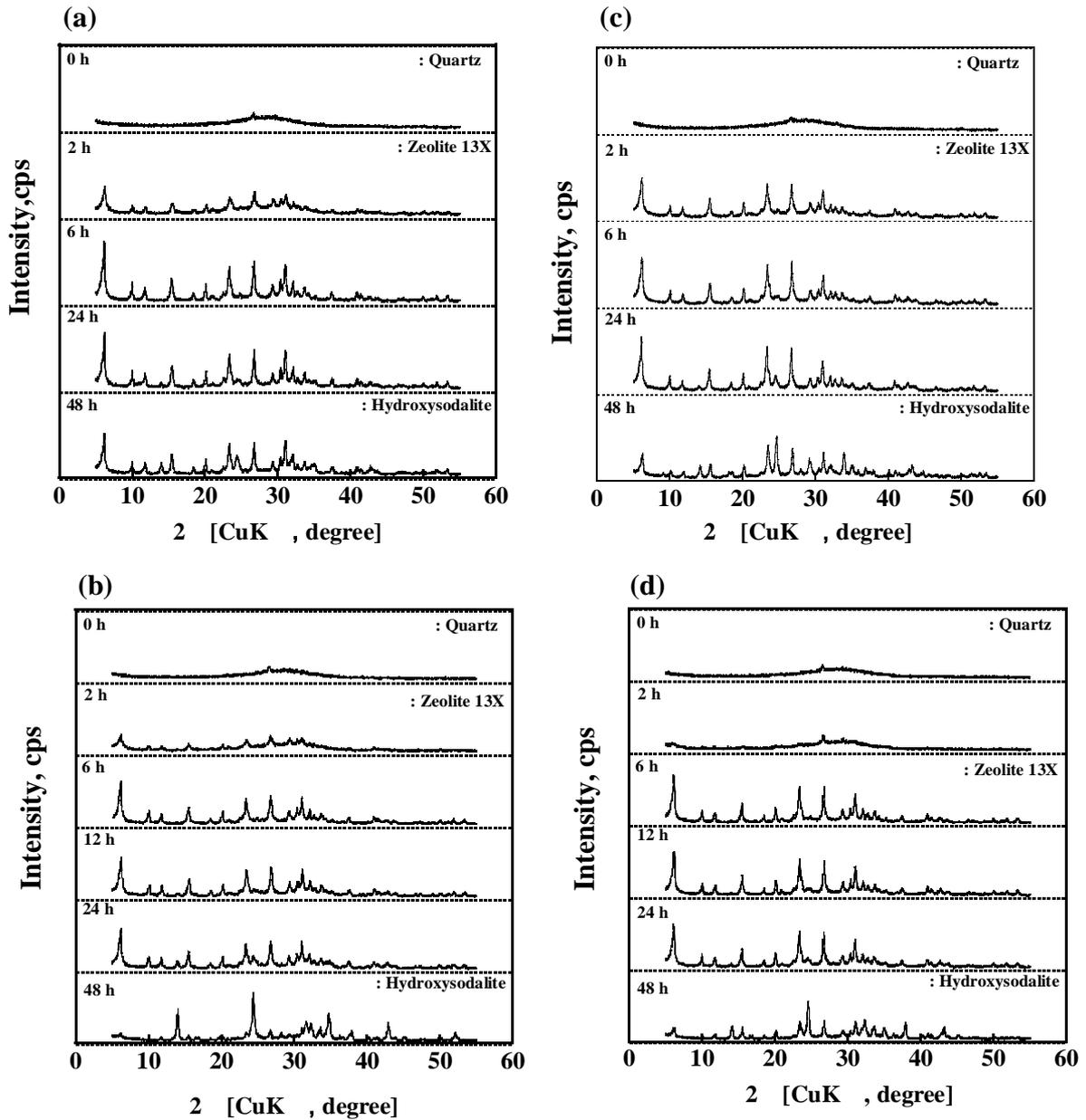


Fig. 6 XRD patterns of the product from the material fused by NaOH in (a) distilled water, (b) river water, (c) seawater, and (d) geothermal water.

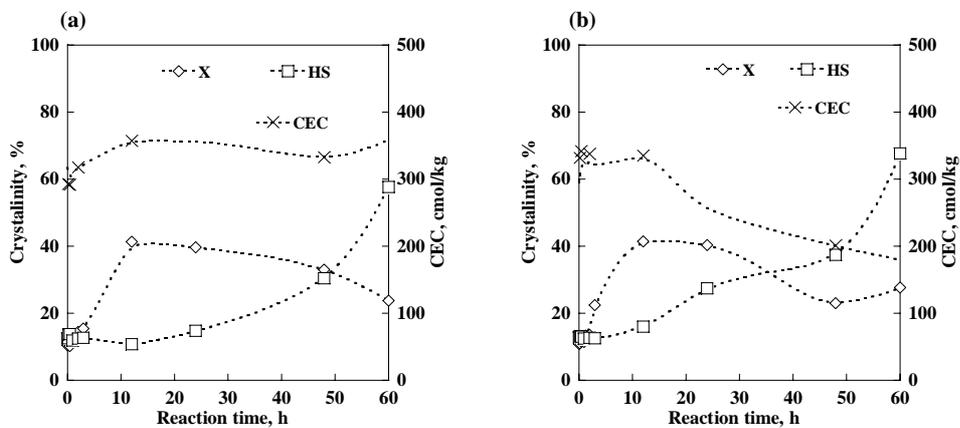


Fig. 7 Crystallinity and CEC of the product from the material fused by NaOH in (a) distilled water and (b) seawater.

Table 2 CEC of the product from the material fused by NaOH in distilled water, seawater, river water, and geothermal water after 6-h synthesis.

	CEC, cmol/kg
Distilled water	308
Seawater	280
River water	323
Geothermal water	285

4. 結語

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、アルカリ溶融法を用い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 NaOH で溶融処理することにより、高付加価値のゼオライト X が生成できることがわかった。溶融法ではゼオライト合成の時間が長くなるとゼオライト X がハイドロキシソーダライトに転位し、自然水を用いると転位が促進された。転位が始まる前の生成物は蒸留水と自然水において大差はなかった。これらのことより、NaOH によるアルカリ溶融法で廃磁器屑から高性能のゼオライト X が製造でき、製造プロセスには自然水を用いることが可能であることが示唆された。

謝辞

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

- 池上康之, *エコインダストリー*, 10-2, (2005), 7-16
- 佐賀県統計課, *佐賀県鉱工業指数年報*, (2003)
- Ay, N., and Ünal, M., The use of waste ceramic tile in cement production, *Cement and Concrete Research*, 30-3, (2000), 497-499
- Barer, R. M., *Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, (1978), Academic Press, London
- 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
- Yang, G. C. C., and Yang, T.-Y., Synthesis of zeolites from municipal incinerator fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 62, (1998), 75-89
- 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
- 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
- Wajima, T., Haga, M., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O., Ito, K., Nishiyama, T., Downs, R. T., and Rakovan, J. F., Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 °C) with addition of diatomite, *Journal of Hazardous Materials*, B132, (2006), 244-252.
- 和嶋隆昌, 池上康之, 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, *OIEC*, Vol. 10, (2004), p.47-52
- Wajima, T., Ikegami, Y., Zeolitic adsorbent synthesized from powdered waste porcelain, and its ammonium removal ability, *Proceedings of XXth ARS SEPARATORIA*, (2005), 202-204
- Wajima, T., Ikegami, Y., Zeolitic adsorbent synthesized from powdered waste porcelain, and its capacity for heavy metal removal, *Ars Separatoria Acta*, 4, (2006), 86-95
- Wajima, T., and Ikegami, Y., Synthesis of zeolitic materials from waste porcelain at low temperature via a two-step alkali conversion, *Ceramics International*, In Press.
- 和嶋隆昌, 吉塚和治, 池上康之, 砂岩砕石屑の有効利用を目的としたゼオライトへの転換法の開発, *応用地質*, Vol.47, No.5, (2006), p.292-296.
- 加藤安彦, 柿本幸司, 尾川博昭, 泊正雄, 坂本栄治, 石炭灰のゼオライト化と廃水処理への応用 (1), *工業用水*, 331, (1986), p.27-33.
- 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), pp.318-325.
- Koyama, M., Hii, T., Kitayama, Y., *JARC Report, Kyoto University*, 2-2, (1976), 11-14
- Shigemoto, N., Hayashi, H., and Miyaura, K., Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction, *Journal of Material Science*, 28, (2002), 4781-4786.