

アルカリ溶融法を用いた様々な原材料からの 機能性ゼオライト転換

和 嶋 隆 昌 ^{*1}, 池 上 康 之 ^{*2}

Zeolitic Conversion from Various Raw Materials using Alkali Fusion Method

Takaaki WAJIMA ^{*1}, and Yasuyuki Ikegami ^{*2}

^{*1} Akita Univ., Faculty of Engineering and Resource Science
1-1, Tegata-gakuen-cho, Akita, 101-8502 Japan

^{*2} Saga Univ., Inst. of Ocean Energy
1-48, Kubara, Yamashiro-cho, Imari, Saga, 849-4256 Japan

In this study, we tried to synthesize zeolites from various raw materials, which were obtained from the process of making porcelain, using alkali fusion method. Zeolite-X can be synthesized from all raw materials, but the transition of zeolite-X to hydroxysodalite promotes with increasing heating time. The product from raw materials before calcination process easily transformed zeolite-X into hydroxysodalite. Zeolitic conversion from the samples with different particle diameters into zeolite-X was almost same, but was delayed with decreasing the ratio of fused material to distilled water. It is possible to produce zeolite-X from various raw materials by alkali fusion method.

Key Words : Zeolite-X, Hydroxysodalite, Zeolite Synthesis, Alkali Fusion, Imari

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、現状では全量再利用には至っていない。

筆者らは、これまで、新しい有効利用法として、陶磁器屑からのゼオライト生成を試みてきた。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⁾⁻⁽¹⁰⁾。

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⁽¹¹⁾。著者らは、アルカリ溶液を用い、非晶質部分を溶解させ、陶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

*原稿受付 2008 年 02 月 29 日

^{*1} 秋田大学工学資源学部環境物質工学科
(〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1)

E-mail: wajima@gipc.akita-u.ac.jp

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、多くの珪素とアルミニウムがゼオライトに転換せず、残渣に残留する問題があった。

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⁾。その方法を同様に廃磁器屑に適用し、アルカリ溶融法を用い高機能なゼオライトであるゼオライトXが生成できることを明らかにしている⁽¹⁵⁾。しかしながら、廃磁器屑は様々な種類があり、他の廃棄屑におけるゼオライトXの生成について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、磁器製造工程に関わる様々な原料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。

2 試料及び実験方法

2・1 試料 試料は、Table 1 に示すような磁器製造工程に関わる試料を用いた。試料はすべて乳鉢で粉碎し、篩で粒径 1 mm 以下に分級し、実験に用いた。主な構成鉱物は石英、ムライト、クリストバライト、カオリナイトと非晶質ガラスであり、Si と Al からなる鉱物から構成されている。

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⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾の合成法を参考に条件を設定し実験を行った。

サンプル 10 g と粉碎した NaOH 16 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 時間室温で攪拌し懸濁液を得た。懸濁液は 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。加熱後、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, Na 濃度を測定し、反応液中の Si, Al, Na 濃度の変化を測定した。

また、サンプル 4 を粒径 < 250 μm, 250 - 500 μm, 500 - 1000 μm に分級し、粒径の影響を調べた。それぞれの粒径に分級した試料は、前述の方法で同様に合成を行い生成物と反応液を調べた。

さらに、サンプル 4 の粒径 < 250 μm を用いて、溶解・反応過程における固液比の影響を調べた。前述の方法で得られた溶融物を、蒸留水に固液比 1:4 と 1:10 で溶解し、同様の操作により合成を行った。合成の際、同様の方法で懸濁液の一部を採取し、生成物および反応液を調べた。

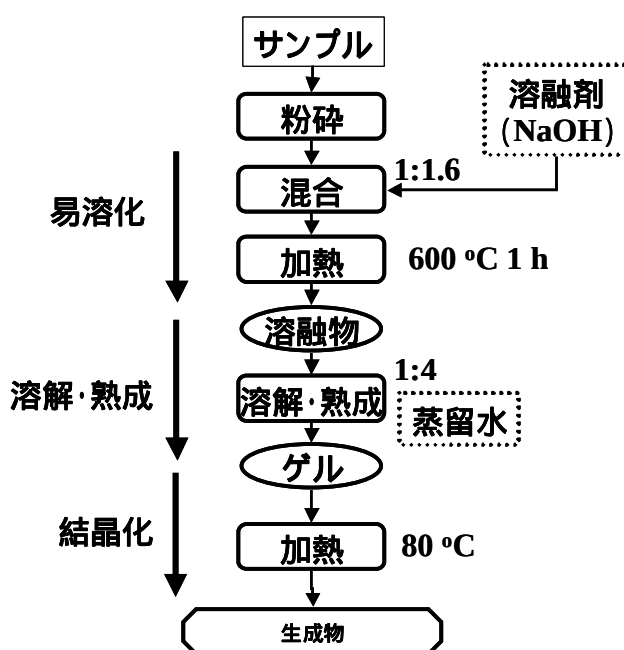


Fig. 1 Flow chart of our experiments.

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、溶液の化学組成は、ICP-AES (ICPS-7500, Shimadzu) を用いて調べた。

Table 1 Explanation of samples on our experiments.

サンプル番号	試料	備考	鉱物組成
1	白磁焼成前		石英, カオリナイト, 雲母 (セリサイト or マスコバイト)
2	原料 1 (Z-5)		石英, カオリナイト, 雲母 (セリサイト or マスコバイト)
3	原料 2 (Z-20)		石英, カオリナイト, 雲母 (セリサイト or マスコバイト)
4	タイルセルベン	施釉・焼成	石英, ムライト, クリストバライト, (非晶質ガラス)
5	レンガセルベン	焼成	石英, ムライト, クリストバライト, (非晶質ガラス)
6	白磁焼成後	施釉・焼成	石英, ムライト, (非晶質ガラス)
7	タイル色付き粉碎品	施釉・焼成	石英, ムライト, クリストバライト, (非晶質ガラス)
8	透水タイル粉碎品	施釉・焼成	石英, クリストバライト, (非晶質ガラス)

3. 実験結果及び考察

3・1 各原料からの生成物と反応液の組成 Table 2 にアルカリ溶融法により各原料から得られた生成物を示す．すべての原料よりゼオライトXが得られることがわかった．また，加熱時間の増加に伴い，ハイドロキシソーダライトの生成が確認された．特に，サンプル 1, 2, 3 などの焼成前の原料からの生成物では，短い加熱時間でソーダライトの生成が確認された．フォーサイト型のゼオライトXは準安定鉱物であり，加熱時間が長くなると安定なハイドロキシソーダライトに転移することが知られており⁽⁴⁾，サンプル 1, 2, 3 では他のサンプルに比べて転移が早く起こると考えられる．このことより，ゼオライトXの合成には焼成後の原料の方が適していると考えられる．

Fig 2 に各サンプルにおける反応液中の Si, Al, Na 濃度の変化を示す．各サンプルにおいて，Al, Na は同様に变化するが，Si の変化は異なっていた．しかしながら，すべてのサンプルにおいて，約 6 - 12 時間で溶液組成は一定になった．これらのことより，6 - 12 時間でゼオライトの生成は終了し，その後の加熱でゼオライトXがハイドロキシソーダライトへ転移すると考えられる．そのため，加熱時間は試料によらず 6 時間程度が妥当と考えられる．

以上のことより，加熱時間を適切に設定することでアルカリ溶融法により様々な試料をゼオライトXに転換可能であることがわかった．

3・2 粒径と固液比の影響 Fig 3 に各粒径のサンプル 4 における反応液中の Si, Al, Na 濃度の変化を，Fig 4 に生成物の XRD パターンを示す．反応液中の濃度変化は粒径によらずほぼ同様の傾向を示した．Si は 30000 mg/L から加熱により 40000 mg/L に増加し，ほぼ一定になるのに対し，Al は 20000 mg/L から加熱により減少し，ほぼ一定になった．Na は加熱中において約 5000 mg/L

で一定であった．XRD パターンを見ると，0 時間ではわずかに石英などのピークが確認されるのみで，ほとんどの結晶質のピークが消失しており非晶質なブロードが確認されることから，試料は溶解性の高いゲルへ転換できたと推察される．さらに，3 時間加熱から 24 時間加熱においては生成物としてゼオライトXの生成が確認された．一方で，48 時間加熱においては全ての試料で，ゼオライトXのピーク強度が減少し，ハイドロキシソーダライトのピークが新しく確認された．48 時間加熱では，ゼオライトXがハイドロキシソーダライトへ転移するためと考えられる．

これらのことより，アルカリ溶融法によるゼオライト転換では，1 mm 以下の粒径ではほぼ同様の反応がおこり，粒径によらず適切な加熱時間によりゼオライトXへの転換が可能であると考えられる．

Fig 5 に異なる固液比における反応液中の Si, Al, Na 濃度の変化を，Fig 6 に生成物の XRD パターンを示す．溶融物と蒸留水の固液比 1:4 で処理した Fig 3 (a), Fig 4 (a) と比較し，固液比 1:10 の場合，溶融物の添加量が少なかったため，溶液中の Si, Al, Na 濃度が低かった．Na 濃度は反応中ほぼ一定であるのに対し，Si, Al 濃度は同様の傾向を示し，加熱時間が 12 時間まで徐々に増加し，その後，減少する傾向を示した．XRD パターンでは，加熱時間 6 時間まで非晶質なブロードのみであり，加熱時間 6 時間以降でゼオライトXおよびゼオライトPのピークが確認された．また，固液比 1:4 の Fig 4 (a) と比べて生成物のピーク強度は低かった．

これらのことより，固液比を 1:10 とすることでゼオライトへの転換反応は鈍くなり，反応はゆっくり起こり生成する結晶強度も低いと考えられる．

以上のことより，アルカリ溶融によるゼオライト転換では，粒径は 1 mm 以下にすれば十分であり，固液比は 1:4 で処理することで，短時間で高い結晶強度のゼオライトXが生成することがわかった．

Table 2 Zeolite phases in the product synthesized from various materials during the reaction.

Sample No.	Product phases					
	0 h	3 h	6 h	12 h	24 h	48 h
1	(石英)	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ソーダライト	ソーダライト	ソーダライト
2	(石英)	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ソーダライト	ソーダライト	ソーダライト
3	(石英)	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ソーダライト	ソーダライト	ソーダライト
4	(石英)	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ソーダライト
5	(石英)	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ソーダライト
6	(石英)	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ソーダライト
7	(石英)	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ソーダライト	ソーダライト
8	(石英)	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ゼオライト-X	ソーダライト

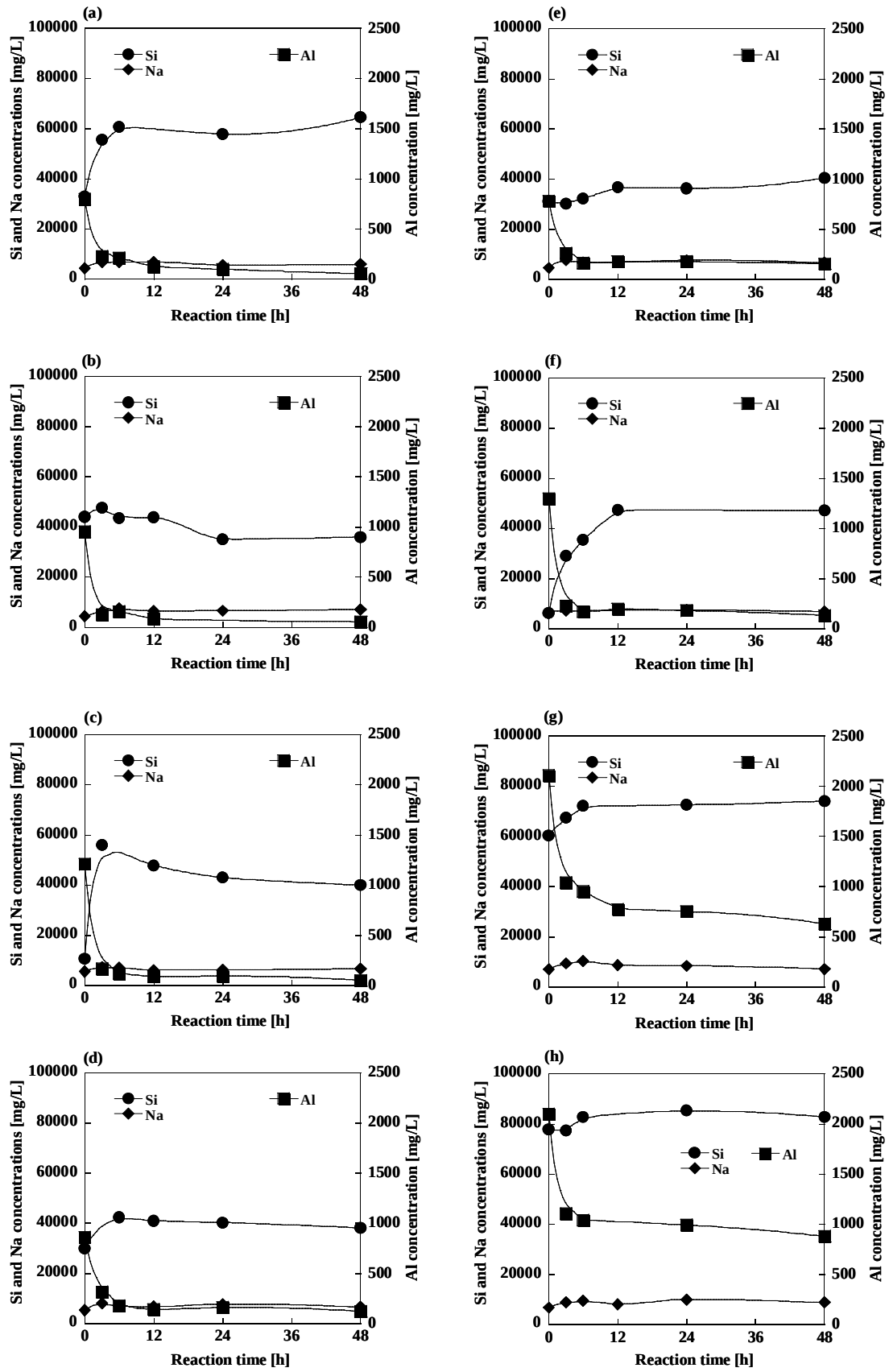


Fig. 2 Si, Al, and Na concentrations in the solution during the reaction.

(a) sample-1, (b) sample-2, (c) sample-3, (d) sample-4, (e) sample-5, (f) sample-6, (g) sample-7, (h) sample-8

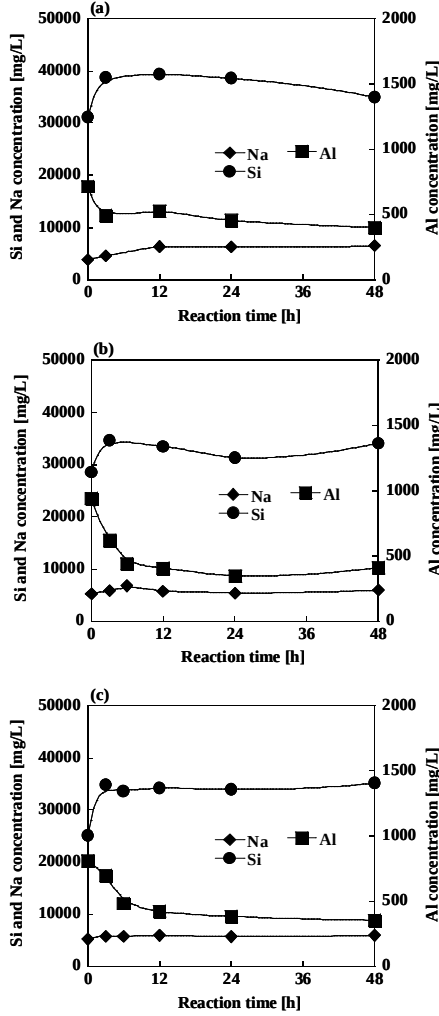


Fig. 3 Si, Al and Na concentrations in the solution during the reaction. (a) < 250 μm , (b) 250-500 μm , (c) 500-1000 μm

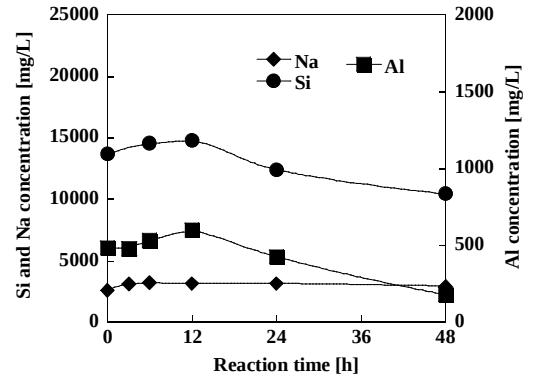


Fig. 5 Si, Al and Na concentrations in the solution during the reaction when 5 g of fused sample was added into 50 mL of distilled water.

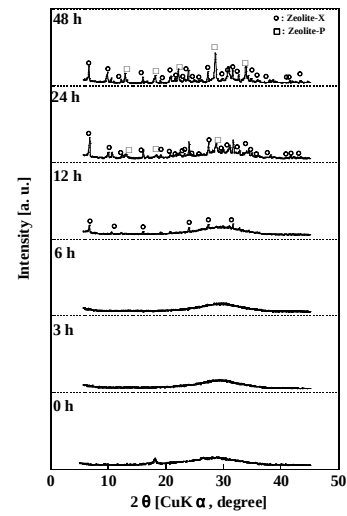


Fig.6 XRD patterns of the product synthesized from sample 4 during the reaction when 5 g of fused sample was added into 50 mL of distilled water.

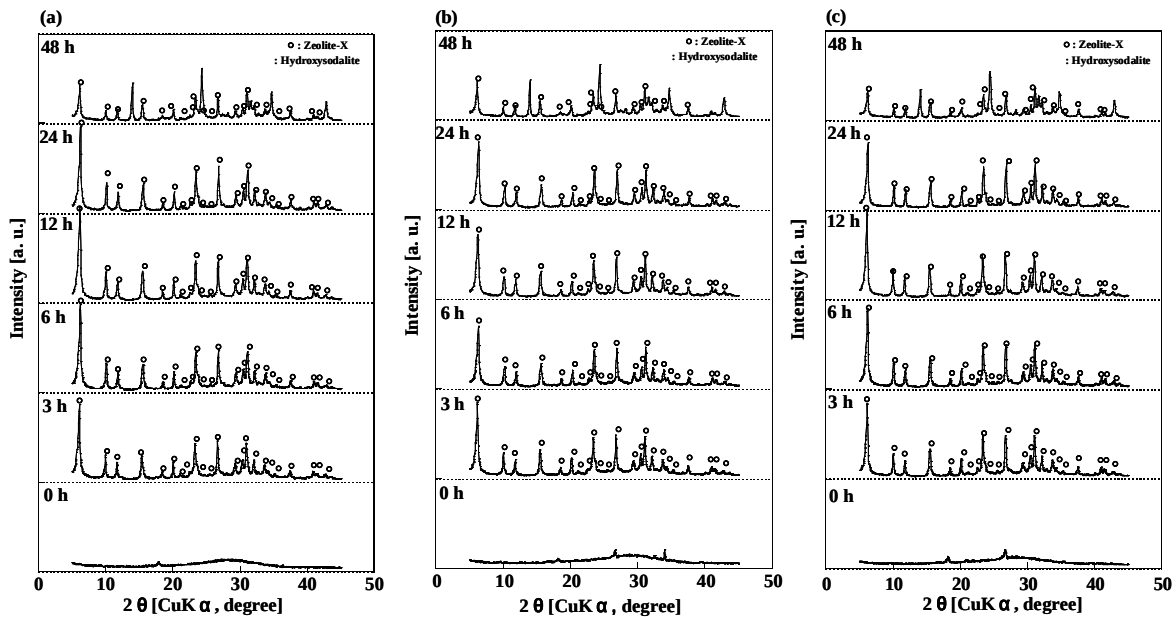


Fig.4 XRD patterns of the product synthesized from sample 4 during the reaction. (a) < 250 μm , (b) 250-500 μm , (c) 500-1000 μm

4. 結語

本研究では、産業廃棄物の有効利用法として、アルカリ溶融法を用いて磁器製造工程に関わる様々な原料からの機能性物質ゼオライトの合成を行った。その結果、アルカリ溶融法によりすべてのサンプルから、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。また、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、焼成前の原料を用いた場合、転位が早く起こることがわかった。原料の粒径は 1 mm 以下であれば、ゼオライト転換への影響は見受けられなかった。固液比を下げると、ゼオライト転換反応が遅くなり、生成物の生成に必要な時間が長くなり、さらに、生成物の結晶強度が弱くなった。

これらのことより、適切な条件を設定することで様々な原料からアルカリ溶融法で高機能のゼオライト X が製造できることが確認された。

謝辞

本実験で用いた試料は、岩尾磁器工業株式会社、古部敏也氏より提供いただいた。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 Ünal, 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) 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.
- (6) 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.
- (7) Yang, G. C. C., and Yang, T.-Y., Synthesis of zeolites from municipal incinerator fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 62, (1998), 75-89.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) 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.
- (11) 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, *OITEC*, Vol. 10, (2004), p. 47-52.
- (12) 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.
- (13) Wajima, T., and Ikegami, Y., Synthesis of zeolitic materials from waste porcelain at low temperature via a two-step alkali conversion, *Ceramics International*, 33, (2007), pp. 1269-1274.
- (14) 和嶋隆昌, 吉塚和治, 池上康之, 砂岩碎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.
- (15) 和嶋隆昌, 池上康之, 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, *OITEC*, 12, (2006), pp. 57-63.