

石炭灰からのゼオライトの合成に関する研究*

下野 次男**, 井本さやか**, 中澤優介**

Synthesis of Zeolite from coal ash

Tsugio SHIMONO, Sayaka IMOTO, Yusuke NAKAZAWA

1. はじめに

国内の火力発電所や一般産業（自家用発電設備）において年間に1億 1,322 万トンの石炭が消費され、石炭燃焼により廃棄物として 1,272 万トンの石炭灰が発生している（平成 27 年度）¹⁾。ここ数年、石炭消費量と石炭灰発生量は横ばいで推移しているが、今後大量の石炭灰が継続的に発生すると思われる。廃棄物である石炭灰の有効利用は経済産業省や新エネルギー・産業技術開発機構（NEDO）を中心に積極的に進められており、平成 27 年度の有効利用率は 98.0% となっている²⁾。しかしながら、用途としてセメント原材料や土木・建築分野での利用がほとんどであり高度な利用はされておらず、利用法には改善の余地がある。

石炭灰をより有効な資源として活用するために、水熱合成法によりゼオライトに転換し、ゼオライトの陽イオン交換機能や吸着機能などを利用して環境浄化に応用することが検討されている^{2,3)}。これまでの水熱合成法では、石炭灰を水酸化ナトリウム溶液等のアルカリ溶液と一緒に高温（120℃）で攪拌処理してゼオライトを合成する必要があった⁴⁾。高温でのゼオライト合成ではオートクレーブなどの耐圧容器が必要であり高コスト化の要因となるために、実用化を促進するためには、より低温で簡易に合成して低コスト化を図ることが重要である。

そこで、本研究では、アルミン酸ナトリウムを副原料として添加することによる合成温度の低温化、および合成時間の短縮化を検討した。

2. 実験

2.1 試料・試薬

(1) 試料

石炭灰(火力発電所提供品, 細粉)

(2) 試薬

水酸化ナトリウム(和光, 一級), アルミン酸ナトリウム(和光, 一級), 酢酸カルシウム(和光, 一級), 塩化カルシウム(和光, 一級), エチルアルコール(和光, 一級), 塩化アンモニウム(関東化学, 特級)

2.2 装置

(1) X線回折装置

フィリップス社製 MPD-1800

(2) 走査型電子顕微鏡 (SEM)

日本電子社製 JSM-6300-F

2.3 実験操作

(1) ゼオライトの合成

(a) 120℃での合成⁴⁾

石炭灰 2 g と水酸化ナトリウム水溶液 (2 mol/dm³) 50 cm³ を 100 cm³ テフロン製耐圧容器に入れた。これを恒温乾燥機内に設置し、120℃で一定時間(1時間~24時間)加熱した。加熱終了後、反応生成物をろ過し、ろ過物を純水で洗浄した。その後、ろ過物を 150℃で 2 時間乾燥した。

(b) 90℃以下での合成

300ml 三角フラスコに、石炭灰 2 g, アルミン酸ナトリウム 0g~2g, 及び水酸化ナトリウム水溶液 (2 mol/dm³) 200 cm³ を入れた。この三角フラスコに還流冷却管を取り付け、オイルバス中で一定温度 (70℃~90℃) にて、攪拌下で一定時間 (1時間~24時間) 加熱処理した。加熱終了後、反応生成物をろ過し、ろ過物を純水で洗浄した。その後、ろ過物を 150℃で 2 時間乾燥した。

(2) 陽イオン交換容量 (CEC) の測定

* 原稿受付 平成 29 年 10 月 31 日

** 佐世保工業高等専門学校 物質工学科

- (a) 試料 1 g を 50 cm³ のガラス製遠心分離管に取り、0.5 mol/dm³ 酢酸カルシウム水溶液 20 cm³ を加えスターラーで 30 分間攪拌後、一夜放置した。そして、遠心分離(1000 rpm, 5 分間, 以下同様)した後上澄み液を捨てた。
- (b) 次に、0.5 mol/dm³ 酢酸カルシウム水溶液 20 cm³ を加えてスターラーで 10 分間攪拌した。そして、遠心分離した後上澄みを捨てた。この洗浄操作を 2 回繰り返した。さらに、0.5 mol/dm³ 塩化カルシウム水溶液 5 cm³ と 0.5 mol/dm³ 酢酸カルシウム水溶液 15 cm³ を加えて同様に洗浄した。
- (c) 置換反応に関与しなかった過剰のカルシウム塩を除去するために、80wt% エチルアルコール水溶液 20 cm³ を加えてスターラーで 10 分間攪拌し、遠心分離して上澄みを捨てた。この操作を 5 回繰り返した。
- (d) その後、1 mol/dm³ 塩化アンモニウム水溶液 15 cm³ を加えて遠心分離し、Ca²⁺ を抽出した。この抽出操作を 6 回繰り返して、抽出液の全量を 100 cm³ に定容した。
- (e) 抽出液の Ca²⁺ 濃度を原子吸光光度法により測定した。

3. 結果及び考察

3.1 副原料を添加しないゼオライトの合成

西川らの論文⁴⁾を参考に、まず、副原料としてアルミン酸ナトリウムを添加しない場合のゼオライトの合成を検討した。西川らは反応温度 120°C で合成を行っている。本研究では反応温度 120°C での合成の追試を行うとともに、耐圧容器が不要になる 90°C での合成を試みた。

各温度で反応時間を変えて合成して得られた反応生成物をまず X 線回折装置 (XRD) で測定した。測定結果を図 1 (120°C) と図 2 (90°C) に示す。いずれも原料である石炭灰の測定結果と比較して示す。回折ピークを X 線回折データベースと照合した結果、石炭灰には結晶成分として主に石英 (SiO₂) とムライト (3Al₂O₃ · 2SiO₂) が含まれていることがわかった。また、各反応時間での回折ピークの内、○印をつけたピークがゼオライトの一種であるフィリップサイト (P 型ゼオライト) の回折ピークと一致した。

反応温度 120°C では 24 時間までの反応時間で合成

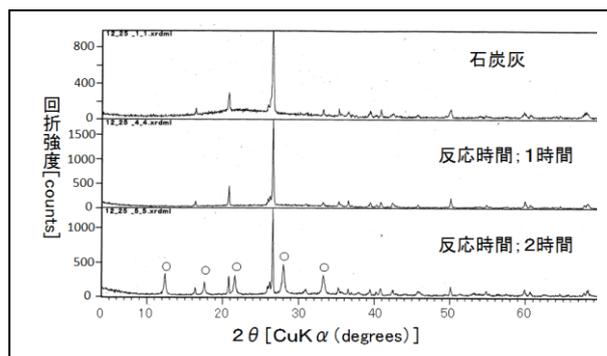


図 1. 120°Cにおける反応生成物の XRD 測定結果

を行ったが、図 1 に示すように 2 時間でゼオライトが合成されることを確認した。それに対して、反応温度 90°C では図 2 に示すように反応時間 9 時間からゼオライトのピークが確認されており 6 時間まではゼオライトの生成を確認できなかった。

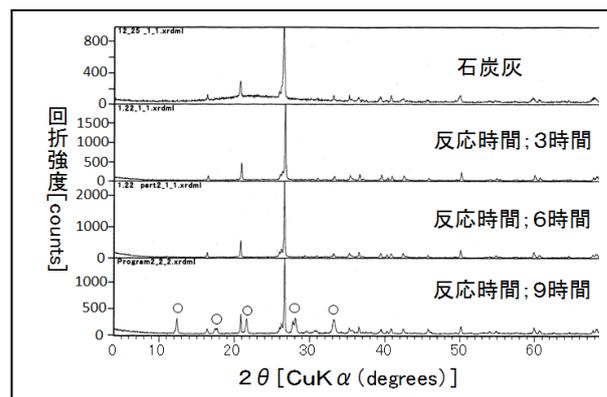


図 2. 90°Cにおける反応生成物の XRD 測定結果

次に、反応生成物を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。石炭灰、および反応温度 90°C (反応時間 6 時間と 24 時間) での生成物の SEM 写真を写真 1 ~ 写真 3 に示す。XRD でゼオライト生成が確認された 24 時間の SEM 写真を見ると、ゼオライトは石炭灰の表面に析出する形で生成していることがわかる。石炭灰とゼオライトの一般的な化学組成を表 1 に示すが、両者とも同様な化学組成を示す。このことと写真 3 の観察結果から、石炭灰のゼオライト化は、アルカリ溶液との反応により石炭灰の表面近傍から溶解して溶出したケイ素やアルミニウムが反応してゼオライトが生成し、石炭灰の表面近傍に析出したと考えられる。

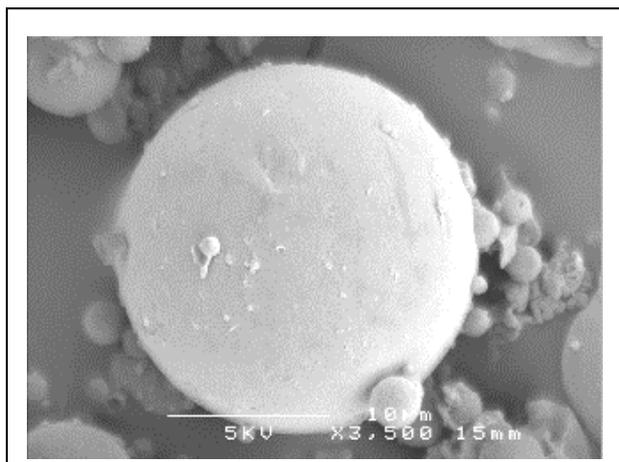


写真1 石炭灰の SEM 写真

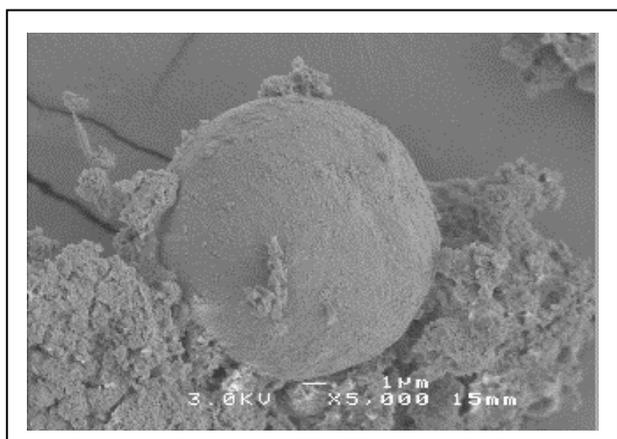


写真2 反応生成物 (90°C, 6時間) の SEM 写真

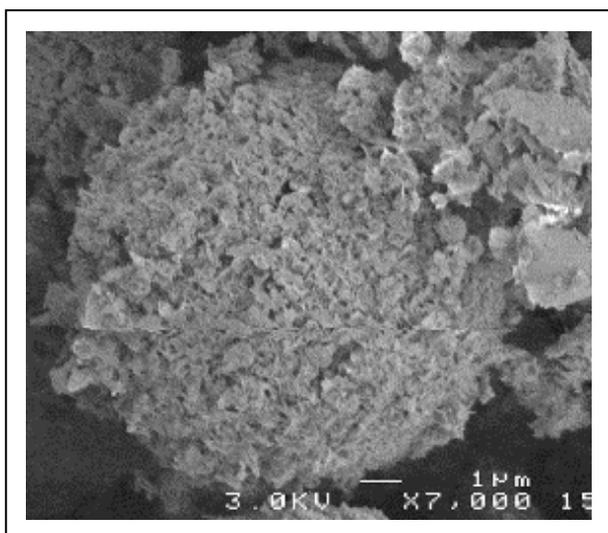


写真3 反応生成物 (90°C, 24時間) の SEM 写真

表 1 石炭灰とゼオライトの化学組成 (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	その他
石炭灰	50	20	30
ゼオライト	41	19	40

XRD では反応温度 90°C では反応時間 9 時間からしかゼオライトの生成を確認できなかったが、写真 2 を見ると反応時間 6 時間の生成物の表面でも反応が進行しており、ゼオライトらしき生成物が観察された。このことから、反応時間 6 時間でもゼオライトが生成している可能性がある。

このことを確認するために、反応生成物の陽イオン交換容量 (CEC) の測定を行った。CEC はイオン交換体 100 g 当りの陽イオンの最大吸着容量を示し、単位はミリグラム当量 (meq/100g) で表わされる。ゼオライトは陽イオン交換能を有しており、CEC の測定によりゼオライトの生成の確認が可能である。CEC の測定は、西川らの論文⁴⁾に記載された原田・青峰らの方法を参考に、「2.3 実験操作」に示す手順で行った。反応温度 90°C で合成して得られた反応生成物の反応時間による CEC の測定値の変化を図 3 に示す。反応時間は 24 時間まで検討した。石炭灰と反応時間 3 時間の生成物では CEC 値はほぼゼロだった。石炭灰の CEC 値⁴⁾は 3~5 meq/100g であることから、3 時間まではゼオライトの生成は認められなかった。3 時間を過ぎてから時間とともに CEC 値は増加し、24 時間後の CEC 値は 224 meq/100g となった。反応時間 6 時間の CEC 値は 43 meq/100g であり、SEM 観察で考察したように、ゼオライトの生成が認められた。

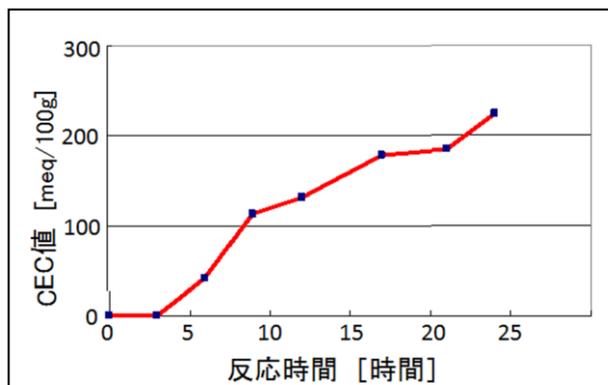


図 3 反応時間による CEC 値の変化 (90°C)

以上のことから、反応温度 90℃でも副原料のアルミン酸ナトリウムを添加しなくても、反応時間 6 時間以上でゼオライトの生成を確認できた。しかし、陽イオン交換能は低く生成量は十分ではなかった。

3.2 副原料添加によるゼオライトの合成

ゼオライト合成に必要な主な原料成分は、ケイ素、アルミニウム、及びアルカリ元素である。従って、石炭灰にアルカリ溶液を添加してゼオライトを合成する時の生成機構は、先に述べたようにアルカリ溶液により表面近傍からケイ素やアルミニウムが溶出し、これらの反応によりゼオライトを生成して石炭灰の表面近傍に析出したと考えられる。この考え方に基くと、ゼオライトを効果的に生成させるためには石炭灰の構成成分である SiO₂ と Al₂O₃ のアルカリ溶液に対する溶解性が問題になる。SiO₂ は高温でアルカリ溶液によく溶解するが Al₂O₃ の溶解性は低い。このことから、反応温度によるゼオライト生成の反応時間の差は、石炭灰表面近傍で Al₂O₃ の溶解により生じる Al 化合物イオンの濃度の違いによるものと考えられた。従って、Al 化合物イオンを反応液中に添加することによってゼオライト生成が促進され、反応温度を低温化できる可能性がある。

以上の考察に基づいて、副原料としてアルミン酸ナトリウムの添加を検討した。

アルミン酸ナトリウムの添加量 0.7g、反応温度 90℃で反応時間を変化させたときの各反応生成物の XRD の測定結果を図 4 に示す。図中の○印をつけた

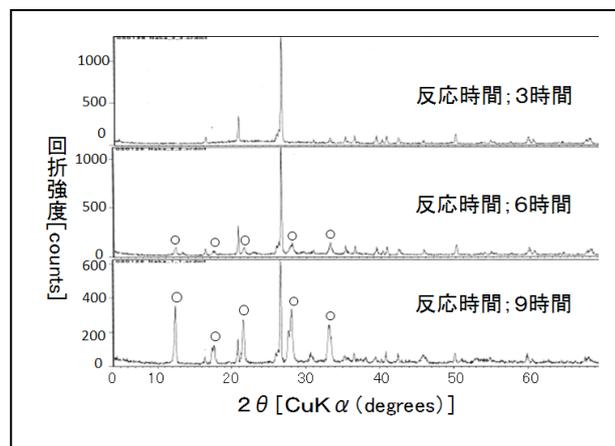


図 4 反応時間による XRD スペクトルの変化

ピークはゼオライトの回折ピークであり、ゼオライトの種類はフィリップサイト（P型ゼオライト）であった。反応時間 6 時間において、アルミン酸ナトリウムを添加しない場合には観察されなかったゼオライトのピークが明瞭に観察されており、アルミン酸ナトリウムの添加によりゼオライトの生成を促進できることが分かった。

反応温度 90℃、反応時間 3 時間でアルミン酸ナトリウムの添加量を 0g～2g の範囲で変化させて得られた生成物の CEC 値の変化を図 5 に示す。CEC 値は

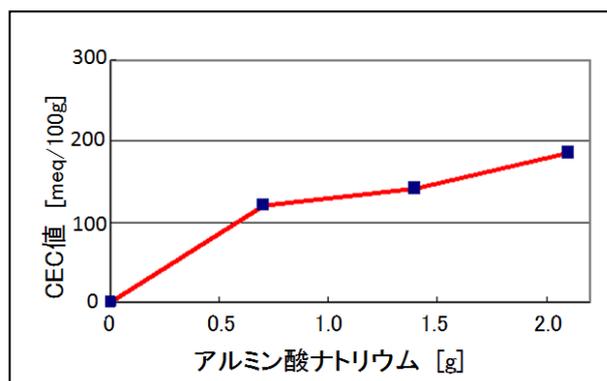


図 5 Na₃AlO₃ 添加量による CEC 値の変化
(反応温度 90℃、反応時間 3 時間)

アルミン酸ナトリウムの添加量とともに増加した。また、反応温度 90℃、アルミン酸ナトリウムの添加量 2g で反応時間を 3 時間までの範囲で変化させて得られた生成物の CEC 値の変化を図 6 に示す。CEC 値

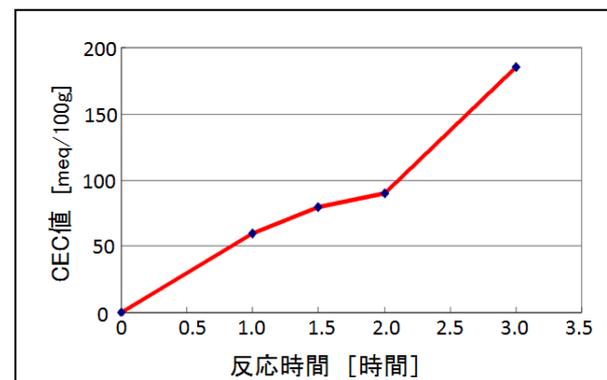


図 6 反応時間による CEC 値の変化
(反応温度 90℃、Na₃AlO₃ 添加量 2g)

は反応時間とともに増加した。これらの CEC 値の変化はゼオライトの生成量の変化に対応していると考

えられる。従って、反応温度 90°C の場合にアルミン酸ナトリウム 2g を添加することにより反応時間 1 時間でもゼオライトの生成が可能になった。また、図 3 のアルミン酸ナトリウムを添加しない場合の反応時間 2 1 時間の CEC 値と図 6 の反応時間 3 時間の CEC 値は同等であり、副原料としてアルミン酸ナトリウムを添加することにより反応時間を大幅に短縮することが可能になった。

反応時間 3 時間、アルミン酸ナトリウム添加量 2g で反応温度を 70°C~90°C の範囲で変化させて得られた生成物の CEC 値の変化を図 7 に示す。CEC 値は反

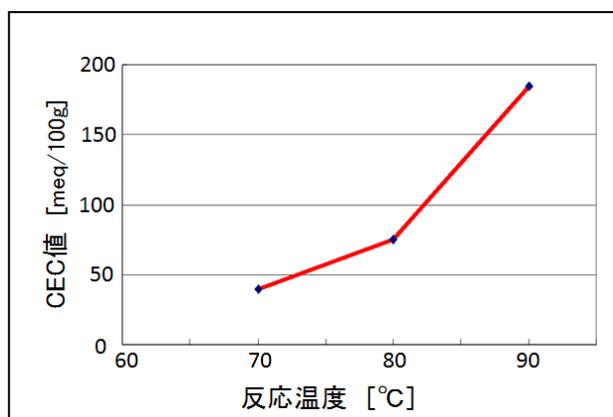


図 7 反応温度による CEC 値の変化
(反応温度 90°C, Na_3AlO_3 添加量 2g)

応温度とともに低下したが、70°C でも CEC 値が 40 meq/100g 程度でありゼオライトの生成を確認できた。しかし、90°C から 80°C に反応温度が低下すると CEC 値が大きく低下しており、合成したゼオライトの陽イオン交換能を確保するためには反応温度は 90°C が適当である。

以上の結果から、本研究において副原料としてアルミン酸ナトリウムを添加することによって反応温度 90°C、反応時間 3 時間程度で 200 meq/100g 程度の CEC 値を有するゼオライトの合成が可能になった。天然ゼオライトの CEC 値は 50~170 meq/100g である。本研究で得られた合成ゼオライトは天然ゼオライトと比較して同等以上の陽イオン交換能を有しており実用が可能である。なお、西川らは反応温度 120°C、反応時間 3 時間で CEC 値 350 meq/100g のゼオライトを合成している⁴⁾。本研究でもさらに合

成条件の最適化を図ることによりさらに CEC 値を向上させることは可能である。

4. まとめ

水熱合成法による石炭灰からのゼオライト合成において、本研究では、副原料としてアルミン酸ナトリウムを添加して反応温度の低温化、および反応時間の短縮化を検討した。

従来、反応温度 120°C、反応時間 3 時間で合成が行われていたが、本研究では同様の反応時間で反応温度 90°C で天然ゼオライトと同等以上の陽イオン交換能を有する合成することができ、反応温度の低温化を図ることができた。これによりオートクレーブなどの耐圧容器が不要なために、簡易にゼオライトを合成することが可能になった。また、本研究において反応温度 70°C、あるいは反応時間 1 時間でもゼオライトを合成できることが確認されたが、実用的な陽イオン交換能を確保するためには、反応温度 90°C、反応時間 3 時間の合成条件が適していた。

【謝辞】

X 線回折装置と走査型電子顕微鏡の測定・利用に関して長崎県窯業技術センターの関係諸氏には大変お世話になりました。この場を借りて御礼を申し上げます。

【参考文献】

- 1) 平成 28 年度石炭灰統計データ
一般財団法人 石炭エネルギーセンター
- 2) 逸見彰男, 坂上越朗, “灰から生まれる宝物のはなし”, 健友館 (2001)
- 3) 松方, 触媒, Vol. 45, No. 5, p. 377~382 (2003)
- 4) 西川, 村山, 山本, 芝田, 小川, 資源と素材, Vol. 115, No. 13, p. 971~976 (1999)