



論文

NaOH/Na₂CO₃ をアルカリ源として用いた石炭灰 フライアッシュからのゼオライトの水熱合成*

西川泰義¹ 村山憲弘² 山本秀樹³
芝田隼次⁴ 小川和男⁵

Hydrothermal Synthesis of Zeolite from Coal Fly Ash by Using NaOH/Na₂CO₃ Solution

by Yasuyoshi NISHIKAWA¹, Norihiro MURAYAMA², Hideki YAMAMOTO¹,
Junji SHIBATA¹ and Kazuo OGAWA²

1. Faculty of Engineering, Kansai University, Suita-shi, Osaka, 564-8680

2. R&D Department, Kimura Chemical Plants Co.,Ltd., Amagasaki-shi, Hyogo 660-8567

Zeolites have been synthesized through hydrothermal reaction of coal fly ash with alkaline solutions in order to facilitate effective use of the fly ash generated from the coal power stations. The properties of synthesized zeolite were examined by X-ray diffraction, and characterized by cation exchange capacity (CEC) and specific surface area. Each of NaOH solution or Na₂CO₃ solution was applied to test the effects of alkali type on hydrothermal reaction.

The reaction conditions established in the present work were the ratio of solid and liquid, 1 : 4 and reaction temperature, 393 K for the favored synthesis of zeolite in only few hours without any pretreatment. Only zeolite P was synthesized when 0.5 ~ 3.0 mol/dm³ NaOH was used, whereas both zeolite P and hydroxysodalite were produced in the case of NaOH solution of 4.0 mol/dm³. CEC value of 350 meq/100 g of the zeolite P synthesized with 2.0 mol/dm³ NaOH was sufficient for a cation exchanger. SEM photographs showed the growth of zeolite on the surface of the undissolved fly ash, resulting texture of amorphous fly ash covered with the crystallized zeolite. Sodium carbonate solution of 1.0 mol/dm³ alone failed the synthesis reaction of zeolite, whereas addition of more than 15 % of NaOH proceeded the reaction. The thickness of zeolite layer depended on the amount of NaOH.

KEY WORDS : Fly Ash, Zeolite, Hydrothermal Reaction, Cation Exchange, Sodium Hydroxide, Sodium Carbonate

1. 緒 言

石炭には通常 10 ~ 20 % 程度の灰分が含まれ、石炭火力発電所等の石炭燃焼設備で石炭灰が燃焼残渣として発生する。石炭灰の発生量は平成 8 年で年間 700 万 t を超える。なかでも、電気事業から発生する石炭灰は、再生資源の利用の促進に関する法律、いわゆるリサイクル法（1991 年）の指定副産物とされている産業廃棄物であり、その発生量は 1996 年度で 528 万 t/ 年である¹⁾。さらに、世界的な石油危機から安定供給可能な資源として石炭が見直され、次世代の火力発電として石炭ガス化複合電発の研究開発も推進されている。原子力発電所の建設が思うように進まない

中で、21 世紀の電源として石炭火力と天然ガス火力発電が重要視されている。そのため、石炭火力発電所の新設が続き、今後 10 年間に石炭灰発生量が 2 倍になる見通しである。

石炭灰の 63.8 % はセメント原料や土木材料等に有効利用されているが、残りは埋め立て（海面埋立 21.2 %、陸上埋立 15.0 %）を主体とする廃棄物処理が行われているのが現状である。このような利用法や埋め立て処分地の確保には限界があり、石炭灰の利用率の向上、石炭灰の用途開発が切望されている。

ゼオライトは、「結晶性含水アルミノケイ酸塩」の総称であり、その基本構成単位は Si または Al を中心とする SiO₄ - AlO₄ 四面体であり、これらが規則正しく三次元網目構造に配列されて結晶単位を構成する。この結果、各々のゼオライトに固有の均一な大きさの空洞や細孔が形成される²⁾。結晶構造中の (AlO₄)⁻ は永久負電荷を有しているので、電気的中性を保持するためにアルカリ金属等のカチオンが細孔や空洞内に存在し、陽イオン交換機能を持つ。

本研究では、石炭灰フライアッシュとアルカリ水溶液を用いた水熱反応によってゼオライトの合成を試み、X 線回折測定、陽イオン交換容量、比表面積などの測定によって生成物の物性評価

* 1999 年 6 月 9 日受付 8 月 25 日受理

1. 関西大学大学院生

2. 木村化工機(株)開発部

3. 正会員 工博 関西大学助教授 工学部化学工学科

4. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科

5. 木村化工機(株)開発部 次長

[著者連絡先] FAX 06-6388-8869 (関西大・資源循環工学)

キーワード：フライアッシュ、ゼオライト、水熱合成、陽イオン交換、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム

Table 1 Elemental compositions of fly ash and the product (wt %).

	Si	Al	Na	K	Ca	Fe	Ti	Mg
Fly ash	50.42	20.25	5.43	2.68	7.52	8.24	1.75	2.94
Product ^{a)}	41.42	19.84	17.63	1.57	11.19	5.08	1.58	1.66

a) The product was obtained by the reaction with 2.0 mol/dm³ NaOH.

を行った。さらに、水熱反応の支配因子としてアルカリ源に着目し、NaOHあるいはNa₂CO₃水溶液を用いたときのアルカリの働きを検討した³⁾⁴⁾。

2. 試料および実験方法

2・1 試料

実験に用いたフライアッシュは、市販品〔電発フライアッシュ〕(電発コールテック(株)製)であり、石炭火力発電所で発生したものである。組成をTable 1に示す。

2・2 ゼオライトの合成

容量800 cm³のオートクレーブにフライアッシュ100 gとアルカリ水溶液400 cm³(固液比1:4)を入れ、攪拌下(500 rpm)で温度393 Kに昇温し、3時間保持した。保持時間を反応時間とした。得られた反応生成物を蒸留水で洗浄し、温度353 Kで12時間真空乾燥させた。

2・3 分析および物性測定

フライアッシュおよび反応生成物の化学組成には、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(日立S-2100 A、(株)日立製作所)を用いた。検出された金属成分を100 wt %として各金属組成を求めた。フライアッシュおよび反応生成物中の結晶成分の同定には、X線回折装置(JDX-3530、日本電子(株)、CuK α)を用いた。

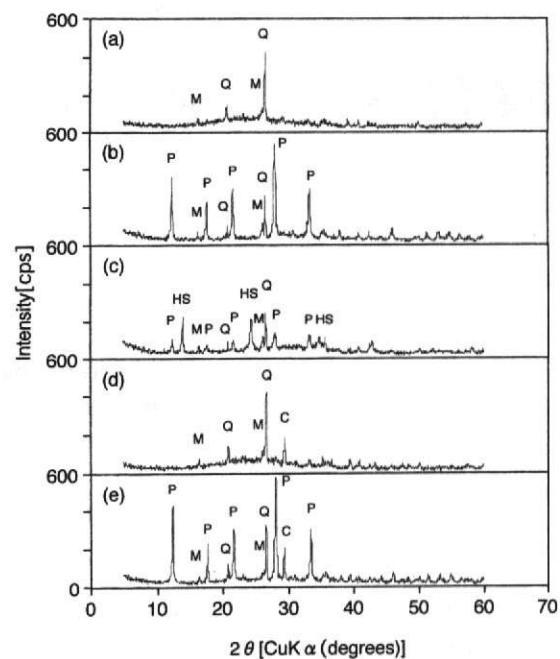
陽イオン交換容量(以下、CECと略記する)の測定は、原田・青峰の方法を準用した。乾燥粉末試料2.0 gと0.5 mol/dm³Ca(Ac)₂および0.5 mol/dm³CaCl₂を含む水溶液20 cm³を用いて置換操作を3回行い、Ca²⁺で飽和置換させた。80 wt %エタノール水溶液20 cm³を用いて試料を5回洗浄した。つぎに、1 mol/dm³NH₄Cl水溶液20 cm³を用いて置換操作を6回行い、NH₄⁺で再置換させてCa²⁺を水溶液中に抽出した。この液中のCa濃度を高周波プラズマ発光分光分析装置(ICPS-1000 III、島津製作所(株))により測定した。乾燥試料100 g当たりイオン交換捕捉されるCa²⁺濃度からCEC(meq/100 g)を決定した。

フライアッシュおよび反応生成物の比表面積は、窒素吸着装置(BELSOPR 28、日本ベル(株))を用いて、窒素の沸点(77.4 K)における吸着等温線にBET法を適用して求めた。試料の前処理は真空条件下、温度383 K、10時間で行った。粒子の形態は、走査型電子顕微鏡(日立S-2100 A、(株)日立製作所)によって評価を行った。平均粒子径は、散乱式粒度分布測定装置(LA-90、(株)堀場製作所)を用いて測定し、メジアン径を表した。

3. 実験結果および考察

3・1 フライアッシュの物性評価

ゼオライトの原料となるフライアッシュは石炭火力発電所で発生したもので、その組成はTable 1に示す通りである。石炭灰の主成分はSi(50.42 wt %)およびAl(20.25 wt %)の酸化物であり、その他種々の金属酸化物と3.40 %の未燃カーボンを含んでいる。Fig. 1(a)のX線回折測定結果より、フライアッシュ中の結晶成分として主に石英(SiO₂)およびムライト(3Al₂O₃·2SiO₂)が確認された。フライアッシュの表面状態をSEM写真



:Q=quartz;M=mullite;P=zeolite HS=hydroxysodalite;C=CaCO₃

- | | |
|---------------------------------|--|
| (a) fly ash | (d) 1.0mol/dm ³ Na ₂ CO ₃ |
| (b) 2.0mol/dm ³ NaOH | (e) 0.5mol/dm ³ NaOH |
| (c) 4.0mol/dm ³ NaOH | +0.75mol/dm ³ Na ₂ CO ₃ |

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for fly ash and the products obtained in various alkaline solutions.

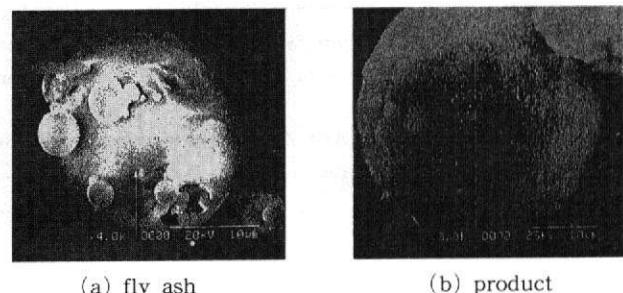


Fig. 2 Scanning electron micrographs of fly ash and the product obtained in 2.0 mol/dm³ NaOH solution.

Table 2 Physical properties of fly ash.

True specific gravity	2.3 g/cm ³
Apparent specific gravity	0.95 g/cm ³
Particle size distribution	1~100 μm
Median diameter	28 μm
Specific surface area	1.44 m ² /g
Cation exchange capacity	46.4 meq/100g

より観察した。Fig. 2(a)に示すように、フライアッシュは表面が平滑な球状体であることがわかった。フライアッシュは、石炭に含まれる無機質成分(灰分)が1,573 K程度の高温燃焼で溶融し、温度低下に伴い液状の灰分が表面張力によって球状のガラス状粒子に再凝固したものである⁵⁾。そのため、フライアッシュの大半は結晶成分でなく、非晶質の無水ケイ酸アルミニウムである。

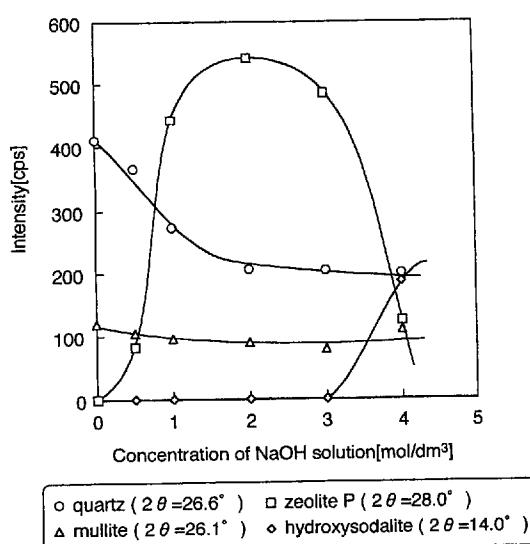


Fig. 3 X-ray diffraction intensities of the products obtained in various NaOH concentrations.

フライアッシュの物性値を Table 2 に示す。フライアッシュは 7.5 wt % 程度の Ca 成分を含有しており、Ca 溶出量 (32.7 meq /100 g) を考慮すると、真のフライアッシュの CEC は約 15 meq /100 g 程度である。フライアッシュ中の Ca 溶出量は蒸留水に対するフライアッシュ中の Ca 成分の溶解量より決定した。

3・2 NaOH 単味系での水熱合成

ゼオライト合成には、原料としてシリカ、アルミナ、アルカリおよび水の 4 成分が必要であり、一般的には、原料としてケイ酸ナトリウム水溶液とアルミニン酸ナトリウム水溶液が用いられる⁶⁾。本研究では、原料としてシリカ、アルミナ成分を主成分 (70.67 wt %) とするフライアッシュを用いた。アルカリ源として NaOH あるいは Na₂CO₃ を使用し、単味および混合溶液系でのゼオライトの水熱合成を行った。短い反応時間でのゼオライトの合成を目的としたので、反応条件は固液比 1/4、温度 393 K、反応時間 3 時間と固定し、アルカリ濃度を変化させた。

アルカリ源として NaOH 溶液を用い、その濃度を 0.5 ~ 4.0 mol/dm³ に変化させたときの水熱反応生成物の X 線強度変化を Fig. 3 に示す。NaOH 濃度 0.5 ~ 3.0 mol/dm³ での反応生成物中のゼオライト種は、P 型ゼオライト (Si/Al モル比 = 1.65 ~ 2.65, Na/Al = 1) であることがわかった。4.0 mol/dm³ NaOH を用いたときの X 線回折結果を Fig. 1 (c) に示す。4.0 mol/dm³ では P 型ゼオライトおよびヒドロキシソーダライト (Si/Al モル比 = 1, Na/Al = 1.33) が生成した。P 型ゼオライトは Harmotome-Phillipsite グループに属するゼオライトの一種であり、化学組成は Na₂O · Al₂O₃ · 3.3 ~ 5.3 SiO₂ · nH₂O で表される⁷⁾。一方、ヒドロキシソーダライトは Sodalite の結晶格子の空洞に水分子を含む構造であり、1/2 (4 Na₂O · 3 Al₂O₃ · 6 SiO₂ · H₂O) で示される。石炭灰からゼオライトを合成する際には、P 型ゼオライトは反応温度が高く、Al が少ない場合に生成されやすく、ヒドロキシソーダライトは反応温度および反応時間が大きい場合に得られる傾向があるとの報告がある⁸⁾。P 型ゼオライトの X 線強度は、NaOH 濃度の増加に伴い増加し、2.0 mol/dm³ で最大値 587 cps となり、3.0 mol/dm³ 以上ではその X 線強度は減少した。NaOH 濃度 4.0 mol/dm³ では、P 型ゼオライトの X 線強度は急激に減少し、それに伴いヒドロキシソーダライトの生成が確認された。

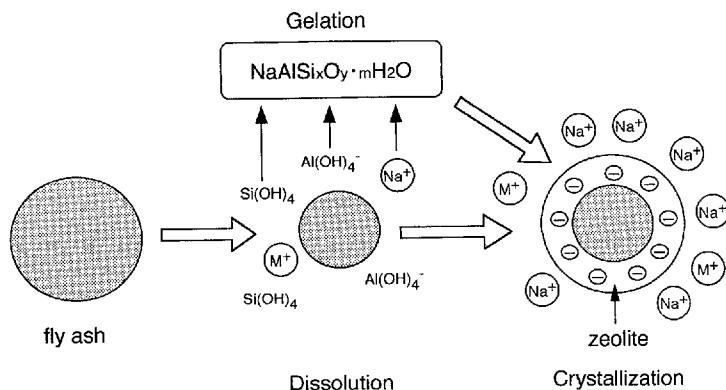


Fig. 4 Zeolite crystallization in suspension of fly ash and alkaline solution.

フライアッシュ中の結晶成分である石英は、NaOH 濃度の増加に伴い溶解性が増加し、X 線強度が減少した。一方、ムライトの X 線強度は NaOH 濃度によらず一定であった。ムライトはアルカリ水熱反応条件下でも非常に安定な結晶であると考えられる。石英は石炭中に含有されていた結晶性鉱物であり、石炭燃焼時に溶融せずにフライアッシュ中に残存していたものである⁵⁾。一方、ムライトは石炭燃焼時の高温状態でのシリカおよびアルミナの溶融により生じた結晶である。ムライトの含有量が多い場合、ゼオライトの結晶化が抑制されるという報告がある⁹⁾¹⁰⁾。

水熱反応生成物 (2.0 mol/dm³ NaOH) の SEM 写真を Fig. 2 (b) に示す。フライアッシュはその粒子表面がガラス状の球状体であったのに対し、生成物はフライアッシュ表面上にゼオライト結晶質が析出した状態となっている。そこで、ゼオライト転換機構を検討した。Fig. 4 に示すように、フライアッシュはアルカリ水熱環境で完全に溶解しないうちにゼオライトの結晶化が生じるため、フライアッシュ表面上にゼオライトが層状に析出したと考えられる。すなわち、生成物は未溶解部のフライアッシュを中心核とし、その上にゼオライト層が被覆した形のフライアッシュとゼオライトの混合体で構成されている。この生成物のメジアン径は約 25 μm であり、フライアッシュと大差のないものであったが、粒度分布は 10 ~ 40 μm となり粒子径が比較的均一となつた。一方、フライアッシュからのゼオライト化反応では、液相中の Si および Al と非晶質ケイ酸アルミニウム (フライアッシュ) との固液界面上の反応からゼオライト誘導体として非晶質アルミニノシリケート中間体 (ゲル状物質)¹¹⁾ が形成された後に、結晶化される過程も起こり得る。これは、ゼオライトが確認されなかつたアルカリ条件下 (1.0 mol/dm³ Na₂CO₃) でもフライアッシュ表面上に薄膜状の生成物が確認できた結果からも十分予測される。

NaOH 濃度変化から生成したゼオライトの析出状態を検討した。NaOH 0.5 mol/dm³ ではフライアッシュ表面に微細な結晶質が球状に析出し、NaOH 2.0 mol/dm³ では層状に成長し、フライアッシュを覆った。NaOH 4.0 mol/dm³ では結晶がさらに成長し、フライアッシュ表面上で 2 ~ 3 μm の比較的大きな球状の結晶となった。SEM 観察では、P 型ゼオライトとヒドロキシソーダライトの識別はできなかった。

反応生成物の物性評価を CEC および比表面積測定により行った。CEC および比表面積の変化を Fig. 5 に示す。CEC は P 型ゼオライトの生成とともに増加し、NaOH 3.0 mol/dm³ で最大 350 meq/100 g であった。4.0 mol/dm³ で P 型ゼオライトの減少に伴い CEC は減少した。生成物の CEC 350 meq/100 g は、イオン交換体として考えるとかなり大きい値である。4.0 mol/dm³ では P 型ゼオライトおよびヒドロキシソーダライトが生成したが、

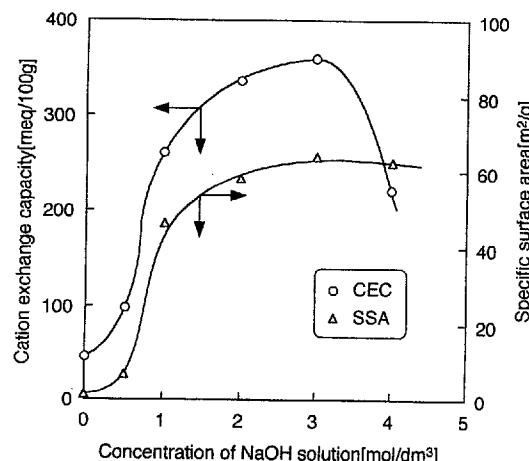


Fig. 5 Cation exchange capacity and specific surface area of the products obtained in various NaOH concentrations.

4.0 mol/dm³ という高い NaOH 濃度で生成されたヒドロキシソーダライトは、結晶構造が緻密な状態になり、細孔径が小さくなることによって CEC が低下したと考えられる。ゼオライトのイオン交換容量は主に Al 量によって支配されるが、P 型ゼオライトの Si/Al モル比 = 1.65 ~ 2.65 に比べると、ヒドロキシソーダライトは Si/Al モル比 = 1 と小さいので、Al 量だけで CEC を考えることはできない。ゼオライトのイオン交換能は、細孔径、結晶構造、静電場の強さなどに起因し、カチオンに対する選択性を有している。ヒドロキシソーダライトの生成による CEC の低下は、結晶構造および細孔径の変化によるものと考えられる。ゼオライトの細孔径を支配するのは、空洞開口部の酸素による環状構造である^[2]。P 型ゼオライトは空洞開口部が 8 員環構造であり、その直径は 3.5 ~ 4.4 Å である。細孔径は酸素環の員数とゆがみによって変化する。ヒドロキシソーダライトは 4 員環構造で、細孔径は 2.6 Å であり、P 型ゼオライトに比べて細孔径が非常に小さく、かつ細孔径が圧密化されたため、カチオンの移動が抑制されたと考えられる。

Table 1 に示されるように、生成物は Ca を含んでいるために、生成物に関しても Ca の溶出による CEC 測定上の誤差が考えられる。しかし、生成物からの Ca の溶出量を測定したところ、0.3 meq/100 g 程度であったので CEC 測定に与える影響は小さいと思われる。Ca の溶出量の測定は、フライアッシュの物性評価と同様である。生成物の Ca 溶出量は生成物中の Ca 成分の溶解量より求めた。ゼオライトが未反応フライアッシュを被覆する形で生成するため、Ca の溶出が抑制されたと考えられる。

比表面積は、NaOH 2.0 mol/dm³ まで急激に増加したが、その後一定 (63.6 m²/g) となった。比表面積の増加はゼオライトの形成に伴うものであり、フライアッシュの 1.44 m²/g と比較すると 40 倍以上であった。窒素を用いた BET 法では、窒素分子径が $3.0 \times 4.1 \text{ Å}$ ^[6] であるために、細孔内部までの吸着が困難であると考えられ、測定値はゼオライト層の表面積を表現している。

Table 1 から、フライアッシュと生成物 (2.0 mol/dm³ NaOH) の化学組成を比較すると、Si および Na を除いて大きな変化はない。生成物の Si の減少は溶解した Si がゼオライトの形成によって完全に結晶骨格内に取り込まれずに、液相に残存したためと考えられる。生成物中の Na 含有量の大幅な増加は、ゼオライトの形成によって陽イオン交換性の Na イオンが保持されたためである。したがって、生成物中のゼオライト成分は、陽イオン交換体として Na イオンが保持されている Na 型ゼオライトであると考えられる。

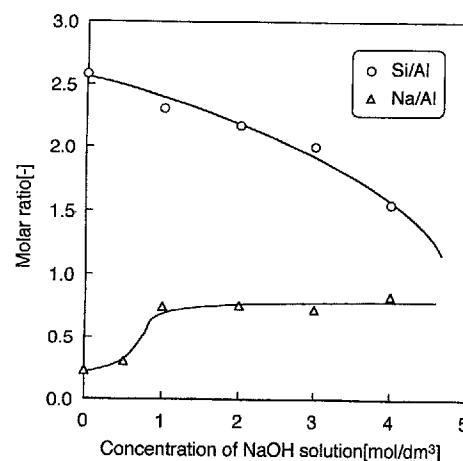


Fig. 6 Molar ratio of Si/Al and Na/Al of the products obtained in various NaOH concentrations.

えられる。

フライアッシュおよび生成物の Si/Al および Na/Al のモル比変化を Fig. 6 に示す。フライアッシュおよび生成物の Si/Al のモル比は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析法を用いた化学組成より算出した。フライアッシュの Si/Al のモル比は 2.6 であり、P 型ゼオライトの組成領域にある。これより、形成されるゼオライト種は原料中の Si/Al のモル比による影響が最大因子と考えられる。NaOH 濃度の増加とともに Si/Al のモル比は減少し、Si/Al = 1 に近づく傾向にある。これは NaOH 濃度の違いによる Si および Al の溶解量の差やフライアッシュ表面上で生成される結晶あるいは非晶質アルミニシリケート種に関係すると考えられる。Na/Al はほぼ 0.8 で一定となった。これは Na がイオン交換サイトに保持されているためである。

以上より、アルカリ水熱反応における NaOH の働きは、フライアッシュの水和（ゲル化）、Na イオンの供給、ゼオライト骨格の形成・析出、非晶質から結晶への変質および固体結晶層の転移が考えられる。本研究では、ゼオライト化のメカニズムの詳細を把握するために、Na 量および OH 量を別の因子として捉え、NaOH/Na₂CO₃ 混合溶液系によるゼオライト化を行った。

3・3 Na₂CO₃ 単味系およびNaOH/Na₂CO₃ 混合系によるゼオライトの水熱合成

Na₂CO₃ 単味系でのゼオライトの合成を行ったところ、1.0 mol /dm³ Na₂CO₃ でのゼオライト化は困難であった。X 線回折測定結果を Fig. 1 (d) に示す。Na₂CO₃ 濃度（単味系）を 2.0 mol/dm³ 以上に増加させると、P 型ゼオライトが生成した。その X 線強度は低く（約 100 cps）、CEC は 100 meq/100 g であり、NaOH 単味系 (1.0 mol/dm³ NaOH) と比較すると非常に低い値であった。Na₂CO₃ でも濃度を上げることにより、ゼオライト化が可能である。しかし、NaOH と比較すると、溶解力や結晶化速度に乏しいと考えられる。

NaOH/Na₂CO₃ 混合溶液系によるゼオライトの合成を試み、Na 量および OH 量がゼオライト化に与える影響を調べた。総 Na 量を 2.0 mol/dm³ と一定にして、NaOH および Na₂CO₃ の濃度比を変化させたときの水熱反応生成物の X 線強度変化を

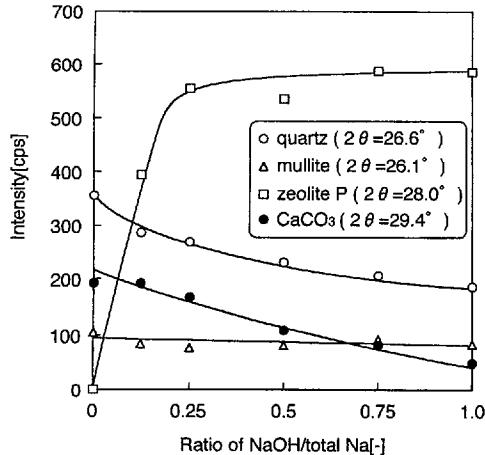


Fig. 7 X-ray diffraction intensities of the products obtained in $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ solutions.

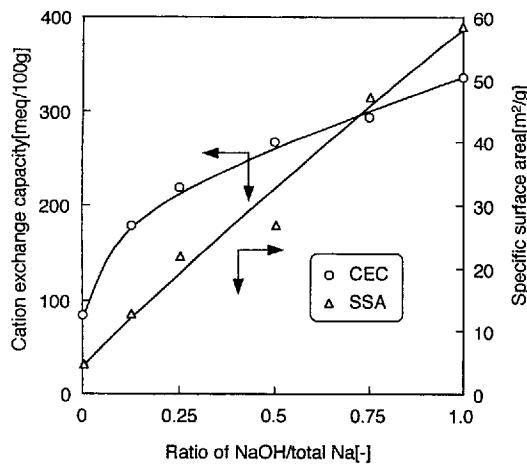


Fig. 8 Cation exchange capacity and specific surface area of the products obtained in $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ solutions.

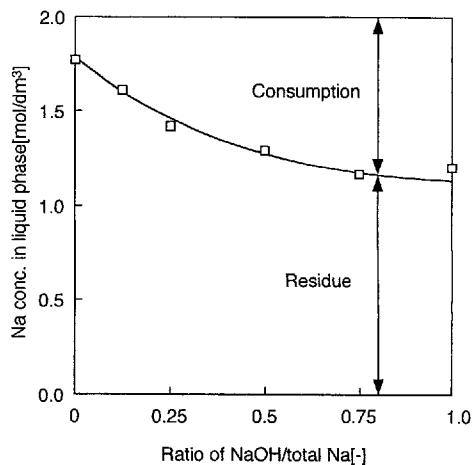


Fig. 9 Changes of Na concentration in liquid phase on hydrothermal reaction with $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ solutions.

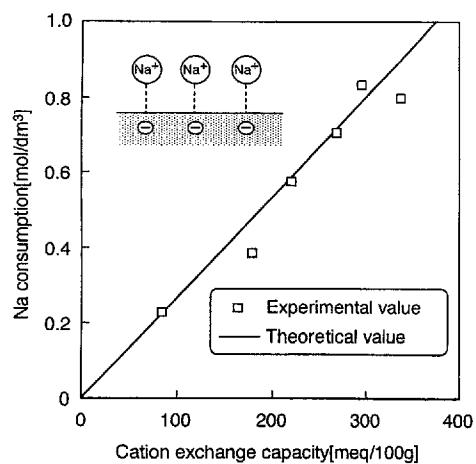


Fig. 10 Relationship between Na consumption and cation exchange capacity of the products.

Fig. 7 に示す。NaOH/total Na (以下、NaOH 比と略記する) = 0, すなわち $1.0 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{Na}_2\text{CO}_3$ では、ゼオライトの生成は確認できなかった。NaOH 比 = 0.125 以上で、P 型ゼオライトが形成された。NaOH 比 = 0.25 ($0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{NaOH} + 0.75 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{Na}_2\text{CO}_3$) での X 線回折測定結果を Fig. 1 (e) に示す。本測定条件において、NaOH 比 = 0.25 以上での X 線強度は 580 cps で一定となり、 $2.0 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{NaOH}$ (NaOH 比 = 1) と同程度の X 線強度であった。ムライトの X 線強度には変化がなく一定であったが、石英の X 線強度は NaOH 比の増加とともに減少した。石英の X 線強度の減少から、NaOH の方が Na_2CO_3 よりフライアッシュの溶解力が強いと考えられる。また、NaOH 比が低い場合では、 CaCO_3 の生成が確認された。NaOH/ Na_2CO_3 混合系では、NaOH を添加することにより、ゼオライト化が飛躍的に促進された。

NaOH/ Na_2CO_3 系における CEC および比表面積の変化を Fig. 8 に示す。CEC および比表面積とともに NaOH 比の増加とともに增加した。X 線回折測定においてゼオライトの生成が観察されなかつた $1.0 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{Na}_2\text{CO}_3$ (NaOH 比 = 0) の CEC が $88.33 \text{ meq}/100 \text{ g}$ であり、フライアッシュの CEC ($46.35 \text{ meq}/100 \text{ g}$) より高い値となった。SEM 観察から $1.0 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{Na}_2\text{CO}_3$ でもフライアッシュ表面上に薄膜状の生成物が確認できた。X

線回折では同定できない非晶質あるいは微細な結晶質が析出したと考えられ、これらがゼオライト結晶化の誘導体（中間体）となると考えられる。

NaOH 比 = 0.25 以上では、P 型ゼオライトの X 線強度は一定であったが、CEC および比表面積ともに比例的な増加を示した。この違いは、フライアッシュ表面上に形成されたゼオライト層の厚さによるものと考えられる。すなわち、NaOH 比の増加に伴い、生成するゼオライト層の厚みが増加する。

水熱反応後における液相の Na 濃度変化を Fig. 9 に示す。NaOH 比の増加に伴い、液相中に残る Na 濃度が減少した。ゼオライトの水熱合成におけるアルカリ源の働きのひとつにカチオンの供給がある。Na はカチオンとして、ゼオライトの骨格構造にある $(\text{AlO}_4)^-$ の電荷の中和に使用され、CEC の増加に伴い Na 消費量が増したと考えられる。CEC と Na 消費量との関係を調べた。その結果を Fig. 10 に示す。図に示されるように、両者の間には比例関係が得られた。この Na の消費がイオン交換性の Na イオンとしてゼオライトに保持されると考えられる。その裏付けとして、CEC より決定される Na 量を算出した。その結果、Na 消費量とイオン交換性のゼオライト保持 Na 量がほぼ一致した。これより、消費される Na はイオン交換サイトに保持されたものと考えられる。

4. 結 言

原料となるフライアッシュは非晶質ケイ酸アルミニウムを主成分とし、一部は結晶質である石英、ムライトであり、その他種々の金属酸化物、未燃カーボンを含んでいた。フライアッシュからのゼオライト化はこの無水ケイ酸アルミニウムを結晶性含水アルミノケイ酸塩に転換することであり、反応場となるアルカリ水熱環境が重要になる。

反応条件を温度393 K、固液比1/4、反応時間3時間と固定し、アルカリ源としてNaOHおよびNa₂CO₃を用いた。2.0～3.0 mol/dm³ NaOHとの反応で生成したP型ゼオライトはCECが350 meq/100 gであり、陽イオン交換体として十分な交換容量を持つものであった。フライアッシュからのゼオライト化は未溶解部のフライアッシュ表面上で進行した。このため、生成物は非晶質フライアッシュの上に結晶質ゼオライトがコートしたような混合体となる。1.0 mol/dm³ Na₂CO₃(単味系)では、ゼオライト化が確認できなかった。しかし、NaOH/Na₂CO₃混合溶液においてはNa量を2.0 mol/dm³と一定条件下としてNaOHを15%以上加えることにより、ゼオライト化が飛躍的に進行した。この

とき、NaOHの比率により形成されるゼオライト層の厚みが変化することが確かめられた。

引 用 文 献

- 1) 玉貴 澄: 石炭灰の利用、日本エネルギー学会誌, Vol. 77, No. 7, p. 628-636, (1998)
- 2) 清水 博: 吸着ハンドブック、(株)NTS, p. 48-82, (1993)
- 3) 西川泰義・川口敦代・松本茂野・山本秀樹・芝田隼次・村山憲弘・小川和男: 資源・素材学会春季大会講演集、素材編(II), p. 19-20, (1999)
- 4) 小川和男・村山憲弘・山川洋亮・芝田隼次: 特願平11-056829, (1999)
- 5) 逸見彰男: 産業廃棄物のゼオライト転換による再資源化・有効利用技術開発、(株)ニュー・テクノロジー & サイエンス, p. 3-166, (1994)
- 6) 原 伸宣・高橋 浩編: ゼオライト—基礎と応用、講談社, p. 1-112, (1975)
- 7) 逸見彰男: NEW CERAMICS, Vol. 7, p. 54-62, (1997)
- 8) 川井隆夫・古谷敦志・隈元純二: 特開平7-232913, (1995)
- 9) Shigemoto, N., Hayashi, H. and Miyaura, K.: Journal of Material Science, Vol. 28, p. 4781-4786, (1993)
- 10) Borggård, V. and Singer, A.: Applied Clay Science, Vol. 10, p. 369-378 (1996)
- 11) 福井国博・坂口浩範・衣川元貢・吉田英人: 粉体に関する討論会要旨集, p. 58-62, (1998)
- 12) 堤 和男: 化学工業、ゼオライトの化学的性質, p. 968-974, (1983)