



石炭灰フライアッシュからアルカリ水熱合成された potassium-chabazite の物性評価*

村山 憲弘¹ 田辺 満昭² 吉田 晋輔³
山本 秀樹⁴ 芝田 隼次⁵

Physical Property of Potassium-chabazite Obtained by Alkali Hydrothermal Synthesis from Coal Fly Ash

by Norihiro MURAYAMA^a, Mitsuaki TANABE^a, Shinsuke YOSHIDA^a,
Hideki YAMAMOTO^a and Junji SHIBATA^{a*}

a. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35, Yamate-cho,
Suita-shi, Osaka, 564-8680, Japan (*Corresponding author : FAX 06-6388-8869)

In order to characterize the potassium-chabazite (K-CHA) obtained by hydrothermal synthesis with KOH from coal fly ash, various physical properties such as crystal structure, textures of surface and cross section of particles, cation exchange property, acid-resistance and heat-resistance were investigated for the synthesized K-CHA product.

The particle size of the K-CHA product has a maximum point at 20 μm and a shape distribution. The particles of K-CHA consist of unreacted coal fly ash or coagulated fine particles of K-CHA as a nuclear. In case of pH over 4, the X-ray diffraction intensity of K-CHA decreases with a decrease in pH, but K-CHA crystals are not dissolved. On the other hand, K-CHA crystals are dissolved in the aqueous solution of pH below 4. In case of heat treatment below 873K, the X-ray diffraction intensity of K-CHA decreases with an increase in temperature, while the thermal decomposition of K-CHA and production of new crystalline materials do not take place. In the heat treatment of 1,273K, the peaks of K-CHA disappear in the XRD pattern and those of leucite newly generate. The K-CHA product contains about 10% of water and about 3% of unburned carbon.

KEY WORDS : Coal Ash, Fly Ash, Zeolite, Hydrothermal Synthesis, Functional Materials

1. 緒 言

エネルギー源の枯渇は、近い将来訪れるであろう地球規模での問題である。石油資源の枯渇や原子力発電所の新設の困難性から、我国では石炭火力発電が見直されつつある。石炭の見直しに伴って、石炭灰の排出量の大幅な増加が確実視されている。年間の排出量が約 800 万 t にものぼる石炭灰の再資源化は、日本の環境・リサイクル問題に関する重要な課題の一つである¹⁾。

現状では、排出された石炭灰のうち約半分が主としてセメント原料やコンクリートの混和材として再利用されている。しかしながら、残りの半分は埋め立て処分場にて処理されている²⁾。セメントやコンクリート分野での需要量を拡大することや、国内における埋め立て処分場を増設することのみでは、今後ますます増加する石炭灰の処理法としてははや対処できないことは明らかである。すなわち、大量消費される石炭灰の新しい用途開発が必要不可欠である。1991 年に、「再生資源の利用の促進に関する法律」の中で、電気事業から発生した石炭灰については、積極的に再資源化・リサイクルする方向が打ち出されている²⁾。石炭灰の有効利用法の一つとして、石炭灰をアルカリ水熱処理して機能性材料で

あるゼオライトを合成し、様々な分野で利用するための研究が多くの研究者³⁻¹¹⁾によって行われている。

筆者らは、石炭灰フライアッシュから効率よくゼオライトを水熱合成する方法^{12,13)}、ゼオライトの生成過程^{14,15)}および反応生成物のイオン交換特性^{16,17)}、ゼオライト生成物の環境調和を考慮した利用方法^{18,19)}についてすでに報告している。前報²⁰⁾では、土壌改良材として用いるカリウム型ゼオライトを短時間で合成することを目的として、水酸化カリウム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 potassium-chabazite (以下、K-CHA) の生成挙動について報告した。しかしながら、得られた K-CHA 生成物の構造や性質については十分に検討されておらず、他の報告例²¹⁾も極めて少ない。

本研究では、石炭灰フライアッシュから水熱合成された K-CHA のキャラクターゼーションを行うことを目的として、K-CHA 生成物の結晶構造、粒子表面および粒子断面の構造、耐酸性および耐熱性などを調べた。

2. 実験方法および試薬

ゼオライトの原料として、石炭火力発電所から発生した石炭灰フライアッシュ(電発コールテック(株)製)を用いた。これは、JIS 規格に適合するフライアッシュとするために、粒度調整などの物理的処理が施されたものである。100g のフライアッシュ乾燥物と 400cm³ の 3.0mol/dm³ KOH を内容積 800cm³ のオートクレーブ(耐圧硝子工業(株)製, TAS-08)に入れて、500rpm の攪拌下で 393K にてゼオライトの水熱合成を行った。ゼオライト合成の反応時間、

* 2002 年 10 月 7 日受付 2003 年 2 月 5 日受理

1. 普通会员 工博 関西大学助手 工学部 化学工学科

2. 関西大学大学院生 工学研究科

3. 関西大学大学院生 工学研究科

4. 普通会员 工博 関西大学助教授 工学部 化学工学科

5. 普通会员 工博 関西大学教授 工学部 化学工学科

[著者連絡先] FAX 06-6388-8869(関西大・資源循環工学研究室)

キーワード: 石炭灰, フライアッシュ, ゼオライト, 水熱合成, 機能性材料

すなわち 393K での保持時間を 50h とした。水熱合成によって得られた反応生成物を水洗した後、378K にて一昼夜乾燥させた粉末をゼオライト生成物の試料として用いた。

上述のゼオライト生成物について、表面構造の観察、化学組成の分析、結晶成分の同定および粒度分布の測定を、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、JSM-5410）、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（日本電子（株）製、JED-2110）、X 線回折装置（日本電子（株）製、JDX-3530）およびレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所（株）製、LA-910）を用いて行った。

ゼオライト生成物の耐酸性を調べるために、1g の反応生成物を種々の pH に調整した 40cm³ の塩酸溶液と接触させて、生成物の酸処理を行った。接触時間は 30min とした。ゼオライト生成物から溶出された Al³⁺ 濃度は、高周波プラズマ発光分光分析装置（島津製作所（株）製、ICPS-1000 III）を用いて測定した。ゼオライト生成物の耐熱性を評価するために、チューブ型電気炉（光洋サーモシステム（株）製、KTF030N）を用いて空気中で 473 ~ 1,273K にて 1h 保持することによって、生成物の熱処理を行った。上述の各処理の前後において、生成物の表面構造や X 線回折強度などの物性がどのように変化するかを調べた。熱重量変化の測定には、熱重量分析装置（島津製作所（株）製、TGA-50）を用いた。

3. 実験結果および考察

フライアッシュと反応生成物の X 線回折パターンを Fig.1(a),(b) に示した。Fig.1(a) より、フライアッシュの回折パターンはブロードな形状を呈しており、典型的な非晶質である。灰中に含まれる結晶成分として、石英とムライトが確認された。一方、反応生成物の回折パターンには、ゼオライトの一種である potassium-chabazite (K-CHA) に起因するピークが見られる。K-CHA は、その結晶構造から生じる 3A オーダーの細孔を持っていること²²⁾、交換性陽イオンとしてカリウムイオンを多く含んでいることが主な特徴である。石炭灰から得られた K-CHA は、NH₃ や H₂O などを分子ふるい機能によって吸着したり、肥料成分であるカリウムを含みかつ保肥性および保水性を併せ持つ土壌改良材として利用することが可能であると考えられる¹⁸⁾。

ゼオライト合成の原料であるフライアッシュと K-CHA 生成物

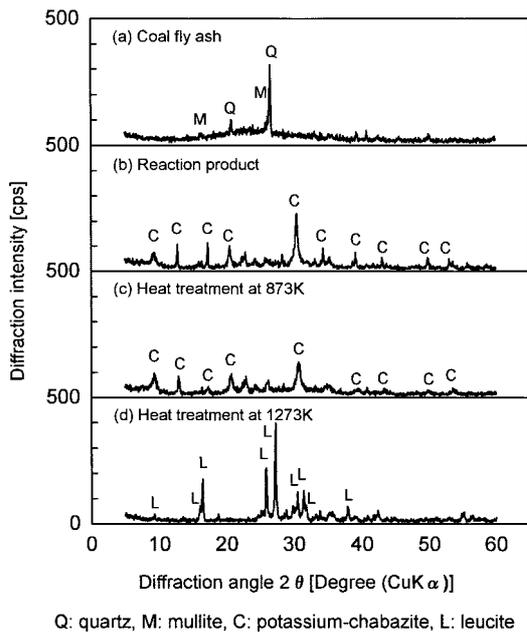


Fig.1 X-ray diffraction patterns of coal fly ash and reaction products before and after heat treatment

Table 1 Characteristics of coal fly ash and reaction product obtained in 3.0mol/dm³ KOH at 393K for 50h

Sample	Coal fly ash	Product
Content [%]	Si	47.0
	Al	25.8
	K	3.2
Si/Al ratio [-]	1.82	2.06
Cation exchange capacity [meq/100g]	18.8	261.8
Median diameter [μ m]	29.6	19.5
Ignition loss [%]	2.8	2.5

の化学的および物理的性質を Table 1 に示す。フライアッシュに含まれる主な金属成分は、ケイ素とアルミニウムで約 73% を占める。一方、水熱合成して得られた K-CHA ではカリウムの含有量が増加し、ケイ素、アルミニウムおよびカリウムが約 86% を占めている。K-CHA の陽イオン交換容量の値は 262meq/100g であり、フライアッシュの 18.8meq/100g と比較して 14 倍程度増大している。メジアン径は、水熱処理前後で 29.6 μ m から 19.5 μ m まで減少した。未燃炭素分に起因する強熱減量は、フライアッシュおよび反応生成物とも約 3% であった。

上述のフライアッシュおよび K-CHA の X 線回折パターン、化学組成および陽イオン交換容量の値は、前報²⁰⁾より引用した。本研究では、K-CHA 生成物に対して、結晶構造、粒子表面および粒子断面の構造、耐酸性および耐熱性などの物性評価を行った。

フライアッシュと K-CHA 生成物の粒度分布曲線を Fig.2 に示した。フライアッシュは、1 μ m から 200 μ m までの幅広い粒度分布を呈しており、13 μ m および 80 μ m 付近に極大値を持つ。一方、K-CHA 生成物の粒度分布曲線は、20 μ m 付近に極大値を持つシャープな形状である。フライアッシュの粒度分布と比較すると、10 μ m 以下および 50 ~ 100 μ m の粒子の割合が減少し、10 ~ 30 μ m の割合が大幅に増加している。一方、約 150 μ m 以上の粒子の割合がわずかに増加する傾向が認められる。

フライアッシュから水熱合成して得られるゼオライト生成物は、アルカリによってフライアッシュから溶解したアルミノシリケートが未溶解のフライアッシュ粒子表面にゼオライト結晶として析出した混合体である場合が多い^{6,14,20)}。K-CHA 生成物の断面を SEM によって観察した結果を Fig.3 (a)-(c) に示した。粒子の外表面に見られる白色部分が K-CHA の結晶層であり、内部の黒

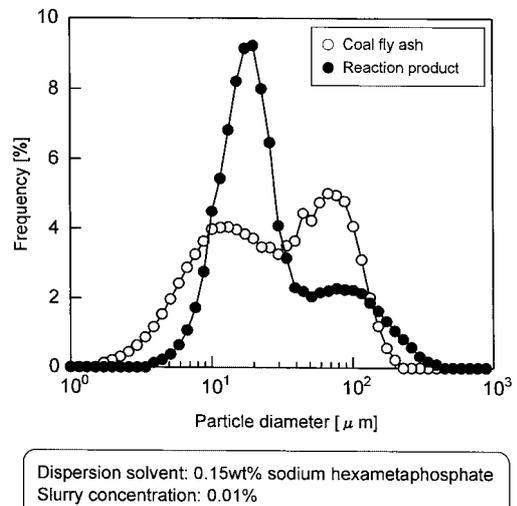


Fig.2 Particle size distribution of coal fly ash and reaction product obtained in 3.0mol/dm³ KOH at 393K for 50h

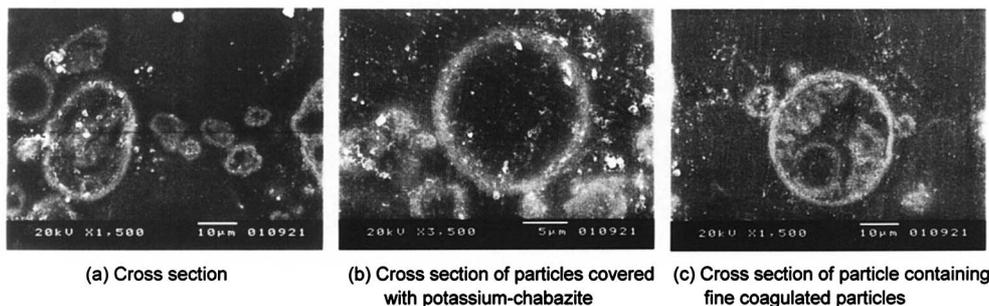


Fig.3 SEM photographs of cross section of reaction products obtained in 3.0mol/dm³ KOH at 393K for 50h

色部分が未反応のフライアッシュである^{6,20}。Fig.3(a)に示すように、得られた反応生成物は、未溶解のフライアッシュとその表面を覆う数 μm 程度のK-CHAの結晶からなる混合体である。生成物の粒子断面写真からは、その内部が未溶解のフライアッシュから構成される構造(Fig.3(b))と、微細なK-CHA生成物同士が凝集体を形成したものを中心核とする構造(Fig.3(c))がそれぞれ認められた。Fig.3(c)のような構造は、粒子断面の径が $20\mu\text{m}$ を超える比較的大きい場合について多く見られた。

Fig.2およびFig.3で得られた結果を併せて考察すると、粒子表面に析出したK-CHA結晶は、未溶解のフライアッシュおよび微細なK-CHA生成物の凝集体をそれぞれ核として形成された経緯が考えられる。フライアッシュがKOHによって溶解されると、その粒子径は小さくなることを考慮すると、K-CHA生成物の粒度分布曲線がシャープになる理由として、微細なK-CHAの凝集体を核とする粒径の大きいK-CHAが新たに生成することが一因であると考えられる。

ゼオライト生成物の耐酸性は、イオン交換体や触媒として用いる際に重要な性質である^{22,23}。得られたK-CHA生成物の懸濁液の自然pHは、 $1\text{g}/40\text{cm}^3$ のスラリー濃度において約10.5である。このpHよりも酸性の水溶液に懸濁させたときのK-CHAのX線回折強度を調べた。K-CHA結晶の酸溶解に伴う Al^{3+} 濃度とK-CHAのX線回折強度をpHの関数としてFig.4に示した。pH4~10の領域では、pHの低下に伴ってK-CHAのX線回折強度は緩やかに減少する。pHが4以下になると、pH低下に伴ってK-CHAのX線回折強度は急激に減少し、回折パターンバックグラウンドとほぼ変わらない値(約40cps)となる。一方、K-CHAの酸溶解に起因する Al^{3+} の溶解量は、pHが4以上ではほぼ0であるのに対して、pHが4以下になるとその溶解量は著しく増大する。

K-CHA生成物の表面構造におよぼすpHの影響をFig.5(a)-(e)に

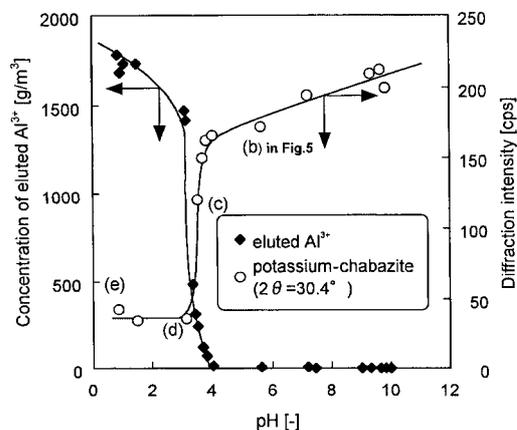
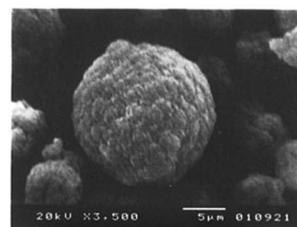


Fig.4 Acid-resistance property of reaction product obtained in 3.0mol/dm³ KOH at 393K for 50h

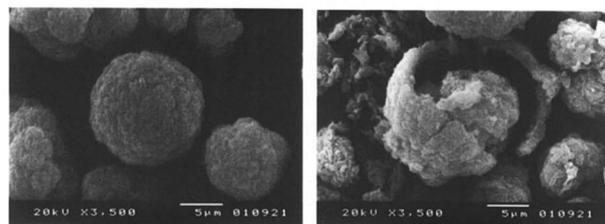
示した。pH=5.7での粒子表面の構造は、K-CHA生成物の表面構造とほとんど変わらない。pH=3.4の場合には、K-CHAの結晶層にひび割れが生じたり、一部剥離されている様子が観察される。pH=3.1では、酸溶解によって剥離されたK-CHAの結晶層が細かく砕けている。pH=0.9においては、K-CHAの結晶層は内部のフライアッシュ粒子から剥離され、その結晶層の破片が細かく分散している現象が認められる。

Fig.4およびFig.5の結果から、pHが4以上の領域では、pHが低下するにつれてK-CHAのX線回折強度は低くなるが、結晶自体が溶解するまでには至らないと考えられる。一方、pHが4以下に低下すると、K-CHAの結晶が酸によって溶解し、最終的には未反応のフライアッシュから完全に剥離されることがわかった。したがって、K-CHA生成物を陽イオン交換体として用いる場合、少なくともpHが4以上の環境であることが望ましい。

ゼオライトの結晶構造に基づく細孔を吸着剤として利用する場合には、ゼオライトの脱水処理が有効な場合がある²²。触媒として利用する際には、ゼオライトの耐熱性を知ることが重要である

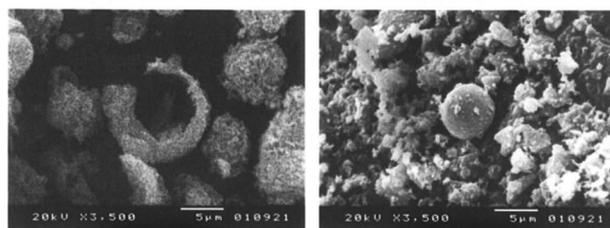


(a) Reaction product



(b) pH=5.7

(c) pH=3.4



(d) pH=3.1

(e) pH=0.9

Fig.5 Surface texture of products treated in various HCl solutions

22,23)。得られた K-CHA 生成物について、その熱物性および耐熱性を調べた。

K-CHA の X 線回折強度を熱処理温度の関数として Fig.6 に示した。1,073K 以下の領域では、K-CHA の X 線回折強度は熱処理温度の上昇とともに直線的に低下する傾向が認められる。熱処理後の生成物の X 線回折パターンを Fig.1(c),(d) に示した。Fig.6 の結果と同様に、873K の熱処理では K-CHA の X 線回折強度は低下しているが、新たな結晶性物質のピークは認められない。一方、1,273K にて熱処理を行うと、K-CHA のピークがほとんど消失し、leucite と呼ばれるアルミノケイ酸カリウムのピークが新たに生成する。すなわち、1,273K での熱処理では、K-CHA から leucite への結晶転移が生じることを示唆する結果が得られた。

熱処理後の K-CHA 生成物の表面構造を Fig.7(a)-(d) に示した。873K および 1,073K の熱処理では、熱処理前の表面構造 (Fig.5(a)) とほとんど変わらない。熱処理温度が 1,273K の場合には、粒子表面が滑らかな状態に変化している様子が観察される。この表面構造の変化は、Fig.1(d) で見られた leucite の生成に起因すると考えられる。以上の結果から、1,073K 以下の熱処理では、温度の上昇とともに K-CHA の X 線回折強度は低下するが、K-CHA 結晶の熱分解や新たな結晶性物質の生成は起こらないと考えられる。

フライアッシュおよび K-CHA 生成物の熱重量変化を Fig.8 に示した。フライアッシュの場合には、約 900K までは顕著な重量減少は認められないが、それ以上の温度では、未燃炭素分の燃焼に起因する 2.8% の重量減少が生じる。一方、K-CHA については、約 530K までの領域で顕著な重量減少が、530 ~ 900K の領域では緩やかな重量減少が起こった。併せて、昇温速度の影響を調べた結果、その影響は極めて小さいことがわかった。このような熱重量変化は、いくつかの天然産 K-CHA の熱重量変化²⁴⁾ とおおむね一致した。1,073K 以下の熱処理では K-CHA の結晶自体は熱分解されないことを考慮すると、530 ~ 900K で見られる一連の重量減

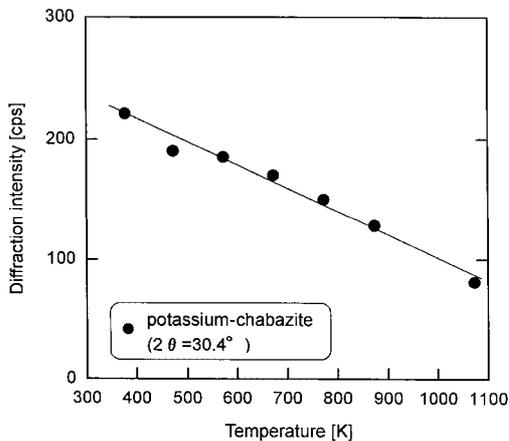


Fig.6 Change in diffraction intensity of product after heat treatment at various temperatures

少は、主として K-CHA に含まれる水に基づくものと考えられる。900K 以上の温度での重量減少は、フライアッシュの場合と同様に、未燃炭素分の燃焼に起因するものと考えられる。1,023K における K-CHA 生成物の重量減少は 13.9% であった。重量減少の理由を上述のように仮定すると、生成物である K-CHA 中には約 10% の水と約 3% の未燃炭素が含まれるものと推定される。ゼオライトに含まれる大部分の水を除去するためには、少なくとも 600K 程度の熱処理が必要であると考えられる。

4. 結 言

本研究では、石炭灰フライアッシュから水熱合成された potassium-chabazite (K-CHA) のキャラクタリゼーションを目的として、K-CHA 生成物の物性評価、すなわち結晶構造、粒子表面および粒子断面の構造、耐酸性および耐熱性などの物性評価を行った。

K-CHA 生成物の粒度分布曲線は、20μm 付近に極大値を持つシャープな形状である。生成物粒子は、その内部が未溶解のフライアッシュから構成されるものと、微細な K-CHA 生成物の凝集体から構成されるものが存在する。K-CHA 生成物の耐酸性を調べた結果、pH4 以上の領域では、pH が低下するにつれて K-CHA の X 線回折強度は減少するが、結晶自体が溶解するまでには至らない。pH が 4 以下になると、K-CHA 結晶の酸による溶解が起こり、未溶解のフライアッシュから K-CHA が剥離される。873K 以下の熱処理を行った場合、熱処理温度の上昇とともに K-CHA の X 線回折強度は低下するが、K-CHA 結晶の熱分解および新たな結晶性物質の生成は起こらない。1,273K での熱処理では、K-CHA のピークが消失し、leucite のピークが新たに生成する。生成物である K-CHA には、約 10% の水と約 3% の未燃炭素が含まれる。

得られた K-CHA 生成物の内部には未反応部が存在するが、生

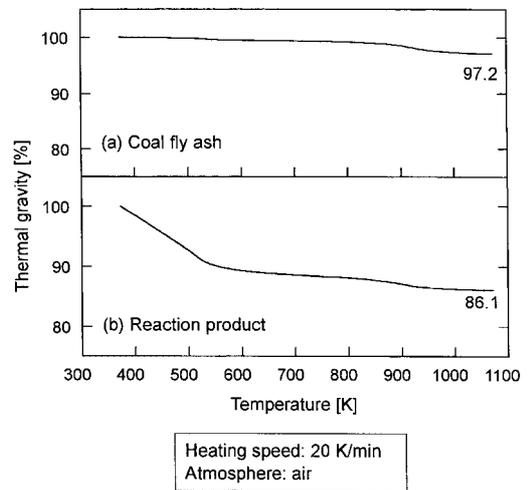


Fig.8 Thermogravimetric analysis of coal fly ash and product obtained in 3.0mol/dm³ KOH at 393K for 50h

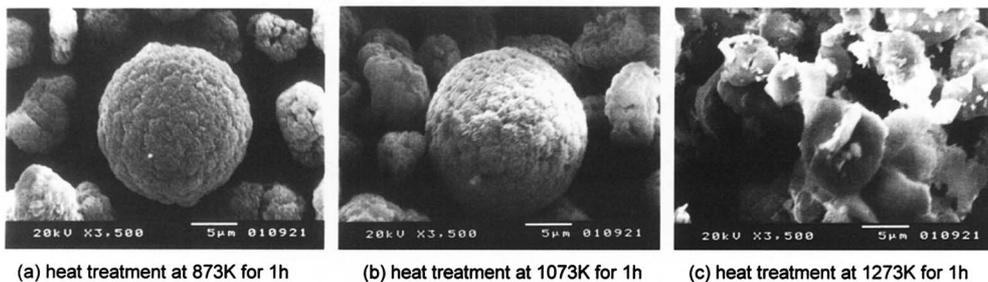


Fig.7 Change in surface texture of products obtained by heat treatment at various temperatures

成物粒子の表面層は K-CHA 結晶で占められている。ここで得られた K-CHA 生成物の造粒物を陽イオン交換体として用いる場合は、固液接触する表面の K-CHA 層が陽イオン交換に大きく関与するので、K-CHA 生成物の性能は K-CHA 純品のそれに近づくと考えられる。

謝辞 本研究の一部は、関西大学ハイテクリサーチセンターの助成金により行われました。深く感謝の意を表します。

References

- 1) T. Owada, H. Fanasaka, K. Ozasa and Y. Sakurai: Proc. Int. Workshop on Novel Products from Combustion Residues, (Morella, 2001), pp.53-58.
- 2) Nihon Furaiasshu Kyokai and Kankyo Gijyutu Kyokai: *Sekitanbai Handobukku, Second edition*, (Tokyo, 1995), pp. II1-II12.
- 3) T. Henmi and E. Sakagami: *Jinko Zeoraito ga Tikyuu wo Sukuu*, (Japan Times, Tokyo, 1998), pp.35-47.
- 4) T. Henmi: *New Ceramics*, 7(1997), 54-62.
- 5) M. Meguro, J. Haruna, T. Noda and T. Kanamaru: *Haikibutu Gakkai Ronbunshu*, 8(1997), 280-287.
- 6) N. Shigemoto, K. Shirakami, S. Hirano and H. Hayashi: *Nippon Kagaku Kaishi*, 5(1992), 484-492.
- 7) Y. Katou, K. Kakimoto, H. Ogawa, M. Tomari, E. Sakamoto and S. Asahara: *Kogyo Yosui*, 338(1986), 37-45.
- 8) X. Querol, F. Plana, A. Alastuey and A.L. Soler: *Fuel*, 76(1997), 793-799.
- 9) C.F. Lin and H.C. His: *Environ. Sci. Technol.*, 29(1995), 1109-1117.
- 10) V. Berggaut and A. Singer: *Applied Clay Sci.*, 10(1995), 369-378.
- 11) C.L. Choi, M. Park, D.H. Lee, J.E. Kim, B.Y. Park and J. Choi: *Environ. Sci. Technol.*, 35(2001), 2812-2816.
- 12) N. Murayama, Y. Yamakawa, K. Ogawa and J. Shibata: *Shigen-to-Sozai*, 116(2000), 279-284.
- 13) N. Murayama, Y. Yamakawa, K. Ogawa, H. Yamamoto and J. Shibata: *Shigen-to-Sozai*, 117(2001), 501-505.
- 14) N. Murayama, K. Ogawa, Y. Nishikawa, H. Yamamoto and J. Shibata: *Shigen-to-Sozai*, 116(2000), 509-514.
- 15) N. Murayama, H. Yamamoto and J. Shibata: *Int. J. Miner. Process.*, 65(2002), 1-17.
- 16) Y. Takami, J. Shibata, H. Yamamoto, N. Murayama and K. Ogawa: *Shigen-to-Sozai*, 117(2001), 495-500.
- 17) N. Murayama, S. Yoshida, Y. Takami, H. Yamamoto and J. Shibata: *Sep. Sci. Technol.*, (in press).
- 18) J. Shibata, N. Murayama and H. Yamamoto: *Proc. TMS Annual Meeting, EPD Congress 2002, (Seattle, 2002)*, pp.241-249.
- 19) N. Murayama, S. Yoshida, H. Yamamoto and J. Shibata: *Proc. MMIJ Fall Meeting(2002), Vol.CD*, pp.23-24.
- 20) J. Shibata, S. Yoshida, N. Murayama and H. Yamamoto: *Shigen-to-Sozai*, 118(2002), 419-424.
- 21) H. Segawa, H. Ando, K. Suzuki and S. Mitsui: *Toku Kou S56-149313*.
- 22) N. Hara and H. Takahashi: *Zeoraito*, (Koudansya, Tokyo, 1975), pp.58-218.
- 23) H. Tominaga: *Zeoraito no Kagaku to Oyo*, (Koudansya, Tokyo, 1987), pp.117-156.
- 24) R. Szostak: *Handbook of Molecular Sieves*, (Van Nostrand Reinhold, 1992), p.123.