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

和嶋隆昌*・吉塚和治**・池上康之***

要 旨

碎石場では、碎石を製品化する際に産業廃棄物として碎石屑が発生する。本研究では、砂岩碎石屑の有効利用を目的として、焼却灰からのゼオライト合成において代表的なアルカリ水熱法とアルカリ熔融法を用いて、碎石屑からのゼオライト合成を試みた。アルカリ水熱法では碎石屑からのゼオライト合成は行えなかったが、アルカリ熔融法では碎石屑の大部分をゼオライトに転換できた。アルカリ熔融法で得られた生成物はゼオライトXとハイドロキシソーダライトを含み、陽イオン交換能は約230cmol/kgと天然ゼオライトより高い能力を示した。

Key words: 砂岩碎石屑 crushed sandstone waste, ゼオライト zeolite, 有効利用 effective utilization, アルカリ熔融法 alkali fusion method

1. 緒 言

21世紀において、資源の有効利用・再資源化が重要な課題となっている。碎石工場では、原石を採掘し、破碎・分級することで碎石製品を製造している。その際に微細な碎石屑がスラッジとして排出され、その発生量は碎石生産量の3%にも及び、その大部分の碎石屑が埋め立て処分されている。しかしながら、近年、埋め立て処分場の不足のため、処分が困難になりつつあり、新しい有効活用法が渴望されている。さらに、循環型社会形成推進法、資源の有効利用の促進に関する法律などの環境関連制度も制定され、建設廃材や副産物のリサイクルの強化が求められている。その中で、碎石屑は建設廃棄物の建設汚泥にあたるため、これまでに碎石屑を地盤改良材や河床材などへの土木用材料として利用する研究・開発は行われてきた^{1),2)}が、機能性材料へ転換利用する研究は行われてこなかった。

著者らは既報^{3),4)}で、石英・長石で構成され、主成分としてケイ素・アルミニウムを含む磁器屑よりゼオライトを

合成し再資源化する方法を報告している。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、ケイ素・アルミニウムを主成分とする多孔質物質である。その特異な結晶構造により、陽イオン交換能・吸着能・触媒能を有する機能性物質であり⁵⁾、現在、著者らの行った磁器屑のみならず、焼却灰などケイ素・アルミニウムを含む産業廃棄物からゼオライトを合成し、さまざまな分野で利用するための研究が多く行われている^{6)~15)}。砂岩碎石屑の主成分である砂岩は、主に石英・長石等から構成されるため、ケイ素・アルミニウムを多く含んでいる。そのため、ゼオライト転換の可能性が考えられるが、碎石屑からゼオライトを生成した事例は報告されていない。埋め立て処理が必要な碎石屑からゼオライトを生成することが可能となれば、環境浄化材などへ利用でき、碎石屑の新たな有効利用ルートの確立が期待できる。

本研究では、産業廃棄物である碎石屑の新たな再利用方法として、福岡県北九州市における硬質碎石製品の製造工程より排出された砂岩碎石屑から、水質浄化材や土壌改良材へ利用可能な陽イオン交換容量を持つゼオライトへの転換法を開発を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 試料

本研究では、福岡県北九州市の企業における硬質砂岩製品の製造工程から排出された碎石屑を用いた。碎石屑は平

* 佐賀大学海洋エネルギー研究センター Institute of Ocean Energy, Saga University(会員)

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

** 北九州市立大学国際環境工学部 Department of Chemical Processes and Environments, The University of Kitakyushu

*** 佐賀大学海洋エネルギー研究センター Institute of Ocean Energy, Saga University

Table 1 Chemical composition of crushed waste stone.
(碎石屑の化学組成)

Oxide (%)	
SiO ₂	38.9
Al ₂ O ₃	12.2
MgO	2.7
CaO	6.9
Na ₂ O	1.4
K ₂ O	1.8
Fe ₂ O ₃	3.1
CO ₂	32.6
SO ₃	0.1
P ₂ O ₅	0.1
Total	99.9

均粒径 $3\mu\text{m}$ の粉末状であり、この碎石粉末を蒸留水中で水洗し、乾燥機で十分に乾燥した後、実験に用いた。碎石屑の化学組成を **Table 1** に示す。硬質砂岩のため、主に SiO₂ および Al₂O₃ 成分からなり、炭酸塩に由来すると考えられる CO₂ 成分を多く含んでいる。なお、碎石屑の化学組成の分析は、蛍光X線分析装置 (ZSX101e, RIGAKU) によって行った。

2.2 ゼオライト合成方法

ゼオライトの合成は、**Fig. 1** に示す石炭灰からのゼオライト合成^{14), 15)}で主に用いられるアルカリ水熱法とアルカリ溶融法の2つの方法を用いた。アルカリ水熱法は、原料をアルカリ溶液中で加熱・溶解し、易溶部分からゼオライトを生成する方法であり、石炭灰のみならず他の焼却灰や磁器屑よりゼオライトを生成している最も一般的な方法である。一方、アルカリ溶融法は、近年、廃棄物のゼオライト化を促進するために開発された方法で、水熱処理前に原料の易溶化を行う溶融処理を用いる方法である。溶融処理により原料のほとんどが溶液中に溶出し、原料の大部分をゼオライトに転換できる利点を有している。

アルカリ水熱法は以下のように行った。碎石屑0.5gを10

ml のポリメチルペンテン製のチューブに投入し、3 M NaOH 溶液を 2 ml 加えた。80℃の恒温槽中で6時間加熱した後、ろ過・洗浄し、60℃の乾燥機中で12時間乾燥させ生成物を得た。

アルカリ溶融法は以下のように行った。乳鉢で粉碎した6gのNaOH粉末を5gの碎石屑と混合した後、電気炉を用いて600℃で6時間加熱することで溶融塩を得た。溶融塩0.5gを10mlのポリメチルペンテン製のチューブに投入し、蒸留水を2ml加え、振盪器で24時間振盪した。その後、80℃の恒温槽中で6時間加熱した後、ろ過・洗浄し、60℃の乾燥機中で12時間乾燥させ生成物を得た。

アルカリ水熱法により得られた生成物を生成物1 (Product-1)、アルカリ溶融法により得られた生成物を生成物2 (Product-2) とし、それぞれの生成物の結晶相、表面形状および陽イオン交換能を調べ、高機能性ゼオライトへの転換の可能性を調査した。

2.3 生成物の物性

碎石屑および生成物中の結晶性物質の同定には、X線回折装置 (RINT-Ultima⁺, RIGAKU) を、表面構造の観察には、走査型電子顕微鏡 (SM-200, TOPCOM) を用いた。

生成物の陽イオン交換容量 (CEC) は、迅速型ショールンベルガー法¹⁶⁾で決定した。遠沈管に試料0.1gを投入し、1 M CH₃COONH₄ 溶液を10ml加えた。その後、20分間振盪した後、遠心分離により上澄みを取り除き、再び1 M CH₃COONH₄ 溶液を10ml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10mlで洗浄操作を2回行った後、10% KCl 溶液を10ml加え振盪する操作を3回行い、飽和置換された NH₄⁺ を溶液中に抽出した。抽出された NH₄⁺ 量を小山らの方法¹⁷⁾で測定し、CECを求めた。NH₄⁺ の測定には、分光光度計 (UVmini-1240, SHIMADZU) を用いた。

Fig. 1 Flow chart of the experiments.(実験手順)

3. 実験結果および考察

砕石屑, 生成物 1, 生成物 2 の粉末X線回折パターンを Fig. 2 に示す. 砕石屑は, 砂岩粉末であるため石英・長石・雲母などのケイ酸塩鉱物と方解石などの炭酸塩鉱物から構成されている (Fig. 2(a)). アルカリ水熱法による生成物 1 は, 砕石屑と比較して回折パターンに変化は見受けられず, 新たな生成物は確認されなかった (Fig. 2(b)). 一方, アルカリ溶融法による生成物 2 は, 砕石屑, 生成物 1 と全く異なった回折パターンを示しており, 砕石屑中の石英以外の結晶相は確認されず, 新たにハイドロキシソーダライト, ゼオライト X 相および $20 \sim 30^\circ$ においてブロードなパターンを示す非晶質の生成が確認された (Fig. 2(c)). ゼオラ

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of (a)crushed waste stone, (b)product-1, and (c)product-2. ((a)砕石屑, (b)生成物 1, (c)生成物 2 のX線回折パターン)

イト X はフォージャサイト型ゼオライトにあたり, 結晶構造に $7.3 \text{ \AA}$ の比較的大きな細孔径と高い陽イオン交換能 (500 cmol/kg) を持つため, 分子篩や陽イオン交換剤として利用可能な付加価値の高いゼオライトである. 一方, ハイドロキシソーダライトは細孔径が小さく ($2.3 \text{ \AA}$), 陽イオン交換能も低い (30 cmol/kg), 分子篩や陽イオン交換剤への利用が困難な付加価値の低いゼオライトである. Fig. 3 に砕石屑 (Fig. 3(a)), 生成物 1 (Fig. 3(b)), 生成物 2 (Fig. 3(c)) の走査型電子顕微鏡写真を示す. 砕石屑では, 鉱物粒が集まり団結した塊が観察され, 一方, 生成物 1 では塊の表面に矢印で示される雲母と考えられる平らな粒子が多く観察された (Fig. 3(a), (b)). また, 生成物 2 は,

Fig. 3 Scanning electron micrographs of (a)crushed waste stone, (b)product-1, and (c)product-2. The solid and dotted arrows indicate mica and zeolite-X, respectively. The zone enclosed by dashed line indicates hydroxysodalite. ((a)砕石屑, (b)生成物 1, (c)生成物 2 の走査型電子顕微鏡写真. 矢印および点矢印は, 雲母とゼオライト X を示す. 点線で囲まれた部分はハイドロキシソーダライトを示す.)

Table 2 CECs of crushed waste stone, product-1 and product-2.

(碎石屑, 生成物 1, 生成物 2 の陽イオン交換容量)

	CEC, cmol/kg
Crushed waste stone	8.3
The product -1	14.8
The product -2	231.7

碎石屑, 生成物 1 と全く異なった様子が見られ, 点矢印で表されるゼオライト X と考えられる八面体の粒子と点線で囲まれるハイドロキシソーダライトと考えられる球状の粒子が観察された (Fig. 3(c)). 生成物 1 では, アルカリ水熱処理により碎石屑の塊表面のみがわずかに溶解したため, 雲母等が表面に露出した様子が観察されるのみで, 構成する結晶相は碎石屑と変わらないものと考えられる. 一方, 生成物 2 では, 碎石屑の形態は確認できず, アルカリ溶融処理により, 結晶質部分も含めた碎石屑の大部分が蒸留水に可溶になり, ゼオライト相と非晶質部分を生成したのと考えられる. 以上のことより, 碎石屑からのゼオライト合成は, アルカリ溶融法を用いることで可能であることがわかった.

碎石屑, 生成物 1 および生成物 2 の陽イオン交換容量を **Table 2** に示す. 碎石屑および生成物 1 の陽イオン交換容量は 8.3cmol/kg, 14.8cmol/kg と低い, 生成物 2 は 231.7cmol/kg と碎石屑の約 30 倍の陽イオン交換能を示した. 比較のため, 同様の方法で, 市販の飯坂産モルデナイト型天然ゼオライト (日東) および合成ゼオライト 13-X (Wako) の陽イオン交換容量を測定した結果, 天然ゼオライトは, 185cmol/kg, 合成ゼオライトは, 325cmol/kg であった. 日本産の天然ゼオライトの陽イオン交換容量は, 40~190cmol/kg 程度であり¹⁸⁾, 本研究で用いた天然ゼオライト試料は一般的な天然ゼオライトの中では比較的高い陽イオン交換能を有している. さらに, 生成物 2 の陽イオン交換能は比較した天然ゼオライト試料よりも高く, 天然ゼオライトを用いて行われている水質浄化や土壌改良への適用が期待できる. また, 現在の生成物 2 は, 高付加価値のゼオライト X と低付加価値のハイドロキシソーダライトとの混合物であるので, 合成条件を最適化し, ゼオライト X のみを生成させることで, 陽イオン交換能の改善のみならず, 分子篩などの高機能材料としての利用が期待できる.

本実験は堆積岩である砂岩の碎石屑中のケイ酸塩鉱物を溶融処理することで, ゼオライト転換を可能にした. 同様にケイ酸塩鉱物からなる花崗岩等の火成岩などの碎石屑からも溶融条件を選定することでゼオライト転換できる可能性を示唆するものである.

4. 結 言

産業廃棄物である碎石屑の有効利用を目的として, 二つの合成法を用いて砂岩碎石屑のゼオライト転換を試みた.

その結果, アルカリ水熱法では碎石屑からゼオライトを合成することができなかったが, アルカリ溶融法で碎石屑からゼオライトを合成することができた. 溶融法で得られた生成物はゼオライト X とハイドロキシソーダライトを含み, 約 230cmol/kg と高い陽イオン交換能を示し, 環境浄化材として有効利用できると考えられる. 今後, 溶融条件などの合成条件を改良することで, さらに高性能な生成物の合成や合成プロセスの最適化, さらにさまざまな岩種の碎石屑への適用が考えられ, 新しい碎石屑の有効利用法として期待できる.

謝辞 サンプルの分析には, 北九州市立大学計測・分析センターの蛍光 X 線分析装置および X 線回折装置を使用した. ここに謝意を表す.

引 用 文 献

- 1) 西田一彦・西形達明・立田良雄・奥村豊三 (2002): 碎石屑のドレーン工法への適用とその圧密特性, 第 37 回地盤工学研究発表会講演集, pp.1141-1142.
- 2) 田中宏一 (1997): 建設発生土および碎石スラッジのリサイクル, 無機マテリアル, Vol.4, pp.475-482.
- 3) WAJIMA, T. and Ikegami, Y. (2005): Zeolitic adsorbent synthesized from powdered waste porcelain, and its ammonium removal ability, *The proceedings of the XXth International Symposium on physico-chemical methods of the mixtures separation*, pp.202-204.
- 4) 和嶋隆昌・池上康之 (2004): 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, OTEC, Vol.10, pp.53-58.
- 5) BARRER, R. M. (1978): Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London, pp.1-22.
- 6) 逸見彰男 (1989): 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, Vol.33, No.3, pp.143-149.
- 7) 田村勢・松枝直人・逸見彰男 (1997): アルカリ処理によるゴミ焼却灰のゼオライト転換, 日本土壌肥料学雑誌, Vol.68, No.4, pp.395-401.
- 8) SHIGEMOTO, N., HAYASHI, H. and MIYAJIMA, K. (1993): Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction, *Journal of Material Science*, Vol.28, pp.4781-4786.
- 9) BERKGAUT, V. and SINGER, A. (1996): High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash, *Applied Clay Science*, Vol.10, pp.369-378.
- 10) 村山憲弘・山川洋亮・小川和男・芝田準次 (2000): 石炭灰フライアッシュからのゼオライトのアルカリ水熱合成と生成物の陽イオン交換特性, 資源と素材, Vol.116, pp.279-284.
- 11) ISHIMOTO, H., ORIGUCHI, T. and YASUDA, M. (2000): Use of papermaking sludge as new material, *Journal of Materials in Civil Engineering*, pp.310-313.
- 12) YANG, G. C. C., and YANG, T.-Y. (1998): Synthesis of zeolites from municipal incinerator ash fly ash, *Journal of*

- Hazardous Materials*, Vol.62, pp.75–89.
- 13) WAJIMA, T., KUZAWA, K., ISHIMOTO, H., TAMADA, O. and NISHIYAMA, T. (2004) : 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*, Vol.89, pp.1694–1700.
- 14) QUEROL, X., MORENO, N., UMEÑA, J. C., ALASTUEY, A., HERNÁNDEZ, E. LÓPEZ-SOLER, A. and PLANA, F. (2002) : Synthesis of zeolites from coal fly ash : an overview, *International Journal of coal geology*, Vol.50, 1-4, pp. 413–423.
- 15) MOLINA, A. and POOLE, C.(2004) : A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash, *Minerals Engineering*, Vol.17, pp.167–173.
- 16) 日本学術振興会鉱物新活用第111委員会(1994) : 天然ゼオライトの特性と利用, pp.318–325.
- 17) KOYAMA, M., HORI, T. and KITAYAMA, Y.(1976) : IARC Report, Kyoto University, 2–2, pp.11–14.
- 18) 原伸宜・高橋浩(1975) : ゼオライトー基礎と応用一, 講談社, pp.300–324.
- (2006年1月10日受付, 2006年6月9日受理)

Jour. Japan Soc. Eng. Geol., Vol.47, No.5, pp.292–296, 2006

Zeolite Conversion for Effective Utilization of Crushed Sandstone Waste

Takaaki WAJIMA, Kazuharu YOSHIZUKA and Yasuyuki IKEGAMI

Abstract

During the quarrying, crushed stone waste has been discharged as an industrial waste. In this study, we tried to convert crushed sandstone waste to zeolitic materials using two typical methods for zeolitic conversion from the incinerated ash wastes: alkali hydrothermal method and alkali fusion method. No zeolite phases were synthesized by alkali hydrothermal method, while by alkali fusion method, most of parts in the stone waste can be converted to zeolite phases. The zeolite phases in the product by alkali fusion method were identified zeolite-X and hydroxysodalite, and the cation exchange capacity of the product was *ca.* 230 cmol/kg, which was higher than that of natural zeolite.

Key words : crushed sandstone waste, zeolite, effective utilization, alkali fusion method