研究論文

火山灰を用いたゼオライトの合成と評価

塩田 直人, 東郷 政一, 中平 敦*

大阪府立大学大学院, 〒599-8531 堺市中区学園町 1-1.

Synthesis of Zeolites from Volcanic Ash and Its Evaluation

Naoto SHIOTA, Masakazu TOGO and Atsushi NAKAHIRA*

Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan.

Received July 3, 2017; Revised September 4, 2017; Accepted September 5, 2017

ABSTRACT

Ashes and harmful gasses from volcanoes lead to the air pollution and severe problems for health damage and agriculture. In special, volcanoes more than 50 in Japan are volcanically active and often product a large amount of volcanic ashes. The recycle for waste of volcanic ashes pose a severe problem to the lives of residents near the volcano. The volcanic ashes are composed mostly of SiO_2 . In this study the syntheses of zeolite from the waste of volcanic ash including SiO_2 were attempted through the hydrothermal solution process. The relation between the process of hydrothermal solution process and microstructure of obtained zeolites was investigated and also ion exchange ability against Sr ion was evaluated.

KEY WORDS

volcanic ashes, zeolite, microstructure, LTA, ion exchange

1 緒 言

近年, 土壌や水環境など様々な環境問題への社会的関心が高まると共に, 廃棄物や資源の有効利用が検討されている。これまでも, スラグ, 焼却灰, 廃ガラスなど各種の無機系廃棄物について多年, 有効利用の研究が進められてきた¹⁻⁵⁾。また, 九州地区ではシラス土壌の利材化などの研究も精力的に進められてきた。一方, 東日本大地震以降, 桜島, 雲仙普賢岳, 阿蘇山など現在も噴火を繰り返している活発な火山も現在増加しつつある。例えば, 桜島は活発な活動が起こっている際には年間 100~200 万トンの火山灰が噴出している⁶⁾。

それらの火山から大量の火山灰が降灰するため, 健康被害も高まっており, 住宅地や農地などの市街地における降灰由来の火山灰処理が問題となっている⁷⁾。通常, 降灰物は回収され一部セメント添加などされるものの, 大部分は埋め立て処分されるが, 埋め立て処理場が枯渇しており, 近年, 火山灰を用いた新たな利材化の研究が望まれている⁷⁻¹²⁾。火山灰の組成は噴出した火山地域の地質に大きく左右され, また火山灰の構成相は成分に加え, 噴火状況や噴火後の冷却などに

より異なる。一般に火山灰には, ハロイサイトやアノーサイトなどの鉱物が含まれている場合が多い。

一般に火山灰の組成は, 主に SiO_2 と Al_2O_3 から成っていることから, 本研究ではゼオライト合成を目指した。ゼオライトは組成式 $\text{M}_n\text{Al}_n\text{Si}_{1-n}\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M は一価の陽イオン) で表される。その構造は Si と Al が O でつながった三次元的な網目構造をしており, ミクロ細孔を有し高比表面積である。ゼオライトは LTA 型ゼオライト, FAU 型ゼオライトなど構造や組成によって 100 種類以上に分類され, 分子ふるい能, イオン交換能, 吸着能, 触媒能など多様な特性と, 耐熱性や耐薬性に優れているという特徴を持つ。そこで本実験では桜島から生じた火山灰を用いて研究を進めた。火山灰は概ね約 60% が SiO_2 , 15% が Al_2O_3 の組成を持っており, 特に LTA 型ゼオライトの合成を目指した。

2 実験方法

2.1 火山灰などの原料

ゼオライト合成のため, 桜島周辺の火山灰を用いてその組成や粒径などの評価を行った。次いでこの火山灰を以下のプロセスにて処理し, ゼオライト合成を行った。

* Corresponding author, E-mail: nakahira@mtr.osakafu-u.ac.jp

一部の火山灰試料については、以下のように非晶質化処理を施しゼオライト原料とした。その手順を以下に示す。火山灰と炭酸ナトリウムを質量比 1:1, 1:2, 1:3 の比率で均一にボールミル混合し、その混合粉末を大気中にて 700~900°C で 24 時間焼成し、粉末試料を得た。得られた試料は硝酸 (35%) を用いて pH 3 になるよう調整し、酸処理を 24 時間行なった。その後、プフナーロートにて濾過を行い、脱イオン水及びエチルアルコールにて十分に洗浄を行い、50°C の乾燥炉で 24 時間乾燥させ試料を得た。これを用いて以下の 2.2 のプロセスによりゼオライト合成を行った。

2.2 ゼオライトの合成

火山灰あるいは非晶質処理した火山灰を準備した。それぞれの火山灰を用いて Si/Al = 0.5 となるよう火山灰とアルミン酸ナトリウムの量を調整した。それを 0.5 M~2 M の NaOH 水溶液に加えて 10 分間攪拌した後、オートクレーブに充填した。水熱処理温度は 95°C で 24 時間保持した後に冷却した。生成物はプフナーロートにて濾別し、脱イオン水及びエタノールにて十分に洗浄した。洗浄後、50°C の乾燥庫で乾燥し試料を得た。

2.3 評価

火山灰および合成された試料は X 線回折分析法 (XRD) により相同定を行った。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) により試料表面を観察した。また、比表面積を測定した。更にゼオライトの吸着能を確認するため、Sr の吸着実験を行った。Sr 濃度 10 ppm の溶液 20 ml に試料を 0.1 g 投入し、6 時間攪拌を行った。その後、溶液を所定濃度に希釈し、ICP 発光分光分析にて残存 Sr 濃度を測定した。

3 結果と考察

3.1 火山灰などの原料の評価

本研究で用いた火山灰は一部石英を含むが、概ねアノーサイトであった。Table 1 に火山灰の EDS 元素分析による元素量比を示す。ICP 発光分光分析による火山灰の分析では Si が 27.4, Al が 8.44, Na が 2.08, Ca が 5.14, Fe が 5.94 mass% であり、Table 1 の EDS 元素分析とほぼ一致した。

火山灰の組成から Si/Al = 0.5 となるよう火山灰とアルミン酸ナトリウムの量を調整した。それらに 0.5 M, あるいは 1 M の NaOH を加え 95°C で処理することで得られた試料を X 線回折分析法 (XRD) によって相同定を行った。Fig. 1 に示すようにどの試料の場合においても元の火山灰に起因するピーク (アノーサイト) がほとんど変化せず残っており、一方、ゼオライトに起因するピークは見られなかった。このこ

Table 1 Composition (mass%) of each sample: as-received volcanic ash, (A) volcanic ashes after the heat-treatment at 800°C, and (B) volcanic ashes acid-treated in HNO₃ after heat-treatment at 800°C.

	O	Na	Al	Si	Ca	Fe
As-received volcanic ash	42.8	2.61	10.8	29.6	5.6	5.1
(A) heat-treatment	51.3	39.9	2.4	5.2	0.5	0.3
(B) acid treatment after heat-treatment	47.1	9.9	8.4	25.3	1.9	6.2

とから本プロセスでは火山灰を原料として直接ゼオライトは合成は難しいと考えられる。既研究から、焼却灰や廃ガラスなどの SiO₂-Al₂O₃ 系の廃棄物において、結晶性の高い原料の場合はゼオライト合成や均一な単一相などは得難く、酸処理や非晶質化することでゼオライト合成が容易であった^{2,3)}。今回の火山灰も結晶性が高いことからゼオライトの生成を困難にしていると考えられる。

3.2 火山灰の非晶質化処理

上記 3.1 の結果を受け、ゼオライト合成のために火山灰の非晶質化を前処理プロセスとして行った。

火山灰を炭酸ナトリウムと質量比で 1:1~1:3 の割合になるよう秤量し、均一になるよう混合し、温度を 700~900°C で焼成した。Fig. 2 に 800°C で焼成した火山灰の XRD 測定結果を示す。図より炭酸ナトリウムと混合し焼成することで、火山灰の結晶性が低下することが確認できた。火山灰/炭酸

Fig. 1 XRD results of products synthesized by the hydrothermal process from volcanic ashes: (a) volcanic ashes, (b) volcanic ash by hydrothermal treatment at 95°C, (c) volcanic ashes with acid treatment for 24 h by hydrothermal treatment at 95°C, (d) volcanic ashes with NaOH treatment for 24 h by hydrothermal treatment at 95°C and (e) products by hydrothermal treatments at 95°C from solution of volcanic ash with NaOH. Volcanic ashes were composed mainly of anorthite.

Fig. 2 XRD results of volcanic ashes with addition of Na₂CO₃ (volcanic ash/Na₂CO₃ = 1:1, 1:2, 1:3) after the heat-treatments at 800°C. Reference: (a) volcanic ash and (b) Na₂CO₃, (c) volcanic ash/ Na₂CO₃ = 1:1, (d) volcanic ash/ Na₂CO₃ = 1:2, (e) volcanic ash/ Na₂CO₃ = 1:3)

Fig. 3 XRD results of samples after acid-treatment for heat-treated volcanic ash: (a) volcanic ashes, (b) volcanic ashes after the heat-treatment at 800°C, and (c) volcanic ashes acid-treated in HNO_3 after heat-treatment at 800°C.

ナトリウム比 = 1:1 で焼成した場合は、炭酸ナトリウムの相以外に結晶性の火山灰に起因するピーク ($2\theta = 28 \sim 30^\circ$) が残っているが、火山灰/炭酸ナトリウム比 = 1:2, 1:3 で焼成した場合には、回折パターンから、結晶性火山灰では、ピーク ($2\theta = 28 \sim 30^\circ$) はブロードとなり非晶質化していることが確認できた。そこで、火山灰/炭酸ナトリウム比 = 1:2 で 800°C にて焼成した試料を用いて以下の実験を進めた。

次いで、800°C 処理後の試料に対して硝酸液中にて pH 3 になるよう調整し 24 時間保持より酸処理を行った。Fig. 3 に火山灰、焼成後の火山灰、酸処理後の火山灰の XRD 測定結果を示す。これらの結果により、焼成後に残存する炭酸ナトリウムは除去され、概ね火山灰試料は非晶質となっていた。Table 1 より、炭酸ナトリウムとの焼成後は Na の比率が高くなるなど、組成が大きく変化するが、塩酸酸処理後の試料では火山灰の組成に近い値に戻っている。これらの結果より炭酸ナトリウムを添加し焼成した後に更に酸処理することによって火山灰の非晶質化試料が得られた。これらの結果から、本プロセスが火山灰の非晶質化に効果があることが確認できた。

3.3 ゼオライトの合成条件の検討

焼成後の火山灰試料、焼成後更に酸処理した試料を用いて、アルミン酸ナトリウムを $\text{Si}/\text{Al} = 0.5$ となるように添加し、各種の NaOH 水溶液（濃度 0.5 M, 1 M, 2 M）に加えオートクレーブにて 95°C で 12, 24, 48 時間保持し試料を得た。Fig. 4～Fig. 7 に得られた試料の XRD 測定結果を示す。Fig. 4 には焼成後の酸処理を施さない火山灰試料を用いて各種の NaOH 水溶液（濃度 0.5 M, 1 M, 2 M）にて 95°C で 24 時間保持し得た試料の XRD 結果を示す。焼成後の酸処理を施さない火山灰試料を用いた合成では、0.5 M の NaOH 水溶液を用いての合成で LTA 型ゼオライトが単一相で合成出来たが、1 M および 2 M の NaOH では SOD 型ゼオライトや GIS 型ゼオライトが生成し、LTA 型ゼオライトのピークは減少した。次いで焼成後の酸処理を施さない火山灰試料を用いて 0.5 M

Fig. 4 Influence of NaOH concentration through the hydrothermal treatments on XRD results of zeolites synthesized by the hydrothermal treatments from volcanic-ash for product without the acid treat after heat-treatment: (a) commercial LTA, (b) 95°C 24 h in 0.5 M NaOH, (c) 95°C 24 h in 1.0 M NaOH and (d) 95°C 24 h in 2.0 M NaOH.

Fig. 5 Influence of the time and temperatures of hydrothermal treatments on XRD results of zeolites synthesized by various hydrothermal treatments from volcanic-ash for product without the acid treat after heat-treatment: (a) commercial LTA, (b) 95°C 12 h in 0.5 M NaOH, (c) 95°C 24 h in 0.5 M NaOH, (d) 95°C 48 h in 0.5 M NaOH, (e) 150°C 12 h in 0.5 M NaOH, (f) 150°C 24 h in 0.5 M NaOH and (g) 150°C 48 h in 0.5 M NaOH.

の NaOH 水溶液下で水熱温度及び水熱時間の影響を調べた。

Fig. 5 に示すように焼成後の酸処理を施さない火山灰試料を用い 150°C で合成を行った場合には LTA 型ゼオライトに起因するピークは確認できず、SOD 型ゼオライトおよび GIS 型ゼオライトが主に生成した。これは LTA 型ゼオライトが準安定相であり、95°C の条件に比べ、より高温の条件下のため、安定相の SOD 型ゼオライトが生成したと考えられる²⁻⁵⁾。一方、95°C での合成の場合では 12 時間では LTA 型ゼオライトの生成は不十分であるが、24 時間でほぼ LTA 型ゼオライト単一相であった。さらに 48 時間の条件での合成では、水熱時間の長時間になると同様に SOD 型ゼオライトが生成す

Fig. 6 Influence of NaOH concentration through the hydrothermal treatments on XRD results of zeolites synthesized by the hydrothermal treatments from volcanic-ash for product with the acid treat after heat-treatment: (a) commercial LTA, (b) 95°C 24 h in 0.5 M NaOH, (c) 95°C 24 h in 1.0 M NaOH and (d) 95°C 24 h in 2.0 M NaOH.

Fig. 7 Influence of the time and temperatures of hydrothermal treatments on XRD results of zeolites synthesized by various hydrothermal treatments from volcanic-ash for product with the acid treat after heat-treatment: (a) commercial LTA, (b) 95°C 12 h in 0.5 M NaOH, (c) 95°C 24 h in 0.5 M NaOH, (d) 95°C 48 h in 0.5 M NaOH, (e) 150°C 12 h in 0.5 M NaOH, (f) 150°C 24 h in 0.5 M NaOH and (g) 150°C 48 h in 0.5 M NaOH.

る傾向を示した。

一方, Fig. 6 には酸処理後の火山灰を用いて各種 NaOH 水溶液 (濃度 0.5 M, 1 M, 2 M) にて 95°C で 24 時間保持し得た試料の XRD 結果を示す。図に示すように酸処理後の火山灰を用いた場合では, 1 M の NaOH を用いた条件での合成が LTA 型ゼオライトを得るために最適と考えられる。2 M の NaOH を用いた高 pH 条件では LTA 型ゼオライトは生成しにくくなる傾向が認められる。炭酸ナトリウムの残る焼成後の火山灰を用いると, 溶液の pH が増加するため, 酸処理後の火山灰を用いた場合より高濃度の NaOH 水溶液では SOD 型ゼオライトなどが生成し易くなったと考えられる。また, 酸処理後の火山灰を用いて水熱温度及び水熱時間の影響を調べた。Fig. 7 には酸処理後の火山灰を用いて 1M の NaOH 水溶液にて水熱温度及び水熱時間を変化させて得られた試料の

Table 2 Results of Sr ion removal for samples: zeolite-(A) synthesized from heat-treated volcanic ash without acid treatment, and zeolite-(B) synthesized from heat-treated volcanic ash with acid treatment, and reference = commercial LTA.

	Commercial LTA	Synthesized Zeolite-(A)	Synthesized Zeolite-(B)
Residue Sr (ppm)	5.8	7.8	6.6
Removal (mg/g)	0.84	0.44	0.68

XRD を示す。150°C で合成を行った場合には LTA 型ゼオライトに起因するピークは確認できず, SOD 型ゼオライトが主に生成した。95°C 処理の場合, 12 時間では LTA 型ゼオライトの生成は不十分であるが, 24 時間ではほぼ LTA 型ゼオライト単一相であった。しかし, 48 時間では SOD 型ゼオライトが生成する傾向を示した。このように焼成後の火山灰では 0.5 M の NaOH 水溶液を加え 95°C で 24 時間合成を行った場合および焼成後の酸処理した火山灰試料では 1 M の NaOH 水溶液を用いて 95°C で 24 時間合成を行った場合, 概ね LTA 型ゼオライト単一相が得られることが分かった。

0.5 M の NaOH 水溶液を加え 95°C で 24 時間合成を行った場合および焼成後の酸処理した火山灰試料では 1M の NaOH 水溶液を用いて 95°C で 24 時間合成を行った試料の形態を SEM 観察にて評価を行った。Fig. 8 に SEM 観察結果を示す。XRD の結果から LTA 型ゼオライトに起因するピークが確認できた条件では, LTA 型ゼオライト特有の立方体構造の粒子が確認できた。焼成後の火山灰から合成したゼオライトは粒径約 3~5 μm , 酸処理後の火山灰から合成したゼオライトの粒径は約 2~3 μm で, 酸処理後の火山灰を用いた方がより微細なゼオライト粒子が合成できた。また, SOD 型ゼオライトに起因するピークが確認できた 150°C, 48 時間の条件で合成した試料は, SOD 型ゼオライト特有の球状粒子が確認され, 粒径も 10 μm 程度の粗大粒子であった。

次に焼成後の火山灰では 0.5 M の NaOH 水溶液を加え 95°C で 24 時間合成を行った場合および焼成後の酸処理した火山灰試料では 1 M の NaOH 水溶液を用いて 95°C で 24 時間合成を行った試料を用いて Sr 除去試験を行った。Sr 吸着実験 (10 ppm) における吸着結果を Table 2 に示す。焼成後酸処理した原料を用いて 1 M の NaOH にて合成した LTA 型ゼオライト試料は 34% 除去されたが, 市販 LTA 試料では 42% であった。本実験で合成された試料は市販の LTA 型ゼオライト試料よりも Sr 除去率は 10~20% 低い値を示した。これは市販と比べ火山灰由来の Fe や Ca 成分を 10% ほど含んでおり LTA 型ゼオライト以外の不純物が存在しているためと考えられる。

4 結 言

火山灰の利材化のため, ゼオライトへの転化を試みた。火山灰を炭酸ナトリウムと混合し焼成し, さらに硝酸により酸処理を行うことで火山灰を非晶質化した。また, 非晶質化した火山灰を Si 源, Al 源として用いることで LTA 型ゼオライ

Fig. 8 SEM images of zeolite synthesized by hydrothermal solution process: (a) and (b): zeolites synthesized by the hydrothermal treatments from volcanic-ash for product without the acid treat after heat-treatment, (c) and (d): zeolites synthesized by the hydrothermal treatments from volcanic-ash for product with the acid treat after heat-treatment. (a) 95°C 24 h in 0.5 M NaOH, (b) 150°C 48 h in 0.5 M NaOH, (c) 95°C 24 h in 1 M NaOH, and (d) 150°C 48 h in 1 M NaOH.

トの合成に成功した。火山灰の組成や結晶性に応じて合成プロセスの最適化を図ることにより、火山灰を有用な環境浄化材料へと転化できると期待できる。

文 献

- 1) A. Nakahira, H. Naganuma, T. Kubo, Y. Yamasaki: J. of the Ceram. Soc. of Japan, **116** (2008) 500-505.
- 2) M. Kamitani, T. Tagami, M. Kondo, T. Hiki, T. Wakihara, A. Nakahira: J. of the Ceram. Soc. of Japan, **122** (2014) 151-154.
- 3) M. Tsujiguchi, T. Kobashi, Y. Utsumi, N. Kakimori, A. Nakahira: J. of the Ceram. Soc. of Japan, **122** (2014) 104-109.
- 4) M. Tsujiguchi, T. Kobashi, Y. Utsumi, N. Kakimori, A. Nakahira: J. of Am. Ceram. Soc., **97** (2014) 114-119.
- 5) M. Tsujiguchi, T. Kobashi, M. Oki, Y. Utsumi, N. Kakimori, A. Nakahira: J. of Asian Ceram. Soc., **2** (2014) 27-32.
- 6) M. Nakamura: Quarterly J. of Seismology, **65** (2002) 135-143.
- 7) Japan Meteorological Agency, Home page: http://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/monthly_vact_doc/monthly_vact.htm.
- 8) B. F. Houghton, R. T. Smith: Bull. of Volcanology, **55** (1993) 414-420.
- 9) F. Risachera, H. Alonso: J. of Volcanology and Geothermal Research, **109** (2001) 319-337.
- 10) P. J. Baxter, C. Bonadonna, R. Dupree, V. L. Hards, S. C. Kohn, M. D. Murphy, A. Nichols, R. A. Nicholson, G. Norton, A. Searl, R. S. J. Sparks, B. P. Vickers: Science, **283** (1999) 1142-1145.
- 11) M. Escudey, J. E. Forster, J. P. Becerra, M. Quinteros, J. Torres, N. Arancibia, G. Galindo, A. C. Chang: J. of Hazardous Materials, **B139** (2007) 550-555.
- 12) K. Hossain, M. Lachemi: J. of Materials in Civil Eng., **22** (2010) 651-657.