研 究 報 文

酸化チタン含有人工ゼオライトの合成及びその消臭能

愛媛県紙産業研究センター 福垣内暁, 浦元 明, 市浦英明, 森川政昭
 リンテック株式会社 京極昌一, 永島孝作
 愛媛大学農学部 山本 徹, 松枝直人, 逸見彰男

Synthesis of Artificial Zeolites Containing Titanium Dioxide and Their Abilities for Removing Bad Smell Substances

Satoru Fukugaichi, Akira Uramoto, Hideaki Ichiura and Masaaki Morikawa

Paper Industrial Research Institute of Ehime Prefecture

Shouichi Kyougoku and Kousaku Nagashima

LINTEC Corporation

Toru Yamamoto, Naoto Matsue and Teruo Henmi

Faculty of Agriculture, Ehime University

福垣内暁

浦元 明

市浦英明

森川政昭

京極昌一

永島孝作

山本 徹

松枝直人

逸見彰男

Paper sludge (PS) has been discharged from paper-mill as an industrial waste of paper manufacturing processes. Most of them has been burned in an incinerator and thrown into the discard as solid waste for reclaiming a land. It is urgent matter to establish an effective technique for a recycling of PS, in consideration of current environment-oriented trend. In recent years, the formation of zeolites using PS ash has been reported. Acetaldehyde (CH_3CHO) is a kind of toxic gas with strong fruity smell, and is contained such as in motor exhaust and tobacco smoke. It is strongly required to develop agents for removing toxic gases, in relation to current health-oriented trend. In this study, we tried to synthesize three types of zeolites, NaP 1 (P-TiO_2), Zeolite A (A-TiO_2) and Faujasite (F-TiO_2), from PS ash containing titanium dioxide, discharged from paper mills in Shikokuchuo-shi. These zeolites were produced by hydrothermal reaction with sodium hydroxide. The capacity of these formed zeolites containing titanium dioxide was evaluated by removing acetaldehyde experiment. All formed zeolites containing titanium dioxide had abilities for removing acetaldehyde gas. In particularly, F- TiO_2 showed the highest activity. It was suggested that the zeolites synthesized using from PS ash would have enough ability for the removal of toxic gas in atmospheric environment.

Key words : paper sludge, zeolite, titanium dioxide

分類 : T₁₇ 廃棄物利用, X₇ 産業廃棄物

1. 緒 言

製紙スラッジ (Paper Sludge ; PS) は製紙工程で発生する産業廃棄物で, 全国で年間約 470 万トン排出されており, 製紙業界が排出する産業廃棄物の約 7 割を占めている¹⁾。現在 PS の一部は建築資材などへ有効活用されているが, 大部分は焼却後, 埋立処分されており, PS の処理に多額の経費を必要とすることから, 製紙業界にとって大きな負担となっている。こうした状況に加えて, 近年のごみ問題等の環境意識への高まりからも, PS の再資源化を目的とした有効活用技術の確立が急務となっている。

逸見²⁾は, 石炭灰をアルカリ処理することで得られるゼオライトを含有する石炭灰を“人工ゼオライト”と命名し, 人工ゼオライトの環境浄化材への適用に積極的に取り組み, 循環型社会構築への提案を行っている。近年では, 石炭灰に限らず, 製紙スラッジ焼却灰 (PS ash) やアルミニウム精製工場から排出されるアルミドロス等, 製品製造過程で発生する製品副産物をアルカリ処理することで得られるゼオライトを含有する機能物質を人工ゼオライトと呼んでいる³⁾。ゼオライトはシリカ, アルミナを主成分とするアルミノ珪酸塩であり多数の空隙を有する鉱物の一種である。ゼオライトは結晶構造の違いにより様々な種類に分類されており, その特異な結晶構造から, 吸着, 陽イオン交換, 触媒等様々な機能を有する機能性材料である。

PS の再資源化への取り組みとしては, PS を焼却した PS ash から人工ゼオライトを合成し環境浄化材へ

適用する研究が行われている^{4)~6)}。PS ash には製紙工程で填料として使用されるタルク, 焼成カオリン, カルサイト, 酸化チタンなどの無機鉱物が含まれる。これらの研究では, 焼成カオリンをゼオライト主原料と位置づけ, 焼成カオリン以外の鉱物がゼオライト合成にもたらす影響について考察している。

アナターゼ型酸化チタンは, 波長 380 nm 以下の光を吸収することで, 強力な酸化力や親水性を有する光触媒⁷⁾として非常に注目を浴びている。近年, 酸化チタンの光触媒技術を応用して, 脱臭, 抗菌, 防汚, 大気浄化などの幅広い分野への製品開発が活発に行われており, 今後, 環境浄化材としての市場が急速に拡大すると見込まれている⁸⁾。PS 中に含まれるアナターゼ型酸化チタンは, 紙の白色度を高めたり, 不透明度を増す用途で使用される顔料用の酸化チタンであり, その大きな粒径や光触媒不活化処理により光触媒活性が抑制されている⁹⁾。酸化チタンを有効に活用する手法の一つとして, ゼオライトなどの吸着剤と併用する方法が挙げられる¹⁰⁾¹¹⁾。本研究では, 愛媛県四国中央市内の製紙事業所より排出された PS の中から, アナターゼ型酸化チタンを含有する PS ash を原料とし, 結晶構造の異なる 3 種類のゼオライト, NaP 1 : $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}[\text{Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{32}]$, ゼオライト A : $\text{Na}_{96}(\text{H}_2\text{O})_{216}[\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}]$, フォージャサイト : $\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{220}[\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}]$ の合成を行った。製紙スラッジを原料とした人工ゼオライトの研究^{1)~6)}では, 同一原料から結晶構造の異なるゼオライトの造り分けや得られた人工ゼオライトを大気汚染浄化へ適用する試験は行われていない。そこで, 本

Table 1 The conditions of synthesizing artificial zeolites from PS ash

Condition	PS ash (g)	Water glass (g)	NaOH (g)	Water (g)	Temp. and time (°C and Hour)	Stirring (○:ON, ×:OFF)	Aging	zeolite species
P	10	10	5.1	42	95-100・4 Hr	○	—	NaP 1
A	5.0	0.8	2.1	38	95-100・4 Hr	○	—	ZeoliteA
F	5.0	5.9	6.3	55	95-100・4 Hr	×	24 Hr	Faujasite

研究では同一原料から結晶構造の異なる3種類のゼオライトの造り分けを試み、悪臭ガスであるアセトアルデヒドの吸着に最適なゼオライト種を検索した。

さらに各種人工ゼオライトに含有される酸化チタンの悪臭除去性能も含めた人工ゼオライト全体としてのアセトアルデヒドの除去能について調査し、大気汚染浄化を目的とした環境浄化材への適用について検討した。

2. 実験

2.1 原料

愛媛県四国中央市内の製紙工場から排出されたPSを大気雰囲気下、株式会社モトヤマ商会製電気炉(SS-203 OKPR)で600°C 12時間焼成して得られたPS ashを原料とした。PS ashの化学組成分析を、ガラスビード法蛍光X線分析法¹²⁾により行った。ガラスビードは、白金製のつばに試料1g、融剤の四ホウ酸リチウム5g、剥離剤として50wt%臭化リチウム水溶液15μlを加え東京科学(株)製ビードサンプラー(TK-4200)で作成し、化学組成を日本フィリップス(株)製蛍光X線分析装置(PW 2400)で分析した。PS ashの鉱物組成は、(株)リガク製X線回折装置(RINT 200)でCuKα線をX線源として分析した。化学・鉱物組成分析結果からノルム計算¹³⁾により鉱物種の定量を行った。

2.2 酸化チタン含有人工ゼオライトの合成

結晶構造の異なるゼオライトの合成を行うため、Table 1に示した各条件(P: NaP 1, A: ゼオライトA, F: フォージャサイト)で原料を調製した。300 ml三角フラスコに、所定量のPS ash, 三ツ輪化学工業(株)製水ガラス3号(SiO₂: 28.5 wt%, Na₂O: 9.30 wt%, H₂O: 62.2 wt%), 関東化学(株)製特級試薬水酸化ナトリウム、蒸留水を加えた。攪拌合成を行う場合には、三角フラスコに回転子を入れ150 rpmの回転速度で攪拌を行った。熟成を行う場合は、反応前に室温下24時間放置した。三角フラスコには水分の蒸発を防ぐため、冷却管を取り付け、アズワン(株)製ホットスターラー(RSH-4 D)上で、4時間常圧下で沸点維持

させた。反応物は、5 A ろ紙にてろ過し、約30 mlの蒸留水で3回程度洗浄後、105°Cで12時間乾燥し、乳白色粉末を得た。

2.3 ゼオライト種の同定

得られた反応物に含まれる各種ゼオライトの同定には、X線回折法で得られた回折ピークを用いた。NaP 1は、 $2\theta = 12.5^\circ$ 付近、ゼオライトAについては、 $2\theta = 7.2^\circ$ 付近、フォージャサイトについては、 $2\theta = 6.1^\circ$ 付近、の回折ピークとした。得られた各酸化チタン含有人工ゼオライト(P-TiO₂; NaP 1, A-TiO₂; ゼオライトA, F-TiO₂; フォージャサイト)の化学組成をガラスビード法蛍光X線分析法で定量した。

2.4 アセトアルデヒド除去試験

0.10 gの各試料(PS ash, P-TiO₂, A-TiO₂, F-TiO₂)を面積13 cm²のプレバレート上に展開し、蒸留水を加えて均一に塗布した。200°Cで2時間乾燥後、デシケーターで30分間放冷したものを供試した。容積200 mlのステンレス製反応容器に試料を静置し、初期濃度が500 ppmになるよう1%アセトアルデヒド標準ガスをシリンジで注入し密封した。経過時間ごとにアセトアルデヒドの濃度を、SUPELCO製キャピラリカラム(SUPEL-Q)・ジーエルサイエンス(株)製ガスクロマトグラフ(GC-390 B)で定量した。アセトアルデヒド残存濃度の変化が小さくなった時点で、試料から高さ15 cmの位置に設置したUVランプで波長365 nm・強度4.0 mW/cm²の紫外線を照射し、アセトアルデヒドの濃度を定量した。

3. 結果及び考察

3.1 試料

得られたPS ashの化学組成分析結果をTable 2 (a)に、X線回折法による鉱物組成分析結果をFig. 1 (a)に示す。化学組成分析結果から、原料のPS ashには、約21 wt%の酸化チタンを含有している結果が得られた。鉱物組成分析結果から、タルク、アナターゼ型酸化チタンが確認された。ノルム計算により、このPS ashには、焼成カオリン(2 SiO₂・Al₂O₃)、アナター

Table 2 The chemical components of PS ash(a) and artificial zeolites containing titanium dioxide(b)~(d)

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O
(a)	PS ash	36.3	34.2	0.62	21.5	0.19	5.22	1.48
(b)	P-TiO ₂	37.3	28.3	0.54	19.4	0.15	4.38	9.75
(c)	A-TiO ₂	31.4	30.9	0.62	19.2	0.18	4.81	12.7
(d)	F-TiO ₂	35.8	29.4	0.59	19.3	0.18	4.57	10.1

wt%

Fig. 1 The XRD patterns of PS ash (a), P-TiO₂ (b), A-TiO₂ (c), F-TiO₂ (d)
(□ : talc, ⊙ : anatase, ▼ : NaP 1, ▽ : zeolite A, ◆ : faujasite)

ゼ型酸化チタン (TiO₂), タルク (4 SiO₂ · 3 MgO), 非晶質酸化アルミニウム (Al₂O₃) がそれぞれ, 50.6 wt %, 21.5 wt %, 15.6 wt %, 12.2 wt % 含まれていた。この中で, 焼成カオリン, アナターゼ型酸化チタン, タルクは製紙用填料として用いられたものがPSとして

排出されたと考えられるが, 非晶質酸化アルミニウムは, 排水処理の際の凝集剤として使用された硫酸バンド (Al₂(SO₄)₃) が焼成されたことにより生じたと考えられる。ゼオライト原料として期待される鉱物は, Si, Al を含んだ焼成カオリンと非晶質酸化アルミニウ

ムの非晶質物質である。

3.2 酸化チタン含有人工ゼオライトの合成

合成条件 P,A,F により得られた反応物の鉍物組成分析結果をそれぞれ Fig. 1(b)～(d)に、化学組成分析結果を Table 2(b)～(d)に示す。これらの結果から、同一の試料から結晶構造の異なる3種類のゼオライトを合成することができた。NaP 1については、原料の PS ash に対して重量比1相当の水ガラス3号を、ゼオライト A については原料の PS ash に対して重量比0.1相当の水ガラス3号を加えてそれぞれ攪拌合成により得ることができた。フォージャサイトについては、原料の PS ash に対して重量比1.2相当の水ガラス3号を加えて、反応前に24時間室温で熟成し静置反応を行う2段階の反応で得ることができた。

NaP 1及びフォージャサイトタイプのゼオライトを合成するためには、ゼオライト A と比較して多くのシリカ源が必要であったが、これは、NaP 1、フォージャサイトの Si/Al モル比がゼオライト A と比較して大きいことが影響していると考えられる。また、NaP 1については、フォージャサイトと比較して、合成に必要な水酸化ナトリウム及び水の量を少なくすることが可能であり、コスト面及び収量の面で有利である。ゼオライト A 型の合成には、NaP 1やフォージャサイトに比較すると、少量のシリカ源で合成が可能であり、加えて、水酸化ナトリウムの量も少なくすることができコスト面で最も有利である。蛍光 X 線分析結果から、これら合成された各種酸化チタン含有人工ゼオライト (P-TiO₂, A-TiO₂, F-TiO₂) には、アナターゼ型酸化チタンがそれぞれ、19.4, 19.2, 19.3 wt% 含まれており、いずれの人工ゼオライトにも約 19 wt% の酸化チタンが含まれており酸化チタン含有人工ゼオライトを得ることができた。

3.3 アセトアルデヒド除去試験

ブランクとしての PS ash と得られた各種人工ゼオライト (P-TiO₂, A-TiO₂, F-TiO₂) のアセトアルデヒド除去試験結果をそれぞれ Fig. 2～5 に示す。

Fig. 2 の結果からブランクの PS ash は、反応容器にアセトアルデヒドガスを注入して5分後に478 ppm, 48分後には446 ppm を示し、初期濃度の約 10% の吸着を示した。実験開始から48分後に、UV ランプにより紫外線照射を行なったが、アセトアルデヒドの大きな濃度変化は確認されず、紫外線照射から71分経過後のアセトアルデヒドの残存濃度は446 ppm であった。

Fig. 3 の P-TiO₂ については、アセトアルデヒド注入から5分後には378 ppm, 81分後には345 ppm と

Fig. 2 The result of acetaldehyde removal experiment by PS ash

Fig. 3 The result of acetaldehyde removal experiment by P-TiO₂

Fig. 4 The result of acetaldehyde removal experiment by A-TiO₂

なり、初期濃度の約 30% の吸着を示した。試験開始から81分後に紫外線照射を行ったところ、時間の経過とともに、アセトアルデヒドの濃度減少が確認され、紫外線照射から68分後にはアセトアルデヒドの残存濃度が216 ppm へと減少した。UV 照射時のアセトアルデヒド減少速度は、1.9 (ppm/min) であった。

Fig. 4 の A-TiO₂ については、注入後から5分後に

Fig. 5 The result of acetaldehyde removal experiment by F-TiO₂

アセトアルデヒドの残存濃度が343 ppm, 75分後には308 ppmとなり初期濃度の約40%の吸着を示した。試験開始から75分後に紫外線照射を行ったところ, P-TiO₂同様, 時間経過とともにアセトアルデヒドの濃度減少が確認された。紫外線照射から63分後にはアセトアルデヒドの濃度が152 ppmまで減少した。UV照射時のアセトアルデヒド減少速度は, 2.5 (ppm/min) であった。

Fig. 5のF-TiO₂については, 注入から5分後には298 ppm, 69分後には309 ppmとなり初期濃度の約40%の吸着を示した。試験開始から69分後に紫外線照射を行ったところ, 時間経過とともにアセトアルデヒドの濃度減少が確認され, 紫外線照射から, 43分後にアセトアルデヒドの残存濃度が128 ppmとなった。UV照射時のアセトアルデヒド減少速度は, 4.2 (ppm/min) であった。

これらの結果から, 原料のPS ashはアセトアルデヒドの吸着が小さく, UV照射を行ってもアセトアルデヒドの濃度を減少させることができなかったが, アルカリ処理により, PS ashを酸化チタン含有人工ゼオライトに変化させることで, アセトアルデヒドの吸着能が大きくなった。さらに, UV照射を行うことで, アセトアルデヒドの濃度を減少させることが可能になった。P-TiO₂については, A-TiO₂, F-TiO₂と比較してアセトアルデヒドの吸着量及びUV照射後のアセトアルデヒド濃度減少が小さく, アセトアルデヒドの除去能が低い結果を得た。A-TiO₂とF-TiO₂については, アセトアルデヒドの吸着量は同等であったが, UV照射時のアセトアルデヒドの濃度減少速度は, F-TiO₂が大きく, 3種類の酸化チタン含有人工ゼオライトのうち, アセトアルデヒドの除去能が最大となった。

以上の結果から, 原料のPS ashでは, アセトアル

デヒドの除去能力が低く消臭剤としての利用は困難であったが, このPS ashに化学処理を施し酸化チタン含有人工ゼオライトとすることでアセトアルデヒドの除去能が大きくなることが判明し悪臭除去などの環境浄化材として利用が期待できる結果を得た。酸化チタン含有人工ゼオライトがUV照射によりアセトアルデヒドの濃度を減少させることができた理由や, ゼオライト種の違いによりUV照射時の濃度減少速度が異なる理由を明らかにするには, 今後さらに検討が必要である。

4. 結 言

- (1) PS ashの分析結果より, 本研究で使用したPS ashには, 約21 wt%のアナターゼ型酸化チタンが含まれている結果を得た。
- (2) 酸化チタンを含有するPS ashから結晶構造の異なる3種類の人工ゼオライトを合成することができた。
- (3) 原料のPS ash及び合成された酸化チタン含有人工ゼオライトのアセトアルデヒド除去試験を実施した結果, 原料のPS ashはアセトアルデヒドの吸着が小さく, UV照射を行ってもアセトアルデヒドの濃度を減少させることができなかったが, PS ash中にゼオライトを生成させ, 酸化チタン含有人工ゼオライトとすることで, アセトアルデヒドの吸着量が増し, さらに, UV照射を行うことで, アセトアルデヒドの濃度を減少させることが可能になった。特に, F-TiO₂については, UV照射時の濃度減少速度が最も大きく, アセトアルデヒドの除去能が最大となった。

References

- 1) Subcommittee for waste and recycling affairs in JAPAN PAPER ASSOCIATION: The summary of actual condition survey results for industrial wastes 2004 (preliminary version)
- 2) Henmi T.: The additional volume of Waste Management Research, 15 (4) 203-212 (2004)
- 3) Zeolite Forum: <http://www.zeolite-f.com/>
- 4) Ando T. et al.: JAPAN TAPPI J. 57 (2) 94-104 (2003)
- 5) Ando T. et al.: Clay Science 42 (4) 208-217 (2003)
- 6) Ando T., Sakamoto T., Sugiyama O., Hiyoshi K., Matsue N. and Henmi T.: Clay Science 12 (4) 243-248 (2004)
- 7) Hashimoto K. and Fujishima A.: ZUKAI HIKAR-

- ISHOKUBAI NO SUBETE, Kogyochosakai Publishing Co., LTD., 2003, 308
- 8) Press release from Ministry of the Environment : The estimation about the presents and future prospects of eco-business market and employment size in Japan (2003)
- 9) Kiyono M. : SANKACHITAN-BUSSEI TOOUY-OUGIJYUTU, GIHODO SHYUPPAN Co., LTD., 1991, 177-181
- 10) Hashimoto K. and Fujishima A. : SANKACHITAN-HIKARISHOKUBAI NO KENKYUDOU-KOU 1991-1997, CMC Publishing Co., Ltd., 2005, 20-22
- 11) Nosaka Y. and Nosaka A. : NYUMON HIKARISHOKUBAI, TokyoTosho Co., Ltd., 2004, 127-130
- 12) Sano T. : The bulletin of FUJI TOKOHA UNIVERSITY, 2, 43-59 (2002)
- 13) Miyashiro A. and Kushihiro I. : GANSEKIGAKU II KYORITSU SHUPPAN CO., LTD., 162-171 (1975)
- (受理 : '06.5.31)

JAPAN TAPPI Journal accepts scientific papers written either in Japanese or in English. We, JAPAN TAPPI, translate them into the other of the two languages (Japanese into English and English into Japanese) and print them in addition to the originals under the permission of the authors. We believe that this service of translation will help our subscribers to find and understand the scientific value of the original paper more clearly, and will contribute to the development of science and technology in the paper industry.

- ・ Regarding figures and tables, refer to the original article in Japanese.
- ・ The copy right of the translated version belongs to JAPAN TAPPI.
- ・ If there is any inconsistency between the two versions, the original is always true.
- ・ JAPAN TAPPI is not responsible to any outcomes based on the translated version.

1. Introduction

Paper sludge, which is abbreviated as PS in this paper, is an industrial waste discarded from paper making process. Its amount is about 4.7 million tons annually in Japan, and it shares about 60% of the total waste material disposed by the paper industry¹⁾. Though a part of it is utilized as a construction material, most of it is incinerated and resulting ash is discarded as landfill. The cost is expensive and is a burden to the paper industry. Moreover, problems originating from waste disposal are attracting environmental concerns in recent years. So, it is an urgent topic to establish technologies which make it possible to utilize PS as a useful material.

Henmi²⁾ treated coal ash with alkaline and got a product which contained zeolite in it and named it artificial zeolite. He is studying to use his artificial zeolite for cleaning up environment, and proposes to organize a kind of recycling society. Recently, the term "artificial zeolite" is used for products which originate

not only from coal ash but also from paper sludge ash (PS ash) and aluminum dross which is discarded from aluminum refinery³⁾. The products contain functional zeolite which is converted by the alkaline treatment. Zeolite is a mineral of aluminosilicate, and consists of silica and alumina. It has numerous cavities in it. It can have many different crystal structures and is classified accordingly. Due to its structural characteristics, it is capable of doing many functions such as absorption, cationic ion exchange, and catalytic action and so on.

As for efforts for utilizing PS as a recycled material, there have been studies aiming to use artificial zeolite, which can be obtained from PS ash, as a product for cleaning environment⁴⁻⁶⁾. PS ash contains inorganic minerals such as talc, meta-kaolin, calcite and titanium dioxide, which are used in papermaking. In those papers, meta-kaolin was a main source for zeolite, and the effect of other minerals on zeolite synthesis was discussed.

Titanium dioxide of the anatase type absorbs a

band of light whose wave length is below 380 nm, and has strong oxidative ability and hydrophilic quality⁷⁾. It is attracting attention as a photocatalysis, and product development work is going in many fields like deodorizing, anti-bacterial, self-cleaning and air purifying. The market as a material for environment cleaning is forecasted to rapidly increase⁸⁾. Titanium dioxide of the anatase type in PS is a grade for papermaking which is for improving brightness and opacity of paper⁹⁾. It is of a rather large particle size and is pre-treated to depress its photocatalyst ability. One way to utilize titanium dioxide effectively is to use it with a absorbent like zeolite^{10, 11)}. In this paper, PS samples were collected from paper mills in Shikokuchuo-shi in Ehime. Among them, PS ash which contained titanium dioxide of the anatase type was taken as a source, and it was treated to get zeolites of three different crystal structures: They were: NaP 1: $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}[\text{Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{32}]$, zeolite A: $\text{Na}_{96}(\text{H}_2\text{O})_{216}[\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}]$, Faujasite: $\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{220}[\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}]$. The previous papers⁴⁻⁶⁾, which were on artificial zeolite from PS, did not study on synthesizing zeolites of different crystal structures from one and the same PS ash, and no test was done for applying them for environment cleaning. In this paper, we got three zeolites of different crystal structures from one source, and found which zeolite worked best for absorbing acetaldehyde which was notorious for its bad odor.

As titanium dioxide fraction in artificial zeolite affected odor removing ability of zeolite itself, we made research on artificial zeolite as a whole for its ability of removing acetaldehyde and discussed to use it for environment cleaning.

2. Experiment

2.1 PS ash

PS was one which was discarded from paper mills in Shikokuchuo-shi, Ehime Prefecture. PS was incinerated under atmospheric condition in an electric furnace (type ss-2030 KPR by Motoyama Co.) at 600 degrees C for 12 hours. Resulting PS ash was analyzed for its chemical composition by glass bead fluorescent x-ray analysis¹²⁾. The glass bead was prepared in a bead sampler (Type TK-4200 by Tokyo Scientific Co.). The procedure was as follows. 1 g of PS ash was mixed with 5 g of lithium 4-borate, which worked as a

melting agent, and 15 μl of lithium bromide solution (50 wt%) in a platinum cubicle. Chemical analysis was by a fluorescent X-ray analyzer (Type PW 2400 by Japan Philips Co.). The mineral composition analysis of the PS ash was by a x-ray diffraction analyzer (Type RINT 200 by Rigaku Co.), using $\text{CuK}\alpha$ as a x-ray source. From the chemical and mineral composition analyses, mineral species were quantitatively measured by normative calculation¹³⁾.

2.2 Synthesis of artificial zeolite containing titanium dioxide

Table 1 summarizes conditions for preparing zeolites of different crystal structures. P was for NaP 1, A was for zeolite A, and F was for Faujasite. The procedure was as follows. PS ash, No. 3 water glass, sodium hydroxide and distilled water, each volume of which was specified in Table 1, were taken in to 300 ml flask. During an agitation synthesis period, a rotor in the flask was rotated at 150 rpm. For ripening, the flask was kept in a room for 24 hours. A cooler was adapted to the flask to prevent water evaporation, and the reaction was carried out on a hot stirrer (Type RSH-4 D by Azone Co.) for 4 hours under a boiling condition. The product was filtered through filtering paper (Type 5 A), and was washed with water for three times, and then was dried at 105 degrees C for 12 hours. The powder of milk color was gotten.

2.3 Identifying zeolite species

Zeolite in every product was identified with diffraction peaks measured by x-ray diffraction method. The peaks used were: $2\theta = 12.5^\circ$ for NaP 1, $2\theta = 7.2^\circ$ for zeolite A and $2\theta = 6.1^\circ$ for Faujasite. The chemical composition of every artificial zeolite which had titanium oxide in it was determined by fluorescent x-ray analysis using glass bead.

2.4 Test for removing acetaldehyde

0.10 g of every product (PS ash, P-TiO₂, A-TiO₂ and F-TiO₂) was mixed with water, and was coated on a prepare. Then, it was dried at 200 degrees C for 2 hours and was cooled for 30 minutes. The sample was placed in a reaction vessel which was 200 ml in volume, and was made of stainless steel. 1% acetaldehyde gas (standard gas) was injected through a syringe in to the vessel to make an initial gas concentration to be 500 ppm, and the vessel was sealed. As time went, the acetaldehyde concentration was occasion-

ally measured by a gas chromatograph (Type GC-390 B by GL Science Co.) using a capillary column (Type SUPEL-G by SUPELCO). When its residual concentration declined to show little change, ultra violet ray, which was from a UV lamp located 15 cm above the sample, was on and the acetaldehyde concentration was further measured. The UV lamp emitted ultra-violet ray of 365 nm and its intensity was 4.0 mW/cm².

3. Result and discussion

3.1 Samples

The PS ash was chemically analyzed as in Table 2 (a). Its mineral composition data by x-ray diffraction were in Fig. 1 (a). The chemical analysis showed that about 21 wt% of the PS ash was titanium dioxide. From the mineral composition analysis, talc and titanium dioxide of the anatase type were identified. By normative calculation, the mineral composition in the PS ash was that calcined kaolin was 50.6 wt%, titanium dioxide of the anatase type was 21.5 wt%, talc was 15.6 wt% and amorphous aluminum oxide was 12.0 wt%. Meta-kaolin, titanium dioxide of the anatase type and talc were used as filler in the papermaking, and were discarded in the PS. Amorphous aluminum oxide was supposed to originate from alum (Al₂(SO₄)₃) which was used as a coagulant at effluent treatment, and was incinerated. Among the minerals, Meta-kaolin and amorphous aluminum oxide which contained Si and Al are expected as raw materials for zeolite.

3.2 Synthesis of artificial zeolite which contained titanium dioxide

The products obtained by three synthesis conditions, namely P, A and F, were analyzed. The mineral compositions were in Fig. 1 (b) ~ (d), and the chemical compositions were in Table 2 (b) ~ (d). From the same PS ash, three types of zeolite could be produced. As for NaP 1, No. 3 water glass was added to the PS ash in the ratio of one to one by weight. To get zeolite A, No. 3 water glass was added to the PS ash in the ratio of 0.1 by weight and then was stirred. For Faujasite, No. 3 water glass was added to the PS ash at the ratio of 1.2 by weight, and was stored at room temperature for 24 hours before stirring. It was a two-step process.

NaP 1 and Faujasite required more amount of silica source than zeolite A. It is because that the molar ratio of Si/Al in NaP 1 and Faujasite is larger than that in zeolite A. NaP 1 had an advantage over Faujasite in its cost and yield, as it required less sodium hydroxide and water in its synthesis than Faujasite did. Zeolite A could be synthesized with less silica and less sodium hydroxide than NaP 1 and Faujasite, and the fact means an advantage in cost and yield over NaP 1 and Faujasite. From fluorescent x-ray analysis, every synthesized artificial zeolite had titanium dioxide of the anatase type in it which was about 19 wt%. To be precise, P-TiO₂ had it by 19.4 wt%, A-TiO₂ had it by 19.2 wt% and F-TiO₂ had it by 19.3 wt%.

3.3 Acetaldehyde removal

Data of acetaldehyde removal with the three artificial zeolites and the PS ash were summarized in Fig. 2 ~ 5. The PS ash was for a blank test.

With the PS ash, acetaldehyde gas concentration in the vessel was 478 ppm in 5 minutes after the gas injection and was 446 ppm in 49 minutes after the injection. The reduction was about 10% of the initial concentration. After 48 minutes from the injection, the UV lamp was on. In 71 minutes after the lamp was on, the residual acetaldehyde concentration was still 446 ppm and little change was observed.

As for P-TiO₂ in Fig. 3, acetaldehyde concentration decreased to 378 ppm in 5 minutes after the injection, and was 345 ppm in 81 minutes. The reduction was about 30% of the initial concentration. After 81 minutes from the injection, the UV lamp was on. The concentration was decreasing as time went, and was 216 ppm in 68 minutes after the radiation. The rate of reduction during the radiation was 1.9 ppm/min.

As for A-TiO₂ in Fig. 4, residual acetaldehyde concentration was 343 ppm in 5 minutes from the injection and was 308 ppm in 75 minutes. The absorption was about 40% of the initial concentration. After 75 minutes from the injection, the UV lamp was on. The acetaldehyde concentration was decreasing as time went like P-TiO₂. Its concentration was down to 152 ppm in 63 minutes after the lamp was on. Its reduction rate during the radiation was 2.6 ppm/min.

As for F-TiO₂ in Fig. 5, acetaldehyde concentration was reduced to 298 ppm in 5 minutes, and was 69 ppm in 69 minutes. About 40% of the initial concentration

was absorbed. Then, the UV lamp was on. The acetaldehyde concentration was decreasing as time went on, and was 128 ppm in 43 minutes after the lamp was on. Its reduction rate was 4.2 ppm/min during the radiation.

In summary, the PS ash did not absorb acetaldehyde so much, and UV radiation did not work for additional reduction. When the PS ash was treated with alkaline, and was converted to artificial zeolite, the ability of absorbing acetaldehyde was greatly increased. The additional UV radiation further reduced acetaldehyde concentration.

P-TiO₂ had less ability for absorbing acetaldehyde and less ability for reducing acetaldehyde concentration during UV radiation than A-TiO₂ and F-TiO₂. The latter two zeolites absorbed almost the same amount of acetaldehyde. But, the rate of reduction during UV radiation was larger with F-TiO₂ than with A-TiO₂. F-TiO₂ had the greatest ability for removing acetaldehyde among the three.

As the results, the PS ash was not good for a deodorant because of its less ability of removing acetaldehyde. Being chemically treated, the PS ash turned to artificial zeolite which contained titanium dioxide. The product became capable of removing acetaldehyde, and is expected to be used as an environment clean-

ing agent. Further study is needed to clarify why UV radiation increased its ability of removing acetaldehyde. The fact that the rate of acetaldehyde removal depended on its structure should also have to be studied.

4. Conclusion

- (1) The PS ash used in this paper contained titanium dioxide of the anatase type by about 21% wt.
- (2) Three kinds of zeolite of different crystal structures were synthesized.
- (3) The ability of removing acetaldehyde gas was tested with the PS ash and the artificial zeolites which contained titanium oxide. The PS ash absorbed little amount of acetaldehyde, and the UV radiation did not work for reducing the gas concentration. The PS ash was converted to artificial zeolites which contained titanium dioxide. The products were capable of absorbing acetaldehyde gas. The UV radiation further decreased acetaldehyde gas concentration. Faujasite, especially, was most efficient in removing acetaldehyde gas and showed the highest reduction rate during the UV radiation.