炭化 PS ゼオライト (CPSZ) のリサイクル性の評価 (第 1 報)

—CPSZ の化学・鉱物学的評価と量産可能性の検討—

千葉科学大学 危機管理学部 安藤 生大, 坂本 尚史
静岡県静岡工業技術センター 日吉 公男
愛媛大学 農学部 松枝 直人, 逸見 彰男

The Feasibility of Recycling Zeolite Synthesized from Paper Sludge (CPSZ)

Part 1 : The Evaluation of the Chemical and Mineralogical Properties of CPSZ and the Feasibility of Mass Production

Takao Ando and Takabumi Sakamoto

Faculty of Risk and Crisis Management, Chiba Institute of Science

Kimio Hiyoshi

Fuji Industrial Research Institute of Shizuoka prefecture

Naoto Matsue and Teruo Henmi

Department of Agriculture, Ehime Univ.

安藤生大

坂本尚史

日吉公男

松枝直人

逸見彰男

We tried to synthesize the carbonized paper sludge zeolite (CPSZ) by alkali hydrothermal treatment for the carbonized paper sludge (CPS) that was collected from the paper recycling association in Fuji city of Shizuoka Prefecture. First, the synthesis conditions were optimized in laboratory scale alkali hydrothermal experiments (alkali solvent = 20 mL) on a hot plate. It was found that the coexistence of carbon-species with the precursor of zeolite (i.e. metakaolinite) scarcely affected the crystallization of zeolite. From the measurement of N₂ adsorption isotherm, the specific surface area of carbonized material in CPS increased by 3 times through the alkali hydrothermal treatment. Next, the synthesis of CPSZ on the semi-plant scale was carried out in a 50 L boiling reaction-chamber (alkali solvent = 40 L). There was no difference between the products in 20 mL and in 40 L alkali solvent scale experiments in terms of mineral assemblage and other physical properties. In conclusion, the CPSZ can be mass-produced up to the scale of 2000 times with alkali solvent volume. It means that the mass-production of CPSZ is possible to industrial scale.

Keywords : paper sludge, zeolite, alkali hydrothermal treatment, meso pore, recycle

分類 : T₁₇ 廃棄物利用, X₇ 産業廃棄物

1. 緒 言

古紙再生過程からは、大量の製紙スラッジ(PS)が発生する。紙・パルプ製造業は、資源有効利用促進法¹⁾における特定省資源業種に指定されたことから、具体的な副産物(PS)の発生抑制対策が求められている。

静岡県では、平成13年度から3年間にわたり「古紙リサイクルにおけるゼロエミッション化のアプローチ」と題して、主にPSの発生抑制と有効利用および新規のリサイクル法の開発を目指したプロジェクト研究を行った。その一部として、PS焼却灰を原料とするゼオライト(PSゼオライト:PSZ)の合成とその用途開発に関する研究を行った。これまでの研究から、(1)PSの化学的、鉱物学的記載と焼成条件の関係²⁾、(2)PSの多様性とゼオライト合成の観点からみたPSの評価^{3), 4), 5)}、(3)PSゼオライトの重金属吸着特性とそのメカニズム^{6), 7)}、(4)Caを高含有するガラスを例とするNaOH水熱処理で生成する珪酸カルシウム水和物(CSH)の検討⁸⁾等に関する研究を行った。

本研究では、これらの成果をもとにして、静岡県富士市内のPS協同処理組合から排出された炭化PS(CPS)を原料とする炭化PSゼオライト(CPSZ)の量産可能性を検討した。CPSZの量産が可能となれば、その用途開発とそれにもとづくPSの本格的なマテリアルリサイクル法が確立できる。その結果、PSの循環使用にもとづく環境負荷の低減と産業廃棄物問題の解決が実現できる。そのために、本研究では同組合から排出されたCPSについて、(1)300 mL三角フラスコを用いた実験室スケールでのCPSZの合成基本条件の確立を行い、その結果をもとに、(2)50 L煮沸式反応槽を用いたセミプラントスケールでのCPSZの合成実験を行った。両合成物について化学的・鉱物学的評価を行い、量産可能性を検討し、最後に具体的な用途について考察した。

2. 実 験

2.1 炭化PSの採取と分析

実験に用いた炭化PSは、静岡県富士市内の16工場から排出されたPSを炭化する協同処理組合から採取した。同組合では、750℃～850℃における酸素抑制式のロータリーキルン型焼成炉にて炭化PSを製造している。採取した炭化PSは、110℃にて12時間以上乾燥させた。炭化PSの一部は、大気雰囲気下で600℃、12時間焼成し灰化した。本論文では、灰化して未燃炭素量<3%となった焼成物について“灰化PS”と呼ぶ。

主成分分析は、灰化PSを用いて四ホウ酸リチウムによるガラスビード法により試料調製を行い⁹⁾、理学電機工業(株)製蛍光X線分析装置(RIX 2100)を用いて測定した。得られた分析値は100%換算した。この分析値を基に、カオリナイト、タルク、カルサイトを主成分鉱物とする、鉱物重量%の計算(ノルム計算)を行った¹⁰⁾。炭化物の定量を目的とする熱重量分析は、セイコー電子工業(株)製示差熱・熱重量測定装置(TG/DTA 320)にて行った。条件は、試料約10 mgに対して、5℃/minの昇温速度で、室温から約1,150℃まで大気雰囲気下で測定した。

2.2 300 mL三角フラスコによる実験室スケールでのアルカリ水熱合成

実験室スケールでのアルカリ水熱合成は、還流冷却装置を備えた300 mL三角フラスコを用いて、温度調整機能付きホットプレート上で、2時間沸点を維持して行った。試料とアルカリ溶媒の比率は2 g:20 mLとした。アルカリ溶媒は、最適なゼオライト合成条件を決定するために、和光純薬工業(株)製特級試薬NaOHと東曹産業(株)製2号珪酸ソーダを用いて、Na濃度を3 Mとし、Si濃度を0 M, 0.5 M, 1.0 M, 2.0 Mに調整した。合成物は、5 Aろ紙にてろ過し、イオン交換水にて十分に洗浄し、105℃にて12時間以上乾燥させた。また、粘土学会参考試料カオリナイト(JCSS-1101,「関白」:以下「標準カオリナイト」と呼ぶ)を600℃にて12時間焼成して非晶質化させたカオリナイト(以下「標準メタカオリナイト」と呼ぶ)について、3 MのNaOH水溶液によるアルカリ水熱合成を同様の条件で行った。

2.3 50 L煮沸式反応槽によるセミプラントスケールでのアルカリ水熱合成

セミプラントスケールのアルカリ水熱合成は、(株)大川原製作所製の攪拌機能付き50 L煮沸式反応槽を用いて行った。アルカリ溶媒は、和光純薬工業(株)製1級試薬NaOHと東曹産業(株)製2号珪酸ソーダ、及び水道水を用いて規定の濃度に調製した。炭化PSとアルカリ溶媒の比率を10 kg:40 Lとし、90℃～98℃を維持して120分間のアルカリ水熱合成を行った。セミプラントスケールでは、実験室スケールよりもアルカリ溶媒に対する試料重量の比率を高めている。この理由は、①工業的に量産する場合では生産効率を上げるためできるだけ高スラリー濃度として合成する必要があること、及び②50 L煮沸式反応槽には攪拌機能があり実験室スケールの合成に比較して機械的にスラリーを均質な状態に保てること等の理由による。中間合成物の採取は、炭化PS投入直後(約2分後)から15分間隔で120分後まで、スラリーを反応槽から直接採取し、採取直後に水道水にて室温まで冷却して保存した。合成物の洗浄は、(株)大川原製作所製の遠心脱水機に合成物と50 Lの水道水を投入し、攪拌と脱水を繰り返す方法で2回行った。合成物の乾燥は、(株)大川原製作所製の攪拌式混合乾燥機にて135分間乾燥した。

2.4 合成物の同定と反応液の分析

合成物の構成鉱物の同定は、Cu-K α 線を用いて理学電機(株)製粉末X線回折装置(RINT 1100)により行った。測定したXRDパターンに対して、 2θ CuK α = 16.5°～18.2°の積分強度をゼオライトの一種であるNaP1とし、 2θ CuK α = 6.5°～7.5°の積分強度をNa-A型ゼオライトとした。比表面積の測定は、日本ベル(株)製BELSORP 18を用いて行った。前処理は、105℃にて12時間乾燥後、300℃、5時間の加熱真空乾燥を行った。測定は、窒素ガスによる77 Kでの容量法により行い、BET法にて比表面積を計算した。反応液のSi濃度測定は、採取した中間合成物スラリーを5 Aろ紙にてろ過し、硝酸酸性条件で1,000倍希釈液とし、(株)日立製作所製原子吸光分光光度計(Z-8100)を用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 300 mL 三角フラスコによる CPSZ の実験室スケールでの合成基本条件の検討

300 mL 三角フラスコを用いて、実験室スケールでの CPSZ の合成と合成物の評価を行った。最初に、炭化 PS と灰化 PS の鉱物組み合わせを比較して、①炭化処理と灰化処理の原料 PS に与える影響を検討した。次に、炭化 PS と灰化 PS のゼオライト合成前後における鉱物組み合わせの変化から②炭化物の共存がゼオライトの結晶化に及ぼす影響を検討した。更に、廃棄物を原料とするゼオライト（人工ゼオライト）の最も一般的なゼオライト種である NaP1 を結晶化させるため、アルカリ溶媒に Si を添加する方法（Si 添加法）でゼオライト合成を行い、Si 添加量と合成物の関係を整理し、③セミプラントスケールでの CPSZ 合成に向けた合成基本条件を決定した。

3.1.1 炭化処理と灰化処理の原料 PS に与える影響

実験に用いた炭化 PS と灰化 PS の化学・鉱物学的特徴を以下に示す。炭化 PS の炭化物構成比は、18.3% である。灰化 PS の主成分化学組成とノルム計算結果を Table 1 に示す。灰化 PS の CaO 含有量は 23.7% であり、ノルム鉱物の重量比は、カオリナイト=74.36%、タルク=12.8%、カルサイト=12.9% となった。これは、ゼオライト合成の適否に関する CaO 含有量及びタルク-カオリナイト-カルサイト三角図における領域 (B) の化学・鉱物学組成を有することから、NaOH 水溶液によるゼオライト合成によりヒドロキシソーダライト (SOD) および NaP1 (PHI) が結晶化する鉱物組成である¹¹⁾。

Fig.1 に、炭化 PS (a) と灰化 PS (b) の粉末 X 線回折結果を示す。炭化 PS (a) には、PS に元来含まれるカルサイト、タルク、アナターゼ型酸化チタン、炭化処理の熱の影響で生成したゲーレンナイトに由来する回折ピークが確認できた。灰化 PS (b) では炭化 PS と基本的に同じ鉱物組み合わせを示すが、カルサイトの相対的な回折ピーク高が低い (b 矢印①)。流入空気を抑制する炭化処理では、酸素分圧が低下し一酸化炭素及び二酸化炭素分圧が上昇することが考えられ、カルサイトの脱炭酸分解が抑制される可能性が高い。これに対して、灰化処理では空気流通条件にて焼成するため炭化処理に比較して二酸化炭素分圧の上昇は少なくカルサイトの脱炭酸分解が普通に進行するため、カルサイトの相対的な回折ピーク高が低くなったものと考えられる。これまでの研究から、PS に含まれるカルサイトの脱炭酸分解により生成される CaO は、アルカリ水熱合成においてゼオライトを構

成する Si と優先的に結合し、ゼオライト生成を阻害することが明らかとなっている¹²⁾。このため、焼却処理ではできるだけカルサイトの脱炭酸分解が抑制されることがゼオライト合成の観点からは望ましい。

以上より、ゼオライト生成を阻害する CaO の生成が抑制される炭化処理は、ゼオライト合成に適する焼成方法と言える。

3.1.2 炭化物の共存がゼオライトの結晶化に及ぼす影響

3 M に調製した NaOH 水溶液による灰化 PS (b) のゼオライト合成物 (PSZ) の粉末 X 線回折結果を Fig.1 (c) に示す。灰化 PS の鉱物組み合わせに加えて、珪酸カルシウム水和物 (Ca silicate hydrate : CSH) と生成したゼオライト (ヒドロキシソーダライト, Na-A 型ゼオライト) の回折ピークが確認できる。CSH は、カルサイトの分解生成物である CaO と、ゼオライト原料である Si が優先的に結合して生成したと考えられる¹³⁾。炭化 PS (a) のゼオライト合成物 (CPSZ) の粉末 X 線回折結果を Fig.1 (d) に示す。CPSZ の生成ゼオライト種は、ヒドロキシソーダライトと Na-A 型ゼオライトであり、PSZ と同じゼオライトが生成した。CPSZ では灰化処理を行っていないため、カルサイト (d 矢印②) の相対的な回折ピーク高が高く、CSH の回折ピークは確認できない。

Fig.1 X-ray patterns of carbonized PS (a), PS ash (b), synthesized material by alkali hydrothermal treatment of PS ash (c) and carbonized PS (d). (▼ : talc, ■ : calcite, ▲ : TiO₂ (anatase), ◆ : gehlenite, ● : Ca silicate hydrate (CSH), ◇ : hydroxy sodalite, ◇ : Na-A zeolite)

Table 1 The chemical composition and normative mineral composition of carbonized PS (wt%)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
37.3	2.4	30.4	0.4	0	4.6	23.7	0.2	0.1	0.9
Kaolinite		Talc		Calcite		Rate of carbide			
74.3		12.8		12.9		18.3			

以上より、炭化PSと灰化PSにおいて、アルカリ水熱合成により生成されたゼオライト種類は同じであることから、炭化物の共存はゼオライト合成に影響を与えない。

3.1.3 セミプラントスケールでのCPSZ合成基本条件の検討

Fig.2に、灰化PSにSiを無添加(a)、0.3 M添加(b)、0.5 M添加(c)、1.0 M添加(d)の粉末X線回折結果を示す。Siを無添加(a)の場合、ヒドロキシソーダライト、Na-A型ゼオライトの回折ピークが確認できる。Siを0.3 M添加(b)すると、無添加よりもヒドロキシソーダライトの相対的な回折ピーク高が減少し、Na-A型ゼオライトのピーク高が増加した。これは、添加したSiがCaOと優先的に結合し、メタカオリナイトからのNa-A型ゼオライトの生成が進行した結果であると考えられる。Siを0.5 M添加(c)した場合、人工ゼオライトの最も一般的なゼオライト種であるNaP1の回折ピークが確認できた。しかし、Siを1 M添加(d)すると、ゼオライトの回折ピークが確認できなかった。このことは、過剰にSiを添加するとゼオライト生成速度の低下をもたらす可能性を示している。NaP1は、ヒドロキシソーダライトよりも細孔径が大きく(3.8Å程度)、高Si/Al比(1.67)を有することから陽イオン交換容量が高い高機能のゼオライト種である。このため、NaP1の回折ピーク高が最も高くなる、Siを0.5 M添加する条件が最適なCPSZの合成条件と言える。

以上より、人工ゼオライトの最も一般的なゼオライト種であるNaP1を結晶化させるためには、Siを0.5 M添加する合成条件が最適である。

3.2 50 L 煮沸式反応槽を用いたセミプラントスケールでのゼオライト合成結果と量産可能性の検討

300 mL 三角フラスコを用いた実験室スケールでの合成実験から、NaP1を合成する基本条件は、Siを0.5 M添加し、

Fig.2 X-ray patterns of products obtained by Si added alkali treatment of PS ash.

(a) ; treatment without Si addition, (b) ; treatment with 0.3 M Si addition, (c) ; treatment with 0.5 M Si addition, (d) ; treatment with 1.0 M Si addition (▼ : talc, ■ : calcite, ▲ : anatase, ◆ : gehlenite, ▽ : hydroxy sodalite, ◇ : Na-A zeolite, ○ : NaP1)

煮沸条件を維持して、合成時間を2時間とすることを明らかにした。ここでは、同条件で50 L煮沸式反応槽を用いたセミプラントスケールでのゼオライト合成実験を行い、①反応時間と中間合成物の関係を整理し、②CPSZを構成するNaP1生成の時間変化(NaP1の見かけの反応速度)と標準カオリナイトを原料とするNa-A型ゼオライトの見かけの反応速度の比較を行い、③合成途中の反応液のSi濃度変化傾向の検討結果とあわせて、CPSZ生成メカニズムについて考察し、量産可能性を検討する。

3.2.1 セミプラントスケールでのCPSZ合成結果

Fig.3 (a)~(i)に水熱合成直後(2分後)から15分毎の合成物の粉末X線回折結果を示す。30分経過(c)までは、ゼオライトに由来する回折ピークは確認できず未反応である。45分経過(d)にて、カルサイトの相対的な回折ピーク高が低下し、CSHに由来する回折ピーク高が高くなり、わずかにNaP1の回折ピークが確認できる。60分経過(e)では、NaP1の回折ピークが高くなり、以後105分経過(h)まで

Fig.3 X-ray patterns of products obtained from PS ash by alkali hydrothermal treatment with 0.5 M Si addition. (a) 2 min., (b) 15 min., (c) 30 min., (d) 45 min., (e) 60 min., (f) 75 min., (g) 90 min., (h) 105 min., (i) 120 min.

(▼ : talc, ■ : calcite, ▲ : TiO_2 (anatase), ◆ : gehlenite, ● : Ca silicate hydrate (CSH), ▽ : hydroxy sodalite, ◇ : Na-A zeolite, ○ : NaP1)

NaP1 の回折ピーク高は増加する。105 分経過 (g) においてヒドロキシソーダライトの回折ピークが確認でき、これ以後相対的な回折ピーク高は高くなる。120 分経過 (f) において、Na-A 型ゼオライトの回折ピークがわずかに確認できる。

3.2.2 NaP1 と Na-A 型ゼオライトの見かけの反応速度の比較

Fig. 4 a に、セミプラントスケールで合成した CPSZ を構成する NaP1 の積分強度の時間変化を示す。45 分経過後から NaP1 が生成し、105 分まで積分強度が増加し、それ以降はほぼ一定となった。Fig. 4 b に、標準メタカオリナイトを原料として実験室スケールで合成した Na-A 型ゼオライトの積分強度と反応時間の関係を示す。標準メタカオリナイトから Na-A 型ゼオライトが結晶化する場合、最初に標準メタカオリナイトの骨格を構成していたアルミノ珪酸塩から 6 配置 Al (+6) が溶け出し、骨格の残存物 (Si ネットワーク) が生じる。次にアルカリ条件で 4 配位となった Al (+4) が Si ネットワークに再結合する際にテクトシリケート構造の組み換えがおこり、Na-A 型ゼオライトが結晶化すると考えられる¹⁴⁾。つまり、Na-A 型ゼオライトの生成反応は、標準カオリナイトに由来する固相 (Si ネットワーク) の関与する反応であると考えられる。一方で、NaP1 の生成は添加した Si と CPS のアルカリ水熱合成に伴い溶出した溶解性 Al (+4) が関与する液相反応であると考えられる。両者を比較した場合、液相反応である NaP1 の生成速度が速い結果となった。このことを確認するため、CPSZ の反応液における Si 濃度の時間変化を検討した。

3.2.3 セミプラントスケールでの反応液の変化

Fig. 5 に、セミプラントスケールで合成した CPSZ にお

Fig. 4 The change of the X-ray diffracted intensity of CPSZ and metakaolinite with the reaction time of alkali treatment. (a : CPSZ, b : metakaolinite)

Fig. 5 The change of the Si content in alkali solvent with the reaction time.

る反応液の Si 濃度変化を示す。Si 濃度を 0.5 M に調整した反応液の Si 濃度は、15.05 g/L (0.54 M) の値を示した。わずかに Si 濃度が高い値となっているが、これは CPS からの溶出によるものと考えられる。30 分経過後までは Si 濃度が急激に減少する。これは、カルサイトの脱炭酸分解由来の CaO と、添加した水ガラス由来の Si が反応して CSH が生成したことにより、Si が急激に消費されたためであると考えられる。CSH の生成による Si の消費がほぼ終了する 30 分以降 60 分までは Si 濃度は安定する。高 Si/Al 比の NaP1 はこの間の 45 分以降に結晶化を開始した (Fig. 3 d)。NaP1 の生成に伴い、Si 濃度は 105 分まで減少し、それ以降はほぼ一定となった。105 分以降は、CSH と NaP1 の生成のために反応液中の Si が消費されたことから、低 Si/Al 比のヒドロキシソーダライトが結晶化を開始する。120 分経過時に Na-A 型ゼオライトが結晶化しているが、これは①Na-A 型ゼオライトの結晶化の阻害要因である Ca が添加した Si により CSH を生成して除去されたこと、②NaP1 の結晶化に伴い過剰な Si も消費されたことにより、メタカオリナイトの Si ネットワークに由来する固相反応が進行し、Na-A 型ゼオライトが結晶化したものと考えられる。

以上の結果は、300 mL 三角フラスコを用いた実験室スケールで合成した CPSZ と、50 L 煮沸式反応槽を用い高スラリー濃度としてセミプラントスケールで合成した CPSZ において、化学的・鉱物学的物性に差がないことを示している。このため、今回の実験結果から溶媒容量で 2,000 倍 (40 L/20 mL) にスケールアップが可能であることが確かめられた。更に、工業生産に向けてスラリーを高濃度化しても、CPSZ の製造が十分に可能であることを示している。

3.3 炭化 PS のゼオライト転換に伴う賦活化

これまでの研究から、CPSZ を実験室スケールで合成した

場合、炭化物が賦活化され、極細粒のゼオライトが炭化物表面に結晶化してメソ孔領域の細孔が生じることが明らかとなっている¹⁵⁾。ここでは、これまでの研究成果をもとに、供試体の CPS、及びセミプラントスケールでアルカリ水熱合成した CPSZ の比表面積の測定結果から、①CPSZ を構成するゼオライトの特性、及び炭化物の比表面積の変化を整理し、②CPSZ の生成モデルについて考察し、最後に③CPSZ の具体的な用途について考察した。

3.3.1 CPSZ を構成するゼオライトの特性、及び炭化物の比表面積の変化

供試体の CPS、及びセミプラントスケールで合成した CPSZ の比表面積、及び両者の炭化物の比表面積、炭化物量、炭化物のみに換算した比表面積を Table 2 に示す。

合成前の CPS の BET 比表面積は $41.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、アルカリ水熱合成開始後 45 分後の CPSZ では、 $64.1 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を示した。反応時間 45 分後の CPSZ のゼオライト種は、NaP1 がわずかに結晶化するのみである。NaP1 (細孔径 = $3.8 \text{ \AA}$) では、細孔径が小さいため窒素吸着法によるマイクロ孔に依存した比表面積の評価は困難である。このため、CPSZ の比表面積増加の主な要因は、ゼオライトによるものではなく、アルカリ水熱合成による炭化物の比表面積増加(賦活化)が原因であると考えられる。このことを確認するため、アルカリ水熱合成前後における炭化物のみの比表面積の変化を求め、炭化物の賦活化の程度を検討した。CPS を大気雰囲気下で灰化 (600°C , 12 時間) した炭化物の BET 比表面積は $38.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、CPSZ の炭化物の BET 比表面積は $31.3 \text{ m}^2/\text{g}$ である。熱重量分析の結果から、炭化物量は CPS で 18.3%, CPSZ で 23.6% となった。これらの結果から、CPS の比表面積 ($41.8 \text{ m}^2/\text{g}$) は、18.3% の炭化物による比表面積と $81.7 (100 - 18.3) \%$ の炭化物の比表面積 ($38.8 \text{ m}^2/\text{g}$) の合計値であると考えられる。このことから、CPS を構成する炭化物のみの比表面積は、 $55.2 \text{ m}^2/\text{g}$ となる。同様に、CPSZ の比表面積 ($64.1 \text{ m}^2/\text{g}$) は、23.6% の炭化物による比表面積と $76.4 (100 - 23.6) \%$ の炭化物の比表面積 ($31.3 \text{ m}^2/\text{g}$) の合計値であることから、CPSZ を構成する炭化物のみの比表面積は、 $170.5 \text{ m}^2/\text{g}$ となる。

以上より、CPS を構成する炭化物の比表面積は、ゼオライト転換を目的とするアルカリ水熱合成により $55.2 \text{ m}^2/\text{g}$ から $170.5 \text{ m}^2/\text{g}$ と約 3 倍に賦活化されたことになる。

3.3.2 CPSZ の生成モデル

セミプラントスケールで合成した CPSZ の、合成時間に伴う比表面積の変化を Fig. 6 に示す。45 分経過 ($64.15 \text{ m}^2/\text{g}$) までは比表面積が増加する (a) が、それ以降は減少する (b)。60 分経過時には反応直後とほぼ同じ比表面積となり、75 分

経過以降はほぼ一定の比表面積となった。

炭化 PS のアルカリ水熱合成を行うと、反応液は茶褐色を呈する。これは、炭化物表面を埋めていた可溶性有機物 (フミン酸等) の溶解に起因すると考えられる。また、反応時間 45 分付近において、NaP1 の結晶化が始まり、アルカリ水熱合成により炭化物の表面から可溶性有機物が溶け出し極細粒の NaP1 がその表面に結晶化し、比表面積が最大となったものと考えられる。反応時間 45 分以降は、NaP1 の結晶成長と共に、炭化物の細孔を徐々に埋めていき、比表面積は低下するものと考えられる。

この比表面積変化は、炭化物表面にゼオライトが結晶化することで、組織として形成されたメソ孔領域の細孔形成に起因するものである可能性が高い。このため、アルカリ水熱合成の反応時間を調節してゼオライトの結晶サイズをコントロールすれば、炭化物表面にゼオライトが結晶化して形成されるメソ孔領域の細孔サイズをコントロールすることが可能であると考えられる。また、CPSZ を構成する NaP1 は、高 Si / Al 比を有することから、高いイオン交換能を有する。このため、水溶液中で各種陽イオン、極性有機分子等に対する吸着材としての用途が期待できる。

3.3.3 CPSZ の具体的な用途

PS の発生源である製紙工場では多量の水を使用する。こ

Fig. 6 The change of the specific surface area of carbonized PS with the reaction time of alkali treatment.

Table 2 The change of specific surface area of carbonized PS with time of the alkali treatment

	Total specific surface area (m^2/g)	Ash's specific surface area (m^2/g)	Rate of carbide (%)	Carbide's specific surface area (m^2/g)
CPS	41.8	38.8	18.3	55.2
CPSZ (45 min.)	64.1	31.3	23.6	170.5

のとき、製紙工程を通じて多量の可溶性有機物が排水中に混入する。この可溶性有機物が海洋に流入すると、富栄養化やヘドロの発生など環境汚染を引き起こすため、製紙排水からのCOD除去が緊急の課題となっている。製紙排水に含まれる可溶性有機物の分子量は数百(糖)~数十万(でんぷん)の広範囲にわたるため、ゼオライトのマイクロ孔による吸着は期待できない。一方、CPSZの細孔は、炭化物表面にゼオライトが結晶化して組織として形成されたメソ孔領域の細孔であるため、可溶性有機物に対する吸着が期待できる。また、反応時間を調節すると、メソ孔のサイズを制御することができ、広範囲の可溶性有機物に対する吸着が可能となると予想される。製紙会社の廃棄物であるPSから、ゼオライトのイオン交換能とメソ孔領域の細孔を有するCPSZを合成し、製紙排水の高度処理材に用いることができれば、産業のゼロエミッション化とそれに伴う環境浄化の可能性が広がると考えられる。

4. ま と め

静岡県富士市内のPS協同処理組合から排出された炭化PS(CPS)を原料とする炭化PSゼオライト(CPSZ)の量産可能性を検討した。具体的には、同組合から排出されたCPSについて、1) 300 mL三角フラスコを用いた実験室スケールでのCPSZの合成基本条件の確立を行い、その条件にて、2) 50 L煮沸式反応槽を用いたセミプラントスケールでのCPSZの合成実験を行い、スケールアップの可能性を検討した。さらに、それらの結果をもとに、3) CPSZの用途を提案した。詳細を以下に示す。

1) 300 mL三角フラスコ(溶媒容量20 mL)を用いた実験室スケールでのCPSZ合成実験から以下の3点の結論を得た。①流入空気を抑制する炭化焼成は、通常の焼成に比べて酸素分圧が低下し一酸化炭素及び二酸化炭素分圧が上昇するため、PSを構成するカルサイトの脱炭酸分解が抑制される。その結果、ゼオライト合成を阻害するCaO生成が抑制されるため、炭化焼成はゼオライト合成に適する焼成方法である。②炭化PSと灰化PSのゼオライト合成物の鉱物組み合わせは基本的に同じであることから、炭化物の共存はゼオライト合成に影響を与えない。③供試体のCPSの場合、人工ゼオライトの最も一般的なゼオライト種であるNaP1を結晶化させるためには、3 M NaOH水溶液を用い、沸点維持2時間の条件で、Siを0.5 M添加する水熱合成条件が最適である。

2) 50 L煮沸式反応槽を用いたセミプラントスケールでのCPSZ合成実験から以下の2点の結論を得た。①300 mL三角フラスコ(溶媒容量20 mL)の実験室スケールで合成したCPSZと、同一の合成条件で50 L煮沸式反応槽を用いたセミプラントスケールで合成したCPSZは基本的に同じ鉱物組み合わせを有することから、溶媒容量で2,000倍(40 L/20 mL)にスケールアップが可能である。②CPSを構成する炭化物の比表面積は、ゼオライト転換を目的とするアルカリ水熱合成により55.2 m²/gから170.5 m²/gと約3倍に賦活化された。

3) 以上の実験結果から、CPSZを構成するNaP1の高いイオン交換能と賦活化された炭化物の吸着能を利用して、水

溶液中で各種陽イオン、極性有機分子等に対する吸着材(製紙排水処理剤)としての用途が有望である。

謝 辞

岳南第一製紙協同組合関係者並びに会員企業各社には、炭化PSの提供を快諾して頂いた。また、セミプラントスケールでの合成に関して(株)大河原製作所 福田寿夫に便宜を図って頂いた。本研究は、平成15年度地域新生コンソーシアム事業の補助を受けて、静岡県富士工業技術センターにて行った。以上の関係者の方々に心から感謝致します。

References

- 1) Law for Promotion of Effective Utilization of Resources, Ministry of Economy, Trade and Industry, (2001)
- 2) Ando T., Saito S., Muramatsu S., Hiyoshi K., Haruna J., Matsue N. and Henmi T.: NENDO KAGAKU 42 (3) 158-166 (2003)
- 3) Ando T., Saito S., Muramatsu S., Hiyoshi K., Haruna J., Matsue N. and Henmi T.: JAPAN TAPPI J. 57 (7) 1055-1065 (2003)
- 4) Ando T., Saito S., Muramatsu S., Hiyoshi K., Haruna J., Matsue N. and Henmi T.: JAPAN TAPPI J. 57 (11) 1662-1671 (2003)
- 5) Ando T., Saito S., Muramatsu S., Hiyoshi K., Haruna J., Matsue N., Henmi T. and Shimada S.: JAPAN TAPPI J. 58 (2) 248-106 (2004)
- 6) Ando T., Sakamoto T., Sugiyama O., Hiyoshi K., Matsue N. and Henmi T.: Clay Science 12 (4) 243-248 (2004)
- 7) Saito M., Ando T., Sugiyama O., Hiyoshi K., Sato S. and Henmi T.: Journal of the Ceramic Society of Japan, 112 (5) S 79-S 83 (2004)
- 8) Haruna J., Ando T., Sugiyama O., Hiyoshi K., Matsue N. and Henmi T.: NENDO KAGAKU 43 (2) 71-78 (2003)
- 9) Sano T.: BULLETIN OF FUJI TOKOHA UNIVERSITY (2) 43-59 (2002)
- 10) Miyashiro A. and Kushiro I.: GANSEKIGAKU II, KYORITSU SHUPPAN CO., LTD., 162-171 (1975)
- 11) Ando T., Sugiyama O., Saito S., Hiyoshi K., Matsue N., Henmi T. and Shimada S.: JAPAN TAPPI J. 58 (4) 553-562 (2004)
- 12) Ando T., Saito M., Muramatsu S., Hiyoshi K., Haruna J., Matsue N., Henmi T. and Fukuda T.: JAPAN TAPPI J. 57 (2) 260-270 (2003)
- 13) Sugiyama O., Ando T., Saito M., Mano T., Hiyoshi K., Shibuya Y. and Kaneko S.: Solid State Ionics, 172271-274 (2004)
- 14) Ando T., Saito S., Muramatsu S., Hiyoshi K., Haruna J., Matsue N. and Henmi T.: NENDO KAGAKU 42 (4) 208-217 (2003)
- 15) Ando T., Saito M., Muramatsu S., Hiyoshi K., Haruna J., Matsue N. and Henmi T.: JAPAN TAPPI J. 57 (12) 1829-1837 (2003)

('06.10.30 受理)

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

When paper is recycled, a large amount of paper sludge (abbreviated as PS) is produced as waste. As PS is specified as one of designated by-products in the pulp and paper industry by the law for promoting useful material recycling¹⁾, it is an urgent subject to develop a process which could reduce its volume.

Shizuoka prefecture promoted a research project from 2001 to 2003 entitled "An approach for zero emission in recycling", which aimed to reduce PS volume and to develop a new recycling process for PS, incorporated with its useful applications. As a part of the project, producing zeolite from PS ash (abbreviated as PSZ) and finding its uses were taken as a target. We studied: (1) the relation between chemical and mineralogical properties of PS and its combustion conditions²⁾, (2) evaluating various kinds of PS from the standpoint of producing zeolite from them^{3), 4), 5)}, (3) PSZ's ability of absorbing heavy metals and its mechanisms^{6), 7)}, (4) study on hydrated calcium silicate (CSH) produced in alkaline hydrothermal treatment, taking glass of high calcium content as an example⁸⁾.

Following those results, we investigated in this paper the feasibility of producing carbonized PS zeolite (abbreviated as CPSZ) from carbonized PS (CPS) discarded from a co-operative for treating PS in Fuji city, Shizuoka. If CPSZ can be produced in a mass scale, we believe that the material recycling of PS will be established along with its new applications. That will lead us to a solution for environmental and industrial waste problems caused by PS. So, we studied the condition of producing CPSZ in a lab scale, using a 300 mL flask. Then, we increased its scale to a 50 L vessel of boiling capability, a kind of semi-plant scale. The products in the both cases were analyzed chemically and mineralogically. The feasibility of its mass production was evaluated along with its probable uses.

2. Experiment

2.1 Carbonized PS and incinerated PS

Carbonized PS used in the experiment was obtained from Fuji Co-operative for Treating PS, which carbonizes PS discarded from 16 mills in Fuji city in Shizuoka. The co-opera-

tive is converting PS to carbonized PS by a combustion furnace of rotary kiln type at 750–850°C, restricting oxygen flow. The carbonized PS from the co-operative was dried at 110°C for more than 12 hours. Some part of the carbonized PS was incinerated at 600°C for 12 hours under the atmospheric condition. In this paper, the resulting product whose unburned carbon content was less than 3% was called incinerated PS.

Incinerated PS was prepared to a specimen by a glass-bead method⁹⁾ using lithium-4-borate, and then was analyzed by fluorescent x-ray analyzer (RIX 2100 by Rigaku Electric Co. Ltd.). The data were normalized to 100%. Using them, the weight percent of every elemental mineralogical species such as kaolinite, talc, calcite were calculated (norm calculation)¹⁰⁾. Thermogravimetric analysis which is for measuring carbonized matter quantitatively was carried out by thermogravimetric analyzer (TG/DTA 320 by Seiko Electronic Co. Ltd.). The sample weight was about 10 mg. The thermal gradient was 5°C/min from a room temperature to 1,150°C under the atmospheric condition.

2.2 Synthesis in alkaline hydrothermal treatment in a lab scale, using a 300 mL flask

As a lab scale, a 300 mL flask adapted with a cooling recirculation device was put on a hot plate and was heated at a boiling temperature for 2 hours. A ratio of the sample to the alkaline solution was 2 g to 20 mL. The alkaline solution was prepared, using sodium hydroxide (extra reagent grade from Wako Pure Chemical Industries Inc.) and No. 2 sodium silicate from Toso Sangyo Co. Ltd. Its sodium concentration was 3 M, and the Si concentration was varied stepwise at 0 M, 0.5 M, 1.0 M and 2.0 M respectively. The synthesized product was filtered through filter paper (No. 5 A). The solid was washed with de-ionized water, and was dried at 105°C for 12 hours. Kaolinite JCSS-1101 "KANPAKU", which is classified as a reference by the Clay Science Society of Japan and is called standard kaolinite in this paper, was incinerated at 600°C for 12 hours. Resulting amorphous kaolinite, which was called standard meta-kaolinite in this paper, was used in the same alkaline hydrothermal synthesis, using 3 M sodium hydroxide solution.

2.3 Alkali hydrothermal synthesis using a 50 L reactor : semi-plant scale synthesis

A 50 L reactor capable of boiling with an agitator by Ok-

awara Mfg. Co. Ltd was used for semi-plant scale experiment. The alkaline solution was prepared, using No.1 reagent grade sodium hydroxide by Wako Pure Chemical Industries Ltd and No.2 sodium silicate from Toso Sangyo Co. Ltd. Tap water was used for dilution. A ratio of the carbonized PS to the alkaline solution was 10 kg to 40 L. The reaction was kept at 90–98°C for 120 minutes. The reason we used the higher ratio is as follows.

1. It is necessary to increase a slurry concentration as much as possible in industrial operation.

2. As the 50 L reactor had an agitator, it was capable to maintain the slurry more homogenous than in the lab scale experiment.

During the synthesis, a small sample was taken out every 15 minutes from right after the PS feed (actually 2 minutes after the feed) for 120 minutes. Each sample was cooled to a room temperature by tap water, and was stored. The product at the end of the reaction was washed twice with tap water, using a centrifuge machine made by Okawara Mfg. Co. Ltd, with 50 L of water every time. Then, the product was dried for 135 minutes by a dryer with agitation made by Okawara Mfg. Co. Ltd.

2.4 Identification of the product and analysis of the solution

The mineralogical species in the product were identified by x-ray diffraction analyzer (RINT 1100 by Rigaku Electric Co. Ltd.), using Cu-K α line. In a XRD pattern measured, the integral intensity 2θ CuK α from 16.5° to 18.2° was regarded for NaP1, which was one type of zeolite. The integral intensity 2θ CuK α from 6.5° to 7.5° was regarded for zeolite of Na-A type. Specific surface area was measured by BELSORP 18 by Bel Japan, Inc. As a pretreatment, a specimen was dried at 105°C for 12 hours, and then it was vacuum-dried at 300°C for 5 hours. The measurement was carried out using nitrogen gas at 77 K with volume method. The specific surface area was calculated by BET method. For measuring Si concentration in the solution, every slurry sample taken out during the reaction was filtered through filter paper (No. 5 A). The filtrate was diluted by 1,000 times under a nitric acid condition, and was measured by molecular absorption spectrophotometer (Z-8100 by Hitachi Co. Ltd.).

3. Result and discussion

3.1 Synthesis of CPSZ in a lab scale, using a 300 mL flask

CPSZ was synthesized in a lab scale using a 300 mL flask, and was evaluated. First, the mineralogical species of the carbonized PS were compared with those of the incinerated PS. It would inform us how PS was changed by these treatments respectively. Second, how the presence of carbonized matter affected zeolite synthesis was investigated by comparing the mineralogical species before the synthesis with

those after the synthesis. Then, targeting to crystallize NaP1, which was a most popular zeolite (artificial zeolite) from PS, zeolite was synthesized by adding Si in alkaline solvent. The relation between Si concentration in the alkaline solution and the product quality was studied. The result clarified basic condition for synthesizing CPSZ in a semi-plant scale.

3.1.1 Carbonization of PS and incineration of PS : their mineralogical effects

The carbonized PS and the incinerated PS used in the experiment had following chemical and mineralogical properties respectively. The carbonized matter content of the carbonized PS was 18.3%. Regarding the incinerated PS, its main chemical composition and norm calculation were in Table 1. Its CaO content was 23.7%. By norm calculation, kaolinite, talc and calcite contents were 74.36%, 12.8% and 12.9% respectively. This composition belonged to an area in a triangular diagram for zeolite formation where hydroxysodalite (SOD) and NaP1 (PH1) will crystallize from sodium hydroxide solution.¹¹⁾

Fig. 1 shows a powder x-ray diffraction for the carbonized PS (a) and that for the incinerated PS (b). The carbonized PS (a) had peaks for calcite and titanium oxide of anatase type which were originally contained in the PS and a peak for gehlenite, which was generated by heat during the carbonization. The incinerated PS had the mineralogical composition which was very similar to that of the carbonized PS. But, its relative peak height for calcite was lower as shown by an arrow ① in b. In the carbonization process, air flow was restricted. So, the partial pressure of oxygen was supposed to be reduced, and those of carbon monoxide and carbon dioxide would increase. It was possible that the condition restricted de-carbonation of the calcite.

On the other hand, air flew freely in the incineration process. The partial pressure of carbon dioxide would less increase than that in the carbonization process, and calcite would release more carbon dioxide. So, the relative peak height for the calcite got lower in the diffraction diagram. According to previous research, CaO formed by de-carbonation of calcite in PS reacts predominantly with Si in alkali hydrothermal treatment, and deteriorates zeolite formation¹²⁾. It is preferable to restrict the de-carbonation of calcite in burning PS. Therefore, the carbonization process which reduces CaO formation is a more suitable process for zeolite synthesis.

3.1.2 Effect of the presence of carbonized matter on crystallization of zeolite

The powder x-ray diffraction of zeolite product (PSZ) synthesized from the incinerated PS (b) in 3 M sodium hydroxide solution is shown in Fig. 1. There were peaks for calcium silicate hydrate (CSH) and zeolite synthesized (hydroxysodalite which was zeolite of Na-A type) along with peaks for

minerals existed in the carbonized PS. CSH was supposed to be produced by the reaction where CaO which was a decomposed product of calcite and Si which was a source for zeolite formation predominately combined each other¹³⁾. The powder x-ray diffraction of zeolite (CPZS) synthesized from the carbonized PS (a) is shown in Fig. 1 (d). The zeolite species in the CPSZ was hydroxysodalite and zeolite of Na-A type, which were the same to those in the PSZ from the incinerated PS. As the CPSZ was not incinerated, the relative peak height for the calcite (arrow ② in d) was higher and that for CSH was not observed.

As the zeolite species produced from the carbonized PS in the alkali hydrothermal treatment were the same to those from the incinerated PS, it is concluded that the presence of carbonized matter did not affect zeolite synthesis.

3.1.3 CPSZ synthesis in a semi-plant scale

Fig 2 shows powder x-ray diffraction data for zeolites produced from the incinerated PS, changing Si addition volumes. (a) : no Si addition, (b) : 0.3 M addition, (c) : 0.5 M addition, and (d) : 1.0 M addition. In the no Si addition (a), peaks for hydroxysodalite and zeolite of Na-A type could be detected. When Si addition was increased to 0.3 M, the relative peak height for hydroxysodalite got higher than that with no Si addition. On the other hand, the relative peak height for Na-A zeolite got lower than that with no Si addition. It suggests that Si added reacted with CaO predominantly, and resulting meta-kaolinite proceeded to zeolite of Na-A type. At the 0.5 M addition, a peak for NaP1 which was a most common zeolite species in artificial zeolite was detected. But, in (d) where 1.0 M of Si was added, no peak for zeolite was detected. It suggests that too much Si addition would reduce the rate of zeolite formation. NaP1, which has a wider pore diameter (3.8 Å) and has a higher Si/A ratio (1.67) than hydroxysodalite, is a good zeolite species for cationic exchanger. So, the best reaction condition for CPSZ would be with 0.5 M of Si, which will produce the highest peak for NaP1.

We conclude that adding 0.5 M of Si is the best condition for crystallizing NaP1 which is a common species in artificial zeolite.

3.2 Zeolite synthesis in a 50 L reactor and the feasibility of mass production

In the lab experiment using a 300 mL flask, we concluded that the condition of getting NaP1 was that Si was added at 0.5 M, and the reaction was kept boiling for 2 hours. We applied this condition to a 50 L reactor capable of boiling as a semi-plant scale, and studied on followings

1. Product quality vs. reaction time
2. NaP1 content in CPZS during reaction and its reaction rate (observed).
3. Comparing the above with zeolite (Na-A) formed from standard kaolinite and its reaction rate (observed)

4. Si concentration change during reaction

Then, we will discuss the mechanisms of CPSZ formation and the feasibility of its mass production.

3.2.1 CPSZ synthesis in a semi-plant scale

After the synthesis started (2 minute later in exact), a product sample was taken out every 15 minutes. Their powder x-ray diffraction data are shown in Fig. 3(a)–(i). Until (c) which was after 30 minutes from the start, no peak for zeolite was detected. At (d) which was after 45 minutes, the relative peak height for calcite got lower. A peak for CSH got higher and a small peak for NaP1 was detected. At (e) which was after 60 minutes, the peak for NaP1 got higher. It kept increasing until (h) which was after 105 minutes from the start. At (g) which was after 105 minutes, a peak for hydroxysodalite was detected, and it kept increasing. At (f) which was after 120 minutes, a small peak for Na-A was detected.

3.2.2 Comparing the formation rate of NaP1 with that of zeolite of Na-A type

Fig. 4 a shows how the integral intensity of NaP1 in CPSZ changed during the reaction in a semi-plant scale. After 45 minutes from the start, NaP1 began to be formed. Its integral intensity kept increasing until 105 minutes. Then it leveled off. As a comparison, zeolite of Na-A type was synthesized from standard meta-kaolinite in a lab. The integrated intensity of Na-A was depicted against the reaction time in Fig. 4 b.

When Na-A crystallizes from standard meta-kaolinite, Al at 6 position of aluminosilicate in the network dissolves out, and the residual skeleton forms a Si network. Then, in an alkaline condition, Al which is transferred to 4 position recombines to the Si network. The network is restructured to tectosilicate type, and Na-A crystallizes¹⁴⁾. In other words, the formation of zeolite of Na-A type bases on the solid state reaction relating to the original Si network in standard kaolinite. On the other hand, the formation of NaP1 is considered to base on the reaction in a liquid phase where Si added and Al (+4) which dissolves in alkali hydrothermal treatment react each other. Comparing one with the other, the NaP1 formation which proceeded in a liquid phase was faster than the other. To verify that, Si concentration in the CPSZ synthesis was followed during the reaction.

3.2.3 Si concentration change in a liquid phase in a semi-plant scale.

Fig. 5 shows Si concentration change in a liquid phase in a semi-plant scale. Si concentration which was controlled at 0.5 M was 15.05 g/L (0.54 M) at the start. Slight increase in the Si concentration was supposed to be due to dissolution from CPS. The Si concentration decreased rapidly in the first 30 minutes. This rapid decrease of Si is considered as follows. CaO which was generated by de-carbonation of calcite reacted with Si added as silicate, and CSH was produced. The Si concentration was stable from 30 minutes after the start

to 60 minutes. It meant that Si consumption due to CSH formation ended at 30 minutes. NaP1, whose Si/Al was high, started to crystallize after 45 minutes from the start (see Fig. 3 d). As NaP1 increased, the Si concentration decreased until 105 minutes from the start, and then became constant. After 105 minutes, hydroxysodalite whose Si/Al was lower than that of NaP1 started to crystallize. It was because Si in the solution was consumed by CSH and NaP1, and that reduction favored hydroxysodalite formation. At the time when 120 minutes passed, zeolite of Na-A type crystallized. The reason of the crystallization is supposed to be as follows. First, Ca which was a retardant to the crystallization of Na-A was converted to CSH by Si added as silicate. Then, excess Si was consumed by NaP1 formation. So, the solid state reaction at the Si network original in meta-kaolinite proceeded and produced zeolite of Na-A type.

These results indicate that CPSZ produced in a 300 mL flask had similar chemical and mineralogical properties to CPSZ produced in a 50 L boiling reactor. It is certain that the solvent volume could be scaled up by 2,000 times (40 L/20 mL). It is also possible to increase the slurry concentration in commercial production.

3.3 Activation of carbonized PS in zeolite synthesis

From previous papers, it is clear that carbonized matter is activated and extra small zeolite particles crystallize on its surface in CPSZ synthesis in a lab scale. Moreover, it occurs in a meso-pore size zone¹⁵⁾. We measured the specific surface area of CPS and that of CPSZ produced in a semi-plant scale. With these data, we will discuss a model for CPSZ formation, and then its applications.

3.3.1 Characteristics of zeolite in CPSZ and specific surface area of carbonized matter

Table 2 shows specific surface area data for various products. They are : CPS, CPZS produced in a semi-plant scale, incinerated product of CPS and that of CPZS. They were also calculated on carbonized matter basis.

The BET specific surface area of CPZ was 41.8 m²/g. That of CPSZ after 45 minutes from the start of the synthesis was 64.0 m²/g. The CPSZ at that time contained only small amount of NaP1. As the pore size of NaP1 is very small (3.8 Å), it is impossible to discuss its surface area with data measured by nitrogen absorption method. So, the increase in the surface area in the CPSZ was due to increase in the surface area of carbonized matter by the alkali hydrothermal treatment (activation in carbonized matter), not by zeolite formation. To verify that, the specific surface area of carbonized matter before the alkali hydrothermal treatment and that after the treatment were measured.

CPS was burned to ash in the atmosphere at 600°C for 12 hours. The ash had BET specific surface area of 38.0 m²/g. That of the ash of CPSZ was 31.3 m²/g. From thermogravimetric analysis, CPS had carbonized matter by 18.3%, and

CPZS had carbonized matter by 23.6%. So, the specific surface area of CPS (41.8 m²/g) is contributed from that of the carbonized matter by 18.3% and that of the ash by 81.7% (100 - 18.3). So, the specific surface area of the carbonized matter in CPZ was calculated as 55.2 m²/g. In the same way, the specific surface area of CPSZ (64.1 m²/g) was the sum of contribution from the carbonized matter by 23.6% and that of the ash by 76.4% (100 - 23.6). So, the specific surface area of the carbonized matter in CPSZ was 170.5 m²/g. It is concluded that the specific surface area of the carbonized matter in CPS was activated by three times by the alkali hydrothermal treatment which was a process for zeolite synthesis

3.3.2 Model for CPSZ formation

Fig. 6 shows how the specific surface area of CPSZ was changing during the synthesis in a semi-plant scale. It increased until 45 minutes from the start (a), and got to 64.15 m²/g. After that time, it began to decrease (b). After 60 minutes from the start, it reduced to the same value to that right after the start. After 75 minutes, it was almost constant.

When the carbonized PS underwent the alkali hydrothermal treatment, the solvent turned to brown color. It would be because soluble organic matter on the surface of the carbonized PS like fuming acid dissolved into the solvent. At about 45 minutes from the start, NaP1 began to crystallize. We think that it crystallized on the surface where the soluble organic matter was removed. This extra small crystal of NaP1 would increase the specific surface area. After 45 minutes, the NaP1 crystal would grow in size, and gradually fill micro pores of the carbonized PS. So, the specific surface area began to decrease.

It is probable that this change in the specific surface area came from the micro pores produced by the crystallization of zeolite on the carbonized PS surface in its meso-pore size area which existed as a structure. So, it would be possible to control the micro pore size in the meso pore size area by controlling zeolite crystal size, which could be done by adjusting the reaction time in the alkali hydrothermal treatment. As NaP1 in CPSZ has a high Si/Al ratio, it has high ion exchange ability. It would be promising as absorbent used in aqueous solution for various cationic ions and polarized organic compounds.

3.3.3 Promising uses of CPSZ

Paper mills, which discard PS, use a lot of water. In paper making, many kinds of soluble organic compounds flow into effluent. They finally stream into sea, and cause environmental pollution like enrichment of sea and sedimentation as mud. It is an urgent concern to remove COD out of the effluent. Soluble organic compounds in the effluent vary in molecular weight from several hundred (sugar) to hundreds of thousand (starch). It is not expected that zeolite could absorb them by its micro pores. On the other hand, the micro

pore in CPSZ is one formed by zeolite on the surface of the carbonized matter in its meso-pore size area which exists as a structure. Moreover, by adjusting the reaction time, the pore size in the meso pore size area could be controlled so that wide ranges of soluble organic compounds could be absorbed. If PS from paper mills which is waste material could be converted to CPSZ which could be capable of ion exchange like zeolite and have micro pores in meso-pore size area, it would be used for effluent treatment of higher level in paper mills. It will be an approach to zero emission of the industry and help to clean the environment.

4. Conclusion

The feasibility of producing carbonized PS zeolite (CPSZ) in a mass scale from carbonized PS (CPS) discarded from PS Co-operative in Fuji city, Shizuoka was investigated. First, the basic condition for synthesizing CPSZ from the CPS was studied in a lab, using a 300 mL flask. Then, based on the result, a semi-plant synthesis using a 50 L reactor of boiling capability was carried out to study the feasibility of scaling up. Finally, probable uses of CPZS were proposed.

1) With CPSZ synthesis in a lab, using a 300 mL flask, followings were concluded

1. In carbonizing combustion used to get carbonized PS, air flow to a furnace is restricted. So, in the furnace, the partial pressure of oxygen is reduced and those of carbon monoxide and carbon dioxide increase, compared with those in normal combustion. This restricts the decomposition of carbonate in calcite in the PS. That results in less CaO formation. CaO is regarded to be unfavorable to zeolite synthesis. Therefore, the carbonizing combustion is a suitable process for zeolite synthesis.

2. The mineralogical species of zeolite synthesized from

the carbonized PS were the same to those from the incinerated PS. It suggests that the carbonized matter will not affect zeolite synthesis.

3. With the CPS used in the experiment, the best condition to produce NaP1 which is a most common artificial zeolite was the hydrothermal treatment, using 3 M sodium hydroxide solution at boiling for 2 hours, with 0.5 M of Si being added.

2) In the CPSZ synthesis in a semi-plant scale, using a 50 L reactor of boiling capability, following were concluded

1. The CPSZ synthesized in a semi-plant scale had mineralogical species similar to those found in the CPSZ synthesized in a lab scale. It suggests that scaling up of solvent volume by 2,000 times (40 L/20 mL) is probable.

2. The specific surface area of the carbonized matter in CPS increased from $55.2 \text{ m}^2/\text{g}$ to $170.5 \text{ m}^2/\text{g}$ by the alkali hydrothermal treatment. Though the treatment was to synthesize zeolite, it favorably affected the carbonized matter. The gain was almost by 3 times.

3) From these results, one use of CPSZ is promising. As NaP1 in CPSZ has high ion exchange ability and carbonized matter in CPSZ is activated in its absorption capability, CPSZ could be used for an absorbent for ions and polarized organic compounds in water (a reagent for paper mill effluent).

Acknowledgment

We thank Gakunan-Daiichi Paper Co-operative and its members for giving us carbonized PS. We also thank to Mr. Toshio Fukuda of Okawara Mfg. Co. Ltd. for his help. The research was carried out at Fuji Industrial Technical Center, Shizuoka with support from Regional Regeneration Consortium Project (2003).