研 究 報 文

ペーパースラッジ焼却灰を用いたゼオライトの合成と評価

静岡県富士工業技術センター 紙リサイクルプロジェクトスタッフ 安藤生大, 齊藤将人,
村松重緒, 日吉公男
愛媛大学 農学部 春名淳介, 松枝直人, 逸見彰男
株式会社大川原製作所 産機装置事業部 福田寿夫

The Method and Characteristics of Synthesized Zeolite Prepared from Paper Sludge Ash

Takao Ando, Masato Saito, Shigeo Muramatsu and Kimio Hiyoshi

Fuji industrial research institute of Shizuoka prefecture

Junsuke Haruna, Naoto Matsue and Teruo Henmi

Department of agriculture, Ehime Univ.

Toshio Fukuda

KAWARA MFG. CO., LTD

安藤生大

齊藤将人

村松重緒

日吉公男

春名淳介

松枝直人

逸見彰男

福田寿夫

Paper sludge ash (PS ash) discharged from Fuji area, Shizuoka prefecture reach about 160,000 tons/year. Therefore, the development of a technique for utilizing of PS ash is essential for recycling waste materials.

PS ash collected in Fuji area has little of SiO_2 and much Al_2O_3 , CaO , in comparison with the general material of the artificial zeolite (e.g. coal fly ash). PS mainly consists of calcite, talc and kaolinite, which

are originally present in paper. These minerals are converted to gehlenite, meta-kaolinite, meta-talc and lime by incineration. For this reason, the PS ash has excess Ca and low Si content.

We synthesized an artificial zeolite from the PS ash by the "Si-added method" to exclude the effect of excess calcium present in the ash. Furthermore, we studied the reaction conditions such as temperature, time and the alkali used, and found optimal synthesis conditions. Chemical and mineralogical characteristics of the synthesized zeolite were then investigated. It was found that an NaP 1-type zeolite was synthesized in an autoclave by processing at 120°C for 2 hours using a 3.5 M meta sodium silicate (Na_2SiO_3) solution.

The characteristic of Si and Al dissolved in a diluted NaOH solution shows a characteristic property of zeolite. The PS ash, coal fly ash and Shirasu were classified to S type ($\text{Si}/\text{Al} < 0.5$), P 1 type ($0.5 < \text{Si}/\text{Al} < 2$), and P 2 type ($\text{Si}/\text{Al} > 2$), respectively, in terms of the characteristic solubility of Si and Al in diluted NaOH solutions. For zeolite synthesis, the PS ash was found to require more Si to meet the synthesis condition because the PS ash had a low Si and a high Ca content. As it was, Ca silicate (CSH) was generated and zeolite synthesis was prevented. Shirasu was chosen as a material providing complementary Si. Ca in the PS ash reacted successfully with the Si in the added Shirasu to generate zeolite.

Keywords : zeolite, paper sludge, calcite, talc, kaolinite

分類 : T₁₇ 廃棄物利用, W₈ 染料・顔料, X₇ 産業廃棄物

1. 緒 言

製紙産業の一大拠点である静岡県富士地域では、年間約 100 万 t (水分量約 65%) を越えるペーパースラッジ (PS) が集中的に発生している。そして、大部分の PS は減容化のため焼却され、約 16 万 t の PS 焼却灰が発生する。富士市のまとめによると、このうち約 3.5 万 t が埋め立て処分されている。PS は、指定副産物に指定¹⁾されたことから、積極的な有効利用法を検討する必要がある。PS の有効利用法として、普通セメント原料、軽量骨材、製鉄における酸化防止材、土壌改良材、粉体・固形燃料、活性炭化などへの利用が検討され、PS 焼却灰の新しい有効利用法として、特殊セメント原料、普通セメント増量材、セラミックスなどへの利用が検討され^{2), 3), 4)}、一部実用化されている。また、ゼオライト合成についても検討された⁵⁾が、填料の鉱物組み合わせや焼成条件との関係など不明な点が多い。静岡県では、平成 13 年度より、PS の処分問題の解決に向けて、実用化を目的としたプロジェクト研究を発足させ、PS 焼却灰の有効利用法を多角的に検討している。

従来から、結晶性、非結晶性珪酸アルミニウムからなる火山砕屑物などをアルカリ処理するとゼオライトが合成できることが知られている⁶⁾。Henmi^{7), 8)}は、主として非晶質アルミノ珪酸からなる石炭灰をアルカリ処理すると陽イオン交換容量が飛躍的に上昇することを示した。更に逸見^{9), 10)}は、アルカリ処理した石炭灰

に対して“人工ゼオライト”と命名し、有効利用法について多くの提案を行っている。富士地域の PS 焼却灰は、紙の填料である炭酸カルシウム、タルク、カオリンを主とするため、石炭灰等の一般的な人工ゼオライトの原料に比較して SiO_2 含有量が少なく、 Al_2O_3 、 CaO 含有量が多い。Si, Al, Ca, Na の共存系において、ゼオライトの骨格構造形成に関して、分子軌道法による数値計算を行うと、Si-O-Al 結合より Al-O-Ca 結合が高い安定性を示す計算結果が得られた^{11), 12)}。この計算結果から、PS 焼却灰に Si 源となりえる原料を混合することで、ゼオライトの結晶化を促進できる可能性が高い¹³⁾。

本研究では、Ca を高含有する PS 焼却灰について、反応系内の相対的な Ca 濃度を低下させるために、Si 源を添加し、温度・圧力・時間等の合成条件がゼオライト合成に及ぼす影響を検討した結果について報告する。更に、前述の合成条件をもとに、量産に向けた基本条件を決定し、合成したゼオライトの化学的・鉱物学的特徴について検討した。また、PS 焼却灰、人工ゼオライト合成の一般的原料である石炭灰、天然の流紋岩質火山砕屑物であるシラスについて、希 NaOH 溶液に対する Si, Al の溶解性を検討し、PS 焼却灰のゼオライト原料としての特徴を明らかにした。最後に、PS 焼却灰に高含有される Ca がゼオライト合成に及ぼす影響について検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

PS 焼却灰は、富士製紙協同組合（32 工場の共同処理施設）から排出された焼却灰を使用した。燃焼方式は、約 700~950℃ での流動床式である¹⁴⁾。石炭灰は、四国電力㈱から排出されたフライアッシュを試料とした。シラスは、清新産業㈱製 KESB-01 を使用した。シラスは、鹿児島湾を形成した約 2 万年前の噴火によるガラス質火山砕屑物である^{15), 16)}。

2.2 PS 焼却灰の分析

PS 焼却灰の化学組成分析は、理学電機工業㈱製波長分散型蛍光 X 線装置 (RIX 2100) を用いて行った。試料は、105℃ にて 12 時間以上乾燥させた後、加圧・成型後測定した。組織観察は、カーボンテープ上に PS 焼却灰を散布し、日本電子㈱走査顕微鏡 (JSM-6400) を用いて観察した。X 線回折は、Cu-K α 線を用い、理学電機工業㈱製粉末 X 線回折装置 (RINT 1100) で測定した。

2.3 細孔分布測定

比表面積、細孔容積は、日本ベル㈱製 BELSORP 18 を用いて測定した。前処理は、105℃ にて 12 時間以上乾燥した試料について、500℃、5 時間の加熱真空乾燥を行った。吸着質は N₂ ガスを用い、77 K での容量法にて測定を行った。吸着データ解析は、比表面積計算は BET 法、メソ孔 (>1 nm) 計算は DH 法により求めた。

2.4 希 NaOH 溶液に対する Si, Al 選択溶解法

試料は、105℃ にて 12 時間以上乾燥させ供試体とした。アルカリ溶媒は、和光純薬工業㈱製特級試薬 NaOH を用いて、0 M, 0.2 M, 0.3 M, 0.4 M, 0.5 M, 0.6 M, 0.8 M, 1.0 M に調整して希 NaOH 溶液とした。試料とこれら希 NaOH 溶液との比率を 5 g : 50 mL とし、300 mL 容三角フラスコを用いて、80℃ ± 2℃ に調整した湯浴中にて 15 分間加熱した。反応終了後、冷水中に 3 分間放置し、ろ過にて固液分離した。固体物は、蒸留水約 100 mL にて 3 回程度洗浄し、105℃ にて 6 時間以上乾燥させ、X 線回折を行った。回収した反応残液は、硝酸酸性条件で 50~1,000 倍希釈液とし、㈱日立製作所製原子吸光分光光度計 (Z-8100) を用いて濃度測定を行った。

2.5 500 mL 容反応容器による合成方法

500 mL 容攪拌機能付き小型オートクレープ式反応容器を使用して、人工ゼオライト合成を行った。PS 焼却灰 : アルカリ溶媒 = 100 g : 300 mL の条件で、アルカリ溶媒は、3.5 M オルト珪酸ナトリウム (SiO₂/

Na₂O = 1/2) 及び 3.5 M メタ珪酸ナトリウム (SiO₂/Na₂O = 1) を使用した。温度・時間条件は、120℃・2 時間、4 時間及び 160℃・2 時間、4 時間とした。合成後のスラリー液は、固液分離後、水洗、乾燥し、反応残液とゼオライトの分析を行った。

2.6 25 L 容反応容器による合成方法

量産の可能性を検討するために、25 L 容攪拌機能付きオートクレープ式反応容器を用いて、ゼオライト合成を行った。アルカリ溶媒は 3.5 M メタ珪酸ナトリウムを用い、PS 焼却灰 : アルカリ溶媒 = 5 kg : 15 L、温度・圧力 : 120℃、2 時間の条件にて、交換性陽イオンが Na の Na 型ゼオライトを合成した。脱水後の Na 型ゼオライトは、重量比で 10 倍量の 100 g/L Ca (NO₃)₂ 水溶液を用いて交換性陽イオンの変換 (型変換) を行った。この時、硝酸にて型変換液の pH を 4.5 ± 0.5 に調整し、イオン交換時間 15 分、30 分、60 分後にスラリー液の採取を行った。これらのスラリー液は、固液分離後十分に洗浄して分析を行った。脱水後の Ca 型ゼオライトは、重量比で 10 倍量の水道水にて 30 分間洗浄した。洗浄後の Ca 型ゼオライトは、脱水後、150℃ の流動床炉にて乾燥し、一部は日本食品化工㈱製 CSL (corn steep liquor) をバインダーとして、押し出し成型法にて造粒した。

3. 結 果

3.1 試料の分析

図 1 に実験に用いた PS 焼却灰、石炭灰、シラスの電子顕微鏡写真を示す。

PS 焼却灰は、肉眼的に 0.5~1.0 mm 程度の灰白色粗粒部と、灰黒色細粒部に大別できる。図 1(a) は細粒部を示したものであり、不均質な塊状組織を呈する。一部微細な球状を呈する組織 (図 1a 矢印) が観察されることから、部分的に熔融している可能性がある。PS を構成する鉱物種は、カルサイトを主とする炭酸カルシウム、カオリナイトを主とし少量のディッカイト、ナクライト、白雲母からなるカオリングループ鉱物 (以下カオリン)、タルクから構成される。焼却時の熱分解により炭酸カルシウムは脱炭酸してライムに、カオリンは非晶質 (メタ) カオリンに変化している。これらの一部は、熱合成してゲーレンナイトを形成している。タルクは X 線回折により小さなピークが確認できることから残存している。

石炭灰は、肉眼的に灰色を示し、平均径 16 μ m の粉末である。球状の形態 (図 1 b) を示すことから、燃焼時に熔融してガラス化している。X 線回折パターンからはムライトと石英のピークが確認できる。

Fig.1 SEM images of (a) PS ash, (b) coal fly ash and (c) Shirasu. White scale bar in each image shows 10 μm .

シラスは、 SiO_2 含有量が約70%以上に達し、 $\text{Si}/\text{Al}=19.08$ を示すことから、極端にSiに富む化学組成を示す。不規則な板状組織を呈し、断面は貝殻状断口を呈する（図1c矢印）ことから、ガラス質である。シラスの鉱物組み合わせは、70~80%を可溶性ガラスが占め、長石類、輝石類、石英等からなる。

実験に用いたPS焼却灰、石炭灰、シラスの代表的な化学組成を表1に示す。

3.2 希NaOH溶液に対する選択溶解性

3.2.1 PS焼却灰のSi,Al選択溶解性

希NaOH溶液に対するPS焼却灰のSi, Al選択溶解量の変化を図2に示す。本研究では、選択溶解性を検討することで、X線回折では同定不可能な非晶質物質（ガラス）の存在を明らかにし、ゼオライト合成に重要なSiとAlの溶解傾向の特徴を明らかにすることを目的としている。希NaOH溶液に対しては、可溶性ガラスからのSiとAlの溶解が確認できる。この場合

Fig.2 Changes of Si-Al composition of PS ash dissolved in 0 M, 0.2 M, 0.3 M, 0.4 M, 0.5 M, 0.6 M, 0.8 M and 1.0 M NaOH solutions.

Table 1 Chemical composition of PS ash, coal fly ash, Shirasu

	PS ash	Coal fly ash	Shirasu*
SiO_2	31.0	51.7	74.5
Al_2O_3	26.1	28.1	13.5
MgO	8.76	0.69	0.25
CaO	27.2	2.02	1.4
Na_2O	8.8	0.57	2.8
Si/Al	4.04	6.23	19.08

*by Sodeyama et. al¹⁵⁾

に、可溶性ガラスに対して80℃、15分の処理を行うと、NaOH濃度が0.5 M付近から溶解を開始する。仮に溶解しない場合には、NaOH溶液に対して、難溶性の鉱物種から構成されることになり、ゼオライト合成には不適格な原料といえる。このため、0.5 M付近の溶解パターンを詳細に観察すると、生成ゼオライト種や生成量が予想できる可能性が高い。このような目的で試料に対する選択溶解性を検討する場合、試料の粒径は細粒であることが望ましい。基本的には、ガラスのSi/Al比に依存して反応液中のSi/Al比も変化する場合が多い。しかし、PSを構成するカオリンの場合、焼成温度によって結晶構造が変化し、溶解傾向も大きく変化する。このため、希NaOH溶液に対するSi、Alの選択溶解性を検討することで、PS焼却灰のゼオライト原料としての評価を行い、共存イオン種の影響などを詳細に予測することが可能となる。

PS焼却灰では、SiよりもAlが多く溶解し、0 Mにおいても0.1 g/L程度のAlが溶解する。PS焼却灰は、石炭灰に比較して0.5 MでのSiの溶解量は1/4程度であるのに対して、Alの溶解量は2倍となる。溶解後の残渣のX線回折パターンは、ゲーレンナイトとタルクの回折ピークが確認できた。全てのアルカリ濃度において、回折ピークの相対的な変化は観察されない。

3.2.2 石炭灰のSi、Al選択溶解性

希NaOH溶液に対する石炭灰のSi、Al選択溶解量の変化を図3に示す。Si、Alとも、0.5 M付近から溶解量が増加し、非晶質ガラスの溶解パターンが明瞭に現れる。溶解液のSi/Al比はほぼ一定である。溶解後の残渣のX線回折パターンからは、ムライト、石英

の明瞭なピークが観察され、全てのアルカリ濃度で回折ピークの相対的な変化は観察されない。

3.2.3 シラスのSi、Al選択溶解性

希NaOH溶液に対するシラスのSi、Al選択溶解量の変化を図4に示す。Si濃度は、0.2 M以上で基本的に増加傾向を示すが、0.5 Mと0.8 Mでは部分的にプラトーを形成する。これは、可溶性ガラスの不均一性に由来するのかもしれない。溶解液のSi/Al比はNaOH濃度の増加と共に増加する。溶解後の残渣のX線回折パターンは、高温型非晶質石英と思われる 2θ CuK α /degrees=23°付近のブロードなピークと石英及び長石類が確認できる。全てのアルカリ濃度において、回折ピークの相対的な変化は観察されない。

3.3 PS焼却灰のゼオライト合成条件とX線回折結果及び陽イオン交換容量

表2にPS焼却灰のゼオライト合成におけるアルカリ溶媒の種類、合成条件、陽イオン交換容量(CEC)及び合成されたゼオライト種を示す。また、合成物のX線回折結果を図5に示す。

添加するSi源として、SiO₂含有量の少ない3.5 M オルト珪酸ナトリウム(SiO₂/Na₂O=1/2)を用いた場合、120℃・2時間の条件ではソーダライト+NaP1が合成された(図5a)。CECは、162 cmol/kgを示した。同条件で4時間の反応時間ではソーダライトが合成された(図5b)。CECは155 cmol/kgを示した。160℃の合成条件では、2時間、4時間ともソーダライト及びトバモライトが合成された(図5c,d)。CECは、142, 146 cmol/kgを示した。

Si源として、SiO₂含有量の多い3.5 M メタ珪酸ナ

Fig. 3 Changes of Si-Al composition of coal fly ash dissolved in 0 M, 0.2 M, 0.3 M, 0.4 M, 0.5 M, 0.6 M, 0.8 M and 1.0 M NaOH solutions.

Fig. 4 Changes of Si-Al composition of Shirasu dissolved in 0 M, 0.2 M, 0.3 M, 0.4 M, 0.5 M, 0.6 M, 0.8 M and 1.0 M NaOH solutions.

Table 2 Synthesized condition and zeolite species

	Condition (Temp. and time)	CEC (cmol/kg)	Zeolite species
3.5 M ortho sodium silicate ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1/2$)	120℃・2 hours	162	Sodalite + NaP 1
	120℃・4 hours	155	Sodalite
	160℃・2 hours	142	Sodalite + Tobermolite
	160℃・4 hours	146	Sodalite + Tobermolite
3.5 M meta sodium silicate ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1/1$)	120℃・1 hours	139	NaP 1
	120℃・2 hours	185	NaP 1

Table 3 Specific surface area and total pore volume of PS ash and some types of zeolite

	Specific surface area (m^2/g) (by BET method)	Meso pore ($> 1 \text{ nm}$) volume (mL/g) (by DH method)
PS ash	4.90	0.0368
Na type	19.90	0.0966
Washed Na type	113.62	0.1662
Ca type	124.45	0.1965
Grained Ca type	79.43	0.1506
Fe type	91.9	0.1605

トリウム ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$) を用いた場合、120℃・2時間の条件で NaP 1 が合成され(図 5 e), CEC は 185 cmol/kg を示した。合成時間が 1 時間の場合、2 時間と比較して NaP 1 の相対的な X 線回折強度が低く(図 5 f), CEC は 139 cmol/kg の値を示した。

以上の結果を踏まえて、最も NaP 1 の回折ピーク強度が高く、CEC が高い反応条件(アルカリ溶媒 = 3.5 M メタ珪酸ナトリウム、温度・時間条件 = 120℃・2 時間)にて、25 L 容オートクレープ式反応容器を用いてゼオライト合成を行った。この場合、500 mL 容反応容器を用いた場合と同様に、NaP 1 が合成され(図 5 g), CEC は 202 cmol/kg となった。この試料について、交換性陽イオンを Ca に変換したゼオライトでも、NaP 1 が確認でき、回折ピーク高の相対的な変化はない(図 5 h)。

3.4 合成物の比表面積と細孔容積

25 L 容オートクレープ式反応容器を用いて合成したゼオライトの BET 法による比表面積と、DH 法による細孔容積の測定結果を表 3 に示す。洗浄前の Na 型ゼオライトの比表面積は、19.90 m^2/g 、細孔容積は

0.0966 mL/g となった。十分に洗浄した後の Na 型ゼオライトの比表面積は、113.62 m^2/g 、細孔容積は 0.1662 mL/g となった。交換性陽イオンを Ca とした Ca 型ゼオライトの比表面積は、124.45 m^2/g 、細孔容積は 0.1965 mL/g となった。造粒後の Ca 型ゼオライトについては、前処理を 150℃・8 時間として測定した。この試料の比表面積は、79.43 m^2/g 、細孔容積は 0.1506 mL/g となった。交換性陽イオンを Fe とした Fe 型ゼオライトの比表面積は、91.90 m^2/g 、細孔容積は 0.1605 mL/g となった。

3.6 Ca 型変換時における残液の化学組成変化

25 L 容オートクレープ式反応容器を用いたゼオライト合成において、交換性陽イオンを Na から Ca に型変換した場合の、型変換液中の Ca 及び Na の化学組成変化を図 6 に示す。型変換開始後 15 分にて Ca 濃度は最も低い値 (24.3 g/L) となり、イオン交換が進んでいることが確認された。30 分、60 分と攪拌しながら型変換を進めると、それぞれ型変換液中の Ca 濃度は、25.2 g/L から 26.1 g/L に変化した。これに対して Na は、時間の経過 (15 分→30 分→60 分) に

Fig.5 X-ray diffraction patterns of zeolite samples synthesized under condition. (a) 3.5 M Na_2SiO_3 solution at 120°C , 2 hours, (b) 3.5 M Na_2SiO_3 solution at 120°C , 4 hours by same condition, (c) 3.5 M Na_2SiO_3 solution at 160°C , 2 hours, (d) 3.5 M Na_2SiO_3 solution at 160°C , 4 hours, (e) 3.5 M Na_2SiO_3 solution at 120°C , 1 hours, (f) 3.5 M Na_2SiO_3 solution at 120°C , 2 hours, (g) 25 L Na type 3.5 M Na_2SiO_3 solution at 120°C , 2 hours, (h) 25 L Ca type 3.5 M Na_2SiO_3 solution at 120°C , 2 hours (S : sodalite, P : NaP1, G : gehlenite, Ta : talc, To : tobermorite)

に伴い $4.1 \text{ g/L} \rightarrow 4.0 \text{ g/L} \rightarrow 3.7 \text{ g/L}$ と減少した。

4. 考 察

4.1 試作条件と合成物の関係

PS 焼却灰の化学組成は、人工ゼオライトの一般的な原料である石炭灰と比較して SiO_2 が少なく Al_2O_3 が多い。このため、PS 焼却灰単独ではゼオライト合成が難しいので、珪酸ナトリウムを添加してゼオライト合成を行った。 SiO_2 含有量の少ない 3.5 M オルト珪

Fig.6 Changes of Ca and Na compositions in residual liquids after conversion in 25 L autoclave.

酸ナトリウムをアルカリ溶媒とした場合、主にソーダライトが結晶化した。これに対して、 SiO_2 を高含有する 3.5 M メタ珪酸ナトリウムをアルカリ溶媒とした場合、人工ゼオライトの最も一般的なゼオライト種である NaP1 が結晶化した。Si を十分に添加すると、低温・短時間 ($120^\circ\text{C} \cdot 2$ 時間) の合成条件で、NaP1 のみを結晶化させることが可能であり、比較的高い CEC 値 (185 cmol/kg) を示す結果となった。この値は、石炭灰を原料とする人工ゼオライトの平均的な CEC 値に近い値である。

PS 焼却灰から合成した Na 型ゼオライトを Ca 型ゼオライトにイオン交換する場合、時間経過と共に残液中の Ca 濃度が上昇した (図 6)。残液中の Na 濃度は、時間の経過とともに減少した。これは、イオン交換した Ca と Na が再度イオン交換しているものと考えられる。このため、30 分を超えるイオン交換は逆効果につながる可能性が高い。オートクレープ処理後の廃液は黒色を呈する。COD の測定結果は、 $1,250 \text{ mg/L}$ を示した。これは、セルロース由来の有機物であるフミン酸が原因である可能性が高い。このため、Ca イオンを利用したヘテロ凝集作用によるフミン酸除去を試みると、淡黄色ないし無色の液に変化し COD 値も低下した。沈殿物は、肥料として利用できる可能性があり、処理液は再度アルカリ溶媒として使用できる。

160°C の合成条件では、トバモライト ($\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) が結晶化している。トバモライトは、PS 焼却灰中に過剰に含まれる Ca が添加した水ガラスと反応して、非晶質の珪酸カルシウム水和物 (CSH) が生成し、高温の合成条件で結晶化したものと考えられる。このため、PS 焼却灰のゼオライト合成では、 160°C の合成温度は高すぎると言える。近年、都市ゴミ焼却灰やゴミ固化燃料 (Refuse Derived Fuel) 焼却灰など Ca を高含有する原料から、 1.1 nm -トバモライトを

合成する研究が行われている¹⁷⁾。1.1 nm-トバモライトおよび低結晶性珪酸カルシウム水和物は、それ自体にイオン交換能は存在しないが、重金属イオン、オルトリン酸イオン、アンモニウムイオンに対する吸着能を有することが知られている。PS 焼却灰は、可溶性の Ca, Al を高含有することから、1.1 nm-トバモライトの 4 配位 Si の一部を Al で置換できる可能性がある。このため、PS 焼却灰を原料として、イオン交換能を有する Al 置換型トバモライトを合成することも、PS 焼却灰の有効利用法の 1 つかもしれない。

4.2 試作ゼオライトの交換性陽イオン種とメソ孔の関係

未洗浄の Na 型ゼオライトを洗浄すると、比表面積で約 6 倍、細孔容積は約 2 倍に増加した。また、交換性陽イオンを Na から Ca にイオン交換すると比表面積が約 10% 程度増加し、メソ孔の吸着量も 20% 程度増加した。

久保ほか¹⁸⁾は、NaA 型ゼオライトについて N_2 分子の酸素 8 員環細孔への進入について、分子軌道法によるシミュレーションを行っている。この結果によると、酸素 8 員環細孔の窓の一部を Na イオンが部分的に塞いでいる NaA 型ゼオライトでは、低温条件において分子径の大きい N_2 分子が跳ね返されるとしている。

また、ゼオライトの T サイトを占めるイオン種の違いによる、メソ孔領域での凝集効果の違いも、吸着量を増加させた原因と考えられる。交換性陽イオンを Fe とした場合、Ca 型と比較して、比表面積、吸着量とも減少した。PS 焼却灰を原料とするゼオライトにおいて、交換性陽イオン種を変えた場合のゼオライトの表面電位またはゼータ電位を測定し、メソ孔の吸着量との関係を調べることにより、より具体的な議論が可能となる可能性が高い。

CSL をバインダーとして Ca 型ゼオライトを造粒すると、造粒前と比較して比表面積で約 1/2、細孔容積は約 2/3 に減少した。これは、CSL により細孔及び粒子境界が塞がれたために減少したものと考えられる。機能紙など、細孔容積を活用した用途にゼオライトを使用する場合は、バインダーの種類や造粒法を更に検討する必要がある。

4.3 ゼオライト原料のタイプ分け

春名ほか¹⁹⁾は、人工ゼオライト原料の鉱物組成と化学組成に関して、 SiO_2 を高含有し結晶度が低く NaOH 処理によりゼオライトと水ガラス成分 (Si) を生ずる原料を A グループとし、 Al_2O_3 を高含有しゼオライト合成時には Si 源を必要とする原料を B グループとして、原料化学組成と合成されるゼオライト種の間

Fig. 7 SSi versus Al concentrations diluted NaOH solution of dissolving PS ash, coal fly ash, Shirasu and meta kaolinite. The PS ash, coal fly ash and Shirasu were classified to S type ($Si/Al < 0.5$), P1 type ($0.5 < Si/Al < 2$) and P2 type ($Si/Al > 2$), respectively. The meta kaolinite that was heated at $950^{\circ}C$ is plotted in P2 type area.

論じている。図7に希 NaOH 溶液に対する石炭灰、シラス、PS 焼却灰、 $950^{\circ}C$ 焼成メタカオリンの Si-Al 濃度図を示す。図中に示した実線は、 $Si/Al = 0.5$ を表す。PS 焼却灰は、春名ほか¹⁹⁾の B グループに分類される。PS 焼却灰の希アルカリに対する溶解性は、実線よりも低 Si 側にプロットされるため、Si に不足する原料と定義することができる。この Si に不足する原料のみを常圧にてゼオライト合成すると、合成不可能かソーダライトが生成する。このような原料を、ここでは S タイプとする。石炭灰、シラスは、春名ほか¹⁹⁾の A グループに分類される。両者の希 NaOH 溶液に対する溶解性は、実線よりも高 Si 側にプロットされるため、Al に不足する原料と定義することができる。この Al に不足する原料を常圧にてゼオライト合成すると NaP1 が生成するので、ここでは P タイプとする。P タイプのゼオライト原料は、単独でゼオライト合成が可能である。すでに、P タイプ原料において、希アルカリ溶液に対する Al 溶解量により生成物重量が大きく異なることを示した。このため、P タイプの中でも Al が大きく不足しない P1 タイプ(石炭灰)と、より Al に不足する P2 タイプ(シラス)に分類することが可能である(図7点線 $Si/Al = 2$)。更に、P1 タイプの中でも、希アルカリ溶液に対する Si, Al の溶解量を細かく観察することで、原料のより細

かな分類・評価が可能である。

この分類方法を用いると、単独でゼオライト合成する場合の生成ゼオライト種と合成量の目安を与えることが可能である。3 M の NaOH 溶液を用いて、石炭灰とシラスのゼオライト合成を行うと、P1 タイプの石炭灰では P 型ゼオライトが生成し反応物重量の 105% 程度の回収量となった。これに対して、P2 タイプのシラスではより低 NaOH 濃度でも P 型ゼオライトが生成するが、ゼオライト回収量は反応物重量の 55% 程度に留まった。この時、反応残液中の Si 濃度は 25 g/L に達する。合成に用いたシラスの約 50% はアルカリ溶液中に溶解している。このことから、希 NaOH 溶液に対する Si、Al の選択溶解性において、Si/Al 比から生成ゼオライト種を特定し、Si、Al の溶解量から生成ゼオライト量を予測できる可能性が高い。

4.4 PS 焼却灰と他の廃棄物の組み合わせによるゼオライトの合成

PS 焼却灰は、Si に不足する S タイプに属し、単独でのゼオライト合成が困難な原料である。S タイプに属する別の原料としては、アルミ精錬過程で生ずる脱水ケーキや廃液がある。また、Si 過剰な P タイプの原料としては、パーライト、ガラスカレット、シリカゲル等がある。S タイプと P タイプに属する原料を任意の割合で混合すれば、ゼオライト合成が可能となり、生成量も増加するはずである。このため、S タイプの PS 焼却灰と P2 タイプのシラスについて混合合成を検討した。両者は固体であり、廃液や脱水ケーキなどからゼオライト合成を行うよりも困難な原料である。このため、両者の合成結果を検討すると、他の原料の組み合わせについても合成の可能性を判断することができる。

ゼオライト合成条件は、原料に対して PS 焼却灰の割合を 0.1, 0.2, 0.5, 0.8 にて混合し、3 M の NaOH 溶液を用いて 4 時間、常圧にて合成した。合成されたゼオライトの X 線回折パターンを図 8 に示す。混合割合 0.1, 0.2 では、主にシラスに由来すると思われる NaP1 が生成した。混合割合 0.1 の場合の CEC 値は 273.6 cmol/kg、細孔容積は 0.2471 mL/g、比表面積は 43.73 m²/g となった。混合割合 0.2 の場合の CEC 値は 237.3 cmol/kg、細孔容積は 0.2252 mL/g、比表面積は 34.54 m²/g となった。1.0 M における Si、Al の選択溶解量を例とすると、PS 焼却灰では Si=0.048 g/L, Al=0.536 g/L (図 2)、シラスでは Si=0.436 g/L, Al=0.101 g/L (図 4) である。混合割合を 0.2 とすると、液中の Si/Al=2.06 となる。NaP1 の Si/Al=1.67 より、液中の Si/Al 比よりも低いことから、NaP1

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of zeolite samples synthesized from mixed PS ash and Shirasu under condition of 3 M NaOH solution for 4 hours. The mixture ratio (PS ash/total) are 0.1, 0.2, 0.5 and 0.8. (S : sodalite, P : NaP1, G : gehlenite, Q : quartz)

が合成されたと考えられる。0.5 及び 0.8 では、ソーダライトが合成された。混合割合 0.5 の場合の CEC 値は 60.5 cmol/kg、細孔容積は 0.2019 mL/g、比表面積は 34.69 m²/g となった。混合割合 0.8 の場合の CEC 値は 65.1 cmol/kg、細孔容積は 0.1989 mL/g、比表面積は 30.88 m²/g となった。PS 焼却灰の混合割合を 0.5 とすると、液中の Si/Al=0.76 となる。この液中の Si/Al 比においては、ソーダライト (Si/Al=1.0) が安定である。

この結果は、単独ではゼオライト合成が難しい PS 焼却灰について、タイプの異なる原料を混合して合成すると、ゼオライト合成が可能となることを示している。更に、各々の希 NaOH 溶液における Si/Al の選択溶解量を検討すると、混合割合とゼオライト種の関係を推定することが可能である。春名ほか¹⁹⁾は、固体原料を混合した後にゼオライト合成する一括処理法と、別々にアルカリ処理した後にゼオライト合成する分別処理法について検討している。それぞれの合成物の CEC 値を比較すると、分別処理法が高い値を示すことを報告している。このため、S タイプと P タイプを別々にアルカリ処理した後ゼオライト合成する方法や、結晶核を添加する方法²⁰⁾などを用いてゼオライト合成を試みると、より多くのゼオライト合成が可能となる。

4.5 PS 焼却灰のゼオライト合成に及ぼす Ca の影響

希 NaOH 溶液に対する選択溶解性を検討すると、非晶質物質と結晶質物質の溶解性の違いから、X 線回折では確認できない非晶質物質の存在を明らかにすることができる。石炭灰とシラスは、可溶性ガラス (非

晶質物質)と数種類の鉱物種(結晶質物質)から構成される。特にシラスは、可溶性ガラスが70~80%を占め、高結晶度の長石類、輝石類、石英は極少量である。より低NaOH濃度でのSi,Alの溶解性の特徴は、系内で最初に合成されるゼオライト種を決定する重要な因子であると考えられる。このため、今回の選択溶解実験では、可溶性ガラスが溶解するNaOH濃度下限値を求めた。石炭灰においては、0.4 M~0.5 Mを境にして、明瞭な可溶性ガラスの溶解傾向が観察された。同様の方法を用いて、100℃、30分の選択溶解性を検討すると、Si,Alの選択溶解性は単純増加傾向を示した。このため、溶解温度を低く(80℃程度)、溶解時間を短く(15分程度)すると、非晶質物質の存在と可溶性ガラスのSi,Al溶解性を正確に把握できることが明らかとなった。シラスにおいては、石炭灰と比較して、可溶性ガラスの明瞭な溶解傾向が確認できない。シラスを構成する可溶性ガラスの溶解性が極めて高いため、80℃、15分の条件でも、NaOH濃度下限値を決定できない。シラスにおいては、0.5 Mと0.8 Mにおいて2つのプラトーが観察できる。これは、シラスを構成する可溶性ガラスの溶解性の差を表しているのかもしれない。

PS焼却灰の化学組成から考えられるメタカオリン量は、およそ30%である。図9に日本粘土学会参考試料JCSS-1101カオリナイト(関白)を950℃にて12時間焼成したメタカオリナイトの希NaOHに対するSi,Alの選択溶解量の変化を示す。PS焼却灰と比較して、Alの溶解量はほぼ同じであるが、Si溶解量

は10倍以上である。950℃焼成後のメタカオリナイトのX線回折パターンからは、ムライトの僅かなピークが確認できることから、メタカオリナイトの一部は、 $3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (カオリナイト) $\rightarrow\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (ムライト) $+4\text{SiO}_2$ (高温型石英) $+6\text{H}_2\text{O}$ で示される分解反応が起きていると考えられる。佐藤ほか²¹⁾は、850℃~950℃で焼成したメタカオリンについて、濃硫酸水溶液による選択溶解性について報告している。これによると、850℃~900℃で焼成したメタカオリナイトは、非晶質 SiO_2 と γ -アルミナからなるスピノーダル的な相分離組織に変化するとしている。950℃焼成では、スピノーダル組織から析出型組織に変化し、Si及びAlの硫酸に対する溶解量は半減するとしている。今回の実験からは、950℃焼成したメタカオリナイトのSiの選択溶解性は非常に高いため、析出型組織への移行はしていない可能性が高い。このため950℃におけるPS焼却灰の構成物は、わずかに生じたムライトとそれに伴う高温型石英、及びスピノーダル組織を呈する非晶質 SiO_2 と γ -アルミナから成るメタカオリナイトである。ムライト及び γ -アルミナのSi,Al選択溶解量は極少量であるが、高温型石英及び非晶質 SiO_2 からのSi溶解量は非常に多いため、Si溶解量が増加したものと考えられる。

PS焼却灰の希NaOH溶液に対するSiの選択溶解量は、構成されるべきメタカオリン量を考慮した場合、非常に少ない。700℃以上で焼成したPS焼却灰ではメタカオリンと共存してライムが存在する。このときのメタカオリンの分解反応は、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (カオリン) $+2\text{CaO}$ (ライム) $\rightarrow\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (ゲーレンナイト) $+ \text{SiO}_2$ (高温型石英) $+2\text{H}_2\text{O}$ で表される。過剰にライムが存在すると、高温型石英とライムが反応して非晶質の珪酸カルシウムが生成し、Si溶解量を半減させるものと考えられる。この反応により可溶性Siが固定されるため、PS焼却灰のSi選択溶解量はメタカオリンの1/10以下となったものと考えられる。

5. 結 論

- 1) Siが不足するPS焼却灰では、Siを添加する方法でゼオライト合成が可能である。3.5 Mメタ珪酸ナトリウムを用いて120℃・2時間の合成条件で、NaP1が最も多く合成され、CECは185 cmol/kgを示した。この値は、石炭灰を原料とする人工ゼオライトの平均的なCEC値に近い値となった。
- 2) 500 mL容と25 L容の攪拌機能付きオートクレーブ反応容器を用いたPS焼却灰のゼオライト合成において、両者ともほぼ同じCEC値及び鉱物

Fig. 9 Changes of Si-Al composition of meta kaolinite dissolved in 0 M, 0.2 M, 0.3 M, 0.4 M, 0.5 M, 0.6 M, 0.8 M and 1.0 M NaOH solutions.

組み合わせを示した。このことから, 500 mL 容反応容器の実験条件は, 25 L 規模の条件にも適用できる。

- 3) 重量比で 10 倍量の 100 g/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用いて Na 型ゼオライトを Ca 型ゼオライトにイオン交換する場合, 30 分を超えるイオン交換時間は逆効果につながる可能性が高い。
- 4) ゼオライト原料に対して, 80℃, 15 分の条件において, 希 NaOH 溶液に対する Si, Al 溶解量を Si-Al 図上にプロットし, S タイプ ($\text{Si}/\text{Al} < 0.5$), P1 タイプ ($0.5 < \text{Si}/\text{Al} < 2$), P2 タイプ ($2 < \text{Si}/\text{Al}$) を定義した。
- 5) Ca が過剰に存在する PS 焼却灰について, 希 NaOH 溶液に対する Si, Al の選択溶解性を検討した結果, Si 溶解量に不足する S タイプに相当することが明らかとなった。
- 6) S タイプである PS 焼却灰に, Si 源として P2 タイプに相当するシラスを一定量混合してゼオライト合成した結果, NaP1 およびソーダライトが合成された。
- 7) 石炭灰, シラスの希 NaOH 溶液に対する Si, Al の溶解量を検討した結果, Si/Al 比から生成ゼオライト種を特定し, Si, Al の溶解量から生成ゼオライト量を予測できることが明らかとなった。
- 8) Ca が過剰に存在する PS 焼却灰では, Ca がゼオライト原料である Si と結合してゼオライト合成を妨げることが明らかとなった。この場合, 過剰な Ca を除去する必要はなく, Si を添加する方法を用いることでゼオライト合成が可能である。

謝 辞

蛍光 X 線測定では, 早稲田大学 米持賢治氏に便宜を図って頂いた。PS 焼却灰は, 富士製紙協同組合 佐藤利直氏, 石炭灰は愛媛大学農学部 篠原郁恵氏, シラスは鹿児島県工業技術センターの手配により入手した。各氏に心から感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 経済産業省令第 53 号, P 60 (1991)
- 2) 製紙スラッジ燃料化等の研究開発, 静岡県工業試験場, 静岡県製紙工業試験場, 1978
- 3) 製紙スラッジ焼却灰の利用, 静岡県製紙工業試験場, 1980
- 4) 製紙スラッジの有効利用対策事業報告書, 静岡県農業推進部農業技術課, 1981
- 5) 長沢博司ほか: 石膏と石灰 233, 32-37 (1991)
- 6) 須藤俊男ほか: 鉱物学雑誌 3, 514-522 (1958)
- 7) Henmi. T.: Clay Science 6, 277-282 (1987)
- 8) Henmi. T.: Plant Nutr. 33 (3), 519-523 (1987)
- 9) 逸見彰男: 化学と生物 29 (12), 768-770 (1991)
- 10) 逸見彰男: 日本土壤肥科学会誌 58(3), 150-152 (1987)
- 11) 安藤生大ほか: 第 45 回粘土科学討論会講演要旨集, 142-143 (2001)
- 12) 齊藤将人ほか: 第 45 回粘土科学討論会講演要旨集, 232-233 (2001)
- 13) 安藤生大ほか: 静岡県富士工業技術センター報告, 第 12 号 (2002) 投稿中
- 14) 富士製紙協同組合 (1994)
- 15) 袖山研一ほか: Journal of the Ceramic Society of Japan 105, 1, 79-84 (1997)
- 16) 袖山研一ほか: Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan 7, 313-322 (2000)
- 17) 男成妥夫ほか: 用水と排水 43(1), 13-18 (2001)
- 18) 辰巳敬ほか: 機能性ゼオライトの合成と応用, シーエムシー, 72-74, 1999
- 19) 春名淳介ほか: 第 45 回粘土科学討論会講演要旨集, 232-233 (2001)
- 20) 安藤生大ほか: 第 44 回粘土科学討論会講演要旨集, 74-75 (2000)
- 21) 佐藤知宏ほか: 第 45 回粘土科学討論会講演要旨集, 116-117 (2001)

(受理: '02.7.11)

ではなくなり、23℃ 50% だけになった。(2)光学試験は、すべて CIE イルミナント C (C 光源) による照明の、積分球を使った拡散照明/0° 受光方式となり、従来の 45° 照明/0° 受光方式のハンター形装置を用いた規格は 2003 年 3 月 31 日をもって廃止、(3)ISO 耐折回数を新たに定義し、従来の耐折回数 の定義は 2003 年 3 月 31 日をもって廃止し、JAPAN TAPPI 試験方法となる予定、(4)灰分試験での灰化温度を従来の 575℃ から 525℃ に変更、などである。ISO/TC 6 (紙パルプ) の P-メンバーとなって以来、ISO 規格の定期見直しで改正の提案ができるようになり、また委員会原案 (CD) に修正意見を出せるなどの強い発言権を得た。作業グループ (WG) へのエキスパート登録を数件行い、作業原案 (WD) の作成段階で日本の主張を反映させられるようになった。これに対応した国内 WG 3 (光学特性) が活動中である。2003 年 11 月に日本で初めて TC 6 国際会議を開催することになった。関係者の方々の御協力をお願いする次第である。JAPAN TAPPI 試験方法は、全面改正を行い、2001 年 4 月に試験方法集 2000 年版として発刊した。

(本文 74 ページ)

製紙用顔料及び填料の熱重量分析

東京大学 大学院農学生命科学研究科 江前 敏晴

熱重量分析により、クレー、二酸化チタン、タルク、炭酸カルシウム及び A 2 コート紙の熱分解温度について測定したところ、クレーは約 350℃ 付近、タルクは約 450℃ 付近から質量減少が始まった。市販 A 2 コート紙に含まれるクレーの分解は 350℃ 付近で始まった。“ISO 1762:2001, Paper, board and pulps—Determination of residue (ash) on ignition at 525℃” で述べられている“クレーは 525℃ では分解しない”という部分は明らかな誤りであることがわかった。炭酸カルシウムは 580℃ 付近から質量減少が始まり、JIS P 8251:2002 で規定されている灰化温度 525℃ ではまったく分解しないことがわかった。従来の灰化温度 575℃ でも分解が起こらないことになるが、マッフル炉の性能上、規格では±25℃ の精度を認めているので、改正で灰化温度を 525℃ に下げたのは妥当であると考えられる。二酸化チタンは 1,000℃ までは質量減少がなかった。

(本文 89 ページ)

ペーパースラッジ焼却灰を用いたゼオライトの合成と評価

静岡県富士工業技術センター 紙リサイクルプロジェクトスタッフ 安藤生大, 齊藤将人,
村松重緒, 日吉公男
愛媛大学 農学部 春名淳介, 松枝直人, 逸見彰男
株式会社大川原製作所 産機装置事業部 福田寿夫

製紙産業の一大拠点である静岡県富士地域では、年間約 100 万 t (水分量約 65%) を越えるペーパースラッジ (PS) が発生している。そして、大部分の PS は減容化のため焼却され、約 20 万 t の PS 焼却灰が発生する。PS は指定副産物に指定されていることから、積極的な有効利用を検討する必要がある。

PS は、セルロース残渣と紙の填料として用いられる炭酸カルシウム、タルク、カオリン等から構成される。これらは、焼却時の熱分解により、炭酸カルシウムは脱炭酸してライムに、カオリンは非晶質 (メタ) カオリンに変化している。これらの一部は、熱合成してゲーレンナイトを形成している。

本研究では PS 焼却灰の化学組成、鉱物組成を明らかにした。更に、ゼオライト原料としての特徴を明らかにするために、石炭灰と火山砕屑物であるシラスについて、希 NaOH 溶液に対する Si, Al の選択溶解性を比較検討し、S タイプ ($\text{Si}/\text{Al} < 0.5$)、P1 タイプ ($0.5 < \text{Si}/\text{Al} < 2$)、P2 タイプ ($2 < \text{Si}/\text{Al}$)

を定義した。

その結果、PS 焼却灰は Si が不足する S タイプに属し、ゼオライト合成を行うためには、別の Si 源を添加する必要があることが明らかとなった。このため、Si 添加量、反応時間、反応温度を変えた合成実験を行い、それぞれの条件で合成されるゼオライト種を検討して、以下に示す合成の基本条件を明らかにした。25 L 反応容器を用いた場合、3.5 M メタ珪酸ナトリウムをアルカリ溶媒とすると、120℃・2 時間の合成条件において、NaP 1 が合成され陽イオン交換容量 (CEC) は 185 cmol/kg を示した。この値は、石炭灰を原料とする人工ゼオライトの平均的な CEC 値に近い値となった。

(本文 94 ページ)