水熱処理によって焼却灰から合成されるゼオライトの生成速度

Synthesis Rate of Zeolite from Incineration Ash by Hydrothermal Treatment Method

福井 国博, 滝口 真弓, 則安 辰典, 吉田 英人

Kunihiro Fukui, Mayumi Takiguchi, Tatsunori Noriyasu, Hideto Yoshida

Received 9 February 2006 ; Accepted 15 March 2006

In the multi-stages synthesis method proposed by our previous study, the generation rate and the crystallization rate constants of zeolites synthesized from coal fly ash and rice husk was calculated. As a result, the generation rate constant of phillipsite is proportional to the initial concentration ratio of silicate ion to aluminate ion in NaOH aqueous solution. However, that of hydroxysodalite increases to the maximum and then decreases to zero with the initial concentration ratio. Furthermore, the crystallization rate constants of both zeolites in an improved Avrami's equation is independent of the initial concentration ratio.

It is also found that the generation behavior and the selectivity of zeolites synthesized with the conventional hydrothermal treatment method can be estimated by the rate constants obtained in the present work.

Keywords : Fly ash, Rice husk ash, Zeolite, Hydrothermal treatment, Rate constant

1. 緒 言

火力発電所等から排出されるフライアッシュの発生量は今後も増加すると予想されており、年間1000万tに達しようとしている¹⁾。排出されるフライアッシュの約50%がセメントなどの建築材料に再利用されているが、その他は埋立処分されている²⁾。

一方、精米工程で排出される籾殻は堅い珪酸質で覆われているために腐敗しにくく、有機資源として再利用することは困難であり、その発生量は年間250万t程度である。このために、大半の籾殻は焼却処分されている。しかし、近年、二酸化炭素の総排出量を抑制するための試みとして、籾殻を燃料とする火力発電所の建設が計画されている。

フライアッシュの有効利用法の一つとして、水熱処理によるフィリップサイトの合成^{3~8)}が提案されている。これまでに筆者らは、原料フライアッシュの性状や水熱処理に用いる水酸化ナトリウム水溶液の濃度

が、ゼオライトの生成速度と結晶相に与える影響についての検討^{9~12)}を行ってきた。また、シリカ成分含有率が低いフライアッシュと籾殻焼却灰から、フィリップサイトのみを選択的に合成する手法などを提案した^{13, 14)}。さらに、未反応のフライアッシュと生成したフィリップサイトを分離し、生成粉体中のフィリップサイト含有率と収率を増加させる新規な方法として、多段抽出を利用した合成手法を提案してきた¹⁵⁾。

多段抽出を利用した合成法では、フライアッシュからの原料溶出過程とゼオライトの生成過程が分離されているために、反応速度論的な解析を容易に行えるという利点がある。そこで本研究では、多段抽出を利用した合成法において、焼却灰から合成されるゼオライトの生成速度定数と結晶化速度定数を算出し、従来の水熱処理法で生成されるゼオライトの生成速度やゼオライト結晶種の選択率を予測することを試みた。

2. 実験方法

中国電力新小野田発電所から排出された2種類のフライアッシュと籾殻焼却灰を原料粉体として使用した。これらフライアッシュの性状をTable 1に示す。Fly ash Aはシリカ成分含有率が高く、Fly ash Aの

広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻
(〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1) TEL 082-424-7715
Department of Chemical Engineering, Graduate School of
Engineering, Hiroshima University
(1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan)

Table 1 Properties of tested fly ash

		Fly ash A	Fly ash B
Component	SiO ₂ (wt %)	61.0	51.0
	Al ₂ O ₃ (wt %)	25.5	37.0
	Others (wt %)	13.5	12.0
Median diameter (μm)		2.0	2.0
Composition			Al ₆ Si ₂ O ₁₃
		SiO ₂	Al ₂ SiO ₅
			SiO ₂

Table 2 Properties of additive rice husk ash

Soluble organic component (%)	5.9
Unburned carbon (%)	0.3
Si (%)	86.5
K (%)	3.7
Ca (%)	1.3
Others (%)	2.3

みを水熱処理した場合には、フィリップサイトのみが選択的に生成することが明らかとなっている¹²⁾。一方、Fly ash B はシリカ成分含有率が低く、Fly ash B のみを水熱処理した場合には、副生成物であるヒドロキシソーダライトがフィリップサイトと共に生成することが明らかとなっている¹²⁾。また、粉殻焼却灰（以下、R.H.A. と略す）は非晶質であり、粉殻火力発電用に粉碎された粉殻を高温、短時間で焼却して得られた焼却灰である。Table 2 に示すように未燃カーボンや水酸化ナトリウム水溶液に溶解しうる有機物の割合が低く、シリカ成分含有率は非常に高くなっている。Fly ash B と R.H.A. の混合物を水熱処理することで、フィリップサイトのみを選択的に合成できることが明らかとなっている¹⁴⁾。

前報¹⁵⁾で提案した多段階合成法の概略を Fig. 1 に示す。フライアッシュ 40.0g から可溶性 Si 種、可溶性 Al 種を 373K の NaOH 水溶液 1.0l 中に 1.0 時間溶出させ (1st step)、未溶出のフライアッシュをプフナー漏斗によって分離し、得られた溶液のみを同一条件で 12 時間水熱処理を行った (2nd step)。なお、Fly ash B を原料とする場合には、ヒドロキシソーダライトの副生を抑制するため R.H.A. を適宜添加した。反応圧力は 1.0×10^5 Pa、攪拌装置の回転速度は 250rpm で一定とし、NaOH 水溶液の濃度は 1.5 ~ 3.0mol/l 変化させて水熱処理を行った。反応終了後、常温となるまで反応器を大気中で放冷し、懸濁液を濾過した。濾

Fig. 1 Scheme of phillipsite synthesis from the fly ash

過によって分離された生成粉体を蒸留水で十分に水洗した後、393K で 48 時間乾燥させた。

得られた生成粉体の性状は、アンモニウムイオン平衡吸着量と結晶構造から評価した。アンモニウムイオン濃度はイオンメーター (Horiba, F23) を用いて測定し、結晶構造は X 線回折装置 (Rigaku, RINT-2000) を用いて測定した。また、水熱処理液 (NaOH 水溶液) 中の Si 種及び Al 種の濃度を原子吸光測定装置 (Shimadzu, AAG-6400G) で測定し、この値を可溶性 Si 種濃度、可溶性 Al 種濃度とそれぞれ見なした。

3. 実験結果及び考察

Fly ash B を 2.0mol/l NaOH 水溶液で 1.0 時間溶解、分離後、R.H.A. 添加量を変化させて溶液のみで水熱処理を行った。この時に得られた生成粉体のフィリップサイト [020] 面ピーク強度、ヒドロキシソーダライト [110] 面 (面間隔 6.3 Å) ピーク強度およびアンモニウムイオン平衡吸着量、生成質量と R.H.A. 添加量の関係を Fig. 2 に示す。添加量が増加するにしたがって、フィリップサイトのピーク強度、平衡吸着量は単調に増加し、純粋なフィリップサイトが示す値より若干低い値で一定となっている。これは、添加した R.H.A. 中の未燃カーボンなどの不溶性成分が生成

Fig. 2 XRD peak intensity and mass of synthesized zeolite and adsorption mass of NH₄⁺ as a function of additive rice husk ash mass (2.0mol/l NaOH aq., Fly ash B)

(a) Aluminate ion

(b) silicate ion

Fig. 3 Change in ion concentration with treatment time for various additive R.H.A. mass (2.0mol/l NaOHaq.)

粉体中に混入しているためであると考えられる。また、ヒドロキシソーダライトのピーク強度は単調に減少し、零となっている。また、添加量に伴って、粉体の生成質量は増加し、添加量 10g 以上ではほぼ一定となっている。

R.H.A. 添加量を変化させて溶液のみを水熱処理した時、すなわち、2nd step における水熱処理液中の可溶性 Si 種濃度 C_{Si} 、可溶性 Al 種濃度 C_{Al} と処理時間の関係を Fig. 3 に示す。可溶性 Al 種濃度は指数関数的に単調に減少している。また、R.H.A. 添加量が増加するほど、可溶性 Al 種濃度の減少割合が増加することが分かる。さらに、いずれの場合も図中の近似線で表される次式によって、可溶性 Al 種濃度の変化は充分記述できることが確認できる。

$$C_{Al} = C_{Al0} e^{-kt} \quad (1)$$

但し、 C_{Al0} は可溶性 Al 種の初期濃度 (60.5 mol/m^3)、 t は水熱処理時間、 k は定数をそれぞれ表す。

一方、可溶性 Si 種は、R.H.A. を添加した場合、処

理開始直後に濃度が増加した後に単調に減少している。これは、添加した R.H.A. が処理開始直後に水熱処理液中に溶解するためであると考えられる。しかし、R.H.A. の溶解による可溶性 Si 種濃度の増加は短時間に限られていることから、本処理 (2nd step) は回分反応と見なしでも差し支えないと考えられる。

フィリップサイトおよびヒドロキシソーダライト 1mol がアルミネートイオンとシリケートイオンから生成する場合、以下の量論関係が成立すると考えられる¹⁰⁾。

また、可溶性 Al 種濃度が Eq. (1) で近似できた点と、可溶性 Al 種が反応限定成分である点から、フィリップサイトとヒドロキシソーダライトの生成速度は可溶性 Al 種濃度に比例すると考えられるので、次式が得られる。

$$\frac{dM_{Ph}}{dt} = k_{Ph} C_{Al} V \quad (4)$$

$$\frac{dM_{Hy}}{dt} = k_{Hy} C_{Al} V \quad (5)$$

但し、 V は水熱処理液の体積、 k_{Ph} 、 k_{Hy} はフィリップサイトおよびヒドロキシソーダライトの生成速度定数、 M_{Ph} 、 M_{Hy} はフィリップサイトおよびヒドロキシソーダライトの生成量をそれぞれ表す。なお、生成量には、アモルファス状態のゼオライト前駆体と、結晶化したゼオライトが含まれていると見なす。したがって、可溶性 Al 種濃度、可溶性 Si 種濃度は次式によって与えられる。

$$C_{Al} = C_{Al0} e^{-(6k_{Ph} + 3k_{Hy})t} \quad (6)$$

$$C_{Si} = C_{Si0} - 10 \frac{M_{Ph}}{V} - 3 \frac{M_{Hy}}{V} \quad (7)$$

但し、 C_{Si0} は可溶性 Si 種の初期濃度であり、フライアッシュから溶出した可溶性 Si 種と添加した R.H.A. の溶解に起因する可溶性 Si 種の総和の濃度と定義した。

Eq. (1) と Eq. (6) から Eq. (8) が得られ、Fig. 3 (a) に示した近似線と、水熱処理を 12 時間行った時のフィリップサイトとヒドロキシソーダライトの生成質量の比を用いて k_{Ph} 、 k_{Hy} を算出した。

Fig. 4 Dependence of rate constants k_{ph} , k_{hy} on initial concentration ratio of anion C_{SiO}/C_{AlO}

$$k = 6k_{ph} + 3k_{hy} \quad (8)$$

算出した k_{ph} , k_{hy} と可溶性 Si 種の初期濃度と可溶性 Al 種の初期濃度の比の関係を Fig. 4 に示す。 k_{ph} は初期濃度比に比例して増加しているのに対し、 k_{hy} は初期濃度比に伴って増加した後に減少し、初期濃度比 2.5 以上で零となっている。なお、Fig. 3 (b) 中の近似線は Eq. (7) から算出した結果である。

算出した k_{ph} , k_{hy} の値を用いて、フィリップサイトとヒドロキシソーダライトの質量総計を水熱処理 12 時間における質量総計で規格化した値の経時変化を推算した結果を、実験値と共に Fig. 5 に示す。フィリップサイトのみが生成する初期濃度比においても、フィリップサイトとヒドロキシソーダライトが生成する初期濃度比においても、生成質量の変化挙動を十分再現できていることが確認できる。

また、Fig. 6 には、初期濃度比を変化させて 12 時間水熱処理を行った時の、フィリップサイトとヒドロ

Fig. 5 Change in normalized zeolites mass with treatment time for experimental results and calculated ones

Fig. 6 Calculated total mass of zeolites and experimental ones synthesized under various initial concentration ratio (NaOHaq. = 1.0L, Treatment time = 12h)

キシソーダライトの生成質量総計の実験値と計算値の比較を示す。12 時間の水熱処理で得られる全ゼオライト質量もある程度の精度で予測できていることが分かる。

次に、生成したアモルファスゼオライト前駆体が結晶化する過程について検討する。結晶化挙動を示す一般式として、次式で表される Avrami の式がある。

$$X = 1 - \exp(-k_c t^n) \quad (9)$$

ここで、 X は結晶化度、 k_c , n は定数を表す。

Avrami の式は、一定量のアモルファスが結晶化する過程を表す式であり、逐次アモルファスゼオライト前駆体が生成するような本対象にそのまま適用することはできない。そこで、微小時間 $t_{i-1} \sim t_i$ に生成したアモルファスゼオライトの生成量を M_i とし、これが平均時間 $\bar{t}_i = (t_{i-1} + t_i)/2$ から結晶化を開始すると考えると、結晶化したゼオライトの生成量 W は次式で与えられる。

$$W = \sum_{i=1}^{\infty} M_i \{1 - \exp(-k_c \bar{t}_i^n)\} \quad (10)$$

12 時間以上の水熱処理を行った場合でも、XRD ピーク強度とアンモニウムイオン平衡吸着能の増加が認められないことから、12 時間の水熱処理で得られる生成粉体が完全に結晶化していると仮定することで、結晶化度 X を算出することができる。

12 時間の水熱処理で得られる生成粉体のピーク強度で規格化することによって算出した生成粉体の結晶

(a) Phillipsite

(b) Phillipsite & Hydroxysodalite

Fig. 7 Change in normalized mass of Phillipsite and Hydroxysodalite crystal with treatment time

化度と、水熱処理時間の関係を **Fig. 7** に示す。なお、図中の近似線は Eq. (10) によって実験結果をフィッティングした結果である。近似線は結晶化度の経時変化を再現できており、この近似線からフィリップサイト、ヒドロキシソーダライトそれぞれについて、定数 k_c , n を求めた。なお、算出した定数 k_c , n は、それぞれ図中に示す通りであり、 k_c , n 共に初期濃度比にかかわらず、一定の値となった。

次に、異なる濃度の NaOH 水溶液で同様の実験を行った時の実験結果に上記の解析手法を適用し、速度定数の NaOH 濃度依存性について検討を行った。NaOH 水溶液を変化させた場合における k_{Ph} , k_{Hy} と可溶性 Si 種の初期濃度と可溶性 Al 種の初期濃度の比の関係を **Fig. 8** に示す。 k_{Ph} は初期濃度比に比例して増加しているのに対し、 k_{Hy} は初期濃度比に伴って増加した後減少し、零となっている。さらに、NaOH 濃度が高いほど、 k_{Ph} の値は大きく、また、 k_{Hy} については、最大値を取る初期濃度比および零となる初期濃度比共に大きくなる傾向が見られる。

NaOH 水溶液濃度とフィリップサイトおよびヒドロキシソーダライトの結晶化速度に関する定数 k_c , n

(a) Phillipsite

(b) Hydroxysodalite

Fig. 8 Reaction rate constants k_{Ph} , k_{Hy} as a function of concentration ratio C_{SiO}/C_{AlO} for various NaOH concentrations

の関係を **Fig. 9** に示す。フィリップサイト、ヒドロキシソーダライトいずれの場合も、 k_c の値は NaOH 濃度の増加に伴い、急速に増加するのに対し、 n の値は NaOH 濃度によらず、ほぼ一定となっている。しかし、フィリップサイトの方が、 k_c の値の NaOH 濃度依存性は大きくなっている。

これまでに算出してきた各ゼオライトの生成速度定数と結晶化速度定数を用いて、従来の水熱処理法で生成されるゼオライトの生成速度やゼオライト結晶種の選択率を予測することを試みる。従来の水熱処理法では固液分離を行わないので、フライアッシュの溶解とゼオライトの生成が同時に進行する。しかし、従来の水熱処理法では可溶性 Al 種濃度が水熱処理開始後 90 分で最大となることが、これまでの研究で明らかとな

Fig. 9 Relationship between NaOH concentration and constants k_c and n in improved Avrami's equation

っており⁹⁻¹²⁾、90分まではフライアッシュの溶解のみが、90分以降はゼオライトの生成のみが生じていると見なすことができると考えられる。このように近似することで、90分における可溶性Si種濃度と可溶性Al種濃度の比に基づいて、生成速度定数と結晶化速度定数を決定できる。また、90分における可溶性Si種濃度と可溶性Al種濃度は、フライアッシュからの

(a) Fly ash B + R.H.A.

(b) Fly ash A

Fig. 10 Change in normalized mass of Phillipsite crystal with treatment time for the conventional hydrothermal treatment method

Fig. 11 Comparison between calculated selectivity of zeolite and experiment one under various conditions for conventional hydrothermal treatment method (NaOH aq. = 2.0 mol/l, Treatment time = 12h)

溶出速度定数等によって算出できる。算出方法の詳細は前報を参照されたい¹²⁾。

Fly ash A 40.0g および Fly ash B 31.8g に R.H.A. 8.2g を添加したものを 2.0 mol/l NaOH 水溶液を用いて従来法で水熱処理した時の、フィリップサイト結晶量と水熱処理時間の関係を予測した結果を実験値と共に Fig. 10 に示す。いずれの場合も、若干の差異は認められるものの、ほぼ実験結果を予測できていることが確認できる。よって、多段抽出を利用した合成法において導出した定数を用いて、従来の水熱処理法におけるフィリップサイト結晶の生成挙動を予測できると言える。

Fly ash A および Fly ash B に様々な割合で R.H.A. を添加したものを 2.0 mol/l NaOH 水溶液を用いて 12 時間従来法で水熱処理した時に得られる生成粉体中のフィリップサイトとヒドロキシソーダライトの割合を予測し、90 分における可溶性 Si 種濃度と可溶性 Al 種濃度の比で整理した結果を実験結果と共に Fig. 11 に示す。90 分における可溶性 Si 種濃度と可溶性 Al 種濃度の比が増大するにつれて、フィリップサイトの選択率が増加する一方、ヒドロキシソーダライトの選択率が減少していることが分かる。また、予測結果は充分に実験結果を再現できていると言える。よって、従来の水熱処理法でフライアッシュから生成されるゼオライト種を、本手法によって予測可能であることが分かる。

4. 結 論

1) フィリップサイトの生成速度定数 k_{ph} は初期濃度

比に比例して増加するのに対し、ヒドロキシソーダライトの生成速度定数 k_{Hy} は初期濃度比に伴って増加した後に減少する。

- 2) フィリップサイトおよびヒドロキシソーダライトの結晶化速度定数 k_c , n は共に初期濃度比にかかわらず、一定の値となる。
- 3) NaOH 濃度が高いほど、 k_{ph} の値は大きくなり、 k_{Hy} の値が最大となる初期濃度比および零となる初期濃度比は大きくなる。
- 4) フィリップサイト、ヒドロキシソーダライトい

れの結晶化速度定数 k_c の値も、NaOH 濃度に伴い、急速に増加するのに対し、 n の値は NaOH 濃度にかかわらず、一定となる。

- 5) 多段抽出を利用した合成法において算出したゼオライトの生成速度定数と結晶化速度定数を用いて、従来の水熱処理法で生成されるゼオライトの生成速度やゼオライト結晶種の選択率を予測することが可能である。

[謝辞] 本研究は、「科学研究費補助金 若手研究 (B)」の支援を受けて行われた。

Nomenclature

C_{Al} : aluminate ion concentration	(mol/m ³)	M_{ph} : mole of phillipsite	(mol)
C_{Al0} : initial aluminate ion concentration	(mol/m ³)	n : crystallization constant of zeolite in Avrami's equation	(-)
C_{Si} : silicate ion concentration	(mol/m ³)	t : time	(s)
k_c : crystallization constant of zeolite in Avrami's equation	(-)	V : volume of NaOH aqueous solution	(m ³)
k_{Hy} : generation rate constant of hydroxysodalite	(s ⁻¹)	W : mole of crystallized zeolite	(mol)
k_{ph} : generation rate constant of phillipsite	(s ⁻¹)	X : degree of crystallinity	(-)
M_{Hy} : mole of hydroxysodalite	(mol)		

References

- 1) Kankyou Gijyutsu Kyokai and Nihon Fly Ash Kyokai ed.: "Coal Ash Handbook", pp. II-4 (1995)
- 2) Kankyou Gijyutsu Kyokai and Nihon Fly Ash Kyokai ed.: "Coal Ash Handbook", pp. II-219 (1995)
- 3) Haruna, J.: "Japan Patent", 01-24014 (1989)
- 4) Touyama, Y., K. Katayama and M. Meguro: "NH₄⁺-Adsorption Characteristics of Zeolites Synthesized from Fly Ash", *J. Chem. Soc. Japan*, **2**, 136-140 (1996)
- 5) Querol, X., F. Plana, A. Alastuey and A. Lopez-Soler: "Synthesis Na-zeolites from fly ash", *Fuel*, **76**, 793-799 (1997)
- 6) Scott, J., D. Guang, K. Naeramitarnasuk, M. Thabuo and R. Amal: "Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash for the Removal of Lead Ions from Aqueous Solution", *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, **77**, 63-69 (2002)
- 7) Tanaka, H., Y. Sasaki and R. Hino: "Formation of Na-A and -X zeolites from solutions in conversion of coal fly ash to zeolites", *Material Research Bulletin*, **37**, 1873-1884 (2002)
- 8) Penilla, RP., AG. Bustos and SG. Elizalde: "Zeolite synthesized by alkaline hydrothermal treatment of bottom ash from combustion of municipal solid wastes", *J. Am. Ceramic Soc.*, **86**, 1527-1533 (2003)
- 9) Fukui, K., H. Yoshida, H. Sakaguchi and M. Arita: "Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash Prepared by Hydro-thermal Treatment Method and Effect of Particle Size on its Reaction Mechanism", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **25**, 987-992 (1999)
- 10) Fukui, K., M. Kinugawa, T. Nishimoto and H. Yoshida: "Effect of Fly Ash Content on Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash Prepared by Hydro-thermal Treatment Method", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**, 155-160 (2002)
- 11) Fukui, K., T. Nishimoto, M. Takiguchi and H. Yoshida: "Effects of NaOH Concentration on Zeolite Synthesis from Fly Ash with a Hydrothermal Treatment Method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **40**, 497-504 (2003)
- 12) Fukui, K., M. Kinugawa, T. Nishimoto and H. Yoshida: "Selective Synthesis of Phillipsite from Fly Ash of Low Silica Content by Hydro-thermal Treatment", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **29**, 299-304 (2003)
- 13) Yoshida, H., K. Fukui: "Japan Patent", 2002-356322 (2002)
- 14) Fukui, K., M. Takiguchi, M. Ugumori, T. Noriyasu and H. Yoshida: "Phillipsite Selective Synthesis from Fly Ash and Rice Husk Ash Prepared by Hydrothermal Treatment", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **41**, 738-744 (2004)
- 15) Fukui, K., M. Takiguchi, T. Noriyasu and H. Yoshida: "Improvement in the Purity and Yield of Phillipsite Synthesized from Incineration Ash with Multi-stages Synthesis Method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **42**, 31-38 (2005)