

石炭灰廃棄物を原料にするゼオライトおよびその関連鉱物の 合成

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	逸見, 彰男
巻/号	58巻3号
掲載ページ	p. 378-380
発行年月	1987年6月

石炭灰廃棄物を原料にするゼオライト およびその関連鉱物の合成

逸見 彰 男*

キーワード 石炭灰, フライアッシュ, ゼオライト,
土壌改良資材, 水処理剤

1. 緒言

微粉炭等の石炭を燃料として用いる火力発電所等は多量の燃焼灰を廃棄物として生み出している。統計によると、わが国には現在約 40 基ほどの火力発電所があり、ここから排出される石炭灰の量は概算で毎年 205 万トンほどにもものぼっている¹⁾。今後建設される石炭火力発電所から放出される灰も加わり、廃棄石炭灰は量的にますます増加してくることが予想される。石炭灰の大部分は固体廃棄物として灰捨て地に投棄し、埋立用に廃棄処分する以外にはほとんど処理法がない。しかし、最近では灰捨て地の確保に困難をきたしており²⁾このような処分方法には問題が生じている。この問題を緩和するためにも、また、廃棄物の再資源化をはかるためにも、石炭灰を利用する技術を開発することは、必要である。

石炭灰は大部分、石炭に含まれていた無機質成分が燃焼の後に酸化物などとして残ったものからなっている。れき青炭とか、かっ炭というような炭種の違いによって、化学組成に多少の相違はあるが、おもな成分はケイ酸 (SiO_2) および酸化アルミニウム (Al_2O_3) で、それぞれ、40~65% および 25~40% ぐらい含まれている³⁾。さらに、マイナーな成分として、少量の酸化第二鉄 (Fe_2O_3) (5~10%) が存在し、これに微量のマグネシウム、カルシウム、リン、チタンなどの酸化物がきょう雑している³⁾。これらの成分は石炭の燃焼時に熔融するので、石炭灰中にガラス質となって存在している。換言すれば、石炭灰は不純物を含んだケイ酸アルミニウム質ガラスであるとみなしてよい。これに近いものとして天然には火山灰中のガラス (火山ガラス) がある。火山ガラスはアルカリ処理によってゼオライトあるいはゼオライト様物質に変化することがわかっている⁴⁾。ここでは、性状が火山ガラスに類似している石炭灰を原料に使って、いろいろな産業分野で重要な材料、資材となっているゼオラ

イトおよびその類縁鉱物を合成することを試み、あわせて、産業廃棄物処理問題を解決する一方法を作りあげることを目指した。

2. 試料および実験方法

供試試料として用いた石炭灰は、火力発電所の煙道の気流中から採取した灰である。反応性の高い粒径の小さいものを集めるために、この灰を $44 \mu\text{m}$ の網フルイでふるって通過する部分 (以下、フライアッシュと呼ぶ) を選んだ。なお、石炭灰試料は、住友化学新居浜工場技術部の西川晶氏よりいただいた。ここに、厚くお礼申し上げます。実験は、次の合成条件で行った。フライアッシュ 20 g を 500 ml 容の三角フラスコに取り、これに 3.5 M 水酸化ナトリウム水溶液を 160 ml 加えスラリーとした。第 1 図に示したように、三角フラスコに還流冷却管を取り付け、ホットプレート上でスラリーを 80~90 °C にて 3 から 24 時間まで加熱し反応させた。反応後、過剰に残っている水酸化ナトリウムを水で洗浄除去し、風乾して粉末を得た。この粉末試料を X 線回折法および赤外吸収スペクトル法で分析し、反応生成物を調べた。

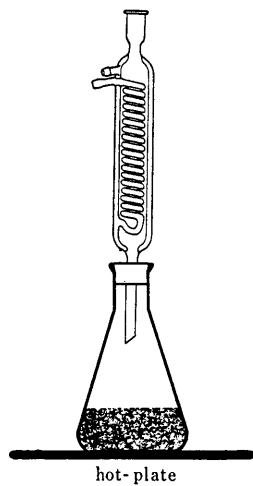
3. 実験結果および考察

原料のフライアッシュおよび 24 時間反応させた生成物について、粉末無配向法で測定した X 線回折パターンを第 2 図に、シュウ化カリウム錠剤法にて測定した赤外吸収スペクトルを第 3 図に示した。第 2 図の a は、フライアッシュから得た回折パターンで、 3.5 \AA 付近に最大強度をもつ幅広い回折帯を示している。これより、フライアッシュはほとんど非晶質であることが確認できる。また、第 3 図の a の吸収スペクトルは、Si-O 伸縮振動に起因するブロードな吸収帯が 1000 ないし 1100 cm^{-1} 近くに現われており、フライアッシュが主としてケイ酸塩ガラスからなっていることを反映している。これに対して、反応生成物の回折パターン (第 2 図の b) には、いくつもの鋭い回折ピークが出現しており、結晶性の物質が生じていることがわかる。ピークの相対強度およびピーク位置から読み取った結晶面間隔 (d 値) を、Inorganic Index to the Powder Diffraction File⁵⁾ に照らし合わせたところ、この生成物はソーダライトあるいは水和ソーダライトであることがわかった。赤外吸収スペクトル (第 3 図の b) も、ソーダライトの吸収スペクトル⁶⁾ にほとんど一致している。なお、スペクトルは示していないが、 3400 cm^{-1} 付近の OH 伸縮振動領域および 1640 cm^{-1} 付近の H_2O 変角振動領域にも吸収が認められたことから、生成物中には水和ソーダライトも含まれていると考えてよい。ソーダライトは、準チョウ石類に分類されゼオライト骨格構造の代表的な化学構造

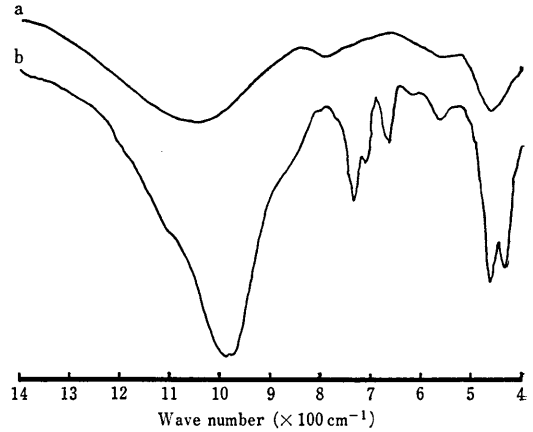
* 愛媛大学農学部 (790 松山市樽味 3-5-7)

昭和 61 年 9 月 12 日受理

日本土壤肥科学雑誌 第 38 巻 第 3 号 p. 378~380 (1987)

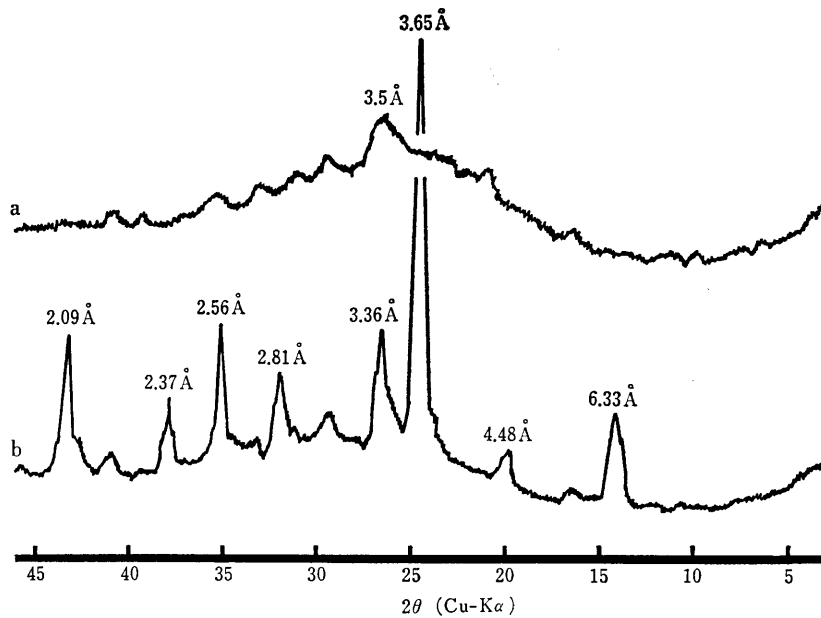


第1図 合成実験に使用した装置の概略図



第3図 フライアッシュ試料および反応生成物の赤外吸収スペクトル

a, フライアッシュ試料; b, 反応生成物.



第2図 フライアッシュ試料および反応生成物のX線回折パターン

a, フライアッシュ試料; b, 反応生成物.

を有しているが、化学組成が $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ で表されるように水（いわゆる、ふっ石水）を含んでいないためにゼオライトではなく⁷⁾、ゼオライトと類縁関係にある鉱物である。水和ソーダライトは、そのX線回折パターンはソーダライトのそれとほとんど同じであり、ソーダライトとほぼ同様の構造をもっているが、結晶格子の空洞

には水分子が存在している。この水は、加熱または減圧することによって結晶格子の構造を破壊することなしに、一部あるいは全部がかなり容易に脱水される⁷⁾。このことから水和ソーダライトはゼオライトの一種である。

ゼオライトは、テクトケイ酸塩構造をとっている。つまり、 SiO_4 四面体と、この四面体のSiに代わって

Al の置換した AlO_4 四面体とが基本構成要素となつて、構造が組み立てられている。4 配位の Al を含む AlO_4 四面体のところに永久的負荷電が発生するため、一般的にゼオライトは高い陽イオン交換能をもっており、その交換容量は pH に依存しない。そこで、反応生成物の陽イオン交換容量 (CEC) を和田と岡村の方法⁹⁾によって測定したところ、10 時間反応させて得られた生成物では 250 me/100 g で、24 時間反応物では 362 me/100 g であった。一方、フライアッシュ試料の CEC は 14 me/100 g であった。アルカリと 24 時間反応させることで、フライアッシュの CEC は約 26 倍にも増大することがわかる。10 時間反応物の CEC がそれほど大きくないのは、ゼオライト化がまだあまり進行していないためであろう。事実、X線回折パターンおよび赤外吸収スペクトルから、10 時間しか反応させなかった試料には、ソーダライトあるいは水和ソーダライトは少量しか生じていないことが示された。純粋なソーダライトの CEC は 920 me/100 g⁹⁾ と大きい値であるので、反応が完結すれば 24 時間反応物よりもさらに大きい CEC をもつ生成物の合成も可能であると考えられる。

ここで得られたフライアッシュからの合成物が、大きな CEC を有していることは、この合成物を土壤改良資材として活用できるのではないかとの考えに導く。ゼオライト系の資材は、栃木県産大谷石などのゼオライト質凝灰岩を粉碎して作っており、CEC が 130~150 me/100 g と塩基の吸着保持力の大きいことが、この資材の土壤改良効果の基になっている¹⁰⁾。本実験の反応生成物は、凝灰岩の粉末に比べて 2 倍以上もの CEC をもっており、土壤に施用すれば大きな改良効果を発揮するであろうことが予期できる。また、この生成物の高い CEC を利用

することによって、汚水や廃水中の NH_4^+ の除去などを行うための陽イオン無機交換体ないしは吸着剤として水処理にも用いることができると思われる。

本研究の結果は、資源あるいはエネルギー供給源として石炭を使用する場合、必然的に産出される廃棄石炭灰を、有用資材としてうまく利用するための道を開くとともに、廃棄物処理という観点から環境保全にも役立つものと期待できる。

文 献

- 1) 早川千尋・小方道照・峰岸慎治・村林真行・松野武雄：石炭フライアッシュ中の炭素の特性，横浜国大環境研紀要，11，53~68 (1984)
- 2) 玉貫 滋：石炭灰とその資源化技術，石炭技研，20，1~8 (1980)
- 3) 野崎文男：石炭灰および改質石炭灰の NO 還元反応に対する触媒活性，「環境科学」研究報告集，B157-R32-3，33~36 (1982)
- 4) 須藤俊男・松岡正近：アルカリ塩類溶液による火山ガラスの結晶化，鉱物学雑誌，3，514~522 (1958)
- 5) SMITH, J.V.: Inorganic Index to the Powder Diffraction File, ASTM Publication, PD 1S-171, 529~555 (1967)
- 6) GADSDEN, J.A.: Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds, p. 232, Butterworth, London (1975)
- 7) 桐山良一：ゼオライトの構造，化学と工業，21，61~69 (1968)
- 8) WADA, K. and OKAMURA, Y.: Electric Charge Characteristics of Ando Al and Buried Al Horizon Soils. *J. Soil Sci.*, 31, 307~341 (1980)
- 9) 加藤忠蔵：ゼオライトのイオン交換と吸着特性，化学と工業，21，79~89 (1968)
- 10) 江川友治：ゼオライトの農業的利用，粘土科学，2，46~53 (1963)