

# 高温高圧下の水熱処理法による磁器屑からのゼオライト合成とその脱臭性能

井上 宮雄

(平成 29 年 12 月 9 日査読受理日)

## Zeolites synthesis from porcelain fine by a hydrothermal method under high temperature and high pressure conditions and their deodorization ability

INOUE, Miyao

(Accepted for publication 9 December 2017)

### 要約

磁器粉末を 100, 150, 200 °C で 1 ~ 3 mol/L の NaOH 溶液で 24 時間の水熱処理を行うことにより, フィリップサイト型およびアナルサイム型のゼオライトを合成できることが分かった. 100 °C で 1 mol/L の NaOH 溶液での場合を除いて, 100 °C および 150 °C でフィリップサイト型ゼオライトが得られた. これらの条件下で得られた生成物は, フィリップサイト型ゼオライトと, 原料中にも存在していた結晶性 SiO<sub>2</sub> およびムライトを含む磁器屑との混合物であった. 生成物中のフィリップサイト型ゼオライトの割合は, 100 °C から 150 °C への温度上昇に伴って増加し, CEC は市販の天然ゼオライトより高かった. 200 °C ではアナルサイム型ゼオライトが得られたが, 結晶性 SiO<sub>2</sub> とムライトは生成物中では除去されていた. 酢酸, 酢酸エチル, 酢酸ブチルの吸着試験結果から, フィリップサイト型ゼオライトは吸着剤として, 特に酢酸に対して, アナルサイム型ゼオライトよりも優れていることが示された.

### Abstract

Porcelain fines were treated with 1-3 mol/L NaOH solutions by a hydrothermal method at 100, 150, and 200 °C for 24 h. It was found that phillipsite-type and analcime-type zeolites can be synthesized. Phillipsite-type zeolites were obtained at 100 and 150 °C except for 1 mol/L NaOH solution at 100 °C. The products obtained under these conditions were mixtures of phillipsite-type zeolite and the raw porcelain fine including crystalline SiO<sub>2</sub> and mullite. The fraction of phillipsite-type zeolite in the product increased along with increasing temperatures of 100 °C to 150 °C, and CECs of the products were higher than those of natural zeolites available on the market. At 200 °C, however, analcime-type zeolites were obtained, but crystalline SiO<sub>2</sub> and mullite were removed from the products. From the result of adsorption experiments against vapors of acetic acid, ethyl acetate, and butyl acetate, phillipsite-type zeolite was shown to be superior to analcime-type zeolite as an adsorbent, especially against acetic acid.

キーワード: ゼオライト合成, 磁器屑, 水熱処理, 脱臭性能

Key words: zeolite synthesis, porcelain fine, hydrothermal treatment, deodorization ability

### 1. はじめに

平成 26 年度の一般廃棄物における陶磁器類等の発生量は 100 万トン排出されており, その内の約 96 % が最終処分場に埋め立てられている<sup>1)</sup>. また, 磁器を生産する過程で排出される磁器屑も産業廃棄物として大量に発生し, その廃棄処分に多大な努力が払われている. これら磁器屑を回収して再度磁器として再生するリサイクルが行われてい

るが全量再利用するには至っていない. そこで磁器屑から新たな機能性物質を創製する試みも行われており, 触媒や環境浄化材として活用できるゼオライトへの合成反応が報告されている<sup>2-3)</sup>. ゼオライトは, その骨格構造である Si の一部が Al に置換したアルミノシリケートであり, 分子オーダー (3~10 Å 程度) の細孔が規則的に配列した構造を持つ多孔質物質である. この構造的な特徴により立体選択的な吸着作用が示され, 分子ふるいとしての機能を有する. 一般に, 耐熱性が高く, 化学的にも安定なものが数多

く得られることから、様々な分野において固体酸触媒、分離吸着剤、イオン交換剤などとして利活用されている。

本報告では、磁器屑からゼオライトへの合成を高温高压下における条件で行い、得られた生成物について検討した。また、それらの脱臭性能を評価するため、臭気成分である酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチルを用いてガス吸着実験を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試試料

市販されている美濃焼皿を金属製乳鉢に入れて粉碎し、0.254 mm のフルイ目を通過したものを実験試料とした。

### 2.2 ゼオライト合成

図1に合成スキームのフローチャートを示す。磁器屑粉末 3 g をテフロン製容器に入れ、それに所定の濃度 (1, 2, 3 mol/L) の水酸化ナトリウム水溶液を 30 mL 加えた。その後、オートクレーブを用いて所定の温度 (100, 150, 200°C) で 24 時間水熱反応を行った。このときの飽和水蒸気圧は、101 kPa (100 °C), 476 kPa (150 °C), 1555 kPa (200°C) となる。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 ADVANTEC 製 No.2 ろ紙を用いて吸引ろ過した。ろ過によって分離された粉体を蒸留水で十分に洗浄した後、120 °C で乾燥させた。

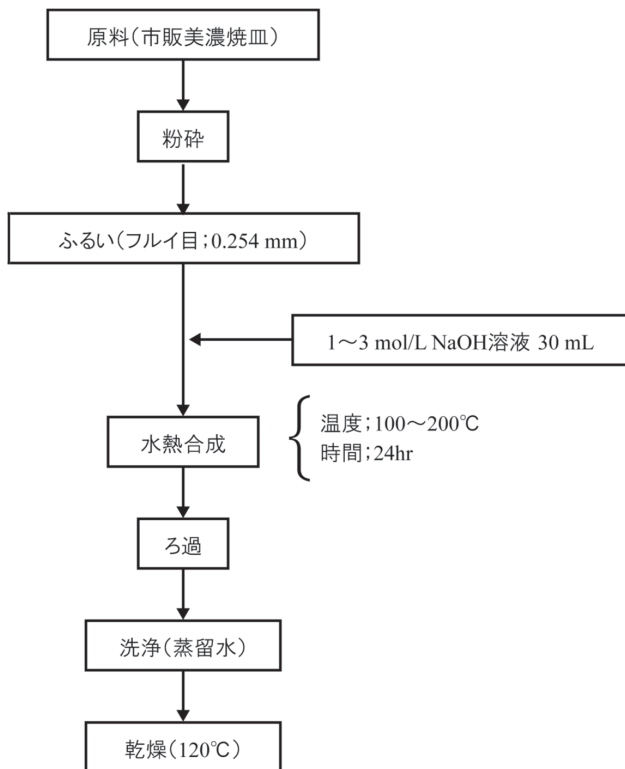


図1 合成フローチャート

### 2.3 生成物の物性評価

得られた生成物中の結晶性物質の同定は、X線回折装置 (Rigaku 製 X線回折装置 MiniFlex600) を用いた。CEC (陽イオン交換容量) の測定は、迅速型ショーレンベルガー法を用いて行った<sup>4)</sup>。この方法では、測定試料に対してアンモニウムイオンの吸着、洗浄、抽出の操作を行った後、抽出液中のアンモニウムイオン濃度をインドフェノール青吸光度法で測定し、CEC を求めた。

### 2.4 脱臭試験

脱臭試験の装置図を図2に示す。臭気物質は特級試薬の酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチルを使用した。臭気測定はポータブル型金属酸化物半導体式においセンサー XP-329m (新コスモス電機株式会社製) を使用した。においセンサーとデシケーターを三方コックとテフロン製チューブでつなぎ、2本のチューブのうちの1本に実験試料 0.1 g を入れる。においセンサー内に吸引ポンプが装備されているので、この吸引力によりデシケーター内で発散した臭気が、においセンサーに吸引されて計測される。臭気物質 5  $\mu$ L または 10  $\mu$ L を浸み込ませたろ紙をデシケーター内に置き、コックを試料が無いチューブの方に回し、センサーの値が安定するまで放置した。センサーの値が安定した後、三方コックを試料があるチューブの方に回し、センサー値の経時測定を行った。

## 3. 結果と考察

原料である市販美濃焼皿の粉末について、蛍光 X 線分析装置 (フィリップス製全自動蛍光 X 線分析装置 Magix PRO) により測定した化学組成を表1に示す。SiO<sub>2</sub> が 70 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 18 wt% であり、SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で全体の 88% を占め、Si/Al 比は 3.3 であった。K<sub>2</sub>O や CaO は存在するものの 9% と含有量は低く、その他金属元素の含有も僅かであった。粉末 X 線回折装置 (Rigaku 製 X 線回折装置 MiniFlex600) により測定した XRD (X-Ray Diffraction) スペクトルを図3に示す。23° 付近に非晶質ガラスに起因す

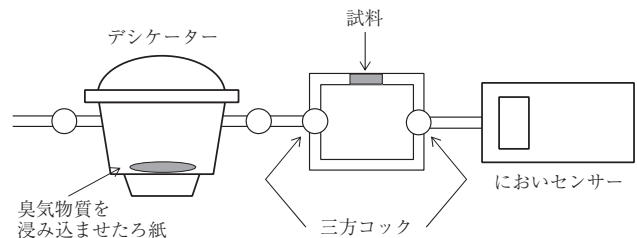


図2 脱臭試験装置の概要

表1 磁器屑の化学組成

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	その他
含有率 [wt%]	70	18	6	3	3

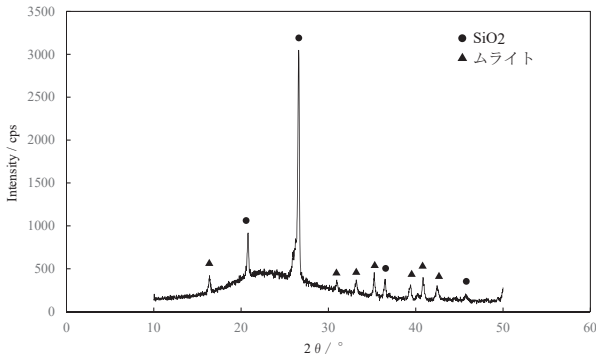


図3 磁器屑のXRDスペクトル

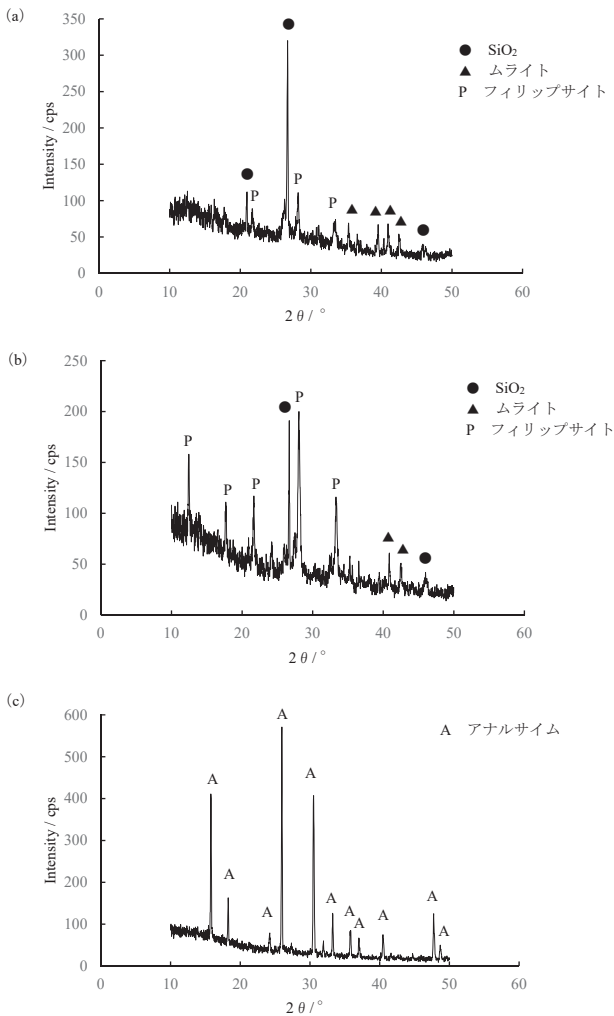


図4 3 mol/L NaOH 溶液の水熱処理で得られた生成物のXRDスペクトル：(a) 100℃, (b) 150℃, (c) 200℃

るブロードなピークが観測され、その他に結晶性物質のSiO<sub>2</sub>とムライトのピークが確認された。これらは一般的な磁器の構成物である。

各条件の水熱処理により得られた生成物についてXRDスペクトル解析から同定された結晶性物質を表2に示す。代表として、図4に3 mol/L NaOH 溶液の水熱処理で得られた生成物のXRDスペクトルを示す。100℃では、1 mol/L NaOH 溶液の場合を除いて、12.4°、17.7°、21.7°、

表2 各条件で得られた生成物中の結晶性物質

	100℃	150℃	200℃
1 mol/L NaOH	SiO <sub>2</sub> ムライト	SiO <sub>2</sub> ムライト フィリップサイト	アナルサイム
2 mol/L NaOH	SiO <sub>2</sub> ムライト フィリップサイト	SiO <sub>2</sub> ムライト フィリップサイト アナルサイム	アナルサイム
3 mol/L NaOH	SiO <sub>2</sub> ムライト フィリップサイト	SiO <sub>2</sub> ムライト フィリップサイト	アナルサイム

28°付近にフィリップサイト型ゼオライトに由来する特徴的なピークが観測された。このフィリップサイト型ゼオライトの他にも、原料に含まれていた結晶性SiO<sub>2</sub>とムライトも依然として存在していたが、原料中に見られた非晶質由来の23°付近の幅広いピークは消失していた。結晶性SiO<sub>2</sub>とムライトに比べて非晶質部分はアルカリに対する反応性は高いことが知られており、これらの成分がゼオライトの生成に使われたものと考えられる。ゼオライトの生成機構は、溶出したアルミニウムおよびシリカから非晶質のゲル状物質が沈殿し、この沈殿からゼオライトが成長することが報告されている<sup>5)</sup>。150℃まで温度を上げるとフィリップサイト型ゼオライトの生成量が増えていることが、XRDスペクトルのピーク強度の変化から示唆された。一方、200℃ではNaOH溶液の濃度によらず、原料中の結晶性SiO<sub>2</sub>とムライト由来のピークは消失し、15.8°、26°、30.5°付近にアナルサイム型ゼオライトに特徴的なピークが現れている。和嶋らは、磁器屑をNaOH溶液濃度0.5～10 mol/L、反応温度60℃、反応時間1日の条件で得られた生成物として、2 mol/L以上のNaOH溶液による処理でフィリップサイト型ゼオライトが生成すること、4 mol/L以上の濃度でフィリップサイト型ゼオライトからヒドロキシソーダライトへの転移が起こること、及び反応生成物中には結晶性SiO<sub>2</sub>やムライトが多く残留していることを報告している<sup>2)</sup>。本研究では、より低い濃度のNaOH溶液においても100～150℃の水熱処理によりフィリップサイト型ゼオライトが生成し、200℃の水熱処理ではアナルサイム型ゼオライトのみが生成されることが確認できた。

表3に各条件における生成物のCECを示す。フィリップサイト型ゼオライトを含む試料ではCECが高い結果が得られた。従って、フィリップサイト型ゼオライトの含有量が多い150℃生成物の方が、100℃生成物よりも高い結果となっている。これらの値は環境浄化材として市販されている天然ゼオライト(CEC: 120～180 cmol/kg)よりも高い数値を示す。一方、アナルサイム型ゼオライトを含む200℃生成物では低いCECを示した。これは、CEC測定に用いたアンモニウムイオンのイオン半径(1.43 Å)に対して、アナルサイム型ゼオライトの細孔径(4.2 Å×1.6 Å)<sup>6)</sup>が十分な大きさでないことが原因であると推測される。

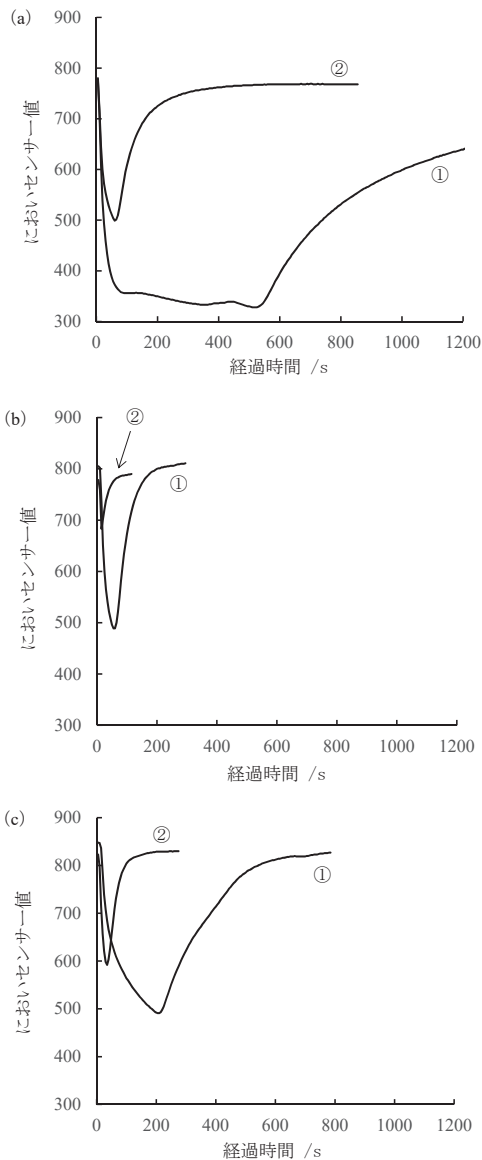


図5 (a) 酢酸, (b) 酢酸エチル, (c) 酢酸ブチルに対するにおいセンサー値の経時変動  
(試料: ① 3 mol/L NaOH 溶液 -150℃生成物, ② 3 mol/L NaOH 溶液 -200℃生成物)

図5に3 mol/LのNaOH溶液で150℃及び200℃の水熱処理で得られた生成物による酢酸, 酢酸エチル, 酢酸ブチルに対する脱臭試験の結果を示す。測定開始直後に, においセンサー値は一時的に急減するが, その後, アナルサイム型ゼオライトを含む200℃生成物ではにおいセンサー値が急激に回復した。一方, フィリップサイト型ゼオライトを含む150℃生成物では更なるにおいセンサー値の下降が観測され, それが最初の状態に戻るまでに長い時間を要したことから, 高い脱臭性能があることが示唆された。特に酢酸に対して顕著な脱臭効果がある結果が得られた(図5(a))。酢酸, 酢酸エチル, 酢酸ブチルの分子占有面積を分子モデリングから求めると, それぞれ, 134, 162, 21.0 Å<sup>2</sup>となる。150℃生成物にあるフィリップサイト型

表3 各条件で得られた生成物のCEC [cmol/kg]

	100℃	150℃	200℃
1 mol/L NaOH	13	223	15
2 mol/L NaOH	199	201	7
3 mol/L NaOH	126	245	8

ゼオライトは3.8 Å×3.8 Å, 3.0 Å×4.3 Å, 3.3 Å×3.2 Åの細孔が存在し<sup>7)</sup>, 酢酸分子とほぼ同じ大きさであるのに対し, 200℃生成物にあるアナルサイム型ゼオライトに存在する4.2 Å×1.6 Åの空孔では十分な大きさでないため, このような結果になったと推測される。

#### 4. まとめ

Si/Al比が3.3の化学組成を示す磁器屑を, 1~3 mol/LのNaOH溶液中で高温高圧下における水熱処理によりゼオライト合成を試みた結果, 次の成果が得られた。

- (1) 1 mol/L以上のNaOH溶液中で100~150℃の1日処理により, フィリップサイト型ゼオライトを生成することが確認できた。このゼオライトを含む生成物のCECは, 市販品の天然ゼオライトよりも高い値を示す結果が得られた。
- (2) 更に200℃まで上げた高温処理を行った結果, 原料由来の成分(結晶性SiO<sub>2</sub>とムライト)は消失し, アナルサイム型ゼオライトのみを生成することができた。
- (3) 磁器屑を高温高圧下でのアルカリ水熱合成により得られた生成物の脱臭性能を調べた結果, フィリップサイト型ゼオライトを含む生成物は酢酸, 酢酸エチル, 酢酸ブチルに対してアナルサイム型ゼオライトを含む生成物よりも高い吸着能があることが示された。特に, 酢酸に対して著しく高い吸着能がある結果が得られた。

#### 参考文献

- 1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部, 平成28年度廃棄物の広域移動対策検討調査及び廃棄物等循環利用量実態調査報告書(廃棄物等循環利用量実態調査編)(2017)
- 2) 和嶋隆昌, 池上康之: 佐賀大学理工学部附属海洋熱エネルギー変換実験施設報告, Vol.10, pp.47-52 (2004)
- 3) 和嶋隆昌, 池上康之: 佐賀大学理工学部附属海洋熱エネルギー変換実験施設報告, Vol.12, pp.57-63 (2007)
- 4) 日本学術振興会鉱物新活用第111委員会, 天然ゼオライトの特性と利用, pp.318-325 (1994)
- 5) 坂本栄治, 山田昭朗: 窯業業界誌, Vol.85, No.8, pp.9-16 (1977)
- 6) 国際ゼオライト学会HP, [http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/material\\_tm.php?STC=ANA](http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/material_tm.php?STC=ANA)
- 7) 国際ゼオライト学会HP, [http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/material\\_tm.php?STC=PHI](http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/material_tm.php?STC=PHI)