

論文

碎石屑を原料とした 機能性物質の生成とその利用

和 嶋 隆 昌^{※)}

1 はじめに

資源の有効利用・再資源化は21世紀において重要な課題である。碎石場では、産業廃棄物として碎石屑が排出されており、日本における排出量は年間5000万トンである。これらの一部は人工骨材などに利用されているが、大部分は埋立処分されている。近年では、埋立処分場の不足により碎石屑の処理がより困難になってきていることに加え、循環型社会形成推進基本法や資源の有効利用を促進するための法律が制定され、建設廃材と副生成物に関する再利用の改善が求められている。碎石屑は建設廃棄物と見なされ、地盤改良材や河床材として土木工学的利用における研究・開発が行われてきた^{1), 2)}。しかし、碎石屑を機能性材料へ化学的に変換する研究はほとんど行われてこなかった。

碎石屑の有効利用法の1つとして、碎石屑を原料としてゼオライトなどの機能性物質を合成する方法が考えられる。ゼオライトは、アルミニウムと珪素の四面体における酸素原子の共有による三次元のネットワーク構造を持つ水和アルミノ珪酸塩化合物であり、40以上の結晶構造をもつグループである。ゼオライトは、特有の細孔サイズと大きな表面積をもち、分子篩、吸着剤、触媒のような幅広い応用が可能な機能性材料である³⁾。そのため、アルカリ水熱法、アルカリ溶融法、二段階合成法、酸浸出法、シリカ源添加法のような方法により、 SiO_2 と Al_2O_3 を非晶質相中に含んだ石炭飛灰、製紙スラッジ焼却灰、磁器廃棄物などの産業廃棄物からのゼオライト合成に関する多くの報告がなされている^{4~20)}。

碎石屑の1つである砂岩碎石屑は石英、長石から主に構成されており、 SiO_2 と Al_2O_3 を高く含有しているため、ゼオライト合成の原料としての利用が考えられる。著者は、石炭飛灰などと同様の水熱反応により、碎石屑から

のゼオライト合成を試みたが、 SiO_2 と Al_2O_3 のほとんどは結晶相として存在するため、ケイ素・アルミニウム成分をアルカリ溶液中へ溶解し、ゼオライトを合成することは困難であること、さらに、前処理としてアルカリ溶融処理を行い、碎石屑の結晶相を可溶相へ転換した前駆体を調整することで、ゼオライトの合成が可能であることをあきらかにした²⁵⁾。これにより、水熱法でゼオライト合成ができなかった砂岩碎石屑から溶融法によりゼオライトが合成可能であり、循環浄化材などへ利用用途が拡大し、碎石屑の新たな有効利用ルートの確立が期待できる。

本研究では、アルカリ溶融法を用いて砂岩碎石屑から高機能なX型ゼオライトの合成を行い、その機能について検討を行った。X型ゼオライト(フォージャサイト型)は高い陽イオン交換能による陽イオン交換体や吸着剤としての利用のみならず、分子篩や触媒としても幅広い利用が可能な高機能ゼオライトであり、廃棄物からのゼオライト合成においても重要なターゲットの1つとなっている。本研究では、まず、砂岩碎石屑から、可溶性の高い前駆体を得る溶融条件を検討し、X型ゼオライトを合成した。さらに、得られた生成物の陽イオン交換能を調べ、水質浄化や重金属除去への適用を検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

碎石屑は、福岡県北九州市の碎石場の1つから得た。碎石屑は、実験前に蒸留水で洗浄し、60℃の炉内で十分に乾燥させ実験に用いた。碎石屑は平均粒径3 μm の粒子である。蛍光X線分析(XRF)(ZSX10le, Rigaku)により測定した化学組成を表1に示す。碎石屑は SiO_2 (38.9%)と Al_2O_3 (12.2%)を主成分としており、ケイ素とアルミニウムのモル比が5.4と、X型ゼオライト

※) 秋田大学大学院工学資源学研究科 環境物質工学専攻

表1 砂岩碎石屑の化学組成

Oxide (wt. %)	Waste sandstone cake
SiO ₂	38.9
Al ₂ O ₃	12.2
CaO	6.9
Na ₂ O	1.4
K ₂ O	1.8
MgO	2.7
Fe ₂ O ₃	3.1
SO ₃	0.1
P ₂ O ₅	0.1
Total	67.2

(Na₈₆Al₈₆Si₁₀₆O₃₈₄・264H₂O) の1.23より高いため、可溶化することでX型ゼオライトが合成可能であると考えられる。

2.2 アルカリ溶融

アルカリ溶融処理による前処理により碎石屑の可溶性を高めた前駆体の調整を検討した。前駆体の調整は、次のように行った。碎石屑とNaOH粉末を混合比0.4-2.0で乳鉢にて十分に粉碎・混合を行った。得られた混合物をニッケル坩堝中で空気雰囲気下にて200、400、600、800℃で1時間加熱し、その後、室温まで冷却し、再び乳鉢にて粉碎した。それぞれの条件で得られた溶融物0.5gをポリメチルペンテン製の10mLチューブに2mLの蒸留水とともに加え、室温で往復振盪器により24時間振盪した。振盪後、濾過し蒸留水で洗浄した後、60℃に設定した乾燥器内で一晩乾燥させ前駆体とした。

それぞれの条件で得た前駆体の可溶性Si、Alの含有量を以下のように調べた。0.1gの前駆体を1M HCl溶液10mLに加え、6時間振盪させた。振盪後濾過し、濾液のSi、Al濃度を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP)(Shimadzu, ICP-7500)で測定し、各前駆体中の可溶性Si、Alの量を計算した。

2.3 ゼオライト合成

碎石屑を溶融処理した前駆体からゼオライト合成を行った。前駆体は、碎石屑へのNaOHの混合比が1.6、溶融温度が600℃の条件で1時間加熱処理を行い、その後、4倍量の蒸留水中で24時間攪拌し調整した。さらに、24時間攪拌後の前駆体を含む溶液を湯浴中にて80℃で12時

間加熱することでゼオライト合成を行った。碎石屑、前駆体、および、生成物の鉱物相を粉末X線回折装置(XRD)(RIGAKU, XRD-DSC-XII)により同定した。

2.4 生成物の陽イオン交換能

生成物の陽イオン交換容量は以下のようにして調べた。0.1gの生成物を20mMのBaCl₂溶液20mLとともに50mLの遠沈管に添加し、振盪器にて18時間振盪した。振盪後、遠心分離し、上澄み中のBa濃度をICPで測定し、振盪前後の濃度差から粉末1g当りの当量数として陽イオン交換容量を算出した。比較として原料である碎石屑と市販の13Xゼオライト(Wako)の陽イオン交換容量も同様の方法で測定した。

さらに、生成物の陽イオン交換能のpH依存性を調べた。20mMのBaCl₂溶液のpHをHClにより1-5.5に調整し、生成物とともに遠沈管に添加後、同様の方法で振盪を行った。振盪後、遠心分離を行い上澄み液のpHとBa濃度を測定し、各pH溶液における平衡pHと生成物の陽イオン交換能を調べた。なお、溶液のpHはpHメーター(Horiba, D-53)で測定した。

2.5 水質浄化能

生成物の水質浄化能として水溶液中でのアンモニアとリンの除去能を調べた。なお、生成物の水質浄化材への利用を考慮し、アルカリ溶融により得られるナトリウムを多く含む生成物(Na-product)をカルシウム溶液で処理した生成物(Ca-product)を調整し、同様に実験を行った。カルシウム溶液による処理は以下のように行った。2gのNa-productを50mLの0.5M CaCl₂溶液に添加し2時間攪拌した。攪拌後、濾過し得られた固体を乾燥器で乾燥した。乾燥後、再び、50mLの0.5M CaCl₂溶液に添加し2時間攪拌した。この操作を3回繰り返して得られた乾燥物を蒸留水にて十分に水洗し、乾燥することでCa-productとした。

水溶液中でのアンモニアとリンの除去能は以下のようにして調べた。0.1gの試料(Na-product, Ca-product)を20mLのNH₄H₂PO₄溶液とともに50mLの遠沈管に投入し、振盪器にて6時間振盪した。振盪後、遠心分離し、上澄み液のpHをpHメーターで、上澄み液中のアンモニア、リン濃度をイオンクロマトグラフ(DIONEX-JAPAN, ICS-3000)で測定した。測定したアンモニア、リン濃度と初期濃度の差から、各吸着量を求めた。なお、

比較として市販の13Xゼオライト（Wako）を用いて同様に実験を行った。

2.6 重金属除去能

重金属廃水の処理への利用を考慮し、生成物の酸性溶液からの重金属除去能を調べた。重金属溶液は、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Znがイオンとして共存する酸性溶液として、各元素濃度が1 mg/Lになるように多元素混合標準液W-V（Wako、上水試験用）を蒸留水で希釈して用いた。なお、希釈した重金属溶液のpHは

約2であった。

重金属除去実験は、次のように行った。試料0.1～2gを重金属溶液10mLとともに50mLの遠心管に投入し、振盪器にて6時間振盪した。振盪後、遠心分離し、上澄み液のpHをpHメーターで、上澄み液中の各重金属濃度をICPで測定した。測定した重金属濃度と初期濃度の差から、重金属除去率を求めた。なお、比較として原料である砕石屑を用いて同様に実験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 アルカリ熔融によるゼオライト合成

図1に各熔融条件により調整した前駆体に含まれる溶解性ケイ素、アルミニウム量を示す。横軸は熔融温度を示し、縦軸は溶解性ケイ素とアルミニウムの含有量を示す。各プロットは砕石屑への水酸化ナトリウムの混合比（重量比）を示す。ケイ素・アルミニウムとも熔融温度と混合比の増加につれて溶解性ケイ素・アルミニウムとも増加する傾向がみられた。溶解性ケイ素・アルミニウムの量はともに熔融温度400℃以上、水酸化ナトリウム混合比1.6以上で熔融処理した際に最も高い値を示し、前駆体中には最大で溶解性ケイ素が約6 mmol/g、溶解性アルミニウムが約3 mmol/g含まれることがわかった。

図2に砕石屑と前駆体の粉末X線回折パターンを示す。前駆体は、図1において十分に熔融処理される条件と判

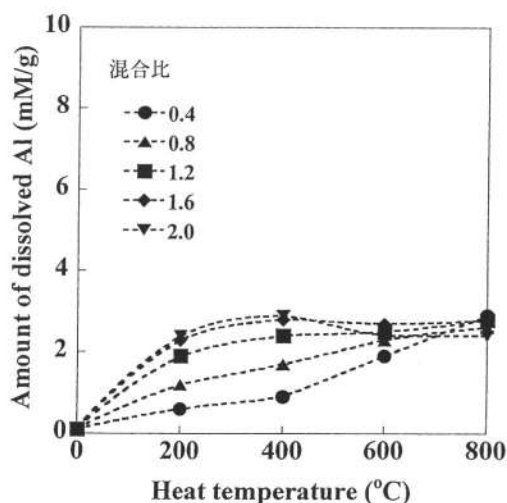
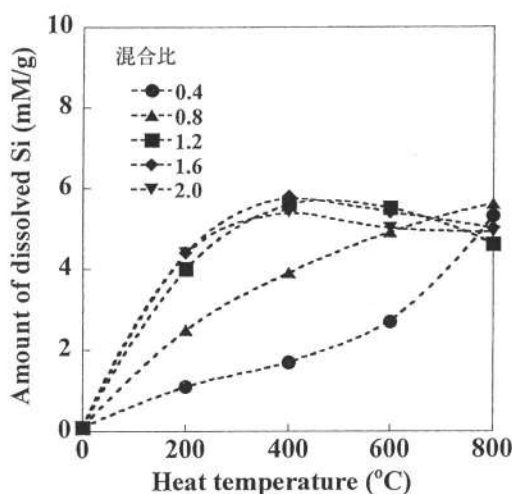


図1 各熔融条件により調整した前駆体の溶解性ケイ素、アルミニウム含有量

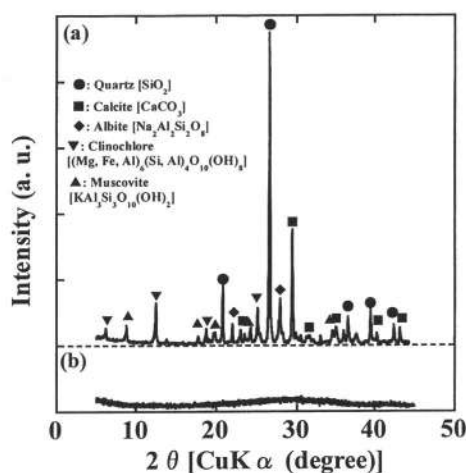


図2 (a) 砕石屑と (b) 前駆体の粉末X線回折パターン

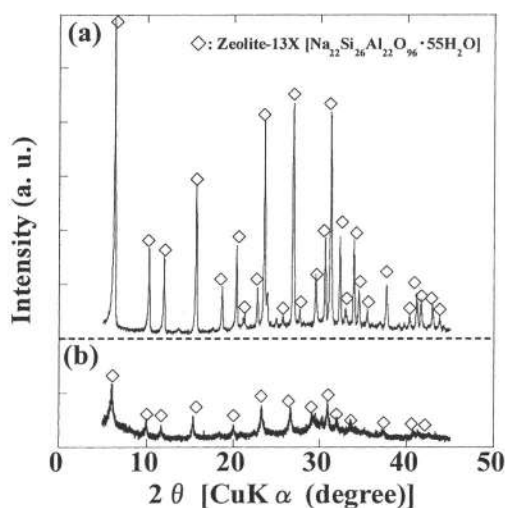


図3 (a) 市販のゼオライト13Xと
(b) 生成物の粉末X線回折パターン

表2 砂岩砕石屑、生成物、市販のゼオライト13Xの陽イオン交換容量

	CEC (mmol/g)
Waste sandstone cake	0.40
Product	1.92
Zeolite-13X	2.67

断される熔融温度600℃、水酸化ナトリウムの混合比1.6の条件で得られた前駆体である。砕石屑は主に石英、曹長石、白雲母、緑泥石のようなケイ酸塩・アルミノケイ酸塩鉱物の構造をもつが、前駆体は結晶相を含まない非晶質物質であった。このことより、溶解性の低い結晶構造のケイ酸塩・アルミノケイ酸塩鉱物がアルカリ熔融処理により溶解性の高い非晶質相へ転換され、前駆体中の溶解性ケイ素・アルミニウムの含有量が増えたと考えられる。

図3に市販のゼオライト13Xと生成物の粉末X線回折パターンを示す。生成物中には、X型ゼオライトが生成していることが確認された。生成物中のX型ゼオライトの回折強度は市販の13X型ゼオライトの約20%であった。

図4に砕石屑と生成物の走査型電子顕微鏡写真を示す。原料物質である砂岩砕石屑は岩石の断片状であるが、生成物は原料と全く異なった様子を示し、X型ゼオライト

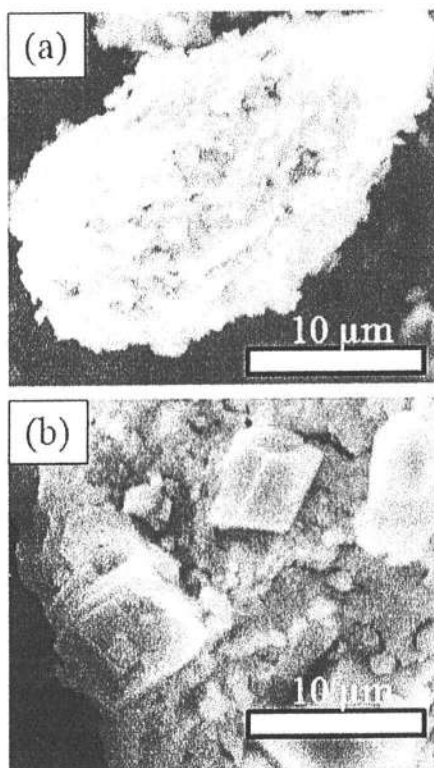


図4 (a) 砕石屑と
(b) 生成物の走査型電子顕微鏡写真

の8面体の結晶の生成が観察された。

表2に砂岩砕石屑、生成物、市販のゼオライト13Xの陽イオン交換容量を示す。原料の砂岩砕石屑は陽イオン交換容量が0.4mmol/gとほとんど陽イオン交換容量を示さないのに対して、生成物の陽イオン交換容量は原料の約5倍の1.92mmol/gを示し、市販のゼオライト13X (2.67mmol/g) の約72%と高い陽イオン交換能を示した。

これらのことより、アルカリ熔融を用いて砂岩砕石屑からX型ゼオライトを含む生成物を作製でき、生成物は高い陽イオン交換能を持つことがわかった。

3. 2 生成物の性能

図5に生成物を各pH溶液に添加した際の(a)平衡pHと陽イオン交換能およびケイ素、アルミニウムの溶液への溶出量を示す。生成物の添加により溶液のpHはアルカリ性になり、生成物はアルカリ性物質であることがわかった。陽イオン交換容量はpHが強酸性の溶液に添加した場合、低い値を示しており、その際溶液中にケ

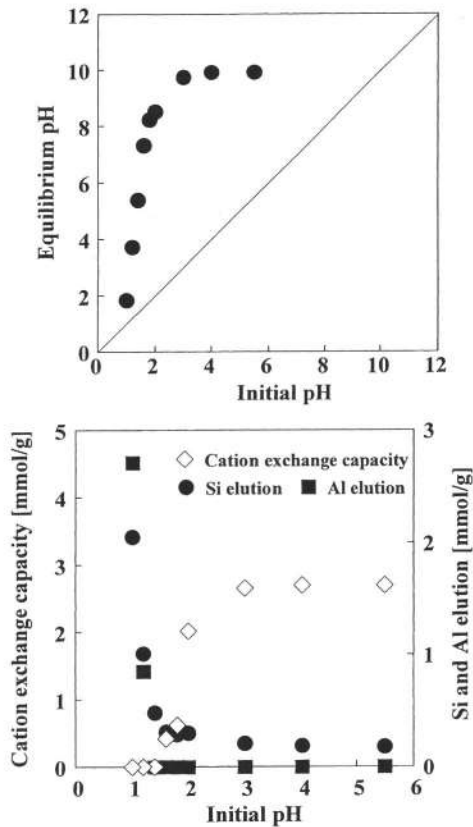


図5 生成物を各pH溶液に添加した際の
(a) 平衡pHと (b) 陽イオン交換能
およびケイ素、アルミニウムの溶出量

イ素とアルミニウムが溶出していることがわかった。強酸性溶液では生成物の陽イオン交換容量の主な原因であるX型ゼオライトの結晶が崩壊し溶解するため、生成物の陽イオン交換容量が低下すると考えられる。以上のことから、生成物は強酸性 (pH2以下) の溶液の処理には不向きであることがわかった。

図6に生成物と市販のゼオライト13Xのアンモニア・リンの除去能を示す。なお、処理後の溶液のpHはすべてpH8-10であった。まず、アンモニアの除去能はNa型とCa型の生成物はほぼ同様の値を示し、市販のゼオライト13Xよりもわずかに低い値を示した。一方で、リンの除去能は市販のゼオライト13Xはほとんど示さないのに対し、Na型とCa型の生成物は除去能を示し、特に、Ca型の生成物では高い値を示した。これらのことより、

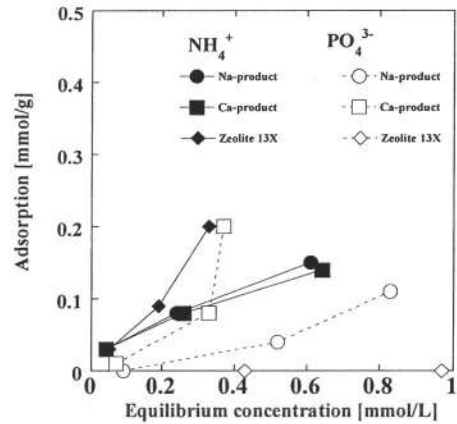


図6 生成物と市販のゼオライト13Xの
アンモニア・リン除去能

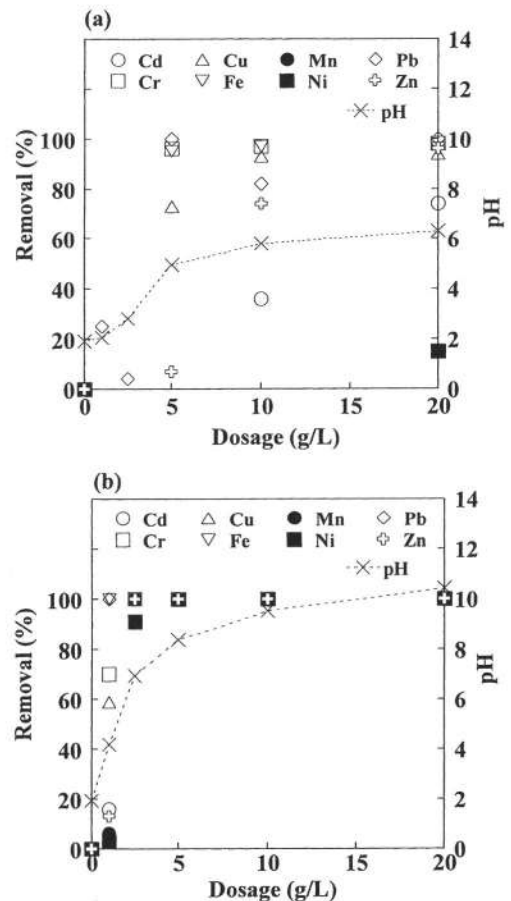


図7 (a) 砂岩砕石屑と
(b) 生成物の重金属除去能

Ca型の生成物でアンモニア・リンの同時除去が可能であり、水質浄化剤として利用可能であることがわかった。

図7に砂岩碎石屑と生成物の重金属除去能を示す。砂岩碎石屑の添加によってもpHは上昇し銅、クロム、鉄、鉛などが除去されるが、生成物を用いると砂岩碎石屑より少ない添加量で溶液のpHを上昇させ、砂岩碎石屑の添加により除去されていた銅、クロム、鉄、鉛などに加え、砂岩碎石屑ではあまり除去されなかったマンガン、ニッケルなども少量の添加で除去できた。これは、生成物が図5で示すようにアルカリ性を持つことと陽イオン交換能を持つX型ゼオライトが生成していることに起因すると考えられる。以上のことから、生成物は酸性重金属溶液の処理に効果的に利用できることがわかった。

4. 結論

アルカリ溶融による前処理により溶解性ケイ素・アルミニウムを多く含む前駆体を調製することができ、砂岩碎石屑からゼオライトXが合成できた。得られた生成物は市販のX型ゼオライトの約20%程度のピーク強度であるが、陽イオン交換能は市販の13X型ゼオライトの70%であった。生成物の陽イオン交換能はpHが強酸性の溶液中では低い値を示した。Ca型に処理した生成物はアンモニア・リンに対し高い除去能を示した。また、酸性重金属溶液の処理についても、原料に比べ少量で溶液を中和し、すべての重金属に対して高い除去能を示した。これらのことより、アルカリ溶融を用いた物質転換法は水熱法で物質転換が困難であった結晶質の無機系廃棄物である砂岩碎石屑からX型ゼオライトのような高機能生成物を得ることができ、水質浄化や重金属溶液処理などへの利用が可能であるため、碎石屑の有効利用における新しい手段として有望であると考えられる。さらに、酸浸出、溶媒抽出法などとの組み合わせや合成条件の改善で、市販のX型ゼオライトに近い更なる高機能な生成物の合成が期待される。

謝辞

本研究の一部については、財団法人トステム建材産業振興財団の助成を受けた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 西田一彦、西形達明、立田良雄、奥村豊三：碎石屑のドレーン工法への適用とその圧密特性、第37回地盤工学研究発表会講演集、pp.1141-1142、2002
- 2) 田中宏一：建設発生土および碎石スラッジのリサイクル、無機マテリアル、第4巻、pp.475-482、1997
- 3) R. M. Barrer : Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London, pp. 1-22, 1978
- 4) X. Querol, N. Moreno, J. C. Umaña, A. Alastuey and E. Hernández : Synthesis of zeolites from coal fly ash, an overview, International Journal of coal geology, 50, 1-4, pp. 413-423, 2002
- 5) A. Baccouche, E. Srasra and M.E. Maaoui : Preparation of Na-Pl and sodalite octahydrate zeolites from interstratified illite-smectite, Applied Clay Science, 13, pp. 255-273, 1998
- 6) A. F. Gualtieri : Synthesis of sodium zeolites from a natural halloysite, Physics and Chemistry of Minerals, 28, pp. 719-728, 2001
- 7) G. C. C. Yang, T. Y. Yang : Synthesis of zeolites from municipal incinerator ash fly ash, Journal of Hazardous Materials, 62, pp. 75-89, 1998
- 8) G. G. Hollman, G. Steenbruggen and M. Janssen-Jurkovicova : A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash, Fuel, 78, pp. 1225-1230, 1999
- 9) N. Sigemoto, H. Hayashi and K. Miyamura : Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction, Journal of Material Science, Vol. 28, pp. 4781-4786, 1993
- 10) V. BERKGAUT and A. SINGER : High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash, Applied Clay Science, 10, pp. 369-378, 1996
- 11) A. MOLINA, and C. POOLE : A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash, Minerals Engineering, 17, pp. 167-173, 2004

- 12) T. Wajima, K. Kuzawa, H. Ishimoto, O. Tamada and T. Nishiyama : The synthesis of zeolite P, Linde Type A, and hydroxysodalite zeolites from paper sludge ash at low temperature (80°C) : Optimal ash-leaching condition for zeolite synthesis, *American Mineralogist*, 89, pp. 1694-1700, 2004
- 13) T. Wajima, M. Haga, K. Kuzawa, H. Ishimoto, O. Tamada, K. Ito, T. Nishiyama, R. T. Downs and J. F. Rakovan : Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90°C) with addition of diatomite, *Journal of Hazardous Materials*, B132, pp. 244-252, 2006
- 14) T. Wajima, and Y. Ikegami : Zeolitic adsorbent synthesized from powdered waste porcelain, and its capacity for heavy metal removal, *Ars Separatoria Acta*, 4, pp. 86-95, 2006
- 15) T. Wajima, H. Ishimoto, K. Kuzawa, K. Ito, O. Tamada, M. E. Gunter, and J. F. Rakovan : Material conversion from paper-sludge ash in NaOH, KOH, and LiOH solutions, *American Mineralogist*, 92, pp. 1105-1111, 2007
- 16) T. Wajima, T. Shimizu, and Y. Ikegami : Synthesis of zeolites from paper sludge ash and their ability to simultaneously remove NH_4^+ and PO_4^{3-} , *Journal of Environmental Science and Health*, A42, pp. 345-350, 2007
- 17) T. Wajima, and Y. Ikegami : Synthesis of zeolitic materials from waste porcelain at low temperature via a two-step alkali conversion, *Ceramics International*, 33, pp. 1269-1274, 2007
- 18) T. Wajima, and Y. Ikegami : Zeolite synthesis from paper sludge ash via acid leaching, 195, pp. 305-315, 2008
- 19) T. Wajima, T. Shimizu, and Y. Ikegami : Zeolite synthesis from paper sludge ash with addition of diatomite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, pp. 921-927, 2008
- 20) T. Wajima, and Y. Ikegami : Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion, *Ceramics International*, 35, pp. 2983-2986, 2009
- 21) T. Wajima, O. Kiguchi, K. Sugawara, and T. Sugawara : Synthesis of zeolite-A from rice husk ash, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42, pp. 61-66, 2009
- 22) T. Wajima, and K. Sugawara : Material conversion from various incinerated ashes using alkali fusion method, *International Journal of Materials Engineering for Resources*, 17, pp. 47-52, 2010
- 23) Z. Yao, C. Tamura, M. Matsuda, and M. Miyake : Resource recovery of waste incineration fly ash : Synthesis of tobermorite as ion exchanger, *Journal of Materials Research*, 14, 4437-4442, 1999
- 24) M. Miyake : Resource recovery of inorganic solid waste for reduction of environmental load, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 115, pp. 1-8, 2007
- 25) 和嶋隆昌、吉塚和治、池上康之 : 砂岩碎石屑の有効利用を目的としたゼオライトへの転換法の開発、*応用地質*、第47巻、第5号、pp. 292-296, 2006

Preparation of Functional Material from Waste Stone Cake, and its Utilization

Takaaki WAJIMA