

(27) 石炭灰ゼオライトによる二酸化炭素の固定について

CARBON DIOXIDE FIXATION BY FLYASH ZEOLITE

原田 光

HIKARU HARADA

ABSTRACT ; 将来ますます増加すると予測される産業廃棄物の石炭灰の有効利用を図るため、石炭灰から経済的で容易に実施可能なゼオライト物質の合成方法を開発する目的で、まず、関連する知見・技術の現在の状況を既存資料により調査した。石炭灰の利用の現状、石炭灰ゼオライト合成の報告事例、ゼオライトの吸着機能等に関する基礎的研究の状況などを概観し、石炭灰ゼオライトの合成に対する今後の技術的課題について考察した。

KEYWORDS: FLYASH, ZEOLITE, CARBON DIOXIDE

1 はじめに

石炭はその埋蔵量から言って、我々人類が来世紀以後も永くお世話にならねばならない天然資源である。しかし無計画な大量消費は二酸化炭素による地球温暖化や酸性雨などによる環境劣化を招くものとなる。

グローバルな環境問題に加えて、石炭は利用後に排出する膨大な量の灰（今世紀末には千万トンに達するとも推定されている）によりローカルな環境に対しても様々な問題を投げかけている。

エネルギーや原料として利用した後の石炭灰にはアルミニウム、シリカ、鉄、チタン他の有用な物質が濃密に集積しているのでそれらの経済的な回収や、あるいは、元々地殻中で生成した石炭から得られる灰は地殻物質にかなり近い組成を保持しているところから、最近その組成を利用した石炭灰の有効利用なども強い関心で研究開発が進められており、実用化されているものもいくつか見られる。

排出される石炭灰の量が膨大なので、その利活用も多量の灰を対象とする方向が望まれるところであり、さらに、利用の各段階で環境に負の影響を与えないような総合的システムが必要とされる。

著者らは、そのような観点から、最近いくつかの成功を見ている石炭灰に簡易な処理・加工を施すことによりゼオライト物質を合成する研究の方向に関心を持ち、更にこうした石炭灰からのゼオライト物質に対する二酸化炭素の吸着能を高めるような修飾・加工の可能性を探る目的で調査・研究を始めたところである。

関連する研究の状況に関して、これまで調べた結果の中間的な報告をしたい。

2 石炭灰の有効利用

石炭灰の利用は灰の加工レベルとそれにより生じる付加価値によっていくつかの種類に大別して考えることが出来る¹⁾。

2. 1 そのまま、あるいは簡単な分級化によって利用する場合

石炭灰の物理的、化学的性質をそのまま利用するもので、セメント原料、セメントミルク、アスファルト

* 東北緑化環境保全株式会社

* TOUHOKU NATURAL ENVIRONMENT PRESERVATION CO. LTD.

フィラー、路盤材、路床材などの例がある。

分級して粗粉と細粉とに分けて利用する例は、セメント混和剤、生コンクリート混和剤、コンクリート二次製品などである。利用に際してはJIS規格に適合することが必要。

2. 2 水熱反応など化学的処理によるゼオライト物質合成の原料として利用するもの。

現在まだ研究開発の段階と言えるが、実証プラントの稼働が最近始められた。

2. 3 他の物質と混合造粒・処理して利用する場合

石炭灰をセメント物質で固めて造粒し、焼成などの処理をして利用するもの。

人工軽量骨材（九州電力（株）・（株）神戸製鋼による「エフェイライト」のみ）

人工砂（東北電力（株）により開発）

肥料（電源開発（株）で既に商品化）

乾式脱硫剤（北海道電力（株）・（株）日立製作所・バブコック日立（株）による実証試験終了）

2. 4 高度処理による資源化

（1）有価物の回収

米国のEPRIが石炭灰からの直接酸抽出法（DAL法）による有用物回収に早くから取り組んでいるが、この方法による金属回収プロセスの基本的考え方は、石炭灰の全部を完全に商業的市場製品に変えてしまい、廃棄物を出さないことである。すなわち、アルミニウムの抽出率を犠牲にして経済性を優先して考え、石炭灰中のカーボン、磁性鉄、Al, Fe, それにTiなどの戦略的レアメタルを回収し、更に抽出済みスベントアッシュを高付加価値のフィラーとして石炭灰を余すところなくその全てを利用しようとするものである。

わが国では（財）石炭技術研究所・（株）神戸製鋼所・小野田セメント（株）により、物理的処理によるマグネタイトの回収とその後の化学的処理によるAl, Si, Fe, Tiの回収技術の開発が行われてきた。

化学的処理法は、現状では経済性が得られないこと、EPRIの直接酸抽出法も今のところ実用化の方向に進んでいないことから、今後更に改善する必要があるとされている。

（2）ファインセラミックス化

石炭灰からのファインセラミックスの製造においては、熱的特性、耐蝕性、靱性などに優れているため最近注目されているムライト（化学的有価物回収では妨げとなった灰中の鉱物）を製造することが最終目標とされている。

蒸発皿、るつば、保護管などへの利用が期待される。

現在、石炭灰からマグネタイトを回収し、その後化学的処理で金属を回収し、その残さでムライトを製造する方法が（財）石炭技術研究所で検討中である。

3 石炭灰からゼオライトの合成

石炭灰を原料とするゼオライトの合成が、資源、材料の点から関心をもたれ、研究・開発が行われるようになったのはあまり古くなく、ここ10年ほどのことと思われる。

石炭灰を水熱処理によりゼオライトに転化させる際のアルカリの種類、溶液組成、濃度、反応温度、反応時間などの条件についていくつか検討されており、共通の普遍的条件と思われる結果も得られている。しかし、出発原料の違いや、微妙な反応条件の違いが原因と思われる差違が個々の研究結果の間に見られることもあり、再現性が良く経済性の高い合成方法の更なる研究が必要と考えられる。

Hoeller H. and U. Wirsching²⁾ は火力発電所のフライアッシュ（SiO₂:-50%; Al₂O₃:-30%）からのゼオライトの合成に関して、反応温度変化を（50 - 250 C）、溶液組成と濃度変化を（NaOH:1.1 - 4.0M ; KOH:0.1- 4.0M ; NaCl;CaCl₂:それぞれ0.1, 1.0M）としたときのゼオライト生成に対する影響を検討し、以下のような結論を出している：

- (1) 工業的に重要なゼオライトの大部分(-X, -F, シャバサイト、フィリップサイト等)は150℃までで生成することができる。
- (2) 塩化物よりも水酸化物の溶液の方が反応媒体として優れている。
-OH塩溶液の方が-Cl塩溶液より低温で容易にゼオライトを生成する。
- (3) NaOHとKOHとを比べると、前者では50℃で0.5 Mの低濃度で既にゼオライトの生成が始まるのに対し、後者では少なくとも75℃で濃度も2.0 M以上を必要とする。
- (4) ゼオライトの工業的生産のためには、出発物質/反応溶液比のような他の因子の検討が重要であり、また反応時間短縮のために攪はんが必要である。
- (5) 一般にAlとSiを含む工業的な廃棄物はゼオライトの原料として利用可能である。

生成したゼオライトの同定には、X線回折法、赤外スペクトル法、陽イオン交換法、などが主として用いられている。

逸見ら³⁾はフライアッシュを3.5 NのNaOHと108時間80 - 90℃で加熱反応させて、ゼオライトの一種であるホージャサイトとフィリップサイトの生成をX線回折法により確認している。その際、結晶格子の細孔がより大きくて利用価値の高いホージャサイトの分離に反応時間による両者の生成度の差を利用することができることを指摘している。

重本と白神⁴⁾はフライアッシュからゼオライトを合成する際のアルカリとして、NaOH, LiOHを使用した場合はゼオライトの生成が認められるが、KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を使用した場合は生成が認められなかったこととして、それらの金属イオンのイオン半径の差によるものと解釈している。彼らはまた石炭灰からゼオライトへの転換率として反応時間18時間での結果として、フライアッシュの場合24%、クリンカ灰の場合14%の値を得ている。石炭灰からゼオライトへの転化率についてはまだ報告例が稀少である。また、フライアッシュを原料とするゼオライトは比較的大きな比表面積を有すると共に、20 Å程度の半径を持つ細孔が多いという特徴があるため、この特徴をうまく利用すれば気体の吸着剤や排ガス処理用の触媒として活用できる可能性があることを指摘している。二酸化炭素を効率よく石炭灰ゼオライトに吸着させる方法の可能性を探る一つの方向として、この点を更に詳しく検討することが考えられる。

Mondragon F ら⁵⁾がカオリナイト含有率の高い石炭灰を原料に、種々の条件でゼオライトの結晶化を試み、50 - 75%という比較的高い転換率でフォージャサイト型のゼオライトを合成したことは、原料灰の組成がゼオライト生成率に大きく影響することを示すものと考えられる。

石炭灰からゼオライトを合成する実証化プラントが平成一年度の国庫補助事業として最近竣工した⁶⁾。生産能力1万トン/年で、国内はもとより世界でも初めての事業と言われている。工程はフライアッシュをNaOHと攪はん混合、加熱してゼオライト化させ、反応完了後のスラリーからNaOHを分離再利用するシステムとなっている。

最近岡田⁷⁾はフライアッシュをNaOH溶液中で93℃、24時間水熱反応を行い、ホージャサイトをまず合成させ(第1段反応)、この濾液にアルミン酸ナトリウムを $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比で2.0になるように加え、3時間ほどの水熱反応をさせることにより純度の高いゼオライトAの合成(第2段反応)に達したことを報告している。この際、第2段目の反応は溶液中の各成分が完全に溶解しているためか、第1段目の反応の時より結晶化速度が著しく速く3時間ほどで完了することが示されている。また、粗ホージャサイトと純度の高いゼオライトAを用途別に組み合わせることにより、合成システム全体としての経済性を上げることが可能とされている。

現在までのところで、石炭灰ゼオライトの合成プロセスとして実用化の可能性が高いと思われる方法の一例として、岡田が提示した反応フローを図1に示す。

ここに引用した各論文の中には、石炭灰ゼオライトによる、水溶液中のアンモニアの吸着回収への利用可

このような原料灰の組成や性状が、今後次第に変遷していくことに対応して石炭灰を利用していくためには、原料の変動の幅を想定した合成反応系を、例えば熱力学的知見や反応論的知見の援用により設定して行くことも必要と思われる。

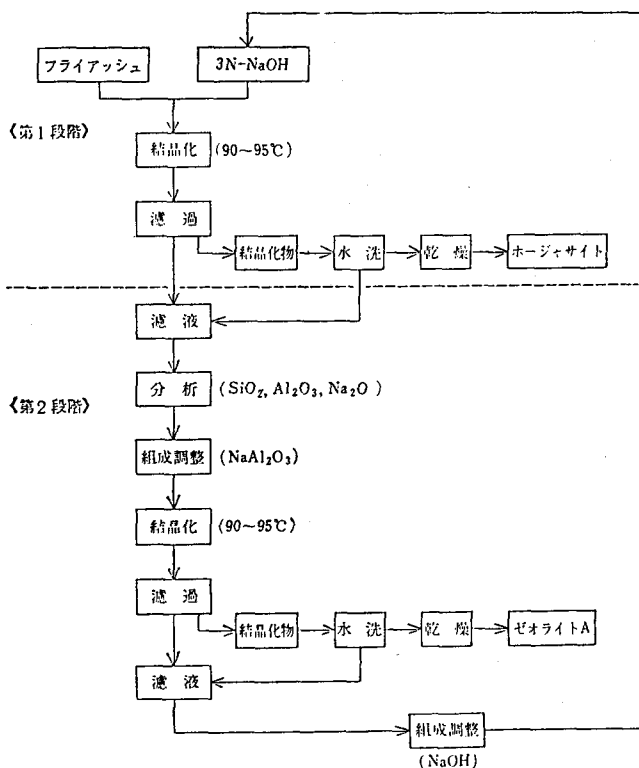


図1 閉鎖系での石炭灰ゼオライトの合成法

石炭灰ゼオライトを二酸化炭素の効果的・経済的な吸着剤として加工・修飾するために、一般のゼオライトに対する二酸化炭素の吸着の特徴を把握しておく必要がある。

石炭灰ゼオライト合成法を設計するに際して必要となる知見はきわめて多い。

石炭灰ゼオライトの基礎となっているいくつかの代表的なゼオライトの構造は、 SiO_4 正四面体とSiが一部Alで置き変わった AlO_4 正四面体を最小基本単位として、これらが連結して二次構造単位（4員環、6員環などを形成）を形成し、この二次構造単位が更に連結して多面体を形成し、それら多面体が連結して多孔質の複

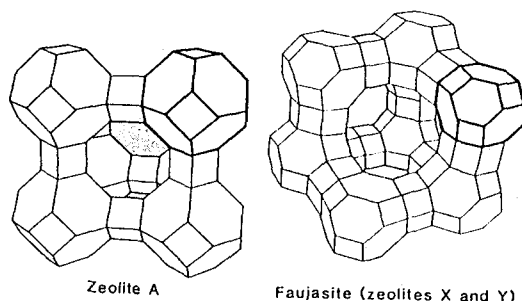


図2 代表的なゼオライトの三次元構造

雑な立体構造を形成している⁹⁾ (図2)。

脱水したゼオライトは結晶学的に異なる3種類の酸素を持っておりそれぞれ反応性が異なると考えられている¹⁰⁾ (図3)。

これらの酸素の反応性は同位体交換反応の測定から $O(I) > O(II) > O(III)$ の順であると推定されている。ゼオライト骨格中に吸着された二酸化炭素分子は、緩く吸着した CO_2 分子と炭酸塩(CO_3)とを形成していることがRISベクトルから確認されているが、炭酸塩型の吸着錯体は酸素8員環中の $O(I)$ と $O(II)$ とを介して形成されていると推定されている。

ゼオライトAのNaの一部をCaで部分的に置換した一連の置換ゼオライトCaNaAに対するの吸着挙動の研究から、46%以上Caで置換したCaNaA上の CO_2 は CO_3^{2-} を形成していて400℃で脱気しても除去されないことが確認されている。この場合、Caを含まないNaA上では CO_2 は25℃でカルボキシル基を形成しているとされている¹¹⁾。

細孔当りの CO_2 分子数が0.7未満の時、IRスペクトルが2つの成分を示し、両バンドとも温度、圧力変化に対して可逆的なところから物理吸着した2タイプの CO_2 が同時に存在すると推定された¹²⁾。

これを確認するために2エネルギーサイト吸着モデルと、均一エネルギー分布モデルとについて計算した結果前者が実測値と合うことが確かめられた。La³⁺とCa²⁺で置換したY形ゼオライトへの CO_2 吸着においては、Laの割合が多くなるほど吸着量は低下し、いずれも無置換のNaYに対する吸着が最も大きいことが示されている。NaYは均質な吸着剤と見られるのに対しCa²⁺やLa³⁺が入ると不均質性が導入されることが原因とされている¹³⁾。

A型ゼオライトのアルカリ及びアルカリ土金属イオンによる置換体のうち、LiAとNaAは室温で CO_2 のIRスペクトルのピークがみられ、初期には CO_3 の形で吸収し、一定量の CO_2 を吸着した後 CO_2 の形の吸着状態となることが認められている。つまりある一定量の CO_3 だけが細孔内で生成することが出来ると考えられる。CaAとMgAについては室温では CO_2 状の吸着のみが見られる¹⁴⁾。

高シリカ型のZSM5ゼオライトに対する CO_2 と N_2 の同時的吸着について、それぞれの純ガスのヘンリー一定数の比が両ガスの吸着分離の可能性の目安を与えることが示されている。ここで、それぞれのガスのモル吸着熱と液化熱の比較から、 N_2 と CO_2 とではほとんど差が無いことからZSM5への吸着において、これらの分子の四重極子モメントの寄与は小さいと指摘されている¹⁵⁾。

Ca²⁺やMg²⁺で置換したゼオライトより、無置換のNaAゼオライトの方が CO_2 をよく吸着するという結果は、ゼオライト骨格内で $CaCO_3$ の生成による CO_2 の固定を図ろうと言う目論見が、実現困難なことを示唆するものであろうか。

5 あとがき

既存の人工ゼオライトの合成に用いられている、種々の処理・加工の方法として次のような操作要素が採用されている：原料の仕込比率、PH、濃度、温度、時間、無機アルカリまたは有機塩基などの成型剤（テンプレート）の種類や濃度、種結晶の添加など。

これらの中には3章で示した石炭灰ゼオライトの合成例の中にも取り入れられているものもある。

現在までの石炭灰ゼオライト合成においては試みられていないが、今後検討してみる必要のある要素として、成型剤の添加と種結晶の添加などが考えられる。また、それらの操作を加える時期として工程のどの段階が成果品の性質や収率の点で適当かを検討する必要がある。このような点を勘案した上で今後の課題として以下のことを検討する必要があると考えられる。

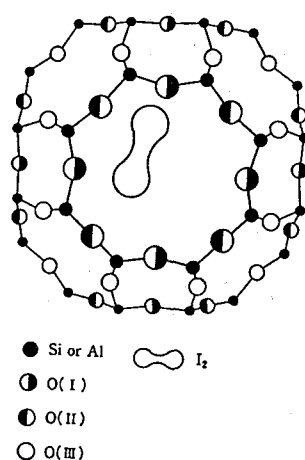


図3 骨格中の3種類の酸素

- 1) 水熱反応溶液中に共存するアルカリ、アルカリ土金属イオン及び選移金属の影響。
- 2) アルカリ水熱反応の段階のどの段階でどのような造形剤を導入すべきか。
- 3) どんな種結晶をどの過程で添加すべきか。
- 3) 有用物回収後のアルミノケイ酸化合物からのゼオライトの合成の可能性。
- 4) 二酸化炭素吸着後のゼオライトが保持する特性。
- 5) 強い化学吸着を引き起こすような孔内サイトの導入可能性。

参考資料

- (1-1) 原田道昭；資源・素材学会誌107, No2, 147 (1991)
 - (1-2) 永野卓三；燃料協会誌, 67 (2), 85 (1988)
 - (2) H. Hoeller, and U. Wirsching; Fortschr. Miner. 63, (1), 21 (1985)
 - (3-1) 逸見彰男；Clay Science, 6, 277 (1987)
 - (3-2) 逸見彰男；愛媛大学農学部紀要；32 (1), 1 (1987)
 - (4-1) 重本直也、白神恵子；四国総合研究所研究期報；55, 24 (1990)
 - (4-2) *ibid*; 57, 73 (1992)
 - (5) F. Mondragon et al.; Fuel, 69 (Feb), 263 (1990)
 - (6) グリーンジャパン；86, 8 (1991)
 - (7) 岡田 豊；日本土壤肥科学雑誌, 62 (1), 1 (1991)
 - (8) 内田ほか；材料、33 (370), 941 (1984)
 - (9) 富永博夫、辰巳 敬；資源・材料学会誌；107, No1, 2 (1991)
 - (10) T. Takaishi, A. Endo; J. Chem. Soc., Faraday trans. 1; 83, 411 (1987)
 - (11) T. Masuda et al.; J. Colloid and Interface Science, 77 (1), 232 (1980)
 - (12-1) Y. Delaval et al.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1; 77, 869 (1981)
 - (12-2) *ibid.*; 77, 879 (1981)
 - (13) V. P. Shiralkar and S. B. Kulkarni; Zeolites, 4 (Oct), 329 (1984)
 - (14) H. Foerster and M. Schuman; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1149 (1989)
 - (15) P. Graham et al.; Gas Separation & Purification, 1989, (3), 56 (1989)
- 原 伸宜、高橋 浩 編；ゼオライトー基礎と応用、講談社 (1975)
- 富永博夫編；ゼオライトの科学と応用、講談社 (1987)