

II-604

焼成製紙スラッジを利用したゼオライトの合成

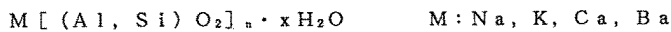
富士化学㈱ ○正会員 三谷 佳裕
 富士化学㈱ 斎藤 勉
 ライト工業㈱ 正会員 小保方 聡

1. はじめに

産業廃棄物の有効利用を目的とし、製紙工場において生産工程で副生するPS（製紙スラッジ）灰を主原料としてゼオライトの合成を試みた。

ここで、PSとは製紙工場の生産過程で発生する副産物（製紙スラッジ）のことで、細い繊維質が2～3mm程度の玉状に集合したものである。従って、単位重量は非常に軽く、可燃物を多く含むものである。これを、約850℃の熱風にとさらすと自発火し、体積率にして30～40%程度の残留灰となる。これが、焼成製紙スラッジことPS灰である。

ゼオライトとはアルカリ、アルカリ土類金属を含む含水アルミノケイ酸塩鉱物の総称で次式で表される。



性質としてはH₂O、N₂等の物質の吸着、含有金属イオンによる陽イオン交換作用を持っている。この性質を利用し、脱臭剤、乾燥剤、土壌改良剤、水処理剤等様々な分野で利用されている。

2. 方法

今回の実験で目的としたゼオライトはゼオライトA、ゼオライトX、ゼオライトYである。これらのゼオライトは原料配合量、製造法が明確にわかっている。各々のゼオライトの原料配合比を表1、2、3に示す。また、使用したPS灰の分析値を表4に示す。

この配合比に調整するため、Na₂O分に苛性ソーダ、SiO₂分に無水ケイ酸を使用した。

調整した溶液は、回転攪拌式オートクレーブを用いて温度110℃、時間はゼオライトAのときは4時間、ゼオライトX、Yのときは6時間の条件で合成を試みた。

3. 結果

生成物の同定は粉末X線回折を用いた。

(i)ゼオライトA

表1に基づいて、苛性ソーダだけを用いて溶液を調整したときはSiO₂/Al₂O₃比は原料組成（2.69）一定でNa₂O/SiO₂比、H₂O/Na₂O比は中央値に設定した。このときの①の生成物はNa₂Al₂Si_{1.85}O_{7.7}・5.1H₂O（ゼオライトA）と他の構造のゼオライトとの混合物であった。②の生成物にはゼオライトAは確認できず、他の構造のゼオライトと類縁鉱物の混合物であった。

表1 ゼオライトAの原料配合比

モル比	①	②
Na ₂ O/SiO ₂	0.5～1.0	1～1.4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1～2.5	0.5～2.5
H ₂ O/Na ₂ O	2.5～10.0	2.8～10.0

表2 ゼオライトXの原料配合比

モル比	③	④	⑤
Na ₂ O/SiO ₂	0.5	1.4	2.5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3～5	3～10	5～30
H ₂ O/Na ₂ O	20～40	30～60	35～40

表3 ゼオライトYの原料配合比

モル比	⑥	⑦	⑧
Na ₂ O/SiO ₂	0.75	0.5	0.5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	7～10	7～10	10
H ₂ O/Na ₂ O	30～40	30～40	5

同様に、表1に基づいて苛性ソーダと無水ケイ酸を用いて溶液を調整したときはすべてのモル比を中央値に設定した。このときは①、②ともにゼオライトAは確認できず、他の構造のゼオライトの混合物であった。

(ii)ゼオライトX

表2に基づいて苛性ソーダと無水ケイ酸を用い、すべてのモル比を中央値に設定して溶液を調整した。すべての生成物にゼオライトXは確認できず、④、⑤は他の構造のゼオライトの混合物、⑥の生成物は他の構造のゼオライトと類縁鉱物の混合物であった。

(iii)ゼオライトY

表3に基づいて苛性ソーダと無水ケイ酸を用い、すべてのモル比を中央値に設定して溶液を調整した。すべての生成物にゼオライトYは確認できず、⑦の生成物は類縁鉱物の混合物、⑧、⑨の生成物は他の構造のゼオライトと類縁鉱物の混合物であった。

表4 P S灰の原料組成

物質	濃度 (wt %)
SiO ₂	46.26
Al ₂ O ₃	29.24
CaO	11.61
TiO ₂	1.19
P ₂ O ₅	1.92
MgO	8.98

以上の結果より、Na₂O/SiO₂比が0.75、SiO₂/Al₂O₃比が2.69（原料組成）、H₂O/Na₂O比が62.5の条件のときにゼオライトAを合成できることがわかった。このゼオライトAはイオン交換能による硬水軟化作用や洗濯液中のアルカリ付与剤として洗剤のビルダーとして多く用いられている物質である。また、特異な吸着性能を有するため、代表的なモレキュラシーブの一つでもある。だが、他の構造のゼオライトが混在していること、生成物の結晶性が悪いこと、及び、生成物がP S灰の色から由来すると思われる灰色に着色しているため、現状では利用し難いと考えられる。

生成物の着色に関して、P S灰の強熱減量（1050℃）を測定したところ2.86%であり、残ったものは白色になっていたことから有機物が残存していた可能性があり、P S灰を一度焼成したものを原料にすれば色の問題は解決できる可能性がある。

その他の配合では所望のゼオライトを得ることはできなかったが、他の構造のゼオライトが生成していることがわかった。

一般的に、ゼオライトの水熱合成では、出発物質は少なくともアルカリまたはアルカリ金属の酸化物、アルミナ、シリカ、水の4つの成分からなり、これらの成分間の量比によって結晶生成物が異なり、特にシリカ源の選択によって結果は異なってくる。また、結晶生成の反応速度や出発物の構造などにより、生成物の種類は多様になる。このことが、他の構造のゼオライトの共存や結晶性の良否に関係していると思われる。

4. おわりに

今回の実験では、目的物質をゼオライトA、X、Yとして実験を進め、ゼオライトAの生成は確認できたが、その他の生成物質は多種多様であった。今後、これらの生成物質についても物性、利用法について調査し、イオン交換能、吸着能等の物性評価の確認を行なっていく方針である。