

鹿児島県産シラスを原料とした軽石状ゼオライト複合体

(地独) 神奈川県立産業技術総合研究所

○小野洋介

鹿児島県工業技術センター 地域資源部シラス研究開発室

増永卓朗*、袖山研一

(現 *鹿児島県産業立地課)

1. はじめに

本発表では、鹿児島県工業技術センターと神奈川県立産業技術総合研究所の交流の中から生まれた共同研究の成果を報告する。火山噴出物シラスの有効利用のためにシラスをゼオライト化する研究は従来から数多く報告されているが、本研究では「軽石」状のシラスを用いた点でこれらとは異なる。具体的には、シラス軽石の物理構造を部分的に残したまま、シラスの構成成分である Si や Al 等を原料として In-situ で表面にゼオライトを析出させ、「水に浮くゼオライト複合体」の作製を試みた。その結果、高機能種である CHA 型ゼオライトと FAU 型ゼオライトそれぞれが表面に析出した、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積値 (最高で $439 \text{ m}^2/\text{g}$) を示す軽石状ゼオライト複合体を得ることができた。

2. 実験方法

シラス軽石の外観写真と走査型電子顕微鏡による拡大観察像を図 1 に示す。シラス軽石の 1 辺の長さは約 1~10 mm であった。図 1 から、シラス軽石はマクロ孔からなる多孔構造を有していることが分かる。シラス軽石の化学組成は $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : \text{CaO}$ の重量比がおおよそ 72 : 13 : 2 : 4 : 4 : 2 である。このシラス軽石を、蒸留水を張ったビーカーに入れたところ、約 83 wt% が水面に浮き、残りはビーカーの底に沈んだ。水面に浮いたシラス軽石を回収し、以下に記す液相反応の原料として用いた。原料 1.0 g を、1~4 M の水酸化ナトリウム水溶液 6 mL に投下し、図 2 に示す耐圧容器を用いて密閉した状態で 70~100°C の乾燥機に入れた (水熱処理)。20 時間加熱後に乾燥機から取り出し、ろ過により固液分離



図 1 シラス軽石の外観写真と拡大観察像.



図 2 水熱処理に用いた耐圧容器.

した。蒸留水を用いて固相を水洗した後、100°Cに加熱したホットプレートで乾燥し試料を得た。水熱処理の他に、容器を開放状態とし常圧条件下で加熱した場合についても、同様にして試料を得た。試料の微構造を走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-IT200) で観察し、結晶相を粉末 X 線回折装置 (リガク Ultima IV) で調査した。また、マイクロトラック・ベル社の BELSORP-max II を用いて N₂-BET 法により試料の比表面積を測定した。

3. 結果

前記実験方法で得られた試料の外観は、原料に用いたシラス軽石と類似しており、軽石の物理構造を維持していた。蒸留水を張ったビーカーに試料を投入した結果、試料が水面に浮いたことから、嵩密度が 1 g/cm³ 未満であることが分かった。

試料をメノウ乳鉢で粉碎し粉末 X 線回折装置 (XRD) により結晶相を調査した。また、試料の性能評価として、N₂-BET 法により比表面積を測定した。水熱処理によって得られた試料の実験結果を表 1 に示す。濃度 1~3 M の水酸化ナトリウム水溶液で水熱処理した場合は CHA 型ゼオライトに帰属されるピークが確認された。3 M100°C条件では、GIS 型ゼオライトに帰属されるピークも見られた。高濃度の 4 M 条件では、FAU 型ゼオライトに帰属されるピークがメインであり、90°C条件では GIS 型ゼオライトのピーク、100°C条件では LTA 型ゼオライトに帰属されるピークも確認された。これら全ての試料において、原料と同じアノサイト (灰長石、CaAl₂Si₂O₈)、アルバイト (曹長石、NaAlSi₃O₈) に帰属されるピークも確認された。原料であるシラス軽石の比表面積が 1.4 m²/g であるのに対し、水熱処理後の試料はいずれも原料と比べて高い比表面積値を示した。粉末状の一般的なゼオライトと同レベルの高い比表面積値を示す試料も確認された (439 m²/g; 4 M80°C試料)。図 3 に示す吸着等

表 1 水熱処理試料の結晶相と BET 比表面積。
括弧は XRD ピークが弱いことを表す。

	70°C	80°C	90°C	100°C
1M	-	-	-	(CHA) 145 m ² /g
2M	-	XRDピーク無し	(CHA) 6 m ² /g	CHA 95 m ² /g
3M	XRDピーク無し 10 m ² /g	XRDピーク無し	(CHA) 44 m ² /g	CHA, (GIS) 51 m ² /g
4M	(FAU) 129 m ² /g	FAU 439 m ² /g	FAU, GIS 350 m ² /g	FAU, (LTA) 150 m ² /g

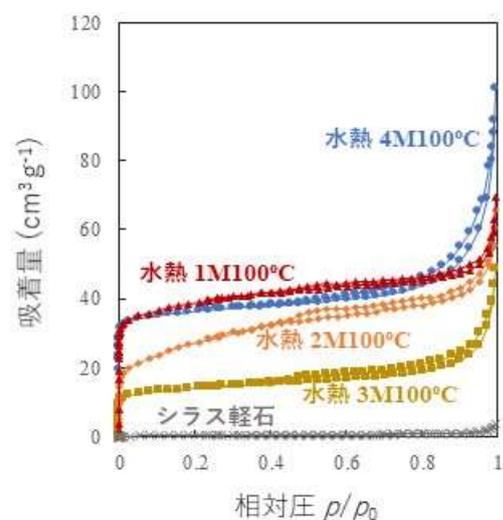


図 3 吸着等温線。

温線において低圧領域で吸着量が上昇していることから、マイクロ孔の存在を確認した。

走査型電子顕微鏡で観察した像の代表例を図4に示す。ミクロンオーダーの粒子状のゼオライトが表面に緻密に析出しており、シラス軽石原料の残留部を支持体としゼオライトと一体構造を形成していることが分かった。また、粒子の形態は多様であり、実験条件に依存して異なることが分かった。

常圧条件下で加熱した場合にも、水熱処理試料と同様の微構造の試料が得られることを確認した。XRDによる結晶相調査の結果、これら常圧処理試料についても1~3M条件でCHA型ゼオライトが、4M条件でFAU型ゼオライトがメインの結晶相であり、水熱処理試料とほぼ一致した。

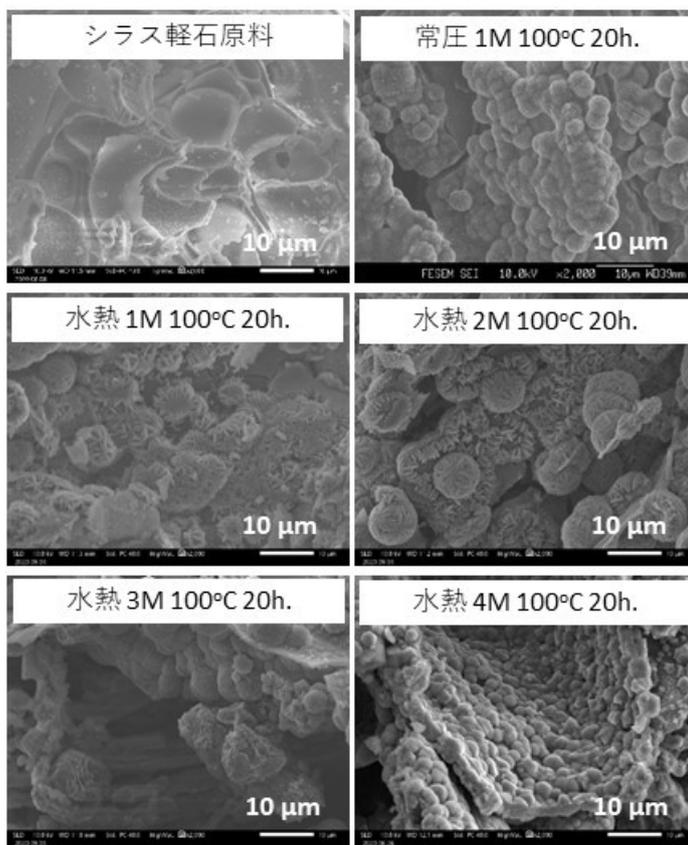


図4 SEM観察像.

4. おわりに

当初のコンセプト通りのゼオライト複合体を得ることができた。高機能種のCHA型ゼオライトが析出した点や粉末と同レベルの高い比表面積を示す試料が得られた点においては、当初の予想を超える良い結果であった。本研究のオリジナリティである「軽石」形態と、ゼオライトの吸着能や触媒能を組み合わせ、新しい使い方(例. 水槽にばら撒いて網で回収して水質維持、遠隔操作ロボットで作業して放射能除染、光触媒と組み合わせ水面近傍に増殖する植物プランクトンを効率的に分解等)を提案しながら潜在的なニーズを掘り起こしていきたい。また、この共同研究をきっかけとして、引き続き鹿児島と神奈川で連携しながら新しいシーズを生み出していきたい。