

研究課題名・研究番号

マイクロ波照射を用いたフライアッシュゼオライトの工業化プロセスの開発・K1851

国庫補助金精算所要額(円)＝23,624,000

研究期間(西暦)＝2004-2007

代表研究者名＝ 北條 純一 (九州大学)

共同研究者名＝ 榎本 尚也 (九州大学)、三木 里花 (九州大学)

研究目的

高効率に石炭灰のゼオライト化を行い、その工業的スケールアップを達成するためには、マイクロ波照射による石炭灰のゼオライト化メカニズムの解明が不可欠である。石炭灰のゼオライト化は灰粒子表面での不均一系反応であり、マイクロ波照射効果は複雑となる。

固相生成物の結晶相、化学結合状態、液相の Si 及び Al 濃度を詳細に解析することにより、ゼオライト化メカニズムを解明し、ゼオライト化の各段階におけるマイクロ波照射効果を検証する。得られた知見に基づいて、異なる石炭灰からでも孔径を制御したゼオライトを安定して効率的に大量合成することによって、現在は廃資材である石炭灰を水質改善、土壌改質などの環境的応用の担い手へと変貌させることを最終的な目的としている。

初年度は、種々の石炭灰を出発原料としてゼオライト生成条件を精査するとともにそのゼオライト化機構を解明し、市販の電子レンジを用いて基本的なマイクロ波照射条件の探索を行った。第2年度は、大型のマイクロ波装置を導入してマイクロ波照射条件を精査するとともに、ゼオライトの機能を長寿命化させるための試みとして、光触媒チタニアとの複合効果について検討した。第3年度は、石炭灰ゼオライトと光触媒チタニアとの新たな複合方法について探索し、また、マイクロ波照射効果の検証として、市販の電子レンジを用いてチタニア粒子の水熱合成を行い、反応に対するマイクロ波の作用機構について検討した。

研究方法

＜基本的合成手順 (図 1) ＞

所定量の石炭灰に所定濃度のアルカリ溶液を加え、テフロンフラスコ中、オイルバスを用い、マグネチックスターラーで攪拌しながら還流した。反応後、遠心分離を行い、沈殿物に蒸留水を加えて、超音波洗浄を行った。遠心分離と超音波洗浄を3回行った後、約100℃で5時間乾燥し、粉体を得た。

＜マイクロ波照射方法＞

マイクロ波発生装置には家庭用電子レンジ (図 2) または大型マイクロ波合成装置 MARS-5X (図 3) を用いた。電子レンジを用いた場合、マイクロ波連続2時間照射と部分マイクロ波照射を行った。部分照射ではマイクロ波照射時間を含む全反応時間を2時間とし、石炭灰とアルカリ溶液の混合直後あるいは還流30、60、90min後にマイクロ波照射を15分間行った。MARS-5Xを用いた場合は、石炭灰とアルカリ溶液をテフロン密閉反応容器に入れ、マイクロ波を照射した。反応後、遠心分離と超音波洗浄を3回行った後、約100℃で5時間乾燥し、粉体を得た。

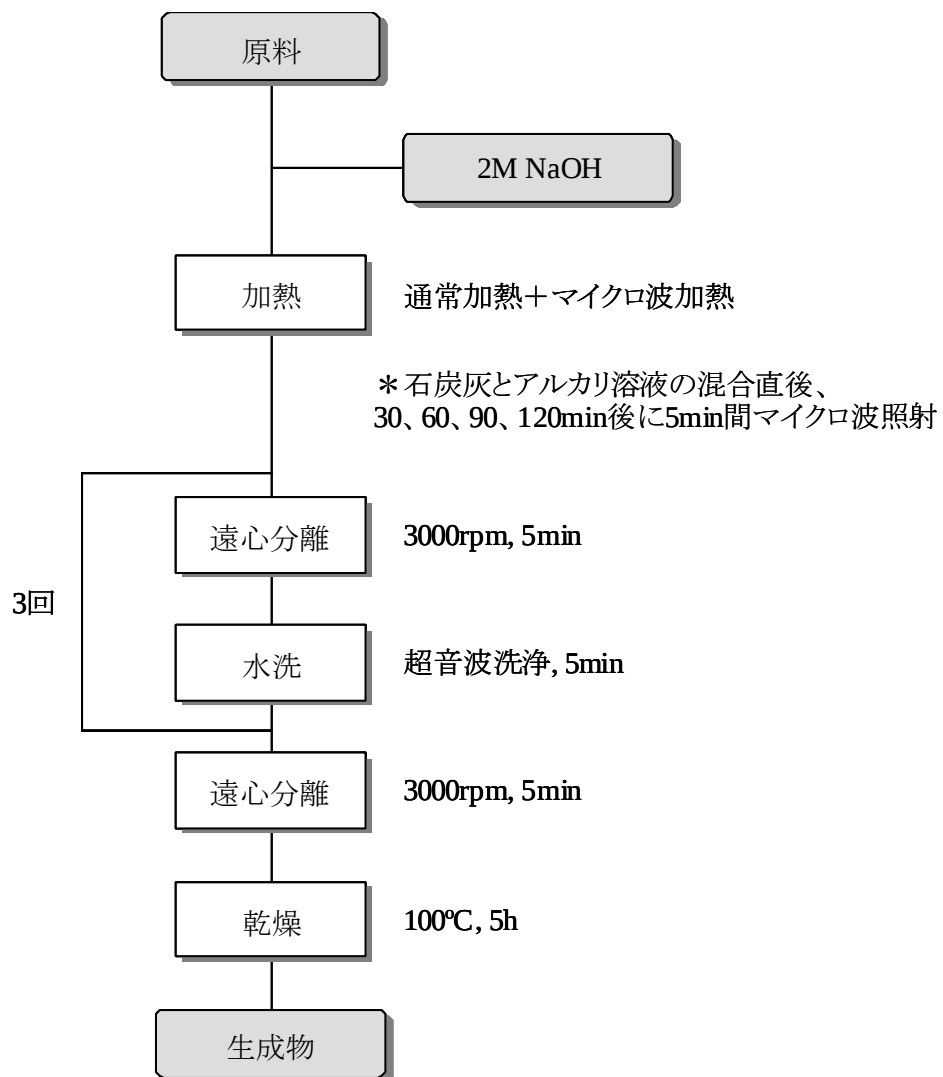


図 1 合成手順(石炭灰のゼオライト化).



図 2 反応装置写真(電子レンジ).



図 3 実験装置写真(MARS5X).

<ゼオライト・チタニア複合体の作製>

(1) アルコキシド法(図 4) : 50ml サンプル管に蒸留水とエタノールと石炭灰ゼオライトを混合し、マグネチックスターラーで 1 時間攪拌した。その後、チタンイソプロポキシドを加え、攪拌した。反応後、遠心分離とエタノールによる洗浄を 3 回行い、乾燥させ、生成物を得た。

(2) ペルオキシチタン酸 (PTA) 溶液法 (図 5) : チタニア源としてペルオキシチタン酸 (H_4TiO_5 (1.7wt%Ti)) 溶液を用いた。石炭灰ゼオライトに PTA 水溶液を加え、オイルバス、またはオートクレーブを用いて加熱した。反応後、遠心分離、水洗を 3 回行い、約 50℃ で 5 時間乾燥し、粉体を得た。

<キャラクタリゼーション手法>

得られた粉体試料は X 線回折 (XRD) による相同定、電子顕微鏡 (SEM, TEM) による形態観察、核磁気共鳴分光 (NMR) および赤外分光 (IR) による局所構造解析のほか、アンモニウムイオンおよびカルシウムイオンによる陽イオン交換能 (CEC) 測定を行った。また、反応溶液の液相におけるケイ素およびアルミニウム濃度を ICP 分析により定量化した。チタニア担持試料については光触媒特性評価として、メチレンブルー (MB) の脱色を吸光光度計により測定した。

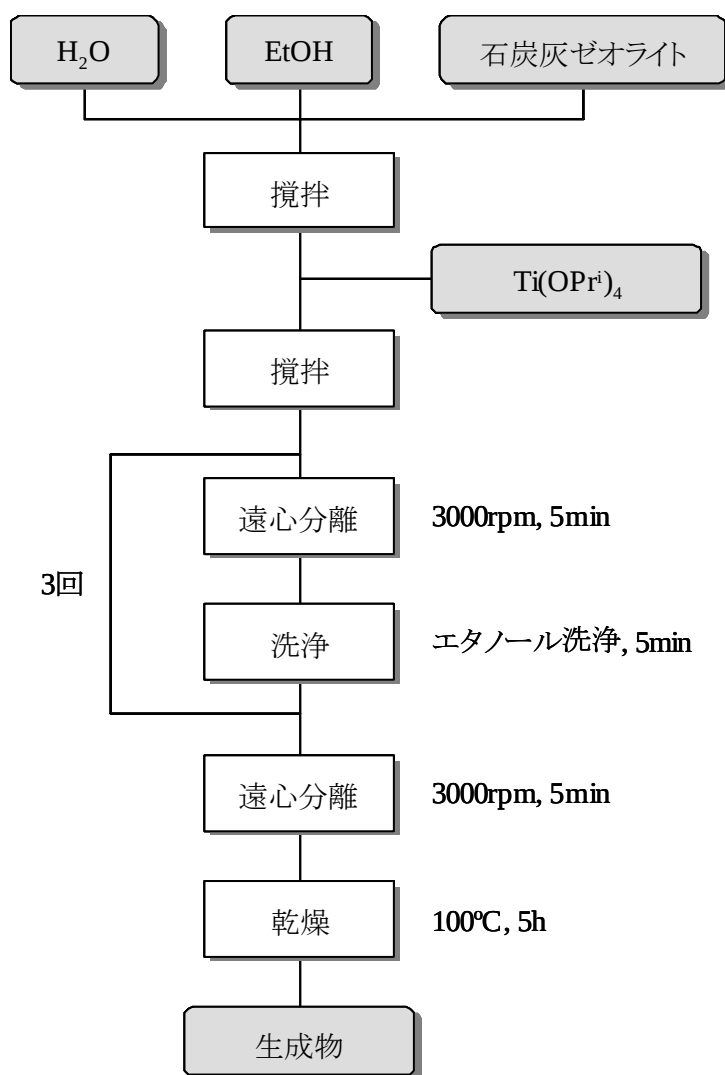


図 4 合成手順(アルコキシド法による複合化).

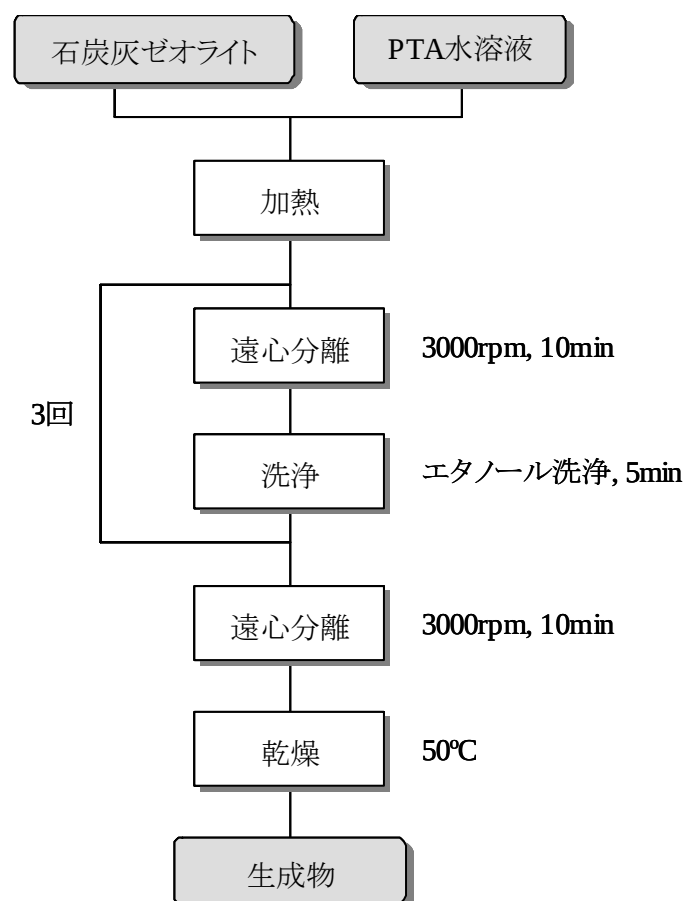


図5 合成手順(PTA 溶液法による複合化).

<チタニアの水熱合成（図6）>

（1）通常加熱法：原料として塩化チタニル TiOCl_2 を用いた。所定濃度に調整した TiOCl_2 水溶液をフラスコに入れ、水浴、あるいはオイルバスを用いて加熱した。反応後、遠心分離を行い、上澄み溶液に H_2O_2 を添加して残存 Ti イオンを発色させ、吸光度分析により反応率を測定した。沈殿物には蒸留水を加えて、超音波洗浄を行った。遠心分離、超音波による水洗を数回行い、約 50°C で5時間乾燥し、白色粉体を得た。

（2）マイクロ波加熱法：マイクロ波発生装置には家庭用電子レンジを用いた。反応溶液の調整は通常加熱法と同様に行った。反応溶液を 300ml 三角フラスコに入れ、還流冷却管を取り付けて加熱した。反応後、通常加熱法と同様に洗浄、乾燥し、白色粉体を得た。

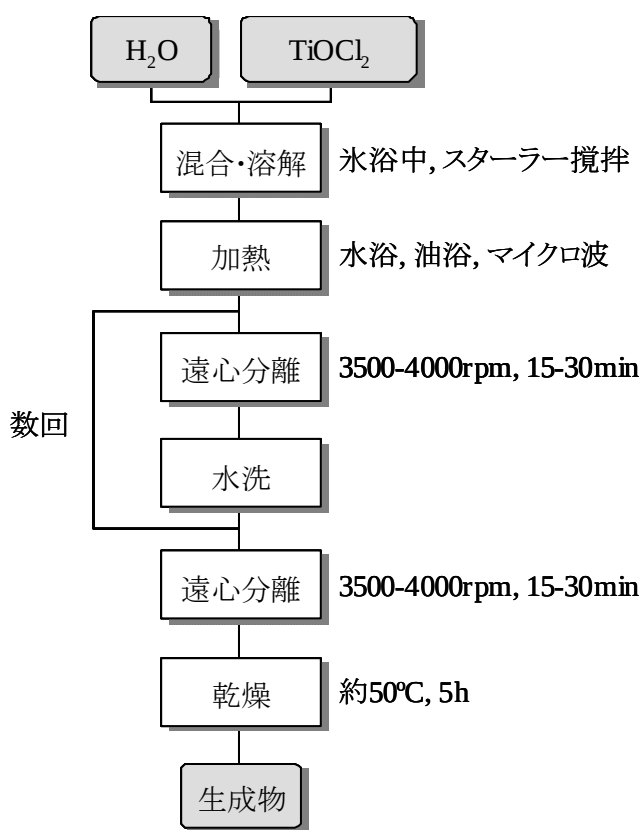


図6 合成手順(TiO_2 合成).

結果および考察

(1) 石炭灰からのゼオライト生成機構の解明

反応過程における液相中の Si、Al 濃度、ゼオライト生成量、 NH_4^+ -CEC の変化から、石炭灰のゼオライト化機構について検討した。図7にゼオライト化過程における液相中の Si、Al 濃度、ゼオライト生成量(XRD 相対強度)、 NH_4^+ -CEC の時間変化を示す。Si 濃度は反応の初期段階で飽和し、5h まで一定であった。Al 濃度は 1h で極大を示した後、減少した。Al 濃度が減少し始めた後にゼオライト Na-P1 の XRD ピークが現れ、時間とともに生成量が増加した。一方、 NH_4^+ -CEC は反応開始直後から徐々に増加した。

これらの結果より、石炭灰のゼオライト化機構が次の三段階からなると推測した。まず、第一段階として、石炭灰からアルカリ溶液へ Si、Al が溶解すると考えられる(領域①)。次に、溶解した Si、Al の水酸化物が重合してアルミノシリケートゲルを形成する期間を第二段階と考えた(領域②)。これは、反応初期にゼオライトの XRD ピークが検出されなかったのに対し NH_4^+ -CEC が増加したことから推測した。XRD でゼオライトが確認された後、ゼオライト生成量および NH_4^+ -CEC は時間とともに急激に増加したことから、第三段階として中間体ゲルがゼオライト化および結晶成長したと考えられる(領域③)。

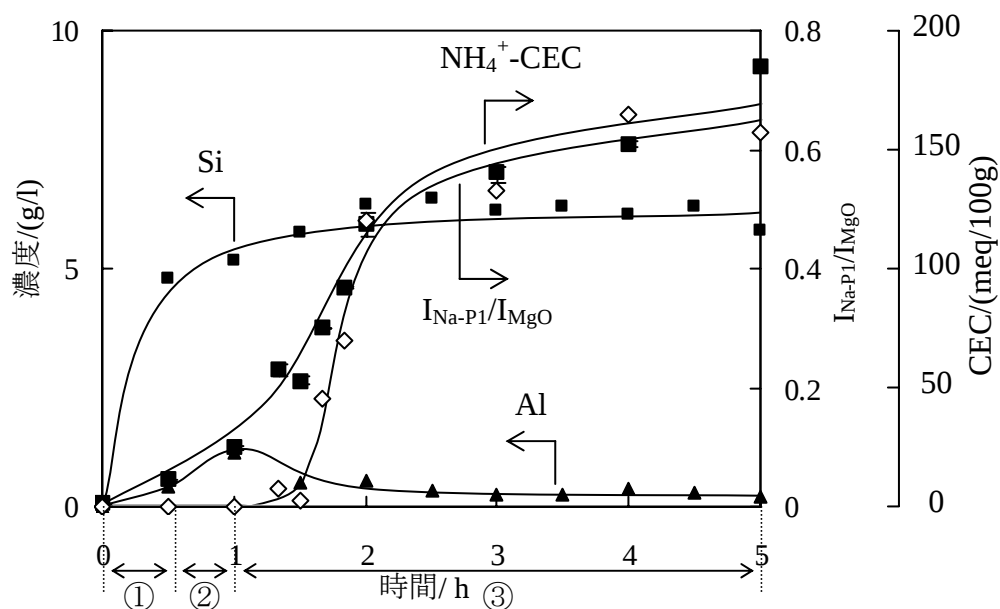


図7 反応過程における固相と液相の解析.

以上のように提案したゼオライト化機構を証明するために、反応初期(~2h)における生成物の詳細な解析を行った。中間体の存在について検討したところ、粒度分布から、反応開始直後はエッチング効果により粒径が小さくなるものの、その後は石炭灰の粒径が増加しており、反応初期で生成物が石炭灰粒子の表面に析出していることがわかった。また、 NH_4^+ -CEC と Ca^{2+} -CEC の比較により、反応初期に NH_4^+ イオンの吸着媒としてアルミノシリケートゲルが存在することが示唆された。さらに、IR、NMR により内部構造の解析を行ったところ、石炭灰のランダム構造が反応開始直後から規則的な構造に移行していくことがわかった。電子顕微鏡により、粒子形態を観察したところ、中間体アルミノシリケートゲルは石炭灰表面に析出していることが確認された。電子線回折により、石炭灰表面の析出物が非晶質であると示され、反応時間の増加によって非晶質アルミノシリケートゲル中にゼオライトと思われる結晶が確認された。以上の分析から、反応初期に中間体として非晶質アルミノシリケート水和ゲルが存在し、これが溶解・再析出してゼオライト化が進行すると示された。

(2) 石炭灰のゼオライト化に対するマイクロ波照射効果

オイルバスを用いた通常加熱により水熱処理を行うとゼオライトNa-P1が生成したのに対し、マイクロ波加熱ではゼオライト生成物は得られず、アルミノシリケートゲルが生成した。マイクロ波は中間体ゲルからのゼオライト結晶化を阻害すると考えられる。

マイクロ波が石炭灰のアルカリ水熱処理に与える影響を調査するため、通常加熱の途中に部分的にマイクロ波を導入した。全反応時間を2hとし、マイクロ波加熱を15min、通常加熱を105min行った。図8に15min間隔でマイクロ波照射のタイミングを変えたときのゼオライト生成量とCECの変化を示す。比較のため、通常加熱を2h行ったときの結果を点線で示した。反応にマイクロ波を部分的に導入することにより、いずれのタイミングでもゼオライトNa-P1が生成した。反応初期、特に0-15minのマイクロ波照射では、通常加熱のみと比較してゼオライト生成量、CECともに増加した。一方、中期でのマイクロ波の導入では、生成量とCECは減少した。特に45-60minでのマイクロ波加熱はゼオライト化に最も悪影響を及ぼした。その後の照射タイミングにおける生成量とCECは、通常加熱のみの値近くまで回復し、反応後期へのマイクロ波導入はゼオライト化にあまり影響しないと示唆された。

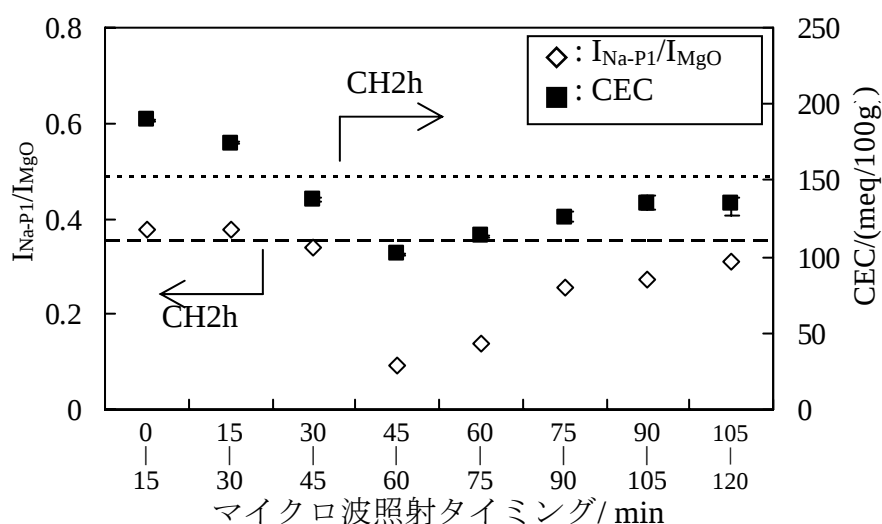


図8 マイクロ波照射タイミングに対するゼオライト生成量とCECの変化.

* 点線は通常加熱2 h(CH2h)の値を示す.

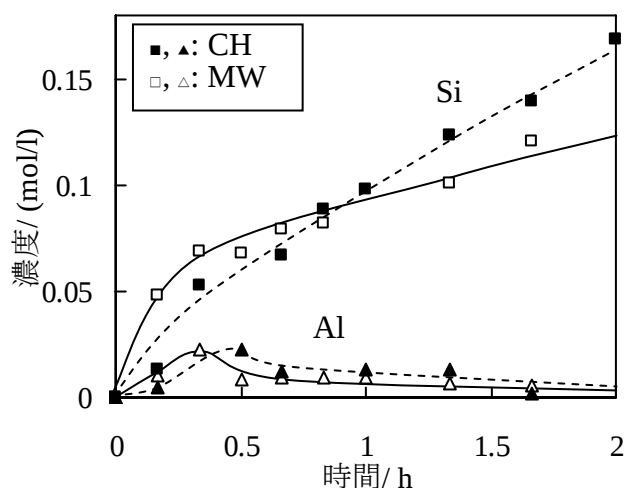


図9 反応過程におけるSi、Al濃度変化.

* CHは通常加熱、MWはマイクロ波加熱を示す.

先に示したように、石炭灰のゼオライト化機構は、①石炭灰のSi、Al成分の溶解(約0~20min)、②中間体アルミノシリケート水和ゲルの形成(約20~60min)、③ゼオライトNa-P1の結晶核生成および結晶成長(約40min~)の三段階からなると考えられる。これを基に反応に及ぼすマイクロ波の影響について次のように考察した。反応初期でのマイクロ波照射はゼオライト化に効果的であった。マイクロ波は溶液の急速加熱が可能であるため、石炭灰からのSi、Alの溶解を促進したと考えられる。もう一つの理由として、マイクロ波によって水分子間の水素結合が切断され、活性水分子が生成した可能性も挙げられる。活性水分子はSi-O、Al-O結合を自由に攻撃できると考えられるため、石炭灰のガラス相の溶解を促進すると考えられる。図9にマイクロ波連続照射と通常加熱における、反応溶液中のSi、Al濃度変化を示す。Si濃度は反応初期に急激に上昇し、一定となった。ゼオライトの生成は、Al濃度が極大を示した後に確認された。実際に両者を比較すると、初期の溶解がマイクロ波加熱によって促進されていることがわかる。このことから、反応初期でのマイクロ波部分照射がゼオライト化に有効であったのは溶解促進効果によるものと示唆された。

反応中期、特に45-60minでのマイクロ波照射はゼオライト生成を大きく阻害した。通常加熱ではこの段階で、前駆体アルミノシリケートゲルの溶解・再析出によりゼオライト核が生成する。溶解した前駆体ゲルは穏やかな熟成効果により再析出時に配列しゼオライト核を形成する。マイクロ波が溶解を促進することを考慮すると、マイクロ波が前駆体ゲルの溶解を促進し過ぎたため、ゼオライトとしての析出を阻害したと考えられる。また、核が生成したとしても、始めに生成した核は非常に小さく不安定であるため、マイクロ波照射によって発生する活性水分子の攻撃を受けて再び溶解するだろう。いずれにしても、マイクロ波はゼオライトの核生成を阻害すると考えられる。反応後期は結晶成長により安定化した多くの核が溶液中に存在するため、マイクロ波を導入しても、大きな影響を及ぼさなかったと考えられる。

反応初期、特に0-15minにマイクロ波を導入したところ、生成物のCECは200meq/100gを示した。これは、5hの通常加熱で得られた結果と同等の値であり、マイクロ波の部分照射により石炭灰のゼオライト化に要する反応時間が短縮でき、マイクロ波の導入が効率的であるとわかった。

(3) 大型マイクロ波装置 (MARS5X) による効果検証

MARS5Xを用い、マイクロ波出力300Wで石炭灰のアルカリ処理を行った。石炭灰原料は結晶質の石英、ムライトのピークと20°付近にガラス相の存在を示すブロードなピークが見られた。2h、5hの通常加熱後は、原料の結晶質ピークの他にゼオライトNa-P1($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)と CaCO_3 のピークが確認された。 CaCO_3 は原料に含まれるCa成分がアルカリに溶出し、空気中の CO_2 と反応したため析出したと考えられる。MARS5Xを用いた合成(MW)では、電子レンジを用いた場合と異なり、反応時間2h以上でゼオライトNa-P1の生成が確認された。MARS5Xの特徴であるマイクロ波の自動ON-OFF制御が、溶解・再析出による中間体ゲルからのゼオライト生成に寄与したと考えられる。

図10に通常加熱とMARS5Xを用いたマイクロ波加熱における生成物のCECの時間変化を示す。通常加熱、マイクロ波加熱ともに、反応直後からCECが徐々に増加し、60min以上で急増した。反応初期のCECの増加は中間体アルミノシリケートゲルの生成に起因すると考えられる。反応後期ではXRDでゼオライトNa-P1が確認されることから、中間体ゲルのゼオライト結晶化によってCECが急増したと説明できる。

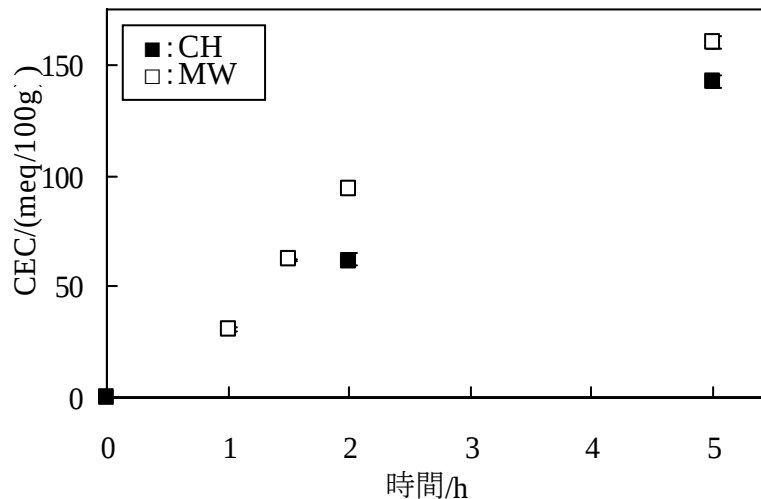


図10 生成物のCECの時間変化.

(4) 石炭灰ゼオライト／チタニア複合体の作製と光触媒能評価

アルコキシド法により石炭灰ゼオライト／チタニア複合体を作製し、有機物の吸着と分解を効率的に行うことが可能となった。アルコキシド法で得られるチタニアは非晶質であるため、結晶化のため熱処理を行った。熱処理前後の石炭灰ゼオライト-18wt%TiO₂複合体について、XRD 分析を行った。熱処理前の試料では石炭灰ゼオライトと同様のピークが確認され、熱処理温度 200°C までピークに変化はなかった。250°C で熱処理を行ったところ、ゼオライト Na-P1 のピーク強度が減少し、アナターゼのピークが検出された。これ以上の高温では、ゼオライト Na-P1 のピークは消失し、アナターゼのピーク強度は増加した。一般に、ゼオライトは熱に弱く、結晶性が高いゼオライトでも、700°C 程度の熱処理によりゼオライト構造が崩壊すると言われている。本研究でも 250°C以上の熱処理で、ゼオライトの結晶構造が崩壊する様子が確認された。これらのことから、ゼオライトの結晶構造を維持しつつ、結晶性チタニアとの複合体を作製するには、250°Cでの熱処理が最適であるとわかった。

250°C熱処理後の5wt%、10wt%、18wt%TiO₂複合試料について、吸着-光分解能に対するTiO₂量の影響を調べた。初期濃度50μMのMB水溶液に試料を0.2g/Lで分散させて10h攪拌した後、UV光照射を行い、MB濃度の時間変化を調査した。図11に各試料におけるMB濃度の時間変化を示す。比較のために250°Cで熱処理したTiO₂単体の結果も示す。いずれの複合体もUV光照射前にMB濃度が減少し、MBが石炭灰に吸着したことが示唆された。TiO₂量が少ないほど吸着飽和に到達した10h後のMB濃度が低く、ゼオライト量に応じてMBが吸着されたことがわかった。一方、UV光照射後はTiO₂量が多いほどMB濃度が減少する傾向が見られた。

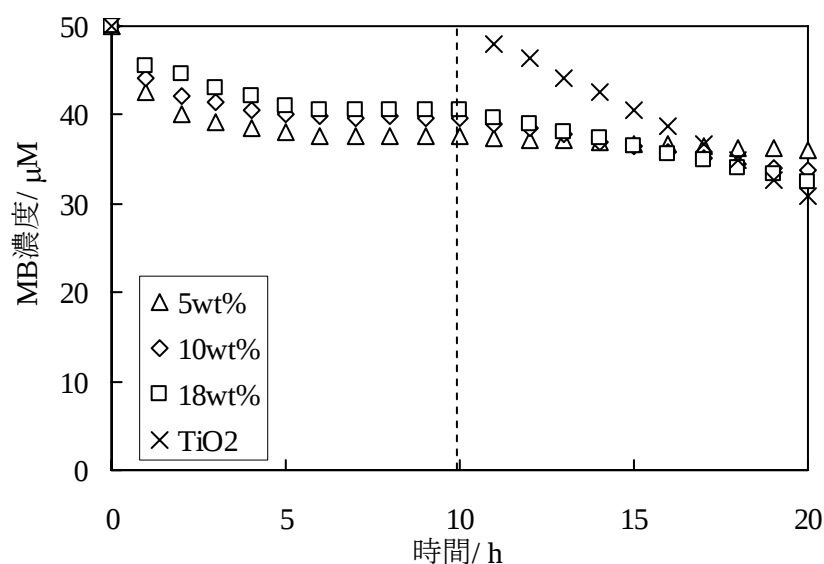


図11 MB濃度変化(TiO₂量の影響).

これらの結果を詳細に検討するため、速度解析を行った。図12に石炭灰ゼオライト-TiO₂複合体とTiO₂単体のMB分解速度定数を示す。いずれの複合体もTiO₂単体よりも分解速度定数が大きく、ゼオライトとの複合化により触媒能が向上することが確認された。MB分解速度定数はTiO₂複合量が10wt%で最大を示し、10wt%TiO₂複合ゼオライトにおいて、理想的な吸着-分解サイクルが実現できたことが示唆された。TiO₂量が少ない場合、ゼオライトはMBに対して吸着飽和してしまい、ゼオライトからのMBの供給に対してTiO₂の光分解反応が追いつかないと考えられる。一方、TiO₂が多い場合、MBが高濃度条件ではTiO₂の周囲に大量の分解対象物質MBが存在するため、ゼオライトによる吸着の有無に関わらず光分解反応は速やかに進行するが、光分解が進行したMB低濃度条件ではゼオライトによるMBの吸着量が少ないため、TiO₂の周囲に分解対象物質が集まらず、分解反応が進行しにくくなると考えられる。

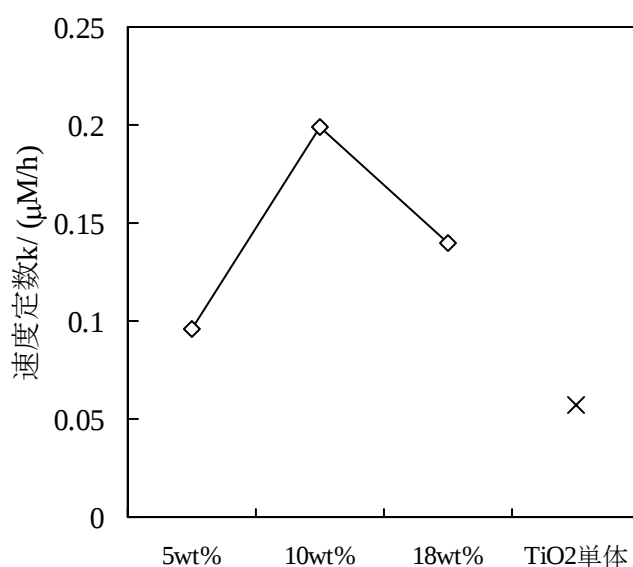


図12 MB分解速度定数(TiO₂量の影響).

結論

石炭灰のアルカリ水熱処理によるゼオライト合成において、反応過程における固相および液相の詳細な解析により、石炭灰のゼオライト化機構が、①石炭灰のアルカリ溶液への溶解、②中間体アルミノシリケート水和ゲルの形成、③ゼオライト結晶化、の3段階からなることを明らかにした。ゼオライト化機構を基にマイクロ波照射効果について検討したところ、マイクロ波が中間体アルミノシリケートゲルの溶解・再析出によるゼオライト核生成を阻害することが示唆され、反応初期での部分マイクロ波照射がゼオライト生成に有効であることがわかった。このことは電力コスト削減にも貢献する非常に重要な知見である。

また、ゼオライトの機能を長寿命化するための試みとして、石炭灰ゼオライトに光触媒であるチタニアを複合化した。作製した石炭灰ゼオライト／チタニア複合体は、メチレンブルーの吸着-分解に対し、特に低濃度域で優れた性能を示した。

英語概要

研究課題名 = Development of Industrial Process for Fly Ash Zeolite under Microwave Irradiation

代表研究者名 = Junichi Hojo

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.)

共同研究者名 = Naoya Enomoto, Rika Miki

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.)

要旨 = Zeolite Na-P1 forms by the hydrothermal alkaline treatment of coal fly ash. By analysis of liquid and solid phases in the conversion process, the formation process of zeolite from the fly ash is proposed as follows: 1) dissolution of Si and Al from the fly ash, 2) formation of intermediate gel, 3) nucleation and crystal growth of zeolite. FT-IR and ^{27}Al NMR analyses suggest that aluminosilicate gel formed before crystallization of zeolite.

The effect of microwave irradiation on the zeolite formation was investigated with emphasis on the change in yield of zeolite during the reaction. Continuous microwave irradiation retards the formation of zeolite in the crystalline form. The deposited product is presumed to be an amorphous aluminosilicate gel. This means that the microwave heating inhibits the crystallization of zeolite from the intermediate gel. When microwave was applied in the course of hydrothermal treatment, zeolitization was promoted by the early-stage irradiation. This is due to the stimulated dissolution of SiO_2 and Al_2O_3 from coal fly ash. On the other hand, the microwave irradiation in the middle to later stage retarded the crystallization of zeolite. The microwave is effective to produce the zeolite from coal fly ash in a short period by control of irradiation schedule in the early stage.

キーワード = coal fly ash, zeolite, microwave, hydrothermal synthesis, titania