

# オートクレーブ反応槽による石炭灰を原料としたゼオライト合成 およびイオン交換技術に関する実用化の検討

新井 祐二<sup>\*1</sup>      田窪 祐子  
阿部 敏之<sup>\*1</sup>      石田 良二<sup>\*2</sup>

## 要 旨

石炭灰のゼオライト合成に関する研究は、1980年代後半頃より始められてきたが、研究内容はゼオライト合成の確認や一部反応機構を取り扱ったものに過ぎず、ゼオライト合成技術の実用化に向けて必要な研究は行われていなかった。そこで、本検討では実証機を使用して、オートクレーブ反応槽によるゼオライト合成とナトリウムをカルシウムに置換するゼオライトのイオン交換特性について、実用化を想定した確認試験および検討を行った。その結果、オートクレーブ反応槽による石炭灰を原料としたゼオライト合成の商業規模の実用化が可能であり、炭種の選定項目として結晶質である石英とムライトの含有量が重要であることが明らかになった。また、フィルタープレスを使用したイオン交換の実用化が、技術的に可能であることを確認した。

キーワード 石炭灰 / フライアッシュ / アルカリ処理 / ゼオライト / 化学成分

## 目 次

- |            |            |
|------------|------------|
| 1. はじめに    | 3. イオン交換特性 |
| 2. ゼオライト合成 | 4. おわりに    |

## FEASIBILITY STUDY OF THE ZEOLITE SYNTHESIS AND ION EXCHANGE TECHNOLOGY FROM THE COAL ASH WITH THE AUTOCLAVE

Yuji ARAI      Yuko TAKUBO  
Toshiyuki ABE      Ryoji ISHIDA

### Synopsis:

The studies of zeolite synthesis from coal ashes have been begun in the second half of the 1980s, but it has been limited for confirmation of possibility of synthesis or a part of reaction mechanism. There is no feasibility study for the commercialization of zeolite synthesis. In this paper, we describe the experiment of zeolite synthesis with a practical autoclave, and the property of ion exchange of calcium replaced with sodium in the synthesis. As a result, a zeolite synthesis from coal ashes with autoclave has a possibility on a commercial base.

## 1. はじめに

現在、石炭灰の再利用ではその多くがコンクリートの混和剤として使用されているが、利用されずに灰捨て地に埋立処分されている量も30%と多く、最近ではその用地確保も困難となりつつある。石炭灰は電気事業から排出される物に関して、1991年10月に施行された「再生資源利用促進法（通称、リサイクル法）」で指定副産物とされている。このように、行政レベルにおいても石炭灰を再利用するための環境整備が行われている。この様な中、各電力会社を始め、公的機関・民間を含め多数の研究者により石炭灰のリサイクリング技術に関する研究開発が広く行われている。その中の一つとして、石炭灰中のSiとAlを原料としたアルカリとの水熱反応によるゼオライトへの転換が挙げられる。このゼオライトは人工ゼオライトと称され、合成ゼオライト、天然ゼオライトと区別されている<sup>1)</sup>。ゼオライトは、陽イオン交換容量や、比表面積が大きく、活性な表面を有し吸着能が大きいことから様々な機能的特徴を持つ物質である。石炭灰のゼオライト化に関する研究は数多く行われているが、生成の確認や一部反応機構を取り扱った研究にとどまっている。<sup>2),3)</sup>

ゼオライト化技術の実用化の際には、販売価格、生産能力の他に供給される石炭灰の化学組成の変動、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンを含む溶液中でのイオン交換特性を含めた試験および評価が必要である。本検討ではオートクレーブ反応槽でのゼオライト化技術およびカルシウム担持型へのイオン交換特性について、実用化を想定した確認試験および検討結果を報告する。

## 2. ゼオライト合成

### 2.1 オートクレーブ反応技術と石炭灰化学組成の影響

現在、商業規模で稼働しているプラントは常圧下の反応である。常圧下反応では、ゼオライトの合成のみに5時間必要とし、後工程である固液分離、洗浄、乾燥を含めると10時間/サイクルとなる<sup>4)</sup>。これは、一日当たりのサイクル数が少ないことから商業規模では、反応槽、付帯設備が大きくなる事を示唆している。つまり、常圧下での反応は必然的にプラント規模が大きくなることが予想される。

今回、一日当たりの製造サイクル数を多くする目的として、反応時間の短縮が可能なオートクレーブ反応槽を使用する。オートクレーブ反応槽とは、高温高压下で水熱反応できる圧力容器である。このオートクレーブ反応槽が、商業規模においても人工ゼオライト製造が可能ならば、プラント規模を小さくすることが期待できる。

その他に、供給される石炭灰炭種の化学組成の変動は、ゼオライト合成に影響があると考えられ、商業運転では製品品質において問題となることが予想される。

以上の事柄を検討するために以下の内容について試験

を実施した。

実証オートクレーブ反応槽でのゼオライト合成試験

石炭灰の炭種とゼオライト合成の影響試験

### 2.2 実証機を使用したオートクレーブ反応試験

実用化の検討を行うために、実証規模の試験設備を選定した。試験用プラントとして写真1に示す太洋マシナリー（株）製オートクレーブ反応装置[AZオートクレーブ]を使用した。これは、内部に攪拌翼を設けてある圧力容器であり、常圧下では不可能な沸点以上の温度域での試験が可能である。

ゼオライト合成後の処理である固液分離と洗浄、イオン交換には、写真2の榊田機械製作所製[M F型半自動フィルタープレス]を使用した。これは、今まで作業毎にバッチ処理していた作業を1台で処理出来る。これらの設備での人工ゼオライト製造フローを図1に示す。



写真1 120Lオートクレーブ反応装置



写真2 120L洗浄可能型フィルタープレス

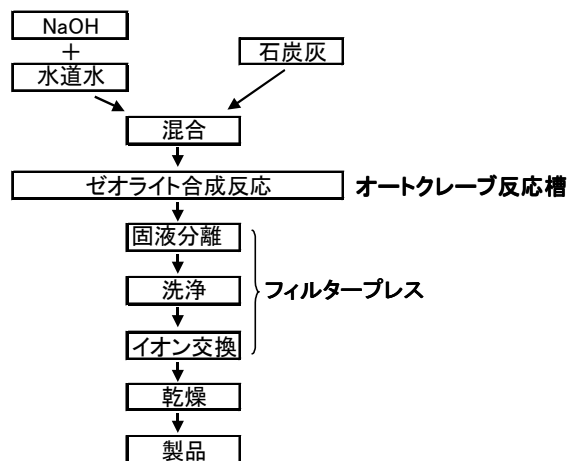


図1 人工ゼオライト製造フロー

## (1) 試験概要

検討項目として、フロー中のゼオライト合成反応時の

反応温度

NaOH 濃度

反応時間

に注目し、これらの条件を変化させた場合に合成された人工ゼオライトの CEC の変化を測定した。また、オートクレーブ反応槽を使用して生成された人工ゼオライトの品質の安定を確認する目的で、再現性の確認試験を行った。

各試験での製造要素を以下とした。

### 反応温度変化

稼働中の商業プラントは常圧下 90 の反応温度であるのに対し、今回使用するオートクレーブ反応槽は水の沸点温度である 100 以上で反応を行えるのを特色としている。そこで、反応温度を 90、120、150 に設定したとき、合成されたゼオライトの CEC を測定することで、オートクレーブ反応槽を使用した場合の優位性を確認した。

### NaOH 濃度変化

濃度が濃厚になるに従い石炭灰中の Si と Al の溶解速度および溶解量が増加し、合成されるゼオライト量も増加することが推測される。そこで、濃度を 0.5 ~ 3.5mol/L に設定し、濃度と合成されたゼオライトの CEC の関係について試験をした。

### 反応時間変化

稼働中のプラントは約 5 時間の反応時間を必要としているのに対し、オートクレーブ槽による反応は短時間で同様の効果があると言われている。そこで、オートクレーブ槽での反応時間を最大 5 時間として、1 時間毎に CEC を測定し、反応時間と CEC の関係について試験をした。

### 再現性確認

同条件により 3 回製造を行い、合成されたゼオライト種の同定および、CEC について測定を行い、再現性の有無を調べた。

各試験の設定条件を表 1 に示す。

なお、試験に用いた石炭灰試料は(株)電発コール・テックアンド マリーン製の池島炭と太平洋炭の混合炭である。

表 1 設定条件

| 反応温度変化(90,120,150 ) |         |       |
|---------------------|---------|-------|
| NaOH 濃度             | 【mol/L】 | 1     |
| 固液比                 | 【W:L】   | 1:2.5 |
| 反応時間                | 【hr】    | 2     |

| NaOH 濃度変化(0.5 ~ 3.5mol/L) |       |       |
|---------------------------|-------|-------|
| 反応温度                      | 【 】   | 150   |
| 固液比                       | 【W:L】 | 1:2.5 |
| 反応時間                      | 【hr】  | 2     |

| 反応時間変化(1 ~ 5 時間) |         |       |
|------------------|---------|-------|
| 反応温度             | 【 】     | 150   |
| NaOH 濃度          | 【mol/L】 | 1, 2  |
| 固液比              | 【W:L】   | 1:2.5 |

| 再現性確認   |         |       |
|---------|---------|-------|
| 反応温度    | 【 】     | 150   |
| NaOH 濃度 | 【mol/L】 | 2.5   |
| 固液比     | 【W:L】   | 1:2.5 |
| 反応時間    | 【hr】    | 2     |

## (2) 試験結果

### 反応温度変化での合成結果

各温度で合成した人工ゼオライトの CEC を測定した。結果を図 2 に示す。常圧下の 90 とオートクレーブ反応槽で行う 120 および 150 を比較すると CEC に大きな差があった。また、反応温度 120 および 150 で合成されたゼオライトは、天然ゼオライト(日東ゼオライト#70)の CEC (146meq/100g) よりも高い結果となった。これにより、オートクレーブ反応槽の優位性が見られた。

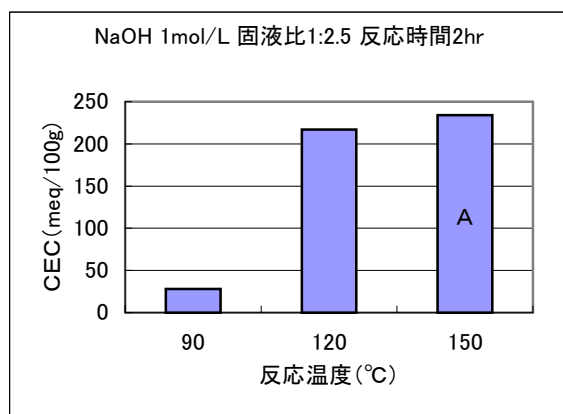


図2 反応温度と CEC の関係

#### NaOH 濃度変化での合成結果

NaOH 濃度を変化させたゼオライト化後の CEC の結果を図 3 に示す。

0.5～2.5mol/L までは、NaOH 濃度が濃厚になるに従い CEC も増加し、2mol/L および 2.5mol/L が最も CEC が高い結果となった。最も濃厚な 3.5mol/L の CEC は低く、反応後の水溶液はゲル化していた。これは、ゼオライト結晶速度以上にケイ素の溶解速度、溶解量が増したために水ガラスが生成されたものと推測される。

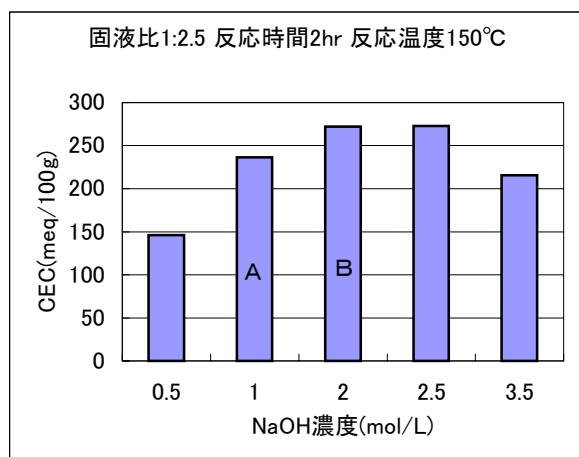


図3 NaOH 濃度と CEC の関係

#### 反応時間変化での合成結果

反応温度、NaOH 濃度変化結果からゼオライト合成に最適と思われる反応条件は、反応温度 150℃、NaOH 濃度 2mol/L であった。この条件下で反応時間変化させ、ゼオライト化後の CEC の結果を図 4 に示す。なお、NaOH の原料費が半分である NaOH 濃度 1mol/L も同条件で試験を行っている。

試験結果から 1mol/L、2mol/L 共に反応時間 1 時間で CEC の増加割合がほぼ平衡していることがわかる。過去の文献によるとピーカー試験で反応を行った場合には約 100 時間以上<sup>2)</sup>、商業規模では 5 時間で平衡していることに比べると、大幅な時間短縮が確認できた。これは、サ

イクル回数を増すことで、小規模プラントでも高い製造能力があることを示唆している。なお、ここで示す 0 時間反応とは所定反応温度である 150℃まで加熱した後に急冷し、CEC を測定した物である。

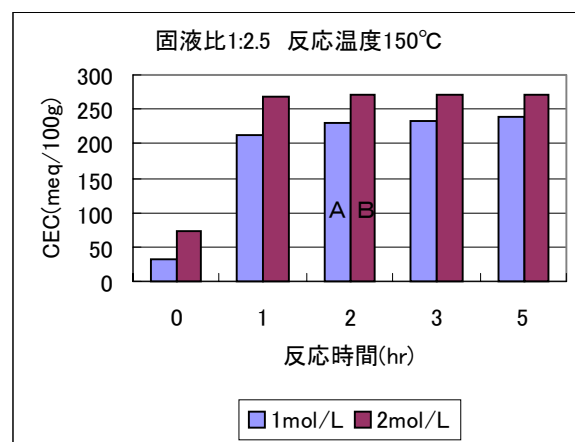


図4 反応時間と CEC の関係

#### 再現性確認

同じ条件でオートクレーブ反応槽によるゼオライト合成を 3 回繰り返した結果を表 2 に示す。

CEC は、同等な結果となった。また、ゼオライト種は P 型ゼオライトが同定された。オートクレーブ反応槽でもゼオライト合成の再現性が確認できたことにより、商業規模でも品質管理が可能である。

表 2 製造回数と CEC およびゼオライト種

| 製造回数 | CEC ( meq/100g ) | ゼオライト種 |
|------|------------------|--------|
| 1    | 273              | P 型    |
| 2    | 276              | P 型    |
| 3    | 272              | P 型    |

### 2.3 石炭灰の炭種変化でのゼオライト合成検討

#### (1) 試験概要

石炭灰炭種を変えた場合のゼオライト合成試験を行った。池島と太平洋の混合炭の石炭灰を使用した 2.2 の試験結果を基に、最適と思われる条件を反応条件とした。表 3 に石炭灰化学組成、表 4 にその反応条件を示す。

化学組成については、過去の文献<sup>1)</sup>から石炭灰に含まれる成分の中でゼオライトに転換される物は、主に Si と Al である事が分かっている。したがって、表 3 の SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有量およびケイバン比 (SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分子比)がゼオライト原料としての純度を評価する目安となる。今回使用した石炭灰はどれも 80～91%の SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含んでおり、ケイバン比は 3.21～7.36 の範囲にあった。他の成分として鉄、カルシウムについても測定を行っている。特にカルシウムは、ケイ素と水熱反応し、ゼオライト

表3 石炭灰化学組成

| 炭 種           | wt%              |                                |                  |     |        |       |
|---------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----|--------|-------|
|               | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO <sub>2</sub> | CaO | Others | ケイバン比 |
| CFA-1(池島・太平洋) | 55.9             | 27.4                           | 6.1              | 2.4 | 8.2    | 3.46  |
| CFA-2         | 67.8             | 22.3                           | 2.4              | 0.4 | 7.1    | 5.16  |
| CFA-3         | 59.7             | 30.6                           | 3.1              | 0.6 | 6.0    | 3.31  |
| CFA-4         | 67.7             | 16.9                           | 3.4              | 0.8 | 11.2   | 6.80  |
| CFA-5         | 52.7             | 27.9                           | 9.6              | 2.8 | 7.0    | 3.21  |
| CFA-6         | 67.7             | 15.6                           | 4.5              | 1.7 | 10.5   | 7.36  |
| CFA-7         | 51.2             | 30.5                           | 4.3              | 2.6 | 11.4   | 2.84  |
| CFA-8         | 64.3             | 19.2                           | 2.7              | 2.6 | 11.3   | 5.67  |
| CFA-9         | 67.9             | 17.9                           | 2.6              | 0.6 | 11.0   | 6.43  |
| CFA-10        | 57.4             | 26.8                           | 4.0              | 0.8 | 11.0   | 3.64  |

合成時にケイ素が不足しやすい原因となることが報告され、重要な要素の一つとされている。

表4 反応条件 (CFA-1 最適条件)

| 反応条件    |         |       |
|---------|---------|-------|
| 反応温度    | 【℃】     | 150   |
| NaOH 濃度 | 【mol/L】 | 2     |
| 固液比     | 【W:L】   | 1:2.5 |
| 反応時間    | 【hr】    | 2     |

## (2) 試験結果

各石炭灰から表4に基づいてゼオライトを合成した後、CECを測定した結果を表5に示す。

表5 各炭種のから合成されたゼオライトの CEC

| 炭種     | CEC (meq/100g) |
|--------|----------------|
| CFA-1  | 272            |
| CFA-2  | 174            |
| CFA-3  | 145            |
| CFA-4  | 188            |
| CFA-5  | 196            |
| CFA-6  | 204            |
| CFA-7  | 182            |
| CFA-8  | 195            |
| CFA-9  | 165            |
| CFA-10 | 243            |

どの試料からも、X線回折より合成ゼオライトの一種であるP型の鉱物が同定された。また、CECは145～272meq/100gと石炭灰種により大きく異なる結果となった。

この結果から、石炭灰中のSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量とケイバン比が一概にCECと相関しているとは考えられない。すなわち石炭灰中のSiとAlの含有量やケイバン比は、ゼオライト原料の純度を示す指標とはなるが、他の要因によってゼオライト化率が決まると思われる。

SiとAlは石炭灰の中では、石英およびムライト

(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)のように結晶構造で存在している物と、非晶質で存在している物が考えられ、表3のSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はこれらの結晶質と非晶質の合計である。水熱反応によりゼオライト化するのには主に非晶質の部分であると思われる。結晶として存在する石英およびムライトの含有量が、CECと因果関係があるか確認するために、X線回折データより各石炭灰の石英およびムライトを示すピーク強度(cps)を測定し、CECとの相関関係を調べた。図5と図6にそれぞれ石英、ムライトのピーク強度とCECの関係を示す。

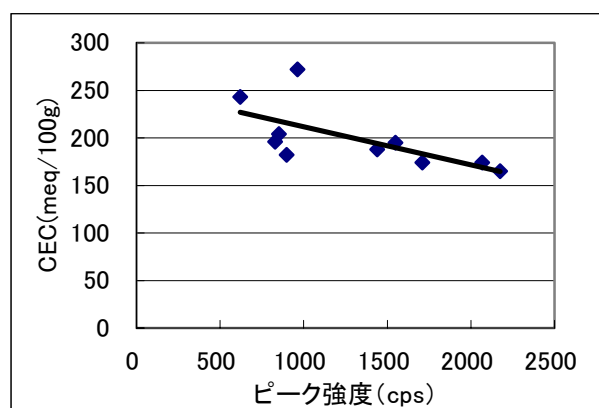


図5 石英のピーク強度(CPS)とCECの関係

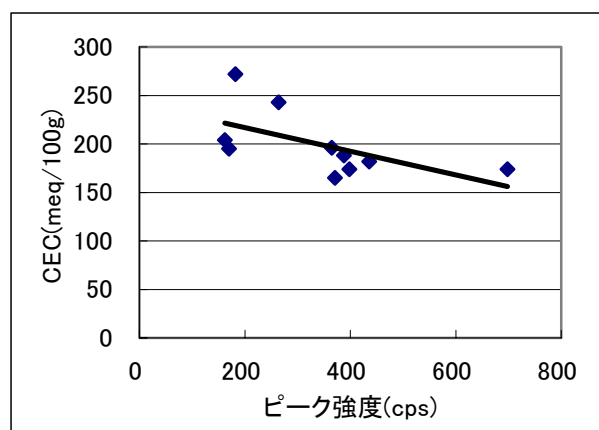


図6 ムライトのピーク強度(CPS)とCECの関係

粉末X線回折において、ある鉱物の含有量の定量は標準添加法や内部標準法を用いて求めることが出来るが、ここでは相対的な含有量の目安を調べる目的で、石英とムライトのピーク強度に着目し、ピーク強度と結晶量の関係を調べた。図5、6より石英およびムライトのピーク強度とCECには負の相関関係があると思われる。ピーク強度が小さい、すなわち結晶質の含有量が小さいほどCECが大きいものと推定される。ムライトは機械的強度が大で、荷重軟化性にも強く高温安定形相であるために、NaOH水溶液に溶けにくい。また、結晶性SiO<sub>2</sub>である石英については非晶質と比べると溶解速度が遅くなるため、反応に寄与するSiが少ないか、殆ど無いと考えることができる。つまり、非晶質のSiとAlの含有量がゼオライト化に於いて重要な要素であると思われる。今後は、非晶質のSiとAlの含有量がどの程度、生成速度に及ぼす物なのか、またカルシウム含有量が生成量にどのように影響を及ぼすのか更なる検討が必要である。

### 3. イオン交換特性

#### 3.1 実証機でのゼオライトのイオン交換方法

石炭灰を水酸化ナトリウム水溶液で水熱合成したゼオライトは、陽イオン交換体としての特性を持つ。また、担持している陽イオンは、ナトリウムイオンである。これにイオン交換を行い、カルシウムを担持させたゼオライトは、環境面にも配慮した人工ゼオライトとして用途市場が拡大すると予想される。

通常、水熱合成が完了した時点からカルシウムを担持したゼオライトにするまでの工程は、下記の順となる。

合成後のスラリーの固液分離  
水洗浄  
塩化カルシウム水溶液にてイオン交換  
固液分離  
水洗浄  
固液分離

反応後のスラリーを固液分離したゼオライトは、水酸化ナトリウム水溶液を大量に含有しており、そのまま塩化カルシウム水溶液と反応すると、表面に水酸化カルシウムが生成されイオン交換率が低下する。そこで、この水洗浄を行うことで、安定したイオン交換を行うことが出来る。また、塩化カルシウム水溶液でイオン交換したゼオライトは、塩素分を表面に付着させており、そのまま使用した場合、環境への悪影響が懸念される。そこで、この水洗浄を行い、塩素分を洗い流す必要がある。

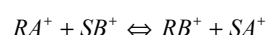
この様に水洗浄、イオン交換、固液分離の繰り返しの作業となり、且つ、水洗浄およびイオン交換を水槽内で行っているために作業量が多い。今回使用したフィルタープレスは、このすべての工程を1台で行うことができ、作業時間の短縮、装置の小型化を図れる。

このフィルタープレスによりイオン交換が行えるか試験を行った。

#### (1) 試験概要

水槽内で行われるイオン交換は、イオン交換体を溶液中に浸す時間を調整することで、イオン平衡状態に達することが可能である。フィルタープレスでのイオン交換は、ケーキに塩化カルシウム水溶液を透過させるケーキ洗浄の方法でイオン交換される。このため、イオン交換時間の調整は困難であり、瞬間的なイオン交換と言える。

イオン平衡とはイオン交換体が外部溶液と平衡にある状態をいい、多くの場合、イオン平衡に到達するまでの時間は1.5～2時間とされるが、最初の0.5時間で急速に交換されていることが報告されている<sup>5)</sup>。この平衡状態は下記イオン交換平衡式として示せる<sup>6)</sup>。



R: イオン交換体 S: 溶液

フィルタープレス内で行われるイオン交換が、水槽内で行われるイオン交換と比較して、どの程度イオン交換が行えているか確認するための試験を行った。

2.3で得られたCFA-1から合成されたゼオライトを固液比1:15による水洗浄と固液分離を行った。

このゼオライト10kgと0.1mol/L塩化カルシウム水溶液25Lを水槽内で、30分間スラリー状態のまま攪拌した。これを固液分離した試料をWTとした。同じゼオライトをフィルタープレス内でイオン交換した試料をFP。FPの作業工程で排出される塩化カルシウム水溶液の濾液を回収し、再度フィルタープレス内で透過する循環作業を30分間行った試料をFPCとした。以上の工程を表6に示す。

表6 試料別イオン交換工程

|       | WT                    | FP             | FPC        |
|-------|-----------------------|----------------|------------|
| 試料    | ゼオライト10kg(CFA-1)      | ←              | ←          |
| 溶液    | 0.1mol/L塩化カルシウム水溶液25L | ←              | ←          |
| イオン交換 | 交換方法                  | フィルタープレス内ケーキ透過 | ←          |
|       | 交換時間                  | 透過のみ           | 30分        |
|       | 固液分離                  | フィルタープレス       | ←          |
|       | 濾液回収                  | 無し             | 有り(回収して循環) |

なお、どの試料もイオン交換後、ゼオライトは40Lの水にて洗浄を行っている。

#### (2) 試験結果

試料の交換性陽イオンを測定した結果を図7に示す。交換性ナトリウムイオンの減少はWT>FPC>FPとなったが、交換性カルシウムイオンはどれも70meq/100g前後で安定している。低濃度の塩化カルシウム水溶液では、フィルタープレス内で行うイオン交換は、水槽内で行う方式と同じイオン交換が行え、商業規模ではイオン交換設備を簡略化できると考えられる。

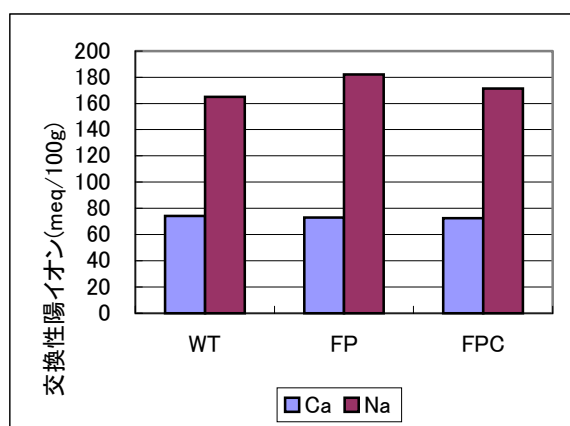


図7 イオン交換方式と交換性陽イオン量

### 3.2 人工ゼオライトのカルシウムイオン交換試験

製造直後の人工ゼオライトはナトリウムイオンを担持している。大量にナトリウムを担持したゼオライトを植生基盤材および河川の水質浄化材として利用する場合、植物にクロロシス(葉緑素の欠如)を引き起こすなどの環境への悪影響が危惧される。この人工ゼオライトをカルシウムイオンと置換させた場合、ナトリウムの残存量について検討を行った。

#### (1) 試験概要

2.3 で得られた CFA-1 の条件により合成されたゼオライト 10kg を固液比 1:15 による水洗浄と固液分離し、25L の塩化カルシウム水溶液濃度を 0.1~2.0mol/L に変化させてイオン交換を行った。イオン交換方法は 3.2 で行ったフィルタープレスでの透過方式を採用した。なお、イオン交換後の試料は 40L の水により洗浄を行った。

#### (2) 試験結果

塩化カルシウム水溶液の濃度と交換性ナトリウムおよびカルシウムを測定した試験結果を図 8 に示す。

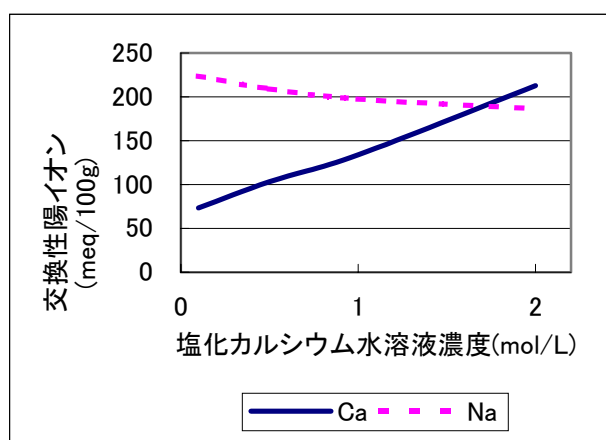


図8 塩化カルシウム水溶液濃度と交換性陽イオン

塩化カルシウム水溶液濃度が濃くなると交換性カルシ

ウム量が増大しているのに対し、交換性ナトリウムの減少傾向は顕著でない。

ナトリウムを担持した CFA-1 の pH は洗浄しても 11.8 を示すアルカリ性であるため、塩化カルシウム水溶液と反応し、表面に水酸化カルシウムを生成したと思われる。ナトリウムイオンが減少していない原因は、この水酸化カルシウムが、ゼオライトにたいして殻状に形成され、内部のナトリウムイオンがイオン交換され難くなったと考えられる。

この結果から、塩化カルシウム水溶液濃度を濃くしてもナトリウムイオンは顕著に減少しない事が分かった。そこで、薄い濃度域では過剰なカルシウムが存在していない事に着目し、段階的に濃度を変化させた水槽式でのイオン交換試験を行った。

2.3 で得られた CFA-1 の条件により合成されたゼオライトを固液比 1:15 にて水洗浄を行い、固液分離した。そのゼオライト 10kg を 25L の 0.5mol/L 塩化カルシウム水溶液に入れて 30 分間攪拌した後、固液分離を行った。さらに、その試料を 1.0mol/L、2.0mol/L に塩化カルシウム水溶液濃度を段階的に変化させて、同様の方法でイオン交換を行った。

0.5mol/L の塩化カルシウム水溶液によりイオン交換した時点をも CA-1、その後 1.0mol/L、2.0mol/L に塩化カルシウム水溶液を段階的にイオン交換したものを CA-2 とした。なお、CA-1 および CA-2 は 40L の水により洗浄を行っている。これらの交換性陽イオンを測定した結果を表 7 に示す。

また、他社のカルシウム担持型人工ゼオライトを CA-O、CA-S として併記した。なお、CA-O、CA-S と今回の試料との比較を行うために、試験に使用した人工ゼオライトは、CEC が同程度の数値である 183meq/100g の試料を用意した。

表7 交換性陽イオン比較表

|      | 交換性陽イオン<br>(meq/100g) |    |     | 残留Na<br>Na/CEC | CEC<br>(meq/100g) |
|------|-----------------------|----|-----|----------------|-------------------|
|      | Na                    | K  | Ca  | %              |                   |
| CA-1 | 119                   | 41 | 76  | 65             | 183               |
| CA-2 | 63                    | 20 | 145 | 34             | 183               |
| CA-O | 141                   | 13 | 243 | 97             | 145               |
| CA-S | 168                   | 20 | 125 | 97             | 173               |

表 7 から、他社の CA-O、CA-S は、CEC に対してナトリウムイオンは両方とも 97%であった。塩化カルシウム水溶液が濃厚であったか、合成後の洗浄が十分に行われておらず、イオン交換が殆ど行われなかったと推測される。

低濃度の塩化カルシウム水溶液でイオン交換した CA-1 は、CEC に対してナトリウムイオンは 65%であった。段階的に濃度変化を行った CA-2 は 34%であり、最もナトリウムイオンが少ないことが確認された。

この試験結果から、低濃度から高濃度に塩化カルシウム

水溶液を段階的に変化させて、イオン交換を行うのが最も良い結果となった。

今後の検討として、この方法はイオン交換を水槽内で30分間行っているの、フィルタープレスなどの瞬間的なイオン交換でも同様の結果となるか、実証機を用いて試験を行う必要がある。

#### 4. おわりに

今回の検討結果から、得られた知見を列記する。

- 1) 実証機における高温高压下の反応は、常圧下の反応と比較すると1/5の反応時間であり、その品質は安定していた。このことから、オートクレーブ反応槽は、商業規模の人工ゼオライト製造装置でも品質の確保ができる。
- 2) 石炭灰の炭種と、その化学組成が密接にゼオライト合成後のCECに関係していることを確認した。これは、ゼオライト合成が $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量とケイバン比以外にも、結晶質の石英とムライトの含有量も関わっている結果となった。今後、人工ゼオライト製造の商業化は、石炭灰の選定が必要であり、石英とムライトの含有量がその選定項目の一つとなる。
- 3) フィルタープレスでのイオン交換が技術的に可能であることを確認した。イオン交換後の残留ナトリウムが問題であったが、溶液である塩化カルシウム水溶液濃度を段階的に変化することで、ナトリウムイオンが大幅に減少することを確認した。

謝辞：本検討の実施にあたり、愛媛大学逸見彰男先生には、貴重な御意見を多大に頂きました。また、試験を行うにあたり関西支店土木部、機材センタ - および関係各位に多大なるご協力を頂きました。末筆ながら厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 逸見彰男, 坂上越郎: 人工ゼオライトが地球を救う, 1999
- 2) 逸見彰男, 成田美加: 石炭灰フライアッシュのゼオライト化, 愛媛大学農学部紀要, 1987
- 3) 西川, 村山, 山本, 柴田, 小川:  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  をアルカリ源として用いた石炭灰フライアッシュからの水熱合成, 資源と素材, pp971~976, 1999
- 4) クリーン・ジャパン・センター, 石炭灰ゼオライト化実証プラント実証実験報告書, 1992
- 5) 藤原恵子, 溝田忠人: A型ゼオライトの $\text{Mg}^{2+}$ イオン交換率の向上, 資源と素材, pp743~746, 2001
- 6) 逸見彰男: 環境対策シリーズ【1】産業廃棄物のゼオライト転換による再資源化・有効利用技術開発, ニュー・テクノロジー & サイエンス, pp.36-39, 1994