

鋳物廃砂からの高機能型ゼオライトによる酸素濃縮供給装置の開発

吉野敦郎**¹ 島田紀元**² 杉山和夫*** 鈴木昌資*

Development of Oxygen Concentrator Utilized High-Functional Zeolite Prepared from Metal Casting Waste Sand

YOSHINO Atsurou**¹, SHIMADA Toshimoto**², SUGIYAMA Kazuo***, SUZUKI Masashi*

抄録

鋳物廃砂を出発原料として酸素濃縮機能をもったゼオライトを合成するために、最初にNa-A型ゼオライトを水熱合成法により合成した。続いて、イオン交換法によりCa-A型ゼオライトとし、造粒と焼成を施し目的物を得た。このゼオライトは空気中の酸素を92%まで濃縮する機能をもっていた。本ゼオライトを用いて医療用小型酸素濃縮装置を開発した。

キーワード：鋳物廃砂，ゼオライト，酸素濃縮，造粒，焼成，気体分離

1 はじめに

現在、高齢者の介護は主に医療施設と社会福祉施設そして在宅で行われているが、訪問介護制度が充実するにつれて在宅における介護要求が高まってきた。それにつれて在宅における医療用具の需要の増加が見込まれ、その一例として医療用小型酸素濃縮供給装置がある。

平成13年度より、産業廃棄物として処分していた鋳物廃砂を有価物として活用するため、これをゼオライトに転換する研究を行っている。そして、鋳物廃砂からケイ酸ナトリウムを、アルミスラッジよりアルミン酸ナトリウムを調製し、これらを原料として4 と13 の細孔径を持つリサイクルゼオライトの製造プロセスを完成させた¹⁾。

本研究では、小型酸素濃縮供給装置を開発する目的で、Na-A型ゼオライトをイオン交換法により

Ca-A型に変換し、その特性を調べた。

2 実験

2.1 Na-A型ゼオライトの合成法

粉末状にした鋳物廃砂とアルミスラッジそれぞれをNaOH水溶液に溶解し、ケイ酸ナトリウム及びアルミン酸ナトリウム水溶液とする。混合条件は表1のとおりである。まず、室温にて混合液の水和ゲルを調製し攪拌しながら2時間熟成する。これをオートクレーブ(100L)で100℃、3時間反応させる。得られた生成物をフィルタープレス機によりろ過し、続いて水洗及び乾燥処理をする。X線回折装置(リガクMiniFlex、CuK α)により結晶構造を調べた。

表1 ゼオライトの合成条件

	Na ₂ O/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O
モル比	1 ~ 3	1 ~ 2.1	4.0

2.2 イオン交換手順

Na-A型ゼオライト40kgを塩酸でpHを3に調整した水溶液300Lに加え、2時間緩やかに攪拌した。

**¹ 永井機械鋳造株式会社

**² 株式会社スパンドニクス

*** 埼玉大学工学部

* 材料技術部

次にNaOH水溶液を用いてpHを9として、1時間の攪拌の後、ろ過、水洗、乾燥処理を行った。

塩化カルシウム9kgをイオン交換水300Lに溶解し、これに塩酸を加えてpHを3に調整した。この水溶液に先ほどの乾燥させたゼオライトを加え、溶液のpHの上昇が見られるときは、希塩酸でpHを4~5に調整し、1時間の攪拌の後、ろ過、水洗、乾燥処理を行った。

2.3 造粒操作

表2に示す割合でゼオライトケーキとベントナイトを造粒機に入れ、均一粉末になるように混合攪拌し、攪拌中の粉末に水を噴霧し粒の核となる微細粒子を形成させた。目視判断で混合粉末の粒径が0.5~1.0 mmになった時点で運転を停止し、造粒機より排出した後、乾燥処理を行った。

表2 造粒実験配合表

試料No	ゼオライト (g)	ベントナイト含有量 (wt%)	添加水 (g)
1	1500	10	360
2	1500	20	390
3	1500	30	590

2.4 焼成手順

造粒したCa-A型ゼオライトを水分を除去するため110、5時間乾燥処理をした。これをマッフル炉により15分間、500、600、700及び800の各温度において焼成した。

2.5 溶出試験

造粒したCa-A型ゼオライトについて、溶出試験を行った。その条件は、以下のとおりである。

- ・方法：衛生試験法（生活用品試験法：器具・容器包装および玩具試験法）
- ・試料：5g ・溶媒：超純水200mL
- ・温度：60 ・時間：30分

三角フラスコ（300mL）に溶媒と試料を入れ、恒温振とう機で振とうし、これをろ紙（5Cメッシュ）でろ過した後、さらにメンブランフィルター（孔径0.45 μm）で吸引ろ過を行った。得られた

溶液をメスフラスコ（250mL）でメスアップしたものを検液とし、これについて、元素等の分析を行った。

なお、分析方法は、次のとおりである。

- ・pH：pH計（株堀場製作所F-23）
- ・六価クロム：ジフェニルカルバジド吸光光度法
- ・その他：ICP発光分析装置（株日立P-4000）

3 結果及び考察

3.1 リサイクルゼオライトの合成

粉末状鋳物廃砂とアルミスラッジのNaOH水溶液を出発原料として表1の組成範囲において水熱合成を試みた結果、表3に示すようにA型とフィリップサイト(P)型ゼオライトが得られた。

ゼオライト構造を選択する支配因子は、Na₂OとSiO₂の比率ではなく、SiO₂とAl₂O₃のモル比であることが分かった。SiO₂/Al₂O₃のモル比が大きいときP型ゼオライトとなった。Na-A型ゼオライトの粉末X線回折パターンを図1に示す。

表3 A型ゼオライトの合成条件と生成物の関係

モル比条件	Na ₂ O/ SiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ O/ Na ₂ O	生成物
条件1	1	1	40	A型ゼオライト
条件2	1	1.8	40	A型ゼオライト
条件3	1	2.1	40	P型ゼオライト
条件4	1.2	1	40	A型ゼオライト
条件5	1.2	1.8	40	A型ゼオライト
条件6	1.2	2.1	40	P型ゼオライト
条件7	3	1	40	A型ゼオライト

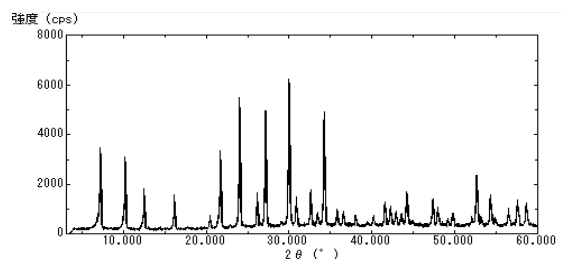


図1 ナトリウムA型ゼオライトのXRDパターン

3.2 リサイクルゼオライトの調製

酸素濃縮は、ゼオライトの窒素に対する吸着親和性を利用し、空気中の水及び二酸化炭素とともに窒素を吸着し、酸素及びアルゴンを優先的に排出させる。そのため、使用するゼオライトは細孔径が5 のものが必要である。

Na-A型ゼオライトの細孔径は4 であるが、これをイオン交換によりCa型に転換すると細孔径が5 となる²⁾。

実験の項で述べたイオン交換手順によりCa型を調製した結果、図2に示すようにCa-A型ゼオライトを得ることができた。

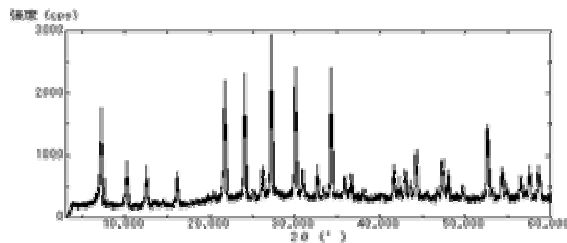


図2 Ca-A型ゼオライトのXRDパターン

3.3 リサイクルゼオライトの造粒

圧カスイング法を用いた酸素濃縮装置は、ゼオライトに圧縮空気を通して酸素を濃縮する。使用するゼオライトが微粉体の場合には、装置内のガス管が詰まってしまうおそれがあることから、微粉末ゼオライトを造粒して球形にする必要がある。

表2に示す配合に基づき造粒した結果、目標とする粒径である0.5~1.0 mmの範囲のものを得ることができた。表4にその結果を示す。No.1の試料はバインダーであるベントナイトを10%、No.2の試料は20%それぞれ添加したものである。いずれの場合も50%近くが目標粒径内であった。

No.3の試料はベントナイトを30%添加したものである。粒径は1mm以上のものが多く、目標とする粒径の割合は14%と少なかった。過剰のバインダーの添加は粒径を大きくする方向に関与すると考えられる。しかし、No.3の試料の場合、水分量も多いため、バインダー量と水分量との最適値を求める研究は今後も継続する必要がある。

表4 粒度分布測定結果

No	1	2	3
サイズ	篩上		
	割合(wt%)		
1.0mm以上	11.0	33.0	82.2
0.5mm~1.0mm	49.7	49.2	13.8
0.25mm~0.5mm	28.0	15.4	2.7
0.25mm以下	11.3	2.4	1.3
合計	100.0	100.0	100.0

3.5 リサイクルゼオライトの焼成

造粒したゼオライトを乾燥処理しただけで使用すると粒子の強度が弱いため、加圧・減圧の繰り返し操作により粒子が壊れるおそれがある。この微粉体が濃縮機内の電磁弁等に付着すると、機器の機能不全を招く。そのためゼオライトを焼成し、焼結強度をあげて耐久性をもたせる必要がある。

造粒品を所定の温度で加熱処理した結果、800までの焼成においてCa-A型構造が保持されていることが分かった。バインダーを混入していないCa-A型ゼオライトは600の焼成において構造が変化するためベントナイトの添加は構造安定に寄与するものと考えられる。

3.6 リサイクルゼオライトの溶出試験

Ca-A型ゼオライトについて、溶出試験を行い、有害な重金属類等の溶出の有無について調査した。

分析結果を表5に示す。クロムや鉛などの有害重金属類は溶出していないことが確認できた。

表5 溶出試験結果(検出されたもの)

項目	pH	Mg	Al	Si	Ca	Fe
結果	8.0	0.080	3.9	5.0	0.014	0.079

単位は、pHを除きmg/Lである。

3.7 リサイクルゼオライトによる気体分離

ゼオライトによる酸素濃縮は、一般的に圧カスイング(PSA)法が用いられている。原理はゼオライトを充填した容器に空気を入れ、0.2~0.5MPaの圧力を加えると、窒素のみがゼオライトの細孔に入る。酸素はゼオライトの細孔に入らずに通過し、大気圧に戻すと窒素がゼオライトの細孔から外部に出る。したがって容器内で加圧、減圧を繰

り返すことにより連続的に酸素濃縮が可能となる。
 図5は酸素濃縮装置のブロック図である。

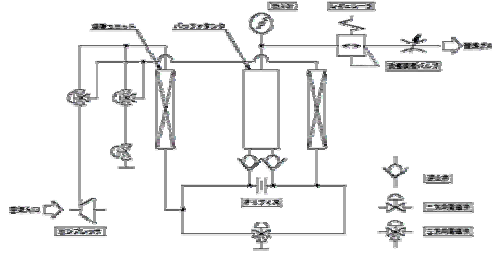


図5 酸素濃縮装置ブロック図

製作した小型酸素濃縮装置を図6に、酸素濃縮試験の結果を図7に示す。1分間に0.5L及び1Lの酸素発生量でそれぞれ92%の酸素濃縮率を得ることができた。しかし、吐出量を毎分1.5Lにすると酸素濃度が82%に低下した。吐出量の目標値は酸素濃度92～94%において3Lである。今回の実験では目標値に到達できておらず、今後ゼオライト充填層の改良とゼオライトの濃縮性能の改善に取り組む必要がある。



図6 酸素濃縮装置

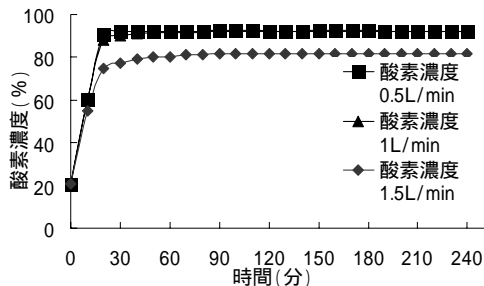


図7 酸素濃縮試験結果

4 まとめ

本研究により、以下のことが判明した。

1) 鋳物廃砂からのゼオライトの合成

合成したA型ゼオライトは、純度及び結晶度が共に高く、酸素濃縮用ゼオライトの基材として十分使用できることを確認した。

2) 酸素濃縮用ゼオライト

イオン交換法によりNa-A型ゼオライトをCa-A型に調製することができた。

3) リサイクルゼオライトの造粒

バインダーであるベントナイトの添加率は10～20%が望ましく、かつ水分管理を慎重にする必要があることが分かった。

4) リサイクルゼオライトの焼成

ベントナイトを混合し造粒したゼオライトは、造粒していないものに比べて高温時における結晶構造の変化を抑えられることが分かった。

5) リサイクルゼオライトの溶出試験

有害な重金属類は溶出していないことから、安全性を確認することができた。

6) ゼオライトによる気体分離

酸素濃度90%を超える高機能の試作機を完成させることができた。

謝辞

平成15年度及び16年度の彩の国コンソーシアム研究事業の指定を受け、本研究を遂行することができました。おかげさまで研究成果が大いに挙げたことをここに記して謝意を表します。同時に本研究分担者を始めとして、多くの皆様の御協力を得ましたことも、あわせて感謝いたします。

今後、早期に事業化できるように追加研究及び拡販活動を継続して行く所存であります。

参考文献

- 平成13年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業成果報告書「鋳物廃砂を活用した新規メソ多孔材料の研究開発」(2003)
- 富永博夫：ゼオライトの科学と応用、講談社(1987)
- 羽多野重信、山崎量平、浅井信義：はじめての粉体技術、工業調査会(2000)