

鋳物廃砂を原料とした人工ゼオライトの応用に関する研究

鈴木昌資*¹ 矢澤貞春*¹ 小口正浩*² 森本良一*¹
久保田昇利**¹ 吉野敦郎**² 杉山和夫***

Research on the Application of the Artificial Zeolite Applied Metal Casting Waste Sand

SUZUKI Masashi*¹, YAZAWA Sadaharu*¹, OGUCHI Masahiro*², MORIMOTO Ryoichi*¹,
KUBOTA Noritoshi**¹, YOSHINO Atsuro**², SUGIYAMA Kazuo***

抄録

鋳物廃砂から合成したカルシウム型人工ゼオライトの性能評価を行った。本研究では、ゼオライトの持つ吸着機能及びイオン交換機能による吸湿能力や重金属等の除去能力を検討した。その結果、吸湿剤や調湿剤及び水質浄化への応用化に見通しをつけた。また、蛍光X線分析装置を使用して、ゼオライトの原料である高濃度溶液について、簡便な定量法を確立した。さらに、マイクロウェーブを活用して、高機能ゼオライトであるZSM-5の合成に成功した。

キーワード：鋳物廃砂，ゼオライト，吸湿試験，吸着試験，ZSM-5

1. はじめに

昨年度、経済産業省の即効型地域新生コンソーシアム事業において、鋳物廃砂及びアルミスラッジから人工ゼオライトを合成した¹⁾。

今年度は、原料におけるアルミニウム及びケイ素の量を調製して、特定の型のゼオライトを合成した。また、製造したナトリウム型ゼオライトをイオン交換することによりカルシウム型ゼオライトに転換した。本研究では、液中の元素濃度を高濃度まで簡便に測定する方法を確立した。次に、作製したカルシウム型ゼオライトについて、ナト

リウム型の合成ゼオライトを比較対照として、吸湿・吸着能力等を測定し、用途の検討を行った。さらに、マイクロウェーブを活用して、高機能ゼオライトであるZSM-5の合成を試みた。

2. 研究内容

2.1 簡便な元素定量法の確立

ゼオライトには、A型やX型等様々な種類が存在し、それぞれの型の合成に際しては、原料におけるケイ素とアルミニウムの比率(ケイバン比)が大きなウェイトを占める。そのため、原料の高濃度溶液を短時間で分析できる測定法の確立が不可欠である。

原料中におけるアルミニウムやケイ素は、数万mg/Lという高濃度であるため、蛍光X線分析装置でも十分検出できる。そこで、この定量は波長分散型蛍光X線分析装置(理学電機工業株式会社製ZSX101e)で行った。この装置は、一般的に固体

*¹ 材料技術部

*² 材料技術部

(現 環境防災部水環境課)

**¹ ニチモウ株式会社

**² 永井機械鋳造株式会社

*** 埼玉大学工学部

の元素分析に使用されており、液体の分析には向いていないため、ろ紙を用いた点滴法で行った。これは、ろ紙に検体25 μ Lを滴下し、30 $^{\circ}$ Cで1時間程度乾燥させ、蛍光X線分析装置で測定するという非常に簡便な方法である。

測定する元素は、ゼオライト合成に重要なナトリウム、アルミニウム、ケイ素及びカルシウムの4種類とし、それぞれ、10万mg/Lまでの標準溶液を調製し、検量線を作製した。その後、実際の原料溶液を測定し、他の測定法の結果とクロスチェックを行い、その信頼性を確認した。

この方法により、以下の利点を得られた。

希釈することなく高濃度まで測定できる。

4元素が1回で測定ができる。

ごく微量の試料でも測定できる。

2.2 吸湿試験

ゼオライトは、強力な吸湿能力を有しているといわれる。図1に示す製造したカルシウム型ゼオライト(以下、「Ca型」という。)及び同ゼオライトとチョーク用の石膏を混合し固めたもの(石膏とCa型の重量比は、10:7とした。以下、「混合型」という。)について、吸湿試験を行った。なお、比較対照として、13X型と3A型の合成ゼオライト(以下、それぞれ、「13X」及び「3A」という。)を使用した。

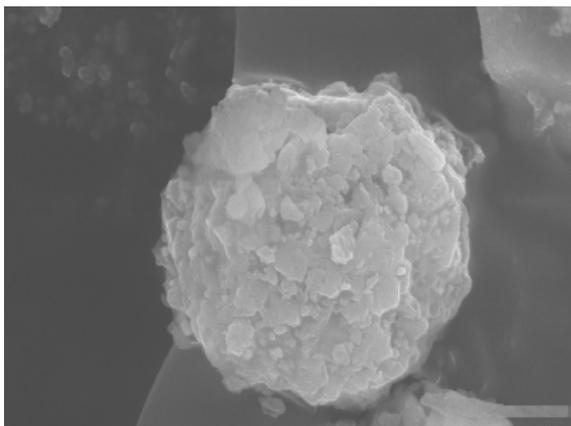


図1 カルシウム型ゼオライト(30,000倍)

試験方法は、JIS K 1150「シリカゲル試験方法」に準拠し、恒温槽で硫酸(湿度ごとに規定した濃度に調製したもの)により相対湿度を一定にしたデシケーターに粉碎後120 $^{\circ}$ Cで6時間乾燥したゼオライトをそれぞれ5g入れ、試験前後の重量差か

ら吸湿率を求めた。なお、試験開始後5時間までは1時間毎に重量測定を行った。

試験条件を以下に示す。

- ・相対湿度：20% (硫酸 2.3mol/L)
- 50% (硫酸 7.8mol/L)
- 90% (硫酸14.4mol/L)
- ・試験温度：25 \pm 0.5
- ・試験時間：48時間

2.3 吸着試験

ゼオライトの持つ吸着能力や陽イオン交換能力による水溶液中の有機性炭素や重金属イオンの除去について試験を行った。項目は、化学的酸素要求量(COD)、総硬度、六価クロム、亜鉛、カドミウム及び鉛として、吸湿試験と同様4種類のゼオライトを使用した²⁾。

試験方法は、ビーカー上にセットした三角漏斗内のろ紙に粉碎後120 $^{\circ}$ Cで6時間乾燥したゼオライトをそれぞれ1g入れ、標準溶液50mLを自然ろ過の方法で通した。なお、ろ液が濁ってしまったため、孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターで吸引ろ過し、得られたろ液を分析した。

標準溶液及び試験条件を以下に示す。

標準溶液

- ・COD (50mg/L)
- グルコースにより調製
- ・総硬度 (200mg/L)
- 塩化カルシウム及び塩化マグネシウムにより、それぞれ、カルシウム硬度を100mg/L、マグネシウム硬度を100mg/Lに調製
- ・その他 (10mg/L)
- 各原子吸光用標準試薬を希釈して調製

試験条件

- ・ろ紙：5C
- ・分析：COD及び総硬度は、パックテスト
- その他は、ICP発光分光分析装置
- (株式会社日立製作所製P-4000)

2.4 鋳物廃砂からのZSM-5の合成

ゼオライトの合成は、オートクレーブを用いても、数時間高温・高圧に保持する必要がある。そこで、マイクロ波式湿式分解装置を活用しての合

成を試みた。この装置は、試料にマイクロウェーブを照射し加熱することにより、反応時間を大幅に短縮できるものである。これにより、迅速に分解や合成等を行うことが可能となり、多くの試験に利用されている。

今回、合成の対象としたのは、ZSM-5である。これは、原油の改質等における触媒に用いられている他、交換性陽イオンに銅を用いたものは、窒素酸化物を分解する触媒に使用されるなど、利用範囲の極めて広いゼオライトである。

その合成には、種結晶としてMFI型の構造を持つSilicalite-1を加える必要がある。よって、まず、Silicalite-1を合成し、これを用いて鋳物廃砂からZSM-5の合成を行った。

3. 結果及び考察

3.1 吸湿試験

吸湿試験の結果を図2に示す。

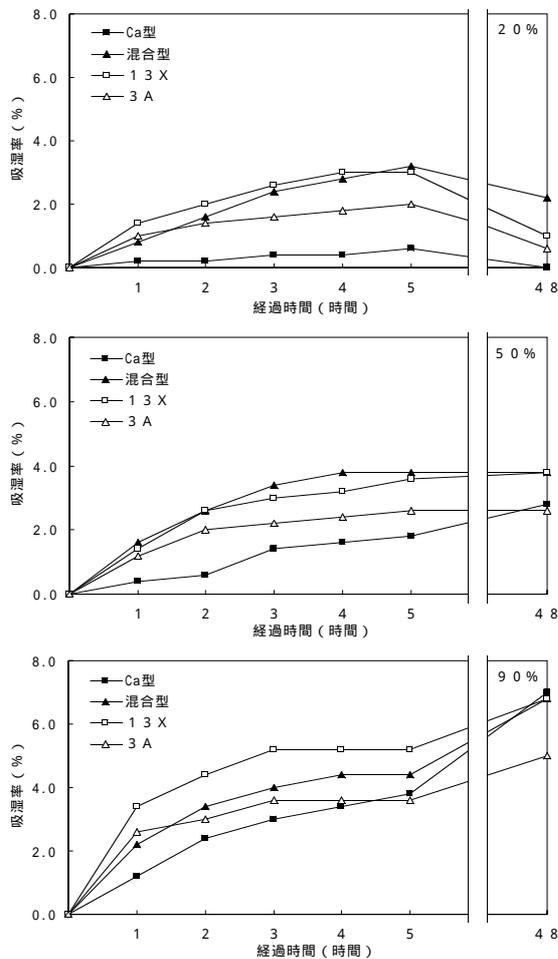


図2 吸湿試験結果

その結果、相対湿度20%では、湿度が低かったため、一旦吸湿した後放湿し、48時間後の吸湿率は、最初の5時間より下がった。相対湿度50%では、湿度が適当であったため、すぐに平衡状態に近くなり、48時間後の吸湿率は、最初の5時間とあまり差がなかった。相対湿度90%では、湿度が高かったため、吸湿が継続され、48時間後の吸湿率は、最初の5時間より遙かに高くなった。

また、同図より、Ca型と混合型を比較すると、Ca型は湿度の影響を受けやすく、そのため、低湿度では吸湿せず、湿度が高くなるほど吸湿率も高くなった。それに対し、混合型は湿度の影響を受けにくく、全般的に高い吸湿性を示した。

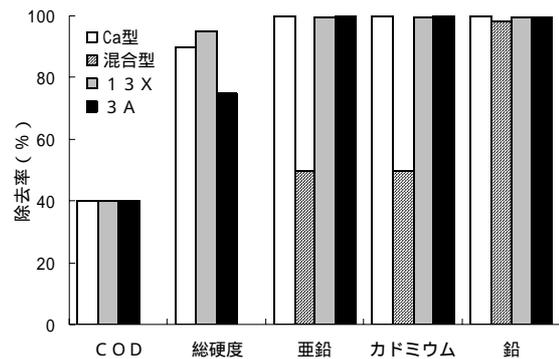
3.2 吸着試験

吸着試験の結果を表1及び図3に示す。

表1 吸着試験結果(ろ液濃度)

項目 (標準)	Ca型	混合型	13X	3A
COD (50)	30	>100	30	30
総硬度 (200)	20	>200	10	50
六価クロム (10)	10	10	10	10
亜鉛 (10)	ND	5	0.02	ND
カドミウム (10)	ND	5	0.03	ND
鉛 (10)	0.01	0.2	0.04	0.02

単位: mg/L また、0.01未満は「ND」とする。



六価クロム及び混合型のCOD・総硬度は、除外した。

図3 吸着試験結果(除去率)

その結果、CODは、混合型以外吸着するもののその能力は低い。混合型は、数値が上がってしまったが、これは、チョーク用石膏に含有する炭素分(蛍光X線分析装置で確認)が溶解したためと考えられる。総硬度は、混合型以外高い吸着能力を示した。混合型は、数値が上がってしまった

が、これは、含有する石膏が溶けて、カルシウム硬度が非常に高くなったためと考えられる。六価クロムは、全く吸着されなかった。これは、使用した標準溶液が重クロム酸カリウム・硝酸溶液で、含有するクロムが重クロム酸イオンのアニオンであったためと推定できる。なお、その他の重金属について、混合型以外は高い吸着能力を示した。混合型は、含有するゼオライト分が40wt%程度であるため、能力自体が低い結果となった。

3.3 鋳物廃砂からのZSM-5の合成

3.3.1 Silicalite-1の合成

原料には、ケイ素源としてテトラエトキシシラン (TEOS)、有機テンプレートとして20%水酸化テトラプロピルアンモニウム (TPAOH) 水溶液を使用した。TEOS:20%TPAOH:H₂O=1:1:1 (重量比) で12時間攪拌した。この溶液約20gをマイクロ波式湿式分解装置 (アステック株式会社製MARS5) により300W、125 で90分間加熱し白色スラリーを生成した。冷却後、遠心分離器で固体を分離して乾燥し白色固体を得た。これをX線回折装置で解析したところ、Silicalite-1と確認された。

3.3.2 ZSM-5の合成

原料には、ケイ素源として3.5mol/L水酸化ナトリウム水溶液に鋳物廃砂 (ショット砂) を溶解した溶液 (Na:113.4g/L, Si:42.2g/L) 2.0mL及びアルミニウム源として同水溶液にアルミスラッジを溶解した溶液 (Na:99.4g/L, Al:42.1g/L) 1.0mL並びに水32.0mLを混合して攪拌し、コロイダルシリカ2.9gを加えてさらに攪拌した。この溶液19.0gにSilicalite-1スラリーを1.0g加え、マイクロ波式湿式分解装置により300W、165 で30分間加熱し白色スラリーを生成した。冷却後、遠心分離器で固体を分離して乾燥し、白色固体を得た。これを蛍光X線分析装置及びX線回折装置で解析したところ、ZSM-5と確認された。

4. まとめ

本研究により、以下のことが判明した。

(1) 簡便な元素定量法の確立

蛍光X線分析装置による液体の元素分析では、

数mg/L程度の低濃度では、検出することができないが、100mg/L以上あれば十分定量できる上、再現性も高い。ゼオライトの製造においては、g/Lの単位で測定できればよいので問題にはならない。なお、この定量法は、重金属等に対する吸着試験及びZSM-5の合成に際しても、非常に有用であった。

(2) 吸湿試験

Ca型と混合型の湿度に対する性質の違いから、前者は調湿剤に、また、後者は吸湿剤への利用が考えられる。なお、一般的にゼオライトは、調湿作用を有していると言われており、本試験において、これを確認することができた。

(3) 吸着試験

重金属に対して、Ca型が非常に高い吸着能力を示した。試験した項目は、総硬度を除いて「水質汚濁に係る環境基準項目」であり、環境における水質浄化対策への応用が考えられる。また、総硬度の試験結果から、「おいしい水」等への応用も可能となる。なお、本試験は、各ゼオライトの性質に対する試験(定性試験)であったが、今後は、そのキャパシティも含めた試験(定量試験)を行い、吸着能力を検討する必要がある。また、他の物質(アンモニア性窒素等)についても同様の試験を行い、その応用範囲を拡大していく。

(4) 鋳物廃砂からのZSM-5の合成

マイクロ波式湿式分解装置を活用することにより、鋳物廃砂から高機能ゼオライトのひとつであるZSM-5を合成することができた。今後は、工業生産の可能性を検証し、また、他の高機能ゼオライトの合成も視野に入れていきたいと考える。

5. おわりに

今日、ゼオライトは様々な分野で利用されており、その価格や要求される機能により天然ゼオライトと合成ゼオライトを使い分けている。これに対し、廃棄物から製造される人工ゼオライトは、高機能・高価格な合成ゼオライトと同等の機能を有しながら、比較的、安価で供給できることが理想である。

本研究では、鋳物廃砂から製造した人工ゼオライトの持つ吸湿性や重金属等の吸着性について、合成ゼオライトと同等以上の性能が確認できた。

また、原料におけるケイバン比の測定法及び調製法がほぼ確立されたことから、A型やX型等、特定の型のゼオライトを製造することができるようになった。さらに、陽イオン交換によるカルシウム型への転換や、未だ研究段階ながら、ZSM-5まで合成することが可能となった。今後は、さらに多種多様な試験を行い、その利用法の確立に努めていきたいと考える。

参考文献

- 1) 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「鋳物廃砂を活用した新規メソ多孔材料の研究開発」
- 2) 逸見彰男, 坂上越朗: 灰から生まれる宝物のはなし, 健友館, (1998)