

「ゼオライト軽石」 - 軽石の高機能化技術 -

小野 洋介（機械・材料技術部 ナノ材料グループ）

増永 卓朗、袖山 研一（鹿児島県工業技術センター）

1. はじめに

日本は世界有数の火山大国である。鹿児島県は本土面積のおよそ半分がシラスと呼ばれる火山噴出物で覆われており、これを有効利用しようと半世紀以上前から研究開発がなされてきた。代表例の一つとして、シラスからゼオライトという機能性材料を作製する技術が知られている。ゼオライトは分子サイズの細孔を有しており、吸着材や触媒として広く利用されている。従来はゼオライト化しやすい粉末状の原料が用いられてきたが、我々は軽石状のシラスに注目した。意図的に表面のみをゼオライト化することによって、“水に浮く”といった軽石の特徴と、“汚染物質を選択的に吸着する”といったゼオライトの特徴を併せ持つ新材料が得られると考えた。このようなコンセプトに基づき作製した「ゼオライト軽石」について、既に論文発表²⁾した内容に、新たな実験結果や考察を加えて報告する。

2. 実験方法

鹿児島県工業技術センターから提供された $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : \text{CaO}$ の重量比が約 72 : 13 : 2 : 4 : 4 : 2 であるシラス軽石を、蒸留水を張ったビーカーに入れた。このうち、水面に浮いた約 83 mass% のシラス軽石を回収し、以下の手順で水熱処理を施した。シラス軽石原料 1.0 g を、濃度 1~4 M の水酸化ナトリウム水溶液 6 mL に投入し、耐圧容器で密閉して 70~100°C で加熱した(図 1)。20 時間加熱後に、ろ過により固液分離した固相を蒸留水で水洗し、ホットプレートで乾燥して試料を得た。水熱処理のほかに、容器を開放状態とし常圧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電子顕微鏡(JEOL JSM-IT200)で観察し、試料に含まれる結晶相を粉末 X 線回折装置(リガク Ultima IV)で調査した。また、比表面積・細孔分布測定装置(マイクロトラック・ベル BELSORP-max II)を用いて窒素ガスを吸着質とした吸着等温線を測定し、BET 法により試料の比表面積を求めた。さらに、各試料 0.1 g を 10 mM のリン酸二水素アンモニウム水溶液 25 mL に投入し、攪拌せずに室温にて 24 時間静置した。静置前後の水溶液のアンモニウムイオン濃度を、イオンクロマトグラフィーシステム(東ソー IC-2001)で測定することにより、試料のアンモニウムイオン吸着能を評価した。

4. 結果と考察

水熱処理によって作製した試料の外観は、原料に用いたシラス軽石と類似しており、軽石の多孔構造を維持してい

た。蒸留水を張ったビーカーに試料を投入したところ、試料は水面に浮いたが、数分後に水中に沈むものもあり、試料の多孔構造や投入前の乾燥状態が浮水性に影響することが示唆された。

粉末 X 線回折による結晶相調査の結果を図 2 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試料では、CHA 型ゼオライトに帰属されるピークが確認された。3 M 100°C 試料では、GIS 型ゼオライトに帰属されるピークも確認された。高濃度の 4 M 条件とした場合には、



図 1 水熱処理によるゼオライト軽石の作製手順

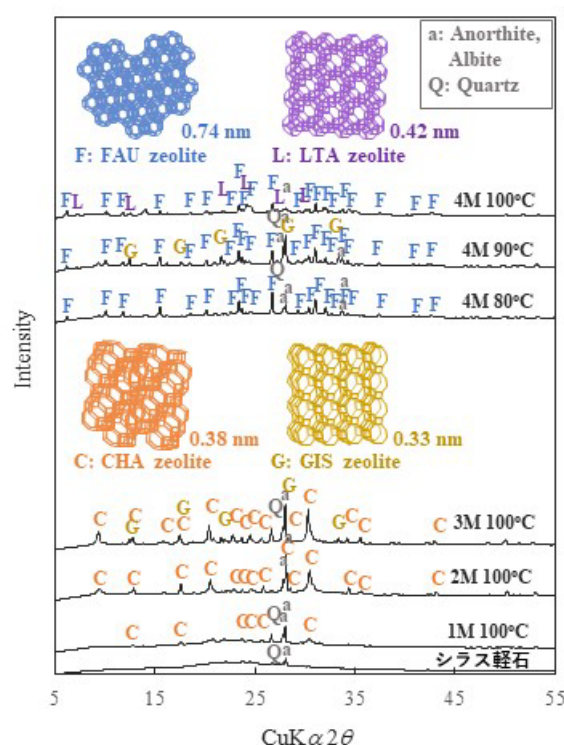


図 2 粉末 X 線回折による結晶相調査の結果

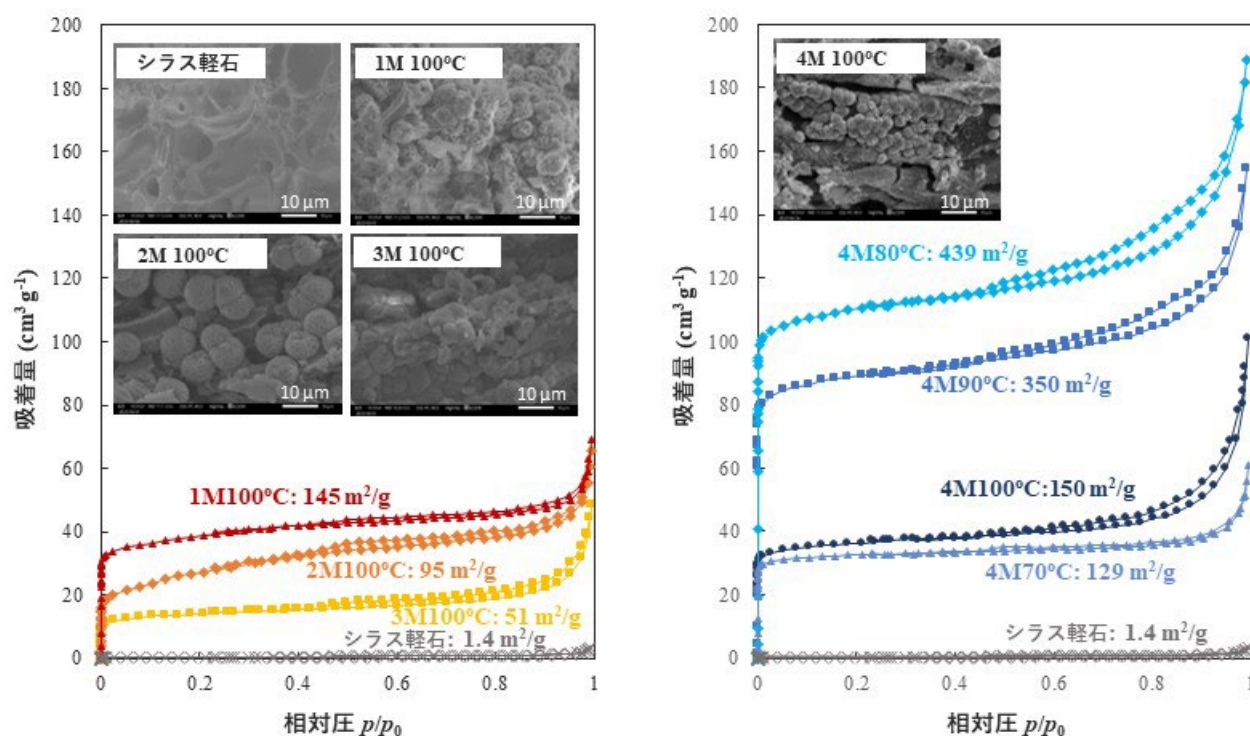


図3 吸着等温線、BET比表面積測定と走査電子顕微鏡観察の結果; 左: 1~3 M 試料(CHA 型ゼオライトがメイン相)、右: 4M 試料 (FAU 型ゼオライトがメイン相)

FAU 型ゼオライトに帰属されるピークが強く、90°C条件では GIS 型ゼオライト、100°C条件では LTA 型ゼオライトのピークも確認された。このように、骨格構造や細孔径の異なるゼオライトが生成していることが分かった。これら水熱処理試料では、原料に含まれるアノーサイト(灰長石)やアルバイト(曹長石)に帰属されるピークも見られた。すなわち、シリス軽石の結晶質成分の一部は、水熱処理後も結晶構造を維持していることが分かった。マグマが急冷して作られる軽石には結晶質成分とガラス質成分の両者が含まれており、この天然由来の不均一な性質が、軽石の多孔構造の維持とゼオライトの生成の両立を可能にしたと思われる。

窒素ガスを吸着質とした吸着等温線と BET 法による比表面積の値、走査電子顕微鏡による観察像を図3に示す。シリス軽石の比表面積が $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対し、水熱処理によって作製した試料は、軽石の数十~数百倍となる高い比表面積を示した。特に 4 M80°C試料の比表面積($439 \text{ m}^2/\text{g}$)は、複合体であるにもかかわらず粉末状のゼオライトと比べても遜色のない高い値であった。吸着等温線において、低圧領域で吸着量が急激に上昇したことから、ゼオライトのマикро孔の存在が裏付けられた。また、4M80°C試料や 4 M90°C試料では、相対圧 0.4~1.0 の範囲でヒステリシスが確認され、メソ孔の存在も示唆された。電子顕微鏡像から、ミクロンサイズのゼオライトが表面に緻密に生成しており、シリス軽石の反応残部を支持体として、軽石とゼオライトが一体構造を形成していることが分かった。

アンモニウムイオン吸着実験の結果、シリス軽石のアンモニウムイオン除去率がほぼゼロであった(測定誤差によ

り、-1%となった)。これに対し、水熱処理によって作製した試料のアンモニウムイオン除去率は 29~48%であり、市販のゼオライト粉末(15%)よりも高い除去率を示した。攪拌無しとした実験条件が、軽石状の試料に有利に働いたと思われる。

常圧下で加熱し作製した試料についても、水熱処理後の試料と同様の微構造を持つことを確認した。また、1~3 M 条件で CHA 型ゼオライトが、4 M 条件で FAU 型ゼオライトが、それぞれメインの結晶相として含有されていることが分かり、水熱処理試料の実験結果とよく一致した。

4. 今後の展開

「ゼオライト軽石」がアンモニウムイオンに対する高い吸着能を示したことから、赤潮対策への活用を見込んでいる。また、CHA 型ゼオライトはセシウムイオンに対する吸着の選択性が高いことから、放射性物質除去への活用も期待できる。本研究のオリジナリティである軽石の形態と、ゼオライトの吸着能を組み合わせ、新しい使い方を提案し潜在ニーズを掘り起こしながら、実用化につなげていく。

【参考文献】

1. 袖山研一, かごしまシリス産業おこし企業ガイドブック, 70-76 (2011)
2. Y. Ono, T. Masunaga, K. Sodeyama, *Microporous and Mesoporous Materials*, 328, 111500 (2021)

【外部発表】

口頭発表 3 件、論文等発表 1 件