

— 経常研究 —

無機廃棄物を活用した機能性材料の製品開発

環境・機能材料科 永石雅基、山口典男

要 約

県内で排出されるフライアッシュなどの無機廃棄物の活用促進を目的とし、ジオポリマー技術による多孔体の作製および水熱処理による多孔体表面のゼオライト化について検討した。多孔質の作製においては、発泡剤による気孔の導入や骨材を用いることによるミリメートルオーダーの気孔の形成などについて検討し、その結果、気孔率、気孔径、密度の異なる多孔質材料の作製が可能となった。また、発泡多孔体を100℃で水熱処理することにより、フォージャサイトを合成することができたが、水熱処理に用いる水酸化ナトリウムが5N以上の高濃度の場合には、水熱処理後に多孔体が崩壊することが明らかとなった。

キーワード：フライアッシュ、ジオポリマー、多孔体、水熱合成、ゼオライト、アンモニア吸着

1. はじめに

長崎県内の廃棄物処理事業所における一般廃棄物を処理した焼却灰は、減容化のため熔融処理により熔融スラグとして年間約12,000トンが排出されている。これら熔融スラグのうち、アスファルト骨材や路盤材等として利用されているのは65%であり、35%(4,300トン/年)の熔融スラグは利活用されず、年々貯留量が増加している。さらに、各事業所から排出される熔融スラグの化学組成や物性等が異なるため、同じ条件による加工や利用も難しい状況である。一方、石炭火力発電所から排出されるフライアッシュはセメント混和材に使用されているが13%(約10万トン/年)が未利用となっている。

このような状況から、環境への負荷が少ない低温、省エネ、低コストのプロセスを用い、これら無機系廃棄物を有効活用できる技術開発が、県内の廃棄物処理事業所や電力事業所から求められている。

当センターは、無機粉末に硬化液(水ガラスと苛性ソーダの混合水溶液)を加えることで、ブロック状の硬化体を作製する「ジオポリマー技術」を保有している。また、当センターでは高温・高圧の水蒸気等が存在する条件のもとで、無機イオンを反応させて鉱物を合成する「水熱処理技術」も有しており、これら技術を用いた熔融スラグやフライアッシュな

どの無機系廃棄物を有効利用する研究を行なっている¹⁾。

本研究では、無機廃棄物の利用促進を目的に、無機廃棄物をジオポリマー技術で多孔質状に固化した成形体を作製し、その成形体を水熱処理することで、ゼオライト化について検討した。

2. 実験方法

2.1 ジオポリマー多孔体の作製

火力発電所から排出されるフライアッシュを原料に、ジオポリマー技術を活用した多孔質材料の作製を行なった。作製方法として、①発泡剤の利用、②プレス成型、③粗大骨材の利用の3種類について検討した。

2.1.1 使用原料

ジオポリマーの活性フィラーとして、県内で排出されるフライアッシュ2種類を用いた。化学組成は、蛍光X線分析を用い検量線法により行なった。また、結晶相の分析は、粉末X線回折装置を用いて行なった。発泡剤には、半導体産業等で排出されるシリコン粉末を用いた²⁾。粗大骨材には、蠟石を約5～6mmに粉碎・分級したものをを用いた。

2.1.2 発泡剤による多孔質素材の作製

フライアッシュ2種の硬化特性を確認するために、ピカー針侵入試験により評価した。各フライアッシュ粉末に、ジオポリマー専用硬化液（以下、硬化液）を硬化液／粉末比（以下、L／P）0.5（重量比）となるように混合・攪拌した後、直径20mm、深さ25mmの円筒形ポリ容器に混練物を入れ、30℃、50℃、70℃の各温度で所定時間養生した。なお、各温度での養生は恒温恒湿器により、相対湿度は80%として行なった。

また、発泡剤であるシリコンと硬化液の反応特性を把握するために、図1のような装置で、硬化液温度が40℃から80℃での水素（発泡ガス）の発生速度を測定した。このとき、シリコン／硬化液比は、重量比で0.01とした。

フライアッシュの硬化特性（3.2参照）より、フライアッシュ FA-2を用い、重量比でフライアッシュ粉末100に対し、シリコン粉末0.5を加えよく混合した粉末に、L／P比が0.5となるように硬化液を加え、混練機で混合した。混練したペーストを図2に示す鋳鉄製レンコン穴状ハニカム型枠または、ポリプロピレン製の製氷器（球状等）に鑄込み、80℃、相対湿度80%で12h養生し、2種類の発泡多孔体を作製した。

2.1.3 プレス成型による多孔質素材の作製

フライアッシュ FA-1に、硬化液をL／P比が0.25となるように加え、均質になるように混合した。混合した粉末は、多少湿った状態となっており、それを直径32mmの円筒状金型に充填し、2トンおよび、4トンで加圧成型した。それぞれの加圧力は、それぞれ約24MPa、49MPaである。得られたプレス成型体を80℃、相対湿度80%で12h養生し、プレス成型多孔体を作製した。

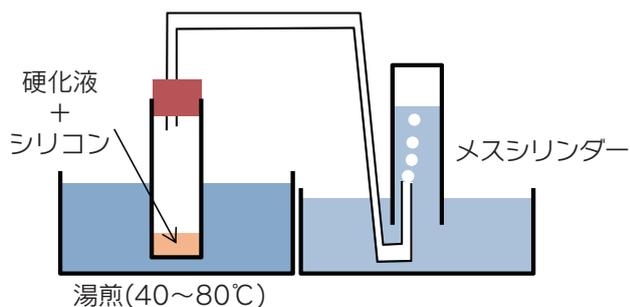


図1 発泡ガス発生量測定

2.1.4 粗大骨材の利用による多孔質素材の作製

フライアッシュ FA-2に、硬化液をL／P比が0.50となるように混練し、ペースト状になった所に、骨材として5～6mmに整粒された蛸石を加え、均質となるように攪拌混合した。このとき、重量比でフライアッシュ粉末1に対して、蛸石6となるように配合した。混合物をφ50mm、高さ100mmのプラスチック型枠に充填し、80℃、相対湿度80%で12h養生し、骨材利用多孔体を作製した。

2.1.5 多孔質の評価

得られた各多孔質体の気孔率を評価するために、試験片の体積と重量から、嵩密度を求めた。また、各サンプルを粉砕したものと、各形状を維持したサンプルを用い、Heピクノメータにて、試料粉末の真密度と見かけ密度を測定した。嵩密度、真密度、見かけ密度より、下記の式にて、全気孔率、開気孔率、閉気孔率を求めた。

$$\text{全気孔率(\%)} = (1 - \text{嵩密度} / \text{真密度}) \times 100$$

$$\text{閉気孔率(\%)} = (\text{真密度} - \text{見かけ密度}) / \text{真密度} \times 100$$

$$\text{開気孔率(\%)} = \text{全気孔率} - \text{閉気孔率}$$

また、各多孔体の組織や孔の形状を確認するために電子顕微鏡観察を行なった。各多孔体にエポキシ樹脂を含浸し、樹脂埋入サンプルを観察面で切断し、ダイヤモンドペースト1μmで鏡面に仕上げたサンプルを観察に供した。

2.2 ジオポリマー多孔体の水熱処理と評価

フライアッシュを出発原料としたジオポリマー多



図2 レンコン穴状ハニカム型枠

孔体の表面にゼオライトを生成させるため水熱処理を実施した。水熱処理では、出発原料のフライアッシュの Al_2O_3 含有量が溶融スラグに比べ高いため、 $Al(OH)_3$ の添加はせず、2.5N、5N、10N NaOH水溶液を1000ml添加し、100°Cで24hの水熱処理を行った。

これらの処理により作製したジオポリマー多孔体について、粉末X線回折(XRD)による結晶相同定と電子顕微鏡による形状観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 フライアッシュの分析

今回用いたフライアッシュの化学組成と粉末X線回折(XRD)パターンを表1と図3にそれぞれ示す。化学成分で大きな違いが見られるのはCaOの含有量であり、FA-1はFA-2の約4.5倍多く含まれていることが分かった。また、1050°Cで行なった強熱減量(Ig.Loss)で、FA-1がFA-2の約1.7倍となり、未燃物が多く含まれていることが分かった。

XRDの結果からは、FA-1およびFA-2ともに、石英、ムライトの結晶質が確認され、明らかな違いは認められなかった。また、 2θ が 23° 付近を中心

とするハローが確認され、アモルファス成分も含まれていることが分かった。

3.2 各種フライアッシュの反応性とシリコンの発泡特性

FA-1およびFA-2の各温度でのビカー針試験結果をそれぞれ図4、図5に示す。各グラフの25mmは容器の底まで針が侵入していることを表し、0mmは、針が試料表面に留まっていることを表している。すなわち、ビカー針の侵入深さが深いものほど硬化していないことを意味し、浅いものほど硬化が進行していることを意味している。FA-1およびFA-2ともに養生温度の上昇に伴い、針の侵入が0mmとなる時間が短くなり、温度上昇と共に硬化が速くなっていることが確認された。

また、フライアッシュの違いによる硬化特性については、養生温度30°Cで比較するとFA-1が3時間ほどで針が侵入できなくなっているが、FA-2では24時間後も針の侵入が25mmとなっており、硬化が全く進行していないことが分かった。この違いの原因として、フライアッシュのCaOが関係していると推測される。都市ごみ溶融スラグのジオポリマ

表1 フライアッシュの化学組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss
FA-1	57.5	24.5	4.37	1.39	5.63	1.16	0.42	0.55	3.05
FA-2	66.9	21.7	3.46	1.08	1.26	0.8	0.45	1.35	1.76

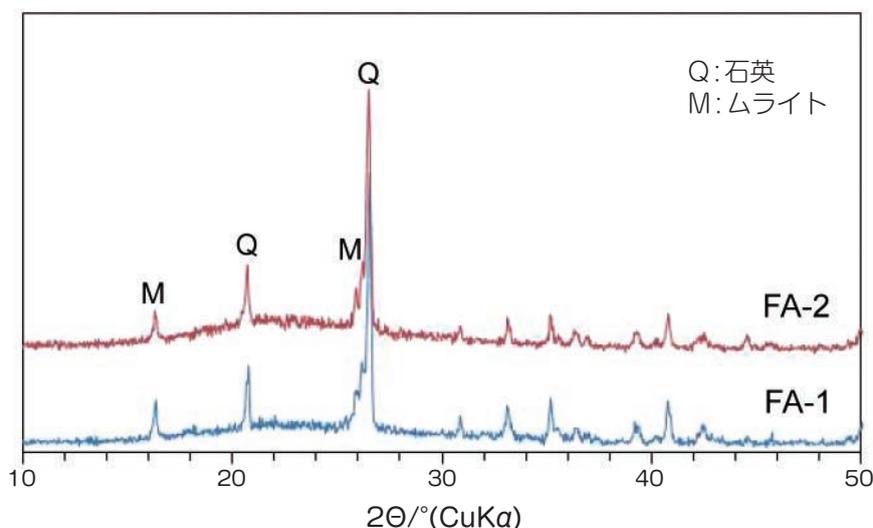


図3 フライアッシュのXRDパターン

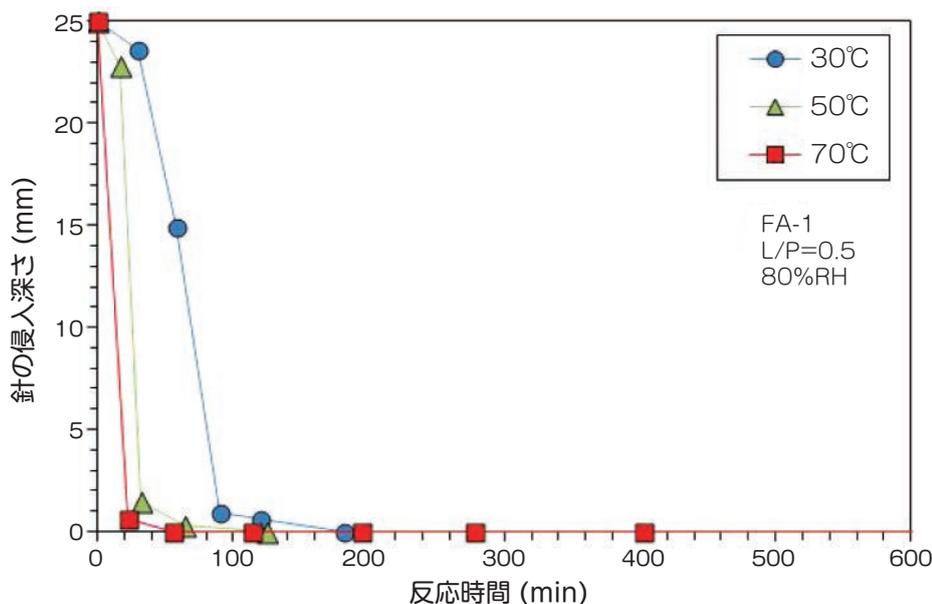


図4 FA-1の各温度での固化特性

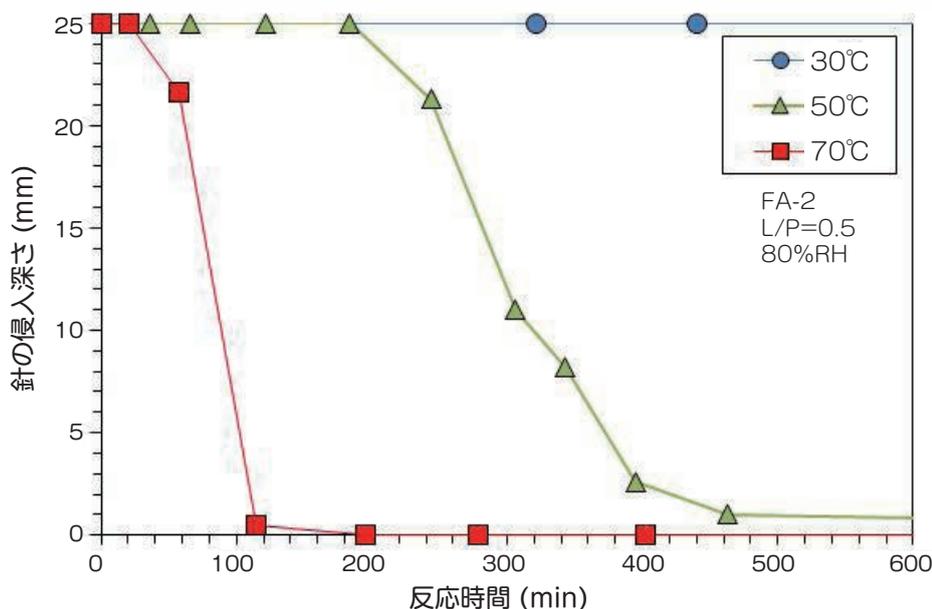


図5 FA-2の各温度での固化特性

一硬化試験において、CaOの含有量が多くなるにつれ、スラグ粉末の硬化が早くなる傾向が認められている¹⁾。フライアッシュでも同じように、CaOまたは、Caイオンが硬化反応に対して、促進する作用を有していると推察される。

シリコンと硬化液の反応による水素の発生量と反応時間の関係を図6に示す。硬化液の温度が上昇することで、その反応は著しく促進されることがわかった。100cm³の水素を発生するのに、40℃では、約45minかかるのに対し、80℃では約4.2minで

あり、40℃の差で約10倍も速くなることが分かった。

フライアッシュのビカー針試験の結果とシリコンの発泡試験の結果を整理した図を図7に示す。横軸に反応温度、縦軸に反応時間をとっており、ビカー針試験で針の侵入深さ20mmと5mmの時の時間を読み取った値をプロットした。侵入深さ20mmではまだ柔らかく、5mmでは固化がほぼ完了している状態である。シリコンによる発泡は、ガスの発生開始時間と100cm³発生した時間をプ

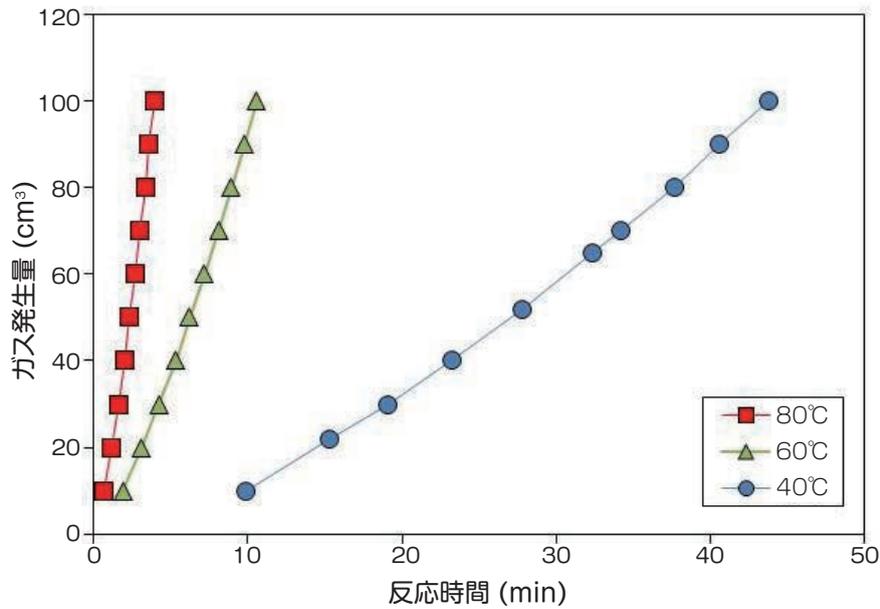


図6 各温度における硬化液とシリコンの反応による水素ガス発生速度

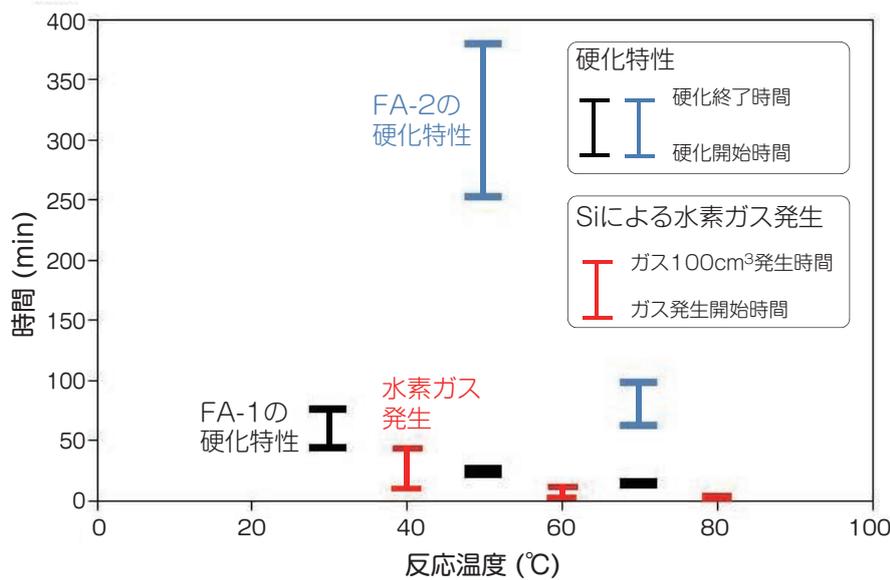


図7 フライアッシュの硬化特性と水素ガスの発生の関係

ロットした。今回の実験条件において100cm³の水素ガスは、それによりペーストの体積を約2倍にする量であり、発泡体形成の終了付近と判断することができる。

この図より、FA-1は水素ガスの発生が盛んな時間帯で固化がほぼ完了しており、水素ガスによる十分な発泡が期待されない。一方、FA-2では水素の発生が盛んな時間帯においては、FAのペーストはまだ柔らかく、発生した水素ガスによりペーストの体積が膨張することが期待される。反応温度80°C

においても、水素の発生時間と固化が開始および完了する時間までに十分な余裕があると推測される。

3.3 発泡剤による多孔質素材の作製

3.2の結果を踏まえ、FA-1およびFA-2に対して、発泡体の作製を試みた。80°Cに設定した恒温恒湿に混練したペーストを直接投入して養生した。FA-1, FA-2およびこれらを混合した粉末を用いた場合の硬化体の外観を図8に示す。FA-1単体では、発泡剤を加えない通常の硬化体と似たような大きさと

なっており発泡多孔体と呼べる状態にはならなかった。一方、FA-2では写真からもわかるように、体積の著しい増加が確認され、発泡体を形成することが可能であった。また、FA-1の混合割合が50%までは、ほとんど体積膨張しておらず、FA-1の硬化の速さが影響していることが分かった。このことより、発泡体の作製において、活性フィラーの固化特性と発泡剤の発泡（水素ガス発生）特性のバランスに注意する必要があることが分かった。

そこで、発泡体の作製に適しているFA-2を用いてレンコン穴状ハニカム多孔体や直径が20mmから50mm程度の球状または多角形型の発泡体の作製を行なった。それぞれの外観の様子を図9に示す。レンコン型ハニカム多孔体の密度と気孔率を表2に示す。嵩密度は水にも浮くことが可能な約0.4g/

cm³と非常に軽い素材となっている。全気孔率は約84%と非常に高く、そのほとんどが開気孔であることがわかった。気孔の様子をSEM写真を図10に示す。約2mmの大きな気孔を取り囲む壁内に約200μmの比較的大きな気孔も形成されていることが分かる。図11に気孔壁をさらに拡大した領域のEDX分析結果を示す。気孔壁内部にも約数μmの大きな炭素が検出されていることがわかる。これはサンプル埋入に用いたエポキシ樹脂が検出されたためであり、発泡多孔体の気孔壁にも数μm程度の気孔が形成されていることが確認された。このことから、発泡多孔体では、ガスによる数百μmから2mm程度の大きな気孔以外に、気孔壁に微細な気孔を有する組織を持つ多孔体であることが分かった。



FA-1	100	75	50	25	0
FA-2	0	25	50	75	100

図8 FA-1およびFA-2を混合し作製した発泡体の外観 (混合比率は、重量%)

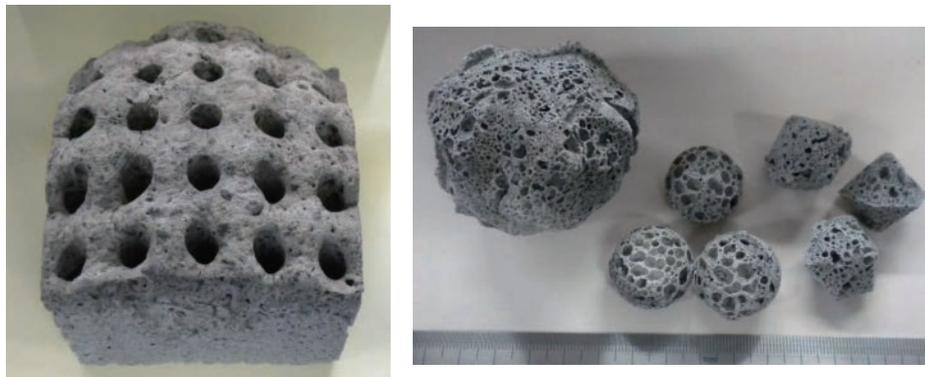


図9 発泡剤を用いた多孔体 (左:レンコン穴状ハニカム多孔体、右:球状発泡体)

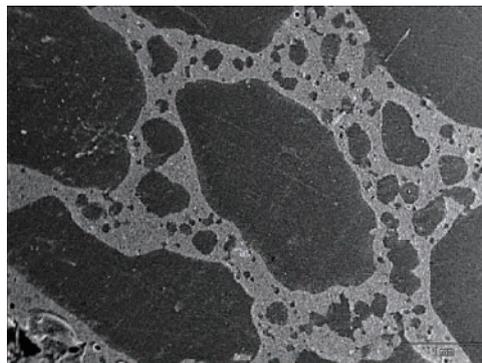


図10 発泡剤による多孔体のSEM写真 (濃い色の部分が気孔)

表2 各種多孔体の密度と気孔率

	レンコン型ハニカム	プレス成型	粗大骨材
嵩密度 (g/cm ³)	0.41	1.37	1.64
見かけ密度 (g/cm ³)	2.46	2.44	2.66
真密度 (g/cm ³)	2.53	2.46	2.68
全気孔率 (%)	84.0	44.4	38.8
閉気孔率 (%)	2.5	0.5	0.8
開気孔率 (%)	81.4	43.9	38.0

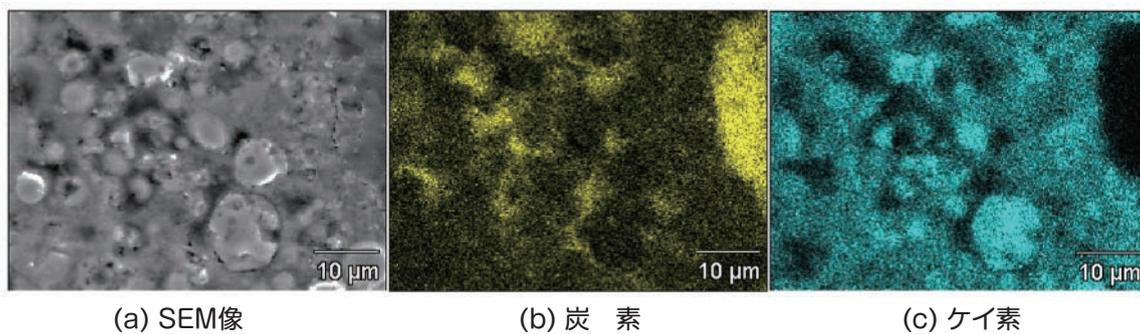


図11 発泡多孔体の気孔壁組織のEDX分析

3.4 プレス成型による多孔質素材の作製

硬化液を混合したフライアッシュをプレス圧2トンで成型し、硬化させたサンプルを図12に示す。プレス成型体(2t)の気孔率を表2に示す。全気孔率は約44%であり、多孔質組織を形成していることがわかった。また、そのほとんどが開気孔であることが確認された。SEM-EDXの結果を図13に示す。炭素のマッピングより、炭素が検出された部分が気孔でありフライアッシュ粒子が連結することで、数μmから10μm程度の気孔が形成されていることが確認された。

3.5 粗大骨材利用による多孔質素材の作製

粗大骨材表面にフライアッシュペーストが付着し、固結したサンプルの外観を図14に示す。目視でも数mmサイズの大きな気孔を確認することができた。気孔率等の値を表2に示す。全気孔率は約39%であり、プレス成型体と大きな違いは見られなかった。また、その気孔のほぼすべてが外部とのつながりを持つ開気孔であることが分かった。ただし、骨材を利用している分、嵩密度は、0.3g/cm³ほど

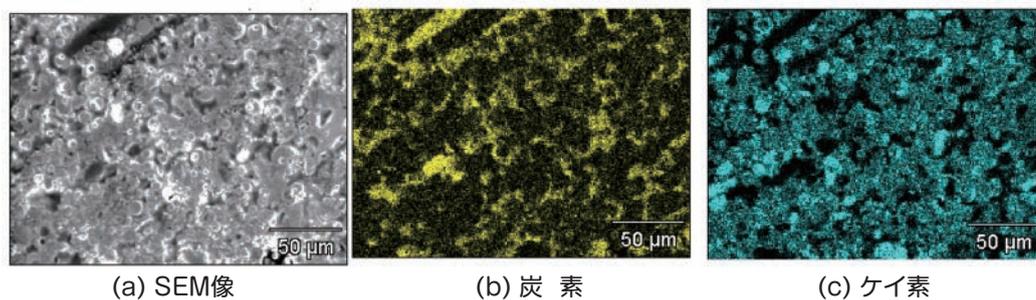
高い値を示した。SEM-EDXの結果を図15に示す。骨材である蠟石表面には、フライアッシュのペーストが100~300μmほど付着することで、骨材同士を結合していることがわかる。また、糊材となるペースト状の組織のSEM-EDXを図16に示す。発泡多孔体の気孔壁と同じように、炭素の分布より数μmの気孔が形成されていることがわかった。

3.6 ジオポリマー多孔体表面のゼオライト化

ジオポリマー多孔体を各濃度のNaOHで水熱処理を行ったところ、NaOH濃度が高いほど多孔体が崩壊しやすくなっていた(図17)。またそれらのサンプルの粉末X線回折測定結果を図17に示すが、2.5NのNaOHを使用したサンプルはフォージャーサイト型のゼオライトが生成していたが、5NのNaOHを使用したサンプルはフォージャーサイト型ゼオライト以外にA型ゼオライトが生成していた。また、10NのNaOHを使用したサンプルはフォージャーサイト型ゼオライトは生成せずにソーダライトが生成していた。このことからアルカリ濃度が高くなるとジオポリマー多孔体からのAlやSiの金属イ



図12 プレス成型による多孔体の外観



(a) SEM像

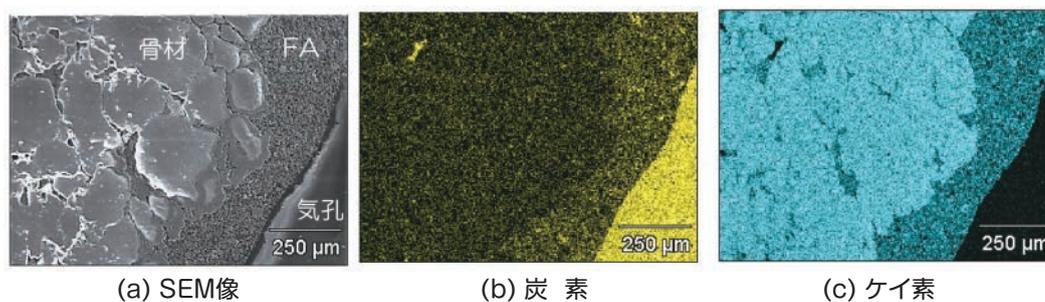
(b) 炭素

(c) ケイ素

図13 プレス成型多孔体の組織とEDX分析



図14 粗大骨材を用いた多孔体の外観



(a) SEM像

(b) 炭素

(c) ケイ素

図15 粗大骨材利用型多孔体の組織とEDX分析

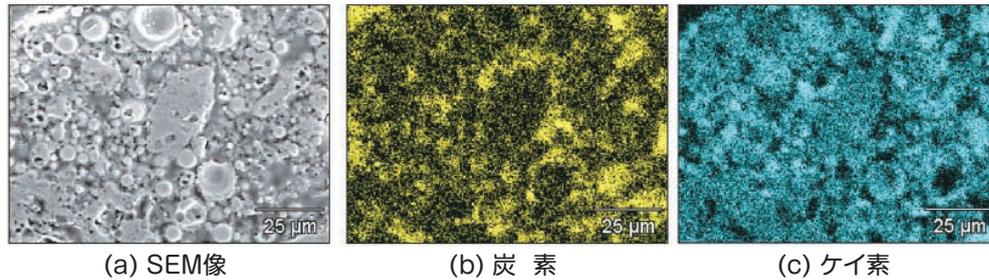


図16 粗大骨材利用型多孔体のFAペーストの組織とEDX分析

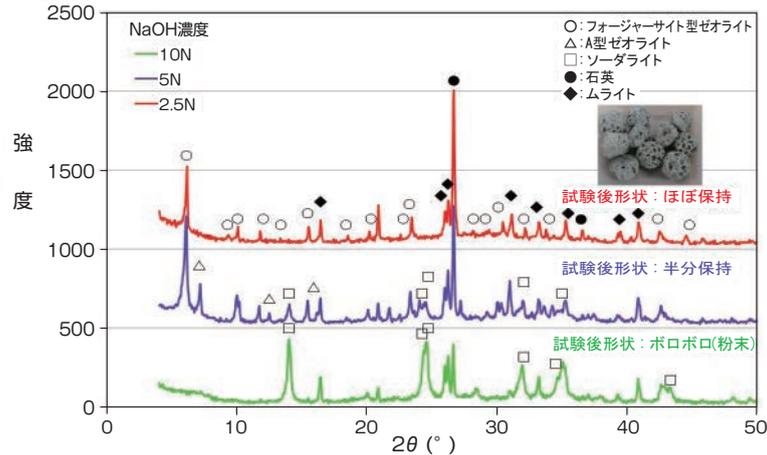


図17 ジオポリマー球状発泡体(F.A)の水熱処理試料のXRDパターン(100℃×24h)

オンの溶解が進み多孔質が脆くなり崩壊したと考えられる。しかも、アルカリ濃度が高くなるとフォージャーサイト型の構造が維持できなくなり、Naが多いタイプのゼオライトに生成が移行していくことが確認された。

これらの結果から、ジオポリマー多孔体は成形時にNaOHを多量に含む硬化液を添加しておりNa濃度が高いため、水熱処理に用いるNaOH水溶液の濃度が高くなるとフォージャーサイト型の結晶構造を維持できなくなり、Na含有率が高いタイプのゼオライトが生成するとともに、金属イオンの溶解が進むことでジオポリマー多孔体の構造が崩壊することが分かったため、水熱処理の条件は2.5NのNaOHを用いて100℃で24時間実施するのがフォージャーサイト型のゼオライトを合成するのに適していると考えられる。

4. まとめ

フライアッシュをジオポリマー固化技術により固化したものの表面をゼオライト化することを目的に、各種多孔体の作製とゼオライトの最適生成条件等について検討した結果、以下の成果を得た。

- 1) フライアッシュをジオポリマーの活性フィラーとし、各種方法による多孔体の作製を行った結果、

発泡体、プレス成型体、粗大骨材利用多孔体において、形成される気孔が異なる多孔体の作製が可能であることが明らかとなった。なお、どの多孔体においても気孔のほとんどが開気孔であることが分かった。

- 2) 発泡体を作製する際には、フライアッシュの固化特性と、発泡剤であるシリコンの水素発生特性を確認し作製する必要があることが分かった。発泡体の作製には、固化がゆっくりと進むCaOの少ない原料が適していることが分かった。
- 3) ジオポリマー多孔体表面をゼオライト化するためには、2.5NのNaOHを用いて100℃で24時間の条件で水熱処理を実施するとフォージャーサイト型のゼオライトが合成できることが分かった。

参考文献

- 1) 永石雅基、山口典男、木須一正、池田攻、中邑義則、低温反応プロセスを用いた無機系廃棄物からの機能性材料、長崎県窯業技術センター研究報告、第58号、pp.1-6 (2010)。
- 2) 山口典男、熔融スラグを用いた多孔質材料の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、第57号、pp.23-27 (2009)。