

廃ガラスを再利用した ゼオライト複合体材料の吸着特性

平 靖之 (大東文化大学経営学部)

吉田 昂平 (群馬工業高等専門学校専攻科環境工学専攻)

Adsorption Properties of Zeolite Composite Materials Recycled from Waste Glass

Nobuyuki TAIRA
Kouhei YOSHIDA

緒言

日本では、年間 600 万トン以上のガラスが廃棄されている [1]。これまでの研究では、廃ガラスをセメント、コンクリート、タイルの原料として利用すること [2-6]、または道路舗装材などに利用することが提案されている [7-12]。しかしながらリサイクルされているガラス製品は、ガラスびんや建材用および自動車用の窓ガラスなどに限られているのが現状である。廃ガラスはその廃棄量に比して十分にリサイクルされておらず、さらなるリサイクルルートの開拓が急務となっている。

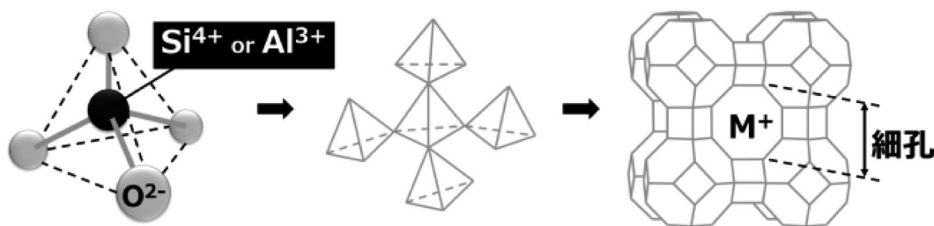


図 1 ゼオライトの骨格構造

ゼオライトは結晶性アルミノケイ酸塩として知られる多孔質材料である。図 1 に示すように SiO_4 および AlO_4 四面体を単位構造として頂点酸素を共有し三次元的に連結することにより、ナノスケールの細孔とその細孔を介して連なるケージという構造を形成している。ケージ中には、 Si^{4+} に対する Al^{3+} 置換により不足した正電荷を補償する金属カチオンを有しており、このカチオンは細孔を介して異なるイオンと交換することができる。これらの構造的特徴のため、ゼオライトはイオン交換能や吸着能、分子ふるい能、触媒能に優れる。ゼオライトはイオン交換剤や吸着剤として工

業的にも広く応用されており、また、原子力発電所事故で発生した高レベル放射能汚染水からのセシウム (Cs) およびストロンチウム (Sr) の吸着処理に、ある種のゼオライトが有用であることが報告されている。天然ゼオライトは、特に高い選択的交換性を有するため、放射性同位元素を含む水の処理に広く研究されている [13-16]。チャバサイト、クリノプチロライト、エリオナイト、モルデナイトなどの天然ゼオライトは、放射性廃液を処理する材料の候補にあげられる [17]。しかしながら、これらゼオライトは粒が崩れやすいなどの欠点があることが知られている。天然ゼオライトの代わりに人工ゼオライトを用いた放射性廃棄物処理に関する研究がいくつかなされている [18]。人工ゼオライトは焼結性に乏しく、天然ゼオライトと同様に水環境下で崩れやすい。そのため、水質浄化に使用した場合、使用後のゼオライトを除去することが困難である。

崩れやすいというゼオライトの短所を補うために、ゼオライトとガラスの複合材料が研究されている。LTA ゼオライト粉末にバインダとして廃ガラス粉末を用い、混合した粉末を大気中で加熱して得られた複合体を用いて、水溶液からストロンチウムイオン (Sr^{2+}) を除去できることが報告されている [19]。さらに我々のグループによって、廃ガラス粉末と FAU ゼオライト (X 型, Y 型) および MOR ゼオライト (モルデナイト型) を組み合わせた複合材料の吸着特性が報告されている [20, 21]。LTA ゼオライトは親水性であり、Si/Al 比は 1 に等しく、ゼオライトとしては最小の値である。FAU ゼオライトは、X 型と Y 型では結晶構造は同じであるが、Si/Al 比が異なり、X 型は 1 ~ 1.5, Y 型は 1.5 ~ 3 であるため、化学的性質が異なっている。MOR ゼオライトの場合、Si/Al 比は 4 ~ 5 であり、疎水性である [22]。LTA, Y 型, MOR ゼオライトの複合材料を用いたところ、水溶液からの Sr^{2+} 除去率はほぼ同じ傾向であった。複合材料中のゼオライトの量が増えるにつれて、 Sr^{2+} の除去率は増加した。一方で X 型ゼオライトの複合材料を用いた場合は、他の複合材料と比較して特に高い Sr^{2+} 除去率を示した。

本研究では、X 型ゼオライト / ガラス複合体が特に高い Sr^{2+} 除去率を示した原因について明らかにするために、同じ結晶構造を有する X 型および Y 型ゼオライト / ガラス複合体に注目し、それらの吸着特性を比較することを目的とした。

実験方法

廃ガラスには一般的な建材用の窓ガラスを用いた。窓ガラスの化学組成について蛍光エックス線分析を用いて調べた。窓ガラスを乾式ボールミルおよび乳鉢によって粉碎し、170 mesh のふるいにかけて目的の廃ガラス粉末を得た。X 型, Y 型ゼオライトについて、市販の試薬 (株和光純薬製) を用いた。Y 型ゼオライトは市販の試薬に加えて、粒子径の影響を調べるために水熱法により合成して得た。Y 型ゼオライトの水熱合成について、出発物質をアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) 7 g, メタケイ酸ナトリウム (Na_2SiO_3) 41 g, 水酸化ナトリウム (NaOH) 16 g, 水 350 g としてこれらの混合物を 60 時間攪拌後、90°C で 24 時間加熱したものを合成法 A とした。同じ出発物質をそれぞれ 7 g, 14.4 g, 4 g, 180 g として、その混合物を 48 時間攪拌後、90°C で 48 時間加熱したもの

を合成法 B とした [23]。生成相の同定には粉末エックス線回折 (XRD) 測定を用いた。廃ガラス粉末とゼオライト粉末とを混合して得た粉末 0.5 g を直径 7 mm のロッド状ペレットに加圧成形して、700°C で 2 時間加熱することで複合体を作製した。走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いてゼオライト / ガラス複合体の表面観察を行った。

濃度 10 ppm の Sr^{2+} 標準溶液に対する吸着試験、試験後溶液の分析を行った。硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) により調製した濃度 10 ppm の Sr^{2+} 標準溶液 20 mL に、複合体を液浸させ 6 時間静置することにより吸着試験を行った。その後、複合体を回収し、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) により溶液中に残存する Sr^{2+} を定量した。

実験結果

廃ガラス粉末に対する蛍光エックス線分析の結果を表 1 に示す。Si, Na, Ca, Mg, Al の含有比が、窓ガラス等に用いられる一般的なソーダ石灰ガラスと合致していることを確かめた。

表 1 用いた廃ガラス粉末の蛍光エックス線分析結果

成分	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	その他
重量比 (%)	72	12	8.7	3.9	2.2	1.2

本研究で用いた廃ガラスとゼオライトについて、複合体作製時の加熱温度である 700°C 付近において、廃ガラスは軟化し始めるが、ゼオライトの結晶構造が壊れることはないということが熱重量・示唆熱 (TG-DTA) 分析の結果から分かっている。また、作製した複合体を粉砕して粉末 XRD による分析を行った結果から、すべての複合体においてゼオライト相に由来する回折ピークが観測され、複合化によってもゼオライトの結晶構造が壊れることはないということが分かっている [20, 21]。

得られた複合体を Sr^{2+} 水溶液に浸漬させて、風乾した後に試料の外観について観察を行った。ゼオライトの割合が多い試料では、 Sr^{2+} 水溶液中で欠けたり、崩壊したりした。これは、ゼオライトが難焼結性であるうえに、バインダである廃ガラス粉末の添加量が少ないためである。一方、ゼオライトの割合が少ない試料は、ペレットが崩れることなく、元の形状を維持していた。

吸着試験後の Sr^{2+} 水溶液の ICP-AES 測定結果から求めた、各複合体の Sr^{2+} 除去率を図 2 に示す。複合体中のゼオライト含有量が増加するに伴って、 Sr^{2+} 除去率は増加していることがわかった。Y 型ゼオライト / ガラス複合体では、ゼオライトを 75% 程度添加しても、 Sr^{2+} 除去率は 20% 程度であった。一方 X 型ゼオライトを用いた複合体では、ゼオライト含有量の少ない領域においても Sr^{2+} 除去率が高く、ゼオライト含有量に対する Sr^{2+} 除去率の立ち上がりが急であった。ゼオライトを 50% 以上添加すると、X 型ゼオライト / ガラス複合体の Sr^{2+} 除去率はほとんど 100% になることが

分かった。

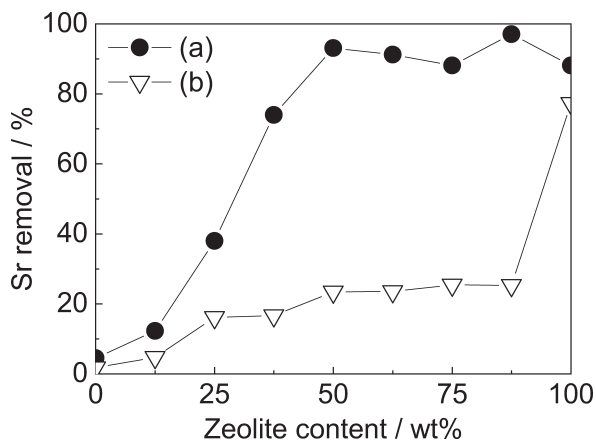


図 2 Sr^{2+} 標準溶液に対する複合体の Sr^{2+} 除去率, (a) X 型 / ガラス複合体, (b) Y 型 / ガラス複合体

ゼオライト / ガラス複合体表面の SEM 像を図 3 に示す。SEM 像より、複合体表面において滑らかなガラス相がゼオライト粒子によって覆われていることが確認できる。図 3 (a) に示すように、X 型ゼオライト 50% / ガラス 50% 複合体の SEM 像から、複合体中の X 型ゼオライトの粒径は 3 ~ 5 μm 程度であると見積もることができる。一方、図 3 (b) に示すように、Y 型ゼオライト 50% / ガラス 50% 複合体の SEM 像から、複合体中の Y 型ゼオライトの粒径は 0.7 μm 程度であり、X 型ゼオライトと比較してかなり小さい粒子であることがわかった。

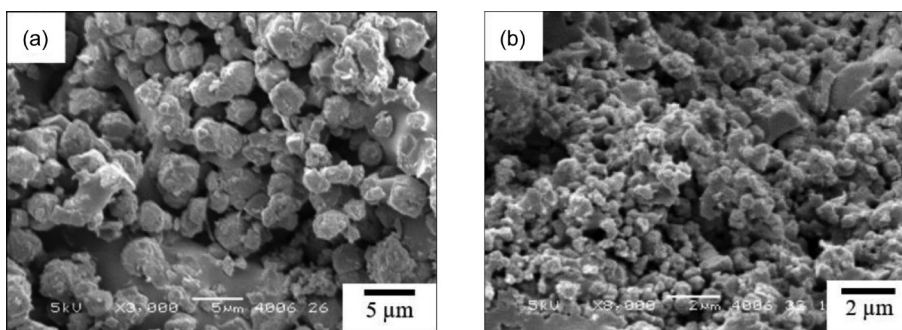


図 3 ゼオライト/ガラス複合体試料の SEM 像, (a)X 型 50%/ガラス 50%, (b)Y 型 50%/ガラス 50%

複合体に使用するゼオライトの粒径を変化させるために、Y 型ゼオライトの水熱合成を試みた。得られた粉末に対してエックス線回折測定を行い、目的の Y 型ゼオライトが単相で得られていることを確認した。図 4 に合成した Y 型ゼオライトの SEM 像を示す。合成法 A により合成した Y 型ゼオライトの粒径は 2 ~ 4 μm 程度であり、合成法 B により合成したものは 7 ~ 10 μm 程度であ

ることがわかった。

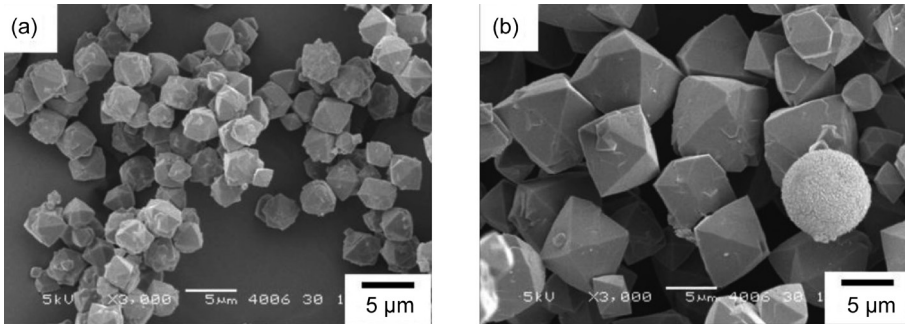


図4 合成したY型ゼオライトのSEM像, (a) 合成法A, (b) 合成法B

合成したY型ゼオライトを用いて作製した複合体による、10 ppmの Sr^{2+} 標準溶液からの Sr^{2+} 除去率を図5に示す。比較のために、市販のY型ゼオライトを用いた複合体の Sr^{2+} 除去率も併記した。使用するY型ゼオライトの粒径が大きくなることで、複合体の Sr^{2+} 吸着能が向上することがわかった。

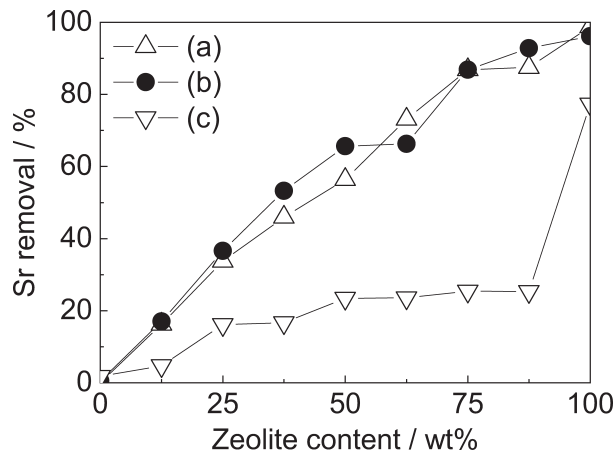


図5 Y型ゼオライト / ガラス複合体の Sr^{2+} 除去率, (a) 合成法A, (b) 合成法B, (c) 市販の試薬

考察

ともに市販の試薬を用いて、X型ゼオライトおよびY型ゼオライト / ガラス複合体を作製し Sr^{2+} 除去率を調べたところ、図2に示すようにX型ゼオライト / ガラス複合体が高い除去能を有することが分かった。X型およびY型ゼオライトは同一の骨格構造 (FAU) を有しているにもかかわらず、それらの複合体の Sr^{2+} 除去能に大きな違いが見られたため、除去能に対するゼオライト粒

子におけるサイズの影響を調査するために SEM による観察を行った。図 3 から分かるように、市販の Y 型ゼオライト試薬の粒径は、同じく市販の X 型ゼオライト試薬の粒径に比べてかなり小さいことから、この粒径の差が複合体の Sr^{2+} 除去能に影響を及ぼしていると考えられる。そこで、X 型ゼオライトと Y 型ゼオライトの粒径を同程度に揃えるために、Y 型ゼオライトの水熱合成を試みたところ、図 4 に示すように、市販の X 型ゼオライトとおおよそ近い粒径を有する Y 型ゼオライトを得ることができた。市販の Y 型ゼオライト試薬よりも粒径の大きい Y 型ゼオライトを用いて複合体を作製したところ、図 5 から分かるように、 Sr^{2+} 除去能が大幅に向上することが明らかになった。これは、粒径が小さい場合には、粒子がガラス相に埋まったり、細かいガラス片が付着することにより粒子表面が覆われたりしていたものが、粒径が大きくなったことにより複合体表面に現れるゼオライト相の割合が多くなり、細かいガラス片が付着しても粒子表面が覆われることがなくなったため、実際に吸着に関与するゼオライト相の表面積が増えたことによるものと考えられる。しかしながら、異なる 2 種類の合成法（合成法 A および B）で合成した Y 型ゼオライトの粒径の違いによる複合体の Sr^{2+} 吸着能への影響は見られなかった。これは、吸着試験を行った Sr^{2+} 標準溶液の濃度が 10 ppm と低かったために、粒径の影響が現れるまでもなく飽和吸着量に達してしまったことが原因であると考えられる。なお、粒径の増大により吸着能は向上したものの、Y 型ゼオライト / ガラス複合体を用いた場合の Sr^{2+} 除去率の変化には直線的な傾向が見られたことから、 Sr^{2+} 吸着選択性については、低ゼオライト含有率領域においても高い吸着能を示した X 型ゼオライトの方が優れていると考えられる。

X 型ゼオライトは他のゼオライトよりも高い Sr^{2+} 選択性を有すると考えられ、そのために複合体は優れた Sr^{2+} 吸着能を示したと考えられる。また、X 型ゼオライトを用いた複合体が優れた吸着能を示した要因として、X 型を含むフォージャサイト型 (FAU) ゼオライトが各種ゼオライト中で最大の吸着サイト (スーパーケージ) を有することや、同じ骨格構造をもつ Y 型ゼオライトよりも Si/Al 比が低いために吸着容量が大きいことなどが考えられる。さらに、Si/Al 比が小さいことでゼオライトの親水性も高くなるため、今回のような液相吸着においては Y 型ゼオライトよりも X 型ゼオライトの方が有利に働いた可能性も考えられる。Y 型、モルデナイト型、および A 型ゼオライトを用いた複合体の Sr^{2+} 除去率に同様の傾向が見られたのは、ゼオライトの吸着能を支配する細孔径や細孔の次元数、吸着サイトの大きさ、Si/Al 比、吸着質への選択性などの要因の複合的な兼ね合いの結果、それぞれが同程度の Sr^{2+} 吸着能を示したためであると考えられる。

結言

X 型ゼオライト / ガラス複合体が高い Sr^{2+} 除去率を示す理由について明らかにするために、同じ結晶構造を有する Y 型ゼオライト / ガラス複合体の吸着特性と比較した。用いたゼオライト / ガラス複合体表面の SEM 観察を行ったところ、複合体中の Y 型ゼオライトの粒径は X 型ゼオライトと比較してかなり小さい粒子であることがわかった。そこで粒径の大きな Y 型ゼオライトを得る

ために、2種類の異なった方法で合成を試みた。水熱合成を行ったところ、市販のX型ゼオライトと同程度の粒径を有するY型ゼオライトを単相で得ることができた。使用するY型ゼオライトの粒径が大きくなることで、複合体の Sr^{2+} 吸着能が向上することがわかった。複合体の Sr^{2+} 吸着能は向上したものの、Y型ゼオライト/ガラス複合体に比較して、低ゼオライト含有率領域においても高い吸着能を示したX型ゼオライト/ガラス複合体の方が吸着特性において優れていると考えられる。その理由は、X型ゼオライトのSi/Al比などの化学的性質によって、他のゼオライトよりも高い Sr^{2+} 選択性を有すると考えられる。

参考文献

- 1) Recycle data book, Japan Environmental Management Association for Industry, 16 (2016).
- 2) Y. Shao, T. Lefort, S. Moras, and D. Rodriguez, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 91–100 (2000).
- 3) A. Shayan and A. Xu, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 81–89 (2004).
- 4) S. B. Park, B. C. Lee, and J. H. Kim, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 2181–2189 (2004).
- 5) C. C. Wang and H. Y. Wang, *Constr. Build. Mater.*, **137**, 345–353 (2017).
- 6) H. Miyazaki, M. Yoshikawa, D. Atarashi, H. Tanaka, and T. Ota, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 55–56 (2017).
- 7) Y. Huang, R. N. Bird, and O. Heidrich, *Resour. Conserv. Recy.*, **52**, 58–73 (2007).
- 8) Z. T. A. Salem, T. S. Khedawi, M. B. Baker, and R. Abende, *Jordan J. Civ. Eng.*, **11**, 117–131 (2007).
- 9) L. Ding, W. Ning, Q. Wang, D. Shi, and L. Luo, *Mater. Lett.*, **141**, 327–329 (2015).
- 10) C. Mugoni, M. Montorsi, C. Siligardi, F. Andreola, I. Lancellotti, E. Bernardo, and L. Barbieri, *Ceram. Int.*, **141**, 327–329 (2015).
- 11) M. Xing, Z. Fu, Y. Wang, J. Wang, and Z. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, **322**, 479–487 (2017).
- 12) S. Y. Choi, Y. S. Choi, and E. I. Yang, *Ann. Nucl. Energy*, **99**, 372–382 (2017).
- 13) L. Ćurković, Š. Cerjan-Stefanović, and T. Filipan, *Wat. Res.*, **31**, 1379–1382 (1997).
- 14) S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian, *Wat. Res.*, **33**, 2469–2479 (1999).
- 15) S. Wang and Y. Peng, *Chem. Eng. J.*, **156**, 11–24 (2010).
- 16) F. Fu and Q. Wang, *J. Environ. Manage.*, **92**, 407–418 (2011).
- 17) E. H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, and A. Paajanen, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 416–422 (2009).
- 18) T. Kubota, S. Fukutani, T. Ohta, and Y. Mahara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **296**, 981–984 (2013).
- 19) M. Kamitani, T. Tagami, M. Kondo, T. Hiki, T. Wakihara, and A. Nakahira, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 151–155 (2014).
- 20) N. Taira, K. Yoshida, and T. Fukushima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 427–429 (2017).
- 21) N. Taira and K. Yoshida, *AIP Conference Proceedings*, **1892**, 150004 (2017).
- 22) D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, (1974).
- 23) N. C. Jeong, H. S. Kim, and K. B. Yoon, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10298–10312, 2007.