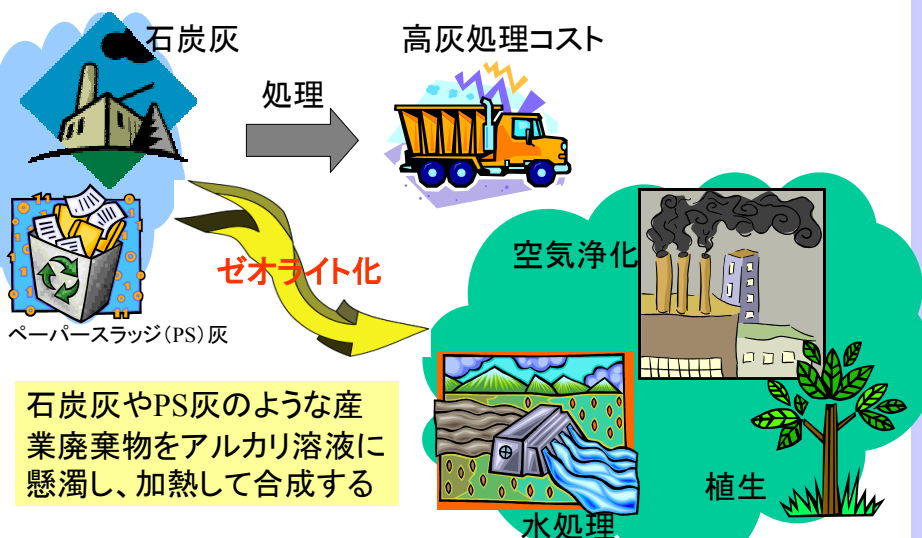


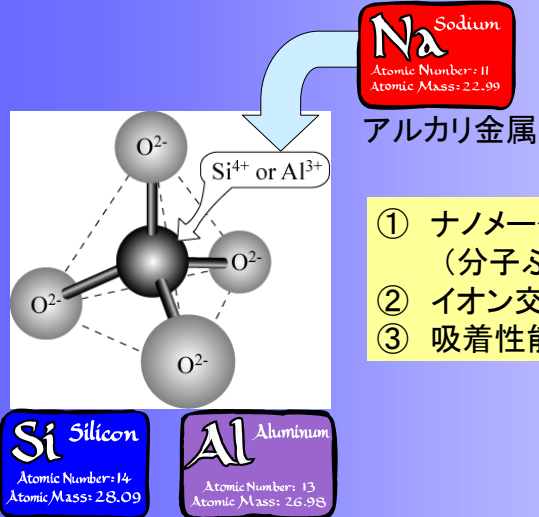
## 加圧型ニーダーを用いた人工ゼオライト製造 パイロットプラントの開発

○森山 亮、武田 詔平、片山 優久雄((財)エネルギー総合工学研究所)  
塩田 耕司、福田 智也、杉原 広晃、谷 雄一(五洋建設株式会社)

## 人工ゼオライト

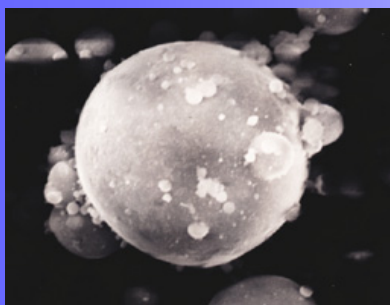


## 人工ゼオライトの特徴

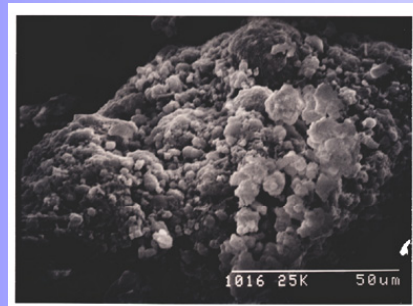


- ① ナノメートルサイズの多孔質 (分子ふるい)
- ② イオン交換能
- ③ 吸着性能

## SEM写真



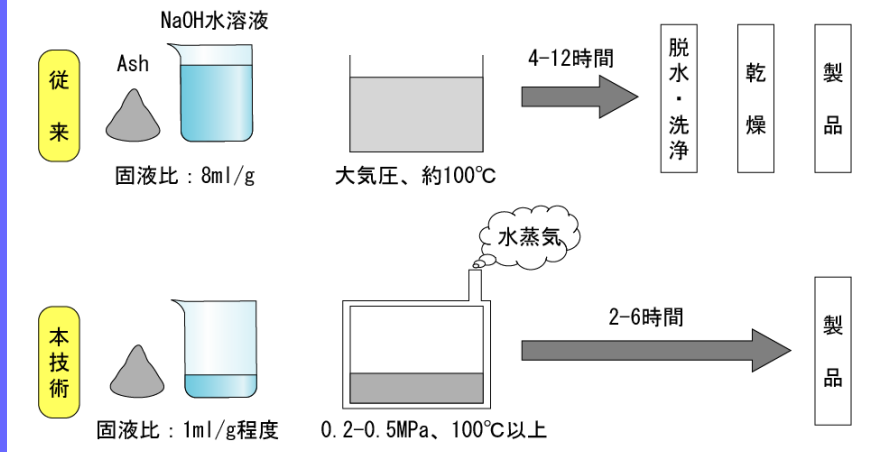
石炭灰② 1,000倍



石炭灰② 1,000倍  
ゼオライト

実験条件; NaOH濃度 3.5 N  
固液比 1.10 ml/g  
圧力 0.2 MPa-G

## 従来法との比較



- 利点**
- ①反応時間が短い
  - ②反応後の工程不要
  - ③材料費が安い

## ゼオライトの能力および価格

項目	合成ゼオライト	天然ゼオライト	人工ゼオライト	フライアッシュ
CEC [cmol/kg]	400~600	50~170	180~400	ほとんど無い
吸湿能力 [%]	50	20~40	20~50	小さい
吸油能力	1~2倍	0.5~0.7倍	1.3~1.5倍	小さい
価格	80~20万円/kg	40~120円/kg	???	

CEC:陽イオン交換容量

安価で品質安定性が高い人工ゼオライト製造プロセスの開発

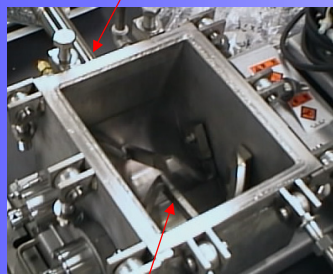
## 試料

灰の種類	成分			
	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
石炭灰①	63	31.7	1.5	1.99
石炭灰②	50.7	39.5	4.3	1.28
石炭灰③	45	42.6	5.3	1.06
石炭灰④	32.5	25.4	26.7	1.28
製紙灰①	38.4	25.3	19.1	1.52
製紙灰②	31.3	32.6	19.3	0.96

高Si/Al比→ゼオライトを製造しやすい  
 高Ca含有率→CaがSiと結合してゼオライト生成を阻害する

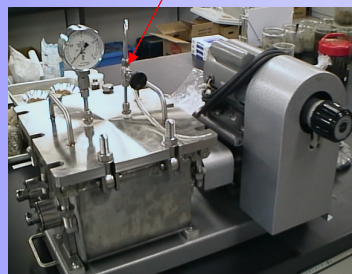
## 小型実験装置

オイルヒーターによる加熱



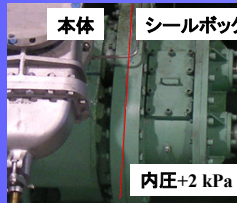
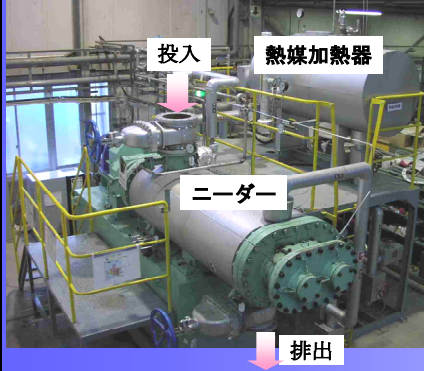
Σ(シグマ)型の攪拌羽根

水蒸気抜き出しライン



容積: 5L (1kg/1バッチ)  
 圧力: 最大1.0MPa-G

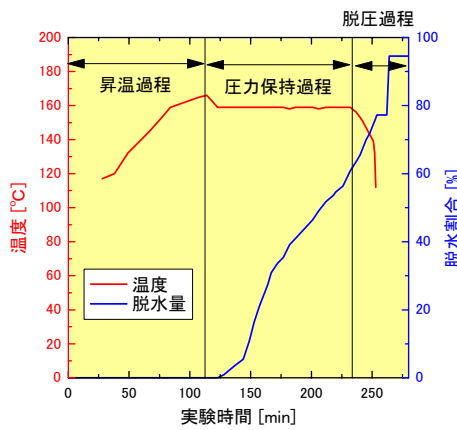
# パイロットプラント



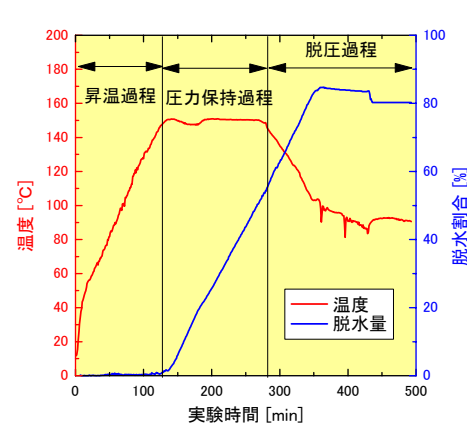
シールボックスの圧力により軸部への試料の混入を防止

容積: 約600L (130kg/1バッチ)  
圧力: 最大0.4MPa-G

# 熱処理条件



小型実験装置



パイロットプラント

小型装置; 昇温: 約2時間、 保持: 約2時間  
パイロットプラント; 昇温: 約2時間、 保持: 約2.5時間

## 実験条件

NaOH濃度 : 1.5~3.5N(規定)  
固液比 : 0.7~1.23ml/g  
圧力 : 0.1~0.7MPa-G



小型装置で最適な運転条件を調査



パイロットプラントを運転

## 実験前後



実験前(スラリー状態)



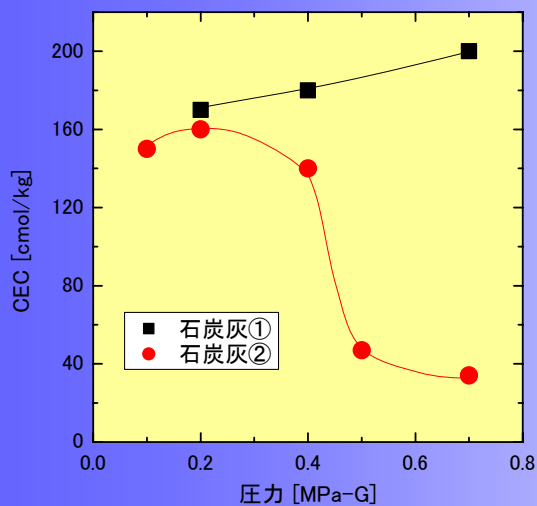
実験後(乾燥状態)

## 灰の種類

灰の種類	成 分				CEC
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cmol/kg
	%	%	%		
石炭灰①	63	31.7	1.5	<b>1.99</b>	<b>180</b>
石炭灰②	50.7	39.5	4.3	1.28	140
石炭灰③	45	42.6	5.3	<b>1.06</b>	<b>72</b>
石炭灰④	32.5	25.4	<b>26.7</b>	1.28	<b>66</b>
製紙灰①	38.4	25.3	<b>19.1</b>	1.52	<b>49</b>
製紙灰②	31.3	32.6	<b>19.3</b>	0.96	<b>30</b>

Si/Al比が高く、Ca含有率が低い試料ほどCECが高くなる  
→従来の報告と矛盾しない

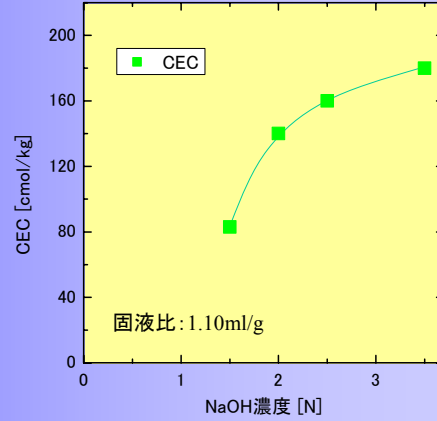
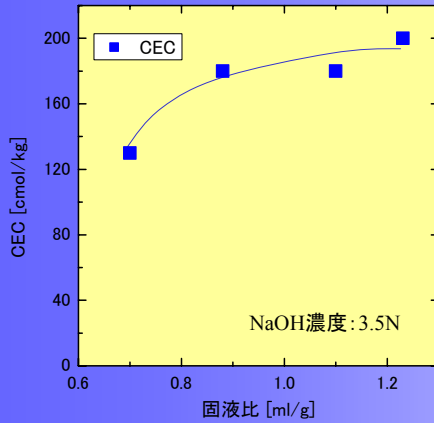
## 圧力の影響



NaOH濃度 : 3.5N  
固液比 : 1.10ml/g

灰の種類によって高圧(高温)の方がCECが高くなる

## NaOH添加量の影響



圧力 : 0.4MPa-G  
試料 : 石炭灰①

NaOHの添加量が多いほどCECが高くなる  
最適条件: 固液比0.88~1.10ml/g、濃度3.5N

## パイロットプラントとの比較

対象灰	製造条件				試験結果
	製造機械	固液比 [ml/g]	溶液濃度 [N]	圧力 [MPa-G]	CEC [cmol/kg]
石炭灰①	実証機	1.10	3.5	0.38	200
	小型機			0.4	180
	フラスコ	8.00	3.5	0	220
石炭灰②	実証機	0.88	3.0	0.38	140
	小型機	1.10	3.5	0.4	140
	フラスコ	8.00	3.5	0	180
<参考>天然ゼオライト					170

従来法と同等の性能  
→安価に人工ゼオライトを製造可能

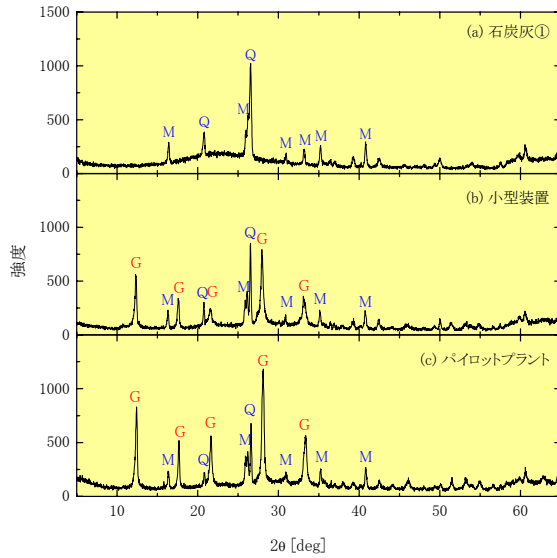
温度 : 約100°C  
保持時間 : 24時間



フラスコ実験



## X線回折結果



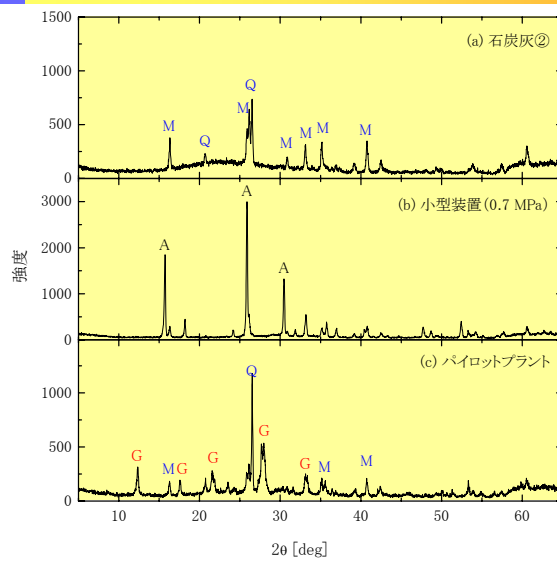
元の石炭灰には石英(Q)とムライト(M)の存在を確認

両処理(装置)ともゼオライトの生成を確認

GIS (NaP1) 型のゼオライト

パイロットプラントの方がピーク強度が大きい→高いCECに対応

## X線回折結果



0.4MPa-Gではパイロットプラントと小型装置のピークはほぼ同等

0.7MPa-GになるとAnalcimeが生成→低いCECの要因

## まとめ

高温高圧型のニーダーを用い、効率良く人工ゼオライトを作成することに成功した  
従来の方法に比べて固液比が低い条件でも高いCECを持つゼオライトを製造することが可能となった

実験条件範囲内で以下のことを明らかにした

- ① Si/Al比が高く、Ca含有量が少ない灰からはCECが高い人工ゼオライトが得られる
- ② 灰の種類によって圧力が高いほどCECが高くなる
- ③ NaOH投入量が高いほうがCECが高くなる
- ④ 生成したゼオライトはGIS (NaP1)型である

## 謝辞

本発表は、環境省から受託した「加圧・加熱型スラリー反応法を用いた人工ゼオライト製造システムの開発」の研究成果の一部をまとめたものである。関係各位のご支援・ご協力に感謝します。