

資 料

無機系廃棄物の利用におけるクリストバライト形成の抑制方法

吉岡 尚志*・江木 俊雄**

1. 目 的

石油の精製は流動接触分解法により行われ、Y型ゼオライトと粘土鉱物あるいはアルミノケイ酸ガラス等で構成される FCC 触媒が用いられている¹⁾。FCC 触媒は繰り返し再生を行いながら使用されているが、それでも毎年多量の廃棄 FCC 触媒（以降、廃触媒）が排出されている。廃触媒の一部はセメント原料等として用いられているが、残りは産業廃棄物として埋立処理されており、どちらの場合も多額の費用を要している²⁾。そのため、廃触媒を有価もしくは廃棄処理費より安価で中間処理し、再利用する用途先が求められている。そこで、石油精製工場から排出された何種類かの廃触媒を入手し、耐火度を調べたところ、SK20 強から SK35 と非常に高いことが判明した。また人工ゼオライトであることから天然ゼオライトとは異なり、化学組成に変動がない特長を有している。

島根県の石見地域で製造されている石州瓦は、耐火度の高い良質な粘土を用いて高温で焼成するため、吸水率が低く、耐凍害性・耐塩害性に優れている特長がある³⁾。しかしながら、長年の粘土採掘により近年では良質な粘土が減少しつつあり、入手が困難になってきている⁴⁾。瓦の原料粘土の耐火度が低下すると、焼成による瓦の変形を抑制するために焼成温度を下げざるを得ず、その結果耐凍害性・耐塩害性が低下し、石州瓦としての特長を失う可能性がある。そのため、瓦の原料粘土の耐火度の向上が課題であり、廃触媒はこの問題の解決のために利用できる可能性がある。

そこで、加熱による廃触媒の変化について調べたところ、瓦の焼成温度（1200℃近傍）まで加熱すると、クリストバライトが形成されることが分かった。クリストバライトは 200～240℃付近で高温安定相の β （2.2 g/cm³）から低温安定相の α （2.3 g/cm³）へ相転移するため、焼成後の冷却過程で急激な体積変化が生じると瓦が割れる原因と成り得る⁵⁾。そのため、廃触媒を瓦の原料粘土の一部として利用するためにはクリストバライトの形成を抑制する必要がある。クリストバライトの抑制方法として、高温で溶融し

て SiO₂ と溶け合いガラス相を形成する長石の添加が考えられる^{5)・6)}。また、長石に限らずアルカリ金属含有量が一定以上含まれていれば、クリストバライトの形成の抑制は可能であるとの報告もある⁷⁾。アルカリ金属を比較的多く含む酸化物としてモレキュラーシーブが挙げられる。モレキュラーシーブは石油精製工場や化学会社で使用されており、廃触媒と同様に廃棄モレキュラーシーブ（以降、廃 MS）も用途先が求められている。

そこで本研究では、クリストバライト形成の抑制方法として長石添加の他に、アルカリ金属、アルカリ土類金属化合物の添加および廃 MS の添加について検討した。

2. 方 法

2.1 原材料

実験に使用した廃触媒 1～3 は、それぞれ異なる 3ヶ所の石油精製工場から排出されたものを使用した。添加剤として使用した長石は益田長石を使用した。K₂CO₃、Na₂CO₃、CaCO₃ は市販の試薬（和光純薬工業(株)製、試薬 1 級）を使用した。廃 MS については石油精製工場から排出されたものを使用した。

2.2 試料作製

各々の試料は合計約 1 g になるように所定の混合比で秤量したものを、めのう乳鉢で十分に混合粉碎を行い、1軸加圧によって ϕ 15 mm のペレットを作製した。このペレットを電気炉（シリコニット高熱工業(株)製 BSH-2040）で 1180℃で 30 分間の加熱処理を行い、結晶相同定用の試料とした。

2.3 各種分析

それぞれの原材料の化学組成は波長分散型蛍光 X 線装置（(株)リガク製 ZSX Primus II）を用いて、管電圧 50 kV、管電流 60 mA の Rh ターゲット X 線による元素分析から求めた。

原材料および試料を構成する結晶相の同定は、X 線回折装置（(株)リガク製 SmartLab）を用い、管電圧 40 kV、管電流 30 mA の CuK α X 線により得られた粉末 X 線回折パターンを用いて行った。

* 無機材料・資源科（現：切削・生産加工技術強化プロジェクト）

** 無機材料・資源科（現：技術第一部長）

表1 各種廃触媒の主要成分組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
廃触媒 1	46.60	39.30	1.04	2.36	1.69	0.44	0.08
廃触媒 2	41.90	52.20	0.37	0.06	0.14	0.15	0.22
廃触媒 3	61.50	31.00	0.85	0.01	0.02	0.25	0.02

3. 結果

3.1 廃触媒の性状

表1に実験で使用した各種廃触媒の主要成分の含有量を示す。廃触媒1, 廃触媒2, 廃触媒3の耐火度はそれぞれSK30, SK35, SK20強であり, Al₂O₃とSiO₂の比率においてAl₂O₃/SiO₂が大きいほど耐火度が高いことが分かる。これら廃触媒の加熱処理後の粉末X線回折パターンを図1に示す。全ての廃触媒でクリストバライトが形成されているが, そのピーク強度は廃触媒によって異なり, 廃触媒の組成に応じて形成されるクリストバライト量が異なることが分かる。アルミノケイ酸塩鉱物の加熱処理を行った場合, ムライトを形成する際に使用されなかった余剰分のSiO₂分がクリストバライトを生成すると報告されている^{5), 6)}。ムライトの化学式はAl₆O₁₃Si₂であるため, 廃触媒中のSi成分をs mmol/g, Al成分をa mmol/gとすると, 加熱処理により1/6 a mmol/gのムライトが形成され, Si成分は(3s-a)/3 mmol/g余剰分となる。表1から(3s-a)/3 mmol/gを計算すると, 廃触媒1, 2, 3はそれぞれ5.18 mmol/g, 3.56 mmol/g, 8.20 mmol/gとなり, 図1のクリストバライトのピーク強度と余剰分とは同じ傾向にあることが分かる。クリストバライトの形成を抑制するためには, この余剰分のSi成分をガラス化する必要がある。添加剤を加えてクリストバライトの形成を抑制する場合には, (3s-a)/3 mmol/gに関係した量の添加剤が必要になると予測された。

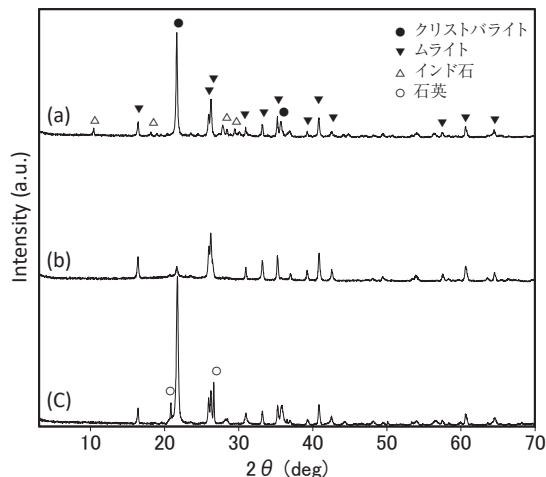


図1 廃触媒の加熱処理後のX線回折パターン ((a)廃触媒1, (b)廃触媒2, (c)廃触媒3)

3.2 クリストバライト形成の抑制効果のある添加剤

クリストバライトの抑制方法としてまず長石の添加を試みた。図2に廃触媒1に10~30 mass%の長石を添加して作製した試料の加熱処理後の粉末X線回折パターンを示す。この結果から, 文献にあるように一定量の長石を添加することでクリストバライトの形成が抑制されることが確認できた^{5), 6)}。添加した長石には複数成分が含まれているため, 長石の中で特に効果が高い成分について確認するために, アルカリ金属, アルカリ土類金属の成分別添加を試みた。図3に廃触媒1にNa₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃

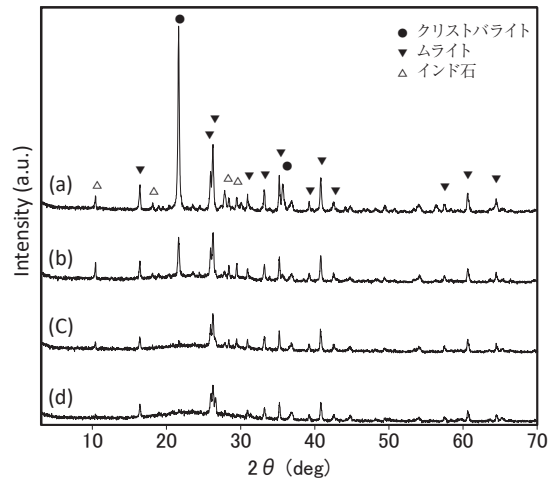


図2 廃触媒1に長石を添加した試料の加熱処理後のX線回折パターン ((a)無添加, (b)10 mass%添加, (c)20 mass%添加, (d)30 mass%添加)

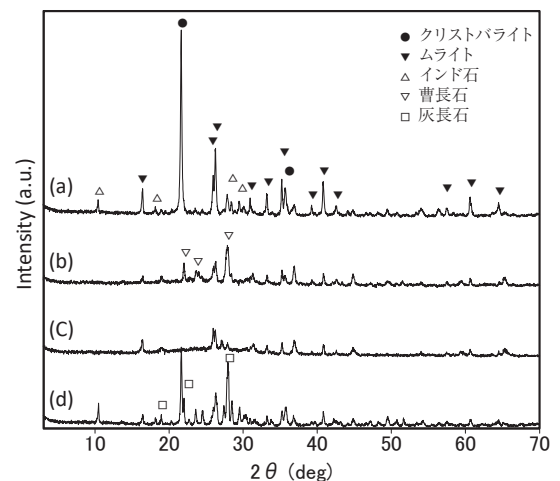


図3 廃触媒1に各種炭酸塩を添加した試料の加熱処理後のX線回折パターン ((a)無添加, (b)Na₂CO₃添加, (c)K₂CO₃添加, (d)CaCO₃添加)

を 10 mass% 添加した試料の加熱処理後の粉末 X 線回折パターンを示す。この結果から Na や K の添加はクリストバライト抑制の効果が高く、Ca 添加の効果は低いことが分かった。

3.3 クリストバライト形成の抑制に必要な添加剤量

Na や K はクリストバライト形成の抑制には効果的だが、過剰に存在すると耐火度が低くなる。そこで、これらを添加する場合には適切な量を把握する必要がある。図 4 に廃触媒 1 に 1～7 mass% の K_2CO_3 を添加した試料の加熱処理後の粉末 X 線回折パターンを示す。この結果から K_2CO_3 を 5 mass% 添加するとクリストバライトの形成を完全に抑制できることが分かった。

クリストバライトの形成の抑制に必要なアルカリ金属の量の算出を行った。試料中に Na と K が合わせて n mmol/g 存在するとき、これらアルカリ金属がすべて長石由来と仮定すると、アルカリ長石の化学式は $(Na, K)AlSi_3O_8$ なので、仮想的に n mmol/g のアルカリ長石が存在することになる。このとき残存 Si 量は $s-3n$ mmol/g であり、Al 量は $a-n$ mmol/g であり、これらが仮想的にムライトとして存在すると仮定すると、残存 Si 量は $(3s-a-8n)/3$ mmol/g となる。すなわち、Na と K の量 n が $(3s-a)/8$ mmol/g あれば残存 Si は無くなり、確実にクリストバライトは形成されない。実際には長石は Si を取り込んだガラス相を形成するため、 n mmol/g の量は $(3s-a)/8$ mmol/g 以下であってもクリストバライトの形成は抑制されると考えられる。一方、図 4 の K_2CO_3 を 5 mass% 以上の添加によりクリストバライトの形成が抑制された結果からも算出を行った。表 1 の廃触媒 1 の組成から算出すると、廃触媒自身にも Na や K が含まれていることも考慮すると、5 mass% の K_2CO_3 を添加したときの n の値は 0.87 mmol/g となる。一方、 $(3s-a)/3$ の値は 4.92 mmol/g であり、Na と K の合計量が約 $(3s-a)/17$ mmol/g 以上含

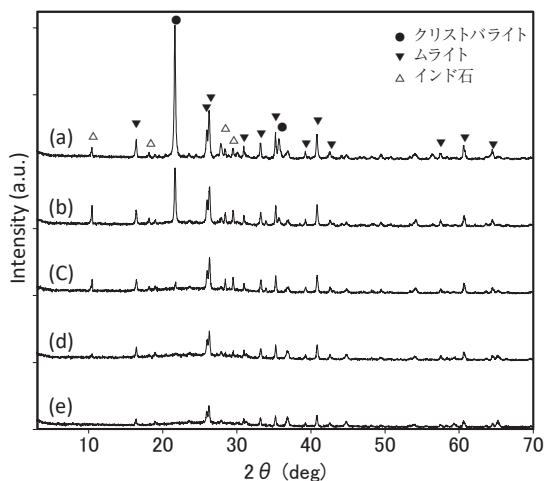


図 4 廃触媒 1 に K_2CO_3 を添加した試料の加熱処理後の X 線回折パターン ((a)無添加, (b)1 mass% 添加, (c) 3 mass% 添加, (d)5 mass% 添加, (e)7 mass% 添加)

まれていればクリストバライトの形成を抑制できることになる。

図 5 に廃触媒 2 に K_2CO_3 を添加した試料の加熱処理後の粉末 X 線回折パターンを示す。この図から廃触媒 2 に対しては 3 mass% の K_2CO_3 を添加することによりクリストバライトの形成を抑制できることが確認された。表 1 の廃触媒 2 の組成から算出すると、このとき n の値は 0.53 mmol/g、 $(3s-a)/3$ の値は 3.45 mmol/g であり、Na と K の合計量が約 $(3s-a)/19$ mmol/g 以上含まれていればクリストバライトの形成を抑制できることが確認できた。添加量を数%単位で変えて実験していることもあり、廃触媒 1 と廃触媒 2 の場合ではクリストバライトの形成を抑制するのに適切な量には若干の差があるが、おおよそ同程度になる傾向にあった。

図 6 に廃触媒 3 に K_2CO_3 を添加した試料の加熱処理後の粉末 X 線回折パターンを示す。この図から廃触媒 3 に対

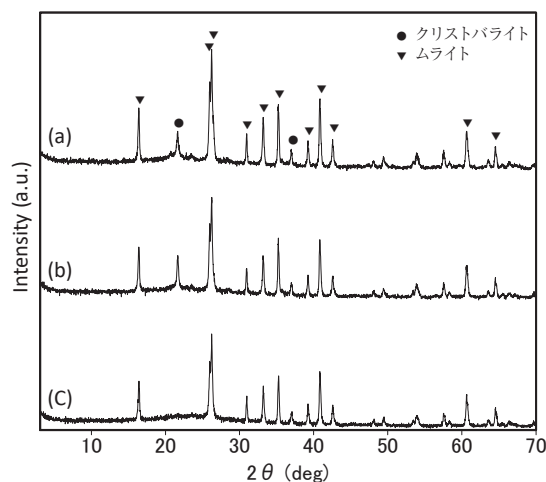


図 5 廃触媒 2 に K_2CO_3 を添加した試料の加熱処理後の X 線回折パターン ((a)無添加, (b)1 mass% 添加, (c) 3 mass% 添加)

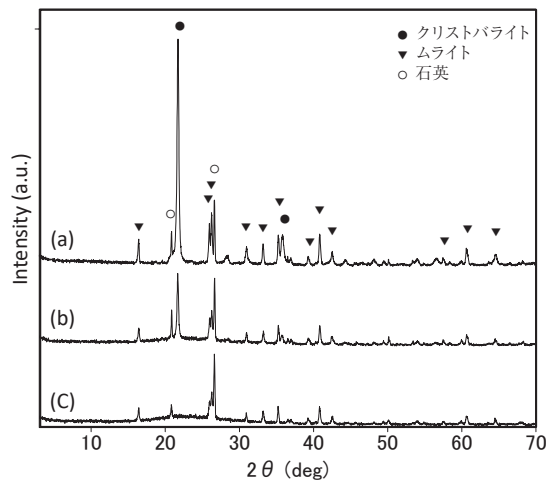


図 6 廃触媒 3 に K_2CO_3 を添加した試料の加熱処理後の X 線回折パターン ((a)無添加, (b)3 mass% 添加, (c) 5 mass% 添加)

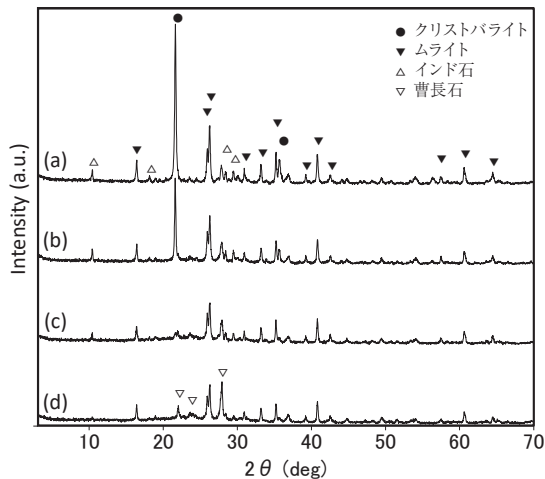


図7 廃触媒に廃MSを添加した試料の加熱処理後のX線回折パターン ((a)無添加, (b)10 mass%添加, (c)20 mass%添加, (d)30 mass%添加)

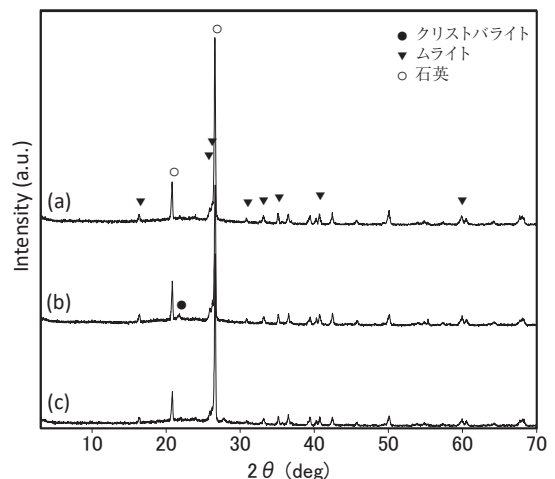


図8 瓦粘土に廃触媒1および廃MSを添加した試料の加熱処理後のX線回折パターン ((a)無添加, (b)10 mass%廃触媒1添加, (c)10 mass%廃触媒1 + 5 mass%廃MS添加)

しては5 mass%の K_2CO_3 を添加するとクリストバライトの形成をほぼ抑制できることが確認された。表1の廃触媒3の組成から算出すると、このときnの値は0.80 mmol/g, $(3s-a)/3$ の値は7.79 mmol/gとなり、NaとKの合計量が約 $(3s-a)/29$ mmol/g以上含まれていればクリストバライトの形成を抑制できることが確認できた。廃触媒3は廃触媒1, 2と比較して少量のNa, Kでクリストバライトの形成を抑制できるのは、元々石英として存在するSiの量が多いためだと推測される。図1の粉末X線回折パターンにおいて廃触媒3からは廃触媒1, 2には無い強い石英のピークが確認される。この石英は熱処理前の廃触媒3からも確認されており、1180℃の熱処理では元々含まれている石英はムライトやクリストバライトの形成に寄与せず、また変質もしないと考えられる。そのため石英が含まれている廃触媒では、クリストバライトを形成しないSi成分が存在するため、その分計算上はNa, Kの添加量が少なくともクリストバライトの形成を抑制できるように見えると考えられる。

3.4 廃MSによるクリストバライト形成の抑制

クリストバライトの形成を抑制するためにNaやKが効果的であることから、Na, Kを含有する廃MSの添加効果を調べた。表2に使用した廃MSの元素分析結果を示す。モレキュラーシーブは乾燥剤として用いられ、粉末状に加工すると大気中の水分を吸着し、吸着水分量ほど重量が増加していると考えられる。そこでTG-DTAにより吸着

水分量を測定すると、18.3 mass%の水分吸着が判明した。このことを考慮し廃MS粉末に含まれるNaとK量を算出すると合計2.05 mmol/gとなった。

図7にこの廃MSを廃触媒1に10～30 mass%添加した試料の加熱処理後の粉末X線回折パターンを示す。図7から廃MSを30 mass%添加するとクリストバライトの形成が十分に抑制されることが分かった。廃MS自体もSiやAlで構成されているため、このことも考慮すると廃触媒1に30 mass%廃MSを添加したときのnの値は0.73 mmol/g, $(3s-a)/3$ の値は4.85 mmol/gとなり、NaとKの合計量が約 $(3s-a)/19$ mmol/g以上含まれていればクリストバライトの形成を抑制できることが分かった。

3.5 瓦粘土へ廃触媒添加時におけるクリストバライト形成の抑制

図8に瓦粘土に廃触媒1を10 mass%添加した試料、および瓦粘土に廃触媒1を10 mass%、廃MSを5 mass%添加した試料の加熱処理後の粉末X線回折パターンを示す。この図から廃触媒だけを添加した場合にはクリストバライトが形成しているが、廃MSも添加することでクリストバライトが形成されないことが分かる。このことから瓦用粘土に廃触媒を添加する場合に所定の量の廃MSを配合するとクリストバライトの形成を抑制できることが明らかになり、これらを併用することで瓦粘土の添加剤として利用できることが示された。

表2 廃MSの主要成分組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
廃MS	44.34	36.15	0.39	0.09	9.19	7.34	0.68

3.6 まとめ

本研究では石州瓦粘土への添加剤として期待される廃触媒を加熱したときに発生するクリストバライト形成の抑制方法について検討した。その結果を以下にまとめる。

- 1) 廃触媒から形成されるクリストバライトの量は廃触媒中の Si と Al の量の比率に依存する。
- 2) クリストバライト形成の抑制効果は Na や K が高い。
- 3) クリストバライト形成を抑制するために添加する Na や K の必要量はある程度予測ができる。ただし、廃触媒に元々含まれる石英の存在等により差異が生じることがある。
- 4) 廃 MS の添加によりクリストバライト形成を抑制できる。
- 5) 瓦粘土に廃触媒を添加する場合でも、所定量の廃 MS の添加によりクリストバライトの形成を抑制できる。

謝 辞

本研究において使用した廃触媒および廃 MS については

株式会社ショーワからご提供をいただきました。また、益田長石については西日本鋳業株式会社からご提供をいただきました。ご協力に関してここに謝意を表します。

文 献

- 1) 西村陽一. 粘土鉱物の工業触媒への利用 特に石油精製触媒への利用. 粘土化学, 1986, vol.26, no.3, p.209-214.
- 2) 昭和シェル石油株式会社. 多孔質陶磁器焼成体とその製法. 特開平 8-119766 号公報.1996-5-14.
- 3) 江木俊雄, 原田達也, 中島剛. 粘土瓦の耐凍害性と耐塩害性. 鳥根県産業技術センター研究報告. 2011, no.48, p.28-33.
- 4) 塩村隆信, 川谷芳弘, 石州瓦坏土および瓦製品の品質調査 (平成 2 年度～平成 5 年度). 鳥根県立工業技術センター研究報告. 1993, no.30, p.53-57.
- 5) 竹内繁樹, 中尾俊章, 久野徹, 陶磁器の焼成欠点防止技術. 愛知県常滑窯業技術センター報告. 2000, no.27, p.21-25.
- 6) 杉村隆, カオリン系粘土の加熱変化における鉄及びアルカリの影響. 鋳物学雑誌, 1961, vol.5, no.2, p.89-99.
- 7) 奥田博, 加藤修三, 伊賀武雄, カオリン質粘土の高温相変化について. 窯業協会誌, 1963, vol.71, no.6, p.119-128.