

天然ゼオライトの自己硬化体の高強度化と新規建材・環境材料としての性能評価

Evaluation of a novel building and environment material composed of self-setting natural zeolite

山形大学大学院 理工学研究科 鶴沼 英郎

(研究計画ないし研究手法の概略)

研究責任者は、「天然ゼオライト+消石灰+ケイ酸ナトリウム」の混練物が自己硬化反応を起こして硬化体になることを見出した。そこで、天然ゼオライト特有のイオン交換能や吸着特性を維持しつつ、新建材として用いることのできるような、硬化体の創製と特性評価を行う。

本研究の研究項目は次の2点であり、それぞれの研究手法を記す。

① 建材としての使用に耐えうる、20 MPa以上の圧縮強度を持つゼオライト硬化体の処方

圧縮強度が最も高くなるような、原料の混合比率および硬化体の焼成条件を見出す。

② 環境浄化・環境保全材料としての性能の調査

水中のセシウムイオン吸着容量と水蒸気の吸脱着容量の評価を行い、実用的な材料となりうるかどうかを調査する。

(実験調査によって得られた新しい知見)

① 建材としての使用に耐えうる、20 MPa以上の圧縮強度を持つゼオライト硬化体の処方

【原料】

使用した原料は以下の通りである。

- (1) 天然ゼオライト (山形県板谷産、ジークライト(株)より提供) 平均粒径18 μ m (コードSGW-B4)。
- (2) ケイ酸ナトリウム (日本化学製、JIS 1号) ケイ酸ナトリウムとして約50%。これを等質量の水に希釈して、25 mass%水溶液として用いた。
- (3) 水酸化カルシウム (吉澤石灰工業製、1号)

【試料作製】

天然ゼオライト粉末20.0 g、水酸化カルシウム0.5 gの混合粉体に対し、ケイ酸ナトリウムが0.5~6.5gとなるようにケイ酸ナトリウム水溶液を混合し、混練に最適な調度となるように適度に水を加えて混練した。混練物をウレタンスポンジ製の型に入れ、約5mm×5mm×10mmのサイズに自己硬化させた。その後、自己硬化体を200~600℃の温度で3時間、大気中で焼結した(図1)



図1 作製した焼結体の外観

焼結体の両底面を平行に研磨し、クロスヘッド速度5mm/minで圧縮強度を評価した(アイコー製、FNT1-13A)。圧縮強度に対する、原料に使用したケイ酸ナトリウム量および焼結温度の影響を調べた。

図2に、ケイ酸ナトリウム3.5 gを使用し、種々の温度で焼結した焼結体の圧縮強度を示す。焼結温度が500℃までは、温度の上昇とともに強度が高くなったが、600℃で焼結した場合には強度の低下が見られた。X線回折(図3)によれば、500℃までは天然ゼオライトの構造(クリノプチロライト

およびモルデナイト) が保たれているものの、600°Cで焼結するとゼオライト構造が失われてクリストバライトが現れることがわかっており、このときにマイクロクラック等の発生が考えられるため、強度の低下もそれによるものと思われる。

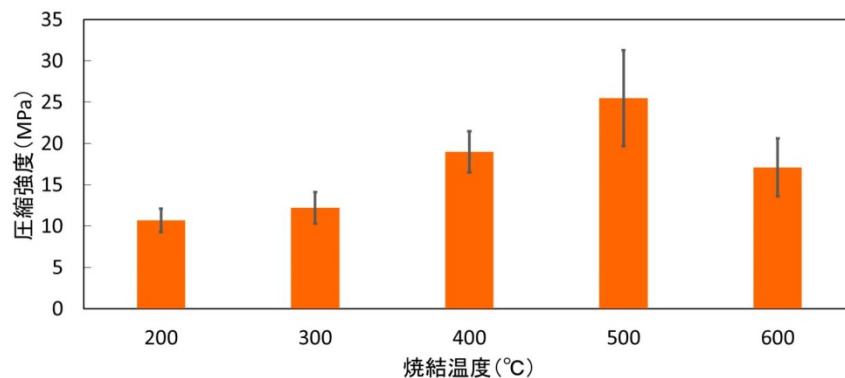


図2 圧縮強度に対する焼結温度の影響

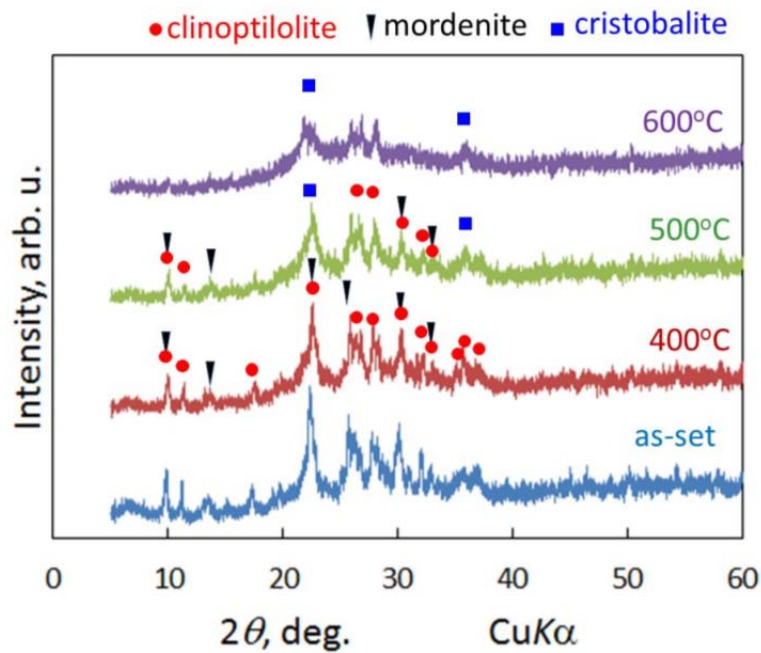


図3 種々の温度での焼結後の結晶相

図4に、種々の圧縮強度に対するケイ酸ナトリウム添加量の影響を示す。焼結温度はすべて500°Cである。圧縮強度はケイ酸ナトリウムの添加量に大きく影響を受け、添加量が増えるほど圧縮強度が高くなった。特に、本研究の範囲では、(ゼオライト+消石灰=20.5 gに対して) ケイ酸ナトリウムを6.5 g加えて作製した焼結体は、平均圧縮強度が48.5 MPaとなり、JIS R1250で定める普通レンガ1種 (30 MPa) の圧縮強度を上回った。また、ゼオライトの結晶構造が保たれていることは、X線回折によって確認している。これらのことは、天然ゼオライトの焼結体が、建材として使用できるほどの強度になりうることを示すものである。

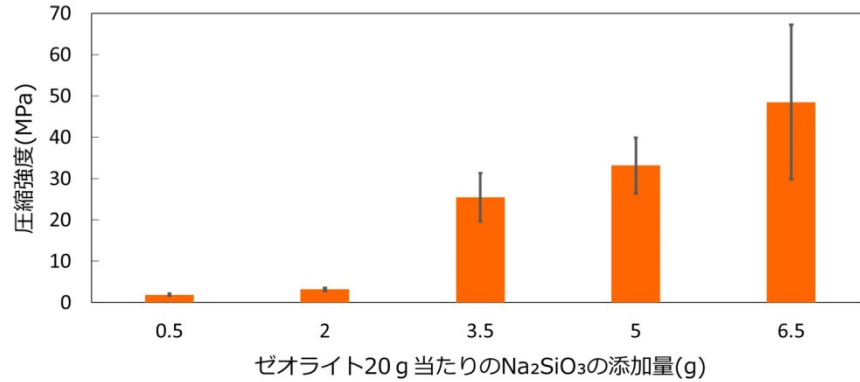
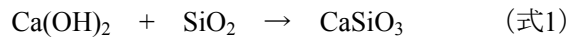


図4 圧縮強度に対するケイ酸ナトリウム添加量の影響

自己硬化の機構の詳細に関しては、十分な検討を行っていないが、トバモライト生成反応（式1）を主とする機構であろうと推測している。理由として、消石灰の添加量が自己硬化速度に敏感に影響するからである。



仮にそうであるとすれば、ケイ酸ナトリウムが消石灰との反応物になると同時に、余剰のケイ酸ナトリウムが天然ゼオライト粒子間の焼結助剤として振る舞うことが予想される。焼結を施した後は、焼結体を水中に放置しても強度低下をほとんど示さないことから、原料に添加したケイ酸ナトリウムは、ゼオライト粒子間の焼結にほとんど費やされていると考えられる。

② 環境浄化・環境保全材料としての性能の調査

次に、以下のようにして水中のセシウムイオン吸着容量および調湿容量を調査した。

【セシウムイオン吸着容量】

試料は、ゼオライト+消石灰の混合物20.5 gに対して、ケイ酸ナトリウムを3.5 g添加して自己硬化させた後、200～500℃で3時間焼結させたものを用いた。

焼結体を粉砕し、0.5～2.0 mmの粒径に調製した。塩化セシウムを純水に溶解して、[Cs⁺] = 2000 ppmの水溶液を用意した。水溶液100 mLあたり、0.5 gの焼結体粉末を投入し、1～6時間おだやかに攪拌し、焼結体にセシウムイオンを吸着（イオン交換）させた。一定時間ごとに上澄みを採取して、上澄み中のセシウムイオン濃度をICP-MSで定量した。セシウムイオンは、吸着時間とともにゼオライト中に吸着するので、上澄み中のセシウムイオン濃度は低下していく。

図5に各温度で焼結した焼結体、および天然ゼオライト粉末によるセシウムイオン吸着挙動を示す。横軸は吸着時間、縦軸は試料1gあたりに吸着したセシウムイオンの質量を示す。天然ゼオライトは、6時間以内に飽和吸着に至り、その吸着容量は約140 mgCs⁺/gであることがわかっている。これに対して、焼結温度が300℃までの場合に、天然ゼオライトに匹敵する吸着容量を示すことがわかった。焼結温度が400℃、500℃と上昇するにつれ、吸着容量は漸減したが、500℃焼結体でも天然ゼオライトの4割程度のセシウムイオン吸着容量を示すことがわかった。

本来、焼結体に含まれるゼオライトは約83%であり、天然ゼオライト粉末に比較すれば、8割程度の吸着量しか示さないことも考えられるが、前述したように、自己硬化時にトバモライトが生成すると仮定するならば、トバモライト自体もセシウムイオンを吸着する性質を持つので、比較的低温で焼結した焼結体が高いセシウムイオン吸着容量を示したとしても不思議とは言えない。

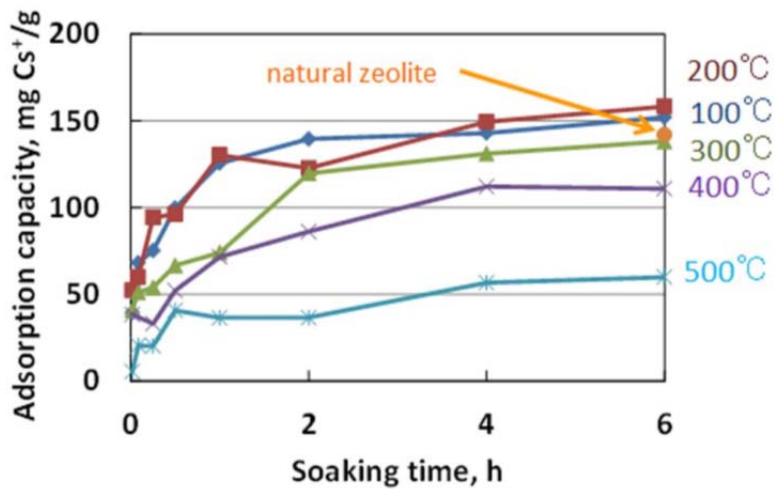


図5 種々の温度で焼結した焼結体のセシウムイオン吸着挙動

【調湿容量】

前項と同様に、焼結体を0.5～2.0mmの粒径に調製し、その20～30gを恒温恒湿装置（いすゞ製作所、TPAV-48-20）内に置いた電子天秤に載せた（図6）。電子天秤の秤量値を、フリーソフトRsKeyを用いて5分おきにパソコンに取り込むようにした。



図6 恒温恒湿装置内に設置した電子天秤と焼結体粉末の様子

まず、焼結体粉末は24時間以上、30°C、50 %RHにおいて雰囲気と平衡させた。平衡到達後の粉末質量を W とした。その後、30°C、90%RHに湿度を調節し、24時間にわたって吸湿による質量増加 (ΔW) を計測した。調湿容量を $\Delta W/W$ と定義した。

調湿特性測定結果を図7に示す。黒線で示したプロットは天然ゼオライト粉末のものである。まず、天然ゼオライトは、50→90%RHの湿度増加に伴って8時間程度で湿度の飽和吸着に至り、地震に質量に対して2%弱の水分を吸着することがわかる。これに対して、200～400°Cで焼結した焼結体は、どれも天然ゼオライトを上回る吸着容量（2～5%）を示した。ただし、これらを50%RHに戻したときには、質量がきちんともとのあたりに復帰しなかったことから、最初の50%RH平衡時に、十分平

衡に達していなかった可能性も考えられ、再度測定を実施中である。500℃で焼結した焼結体でも、天然ゼオライトに匹敵する吸着容量を示した。

セシウムイオン吸着容量に関しては、500℃での焼結を行うと、容量が著しく低下したが、湿度に対する吸着容量は500℃焼結体でもそれほど容量の低下が見られなかった。

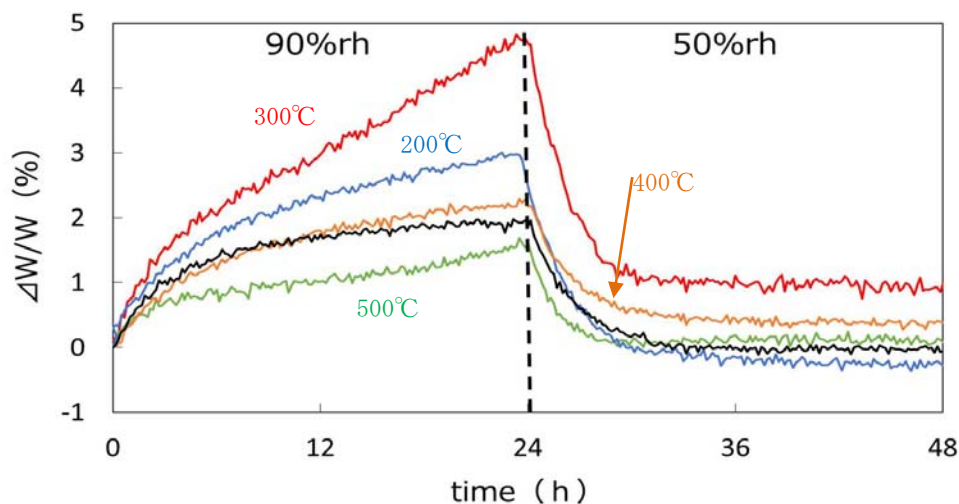


図7 50→90→50%RHの湿度変化に伴う水分の吸着挙動

【まとめ】

以上、天然ゼオライトを80%以上含む焼結体を作製し、その圧縮強度と、セシウムイオン及び水分に対する吸着挙動を調査した。

圧縮強度に関しては、ケイ酸ナトリウムを多めに添加して500℃で焼結を行うことにより、平均強度48.5 MPaにまで高めることができた。同時に、この焼結体は天然ゼオライトに匹敵する水分吸着容量を示すことを確かめた。ただしセシウムイオン吸着容量に関しては、至適焼結温度は300℃程度であることがわかった。

天然ゼオライトを高濃度で含有する焼結体は、セシウムイオン吸着に用いるか、あるいは調湿を主目的とするかで、適した処方がある。今後は焼結体のサイズのスケールアップを図り、実用に近づけていきたいと考えている。

(発表論文)

1. 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム (2016年9月7日、広島大学)
(山形大学) 三浦健太・只野幸喜・○鶴沼英郎・(ジークライト) 船田俊祐・正野晶久・加原友夫
「天然ゼオライトの自己硬化体および焼結体の作製と性質」
2. 無機マテリアル学会第133回学術討論会 (2016年11月10日、東北大学環境化学研究科)
(山形大院理工) 三浦健太・佐々木貴史・遠藤昌敏・○鶴沼英郎・(ジークライト) 船田俊祐・正野晶久・加原友夫 「天然ゼオライトの常圧焼結体の作製と機械的・化学的特性評価」

以上