

## 粘土鉱物アロフェンの塊状焼成物の焼成条件と触媒能

滝沢辰洋<sup>1</sup>、花岡拓也<sup>1</sup>、山口博行<sup>1</sup>、宇佐美久尚<sup>1</sup>、錦織広昌<sup>2</sup>、藤井恒男<sup>2</sup>、藤松仁<sup>1</sup>

<sup>1</sup>信州大学繊維学部、<sup>2</sup>信州大学工学部

Burning conditions and catalysis of clay mineral allophane-enclosed-unglazed potteries

T.Takizawa<sup>1</sup>, T.Hanaoka<sup>1</sup>, H.Yamaguchi<sup>1</sup>, N.Usami<sup>1</sup>, H.Nishikiori<sup>2</sup>, T.Fujii<sup>2</sup>, H.Fujimatsu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

<sup>2</sup>Faculty of Engineering, Shinshu University

---

キーワード：粘土鉱物、アロフェン、焼成、環境ホルモン、分解

Keywords: clay mineral, allophane, burning, environmental hormone, degradation

---

### 1. はじめに

現在、石炭火力発電から大量に発生する石炭灰は約 50%以上がセメント原料や埋め立て材としての利用が中心であり、残りは再利用されることなく埋め立てられている。今後セメント需要の減少や新たな埋立地の確保が困難な状況が予想されるなかで、石炭灰の発生量は年々増加する見通しになっている。廃棄物処理や循環型社会形成推進に関する法的体系の強化と社会的ニーズが高まっていることから、従来のセメント分野や埋め立て材への有効利用に加えて石炭灰の新たな有効利用技術の開発と確立が必須の課題となっている。

アロフェンは、火山灰土壌起源の非晶質の粘土鉱物であり、産業廃棄物灰であるアッシュ類と構造が類似している。主に酸化珪素、酸化アルミニウムからできており、これらが規則的に配列した 30~50 Å の中空状の粒子が不規則に配列した構造になっている。珪ばん比が大きく、両イオン交換性を示し、中空内には腐食物質であるフミン酸、フルボ酸を含んでいる。このような特徴的な化学構造を有しているために優れた吸着能力を示し、生物の生殖に悪影響を及ぼす環境ホルモンなどの有害物質を常温で分解できる<sup>5)</sup>ことが明らかにされている。

しかし、これを利用する場合、微粒子状のままでは固定や廃棄が困難で扱いにくいいため、何らかの方法で固定できれば多様な用途に利用できると考えられる。

一方、マイクロ波は工業、医療、科学のあらゆる分野でクリーンな加熱を行なうためのエネルギー源として極めて広範囲に使われている。窯業においてはマイクロ波によるセラミック焼結の工業化に成功しており、マイクロ波焼結の迅速性により、エネルギー消費を数分の一に低減でき、地球環境保護に役立つと期待されている。

またマイクロ波の吸収の度合いは物質によって異なることから、この選択加熱を利用すればアロフェンを粉末状態のまま、その触媒能を低下させることなく、素焼き状のセラミックボールの中に固定することが可能であると考えられる。素焼き状のセラミックボールであれば、被分解物の溶液が素焼きの細孔を通過してアロフェンまで容易に到達することができると思われる。

そこで本研究では、天然アロフェン粉末を粘土で包み団子状にしたものを内部のアロフェンの触媒能を保持したままマイクロ波で焼成する方法を見出すことを目的に種々検討した。

## 2. 実験試料及び方法

### 2.1 実験試料

本実験に用いたアロフェンは  $\text{SiO}_2$  45.0%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  28.0%,  $\text{CaO}$  9.5% を含有する天然アロフェンであり、ジェットミルにより平均粒子径 3  $\mu\text{m}$  に粉砕した粉末状である。このアロフェンを包むために用いた粘土は Si 66%, Al 15%, Fe 10%, Ti 9% の組成をもつものである。また粘土焼結時のマイクロ波加熱材として昭和電工製の VGCF を用いた。

### 2.2 マイクロ波加熱によるアロフェン塊状焼成物の調製

酸化アルミニウム及び酸化ケイ素を主成分とする粘土は、マイクロ波をほとんど吸収しない。そこで本研究では、カーボンがマイクロ波をよく吸収し 1000 $^{\circ}\text{C}$  以上に赤熱することを利用し、マイクロ波により粘土を焼結する方法を検討する。

カーボン混合粘土にマイクロ波を照射したとき、どの程度温度が上昇し焼結するかを調べるため、前述のアロフェン混合粘土調製に用いる粘土量に等しい 3.0g の団子状粘土表面を、3.0、4.0、5.0wt% のカーボンを添加した 35 wt% 粘土液で覆い、100 $^{\circ}\text{C}$  の電熱オープン中で 1 時間予備乾燥する。

予備乾燥した試料を坩堝に入れ、石英綿で囲った上から、熱電対を差し込み、試料から約 2 cm 離れた位置に設置する。この熱電対により試料表面近傍の温度をモニターして、あらかじめ設定した温度プログラムにしたがって昇温する。

### 2.3 DEP 水溶液の UV スペクトル測定

#### アロフェン粉末を添加した DEP 水溶液

内容積 50 ml の缶ビンに 0.05 mM の DEP 水溶液 10 ml を入れ、そこに 0.05 g のアロフェンを加え、35 $^{\circ}\text{C}$  の恒温槽中に浸漬する。所定時間経過後、日立製作所製の遠心分離機 05P-02 により 1500 rpm で 10 分間遠心分離を行う。その上澄みをメンブレンフィルター（孔径 0.1  $\mu\text{m}$ ）を用いてろ過後、日立製作所製紫外可視分光光度計 U-4100 を用いて 200 nm ~ 320 nm の波長範囲の吸光度測定を行った。

#### アロフェン塊状焼成物を浸漬した DEP 水溶液

種々の条件で調製したアロフェン塊状焼成物を 0.05 mM の DEP 水溶液 10 ml 中に入れ、容器ごと 35 $^{\circ}\text{C}$  の恒温槽中に浸漬して所定の時間経過後、溶液の一部を採取して、上述と同様の手順で UV スペクト

ルを測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 粘土の予備乾燥

団子状に作製した試料にマイクロ波を照射して急激に温度を上昇させると、粘土中に含まれる水が急激に蒸発して試料が割れてしまう。それを防ぐために作成したアロフェン混合粘土をあらかじめ乾燥して付着水を除去する必要がある。そこで電熱オープンによる乾燥とマイクロ波加熱による乾燥について検討した。

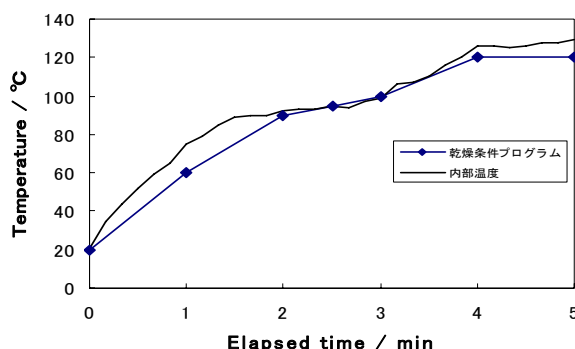


Fig. 1 アロフェン混合粘土をマイクロ波で乾燥した場合の内部の温度変化と乾燥プログラム

予熱オープンによる乾燥では 100 $^{\circ}\text{C}$  の場合、60 分の乾燥で付着水を除去できることが確認された。一方、マイクロ波照射による乾燥の場合、乾燥機で乾燥させたときと同量の付着水を 3 分で除去することが確認された。しかしマイクロ波を連続的に照射すると、1 分間照射後付近から粘土に亀裂が入ることが多くなり、およそ 1 分間に 40 $^{\circ}\text{C}$  の昇温速度で制御しながらマイクロ波照射を行なうと、5 分で付着水を除去できることがわかった。この場合の制御プログラムとプログラム運転時の内部温度変化を Fig. 1 に示す。

### 3.2 アロフェン塊状焼成物の調製

アロフェン内包粘土団子の表面にマイクロ波吸収剤である VGCF を混合した粘土液を塗布した試料に温度を制御しながらマイクロ波を照射して焼結した。Fig. 2 に温度制御プログラムとプログラムを実行したときの試料表面近傍の温度変化の様子を示す。いずれの量 VGCF を添加したものについても 7 分間の照射で 310 $^{\circ}\text{C}$  にまで昇温することがわかる。この温度まで加熱した試料は冷却後水中に入れても溶け出さないことが確認された。

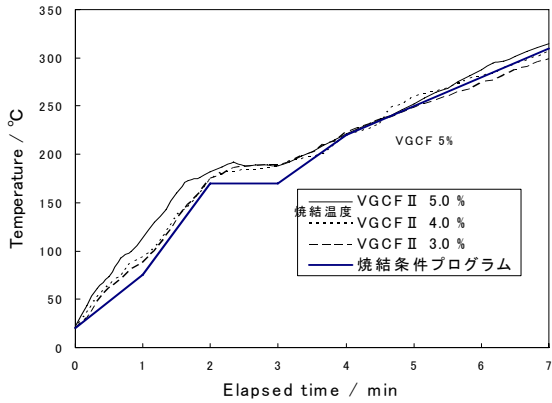


Fig.2 アロフェン混合粘土の表面に VGCF 混合粘土を塗布した試料にマイクロ波照射した場合の試料の温度の変化と焼結プログラム

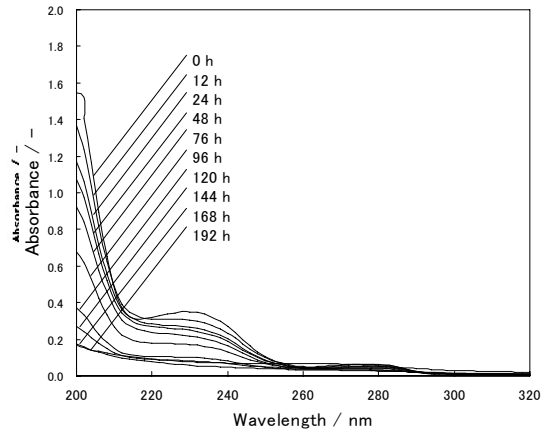


Fig.3 天然アロフェンを添加した 0.05 mM DEP 水溶液の種々の時間におけるスペクトル変化

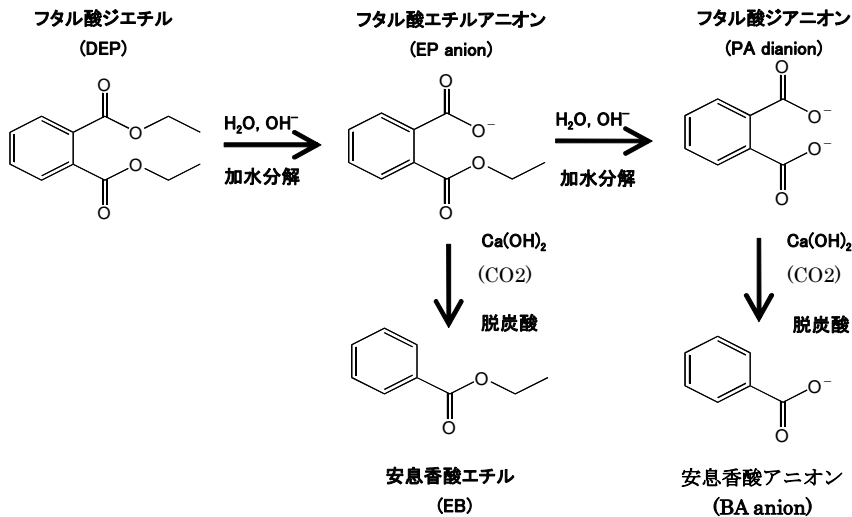


Fig.4 フライアッシュによる DPE の分解過程と分解性生成物<sup>5)</sup>

### 3.3 DEP の分解過程と分解生成物質

天然アロフェン粉末を添加した 0.05 mM の DEP 水溶液 10 ml の経時ごとの UV スペクトルを Fig. 3 に示す。時間とともにスペクトルの形状が変化しており、DEP のスペクトルに見られる 228 nm 付近と 274 nm 付近のピークがともに低くなる傾向を示し、168 時間以降はスペクトルの変化は見られなかった。これは DEP が単にアロフェンに吸着されているのではなく、分解されていることを示唆している。

Fig. 4 にアロフェンと類似構造を有する火力発電所で生成されたフライアッシュについて明らかにされている DEP の分解過程と分解生成物質を示す。これによると DEP はフライアッシュの存在下でフタル酸エチルアニオン (EP anion) に加水分解される経路と、フタル酸エチルアニオンがさらに加

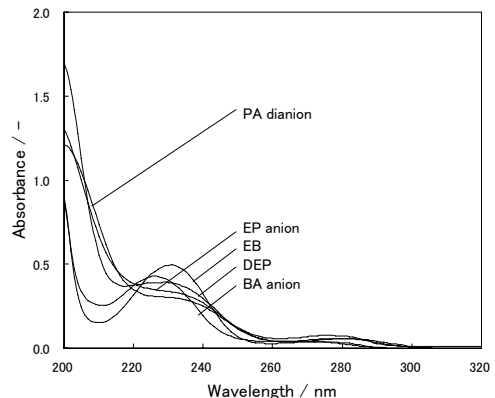


Fig. 5 DEP および分解生成物の濃度 0.05 mM 水溶液の UV スペクトル

水分解されてフタル酸ジアニオン (PA dianion) になった後、脱炭酸反応により安息香酸アニオン (BA anion) になる経路により分解される。これらの経

路で生じる各物質の UV スペクトルを Fig. 5 に示す。

そこで、DEP の分解過程で生成される、これらの物質の UV スペクトルを考慮していずれの生成物が生じているかスペクトル解析を行った。その結果得られた時間に対するそれぞれの分解生成物の濃度変化を Fig. 6 に示す。DEP は時間とともに分解されて、EP dianion、EB、PA dianion、BA anion を生成していることがわかる。しかし、48 時間以降のスペクトルについては、吸光度が全体的に小さくなり平坦なスペクトルになるためスペクトル解析は不可能であった。このことは Fig. 3 に示した分解反応がさらに進行していることを示唆している。

### 3-5 アロフェン塊状焼成物の DEP に対する 吸着・分解能

Fig. 7, 8 及び 9 にマイクロ波吸収材 VGCF の添加量が、それぞれ 3、4 及び 5 % の粘土液を塗布した焼成物を DEP 水溶液に浸漬した場合の DEP 水溶液の UV スペクトルを示す。いずれの場合も時間とともに DEP に特有なスペクトルが減少し、200 時間経過するとほとんど消失していることがわかる。また、

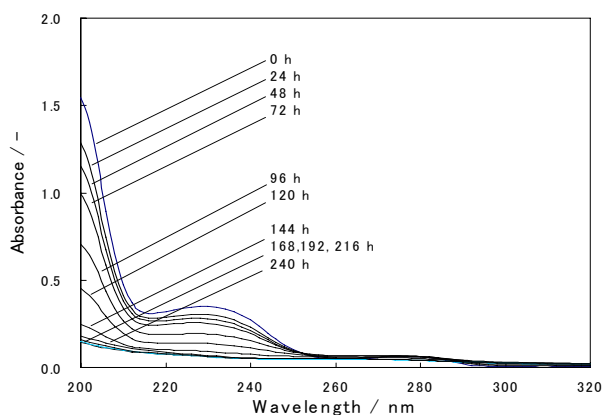


Fig. 7 VGCF を 3 % 添加して焼成した試料を浸漬した 0.05 mM の DEP 水溶液のスペクトル変化

VGCF の添加量が 3 および 4 % の場合、192 時間より 240 時間浸漬したほうが幾分吸光度が大きくなる逆転現象が生じているのが注目される。これらのスペクトルを前項と同様に解析した結果を Fig. 10, 11、及び 12 に示す。VGCF の添加量が 3 % と 4 % の場合は、ほぼ類似の変化を示している。DEP の量は 48 時間で半減しており、DEP の分解により生じたフタル酸エチルアニオン (EP anion) 及びフタル酸ジアニオン (PA anion) が時間とともに増加している。これらをアロフェンのみの場合 (Fig. 6) と比較する

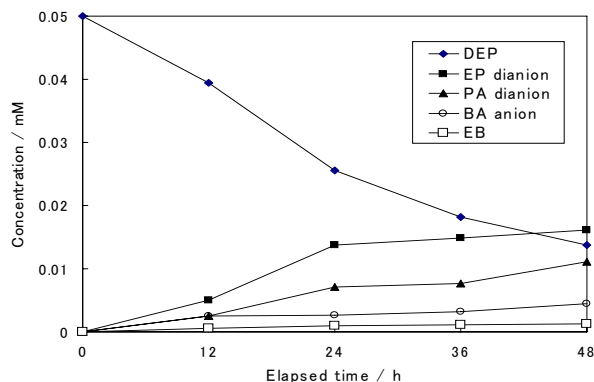


Fig. 6 スペクトル分析により得られた各分解生成物濃度の時間変化

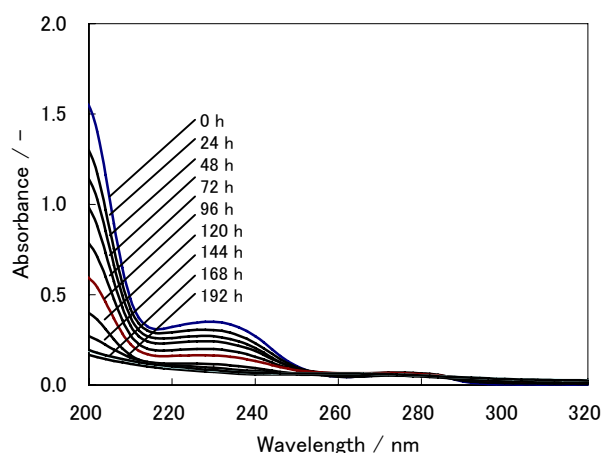


Fig. 8 VGCF を 4 % 添加して焼成した試料を浸漬した 0.05 mM の DEP 水溶液のスペクトル変化

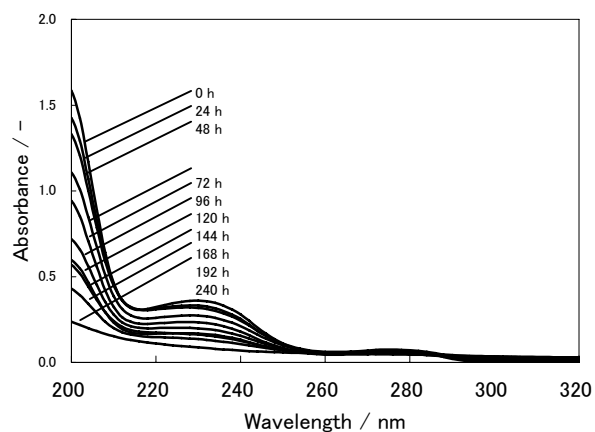


Fig. 9 VGCF を 5 % 添加して焼成した試料を浸漬した 0.05 mM の DEP 水溶液のスペクトル変化

と、48 時間後における DEP の分解率はアロフェンのみの場合の約 70% である。アロフェンの周囲を焼成された素焼きの粘土が取り囲んでいるにもかかわらず、DEP の分解は進行していることが明らかになった。VGCF の添加量が 5 % の場合は、アロフェンのみの場合の約 40% の分解率に留まっている。この

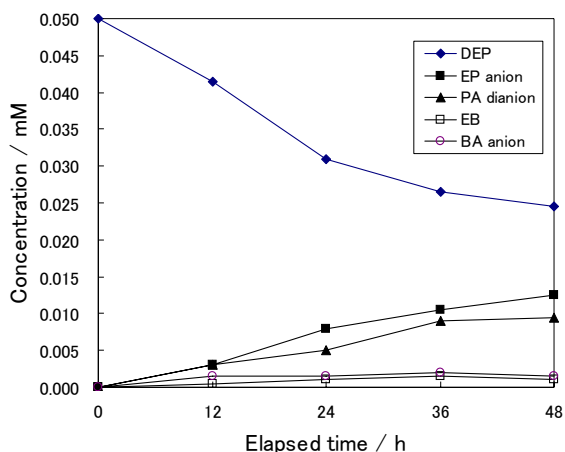


Fig.10 VGCF を 3%添加して焼成した試料を浸漬した DEP 水溶液のスペクトル解析結果

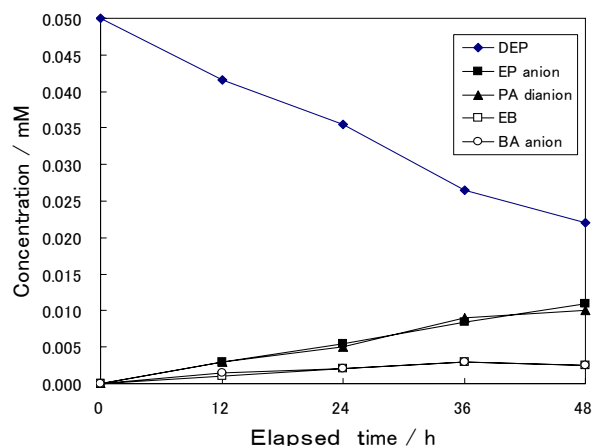


Fig.11 VGCF を 4%添加して焼成した試料を浸漬した DEP 水溶液のスペクトル解析結果

原因としては、VGCF の添加量が多いと、焼成に際して温度コントロールは行っているものの発熱量が多いため熱が内部に伝導してアロフェンを変成したことによるか、あるいは発熱量が多いため焼成によって素焼きの粘土粒子間隙がより小さくなったために DEP の拡散速度が遅くなったことによるか、などの理由が考えられる。

VGCF の添加量が 3% の場合は、焼成物が割れ易い事がわかったことから、VGCF を 5% の添加して焼成するのが適当であると判断される。

## 5. 結言

マイクロ波の選択加熱を利用して焼成したアロフェン塊状焼成物の環境ホルモン類似物質である DEP に対する吸着・分解能を UV スペクトル測定により調べた結果、次のことが明らかになった。

1. マイクロ波照射により選択加熱されたカーボンの赤熱を利用すると、温度制御により短時間で粘土を焼き上げることができ、粘土の細孔からアロフェン粒子が流失しない焼成物ができる。
2. 天然アロフェンを粘土で包み、その粘土の表面全体をカーボン混合粘土液で覆ってマイクロ波照射することにより焼き上げたアロフェン塊状焼成物は、アロフェンの DEP に対する吸着・分解能を保持している。
3. カーボン濃度が比較的低いほど DEP に対する分解速度が速く、天然アロフェン単独の場合に近い吸着・分解能を示す。

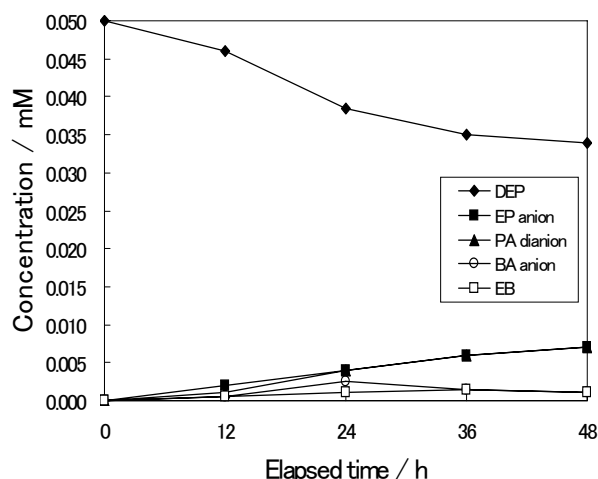


Fig.12 VGCF を 5%添加して焼成した試料を浸漬した DEP 水溶液のスペクトル解析結果

DEP が安息香酸エチルや安息香酸アニオンに分解され、さらに分解が進み、UV 吸収スペクトル測定では検出できないベンゼンや他の炭化水素まで変化している可能性があるため、他の検出器を用いてこれらの分解生成物質の検出を行うことが今後の課題である。

## 参考文献

- 1) 白水晴雄：粘土のはなし (株) 技報堂出版 (1990)
- 2) 柳田祥三、松村竹子：化学を変えるマイクロ波触媒 (有) K・D・Neo BooK (2004)
- 3) 財団法人産業創業研究所 マイクロ波応用技術研究会：初歩から学ぶマイクロ波応用技術

- (株) 工業調査会 (2004)
- 4) 化学編集部：環境ホルモン&ダイオキシン  
(株) 化学同人 (1999)
- 5) H.Nishikiori , N. Tanaka , J. Shindoh , K.  
Sakurai , H. Fujimatsu , E. Suzuki ,T.

Tsuchida , M. Mitani and T. Fujii : Coal Fly  
ash decomposes diethylphthalate, Res. Chem.  
Intermed. , 29, (4) 441-448 (2003)  
(原稿受付 2009.3. 3)