

天然ゼオライトの吸湿・脱臭能の改質

MODIFICATION OF HUMIDIFICATION AND DEODORIZATION FOR NATURAL ZEOLITES

和嶋隆昌*・久須美隼也**

by Takaaki WAJIMA, Junya KUSUMI

1. 緒言

日本は高温多湿な環境にあるが、古来、日本では木、土、紙などでできた住まいで暮らしてきたため、素材の吸放湿性や自然換気（隙間風など）により、結露や空気の悪化は現在ほど問題ではなかった。近年は、気密性の高い建物が多く、コンクリートの建物も増加しているため、調湿や脱臭を人工的に行う必要がでてきている。

ゼオライトは、結晶性含水アルミノケイ酸塩の一種であり、自然界において火山灰が熱水変成作用を受けることで生成し、火山国日本に豊富に存在する資源である¹⁾。多孔質で比表面積が大きく、構造中に負電荷を持つため、陽イオン交換能、吸着能、触媒能をもつ機能性物質である²⁾。そのため、近年では天然ゼオライトを素材とした複合化製品が開発され、天然ゼオライト系機能性建築材料として調湿作用や吸着能もつパッシブなエネルギーの要らない環境調製材料として利用が進んでいる³⁾。また、このような機能を有した骨材としてコンクリートに用いることでアルカリ骨材反応を抑制や⁴⁾、植栽などに用いる環境負荷低減型ポーラスコンクリート⁵⁾の作製に利用する研究も行われている。そのため、コンクリートに吸湿能・脱臭能をもたせる添加材として天然ゼオライトが利用できる可能性がある。しかしながら、産地により天然ゼオライトの吸湿・脱臭能が異なるため、その利用は一部でしか進んでいない。

そこで、本研究では、国内の代表的なモルデナイト型とクリノプチロライト型の天然ゼオライトを用いて、汎用的に吸湿・脱臭に用いることが可能にある簡易な改質法を検討した。また、代表的な調湿・脱臭材である活性炭と珪藻土と比較を行った。

2. 試料および実験方法

2. 1 試料

天然ゼオライトとして、国内で産出したモルデナイト型天然ゼオライト(NZ-1)とクリノプチロライト型天然ゼオライト(NZ-2)を用いた。比較として、フィリップサイト型合成ゼオライト(PZ)、活性炭(AC)、珪藻土(DE)を用いた。各試料の比表面積とゼオライト試料の陽イオン交換容量、交換性陽イオン量を表1に示す。なお、比表面積は、BET比表面積測定装置(Mscorb Model-12, Mountech)で測定し、陽イオン交換容量と交換性陽イオン量は迅速型ショーレンベルガー法⁶⁾で測定した。

表1 各試料の比表面積、陽イオン交換容量、交換性陽イオン量

	比表面積 (m ² /g)	陽イオン 交換容量 (mmol/g)	交換性 陽イオン量 (mmol/g)			
			Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
NZ-1	34.1	1.08	0.48	0.09	0.02	0.37
NZ-2	39.9	0.85	0.53	0.08	0.02	0.33
PZ	19.0	4.91	2.96	1.71	-	0.61
AC	959.0	-	-	-	-	-
DE	32.2	-	-	-	-	-

2. 2 改質

吸湿量の高い化学試料として、塩化カルシウム二水和物(CaCl₂・2H₂O)、硝酸カルシウム四水和物(Ca(NO₃)₂・4H₂O)、塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂・4H₂O)、硫酸マグネシウム七水和物(MgSO₄・7H₂O)の4種類を選定し、3種類のゼオライト試料に対してこれらの化学試料を用いて改質を次のように行った。4種類の化学試料を蒸留水に溶かし1 mol/Lの水溶液を調製した。天然ゼオライトのNZ-1とNZ-2は3 gの試料に対して2 mLまた4 mLの水溶液を、合成ゼオライトのPZは3 gに対して4 mLの水溶液を添加し混ぜ合わせ、1時間静置した。静置後、電気炉にて300℃で1時間加熱することで、各ゼオライトの表面に無水の化学試料を付加し改質試料とした。

* 千葉大学准教授 千葉大学大学院工学研究院 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)、** 千葉大学工学部都市環境システム学科

2. 3 吸湿能

吸湿能は以下の方法で調べた。円柱状の瓶の中に試料、ガラスウール、湿った杉紛の順に層状に入れ、シールテープで密栓し(図1)、1週間静置した。静置前後の湿った杉紛の含水率を含水率計で測定し、その差から吸湿量を計算した。なお、試料の上にはガラスウールがあるため試料と杉紛は直接触れていない。また、杉紛はミキサーで細かく砕いた後に蒸留水に漬け込み、濾過をすることで含水率を70-80%に調製し用いた。



図1 吸湿能評価装置

2. 4 脱臭能

各試料の脱臭能は代表的な悪臭の一つであるアンモニアを対象として以下のように調べた。密封可能な袋に2.5 gの各試料と10 μ Lのアンモニア水をいれ密封し、アンモニアを気化させた。密封して30分後と6時間後に検知管を用いてアンモニア濃度を測定し、その差からアンモニア除去率を計算した。

3. 実験結果

図2に改質する前のゼオライト、珪藻土、活性炭と各化学試料の吸湿量を示す。天然ゼオライトはNZ-1が136.9 mg/g、NZ-2が188.7 mg/gであり、合成ゼオライトのPZの124.9 mg/gより大きかった。また、珪藻土(DE)は、天然ゼオライトと吸湿量に大きな差はなく、活性炭と化学試料は他のサンプルの約3倍の500 mg/g以上 (MgSO_4 のみ約2倍: 300 mg/g) の値を示した。吸湿量は比表面積と相関がみられた。

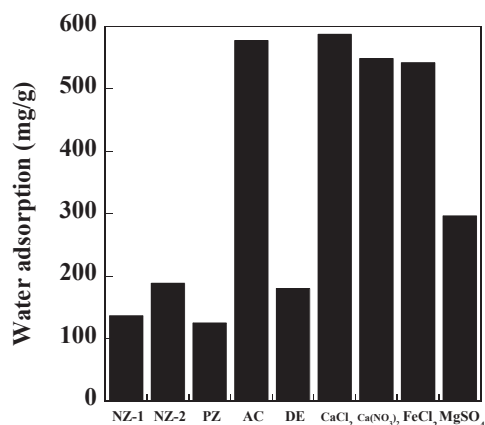


図2 試料の吸湿量

次に改質試料の吸湿量を図3に示す。なお、天然ゼオライトは混合比が 3 g/ 2 mLで改質した試料である。すべてのゼオライトが改質により吸湿量が大幅に増加し、塩化カルシウムの改質試料が最も高い値となった。

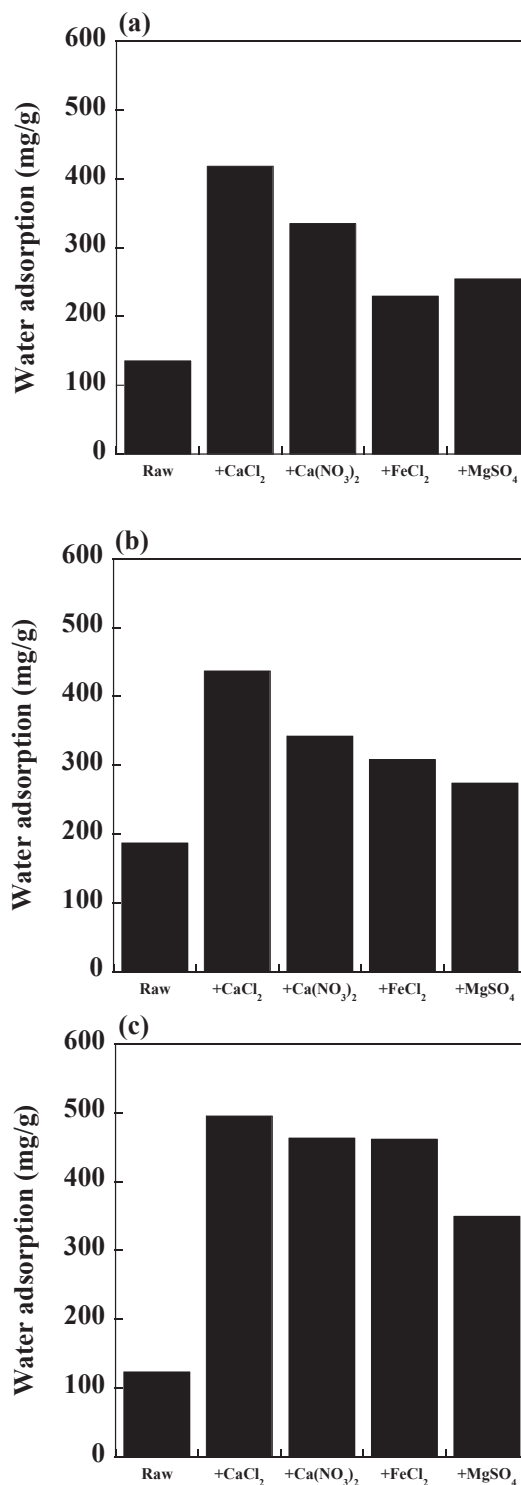


図3 改質試料の吸湿量：
(a) NZ-1、(b) NZ-2、(c) PZ

各ゼオライトと塩化カルシウム水溶液の混合比を 3 g/4 mLで改質した試料の吸湿量を図4に示す。NZ-2を塩化カルシウムで改質した試料が502.5 mg/gと最も吸湿量が高かった。このことより、改質はゼオライトのイオン交換能によらず、比表面積の大きいゼオライトの表面に水和物が付加され、加熱により無水物となって結合することで吸湿量が上がると考えられる。

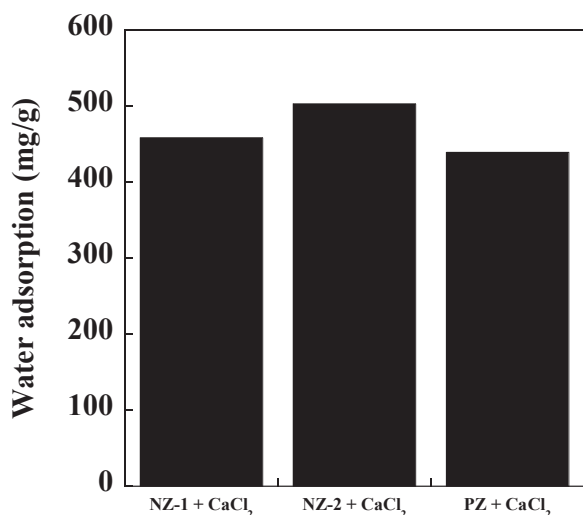


図4 塩化カルシウム改質試料の吸湿量

各試料によるアンモニア除去率を図5に示す。アンモニアの除去率は、天然ゼオライトであるNZ-1とNZ-2では改質前後で大きな変化は見られず、脱臭能を落とすことなく吸湿能を改質することができた。一方で合成ゼオライトであるPZの改質試料は脱臭能が下がった。

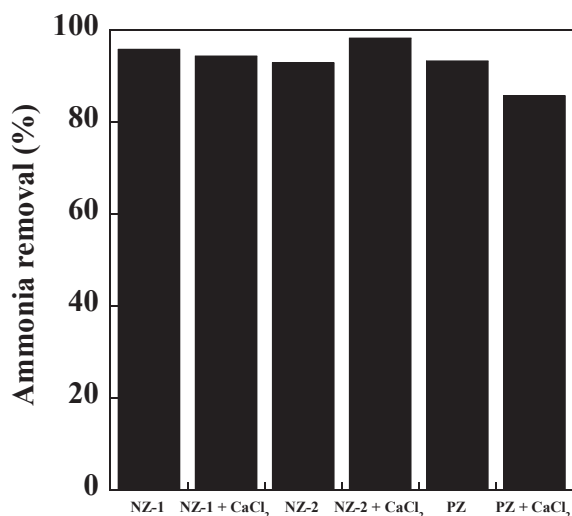


図5 各試料のアンモニア除去率

改質前後の試料のXRDパターンを図6に示す。天然ゼオライトであるNZ-1とNZ-2は改質前後でゼオライトの構造が保たれているが、合成ゼオライトであるPZは改質試料でゼオライトのピークが消失していた。改質したPZが他と比べて脱臭能が低かったのは、フィリップサイト型合成ゼオライトが酸に弱い結晶構造が壊れ、ゼオライトのもつ脱臭能が減少したためと考えられる。

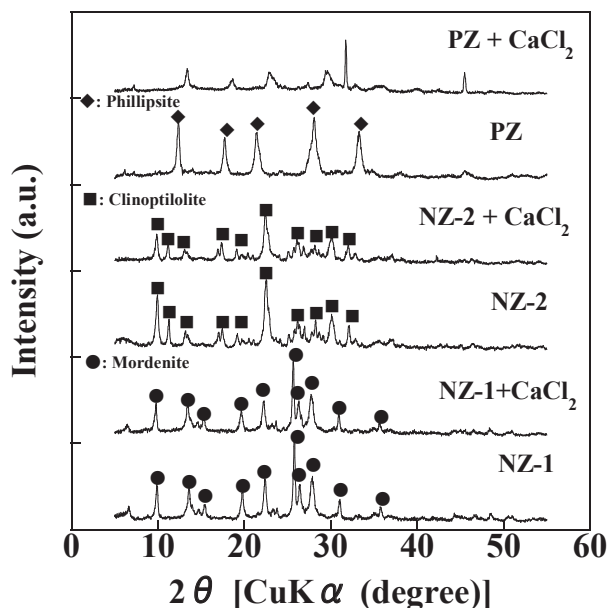


図6 各試料の粉末X線回折パターン

このことから吸湿には改質で使用した水和物の作用が大きく関わり、脱臭ではゼオライトの構造が関わっていると考えられる。

4. 結言

本研究では天然ゼオライトを用いて吸湿・脱臭材としての能力を評価し、簡易な方法で改質を試みた。

吸湿実験では天然ゼオライトは吸湿能があることが分かった。比較対象として使用した代表的な調湿材である珪藻土や活性炭と比べて天然ゼオライトの吸湿量は比表面積の値が近い珪藻土と吸湿量はそれほど変わらず、比表面積の大きい活性炭の吸湿量より低かった。改質試料は水和物の中で吸湿能が良い塩化カルシウムで改質した試料の吸湿能が高かった。アンモニアの除去率は、天然ゼオライトでは改質前後で大きな変化は見られず、脱臭能を落とすことなく吸湿能を改質することができた。一方でフィリップサイト型の合成ゼオライトの改質試料は脱臭能が下がったが、これはゼオライト構造が改質処理により崩れたためと考えられる。このことから吸湿には改質で使用した水和物の作用が

大きく関わり、脱臭ではゼオライトの構造が関わっていると考えられる。

本研究で用いた試料では比表面積が大きく水溶液を加えて加熱してもゼオライトの構造を崩さないNZ-2の塩化カルシウムによる改質試料が最も良い性能を示した。

参考文献

- 1) 原伸宜・高橋浩：ゼオライト—基礎と応用—，講談社(2002)
- 2) 富永博夫：ゼオライトの科学と応用，講談社(2001)
- 3) 浦山良一・松本浩：天然ゼオライト系機能性建築材料，ゼオライト，Vol. 22, No. 2, pp. 43-47 (2005)
- 4) 高橋徹・長野伸泰・八幡正弘・浜幸雄：天然ゼオライトによるコンクリートのアルカリ骨材反応抑制技術，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 16, No. 1, pp. 1099-1104 (1994)
- 5) 徳重英信：天然ゼオライトを骨材に用いたポーラスコンクリートの物理的性質と植栽機能，セメント・コンクリート論文集，Vol. 60, pp. 589-595 (2007)
- 6) T. Wajima, K. Kuzawa, H. Ishimoto, O. Tamada, T. Nishiyama : The synthesis of zeolite-P, Lind e Type A, and hydroxysodalite zeolites from paper-sludge ash at low temperature (80 °C): Optimal ash-leaching condition for zeolite synthesis, American Mineralogist, 89, p. 1694-1700 (2004)

(2019年6月28日受付 2019年9月20日受理)