

助成番号 0613

マイクロ波水熱処理によるフライアッシュからのフィリップサイト合成 における海水の利用

福井 国博, 吉田 英人

広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻

概要 【目的】 製塩施設では海水の電気透析に多量の電力を必要とするため、施設内に発電設備を持っていることが多い。ここから排出されるフライアッシュの大部分は産業廃棄物として埋立処理されている。一方、フライアッシュの再資源化法の一つとして、NaOH 水溶液を用いた水熱処理によるフライアッシュからのフィリップサイトへの再資源化を提案してきた。そこで、本研究では Na 源として製塩施設の商品である NaCl や海水を利用することで NaOH の使用量を低減したフィリップサイト合成の可能性について検討した。

【研究方法】 様々な濃度に調整され、373K に保たれた NaOH-NaCl 水溶液 50 ml にフライアッシュ 2.0 g を添加し、水熱処理を行った。この水熱処理には従来加熱法とマイクロ波加熱法を使用した。水熱処理後、懸濁液を水洗、濾過した後、乾燥させて生成粉体を得た。生成粉体の性状は結晶構造で評価した。また、水熱処理中のイオン濃度の経時変化を ICP で測定した。

【研究結果】 0.5 N-NaOH 水溶液に NaCl 濃度が 0 ~2.0 N となるように NaCl 添加量を変化させ、9 時間水熱処理を行った結果、NaCl 濃度を 1.5 N 以上とした場合、2.0 N-NaOH 水溶液で水熱処理を行った場合と同等のフィリップサイトが生成されることが確認された。そこで、2.0 N-NaOH 水溶液および 0.5 N-NaOH 水溶液に 1.5 N-NaCl となるよう NaCl を加えた水溶液を用いた時のフィリップサイト生成挙動について検討した。水熱処理時間とフィリップサイトピーク強度の関係を Fig. 1 に示す。2.0 N-NaOH 水溶液の場合、従来加熱法、マイクロ波加熱法とも 5 時間以降ではフィリップサイトのピーク強度がほぼ一定となっている。このことから、反応終了までに要する時間は加熱法に依存していないことがわかる。一方、0.5 N-NaOH+1.5 N-NaCl 水溶液の場合、従来加熱法ではピーク強度が一定となるまでに 8 時間を要している。よって、NaOH を NaCl で代替することで反応完了までに要する時間が増加すると言える。しかし、マイクロ波加熱法では、ピーク強度が 6 時間で一定となっており、反応完了までの時間が短縮されている。

このことから、マイクロ波加熱法を用いることで NaOH を NaCl で代替したことによる反応時間の増加を軽減できると言える。さらに、水熱処理液中における SiO_4^{4-} 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 濃度の経時変化を測定した結果、NaOH を NaCl で代替することで反応の完了が遅延するのは、NaOH 濃度が低下したことで Al 源の溶出速度が低下し、フィリップサイトの前駆体であるアルミノシリケートゲルの生成速度が低下するためであることが明らかとなった。

【結論】 NaOH を NaCl で代替し NaOH の使用量を低減しても、従来の方法と同等の性能を持つフィリップサイトの合成が可能である。また、これに伴う反応時間の増大は、マイクロ波加熱法を用いることで軽減できる。

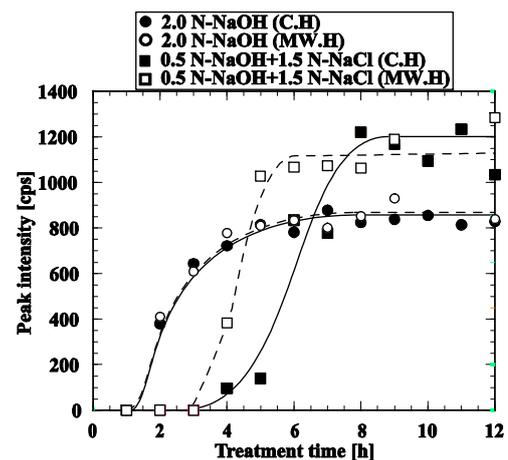


Fig.1 Relationship between treatment time and peak intensity of Phillipsite [020]

1. 研究目的

今日の我が国では、これまでの「大量生産、大量消費、大量廃棄」型の社会を改め、リデュース(廃棄物発生量の

抑制)、リユース(再使用)、リサイクル(再利用)を進めることにより、環境への負荷が少ない「循環型社会」の形成に向けた取り組みが行われている。

しかし、近年のエネルギー消費量の伸びは著しく、それに伴い火力発電所での発電電力量は爆発的に増加しており、2005年には日本全国の大型火力発電所の総出力は約3,300万kWにまで達すると言われている。廃棄物の発生量も同様の増加傾向にあり、2000年度の時点で744万tであった廃棄物発生量は、2010年度には1,000万tにまで増加すると見込まれている。2000年度の廃棄物発生量のうち、石炭灰の発生量は544万tと最も多い。このうち420万tがセメント原料やコンクリート用混和材として再資源化されており、その再資源化率は77%である。残りは埋立て処分されているが、その他廃棄物も含めて埋め立て廃棄量は年々増加しており、処分地の確保に困難をきたすなど、深刻な社会問題となっている¹⁾。

石炭灰(フライアッシュ)の有効な再資源化法の一つとして、NaOH水溶液を用いた水熱処理によるゼオライト合成が提案されている²⁻¹⁰⁾。ゼオライトは、陽イオン交換量や比表面積が大きく吸着性能が高いため、機能性材料として多くの産業分野で利用されている。筆者らはフライアッシュ性状や水熱処理条件がゼオライトの生成速度と結晶構造に与える影響を検討し、フィリップサイトのみを選択的に合成する手法や生成した製品粉体中のフィリップサイト含有率と収率を増加させる方法などを提案してきた¹¹⁻¹⁸⁾。さらに、選択的・局所加熱(ヒートスポット)や過加熱(スーパーヒート)が可能であるといった特徴を有しているマイクロ波加熱¹⁹⁻²⁶⁾をこの再資源化に利用し、その効果を検討してきた^{27,28)}。

製塩施設でも海水の電気透析に多量の電力を必要とするため、自家発電設備を備えておりフライアッシュが排出される。このフライアッシュからゼオライト合成を行う時、ナトリウム供給源としてNaOHに替えて、より安価なNaCl

を利用することでNaOHの使用量を低減できれば処理コストの低減が可能であると考えられる。また処理液のpHが小さくなるため廃液の処理も容易となることが期待できる。そこで、本研究ではNaClを利用することでフライアッシュからのゼオライト合成のコストの削減を目的とし、NaClをナトリウム源として利用したゼオライト合成の可能性と、これらに対するマイクロ波加熱の影響について検討した。

2. 研究方法

試料粉体には、中国電力新小野田発電所から排出された中位径2.0μmのフライアッシュを使用した。Table 2.1にフライアッシュの成分分析結果を示す。

Table 2.1 Properties of tested fly ash

Fly ash		
Component	Si [wt%]	61.0
	Al [wt%]	25.5
	Others [wt%]	13.5
Median diameter (μm)		12.0
Crystal structure		SiO ₂

Fig. 2.1に反応装置の概略を示す。Reactor Aが従来加熱用の反応装置であり、反応容器には容積50mlのパイレックスガラス製の三つ口フラスコを用いた。反応容器の加熱にはマントルヒーターを使用し、反応温度はPIDコントローラーによって、373Kに保った。なお、反応圧力は大気圧、攪拌速度は350rpmとした。Reactor Bがマイクロ波加熱用の反応装置であり、最大出力300Wのマグネトロンが発生した2.45GHzのマイクロ波は導波管によ

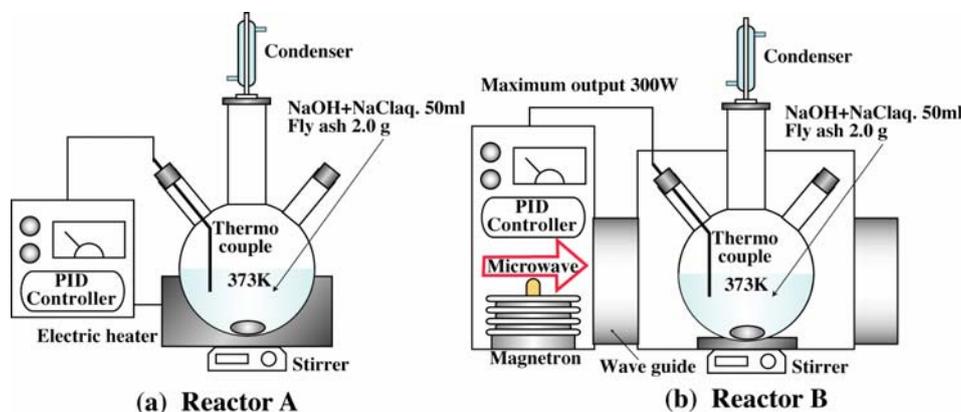


Fig.2.1 Schematic diagram of experimental set-up

て誘導され、容積 50 ml のパイレックスガラス製の三口フラスコに照射され、これを加熱する。反応温度は PID コントローラによってマイクロ波の出力を制御することで、373K に保った。なお、その他の反応条件は従来加熱と同様とした。これらの反応装置によって、NaOH および NaCl をイオン交換水 50.0 ml に溶解させた溶液にフライアッシュ 2.0 g を加えた懸濁液を加熱し、水熱処理を施した。反応終了後、冷水によって室温まで冷却した後にろ過及び水洗を行った。得られた粉体を 393K、48 時間乾燥することで生成粉体を得た。得られた生成粉体の性状は結晶構造とアンモニウムイオン平衡吸着量によって評価した。なお、結晶構造は XRD で、吸着量はイオンメーターでそれぞれ測定した。また、水熱処理液中のイオン濃度の測定は ICP によって計測した。

3. 研究結果

3.1 NaCl 添加が生成ゼオライトの性状に与える影響

水熱処理液の NaOH, NaCl 濃度を変化させ、従来加熱法、マイクロ波加熱法によって 9 時間水熱処理して得られた生成粉体のアンモニウムイオン平衡吸着量と結晶構造を測定した。NaOH 濃度を 0.5 N で一定とし、NaCl 濃度を変化させた時の結果を Fig. 3.1 に、NaOH 濃度を 1.5 N で一定とし、NaCl 濃度を変化させた時の結果を Fig. 3.2 にそれぞれ示す。なお、生成粉体の結晶構造はフィリップサイトの [022] 面およびヒドロキシソーダライトの [110] 面の XRD ピーク強度で評価した。

NaOH 濃度が 0.5 N の場合、いずれの加熱法でも NaCl を添加していない時にはピークは観察されず、アンモニウムイオン吸着性能も乏しいことから、ゼオライトが生成されていないと考えられる。しかし、NaCl 濃度の増加とともにフィリップサイトのピーク強度が増加し、同時にアンモニウムイオン吸着量も増加しており、NaCl を添加することでフィリップサイトを生成できると言える。

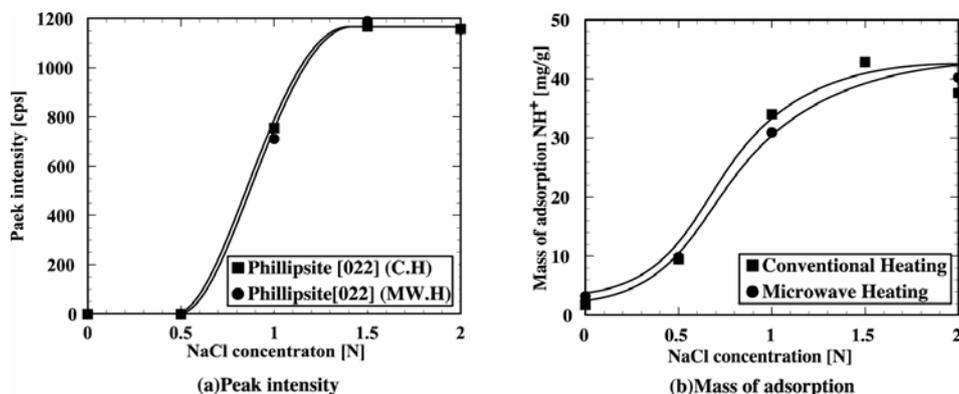


Fig.3.1 Relationship between NaCl concentration and properties of product powder synthesized with 0.5 N NaOH aq.

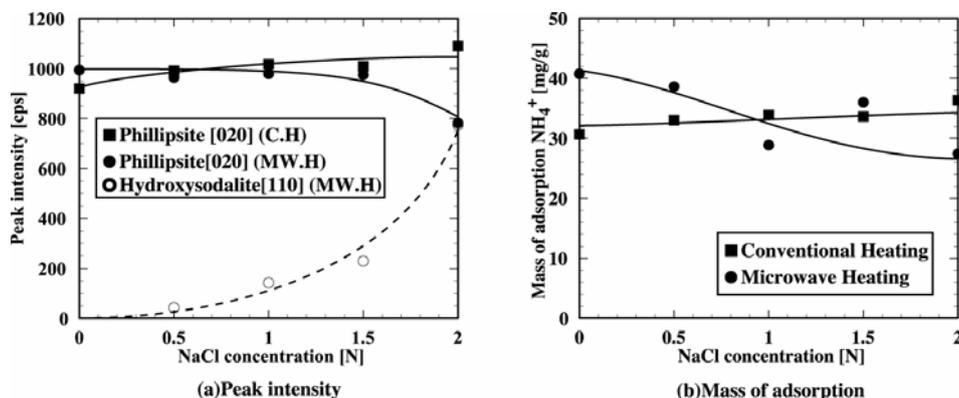


Fig.3.2 Relationship between NaCl concentration and properties of product powder synthesized with 1.5 N NaOH aq.

一方、NaOH 濃度が 1.5 N の場合、従来加熱法では NaCl の添加量によらずフィリップサイトのピーク強度はほぼ一定となっている。それに対し、マイクロ波加熱法を用いると、NaCl 濃度が増加するにつれて副生成物であるヒドロキシソーダライトのピーク強度が増加し、フィリップサイトのピーク強度は減少している。また、ヒドロキシソーダライトのピーク強度の増加に伴って、アンモニウムイオン吸着量が低下していることが分かる。

このように、NaCl 添加の影響は NaOH 濃度によって異なると言える。即ち、フライアッシュからのゼオライト合成が困難なほど NaOH 濃度が低い場合、NaCl を添加することで高いアンモニウムイオン吸着性能を有するフィリップサイトを選択的に得ることが可能となる。しかし、フライアッシュからゼオライト合成できる程度の高い NaOH 濃度の場合、従来加熱法では NaCl 添加の影響はほとんど見られないのに対し、マイクロ波加熱法ではヒドロキシソーダライトが副生し、フィリップサイトを選択的に合成することが困難になると言える。

3.2 NaCl 添加がゼオライトの生成速度に与える影響

3.1 節では一定の水熱処理時間 9 時間における NaCl 添加の影響について検討した。本節では、NaOH 濃度の低下と NaCl 添加がフィリップサイトの生成挙動に与える影響を検討する。即ち、2.0 N NaOH 水溶液と 0.5 N NaOH 水溶液に 1.5 N となるよう NaCl を添加した水溶液を用い、処理時間を変化させて水熱処理を行った。なお、加熱法は従来加熱法とマイクロ波加熱法とした。

水熱処理時間と生成粉体のフィリップサイト[022]面の XRD ピーク強度の関係を Fig. 3.3 に示す。2.0 N NaOH 水溶液で処理した場合、従来加熱法、マイクロ波加熱法いずれも水熱処理開始 2 時間以降でフィリップサイトのピークが観察され、その強度は水熱処理時間に伴って増加している。また、処理開始後約 5 時間でピーク強度はほぼ一定となっている。さらに、これら変化傾向に加熱法による差異は見られないことが分かる。一方、0.5 N NaOH 水溶液に 1.5 N となるよう NaCl を添加した水溶液で水熱処理した場合、従来加熱法では、フィリップサイトのピーク強度が発現するまでに約 4 時間を要しており、また、ピーク強度が一定となるまでに 8 時間を要している。それに対し、マイクロ波加熱ではフィリップサイトのピーク強度が発現するまでの時間に変化はないものの、ピーク強度が一定となるまでに要する時間は約 5 時間となっており、大幅に短縮されていることが分かる。

Fig. 3.4 に水熱処理時間と生成粉体のアンモニウムイオン平衡吸着量の関係を示す。いずれの実験結果もフィリップサイトのピーク強度変化と類似した傾向を示していることが分かる。即ち、2.0 N NaOH 水溶液で処理した場合、従来加熱法、マイクロ波加熱法いずれも処理時間に伴って、吸着量は増加し、約 3 時間で一定の値となっている。また、0.5 N NaOH 水溶液に 1.5 N となるよう NaCl を添加した水溶液で水熱処理した場合、吸着量が一定となるまでに要する処理時間は、従来加熱法で 8 時間、マイクロ波加熱法で 6 時間となっている。

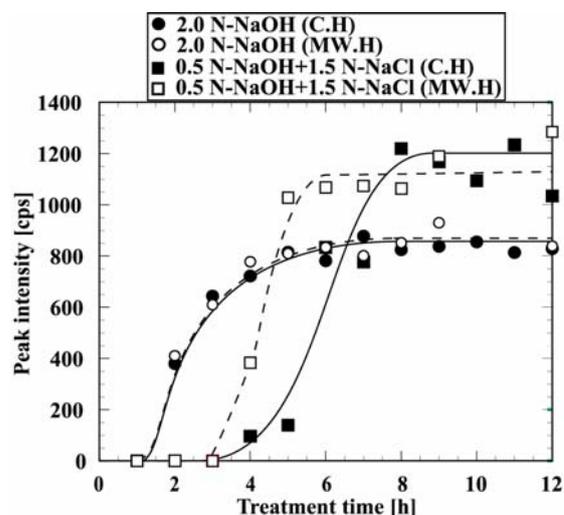


Fig.3.3 Change in peak intensity of product powder with treatment time

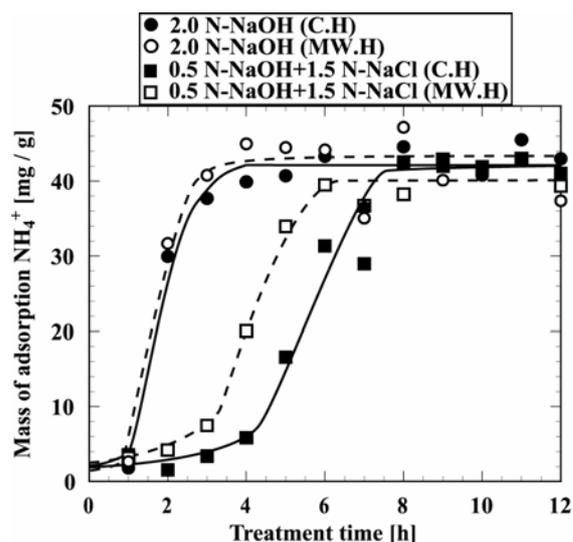


Fig.3.4 Change in adsorption capacity of product with treatment time

以上のことから、NaOH を NaCl で代替して従来加熱法で水熱処理を行うと、反応完了までに要する時間が約2倍となるのに対し、マイクロ波加熱法では約1.6倍となると言える。このようにマイクロ波加熱は、NaOH を NaCl で代替した際の反応時間の増大を低減するのに有効であると結論づけられる。

3.3 水熱処理液中のイオン濃度変化

フライアッシュからのゼオライト結晶粒子生成は、Fig. 3.5 に示すような反応機構によると考えられる。即ち、フライアッシュ中の Si 源、Al 源が水熱処理液へと溶出し、シリケートイオンとアルミネートイオンとなる。これらがゼオライトの前駆体であるアルミノシリケートゲルを形成すると考えられる。このアルミノシリケートゲルと水熱処理液中のナトリウムイオンが反応し、ゼオライトの微結晶核が発生する。さらに、結晶核表面とアルミノシリケートゲルの界面でナトリウムイオンが反応することで結晶が成長していくと考えられる。

そこで、水熱処理液の NaOH を NaCl で代替したことによって、これら生成過程にどのような影響が現れているかを考察するために、水熱処理液中のシリケートイオン濃度およびアルミネートイオン濃度の経時変化を測定した。Fig.3.6 に水熱処理時間と水熱処理液中のシリケートイオン、アルミネートイオン濃度の関係を示す。但し、(a)に 2.0 N NaOH 水溶液を用いた場合の結果を、(b)に 0.5 N NaOH 水溶液に 1.5 N となるよう NaCl を添加した水溶液を用いた場合の結果を示している。いずれの場合も水熱処理開始後 30 分程度まではシリケートイオン濃度、アルミネートイオン濃度共に単調に増加しており、この範囲ではフライアッシュからの Si 源、Al 源の溶出が支配的であることが分かる。

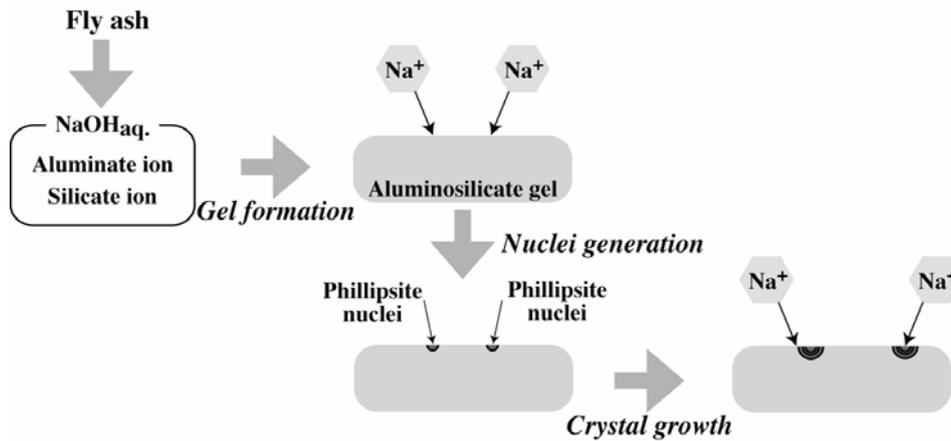


Fig.3.5 Synthesis mechanism of phillipsite crystal generation from fly ash

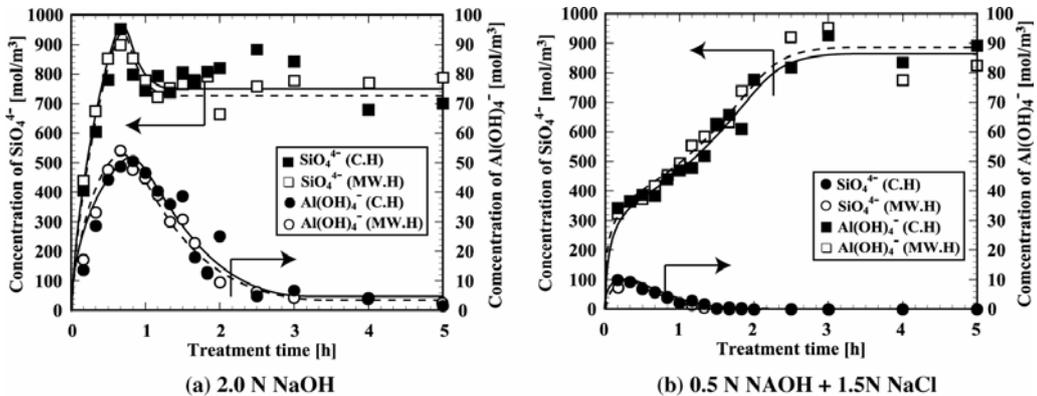


Fig.3.6 Change in anions of hydrothermal solution with treatment time

その後、アルミネートイオンが減少に転じていることからアルミノシリケートゲルの生成が支配的となっていると考えられる。2.0 N NaOH 水溶液を用いた場合よりも 0.5 N NaOH 水溶液に 1.5 N となるよう NaCl を添加した水溶液を用いた場合の方がアルミネートイオン濃度の最大値、定常値共に低くなっていることが分かる。このことから、NaOH を NaCl で代替することで反応完了までに長時間を要するのは、pH が低下したことでフライアッシュの溶解速度が低下し、アルミネートイオンの溶出速度が遅くなるためにアルミノシリケートゲルの生成速度が低下したためであると考えられる。さらに、(a)、(b) いずれの場合もシリケートイオン濃度、アルミネートイオン濃度の経時変化に加熱法による差異はほとんど見られない。このことから、マイクロ波加熱法を用いることで、NaOH を NaCl で代替したことによる反応時間の増加を軽減できたのは、フライアッシュからの Si 源、Al 源の溶出およびアルミノシリケートゲルの生成を促進したためではなく、結晶生成および成長を促進したためであると考えられる。

3.4 NaOH 使用量低減の限界

NaOH を NaCl で代替させる場合の限界濃度について検討するために以下のような条件で水熱処理実験を行った。即ち、ナトリウムイオン濃度が 2.0 N で一定となるよう NaOH 濃度を 0 N から 0.5 N まで (NaCl 濃度を 2.0 N から 1.5 N まで) 変化させて 12 時間水熱処理を行った。なお、加熱には従来加熱法とマイクロ波加熱法を使用した。

NaOH 濃度と各加熱法により得られた生成粉体のフィリップサイト [022] 面ピーク強度の関係を Fig. 3.7 に示す。

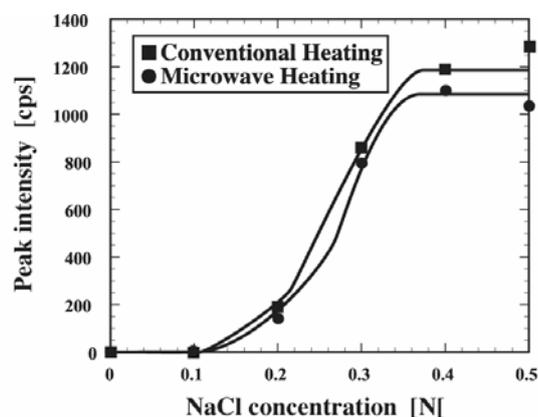


Fig.3.7 Relationship between NaCl concentration and peak intensity of product

また、アンモニウムイオン平衡吸着量との関係を Fig. 3.8 に示す。いずれの加熱法の場合もフィリップサイトのピ

ーク強度は NaOH 濃度が 0.3 N 以下となるとピーク強度、吸着量共に低下している。これは、NaOH 濃度が低下したことにより、フライアッシュからの溶解速度が低下したために、特にアルミネートイオンの溶出速度が遅くなったためであると考えられる。よって、水熱処理時間を 12 時間とした場合、0.4 N 以上の NaOH が必要となると言える。また、NaOH の限界濃度に加熱法の違いは影響を与えないことが分かる。

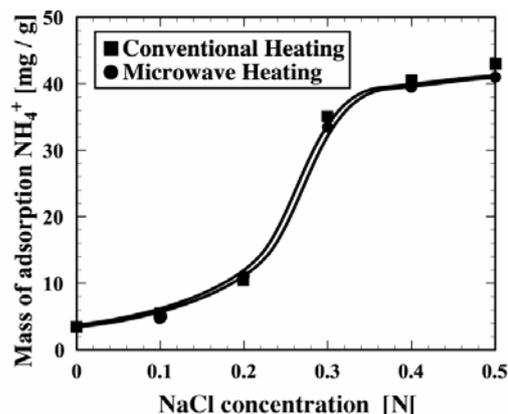


Fig.3.8 Relationship between NaCl concentration and adsorption capacity of product

4. 結論

NaOH 水溶液を用いた水熱処理によるフライアッシュからのフィリップサイト合成に NaCl 水溶液を利用することを試み検討した結果、以下のような知見が得られた。

- ① 従来水熱処理条件である 2.0 N NaOH 水溶液から 80% 濃度を低下させた 0.4 N NaOH 水溶液に 1.6 N NaCl 水溶液を添加した水溶液で水熱処理を行っても、従来とほぼ同等の吸着性能と結晶性を有するフィリップサイトを合成することが可能である。
- ② フィリップサイトの合成が可能である程度に高い濃度の NaOH 水溶液に NaCl を添加してマイクロ波加熱法で水熱処理を行うと、副生成物であるヒドロキシソーダライトの生成が促進され、フィリップサイトを選択的に合成することが困難となる。また、このために、生成粉体のアンモニウムイオン吸着性能が低下する。
- ③ NaOH を NaCl で代替して水熱処理を行うと、反応完了までに要する時間が増加する。また、従来加熱法の場合よりもマイクロ波加熱法の場合の方が、その増加割合は小さい。
- ④ NaOH を NaCl で代替して水熱処理を行うことによる反

応時間の増大は、フライアッシュの溶解速度の低下、特に、Al源であるアルミネートイオンの溶出速度の低下に伴う、アルミノシリケートゲルの生成速度の低下に起因する。

- ⑤マイクロ波加熱法を用いることで、NaOHをNaClで代替したことによる反応時間の増加を軽減できるのは、マイクロ波照射によって、フライアッシュの溶解やアルミノシリケートゲルの生成を促進するためではなく、フィリップサイトの結晶核生成と成長を促進するためである。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、貴財団から助成を受けたことに心から感謝致します。

参考文献

1. Kankyō Gijyutsu Kyōkai and Nihon Fly Ash Kyōkai ed. : "Coal Ash Handbook", pp.α-4 (1995)
2. Shigemoto, K. Shirakami, S. Hirano et al. : "Preparation and Characterization of Zeolites from Coal Ash", *Nippon Kagaku Kaishi*, 5, 484-492 (1992)
3. Touyama, Y., K. Katayama and M. Meguro : "NH₄⁺-Adsorption Characteristics of Zeolites Synthesized from Fly Ash", *J. Chem. Soc. Japan*, 2, 136-140 (1996)
4. Querol, X., F. Plana, A. Alastuey and A. Lopez-Soler : "Synthesis Na-zeolites from Fly ash", *Fuel*, 76, 793-799 (1997)
5. Steenbruggen, G. and G. G. Hollman : "The Synthesis of Zeolites from Fly Ash and the Properties of the Zeolite Products", *J. Geochem. Explor.*, 62, 305-309 (1998)
6. Chang, H. L. and W. H. Shih : "Synthesis of Zeolites A and X from Fly Ashes and Their Ion-exchange Behavior with Cobalt Ions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4185-4191 (2000)
7. Scott, J., D. Guang, K. Naeramitnamsuk, M. Thabuot and R. Amal : "Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash for the Removal of Lead Ions from Aqueous Solution", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, 63-69 (2002)
8. Tanaka, H., Y. Sasaki and R. Hino : "Formation of Na-A and -X Zeolites from Solutions in Conversion of Coal Fly Ash to Zeolites", *Mat. Res. Bull.*, 37, 1873-1884 (2002)
9. Penilla, RP., AG. Bustos and SG. Elizalade : "Zeolite Synthesized by Alkaline Hydrothermal Treatment of Bottom Ash from Combustion of Municipal Solid Wastes", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1527-1533 (2003)
10. Ojha, K., N. C. Pradhan and A. N. Samanta : "Zeolite from Fly Ash : Synthesis and Characterization", *Bull. Mater. Sci.*, 27, 555-564 (2004)
11. Fukui, K., H. Yoshida, H. Sakaguchi and M. Arita : "Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash Prepared by Hydro-thermal Treatment Method and Effect of Particle Size on its Reaction Mechanism", *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, 25, 987-992 (1999)
12. Fukui, K., M. Kinugawa, T. Nishimoto and H. Yoshida, : "Effect of Fly Ash Content on Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash Prepared by Hydro-thermal Treatment Method", *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, 28, 155-160 (2002)
13. Fukui, K., T. Nishimoto, M. Takiguchi and H. Yoshida, : "Effects of NaOH Concentration on Zeolite Synthesis from Fly Ash with a Hydrothermal Treatment Method", *J. Soc. Powder Technol.*, Japan, 40, 497-504 (2003)
14. Fukui, K., M. Kinugawa, T. Nishimoto and H. Yoshida, : "Selective Synthesis of Phillipsite from Fly Ash of Low Silica Content by Hydro-thermal Treatment", *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, 29, 299-304 (2003)
15. Yoshida, H. and K. Fukui : "Japan Patent", 2002-356322 (2002)
16. Fukui, K., M. Takiguchi, M. Ugumori, T. Noriyasu and H. Yoshida, : "Phillipsite Selective Synthesis from Fly Ash and Rice Husk Ash Prepared by Hydrothermal Treatment", *J. Soc. Powder Technol.*, Japan, 41, 738-744 (2004)
17. Fukui, K., M. Takiguchi, T. Noriyasu and H. Yoshida, : "Improvement in the Purity and Yield of Phillipsite Synthesized from Incineration Ash with Multi-stages Synthesis Method", *J. Soc. Powder Technol.*, Japan, 42, 31-38 (2005)
18. Fukui, K., M. Takiguchi, T. Noriyasu and H. Yoshida, : "Generation Rate of Zeolite Synthesized from Incineration Ash with Hydrothermal Treatment Method", *J. Soc. Powder Technol.*, Japan, 43, (in Press)
19. Yanagida, S., Y. Nikawa, H. Katsuki et al., : "New Industrial Technology of Microwave", pp.4-8, NTS,

Japan (2003)

20. Matsumura, T., M. Tanabe, T. Minami and T. Ohashi, : "A Remarkably Rapid Synthesis of Ruthenium(II) Polypyridine Complexes by Microwave Irradiation", *Chem. Lett.*, 23, 2443-2446 (1994)
21. Rajender, S., R. Varma, R. Dahiya and S. Kumar, : "Microwave-assisted Henry Reaction: Solventless Synthesis of Conjugated Nitroalkenes", *Tetrahedron Lett.*, 38, 5131-5134 (1997)
22. Chunxiang, K., H. Senboku and M. Tokuda, : "Convenient and Stereoselective Synthesis of (Z)-1-bromo-1-alkenes by Microwave-induced Reaction", *Tetrahedron Lett.*, 42, 3893-3896 (2001)
23. Dong, D., P. Hong and S. Dai, : "Preparation of Uniform α -Fe₂O₃ Particles by Microwave-induced Hydrolysis of Ferric Salts", *Mat. Res. Bull.*, 30, 531-535 (1995)
24. Baba, K., S. Kasai, H. Okada et al., : "Fabrication of Organic Nanocrystals Using Microwave Irradiation and Their Optical Properties", *Optic Materials*, 21, 591-594 (2002)
25. Chikata, T. and S. Katoh, : "Direct Synthesis of "Fluid-Ferrite" by Microwave-Assisted Chemical Reaction", *J. Soc. Powder Technol.*, Japan, 41, 651-655 (2004)
26. Jhung, S. H., J. Chang, J. S. Hwang et al., : "Selective Formation of SAPO-5 and SAPO-34 Molecular Sieves with Microwave Irradiation and Hydrothermal heating", *Microporous and Mesoporous Materials*, 64, 33-39 (2003)
27. Fukui, K., K. Arai, K. Kanayama and H. Yoshida, : "Phillipsite Synthesis from Fly Ash Prepared by Hydrothermal Treatment with Microwave Heating", *Advanced Powder Technology*, 17, 369-382 (2006)
28. Fukui, K., K. Kanayama, T. Yamamoto and H. Yoshida, : "Effects of Microwave Irradiation on the Crystalline Phase of Zeolite Synthesized from Fly Ash by Hydrothermal Treatment", *Advanced Powder Technology*, (in Press)

No. 0613

Phillipsite Synthesis from Fly Ash by Hydrothermal Treatment with Microwave Heating and Seawater

Fukui Kunihiro, Yoshida Hideto

Chemistry and Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

Summary

The coal fly ash was treated hydrothermally at 373K with mixture of NaOH and NaCl aqueous solution by the microwave heating and the conventional heating. Through this experiment, we investigated effects of additive NaCl on the crystalline phase and the generation rate of zeolites.

As a result, it was found that phillipsite can be selectively acquired from fly ash by hydrothermal treatment with the mixed solution of 0.4 N NaOH and 1.6 N NaCl aqueous solution. It was also clarified that both hydroxysodalite and phillipsite are synthesized when fly ash is treated hydrothermally with high concentration NaOH solution and NaCl solution by the microwave heating.

On the other hand, concerning the generation rate, the synthesis of phillipsite with mixture of NaOH and NaCl aqueous solution need the longer treatment time than that with NaOH solution. Because the dissolution rate of Al source from fly ash induces the generation rate of the precursor, the aluminosilicate gel. Furthermore, we revealed that the microwave heating reduces the necessary treatment time in the case of the hydrothermal treatment with mixture of NaOH and NaCl aqueous solution since the microwave heating promotes the crystallization of phillipsite.