

# 石炭灰を原料とした高純度シリカ質材料の調製

丸屋英二・上田陽一・鷲尾知昭・山口敦至

石炭火力発電所で生じる石炭灰は、セメントの原料やコンクリート混和材料など、主に建設資材の分野で有効利用されているが、より付加価値の高い無機材料としての活用例は少ない。石炭灰の主成分はSiO<sub>2</sub>であり、これを抽出して低燃費タイヤ用に需要が増加しているシリカフィラーを調製できれば、資源循環型社会に貢献することが期待できる。また、セメント工場では、抽出後の残渣をセメント原料として利用できるため、ゼロエミッション型のアップサイクルが実現可能となる。本研究では、石炭灰から高純度シリカ質材料を調製する可能性を確認するため、アルカリ溶液を用いて石炭灰からSiO<sub>2</sub>成分を抽出する処理条件や、晶析後のシリカを高純度化する条件の探索に取り組んだ。また、併せて試作材料のタイヤ用フィラーとしての性能評価を行った。

キーワード：石炭灰、シリカ質材料、フィラー、晶析

## 1 緒言

政府は、温室効果ガスの排出削減対策の一環として、非効率石炭火力発電所の休廃止を進める方針である。石炭灰は、セメントの原料やコンクリート混和材料など、主に建設資材の分野で有効利用されているが、発生量の減少により、これら建設資材の原料不足となる懸念が増している。また、セメントメーカーにおいても、石炭灰は主要な廃棄物処理収益源であることから、石炭灰発生量の減少に伴う収益減を補うには、より収益性の高い新たな活用方法を探索することが有意義な対策である。

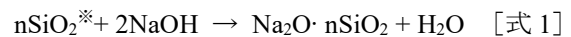
一方、汎用的な無機フィラーであるシリカフィラーは、低燃費タイヤ用途を中心にその需要が増加している<sup>(1),(2)</sup>。この低燃費タイヤ用途向けシリカフィラーは、珪石とナトリウム源を高熱処理して得られるケイ酸塩ナトリウムを溶解中和して製造されているが<sup>(3)</sup>、石炭灰のようにSiO<sub>2</sub>を主成分とする廃棄物からシリカを回収してシリカフィラーを調製できれば、環境負荷低減の付加価値を生むことが期待できる。また、SiO<sub>2</sub>抽出後の残渣を原料として利用できるというセメント工場の特徴を活かすことで、ゼロエミッション型のアップサイクルが実現可能となる。

このような背景から、当社は、石炭灰から高純度シリカ質材料を調製する可能性を確認するため、アルカリ溶液を用いて石炭灰からSiO<sub>2</sub>成分を抽出す

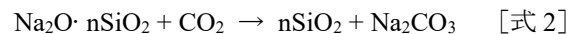
る処理条件や、フィラーとして十分な粒子特性を持つシリカを精製する処理条件の探索に取り組んだ。また、併せてシリカ質材料のタイヤ用フィラーとしての性能評価を行った。

## 2 石炭灰の処理フロー

石炭灰の処理フローを図1に示す。まず、抽出工程では、アルカリ溶液(NaOH水溶液)に石炭灰を加えて加熱し、石炭灰に含まれるSiO<sub>2</sub>成分を可溶性ケイ酸塩として液相中に抽出する。次いで晶析工程では、この抽出液にCO<sub>2</sub>ガスを通気してケイ酸塩からシリカを生成させる。これらの反応を式1および式2に示す。その後、精製工程にて、固液分離した後の固形分の洗浄や乾燥処理を行い、それを粉碎・分級してシリカ質材料を得る。



※石炭灰中のSiO<sub>2</sub>



上記の処理をセメント工場で実施する場合、前述のようにSiO<sub>2</sub>抽出後の残渣は、セメント原料として処理できる。本検討ではそのような利点を考慮し、シリカの回収率を高める処理条件よりも、安価で効率的な処理条件を探索する方針とした。

なお、石炭灰のような無機物質から目的成分を抽

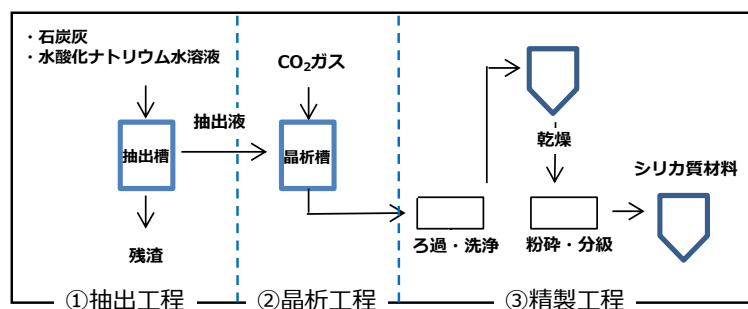


図1 石炭灰の処理フロー

出す際、一般的には酸処理法が採用されるが、酸を使用すると設備の腐食や重金属類の溶解といった懸念が生じる。石炭灰の非晶質成分はアルカリ溶液にも溶解するため、収率にこだわらなければ、酸処理よりもアルカリ処理の方が有益と考えられる。

### 3 実験方法

#### 3.1 供試試料

本検討では、自社発電所で発生した石炭灰を使用した。石炭灰の化学組成を表1に示す。

#### 3.2 処理条件の検討

##### 3.2.1 抽出工程

抽出工程の実験フローを図2に示す。抽出工程では、所定の抽出温度に加温したNaOH水溶液に石

表1 石炭灰の化学組成 (単位: %)

ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
8.5	62.5	21.5	3.5	0.6	0.6	0.0	0.3	1.0

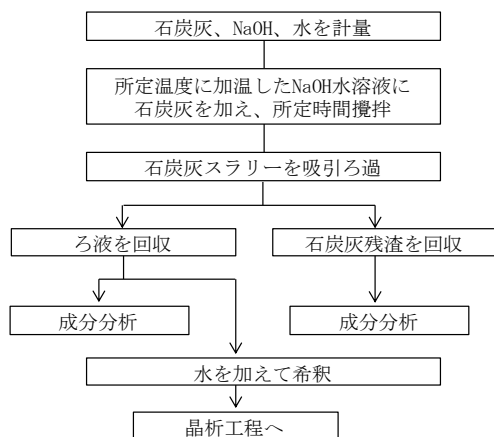


図2 抽出工程の実験フロー

炭灰を加え、所定の時間攪拌して SiO<sub>2</sub> 成分を溶液中に抽出した後、吸引ろ過により抽出液を回収し、ろ液の成分を ICP 発光分光分析により定量した。本工程の検討項目は「NaOH 濃度」「抽出温度」「抽出時間」とした。

##### 3.2.2 晶析・精製工程

晶析・精製工程の実験フローを図3に示す。晶析・精製工程では、抽出工程で最適と判断した濃度16wt%のNaOH水溶液を用い、抽出温度95°Cの条件で抽出処理を行った後、晶析・精製工程のフローにしたがって粉末状のシリカ質材料を回収し、粒子特性を評価した。本工程の検討項目は「晶析温度」「CO<sub>2</sub>ガス流量」「シリカの洗浄方法」とした。

なお、粒子特性の評価においては、表2に示す各項目の測定を行った。ここでは表面のシラノール基の定量も実施したが、これは、シリカフィラーのシラノール基が、シランカップリング剤を介してゴム分子と結合し、タイヤの諸物性を高めることが知られているためである<sup>(4),(5)</sup>。シラノール基の定量には幾つかの手法があるが、本検討では、工業用シリカ製品で広く用いられているシアーズ滴定法<sup>(6)</sup>を適

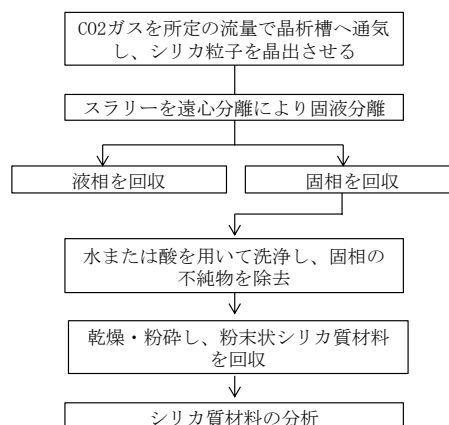


図3 晶析・精製工程の実験フロー

表 2 粒子特性の評価項目と測定方法

項目	測定方法
SiO <sub>2</sub> 純度 (%)	湿式定量分析 (ICP-AES・過塩素酸脱水重量法)
結晶性	粉末 X 線回折による評価
粒子径 (nm)	FE-SEM 観察による評価
BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	BET 法 (窒素ガス吸着・多点式)
シラノール基量 (10 <sup>20</sup> 個/g)	シアーズ滴定法

用した。比較のため、市販のシリカフィラー (ULTRASIL® 7000GR、EVONIK社製、以下は市販品と略記) も評価に供した。

### 3.3 タイヤ用フィラーとしての性能評価

市販品および試作したシリカ質材料を対象に、社外試験により、スチレン・ブタジエンゴム-ブタジエンゴム-シリカ質材料の混合物から成るコンパウンドを作製し、ゴムの基礎物性評価を行った。コンパウンドを作製する際、シランカップリング剤や加硫促進剤の添加量は同一とした。

## 4 結果と考察

### 4.1 抽出工程における適正条件の検討

結果の一例として、NaOH 水溶液の濃度と SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 成分の抽出率との関係を図 4 に示す。SiO<sub>2</sub> の抽出率は、NaOH 水溶液の濃度が高いほど増大する傾向にあり、16wt% を超える濃度では抽出率の増加が緩やかになる。この傾向は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分も同様であるが、CaO 成分は 16wt% を超える濃度で抽出率が急増する傾向がみられた。液中に CaO 成分が共存する場合、晶析工程にて CaCO<sub>3</sub> が生成し、シリカ質材料の純度が低下する懸念がある。したが

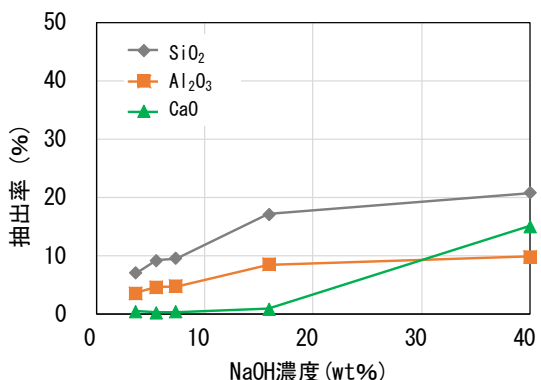


図 4 NaOH 水溶液の濃度と各成分の抽出率の関係 (抽出温度 80°C、抽出時間 60 分)

って、NaOH 水溶液の濃度は 16wt% が上限と判断した。

次に、NaOH 濃度を 16wt% 一定とし、抽出温度を 60~95°C の範囲で変化させた結果を図 5 に示す。本実験の範囲で、SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の抽出率は抽出温度の増加とともに増大した。その一方、不純物として懸念される CaO 成分は、抽出温度の影響を受けずにあまり抽出されておらず、CaO の抽出を抑制する要因としては、前述の NaOH 濃度のほうが重要であるとわかった。

これらの結果より、NaOH 水溶液の濃度が 16wt%、抽出温度が 95°C であれば、液中に CaO を共存させずに SiO<sub>2</sub> 成分を 40% 程度抽出できることを確認した。

### 4.2 晶析・精製工程における適正条件の検討

晶析条件の一例として、単位晶析液量 (抽出工程後の水溶液量) 当りの CO<sub>2</sub> 通気量とシリカ粒子の BET 比表面積の関係を図 6 に示す。図より、単位晶析液量当りの CO<sub>2</sub> 通気量を増加させると、シリカ粒子の BET 比表面積は小さくなる傾向が確認できた。詳細なメカニズムは不明であるが、これは、式 2 の反応で、核生成よりも核表面の結晶成長が優位に促進され、シリカ粒子が粗大化したためと推察さ

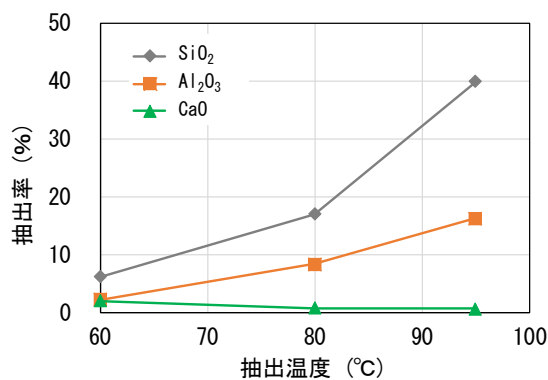


図 5 抽出温度と各成分の抽出率の関係 (NaOH 濃度 16wt%、抽出時間 60 分)

表3 試製したシリカ質材料の粒子特性

	SiO <sub>2</sub> 純度 (%)	結晶性	粒子径 (nm)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	シラノール基量 (10 <sup>20</sup> 個/g)
シリカ質材料A	97.6	非晶質	10~20	513	5.3
シリカ質材料B	96.8	非晶質	10~20	187	7.2
市販品 (比較)	96.2	非晶質	20~40	142	2.2

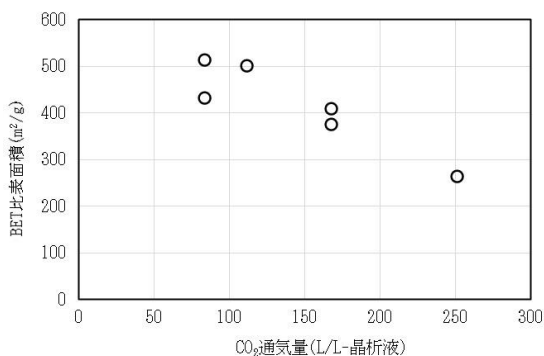


図6 単位晶析液量当りのCO<sub>2</sub>通気量とシリカ粒子のBET比表面積の関係

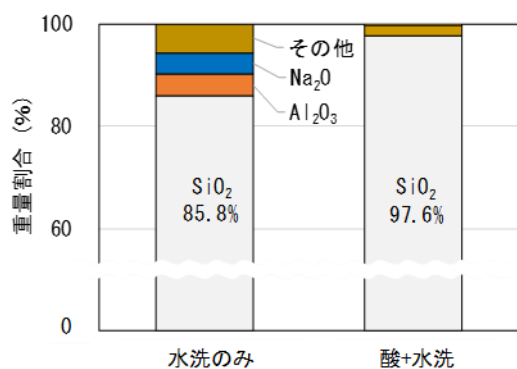


図7 洗浄方法を変えて得られたシリカの化学成分

れる。CO<sub>2</sub>通気量のほかにも、シリカ粒子のBET比表面積に影響を及ぼす因子は幾つかあり、これらを調整することで、BET比表面積の制御が可能であることが分かった。

次に、精製条件の一例として、晶析後の固相に対する洗浄方法を変え、得られたシリカの化学成分(無水ベース)を評価した結果を図7に示す。水洗処理のみを行ったシリカのSiO<sub>2</sub>含有量は85.8%と低い値を示したが、酸洗浄後に水洗を行ったところ、SiO<sub>2</sub>含有量が97.6%となり、高純度なシリカが得られた。

前記の晶析・精製工程により得た高純度シリカを乾燥・解砕して、BET比表面積の異なる2種類のシリカ質材料を試製した。原料の石炭灰と併せてその

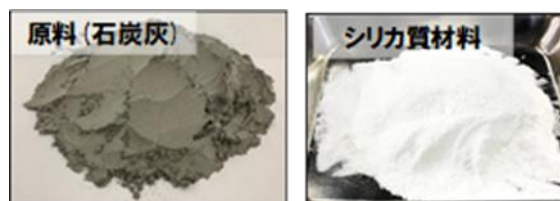


図8 原料石炭灰および試製シリカ質材料の外観

表4 合成ゴム-シリカコンパウンドの物性試験結果

評価内容		市販品	シリカ質材料B
コンパウンド性状	加工のし易さ	100	107
	ゴムとシリカの結合度	100	85
	ゴム同士の結合度	100	67
タイヤの重要物性	耐摩耗性	100	34
	ウェットグリップ性	100	84
	転がり抵抗性	100	90

外観を図8に示す。また、シリカ質材料と市販品の粒子特性を表3に示す。

表より、本検討で得たシリカ質材料は、SiO<sub>2</sub>純度やFE-SEMで観察した粒子径が市販品と同程度であった。また、タイヤの諸物性に影響を及ぼすシラノール基量も十分に大きいことが確認できた。

#### 4.3 タイヤ用フィラーとしての性能評価

結果の一例として、BET比表面積が同程度であるシリカ質材料Bと市販品を対象に、合成ゴム-シリカコンパウンドの物性試験結果を表4に示す。表中の値は、市販品の結果を100とし、相対値で整理した。

物性試験の結果、未加硫ゴムの流動性の指標となる加工性は、シリカ質材料と市販品に大差は無い。しかし、ゴムとシリカの結合度、ゴム同士の結合度

を示す値は、市販品を配合した場合と比べてシリカ質材料を配合した方が低かった。また、シリカ質材料を配合したコンパウンドのタイヤとしての重要物性は、耐摩耗性、ウェットグリップ性能、転がり抵抗性のすべての項目で、市販品と比べて値が低く、特に耐摩耗性が低い結果であった。

シリカ質材料を配合したコンパウンドの試験値が低い原因としては、ゴム中のシリカ質材料の分散が不十分であったことが挙げられる。実際に、コンパウンド表面の光学顕微鏡観察では、シリカ質材料粒子の凝集物が確認され、このためにタイヤとしての重要物性も、市販品と比べて低い値になったと考えられる。また、表3に示したとおり、シリカ質材料のシラノール基量は市販品のそれよりも多く、シランカップリング剤や加硫促進剤の適正添加量が異なっている可能性もある。

以上のように、試作したシリカ質材料について、タイヤ用フィラーとしての性能はまだ不十分であり、実用研究に向けては、分散性等の改善が必要であると判明した。

## 5 結 言

本研究では、石炭灰から高純度シリカ質材料を調製する可能性を確認するため、アルカリ溶液を用いて石炭灰からSiO<sub>2</sub>成分を抽出する処理条件や、晶析後のシリカを高純度化する条件の探索に取り組んだ。また、併せて試作材料のタイヤ用フィラーとしての性能評価を行った。

実験の結果、不純物（CaO成分）を含まずに効率的にSiO<sub>2</sub>成分を抽出する条件や、晶析後のシリカの適正な洗浄方法等を見出すことができた。また、得られたシリカ質材料は、市販のシリカフィラーと同程度のSiO<sub>2</sub>純度、粒子径であり、タイヤの諸物性を維持するために必要なシラノール基量も十分に大きいことが確認できた。以上の結果から、石炭灰を適切に処理することにより、高純度シリカ質材料を調製できる可能性が示された。

但し、合成ゴム-シリカコンパウンドの物性評価結果では、タイヤ用フィラーとしての性能は不十分であることがわかり、実用に向けては、分散性等の改善等、更なる検討が必要である。

## 参考文献

- (1) JOGMEC : 「鉱物資源マテリアルフロー201731. ケイ素(Si)、  
([http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2018/03/material\\_flow2017\\_Si](http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2018/03/material_flow2017_Si))
- (2) 農林水産技術会議事務局研究推進課産学連携室 : 「高機能素材の原料の供給可能性について」 (2014年3月)、  
([http://www.affrc.maff.go.jp/docs/ibunya/kakubun\\_yakentoukai/pdf/2kai1-2](http://www.affrc.maff.go.jp/docs/ibunya/kakubun_yakentoukai/pdf/2kai1-2))
- (3) 東ソー・シリカ株式会社 HP、  
(<http://www.n-silica.co.jp/>)
- (4) 小森佳彦 : 「タイヤ材料におけるシリカナノコンポジット」 Seikei Kakou Vol. 25 No.3 pp. 131-133 2013
- (5) 畦地利夫, 大江裕彰, 大原利一郎 : 「ゴムマトリクス中におけるシリカ粒子の分散・凝集挙動」 高分子論文集 Vol. 63, No. 4, pp.234-240 (2006)
- (6) George W. Sears, Jr. Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide, ANALYTICAL CHEMISTRY VOLUME 28, NO.12pp.1981-1983 (1956)

---

丸屋英二・まるや えいじ  
研究所 セメント研究室  
リサイクルグループ グループリーダー

上田陽一・うへだ よういち  
研究所 セメント研究室  
リサイクルグループ 研究員

鷲尾知昭・わしお ともあき  
環境エネルギー事業部  
環境リサイクル部 企画室

山口敦至・やまぐち あつし  
技術戦略部 知財室