

人工ゼオライト製造パイロットプラントの開発

1. はじめに

ゼオライトは 1756 年、スウェーデンの鉱物学者によって発見され、結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称として用いられてきた。この多孔質結晶は穴の入口が 0.4 ~ 0.8nm 程度であるため、その穴の入口より小さい分子は細孔内に進入できるが、大きな分子は進入できないという分子ふるい作用をもつ[1]。

天然に産出するゼオライトを天然ゼオライトと呼ぶ。これは火山ガラスが海水の影響を受け、続成作用により変質して生成したものであり、火山岩の空隙や岩石内に静脈に発達している。これに対し、ケイ酸ナトリウム(Na_2SiO_3)およびアルミン酸ナトリウム(NaAlO_2)といったSiおよびAlを含む試薬を反応させることによってゼオライトを合成することができる。合成ゼオライトと呼ばれるこのゼオライトは純度が高いため、高機能を有することが知られているが、試薬を用いて製造するため、その価格は非常に高価な物となる。

2. ゼオライトの用途

ゼオライトは上記で述べたように多孔質物質であるため、吸着性能が優れている。また、カチオンは水溶液中において容易に他のカチオンに置き換えることができるため、ゼオライトはイオン交換能を有する。そのイオン交換能はSi/Alの比が低いものほど大きくなり、A型ゼオライト(Si/Al原子比=1.0)のイオン交換能はイオン交換樹脂のそれに匹敵し、試料質量当たりの陽イオンモル数である陽イオン交換容量(CEC)は無水物基準で 700cmol/kgになる。さらに、ゼオライトのカチオンを NH_4^+ (アンモニウムイオン)でイオン交換し、焼成することによって酸性プロトンが生成し、固体酸性を有する触媒にもなる。ゼオライト触媒は特に石油化学における流動接触分解(FCC)触媒に用いられている。表 1 にゼオライトの用途をその性質ごとにまとめて示す。ゼオライトの吸水性は特に農業分野で土壌の保水に有効であり、その吸着性能はアンモニアを吸着することができるので消臭剤にもなる。また、重金属を捕集するイオン交換能があるために水質浄化にも役立つ。イオン交換によってゼオライトに銀を導入すると抗菌剤となることも知られている。

表からわかるようにゼオライトの用途は土壌改質材や糞尿の脱臭剤のように使用後回収が困難なものが多い。このような用途には、高価で品質の高い合成ゼオライトよりも安価な天然ゼオライトの方が向いているといえる。しかし、天然ゼオライトは一般に安価であるが均質性が悪く、イオン交換能にもばらつきがあることが知られている。ゼオライトを広く利用するためには均質性と低価格の実現が重要であるといえる。

3. 人工ゼオライト

天然ゼオライトや合成ゼオライトに対し、近年、石炭灰や製紙灰のような Si および Al を含む産業廃棄物をアルカリ処理させて作る「人工ゼオライト」と呼ばれるゼオライトが注目されている[2-8]。このゼオライトは原料が廃棄物であるため安価であり、反応条件によっては天然ゼオライトの性能を上回ることが知られている。現在では数件の製造プラントが建設されるなど、実用化に向けての動きが活発化してきた。しかし、使用するアルカリの量が多く、反応に要する時間も長いため、価格が天然ゼオライトに比べ割高になってしまうことや、効果や性状、評価方法が不明確であるなどの課題も多い。灰の種類によっても異なるが、石炭灰からゼオライトを作る際に、反応温度 90 ℃ においてアルカリ溶液の比が 12.5ml/g、反応時間は 95-190 時間にもなるという報告がある[4]。

天然ゼオライト、合成ゼオライトおよび人工ゼオライトの特性と価格の比較を表 2 に示す。この表からわかるように人工ゼオライトは CEC も高く、その性能では天然ゼオライトを上回り、原料である廃棄物の品質が安定していれば、製品の品質安定性が見込まれるといった点で有利である。しかし、天然ゼオライトの価格が 40 ~ 120 円/kg と安価であるためにこれに匹敵するような低コストを実現することが今後の課題であるといえる。

片山は従来のプロセスにあった問題点を解決し、低コストで石炭灰や製紙灰をゼオライトに転換する人工ゼオライト製造プロセスを発明した[11]。

本プロセスの特徴は

- (1) 加圧反応器を用い、反応は 100 ℃ 以上の高温下において短時間で行う。
- (2) 灰とアルカリ溶液の比をできるだけ小さく 0.1 ~ 1.5ml/g とし、余剰なアルカリを少なくする。
- (3) 反応中に徐々に脱水を行うことにより、反応進行に伴うアルカリ濃度の低下を防ぎ、反応速度の低下を抑える。

である。また、最終製品は乾燥状態であるため、濾過や水処理の費用がかからないといった利点がある。株式会社五洋建設では 2003 年度に環境省の次世代廃棄物処理技術基盤整備事業の一環としてプロジェクト名「加圧・加熱型スラリー反応法を用いた人工ゼオライト製造システムの開発」において上記人工ゼオライト製造プロセスの 1 トン/日実証プラントを建設し、運転した。IAE は実証プラントの運転指導として共同研究を行った。本稿では小型実験装置による運転最適条件の検討と実証プラントの運転結果を報告する。

4. 実験

ゼオライトの原料として石炭灰を、アルカリ溶液には NaOH(水酸化ナトリウム)水溶液を用いた。小型実験装置は加熱および加圧できる容積 5L の攪拌槽を備えたニーダーで、試料の温度上昇に伴って、水分が蒸発し、攪拌槽内の圧力は飽和水蒸気圧に達する。攪拌槽に取り付けた圧力計の読みから内部温度が換算できる。また、実験中に水分を蒸発させるために排気ラインを取り付け、凝縮させた水の量を計り、そのときの脱水量がわかるようになっている。実

証プラントの運転最適条件を求めるために、圧力、石炭灰とアルカリ溶液の固液比およびアルカリ溶液の濃度を変化させて実験を行った。圧力は 0.2、0.4 および 0.7MPa-G、石炭灰とアルカリ溶液の固液比は 0.7 ~ 1.23ml/g、アルカリ溶液の濃度は 1.5 ~ 3.5N とした。

1kg の石炭灰および所定量のアルカリ溶液を小型実験装置に投入し、密閉した後、試料を攪拌しながら昇温した。所定の圧力に達するまでの時間は 1 ~ 1.5 時間である。30 分間圧力を保持した後、圧力が低下しない様に排気ラインのバルブを開放し、脱水を行った。およそ 2 ~ 3 時間かけて完全に脱水し、冷却後、試料を取り出した。得られた試料は X 線回折によりゼオライトの有無と型を調べ、CEC を測定することによりその性能を評価した。

実証プラントの概観写真を図 1 に示す。プラントはバッチ式反応器で一回の原料投入量が最大 300kg の大きさである。ニーダーの混練形式は水平二軸型であり、片側の羽根が対する軸の周辺を回転するため、双方の軸への試料の付着が少なく、十分な攪拌および混練が可能となる。軸の回転速度は 25rpm である。ニーダーの外周部には加熱ジャケット(層厚 16mm)があり、熱媒加熱器で 150 ~ 220 に加熱した熱媒を循環させることにより試料の加熱を行う。実証プラントも小型実験装置と同様に水蒸気の排気ラインがあり、圧力調整弁により水蒸気を排出しながらニーダー内圧を一定に保つことができる。排出された水蒸気は、コンデンサ内で冷却され凝縮水となり、凝縮水タンクに入る。最高使用圧力は 0.38MPa-G でそのときの水蒸気温度は 153 である。

加圧型ニーダーを設計する場合、内圧が上昇するために軸のシール部から試料が漏れ出る心配がある。本プロセスで用いる試料は研磨剤にも用いられるようなアルミナやシリカなどの金属酸化物なので、軸とシール部の間に入り込むと、軸の摩耗を引き起こす可能性があり、量が多い場合は固着してモーターへの過負荷を引き起こす原因となる。試料の漏れを防ぐために軸シール部の締め付けを強くすると、同様にモーターへの過負荷となる。このような問題を解決する方法として、本装置ではシール部を含むニーダーの外側にシールボックスを設置した。その内圧を圧縮空気でニーダー内圧より数 kPa 高くすることにより、シール部の締め付けを強くしなくても、ニーダー側からの試料の漏れを防止することが可能となる。

実証プラントの運転では 130kg の石炭灰および所定量のアルカリ溶液をニーダー内に導入する。その後、内部を攪拌しながら 210 ~ 220 に加熱された熱媒を循環させることにより試料を加熱する。設定の圧力下でニーダー内温度が水の沸点と同等になった時点から圧力調整弁により水蒸気を排出しながら内圧を一定に保つ。最終的には、水分をすべて蒸発させ、乾燥した状態で反応を終了して試料を排出する。試料の昇温時間は約 2 時間、脱水に要した時間は約 4 時間であった。得られた試料は小型実験装置のときと同様に X 線回折および CEC 測定に供した。

4. 結果

4.1. 小型実験装置による最適条件調査

小型実験装置を用いてゼオライト製造に最適な条件を調べた。結果を表 3 に示す。実験圧力 0.4MPa-G で比較すると(実験 No. ~)、固液比およびアルカリ濃度が高い、すなわち NaOH 添加量が高いほど CEC が高くなることがわかる。

ゼオライトの合成過程は 1)液相を経由して前駆体が輸送される過程、2)ヒドロゲル(コロイド状態のシリカが水を含んでゼリー状になったもの)が直接固体に転移する過程の 2 つが提案されている[12]。どちらのメカニズムにしても反応中に水分が存在していることが必須である。従って、固液比が低くなるほど試料中の水分が少なくなり、溶液状態を保つことが難しくなる。本プロセスでは反応中に徐々に脱水を行うため、初期の固液比が低い条件では(実験 No.)、脱水中、早い段階で反応媒体として必要な水が少なくなり、反応速度が極端に落ちることが予想される。本実験結果から 0.88ml/g 以上の固液比が必要であるということがわかった。この値は試料の攪拌効率によって変化することが予想される。攪拌効率が上がれば、固液比がより低い状態であっても反応速度の低下を抑えることが可能であろう。

また、アルカリ濃度が高いほど、その溶液中に Si および Al を溶解することが可能となる[13]。さらに、このアルカリはゼオライトのカチオンである Na^+ (ナトリウムイオン) の供給源でもある。表 3 を見ると、実験後、中和された Na^+ の量から求めた Na^+ の利用率は非常に高く、0.745mol/mol 以上である。水を抜かずに反応が進行した場合を考えると、 Na^+ の濃度は初期の 3.5mol/l から 0.89mol/l 以下になる。 Na^+ のゼオライト骨格構造への拡散速度を考えると、濃度が低くなるほど遅くなるので、初期アルカリ濃度は高いほど良い(実験 No. 、 ~)という結果が説明できる。本プロセスでは反応中に脱水を行い、この濃度低下を抑えているが、初期のアルカリ濃度が低いほど相対的に CEC が低くなった。

ゼオライトの製造コストを考えると、余剰アルカリは少ないほど良いため、実験圧力 0.4MPa-G におけるアルカリ濃度は 2.5 ~ 3.5mol/l、固液比は 0.88 ~ 1.10ml/g 程度が適正だといえる。

また、実験圧力を高くするほど、得られるゼオライトの CEC が高くなることがわかる(実験 No. 、 、)。これは実験圧力を高く、すなわち内部の試料温度を高くしたほうが、ゼオライトの生成反応速度が速くなることに起因する。本実験条件範囲には無いが、実験圧力を高くすると、運転時間を短くすることができ、バッチ式であるプラントの(単位時間当たりの)処理量を増加させることが可能である。実験 No. のようにアルカリ添加量を減らしても圧力最大(0.7MPa-G)の条件で得られたゼオライトの CEC が高いことから、実験圧力および処理時間の検討をすることが必要であると考えられる。

4.2. 実証プラントとの比較

実証プラントによって得られたゼオライトの物性を小型実験装置によって得られたゼオライトの結果と比較した。また、従来の実験方法[14]によって得られたものと比較した。従来法では固液比 8ml/g の試料をフラスコに入れ、約 100 において 24 時間反応させる。反応中は脱水

せず、反応後得られた混合物を濾過、乾燥してゼオライトを得た。すべての実験においてアルカリ濃度を 3.5mol/l とした。実証プラントは使用最大圧力が 0.38MPa-G なので、圧力 0.2 および 0.38MPa-G の実験条件で比較した(実験 No. と および と)。

実証プラントによって得られたゼオライトの CEC は小型実験装置で得られたゼオライトと同等もしくはそれ以上であった。これは実証プラントの方が攪拌効率が良いためだと考えられる。また、使用するアルカリ量が 8 倍もあり、反応時間に 1 日を要するフラスコ実験の結果にも近い値が得られており、本プロセスによって人工ゼオライトが従来よりも安価に製造できることがわかる。

得られたゼオライトおよび元の石炭灰の X 線回折結果を図 2 に示す。ゼオライト化処理前の石炭灰は石英とムライトからなる。これをゼオライト化処理すると石英とムライトのピークは小さくなり、変わって GIS 型として分類される[15]ゼオライトが生成する。このゼオライトは Si/Al の原子比が 1.8 程度で前述の A 型ゼオライト(Si/Al=1.0)よりも高い。ゼオライトのピーク高さは小型実験装置で得られたものよりも実証プラントで得られたものの方が高くなっている。X 線回折パターンのピーク強度とゼオライトの生成量には相関が得られている[7]ので、実証プラントの方がゼオライトを多く生成したといえる。

株式会社五洋建設では本プロセスで得られたゼオライトを汚水の浄化、脱臭、および植生実験のような様々な用途実験に供した。結果として、得られたゼオライトは重金属の吸着、アンモニアなどの吸着、植物の成長促進に寄与することがわかった。また、年間 3000 トンのゼオライトを製造する実規模プラントの運転を想定すると、人工ゼオライトの販売価格は 80 円/kg となることがわかった。この価格は天然ゼオライト程度であるため、品質安定性が見込まれる本プロセスの場合、天然ゼオライトの市場に参入することが可能であろう。

5. おわりに

片山の特許に従い、石炭灰や製紙灰のような産業廃棄物を低コストでゼオライトに転換する人工ゼオライト製造実証プラントを開発した。実証プラントを運転するために小型実験装置を用いて運転条件の最適化を図った。実験条件範囲内で圧力、固液比、およびアルカリ濃度が高いほうがゼオライトの CEC が高くなることがわかった。低コストを実現するためにはゼオライトの性能を落とすことなく、固液比およびアルカリ濃度を下げる必要がある。また、実証プラントは小型装置と同等もしくはそれ以上の品質をもったゼオライトを製造できることがわかった。今後、製造能力を上げるために、反応温度を上げ、運転時間の短縮を図り、コストミニマムを実現することが必要であろう。

本稿は、環境省から受託した「加圧・加熱型スラリー反応法を用いた人工ゼオライト製造システムの開発」の研究成果の一部をまとめたものである。関係各位のご支援・ご協力に感謝します。

参考文献

1. 小野 嘉夫, 八嶋 建明. ゼオライトの科学と工学 2000, 講談社サイエンティフィック.
2. Chang H-L, Shih W-H. A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for Cesium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998;37:71-78.
3. Hollman GG, Steenbruggen G, Janssen-Jurkovicova. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel* 1999;78:1225-1230.
4. Mouhtaridis Th, Charistos D, Kantiranis N, Filippidis A, Kassoli-Fournaraki A, Tsirambidis A. GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2003;61:57-67.
5. Querol X, Umana JC, Plana F, Alastuey A, Lopez-Soler A, Medinaceli A, Valero A, Domingo MJ, Garcia-Rojo E. Synthesis of zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications. *International Ash Utilization Symposium 1999.*
6. Andres JM, Ferrer P, Querol X, Plana F, Umana JC. Zeolitisation of coal fly ashes using microwaves. Process optimization. *International Ash Utilization Symposium 1999.*
7. Maruyama N, Yamamoto H, Shibata J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *Int. J. Miner. Process* 2002;64:1-7.
8. 逸見 彰男. 愛媛大学農学部紀要 1989;33(2):143-149.
9. <http://www.zeolite-f.com> (ゼオライトフォーラム)
10. <http://www.clio.ne.jp/home/zeotec/index.html> (株式会社ゼオテック)
11. 片山 優久雄. 特許第 3325514 号, Katayama Y. US patent No. 6,599,494, 2003, Katayama Y, AU patent No. 768253(4470/99).
12. Davis ME, Lobo RF. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem. Mater.* 1992;4:756-768.
13. 安藤 生大, 齊藤 将人, 村松 重緒, 日吉 公男, 春名 淳介, 松枝 直人, 逸見 彰男, 福田 寿夫. ペーパースラッジ焼却灰を用いたゼオライトの合成と評価. *紙パ技協誌* 2003;57(2):94-104.
14. <http://web.agr.ehime-u.ac.jp/~soil/> (愛媛大学農学部環境土壌学研究室)
15. <http://www.iza-structure.org/databases/> (ゼオライトデータベース)

表 1 ゼオライトの用途

| 機能 | 分野 | 用途 |
|---------|---------|----------------------------------|
| 吸着および吸水 | 農業 | 土壌改質材(保水性)、有機肥料水分調整、畜産糞尿の脱臭および乾燥 |
| | 環境 | 汚泥の悪臭除去、汚染土壌の浄化 |
| | 一般 | 冷蔵庫脱臭剤、食品乾燥剤、湿気除去剤、消臭剤、ペット用トイレ |
| イオン交換 | 建築および土木 | 多機能性コンクリート(藻礁、河川水質浄化) |
| | 農業 | 土壌改質材(保肥性) |
| | 環境 | 汚水処理、水質および排気浄化 |
| | 一般 | 抗菌剤 |
| 触媒活性 | 工業 | 石油化学(FCC 触媒)、自動車排ガス浄化(研究レベル) |
| その他 | | 洗剤の助剤、ゴム、プラスチック、製紙等の充填材、家畜飼料への添加 |

表 2 各種ゼオライトの性能比較[9]

| 項目 | 合成ゼオライト | 天然ゼオライト | 人工ゼオライト | フライアッシュ (参考) |
|---------------|-----------------------|---------------|-------------|-----------------|
| CEC [cmol/kg] | 400 ~ 600 | 50 ~ 170 | 180 ~ 400 | ほとんど無い |
| 吸湿能力 [%] | 50 | 20 ~ 40 | 20 ~ 50 | 小さい |
| 吸油能力 | 1 ~ 2 倍 | 0.5 ~ 0.7 倍 | 1.3 ~ 1.5 倍 | 小さい |
| 価格[10] | 80 ~ 200,000 円 /kg | 40 ~ 120 円/kg | ??? | |



図 1 実証プラント概観写真

表 3 ゼオライト製造条件

| 製造条件 | | | | | | |
|---------------|-----------------------|---------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|-----------|
| 固液比 [ml/g] | アルカリ濃 度 [mol/l] | 圧力 [MPa-G] | CEC [cmol/kg] | NaOH 添加 量 [mol/kg-ash] | NaOH 利用 率 [mol/mol] | 実験 No. |
| 1.23 | 3.5 | 0.4 | 200 | 4.31 | 0.780 | |
| 1.10 | 3.5 | 0.4 | 180 | 3.85 | 0.769 | |
| 0.88 | 3.5 | 0.4 | 180 | 3.08 | 0.812 | |
| 0.70 | 3.5 | 0.4 | 130 | 2.45 | 0.779 | |
| 1.10 | 2.5 | 0.4 | 160 | 2.75 | 0.824 | |
| 1.10 | 2.0 | 0.4 | 140 | 2.20 | 0.793 | |
| 1.10 | 1.5 | 0.4 | 83 | 1.65 | 0.745 | |
| 1.10 | 3.5 | 0.2 | 170 | 3.85 | | |
| 1.10 | 3.5 | 0.7 | 200 | 3.85 | | |

< 添付資料 >

平成 15 年度次世代廃棄物処理技術基盤整備事業補助金技術開発報告書

事業名：加圧・加熱型スラリー反応法を用いた人工ゼオライト製造システムの開発

事業番号：J1512

申請者名：五洋建設株式会社 代表取締役社長 加藤 秀明

はじめに

日本では現在、製紙灰及び石炭灰が年間約 900 万 t (平成 12 年度) 排出され、その 7 割程度がセメント原料として再利用されているものの、毎年約 150 万 t が埋立処分されている。しかし、産業廃棄物最終処分場の残余年数は全国平均で 4.3 年 (平成 14 年 4 月 1 日現在) と逼迫した状況にある。また、主たるリサイクル先であるセメント分野への需要も低迷しており、焼却灰の新たなリサイクル方策が必要とされている。

そこで、近年、焼却灰のリサイクル方法の開発が進められている。その方法の一つとして、焼却灰のゼオライト化が挙げられる。ゼオライトとは多孔質なイオン交換性に富む物質で、土壌改良剤や洗剤の助剤として広く利用されている。焼却灰にアルカリ処理を加えると、ゼオライトと同様の多孔質でイオン交換性に富む物質になり、人工ゼオライトと呼ばれる。人工ゼオライトは主に吸着材として再利用が期待され、製造プラントも建設されている。しかし、人工ゼオライトは天然のゼオライトに比べ価格が高く、普及が遅れている。そのため、ローコストで人工ゼオライトを製造する技術が求められている。

こうした状況を背景に、製紙灰及び石炭灰を原料として経済的に人工ゼオライトを製造できるシステムの開発を実施した。本システムにより、製紙灰及び石炭灰を効率的にアルカリ処理し、従来に比べ安価で人工ゼオライトを製造することが可能である。また、製造した人工ゼオライトの用途として、多量の使用が望める建設資材としての利用方法の検討も行った。

本システムは、環境省より次世代廃棄物処理技術基盤整備事業補助金制度の「廃棄物リサイクル技術」の分野において平成 15 年度の助成を受けて行った。本システムの開発により、焼却灰リサイクル及び人工ゼオライト利用の促進を目指す。

技術開発報告書概要版

助成事業名称：加圧・加熱型スラリー反応法を用いた人工ゼオライト製造システムの開発

助成事業名者：五洋建設株式会社

1．技術開発担当・照会先

1.1 実用化技術開発担当

五洋建設株式会社 土木部門 土木営業本部 営業部 部長 植田 和哉

五洋建設株式会社 技術研究所 土壌環境グループ 係長 塩田 耕司

1.2 照会先

照会先：五洋建設(株) 技術研究所 住所：〒329-2746 栃木県那須郡西那須野町四区町
1534-1

電話：0287-39-2143 FAX：0287-39-2133

2．技術開発の目的と開発内容

2.1 達成すべき目標

本技術では、焼却灰から高品質な人工ゼオライトをローコストで製造するシステムの確立を目指す。本事業で取り扱う技術は、灰に対して固液比 1:2 以下で水酸化ナトリウム水溶液を混合してスラリー状とし、0.4MPa 程度の圧力下で加熱して水蒸気を排出させながら反応させ、反応終了時（2～6 時間後）には乾燥した状態で人工ゼオライトが製造できる技術である。よって、プラント設備として脱水・乾燥等の工程を必要としない（型変換が必要ない場合のみ）ことが大きな特徴である。

この技術の実用化に向け、達成目標を次の通りとした。製造能力 1t/日（最大 300kg/バッチ）の実証プラントを製作し、ゼオライトの製造状況を確認すること。本システムのゼオライトの製造特性（脱水方法や固液比等の製造条件とゼオライトの能力等）を確認すること。実証プラントの稼働安定性、経済性を評価・検討し、実プラント製作に向けた基礎データを収集すること。製造したゼオライトを用いて覆砂材や重金属吸着剤等の建設資材としての利用方法を検討すること。

2.2 実証プラント

本事業により製作した実証プラントの各仕様を表 - 1 に、概要を図 - 1 に、プラント全景を写真 - 1 に示す。プラントは、1 日に 1 t の製造能力を持ち、熱媒加熱器で油を温めてニーダー（混練機）周辺を循環させることにより最大 150（内部温度）まで加熱できるシステムとなっている。

ニーダーは横型二軸の攪拌機能を持ち、写真 - 2 に示すようにニーダーを貫通する軸部にシールボックスを設け、ニーダー内より圧力を高くした。これにより、シールボックス部が

らニーダー内部への空気の流れが生じて灰スラリーの漏れを防止し、その結果、軸へのパッキンによる締付けを緩和でき、モーターへの負荷を小さくすることができた。攪拌軸は写真-3に示すように、内側のスクリュウと外側のブレードが逆方向に送る機構となっており、ニーダー内を均一に攪拌することができる。

表 - 1 実証プラントの仕様

| 名 称 | 仕 様 | 基数 | 用 途 |
|--------------|--------------------------|----|---------------------|
| 水酸化ナトリウムタンク大 | 容量：2m ³ | 1 | 水酸化ナトリウム水溶液(25%)保管用 |
| 水酸化ナトリウムタンク小 | 容量：0.2 m ³ | 1 | 水酸化ナトリウム水溶液の濃度調整用 |
| 灰計量サイロ | 容量：1.5 m ³ | 1 | 灰の保管および計量 |
| 灰投入用ホッパ | 容量：0.2 m ³ | 1 | 灰サイロからニーダーへの輸送 |
| ニーダー | 容量：0.6 m ³ | 1 | ゼオライト反応槽 |
| 熱媒加熱器 | 加熱能力：56,000kcal/h | 1 | ニーダー側壁を循環する油の加熱 |
| エアコンプレッサ | 加圧能力：2m ³ N/h | 1 | シールボックスの漏泥防止用の加圧 |
| 硫酸タンク | 容量：0.05 m ³ | 1 | 中和用の硫酸の保管および濃度調整 |
| コンデンサ | 容量：1.2 m ³ | 1 | 水蒸気の冷却用 |
| 冷却塔 | 冷却能力：4m ³ /h | 1 | コンデンサへの冷却水供給 |
| 操作盤 | - | 1 | システムの運転制御 |

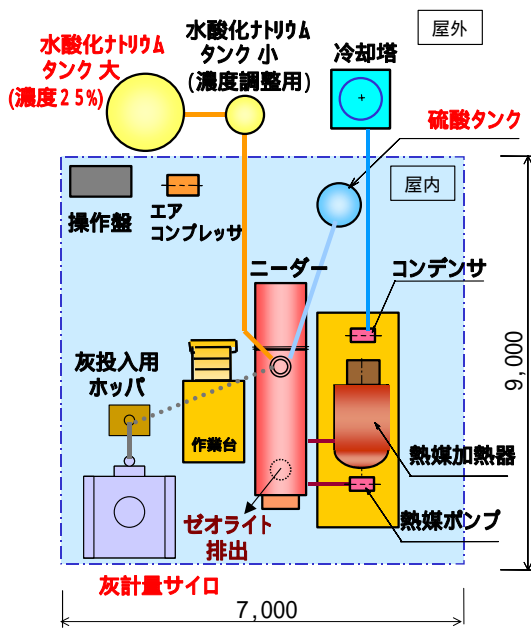


図 - 1 プラント配置図

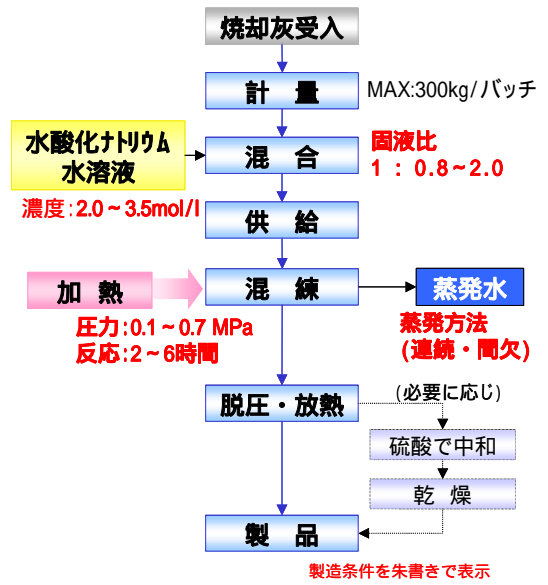


図 - 2 製造フロー



写真 - 1 実証プラント全景

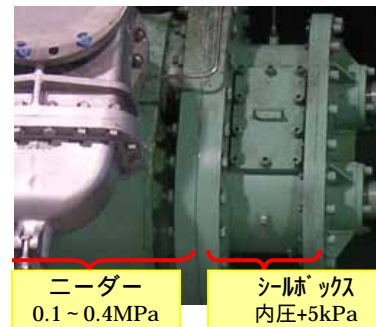


写真 - 2 漏泥防止対策



写真 - 3 攪拌軸

本プラントでのゼオライト製造フローを図 - 2 に示す。本システムでは 1 バッチあたり灰を最大で 300kg 投入し、ニーダー内で水酸化ナトリウム水溶液と混合してスラリー状にする。その後、ニーダーの外周部の加熱ジャケット内に 150~220 で熱媒油を循環させることにより内部のスラリーを加熱し、ゼオライトへの反応を開始する。加熱後、ニーダー内温度が設定した圧力下で沸点に達した時点から、圧力調整弁により水蒸気を排出して内圧を一定に保つ。最終的には、水分をすべて蒸発させて、乾燥した状態で反応を終了して試料を

排出する。

2.3 試験項目

本技術の最適な製造条件を把握するために、表 - 2 に示す項目を変化させてゼオライト製造を行った。製造したゼオライトは表 - 3 に示す試験を行い、製造条件別に物性および能力を評価した。また、反応中の蒸発水の成分やゼオライトの重金属等の溶出・含有試験を行い、安全性の評価も行った。

ゼオライトの用途に関しては、表 - 4 に示す項目に関して検討を行った。

表 - 2 製造条件と検討範囲

目

| 項目 | 単位 | 検討範囲 |
|-------|-------|-------------|
| 種類 | - | 石炭灰、製紙灰 |
| 溶液の種類 | - | 水酸化ナトリウム水溶液 |
| 固液比 | - | 1 : 0.8~1.4 |
| 溶液濃度 | mol/l | 2.0~3.5 |
| 圧力 | MPa | 0.1~0.7 |
| 反応時間 | h | 2~6 |
| 脱水方法 | - | 連続式、間欠式 |

表 - 3 ゼオライトの試験項目

| 試験内容 | 試験方法 | 目的 |
|----------|------------------|------------|
| C E C 試験 | Schollenberger 法 | 陽イオン交換能力 |
| 吸水率試験 | | 吸水率 |
| X線回折 | JISK0131 | 反応前後の結晶構造 |
| 比表面積試験 | BET 法 | 比表面積 |
| 粒度試験 | JISA1204 | 粒度の変化 |
| 土粒子の密度試験 | JISA1202 | 粒子の密度変化 |
| 電子顕微鏡撮影 | - | ゼオライト化後の形状 |
| メソポル吸着試験 | JISK1226 | 物理吸着量 |

表 - 4 ゼオライトの用途と試験項目

| 用途 | 試験概要 | 計測項目 |
|---------------|---|-----------------------|
| 覆砂材料 | かみによる覆砂実験等により、ゼオライト混合砂による底泥からの N,P 等の溶出低減効果を確認する。 | N,P,COD,DO 等 |
| 浄化材料 | 模擬汚水および汚水を用いて、かみによる通水実験等を行い、ゼオライトによる水質浄化の効果を確認する。 | N,P,COD,DO 等 |
| 重金属・DXNs 吸着材料 | 鉛やかadmium、DXNs 等の汚染水、汚染土を用いて、ゼオライトと混合攪拌を行い、吸着効果を確認する。 | Pb,Cd,As,Se,Hg,DXNs 等 |
| 脱臭材料 | フラスコ実験により、ゼオライト通過後の悪臭の濃度を計測する。 | アモニア、硫化水素等 |
| 植生混合材 | 洋芝による植生実験を行い、ゼオライトの効果を確認する。 | N,P,K,葉長 等 |

3 . 技術開発の成果

3.1 適切なゼオライトの製造条件の設定

本技術での適切な製造条件を把握するために、表 - 2 に示す検討範囲で実験を行った。実験の実施にあたっては、各項目の影響を把握できるように基本条件を設定し、その条件をもとにそれぞれの項目を1つのみ変化させて実験を行った。各条件でのゼオライトの能力比較はC E C (陽イオン交換能力)の値で行った。試験機は実証プラントと同様な加熱・脱水の

機構を持つ小型試験機（処理能力:2kg/バッチ）を用いた。なお、灰は“ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$ ”（質量比）、CaO成分 1.5%の石炭灰を使用し、溶液は水酸化ナトリウム水溶液を使用した。

実験結果の一例を表 - 5 に示す。経済性および品質を考慮した場合、適切な製造条件は、石炭灰と水酸化ナトリウム水溶液を材料として、水酸化ナトリウム（純度 99%）の投入量が灰の重量に対して 15～20%、固液比を 1:1.2 以上で灰スラリーを作成し、反応圧力 0.4MPa 程度、反応時間 4 時間程度の連続的な脱水方法が適切であると考えられる。

表 - 5 検討条件と C E C 試験結果

| ケース | 製造条件 | | | | | CEC cmol(+)/kg | 備考 | 灰重量に対する NaOH 量 |
|-----|--------------|---------------|------------|------------|-----------|-------------------|------|-------------------|
| | 固液比 | 溶液濃度 mol/l | 圧力 MPa | 反応時間 h | 脱水方法 | | | |
| 1 | 1:1.2 | 3.5 | 0.4 | 4.0 | 連続 | 180 | 基本条件 | 16.8% |
| 2 | 1:1.4 | 3.5 | 0.4 | 4.0 | 連続 | 200 | | 19.6% |
| 3 | 1:1.2 | 2.5 | 0.4 | 4.0 | 連続 | 160 | | 12.0% |
| 4 | 1:1.2 | 3.5 | 0.2 | 4.0 | 連続 | 170 | | 16.8% |
| 5 | 1:1.2 | 3.5 | 0.7 | 4.0 | 連続 | 200 | | 16.8% |
| 6 | 1:1.2 | 3.5 | 0.4 | 4.5 | 連続 | 190 | | 16.8% |
| 7 | 1:1.2 | 3.5 | 0.4 | 4.0 | 間欠 | 190 | | 16.8% |

3.2 実証プラントによるゼオライトの製造状況と品質

実証プラントによるゼオライトの製造状況を確認するために、上記で設定した条件でゼオライトの製造を試みたが、小型機ではなかったいくつかの不具合が生じた。例えば、ニーダー内の外壁に灰が固着してスラリーの加熱効率が極端に下がる状況が発生した。そこで、壁面全体の掻き落としができるように羽根の数を増やす等の改良を加え、壁面への固着を防止するようにした。こうした改良を積み重ねて不具合を解消することにより図 - 2 に示す手順でゼオライトを製造することができた。

表 - 6 に実証プラントで溶液濃度 3.5mol/l、固液比 1:1.2 で 0.2 及び 0.4MPa の圧力下で製造した結果を示すが、CEC で 200cmol(+)/kg となり同条件の小型機的能力より高い値となった。また、表中に天然ゼオライトの数値を添付するが、それ

とも遜色のない値であった。写真 - 4 には、ゼオライト化処理前後の電子顕微鏡写真を示す。ゼオライト化により多孔質に変化していることがわかる。また、図 - 3 にはゼオライト化処理前後の X 線回折結果を示す。ゼオライト化により石炭灰と異なった結晶構造となっており、ゼオライトの一種であるフィリップサイトが生成されたことがわかった。

結論として、本システムにより固液比 1:1.2 という従来より小さい値で高い吸着能力を持つ人工ゼオライトを製造できることが実証できた。従来技術では固液比が 1:4 程度であり反応後の固液分離によるアルカリ水の処理が課題となっていた

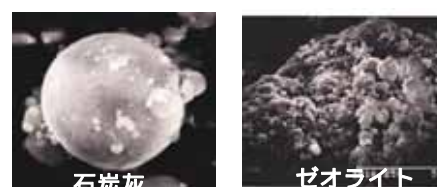


写真 - 4 ゼオライト前後の電子顕微鏡写真

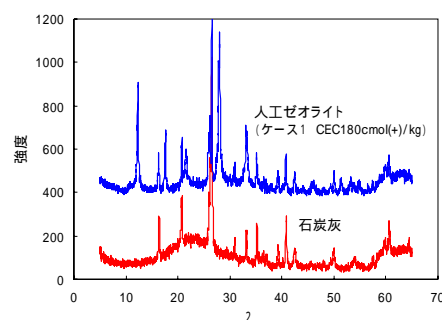


図 - 3 ゼオライト前後の X 線回折結果

が、本システムで反応中に発生する水蒸気（排水）は、灰の混入を防止することで中性となることを確認した。ゼオライトの安全性に関しては、反応前後で重金属の溶出量は同等もしくは減少する傾向が見られ、安全性の高い原灰の使用により土壌環境基準に適合できる。また、ヒメダカの急性毒性試験に関しては、LC50が100%であり、生物にも安全であることが確認できた。

今回の実験の基礎データから、年間3,000tの実規模プラントを製造した場合の販売単価は、80円/kg程度と算出され(従来技術は150~200円/kg)、安価に人工ゼオライトを製造できる目処がたった。

表 - 6 実証施設によるゼオライトの品質と原灰、天然ゼオライトとの比較

| 対象物 | C E C cmol ⁽⁺⁾ /kg | 土粒子密度 g/cm ³ | pH | 電気伝導 mS/m | メソメソル吸着 mg/g | ゼオライトの種類 | 備考 |
|---------------|----------------------------------|----------------------------|------|--------------|-----------------|----------|-----------|
| 石炭灰 | 10 | 2.22 | 12.3 | 0.8 | 0.5 | - | |
| 小型機でのゼオライト | 180 | 2.72 | 12.3 | 7.8 | 1.9 | フリップサイト | 圧力:0.4MPa |
| 実証プラントでのゼオライト | 200 | 2.73 | 12.1 | 12.1 | 4.6 | フリップサイト | 圧力:0.4MPa |
| " | 200 | 2.69 | 12.1 | 11.0 | 4.9 | フリップサイト | 圧力:0.2MPa |
| 天然ゼオライト | 170 | 2.41 | 7.4 | 0.1 | 5.1 | - | |

3.3 ゼオライトの用途

富栄養化した底質土上の覆砂実験により、水中へのアンモニア性窒素の溶出状況を確認した。その結果、人工ゼオライトを重量比5%で混合した砂を10cm厚で覆砂する場合と、砂のみを30cm厚に覆砂した場合の窒素の溶出状況が同程度であることが確認され(図-4)人工ゼオライトの覆砂材としての有用性が明らかとなった。

浄化実験では、人工ゼオライトの層を通過させることにより水中のアンモニア性窒素を除去できることが確認され、人工ゼオライトを水質浄化に利用できる可能性が示唆された。

重金属吸着実験では、水中で陽イオンとして存在する鉛、カドミウム(図-5)水銀を人工ゼオライトにより吸着除去できることを確認し、重金属汚染水処理に人工ゼオライトを利用できることが明らかになった。その他、植生実験では洋芝に対してのアンモニア型ゼオライトの有効性を確認し、脱臭実験ではアンモニア、トリメチルアミンに対する有効性を確認した。

4. まとめ

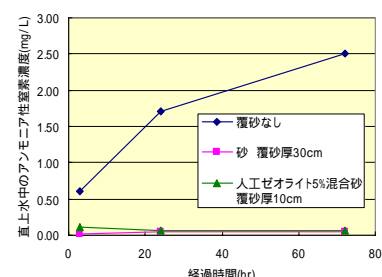


図 - 4 覆砂実験結果

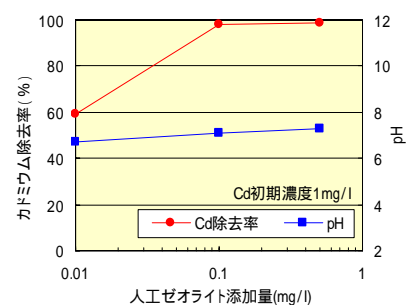


図 - 5 重金属(Cd)吸着実験結果

4.1 自己評価結果

実証プラントを作成し、小さな固液比で高い品質のゼオライトを製造できることを確認できた。

最適な製造条件は水酸化ナトリウム投入量で約 20%（灰に対する重量比）による水溶液と石炭灰を用い、固液比 1:1.2 以上のスラリー状にし、0.4MPa 程度の圧力下で連続脱水することで効果的な反応ができる。

実証プラントのデータをもとに 80 円/kg の単価で製造可能であることが把握できた。

用途実験では、覆砂材への混合や脱臭材、重金属吸着材としての効果を確認し、人工ゼオライトの用途拡大の可能性を確認できた。

4.2 生じた課題

実規模を想定した場合、長期連続運転を通した不具合（メンテナンス等）の把握が必要である。

本実験では羽根等への付着があり、今後は付着の少ない軸の構造や攪拌方法、さらにはメンテナンスが容易となるプラント構造を検討する。

用途実験では、覆砂や重金属吸着等での効果を把握できたが、すべて室内試験の結果であるため、今後は実規模での効果の確認と施工方法の検討等が必要であると考えられる。

4.3 国内廃棄物処理全般に与える影響

本技術により、天然品よりも高品質で安定した能力を持つ人工ゼオライトを 80 円/kg 程度で生産することが可能である。これにより優れた環境浄化機能を持つゼオライトの利用が促進される。

市場参入の阻害要因は人工ゼオライトの販売である。利用方法としてゼオライトの大量使用が可能な湖沼や河川、運河での底質土の覆砂材等として利用可能であることが確認できた。

年間約 150 万 t が埋立処分されている製紙灰や石炭灰のリサイクルが促進され、最終処分場の残余年数が伸びる。

以上

表 4 各装置によるゼオライトの性能比較

| 製造条件 | | | | |
|----------|---------------|---------------|------------------|--------|
| 装置 | 固液比 [ml/g] | 圧力 [MPa-G] | CEC [cmol/kg] | 実験 No. |
| 小型実験装置 | 1.10 | 0.2 | 170 | |
| | | 0.4 | 180 | |
| | | 0.7 | 200 | |
| 実証プラント | 1.05 | 0.20 | 200 | |
| | | 0.38 | 200 | |
| フラスコ実験 * | 8.00 | 0.0 | 220 | |

* 反応温度: 約 100 、 反応時間: 24 時間

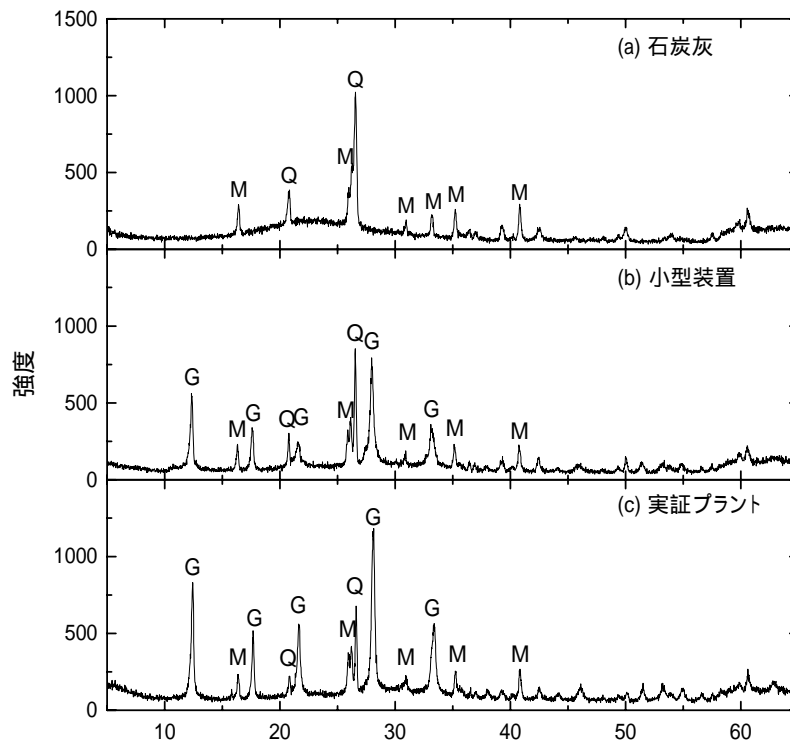


図 2 X 線回折結果

(Q: Quartz [SiO₂], M: Mullite [3Al₂O₃·2SiO₂], G: GIS-type zeolite [Na₃Al₃Si₅O₁₆·6H₂O])