

加熱脱水式人工ゼオライト製造システムの開発

福田 智也* 塩田 耕司*
杉原 広晃** 谷 雄一**

要旨

近年、石炭灰や製紙灰などの廃棄物をアルカリ処理により結晶化する「人工ゼオライト」の研究が進められている。しかし、天然ゼオライトに比べ製造コストが割高であることや、大量かつ安定的な需要の期待できる用途が明確でないなど、課題の解決が急務となっている。

そこで本研究では、加熱脱水式製造法に基づいた実証プラントを製作し、天然ゼオライトと同等以上の品質の人工ゼオライト(CEC:200cmol(+)/kg)を従来の製造法よりも安価で製造できることを確認した。また、製造した人工ゼオライトを富栄養化底質の覆砂材、重金属吸着材、脱臭材等として利用できることを確認した。

1. はじめに

日本では現在、製紙灰及び石炭灰(写真-1)が年間約900万t(平成12年度)排出され、その約7割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いる。

そこで近年、これらの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、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¹⁾。焼却灰は、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(写真-2)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が、鉱物として採取される天然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。また、製造した人工ゼオライトの用途として、覆砂材料など大量に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。

2. 加熱脱水式の特徴

現在開発されている一般的な人工ゼオライトの製造技術は、図-1に示すように石炭灰などのアルミノケイ酸塩の含有物質を水酸化ナトリウム水溶液に固液比1:4~8で浸潤させ、大気圧もしくは0.2MPa(ゲージ圧力:以後圧力はゲージ



写真-1 石炭灰
(×1000)

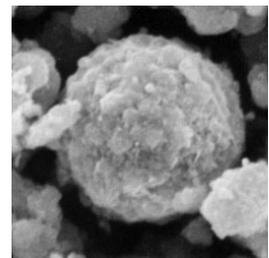


写真-2 人工ゼオライト
(×1000)

圧を示す)以下の圧力下で約100℃に加熱し、4~12時間程度の水熱反応によりゼオライトの製造を行う。反応後、ゼオライトを水溶液中から取り出し、付着した水ガラス分やナトリウムなどを洗浄した後、脱水・乾燥工程を経て製品化するものである。

一方、本技術は加熱脱水式といい、図-1に示すとおり、脱水を行いながら反応させる技術であり、従来方法に比べて以下の特徴を持つ。

- ① 加圧・加熱状態で水熱反応させるため、4時間程度の短い時間で反応が終了する。
- ② 水蒸気を抜きながらアルカリ溶液濃度を一定に保つため、効率よく反応を進行させることが可能であり、水ガラスの発生を減少できる。
- ③ 反応過程で水分を除去して最終的に乾燥状態となるため、脱水・乾燥工程が不要である。
- ④ 固液比が小さいため水酸化ナトリウムの使用量が少なく経済的である。

*環境研究所 **技術研究所

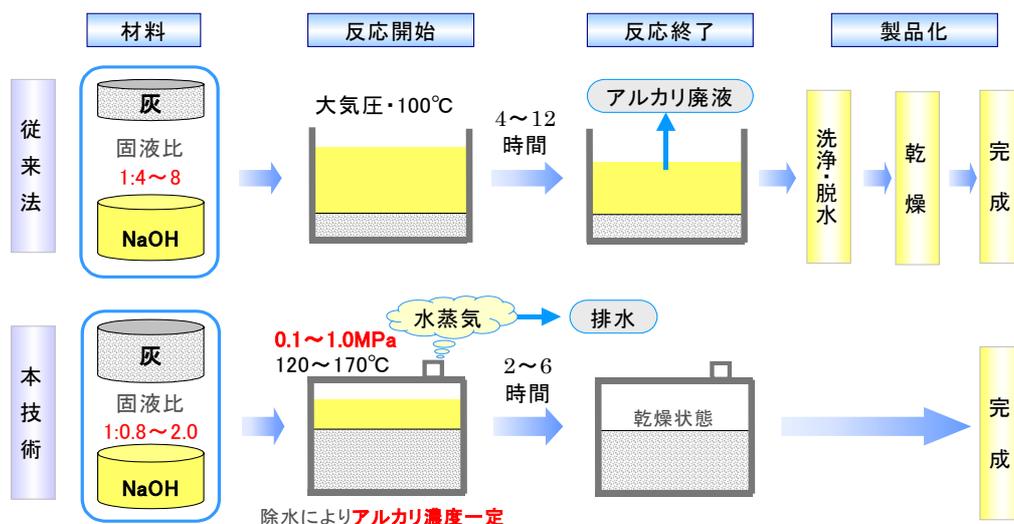


図-1 従来の製造方法と本技術(加熱脱水式)による製造方法

3. 加熱脱水式による人工ゼオライト製造実験

3.1 適切な製造条件の設定

本技術における適切な製造条件を把握するために、表-1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つのみ変化させた。

各条件でのゼオライトの能力はCECの値で比較した。なお、CECとは陽イオン交換容量のことで、ゼオライトの特徴であるイオン交換性の高さを表す数値である。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:最大2kg/バッチ、写真-3)を用いた。

表-1 製造条件と検討範囲

項目	単位	検討範囲
固液比	—	1 : 0.8~1.4
溶液濃度	mol/l	1.5~3.5
圧力	MPa	0.1~0.7
反応時間	h	3.5~4.5
灰の種類	—	石炭灰、製紙灰



写真-3 小型試験機

3.1.1 固液比の検討

固液比を 1:0.8~1.4 で変化させた場合のCECとの関係を図-2に示す。図より、同濃度であれば固液比が高くなるに従ってCECは高くなるのが分かる。しかし、固液比が 1:1.4 のケースでは試験機内の試料の固着が増加し、それ以上の固液比では脱水中に灰が塊となって実験途中で攪拌困難となった。これは、水ガラス等の副産物が多く生成されて灰同士が固着したと考えられる。したがって、適切な固液比は 1:1.0~1.2 であると考えられる。

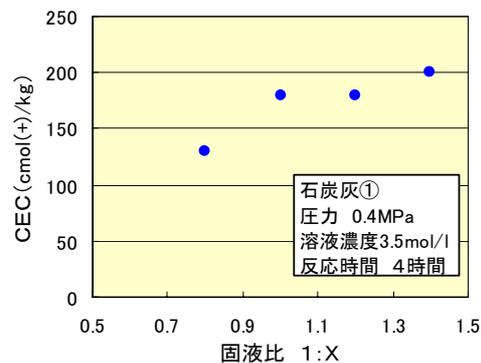


図-2 固液比と CEC

3.1.2 アルカリ溶液濃度の検討

水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 1.5~3.5mol/l で変化させた場合の CEC との関係を図-3に示す。図より、濃度に比例して CEC が高くなっていることがわかる。しかし、4.0mol/l のケースでは前述の固液比の高いケースと同様、脱水中に灰が塊となって実験途中で攪拌困難となった。そのため、アルカリ溶液の濃度は 3.5mol/l が適切であると考えられる。

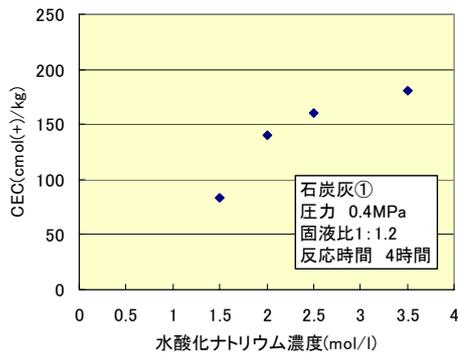


図-3 アルカリ溶液濃度とCEC

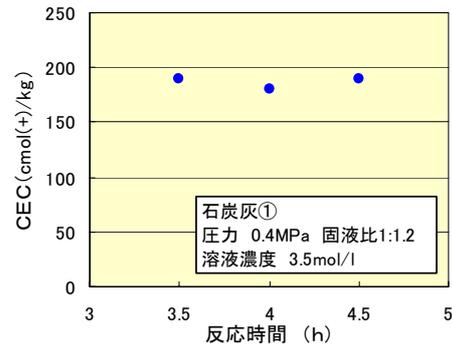


図-5 反応時間とCEC

3. 1. 3 圧力の検討

反応槽内の圧力は、基本条件を 0.4MPa とし、0.1～0.7MPa の範囲で実験を行った。圧力とCECの関係を図-4に示す。適切な圧力は灰の種類により違うことが分かったが、灰の種類に依らず 0.2～0.4MPa が望ましいと考えられる。

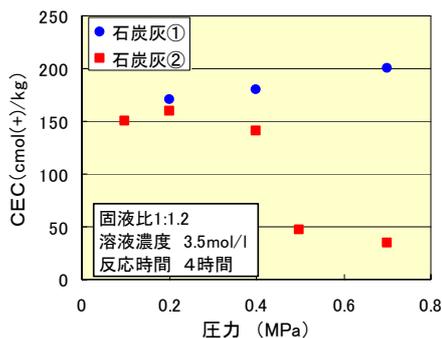


図-4 反応圧力とCEC

3. 1. 4 反応時間の検討

反応時間は、最少所要時間である3.5時間から4.5時間まで変化させて実験を行った。結果を図-5に示す。図より、反応時間による大きなCECの差は見られないため、所定圧力になった直後から脱水を開始し、製造時間を短くできることがわかった。

3. 1. 5 灰の種類の検討

原料とする灰の種類、すなわち成分の違う灰を用いて製造実験を行った結果を表-2に示す。結果として石灰灰の場合のケース1～3では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が高くなるに従ってCECが高くなっており、高品質のゼオライトを製造するためには $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は2.0以上(質量比)が望ましいと考えられる。しかし、ケース4のようにCaOを多く含む場合にはCECが低くなっている。これは、CaがSiと反応することによりゼオライト化を阻害したことが原因であると考えられる。

表-2 灰の成分および製造条件とCEC試験結果

ケース	灰の種類	成分				CEC cmol(+) / kg
		SiO_2 %	Al_2O_3 %	CaO %	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	
1	石灰灰①	63.0	31.7	1.5	1.99	180
2	石灰灰②	50.7	39.5	4.3	1.28	140
3	石灰灰③	45.0	42.6	5.3	1.06	72
4	石灰灰④	32.5	25.4	26.7	1.28	66
5	製紙灰①	38.4	25.3	19.1	1.52	49
6	製紙灰②	31.3	32.6	19.3	0.96	30
7	製紙灰③	48.6	25.2	13.8	1.93	190

3. 1. 6 適切な製造条件

以上より、適切な製造条件をまとめると固液比 1:1.0～1.2、アルカリ溶液(水酸化ナトリウム溶液)濃度 3.5mol/l、反応圧力0.2～0.4MPa、反応時間3.5時間であることがわかった。また、原料とする灰は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0$ 以上(質量比)でCaOの含有量が少ないものが望ましい。

3. 2 実証プラント概要

製作した実証プラントの全景を写真-4に、配置図を図-6に、各仕様を表-3に示す。実証プラントは1日に1t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つ。攪拌軸は写真-6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。また、写真-5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することで灰スラリーの漏泥を防止する構造になっている。

本システムでは1バッチあたり灰を最大 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。そして、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。最終的には水分を全て蒸発させ、乾燥した状態で試料を排出する。

3.3 人工ゼオライトの品質

表-4に製造した人工ゼオライトの試験内容、表-5に実証プラントで水酸化ナトリウム濃度 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人工ゼオライトの試験結果を示す。CECは 200cmol⁽⁺⁾/kg となり、小型機において同条件で製造した人工ゼオライトより高い値となった。また、表中に天然ゼオライトの数値も示したが、それとも遜色のない値であった。

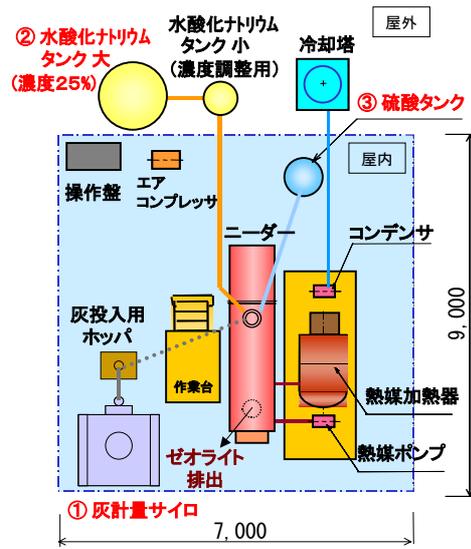


図-6 プラント配置図



写真-4 実証プラント全景

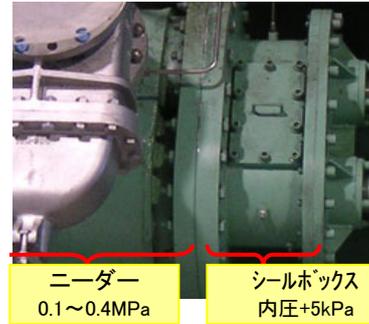


写真-5 漏泥防止対策

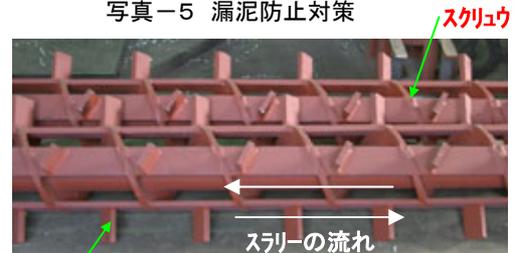


写真-6 攪拌軸

表-3 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
灰投入用ホツパ	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

写真-1、2に、ゼオライト化処理前後の電子顕微鏡写真を示す。写真から、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-7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、Na-P1型の人工ゼオラ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。また、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ことが確認された。

表-4 製造した人工ゼオライトの試験内容

試験内容	試験方法	目的
CEC試験 ²⁾	Schollenberger法	陽イオン交換能力
吸水率試験		吸水率
X線回折	JISK0131	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
粒子の密度試験	JISA1202	粒子の密度変化
電子顕微鏡撮影	—	形状
メチレンブルー吸着試験	JISK1226	物理吸着量

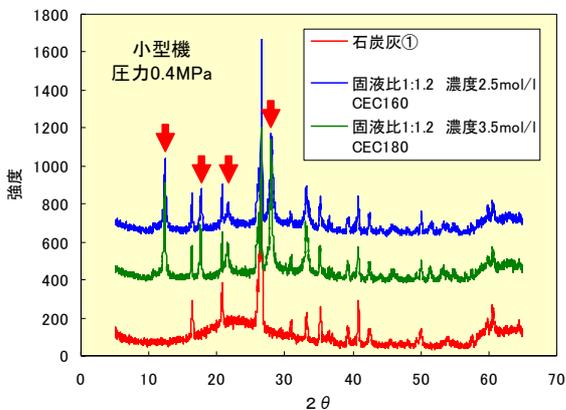


図-7 人工ゼオライト化前後のX線回折結果

表-5 実証プラントで製造した人工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	CEC cmol ⁽⁺⁾ /kg	粒子密度 g/cm ³	pH	電気伝導度 mS/m	メチレンブルー吸着量 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	Na-P1型	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	Na-P1型	圧力:0.4MPa
〃	200	2.69	12.1	11.0	4.9	Na-P1型	圧力:0.2MPa
天然ゼオライト	170	2.41	7.4	0.1	5.1	—	

4. 人工ゼオライトによる用途実験

4.1 概要

製造したゼオライトについて、大量な利用が可能である土木資材としての利用を検討するため、覆砂材や重金属吸着材、浄化材などとしての用途実験を行った。本文では、富栄養化底質覆砂実験、脱臭実験について述べる。

4.2 富栄養化底質覆砂実験

湖沼や閉鎖された海域において富栄養化した底質からの栄養塩類などの溶出対策として覆砂が行われるが、本実験では砂に人工ゼオライトを混合して覆砂し、栄養塩類の溶出抑制効果を確認した。実験フローを図-8、アンモニア性窒素(NH₄-N)濃度の経時変化を図-9に示す。

その結果、砂のみを5cm厚に覆砂したケースではアンモニア性窒素の水中への溶出が見られたが、人工ゼオライト混合砂(重量比5%)を5cm厚で覆砂したケースでは、42日経過後もアンモニア性窒素の溶出は見られなかった。このことから、人工ゼオライトを富栄養化した底質に対する覆砂材料として利用できることが明らかとなった。

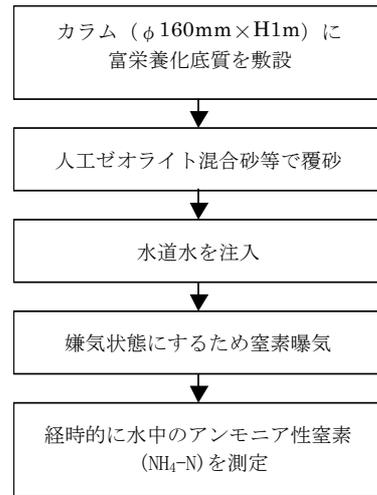


図-8 富栄養化底質覆砂実験フロー

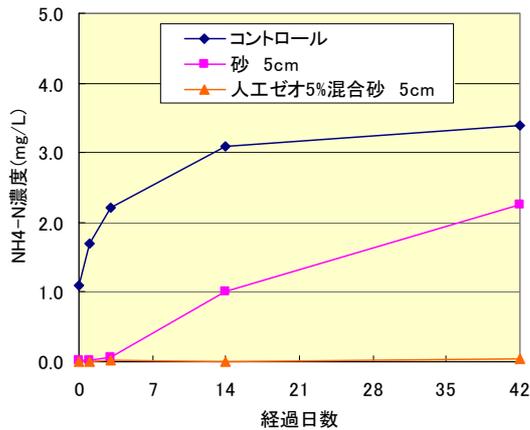


図-9 覆砂実験結果

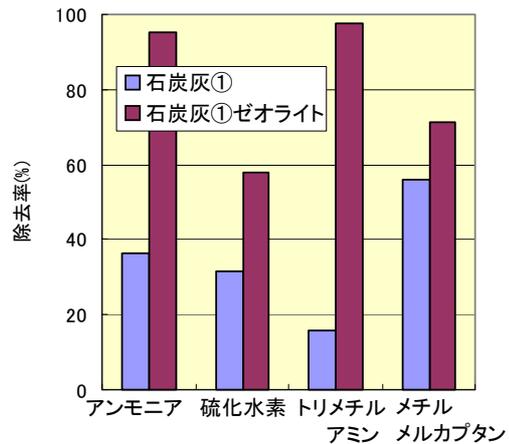


図-11 脱臭実験結果

4.3 脱臭実験

これまでに、人工ゼオライトの吸着効果を利用し、工場や家畜糞の悪臭を脱臭できることが確認されている³⁾。そこで、人工ゼオライトを充填したチューブ(φ6mm)を通して悪臭物質を吸引し、脱臭効果を確認した。実験装置を図-10に示す。悪臭物質としてはアンモニア、硫化水素、トリメチルアミン、メチルメルカプタンを用いた。また、比較のためにゼオライト化前の石炭灰でも同様の実験を行った。

結果を図-11に示す。実験に用いた4つの悪臭物質ともに、石炭灰および人工ゼオライトによる吸着が見られたが、いずれも人工ゼオライトの方が除去率は高く、ゼオライト化により吸着能力が向上していることがわかる。特にアンモニアとトリメチルアミンに対しては脱臭効果が高く、アンモニアでは11,000ppmと非常に高濃度な条件で95%以上除去(人工ゼオライト1gあたり約33,000ppmのアンモニアを吸着)する等、優れた脱臭効果が見られた。

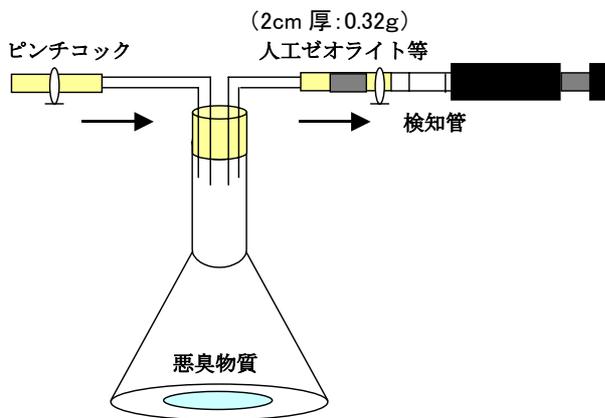


図-10 脱臭実験 実験装置

5. おわりに

加熱脱水式人工ゼオライト製造法により、天然ゼオライトと同程度以上の品質の人工ゼオライトを従来法よりも安価に製造できることが確認できた。また、製造した人工ゼオライトが覆砂材や脱臭材等として利用できることも確認された。

なお、本研究は平成15年度環境省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」の分野において助成を受けて行った。

謝辞

本研究を行うに当たり、財団法人エネルギー総合工学研究所の片山優久雄先生をはじめ、関係各位に多大なご指導、ご助言を頂きました。本紙面を借りて謝意を表します。

参考文献

- 1) 逸見彰男:無機系廃棄物の人工ゼオライト転換による有効利用、pp57、2003.
- 2) 土壤環境分析法編集委員会:土壤環境分析法、pp202~204、1997.
- 3) 逸見彰男:無機系廃棄物の人工ゼオライト転換による有効利用、pp144~160、2003.