

平成16年度 経済産業省委託
(社会基盤創成標準化調査)

人工ゼオライトの標準化に関する調査研究
成果報告書

平成17年3月

人工ゼオライトフォーラム

はじめに

この21世紀は環境問題の解決に取り組んでいかなければならないことは衆知の一致するところですが、このような状況下、大量に発生している石炭灰を中心にした焼却灰を有効利用する新素材「人工ゼオライト」が注目され、その健全な市場形成を目的として、平成14年度から「人工ゼオライトの標準化に関する調査研究」が開始されました。

今年度はその最終年度として、過去2年間にわたる調査研究成果及びその課題を踏まえて、またJIS化原案の提出に向けて、精力的に取り組んで参りました。その結果、消費者から最も標準化が求められる評価指標であるCEC(陽イオン交換容量)の試験方法を横並びで実証し、新たな試験方法を提案出来たことは大きな意義があります。

人工ゼオライトの標準化が実現した場合、ユーザーは情報が横並びに比較でき、安全・安心して、人工ゼオライトを活用できるようになり、その普及拡大に大いに役立つことが期待できます。

それから、初年度及び2年目は調査研究も比較的順調に進められてきましたが、3年目である最終年度は、その評価指標の一つであるCECの測定方法を議論し、その標準化案を作成するに際して、多くの分野の方々の参画により、議論が白熱しました。このように人工ゼオライトに携わっている灰の排出者、製造メーカー、ユーザー等が一同に会して、議論を深めた結果、様々な課題が表面化し、今後の普及拡大に向けての方向性が明確になってきたことは非常に意義深いことでありました。

今後はこの研究の成果を踏み台にして、更にステップアップした調査研究が行われ、人工ゼオライトの有効活用技術が拡大することにより、地球環境問題の解決に大きな役割を果たすことを期待します。

最後にこの報告書の作成に当たり、ご指導・支援を頂きました経済産業省及び中立の立場でこの委員会に参画して頂いた委員の皆様方に深く感謝を致すとともに、調査研究をされた「人工ゼオライトフォーラム」の委員の方々に厚く御礼を申し上げます。

平成17年3月

人工ゼオライト標準化委員会
委員長 前田 憲一

目 次

はじめに

1．研究の調査概要

- 1．1 調査研究の目的
- 1．2 調査研究の体制
- 1．3 調査研究のスケジュール
- 1．4 実施項目の内容
- 1．5 平成14年度の研究成果
- 1．6 平成15年度の研究成果
- 1．7 平成16年度の調査研究
- 1．8 委員会の活動状況

2．人工ゼオライトに関する標準化項目

- 2．1 人工ゼオライトの規格や仕様に関連する特性値
- 2．2 人工ゼオライトに係る特性値の測定方法
- 2．3 標準化項目の絞り込み

3．人工ゼオライトの陽イオン交換容量の測定方法

- 3．1 陽イオン交換容量（CEC）測定状況
- 3．2 測定計画
- 3．3 測定結果

4．国内の人工ゼオライトに関する動向調査

- 4．1 石炭灰による人工ゼオライト
- 4．2 アルミ系廃棄物及び廃ガラス瓶による人工ゼオライト
- 4．3 製紙スラッジを原料とした人工ゼオライト
- 4．4 鋳物廃砂を原料とする人工ゼオライト
- 4．5 早稲田大学循環型環境技術研究センターおよび研究会
- 4．6 人工ゼオライト普及活動
- 4．7 人工ゼオライト用途開発

5．海外の人工ゼオライトに関する動向調査

- 5．1 海外に向けた人工ゼオライト普及活動
- 5．2 文献調査

6 . 調査結果のまとめ

6 . 1 これまでの調査研究

6 . 2 本年度の調査研究

6 . 3 今後の課題

1 . 研究の調査概要

1 . 1 調査研究の目的

近年、循環型社会構築の観点から石炭灰、アルミドロス残灰、製紙スラッジ焼却灰の処理が問題となっている。このような状況において、これらを克服するいくつかの技術提案がなされており、その中で、新技術として注目を浴びているのが人工ゼオライトである。これらの原料を高温でアルカリ処理することにより、比較的容易にゼオライトへ転換することができる人工ゼオライトは、近年、吸着機能やイオン交換機能を有するポテンシャルの高い資源として脚光を浴び、商業化が急がれている。しかし、原料や製造方法によって、生成された人工ゼオライトの品質や物性が異なることや、評価試験方法が統一されていないこと、原料や製造工程由来の不純物に関する情報が少ないことなどが、市場供給の障害となっている。したがって、これらの課題を解決し、その市場の拡大を図るため、人工ゼオライトの標準化を進めることを目的とする。

1 . 2 調査研究の体制

本研究の実施体制は下記の通りとする。人工ゼオライトフォーラム内に標準化委員会を設置し、調査を円滑に進めるために、ワーキンググループを設けている。

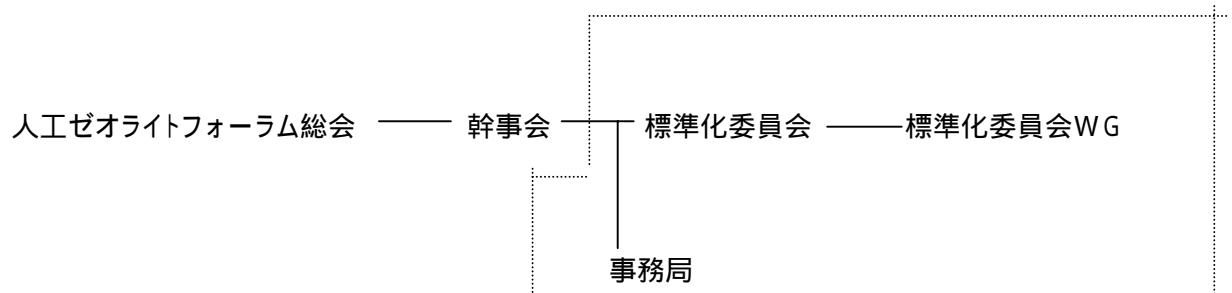


図 1.1 標準化委員会組織構成

また、委員会及びWGの構成は以下の通りである（委員名は順不同、敬称略）。

表 1.1 標準化委員会構成委員

担 当	氏 名	所 属	区 分
委員長	前田 憲一	前田建設工業(株)	生産
委員	逸見 彰男	愛媛大学 農学部	中立
委員	玉井 元治	近畿大学 理工学部	中立
委員	山崎 淳司	早稲田大学 理工学部	中立
委員	岩永 明男	経済産業省 標準課	中立
委員	眞鍋 隆	経済産業省 化学課	中立
委員	木戸 辰雄	(財)日本規格協会	中立
委員	原 一夫	(財)石炭利用総合センター	中立
委員	亀山 豊	国土交通省 関東地方整備局	使用
委員	有村 恒夫	日本道路公団	使用
委員	猪股 敏郎	(財)日本土壌協会	使用
委員	山本 徹	愛媛県工業技術センター	生産
委員	江藤 正継	日特建設(株)	使用
委員	富樫 豊明	(株)本間組	使用
委員	小林 弘	開発コンクリート(株)	使用
委員	長谷 俊和	三谷商事(株)	使用
委員	前川以知郎	太洋マシナリー(株)	生産
委員	虎谷 健司	中部電力(株)	生産
委員	高橋 守男	東京電力(株)	生産
委員	春名 淳介	(有)大誠技研	生産
委員	阿部 敏之	前田建設工業(株)	生産
委員	小平 洋一	(株)ASAMAケミカル	生産
オブザーバー	別所 宏忠	資源エネルギー庁 石炭課	中立
事務局	長谷川一男	(財)産業創造研究所	
事務局	歌津 洋一	前田建設工業(株)	

表 1.2 ワーキンググループ構成委員

担 当	氏 名	所 属	区 分
主査	阿部 敏之	前田建設工業(株)	生産
副査	前川以知郎	太洋マシナリー(株)	生産
委員	江藤 正継	日特建設(株)	使用
委員	富樫 豊明	(株)本間組	使用
委員	小林 弘	開発コンクリート(株)	使用
委員	塩田 耕司	五洋建設(株)	使用
委員	武田 耕造	三信建設工業(株)	使用
委員	長谷川 源	五十嵐建設工業(株)	使用
委員	張 日紅	和光コンクリート工業(株)	使用
委員	虎谷 健司	中部電力(株)	生産
委員	高橋 守男	東京電力(株)	生産
委員	松本 弘	九州電力(株)	生産
委員	小平 洋一	(株)ASAAMAケミカル	生産
委員	中岡 康人	木村化工機(株)	生産
委員	川越 康市	アサヒセイレン(株)	生産
委員	森川 隆	(社)愛媛県紙パルプ工業会	生産
事務局	長谷川一男	(財)産業創造研究所	
事務局	歌津 洋一	前田建設工業(株)	

1.3 調査研究のスケジュール

調査研究のスケジュールは以下の通りである。16年度は3カ年の最終年に当たる。

表 1.3 調査研究のスケジュール

実施項目	H14年度 Key item	H15年度 Key item	H16年度 Key item
(1) 国内外の人工ゼオライトに関する利用実態調査	人工ゼオライトに関する利用実態調査と試験方法の調査を行う。主な調査は以下の通り。	14年度の調査実績をもとに以下の調査検討を行っている。	14・15年度の調査検討をもとに、JIS原案に関する検討を実施しJIS原案を作成する。
(2) 試験方法の調査	原料	標準化項目の検討 評価試験方法の検証 海外の動向調査	標準化項目の検討
(3) 標準化項目の検討	製造技術 製品利用 試験方法 関連団体の動向		JIS原案に関する検討 (評価試験方法および製品規格) 海外の製品及び標準化の調査
(4) JIS原案に関する検討			

1.4 実施項目の内容

人工ゼオライト製品が石炭灰、アルミドロス残灰、製紙スラッジ焼却灰等のリサイクル品としての健全な市場を形成するために、製造者、使用者、学識経験者等からなる委員会を設置し、人工ゼオライトの標準化に関して、以下の調査研究を行う。

(1) 国内外の人工ゼオライトに関する利用実態調査

人工ゼオライトの位置づけや製造方法・利用実態等について調査を行う。

(2) 試験方法の調査

天然及び合成ゼオライトに関する試験方法の調査や類似規格の調査を行う。

(3) 標準化項目の検討

人工ゼオライトに適した品質項目の選定を行い、基礎評価試験とその検証を行う。

(4) J I S 原案に関する検討

基礎評価試験と検証結果について分析及び整理を行い、評価試験方法の J I S 原案を作成する。

製品規格の J I S 原案作成に向けて調査を行う。

1.5 平成14年度の研究成果

平成14年度は人工ゼオライトに関して、主に原料、製造技術、製品利用、試験方法及び関連団体の動向について調査した。調査結果の要点は以下の通りである。

(1) 原料

原料である各種無機残さの成分の組成・含有量のバラツキ等により、製造された人工ゼオライトの品質に変動が生じる。

1) 石炭灰

- ・ S i 成分、 A l 成分の含有量、含有比率の変動

炭種によるバラツキ、ボイラ燃焼条件によるバラツキ

2) 製紙焼却灰 (P S 灰)

- ・ S i 成分の不足
- ・ 高含有 C a 成分による反応阻害

3) アルミドロス

- ・ S i 成分添加が必要 (高品質化が可能)

4) その他 (鋳物廃砂、真珠岩等)

- ・ S i 成分添加が必要

人工ゼオライト製品の品質区分の設定は、製造者、使用者双方から求められるものと考えられる。原材料、製造費用の違いや用途別に求められる品質特性などにも配慮した製品区分を設定し、実用に即した製品規格を決定するための取り組みが要求される。

(2) 製造技術

各製造プラントメーカーが採用する技術にはそれぞれ特徴もあるが、基本的な製造システムは既に確立されている。以下のような品質安定を考慮した製造工程における検査手法の確立が必要である。

- ・ 検査項目
- ・ 検査方式
- ・ 検査のタイミング (工程内 or 出荷前)
- ・ 検査対象 (全量 or 抜き取り)

(3) 製品利用

人工ゼオライトが持つ特異な機能を利用する多くの製品が開発されているが、現状では、一つの商品で多量に消費されるものは特にないようである。現在、人工ゼオライト製品の市場拡大の障害となっている要因は以下のとおりである。

- ・高コスト（類似製品との比較において）
- ・標準化の遅れ（品質、検査項目・方法）

標準化の推進により、大量消費分野における需要が顕在化され、生産量の拡大に伴い、コストが抑制され、製品の普及が促進されると予測される。

(4) 試験方法

本調査で、天然ゼオライト及び合成ゼオライトの試験項目や測定方法および類似製品の規格について報告された。人工ゼオライトにおいても、統一された試験項目および試験方法の決定が急がれる。例えば、陽イオン交換容量の測定方法において、どの方法を採用するのか、何を指標イオンに採用するのかなどによって測定値に差が生じ、製造者や使用者がその試験方法を十分に理解していないことによる問題も生じている。また、人工ゼオライトは原材料や用途により要求される項目も当然異なる。今後、人工ゼオライトが各産業において、さらに利用されるためにも、検査に要する時間や費用も考慮した、人工ゼオライト製品に係わる検査項目および試験方法の決定が急がれる。

(5) 関連団体の動向

国内には、天然ゼオライト業者で組織される「ゼオライト工業会」と、合成ゼオライト、特に洗剤用ビルダーのメーカーで構成される「ゼオライト懇話会」がある。これらのゼオライトにおいては、それぞれに特殊な事情があり、現在のところ統一した規格や検査項目は制定されていない。今後、人工ゼオライト製品がそれら各ゼオライトの関連商品と市場で競合することも予想されるので、人工ゼオライトの標準化に際しては、各団体の構成メンバーとの情報交換やこれまでに蓄積された知見の吸収が必要である。

一方、学界では、主として合成ゼオライト研究者によって組織される「ゼオライト学会」があり、日本学術振興会の分科会として、鉱物学研究者により構成される「鉱物新活用第111委員会」がある。また、粘土鉱物としての見地から各種ゼオライトを研究対象とする「粘土学会」や「土壌肥料学会」があり、これら学界有識者の意見も積極的に取り入れる必要がある。

(6) 今後の取り組み

調査結果からから、本委員会における、今後の取り組みを以下に整理する。

表 1.4 今後の取り組み

課 題	着 眼 点	具 体 的 な 取 り 組 み
原材料と製品の品質の関係	化学成分 物理的性状 品質特性 製品規格	・原料とゼオライト転換率の相関性の調査 ・類似製品の規格に関する調査
製造工程とその検査方法の確立	検査時期 検査方法 検査方式	・製造工程と製品品質の関係調査 ・類似規格の調査
製品区分を含む規格が必要	品質特性 試験項目	・製品区分に関する調査 ・用途別の要求品質特性の調査
製品を保証するための品質特性と その試験項目	精度 時間	・機能と品質特性の関係調査 ・類似規格の調査
安価で容易な試験方法の確立	試験方法 試験検査コスト	・人工ゼオライトに適した試験方法を検討 ・現在の試験方法に対する調査、検討

1.6 平成15年度の研究成果

平成15年度は、人工ゼオライトの規格や仕様に関する特性値について、利用状況や類似製品により調査整理し、実際に市場に供給されていた人工ゼオライトを用いて、基礎的な特性値を測定した。その調査（測定）結果の要点は以下の通りである。

(1) 人工ゼオライトの標準化項目の検討

既往の利用状況や類似品から製品として確認すべき品質項目は、次の通り整理された。

原料による分類 化学組成 鉍物組成 ゼオライト化率 陽イオン交換容量
吸着量・吸水量・吸油量 比表面積 触媒機能 残アルカリ量 その他の特性
値(2.1「人工ゼオライトの規格や仕様に関連する特性値」参照)

(2) 人工ゼオライトの現状品質と評価試験方法の検討

市場に供給されていた人工ゼオライトに関して、基礎的な特性値の測定結果の要点は以下の通りである。

×線回折によるゼオライト種の同定

物質そのものを評価している項目が鉍物特性、化学組成になるが、あくまでゼオライ

トとして評価するとなると、X線回折によるゼオライト種の同定は重要であり、平成15年度に測定したサンプルはすべてNa-P1が生成されていることがわかった。セミマイクロ Schollenberger 法による陽イオン交換容量とX線ピーク強度の関係も相関がみられ、人工ゼオライトを評価する一つの指標になりうる。また、X線回折のデータより人工ゼオライト中のゼオライト量を評価することなど今後整理する必要がある。

陽イオン交換容量 (CEC)

ゼオライトの特徴的な性能である陽イオン交換容量 (CEC) について、今回はその測定方法に着目している。3種類の抽出方法とインデックスイオンの違いについて測定を実施したが、各測定方法のポイントを整理すると表1.5の通りである。交換するインデックスイオンとしてセミマイクロ Schollenberger 法で標準的に用いられるアンモニウムイオンで実施した。セミマイクロ Schollenberger 法と農大土壌研式振とう抽出法は一部のサンプルを除きほぼ同等の数値が得られている。SPAD法については、アンモニウムイオンの測定方法が異なるので一概に言えないが各サンプルの差異は同じような傾向が見られた。その数値の差異が抽出方法の問題なのかアンモニウムイオンの測定方法に起因するのかについては特定できていない。

表 1.5 陽イオン交換容量測定 (抽出) 方法

測定法	抽出方法	備考
セミマイクロSchollenberger法	浸透管による点滴法	時間がかかる
農大土壌研式振とう抽出法	振とう抽出法	振とう回数が多くなると手間がかかる
SPAD分析法	攪拌抽出法	労力、時間、熟練度を解消

交換する陽イオン種を変えた測定では、顕著な差があらわれた。インデックスイオンにカリウムイオンやカルシウムイオンを用いるとCECが高くなる傾向があり、特に後者の場合は、サンプルによって極端に高い数値が得られた。X線回折データで人工ゼオライト以外の生成物 (C-S-H) の生成がみられないサンプルは、インデックスイオン種の違いによる測定結果の差異は見られず、C-S-H の生成が顕著なアルミ系およびP S 灰系のサンプルでその差異が大きいことから、C-S-H が影響している可能性が示唆された。C-S-H に特異なイオン交換測定があるのか調査してみる必要があるが、人工ゼオライトのゼオライト部分の陽イオン交換特性を測定するのであれば、陽イオン交換容量測定に使用するインデックスイオンは他のゼオライトや土壌の分野で使用されているアンモニウムイオンが妥当であると判断している。

イオン交換効率

今回のイオン交換効率の計算は以下の方法で計算した。

- (a) 人工ゼオライト中の総Naと総Kの減少量から算出。
- (b) 人工ゼオライト中の交換性陽イオンNaとKの減少量から算出。
- (c) 人工ゼオライト中の総交換性陽イオン中のCaイオン量で計算。

((a) (b) についてはイオン交換前の交換性陽イオンを 1 0 0 % Na と仮定して陽イオン交換容量から計算)

(b) と (c) はほぼ同等のイオン交換率になっているが (a) での計算結果はかなり低くなった。人工ゼオライト内に存在する交換性、水溶性以外の Na、K、Ca をイオン交換効率の計算に考慮するかどうか整理する必要がある。また (c) の計算方法では、実際には交換性かどうかわからない Ca が交換性陽イオンの数値に含まれている可能性が考えられる。

比表面積とメチレンブルー吸着量について

比表面積とメチレンブルー吸着量は吸着特性の指標として実施した。まず比表面積では、石炭灰でみると原料の石炭灰のそれを測定していないので正確な数字ではないが、石炭灰ハンドブックに記載されているフライアッシュの比表面積からすると数十倍になっており、ゼオライト化することで比表面積が増大したと考えられる。しかしながら、X線ピーク強度とはあまり相関がみられず、また、フライアッシュのようなメチレンブルー吸着量との相関もみられない。また、メチレンブルー吸着量は、陽イオン交換容量を想定できる指標になりうるかと予想したが、顕著な相関は得られなかった。

電気伝導度や水溶性塩素濃度、安全性

電気伝導度、水溶性塩素濃度の測定は、サンプルによりに随分差があった。製造方法が異なるので一概に言えないが、過剰に付着しているイオンが影響すると考えられ、製造過程の洗浄程度によるものと考えられた。今回は安全性という視点で土壤汚染に関する重金属の溶出試験を実施した。一部のサンプル、項目において、基準値を若干上回る場所がみられたものの、ほとんどのサンプル、項目で基準値を満足していた。このデータは適用範囲も限られており、今後は利用目的をにらみながら、測定項目や測定方法、基準等のあり方について整理する必要がある。

(3) 海外の人工ゼオライトに関する調査

ゼオライトの市場動向

天然ゼオライトの全世界での生産量は、2000年に400万トンとされ、地域別ではその6割強が中国である。用途では建設資材として約65%、農業分野で約20%であり、国内と異なり建設資材に多く利用されている。一方合成ゼオライトの生産量は、約136万トんで、国内と同様その90%が洗剤のビルダー向けである。触媒用、吸着・分離用(モレキュラーシーブ)の分野での研究開発が望まれ、今後消費量が増加すると予想されている。

文献調査

フライアッシュからのゼオライト転換についての研究は、世界各国の研究者により取り組まれているが、我が国における人工ゼオライト製品のように商品化され、市場で消費されている例は見あたらない。

関連団体

- ・ International Zeolite Association
- ・ International Committee on Natural Zeolites
- ・ Association of Detergent Zeolite Producers
- ・ Association of Zeolite Adsorbents

(4) 今後の課題

調査結果のまとめから、今後の課題や検討事項は以下のようになる。

人工ゼオライトの重要な特性値である陽イオン交換容量測定について、交換させる陽イオンとして NH_4^+ を使用すべきとし、今後抽出方法についてセミマイクロ Schollenberger 法、農大土壌研式振とう抽出法および SPAD 分析法について整理し、さらに再現性の確認を実施した上で、より簡便な人工ゼオライトの陽イオン交換容量の測定方法を規定する必要がある。

イオン交換効率を3つの測定法で検討したが、それぞれに問題点があり、さらにデータの検証を行い人工ゼオライトのイオン交換率の最適な算出方法を規定する必要がある。

電気伝導度や水溶性塩素濃度に関して、規格値（上限値）の設定についての検討が必要である。

人工ゼオライト中のゼオライト以外の生成物（未反応物）の評価および位置づけの検討が必要である。

以上のことを踏まえて人工ゼオライトの定義および包括的な品質管理の必要性について整理していくべきである。

課題と具体的な取り組みを整理すると表 1.6 のようになる。

表 1.6 課題解決のための取り組み

課題	着眼点	具体的な取り組み
陽イオン交換容量の試験方法	再現性（精度） 容易性	3つの測定法について再現性（精度）や容易性について確認し、試験方法を取りまとめる。
イオン交換効率の測定方法	数値の捉え方	評価方法について再検証を実施する。
その他の試験方法	試験項目	人工ゼオライトの必須評価項目を整理し、試験方法の取りまとめを行う。

1.7 平成16年度の調査研究

平成16年度の調査研究は、前述の平成15年度の実績に基づいて実施した。

表 1.7 16年度の調査研究のスケジュール

実施項目	平成16年									平成17年		
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
(1) 標準化項目の検討、積み残し試験実施						→						
(2) JIS原案検討												→
(3) 製品規格に関する調査												→
(4) 海外の製品及び標準化の調査									→			

(1) 標準化項目の検討（継続）

表 1.6 に示すように、評価試験方法について再確認と積み残しの検証を行う。特に、再現性（精度）や容易性について確認する。

(2) JIS原案に関する検討

これまでの調査・検証の分析及び整理を行い評価試験方法のJIS原案を作成する。

(3) 国内の人工ゼオライトに関する調査

国内における人工ゼオライトの動向調査を行う。

(4) 海外の人工ゼオライトに関する調査

海外における人工ゼオライトの動向調査を行う。

国際標準化へ向けては、平成16年度の調査結果を受けて、製品規格の制定を目指し、その後、国際標準化へのアプローチを検討する。

1.8 委員会の活動状況

委員会の活動状況は以下の通りである。

平成16年	5月14日	第1回WG	(財)産業創造研究所
平成16年	6月25日	第2回WG	(財)産業創造研究所
平成16年	6月25日	第1回委員会	(財)産業創造研究所
平成16年	8月4日	第3回WG	(財)産業創造研究所
平成16年	9月1日	第4回WG	(財)産業創造研究所
平成16年	11月16日	第5回WG	(財)産業創造研究所
平成16年	12月3日	第1回編集WG	(財)産業創造研究所
平成17年	2月18日	第2回編集WG	(財)産業創造研究所
平成17年	3月3日	第6回WG	(財)産業創造研究所
平成17年	3月18日	第2回委員会	(財)産業創造研究所