

4. 国内の人工ゼオライトに関する動向調査

ここでは、国内の人工ゼオライトに関する最新の動向について述べる。
現在、人工ゼオライトの製造プラントは、本プラントで3ヶ所、実験プラントで5ヶ所が稼動しており、それぞれの内容を紹介する。

4.1 石炭灰による人工ゼオライト

(1) 前田建設工業(株)

写真4.1に前田建設工業(株)の人工ゼオライトプラントを示す。このプラントは平成15年4月より稼動しており、年間の生産能力は3,000tである。



写真4.1 プラント全景

製造フローは図4.1のように原料の調合から製品の袋詰めまで連続的に処理できるシステムである。

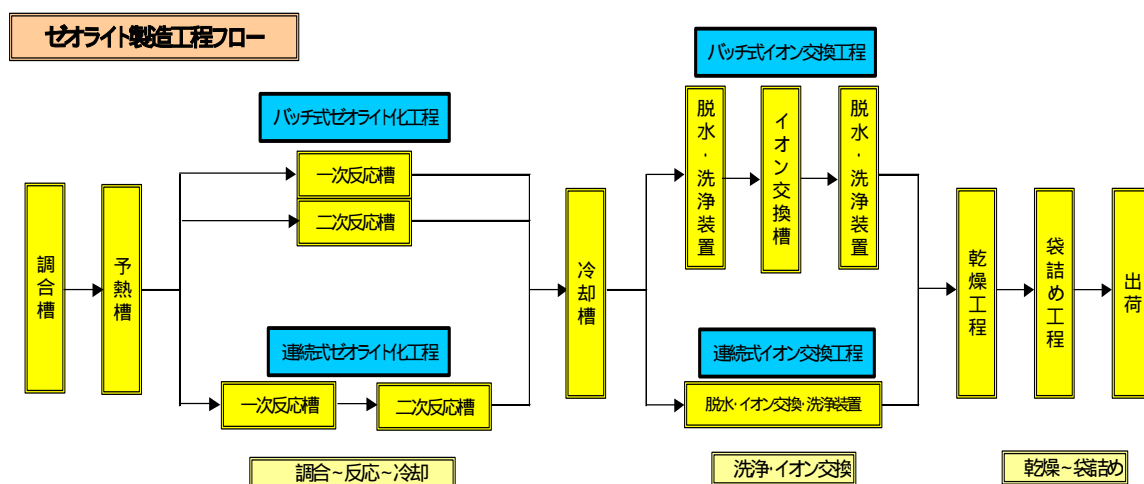


図4.1 人工ゼオライト製造フロー(連続式)

このプラントは生産量や生産体制、そして製品品質に応じてバッチ式プロセスを選択できる仕様となっている。例えば、図 4.1 に示す一次反応槽と二次反応槽をそれぞれ独立使用することで、バッチ式連続運転も可能となる。つまり、「予熱槽 一次反応槽 冷却槽」と、「予熱槽 二次反応槽 冷却槽」の平行運転を交互に行うことが可能である。これまでの製造はバッチ式反応で行われてきており、特に合成ゼオライトの場合、反応時間が製品の品質に大きく影響するため、バッチ式で生産する方法が一般的とされている。しかし、「石炭灰を原料としたゼオライト化反応」は一次不可逆反応であり、所定の反応時間を確保すれば、反応時間の大小で品質は大きく変化しない。このため、このプラントでは、連続式多層型反応方式を採用することで、バッチ式反応の非効率性を改善し、生産コストの削減に結びつけている。イオン交換工程にも、合成ゼオライトと同様に連続式イオン交換方式とバッチ式イオン交換方式がある。連続式は、バッチ式に比べてイオン交換液量や洗浄水量が少なく、処理量が多くなるため効率的である。様々なイオン種に交換することも可能で、イオン種の交換率や製品の pH 調整も目的に応じて調整できる。高置換率製品を製造する場合は、バッチ式のイオン交換槽を設けることで、高品質製品が製造可能な設備となる。(写真 4.2)

このプラントで現在製造している製品の種類は4種類である。ゼオライト種は Na-P1 で、担持イオンの種類ごとに、 Na-type、 Ca-type、 Fe-type (A)、 Fe-type(B)があり、土壌改良分野に 及び 、コンクリート二次製品分野に 及び 、ガス吸着や廃水浄化関係には個々の用途に効果的な製品がそれぞれ利用されている。



写真 4.2 脱水・洗浄装置

(2) 九州電力(株)

九州電力株のプラントを写真 4.3・4 に示す。このプラントは、長崎県の松浦発電所構内に設置されており、平成 16 年 8 月から稼働している。年間の生産能力は 2,000 t で、現在 Ca 型を製造しているが、平成 17 年度から Na 型・Fe 型も製造販売する予定である。

人工ゼオライトの原料は、この発電所から出てくる石炭灰をジェットトラックにて人工ゼオライト製造設備に搬送し、使用している。

反応器は、原料灰に対するアルカリ水溶液の比率を低い状態で製造することを可能とするために横置型を採用している。また、反応器にはゼオライト化促進のため、マイクロ波照射設備(5kW×12 基)を設置し、石炭灰とアルカリ水溶液のスラリーを蒸気で昇温させた後にマイクロ波照射による製造が可能な設備となっている。

反応器で生成されたゼオライトスラリーの仕上り工程については、脱液、酸洗浄、転換の各工程を、槽と脱水機の構成で区分される。転換槽では、Ca イオンなどの陽イオンとの交換を行う。

製品の乾燥については、電気加熱による気流式乾燥機(乾燥能力 0.3t/h)にて乾燥を行い、人工ゼオライト製品は、フレコンバックやクラフト袋に詰め出荷する。

人工ゼオライトの製造工程を図 4.2 に示す。



写真 4.3 プラント全景



写真 4.4 反応機

原料サイロ(30m³)

反応機(10m³)

洗浄槽(15m³)

脱水機

酸洗浄槽(10m³)

脱水機

転換槽(10m³)

脱水機

乾燥機

袋詰め機

出荷

図.4.2 製造フロー

(3) 中部電力(株)

写真 4.5 は中部電力(株)の人工ゼオライトプラントを示す。このプラントは中部電力(株)碧南火力発電所(合計出力: 410 万 kW)内に建設され、年間の生産最大能力が 3,000t であり、平成 16 年 10 月から本格的に製造・販売を開始した。商品名シーキュラス(Circulash 商標登録中)は「循環する(Circulate)」と「灰(Ash)」との造語であり、図 4.3 はそのシーキュラスのロゴマークである。また、製造フローを図 4.4 に示す。反応はバッチ式を採用している。



写真 4.5 プラント全景



図 4.3 シーキュラスのロゴマーク

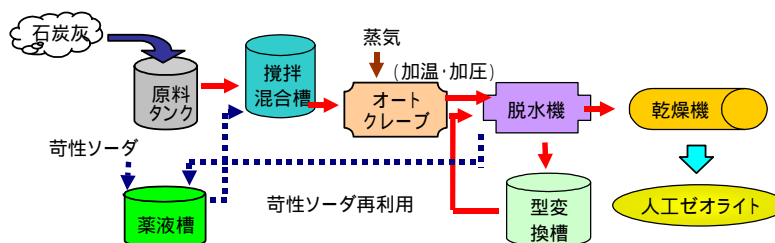


図 4.4 製造フロー

(4) 五洋建設(株)

本技術は、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、反応終了時には乾燥した状態で人工ゼオライトが製造できるものである。

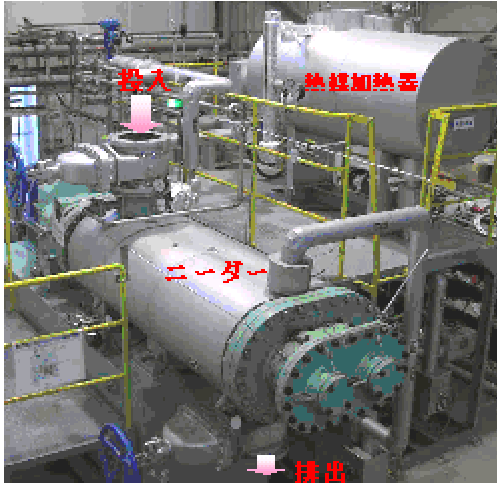


写真 4.6 実証プラント

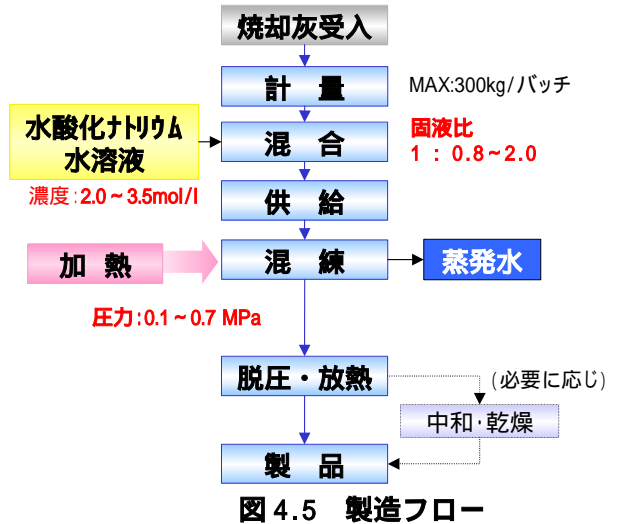


図 4.5 製造フロー

人工ゼオライトの実証プラントの全景を写真 4.6 に示す。このプラントは、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。攪拌は横型二軸の攪拌翼により行う。

人工ゼオライトの製造フローを図 4.5 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。

4.2 アルミ系廃棄物及び廃ガラス瓶によるゼオライト((株)ASAMA ケミカル)

アルミスクラップを溶解し再度製品として仕上げる際に、アルミドロストと呼ばれる廃ガス因子を含んだ廃棄物が発生する。現在、このアルミドロストは骨材やセメント混入材料としてのリサイクル用途が存在するが、それらも全発生量を補えずにいる。このアルミドロストに対し有効な再利用用途開発がアルミ業界における大きな責務となっている。

(1) 研究開発の概要

アルミドロストは様々な不純物を含み、その中には雨水と反応しアンモニア等有害ガスを発するものもある。その一方でアルミニウム源を豊富に蓄えている有効な資源といえる。ここに着目し、同じく廃棄物として扱われている廃飲料瓶破碎ガラスパウダーと組み合わせることで機能性材料「ゼオライト」として再生する実験を開始した。ラボレベルから試験はスタートし、最終的には300L反応装置を中心に据えたミニプラントによる工業的な大量生産のシミュレートまで完了し、アルミドロストのゼオライト転換による有効活用というソフトウェア確立を終えた。



写真 4.7 試験反応機

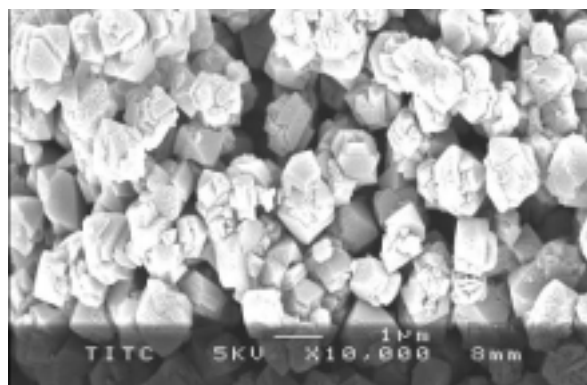


写真 4.8 ゼオライトの電子顕微鏡写真
(×10,000)

(2) 研究開発成果

前項でもふれたとおり、アルミドロストは様々な不純物、特に発ガス因子を含むことから再利用用途にも限界があり、また廃棄の際にも特別管理物として多額の費用を要する。

本研究においては、ゼオライト生成反応を以って、アルミドロストの脱ガスと有効資材への転換という2つの命題を同時にクリアしている。こうして生まれたゼオライトは一般的にゼオライトに要求される「吸着機能」「イオン交換機能」において天然採掘品を大きく上回るスペックを有しており、溶出試験においても有害物質は検出されないことから幅広い分野での利用が期待される。またこのゼオライトを加工し付加価値を持たせたものやウィークポイントを補ったもの、原料としてアルミドロスト以外のアルミ系廃棄物を使用することで比表面積 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ というスペックを有するもの等、ユーザーの様々な要求に応える準備もなされている。

4.3 製紙スラッジを原料とした人工ゼオライト（（社）愛媛県紙パルプ工業会）

国内の製紙産業は、紙・パルプ製品出荷額ベースで、7兆1,520億円（2002、日本製紙連合会調べ）また、紙・板紙部門の生産では、アメリカ、中国に次ぐ第3位の生産国となっている。これら産業活動に伴い大量の産業廃棄物が発生し、特に、製紙排水処理工程から発生する製紙スラッジ量は、国内で約400万トン/年、一部は再利用されているものの、大半は焼却・埋め立て処分（産業廃棄物処理費7千円/t）をされ、早急な再資源化対策が強く望まれている。

このような背景を受けて、平成15年から16年にかけて、国内の代表的な紙産地である愛媛（製紙スラッジ量100万トン/年）と静岡（製紙スラッジ量100万トン/年）が共同で産学官からなる広域の地域新生コンソーシアム事業（研究開発費1.1億円）に取り組んでいる。平成15年度は製紙スラッジの人工ゼオライト化技術にメドをつけ、平成16年4月には、愛媛県四国中央市に、1,000kg/年の小型プラントを建設した。現在、各種ユーザに対応した製品提供を図るため、比較的まとまった量の消費が見込まれる建築や道路資材などへの提供素材としての試作品の製作や将来の実機プラント導入を踏まえたプラントデータの収集などに取り組んでいる。

（1）原料となる製紙スラッジ灰について

原料となる製紙スラッジについては、過去の経緯より、ダイオキシンやPCB対策の関係から800度以上で高温焼却処理され、完全に無害化された製紙スラッジ焼却灰が人工ゼオライト原料の出発物質となる。

化学物質の組成としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO の5元素を主たる構成成分とする。

一方、製紙スラッジ焼却灰の鉱物組成としては、カオリナイト、タルク、カルサイト等が主たる鉱物である。

表4.1 製紙スラッジ灰の鉱物組成

Sample	サンプル1	サンプル2
SiO_2	36.08	35.97
TiO_2	1.24	1.22
Al_2O_3	26.75	26.42
Fe_2O_3	0.44	0.41
MnO	0	0
MgO	7.55	7.51
CaO	25.34	25.97
Na_2O	0.1	0.11
K_2O	0.14	0.14
total	98.23	98.28
Si/Al	1.15	1.15

(2) 人工ゼオライトプラント施設

人工ゼオライトのプラントは、生産コストの低減化を図る観点から、大気圧タイプのバッチ方式で稼働するプラントシステムとなっている。製紙スラッジから人工ゼオライトを製造する場合の留意点は、石炭灰と大きく異なる成分組成として、CaO を 20～30% 含有していることである。この CaO は、ゼオライト化反応に際して SiO₂ と反応してゲーレンナイト鉱物を生成し、SiO₂ がゼオライト結晶化する妨害因子としてはたらくことが判明している。この CaO の影響を押さえるため、予め CaO がゲーレンナイト鉱物に固定化されるために必要な SiO₂ 量を勘案し、これを超える過剰の SiO₂ (水ガラス) を供給して人工ゼオライトを合成している。

(3) 生成人工ゼオライト

ユーザーニーズに合わせ、Na タイプ、Ca タイプ、Fe タイプ、NH₄ タイプ人工ゼオライトいずれのタイプも生産可能で、商品の目標 C E C は、200cmol/kg 以上、人工ゼオライト中のゼオライト含有量は、30～50% においている。

生成できるゼオライト種は、Na - P 1、A 型、フォージャサイト等が可能である。



写真 4.9 小型プラント

4.4 鋳物廃砂を原料とする人工ゼオライト（永井機械鋳造（株））

埼玉県川口地区は、国内有数の鋳鉄鋳物の産地であり、映画『キューポラのある街』の舞台にもなっている。鋳物の生産量は年間 15 万トンで、それらの鋳物を作る際には、鋳型に珪砂を使用する。この鋳物砂は鋳造後に回収して、再利用するが、使えなくなった砂は廃砂として処分されている。その処理量は、川口地区だけでも年間約 4 万トンを超えている。埼玉県では埋め立て処分ができなくなったこともあって、川口地区でも循環型社会への転換を目指す取り組みが本格化しているが、事業化しているものは少ない。特に地元の鋳物メーカー数社が、廃砂を高機能工業材料としてリサイクルすることにより、マイナス要因をプラスに昇華させるということに取り組み、様々な利用法について研究調査を続けてきた。その中で、平成 11 年に、鋳物廃砂の主成分であるケイ素と、アルミサッシ工場から排出されるスラッジ中のアルミを組み合わせ、ゼオライトを製造する技術の開発に成功した。その後、経済産業省の研究開発事業により、実証設備を導入し製品の用途開発を行い、埼玉大学、埼玉県工業技術センター等からの協力を得て、高純度のゼオライト製造方法を確立した。現在は、ゼオライト X 型を中心に、A 型、P 型等を製造している。図 4.6 に製造フロー、および写真 4.10、4.11 に人工ゼオライト実証プラントの写真を示す。

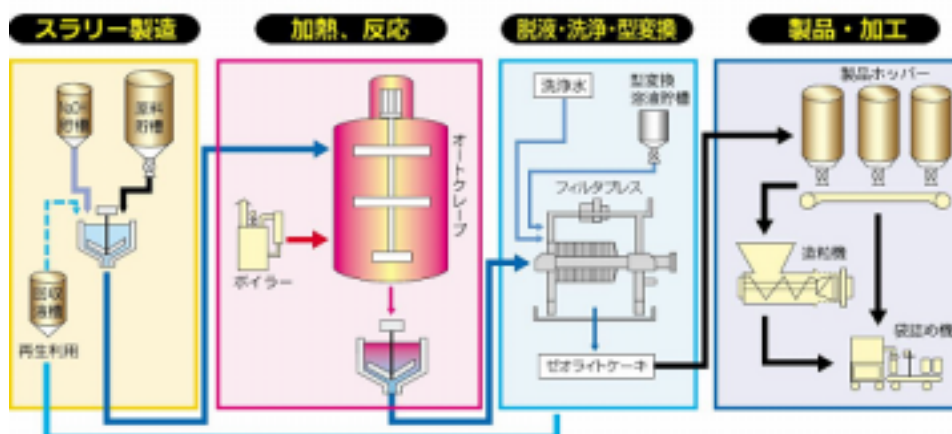


図 4.6 製造フロー



写真 4.10 反応装置



写真 4.11 脱水・イオン交換・洗浄装置

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

平成13年4月、産学共同研究プロジェクトの「廃棄物をゼオライト化する実用技術開発と、その環境保全利用開拓プロジェクト」が文部科学省の私立大学学術研究高度化事業に採択され、その事業主体として早稲田大学研究開発センター内に循環型環境技術センターが設立された。当プロジェクトの活動は、連続式ゼオライト合成テストプラントに関連するもの、ゼオライト分野などの関連分野の基礎研究が行われている。なお循環型環境技術研究センターでは、センターあるいは大学と企業間の間でさまざまな共同研究が実施されており、ゼオライトの周辺技術についても取り組んでいる。

(1) 連続式ゼオライト合成テストプラントに関する研究

- ・プロセス全般の実験製造検証とスケールアップ化対応研究
- ・各タイプのゼオライトのつくり分け（パラメータの最適化等）
- ・収率（合成率）の向上と品質の安定化
- ・廃棄物副資材の利用研究（廃アルミ、廃シリカ、廃ソーダ）
- ・原料処理（原料組成のバラツキ、重金属除去対策等）
- ・回収/製品化（型変換、洗浄、固液分離、造粒等）
- ・アルカリ液の分離回収，再利用と最終排水処理
- ・污泥焼却灰、一般ゴミ焼却灰対応研究（リン、カルシウム対策他）

(2) 新ゼオライト合成方式（連続合成システムの開発）

この合成方式は、ゼオライト合成に必要とされる下記の5つの主要要素を全く新しい発想に基づいて開発された世界初の回転デイス型連続合成装置である。

- ・合成反応時にはバックミキシングを起こさない。
- ・反応時間は、合成するゼオライト型により一定とする。
- ・反応温度を一定に管理し反応完了後、直ちに常温に固定する。
- ・攪拌は確実にを行いA型は早く、X型は静かにゆったりと行う。
- ・エコシステムで熱回収を行うことによりCO₂の発生を削減する。

表4.2 プラント工程説明

原料処理工程	<ul style="list-style-type: none"> ・適当な固液比と必要なNa組成が得られるように原料（石炭灰）と苛性ソーダ（フレッシュおよび回収ソーダ） ・合成するゼオライトの種類により、適当なSi/Al比を得るためにアルミン酸ソーダまたはケイ酸ソーダを添加（原料調合槽添加or反応前添加「前溶解操作」）
反応工程	<ul style="list-style-type: none"> ・原料処理工程からの原料スラリーは、加熱溶解管に送られ必要な温度まで昇温され溶解器に送られ、溶解器をでたスラリーは反応温度まで降温して反応器（コンバーター）に送られる（前溶解操作がない場合は溶解器は前段の反応器）。なお系内が完全に液で充満し、液がフラッシュしない程度に保たれるよう出口（冷却器）までの圧力をコントロールする。 ・ここで使用している反応器および溶解器は、縦型の回転多段円盤式装置が採用され、本プロセスの特徴の一つである。
製品処理工程	<ul style="list-style-type: none"> ・濾過、洗浄、イオン交換。 ・回収ソーダおよびイオン交換濾液を最大限再利用

4.6 人工ゼオライト普及活動

人工ゼオライトフォーラムでは、平成 15 年度より展示会「エコプロダクツ」(経済産業省他後援)に出展し、人工ゼオライトそのものとフォーラムの普及活動を行っている。15 年度はパンフレット配布者が約 600 人であったが、16 年度には 2 倍の約 1,200 人に増加し、人工ゼオライトへの関心の高さが分かる。写真 4.12 は平成 16 年の展示会の状況である。

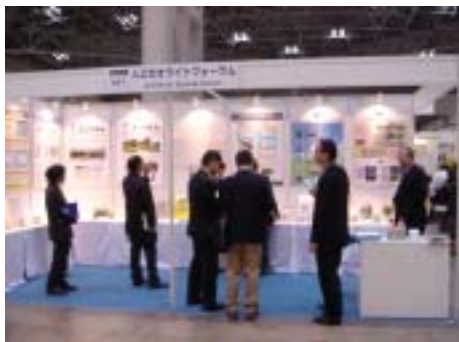


写真 4.12 エコプロダクツ 2004 展示ブース

人工ゼオライトを使用した応用製品の陳列状況を写真 4.13 に示す。人工ゼオライトの製造とともに人工ゼオライトの特徴を活かした応用製品の開発が進められてきている。今後は人工ゼオライトそのものの製造コストが低減されることにより、応用製品の開発はさらに続くものと考えられ、製品品質の標準化が望まれる。



写真 4.13 人工ゼオライト商品

4.7 人工ゼオライト用途開発

(1) 土壌改良・緑化分野

土壌改良・緑化分野では、天然ゼオライト同様、陽イオン交換能力や保水力による土壌機能の向上を目的に利用されているが、中でも酸性土壌の中和材としての利用が特徴的である。

日本は、火山が多いために鉄や硫黄を含んだ酸性土壌が多くみられ、緑化を妨げる要因になっている。ゼオライトによる中和は、土壌中の【 H^+ 】とゼオライトが担持する陽イオンとのイオン交換による【 H^+ 】の減少と、その際溶出される【 Ca^{2+} 】による中和の相互作用であり、一般的に行われている石灰による中和に比べ、中和持続力に優れ、過剰中和によるアルカリ障害を起こしにくい特徴がある。写真 4.14 に施工事例を示す。

土壌改良・緑化という視点では、屋上緑化（写真 4.15）や建設発生土の客土材への利用（写真 4.16）で、一定の成果が上がっており、今後、更に人工ゼオライトの展開が期待される分野である。



写真 4.14 酸性土壌緑化施工事例



写真 4.15 屋上緑化



写真 4.16 建設汚泥ケーキによる緑化実験

さらに、室内試験ではあるが、鉛やカドミウムなどの陽イオンに特異な吸着能を示しており、この能力を土壤汚染対策や地下水汚染対策へ利用することも現在検討されはじめている。

(2) 脱臭・浄化

人工ゼオライトの脱臭機能を利用した商品例を写真 4.17 に示す。エアコンフィルターは主に列車の喫煙車両、業務用バスなどで利用されており、靴の中敷きは業務用、一般用など数種類の商品が販売されている。

その他にも、畜産糞尿、農業集落排水、廃棄物処分場覆土に対する脱臭材としての実証実験が行われ、その効果が確認されている。



写真 4.17 脱臭機能を利用した商品例

(3) コンクリート添加材

コンクリートに人工ゼオライトを混入あるいは付着させることで、新たな機能を付加したコンクリートとして、写真 4.18 に示すような二次製品が開発されている。一定量以上の人工ゼオライトをコンクリートに混入させた場合、強度の低下などマイナスの影響が見受けられる一方で、イオン交換、吸着機能付与による藻類の着床・生育促進、水生生物の良質な育成環境の創出、河川浄化など生態系支援が期待できる。

新設のコンクリート構造物や二次製品への適用以外にも、既設構造物の表面への人工ゼオライト入りモルタルの吹き付けも可能であり、今後の普及が期待される。

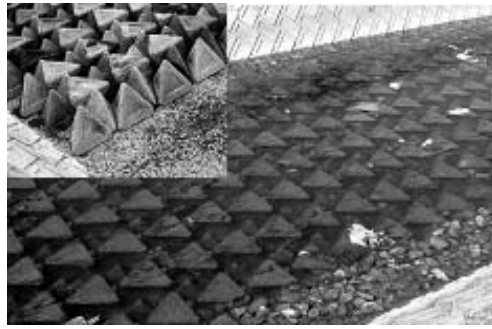


写真 4.18 人工ゼオライト混合コンクリート二次製品

(4) アマモ場・干潟再生

沿岸域の環境維持・保全に大きな役割を果たしてきたアマモ場は水質の悪化、埋立工事などにより消滅が進み、藻場面積が減少している。近年では内湾性の水質改善方法の一つとして、アマモ場や干潟の機能が見直されており、アマモ場再生事業等が行われるようになった。

アマモ場の生育条件としては、光量、水温、塩分濃度、流速などに加え、底質も重要な要素の一つである。ヘドロ状底質の堆積した地点において、アマモ場を造成する場合には、アマモの成長を良くするために底質の改良が必要となり、その底質改良材として人工ゼオライトを用いる取り組みが行われている。

東海大学(鶴谷広一教授)は、ヘドロ状底泥に人工ゼオライトを混入してアマモの発芽・生育状況を確認する実験を行い、成果をあげている⁴⁾。また、写真 4.19 に示すように、愛媛大学(逸見彰男教授)と東洋建設(株)は共同で、ヘドロ状底質を人工ゼオライト入りの耐水性団粒土に改質し、アマモの発芽・生育状況を確認する実験を行い、成果を上げている⁵⁾。いずれの取り組みも室内試験レベルであるものの、人工ゼオライトがアマモの発芽・生育を促進させる底質改良材であることが確認されている。

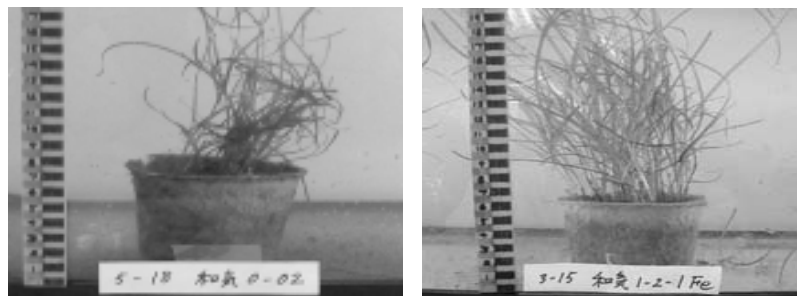


写真 4.19 アマモ発育試験

左：原泥

右：人工ゼオライト入り耐水性団粒土

(5) 藻礁、育成礁の造成

近年、海洋環境の悪化に伴い、全国の藻場は減少傾向にある。

この対策として人工ゼオライト吹き付けコンクリートブロックを用いた、藻礁・育成礁の造成についての取り組みが行われている。現在、実証実験中であり、成果が確認されつつある。写真 4.20 に実験状況を示す。

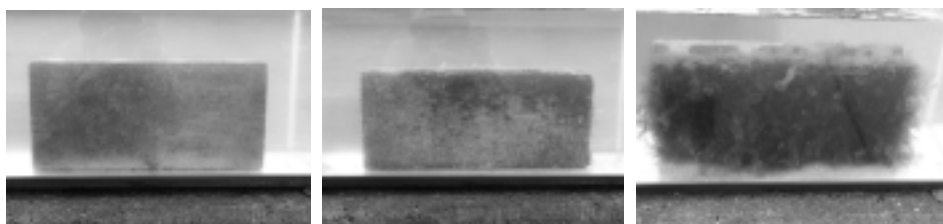


写真 4.20 実証実験状況

左：吹き付け無

中：吹き付け有(混入率小)

右：吹き付け有(混入率大)

(6) 覆砂^{6,7)}

閉鎖性の高い水域での富栄養化対策の一つに海底を土砂などで覆う覆砂という方法がある。

図 4.7 に示すように、この覆砂材に人工ゼオライトを利用、または混合することで窒素、リン、硫化水素などの有毒ガスの除去及び固定化が可能となる。

既に室内試験レベルでは、人工ゼオライトを利用することにより、従来の工法では困難であったリン、アンモニア、硫化水素の底泥からの溶出抑制効果が確認されており、天然土砂を覆砂材として利用した場合以上の効果が期待できる。



図 4.7 覆砂への適用イメージ

(7) 型変換による人工ゼオライトの利用(鉄型)

型変換による人工ゼオライトの利用として、特に鉄を担持させた人工ゼオライトが製造および販売されている。この鉄型人工ゼオライトは、藻礁、育成礁の造成に適している。これは、鉄およびケイ素などの海洋域で必要とされる肥料要素を必要十分量保有していることと、その肥料要素が徐放性を有するとされていることから、ケイ藻類の生育に適しているといえる。

写真 4.21 に示すような花卉でも、鉄型人工ゼオライトによる生育改善効果を確認している。



無処理

人工ゼオライト混合

写真 4.21 生育効果確認試験

参考文献

- 1) 歌津洋一、安田昭彦、新井祐二：人工ゼオライトの建設分野への適用技術、電力土木、No.302、p64-68、2002.11
- 2) 逸見彰男、坂上越朗：永遠のリサイクル資源 人工ゼオライトが地球を救う、p50
- 3) 阿部敏之、新井祐二、荒川洋亮：石炭灰を原料とするゼオライト連続合成プラント、環境資源工学、vol.51、No.2、2004-夏
- 4) 鶴谷広一：リサイクル材を底質に用いたアマモの発芽・生育実験、ヘドロ、No.90、p.17-28、2004.5
- 5) ヘドロを団粒化 生物のすみかに再生、建設産業新聞、2004.5.13
- 6) 亀山豊：人工ゼオライトを活用した環境にやさしい港づくり～石炭灰は宝の山～、港湾、vol.78、2001.11
- 7) 井野場誠治、下垣久、横川憲司、亀山豊：人工ゼオライトによる海域の底質改善効果に関する基礎的検討、土木学会第54回年次学術講演会、p.152-153、1999.9