

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

図 5.1 は世界のエネルギー需要を示したものである。石炭は、他の化石エネルギーとともに増加の一途をたどっているが、石炭は埋蔵量が豊富であり供給安定性に優れるものの、原油と比較して取扱いが困難であること、環境負荷が相対的に大きいこと等から、需要が大幅に増大するもののそのシェアは低下することになる。

しかし、今後の石炭需要はアジアにおける伸びが大きく、特に中国とインドの需要増加は、2001 年から 2030 年までの世界の石炭利用増加量の約 2/3 を占めるとされる。

図 5.2 に中国における石炭需要の増加を示す。

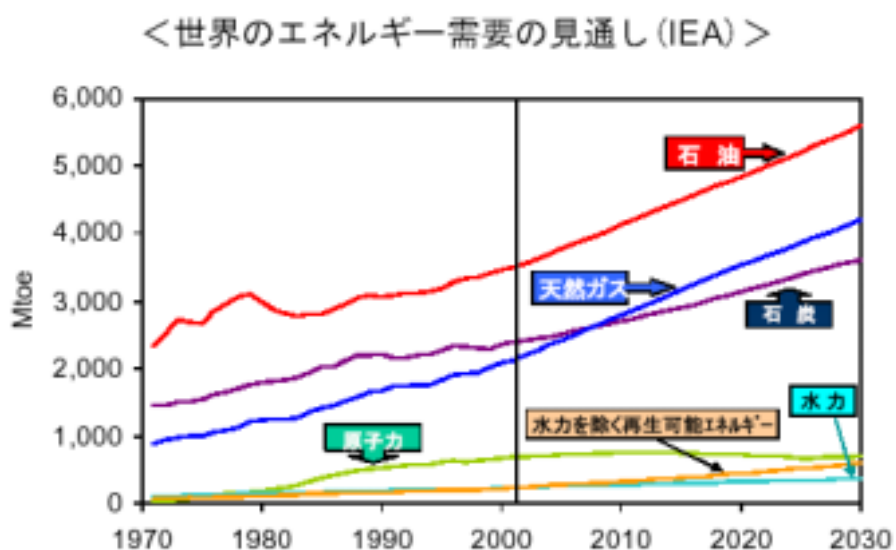
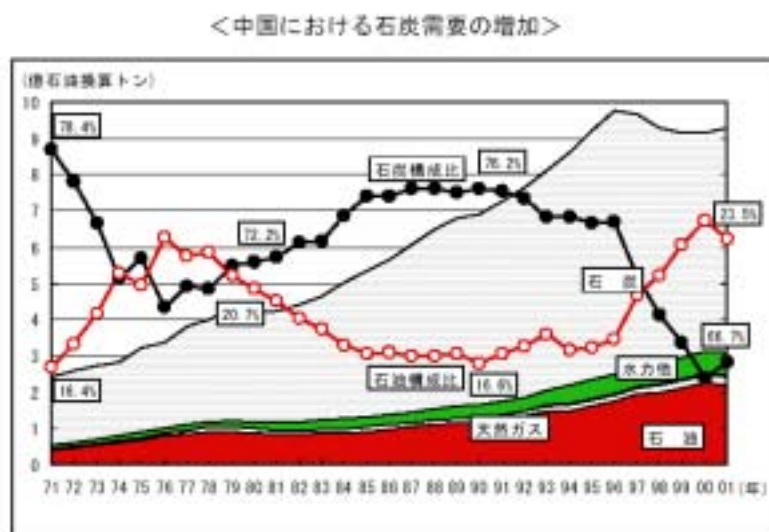


図 5.1 世界のエネルギー需要の見通し (IEA)



出典：第 1 回電給部会配布資料 (日本エネルギー経済研究所)

図 5.2 中国における石炭需要の増加

このような状況の中で、人工ゼオライトフォーラムと（社）国際海洋科学技術協会が協力して人工ゼオライト技術交流訪問団を結成し、中国の現状を調査するとともに中国での普及活動を行った。

最初に訪問団は山東省環境保護局において、人工ゼオライトの特性や使用例、製造工程等を紹介し、中国側の参加者と人工ゼオライトの環境改善への適用性について意見交換を行った。（写真 5.1）



写真 5.1 人工ゼオライト説明（愛媛大学：逸見教授）

次に済南市の石炭火力発電所において、石炭灰の再利用の状況について視察を行った。主な再利用先としては、石炭灰を圧縮したブロック（写真 5.2）への適用や農地への撒布、道路工事の基礎材への利用等で、やはり再利用には苦慮していた。



写真 5.2 石炭灰圧縮ブロック

山東省は、大きな経済発展を達成してきたが、近年、環境については多くの問題を抱えている。今後は、環境保護事業に対して相当の投資を行う計画であり、石炭灰の再利用をはじめとした環境対策事業が、注目されてくるものと考えられる。

平成 16 年 9 月 16 日～18 日にかけて山東省主催の「第 1 回緑の産業国際博覧会」が開催され、日中人工ゼオライト技術交流訪問団も広く人工ゼオライトの紹介、普及を行うために展示ブースを出展した。開催期間中に当ブースには、1,000 人を超える人々が訪れた。その訪問者には、火力発電所、水処理会社、商社、省・市職員、青島理工大学、青島科技大学、中国海洋大学等の研究者、環境関係者のほか、農業を営みながら環境に興味を持つ一般の方々も多く来場した（写真 5.3・5.4）。この状況からも中国での環境への取り組みや関心の高さが分かり、今後は中国においても国内同様、人工ゼオライト等の新しい環境資源が浸透していくものと考えられる。



写真 5.3 第 1 回緑の産業国際博覧会



写真 5.4 展示会出展ブース

- 参考文献：1) 総合資源エネルギー調査会需給部会
2030 年のエネルギー需給展望（中間とりまとめ）要約版 平成 16 年 10 月
資源エネルギー庁総合政策課
- 2) J I M S T E F NEWS Vol. 7 No. 1～2 合併号 2005 年 1 月 通巻 10 号
社団法人 国際海洋科学技術協会

5. 2 文献調査

ここ 10 年間で、ほぼ全世界に広がる国や地域の研究者により、石炭灰のゼオライト転換に関する研究成果が報告されてきている。特に、石炭燃焼による火力発電設備が立地している各国では、いずれも、石炭を燃焼した後のフライアッシュ発生量とその有効な利用法がセメント原料等に限定した分野のみに限られていることから、処分方法が課題であり、研究の背景にあると述べている。このゼオライト化技術は、今のところ石炭灰を大量に消費するものではないが、ポテンシャルの高い機能を持つゼオライトに転換することにより、付加価値の高い再生利用の道が開けるとし、その有効利用法についても多くの提案がなされているのは国内の状況と同様である。また一部の研究者により、特殊な製造法が報告されているが、いずれの研究報告も国内におけるものとはほぼ同様の内容である。

それらをまとめると：

1. 各国の研究者も、ゼオライトの原料となる石炭灰を、『副産物、副生成品：by-products』と定義し、『廃棄物：waste material』とは呼んでいない。
2. 原料石炭灰の性状により、生成するゼオライトの品質が変わる。つまり非晶質部分の多いものほどゼオライト化が容易である。
3. 石炭灰からのゼオライト転換技術については、従来法と称して、苛性ソーダ水溶液に混ぜたスラリーを高温下で反応させるものである。
4. 生成するゼオライト種は、ほとんどの報告が、Na-P1 型である。
5. 以上により生成したゼオライトは、陽イオン交換容量が、200~300 (meq/100gr) 程度のものが得られる。ここで、ゼオライトの品質を陽イオン交換要領(CEC)で評価しているが、その方法は研究者によりまちまちである。

以上がいずれにも共通した内容である。一部には、特殊な製造方法として、塩浴中で加熱する方法、2段階で加熱、反応させる方法、マイクロ波による加熱により反応時間が著しく短縮できたという方法等が報告されている。また、粉碎した石炭灰と苛性ソーダの混合物、550~650°Cに加熱した後、冷却し、粉碎したものを水に溶かし、アルミン酸ナトリウムを加えて、低温度域の反応で高純度のゼオライトAやゼオライトXを作り出すというほぼ合成ゼオライトと同様の処理をする手の込んだ方法によるものもある。

各国の多くの研究者が、国内の論文や研究報告を参考文献に挙げている。中では、特に注目されるのが、スペインの「Instetute of Earth Science “Jaume Almera “ (Barcelona) における報告である。同研究所の地質学研究室では、1997 年頃より石炭灰のゼオライト化に関する調査研究を開始している。その後、2001 年には、容量 10m³ の圧力容器による反応槽、脱水設備、ブリケットマシンによる造粒装置なども備えたパイロットスケールの製造設備を開発した、と言うものである。この設備を用いてスペイン国内の各発電所から発生する石炭灰を原料とするゼオライトの製造実証運転について詳細な報告をしている。以下

にこの設備の製造フローや製造コストについてのデータを転載する。この製造コストの試算表では、製造による利益を見込んでいないことや算出条件が不明な点もあり、そのまま国内の実態と比較するのは大きな問題があるが、年間製造量が 5,000 トン規模では、製品 kg 当たりの製造コストが、円換算で約 27 円であると試算している。

また、製品の市場についてはプラントの近くに製品として利用できることが商用運転の成功の条件であると結論している。国土が広い同国では、製造コストに比して運搬コストの負担が大きいためである。具体的な用途としては、イオン交換機能や吸着機能を利用するものであり、特に非鉄鉱山からの廃水中の重金属の吸着固定化剤としての成果を報告している。その他に、ゴミの埋め立て処分場の覆土に混ぜて二次的汚染を防止する成果などについての報告がある。

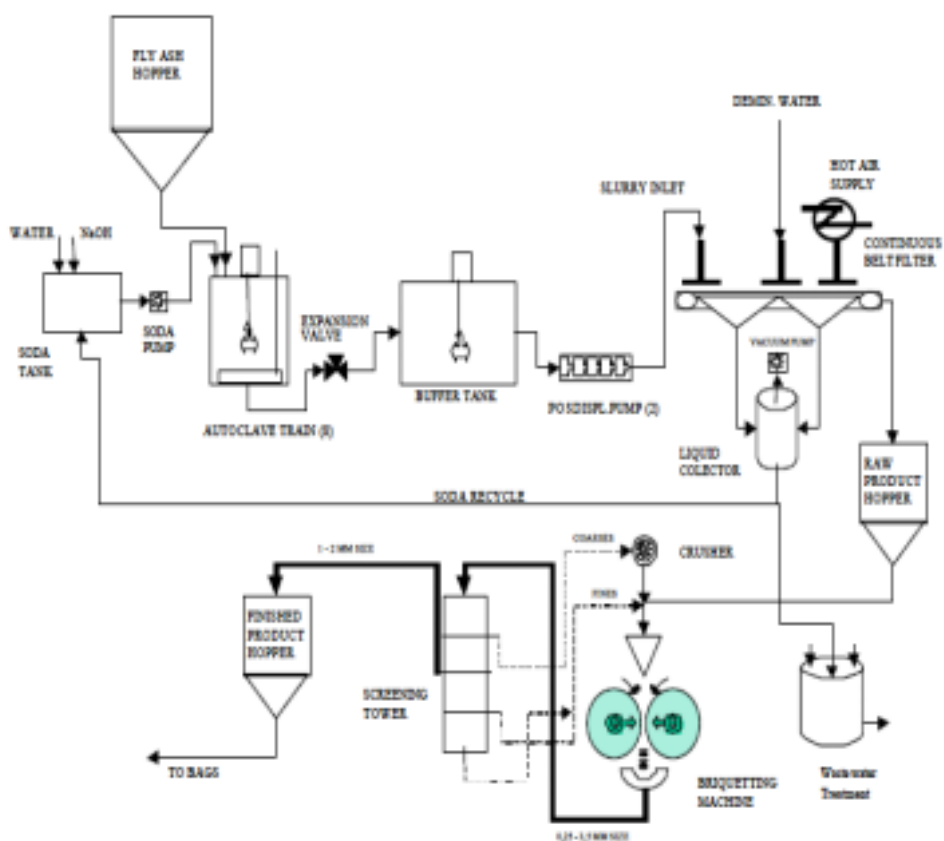


図 5.3 スペインの実証設備製造フロー

表 5.1 製造コストの試算

製造原価 (5000 時間/年 × 1 ton/時)		
単位:	(1,000 ユーロ)	(千円)
直接製造原価		
原料(石炭灰、苛性ソーダ)	210.8	29,512
作業員工賃(6名)	210.8	29,512
監督者、事務員給与	36.1	5,054
水道光熱費、燃料費、用役費	60.2	8,428
維持管理費	56.7	7,938
消耗品	9.5	1,330
特許等使用料	21.1	2,954
小 計	605.2	84,728
固定費		
償却費(償却期間: 5年)	186.5	26,110
租税	18.9	2,646
保険	7.6	1,064
家賃、地代	4.1	574
小 計	217.1	30,394
工場諸経費		
	36.1	5,054
一般管理費		
管理費	45.6	6,384
販売経費、運賃、試作費	18.1	2,534
研究開発費	30.1	4,214
金利	10.5	1,470
小 計	104.3	14,602
総 計		
	962.7	134,778
単位:	(ユーロ)	(円)
製品トン当たり製造原価	192.6	26,964

«References»

- American Coal Ash Association (ACAA). web site: <http://www.aaa-usa.org/>.
- Amrhein, Ch., Haghnia, G.H., Kim, T.S., Mosher, P.A., Gagajena, R.C., Amanios, T., de la Torre, L., 1996. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 30, 735- 742.
- Anderson, M., Jackson, G., 1983. The beneficiation of power station coal ash and its use in heavy clayware ceramics. *Br. Ceram., Trans. J.* 82 (2), 34- 42.
- Andres, A., Ortiz, I., Viguri, J.R., Irabien, A., 1995. Long-term behavior of toxic metals in stabilized steel foundry dusts. *J. Hazard. Mater.* 40, 31-42.
- ang-Sup, S., Sung-Oh, L., Nam-Pyo, K., 1995. Preparation of zeolitic adsorbent from waste coal fly ash. *Kor. J. Chem. Eng.* 12, 352- 356.
- Bergaut, V., Singer, A., 1995. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 29 (7), 1748- 1753.
- Bergaut, V., Singer, A., 1996. High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. *Appl. Clay Sci.* 10, 369- 378.
- Breck, D.W., 1984. Ion Exchange Reactions in Zeolites. Chapter 7 of *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use* Robert E. Krieger Publishing, Malabar, FL TIC: 245213.
- Catalfamo, P., Corigliano, F., Patrizia, P., Di Pasquale, S., 1993. Study of the pre crystallisation stage of hydrothermally treated amorphous aluminosilicates through the composition of the aqueous phase. *J. Chem. Soc.* 89 (1), 171-175.
- Chang, H.L., Shih, W.H., 1995. Conversion of fly ash to zeolites for waste treatment. *Ceram. Trans.* 61, 81-88.
- Dirk, G., 1996. Pulverized fuel ash products solve the sewage sludge problems of the wastewater industry. *Waste Manag.* 16 (1- 3), 51-58.
- Font, O., Querol, X., Plana, F., Lo´pez-Soler, A., Chimenos, J.M., March, M.J., Espiell, F., Burgos, S., Garcı´a, F., Alliman, C., 2001. Occurrence and distribution of valuable metals in fly ash from Puertollano IGCC power plant, Spain. *International Ash Utilization Symposium, 22nd - 24th October, Hyatt Regency Lexington, Lexington, KY, USA.*
- Garea, A., Viguri, J.R., Irabien, A., 1997. Kinetics of flue gas desulphurization at low temperatures: fly ash/calcium (3/1) sorbent behavior. *Chem. Eng. Sci.* 52 (5), 715-732.
- Goumans, J.M., Van der Sloot, H.A., Albers, Th.G. (Eds.), 1994. *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials.* Elsevier, Amsterdam.
- Ho¨ller, H., Wirsching, U., 1985. Zeolites formation from fly ash. *Fortschr.*

Mineral. 63, 21- 43.

- Hollman, G.G., Steenbruggen, G., Janssen-Jurkovicova, M., 1999. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel* 78, 1225- 1230.
- ISRIC, Procedures for soil analysis 1995, Technical Paper 9, International Soil Reference and Information Centre, FAO-UN, pp.9.1-9.13.
- Jarvis, S.T., Brooks, T.G., 1996. The use of PFA: cement pastes in the stabilisation of abundant mineworkings. *Waste Manag.* 16 (1-3), 135-144.
- Jeong Hwan, L., Dong Soo, K., Shung Oh, L., Bang Sup, S., 1996. Treatment of municipal landfill leachates using artificial zeolites. *Chawon Risaikring* 5 (1), 34- 41 (in Korean).
- Juan, R., Herná ndez, S., Querol, X., Andre ´ s, J.M., Moreno, N., 2001. Zeolites synthesised from fly ash: use as a cationic exchangers. *PROGRES Workshop on Novel Products from combustion residues*, Morella, Spain, 219-222.
- Kolousek, D., Seidl, V., Prochazkova, E., Obsasnikova, J., Kubelkova, L., Svetlik, I., 1993. Ecological utilization of power-plant fly ashes by heir alteration to phillipsite: hydrothermal alteration, application. *Acta Univ. Carol., Geol.* 37, 167- 178.
- Kruger, R.A., 1997. Fly ash beneficiation in South Africa: creating new opportunities in the market place. *Fuel* 76 (8), 777-779.
- Lin, C.F., His, H.C., 1995. Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like materials. *Environ. Sci. Technol.* 29 (4), 1109- 1117.
- Lin, C.F., Lo, S.S., Lin, H.-Y., Lee, Y.J., 1998. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. *Hazard. Mater.* 60 (3), 217- 226.
- Mondrago ´ n, F., Rincon, F., Sierra, L., Escobar, C., Ramirez, J., Fernandez, J., 1990. New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. *Fuel* 69, 263- 266.
- Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., 2001a. Utilisation of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3526- 3534.
- Moreno, N., Querol, X., Alastuey, A., Garcı ´ a, A., Lo ´ pez, A., Ayora, C., 2001b. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *2000 Fly Ash Utilization Symposium*, Lexington, KY, USA.
- Park, M., Choi, J., 1995. Synthesis of phillipsite from fly ash. *Clay Sci.* 9 (4), 219-229.
- Park, M., Choi, C.L., Lim, W.T., Kim, M.C., Choi, J., Heo, N.H., 2000a. Molten-salt

method for the synthesis of zeolitic materials: I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system. *Microporous Mesoporous Mater.* 37, 81- 89.

- Park, M., Choi, C.L., Lim, W.T., Kim, M.C., Choi, J., Heo, N.H., 2000b. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 37, 91- 98.
- Patane, G., Di Pascuale, S., Corigliano, F., 1996a. Use of zeolitized waste materials in the removal of copper (II) and zinc (II) from wastewater. *Ann. Chim.* 86, 87-98.
- Patane, G., Mavillia, L., Corigliano, F., 1996b. Chromium removal from wastewater by zeolitized waste materials. *Mater. Eng.* 7, 509-519.
- Pickles, C.A., McLean, A., Alcock, C.B., Nikolic, R.N., 1990. Plasma recovery of metal values from fly ash. *Can. Metal. Quart.* 29 (3), 193-200.
- Queralt, I., Querol, X., Lo´pez-Soler, A., Plana, F., 1997. Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish power station. *Fuel* 76, 787- 791.
- Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Lo´pez-Soler, A., 1997a. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel* 76 (8), 793- 799.
- Querol, X., Alastuey, A., Lo´pez-Soler, A., Plana, F., Andre´s, J.M., Juan, R., Ferrer, P., Ruiz, C.R., 1997b. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. *Environ. Sci. Technol.* 31 (9), 2527-2533.
- Querol, X., Plana, F., Uman˜a, J., Alastuey, A., Andre´s, J.M., Juan, R., Lo´pez-Soler, A., 1999. Industrial applications of coal combustion wastes: zeolite synthesis and ceramic utilisation. *European Coal and Steel Community Contract 7720/ED/079. Final Report*, 176 pp.
- Querol, X., Uman˜a, J.C., Plana, F., Alastuey, A., Lo´pez-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M.J., Garcia-Rojo, E., 2001a. Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications. *Fuel* 80, 857- 865.
- Querol, X., Moreno, N., Uman˜a, J.C., Juan, R., Herna´ndez, S., Ferna´ndez, C., Ayora, C., Janssen, M., Garcı´a, J., Linares, A., Cazorla, D., 2001b. Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. *PROGRES Workshop on Novel Products from combustion residues*, Morella, Spain, 163- 172.
- Reynolds, K.A., Kruger, R.A., Rethman, N.F.G., 1999. The manufacture and evaluation of an artificial soil (SLASH) prepared from fly ash and sewage sludge. *1999 Fly Ash Utilization Symposium*, Lexington, KY, USA, 378- 385.
- Singer, A., Berggaut, V., 1995. Cation exchange properties of hydrothermally

- treated coal fly ash. Environ. Sci. Technol. 29 (9), 1748- 1753.
- Srinivasan, A., Grutzech, M.W., 1999. The adsorption of SO₂ by zeolites synthesized from fly ash. Environ. Sci. Technol. 33, 1464- 1469.
 - Stoch, L., Kordek, M., Nadachowski, F., 1986. Processing of some non-conventional ceramic raw materials and by-products. Ceram. Int. 12 (4), 213-220.
 - Vilches, L.F., Fernandez-Pereira, C., Olivares, J., Rodriguez Pinheiro, M., Vale, J., 2001. Development of new fired-proof products made from coal fly ash. The CEFYR project. PROGRES Workshop on Novel Products from combustion residues, Morella, Spain, 343- 351.

《ホームページ》

- European Association for Use of the By-Products of Coal-Fired Power Stations (ECOBA, <http://www.ecoba.com/>)
- Institute of Earth Sciences 'Jaume Almera' (<http://www.ija.csic.es/>)
- National Environmental Engineering Research Institute (NEERI, <http://www.neeri.nic.in/>)
- The American Coal Ash Association (ACAA, <http://www.aaa-usa.org/>)
- Ash Library (<http://www.flyash.info/>)
- International Zeolite Association (<http://www.iza-online.org/>)
- The Association of Detergent Zeolite Producers (<http://www.zeodet.org/>)
- The International Natural Zeolite Association (<http://icnz.lanl.gov/>)