

## 6 . 調査結果のまとめ

### 6 . 1 これまでの調査研究

この社会基盤創成標準化調査は平成 14 年度にスタートしたが、その 1 年程前、平成 13 年 4 月に設立された『人工ゼオライトフォーラム』において、いち早く人工ゼオライトの規格化の必要性が議論されていた。その時点で、商用規模での人工ゼオライト製造設備は、石炭灰を原料として製造しているもののみであった。しかし石炭灰の他にも、P S 焼却灰、アルミ系廃棄物、鋳物廃砂等さまざまな産業の副産物が人工ゼオライトの原料資源として取り上げられ、各所で研究開発が始まっていたことや人工ゼオライトと称するに値しないものが人工ゼオライトと称して関心と呼んでいる場面がみられたことから、人工ゼオライトに関する規格制定の必要性が高まっていた。

平成 14 年度の調査研究では、人工ゼオライトをとりまく現状について、原料、製造技術、利用実態および類似（関連）製品の規格や市場について報告された。この時点では、前述のように、多くの研究がスタートしていたとはいえ、商用規模の製造事業所は一箇所で、その利用範囲も限定したものにとどまっていたこともあり、将来的な標準化に向けた基礎調査であった。

平成 15 年度の調査研究では、平成 14 年度の調査研究結果をもとに人工ゼオライトの規格、特性値の抽出やその測定方法について一歩進んだ報告がされた。既存の用途は限られた範囲にとどまるものであったが、人工ゼオライトの有する高い機能から期待される市場（類似製品等から想定）が求める品質特性は多岐にわたり、規定される数値範囲も広いものと考えられた。そこで規格づくりの第 1 ステップとして類似商品との区別や誤表示対策、品質特性等を決定する測定方法について検討が行われた。この頃に、いくつかの新たな製造事業所が操業を開始し、実証規模の製造設備も含め数社の製品が市場に供給され始めた。これらの人工ゼオライトを用いて、基本的な測定項目について実際に評価を実施した（2 章 2.3 項参照）。

平成 15 年度の調査研究結果を踏まえて、製品の評価方法について多くの議論がなされたが、以下の視点から測定項目の中で陽イオン交換容量に的を絞って調査研究を進めることとした。

既存の製造設備においては、陽イオン交換容量により人工ゼオライトの品質が評価されていたことや市場においてこの数値が取り上げられていた。

陽イオン交換が他の素材にない特徴ある機能である。

陽イオン交換容量の測定方法が、測定機関や研究機関、利用業種等によりまちまちであり、これを統一することが優先課題である。

## 6.2 本年度の調査研究

### (1) 人工ゼオライトの定義

今年度の調査研究の中で人工ゼオライトをどう定義するか議論された。要点は人工ゼオライトという呼称から既存の素材である『天然ゼオライト』や『合成ゼオライト』とどう区別するのか、そして標準化の一つの目的であった満足な機能をもたない不適當な製品とどう差別化するのかの2点であった。2章2.1項に記述があるように、愛媛大学の逸見教授は以下のように定義している。

「人工ゼオライトとは、未利用資源・廃棄物の石炭灰をアルカリ処理で人工的に転換して得られるゼオライトのことである。人工ゼオライトには、ゼオライト以外の部分（非ゼオライト成分、たとえば未燃焼炭素、ゼオライトに至るまでの中間生成物など）も共存する。」ところが一部の研究者の間では、人工ゼオライト中のゼオライトは、その生成の過程から判断して合成ゼオライトの範疇という見方もある。そこで委員会WGでは合成ゼオライトと明確に区別するために、合成ゼオライトと原料で区別することで概ね意見が一致し、今後標準化（案）の作成に向けて詰めの議論をしていく。WGで提案されている定義のイメージを以下に示す。

#### (1案)

「人工ゼオライトとは、石炭灰、製紙スラッジ焼却灰、アルミドロス残灰および鋳物廃砂を原料とし、それぞれとアルカリ水溶液を混合したものを水熱反応することで得られるゼオライト結晶を含有する物質である。」

#### (2案)

「人工ゼオライトとは、各種産業の副産物を原料として、それらをアルカリ水熱処理することにより得られる、ゼオライトを含有する物質の総称である。」

### (2) 陽イオン交換容量測定方法

3章での記述の通り、国内における陽イオン交換容量の測定方法については、使用する交換イオンの種類や交換および抽出方法が、測定機関、測定対象によって異なっている。平成15年度の測定ではここ数年人工ゼオライトの取り組みの中で各機関、事業所で利用されている以下の方法について測定比較を実施した。

アンモニウムイオンをインデックスイオンとし、カラム法により抽出する方法  
(セミマイクロ Schollenberger 法)

アンモニウムイオンをインデックスイオンとし、振とう法により抽出する方法  
(農大土壌研式振とう抽出法)

カルシウムイオンをインデックスイオンとし、振とう法により抽出する方法  
(CaCl<sub>2</sub>法)

簡易測定器による方法 (SPAD 分析法)

特に顕著な差異が見られたのは、である。、およびの測定結果は多少差異が見られるものの同じ傾向が得られたが、の方法では一部の試料について大きな差異が見られ、15年度の測定結果の考察において、人工ゼオライト中のゼオライト結晶以外の部分が測定結果へ影響を及ぼす可能性が示唆された。したがって今年度は、それを確かめることを目的に測定を実施した。その結果は、3章3.3項に示す通りである。アンモニウムイオンをインデックスイオンに使用した場合の測定で、二次交換液中に抽出されたカルシウムイオンは、交換性陽イオン以外の元々含有していたカルシウムが抽出されたもの、あるいは飽和工程でアンモニウムイオンとの交換されなかった交換溶液中のカルシウムが残っていたものと考えられる。十分に解明されていない部分も残されているが、測定誤差を少なくする意味において、陽イオン交換測定に使用するインデックスイオンは、試料に含有しないイオンが望ましい。また今回、土壌の陽イオン交換容量測定としてISOで規定された方法に準拠して測定を実施したが、空隙を持つゼオライト結晶を主成分とする人工ゼオライトでは、飽和したバリウムイオンがゼオライト結晶空隙に捕捉され、マグネシウムイオンでは十分にイオン交換による抽出が行われないうえに低い測定結果になった。そこで水素イオンを使用したバリウムイオンの抽出方法による測定を実施したところ、セミマイクロ Schollenberger 法と同等の結果が得られた。この結果は、ISOの変法による新しいCEC測定法の可能性を示唆するものである。

一方、土壌の分野では黒ボク土などのように全負電荷量に対して変異荷電の寄与が大きな土壌では、アンモニウムイオンを使用する Schollenberger 法によるものではなく、交換性陽イオンの総吸着量が陽イオン交換容量であると考えられており、このような試料の場合、Schollenberger 法は適当でないと考えられている。前述の逸見教授による人工ゼオライトの定義においても人工ゼオライトは、非ゼオライト成分を含むものとあり、人工ゼオライトにも黒ボク土のように変異荷電部位が存在しているとされている。人工ゼオライトの陽イオン交換容量を変異荷電部位も含めた性能と考えれば、アンモニウムを使用する方法を人工ゼオライトの陽イオン交換容量の測定方法とするのは適当でないという意見がある。

この点については、WGにおいて当初よりメンバーの間で考え方の違いが大きく、議論が交わされた部分である。意見の相違の要点は、人工ゼオライトが持つ変異荷電部位により発現する機能であるが、使用者側の判断もよく調査しながら、今後も以下の視点で検討する必要がある。

人工ゼオライト中の一定荷電の部位と変異荷電の部位は、利用する場面でどのように機能しているか。

変異荷電の部位について評価の必要性が使用者側より強く求められているか。

変異荷電部位の陽イオン交換容量を測定する最適な方法の検討。

製造者側が品質を管理する上での問題点。

ここで陽イオン交換容量の測定値が、市場でどう利用されているかを確認しておかなければならない。たとえば土壌改良、特に農業分野では既存の資材である天然ゼオライトが広く利用されており、この品質の評価方法は、地力増進法で定められているセミマイクロ Schollenberger 法が一般的に使われている。大口利用者である J A 全農の専門家のヒアリング調査では、地力増進法に基づいた方法が適当であるとの回答であった。最近の事例で廃水中の重金属の吸着材としての利用があるが、製品の評価は対象となる重金属そのものの吸着量である。陽イオン交換容量の測定方法の適用においては、この分野における一定荷電部位と変異荷電部位で発現する機能について調査研究をさらに実施する必要があると思われる。

既にいくつかの商用プラントが稼働している現状を考えれば、少しでも早く評価基準を策定する必要がある。この調査研究では、人工ゼオライトの陽イオン交換容量の測定法として、地力増進法に定められているセミマイクロ Schollenberger 法を中心に検討が進められてきた。現時点では、人工ゼオライト中の非ゼオライト成分によるイオン交換能（変位荷電）の定量が不十分であるとの指摘がある。まだ検討課題が残っているが、使用目的を土壌改良材に限定すれば、人工ゼオライトの陽イオン交換容量測定として、アンモニウムイオンを交換イオンとして使用する方法が適当であることを確認した。ただし前述したように、利用の状況や測定対象により変異荷電を含めた陽イオン交換容量を評価する場合には注意が必要である。陽イオン交換能を利用する場面は土壌改良にとどまらず、幅広い用途が考えられる。さらに市場の要望を反映して、それぞれの利用環境に適した測定方法を検討していく必要がある。

### 6.3 今後の課題

今年度は、測定結果のバラツキについて現状把握が不十分である。一部の測定方法について、2箇所の測定機関で実施したところ測定結果に差異が見られた。この差異の原因が、測定方法の何に起因するものなのか、あるいは測定差異の許容範囲等、規格原案を策定するために取り組まなければならない課題がある。また原料により製品の品質や性状に大きく差が出るのがわかっており、その適用範囲についても検討が必要である。

この3年間の調査研究を進めるなかで、陽イオン交換容量の測定方法だけでなく、人工ゼオライトの評価方法や規格策定の問題点が少しずつ明らかになってきた。あくまでも陽イオン交換能は人工ゼオライトの性能の一部にすぎない。今後も市場での利用方法に目を向け、利用者側が安心して利用できる基準や評価方法についてより一層の研究、検討が必要である。