

【講演Ⅶ】

人工ゼオライトの標準化に向けた取り組み

阿部 敏之

前田建設工業(株) 新規事業部 事業推進グループ 副部長 (兼) 工場長

1. 要旨

人工ゼオライトは、石炭灰、製紙スラッジ焼却灰、アルミドロス残灰などをアルカリ水熱反応することによって得られたゼオライト含有物質である。この素材は、ゼオライト結晶を含むことから陽イオン交換機能、吸着機能などの特異な機能を発現する。これまで相当量が利用されることなく処分されていた未利用資源を再利用することから、今後、各産業分野において広く利用が期待される。近年、様々な原料からの人工ゼオライト製造の研究開発が進み、製造者、使用者双方から人工ゼオライトの評価試験方法や製品規格の整備が必要との認識が高まっている。人工ゼオライトフォーラムでは、経済産業省の社会基盤創成事業の標準化調査において、人工ゼオライトの標準化に関する調査研究を 2002 年～2004 年の 3 カ年で取り組み、本年、標準化の第一歩として、人工ゼオライトの陽イオン交換容量測定方法について J I S 原案を取り纏めた。

2. 標準化に至る経緯

日本における人工ゼオライトに関する取り組みは 1980 年代までさかのぼる。近年、循環型社会への社会構造の変革が強く求められる中、石炭灰などから人工ゼオライトを製造する事業者が複数現れ、人工ゼオライトの用途技術開発も各方面で積極的に取り組まれている。このような状況のもと、人工ゼオライトの普及及び健全な市場形成を目的に人工ゼオライトフォーラムが 2001 年 3 月に設立された。2002 年に経済産業省から人工ゼオライトの標準化に関する調査研究を受託し、人工ゼオライトの生産者、使用者、学識経験者から構成される人工ゼオライト標準化委員会（委員長：前田憲一 前田建設工業株式会社、事務局：財団法人産業創造研究所）が発足した。同委員会には、人工ゼオライト標準化原案作成分科会が設置され、2002 年からの 3 年間で、人工ゼオライトの品質規格について日本工業規格（JIS）原案の作成を目指した。しかし、用途範囲が広いこと、使用目的、使用条件が多岐にわたり要求品質も多様化しているため、画一的な品質規格を制定することは困難であり、その実用性も疑問視された。そこで品質規格に先立ち、他の素材にない人工ゼオライトの特徴的な性能である陽イオン交換容量の測定方法についての JIS 原案を検討するに至った。

3. 調査研究の実施概要

2002 年度	(1)人工ゼオライトの原料に関する調査 石炭灰、製紙スラッジ焼却灰、アルミドロス他 (2)製造技術に関する調査 (3)製品の利用実態調査 (4)試験方法の調査 天然、合成ゼオライトの試験方法 類似製品（フライッシュ、シカゲル、活性炭、スラグ骨材、珪藻土） 規格の調査 (4)関連団体の動向調査 ゼオライト工業会（天然）、ゼオライト懇話会（合成） ゼオライト学会（合成）、鉱物新活用第 111 委員会
2003 年度	(1)人工ゼオライトの標準化項目の検討 人工ゼオライトの規格や仕様に関連する特性値の整理 (2)人工ゼオライトの現状品質と評価試験方法の検討 人工ゼオライトに適した品質項目の選定及び基礎評価試験 (3)海外の人工ゼオライトに関する調査
2004 年度	(1)人工ゼオライトの標準化項目の検討（継続） (2)JIS 原案に関する検討 陽イオン交換容量の測定方法の検証 (3)国内の人工ゼオライトに関する調査 (4)海外の人工ゼオライトに関する調査

4. JIS 原案

(1) JIS 原案のポイント

・標準化の内容

地力増進法に規定される測定方法を基本に、人工ゼオライトの陽イオン交換容量の測定方法を規定。

・人工ゼオライトの定義

石炭灰、製紙スラッジ、アルミドロスなどに代表される未利用資源、工業製品の副生成物を主原料とし、それらをアルカリ水熱反応することによって得られるゼオライト含有物質の総称。

(2) 陽イオン交換容量の測定方法を標準化した理由

- ・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もあり、市場でもとかくこの数値が取り上げられていた。
- ・陽イオン交換容量が、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、研究機関あるいは利用業種によってまちまちであり、これを統一することが他の項目と比較して優先して取り組む必要性があった。

【資料-1 人工ゼオライトに係る特性値とその測定方法】

人工ゼオライトの特性値		測定方法	備考	
物理性状	比表面積	窒素ガス吸着	吸水性能、吸油性やガス吸着能に影響を与えると考えられる。	
	粒径分布	レーザー回折散乱法 土の粒度試験(JIS A 1204)	含浸素材等として使用する場合において必要。	
	空隙径(細孔径分布)	細孔径分布(窒素ガス吸着法)	吸着物質のサイズによって、吸着特性に影響あり。ゼオライト種によって固有のものである。	
化学性状	化学組成	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 蛍光X線分析 土壤環境分析法全量分析分解方法	主成分(通常10元素)の把握。基本的には主原料である石炭灰のそれに関係しており、ゼオライト化には影響のあるデータ。担持アルカリ量および水溶性陽イオン量によっても数値は異なる	
	微量成分	Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, F等 環境庁告示第13号 環境庁告示第46号	石炭灰には微量成分として重金属類が含まれている場合があり、用途によっては環境基準の適用項目である。	
	湿分	土の含水比試験(JIS A 1203)	場合によっては吸着性能に影響があると考えられる。またコンクリート製品への利用を考えた場合製品の含水率は吸水率とともに必須データである。	
	強熱減量	結合水量	TG-DTA	TG-DTAで分析すると、吸着水(表面+ゼオライト水)+未燃カーボン+構造水にわかれる。
		有機物質量	土の強熱減量試験(JIS A 1226)	
	吸着量	水、メチレンブルー等 液性限界・塑性限界試験(JIS A 1205) 土壤環境分析法(多種) 土の保水性試験(JSG 0151) 活性炭試験方法(JIS K 1474)メチレンブルー吸着性能	活性炭等ではメチレンブルー吸着性能がJISになっている。色素成分が陽イオンであるのでゼオライトに限ればCECとの相関があるため、厳密には物理吸着と異なる。	
	pH	土懸濁液のpH試験(JGS 0211) 土壤分析法pH(ガラス電極)	自然環境での利用を考えた場合pHは重要因子である。吸着特性にも影響が考えられる。	
	CEC	土壤環境分析法セミクロシヨ-レンベルガー法 農大土壤研式などの振とう浸出法 ISOの土壤分析法 (ISO11260, ISO13536)	人工ゼオライトの性能を評価する上で重要な因子である。セミクロシヨ-レンベルガー法が日本の土壤のCEC測定の標準法になっているものの、土壤の分野では適用の問題点も指摘されている。	
	担持アルカリ量	土壤環境分析法交換性陽イオン 農大土壤研式などの振とう浸出法	人工ゼオライトは、製造方法から当初Naイオンを担持しているが、用途に応じて他のイオンに交換させた製品が製造されている。また交換性でないイオンも含んでおりその総量を把握する。	
	付着アルカリ量	土壤環境分析法 水溶性陽イオン	イオン交換により担持されているアルカリ量ではなく、水により浸出されるアルカリ量	
	塩基飽和度	CECと担持アルカリ量から算出	CECに対してどれくらいの塩基が、実際に保持されているかを百分率で示した値。	
	電気伝導度	土懸濁液の電気伝導率試験(JGS 0212) 土壤環境分析法1:5水浸出法	植生関係の用途では、影響がある。	
鉱物組成	鉱物種	ゼオライトの種類 Na-P1, フォーシャーサイト X線回折分析	人工ゼオライトは、ゼオライト以外の成分(未燃カーボン、SiやAlからなる他の結晶物等)からなるが、この測定によりゼオライト種の同定ができる。	
	ゼオライト化率	土壤環境分析法セミクロシヨ-レンベルガー法 農大土壤研式などの振とう浸出法 X線回折(標準添加法)による測定	研究者、研究グループによっては、人工ゼオライト中に含まれるゼオライト結晶の比率やゼオライト結晶になりうる成分がどの程度ゼオライト化したかを判断の基準にしている。	
	未反応ガラス量			
	未燃炭素量	強熱減量法改(一度200℃まで加熱するなど付着水およびゼオライト水を放出させた後再加熱) TG-DTA	未燃炭素は高温環境下で使用用途の場合、その形態によって問題がある。また未燃炭素が多いことによる品質特性もあるといわれている。	

【資料-2】陽イオン交換容量測定法一覧表

	試料量(g)	1次置換交換塩基種	振とう	洗浄	2次交換塩基種	振とう	測定方法
静岡県農業試験場	2	1N 酢酸アンモニウム 2:25 (g:mL)	1時間	80%エタノール 2:20 (g:mL)3回	10%塩化ナトリウム 2:25 (g:mL)	1時間	ホルモー法
宮城県農業 園芸研究所	1	1N 酢酸アンモニウム 1:10 (g:mL)	1回目 15分(静置) 2,3回目 5分(静置)	80%エタノール 1:5 (g:mL)2回	10%塩化ナトリウム 1:10 (g:mL)	1回目 15分静置 2、3回目 5分静置	ホルモー法
東京農業大学 振とう浸出法	2	1N 酢酸アンモニウム 2:30 (g:mL)	1回目 15分 2,3回目 30秒強振	80%エタノール 2:20 (g:mL)3回 30秒間 強振	10%塩化カリウム 2:30 (g:mL)	1回目 15分 2,3回目 30秒強振	水蒸気蒸留法
CaCl ₂ 法	0.1	0.5M 塩化カルシウム 0.1:10 (g:mL)	1回目 一晚 2~5回目 強振	80%エタノール 5回 強振 Cl-を硝酸銀で検査	1M 塩化アンモニウム 0.1:10 (g:mL)	30分 5回	原子吸光度計
原田・青峰法	2	1N 酢酸カルシウム 2:20 (g:mL) 1N 塩化カルシウム 5mL 1N 酢酸カルシウム 15mL	1,2回目 一晚放置 3,4回目 一晚放置	80%エタノール 2:20 (g:mL) 3回 Cl-を硝酸銀で検査	1N 塩化ナトリウム 2:20 (g:mL)	攪拌後、 1時間以上放置 4回	EDTA滴定
地力増進法	1	1N 酢酸アンモニウム 100mL	4時間以上で浸透し 終わるように調節	80%メタノール 50mL	10%塩化ナトリウム 100mL		常法により定量
山形県農林水産部	2	1N 酢酸アンモニウム 2:25 (g:mL)	1時間	80%エタノール 2:20 (g:mL)3回	pH7 10%塩化カリウム 2:25 (g:mL)	30分	ホルモー法
ISO 13536	2.5-5.0 (粘土、腐植) 10 (砂質土)	1M 塩化バリウムと トリエタノールアミン pH8.1を 等量混合した抽出液 30 ml	1時間 (3回同様の操作)	水40ml 1~2分手で振とう	0.02 M 硫酸マグネシウム 30ml	一晚振とう	FAASにより マグネシウム定量
ISO 11260	2.5	0.1M塩化バリウム(1~3回目) 30ml 0.0025M 塩化バリウム(4回目) 30ml	1時間 (3回同様の操作) ↓ 一晚(4回目)	なし	0.02 M 硫酸マグネシウム 30ml	一晚振とう	FAASにより マグネシウム定量

あべ としゆき

氏名 阿部 敏之

前田建設工業株式会社
新規事業部 事業推進グループ



中央大学工学部土木工学科卒業

1983年 前田建設工業入社

1983年～2000年 都市土木からダムまで幅広く土木の現場に従事。

2000年～前田建設工業での人工ゼオライトの取り組み、当初からプロジェクトに携わる。

2002年～人工ゼオライトフォーラムにて活動をしている。

人工ゼオライトの標準化委員会委員