

人工ゼオライトフォーラムワークショップ 2006

- 人工ゼオライトの用途拡大に向けて -

平成18年5月26日(金)

機械振興会館 B3階 研修-2号室
東京都港区芝公園

人工ゼオライトフォーラム

人工ゼオライトは石炭灰等を高温でアルカリ処理することにより生成される廃棄物の再生品であり、吸着機能、イオン交換機能、触媒活性機能を持つポテンシャルの高い資源として注目され、土壌の改良や脱臭、水質浄化、環境調和コンクリートの添加剤などの多方面での利用が検討されています。この多機能な人工ゼオライトに関して健全な市場を構築すべく人工ゼオライトフォーラムが平成13年に設立されました。また、当フォーラムでは平成14年から「人工ゼオライトの標準化に関する調査研究」を経済産業省より受託し、標準化へ向けた活動が行われてきています。さらに、平成17年には「3Rシステム化調査事業」を経済産業省より受託し、廃棄物のリサイクルに向けた調査事業も進めております。このような流れに併行して平成16年までに大規模な商用の製造設備が国内に3基設置されています。

このように、人工ゼオライトの需要が高まり、大規模製造施設が建設されるようになってきた現在、より高性能で低コストの技術を生み出すべく、研究者、技術者が一堂に会して意見交換を行うことの必要性が高まってまいりました。そこで、国内における様々な人工ゼオライト技術のレビューと今後の技術の方向性を議論するような特別ワークショップを企画いたしました。

- 14:15～14:20 開会のことば：逸見彰男（人工ゼオライトフォーラム副会長）
趣旨説明：安藤生大（実行委員長，千葉科学大学）
- 14:20～14:45 人工ゼオライトの標準化に関する調査研究（経済産業省委託事業）
前田建設工業(株) 阿部 敏之（人工ゼオライト標準化委員会WG主査）
- 14:45～15:10 製紙スラッジの再資源化への取り組みについて（環境省委託事業）
愛媛県紙産業研究センター 福垣内 暁（委員）
- 15:10～15:35 石炭灰等の灰から転換した人工ゼオライトの沿道大気浄化材の開発
3Rシステム化可能性調査事業（経済産業省委託事業）
(株)フジタ 金子 和己（大気浄化委員会委員）
- 15:35～16:00 人工ゼオライトをコンクリートに活用した事例紹介
開発コンクリート(株) 山田 登志夫
- 16:00～16:25 人工ゼオライトによる流域環境の改善
前田建設工業(株) 小口 深志（人工ゼオライト研究会委員）
- 16:25～16:35 休憩
- 16:35～17:10 総合討論「人工ゼオライトの用途拡大に向けて」
- 17:10～17:15 閉会のことば：小倉潤一（人工ゼオライトフォーラム副会長）

コンピーナー： 安藤生大（実行委員長，千葉科学大学）

コメンテーター：逸見彰男（愛媛大学、人工ゼオライト標準化委員会委員長）

人工ゼオライトフォーラムワークショップ実行委員会

- 委員長 安藤 生大（千葉科学大学）
委員 原田 誠一郎（(財)産業創造研究所）
歌津 洋一（前田建設工業（株））
小倉 潤一（明和総合商事）
中岡 康人（木村化工機）

人工ゼオライトの標準化に関する調査研究

人工ゼオライト標準化委員会WG

阿部 敏之

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 力年で取り組み、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
	2006 年 3 月 27 日に最終版提出 （(財)日本規格協会 経済産業省標準化） 2007 年工業標準調査会化学製品技術専門委員会にて審議予定

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。

製紙スラッジの再資源化への取り組みについて
(環境省廃棄物処理等科学研究費補助金事業)

愛媛県紙産業研究センター
福垣内暁

研究目的

現在の地球環境の悪化を招いた原因の大半は、大量生産・大量消費型の経済活動によるところが大きく、このような大量廃棄社会から環境への負荷が低減される循環型社会への転換が求められている。製紙スラッジは全国で年間約 470 万トン、愛媛県で年間約 100 万トン排出され、日本の紙パルプ業界は、製紙スラッジの多くを 1 トン当たり 6,000~7,000 円かけて焼却・埋立処分しており埋立場所のスペース不足等様々な問題を抱えている。こうした状況から製紙スラッジも大量廃棄する時代ではなく、新たなごみを生まないゼロエミッション再資源化方法の確立が急務となっている。本研究では、製紙スラッジをハイドロキシアパタイト (HAP) 複合体として回収することで、新素材の創製という業界の活性化と同時に廃棄物の再資源化を通じた循環型社会構築技術の確立を目指すものである。

研究方法

製紙工場から排出された製紙スラッジ (PS) の化学・鉱物組成分析を行った。製紙スラッジを焼却した製紙スラッジ焼却灰 (PS ash) から HAP とゼオライトを同時に結晶化し HAP-ゼオライト複合体の創製を試みた。製紙スラッジから高純度な HAP の合成を試みた。

結果と考察

カルシウム成分を約 30wt%含有する PS ash を原料 (試料 1) とし、リン酸水溶液を加えアルカリ処理することで HAP 複合体の合成を行った。得られた反応物について X 線回折法で分析した結果、HAP と A 型ゼオライトのピークが確認され HAP とゼオライトを同時に合成することができた。また、合成時にシリカ源を添加することで結晶構造の異なるフォージャサイトタイプのゼオライトの造りわけも行うことができた。電子顕微鏡にて HAP-ゼオライト複合体を観察したところゼオライト上に微結晶 HAP が生成しておりナノレベルでの複合化が示された。試料 1 に硝酸水溶液を加えた後ろ過し、得られたろ液にリン酸塩を加えアルカリ処理することで高純度な HAP を得ることができた。得られた HAP について電子顕微鏡による観察を行ったところ、微結晶の HAP のみが確認でき高純度 HAP のみを生成することができた。

1. 目的

石炭灰やP S灰などから製造する人工ゼオライトの吸着機能に着目し、大気汚染物質（二酸化窒素）を浄化するシステムに人工ゼオライトを組み込み、大気浄化能を向上させることの可能性を調査し、廃棄物として埋立処分されている石炭灰の新たなリサイクル方法の確立を目的とする。目的とするシステムの概念図を図1に示す。

2. 大気汚染と大気浄化技術システムの現状

二酸化窒素、浮遊粒子状物質ともに、若干の改善傾向は認められるものの、大都市圏を中心に環境基準が達成されていない状況が継続している。

大気汚染対策の施策としては排ガス規制適合車への転換促進、使用過程車対策、低公害車の普及促進、交通量の抑制及び交通流の円滑化、局地汚染対策、エコドライブ等があり、このうちの局地汚染対策として道路構造対策（環境施設帯の設置、道路構造の高架化・地下化、側壁・覆蓋の設置、トンネル部への浄化装置・拡散装置の設置等）が期待されている。

土壌を用いた大気浄化システムは、土壌が本来有している浄化作用を利用して、自動車排ガスなどによって汚染された空気から汚染物質を除去するシステムであり、図-1に浄化のしくみを示す。大気汚染物質の除去性能としては、二酸化窒素・浮遊粒子状物質・非メタン炭化水素等に関し約80%以上の除去率を有しており、道路沿道やトンネル換気を対象とし、全国で10件以上の実績がある。技術的課題としては、通気速度（40mm/s）の制限により設置面積が大きくなる点や、土壌通気の面的均一性確保、冬季における除去性能の低下等があげられる。

図-1に示すように、人工ゼオライトは大気中のNO₂を吸着し、散水によって再生（溶出）される。再生されたNO₂は土壌中の植物や硝化・脱窒菌によって分解・吸収され、最終的にN₂として放出される。この過程をNO_x吸着・再生サイクルとNO_x分解・吸収プロセスと呼ぶ。

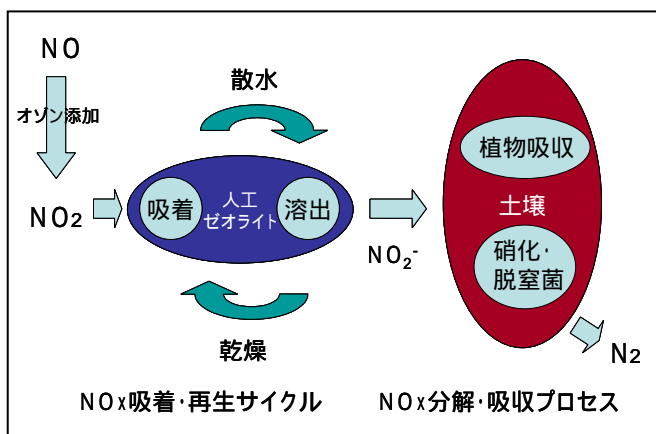


図-1 ゼオライト組込大気浄化システム

3. 人工ゼオライトの大気浄化機能確認試験

3-1 室内試験

人工ゼオライトを充填した65カラムに人工汚染大気を通気することにより、人工ゼオライト種類の影響、Na型人工ゼオライトの最大吸着量の把握、吸着への水分の影響、吸着飽和ゼオライトの再生、土壌混合時の浄化性能、土壌混合の形態別浄化性能（長期通気試験）を試験した。結果を以下に示す。

- ・人工ゼオライトはNO₂吸着能力に優れている。（NO吸着能はなし）
- ・吸着能力は、Na > Ca > Fe型であった。
- ・5mm Na型人工ゼオライトの飽和吸着量は、0.004g - NO₂ /gゼオライトであった。
- ・通気速度0.2m/sでの比較では、土壌の2~4倍程度の吸着能力を有していた。
- ・吸着能は散水により低下するが、乾燥とともに復活する特徴を有する。
- ・水洗浄により再生可能である。

3-2 現地実証試験

既設の川崎市新型土壌浄化モデル施設において、土壌上部に人工ゼオライトを10cm厚に敷均し性能確認調査を実施した。結果を以下に示す。

- ・人工ゼオライトを土壌容量比20%組込むことにより、著しくNO₂除去能を改善した。
- ・除去効果は、降雨によるゼオライト湿潤時には低下したが、乾燥とともに上昇した。
- ・湿潤時を除いて概ね2ヶ月間の試験期間中、人工ゼオライトの改善効果は持続した。

4. 人工ゼオライトを用いた浄化システムの市場性調査

大気汚染物質の浄化に関しては、道路関連での市場が大きく、特に都市部の地下道路換気塔、立体交差部等が対象と考えられる。なお、この分野ではアジア諸国は日本と比較して10~15年程度遅れている状況であり、これらの国でのニーズも今後高まるものと想定される。

5. まとめ

人工ゼオライトによる既存大気浄化システムの性能向上に関して、その可能性が認められた。実用化に関しては、有効表面積の減少が少ない造粒方法、吸着・再生サイクルを考慮したシステム化、製品の低コスト化等の課題があげられる。

人工ゼオライトをコンクリート
に活用した事例紹介

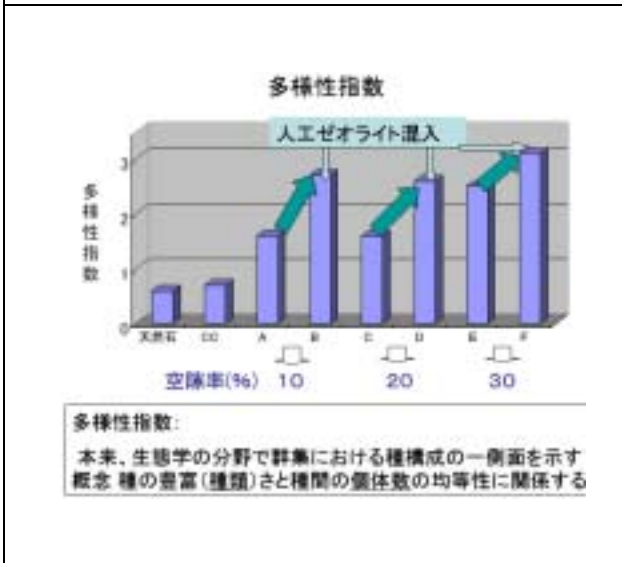
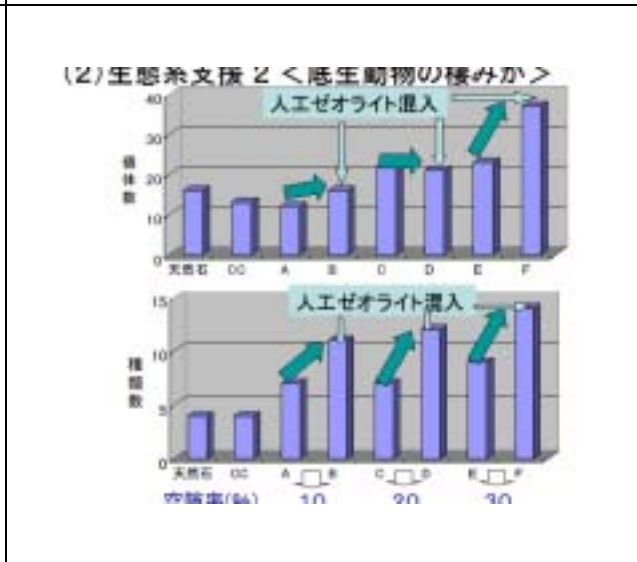
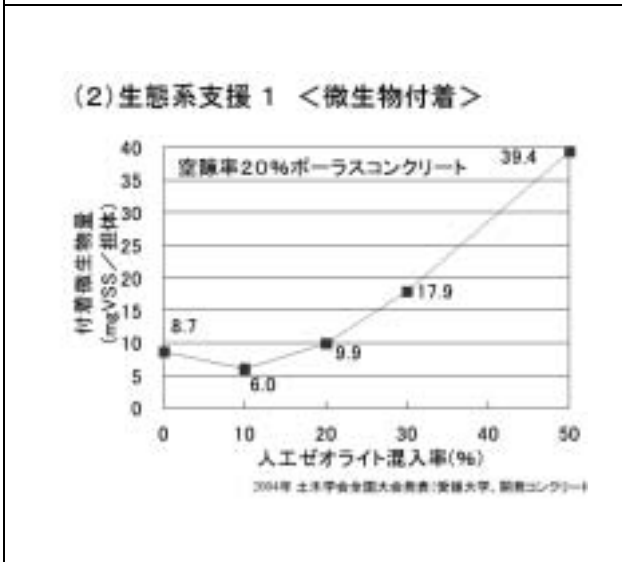
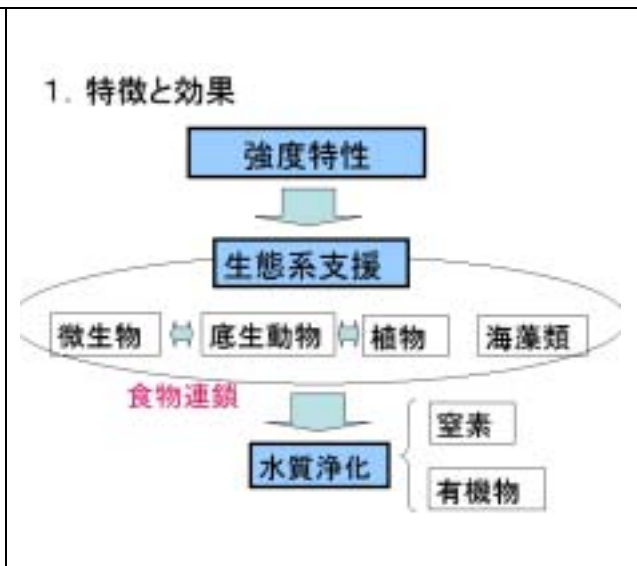
人工ゼオライト混入コンクリート

1. 特徴と効果

- (1) 強度について
- (2) 生態系支援効果
- (3) 水質浄化

2. 製品紹介

開発コンクリート株式会社
平成18年5月

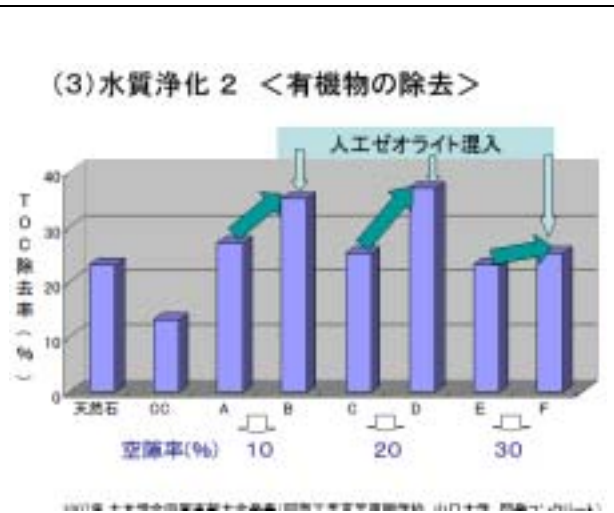
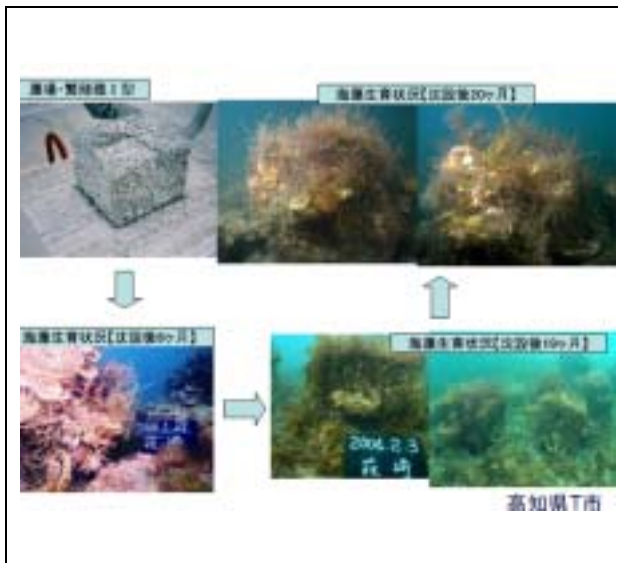


2) 生態系支援 3 <海藻類付着>

	ポーラス コンクリート	通常 コンクリート	人工ゼオラ イトポーラ スコンクリ ート
カワメの 総個数	140本	125本	315

カワメ写真【設置後4ヶ月】

三重県N湾



2. 製品紹介

生体系支援ポーラスコンクリート

ポーラスコンクリート 多孔質透水性により生体系に必要な流通空間を作り、高い通気透水性を持つ人工ゼオライトを混入することで良好な生態系を実現します。

人工ゼオライト混入ポーラスコンクリート (ポーラス21) 従来のポーラスコンクリートとの比較

人工ゼオライト混入ポーラスコンクリート

微生物の増殖による有機物の分解が速く、リンや窒素などの汚染物質の除去を促進し、良好な生態系を構築することで水質浄化を実現します。

従来のポーラスコンクリート

微生物の増殖による水質浄化

有機物の分解が速く、リンや窒素などの汚染物質の除去を促進し、良好な生態系を実現します。

ポーラス21

シリーズ

1 水溜

2 ゼオブロック

3 ポーラスサークル

4 水溜

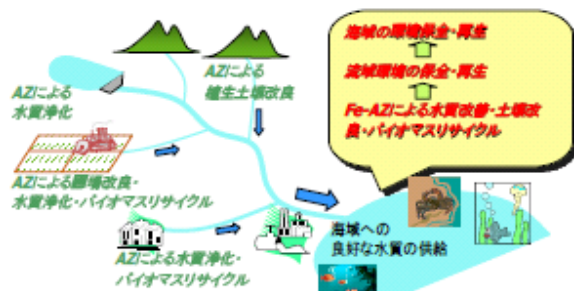
5 水溜

6 エコショット

人工ゼオライトによる流域環境の改善

小口 深志 前田建設工業株式会社技術研究所 専任部長（人工ゼオライトフォーラム）
 鬼頭 誠 社団法人国際海洋科学技術協会 理事
 猪口 茂樹 社団法人国際海洋科学技術協会 事務局長
 牧原 康 朝日丸建設株式会社 代表取締役社長

人工ゼオライトは、石炭灰をアルカリ水熱合成して生成されるリサイクル材であり、それが持つ陽イオン交換能や吸着能により、環境改善資材としての利用が可能である。本論では、新たに開発された鉄型人工ゼオライトの植生生育性や水質浄化特性についてターゲットを当てる。さらにバイオマスリサイクルへの適用性に言及し、人工ゼオライトが流域環境の改善に対し、多面的に貢献することを示す。



AZIによる流域環境改善のイメージ

Na-AZとFe-AZの物性比較

分析項目	単位	Na-AZ	Fe-AZ
基本物性	陽イオン交換容量 (CEC)	289	248
	pH(H ₂ O)	10.4	7.9
交換性陽イオン	Na	278	86
	K	20	9
	Ca	45	112
化学組成	SiO ₂	50.4	38.8
	Al ₂ O ₃	24.9	19.6
	CaO	4.5	9.7
	Na ₂ O	10.9	2.5
	Fe ₂ O ₃	4.7	11.6
	MgO	1.1	0.5
	TiO ₂	1.2	1.1
K ₂ O	1.7	1.1	

Fe-AZIによる稲作収量増加効果



土壌改良状況



生育状況

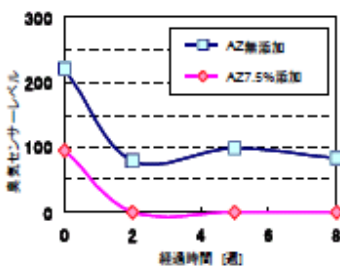
対照区 (AZ無添加区)	AZ添加区
精籾重 38.2 (g/株)	52.8 (g/株)

分析項目	単位	対照区	AZ 0.5t/10a区
pH		5.2	5.4
有機炭素	10g/kg	3.62	3.67
腐植	10g/kg	6.25	6.32
可給態窒素	10mg/kg	6.1	5.9
陽イオン交換容量	cmol/kg	19.7	19.7
交換性カルシウム	cmol/kg	5.8	6.7
交換性マグネシウム	cmol/kg	1.4	1.4
交換性カリウム	cmol/kg	0.6	0.9
可給態リン酸	10mg/kg	11	10.3
遊離酸化鉄	10g/kg	0.89	0.79
可給態ケイ酸	10mg/kg	21	75

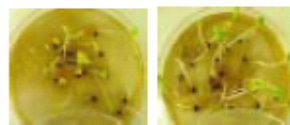
Fe-AZIによる堆肥化への諸効果



2回/月



堆肥化過程におけるAZIによる脱臭効果



AZ無添加 AZ7.5%添加
AZ添加堆肥による発芽試験結果

メタン発酵でのFe-AZIによる諸効果

