

ごみ焼却飛灰によるゼオライト化に関する研究

Study on Zeolite Produced by Fly Ash of Municipal Waste Incineration

石田 哲夫	Tetsuo	ISHIDA
三澤 隆弘	Takahiro	MISAWA
湯川 茂夫	Shigeo	YUKAWA
川村 和弘	Kazuhiro	KAWAMURA
飯田 雅敏	Masatoshi	IIDA

キーワード：飛灰，リサイクル，ゼオライト，吸着

Key words : fly ash , recycling , zeolite , adsorption

1 はじめに

川崎市内から排出されるごみ量は年間約50万トンあり、そのうち約91%を焼却施設によって処理している。その結果、多量の焼却灰（焼却炉灰・飛灰）が発生し、廃棄物として埋め立て処分しているのが現状である（平成12年度環境局事業概要）。

焼却灰の資源化としては、熔融処理しスラグにしてコンクリート用の細骨材、路盤材として利用可能であるが、熔融するのに多量のエネルギーが必要となり、経済的にコスト高となるため、まだ、本格的に普及するまでに至っていない。

焼却灰の有効的な利用方法として、ゼオライト化し水処理に利用している都市があるということで調査した結果、それは石炭灰を簡単な化学処理（水熱反応）を行い、ゼオライト化した石炭灰の利用方法であった。

ゼオライトとは、沸石に似た性質を示す多孔質の鉱物で、化学構造を簡単に表すと $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であるイオン交換体の総称である。

石炭灰からできたゼオライトは、吸着、イオン交換、触媒作用など有用な機能を発揮できるようになり、「人工ゼオライト」と呼ばれる新しい資材として資源化・有効利用の一方策として提案されている¹⁾。

そこで、当市の焼却灰を石炭灰と同様の方法でゼオライト化することが可能であれば、資源化し有効利用することも考えられることから、ごみ焼却灰のゼオライト生成実験を行い、若干の知見を得たので報告する。

2 実験方法

2.1 ゼオライト生成実験試料の調製

焼却灰は焼却炉の後部に設置してあるバグフィルターによって捕集された微細なばいじん（以下「飛灰」という。）と、焼却炉の底から排出されてくる焼却炉灰の2つに大別される。ここでは、飛灰についてゼオライト生成実験を行った。

飛灰の性状は、灰色の微粒子で、炭素分や水溶性成分に富み、水による洗浄（3回）で31.5%の重量損失が認められた。この損失成分は、ナトリウム、カルシウム、

鉛、亜鉛、カリウム等の塩化物、硫酸塩及び炭酸塩と思われる。

このうち塩化カルシウムは、ごみの燃焼によって発生する塩化水素の除去剤として排ガス中に吹き込まれた水酸化カルシウムによる反応生成物である。なお、洗浄飛灰には未燃の炭素分が若干含まれる。

以上のように、飛灰を水洗して水溶性成分を取り除いたものをゼオライト生成実験の原灰とした。

天然ゼオライトの元素主成分は、ナトリウム(Na)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)等であり、原灰も類似した成分構成になっているが、天然ゼオライトの成分比に近い方がゼオライト化の可能性が高いと考え、蛍光X線分析装置（理学電機製 RIX3000 型）により天然ゼオライ



図1 蛍光X線装置

ト及び原灰の元素成分を測定した(図1)。その結果から原灰20gに酸化アルミニウム(Al_2O_3)22g及び二酸化ケイ素(SiO_2)17gを加えたものを試料1(原灰34%混入)、飛灰の利用促進のため、試料110gに原灰をさらに10g加えたものを試料2(原灰68%混入)とした。

2.2 ゼオライト生成実験

2.2.1 実験条件

	試料の量	3.5 モル/l の NaOH 溶液量	反応温度	反応時間
試料1	20 g	160 ml	80~90	15時間
試料2	20 g	160 ml	80~90	15時間

2.2.2 実験装置

図2は、電気加熱器に丸底フラスコと還流冷却器を組み合わせた実験装置であり、図3は、上記の実験条件でフラスコに溜まった生成物である。なお、生成物の収率は試料1が90.5%、試料2が93%であった。



図2 実験装置



図3 フラスコに溜まった生成物

3 ゼオライト生成物の性状試験

3.1 X線回折分析

図4のX線回折装置（理学電機製 RINT-1100）により、Cu-K 線を用いて分析試料をガラス試料板法で測定した。



図4 X線回折装置

3.2 顕微鏡観察

光学顕微鏡で結晶形状、大きさ等を観察した。さらに、走査電子顕微鏡により表面や内部構造を観察した。

3.3 重金属の吸着実験

ゼオライト生成物、天然ゼオライト及び人工ゼオライトの吸着能力を調べるために、模擬廃水により重金属の除去量を原子吸光分析装置（セイコー電子工業製 SAS7500A）で測定した。

4 ゼオライト生成物の性状試験結果

4.1 X線回折分析

図5のグラフは、上段に人工ゼオライト回折パターン²⁾、下段に15時間反応させた試料1の生成物回折パターンを示す。面間隔が2.56 及び3.65 付近にソーダライ

トあるいは水和ソーダライト由来の回折ピークが出現している。その他面間隔が2.09 及び3.36 付近に共通の回折ピークが出現している。

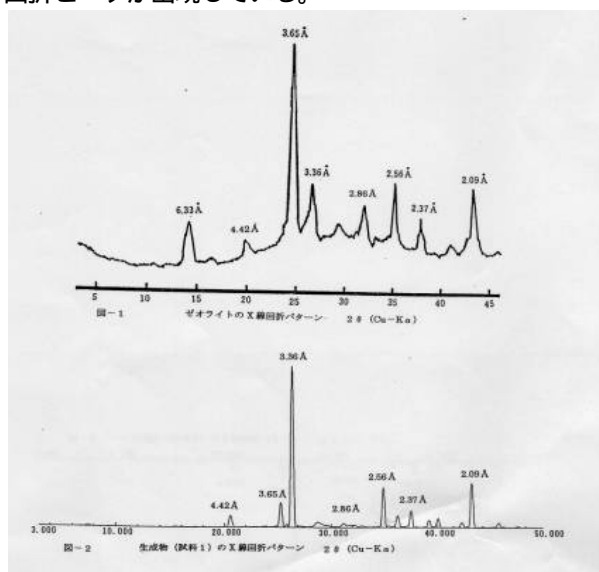


図5 ゼオライト回折パターン

4.2 顕微鏡観察

図6～図9に光学顕微鏡観察の4枚の写真（倍率〔60倍〕）を示した。

- (1) 図6は70メッシュの天然ゼオライト（日東ゼオライト、飯坂鉱山産出）で、鉱物特有の透明感のあるきれいな結晶形状である。他の試料と比較し易い。
- (2) 図7は原灰で、原灰自体は灰色であるが光学顕微鏡観察で黒色に見えるのは、結晶構造を持たないためと思われる。粒子径は比較的小さい。
- (3) 図8は水熱反応に添加した酸化アルミニウムで粒子が非常に細かいのがわかる。
- (4) 9は試料1の生成物（生成物A）であり、天然ゼオライトに近い大きさで、透明感のある結晶形状を持つ粒子状の生成物が多く見られる。



図6 天然ゼオライト



図7 飛灰

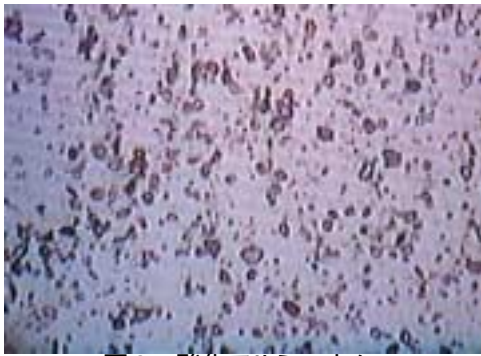


図 8 酸化アルミニウム



図 11 生成物 A



図 9 生成物 A

さらに、ゼオライトの大きな特徴である多孔質形状を確認するために電子顕微鏡で人工ゼオライト（石炭灰による人工ゼオライトが入手できなかったため、鋳物廃砂による人工ゼオライトを使用）と生成物 A を観察（3,000 倍）したものが、図 10、図 11 である。

人工ゼオライトと生成物 A とも粒子の表面から内部にかけて空隙がたくさん確認でき、空隙の内部には葡萄の房状のものが見られる。このようにゼオライトは、光学顕微鏡で観察すると氷砂糖のような結晶状で、電子顕微鏡観察するとその表面は、ちょうどスポンジのように小さな穴や隙間がたくさんあるものである¹⁾。

以上の X 線回折のパターン、光学及び電子顕微鏡観察により検討した結果、天然あるいは人工ゼオライトに類似した生成物が、水熱反応によって作り出されたと考えられる。



図 10 人工ゼオライト

4.3 重金属の吸着実験

COD が約 25mg/l の有機物を含む廃水のろ液に銅、亜鉛、マンガン、鉄、クロム、ニッケル、カドミウム、鉛の 8 金属を 2 ~ 4mg/l に濃度調整し、pH を 6.9 に調整したものを試験溶液とした。その溶液中に生成物 A、生成物 B（試料 2 のゼオライト生成物）、天然ゼオライト及び人工ゼオライトの 4 種類を 10g/l の濃度でそれぞれをビーカーに入れ、回転子で攪拌しながら、重金属をゼオライトに吸着させた。

攪拌しながら 30 分、60 分、120 分、180 分後及び 1 日静置後に、ゼオライト粒子をろ過した後、試験溶液のろ液を硝酸処理し、残留重金属濃度を分析してゼオライトの吸着能力を調べた。

図 12 に生成物及びゼオライト別ごとのカドミウムの吸着能力を示す。人工ゼオライトは攪拌 30 分後から 1 日静置後までいずれも 100% 近い吸着率を示し、生成物 A 及び生成物 B は攪拌 30 分後いずれも 78 ~ 80% であったが、攪拌時間の経過とともに吸着率は少しずつ上昇し、1 日静置後には約 98% の吸着率を示した。

天然ゼオライトの 30 分後の吸着率は 27% であったが、時間の経過とともに吸着率はやや上昇するが、180 分以降の重金属吸着はほとんど無くなり 57% 程度にとどまった。

カドミウムとほぼ同様な吸着能力を示す重金属は、亜鉛であった。

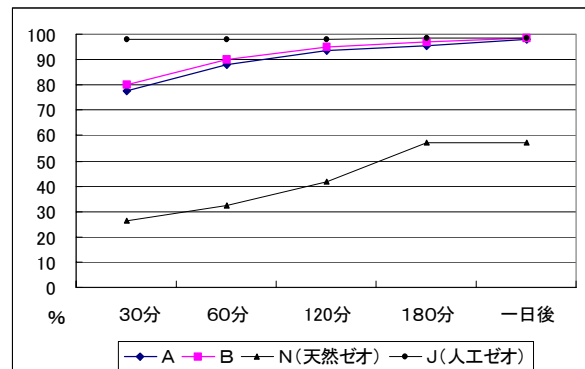


図 12 生成物及びゼオライト別ごとのカドミウムの吸着能力

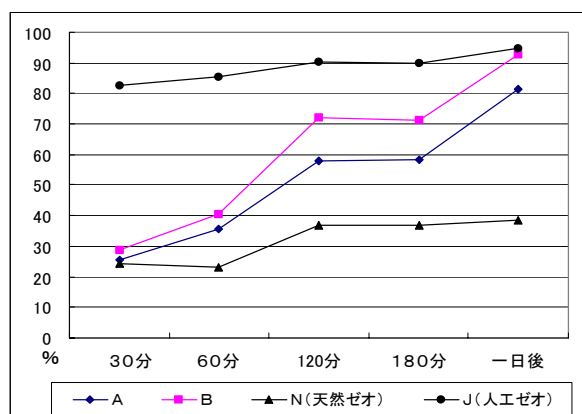


図13 生成物及びゼオライト別ごとのマンガンの吸着能力

図13に生成物及びゼオライト別ごとのマンガンの吸着能力を示す。人工ゼオライトは攪拌時間とともに82～94%の吸着率を示したが、カドミウムのように吸着率は100%近くには達しなかった。生成物A及び生成物Bは30分後で26～29%であったが、120分後ではAが58%、Bが72%まで徐々に吸着率は上昇し、1日後では人工ゼオライトと同程度に近い吸着率を示した。

一方、天然ゼオライトの吸着能力は弱く、30分後に24%の吸着率を示した後、120分以降の吸着はなくなり1日後でも38%の吸着率しか示さなかった。

マンガンとほぼ同様な吸着能力を示す重金属は、ニッケルであった。

クロムの吸着能力については、人工ゼオライトが時間経過とともに18～95%の吸着率であり、ちょうど図13の生成物Bにおけるマンガンの吸着能力と同様な吸着能力を示した。

一方、生成物A、生成物B及び天然ゼオライトはともに、ほとんど吸着能力を示さなかった。

鉄、銅、鉛の3金属については、重金属標準溶液を有機物の含む廃水ろ過液で濃度調整したため、凝集沈殿物が生成し、沈殿物としてほとんどが凝集してしまったことにより、吸着試験ができなかった。

5 まとめ

以上の実験結果から次の(1)～(3)のことが明らかになった。

- (1) X線回折による測定結果では、焼却飛灰から水熱反応により生成したゼオライト生成物Aと人工ゼオライトの回折パターンが、面間隔3.65及び2.56付近に同様なソーダタイト由来のピークが出現していた。
- (2) 光学顕微鏡及び電子顕微鏡でゼオライト生成物と天然ゼオライト及び人工ゼオライトと比較観察すると、結晶形状は鉱物特有の透明感のあるきれいな結晶構造が見られ、表面にたくさんの空隙が見られる多孔質形状で、内部の構造もほぼ同様な形態をしていた。
- (3) 重金属に対する吸着実験で初期の吸着率は、人工ゼオライトには劣るものの、攪拌時間の経過とともに人

工ゼオライトに近い吸着率が得られる重金属があった。以上のことから焼却飛灰を水酸化ナトリウム(NaOH)溶液で水熱反応させることにより、人工ゼオライトに類似した生成物を作り出すことができたと思われる。

また、加熱反応の時間や温度をさらに増やした場合は、ゼオライト生成物の純度が向上するものと思われる。

6 おわりに

今回の実験結果により焼却飛灰から人工ゼオライトに類似した生成物を作り出すことが可能であり、さらに人工ゼオライトは、天然ゼオライトと比べ重金属に対する吸着能力が高いことを確認することができた。また、化学的特性として陽イオンの交換力が高く、さらに無機・有機性化合物の臭気の吸着力にも優れていることが文献等でも報告されている¹⁾。

しかし、焼却飛灰のゼオライト生成実験からいくつかの課題があることもわかった³⁾。その1つに飛灰中の重金属がゼオライトに含有してしまう問題がある。

今後、焼却飛灰に含まれる重金属類の除去方法が確立され、プラントにより大量に人工ゼオライトが製造されるようになった場合、人工ゼオライトが、建設用、工業用、家庭用の資材や製品に有効利用されれば、焼却飛灰を資源化する方策の選択肢の一つとして大変役立つのではないかと考えられる。

文 献

- 1) 逸見彰男, 坂上越朗: “人工ゼオライトが地球を救う” (1999年6月), (株)ジャパン タイムズ
- 2) 田村 勇, 松枝直人, 逸見彰男: アルカリ処理によるゴミ焼却灰のゼオライト転換 (日本土壤肥料学雑誌, **68**, 4, 395～401 (1997)),
- 3) 笈田幹弘, 前浪洋輝, 久野裕明外: 無機系都市廃棄物を用いた水熱固化, 日本セラミックス協会年会講演予稿集 (2000年)