

ごみ焼却主灰によるゼオライト化に関する研究

Study on Zeolite Produced by Ash of Municipal Waste Incineration

三澤 隆弘	Takahiro	MISAWA
湯川 茂夫	Shigeo	YUKAWA
川村 和弘	Kazuhiro	KAWAMURA
飯田 雅敏	Masatoshi	IIDA*

要 旨

ごみ焼却主灰の有効利用を目的として、水熱反応に基づいて、ごみ焼却主灰からゼオライト（吸着、陽イオン交換、触媒作用等の環境浄化作用を持つ多孔質の鉱物）の合成実験を試みた。ゼオライト化においては、生成物の構成元素組成比が天然ゼオライトの成分比に近くなるように、ごみ焼却主灰に不足していた二酸化ケイ素及び酸化アルミニウムを添加した。

生成物(10g/L)の吸着能等を調べたところ、銅、マンガン、ニッケル、鉛(各2mg/L、pH6.9)の吸着率は、各々、98%、100%、100%、98%を示した。また、リチウムイオン(0.5 mg/L)、マグネシウムイオン(5 mg/L)に対する陽イオン交換能力は、各々、52%、98%を示した。COD (60 mg/L) の吸着能力は、24%を示した。

以上の結果から、ごみ焼却主灰から、既成の人工ゼオライトに類似した機能を持つ生成物（ゼオライト）を作り出すことができたと考えられる。

キーワード：焼却主灰、リサイクル、ゼオライト、吸着

Key words :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50万トンであり、そのうち約91%をごみ焼却施設によって処理している。その結果、約6.6万トンのごみ焼却灰（焼却主灰・飛灰）が発生し、埋め立て処分しているのが現状である¹⁾。

ごみ焼却灰の資源化としては、熔融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、本格的に普及していない。

また、セメント材料としての利用方法についても、自治体とセメントメーカーとで研究しているようであるが、焼却灰中に含まれる重金属類や金属・ガラス類（夾雑物）の処理という課題が残されている。

そこで、ごみ焼却灰の有効的な利用方法であるが、焼却飛灰のゼオライト化については、第29号公害研究所年報において、ゼオライト化（水熱反応）実験、生成物の性能試験等で確認できたことを報告したところである。

今回は、前述した約6.6万トンのごみ焼却灰のうち、約4.9万トンが焼却主灰であることに着目し、焼却主灰を水熱反応によりゼオライト化した。その生成物を使用し、X線回折、光学顕微鏡でゼオライト化ができたかを確認するとともに、重金属吸着能力やCOD除去能力等の性能試験を行い、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

ごみ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焼却飛灰と、焼却炉から焼却残渣として排出されてくる焼却主灰の2つに大別される。ここでは、主灰についてゼオライト化生成実験を行った。

再度、ゼオライトについてふれてみると、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²⁾。

主灰の性状は、空き缶等の金属類、ガラス片、小石、灰、砂の混合物となっている。篩の5mm目以上の夾雑物渣（金属類、ガラス片、陶器片、小石）が全体の約62%を占めており、水分が約17%であり、残りの約21%が篩の5mm目未満であり実験試料となる灰と砂である。（平成16年4月～8月、5回分の平均値）

実験では、まず、5mm目の篩で5mm目未満と50 μm 目以上に分け、次に50 μm 目の篩で5mm目未満を分け、さらに、50 μm 目未満のものを磁製乳鉢を使用して微粉

*2005年3月に公害研究所を退職

砕した灰と砂の混合物を試料とした。

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、試料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より近い方がゼオライト化される可能性が高いと考え、蛍光X線分析装置 (理学電機製 RIX3000 型) (図1) により天然ゼオライト、人工ゼオライト及び試料の元素成分を測定した。その結果をもとに、必要な二酸化ケイ素及び酸化アルミニウム量を算出し、主灰と混合し、ゼオライトを生成するための試料とした。



図1 蛍光X線分析装置

2.2 ゼオライト生成実験

2.2.1 実験条件

表1にゼオライト生成物の生成条件を示した。

表1 ゼオライトの生成条件

	試料の量	3.5モル/LのNaOH 溶液量	反応温度	反応 時間
試料	30 g	200mL	80~90℃	20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、表1の実験条件によってできた生成物 (フラスコ底) である。

なお、生成物の収率は約94%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 α 線を用いてゼオライト生成物の元素組成をガラス板法で測定した。



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 重金属の吸着試験

ゼオライト生成物、人工ゼオライト (ナトリウム型、カルシウム型、鉄型) の吸着能力を調べるために、4金属の標準溶液をもとに調製した模擬汚水により重金属の吸着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。

3.4 陽イオンの交換能力試験

ゼオライト生成物、人工ゼオライト (ナトリウム型、カルシウム型、鉄型) の陽イオンの交換能力を調べるために、陽イオンの標準溶液を使用してイオンクロマトグラフ (ダイオネクス社製 DX-320) で測定した。

3.5 COD除去能力試験

ゼオライト生成物、人工ゼオライト (カルシウム型、鉄型) のCOD除去能力を調べるために、下水処理場流入汚水を使用して100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(COD)を測定した。

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³⁾、下段に20時間反応させた試料の生成物回折パターンを示す。面間隔が2.56Å及び3.65Å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2.09Å及び3.36Å付近に共通の回折ピークが出現している。

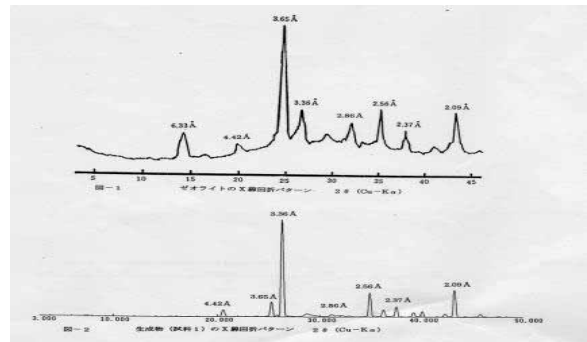


図5 ゼオライト回折パターン

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。他の試料と比較しやすい。
- (2) 図7は主灰で、主灰自体は灰色であるが光学顕微鏡観察で茶色に見えるのは、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は人工ゼオライトで結晶が大変きれいである。
- (4) 図9はゼオライト化試験により得られた生成物であり、人工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見られる。

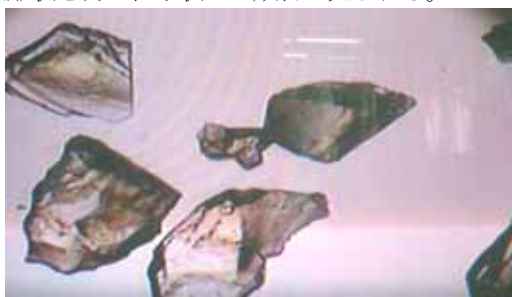


図6 天然ゼオライト

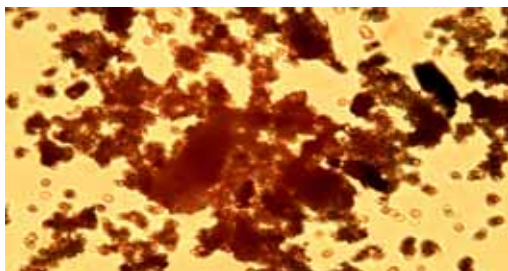


図7 焼却主灰

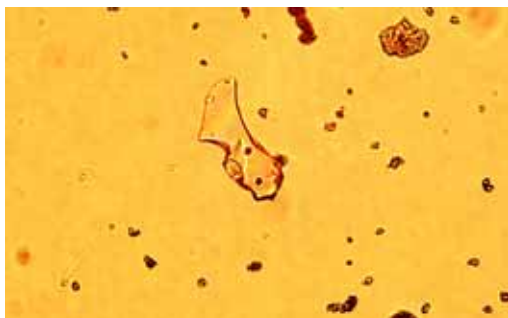


図8 人工ゼオライト

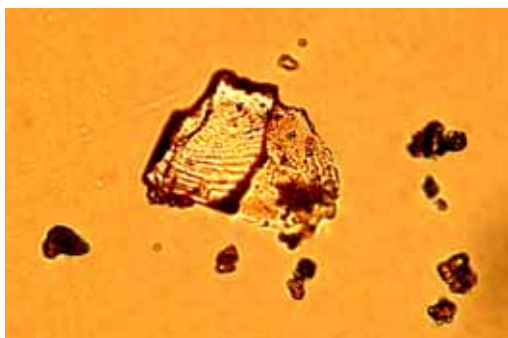


図9 生成物

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、鑄物廃砂による人工ゼオライトを使用)と生成物を観察したものが、図10、図11である。

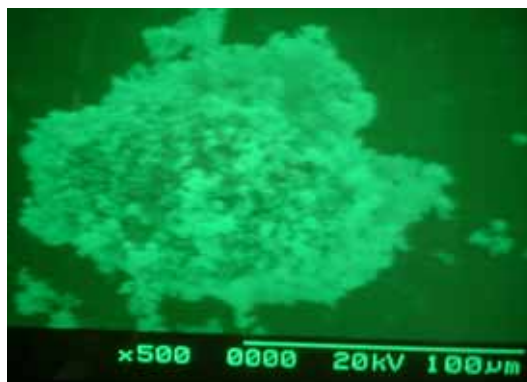


図10 人工ゼオライト

光学顕微鏡で観察すると氷砂糖のような結晶状であっても、電子顕微鏡で観察すると人工ゼオライトと生成物とも粒子の表面は、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ことがわかった。

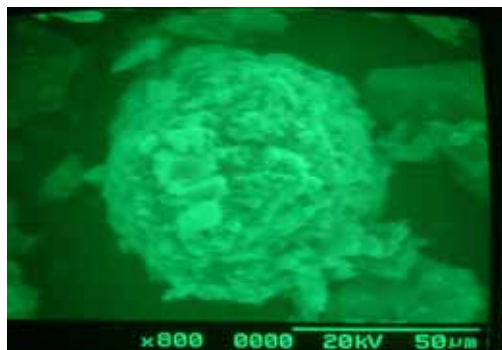


図11 生成物

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、天然ゼオライト・人工ゼオライトに類似した生成物が、水熱反応によって生成されたと考えられる。

4.3 重金属の吸着試験

銅(Cu)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、鉛(Pb)の4金属の標準溶液は、2mg/Lの濃度で、pHを6.9に調整したものを試験溶液とした。その溶液(300ml)にA(生成物)、C(Ca型ゼオライト)、N(Na型ゼオライト)、F(Fe型ゼオライト)の4種類を10g/Lの割合でそれぞれ500ml入りビーカーに入れて、回転子で攪拌しながら、重金属を生成物及び各人工ゼオライトに吸着させた。

攪拌しながら30、90、180分後及び1日静置後に、ゼオライト粒子をろ過した後、そのろ液を硝酸処理し、残留重金属濃度を分析して生成物及び各人工ゼオライトの吸着能力を調べた。

(1) 銅の吸着率

図12にA及び人工ゼオライト別ごとの銅の吸着能力を示す。

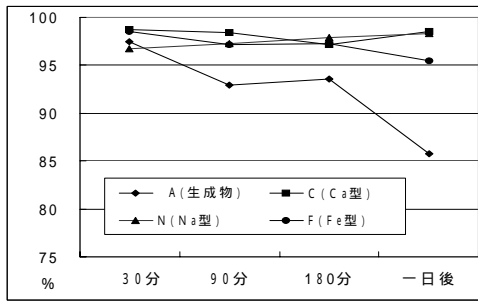


図12 銅の吸着率

Aは、攪拌30分後が97.5%で最も良く、1日静置が85.8%であり、吸着後に再溶出が考えられる。他の人工ゼオライトは、攪拌30分後から1日静置まで95.5%~98.7%の範囲で吸着が安定している。

(2) マンガンの吸着率

図13にA及び人工ゼオライト別ごとのマンガンの吸着能力を示す。

A及びCは、攪拌30分後から1日静置まで97.4%~100%の範囲で吸着が安定している。しかし、Nは攪拌30分後が60.7%で最も悪く、90分、180分、1日静置と攪拌時間の経過とともに徐々に吸着率が上昇し90.8%を示した。

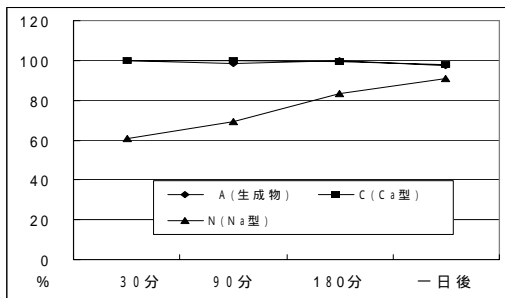


図13 マンガンの吸着率

(3) ニッケルの吸着率

図14にA及び人工ゼオライト別ごとのニッケルの吸着能力を示す。

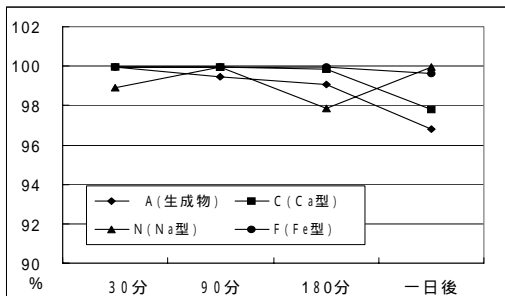


図14 ニッケルの吸着率

Aは、攪拌30分後が100%で最も良く、1日静置が96.8%であり、吸着後に再溶出が考えられる。これは、銅と同様の傾向であった。N、C、Fは、攪拌30分後から1日後まで97.8%~100%の範囲での吸着であった。

(4) 鉛の吸着率

図15にA及び人工ゼオライト別ごとの鉛の吸着能力

を示す。

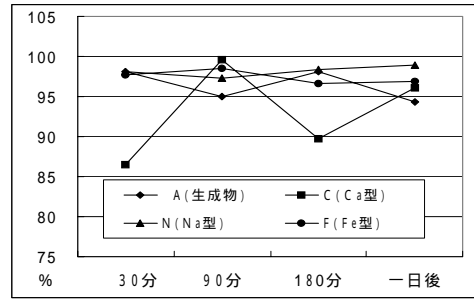


図15 鉛の吸着率

Aは、攪拌30分、180分が98.1%で最も良く、90分、1日静置が95%、94.4%の範囲での吸着であった。

Nは、鉛の吸着率が30分から1日静置まで97.4%~98.9%の範囲で吸着が一番安定していた。

FもNと同様の吸着傾向を示した。

Cは、30分後が86.5%で一番悪く、90分後では99.7%に急上昇し、180分で再度下降し1日静置では、96.1%を示した。

4.4 陽イオンの交換能力試験

陽イオン標準液 (Li⁺0.5ppm, Na⁺2ppm, NH₄⁺2ppm, K⁺5ppm, Ca²⁺5ppm, Mg²⁺5ppm) を5倍に希釈した溶液を調製し、その溶液 (50ml) にA (生成物)、C (Ca型ゼオライト)、N (Na型ゼオライト)、F (Fe型ゼオライト) の4種類を各10g/Lの割合で添加した。それぞれ100ml入りポリびんに入れて、回転子で攪拌しながら、陽イオンを生成物及び各人工ゼオライトに交換させた。

(1) 各ゼオライトのリチウム交換率

図16にA及び人工ゼオライト別ごとの陽イオンの交換能力 (リチウム) を示す。

Nが、リチウム交換能力が75~80%で最も高く、Aが42~52%であり、最も低かったのはFであった。

経時変化を見ると、どのゼオライトも能力が多少の増減変化があるものの、陽イオン交換能力試験の条件として、30分の攪拌で十分と考える。

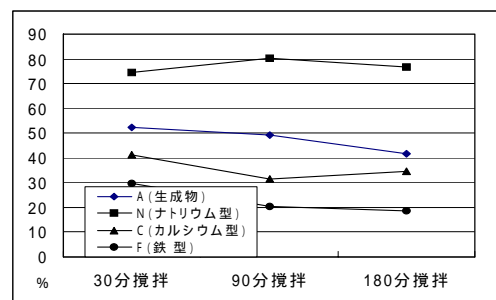


図16 各ゼオライトのリチウム交換率

(2) 各ゼオライトのマグネシウム交換率

図17にA及び人工ゼオライト別ごとの陽イオンの交換能力 (マグネシウム) を示す。

30分攪拌後のゼオライトのマグネシウム交換率は、A、N、Cいずれも100%近い交換能力を示すものの、Fは50%台であった。

AとCの経時変化を見ると、リチウムと同様に多少の

増減変化があるものの、30分の攪拌で十分と考える。

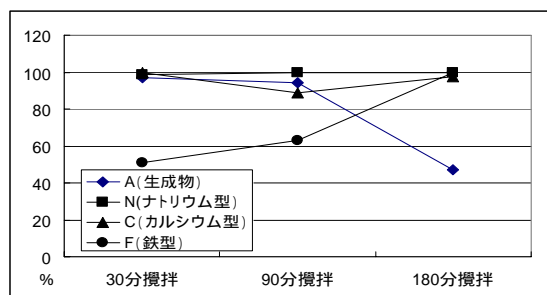


図17 各ゼオライトのマグネシウム交換率

4.5 CODの吸着試験

ごみ処理センターの汚水はCODの濃度が低いため、下水処理場流入汚水を実験に供用した。実験溶液のCOD濃度は60ppmである。

実験溶液（1リットル）にA（生成物）、C（Ca型ゼオライト）、F（Fe型ゼオライト）の3種類を10g/Lの割合でそれぞれ2リットルビーカー3個に入れ、回転子で攪拌しながら、30、90、180分後及び1日静置後の実験溶液を作成した。それぞれの実験溶液は、ゼオライト等の粒子をろ過した後、100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量の試験方法で測定し、COD吸着率を算出した。

図18にA及び人工ゼオライト別ごとのCODの吸着能力を示す。

Aは、30分後で24%から180分には14%まで下がったが、1日放置で22%に上昇した。

Fは、32%～46%の範囲で経時的に上昇し、最も吸着率が高かった。

Cは、Fと同様な傾向を示し、31%～39%の範囲で経時的に上昇した。

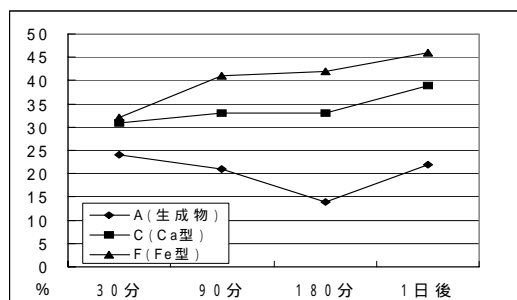


図18 CODの吸着率

5 まとめ

以上の試験結果から次の(1)～(5)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、焼却主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 3.65Å及び 2.56Å付近に同様なソーダタイプ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) 重金属の吸着試験において生成物であるAは、銅、マンガン及びニッケルの3元素で吸着能力が一番強かった。

(4) 陽イオンの交換能力は、リチウム、マグネシウムに良い結果が得られ、30分攪拌後のゼオライトでマグネシウムの交換率が100%近い値であった。他の陽イオンでは、添加濃度よりも高い値を示し、ゼオライトからの溶出が認められ、有効でないことが分かった。

(5) CODの吸着能力は、C、Fともに経時的に上昇し、安定した吸着率を示したが、Aは経時的な減少があり、不安定で一番低い吸着率を示していた。

以上のことから焼却主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。

6 おわりに

今回の焼却主灰の実験結果及び第29号公害研究所年報で発表した焼却飛灰のゼオライト化実験結果が示すとおり、ごみ焼却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、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。しかし、化学的特性として陽イオンの交換力が高いとのことであったが、リチウムとマグネシウムしか確認できなかった。他に文献等では、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報告されている²⁾。

焼却主灰のゼオライト化実験からいくつかの課題があることもわかった⁴⁾。その1つとして主灰には金属類、ガラス及び小石が多く、夾雑物の除去方法が問題となる。

今後、夾雑物の除去方法が確立され、実証プラントによって焼却主灰から人工ゼオライトが製造されることが確認された場合、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、焼却主灰を資源化する方策の選択肢の一つとなると考える。

文献

- 1) 平成14年度環境局事業概要
- 2) 逸見彰男、坂上越朗：人工ゼオライトが地球を救う、初版、(株)ジャパンタイムズ、15～175、(1999)
- 3) 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、日本土壤肥科学雑誌、68、4、395～401、(1997)、
- 4) 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)