

## ごみ焼却飛灰のゼオライト化による有効利用

Effective Utilization on Zeolite synthesized by Fly Ash from Municipal Waste Incineration

富樫 眞一	Shinichi	TOGASHI
三澤 隆弘	Takahiro	MISAWA
湯川 茂夫	Shigeo	YUKAWA
川村 和弘	Kazuhiro	KAWAMURA
関根 俊郎	Toshiro	SEKINE

### 要旨

ごみ焼却飛灰の有効利用を目的として、塩溶融法でゼオライトを合成した。合成したゼオライト生成物が汚水を対象試料として、吸着除去できる栄養塩類 ( $\text{NH}_3$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{PO}_4$ ) を調べた。ゼオライト生成物は、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{K}$  に対する吸着能がほとんど認められなかった。しかし、多量の  $\text{Ca}$  を溶出することから、 $\text{PO}_4$  を沈殿除去する機能を保持していた。そこで、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{K}$  に対して優れた吸着能を持つ天然ゼオライトとゼオライト生成物との組み合わせによる処理法を検討した。結果、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{PO}_4$  が含まれる汚水に、天然ゼオライトとゼオライト生成物を同時に添加したところ、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{PO}_4$  の吸着・沈殿効率が、64%、69%、39%を示した。また、先に天然ゼオライトを添加後にゼオライト生成物を添加したところ、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{PO}_4$  の吸着・沈殿効率が、86%、71%、93%と向上した。

ゼオライト生成物と天然ゼオライトとを組み合わせることによって、栄養塩類を含有する汚水の処理に利用できることがわかった。

キーワード：ゼオライト、焼却飛灰、有効利用、汚水処理、栄養塩類

key words: Zeolite, Fly Ash, Effective Utilization, Waste Water Purification, Nutrient

### 1 はじめに

川崎市では、年間約 50 万トンのごみが焼却処理されており、その結果、7.6 万トンの焼却灰（平成 15 年度実績）が発生している。このごみ焼却灰は、全量、浮島埋立処分場に埋立されている。ところが、浮島埋立処分場の受入処分残余年数は、23 年（平成 17 年現在）であり、この処分場閉鎖後には、新たな処分場を確保することが非常に困難な状況になっている。

このような状況の下、ごみ焼却灰の有効利用（リサイクル）を実現することは、埋立処分場の延命化を図り、延いては、循環型社会構築の推進に寄与するものと考えられる。

ごみ焼却灰の資源化としては、溶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、溶融するためには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研究されているが、ごみ焼却灰中に含まれる重金属類、高濃度の塩素 ( $\text{Cl}$ ) イオン、金属塊、ガラス等（夾雑物）の処理という課題が本格的普及の障害となっている。

従前より、当所では、ごみ焼却灰の有効利用として、

水熱反応に基づく焼却灰のゼオライト化を検討してきた。ゼオライトは、多孔性アルミノケイ酸塩（アルミの酸化物 ( $\text{AlO}_4$ )<sup>5-</sup> とケイ素の酸化物 ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> を基本骨格とする）の総称であり、吸着能、陽イオン交換能、触媒能等を持つことから、これらの機能を利用して、環境浄化に利用できることが知られている<sup>1),2)</sup>。これらの諸機能はゼオライトが保持している多孔性の割合に依存することが知られている<sup>1),2)</sup>。石炭灰からゼオライトを合成した例は見受けられる<sup>3),4)</sup>。ところが、ごみ焼却灰からのゼオライト合成に関しては、生成物の多孔性の割合、あるいはそれ以外の何らかの原因によって、環境浄化に寄与する有効なゼオライトを合成することが困難な状況となっている。当所が従前から行ってきた水熱反応に基づくゼオライト化の方法では、必ずしも十分な環境浄化機能が認められなかった<sup>5)</sup>。そのため、新たな視点に立って、従来とは異なる合成法として、コーングラによる塩溶融法による飛灰（火力発電所の石炭飛灰）からゼオライトを合成する方法<sup>4)</sup>に基づいて、ごみ焼却場の飛灰を用いて、塩溶融法により人工ゼオライトの合成を試みた。ごみ焼却飛灰は、ごみ焼却灰の中でも、ゼオライト化の前処理が容易であることから、本研究の実験対象とした。

人工ゼオライトの環境浄化能効率を評価する対象と

しては、豚舎排水等の窒素(N)、カリウム(K)、リン(P)の栄養塩類の高い汚水を想定した。栄養塩類、特にN、Pは、流出先の閉鎖性水域において赤潮等(水産資源に甚大な被害を発生させる)を発生させる原因とされる。今後、これら栄養塩類を効率的に削減していくことは、汚水処理の大きな課題である。もし、人工ゼオライトが効率的に栄養塩類を吸着できれば、栄養塩類を豊富に含んだ人工ゼオライトは、肥料として使用できると共に土壤改良剤(酸性雨により酸性化した土壤を中和する)としての機能を合わせ持つ環境浄化材として、農業の分野での再々利用、且つ、土壤への最終還元を達成できる可能性が高くなる。そこで、塩溶融法によって合成した人工ゼオライトの栄養塩類(アンモニア(NH<sub>3</sub>)、K、リン酸(PO<sub>4</sub>))に対する吸着効果及び汚水中の栄養塩類除去に人工ゼオライトを効率的に利用する方法について検討した。

また、有害重金属は、陽イオンを帯びるものが多いことから、環境浄化効率の高いゼオライトであれば、その陽イオン交換能・吸着能により、ゼオライトへの吸着が生じることが知られており<sup>1),2)</sup>、ゼオライトが、有害重金属に汚染された汚水の処理に利用可能であることから、塩溶融法による生成物(人工ゼオライト)の有害重金属に対する吸着能についても検討した。

これらの検討の結果、人工ゼオライトの環境浄化効率の有効性について若干の知見を得たので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試薬及び試料

本研究で使用した試薬、NaOHは特級試薬、NaNO<sub>3</sub>は1級試薬、HCl及びHNO<sub>3</sub>は原子吸光測定用を使用した。イオンクロマトグラフ用の陽イオン及び陰イオンの標準品、原子吸光測定用の重金属標準試薬は市販用を使用した。その他試薬は、特級試薬を使用した。

また、天然ゼオライトは、日東ゼオライト社の飯坂鉱山産出品、Ca型ゼオライトは、前田建設工業(株)が石炭飛灰から合成したものをを使用した。

### 2.2 ゼオライトの合成方法

川崎市のごみ焼却場(浮島処理センター)で発生した飛灰について、ゼオライト化の合成実験を行った。

浮島処理センターでは、塩素(Cl)及び硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)等の排ガス処理対策として、消石灰が使用されている。そのため、本実験で使用した浮島処理センターの飛灰には多量のカルシウム(Ca)が含まれている。Caを多量に含有するゼオライトを合成できれば、PO<sub>4</sub>の除去に有利であると考えられる。そこで、Ca含量の高い飛灰を原料として、コーングラの合成法に従って、ゼオライト化の合成実験を試みた。

なお、浮島処理センターの飛灰から合成した生成物(人工ゼオライト)は、以下、浮島ゼオライトと呼ぶこ

とにする。

コーングラによるゼオライト合成法の文献<sup>4)</sup>に基づいて、ごみ焼却場の飛灰から、ゼオライト化の合成実験を以下のとおり実施した。

まず始めに、浮島処理センターの飛灰に含まれるすすを除くために、0.5mmの篩を通した。次に、篩を通した飛灰350gに対して、NaOHを150g、NaNO<sub>3</sub>を500g加えて、よく混合した。これを磁性皿に入れ、電気炉で、350で12時間加熱溶融した。加熱終了後、溶融固化した試料を磁性乳鉢で微粉砕し、5Lの蒸留水で7回洗浄することにより過剰のアルカリや塩類を除去した。このようにして得られた浮島ゼオライトを乾燥させたものを実験試料とした。

## 2.3 浮島ゼオライトの性状試験

### 2.3.1 pH測定

浮島ゼオライトを汚水処理に用いた際、処理効率に影響を与えるpHを調べるため、pHメーター(堀場製作所のpH Meter F-22)を用いて浮島ゼオライトの水溶液(0.1g/100ml、0.5g/100ml)のpHを測定した。浮島ゼオライトの対照試料として、天然ゼオライト、Ca型ゼオライトについても同様に測定した。

また、天然ゼオライト一定量(0.5g)に対して浮島ゼオライトの量を変動させた(0.05g~0.5g)際の混合溶液(100ml)のpHを測定した。

### 2.3.2 蛍光X線分析、X線回折分析、走査電子顕微鏡写真

浮島ゼオライトの合成原料である飛灰が、ゼオライト化の過程で、どのような組成に変化するのかを調べるため、蛍光X線(理学電気株の蛍光X線分析RIX3000)分析を行った。同時に、既成の天然ゼオライト、Ca型ゼオライトとの違いを調べた。また、浮島ゼオライトのX線回折(理学電気株のX線回折RINT-1100)パターンを調べると共に、天然ゼオライト、Ca型ゼオライトとの比較も行った。さらに、浮島処理センターの飛灰、浮島ゼオライト、既成品で人工ゼオライトの標準品として、Ca型ゼオライトの走査電子顕微鏡(島津製作所の分析走査電子顕微鏡SSX-550)写真を撮り、その特徴を比較検討した。

### 2.3.3 イオンの溶出及びイオン吸着・除去能測定

浮島ゼオライトを汚水に投入した際、浮島ゼオライト自体から溶出するイオンの種類とその濃度を調べ、同時に、浮島ゼオライトのイオン吸着能を調べるために、イオンクロマトグラフ(日本ダイオネクスのDX-320)を用いて測定した。浮島ゼオライトの対照試料として、Ca型ゼオライト、天然ゼオライトについても同様に測定した。

#### 2.3.3.1 イオンの溶出

浮島ゼオライト、Ca型ゼオライト、天然ゼオライト、各0.5gを100mlの蒸留水に添加し、スターラーによる攪拌を行い、1時間経過後に溶出するイオンの種類と濃度を測定した。

### 2.3.3.2 イオンの吸着・除去能

#### (1) リン酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

30mg/L、60mg/L に調整したリン酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 溶液 (100ml) に浮島ゼオライト 0.1g、0.5g を添加し、攪拌直後 (2~3 分後) の  $\text{PO}_4^{3-}$  濃度を測定した。また、浮島ゼオライトの対照試料として、天然ゼオライト 0.5g に対する 30mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$  溶液 (100ml) の  $\text{PO}_4^{3-}$  除去能を測定した。

#### (2) アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ )

10mg/L に調整したアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) 溶液 (100ml) に浮島ゼオライト 0.5g、Ca 型ゼオライト 0.5g、天然ゼオライト 0.5g を、各々、添加したものと、各ゼオライト (0.5g/100ml) 溶液と同様な pH に調整した 10mg/L  $\text{NH}_4^+$  溶液 (100ml) をコントロール (環境浄化能を比較検討する際の基準となる濃度を示す溶液で、比較検体用検体を添加しないもの) として、濃度比較を行うため、攪拌後 (2~3 分後) の  $\text{NH}_4^+$  濃度を測定した。

次に、pH1.5 と pH5.5 に調整した 10mg/L  $\text{NH}_4^+$  検液に浮島ゼオライトを 0.5g 添加したものと、同様の pH 調整を行ったコントロールについて、攪拌後 (2~3 分後) の  $\text{NH}_4^+$  濃度を測定した

#### (3) カリウムイオン ( $\text{K}^+$ )

25mg/L に調整したカリウムイオン ( $\text{K}^+$ ) 溶液 (100ml) に浮島ゼオライト 0.5g、Ca 型ゼオライト 0.5g、天然ゼオライト 0.5g を、各々、添加したものと、同じく各ゼオライト (0.5g/100ml) 溶液と等しい pH に調整した 25mg/L  $\text{K}^+$  溶液 (100ml) をコントロールとして、攪拌後 (2~3 分後) の  $\text{K}^+$  濃度を測定した。

#### (4) アンモニウムイオン + カリウムイオン

10mg/L の  $\text{NH}_4^+$ 、25mg/L の  $\text{K}^+$  が共存する溶液 (100ml) に天然ゼオライト 0.5g を添加したものと、同じく天然ゼオライト (0.5g/100ml) 溶液と等しい pH に調整した 10mg/L の  $\text{NH}_4^+$ 、25mg/L の  $\text{K}^+$  が共存する溶液 (100ml) をコントロールとして、攪拌後 (2~3 分後) の  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$  濃度を測定した。

#### (5) アンモニウムイオン + カリウムイオン + リン酸イオン

##### a 浮島ゼオライト 0.1g + 天然ゼオライト 0.5g

10mg/L の  $\text{NH}_4^+$ 、25mg/L の  $\text{K}^+$ 、30mg/L の  $\text{PO}_4^{3-}$  が共存する溶液 (100ml) に浮島ゼオライト 0.1g と天然ゼオライト 0.5g を添加したものと、同じく浮島ゼオライトと天然ゼオライトを混合した溶液と等しい pH に調整した 10mg/L の  $\text{NH}_4^+$ 、25mg/L の  $\text{K}^+$ 、30mg/L の  $\text{PO}_4^{3-}$  が共存するコントロールとの濃度比較を行うため、攪拌後 (2~3 分後) の  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  濃度を測定した。

##### b 浮島ゼオライト 0.5g + 天然ゼオライト 0.5g

10mg/L の  $\text{NH}_4^+$ 、25mg/L の  $\text{K}^+$ 、30mg/L の  $\text{PO}_4^{3-}$  が共存する溶液 (100ml) に浮島ゼオライト 0.5g と天然ゼオライト 0.5g を添加したものと、同じく浮島ゼオライトと天然ゼオライトを混合した溶液と等しい pH に調整した 10mg/L の  $\text{NH}_4^+$ 、25mg/L の  $\text{K}^+$ 、30mg/L の  $\text{PO}_4^{3-}$  が共存するコントロールについて、攪拌後 (2~3 分後) の  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、

$\text{PO}_4^{3-}$  濃度を測定した。

##### c 浮島ゼオライト 0.05g + 天然ゼオライト 0.5g

各イオン濃度を増大させた際 (上記 (1)、(2) で用いた濃度の 2 倍) のゼオライト混合物の吸着効率の変化を調べるため、20mg/L の  $\text{NH}_4^+$ 、50mg/L の  $\text{K}^+$ 、60mg/L の  $\text{PO}_4^{3-}$  が共存する溶液 (100ml) に浮島ゼオライト 0.05g と天然ゼオライト 0.5g を添加したものと、同じく同量の浮島ゼオライトと天然ゼオライトを混合した溶液と等しい pH に調整した 20mg/L の  $\text{NH}_4^+$ 、50mg/L の  $\text{K}^+$ 、60mg/L の  $\text{PO}_4^{3-}$  が共存するコントロールについて、攪拌後 (2~3 分後) の  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  濃度を測定した。

##### d 浮島ゼオライト 0.2g + 天然ゼオライト 0.5g

20mg/L の  $\text{NH}_4^+$ 、50mg/L の  $\text{K}^+$ 、60mg/L の  $\text{PO}_4^{3-}$  が共存する溶液 (100ml) に浮島ゼオライト 0.2g と天然ゼオライト 0.5g を添加したものと、同じく同量の浮島ゼオライトと天然ゼオライトを混合した溶液と等しい pH に調整した 20mg/L の  $\text{NH}_4^+$ 、50mg/L の  $\text{K}^+$ 、60mg/L の  $\text{PO}_4^{3-}$  が共存するコントロールについて、攪拌後 (2~3 分後) の  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  濃度を測定した。

次に、10mg/L の  $\text{NH}_4^+$ 、25mg/L の  $\text{K}^+$ 、30mg/L の  $\text{PO}_4^{3-}$  が共存する溶液 (100ml) に天然ゼオライト 0.5g 添加攪拌後、濾過し、その濾液に浮島ゼオライト 0.2g を添加攪拌したものと、コントロールとの濃度比較を行うため、攪拌後 (2~3 分後) の  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  濃度を測定した。

### 2.3.4 重金属イオンの溶出試験及び吸着能測定

#### (1) 浮島処理センターの飛灰、浮島ゼオライトの振とう試験

浮島処理センターの飛灰、浮島ゼオライトから溶出してくる重金属を調べるため、環境庁告示第 13 号の方法 (ばいじんの海面埋立処理基準を調査する条件: pH8 の溶液に人工ゼオライトを 3% の濃度に調整したものを 6 時間振とうさせたもの) で、溶出した重金属を原子吸光度計 (セイコー電子工業の SAS7500A)、水銀分析装置 ((株) 杉山元医理機 の 2537) を用いて測定した。

#### (2) 重金属イオンの吸着能

浮島ゼオライトの重金属の吸着能を測定した。比較対照として天然ゼオライトを用いた。

試験方法は、Zn、Cd、Pb、Ni、Cu、Fe、Mn、Cr、Se、As、Hg の各金属を、各々、0.8mg/L、0.4mg/L、4mg/L、4mg/L、4mg/L、4mg/L、4mg/L、0.03mg/L、0.03mg/L、0.005mg/L の濃度に調整した (100ml) コントロールに対して、各ゼオライトの吸着能を評価した。なお、浮島ゼオライトの pH を酸性及び中性域に留めておくことが困難 (すぐにアルカリ性に移行してしまう) であったことから、浮島ゼオライトのコントロールを、浮島ゼオライト (0.5g/100ml) 溶液と同じ pH に調整した。また、天然ゼオライトのコントロールは、天然ゼオライト (0.5g/100ml) 溶液と同じ pH に調整した。これらのコントロール (100ml) に対して、浮島ゼオライト、天然ゼオライトを 0.5g 添加したものを比較検討した。金属の測定は、Zn、Cd、Pb、Ni、Cu、Fe、Mn、Cr の混合溶液、Se、

Asの混合溶液、Hgを単独溶液としたものを用いた。この3群について、攪拌後(2~3分後) No. 5C濾紙(アドバンテック)にて濾過した。濾過後、Zn、Cd、Pb、Ni、Cu、Fe、Mn、Crの混合溶液群については、HNO<sub>3</sub>を加えて、ホットプレート上で加温濃縮した後、50mlに定量し、HNO<sub>3</sub> 2 mol/L溶液としたものを検液とした。Se、Asの混合溶液群については、濾過後、HClを加えて、ホットプレート上で加温濃縮した後、50mlに定量し、HCl 4 mol/L溶液としたものを検液とした。Hgについては、濾過後、Hgの測定法に従い測定した。

また、Hgを除く金属については、攪拌後、24時間静置した際の金属濃度の変化についても測定した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 pH測定

(1) 浮島ゼオライト、Ca型ゼオライト、天然ゼオライト

浮島ゼオライトは、0.1g/100ml溶液において、pH 11.8、0.5g/100ml溶液において、pH 12.2を示した。

天然ゼオライトは、0.5g/100ml溶液において、pH 6.6、Ca型ゼオライトは、0.5g/100ml溶液において、pH 10.3を示した。

(2) 浮島ゼオライト 0.05g + 天然ゼオライト 0.5g

浮島ゼオライト 0.05g と天然ゼオライト 0.5g を添加した100ml溶液のpHは、10.7を示した。

(3) 浮島ゼオライト 0.1g + 天然ゼオライト 0.5g

浮島ゼオライト 0.1g と天然ゼオライト 0.5g を添加した100ml溶液のpHは、11.8を示した。

(4) 浮島ゼオライト 0.2g + 天然ゼオライト 0.5g

浮島ゼオライト 0.2g と天然ゼオライト 0.5g を添加した100ml溶液のpHは、11.9を示した。

表1 各ゼオライト溶液(100ml)に添加したゼオライトの量(g)とその溶液が示すpH

浮島ゼオライト(g)	天然ゼオライト(g)	Ca型ゼオライト(g)	pH
0.1			11.8
0.5			12.2
	0.5		6.6
		0.5	10.3
0.05	+	0.5	10.7
0.1	+	0.5	11.8
0.2	+	0.5	11.9
0.5	+	0.5	12.2

(5) 浮島ゼオライト 0.5g + 天然ゼオライト 0.5g

浮島ゼオライト 0.5g と天然ゼオライト 0.5g を添加した100ml溶液のpHは、12.2を示した。

以上、各ゼオライト溶液のpH測定の結果を表1にまとめた。

#### 3.2 蛍光X線分析、X線回折分析、走査電子顕微鏡写真

##### 3.2.1 蛍光X線分析

浮島処理センターの飛灰、浮島ゼオライト、天然ゼオライト、Ca型ゼオライトの蛍光X線分析結果を表2に示す。なお、分析結果は、サンプル中に存在する炭素及び酸素を除いた元素についての相対存在割合(%)を示したものである。

浮島処理センター飛灰中のCa割合は51.0%であるのに対して、ゼオライト化の過程で、Ca割合は80.5%へと上昇した。このことから、コーングラの塩溶融法(ゼオライト化法)を行うと、ゼオライト化生成物中に残留するCa割合が増大することが判明した。天然ゼオライトやCa型ゼオライトと比較して、浮島ゼオライトはCa含有量が特異的に高いことが分かる。また、ゼオライトの特徴(主な骨格を形成するもの)であるAlとSiに関して、浮島ゼオライトは、ゼオライト化の過程で、Alで1.4倍、Siで1.7倍と増加した。しかし、浮島ゼオライトに占めるAlの割合は2.1%、Siの割合は4.1%であり、天然ゼオライト及びCa型ゼオライトに比較して非常に低い値を示した。

浮島ゼオライトには、Zn、Pbが若干含まれている。これらは、飛灰中にすでに含まれており、ゼオライト化の過程で含有率が増加した。

表2から、浮島ゼオライトは、Caの含有率が高く、Caを再利用できる可能性が示された。しかし、浮島ゼオライトのAl及びSiの含有率は低いいため、ゼオライトとしての能力は、低い可能性が示唆された。

##### 3.2.2 X線回折分析

天然ゼオライト、Ca型ゼオライト、浮島ゼオライトのX線回折分析結果を、各々、図1、図2、図3に示す。

図1、図2には、共通して、10°から40°までの間に数本の大きなピークが検出された。ピーク出現位置、ピーク強度は必ずしも一致しないものの、ピーク出現パターンには一定の類似性が認められた。一方、図3の浮島ゼオライトは、19°付近に大きなピークが出現した。表1から得られた浮島ゼオライトの主成分は、Caであることが判明している。この主成分がCaであることから、X線回折による解析の結果、図3のピークパターンはCa(OH)<sub>2</sub>に類似していることが判明した。

このX線回折の結果から、浮島ゼオライトは、ゼオライトの標準品としての天然ゼオライト、Ca型ゼオライトとは結晶構造を異にするものであり、ゼオライト化されている可能性は低いと考えられる。

##### 3.2.3 走査電子顕微鏡写真

飛灰のゼオライト化によって、飛灰、ゼオライトの表面構造がどのように変化したかを確認するため、浮島処理センターの飛灰、浮島ゼオライト、標準品としてのCa型ゼオライトについて、各々、図4、図5、図6に走査電子顕微鏡写真を示した。

表2 浮島処理センターの飛灰、浮島ゼオライト、天然ゼオライト、Ca型ゼオライトの蛍光X線分析結果(サンプル中に存在する炭素及び酸素を除いた元素についての相対存在割合(%))

	浮島処理センターの飛灰	浮島ゼオライト	天然ゼオライト	Caゼオライト
Na	0.2	0.0	0.3	1.1
Mg	0.2	0.2	0.1	0.3
Al	1.5	2.1	11.8	16.8
Si	2.4	4.1	58.4	31.2
P	0.3	0.6	0.0	0.4
S	13.4	1.5	0.4	0.4
Cl	20.0	0.4	0.1	2.7
K	4.3	0.2	6.5	2.2
Ca	51.0	80.5	12.3	29.4
Ti	1.3	2.1	0.4	2.0
Mn	0.1	0.2	0.4	0.3
Fe	1.5	2.9	9.0	12.4
Cu	0.2	0.5	0.0	0.0
Zn	2.2	3.5	0.0	0.0
Br	0.5	0.0	0.5	0.0
Zr	0.0	0.0	0.1	0.1
Ba	0.0	0.0	0.1	0.6
Sb	0.0	0.0	0.0	0.0
Pb	0.8	1.1	0.0	0.0

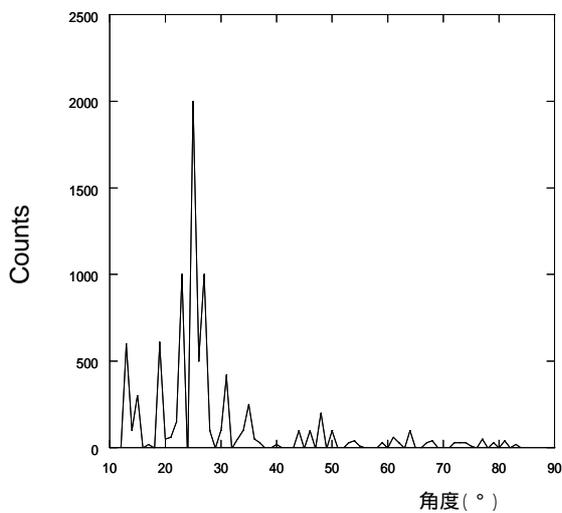


図1 天然ゼオライトのX線回折結果

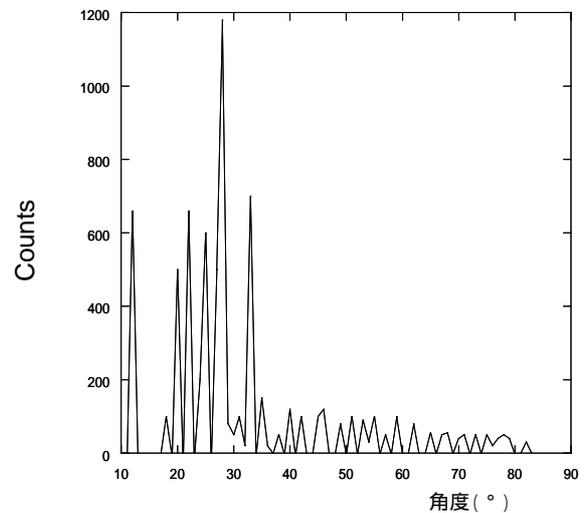


図2 Ca型ゼオライトのX線回折結果

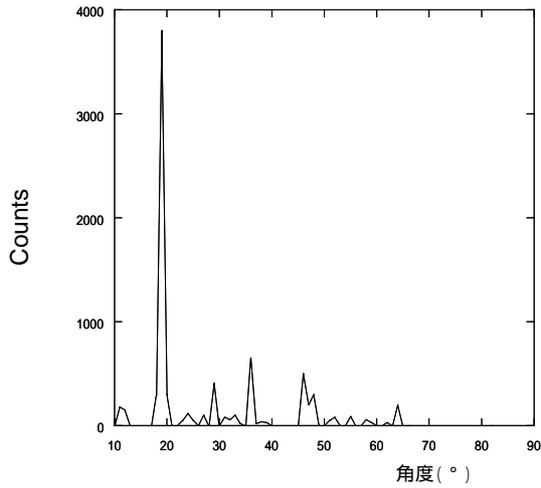


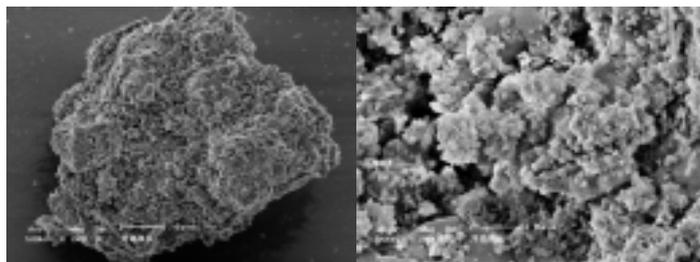
図3 浮島ゼオライトのX線回折結果

図4の浮島処理センターの飛灰から、飛灰自体が多孔性を保持していることが分かる。

図5の浮島ゼオライトは、塊が鱗片状の結晶に覆われることによって多孔性の構造を保持していた。これは、蛍光X線、X線回折の結果から、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が鱗片状に結晶化した可能性が高いと考えられる。

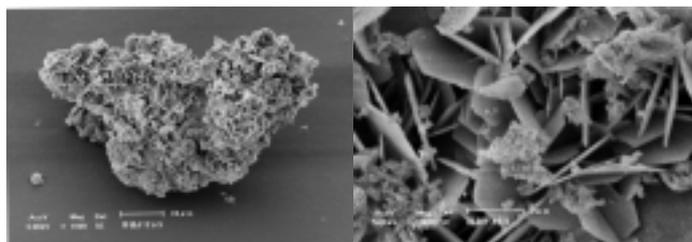
図6のCa型ゼオライトは、右側写真(10000倍)に見られるように規則的な一定形状の多孔性を示していた。左側写真(1500倍)には、塊に大きな亀裂が入っていることが分かる。この亀裂の様子から、多孔性の形状は塊の内部にまで及んでいるものと推察される。

このように、走査電子顕微鏡写真の結果、原料である浮島飛灰そのものが、多孔性を示していることが判明した。しかし、浮島処理センターの飛灰はゼオライト化すると、その多孔性は鱗片状へと変化した。



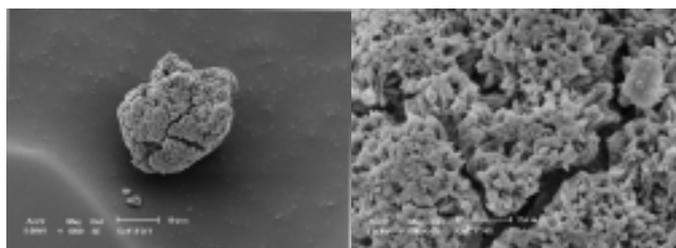
1500倍 10000倍

図4 浮島処理センターの飛灰



1500倍 10000倍

図5 浮島ゼオライト



1500倍 10000倍

図6 Ca型ゼオライト

### 3.2.3 イオンの溶出及びイオン吸着・除去能測定

#### 3.2.3.1 イオンの溶出

表3は、浮島ゼオライト、標準物質としてのCa型ゼオライト、天然ゼオライトから溶出するイオン及び濃度について検討した結果である。2.3.3.1 に示す実験方法に基づいて、以下に示す結果を得た。

浮島ゼオライトの最大の特徴は、Caの高濃度溶出及びN栄養塩類の一種であるNO<sub>3</sub>の溶出が見られたことである(表3)。NO<sub>3</sub>の溶出は、本実験の目的である浮島ゼオライトによる栄養塩類吸着とは相反する結果を示した。そのため、浮島ゼオライトの使用量は、汚水100mlに対して、0.5g以下、できる限り少量使用することが好ましいと考えられる(最低限でも下水処理場の放流水レベル(市内4下水処理場の年間平均NO<sub>3</sub>濃度:6.6mg/L)<sup>6)</sup>の汚水浄化を目指したいため)。ただし、Caの溶出は、栄養塩類の一種であるPO<sub>4</sub>の除去に貢献すると考えられた。そこで、下記の3.2.3.2の実験を実施した。

表3 各ゼオライト0.5g/100ml溶液を攪拌し、1時間経過後に溶出してくるイオンの種類及び濃度(mg/L)

	Na	Ca	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
浮島ゼオライト	10±5	360±60	6±3	7±2	7±3
Caゼオライト	44±4	13±2	73±8	0.8±0.2	84±4
天然ゼオライト	14±6	3±2	25±3	0.1±0.1	0.2±0.1

The data are expressed as means ± S.E. of at least 3 experiments.

#### 3.2.3.2 イオンの吸着・除去能

##### (1) リン酸イオン(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)

2.3.3.2(1)に示す実験操作法に基づいて、以下の結果を得た。

浮島ゼオライト0.1gをPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(30mg/L)溶液100mlに添加したところ、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度は0~0.5mg/Lに減少した(表4)。PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(60mg/L)濃度では、35~40mg/Lまで減少させることができた。

これは、浮島ゼオライトから溶出したCaとPO<sub>4</sub>が反応し、主に、リン酸カルシウム(Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)の沈殿が生成したことにより、溶液中からPO<sub>4</sub>が除かれたものと考えられる。

浮島ゼオライト0.5g/100ml溶液の攪拌直後のCa溶出濃度は約300mg/Lであった。理論計算上、浮島ゼオライト0.1g/100ml溶液の攪拌直後には、Caが約60mg/L存在しているため、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>のみが生成されると仮定すると、PO<sub>4</sub>は約95mg/Lまで除けることになる。また、浮島ゼオライト溶液中のCaの溶出量は、時間の経過と共に増加し、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(60mg/L)濃度では、2時間後には、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度が1mg/L以下になった。汚水処理では、短時間で、PO<sub>4</sub>を除去することが好ましい。この観点から、攪拌直後のPO<sub>4</sub>濃度の除去効果に注目した。

一方、天然ゼオライト0.5gをPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(30mg/L)溶液100mlに添加したところ、測定値に変化がなく、PO<sub>4</sub>に対して吸着作用を示さないことが明らかとなった(表4)。

表4 浮島ゼオライト(0.1g)及び天然ゼオライト(0.5g)のPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(30mg/L)100mlに対する除去率(%)

	PO <sub>4</sub> (30mg/L)100ml
浮島ゼオライト(0.1g/100ml)	99±1
天然ゼオライト(0.5g/100ml)	0±0

The data are expressed as means ± S.E. of at least 3 experiments.

##### (2) アンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

2.3.3.2(2)に示す実験操作法に基づいて、以下の結果を得た。

###### a 浮島ゼオライト

浮島ゼオライトのNH<sub>3</sub>吸着能を調べるため、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(10mg/L)溶液100mlに浮島ゼオライト0.5g(pH12.2)を添加したものと、浮島ゼオライトを添加しないコントロールとのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度を測定した。結果、コントロール自体は、6.8~7.5mg/Lを示した。これは、強アルカリの環境下で弱アルカリであるNH<sub>3</sub>が気化したことによりNH<sub>3</sub>濃度が低下したものと考えられる。一方、浮島ゼオライトは5.5~6.0mg/Lとなり、19%のNH<sub>3</sub>が減少した(表5)。この検液を一昼夜放置し(24時間後)測定したところ、コントロールは6.5~6.8mg/L、浮島ゼオライトは6.0~6.2mg/Lであった。浮島ゼオライトは24時間の間にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(pH12.2では、実際はNH<sub>3</sub>の形態で存在)を溶出し、NH<sub>3</sub>の吸着率は8%に減少した(表5)。

浮島ゼオライトを添加した検液は、強アルカリ性を示した。アルカリ性溶液中でのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+OH<sup>-</sup>⇌NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>Oに示す化学反応に基づき、陽イオンは消失し、NH<sub>3</sub>分子として存在する。

そこで、pH1.5とpH5.5に調整した検液に浮島ゼオライトを0.5g添加したものと、同様にpH調整を行ったコントロールについて、攪拌後(2~3分後)のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度を測定したが、浮島ゼオライトによるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(10mg/L)に対する吸着は見られなかった(表5)。この結果から、浮島ゼオライトは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>に対するイオン吸着作用を示さなかったが、NH<sub>3</sub>に対しては若干の吸着作用を示すことが判明した。ただし、時間の経過と共に浮島ゼオライトは、NH<sub>3</sub>を溶出し、吸着率が減少することが分かった。

###### b Ca型ゼオライト

Ca型ゼオライトのNH<sub>3</sub>吸着能を調べるため、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(10mg/L)溶液100mlにCa型ゼオライト0.5g(pH10.3)を添加したものと、コントロールについてNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度を測定した。結果、コントロールが10mg/Lを示し、Ca型ゼオライトは3.7~4.0mg/Lであった。Ca型ゼオライトは、62%のNH<sub>3</sub>を減少させた(表5)。この検液を24時間後に測定したところ、コントロールは10mg/L、Ca型ゼオライトは5.2mg/Lとなった。Ca型ゼオライトは24時間の間にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を溶出し、NH<sub>3</sub>の吸着率は48%に減少した(表5)。Ca型ゼオライトは、NH<sub>3</sub>を吸着するが、時間の経過と共に溶出が起こることが示された。

## c 天然ゼオライト

天然ゼオライトの  $\text{NH}_3$  吸着能を調べるため、 $\text{NH}_4^+$  (10mg/L) 溶液 100ml に天然ゼオライト 0.5g (pH6.6) を添加したものと、コントロールについて  $\text{NH}_4^+$  濃度を測定した。結果、コントロール自体が 10 mg/L となった。一方、天然ゼオライトは 0.7~0.8 mg/L となった。天然ゼオライトでは、92%の  $\text{NH}_4^+$  が減少した(表5)。この検液を 24 時間後に測定したところ、コントロールは 10 mg/L、天然ゼオライトは 0.4~0.5 mg/L となった。天然ゼオライトの  $\text{NH}_4^+$  に対する吸着率は96%に増大した(表5)。

表5 各種ゼオライトの $\text{NH}_4^+$ ( $\text{NH}_3$ )に対する吸着率(%)

	10mg/Lの $\text{NH}_4^+$ を反応させた直後(攪拌後2-3分)の $\text{NH}_4^+$ ( $\text{NH}_3$ )の吸着率(%)	10mg/Lの $\text{NH}_4^+$ を反応させ、24時間静置後の $\text{NH}_4^+$ ( $\text{NH}_3$ )の吸着率(%)	pH1.5に調整した10mg/Lの $\text{NH}_4^+$ を反応させた直後(攪拌後2-3分)の $\text{NH}_4^+$ の吸着率(%)	pH5.5に調整した10mg/Lの $\text{NH}_4^+$ を反応させた直後(攪拌後2-3分)の $\text{NH}_4^+$ の吸着率(%)
浮島ゼオライト	19±3	8±1	0±0	0±0
Caゼオライト	62±2	48±2		
天然ゼオライト	92±1	96±1		

The data are expressed as means ± S.E. of at least 3 experiments.

(3) カリウムイオン ( $\text{K}^+$ )

2.3.3.2(3)に示す実験操作法に基づいて、以下の結果を得た。

## a 浮島ゼオライト

浮島ゼオライトの K 吸着能を調べるため、カリウムイオン ( $\text{K}^+$ ) (25mg/L) 溶液 100ml に浮島ゼオライト 0.5g (pH12.2) を添加したものと、コントロールについて  $\text{K}^+$  濃度を測定した。結果、コントロール自体が 25 mg/L を示し、浮島ゼオライトも 25 mg/L となった。浮島ゼオライトは、 $\text{K}^+$  を減少させることはできなかった(表6)。この検液を 24 時間後に測定したところ、コントロールは 25 mg/L、浮島ゼオライトは 25 mg/L となった。浮島ゼオライトは攪拌直後、及びその 24 時間後も  $\text{K}^+$  に対して吸着能を示さなかった(表6)。

## b Ca型ゼオライト

Ca型ゼオライトの K 吸着能を調べるため、 $\text{K}^+$  (25mg/L) 溶液 100ml に Ca型ゼオライト 0.5g (pH10.3) を添加したものと、コントロールについて  $\text{K}^+$  濃度を測定した。結果、コントロール自体が 25 mg/L を示し、Ca型ゼオライトは 12~14 mg/L となった。Ca型ゼオライトは、 $\text{K}^+$  を 48% 減少させることができた(表6)。この検液を 24 時間後に測定したところ、コントロールは 25 mg/L、Ca型ゼオライトは 9.3~10.5 mg/L となった。Ca型ゼオライトは、24 時間後、 $\text{K}^+$  に対して 62%と吸着率を増大させた(表6)。

## c 天然ゼオライト

天然ゼオライトの K 吸着能を調べるため、 $\text{K}^+$  (25mg/L) 溶液 100ml に天然ゼオライト 0.5g (pH6.6) を添加した

ものと、コントロールについて  $\text{K}^+$  濃度を測定した。結果、コントロール自体が 25 mg/L を示し、天然ゼオライトは 2.8~3.0 mg/L となった。天然ゼオライトは、89%の  $\text{K}^+$  を減少させた(表6)。この検液を 24 時間後に測定したところ、コントロールは 25 mg/L、天然ゼオライトは 1.9~2.1 mg/L となった。天然ゼオライトの吸着率は92%に増大した(表6)。

これまでの結果から、浮島ゼオライトは、 $\text{NH}_3$  に対しては若干の吸着能を示すが、天然ゼオライトと比較するとその効力は著しく劣る。K に対しては全く吸着作用を示さないことが明らかとなった。しかし、 $\text{PO}_4$  に対しては浮島ゼオライトが沈殿反応を起こし、 $\text{NH}_3$  及び K に対しては天然ゼオライトが高い吸着作用を示すことが判明した。そこで、栄養塩類を含んだ汚水の効率的な処理方法を考察するために、浮島ゼオライトと天然ゼオライトに焦点を当てて、この組み合わせによる各種栄養塩類の吸着率について検討した。

表6 各種ゼオライトに対する $\text{K}^+$ に対する吸着率(%)

	25mg/Lの $\text{K}^+$ を反応させた直後(攪拌後2-3分)の $\text{K}^+$ の吸着率(%)	25mg/Lの $\text{K}^+$ を反応させ、24時間静置後の $\text{K}^+$ の吸着率(%)
浮島ゼオライト	0±0	0±0
Caゼオライト	48±4	62±3
天然ゼオライト	89±0.5	92±0.4

The data are expressed as means ± S.E. of at least 3 experiments.

## (4) アンモニウムイオン+カリウムイオン

$\text{NH}_3$  及び K を含有する混合溶液で、天然ゼオライトがどのような作用を示すか検討を加え、2.3.3.2(4)に示す実験方法に基づいて、以下の結果を得た。

$\text{NH}_4^+$  (10mg/L)、 $\text{K}^+$  (25mg/L) が共存する溶液 100ml に天然ゼオライト 0.5g (pH6.6) を添加したものと、コントロールとの濃度比較を行うため、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$  濃度を測定した。結果、コントロール自体の  $\text{NH}_4^+$  濃度が 10 mg/L、 $\text{K}^+$  濃度が 25 mg/L で、 $\text{NH}_3$  と K を混合することによる濃度変化は見られなかった。一方、天然ゼオライトは、 $\text{NH}_4^+$  濃度が 1.1~1.3 mg/L、 $\text{K}^+$  濃度が 7.5~7.9 mg/L となり、 $\text{NH}_4^+$  濃度で 87%、 $\text{K}^+$  濃度で 69%の除去率を示した(表7)。この結果を表5、表6の値と比較すると、 $\text{NH}_4^+$  の除去率が 92%から 87%と若干の減少に止まったのに対して、 $\text{K}^+$  は 89%から 69%まで低下した。この結果から、天然ゼオライトは、K よりも  $\text{NH}_3$  に対してより強い吸着・除去率を示すことが明らかになった。

表7 天然ゼオライト(0.5g/100ml, pH6.6)による100ml中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(10 mg/L)、K<sup>+</sup>濃(度が25 mg/L)に対する吸着・除去割合(%)

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (10mg/L)	K <sup>+</sup> (25mg/L)
天然ゼオライト(0.5g/100ml)	87 ± 1.2	69 ± 0.8

The date are expressed as means ± S.E. of at least 3 experiments.

(5)アンモニウムイオン+カリウムイオン+リン酸イオン

a 浮島ゼオライト 0.1 g+天然ゼオライト 0.5 g (pH11.8)

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (10mg/L)、K<sup>+</sup> (25mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (30mg/L)の混合液で、浮島ゼオライトと天然ゼオライトを作用させると、どのような効果を示すかを検討した。2.3.3.2(5)aに示す実験操作法に基づいて、以下の結果を得た。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (10mg/L)、K<sup>+</sup> (25mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (30mg/L)が共存する溶液 100ml に浮島ゼオライト 0.1g と天然ゼオライト 0.5g (pH11.8)を添加したものと、コントロールとの濃度比較を行うため、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度を測定した。結果、コントロールのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が10 mg/L、K<sup>+</sup>濃度が25 mg/L、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度が30mg/Lで、NH<sub>3</sub>、K、PO<sub>4</sub>を混合することによる濃度変化は見られなかった。一方、浮島及び天然ゼオライトを添加したものは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が3.4~3.7 mg/L、K<sup>+</sup>濃度が7.8~8.0 mg/L、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度が16~20 mg/Lであった。これは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度で64%、K<sup>+</sup>濃度で69%、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度で39%の削減をすることができた(表8)

b 浮島ゼオライト 0.5 g+天然ゼオライト 0.5 g (pH12.2)

2.3.3.2(5)bに示す実験方法に基づいて、以下の結果を得た。

上記(3.2.3.2(5)a)と同じく、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (10mg/L)、K<sup>+</sup> (25mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (30mg/L)が共存する溶液 100ml に浮島ゼオライト 0.5g と天然ゼオライト 0.5g (pH12.2)を添加したものと、コントロールとの濃度比較を行うため、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度を測定した。結果、コントロール自体のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が6.5 mg/L、K<sup>+</sup>濃度が25 mg/L、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度が30mg/Lとなった。一方、浮島及び天然ゼオライトを添加したものは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が5.2~5.5mg/L、K<sup>+</sup>濃度が7.3~7.7 mg/L、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度が0~0.1 mg/Lとなった。これは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度で18%、K<sup>+</sup>濃度で70%の削減、また、浮島ゼオライト 0.5gで100ml中のPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度を約30 mg/L(100%)削減することができた。この結果から、天然ゼオライトのNH<sub>3</sub>に対する吸着力は、pHに多大な影響を受け、pHが大きくなるにつれて吸着力が弱くなることが判明した。一方、KはpHに影響を受けることなく一定の吸着力を示すことが分かった。また、浮島ゼオライトによるPO<sub>4</sub>に対する除去効果は、ゼオライトの添加濃度に依存することが示された(表8)

c 浮島ゼオライト 0.05 g+天然ゼオライト 0.5 g (pH10.7)

表8 天然ゼオライト(0.5g/100ml)一定量に対して、浮島ゼオライトの量を変化(0.1g、0.5g)させることによるNH<sub>4</sub><sup>+</sup> (10mg/L)、K<sup>+</sup> (25mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (30mg/L)の吸着・除去率(%)

	(pH)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (10mg/L)	K <sup>+</sup> (25mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (30mg/L)
天然ゼオライト(0.5g/100ml) + 浮島ゼオライト(0.1g/100ml)	(11.8)	64 ± 1.5	69 ± 0.5	39 ± 6.9
天然ゼオライト(0.5g/100ml) + 浮島ゼオライト(0.5g/100ml)	(12.2)	18 ± 2.4	70 ± 0.8	100 ± 0.2

The date are expressed as means ± S.E. of at least 3 experiments.

上記(5)a、(5)bで実験したNH<sub>3</sub>、K、PO<sub>4</sub>の濃度を2倍に増加し、各栄養塩類の濃度を高く保つ条件にして、浮島ゼオライトを100ml溶液に0.05g添加した際の除去率について検討した。2.3.3.2(5)cに示す実験方法に基づいて、以下の結果を得た。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (20mg/L)、K<sup>+</sup> (50mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (60mg/L)が共存する溶液 100ml に浮島ゼオライト 0.05g と天然ゼオライト 0.5g (pH10.7)を添加したものと、コントロールとの濃度比較を行うため、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度を測定した。結果、コントロール自体のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が20 mg/L、K<sup>+</sup>濃度が50 mg/L、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度が60mg/Lとなった。一方、浮島及び天然ゼオライトを添加したものは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が7~10 mg/L、K<sup>+</sup>濃度が21~23 mg/L、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度が45~47 mg/Lとなった。これは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度で58%、K<sup>+</sup>濃度で55%、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度で23%の削減となる。浮島ゼオライト0.05gで100ml中のPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度を14 mg/L(23%)削減したことになる(表9)

d 浮島ゼオライト 0.2 g+天然ゼオライト 0.5 g (pH11.9)

2.3.3.2(5)dに示す実験方法に基づいて、以下の結果を得た。

上記(5)cと同じく、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (20mg/L)、K<sup>+</sup> (50mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (60mg/L)が共存する溶液 100ml に浮島ゼオライト 0.2g と天然ゼオライト 0.5g (pH11.9)を添加したものと、コントロールとの濃度比較を行うため、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度を測定した。結果、コントロール自体のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が17~18 mg/L、K<sup>+</sup>濃度が50 mg/L、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度が60mg/Lとなった。一方、浮島及び天然ゼオライトを添加したものは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が14~15mg/L、K<sup>+</sup>濃度が20~22 mg/L、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度が1.3~5.5 mg/Lとなった。これは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度で17%、K<sup>+</sup>濃度で58%の除去率を示した。浮島ゼオライト 0.2gで100ml中のPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度を56 mg/L(93%)除去することができた(表9)。この結果からも、天然ゼオライトのNH<sub>3</sub>に対する吸着力は、pHによる影響を受け、pHが高くなるにつれて吸着力が弱くなることが判明した。Kに対しては、pHによる影響を受けることなく、一定の吸着力を示すことが分かった。浮島ゼオライトによるPO<sub>4</sub>の除去効果は、濃度を4倍すると、除去率もほぼ4倍になっており、理論的な化学反応が進行しているものと推察される。さらに、表8と表9の比較によって、処理すべき汚水の濃度が増加すると、吸着率が低くなったのは、天然ゼオライ

トの吸着能力が飽和の域に近づいたことを示しているものと考えられる。PO<sub>4</sub>に対する浮島ゼオライトの効果は、Caによる単純な化学反応(理論上から予想される沈殿反応率よりもかなり悪い)であるために、浮島ゼオライトの量によってPO<sub>4</sub>の沈殿除去効果が影響していると考えられる(表9)

表9 天然ゼオライト(0.5g/100ml)一定量に対して、浮島ゼオライトを変化(0.05g、0.2g)させることによるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(20mg/L)、K<sup>+</sup>(50mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(60mg/L)の吸着・沈殿除去率(%)

	(pH)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (20mg/L)	K <sup>+</sup> (50mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (60mg/L)
天然ゼオライト(0.5g/100ml) + 浮島ゼオライト(0.05g/100ml)	(10.7)	58 ± 7.6	55 ± 2.3	23 ± 1.7
天然ゼオライト(0.5g/100ml) + 浮島ゼオライト(0.2g/100ml)	(11.9)	17 ± 0.6	58 ± 4.0	93 ± 3.8

The data are expressed as means ± S.E. of at least 3 experiments.

NH<sub>3</sub>、K、PO<sub>4</sub>が共存する汚水において、これら三種の栄養塩類を最も効率良く処理ができたものは、表8に示したケースである。すなわち、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(10mg/L)、K<sup>+</sup>(25mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(30mg/L)が含まれる汚水に天然ゼオライト0.5gと浮島ゼオライト0.1gの割合で添加すれば、NH<sub>3</sub>、K、PO<sub>4</sub>を、各々、64%、69%、39%処理できた。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(10mg/L)、K<sup>+</sup>(25mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(30mg/L)の程度の汚染レベルの汚水であれば、天然ゼオライトを0.5g/100mlの条件で使用すれば、添加する浮島ゼオライトの量によって高まるpHの値に関わりなく、Kは約7割程度吸着処理できる。しかし、浮島ゼオライトの添加量を増し、アルカリ性を高めると、PO<sub>4</sub>の沈殿処理能は高まるものの、NH<sub>3</sub>の吸着能力が低下することが判明した。また、汚水の濃度が高まると、天然ゼオライトの吸着処理能力も低下してくることが明らかになった。

そこで、高濃度のNH<sub>3</sub>、K、PO<sub>4</sub>が共存する汚水に対して、より効率的な処理を行う方法として、以下に示す2つの方法が考えられる。第一点目は、まず、天然ゼオライトでNH<sub>3</sub>、Kの吸着処理を行い、その後、天然ゼオライトを分離・濾過する。この天然ゼオライトを分離した汚水に、浮島ゼオライトを添加することによりPO<sub>4</sub>を沈殿処理する。第二点目は、カラムを利用する方法として、下層に浮島ゼオライトを詰め、その上に天然ゼオライトを積層し、カラムの上から下に向かって汚水を流す方法である。このように、天然ゼオライトと浮島ゼオライトを別々に作用させることにより、天然ゼオライトをpH中性領域で作用させることが可能となり、栄養塩類(NH<sub>3</sub>、K)に対する処理効率を高く保つことができると考えられる。

上記(天然ゼオライトと浮島ゼオライトを別々に作用させる処理法)の第一点目の処理効率を確認するため、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(10mg/L)、K<sup>+</sup>(25mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(30mg/L)が含まれる汚水100mlに天然ゼオライト0.5g添加し、天然ゼオライト濾過後、濾液に0.2gの浮島ゼオライトを添加したものと、コントロールとの濃度比較を行うため、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>濃度を測定した。結果、表10に示すように、NH<sub>3</sub>、K、PO<sub>4</sub>の除去効率は、各々、86%、71%、93%の高い値を示した。

表10 天然ゼオライト(0.5g/100ml)、浮島ゼオライト(0.2g/100ml)を別々に作用させることによるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(10mg/L)、K<sup>+</sup>(25mg/L)、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(30mg/L)の吸着・沈殿除去率(%)

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (10mg/L)	K <sup>+</sup> (25mg/L)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (30mg/L)
天然ゼオライト(0.5g/100ml) + 浮島ゼオライト(0.2g/100ml)	86 ± 2.5	71 ± 1.3	93 ± 4.8

The data are expressed as means ± S.E. of at least 3 experiments.

NH<sub>3</sub>、Kの高濃度汚水に対しては、天然ゼオライトの添加割合を増加することにより、NH<sub>3</sub>、Kの高い除去率が得られるものと考えられる。そのため、天然ゼオライトの添加割合を増やすことには問題がない。しかし、PO<sub>4</sub>を除去するために添加できる浮島ゼオライトは、Nの汚染源としてのNO<sub>3</sub>の溶出(7mg/L)があることから、0.5g/100mlの濃度レベル以下で使用することが好ましいと考えられる(市内の4下水処理場の放流水中に含まれる年平均NO<sub>3</sub>濃度(6.6mg/L)レベルに汚染を低減したいため)<sup>6)</sup>。

### 3.2.4 重金属イオンの溶出試験及び吸着能測定

#### (1) 浮島処理センターの飛灰及び浮島ゼオライトの振とう試験

2.3.4の(1)に示す実験方法に基づいて、以下の結果を得た。

浮島処理センターの飛灰(表11)及び浮島ゼオライト(表12)は、共に、Zn、Pb、Hgが検出された。飛灰と浮島ゼオライトの溶出試験結果を比較すると、Zn、Pb、Hgの各金属は、飛灰からゼオライト化されたことにより、各々、約1/3、1/100、1/5に金属溶出量が減少した。浮島ゼオライト(ばいじんの一種)溶出試験結果は、測定を実施した金属に関して、海面埋立基準を満足していた。注目すべき点は、浮島ゼオライトのZnの溶出濃度が0.79mg/Lと比較的高い値を示したことである。浮島ゼオライトを、市内で、汚水処理に利用するためには、下水道への最も厳しい排除基準である1mg/Lを満足する必要がある。浮島ゼオライト濃度は、3%(実際には、NO<sub>3</sub>イオンの溶出があることから、0.5%を限度にする必要がある)で、pHが8である限り、下水の排除基準は一応満足するものの、その溶出濃度は基準値に近い高い値であった。これに対して、pHが酸性領域である場合には、Znの溶出量が高くなることを実験的に確認している。そのため、浮島ゼオライトの汚水処理への利用においては、pH及びZnの溶出量に十分な注意を払う必要がある。

#### (2) 重金属イオンの吸着能

浮島ゼオライト、その比較対照として天然ゼオライトを用いて、各ゼオライトに対する重金属の吸着能を試験した。

2.3.4の(2)に示す実験方法に基づいて、以下の結果を得た。

表13に示すように、Zn、Cd、Pb、Ni、Cu、Fe、Mn、Crの混合溶液で、浮島ゼオライトの検液、及びそのコン

表11 浮島処理センターのpH8に調整した飛灰(3%)溶液を、6時間振とうした際(ばいじんの海面埋立に関する溶出試験)に溶出した重金属(mg/L)

Zn	Cd	Pb	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Hg	Se	As
2.8 ±0.67	0.01以下	5.5 ±0.68	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.0019 ±0.00015	0.001以下	0.001以下

The date are expressed as means ± S.E. of at least 3 experiments.

表12 浮島ゼオライトのpH8に調整した飛灰(3%)溶液を、6時間振とうした際(ばいじんの海面埋立に関する溶出試験)に溶出した重金属(mg/L)

Zn	Cd	Pb	Ni	Cu	Fe	Mn	Cr	Hg	Se	As
0.79 ±0.038	0.01以下	0.040 ±0.0056	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.00031 ±0.000051	0.001以下	0.001以下

The date are expressed as means ± S.E. of at least 3 experiments.

表13 Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, Fe, Mn, Cr, Se, As, Hgに対する浮島ゼオライト、天然ゼオライトの吸着率(%)

	吸着率(%)	
	攪拌2~3分後の吸着率(%)	24時間静置後の吸着率(%)
Zn	浮島ゼオライト (pH12.2)	0 ± 0
	天然ゼオライト (pH6.6)	-1.6 ± 0.9
Cd	浮島ゼオライト	0 ± 0
	天然ゼオライト	6.3 ± 0.9
Pb	浮島ゼオライト	0 ± 0
	天然ゼオライト	44 ± 0.9
Ni	浮島ゼオライト	0 ± 0
	天然ゼオライト	3.2 ± 2.7
Cu	浮島ゼオライト	0 ± 0
	天然ゼオライト	0.4 ± 0.9
Fe	浮島ゼオライト	0 ± 0
	天然ゼオライト	88 ± 3.0
Mn	浮島ゼオライト	0 ± 0
	天然ゼオライト	13 ± 3.4
Cr	浮島ゼオライト	17 ± 0.4
	天然ゼオライト	5.5 ± 1.7
Se	浮島ゼオライト	23 ± 19
	天然ゼオライト	72 ± 3.5
As	浮島ゼオライト	78 ± 18
	天然ゼオライト	19 ± 4.8
Hg	浮島ゼオライト	42 ± 2.6
	天然ゼオライト	90 ± 0.6

The date are expressed as means ± S.E. of at least 3 experiments.

トロールにおいて、Zn、Cd、Pb、Ni、Cu、Fe、Mnの値が0 mg/Lを示した。これらの金属（Zn、Cd、Pb、Ni、Cu、Fe、Mn）は、アルカリ性（浮島ゼオライトを添加することによって生ずるアルカリ性）で沈殿物を形成することにより、濾過の段階で、除去されたものと考えられる。そのため、浮島ゼオライトがZn、Cd、Pb、Ni、Cu、Fe、Mnに対して吸着能を示すか否かを明らかにすることはできなかった。また、金属に汚染された汚水の処理能力については、浮島ゼオライトを添加することにより、アルカリ性になって（汚水自体が強酸性の場合、アルカリ性に液性を変える必要もある）沈殿が生じ、濾過によって金属が除去されることになる。このように、浮島ゼオライトが保持するアルカリ性という性質は、金属処理に利用できると考えられる。

なお、Zn、Cd、Pb、Ni、Cu、Fe、Mn以外のCr、Se、As、Hgについては、浮島ゼオライトが示すアルカリ性によって沈殿を生ずることはなく、吸着率を明らかにすることができた。表13には、各ゼオライトのコントロールに対する吸着率を示した。

Znに関して、浮島ゼオライトを環境浄化（汚水処理）に利用する際、汚水の液性が酸性の場合、Znの溶出に注意する必要がある（対策として、液性をアルカリにする必要がある）。市内公共下水道におけるZnの最も厳しい排除基準（1 mg/L）を満足できるように、浮島ゼオライトの使用量（使用濃度）を決定する必要がある。

Pbに関して、天然ゼオライトは、攪拌直後、44%の吸着能を示した。24時間後には63%にまで吸着能が増大した。

Feに対する天然ゼオライトの吸着能は、約90%に近い吸着能を示した。

Zn、Cd、Pb、Ni、Cu、Fe、Mn、Crの混合溶液において、Crのコントロールのみ、浮島ゼオライトが示すアルカリ性に対して、沈殿することなく、ほぼ100%の回収率で4mg/LのCrが回収された。浮島ゼオライトは、攪拌直後、17%という吸着率を示した。

Se、Asの混合溶液において、Se、Asのコントロールは、浮島ゼオライトが示すアルカリ性に対して、沈殿することなく、ほぼ100%の回収率で0.03 mg/LのSe、Asが回収された。Seは、攪拌後、浮島ゼオライト、天然ゼオライトで、各々、23%、72%の吸着率を示した。Seに関しては、天然ゼオライトの吸着率が最も高かった。同様にAsは、攪拌後、浮島ゼオライト、天然ゼオライトで、各々、78%、19%の吸着率を示した。このように、Asに関して、浮島ゼオライトが最も高い吸着率を示した。浮島ゼオライトが、天然ゼオライトよりも、Asに対して高い吸着能を示したことは、浮島ゼオライトの保持する有用な金属吸着能力を示しているものと考えられる。

Hgのコントロールは、浮島ゼオライトが示すアルカリ性に対して、沈殿することなく、ほぼ100%の回収率で0.005 mg/LのHgが回収された。Hgは、攪拌後、浮島ゼオライト、天然ゼオライトで、各々、42%、90%の吸着率

を示した。天然ゼオライトが最も高い吸着率を示した。

#### 4 まとめ

本研究を通して、以下に示す事項を明らかにした。

- (1) 浮島ゼオライトは、0.5g/100mlの割合で使用すると、N汚染を引き起こすNO<sub>3</sub>（7 mg/L）を溶出することが分かった。浮島ゼオライトの汚水処理に当たって、下水処理に匹敵するレベル（市内下水処理場放流水中の年間平均NO<sub>3</sub>濃度は、6.6 mg/Lである<sup>6)</sup>）にN汚染を抑えるため、浮島ゼオライトの使用量は、汚水100mlに対して、最大で0.5mgが好ましいと考えられる。
- (2) 浮島ゼオライトのNH<sub>3</sub>やKに対する処理機能は、ほとんど無いことが判明した。
- (3) 浮島ゼオライト（0.5g/100ml）は、Cr（4mg/L）、Se（0.03 mg/L）、As（0.03 mg/L）、Hg（0.005 mg/L）に対して吸着能を示した。中でも、As、Hgに対して、各々、78%、42%という吸着率を示した。
- (4) 浮島ゼオライト（0.5g/100ml）は、攪拌直後において、多量のCaの溶出（300 mg/L）が認められ、PO<sub>4</sub>に対する高い吸着能を持つことから、浮島ゼオライトは、PO<sub>4</sub>濃度の高い豚舎排水等からのPO<sub>4</sub>濃度を除くことに有効であることが判明した。
- (5) NH<sub>3</sub>やKに対する吸着作用の強い天然ゼオライトと浮島ゼオライトとの同時添加の組み合わせ（天然ゼオライト0.5gと浮島ゼオライト0.1gの割合で添加した100ml溶液）では、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>（10mg/L）、K<sup>+</sup>（25mg/L）、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>（30mg/L）が含まれる汚水に対して、NH<sub>3</sub>、K、PO<sub>4</sub>の吸着・除去率が、各々、64%、69%、39%となった。
- (6) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>（10mg/L）、K<sup>+</sup>（25mg/L）、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>（30mg/L）が含まれる汚水100mlに対して、天然ゼオライト0.5gを添加攪拌し、天然ゼオライト濾過後、0.2gの浮島ゼオライトを添加攪拌した濾液では、NH<sub>3</sub>、K、PO<sub>4</sub>の吸着・除去効率が、各々、86%、71%、93%の高い値を示した。なお、天然ゼオライトの汚水への添加割合を増加することで、より高濃度のNH<sub>3</sub>、Kを吸着することが可能である。また、浮島ゼオライトの添加量を増加することで、より高濃度のPO<sub>4</sub>を除去することが可能であるが、浮島ゼオライトの添加量は、汚水100mlに0.5gまでとする必要がある。

以上の結果から、浮島ゼオライトは、天然ゼオライトと組み合わせることによって、栄養塩類を含有する汚水の処理に利用できることが明らかとなった。これにより、ごみ焼却飛灰の有効利用方法が示唆された。

#### 5 おわりに

本研究で注目した浮島ゼオライトは、一部金属に対して、吸着能を保持していた。しかし、栄養塩類であるNH<sub>3</sub>やKに対する吸着機能は、ほとんど認められなかった。今後、栄養塩類含有汚水に、より効率的な処理能力を持ったゼオライトを合成するには、NH<sub>3</sub>やKに対する吸着能

を發揮するごみ焼却飛灰のゼオライト合成法を追求しなければならない。

本研究で提案した浮島ゼオライトと天然ゼオライトとの組み合わせによる栄養塩類処理法は、豚舎排水処理等へ利用できると共に、栄養塩類処理後のゼオライトを農業分野に肥料として再々利用できる可能性が高い。ごみ焼却灰の有効、且つ、安全な形で土壌への最終還元（最終処分）を視野に入れたゼオライト化生成物のリサイクルに関するフィージビリティスタディーを実施していく必要がある。

## 文 献

- 1) 富永博夫：ゼオライトの科学と応用、初版、講談社サイエンティフィック、1～217（2001）
- 2) 小野嘉夫、八嶋建明：ゼオライトの科学と工学、初版、講談社サイエンティフィック、97～258（2002）
- 3) 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、35～47（1999）
- 4) Choong, L. C.; Man P.; Dong H. L.; Jang-eok K.; Byoung-yoon P.; Jyung C.: Salt-Thermal Zeolitization of Fly Ash, Environ. Sci. Technol. 35, 2812-2816. (2001)
- 5) 石田哲夫、三澤隆弘、湯川茂夫、川村和弘、飯田雅弘：ごみ焼却飛灰によるゼオライト化に関する研究、川崎市公害研究年報、29、21～24（2002）
- 6) 平成15年度水質管理年報 川崎市建設局