

技術開発報告書概要版

助成事業名称：加圧・加熱型スラリー反応法を用いた人工ゼオライト製造システムの開発
助成事業名者：五洋建設株式会社

1．技術開発担当・照会先

1.1 実用化技術開発担当

五洋建設株式会社 土木部門 土木営業本部 営業部 部長 植田 和哉
五洋建設株式会社 技術研究所 土壤環境グループ 係長 塩田 耕司

1.2 照会先

照会先：五洋建設(株) 技術研究所 住所：〒329-2746 栃木県那須郡西那須野町四区町 1534-1
電話：0287-39-2143 FAX：0287-39-2133

2．技術開発の目的と開発内容

2.1 達成すべき目標

本技術では、焼却灰から高品質な人工ゼオライトをローコストで製造するシステムの確立を目指す。本事業で取り扱う技術は、灰に対して固液比 1:2 以下で水酸化ナトリウム水溶液を混合してスラリー状とし、0.4MPa 程度の圧力下で加熱して水蒸気を排出させながら反応させ、反応終了時（2～6 時間後）には乾燥した状態で人工ゼオライトが製造できる技術である。よって、プラント設備として脱水・乾燥等の工程を必要としない（型変換が必要ない場合のみ）ことが大きな特徴である。

この技術の実用化に向け、達成目標を次の通りとした。製造能力 1t/日（最大 300kg/バッチ）の実証プラントを製作し、ゼオライトの製造状況を確認すること。本システムのゼオライトの製造特性（脱水方法や固液比等の製造条件とゼオライトの能力等）を確認すること。実証プラントの稼動安定性、経済性を評価・検討し、実プラント製作に向けた基礎データを収集すること。製造したゼオライトを用いて覆砂材や重金属吸着剤等の建設資材としての利用方法を検討すること。

2.2 実証プラント

本事業により製作した実証プラントの各仕様を表 - 1 に、概要を図 - 1 に、プラント全景を写真 - 1 に示す。プラントは、1日に1tの製造能力を持ち、熱媒加熱器で油を温めてニーダー（混練機）周辺を循環させることにより最大 150（内部温度）まで加熱できるシステムとなっている。

ニーダーは横型二軸の攪拌機能を持ち、写真 - 2 に示すようにニーダーを貫通する軸部にシールボックスを設け、ニーダー内より圧力を高くした。これにより、シールボックス部からニーダー内部への空気の流れが生じて灰スラリーの漏れを防止し、その結果、軸へのパッキンによる締付けを緩和でき、モーターへの負荷を小さくすることができた。攪拌軸は写真 - 3 に示すように、内側のスクリュウと外側のブレードが逆方向に送る機構となっており、ニーダー内を均一に攪拌することができる。

表 - 1 実証プラントの仕様

名 称	仕 様	基数	用 途
水酸化ナトリウムタンク大	容量：2m ³	1	水酸化ナトリウム水溶液(25%)保管用
水酸化ナトリウムタンク小	容量：0.2 m ³	1	水酸化ナトリウム水溶液の濃度調整用
灰計量サイロ	容量：1.5 m ³	1	灰の保管および計量
灰投入用ホッパ	容量：0.2 m ³	1	灰サイロからニーダーへの輸送
ニーダー	容量：0.6 m ³	1	ゼオライト反応槽
熱媒加熱器	加熱能力：56,000kcal/h	1	ニーダー側壁を循環する油の加熱
エアコンプレッサ	加圧能力：2m ³ N/h	1	シールボックスの漏泥防止用の加圧
硫酸タンク	容量：0.05 m ³	1	中和用の硫酸の保管および濃度調整
コンデンサ	容量：1.2 m ³	1	水蒸気の冷却用
冷却塔	冷却能力：4m ³ /h	1	コンデンサへの冷却水供給
操作盤	-	1	システムの運転制御

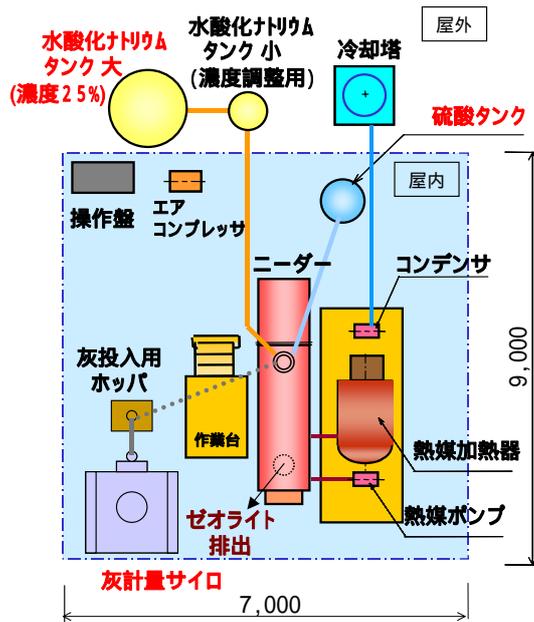


図 - 1 プラント配置図

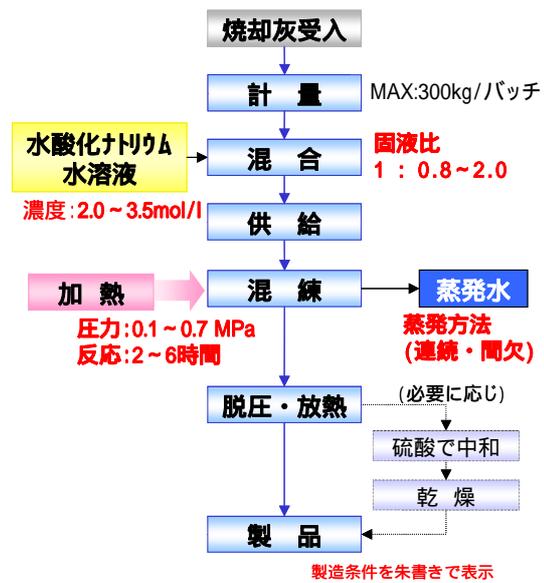


図 - 2 製造フロー



写真 - 1 実証プラント全景

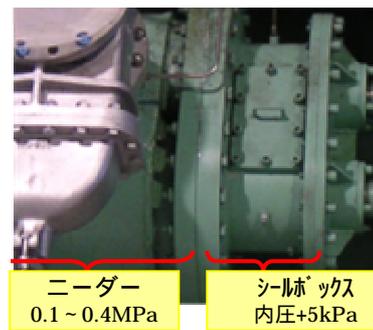
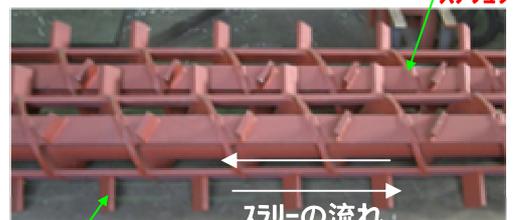


写真 - 2 漏泥防止対策



ブレード 写真 - 3 攪拌軸

本プラントでのゼオライト製造フローを図 - 2 に示す。本システムでは 1 バッチあたり灰を最大で 300kg 投入し、ニーダー内で水酸化ナトリウム水溶液と混合してスラリー状にする。その後、ニーダーの外周部の加熱ジャケット内に 150~220 で熱媒油を循環させることにより内部のスラリーを加熱し、ゼオライトへの反応を開始する。加熱後、ニーダー内温度が設定した圧力下で沸点に達した時点から、圧力調整弁により水蒸気を排出して内圧を一定に保つ。最終的には、水分をすべて蒸発させて、乾燥した状態で反応を終了して試料を排出する。

2.3 試験項目

本技術の最適な製造条件を把握するために、表 - 2 に示す項目を変化させてゼオライト製造を行った。製造したゼオライトは表 - 3 に示す試験を行い、製造条件別に物性および能力を評価した。また、反応中の蒸発水の成分やゼオライトの重金属等の溶出・含有試験を行い、安全性の評価も行った。

ゼオライトの用途に関しては、表 - 4 に示す項目に関して検討を行った。

表 - 2 製造条件と検討範囲

項目	単位	検討範囲
種類	-	石炭灰、製紙灰
溶液の種類	-	水酸化ナトリウム水溶液
固液比	-	1 : 0.8 ~ 1.4
溶液濃度	mol/l	2.0 ~ 3.5
圧力	MPa	0.1 ~ 0.7
反応時間	h	2 ~ 6
脱水方法	-	連続式、間欠式

表 - 3 ゼオライトの試験項目

試験内容	試験方法	目的
CEC試験	Schollenberger法	陽イオン交換能力
吸水率試験		吸水率
X線回折	JISK0131	反応前後の結晶構造
比表面積試験	BET法	比表面積
粒度試験	JISA1204	粒度の変化
土粒子の密度試験	JISA1202	粒子の密度変化
電子顕微鏡撮影	-	ゼオライト化後の形状
メンプール吸着試験	JISK1226	物理吸着量

表 - 4 ゼオライトの用途と試験項目

用途	試験概要	計測項目
覆砂材料	かみによる覆砂実験等により、ゼオライト混合砂による底泥からのN,P等の溶出低減効果を確認する。	N,P,COD,DO等
浄化材料	模擬汚水および汚水を用いて、かみによる通水実験等を行い、ゼオライトによる水質浄化の効果を確認する。	N,P,COD,DO等
重金属・DXNs吸着材料	鉛やかadmium、DXNs等の汚染水、汚染土を用いて、ゼオライトと混合攪拌を行い、吸着効果を確認する。	Pb,Cd,As,Se,Hg,DXNs等
脱臭材料	フラスコ実験により、ゼオライト通過後の悪臭の濃度を計測する。	アモニア、硫化水素等
植生混合材	洋芝による植生実験を行い、ゼオライトの効果を確認する。	N,P,K,葉長等

3. 技術開発の成果

3.1 適切なゼオライトの製造条件の設定

本技術での適切な製造条件を把握するために、表 - 2 に示す検討範囲で実験を行った。実験の実施にあたっては、各項目の影響を把握できるように基本条件を設定し、その条件をもとにそれぞれの項目を1つのみ変化させて実験を行った。各条件でのゼオライトの能力比較はCEC(陽イオン交換能力)の値で行った。試験機は実証プラントと同様な加熱・脱水の機構を持つ小型試験機(処理能力:2kg/バッチ)を用いた。なお、灰は“SiO₂/Al₂O₃ = 2.0”(質量比)、CaO成分1.5%の石炭灰を使用し、溶液は水酸化ナトリウム水溶液を使用した。

実験結果の一例を表 - 5 に示す。経済性および品質を考慮した場合、適切な製造条件は、石炭灰と水酸化ナトリウム水溶液を材料として、水酸化ナトリウム(純度 99%)の投入量が灰の重量に対して15~20%、固液比を1:1.2以上で灰スラリーを作成し、反応圧力0.4MPa程度、反応時間4時間程度の連続的な脱水方法が適切であると考えられる。

表 - 5 検討条件とCEC試験結果

ケース	製造条件					CEC cmol(+)/kg	備考	灰重量に対するNaOH量
	固液比	溶液濃度 mol/l	圧力 MPa	反応時間 h	脱水方法			
1	1:1.2	3.5	0.4	4.0	連続	180	基本条件	16.8%
2	1:1.4	3.5	0.4	4.0	連続	200		19.6%
3	1:1.2	2.5	0.4	4.0	連続	160		12.0%
4	1:1.2	3.5	0.2	4.0	連続	170		16.8%
5	1:1.2	3.5	0.7	4.0	連続	200		16.8%
6	1:1.2	3.5	0.4	4.5	連続	190		16.8%
7	1:1.2	3.5	0.4	4.0	間欠	190		16.8%

3.2 実証プラントによるゼオライトの製造状況と品質

実証プラントによるゼオライトの製造状況を確認するために、上記で設定した条件でゼオライトの製造を試みたが、小型機ではなかったいくつかの不具合が生じた。例えば、ニーダー内の外壁に灰が固着してスラリーの加熱効率が極端に下がる状況が発生した。そこで、壁面全体の掻き落としができるように羽根の数を増やす等の改良を加え、壁面への固着を防止するようにした。こうした改良を積み重ねて不具合を解消することにより図 - 2 に示す手順でゼオライトを製造することができた。

表 - 6 に実証プラントで溶液濃度 3.5mol/l、固液比 1:1.2 で 0.2 及び 0.4MPa の圧力下で製造した結果を示すが、CEC で 200cmol(+)/kg となり同条件の小型機の能力より高い値となった。また、表中に天然ゼオライトの数値を添付するが、それとも遜色のない値であった。写真 - 4 には、ゼオライト化処理前後の電子顕微鏡写真を示す。ゼオライト化により多孔質に変化していることがわかる。また、図 - 3 にはゼオライト化処理前後の X 線回折結果を示す。ゼオライト化により石炭灰と異なった結晶構造となっており、ゼオライトの一種であるフィリップサイトが生成されたことがわかった。

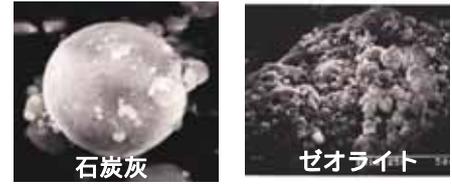


写真 - 4 ゼオライト化前後の電子顕微鏡写真

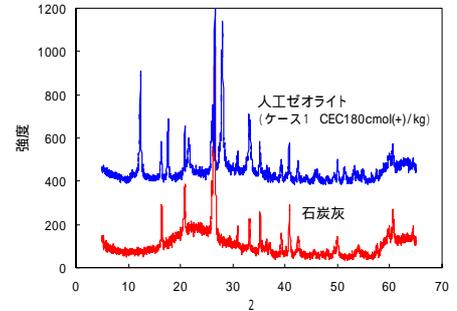


図 - 3 ゼオライト化前後の X 線回折結果

結論として、本システムにより固液比 1:1.2 という従来より小さい値で高い吸着能力を持つ人工ゼオライトを製造できることが実証できた。従来技術では固液比が 1:4 程度であり反応後の固液分離によるアルカリ水の処理が課題となっていたが、本システムで反応中に発生する水蒸気（排水）は、灰の混入を防止することで中性となることを確認した。ゼオライトの安全性に関しては、反応前後で重金属の溶出量は同等もしくは減少する傾向が見られ、安全性の高い原灰の使用により土壌環境基準に適合できる。また、ヒメダカの急性毒性試験に関しては、LC50 が 100% であり、生物にも安全であることが確認できた。

今回の実験の基礎データから、年間 3,000t の実規模プラントを製造した場合の販売単価は、80 円/kg 程度と算出され(従来技術は 150 ~ 200 円/kg)、安価に人工ゼオライトを製造できる目処がたった。

表 - 6 実証施設によるゼオライトの品質と原灰、天然ゼオライトとの比較

対象物	CEC cmol(+)/kg	土粒子密度 g/cm ³	pH	電気伝導 mS/m	メチルブルー吸着 mg/g	ゼオライトの種類	備考
石炭灰	10	2.22	12.3	0.8	0.5	-	
小型機でのゼオライト	180	2.72	12.3	7.8	1.9	フィリップサイト	圧力:0.4MPa
実証プラントでのゼオライト	200	2.73	12.1	12.1	4.6	フィリップサイト	圧力:0.4MPa
"	200	2.69	12.1	11.0	4.9	フィリップサイト	圧力:0.2MPa
天然ゼオライト	170	2.41	7.4	0.1	5.1	-	

3.3 ゼオライトの用途

富栄養化した底質土上の覆砂実験により、水中へのアンモニア性窒素の溶出状況を確認した。その結果、人工ゼオライトを重量比 5% で混合した砂を 10cm 厚で覆砂する場合と、砂のみを 30cm 厚に覆砂した場合の窒素の溶出状況が同程度であることが確認され(図 - 4) 人工ゼオライトの覆砂材としての有用性が明らかとなった。

浄化実験では、人工ゼオライトの層を通過させることにより水中のアンモニア性窒素を除去できることが確認され、人工ゼオライトを水質浄化に利用できる可能性が示唆された。

重金属吸着実験では、水中で陽イオンとして存在する鉛、カドミウム(図 - 5)、水銀を人工ゼオライトにより吸着除去できることを確認し、重金属汚染水処理に人工ゼオライトを利用できることが明らかになった。その他、植生実験では洋芝に対してのアンモニア型ゼオライトの有効性を確認し、脱臭実験ではアンモニア、トリメチルアミンに対する有効性を確認した。

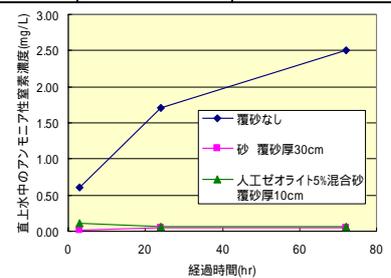


図 - 4 覆砂実験結果

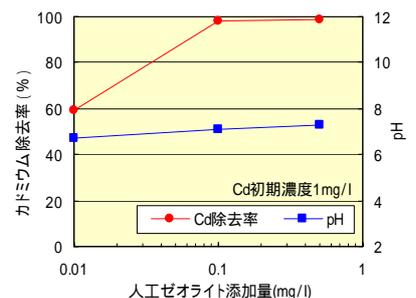


図 - 5 重金属(Cd)吸着実験結果

4.まとめ

4.1 自己評価結果

実証プラントを作成し、小さな固液比で高い品質のゼオライトを製造できることを確認できた。最適な製造条件は水酸化ナトリウム投入量で約 20%（灰に対する重量比）による水溶液と石炭灰を用い、固液比 1:1.2 以上のスラリー状にし、0.4MPa 程度の圧力下で連続脱水することで効果的な反応ができる。

実証プラントのデータをもとに 80 円/kg の単価で製造可能であることが把握できた。用途実験では、覆砂材への混合や脱臭材、重金属吸着材としての効果を確認し、人工ゼオライトの用途拡大の可能性を確認できた。

4.2 生じた課題

実規模を想定した場合、長期連続運転を通した不具合（メンテナンス等）の把握が必要である。本実験では羽根等への付着があり、今後は付着の少ない軸の構造や攪拌方法、さらにはメンテナンスが容易となるプラント構造を検討する。

用途実験では、覆砂や重金属吸着等での効果を把握できたが、すべて室内試験の結果であるため、今後は実規模での効果の確認と施工方法の検討等が必要であると考ええる。

4.3 国内廃棄物処理全般に与える影響

本技術により、天然品よりも高品質で安定した能力を持つ人工ゼオライトを 80 円/kg 程度で生産することが可能である。これにより優れた環境浄化機能を持つゼオライトの利用が促進される。市場参入の阻害要因は人工ゼオライトの販売である。利用方法としてゼオライトの大量使用が可能な湖沼や河川、運河での底質土の覆砂材等として利用可能であることが確認できた。

年間約 150 万 t が埋立処分されている製紙灰や石炭灰のリサイクルが促進され、最終処分場の残余年数が伸びる。

以上