

ゼロエミッション化の実証的研究

— 製紙スラッジ焼却灰からのゼオライトの水熱合成 —

芝田 隼次* 山本 秀樹** 村山 憲弘***

1. はじめに

ゼロエミッションやインバースマニュファクチャリングという言葉が広まりつつある。不純物を含む原料から製品を作るのが工場の役割であるから、廃棄物を排出しない工場はあり得ない。ゼロエミッションやインバースマニュファクチャリングとは、いずれも廃棄物を有価物に変換し、廃棄物をなくする、あるいは最小化することである。ここでは、再生紙工場から排出される製紙スラッジ焼却灰を取り上げて、これを有価物であるゼオライトに変換してゼロエミッション化するための検討を行った。

再生紙工場では、精製段階において古紙原料の約30%が製紙スラッジとして排出される。製紙スラッジは、インクのにじみ止めなどを目的として紙の繊維に添加される粘土類を主成分とするものである。古紙のリサイクルが積極的に推進されるにつれて、製紙スラッジの排出量は年々増加し、全国で年間300万トン以上にのぼると言われている。製紙スラッジの焼却残渣である製紙スラッジ焼却灰は、石炭灰などと同様に産業廃棄物の「ばいじん」に該当する。これらの排出量は膨大で、なおかつ年々増加しているために、埋め立て処分場の確保が困難となりつつある。現在、このような焼却灰をリサイクルング資材として活用するための研究開発が行われている¹⁻⁵⁾が、埋立以外の有効な焼却灰の利用方法は実用化されていない。

再生紙工場のゼロエミッション化、すなわち廃棄物である焼却灰を有価物に変換し、廃棄物をなくする方法の一つに、ゼオライトへの転換があげられる。製紙スラッジ焼却灰の化学組成は、ケイ素、アルミニウム、カルシウム、鉄等の酸化物が主成分であり、焼却灰中のアルミノシリケート非晶質体をアルカリ水熱反応によりイオン交換能力および吸着能力に優れたゼオライトに転換し、水質浄化剤や土壌改良材、脱臭剤などに適用することが可能である⁶⁻⁹⁾。

この研究では、再生紙工場のゼロエミッション化の実

証的研究として、製紙スラッジ焼却灰をアルカリ水熱反応によりゼオライトに転換する研究を行い、得られたゼオライトについて種々の物性測定を行った。さらに、得られたゼオライトを水質浄化剤として適用することを目的として、水溶液中のNH₄⁺イオンの吸着特性について調べた。

2. 製紙スラッジ焼却灰の物性

いくつかの製紙工場から排出される製紙スラッジ焼却灰の化学組成を表1に示した。製紙スラッジの種類によって、化学組成が大きく異なっていることがわかる。ここでは、カルシウム分を多く含む製紙スラッジ焼却灰Aを使用した。

焼却灰の化学組成は、エネルギー分散形X線分析装置(堀場製作所製EMAX-3770)を用いて分析した。原料中に含まれる結晶性物質の同定には、X線回折装置(日本電子製JDX-3530 S)を用いた。

溶出性および交換性陽イオン量(陽イオン交換容量に相当)を、以下の方法にて測定した。乾燥粉末2gに1.0mol/dm³酢酸ナトリウム水溶液を用いて、陽イオン交換部位をNa⁺イオンにて飽和置換した。その後、80wt%エタノール水溶液にて余剰のNa⁺イオンを完全に除去した後、1.0mol/dm³塩化アンモニウム水溶液を用いて、再度NH₄⁺イオンにて飽和置換を行った。これらの飽和置換操作は、2g:50cm³の固液比で5回接触を繰り返すことにより行った。NH₄⁺イオンの飽和置換にて、同時に抽出された交換性Na⁺イオンおよび溶出性Ca²⁺

表1 Chemical composition of various paper sludge ash and synthesized zeolite

	Si	Al	Ca	Na	K	Mg	Fe	Ti	Si+Al	Si/Al
PS ash A	29.7	27.0	37.5	0.1	0.0	7.6	1.4	1.8	56.7	1.10
PS ash B	44.7	25.4	8.7	0.0	0.5	10.0	4.7	2.3	70.1	1.76
PS ash C	49.1	26.2	14.1	0.1	0.0	2.3	3.0	0.2	75.3	1.87
PS ash D	25.9	20.2	44.0	0.0	0.8	5.8	1.3	1.8	46.1	1.28
Product A1	30.2	21.0	29.4	11.6	0.4	3.9	1.2	1.7	51.2	1.44
Product A2	27.3	20.8	27.6	15.3	0.3	5.7	1.3	1.5	48.1	1.31

[wt%], Product A1 and A2 were prepared by paper sludge ash A.
Product A1 : [NaOH]aq = 1.5 mol/dm³, reaction time : 3 hrs
Product A2 : [NaOH]aq = 3.0 mol/dm³, reaction time : 6 hrs

* 工学部教授 工博 (化学工学科)
** 工学部助教授 工博 (化学工学科)
*** 木村化工機株式会社開発部

イオンの量を測定し、粉末100g当たりの当量数として算出した。

陽イオン量の測定には、原子吸光光度計（日本Jarrell Ash製AA-880Ⅱ）を用いた。走査型電子顕微鏡（日立製作所製S-2400）を用いて、製紙スラッジ焼却灰のSEM写真撮影を行った。

4種類の製紙スラッジ焼却灰の化学組成分析結果は、すでに表1に示した通りである。ゼオライトに転換され得る物質は、主として焼却灰中のアルミノシリケート非晶質体である。表1中のSi+Al含有量が高いほど生成物の純度が高まるので、ゼオライト原料として優れていると考えられる。シリカ・アルミナ以外の成分としては、カルシウムやマグネシウムのアルカリ土類金属が多く、鉄やチタンなども比較的多く含まれていることがわかる。これらの物質の多くは酸化物の形で存在している¹⁾。

焼却灰AのX線回折結果を図1に示した。多数のピークが存在しており、すべての結晶種を同定することは困難であるが、炭酸カルシウム（ $d=2.86\text{Å}$ 、 3.03Å ）に起因するピークが大きいのが特徴的である。また、ゼオライトの原料となり得る結晶性シリカ（ $d=3.34\text{Å}$ ）の存在も認められた。

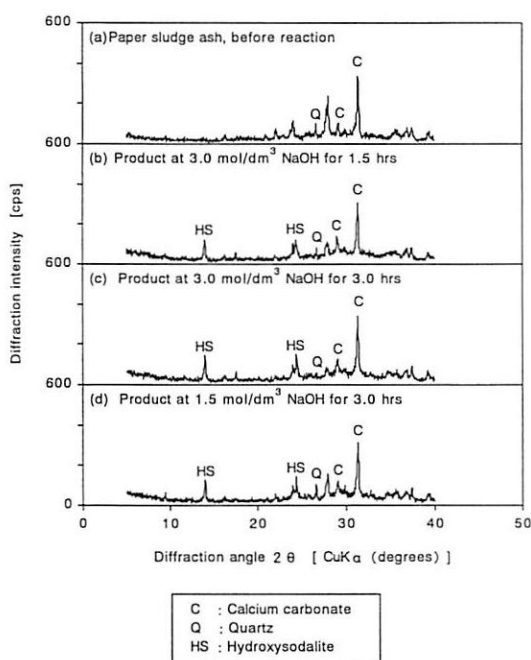


図1 X-ray diffraction of paper sludge ash and synthesized zeolites

写真1に焼却灰AのSEM写真を示した。焼却灰粒子は比較的円滑な表面をしており、粒度分布は幅広く、数~数百 μm のオーダーに渡っている。メジアン径は、 $21.6\mu\text{m}$ であった。

焼却灰Aの交換性陽イオンおよび溶出性陽イオンの測

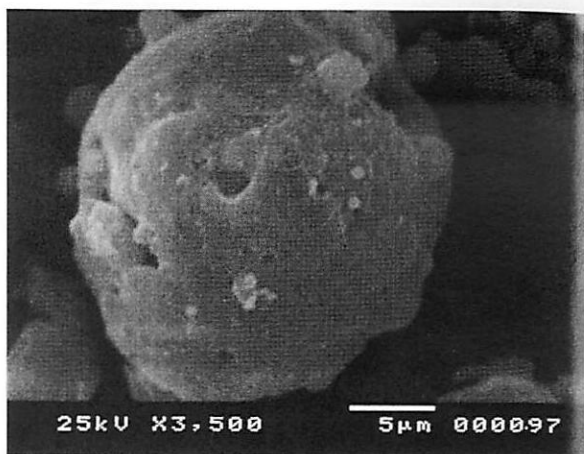


写真1 SEM photograph of paper sludge ash

定結果は、それぞれ $0.2\text{ meq}(\text{Na}^+)/100\text{g}$ および $101\text{ meq}(\text{Ca}^{2+})/100\text{g}$ であった。このことから、焼却灰自体は陽イオン交換体ではないこと、溶出性のカルシウムを多く含むことがわかった。

3. 焼却灰のゼオライト化反応と生成物の物性

$1.5, 3.0\text{ mol}/\text{dm}^3$ 水酸化ナトリウム水溶液と焼却灰を攪拌混合してスラリーとし、オートクレーブにて加熱攪拌下で焼却灰のゼオライト化反応を行った。反応温度を 393K 、反応時間を $1.5\sim 6.0$ 時間、焼却灰とアルカリ溶液との固液比を $200\text{g}:800\text{cm}^3$ に設定した。攪拌速度は 650rpm とした。反応時間とは、 393K に到達したのちの保持時間を意味し、反応の前後の昇温および冷却期間は共に30分とした。

得られたゼオライト生成物について、化学組成分析、X線回折分析、溶出性イオン量および交換性イオン量の測定、SEM写真の撮影をそれぞれ行った。

製紙スラッジ焼却灰Aからのゼオライト生成物の化学組成分析結果の一例を表1に示す。ゼオライト生成に起因するナトリウム含有量の増加が確認された。これは、焼却灰から溶解したシリカ・アルミナ成分がゼオライト結晶として骨格形成される時に、結晶中のAl部位による永久負電荷が発現し、その対イオンとして水酸化ナトリウム水溶液から Na^+ イオンが供給されたことを意味している。したがって、反応生成物の化学組成の変化、すなわちナトリウム含有量の増加からもゼオライトの生成が認められた。

ゼオライト化反応を行うことによって、Si/Al比が増加する傾向が確認された。ゼオライトの合成は、焼却灰中のシリカ・アルミナ源からケイ酸イオンおよびアルミン酸イオンとして液相に溶解し、アルカリ水熱反応によって結晶性物質のゼオライトとして固体相に再形成させる機構¹⁰⁾によって説明できる。このことから、焼却灰から溶出したアルミン酸イオンおよびケイ酸イオン

が、ゼオライト結晶として相律に基づいた任意のSi/Al比で析出する際に、溶存しているケイ酸イオンの量がアルミン酸イオンに対して相対的に不足したことなどが考えられる。その結果として、焼却灰から溶出したアルミ成分がシリカ成分よりも多く反応濾液に残存し、ゼオライトのSi/Al比が増加したと考えられる。

焼却灰Aから得られたゼオライト生成物のX線回折結果の一例を図1に示した。図1から、焼却灰中には見られないゼオライトの一種であるヒドロキシソーダライト(Hydroxysodalite、以下HS)のピーク($d=3.63\text{ \AA}$ 、 6.30 \AA)が生成していることが確認できる。石炭灰の場合には、ゼオライト化反応中においてカルシウム分が共存するとゼオライト化反応が一部阻害されたり¹¹⁾、製紙スラッジ焼却灰からはHSが生成されやすい¹²⁾との報告がある。

石英およびHSの回折強度とゼオライト化反応時間との関係を図2に示した。反応時間の経過と共にゼオライトであるHSのピークが増加し、一方結晶性シリカである石英のピークが減少している。HSのピークは、反応時間が3時間付近で極大値をとり、それ以降は減少する傾向を示している。同一反応時間では、 1.5 mol/dm^3 水酸化ナトリウム濃度よりも 3.0 mol/dm^3 の方がHSの回折強度は大きい結果となり、逆に石英は 3.0 mol/dm^3 の方が回折強度が小さいという結果が得られた。水酸化ナトリウムのゼオライト化反応における主な役割は、シリカ・アルミナ成分の溶解とゼオライト構造の核となるナトリウムイオンの供給である¹³⁻¹⁵⁾。したがって、 $1.5\sim 3.0\text{ mol/dm}^3$ 水酸化ナトリウム濃度の領域では、アルカリ濃度の増加に伴って、焼却灰中の石英の溶出量および速度、HSの析出量および速度が大きくなると考えられる。

写真2に、焼却灰Aから生成したゼオライトのSEM写真を示した。焼却灰の粒子表面に無数のゼオライト析

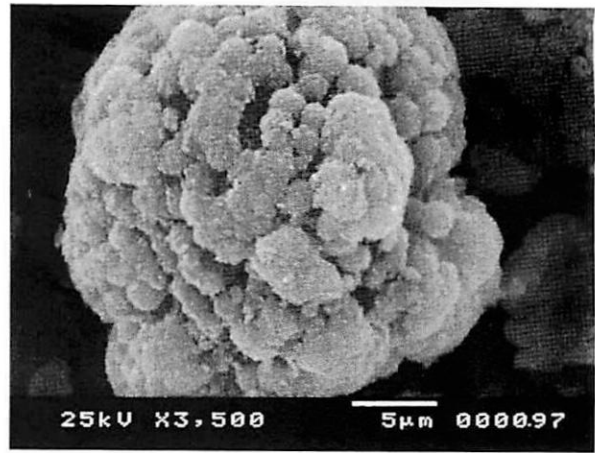


写真2 SEM photograph of synthesized zeolite
Reaction condition : $[\text{NaOH}]=3.0\text{ mol/dm}^3$
temperature = 393 K
reaction time = 3 hrs

出物が生じていることがわかる。このことから、焼却灰粒子と水酸化ナトリウム水溶液の固液界面で、ゼオライト化反応が進行すると考えられる。

ゼオライト化反応時間と溶出性 Ca^{2+} イオン量および交換性 Na^+ イオン量の関係を図3に示した。ゼオライトの生成に起因する交換性 Na^+ イオン量は、水熱反応時の水酸化ナトリウム濃度が 3.0 mol/dm^3 時の方が大きな値をとり、また水酸化ナトリウム濃度がいずれの場合も3時間程度の反応時間で極大値をとる傾向が認められる。ゼオライト以外の不純物が多く含まれているにも関わらず、陽イオン交換容量は約 100 meq/100g と高く、天然ゼオライトと同等の陽イオン交換容量を有している。また、反応時間による陽イオン交換容量の変化は、図2のHSの回折強度の変化と類似する挙動を示している。一方、溶出性 Ca^{2+} イオン量は、交換性 Na^+ イオンの場合と同様に3時間程度の反応時間で極大値をとる傾向が見られるが、逆に水酸化ナトリウム濃度が 1.5 mol/dm^3 の方が大きくなる現象が見られた。この原因として、次のよ

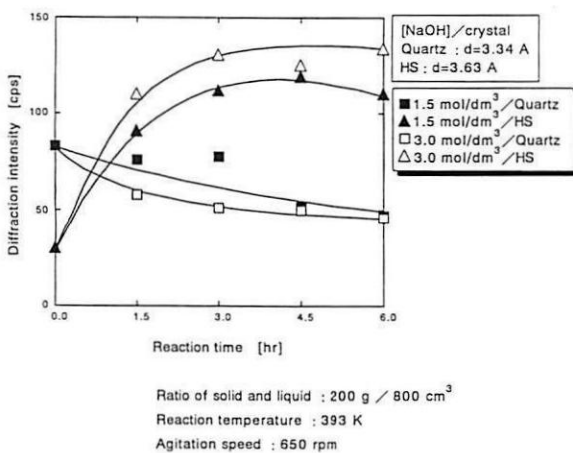


図2 Effect of NaOH concentration on dissolution rate of quartz and deposition rate of hydroxysodalite

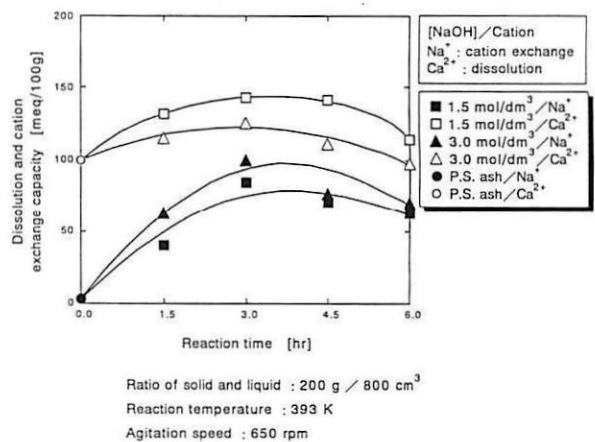


図3 Relationship between dissolution and cation exchange capacity, and reaction time

うなことが考えられる。アルカリ水熱反応によって焼却灰中の炭酸カルシウムより分解した Ca^{2+} イオンは、強アルカリ溶液中ではイオンとしてほとんど存在することができず、溶解度の低い水酸化カルシウムに変化すると考えられる。ゼオライト化反応と別系列で併発的に、焼却灰中の炭酸カルシウムが水酸化カルシウムに転化する反応がおり、カルシウムの溶出性の変化が生じたと考えられる。

製紙スラッジを焼却する際に発生する塩化水素ガスの中和や $\text{NO}_x \cdot \text{SO}_x$ 対策を目的として、通常水酸化カルシウムや炭酸カルシウムが炉内に投入される。また、繊維に添加される填料としてもカルシウム塩が利用されている。したがって、焼却灰中には熱分解された酸化カルシウムや未反応の炭酸カルシウムなどが多量に含まれている。これらはゼオライト化反応だけでなくスラリーの濾過速度や沈降速度などの液物性にも影響をおよぼす。ゼオライト自体は、疎水性であり真比重も大きいいため、濾過性や沈降性は優れたものである。

水酸化ナトリウム濃度が 1.5 mol/dm^3 と 3.0 mol/dm^3 での反応生成物は、液物性の点で幾つかの大きな相違が見出されている。水酸化ナトリウム濃度が 3.0 mol/dm^3 の場合には、スラリー中に浮遊性の新たな白色沈殿物の生成が顕著に確認されたり、アルカリ濃度の増加に伴ってスラリーの濾過速度が数十倍のオーダーで激減する現象（パイロットテスト機による試験では、ゼオライトスラリーの濾過速度が $257 \text{ kg-dry solid/m}^2\text{hr}$ から $18 \text{ kg-dry/m}^2\text{hr}$ にまで低下した）が確認された。したがって、ゼオライト製造装置の設計を行う上で、スラリーの濾過速度とアルカリ濃度およびカルシウムの相関性を把握することは極めて重要である。

生成物中に含まれる炭酸カルシウムの回折強度とゼオライト化反応時間との関係を図4に示した。反応開始時から約3時間付近までは炭酸カルシウムの回折強度は微

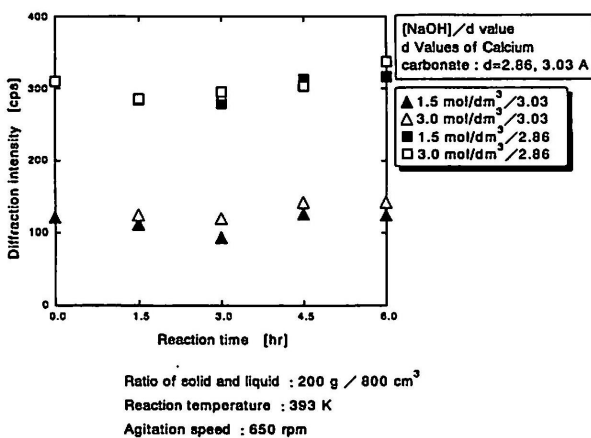


図4 溶解挙動の炭酸カルシウムを紙スラッジ灰

減し、それ以降は徐々に増大する傾向が見られた。 3.0 mol/dm^3 水酸化ナトリウム水溶液の方が僅かながら回折強度の値が高いことがわかった。水酸化ナトリウム濃度の違いによって生成したスラリーの濾過速度が大きく変化したにも関わらず、炭酸カルシウムの回折強度に顕著な差が見られないのは、ゼオライト生成物が種々の混合物であり不純物が極めて多く存在すること、炭酸カルシウム存在量の僅かな変化によって、スラリーの濾過速度が大きく変化することが考えられる。そこで、試薬の炭酸カルシウムを用いた実験によって検証を行った。

炭酸カルシウムにアルカリ水熱反応処理を行った時の反応前後における生成物のX線回折の結果を図5に示した。水熱反応時に添加する水酸化ナトリウム濃度が 1.0 mol/dm^3 の時は炭酸カルシウム以外のピークは確認されないが、 $3.0 \sim 5.0 \text{ mol/dm}^3$ になると、アルカリ濃度の増加に伴って炭酸カルシウムのピークが減少し、新たに水酸化カルシウムのピークが出現する。

炭酸カルシウムが水酸化ナトリウムとの反応によって、水酸化カルシウムと炭酸ナトリウムとなる化学反応の自由エネルギー変化 ΔG° と平衡定数 K を熱力学的に計算すると、以下のようになる。 373 K での ΔG° および K は、 -58.2 kJ/mol および 1.41×10^8 であり、 393 K での ΔG° および K は、 -55.2 kJ/mol および 5.41×10^7 である。このように、熱力学的に計算される自由エネルギー変化や平衡定数は、炭酸カルシウムが水酸化ナトリウムの存在下で水酸化カルシウムに化学変化することを示している。

したがって、炭酸カルシウムの分解反応がアルカリ濃

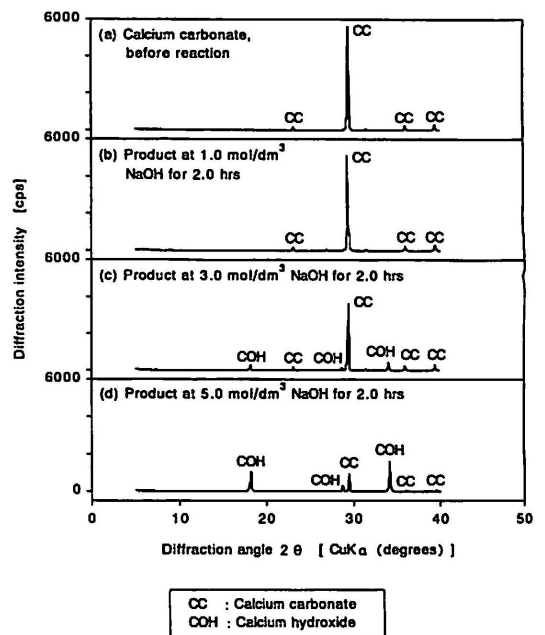


図5 構造転移の炭酸カルシウムをアルカリ水熱反応

度の増加によって促進され、その結果として水酸化カルシウムが生成したものと考えられる。水酸化カルシウムは嵩密度が小さく綿状の浮遊性に富む性質を有するので、スラリーの濾過速度や沈降速度を低下させ製造装置能力の面で悪影響をおよぼす。

アルカリ水熱反応を行ったのちの炭酸カルシウムおよび水酸化ナトリウム水溶液スラリーの沈降体積の経時変化を図6に示した。水酸化ナトリウム濃度の増加に伴って、炭酸カルシウムから水酸化カルシウムが生成し、スラリーの沈降速度が低下する。特に、初期の静置時間領域において、水酸化ナトリウム濃度が 1.0 mol/dm^3 と 5.0 mol/dm^3 の間では、沈降速度に4倍以上もの差がみられる。このことから、アルカリ濃度の増加に伴う炭酸カルシウムの水酸化カルシウムへの化学変化に起因して、スラリーの濾過速度や沈降速度が大きく変化することがわかる。

実際に製紙スラッジ焼却灰に炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウムを添加した模擬スラリーを調製し、濾過性および沈降性に関する実験を行った。その結果、水酸化カルシウムの添加量に伴ってスラリーの濾過速度および沈降速度が低下し、逆に炭酸カルシウムを添加すると濾過速度および沈降速度が向上することを確認した。

以上の結果から、カルシウム分を多量に含む焼却灰のゼオライト化を行う場合には、以下に示すことが言え

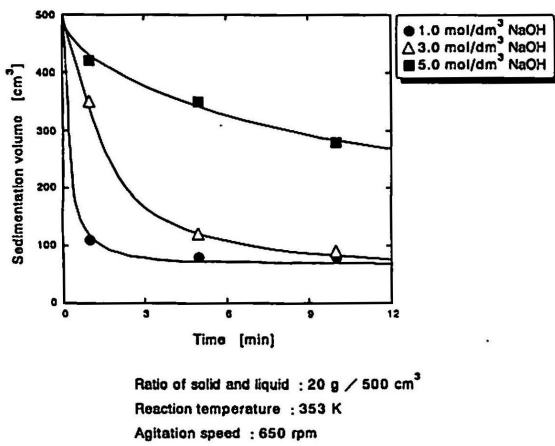


図6 Time course of sedimentation volume of calcium hydroxide/calcium carbonate slurry obtained from alkali hydrothermal reaction

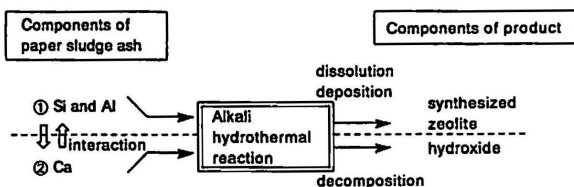


図7 Interaction of calcium component in alkali hydrothermal reaction

る。すなわち、焼却灰中のシリカ・アルミナ分はゼオライトに転換し、これは製品を作るための主たる反応である。一方、焼却灰中のカルシウム分は、ゼオライトを作るために添加した主アルカリ源の水酸化ナトリウムと反応して水酸化カルシウムを生成し、固液分離を困難にする。両反応は水熱反応条件下で併発的に進行し、その結果としてゼオライト製造装置能力を低下させる。このような反応過程を図7にまとめて表した。カルシウム分の多い焼却灰を原料とする場合には、水酸化ナトリウム濃度の低い条件で水熱合成を行い、水酸化カルシウムを生成させないことが重要である。

4. NH_4^+ イオンの吸着量

アルカリ水熱反応によって得られたゼオライトの NH_4^+ イオンに対する吸着性能について検討を行った。ゼオライト生成物 2 g と $20\sim 80\text{ mg/dm}^3$ の塩化アンモニウム水溶液 1000 cm^3 とを混合した後に、pHを7付近に調整した。縦型振とう器 (IWAKI製KM Shaker) を用いて、振とう速度を 350 rpm 、振とう時間を3時間として、吸着量測定を行った。イオンクロマトグラフ (DIONEX製DX-120) にて、吸着実験前後での NH_4^+ イオン濃度を測定し、それらより吸着量を算出した。

得られたゼオライト生成物による NH_4^+ イオンの吸着挙動の一例を図8に表した。ゼオライトによる NH_4^+ イオンの吸着量は、初期 NH_4^+ イオン濃度の増加に伴って増加することがわかる。吸着した NH_4^+ イオンの量は飽和吸着時で 1.13 meq/g であり、十分に大きい値である。 NH_4^+ イオンの飽和吸着近辺での吸着量とゼオライト生成物の陽イオン交換容量との比から、 NH_4^+ イオンの吸着はイオン交換反応に起因していると考えられる。これらの結果から、ゼオライト生成物を用いて水溶液中の NH_4^+ イオンをイオン交換反応によって吸着除去するこ

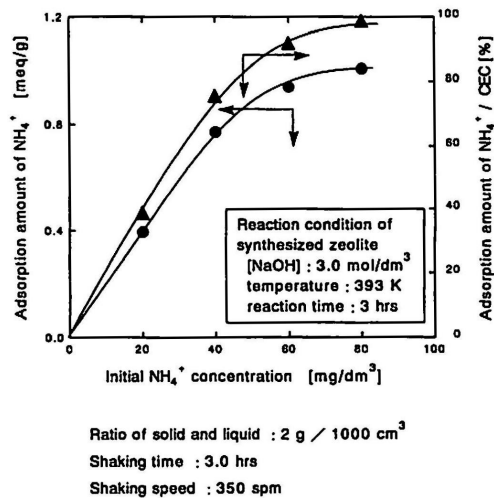


図8 Adsorption isotherm of ammonium ion with synthesized zeolite

とが可能である。

5. おわりに

再生紙工場のゼロエミッション化を行う一例として、製紙スラッジ焼却灰からアルカリ水熱反応によりゼオライト合成を行い、得られた生成物の物性評価を行った。また、焼却灰中にカルシウム分が多量に含まれている場合に、カルシウム分がゼオライト化反応にどのような影響を与えるのかについても検討した。さらに、生成したゼオライトの水質浄化剤としての適用性を検討するために、水溶液中の NH_4^+ イオンの吸着実験を行った。得られた結果を要約すると、以下の通りである。

カルシウム分が多量に含む製紙スラッジ焼却灰にアルカリ水熱反応を適用することによって、ゼオライトの一種であるヒドロキシソーダライトが短時間かつシンプルな反応条件下で生成する。得られた生成物は、天然ゼオライトと同等の陽イオン交換容量を有するものである。3.0mol/dm³以下の水酸化ナトリウムの濃度領域では、アルカリ濃度の増加に伴って反応生成物であるゼオライトの物性が向上する。ゼオライト化反応と併発的に焼却灰中の炭酸カルシウム分が水酸化カルシウムに化学変化し、この反応はアルカリ濃度の増加に伴って促進される。水酸化カルシウムが生成すると、ゼオライトスラリーの濾過速度や沈降速度は著しく低下する。生成したゼオライトは、水溶液中の NH_4^+ イオンを陽イオン交換反応によって吸着捕捉する。

廃棄物を有価物に変換する技術、ゼロエミッション化技術はあらゆる製造工程や工場が必要とされている。ゼロエミッション化に使われる技術は必ずしも新しい技術ではなく、すでに開発されている技術であることが多い。ある廃棄物からいかなる有価物が得られて、それがいかなる付加価値を持っているかということが重要であって、この点に技術者の発想力や多くの経験が役立つのだと思う。ゼロエミッション化の新しいアイデアを提

案して行きたい。

参 考 文 献

- 1) 日本フライアッシュ協会・環境技術協会：石炭灰ハンドブック (第2版), (1995)
- 2) H.Ishimoto, M.Yasuda: NTT REVIEW, vol.9, No.4, July, p.51~56, (1997)
- 3) 石本弘治、安田眞弘、折口壮志：月刊地球環境, 日本工業新聞社, 11月号, p.84~87, (1998)
- 4) 逸見彰男：愛媛大学農学部紀要, 33 (2), p.143~149, (1989)
- 5) 逸見彰男：産業廃棄物のゼオライト転換による再資源化・有効利用技術開発, ニュー・テクノロジー&サイエンス, (1994)
- 6) 下垣 久：電力士木, 259, p.1~5, (1995)
- 7) 重本直也、白神恵子、平野晋一、林 弘：日化, No.5, p.484~492, (1992)
- 8) 陶山容子、片山恵一、目黒 勝：日化, No.2, p.136~140, (1996)
- 9) M.Park, J.Choi: Clay Science, 9, p.219~229, (1995)
- 10) 冨永博夫：ゼオライトの科学と応用, 講談社, (1987)
- 11) 川井隆夫、古谷敦志、隅元純二：特開平7-232913
- 12) 長沢博司、吉村研二、三宅通博、鈴木 喬：日化, No.5, p.493~498, (1992)
- 13) 西川泰義、川口敦代、松本茂野、山本秀樹、芝田準次、村山憲弘、小川和男：資源・素材学会1998年春季大会講演要旨集, II 素材編, p.197~198, (1999)
- 14) 西川泰義、村山憲弘、山本秀樹、芝田準次、小川和男：資源と素材, vol.115, No.13, p.971~976, (1999)
- 15) 小川和男、村山憲弘、山川洋亮、芝田準次：特願平11-056829