

石炭灰等の廃棄物から転換した人工ゼオライトの大気浄化への試み

安藤 生大¹・歌津 洋一²・金子 和己³・阿部 敏之⁴・小口 深志⁵・
虎谷 健司⁶・前川 以知郎⁷・原田 誠一郎⁸

¹工博 千葉科学大学助教授 危機管理学部 (〒272-0025 千葉県銚子市潮見町3番地)

²前田建設工業(株) 土木技術部プロジェクト推進G (〒102-8151 東京都千代田区富士見2-10-26)

³㈱フジタ 技術センター 環境研究部 (〒243-0145 神奈川県厚木市小野2015-1)

⁴前田建設工業(株) 新規事業部事業推進グループ (〒555-0041 大阪府大阪市西淀川区中島2-1-3)

⁵前田建設工業(株) 土木エンジニアリング部 (〒102-8151 東京都千代田区富士見2-10-26)

⁶中部電力(株) 土木建築部 技術・企画G (〒447-0867 愛知県碧南市田尻町4-25)

⁷大洋マシナリー(株) 技術・企画グループ (〒551-0023 大阪市大正区鶴町4-1-7)

⁸財団法人産業創造研究所 調査研究部 (〒113-0034 東京都文京区湯島1-6-8)

人工ゼオライトは、石炭灰や製紙スラッジ等の廃棄物を水熱合成することで、その一部をゼオライトに転換した機能性材料である。このため、人工ゼオライトは合成ゼオライトより安価で、均質な材料を大量に供給することが可能であることから、土壌改良や水質浄化等の分野で活用が期待されている。

本研究では、都市部において深刻化している大気汚染物質、特に二酸化窒素(NO_2)を除去する大気浄化システムに人工ゼオライトを用いた適用例について報告する。人工ゼオライトの NO_2 除去率は、これまでの土壌のみによる浄化システムと比較して非常に高い結果となった。

キーワード： 人工ゼオライト, 石炭灰, 製紙スラッジ, 大気浄化, 二酸化窒素

1. はじめに

火力発電所から排出される石炭灰や製紙工場から排出される製紙スラッジ(PS)の焼却灰は、簡単なアルカリ水熱合成を行うと、イオン交換能、吸着能に優れたゼオライトを含む機能性材料(人工ゼオライト)に転換することが可能である^{1), 2), 3)}。本研究では、大気汚染物質として代表的な窒素酸化物(NO_x 等)の浄化を行う既存の大気浄化システムに、石炭灰を原料とする人工ゼオライトを組み込み、その性能向上を図った結果について報告する。

この大気浄化システムでは、土壌の吸着作用と微生物による分解作用を用いて窒素酸化物(NO_x 等)の浄化を行う。土壌は、鉱物を主体にした無機物に腐植質等の有機物が混在し、さらにこれらを棲家に様々な生物が棲息していることから、結果として様々なガス吸収機能を有する。しかし、このガス吸着能は、単純な物理化学的吸着だけでは全てを説明することは困難であり、特に土壌には微生物を主体

とした生物学的なガス代謝作用が普遍的に存在することから、土壌の種類または土壌の置かれた様々な環境下で著しい相違が存在することとなる^{4), 5)}。

本研究では、土壌を用いた大気浄化システムに人工ゼオライトを組み合わせることで、本来土壌が有するガス代謝能をより安定的、かつ最大限有効に利用できる条件を検討した。このために、①連続通気カラムを用いた人工ゼオライトの NO_x (特に二酸化窒素: NO_2)吸着特性に関する室内実験を行い、②この結果を用いて自動車排ガスの浄化を目的として設置されている“川崎市新型土壌浄化モデル施設”を例として、既存の沿道大気浄化システムに人工ゼオライトを適用した結果について報告する。

2. 実験方法

(1) 人工ゼオライト

火力発電所より発生する「石炭灰」や古紙再生過程から発生する「製紙スラッジ:PS」焼却灰を原

料とし、これを水酸化ナトリウム(NaOH)を用いたアルカリ水熱合成することで、ゼオライトを含む機能性材料としたものが、「人工ゼオライト」である。人工ゼオライトは、高いイオン交換能と吸着能を有する均質な工業材料として、既に国内の数箇所の工場で工業的な量産体制が確立されている。

人工ゼオライトは、石炭灰を高温でアルカリ水熱処理(3MNaOH水溶液, 120°C以下の反応温度, 2時間程度の反応時間)することによって製造される。NaOH水溶液をアルカリ溶媒として用いるため、最初はNa担持型のゼオライト(Na型人工ゼオライト)が生成する。この時生成するゼオライト種は、NaP1型ゼオライトである。これを、CaCl₂水溶液でイオン交換すると、Ca担持型のゼオライト(Ca型人工ゼオライト)に変換することができる。更に、Ca型人工ゼオライトに対して、FeCl₃水溶液を用いてイオン交換すると、Fe担持型のゼオライト(Fe型人工ゼオライト)に変換することが可能である。このように、人工ゼオライトは、目的に応じたイオン担持型に型変換処理することが可能である。

本研究では、このようにして合成及び型変換したNa型、Ca型、Fe型人工ゼオライトをNO₂ガス吸着試験の供試材とした。また、一部の室内実験と野外における実証試験では、非水溶性のシリカ系パイダーにてφ5mmペレット(円柱形)に造粒して用いた。

(2) カラムと通気条件

NO₂吸着実験装置概要を図-1に示した。通気カラムは、透明アクリル製であり、内径65mmで、上下に空気チャンバーを設けた。下部空気チャンバーと試験層とは多孔板で仕切り、試験対象物の造粒した人工ゼオライト及び土壌を支持した。

試験対象ガスは、野外に設置したエアポンプから空気を導入し、NO₂をガスボンベから供給して、両者の流量を調整し、所定の濃度とした。今回の実験では、NO₂濃度を1.0ppm相当とし、通気速度を0.1~0.2m/sとし、室温条件にて吸着量の測定を行った。所定の濃度に調整したNO₂ガスを下部チャンバーから通気カラムに供給して供試材に吸着させ、上部チャンバーから排出されたガスを分析した。

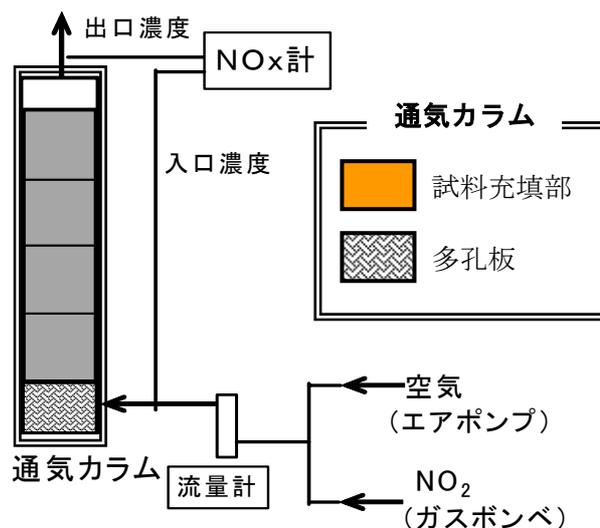


図-1 NO₂吸着実験装置概要

(3) 試験土壌構成

本実験で用いた試験土壌は、主体が腐植質火山灰土壌の黒ボク土である。特徴として、①腐植質に富み、②見かけ比重が小さく、③アロフェンに富み、④鉄、アルミニウムが多く、⑤リン酸固定力が大きい等の特徴がある。特に、腐植質については少ない場合でも5%以上、多い場合には20%以上に達する。加えて、機能的土壌材料としてパーライト、腐葉土を混合した。パーライトは径5mm程度で土壌通気性及び通水性を高める目的で加えた。腐葉土に関しては、土壌有機物の含量を高め、土壌微生物が繁殖しやすい環境を作る目的で混合した。

これら試験土壌の混合比率は、黒ボク土：パーライト：腐葉土=3：2：1とした。

3. 結果及び考察

(1) 人工ゼオライトのNO₂吸着特性-人工ゼオライトのタイプ毎の違い

通気NO₂濃度を1.0ppmとし、カラム中に造粒した人工ゼオライトを層厚10cm(約250ml, 300g相当)配して、通気線速度を0.1m/sと0.2m/sに変えた場合における、各人工ゼオライトのNO₂除去率を図-2に示す。この除去率の値は、0.1ppmに

調整された NO₂ ガスをカラムの下部チャンバーから導入し、10 分間通気した後、上部チャンバーから出たガス中の NO₂ を分析し、その差から算定した値である。

除去率 (%)

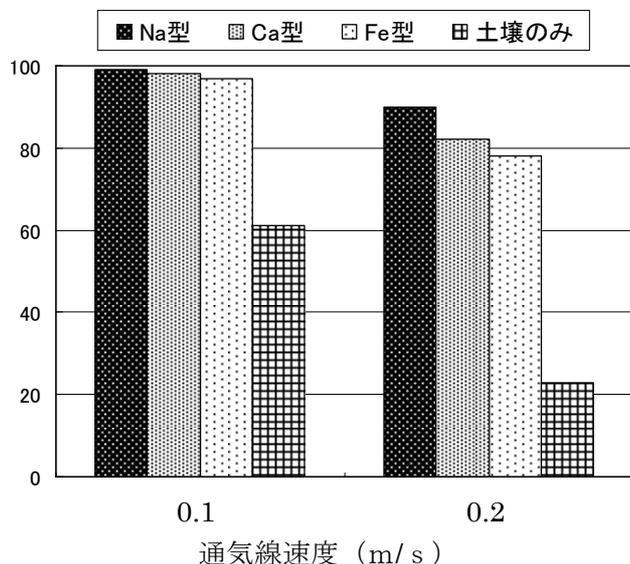


図-2 人工ゼオライトタイプ毎の NO₂ 除去性能

NO₂ の通気線速度が 0.1m/s, 0.2m/s とともに人工ゼオライトの除去率は非常に高い結果となった。特に 0.1m/s における Na 型人工ゼオライトでは、98%を超える非常に高い除去率となった。これに対して、土壌のみの除去率は 0.1m/s のとき 60%程度であるが、0.2m/s では 25%程度となり、明らかに人工ゼオライトよりも NO₂ の除去率が悪い結果となった。人工ゼオライトの種類別の除去率は、いずれの通気線速度の場合も Na 型人工ゼオライト→Ca 型人工ゼオライト→Fe 型人工ゼオライトの順番となった。

この原因としては、人工ゼオライトと NO₂ の吸着が単純な物理吸着ではなく、化学吸着が作用しているためであると考えられる。通常、窒素及び窒素酸化物は、N₂→N₂O→NO→NO₂⁻→NO₃⁻の順番で酸性度が増し、同時に水溶性となる。一方、人工ゼオライトは、NaOH 水溶液による水熱合成により製造されるため、合成直後の Na 型が最もアルカリ性が強い。このアルカリ性の強度は Na 型→Ca 型→Fe 型の順番で下がる。ガス吸着に寄与するのは、表面状態等に起因する比

表面積とそれにとまう物理吸着によるところが大きいとされる。しかし、NO₂ と人工ゼオライトの吸着に関しては、上記の酸-アルカリ反応に起因する化学吸着の作用が大きいと考えられる。このため、もっとも酸性が強い NO₂ と最もアルカリ性が強い Na 型の化学反応が進み、結果として Na 型人工ゼオライトの NO₂ の吸着量が最も多くなるものと考えられる。この時、人工ゼオライト表面に生成される化学物質は NaNO₂ (亜硝酸ナトリウム) と考えられる。NaNO₂ (亜硝酸ナトリウム) は水溶性であるため、水中では硝酸化成菌により硝酸態窒素 (NO₃⁻) となる。

以上より、①人工ゼオライトの NO₂ 除去率は非常に高い結果となった。特に通気線速度が遅い場合、かつ Na 型人工ゼオライトにおいては、98%を超える非常に高い除去率となった。これに対して、②土壌のみの除去率は通気線速度が遅い場合でも 60%程度にとどまった。③人工ゼオライトの種類別の除去率は、Na 型人工ゼオライトの除去率が高く、次いで Ca 型人工ゼオライト→Fe 型人工ゼオライトの順番となった。この原因としては、NO₂ と人工ゼオライトの吸着が単純な物理吸着のみによるものではなく、化学吸着が原因している可能性が高いことによる。

(2) 人工ゼオライトの NO₂ 吸着特性-水分共存(湿潤)の影響

NO₂ 濃度を 1.0ppm とし、通気線速度を 0.2m/s, カラム中に造粒した人工ゼオライトを層厚 10cm 配した条件での、各人工ゼオライトの (a) 絶乾状態、(b) 風乾状態、(c) 湿潤状態における NO₂ 除去率を図-3 に示す。(c) 湿潤状態とは、各人工ゼオライトを蒸留水に 3 時間浸漬し、排水後 12 時間放置した状態である。これら (a) ~ (c) の湿潤状態を変えた人工ゼオライトに対して、0.1ppm に調整した NO₂ ガスをカラムの下部チャンバーから導入し、10 分間通気した後、上部チャンバーから出たガス中の NO₂ を分析し、除去率を算定した。

Na 型, Ca 型, Fe 型人工ゼオライトとも、(a) 絶乾状態、(b) 風乾状態ではほぼ等しい NO₂ 除去率を

示した。人工ゼオライトの種類別の除去率は、(1)の実験と同様にいずれの状態でも Na 型人工ゼオライト→Ca 型人工ゼオライト→Fe 型人工ゼオライトの順番となった。特に、Na 型の (b) 風乾状態では 85% 程度の除去率を示した。これに対して、(c) 湿潤状態では、NO₂ 除去率が極端に落ちる結果となった。

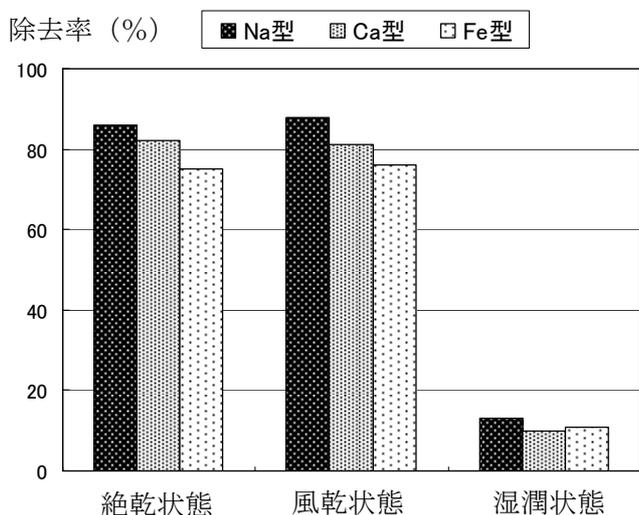


図-3 水分共存(湿潤)の影響と NO₂ 除去性能

湿潤状態において、人工ゼオライトの NO₂ 吸着特性が激減するのは、人工ゼオライトと NO₂⁻ (亜硝酸イオン)、及び水分子との結合力の差が原因であると考えられる (図-4)。亜硝酸イオンと人工ゼオライトとの吸着反応は、交換性陽イオンを介したイオン-双極子結合である。湿潤条件においては、その極性の異なる亜硝酸イオンと水分子とが共存している。

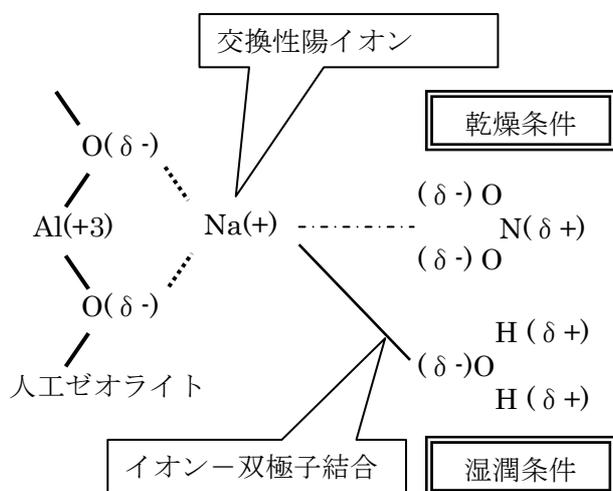


図-4 水分子と人工ゼオライトの相互作用

湿潤条件では、(人工ゼオライトの交換性陽イオンと亜硝酸イオンの吸着力) < (人工ゼオライトの交換性陽イオンと水分子との吸着力) であるため、結果的に人工ゼオライトの NO₂ の吸着特性が減る。つまり、人工ゼオライトに過剰な水が共存すると、人工ゼオライトの交換性陽イオンと水分子との親和性がより高いため、亜硝酸イオンとの結合が切れて、吸着量が減るか、あるいは NO₂ が放出される。この時、交換性陽イオン種としては、イオンポテンシャルの高い陽イオンほど、イオン-双極子結合性が強くなるので、極性の強い水分子との親和性が強くなり、結果として NO₂ の吸着量は落ちることになる。つまり、Na⁺→Ca²⁺→Fe³⁺の順でイオンポテンシャルが高まるので、この順番で人工ゼオライトとの親和性が高まり、NO₂ の吸着量が落ちたと考えられる。

以上の結果、①Na 型、Ca 型、Fe 型人工ゼオライトとも、(a) 絶乾状態、(b) 風乾状態で、高い NO₂ 除去率を示し、②人工ゼオライトの種類別の除去率は Na 型人工ゼオライトが最も除去率が高く、次いで Ca 型人工ゼオライト→Fe 型人工ゼオライトの順番となった。これに対して、③ (c) 湿潤状態では、すべての人工ゼオライトで NO₂ 除去率が極端に落ちる (10% 以下) 結果となった。この原因は、湿潤条件においては、人工ゼオライトの交換性陽イオンと極性分子である水分子との親和力が強く、結果として NO₂ が結合できずに吸着量が落ちたためであると考えられる。

(3) 土壌混合率と NO₂ 除去率

次に、これまで最も NO₂ 除去能の高い結果となった Na 型人工ゼオライトを用いて、これと試験土壌を 0~30% の範囲で混合した“人工ゼオライト混合土壌”を用いて、NO₂ 除去率を測定した結果を図-5 に示す。通気条件は、NO₂ 濃度を 1.0ppm とし、通気線速度を 0.1m/s、カラム中の人工ゼオライト混合土壌の層厚を 10cm (約 250ml, 200g 相当) とした。これら人工ゼオライト混合土壌に対して、0.1ppm に調整した NO₂ ガスをカラムの下部チャンバーから導入し、10 分間通気した後、上部チャン

パーから出たガス中の NO₂ を分析し、除去率を算定した。

除去率 (%)

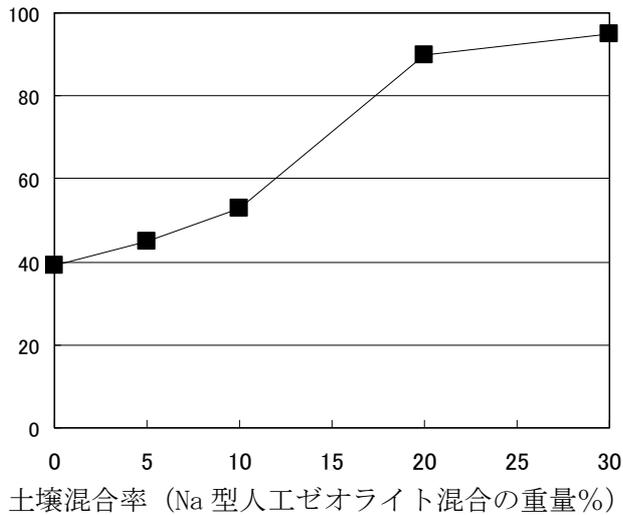


図-5 土壌混合率と NO₂ 除去性能

Na 型人工ゼオライトを混合しなくとも、試験土壌のみで 40%程度の除去率が確認できた。これに対して、Na 型人工ゼオライトを 5%添加で+5%程度の除去率の増加があり、10%添加で+15%程度の増加があり、20%添加では+50%程度の増加が確認できた。これに対して、30%添加した場合では、除去率はわずかな増加にとどまった。

以上より、人工ゼオライトと土壌を混合して用いる場合には、人工ゼオライトを 20%程度混合すれば、NO₂ を 90%程度除去することが可能であることが明らかとなった。

4. 沿道大気浄化システムへの適用例

(1) 既設の大気浄化システム

川崎市新型土壌浄化モデル施設にて、人工ゼオライトを用いた実証実験を行った。本施設は、川崎市が「川崎新時代 2010 プラン」の新・中期計画として、平成 12 年 2 月に川崎市・池上新田公園の植栽地土壌をフィルターにして空気を浄化するシステムとして設置された。自動車排ガスによって汚染された大気を、道路端から吸い込み、オゾンを加えて土壌に通し、窒素酸化物 (NO_x) や硫黄酸化物 (SO_x)、浮遊粒子状物質 (SPM) を土壌に吸着させ、土壌に生息す

る微生物を利用して、分解・浄化し、きれいになった大気を地上に放出するシステムである (図-6)。植栽 (車輪梅) を施した施設面積は 250m²、浄化面積 500m² (250m²×2 層)、処理風量 72000m³/h (36000m³/h×2 段)、通気速度 0.04m/s である。運転時間は、平日から土曜日の 5:00~19:00 の間で、交通量の比較的少ない日曜日は停止している。

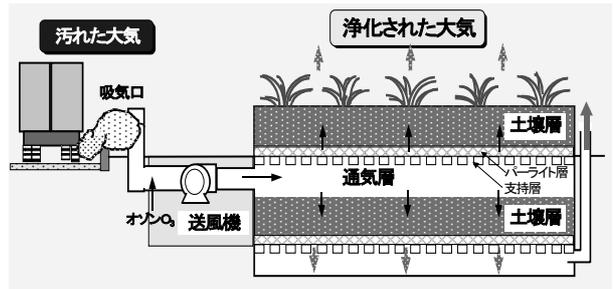


図-6 川崎市の大気浄化システム

(2) 人工ゼオライトの施工例

川崎市新型土壌浄化モデル施設の下部層 (地下) の 1.3m×1.4m の範囲 (1.8m²) に、径 5mm に造粒した Na 型人工ゼオライトを土壌層に対して上置き (厚さ 10cm) にて設置した (写真-1)。ガスの測定は、施設のガス出口にて連続して行った。人工ゼオライトを土壌に混合せず上置きした理由は、①上置きの場合施工性に優れること、②吸着飽和後に入れ替えが容易であること、③土壌に混合すると湿潤条件となり人工ゼオライトの NO₂ 吸着能が極端に落ちてしまうこと、このため、④人工ゼオライトを上置きすると風乾状態にて用いることができ安定した NO₂ 吸着が期待できることと、⑤土壌吸着効果と人工ゼオライトによる吸着効果を分けて検討することができること、等の理由による。

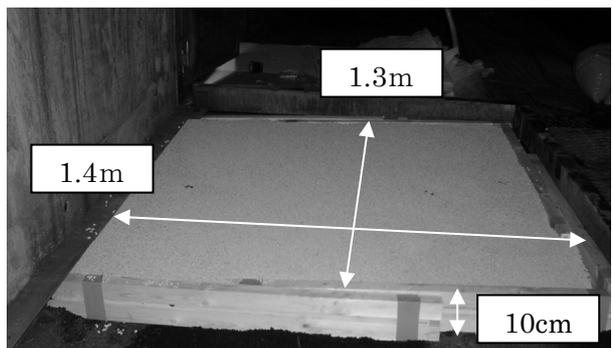


写真-1 現地試験状況

(3) 実証実験における NO₂ 除去効果

川崎市新型土壌浄化モデル施設における実証実験の結果、設備内下層部の土壌層の上に人工ゼオライトを上置きすると、①NO₂ 除去率は 85%程度から 95%程度へ上昇し、②撤去すると NO₂ 除去率は 75%程度まで低下し、③降雨等の湿潤状態となると NO₂ 除去率は 55%程度まで低下するが、④通気等により上置きした人工ゼオライト層が乾燥すると NO₂ 除去率は 90%程度まで回復することが明らかとなった。このことは、NO₂ 濃度が飽和に達した人工ゼオライトでも、降雨等の散水処理を施すと（水洗い洗浄）、NO₂ 吸着能が回復することを示している。この洗浄水中には硝酸態窒素が含まれることから、施設内の植物や微生物との共生により、半永久的に繰り返し使用が可能な、再生可能なシステムとして位置づけることができる。

5. まとめ

人工ゼオライトを大気浄化システムに適応するため、室内実験と既設設備での実証実験を行い、以下の結論が得られた。

- (1) 本実験で用いた造粒した人工ゼオライトの NO₂ 除去率は、試験土壌のみの除去率に比較して非常に高い結果となった。特に Na 型人工ゼオライトを用い、通気線速度が遅い (0.2m/s) 場合には、NO₂ 除去率が 98%を超える非常に高い除去性能を示した。人工ゼオライトの種類別の除去率は、Na 型人工ゼオライトの除去率が高く、次いで Ca 型人工ゼオライト→Fe 型人工ゼオライトの順番となった。
- (2) 湿潤の影響を考慮した場合、Na 型、Ca 型、Fe 型人工ゼオライトとも、(a) 絶乾状態、(b) 風乾状態で高い NO₂ 除去率を示した。同時に人工ゼオライトの種類別の除去率は、Na 型人工ゼオライトがもっとも除去率が高く、次いで Ca 型人工ゼオライト→Fe 型人工ゼオライトの順番であった。これに対して、(c) 湿潤状態（各人工ゼオライトを蒸留水に 3 時間浸漬し、排水後 12 時間放置した状態）では、すべての人工ゼオラ

イトで NO₂ 除去率が極端に落ちる (10%以下) 結果となった。

- (3) 試験土壌に対して粉体の人工ゼオライトを 20%程度混合した場合、NO₂ を 90%程度除去することができた。これは、試験土壌のみの除去率 (約 40%) に比較して、2 倍以上の除去効果であった。
- (4) 既存の大気浄化システムに、本実験で用いた造粒した人工ゼオライトを上置きするという簡単な施工を施すだけで、人工ゼオライトを用いない従来工法に比較して、NO₂ 除去能を約 10%引き上げることが確認できた。更に、植物や微生物との共生条件を工夫すれば、半永久的に繰り返し使用可能な新しい沿道大気浄化システムを構築できる可能性が高い。

参考文献

- 1) 安田昭彦, 歌津洋一, 前田憲一, 阿部敏之, 小口深志:人工ゼオライトによる石炭灰のリサイクル技術, 土木学会論文集,
- 2) 安藤生大, 齊藤将人, 村松重緒, 日吉公男, 春名淳介, 松枝直人, 逸見彰男:ゼオライト原料としてのペーパースラッジ (PS) の評価 (第 4 報) -PS 化学組成の月変化とゼオライト原料としての適正-, 紙パ技協誌, 58 (4), pp. 553-562, 2004.
- 3) 安藤生大, 齊藤将人, 村松重緒, 日吉公男, 春名淳介, 松枝直人, 逸見彰男:ゼオライト原料としてのペーパースラッジ (PS) の評価 (第 3 報) -PS 化学組成の週変化とゼオライト原料としての適正-, 紙パ技協誌, 58 (2), pp. 248-265, 2004.
- 4) 佐藤紳一郎, 中田昌眞, 金子和己:土壌を用いた汚染空気浄化システムの開発 第 1 報 -酸化炭素除去能について, フジタ技術研究所報, 第 30 号, pp. 145-150, 1994.
- 5) 佐藤紳一郎, 中田昌眞, 金子和己:土壌を用いた汚染空気浄化システムの開発 第 2 報 窒素酸化物除去能について, フジタ技術研究所報, 第 31 号, pp. 145-150, 1995.