

# 宇和島の焼却灰の有効利用

2年3組 古和田丈人  
2年3組 兵頭 委斗

2年3組 河野 凜太  
2年3組 山下 貴大  
指導者 高橋 寛

## 1 課題設定の理由

私たちは、ごみの埋め立てなど廃棄物の処理が問題となっていることや、私たちの住む宇和島市の新しい焼却場が2017年10月2日から本稼働するというニュースを聞いたことから、廃棄物の再資源化にかかわる研究をしたいと考えていた。廃棄物の再資源化についての先行研究を調べていたところ、岡山大学の先行研究(田村ら、2006)において、岡山市の焼却灰から吸着剤であるゼオライトを合成したという記述を見つけた。そこで、宇和島市の既存の焼却施設から排出される焼却灰でも同じように処理することで吸着材としてゼオライトが作れるのではないか、と仮説を立て、課題を設定した。

## 2 ゼオライトとは

ゼオライトとは、主にケイ素、アルミニウム及び酸素からなる結晶性酸化物である<sup>2)</sup>。正四面体型の $\text{SiO}_4$ または $\text{AlO}_4$ を結晶構造の基本とし、構造単位同士が連結して図1のように3次元の規則的な立体構造を形成している。この立体構造にはナノメートルサイズの細孔があり、細孔の大きさにより様々な物質を吸着するはたらきがある。さらに細孔内には交換可能な陽イオンがありイオン交換作用を持つことも知られている。

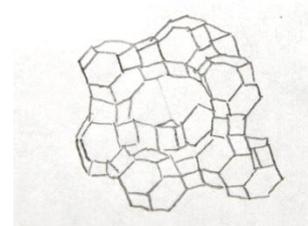


図1：ゼオライトの骨格構造

## 3 実験の方法

### (1) 焼却灰の前処理・吸着剤の合成

宇和島市で2017年4月現在稼働中の焼却場より焼却灰をいただき、先行研究を参考に前処理及び合成を行った。

前処理として以下の図2に示すような三段階の処理を行った。一段階目として、水溶性の物質を取り除くために、十分な量の蒸留水で洗浄した。二段階目として水洗後の試料から燃焼しきれてない炭素を取り除くために、 $800^{\circ}\text{C}$ で加熱処理を行った。三段階目として、加熱後の試料から不要なカルシウム分を除去するために、 $2\text{ mol/L}$ の塩酸で処理した。



図2：焼却灰の前処理フローチャート

前処理後の試料から、水熱合成法により吸着剤の合成を試みた。水熱合成法とは、耐熱容器に試料とともに反応を促進させる溶液を入れ、高温・高圧条件により目的物質を合成する手法である。今回は、先行研究を参考にして溶液に $0.5, 1.0, 2.0\text{ mol/L}$ の濃度に調整した水酸

化ナトリウム水溶液を用い、80, 100, 120°Cの各反応温度で48時間処理した。

図3に、水熱合成の耐熱容器及び恒温槽における様子を示す。



図3：水熱合成の様子（左：耐熱容器 右：恒温槽）

## (2) 生成物の吸着性能評価

実験(1)で示したように、水酸化ナトリウム水溶液の濃度と処理温度を変更し、得られたそれぞれの試料について吸着剤としての性能評価を行った。吸着材の性能評価は、一般的な吸着剤の評価に用いられるメチレンブルーを用いた手法で行った。また、メチレンブルーの濃度測定には吸光度法を用いた。分析機器として分光光度計（(株)島津製作所 UVmini-1240）を使用し、濃度 2.0～10 $\mu\text{mol/L}$  に調整したメチレンブルー水溶液から図4に示すような検量線を作成した。

吸着量の測定のために、初期溶液としてメチレンブルーの濃度 10 $\mu\text{mol/L}$  の溶液を準備した。この初期溶液 15mL に各条件で合成した試料 0.1g を入れ、30 分間攪拌した。攪拌後、遠心分離器を用いて固液分離を行い、吸着済み溶液の吸光度を分光光度計で測定することでメチレンブルー濃度を評価し、初期溶液との差から吸着量を算出した。

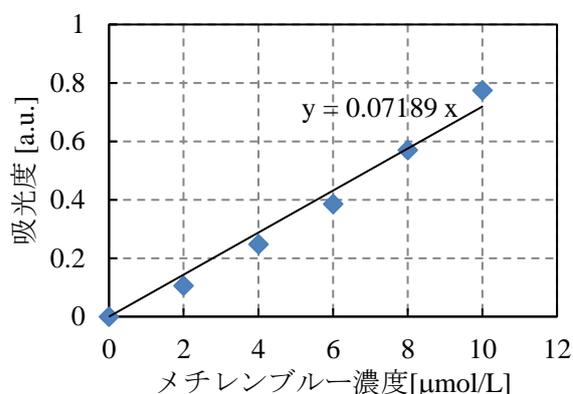


図4：濃度測定に利用した検量線



図5：吸着処理の様子

## (3) 生成物の同定

実験(2)において吸着性能のもっともすぐれた生成物について、岡山大学環境理工学部の無機機能材料化学研究室に依頼し、粉末X線回折法により生成物を同定した。また、原料となった焼却灰についても同様に含有する物質を同定した。粉末X線回折法とは、物質の結晶構造を評価するもので、得られた結果をJCPDSカードと呼ばれる膨大な既存データと比較することで物質の同定を行うことが可能な手法である。

## 4 結果と考察

表1に今回合成した試料の吸着特性を示す。表1より、1.0mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いて、120°Cで水熱処理した試料がもっともよい吸着性能を示した。参考文献では、1.0 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いて、100°Cで水熱処理した試料が最も吸着性能を示しており、

今回の実験とは異なる結果となった。

表 1 : 合成条件別のメチレンブルーの吸着量

		水酸化ナトリウム水溶液の濃度			元の焼却灰 (未処理)
		0.5mol/L	1.0mol/L	2.0mol/L	
加熱温度	80°C	2.97	3.75	3.82	9.70
	100°C	2.66	6.96	4.95	
	120°C	5.32	7.38	4.95	

また、元の焼却灰についてもメチレンブルーの除去性能を調べたところ、非常に高い吸着性能を示すとともに、今回合成したどの試料よりも吸着するという想定外の結果が得られている。これについては後で考察する。

最も良い吸着特性を示した 1.0mol/L、120°C の条件で合成した試料について、生成物の同定を行った。次の図 6 に、元の焼却灰と、1.0mol/L、120°C の条件で合成した試料の粉末 X 線回折測定の結果を示す。

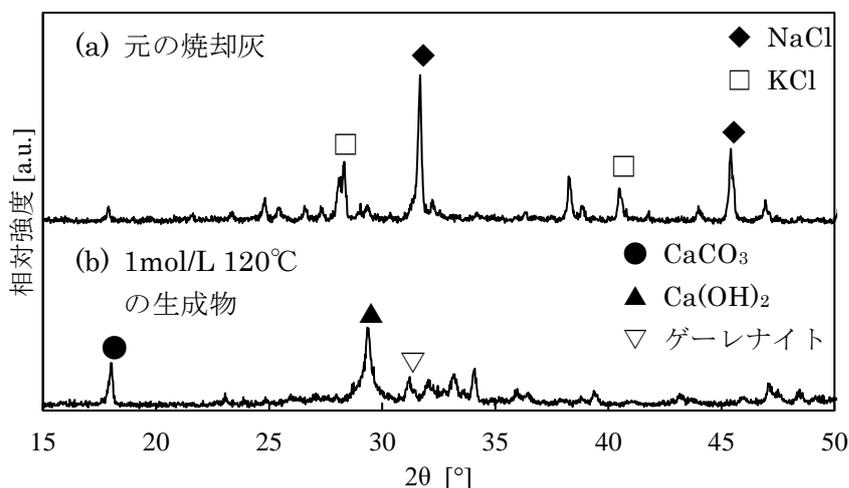


図 6 : 粉末 X 線回折パターン

元の焼却灰には、◆で示した塩化ナトリウムと□で示した塩化カリウムが存在していた。その他のピークとして目立ったものがないため、焼却灰中のカルシウムやケイ素、アルミニウム等の成分は非晶質の状態であると考えられる。

また、最も良い吸着性能を示した 1.0mol/L 120°C で合成した試料には、●で示した水酸化カルシウム、▲で示した炭酸カルシウムが確認された。また、少量であるがゲーレンナイトと呼ばれる物質が▽の部分に含まれていた。ゲーレンナイトとはカルシウムとケイ素及び酸素から構成される鉱物の一種であり、化学式では  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  のように表される。したがって、今回の実験において得られた生成物には、目的とするゼオライトは含まれておらず、そのほとんどがカルシウムの化合物であった。

この理由として考えられることは、焼却灰の前処理不足である。前処理の 3 段階目では、ゼオライトの合成に不要なカルシウムの除去のために塩酸による処理を行っていた。にもかかわらず合成した試料中にカルシウムに関係する化合物が多く検出されていることから、この処理によるカルシウムの除去が不十分であったと考えられる。手元に残っていた塩酸処理後の試料を再度塩酸処理したところ、気泡を発生しながら反応したことから前処理の不足が確認できた。

目的とするゼオライトが得られなかったため、銅（Ⅱ）イオンやアンモニウムイオンの除去性能についての評価は行えなかった。ただ、ゼオライトが存在していないにもかかわらず、今回合成した試料や元の焼却灰はメチレンブルーを吸着しており、その原因を突き止めるため、以下の実験を行った。

図6の粉末X線回折によると、元の焼却灰には塩化ナトリウム及び塩化カルシウムが確認されており、合成した試料には炭酸カルシウムと水酸化カルシウムが確認されている。これらの物質それぞれにメチレンブルーの吸着性能があると考え、実験条件をそろえて吸着性能を評価した。ただし、ゲーレンナイトについては学校に試薬が存在しなかったため評価できていない。その結果を表2に示す。

表2：各試薬のメチレンブルー吸着の有無

	NaCl	KCl	CaCO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
メチレンブルーの吸着	なし	なし	なし	なし

どの物質も、メチレンブルーを吸着しなかった。つまり、焼却灰及び合成した試料における吸着の原因は、粉末X線回折により存在が確認されたこれら以外の物質にあると考えられる。焼却灰には、粉末X線回折では表れていないケイ素やアルミニウム、炭素が非晶質の状態に含まれていると考えており、焼却灰においては焼却時の熱により焼却灰中のこれらの元素が多孔体を形成していたのではないかと考える。また、合成した試料についても、ゲーレンナイトのような鉱物が多孔体を形成しているのではないかと考える。

## 5 まとめと今後の課題

今回、目標とした焼却灰から吸着剤であるゼオライトの合成はできなかった。この原因は、前処理の3段階目（塩酸処理）において気体が発生しなくなるまでの反応を確認しなかったことである。私たちはこの処理において前処理の意図を深く考えていなかったため、一度塩酸を試料に加えた際に文献どおり気体の発生が確認できたことに満足し、カルシウムがまだ残っているかを確認しなかった。例えば、カルシウムイオンは硫酸イオンと反応することによって硫酸カルシウムの沈殿を生じることから、その反応を利用して処理後の塩酸中にカルシウムが存在するかの確認を行っていれば、この失敗は防げたと考える。

今後は、前処理を適正に行うことで、目的物質であるゼオライトの合成が可能であることを確認するとともに、銅（Ⅱ）イオンやアンモニウムイオンの除去性能を調べたい。また、今年度新しく稼働した宇和島市の新焼却場の焼却灰についても検討を行い、生成物や吸着性能の違いについて比較したい。

## 謝辞

今回の研究を進めるにあたり焼却灰を提供いただきました宇和島市環境センターの方々および、ご助言いただきました岡山大学環境理工学部の特命教授三宅通博様、粉末X線回折法による生成物の分析にご協力いただいた同大無機機能材料化学研究室の教授亀島欣一様、准教授西本俊介様、研究室の方々にこの場を借りて心より感謝申し上げます。

## 参考文献

- ・田村勇・松田元秀・三宅通博「水熱処理によるごみ焼却灰のゼオライトA及びゼオライトPへの転化」*Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114[2], 205-209(2006)
- ・三訂版「サイエンスビュー化学総合資料」実教出版、p212~213