

宇和島の焼却灰の有効利用III

2年4組 赤松 陽介 2年4組 友 康士郎
2年4組 早川 慧悟 2年4組 古谷 瑠那
指導者 高橋 寛

1 課題設定の理由

昨年度、私たちは田村ら（2006）の岡山市のゴミ焼却灰からゼオライトが合成できるという論文^[1]や、本校の先輩である古和田ら（2017）の先行文献^[2]をもとに、宇和島市の焼却灰を利用してゼオライトPを合成可能であることを見出した。しかし、合成したゼオライトの性能を銅(II)イオンの除去により評価しようとしたところ、元の焼却灰も銅(II)イオンを除去してしまったことから、他の評価方法を検討する必要があるという課題が残されていた^[3]。

また、昨年度合成したゼオライトPは粉末X線回折によると右図1のように不純物として二酸化ケイ素（SiO₂）が含まれていた。文献によると^[4]、ゼオライトには Si/Al 比によってさまざまな構造があり、特徴も異なることが記述されていた。したがって、ゼオライトPよりも有用とされるゼオライトAなどの種類を合成することができれば、再資源化した際の用途を広げることができると考えていた。

さらに、宇和島市の焼却場が2017年10月に新設され、今まで自分たちが扱ってきた古い焼却場の焼却灰とは異なる成分となっている可能性があることから、新しい焼却場から排出された焼却灰でもゼオライトの合成が可能かどうか評価したいと考えていた。

以上のことから、本研究では以下の三点について検討したので報告する。

- (1) 不足するAl源としてアルミン酸ナトリウム NaAlO₂を加え、その量を調節することによりゼオライトの種類を作り分けを行う。
- (2) 新焼却場から排出された焼却灰を用いて、ゼオライトの合成を行う。
- (3) 合成したゼオライトの評価方法として、アンモニア吸着の性能を評価する。

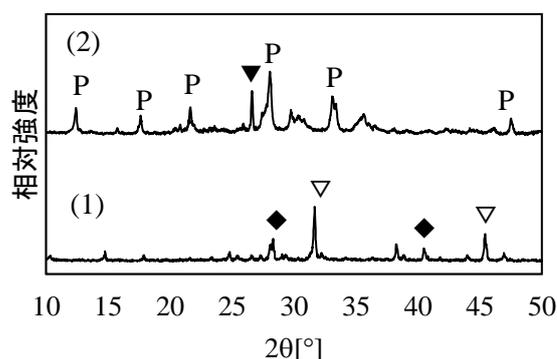


図1 昨年度の実験結果

(1) 元の焼却灰、(2) 120°C24h 生成物
P:ゼオライト P、▼: SiO₂、▽: NaCl、◆: KCl

2 実験・研究方法

(1) 焼却灰の前処理とゼオライトの合成

今回使用した焼却灰は、新・旧焼却場から排出されたものをそれぞれ用いた。区別のため、以後「新焼却灰」及び「旧焼却灰」と表記する。また、それぞれの焼却灰の前処理及びゼオライトの合成は、昨年度の研究を参考に水洗処理・焼成・塩酸処理・水熱処理の順に行った（図2）。また、旧焼却灰については、ゼオライトの種類を作り分けるために、アルミン酸ナトリウム（和

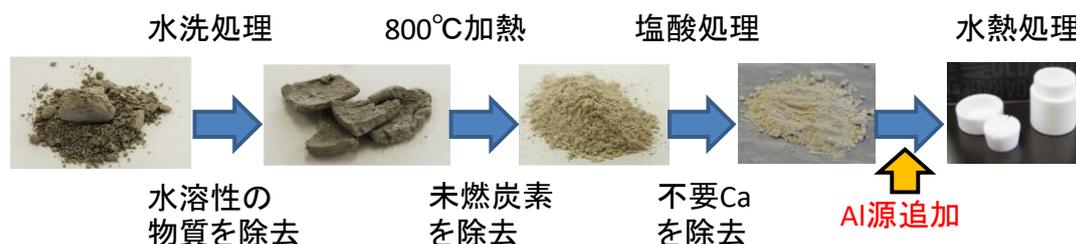


図2 焼却灰の前処理フローチャート

光一級)を塩酸処理後の試料 0.30 g 当たり 0.05 g~0.15 g 加えて水熱処理を行った。アルミン酸ナトリウムの量は、ゼオライト P の化学量論比とゼオライト A の化学量論比から概算により算出した。

水熱処理の条件として、60°C 24 h で行った。これは、当初参考にした岡山市のゴミ焼却灰からゼオライトを合成した論文において、ゼオライト A が生成していた条件を参考にした。また、新焼却場の焼却灰についてはアルミン酸ナトリウムを添加せず、同じ水熱処理の条件 (60°C 24 h) で合成を行った。

生成物は、岡山大学環境理工学部が無機能材料化学研究室に協力いただき、粉末 X 線回折法で評価した。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。

(2) アンモニアの除去

ゼオライトは、**図 3**のような、骨格となる部分と、骨格内の空間に陽イオンが存在した構造をしている。その陽イオンはイオン交換が可能であったり、触媒性能を示したり、その構造に特徴的な性質を有している。文献には、アンモニアを吸着することも述べられていた⁽⁵⁾。今回は、合成したゼオライトを H⁺型に変換し、アンモニアの除去について評価することとした。H⁺型への変換には合成した Na⁺型ゼオライトを NH₄⁺型にイオン交換し、500°Cでの加熱により H⁺型に変換する手法を用いた。

アンモニアの除去の評価には、**図 4**のようにポリ袋を利用した方法を用いた。具体的には、約 1 mol の体積の空気を封入したポリエチレン製のポリ袋に 1%アンモニア水を 0.10 mL 投入して気化させた後、初期濃度を調べるとともに、合成したゼオライトを 0.10 g 入れ、90 秒後、1 時間後、2 時間後のポリ袋内のアンモニア濃度を測定した。アンモニアの濃度測定には気体検知管 (北川式気体検知管測定器 AP-5E) による手法を用いた。

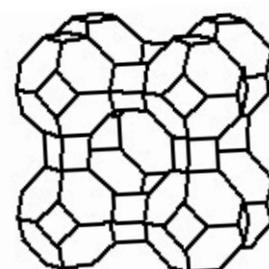


図 3 ゼオライト A の構造
出典 ゼオライト学会 HP



図 4 アンモニア除去実験の様子

3 結果と考察

(1) 生成物の評価

旧焼却灰における生成物の粉末 X 線回折の結果を**図 5**に示す。

アルミン酸ナトリウムを焼却灰 0.30g あたり 0.05 g と 0.10 g 加えた試料(1)と(2)では、SiO₂ のほかに同定のできない物質 (図中の?) 以外確認できず、ゼオライトは生成していなかった。一方、アルミン酸ナトリウムを 0.15 g 加えた試料(3)では、ゼオライトの一種であるゼオライト A の合成を確認できた。しかし、試料すべてにおいて二酸化ケイ素 (▼) が含まれていたため、Al 源であるアルミン酸ナトリウムを加える量が少な

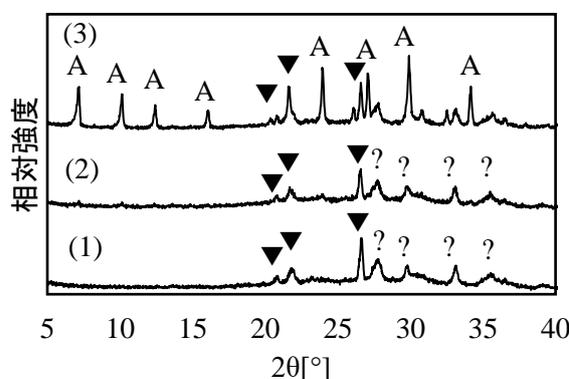


図 5 Al 源を添加した際の生成物
(1) 0.05 g 添加 (2) 0.10 g 添加 (3) 0.15 g 添加
A: ゼオライト A, ▼: SiO₂

かったと考えられる。アルミン酸ナトリウムの量をさらに増やせば、不純物の少ない純粋なゼオライト A が得られる可能性が高いと考えられる。

新焼却灰における生成物の粉末 X 線回折の結果を図 6 に示す。なお、比較として元の焼却灰の結果(4)も記載する。元の焼却灰は、二酸化ケイ素 (▼)、酸化アルミニウム (▽)、炭酸カルシウム (□) を含む物質であった。

図 5 の(5)に示すように、新焼却灰を原料として、ゼオライトの一種である「アナルサイム」(AN) の合成を確認した。しかし、この生成物も不純物として SiO₂ が含まれているため、旧焼却灰と同様に Al 源を添加すれば別のゼオライトが得られるか、アナルサイムの純度を高めることができるかもしれないと考える。

また、旧焼却灰から得られた生成物とは異なる点として、不純物として Fe₂O₃ が含まれていたことが挙げられる。これは、元々新焼却灰に含まれていた鉄分を前処理で除去することができなかったためと考える。旧焼却灰には Fe₂O₃ が含まれていなかったことから純粋に近いゼオライトを作ることができる可能性があったが、新焼却灰でゼオライトを合成する際には Fe₂O₃ が含まれたものしか得られない可能性が高いと考える。したがって、有効利用にあたって性能面で課題が出る事が考えられる。

表 1 に合成したゼオライトの種類と特徴を記す。Si/Al 比とはゼオライト中に含まれるケイ素とアルミニウムの比であり、これが小さいほどイオン交換容量が大きくなり、特性なども変化する。また、細孔内にある Na⁺イオンをイオン交換することにより細孔径や特性を変えることが可能である。

表 1 合成したゼオライトの種類と特徴

種類	組成式	Si/Al 比
ゼオライト P	Na ₆ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₁₀] · 15H ₂ O	10/6
ゼオライト A	Na ₁₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂] · 27H ₂ O	12/12
アナルサイム	Na ₁₆ [(AlO ₂) ₁₆ (SiO ₂) ₃₂] · 16H ₂ O	32/16

(2) アンモニアの除去

ポリ袋によるアンモニア除去量の評価においてアンモニアの初期濃度は約 40 ppm であった。

旧焼却灰から合成したゼオライト P を用いたときの、時間ごとのアンモニア除去の評価結果を図 7 に示す。まず、アンモニアの濃度は初期濃度の 40 ppm から 90 秒後までに約 10 ppm 程度減少した。したがって、ゼオライトによるアンモニアの除去は短時間でも起こると言える。比較に用いた元の焼却灰では、新・旧どちらも 90 秒後でもアンモニア濃度がほぼ変わらなかったことから、廃棄物である焼却灰からアンモニアを除去可能な物質に変換した効果があったといえる。また、合成したゼオライト P を用いた場合、

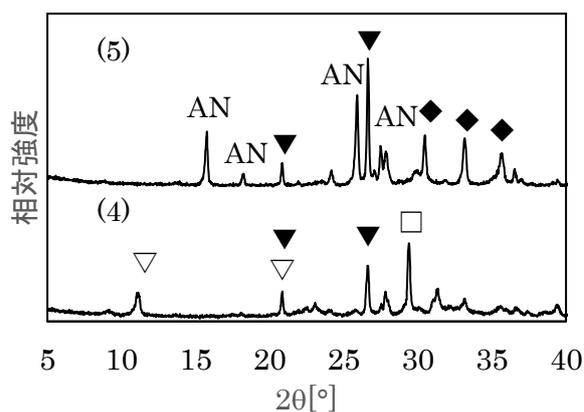


図 6 新焼却灰から合成した生成物

(4) 元の焼却灰、(5) 生成物

AN: アナルサイム、▼: SiO₂、▽: Al₂O₃

□: CaCO₃、◆: Fe₂O₃

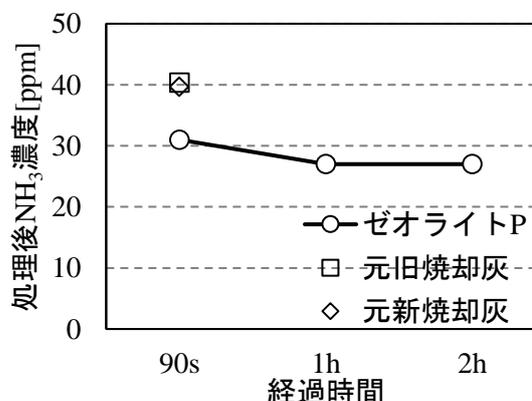


図 7 時間経過とアンモニア濃度

アンモニアは 90 秒後よりも 1 h 後の方が減少していた。したがって、ゼオライトによるアンモニアの除去は短時間でも起こるものの、飽和状態に達するまでにはある程度の時間が必要と考える。また、1 h 後と 2 h 後にはアンモニアの濃度に大きな差がみられなかったことから、1 h までの間にアンモニアの吸着が飽和すると考えられる。

以後の実験は、アンモニアの除去が飽和した状態で評価を行いたいと考え、1 h 後の評価のみを行った。図 8 に合成した各ゼオライトの 1 h 後の除去結果を示す。旧焼却灰から得られたゼオライト P (図中 P)、ゼオライト A (図中 A)、新焼却灰から得られたアナルサイム (図中 AN) はそれぞれ、初期濃度の 40 ppm から 10 ppm 程度アンモニアを除去した。Al 源を加え、Si/Al 比が最も小さいゼオライト A が最もアンモニアを除去すると予想していたが、3 つともほぼ同じ結果となった。

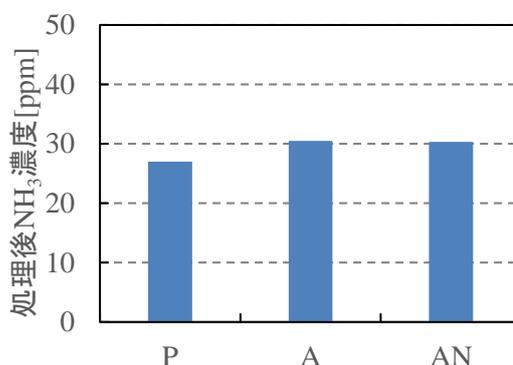


図 8 1h 後の NH₃ 除去結果

4 まとめと今後の課題

- ・宇和島市の旧焼却場の焼却灰に Al 源を加えることでゼオライト A の合成が可能であることを明らかにし、ゼオライトの作り分けが可能であると立証した。
- ・宇和島市の新焼却場の焼却灰からゼオライトの一種であるアナルサイムを合成可能であることを見出した。アナルサイムの Si/Al 比が 32/16 であることから、Al 源を加えることで Si/Al 比が 12/12 のゼオライト A も合成可能と考える。
- ・合成したゼオライトに、アンモニアを除去する効果があることを確認した。
- ・今後、アンモニア除去実験の試行回数を増やし、信頼性を高めたい。
- ・ゼオライトがプラスチックの熱分解の触媒として有用という文献もあり、触媒としての評価についても検討していく。

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及び宇和島地区広域事務組合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学無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)
- ・古和田丈人・河野凜太・兵頭委斗・山下貴大、「宇和島の焼却灰の有効利用」『愛媛県立宇和島東高等学校平成学校 29 年度 SSH 生徒課題研究論文集』P.85-88
- ・赤松陽介・友康士郎・早川慧梧・古谷瑠那「宇和島の焼却灰の有効利用II」『愛媛県立宇和島東高等学校平成学校 30 年度 SSH 生徒課題研究論文集』P.23-24
- ・多田旭男ほか『新しい触媒化学』、三共出版、1999
- ・板倉聖宣ほか『固体＝結晶の世界 ミョウバンからゼオライトまで』、仮説社、2002