

京都メカニズムのリスク分析

松橋隆治¹, 小田潤一郎², 吉田好邦²

Risk Analysis of Kyoto Mechanism

Ryuji Matsuhashi¹, Junichiro Oda² and Yoshikuni Yoshida²

¹ Institute of Environmental Studies, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo

² Department of Geosystem Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

ABSTRACT

CDM is expected to facilitate technology transfer from developed to developing countries as well as to economically reduce greenhouse gas emissions. In this article, we explored effective institutions to activate CDM projects. For this purpose, real option theory is applied to investment in CDM. Next we estimated profit rates for feasibility studies of 42 CDM or JI projects, taking account of volatilities in price of CER, certified emission reduction. Profitability and standard deviations in the project assets were quantitatively estimated, using Monte-Carlo simulations. Referring CERUPT, we quantified the effect of the institution, which accelerate investment in the CDM projects. Activation of CDM was concluded to depend upon how to lower risks accompanying the projects.

1. はじめに

地球温暖化対策の重要性が高まる中、国際的な協力体制によって、温室効果ガスの削減を図る制度である京都メカニズムが注目されている。京都メカニズムとは、Fig 1に示すような三つの制度、すなわち排出量取引、クリーン開発メカニズム、共同実施の総称である。

本稿では、Fig 1に示した京都メカニズムの中でも途上国への技術移転によって温室効果ガスの削減を図るクリーン開発メカニズム（CDM）に焦点を当てて分析をおこなう。CDMの制度を、日本の技術を途上国に移転することにより地球環境を改善する投資機会と捉え、このCDMを有効に機能させる制度について検討する。¹⁾

平成16年11月11日本会第113回例会において発表

1. 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻
2. 東京大学大学院工学系研究科地球システム工学専攻

平成16年8月10日受理

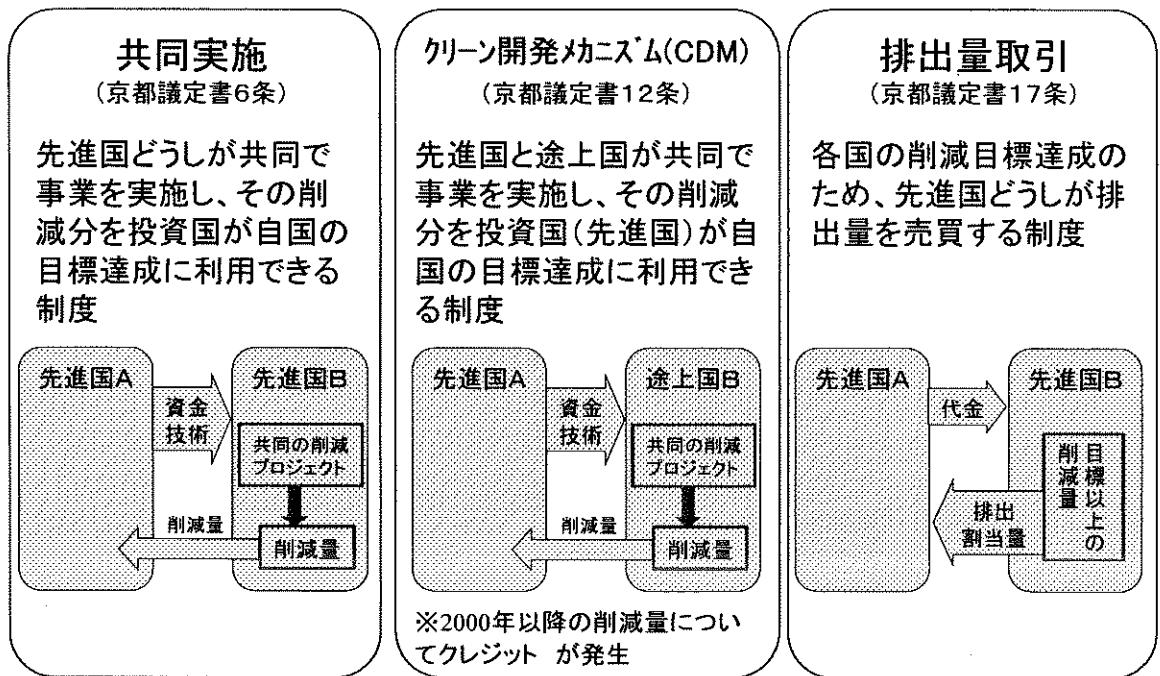


Fig.1 Concept of Kyoto Mechanism

2. CDM, JI の経済性評価

2.1 内部収益率の概念について

本論文の目的は、「CDM のファイナンスを考える場合に、いかなる指標に基づいて分類をし、いかなる CDM 案件にはいかなるファイナンス方法を取るのが適切であるか」ということである。その意味から、まずプロジェクトの収益性を示す指標、すなわち、内部収益率の概念を整理する。内部収益率 IRR とは、一般には、プロジェクトの正味現在価値 NPV が 0 となる割引率のことである。この意味での IRR は、企業がプロジェクトを実行する場合の収益性判断基準の一つであり、以後これを FIRR (Financial Internal Rate of Return) とよぶことにする。

2.2 リアルオプション理論の CDM への応用

本節では、文献 2) に従い、リアルオプション理論について概説する。それに統いて、本理論を CDM へ応用する枠組について述べる。

リアルオプション理論においては、通常プロジェクトの資産価値 V について以下のような幾何ブラウン運動を仮定する。式(1)において dz はワイナ過程の増分を表す。式(1)が意味するところは以下の通りである。すなわち、

対象とされているプロジェクトの現在の資産価値は決まっているが、将来の資産価値は不確実性(分散)を持っている。そして、プロジェクトの資産価値 V の分散は時間に比例して大きくなっていく。

$$\frac{dV}{V} = \mu dt + \sigma dz \quad (1)$$

次に、プロジェクトに投資をする機会の価値 $F(V)$ をコールオプションと同様に仮定する。すなわち、投資機会のオプション価値 $F(V)$ を将来のある時点において、決められた価格で投資をする義務ではなく権利として定義する。換言すると、 $F(V)$ は、投資意思決定者が、プロジェクトへの投資を実行するかまたは遅らせることのできる権利の価値を表している。

ここでは、オプション評価において通常取られる方法を用いる。その方法とは、プロジェクト資産そのものと、そのオプションへの投資によって無リスクのポートフォリオを構築することにより、無裁定定理を用いて、オプション価値を求める方法である。具体的には(2)式のように n 単位のプロジェクト資産を購入して、オプション 1 単位を売却するというポートフォリオを組む。

$$B = nV - F \quad (2)$$

B : 無リスク資産の総額, F : 当該プロジェクトに投資するオプションの価値, V : 当該プロジェクト資産の価値

n 単位のプロジェクト資産を保有することにより、キャピタルインカム ndV が得られるだけでなく、保有一期間当たりの配当 δnV も得られる。したがって、ポートフォリオの変化分について(3)式が成り立つ。

$$dB = ndV + \delta nV dt - dF \quad (3)$$

δ : 当該プロジェクト資産により生み出される配当

オプション価値 F の変化分 dF に関しては、確率微分における伊藤のレンマを用いて(4)式が成り立つ。

$$dF = F_V dV + \frac{1}{2} F_{VV} \sigma^2 V^2 dt \quad (4)$$

方程式(4)を(3)に代入することで(5)式を得る。

$$dB = ndV + \delta nV dt - dF = \\ (n - F_V) dV + \left(\delta nV - \frac{1}{2} F_{VV} \sigma^2 V^2 \right) dt \quad (5)$$

ポートフォリオ資産 B は無リスクであるため、 dV の係数は 0 でなくてはならない。したがって、 $n = F_V$ の関係が成り立つ。無リスク資産の利子率は r であると仮定しているので、(2)式と(5)式より、 $F(V)$ に関する次のような微分方程式が得られる。

$$\frac{1}{2} \sigma^2 V^2 F_{VV} + (r - \delta) V F_V - r F = 0 \quad (6)$$

(6)式の解は(7)式のように表される。²⁾

$$F(V) = A_1 V^{\beta_1} \quad (7)$$

ここで、 β_1 は次の二次方程式の解である。

$$\frac{1}{2} \sigma^2 \beta (\beta - 1) + (r - \delta) \beta - r = 0 \quad (8)$$

$F(V)$ は(9)式の境界条件を満たさなければならない。すなわち、投資の意思決定を行う閾値 V^* における正味現在価値 $V^* - I$ は、そのときのオプション価値 $F(V^*)$ に等しい。

$$F(V^*) = V^* - I, \quad F'(V^*) = 1 \quad (9)$$

(7)(8)(9)式より、投資の閾値に関して(10)式の関係を得る。

$$V^* = \frac{\beta_1}{\beta_1 - 1} I = qI \quad (10)$$

(10)式において、 q は投資意思決定をおこなう閾値における V^* と I の比を表しており、臨界収益率と呼ぶ。この臨界収益率の概念を Fig. 2 に示す。臨界収益率の値はプロジェクトリスク σ に依存して変化する。

すなわち、Fig. 3 に示すように、 σ が減少すれば、臨界収益率 q も減少する。したがって、リアルオプション理論を CDM の投資に応用して考える場合においてもプロジェクトリスクを低減することが重要である。

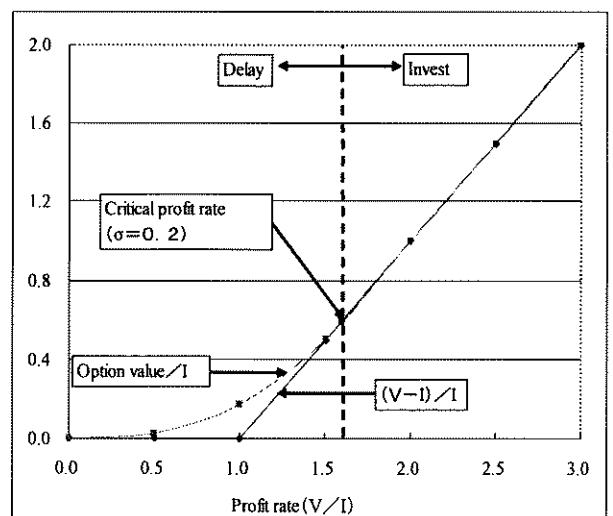


Figure 2. Critical profit rate in investment in project

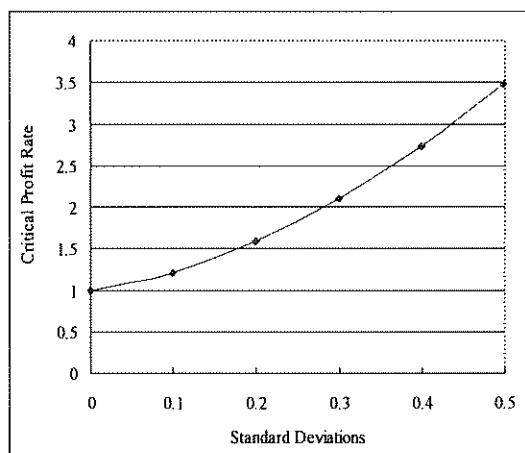


Figure 3. Relationships between σ and critical profit rates

3. CDM 活性化のための制度について

CDM を活性化させるためには、CDM のプロジェクトリスクを低減させる必要がある。そのためにはいくつかの方法があるが、ここでは、政府の役割について述べる。CDM 固有の観点からの政府の役割として注目に値するものとして、オランダが世界に先駆けて創設した、排出権(CER)の入札買取制度 CERUPT がある。オランダ政府が創設した CERUPTにおいては、京都議定書を批准しているホスト国と投資国との間で実行された CDM による排出権(CER)をオランダ政府機関が入札により買い取る。一回の買取における CER unit は 10 万 t 以上とされ、1 t 当りの価格については、プロジェクトの種類によって上限が決められている。私は、日本において CDM を活性化するためには、CERUPT のような CER unit の買取制度を設けることが有効であると考えている。つまり日本版 CERUPT の創設を提唱したい。

3.1 本研究におけるモンテカルロシミュレーションの前提条件

本論文中では、以下の前提条件の下で、Table 1 に示す CDM, JI の FS 案件に関する FIRR とそのリスクを評価する。

Table 1. Examples of feasibility studies on CDM projects sponsored by NEDO

| プロジェクト名 | 対象地域 |
|---------------------------------------|------|
| 中国における炭鉱メタンガス回収利用プロジェクト | 中国 |
| 中国におけるセメント排熱発電 | 中国 |
| 中国の製油所における残渣発電によるCO2削減プロジェクトに関するP/S調査 | 中国 |

| | |
|--|----------|
| 中国製鉄会社向高炉ガス専焼コンバインドサイクル発電設備 | 中国 |
| 中国における 300MW 石炭火力発電所リハビリ | 中国 |
| 中国におけるセメントキルン普及調査 | 中国 |
| 遼寧省瀋陽鋼鐵總廠省エネプロジェクト | 中国 |
| 中国既設火力発電所効率向上調査 | 中国 |
| 中国鉄鋼業におけるエネルギー使用合理化 | 中国 |
| C02削減のための中国重慶直轄市の低品位石灰質の改善 | 中国 |
| アゼルバイジャン・バクノボバク製油所省エネプロジェクト | アゼルバイジャン |
| ロシア・ハバロフスク製油所省エネプロジェクト | ロシア |
| タビオカ澱粉加工工場の廃棄物処理の改善効果 | インドネシア |
| インドネシアにおけるビルの省エネルギー化プロジェクト調査 | インドネシア |
| リヤザンスカヤ火力発電所改修計画 | ロシア |
| ミャンマー国電力損失低減プロジェクト | ミャンマー |
| ポーランド石炭火力発電所コンバインドサイクルへの転換 | ポーランド |
| クイビシェフ、シズラニ、ノヴォクイビシェフ3製油所加熱炉改造 | ロシア |
| サハリン州向け、既設石炭焚発電の天然ガス焚転換 | ロシア |
| ババロフスク火力発電所改修計画 | ロシア |
| チェキシスカヤ火力発電所改修計画 | ロシア |
| ロシア連邦イルクーツク州第1号及び第9号イルクーツク熱供給発電所燃料転換計画 | ロシア |
| ロシア連邦KONAKOVO発電所コンバインドサイクル化計画 | ロシア |
| ロシア連邦AMURSK石炭焚き発電所天然ガス燃料転換計画 | ロシア |
| イグムノヴァスカヤ発電所燃料転換 | ロシア |
| ガスベース火力発電所のパワーリング(3プラント) | ロシア |
| ロシア沿海州における火力発電所総合改修計画 | ロシア |

1. FIRR 評価では、CERUPT によって CER を固定価格で買取ってもらえる場合と、CERUPT がなく、通常の排出権市場で CER を販売する場合に分けてプロジェクトリスクを評価する。
2. モンテカルロ法を用いて、上述した FIRR に含まれるリスク要因を可能な限り定量的に評価する。
3. CER の 2001 価格 : 14.7 \$ / t-C (4 \$ / t-CO2) (現状価格) とする。
4. COP7 において CER 発生の期間が 10 年間一定または 21 年間 (7 年毎に 2 回見直し) となったため、プロジェクトの形態を 10 年間の BOT (Build, Operate and Transfer) とする。すなわち 10 年後には、P

- プロジェクト関連資産の所有権をホスト国政府または企業に移転する。ただし、植林関連など一部のプロジェクトについては、21年の期間を採用する
5. 当該地域でのプロジェクト収益に対する税を30%とする。
 6. イニシャルコストの10%を取引コストとする。

3.2 CDM 活性化のための制度について

3.1の前提条件の下でMonte Carlo simulationをおこなった。具体的には、Table1に示した42通りのプロジェクトタイプ（单一のプロジェクトの中でも複数の技術の組合せがあるため、IRRを計算するプロジェクトのバリエーションが42に増加した）の各々について、その期待値と標準偏差を算定した。

Fig.4はモンテカルロシミュレーションの結果を示す。Fig.4においてCERUPTがあつてCER価格に関するリスクがなくなる場合の標準偏差 σ_1 とCERUPTがなく、CER価格に関するリスクがある場合の σ_2 とを比較している。CERUPTによってプロジェクトリスクを効果的に低減できているものとそうでないものがある。これは主にプロジェクトの収益源として、CER売上に依存している割合による。評価対象としたプロジェクトには、エネルギー多消費産業や民生・業務部門における省エネルギー・石炭から天然ガスへの燃料転換・炭鉱メタンの回収など多様なCDM・JIの候補となるプロジェクトが含まれている。プロジェクトの収益構造も多様である。例えば、プロジェクトが火力発電の高効率化である場合、収益源は主として電気とCERの販売である。CDMプロジェクトは主産物（上述のプロジェクトでは電気）と副産物としてのCER収入に依存している点は共通している。収益のCER収入への依存度は、プロジェクトの性質によって異なる。例えば、HFCやPFCの回収・破壊によるCDMプロジェクトであれば、上記ガス削減による等価CO2削減量が大きいため、総収益のうち、CER販売に依存している割合が高くなる。他方、火力発電所の高効率化などのプロジェクトでは、効率改善によるCO2削減量だけがCERとなるため、総収益に占める割合は一般に小さい。このように、プロジェクトによって収益のCER依存度は異なり、CER依存度の高いプロジェクトほどCERUPTによるリスク低減度も高くなる。Fig.4に於いて、 σ_1 と σ_2 の差が大きいプロジェクトは収益のCER依存度が高いプロジェクトである。

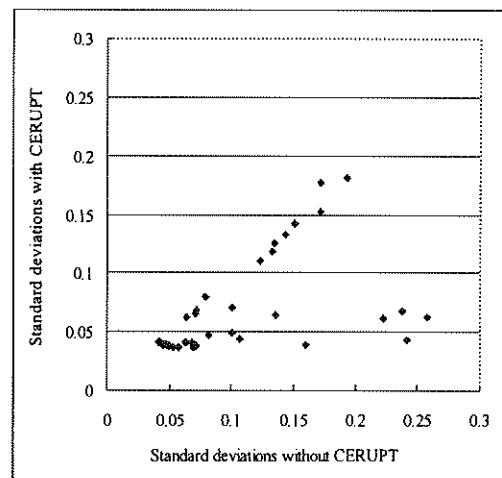


Figure 4. Estimated standard deviations with and without CERUPT for the 42 projects

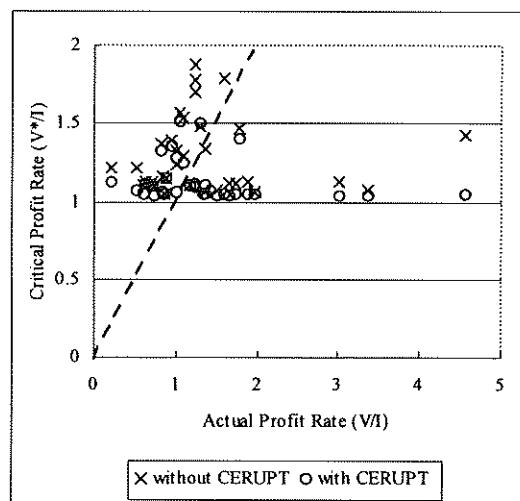


Figure 5. The evaluated critical profit rates and actual profit rates

次に我々は、モンテカルロシミュレーションで得られたCERUPTが有る場合とない場合の標準偏差の値を用いて、臨界収益率を算定した。Fig.5は、この手続きによって評価した臨界収益率と実際の収益率を表している。Fig.5より、CERUPTの採用によって如何に臨界収益率が引き下げられ、投資を行いやすくなったかが分かる。この図はまた、どのようなプロジェクトがCERUPTの採用

によって実行可能になったかを示すものもある。Fig.5 の中に「臨界収益率」＝「実際の収益率」となる破線を記入した。プロジェクト実行の条件は、当該プロジェクトの実際の収益率が臨界収益率を上回ることである。よって、破線の右側にプロットが存在するプロジェクトが実行可能なものである。また、あるプロジェクトについて×印が破線の左側にあり、○印が破線の右側にあるとすると、そのプロジェクトはCERUPTの施行によってはじめて実行可能になるといえる。

このように、リアルオプション理論を応用することにより、CERUPTのようなCDMのリスク回避制度が、いかにCDMへの投資を活性化し、温室効果ガスの削減に寄与できるかを定量的に知ることができるのである。

4. おわりに

本論文では、CDMを活性化するための制度について検討した。プロジェクトリスクの管理はCDMにおいて重要である。そこで、リスクの取り扱いと投資の意思決定に特徴を持つリアルオプション理論をCDMの評価に応用する枠組みを示した。

次に、CER価格やその他のコストの変動を考慮した42種類のプロジェクトの収益率を評価した。特にモンテカルロシミュレーションを用いてプロジェクト資産に関するリスクを定量的に評価した。CER価格の変動がプロジェクト収益に及ぼすリスクを低減するためには、CERUPTのようなCER価格の買取制度が有効である。それゆえにCERUPTがある場合とない場合の臨界収益率を評価し、CERUPTによってCDMへの投資がどの程度活性化できるかを示した。このようにプロジェクトリスクをどの程度低減できるかがCDM活性化の鍵である。

参考文献

- 1) Matsuhashi, R., Fujisawa, S., Mitamura, W., Momobayashi, Y. and Yoshida, Y., CDM projects and portfolio risks, Energy, 2004, Vol.29, Issues 9-10, 2004, pp1579-1588
- 2) Dixit, A.K. and Pyndyck, R.S., Investment Under Uncertainty, Princeton University Press, 1994
- 3) 松橋隆治, 京都議定書と地球の再生, NHKブックス, 2002
- 4) 西川永幹, 大内勝樹, プロジェクトファイナンス入門, 近代セールス社, 1997

鉄鉱石資源の現状¹長野 研一²

The current status of iron ore resources

Ken-ichi Nagano

The rapid increase of iron ore demand from China is encouraging new development of iron ore mines in the world. The limited domestic iron ore supply in China has increased iron ore import to China. In the iron ore export, major players are Australia and Brazil as countries and CVRD, Rio Tinto and BHP-Billiton as companies. Those companies and new projects are increasing the production to meet the strong demand. New developing iron ore mines in Australia, which is a major iron ore source to Japan, are supplying Mamba Mamba and high P Brockman ores, following existing ores; low P Brockman and Pisolite ores.

1. はじめに

製鉄原料の世界でも中国ファクターという言葉がしばしば使われる。中国ファクターは鉄鉱石資源では量的のみならず、質的な影響を与えてきている。その現状について従来からの流れも踏まえて概説する。

2. 粗鋼生産の推移

世界の粗鋼生産は、Table 1に見られるように近年増加の方向にある。2004年1~5月のIISI速報値は、419百万tで、これは年率に換算すれば10億tを超す。その伸びの大半は中国に依存しており、2004年1~5月のIISI速報値の中国の年率換算は、2.5億tとなる。日本の鉄鋼業も、1億1千万tを上回るフル生産の状況にある。

Table 1 World Crude Steel Production

(Unit: Mt)

| Calendar year | | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 Jan-May |
|---------------|-------|------|------|------|------|-----------------|
| World | China | 127 | 151 | 182 | 220 | 104 |
| | Japan | 106 | 103 | 108 | 111 | 46 |
| | Total | 848 | 850 | 903 | 965 | 419 |

Source:IISI

1. 平成16年11月11日日本会第113回例会において発表

2. 新日本製鐵(株)原料第二部

平成16年8月7日受理

3. 鉄鉱石の生産、貿易の現状

3.1 中国の鉄鉱石生産

中国国内の鉄鉱石山には、その粗鋼生産の急進に合わせる供給力はない(Table 2)。中国の鉄鉱石の多くは低Feの粗鉱で、製鉄での使用には選鉱を必要とする。また、長年の操業で深部化した露天堀も多い。必然、中国の粗鋼生産の増加を支える鉄鉱石は輸入で賄うこととなる。

Table 2 Iron Ore Production in China

(Unit: Mt)

| | 2000 | 2001 | 2002 |
|-------|------|------|------|
| China | 224 | 217 | 229 |

Source:Steel Statistical Yearbook2003

3.2 鉄鉱石輸入の急増

Table 3で明らかなように、中国の輸入量の伸びは突出している。

Table 3 World Iron Ore Import

(Unit: Mt)

| Calendar year | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 |
|---------------|------|------|------|------|
| EU15 | 130 | 116 | 116 | 117 |
| Japan | 132 | 126 | 129 | 136 |
| China | 70 | 92 | 112 | 148 |
| Korea | 39 | 46 | 43 | 45 |
| Others | 78 | 74 | 74 | 74 |
| Total | 449 | 454 | 474 | 520 |

Source:Steel Statistical Yearbook2003

3.3 鉄鉱石の輸出

鉄鉱石の輸出を見ると需要に対応して順調な増加を続けており、豪州、ブラジルの2国貢献が大きい(Table 4)。

Table 4 World Iron Ore Export

(Unit: Mt)

| Calendar year | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 |
|---------------|------|------|------|------|
| Australia | 157 | 157 | 166 | 188 |
| Brazil | 160 | 156 | 165 | 181 |
| India | 35 | 35 | 42 | 49 |
| South Africa | 22 | 24 | 25 | 26 |
| Others | 75 | 82 | 76 | 76 |
| Total | 449 | 454 | 474 | 520 |

会社別に見ると、世界の鉄鉱石輸出は、CVRD(ブラジル)、豪州主体の操業を行う Rio Tinto, BHP-Billiton の3社で 3/4 が占められている(Fig. 1)。豪州、ブラジルの鉄鉱山は、1970 年代以降の日本鉄鋼業の進展にともない開発されたもので、インフラの整備も進み最近の需要の急増に即応している。

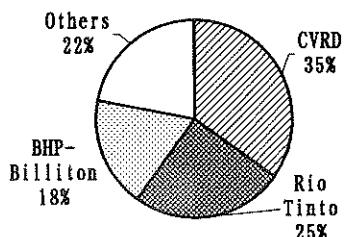


Fig. 1 Suppliers of Iron Ore Export

4. 日本鉄鋼業の鉄鉱石

4.1 輸入リス

Fig. 2 に国別の日本鉄鋼業の鉄鉱石リスを示す。

輸送距離の利点から豪州への依存が高い。

会社別に見ると、80 % 近くを、CVRD、Rio Tinto, BHP-Billiton の3社に依存している(Fig. 3)。

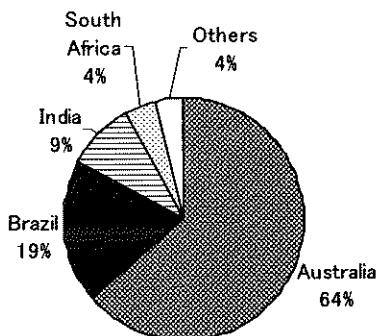


Fig. 2 Iron Ore Import to Japan by countries

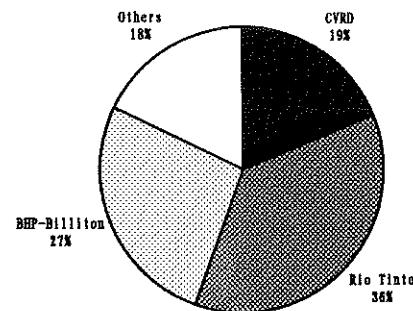


Fig. 3 Iron Ore Import to Japan by Suppliers

5. 鉄鉱山拡張計画

強い需要を背景にブラジルと豪州で多くの鉄鉱山が大規模な生産の拡張に着手している(次ページ、Table 5)。また、Hope Downs のように新規の開発 Project も計画されている。2007、8年に向け合わせて 2 億 t/年の供給増が期待されている。高品質のブラジルの Carajás 鉄鉱山と日本の依存率の大きい西豪州鉄鉱石である。西豪州での開発は、後述の Marra Mamba と High P Brockman が主役である。

Table 5 Expansion Plan of Iron Ore Mines

(Unit: Mt)

| Country | Company | Brand | Year 2003 | Expansion Plan | Timing of Expansion |
|--------------------------|--------------|-----------------|-----------|----------------|---------------------|
| Australia | BHP-Billiton | Newman | 33 | 60 | Year 2008 |
| | | Yandi | 39 | 45 | |
| | | MAC | 3 | 40 | |
| | | Goldowrthy | 7 | 145 | |
| | | Total | 82 | 145 | |
| Rio Tinto (Hamersley) | Hamesley | 56 | 80 | | Year 2006 |
| | HI Yandi | 20 | 36 | | |
| | Total | 76 | 116 | | |
| Robe River | Robe River | 32 | 32 | | Year 2005 |
| | West Angelas | 12 | 25 | | |
| | Total | 44 | 57 | | |
| Hope Downs | | - | 25 | Under study | |
| Fortescue Metal Group | | - | 35 | Under study | |
| Total | | 202 | 378 | | |
| Brazil | CVRD | Carajas | 59 | 85 | Year 2006 |
| | | Southern System | 104 | 116 | Year 2007 |
| | | Total | 163 | 201 | |
| Total | | 365 | 579 | | |

Above figures include our estimates

6. 西豪州鉄鉱石の増産

西豪州の鉄鉱資源は、先カンブリア紀の縞状鉄鉱石(BIF; Banded Iron Formation)を起源とする Brockmann と Marra Mamba 鉄鉱層があり、Brockmann は更に高 P と低 P に分けられる。またそれらの鉄鉱石が第三紀に河川床に堆積してできた Channel Iron Ore Deposit (CID)がある。この CID を、その鉱石組織から Pisolite(魚卵状鉄鉱石)と呼ぶことが多い。西豪州でのそれぞれの資源量は、Table 6 に示される。

Newman, Hamersley に代表される Low P Brockmann から開発が進み、安価な資源として Robe River, Yandi の Pisolite が開発されてきた。最近は Marra Mamba の West Angelas, MAC が商品化された。今後は、加えて、High P Brockmann も大規模開発が行われる時期を迎えようとしている。それらの鉄鉱石の化学品位の例を Table 7 に示す。

日本鉄鋼業の使用する鉄鉱石の特徴として、低品位ながら安価な Pisolite の活用がある。その日本での購入比率は、豪州での Pisolite 鉱山の開発と歩調を合わせて着実に増加してきた(Fig. 4)。

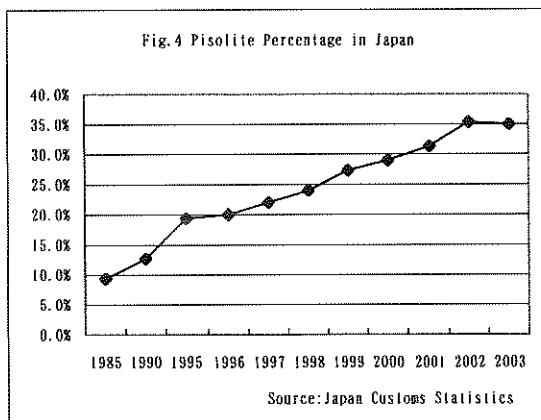
Table 6. Western Australia's Pilbara Region Iron Ore Resources Estimates¹⁾

(Unit: Mt)

| Company | Low P Brockman | High P Brockman | Pisolite | M-Mamba | Total |
|------------|----------------|-----------------|----------|---------|--------|
| BHP10 | 1,000 | 4,100 | 1,800 | 3,300 | 10,200 |
| Hamersley | 970 | 4,700 | 3,400 | 1,800 | 10,870 |
| Robe River | | | 3,000 | 1,000 | 4,000 |
| Hancock | 100 | 200 | | 800 | 1,100 |
| Total | 2,070 | 9,000 | 8,200 | 6,900 | 26,170 |

Table 7. Examples of Fine Iron Ore Quality

| | | Fe | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | P |
|-----------|-----------------|------|------------------|--------------------------------|------|
| Australia | Low P Brockman | 64.0 | 3.6 | 1.9 | 0.07 |
| | Marra Mamba | 61.6 | 3.0 | 2.0 | 0.07 |
| | High P Brockman | 62.7 | 3.2 | 2.0 | 0.12 |
| | Pisolite A | 57.0 | 5.7 | 2.7 | 0.04 |
| | Pisolite B | 58.3 | 5.0 | 1.3 | 0.04 |
| Brazil | Carajás | 67.5 | 0.8 | 0.7 | 0.03 |



References

- 1) W. Steane, R. Faeldan and C. Booker: Skillings' Min. Rev. 86 (1997) No. 10. 6
- 2) J. Box, J. Phillips and J. Clout: Proc 1st Japan-Australia Symp. of Iron & Steelmaking, ISIJ, Tokyo, (2002)
- 3) J. Okazaki, M. Nakano and Y. Hosotani: CAMP-ISIJ, 14 (2001), 187

今後も Marra Mamba, High P Brockman と従来とは異なるタイプの鉄鉱石の生産が増加していくと思われるが、これらを上手に使っていくことが求められる。鉱物的には、Marra Mamba と High P Brockman は、Martite-Goethite という鉄鉱石に分類される³⁾。造粒性の悪さ等がしてきされており³⁾、High P Brockman は、P が高く製錬工程だけでなく製鋼工程にも悪影響を及ぼす鉱石であるが、資源的には西豪州に大量に存在している。中国の旺盛な鉄鉱石需要を支えるのに必要なリストと言わざるをえない。

7. まとめ

中国の鉄鉱石輸入の急増の影響を受け、需給のタイト化と鉄鉱石資源の加速的開発が行われている。日本が多くを依存する豪州鉄鉱石は、開発促進により品質も変化させている。過去の Pisolite 使用技術の成功同様の資源対応が求められる。

特 別
講 演

過渡的な剪断高活性面を利用する石炭浮選技術（M-COL 技術）¹

村田 達詮²

Coal Flotation Technology applied transitional activated surface by shearing

Toshiaki MURATA

Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.

Different types of coals could be located in the coal band. The coal band could be shown in the Figure 1, which has [H] value as the vertical line and has [O] value as the horizontal line. Here, [H] value means the atom ratio, one hundred times of H/C. [O] value means the atom ratio, one hundred times of O/C.

The floatability of coals could be roughly decided with [H] and [O] values.

The coals, which have [H] value more than 80, besides [O] value less than 7, are floatable, only using the conventional flotation system. But the coals except for abovementioned ones, have the bad floatability, because of low lipophilic (oleophilic) nature. The bad floatability of those coals could be improved into the good floatability, if you would adopt the M-COL method. Most of bituminous coals have [H] value less than 80, so they are not good for the floatability. Therefore we would like to recommend you to adopt the M-COL method. This technology is for the coal preparation method for fine coals, concretely speaking, minus 500 μm ones. The M-COL machine could be used instead of the conditioners of conventional style in the flotation system, so the installation site is before flotation machines. The advantage to adopt this method, is remarkable improvement of flotation velocity and separation accuracy. So, as a result, the profit would be going up because of rising of the yield for clean coals.

The principle is very strong adhesional oil-wetting for the activated coal-surface caused transitionally by shearing operation of the M-COL machine. By this principle, coal particles of which the surface could be reformed more lipophilic (oleophilic) nature, would be made more floatable, so we could get remarkable improvement of flotation velocity and separation accuracy and could make lots of money.

By the way, M as M-COL means Mitsui. COL means rejecting A from COAL, at this case A means ash. So M-COL means the coal cleaning technology by Mitsui.

1. 緒 言

当該技術の範疇は微粉石炭（500 μm 以下）に対するコールクリーニング技術（選炭技術）である。コールクリーニング技術は生産に関わる物質（石炭）の精製技術であると共に周辺環境を考慮した環境浄化技術でもある。

1. 平成 16 年 11 月 11 日 本会第 113 回例会において発表

2. 三井造船㈱ 環境・プラント事業本部 プラント営業部技術顧問
平成 16 年 8 月 9 日受理

なぜなら、精製の対極には不純物の“純化”が生ずるが、精製しない場合には事後の利用（燃焼、コークス製造等）で、これらの不純物（微粒岩石・粘土鉱物。これらには量は産地によって大きく異なるが硫黄化合物も含まれる）の拡散による環境汚染、具体的には、選炭廃水による河川の水質汚濁、燃焼による大気汚染等が起こるからである。また、かなりの結晶水を含む粘土鉱物の灰化反応は吸熱反応が主体になるため、その事前除去は省エネ効果のみならず、正味発熱量当たりの CO₂ 発生量の削減

効果をもたらし、地球環境問題にも寄与するからである。

一般に $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉石炭（原炭）に対するコールクリーニング（湿式）では、比重以上に比表面積の影響（水との界面での粘性等の）が大きくなり重比重産物でも沈下しないため、比重選別法、具体的には、媒体である水に波動式の上下動、ジッキングモーションを与える媒質である石炭と不純物である岩石・粘土鉱物類とを比重分離するジグ法、磁鉄鉱を重液材に用い擬重液中で石炭と岩石・粘土鉱物類とを比重分離する重液選炭（重選）法等の採用が難しい（重選法では重液材を使用するため一定粒度以下の粒子には重液として作用しない面も更なる難しさとして加味される）。そのため、石炭の表面物性である疎水性、親水性等の性質（濡れ性）の差を利用してコールクリーニング法である浮遊選炭（浮選）法が採用されている。しかし、表面物性値としての濡れ性的度合いは瀝青炭だけに限定しても元素組成により大きく異なるため、粗粒（ $500\sim0.5\text{ mm}$ ）対象の比重選別法の選別精度に比べ浮選法の選別精度は良くない。

今回紹介する技術はこの選別精度の改善を意図したもので、筆者の基礎研究「石炭の濡れとその原料工学的応用に関する研究」¹⁾に基づき石炭表面の濡れ性を分類し、親油性（疎水性）の度合いの低い石炭の見掛けの濡れ性を親油性（疎水性）に変えることにより、当該石炭の浮選法の選別精度を抜本的に改善した浮選技術（特許登録番号：第 1719792 号）である。当該技術における装置開発の核心は、第一に剪断（shearing）により過渡的に生じた各粒子の活性面における表面エネルギーの増し分に着目しその応用利用を考えたことであり、第二にその過渡的性質を最大限に利用する意図に基づき装置・システムを設計・製作したことである。

商業第 1 号機（写真 1 参照）は、経産省の前進である通産省の途上国補助事業、グリーンエイドプランとして中国貴州省盤江の選炭工場に導入され、2001 年 11 月の商業運転以来、順調に稼動している。現在、中国山西省

向け商業第 2 号機が建造中である。

“中国特需”の昨今、鉄の高騰に連動して製鉄用コーカス原料炭価格も 30% 以上高騰しているが、当該装置・システムは、環境貢献のみならず、製鉄用原料炭の収率向上におおいに貢献できるものである。また、この核心技术は他分野、燃焼残渣中のチャーや、汚染土壤中のダイオキシン等の親油性物質の分離にも応用できるものである。

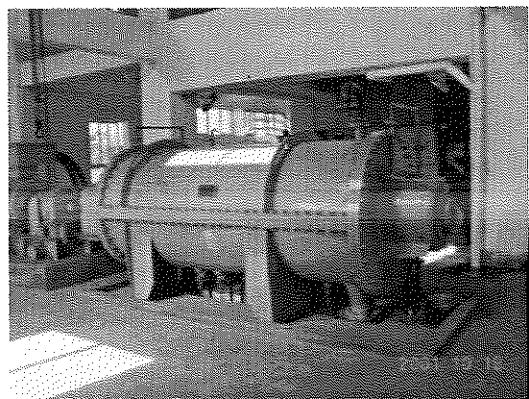


Photo. 1 M-COL Machine

2. 表面改質技術

2-1. 炭質と浮選浮遊性

従来技術である浮選の前段としてのコンディショニング（微粉原炭スラリーの攪拌）は SS（微粉原炭）の沈降を防ぐ等のスラリーの均一化の他、相互に分散している微粉石炭と油滴との会合確率の増大に貢献し、微粉石炭表面の水膜を油膜に置換する前提条件である油滴の微粉石炭表面への物質移動を準備できる。だが、緩攪拌であるため、水膜に被われた微粉石炭表面に親水基が過多にある石炭種の場合や、同表面の表面エネルギーが元々低い石炭種の場合（既存の水膜との接着仕事も低いが、油接着に対する表面エネルギーも低く親油性も低い石炭種の場合）は、同表面が水膜に被われた状態（事前状態）から油膜に被われる状態（期待する事後状態、即ち、見

掛けの表面改質状態)への置換は容易に起こらない。

石炭種の炭質において石炭化度が低い酸素含有量が多い場合(褐炭はその典型)は前者であり、石炭化度が高い水素含有量が少ない場合(無煙炭はその典型)は後者である。これらの炭質は共に浮遊浮遊性が悪い。

諸々の石炭種の炭質を示す図1²⁾、即ち、横軸:原子比[H] ($H/C \times 100$)、縦軸:原子比[O] ($O/C \times 100$)で示されるコールバンド(諸々の石炭種を石炭化の程度に従つて図に位置付け表示したもの)においては、酸素含有量の増減、換言すれば含酸素官能基の増減は横軸方向で示され、炭化水素の水素含有量の増減、換言すれば鎖状性・脂肪族炭化水素、及び、環状性・芳香族炭化水素の増減は縦軸方向で示される。

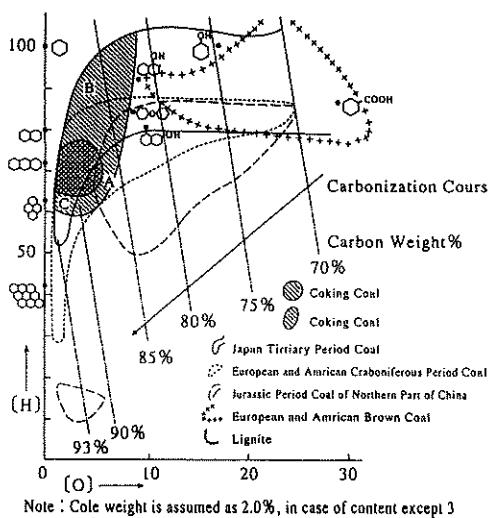


Fig. 1 the [H]-[O] Coal Band and Pure Chemicals

物であるから同一元素組成でも示性式、構造式が異なる異性体が多々あるため、石炭の汎用分析である元素分析では具体的な実体である石炭有機物の構造式を決められないためである)。

濡れ性との関係でいうと、横軸方向の含酸素官能基の増減は左(含酸素官能基が少ない)から右(含酸素官能基が多い)へ親水性が増大し、縦軸方向の鎖状性・脂肪族炭化水素、及び、環状性・芳香族炭化水素の増減は下(芳香族炭化水素が多く、脂肪族炭化水素が少ない)から上(脂肪族炭化水素が多く、芳香族炭化水素が少ない)へ親油性が増大する。

図2³⁾は世界の石炭を産地別に[H]-[O]コールバンド表示したものであるが、産地別にコールバンドがかなり異なることがわかる。即ち、石炭の元素組成は、有機骨格を形成する炭素、それに随伴する水素(炭素に対する比: $H/C \times 100 = [H]$ で表示)、酸素(炭素に対する比: $O/C \times 100 = [O]$ で表示)の主要3元素に限っても、変化の幅が大きく石炭化度(植物を原料とする石炭化の程度)という単一指標では表せないことが判る。

また、この図から筆者等が当該技術の主要適用先としている中国、インド、ロシア、ウクライナ等の石炭の多くは浮遊浮遊性が悪い、ないしは、浮遊浮遊性が生じない芳香族炭化水素の多い石炭であることも判る。

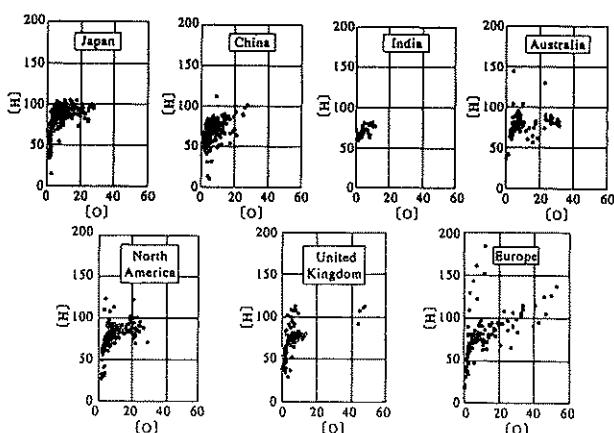


Fig. 2 the [H]-[O] Chart of Various Localities

この図のコールバンドで[O]値が7程度以上以上の含酸素官能基の多い石炭(褐炭は[O]値が15程度以上)、並びに、[H]値が80程度以下以下の芳香族炭化水素の多い石炭(無煙炭、半無煙炭は[H]値が60程度以下)は浮遊浮遊性が悪い、ないしは、浮遊浮遊性が生じない。(※:程度という一見あいまいな表現をするのは、石炭は有機

2-2. 過渡的な剪断高活性面の発生とその利用

比重選炭下流のスクリーン（目開き $500\mu\text{m}$ ）下の微粉炭スラリー（固形物粒子径 $-500\mu\text{m}$ 、濃度 10~15% 程度）に灯油、ないしは軽油を、対固形物比 0.5~1.0% 程度添加し、スラリーに剪断力を付与すると、スラリー中の石炭粒子・岩石・粘土鉱物粒子・油滴粒子（液体）各々に対して剪断力が付与され、剪断力による過渡的な新活性面が形成される。

各々の粒子の過渡的な新活性面は剪断力による仕事で過渡的にその表面エネルギーを高める。具体的に言うと、石炭粒子は剪断力により水に濡れている表面を削り落とされ、過渡的な新活性面がより親油性になることで表面エネルギー (erg/cm^2 値) を高め、岩石・粘土鉱物粒子は剪断力により水に濡れている表面を削り落とされ、過渡的な新活性面がより親水性になることで表面エネルギーを高める。油滴粒子は剪断力により水に濡れている表面を削り落としつつより小粒子に分散することで新活性面を形成し、過渡的にそれらの表面をより親油性にすることで表面エネルギーを高める。

より詳しく言うと、岩石・粘土鉱物粒子は剪断力により細分化することで質的（同一表面積当たりの親水性向上）にも量的（比表面積の拡大）にも過渡的に親水性的度合いを高め、次々に水に分散することで、過渡的、且つ、局部的に高まった表面エネルギーのピーク値を下げ、親水性に関わる当該スラリー系全体のエネルギーを平準化して安定化する。

同様に、石炭粒子は剪断力により細分化することで質的（同一表面積当たりの親油性向上）にも量的（比表面積の拡大）にも過渡的に親油性的度合いを高め、選択的に油滴粒子を求めて油滴粒子と接着することで、過渡的、且つ、局部的に高まった表面エネルギーのピーク値を下げ、親油性に関わる当該スラリー系全体のエネルギーを平準化して安定化する。

石炭粒子と接着する灯油、ないしは軽油の油滴粒子の

側から見れば、油滴粒子も剪断力により細分化することで、質的にも量的にも過渡的に親油性的度合いを高め、しかも、液体であるため前二者以上に細分化、分散化を進めて、その表面エネルギーのピーク値を平準化しようとするため、相対する石炭粒子との接着での必要量が石炭粒子に比べて極力少なくできる。理想的には、石炭粒子表面のごく一部を単分子膜でおおう程度の量で済む。

ここでの注意は、油滴の分散に対し分散剤（界面活性剤）の使用を避けることである。理由は分散油滴の表面がその分だけ親水性になり、その分だけ石炭粒子表面との接着が悪くなるのみならず、後段の浮選工程においても気泡油膜との接着が悪くなり、浮選速度が落ちる等の悪影響が出るからである。

以上により、各粒子の過渡的、且つ、局部的に高まった表面エネルギーの増し分が消去され、水が内部まで染み込んだ岩石・粘土鉱物粒子群と薄い油膜を部分的に接着した石炭粒子群によるエネルギー的に平衡状態に達した混合スラリーができる。当該混合スラリーに起泡剤（数 10ppm オーダー）を加え、既存の浮選法を適用すると、浮選速度が速く、選別精度が高い、従って浮選機の台数が少なくて済む理想的な浮選選別ができる。

理由は、選別対象粒子相互の表面物理化学的特性である親油性（油膜を接着し、見掛けの濡れ性をより親油性に表面改質した石炭粒子群）と親水性（水が内部まで染み込んだ岩石・粘土鉱物粒子群）との差異が極めて明確になっているからである。

2-3. 浮選浮遊性の改質

前項の工程を前々項（2-1）に記述した浮選浮遊性が悪い、ないしは、浮選浮遊性が生じない石炭（原炭）に適用すると、事態は一変し浮選速度が速く、選別精度が高い理想的な浮選が現実化する。

具体的には、コールバンドで [O] 値が 7 度以上（浮選浮遊性が悪い含酸素官能基の多い炭質表面（スラリー中

で水膜で被われている)でも、過渡的に生ずる剪断活性面では結合エネルギーが解放されるため、過渡的に表面エネルギーが上がり、その増分が疎水性(親油性)側にずれる。ここで、水より先に油滴と会合し油滴との間で油膜形成がごく一部にせよできれば(当該装置は徹底して剪断の機会を与えていたためこれが可能)、石炭表面を浮選可能な親油性側に改質出来る。従来、酸素が多く浮選不適とされた太平洋炭でも浮選可能となる。

また、油脂になじみやすい鎖状性・脂肪族炭化水素が減じ、環状性・芳香族炭化水素の発達が進む方向である[H]値が80度以下の高石炭化度炭では、この方向で親油性が減ずるばかりでなく、表面エネルギーが低くなる。とりわけ、[H]値が60度以下の半無煙炭、無煙炭ではこの表面エネルギーが低くなる傾向が著しく、スラリー中で水膜に被われていても、水分子との接合力も弱い。だが、同時に油滴との接合力も弱いため、緩搅拌では油滴と会合しても石炭表面の水膜(事前状態)を油膜(期待する事後状態)に置換することが出来ない。従って、浮選浮遊性が生じなかつたのであるが、剪断活性面ができると、当該活性面では過渡的に表面エネルギーが上がる。当該剪断表面エネルギーの増分が親油性側にすれば、会合油滴との間で油膜形成が可能となり、従来浮選が不適とされた半無煙炭、無煙炭でも浮選可能となる。しかも、油膜形成用の油量も微量で済む。

前記の中国貴州省盤江の炭質は無煙炭、ないしは、半無煙炭(中国名:瘦煤)で通常浮選では歩留、ゼロであったが、事前に剪断活性面を形成する当該技術を適用し、浮選を実施し、僅かな油量(0.7wt% / 対乾原炭 t)で歩留: 76%、精炭灰分: 10.8% (原炭灰分: 20.5%) を実証し、選炭の専門家を含む関係者を「魔法のようだと」仰天させた(選炭の専門家でも石炭の表面濡れ性に関しては素人であるため、この実証は正に“革命的”であった)。

また、通常の浮選で浮選浮遊性が取り立てて悪くない場合でも、この工程を適用すると、浮選速度が一段と速

くなるので、浮選機の必要台数を減らすことができるばかりか、寒冷地の冬季の場合、長時間かかる浮選操業を著しく軽減する。なぜなら、当該環境・条件では浮選事前のシックナーの水温が下がるため浮選原炭の沈降速度が遅くなる。このため、操業時間が夏季に比べ余計に必要になるが、浮選速度の加速はこの時間を大幅に短縮できるからである。

2-4. 水中造粒法との差異

水中造粒にとつては、高速回転の剪断力場は不要であるばかりか害でさえあり、転動造粒が可能な程度の緩速回転が望ましい。また、連続式装置では、投入エネルギーを効率よく造粒仕事に変換できないばかりか、その多くを下流に無駄に流してしまうため、制御された造粒はできない。従って、上記M-COL法に基づき石炭分を水中造粒する場合は、浮選法を適用する前の混合スラリー、ないしは、浮選精炭スラリーを回分式の装置に移し、ペインダー油(灯油、軽油より粘着性のある重油成分を含む方がよい)を理論量程度(造粒粒径、造粒密度を考慮して)入れて投入エネルギー(搅拌動力)を造粒仕事(転動造粒)に効率よく変換させればよい。造粒仕事も炭分と油分との濡れ性に基づく接着であるが、これは石炭分(正確には油膜付着の)の周囲の水を平衡論的に油分に置き換えていく仕事で、前記の剪断仕事による炭分と油分との新活性面の過渡的な濡れ性のピークカットに基づく接着とは本質的に異なる。造粒では表面エネルギーを過渡的に高める必要性はない。

References

- 1, Toshiaki Murata : the Doctor's Thesis (Jan., 1985), the purport : Waseda University's Public Paper ("Kouhou" No. 1502, May 22, 1985)
- 2, Tomojiro Murata : "Coal Chemistry", Keisoushobo (1964)
- 3, T.Murata, T.Ishida : "Handbook on Chinese Environment (Supervisory : Prof. M. Sadakata)" Science Forum Co.(1997)

特 別
講 演 本庄・早稲田地域における G 水素社会構築プロジェクトについて¹

大和田 秀二², 勝田 正文³

On the project establishing Green-Hydrogen based society in Honjo-Waseda area.

Shuji OWADA and Masafumi KATSUTA

This paper describes the summary of "Green-Hydrogen (G-H) Based Society" project being developed by Waseda University which will be established in Honjo-Waseda area. The project involves three tasks of technological development of (1)process and facility for "G-H" production, (2)facility and system for "G-H" refining, transportation, and storage, and (3)utilization system of the "G-H". In the project, "G-H" will be produced from waste aluminum, silicon, and bio-mass, will be refined, transported, and stored by high-performance metal hydride (MH), which is synthesized in hydriding combustion process, bound with silicone, and will be utilized for economically feasible fuel cell systems such as mobility, traffic, cooling, and so on.

1. はじめに

我が国では、1993 年度に国の水素技術開発プロジェクト「水素利用国際クリーンエネルギーシステム」、略称 WE-NET (World Energy Network) の第 I 期計画が新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のプロジェクトとして発足した。本プロジェクトは、海外の未利用再生可能エネルギーを利用して液体水素を生産し、消費地に海上輸送して発電や自動車用燃料として利用することを最終目標としていた。第 I 期計画(1993~1998 年度)は、長期計画(フィジビリティスタディ)としてスタートした。しかし、現在までにエネルギーを取り巻く情勢が大きく変化したこと、再生可能エネルギーをはじめとした新エネルギー(太陽電池や風力発電など)が世界的にも(特に先進国を中心に)普及の段階に入りつつあること、加えて固体高分子燃料電池技術が急速に進展したこと等を考慮して、第 II 期(1999~2003)では、純水素固体高分子燃料電池、水素自動車燃料系システム、水素ステーションなど短期に実用化できる技術開発を優先して行うよう軌道修正された。すなわち 1993 年当時、「夢」に過ぎなかった水素エネルギー社会が、近い将来「現実」の世界となる段階へ到達したと言える。事実、その後、WE-NET プロジェクトは水素の安全利用に関する開発研究に移行している。

早稲田大学では、大阪府立大学、アイテック、三洋電機、

三洋アクアテクノ、テクノバンク、小糸工業、日本酸素、JFE コンテナ等と協力して、間近に迫る水素エネルギーのモデル社会を本庄・早稲田地域に構築すべく、環境総合研究センターにて新プロジェクトを立ち上げた。本稿は、その概要を紹介するものである。なお、本プロジェクトは、環境省より、2004~2006 の 3 年度にわたる「温暖化対策技術開発事業」として委託されている。

2. G 水素エネルギーモデル社会の構築

水素が二次エネルギーとして期待される所以は、①原料が豊富な水であり、種々の一次エネルギーを使って造り出せるため資源的な制約が少ない、②燃焼生成物が水だけであるため環境影響が少なくクリーンである、③サイクルが早いために地球上の物質循環を乱さない、④水素は貯蔵が比較的容易である、⑤汎用性が高い、例えば、燃料電池での分散型発電、自動車や航空機燃料、水素と金属あるいは合金との反応によるエネルギー変換機能を用いた電池等の特徴を有している、などと説明されている。われわれの新しい取り組みではさらに踏み込んで、可能な限り化石燃料による一次エネルギーに依存しない「脱化石資源」、「水素供給の多様化」を目標に、グリーン水素(以降 G 水素と記す)を以下のように定義している。すなわち G 水素とは、(1)再生可能資源を活用して得られる水素ならびに再生可能資源を活用してアルミニウムやシリコン等を媒体として得られる水素、(2)一次~三次産業より排出される廃棄物(農林・畜産・水産・食物残渣等)を活用して得られる水素、(3)副生成物として回収される水素、(4)G 水素社会として取り上げる水素((3)と(4)はエクセルギー、LCA 評価による検討に基づく)、であ

1. 平成 16 年 11 月 11 日本会第 113 回例会において発表

2. 早稲田大学理工学部環境資源工学科

3. 早稲田大学理工学部機械工学科

平成 16 年 8 月 19 日受理

る。

このように水素エネルギーモデル社会の構築を最終目標に、なかでも水素資源の多様化の一環として G 水素を定義し、これを活用した「ゼロエミッション都市作り」を目指して、G 水素の製造・輸送・貯蔵・利用に関する主要技術開発を「本庄・早稲田地区」で展開しようとしている。すなわち、ここに展開するプロジェクトは、「今世紀は、「脱化石資源」、「資源のエクセルギー評価に基づいた活用」、「水素資源供給の多様化」を目指すことにより、持続性のある地球環境保全が達成できる」という基本理念に基づく。

本プロジェクトは下記の3つのタスクよりなっており、以下、順にその概要を説明する。

タスク I：G 水素の製造技術と製造装置の開発

タスク II：G 水素精製・輸送・貯蔵と装置の開発

タスク III：G 水素利用製品とシステムの開発

2.1 タスク I：G 水素の製造技術と製造装置の開発

二次エネルギーとしての水素は、再生可能エネルギー、原子力や夜間余剰電力などによって水電解あるいは天然ガス、メタノールそしてガソリンなどを改質して製造するのが一般的に考えられている製造シナリオである。したがって、燃料電池であれば、エンジンであれエネルギー変換プロセスでの相当な高効率化が必須であり、製造・変換過程での一次エネルギーをどこから供給するかによって、クリーンなエミッションである優位性を除いて、エネルギー変換過程での優位性が損なわれる懸念が生じる。

そこで G 水素の製造については、一次～三次産業から副生する物質、エネルギーを原料とする、以下の技術開発を行う予定である。

I - 1：廃シリコンからの G 水素の製造

I - 2：廃アルミニウムからの G 水素の製造

I - 3：バイオマスからの G 水素の製造

タスク I - 1および I - 2では、半導体製造・加工排水中の高純度シリコン切削・研磨屑、および、アルミニウム屑、アルミドロスを水酸化処理して高純度水素を製造する。ここでは、シリコン・アルミニウムを媒体とし、再生利用可能資源を輸送して、消費地で水素ならびにエネルギーとして回収する考え方について、アルミニウムを例に述べる。二次産業からの副生水素としては、鉄鋼産業におけるコークス炉ガスの改質、ソーダ産業からの塩分解の副生水素などがよく知られ、話題となっている。しかしながら、これらのガスはいずれも石油、石炭および電気を消費しており、眞の意味での G 水素とは位置づけ難い。

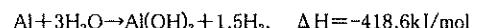
アルミニウムの例：

① アルミニウムは原料であるボーキサイト(酸化アルミニウム: Al_2O_3)を主成分に酸化鉄、酸化シリコンを含有する鉱石)を水力発電等による電気エネルギーによって還元して製造される。

② わが国では、このようにして製造されたアルミニウム地金を約 240 万トン/年輸入している。また、国内でのアルミニ

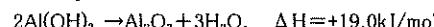
ウムリサイクルによって回収されたアルミニウム屑は、電気エネルギーによって再生され、アルミニウム地金として約 120 万トン/年製造されており、国内では合わせて約 360 万トン/年のアルミニウムが流通している。このように大量に流通しているアルミニウムのなかには再生されにくい屑も発生しており、今後その量は増加していくものと考えられる。

③ 一方、アルミニウムをアルカリ溶液中で反応させると、次式のように、



水素と熱エネルギーが回収される。

④ $\text{Al}(\text{OH})_3$ は高温で焼成することにより、



となり、若干のエネルギーを付加することによりアルミニウムの原料となる。

つまり、Fig.1 に示すように、「アルミニウムに託した水力エネルギーを、まず、アルミニウム製品としてその機能を果たした後、水素と熱を回収して水酸化アルミニウムを得る。得られた水酸化アルミニウムに若干の熱を付加して酸化アルミニウムとした後、Al 地金を輸入した帰り船に積み込む。このようにして、再生可能資源(水力発電等)は Al を媒体として循環システムが構築される。この際、発電に化石燃料を使用しないことも重要で地球温暖化に寄与できると位置づけられる。

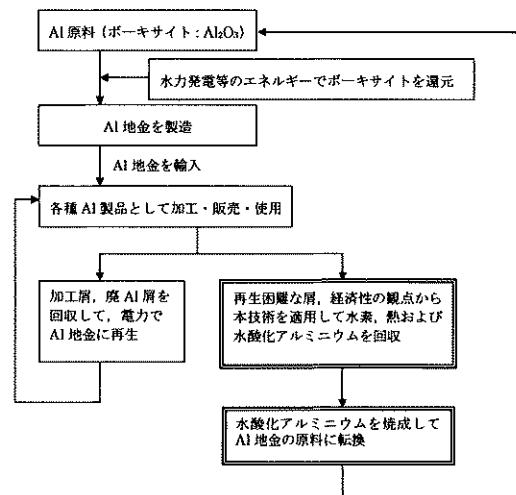


Fig.1 Outline of recycling system using aluminum.

タスク I - 3では食品系残渣、排出物を原料とし、嫌気性水素生成細菌を利用した水素製造を考えている。この方式では、有機性廃棄物をまず酸発酵によって有機酸に変換後、水素ガスと二酸化炭素として回収する。有機性廃棄物に水素生成細菌を適用することで効率的な水素生産が可能になり、環境浄化とエネルギー回収の双方に貢献が可能であると考えている。なお、生成する二酸化炭素はカーボンニュートラルであるため、地球温暖化には寄与しない。この方法における課題は、有効な生成細菌を育成することおよび温度

を適宜制御することで、飛躍的に水素生成速度を向上させることにあると認識している。

2.2 タスクII：G水素精製・輸送・貯蔵と装置の開発

G水素エネルギーをモデル地区にスムーズに導入するためのインフラの大部分は、輸送と貯蔵技術にあると言つても過言ではない。水素の輸送・貯蔵手段として、液化方式、高圧方式、水素吸蔵合金などが考えられる。最近の水素ステーション建設動向を見ると、国内での一般的な水素の輸送・貯蔵方式としては、圧縮方式が主流になりつつある。しかし、中長期的な候補としてその他の方式も視野に入れる必要性は、国際的(米国・EUのロードマップ)にも認知されている。そこで、タスクIIでは先進的な水素吸蔵合金(MH)を中心物質として以下の3課題について、検討を行う予定である。

II-1: 水素化燃焼合成技術による活性化処理フリーのMH製造技術

II-2: シリコン樹脂をバインダーとしたMHの加工技術の確立と水素精製機能を備えた吸蔵装置の製作

II-3: 地域への分散型供給を目指したMHによる水素輸送および貯蔵の最適化

タスクII-1は、高圧水素雰囲気下での燃焼合成技術であり、この方式によれば、大量の熱と時間を必要とする活性化処理が省略でき、加えて、同一合金組成にあって水素吸蔵量に優位性が認められる。第二次のWE-NET計画では3wt%を吸蔵量の目標値として掲げたが、はるかに高い値が見込まれる画期的な製造法である。将来予想される、個別分散型でのG水素エネルギー利用に対して有効な技術であると認識している。

水素吸蔵合金を実用に供する課題として、活性化処理による微粒化・微細化、反応の律速段階となる低い熱伝導率、被毒性、寿命問題が懸念される。タスクII-2の技術は、これらを払拭し、MHの適用・応用範囲を格段に広げる可能性を有している。すなわち、微細化したMHとシリコンを混合してペーストとし、これを加熱固着させたシート状基盤を作成する。この水素の精製技術によって高純度の水素の供給を可能にするばかりでなく、熱伝導率の促進(例えば炭素繊維の投入と同等レベル)と接触抵抗の低減による水素吸蔵・放出過程での水素化・脱水素化反応の迅速化に寄与する潜在力を有する。加えて、寿命(繰り返し使用回数)も改善される可能性を有する。

タスクII-3は、タスクIからの安定した水素供給を受け、高性能(II-1)シリコンゴム化(II-2, SG化)MHによるモデル地区での水素貯蔵受入・供給システムの技術開発によって、各種燃料電池の実用化ならびに普及、燃料電池コジエネレーションシステムの実用化を促し、加えてタスクIIIにおいて開発予定の一人乗りFCコンピュータ、交通制御システムなどモビリティー環境やヒートポンプシステムへの水素供給も可能とする水素輸送・貯蔵技術である。

水素受入供給システムへのMHの利用について行った本庄・早稲田地区1,000世帯を対象としたシミュレーションによ

れば、FCコージエネレーションおよびMHからの熱回収を考慮して、エネルギー使用効率最大76%を得るとともに、本技術開発によるCO₂削減量を4167kg/dと見込んでいる。

さて、タスクIIIにて実施する冷凍システムは、究極の冷媒であるH₂が水素吸蔵合金に吸蔵・放出する際に発生する反応熱を利用するものであり、平衡水素圧の異なる二種類のMH合金を一対として組み合わせ、圧力差による水素移動で冷熱を得る仕組みである。本質的に熱駆動であるため、駆動部を持たず小型化が可能でメンテナンス性も良く、MHの組み合わせによってはF級冷凍庫にも適用可能である。本システムは大部分が熱交換器タイプの反応容器から構成されており、この反応容器への高性能MH適用が期待される。

2.3 タスクIII：G水素利用製品とシステムの開発

タスクIIIでは、タスクIによる高純度G水素の供給、タスクIIによる輸送・貯蔵装置から安定したG水素供給を受け、発電、モビリティー、空調・冷凍分野への利用技術を以下の4課題に絞り展開を図る。これらの技術は、いずれも実験室レベルの開発・研究段階を終了し、実証(FS)段階に至っている。

III-1: 水素発酵菌によるバイオガスを利用する経済的な燃料電池システムの開発

III-2: 高齢者、障害者、1人乗車に対応したゼロエミッション・モビリティシステムの開発

III-3: G水素を活用した非常時対応信号機システムの開発。LED-FC信号機によるCO₂削減

III-4: HCS-SGMH利用の低温度差冷房・冷凍装置の製造(2005年度より)

タスクIII-1はタスクI-3によって供給されるバイオガスを直接利用するための定置型燃料電池システム、とりわけ経済的なシステムを開発する。現在、我が国では軽視されがちなバイオ技術のエネルギー分野への応用について、その先駆けとして期待される。また、コジエネレーションシステムとして排熱の活用も組み込まれている。

さて一方、近年、大気環境の悪化や化石燃料の枯渇が深刻化しつつあり、自動車からの排出ガス低減が強く求められ各所で低公害車の実用化が強く求められている。低公害車の代表の一つである電気自動車は、モータの特徴である低速域での高トルクや高効率といった長所を生かすことで動力性能の面では従来の内燃機関自動車に勝ると見える。しかしながら、バッテリのエネルギー密度やパワー密度がいまだ十分ではないため、航続距離という面で制限があり、充電時間も長いために普及が進んでいないのが現状である。また、低公害パワーソースとして期待されている燃料電池を動力源とした燃料電池自動車も世界各国で研究されているが、技術・コスト・インフラなどの面で実用化の域には達していない。また、特に都市部においては慢性な交通渋滞は解消不可能な域に達しており、自動車の使われ方そのものが問われる時代になったと言える。

このような状況を鑑み、タスクIII-2では総合的な低公害化、充電時間の短縮を目的とし、一人乗り電気自動車をベースとした燃料電池ハイブリッド自動車を設計・製作する。このいわばコマニーネットワークは、健常者はもちろんのこと、今後迎える高齢者社会や身障者にも配慮して、大学での研究ならではの特徴を前面に出している。

さらに2005年度以降においては、試作車両に車両情報（車両位置、車速、燃費等）等通信装置を搭載し、中央サーバーを通じた通信・管理システムを構築する。2006年度においては車両を複数台製作し、早稲田大学本庄キャンパスを対象地区とし、上記システムのフィージビリティースタディー（FS）を実施し、タスクIII-3で新たに設置する新方式信号装置とサーバー情報を連携させることにより最適な交通流制御手法を提示する。

燃料電池による交通信号は、災害や停電時などの非常時対応型であるとともに、交通情報、位置表示など更なる機能化を求め、交通流制御に資する狙いも併せ持つ。本庄・早稲田地域の校地を利用することでFSが公道に比べて、スマートに進むものと思われる。

近年、大気環境の悪化や地球温暖化の早期改善が急務となっている。従来の内燃機関自動車に代わり、低公害、高効率として期待される燃料電池自動車は世界各国で研究されているが、コスト面で普及には程遠い状況である。これらの問題を解決するには、従来のような形での自動車では対応し難い状況である。そこで、新しい自動車の利用のあり方およびモビリティーの制御のあり方を検討する必要がある。特に都市内においては、自動車は一人で使用する利用形態が非常に多い。そこで、都市内走行に使用を限定することにより、車両を小型化・軽量化し、コストの大幅な低減が図られ、また使用するエネルギーも最小限に抑えることができる。これらと交通流制御手法を組み合わせることにより、大気環境、地球温暖化改善に寄与するものと考える。

Fig.2, 3に、水素利用システムを中心とした次世代エネルギーシステム研究開発における本プロジェクトの研究の意義付け、および、本プロジェクトにおける各研究課題の連携を示した。

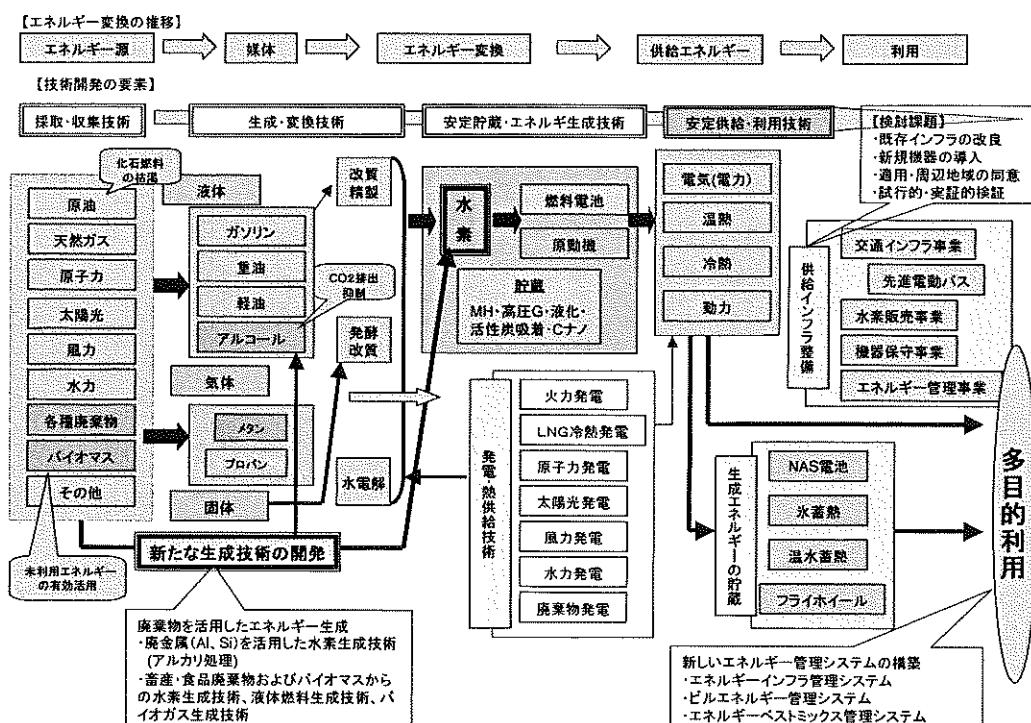


Fig.2 Energy system of next generation using hydrogen from the viewpoint of R & D.

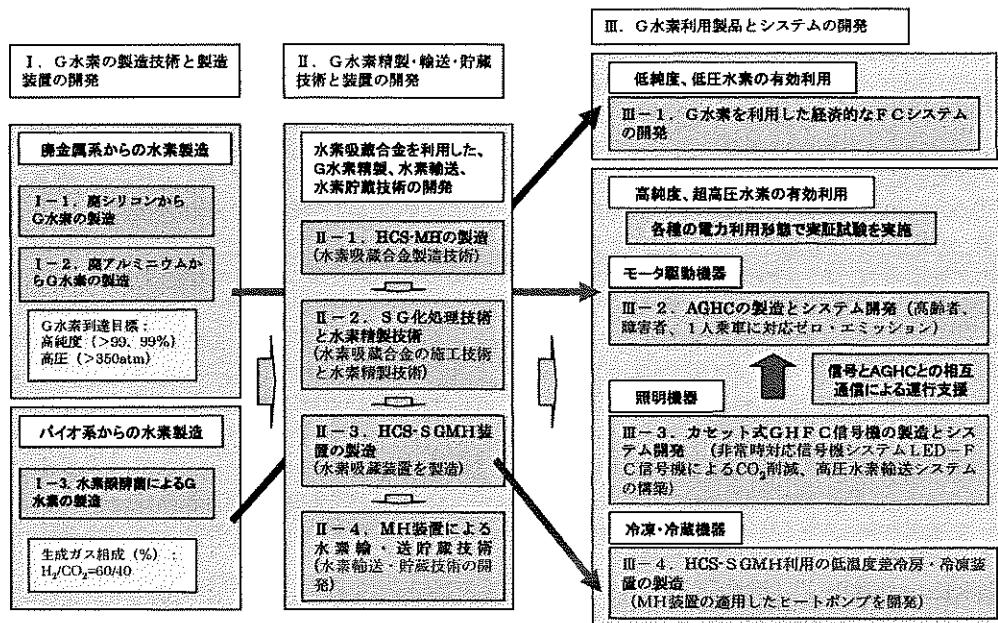


Fig.3 Relationship among the tasks in the project of "Green-Hydrogen based society in Honjo-Waseda area"

新製品
紹介

硫酸ピッチの適正処理¹⁾

成田 一君²⁾・田崎 剛史²⁾

Appropriate Disposal of sulfate pitch Kazukimi Narita,tsuyoshi tasaki

Sulfate pitch is a waste which is discharged from illegal gas oil production, has strongly acid and corrosive properties. It is so called hard-to-manage waste, if it is left long time, sulfate pitch might be leaked from corrosive drums and emit offensive odor and sulfur dioxide, moreover, occur soil and groundwater contamination. Sulfate pitch is mainly composed of sulfuric acid and tar, varied between fluid and viscous solid, both has strong odor. To appropriate treatment of sulfate pitch, incineration by large incineration plant equipped with desulfurizer is required for prevention from air pollution and corrosion of facilities. Dowa is originally one of major nonferrous metal manufacturers in Japan and has experiences of waste treatment for twenty years and has major incineration plants in several area, also has transports and land fill-sites to cover all parts of Japan. For appropriate disposal of sulfate pitch, these infrastructures and experiences are available.

Through actual result of several case, Dowa has accumulated know-how, however, from now on, Dowa is improving site handling, transportation and process of safe incineration

1.はじめに

最近、硫酸ピッチの不法投棄・不適正保管が全国各地で明らかになり、環境汚染による住民への健康被害が懸念されている。硫酸ピッチは、悪臭、SO₂ガスを発生し、強酸性で腐食性が非常に強いので、数ヶ月もすれば容器のドラム缶が腐食する。そのために不法投棄・不適正保管されている場所では、漏出した硫酸ピッチにより土壤の汚染と地下水汚染が懸念され、汚染に関する適切な調査と処理が必要になる。

環境省調査による不法投棄・不適正保管の件数と数量を示す。(数量はドラム缶換算)

Table-1 Survey of inappropriate disposal sites

| 発見年度 | 不適正処分事案 | | 未処理分 | | 原状回復完了分 | |
|--------|---------|--------|------|--------|---------|--------|
| | 件数 | 量 | 件数 | 量 | 件数 | 量 |
| 12年度以前 | 14 | 3,124 | 3 | 1,340 | 11 | 1,784 |
| 13年度 | 38 | 5,469 | 8 | 3,659 | 30 | 1,810 |
| 14年度 | 35 | 14,565 | 19 | 7,292 | 16 | 7,273 |
| 15年度 | 27 | 12,205 | 21 | 10,290 | 6 | 1,915 |
| 合 計 | 114 | 35,363 | 51 | 22,581 | 63 | 12,782 |

2. 硫酸ピッチとは

(1)発生源

現在、不適正処分されている硫酸ピッチのほとんどは不正軽油の製造過程で発生したものである。不正軽油の原料であるA重油と灯油には課税がなく、軽油には32.1円/Lの軽油取引税が科かるという背景があり、脱税目的で

1.平成16年11月11日本会第113回例会において発表

2.所属先 同和鉱業株式会社、日本パール株式会社

平成16年8月9日受理

A重油と灯油を混和させて不正軽油を密造する。そこで不正軽油の使用を防ぐために、路上で簡単に判別できる識別剤クマリンをA重油と灯油に添加してある。このクマリンを除去するために濃硫酸を添加して混和軽油を精製する。その精製時に原料油の約1/60の割合で硫酸ピッチが発生する。

(2)硫酸ピッチに関する調査と確認試験

硫酸ピッチの性状・特徴を確認する為に、文献調査や硫酸ピッチの試作、さらに不法投棄物を用いて、処理方法とハンドリングに関する確認試験を行った。

Table-2 Properties of sulfate pitch

| | | |
|--------|-----------------|---|
| 主成分 | 硫酸含有率 1~56% | 時間が経つと粘性が増し固化する |
| | タール分 34% | 黒色タールで鼻を突く異臭 |
| 油分 | 73 | 油臭、650°Cで自然発火する |
| 酸性度 | 強酸性 | 未反応硫酸が含まれている 硫酸イオン濃度12.5~63.5% |
| 発ガス | SO ₂ | 容器上部に10ppm~38濃度の SO ₂ ガスが溜まっている |
| 有害化学物質 | 芳香族炭化水素類 | トリフルオロメタン、ジフルオロメタン等含む その他付加、鉛が検出される |

Table-3 Tests and results of probable treatment / recycle methods

| 目的 | 方法 | 結果 |
|-------|----|------------------------|
| 予備中和 | 中和 | 各種アルカリ添加で発ガス、発熱 |
| 低粘性化 | 加温 | 100°Cで粘土状、200°Cでマヨネーズ状 |
| | 溶解 | 三石に溶解、発ガス、発熱なし |
| 固化・粉碎 | 冷却 | 液体窒素で固化、常温で軟化 |
| 成分分離 | 蒸留 | 190°Cで酸性水回収、残渣強酸発ガス |
| | 抽出 | 各種溶剤添加したが混ざらない |
| | 濾過 | 活性炭層通したが性状に変化なし |

Table 4 Other information

| | |
|----------------|--|
| ハンドリング (粘性) | 大別して5段階 さらさら液状 どろどろ液状 流动するがガムのように伸びる 硬いが延性があり衝撃で砕けない 硬く衝撃で砕ける |
| ドラム缶排出 | ガム状～固形状のものは ドラム缶を傾けても排出しない |
| 中和作業 | 発泡、発熱する SO ₂ ガスが激しく発生する 硫酸ミストが発生する |

3. 同和鉱業の環境ビジネス

同和鉱業の環境事業は3R+環境リスク低減を旗印に、5つのドメイン、資源リサイクル事業、土壤浄化事業、廃棄物処理事業、環境エンジニアリング事業、コンサルテーション事業から成り、国内外で幅広く事業を展開している。

4. 硫酸ピッチの適正処理

(1)処理体制

①現地作業

硫酸ピッチは単に焼却すれば済むというものではなく、ドラム缶の腐食度合により、運搬による漏出、保管時の流出など二次公害を起こさない為の適切な判断が要求される。状況によっては現地でドラム缶の詰替や予備中和を行い、輸送時の安全を確保する。

現地でドラム缶の詰替作業や予備中和作業を行う場合は、周辺への環境影響を考慮し、発生ガスの拡散防止設備と洗浄装置を設置して行う。

②収集運搬から処分までの一貫体制

弊社の廃棄物処理事業は20数年の実績があり、全国網の収集運搬（全国：ケンタッキーリース、同和通運）、大型中間処理施設（秋田：同和リサイクル、千葉：日本パール、岡山：岡山リサイクル、福岡：光和精鉱の4箇所）、最終処分場（秋田：花岡鉱業とH16年秋稼動の小坂製錬）を配し、硫酸ピッチの持つ環境リスクを一元管理できる体制を構築している。

(2)処理工程

硫酸ピッチの処理は行政代執行による自治体からの業務委託と、行政指導による民間からの委託処理の2通りがある。手続き及び処理作業は産業廃棄物の処分に準じて行う。硫酸ピッチの処理工程を示す。



fig-1 Appropriate disposal process

- ①現地視察と調査：現地で硫酸ピッチを観察し、作業工程、資材、運搬方法、保管方法、を決める。
- ②契約・事前協議：処理仕様書提出・契約、廃棄物処理の手続きに従い成分分析・事前協議を行う。
- ③掘削・点検・詰替梱包：腐食で破損したドラム缶は、内部にビニール袋を入れた新しいドラム缶に詰替えた後、ドラム缶本体を2重のビニール袋に入れ、さらにフレコンバックで梱包する。
- ④積込・運搬・一次保管：運搬車には漏出時に対応できる資材を装備し、輸送中は一定距離を走行都度、荷台の点検を実施する。ドラム缶の状態によっては荷台にシートを敷くか、または鉄トレイを用意する。
- ⑤処理・処分：予備中和したのちに焼却するか、硫酸含有率によって小分けするか直接焼却する。焼却灰は、品質を確認した後に管理型処分場で処分する。

(3)処理実績

平成14年度～15年度に、原状回復された数量に対して、弊社が処理を実施した割合は32%である。

Table 5 Dowa's effort of appropriate disposal

| 年度 | 引合量 | 原状回復量 | 受注量 |
|----------|--------|--------|-------|
| H14～15年度 | 29,365 | 18,154 | 5,887 |

(ドラム缶本数)

5. 今後の課題

安全・適正処理を確保しながら、作業効率を改善してコスト削減を図る。

参考文献

- 1) 東京都環境科学研究所年報 2003
- 2) INDUST (いんだすと) Vol. 19 No.5 2004

製鍊技術を適用した新しい焼却飛灰処理技術の開発と実証¹

住友金属鉱山株式会社 松野 基次²

The New Proposal of Fly Ash Treatment having Good Stability for Harmless
by Employing the Thermodynamic Investigations
Mototsugu Matsuno

We had developed new process to treat fly ash generated from municipal incinerators by employing the non-ferrous metals refining technology. We clarified the removal mechanism of heavy metals such as lead and cadmium and optimized the conditions based on thermodynamics and metallurgical approaches.

We demonstrated by the pilot plant facility with the designed capacity of 100kg/hr that harmful heavy metals like lead are safely removed to trace levels which satisfy the Japanese soil environmental standards.

The fly ash treated by this new technology can be recycled, for example, as artificial lightweight aggregate. It was also found that volatilized metals collected as secondary ash can be recycled as smelting resources.

1. 焼却飛灰等を取り巻く背景と対応方針

循環型社会形成推進基本法の完全施行後、廃棄物・リサイクル関連の法律も相次いで施行され、循環型社会の枠組みがつくられてきた。

また最終処分場逼迫問題も浮き彫りになった。1999年ダイオキシン対策関係閣僚会議において、一般廃棄物、産業廃棄物とも15年間で埋め立て処分量を半減する目標値が設定された。現在この目標に向けて、焼却灰の有効利用が検討されているが、全般的に有効利用のみが議論され、安全性が後手にまわる傾向が見られる。焼却飛灰処理技術の開発やその有効利用を図るに当たっては環境安全性の確保という基本に立ち返った検討が必要である。

国内における一般廃棄物発生量は年間およそ50百万トンにのぼり、約80%が焼却処理されている。これら自治体焼却炉から回収される主灰、飛灰のほとんどは埋立て処分されており、特に特別管理廃棄物に指定されている飛灰の無害化処理技術の信頼性と最終処分場の逼迫問題は双子の課題として対応が急がれている。

この都市ゴミ焼却飛灰は鉛等の重金属を多量含有する事から特別管理廃棄物に指定され、その処分に際して無害化が義務づけられている。無害化技術に関しては厚生

労働省からいくつつかの基本技術が指定されているが、暴露環境変動への対応力や長期安定性の観点から信頼できる新技術が求められてきた。更にこれら飛灰は塩素を多量に含むことから、熱処理に伴う熔融軟化および腐食性など、処理技術上の困難を伴う事もあり、環境への安全性が高くかつ実用性の高い、新しい無害化処理技術の開発が急がれている。

同時に埋立処分場逼迫問題の対応策の一つとしてシリカ、アルミナ等の残渣成分の有効活用も課題であり、これらリサイクル技術の開発も求められている。またスラグ類に関しても将来にわたって確実なリサイクルのために更に低レベルの重金属濃度、あるいは利用しやすい新しい形状や機能を有する技術が求められており、本技術の添加材としての活用は有効と思われる。

以上のように焼却飛灰に関する社会ニーズは「確実な無害化や有効活用を実現し、処分場への搬入を回避する」ことであり、開発の目標は「確実な無害化=有害金属の高度除去+固定化」であり、具体的には無害化メカニズム解明と用途開発の2点に絞られる。

このような観点から、ごみの世界に理論や技術を適用し、分かりやすい無害化技術の開発および安心して使えるリサイクル材料の回収・製造技術の開発を行った。

また本新技術の新規性は、塩素を多量含む飛灰材料の焼成技術、および従来の「重金属を除去せず単に固定化」したり、また「残留重金属が高くかつ産出ペレット強度が30kgf/cm²程度と比較的小さいキルン焼成法」等の無害化技術・焼成技術とは異なり、重金属を塩化物揮発法

1 平成16年11月11日本会第113回例会において発表

2 住友金属鉱山株式会社エネルギー・環境事業部

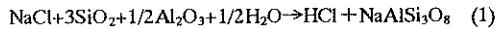
平成16年8月10日受理

等により低レベルまで除去する技術や焼結反応により高いペレット強度を得る技術を同時に含むものである。また「塩素源を外部から添加して HCl 分圧を高めて」有価金属の回収を目的とする既存技術として存在する「酸化雰囲気下の強制塩化揮発技術」¹⁾とも異なり、「飛灰含有塩素を合理的に活用してかつ重金属を低レベルまで除去可能な塩化物揮発法」であり、同時に「ベッド層の雰囲気を比較的弱い還元性(FeO 安定領域)に維持するだけで他の重金属も還元揮発除去し、強度の高い焼成ペレットを直接得ることができる」ものである^{2,3)}。

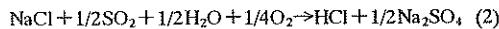
本報告はこれら新技術の概要、技術詳細および実証化に成功した内容に関するものである。

2. 重金属の揮発除去に関する熱力学的検討

一般的にダスト類の重金属除去はウルレッ法に代表される還元揮発法及び CaCl₂などの塩素源を添加して強制的に塩化する塩化揮発法などにより行われる。飛灰中には塩分が多く含有することから含有塩分を活用した塩化揮発を検討した。塩素は強力な腐食成分であり、通常処理工程への混入量を管理することでトラブルを回避してきた。従って処理物に含有される塩分を活用する技術は過去あまり検討されていない。式(1)(2)は飛灰の成分系から HCl ガスの生成が期待できる代表例である。式(1)は SiO₂ の活量を大きくすることによって生成する Na₂O の活量を下げて反応を促進する方法であり、式(2)は SO₂ の作用によって HCl 生成を促進させる方法である。これにより重金属の塩化反応が生じる可能性が見出された。



$$\Delta G^\circ_{1173(\text{J})} = -7,600$$



$$\Delta G^\circ_{1173(\text{J})} = -20,450$$

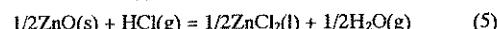
次に HCl ガスによる塩化物生成の可能性について検討した。式(3)(4)(5)は各重金属の塩化反応式である。これらは温度依存性があり、Fig.1 に示した。図より塩化物生成傾向は定性的には Pb > Cd ≈ Zn のようであり、Zn は難しいことが解かる。これら熱力学的判断結果を基礎試験にて確認した。Fig.2 は飛灰の焼成による HCl ガス生成の確認である。SO₂ の生成はやや遅れるものの HCl ガスの生成は明らかに確認できる。また Fig.3 は HCl ガス生成と



$$\Delta G^\circ (\text{J}) = -94,790 + 47.22T$$



$$\Delta G^\circ (\text{J}) = -70,725 + 32.34 \times T$$



$$\Delta G^\circ (\text{J}) = -54,450 + 46.89 \times T$$

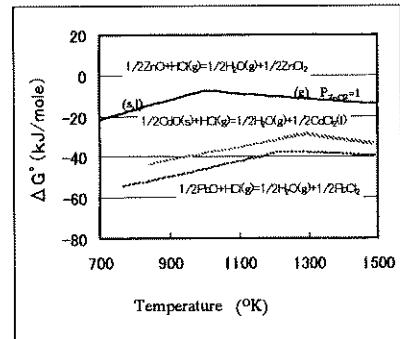


Fig.1 Gibbs' free energy of each chloride forming according to temperature

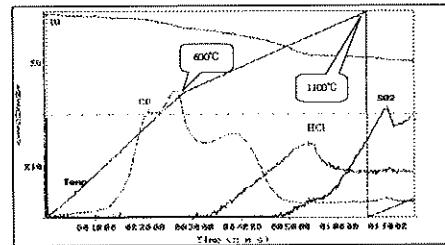


Fig.2 Gas analysis of fly ash roasting

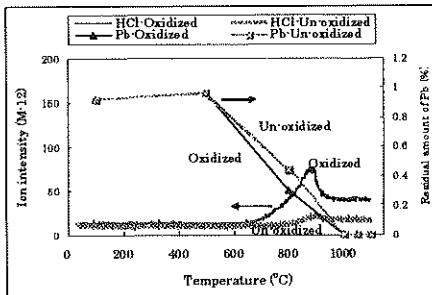


Fig.3 HCl gas produced and residual amount of Pb as a function of roasting temperature

含有 Pb 減少量の関係である。HCl ガスの生成と Pb の減少が確認できる。

3. 実証試験による確認

3-1 焼却飛灰処理へのキルン焼成技術適用の狙い

キルン焼成法は従来技術の課題である重金属残留量や溶出量、残渣のリサイクルなどに対応可能と思われ、一般的に以下の長所が挙げられる。

- ① 装入物を溶解しないため、揮発除去が極めて有利
 - ② ベッド層形成により反応雰囲気を安定化できる
 - ③ 処理残渣を一定形状骨材への加工が容易
- 一方短所としてもリング状の付着物の成長などが挙げられるが、これらに関しては社内に非鉄製鍊関連の固有技術の蓄積が充分あり、熱力学、ロータリーキルン操作技

術、焼成技術、塩化揮発技術、ソーダ焙焼技術、骨材製造技術などの活用により、短所の克服および高度な無害化が可能な新技術を開発することが充分可能と判断した。

技術開発用試験としては分析や調査用の基礎試験に並行して、小型キルン装置による開発試験および大型キルン設備を使用した実証試験などを行った。

3-2 試験装置および試験方法

3-2-1 処理フロー

Fig.4 に概略を示したが、概ね以下の各工程から構成される。

- ①処理工程：焼却飛灰に少量の添加剤を加え予定の配合組成とし、混合後水を加え成形して乾燥する
- ②焼成工程：1000°C以上に加熱し、ダイオキシン類の分解、重金属の揮発除去を行なうと同時に、焼結により高い強度のペレットを得る
- ③排ガス処理工程：排ガスは 200°C以下まで急冷し、バグフィルターにより二次飛灰を回収した後、活性炭処理して放出する。
- ④二次飛灰処理工程：簡易湿式処理等により金属を濃縮し、亜鉛等を製錬二次原料として回収する

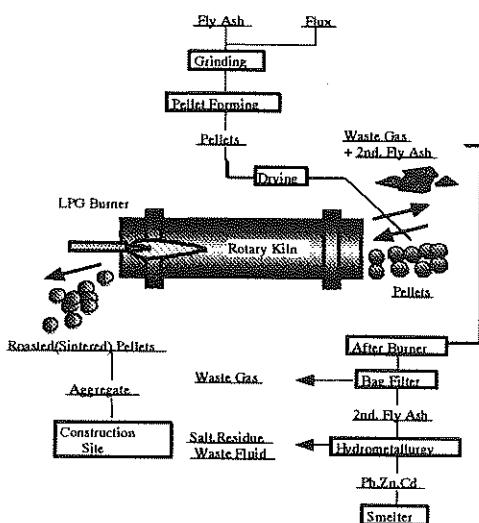


Fig.4 Flow sheet of the fly ash treatment

3-2-2 実証試験装置および試験方法

主要設備であるロータリーキルンの模式図を Fig.5 示した。試験設備設計能力は 100kg/h、装入量は通常試験は設計能力の 100kg/h、また特別な增量試験では最高 300kg/h で実施した。キルン寸法は内径 900mm $\phi \times 12$ ml、設計回転数は設計値 1~6rpm である。装入物と排ガスは向流式、加熱用燃料はプロパンガス(LPG)である。使用した添加剤はコークス、ヘマタイト等であり、焼却飛灰とともにミキサーで混合、振動ミルで粉碎した後、

水を加えて押出成形して直径 10mm × 長さ 5~15mm の柱状ペレットとする。乾燥後、ロータリーキルンに投入、1000°C以上で焼成する。排ガス系は、水噴霧により 200°C 以下まで急冷することで、ダイオキシン類の再生防止を図り、二次飛灰はバグフィルターで回収する。排ガス中には HCl、SO₂ が含まれることから、スクラバーを通して中和を行った後、活性炭吸着装置を通すことで更なるダイオキシン類の低減後大気放送出する。

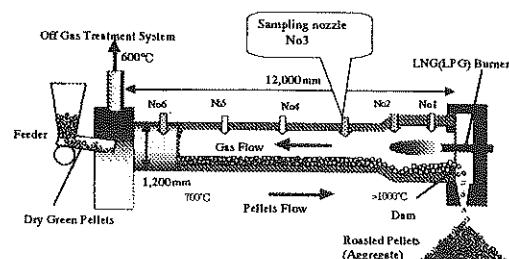


Fig. 5 Schematic illustration of the roasting kiln

試験に使用した焼却飛灰は、ある程度幅広い組成を持つ飛灰に対応できる技術を開発する目的から特徴ある 3 種類の焼却飛灰を使用した(Table1)。重金属の分析は正確な無害化評価を行なうために、全溶解法-ICP 法(酸(HNO₃+HCl+HClO₄+HF)による完全分解法とした。通常用いられる塩酸(1 mol/l 塩酸、重量体積比 3% 溶液)で溶出する部分溶解法とは異なり、抽出能力の高い方法である。塩素成分は硝酸分解による硝酸銀適定法による。また焼成の進行に伴う中間ペレットをキルン内から直接採取したが、予めキルンシェルに設置したノズルから行った。キルン内ガス分析も、ベッド層、ガス層いずれも、瞬時キルンを停止し、シェルに設けたノズルからサンプリングパイプを装入し位置を定めて吸引採取して行った。添加剤はペントナイト、ヘマタイトのほか、組成調整材として石炭灰(SiO₂ 54%, Al₂O₃ 20%)を使用し、標準添加量としてそれぞれ 3%、3%、20%とした。キルンの標準回転数は 2rpm、滞留時間は 2 時間、焼成温度は概ね 1050°C

で実施した。焼成ペレットの分析用サンプルは各試験ごとに 20 個無作為に採取し、粉碎混合した。また本実証試験は基礎試験で調査した各要素(組成、装入量、温度、回転数、添加剤など)の影響を確認しつつ、または再現性も含めて実施した。

これら主な試験要素は、組成(SiO₂, Al₂O₃, CaO, Na₂O)、装入量(70~300kg/h)、回転数(通常 1.5~2.5rpm、最高 6rpm)、飛灰比率(20~80%)他であり、設定を変えて実施した。なお今回の実証試験では Fe は Fe₂O₃換算 6%、C は 5%に一定とし、焼成温度は組成に応じて対応、また酸素濃度は排ガス中濃度数%程度で実施した。

Table 1 Typical compositions of fly ash used in the experiments (Unit: %)

| | Type of fly ash | A(EP ash) | B(Ca ash) | C(EP ash) |
|--------------------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| | A(EP ash) | B(Ca ash) | C(EP ash) | |
| SiO ₂ | 10.2 | 1.3 | 20.2 | |
| Al ₂ O ₃ | 5.8 | 3.5 | 13 | |
| Fe ₂ O ₃ | 1.3 | 0.8 | 1.5 | |
| CaO | 15.8 | 39.6 | 17 | |
| MgO | 2.9 | 4.3 | 3.2 | |
| Na ₂ O | 12.7 | 3.9 | 9.1 | |
| K ₂ O | 12 | 4 | 8.5 | |
| ZnO | 1.3 | 0.3 | 2.4 | |
| PbO | 0.2 | 0.1 | 0.8 | |
| SO ₃ | 10.8 | 3.7 | 4.8 | |
| Cl | 23.8 | 13.3 | 13 | |
| C | 0.8 | 1.9 | 2.4 | |

EP ash : Ash collected with the electric precipitator

Ca ash : Ash to which slack lime added, to make it scrapping forms

3-3 無害化実証試験結果と考察

3-3-1 実証試験結果の概要

(1) 焼成状況

低融点物質の溶融体により、当初焼成温度を上げにくい状況があったが、調合、成形、温度制御性などいくつかの改善により安定した焼成が可能になった。Fig.6に焼成ペレットの写真例を示した。

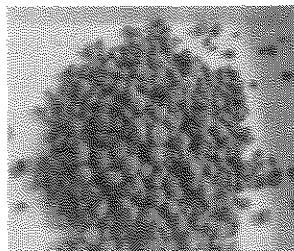


Fig.6 Photograph of Roasted pellet

(2) 重金属の揮発分離（無害化 1）

焼成によって得られたペレットの残留重金属を全溶解法で分析しても、鉛についてはFig.7に示すように、全て日本の土壤汚染対策法環境評価基準（≤0.015%）を満足する結果が得られた。また試験条件を変えても Pb の残留量への大きな影響はあまり見られず充分低い結果となつた。

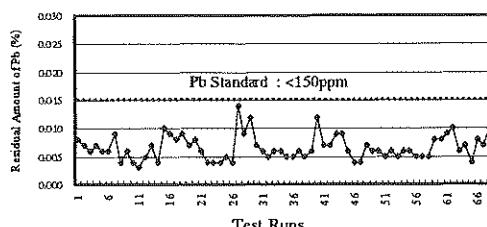


Fig.7 Residual Pb concentration in roasted pellets

(3) 重金属の溶出防止（無害化 2）

焼成ペレットの溶出無害化目標レベルは、多方面への用途を想定して、溶出に関わる土壤の環境評価基準（Pb,Cd : <0.01mg/l、Cr : <0.05mg/l）とした。実証試験結果を Fig.8 に示した。全体的には非常に安定した結果が得られた。一部基準を超えた例もあるが焼成温度不足、酸化条件などの限られた条件であった。

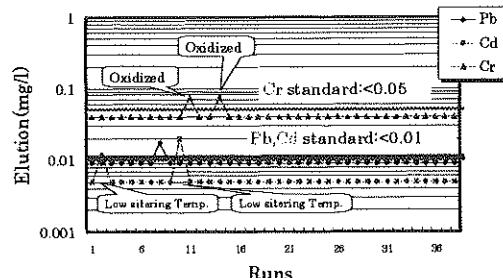


Fig.8 Pb,Cd,Cr Elution Results of Roasted Pellet

3-3-2 試験結果の考察

(1) 重金属の揮発分離

キル内におけるペレット中重金属揮発挙動調査のため、キル内 2 m 置きに焼成中間ペレットを採取し、検討結果を Fig.9 に示した。

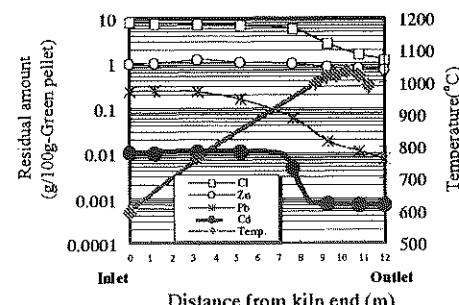


Fig.9 Change of Cd,Zn,Pb and Cl amounts, remaining in pellets within rotary kiln

HCl ガス生成反応の式(1)(2)は温度依存性があり、低温領域では式(2)、900～950°C付近からは式(1)が起こりやすい傾向が考えられるが、950°C付近では急激な Cl の減少が見られ、式(1)の反応も活発化したものと思われる。また Pb は Cl と定性的には類似の挙動を示し、一方 Cd は 950°C付近で急激に減少し Pb と異なった挙動を示した。

塩化物揮発の確認のため、キル内 3 ケ所のガス分析を行った。結果を Table 2 に示し、Fig.10³には Pb,Cd,Zn の酸化物—塩化物平衡と HCl ガス実測値を同時に示して比較した。図より Pb の場合は PbCl₂(l)の生成は微妙だが PbCl₂(g)は 900～1000°Cでは 0.1atm 以上の分圧が期待できる事から揮発は充分起ることがわかる。一方 Cd は直接 CdCl₂(g)を期待できるのも 900°C付近のごく限られ

た温度範囲のみである。また Zn の場合はさらに揮発は期待できないことがわかる。

Table 2 The SO₂ and HCl concentrations measured in the bed layer and the gas zone of the kiln

| Sampling Point (Temp.) | No.6 (650°C) | | | No.3 (900°C) | | | No.2 (1000°C) | | |
|---------------------------|-----------------|-----|----------------|-----------------|-----|----------------|------------------|-----|----------------|
| | SO ₂ | HCl | O ₂ | SO ₂ | HCl | O ₂ | SO ₂ | HCl | O ₂ |
| Gas Component | 2200 | 76 | 0.4 | 50000 | 150 | 1.8 | 4100 | 350 | <0.1 |
| Gas Zone (ppm) | | | | | | | | | |
| Bed Layer (ppm) n | 35 | 12 | <0.1 | 12000 | 150 | <0.1 | 610 | 150 | <0.1 |

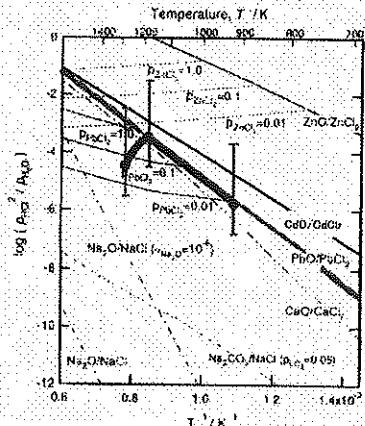


Fig.10 Mesured P_{HCl} (Bed Layer) and Chloride-Oxide Diagram of Pb-Cd-Zn

Cd については金属形態の蒸気圧が高く、また被還元が高いため金属揮発の可能性の評価をした。Table 3 に CO ガス等の分析結果を示し Fig.11⁴⁾に図示した。この結果より実証キルン内ガス条件では金属 Cd が充分安定であり、Cd は金属形態で揮発することがわかる。また Zn については金属 Zn(g)の分圧は 1000°C付近でも 0.06atm 程度しか期待できず、揮発はするものの充分な揮発除去のためにはもう少しの CO ガス分圧あるいは焼成温度を与える必要があることもわかる。

Table 3 The CO, CO₂ concentrations measured in the bed layer of the kiln

| | Temperature inside kiln (°C) | | |
|---------------------|------------------------------|------|------|
| | 650 | 900 | 1000 |
| CO % | 0.97 | 6.5 | 54 |
| CO ₂ % | 54 | 14 | 17 |
| O ₂ % | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| CO ₂ /CO | 55 | 2.1 | 0.91 |

(2) 重金属の溶出⁶⁾

Pb の溶出は Fig.8 に示したように、適正条件で焼成することで環境基準を満足することが実証試験で確認できた。これは残留鉛がレッドシリケートとして安定した形態となっているためと考えられる。Table 4 に示したように、アメリカ環境保護庁が定める毒性溶出試験 TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)にも合格し、

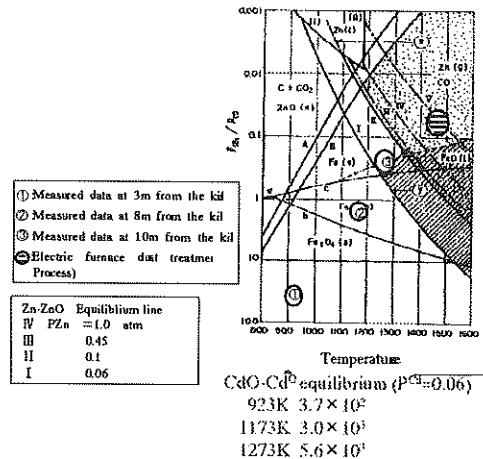


Fig.11 Roasting gas analysis and metal-oxide equilibrium(Cd,Zn)

さらに pH4 の水溶液を使用した溶出試験でも土壤環境評価基準値(Pb<0.01mg/l)を満足する結果が得られた。Cd についても特別な条件で焼成温度が低くならない限り、環境基準を十分満足する結果が得られた(Fig.8)。Cr も特に酸化の強い焼成条件にならなければ 0.05mg/l を越える溶出は見られなかった。

以上より、本技術により焼却飛灰を完全に無害化できることが確認できた。

Table 4 Result of Pb TCLP tests of roasted pellets

| Ash | Elution of Pb(mg/l) | | Residual amount % |
|-----|---------------------|---------------------------------------|-------------------|
| | TCLP <5.0mg/l | Notification No.46 of JAPAN <0.01mg/l | |
| A | 0.10 | 0.004 | 0.006 |
| B-I | 0.15 | <0.001 | 0.006 |

Extraction conditions: Sample of 100g is dissolved in 2000ml of acetic-acid solution

(3) 焼成メカニズム及び骨材化(焼成ペレット)¹¹⁾

ペレット強度の発現は高温部の焼結反応によるものであるが、一連の焼成過程におけるペレットの観察調査から、塩分融体の浸透及び比較的高温部のスラグ化反応が重要であることが推察される。高温では Na₂O、SiO₂などが fayalite(Fe₂SiO₄)主体の比較的低融点溶融相を形成し、この融体が液相焼結を促進させ、Mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂)、Corundum(Al₂O₃固溶体)初晶領域で非常に高い一軸圧潰強度をもつ骨材(焼成ペレット)が得られた。これらの領域は焼成操作が可能となる比較的溶融温度の高めの領域であり、且つ昇温に伴う融体発生量が少なく、高温の焼結が可能な領域である。

(4) ダイオキシン類の無害化

焼成ペレット中のダイオキシン類の残留量は 0.1~0.2pg-TEQ/g (自然界と同等以下) であった。

一方、排ガス中のダイオキシン類濃度は活性炭吸着塔

を使用することで、 0.042ng-TEQ/Nm^3 を得、ダイオキシン類の新ガイドライン値である $<0.1\text{ng-TEQ/Nm}^3$ を達成した。

(5) 二次飛灰処理

二次飛灰処理技術開発において対象とする主要有価金属は亜鉛と鉛である。焼成により発生する二次飛灰について、水量 $0.5\text{m}^3/\text{バッチ}$ （二次飛灰 $50\sim100\text{kg}/\text{バッチ}$ ）規模の能力を持つ湿式処理実証設備で焼却飛灰から揮発分離した亜鉛、鉛の製錬原

料化試験を行つ

た。その結果、簡易法で亜鉛が40%以上に濃縮され、塩素濃度の低い含亜鉛物が回収できることが判明した。

Table 5 に二次飛灰及び産出含 Zn 濃物の組成を示した。

4. 用途開発試験

飛灰処理技術の実用化には処理残渣のリサイクルが必要であり、本骨材の用途開発試験を実施した。本骨材の特徴は重金属含有量、溶出量が低い他高強度、多孔質（軽量、透水性、保水性）であり、これら特質を活かした用途開拓が必要である。Table 6 に骨材組成を示した。また用途開発試験例を Fig.7 に示した。コンクリート二次製品として強度も十分満足した JIS A5002 HB-421 相当の軽量化製品が得られた。

Table 6 General data of aggregate (roasted pellets)

| Element | Produced from | | | Soil Standard |
|--------------------------------|---------------|---------|-------------|---------------|
| | unit | A ash | B ash | |
| SiO ₂ | % | 50~60 | 50~60 | ≥35 |
| Al ₂ O ₃ | % | 15~10 | 15~10 | ≤15 |
| CaO | % | ≤10 | ≤12 | ≤30 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 5~8 | 8~11 | 5~8 |
| C | % | 0.1~0.5 | 0.1~0.5 | <0.1 |
| Pb | % | 0.005 | 0.005~0.015 | 0.005 |
| Cd | % | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| Zn | % | 0.2~0.5 | 0.8~1.2 | 0.07~0.09 |
| Cl | % | 0.5~2.0 | 0.7~1.5 | 0.005~0.02 |
| Volume Density | | 0.8~1.1 | 0.8~1.0 | 0.7~1.0 |
| Density | | 1.5~2.2 | 0.8~1.0 | - |
| elution | | | | |
| Pb | mg/l | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| Cd | mg/l | <0.01 | <0.01 | <0.01 |

*National Environmental Soil Standard in Japan

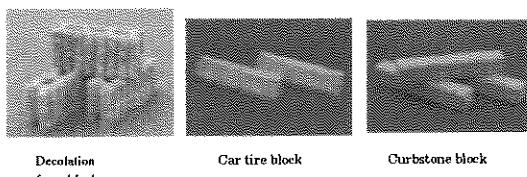


Fig.7 Trial production samples of each current block

5.まとめ

- ① 飛灰中に含有される塩分から HCl ガスを生成することは可能である。
- ② 熱力学データでは塩化物の生成しやすさは Pb > Cd 》 Zn の順である。実証キルンのガス測定からは、Pb は充分塩化物揮発が期待できるが、Cd は 900°C付近の限られた温度領域でのみ期待でき、一方 Zn は塩化物揮発はほとんど期待できないと判断される。
- ③ 実証キルンの条件では高温度領域では $\text{P}_{\text{CO}_2}/\text{P}_{\text{CO}}$ 比が特に低下し、Cd が金属形態になる充分な条件になることから、Cd は金属形態で揮発すると 判断できる。一方 Zn は実証キルンのガス条件では金属 Zn の分圧が 0.06atm 程度しか期待できないことから、充分な揮発分離のためには還元雰囲気の強化あるいは焼成温度の向上が必要である。
- ④ 焼結により重金属の溶出防止は可能である。
- ⑤ 同時に焼結により高い強度を有する焼成ペレットが得られる。
- ⑥ キルン焼成法ではベッド層を形成することにより安定した焼成が実現し、重金属の残留量、溶出量ともに充分低く、かつ確実な無害化が達成できる。
- ⑦ 排ガス中ダイオキシンは活性炭吸着により充分低レベルを達成できる。
- ⑧ 二次飛灰も簡便法で濃縮が可能であり、製錬二次原料化は可能である。

キルン焼成法は重金属除去機構や焼成機構など解明が進み、種々の重金属汚染物の無害化処理に適用可能である。

<References>

- 1) 大西賢二：“熔融飛灰資源化に関する実証実験について”，第1回熔融飛灰資源化シンポジウム 講演要旨集，早稲田大学，(2003)
- 2) 高橋純一、友田勝博、松野基次，資源・素材学会平成12年度秋季大会要旨集，(2000), D3-2, pp.49-52.
- 3) 岩沢こころ、山口周、岡部徹、前田正史，資源・素材学会平成13年度秋季大会要旨集,(2001), D5-4, pp.261-263.
- 4) 阿座上竹四、伊藤聰、資源・素材学会昭和64年度大会要旨集(1989),D1, p.47-50.
- 5) M.Matsuno and K.Tomoda, Proc. TMS 132 Annual Meeting & Exhibition Yazawa International Symposium, (2003)Vol.1, pp.1093-1101.
- 6) M.Matsuno, K.Tomoda and T.Nakamura, Materials Transactions, Vol.44 No12, December, 2003, pp.2481-2488
- 7) 安井一雄、高岡正輝、武田信生、第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集、「灰溶融プラントにおける付着物形成に関する融液相の役割」C8-10、2002

セメント産業における廃棄物・副産物のリサイクル¹三浦 啓一²

Recycling of Wastes and By-Products in Cement Industry

Keiichi MIURA

Research & Development Center, Taiheiyo Cement Corporation

The cement industry has recycled various kind and much amount of waste and by-product materials generated during the production processes of other industries as raw or fuel material. The cement industry's unique capabilities are due to the following factors : 1) Similarity of chemical composition between waste and raw material for cement manufacturing, 2) High temperature in a cement kiln which can decompose almost all materials, especially toxic substances such as dioxins, and 3) Location of cement plant which covers over Japan.

1. はじめに

日本では、経済活動の発展に伴い大量生産・大量消費・大量廃棄を続けてきた。とりわけ、高度経済成長期の1950年代の後半から廃棄物の総排出量は急激に増加して、一般廃棄物および産業廃棄物の2001年度の排出量はそれぞれ、5,210万トン(1人1日当たりの排出量1,124グラム)と約4億トンと報告されている。近年、リサイクル率は年々上昇傾向にあるが、依然として一般廃棄物および産業廃棄物のほとんどが最終処分場での埋立て処分に依存しているのが実状である。しかし、最数処分場の残余年数は、一般廃棄物が全国平均で12.5年分(首都圏:10.9年分)、産業廃棄物で4.3年分(首都圏:1.1年分)と厳しい状況にある³⁾。このように最終処分場が逼迫しているにもかかわらず、新規の最終処分場を開発することは極めて困難になっている。

従って、廃棄物の発生量を抑制すると同時に廃棄物のリサイクル率を向上させて最終処分場の負担を低減することに官民上げて取り組んでいる状況の中で、古くから廃棄物・副産物を原料や燃料として再資源化しているセメント産業に対する期待が大きくなっている。

本稿では、まず、セメント産業が廃棄物・副産物のリサイクルに適している理由を説明した後、セメントの製造工程で実際にリサイクルしている種類と数量を説明する。次に、セメントの原料や燃料に再資源化する量を拡大するために開発した技術の中から、焼却灰をリサイクルする技術を中心に紹介する。

1.平成16年11月11日 本会第113回例会において発表

2.太平洋セメント(株) 中央研究所

平成16年8月7日受理

2. セメント産業の特長

今日のセメント産業では様々な産業および自治体と連携して、産業界や一般家庭から発生する廃棄物・副産物をリサイクルしている。これを、国連大学が「ゼロエミッション」を「異種の産業のネットワーク(クラスタリング)」によって、単一のプロセスでは達成できない資源の有効利用を図り、廃棄物(エミッション)がゼロになることを目指す」と定義したコンセプトに基づいて、セメント産業を中心とする産業クラスター(Industrial Clustering)をFig.1に示した⁴⁾。

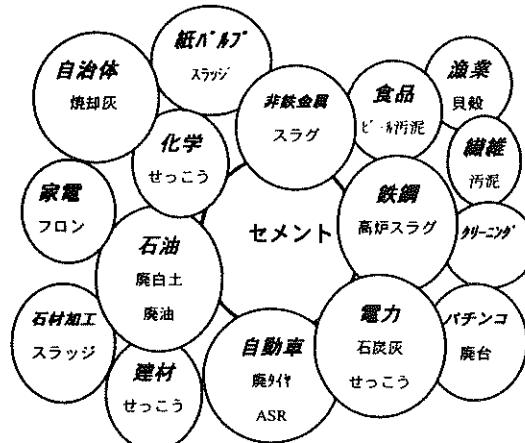


Fig.1 "Industrial Clustering" as the core of cement industry

電力、鉄鋼をはじめとする多くの業種および自治体から排出された廃棄物・副産物をセメント産業で再資源化(リサイクル)することによって、廃棄物の発生をほとんどゼロにすることが可能になっている。

2003 年度にセメント業界全体で他産業や自治体から発生した廃棄物・副産物をリサイクルした総量は Table 1 に示すように年間約 2,756 万トンであった。その内訳は、廃タイヤ等の燃料代替が 139 万トン、非鉄鉱滓等の鉄原枠料は 172 万トン、石炭灰等の粘土代替は 1,138 万トンおよび副産せっこう等の混合材が 1,308 万トンであった³⁾。

Table 1 Amount of wastes and by-products recycled in the cement industry

| 種類 | (千トン) | 用途 |
|---------|--------|-------|
| 廃油 | 173 | 燃料 |
| 再生油 | 238 | 燃料 |
| 廃白土 | 97 | 原料・燃料 |
| 廃タイヤ | 230 | 燃料 |
| 肉骨粉 | 122 | 原料・燃料 |
| 木くず | 271 | 原料・燃料 |
| 焼プラスチック | 255 | 燃料 |
| 製鋼スラグ | 577 | 鉄原料 |
| 非鉄鉱滓 | 1,143 | 鉄原料 |
| 鋳物砂 | 565 | 粘土 |
| ボタ | 390 | 粘土・燃料 |
| 燃えがら | 953 | 粘土 |
| 石炭灰 | 6,429 | 粘土 |
| 建設発生土 | 629 | 粘土 |
| 汚泥・スラッジ | 2,413 | 粘土 |
| 高炉スラグ | 10,173 | 混和材 |
| 副産せっこう | 2,530 | 添加材 |
| その他 | 378 | |
| 合計 | 27,564 | |

このように他産業からの廃棄物・副産物を大量にセメントの原料や燃料にリサイクルすることを可能にしているのはセメント産業の次のような特長からである。

- 1) セメントの主要成分と無機系廃棄物の成分とは類似しているので、原料として利用可能。
- 2) 高温の焼成工程を有するので、ダイオキシンなどの有害な有機物質を安全に分解可能。
- 3) セメント工場は国内に広く分布。

以下、その特長を詳細に説明する。

2.1 成分の類似性

普通ポルトランドセメントクリンカ（セメントの半製品）は、セメントの基本性能を維持するために水硬性のある $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の 4 種類の鉱物で構成されている。これらの主成分である CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 および Fe_2O_3 の 4 成分について、普通ポルトランドセメントと石炭灰および下水汚泥とを比較した例を Table 2 に示す。石炭灰や下水汚泥と同様に、都市ごみ焼却灰や高炉スラグなどの無機系の廃棄物・副産物もセメントと類似した成分で構成されていることから、セメントの原料として使用している天然原料の石灰石、粘土および珪石を代替することが可能である。

Table 2 Example of comparison of chemical composition

| | | セメント | 石炭灰 | 下水汚泥 |
|-------------------------|---|---------|-------|-------|
| CaO | % | 63~65 | 5~20 | 5~30 |
| SiO_2 | % | 20~23 | 40~65 | 20~50 |
| Al_2O_3 | % | 3.8~5.8 | 10~30 | 20~50 |
| Fe_2O_3 | % | 2.5~3.6 | 3~10 | 5~15 |

2.2 製造工程の特長

セメント製造工程は Fig.2 に示すように石灰石、粘土、珪石および酸化鉄などを所定の化学組成になるように調合し、次の焼成工程で焼成率が上がるよう細かく粉碎する「原料粉碎工程」、ロータリーキルンで 1450℃ の高温で焼成してクリンカを得る「焼成工程」、硬化速度を調整するためのせっこうを加えて粉碎し、粉末状のセメントにする「仕上げ工程」および「出荷」工程に大別される。

製鋼スラグ、非鉄鉱滓、鋳物砂、ボタ、焼却灰および石炭灰などの原料代替は「原料粉碎工程」で活用されている。ここでは、天然原料との組み合わせによって成分調整を行っているので、廃棄物・副産物を大量に受け入れてもセメントの品質を一定に保つことが可能である。廃油、再生油、廃タイヤおよび廃プラスチックなどの燃料代替は「焼成工程」で活用されている。燃料代替の投入箇所は、サイズ、ハンドリング性および燃焼特性などを考慮して、仮焼炉、キルン後部（原料投入側）およびキルン前部（主バーナー側）の 3 箇所から選択されている。この中で、古くから廃タイヤを直接投入して代替燃料としてきたように、比較的大きなサイズのもの

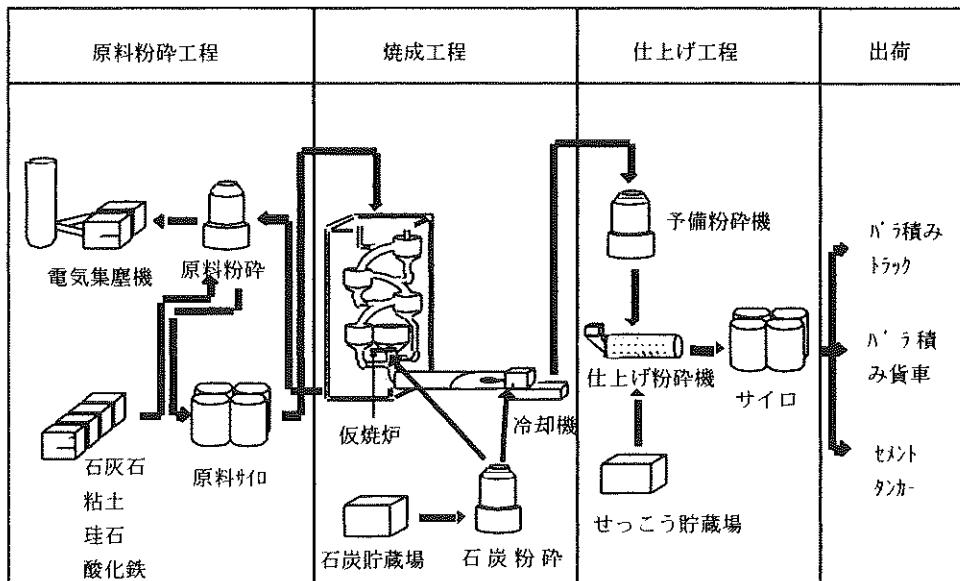


Fig. 2 Flowchart of cement production process

や不定形上のもの、灰分を多く含むものなど多種多様な可燃性廃棄物の燃料化が可能であることからキルン後部から投入することがもっとも多い。副産せっこうはクリンカと同時に粉碎され、混合セメントのための高炉スラグおよび石炭灰は添加材として「仕上げ工程」で活用されている。

2.3 セメント工場の立地条件の特長

国内にセメント会社は 18 社、セメント工場は 33 工場存在し、日本全体に分布している（2004 年 4 月 1 日現在）。その結果、廃棄物を長距離輸送する必要がないので、輸送コストを抑制でき経済的にはリサイクルが可能になる。

3. リサイクル量拡大のための技術開発

廃棄物には塩素成分を含むものが多く、使用量を増加させると低融点の塩化物を形成して、原料の流れを阻害する閉塞トラブルを引き起こす。この工程トラブルは、キルン～プレヒータ間で塩素成分が循環・濃縮することによって発生し易くなる。その対策として、キルン後部の排ガス中に塩素成分が最も濃縮することに着目し、この排ガスの一部をバイパスして塩素成分を製造工程の外へ抜き去る技術「塩素バイパスシステム」が開発された。塩素バイパスシステムを適用することによって、閉塞トラブルは解消されて安定製造が可能になった。

近年、セメント産業では、自治体からの都市ごみ焼却

灰の再資源化の要請が強くなっている。最も一般的な方式であるストーカ式焼却炉で都市ごみを焼却すると、炉底に残留する残さ（焼却灰）と、燃焼排ガス中の塩化水素を中和するために噴霧する消石灰とともに集塵機（バグフィルタ）で捕集したダスト（ばいじん）が発生する。焼却灰の塩素成分は 1～2% 程度であるのに対して、ばいじんは塩素成分を 5～20% 程度含有するので、そのままセメントの原料として用いることはでききない。

そこで、ばいじんをセメント原料化するために開発された技術が「灰水洗システム」である。これは、ばいじんを温水と混合して可溶性塩化物を溶出させた後、固液分離によって得た塩素成分の少ないろ過ケーキをセメントの原料代替として使用することを可能にするシステムである。なお、ばいじんに含まれるダイオキシンは溶解せずにろ過ケーキ中に残留するが、ロータリーキルン内の高温雰囲気で分解される。

塩素バイパスシステムと灰水洗システムは既存のセメント工場を対象にしているのに対して、都市ごみ焼却灰に含まれるセメント原料成分を有効に活用し、かつ、ダイオキシン類や重金属類を安全に処理するというコンセプトの上に開発された新しいタイプのセメントが「エコセメント」である。エコセメントは都市ごみ焼却灰や汚泥を主原料としているが、塩素成分と重金属類は製造工程で分離・回収し、普通ポルトランドセメントに近いレベルまで塩素含有量を低減している。また、分離・回収した重金属類は再資源化処理を施して、非鉄製錬原料と

してリサイクルしている。2001年4月に世界で初めてのエコセメント施設（市原エコセメン株式会社：千葉県市原市）が稼動した。さらに、2002年7月にエコセメントはJIS規格制定され、順調に普及している⁹⁾。

Fig.3にセメントの生産量と廃棄物・副産物のリサイクル量の推移を示した。セメントの生産量は減少しているが、リサイクルしている廃棄物・副産物の量は、ほとんど同じ量で推移していることから、セメント製造の原料や燃料における廃棄物・副産物の割合は増加していることになる。今後も、この傾向は続くと考えられるので、セメントの品質確保、工程の安定運転および環境の保全を満足する技術開発がより一層重要になる。

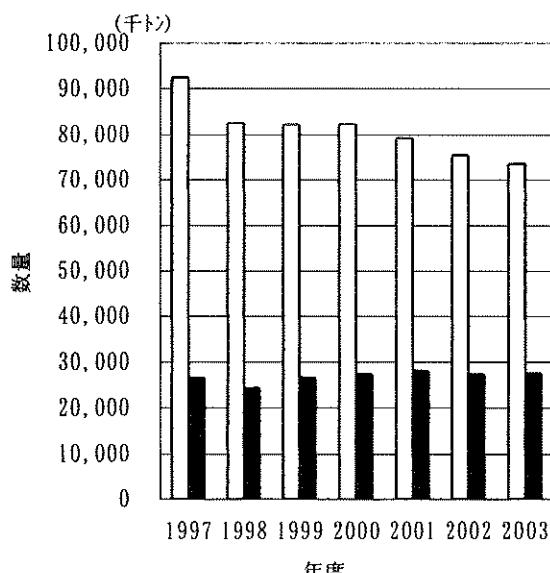


Fig. 3 Cement production(□) and wastes and by-products recycled in cement industry(■)

4. おわりに

セメント産業は産業界や自治体と連携を図りながら、多種類の廃棄物・副産物を大量にリサイクルしている。経済産業省製造産業局「循環型社会の構築に向けたセメント産業の役割を検討する会」報告書（2001年7月）では、セメント1トンを製造するときに使用する廃棄物・副産物の量を1999年度の311kgから2010年度には400kgまで引き上げることを提言している。セメント産業はこの目標を達成するために更なる努力を続けていく。

References

- 1) Ministry of the Environment: *Quality of the Environment in Japan 2004*, (2004)
- 2) T.Mitsuhashi: *Zero Emission to Nihonkeizai, Iwanamishoten*, (1997)
- 3) Japan Cement association: *Cement Handbook 2004*, (2004)
- 4) M Oosumi: *Eco cement no Ohanashi*, Japan Standards Association, (2003)

浸漬型平膜による超微粒子の固液分離装置¹

対比地 元幸²

A solid and a liquid separation equipment of the ultrafine particle by immersed type flat filter

Motoyuki TSUIHIJI

SANYO Aquq Technology Co.,Ltd.

1.はじめに

半導体の製造工程は様々なプロセスから構成されており、とりわけ高純度の大量の水や化学物質が半導体製造時に使われている。そのため各種工程からは化学物質を含む大量の処理水が排出されており、環境保全の観点から排水処理技術の開発は重要な課題となっている。

一方、シリコンウェハーを製造するには、原料である珪石を炭素で還元し、金属シリコンを経て高純度単結晶シリコンに仕上げるため¹⁾、莫大なエネルギーが必要となる。このようにして得られたシリコンインゴットは、製品となるICチップを得るために各工程での各種加工により、約80%の高純度シリコンが微粒子状態で排水中に混入して廃棄される。

当社は、このように高純度のシリコンと排水を完全にリサイクルする、革新的な固液分離装置「アクアクローザ」を開発した。この装置は凝集剤等の薬品を使用しない為、回収した排水は原水槽から新制御方式のろ過膜を通して、メンテナンスフリーで連続的な緩吸引が可能となる。そのため透過水はオンラインで再利用され、スラッジは高純度シリコンとしてマテリアルリサイクルが可能になった。本方式は構造がシンプルで緩吸引方式のため、低エネルギー消費となり経済性に優れている。

2.1 従来処理法の問題点

従来のシリコン排水の処理方法である凝集沈殿法は、化学薬品を使うために水の再利用とシリコンスラッジの再資源化が困難であり、更に広い処理スペース、高処理コスト等の問題がある。また、精密フィルターによるろ過法は、フィルターが高価で消費電力が大きく、シリコンスラッジの完全回収が困難等の問題がある。

1. 平成16年11月11日 本会第113回例会において発表

2. 三洋アクアテクノ㈱

平成16年8月9日受理

2.2 アクアクローザの特徴

約100年以上前に開発された緩速ろ過法は、自然の力・原理を応用して、人工的で無理な力を作用させない方式である。この考えを適用して、アクアクローザは無理な力を排除し、低流速、低圧力でろ過し、フィルター内部での目詰まりを防止するとともに、シリコンスラッジの高濃縮化を実現した。

図1にフィルターの構造ならびにろ過原理を示す。従来の樹脂製膜に、今回開発したろ過制御技術である自己形成膜作製技術、ろ過膜表層部構造の自己更新技術を付与することにより、制御されたろ過膜が維持でき、長期間の連続運転が可能となった。

開発技術の特徴を次に示す。

- ①排水処理費用は、従来方式の膜分離方式に比較して、当社実績で約1/5に削減。(表1)
- ②シリコン排水処理における薬品の使用は「ゼロ」、このため水のリサクル・P S i P (Pure Silicon Paste) の再資源化が可能。
- ③フィルターの長寿命化によるメンテナンスフリー化。
- ④ろ過能力の選定はユニット方式を採用しているため、小型から大型設備までの設計が可能。更に、一体型ユニット方式でシンプルな構造のため設置面積が少ない。
- ⑤排水のSS濃度は5mg/Lの低濃度から高濃度まで処理が可能で20,000~30,000mg/Lの高濃縮化が容易。

2.3 アクアクローザによる排水処理プロセス

新装置は一体化した回収・濃縮槽内にろ過装置としてフィルター膜(ポリオレフィン膜)を浸漬させ、吸引ポンプと散気用のブロアーから構成される全量ろ過方式である。ろ過装置はろ過膜と補強枠からなる板状のフィルタエレメント(W490×H1000×T7.5mm)を複数枚組みあわせた浸漬型モジュールで構成されている。そのためフィルターの組み込み枚数により、ろ過能

力は自由に設計できる。

例えば、バックグラウンド、ダイシング工程からの排水は濃縮槽にを集められ、槽内の水位はフロートスイッチで水位を制御している。濃縮槽の中に設置した浸漬型ろ過モジュールを通して、排水は小型ポンプで吸引され、ろ過される。高純度シリコン微粒子はろ過膜を通過しないので濃縮槽内で少しづつ濃縮される。20000 mg/L程度まで濃縮されると、濃縮槽の下部から回収用の装置で高純度シリコン微粒子を回収する。ろ過された水は再利用される。ろ過膜の目詰まりを防ぐ為と、ろ過膜表面の状態を最適最適に保つため、ろ過装置の下から最

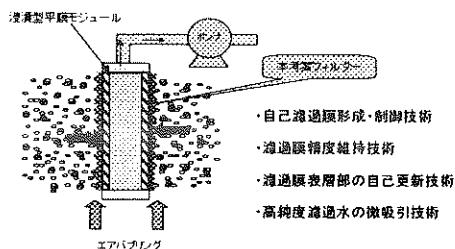


図1 フィルター構造とろ過原理

当社比 5m³/h装置で比較

| 項目 | 従来方式(UF) | 新方式 |
|------------|----------|-----|
| 消費電力 | 1 | 0.2 |
| 機器換算費用 | 1 | 0.3 |
| 保守費用 | 1 | 0.1 |
| 合計ランニングコスト | 1 | 0.2 |

*1年の寿命を5年とした場合

排水処理費用の比較

| 項目 | 従来方式(UF) | 新方式 |
|--------------------------|----------|-----|
| 維持管理費・年間 | 1 | 0.4 |
| 排水処理費用 (m ³) | 1 | 0.2 |
| 水再利用 | ○ | × |
| スラッジの再利用 | △ | × |

表1 ランニングコスト比較(当社比)

適量のエアブローを行なう。更に、再利用水の配管に光センサーを組み込んで濁度を検出し、ろ過膜の破損などによる非常事態が発生した時は、異常水を濃縮槽に戻す制御を行い再利用水の清浄性を確保している。

3. シリコンスラッジの再資源化

浸漬型ろ過装置でろ過処理を続けていくと、濃縮槽内のスラッジの濃度は上がる。槽内のスラッジ濃度がある値(約20000 mg/L)を超えたらスラッジの回収作業に入り、槽内下部の濃縮液を抜き取り、回収装置を用いてスラッジを回収する。回収装置は機械式の脱水装置(フィルターブレス)で、ここでも薬品は一切使わずに

回収する。このため、シリコンは高純度のままケーキとして回収が可能。このケーキは含水率45%以下でハンドリング性が良好である。専用の移動式脱水車を使用することにより各地のシリコン排出事業所からPSiPを回収することも可能になった。

回収されたPSiPは乾燥、梱包を行って製鉄会社にて電気炉から取鍋に出鋼時に脱酸素剤として現在は利用されている。この回収フローは図2、3に示す。

当社にアクアクローザを設置したシリコン回収システムの事例では、従来凝集沈殿後河川に放流していた年間115000トンの処理水が、純水製造の原水としてリサイクルすることができた。またシリコンスラッジを年間11.5トン回収できた。これは、珪石から金属級シリコン1kgを生産するのに必要な電力14kwhとして、年間161000kwhの電力の有効活用に相当する。

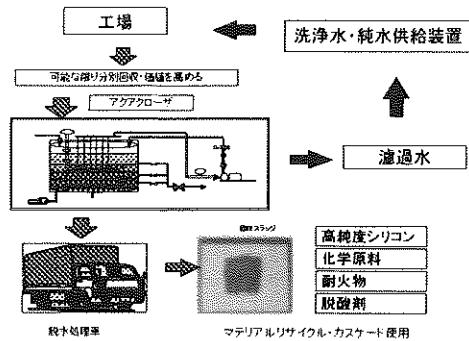


図2 リサイクルシステム

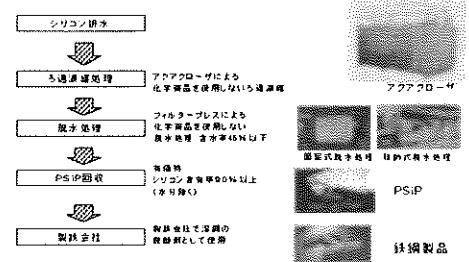


図3 シリコン再利用フロー

4.まとめ

アクアクローザの開発により、従来河川に放流していた水を再利用すると同時に、廃棄されていた排水中のシリコンも回収することができた。

参考文献

- 志村史夫, 「半導体結晶工学」, 丸善, 1993年

環境浄化物質としての粘土鉱物¹ —特に廃棄物からのイモゴライト合成について—

山崎淳司²

Clay Minerals as an Environmental Purification Substance —Imogolite synthesis from waste materials—

Atsushi YAMAZAKI

Department of Resources and Environmental Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University

Clay and clay minerals are distributed widely throughout the earth crust, and effective environmental purification substances. Imogolite, a species of non-crystalline clay minerals, has high-functional physicochemical properties, however, was difficult to produce commercially. A pure sodium silicate solution is prepared from rice husk ash discharged from the thermal power station in Myanmer. The mono-phase of imogolite was obtained from the sodium silicate solution by added a aluminum nitrate solution and a perchloric acid, and then treated hydrothermally at 100 °C for 2 days. Obtained imogolite showed a high crystalline and a long fibrous shape more than some hundred micro-meters. It is considered that deployment towards manufacture of the cheap and highly efficient imogolite which converted the waste produced in large quantities is expectable.

1. 緒 言

粘土は優れた不透水性物質であり、従来より経験的に汚染物質の拡散防止に活用してきた。特に欧米では、産業廃棄物処分場は厚い粘土層の上に造成されることが多いが、これは粘土層の透水係数が 10^{-7} cm/sec 程度と非常に小さいことから、粘土層が汚染物質の地下水への拡散を防ぐ役割を果たすためである。日本においては 1998 年 6 月「一般廃棄物および産業廃棄物の最終処分場に係わる技術上の基準」が改定され、遮水工の断面構造がはじめて定量的に明記されたとしている。すなわち、廃棄物を封じ込めるためには、層厚 5 m 以上、透水係数 10^{-6} cm/sec 以下の粘土層（あるいはルジオン値 1 以下の岩盤層）が全面に確保されていることを前提としている。しかし、このような前提が実際の場所において確保できない場合には、新規処分場の遮水工の断面構造は、以下の 3 項目のいずれかが要件として求められている。

- 厚さ 50cm 以上、透水係数 10^{-6} cm/sec 以下の粘土その他の材料の層と遮水シートによる複合ライナー
- 厚さ 5cm 以上、透水係数 10^{-7} cm/sec 以下のアスファルトコンクリート層と遮水シートによる複合ライナー
- 不織布その他のものの表面に敷設された二重シート

粘土層の中には、モンモリロナイトやハロイサイトなどの層状ケイ酸塩鉱物や、ゲータイト、ギブサイトなど

の酸化・水酸化鉱物、アロフェン・イモゴライトなどの非晶質アルミニケイ酸塩鉱物、それらに加えて様々な有機物などが含まれている。粘土層に含まれるモンモリロナイトやハロイサイト、ゲータイトやギブサイト、アロフェン・イモゴライトなどは、様々な過程で鉛やヒ素などの有害元素やイオン性有害有機物（例えば、2,4-D や

パラコートなどの農薬）を吸着することが知られている。

粘土層が分布する地質構造中では、その粘土層自体に有害元素や有害有機物が濃縮されて、地下水への拡散が抑制されることになる。これら粘土の主成分である粘土鉱物を高純度で利用できれば、これまで以上に環境汚染物質の封じ込めに有効な手段が開発できる可能性が期待されている。粘土鉱物とは、粘土を構成しているフィロケイ酸塩鉱物の総称で、一般に微細な結晶の集合体として産する¹⁾。粘土鉱物には結晶質と非晶質の鉱物がある。結晶質の層状ケイ酸塩鉱物のうち、モンモリロナイト、イライト、カオリン鉱物は、いわゆる粘土中にみられる典型的な粘土鉱物である。非晶質粘土鉱物としては、アロフェン、イモゴライト、ヒシングライト、フェリハイドライトなどが知られている。「非晶質」といっても規則的な原子配列（結晶構造）を有しており、潜晶質といった方が正確である。このうち、アロフェンは含水アルミニケイ酸塩で $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 1.0~2.0 で、直径 35~40 Å の中空球状粒子の集合をなす。イモゴライトは、 $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比がほぼ 1 で、微細な纖維状結晶の集合体からなる。ヒシングライトはアロフェンに対応する含水鉄ケイ酸塩鉱物であるが、その構造や性質には不

1. 平成 16 年 11 月 11 日 本会第 113 回例会において発表

2. 早稲田大学理工学部環境資源工学科

平成 16 年 9 月 25 日受理

明な点が多く残されている。フェリハイドライは、数 nm の超微細結晶の集合体で産する含水酸化鉄であり、最近、地表環境の風化物や温泉の沈殿物に含まれていることが多い。これらのうち、アロフェンとイモゴライトは、鹿沼土の中に高濃度で含まれており、有害元素や有害有機物の吸着・固定能が高いことが知られていることで農地の土壤改良などに使われているが、工業的生産はほとんど行われていない。これは、アロフェンおよびイモゴライトが、高濃度溶液から大量合成することが困難であり、実用的な生産プロセスが設計されていないことが大きな要因である。

そこで本研究では、イモゴライトを安価に製造するプロセス開発を目的として、シリカを高濃度で含む米粉殻焼却灰を原料とした合成プロセスを検討した。

2. 実験方法

イモゴライトの合成には、Farmer らの方法²⁻⁴⁾が Wada らの方法⁵⁻⁷⁾が知られているが、本研究では Barrett らの方⁸⁾を一部改変して用いた。使用した米粉殻焼却灰は、日本の経済・技術援助（1984～1987年）によりミャンマーに9基設置されている米粉殻燃焼発電プラント（360～445 kW）から排出されたものを用いた。この灰をメノウ乳鉢で粉碎した後、1gを1～3N NaOH 水溶液10 ml 中に分散し、80 °Cで1日間、攪拌しながら反応させ、遠心分離により固液分離を行った。得られた溶液の内、3N NaOH 水溶液で処理したものに、9.2M HClO₄水溶液1.360 ml を滴下し、滴下終了後1時間攪拌した。これに1M NH₄OH 水溶液をpH=5.0になるまで滴下し、生成した共沈ゲルを遠心分離により固液分離し、蒸留水により洗浄した後、60 °Cで1日間乾燥して出発物質ゾルとした。

イモゴライトの合成は、まず出発物質のゾルを攪拌しながら17.5M CH₃COOH 水溶液0.180 mlと、9.2M HClO₄水溶液0.163 mlを順次滴下し、30分間激しく攪拌した後、さらに9.2M HClO₄水溶液0.217 ml滴下した。その後、100 °Cで2日間加熱して室温まで放冷してから、1M NH₄OH 水溶液をpH=9.0になるまで滴下し、生成したゲル状物質を遠心分離により固液分離し、5.0 mM NH₄OH 水溶液により数回洗浄した後、60 °Cで1日間乾燥して生成物とした。以上の合成プロセスをFig. 1に示す。

本プロセスで得られた各試料の化学組成は、蛍光X線分析装置（Phillips 社製 X' Unique II）を用いて定量した。ただし、米粉殻灰中の未燃カーボン分および水分の定量には、PERKIN ELMER 社製 CHN 2400 Analyzer を用いた。試料の結晶相同定には粉末X線回折装置(理学電機(株)製 RAD-IR、CuK α 線)、赤外吸収スペクトル測定には(株)島津製作所製 FT/IR 8700、熱分析には理学電

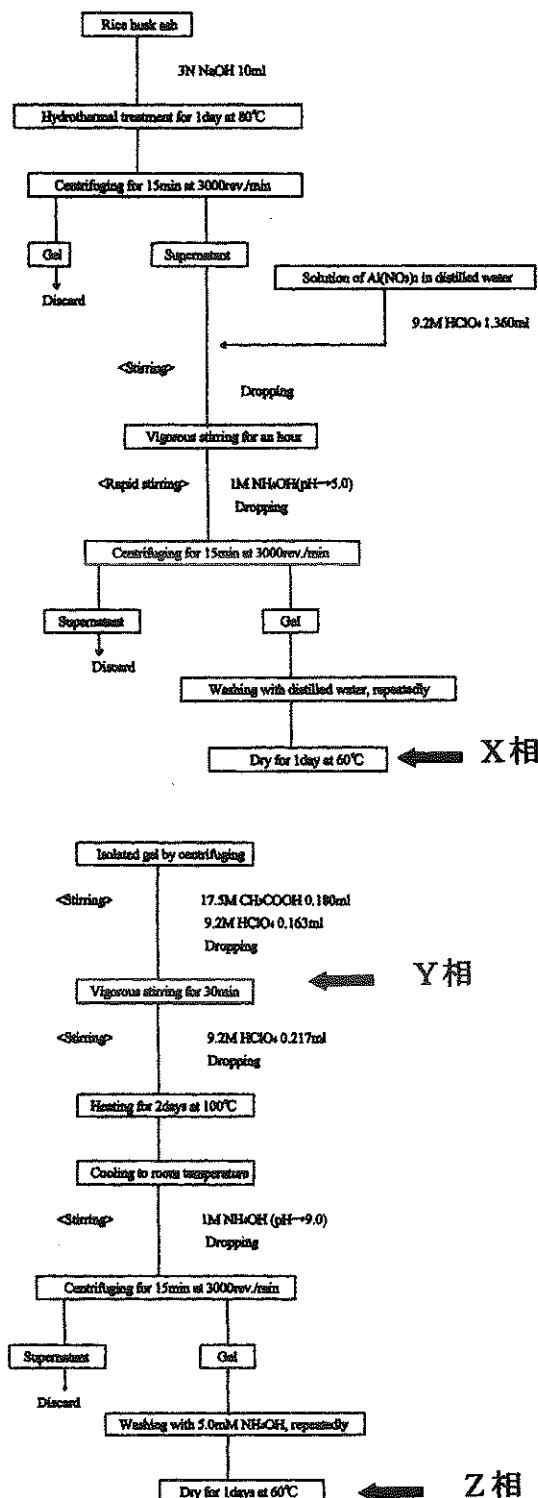


Fig. 1 Flow sheet of imogolite synthesis from rice husk ash

機(株)製 TAS-100 TG-DTA 同時測定装置、構造中の Al と Si のマジック角核磁気共鳴吸収スペクトル測定には日本電子(株)製 JSM-GSX400 を用いた。また、得られたイモゴライトの形態観察には、透過型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JEM-100CX)を用いた。

3. 実験結果および考察

本実験で用いた米穀殻燃焼発電プラント灰の化学組成を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical formulae of a rice husk ash (wt%)

| | |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 93.33 |
| Al ₂ O ₃ | 0.07 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.32 |
| TiO ₂ | trace |
| MnO | 0.17 |
| CuO | 0.01 |
| ZnO | 0.01 |
| CaO | 0.41 |
| MgO | 0.29 |
| Na ₂ O | 0.05 |
| K ₂ O | 2.02 |
| P ₂ O ₅ | 0.89 |
| SO ₃ | 0.08 |
| Cl | 0.11 |
| H ₂ O | 0.30 |
| C | 1.97 |
| Total | 100.00 |

本穀殻灰試料は、SiO₂成分が 93 wt%以上、未燃カーボン分が 2 wt%以下で、有害重金属などの有害成分をほとんど含まない高濃度のシリカ原料として利用可能であることがわかる。シリカ結晶相としては、わずかにトリディマイドが共生するクリストバライトである。この灰の粉碎物を 1~3N NaOH 水溶液で処理したときに残留する固相の X 線回折図を Fig. 2 に示す。

処理溶液の NaOH 濃度が高くなるに従って、残留固相量が大きく減少することがわかる。この X 線回折結果と液相の pH がイモゴライト合成にさほど影響しない条件の選択から、合成実験には 3N NaOH 水溶液で処理した液相を用いることとした。Fig. 1 に示されたイモゴライト合成の各プロセスで得られた生成物 X, Y および Z 相の X 線回折図を Fig. 3 に示す。ここで、Fig. 3 の右側の数値は、各試料の Si/Al 原子比である。X および Y 相試料では、非常に低結晶質の XRD プロファイルを示すが、Z 相試料では典型的なイモゴライトの XRD プロファイル

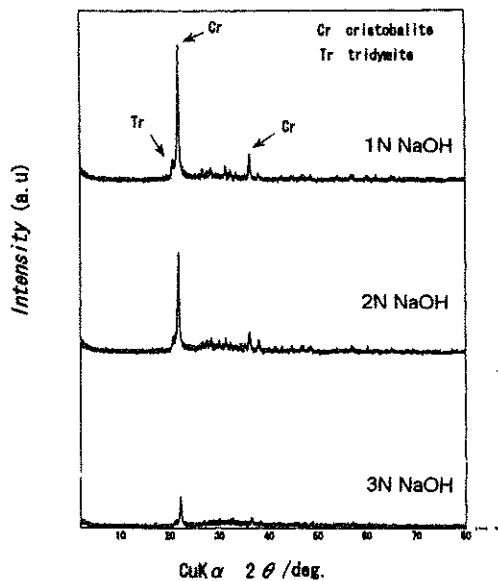


Fig. 2 XRD patterns of the residue obtained from rice husk ash after treated by sodium hydroxide solution

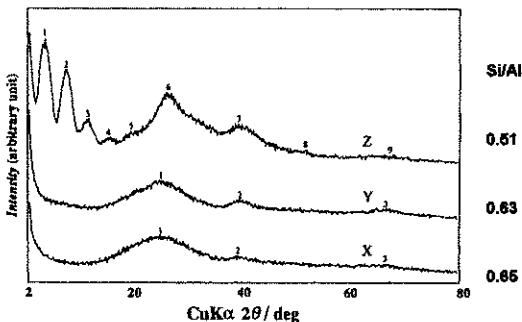


Fig. 3 XRD patterns of the products X, Y and Z phases in each process showing at Fig. 1

を示し、この順に Si/Al 値が低下して 0.5 に近づいていくことがわかる。

Fig. 4 にこれら 3 つの相の ²⁹Si および ²⁷Al MAS NMR スペクトルを示す。ここで、²⁹Si MAS NMR スペクトルに認められる -79 ppm 付近の chemical shift は、O 原子を介して他の Si 原子と隣接しない SiO₄ 四面体の二次構造 (Q₀) に起因するものであり、イモゴライト構造に特徴的な单量体として存在している SiO₄ 四面体によるものである。

一方、プロードな chemical shift は、重合体として存在している SiO₄ 四面体によるものであり、反応プロセスに

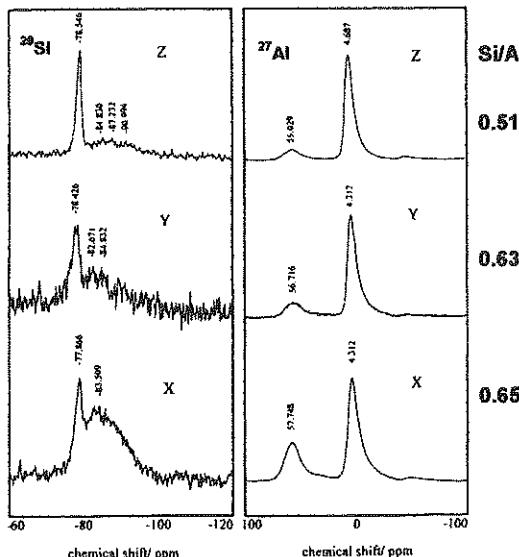


Fig. 4 ^{29}Si and ^{27}Al MASNMR spectra of the products X, Y and Z phases in each process showing at Fig. 1

において、 HClO_4 の添加により SiO_4 四面体が解離して、イモゴライト構造に近づくことがわかる。また、 ^{27}Al MASNMRスペクトルについても、 HClO_4 の添加により、57 ppm付近の酸素四面体配位の Al に対して、5 ppm付近の酸素八面体配位の Al が増加していることから、 ^{29}Si MASNMR結果と一致している。

さらに、最終生成物の Si/Al 比が 0.5 付近となるように合成条件を検討して得られた試料の XRD 図を Fig. 5 に、赤外吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。本合成プロセスでは、Si/Al 比が 0.51 のときに最も結晶度の高いイモゴライトが得られることがわかった。これら 4 試料の赤外吸収スペクトルにおいても、Si/Al 比が 0.51 のときにイモゴライトに特徴的な、波数 1100 cm^{-1} 付近の吸収帯強度が最も大きくなることが示されている⁹。さらに、これら Si/Al 比が 0.5 付近となるように合成条件を検討して得られた 4 試料の ^{29}Si および ^{27}Al MASNMRスペクトルを Fig. 7 に、熱分析 (TG-DTA) 曲線を Fig. 8 に示す。

^{29}Si および ^{27}Al MASNMRスペクトルにおいて、4 試料のいずれもイモゴライトに特徴的なスペクトルプロファイルを示し、イモゴライト構造が構築されていることがわかる。また TG-DTA 曲線において、Si/Al 比が 0.51 の試料で、イモゴライトに特徴的な約 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ の脱水減量に伴う吸熱反応ピーク強度が最も大きくなることがわかる。

以上の合成実験により、最も結晶性が高いと考えられる Si/Al=0.51 の試料を 0.05M HCl 水溶液に分散し、約

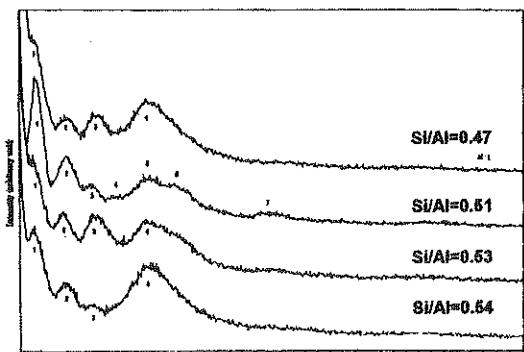


Fig. 5 XRD patterns of the synthetic imogolites

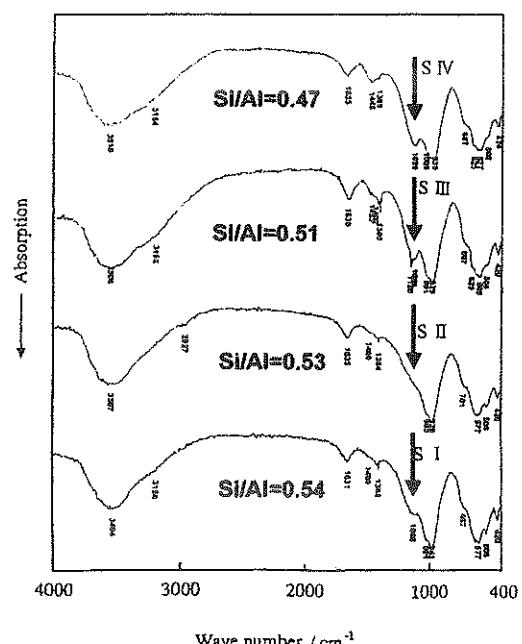


Fig. 6 Infrared absorption spectra of the synthetic imogolites

$40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 1 時間加温した後に、Cu メッシュにマウントしたものをおとす型電子顕微鏡で観察した明視野像を Fig. 9 に示す。本試料が、天然産イモゴライトに匹敵する数 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上の纖維長を有する形態を示すことがわかる。

4. 結 言

ミャンマーで稼動する米粉燃焼発電プラントから排出される灰をアルカリ処理して得られたシリカ溶液に、 HClO_4 と NH_4OH を加えることによって、アルミニウムオルトケイ酸塩ゾルを調製した。このゾルに、さらに

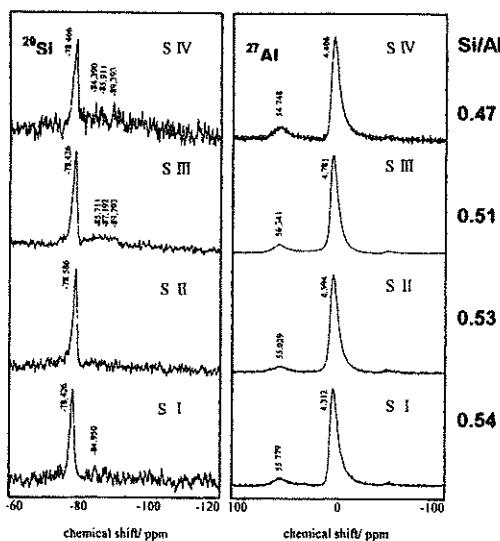


Fig. 7 ^{29}Si and ^{27}Al MASNMR spectra of the synthetic imogolites

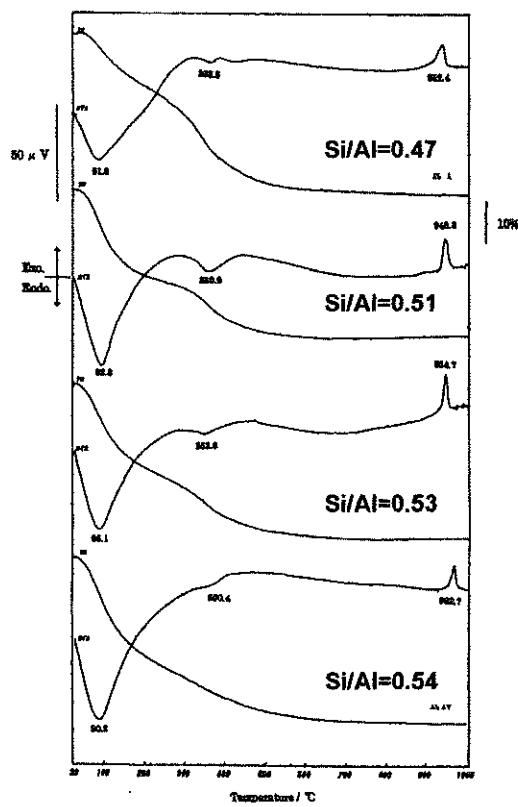


Fig. 8 TG-DTA patterns of the synthetic imogolites

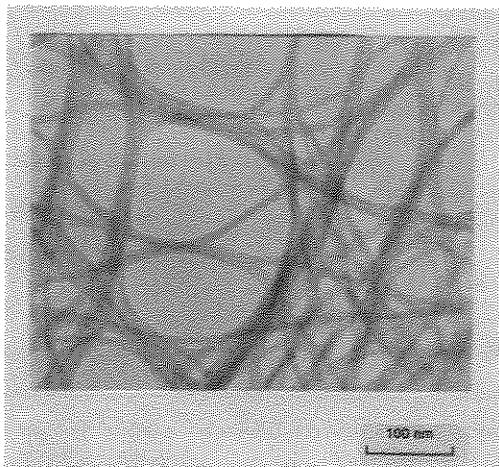


Fig. 9 Transmission electron micrograph of the synthetic Imogolite

CH_3COOH 、 HClO_4 および水を加えて $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、2日間水熱処理することで単相かつ高結晶性・長纖維質のイモゴライトを合成することができた。これにより、大量に発生する廃棄物を転換した安価な高機能性イモゴライトの製造技術開発に向けての展開が期待できると考える。

謝 詞

本研究の結果は、早稲田大学理工学部環境資源工学科の長井拓郎君および中田泰弘君の卒業研究によるところが大きい。ここにあらためて感謝の意を述べる。

References

- 1) The Clay Science Society of Japan, ed.: *Nendo Handbook*, Gihodo Shuppan (Tokyo), pp.90-98 (1987)
- 2) V.C. Farmer, A.R. Fraser, J.M. Tait: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **13**, pp.462-463 (1977)
- 3) V.C. Farmer, A.R. Fraser: British Patent 1 574 954 (1979)
- 4) V.C. Farmer, M.J. Adams, A.R. Fraser, F. Palmieri: *Clay Min.*, **18**, pp.459-472 (1983)
- 5) S.-I. Wada, A. Eto, K. Wada: *J. Soil Sci.*, **30**, pp.347-355 (1979)
- 6) S.-I. Wada: *Soil Sci.*, **25**, pp.53-60 (1985)
- 7) S.-I. Wada: *Clays Clay Min.*, **25**, pp.53-60 (1987)
- 8) S.M. Barrett, P.M. Budd, C. Price: *Eur. Polym.*, **27**, pp.609-612 (1991)
- 9) M.J. Wilson, et al.: *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative methods*, Chapman & Hall (London), pp.153-158 (1994)

森林の CO₂ 吸収源としての評価と問題点¹

森川 靖²

Carbon sequestration of forests: its evaluation and the point at issue

Yasushi MORIKAWA

School of Human Sciences, Waseda University

We evaluate the amount of sequestered carbon in man-made forests in the tropics as about 10 tC/ha/yr. Carbon accumulation of rehabilitating forests was not always lower than that of industrial plantation. Selecting the suitable species for the purpose of forests and for the site condition may be one of the most essential factors to success establishing and preserving forests. The carbon accumulation is certainly increased by establishing the plantations. Conserving the rehabilitating forests for long time will be one of the good examples for continuous carbon storage on degraded land.

1. 森林の炭素収支の考え方

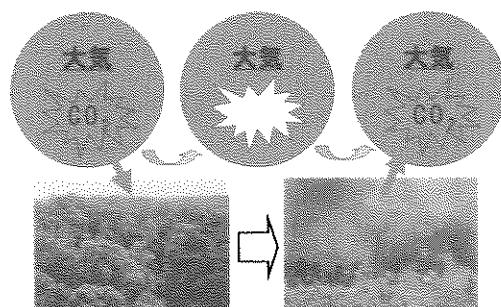
大気中の二酸化炭素濃度変動にかかる陸上の生態系を考えるうえで、農耕地など、年生植物でおおわれている地域は、年単位で考えれば炭素収支はほぼゼロであろう。すなわち、生育期間中、光合成生産によって成長するが生育期間がすぎると、種子だけが残り他の器官はやがて枯死する。草地生態系もほとんどが草本植物である。生育期間の終わりの枯死有機物が土壤へ蓄積して貯留されていくことが考えられる。しかし、蓄積と分解が見合っていれば炭素収支はゼロと考えられる。このように考えると、森林を除く陸上生態系は、大気中の二酸化炭素濃度の変化にあまり影響しないものと考えられる。

森林では、光合成生産による有機物が葉、枝、幹、根に分配されて成長を続け、その過程で、落葉、落枝が土壤有機物として蓄積される。しかし、森林は無限に大きくなれないので、最大の森林、すなわち、極相の森林へと向かう。極相の森林では、バイオマス(現存量：一定面積当たりの有機物量)がほぼ一定となる。巨大化した幹、枝、根の呼吸による有機物の消費、枯れていく木の分解も大きくなるので、光合成生産による二酸化炭素の固定量と呼吸や分解による二酸化炭素の放出量が同じ程度になってしまふ。すなわち、成長過程での二酸化炭素の黒字決算が、十分発達した森林では、収支決算がほぼゼロになる。

この極相の森林を伐採して燃やしてしまわない限り、森林は大気中の二酸化炭素を有機物の形で貯留していることになる。これは、倉庫に荷物がいっぱいに詰まった状態で、中の荷物を取り出さないかぎり、もう荷物を詰め込むことができないことと同じである。

十分に発達した森林を焼き払った後、残された林地が再び森林として回復していくば、大気中の二酸化炭素を吸収して黒字決算を続け、元の状態に戻っていく。

したがって、森林と二酸化炭素問題を考えるうえで重要なことは、時間軸の取り方と存在量である。時間軸の取り方を500年あるいは1000年オーダーとすると、森林の再生と消失(火災や台風など)が繰り返されるだけだから、二酸化炭素は大気と森林をいたりきたりしているだけである(Fig. 1)。時間軸を30年とか、50年ととったときに、始めて森林の状態による二酸化炭素の吸収機能評価ができることになる。すなわち、二酸化炭素を荷物、森林を倉庫とすれば、倉庫の荷物の詰まり具合によるのである。



¹ 平成16年11月11日 本会第113回例会において発表

² 早稲田大学人間科学部

平成16年7月30日受理

228

Fig. 1. Sink and emission of CO₂ in forest

さて、存在量、すなわち面積的にどれだけあるか、である。FAOの1991年の統計によれば、人口の急増に伴う燃料林伐採や農地開発のため、熱帯地域の途上国を中心に急速に進む森林破壊によって、森林面積の消失速度は年間約1,540万ha(1分間におよそ30ha!!)に達している。これは、明らかに森林に蓄積されてきた二酸化炭素が放出されることになる。

2. 日本の森林

日本の森林面積は2,470万haあり、国土のおよそ66%を占める森林国である。この森林のバイオマス量は15億トンである。この森林で年間9,080万トンの二酸化炭素を吸収し、6,600万トンの酸素を放出している(1990年時点)。工業活動による年間の二酸化炭素放出量は11億4,000万トンと膨大である(1990年時点)。日本の森林はこの排出量のおよそ8%しか吸収できていない(京都議定書で決められている2008~2012年の約束年頃になると、日本は成熟林が増えてくるので4%弱程度という)。

もはや森林の吸収機能に期待できないほどの量である。したがって、日本の地球温暖化防止への寄与は、豊かな森林の機能に期待をかけて防止策を怠るのではなく、工業活動、石油エネルギーに依存した私たちの生活、これらの場でいかに二酸化炭素放出を削減するかにかかっている。

3. 林業・林産業

林業は、森林が成長過程にある途中で木材を取り出しが、残された林地では、再び旺盛な光合成生産によって大気中の二酸化炭素を固定し、蓄積を増やしていく。林業と大気中の二酸化炭素問題にとって重要なことは、木材が建築材として利用されることにある。すなわち、林業生産の場以外に木材を取りだし、家屋などに炭素として貯留し、二酸化炭素としての倉庫を多く作ることに意味がある(Fig. 2)。

しかし、ここでも時間軸及び量を考えておく必要がある。現在、日本は年間一人あたり、炭素量で2.45tC排出している。早稲田大学人間科学部のある所沢市の木造住宅を概算したところ、一人あたり1.03tC貯留していることになった。木造住宅の耐用年数を30年とすると30で割った0.034tCを毎年蓄積したことになる。この量は総排出量の1.4%で明らかに少な

い。やはり、林産業に依存するわけにはいかないことが明らかで、排出量の抑制策が重要である。



Fig. 2. Role of forests and houses in CO₂ budget

ところで、木造住宅の耐用年数を長くして倉庫の機能を延ばす、法隆寺までいかないにしても、はどうだろうか。そうなつたら、木材需要が減るから林業・林産業が成り立たなくなってしまう。大事なことは、林業・林産業が持続的な社会の構築に向けての唯一再生可能な資源利用であり、結果として化石燃料の削減となることをしっかりと唱えることにある。

4. 吸収源 CDM(AR-CDM)の概要

日本は途上国におけるCDM(日本の技術移転によって削減された量を日本の削減量にあてる)に重点を置いており、官民合わせてCDMを日本の削減目標の達成に組み込むとしている。当初、この京都メカニズムによって日本の排出削減目標値6%のうちの1.8%をCDMでまかうこととした。

本来CDMは排出量削減プロジェクトを対象とするものであり、これまで植林事業など吸収源活動がCDMプロジェクトに組み込まれるかについては正式には決定していなかった。吸収源の取り扱いについては、主要な論点の1つであり、排出削減目標達成にあたり吸収源をどの程度まで認めるかについて議論が続けられていた。日本、カナダなどからなるアンブレラグループは、吸収源CDM事業を対象とすべきとの主張であった。一方EU、小島嶼国、中国等が否定的な立場をとっている。CDMから吸収源プロジェクトを除外すべきという主な理由は、吸収源をめぐる科学的不確実性、計量可能で信頼できるベースラインを設定することの困難性、そして、特に開発途上締約国において「環境上の追加性」を確保することの困難性であるとされている。

しかし、COP6 再開会合においても当初 EU や途上国は吸収源 CDM 活動について反対をしていたが、最終的には新規植林、再植林については一定の上限値(第 1 約束期間においては、1990 年総排出量の 1%)の下に認められることとなつた。但し、具体的な定義、様式、そしてクレジットの計上方法については今後検討されることになった。

こうした事態を受けて、今後特に海外における植林事業について CDM としての認証取得のための動きが増えることが予想される。しかしこれまでに二酸化炭素吸収源としての観点から、人工林の具体的な測定を実施した例は少ない。吸収源 CDM を人工林で実施する場合、当然のことながらどの程度の炭素固定量が期待できるのかが重要である。また CDM を実施するサイトでは、自然植生の回復による炭素固定量の増加(ベースライン)があり、この量は技術導入による炭素吸収量とはカウントされない。人工林から、ベースラインによる炭素固定量を差し引いた量を吸収量としてカウントする方向にある。

ベースラインの設定方法なども含めて、吸収源活動の可能性やその技術的な検討を行うにあたり、植林の目的、土地の履歴、植栽樹種、環境条件や管理の方法などを踏まえた基礎データの蓄積が、既存の資料の整理と共に急務である。

また、個別の事業について炭素固定以外にも、事業の永続性、追加生、リーケージ、不確実性、生物多様性や自然生態系への影響を含めた社会経済的・環境影響等について精査する必要があるとされている。

5. 海外植林活動による炭素固定

5. 1. 測定方法

<樹木のバイオマス>

プロット内の樹木の胸高直径を測定し、直径分布に偏りのないように数本の試料木を選定する。試料木を伐倒し、更に幹、枝、葉の各器官に選別し、バネ秤を用いてそれぞれの生重量を測定する。乾燥重量推定のために、幹、樹皮、枝、葉の各器官から少量のサンプルを採取し紙袋に詰め、電子天秤を用いて重量を測定する。サンプルを持ち帰った後オーブンで乾燥させ再度重量を測定する。この時、幹及び枝は 80 ~90°C で 96 時間乾燥させ、樹皮、小枝、葉については同様の温度で 48 時間乾燥させる。このサンプルの生重/乾重の比率を用いて、試料木全体の乾燥重量を算出する。各試料木

の各器官の乾燥重量と胸高直径より相対成長式を作成する((1)式)。

$$y = ax^b \dots (1)$$

y: 器官重量 x: 胸高直径の二乗 a 及び b は係数
この式と毎木調査で求めた胸高直径より、プロット内の全ての樹木のバイオマスを算出する。

<ベースライン植生のバイオマス>

樹木の場合のような相対成長式は作成せず、一辺が植生高に近いプロットで全量刈取によって地上部の生重量を測定する。少量のサンプルを採取し乾燥重量を求める後、サンプルの乾燥重/生重比を用いて全体の乾燥重量を算出し、炭素固定量を求める。

なお、乾燥重量のおよそ 50%が炭素の重量とする。

5. 2. 産業植林

比較的土壤条件の良い、主に紙パルプ生産を目的とした産業植林地では、早生樹種を用いて 6~8 年伐期ローテーションで植林が行なわれている。以下、産業植林の主な種について炭素固定量を述べよう(Table 1)。

5. 2. 1. Acacia

熱帯地域で近年精力的に植林されている *A. mangium* は、主に原生林伐採後の二次林や焼畑跡の荒廃放棄地、草地などに造成された人工林である。*A. mangium* の年間炭素固定量は 8~14tC/ha/yr である。なお、地上部に対する根の割合は、インドネシアの南スマトラの測定結果からおよそ 16% 程度だった。したがって、東南アジアを中心とする *A. mangium* の植林地では、年間炭素固定量が 10tC/ha/yr 前後と考えて良いであろう。

一方、土壤劣化の著しいせき悪地で、一次緑化としても用いられている *A. auriculiformis* は *A. mangium* に比べて地域による差が大きく、更に実測データを収集することが求められる。

5. 2. 2. Eucalyptus

西オーストラリアマンジュマップの *E. globulus* 産業植林の成長量は 16tC/ha/yr、材積成長量では 51m³/ha/yr (皮付き材積)であった。これらの数値は他地域で得られている年間固定量を大幅にうわまわっており、本種における最大値あるいは多くの産業植林のなかで最大値とみなすことができよう。

南アフリカの *E. grandis* 産業植林の年間炭素固定量は 8tC/ha/yr 程度 (8 年生)、南米チリの *E. nitens* (7~11 年生) で 8~9tC/ha/yr であった。これらの種は亜熱帯地域の植栽種

であり、ユーカリ植林で年間8~9tの炭素固定が見込まれよう。なお、これらの数値は地上部だけなので地下部(根)を含めると数値は上がる。地上部に対する地下部の割合は、いずれも14~16%程度であった。

E. camaldulensis はオーストラリア原産で、モンスーン熱帯で早生樹として広く植栽されており、タイでは同種の造林地が多い¹⁾。ベトナム・ソンベにおける *E. camaldulensis* の年間炭素固定量は 5tC/ha/yr となり、同地域の *A. mangium* 及び *A. auriculiformis* と比べて少ない値となった。

本種の成長について、乾燥する熱帯ではタイなどで 20m³/ha 以下で、湿潤熱帯ではややよくて 30m³/ha 程度の連年成長が期待できるとされている²⁾。しかし一方では、様々な環境への適応性は極めて高いが、その成長は立地条件によつて大きく左右され、材積成長量が 2~11m³/ha という報告もある³⁾。本調査地の材積成長量も 12.5m³/ha となっており、同地域の他樹種などと比べると低い値である。また、元来林冠の薄い種とされるが、本調査地の *E. camaldulensis* 林分は葉面積示数が 1.8 と小さく、疎開した樹冠であった。

5.3. 環境造林

環境造林は、産業植林のように、短伐期ローテーションによる生産目的ではなく、過度の焼き畑などでせき悪地化した土地を緑に戻し、有用材生産や里山林的な機能を持たせるなど、公益的機能をも視野にいれた造林である。本調査で炭素固定量の測定を行つた 3 樹種、*Cassia siamea*、*Azadirachta indica*、*Dalbergia latifolia* はともに、家具材、木材、薪炭材、飼料(葉)などに広く用いられるいわゆる多目的樹種である。インドネシアのロンボク島に日イ友好の森として造林されているこれらの種は、年間炭素固定量が 6~9tC/ha/yr (3 年生) であった(Table 1)。せき悪地化したロンボク島でも環境造林によって十分に炭素固定機能を発揮できることが明かとなった。

インドネシアの南スマトラ、ブナカットの環境造林地は、JICA が行なつたものであるが、今回の調査の結果、20 年生の *Swietenia macrophylla* (マホガニー) の調査地におけるバイオマスは、133tC/ha、年間の平均固定量で 6.6tC/ha/yr であった。植栽後の十分な管理によって長期間、造林地として保全されればさきに述べた環境造林の目的を十分に果たす好事例であろう(Fig. 3)。

なお、マホガニーの地上部に対する地下部の割合は、30%程度であった。産業植林種の多くが 16%程度であるの

に対し、地下部の割合の大きいことは、森林の機能を高める上でも重要であり、今後、環境造林種の地下部も含めた調査が望まれる。

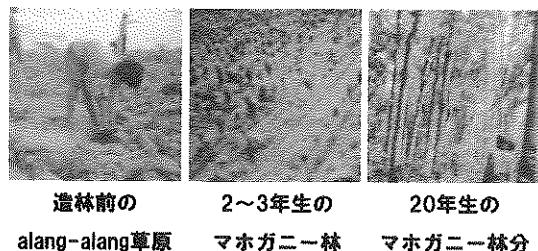


Fig. 3. Rehabilitated man-made forest in South Sumatra

Acacia 類や *Eucalyptus* 類などの産業植林に多く用いられる早生樹種は短期間での高い炭素固定量が期待できるが、成長の特性や産業植林という目的から収穫サイクルが 10 年前後と短い。そのため大量の炭素の固定と伐採による減少、再植林による再固定、というサイクルを短期間で繰り返していくことになる。

一方、ロンボク島での調査地はいわゆる環境造林であり、パルプチップや大規模な木材などの収穫を目的としておらず、荒廃地を緑化し地元住民の生活材の提供等を目的としている。こうした林地は産業造林地と比べて短期間での炭素固定量は劣っているが、大量の樹木の一斉伐採ということは想定していない。そのため長期間固定し続けるという特徴がありその効果が期待される。

5.4. ベースライン

ベースラインとは本来 CDM 等追加的な排出削減活動がなかった場合の CO₂ 排出量のことを指す。吸収源活動の場合では、植林事業など吸収源活動がなかった場合の植生による CO₂ 吸収量をいう。

こうした点を踏まえて本研究では、環境造林であるロンボク島の 3 年生広葉樹の混交林においてベースラインの炭素固定量を測定した。林地周辺に優占する多年生の草本及び低木(主な優占種; *Chromolaena odorata* と *Lantana camara*)を対象に計 3 箇所で測定を行い、ベースラインの年間炭素固定量は 2.6~3.2tC/ha/yr となった。このベースライン植生の 2 種は樹木と比較するとその寿命は短い。Slaats ら³⁾の調査では、3 年生 *C. odorata* が 10.4tC/ha のバイオマスを示すとしているが、その後は枯死が始まり、5 年生では 8.3tC/ha と減少している。また Nykvist⁴⁾によると、*C. odorata* は 1983 年の

ボルネオ島の森林火災の2年後に最もよく見られた草本であったが、3年目には完全に消えてしまっていたとされている。こうしたことからも、*C. odorata* の寿命はおよそ3~5年であるものと考えられる。

ボルネオ島の東カリマンタンでは、大規模な森林火災後に違法伐採や移動耕作が広まり、その結果その地域は早生先駆樹種の二次林や alang-alang (*Imperata cylindrica*) 草地となつた。これらはこうした地域に植林地を造成し、二酸化炭素吸收源として測定を行う際のベースライン植生となるだろう。

東カリマンタンにあるムラワルマン大学のブキットスハート演習林における森林火災跡地の先駆樹種二次林の年間炭素固定量は、2.9~5.7tC/ha/yr となり、ロンボク島でのベースライン植生による年間炭素固定量よりも多い。これは、ロンボク島のベースライン植生が草本や低木であったのに対し、ここでのベースライン植生の大部分が樹木で構成されていることによる。また、*Macaranga gigantea* が優占するプロットのように樹木による炭素固定量が少ない場合でも、下層植生の旺盛な成長により炭素固定量が多かったためである。しかし、先駆樹種二次林のバイオマス増加は造林木にくらべて少なく、造林による炭素固定量との差が拡大することを確認した。これら自然植生回復の初期成長においても産業植林に用いられる早生樹種に及ばないものと考えられる。

alang-alang 草地は、先駆樹種二次林よりも更に炭素固定量が非常に少なく、0.6~1.3tC/ha/yr であった。alang-alang は熱帯及び温帯地域で最も広範に広がるせき悪地特有の多年生草本である。また、alang-alang 草地の拡大は、森林の伐採や非伝統的な焼畑移動耕作などと密接に関係しており、こうした強い人為影響下の植林地における炭素固定量データの蓄積が今後の課題である。

5. 5. CDM での期待値

これらの調査結果から、CDM による期待値を概算してみよう。1990 年時点におけるわが国の二酸化炭素排出量は、3.37 億トン C である。京都メカニズムによるわが国の CDM 上限値 1% を全部、開発途上国との植林で実施すると仮定しようと、CDM 植林プロジェクトで 337 万トン C を期待することになる。

さて、*A. mangium* の例から地上部年間固定量を 8.8tC/ha、ベースラインを 3tC/ha とすると年間で haあたりの吸収量 5.8tC/ha が期待される。したがって、さきに述べた 337 万トン C を得るには 581,000ha 必要となる。さて、おもな開発途上国で

の植林面積は 2000 年で 196,500ha、2010 年には 213,900ha と予測されている⁵⁾。CDM を植林だけではかなえそうにないが、どうだろうか。

なお、これまでの海外植林は、植栽費用が外部資金で可能であったことから、政府や NGO によるいわゆる熱帯林再生プロジェクトが盛んであった。しかし、植栽後の管理（下草刈りや火災予防）がほとんど行われないことから、植栽後に焼失することが多い。いわゆる plant & burn の繰り返しだった (Fig. 4)。CDM はこうした管理がなければ成り立たないことが、熱帯林再生の 1 つの方策となることが期待される。

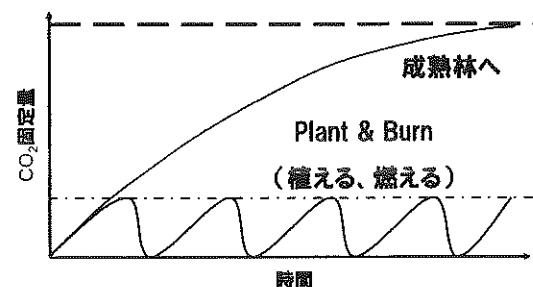


Fig. 4. Relationship between forest management and CO₂ sequestration

引用文献

- 1) K. Kamo, The tropical Forestry 19, 26-34, (1990), (in Japanese)
- 2) K. Ishizuka, Silvicultural characteristics of topical tree species Vol. 1, JIFPRO, 200-208 (1996), (in Japanese)
- 3) J.J.P. Slaats, W.M. van der Heiden, C.M. Stockmann, M. Wessel, and B.H. Janssen. Netherland Journal of Agricultural Science, 44, 179-192, (1996)
- 4) N. Nykvist. Journal of Tropical Ecology 12, 307-312. (1996)
- 5) Pamphlet, JOPP, (2001), (in Japanese)

Table 1. Carbon sequestration and baseline in man-made forests

| 樹種 | 調査地 | 立木密度 (本/ha) | 林齡 | 炭素固定量(tC/ha) 年平均固定量(tC/ha/yr) | | | | 幹材積 (m ³ /ha) | ベースライン (tC/ha/yr) | |
|--------------------------------------|-----|----------------|-------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------|----------------------|---------|
| | | | | 幹 | 樹皮 | 枝 | 葉 | | | |
| <i>Eucalyptus globulus</i> | 1 | 5 | 1,225 | 55.3 (11.06) | 9.3 (1.86) | 8.5 (1.70) | 8.5 (1.69) | 81.5 (16.30) | 12.2 (2.44) | 246.2 |
| <i>E. globulus</i> | 1 | 8 | 1,225 | 93.5 (11.69) | 13.5 (1.69) | 11.4 (1.43) | 10.2 (1.28) | 128.5 (16.06) | 18.5 (2.31) | 408.9 |
| <i>E. globulus</i> | 2 | 5 | 1,467 | 29.1 (5.82) | 3.8 (0.77) | 6.1 (1.22) | 5.0 (1.00) | 43.0 (8.60) | 7.3 (1.45) | 144.5 |
| <i>E. globulus</i> | 2 | 7 | 1,840 | 52.0 (7.43) | 6.6 (0.94) | 8.1 (1.16) | 7.2 (1.03) | 74.0 (10.57) | 12.5 (1.79) | 234.7 |
| <i>E. grandis</i> | 3 | 5 | 1,135 | 30.8 (6.16) | 4.1 (0.82) | 2.9 (0.58) | 1.6 (0.32) | 39.4 (7.88) | 8.9 (1.78) | 198.3 |
| <i>E. grandis</i> | 3 | 8 | 1,333 | 53.7 (6.71) | 6.4 (0.80) | 4.7 (0.58) | 2.2 (0.27) | 66.9 (8.36) | 8.9 (1.11) | 338.2 |
| <i>E. niiensis</i> | 2 | 7 | 1,383 | 41.6 (5.94) | 5.2 (0.75) | 6.7 (0.95) | 7.6 (1.08) | 61.1 (8.73) | 10.0 (1.43) | 223.9 |
| <i>E. niiensis</i> | 2 | 8 | 1,517 | 45.9 (5.74) | 5.8 (0.73) | 7.3 (0.91) | 8.4 (1.05) | 67.5 (8.44) | 11.1 (1.39) | 247.8 |
| <i>E. niiensis</i> | 2 | 11 | 1,048 | 68.5 (6.23) | 7.7 (0.70) | 10.6 (0.96) | 10.8 (0.98) | 97.6 (8.87) | 15.5 (1.41) | 345.1 |
| <i>E. camaldulensis</i> | 4 | 6 | 1,089 | 20.1 (3.35) | 4.7 (0.78) | 2.0 (0.33) | 0.9 (0.14) | 30.5 (5.08) | 75.1 | |
| <i>Acacia mangium</i> | 4 | 6 | 1,289 | 46.3 (7.72) | 7.8 (1.29) | 4.9 (0.82) | 1.7 (0.28) | 60.6 (10.10) | 229.0 | |
| <i>A. mangium</i> | 5 | 6 | 1,369 | 57.3 (9.55) | 9.2 (1.53) | 16.4 (2.73) | 3.2 (0.54) | 86.1 (14.35) | 13.2 (2.20) | 287.4 |
| <i>A. mangium</i> | 6 | 7 | 506 | 42.3 (6.04) | 4.0 (0.57) | 6.1 (0.87) | 2.3 (0.33) | 54.6 (7.80) | 221.9 | |
| <i>A. auriciformis</i> | 4 | 6 | 1,500 | 33.9 (5.65) | 5.1 (0.84) | 6.3 (1.05) | 2.7 (0.44) | 47.9 (7.98) | 171.4 | |
| <i>Cassia siamea</i> | 7 | 3 | 935 | 12.4 (4.13) | 1.7 (0.55) | 9.8 (3.25) | 2.1 (0.70) | 25.8 (8.60) | 37.3 | 2.6-3.2 |
| <i>C. siamea</i> | 7 | 5 | 988 | 28.2 (5.64) | 3.4 (0.68) | 31.0 (6.20) | 5.0 (1.00) | 67.6 (13.52) | 22.0 (4.40) | 44.1 |
| <i>Azadirachta indica</i> | 7 | 3 | 1,111 | 11.3 (3.77) | 2.1 (0.68) | 7.2 (2.38) | 2.3 (0.77) | 22.8 (7.58) | 44.4 | 1.2-1.6 |
| <i>A. indica</i> | 7 | 5 | 1,605 | 43.0 (8.60) | 7.1 (1.42) | 35.1 (7.02) | 8.3 (1.66) | 93.4 (18.68) | 23.6 (4.72) | 44.4 |
| <i>Dalbergia itifolia</i> | 7 | 3 | 1,025 | 7.3 (2.43) | 2.1 (0.68) | 7.8 (2.60) | 0.5 (0.17) | 17.7 (5.88) | 26.4 | 2.6-3.2 |
| <i>D. itifolia</i> | 7 | 5 | 3,580 | 23.1 (4.62) | 6.2 (1.24) | 31.2 (6.24) | 2.0 (0.40) | 62.5 (12.50) | 14.3 (2.86) | 42.6 |
| <i>Swietenia macrophylla</i> | 5 | 20 | 1,117 | 81.5 (4.08) | 12.0 (0.60) | 31.7 (1.59) | 4.1 (0.20) | 129.3 (6.47) | 36.6 (1.83) | 437.4 |
| <i>S. macrophylla</i> | 9 | 16 | 544 | 35.9 (2.24) | 4.3 (0.27) | 8.5 (0.53) | 1.7 (0.10) | 50.3 (3.14) | 19.2 (1.20) | 151.6 |
| <i>Peronema canescens</i> | 5 | 10 | 446 | 7.5 (0.75) | 1.5 (0.15) | 4.4 (0.44) | 0.9 (0.09) | 14.3 (1.43) | 3.0 (0.30) | 47.8 |
| <i>Tectona grandis</i> | 10 | 17 | 844 | 20.8 (1.22) | 4.7 (0.27) | 8.0 (0.47) | 2.2 (0.13) | 35.6 (2.09) | 9.1 (0.54) | 86.7 |
| <i>T. grandis</i> | 10 | 22 | 544 | 25.7 (1.17) | 5.0 (0.23) | 8.5 (0.39) | 2.0 (0.09) | 41.2 (1.87) | 8.2 (0.37) | 139.6 |
| <i>Pinus merkusii</i> | 9 | 14 | 600 | 69.0 (4.93) | 10.3 (0.73) | 29.8 (2.13) | 4.6 (0.33) | 113.6 (8.11) | 15.3 (1.09) | 277.5 |
| (secondary forests) (alang-alang) | 8 | | | | | | | | 2.9-5.7 | |
| | | 8 | | | | | | | 0.6-1.3 | |

* 1; Manjimup, West, Australia, 2; Canente, Chili, 3; Melmoth, South Africa, 4; Sonbe, Viet Nam, 5; Benakat, South Sumatra, Indonesia, 6; Madang, PNG, 7; Lombok Island, Indonesia, 8; Samarinda, East Kalimantan, Indonesia, 9; East Java, Indonesia, and 10; Lampang, North Thailand.

JFE サーモセレクトプロセスによる廃棄物処理¹

丸島 弘也²

Wastes Treatment by JFE-Thermoselect process

Hironari MARUSHIMA

President of Japan Recycling Corporation

The JFE-Thermoselect process is a completely new solid wastes treatment process which achieves pollution-free recycling of waste by gasification and reforming technology. Fuel gas can be collected from the waste, and by-products are prepared in the resources.

Japan Recycling Corporation has succeeded to the wastes recycling business using the transferred facilities constructed by Kawasaki-Steel Corporation (Now JFE-Group) as the first plant in Japan.

This report is described the outline of this wastes treatment technology.

1. はじめに

循環型社会をめざして「循環型社会形成推進基本法」を始め、種々のリサイクル法及びグリーン購入法などのリサイクル関係法が整備されてきている。これらの法律は、廃棄物の発生抑制、再使用、再生利用、熱回収を促すとともに不法投棄を防止することを目的としている。排出削減、材料リサイクルは重要なことではあるが、材料リサイクルが困難な廃棄物が残ることもあるため、これらの適正な処理方法も大きな課題となっている。

JFE サーモセレクト方式³は、廃棄物をガス化し得られたガスを改質して清浄な可燃性ガスを回収する「ガス化改質方式」²のガス化溶融技術であり、環境への影響を極限まで削減すると同時にケミカルリサイクル等をしようとするものである。

川崎製鉄（現在、JFE グループ）は、1997 年にスイス・サーモセレクト社より技術導入し、NEDO（新エネルギー産業技術総合開発機構）殿の支援を得て 1998 年より、現在の JFE スチール（株）、東日本製鉄所・千葉地区構内に処理能力 150 t / 日・炉×2 系列からなる設備を建設した。1999 年度には千葉県・千葉市との共同研究として、この設備を用いて 93 日連続および延べ 130 日以上の一般廃棄物処理実証運転を終了した^{3,4}。ガス化改質溶融設備の実機規模での一般廃棄物処理としては日本で初めての実証であり、（社）全国都市清掃会議



Photo 1 Chiba Plant

より、技術検証・確認概要書の交付を受けた⁵。2000 年度からは産業廃棄物を受託処理して燃料ガスを製造し、製鉄所の発電燃料などに利用する廃棄物燃料製造事業を開始している（新エネルギー利用の促進に関する特別措置法第 8 条第 1 項の規定に基づく大臣認定を取得済み）。また、2000 年度・新エネ大賞をガス化溶融設備として初めて受賞した。当施設は 2001 年 1 月に処理事業会社であるジャパン・リサイクル（株）に移管され、廃棄物再資源化事業も継承して現在に至っている。

本報では、プロセスの概要を紹介するとともに、本施設での一般廃棄物の処理の実証結果、産業廃棄物からの燃料ガス製造事業の状況について述べる。

2. 技術の概要

2.1 概略フロー

「JFE サーモセレクト方式」の処理フローを Fig.1

1.平成 16 年 11 月 11 日 本会第 113 回例会において発表

2.ジャパン・リサイクル株式会社 代表取締役 社長

平成 16 年 8 月 9 日受理

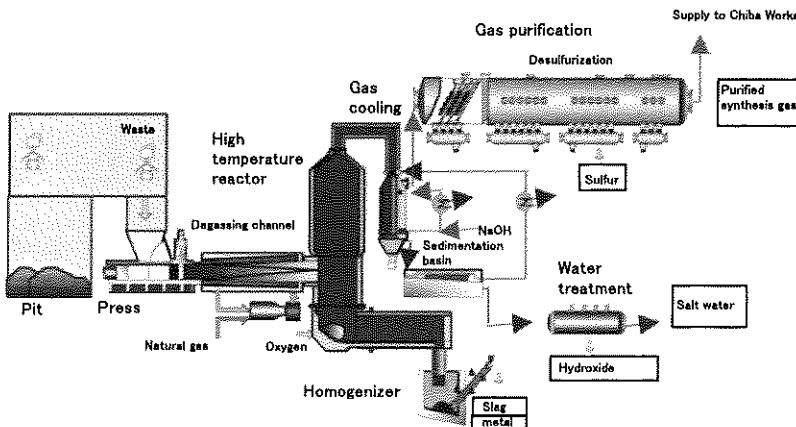


Fig.1 Process flow of Japan Recycling Corporation

に示す。受け入れた廃棄物を圧縮し、脱ガスチャンネルで間接加熱により乾燥・熱分解処理する。熱分解物は高温反応炉に装入され、酸素と熱分解炭素との反応により高温で溶融される。生成したガスはガス改質・急冷・ガス精製工程を経て、清浄な燃料ガスとして回収される。

2.2 プロセスの特徴

JFE サーモセレクト方式のプロセスの特徴を要約すると以下のとおりである。

(1) ダイオキシン・飛灰を発生させない

発生したガスを約 1200°C、2s 以上保持した後に約 70°Cまで無酸素の状態で急冷することでダイオキシン類の発生そのものを極限まで抑制してガスを燃料として回収する。

(2) 廃棄物の完全な再資源化

廃棄物は「精製合成ガス」「水碎スラグ」「メタル」「金属水酸化物」「硫黄」「混合塩」などに変換され、資源としての再利用が可能であり、埋立処分量ゼロも可能である。

(3) ガス改質によるクリーンなガスの回収

回収された合成ガスは水素と一酸化炭素が主成分であり、発電用の燃料として利用できるだけでなく、化学原料として用いることも可能である。発電用燃料として使用する場合、「ガスエンジン発電」、「燃料電池発電」、「ガス焚きボイラ発電」、「ガスタービン・コンバインド発電」等の中から設備規模や立地条件に適合した最適な発電方式が選択できる。

(4) エコノミー

廃棄物の持つエネルギーで溶融処理を行うため、また、ダイオキシン類や重金属を多量に含む飛灰の処理を行わなくてよいため、従来の焼却+灰溶融方式に比べてトータルコストの削減も可能となる。埋立処分ゼロとすることでできれば、埋立処分地の建設費用、管理維持費が削減される。

3. 千葉プラントの処理実績

3.1 一般廃棄物処理の実証運転

実証試験では千葉市的一般廃棄物を約 15000 t を処理した。可燃ごみの特性を Table 1 に示す。Table 2 に一般廃棄物処理において得られた精製合成ガスの性状例を示す。燃料ガス中ダイオキシン類濃度は、0.00039 ng·TEQ/m³N (0.00009 ng·TEQ/m³N、O₂:12%換算値^④) であり、厚生省基準 0.1 ng·TEQ/m³N の 1/1000 未満であった。

Table 1 Characteristics of municipal solid waste (MSW)

| 3 components | Average |
|-----------------------------------|---------|
| Moisture content (%) | 47.7 |
| Ash content (%) | 6.7 |
| Volatile matter (%) | 45.6 |
| Measured lower heat value (MJ/kg) | 8.5 |

Table 2 Characteristics of synthesis gas

| Component | Concentration |
|-------------------------------|--------------------------|
| H ₂ | (%) |
| CO | (%) |
| CO ₂ | (%) |
| N ₂ | (%) |
| Dioxins | (ng·TEQ/m ³) |
| Dioxins (O ₂ :12%) | (ng·TEQ/m ³) |

Table 3 Total dioxins emitted at the Chiba Plant (MSW)

| By-products | Dioxins contents | Recovered quantities | Dioxins output ($\mu\text{g-TEQ/t-waste}$) |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------|--|
| Synthesis gas | 0.000 39 ng-TEQ/m ³ N | 722 m ³ /t-waste | 0.000 28 |
| Slag | 0.000 7 ng-TEQ/kg ^{dry} | 65 kg/t-waste | 0.000 04 |
| Sulfur | 0.35 ng-TEQ/kg ^{dry} | 0.52 kg/t-waste | 0.000 18 |
| Metal hydroxide | 0.29 ng-TEQ/kg ^{dry} | 0.63 kg/t-waste | 0.000 18 |
| Recovered water | 0.000 01 ng-TEQ/l | 680 l/t-waste | 0.000 01 |
| Total dioxins emitted | | | 0.000 69 |

Table 4 Characteristics of industrial waste

| | LHV MJ/kg | 3 Components | | | Cl % - wet | S % - wet |
|---------|--------------|--------------------------|------------------|----------------------|---------------|--------------|
| | | Moisture content % | Ash content % | Volatile matter % | | |
| A | 16.1 | 22.2 | 15.4 | 61.9 | 1.29 | 0.97 |
| B | 5.5 | 26.8 | 42.7 | 30.5 | 1.11 | 1.66 |
| C | 18.2 | 46.3 | 2.0 | 51.7 | 0.15 | 0.17 |
| D | 38.3 | 1.3 | 1.8 | 96.9 | 0.01 | - |
| Average | 13.7 | 44.4 | 9.8 | 45.8 | 1.15 | 0.64 |
| MSW*) | 8.5 | 47.7 | 6.7 | 45.6 | 0.19 | 0.04 |

*) Demonstration

スラグの品質は「一般廃棄物の溶融固化物の再生利用に関する指針」の溶出基準を満足している。千葉市の可燃ごみの実証運転においては、メタルは鉄が主成分であるが銅の平均割合が 17.5%と高濃度のため銅製錬の原料として、硫黄は硫酸原料として、金属水酸化物は亜鉛を含有しているため亜鉛製錬の原料として利用した。ダイオキシン類の総排出量は将来の目標値のごみ 1 t当たり 5 $\mu\text{g-TEQ}$ よりもはるかに低い値の 0.000 69 $\mu\text{g-TEQ}$ の結果を得ている (Table 3 参照)。現在、投入廃棄物に含まれるダイオキシン類は 10 $\mu\text{g-TEQ/t-gomi}$ 程度と言われており、本プロセスはダイオキシン類を分解する性能を持つことが証明された。

3.2 廃棄物燃料製造事業

2000 年 4 月より産業廃棄物の受託処理を開始し、2001 年 4 月からは容器包装リサイクル法でのプラスチック再商品化事業（ガス化認定）にも参入し、2003 年 3 月までに累計約 17 万 t 以上の廃棄物を受け入れた。

主として建設廃材を処理しており、産業廃棄物の種類は廃プラスチック、汚泥、木くず、紙くず等である。廃棄物受入量および種類を Fig. 2 に示す。ここで分類（マニフェスト上）されている廃プラスチック類には、他の種類のものもかなり混合しているものもある。

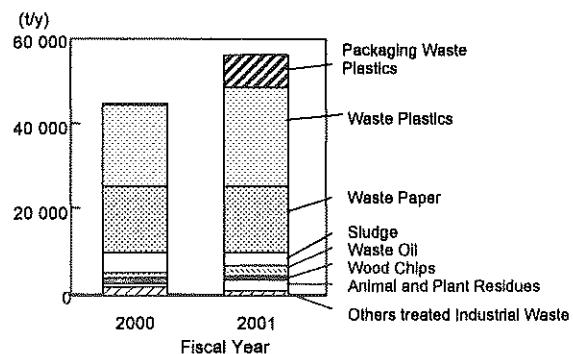


Fig. 2 Composition of Waste

受入廃棄物の分析例を Table 4 に示す。廃棄物 A～D は、受入廃棄物のロット毎の分析例であり、廃棄物 D は容器包装プラスチック例である。一般廃棄物に比較して、ロット毎の発熱量、灰分等の変動が大きいため、廃棄物の混合管理によるごみ質の安定化がより重要になっている。プラントでは廃棄物の受入の調整、ストックヤードの確保、ピットでの混合に注意を払って操業している。

Table 6 Total dioxins emitted at the chiba Plant(Industrial waste)

| By-products | Dioxins contents | Recovered quantities | Dioxins output ($\mu\text{g}\cdot\text{TEQ}/\text{t}\cdot\text{waste}$) |
|-----------------------|----------------------------------|------------------------------|---|
| Synthesis gas | 0.000 30 ng·TEQ/m ³ N | 826 m ³ N/t·waste | 0.000 248 |
| Slag | 0.000 49 ng·TEQ/kg·dry | 109 kg/t·waste | 0.000 053 |
| Metal | 0.000 13 ng·TEQ/kg·dry | 24.1 kg/t·waste | 0.000 003 |
| Sulfur | 0.002 2 ng·TEQ/kg·dry | 2.23 kg/t·waste | 0.000 005 |
| Metal hydroxide | 0.000 68 ng·TEQ/kg·dry | 2.29 kg/t·waste | 0.000 002 |
| Recovered water | 0.000 06 ng·TEQ/l | 899 l/t·waste | 0.000 000 |
| Total dioxins emitted | | | 0.000 31 |

混合後のピット内廃棄物の平均組成は、低位発熱量13.7 MJ/kg、灰分9.8%、塩素1.15%、硫黄0.64%(ごみ基準)⁹であり、一般廃棄物（実証試験時の千葉市一般廃棄物）に比較して、低位発熱量が大きく、灰分、塩素、硫黄の含有量が多くなっている。また、金属水酸化物回収量が多いことから、廃棄物中の重金属についても多くなっていることがわかる(Table 6 参照)。

Table 5 に産業廃棄物の処理からの精製合成ガス中の性状例を示す。Table 6 にダイオキシン類の分配と総量を示す。ダイオキシン類の総排出量は 0.00030 $\mu\text{g}\cdot\text{TEQ}/\text{t}\cdot\text{廃棄物}$ であり、一般廃棄物の実証試験とほぼ同程度のレベルである。

スラグの品質は溶出基準を満足しており、オンラインにて磨碎・磁選処理を実施し、スラグの品質管理に努めている。用途別に再利用業者との品質確認試験を終了し、インターロッキングブロックの細骨材などに利用されている⁹。

3.3 精製合成ガスの利用状況

JFEスチール（株）、東日本製鉄所・千葉地区構内では 1987 年より製鉄所内で発生する副生ガス（高炉ガス・コークス炉ガスなどで、低位発熱量は約 4.6 MJ/m³N）

Table 5 Characteristics of synthetic gas

| Component | Concentration |
|-----------------|---------------------------|
| H ₂ | (%) 32.4 |
| CO | (%) 43.1 |
| CO ₂ | (%) 18.8 |
| LHV | (MJ/m ³ N) 8.9 |

を用いたガスタービンコンバインド発電¹⁰を実施している。そこで、精製合成ガスを製鉄所に送り、ガスタービンコンバインド発電用の燃料の一部として利用している。Fig.3 に千葉プラントにおける精製合成ガスの利用概要を示す。

製鉄所などの立地の場合、精製合成ガスの製鉄所での利用が可能である。しかし、一般的な立地の場合では、廃棄物処理からの精製合成ガスを利用した比較的規模の小さい高効率な発電が必要となる。処理規模が小さい場合の発電方式として小規模でも発電効率の高いガスエンジン発電や燃料電池が考えられる。

千葉プラント側に Table 7 (外観を Photo 2 に示す) に示したような 1.5 MW ガスエンジン発電を設置し、製鉄所に販売する燃料ガスの一部を使用してガスエンジン

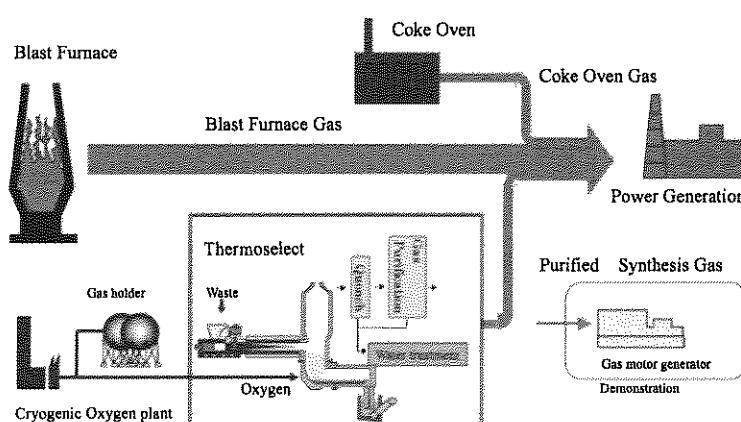


Fig.3 Energy flow at Chiba District of East Japan Works

Table 7 Specification og gas motor generator

| | |
|-------------------|------------------|
| type | Lean-Burn Engine |
| Electrical output | 1507 kW |
| Cylinders | 20 |
| Bore/Stroke | 190/220 mm |
| Rotation | 1500 rpm |
| Maker | JENBACHER |

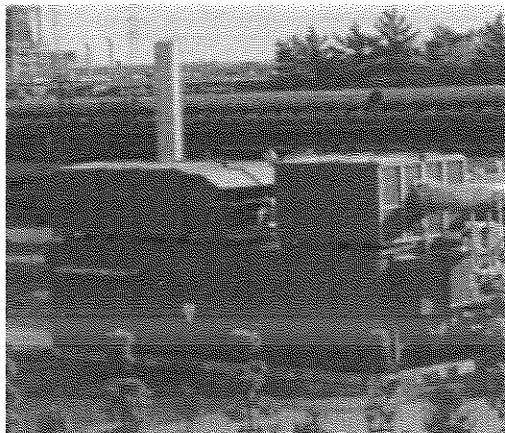


Photo 2 Gas Motor Generator

発電のデモンストレーション運転を実施した。このガスエンジン発電システムは燃料ガスの発熱量の変動に対応し、空気比を変更し、外部信号に基づき発電量一定制御できるシステムを導入している。廃棄物から回収される燃料ガスの発熱変動があるにも係わらず一定発電運転が可能であった。ガスエンジン発電におけるエネルギーバランスを Fig.4 に示す。ガスエンジン発電機単体での発電効率は定格で約 37% あり、総合効率は 72% であった。Fig.5 に部分負荷率に対する発電効率を示す。100% 負荷での効率 37% に対し、50% 負荷での効率は約 33% であり、定格(100%)負荷時に比較して、4% の低下にとどまった。

Table 8 にガスエンジン排ガス中の O₂:12%換算の有害物質の測定値例を示す。ガスエンジンの排ガスのダイオキシン類も低いことが確認された。また、脱硝無しでも排ガス中の窒素酸化物が低く抑えられることが確認されている¹⁰⁾。

現在、50~60% の高効率の燃料電池の開発されてきており、さらに低価格化されれば、将来、廃棄物発電においても実用化されるものと期待している。

Table 8 Emission of gas-engine

| | | |
|------|-------------------------|-------------|
| DXNs | ng·TEQ/m ³ N | 0.000 007 2 |
| Dust | mg/m ³ N | 0.2 |
| NOx | ppm | 14 |
| HCl | mg/m ³ N | < 5 |

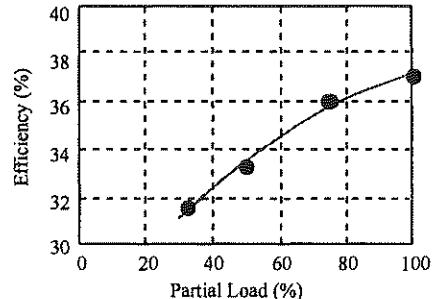


Fig.5 Electrical efficiency in partical load

4. おわりに

本方式の技術は、効率の良いガスエネルギー回収手段としてだけではなく、最終処分場に依存しない循環型社会構築において重要な役割を果たすことができると考えている。当社は、その一翼を担うべく今後とも設備操業面での努力を重ねていく所存である。

References

- 1) F. Miyoshi: Jurnal of Resources and Environment, 34, 14, pp.100-101 (1998)
- 2) F. Miyoshi: Plastic Age, extra number, pp.128-132 (2001)
- 3) T. Iwabuchi: "Heisei 12 Nendo Gomishokyaku Yonetsuyukoriyu Sokushin." Shichosontou Renrakukyogikai, pp.82-94 (2000),
- 4) F. Miyoshi: The Aromatics, 52, 7, pp.226-231 (2000)
- 5) T. Matsuzoe et al.: Chikyukankyou, 31, 9, pp.100-101 (2000)
- 6) Ministry of Health and Welfare: Daiokishinrui no nodo no Sanshutuhoho, Koseisho-kokuji, No.7 (2000)
- 7) S. Sakai: *Gomi to Kagakubusshitsu*, Iwanami Shinsho (Tokyo), pp.107 (1998)
- 8) K. Sugiura et al.: The 13th Annual Conf. Of The Japan Society of Waste Management Experts, pp.793-795 (2002)
- 9) T. Yoden: Shinseisaku, pp.328-329 (2002)
- 10) S. Amano et al.: Kawasaki Steel Giho, 20, 3, pp.216-222 (1988)
- 11) J. Ozaki: High-Efficiency Waste Power Generation Technology, 2nd, pp.91-94 (2002)