環境資源工学 52 : 65–70 (2005)

特 別
講 演

住友金属改質型ガス化溶融炉の開発と実機成果

石田 博章

Innovation of the Pyrolysis-Gasification and Reforming System by Sumitomo Metals.

Hiroaki ISHIDA
Sumitomo Metals Industries Ltd.

Sumitomo Metals has been developing new pyrolysis-gasification and reforming system for solid waste which has individual conceptions, and to which long-term iron and steel making technologies are practically applied.
The system has effective characteristics that none of dioxins is emitted, none of coke is used as supplementary fuel, and high-quality molten slag and high caloric synthesis gas are produced.
Three commercial plants are under operation smoothly, Tosu-Miyaki plant is for municipal solid waste treatment, and Kyouei and kashima plant for industrial waste treatment.

1．緒言

従来から日本では廃棄物の衛生的処理と減容化のため、廃棄物の多くは焼却処理されてきた。しかしながら特にここ数年であるが、焼却灰の最終処分地不足および焼却に伴うダイオキシン汚染問題はにわかにクローズアップされ、国および地方自治体は早急な実効有る施策を迫られている。また地球温暖化の観点から、廃棄物が有するエネルギーをサーマルリサイクルする資源循環型社会の構築が必要不可欠の時代となった。直近では自動車リサイクル法が施行されたばかりである。

このような時代のニーズから住友金属は、焼却灰およびダイオキシン問題の解決、ならびに高効率の熱利用を目的とした次世代の廃棄物焼却炉として、当社保有の製銑・製鋼の設備および操業技術を活かし、従来に無い新しい独自のコンセプトを持った廃棄物ガス化溶融システム[1)-3)]を開発した。

住友金属は平成８年から廃棄物のガス化溶融に関する研究を開始し、平成12年12月に（社）全国都市清掃会議から「技術検証・確認」の交付を受けた。その後新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構からの委託研究：高効率廃棄物発電技術開発によるガスエンジンの開発[4)]、さらにＡＳＲ(自動車解体残渣)100%処理を含む各種産業廃棄物への拡大を図った。その中で難処理廃棄物とされる臭素系廃プラ類[5)]および汚染土壌等[3)]の溶融無害化試験を成功裏に完了させた。

平成14年２月に当社１号機となる一般廃棄物処理用ガス化溶融炉を鳥栖・三養基西部環境施設組合殿から受注した。

その後共英リサイクル㈱殿向けおよび当社鹿島製鉄所に設立した㈱住金リサイクル殿向けの産業廃棄物処理専用のガス化溶融炉を受注した。以上３つのガス化溶融施設は順調に商用運転を継続し現在に至っている。本報告では当社ガス化溶融システムの特徴と開発成果を紹介するとともに、商用運転中の３施設の概要について述べる。

2．ガス化溶融炉開発への取り組み

2－1 基本コンセプト

現在、国内外で稼動しているガス化溶融炉は大別して、シャフト炉（竪型炉）方式と呼ばれる１プロセスで溶融ガス化を完了するタイプと、熱分解炉（流動床あるいはロータリーキルン）と旋回溶融炉を組み合わせて２プロセスで構成されるタイプの２種類がある。当社が開発したガス化溶融炉は１プロセス型に属するが、他社方式と異なり高炉技術と転炉技術双方の特長を活かしたシャフト炉方式酸素吹き込み型ガス化溶融炉であり、かつシャフト炉内で積極的にガス改質するところに特徴がある。

当社の一般廃棄物処理向けの改質型ガス化溶融システムはFig1の基本コンセプトをベースに、Fig2に示す基本フローで構成されている。先ず前処理工程では廃棄物が粗破砕された後、本システムで回収された副生ガス(燃料ガス)を使って適度な水分まで乾燥処理される。さらに選別機によって鉄等の有価金属が回収されるので、溶融スラグ中の鉄分が少ない良質のスラグを製造できる。

酸素を吹き込む上吹ランスを装備したシャフト型のガス化溶融炉は、Fig3のように炉下側半分に廃棄物の充填層が形成され、その上方から熱分解帯およびその下方に燃焼・溶融帯、さらに充填層上部にはガス改質のためのフリーボードという領域に分けられている。フリーボードは約1450Kという高温に保持されているので、ダイオキシン類およびその前駆体となる有機物は完全に分解されている。

1. 平成17年6月2日本会第114回例会にて発表
2. 住友金属工業株式会社
平成17年2月28日受理

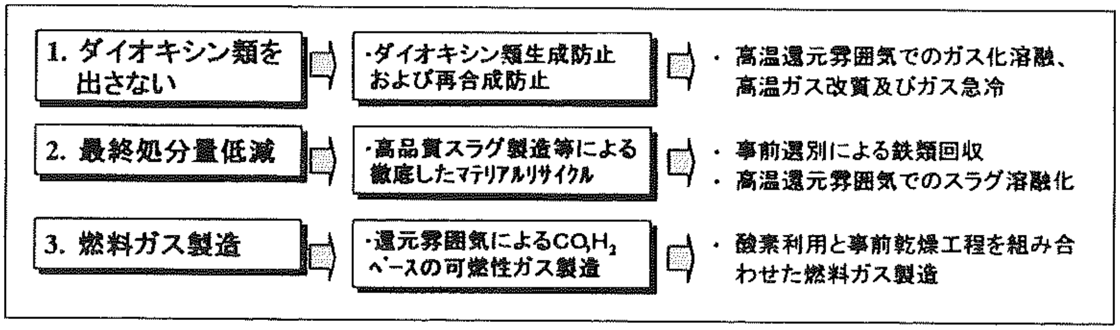


Fig. 1 Conception and characteristics of the system

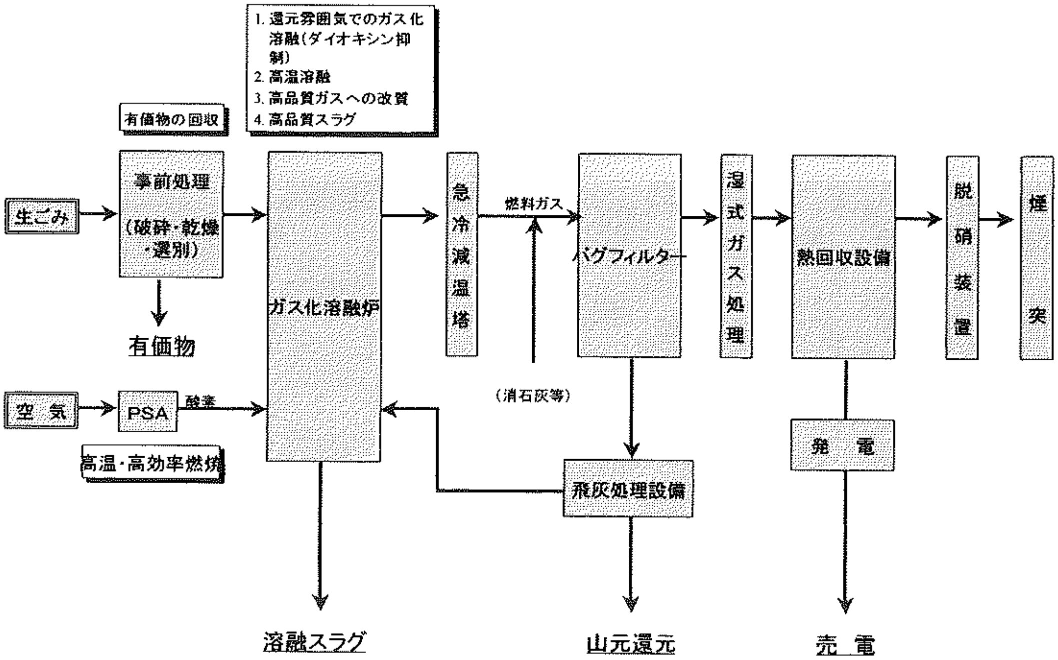


Fig. 2 Fundamental process flow of the system

溶融炉で部分燃焼された生成ガスは減温塔を介して約450Kまで急冷されるので、ダイオキシン類の再合成が抑制されてガス中にもダスト中にもダイオキシン類を含まないようにできる。したがって全プロセスにわたって系外にダイオキシン類を排出しないようにできる。

ここでダイオキシン類の再合成抑制のために生成ガスの持っている顕熱（全入熱の約15%）を捨てることになるが、生成ガスの潜熱（全入熱の約75%）を後段の熱回収設備で利用することで高効率のエネルギー回収が可能となる。生成ガスの潜熱、すなわちガスが持つカロリー（約８MJ/m3N)を高めるために、空気ではなく酸素を使用している。酸素は濃度90%程度の低純度で充分であり、汎用の圧力スイング式吸着方式（ＰＳＡ）酸素製造装置で作られる。

ろ過式集じん器で徐塵されたガスはＣＯガスとH2ガスを多く含有するため、硫黄の多くはH2Ｓガスの形で存在している。それゆえ徐塵後にも微量に存在するＨＣｌガスの除去を兼ねて湿式の脱硫処理を施す。その後のガスはクリーンな可燃性ガスであるため、ガス焚きボイラーあるいは高効率発電が可能なガスエンジン・ガスタービン等に利用可能である。

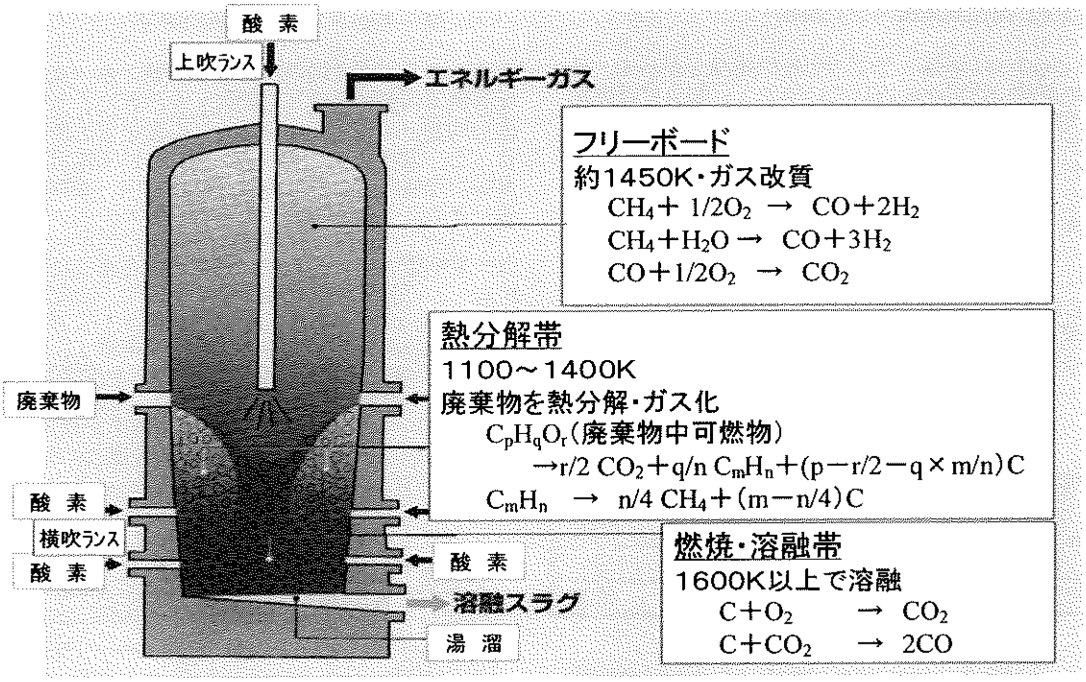


Fig. 3　Concept of inner pyrolysis-gasification and reforming furnace

２－２　取り組みの先進性

高濃度酸素を用いた改質型高温ガス化溶融システムを国産技術により国内で初めて開発した。

平成10年５月から20ｔ/日規模の実証炉を立ち上げて、前述の３つの基本コンセプト：
①ダイオキシン類低減
②高品質溶融スラグ製造
③高カロリーガス製造
の基本機能を確認するとともに、商品としてのさらなるレベルアップを図るためにガスエンジンの開発、また処理対象範囲の拡大のためにＡＳＲ100%処理を含む各種産廃、特に難処理廃棄物とされる廃プラや土壌等の無害化技術を開発した。

（1）ダイオキシン類低減

本システムを用いた高温熱分解・改質によるダイオキシン類の完全分解と、それに引き続くガス急冷によるダイオキシン類の再合成防止により、ダイオキシン類の発生は徹底的に抑制される。

Table1に移行先別のダイオキシン類濃度および系全体からの総排出量を示す。これより排ガス中のダイオキシン類濃度は基準値(=0.1ng-TEQ/m3N)を大幅に下回り、新たなダイオキシン類の無害化装置は不要である。また飛灰中のダイオキシン類濃度も非常に少ないため系全体からの総排出量はごみトン当たり0.17μg-TEQであり、新ガイドラインで示された4.25μg-TEQを充分に下回る結果であった。

Table1　Emission of total dioxins

		Dioxins contents	Quantities (*/t-waste)	Dioxins emission (μg/t-waste)
Dryer	Exhaust gas	0.00051ng-TEQ/m3N	2,680	0.0015
Pyrolysis-Furnace	Slag	0.00016ng-TEQ/g	86.6	0.014
	Fly ash	0.0088ng-TEQ/g	17.1	0.15
	Exhaust gas	0.0000023ng-TEQ/m3N	4,730	0.000011
			Total	0.17

（2）高品質溶融スラグ製造

Table2に溶融スラグの代表的な成分を示す。鉄が事前に選別除去されていること、および溶融炉下部を高温の還元雰囲気に保持しているので、スラグ中の酸化鉄が少なくかつPb, Cd, HgおよびAs等の重金属も非常に少ない高品質のスラグであった。またTable3に示すように、土壌環境基準（環境庁告示平成３年第46号）に伴う溶出試験においても基準値を充分に下回る結果であった。

上記の結果を受けて、本スラグがコンクリート骨材および路盤材等の用途に利用できることを確認した。特に路盤材への利用においては下層路盤のみならず上層路盤にも適用できた。

Table2 Typical composition of slag (wt%)

CaO	SiO2	Al2O3	MgO	FeO	T-Cl
38.4	31.5	18.5	2.9	1.4	0.006
Pb	Cd	T-Hg	Cr	As	Se
0.0025	0.0003	<0.0001	0.012	0.0002	<0.05

Table3 Leaching test of slag (mg/l)

	Result	Regulation
Pb	<0.01	<0.01
Cd	<0.001	<0.01
T-Hg	<0.0005	<0.0005
Cr^{+6}	<0.04	<0.05
As	<0.002	<0.01
Se	<0.002	<0.01

（3）高カロリーガス製造

事前に乾燥処理された廃棄物と90%以上の高濃度酸素を使用することで、廃棄物の性状変化に柔軟に対応でき、また溶融炉内で発生するガス流量を従来型焼却炉の約1/5まで低減できた。さらに炉内を積極的に還元性雰囲気に制御しているので、Table4に示すようにカロリーの高い可燃性ガスを製造できた。100t/日規模の実機ならば、その熱量は８MJ/m3Nを超えると見積もられた。

Table4 Typical composition of synthesis gas (dry%)

CO	CO2	H2	N2
33.2	25.5	23.1	18.2
LHV(MJ/m3N)			
6.7			

（4）ガスエンジン発電技術の開発

新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構より「高効率廃棄物ガス変換発電技術開発」を受託し、当社は低発熱量ガス用高効率ｶﾞｽｴﾝｼﾞﾝ発電技術の開発[4)]を行った。本技術はｽｹｰﾙﾒﾘｯﾄが出にくい小規模の廃棄物処理施設においても効果的にｴﾈﾙｷﾞｰ回収が実現できることを目的としたものである。

ｶﾞｽｴﾝｼﾞﾝはTable5に示すように、ｴﾝｼﾞﾝにとっては低発熱量のガスに柔軟に対応できるように予燃焼室ﾊﾟｲﾛｯﾄ油着火型希薄燃焼ｶﾞｽｴﾝｼﾞﾝ（新潟原動機製：Photo1）である。開発の成果としてガス熱量が7.5MJ/m3Nﾍﾞｰｽで定格650kWeの発電と、ｶﾞｽｴﾝｼﾞﾝ単体の発電効率が37%となることを確認した。実機(150t/日規模)を想定した場合、Fig4に示すように蒸気ﾀｰﾋﾞﾝ発電に比べて２倍の効率を期待できる。なおｶﾞｽｴﾝｼﾞﾝ出口のﾀﾞｲｵｷｼﾝ類濃度は0.00092～0.0000033ng-TEQ/m3Nと非常に低いレベルであった。

Table5 Specification of gas motor generator

Type	Lean-burn engine
Electric power	650kW
Cylinders	6
Rotation	1000rpm

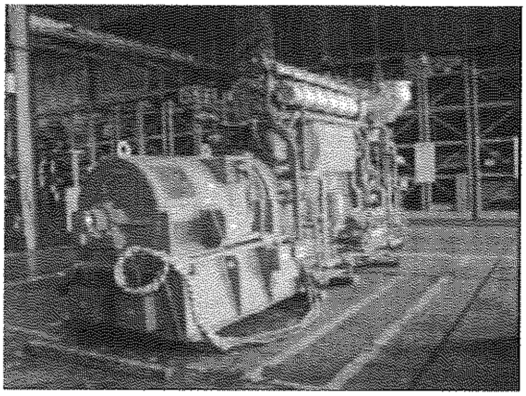


Photo1 Gas motor generator

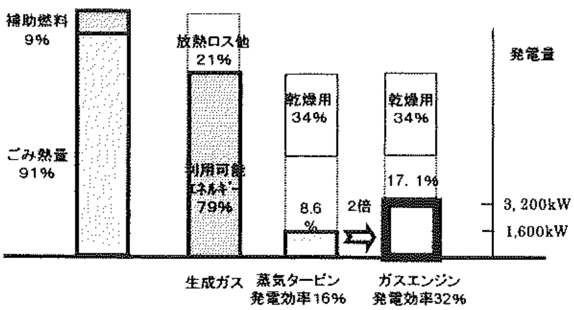


Fig4 Heat efficiency of gas motor generator

（5）ASR100%処理を含む各種産廃への適用拡大

これからの資源循環型社会構築を目的に、家電リサイクル法、建設リサイクル法および自動車リサイクル法等の個別物品の特性に応じた資源有効利用に関する施策が講じられている。当社はこの観点から各種産業廃棄物処理への本システムの適用拡大を図った。

自動車解体残渣であるＡＳＲのみを対象した処理においては、溶融炉内部の充填層形成用に若干のコークスを必要としたが、一般廃棄物と同様に
①ダイオキシン類低減
②高品質溶融スラグ製造
③高カロリーガス製造
の基本機能を確認した。Table6に示すように排ガス、スラグおよび飛灰中のダイオキシン類濃度は基準値以下であった。

さらに廃アスベストや石膏ﾎﾞｰﾄﾞ等の建設廃材、医療系廃棄物および軟・硬質プラスチック類の溶融無害化を実証した。また廃液および廃油等の液体廃棄物についても専用のノズルから溶融炉内部に吹き込んで処理できることを確認した。

Table6 Dioxins contents for ASR treatment

	unit	Run1	Run2	Run3
Exhaust gas	ng-TEQ/m3N	0.014	0.056	0.0026
Slag	ng-TEQ/g	0	0.0000077	0.00000086
Fly ash	ng-TEQ/g	0.0047	0.00011	0.0031

（6）臭素系廃ﾌﾟﾗｽﾁｯｸの溶融無害化技術の開発

本開発[5]が目指すゼロエミッションプロセスは、臭素系難燃剤を含有する廃家電製品及びＡＳＲから発生する廃棄プラスチックを、高温ガス化溶融炉を用いて臭素系（塩素系を含む）ダイオキシン類を発生させることなく，臭素を含む廃プラ中の可燃物を化学原料または電気エネルギーとして回収し、また廃プラ中の不燃物を有価物として回収することで、投入された物質のほとんどを再資源化し環境負荷を与えないプロセスである。このプロセスフローをFig5に示す。

開発の結果、処理後の固体物、液体物およびガス中に含まれるダイオキシン類が基準値以下まで無害化できること、また臭素はスラグ及び精製ガスにはほとんど含まれず、その多くは飛灰に移行したので臭素を飛灰の形で回収できることを実証した。さらに臭素回収プロセスでは、難燃剤に起因する廃水中のアンチモン化合物を適正処理し、次の臭素回収工程において再利用可能な水質が得られることを確認した。

なお本研究は経済産業省・中国経済産業局との地域新生コンソーシアム研究開発事業により実施したものである。

（7）汚染土壌等の溶融無害化処理の研究

本研究[3]は未だ有効な処理技術が確立されていない廃棄物焼却施設の汚泥、土壌および掘り出し焼却灰を溶融無害化することである。本研究の結果、可燃物をほとんど含まないﾀﾞｲｵｷｼﾝ類に汚染された土壌等であっても、コークスを燃料とした高温ガス化溶融法により溶融無害化の基本機能を実証した。併せてそれら廃棄物から生成された溶融物の再生利用も見極めることができた。なお本研究は(財)茨城県科学技術振興財団との地域結集型共同研究事業により実施したものである。

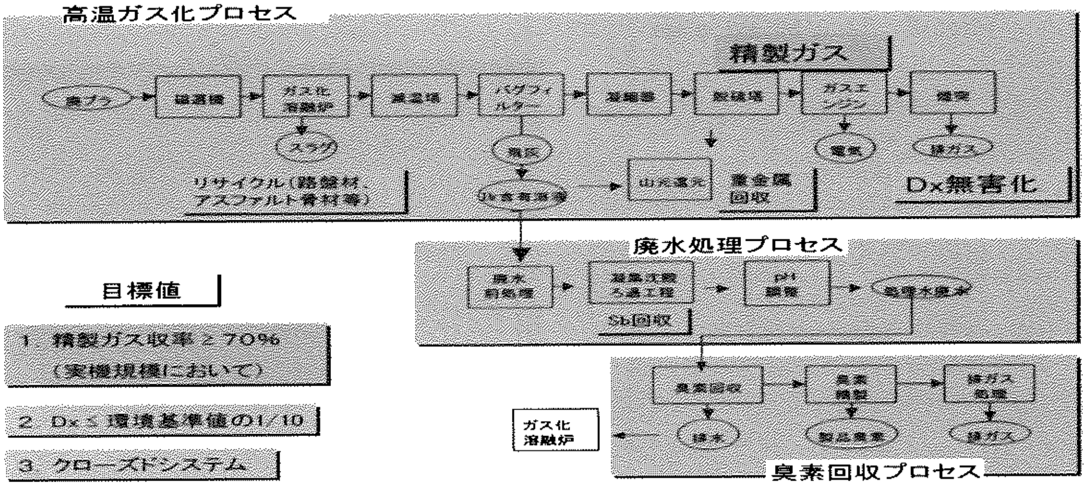


Fig5 Zero emission process for Br recycling

３．商用プラントの稼動状況

平成16年４月から当社１号機の一般廃棄物用商用炉が佐賀県の鳥栖・三養基で順調に稼動中である。また産業廃棄物処理向けの商用炉である共英および鹿島プラントがそれぞれ山口県と茨城県の東西２拠点で稼動（Table7）した。

共英プラントでは施設からの副生ガスを製造所内の加熱炉に送って灯油代替に利用している。また鹿島プラントでは副生ガスを製鉄所内で発生する高炉ガスに混合して所内の燃料として利用している。直近の排ガス中ﾀﾞｲｵｷｼﾝ類濃度は、鳥栖施設で0.00018～0.00079、共英施設で0.0000076ng-TEQ/m3Ｎである。

Table7 Pyrolysis-gasification and reforming commercial plant

	Tosu	Kyouei	Kashima
Location	Saga pref.	Yamaguchi pref.	Ibaraki pref.
Waste	Municipal solid waste	ASR Waste plastics	ASR Waste plastics
Capacity (ton/day)	132 (66×2)	90	100

４．結言

住友金属の廃棄物ガス化溶融システムについて開発成果ならびに実機運転状況の概要を述べた。本システムはダイオキシンフリーでかつ高品質スラグおよび高カロリーガス製造を可能とした新しいタイプの改質型ガス化溶融炉である。本技術はこれからの循環型社会構築に向けて、一般廃棄物のみならず産業廃棄物処理にも多大な貢献ができるものと考えているので、当社は今後とも技術のレベルアップを図る所存である。

References

1) 石田ほか：廃棄物ガス化溶融システムの開発，廃棄物学会第9回究発表会講演論文集，(1998) pp. 597-600
2) 石田ほか：廃棄物ガス化溶融システムの開発，廃棄物学会第10回研究発表会講演論文集，(1999) pp. 734-736
3) 石田ほか：霞ヶ浦底質中のﾀﾞｲｵｷｼﾝ低減化に向けた汚泥，土壌及び掘出し焼却灰の無害化処理に関する研究，廃棄物学会第11回研究発表会講演論文集，(2000) pp. 883-885
4) 黒田：ガス化溶融炉生成ガス用ガスエンジンの開発，第25回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集，(2004) pp. 194-196
5) （社）ﾌﾟﾗｽﾁｯｸ処理促進協会：「電気・電子，自動車等使用済みﾌﾟﾗｽﾁｯｸ　のｾﾞﾛｴﾐｯｼｮﾝｹﾐｶﾙﾘｻｲｸﾙ技術の開発」成果報告書(2003)

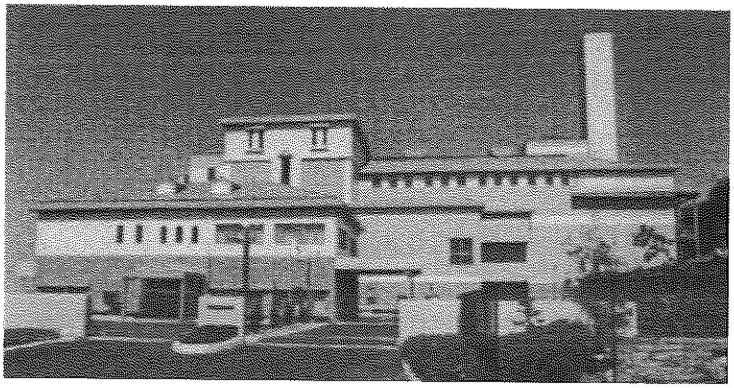


Photo2 Tosu-Miyaki plant

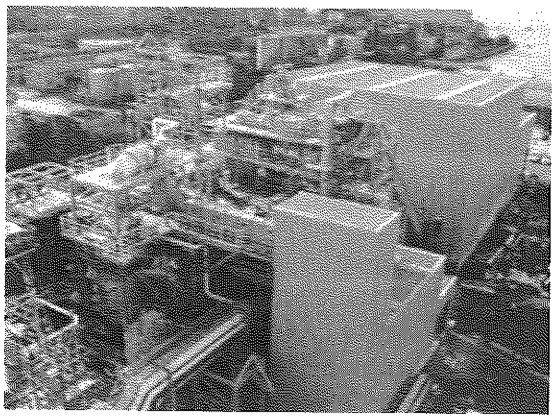


Photo3 Kyouei plant

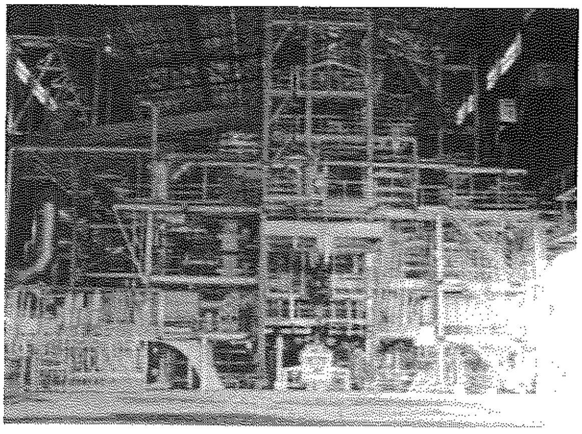


Photo4 Kashima plant

環境資源工学 52 : 71–75 (2005)

特 別 講 演

使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケルリサイクル [1]

田中幹也 [2]

Recycling of Nickel in the Spent Electroless Nickel Plating Baths

Mikiya TANAKA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST

With the increasing importance of electroless nickel plating technology in many fields such as the electronic and automobile industries, the treatment of spent baths is becoming a serious problem. Although the spent baths are currently treated by a conventional precipitation method, a method with no sludge generation is desired. In this article, our results on the development of the solvent extraction recovery process of nickel from the spent baths are reported. A chelating extractant, LIX84I, shows good equilibrium properties for the extraction and stripping of nickel. Extraction and stripping by sulfuric acid are accelerated by adding an acidic organophosphorous reagent in small amount into the organic phase. Impurities in the spent baths such as zinc and iron are removed before the nickel extraction by using the acidic organophosphorous reagent. Continuous experiment by using a mixer-settler showed that the high nickel recovery is achieved under appropriate conditions by using the organic phase containing 20 vol%LIX84I and 2 vol%PC88A.

1. 緒言

無電解ニッケルめっき [1)]は、電子部品、精密機械部品などの生産に欠かせない表面処理技術である。無電解ニッケルめっき液には、多くの場合、硫酸ニッケル（ニッケル供給源）、次亜リン酸ナトリウム（還元剤）、有機酸（錯形成剤・緩衝剤）などが含まれているが、これを硫酸ニッケルおよび次亜リン酸ナトリウムを補充しながら繰り返して使用するうちに、硫酸イオン、次亜リン酸イオンが酸化されて生成した亜リン酸イオン、さらに、めっきの対象物から溶出する亜鉛や鉄などが液中に蓄積し、めっき性能が悪くなっていく。このため、ある程度まで使用しためっき液は使用済みとしてスラッジ化処理されている。使用済み無電解ニッケルめっき液のわが国における排出量は年に 13 万トンといわれており、環境保全の立場から、またspringめっき工場における試薬代節約の立場からも、これら使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケルリサイクルプロセスの確立が望まれる。

水溶液中の各種成分の分離方法には、沈殿法、イオン交換樹脂法、吸着法、電気透析法、溶媒抽出法などが知られているが、その中で溶媒抽出法は、金属間の相互分離能が高く、また比較的高濃度の成分に対して有利であるので、対象とする金属を通常 kg/m^3 のオーダで含有している使用済みめっき液の処理に対して有用ではないかと期待できる。しかし、使用済み無電解ニッケルめっき液の処理に溶媒抽出法を適用した研究は少ない [2-4)]。

我々は、使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケルのリサイクルプロセスを確立することを目的として、溶媒抽出法によるニッケルの回収を検討しており [5-9)]、ここではその成果を紹介する。なお実験にあたっては、Table 1 に示した組成の実使用済み液およびモデル使用済み液を使用した。

Table 1 Compositions of the spent baths(kg/m^3) and their pH values.

	A	B	Model
Sodium	66	24	54
Nickel	4	6	4.7
Iron	0.1	0.003	0
Zinc	0.01	0.07	0
SO_4^{2-}	50	7	49
$H_2PO_2^-$	16	19	15
HPO_3^{2-}	98	17	56
Lactic Acid	30	3	27
Propionic Acid	2	0	0
Malic Acid	0	24	0
Succinic Acid	0	7	0
pH	4.5	4.8	4.7

1. 平成 17 年 6 月 2 日　本会第 114 回例会において発表
2. (独)産業技術総合研究所環境管理技術研究部門

平成 17 年 3 月 1 日受理

2. LIX84I による抽出特性 [5)]

予備実験において、使用済みめっき液からニッケルを高い効率で回収できる可能性のある抽出剤として、キレート抽出剤である LIX84I（活性成分：2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime）を選定した。

Fig. 1 は、20vol%LIX84I を使用したときの、使用済み液 A からのニッケルの抽出率に及ぼす平衡 pH の影響を示している。これは、体積比（有機相：使用済み液：pH 調節剤）を 5:4:1 として、298K において得られたものである。ニッケルの抽出特性を比較するために、ナトリウム、ニッケル、硫酸イオンの濃度が使用済み液のそれらにそれぞれほぼ等しい 0.43 kmol/m^3 Na_2SO_4 - 0.07 kmol/m^3 $NiSO_4$ - 2 kmol/m^3 $NaNO_3$ 水溶液（以下合成液と記す）を使用済み液の代わりに用いた場合のニッケルの抽出率も併せて示す。この図からわかるように、使用済み液の場合には、特に pH 調節を行わないで抽出を行った場合の平衡 pH 値（約 4）付近での抽出率は 35%程度であり十分な値は得られないが、pH を 6〜7 とすれば 99%以上の抽出率を得ることができる。pH を 7 以上とすると、水相においてニッケルの水酸化物と思われる沈殿が生じた。合成液では、pH4 でも 80%程度とかなり高いニッケル抽出率を示すのに対し、使用済み液では抽出率がより低い。この原因を考察するために、(1)水相内での錯形成および酸解離、(2)有機相内での LIX84I の多量化および(3)抽出($Ni^{2+} + 2\overline{HL} = \overline{NiL_2} + 2H^+$、ただし HL は LIX84I の活性成分、上線は有機相の化学種を表す)の３種類の平衡を考慮したモデルに基づき、別の実験 [10)] で求めた抽出平衡定数および多量化平衡定数の値を使用して、実使用済み液および合成液からのニッケルの抽出率を実験条件から計算し、Fig. 1 の実線を得た。実験値と計算値はよく一致したことより、合成液に比べ使用済み液においてニッケルの抽出率が低い原因は、使用済み液中に含まれている乳酸等の有機酸イオンおよび亜リン酸イオンがニッケル(II)イオンと錯形成し、抽出種である遊離のニッケル(II)イオン濃度を低下させているためと考えられた。

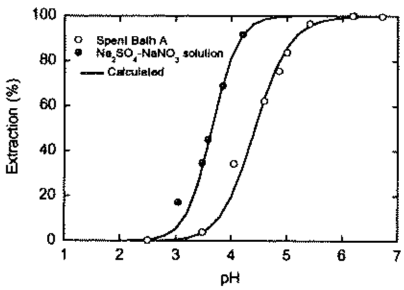


Fig. 1 Effect of the equilibrium pH on the nickel extraction percentage by using 20 vol%LIX84I dissolved in Shellsol D70.

Fig. 2 は使用済み液 A からのニッケルの抽出等温線である。これは、pH 調節剤として 4 kmol/m^3 の水酸化ナトリウム溶液を、使用済み液に対し体積比 1/4 の割合で加え、よく撹拌することにより調製した pH6.4 の溶液と、20 vol%LIX84I を含む有機相を、種々の体積比において 298K で平衡化させて得られた。この図に示した McCabe-Thiele 解析により、たとえば有機相に対する水相の流量比が 2 であるとき、向流操作により、使用済み液中のニッケルを完全に抽出するのに要する理論段数は 2 であることがわかる。

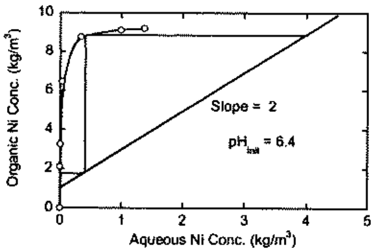


Fig. 2 Extraction isotherm of nickel by using 20 vol%LIX84I dissolved in Shellsol D70 at 298K.

Fig. 3 は、ニッケル 9.1 kg/m^3 を含む有機相からの逆抽出実験で得られたニッケルの逆抽出率と平衡 pH の関係を示す。この図から、pH 2.7 以下でニッケルを 99%以上逆抽出できることがわかる。なお、平衡 pH2.7 を得るのに必要な硫酸濃度は 0.17 kmol/m^3 であった。

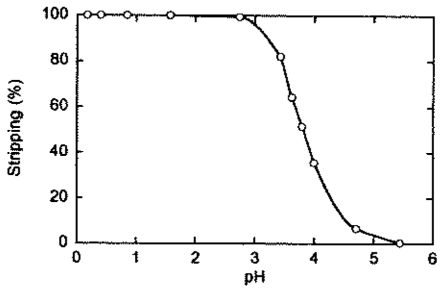


Fig. 3 Effect of the equilibrium pH on the nickel stripping percentage with sulfuric acid from the 20 vol%LIX84I dissolved in Shellsol D70 containing 9.1 kg/m^3 Ni.

3. 抽出・逆抽出速度の向上[8)]

第2節で記したように、LIX84I はニッケルに対して十分高い抽出能力を持ち、さらに抽出されたニッケルの逆抽出も容易に行うことができるが、これはあくまで平衡特性に関してのことである。実際に連続運転を行うにあたってはそれらの速度も重要な因子となるが、本系の抽出および逆抽出はあまり速くなく改善が必要である。そこで、LIX84I を含む有機相に別の抽出剤を添加し、加速効果を発現させることを検討した。実験は、モデル使用済み液 8 cm^3、pH 調節剤として 2 kmol/m^3 NaOH 2 cm^3、供試有機相 10 cm^3 を、容量 50 cm^3 のスキーブ形分液ロートに採取し、室温(約 298K)にて所定時間振とうし、直ちに分相することにより行った。

Fig. 4 は、抽出剤として 20 vol%LIX84I を用い、添加剤として D2EHPA、VA10、LIX63 を、それぞれ、有機相全体積に対して 2 vol%加えたときの抽出率と振とう時間の関係を示す。20 vol%LIX84I 単独使用では 40 分間振とうしても平衡に到達しなかった。VA10 や LIX63 を加えると、抽出速度はわずかに向上するが、それでも 40 分間振とうしても平衡に到達しなかった。これらに対して、D2EHPA を加えた場合、抽出速度が大きく改善され、振とう開始5分で抽出率 92%、10 分で 98%、20 分で 99%となった。振とう時間 10 分でほぼ平衡に到達したといえる。

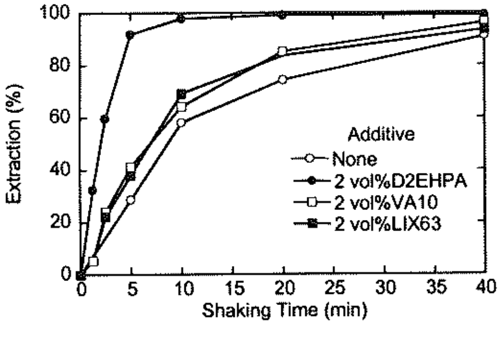


Fig. 4 Effect of shaking time on the nickel extraction percentage by using various organic additives to 20 vol%LIX84I dissolved in Shellsol D70.

このように、酸性有機リン化合物である D2EHPA の添加が抽出速度の向上に有効であることがわかったので、一連の酸性有機リン化合物についてさらに実験を行った。供試有機相は、20 vol%LIX84I に 2 vol%の酸性有機リン化合物(D2EHPA、PC88A、Cyanex272)を加えたものを使用し、上記と同様の操作を行った結果を Fig. 5 に示した。抽出速度の向上は、D2EHPA と PC88A の方が、Cyanex272 よりも大きかった。D2EHPA と PC88A ではほとんど違いが見られなかった。

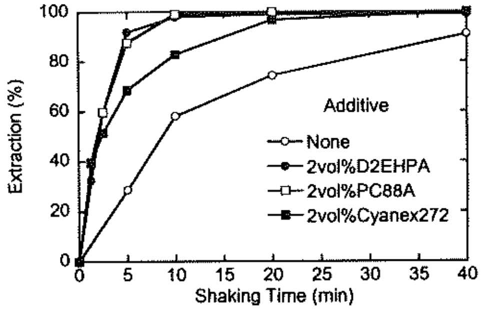


Fig. 5 Effect of shaking time on the nickel extraction percentage by using various organophosphorous acid additives to 20 vol%LIX84I dissolved in Shellsol D70.

Fig. 6 は、各種酸性有機リン化合物が逆抽出速度におよぼす影響を調べた結果である。ここでは、1 kmol/m^3 の硫酸 10 cm^3 と、ニッケルを負荷した有機相 10 cm^3 を所定時間振とうした。添加剤として、2 vol%の酸性有機リン化合物(D2EHPA、PC88A、Cyanex272)を用いた。供試有機相中のニッケル濃度は、無添加、D2EHPA 添加、PC88A 添加、Cyanex272 添加の場合、それぞれ、8.3、8.6、8.3、8.6 kg/m^3 であった。LIX84I 単独使用の場合は、逆抽出率が 100%に達するのに 60～70 分必要であった。これに対し、酸性有機リン化合物を添加すると逆抽出速度が向上した。加速の程度は、D2EHPA > PC88A > Cyanex272 であり、D2EHPA が最も大きかった。D2EHPA

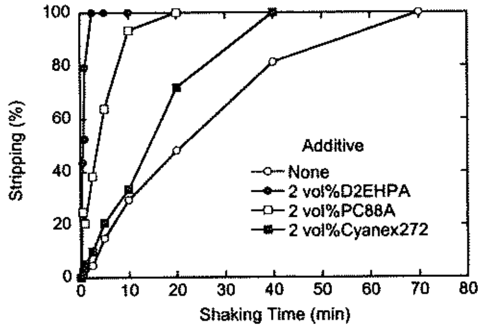


Fig. 6 Effect of shaking time on the nickel stripping percentage with 1 kmol/m^3 sulfuric acid from 20 vol%LIX84I-Shellsol D70 solution containing various organophosphorous acid additives.

を用いることにより、逆抽出率が 100%に達するまでの所要時間を 2.5 分に短縮することができた。

4.不純物の除去 [6)]

第 3 節で記したように、LIX84I に少量の酸性有機リン化合物を添加することによって、使用済み液からニッケルを迅速に高い効率で抽出することができる。しかし、酸性有機リン化合物を加えることにより不純物である鉄や亜鉛も同時に抽出される。それゆえ、LIX84I による抽出の前に、あらかじめこれら不純物を除去する必要がある。酸性有機リン化合物は、鉄(III)や亜鉛を、ニッケルに比べより低い pH 領域で抽出することが知られており、この目的に用いることができると期待される。

そこで、亜鉛の含有量が高い使用済み液 B について、酸性有機リン化合物を用いて平衡 pH と各金属の抽出率を調べた。実験方法は Fig. 1 のときと同様である。その結果の一例として、PC88A を用いたときの結果を Fig. 7 に示す。これより、特に pH 調節を行わなくても、鉄および亜鉛を抽出し、ニッケルを水相に残すことが可能であることがわかる。

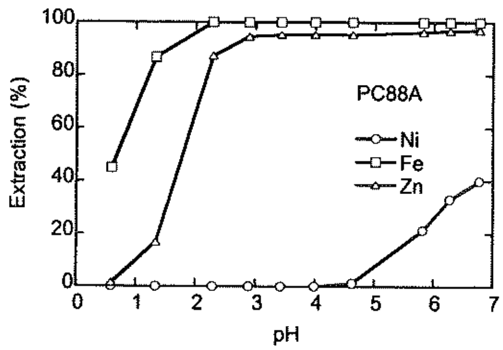


Fig. 7 Effect of the equilibrium pH on the metal extraction percentages by using 10 vol%PC88A dissolved in Shellsol D70.

5. 連続実験 [9)]

第 3 節で述べた結果に基づき、ミキサーセトラ型抽出装置（東京理化製 MX-4G、ミキサ部 280 cm^3、セトラ部 530 cm^3）を用いた連続運転実験を行った。出口水相を定期的に採取し、その中のニッケル濃度に時間依存性が見られなくなったとき系は定常状態に達したと判断した。以下の反応効率はすべて定常状態での値である。

まず、水相流速(F_{aq})および有機相流速(F_{org})をともに 12 cm^3/min、段数 1 の条件にて、20 vol%の LIX84I を含む Shellsol D70 溶液に PC88A を添加しない場合と 2 vol%だけ添加した場合を比較したところ、ニッケル抽出率は PC88A の添加により 20%から 76%に大きく向上した。すなわちバッチ操作で見出された PC88A の加速効果が連続操作においても確認された。

次に段数 1 の条件で、$F_{aq} = F_{org}$を保ちつつ両相の送液速度を変化させたときのニッケル抽出率の変化を調べたところ、送液速度の増加とともにニッケル抽出率は減少する傾向が見られた。これは、送液速度の増加によって平均滞留時間が短くなるためと考えられる。

続いて、段数を 1 から 3 まで変化させたときのニッケル抽出率に及ぼす F_{org}の影響を Fig. 8 に示す。ここで F_{aq}は 12 cm^3/min に固定し、F_{org}を 4～12 cm^3/min の範囲で変化させた。ニッケル抽出率は、段数の増加により大きく向上する。また F_{org}を増やすことにより、始めは増加し、やがて減少に転ずる。これは F_{org}の増加によって抽出剤の供給が増えることと有機相の平均滞留時間が短くなることの両方が関与しているためであると考えられる。段数 3 で $F_{org}/F_{aq} = 0.75$ のとき、99.9%と最も高いニッケル抽出率が得られた。

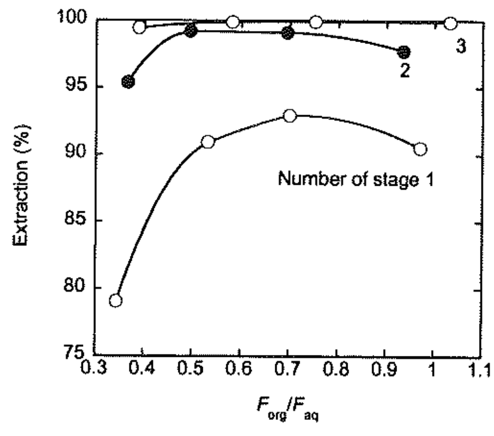


Fig. 8 Effect of the organic flow rate, F_{org}, on the nickel extraction percentage under the constant aqueous flow rate, F_{aq} (= 12 cm^3/min).

さらに、8.3 kg/m^3のニッケルを負荷した有機相を使用して、1 kmol/m^3 の硫酸による逆抽出実験を、F_{org} を 12 cm^3/min 一定として F_{aq}を変化させて行った。F_{aq}の増加とともに逆抽出に必要な水素イオンの供給が増えるた

め、逆抽出率は、はじめは増加するが、やがて水相の平均滞留時間が短くなるため減少に転ずる。逆抽出率が最も高かったのは F_{aq}/F_{org} = 0.66 のときであり、その値は 98.8%であった。F_{aq} = 3 cm^3/min のとき、逆抽出率は 93.6%であるが、得られる抽残水相中のニッケル濃度は 26 kg/m^{3}となり濃厚な硫酸ニッケル溶液が得られた。

このように、ミキサーセトラ型抽出装置を用いることにより、連続的に高い効率で使用済み液からニッケルを分離回収できることが示された。

6. 分離回収フローシート

以上の結果より、Fig. 9 に示すような弱酸性使用済み液からのニッケルの分離回収フローシートが考えられる。まず、PC88A によって pH 調節なしに亜鉛や鉄を除去し、その後抽出残液に水酸化ナトリウムを添加し、平衡 pH6ー7 において、LIX84I に 2 vol%程度の PC88A を添加した混合抽出剤よってニッケルを抽出する。さらに、1 kmol/m^{3}硫酸（より高濃度の硫酸ニッケル溶液を得るためにあらかじめ 50 kg/m^{3}程度のニッケルを加えておく方が望ましい）によって逆抽出することにより高純度かつ高濃度の硫酸ニッケル水溶液を得る。

ほぼ中性の使用済み液については、ニッケル抽出の際の pH 調節は省略できる。また、不純物濃度が低いときは、適宜、亜鉛・鉄除去工程を省略できる。

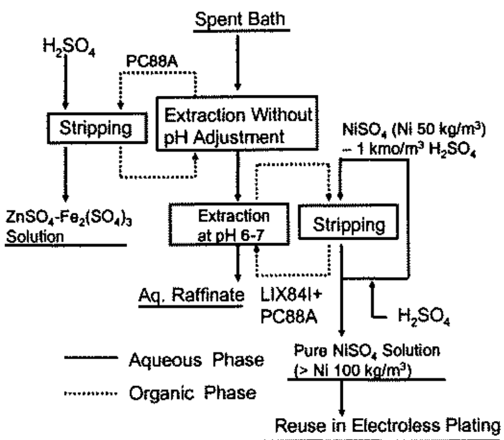


Fig. 9 Proposed flowsheet for the recycling of nickel.

謝辞

本研究を遂行するにあたっては、環境省から公害防止等試験研究費および廃棄物処理等科学研究費補助金、内藤泰春科学技術振興財団から調査・研究開発助成金の交付をそれぞれ受けた。また日本カニゼン株式会社の齋木幸則氏および萩沢一宏氏の多大な協力を得た。ここに深甚なる謝意を表する。

References

1) Denki Mekki Kenkyukai(Ed.): *Mudenkai Mekki Kiso to Oyo*, Nikkan Kogyo Shinbunsha (Tokyo) (1994)
2) C. S. Brooks: Metal Finishing, **1987** (March), pp. 55-60 (1987)
3) C. S. Brooks: Sep. Sci. Technol., **28**, pp. 579-593 (1993)
4) M. Niinae, A. Ito, K. Kenchu: Shigen-to-Sozai, **114**、pp. 63-68 (1998)
5) M. Tanaka, M. Kobayashi, M. A. S. AlGhamdi, K. Tatsumi: Shigen-to-Sozai, **117**, pp. 507-511 (2001)
6) M. Tanaka, M. Kobayashi, T. Seki: Shigen-to-Sozai, **118**, pp. 751-755 (2002)
7) M. Tanaka, M. Maruyama, Y. Sato: Solv. Extr. Res. Dev. Japan, **10**, pp. 51-63 (2003)
8) M. Tanaka, H. Narita, Y. Sato: Shigen-to-Sozai, **120**, pp. 440-445 (2004)
9) M. Tanaka, T. Yahagi, H. MD. Khaled, H. Narita: *Shigen Sozai Gakkai Shunki Taikai Yokoshu* (2005) (in press)
10) M. Tanaka, M. Kobayashi, R. Akama: *Shigen Sozai Gakkai Shunki Taikai Yokoshu II*, No.1516 (2000)

環境資源工学 52 : 76–80 (2005)

特 別
講 演

低環境負荷を指向した超軽量金属材料[1]

馬渕 守[2]

Super-light metallic materials for reduction of environmental load

Mamoru MABUCHI

Graduate School of Energy Science, Kyoto University

Reduction of environmental load is imperative. Development of high-performance light metallic materials and their recycling largely contributes to reduction of environmental load. Porous metals are one of promising super-light metallic materials exhibiting unique properties. This paper describes introduction and processing of porous metals. Besides, solid-solution recycle is mentioned for Mg alloys. The Mg alloys processed by solid-state recycle exhibit excellent mechanical properties.

1．はじめに

環境負荷の低い循環型社会の構築は緊急の課題であり、様々な研究開発がなされている。金属材料はリサイクルの優等生材料と言われており、循環型社会構築の上で重要な役割を果たすことが望まれている。特に、マグネシウム合金やアルミニウム合金に代表される軽量金属材料は、自動車など輸送機器の燃費低減による二酸化炭素排出量の削減に大きく貢献することから、次世代の社会基盤材料としての期待は大きい。本稿では、軽量金属材料として最近特に注目されているポーラス金属とアップグレードリサイクルとして研究開発が進められている固相リサイクルについて概説する。

2．ポーラス金属

2．1ポーラス金属とは

低環境負荷社会を実現するためには、現在の技術体系のパラダイムシフトが不可避である。特に材料対する厳しい軽量化の要求に対応するためには、従来の組織制御による材料の高性能化だけでは限界があり、抜本的な材料軽量化技術の開発が不可欠である。その解決法の一つが、材料のポーラス化と言えよう。

ポーラス金属は、Fig. 1 に示すように気孔がセル壁に囲まれたクローズドセル構造と気孔が連続的につながっているオープンセル構造に大別される。

1. 平成17年6月2日本会第114回例会において発表
2. 所属先　京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻

平成17年2月17日受理

ポーラス金属の特徴として、超軽量で比表面積が大きいことともに衝突エネルギー吸収能、振動吸収能、吸音能、選択透過性（オープンセル構造のみ）などに優れていることが挙げられ、これら特徴を活かし超軽量構造部材、エネルギー吸収材、振動吸収材、吸音材、熱交換材料など様々な用途開発が進められている。特に、自動車などの輸送機器は安全性確保からその重量は増加傾向にあり、ポーラス金属をバンパー、クラッシュボックス等に利用することにより衝突安全性向上と軽量化の両立が期待される。

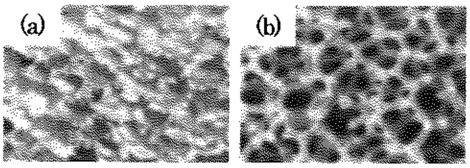


Figure 1 Porous aluminum, (a) closed cell type and (b) open cell type.

Figure 2 は、圧縮試験によるポーラス金属の典型的な応力―ひずみ曲線である。Fig. 2 に見られるように、変形初期には応力がひずみとともに比例増加する弾性領域が見られ、降伏後応力がほぼ一定となるプラトー領域が数十%まで続き、最終的に応力が急激に増加する緻密化領域となる。ポーラス金属の機械的性質の最大の特徴はプラトー領域の出現であり、この特徴を活かし衝突エネルギー吸収材としての応用が図られている。したがって、プラトー領域の応力とひずみ、すなわちプラトー応力とプラトーひずみが重要な特性となる。ポーラス金属は Fig. 1 に示すように一般に複雑な構造をしており、プラトー応力、プラトーひずみを厳密に定量化する構成式はま

だ開発されていない。現在までのところ、簡単なセル構造をモデリング化して以下の式が得られている[1]

$$\frac{\sigma_{pl}^{*}}{\sigma_{ys}} = K\left(\frac{\rho^{*}}{\rho_{s}}\right)^{3/2} \tag{1}$$

ここで、σ_{pl}^{*}はプラトー応力、σ_{ys}は母相の降伏応力、ρ^{*}はポーラス金属の密度、ρ_{s}は母相の密度、Kは定数（0.3をとることが多い)。また、プラトーひずみは次式で与えられる

$$\varepsilon_{d} = 1 - A\left(\frac{\rho^{*}}{\rho_{s}}\right) \tag{2}$$

ここで、ε_{d}はプラトーひずみ、Aは定数（1.4をとることが多い)。式(1) (2)に示されるように、プラトー応力、プラトーひずみは共に相対密度（＝ポーラス金属の密度／母相の密度）に大きく依存することがわかる。したがって、ポーラス金属の特性を制御する上で密度の制御が極めて重要である。

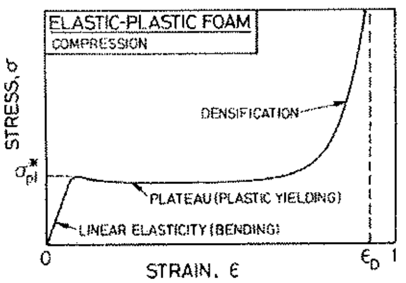


Figure 2 Typical stress – strain curve of a porous metal.

2．2ポーラス金属の製造方法

今日までにポーラス金属の研究開発は活発になされ、ポーラスアルミニウムはすでに工業化されている[2]。これまでのポーラスアルミニウムの多くは、鋳造法で製造されてきた。クローズドセル構造のポーラスアルミニウムの典型的な鋳造法を Fig. 3 に示す。アルミニウムの溶湯に水素化チタン粉末を入れ、水素を放出させることにより発泡させ、ポーラスアルミニウムを製造する(Fig. 1(a))。この方法により、気孔率 90%以上のクローズドセル構造のポーラスアルミニウムが実用化されている。

Figure 4 にオープンセル構造のポーラスアルミニウムを製造する鋳造法を示す。オープンセル構造のウレタンフォームを石膏に浸した後、加熱によりウレタンフォームを除去しポーラス構造を有する石膏鋳型を作る。この鋳型に溶湯アルミニウムを鋳込み、凝固後水スプレーで石膏鋳型を崩壊させることにより、ウレタンフォームと同じセル構造を有するポーラスアルミニウムを製造することができる(Fig. 1(b))。

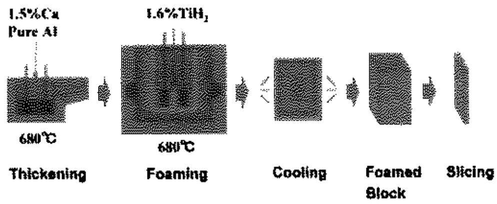


Figure 3 Casting process for closed-cellular porous aluminum.

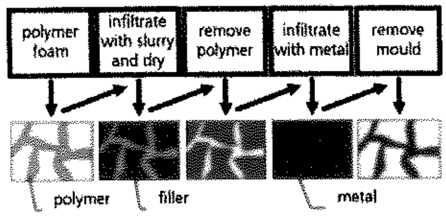


Figure 4 Casting process for open-cellular porous aluminum.

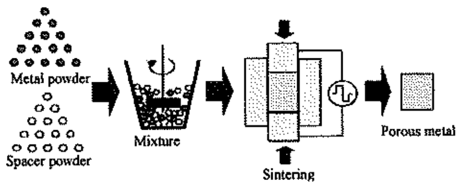


Figure 5 Schematic illustration of spacer method.

以上のように、鋳造法によりポーラス金属が製造されてきたが、気孔径がミリオーダーと粗大であること、気孔率が自由に制御しにくいことなどが欠点として挙げられる。そこで、最近粉末を使ってポーラス金属を製造する方法が研究開発されている。

粉末冶金による製造方法の最も代表的なのは、スペーサー法である[3]。その模式図を Fig. 5 に示す。金属粉末とスペーサー（樹脂）粉末を混合しプレス成形した後、これを焼結する。焼結の段階でスペーサーを昇華等により除去させることにより、ポーラス金属が得られる。したがって、本法ではスペーサー材と焼結条件の選択が重要となる。スペーサー法によって作製されたポーラスチタン材料[4]を Fig. 6 に示す。スペーサー法では、スペーサーのサイズ、形状、量を自由にコントロールできることから、得られるポーラス構造の自由度は高い。例えば、鋳造法の場合ポア径をミクロンオーダーにすることは困難であるのに対し、スペーサー法ではミクロンサイズの

スペーサーを使用すればミクロンオーダーのポア径を有するポーラス金属を容易に製造することできる。また、金属とスペーサーの割合が連続的に変化している混合粉を準備すれば、気孔率が連続的に変化する傾斜材料を製造することができる。このように、ポーラス構造の制御が容易であることがスペーサー法の特徴である。

スペーサー法で開発されたポーラス金属の用途の一つとして、チタン製人工骨が挙げられる。人工骨のポア径は、通常数百μm が最適とされている[5]。このような微細なポアを鋳造法で製造することは困難であるが、スペーサー法であれば必要とされる気孔率において数百μm の微細なポーラス構造を有するチタンを製造することできる。このようにスペーサー法は自由度の高い製造方法であり、今後多様な用途への展開が期待される。

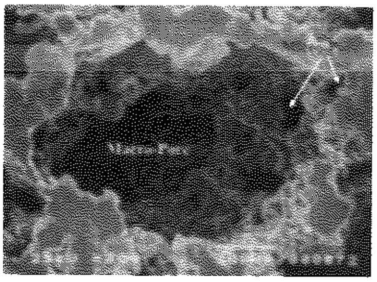


Figure 6 Microstructure of porous Ti produced by the spacer method.

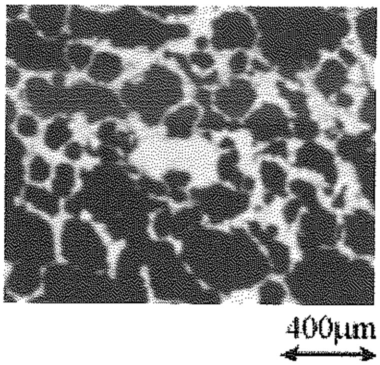


Figure 7 Porous aluminum produced by the gas expansion method.

スペーサー法は自由度の高いポーラス金属製造法であるが、材料の選択に制限がある。すなわち、焼結の過程で金属粉末とスペーサーが反応しない組み合わせが必須条件となる。また、スペーサーを除去する必要があるため、オープンセル構造となる。そこで、材料選択に制限がなく、クローズドセル構造のポーラス金属が得られるガス膨張法が開発された。本法では、金属粉末に不活性ガスを注入後、加圧焼結等で固化する。固化後加熱保持の過程で圧縮されたガスが膨張し、ポアが形成される。ガス膨張法で作成されたポーラスアルミニウムを Fig.7 に示す。この写真からわかるように、ポア径は数百μm オーダーであり、スペーサー法と同様微細なポーラス構造を得ることができる。

最近スクラップを使ってポーラス金属を製造しようという試みが報告された[6]。一般に材料にポア（気孔）のような欠陥が含まれると、力学特性が大きく低下することが知られており、通常のプロセスではできるだけポアを減らす努力がなされてきた。一方、ポーラス金属は欠陥を著しく多量に含んだ材料と考えることができ、多少欠陥が増えても力学特性に大きな影響を及ぼさないと考えられる（すなわち、ポーラス体は欠陥感受性が低いと言える）。金属スクラップをリサイクルする際には、不純物などの欠陥が混入し、リサイクル材の力学特性はバージン材に比べ劣るのが一般的である。しかし、スクラップからポーラス金属を製造した場合、多少不純物が混入しても力学特性への影響は少ないと予想される。

Figure 8 に切削粉から作成したポーラス金属を示す。切削粉のような一般の金属スクラップから、特異な性質を持つポーラス金属が製造できれば、コストの低減とともに、低環境負荷、マテリアル循環に貢献できると考えられ、研究開発の進展が期待される。

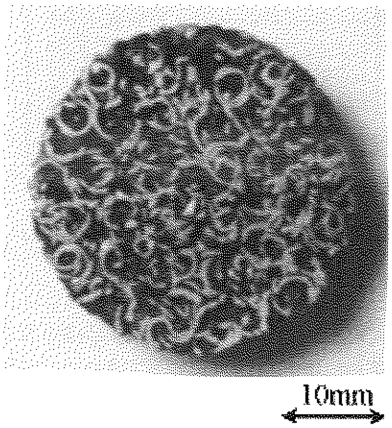


Figure 8 Porous metal made of machined chip scraps.

3．Mg 合金の固相リサイクル

3．1Mg 合金のリサイクルの現状

マグネシウム合金は構造用金属中最も低密度であり、優れた比強度、比剛性を示し、金属特有の易リサイクル性を有するとともに資源も豊富に存在することから、次世代の軽量構造材料として注目を集めている。近年のマ

グネシウム合金の需要増加はステアリングホイール、シリンダーヘッドカバー等の自動車部材、および携帯電話、デジカメ等の家電製品筐体への積極的な適用に起因している。

しかし、マグネシウムの新地金製造は、コスト面の問題から国内で行われておらず、地金のほぼ100%を輸入に頼っている。アルミニウム合金の場合も新地金の国内生産は行われていないものの、国内需要の約30%(1,300千トン: 2002年実績)は再溶解法によるリサイクル地金により賄われている。マグネシウム合金地金の安定した国内供給体制を確保するため、さらにはマグネシウムの使用を環境負荷低減に十分資するものにするためにも、マグネシウム合金地金需要の数割をリサイクル材で賄うための技術開発が不可欠である。

現在、マグネシウム合金の成形方法はダイカスト法、チクソキャスト法に代表される鋳造法が主体である。したがって、スクラップ発生源として最も多いのは、鋳造の際に不可避に生じるスプルー・ランナー・オーバーフロー等のインハウススクラップである。製品形状、作製プロセスにも依存するがダイカスト・チクソキャスト法を利用した際の製品歩留まりは20%～50%程度と低く、インハウススクラップ材の効果的なリサイクルは低コスト化のためにも必要である。現状では、これらスクラップの多くは一旦リサイクル工場に回収された上でルツボ炉法・ダウ法等の再溶解精錬により再生されている。

マグネシウム合金製部材を作製する際に発生するスクラップは、鋳造時に生じるスクラップだけではない。鋳造部材の大部分は、切削、ショットブラスト等の表面研削を経た上で最終的な塗装処理が施される。そのため、切削屑の処理もマテリアルフロー構築の上で問題となる。粉末状のマグネシウム合金は自然発火の可能性が高く、形状が微細かつ異物が混入した切削屑に関しては、焼却処理、塩化鉄への浸漬処理等の高コストな処理が必要であるとされている。

３．２固相リサイクルの概要

金属材料は、リサイクルの優等生と言われている。これは、金属は再溶解によりリサイクルが可能であることに由来している。しかし、再溶解リサイクル時に不純物等が混入することから再生材の特性は劣化し、品位が低下するダウングレードリサイクル（カスケードリサイクル）となることが多い。そこで、最近リサイクルしても特性が劣化しないパラレルリサイクル、さらにはリサイクルにより特性が向上するアップグレードリサイクルを目指した研究開発が進められている。

アップグレードリサイクルの一つとして、再溶解を経ずにインハウススクラップを固相状態のままリサイクルし高強度材に回生する“固相リサイクル法”が注目されている。固体リサイクル法の概要をFig.9に示す。本法は、スクラップを再溶解や予備成形することなく、直接熱間押出し等に供することによりスクラップから高性能素形材を創製するものであり[7,8]、再溶解を経ない省エネルギー型のリサイクル法である。本法のもう一つのメリットは、押し出し加工の際に動的に再結晶が生じ、材料特性が向上する、すなわちアップグレードリサイクルとなることである。

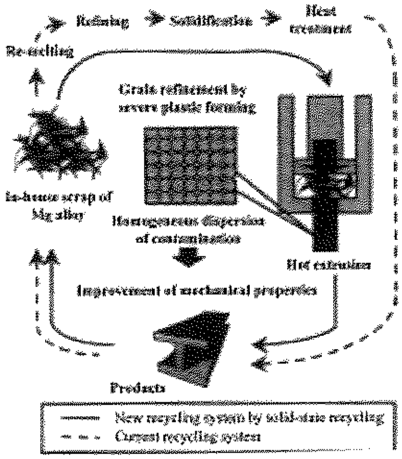


Figure 9 Concept of solid-state recycle.

Table 1 Tensile properties at room temperature and the grain size of AZ91D Mg alloys.

Alloy	Ultimate tensile strength (MPa)	0.2% Proof stress (MPa)	Elongation to failure (%)	Grain size (μm)
Solid recycled Mg alloy	354	252	12	12.3
Virgin extruded Mg alloy	345	254	12	11.2
Virgin ingot Mg alloy	155	93	3.7	34(4)

３．３固相リサイクル法によって再生されたMg合金の特性

AZ91D(Mg-9%Al-1%Zn)マグネシウム合金スクラップ材を固体リサイクル法により再生した再生材と鋳造材、バージン押出し材の常温引張特性の比較をTable 1に示す。なお、バージン押出し材とはバージン鋳造材を再生材と同様の条件で加工した試料である。再生材の引張り強度は354MPa、0.2%耐力は252MPa、破断伸びは12%であり、鋳造材（引張り強度155MPa、0.2%耐力93MPa、破断伸び3.7%）に比べいずれも高い値を示した。再生材の機械的性質の向上は、動的再結晶による結晶粒の微細化に起因している。このように固相リサイクル法によって再生されたマグネシウム合金は、結晶粒の微細化により一次材

よりも優れた機械的特性が期待できるアップグレード型リサイクルであると言え、再生材の利用範囲を拡大させる可能性を有している。

4．おわりに

環境負荷の低い循環型社会の構築は緊急の課題であり、マグネシウム合金やアルミニウム合金に代表される軽量金属材料は、自動車など二酸化炭素排出量の削減に大きく貢献することから、最近活発に研究開発がなされている。本稿では、軽量金属材料として特に注目されているポーラス金属とマグネシウム合金の固相リサイクルについて概説した。これらの研究開発はまだ揺籃期の段階にあり、今後一層の進展が期待される。

References

1) L. J. Gibson, M. F. Ashby: *Cellular Solids: Structure and Properties*, Pergamon Press (Oxford), (1988).
2) T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama, A. Kitahara: *Porous and Cellular Materials for Structural Applications*, MRS, 133 (1998).
3) C. E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina: Scripta mater., 45, 1147 (2001).
4) C. E. Wen, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, H. Hosokawa, M. Mabuchi: J. Mater. Res., 17, 2633 (2002).
5) *生体材料学*、日本機械学会編、92 (1993).
6) Y. Chino, K. Shimojima, H. Hosokawa Y. Yamada and C. E. Wen, M. Mabuchi: J. Mater. Res., 17, 2783 (2002).
7) 千野靖正, 岸原竜二, 下島康嗣, 山田康雄, 文翠娥, 岩崎源, 馬渕守: 日本金属学会誌, 65, 621 (2001).
8) Y. Chino, R. Kishihara, K. Shimojima, H. Hosokawa, Y. Yamada, C. E. Wen, H. Iwasaki, M. Mabuchi: Mater. Trans., 43, 2437 (2002).

環境資源工学 52 : 81-86 (2005)

特別講演

土壌汚染の健康リスク評価手法[1]

米田　稔[2]

Health risk evaluation method of soil pollution.

Minoru YONEDA

Department of Urban and Environmental Engineering, Kyoto University

Risk assessment of ingestion of soil polluted with heavy metals was just started in Japan by the issue of Soil Pollution Prevention Law. Derivation process of the action level of each element in the law was surveyed to understand how to evaluate health risk of soil pollution. Exposure analysis was first executed by analyzing exposure paths, exposure period, and ingestion scenarios. Then, the action levels were decided considering environmental standards for water. Problems in the risk evaluation methods in the law were pointed out and the advanced risk evaluation methods were also briefly mentioned.

1．はじめに

２００３年２月土壌汚染対策法が施行され、わが国の重金属土壌汚染に関する基準に初めて含有量基準が設定された。それまでの重金属土壌汚染に関する環境基準は溶出量基準である。これは土壌から雨などによって、どの程度重金属などが水系に溶出し、地下水などを汚染する可能性があるかを考慮して決められた基準であり、人間が摂取するのは水であり、土壌そのものを摂取することは考慮していない。これに対し、土壌汚染対策法での基準は含有量基準であり、土壌の直接摂取を考慮して決められている。その基準の決定方法は、土壌の含有量基準としては先行して決定されたダイオキシンに関する基準の決定方法を踏襲するものであり、どのように環境汚染の健康リスクが評価され、基準が決定されていくかを理解するのに、非常に良い学習サンプルでもある。またそのリスク評価の方法が理解できれば、その基準の数値が持つあいまいさと適用限界を理解し、特殊な環境下において基準となる数値を自分自身で検討することができるようになる。本報文では土壌汚染対策法の基礎となった２００１年８月に公開された「土壌の含有量リスク評価検討会報告書－土壌の直接摂取によるリスク評価等について－」[1]（以下、報告書と略記）の内容と、実際の土壌汚染対策法（２００２年９月の土壌汚染対策法に係る技術的事項について（答申）[2]）で考慮されたその修正点を解説することによって、汚染物質の摂取による健康リスク評価手法を理解していただきたいと考えている。また、現在の基準が持つ問題点についても若干の意見を述べ、今後の展開として、現在の基準を改良していく可能性についても触れることとする。

1. 平成17年6月2日本会第114回例会において発表
2. 京都大学工学研究科都市環境工学専攻

平成17年2月28日受理

2．要措置レベルの決定手順

報告書では土壌汚染によるリスクを評価し、何らかの対策が必要とされる土壌中含有量の数値（要措置レベル）を決定するため、以下の項目を評価検討している。

１）評価対象

リスクの源となる汚染物質とリスクを被る対象をまず決定する。報告書ではリスクを被る対象として、まずは人の健康保護と生活環境の保全、生態系を設定した。ただし人の健康保護以外は現段階では評価困難として実際のリスクは評価していない。リスクの源となる汚染物質の種類については長期間土壌に蓄積保持される可能性のある物質として、Table 1 に示す重金属など９種類を評価対象としている。ここでリスクとは「対象に好ましくない影響を生じる確率、およびその大きさ」などとして定義される場合が多い。リスクと混同されやすい言葉にハザードがある。重金属や化学物質の場合、これは一定量の汚染物質が持つ毒性、一定量の汚染物質が人体や生態系に与える影響の大きさを表す言葉であり、実際の環境中の濃度などは考慮されない。例えば鉛を例に考えると、人が一定量の鉛を摂取した時に生じる健康影響、あるいは一定濃度の鉛が植物の生育に与える影響、といったものがハザードになる。これに対し、リスクとは汚染物質が評価対象に対し実際に及ぼす影響の大きさを問題にしており、汚染物質が評価対象へ移行する経路がなければ、ハザードは考えられても人にリスクは生じない。密封容器に厳重に閉じこめられた鉛を考えると、鉛は人が摂取した場合、様々な健康影響を生じる可能性があるのでハザードは存在するが、その密封容器の中の鉛を人が摂取する可能性がなければ、密封容器内の鉛によるリスクは存在しない、ということになる。NOAEL (No-Observed-Adverse-Effect Level) や LOAEL (Lowest-Observed-Adverse-Effect Level)といった値で評価され

Table 1 List of pollutants covered by the Soil Pollution Prevention Law

pollutants	action level*	reported level**	eluate for measurement of content
total mercury	9.0mg/kg	15mg/kg	1mol/L HCl
cadmium	150mg/kg	150mg/kg	1mol/L HCl
lead	150mg/kg	150mg/kg	1mol/L HCl
arsenic	150mg/kg	150mg/kg	1mol/L HCl
hexavalent chrome	900mg/kg	250mg/kg	Na_2CO_3 0.005mol/L , $NaHCO_3$ 0.01mol/L
fluorine	10000mg/kg	4000mg/kg	1mol/L HCl
boron	4000mg/kg	4000mg/kg	1mol/L HCl
selenium	150mg/kg	150mg/kg	1mol/L HCl
total cyanide	350mg/kg	50mg/kg	by distillation operation

*action level in the commission report of risk assessment of soil contents

**soil content criteria in the Technical Matters for the Soil Pollution Prevention Law (Report)

ているのはハザードの大きさであり、リスクの大きさではない。ある環境汚染物質のリスクを評価する場合、まずその汚染物質のハザードが必要となるが、報告書ではこのハザードについては詳しく述べられていない。報告書で検討対象とした物質のハザードは、水道水質基準などの決定の際、すでに十分評価されている、という背景があるためと思われる。Table 2 に Table 1 中のいくつかの重金属について、国際化学物質安全性計画(IPCS)が作成している国際化学物質安全性カードに記載されている慢性影響を示す。

2）暴露解析

評価する移行経路ごとに詳しい暴露のシナリオを設定し、汚染物質を含んだ土壌の摂取量を算定する。報告書では以下の評価が行われている。

Table 2 Effects of long-term or repeated exposure of some heavy metals[3].

mercury
The substance may have effects on the central nervous system and kidneys, resulting in irritability, emotional instability, tremor, mental and memory disturbances, speech disorders. May cause inflammation and discoloration of the gums. Danger of cumulative effects. Animal tests show that this substance possibly causes toxic effects upon human reproduction.
cadmium
Lungs may be affected by repeated or prolonged exposure to dust particles. The substance may have effects on the kidneys , resulting in proteinuria and kidney dysfunction. This substance is probably carcinogenic to humans.
lead
The substance may have effects on the blood, bone marrow, central nervous system, peripheral nervous system and kidneys, resulting in anaemia, encephalopathy (e.g., convulsions), peripheral nerve disease, abdominal cramps and kidney impairment. Causes toxicity to human reproduction or development.
arsenic
Repeated or prolonged contact with skin may cause dermatitis. Repeated or prolonged contact may cause skin sensitization. The substance may have effects on the mucous membranes, skin, peripheral nervous system, liver and bone marrow, resulting in pigmentation disorders, hyperkeratosis, perforation of nasal septum, neuropathy, liver impairment, anaemia. This substance is carcinogenic to humans. Animal tests show that this substance possibly causes toxicity to human reproduction or development.
chromium(VI) oxide
Repeated or prolonged contact may cause skin sensitization. Repeated or prolonged inhalation exposure may cause asthma. The substance may have effects on the respiratory tract, kidneys, resulting in nasal septum perforation, kidney impairment. This substance is carcinogenic to humans. May cause heritable genetic damage to human germ cells. Animal tests show that this substance possibly causes toxicity to human reproduction or development.
selenium
Repeated or prolonged contact with skin may cause dermatitis. The substance may have effects on the respiratory tract, gastrointestinal tract, and skin , resulting in nausea, vomiting, cough, yellowish skin discolouration, loss of nails, garlic breath and bad teeth.

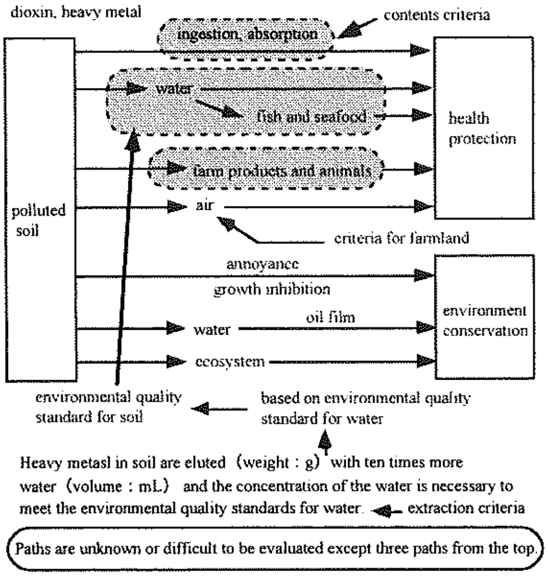


Fig. 1 Targets of risk assessment of polluted soil and their migration paths.

a）移行経路（暴露経路）　上述したようにリスク評価のためには評価対象へ汚染物質が移行する経路を検討する必要がある。報告書では Fig. 1 に示す経路を検討している。人類の健康保護を考えた場合は、移行経路は暴露経路と呼ぶことができる。報告書で考慮した経路は、汚染土壌を人が直接摂食・吸収する経路である。直接暴露と呼ばれるこの経路には摂食、汚染土壌が飛散した空気の吸入、汚染土壌に接触した皮膚からの吸収がある。これに対し、溶出量基準を基にした土壌環境基準が評価対象としているのは、汚染土壌中の汚染物質が一度水に溶けてから人に至る経路であり、これは間接暴露と呼ばれる暴露経路である。土壌環境基準は土壌を１０倍量の水で溶出した溶液が、水環境基準を満たすように決められている。土壌中汚染物質が農畜産物に移行して、これを人が食する経路も間接暴露経路であり、この経路は農用地基準によって評価されている。

b）暴露期間

重金属と VOC などに分けて考える。重金属の場合、Table 3 に示すように天然の土壌粒子にも含まれているため、人は一般に自然的原因によっても重金属に暴露される。このことを考慮して汚染土壌の上に生涯にわたって居住するとして、７０年間を暴露期間とする。

VOC などについては、後述する理由から実際にはシアンまたはシアン化合物のみが考慮されている。これらの物質は人為的原因によって局所的に存在しているため、７０年の生涯の内、汚染土壌の上に３０年、非汚染土壌の上に４０年間居住するとする。特に安全側の評価を行うため、汚染物質の影響を受けやすい６歳までの子供の時期は汚染土壌の上に居住するとする。ｃ）土壌摂食のシナリオ

Table 3 Examples of average contents of trace elements in granite and sandstone

element	granite	sandstone
As	1.5	1
Cd	0.2	0.05
F	735	270
Pb	20	7
Se	0.05	0.05
B	15	35
Cr	4	35
Hg	0.08	0.03
Sb	0.2	0.05
U	4.8	0.45

土壌摂食量：先行する法令との整合性も考慮して、ダイオキシンの基準設定で使用された値である、子供 200mg/day、大人 100mg/day を用いる。これは以下のようにして推定された値である。

まず試料中の各元素総量を測定する。１週間分の食物及び大便を乾燥・灰化し、灰化試料中の各元素濃度から食物および糞便に含まれていた各元素の総量を計算する。この値を用いて土壌摂食量（mg/day）を各元素毎に、下記の計算式で算出する。

$$(\text{糞便中元素総量}(\mu g) - \text{食物中元素総量}(\mu g)) / \text{各地区毎の土壌中各元素の平均濃度}(\mu g/g) / 7\,(\text{day}) \times 1000 \quad (1)$$

環境省の平成12年度土壌摂食量調査報告書によると Al 、Ti 、Y の３つのトレーサーによる 95 パーセンタイル値は、大人 140mg/day （86.4～200.4mg/day ）、子供 166mg/day （52.5～271.9mg/day ）であり、安全側にたって、95 パーセンタイル値付近での土壌摂食量を基準決定のために使用すると、日本が採用している土壌摂食量（大人 100mg/day 、子供 200mg/day ）は妥当と考えられる。

この土壌摂食量の値は生活習慣によって異なると考えられ、実際、国によって様々な値が用いられている。また土壌摂食量は極めて個人差の大きな値であると考えられるが、報告書ではその変動までは考慮していない。なお推定方法から分かるように、この摂食量の中には、風で空気中に巻き上げられた土壌粒子を吸引し、鼻孔や喉でとらえられ消化器系へ移行したものなども含まれている。

吸収率：摂食した土壌に含まれる重金属が全て人体に吸収されるわけではない。しかし食物や飲料水経由での重金属に関する TDI（耐用１日摂取量）の設定においては重金属の吸収率を考慮していないことと、土壌からの重金属の吸収率が食物や飲料水経由と比べて有意に低くなるというデータも存在しないことから、要措置レベルの算定においても吸収率は考慮していない。これも安全側の評価である。

暴露頻度：年間３６５日とする。これもダイオキシンと同じ値である。

皮膚摂食（皮膚吸収）：ダイオキシンでは皮膚からの吸収率を１％と仮定している。他の多くの物質の皮膚からの吸収率は１％未満であることを考えると、皮膚吸収の量はせいぜい経口摂取量の数％程度と考えられるので、特に皮膚吸収率が高いというデータがある物質でない限り、皮膚吸収は無視する。皮膚吸収率が高い場合には以下の値を使用する。

土壌の皮膚吸収量：$0.5mg/cm^2$（ダイオキシンの場合と同じ値）

暴露面積：子供 $2,800cm^2$、大人 $5,000cm^2$

暴露頻度：雨天日を除いて土壌と接触する機会の多い日として、その割合を次式で算出する。

晴天率（0.6）×{子供は毎日（7/7）、
大人は週末のみ（2/7）}　（２）

摂食による有害物質摂取量の算出：

（摂取量）＝（土壌中含有濃度）×（土壌摂食量）　（３）

さらに皮膚吸収を考慮する場合は、

（皮膚吸収量）＝（土壌中含有濃度）×（皮膚接触量）×（暴露面積）×（吸収率）×（暴露頻度）　（４）

３）要措置レベル(action level)決定の考え方

わが国の他の基準との整合性を図るために、わが国で設定した TDI の概ね 10%程度、あるいは基準濃度の飲料水からの摂取量と同程度を土壌からの摂取量に割り振る。これは農薬の登録保留基準での摂取割合が作物から８割、飲料水から１割、その他から１割とされていること、またダイオキシンの土壌環境基準の摂取量が TDI の十数％に設定されていることを考慮している。

４）検討する有害項目

直接摂取によるリスク評価の対象は、Table 1 に示す重金属等のみとする。他の典型的な土壌汚染物質は考慮しない。その理由は、まず VOC（揮発性有機化合物）は揮発性が高く、土壌中に長期間は蓄積しないと考えられるためである。また難分解性の PCB については、土壌からの摂取量を暫定 TDI の 10%程度と考えると、土壌摂取量から要措置レベルとして 400mg/kg-soil という値が出てくる。しかし PCB 濃度が 25mg/kg-soil 以上なら、ダイオキシンの土壌環境基準であるコプラナーPCB 濃度が 1000pg-TEQ/g-soil（TEQ：ダイオキシン類の 2,3,7,8-TeCDD 毒性等量）である可能性が高いことから、ダイオキシンの基準をクリアしていれば PCB の基準もクリアしているとして、検討対象からは除外している。また農薬類についても土壌中での分解が早く、長期間高濃度で土壌中には蓄積しないとして検討対象としていない。

３．要措置レベルの算定と実際の答申値

報告書では各項目の具体的な要措置レベルを以下のように算定している。ただし２００２年９月に出された「土壌汚染対策法に係る技術的事項について（答申）」では、いくつかの物質については、その特性を考慮して、報告書の要措置レベルとは異なった値（以下、答申値，reported level と呼ぶ）が出されていることから、報告書の要措置レベルと答申値が異なる場合には、その答申値とその考え方も合わせて示す。

１）総水銀

わが国の水道水質基準は 0.0005mg/L 以下となっている。水道水からの単位体重当たり１日平均摂取量を土壌からの単位体重１日当たり生涯平均暴露量と等しいとして要措置レベル x を次式で算出する。

$$0.0005mg/L \times 2L/day \times 1/50kg = (x\ mg/kg \times 200 \times 10^{-6} kg/day \times 6\text{年} + x\ mg/kg \times 100 \times 10^{-6} kg/day \times 64\text{年}) / 70\text{年} / 50kg \quad (5)$$

ここで 2L/day は１日当たり水道水の摂取量、50kg は体重、$200 \times 10^{-6}kg/day$ は子供の時期における１日当たり土壌摂取量、$100 \times 10^{-6}kg/day$ は大人の時期における１日当たり土壌摂取量であり、右辺は７０年間の内、子供の時期と大人の時期を分けて土壌の総摂取量を計算し、これを生涯７０年間で平均した１日当たり土壌摂取量を求めている。

この式からは x＝9.2 となるが、基準としては有効数字を２桁とし、末尾の数値を切り捨てによって 0 または 5 に整えて、9.0mg/kg を要措置レベルの基準値とする。

実際の答申値では現在の疫学上の結果からは水道水質基準としては 0.001mg/L が妥当であるとして、約２倍の値である 15mg/kg を答申値としている。

２）カドミウム

わが国の水道水質基準は 0.01mg/L 以下となっている。

総水銀と同様の式からは x＝184 となるので、150mg/kg を要措置レベルとする。

3）鉛

２００１年時点での水道水質基準の長期目標値である 0.01mg/L 以下を基にして、カドミウムと同様に、150mg/kg を要措置レベルとしている。

4）ヒ素

わが国の水道水質基準は 0.01mg/L 以下なので、カドミウムと同様に、150mg/kg が要措置レベルとなる。

5）六価クロム

わが国の水道水質基準は 0.05mg/L 以下となっている。総水銀と同様の式からは x＝920 となるので、900mg/kg を要措置レベルとする。

答申値では六価クロムの急性影響を勘案し、幼児期での平均暴露量を飲料水からの理論最大摂取量と同程度にするべきとして、次式から答申値を求めている。

$$0.05\text{mg/L}\times 1\text{L/day}\times 1/W\text{ kg} = x\text{ mg/kg}\times 200\times 10^{-6}\text{kg/day}\times 1/W\text{ kg} \qquad (6)$$

ここで 1L/day は幼児期での水道水摂取量、W は体重である。この式からは x=250 となるので x＝250mg/kg を答申値としている。

6）フッ素

わが国の水道水質基準は 0.8mg/L 以下となっている。総水銀と同様の式からは x＝14,720 となるので、10,000mg/kg を要措置レベルとする。

答申値では水道水質基準が斑状歯予防の見地から決められていることから、幼児期において飲料水からと同程度の摂取量に押さえる必要があると考え、六価クロムの場合の（6）式と同様の式で x を計算し、4,000mg/kg を答申値としている。

7）ホウ素

２００２年時点ではホウ素は水道水質基準に含まれていなかったため、わが国でのホウ素の TDI である 96μg/kg/day を基に要措置レベルが計算されている。TDI の 10%を土壌からの単位体重１日当たり生涯平均暴露量（(5）式右辺）と等しいとして要措置レベル x を求めると、x＝4,421 となるので、4,000mg/kg を要措置レベルとする。

8）セレン

わが国の水道水質基準は 0.01mg/L 以下なので、カドミウムと同様に、150mg/kg が要措置レベルとなる。

9）全シアン又はシアン化合物

わが国の水道水質基準は 0.01mg/L 以下となっている。シアンについては汚染土壌の上に子供の時期を含めて３０年間居住するとして、水道水からの単位体重当たり１日平均摂取量を土壌からの単位体重１日当たり生涯平均暴露量と等しいとして要措置レベル x を次式で算出する。

$$0.01\text{mg/L}\times 2\text{L/day}\times 1/50\text{kg} = (x\text{ mg/kg}\times 200\times 10^{-6}\text{kg/day}\times 6\text{年} + x\text{ mg/kg}\times 100\times 10^{-6}\text{ kg/day}\times 24\text{年})/70\text{年}/50\text{kg} \qquad (7)$$

この式からは x＝389 となるので、350mg/kg が要措置レベルとなる。

答申値ではシアンの水道水質基準が急性毒性を考慮して決められていることを考慮して、土壌からの摂取量を幼児期における飲料水からの摂取量と同程度の摂取量に抑える必要があるとの考えから（6）式と同様に考えて遊離シアンとして x＝50mg/kg を答申値としている。

４．一時的な大量摂取のリスク評価

特に幼児期おいては、公園で遊んでいる場合などに多量の土壌を食べてしまう場合が考えられる。このため一時的に土壌を大量摂取した場合の致死量からも満たすべき基準を評価している。体重 10kg の子供が 10g を一時的に摂取する場合を考え、さらに安全係数として 10 を考慮した値を許容される土壌濃度レベルとして導出しているが、これらの値は答申値を満たしていれば全項目についてクリアできる値となっている。なお、答申値の計算において安全係数を考慮していないのは、水道水質基準や TDI の数値の中に、すでに安全係数が考慮されているためである。

５．より詳細なリスク評価へ

答申値の問題点として、上記の導出過程が示すように摂取シナリオなどにおける様々な個人差や不確定性が十分考慮されているかどうか、ということがあるが、特に次の事項において危険側の評価となっている可能性があり、今後検討すべきであると考えられる。

1）測定サンプルの取得方法

土壌汚染対策法では、汚染物質の表層土壌中含有量を測定する場合、表層５cm の土壌を 2mm の篩でふるって、測定サンプルとすることになっている。ここで問題なのはまず、土壌の直接摂取の可能性がある土壌の深さとして 5cm という値が妥当かということである。ダイオキシンの場合には表層から 5cm 程度まではあまり大きな濃度変化は無かったという実測データを基にして 5cm を妥当としている。しかし筆者らが公園土壌中重金属濃度の深さ方向分布を実測した例では、深さ 2.5cm で表層数 mm に比べて濃度が５分の１以下まで減少したものもあり、このような場合は 5cm の平均濃度では、摂取されやすいと考えられる上部の表層土壌濃度を過少評価する可能性

がある。また、手に付着した土壌を摂食したり、巻き上げられた土壌を吸入摂取する場合には、実際に摂取するのは粒径 2mm よりもずっと小さな土壌粒子である可能性がある。この場合には同じ土壌質量でも土壌粒子の総表面積は、粒径 2mm 以下の土壌粒子の総表面積よりずっと大きいと考えられることから、単位質量当たりに吸着している汚染物質の量も粒径 2mm 以下の場合よりもずっと多い可能性がある。つまり粒径 2mm 以下で測定した土壌中濃度は、摂取形態を考えた場合、過少評価である可能性がある。

2）土壌含有量の測定方法

土壌含有量と呼んではいるが、実際の測定では Table 1 に示すように、１Ｎ塩酸などによる溶出量を含有量としている。摂食した土壌中の重金属などが胃腸からどの程度吸収されるかは、土壌の種類や汚染物質の形態によっても大きく異なる可能性がある。１Ｎ塩酸などによる溶出量を含有量とする考え方には、土壌中含有量のうち、実際に消化器系から吸収される量がおおよそ１Ｎ塩酸による溶出量で近似できるのではないか、という仮定があるものと考えられる。この意味でより正確に実際にヒトに吸収される土壌中含有量を測定する方法として、ヒトの消化器系を模擬した実験方法が提案されている。この方法は PBET (Physiologically Based Extraction Test) と呼ばれており、ヒト器官（胃、腸）の条件を模擬した溶液で土壌中の重金属を溶出させ、溶出した重金属の量から実際にヒト体内で吸収される可能性のある重金属含有量を測定する方法である。この方法の方がリスク評価という点からは望ましいが、この測定方法が極めて煩雑であることから、測定法の迅速性や普及性を考慮して現在の方法が答申されたと思われる。土壌中の重金属の存在形態別抽出法（多段階抽出法）などの測定結果より、土壌の汚染レベルが高い場合には、そのほとんどが容易に溶出する形態であったとされているが、今後より正確なリスク評価を行うためには、簡略化された PBET 法の開発などが必要になると考えられる。

また、土壌汚染対策法では全国一律に同じ基準を適用するため、要措置レベルの決定手順が示すように、場所によっては逆に不必要に厳しい基準となっている可能性もある。米国においては 1980 年にいわゆる Super Fund 法が施行され、数値基準の下、汚染土壌の浄化を行ってきた。しかし浄化に莫大な費用が必要なことから浄化が進まないといったケースも増え、このような事態を改善するため油汚染サイトへの適用を中心として、RBCA (Risk Based Corrective Action) という考え方が適用されるようになった。これは土壌汚染の浄化目標を考える場合、その汚染土壌に起因する周辺住民などのリスクを評価し、そのリスクを許容値以下に抑える汚染レベルを浄化目標値としようというものであり、全国一律の値を適用する土壌汚染対策法などの基準値とは異なり、その汚染土壌と住民などとの関係のあり方によって、浄化目標値自体が場所ごとに変わりえることを許容する考え方である。リスク評価のためには暴露経路の評価などの暴露解析を必要とするが、RBCA での暴露解析はその地域の特性や地下水流動、水源との関係なども考慮し、今回解説した内容よりも、はるかに詳しいモデルが適用される。このような考え方が日本の現状に合致するかどうかは定かではないが、土壌汚染のリスク評価手法としては、一歩進んだ手法であると言えよう。

6．おわりに

本報文では汚染土壌の直接摂取によるリスク評価に基づく、基準値の決定方法について解説した。その内容が理解できれば、例えばなんらかの理由で土壌を摂取しやすいような特殊な環境下で生活を営む集団に適用すべき基準値はどのようなものか、といった考察も可能となってくる。今後わが国においても、米国のような RBCA の考え方が導入されていくかどうかは定かではないが、もし導入されたとしても、リスク評価の方法の基礎を理解していれば、RBCA への移行もスムーズに行えることと考えている。

References

1) Commission Report of Risk Assessment of Soil Contents(Dojyo no Chokusethu Sesshu niyoru Risuku Hyoka tounitsuite), Committee of Risk Assessment of Soil Contents(Dojyo no Ganyuryo Risuku Hyoka Kentokai) (2001)

2) Technical Matters for the Soil Pollution Prevention Law (Report)(Dojyo Osen Taisakuho nikakawaru Gijyututeki Jikou nitsuite (Toshin)), Central Environment Council (2002)

3) International Chemical Safety Cards (ICSCs), NIOSH, http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html

環境資源工学 52：87–91 (2005)

特別講演

可搬型間接加熱式土壌浄化システム（ＭＯＴＳＯＣ）による ＤＸＮｓ汚染土壌浄化技術の紹介

岩本智史、山本常平、上田浩三、梅村省三

Remediation technology of DXNs-contaminated soil by Mobile-type thermal soil cleaner (MOTSOC)

Satoshi IWAMOTO, Tsunehira YAMAMOTO, Kozo UEDA and Shozo UMEMURA

Environmental Systems Headquarters, Hitachizosen Corporation

Abstract: We performed the scrap of the old municipal waste incinerator and cleaned up the DXNs-contaminated soil digging up from around the incinerator by Mobile-type thermal soil cleaner (MOTSOC).

MOTSOC is the system to remediate DXNs-contaminated soil. In this system, DXNs-contaminated soil is heated up to 550℃ indirectly by fuel gas in nitrogen atmosphere. PCDDs/DFs and Co-PCBs vaporize from the soil and are dechlorinated continuously inside the kiln. This system has a capacity to treat contaminated soil up to 300 kg/hr depend on the moisture of soil.

In this report, we introduce the case that we treated about 50 tons DXNs-contaminated soil, which concentration is over 3 ng-TEQ/g, by MOTSOC.

1．はじめに

平成 15 年 2 月に「土壌汚染対策法」が施行され、我が国における土壌汚染に対する規制や対策の枠組みは固まりつつある。特にダイオキシン類については、「土壌汚染対策法」施行以前の平成 12 年 1 月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行されて以来、早急な対策が望まれている。

ダイオキシン類は化学的、生物学的に非常に高い安定性を有するため、自然消滅はほとんど期待できない [1]。また、毒性および生物濃縮性が高い故に [1]、汚染が発覚した場合は早急に何らかの処置を講じる必要がある。封じ込め等の拡散防止対策だけでは永久に管理する必要があるが、管理には膨大な人件費、分析費などが発生するため、無害化対策を講じることが望ましい。

本報での事例は、こうした背景を踏まえ、堺市クリーンセンター（大阪府）において旧炉解体工事およびオンサイトでのダイオキシン類汚染土壌（約 50ton）の無害化の双方を同時に実施したものである。土壌の無害化処理を中心に、解体工事全般および工事期間中の周辺環境対策ついて報告する。

2．経緯

平成 10 年、堺市殿がクリーンセンター洗煙施設周辺土壌の調査を実施した結果、周辺土壌から基準値を超過するダイオキシン類が検出された。緊急対策として、これらの汚染土壌は掘削除去されフレコンバッグに充填された状態で保管された。

堺市殿は、近隣住民の代表者・学識経験者を交え、平成 14 年に平成 14 年度クリーンセンター旧炉解体ダイオキシン類ばく露防止対策部内委員会（部内委員会）を設置し、周辺環境の保全を含めた解体工法の技術的知見収集や工法の検討を実施した。平成 15 年には堺市クリーンセンター旧炉解体工事業者選定検討庁内委員会（選定委員会）を設置し、住民との合意形成および解体工事、保管土壌の無害化を適切に実施できる業者を、技術評価を基に指名入札を行い、選定した。

3．廃棄物焼却施設旧炉解体工事

(1) 設備概要

解体工事は処理能力 150ton/24hr の全連続式ストーカ炉を対象とした。対象施設の炉内・集じん装置内などには焼却灰等が付着残留していた。

(2) 工事の特徴

解体工事は、汚染物の拡散防止の観点から工事内容、特に除染工程の透明性と確実性が要求される。本工事では学識経験者を交えた検討委員会による基本方針の設定、解体技術の検討などを行い、環境対策の方針を決定した。また、周辺住民への説明会を開催して意見集約を行い、住民との合意形成に努めた。

工事期間中の環境管理方法として、ＳＰＭ（浮

---

1. 平成 17 年 6 月 2 日　本会第 114 回例会において発表
2. 日立造船株式会社　環境事業本部
平成 17 年 2 月 25 日受理

遊粒子状物質）の連続測定手法を採用した。連続測定装置を敷地境界および周辺に設置し、ダイオキシン類と相関性を有するＳＰＭの飛散による周辺環境への影響をモニタリングするものとした。ＳＰＭについては詳細を後に記す。

(3) 工事概要

工事対象は、当該プラントの除染と解体および建物、地下構造物の解体等である。対象施設内には焼却灰、集じん灰等が付着残留している箇所があるため、これらの箇所についてはあらかじめ付着残留物の除去、除染を適切に行い、対象施設の管理区域の設定を変更し、軽微な防護装備および飛散防止対策にて解体工事、建築廃材の処理処分を行えるよう基本方針を決定した。解体工事の手順に従って、以下に主な項目の概説を示す。

・ 作業区画の養生

一般的な除染では、対象となる設備のみをシート養生するが、本工事では施設全体にもシート養生を施すことで、より確実な二重の養生とした。

・ **付着物の除去**

付着物の除去には高圧水洗浄工法を採用した。高圧水洗浄（能力 200 kg/cm^{2}のポンプを使用）により炉内に付着残留した焼却灰、集じん灰などを除去し、除染を実施した。洗浄で発生した排水については、併設した水処理設備にてＵＶ＋オゾン分解法によりダイオキシン類を分解した。処理水の一部を分析に供し、ダイオキシン類が放流基準として設定した値（5 pg-TEQ/L）以下になっていることを確認した後、堺市クリーンセンター東工場の排水処理施設に送液し、二重の処理を行った。

・ **除染後のサンプリング調査**

高圧水洗浄による除染効果を確認するため、除染を実施した作業エリアについて、ダイオキシン類測定を実施した。解体工事における第１管理区域は、「廃棄物焼却施設内作業におけるダイオキシン類ばく露防止対策要綱」により、汚染物のサンプリング調査の結果が 3 ng-TEQ/g 未満であると示されている。サンプルを対象箇所の数ヶ所の壁面から削り取り分析に供した。分析結果を Table 3-1 に示す。分析の結果、炉内に付着残留した焼却灰、集じん灰などは基準値以下となっていることが確認された。この結果に基づき、対象施設を第１管理区域に設定できるものと判断した。

・ **管理区域の変更、計画書の届出**

分析結果に基づき当該解体施設の管理区域を当初設定していた管理区域レベル（対象箇所により第1～第3まで設定)から第1管理区域へと変更し、所轄の労働基準監督所へ変更後の管理区域に則した解体工事計画書の届出を行った。

・ **解体工事**

対象施設を第１管理区域に再設定できたことで、解体工事中は保護具、養生などを第１管理区域の仕様のものに軽減でき、効率的に解体作業を実施することが可能となった。

解体作業では、煙突については主にプラズマ切断機による輪切り・吊上げで対応し、集じん機などのその他施設については、散水しながら油圧式の解体用破砕機にて解体を実施した。

(4) ＳＰＭ（浮遊粒子状物質）について

本工事では周辺の環境保全を最重要項目と位置付け、工事期間中を通して大気中ＳＰＭのモニタリングを実施した。平成 11 年～平成 13 年の堺市殿の測定結果より、大気中のダイオキシン類濃度とＳＰＭとの間に高い相関性があることが示されている（Fig. 3-1 参照）。そこで、本工事中はＳＰＭを指標として大気中のダイオキシン類をモニ

Table 3-1 DXNs-concentration after cleaning

Sample position	Date	DXNs-concentration (ng-TEQ/g)
Scrubbing dust collector	H16.4.1	0.00068
No.1 electrostatic precipitator	H16.5.7	0.08
No.2 electrostatic precipitator	H16.5.7	0.13
No.1 multi cyclone	H16.5.7	0.14
No.2 multi cyclone	H16.5.7	0.19
No.2 ash conveyor	H16.5.19	0.0034
Chimney	H16.5.22	0.9
Ash pit	H16.5.24	0.046

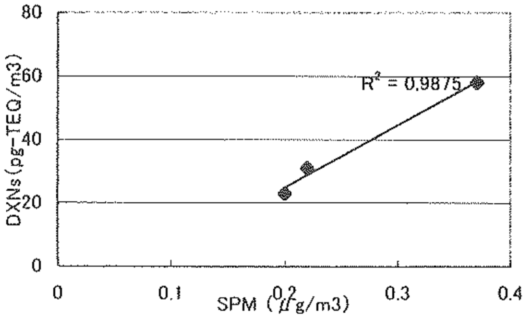


Fig. 3-1 Correlation of DXNs-concentration and SPM

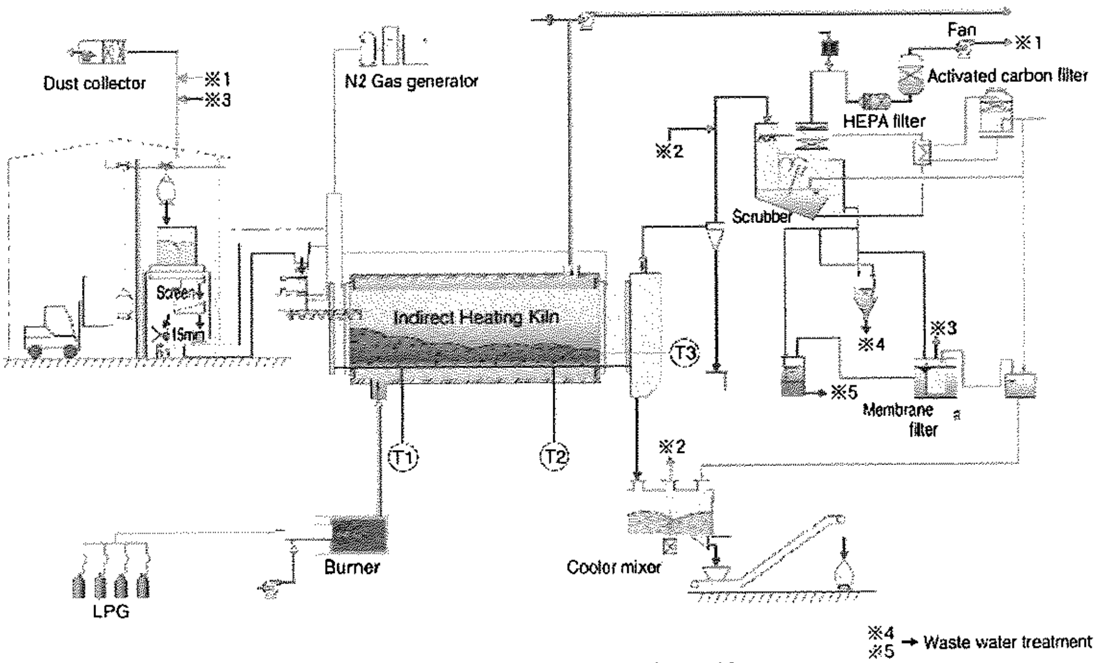


Fig. 4-1 Process flow of MOTSOC

タリングすることとした。なお、ＳＰＭの測定は、大気中に浮遊する粒径 10 μm以下の粒子状物質をβ線吸収法で測定するものである。

当該敷地境界４地点および周辺小学校屋上３地点の計７地点にＳＰＭ測定装置を設置し、測定値はリアルタイムで現場事務所の中央監視室で表示され、測定値を広く周辺住民に開示した。工事中に環境基準を超過するＳＰＭが計測された場合は直ちに工事を中止して、検証委員会において原因の究明を行うこととした。

本工事中、1 度だけ作業時間外にＳＰＭが基準値を超過したことがあったが、検証委員会による原因究明の結果、工事に起因するものではないと判明したため、工事は続行した。

4．保管土壌無害化工事

(1) 保管土壌

無害化の対象となった土壌は、平成 10 年に堺市クリーンセンターで洗煙施設周辺より掘削除去、保管されていた土壌である。拡散を防止するためフレコンバックに充填された状態で保管されていた。無害化処理は、保管土壌のうちダイオキシン類濃度が 3 ng-TEQ/g を超過した約 50 ton に対して実施した。3 ng-TEQ/g を超過していない土壌については場内での無害化処理は実施せず、場外搬出し産業廃棄物処理業者にて適切に溶融処理を行った。なお無害化処理後の土壌についても、場外搬出した土壌と同様に産業廃棄物処理業者にて適切に溶融処理を行った。

(2) 無害化工事概要

保管土壌の無害化処理工事は平成 16 年 4 月から 5 月末までの約 2 ヶ月間、クリーンセンター敷地内において実施した。無害化工事では処理後の土壌ダイオキシン類濃度の目標値を 250 pg-TEQ/g 以下と設定した。

無害化装置は概ね 8 時から 21 時まで、週 6 日(日曜は休み)で稼動させた。処理性能を確認するために処理期間を 4 ロットに区切り、ロットごとに処理前後の土壌を採取して分析に供した。装置の立ち上げ下げ時の加熱温度未達による除去不良を防止するため、運転開始時と停止時の前後 1 時間は非汚染土壌 (3 ng-TEQ/g 以下の土壌) を投入して対応した。処理後の土壌は前述のとおり適切な産廃処理としたが、分析結果によっては再度加熱する可能性も考えられたため、分析結果が判明するまではロットごとの番号を付し保管した。

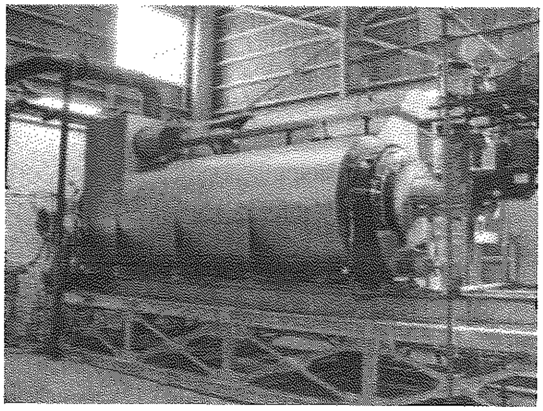


Photo 4-1 Heating module

(3) ＭＯＴＳＯＣシステム

当該無害化工事で使用した間接加熱式土壌浄化システム（ＭＯＴＳＯＣ）のフローをFig. 4-1に示すと共に、各工程の概略を以下に記載する。

1) 前処理工程

本無害化工事では、無害化の対象となる土壌の前処理として、粗スクリーンによるφ150 mm以上の瓦礫や異物の除去および振動スクリーンによるφ15 mm以上の小石等の除去を実施した。

2) 間接加熱・冷却工程

間接加熱ユニットをPhoto 4-1に示す。

前処理工程で礫等が除去された対象土壌は定量投入装置に蓄えられ、定量的に切出しされる。処理能力は切出しの量により調整する。切出された土壌は投入コンベヤに落下し、投入用ホッパ、二重ダンパを介して内部を窒素で置換した間接加熱キルン内に投入される。装置の処理能力は対象土壌の水分により変動するが、本無害化工事では処理能力を150 kg/hrと設定した。

間接加熱キルンに投入された土壌は、外面からＬＰＧバーナの高温ガスを熱源として550 ℃以上まで間接的に加熱される。加熱により汚染土壌中の水分が蒸発すると同時に、含有するダイオキシン類は脱塩素化され無害化される。間接加熱キルン内は常に酸素濃度を1%以下に維持して、ダイオキシン類の脱塩素化を促進した。

加熱した土壌はキルン後段の冷却混練機にて水を直接添加することによって急冷し、ダイオキシン類の再生成を防止した[2)]。

3) 排ガス処理工程

排ガス処理ユニットをPhoto 4-2に示す。

キルンで発生する排ガスは後段のスクラバーにて湿式除じんとともに冷却凝縮を行う。除じんされた排ガスはHEPAフィルター、活性炭吸着塔を介して大気へ放出する。なお、スクラバーで発生する凝縮水は沈殿分離槽にて上澄み液と泥水に分離し、上澄み液は膜ろ過装置で処理した。処理水は加熱後の土壌の急冷に使用した。

ＭＯＴＳＯＣプロセスでは本来、沈殿分離槽および膜処理装置において発生する泥水は前処理である洗浄・分級工程に返送し、前処理設備に含まれるフィルタプレスを通したあと再び間接加熱キルンに投入されるシステムであるが、本工事では、解体工事の排水処理（ＵＶ＋オゾン処理）が併設されていたため、泥水は排水処理設備にて処理することとした。

(4) 周辺環境および作業環境対策

1) 周辺環境対策

汚染土壌の飛散を防止するために、前処理設備および投入ホッパ周辺を土壌投入室として仮設建屋で囲い、その内部容積に対して4回/hr以上の換気を実施した。建屋の排気は環境集じん機(プレフィルター＋HEPAフィルター＋活性炭フィルター)で処理を行った。また、無害化装置から排出される排気についても環境集じん機へ送り二重の処理を行った。すなわち本無害化処理工事で発生する排気はすべてこの環境集じん機を経て放出するようにした。排ガス管理として処理期間中に環境集じん機の排気計測を2回実施し、適切に排気が処理されていることを確認した。

2) 作業環境対策

作業員は投入装置周りの仮設建屋に入室するに際し、タイベックスーツ、化学防護手袋、化

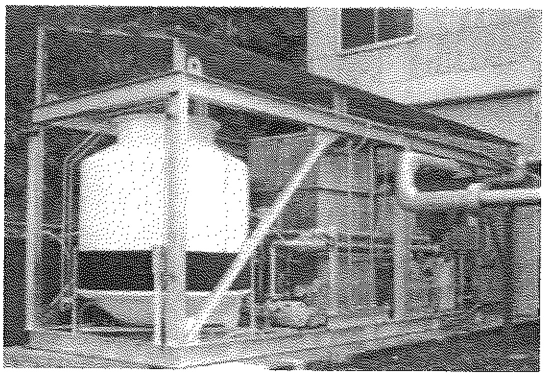


Photo 4-2 Flue gas treatment module

学防護長靴、プレッシャーデマンド型マスクを着用した。退出する際には、入口に設置されたエアシャワーにて防護装備などに付着した粉じんを除去し、周囲への拡散を防止した。

投入作業は1回30分程度の作業が1日あたり2回程度であった。作業員は2名常駐とし、適宜交代することで仮設建屋内での1人あたりの作業負担の軽減を図った。仮設建屋内にテレビカメラを設置して監視室より内部の状況を常時確認できる体制およびハンズフリータイプの無線機により監視室との交信を常時行える体制をとり作業員の安全を確保した。

なお、仮設建屋内では定期的に粉じん測定を実施し、土壌中のダイオキシン類濃度と浮遊粉じん量から作業環境中のダイオキシン類濃度を換算したが、常に2.5 pg-TEQ/m³以下であった。

(5) 処理結果

無害化処理実施前後の保管土壌のダイオキシン類濃度をTable 4-1に示す。処理前には平均3,800 pg-TEQ/gであったダイオキシン類濃度は、処理後には加重平均で34 pg-TEQ/gまで低減し、その除去率は99.1 %であった。浄化目標値として設定した250 pg-TEQ/gを大幅に下回ることができた。

環境集じん機出口での排ガス測定の結果をTable 4-2に示す。第1回目が0.38 pg-TEQ/m³、第2回目が0.048 pg-TEQ/m³となり、いずれの場合も大気環境基準である0.6 pg-TEQ/m³を下回ることができた。

土壌処理の残渣（スクラバー排水）を含め、解体工事全般にて発生する排水処理の分析の結果、排水中のダイオキシン類濃度は2.3 pg-TEQ/Lであり、放流基準として設定した5 pg-TEQ/Lを下回る結果となった。

5．おわりに

本工事では、洗煙施設解体工事ならびに洗煙施設周辺から発生したダイオキシン類汚染土壌の無害化工事を実施した。工事期間中のＳＰＭによるモニタリングの結果、工事に起因する周辺環境汚染は見られなかった。また工事により発生した排水についても環境基準を満足するものであった。解体工事では、除染により炉の管理レベルを第1管理区域へと下げたことにより、効率的に解体作業を実施することができた。保管土壌の無害化工事では、浄化後の土壌は設定した浄化目標値を大幅に下回り、発生する排ガスも環境基準を下回っており、周辺環境へ影響するものではなかったことが確認できた。

以上の結果より、本工事は安全かつ適切な施工が出来たと判断できる。

謝辞：本工事の遂行を支援くださった堺市クリーンセンターご関係者、検証委員会の皆様（故宮南 啓 大阪府立大学名誉教授，吉田弘之 大阪府立大学大学院教授，浦邊真郎 福岡大学大学院客員教授）、地域（金岡校区、北八下校区、南八下校区、八下西校区）代表の連合会長の方々に感謝いたします。

Reference:

1) K.Ballschmiter and R.Bacher:Dioxine Chemi, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxkologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane, pp351-369

2) Kozo Ueda, Shuji Hamano, Akira Fukatsu, Toshihiko Yasuda, Akio Hirotsune and Shozo Umemura : Study of Thermal Treatment of Dioxin-Contaminated Soil by the Indirect Heating Process, 23rd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, 63 pp300-303, (2003)

Table 4-1 Dechlorinated rate of DXNs

Lot NO.	Term	Before-treatment (pg-TEQ/g)	After-treatment (pg-TEQ/g)	Dechlorinated rate (%)	Number
1	4/17-4/22	3,500	67	98.0	15
2	4/23-4/30	4,700	28	99.4	21
3	5/6-5/13	3,900	19	99.5	21
4	5/14-5/24	3,400	43	98.7	24
Weighted ave.	28 day	3,900	37	99.1	Total 81

Table 4-2 DXNs concentrations in flue gases at the outlet

Sampling date	DXNs-concentration
4/22	0.38 (pg-TEQ/m³)
5/14	0.048 (pg-TEQ/m³)

環境資源工学 52 : 92–97 (2005)

特 別
講 演

触媒的炭素–炭素結合切断反応の開発とポリマーのケミカルリサイクルへの応用[1]

寺井　宏樹[2]、高谷　光[2]、直田　健[2]

Development of Transition-Metal-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Cleavage for Chemical Recycling of Polymers

Hiroki TERAI, Hikaru TAKAYA, Takeshi NAOTA

Department of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

The selective catalytic cleavage of C-C single bond by transition metals under homogeneous conditions has received much interest in resent years, because this type of C-C bond cleavage could provide environmentally friendly processes for recycling polymer to the corresponding monomer. Transition metal-mediated β-carbon elimination has been well recognized as an important mechanism for chain scission of polymer and has potent ability to cleave unstrained inactive C-C single bonds. We have been studied catalytic $C(sp^3)$-$C(sp^3)$ bond cleavage of non-strained nitriles and ketones *via* β-carbon elimination using iridium hydride complexes. Selective and catalytic C-C bond cleavage of pentanedinitriles and 5-oxohexanenitriles can be performed in the presence of iridium hydride complex $IrH_5(P^iPr_3)_2$ (**1**). The key steps of this reaction are α-C-H activation of cyano or carbonyl group and following β-carbon elimination.

1. ポリマーリサイクルの現状とケミカルリサイクル

現在、日本では年間１４００万トンのポリマーが新たに生産されている。驚くべき事にこれらのポリマーのほとんどが使用後ゴミとして廃棄され、最終的には埋め立てや焼却によって処分されている。しかし、埋め立ては土壌や水質汚染を引き起こし、焼却は大気汚染や地球温暖化の原因となる。したがって、将来にわたって持続可能な社会を形成するためにはポリマーを再利用可能な資源と捉え、何らかの方法を用いて物質としてリサイクルする必要がある。また、ポリマーは人類の英知と長年の努力の積み重ねによって生み出された科学技術の結晶であり、単なるゴミとして廃棄してしまうことは文化的な損失をも伴う行為であると言っても過言でない。

現在１年間に廃棄されるポリマーの総量は約１０００万トンである。２００３年の１年間に廃棄されたポリマーの処理内訳（**Fig 1**）を見ると、このうち廃棄されたポリマーを物質として再利用する物質循環型のリサイクル、すなわちケミカルリサイクルおよびマテリアルリサイクルの合計は２００万トン（２０％）に過ぎない。残りの８００万トン（８０％）は埋め立てや焼却による単純廃棄、もしくは焼却時の熱エネルギーを利用するサーマルリサイクルに供され、物質として有効利用されることなく環境中に排出されている。

マテリアルリサイクルは使用済みポリマーを加熱溶解後に再成型して商品化する手法あり、現行の物質循環型リサイクルの主流となっている。この種の方法は技術的に容易でコストも割安な反面、不純物の混入や過熱によるポリマーの変質によって再利用の度にポリマーの品質劣化が進行し、最終的にはリサイクルが不可能になるという欠点がある。そこで、マテリアルリサイクルに代わって注目を集めているのが、化学的手法を用いてポリマーを分解・再生するケミカルリサイクルである。ケミカルリサイクルは加熱処理や触媒、高反応性試薬などによって鎖状に長く伸びたポリマー分子を細かく切断し、より小さな分子へと変換する手法であり、１）油状またはガス状の化学原料を得る油化、ガス化や、２）ポリマーの原料であるモノマーを再生するモノマー化などが

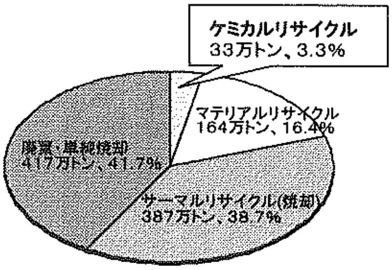


Fig 1. Recycling waste polymer in 2003.

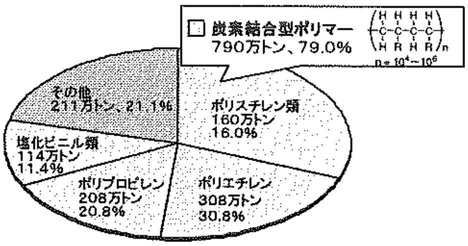


Fig 2. The types and amounts of polymer waste in 2003.

1. 平成 17 年 6 月 2 日本会第 114 会例会において発表
2. 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創製専攻
平成 17 年 3 月 1 日受理

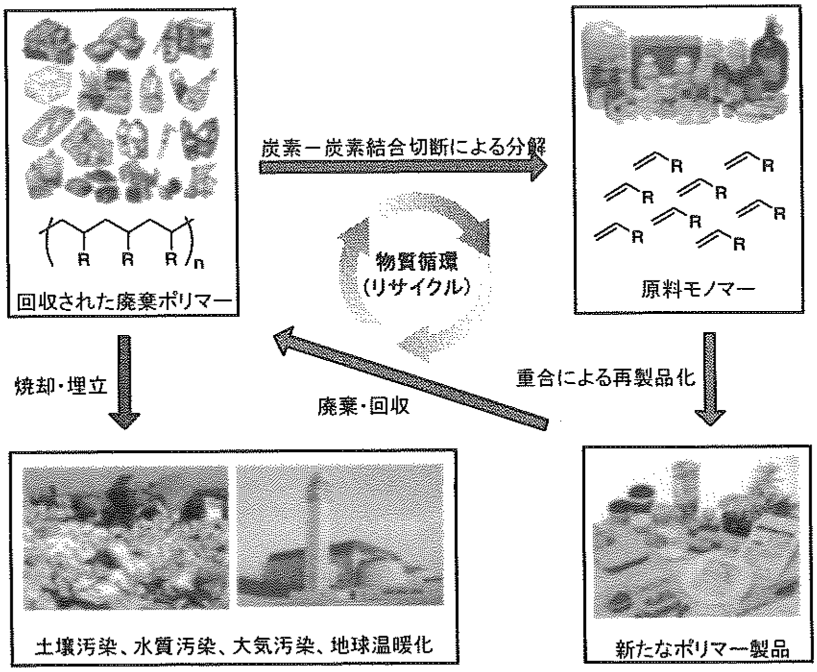


Fig 3. The concept of chemical recycle of polymer.

知られている。ここで、**Fig 2** に示した廃棄ポリマーの品目別内訳を見ると、廃棄ポリマーの約８０％が鎖状の炭素骨格をもつ炭素結合型ポリマーであることがわかる。したがって、これらポリマーの鎖状につながった炭素―炭素結合（C−C）を化学的手法によって切断し、ポリマーの製造に用いた原料分子（モノマー）へと変換することができれば、廃棄ポリマーのほとんどについて１００％循環型のリサイクルプロセスが実現できることになる。**Fig 3** に示したのはそのコンセプトと物質循環のフローである。回収された廃棄ポリマーの分子鎖を化学的手法（触媒、反応性試薬 etc…）を用いて位置選択的に切断すれば、原料分子であるモノマーが再生される。得られた再生モノマーから重合反応によって再度ポリマーを合成すれば、廃棄ポリマー―原料モノマー―新たなポリマーをつなぐ物質循環の輪が形成される。ここで、**Fig 3** に示すリサイクルプロセスの要となるのがポリマー鎖切断の過程である。一般に炭素―炭素結合（C−C）は熱的、化学的に安定で反応性に乏しい。そのためポリマー分子内の連続する炭素―炭素結合を任意の部位で効率良く切断することは現行の技術水準では不可能であり、炭素―炭素結合切断反応を行える新しい化学的手法の開発が待たれている。この様な背景から、我々は炭素結合型ポリマーのケミカルリサイクル[1,2]に関する基礎技術の開発を目的として、遷移金属触媒を用いて炭素－炭素結合を選択的かつ効率的に切断できる新しい反応について詳しい研究を行った。以下にその詳細について詳しく解説する。

2．アクリロニトリル系化合物の分解反応

我々はターゲットとなる炭素結合型ポリマーとして特にニトリル基を有するポリアクリロニトリルを選んだ（**Fig 4**）。アクリロニトリル系ポリマーは繊維、自動車

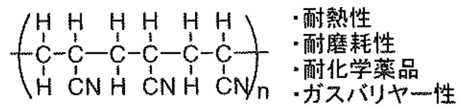
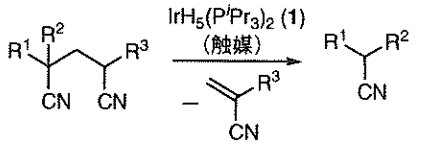


Fig 4. The structure and properties of polyacrylonitrile

や電化製品の構造部品から、人工臓器や透析用フィルターなどの医療用機能素材にまで幅広く使用されている重要な工業原料であり、年間１００万トン以上製造されている。この製造総量は包装容器として普及しているPET樹脂（ポリエチレンテレフタレート樹脂）よりも多い（※ただし、ABS樹脂としての生産量も含む）。また、近年「容器包装リサイクル法」や「家電リサイクル法」などのポリマーリサイクルに関連した国の施策に連動するかたちで、産業界では製造・使用ポリマーの品目を減らす動きが出ているが、ポリアクリロニトリルはその優れた特徴や機能性のために将来にわたって使用が継続されると言われている。この様な事情からポリアクリロニトリル系ポリマーのケミカルリサイクル手法開発への要求は年々高まっており、種々の取り組みがなされている。しかし、ポリアクリロニトリルのもつ耐熱性、耐摩耗性、耐化学薬品性（有機溶媒に溶解しない）等の優れた性質は一方

でリサイクルを困難にする諸刃の剣となり、アクリロニトリル系ポリマーリサイクルのための有効な化学プロセスは現在までのところほとんど報告されていない。そこで、まず我々はポリアクリロニトリルの部分構造を有する低分子量のアクリロニトリル系化合物をモデル化合物として選択し、これらを分解する触媒反応について詳しい研究を行った。この様な低分子量のモデル化合物は１）種々の有機溶媒に溶解可能で、２）分解エネルギーが小さく、さらに３）反応機構の分子科学的考察が容易であるという特徴を有している。種々の検討を行った結果、イリジウム触媒を用いると、アクリロニトリル骨格の部分構造であるニトリル（−CN）への金属の配位によって分子が活性化され、その結果ニトリルβ位での炭素−炭素結合の切断反応が進行してアクリロニトリルモノマーと対応する生成物が得られることを見出した[3]。**Scheme 1** にそのコンセプトを示した。イリジウムをはじめとする遷移金属錯体はニトリル（−CN）に対する強い親和性を示し[4]、ニトリル配位型中間体 **I** を与える。この相互作用によってニトリル近傍の電子がイリジウムへと移動するため、ニトリルのα位の炭素−水素結合（C−H 結合）が弱くなる。その結果、イリジウムが結合間に挿入反応を起こすα位 C−H 活性化が進行し、アルキルイリジウム中間体 **II** が生成する[5,6]。この中間体 **II** においてβ位のアルキル基（R）がイリジウム上へ転位反応（β−炭素脱離）[7,8] を起こし、炭素—炭素結合が切断されるとともに、オレフィンの配位したアルキルイリジウム中間体 **III** を与える。ここで、配位オレフィンはすなわちアクリロニトリルモノマーであるので、中間体 **III** よりオレフィンが脱離し、イリジウムが還元的脱離すればモノマー再生を伴う触媒サイクルが形成されることになる。

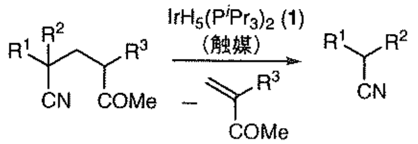
我々は本反応をポリマーアクリロニトリル分解反応のモデル反応と捉え、触媒や反応条件に関する詳しい検討を行った。その結果、嵩高いホスフィン配位子を有する $IrH_5(P^iPr_3)_2$ (**1**) 錯体の存在下、１,５−ジニトリル化合物の分解反応が効率良く進行し、対応するニトリルとアクリロニトリルモノマーを与える事を明らかにした（eq 1）。本



(1)

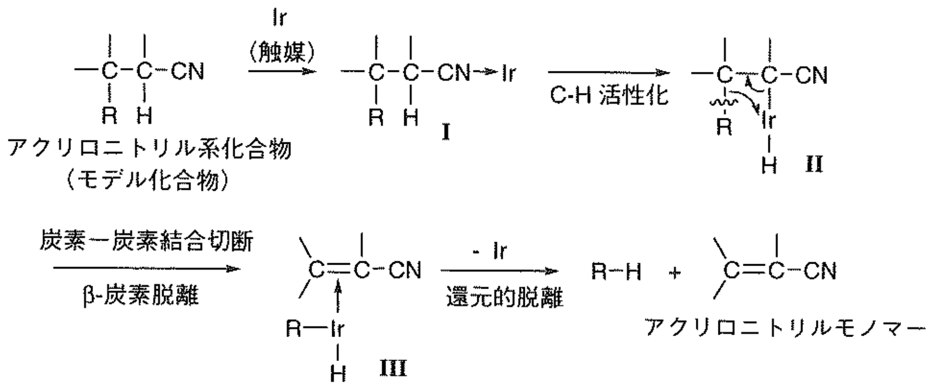
反応は８族の遷移金属触媒のなかでもイリジウムポリヒドリド触媒を用いた場合のみ特異的に進行し、特に $IrH_5(P^iPr_3)_2$ (**1**) 錯体が有効な触媒となる。触媒 **1** を用いて種々のアクリロニトリル系化合物の炭素—炭素結合切断反応を行った結果について **Table 1** に示した。本反応ではニトリルのγ位にフェニル基（Ph）を有する基質を用いることで、反応効率が向上する。特に entry 1 および 2 に示す様に、フェニル基を１つから２つに増やすことで約２倍の収率向上が観察された。また、興味深い事に C−H 活性化を受けるニトリルのα位に嵩高いメチル基を有する基質を用いた場合（entry 3）、メチル基を持たないもの（entry 1）よりも反応が効率良く進行し、約６０%の収率向上が観察された。このことは活性化をうける直近に大きな置換基が存在すると、触媒の接近が妨げられるため反応効率が減少するという一般常識に反する結果であり、現在その理由について第一原理計算による詳細な解析を行っている。

触媒 **1** を用いればケトオレフィン付加物の分解反応を行うことも可能である。一般にケトン類は対応するニトリルに比べて触媒金属への配位力が弱いためにα位 C−H 活性化に対して不活性であることが知られている。しかし、



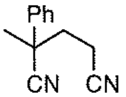
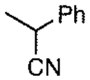
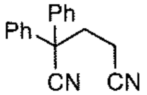
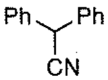
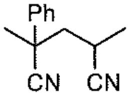
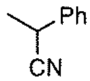
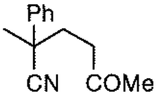
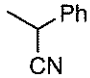
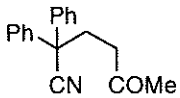
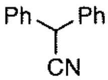
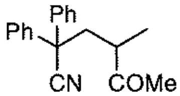
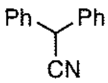
(2)

本反応では触媒 **1** の高いα位活性化能によってケトオレフィンの脱離を伴う分解反応が進行し（eq 2）、対応する生成物が得られる事を見出した（**Table 1**, entries 4 – 6）。こ



Scheme 1. Iridium-catalyzed C-C bond cleavage of acrylonitrile adducts.

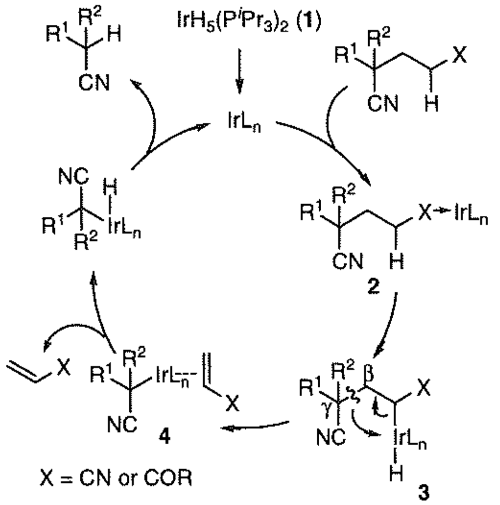
Table 1. C-C Bond cleavage reactions catalyzed by $IrH_5(P^iPr_3)_2$ (**1**).[a]

entry	substrate	product	yield, %[b]
1			49
2			98
3			82
4			32
5			50
6			38

[a]A mixture of nitrile (1.0 mmol) and **1** (0.1 mmol) in toluene (0.5 mL) was stirred at 150 °C for 12 h under argon atomosphere. [b]Determined by ^1H NMR using 1,2-dichloroethane as an internal standard.

のケトオレフィン系化合物の分解反応においてもアクリロニトリル系化合物と同様のフェニル基による反応効率の向上が観察されたが、ケトンα位メチル基による加速効果は観察されなかった (entry 6)。ケトンを用いた反応は対応するニトリルの反応に比べると効率が悪く、いずれも中程度の収率を与えるに留まったが、ここで用いたケトオレフィン系の化合物はアクリル酸系ポリマー分解反応のモデル基質に相当し、触媒 **1** によるポリアクリル酸のケミカルリサイクルが可能であることを示唆するという点において重要である。

本反応の反応機構を **Scheme 2** に示した。まず系中で $IrH_5(P^iPr_3)_2$ (**1**) から水素分子が脱離して、配位不飽和活性種 IrL_n が生成する。この IrL_n にアクリロニトリル系化合物のニトリル基が配位し、ニトリル錯体 **2** が生成する。次いで、ニトリルのα位 C−H 結合活性化によってシアノアルキル中間体 **3** が生成する。ここで、このシアノアルキル中間体においてβ−炭素脱離によるアルキル基(R)のイリジウムへの転移が進行することによってβ位の炭素—炭素結合が切断され、アクリロニトリルを配位した中間体 **4** を与える。後述する第一原理計算(*ab initio* 計算)による研究から、本反応では中間体 **3** および **4** の構造や、**3** から **4** が生成するβ炭素脱離過程のエネルギープロファイルが反応性全体の効率に大きな影響を与えることが分かっている。最後に中間体 **4** からアクリロニトリルの脱離とイリジウム活性種の還元的脱離が進行して配位不飽和活性種 IrL_n が再生することによって触媒サイクルが形成される。



Scheme 1. Reaction mechanism

3．第一原理計算による反応機構解析

より高い収率を与える反応条件や、より活性の高い触媒を開発するためには、反応途上の分子の構造や状態に関する具体的なイメージを得る必要がある。しかし、一般に化学反応では 10^{-12} s オーダーという極めて速い速度で分子構造が変化しているため、反応途上にある分子の細かい動きを物理的な測定手法によって知る事は不可能である。第一原理計算(*ab initio* 計算)は分子を構成する電子や原子の波動方程式を解く事によって対象となる分子の性質を解析的に予測する手法であり、反応中の分子の様子について具体的かつ定量的な情報を与えてくれる。そこで、我々は本反応の詳細な機構を研究するために、第一原理計算を用いた反応解析を行った。

本反応のキーステップとなるのは **Scheme 2** に示す様に中間体 **3** から **4** が生成するβ−炭素脱離の過程であり、この過程を通してはじめて目的とする炭素—炭素結合の切断が行われる。このβ−炭素脱離は遷移金属触媒を用いる炭素−炭素結合切断反応の重要な素反応過程として知られている[7,8]。しかし、その詳細を理論的に解析した例はほとんど知られていない。そこで、我々はβ−炭素脱離過程において生成する中間体 **3**、**4** およびそれらの遷移状態について密度汎関数法を用いたな構造解析を行った。基質として **Table 1**, entry1 の化合物を

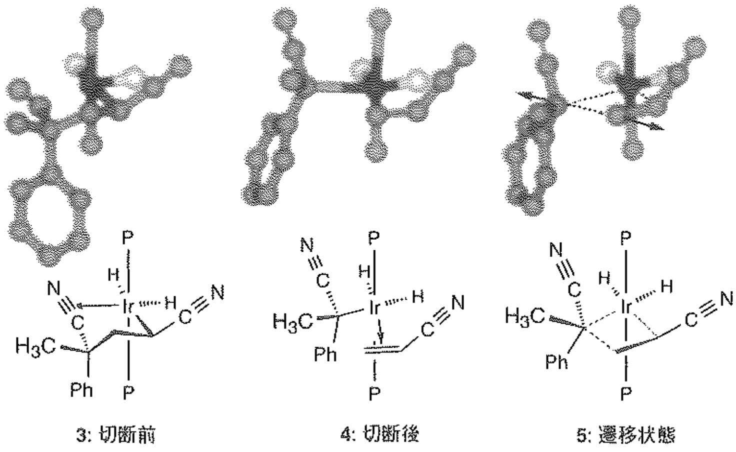


Fig 5. The structure of intermediates 3, 4, and 5 calculated by DFT (B3LYP/LANL2DZ). The hydrogen atoms are omitted for clarity.

選択し、計算を簡略化するために触媒についた嵩高い配位子 P^iPr_3 を電子効果の良く似た PH_3 で置き換えたモデルを構築した。計算には密度汎関数法 B3LYP を、基底関数としてイリジウムとリンについては LANL2DZ、それ以外の元素には D95V を用いた。非制限計算（UB3LYP）による最適化計算によって得られた中間体の構造を **Fig 5** に示した。また、得られた構造についてそれぞれ反応温度（１５０℃）における熱エネルギー補正を含む振動解析を行い、β－炭素脱離過程のエネルギープロファイルを求めた（**Fig 6**）。計算によって得られた中間体 3 の構造を見るとγ位のニトリルの３重結合に対してイリジウムが横から配位（side-on 配位）することでイリジウムを含む５員環構造を形成していることがわかる。一般に C≡N３重結合への side-on 配位は非常に弱いことが知られているが、本反応では電子不足な３価のイリジウム中心への強い電子供与によって side-on 配位が安定化されていると考えている。実際、計算で得られた中間体 **3** では C≡N３重結合の結合次数がかなり低下していることが示されている（約２.４次）。さて、この side-on 配位による５員環構造の形成によって切断前の構造と切断後の構造および遷移構造に高い相似性が生じている。一般に、この様な反応前後および遷移状態における構造類似性の発現は一般に反応の活性化エネルギーを低下させ、反応効率を向上させることが知られている。本反応でも side-on 配位を鍵とする類似構造体の生成によってβ－炭素脱離過程、すなわち炭素－炭素結合切断過程の活性化エネルギーが低下し、その結果反応の加速化と触媒化が達成されていると考えている。**Fig 6** に示したエネルギープロファイルは、本反応における炭素—炭素結合切断反応の活性化エネルギーが４３.８ kcal/mol であることを示しているが、この値は触媒が存在しない場合の結合切断に要するエネルギー８０～１００kcal/mol の約半分である。

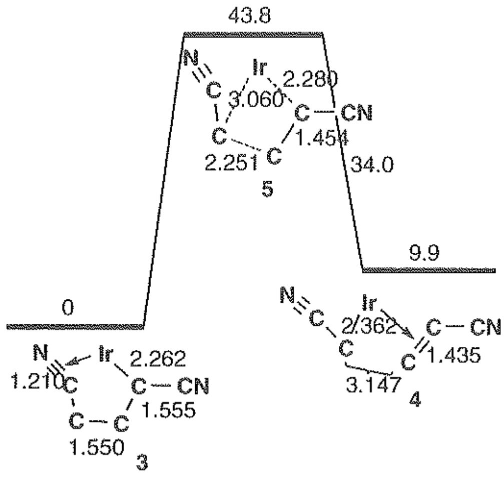
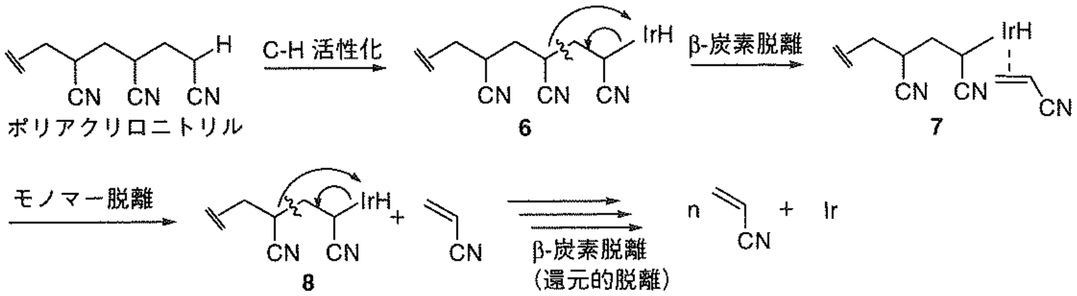


Fig 6. The potential energy diagram of β-carbon elimination. The relative energy to intermediate 3 are shown in the diagram (kcal/mol). The bond lengths are also shown with the structure (+).

４．ポリアクリロニトリルの分解反応

これまでポリアクリロニトリルの部分構造を有するモデル化合物を用いた分解反応について述べた。この反応の原理を適応してポリアクリロニトリルの分解を行う反応のプロファイルを **Scheme 3** に示した。ポリアクリロニトリルとイリジウム触媒を反応させると、イリジウム触媒によってポリアクリロニトリルの末端C－H結合が活性化され中間体 **6** を生成すると考えられる。ここで、中間体 **6** においてβ－炭素脱離反応が進行すれば、アクリロニトリルモノマーの配位したシアノアルキルイリジウム中間体 **7** を与えることになるが、この中間体 **7** からアクリロニトリルモノマーの脱離すると、末端 C－H 結合が活性化された中間体 **6** に類似の中間体 **8** が再生



Scheme 3. The mechanism of chemical recycling of polyacrilonitrile.

されることになる。この中間体 **8** から以下同様にして β −炭素脱離反応が繰り返し進行すれば、アクリロニトリルポリマーがモノマーの脱離を伴って漸次触媒的に分解されることとなり、結果としてアクリロニトリルポリマーのケミカルリサイクルが触媒的に進行すると考えられる。

Scheme 3 に示されたケミカルリサイクルをイリジウム触媒を用いて行うにためには克服すべき大きな課題がある。それはイリジウム触媒の活性である。通常、商品として流通しているポリアクリロニトリルの分子量は１００００〜３００００であるが、これはアクリロニトリルモノマーが約２００〜５００分子程度重合していることを示している。一般にポリマーの重合・解重合反応における最終的な収率は各素反応過程の収率の積となることが知られている。つまり、各素反応が仮に９０％の収率で進行するとしても約４０回の重合・解重合の後には全体の収率は１％程度足らずとなってしまう。つまり、ポリアクリロニトリルのケミカルリサイクルでは各素反応過程が限りなく１００％に近い効率で進行する必要がある。我々の開発した反応では最高収率は約９８％であり、単一の素反応としては十分なものの、上述の理由により分子量が１００００を超える様なポリマーを分解するには触媒活性が不足している。そこで、実際の実験には市販の高分子量ポリアクリロニトリルではなく、別途合成した重合度が４０程度のアクリロニトリルオリゴマーを用いて分解反応を試みた。触媒 1 の存在下に２００℃にて反応を行った結果、反応後に得られた溶液の質量分析を行うと、ポリマーの分解生成物であるアクリロニトリルモノマーの２量体、３量体と同定される生成物が確認された。このことから本反応では低効率ながら実際に意図したポリマーの分解が確かに進行していることが示された。今後は触媒の探索や反応条件の最適化を含めてさらに効率の良い触媒の開発を進め、オリゴマーベースでのポリアクリロニトリルのケミカルリサイクル技術を確立したいと考えている。

4．参考文献

(1) Kaminsky, W.; Hartmann, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 331.

(2) (a) Butcher, Jr. J. A. US Pat. US 5315055, **1994**. (b) Dufaud, V.; Basset, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 806. (c) Uemichi, Y.; Takuma, K.; Ayame, A. *Chem. Commun.* **1998**, 1975. (d) Pifer, A.; Sen, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3306.

(3) Terai, H.; Takaya, H.; Murahashi, S.-I. *Synlett* **2004**, 2185.

(4) (a) Murahashi, S.-I.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 225. (b) Murahashi, S.-I.; Takaya, H.; Naota, T. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 19.

(5) Takaya, H.; Naota, T.; Murahashi, S.-I. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4244.

(6) Takaya, H.; Yoshida, K.; Isozaki, K.; Terai, H.; Murahashi, S.-I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3302.

(7) (a) Mitsudo, T.-a.; Kondo, T. *Synlett* **2001**, *3*, 309. (b) Nishimura, T.; Uemura, S. *Synlett* **2004**, *6*, 201.

(8) (a) Harayama, H.; Kuroki, T.; Kimura, M.; Tanaka, S.; Tamaru, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2352. (b) Kondo, T.; Kodoi, K.; Nishinaga, E.; Okada, T.; Morisaki, Y.; Watanabe, Y.; Mitsudo, T.-a. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5587. (c) Terao, Y.; Wakui, H.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10407. (d) Nishimura, T.; Araki, H.; Maeda, Y.; Uemura, S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2997.

環境資源工学 52 : 98–101 (2005)

特別講演

バイオマス創エネルギー技術[1]

斉藤　彰[2]

Energy Recovery Technology from Biomas

Akira　SAITO

Recently, global environmental problems are frequently discussed. Among these problems, biomass treatment problem is one of the most important issue. Especially, the treatment of organic waste biomass with high moisture content like sewage sludge, kitchen waste must be forcused, we think . Then we introduce our recent research & developmet in this field.

1. 緒言

地球環境の保全や資源の枯渇が大きな問題としてクローズアップされている今日、わが国においても循環型社会を構築することは大きな課題である。この中で汚泥・生ごみ等の高含水有機性廃棄物は全廃棄物の中で大きな割合を占めており、この減量化、エネルギー化を図ることは循環型社会構築に大きな力となる。高含水有機性廃棄物は、廃棄物関係の言葉が正式使用された始まりと言われる 1900 年に制定された「汚物掃除法」の中で「汚物とは塵芥、汚泥、汚水及びし尿」と既に記されている。この言葉は現在では下水汚泥、家庭系厨芥、食品廃棄物、畜産廃棄物等に置き換えることができ、ここ 100 年の間にこの発生量は急増しており、年間 2 億トン以上の発生となっている。

この現状に対し、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」に基づき、2003 年に減量計画が策定されており、2010 年度の廃棄物の最終処分量を 2000 年度の 1/2 に削減することが目標とされており、減量化が急務となっている。一方で 2002 年 12 月に国は「バイオマス・ニッポン総合戦略」を策定し、この中で上記廃棄物を廃棄物系バイオマスとして見直し、エネルギー化を促進する取り組みが開始されている。

つまり、廃棄物系バイオマスの減量化、エネルギー化を図る技術の開発が強く求められる状況下にある。ここでは廃棄物系バイオマスの現状を述べるとともに、具体事例も紹介する。

1. 平成 17 年 6 月 2 日　本会第 114 回例会において発表
2. 株式会社神鋼環境ソリューション　技術開発本部
   水・汚泥技術開発部　汚泥処理室
   平成 17 年 4 月 20 日受理

2. 廃棄物系バイオマスとその処理技術

バイオマスとは地球に降り注ぐ太陽のエネルギーを使って、無機物である水と二酸化炭素から生物が光合成によって生成した有機資源をいい、大きく廃棄物系バイオマス、この世の中に存在するすべての動植物を由来とする生物資源を指す。また、一般にこのバイオマスは廃棄物系バイオマス、未利用バイオマス、資源作物の 3 種に分けることができ、その中の廃棄物系バイオマスとしては Table　1 に示すように約 2.5 億トン/年と莫大な賦存量がある。この中で、家畜排泄物、下水汚泥、食品廃棄物がビッグスリーであり、約 1.7 億トン/年の発生量がある。

Table 1 annual volume for biomass production

廃棄物系バイオマス	年間発生量(千トン/年)
家畜排泄物	91,000
下水汚泥(濃縮汚泥ベース)	76,000
食品廃棄物	22,000
廃棄紙	14,000
パルプ廃液	14,000
製材工場等残材	6,100
建設発生木材	4,800
林地残材	3,900
農作物非食用部	13,000
合計	244,800

「バイオマス・ニッポン総合戦略」では 2010 年において、この廃棄物系バイオマスのうち炭素換算で 80%以上をエネルギーまたは製品として利活用するように努めること、そのための効率的なエネルギー変換技術の開発・実用化や生成ガス貯蔵・利用技術の開発推進が盛り込まれている。また、国土交通省では生ごみ等の廃棄物系バイオマスを下水処理施設で下水汚泥と共処理し、発生したバイオガス等のエネルギーの場内利用を図る「バイオマス利活用事業」を創設している。このような背景において下水処理場でのメタン発酵による廃棄物系バイオマス

のエネルギー利用技術が最近注目を集めている。

メタン発酵（下水では嫌気性消化と称する）自体は古くから用いられてきており、用語自体は特にあたらしいものではない。例えば古い湖沼ではメタン発酵によりメタンガスが自然発生しており、中国では沼気と呼ばれ、夜間の照明に用いられている。このメタン発酵は Fig 1 に示すように大きく分けて、(Ⅰ) 廃棄物系バイオマスから溶解性有機性単体（糖、アミノ酸、高級脂肪酸）を生成する可溶化・加水分解、(Ⅱ) 溶解性有機性単体から有機酸、アルコール類などを生成する酸生成、(Ⅲ) 有機酸等から酢酸と水素を生成する酢酸生成、(Ⅳ) 水素や酢酸などからメタンと二酸化炭素を生成するメタン生成、という 4 つの段階からなる。

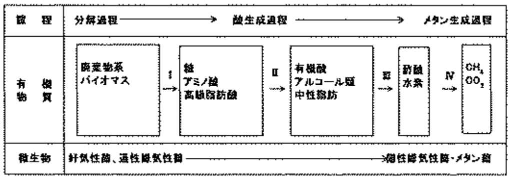


Fig 1 Configuration of methane fermantion

このメタン発酵の結果、例えば下水汚泥に含まれる有機物の約 50～60%がバイオガス（下水では消化ガスと称する）に転換され、残りが非分解性固形物とともに消化汚泥となる。またこのメタン発酵による病原性微生物の死滅効果も特徴である。

3. 下水処理場での創エネルギー技術

下水汚泥は、最終処分場の不足により処分費用が高騰しており、汚泥の減量化がこれまで強く求められている。この対策として、嫌気性消化設備で汚泥中の有機物を消化ガスとして回収した後、脱水汚泥をそのまま堆肥化利用などが進められている。しかしながら嫌気性消化設備は設備必要面積が大きい割に汚泥の減量化が少なく、発生消化ガス量も自己消費分以上の発生がないケースもあり、全国下水処理場の約 1/6 程度にしか普及していない。

ただ、嫌気性消化設備は下水処理場での唯一エネルギー回収可能な設備であり、上記の問題が解決できれば下水処理場における創エネルギー技術として今後普及が期待できると考えられ、様々な研究が進められている。ここでは一例として、汚泥可溶化装置を従来の下水処理場の嫌気性消化設備に組み込んだ実証事例につき紹介する。

3.1 設備概要

実証事例を実施した下水処理場の全体フローを Fig 2 に示す。この処理場は流入水量約 40,000m³/日規模であり、水処理は標準活性汚泥法、汚泥処理は、濃縮―嫌気性消化―脱水の工程（2 系列）から構成されている。この汚泥処理の 1 系列へ可溶化装置の追加設置、消化槽の削減（従来の 1/3）、配管等の必要改造を実施の上実証事例（以下実証系と称する）とし、残りの従来処理との系列（以下従来処理系と称する）との比較を実施できる形とした。

実証系システムの流れとしては、まず、下水処理場の水処理設備から発生した汚泥を汚泥可溶化装置へ投入する。この汚泥可溶化装置は高濃度濃縮機(Fig2)と加水分解工程（Fig3）から構成されている。まず高濃度濃縮機で固形物濃度 15%まで濃縮をおこなう。加水分解工程は、パルパー、リアクター、フラッシュタンクの三つの圧力容器で構成されており、パルパーで、高濃度濃縮汚泥を受け入れ、リアクターの余剰蒸気により予熱を行う。次に、リアクターで、蒸気を供給し可溶化促進に最適な温度/圧力状態を保持することにより汚泥を可溶化する。フラッシュタンクは、リアクターより排出される可溶化汚泥を貯留する。その汚泥は消化温度より高温なため熱回収後、消化に適切な温度で固形物濃度 10%で消化槽へ供給する。

消化工程は従来容量の 1/3 にして嫌気性消化をおこない、消化槽攪拌機、汚泥供給ポンプ等は既存の設備を使用した。また、脱水工程は既存脱水機を使用した。

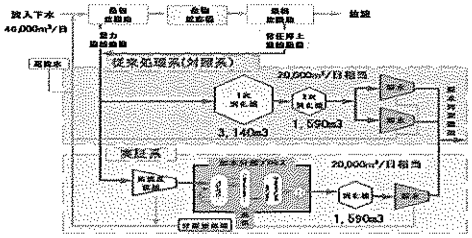


Fig2. Process flow

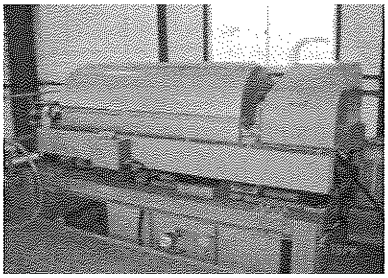


Fig3. Thermal hydrolysis unit 1

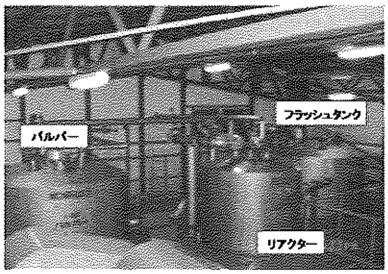


Fig4. Thermal hydrolysis unit 2

3.2　運転実績

(1)運転条件

Table 2 に示す運転条件は、実証系が既に数件ヨーロッパで実機稼動中である実績から得られた情報や国内の知見等 [1]を参考とし、実証に先立ち、実験室レベルで条件検討の予備試験を実施した上で決定した。

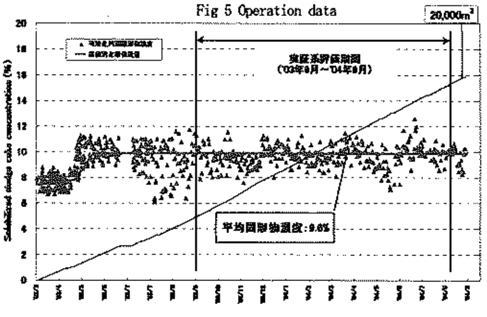
工程	条件	設定値
加水分解	温度	165℃
	保持時間	30分
	可溶化汚泥固形物濃度	10%
消化	温度	38～39℃
	消化日数	45日

Table2　Operation condition

(2)運転データ

2003 年 3 月から連続実証運転を開始し、消化槽への可溶化汚泥固形物濃度を 7.9%から定格の 10%へ上げ、濃縮汚泥処理量も下水処理場全体処理量の約 1/3 から約 1/2 へ負荷を上げた。2003 年 8 月末に可溶化汚泥供給量が、使用する消化槽容積の 3 倍量相当に到達したことで、消化槽が可溶化汚泥にほぼ入れ替わり、全体システムとしての評価ができる段階になった。その後、約 1 年間の安定運転を実施し、設備の安定性を確認するとともに、この運転データをもとに評価をおこなった。

Fig 5 Operation data



(3) 評価項目

①　脱水汚泥量の減量化

従来の嫌気性消化処理後の脱水汚泥は安定化としては有効であるが、まだ含水率は高く十分な減量化は図れていない。今回汚泥可溶化装置を組み込むことにより、汚泥中の固形分のガス化を促進するとともに脱水汚泥含水率の低減も図り、結果として脱水汚泥量の減量化が可能となる。この点を定量化すべく、2003 年 9 月～2004 年 8 月の連続安定運転期間での物質収支を検討した。物質収支結果を Fig7 に示す。

この結果よりこの処理場での濃縮汚泥総発生量のほぼ 1/2 ずつを実証系と従来処理系で処理しているので、発生する脱水汚泥量を比較すれば、汚泥減量化率が算出できる。汚泥減量化率は、従来処理系と比較して実証系より発生する脱水汚泥量の減量化効果を表すものであり、下記の式で定義する。

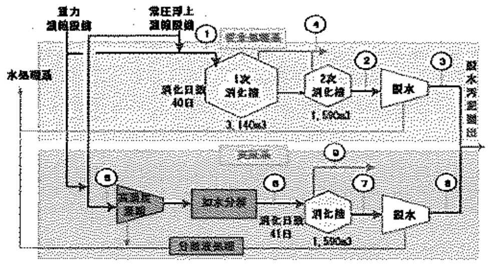
減量化率＝{(従来処理系発生汚泥量−実証系発生汚泥量)/従来処理系発生汚泥量} ×100

Fig6 に示すように、従来処理系、実証系より発生する脱水汚泥量は、従来処理系：9.1ton/日、実証系：5.2ton/日であり、汚泥減量化率は 43%となった。

{(9.1−5.2)/9.1} ×100＝43%

この結果より汚泥減量化率 40%以上は達成できたと考える。

Fig 6 Process flow for Material balance



物質収支の検証(2003/9/1～2004/8/31)(汚泥処理量50:50換算)

従来処理系

	①		②	③	④
	混合濃縮汚泥 (ton/日)		消化汚泥 (ton/日)	脱水汚泥発生量 (ton/日)	消化ガス (Nm3/日)
有機物量	3.4		1.3	1.2	
無機物量	0.6		0.5	0.5	
水分量	99.0		114.5	7.4	
消化ガス量					1,830
汚泥量	103.0		116.3	9.1	1,830

実証系

	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
	混合濃縮汚泥 (ton/日)	可溶化汚泥 (ton/日)	消化汚泥 (ton/日)	脱水汚泥発生量 (ton/日)	消化ガス (Nm3/日)
有機物量	3.4	3.2	1.1	1.0	
無機物量	0.6	0.5	0.5	0.4	
水分量	99.0	34.7	34.4	3.8	
消化ガス量					1,987
合計	103.0	38.4	36.0	5.2	1,987

②　嫌気性消化槽省スペース

可溶化装置を組み込んだ実証系における嫌気性消化槽の運転条件、運転管理指標を Table2 に示す。1 年間の評価期間にて、この運転条件で運転した結果、運転管理指標である消化汚泥揮発性有機酸が平均 500mg/L、消化汚泥アンモニア濃度が平均 3,200mg/L でほぼ安定して推移し、消化ガス発生量も従来処理系に比べ、約 10%増加した。

また、消化槽攪拌機についても既設攪拌機定格負荷の約 60%であり、従来処理系の攪拌機とほぼ同じであること、従来処理系の消化汚泥と粘度がほぼ同じであること（従来処理系：139mPa·S/実証系：142mPa·S）から従来消

化槽の攪拌機に取換えずに既設が流用可能であることが分かった。従って、可溶化装置を設置すれば、従来の消化槽容積 1/3 とすることが可能であることが確認できた。これは今後処理するべき濃縮汚泥量がアップし場合でも、可溶化装置のみを追加設置すれば、嫌気性消化槽の増設は不要になることを意味し、イニシャルコストの低減につながる。

条件項目	基準	備考
運転条件		
消化槽槽容積	1,590m^3	従来処理系の1/3 4,730m^3(1次+2次消化槽)
消化汚泥固形物濃度	4.3%	従来処理系：1.7%
消化槽固形物負荷	2.4kg-DS/m^3・日	従来処理系の約3倍 0.9kg-DS/m^3・日
消化日数	42日	従来処理系とほぼ同じ 43日
消化温度	38～39℃	
消化槽攪拌機	既設流用	
運転管理指標		
消化汚泥揮発性有機酸濃度	最大5,000(mg/L)	消化の運転状況確認のため設定
消化汚泥アンモニア濃度	最大4,000(mg/L)	消化の運転状況確認のため設定

Table2 Operation condition of digester

③ 消化ガス有効利用量増

消化槽から発生する消化ガスは、バイオマス創エネルギーの観点からは有効に利用することが望ましい。しかし、実際には消化槽の加温用燃料として使用して残ったガスは、余剰ガス燃焼装置で燃焼処分されることが多い。これは、従来処理系では大容量の消化槽の加温用として使うため、気温の影響を受け季節変動により有効利用消化ガス量が大きく変動することによる。一方、実証系は消化槽の加温はせず、消化槽の上流に設置される汚泥可溶化装置の熱源として消化ガスを使用している。従来より高濃度な汚泥を昇温すること、加熱する容器が小さいことから消化ガス使用量が従来系に比較して少なく、かつ年間の変動量が非常に少ない。従い、可溶化をおこなうことによる消化ガス発生量増加と相俟って安定利用可能な消化ガス量が実証系では従来処理系に比べて多くなる。

Fig7 に有効利用ガス量の推移を示す。これらの推移のうち、年間を通して安定利用できる最小量は、従来処理系で 815Nm^3/日、実証系では 1,163Nm^3/日で、可溶化装置を組み込んだ実証系は従来処理系に比べて約 1.4 倍となる。

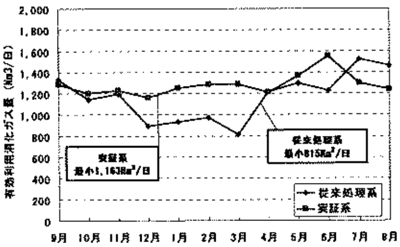


Fig 7 bio gas volume

この消化ガスの利用方法としては、コージェネレーションシステムなどに代表される小規模分散型発電技術が有力である。下水処理場では、これまでガスエンジンによる発電、コージェネレーションシステムが多く採用実績も２０件程度ある。最近はマイクロガスタービン、燃料電池も開発が進み、ガスエンジンと同じ実機としての検討レベルとなっている。

また、この消化ガスを精製し、バイオ天然ガスとし、燃料化する技術も開発が進んでいる。

これらの技術と増加した消化ガス有効利用量の組み合わせをうまくおこなえば、有効利用エネルギー量アップにつながり、バイオマス創エネルギー技術として明確なコンセプトにつなげることが可能になると考える。

4. まとめ

従来の下水汚泥の嫌気性消化は、汚泥の安定化、減量化が主目的であり、消化ガスとしてのエネルギー回収は付随的目的であったが、廃棄物系バイオマスの処理の観点から見直すと、下水処理場という既存設備を利用できる最も現実的なバイオマス創エネルギー技術と考えるべきである。また、今回紹介したような分解促進型高濃度消化をうまく既存設備に組み込めば、下水汚泥以外の廃棄物系バイオマスも含めた共処理への適用も展開可能と考えられる。

今後は下水汚泥以外の廃棄物系バイオマスへの適用拡大及び、具体的なエネルギー回収方法等も含めた総合的なバイオマス創エネルギー技術としての検討を積み重ね、実用化へ早急につなげることが期待される。

References

1) 李玉友 ： 嫌気性消化における下水汚泥の分解機構に関する研究、東北大学審査博士学位論文 1989

環境資源工学 52 : 102–106 (2005)

特別講演

有機性廃棄物の高効率水素・メタン二段発酵技術研究開発 [1]

○福井久智 [2]　上野嘉之 [2]　片岡直明 [3]
大下信子 [4]　澤山茂樹 [5]　横田長雄 [6]

Development of highly efficient hydrogen-methane fermentation process using organic wastes

Hisatomo FUKUI, Yoshiyuki UENO, Naoaki KATAOKA,
Nobuko OSHITA, Shigeki SAWAYAMA, Nagao YOKOTA

A New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) project entitled "Highly efficient bioenergy conversion project: Development of highly efficient hydrogen-methane fermentation process using organic wastes" has been launched. The primary objective of this project is to establish a novel two-stage fermentation system by combining solubilization/hydrogen fermentation process and methane fermentation process for an overall efficiency greater than the currently available treatment systems for organic wastes. In the fiscal years of 2001-2003, bench-scale R&D works on the hydrogen-methane fermentation were carried out in conjunction with the microflora enrichment and the community analyses by molecular biological approaches. Enrichment strategies for efficient thermophilic solubilization/hydrogen fermentation microflora were also evaluated. Based on these fundamental studies, a semi-pilot scale plant of hydrogen-methane fermentation process was designed and constructed at Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Tsukuba West Facility in Japan. It is planned to operate this plant with the combination of food leftovers and wasted paper, and food wastes in the fiscal years of 2004-2005 for collection and evaluation of engineering data.

1.　はじめに

バイオマスは，化石資源を除いた生物由来の再生可能な有機性資源で，カーボンニュートラルであることから環境調和型のエネルギー資源として大量導入が提唱されている。2002年にヨハネスブルクで開催された「持続可能な開発に関する世界首脳会議」では，バイオマスエネルギーに係わる技術開発，産業化の推進等が国際的にも合意され，その最大限の利活用を図ることが現在求められている。

メタン発酵は，微生物を利用し廃棄物系バイオマスからバイオガスを生産する技術として古くから知られるが，分解効率の低さや反応速度の遅さなどの理由で，処理廃棄物が限定され，年間1億トン程度の有機性廃棄物は再資源化されないまま焼却や埋立てなどに処理されている。

水素・メタン二段発酵技術は，近年研究の進展してきた複雑系微生物群（ミクロフローラ）を利用した可溶化・水素発酵をメタン発酵の前処理技術として導入することで，全体の処理速度の向上，処理対象廃棄物種の拡大，エネルギーの高効率回収に寄与できると期待される。

経済産業省と（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）は，平成13年度から平成17年度にかけ，「バイオマスエネルギー高効率転換技術開発プロジェクト」を実施し，バイオマスエネルギーの普及促進を図っている。このプロジェクトの一環として，筆者らは「有機性廃棄物の高効率水素・メタン発酵を中心とした二段発酵技術研究開発」を受託実施している。本論では，本プロジェクトの概要と研究開発成果の一部を報告する。

2.　国内のバイオマス利用の現状

わが国では，廃棄物全体の約 60% が有機性廃棄物であり，その総量は年間約2億8000万トンに達する [1]。主な有機性廃棄物には，下水汚泥などの有機汚泥，家畜糞尿，建設現場や木製品製造工程から発生する木くず，家庭から発生する厨芥類などがある。この中で最もリサイクル率の悪い有機性廃棄物として，食品産業汚泥や生ごみなどの食品廃棄物が挙げられる。食品廃棄物年間発生量 1,940 万トンのうち，肥料や飼料等として再生利用さ

1.平成17年6月2日本会第114回例会において発表
2. 鹿島建設（株）
3.（株）荏原製作所
4.（株）西原環境テクノロジー
5.（独）産業技術総合研究所
6.（財）バイオインダストリー協会
平成17年3月5日受理

れているものは10%に満たず，大半は焼却・埋め立て処分されている（Table 1）[2]。特に，一般家庭や飲食店等から発生する食品系一般廃棄物のリサイクル率は 0.3%でしかない。これは，その組成が不均一であり，また発生源が多くかつ少量ずつ排出されることなどがその原因となっていると考えられる。

発生量の多い有機性廃棄物としては，下水汚泥と家畜糞尿が挙げられ，それぞれ有機性廃棄物の30%程度を占めている。下水汚泥は，年間発生量約 7,600 万トンのうち，約60%が建設資材や堆肥として利用されており，残りは埋め立て処分されている。家畜糞尿は，年間発生量約9,100万トンのうち，約80%が利用されているが，その大半は堆肥などの肥料としての利用である[3]。

これまでの焼却・埋め立て中心の廃棄物処理方式は，廃棄物処分場の逼迫や有害物質の排出等様々な問題を抱えているため，廃棄物行政は減量化，リサイクル中心の処理方式に転換されてきている。しかし，未だ再資源化が困難でリサイクル利用が非常に遅れている廃棄物も多く存在しており，こうした，未利用廃棄物系バイオマスに対し，高効率にエネルギー転換を行う技術開発が求められている。

Table 1　The amount of food wastes

	発生量	処分				
		焼却・	再生利用			
		埋立	肥料化	飼料化	その他	計
一般廃棄物	1,600	1,595	5			5
うち事業系	600	598	2			2
うち家庭系	1,000	997	3			3
産業廃棄物	340	177	47	104	12	163
合計	1,940	1,772	52	104	12	168

万トン

（出典：環境省　循環型社会白書　平成14年度版）

3.　水素・メタン二段発酵技術の概要

有機性廃棄物の嫌気性消化は，複数の微生物から構成されるミクロフローラによる複合連鎖反応によって行われる。主に加水分解，酸生成，メタン生成に分類され，加水分解および酸生成反応では，炭水化物，タンパク質，脂質および芳香族有機物は加水分解され，有機酸やアルコールなどを生成すると同時に，水素を副生する。加水分解能を持つ微生物は酸発酵能を同時に持つものが多く，このため，一括して加水分解菌（Hydrolytic bacteria）あるいは酸発酵性菌（Acidgenic fermentative bacteria）と呼ばれる。メタン生成反応では，それまでの反応で生成した酢酸，水素および二酸化炭素などから，メタン生成菌（Methanogen）と呼ばれる微生物の働きにより分解され，最終産物としてメタンおよび二酸化炭素が生成される（Fig.1）。

このように，嫌気性消化反応は，複数の微生物の働きによって行われ，それぞれの反応において微生物機能を最大限に発揮させることで，全体の反応効率をより向上させることが可能になるものと考えられている。廃棄物系バイオマスについて，可溶化・水素発酵およびメタン発酵の二段発酵処理を行うことで，これまでの一槽式処理と比較し，全工程期間の短縮と有機物分解率の向上が見込まれ，現状で 40～46%程度であるシステム全体のエネルギー回収率を，実規模で 55%以上（熱量換算）に改善することが期待される（Fig.2）。

本研究開発では，上記のエネルギー回収率の改善を目的に，主として以下に述べる三項目を中心に研究開発を実施している。

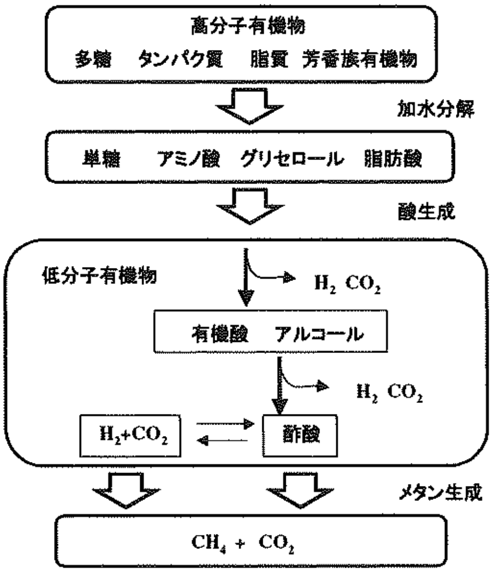


Fig.1　Flow diagram of organic waste digestion

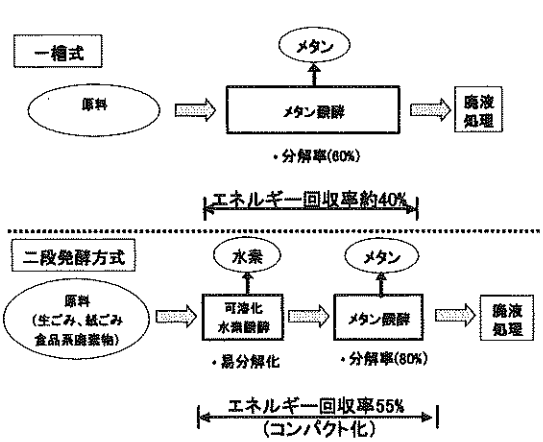


Fig.2　Comparison of this project with the conventional method

3.1. 可溶化・水素発酵技術の開発

有機物の可溶化・酸生成の過程において，余剰電子を生成させ，ヒドロゲナーゼの触媒作用によってプロトン還元を行い，分子状水素として系外に放出されるのが水素発酵である。炭水化物を発酵する力の強い *Clostridium* 属の細菌の中には，グルコースを発酵して，酢酸，酪酸などを生じる過程で水素を生成するものが多い[4]。

グルコース 1 mol から酢酸2mol を生成する下記代謝経路においては，理論上，水素は 4mol 生成されることとなる。

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$$

しかし，実際には，*Clostridium* 属細菌においても酢酸と同時にギ酸，酪酸，乳酸，エタノールなどを生成するため，回収される水素は 4mol より少なくなる。これまでに，実廃水を用いた非殺菌系での可溶化・水素発酵において，2.2～2.6mol/mol-hexose の水素の回収が報告されている[5) 6)]。化学量論的な観点から，水素発酵に適した基質としては，炭水化物含量の高いものが有力だと考えられる。具体的には，食品産業から排出される糖質系の廃棄物や，紙ごみや繊維類などのセルロース系廃棄物などである。

本研究開発では，可溶化·水素発酵技術の開発として，ミクロフローラの集積法の検討を行い，水素消費菌の活動を抑え，水素生成菌を活性化させることで水素発酵を効率化している。

3.2. メタン発酵の高効率化

水素・メタン二段発酵におけるメタン発酵プロセスでは，前段の可溶化・水素発酵プロセスで生成した有機酸やアルコールが基質となる。メタン生成微生物群は，増殖速度が遅いことが知られており，高負荷，高速処理するためには反応槽内における菌体の高密度化技術が重要な要素となる。これまで，微生物の高密度化技術について，様々な研究がなされてきており，UASB 式，メンブラン式，固定床式などの手法が開発されてきた。UASB（Upflow anaerobic sludge blanket）式プロセスは，極めて処理速度が速い優れた廃水処理法として知られるが，浮遊物質（SS）を多く含む廃水には，顆粒化が困難でありあまり適さないと考えられている[7)]。また，メンブラン式についても，高 SS 濃度廃水処理には，エネルギー消費量や維持管理の点で問題を残し，あまり適していないと考えられている[8)]。一方，固定床式メタン発酵法は，反応槽に微生物固定化担体を充填することで，メタン発酵菌群を高密度に保持し，固形分を含む廃水に対しても，高負荷運転で高い有機物分解能を発揮することが報告されている[9) 10)]。

本研究開発では，分子生物学的手法を用いたリアクタ内の菌叢解析や，培養工学的知見に基づいた総合的エンジニアリングを実施し[11)]，固定床式バイオリアクタを特徴づけた。また一方で，発酵槽内部流れとそのメタン発酵特性を評価することでリアクタ形状の最適化を試み（Fig.3；数値流体解析事例），内部循環型固定床式メタン発酵槽（Internal Recirculation Packed-bed Reactor; IRPR）の提案を行った。

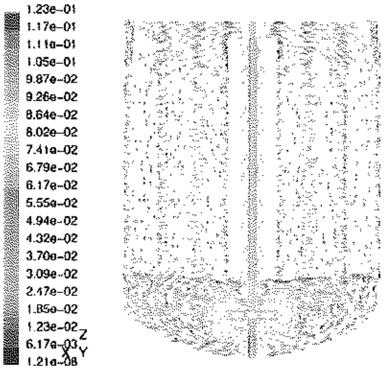


Fig.3 Simulated patterns of liquid velocity vectors in IRPR

3.3. トータルシステム実証実験

上述の報告を含む種々の要素技術開発成果をもとに，水素·メタン二段発酵トータルシステムプラント（以下，トータルシステム）を(独)産業技術総合研究所（以下，産総研）つくば西事業所内に設置し，平成 16 年 7 月から実証実験を実施している。本実証実験では，実廃棄物を用い，準実証規模での運転を行うことにより，実用化に向けたエンジニアリングデータを取得するとともに，経済性や操作性を含め総合評価を行うことを目的としている。

トータルシステム外観写真を Photo 1 に，処理フローを Fig.4 に示す。

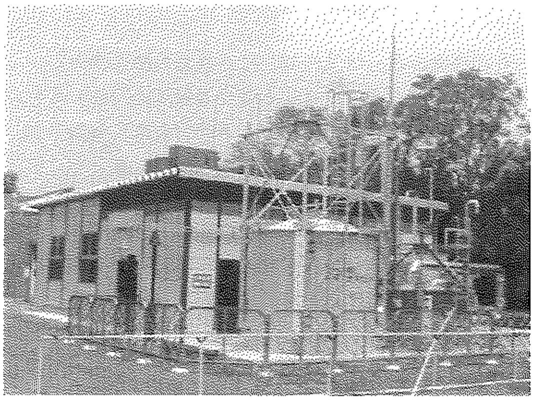


Photo 1 Total system facility

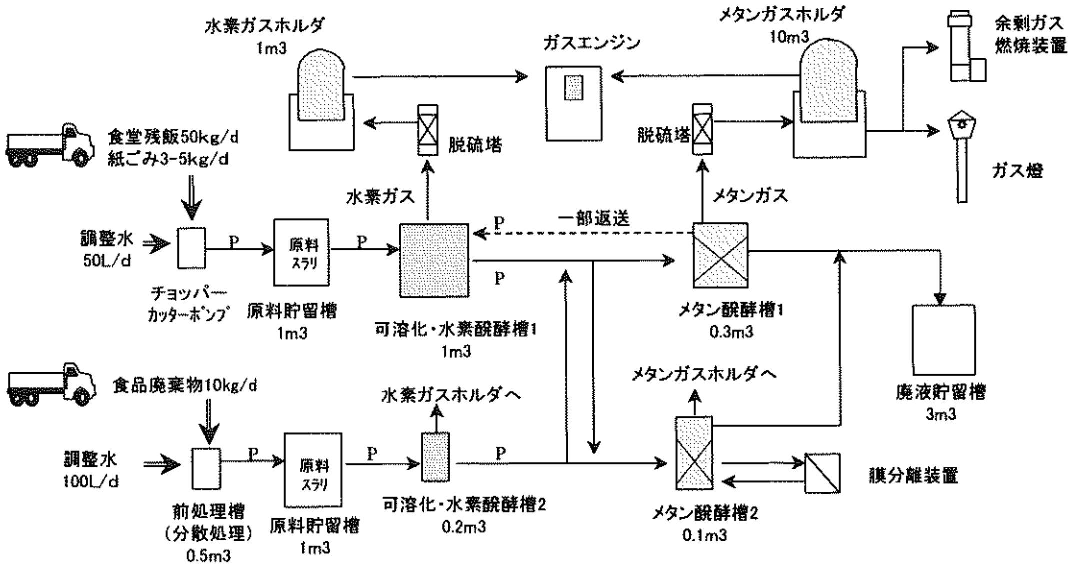


Fig.4 Flow diagram of Total system

原料として，産総研食堂から排出される厨芥，産総研事務室から排出されるシュレッダー紙ごみ，および食品工場から排出される菓子・パン・廃糖蜜などの食品系廃棄物を用いた。生ごみと紙ごみについては，チョッパーおよびカッターポンプによる粗粉砕前処理を行っている。これらの原料スラリ組成を Table 2 に示す。現在，実証実験施設では，二つの完全攪拌混合式可溶化・水素発酵槽[12]，および前述の IRPR を含む二種の固定床式メタン発酵槽を設け，様々な運転方法での実験を行っている。

生成した水素ガスとメタンガスは，それぞれ水素ガスホルダおよびメタンガスホルダに貯留され，このうちメタンガスはガス燈利用を行っている。水素ガスはメタンガスと混合して，ガスエンジンでの利用検討を行っている。

Table 2 Waste slurry composition

項目	生ごみ +紙ごみ	食品系 廃棄物
pH[−]	3.96	5.11
蒸発残留物[mg/l]	86,300	48,700
強熱減量[mg/l]	80,500	41,700
SS[mg/l]	57,100	3,100
VSS[mg/l]	55,000	3,000
T-CODcr[mg/l]	116,000	51,200
D-CODcr[mg/l]	45,600	46,500
VFA[mg/l]（酢酸換算）	4,600	1,100
T-N[mg/l]	2,900	1,100

4. おわりに

バイオマスは「広く」「薄く」存在するエネルギー資源であり，また地域によってその存在形体が異なる特徴を持っている。

水素・メタン二段発酵技術を確立することにより，嫌気性処理分野における新たなバイオマス利用展開が図られるものと期待できる。各地域のバイオマス特性を活かした適切なバイオマス回収システムおよびエネルギー転換システムを構築することによって，化石燃料消費の低減や循環型社会の実現に少なからず寄与できると考える。

謝 辞

本研究は，独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）における委託業務「バイオマスエネルギー高効率転換技術開発／有機性廃棄物の高効率水素・メタン発酵を中心とした二段発酵技術研究開発」において実施された。

References

1) 生物系廃棄物リサイクル研究会, 生物系廃棄物リサイクル研究会報告書, 1999

2) 環境省, 循環型社会白書平成 14 年度版

3) バイオマスニッポン総合戦略, 2002

4) Y.Ueno, S.Haruta, M.Ishii, Y.Igarashi, Microbial community in anaerobic hydrogen-production microflora enriched from sludge compost, Appl Microbiol Biotechnol, 57, 555-562, 2001

5) Y.Ueno, S.Otsuka, and M.Morimoto, Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture, J Ferment Bioeng, 82, 194-197, 1996

6) 福井久智, 上野嘉之, 後藤雅史, 繊維分を含む有機性廃棄物の可溶化・水素発酵, 第 55 回生物工学会大会講演要旨集, 210, 2003

7) 食品産業クリーンエコシステム技術研究組合, 最新バイオ水処理技術, 恒星社厚生閣, 1993

8) R.E.Speece, Anaerobic biotechnology for industrial wastewater, Archae press, 1996

9) 須藤隆一, 森忠洋, 石黒政儀, 園欣弥, 関川泰弘, 松本聰, 角野立夫, 稲森悠平, 原田秀樹, 微生物固定化法による排水処理,100-128,産業用水調査会, 1988

10) 後藤雅史, 上野嘉之, 有機性廃棄物からのバイオガス回収技術とその利用の現状, 水環境学会誌, Vol.27, No.10, 11-15, 2004

11) S.Sawayama, C.Tada, K.Tsukahara, T.Yagishita, Effect of Ammonium Addition on Methanogenic Community in a Fluidized Bed Anaerobic Digestion, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol.97, No.1, 65-70, 2004

12) 片岡直明, 菖蒲昌平, 宮晶子, 石田健一, 鈴木隆幸 セルロース系廃棄物の水素・メタン二段発酵に関する研究, 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 518-520, 2004