

環境助成研究成果 概要集

(第 42 回・2021 年度分 : 3 件)
(第 43 回・2022 年度分 : 19 件)

2024 年 4 月 1 日

公益財団法人 鉄鋼環境基金

「環境助成研究成果 概要集（2022 年度分）」の発刊にあたって

鉄鋼環境基金は、鉄鋼業関連の環境保全技術に関する研究を助成し、環境の保全と関連技術の向上に寄与するため、1973 年に鉄鋼業界の拠出により設立されました。

設立以来、大気、土壌水質、副産物、地球環境等幅広く環境技術の研究助成を行い、助成件数は 2023 年度までに 2,127 件、総助成金額は 45 億 18 百万円に達しております。これらの研究成果は、鉄鋼業界だけでなく広く産業界全体の環境保全技術の向上に繋がるとともに、大学を中心に学術の振興にも貢献してまいりました。

助成研究の成果をより広く社会に還元する目的で、1993 年より成果概要集を発刊してきております。

また、1980 年以降の助成研究成果報告書を収めたデータベース（FERAS）を当財団のホームページ（URL :[http:// www.sept.or.jp/](http://www.sept.or.jp/)）で一般公開しております。

今般、2022 年度の助成研究 22 件（2021 年度の 3 件を含む）の成果報告書がまとまり、成果概要集を発刊いたしました。2020 年度版より電子文書でのオンライン発行といたしております。

また、成果報告書のフルペーパー、成果概要、成果要旨につきましては、従来通り上記データベース（FERAS）に収録しておりますので、本成果概要集とともにご活用いただければ幸甚です。

2024 年 4 月 1 日

公益財団法人 鉄鋼環境基金

理事長 朝比奈 健

目 次

			ページ
〈大気分野〉			
1	20・21大気-282 ドローンを用いた大気中水銀の動的観測法の確立と評価	秋田県立大学 木口 倫	1
2	20・21・22大気-284 越境輸送由来無機・有機硝酸態窒素のガス状・粒子状別動態解明	大阪公立大学 定永 靖宗	3
3	21・22大気-285 ガス状有機成分の吸着によるPM2.5成分分析への影響調査	山梨大学 植田 郁生	5
4	21・22大気-286 ナノ粒子と人間行動の関係に基づく動的環境リスク評価法の検討	金沢大学 畑 光彦	7
5	22大気-287 電気力学天秤による単一エアロゾル粒子の多相反応系の定量的評価	東京工業大学 玄 大雄	9
〈土壌・水質分野〉			
6	20・21・22土水-424 鉄鋼排水中の金属錯体の存在と生態毒性への寄与評価	鹿児島大学 中島 常憲	11
7	22土水-425 鉄鋼スラグ添加と膜分離による下水汚泥メタン発酵の高度化	北海道大学 羽深 昭	13
〈副産物分野〉			
8	20・21副産物-172 マルチオミクスアプローチによる電極酸化細菌電子獲得機構の解明	立命館大学 山末 英嗣	15
9	20・21副産物-174 機械学習を活用した廃水処理の効率化と省エネルギー化技術開発	(国研) 農業・食品産業技術総合研究機構 山口 千仁	17
10	21・22副産物-178 初期強度を向上させた高炉スラグ含有型環境低負荷材料の開発	九州大学 福永 隆之	19
11	20・21・22副産物-179 高炉スラグ細骨材がコンクリートの品質を改善するメカニズム解明	岡山大学 綾野 克紀	21
12	22副産物-180 鉄鋼スラグを用いた秋田県玉川酸性水の中和処理技術の開発	秋田大学 齋藤 憲寿	23
〈地球環境分野〉			
13	20・21・22地球環境-149 大規模化可能な低コスト平板型水素分離膜によるCO2回収効率化	東京工業大学 加藤 之貴	25
14	22地球環境-150 乳化植物油を用いたリジェネレイティブバーナー燃焼技術の開発	徳島大学 名田 譲	27
15	22地球環境-151 閉鎖性海域における水柱酸素消費速度鉛直分布実測	豊橋技術科学大学 中村 祐二	29
16	22地球環境-152 次世代電気炉製鋼用鉄源としてのFe3Cの連続製造法の開発	東北大学 禹 華芳	31
17	22地球環境-154 鉄鋼材料電極の表面処理による水電解反応の活性化と耐久化	北海道大学 幅崎 浩樹	33

18	2 2 地球環境－1 5 5 高効率・高選択的な CO2 変換のためのバイオミメティック触媒の開発	(国研) 産業技術総合研究所	三重 安弘	35
19	2 1・2 2 地球環境－1 5 7 ボトムアップアプローチによる化学蓄熱材の高性能化	千葉大学	劉 醇一	37
20	2 1・2 2 地球環境－1 5 9 鉄資材を用いた畑土壌における可給態リンの増大と土壌保全	東京大学	大塚 重人	39
21	2 2 地球環境－1 6 0 レアメタル廃棄物を用いた蓄電材料合成とその応用	東北大学	山田 駿介	41
22	2 2 地球環境－1 6 1 鉄鋼スラグからの資源回収を目的とした機能性ゼオライトの開発	愛媛大学	青野 宏通	43

報告書番号	20・21大気-282		
研究テーマ	ドローンを用いた大気中水銀の動的観測法の確立と評価		
	所 属	役 職	氏 名
	秋田県立大学・生物資源科学部	教授	木口 倫
	秋田県立大学・生物資源科学部	特任助教	末継 淳
	秋田県立大学・生物資源科学部	准教授	永吉武志
	岩手県立大学・ソフトウェア情報学部	准教授	間所洋和
	秋田県立大学・生物資源科学部	准教授	井上 誠

【申請書記載の目的】

本研究では、大気中のガス状水銀（GEM）の鉛直濃度分布を手軽に取得できる観測法の確立とその有効性評価を目的とする。具体的には、市販の小型エアポンプと水銀捕集剤からなる高流量捕集システムと既存の形態別水銀連続観測装置との並行試験を実施した上で、本システムをドローンに搭載し、農地や森林地等における GEM の鉛直濃度分布を明らかにしてその有効性を評価する。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 100 %）

本法が確立されたことにより、GEM の鉛直濃度分布を点だけではなく、面的に捉えることができることから、空間的な広がりをもつ農地や森林等の自然発生源ばかりか、鉄鋼精錬所や関連工場等が近接する固定発生源の影響の空間把握が容易であり、水銀の排出低減対策評価の関連技術として有用である。

【本文】

ドローンに搭載可能な小型エアポンプと金細粒が充填された水銀捕集剤からなる GEM 濃度の高流量捕集法を検討・確立した（図 1）。

本捕集法と加熱気化冷原子吸光法を併用した方法で得られた GEM 濃度の観測値は、国の水銀バックグラウンド地点（秋田県船川測定局）の形態別水銀連続測定装置（図 2）による自動分析法で得られた観測値とほぼ一致した（図 3）。

船川測定局での自動分析法による地上定点（地上 3.4 m）と、本高流量捕集システムをドローンに搭載し、船川測定局の南東約 700 m 離れた地点での上空 26 m（両者



図 1 ドローン搭載型高流量捕集システム
（ドローン：DJI 製，Matrice600Pro）



図 2 並行観測実験 a) 地上観測時の状況，b) 捕集用小型エアポンプ，c) 小型エアポンプに連結した水銀捕集管
（1 連）ホルダーとホルダー固定用マウント

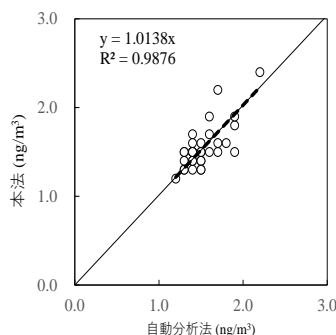


図 3 本法と自動分析法との並行観測結果

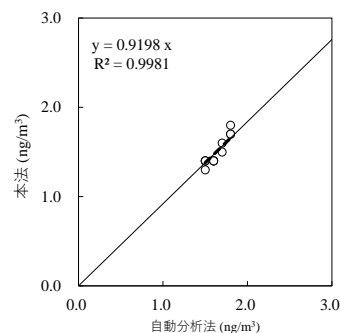


図 4 ドローン搭載型高流量捕集・原子吸光法と自動分析法との観測値比較

の標高は概ね同一)で同時観測した結果ともほぼ一致しており(図4),本捕集法は地上観測だけでなく,ドローン搭載型高流量捕集システムとして有効であると確認できた。

また,ドローンのローター回転がGEM濃度に及ぼす影響を検討した結果,両者に有意差は認められず,ローターの影響が小さいことを確認できた(図5,6)。さらに,農地や森林地の上空50mでのドローン搭載型捕集システムによる定点観測と移動観測(図7)でのGEM濃度の違いを検討した結果,両者に有意差は認められず,本調査の観測地では,定点観測と移動観測のどちらを採用しても観測値に与える影響は少ないと考えられた。

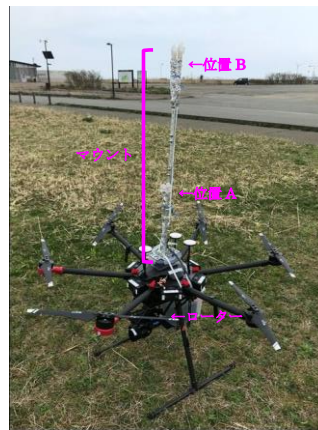


図5 検討に用いたマウントの外観

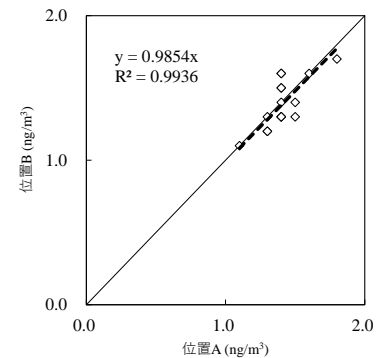


図6 ローターの回転が水銀捕集濃度に及ぼす影響

本法を用いて,農地(秋田県立大学大湯キャンパス),森林地(秋田県大仙市協和スキー場),市街地(秋田県木材高度加工研究所)の代表地点を選定し,地上(3.4m),上空高度50m~150mの範囲内で定点および移動観測を行い,月変化を調査した(図7)。その結果,農地,森林地,市街地ともに地上に比べて上空大気中のGEM濃度が低い傾向を示した。また,森林地での6月の高度50mの観測値(平均)は1.8~1.9 ng/m³の範囲にあり,農地や市街地の濃度レベルに比べて高かった(図8)。このことは森林地が水銀の吸収・再放出源であるとしたこれまでの知見と一致していると考えられた。2022年度助成金に採択されたテーマの「ドローンを用いた森林上空大気中のガス状水銀の動態解明」では,本研究の結果をもとに動態解明を進める計画である。



図7 観測地点 (a) 農地, (b) 森林地

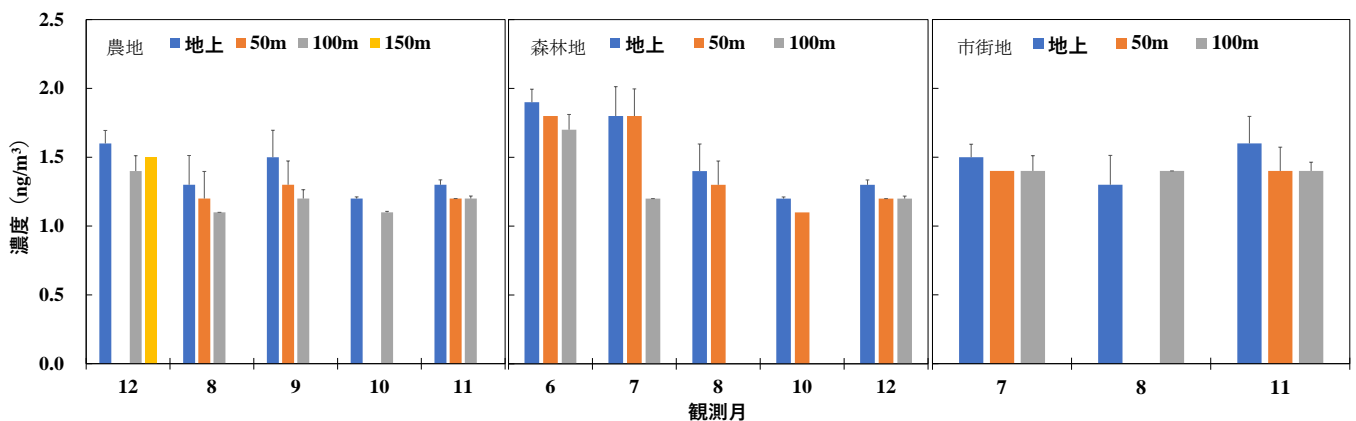


図8 農地, 森林地, 市街地での上空大気中GEMの鉛直濃度分布

報告書番号	20・21・22大気ー284		
研究テーマ	越境輸送由来無機・有機硝酸態窒素のガス状・粒子状別動態解明		
	所 属	役 職	氏 名
	大阪公立大学 大学院工学研究科	准教授	定永 靖宗
	(国研) 国立環境研究所 地域環境保全領域	領域長	高見 昭憲
	(国研) 国立環境研究所 地域環境保全領域	主任研究員	吉野 彩子

【申請書記載の目的】

東アジアからの越境大気汚染物質の中でも相対的に重要となってきた、硝酸態窒素について存在状態別でかつ、無機・有機別での連続観測を長崎県福江島で初めて実施する。得られた観測データにより硝酸態窒素のガス・粒子別、無機・有機の比率についての知見を得るとともに、特に大陸からの越境汚染時の事例における硝酸態窒素の包括的な動態を重点的に調べる。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 95%)

計画通り、無機硝酸の連続観測については2020年度から、有機硝酸の連続観測については2021年度から実施することができた。コロナ禍や装置の不具合等により、当初計画よりも観測期間が短くなった年次があった一方、計画にはなかったアンモニアの観測結果を用いた解析を実施することができた。福江島での有機硝酸や無機硝酸のガス・粒子別連続観測は本申請研究が初めてであり、本研究で得られた成果はPM_{2.5}の影響評価の高確度・高精度化につながるだけでなく、大気圏から水圏・生物圏への窒素のインプット、ひいては地球表層における窒素の物質循環の解明に向けても重要な情報となることが期待される。

【本文】

大気汚染物質の大規模排出源である東アジア地域では、近年窒素酸化物(NO_x)の排出の寄与が相対的に大きくなっており、日本など東シナ海縁辺地域においては、窒素酸化物由来の越境汚染が重要となってきたと考えられる。硝酸態窒素(ガス状および粒子状硝酸)は窒素酸化物由来の主要な越境大気汚染物質であるが、東シナ海縁辺地域において硝酸態窒素を包括的に調べた研究例は少ない。

本研究では、越境汚染を強く受ける西日本の清浄地域である長崎県福江島において、硝酸態窒素について存在状態(ガス状か粒子状か)別でかつ、無機・有機別での連続観測を初めて実施した。観測により得られたデータ等を用いて、様々なパターンで越境輸送される大気中の無機・有機硝酸態窒素について、存在状態も含めた動態を明らかにすることを目的とした。

本研究では先行研究で開発した独自の測定装置を用いて、福江島において無機硝酸・有機硝酸濃度をガス・粒子別で冬季～春季の間に連続観測を行い、3年間の研究期間で無機硝酸については2020~2022年度の、有機硝酸については2021, 2022年度のデータを取得することができた。本概要書では2021年度の有機硝酸の測定結果について述べる。無機硝酸の結果や2022年度の有機硝酸の結果については、研究成果報告書を参照されたい。

2021年度では、2022年2~5月の間、有機硝酸の連続観測を行った。なお、本観測では有機硝酸をガス・粒子別で測定していたが、粒子状の有機硝酸は観測期間を通して濃度が非常に低かったため、本報告書ではガス状有機硝酸の結果のみ述べる。また、ガス状有機硝酸は有機過硝酸(PNs)と過酸化物でない有機硝酸(ONs)が存在するが、本概要書ではPNsの結果に絞って述べる。

PNs は 3 月に濃度が最大となった後、4,5 月にかけて濃度が減少する傾向が見られた。この濃度減少については、4,5 月にかけて日射量が増加し、気温が高くなったことによることが要因として考えられる。図 1 に後方流跡線解析で分類された、気塊由来別の PNs の月平均値を示す。なお、図 1 において JP, RU, KR, NCK, NC, S, O はそれぞれ日本由来、ロシア由来、韓国由来、中国北部+韓国由来、中国北部由来、中国南部由来、海由来、を示している。また、NCK, NC, KR 由来については流跡線より区別した。北京や天津など中国北部の都市域から韓国を経由して福江島に到達した気塊を NCK とし、中国北部の都市域から韓国を経由せずに福江島に到達した気塊を NC とした。また、韓国を経由したが、中国北部の都市域を通らなかったものは KR とした。NC や NCK 由来のときに、濃度が高くなる結果が得られたが、2,3 月では NC が NCK より濃度が高かった一方、4,5 月においては、NC 由来の濃度が大きく減少しており、NCK のほうが NC より濃度が高い結果となった。

NC と NCK 由来の濃度変動が図 1 のようになる理由としては、次のことが考えられる。気塊が大陸の海岸線を最後に通過してから福江島に到達するまでの時間を輸送時間と定義する場合、地理的な位置関係から NC 由来の気塊は NCK 由来のそれと比べて長くなる傾向にある。一方、PNs の大気寿命は 2,3 月と比べて 4,5 月のほうが短くなるため、4,5 月における NCK 由来の気塊では、大陸から福江への輸送過程で、PNs や ONs が分解され、結果として福江で観測される濃度が低くなることが推察される。

大陸から福江島へ到達する輸送時間と PNs の大気寿命との関係について調べた。具体的には、大陸由来の気塊 (KR, NCK, NC) が福江島に到達するときにおいて、輸送時間 > 大気寿命となる割合について調べた。

輸送時間については後方流跡線のデータから算出した。図 2 に KR, NCK, NC 由来において輸送時間 > PAN の大気寿命であった割合の月別変化を示す。2,3 月に関しては、各気塊由来においてほとんどが輸送時間 < 大気寿命であり、大陸で生成した PNs の多くは分解されずに福江島まで到達しようと考えられる。一方 4,5 月になると NC 由来では約 90% の割合で輸送時間 > 大気寿命となったが、NCK 由来ではその割合は 25% 程度にとどまった。以上の結果は、春先の NC 由来において PNs 濃度が低くなった要因として、大陸で生成した PNs の多くが輸送過程で分解していることを示唆していると考えられる。

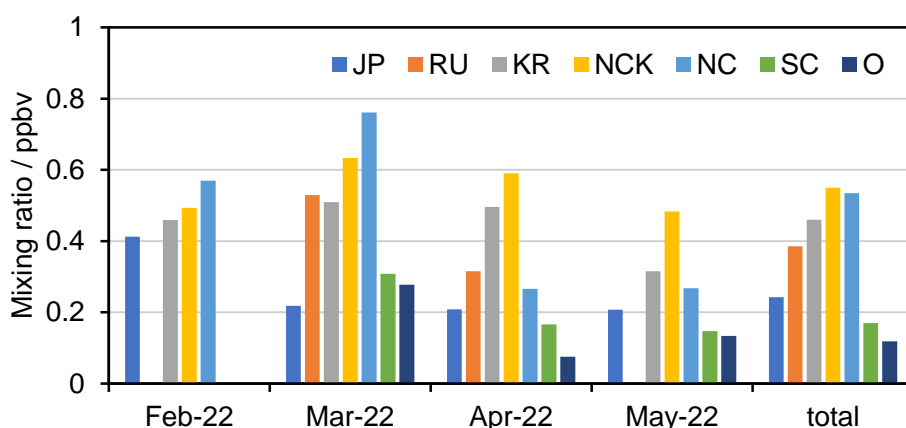


図 1. 後方流跡線解析で分類された、気塊由来別の PNs の月平均値。

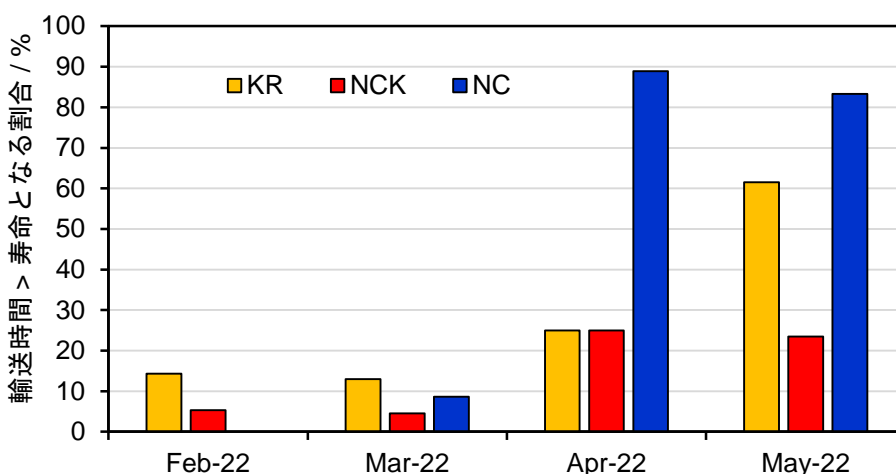


図 2. KR, NCK, NC 由来において輸送時間 > PAN の大気寿命であった割合。

報告書番号	21・22大気—285		
研究テーマ	ガス状有機成分の吸着による PM2.5 成分分析への影響調査		
	所 属	役 職	氏 名
	山梨大学大学院総合研究部工学域	准教授	植田 郁生

【申請書記載の目的】

PM2.5 中の有機成分を分析するためにはハイボリュームエアサンプラーを用いて大気試料を採取し、ろ紙フィルタ上に PM2.5 を採取する必要がある。しかし、この時に大気中のガス状有機成分もろ紙フィルタに吸着し、大きな正の誤差が生じることが知られているものの、その誤差の程度や化合物による吸着挙動などは研究が進んでいない。

本申請では幅広い分子量の重水素アルカンを用いてガス状アルカンのフィルタおよび PM2.5 上への吸着挙動を定量的に評価することを目的としている。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 75%)

重水素直鎖アルカンを前方フィルタに添加し、後方フィルタには未使用の PTFE フィルタまたは PM2.5 が付着した PTFE フィルタを用いて大気試料を吸引し、後方フィルタに付着したガス状重水素アルカンの量を定量分析した結果、 $C_{26}D_{54}$ が PM2.5 付着フィルタに顕著に多く付着することが明らかとなった。

そこで、 $C_{26}D_{54}$ と同等の沸点を有するアルキルベンゼンを用いて同様の検討を行ったが、PM2.5 上への特異的な吸着は見られおらず、PM2.5 上への特異的吸着は沸点(揮発性)のみではなく、化合物の構造も寄与していると考えられる。

【本文】

大気中の微小粒子状化合物の成分分析は、その発生源の推定や人体への影響を知る上でも非常に重要である。PM2.5 の重量の大半は無機成分およびイオン成分であり、約 1/4 は有機成分で構成されていると言われている。環境省が公表している「PM2.5 成分分析マニュアル」では、ポンプを用いてフィルタ上に PM2.5 を捕集した後有機溶媒を用いて PM2.5 中の有機成分を溶媒脱離し、その脱離溶液中の有機成分をガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)を用いて定量する方法である。しかし、この分析方法では、フィルタ上に PM2.5 の粒子が捕集されると同時に、大気中のガス状の有機成分もフィルタに吸着するため、PM2.5 中の有機成分とフィルタに吸着したガス状有機成分が合算して定量分析されてしまうという問題がある。

そこで、本研究者はこれまでハイボリュームエアサンプラーを用いて PM2.5 をフィルタに捕集する際の、大気中ガス状有機成分のフィルタへの吸着挙動について定量的に評価を行う研究を進めてきた。2021 年度・2022 年度は特に重水素化アルカンを用いて、ガス状のアルカンがろ紙フィルタおよびろ紙フィルタに捕集した PM2.5 上に吸着する挙動を定量的に評価した。

一般的に PTFE 等のフッ素樹脂素材は表面張力が小さく、化合物の吸着量が少ない。実際に、当研究グループの過去の検討においても、PTFE フィルタへのガス状アルカンの吸着量は石英繊維フィルタと比較する

と極めて小さかった。一方で、PM_{2.5}はその1/4程度が有機成分と言われており、粒子表面にガス状の有機成分が更に吸着する可能性が考えられる。そこで、図1に示す方法でPM_{2.5}上へのガス状アルカンの吸着量を検討した。まず、ハイボリュームエアサンプラーを用いてPTFEろ紙フィルタに通常通りにPM_{2.5}を捕集した。次に、このPM_{2.5}が付着したフィルタを後方フィルタとし、未使用のPTFEフィルタに重水素アルカン標準溶液を添加したものを前方フィルタとして、大気試料を採取した。この時同時にPM_{2.5}が付着していない未使用PTFEフィルタを後方フィルタにした試料も採取し、比較検討を行った。

図2に後方フィルタ（未使用フィルタ・PM_{2.5}付着フィルタ）に付着したガス状重水素アルカン量を示す。縦軸は未使用フィルタに付着したアルカン量を「1」としている。気体採取量は最初のPM_{2.5}を付着させる際の大気採取量を意味しており、PM_{2.5}付着量を増加させるに従い、PM_{2.5}付着フィルタに吸着している

C₂₆D₅₄の量が未使用フィルタに比べて増加していることが確認された。この結果は、実際のPM_{2.5}のサンプリングにおいても、大気試料の採取時間が長い場合は、フィルタ上に捕集されたPM_{2.5}にガス状のC₂₆アルカンが強く吸着する可能性を示しており、大きな正の誤差となる可能性を示している。

ガス状C₂₆D₅₄のみがPM_{2.5}上に多く吸着した理由として、C₂₆アルカンの沸点(412℃)(あるいは揮発性)が関係していると考えた。そこ

で、C₂₆H₅₄と同等の沸点を有するオクタデシルベンゼン(C₁₈-Ben, 沸点408℃)についても検討を行った。比較のために、同時にヘプタデシルベンゼン(C₁₇-Ben)およびヘキサデシルベンゼン(C₁₆-Ben)も検討した。しかし、アルキルベンゼン類のPM_{2.5}上の特異的な吸着は見られておらず、沸点(揮発性)のみならず、化合物の構造(種類)も寄与していると考えられる。

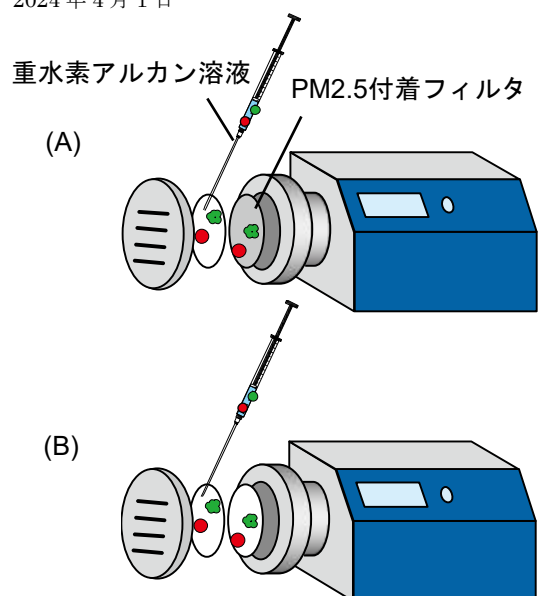


図1 PM_{2.5}付着フィルタへのガス状アルカン吸着量の検討方法。

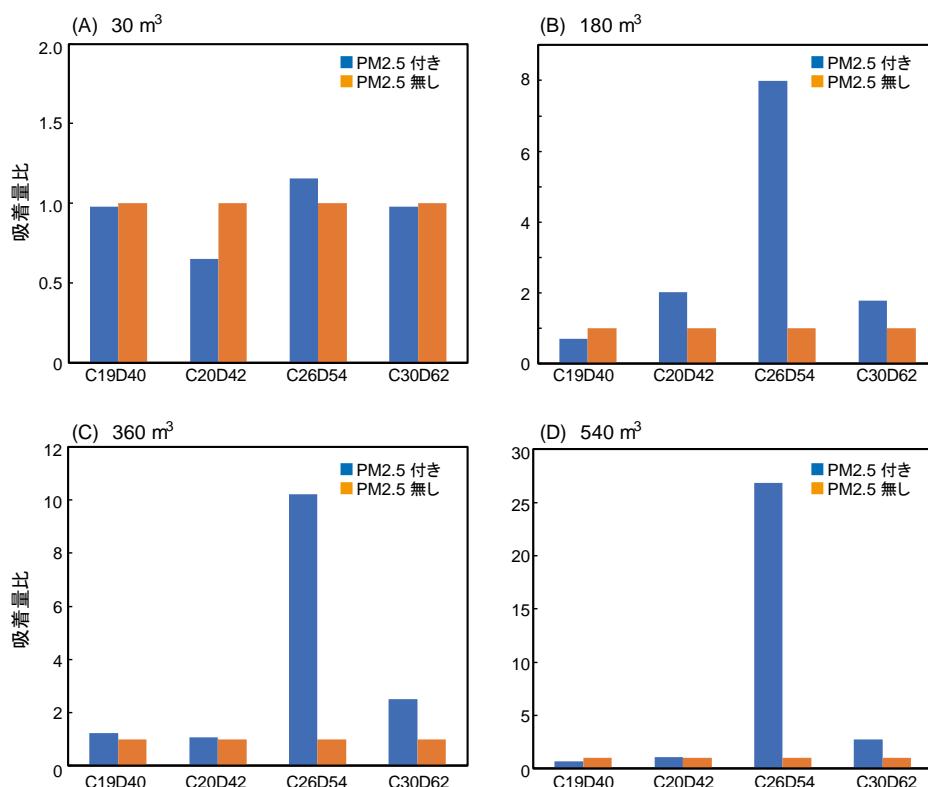


図2 PM_{2.5}付着フィルタに付着したガス状重水素アルカンの量。

報告書番号	21・22大気-286	
研究テーマ	ナノ粒子と人間行動の関係に基づく動的環境リスク評価法の検討	
所属	役職	氏名
金沢大学理工研究域地球社会基盤学系	准教授	畑 光彦
金沢大学理工研究域地球社会基盤学系	特任教授	古内正美
大阪公立大学現代システム科学域	准教授	柳本豪一
金沢大学理工研究域地球社会基盤学系	准教授	山口裕通
周南公立大学福祉情報学部	教授	橋本喜代太

【申請書記載の目的】

本研究では、既存の温湿度・二酸化炭素・PM2.5 センサに申請者らが開発した「人間動態」「ナノ粒子」のモニタを組み合わせた「統合環境モニタ」を試作し、周辺の環境状態と人間動態の同時測定から、ナノ粒子曝露リスクを定量化する新しい手法「動的環境リスク評価法」を開発・検討する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70%)

本研究では、上記「統合環境モニタ」を基盤技術として、①統合環境モニタ機能の試作・検証・改良、②国内外の複数の都市で複数スケールの環境・人間動態同時観測の実証試験、③ナノ粒子個人曝露量の推定に基づく動的リスク分析手法とIoT化の検討を実施する。①②③は並行して進行するが、初年度は①技術的な確立に主体を置き、2年目は②国内外の都市比較、3年目には③動的リスク評価法の提案を当初予定していた。①②についてはほぼ完了し、③も一部検討を進めていたことから、達成度を①30%、②30%、③10%と自己評価する。

【本文】

① 統合環境モニタ機能の試作・検証・改良

人間動態モニタ、準ナノ粒子モニタに既存市販モニタ(温湿度, UV, 二酸化炭素, GPS)を組み合わせ、データを記録・統合し送信(LPWA または 5G)する機構を組み込んだ端末(据置型, 携帯型)を設計・件h層した。更新したWi-Fi センサと旧センサとの再現性を確認するとともに、Bluetooth 接続信号の検知数と、Wi-Fi パケット信号数を合わせて、実人数の補正に使用できる可能性を確認した。ソニーが提供するLPWA(ERTRES)端末を使用したIoTの通信をテストし、十分な性能を得た。

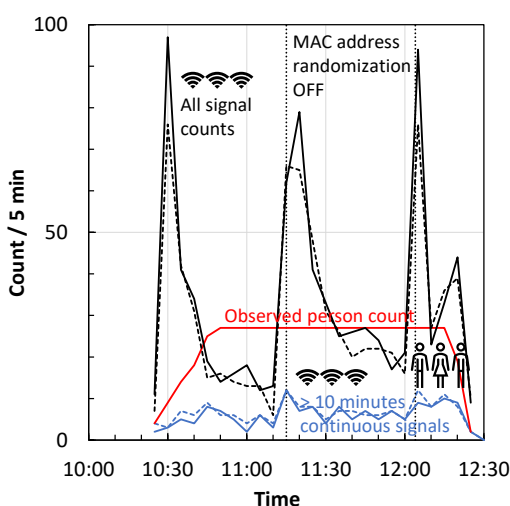


図1 第1世代人間動態モニタ観測結果例

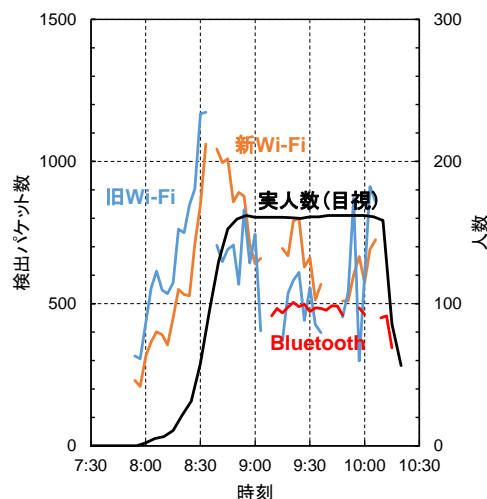


図2 第1世代モニタ用新旧センサ比較例



図3 第2世代人間動態モニタ組込用送受信機

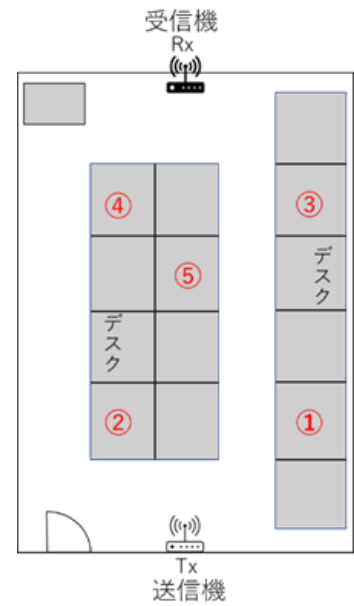


図4 第2世代人間動態モニタ実験構成

図3に第2世代人間動態センサとして予備検討するCSI計測機器の画像を示す。図4に示す居室で、4人の異なる人が座った時のCSIを計測し、どの席に座っているかを機械学習により予測した。7:3の割合でランダムに訓練データとテストデータを準備してランダムフォレストを識別手法とした評価実験を行なった結果、訓練データとテストデータが同一人物から得られたCSIであれば、90%近くの正解率に達した。

② 国内外の複数の都市で複数スケールの環境・人間動態同時観測の実証試験

金沢市中心市街地にある金沢市大気環境測定局（武蔵および片町：いずれも自排局）（図5参照）での環境指標情報とNTTの携帯電話基地局データに基づくモバイル空間統計から、同一都市中心部の2km以内の地点間でも人間活動の違いが大気環境に影響を及ぼしていることを確認した。（図6参照）

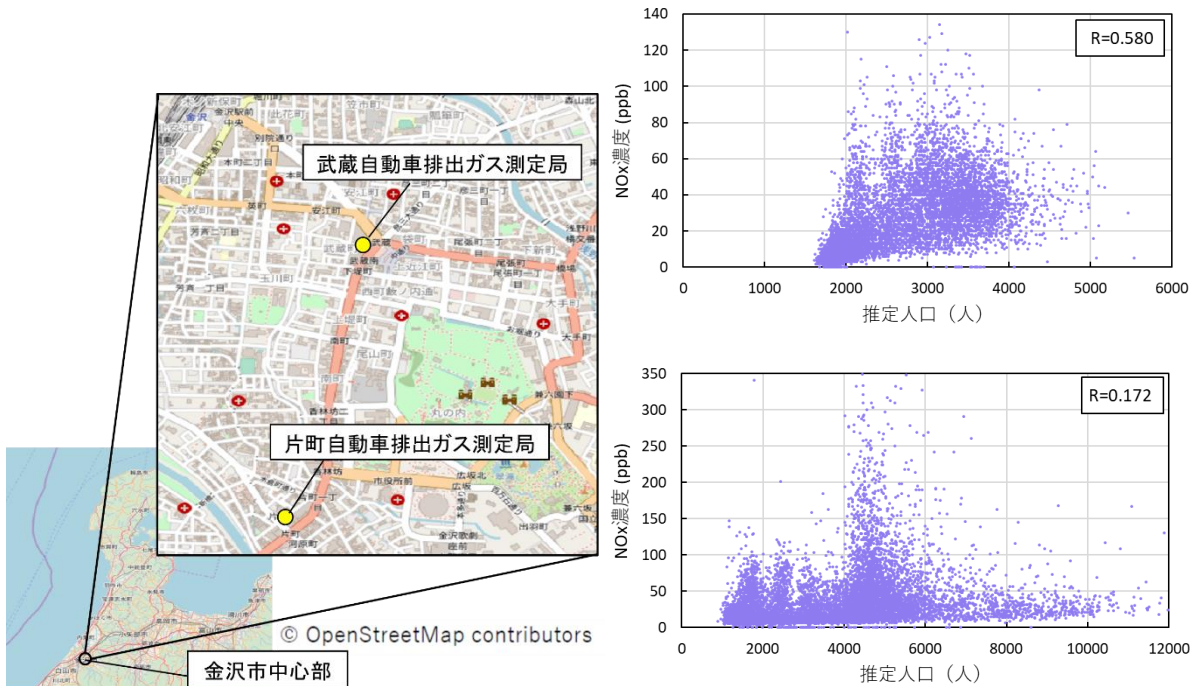


図5 武蔵・片町自排局 位置図

図6 NOx濃度と推定人口の関係（2019年度 上：武蔵，下：片町）

報告書番号	22大気-287	
研究テーマ	電気力学天秤による単一エアロゾル粒子の多相反応系の定量的評価	
所 属	役 職	氏 名
東京工業大学理学院化学系 Nankai University (現在の所属)	助教 教授	玄 大雄 Shaojie Song

【申請書記載の目的】

本研究では独自に開発した単一粒子分光分析法を展開し、大気中の環境をより正確に再現できる電気力学天秤を開発、ラマン分光分析と組み合わせ、多相反応速度の測定を目指す。大気組成で重要な反応性ガスに着目し、エアロゾルの組成、酸性度、エアロゾルの含水量を決定する相対湿度を反応条件として多相反応速度を測定する。最も反応速度に寄与する反応条件を変数とし、反応速度との定量的な関係を導く。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70%)

本研究では、上記の目標を念頭に、電気力学天秤の開発、分光分析法の組み込み、反応実験までを行った。開発した電気力学天秤は、エアロゾルを長時間(1週間程度)、安定的にトラップすることができた。トラップした粒子から、ラマン信号、Mie 散乱信号を得ることができた。硝酸光化学反応をモデル反応系として選び、開発した実験装置の性能を評価した。その結果、開発した実験装置は、様々なエアロゾル反応の計測に有用であることが分かった。今後は反応性ガスとエアロゾルとの反応(多相反応)の反応速度定数測定、モデル計算への応用に向けたパラメタリゼーションを行う予定である。

【本文】**【電気力学天秤の開発】**

本研究では、電気力学天秤(EDB)を開発し、帯電したエアロゾル粒子を空中に浮遊させ、大気中で起こる様々な環境変化(例えば相対湿度変化)や反応性ガスを導入して多相反応を連続的に再現できる実験装置を作成した。EDB チャンバー内では、帯電した微粒子に作用する静電気力により粒子が浮遊し、重力との釣り合いによって空中に保持される。EDB 内で交流電圧(AC)と直流電圧(DC)を印加することで、浮遊している帯電粒子の水平方向と鉛直方向の動きをそれぞれ制御した。現有するラマン分光装置を EDB と組み合わせることで、EDB 内で様々な多相反応を引き起こしつつ、ラマン分光分析によりエアロゾルの組成変化、また反応生成物の定量を行い、反応速度計測を試みた。EDB 内に浮遊している単一粒子からラマン信号を高感度で検出するために、ラマン分析用の励起レーザー径を高倍率の対物レンズを通して数 μm 程度まで集光することで、サンプル上でのレーザーのエネルギー密度を飛躍的に向上させた。

【ラマン分光分析法と Mie 散乱法】

本研究では、開発した EDB にラマン分光法、Mie 散乱法を組み込んだ複合計測器を開発した(図1)。

① ラマン分光法

エアロゾル中に含まれている組成変化の情報を得るために上述した EDB にラマン分光法を組み込んだ(図2)。励起光として 532nm と 785nm レーザーを採用した。レーザー光は対物レンズを通して集光し、EDB 内

でトラップされた粒子に照射した。後方散乱されたラマン信号は、同対物レンズを通して分光器に導入した。これにより、単一粒子からラマンスペクトルを取得することができた。

② Mie 散乱法

白色光からの Mie 散乱を分光器で解析し、Mie スペクトルを得る方法を検証した。具体的には、白色光を対物レンズにより EDB 内にトラップした粒子に集光・入射し、そこからの光散乱を入射光に対して約 90 度に位置した別の対物レンズで捕集し、分光器で Mie スペクトルを計測した (図 2)。得られた Mie スペクトルと Mie

散乱理論による予測結果を比較することで粒子径と屈折率を決定した。ラマン分光法で反応生成物を感度よく計測できない場合、Mie 散乱法を用いることで反応中の粒径変化を計測し、それを反応速度に変換することでエアロゾル反応を定量的に評価することができる。

【エアロゾル反応実験】

EDB を基にした複合計測器をテストするために、エアロゾル反応実験を行った。モデル反応系として硝酸の光化学反応を採用した (Gen et al., Environ. Sci. Technol., 2019)。EDB チャンバー内の相対湿度を一定 (80% 程度) することで、反応中の硝酸イオンの濃度も一定に保った。硝酸の光化学反応により硝酸イオンの絶対量が減れば、硝酸イオンの濃度を保つために水が蒸発し、その結果粒子径が小さくなる (図 2)。エアロゾル中の硝酸イオンの量は、反応生成物である亜硝酸イオン (NO_2^-) が H^+ と反応し、亜硝酸 ($\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HONO}(\text{g})$) が蒸発することで減少する。

硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) と硝酸ナトリウム (NaNO_3) を含んだ液滴粒子を用いて実験を行い、Mie 散乱法により反応中の粒子径の時間変化を得た (図 3)。どちらの種類の粒子も光照射により、約 6 時間の反応時間で粒子径が 25% (NH_4NO_3) , 15% (NaNO_3) 減少した。一方光照射が無い条件では (Dark)、粒子径減少は観察されなかった。これにより、粒子径減少は硝酸光化学反応によって引き起こされていることが明らかになった。さらに粒子径の減少率は硝酸アンモニウムを含んだ粒子の方が大きかった。これは粒子中の酸性度 (pH) が、硝酸アンモニウム粒子の方が硝酸ナトリウム粒子より高い (低い pH) ことに起因すると考える。酸性度が高い場合、 H^+ 濃度が高いため、より多くの亜硝酸イオン (NO_2^-) が亜硝酸 (HNO_2) に変換され、亜硝酸の蒸発 ($\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HONO}(\text{g})$) が促進されたためである。このように本研究で開発した EDB と複合計測器は、様々なエアロゾル反応の計測に有用であると考えられる。今後は計画していた反応系の計測を進めつつ、得られた結果はモデルへ実装する予定である。

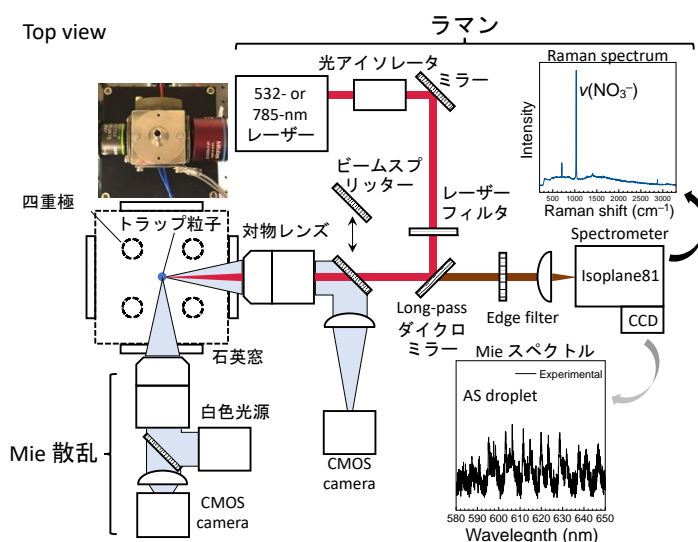


図 1 開発した EDB と統合した複合計測器の概略図

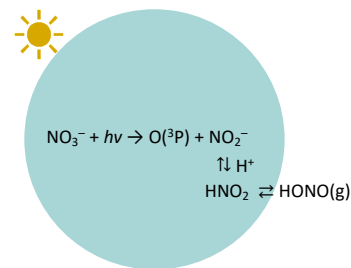


図 2 エアロゾル中で起こる硝酸の光化学反応

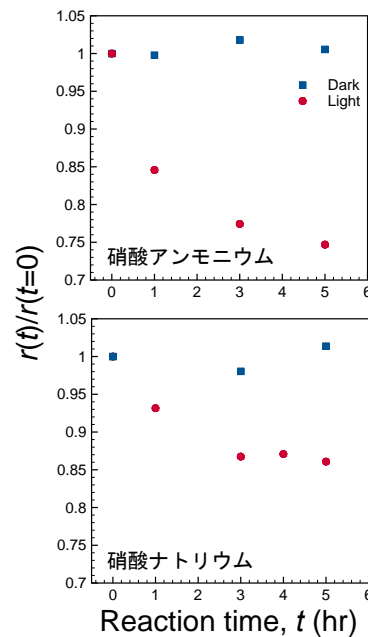


図 3 硝酸の光化学反応中の相対粒子径 ($r(t)/r(t=0)$) の時間変化 : (上) 硝酸アンモニウム、(下) 硝酸ナトリウム

報告書番号	20・21・22土水ー424	
研究テーマ	鉄鋼排水中の金属錯体の存在と生態毒性への寄与評価	
所属	役職	氏名
鹿児島大学学術研究院理工学域工学系工学専攻	准教授 准教授	中島常憲 高梨啓和

【申請書記載の目的】

鉄鋼排水中には、亜鉛など重金属が含まれる。遊離イオンのみの生態毒性試験では、様々な化学種が存在する排水中などの重金属の毒性を正確に評価することができない。本研究では、排水中に遊離イオン以外の重金属を含む金属錯化合物が存在し排水の生態毒性に与える影響を明らかにする。さらに、排水に存在する儒金属の生態毒性に金属錯化合物が寄与する程度を考察することを目的とした。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70%)

既往の研究で、金属錯体を形成した重金属では、生態毒性試験において、その毒性が低減することが知られているが、実際の排水中に存在する金属化合物の化学形態を明らかにして、生態毒性への影響を示した研究は見当たらない。本研究で得られた結果は、遊離金属イオン濃度による排水管理ではなく化学形態を考慮した有害重金属に対する排水管理の必要性を示すものであると考える。

【本文】

我が国ではこれらの重金属における水質汚濁防止法に基づく排水基準は、環境保全のため継続的に強化されており、その処理コストは増加し続けている。メッキ排水には、金属イオンと同時に錯化剤などの成分が含まれる。錯化剤として用いられる薬剤は、金属イオンと配位結合し錯化合物を形成するクエン酸やEDTA等のキレート剤であり、排水中の有害重金属と金属錯体を形成することで水生生物に対する毒性に影響を与えたと考えられる。一方で、工場排水中の重金属濃度を規制する基準値を制定する場合は、遊離な金属イオン対象とした生態毒性試験結果をもとに議論されており、錯化剤等の共存物質の影響は考慮されていない。そのため、排水処理の過程で、過剰な処理が行われ、コスト上昇につながっている可能性がある。よって、本研究では、メッキ排水中に含まれる錯化剤が重金属の水生生物に対する生態毒性に与える影響を定量的に考察した。

生態影響試験は、OECD TG202 *Daphnia magna* 急性遊泳阻害試験に基づいて実施した。各検液(模擬排水)の生態毒性は、ミジンコが遊泳阻害を受けた個体のEC₅₀を算出して評価した。添加する重金属及び錯化剤として、メッキ工程で使用される、亜鉛、銅、クロム、カドミウム、鉛の5種及び錯化剤としてEDTA、クエン酸、酒石酸、グルコン酸の4種を用いた。錯化剤の添加濃度は、それぞれ0, 1, 5, 10 mg/Lとした。試験に用いた培地は、ISO6341に記載された人工調製水を10倍に希釈して用い、すべての系で初期pH7.6±0.2に調製した。遊泳阻害を示したオオミジンコの個体数を48時間で計測し、阻害率からEC₅₀を算出した。算出したEC₅₀を基に錯化剤による毒性低減能力を計算した。計算方法は、生態毒性試験で求めたEC₅₀の逆数を毒性強度とし、錯化剤が共存する系と遊離イオンのみの系を比較することで得られた毒性強度の減衰を、錯化

剤が共存することによる毒性低減率とした。

遊離亜鉛イオン濃度測定は、亜鉛イオンのみが呈色する反応を利用して比色分析法によって測定した。亜鉛イオン 0.03mmol/L を含む標準液に、錯化剤を生態影響試験で算出した EC₅₀ を基準としたモル比で添加し、吸光度法を用いて、残存する遊離亜鉛イオン濃度のみを測定した。比色指示薬には、Zincon（同仁化学, 0.1 g/100 mL 水）を用い、分析機器にはダブルビーム分光光度計（日立）を用いた。錯化剤を添加した後の亜鉛イオン濃度の減衰から遊離イオン濃度低減率を算出し、毒性低減率との相関関係を評価した。対象となる重金属及び錯化剤には、生態毒性試験で用いた中から、亜鉛及び EDTA、クエン酸、酒石酸の 3 種を用いた。

図 1 に、Zn(II)に対する急性遊泳阻害試験の結果を示した。錯化剤を添加していない系の 48h-EC₅₀ が 0.187 mg/L であるのに対して、EDTA、クエン酸、酒石酸、グルコン酸をそれぞれ 10 mg/L 添加した系では 48h-EC₅₀ が 2.58 mg/L、0.984 mg/L、0.373mg/L、0.224 mg/L となり、それぞれ 93%、81%、50%、16%の毒性低減率が得られた。これにより、メッキ排水中に存在する錯化剤は Zn(II)に対して毒性低減効果があり、効果の度合いは各錯化剤の錯形成能力に依存していることが分かった。Cu(II)に対しても同様の検討を行った。錯化剤を添加していない系の 48h-EC₅₀ が 0.004 mg/L であるのに対して、EDTA、クエン酸、酒石酸、グルコン酸をそれぞれ 10 mg/L 添加した系では 48h-EC₅₀ が 1.1 mg/L、0.012 mg/L、0.005 mg/L、0.004 mg/L となり、それぞれ 99%、67%、0%、0%の毒性低減率が得られた。これにより、メッキ排水中に存在する錯化剤は、Zn(II)と同様に Cu(II)に対しても毒性低減効果があることが示唆された。さらに Cr(VI) に対する急性遊泳阻害試験についても検討した。錯化剤を添加していない系の 48h-EC₅₀ が 0.013 mg/L

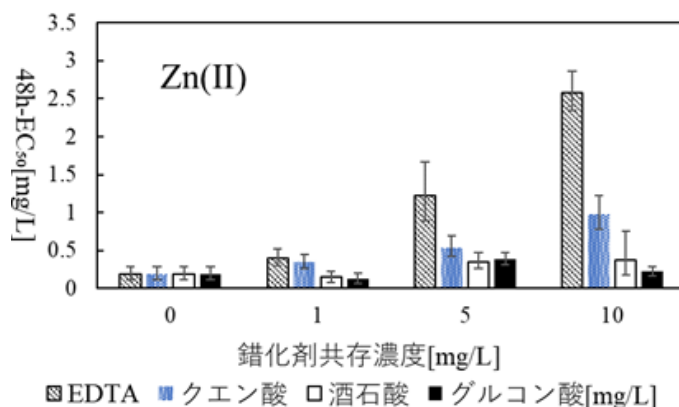


図 1 各錯化剤共存濃度の Zn(II)急性毒性への影響

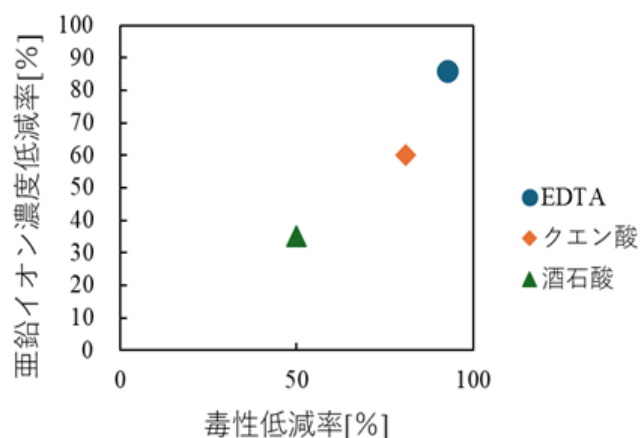


図 2 錯化剤存在下の亜鉛イオン濃度低減率と毒性低減率

であるのに対して、EDTA、クエン酸、酒石酸、グルコン酸をそれぞれ 10 mg/L 添加した系では 48h-EC₅₀ が 0.004 mg/L、0.016 mg/L、0.006 mg/L、0.012 mg/L となり、全ての錯化剤に対して毒性の低減は見られなかった。Cr(VI)が水中で陰イオンとして存在するため、錯化合物を形成することができないためであると推察され、錯化剤は錯化合物を形成できない金属に対して毒性低減効果を持たないことが示唆された。図 2 に、Zn(II)に対する各錯化剤の毒性低減率と遊離イオン濃度低減率の関係を示す。両者には R² = 0.93 の強い正の相関が見られた。毒性の低減が遊離イオン濃度の低減率と定量的に一致したことから、この効果は遊離金属イオンとキレート化合物を生成することによる毒性種の生体内取り込みを抑制することによるものだと考えられる。また、錯化剤の影響は遊離金属イオンとの錯形成能力に依存しており、影響が認められる亜鉛などの重金属に対しては、これらの錯化合物の存在を考慮した排水管理を実施することが望ましいと考えられる。

報告書番号	22土水-425	
研究テーマ	鉄鋼スラグ添加と膜分離による下水汚泥メタン発酵の高度化	
所 属	役 職	氏 名
北海道大学大学院工学研究院	助教	羽深 昭

【申請書記載の目的】

下水道分野では下水汚泥のエネルギー化推進が、鉄鋼分野では副産物である鉄鋼スラグの有効利用先拡充が求められている。近年、家畜糞尿をメタン発酵する際に鉄鋼スラグを添加すると有機物の分解が促進され、バイオガス生成量が増加することが報告された。そこで本研究では、下水汚泥のメタン発酵実験を行い、鉄鋼スラグを添加するとバイオガス生成量が増加するのかを調べる。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 40 %)

混合生汚泥を基質とし、転炉スラグを添加した回分式メタン発酵実験においてメタン発酵促進効果が確認された。バイオガス中メタン濃度が上昇し、メタン収率が増加した。メタン濃度上昇はメタン発酵促進の結果だけでなく、スラグに含まれるCa化合物とバイオガス中二酸化炭素が炭酸化反応した結果であることも示唆された。一方で、高炉スラグ添加によるメタン発酵促進効果は確認されず、転炉スラグ中のFe化合物がメタン発酵促進剤として働いている可能性が考えられた。副産物である鉄鋼スラグの新たな利用用途として期待できる。

【本文】

現在、下水汚泥のエネルギー化を推進するとともに、これに資する新技術の開発が求められている。これに関連して、メタン発酵促進剤に関する研究が近年盛んに行われている。これはメタン発酵槽内に促進剤を添加することで有機物分解率を向上させ、バイオガスをより多く得ようとするものである。近年、鉄鋼スラグ添加が家畜糞尿メタン発酵を促進することが報告された。鉄鋼スラグは様々な無機化合物で構成されるが、鉄鋼スラグ添加がなぜ家畜糞尿メタン発酵を促進するのかは不明である。また、鉄鋼スラグ添加が下水汚泥のメタン発酵においても同様の促進作用を示すかは確認されていない。そこで本研究では、下水汚泥の回分式メタン発酵実験を行い、鉄鋼スラグを添加するとバイオガス生成量やバイオガス中メタン濃度にどのような影響があるのかを明らかにすることを目的に研究を行った。鉄鋼スラグとして転炉スラグと高炉スラグの2種類を用い、下水汚泥として余剰活性汚泥と混合生汚泥を用いて回分式メタン発酵実験を行い、鉄鋼スラグ添加の効果を調べた。

実験に用いた鉄鋼スラグの組成をXFRで分析した結果、2種類のスラグともにCaの割合が最も大きかった(表1)。つづいて、転炉スラグはFe, Siの割合が高く、高炉スラグはSi, Alの割合が高かった。

表 1. XRF による鉄鋼スラグの組成分析結果 (wt%)

鉄鋼スラグ	Ca	Fe	Si	Mg	P	Mn	Al	S	Ti	その他
転炉スラグ	46.1	31.6	12.1	5.2	1.9	1.8	-	0.1	0.5	0.7
高炉スラグ	64.0	1.8	18.7	4.0	-	0.7	7.3	1.3	1.1	1.1

混合生汚泥の回分式メタン発酵において転炉スラグを添加した結果、転炉スラグを添加しない対照系と比較して、転炉スラグを2 g/Lまたは4 g/Lの添加濃度で添加した系においてバイオガス発生量が増加した(図 1-a)。また、バイオガス中のメタン濃度は転炉スラグの添加により63%から80%程度まで上昇した(図 1-b)。メタン収率も転炉スラグを添加したすべての系において増加した。特に転炉スラグを2 g/L添加した系においてはメタン収率が2倍以上となった。以上の結果から、混合生汚泥を基質とした際に転炉スラグ添加によるメタン発酵促進効果が確認された。転炉スラグに含まれるFe化合物の一部としてマグネタイトが含まれる可能性があり、マグネタイトは直接種間電子伝達によりメタン発酵を促進しうることが報告されている。高炉スラグ添加によるメタン発酵促進も見られなかったことから、転炉スラグ中のFe化合物が重要である可能性がある。また、転炉スラグ添加によってメタン濃度は大きく増加したことから、メタン発酵が促進されたことによるメタン濃度上昇だけでなく、転炉スラグ中のCa化合物が炭酸化反応を引き起こした結果、メタン濃度が大きく上昇したと考えられる。今後は回分式実験だけでなく、混合生汚泥を基質として連続式メタン発酵実験における転炉スラグ添加の効果を調べるとともに、転炉スラグの詳細な分析を行い、どのようなFe化合物がメタン発酵促進に関与しているのかを明らかにする。

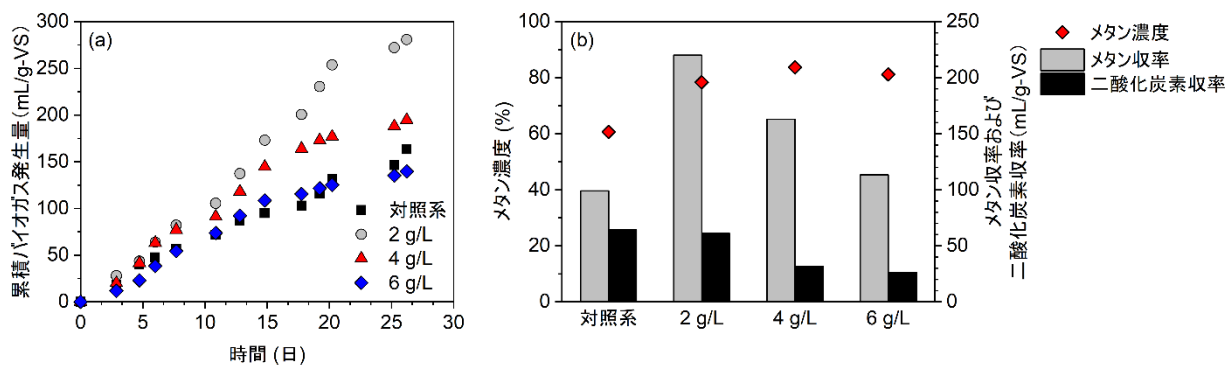


図 1. (a) 転炉スラグを添加して混合生汚泥を回分式メタン発酵した際の累積バイオガス発生量. (b) 転炉スラグを添加して混合生汚泥を回分式メタン発酵した際のバイオガス中メタン濃度, メタン収率および二酸化炭素収率

報告書番号	20・21副産物—172		
研究テーマ	高エクセルギー廃棄物を用いた鉄鋼スラグからの黄リン製造		
	所 属	役 職	氏 名
	立命館大学理工学部	教授 講師 助教	山末英嗣 柏倉俊介 光斎翔貴

【申請書記載の目的】

現在、世界全体を通じて黄リンの生産国は中国、ベトナム、カザフスタンだけであり、その生産量・輸出量は年々低下している。黄リンから得られる乾式リン酸は先端産業（自動車、半導体、食品等）に必要不可欠であり、日本の産業は黄リンなくしては立ちゆかないと言っても過言ではない。ここでわが国の鉄鋼産業から排出されるスラグに含まれるリン分の総量（約 100 kt）を考慮すると、鉄鋼スラグから黄リンを得ることができれば、日本のリン資源セキュリティは極めて向上する。

申請者は、アルミドロス、シリコンスラッジ、マグネシウム廃材といった高エクセルギー廃棄物に注目した。これらはほぼ埋め立て、あるいはセメント産業へ投入されているが、フッ素といった不純物の混入と反応性の高さから硬化中に水素が発生するなど、再利用が困難になってきている。

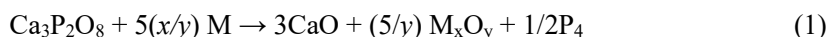
そこで本研究では、これら廃棄物を還元剤として利用し、スラグから黄リンを容易に回収する手法と最適条件を明らかにすることを目的とする。この手法では、反応中に直接二酸化炭素を発生すること無く黄リンを回収可能である。また、脱リンされたスラグは鉄鋼産業やセメント産業に環流することができる。すなわち日本の黄リン資源セキュリティの向上と鉄鋼スラグの有効利用が実現可能になる。

【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 100 %）

本研究ではシリコン、アルミニウム、マグネシウムを用いて鉄鋼スラグから黄リンを製造するプロセスについて検討した。当初の予定であった 400~900℃のうち、900℃以上で黄リンが生成することを確認できたが、工業プロセスに耐えるほどの発生には 1000℃以上が必要であることが分かった。しかしそれでも、現状の 1400℃を超えるプロセス温度を考慮すると、400℃程度の低温化に成功した。

【本文】

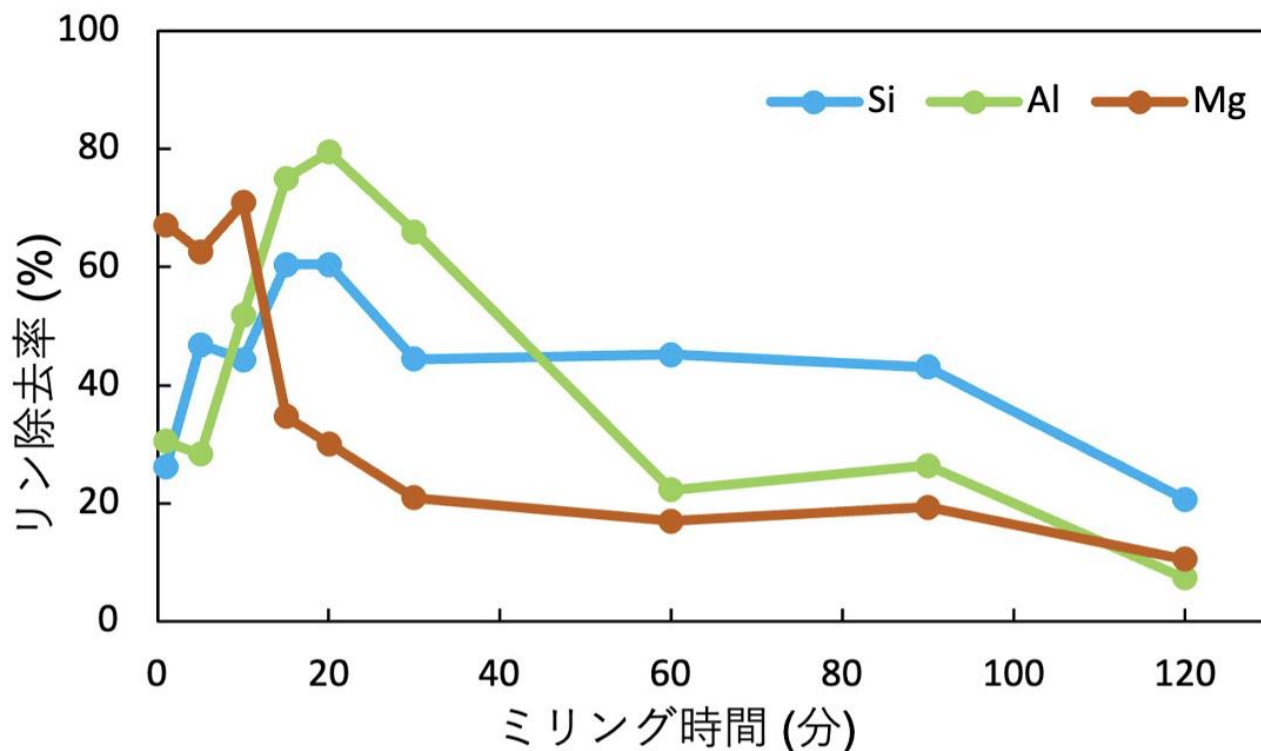
本研究ではシリコン、アルミニウム、マグネシウムを用いて鉄鋼スラグから黄リンを製造するプロセスについて検討した。まずスラグ中のリン酸カルシウムに注目し、以下の反応を検討した。M は Al, Si, Mg とした高エクセルギー金属を意味する。



すなわち、M として高エクセルギー型廃棄物(M: Al, Si, Mg)を採用し、それでリン酸カルシウムを直接還元することで、黄リンを蒸気として発生させた。

当初の予定であった 400~900℃のうち、900℃以上で黄リンが生成することを確認できたが、工業プロセスに耐えるほどの発生には 1000℃以上が必要であることが分かった。Si, Al, Mg によるリン除去率（黄リン

発生率) を比較したものを下図に示す。



図から、Si による還元では最大約 70%、Al による還元では最大約 85 %、Mg による還元では最大約 75 % のリン除去率を示すことが分かる。Al と Si による還元反応においてリン除去率のピークが、ミリング時間が 15~20 分である試料であったのに対して、Mg による還元反応ではミリング時間が 1 分であってもリン除去率が 70 % 以上であり、より少ないミリング時間で高い除去率を示していることがわかった。

3 種類の還元反応では Al による還元の際に最も高いリン除去率を示し、次に Mg による還元、最後に Si による還元となった。しかし、Al と Si による還元反応においてリン除去率のピークが、ミリング時間が 15~20 分である試料であったのに対して、Mg による還元反応ではミリング時間が 1 分であってもリン除去率が 70% 以上であり、より少ないミリング時間で高い除去率を示していることがわかる。ミリングはエネルギー効率が悪いので、実操業においてはなるべくミリング時間を短くすることが好まれるため、Mg も十分に実用の候補と見なすことができる。

また、模擬スラグを用いた評価では、ミリング時間、Si 添加比、反応時間、反応温度を最適化することで、最大 85% の黄リン回収率を実現できた。最後に、高エクセルギー廃棄物より生産できる黄リンのポテンシャル量をマテリアルフロー分析により推定した。国内で排出される Si スラッジ 7.5 万 t、Al ドロス 20 万 t、Mg スクラップ 1 万 t を鉄鋼スラグ と反応させることで、スラグに含まれるリンを黄リンとして 13.1 万 t 回収できる可能性があることがわかった。

報告書番号 20副産物一中7

研究テーマ

植物への含硫化合物蓄積誘導剤としての転炉スラグの有用性の検討

所属

役職

氏名

(国研) 農業・食品産業技術総合研究機構

研究員

山口 千仁

東北農業研究センター畑作園芸研究領域

(旧生産環境研究領域)

【申請書記載の目的】

低分子含硫化合物（硫黄を含む化合物）のひとつであるグルタチオンは、植物において病原菌が細胞内に侵入した後の抵抗性に大きく寄与するほか、ヒトが摂取すると抗酸化能などの機能性を示す。植物による含硫化合物の合成は、金属ストレス下でも促進される。鉄鋼スラグには金属が多く含まれるため、本研究では、土壌への鉄鋼スラグの施用が、アブラナ科野菜においてグルタチオンなどの含硫化合物の蓄積を促進するか検討する。

【研究成果】（研究計画に対する達成度：100%）

ポット試験と圃場試験の結果より、土壌pHを7.5に矯正することを目指して転炉スラグを添加し、栽培したとき、コマツナの地上部やブロッコリーの花蕾でグルタチオンが増加することがわかった。これらの部位はそれぞれのアブラナ科野菜の可食部にあたり、食を用いた健康増進にプラスの効果をもたらすことが期待される。また本研究は、収量を維持しつつグルタチオン量を増加させる転炉スラグの施用量についても示唆した。

【本文】

本研究では、転炉スラグ施用下で栽培したアブラナ科植物の収量を評価するとともに、植物に含硫化合物を多く蓄積させる誘導剤として、鉄鋼スラグを使用できるか検討した。

1) コマツナポット試験

1ポットあたり27.1、35.0、43.3gの転炉スラグを添加した非汚染土で栽培したコマツナの地上部生重量は転炉スラグの添加により減少した（図1）。今回試験に用いた用量で最も多い43.3g/ポットの転炉スラグを添加した群では、地上部のグルタチオン蓄積量が無処理群に比べて増加した。

2) ブロッコリーポット試験

非汚染土または根こぶ病菌汚染土を用いたポットにてブロッコリーを栽培した。ブロッコリーの可食部である花蕾の生重量（収量）は、非汚染土では無処理群と転炉スラグ施用群（転炉スラグ施用量： 0.4×10^3 kg/10a）で同様だったが、根こぶ病汚染土では無処理群に比べて転炉スラグ施用群で増加した（表1）。これは、転炉スラグの施用に応じて根こぶ病の発病が抑制され、生育が促進されたことによると考えられた。花蕾のグルタチオン含有量は、非汚染土において有意差のない程度に転炉スラグの施用で増加した（図2）。根こぶ病菌による汚染は花蕾のグルタチオンおよびシステインの含有量を増加させ、転炉スラグの施用はその蓄積を促進する傾向があった。

3) ブロッコリー圃場試験

転炉スラグ群（転炉スラグ施用量：16.0×10³ kg/10a）のブロッコリー収量は無処理群と同程度と考えられた（表2）。花蕾のグルタチオン含有量は無処理群に比べて転炉スラグ群で増加し、消石灰群とケイカル群で増加する傾向があった（図3）。花蕾のシステイン含有量は、無処理群に比べて消石灰群で増加し、転炉スラグ群とケイカル群で増加する傾向があった。

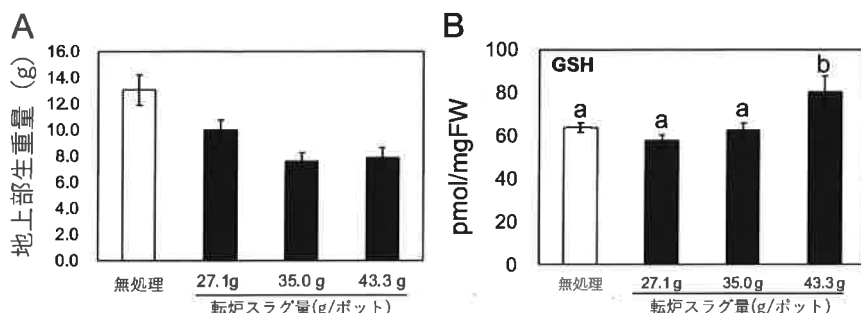


図1 非汚染土で栽培したコマツナの地上部生重量とグルタチオン蓄積量

表1 ポット栽培ブロッコリーの花蕾生重量

花蕾生重量(g)	
非汚染土	
無処理	34.58 ± 3.2
転炉スラグ	34.22 ± 5.0
根こぶ汚染土	
無処理	21.94 ± 3.5
転炉スラグ	27.73 ± 4.8

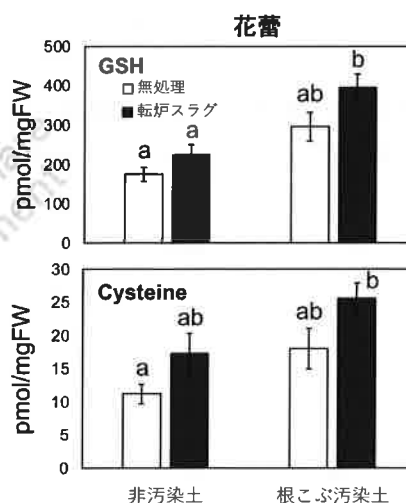


図2. 非汚染土および根こぶ汚染土ポットで栽培したブロッコリー花蕾のグルタチオン、システイン蓄積量

表2 露地栽培ブロッコリーの花蕾サイズ、重量

	花蕾サイズ	生重量(g)		乾物重(g)
		花蕾	花蕾	花蕾
無処理	140.2 ± 5.1 ab	219.2 ± 21.5 a	20.1 ± 2.5 a	
消石灰	124.3 ± 7.3 ab	186.7 ± 27.8 a	17.4 ± 2.2 a	
転炉スラグ	148.5 ± 6.2 b	266.2 ± 20.3 a	24.4 ± 2.0 a	
ケイカル	145.7 ± 4.6 ab	255.1 ± 11.8 a	22.4 ± 1.5 a	

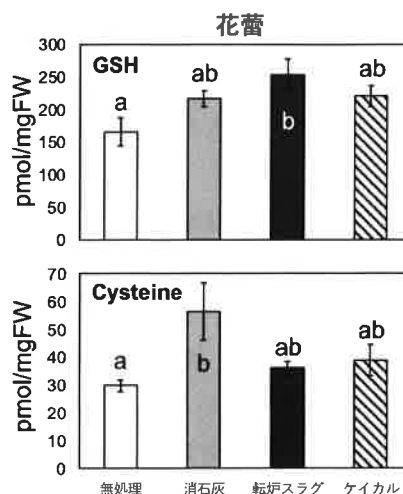


図3. 非汚染土圃場で栽培したブロッコリー花蕾の地上部グルタチオン、システイン蓄積量

報告書番号	21・22 副産物-178		
研究テーマ	初期強度を向上させた高炉スラグ含有型環境低負荷材料の開発		
所 属	九州大学大学院 工学研究院 社会基盤部門	役 職	氏 名
		助教	福永 隆之

【申請書記載の目的】

建設業界では、地球温暖化への対策として CO2 排出量が顕著であるセメントの一部または大部分を産業副産物である混和材に置換することで低炭素化を目指している。代表的な混和材として高炉スラグ微粉末（以下、BFS）が挙げられる。これまでに BFS に関して多数の研究が実施されている。BFS は、セメント中のアルカリ成分を有するセメント水和物によって反応し、優れた耐久性を持つことが明らかとなっている。しかし、初期強度が低いことが知られている。そのため、BFS を大量に混和したコンクリートは、活用されにくい。そこで本研究では、BFS を高置換したコンクリートの初期強度向上を目的としてセメントの種類と練混ぜ水の種類を変更したセメント系材料の開発を行うことを目的とした。

【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 90%）

セメントの種類と練混ぜ水の種類を組み合わせることにより、BFS の混和率が高炉セメント C 種相当の供試体においても初期強度発現を改善することを可能とした。また、耐久性についても普通セメントと同等の性能を有することを明らかにした。ただし、これらの材料を用いて作製した鉄筋コンクリート中の鋼材の腐食や長期耐久性については、今後の検討が必要である

【本文】

本研究では、セメントの種類および練混ぜ水をパラメータとして、セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの三種類の供試体を作製した。作製した供試体について、モルタル供試体は圧縮強度・細孔径分布を、セメントペーストは XRD 測定・BFS 反応率などの化学分析を、コンクリートは圧縮強度・塩化物イオン拡散係数を測定した。その結果以下の結論を得た

- 1) 圧縮強度の結果（図 1）より、BFS を高置換した場合、海水練りモルタルの初期強度は水道水練りより高い結果になった。E70(SW)と N70(SW)と比較すると、材齢初期に E70(SW)の強度の伸びは N70(SW)より大きくなった。これより、1) 海水を用いると初期強度の向上に寄与する、2) 普通ポルトランドセメントよりエコセメントを用いたほうが初期強度の向上を改善することが明らかになった。
- 2) 細孔構造（図 2）について、練混ぜ水として海水を用いた供試体の総空隙量は、水道水練りの供試体の総空隙量よりも少ないことが明らかとなった。空隙分布を整理（図 3）すると、海水練りの方は空隙径の 50nm から 2 μm の細孔量が少なく、組織が緻密化した。これは、材齢初期に海水練り供試体の強度増進の原因と考えられる。また、エコセメントを用いたほうが、普通ポルトランドセメントより細孔径が大きい空隙が少ない。
- 3) XRD の結果（図 4）により、海水を用いることにより、フリーデル氏塩が生成される。また、振出—ルシエンの生成に伴い、エトリンタイトの生成も確認できた。また、エコセメントを利用した配合の方がエトリンタイトの生成が多い。反応率の結果（図 5）から見ると、海水練りにおけるフリーデル氏塩の生成により細孔溶液の pH が上がって、BFS の反応を促進したと考える。これらの現象によって、海水とエコセメントを組み合わせ

た配合の材齢初期の圧縮強度が向上したと推察した。

4) 電気泳動試験の結果 (図 6) により, 材齢 28 日におけるエコセメントおよび海水がコンクリートの塩化物イオン拡散係数に悪い影響を与えないことが明らかになった。

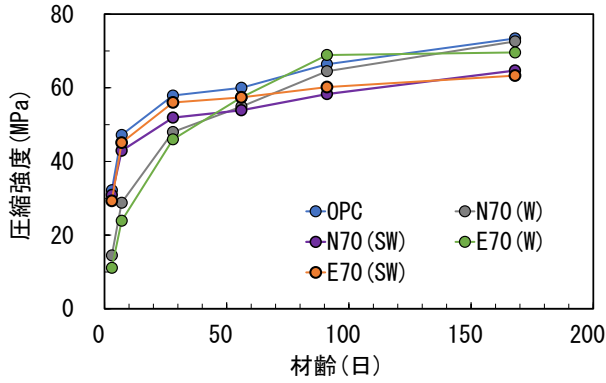


図 1 圧縮強度

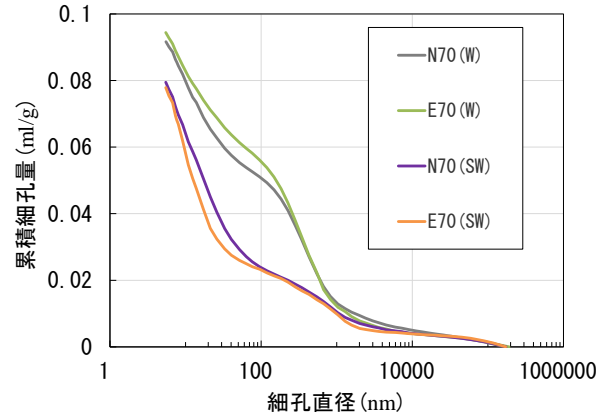


図 2 材齢 3 日における累積細孔量

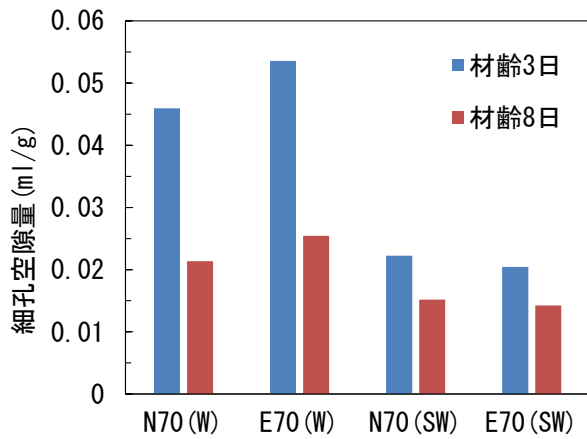


図 3 50nm から 2µm の総細孔量

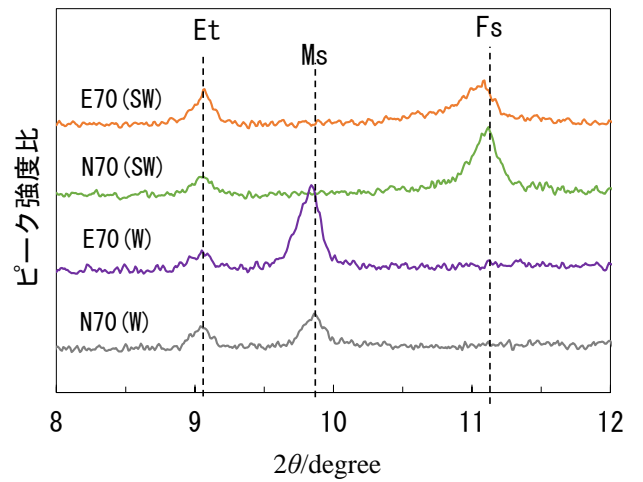


図 4 XRD パターン

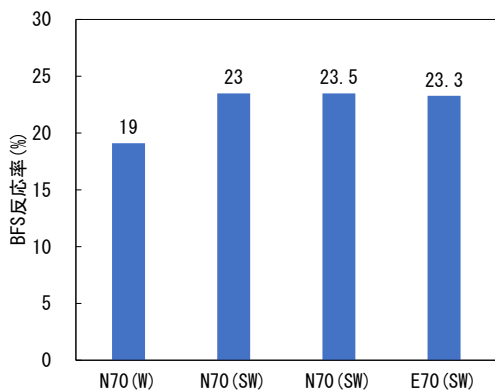


図 5 BFS 反応率

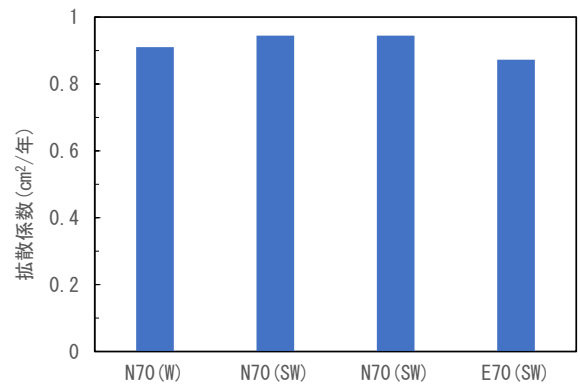


図 6 塩化物イオン拡散係数

報告書番号	20・21・22副産物-179	
研究テーマ	高炉スラグ細骨材がコンクリートの品質を改善するメカニズム解明	
所 属	役 職	氏 名
岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域	教 授 准教授	綾野 克紀 藤井 隆史

【申請書記載の目的】

高炉スラグ細骨材をコンクリートの細骨材に用いれば、コンクリートの品質は著しく向上する。塩化物イオンの浸透に対する抵抗性、凍結融解抵抗性など、耐久的な構造物を構築するためにコンクリートに要求される、ほぼ全ての品質が改善する。この研究では、高炉スラグ細骨材がコンクリートの品質を改善するメカニズムを解明し、信頼性の高いコンクリート構造物を構築し、高炉スラグの信頼を高めることを目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100%)

コンクリートの凍結融解抵抗性は、淡水中に比べ塩水中では著しく低下する。コンクリートは、凍結と融解の繰返しによって劣化が進むが、塩水中においては、凍結だけでも破壊に至る。本研究は、このような低温下におけるコンクリートの破壊に、コンクリート中の水酸化カルシウムが与える影響を調べた。高炉スラグ細骨材や高炉スラグ微粉末を用いることで塩水中でのコンクリートの劣化を抑えられることが、コンクリート中の水酸化カルシウムの溶解が少ないことに関係していることを明らかとした。

【本文】

図-1 は、容量が 250mL の塩化ビニル製の容器に、水酸化カルシウム 2g と蒸留水または所定の濃度に調製した塩水 200g とを入れ、マグネチックスターラーを用いて 20 時間攪拌し、上澄み液中のカルシウムイオン濃度を測定したものである。水酸化カルシウムの溶解量は、淡水中よりも塩水中の方が多く、また低温ほど多くなる。砕砂を用いたモルタルやコンクリートには、セメントの水和反応により骨材周辺に遷移帯が生じる。図-2 に示すように氷点下では、遷移帯に含まれる水酸化カルシウムが塩水に溶け、その隙間に入った塩水中の淡水部が凍結することで膨張圧が生じ、ひび割れが進展する。淡水部が凍結し塩水の塩分濃度が高まると、さらに多くの水酸化カルシウムが溶け、その隙間に入った塩水中の淡水部が凍結することで劣化が繰り返される。したがって、図-3 に示すように、塩水中では、凍結と融解の繰返しの作用がなくても劣化が進行する。一方で塩水が完全に凍結する-23℃以下の場合には、図-4 に示すように劣化は生じないことを実験的に明らかとした。図-5 および図-6 は、それぞれ、普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末および砕砂を用いたモルタル小片試験体および普通ポルトランドセメントと高炉スラグ細骨材を用いたモルタル小片試験体を-10℃で、蒸留水、5%塩水および 20%塩水の中で 96 時間凍結させた結果である。いずれのモルタル小片試験体も破壊に至っておらず、耐凍害性が向上している。高炉スラグ微粉末や高炉スラグ細骨材が塩分環境下でコンクリートの耐凍害性を向上させるには、図-7 および図-8 に示すように、高炉スラグ微粉末を用いて水酸化カルシウムの生成量を抑えることや、高炉スラグ細骨材を用いて骨材界面に生じる水酸化カルシウムの遷移帯を消失させ、水酸化カルシウムに溶出を抑制することが有効であることを実験的に明らかにした。

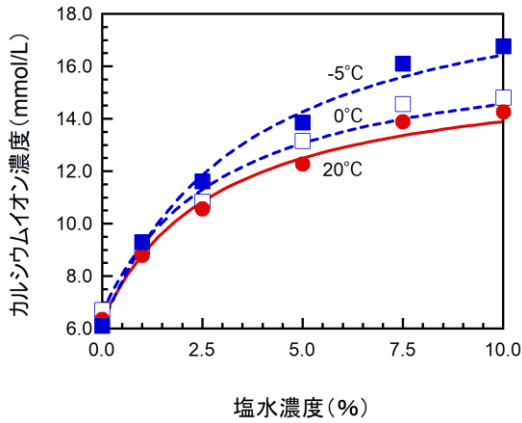


図-1 塩水濃度とカルシウムイオン量の関係

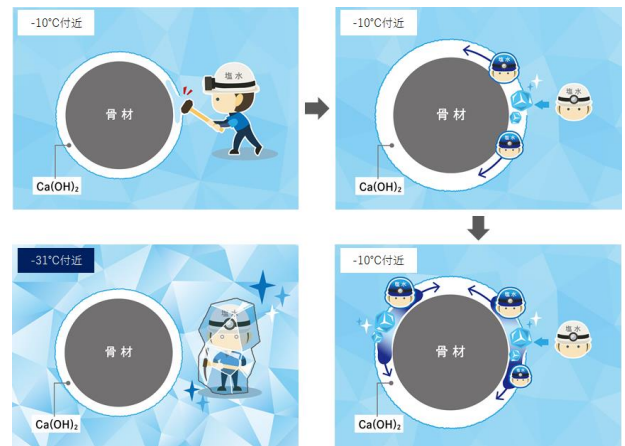


図-2 塩水による劣化促進メカニズムの模式図

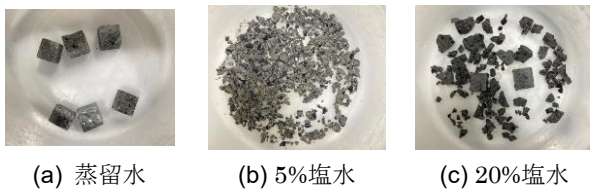


図-3 -10°Cで96時間凍結状態を保持した後の砕砂を用いたモルタル小片

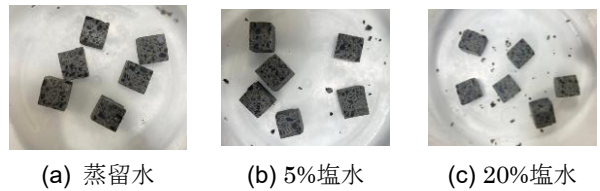


図-4 -31°Cで96時間凍結状態を保持した後の砕砂を用いたモルタル小片

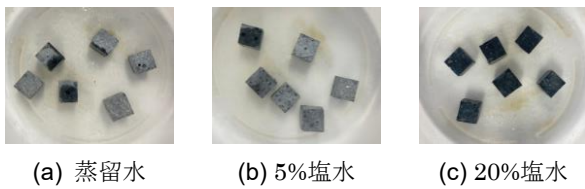


図-5 -10°Cで96時間凍結状態を保持したGGBSを用いたモルタル

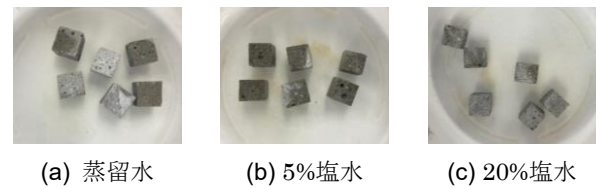


図-6 -10°Cで96時間凍結状態を保持したBFSを用いたモルタル

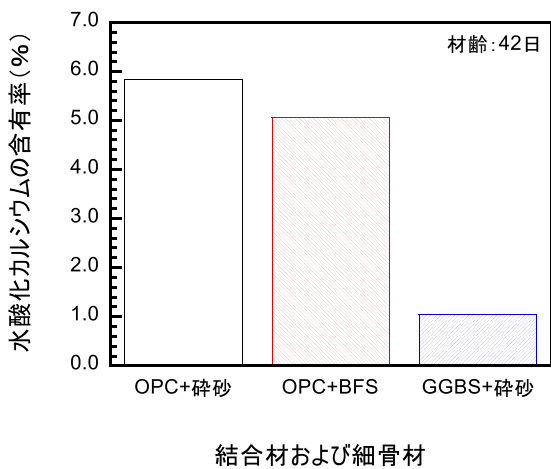


図-7 水酸化カルシウムの含有率

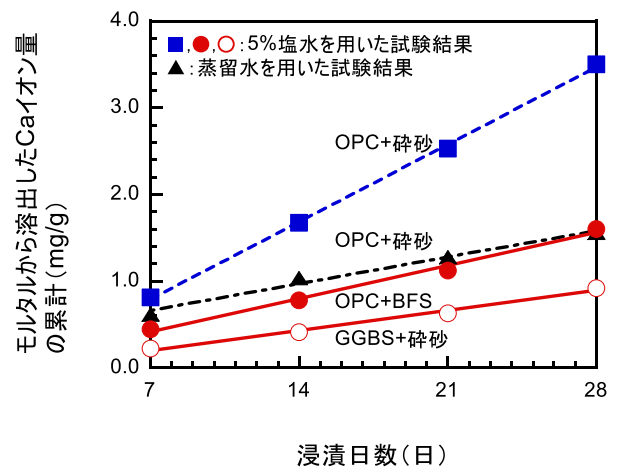


図-8 モルタルからのカルシウムイオンの溶出量

報告書番号	22副産物-180	
研究テーマ	鉄鋼スラグを用いた秋田県玉川酸性水の中和処理技術の開発	
所 属	役 職	氏 名
秋田大学大学院理工学研究科技術部	技術専門職員	齋藤 憲寿
	技術専門職員	加賀谷 史
	技術職員	南田 悠

【申請書記載の目的】

玉川温泉の大噴から流れ出す温泉水は pH 1.1 程度の強塩酸・硫酸酸性水である。田沢湖へ到達する頃には pH 5.8 程度まで上昇しているが、1930 年頃までに観測された pH 6.8 には達しておらず、当時の生態系を取り戻せていない。そこで、中和剤として酸化カルシウム等のアルカリ成分を含む種々の廃棄物に着目し、製鉄所の高炉から副生物として得られる鉄鋼スラグ 4 種を選定した結果、全てにおいて中和効果が見られた。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 90%)

製鉄所の高炉から副生物として得られる 4 種類の鉄鋼スラグ 5.0 g を田沢湖水 (pH 5.6) へ 48 時間添加した結果、全てのスラグにおいて湖水の pH 上昇が確認された。その上昇度合いは CS 後 > CS 前 > HMS > BFS の順となり、中和過程における Pb、Cd および Cr 等の重金属イオンの溶出は確認されなかった。また、試料の XRD 測定および中和水の分析結果より、ゲーレンナイト等の Ca 化合物の溶解が中和に寄与することが示唆された。

【本文】

1. 研究背景

玉川温泉(秋田県仙北市)の大噴から流れ出す温泉水は、玉川毒水とも呼ばれる pH 1.1 程度の強塩酸・硫酸酸性水である。1940 年以降、電源開発と農業振興を目的とした玉川毒水の田沢湖流入により湖の水質が酸性に傾き、クニマス等日本固有種の生態系破壊が生じている。現在は、玉川毒水を中和処理施設で pH 3.5 以上に調整してから放流しており、田沢湖に到達する頃には pH 5.8 程度まで上昇している。しかしながら、中和処理に年間 1.5 万トン以上の石灰石を消費しており、湖水の pH に関しては、1930 年頃までに観測された pH 6.8 には達しておらず、1930 年当時の生態系を取り戻せていない。そこで酸化カルシウム等のアルカリ成分を含む種々の廃棄物に着目し、田沢湖水の中和剤としての活用について検討した。

本研究では、製鉄所の高炉から副生物として得られる鉄鋼スラグ 4 種を中和剤に選定し、それらの各種物性、および実際に田沢湖水へ投入した際の中和性能を比較・検討した。

2. 実験

2-1. 試料の選定および物性試験

今回の試料として、高炉スラグ細骨材(BFS)、水硬性粒度調整鉄鋼スラグ(HMS)、クラッシュラン鉄鋼スラグのエイジング処理前(CS 前)および処理後(CS 後)の 4 種の鉄鋼スラグを選定した。これらの試料において、ピクノメーターを用いた密度測定、粉末 X 線回折装置(XRD)による結晶構造解析、走査型電子顕微鏡(SEM)お

よびエネルギー分散型分光分析(EDS)による表面観察および組成分析をそれぞれ行った。

2-2. 田沢湖水の中和実験

各試料および比較用の石灰石 5.0 gを現地より採水した田沢湖水 1.0 L(実験前 pH 5.6)にそれぞれ投入し、マグネチックスターラーを用いて 100 rpm-48 時間の攪拌を行い、試験後の湖水 pH および試料の質量をそれぞれ測定し、変化量を確認した。pH はいずれもガラス電極型測定装置を用いた。また、実験前後の湖水中におけるアルカリ成分由来のイオン(Ca²⁺、Mg²⁺)、および重金属イオン(Pb²⁺、Cd²⁺、Cr⁶⁺)の濃度を多目的吸光光度計および ICP-AES を用いて測定し、これらの溶出の有無についても確認した。

3. 結果

表 1 に示す中和実験前後の湖水分析結果によると、湖水の pH は 5.6 と弱酸性であったが、中和実験後にはいずれも上昇が見られた。BFS については効果が比較的小さかったものの、他 3 種については pH 10 以上と石灰石以上の効果を示した。また試料からの重金属イオンの溶出は確認されなかった。

表 2 に示す EDS 分析結果によると、いずれの試料も Ca、Si の比率が高く、また中和効果の小さい BFS は他 3 種と比較して Ca が少なかった。一方、3 種の重金属イオンについてはいずれの試料からもほぼ検出されなかった。また、XRD 測定結果では、HMS および CS において、ゲーレンナイト 2CaO・Al₂O₃・SiO₂ およびアケルマナイト 2CaO・MgO・2SiO₂ のピークが観測された。これらは希塩酸への溶解性を持つ¹⁾こと、中和後の湖水では Ca²⁺濃度が上昇したことから、弱塩酸酸性の湖水にゲーレンナイト等が溶解したことにより中和が生じたと考えられる。

4. まとめ

アルカリ成分を含む 4 種の鉄鋼スラグを用いて採水した田沢湖水の中和を試みたところ、4 種全てにおいて中和効果が見られ、一方で中和過程における Pb 等の重金属イオンの溶出は確認されなかった。また、試料の XRD 測定および中和水の分析結果から、ゲーレンナイト等の Ca 化合物の溶解が中和に寄与することが示唆された。

参考文献

- 1) 徐 光宝：中国の各種鋳滓の構造と溶解性，東京家政大学生生活科学研究報告 16, 1-7(1993)。

表 1 中和前後の湖水 pH および金属イオン濃度

	中和前	BFS	HMS	CS前	CS後	石灰石
中和後の試料質量(g)	-	4.8	4.9	4.8	4.9	5.0
pH	5.6	6.5	10.0	11.3	11.4	8.6
Ca ²⁺ (mg/l)	35	56	116	102	105	91
Mg ²⁺ (mg/l)	10	9	9	11	12	7
Pb ²⁺ (mg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cd ²⁺ (mg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cr ⁶⁺ (mg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

表 2 中和試料の EDS 分析結果

元素	試料とその元素組成(原子数%)			
	BFS	HMS	CS前	CS後
Ca	43.35	53.78	58.61	79.69
Mg	6.98	3.69	4.20	2.71
Na	0.48	0.28	0.18	0.13
K	0.38	0.73	0.03	0.00
Si	30.91	23.85	15.24	12.04
Al	15.16	8.06	12.16	1.66
Fe	0.32	0.40	6.80	2.73
P	0.11	0.11	1.82	0.59
S	1.50	8.53	0.29	0.06
Ti	0.56	0.32	0.35	0.18
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	0.00	0.00	0.03	0.01
Cr	0.26	0.24	0.29	0.20

報告書番号	20・21・22 地球環境-149		
研究テーマ	規模化可能な低コスト平板型水素分離膜による CO ₂ 回収効率化		
	所 属	役 職	氏 名
	東京工業大学科学技術創成研究院	教授	加藤 之貴
	東京工業大学科学技術創成研究院	准教授	高須 大輝
	東京工業大学大学院物質理工学院	博士課程 3年	篠田 泰成
	東京工業大学大学院物質理工学院	修士課程 2年	原田 康平

【申請書記載の目的】

従来より低コストであり、かつ平板形状により積層による大規模化が容易な高純度水素(H₂)透過膜の成膜手法を独自に開発した。応用先としてコークス炉ガス(COG)などがあり、この製膜技術により大規模かつ効率的な H₂ 分離、二酸化炭素(CO₂)高濃度回収に貢献することが目的である。H₂ 透過材料としてパラジウム(Pd)合金が有用であるが材料コストが高く、薄膜化が望まれるが、既往の圧延法では 20 μm 前後が下限である。申請者は独自に逆ビルドアップ法による金属支持 H₂ 分離膜を提案しその開発を進め、最近 Pd 合金層厚さが 4 μm オーダーの H₂ 分離膜の実験的実証に至った。透過膜が平板のため積層ができコンパクトながら大規模な H₂ 分離が可能である。本研究ではさらに分離膜を薄膜化しより低コストな分離膜を開発し COG の燃料改質効率、H₂ 収率を向上させ高純度の H₂ 分離と CO₂ の高濃縮回収を実現することを目指す。本申請研究ではこの H₂ 分離膜製造の大規模実用化に向けての技術確立を行う。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 100 %)

本研究では PI-PCN0.5 膜は PdCu 層が 0.5 μm までに薄膜化に成功し、全体としてピンホールの無い性状の均一な複合膜が作製できたことが確認できた。この薄膜技術は世界に事例が無く、独自性の高い低コスト水素透過膜技術といえる。PI-PCN0.5 膜の H₂ 透過性能を評価し、既往の圧延 PdCu 膜に対して、300°C、200 kPa の条件で規格化したときに、単位 H₂ 透過当たりの Pd 所要量が約 1/269 倍と試算され、大幅な Pd 所要量の削減ができることが確認された。逆ビルドアップ法により大規模化可能な極めて低コストな平板型 H₂ 分離膜が製作可能であることを示した。この分離膜を活用することで、COG の燃料改質効率、H₂ 収率を向上させ高純度の H₂ 分離と CO₂ の高濃縮回収を実現し回収 CO₂ の貯蔵、利活用の効率化が実現できると期待でき、ゼロカーボンスチールに向けた CO₂ 回収と資源化への貢献性を検討できると期待できた。

【本文】

Pd 合金 H₂ 分離膜を用いた H₂ 製造は機能的かつ効率的である一方で、大面積化と低コスト化が、実用化のための課題である。在来圧延法で作製された Pd 合金膜は厚みが 20 μm 程度に制限され低コスト化が困難である。また、従来の複合膜では、Pd 層を薄膜化した H₂ 分離膜としてアルミナ多孔体に数 Pd 合金膜を形成することが一般的である。これらの方式では、Pd 合金層の均一性が低く、水素透過性および選択性の両立に問題を有しており、薄膜化は 5 μm 程度に制限されている。更に、管型のため大面積化が困難である。

申請者はこの観点から、従来の課題を克服した金属支持型 H₂ 分離膜を検討してきた。他に事例が見られない、図 1 に示す逆ビルドアップ法を独自に提案し、本方法によって PdCu 合金層と金属支持体としての多孔ニッケル(Ni)層の二層からなる複合 H₂ 分離膜の作製方法を開発した。

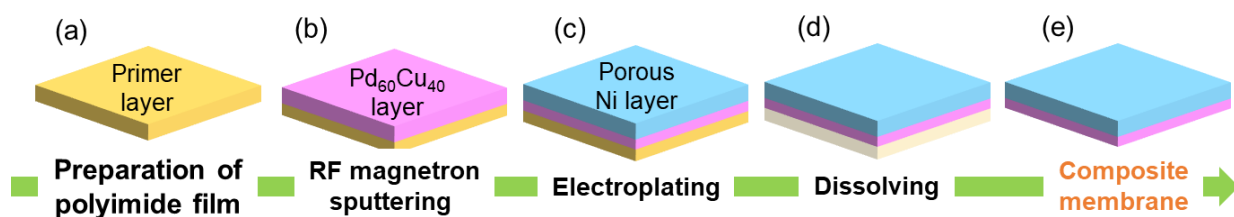


図1 逆ビルドアップ法による平板型 H₂ 分離膜の作製方法

本研究で作製した複合膜の断面、PdCu 層と Ni 層の表面の SEM 画像を図 2 に示した。図 2 の断面図から PI-PCN0.5 は PdCu 層が 0.5 μm であることが確認できた。また、Ni 層も多孔化できており、PdCu 層表面は全体としてピンホールの無い均一な複合膜が作製できたことが確認できた。この PdCu 薄膜を基材に積層する技術はあ r が 0.5 μm での薄さの報告はみられず、世界初の技術と判断される。

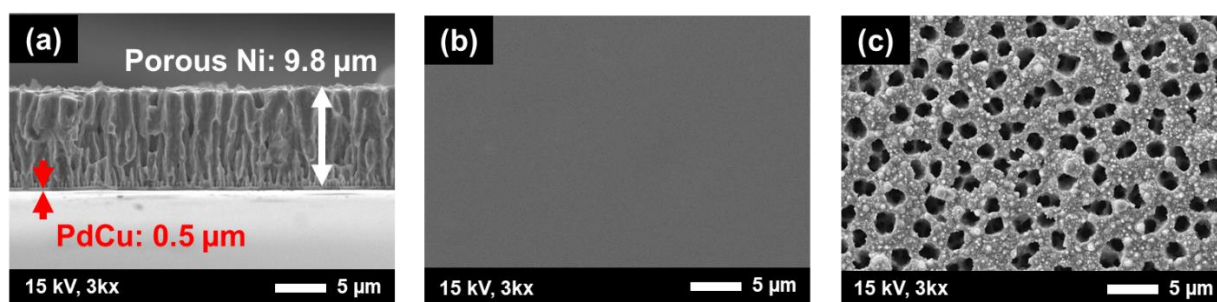


図2 開発された PI-PCN0.5 膜の SEM 画像。(a) 断面、(b) PdCu 表面、(c) 多孔 Ni 表面

PI-PCN0.5 膜の H₂ 透過流速は、従来の圧延 PdCu 膜の比較を表1に示す。PI-PCN0.5 膜(PdCu: 0.5 μm)は、従来の圧延 PdCu 膜(PdCu: 25.4 μm)を 1.00 とすると、単位 H₂ 透過あたりの Pd 必要量を最大で約 1/269 (3.72×10^{-3}) 倍に低減できると推定された。したがって、逆ビルドアップ法によって作製された複合膜は、従来の圧延 PdCu よりも極めて低コストな経済的な利点があることがわかった。

表1 在来圧延膜との水素透過性能と Pd 所要量の比較

300°C, 200 kPa	PI-PCN0.5 膜	圧延 PdCu ₀ 単体膜[10]
膜厚, L [μm]	PdCu: 0.5, Ni: 9.8	PdCu: 25.4
H ₂ 透過流速, J_{H_2} [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	1.44 ^a	2.72×10^{-1} ^b
単位 H ₂ 透過あたりの Pd 所要量	1/269 (3.72×10^{-3})	1.00 ^c

開発した複合 H₂ 分離膜を用いて燃料改質ガス向け H₂ 分離/CO₂ 回収促進効果が期待できる。開発分離膜を元とした H₂ 分離膜スタックを想定し、COG への適用した COG 利活用プロセスモデルが構築できる。当技術はゼロカーボンスチールに向けた CO₂ の資源化への貢献性を検討できると期待できた。

報告書番号 22地球環境-150
研究テーマ

乳化植物油を用いたリジェネレイティブバーナー燃焼技術の開発

所属	役職	氏名
徳島大学大学院社会産業理工学研究部	准教授	名田 譲

【申請書記載の目的】

燃料を乳化可能な内部急速混合型油水噴霧ノズル（以下、RIM インジェクター）を用いたリジェネレイティブバーナー燃焼技術の開発を目的として、バーナー形状が燃焼可能範囲と窒素酸化物（NOx）排出量に及ぼす影響を明らかにする。この際、燃焼可能範囲は酸化剤予熱温度と乳化燃料の含水率（水添加割合）で表す。数値シミュレーションを行い、その結果からバーナー形状が炉内の温度、濃度および流速分布に及ぼす影響を明らかにする。

【研究成果】（研究計画に対する達成度：80%）

リジェネレイティブバーナーに用いるRIM インジェクターの形状を検討し、インジェクターの長さを延長することで、噴霧孔付近の付着物を防止することができた。また、灯油を燃料とした試験では、予熱温度1023Kから423K、水添加割合0から0.3の範囲で安定な燃焼状態を維持でき、NOxを低減できることを示した。また、大豆油を用いた実験においても、水添加によるNOx低減を実現できた。さらに、数値シミュレーションの結果から、ノズル間隔を広げた場合、炉底部にCOガスが滞留することで、燃焼温度が上昇することを明らかにした。

【本文】

本研究では、燃料を乳化可能なRIM インジェクターを用いたリジェネレイティブバーナー燃焼技術の開発を目的として、燃焼実験と数値シミュレーションを行った。実験には図1に示す小型燃焼炉を用い、炉底部にはRIM インジェクターと、リジェネレイティブバーナーの高温空気を模擬する酸化剤ノズルが設置されている。燃焼炉出口から排出される既燃ガスと燃焼炉底部のガスをサンプリングし、CO、CO₂、O₂およびNOx濃度を測定した。炉には4本の熱電対が挿入されており、それぞれ、燃焼炉出口既燃ガス温度、炉底部既燃ガス温度、炉内側壁温度を測定できる。

まず始めに、図2に示す3種類のRIM インジェクターを燃焼炉に組み込み、燃焼炉内部とインジェクターに付着するすすの状況を観察した。炉底部にはすすが付着したが、インジェクターからの噴霧が直接衝突する側壁には、すすの付着は見られなかった。一方で、S45ノズルとS30ノズルの噴霧孔付近に黒い付着物が観察された。L45ノズルには付着物は無かったため、インジェクターの長さを2倍にしたL45型のRIM

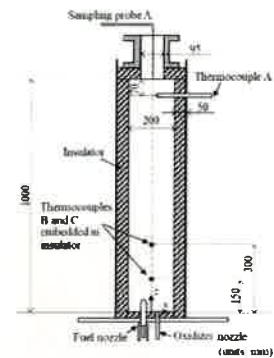


図1 実験炉

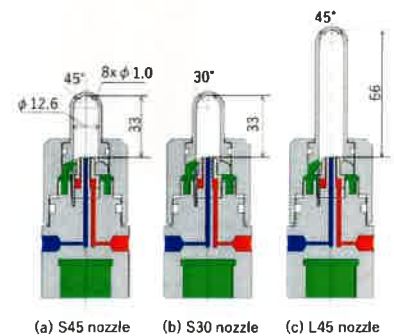


図2 試験対象のRIMインジェクターの構造

インジェクターが最適な形状であると言える。この原因は以降の数値シミュレーションの結果を用いて説明され、噴霧と炉底面の間に形成される循環渦が原因であることが示唆された。以下に述べる実験では、図2のL45ノズルを用いる。

燃料を灯油とした燃焼実験を行い、燃焼状況とNO_x排出量を調査した。図3は酸化剤予熱温度1023Kと423Kにおける、NO_x濃度に対する水添加割合の影響を示している。図に示す温度と水添加割合の範囲において、CO濃度は4ppm以下であり、良好な燃焼状態を維持できている。また、水添加割合の増加とともに炉内ガス温度が低下するため、NO_x濃度は低下する。このように、RIMインジェクターによる乳化によりNO_x排出量を低減できることを示した。

図4は大豆油を用いた場合の代表的な火炎の直接写真を示している。大豆を用いた場合、RIMインジェクターと炉内壁の間に、騒音を伴う不規則な輝炎が発生した。一方で、水を添加した場合、輝炎の発生頻度は少なくなり、高温空気燃焼の特徴であるflameless combustionの状態を維持できた。これは、乳化燃料に含まれる水の影響により、すすの生成が抑制されたためと考えられる。また、図5に示すように、排出される既燃ガスのCO濃度を4ppm以下に維持しながら、水を添加することでNO_x排出量を低減できた。

数値シミュレーションを用いて、水添加の影響とノズル間隔(RIMインジェクターと酸化剤ノズルの間隔)の影響が調査された。水を添加した場合、炉内の温度は局所的に50K程度低下する。この温度低下は図3に示すNO_x低減に寄与していると考えられる。図6はノズル間隔が75mm(実験に対応)と105mmの場合の、シミュレーション結果を示している。ノズル間隔を75mmから105mmに広げると、火炎の位置がインジェクター側から酸化剤ノズル側に移動するとともに、80K程度高くなる。これは、燃料蒸発時に発生したCOが炉内循環流により炉下部に充満し、酸化剤周囲に反応帯が形成されたためと考えられる。

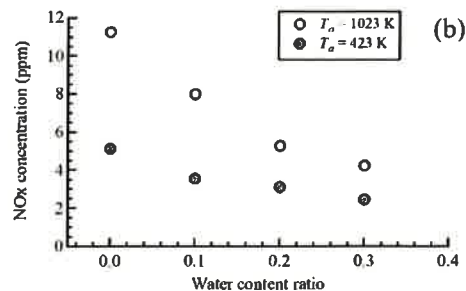


図3 NO_xに対する水添加割合の影響

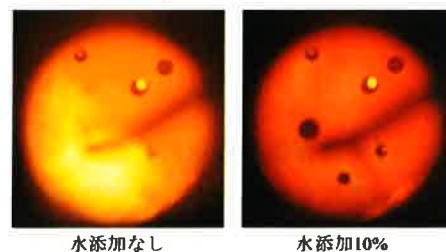


図4 炉内直接写真

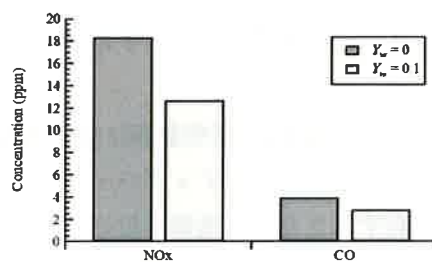


図5 NO_xとCOに対する水添加割合の影響

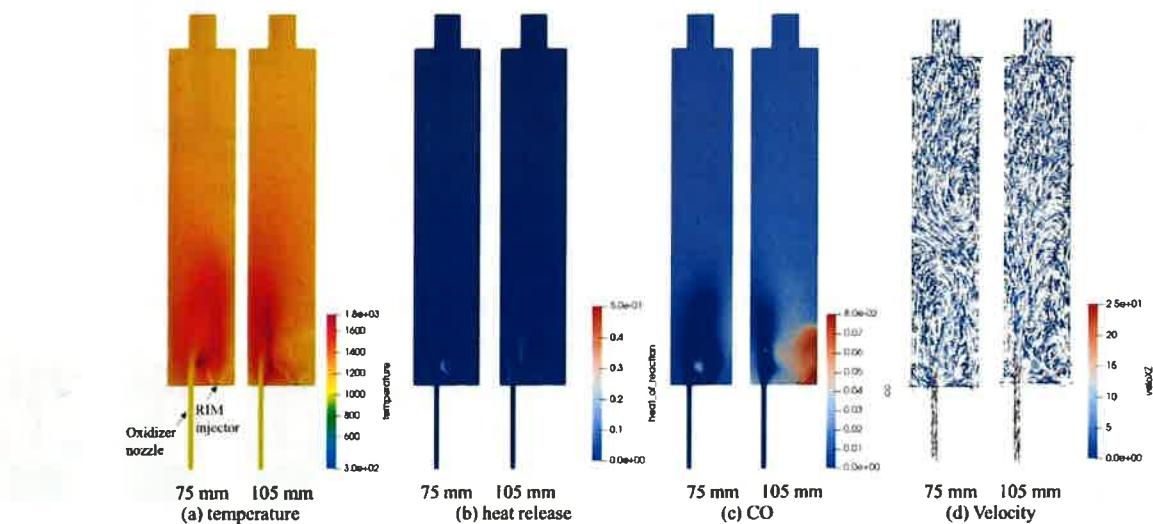


図6 ノズル間隔75mmと105mmのシミュレーション結果

報告書番号	22地球環境-151	
研究テーマ	副生ガスとバイオマスによるハイブリッド燃焼の可能性	
所属	役職	氏名
豊橋技術科学大学	教授	中村祐二
豊橋技術科学大学	助教	山崎拓也

【申請書記載の目的】

製鉄プロセスで得られる副生ガス（BFG・RFG）は製鉄所内の加熱用熱源としての有効利用がなされているものの、発熱量が小さいため、炭化水素系燃料などの「助燃剤」の添加が必要となる。一方、近年の「脱炭素」の要請からは、従前のような助燃剤添加は歓迎されない。本研究では、これらの課題を同時に解決する案として、助燃剤としてCN素材であるバイオマス粉体を用いた「ハイブリッド燃焼技術の実効性」に関わる諸検討を行う。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 60 %）

ハイブリッド燃焼の実効性評価のためには、ガス燃料のみの燃焼よりもバイオマス粉体を導入することで燃焼そのものが制御性よく安定化できるかどうかにある。ガス燃焼として標準的なメタン火炎を用い、希薄限界付近で燃焼させた状態に粉体を導入して燃焼改善が行われたかどうかを実験的に検証した結果、僅かな粉体導入量により燃焼速度の大幅な改善が達成できることが明らかとなった。輻射加熱も期待できるためボイラ用途などにも利用可能であることがわかった。今後は粉体製造技術との連携によりさらに発展可能であると考えられる。

【本文】

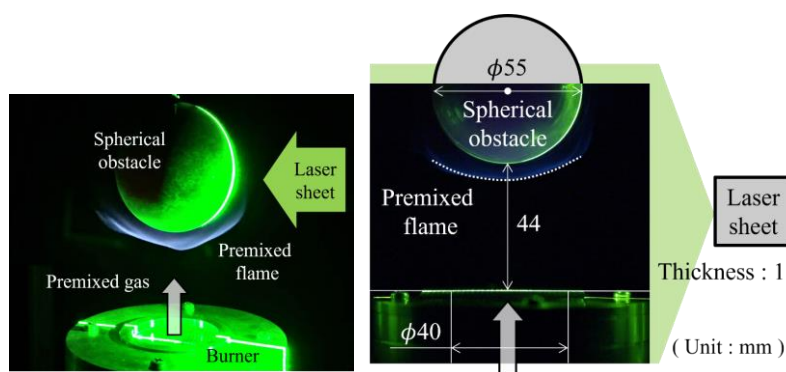


図1 淀み点流れ場に形成される予混合火炎

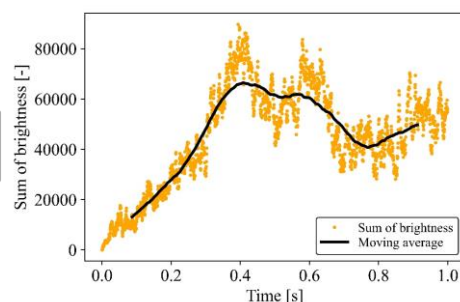


図2 粉体導入履歴の例

当初はブンゼン二重火炎を検討したものの、内炎と外炎との間の部分の構造が見つらいこと、検討が不可欠の発熱量が少ない予混合火炎に粉体が混入した際の燃焼改善状況を検討するには、二重火炎を形成する過濃予混合炎ではなく希薄予混合炎が必要であることに鑑み、本研究では実験装置を大幅に見直し、図1に示す淀み点流れ場に形成される希薄予混合炎とした。

これに粉体を導入させることで得られる燃焼改善状況を検討した。火炎位置や粉体軌跡などはレーザシート断面を計測するよう側方から観察を行った。粉体導入は図2に示すような時間履歴となる。常に一定にはならないが、0.4–0.6sの間は（僅かではあるが）ほぼ一定の粉体導入が行われ、準定常的なハイブリッド燃焼を実現すると期待される。なお、本研究では粉体試料としてバイオマス粉体である石松子を用いた。

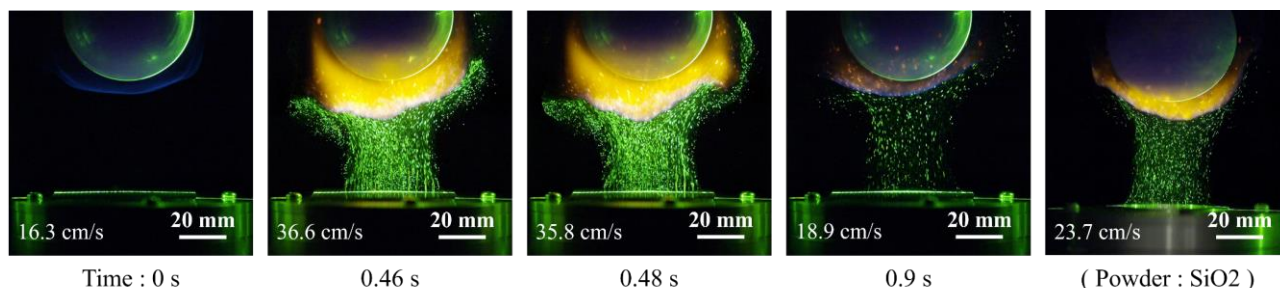


図3 総量 0.9s の石松子を導入させた際の燃焼の様子（時系列）、最右図は石松子の代わりに（不燃粉体である）シリカ粉を導入したときの火炎画像。

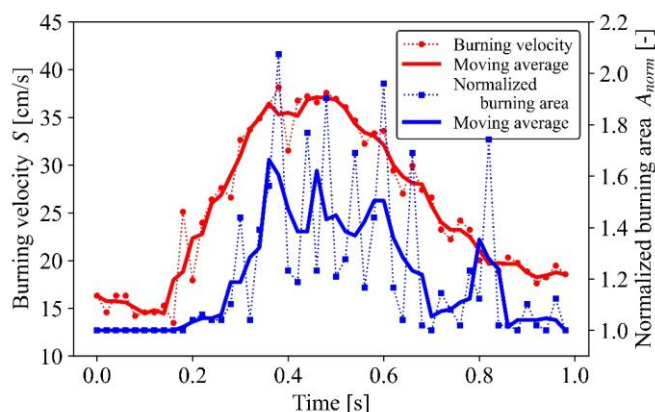


図4 火炎位置から算出した燃焼速度の時系列変化

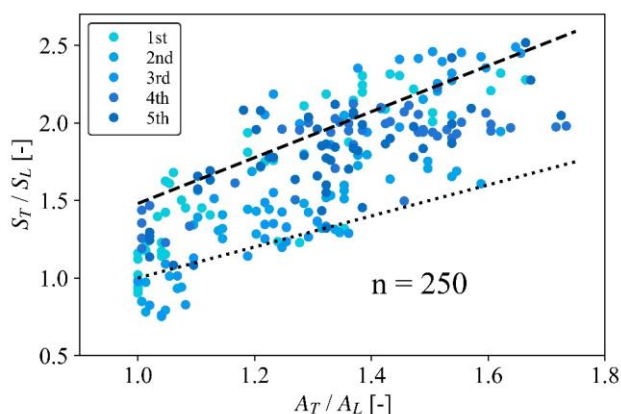


図5 皺化に伴う燃焼速度の増加

図3にハイブリッド燃焼に伴う燃焼改善が行われた様子を時系列で示す。0.46s以降では火炎面形状は皺化して燃焼面積が増大する。それに伴い、（ほぼ）定常的に火炎が形成される位置が上流（＝混合気速度が大きくなる方向）に移動し、約0.2s程であるが定在する。すなわち、平均的な燃焼速度が増加することがわかる。火炎位置から算出した燃焼速度の時間的変化を図4に示す。燃焼速度の時系列変化（赤色：移動平均）は火炎面が皺化することによる火炎面積の時間変化（青色：移動平均）とよく合致することがわかり、しかもこの傾向は条件に依らず同一である（図5）。このことから、ハイブリッド燃焼による燃焼速度改善は、ハイブリッド化することで誘発される皺の増大によりもたらされることがわかる。

図5の際右に示したように、不燃性の粉体を導入すると僅かな（47%）の燃焼改善はもたらされるものの（＝輻射による加熱によるもの）火炎を上流に動かすほどの改善は見られない。すなわち、このような劇的な燃焼改善が起こるためには、ハイブリッド粉体は可燃性であることが必要条件である。さらなる検討の結果、可燃性粉体からの熱分解ガスの発生が（1）流れ場の湧き出し点となることで流線が乱されて皺形成を加速する、（2）局所当量比を1に近づけるなどの相乗効果により皺化が加速され、燃焼速度をもたらしたと考えることができる。以上のように、本研究を通じてハイブリッド燃料による燃焼改善のメカニズムに関して根幹な部分を理解することができた。

報告書番号	22地球環境-152		
研究テーマ	次世代電気炉製鋼用鉄源としての Fe ₃ C の連続製造法に開発		
	所 属	役 職	氏 名
	東北大学大学院工学研究科	特任助教(研究)	禹 華芳
	東北大学大学院工学研究科	学術研究員	佐々木 康
	東北大学多元物質科学研究所	教授	植田 滋

【申請書記載の目的】

電気炉製鋼法で高炉・転炉法と同等の高級鋼を製造するための新たな鉄源として Fe₃C は多くの優れた特性を持ちスクラップ代替材として理想的である。しかし Fe₃C は熱力学的に不安定であるため、安定した Fe₃C の工業生産はこれまで実現できていない。その主な理由は従来の Fe₃C 製造においては炭素活量が 1000 以上を持つ高炭素活量炭化ガスを用いてきたため操業において炭素析出を抑制することができなかつたためである。

本研究は従来の高炭素活量を持つ炭化ガスを用いるのではなく、Fe₃C 製造においてこれまで試みられてこなかった低炭素活量 (5以下) を持つ CO-CO₂ 混合ガスを用い、炭素析出を抑えて Fe₃C を安定的に製造するプロセスの開発を行うことを目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70%)

第1段階として低炭素活量を持つ炭化ガスで Fe₃C の生成が可能であることの確認と Fe₃C 生成最適生成条件を確立するため小型充填層型反応器を用いて Fe₃C 生成実験を行った。実験温度領域は 500°C~750°C の範囲、CO-CO₂ 混合ガスの CO/CO₂ の比は 1.5 から 10.0 の範囲とし、各種酸化鉄 (Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO) を用いて Fe₃C の生成実験を行った。固定層を用いた酸化鉄の炭化実験の結論として、従来全く試みられることのなかった3程度の低炭素活量の炭化ガスを用いても 10分ほどで Fe₃C が生成すること、また少なくとも本実験条件においては1時間にわたり炭素析出を伴うことなく Fe₃C の生成が可能であることを実証した。

第2段階として本研究開発では原料酸化鉄の供給と生成した Fe₃C の排出を連続的に行える小型連続流動層 (反応管径 2cm) を使用し、炭素析出を抑制できる低炭素活量の CO₂-CO を用い、550°C から 700°C の温度範囲で Fe₃C 製造の実験を試みた。しかし現時点では流動化が不安定で安定して実験を進めることが困難であった。今後は各種実験条件を変えながら実験を行い安定した粒度化条件の確立とそれに基づく流動層を用いた Fe₃C 生成実験を進める予定である。

当初の一つの目的である従来行われてこなかった低炭素活量の炭化ガスによる Fe₃C 生成はできたが、もう一つの目的である流動層を用いた Fe₃C の連続製造はまだ達成できなかったため達成度を 70% とした。

【本文】

1. 本研究の背景

これまで日本における鉄鋼生産は高炉・転炉法を主流として発展してきた。しかし現在の日本の鉄鋼業は近年の CO₂ 問題、エネルギー問題、および資源問題への早急な対応を迫られ、電炉への変換が求められている。電炉による製鋼法実現していくには以下に示す問題がある。(1) スクラップに含まれる Cu などの不純物の低減、(2) 電炉においては溶鋼の効果的攪拌が出来ないため、炉内容鋼の温度や組成を均一にすることが困難。特に大型炉においてこれらが顕著となる。

Fe₃C は電炉製鋼で生じるこれらの問題点を解決することが可能であり、電気炉製鋼法のスクラップ代替鉄源として理想的である。しかし、今に至るまで Fe₃C 製造に関して多くの試みが行われてきたが、Fe₃C の工業的大量生産はできていない。その理由は Fe₃C 製造操業中において生じる炭素析出を抑制できないこと

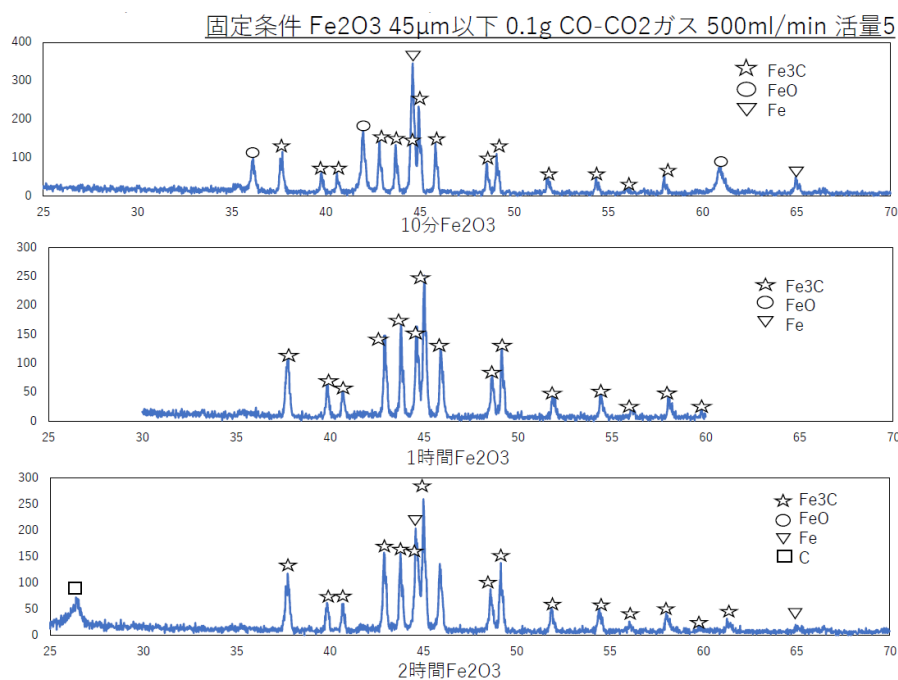
にある。本研究はこれまで全く試みられてこなかった低炭素活量（活量が 1.5～10 程度）の炭化ガスを用いた場合、炭素析出が抑制できることに着目して長期間にわたり安定して Fe_3C の製造を行う工業的プロセスの開発研究を行った。

2. 炭素析出問題をブレイクスルーする方法

相馬や Baukloh らは CO-CO_2 ガスを用いたときに所定の温度領域と炭素活量範囲内で炭素が析出しない領域が存在することを報告している。これは炭素析出反応が熱力学的に決定されるのではなく、温度、存在する還元鉄、酸化鉄の粒度や形態（表面粗さや細孔の存在）などに依存して決まる速度論的な現象であるためである。このことは反応温度と所定の炭素活量を持つ $\text{CO}_2\text{-CO}$ 混合ガス適切に選び（低炭素活量を持つ還元ガス）、酸化鉄の炭化を行えば、炭素析出を伴わず安定して Fe_3C の生産が可能になることを示唆している。

3. 実験結果

前述した炭素析出抑制の可能性に基づき、実験温度領域： $500^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ の範囲、 CO-CO_2 混合ガスの CO/CO_2 の比は 1.5 から 10.0 の範囲、酸化鉄として 0.1～0.2g 程度の Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO を反応管に充填した固定層を用いて Fe_3C 生成実験を行った。結果の一例として温度 700°C において 0.2g の Fe_2O_3 粉($45\mu\text{m}$ 以下)を炭素活量が 5 である CO-CO_2 混合ガスを供給し 10 分、1 時間、2 時間反応させた結果を以下に示した。



図に示すように、従来全く試みられることのなかった 3 程度の低炭素活量の炭化ガスを用いても 10 分ほどで Fe_3C が生成すること、また少なくとも本実験条件においてはすくなくとも 1 時間にわたり炭素析出を伴うことなく Fe_3C の生成が可能であることを実証した。本実験は固定層により行っているが、流動層を用い、酸化鉄の滞在時間を 1 時間程度に制御すれば炭素析出を抑制して Fe_3C のみを得ることができることを示している。

Fe_3C を工業的な規模で生産するには連続操作が必要なことと酸化鉄の Fe_3C にするための滞在時間制御を可能とする必要があるが、これらの条件を満たす反応器として流動層型反応器がある。

本研究の第 2 段階として小型連続流動層（反応管径 3cm）を使用し、炭素析出を抑制できる低炭素活量の $\text{CO}_2\text{-CO}$ を使い、 550°C から 700°C の温度範囲で Fe_3C 製造の実験を試みた。しかし、現時点まで流動化が不安定で安定して実験を進めることが困難で、安定した Fe_3C 生成が出来ていない。今後はさらに各種実験条件を変えながら実験を行い、安定した流動化条件の確立とそれに基づく流動層を用いた Fe_3C 生成実験を進める予定である。

報告書番号	22 地球環境 - 154	
研究テーマ	鉄鋼材料電極の表面処理による水電解反応の活性化と耐久化	
所 属	役 職	氏 名
北海道大学大学院工学研究院	教授	幅崎 浩樹

【申請書記載の目的】

2050年のカーボンニュートラルを達成するうえで、電力の需給バランスがとることが事実上不可能な太陽エネルギーや風力などの再生可能エネルギー由来の電力を一旦水素に変換して貯蔵する技術は不可欠である。グリーン水素製造法として最も低コストなアルカリ水電解でも更なる高効率化が求められており、本研究では、集電体としても利用できる安価な鉄鋼材料表面をアノード酸化法により高活性・高耐久化する技術開発を行う。この研究を通して、高活性・高耐久性表面処理 OER 鉄鋼電極の設計指針を確立する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70 %)

5種類の FeNi および FeNiCo 合金をフッ化物含有エチレングリコール電解液中においてアノード酸化を行い、フッ化物主体の多孔質皮膜を形成した。多孔質皮膜の膜厚や形態は合金組成に依存し、ニッケルリッチな 78-Permalloy では、100 nm 程度の薄いアノード酸化皮膜しか生成せず、厚い多孔質皮膜を生成しにくい。他の合金では 1 μm 以上の厚さの多孔質皮膜が生成した。結晶性のオキシフッ化物やフッ化物の多孔質皮膜は KOH 水溶液中における OER 環境で速やかに低結晶性の $Ni_xFe_{1-x}OOH$ 主体の多孔質層に変化し、これが高い OER 活性を示した。このアノード酸化処理により 10 mA cm^{-2} における過電圧は最大 100 mV も低減し、Tafel 勾配も $40 \text{ mV decade}^{-1}$ 程度まで小さくなった。合金組成としては、Fe 含有量が OER 活性化に重要な役割を示すことがわかり、適切な Fe 含有量の合金の利用が OER 電極として必要となる。本研究により安価な FeNi や FeNiCo 実用合金が簡便なアノード酸化処理により OER 電極として有望となることが明らかとなった。

【本文】

1. はじめに

石油を原料とするエネルギー資源の枯渇・高騰、気候変動による自然災害の激甚化と頻発化の課題に直面している現代社会において、再生可能エネルギーの導入量を増やし、カーボンニュートラル社会の実現への動きが加速している。しかし、風力や太陽光などの再生可能エネルギーは本質的に短長期的な時間変動を伴い、地球規模や国内規模においても偏在している。そのため、再生可能エネルギーをさらに導入していくには、長時間大量に貯蔵するシステムと海外からの長距離輸送が必要となる。再生可能エネルギー由来の電力を化学エネルギーに変換して利用するエネルギーキャリアとしての水素の可能性は、その卓越したエネルギー貯蔵能力により、積極的に研究開発されている。水素製造方法として再生可能エネルギー由来の電力を利用したアルカリ水電解 (AEC) がある。AEC の高効率化には酸素発生反応 (OER) の高い過電圧の低減が必要である。本研究では近年報告されている OER 高活性な Fe ドープの Ni や Co の水酸化

物あるいはオキシ水酸化物を FeNi や FeNiCo 合金のアノード酸化によって直接電極集電体となりうる合金基板上に直接生成する手法の開拓を目指す。

2. アノード酸化皮膜の形成

78-Permalloy, 45-Permalloy, Kovar, 42-Invar, Super invar の 5 種類の合金を 0.54 M NH₄F と 2.5 M H₂O を含むエチレングリコール電解液 (293 K) 中、10 V で 60 min 行った。いずれの合金でもフッ化物主体の多孔質皮膜が生成した。Ni 含有量の多い 78-Permalloy では膜厚が 100 nm 程度に留まり、他の合金ではいずれも 1 μm 以上の膜厚を得ることができた。膜厚が薄い 78-Permalloy を除き、アノード酸化皮膜は結晶性のオキシフッ化物もしくはフッ化物から構成されることが XRD パターンから確認された。EDS 分析から多孔質皮膜のアニオンとして酸素よりもフッ素が多く存在しており、電解液中には NH₄F よりも H₂O が多いにもかかわらず、アノード酸化中には合金はフッ化物イオンと主に反応することが示唆される。

3. OER 特性

OER 特性は、293 K の 1M KOH 水溶液中で 15 サイクルの CV を行い評価した。最終サイクルの結果を Fig. 1 に示す。いずれの合金においてもアノード酸化を行っていない as-received 合金に比べて、アノード酸化合金は過電圧が大きく減少していることが明瞭である。78-Permalloy の過電圧低減は小幅に留まっているが、これは十分な厚さの多孔質皮膜が生成していないことが一因である。

過電圧は Kovar < 45-Permalloy < 42-Invar < Super invar < 78-Permalloy の順であり、Kovar が最も高活性であることがわかる。また、Tafel 勾配も as-received 試料では 60 mV decade⁻¹ 前後の値を示したが、アノード酸化後は 40 mV decade⁻¹ 程度に低減しており、律速過程も変化していることが示唆された。Tafel 勾配の低減は高電流密度における過電圧の低減という点でも有利となる。

電気化学表面積 (ECSA) は、アノード酸化後にはかなり大きくなっており、多孔質皮膜の生成により電極の高表面積化が実現していることが確認される。Kovar の ECSA の増大が最も大きく、最も厚いアノード酸化皮膜が生成していることと対応していた。電極表面積の増大の影響のほかに、合金組成の影響を明らかにするために、ECSA で規格化した OER 活性の組成依存性を評価した。その結果を Fig. 2 に示す。OER 活性は合金中の Fe 含有量に対して Volcano 型の依存性を示し、Fe 含有量が重要な役割を OER 活性に対して有していることが示唆される。本研究により安価な FeNi や FeNiCo 実用合金が簡便なアノード酸化処理により OER 電極として有望となることが明らかとなった。

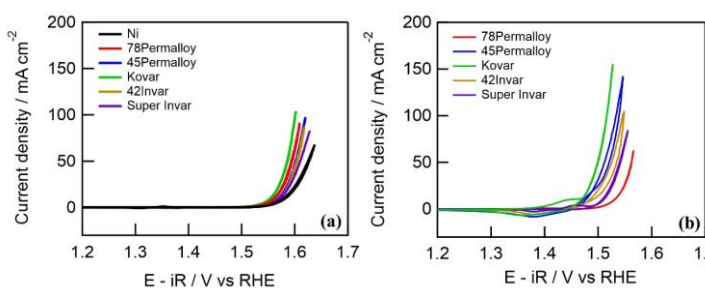


Fig. 1. Last CV cycle in a 1M KOH solution on the FeNi and FeNiCo alloys in the (a) as-received condition and (b) after anodizing at 10 V in ethylene glycol containing 0.54M NH₄F and 2.5M H₂O.

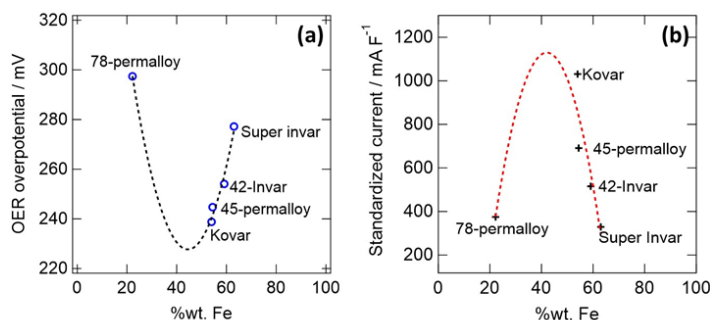


Fig. 2. (a) OER overpotential (mV) and (b) standardized current by ECSA (mA F⁻¹) vs. the amount of (wt%) Fe in the FeNi and FeNiCo alloys for the anodized electrodes.

報告書番号	22地球環境—155		
研究テーマ	高効率・高選択的なCO ₂ 変換のためのバイオミメティック触媒の開発		
	所 属	役 職	氏 名
	産業技術総合研究所 生物プロセス研究部門	研究グループ長	三重 安弘
		主任研究員	西宮 佳志

【申請書記載の目的】

カーボンニュートラルの実現に向け、CO₂を豊富な炭素源として化学産業に必要不可欠な有用物質に変換する触媒の開発が期待されているが、変換効率や生成物の選択性が課題となっている。本研究では、CO₂の変換（還元）に関与する酵素を用いたバイオミメティック電極触媒を構築し、「電気化学法」×「酵素触媒」による高効率で高選択的なCO₂変換反応系を開発することを目指した。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 60 %）

これまでに開発している電極界面構造の制御法を用いて、様々な構造の電極触媒を作製し、CO₂変換酵素を電気（化学）的に駆動可能な界面構造を明らかにした。従来の電極触媒と比較して、1000 mV も低い電圧（エネルギー）で効率的に当該酵素反応を活用できることが示された。CO₂存在下での応答からは、CO₂の還元による電流応答が観測され、電気化学的酵素反応によるCO₂変換系の構築に成功した。変換効率は、低くなっているが、酵素の改変や探索により大きな改善が予想され、高効率・高選択的なCO₂変換の基盤技術になると期待される。

【本文】

1. はじめに

カーボンニュートラル社会の構築に向けて、CO₂などの温室効果ガスの排出削減だけでなく、CO₂を豊富な炭素源として捉え、化学産業に必要不可欠な有用物質に変換する技術（炭素循環）の重要性が認識されている。現在、高選択的なCO₂変換においては、酵素を利用する技術開発が競争的に進められているが、酵素反応を効率的に進行させる駆動系の構築が課題となっている。本研究では、再生可能エネルギー由来電力を利用可能な電気化学法による酵素反応駆動を可能にする電極触媒の開発を行い、これによるCO₂変換を試みた。CO₂変換に関与する酵素には補酵素（ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド（NADH）依存型の酵素反応が複数知られていることから、当該補酵素を電気化学的に再生（酸化還元制御）するための電極触媒の開発を進めた。

2. 実験方法

市販の金電極を主な材料として、陽極酸化法による電極界面構造の制御を行なった。得られた界面構造は、電子顕微鏡による形態観察や金属イオンの析出・溶解法による結晶性評価により分析した。補酵素および酵素反応の電気化学評価には、通常の3電極系によるボルタンメトリー（電位-電流計測）を用いた。

3. 結果と考察

(1) 酵素反応制御のための電極触媒の開発

従来の電極触媒では、補酵素の酸化還元は極めて生じにくく、大きな電気化学エネルギー（電圧）が必要となっている。そこで、当該反応に適した電極触媒の探索を行なった。図1に、前記手法により作製した電極界面の電子顕微鏡像と電気化学的な界面結晶性アッセイの結果を示した。界面形態が類似している場合でも、作製条件により、その界面結晶性（原子配列）は大きく異なることが示された。電極界面の原子配列は、対象物質との反応速度を決定する大きな要因となることから、様々な界面構造を有する電極を作製し、補酵素の酸化還元応答を比較した。特定の条件下で作製した電極を用いることで、従来の電極に比べ最大で 1000 mV も低い電圧（より小さなエネルギー）で補酵素の酸化還元制御が可能であることが示され、補酵素依存型 CO₂ 変換酵素の活用に適した電極触媒を見出すことができた。

(2) 好適な電極触媒を用いた電気化学的な CO₂ 変換酵素反応系の構築

上記で開発した電極触媒を用いて、補酵素依存型酵素の電気化学的な制御・活用が可能であるかを調べるため、その電気化学計測を行なった。はじめに、当該酵素反応のモデルとして基質変換速度が比較的大きなリンゴ酸脱水素酵素の検討を行なった。補酵素および酵素を均一に含んだ緩衝溶液中に前記電極を浸漬し、電位印加掃引を行なったところ、補酵素の酸化還元電位の近辺において、1 対の酸化および還元電流が観測され、電極-補酵素間の迅速な電子授受による酸化還元制御が示された。ここに、当該酵素の基質であるオキサロ酢酸を添加すると、補酵素の還元電位において明瞭な還元電流の増加が基質濃度依存的に観測された。

当該還元電流（酵素反応速度に相関）と基質濃度のプロットから見積もった Km 値は、従来の生化学的なアッセイで得られた値とよく一致したことから、電極（電気化学エネルギー）を電子源として、当該酵素反応を電氣的に適切に駆動できたことが示された。そこで、CO₂ 変換酵素（ギ酸脱水素酵素）について検討した。前記と同様な系では、基質である CO₂ 添加による電流応答の明瞭な変化は見られなかったが、当該酵素が電極近傍に濃縮された系を構築し、計測を行なったところ、明瞭な還元電流応答の増加が観測され（図2）、CO₂ のギ酸への変換が示唆された。以上より、適切な電極触媒と系を用いることで、電氣的に酵素反応を駆動して CO₂ を選択的に変換できる可能性が示された。

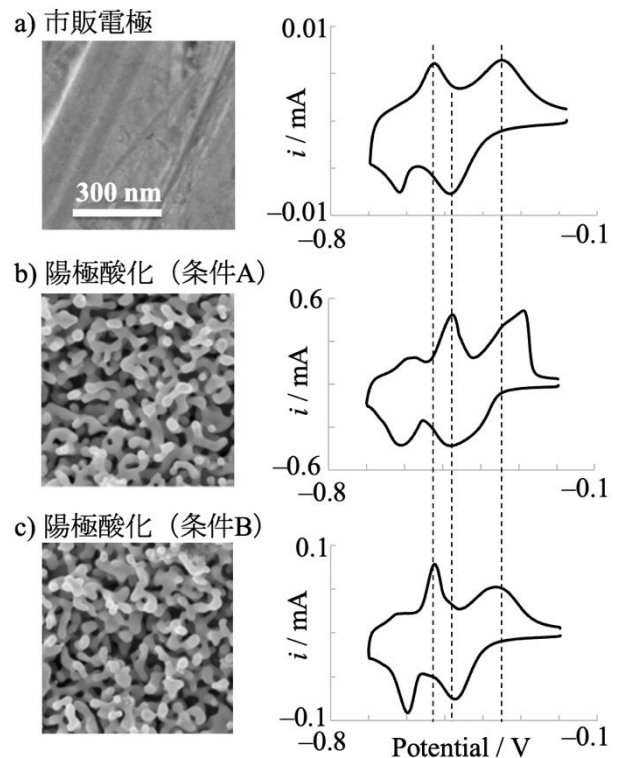


図1 (左) 市販および陽極酸化処理した電極界面の電子顕微鏡像と (右) 鉛イオン中での当該電極の電位-電流曲線応答（結晶性評価）。

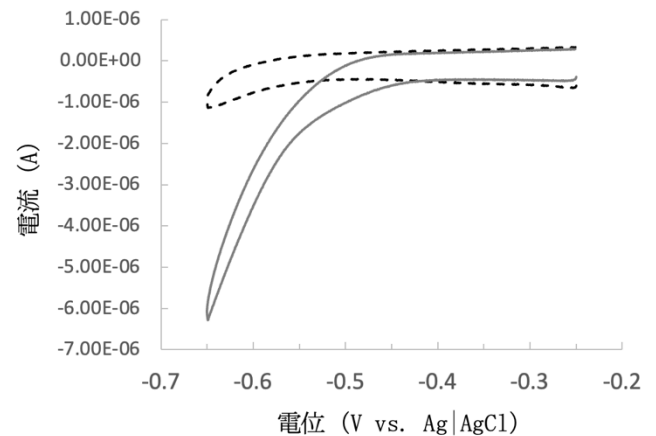


図2 補酵素 (NAD⁺) 存在下におけるギ酸脱水素酵素の電気化学応答例。(点線) Ar脱気後および(実線) CO₂脱気後に計測。

報告書番号	21・22地球環境一157		
研究テーマ	ボトムアップアプローチによる化学蓄熱材の高性能化		
	所 属	役 職	氏 名
	千葉大学大学院工学研究院	准教授	劉 醇一
	大阪公立大学工学研究科	准教授	竹内 雅人

【申請書記載の目的】

国内のエネルギーシステムは依然として化石資源への依存度が高止まりしている。本研究では産業排熱や太陽熱等の未利用熱エネルギーを蓄熱し有効利用するための要素技術となる化学蓄熱材を開発することを目的とする。

具体的には、気固反応を用いた化学蓄熱におけるボトムアップアプローチ，すなわち反応媒体の物質移動現象，気固界面における諸現象を理解し，高容量・高出力化を実現する，新規化学蓄熱材の開発を行う。

【研究成果】（研究計画に対する達成度： 75 %）

化学蓄熱材の蓄熱操作温度を低温化するという課題を解決する上で，水酸化マグネシウムにリチウム化合物などを添加することが有効であることを明らかにしてきたが，その反応機構は未解明であった。本研究の進捗により，添加剤として使用するリチウム化合物の役割を明らかにした。この成果は，化学蓄熱技術の社会実装に貢献できると考えられる。

一方，g スケール～kg スケールの反応器を用いた実験データの蓄積は不十分であることから，今後は社会実装に向けてスケールアップした実験データを蓄積する必要がある。

【本文】

未利用熱エネルギーを有効利用する方法として，これまでに合金系潜熱蓄熱材や金属酸化物系化学蓄熱材が提案されているが，合金系潜熱蓄熱材については単位重量当たりの蓄熱密度，金属酸化物系化学蓄熱材については反応速度や耐久性の面で不十分であり，社会実装への課題となっている。

本研究では，申請者らがこれまでに開発した低温排熱対応型化学蓄熱材で得られた知見をベースとして，様々な温度域にある未利用熱エネルギーを有効利用するための新しい化学蓄熱材の開発，蓄熱操作・熱出力操作に関する反応試験，反応機構解析，反応速度論解析を行った。

水酸化マグネシウム系化学蓄熱材へのリチウム化合物添加効果に関する検討では，水酸化マグネシウムに塩化リチウムまたは水酸化リチウムを，単独添加または共添加した試料を合成し，FT-IR を用いた各試料の脱水反応（蓄熱操作）における反応温度と，水酸化マグネシウムの脱水反応に起因する試料表面に存在する水酸基の消失挙動を詳細に解析した。その結果，添加剤として用いる水酸化リチウムが水酸化マグネシウム表面の脱水反応，塩化リチウムが水酸化マグネシウム粒子内部の脱水反応を促進する効果があることを明らかにし，反応機構（Fig. 1）を提案した。

水酸化マグネシウム系化学蓄熱材に添加するリチウム化合物削減に関する検討では，水酸化リチウムの代わりに水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを用い，塩化リチウムと共添加した試料について，様々な条件で

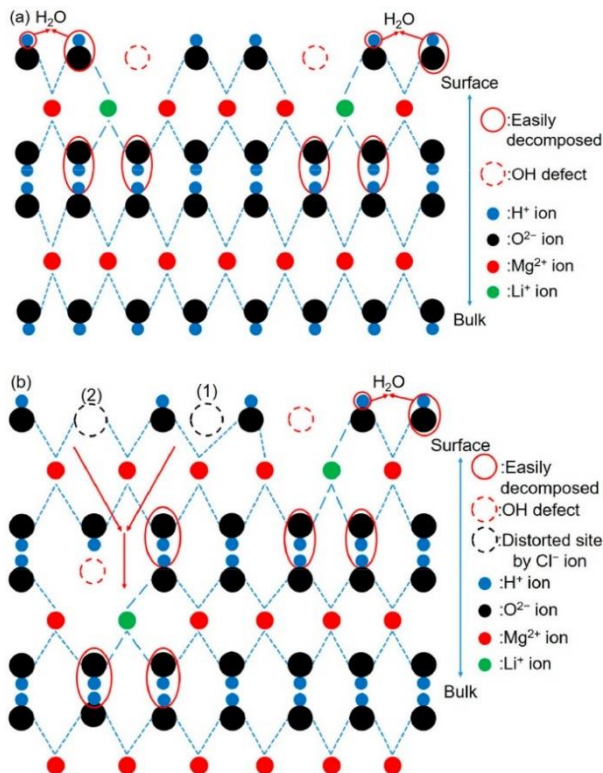


Fig. 1 (a) Possible scheme for the effect of the addition of LiOH on the dehydration of $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

(b) Possible scheme for the effect of the addition of LiCl on the dehydration of $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

脱水反応（蓄熱操作）を行った。その結果、水酸化マグネシウムに対して塩化リチウムを 5 mol%，水酸化ナトリウムを 10 mol% 添加した試料は、270°C において純粋な水酸化マグネシウムの 50 倍の速度で脱水反応が進行し、ナトリウム化合物を用いた水酸化マグネシウムの脱水反応の促進が可能であることを明らかにした。（Fig. 2）

これらの知見をもとに、新たな化学蓄熱材として水酸化ランタン系化学蓄熱材について検討を行った結果、水酸化ランタンの脱水反応（蓄熱操作）に対しても、塩化リチウムと水酸化ナトリウムの共添加が有効であることを明らかにした。

今回検討を行ったいずれの試料も、110°C で水蒸気を導入することによる水和反応（熱出力操作）において十分な反応転化率を示すことから、300°C 未満で蓄熱操作が可能で新規化学蓄熱材を得ることができた。

今後は、化学蓄熱技術の社会実装に向けて、スケールアップした反応器を用いた蓄熱／熱出力操作に関する反応試験データを蓄積する必要がある。

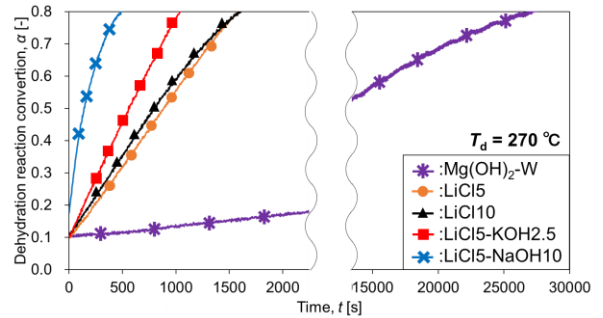


Fig. 2 Dehydration behavior of samples at 270 °C under Ar atmosphere.

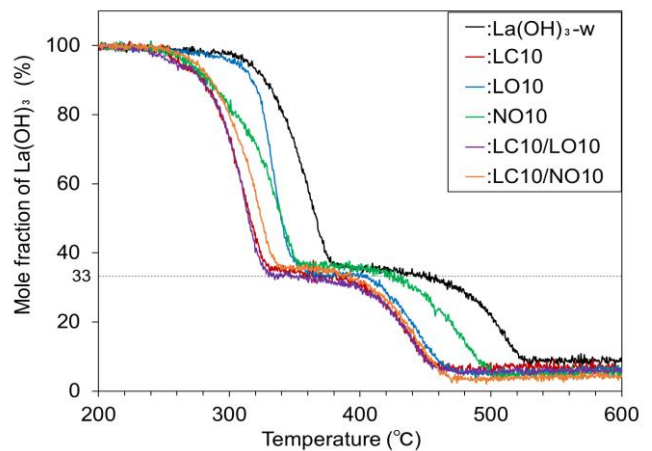


Fig. 3 Dehydration reaction behavior of the samples that were heated from room temperature to 600 °C for the dehydration tests.

報告書番号	21・22 概要_地球環境_159		
研究テーマ	鉄資材を用いた畑土壌における可給態リンの増大と土壌保全		
	所 属	役 職	氏 名
	東京大学大学院農学生命科学研究科	准教授	大塚 重人

【申請書記載の目的】

リン資源の枯渇、農地から表土とともに河川に流入したリンによる閉鎖系水域の水質汚濁、リン肥料に含まれるカドミウムによる農地へのカドミウム蓄積といった問題を緩和するためには、農地へのリンの施肥量を低減する必要がある。本研究では、リン酸をリン酸鉄の形態でも土壌に投入することにより、リン酸が粘土鉱物へ吸着されるのを防ぎつつ、土壌細菌により必要量のリン酸鉄が徐々に溶解されるシステムの構築を目的とする。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70 %)

黒ボク土に添加した標準量のリン酸鉄は、微生物の働きで溶解されることが示唆された。この後、リン酸鉄溶解促進の条件探索へと計画を修正した。土壌細菌の群集構造の解析により、*Bacillota* 門の細菌が土壌中のリン酸鉄の溶解に関わっていることが示された。*Bacillota* 門に属する *Priestia megaterium* のリン酸鉄溶解菌を土壌より4株分離し、ゲノム解析を行なった結果、xylan が4株のリン酸鉄溶解を促進する可能性が考えられた。実験により、4株のうち2株のリン酸鉄溶解を xylan が実際に促進した。土壌中の難溶性リン酸塩の溶解を促進する技術を開拓するためには、他の化合物の検証も必要だろう。

【本文】

本助成研究では、[1] リン酸鉄を添加した土壌マイクロコズムにおける Truog 法で抽出される形態のリン (Truog リン) の定量、および酸性ホスファターゼ (ACP) とアルカリホスファターゼ (ALP) の活性測定、[2] リン酸鉄を添加した土壌マイクロコズムにおける細菌群集構造解析、[3] リン酸塩溶解メカニズムが明らかになっていないリン酸鉄溶解細菌 *Priestia megaterium* の分離とコンプライトゲノム解析、[4] ゲノム情報に基づいてリン酸鉄溶解細菌を活性化すると予測された xylan によるリン酸鉄溶解試験を行った。

[1] リン酸鉄を添加した土壌のマイクロコズム実験 (化学・生化学分析)

土壌に、①リン酸第二鉄 (標準量) 添加区、②リン酸第二鉄 (10 倍量) 添加区、③化成肥料 (標準量) 添加区、④化成肥料 (10 倍量) 添加区、⑤対照区 (無添加区) の5区からなる土壌マイクロコズムを3連で設置し、26.5°C で培養を行なった。標準量添加区であれば、化成肥料とリン酸鉄とでは Truog リン含量の差が小さいことが明らかとなった。土壌中のリン酸鉄溶解菌の働きで、リン酸鉄の溶解が起きたものと考えられる。ACP および ALP の活性には優位差が認められなかった。

[2] リン酸鉄を添加した土壌のマイクロコズム実験 (細菌群集構造)

上記 [1] の土壌マイクロコズムから10日目に分取した土壌サンプルから DNA を抽出し、16S リボソーム RNA 遺伝子の可変領域4の塩基配列に基づく土壌細菌群集構造解析を行なった。黒ボク土と森林褐色土とで群集構造に差があることが (Fig. 1)。しかし予想外に、処理の違いによる群集構造の差は大きな

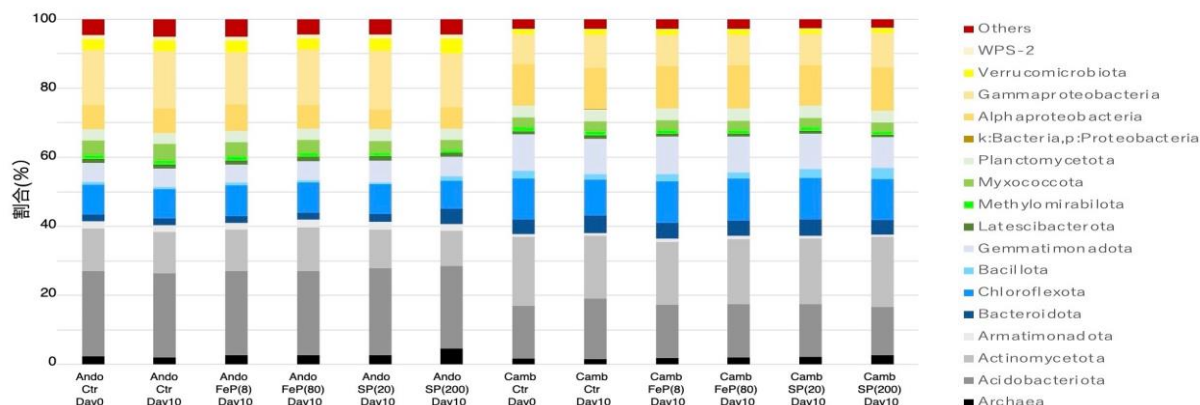


Fig. 1. 黒ボク土 (Ando) および褐色森林土 (Camb) にリン酸第二鉄 (標準量) (Fe(8))、リン酸第二鉄 (10倍量) (Fe(80))、化成肥料 (標準量) (SP(20))、化成肥料 (10倍量) (SP(200)) を添加した処理区、および対照区 (無添加区) (Ctr) の門レベルの細菌群集構造。

かった。これは、炭素源や窒素源を添加せず、リン源のみの添加であったため、土壌細菌群集が変化しにくかったものと考えられる。しかし、可給態リン酸がもともと少ない黒ボク土の、難溶性のリン酸鉄が標準量のみ添加された区 (Fe(8)区) に注目してみると、10日目の *Bacillota* 門細菌の量が培養0日目の1.4倍に増加していることがわかった。*Bacillota* 門細菌が土壌中のリン酸鉄溶解に関わっているものと考えられた。

[3] リン酸鉄溶解グラム陽性細菌 *Priestia megaterium* の分離とゲノム解析

土壌よりリン酸鉄溶解細菌を多数分離し、16S rRNA の部分塩基配列に基づき同定を行い、*Bacillota* 門に属する *Priestia megaterium* 4株を選定してコンプライトゲノム解析を行なった。得られた4株のコンプライトゲノムデータ、およびデータベース上に公開されている一般の *P. megaterium* 8株のコンプライトゲノムデータについて、ゲノム情報に基づいて資化できる可能性のある多糖類を推定した。その結果 (Table 1)、*P. megaterium* の分離株はいずれも xylan を利用できると予想されたが、その他の *P. megaterium* は必ずしも xylan を利用できるとは限らないことが示された。植物由来成分である xylan がリン酸鉄溶解能をもつ *P. megaterium* の活動を促進する可能性が考えられた。

Table 1. リン酸鉄溶解能をもつ *Priestia megaterium* 分離株 (上4つ) およびデータベースに公開されている *P. megaterium* (下8つ、リン酸鉄溶解能をもつものが含まれている可能性もある) との、ゲノムデータに基づいて代謝可能と予測される炭水化物 (単糖を除く) の比較。

	炭水化物												
	alpha-galactan	alpha-rhamnose	beta-mannan	chitin	fructan	pectin	peptidoglycan	polyphenol	raffinose	starch	sucrose	trehalose	xylan
<i>Priestia megaterium</i> NA03		+		+	+		+	+	+	+	+	+	+
<i>Priestia megaterium</i> NA08	+			+	+		+	+	+	+	+	+	+
<i>Priestia megaterium</i> NA09	+		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
<i>Priestia megaterium</i> NA10	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Priestia megaterium</i> NBRC 15308	+			+	+		+		+	+	+	+	
<i>Priestia megaterium</i> DSM319	+			+	+		+		+	+	+	+	
<i>Priestia megaterium</i> WSH-002	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	
<i>Priestia megaterium</i> QM B1551	+		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
<i>Priestia megaterium</i> 2020WEIHUA_L	+			+	+		+	+	+	+	+	+	
<i>Priestia megaterium</i> BIM B-1314D	+			+	+		+	+	+	+	+	+	
<i>Priestia megaterium</i> BP01R2	+			+	+		+	+	+	+	+	+	
<i>Priestia megaterium</i> IGA-FME-1	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

[4] Xylan によるリン酸鉄溶解試験

分離された *P. megaterium* 4株を供試し、glucose に加えて xylan を与えた場合にリン酸鉄の溶解が促進されるかどうかを試験した。Xylan の効果は株によって異なり、4株のうち2株は xylan 添加によりリン酸鉄の溶解が促進されたが、残りの2株は促進されなかった。今後、土壌中の難溶性リン酸塩の溶解を促進する技術を開拓するためには、さらに他の化合物の効果も検証することが必要となる。

報告書番号	22地球環境-160		
研究テーマ	レアメタル廃棄物を用いた蓄電材料合成とその応用		
	所 属	役 職	氏 名
	東北大学 大学院工学研究科	助教	山田 駿介

【申請書記載の目的】

本研究では、レアメタル廃棄物のリユース方法としてナノ材料作製技術を確立し、蓄電素子に応用することで、廃棄物の再資源化・レアメタルの新しいエコシステムを構築することを目的としている。具体的には、水熱合成を利用してタングステン・モリブデンの酸化物ナノワイヤを合成し、複合原子層物質 MXene を導電材料として使用することで、電気二重層容量と電気化学容量を利用したスーパーキャパシタを作製する。

【研究成果】（研究計画に対する達成度 : 80 %）

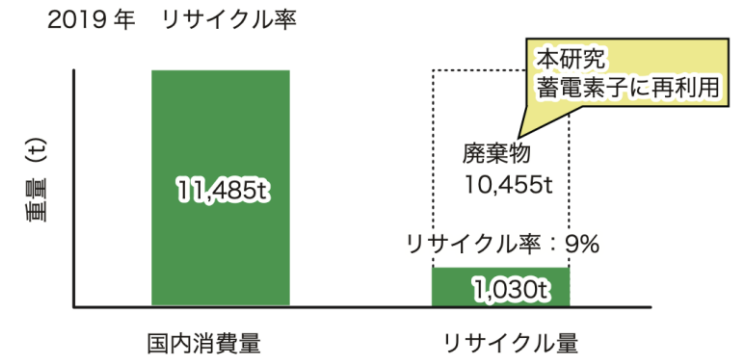
本研究ではモリブデン廃材からナノベルトを合成して、そのスーパーキャパシタへの応用を目指した。スーパーキャパシタは大きな容量 0.6 F/cm^3 を示したが、目標値 1.0 F/cm^3 をやや下回った。蓄電素子は、電気自動車・ウェアラブルデバイス・IoT 端末など応用性・汎用性が高いデバイスであり、レアメタル廃材を蓄電素子に応用できれば、価値 0 の廃材に高い付加価値を実現でき、産業的なインパクトは非常に大きいと考えられ、レアメタル・レアアースの有効活用、再資源化の観点からも意義深いと考えている。

【本文】

希少金属であるレアメタル・レアアースは、リチウムイオン電池、磁石、半導体の性能を高める重要な材料であり、次世代のハイテク産業である電気自動車、AI、IoT 端末の成長には、これらの材料を安定的に確保する必要がある。レアメタル・レアアースの産出地域は偏在しており、産出国の地政学的リスク・政治的リスクにより価格が変動する。そのため、廃棄物からレアメタルをリサイクルする技術開発が企業・国家プロジェクトを通じて盛んに行われている。しかしながら、図1に示すように、2019年において、レアメタルの一種であるタングステンのリサイクル率はわずか9%（1030トン）であり、レアメタル・レアアースの有効活用はできていない。レアメタルを別の材料に合成してリユースできれば、廃棄物を減少・再資源化できレアメタルの新しいエコシステムを構築できるのではないかと考えた。本研究では、レアメタルであるタングステン・モリブデンの廃材を利用してスーパーキャパシタを作製する。具体的には、タングステン・モリブデンの酸化物と層状複合原子層物質 MXene を利用することを考えている。タングステン・モリブデン酸化物 ($\text{WO}_3 \cdot \text{MoO}_3$) は結晶構造中に酸素欠陥を持ち、イオンが挿入して非常に大きな電気容量を示す（理論値 WO_3 : 1112 F/g 、 MoO_3 : 1256 F/g ）。しかしながら、 $\text{WO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ の電気抵抗率は非常に大きいため、実際の電気容量は理論値よりも小さな値を示す。そこで、本研究の核となる $\text{WO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ の構造に関してはバルク体や薄膜を使用するのではなく、ナノベルト構造にすることで厚み方向の電気抵抗を低減することを提案する。さらに、ナノベルト構造をはさみこむ用に高導電材料を配置し、 $\text{WO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ -MXene 間の接触抵抗を低

減して、電気容量 1 F/cm^3 を実現する。廃棄物を再利用してデバイスを開発する取り組みとしては、シリコンスラッジを用いたリチウムイオン電池や太陽電池、熱電素子の開発が行われている。本研究で提案するレアメタルリサイクル技術を確立できれば廃材から蓄電素子を作製でき、その用途はEV、無線センサ端末、太陽電池の電源・蓄電技術まで幅広く、社会的にも経済的にも非常にインパクトが大きいと捉えている。本研究手法の原理検証、Wスラッジ・Moスラッジからの $\text{WO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ ナノベルトの合成と評価、 MXene (Mo_2C) の合成と評価、そして、ナノベルトと Mo_2C を用いたスーパーキャパシタの作製と評価に取り組んだ (図2左)。その結果図2右に示すように、サイクリックボルタンメトリー特性を評価したところ、容量は 0.6 F/cm^3 を示すことが判明した。 MoO_3 ナノベルトにより性能が向上していることが確認できたが、 MoO_3 ナノベルトと Mo_2C の質量比が最適化できておらず、容量が目標値よりも小さい値を示したと考えられる。

タングステン (レアメタル) のリサイクル率はわずか 9%
 →廃棄量は約 10455t
 出典：鉱物資源マテリアルフロー 2020



本研究の目的
 廃棄されるタングステン・モリブデンを蓄電材料としてリユースして、廃棄量の削減と資源化を実現する



図1 本研究の目的

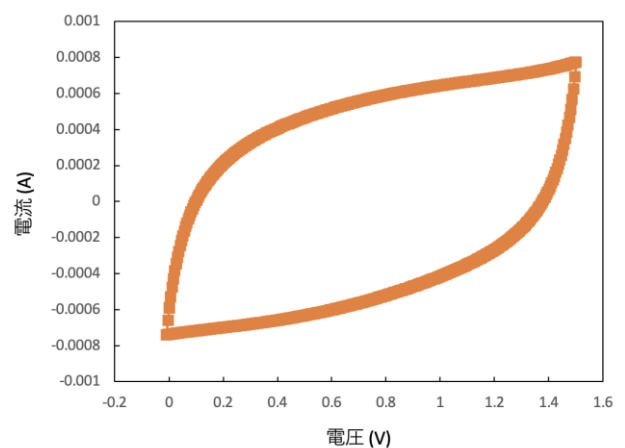
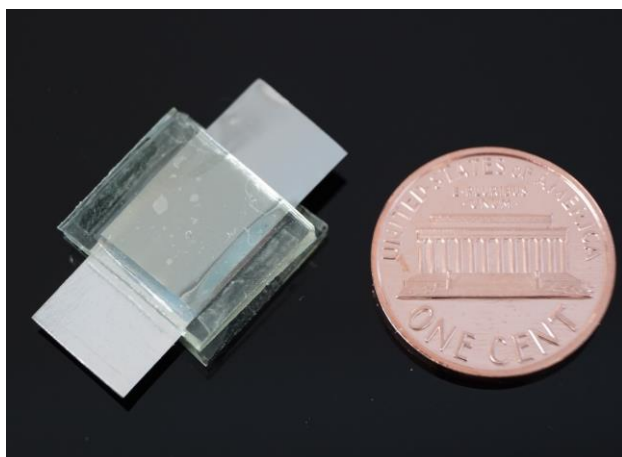


図6(左) 作製したスーパーキャパシタ、(右)そのサイクリックボルタンメトリー特性

報告書番号	22地球環境-161		
研究テーマ	鉄鋼スラグからの資源回収を目的とした機能性ゼオライトの開発		
	所属	役職	氏名
	愛媛大学 大学院理工学研究科 物質生命工学専攻	教授	青野宏通

【申請書記載の目的】

リンや微量のヒ素は鉄鋼スラグに含まれており、溶液中では陰イオンとして存在する。本研究の目的は、ゼオライトに簡便な Fe 処理を施すことにより陰イオン交換能力を発現させ、優れた陽イオン交換能力と陰イオン交換能力も有している新規かつ安価なゼオライトの合成方法の確立、イオン交換メカニズムの解明、等の研究により、鉄鋼スラグからの資源回収プロセスを明確化する。

【研究成果】(研究計画に対する達成度 : 70 %)

ゼオライトの種類を Na-P1 型に絞り、合成した Na-P1 型ゼオライトに Fe 吸着を施し Fe-Na-P1 ゼオライトを合成した。このゼオライトは目的のリン酸およびヒ酸に対し選択的に吸着することを確認した。リン酸およびヒ酸に対する吸着を吸着等温線により最大吸着容量 q_{max} を調べたところ、pH10 の塩基性溶液よりも pH5 の酸性溶液中の方高い q_{max} となることがわかった。さらには酸処理により陰イオン交換能力が著しく高められることなどを確認している。

【本文】

Na-P1型人工ゼオライトは、NaOH, NaAlO₂, 3号水ガラス(大阪硅曹株式会社製)を用いて100 °C, 24時間の熱還流により合成したものを利用した。このゼオライト(5.0 g)に各濃度(0.01M, 0.05M, 0.10M)のFeCl₃溶液100 mLを加え1時間振とう、遠心分離を行った。再度FeCl₃溶液を加え同様の動作を二度繰り返し、洗浄、乾燥、粉碎を行い鉄修飾ゼオライト(Fe-P1)を合成した。

Fig. 1に示すように、低濃度のFeCl₃によりFe修飾させたFe-P1のピークはNa-P1型ゼオライトと一致しているが、FeCl₃が高濃度になるにつれてピーク強度は小さくなり、0.10M FeCl₃溶液を加えたゼオライトにおいてはピークが消失しており、ゼオライト構造が崩壊していることがわかった。また比表面積は、ゼオライトの細孔内を考慮せず測定した場合、0.10M Fe-P1が最も大きくなった。

Fig. 2には一例としてFe-P1における吸着後のリン酸溶液濃度 C_e に対する吸着容量 q_e の関係を示す。吸着容量 q_e は以下の式にて求めた。

$$q_e = [(C_0 - C_e)V] / M$$

[q_e ($\mu\text{mol/g}$): 吸着剤の吸着容量 C_0 ($\mu\text{mol/L}$): 初期溶液陰イオン濃度 C_e ($\mu\text{mol/L}$): 平衡溶液陰イオン濃度 V (L): 陰イオン水溶液量 M (g): 吸着剤の質量]

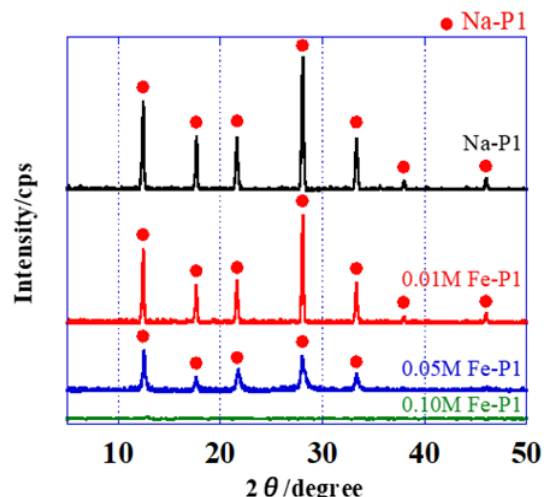


Fig. 1 Na-P1, Fe-P1 の XRD 結果

それぞれの吸着容量は一定の値で平衡になり、ゼオライト構造に関わりなく修飾した鉄濃度が上昇していくにつれて、吸着量が大きく上昇した。これはゼオライト表面に水酸化鉄が修飾され、陰イオン交換が行われていたため、鉄濃度が増えたことが吸着量上昇の原因となっている。また、Fig. 2にて導出した q_e から Langmuir 吸着等温線をプロットし、吸着剤の最大吸着容量 q_{max} を求めた。Table 1 に示す通り q_{max} は 0.10M Fe-P1 が最も高い値を示したが、それぞれの Fe-P1 中に含まれている Fe 量あたりの吸着容量から考えると、0.05M Fe-P1 が最も高い値となった。各 Fe-P1 に含まれている Fe 量は XRF の測定結果から導出した。したがって、0.05M Fe-P1 中に含まれている Fe が最も効率よく陰イオンの吸着に用いられていることがわかる。よって以降の吸着実験においては、0.05M Fe-P1 を用いて吸着実験を行った。

続いて、Fig. 3 には酸(pH5.0)・塩基(pH10.0)処理を行った Fe-P1 における吸着後のリン酸溶液濃度 C_e に対する吸着容量 q_e の関係を示す。酸処理を行った Fe-P1 は未処理の Fe-P1 と比較すると吸着容量が大きく上昇していることがわかる。これは、酸処理を行うことによって 0.05 M Fe-P1 の表面が正に帯電し、ファンデルワールス力による陰イオンの物理吸着が発生していることが原因であると考えられる。また、それに対して塩基処理を行うとほとんど吸着が発生しないことがわかる。これは、塩基処理を行ったことによって試料表面が負に帯電し、陰イオンの吸着を阻害したことが原因と考えられる。

また、ヒ酸イオンの吸着実験も 0.05M Fe-P1 を用いてリン酸イオンと同様の吸着実験を行ったところ、十分な吸着容量を確認することができた。

一方、吸着した陰イオンの溶出方法については、十分な結果が得られておらず、今後の研究として進めていきたい。

本財団からの助成により本研究が以下の論文に掲載された。

H. Aono, Y. Matsumoto, Y. Itagaki, Anion Adsorption Capacity from the Iron Hydroxyl Group of Fe-modified Na-P1 Type Zeolite, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol.131[10], pp.823-829 (2023).

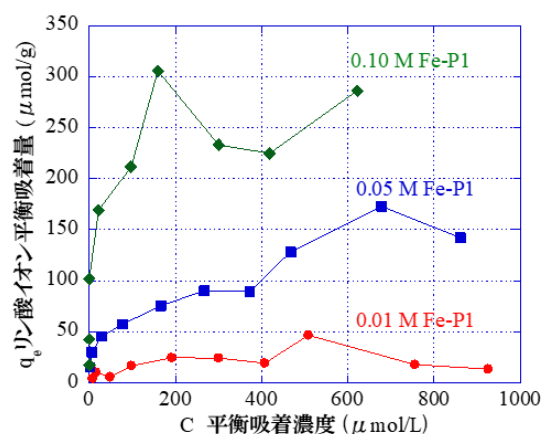


Fig. 2 Fe-P1 によるリン酸イオンの吸着等温線

Table 1 Fe-P1 によるリン酸イオン最大吸着容量と Fe 量あたりの吸着容量

試料名	q_{max}	Fe 量	Fe 量あたりの
	最大吸着容量		吸着容量
	$\mu\text{mol/g}$	mmol/g	$\mu\text{mol/Fe mmol}$
0.01M Fe-P1	16.4	0.407	40.3
0.05M Fe-P1	161	2.43	66.2
0.10M Fe-P1	268	7.07	37.9

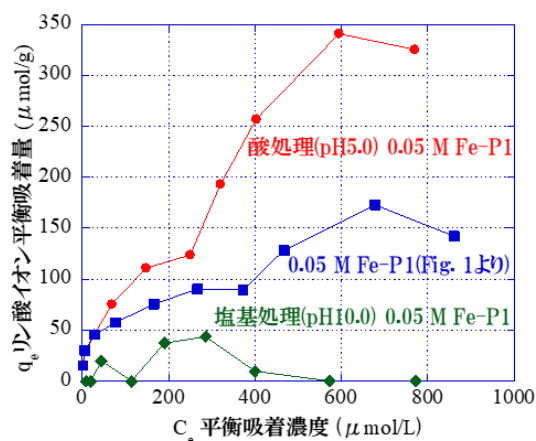


Fig. 3 酸・塩基処理 Fe-P1 によるリン酸イオン吸着等温線