

C-3 東アジアの酸性雨原因物質排出制御手法の開発と環境への影響評価に関する研究

(1) 酸性雨原因物質の排出制御手法の開発に関する研究

④ バイオブリケット技術の現地化・広域普及のため共同研究

—バイオマスの選定及びそのバイオブリケットの試験製造—

研究代表者 国立環境研究所大気圏環境部大気反応研究室 畠山史郎

環境庁国立環境研究所

大気圏環境部 大気反応研究室

畠山史郎

E F F フェロー

高世東

(委託先) 埼玉大学大学院理工学研究科

坂本和彦*

*埼玉大学大学院理工学研究科, 〒338-8570 埼玉県浦和市下大久保 255

Tel.: 048-858-3519, Fax: 048-858-9534

平成 9~10 年度合計予算額: 4,000 千円

[要旨]

本研究では、農作物、植物、食品製造廃棄物などのバイオマスの燃焼特性やバイオブリケットの耐圧強度やその汚染物質排出抑制効果などによりバイオブリケットの製造技術の適正化を検討し、次の(I)~(IV)の結果を得た。(I)バイオマス燃焼からの HCl, SO₂ の 1kg 当たりの排出量はそれぞれ 35~912, 52~1764 mg の範囲であった。特に、食品製造廃棄物の燃焼による大気汚染物質の発生は多くなかった。(II)バイオブリケットの耐圧強度は石炭の種類、バイオマスの添加量、バイオマス中のリグニン含有量によって異なるが、25%農林産廃棄物添加のいずれのダブレット及びバイオブリケットも 40 kg 以上の耐圧強度に達していた。ブリケットの強度増大のための粘結剤(バインダー)として役立たせることができるバイオマスのリグニン含有量は 12.1~33.3%の範囲であった。(III)バイオブリケット燃焼による HCl, SO₂ とダスト排出への低減率は 26~61%, 82~88%と 55~83%の範囲であった。消石灰を硫黄固定剤として添加したバイオブリケットはかなり高い効率で大気汚染物質の排出を抑制できる。(IV)バイオマス添加による燃焼灰中には植物生長に有効な Ca, Mg, K などの栄養塩類が多く含まれ、また、消石灰の過剰分による残存アルカリもあるため、重度酸性雨地域においてバイオブリケット燃焼灰を農林地へ散布すれば酸性土壌の中和並びに栄養塩類の補給が可能となり、環境負荷を与える廃棄物を発生させないゼロエミッションの環境保全対策が実施可能と推定される。

[キーワード]: バイオマス, バイオブリケット, 耐圧強度, ゼロエミッション。

1. はじめに

高硫黄並びに高灰分の石炭を主要なエネルギー源としている中国重慶では、酸性雨及び大気汚染による人への健康影響、森林、土壌、作物、建築材料や文化財などへの被害が見出されている¹⁻⁶⁾。従って、酸性沈着の原因物質排出制御技術に関する研究が重要である。バイオブリケットは硫黄分固定率と煤塵の排出低減率も高く、着火性と燃焼性も良く、未燃分損失なども少なく、熱効率が⁷⁾高いため、重慶の酸性雨原因物質などの排出抑制手法として有効であると期待されている。循環性資源であり、未利用または廃棄物であるバイオマスをバイオブリケットの副原料として用いれば、燃料としての有効性以外にバイオマスに本来的に含まれている植物繊維がブリケットの強度を増大させる粘結剤(バインダー)としても役立つと考えられる。また、バイオマスを添加した成型炭の燃焼灰中には植物生長に有効な Ca, Mg, K などが多く含まれるため、農林作物成長への栄養塩類補給の肥料として利用可能であり、かつ、燃焼灰中には硫黄の固定(CaSO₄)に利用された消石灰(Ca(OH)₂)の残存分があり、強アルカリ性であるため、土壌酸性化が抑制できると考えられる。そのため、バイオブリケット燃焼灰を酸性雨地域の土壌改良剤として農林地へ散布すれば、廃棄物を出さないゼロエミッションサイクルが構築されると期待される。

本研究では、バイオブリケット製造技術の現地化のために、適当なバイオマスを選択するために必要とされる各種バイオマスの成分、性状及び石炭の燃焼特性への寄与などを検討した。また、バイオマスのリグニン含有量、燃焼排気としての汚染物質排出量及び試作したバイオブリケットの耐圧強度により、バイオマス添加によるバイオブリケットの性能への寄与を調べてバインダーとしての適性を検討した。燃焼実験装置により燃焼排気ガスを捕集し、汚染物質排出量を測定し、石炭及びバイオブリケット燃焼エアロゾル試料の化学組成及び酸性化に対する緩衝能力を分析してその化学的特徴及び降水の酸性化との関係を検討した。さらに、各種 pH の人工酸性雨(SAR)によるバイオブリケット燃焼灰中の Ca, Mg, K など塩基成分の溶出及びその酸緩衝能を測定し、バイオブリケット燃焼灰の植物成長に必要な栄養塩類の肥料並びに酸性土壌の改良剤としての利用可能性を評価した。

2. 実験

2.1 試料の採集と調製

実験用バイオマス試料として、中国西南部にある重慶市の江北区において農作物の廃棄物(トウモロコシの藁、小麦の藁、高粱の藁、稲の藁)、木材廃棄物(オガクズ)、野生植物(野草、雑草)及び食品製造廃棄物(バガス粕、ビール粕、高粱酒粕、豆腐粕)のバイオマスを採集した。採集したバイオマス及び重慶市産

並びに成都産の石炭を自然乾燥し、細かく(5mm以下)破碎した。

2.2 燃焼試験

Fig. 1 に示した実験装置の燃焼管は内径 16 mm, 外径 20 mm, 長さ 520 mm の透明石英管である。試験方法は、燃焼空気を 1.0 l/min の流量で供給しながら燃焼管を 500°C まで加熱昇温させた後、試料 0.500 g または 1.000 g を乗せた燃焼ポートを燃焼管の中央部に投入し、燃焼管を 800°C まで加熱昇温させ、その温度で 20 分間保って、試料を燃焼させ、同時に吸引ポンプで石英製フィルター(パールフレックス社製 2500QAT-UP)により粒子状物質を採取し、燃焼排ガスを直列に接続してある二つのインピンジャに導き、排気ガス中に含まれる酸性大気汚染物質を捕集液(150 ml, イオンクロマトグラフの溶離液(2.7 mM- Na_2CO_3 / 0.3 mM- NaHCO_3)) で捕集した。イオンクロマトグラフ(DIONEX 社製 DX100 型, 導電率検出器)により捕集液中の SO_3^{2-} , SO_4^{2-} などの濃度を測定した。捕集液中のイオン濃度より、燃焼排気としての汚染物質排出量を求めた。

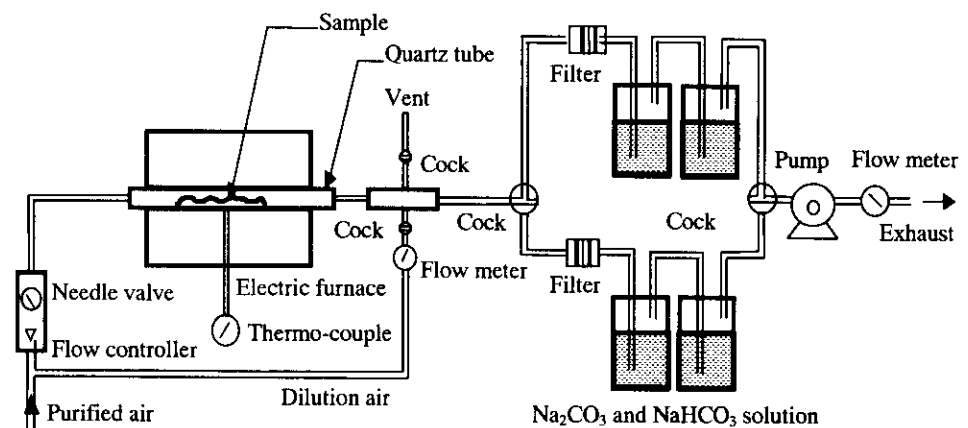


Fig. 1. Experimental equipment for combustion test.

採取した一定量のフィルターをイオン交換水により超音波抽出し、桐山ロート用濾紙 No. 5C (桐山製作所製)で濾過し、定容した後、一部溶液をイオンクロマトグラフにより F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (DIONEX 社製 Ion Pac AS12A 分離カラム), Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} 及び Mg^{2+} (DIONEX 社製 Ion Pac CS12A 分離カラム)濃度を測定した。また、 ΔC_b で表す酸緩衝能を定義し、大気エアロゾルの酸緩衝能力を評価する方法²⁾を用いて自動滴定装置(メトローム・シバタ(株)製)により抽出溶液の残部に 0.01M NaOH 或いは 0.01M HCl 溶液を pH5.6 まで滴定して酸性化に対する石炭及びバイオブリケット燃焼エアロゾルの緩衝能力を測定した⁸⁾。OH⁻が加えられた場合は、 ΔC_b は負の値である。

2.3 バイオマスのリグニンの測定

JIS P8008 方法により、バイオマス試料 1.0000 g をエタノール・ベンゼン(1:2, v/v)混合溶剤 100 ml でソックスレーにより 6 時間抽出し、濾過した後の試料に 72%硫酸 15ml を添加した後 20°C の水浴内で 4 時間放置する。1l 三角フラスコに蒸留水 560ml で洗い落とし、還流冷却管を付けて 4 時間沸騰させ、ガラスろ

過器で吸引ろ過し，蒸留水で洗い， $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ で4時間乾燥し，残留物の質量を計測し，リグニン(%)を計算した⁹⁾。

2.4 バイオブリケットの試作及びその耐圧強度の測定

実験室で Fig. 2 に示したハイプレッシャジャッキ(井内盛栄堂社製)を用い，粉炭とバイオマスとの混合物に消石灰($\text{Ca/S}=2$)を添加して4トンの圧力でタブレット型のバイオブリケット($\phi 12\times 7\text{ mm}$, 1 g)を試作した。また，中国重慶と四川省成都，日本北海道工業試験場において Fig. 3 に示した製造手順により粉炭(70~85%)とバイオマスなどの植物繊維質(15~30%)の混合物を原料として，その混合物に硫黄固定剤として消石灰($\text{Ca/S}=2$)を添加して3~5トンで加圧したロール型プレスで連続的に圧縮成型してアーモンド型($\phi 22\times 35\text{ mm}$, ca. 8 g)或いはピロー型($\phi 40\times 45\text{ mm}$, ca. 30 g)のバイオブリケットを実験的に製造した。さらに，軸圧試験器(丸東製作所製)を用い，直径10 mmの鋼球で圧縮してバイオブリケットを破壊するまでの耐圧強度を求めた。

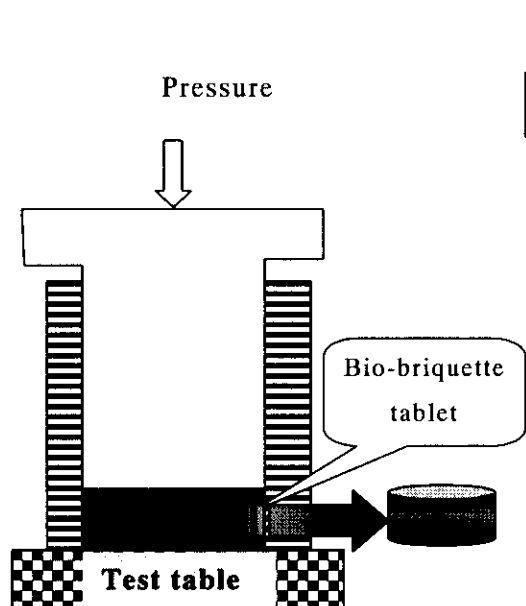


Fig. 2. Tableting test of coal-biomass.

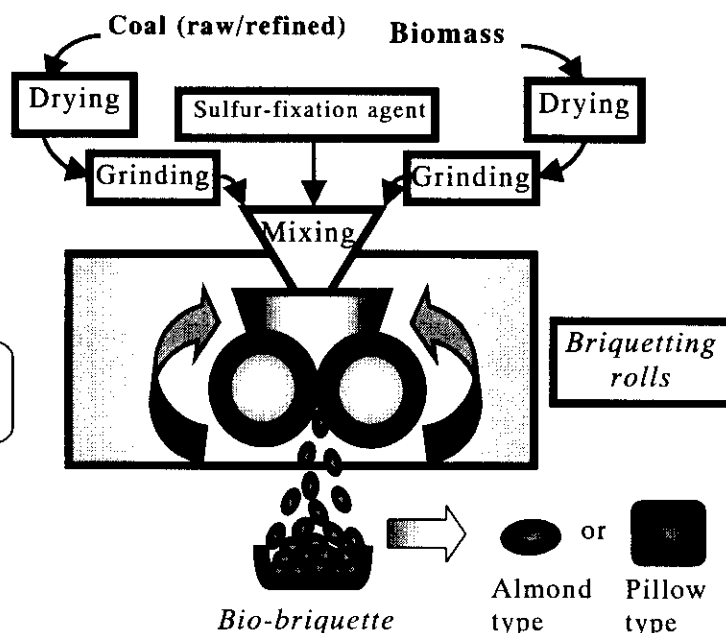


Fig. 3. Flow sheet of bio-briquette production.

2.5 バイオブリケット 燃焼灰の溶出実験

溶出実験装置を用いて人工酸性雨(SAR)によるバイオブリケット燃焼灰の溶出を検討した¹⁰⁾。バイオブリケット燃焼灰試料は，中国重慶産石炭とバガスの混合物に $\text{Ca/S}=2:1$ で消石灰を添加して調製したバイオブリケットを JIS M8812 により電気炉で燃焼させた灰分である。人工酸性雨は，単純に H_2SO_4 により調製した $\text{pH}=3.0, 4.0, 5.0$ の水溶液及びイオン交換水($\text{pH}=5.6$)である。灰分約 1.000

g を 26 mm φ ガラス濾過器に入れた後、人工酸性雨を 50 ml/h (ほぼ 95 mm/h 降雨程度) で連続的に滴下して灰分の溶出液を一定時間毎に捕集した。総降雨量は 5300 mm であり、ほぼ 7 年間の降雨量(重慶地域の年間降雨量は約 800 mm である)に相当する。溶出液をイオンクロマトグラフにより Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} 濃度を測定し、自動滴定装置により酸性化に対するイオン交換水 (pH=5.6) による燃焼灰溶出液の緩衝能力を測定した。 H^+ が加えられた場合は、 ΔC_b は正の値である。

3. 結果及び考察

3.1 石炭の基礎分析

測定した石炭試料の水分、灰分、揮発分、硫黄分などの基礎分析結果を **Table 1** に示した。Chendu coal 1 を除いて、いずれの石炭にも、硫黄分、灰分などの大気汚染原因物質の含有率がかなり高い。そして、硫黄分の多くは燃焼性硫黄であり、燃焼による SO_2 として排出される。これらの分析結果より、中国西南部の成都および重慶では大気汚染物質の拡散に不利な地理的条件と気象条件に加えて高硫黄分、高灰分の石炭を排出抑制対策が不備なまま使用しているため、重度大気汚染が引き起こされていることが再確認された。

Table 1. Compositions of coal used in production of bio-briquette (%)(dry basis).

Coal sample	Ash	Volatile matter	Fixed carbon	Sulfur		
				Combustible	Incombustible	Total
Chendu raw coal 1 ^{a)}	23.0	8.7	66.5	0.40	0.11	0.51
Chendu raw coal 2 ^{a)}	29.2	15.9	54.9	2.03	0.67	2.70
Chendu raw coal 3 ^{a)}	28.6	11.9	59.5	2.64	0.31	2.95
Chongqing raw coal 1 ^{a)}	29.8	12.7	57.5	2.47	0.26	2.73
Chongqing refined coal 2 ^{b)}	16.0	19.7	64.3	1.11	0.11	1.22
Chongqing raw coal 3 ^{b)}	38.6	20.9	40.5	2.16	0.37	2.53

3.2 バイオマス燃焼排ガス中の汚染物質と燃焼特性

Table 2 より、バイオマスの揮発分と灰分はそれぞれ 65.5~85.9%と 1.7~25.5%の範囲にあり、80%以上の高揮発分かつ 6.0%以下の低灰分のバイオマスはオガクズ、高粱の藁、食品製造廃棄物(高粱酒粕、バガス粕、豆腐粕及びビール粕)であった。低残存灰分量及び高揮発分という観点から考えた場合、食品製造廃棄物はバイオブリケットの副原料として利用可能と推定される。石炭やバイオマスなどの固体燃料の燃焼初期に分解燃焼が先行するので、それが酸化雰囲気中で可燃性の熱分解生成ガス(揮発分)を生じ、この生成物が着火源により着火する。着火温度は一般にその揮発分が多いほど低い。バイオマスと石炭の混合物であるバイオブリケットの燃焼の場合、石炭は着火温度以下の温度でも

着火に至らない程度の熱分解生成物を発生している。これに着火温度の低いバイオマスが配合されていると、石炭よりずっと低い温度から熱分解生成物を発生し、バイオブリケットの着火温度は単純の石炭よりかなり低く、また、バイオマスの添加量とともに着火温度は低下していた¹¹⁾。従って、バイオマスを副原料として石炭に添加してバイオブリケットを製造する場合、高揮発分のバイオマスはバイオブリケットの着火性を高めると考えられる。

Table 2. Emission of the air pollutants from biomass combustion and basic analysis of biomass (dry basis).

Biomass	Emission (mg/kg-biomass)		Combustible sulfur ^{a)}	Ash %	Volatile matter	Fixed carbon
	HCl	SO ₂				
Sorghum wine sake lees	136	91	0.005	4.3	82.5	13.2
Baggass dregs	150	228	0.011	2.8	84.6	12.6
Tofu dregs	153	1208	0.060	4.4	83.1	12.5
Beer sake lees	354	1764	0.088	5.5	81.6	12.9
Sawdust	80	114	0.006	1.7	83.9	14.4
Rice straw	912	220	0.011	17.0	69.0	14.0
Wheat straw	406	386	0.019	8.2	85.9	5.9
Maize stalk	203	599	0.030	12.5	79.9	7.6
Sorghum stalk	799	789	0.039	4.2	82.6	13.2
Wilds grass	35	52	0.003	21.7	67.7	10.6

^{a)} Combustible S was defined as sulfur emitted from biomass combustion.

一方、1kg 当たりバイオマス燃焼からの HCl と SO₂ の排出量は少なく、それぞれ 35~912 と 52~1764 mg の範囲であった。また、バイオブリケット化を硫酸型酸性雨汚染防止対策の一つと考えた場合の副原料としてのバイオマスの最も重要な特性である燃焼性硫黄含有率を見ると、農作物の廃棄物と比べ、植物性バイオマスと食品製造廃棄物中の燃焼性硫黄含有率も一般に少なく、オガクズが一番低く、ビール粕が一番高かった。ビールの製造過程で、硫黄含有酵素を添加していることがビール粕燃焼からのやや高い SO₂ 排出の原因と考えられる。食品製造廃棄物燃焼からの大気汚染物質排出量は多くないため、廃棄物の有効利用及び環境への負荷低減を考えた場合、食品製造廃棄物のバイオブリケットのバインダーとしての利用可能性は高いと推定される。なお、食品製造廃棄物は動物の飼料として使われているため、農作物廃棄物をバイオマスとするバイオブリケット製造の方が副原料であるバイオマスを得やすいと考えられる。さらに、重慶の冬季は短く、無霜期が長く、降水量が多いため、植物の成長が早く、農作物及び野生牧草などの植物資源は豊富である。また、農作物は多種多様であり、米、トウモロコシ、小麦、高粱などの藁や茎の廃棄物である未利用資源は豊富に存在する。

Table 3 に一部推定を含むバイオマスの年間生産量の調査結果によれば、バイオマスの 5%程度がバイオブリケット製造に使われたとしても、生産し得るバイオブリケットは 300 万トン/年にも及び民生用の燃料としては十分と考えられる。

3.3 リグニンの含有量

石炭にバイオマスを添加してバイオブリケットを製造する場合、バイオマスはバインダー効果を示し、石炭へのバイオマス添加量の増加と共に耐圧強度は増加し、バイオマス添加量が 15~25%で十分な耐圧強度を持っている。バインダー作用はその中に含まれるリグニンとヘミセルロースの軟化によって石炭粉が接着した結果と考えられる⁷⁾。Table 4 に示したバイオマスのリグニン含有量は 12.1~33.3 %であった。農作物廃棄物と比べて、豆腐粕及びビール粕のリグニン含有量は著しく低かった。

Table 3. Results of the research for biomass output in Chongqing.

Biomass	Output (10 ⁶ t)
Rice straw	2.0 ~ 2.2
Wheat straw	1.0 ~ 1.2
Corn	2.3 ~ 3.0
Weeds	~ 3.2
Maize stalk and straw	2.5 ~ 2.7
Wastes of other plants	~ 5.4
Woody dust	~ 0.3
Total outputs	16.4 ~18.0

Table 4. Lignin content of the biomasses (%) (dry basis).

Biomass	Wheat straw	Sorghum stalk	Maize stalk	Sorghum wine sake lees	Rice straw
Lignin content	33.3	30.4	28.8	25.7	24.4

Biomass	Sawdust	Baggass dregs	Wild grass	Beer sake lees	Tofu dregs
Lignin content	22.4	21.7	21.0	15.7	12.1

3.4 バイオブリケットの耐圧強度

石炭にバイオマスを添加してバイオブリケットを製造する場合、バイオマスはバインダー効果を示し、バイオマス添加量が 15~25%で通常のハンドリングに耐え得る強度を持っているが、その成型特性は主原料である石炭の石炭化度、炭質等、及び副原料であるバイオマスの種類、添加量によって影響を受ける⁷⁾。そのため、予め原料配合による成型特性を知る必要があるが、その手立としてダブルット試験が有効であると考えられる。試作したダブルット及びバイオブリケットの耐圧強度の測定結果からバイオブリケットの成型特性は以下のようによまとめられる。

1) 石炭とバイオマスの比を 3:1 でオガクズ (25%)を添加した場合、石炭種によって、バイオブリケットの耐圧強度は異なり、選炭の方が原炭よりある程度高かった。また、北海道工業試験場において試作したものに比べ、現地で生産したバイオブリケットの方が耐圧強度は低かったが、いずれのダブルレット及びバイオブリケットも 40 kg 以上の耐圧強度を持っていた。よって、25%のバイオマスを添加すれば、十分な強度のあるバイオブリケットを生産することが可能である。

2) Fig. 4 によると、バイオブリケットダブルレットの耐圧強度はリグニン含有量に関係し、バガスを除いてバイオマスリグニン含有量の増加と共に耐圧強度は上昇することがわかった。ここでは、バガス添加のバイオブリケットダブルレットはかなり耐圧強度を持っていることは、

バガス中にはリグニンとヘミセルロース以外に糖分も含まれているためと推定される。故に、本実験で用いた 10 種類バイオマスの中、バガスは最

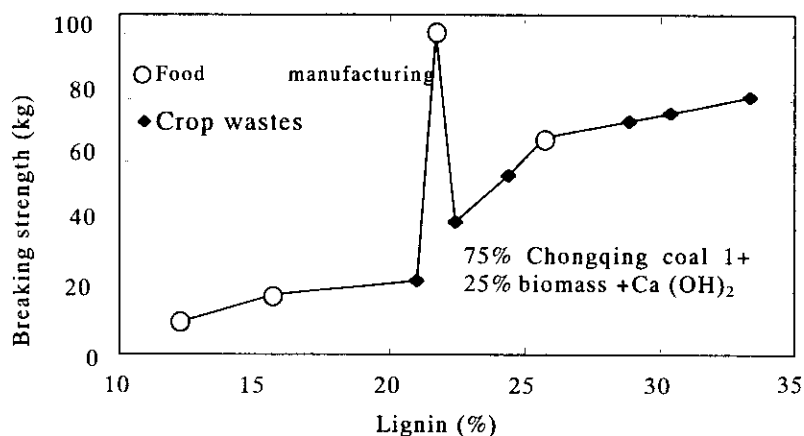


Fig. 4. Relationship between the breaking strength of bio-briquette and the lignin content of biomass.

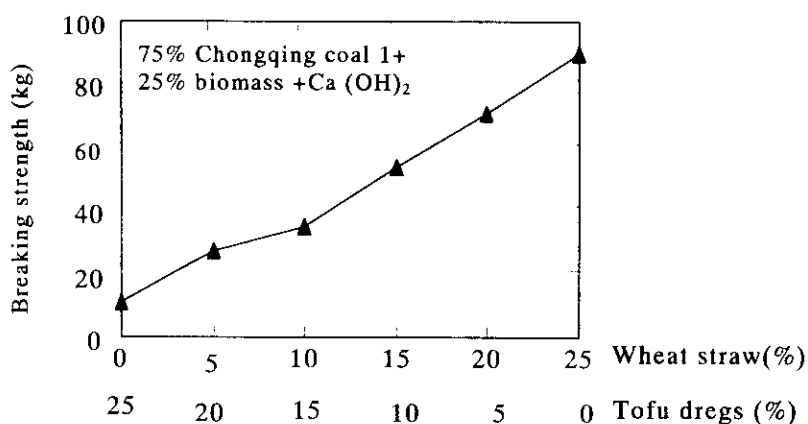


Fig. 5. Relationship between breaking strength of bio-briquette and mixed biomasses.

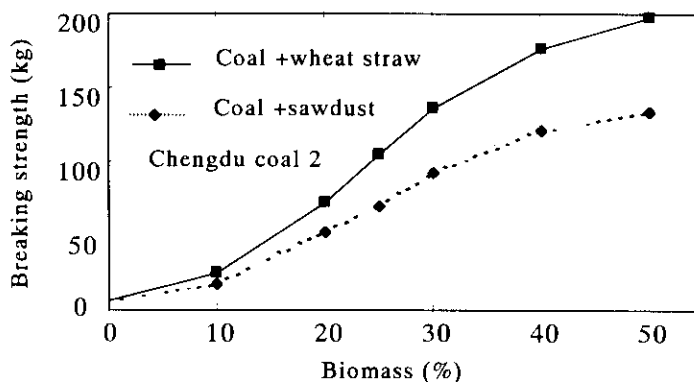


Fig. 6. Relationship between the breaking strength of bio-briquette and addition of biomass.

も良好的なバインダー効果を示し、かつその燃焼からの大気汚染物質も多くないため、最適的な副原料であると考えられる。

- 3) また、低リグニン含有量の食品製造廃棄物と農作物廃棄物との混合物をバイオマスとすれば、食品製造廃棄物をバインダーとして利用できると考えられる(Fig. 5)。
- 4) 一般に石炭へのバイオマス添加量の増加と共に耐圧強度は増加した(Fig. 6)。重慶産石炭にバイオマス(麦藁及びオガクズとも) 20%を添加したバイオブリケットの耐圧強度は 50 kg 以上に達していた。

3.5 バイオブリケットによる汚染物質の低減効果

Table 5 に示した原炭の燃焼に比べ、バイオブリケット燃焼からの HCl, SO₂ とダストの排出量は著しく低減され、本研究の燃焼条件下でそれぞれの低減率は 26~61%, 82~88%と 55~83%の範囲であった。また、有煙炭では、ダストの低減効果は無煙炭より顕著であった。なお、HCl の固定率はあまり高くなかった原因として、バイオマスの燃焼は石炭より多く HCl を排出し、かつ塩化物は高温で分解しやすいためと考えられる。石炭のバイオブリケット化により燃焼排出ガス中の SO₂ などの汚染物質が効果的に抑制されるので、バイオブリケット化は硫酸型酸性雨汚染防止対策の一つとして有効であると期待できる。

Table 5. Emission of the air pollutants from coal and their bio-briquette combustion, and reduction efficiency of pollutants by bio-briquetting (dry basis).

Sample	Emission (mg/g-coal)			Combustible S%	Reduction efficiency (%)		
	HCl	SO ₂	Dust		Dust	HCl	SO ₂
Chendu raw coal 1 ^{a)}	0.05	8.01	0.69	0.40			
B.B ^{c)} (coal +sawdust)	0.04	1.02	0.31	0.05	55	30	83
Chengdu raw coal 2 ^{a)}	0.20	40.62	2.37	2.03			
B.B ^{c)} (coal +sawdust)	0.10	4.16	0.90	0.21	62	35	85
Chengdu raw coal 3 ^{a)}	0.15	52.83	2.82	2.64			
B.B ^{c)} (coal +sawdust)	0.06	6.65	1.02	0.33	64	49	82
Chongqing raw coal 1 ^{a)}	0.39	49.49	2.25	2.47			
B.B ^{c)} (coal +sawdust)	0.11	5.48	0.79	0.27	65	61	84
Chongqing refined coal 2 ^{b)}	0.12	22.20	8.93	1.11			
B.B ^{c)} (coal +sawdust)	0.12	2.06	2.18	0.10	76	54	87
B.B ^{c)} (coal+rice bran)	0.28	1.93	1.60	0.10	82	26	88
B.B ^{c)} (coal+maize stalk)	0.30	2.67	1.59	0.13	82	31	83
B.B ^{c)} (coal+tofu dregs)	0.14	2.99	1.51	0.15	83	50	82

^{a)} Anthracite coal; ^{b)} Bituminite coal, ^{c)} Bio-briquettes (B. B.) were produced from 75 wt% of raw coal and 25 wt% of biomass by the addition of sulfur-fixation agent (Ca(OH)₂)(Ca/S=2.0)

大気エアロゾルは大気汚染主因の一つであるとともに、酸性雨と密接に関与し、石炭燃焼により排出された粒子状物質は大気エアロゾルの重要起源となっているため、本研究では、原炭及びバイオブリケット燃焼エアロゾル試料の化学組成及び酸性化に対する緩衝能力を分析し

て比較し、それらの化学的特徴及び降水の酸性化との関係を検討した⁸⁾。Fig. 7 にいずれの石炭及びバイオブリケット燃焼エアロゾルも酸性であり、すべての ΔC_b は負の値であるが、バイオブリケット化により酸性度は低減した。石炭燃焼により排出されたエアロゾルは降水に取り込まれると、降水の酸性化を促進するが、バイオブリケット燃焼の場合、降水酸性化への寄与が低下すると推定される。

Table 6 に示した原炭とバイオブリケット燃焼によるエアロゾルの水溶性イオンの排出量により、いずれのエアロゾル中にも SO_4^{2-} は総陰イオンの約9割を占めていた。主な陽イオンは H^+ と NH_4^+ であり、燃焼エアロゾルの水溶液はほぼ硫酸溶液であると言えるが、バイオブリケット燃焼から排出されたエアロゾル中の H^+ と SO_4^{2-} 濃度は、原炭の直接燃焼に比較してかなり減少していた。一方、バイオブリケットの燃焼エアロゾル中の Cl^- 濃度は原炭より少々高かった。その原因として、バイオマス燃焼からのHCl排出量⁹⁾が原炭より高かったためと考えられる。

重慶における大気エアロゾルの化学的特徴として粒径 $2.1\mu m$ 以下の人為起源由来のイオン SO_4^{2-} と NH_4^+ は多く含まれ、微小粒子への人為起源の寄与が非常に大きいことが明らかにされている。故に、高硫黄分石炭の燃焼により直接排出される硫酸塩と SO_2 から酸化されて生成する二次生成硫酸塩による大気エアロゾルへの関与がかなり大きいと推定されるが、バイオブリケット化によって、その寄与は著しく低減されると推測される。

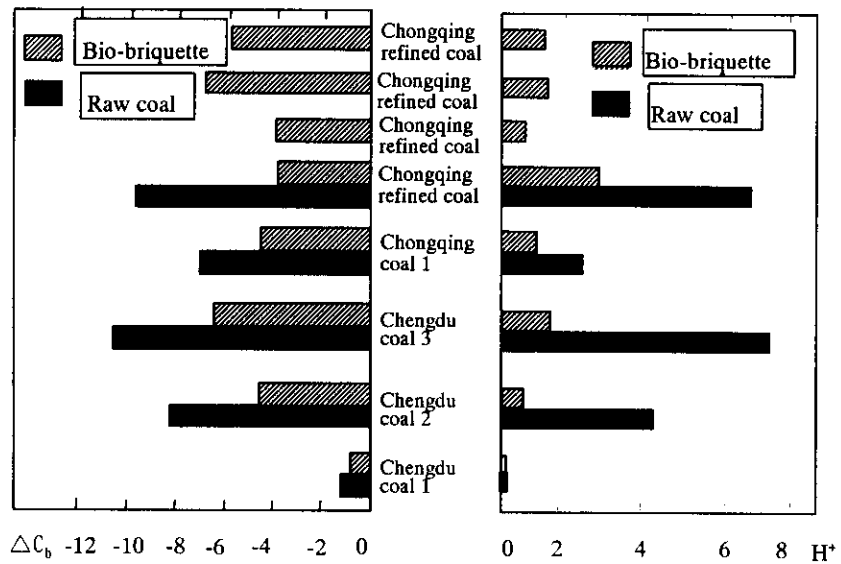


Fig. 7. H^+ and ΔC_b of coal and bio-briquette combustion aerosols ($\mu eq/g-fuel$).

Table 6. Emission of water-soluble ion in aerosol from coal and bio-briquette combustion (unit: neq/g-coal).

Sample	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	$\Delta \Sigma^-$	$\Delta \Sigma^+$	B ^{a)}
Chengdu raw coal 1	7	11	7	825	110	105	459	37	36	147	851	892	1.05
B.B ^{b)} (coal+sawdust)	3	46	24	370	63	113	57	14	102	196	440	545	1.16
Chengdu raw coal 2	16	14	14	5,184	3,706	9	1,027	26	55	192	5,229	5,014	0.96
B.B ^{b)} (coal+sawdust)	9	87	41	1,446	507	109	968	195	98	201	1,575	2,080	1.14
Chengdu raw coal 3	17	56	23	8,676	6,503	126	968	57	60	1,027	8,773	8,740	1.00
B.B ^{b)} (coal+sawdust)	2	75	31	3,204	1,143	96	979	119	62	1,174	3,310	3,572	1.08
Chongqing raw coal 1	20	42	16	3,540	1,940	279	871	120	101	0	3,617	3,312	0.92
B.B ^{b)} (coal+sawdust)	11	43	13	1,906	808	123	597	225	0	22	1,962	1,775	0.94
Chongqing refined coal 2	19	18	3	7,783	6,082	116	1,101	27	65	237	7,823	7,628	0.98
B.B ^{b)} (coal+sawdust)	5	318	61	1,793	2,302	247	167	432	101	349	3,177	3,498	1.10
B.B ^{b)} (Coal+rice bran)	6	646	79	1,079	557	361	853	1,274	84	701	1,810	1,829	1.02
B.B ^{b)} (Coal+maize stalk)	5	348	105	1,223	1,076	264	199	498	11	298	2,078	2,346	1.13
B.B ^{b)} (Coal+tofu dregs)	4	513	69	1,707	1,013	223	301	310	143	294	2,292	2,283	1.00
Chongqing raw coal 3	222	106	1,170	12,191	9,795	612	2,140	75	54	1,291	13,690	13,967	1.02

^{a)} $B = \Delta \Sigma^+ / \Delta \Sigma^-$, ^{b)} Bio-briquettes (B. B.) were produced from 75 wt% of raw coal and 25 wt% of biomass by the addition of sulfur-fixation agent (Ca(OH)₂)(Ca/S=2.0).

3.6 バイオブリケット化によるゼロエミッション

バイオマスを添加した成型炭の燃焼灰中には植物生長に有効な Ca, Mg, K などが多く含まれるため、農林作物成長への栄養塩類補給の肥料として利用可能と推定される。また、硫黄の固定(CaSO₄)に利用された残りの過剰分の消石灰(Ca(OH)₂)が存在している燃焼灰は強アルカリ性であるため、土壤酸性化が抑制できると考えられる。そのため、農林廃棄物(バイオマス)と石炭の混合物に消石灰を添加して製造したバイオブリケットを、一般家庭及び中小企業のボイラに使用すれば、大気汚染物質を効果的に抑制できるだけでなく、その燃焼灰を土壤改良剤(酸性土壤の中和・栄養塩供給)として農林地へ散布すれば農林産物の生長を向上させることが可能と考えられる。そして、さらに収穫したバイオマス廃棄物はバイオブリケットの副原料として利用できるため、生産品並びに廃棄物の循環利用を通して、環境負荷を与えるものエミッションをゼロにするシステムが可能である。

3.6.1 人工酸性雨(SAR)による灰溶出液の pH 変化及び酸緩衝能力

Fig. 8 に各種 pH SAR による灰溶出液の pH 経時変化及び pH5.6 による溶出液の酸緩衝能 ΔC_b を示した。Fig. 8 により、pH3 の高酸性度の降雨でも約 2500 mm の降雨まで灰が酸性化されず、また、5000 mm 以上の降雨が降っても灰溶出液の pH は 3 に酸性化されず、pH は 4.50 まで低下するだけである。一方、pH4, 5, 5.6 人工酸性雨を 4000 mm まで滴下したいずれの溶出液でも pH はほぼ 8.0 であ

り、強アルカリ性を呈していた。さらに、pH5.6 SARによる燃焼灰溶出液の ΔC_b 経時変化を見ると、バイオブリケット灰溶出液は高い酸緩衝能力を持っていると考えられる。従って、バイオブリケット燃焼灰を重度酸性雨地域の農林地へ散布すれば、酸性雨を中和した後残ったアルカリは酸性土壌を中和することができ、酸性土壌の改良剤として利用可能と推定される。更に、燃焼灰溶出液はアルカリ性であるため、植物に有毒な Al^{3+} などの重金属を溶出しにくいと推定される。なお、中国の一部地域における酸性土壌への消石灰施用は大麦の生長性を向上させており、土壌中の Al などの毒性重金属の活性を低下させることができると考えられている¹²⁾。

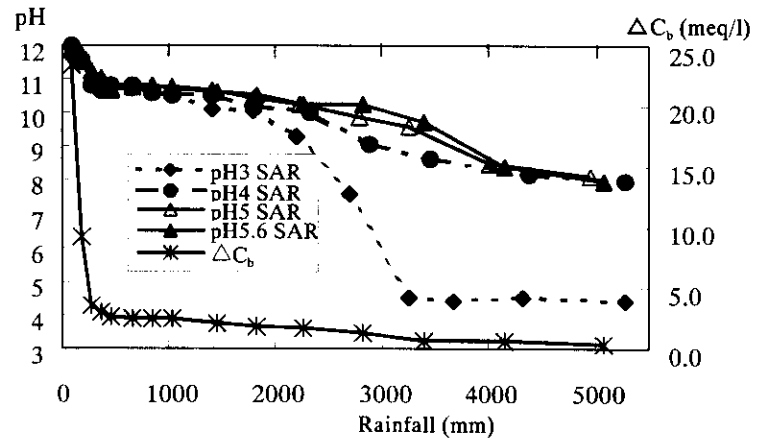


Fig. 8. Variation of pH and ΔC_b in solution of residue ash leached by simulated acid rain.

3.6.2 SARによる灰溶出液中の塩基性物質

SARによるバイオブリケット灰溶出液中の成分分析から、その中には Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} が多く含まれていることがわかった。pH3 或いは pH4 の SAR 約 9 mm 相当を滴下すると、1g のバイオブリケット燃焼灰からのいずれの溶出液中にも Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} の含有量はそれぞれ約 0.2, 24, 1, 2, 1000 ppm に達していた。一方、人工酸性雨を滴下し続けた場合、 Na^+ 、 NH_4^+ 及び K^+ 濃度は速やかに減少したにもかかわらず、 Ca^{2+} と Mg^{2+} は依然として多く存在していた。5000 mm 以上の降雨相当量を滴下しても、溶出液中に約 7 ppm の Ca^{2+} と 0.4 ppm の Mg^{2+} が含まれていた。

Fig. 9 に示したように燃焼灰の溶出液中に塩基性陽イオンは多く含まれ、その総当量濃度($Na^+ + NH_4^+ + K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}$)は重慶地域の土壌の交換性塩基量 (0.15~0.25 meq/g-soil)¹²⁾より遥かに高く、特に、降雨相当量の増加に伴う総塩基性陽イオンの量は減少していたにもかかわらず、約 5000 mm の降雨相当量を滴下した後でも土壌の交換

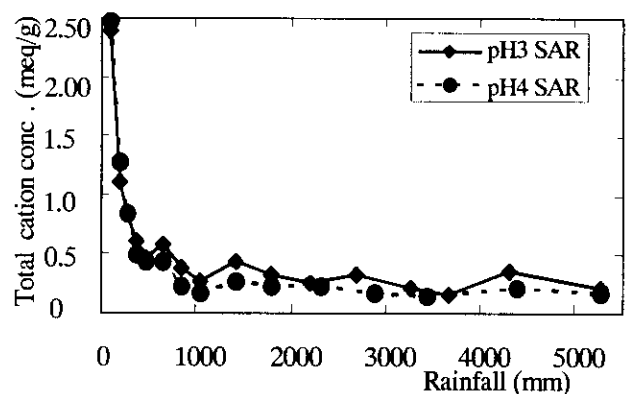


Fig. 9. Total basic ions in solution leached from residual ash by simulated acid rain.

性塩基量に相当していた。また、pH3 と pH4 の人工酸性雨による塩基性陽イオンの溶出は 500 mm 以下の降雨相当量でほとんど同程度であり、その後、高酸性度の方が溶出量は多くなっていた。なお、 Ca^{2+} の当量濃度は総塩基性陽イオンの 90% 以上を占めていた。欧州の森林被害の観察された地域では、大気汚染物質の排出規制による大気粉塵の減少とともに、塩基性陽イオンの急激な減少が森林の衰退の主因であり、森林土壌中の利用可能 Ca^{2+} と Mg^{2+} の量は減少している¹³⁾。よって、バイオブリケット燃焼灰から Ca^{2+} と Mg^{2+} は多く溶出するため、バイオブリケット燃焼灰を Ca^{2+} と Mg^{2+} 補給の肥料として農林地へ散布すれば土壌の Ca^{2+} と Mg^{2+} など塩基の不足状況が改善できると推定される。

4. まとめ

1kg 当たりバイオマス燃焼からの HCl と SO_2 の排出量は少なく、それぞれ 35~912 と 52~1764 mg の範囲であった。特に、食品製造廃棄物燃焼からの大気汚染物質排出量は多くなかった。廃棄物の有効利用及び環境への汚染負荷低減を、かつ、低残存灰分量及び高揮発分という観点から考えた場合、食品製造廃棄物はバイオブリケットの適性副原料として利用可能であると推定される。

石炭にバイオマスを添加したバイオブリケットの耐圧強度は石炭種類、バイオマスの添加量、バイオマス中のリグニン含有量によって異なるが、バイオマス添加量の増加と共に耐圧強度は増加し、バイオマスリグニン含有量の増加と共に耐圧強度は上昇することが確認された。食品製造廃棄物以外のバイオマスを 25% 以上混合したいずれのダブレット及びバイオブリケットも 40 kg 以上の圧力に耐え得るので、十分な強度のあるバイオブリケットを生産することが可能である。ここで用いた 10 種のバイオマスの中でバガスは、そのブリケットの耐圧強度並びに汚染物質排出量からバインダーとして最適的なバイオマスであると考えられる。

本研究の燃焼条件下でバイオブリケット燃焼による HCl、 SO_2 とダスト排出への低減率は 26~61%、82~88% と 55~83% の範囲であった。また、いずれの原炭およびバイオブリケット燃焼エアロゾルも酸性であり、すべての酸緩衝能力 ΔC_b は負の値であったが、バイオブリケット化は酸性度及び大気エアロゾルへの寄与を低減させると推定された。従って、バイオブリケット化は硫酸型酸性雨汚染防止対策の一つとして有効であると期待できる。

バイオマス添加による燃焼灰中には植物生長に有効な Ca, Mg, K などの栄養塩類が多く含まれ、また、消石灰の過剰分によるアルカリもあるため、重度酸性雨地域においてバイオブリケット燃焼灰を農林地へ散布することより酸性土壌の中和剤並びに栄養塩類補給が可能であるため、ゼロエミッションの環境保全対策が実施可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 坂本和彦：中国の酸性雨，環境と測定技術，**20**，51~56 (1993).
- 2) 高世東：中国重慶市における酸性沈着及びその原因物質の排出抑制に関する研究，博士論文 (埼玉大学) (1998.3).
- 3) 白俊華，彭中貴：重慶市における霧水による人体の肺機能への影響，四川医学，**7**，86~88 (1986) (中国語).
- 4) 全浩，鄭有斌：重慶市における大気汚染による生態系への影響，中日大気汚染防止対策シンポジウム—重慶 92，pp. 257~264 (1992) (中国語).
- 5) 前田泰昭，辻野善夫：大気汚染の建造物と材料への影響，中国環境ハントブック(定方正毅ら編)，pp. 82~84，サイエンスフォーラム(1997).
- 6) 単運峰，戸塚積：大気汚染地域の森林被害，中国環境ハントブック(定方正毅ら編)，pp. 132~139，サイエンスフォーラム(1997).
- 7) 丸山敏彦：バイオブリケットと国際技術協力，日本エネルギー学会誌，**74**，70~77 (1995).
- 8) 高世東，坂本和彦，王軍，董旭輝，畠山史郎，全浩，松本光弘：石炭燃焼エアロゾルの化学特性及びその酸性雨への関与，第 15 回エアロゾル科学・技術研究討論会論文要旨集，pp. 281~283 (1998).
- 9) 高世東，坂本和彦，畠山史郎：東アジアの酸性雨原因物質排出制御の手法の開発と環境への影響評価に関する共同研究：低灰分のバイオブリケット製造に適したバイオマス・バインダーの選定，Global Environment Fund, Eco-Frontier Fellowship in 1997，pp. 225~235 (1997).
- 10) 高世東，董旭輝，王軍，磯部友護，石谷治，坂本和彦，王王韋，王青躍：石炭—バイオマス成型炭利用による地域完結型総合環境保全対策，第 15 回エアロゾル科学・技術研究討論会論文要旨集，pp. 180~182 (1998).
- 11) 森本茂樹，竹道覚，石山栄三，藤原達郎，高橋徹，丸山敏彦：混合固体燃料の燃焼特性—着火温度，ばい煙量及び分解燃焼残炭—，北海道立工業試験場報告，No. **283**，p. 295~302 (1984).
- 12) 熊毅，李慶達：中国土壤，科学出版社，pp. 430~609，1987 (中国語).
- 13) L. O. Hedin and G. E. Likens (佐竹研一訳)：粉塵の減少が酸性雨を悪化させる？日経サイエンス，**3**，96~102 (1997).

[研究成果の発表状況]

(1) 口頭発表

- ① 高世東：中国重慶市の酸性雨の現状，第8回酸性雨問題研究会シンポジウム論文集，pp. 7~12 (1997).高世東，坂本和彦，王王韋，陳思龍，趙大為：中国重慶における大気エアロゾルについて，第14回エアロゾル科学・技術研究討論会，pp. 21~22 (1997).
- ② 高世東，坂本 和彦，王王韋，村野健太郎：中国重慶市の酸性雨原因物質制御のためのバイオブリケット用バイオマスに関する調査・研究，第38回大気環境学会年会公演要旨集，p. 316 (1997).
- ③ 坂本和彦，王王韋，高世東，王軍：石炭のバイオブリケット化によるSO₂とフッ化物の排出制御，第38回大気環境学会年会講演要旨集，p. 319 (1997).
- ④ 高世東，董旭輝，王軍，磯部友護，石谷治，坂本和彦，王王韋，王青躍：石炭—バイオマス成型炭利用による地域完結型総合環境保全対策，第15回エアロゾル科学・技術研究討論会論文要旨集，pp. 180~182 (1998).
- ⑤ 高世東，坂本和彦，王軍，董旭輝，畠山史郎，全浩，松本光弘：石炭燃焼エアロゾルの化学特性及びその酸性雨への関与，第15回エアロゾル科学・技術研究討論会論文要旨集，pp. 281~283 (1998).
- ⑥ 高世東，坂本和彦，董旭輝，王軍，畠山史郎：重慶市の酸性雨原因物質制御のための低灰分のバイオブリケット製造に適したバイオマスの選定，第39回大気環境学会年会講演要旨集，pp. 369 (1998).
- ⑦ J. Wang, K. Sakamoto, X. Dong, S. Gao, K. Yokosima, O. Ishitani: Study on control of Acid Rain of Chongqing Area: Fixation of Sulfur Dioxide, Proceeding of the 39th Annual meeting of the Japan Society for Atmospheric Environment, pp.367 (1998).
- ⑧ 高世東：中国重慶市における大気汚染及び酸性沈着の状況，第10回“酸性雨”基礎環境講座(つくば) (1998).
- ⑨ S. Gao, K. Sakamoto, X. Dong, S. Hatakeyama and Q. Wang (1999): Chemical components of coal and bio-briquette combustion aerosols and its relationship to acid rain. First Asia aerosol conference abstracts, pp.328~329 (Nagoya, Japan).
- ⑩ S. Gao, K. Sakamoto, X. Dong, W. Wang, S. Hatakeyama and Q. Wang (1999): Studies on emission control for precursors causing acid rain: Studies on coal-biomass briquetting in Chongqing, China. Proceeding-CD of the 4th

international symposium on coal combustion, Session 2-6 (4p.) (Beijing, China).

- ⑪ 董旭輝, 坂本和彦, 高世東, 畠山史郎, 内山巖雄: 重慶地域における室内外の環境汚染物質の測定と暴露量の推定, 第40回大気環境学会年会講演要旨集, pp.573 (1999).

(2) 論文発表

- ① 王瑛, 高世東, 坂本和彦: I. 煤煙汚染(粉塵と SO₂), II. 酸性雨(主として SO₂ 由来の酸性物質), III. 光化学スモッグ(主として NO_x, HC), 中国環境ハントブック(定方正毅ら編), pp. 68~81, サイエンスフォーラム(1997).
- ② 高世東, 坂本和彦, 趙大為, 張冬保: 中国重慶における大気硫黄化合物の乾性沈着について, エアロゾル研究, **13** (1), 44~50 (1998).
- ③ 高世東, 坂本和彦, 徐渝, 趙大為, 張冬保, 周諧: 中国重慶における森林の林内雨に対する酸性沈着の影響, 大気環境学会誌, **34** (2), 53~64 (1998).
- ④ J. Wang, S. Gao, W. Wang and K. Sakamoto: Study on emission control for precursors causing acid rain (I): Effectiveness of sulfur fixation using bio-briquette technology in Chongqing, China, エアロゾル研究, **14** (2), 162~170 (1999).
- ⑤ K. Sakamoto, S. Gao, W. Wang, J. Wang, I. Watanaba and Q. Wang: Studies on Emission Control for Precursors Causing Acid Rain (II) Studies on atmospheric pollution caused by sulfur dioxide and its control with bio-briquetting in Chongqing, China. *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **35** (2) 124~131 (2000).
- ⑥ X. Dong, S. Gao, K. Sakamoto, S. Hatakeyama, Q. Wang, Y. Hashimoto, R. Luo and Z. Yang: Studies on Emission Control for Precursors Causing Acid Rain (III) Chemical components of coal and bio-briquette combustion aerosols and its relationship to acid rain. エアロゾル研究, **15** (1), 50~57 (2000).
- ⑦ S. Gao, K. Sakamoto, X. Dong, W. Wang, K. Murano, S. Hatakeyama and Q. Wang: Studies on Emission Control for Precursors Causing Acid Rain (IV) Studies on Biomass for Production of Bio-briquette in Chongqing, China. *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, (In contribution).

(3) 受賞

- ① 高世東, 董旭輝, 王軍, 磯部友護, 石谷治, 坂本和彦, 王瑛, 王青躍: 石炭-バイオマス成型炭利用による地域完結型総合環境保全対策(第15回エアロゾル科学・技術研究討論会), 井伊谷賞(1998).
- ② 高世東, 坂本和彦, 趙大為, 張冬保: 中国重慶における大気硫黄化合物の乾性沈着について, エアロゾル研究学会誌論文賞(1999).