

# 循環型社会の低環境負荷型セラミックス製造プロセス

半澤 茂

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター客員教授  
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Low Environmental Load Type Ceramics Manufacturing Process in a Recycling Society

Shigeru Hanzawa<sup>1&2</sup>

1. Guest Professor of Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Tajimi, JAPAN
  2. NGK Insulators, Ltd, Mizuho, Nagoya, Aichi, JAPAN
- E-mail : hanzawa@ngk.co.jp

To prevent the increase of materials having a global environmental impact, many rules and regulations have been enacted. The ceramics manufacturing process requires a reduced environmental impact. Herein is discussed a target volume for environmental load of the ceramics manufacturing, taking into account energy efficiency of animals and plants and recent concentration change of environmental load materials of the earth. Also discussed is background of the ceramics manufacturing process (temperature/treatment time/ atmosphere gas/apparatus in drying/de-waxing/sintering process).

### 1. はじめに

循環型社会の構築に向けた地球・国・地域レベルでの議論が活発化している。地球温暖化の防止(京都議定書の発効)、オゾン層保護、酸性雨/黄砂対策、水/食料不足対策、海洋汚染防止(ロンドン条約)、廃棄物削減の対策、資源の有効活用、土壤汚染の対策、森林の保全、景観の保全、生物多様性の保全、有害廃棄物越境移動の規制(バーゼル条約)、砂漠化への対処等の様々なルール具体化は、急速な環境変化に起因する地域・国・地球社会への環境衝撃が背景にあるためと言える。一方で、循環型社会の拡大/構築に資する製品や、低環境負荷なプロセスで製品を製造する技術が着目されている。セラミックス分野での例を挙げれば、排気ガス浄化の触媒/担体/センサ等や水質/土壤浄化のゼオライト/セラミックスフィルター等の多孔材が環境浄化製品として挙げられる。また、その製造プロセスに特有な乾燥/脱脂/焼成炉などの加熱装置運用に起因して発生するCO<sub>2</sub>・NO<sub>x</sub>・VOCを低減し、更には、これら加熱装置の排熱をカスケード利用してエネルギー効率を高める低環境負荷プロセス技術の重要度が増している。

以上を鑑み、地球・国レベルでの環境物質の濃度変化やその増加量の実態を把握しつつ環境調和を維持してきた“自然の姿”から調和の考え方を学び、その上でセラミックス製造に特有の熱設備起因の環境負荷物質低減に繋がる技術を考察することで、低環境負荷型のセラミッ

クス製造プロセスの“あるべき姿”を検討することを本報告の目的とする。

### 2. 地球環境の現状

#### 2.1. 環境資源の量

環境年表<sup>1)</sup>のデータに基づき、地球の海・陸(森林とそれ以外)の面積、水の存在場所、大気圧(海拔4500m迄)を、図1に整理した。この図からは、全水13840億km<sup>3</sup>中の淡水湖水(飲水)は僅か0.007%に留まり、陸地1.49億km<sup>2</sup>中でCO<sub>2</sub>のO<sub>2</sub>化(浄化)に寄与する森林面積は23.2%に留まり、海拔4500mまでの大気量は18.4億km<sup>3</sup>であること等、何れも膨大な量だが上限を持つ、境界のない共通資源であることが理解できる。

これらの資源維持のエネルギー源は太陽光である。気象の事典<sup>2)</sup>によると、球形で昼夜のある地球には342W/m<sup>2</sup>の放射熱が届き、その一部は反射熱(77+30W/m<sup>2</sup>)となり、残りが地球への入力エネルギーの吸収熱(168+67W/m<sup>2</sup>)となる。この吸収熱は、地表近傍で循環利用された後、長波の放射熱(40+195W/m<sup>2</sup>)となって放出される。また地表の平均温度は大気-地表-雲-温室効果ガス間での熱移動の結果、+14℃でバランスを取る。ここで温室効果ガスが無い時には地表平均温度は-19℃になるが、温室効果ガスのH<sub>2</sub>Oが+21℃、O<sub>3</sub>が+2℃、CO<sub>2</sub>が+7℃地表の温度を押し上げて+14℃が保たれる(図2)。このようにCO<sub>2</sub>濃度は地表温度への影

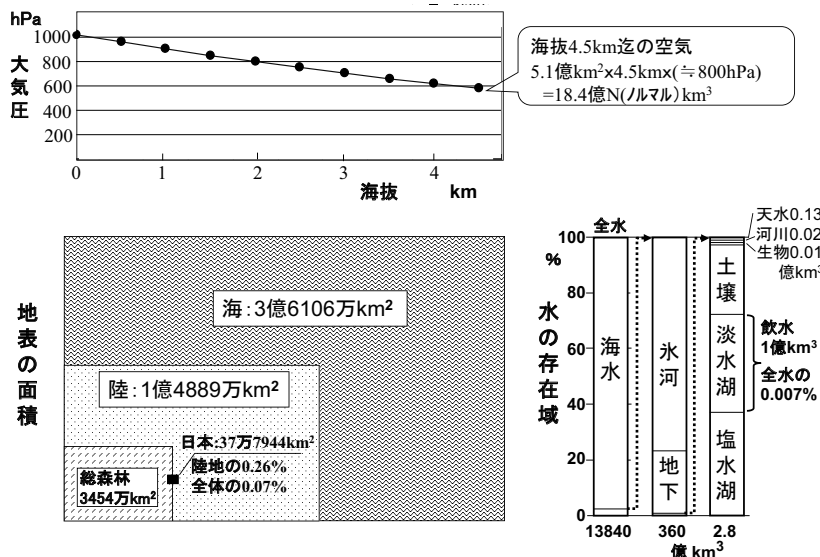


図1 地球の水・陸・気圏の大きさ<sup>1)</sup>

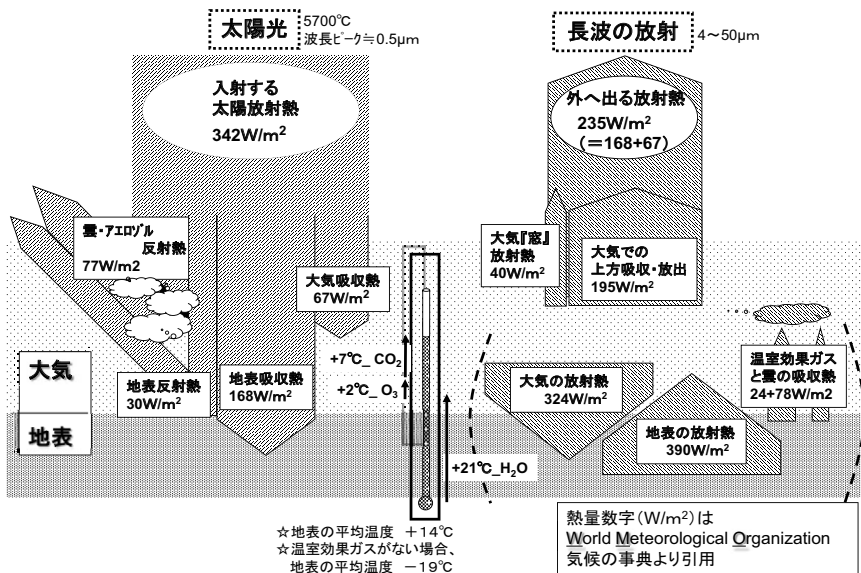


図2 地表近傍でのエネルギー収支<sup>2)</sup>

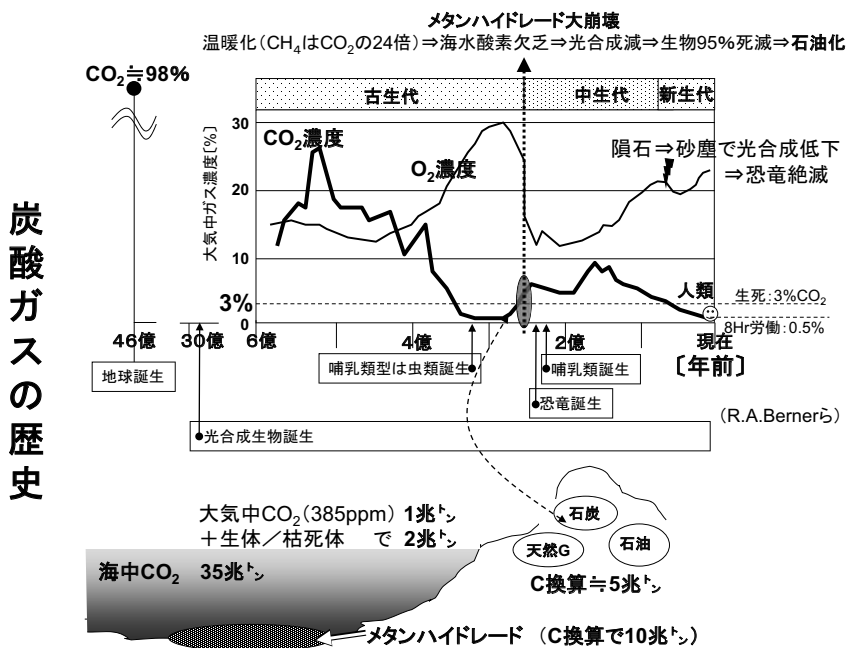


図3 炭酸ガス蓄積の歴史<sup>4),5)</sup>

響が比較的大きいことから、CO<sub>2</sub>濃度の急速な変化が気候に及ぼす影響が懸念されている。

## 2.2. 大気中のCO<sub>2</sub>濃度

大気中のCO<sub>2</sub>濃度は、自然な／人為的な排出の量／速度と、陸上／海洋の動植物による固定の量／速度のバランスで決まるが、直近のCO<sub>2</sub>平均濃度は、産業革命以前の平均値280ppmに比べ、2008年には385.2ppmに、2009年は386.8ppm<sup>3)</sup>に達し、この200年の間ではCO<sub>2</sub>固定の量／速度を排出の量／速度が上回り、CO<sub>2</sub>は約38%増加した。大気中CO<sub>2</sub>を体積／重量に換算すれば、大気18.4億Nkm<sup>3</sup>(海拔4500m迄)中の濃度380ppmのCO<sub>2</sub>量は、体積≒7x10<sup>14</sup>Nm<sup>3</sup>で重量≒1.26兆ト<sup>3)</sup>であり、この内の38%が産業革命以降の200年で増加させたCO<sub>2</sub>と言え、その量の膨大さが解る。なお2100年時点のCO<sub>2</sub>濃度に関し、地球のCO<sub>2</sub>吸収能力が現在と変化しない場合には540~970ppmに増加し、その吸収能力に不確実性を加味した場合には490~1260ppmに増加する、とのWMO (World Meteorological Organization)の予測<sup>2)</sup>もあり、温暖化ガス排出削減と浄化への不断の取組みは必須である。ここでR.A.Bernerら<sup>4)</sup>と西澤ら<sup>5)</sup>の著書を基に、地球のCO<sub>2</sub>蓄積の歴史を整理した(図3)。46億年前:地球誕生時の大気は『98%がCO<sub>2</sub>』であった。その後350℃/150atm下の熱水反応で水が生成36億年前:嫌気性微生物が誕生30億年前:光合成生物が誕生20億年前:ラン藻類が誕生(O<sub>2</sub>は海洋中で飽和後、大気へ)。成層圏にO<sub>3</sub>層が形成され植物が陸上へ進出2億5000万年前:哺乳類型は虫類が誕生その後、メタンハイドレート(温暖化係数:CH<sub>4</sub>=24xCO<sub>2</sub>)が崩壊し大気解放(3兆ト<sup>3)</sup>)され、高温化で海は1000年間酸欠状態となり、95%の生物死滅で化石燃料の基が形成された。更に、6500万年前の隕石落下の砂塵で光合成が困

難化し恐竜絶滅に至ったが、この間にはCO<sub>2</sub>濃度が約10%に達し、その後、人類が誕生する時期にはCO<sub>2</sub>濃度が数百ppmにまで低下した。

CO<sub>2</sub>の歴史には、植物が太陽光でCO<sub>2</sub>をO<sub>2</sub>化し、動物がO<sub>2</sub>と植物を餌に共存・盛衰してきた生態バランスが背景に有り、循環型社会の工業プロセスが学ぶべき姿が有る。なお、動植物のエネルギーバランスは概略以下で表され、動物活動のエネルギー利用効率は42%=31kJ/(2800kJ/38)となる。

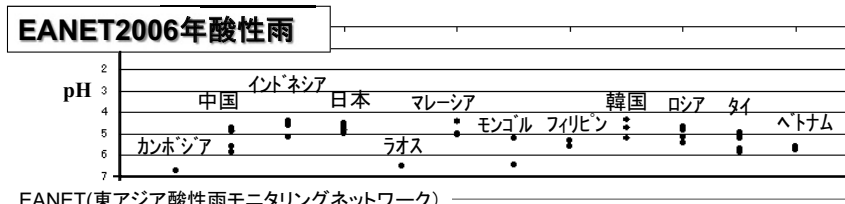
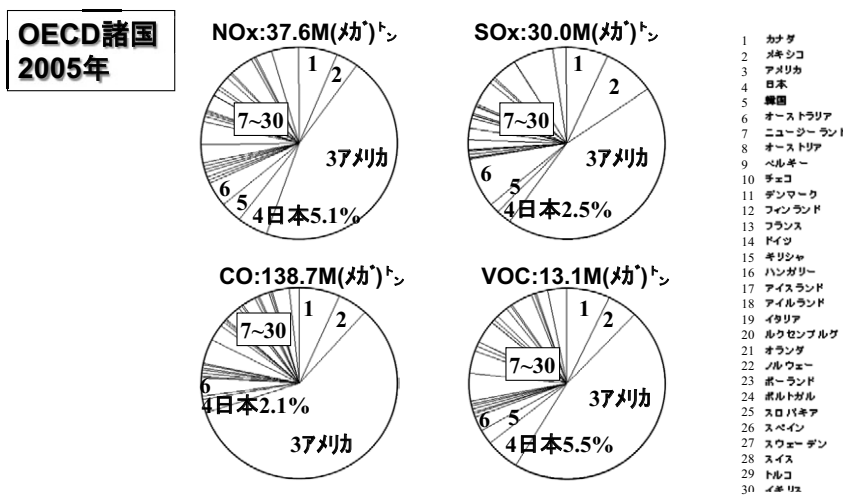
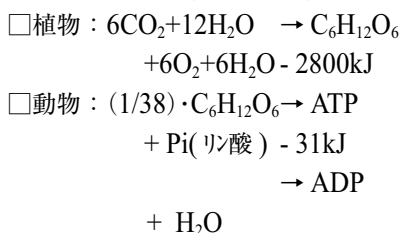


図4 環境物質排出量(2005年)<sup>1)</sup>と酸性雨(2006年)<sup>1)</sup>

2.3. 大気中のNOx, SOx, CO, VOC濃度

CO<sub>2</sub>以外の環境負荷物質には、NOx, SOx, CO, VOC(非メタン揮発性有機炭素)等が挙げられる。OECD諸国でのこれら物質の年間総排出量(2005年)<sup>1)</sup>と雨の酸性度(2006年)<sup>1)</sup>を図4に示す。OECD諸国でのNOx:SOx:CO:VOCの排出量は夫々37.6:30.0:138.7:13.1M(メガ)トンと累計され、何れも米国が高比率で50%前後を占めるが、日本に於いてはNOx:VOCの排出量が5.1%:5.5%を占め、SOx:COの排出量が2.5%:2.1%を占め、NOxとVOCの排出量が大きいことが解る。これら酸性ガスの影響を受ける降雨のpH調査結果(EANET:東アジア酸性雨モニタリングネットワーク)を併記したが、日本の降雨は酸性(pH4~5)が強い状況にあることが解る。

また、日本国内の大気中環境物質の濃度推移<sup>1)</sup>(図5)から、NO<sub>2</sub>とSO<sub>2</sub>の濃度規制0.040ppm未満(日本の規制値)に対し、1970年代から現在まで遵守されているが、その濃度低減は僅かな量に留まっている。その結果の反映が降雨酸性度(図4)であることを考えれば、循環型社会への取組みが不十分だった時代の法令規制値遵守のみでは不足があることは明らかと言える。

2.4. 循環型社会での工業(自然に学ぶべき姿)

環境変化の防止や復旧に向け、環境負荷低減や環境浄化に取組むグリーンケミストリーが注目されている(図6)。環境(四季サイクル~自然災害を含む)の自然な変化に人類活動の要素が加わり、環境変化の速度が加速している。それを放置すれば、白熊の生態系のみならず人類の生存が脅かされると感じるのは、環境物質の濃度の変動幅が大きいことへの素直な感覚と言えよう。こうした環境変動の中、生活向上の製品を創る産業を維持/拡大させる為には、CO<sub>2</sub>やNOx等の環境負荷物資の排出量を低減し、同時に環境浄化を行なう、環境変化の防止と復旧の科学『グリーンケミストリー』が重要になる。

グリーンケミストリーでは、①自然の法則(熱力学第一/第二/第三法則)に基づく高効率設計で、②エネルギーを化石燃料から太陽光・電力・水素等に変換しつつ、③省エネと創エネ(熱カスケード\_合)を推進し、同

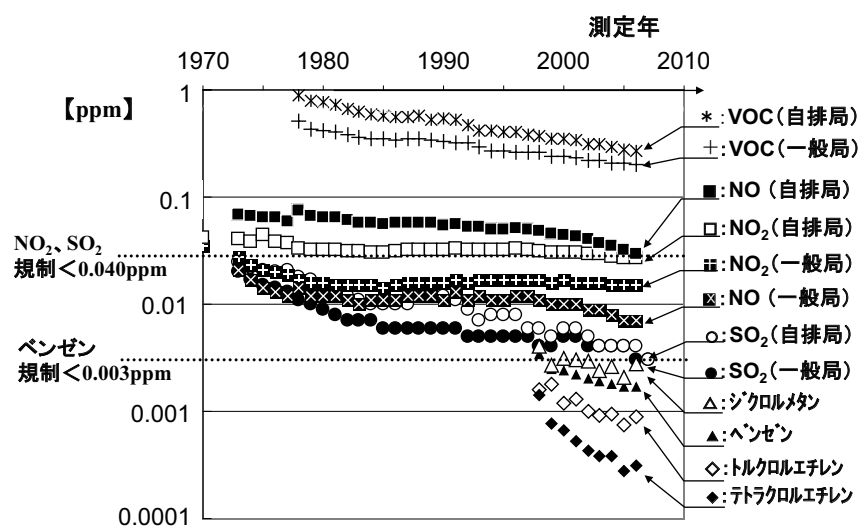


図5 日本国内の大気中環境物質の濃度推移<sup>1)</sup>

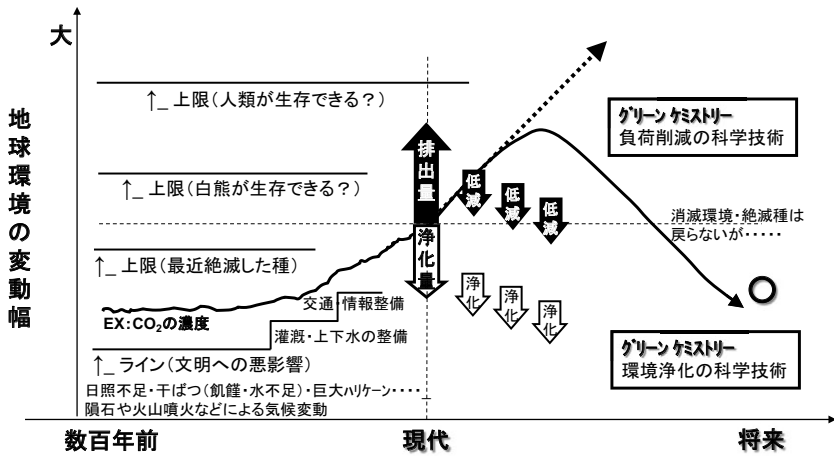


図6 グリーンケミストリーの構図

時に、④物質を環境に戻す時は、使用前の状態にすること、が重要と考える。即ち、①工業製品製造時のCO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>/VOC等のガスや排熱の使用量と排出量は同等であり(≒エネルギー保存の第一法則)、それが大気に流出すれば世界に広がり元に戻す労力は膨大となり(≒エントロピー増大の第二法則)、製造を停止すれば排出物は減るが生活向上や産業拡大には繋がらない(≒絶対零度に近づくともエントロピーが零に近づく第三法則)ことを考え方の軸とし、②工業プロセス設備のエネルギー源が化石燃料の場合は、なるべく自然エネルギー変換し、③工業プロセス設備のエネルギー使用量の最小化と余熱に対する徹底的なカスケード利用で環境負荷を極小化させ、同時に④環境浄化技術を付与させた設計が、循環型社会の工業プロセスの“あるべき姿”を創る十分条件と考える。

また、植物光合成の如く太陽光でCO<sub>2</sub>やVOCやNO<sub>x</sub>を分解する触媒技術を構築する事、食物連鎖の如く設備操作時のエネルギーカスケード利用技術を構築する事、動物活動の効率42%を超える高効率な設備技術を構築する事、などを総合した、循環型社会の工業プロセスの“あるべき姿”を創ることが必要条件となると考える。

### 3. 低環境負荷型のセラミックス製造プロセス

工業プロセス設計では、生産性と経済性の確保を前提にする低環境負荷型のプロセス技術の重要度が増し、高効率(歩留・品質・性能・精度・原価)操作を、小さな入出力(小資源・低エネルギー・低廃棄物・短時間・省労力)で稼働させる設計技術が着目されている。

こうした低環境負荷型のプロセス設計の考え方は、『産業革命以前から現代まで』環境負荷が大きな高温炉を前提としてきたセラミックス製造でも適用すべきである。日本国内のセラミックス業界のCO<sub>2</sub>排出量は2008年には

350万トン/年<sup>6)</sup>に達しており、成形性改善に用いる有機バインダー除去(脱脂)時にはVOCが発生し、ガス燃焼に伴い酸素-窒素が反応したサーマルNO<sub>x</sub>が発生する加熱操作がセラミックス製造の実体になっている。これに対し、生産性と経済性が確保できる範囲で設備改造を施し、入出力を小さくした効率的生産が必要となる。以下、乾燥・脱脂・焼成の各プロセスを深掘りしつつ、各機器の操作に於ける環境負荷を低減するプロセス設計技術について考察する。

### 3.1. 乾燥プロセス

#### 3.1.1. 乾燥操作の基本

成形体は水分移動で乾燥収縮する。カオリン(粘土)の含水率と乾燥速度の関係<sup>7)</sup>と表層近傍のモードを図7に示す。図7のAB(恒率乾燥域)では、成形体はほぼ直線的に脱水し収縮するが、B(限界含水率)後のBC/CO(減率乾燥域)では収縮は起きない。併記したA・B・C点でのセラミックス粒子と水分の様子からも解るが、急激にセラミックス成形体を乾かすと、①まず外表が乾燥し収縮するが、②内部は元のままであり、③表面に歪みや亀裂が発生し易くなる。これは、急激な乾燥操作で緻密な外殻が生じると、その後は内部からの水蒸気拡散を著しく阻害して乾燥速度が大幅に低下することによる。

即ち、乾燥操作では、内外部から均一に水分を移動させることが望ましく、そのためには水分が内部拡散する速度と表面蒸発する速度のバランス調整が必要である。

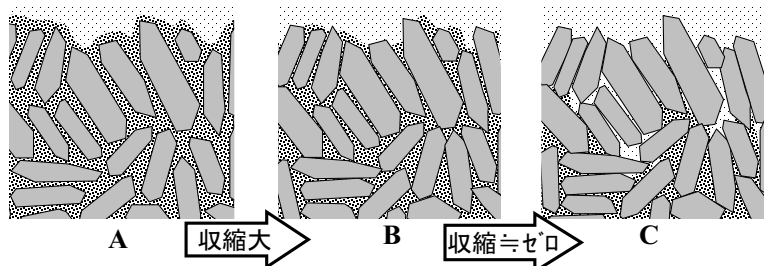
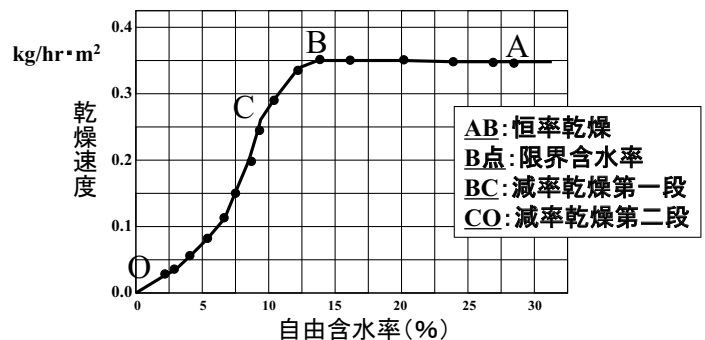


図7 乾燥の機構<sup>7)</sup>

一般には、成形体サイズや水分量に応じて雰囲気ガスの温度/湿度/風速/風量条件を制御して乾燥するが、その時間は100Hrを越える場合もある。図8に、押出成形ブロック乾燥時の雰囲気温度/湿度の例を示すが、50℃程度で24Hr保持して成形体の表面から内部までの水分量をゆっくりと限界含水域に近づかせ、その後24Hrをかけて100℃に昇温させて、表面と内部の水分量の乖離を小さくすることで、クラックや歪の無い乾燥体が得られている。このような乾燥は一般的ではあるが、熱を与え続ける乾燥炉を長時間使用することから、製品1個当りのエネルギー利用効率が低く、設備利用効率(時間効率)も低く、環境負荷が大きな操作になっている。

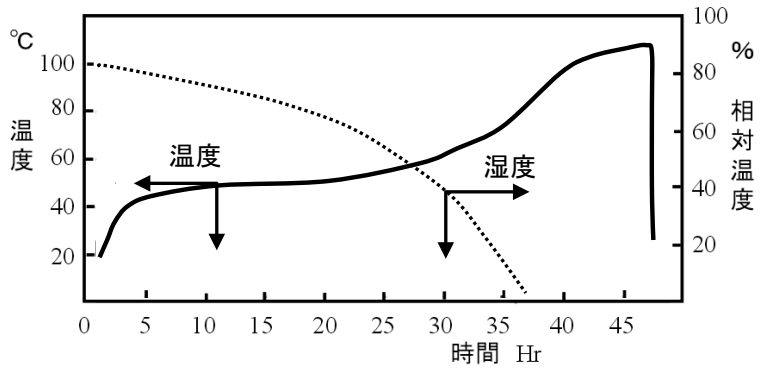


図8 押出成形ブロックの48Hr乾燥カーブ<sup>8),9)</sup>

### 3.1.2. 低環境負荷型の乾燥プロセス

温度と湿度を相当に高め、成形体の内部水分拡散速度を確保し、同時に表面蒸発のみを緩やかにし、短時間・省エネルギーで乾燥する技術について概説する。まず、乾燥空気と水蒸気の粘度等の物性を表1に示す。

これらデータから、乾燥装置の循環ファン動力の観点では低密度/低粘度の水蒸気が乾燥雰囲気として優位と言える。また、セラミックスの粒子間を通じ(図7\_C

参照)、成形体表面と内部とでの熱と物質を移動させる媒体の観点から、低粘度の水蒸気が流動性(毛細管内の水分移動)に優れていると言える(式1)

$$\text{ずり速度} \tau = (1/\mu) \cdot \tau \cdot g \quad \text{式1}$$

ここで、 $\tau$  = 応力,  $\mu$  = 粘度,  $g$  = 重力加速度

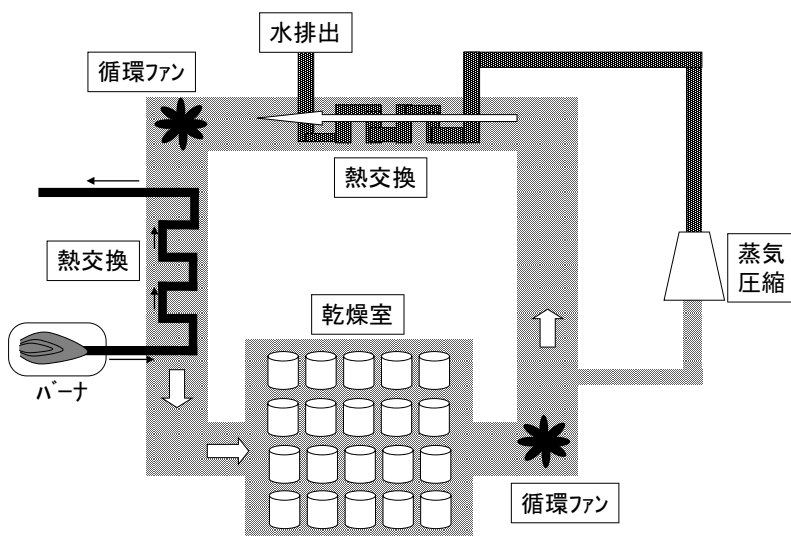
また、水蒸気は高体積比熱で熱運搬媒体としても優れた媒体である。この乾燥空気と水蒸気の物性値の違いを利用し、エネルギー利用効率を高めて短時間乾燥を行なう技術に Airless-dry 法<sup>8),9)</sup>が挙げられる。これは1960年代に英国で開発された技術で、衣類乾燥がベースとな

表1: 乾燥空気と水蒸気の密度/比熱/粘度

	密度(30℃)	比熱(100℃)	粘度(25℃)	粘度(50℃)	粘度(100℃)
乾燥空気	1.165	1012	1837	1955	2180
水蒸気	0.724	2061	975	1065	1250
	kg/m <sup>3</sup>	J/(kg·K)	10 <sup>-8</sup> Nsec/m <sup>2</sup>		

った高温蒸気循環型の乾燥システムである。図9に装置概要を示すが、装置全体は外気と遮断され、水分を含む成形体が収納されたチャンバーが空気を含まない100℃の水蒸気で常時満たされるように水蒸気循環と凝縮水の回収が行なわれる構成になっている。この Airless-Dry 法で押出成形ブロックを乾燥(参: 図8では48Hr)する時の乾燥時間は15Hr程度に短縮され、成形体中の水分(1lb=0.454kg)除去の必要熱(参: 図8では2090kJ)は1650kJに抑えられると報告されている。即ち、消費エネルギーで▲21%の削減と、処理時間で▲69%の削減に繋がる低環境負荷な乾燥プロセスと言える。当然ながら、蒸気源を炉排熱利用ボイラーで確保する等の『熱カスケード利用』を行えば、プロセス全体のエネルギー効率は更に向上する。

また、熱源を $\mu$ 波(電力)に変えると、更に乾燥時間を短縮するプロセスが構築できる。 $\mu$ 波加熱の発熱量は式2で算出され、 $\mu$ 波発信機が決まれば被加熱体を構成する物質の $\epsilon \tan \delta$ 値に応じた局部(内部)加熱が可能になる。



参考: Stubbing TJ, Ford RW. B Ceram. Trans J. 91.No3,1992 p100-102

図9 Airless-Dry 装置の概要<sup>8),9)</sup>

$$Q = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta \omega E^2 V_s \quad \text{式2}$$

Q :マイクロ波加熱による発熱量  
 $\epsilon_0$  :真空の誘電率  
 $\epsilon' \tan \delta$ :試料の誘電損失  
 $\epsilon'$ =比誘電率、 $\tan \delta$ =誘電正接  
 $\omega$  :角周波数  
 E :電界強度  
 $V_s$  :試料体積

水、セラミックス、バインダーの  $\epsilon \tan \delta$  値を表2に示す。セラミックスやバインダーの  $\epsilon \tan \delta$  値に対し、水のそれは10～数千倍大きく、 $\mu$ 波照射で水が選択的に加熱され、その蒸発潜熱で100℃を越えない状態の水蒸気として、セラミックス粒子間を通じ(図7\_C参照)効率よく水分移動が行なえる乾燥に繋がる。現在の $\mu$ 波技術では、 $\mu$ 波発信機の“電力⇒ $\mu$ 波”の変換効率が50%程度で技術改善が望まれるも、クリーンエネルギー(非化石燃料電力)が使用できることから、低環境負荷型乾燥プロセスに繋がる要素技術として重要である。

表2 セラミックス粉末、バインダー、水の  $\epsilon'$  と  $\tan \delta$ (室温)

銘柄等	平均径(μm)	$\epsilon'$	$\tan \delta$	$\epsilon' \tan \delta$
アルミナ	昭和電工(AL-45H)	2.834	0.013771	0.039027
	昭和電工(AL-42-1)	2.607	0.002687	0.007005
SiC	ESK GmbH(100F)	5.702	0.17	0.96934
	ESK GmbH(80F)	6.61	0.24	1.5864
	ESK GmbH(#12-20)	8.212	0.36	2.95632
ジルコニア	東ソー(TZ-0)	2.914	0.007215	0.021025
	東ソー(TZ-3Y)	2.98	0.006168	0.018381
	東ソー(TZ-3Y20A)	2.741	0.015051	0.041255
有機バインダー PVA(重合度500)		2.21975	0.037899	0.084126
水		70~80	0.1~0.2	7~16

### 3.2. 脱脂プロセス

#### 3.2.1. 脱脂操作の基本

セラミックス粉末の成形には、可塑性や保形性を確保するための天然鉱物(粘土)が用いられ、更に強度や精度の向上を目的に、有機バインダーや無機バインダー(人工粘土)が用いられる。特に有機バインダーは、そ

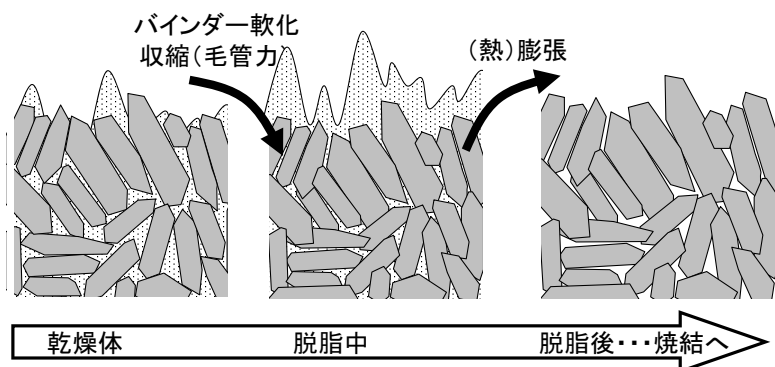


図10 脱脂時の膨張/収縮

の種類と量、更には成形体の形状や密度に応じた温度・時間・雰囲気下で、熱分解とガス化(酸化発熱を伴う)により成形体から除去するが、その条件は複雑で、操作時間を要し、発生 VOC 除去のエネルギーが大きいなど、考慮すべき点が多い。低環境負荷な脱脂プロセス検討には、こうした背景を認識した上での取組が必要である。

#### 3.2.2 脱脂時の現象

有機バインダーを含むセラミックス成形体を脱脂すると、熱膨張と溶融バインダーによる毛細管引力での収縮が生じ(図10、図11)、同時に、バインダー軟化に伴い強度が低下する。(図12)

また、脱脂雰囲気の酸素濃度に応じて、バインダーの熱分解ガスが酸化発熱し、雰囲気温度よりも成形/脱脂体の温度が高温化し、所望の脱脂体が得られ難くなることも稀ではない。(図13)

図10～13に示した如く、脱脂操作では有機バインダー種と量に応じ、常温～数百度の間に複雑な挙動を示すことから、その操作時間が数日間に及ぶケースもある。また、この間はバインダーが熱分解した成分(VOC)が発生し、VOCは脱臭炉等で無害化する操作が必須となる。

VOCを脱臭炉に導入して処理するには、VOCを大量の空気希釈して、LEL(Lower Explosion Level)以下の濃度にする必要がある。例えばVOC化した1kgのアセトアルデヒド  $\text{CH}_3\text{CHO}$ (LEL=4vol%)を空気希釈で25%LEL(4vol% x 25%)の臭気空気になると、その量は $\approx 56\text{Nm}^3$ になる。これをアフターバーナ脱臭炉の燃焼空気とするとLNG(m値=1)が5.6Nm<sup>3</sup>(CO<sub>2</sub>が13kg生成)必要となる。

以上のことから、脱脂操作は常温から数百度の雰囲気を経る長時間制御する脱脂炉のエネルギーを必要とし、加えて発生するVOC処理にVOC量の十倍以上のCO<sub>2</sub>が発生してしまう脱臭炉が必要な、環境負荷が大きなプロセスと言える。

#### 3.2.3. 低環境負荷型の脱脂プロセス

脱脂操作の時間短縮に関しては、その処理時間と温度を最適化する技術<sup>10)</sup>や、雰囲気酸素濃度を下げ内部発熱と過度な膨張/収縮を抑制する技術<sup>11)</sup>等の提案があるが、有機バインダー種や量に応じた変化が大きいため、時間短縮に関する議論は割愛し、大量のVOCを効率的に処理する蓄熱熱交換型脱臭装置<sup>13)</sup>を紹介する(図14)

炉は、VOCガスを含む空気を800℃程度に加熱する空間に3つの熱交換体(A・B・C)が接続されている。運転中のある状態(STEP

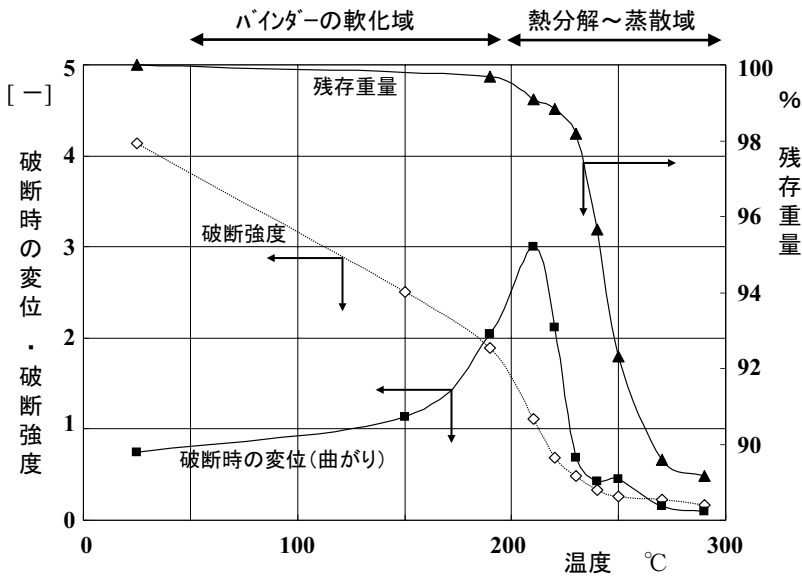


図 11 脱脂体の強度変化と重量変化

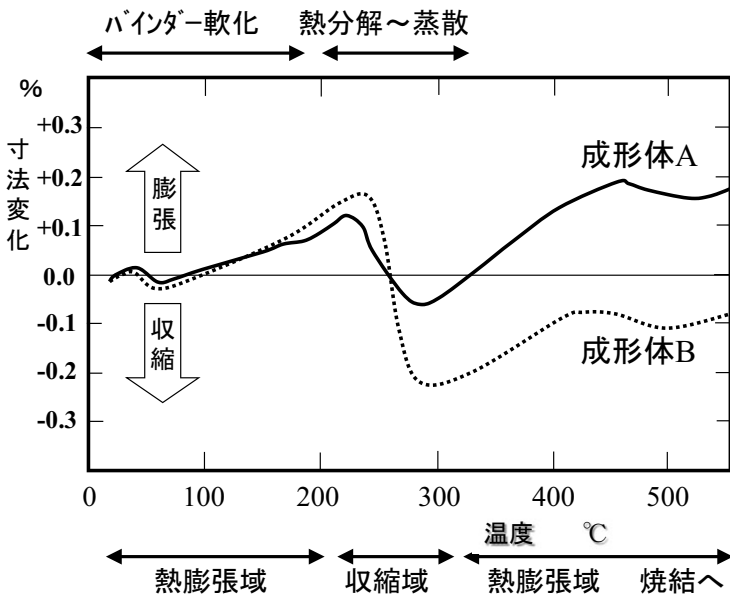


図 12 脱脂時の寸法変化（膨張－収縮）<sup>10),11),12)</sup>

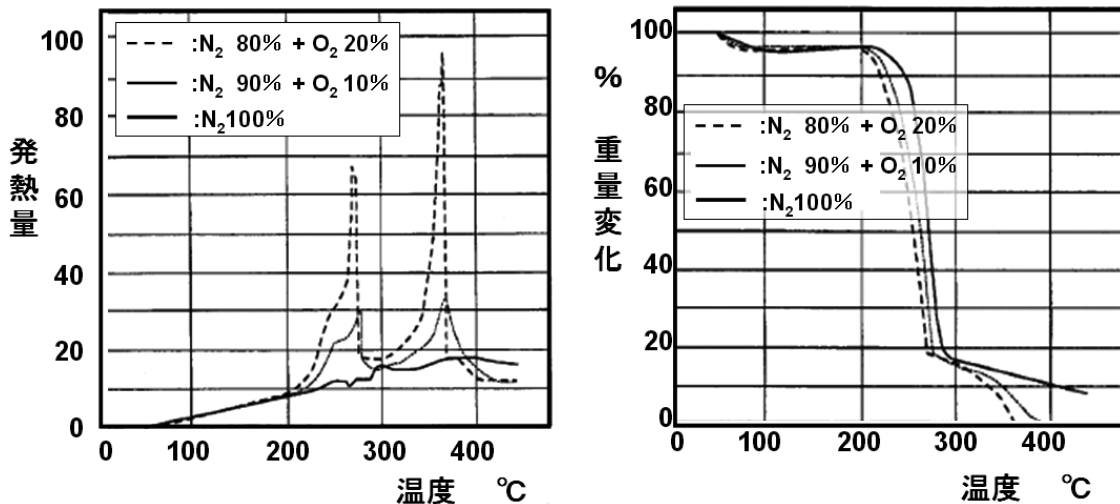


図 13 PVA の TG/DTA (酸素濃度依存性)<sup>10),11),12)</sup>

0)では、蓄熱体 A > C > B の順に温度が高い。次の状態 (STEP1)では、蓄熱体 A・C に向かって低温の VOC を含む空気が流入し、蓄熱体 A・C で熱交換され高温化し脱臭炉に流し込燃焼浄化される。浄化された高温空気は、蓄熱体 B に熱を与えながら低温空気となって系外に放出される。結果、蓄熱体 B > A > C の順に高温度となり、VOC の流入系と排出系の弁を切替えて、次の状態 (STEP 2)に移行する。同様な動きを経た結果、蓄熱体 C > B > A の順に高温度となり、VOC の流入系と排出系の弁を切替えて、次の状態 (STEP 3)に移行する。再度同様な動きを経た結果、蓄熱体 A > C > B の順に高温度 (= STEP 0) となり、VOC の流入系と排出系の弁を切替えて、次の状態 (STEP 1)に移行する循環を繰り返す。このような蓄熱式の熱交換体を利用する脱臭炉での CO<sub>2</sub> 発生量は、VOC の処理に VOC 量の十倍以上の CO<sub>2</sub> を発生させていた従来 (アフターバーナ) 型脱臭炉に対し、1 / 10 程度に低減できる。なお、蓄熱部が円筒状で回転する構造や触媒担持の形式等もあるが、何れも低環境負荷型の脱脂プロセス技術と言える。

### 3. 3. 焼成プロセス

#### 3. 3. 1. 焼成操作の基本

原料調合 - 成形 - 乾燥 - 焼成からなるセラミックス製造プロセス全体の中で、焼成起因の環境物質 CO<sub>2</sub> 排出の比率は

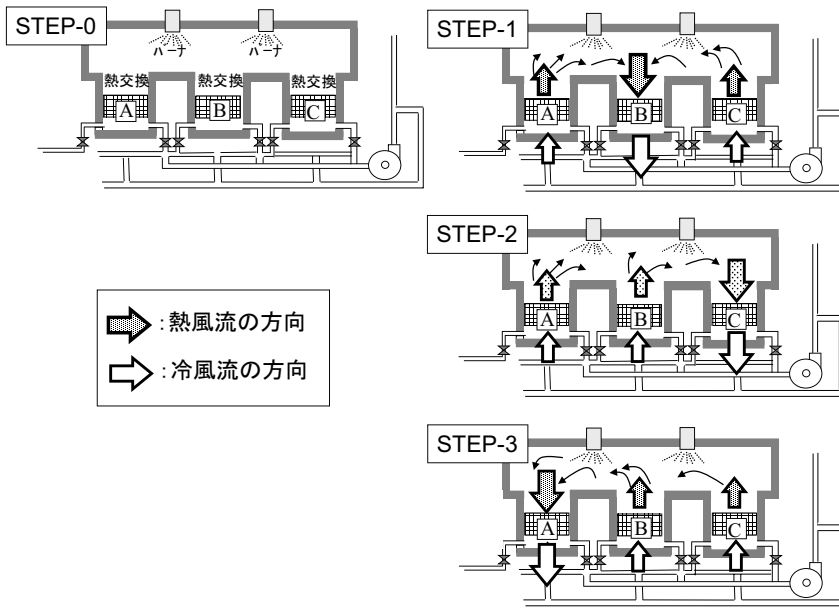


図 14 三塔式蓄熱脱臭装置<sup>13)</sup>

大きく、例えば、磚子製造では全工程エネルギーの 64.3% を焼成で発生<sup>14)</sup>と解析されている。同時に、製品精度/性能の向上を目的に、原料が天然系から合成系に変化した結果、その焼成温度が高まり(図 14)、より多くの CO<sub>2</sub> が排出される状況にある。

焼成炉でのエネルギー収支の例を図 16 に示す。入熱を 100 とした場合に、製品加熱に用いる熱は 25% 程度に留まり、大半の熱を廃棄しているのがセラミックス焼成の実態である。焼成プロセスの効率改善の要素技術として、入力側 CO<sub>2</sub> 低減に繋がる『燃料転換、伝熱効率改善<sup>6),15)</sup>』等が挙げられ、出力側 CO<sub>2</sub> 低減に繋がる『棚・台車の低熱容量化<sup>6)</sup>、壁面断熱強化<sup>6)</sup>、リジェネバーナ化<sup>16)</sup>、排熱回収(ボイラー)<sup>17)</sup>』等が挙げられる。

なお、本報告では CO<sub>2</sub> 低減効果が高いリジェネバーナに特化して検討を行なう(他の焼成関連の CO<sub>2</sub> 低減技術については、上記肩書文献を参照されたい)。

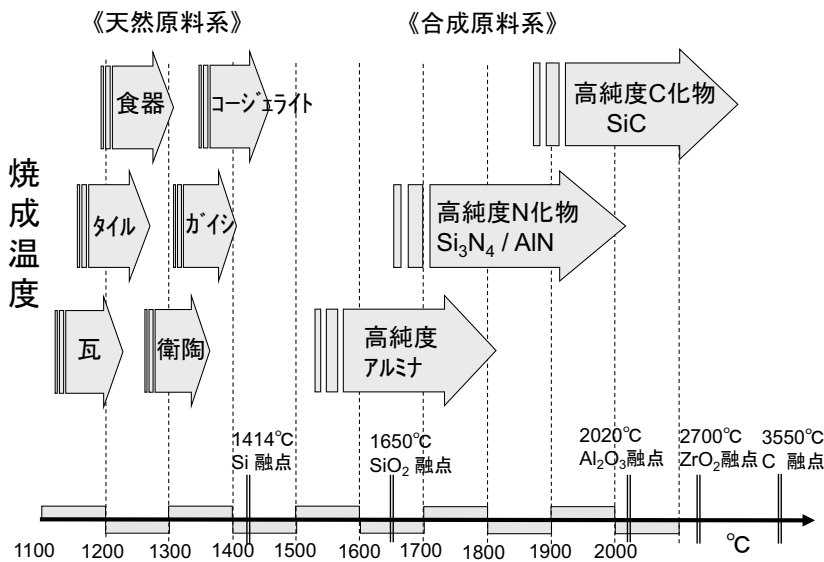


図 15 原料と焼成温度

### 3.3.2. 低環境負荷型の焼成プロセス

リジェネバーナは一定時間毎に給気と排気を繰返す蓄熱体内蔵バーナで、一般的(定在)バーナとは燃料消費量の違いが顕著である(図 17)。例えば、2本の定在バーナを用いた炉で、各々のバーナは常時 50 + 50 単位の燃料を使用し、炉と製品加熱に 30 単位を要し、残り 70 単位が廃熱になる場合を想定する。この炉に対し、熱回収能力 50 単位のリジェネバーナ 1 対を適用すれば、一方のリジェネバーナ(図 17\_下欄右側)は 50 単位の熱を回収し、もう一方のリジェネバーナ(図 17\_下欄左側)は 50 単位の熱を空気と与えつつ 50 単位の燃料を使用することで、炉と製品加熱に 30 単位の熱を供給しつつ、消費する燃料が定在バーナ比で 50 単位(▲ 50%)の削減に繋がる低環境負荷な焼成プロセスに有効な装置である。

ここで、空気を高温化すると NO<sub>x</sub> が生成するため、燃焼空気予熱により

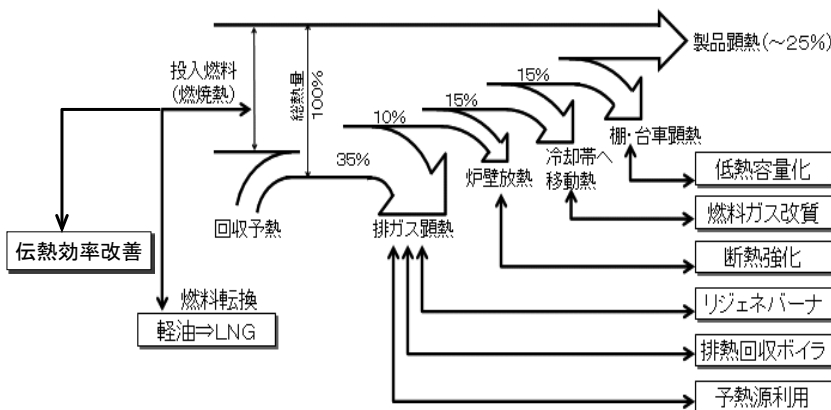


図 16 焼成炉の熱収支<sup>17)</sup>



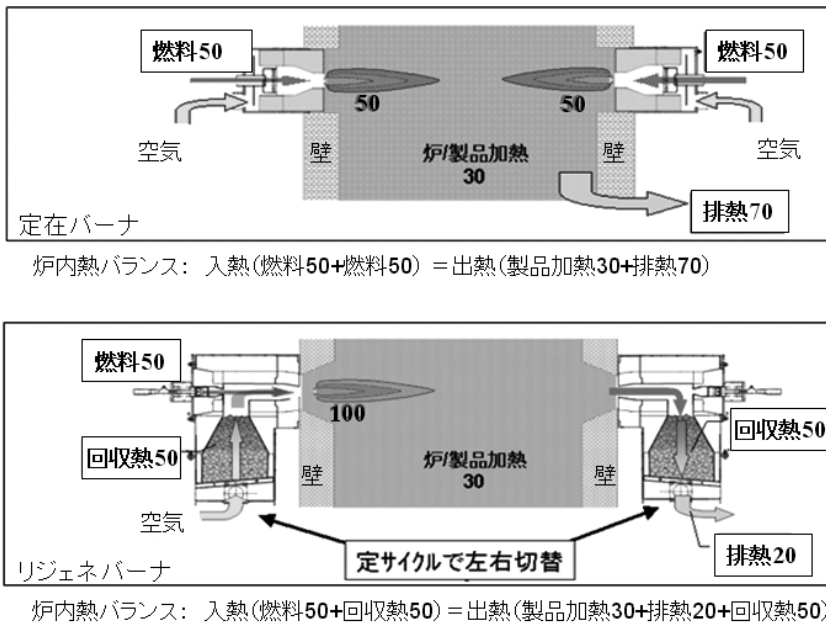


図 17 定在バーナとリジェネバーナの比較<sup>16)</sup>

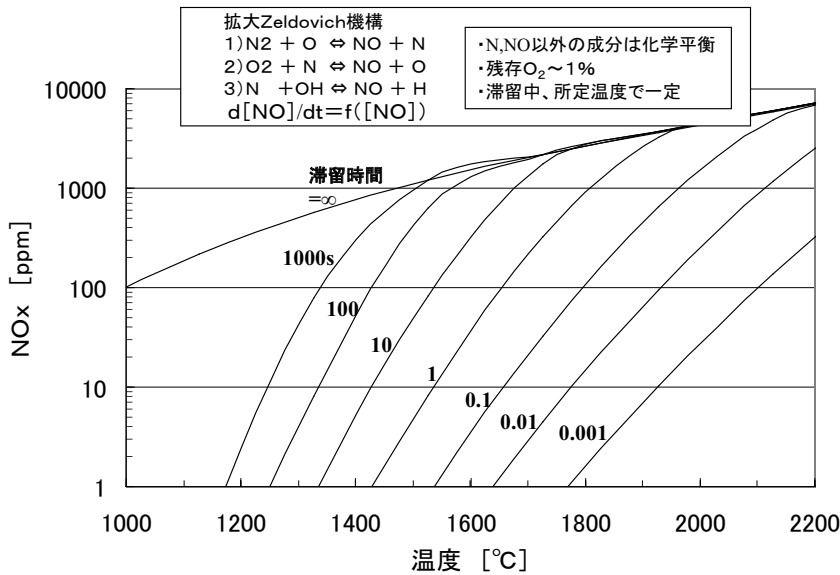


図 18 拡大 Zeldovich 機構<sup>18)</sup>による NO<sub>x</sub> と滞留時間 (酸素 < 1%)

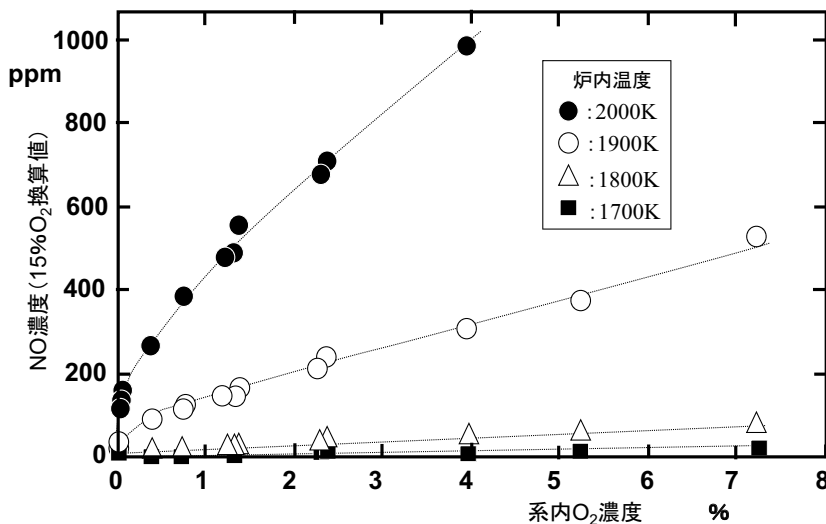


図 19 NO<sub>x</sub> 濃度と酸素濃度 (滞留時間 10 秒時)

火炎温度が高くなるリジェネバーナの排気ガス中の NO<sub>x</sub> 濃度は、定在バーナのそれよりも高くなる傾向がある。図 18 に、N と NO 以外の成分は化学平衡を保ち、酸素濃度が 1% 未満の空気を、高温下で一定時間保持した時の NO<sub>x</sub> 濃度を示す。NO<sub>x</sub>=100ppm となる温度/滞留時間は、例えば 1420°C / 100sec ⇔ 2100°C / 0.001sec となり温度上昇に伴い短時間で高濃度な NO<sub>x</sub> が生成することが解る。

また図 19 に、酸素濃度を 0% ~ 7.5% まで変化させ、各温度で 10 秒間保持した時の炉内 NO 濃度を示す。温度上昇と酸素濃度上昇に伴い、高濃度な NO が生成することが解る。

こうした高濃度 NO<sub>x</sub> を含む排気浄化には、アンモニア還元法 ( $4NO + 4NH_3 + O_2 \Rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ ) や、触媒還元法 ( $2NO \Rightarrow N_2 + O_2$ ) で脱硝する技術は周知であるが、燃焼バーナをリジェネバーナ化して CO<sub>2</sub> 削減と燃料使用量の削減を行なう場合にはこうした NO<sub>x</sub> 低減の技術適用が重要になる。

### 3.4. 低環境負荷型のセラミックス製造プロセス

原料調合 - 成形 - 乾燥 - 脱脂 - 焼成工程からなるセラミックス製造プロセスにおいて、乾燥工程のエネルギーと時間の効率向上には水蒸気やμ波を用いる技術適用が、脱脂工程のエネルギー効率向上には蓄熱式脱臭装置の適用が、焼成工程のエネルギー効率向上には脱硝装置を伴うリジェネバーナ技術の適用が望ましい。また、加熱装置を用いるプロセス設計全てに言えることだが、個々の装置効率追及の考え方に、プロセス全体を一体の装置として熱カスケード利用を行う(個々の装置の高温・中温・低温の排熱を順次回収利用する)考え方を加味したプロセス設計が、低環境負荷型プロセスのための必要条件となる。当然ながら、これら技術適用に際しては、プロセス全体のエネルギー収支と経済性(設備投資回収期間)の精査も必要となる。

以上のまとめとして、植物光合成の如

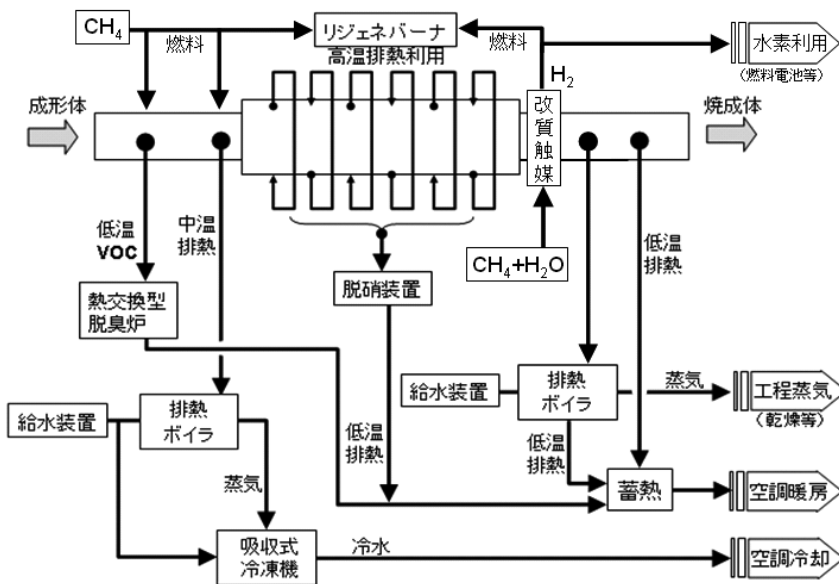


図 20 低環境負荷型セラミックス製造プロセス<sup>17)</sup>

く CH<sub>4</sub> 改質で燃料エネルギーレベルを向上<sup>17)</sup> させ、食物連鎖と動物活動の効率の如く熱カスケード利用でエネルギー効率 42% 以上を目指した、低環境負荷型セラミックス製造プロセス案を図 20 に示す。

#### 4. 結言

動植物の『地球資源を循環利用する』生態は、太古には CO<sub>2</sub> が高濃度であった地球大気を低濃度 CO<sub>2</sub> (高濃度 O<sub>2</sub>) の大気に創り換えた。また人類の『地球資源を循環利用する』農耕 / 牧畜は文明発展 / 人口増加に対応し、200 年前には産業革命を導いた。しかし、産業革命から 20 世紀末までの 200 年間は、『地球資源を循環利用する』工業製品やその製造技術に対する検討と深堀に不足があり、その結果、地球規模 (地域 / 国籍 / 民族などの垣根が無い) での環境保全と資源有効利用の活動 (先人が造り上げた技術 / 考え方の不足部分を学び / 修復し将来に影響する要因排除の責任を負う考え方) に至った。

セラミックス技術の視点で我々セラミストの責務を考えると、熱負荷の大きい乾燥 / 脱脂 / 焼成プロセス由来の環境負荷 (熱と物質移動に伴う時間・エネルギー・入出力物質の収支) の成立を深堀し、『地球資源を循環利用する』環境浄化や環境負荷低減に資するセラミックス製品とその製造プロセス技術の“あるべき姿”を構築し、循環型社会に貢献する責務を負うべきと言えよう。

#### 参考文献

- 1) 環境年表 平成 21・22 年、編纂者 自然科学研究機構 国立天文台 観山正見、p75, p77, p83, p84, p91, p96, p114, p115, p294 平成 21 年 2 月 20 日発行
- 2) WMO 気候の事典、訳者 近藤洋輝、発行所 丸善株式会社、平成 16 年 6 月 30 日発行

- 3) [http://www.wmo.int/pages/mediacentre/press\\_releases/documents/GHG\\_bull\\_6\\_en.pdf](http://www.wmo.int/pages/mediacentre/press_releases/documents/GHG_bull_6_en.pdf)
- 4) Robert A. Berner, Antonio C. Lasaga, and Robert M. Garrels, The Carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 110 million years, American Journal of Science, Vol.283, September, p641-683 (1983)
- 5) J. Nishizawa and I. Ueno, 悪魔のサイクルに挑む、発行所 東洋経済新報社、2005 年 5 月 5 日発行
- 6) 半澤茂、環境負荷低減に資する焼成炉用耐火物、セラミックス基盤工学研究センター年報 Vol.9, pp.33-42 (2009).

- 7) 化学工学概論 (新版 36 刷)、著者 八田四郎次、前田四郎、共立出版社、昭和 55 年 2 月 10 日発行
- 8) T. J. Stubbing, R. W. Ford, Airless Drying of Ceramic Products, British Ceramic Transactions, vol91, No.3, p100-102 (1992)
- 9) J. Fifer, Commercial Case for Airless Drying, British Ceramic Transaction, Vol97, No2, P80-82 (1998)
- 10) 半澤茂・安江孝・田淵善隆、焼結体の製造方法、日本特許公開 2006-282405 (出願 2005 年 6 月 27 日)
- 11) 半澤茂・安江孝・田淵善隆・野口康、脱脂方法、日本特許公開 2007-1843 (出願 2005 年 3 月 31 日)
- 12) 半澤茂・田淵善隆・安江孝・林伸三、炉及び脱脂方法、国際公開特許 WO2005/04727 (出願 2004 年 11 月 4 日)
- 13) 山口英男、蓄熱式脱臭装置、日本特許公開 10-47636 (出願 1996 年 7 月 29 日)
- 14) 蔵島吉彦、セラミックス製品の LCA 解析評価と低環境負荷プロセスの開発、セラミックス基盤工学研究センター年報 Vol.3, pp37-45 (2003)
- 15) S.Hanzawa, Refractory of Furnaces to Reduce Environmental Impact, ICC3PROC310, 3<sup>rd</sup> International Congress on Ceramics, Osaka, Nov.14-18, (2010)
- 16) 半澤茂、蓄熱式バーナ、日本特許公開 2010-96402 (出願 2008 年 10 月 16 日)
- 17) 蔵島吉彦・半澤茂・日高道孝・本多俊彦、焼成炉及び焼成方法、国際公開特許 WO2005/005901 (出願 2004 年 4 月 19 日)
- 18) 高島啓行、低 NO<sub>x</sub> 燃焼法、産業燃焼技術、JFRC20 周年記念出版編集委員会、省エネルギーセンター、p 153-165 (2000)