

石炭灰の改質技術及びフライアッシュセメントの 製造利用技術の開発研究(その1)

－石炭灰の性状調査－

花城可英、平良秀春、中村秀樹¹、新垣武治¹、宮城正明¹

沖縄県内の石炭火力発電所から排出される石炭灰を改質し、フライアッシュセメントを製造することを目的に石炭灰の改質技術の開発を行う中で、その改質試験の基礎資料を得るため石炭灰の化学分析、粒度分布測定、電子顕微鏡観察、熱分析、鉱物組成などの性状調査を行った。

その結果石炭灰の性状を明らかにし、改質の条件設定の基礎資料を得ることができた。また石炭灰を改質することにより、メチレンブルー吸着量が低減し、粒径がやや大きくなることがわかった。

1 はじめに

沖縄県内の石炭火力発電所から発生する石炭灰は金武火力発電所が新たに稼働し、年間25万トン発生すると予測されている。沖縄県内の石炭火力発電所は多種類の石炭を使用しているため、発生する石炭灰の性状は炭種及び石炭火力発電所の運転状況による変動が大きく、石炭灰の大部分は JIS A 6201「コンクリート用フライアッシュ」に定められた品質（フライアッシュⅠ種、Ⅱ種）を満足しておらず、コンクリート混和材、フライアッシュセメント等へ殆ど利用されていない。

本研究開発では石炭灰中の未燃炭素を減少させ、JIS規格を満足する石炭灰へ改質し、改質石炭灰を用いてフライアッシュセメントを製造することと、そのフライアッシュセメントの特性を生かしたコンクリート二次製品を開発することを目的としている。なお本研究開発は沖縄産学官共同研究推進事業に採択され、(財)南西地域産業活性化センターを管理法人、琉球セメント株式会社、大和コンクリート工業(株)、(株)トロピカルテクノセンター、沖縄県工業技術センターによる共同研究として実施したものである。

今回改質実証試験の基礎資料とするため、事業実施期間にわたって石炭灰のサンプリングと分析を行い、石炭灰の性状及びその変動を把握するとともに石炭灰の加熱による性状変化、改質灰の性状について試験を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 化学組成

石炭灰試料の二酸化ケイ素、強熱減量についてJIS A

6201「コンクリート用フライアッシュ」に準じて測定を行った。またメチレンブルー吸着量をセメント協会標準試験法、b)吸引ろ過法¹⁾により測定した。

次に石炭灰試料のマイクロウェーブ溶解による前処理、ICP（高周波プラズマ発光分析）による化学分析法を検討した。なおマイクロウェーブサンプル分解装置は(株)パーキンエルマージャパン社の「マルチウェーブ」を使用し、高周波プラズマ発光分析装置は同社Optima 4300 DVを使用した。石炭灰試料は前処理として650℃で加熱処理し、未燃炭素を分解した。この前処理した試料100mgを分解容器に正確に量りとり、まずHCl5mℓ+HNO₃5mℓを加え、マイクロウェーブサンプル分解装置で処理を行い、さらにHF4mℓを加え処理を行い、さらに飽和ホウ酸溶液24mℓを加え処理後100mℓにメスアップし、試料溶液とした。

SiO₂、Fe₂O₃、TiO₂、CaO、MgO、Na₂O、K₂Oについては、石炭灰が粘土に近い化学組成を示すため、旧地質調査所（現独立行政法人産業技術総合研究所）の岩石標準試料を石炭灰試料と同様に分解操作を行い、これを標準溶液とした。Cr、V、Cu、Zn、Co、Al₂O₃についてはHCl5mℓ+HNO₃5mℓ+HF4mℓ+H₃BO₃24mℓ+水を希釈溶媒として市販の原子吸光用標準液を希釈して標準溶液とした。そしてICPを使用して検量線法により定量分析を行い、石炭灰の化学組成を求めた。

2-2 粒度分布

石炭灰試料の粒度分布は島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-3000Sを用いて測定した。

なお測定において分散剤として0.2%ピロリン酸ナトリウム溶液を用い、10分間超音波による分散操作を行った。

1 琉球セメント株式会社

2-3 熱分析

石炭灰試料の熱分析を理学電機株式会社製示差熱分析装置Thermoplus TG8120 を用いて測定した。なお測定は昇温速度を10℃/minに設定し、室温から950℃まで行った。

2-4 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡による石炭灰試料の観察を日本電子データム株式会社製 JSM-6301Fを用いて行った。

2-5 鉱物組成

島津製作所製X線回折装置XD-D1を用いて石炭灰試料のX線回折を測定した。なお測定はCu管球を使用し、管球電圧、電流は30KV-20mAの条件で行った。

2-6 加熱処理による石炭灰の性状変化

電気炉で加熱処理し、石炭灰試料中の未燃炭素を減少させた試料について2-2と同様に粒度分布を測定した。また未燃炭素とメチレンブルー吸着量の関係を求めるため、加熱処理した石炭灰試料について2-1と同様に強熱減量とメチレンブルー吸着量を測定した。

2-7 改質石炭灰の性状

小型改質実験機及び改質実証装置により改質された石炭灰について2-1と同様に強熱減量とメチレンブルー吸着量を測定した。

3 実験結果と考察

3-1 化学組成

石炭灰試料の二酸化ケイ素、強熱減量、メチレンブルー吸着量を表1に示す。

表1 石炭灰試料のSiO₂、強熱減量、メチレンブルー吸着量

試料	SiO ₂ (%)	強熱減量(%)	メチレンブルー吸着量(mg/g)
A	51.3	6.9	0.61
B	59.6	1.6	0.29
C	51.7	6.6	0.61
D	58.5	9.5	0.62
E	64.4	4.9	0.62
F	57.4	3.8	0.60
G	58.9	2.8	0.52
H	59.7	4.8	0.60
I	51.5	6.1	0.61

JISで規定されている二酸化ケイ素については51.3%～64.4%の範囲にあり、今回測定した石炭灰はJIS A 6201に規定値されるフライアッシュⅠ～Ⅳ種の二酸化ケイ素45%以上という基準を満足していた。

大部分が未燃炭素と推定される強熱減量は1.6%～9.5%とかなり差が見られた。日本建築学会「フライアッシュを使用するコンクリートの調合設計・施工指針(案)」²⁾において使用するフライアッシュ(石炭灰)はJIS A 6201のフライアッシュⅠ種またはⅡ種に適合した品質の安定したものと定められている。このうちⅡ種の強熱減量は5%以下とさだめられており、同指針を準用すると最も強熱減量が9.7%と高い石炭灰では強熱減量を半分以下まで下げなければならず、効率的な改質方法が望まれる。

石炭灰中の未燃炭素は有機物を吸着する可能性が高いと考えられる。このため未燃炭素はコンクリート調合においてAE剤などの混和剤を吸着する可能性が高く、その使用量を増加させコスト増をもたらすと考えられる。このためJISには規定されていないが、石炭灰の品質の重要な指標としてメチレンブルー吸着量を測定した。

石炭灰試料のメチレンブルー吸着量は0.29mg/g～0.62mg/gの範囲にあった。

一般的に外国炭燃焼灰のメチレンブルー吸着量は国内炭のそれより高い³⁾と言われる。沖縄県内の石炭火力発電所は多種多様な外国炭を使用しているが、今回の測定値は国内炭燃焼灰の平均値に近い値を示している。

強熱減量の大部分は未燃炭素であり、強熱減量が高いとメチレンブルー吸着量は高くなると予想される。このため強熱減量とメチレンブルー吸着量の関係を探してみた。図1に強熱減量とメチレンブルー吸着量の関係を示す。

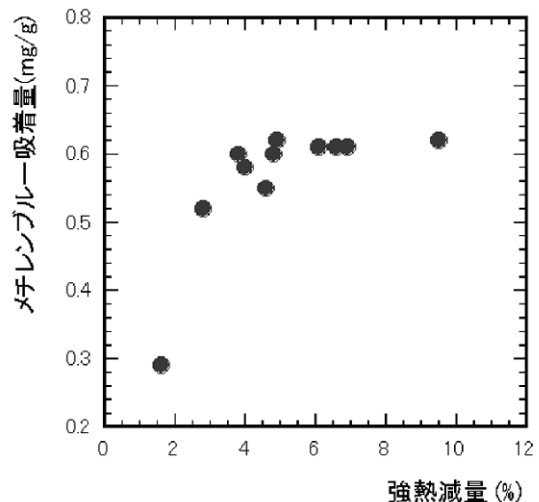


図1 強熱減量とメチレンブルー吸着量の関係

図に示すように予測に反し、極端に強熱減量が低い試料Bを除くと石炭灰の種類による違いはほとんどなく、明確な関係は見られなかった。

表2にICPによる石炭灰の主要成分の化学分析結果を示す。

表2 ICPによる石炭灰試料の主要成分の化学分析結果(%)

試料	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
A	22.1	52.1	12.8	1.14	3.31	1.36	0.26	1.02
B	26.7	59.2	5.2	1.91	1.53	2.02	0.66	1.37
C	21.0	52.8	12.4	1.20	3.17	1.15	0.27	0.89
D	14.7	55.5	5.1	1.39	1.69	1.12	0.36	0.83
E	22.0	64.5	3.8	1.62	0.97	1.58	0.41	1.26
F	18.2	57.9	6.4	1.96	2.58	1.19	0.22	0.34
G	21.5	56.2	5.1	2.05	1.72	0.92	0.23	0.33
H	21.8	61.2	5.0	1.62	3.44	1.30	0.39	1.20
I	21.2	55.3	12.5	1.18	3.23	1.19	0.26	0.90

石炭灰試料中のAl₂O₃は14.7%~26.7%の範囲にあり、B、D試料を除くと20%前後であった。

SiO₂は52.1%~64.5%の範囲にあった。JISに規定される重量法による分析結果とICPによる迅速分析結果を比較すると若干誤差が見られた。相関係数を求めると0.88となり、ICPによる迅速分析法は改善の余地があると考えられる。誤差要因として分解容器の関係でサンプル量が100mgと少ないこと、溶解後若干残差が確認できる試料があり、ろ過操作を加えたことなどが考えられる。しかしながらICPによる分析法は測定迅速性、多元素同時分析などの利点があり、受け入れ検査等に利用できると思われる。

Fe₂O₃は3.8%~12.8%の範囲にあった。Fe₂O₃は石炭灰の呈色に影響を与えているように考えられ、Fe₂O₃が少ない試料は褐色系の色を呈している。

TiO₂はほとんどの試料が1%台であり、試料による違いは少なかった。

CaOは0.97%~3.44%の範囲にあった。これまで採取した石炭灰にはCaOが10%台の高い値を示す石炭灰試料も見られたことから今回の石炭灰試料は比較的CaO量は低いと言える。

MgOは0.92%~2.02%の範囲にあった。JIS R 5213「フライアッシュセメント」においてMgO量はフライアッシュセメント中に5.0%以下と定められており、少ない方が望ましいと言える。

Na₂Oは0.22%~0.66%、K₂Oは0.33%~1.37%の範囲にあった。Na₂O、K₂O量が高い試料は高温加熱時に融着しやすいと考えられ、改質時に温度管理に注意する必要があると考える。

ICPにより求めた石炭灰中の微量成分の分析結果を表3に示す。

表3 ICPによる石炭灰試料の微量成分分析結果(μg/g)

試料	Cr	V	Cu	Zn	Co
A	98	110	57	170	55
B	80	320	160	350	120
C	96	110	57	170	55
D	53	190	72	150	67
E	51	220	78	130	75
F	83	98	77	260	55
G	81	96	84	250	51
H	53	190	69	190	57
I	97	110	58	170	55

Crについてはコンクリートとしたとき溶出試験において六価クロムの溶出が問題になる場合がある。コンクリートからの溶出量はセメント中のクロム含有量の増加により増加するといわれが、今回測定した石炭灰試料にはクロムが多量に含まれる試料はなく、これらを配合したフライアッシュセメントを使用したコンクリートからの溶出量に影響を与えるものではないと思われる。

Vは96 μg/g~320 μg/gと試料により差が見られた。これに対し試料Bを除くとCu、Zn、Coの微量成分について差はほとんど見られなかった。

3-2 粒度分布

レーザ回折式の粒度分布結果は篩分け試験結果とよい相関を示している⁴⁾。このため篩い試験に変わり短時間で測定可能な粒度分布を測定した。

表4に各石炭灰試料のメディアン径と90%径を示す。また図2に粒度分布図の例を示す。

表4 石炭灰試料のメディアン径、90%径

試料	メディアン径(μm)	90%径(μm)	強熱減量(%)
A	10.0	41.1	6.9
B	2.5	6.3	1.6
C	8.7	35.6	6.6
D	13.8	41.1	9.5
E	15.3	42.5	4.9
F	11.7	38.1	3.8
G	10.6	35.1	2.8
H	9.3	39.4	4.8
I	15.6	42.2	6.1

石炭灰試料の粒度分布の中央値であるメディアン径は25 μm ～15.6 μm であった。未燃炭素は比較的粒径が粗く、強熱減量の高い試料のメディアン径は大きくなると思われたが、明確な関係は見られなかった。

図2に示すように今回測定した石炭灰は試料Bを除くと20～30 μm の粒径にモード径を持ち、メディアン径が10 μm 前後を示しながら粒径の小さな側になだらかな分布を示している。

フライアッシュJIS「種」の45 μm ふるい残分は10%以下である。このため90%粒径が45 μm 以下あればJIS「種」の基準を満たしていると思われる。今回測定した石炭灰試料は90%径が45 μm より小さいので、粒径はJIS規格を満たすものと予測される。

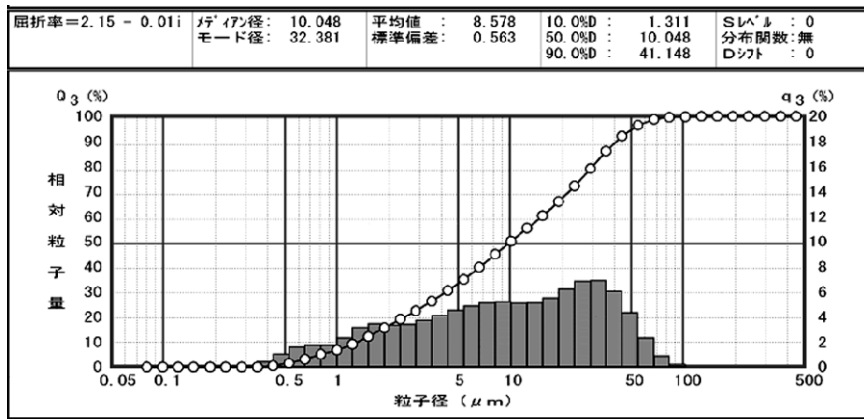


図2 石炭灰試料Bの粒度分布

3-3 熱分析

熱分析におけるDTA-TG曲線図の例を図3に示す。

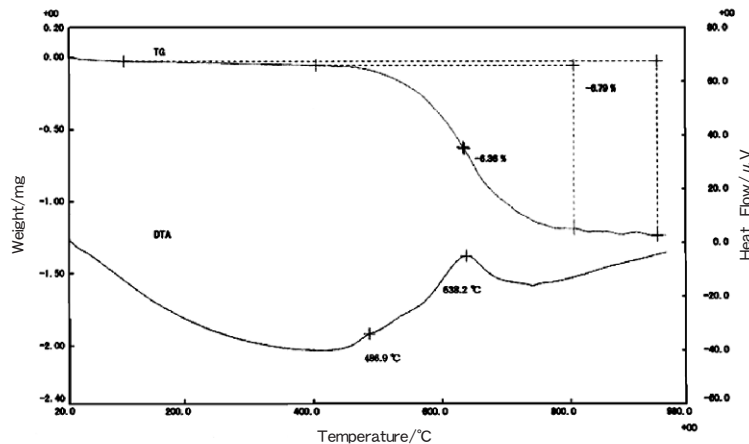


図3 石炭灰試料のDTA-TG曲線

TG曲線から石炭灰は400 $^{\circ}\text{C}$ 程度から重量減少（未燃炭素の燃焼）が見られ、800 $^{\circ}\text{C}$ 程度で重量減少はほぼ終わっ

ている。TG曲線から800 $^{\circ}\text{C}$ 程度の加熱により、大部分の未燃炭素を減少させ改質することができると思われる。

重量減が始まってから終わるまでの減少量とDTA曲線から読みとった発熱ピーク温度を表5に示す。またTG減少量と強熱減量の関係を図4に示す。

表5 石炭灰試料のTG減少量とDTA発熱ピーク温度

試料	TG減少量(%)	DTA発熱ピーク温度(°C)
A	7.0	537, 633
B	1.2	
C	6.3	532, 630
D	9.4	504, 575
E	4.8	498, 591
F	3.8	622
G	3.0	639
H	5.2	620
I	6.4	487, 638

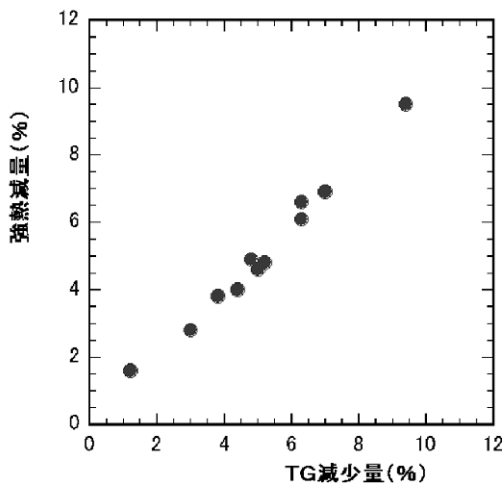


図4 石炭灰試料のTG減少量と強熱減量の関係

DTA曲線から一つの発熱ピークを持つ試料と二つの発熱ピークを持つ試料があった。高温側のピークは各石炭灰試料に共通してみられ、600°C前後の温度を示している。これに対し、低温側のピークは500°C前後の温度を示している。

これは石炭の炭種、燃焼条件により、低温側の発熱ピークが残っているものがあり、そのため違いが見られると思われる。

高温側の発熱ピークは640°Cを越えるものは今回測定した石炭灰試料にはなく、石炭灰を650°C以上の温度域で加熱すれば未燃炭素は燃焼し、減少すると考えられる。図に示すようにTG減少量と強熱減量の相関係数は0.98と高く、非常によい相関を示している。この関係から比較的

短時間に少量の試料で測定できる熱分析TG曲線結果から強熱減量を推定することが可能であり、受け入れ試験に活用できるものと考えられる。

3-4 電子顕微鏡観察

図5から図7に石炭灰試料の電子顕微鏡写真を示す。

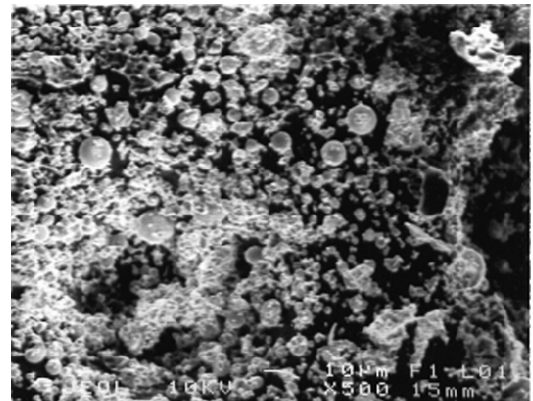


図5 石炭灰Aの電子顕微鏡写真

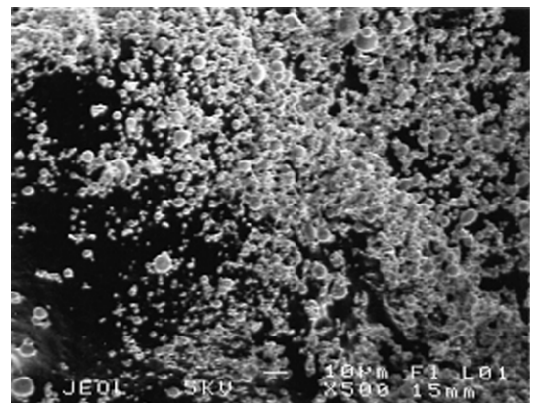


図6 石炭灰Bの電子顕微鏡写真

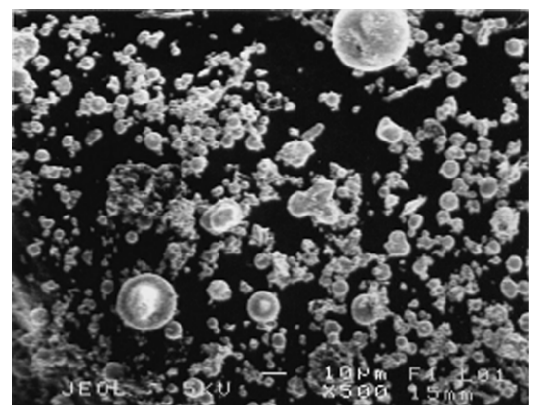


図7 石炭灰Cの電子顕微鏡写真

石炭灰中にはガラス質と思われる丸い粒子と微粒の丸い粒子が融着したように見える粒子が観察された。さらに未燃炭素と考えられる内部に空隙を持つ角張った粒子が一部観察された。

3-5 鉱物組成

図8に石炭灰試料のX線回折図を示す。

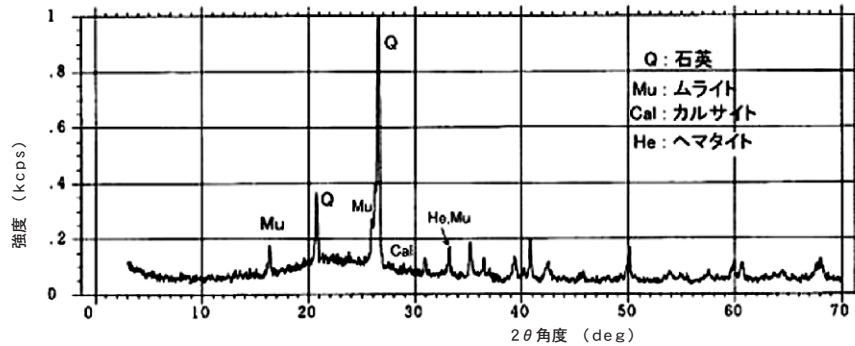


図8 石炭灰試料AのX線回折図

今回測定した石炭灰中には α -石英の他、石炭の燃焼による高温下の反応によるムライト ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) のピークと 20° 付近の非晶質のハローが確認できた。

その他石炭灰試料によってはカルサイト ($CaCO_3$)、ヘマタイト (Fe_2O_3) のピークが確認できる試料もあった。

非晶質な粒子はフライアッシュセメントとしたときセメント中のアルカリ分とのポゾラン反応に寄与し、長期強度発現に寄与すると考えられるが、今回その定量的な評価はできなかった。

3-6 加熱処理による石炭灰の性状変化

石炭灰中の未燃炭素を加熱処理により減少させることにより、粒度分布がどのように変化するか、電気炉加熱によりその変化を調べた。

図9に石炭灰と $550^\circ C$ 加熱物、 $650^\circ C$ 加熱物の粒度分布を示す。また表6に加熱によるメディアン径、モード径の変化を示す。

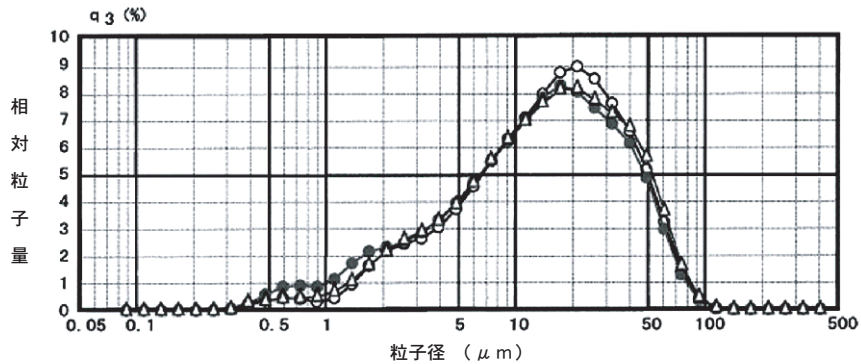


図9 石炭灰試料Hの加熱処理による粒度分布変化

表6 石炭灰試料Hの加熱処理によるメディアン径、モード径と強熱減量の変化

	加熱無し	450°C加熱	500°C加熱	550°C加熱	600°C加熱	650°C加熱
メディアン径(μm)	16.3	15.7	15.2	13.8	13.7	15.0
モード径(μm)	26.2	21.2	17.2	17.2	17.2	21.2
強熱減量(%)	4.8	2.9	1.0	0.4	0.1	0.1

図に示すように加熱により比較的大きな粒子が減少し、モード径がやや小さくなるとともに $1\mu m$ 前後の粒子が増加している。さらに加熱温度を上げると $1\mu m$ 前後の粒子が減少し、メディアン径がやや大きくなっている。これは $550^\circ C$ 加熱までは比較的粗粒子が多い未燃炭素が

燃焼することにより数 $10\mu m$ 前後の粒子が減少し、 $600^\circ C$ 以上ではガラス質の微粒子が、融着し始めていると考えられる。

再燃焼による改質において単に温度をかけて未燃炭素を減少させるだけでなく、温度管理に注意し、粒子の融

着が起こらないようにしなければならないと言える。

今回測定した石炭灰試料では強熱減量とメチレンブルー吸着量には明確な関係は認められなかったが、同一の炭種では強熱減量とメチレンブルー吸着量は高い相関を示

すと言われている。このため石炭灰を熱分析結果を参考に加熱温度を変えて強熱減量とメチレンブルー吸着量を測定した。

石炭灰を電気炉で加熱したときのメチレンブルー吸着量を表7に示す。

表7 試料の加熱温度による強熱減量とメチレンブルー吸着量の変化

		加熱無し	450℃加熱	500℃加熱	550℃加熱	600℃加熱	650℃加熱
石炭灰E	メチレンブルー吸着量(mg/g)	0.62	0.59	0.50	0.35	0.34	0.40
	強熱減量(%)	4.9	2.8	0.9	0.1	0.1	0.1
石炭灰H	メチレンブルー吸着量(mg/g)	0.60	0.51	0.41	0.14	0.13	0.15
	強熱減量(%)	4.8	2.9	1.0	0.4	0.1	0.1

加熱温度が高温側になるほど強熱減量は小さくなり、メチレンブルー吸着量は低下している。しかし石炭灰の種類により、メチレンブルー吸着量の減少割合には違いが見られ、単純に強熱減量が低下し、未燃炭素がほとんどなくなってもメチレンブルー吸着量が思ったほど低減しないものもあることが分かった。

改質により強熱減量が小さくなれば、メチレンブルー吸着量も少なくなると考えられるが、石炭灰の種類によりその減少量に違いがあるため、さらに検討を深め、メチレンブルー吸着量の低減化を図る必要がある。

3-7 改質石炭灰の性状

今回琉球セメント株式会社において小型改質実験機を設計、製作した。そして小型実験機により、改質試験を行い、改質の諸条件の検討と小型実験機の改良を行った。次に小型実験機による改質試験結果をふまえて実証装置の設計、設置を行い、改質実証試験を行った。

改質前の石炭灰と小型実験機により改質された石炭灰の二酸化ケイ素、強熱減量、メチレンブルー吸着量を表8に示す。また改質前の石炭灰と小型実験機により改質された石炭灰の粒度分布を図10に示す。

次に改質前の石炭灰と実証装置により改質された石炭灰の強熱減量、メチレンブルー吸着量を表9に示す。また改質前の石炭灰と小型実験機により改質された石炭灰の粒度分布を図11に示す。

表8 小型実験機による改質石炭灰のSiO₂、強熱減量、メチレンブルー吸着量の変化

試料	SiO ₂ (%)	強熱減量(%)	メチレンブルー吸着量(mg/g)
石炭灰	59.7	4.8	0.60
改質灰①	59.4	4.6	0.55
改質灰②	59.3	4.0	0.58

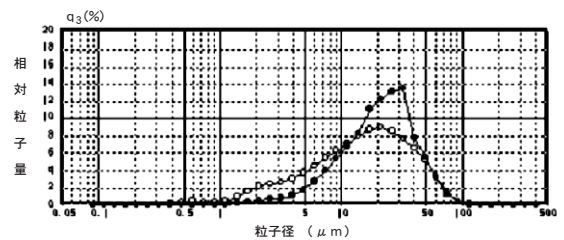


図10 改質による石炭灰の粒度分布変化(小型実験機)

表9 改質実証装置による改質石炭灰の強熱減量、メチレンブルー吸着量の変化

試料	強熱減量(%)	メチレンブルー吸着量(mg/g)
石炭灰	6.2	0.61
改質灰①	3.4	0.36
改質灰②	3.9	0.49

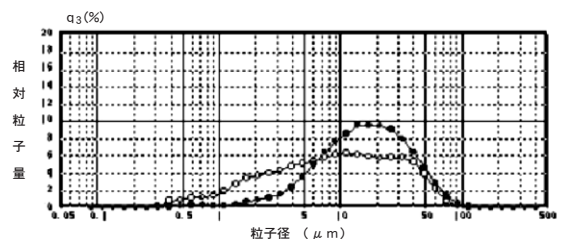


図11 改質による石炭灰の粒度分布変化(実証装置)

小型改質実験機による改質試験は最初炉内温度が充分上がらないなど困難であったが、改良を積み重ね石炭灰の改質が可能であることが確認できた。

小型実験機による改質試験により、二酸化ケイ素はほとんど変化がなく、強熱減量は減少している。

強熱減量の減少に伴い、フライアッシュセメント用として使用する場合AE剤などを吸着するなど問題となるメチレンブルー吸着量は若干減少するという良好な結果が得られた。また、粒度分布を見ると石炭灰の微粒子が減少し、相対的に10 μ m台の粒子が増えている。このためメディアン径は改質に伴い、若干大きくなっており、粒度分布は正規分布に近い分布を示した。これは改質時の加熱により、微粒子が融着したか、あるいはサイクロンによる捕集時に微粒子がバクフィルター側に逃げてしまったことが考えられる。

小型実験機で問題となった点を改良した結果、実証装置では温度を上げると改質灰の強熱減量を2%以下まで低減することも可能であった。

改質前の石炭灰と実証装置により改質された石炭灰の強熱減量、メチレンブルー吸着量を測定した結果、改質により強熱減量が減少するに従い、メチレンブルー吸着量が低下するという良好な結果が得られた。しかしながら単純に強熱減量が低くなれば、相関してメチレンブルー吸着量が小さくなっているわけではなく、今後さらに実験を継続し、データを蓄積していく必要があると考える。

また改質実証装置により改質された石炭灰の粒度分布は5 μ m以下の粒子が少なくなり、正規分布に近い分布を示し、粒子径は若干大きくなった。粒度分布は流動性に影響を与えるため今後改質条件と粒度分布についてその関係を検討する必要がある。

4 まとめ

石炭灰の改質試験の基礎資料を得るため石炭灰の化学分析、粒度分布測定、電子顕微鏡観察、熱分析、X線回折測定を行ない、改質灰の性状を明らかにし、以下の結果を得た。

- 1) 石炭灰試料の強熱減量は1.6%~9.5%とかなり差が見られた。メチレンブルー吸着量は0.29mg/g~0.62mg/gの範囲にあり、極端に強熱減量が低い試料を除くと石炭灰の種類による違いはほとんどなく、強熱減量との相関は認められなかった。
- 2) 熱分析結果のDTA曲線から、未燃炭素が分解する

温度を求めると、800 $^{\circ}$ Cでは未燃炭分がほとんど分解するという結果が得られた。石炭灰を800 $^{\circ}$ C程度加熱することにより、改質が可能であると言える。

- 3) 石炭灰を加熱すると加熱温度の上昇とともに強熱減量が小さくなり、比較的大きな粒子が減少し、メディアン径が小さくなった。しかし650 $^{\circ}$ Cでは融着により再びメディアン径が大きくなった。加熱温度を上げると強熱減量の低下とともにメチレンブルー吸着量が低下した。
- 4) 小型改質実験機、改質実証装置により石炭灰を改質したところ改質灰はJIS規格を満足する強熱減量を示し、メチレンブルー吸着量が低下した。

今回石炭灰の性状調査を行い、その性質の一端を明らかにすることができた。さらに改質温度などの改質条件を把握することができ、この成果を元に改質装置の運転条件の設定が可能となった。

参考文献

- 1) 環境技術協会・日本フライアッシュ協会 (1995) 石炭灰ハンドブック pp.IV-66-68
- 2) 日本建築学会(1999)フライアッシュを使用するコンクリートの調合設計・施工指針(案)・同解説 pp.4
- 3) 環境技術協会・日本フライアッシュ協会 (1995) 石炭灰ハンドブック pp.VI-12
- 4) 山本武志・金津努(1998)レーザー回折・散乱法によるフライアッシュの粒度分布測定 セメント・コンクリート論文集、No.52：pp262-267

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。