

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第44号

昭和62年12月

目 次

- (報 文) —
- 亜鉛(II)の2-(5-プロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(N-プロピル-N-スルホ
プロピルアミノ)フェノールキレートとエチレンジアミン-N, N, N', N'-
四酢酸との配位子置換反応の速度と反応機構 (英文) (1)
- 中川 孝一, 緒方 敏夫, 伊藤 三郎, 原口 謙策
- (報 文) —
- 配位子置換反応を用いるマンガンと亜鉛の速度論的同時定量 (英文) (9)
- 中川 孝一, 緒方 敏夫, 伊藤 三郎, 原口 謙策
- (報 文) —
- Fe(II) (edta) 錯体と亜硫酸イオンの混合水溶液による一酸化窒素の吸収 (17)
- 池田 光二, 井戸川 清, 福田 隆至
- (報 文) —
- 高感度酸素消費測定 — 微生物呼吸特性への応用 — (27)
- 田中 重信, 横田 祐司, 熊谷 裕男, 中田 二男
- (報 文) —
- 高圧懸濁気泡塔の気泡特性に及ぼす圧力の影響 (33)
- 井戸川 清, 池田 光二, 福田 隆至
- (技術報告) —
- 微粉炭の流動燃焼 (41)
- 本間 專治

工業技術院

北海道工業開発試験所

KINETICS AND MECHANISM OF LIGAND SUBSTITUTION REACTION OF THE Zn(II) CHELATE OF 2-(5-BROMO-2-PYRIDYLAZO)-5- (N-PROPYL-N-SULFOPROPYLAMINO)PHENOL AND ETHYLENEDIAMINE-N,N,N',N'-TETRAA CETIC ACID

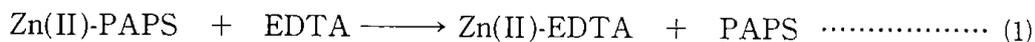
Koichi NAKAGAWA, Toshio OGATA, Saburo ITO
and Kensaku HARAGUCHI

ABSTRACT

The kinetics and mechanism of ligand substitution reaction of zinc(II) chelate of 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)phenol (Zn(II)-PAPS) and ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid (EDTA) have been studied spectrophotometrically by a stopped-flow technique in the pH range of 6.8–8.8 at the ionic strength 0.1 (NaClO₄) and 25.0°C. The reaction order with respect to Zn(II)-PAPS was of first order while that for EDTA varied from first to zero with increasing EDTA concentration. The experimental results indicate that the substitution reaction proceeds through two intermediates, the partially dissociated Zn(II)-PAPS chelate and the mixed ligand complex. At low EDTA concentration, the rate-determining step is the dissociation of PAPS from the mixed ligand intermediate, whereas at high EDTA concentration, the formation of the partially dissociated intermediate becomes the rate-determining step.

INTRODUCTION

It has been demonstrated that the differential kinetic technique with ligand substitution reactions is an elegant method for the simultaneous determination of traces of metal ions in their mixtures¹⁻⁴. Prior to design such analytical procedures, it is important to understand the kinetic phenomena of the ligand substitution reaction to be adopted. In this paper, the reaction system,



was chosen to study the reaction mechanism, where PAPS and EDTA represent 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)phenol and ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid, respectively. PAPS was developed recently as a water-soluble, highly sensitive colorimetric reagent for zinc(II) ion⁵. The spectrophotometric determination of vanadium(V)⁶ and chromium(III)⁷ with PAPS have also been reported. The reagent reacts with other metal ions such as nickel(II), iron(II), copper(II) and so on⁸. Therefore, it seems that PAPS is a promising reagent for the determination of zinc(II) ion and other transition metal ions at their trace levels by differential kinetic method because of its high sensitivity and chemical stability.

EXPERIMENTAL

Reagent. PAPS was obtained from Dojindo Laboratories Co. as the mono sodium salt, A 2.50×10^{-3} M (mol dm⁻³) stock solution was prepared by dissolving this reagent in water. The reagent grade EDTA disodium salt was dissolved in water to prepare 1.0×10^{-2} M stock solution. The solution was standardized complexometrically against a standard zinc(II) ion solution. A 1.0×10^{-2} M of zinc(II) ion solution was prepared by dissolving high purity zinc metal (>99.999%) in aqueous perchloric acid. The final concentration of perchloric acid is 1.0×10^{-2} M. The pH of the experimental solutions were controlled with a buffer solution of sodium dihydrogen phosphate and disodium hydrogen phosphate. The ionic strength of the solutions were maintained at 0.1 in all measurements with NaClO₄. Metal ion impurities in the buffer and NaClO₄ were eliminated by treating these solutions with PAPS and ODS silica gel column⁹. All aqueous solutions were prepared with high purity water obtained by using a Barnsted RO-pure and NANO-pure system.

Apparatus. Kinetic measurements were carried out with a Union-Giken stopped-flow rapid scan spectrophotometer model RA-601. The light-path of the reaction cell was 10mm. Supplementary spectra were measured by a Varian-Carry 219 spectrophotometer with 10mm quartz cells. A Toa-Dempa HM-18 digital pH meter, equipped with a type GST-155 C combination glass electrode, was used for measuring the pH of the solution. Haake NB-22 and FS thermoelectric water circulators were used to maintain the temperature of the reaction systems to $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Kinetic Procedure. The Zn(II) ion, usually 2.0×10^{-6} M, was mixed with 2.5–50 fold excess of PAPS in order to ensure complete chelation, and adjusted the desired pH with the buffer solution. The final concentration of buffer was 4.0×10^{-3} M. The other reacting solution was prepared with the displacing ligand, EDTA, and addition of the buffer solution. All the reacting solutions were brought to ionic strength 0.1 with NaClO₄. Equal volumes of reacting solutions were mixed in the stopped-flow apparatus. The concentration reported refer to the final reaction mixture. The progress of reaction was monitored at 553 nm, the maximum absorption wavelength of Zn(II)-PAPS chelate, by following the decrease of absorbance as the chelate disappeared. All the kinetic runs were carried out under pseudo-first-order conditions, EDTA being in large excess over Zn(II)-PAPS chelate.

RESULTS AND DISCUSSION

A typical example of the change in absorption spectra during the reaction between Zn(II)-PAPS chelate and EDTA was shown in Fig. 1. The absorption maximum of Zn(II)-PAPS at 553 nm disappeared within a few second. Therefore, the substitution reaction (Eq. 1) goes to completion under the present experimental conditions and the reverse reaction can be neglected in the kinetic studies.

The pseudo-first-order rate constants, k_{obsd} , were determined from

$$\ln \frac{[\text{ZnL}_2]_{t=0}}{[\text{ZnL}_2]_t} = k_{\text{obsd}} t \dots\dots\dots (2)$$

where t is the reaction time and $[\text{ZnL}_2]_{t=0}$ and $[\text{ZnL}_2]_t$ are the concentrations of Zn(II)-PAPS chelate at reaction times zero and t , respectively. Plots of $\ln([\text{ZnL}_2]_{t=0}/[\text{ZnL}_2]_t)$ against the reaction time, t , were linear at least up to 2 half-lives through the origin, demonstrating that

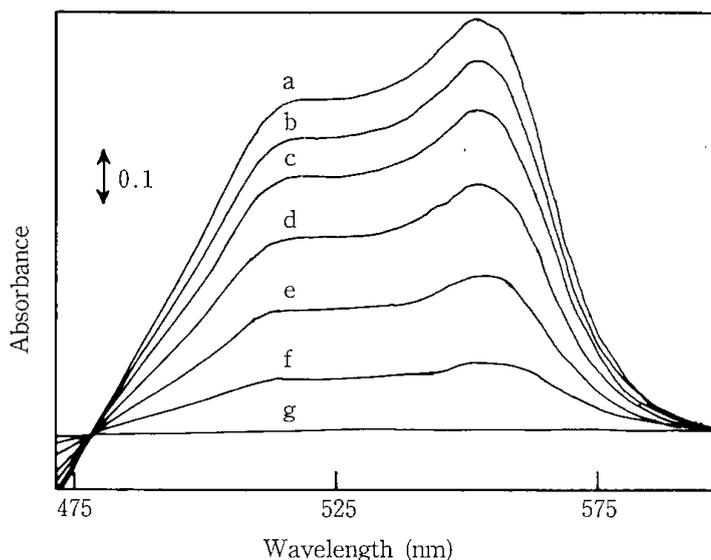


Fig. 1 The change in absorption spectra during the reaction between Zn(II)-PAPS chelate and EDTA.

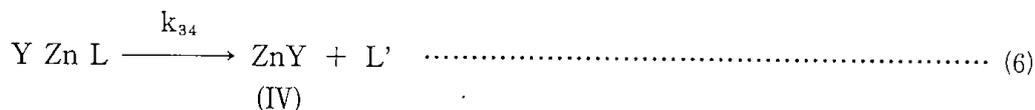
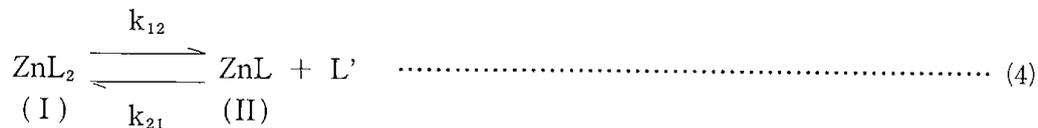
Zn(II): $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$, PAPS: $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$,
 EDTA: $2.5 \times 10^{-4} \text{M}$, pH: 8.38, μ : 0.1, 25°C
 Reaction time (ms): a; 0, b; 80, c; 180, d; 380, e; 780,
 f; 1580, g; 6380

the reaction was of first order with respect to Zn(II)-PAPS. From the slope of these lines at various conditions k_{obsd} were obtained. As shown in Fig. 2, k_{obsd} is inversely proportional to the PAPS concentration ($[L']$) at constant pH and EDTA concentration. Therefore, the conditional rate constant, $k_{(H,Y)}$, at constant pH and EDTA concentration the substitution reaction can be given as Eq. 3.

$$k_{(H,Y)} = k_{\text{obsd}} [L'] \dots\dots\dots (3)$$

Plots of $k_{(H,Y)}$ vs. EDTA concentration, $[Y']$, at various pH deviated from linearity as shown in Fig. 3, the EDTA dependence is decreasing with increasing the concentration from first to zero order dependence.

The reaction sequence (Eqs. 4-6) can account for the observed results.



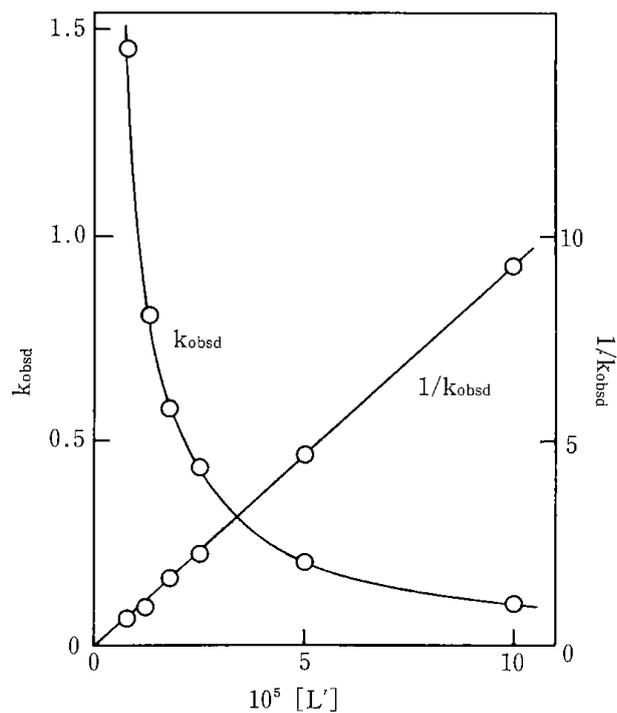


Fig. 2 k_{obsd} as a function of PAPS concentration

Zn(II) : $2.0 \times 10^{-6} M$, EDTA : $1.0 \times 10^{-4} M$, pH: 8.10,
 μ ; 0.1, 25°C

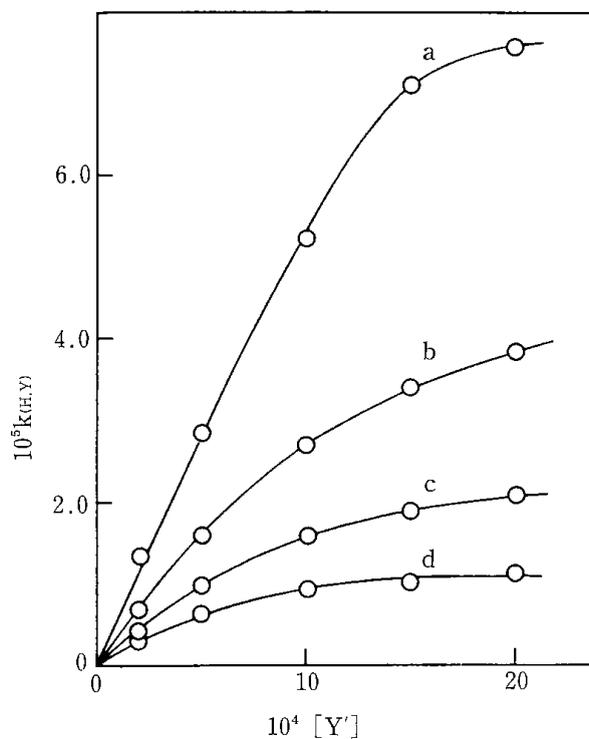


Fig. 3 $k_{(H,Y)}$ as a function of EDTA concentration

Zn(II) : $2.0 \times 10^{-6} M$, PAPS : $2.5 \times 10^{-5} M$, μ : 0.1, 25°C
 pH: a ; 6.80, b ; 7.10, c ; 7.64, d ; 8.13

In this reaction mechanism, the reaction proceeds via the formation of two intermediates, II and III; the intermediate II is a partially dissociated form of Zn(II)-PAPS chelate and III is a mixed ligand complex. At higher EDTA concentration, the rate is sufficiently fast that EDTA must wait for the formation of intermediate II, that is to say, the step I → II (Eq. 4) is the rate-determining. On the other hand, at low EDTA concentration, the step III → IV (Eq. 6) is not fast relative to steps I → II (Eq. 4) and II → III (Eq. 5) and the rate depends upon the EDTA concentration.

Utilizing the steady-state approximations for the intermediate species II and III, one can obtain the expression for the conditional rate constant as shown in Eq. 7.

$$k_{(H,Y)} = \frac{k_{12}k_{23}k_{34}[Y']}{k_{21}(k_{32} + k_{34}) + k_{23}(k_{32} + k_{34} - k_{32}[Y'])[Y']} \dots\dots\dots (7)$$

The Eq. 7 can be simplified as Eq. 8 if it is noted that $[Y'] \ll 1$ under the experimental conditions and if it is assumed that $k_{32} \gg k_{34}$. Rearranging Eq. 8 gives Eq. 9.

$$k_{(H,Y)} = \frac{k_{12}k_{23}k_{34}[Y']}{k_{21}k_{32} + k_{23}k_{32}[Y']} \dots\dots\dots (8)$$

$$\frac{[Y']}{k_{(H,Y)}} = \frac{[Y']}{k_{12}} + \frac{k_{21}k_{32}}{k_{12}k_{23}k_{34}} \dots\dots\dots (9)$$

Thus, if the mechanism postulated above is correct, the plot of $[Y']/k_{(H,Y)}$ against $[Y']$ should give a straight line at various pHs. The slope of line is equal to $1/k_{12}$ and the intercept give $k_{21}k_{32}/k_{12}k_{23}k_{34}$. The reciprocal of the latter term is expressed as Eq. 10 by using the equilibrium constants for the reaction steps (4) and (5); K_1 and K_2 .

$$\begin{aligned} \frac{k_{12}k_{23}k_{24}}{k_{21}k_{32}} &= K_1K_2k_{34} \\ &= k_Y^{ZnL_2} \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

As shown in Fig. 4, the plots gave a linear relation at various pHs, which support the above assumption. The values of k_{12} and $k_Y^{ZnL_2}$ at constant pH can be obtained from the slope and the intercept of each lines shown in Fig. 4. It is obvious from Fig. 4 that both k_{12} and $k_Y^{ZnL_2}$ depend on the hydrogen ion concentration.

The plot of k_{12} against the hydrogen ion concentration gave a straight line with positive intercept as shown in Fig. 5. Therefore, k_{12} can be resolved into two terms as seen in Eq. 11. The values of k_H and k_d are obtained from the slope and intercept of the line in Fig. 5, respectively.

$$k_{12} = k_H[H^+] + k_d \dots\dots\dots (11)$$

The fact above mentioned suggests that the reaction (4) consists of two reactions, (12) and (13). The reaction (12) is hydrogen ion assisted dissociation of ZnL_2 and the reaction (13) is self dissociation of ZnL_2 . The k_H and k_d correspond to the rate constants of reaction (12) and (13), respectively. The values thus obtained are $k_H = 4.7 \times 10^3 M^{-1} s^{-1}$ and $k_d = 4.5 \times 10^{-5} s^{-1}$.

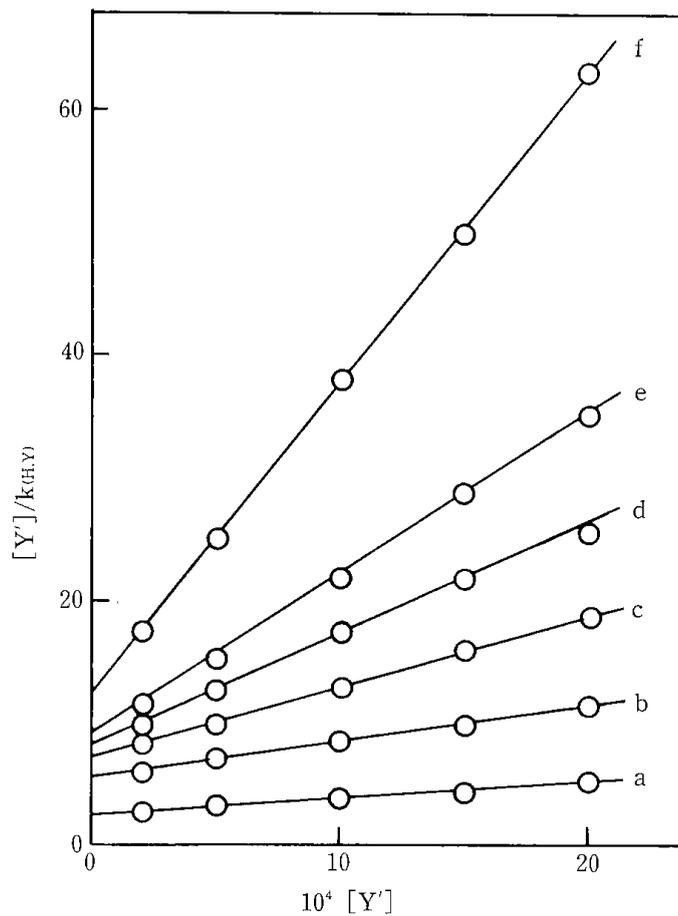


Fig. 4 $[Y']/k_{(H,Y)}$ as a function of EDTA concentration

Zn(II) : $2.0 \times 10^{-6} M$, PAPS : $2.5 \times 10^{-5} M$, μ : 0.1, $25^\circ C$
 pH : a ; 6.80, b ; 7.33, c ; 7.64, d ; 7.94, e ; 8.12, f ; 8.76

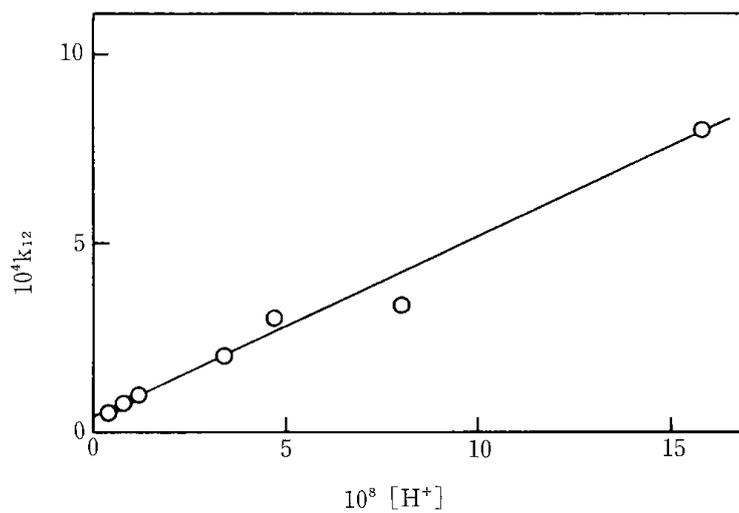
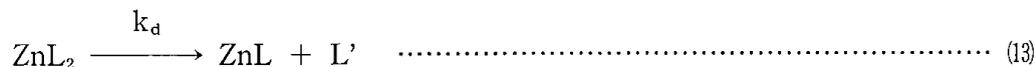


Fig. 5 Plot of k_{12} against hydrogen ion concentration.



Since the EDTA species in the reaction system studied mainly consist of a divalent anion, H_2Y^{2-} , and a trivalent anion, HY^{3-} , the term $k_Y^{\text{ZnL}_2}$ is further resolved into its component terms as shown in Eq. 14. Under the assumption that the rapid acid-base equilibrium is achieved between H_2Y^{2-} and HY^{3-} , Eq. 14 is translated into Eq. 15, where K_3 is the third acid dissociation constant ($\log K_3 = -6.16^{(10)}$)

$$k_Y^{\text{ZnL}_2}[\text{Y}'] = k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{ZnL}_2}[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + k_{\text{HY}}^{\text{ZnL}_2}[\text{HY}^{3-}] \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$k_Y^{\text{ZnL}_2} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3}\right) = \frac{[\text{H}^+]}{K_3} k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{ZnL}_2} + k_{\text{HY}}^{\text{ZnL}_2} \quad \dots\dots\dots (15)$$

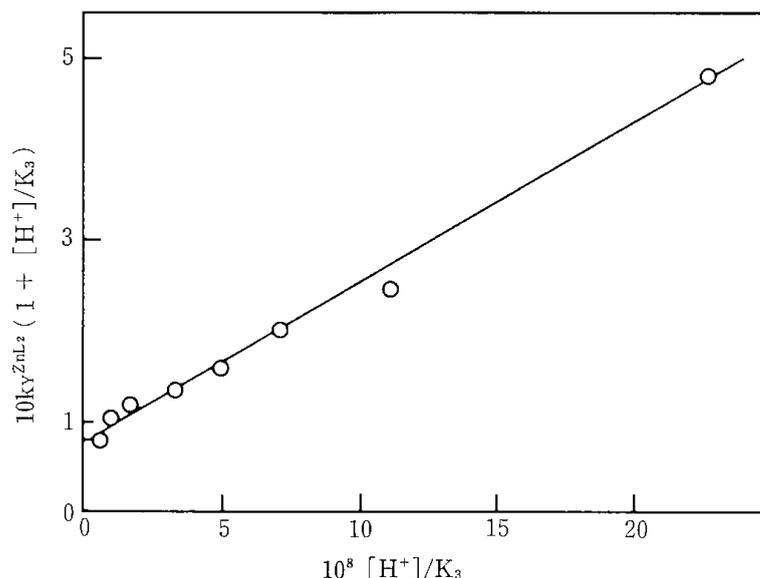


Fig. 6 Plot of $K_Y^{\text{ZnL}_2}(1 + [\text{H}^+]/K_3)$ against $[\text{H}^+]/K_3$.

The plot of the values of the left-hand side of Eq. 15 against $[\text{H}^+]/K_3$ gave a straight line as shown in Fig. 6, $k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{ZnL}_2}$ being thus obtained from its slope and $k_{\text{HY}}^{\text{ZnL}_2}$ from the intercept. The values are $k_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{ZnL}_2} = 1.64\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $k_{\text{HY}}^{\text{ZnL}_2} = 8.8 \times 10^{-2}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively. Both rate constants include the pre-equilibrium constants, K_1 and K_2 , but these constants have not been available so far.

The mechanism evaluated in this study will be useful for determining the reaction conditions when PAPS is to be applied to the differential kinetic method for simultaneous determinations of trace levels of metal ions.

REFERENCES

- 1) H. B. Mark Jr. and G. A. Rechnitz ; "Kinetics in Analytical Chemistry", Interscience, New York, 1968
- 2) J. B. Pausch and D. W. Margerum ; *Anal. Chem.*, **41**, 226 (1969)
- 3) M. Tanaka ; "Analytical Chemistry--Essays in Memory of Anders Ringbom" (E. Wanninen ed.), Pergamon, Oxford, 1977
- 4) S. Ito, T. Ogata, K. Haraguchi and K. Nakagawa ; Reports of the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, No. 30 (1983)
- 5) T. Makino, M. Sato, D. Horiguchi and K. Kina ; *Clin. Chim. Acta*, **120**, 127 (1982)
- 6) Y. Shijo and K. Sakai ; *Bunseki Kagaku*, **33**, E435 (1984)
- 7) Y. Shijo and K. Sakai ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1455 (1986)
- 8) D. Horiguchi, M. Saito, K. Noda and K. Kina ; *Anal. Sci.*, **1**, 461 (1985)
- 9) K. Nakagawa, T. Ogata and K. Haraguchi ; 1985 Hokkaido regional summer meeting of Japan Chemical Society (Asahikawa)
- 10) R. Skochdopole and S. Chaberek ; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 222 (1959)

DIFFERENTIAL KINETIC METHOD FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF MANGANESE AND ZINC BASED ON A LIGAND SUBSTITUTION REACTION

Koichi NAKAGAWA, Toshio OGATA, Saburo ITO
and Kensaku HARAGUCHI

ABSTRACT

A spectrophotometric kinetic method for simultaneous determination of manganese and zinc has been described. The method is based on the differential reaction rate of the ligand substitution reactions between 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino) phenol (PAPS) chelates of these metal ions and ethyleneglycolbis (2-aminoethylether)-N, N, N', N'-tetraacetic acid (EGTA). Manganese and zinc are determined with a graphical extrapolation by decrease in the absorbance of the characteristic wavelength at 560 nm at pH 10.0 and 25.0 °C. The 10^{-9} M levels of manganese and zinc can be determined simultaneously without prior concentration process. Cadmium, copper, mercury and lead were masked by adding dithiocarbonylsarcosine. Components of slow rate of reaction, such as cobalt, iron and nickel do not interfere the determination. The proposed method was applied to determine manganese and zinc at several ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) levels in a freshly precipitated snow sample.

INTRODUCTION

Differential kinetic methods in chemical analysis are based on the different rates at which two or more species react with a reactant reagent. Compared with kinetic-catalytic methods, differential kinetic methods are usually less sensitive. However, the latter method permit the simultaneous determination of two or more closely related species in their mixtures without prior separation¹⁾. Therefore, the methods have been preferably applied to the determinations of metal ions. Ligand substitution reactions are the most widely used in differential kinetic analysis of metal ions²⁾. The present authors have reported several methods for simultaneous determination of metal ions using ligand substitution reactions³⁻⁵⁾



where ML is a metal chelate with chromogenic ligand such as 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and Y represents EDTA analogues. The sensitivities of these methods for the metal ions to be determined were around 10^{-6} M levels. The sensitivity was improved about 10 times by a computer-assisted signal averaging technique⁶⁾, but the accuracy was not sufficient.

In this paper, the ligand substitution reaction between 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)-phenol (PAPS) chelate and ethyleneglycolbis (2-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid (EGTA) was adopted for the differential kinetic determination of manganese and zinc, simultaneously. Since the molar absorptivities of PAPS chelates of manganese and zinc^{7,8)} are about 3 times larger than those of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol

chelates⁵), the ppb levels of these metal ions in solution can be easily determined simultaneously with the reaction system above mentioned.

EXPERIMENTAL

Reagent. Mono sodium salt of PAPS (Dojindo Lab.) was dissolved in water without further purification to make a stock solution. The concentration was determined spectrophotometrically against the standard zinc ion solution. EGTA was dissolved in water by adding 2 equivalents of NaOH (Suprapur, Merck) and standardized complexometrically against standard zinc ion solution. Zinc standard solution was prepared by dissolving zinc metal (> 99.999%) into 10^{-2} M of perchloric acid. Manganese ion stock solution was prepared by dissolving reagent grade hydrated nitrate salt in 10^{-2} M of perchloric acid. The pH buffer solution was prepared with Suprapur grade ammonia and ammonium chloride (Merck). All other chemicals were of analytical grade. Metal ions free water obtained by using a Barnstead RO-pure and NANO-pure system ($>1.8 \times 10^7$ S cm) was used through the experiments.

Apparatus. Kinetic measurements were carried out with a Union-Giken stopped-flow spectrophotometer model RA-601 with a computer-assisted signal averaging device, which makes it possible to follow the absorbance change less than 0.01 absorbance unit per full scale during the reaction by averaging the stopped-flow signals up to 255 times⁹). A Varian-Carry model 219 spectrophotometer was used to obtain supplementary absorption spectra. The pH measurements were made with a Toa-Dempa HM-18 pH meter equipped with a type 155 C combination glass electrode. Haake model NB-22 and FS thermostatted electric water circulators were used to control the temperature of the reaction system.

Procedure. The PAPS chelates solutions were prepared as follows: Place a sample solution containing less than 10 μ g of both manganese and zinc in a 100ml volumetric flask, add 3ml of 2.0×10^{-3} M PAPS, add 3ml of 0.5M dithiocarbonylsarcosine (DTCS) as a masking agent, if necessary, adjust the pH to 10.0 with 10ml of 0.1M buffer solution and then dilute to the mark with water. The other reacting solution was prepared with EGTA and with the addition of buffer solution (EGTA ; 2.0×10^{-3} M, pH ; 10.0). The reaction was observed at 25.0°C by mixing equi-volumes of the reactant solutions using the stopped-flow apparatus. The light path of the reaction vessel was 10mm. The progress of the reaction was monitored at 560nm, the maximum absorption wavelength of manganese chelate (see Table 1), by following the decrease of absorbance as the PAPS chelates disappeared. Kinetic signal traces were stored in the digital signal memory device and then plotted out to the recorder. The reaction traces are accumulated for 10 times to improve the signal to noise ratio (S/N), if necessary in the determination of manganese and zinc at their ppb levels. From the resultant reaction curves manganese and zinc were determined by graphical linear extrapolation method¹).

RESULTS AND DISCUSSION

Equilibrium. PAPS forms water-soluble colored chelates with a large number of metal ions. Table 1 summarized the wavelength of absorption maximum and the apparent molar absorptivity of metal-PAPS chelates at the experimental conditions. The metal to ligand ratio in both manganese and zinc chelates were obtained to be 1:2 by the continuous variation method. The constancy of the absorbance for the zinc chelate was obtained over the range of pH 7.0-10.5, whereas that for the manganese chelate was above pH 9.8. Therefore, the pH 10.0

Table 1 Wavelength of absorption maximum and molar absorptivity of PAPS chelates

Metal ion	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ	Metal ion	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ
Mn(II)	560	11.8×10^4	Co(II)	589	10.0×10^4
Zn(II)	553	14.0×10^4	Hg(II)	557	9.2×10^4
Cd(II)	554	12.9×10^4	Pb(II)	573	5.7×10^4
Ni(II)	558	14.8×10^4	Fe(III)	559	3.2×10^4
Cu(II)	558	11.8×10^4			

Table 2 Conditional rate constant of the ligand substitution reaction between PAPS chelates and EGTA

Metal	$k_{\text{obsd}}(\text{s}^{-1})$	Metal	$K_{\text{obsd}}(\text{s}^{-1})$
Mn(II)	1.3×10	Hg(II)	10^4
Zn(II)	3.1×10^{-1}	Fe(II)	10^{-4}
Cu(II)	1.1×10^{-1}	Fe(III)	10^{-4}
Cd(II)	10^4	Ni(II)	10^{-4}
Pb(II)	10^4	Co(II)	10^{-4}

was chosen as a suitable condition for simultaneous kinetic determination of manganese and zinc.

Kinetics of Ligand Substitution Reactions. The kinetics of the ligand substitution reactions of various metal chelates of PAPS with EGTA were followed by a stopped-flow

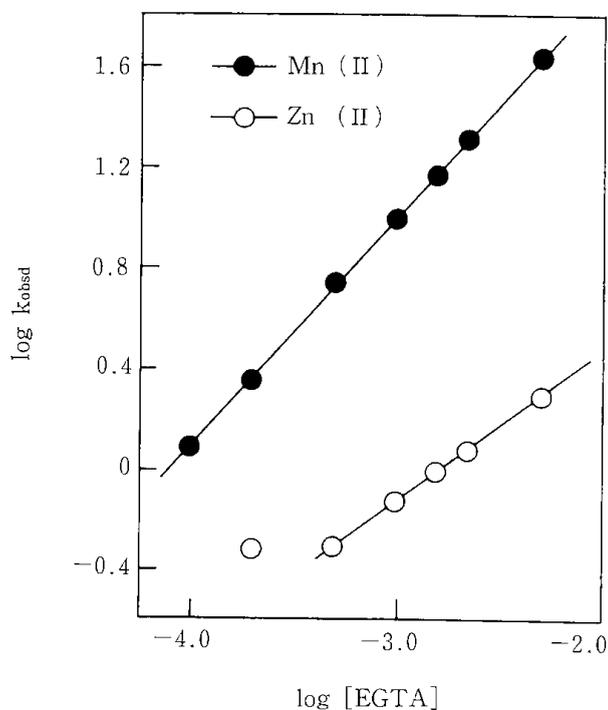


Fig. 1 Relation between k_{obsd} and EGTA concentration

Mn(II), Zn(II); $3.0 \times 10^{-6} \text{M}$, PAPS; $6.0 \times 10^{-5} \text{M}$
DTCS; $3.0 \times 10^{-3} \text{M}$, pH; 10.34, 25°C

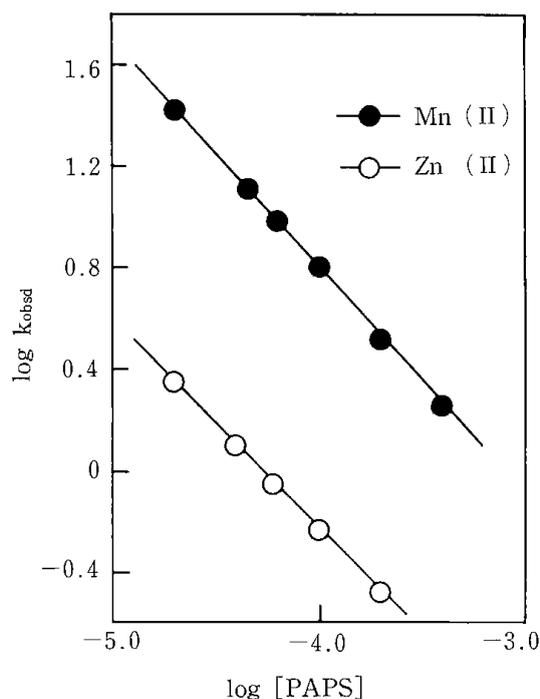


Fig. 2 Relation between k_{obsd} and PAPS concentration

Mn(II), Zn(II); $3.0 \times 10^{-6}M$, EGTA; $1.0 \times 10^{-3}M$
 DTCS; $3.0 \times 10^{-3}M$, pH; 10.28, 25°C

spectrophotometry. The absorbance change during the reaction at the wavelength of maximum absorption of each PAPS chelate was monitored to follow the reaction. At the conditions of excess PAPS and EGTA over the metal chelates, the reactions were found to be of pseudo-first-order with respect to the original PAPS chelates. The conditional rate constants thus obtained were summarized in Table 2.

As shown in Fig.1, the reaction rate of the ligand substitutions are increased with increasing EGTA concentration for both manganese and zinc chelates. The reaction order with respect to EGTA was found to 0.9 for manganese and 0.5 for zinc, which suggest that the detailed reaction mechanism for these reactions are different from each other. Fig.2 shows the influence of the PAPS concentration on the reactions, from which the reaction order with respect to PAPS were found to be inverse first order for both reactions. Therefore, the rate equation for the ligand substitution reactions is written as Eq. 2, where M denotes manganese or zinc, k_{obsd} is a conditional rate constant and k_M is a further resolved apparent rate constant.

$$\begin{aligned} \frac{-d[M-PAPS]}{dt} &= k_{obsd} [M-PAPS] \\ &= k_M \frac{[M-PAPS] [EGTA]^n}{[PAPS]} \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

Differential Kinetic Method. If two ligand substitution reactions proceed simultaneously and their conditional rate constants are independent each other, the following equation can be driven at any reaction time, t,

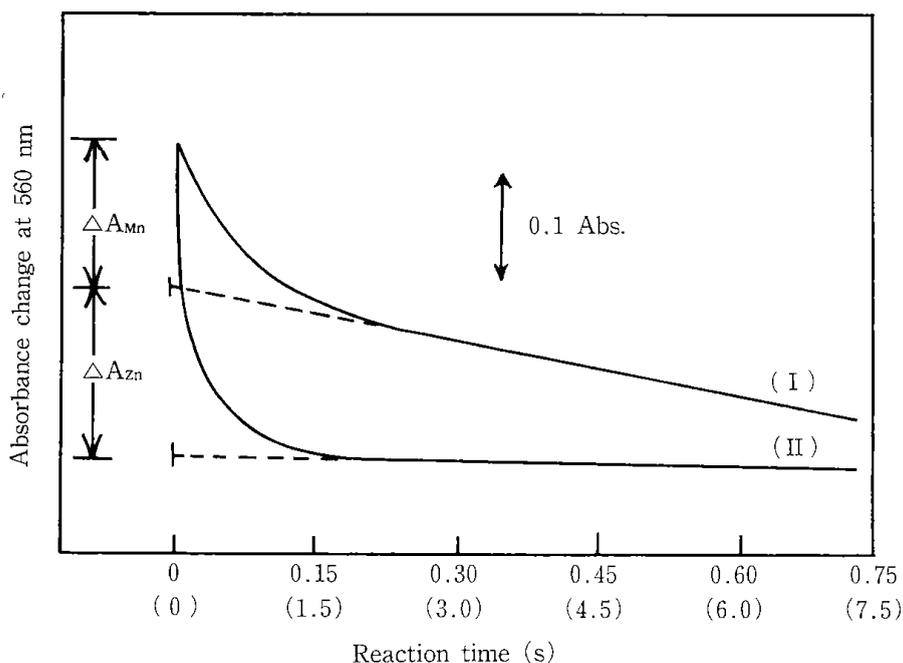


Fig. 3 Typical reaction curves for simultaneous determination of manganese and zinc

Mn(II), Zn(II); $1.5 \times 10^{-6} \text{M}$, PAPS; $6.0 \times 10^{-6} \text{M}$
 EGTA; $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$, pH; 10.28, 25°C
 Time scale; (I); 0~0.75s, (II); 0~7.5s

Table 3 Simultaneous determination of manganese and zinc in their mixtures (Five determinations)

Taken ($\mu\text{g}/50\text{ml}$)		Found ($\mu\text{g}/50\text{ml}$)		C. V. (%)	
Mn(II)	Zn(II)	Mn(II)	Zn(II)	Mn(II)	Zn(II)
0.08	0.10	0.08	0.10	2.9	1.5
0.14	0.16	0.14	0.17	1.6	1.7
0.41	9.81	0.41	9.84	2.5	1.5
4.12	4.90	4.15	4.90	1.2	1.4
8.24	0.49	8.28	0.49	1.1	1.4

$$(A_0 - A_t) = \epsilon_{\text{Mn}l} [\text{Mn-PAPS}]_0 (1 - \exp(-k_{\text{obsd}}^{\text{Mn}}t)) + \epsilon_{\text{Zn}l} [\text{Zn-PAPS}]_0 (1 - \exp(-k_{\text{obsd}}^{\text{Zn}}t)) \dots\dots\dots (3)$$

where A_0 and A_t represent absorbances at reaction time zero and t , respectively, ϵ_{Mn} and ϵ_{Zn} are the molar absorptivities of Mn - PAPS and Zn - PAPS chelates and l is the length of light path of the reaction vessel. When $k_{\text{obsd}}^{\text{Mn}} \gg k_{\text{obsd}}^{\text{Zn}}$, one can use the linear extrapolation method. Namely, for the period of time in which $\exp(-k_{\text{obsd}}^{\text{Mn}}t) \approx 0$ and $\exp(-k_{\text{obsd}}^{\text{Zn}}t) \approx 1 - k_{\text{obsd}}^{\text{Zn}}t$, and $l = 1 \text{cm}$, Eq.3 can be simplified as Eq. 4.

$$(A_0 - A_t) = \epsilon_{\text{Mn}} [\text{Mn - PAPS}]_0 + \epsilon_{\text{Zn}} [\text{Zn - PAPS}]_0 k_{\text{obsd}}^{\text{Zn}} t \dots\dots\dots (4)$$

Therefore, one can obtain the initial concentration of Mn-PAPS, $[\text{Mn-PAPS}]_0$, by extrapolating the linear plot of the absorbance change against the reaction time, t , to $t=0$ as illustrated in Fig. 3. Similarly, total initial concentration of manganese and zinc, $[\text{Mn-PAPS}]_0 + [\text{Zn-PAPS}]_0$, can be determined by graphical linear extrapolation as shown in Fig. 3.

The results of simultaneous determination of manganese and zinc at various ratios are summarized in Table 3.

Effect of Diverse Ions. As is predicted from the rate constants listed in Table 2, cadmium, copper, mercury and lead interfere the determination of both manganese and zinc since the rate of the ligand substitution reactions of these metal chelates are comparable or relatively large compared to those for manganese and zinc chelates. It was found that DTCS is an effective masking agent for these metal ions as suggested previously^{7,10} Up to 112 μg of cadmium, 6.4 μg of copper, 200 μg of mercury and 112 μg of lead were masked by adding 3 ml of 0.5 M DTCS solution. Although copper is completely masked by DTCS, owing to the absorption of the copper-DTCS complex at 560 nm can not be negligible, the allowance of coexisting amount of copper is smaller than those of other metal ions.

Whereas iron, nickel and cobalt give no effect since the reaction rates for these metal chelates are slow enough to determine manganese and zinc as seen in Table 2. Actually, iron, nickel and cobalt up to 56 μg , 59 μg and 59 μg , respectively, did not interfere the determination of manganese and zinc.

Most of anions such as chloride, bromide, iodide, nitrate, perchlorate, carbonate, sulfate, acetate, and so on up to 10^{-2} M gave no effect on the determination of manganese and zinc at the concentration range of 3.0×10^{-7} M \sim 3.0×10^{-6} M, simultaneously.

Improvement of the Sensitivities by Signal Accumulation. When the concentrations of manganese and zinc to be determined are less than 10^{-7} M, i. e., 0.725 μg and 0.325 μg per 50 ml of manganese and zinc, respectively, the decrease of the absorbance by the ligand substitution reactions is very small and hence one should follow the absorbance change at the range of 0.02 or 0.01 absorbance unit per full scale. In such a case, the signal to noise ratio (S/N) of the reaction trace is too poor to obtain the accurate absorbance change from a signal reaction trace as shown in Fig. 4(I). However, one can obtain a fine signal trace by accumulating the reaction signal traces for 10 or more times as illustrated in Fig. 4 (II) and (III). By this way, one can measure the absorbance change down to 0.0002 absorbance unit. Therefore, the detection limits of manganese and zinc with the present method are both 10^{-9} M, i. e., 0.00275 μg and 0.00325 μg per 50 ml of manganese and zinc, respectively.

Simultaneous Determination of Manganese and Zinc in a Snow Sample. The differential kinetic method proposed in this study was applied to the determination of manganese and zinc in a freshly precipitated snow sample. The sample was thawed in a polyethylene bottle at room temperature. Then it was filtered through a 0.45 μm membrane filter. Sixty-five g of the liquified sample were analyzed without spikes and with the addition of 0.33 μg of manganese and 0.39 μg of zinc as spikes. The average of five determinations and the coefficient of variations are shown in Table 4. The results indicate that manganese and zinc concentrations even at the ppb levels can be determined satisfactory without a prior concentration. The sensitivities and especially the accuracy were improved compared to the previous report⁶.

Table 4 Determination of manganese and zine in a snow sample (Five determinations)

Sample taken (g)		Spike added (μg)	Found (μg)	Found in snow (ppb ; $\mu\text{g}/\text{kg}$)	C.V. (%)
65	Mn(II)	0	0.22	3.35	3.5
	Zn(II)	0	0.51	7.92	2.4
65	Mn(II)	0.33	0.58	3.38	1.5
	Zn(II)	0.39	0.91	8.00	0.8

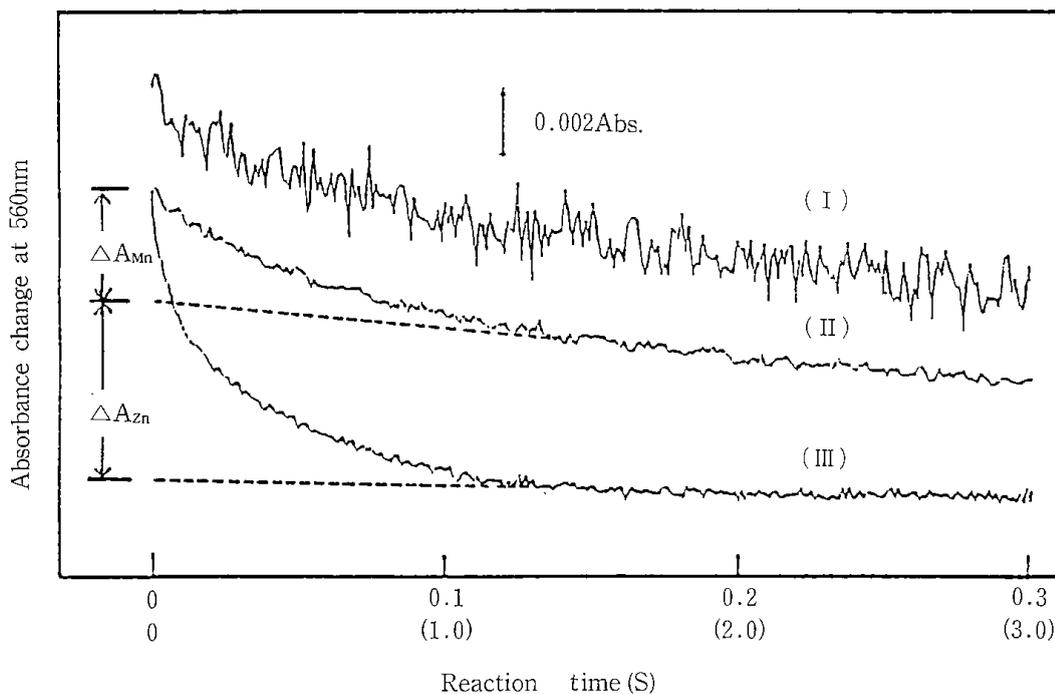


Fig. 4 Improvement of sensitivity by a signal accumulation
Mn(II), Zn(II); $3.8 \times 10^{-8}\text{M}$, PAPS ; $6.0 \times 10^{-6}\text{M}$
EGTA ; $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$, PH ; 10.07, 25.0°C
Curve(I) ; Original reaction trace (reaction time 0~0.3s)
Curve(II) ; Accumulated 10 times (reaction time 0~0.3s)
Curve(III) ; Accumulated 10 times (reaction time 0~3.0s)

REFERENCES

- 1) H. B. Mark, Jr. and C. A. Reznitz ; "Kinetics in Analytical Chemistry", Interscience, New York (1968)
- 2) D. Perez-Bendito ; Analyst (London), 109, 891 (1984)
- 3) S. Ito, K. Haraguchi, K. Nakagawa and K. Yamada ; Bunseki Kagaku, 26, 554 (1977)
- 4) K. Nakagawa, T. Ogata, K. Haraguchi and S. Ito ; ibid., 29, 319 (1980)
- 5) K. Nakagawa, T. Ogata, K. Haraguchi and S. Ito ; ibid., 30, 149 (1981)
- 6) K. Haraguchi, K. Nakagawa, T. Ogata and S. Ito ; ibid., 29, 809 (1980)
- 7) T. Makino, M. Saito, D. Horiguchi and K. Kina ; Clin. Chim. Acta, 120, 127 (1982)
- 8) D. Horiguchi, M. Saito, K. Noda and K. Kina ; Anal. Sci., 1, 461 (1985)
- 9) M. Tanaka, S. Funahashi and T. Nagamura ; 1977 Pittsburgh Conference on Anal. Chem. and Appl. Spectr., No. 63
- 10) Y. Sakai and K. Kurogi ; Bunseki Kagaku, 28, 429 (1979)

Fe(II)(edta)錯体と亜硫酸イオンの混合水溶液による 一酸化窒素の吸収

池田 光二, 井戸川 清, 福田 隆至

1. 緒 言

大気汚染防止の立場から化石燃料等の燃焼に伴って発生する窒素酸化物(NO_x)の除去法について多くの研究が行われてきた。その中でも錯塩吸収法は脱硝と同時に脱硫が可能であることから強い関心をもたれ、これに関して多くの研究がある^{1~10)}。

なかでも代表的なものはFe(II)(edta)錯体と亜硫酸塩混合水溶液からなる吸収剤である^{11~14)}。しかし、 NO_x の吸収によって生成する副生物の処理と利用方法の開発は実用上不可欠の課題であろう。この方面の研究として窒素と硫黄からなる化合物(N-S化合物)の生成挙動^{15~19)}や化学原料の中間化合物の製造を目的とした報告^{20,21)}がある。

鉄の酸化の挙動は、一酸化窒素(NO)の吸収能力ならびに反応生成物の挙動にも関係すると考えられるが、N-S化合物が介在する複雑な反応である。反応系の濃度条件によって異なった生成物が得られる可能性もあり、副生物の利用をはかる上でこれらの挙動を明らかにする必要がある。

本報告は、 NO と亜硫酸イオン(HSO_3^- 及び SO_3^{2-})の濃度を变化させた場合のFe(II)の酸化挙動について検討し、その結果にもとづいて反応系の濃度条件を定め、生成物について検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

反応溶液の調製に使用した試薬として、亜硫酸マグネシウム($\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)は、それぞれ一級試薬の酢酸マグネシウムと亜硫酸ナトリウムから合成したもの(キシダ化学製)を使用した。その他の試薬は市販特級品あるいは一級品をそのまま用いた。

NO はアルゴンで希釈して濃度1.9%に調製して用いた。なお、アルゴンおよび窒素は市販高純度ガスを用いた。

2.2 実験装置と方法

実験装置の概略図をFig. 1に示す。吸収反応器

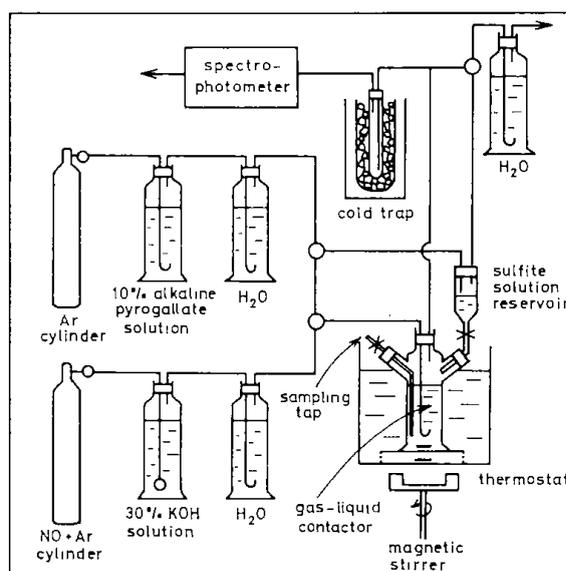


Fig. 1 Experimental Apparatus

には市販の250ml用ガス洗滌ビン(内径5.3cm, 高さ15cm)を使用した。吸収反応器には液サンプリング用と亜硫酸添加用の口を設けた。亜硫酸イオン添加用の口には亜硫酸塩を入れる補助容器(内径3.8cm, 高さ10cm)を接続した。

吸収液の温度を一定に保つため吸収反応器を恒温水槽中に入れ、マグネチックスターラーで恒温水槽内と吸収反応器内をそれぞれ、攪拌した。

NO 希釈ガス中に含まれる微量の NO_2 は30wt%のKOH水溶液で洗滌し、除去した。パージ用のアルゴン及び窒素はピロガロールアルカリ水溶液で洗滌しガス中に含まれる微量の酸素を除去した。反応器出口ガスは氷冷トラップにて除湿した後、ガス中の成分濃度とガス流量を測定した。

反応は2つの方法で行った。以下にその操作法を示す。

1) Fe(II)(edta)錯体と亜硫酸塩系混合水溶液

による NO ガスの吸収

吸収反応器内を窒素でパージしながら、イオン交換水200mlを入れ、これにEDTA・2NaとFeSO₄を等モル加えて混合調製したのち、亜硫酸塩を所定量添加し、マグネチックスターラーで十分に攪拌した。イオン交換水は予め煮沸・冷却して脱気したものを使用した。次に希釈 NO ガスを吸収反応器に導入し、一定時間の経過毎に吸収液 5 ml サンプリングして、液中の Fe(II) 濃度を測定した。

2) Fe(II)(edta)(NO)²⁻錯体と亜硫酸イオンとの反応

Fe(II)(edta)(NO)²⁻錯体は以下のように調製した。吸収反応器内を窒素またはアルゴンでパージしながら、イオン交換水150mlを入れ、所定量のEDTA、FeSO₄を加え十分に攪拌した。次に希釈 NO ガスを吸収反応器に導入し NO を吸収させた。同時に反応器出口のガス中の NO 濃度を連続的に測定し反応器入口ガス中の NO 濃度とほぼ等しくなった時点で NO の導入を停止した。ここで吸収液をサンプリングし、Fe(II)濃度を測定し、これを Fe(II)の初期濃度とした。Fe(II)(edta)(NO)²⁻の濃度は吸収反応器出口のガス中の NO 濃度を記録紙に描かせ、その記録紙の図積分より求めた NO 濃度と等しいとした。

次に亜硫酸塩添加用の補助容器にイオン交換水50mlを入れ、所定量の亜硫酸塩を加えて十分に窒素あるいはアルゴンでパージする。この溶液を先に調整した Fe(II)(edta)(NO)²⁻溶液に添加し所定温度に保持した。この反応液を一定時間ごとにサンプリングし、Fe(II)あるいは Fe(II)と N-S 化合物を定量した。

実験条件は1), 2)ともに NO 濃度が約1.9%, Fe(II)(edta)²⁻の初濃度は0.04mol/l 又は0.1mol/l, 亜硫酸塩濃度は0.02~0.235mol/l, 実験温度は30°Cである。

$$\left[\eta = \frac{[\text{反応器入口ガス中の NO 濃度}] - [\text{反応器出口ガス中の NO 濃度}]}{[\text{反応器入口ガス中の NO 濃度}]} \times 100(\%) \right]$$

図から、時間の経過と共に η は徐々に減少し、その後回復が見られるものの初期の高い除去率までは回復しない η の極少値は NO 濃度と Na₂SO₃の濃度が高いほど小さくなる傾向がある⁷⁾。同

2.3 分析方法

NO ガスの分析には島津製 UV210A 型分光光度計を用いた。N₂O の分析には柳本製 G180型ガスクロマトグラフを使用した。比色分析には日立堀場製101型分光光度計を用いた。

吸収反応液中の亜硫酸イオン (HSO₃⁻), 硫酸イオン (SO₄²⁻), N-S 化合物のヒドロキシルアミド (硫酸)イオン (HONHSO₃⁻), ヒドロキシルアミドビス (硫酸)イオン (HON(SO₃)₂⁻), イミドビス (硫酸)イオン (HN(SO₃)₂⁻), ジチオン酸イオン (S₂O₃²⁻), および Fe(II)については、佐藤ら²²⁾の方法によって行った。

3. 結果と考察

3.1 NO 吸収に伴う Fe(II)(edta)(NO)(SO₃²⁻)水溶液中の Fe(II)の濃度変化

Fe(II)(edta)²⁻錯体は NO と量論的に反応してニトロシル錯体 Fe(II)(edta)(NO)²⁻を生成することが知られている^{9,14)}。

Fe(II)(edta)²⁻-NaSO₃混合溶液に NO ガスを導入すると NO は長時間にわたって吸収される。この時溶液は反応の初期で暗緑色を呈するが次第に赤褐色に変化する。

Fig. 2 に、上記混合溶液に比較的濃度の高い NO ガスを通した半回分式実験の NO 吸収除去率 η と通気時間との関係を示した。

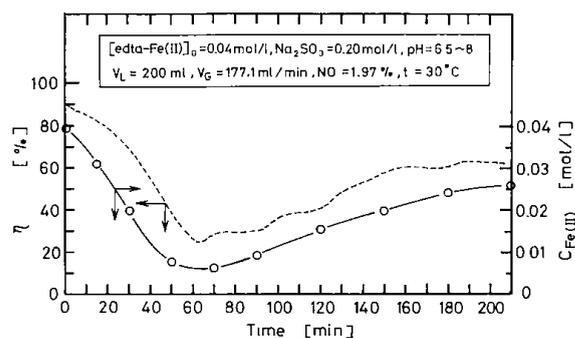


Fig. 2 Time-course of NO removed

図中には、吸収液中の Fe(II)濃度も示した。図から明らかなように、 η の変化は Fe(II)の濃度変化に対応して変化し、Fe(II)濃度が低下すると η も低下している。なお、Na₂SO₃を加えない系におい

ては NO 吸収に伴う Fe(II) の濃度低下は認められなかった。

ところで Fe(II) (edta) (NO)²⁻ 生成の平衡定数が大きいので^{9,14)}、この配位 NO 濃度は NO の水への溶解度²³⁾ に比べて 3 桁ほど高い。したがって上記の Fe(II) の酸化は、後述するように配位 NO と亜硫酸イオンとの反応過程において生じたものと考えられる。吸収液中に蓄積された Fe(III) (edta)⁻ はその後亜硫酸塩によって還元され^{14,15)}、Fe(II) (edta)²⁻ となりそれに伴って NO 除去率 η も増加している。しかしその還元速度が遅いため NO の初期除去率まで回復しなかったと考えられる。

3.2 Fe(II) の酸化に及ぼす諸因子の影響

Fe(II) と (edta)²⁻ とが等モルの水溶液に NO を吸収させ、Fe(II) (edta) (NO)²⁻ を調整し、この溶液に亜硫酸塩を添加する回分実験において初期に急激な Fe(II) の酸化が生じた。その様子を Fig. 3 に示す。亜硫酸ナトリウムの混合によって

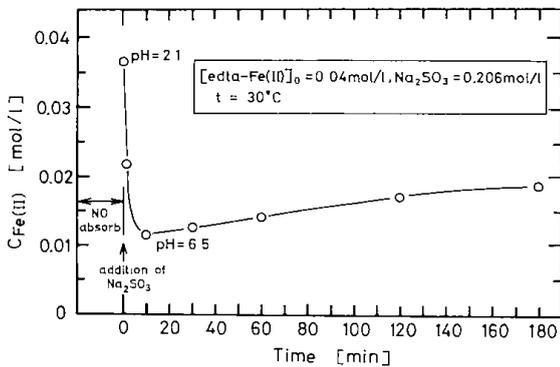


Fig. 3 Time-course of Fe(II) concentration.

pH は約 2 からおよそ 6.5 まで大きく変化した。そこで、NaOH 水溶液を用いて同様の方法によって pH を変化させてみたが Fe(II) の酸化は生じなかった。同図の結果はスターラーで攪拌しながら一定温度に保持したとき、Fe(II) 濃度が徐々に増加する様子も示している。そこで以下の実験ではこの濃度変化に着目し、Fe(II) の最大酸化率 f とこれに及ぼす各因子の影響を検討した。

$$f \left(\equiv \frac{[\text{Fe(II) (edta)}^{2-}]_0 - [\text{Fe(II) (edta)}^{2-}]}{[\text{Fe(II) (edta)}^{2-}]_0} \right)$$

ここで $[\text{Fe(II) (edta)}^{2-}]_0$ と $[\text{Fe(II) (edta)}^{2-}]$ はそれぞれ、亜硫酸塩添加直前の濃度と亜硫酸塩添加後の反応によって低下した極小値の濃度である。

次に亜硫酸塩の種類を亜硫酸ナトリウム、亜硫酸マグネシウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、と変えた場合の f との関係性を調べた。亜硫酸カルシウムを用いた場合のみ f が小さかった。これは亜硫酸カルシウムの溶解度が他の亜硫酸塩と比べてかなり小さいためと考えられる。

Fig. 4 に f と SO_3^{2-} 濃度との関係性を示した。同図

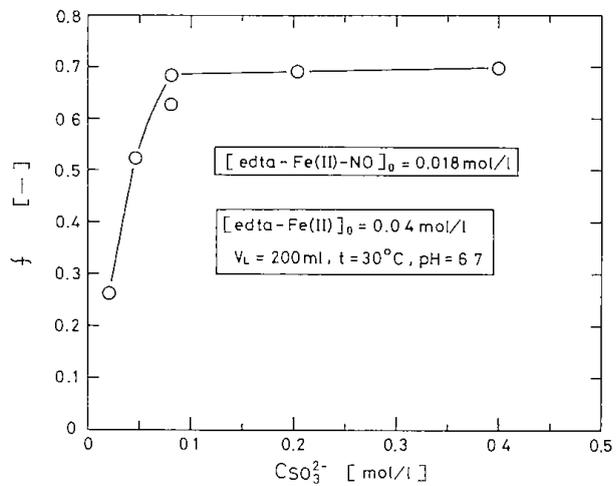


Fig. 4 Relation between f and Cso_3^{2-} .

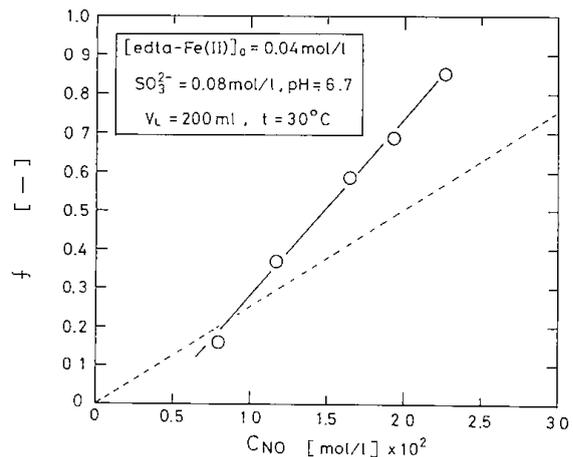


Fig. 5 Relation between f and NO concentration.

の結果から亜硫酸塩濃度が約 0.04 mol/l までは f は直線的に増加するが、約 0.08 mol/l になると f はほぼ一定の値を示しており、それ以上では亜硫

酸塩濃度に依存しないことがわかった。なお、本実験では pH が一定になるように、添加する亜硫酸塩溶液とともに所定量の 6 N-HClO₄又は 2 N-NaOH を加えた。

そこで Fig. 4 の結果から亜硫酸塩濃度を 0.08 mol/l に固定して配位 NO 濃度を変え、f との関係調べて Fig. 5 に示した。同図から f は配位 NO 濃度が大きいと増加し、配位 NO の初期濃度のほぼ一次に比例しているが配位濃度が低いと f も若干低くなっている。宮寺ら¹³⁾は配位 NO の消失に伴いほぼ等モルの Fe(II) が酸化されたとしている。したがって本結果は既往の結果と矛盾しない。

Fig. 6 に f と pH との関係を示した。Fe(II) の

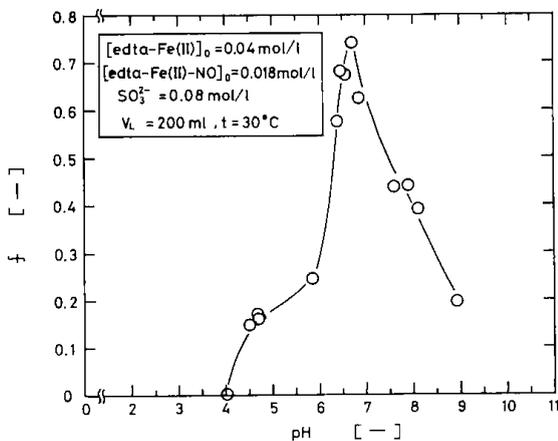
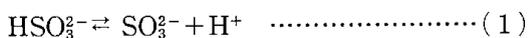


Fig. 6 Relation between f and pH.

酸化は PH ≈ 4 以上で生じ始め、pH の増加とともに f が増加し、pH=6.4~6.8 付近で極大値を示し、pH > 7 では減少し始めた。また、さらに pH が増加すると、f は急激に低下した。亜硫酸イオンについては次式のように解離平衡



が成立し、その存在形態は pH によって変化する²⁴⁾。

$$\log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = \text{pH} - 7.34 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式(2)より f_{max} となる溶液中の亜硫酸イオン種は HSO₃⁻ が支配的であると考えられる。

以上の結果から Fe(II) の酸化挙動に及ぼす諸因子の影響が明らかになったので、この実験条件をふまえて以下に生成物の挙動を検討した。

3.3 配位 NO と亜硫酸イオンとの反応生成物

3.3.1 液相生成物

NO を吸収して飽和した Fe(II) (edta) (NO)²⁻ 水溶液を調整し、これに所定量の亜硫酸ナトリウム水溶液を加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら溶液中の各種イオンの経時変化を調べた。Fig. 7 に Fe(II)、HSO₃⁻ 及び SO₃²⁻ の各濃度の

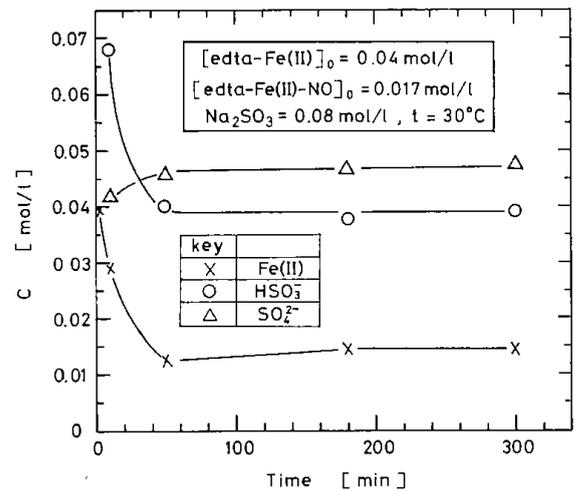


Fig. 7 Oxidation of sodium sulfite with nitrogen monoxide.

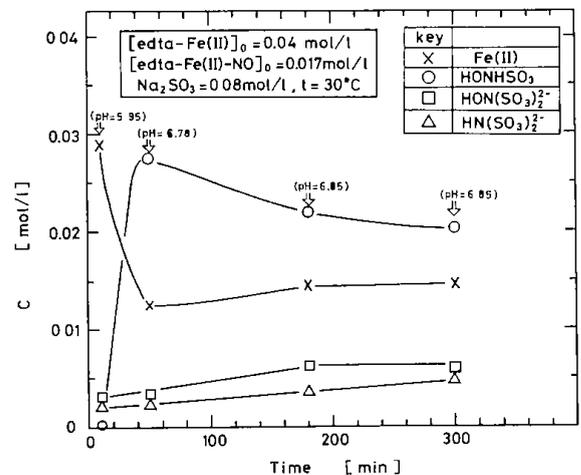


Fig. 8 Oxidation of sodium sulfite with nitrogen monoxide.

時間的変化を、Fig. 8 には同様に N-S 化合物の濃度変化をそれぞれ示した。なお、本分析法では亜硫酸イオンを全て HSO₃⁻ として定量している。Fig. 7 から、Na₂SO₃ を加えた直後から Fe(II) と HSO₃⁻ の濃度が急速に低下している。また、反応開始後、50分程度では SO₃²⁻ が増加するが、それ以降

ではあまり変化が見られない。Fig. 8に図示の結果から HSO_3^- と Fe(II) の急激な低下に伴ない、ヒドロキシルアミド(硫酸)イオン HONHSO_3^- が急速に生成することがわかる。また、N-S化合物として少量のヒドロキシルアミドビス(硫酸)イオン $\text{HON}(\text{SO}_3)_2^-$ 、イミドビス(硫酸)イオン $\text{HN}(\text{SO}_3)_2^-$ が生成する。50分以上時間が経過すると HONHSO_3^- は時間の経過とともに低下して、約300分後にほぼ一定となる。

同様の系における佐藤ら¹⁷⁾、佐田ら¹⁹⁾の研究では、主なN-S化合物として $\text{HON}(\text{SO}_3)_2^-$ が生成すると報告している。また、Seelら²⁵⁾は HONHSO_3^- — HSO_3^- 系、及び $\text{HON}(\text{SO}_3)_2^-$ 系の反応生成物とその反応速度を検討し、前者の系の主生成物は $\text{HN}(\text{SO}_3)_2^-$ で他に H_2NSO_3^- が、また後者の系では $\text{N}(\text{SO}_3)_3^{2-}$ が主生成物で他に少量の $\text{HN}(\text{SO}_3)_2^-$ が生成するとしている。さらに、各系の生成物の比率は温度ならびに $[\text{HSO}_3^-]/[\text{SO}_3^{2-}]$ の濃度比に依存せず(温度: $50\sim 70^\circ\text{C}$, pH: $6.7\sim 7.18$)、前者の系の反応速度式として式(3)を与えた。

$$\log k = 15.08 - 5240/T \dots\dots\dots (3)$$

ここに k : [$l/\text{mol}\cdot\text{min}$], T : [K] である。本実験における50~300分の時間内の $\text{HN}(\text{SO}_3)_2^-$ 生成濃度を式(3)によって推算すると、実測値の約2倍となるが、オーダとしては合致する。

Fig. 8において Fe(II) 濃度は時間の経過につれてわずかに増加する傾向にある。化学分析による硫黄の収支からN-S化合物の生成割合を示すと Fig. 9 のようになる。硫黄原子の収支は $\pm 4\%$

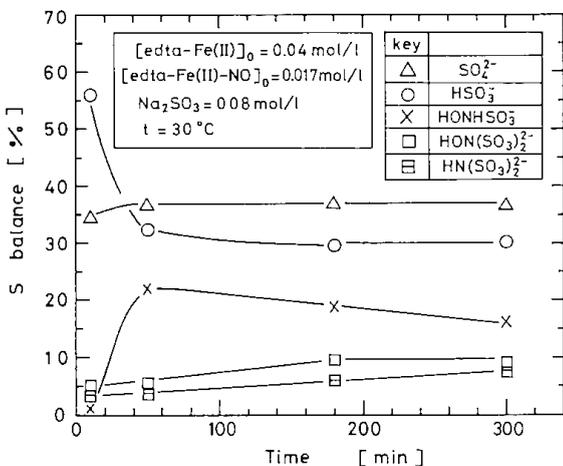


Fig. 9 Material balance of sulfur component

以内で一致した。

3.3.2 pH の影響

本実験において、 $\text{Fe(II)}(\text{edta})(\text{NO})^{2-}$ 飽和溶液調製時の pH は約2.1であり、これに Na_2SO_3 溶液を加えて攪拌すると pH は急速に増加し、その後時間の経過とともにわずかに増加した。Fig. 8に測定時の pH を示した。

Fig. 10, 11に、配位 NO と亜硫酸イオンとの反応に及ぼす pH の影響を示した。溶液中における反応生成物の濃度変化は両図から pH が7近傍~9の間で大きくなっている。Fig. 10において、 Fe(II) 濃度は pH が高くなるにつれて大きくなっており、それに呼応して SO_4^{2-} 濃度も増加しているが亜硫酸濃度の変化は小さい。Fig. 11の結果は pH が9近傍およびそれ以上に増加すると HONHSO_3^- の濃度が著しく低下すること、ならび

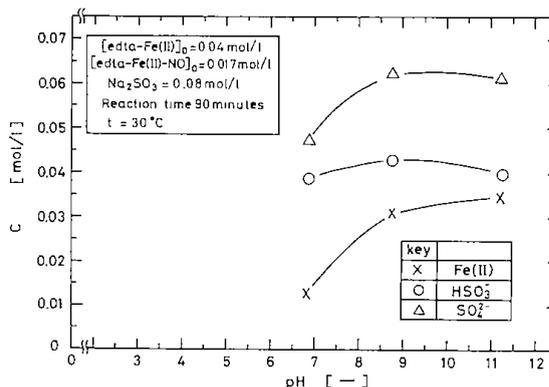


Fig. 10 Effect of pH on sodium sulfite oxidation with nitrogen monoxide.

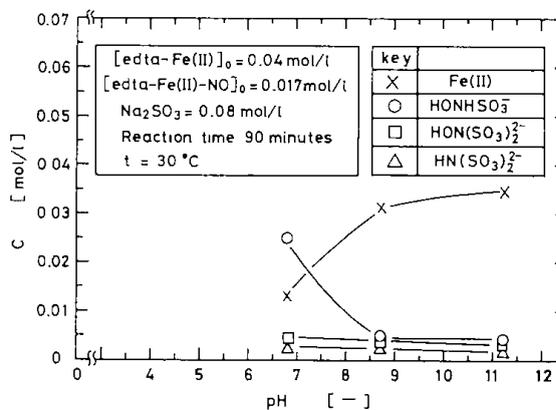
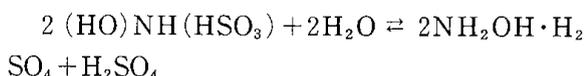


Fig. 11 Effect of pH on sodium sulfite oxidation with nitrogen monoxide.

に Fe(II) の濃度の減少が小さくなること、さらにその他の N-S 化合物は、ほぼ一定でありその濃度も小さく、pH 変化によるそれら化合物生成への影響は小さいことを示している。

なお、微酸性条件において最大の生成量となる HONHSO₃ の用途については、これを酸性で加水分解することによって次式のようにヒドロキシルアミンとなるので³¹⁾



ナイロン 6 合成原料の ε-カプロラクタムの原料ともなりうる。

3.3.3 気相生成物

NO の亜硫酸塩化合物による還元によって N₂O が生成することは知られており、本実験においてもガスクロマトグラフによってそれを確認した。なお、本実験条件では N₂ の生成は認められなかった。

N₂O の生成に及ぼす pH の影響を調べ、その結果を Fig. 12 に示した。N₂O の発生量が少量のため

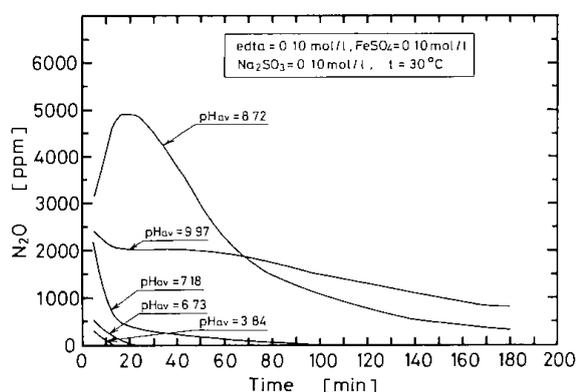


Fig. 12 Time-course of N₂O concentration.

め本実験では Fe(II) (edta), Na₂SO₃ の濃度をともに 0.1 mol/l とした。反応液中に一定流量 (200 ml/min) の Ar を通して生成した N₂O をガスクロマトグラフによって分析した。pH の調製には 6 N-HClO₄ 又は 10 N-NaOH 水溶液を用いた。同図の結果から pH が 3.84 の低いところでもわずかに N₂O の生成が認められる。そして pH が増加するにつれて N₂O の発生量も増加し、pH ≈ 9 近傍で極大を示すがそれ以上の pH では低下した。なお、比較的 pH の高いアルカリ性では N₂O の発

生持続時間が長くなる。

Fig. 10~12 に示したように pH = 7~9 近傍の範囲では SO₃²⁻ 濃度の増加が著しいこと、N₂O の発生濃度が大きいこと、Fe(II) (edta)²⁻ の濃度低下が小さくなることを総合して考察すると、SO₃²⁻ 濃度の増加は後述するように (SO₃) (NO)₂⁻ の分解によって生じる SO₃²⁻ が Fe(III) (edta)⁻ を還元することによって生じたと考えられる¹⁵⁾。佐藤ら¹⁸⁾ は Fe(III) (edta)⁻ の Na₂SO₃ による還元によってジチオン酸が生成することを報告しているが本実験条件ではその生成量は微量 (10⁻⁴ mol/l のオーダー) であった。

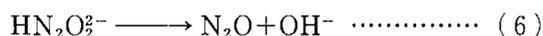
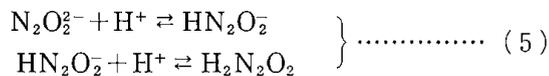
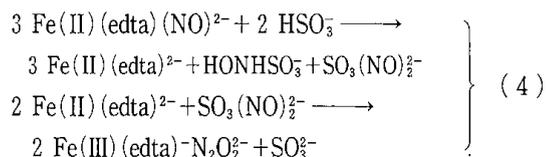
本反応系における N₂O の生成に関しては、SO₃ (NO)₂⁻ の分解^{26,28)}, HONHSO₃ の分解²⁷⁾, および H₂N₂O₂ の生成と分解^{19,29)} が考えられるが、前 2 者は本実験結果とあまり合致しない。これに対して H₂N₂O₂ を経由する反応は以下の特徴をもち、本実験事実を良く説明することができる。即ち、H₂N₂O₂ は pH = 8~10 で分解しやすく N₂O を発生すること、pH = 8.8~9 で分解速度が最大となること、また強酸性、強アルカリ性でそれぞれ H₂N₂O₂, N₂O₂²⁻ となり安定であることなどである。

3.4 反応機構

Fe(II) (edta)²⁻ - NO - SO₃²⁻ 系反応における従来の研究では主な N-S 化合物は HON (SO₃)₂⁻ であるとし、これに関する反応メカニズム^{17,19)} が提出されている。主生成物の生成に関して本結果と従来の結果との相異は実験方法と実験条件の差異によるものと考えられる。即ち、彼等の実験においてはいずれも NO ガスを連続的に反応液中に供給する半回分式によって生成物の挙動を検討しており液相反応物の濃度も大きい (成田ら²¹⁾ :

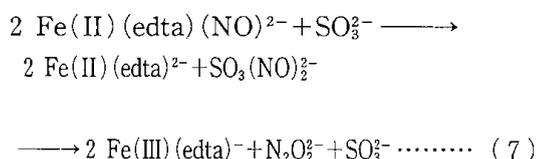
[Fe(II) (edta)²⁻] = 0.01~0.1 mol/l, [Na₂SO₃⁻] = 0.25~0.26 mol/l, [NO] = 880~5660 ppm; 佐田ら : [Fe(II) (edta)²⁻] = 0.01 mol/l, [Na₂SO₃] = 0.25 mol/l, [NO] = 990 ppm。これに対して本実験では高濃度の配位 NO を使用した回分式反応で、NO 濃度が非常に高く、これに対する Na₂SO₃ 濃度が低い条件となっている。なお、N-S 化合物の生成に及ぼす亜硫酸イオン濃度の影響が大きいといわれる³⁰⁾。

以上の結果から本実験における主要な反応を推定すると次のようになる。



となる。N—ニトロソヒドロキシルアミン—N—スルホネート $\text{SO}_3(\text{NO})_2^{2-}$ から次亜硝酸 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ が生成することにより Fe(II) の酸化されること¹⁹⁾、また、 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ の分解は HN_2O_2^- を通じて進行するので分解速度は式(5)の平衡関係に依存する。pH=8~10の間では HN_2O_2^- は式(5)のイオン種中の80%以上占め不安定であるが、低pH、高pHでは平衡関係に支配されて安定となる²⁹⁾。

pHが比較的高いアルカリ性領域では、佐田ら¹⁹⁾の提案した式(7)によって生成反応が進行すると考えられる。なお、この場合にも式(5)の関係が同様に成立する。



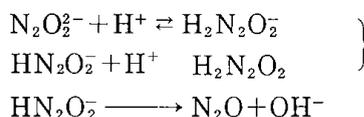
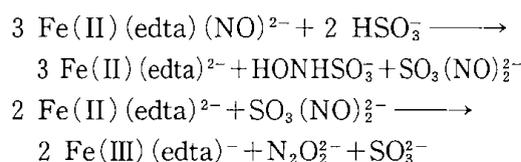
4. ま と め

Fe(II)(edta)²⁻—亜硫酸塩系吸収液によるNOの吸収除去において酸素の存在しない条件下で、NO吸収反応の初期に現われるFe(II)の酸化に着目し、Fe(II)の酸化と配位NO濃度、亜硫酸濃度、pHなどの各因子の影響および反応生成物を明らかにした。

Fe(II)の酸化は見かけ上Fe(II)(edta)(NO)²⁻と亜硫酸イオン濃度に依存した。またpHの影響が強く現われ、pH=6.4~6.8付近でFe(II)酸化の極大値を示し、亜硫酸の解離平衡からFe(II)の酸化に関係するイオン種は HSO_3^- と考えられる。Fe(II)の酸化に伴って吸収液中生成物(HONHSO_3 , $\text{HON}(\text{SO}_3)_2^-$, $\text{HN}(\text{SO}_3)_2^-$)が蓄積し、主生成物は HONHSO_3 であった。

Fe(II)の酸化の大きい酸性および微アルカリ

性域での主要な反応を次のように推定した。



参 考 文 献

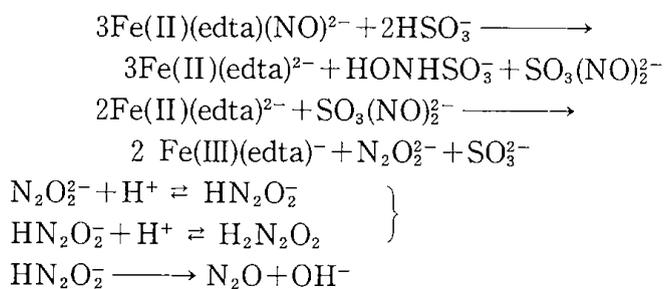
- 1) 小泉, 田中, 石原; 電力中央研究所技術第一研究所報告 74021 (昭和49年8月)
- 2) 田中, 小泉, 石原; 電力中央研究所技術第一研究所報告 74031 (昭和49年9月)
- 3) 田中, 小泉, 石原; 電力中央研究所報告 275017 (昭和50年4月)
- 4) 田中, 小泉, 横山, 石原; 電力中央研究所報告 276027 (昭和52年6月)
- 5) 田中, 小泉, 横山, 石原; 電力中央研究所報告 278019 (昭和53年12月)
- 6) S. Uhida, T. Kobayashi, and S. Kagayama; Ind. Eng. Chem. process Dev., 22, 323 (1983)
- 7) H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, and S. Hirano; J. of Chem. Eng. of Japan, 10, No. 2, 120 (1977)
- 8) M. Taramoto, S. Hiramane, Y. Shimada, Y. Sugimoto, and H. Teranishi; J. of Chem. Eng. of Japan, 11, No. 6, 450 (1978)
- 9) Y. Hishinuma, R. Kaji, H. Akimoto, F. Nakajima, T. Mori, T. Kamo, Y. Arikawa and S. Nozawa; Bulletin of the Chem. Soc. of Japan, 52, No. 10, 2863 (1979)
- 10) 井戸川, 池田, 福田; 燃協誌, 61, No. 658, 135 (1982)
- 11) 宮寺, 河合, 平沢, 宮島; 日本化学会誌, 1982, No. 11, 1818
- 12) 福田, 池田, 井戸川, 安藤; 燃協誌, 59, No. 637, 329 (1980)
- 13) 福田, 池田, 井戸川, 安藤; 燃協誌, 59, No. 641, 750 (1980)
- 14) 蓮井, 押尾, 大道, 福寿, 垂井; 日本化学会誌, 1978, No. 3, 447
- 15) 寺本, 三宅, 竹ノ下, 小島, 寺西; 化学工学論文集, 7, No. 4, 362 (1981)

- 16) 日野, 福田, 新田; 燃協誌, **59**, No. 638, 382 (1980)
- 17) 佐藤, 横島, 岡部; 日本化学会誌, **1980**, No. 2, 181
- 18) 佐藤, 清水, 岡部; 日本化学会誌, **1978**, No. 3, 361
- 19) E. Sada, H. Kumazawa and Y. Takada; *Ing. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 60 (1984)
- 20) 服部, 河合, 宮島, 坂野, 菅, 斎藤, 石川, 菅野; 公害, **13**, No. 1, 35 (1978)
- 21) E. Narita, T. Sato, T. Shioya, M. Ikari and T. Okabe; *Ing. Eng. Chem. prod. Res. Dev.* **23**, 262 (1984)
- 22) 佐藤, 真谷, 岡部; 日本化学会誌, **1979**, No. 7, 869
- 23) Kustin, K., Taub, I., Weinstock, E.; *Inorg. Chem.*, **5**, 1079 (1966)
- 24) *Stability Constants, Supplement No. 1*“(Special Publication No. 25)”, p133, The Chemical Society. London
- 25) F. Seel, E. Degnerand, H. Knorr; *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, **299**, 122 (1959)
- 26) T. L. Nemes and R. E. Powell; *Inorg. Chem.*, **9**, (No. 8), 1916 (1970)
- 27) M. N. Ackermann and R. E. Powell; *Inorg. Chem.*, **5**, (No. 8), 1333 (1966)
- 28) M. N. Ackermann and R. E. Powell; *Inorg. Chem.*, **6**, (No. 9), 1718 (1967)
- 29) M. N. Hughes and G. Stedma; *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1239
- 30) Y. Ito, E. Masuda, and Y. Yasumoto; *Ing. Eng. Chem. Procen. Des. Dev.* **23**, 382 (1984)
- 31) J. W. Mellor; “A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Ccemistry”

Absorption of Nitrogen Monoxide with Aqueous Mixture of Fe(II)(edta) chelate and Sulfite Ion

Koji IKEDA, Kiyoshi IDOGAWA and Takashi FUKUDA

The oxidation of Fe(II) during the absorption of nitrogen monoxide by the aqueous mixture of Fe(II)(edta) chelate and sulfite ion has been studied. The oxidation ratio of Fe(II) depended on the concentration of the chelate and sulfite ion and was largely affected by the pH of the solution. The maximum oxidation ratio was observed at pH between 6.4 and 6.8. Along with the oxidation of Fe(II), HONHSO_3^- , $\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ and $\text{HN}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ were formed. The main product among them was HONHSO_3^- . The presumable reaction scheme at the acid and weakly alkaline condition is as follows:



高感度酸素消費測定

——微生物呼吸特性への応用——

田中 重信, 横田 祐司, 熊谷 裕男, 中田 二男*

1. はじめに

比較的微量の酸素の消費量を測定することは、生物の呼吸（微生物、小動物、細胞組織）や化学反応（脱酸素剤、還元剤、金属の酸化）の特性を調べるうえで必要な技術である。

液相中の酸素濃度の挙動については、溶存酸素電極により電気信号化できるので監視あるいは記録が可能である。密閉系の液相中における酸素消費量は時間毎の溶存酸素濃度を測定することによって求めることができ（溶存酸素法）、溶存酸素濃度の測定には滴定法または電極法が使われている。しかし、通常の廃水試験法では、滴定法においては試水の全量を分析に供するため、また、電極法においては微量であるが電極自体が酸素を消費するために酸素消費の途中経過を連続的に求めることはできない。また、水中の飽和溶存酸素濃度は20°Cで8.84mg/lであり、このうち実際の測定に使うのは40~70%が望ましいとされているので測定可能な酸素消費量は限られる。

気相中の酸素消費量の測定には、変化量を反応容器内の圧力変化としてとらえるワールブルグ検圧計が広く用いられている（検圧法）。温度による気体の体積変化の影響を受けないようにサーモスタット内で測定するが、測定中の大気圧の変化にも影響されるので、ブランク値の測定が必要である。しかし、検圧法には読取りを人手に頼らなければならないこと、大気圧、液量、空間体積について補正計算が必要なことおよびマンメーター高さと閉鎖系内の存在酸素量によって酸素消費総量が限定されるという欠点がある。

気相中の酸素消費量を測定するには反応容器に酸素ガスだめを接続し、ガスだめの体積変化から変化量を求める定圧下の検容法もある。微量測定には、反応容器に接続した毛細管中への水の侵入量から酸素消費量を求めることもできる。この方法は、変化容積を直読できる利点があるが、測定

範囲がガスだめあるいは毛細管の容積の大きさで限定される。

上記の各方法の欠点を解決したものに自動記録式呼吸計¹⁾があり主として廃水のBOD (Biochemical Oxygen Demand) の測定や化学物質の生分解性試験に用いられてきている。これは、密閉反応容器内で酸素が消費されると圧力が減少するが、この圧力変化を検知し、もとの圧力に回復するように酸素を供給して、その供給量から酸素消費量を求める定圧定容法を原理的に採用している。溶存酸素法、検圧法及び検容法においては酸素消費に伴い液相中あるいは気相中の酸素分圧が低下していくのに対して、この方法では消費された量に応じて酸素が供給されるので酸素分圧は一定であり、また、このことは測定できる酸素量の範囲が反応容器内にはじめに存在する酸素量に限定されないことを意味し、前述の各方法にない利点となっている。

ここでは、この自動記録式呼吸計を高感度化し、さらに酸素消費量をデジタル処理するに至った経過を述べ、これらの結果得られた装置特性を報告する。また、この装置を用いて微生物の呼吸特性を測定した結果について報告する。

2. 高感度記録式酸素消費量測定装置

高感度記録式酸素消費量測定装置は前述の定圧定容法に基づいた間接クーロメトリー法²⁾を応用した自動記録式呼吸計¹⁾の検圧部分を高感度化し、測定値をデジタル処理できるようにしたものでその構成を Fig. 1 に示す。

2.1 酸素消費量測定の高感度化

自動記録式呼吸計の分解能は検圧部に使われているマンメーターの動作1回当りの電解酸素量でさまる。触針式マンメーターにおいて分解能を低下させる原因の一つは、液の表面張力によるヒス

* (株)セシル

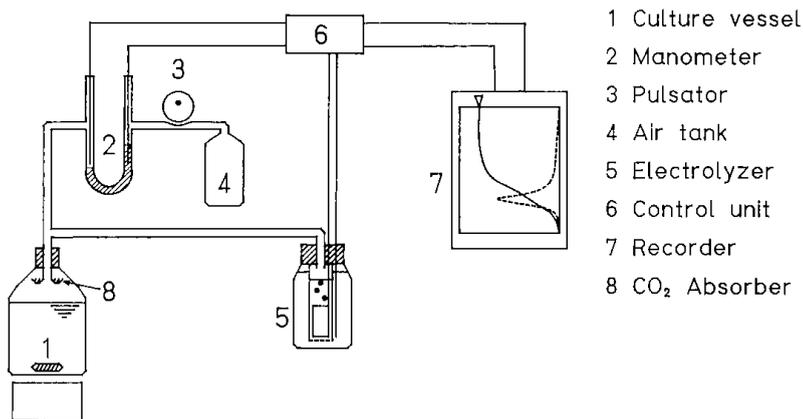


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus.

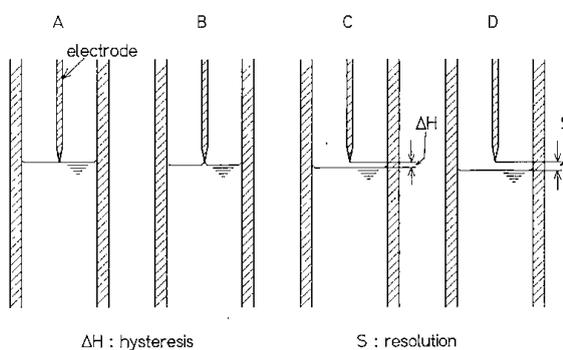


Fig. 2 Error caused by hysteresis of manometer.

テリシス現象である。Fig. 2はマンメーター触針のヒステリシス現象を示したもので、Aはマンメーターの液面が上昇して電極に接触した瞬間を、Bは電解酸素に押されて液面が電極から離れる直前をそしてCは直後を示し ΔH が分解能の限界である。従来の方法では、電解時間の積算にモーターを使い、ギヤで減速してポテンシオメーターを回し、回転角を電圧に変換していた。モーター速度を任意に変えられないため測定レンジの変更は電解電流の切替で行っていた。微量分析をするために電流を小さくすると酸素発生に遅れが生じ、電極が離れて電解が終わっても液面はさらに低下する。そして、Dの状態になり ΔH よりさらに大きいSが実際の分解能になる。

このヒステリシス現象の影響を除き、分解能を高める（高感度化する）ために、本装置ではマンメーターに接続するチューブにパルセーターをつけ、マンメーターの封液に脈動を与えている³⁾。このパルセーターの効果を Fig. 3によって説明す

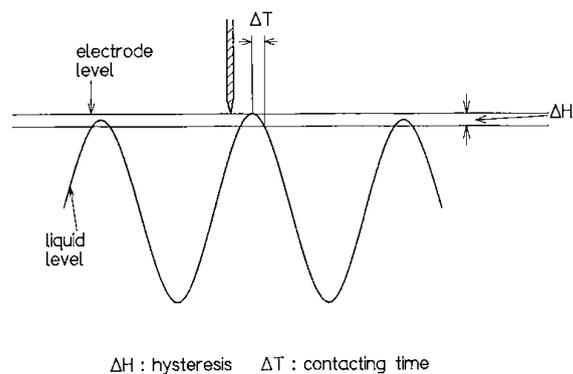


Fig. 3 Effect of pulsator.

る。脈動する液面は酸素消費に伴って上部（減圧側）にシフトして行き、分解能以上の酸素が消費されると脈動の頂点で電極に接触する。その直後に液面は下降するので、ヒステリシス幅 ΔH を越えると強制的に引離される。この間の接触時間 ΔT は脈動周期によってきまるが脈動を加えない場合に比べて短く設定できる。 ΔT の間における酸素発生量が分解能になるので、例えば Fig. 4に示すように、パルセーターを付加しない場合の分解能が 0.04mg O_2 であったものが、付加により 0.01mg O_2 に向上することになる。

2.2 酸素消費量値のデジタル化と微分値の算出

前述のように、酸素消費量は電気分解電気量の積分すなわち定電流電気分解の時間の積算値によって求められている。従来のモーターを使った積算法では、測定レンジの変更は電流値を変えることで行っており、測定途中におけるレンジ変更はできなかった。

本装置では、電流を固定 (335mA, 100mg O₂/h に相当) し、電解時間に比例したパルス数を積算することによって電解時間すなわち酸素発生量をデジタル化して記憶させる方法をとっている。したがってコンピューター処理が可能になり、内蔵されたマイクロコンピューターにより演算処理して、設定したレンジに合せた記録計用アナログ出力が得られる。本装置が持つ従来型にない最大の特徴は、コンピューター処理により微分値すなわち酸素消費速度が得られることである。実際の酸素消費反応は連続的な現象であるが、電解酸素の供給はマノメーターの接触に応じて断続的に行われる。したがって得られる酸素消費曲線は Fig.

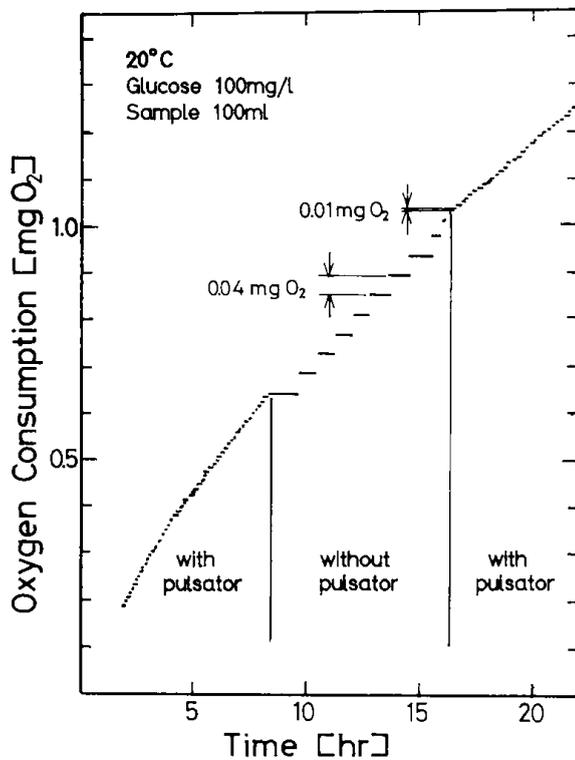


Fig. 4 Resolution of oxygen consumption with and without pulsator.

4に示したように階段状である。階段状のものを微分することはできないので、酸素供給量の移動平均値を計算し、これをもとに演算している。階段が粗いと長い時間の移動平均をとらねばならず、それだけ微分値には時間遅れが生ずることになり、また、急激な変化がある場合には平均化により実際より小さな値になる。

本装置では、前述のようにパルサーを採用

することにより分解能を高めているので、記録曲線の階段が細くなり、時間遅れが少なく、かつ急激な変化に対する減衰の少ない微分曲線が得られる。

この測定法は原理的に反応容器内の圧力変化を測定するものであり、大気圧変動の影響を受けないように比較対象となる標準圧力室を含め系は密閉されているが、温度変化に対しては極くわずかの変動でも大きな影響を受ける。したがって、分解能の高い結果を得るためには測定系を良好な恒温槽内に設置することが重要である。

3. 微生物呼吸特性の測定

ここでは、高感度記録式酸素消費量測定装置を呼吸計として使い、制限基質がある場合の微生物の呼吸特性を調べた。C/N比(重量比)すなわち培地中の炭素と窒素の比率を変えた場合の酸素消費の経過、酸素消費総量および菌体収率について得られた結果について報告する。

3.1 実験装置

使用した実験装置は Fig. 1 に示したものである。培養ビンは内容積が250mlで、マグネチックスターラーの攪拌により気液接触を保っている。ふたにはガス吸収剤入れがついておりソーダ石灰を入れて呼吸により発生する二酸化炭素を吸収している。

3.2 培養条件

用いた活性スラッジは、グルコースとペプトンを基質にして長時間馴養していたものをもとにグルコースを基質として培養し、対数増殖期の終了近くで5回以上植え継ぎしたものである。

培養液中のC/N比を設定するには、まず炭素源としてグルコースを用いて200mg/lとする。これは炭素にすると80mg/lとなる。これをもとに、設定するC/N比に応じて窒素源として硫酸を添加した。なお、JIS K102による栄養塩類を添加しているが、これに含まれる窒素分も考慮に入れている。

酸素消費総量は、酸素消費速度が低下して内生呼吸に移行するまでの値を使った。菌体収率は、実験終了後の培養液を0.45μmのメンブランフィルターでろ過し、乾燥重量を測定して求めた。

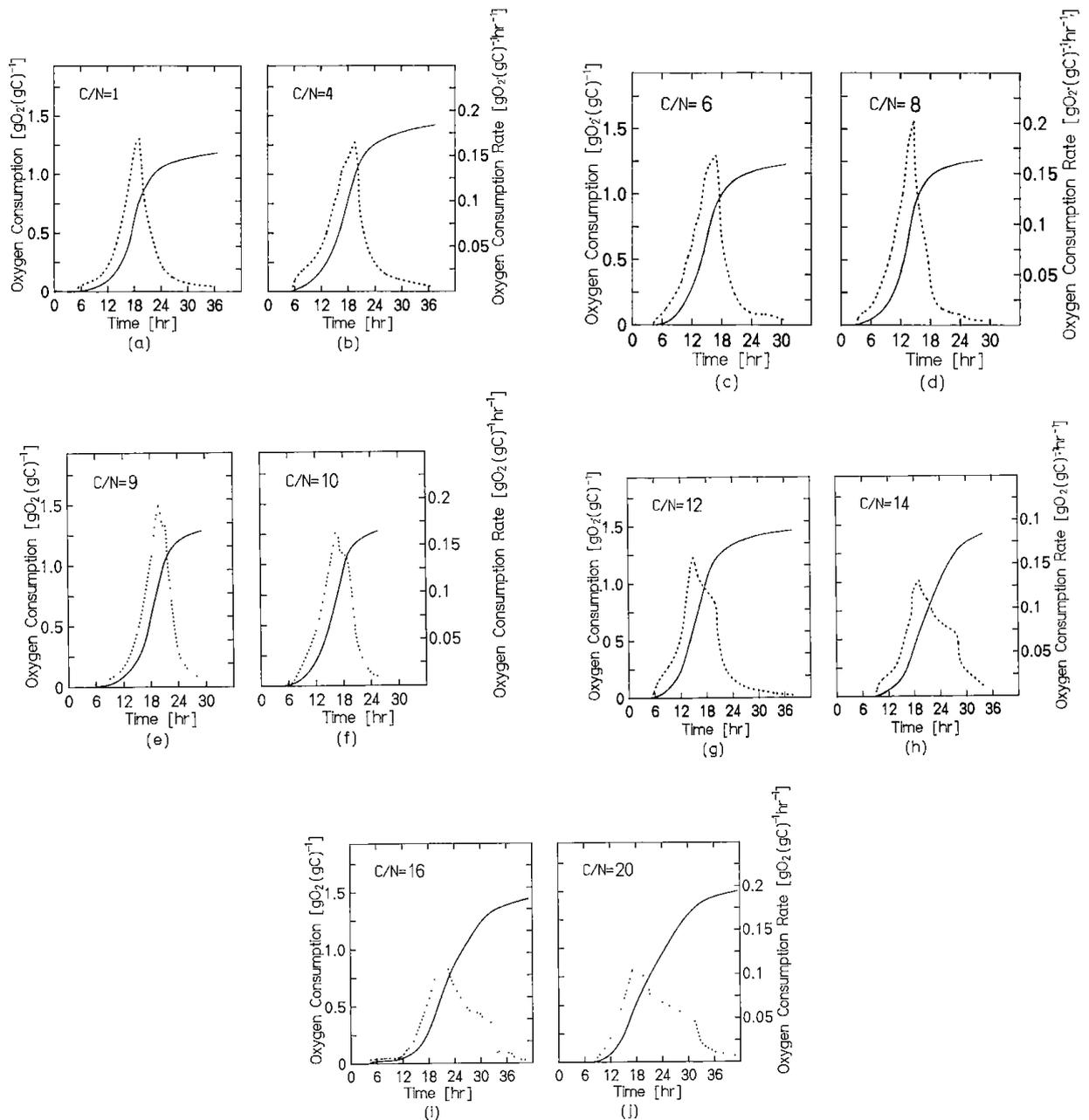


Fig. 5 Oxygen consumption (—) and oxygen consumption rate. (·····).

3・3 増殖特性の測定結果

Fig. 5に、C/N比を1から20まで変えて活性スラッジを増殖させた場合の酸素消費量と酸素消費速度の結果を示す。図中(a)~(d)はC/N比が1から8の場合である。はじめ対数増殖期があり、実線で示す酸素消費曲線に変曲点が現れて対数増殖期が終わる。これを点線で示した微分特性すなわち酸素消費速度で見ると変曲点の位置がはっきりする。変曲点を境に速度のパターンがほぼ左右対称になった形で増殖反応が進行する。(e)のC/N

比が9を越えたあたりから速度のピークの一部が変形してくる。(f)のC/N=10を経て(g)のC/N比が12の場合になるとピークの一部が欠けたような形となり、ピーク最大高さが減ると同時に横に伸びた形になる。(i)のC/N=20の場合では早い時期に対数増殖が終わり速度ピークの欠けた部分が長く続く。しかし、最後の部分では急激に低下し、この部分だけのパターンについて見ると(a)~(i)の場合と似た形になっている。これは、炭素源が消費し尽くされて内生呼吸に移る過程を示すものと

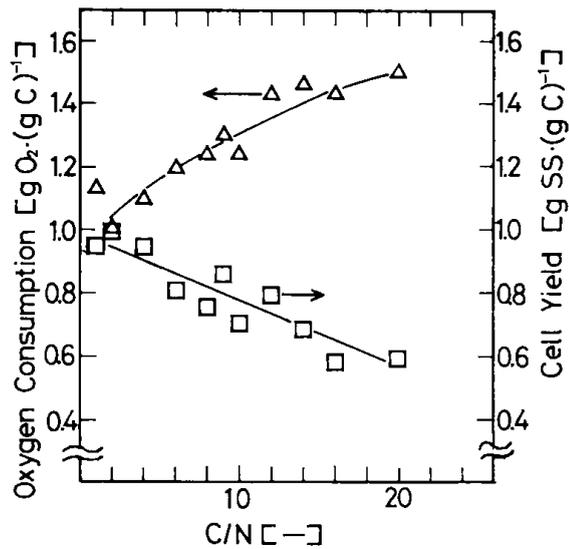


Fig. 6 Oxygen consumption per unit mass of carbon and cell yield.

思われる。

Fig. 6は、以上の各実験について、炭素消費量当りの酸素消費量と菌体収率を求めた結果である。なお、実験終了後の液のTOCの値が水道水のものほとんど同じだったので添加炭素量をもって消費炭素量とした。C/N比の増加とともに酸素消費総量は増加し、菌体収率は減少することがわかる。すなわち、生成菌体量は窒素量によって制限を受け、窒素がなくなった時点では菌体の増加は止まって残った炭素分を分解していくことになるため、菌体量が少ないことによって分解に時間がかかり、また、それだけ残された炭素分が多いために酸素消費総量が多くなるものと思われる。

4. 結 言

間接クーロメトリーによる酸素消費量測定の数値化は、高感度検圧計の採用と相まって各時点における消費速度の測定が可能になった。

この方法により微生物の呼吸特性のうち呼吸速度を測定した結果、炭素源としてグルコースを、また窒素源として主に硫酸を用いた場合基質中の炭素と窒素の比が8近辺を境に経時パターンに違いが現れた。

従来、生物処理法における適正な窒素量はBODと窒素の比が20以下であると言われてきたが、これをグルコース(約0.6g BOD/g, 0.4gC/g)の場合で炭素と窒素の比に換算すると約13になる。本

結果の増殖挙動の境界より大きめすなわち窒素の量では少なめであることがわかった。また、窒素が過剰の場合には酸素消費量が減少し菌体収率が増加することおよび、窒素不足の場合には、反応時間は長くなり、酸素消費量が増加し、かつ菌体収率が減少することがわかった。

呼吸速度パターンの持つ意味はここに挙げたこと以外にいろいろあると思われるが今後の研究が待たれるところである。

酸素消費測定に必要な分野としては生物系で微生物、細胞などの呼吸特性を求めたり、非生物系で脱酸素剤、還元剤、金属の酸化の特性を求めると多くあるが、本装置は反応容器の形状や雰囲気を使用目的によって変えられるのでその応用面はそれぞれの分野の専門家によって考えられていくことが必要であると思われる。

参 考 文 献

- 1) 熊谷, 中田: 下水道協会誌, 8, 88, 16 (1971)
- 2) Young, J.C. and Clark, J.W.: Sewage Works J., 112, 341 (1965)
- 3) 実願昭58-147349

High resolution measurement of oxygen consumption

—Application to respiration characteristic of microorganisms—

Shigenobu TANAKA, Yuji YOKOTA, Yasuo KUMAGAI and Tugio NAKATA*

Synopsis

By improving the sensitivity of manometer of automatic recording respirometer, resolution of oxygen consumption was raised from 0.04mg O₂ to 0.01mg O₂. The apparatus that makes it possible to obtain the differential characteristic of the oxygen consumption by digitizing the quantity of oxygen consumption was developed.

Oxygen consumption rate (respiration rate) of activated sludge under various carbon to nitrogen ratios (C/N ratio) was measured and the rate patterns for C/N ratios lower than 8 were different from those for C/N ratios higher than 8. In the case of excess nitrogen (low C/N ratio), quantity of oxygen consumption decreased and cell yield increased. On the contrary, in the case of deficient nitrogen (high C/N ratio), reaction time was prolonged, quantity of oxygen consumption increased and cell yield decreased.

The high sensitivity oxygen consumption measurement apparatus is expected to be applied in various fields.

* SESIL, Ltd.

高圧懸濁気泡塔の気泡特性に及ぼす圧力の影響

井戸川 清・池田 光二・福田 隆至

緒 言

懸濁気泡塔は気液固系反応装置として工業的に有用であり²⁰⁾、石炭直接液化^{16,22)}や Fischer-Tropsch 合成¹⁴⁾などの反応器として用いられている。装置設計上必要とされる粒子浮遊限界ガス流速^{9,17,18)}、懸濁粒子濃度分布^{1,8,11,13,20,21)}、ガスホールドアップ^{9,10,11,13)}、気泡径^{11~13)}などの常圧下の流動特性については従来多くの研究がなされている。しかし、実用上必要となる高圧下の懸濁気泡塔の流動特性に関する研究は極めて少ない^{2,22)}。

本研究では、ガス分散器にコーン型分散器または多孔板を用いた懸濁気泡塔の気泡径およびガスホールドアップを電気探針法で測定し、これらに

及ぼす懸濁粒子濃度、圧力、分散器形式の影響について検討した。

1. 実験装置および方法

実験装置は前報³⁾と同様である。気泡塔は内径 0.05m、高さ 0.83m のステンレス鋼製である。塔下部に取付けたガス分散器には多孔板 (孔径 1 mm, 孔数 19) あるいは Fig. 1 に示したようなコーン型分散器を用いた。実験は懸濁液を回分とし、ガス流通式で行った。なお、懸濁液の仕込み高さは層高 0.6m とした。

局所のガスホールドアップおよび気泡径の測定は電気探針法で行った。その測定法および計算法は前報³⁾と同様である。探針プローブは塔底から 0.163, 0.287, 0.412, 0.53m の各位置に設置した。

実験条件は塔内圧力 P_i が 0.1~10MPa、加圧下のガス空塔速度 u_g が $3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、温度は室温 (15~20°C) である。液および粒子の性状を Tables 1, 2 に示した。

2. 実験結果および考察

2.1 気泡径

ガス分散器に孔径 6 mm のコーン型分散器を用い、分散器上 0.412m における気泡径の半径方向分布を Fig. 2 に示す。この図においては、固体粒子に、粒子径 d_p が 144~177 μm の石炭粒子を用い、気泡径の半径方向分布に及ぼす懸濁粒子濃度と圧力の影響を示している。局所の平均気泡径 d_b の半径方向の分布状態は、常圧では塔中心部で大きく、塔壁近傍で小さい分布形となるが、圧力が 5 MPa になると平坦になった。気泡塔本体における気泡径またはガスホールドアップは、分散器直上の気体の分散状態に強く影響される^{4~7)}が、Fig. 2 の 5 MPa における結果は、分散器直上に形成されるジェット状の気柱が、分散器からある高さ以上になると分裂してほぼ均一な大きさの気泡を生成し⁷⁾、塔内に分散するためと思われる。ま

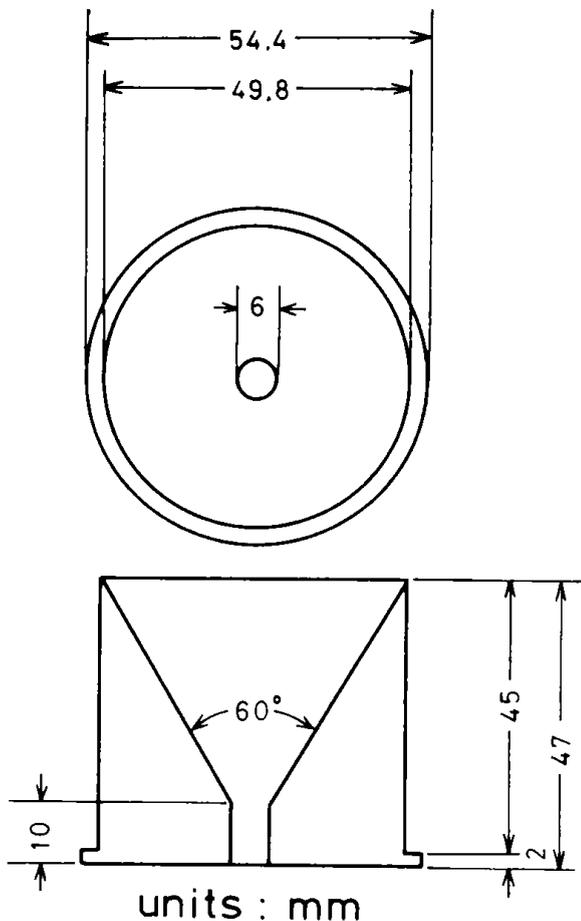


Fig. 1 Detail of cone type gas distributor.

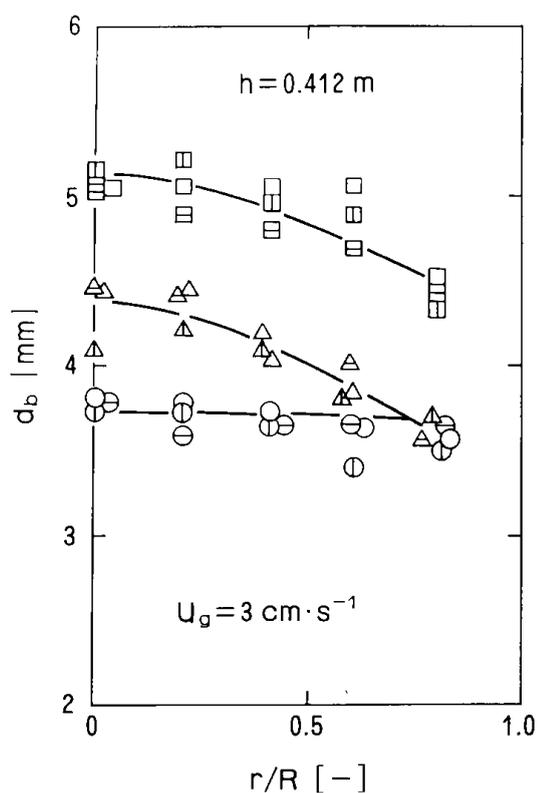
Table 1 Physical properties of liquid at $p_i = 0.1 \text{ MPa}$

Liquid	Temp. [K]	Surface tension [mN·m ⁻¹]	Liquid density [kg·m ⁻³]
Water	291	72.1	1000
Ethanol- Water (8%)	287	52.8	970
Methanol	293	22.6	791

た、各圧力下の d_b の半径方向分布は、懸濁粒子濃度を変化させた場合にもその濃度に依存せず同様な分布になっている。Fig. 3 に d_b の塔断面平均気泡径 \bar{d}_b と塔底からの高さ h との関係を示す。 \bar{d}_b は分散器近傍で大きく、 h が増加するとともに減少するが、 h が 0.412 m 以上になると、その変化割合は小さくなっている。なお、 $h = 0.412 \text{ m}$ の位置における気泡の形状は、球状気泡に近似でき³⁾、写

Table 2 Physical properties of solid particles

Material	d_p [μm]	ρ_p [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
Coal	144–177	1250
CaCO ₃	5	2720



Coal - 8 % EtOH aq.sol. - Air Cone type single nozzle, $d_o = 6 \text{ mm}$		
Key	C_{si} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	p_i [MPa]
□	0	0.1
◻	92.6	
◼	169	
△	0	1.0
◀	92.6	
▶	169	
○	0	5.0
⊖	92.6	
⊕	169	

Fig. 2 Radial distribution of bubble size.

真測定から得られた球相当直径は本法での測定値とほぼ一致することが確認されている³⁾。単孔ノズルを用いた場合、分散器近傍で形成される気泡は、常圧では生成気泡が先行気泡と合体するいわゆる Pairing¹⁵⁾ または Multiple bubbling¹⁵⁾ とな

る。他方、高圧になると、常圧と同一ガス流速でも前述のように分散器直上にジェットが形成され、これがある高さ以上になると分裂し、多数の単一気泡を生成する⁷⁾。また、電気探針法は単一気泡と連鎖状気泡との識別が困難であり、連鎖状気

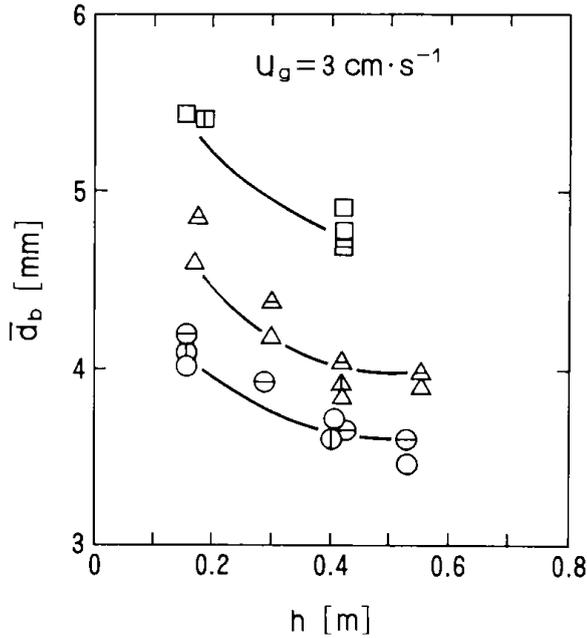


Fig. 3 Axial distribution of averaged bubble size. Keys are the same as those in Fig. 2.

泡では気泡径としては大きく見積られる。

コーン型ガス分散器は Fig. 1 に示したようにノズル出口上部は円錐に囲まれており、気泡および周辺の液の横方向の流動は抑制されるため、分散器直上における気体分散形態の影響がより現われ易くなる。そのため、Fig. 3 の $h \approx 0.16\text{m}$ 近傍の \bar{d}_b は大きく評価されたものと考えられる。しかし、前述したように、分散器から離れるにつれて単一ノズルの場合と同様、気泡径はある一定値に近づく。Figs. 2, 3 結果から懸濁粒子濃度が $169\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度までならば、気泡の大きさおよびその半径方向または軸方向の分布状態は、懸濁粒子濃度に無関係であることがわかった。一方、加藤ら¹⁰⁾も粒子径 $150\mu\text{m}$ 以下で懸濁粒子濃度が $150\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下の場合、平均気泡径は懸濁粒子濃度に影響されなかったと報告している。

コーン型分散器を用いた場合の分散器直上の気体の分散形態が単孔オリフィスのそれらと同様であるとすると、コーン型分散器を用いて得られた

Key	Distributor	Gas	Liquid	Particle	$C_{s1} [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$
○	S 6 *1	Air	8% EtOH aq.sol.		0
○				Coal	92.6
⊙				Coal	169
◇	PE *2		Water		0
◇			Water	CaCO ₃	105
◇			MeOH	CaCO ₃	105

*1 : Cone type single nozzle, $d_o = 6\text{mm}$

*2 : Perforated plate, $d_o = 1\text{mm}$, $N_o = 19$

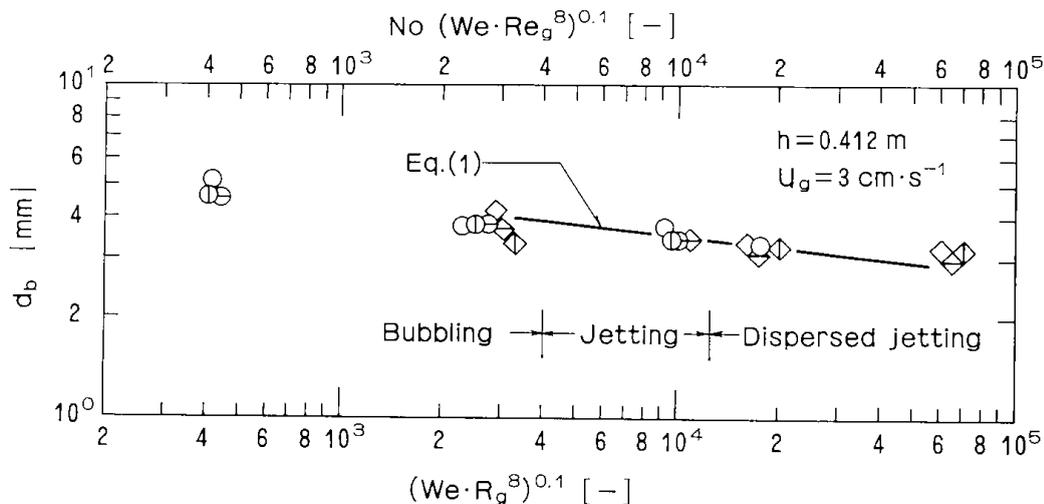


Fig. 4 Effect of dispersion pattern on cross-sectionally averaged bubble diameter at $h = 0.412\text{m}$.

\bar{d}_b はノズル直上の気体の分散状態を規定する無次元項 $(We \cdot Re_g^{0.1})^{0.1}$ との関係で表わされる。 \bar{d}_b と $(We \cdot Re_g^{0.1})^{0.1}$ との関係は Fig. 4 に示した。空気-8%エタノール水溶液-石炭粒子系の \bar{d}_b は懸濁粒子濃度が $169 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下ならば、空気-8%エタノール水溶液系のそれらとほぼ同じ値になり、 $(We \cdot Re_g^{0.1})^{0.1}$ が増加するにつれて減少し、同一線上にデータが分布している。したがって、ガス分散器にコーン型分散器を用いた場合にも、 \bar{d}_b は $(We \cdot Re_g^{0.1})^{0.1}$ によって相関されることがわかった。なお、懸濁液の表面張力と粘度は、適当な測定法が見当たらないことと粒子濃度が比較的低いことから気液系での値を代用した。以上の結果から、コーン型分散器を用いた高圧懸濁気泡塔の平均気泡径は次式で整理される。

$$\bar{d}_b = 10.0 (We \cdot Re_g^{0.1})^{-0.012} \dots\dots\dots(1)$$

Eq.(1)の適用範囲は Jetting または Dispersed jetting⁷⁾域で、その条件は $(We \cdot Re_g^{0.1})^{0.1} > 4,000$ である。

ただし、 $d_p = 144 \sim 177 \mu\text{m}$
 $Csl = 0 \sim 169 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

また、同図に、比較のため多孔板を用いた場合の

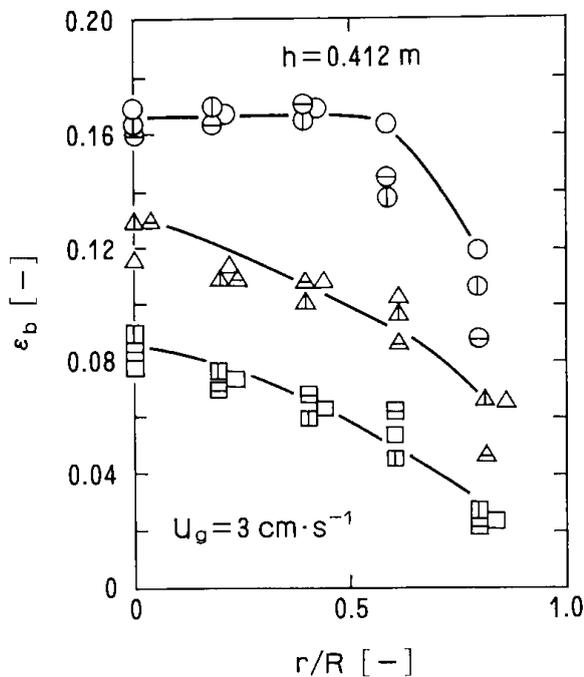


Fig. 5 Radial distribution of gas holdup. Keys are the same as those in Fig. 2.

空気-水-炭酸カルシウム系、空気-メタノール-炭酸カルシウム系および空気-水系の \bar{d}_b を N_o ($We \cdot Re_g^{0.1}$) との関係で整理した。ここに N_o は多孔板の孔数である。多孔板の \bar{d}_b はコーン型分散器のそれと同一線上に分布しており、単孔ノズルに関する相関関係で整理しうることがわかった。ガス分散器に多孔板を用いた場合の気泡特性と流動状態との関係については、Ruff ら¹⁹⁾も本整理法と同様に、多孔板の孔一個当りの気体の流動状態と孔数を考慮して整理している。

2.2 ガスホールドアップ

ノズルからの高さ h が 0.412 m における局所の平均ガスホールドアップ $\bar{\epsilon}_b$ の半径方向分布を Fig. 5 に示した。圧力の増加とともに $\bar{\epsilon}_b$ は増加し、 5 MPa になると、その半径方向の分布形は常圧や 1 MPa の場合に比べて平坦になっている。また、懸濁粒子濃度が異なってもこれらの傾向は同様に現われている。

Fig. 6 に $\bar{\epsilon}_b$ の塔断面面積平均ガスホールドアップ

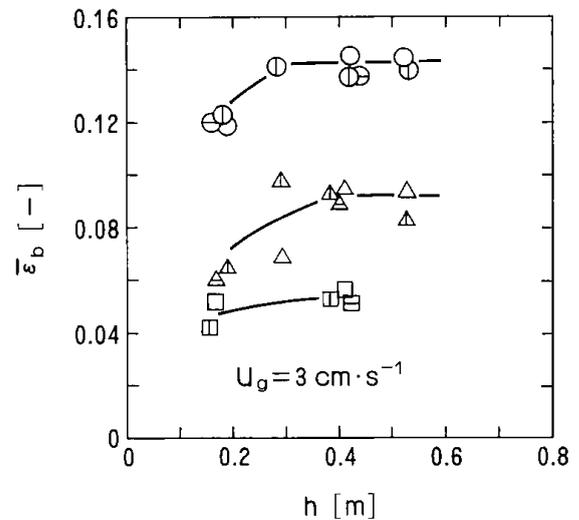


Fig. 6 Axial distribution of averaged gas holdup. Keys are the same as those in Fig. 2.

$\bar{\epsilon}_b$ と塔底からの高さ h との関係を示した。同図の結果は、 h がある高さ以上になると、 $\bar{\epsilon}_b$ は変化しなくなり、圧力の増加とともに、より小さい h で $\bar{\epsilon}_b$ は一定値になることを示している。これは前述のように、高圧下では分散器直上にジェット状の気柱が生成し、この上部が分裂して均一な大きさの

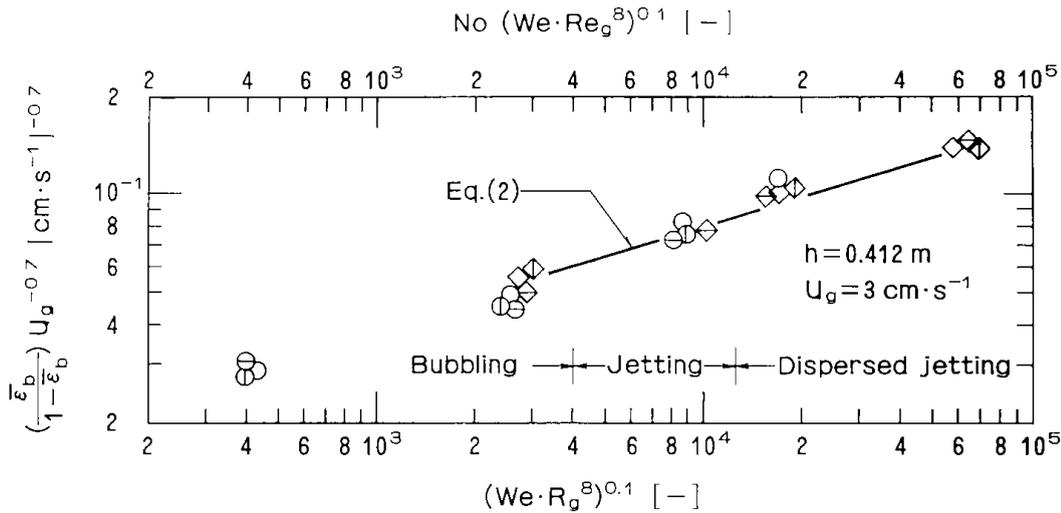


Fig. 7 Correlation of $(\bar{\epsilon}_b / (1 - \bar{\epsilon}_b)) u_g^{-0.7}$ with $(We \cdot Re_g^8)^{0.1}$. Keys are the same as those in Fig. 4.

気泡を生成するためである。なお、 $\bar{\epsilon}_b$ は懸濁粒子濃度が異なってもほぼ同等であった。

気泡塔本体内の気泡の生成は分散器直上の気体の分散状態に影響される^{6,7)}が、固体粒子を懸濁させた場合も、前述の結果から同様な挙動を示すことがわかった。そこで、塔断面積平均のガスホールドアップは気体の分散状態を考慮し、前報⁷⁾と同様に Fig. 7に $(\bar{\epsilon}_b / (1 - \bar{\epsilon}_b)) u_g^{-0.7}$ と $(We \cdot Re_g^8)^{0.1}$ との関係として示した。同図より空気-8%エタノール水溶液-石炭粒子系のガスホールドアップは、本条件下では空気-8%エタノール水溶液系とほぼ同じ値となり、 $(We \cdot Re_g^8)^{0.1}$ との関係として相関できることがわかった。図中の実線は井戸川ら⁶⁾の単孔オリフィスを用いた場合の気液系における値で、次式を用いて計算した。

$$\bar{\epsilon}_b / (1 - \bar{\epsilon}_b) = 0.005 u_g^{0.70} (We \cdot Re_g^8)^{0.03} \dots \dots \dots (2)$$

ここに、 u_g の単位は $cm \cdot s^{-1}$ である。Eq.(2)は単孔オリフィスまたはコーン型分散器を用いた気泡塔のJettingまたはDispersed jetting域で適用できる。また、Eq.(2)は以下の条件下で懸濁系に適用できる。

$$d_p = 144 \sim 177 \mu m$$

$$C_{el} = 0 \sim 169 kg \cdot m^{-3}$$

また、Fig. 7の図中にガス分散器に多孔板を用いた場合のガスホールドアップを、 $(\bar{\epsilon}_b / (1 - \bar{\epsilon}_b)) u_g^{-0.7}$ と $N_o (We \cdot Re_g^8)^{0.1}$ との関係としてプロット

したが、多孔板の $(\bar{\epsilon}_b / (1 - \bar{\epsilon}_b)) u_g^{-0.7}$ は、単孔ノズルのそれと同様な傾向を示している。したがって、ガスホールドアップも気泡径と同様に多孔板の孔一個当りの気体の分散状態と孔数を考慮すれば、単孔ノズルに関する相関関係で整理しうることがわかった。

結 言

ガス分散器にコーン型分散器または多孔板を用いた高圧懸濁気泡塔の気泡径およびガスホールドアップを常圧から10MPaまでの範囲で測定し、これらに及ぼす諸因子の影響を調べた。得られた結果は以下のである。

- 1) 懸濁粒子濃度が $0 \sim 169 kg \cdot m^{-3}$ の範囲では、気泡径およびガスホールドアップは、気液系の場合と同様な値であった。
- 2) ガス分散器にコーン型分散器を用いた場合の気泡径およびガスホールドアップは、ノズル直上の気体の分散状態を規定する無次元項で相関された。
- 3) ガス分散器に多孔板を用いた場合の気泡径およびガスホールドアップは、多孔板の孔径と孔数を考慮すれば単孔ノズルを用いた場合と同様にガス分散器直上の気体の分散状態を規定する無次元項で相関された。

Nomenclature

C_{s1}	= concentration of particles in a slurry	[$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
d_b	= average local bubble size	[mm]
\bar{d}_b	= averaged value of d_b over cross-section	[mm]
d_o	= nozzle or orifice diameter	[mm]
d_p	= diameter of solid particle	[μm]
h	= axial position of probe	[m]
N_o	= number of holes	[—]
P_1	= pressure	[MPa]
R	= radius of bubble column	[m]
Re_g	= Reynolds number ($d_o u_o / \nu_g$)	[—]
r	= radial distance from the center axis of bubble column	[m]
u_g	= superficial gas velocity under pressurized conditions	[$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$]
u_o	= gas velocity through hole under pressurized conditions	[$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
We	= Weber number ($\rho_1 u_o^2 d_o / \sigma$)	[—]
ϵ_b	= local gas holdup	[—]
$\bar{\epsilon}_b$	= ϵ_b averaged cross-section	[—]
ν_g	= kinematic viscosity of gas	[$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
ρ_g	= density of gas	[$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
ρ_l	= density of liquid	[$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
ρ_p	= density of solid	[$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
σ	= surface tension of liquid	[$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]

Literature cited

- 1) Cover, D. R. : Ind. Eng. Chem. Process Design and Development : 5, 20 (1966)
- 2) Decker, W. D., Y. Louisi, A. Zaidi and M. Ralek : *ibid*, 19, 699 (1980)
- 3) 井戸川清, 池田光二, 福田隆至, 諸岡成治, 化学工学論文集, 11, 253 (1985)
- 4) 井戸川清, 池田光二, 福田隆至, 諸岡成治, 化学工学論文集, 11, 432 (1985)
- 5) 井戸川清, 池田光二, 福田隆至, 諸岡成治, 化学工学論文集, 12, 107 (1986)
- 6) 井戸川清, 池田光二, 福田隆至, 諸岡成治, 化学工学協会北海道大会, 札幌, (C-211) 1987
- 7) Idogawa, K., K. Ikeda, T. Fukuda and S. Morooka : Chem. Eng. Commun., to be published
- 8) Imafuku, K., T. Y. Wang, K. Koide and H. Kubota : J. Chem. Eng. Japan, 1, 153 (1968)
- 9) 加藤康夫, 化学工学, 27, 7 (1963)
- 10) 加藤康夫, 西脇昭雄, 籠 運弘, 福田隆至, 田中重信, 化学工学, 36, 1333 (1972)
- 11) Kato, Y., A. Nishiwaki, T. Fukuda and S. Tanaka : J. Chem. Eng. Japan, 5, 112 (1972)
- 12) Kim, S. D., C. G. I. Baker and M. A. Bergougnou : Chem. Eng. Sci., 32, 1299 (1977)
- 12) 小島博光, 浅野康一, 化学工学論文集, 6, 46 (1980)
- 14) Kölbl, H. and M. Ralek : Catal. Rev. Sci. Eng., 21, 225 (1980)
- 15) LaNauze, R. D. and I. J. Harris : Trans. Instn. Chem. Engrs., 52, 337 (1974)
- 16) 持田典秋, 化学プラント技術会議, 東京, 1985
- 17) Narayanan, S., V. K. Bhatia and D. K. Guha : Can. J. Chem. Eng., 47, 360 (1969)
- 18) Roy, N. K., D. K. Guha and M. M. Rao : Chem. Eng. Sci., 19, 215 (1964)
- 19) Ruff, K., T. Pilhofer and A. Mersmanu : Chem. Ing. Tech., 48, 759 (1976)
- 20) Shah, Y. T. : "Gas-Liquid-Solid Reactor Design", p. 11, 46 McGraw-Hill (1979)
- 21) 菅沼利昌, 山西卓郎, 化学工学, 30, 1136 (1966)
- 22) Tarmy, B., M. Chang, C. Coualoglou and P. Ponzi : The Chemical Engineering, No. 407, 19 (1984)

Effect of Pressure on the Behavior of Bubbles in a Solid Suspended Bubble Column under High Pressure

Kiyoshi IDOGAWA, Koji IKEDA and Takashi FUKUDA

Key Words: Chemical Reactor, High pressure, Bubble column, Bubble, Gas Holdup, Jet

Synopsis

The gas holdup and bubble size in a solid suspended bubble column of 5 cm diameter equipped with a cone type gas distributor or perforated plate were measured by the electric resistivity probe method under pressure up to 10 Mpa. The gas phase was air, the liquid phase were water, 8 % aqueous solution of ethanol and methanol, and the solid phase were coal particle and calcium carbonate.

Bubble size and gas holdup in the gas-liquid-particle system were correlated by the same dimensionless terms obtained in the gas-liquid system at the slurry concentration of 0-169 kg·m⁻³.

微粉炭の流動燃焼

本間 専治

1. はじめに

流動燃焼法は、石炭を高効率、低公害で燃焼できる技術として注目され、世界各国において活発な技術開発が行われてきている¹⁾。これら技術開発の蓄積に基づいて、濃厚流動層を用いる石炭の流動燃焼ボイラーは既に実用化され、現在では発電用の大型装置による実証試験の段階に達している²⁾。

一方、燃焼効率が高く、低公害性で負荷変動への対応が迅速にでき、より高い発熱密度を持つ新しい流動燃焼方式として、近年、循環型流動層が着目されてきている。その技術開発に関する研究も多く行われている³⁾。その中でさまざまなタイプの循環型流動層が提案されており、その一つと

して粗粒子の流動層内を微粒子が通過して循環しながら反応する方式のものがある。Nackら⁴⁾は、MSFB (Multisolid Fluidized Bed) と呼ばれている循環型流動層を石炭の燃焼プロセスに応用し、その技術開発を行っている。また、Yangら⁵⁾は、TCEB (Teeter Combined Entrained Bed) と名づけた循環型流動層を提案し、その基礎的特性を研究している。

著者らは、微粉炭を燃焼用の空気と混合して粗粒子の流動層の底部から吹き込み、流動燃焼させる方法を考案した⁶⁾。この方法は媒体流動層によるガラスバルーン製造法の研究で得た原料供給に関する知見をもとに考案された。この方法によれば、微粉炭を流動層全面に均一に分散して供給で

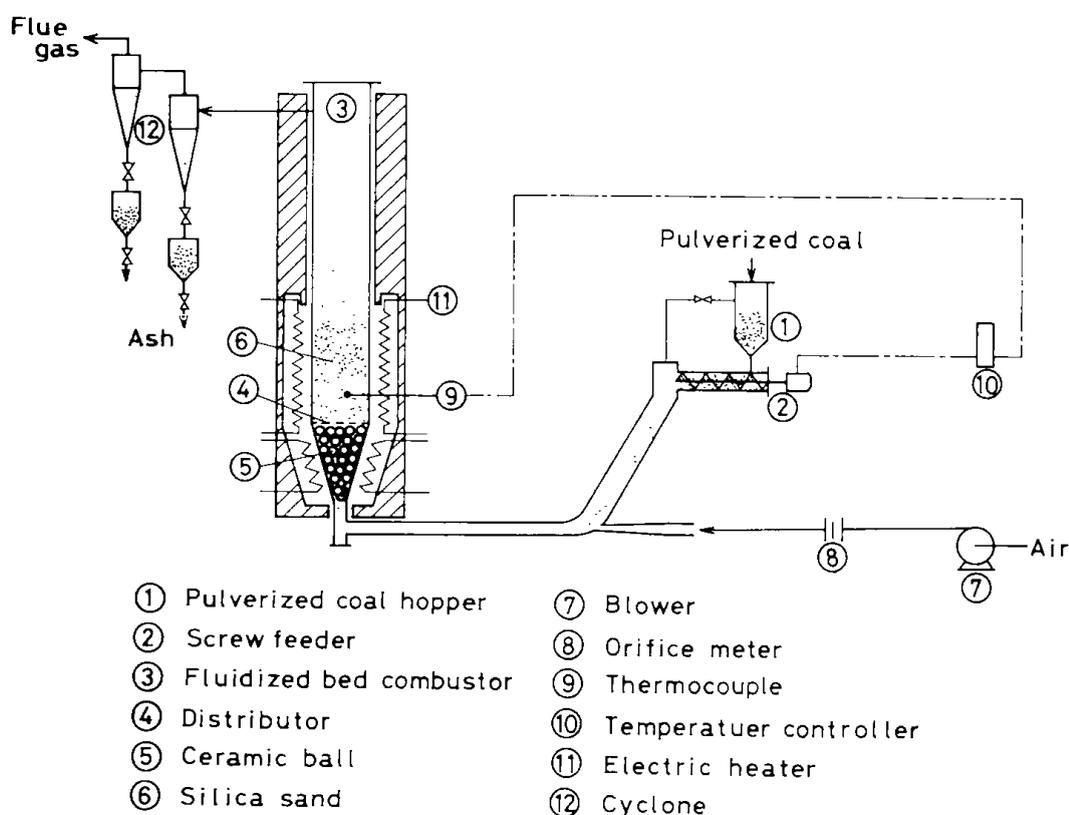


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

きるので、層内温度の均一化と安定した温度制御が容易になる。従って、層径のスケールアップに際しても有利になると考えられる。本報告では、この方法による微粉炭の燃焼試験を行い、燃焼特性と石灰石による脱硫性能を調べたので、その結果を報告する。

2. 実験装置と方法

実験に使用した装置の概要を Fig. 1 に示す。流動層は耐熱性のステンレス鋼製で、内径は0.158 m、高さは1 m である。分散板から排気口までの高さは0.90m である。流動層の下部には電気ヒーターを巻き、外壁全体を厚さ50mm の保温材で覆った。ガス分散板には、厚さ1.6mm のステンレス板に直径2 mm の孔を正三角形配列で開孔比2 % にあけた多孔板を使用した。流動層底部の風箱部には、直径30mm の磁製ボールを充填し、充填層の間隙を通過するガス速度を増大させ、微粉炭の輸送速度を保持することにより、微粉炭が流動層の風箱部に堆積することを防止した。層内には珪砂を装入して流動熱媒体として使用した。

微粉炭の供給は、原料ホッパーからスクリュウフィーダーによって定量的に空気に同伴させて流動層の底部から風箱部とガス分散板を通して吹き込む方法によった。流動層内に供給された微粉炭は、層内で流動化している砂粒子の間の空間で急速に加熱され、燃焼する。微粉炭の燃焼灰は、燃焼排ガスに同伴して流動層から飛び出し、サイクロン集塵器によって捕集される。

実験の操作は、まず珪砂を空気で流動化しながら電気ヒーターで約350°C まで加温し、次いで流動層上部より2 mm 以下の粒径の石炭を投入して、その燃焼熱により加熱した。流動層内の温度が約800°C に達したところで微粉炭の供給を開始した。流動層内の温度の制御は、石炭の供給量を自動的に調節することによって行った。

また、燃焼と同時に燃焼排ガス中の硫黄酸化物を除去する脱硫試験を行った。微粉炭の中に石灰石を混入して流動層内に供給して実験を行った。

燃焼排ガスのサンプリングは、フリーボード部とサイクロン出口で行ない、NO_xとSO_xの濃度は非分散型の赤外線吸収法で分析した。また、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンの濃度の分析は、ガスクロマトグラフ(TCD 検出

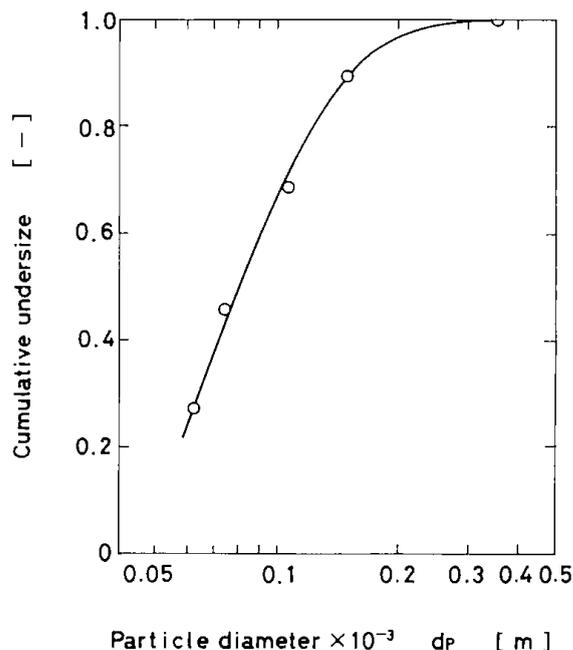


Fig. 2 Size distribution of pulverized coal.

法) を使用して行った。使用したカラム充填剤は活性炭とモレキュラーシーブ13X であり、キャリアガスとしてアルゴンガスを使用した。

微粉炭は火力発電所の粉砕工程から採取した粒径350 μ m 以下のものを使用した。その粒度分布を Fig. 2 に示す。この平均粒径は0.080mm である。実験条件が定常状態に達したのち、サイクロン集塵器で約1 時間捕集した燃焼灰を採取して分析用試料とした。

微粉炭と燃焼灰の分析は、JIS-M8812 による工業分析法及び元素分析法によって行った。微粉炭の工業分析値と元素分析値を Table 1 に示す。

Table 1 Analysis of pulverized coal

Proximate analysis	[wt%]
Moisture	3.03
Volatile matter	28.75
Fixed carbon	30.25
Ash	37.97
Ultimate analysis	[wt%, d. f.]
C	47.10
H	3.73
N	0.91
S	0.39
O	8.71
High heating value	19.76 $\times 10^3$ kJ/kg (d. f)

Table 2 Analysis of limestone

Proximate analysis	[wt%]
CaO	55.5
SiO ₂	0.2
MgO	0.3
Fe ₂ O ₃ } Al ₂ O ₃ }	0.1
Ig-loss	43.9

流動熱媒体粒子としては4号珪砂を使用した。その平均粒径は1.05mm, 密度は2,650kg/m³, 流動化開始速度は0.42m/sec (室温) である。

また, 実験に使用した石灰石は茨城産のもので, その分析値を Table 2 に示す。この石灰石を粒径325メッシュ以下に粉碎して使用した。

主な実験条件を Table 3 にまとめて示す。

Table 3 Experimental condition

Bed temperature	1073~1273K
Air feed rate	13.4Nm ³ /h
Fluidizing gas velocity	0.74~0.88m/s
Feed rate of pulverized coal	1.1~1.7kg/h
Primary air ratio	1.6~2.1
Static bed height	0.15m

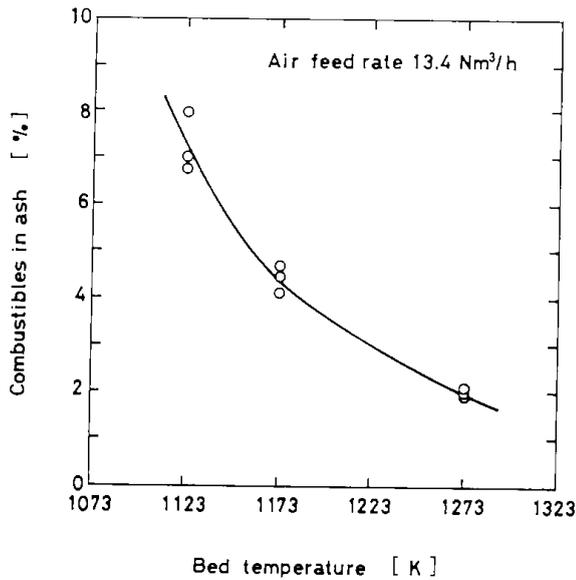


Fig. 3 Relation between bed temperature and combustibles in ash.

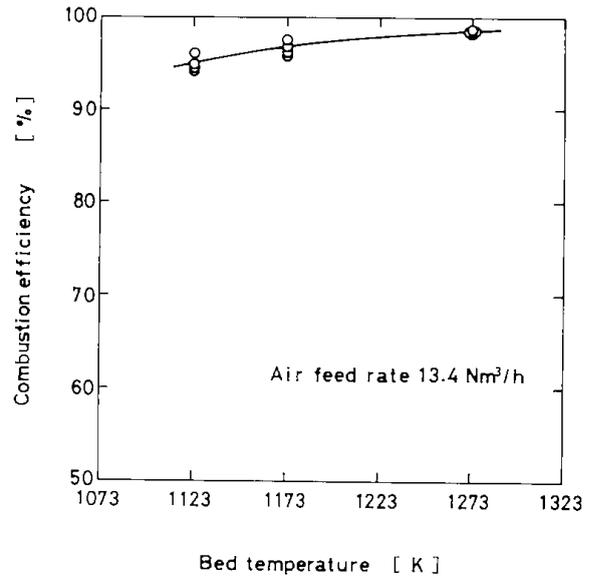


Fig. 4 Relation between bed temperature and combustion efficiency.

3. 実験結果と考察

3・1 燃焼効率

燃焼条件と燃焼灰の未燃分の関係を Fig. 3 に示す。本実験では, 空気比が1.6~2.1の空気過剰の条件下で燃焼を行ったので, 未燃損失は燃焼灰の未燃分だけであるとして石炭の燃焼効率 η_c (%) を次式から求めた。

$$\eta_c = \left(1 - \frac{L_c}{FH_1} \right) \times 100 (\%) \dots \dots \dots (1)$$

ここで, Fは微粉炭の供給速度 kg/s, H₁は微粉炭の低位発熱量 J/kg, 及び L_cは未燃炭素による損失熱量 J/s である。その結果を Fig. 4 に示す。

3.2 脱硫効果

石炭中に石灰石を混入しない場合における排ガス中の二酸化硫黄 SO_2 の濃度を Fig. 5 に示す。燃焼温度が上昇すると共に SO_2 の濃度は増加することが分かる。

脱硫試験の結果を Fig. 6 に示す。この結果によれば、石灰石の混合割合 Ca/S モル比が 4 の場合には、Fig. 5 の結果と比較して排ガス中の SO_2 の濃度が約 10% に減少している。このことから、この場合には、排ガス中の SO_2 を約 90% 除去できることが分かる。

3.3 窒素酸化物の発生量

燃焼排ガス中の窒素酸化物 NO 及び NO_x の濃度と燃焼温度との関係を Fig. 7 に示す。この図から、燃焼温度が低いと窒素酸化物の発生が減少することと、発生する窒素酸化物の大部分が NO であることが分かる。

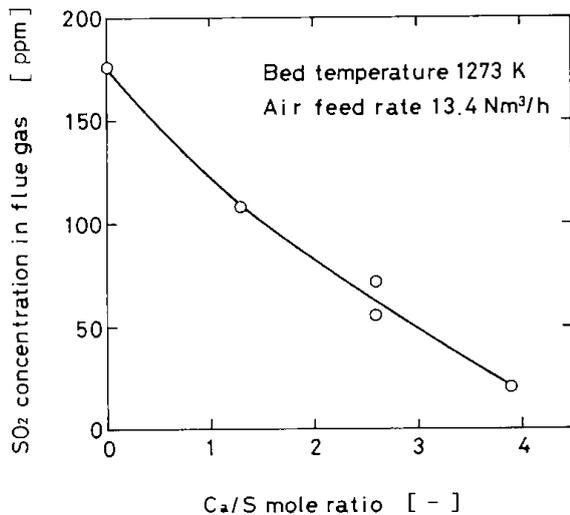


Fig. 6 Effect of Ca/S mole ratio on SO_2 concentration in flue gas.

3.4 装置の運転性

本実験で使用した燃焼装置の運転は容易であり、石炭を空気と予め混合することによるトラブルは無かった。石炭の供給が順調に行われる限り、流動層内の温度は $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲内で自動制御することができ、安定した燃焼を維持することができた。

本実験では、燃焼を持続できる下限の温度は 800°C であった。しかしながら、実際の燃焼装置で

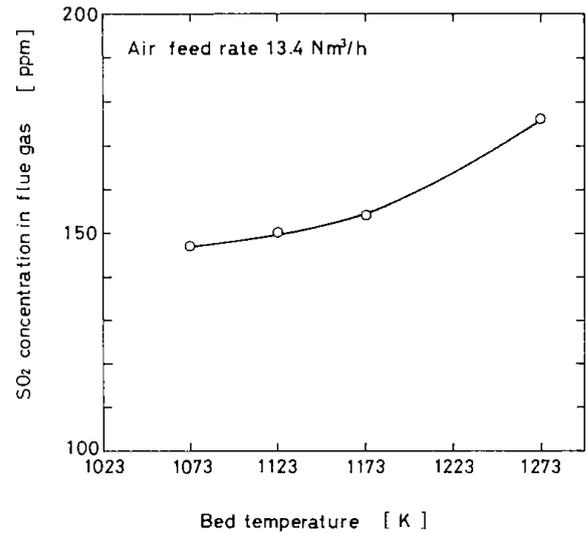


Fig. 5 Relation between bed temperature and emission of SO_2 .

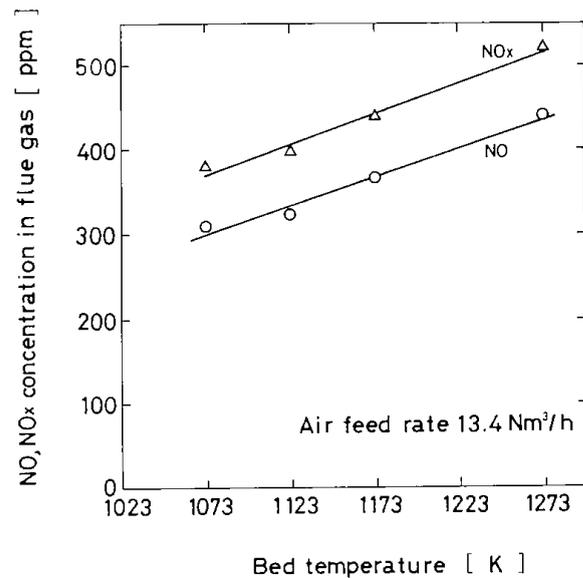


Fig. 7 Relation between bed temperature and NO , NO_x emission.

安定な燃焼を保持するためには 850°C 以上の温度が必要と思われる。

さらに、脱硫黄酸化物のための石灰石は、本実験では予め石炭と混合して供給したが、流動層内に別々に供給することも可能である。

3.5 微粉炭の燃焼速度

本実験による微粉炭の燃焼結果から燃焼速度の解析を行った。その解析に当たり、次の仮定をお

いた。

- (1) 粒子は層内で完全混合の状態にある。
- (2) 脱揮発に要する時間は、燃焼に要する時間に比べて無視できる。
- (3) 層内の平均酸素濃度は、層の入口と出口における濃度の対数平均値で近似できる。
- (4) 脱揮発されて生成した石炭チャーの燃焼は、未反応殻モデルによって進行する。
- (5) 石炭チャーの粒径分布は、飛び出し粒子の粒径分布に等しい。
- (6) 粒子の飛び出し速度は、Merrick-Highleyの相関式⁶⁾によって表現される。

これらの仮定から、石炭チャーの燃焼速度は次式で表わされる。

$$-\frac{dr_c}{d\theta} = \left(\frac{M_c}{\rho_c X_c} \right) k_r C_{O_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 k_r は総括燃焼速度定数である。燃焼開始時の粒径を r_{c0} として、式(2)を積分すると次式が得られる。

$$f_c = 1 - \left(1 - \frac{\theta}{\theta_c} \right)^3 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 f_c は石炭チャー粒子の燃焼割合である。また、 θ_c は次式で定義される燃焼完結時間である。

$$\theta_c = \frac{\rho_c X_c r_{c0}}{k_r M_c C_{O_2}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

一方、粒子の平均滞留時間を $\bar{\theta}$ とすれば、粒子の滞留時間の分布関数は次式で表わされる。

$$E(\tau) = \exp(-\tau) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 τ は粒子の無次元滞留時間である。

$$\tau = \theta / \bar{\theta} \quad \dots\dots\dots (6)$$

したがって、平均の燃焼割合 f_c は次式で表わされる。

$$f_c = \frac{3}{\tau_c} - \frac{6}{\tau_c^2} + \frac{6}{\tau_c^3} (1 - e^{-\tau_c}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 τ_c は次式で定義される燃焼完結無次元時間である。

$$\tau_c = \frac{\rho_c X_c r_{c0}}{k_r M_c C_{O_2} \bar{\theta}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

全ての微粒子が飛び出す場合、Kunii-Levenspiel⁷⁾によれば、粒子の平均滞留時間 $\bar{\theta}$ は次式で

表わされる。

$$\bar{\theta} = \frac{W}{A_r K^*} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 K^* は粒子の飛び出し速度定数で、Merrick-Highleyの相関式⁶⁾によれば、次式で表わされる。

$$\frac{K^*}{u_0 \rho_g} = 0.001 + 130 \left[-10.4 \left(\frac{u_t}{u_0} \right)^{0.5} \left(\frac{u_{mf}}{u_0 - u_{mf}} \right)^{0.25} \right] \quad \dots\dots (10)$$

石炭チャーの粒径分布関数を、

$$\int_0^\infty P(d_p) dd_p = 1 \quad \dots\dots\dots (11)$$

とすれば、飛び出す粒子の平均燃焼割合 \bar{f}_c は次式で表わされる。

$$\bar{f}_c = \int_0^\infty f_c(d_p) P(d_p) dd_p \quad \dots\dots\dots (12)$$

実験によって得られた飛び出し粒子の \bar{f}_c の値と式(12)による \bar{f}_c の計算値が一致するような総括燃焼速度定数 k_r を試行法によって求めた。計算にあたって、石炭チャーの粒径分布としてはFig. 8に示した飛び出し粒子の粒径分布を使用した。また、流動化ガスの物性値としては空気の値を使用した。本実験で得られた石炭チャーの総括燃焼速度定数をFig. 9に示す。得られた値は次式によって表わすことができる。

$$k_r = 5.69 \times 10^8 \exp(-9.33 \times 10^7 / RT) \quad \dots (13)$$

またFig. 9には、比較のために既往の燃焼速度定

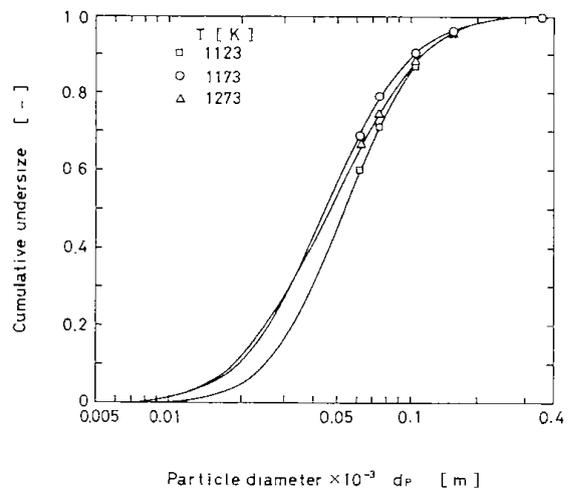


Fig. 8 Size distributions of carry over particles.

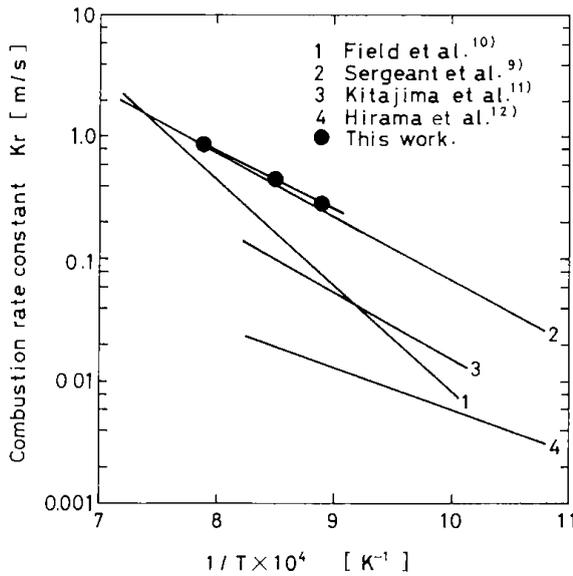


Fig. 9 Comparison with the observed combustion rate constant and previous data.

数を併せて示した。これらの値は、それぞれ燃焼条件、炭種、粒径などが異なっており、直接の比較は難しい。しかし、相対的にみて、本実験の値は大きく、Sergeantら⁹⁾の値に近い。これは、粒径が小さいので、灰層内の物質移動抵抗の影響が少ないことによるものと考えられる。

4. まとめ

微粉炭を燃焼用空気と混合して流動層の底部から吹き込み、流動燃焼させる燃焼方式の可能性を実験によって確かめた。その結果、この方式が、微粉炭を安定に効率よく燃焼でき、窒素酸化物の発生も少なく、燃焼と同時に石灰石による脱硫が可能である燃焼方式であることが分かった。

また、燃焼実験の結果から燃焼速度の解析を行い、総括燃焼速度定数を算出した。得られた速度定数の値は、従来から報告されている値とほぼ同じ程度であった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、三井茂夫第3部長（当時）に終始多大な御指導をいただきました事に深く感謝の意を表します。また、本報告をまとめるに当たり富田稔システム工学課長より貴重な意見を受けたことに謝意を表します。

記 号

A_T	= cross sectional area of combustor	[m ²]
C_{O_2}	= concentration of oxygen	[kg-mol/m ³]
d_p	= particle diameter	[m]
F	= feed rate of coal	[kg/s]
f_c	= fractional combustion	[-]
\bar{f}_c	= average value of f_c	[-]
Hl	= low heating value	[J/kg]
K^*	= elutriation rate constant	[kg/m ² ·s]
k_r	= overall combustion rate constant	[m/s]
L_c	= heat loss by unburned carbon	[J/s]
M_c	= molecular weight of carbon	[kg/kg-mol]
R	= gas constant	[J/kg-mol·K]
r_c	= radius of unburned core	[m]
r_{c_0}	= initial value of r_c	[m]
T	= temperature	[K]
u_0	= superficial gas velocity	[m/s]
u_{mf}	= u_0 at incipient fluidization	[m/s]
u_t	= terminal velocity	[m/s]
W	= weight of bed material	[kg]
X_c	= mass fraction of carbon	[-]
η_c	= combustion efficiency (%)	[-]
θ	= time	[s]
$\bar{\theta}$	= mean residence time	[s]
θ_c	= time for complete combustion	[s]
ρ_c	= density of coal char	[kg/m ³]
ρ_g	= density of gas	[kg/m ³]
τ	= dimensionless time	[-]
τ_c	= dimensionless time for complete combustion	[-]

参 考 文 献

- 1) 堀尾：エネルギー総合工学, 8, (2), 36 (1985)
- 2) 中西, 藤田：石炭技術研究所第8回石炭利用技術研究発表会講演集, p. 16 (1986年8月, 東京)
- 3) 古沢, 清水, 楊：燃料協会誌, 66, (5), 322 (1987)
- 4) Nack, H., et al.: Chem. Eng. Prog., 80, 41 (1984)
- 5) Zhang, X. and G. Yang: "Circulating Fluidized Bed Technology" Edt. P. Basu, p. 207 (1986), Pergamon Press

- 6) 本間, 三井 : 特許出願昭 50-123487 号 流動
燃燒法
- 7) Merrick, D. and J. Highley : A.I. Ch. E.
Symp. Ser., No. 130, vol. 70, 366 (1974)
- 8) Kunii, D., and O. Levenspiel : "Fluidization
Engineering", Ch. 10, John Wiley and Sons,
Inc., New York (1969)
- 9) Sergeant, G.D. and I.W. Smith : Fuel, **52**, 52
(1973)
- 10) Field, M.A., D.W. Gill, B.B. Morgan and P.
G.W. Hawksley : "Combustion of
Pulverized Coal", BCURA, Leatherhead
(1967)
- 11) Kitajima, M., N. Nakai, M. Yokodaiji and
N. Kono : Preprint of 43rd Annual Meeting
of Soc. of Chem. Engrs., Japan, A-111
(Nagoya, 1978)
- 12) HIRAMA, T., M. Tomita, T. Adachi and M.
Horio : Kagaku Kogaku Ronbunshu, **7**, 77
(1981)

ABSTRACT

Fluidized Bed Combustion of Pulverized Coal.

Senji HONMA

A new combustion method for pulverized coal was developed by using a fluidized bed of 0.15 m I.D. and 1 m height. Silica sand of 1 mm in mean size as a bed material was fluidized in the bed. The pulverized coal smaller than 0.35mm was fed into the bed passing through the wind-box and gas distributor together with combustion air and was burnt out in the bed at a temperature of 1073 K to 1273 K. The coal ash was flown out from the top of the bed with the combustion gas and was collected by a cyclon seperator.

The combustion was kept in stable state of 5 degrees in temperature fluctuation. Combustibles in the ash was less than 8%. Emission of nitrogen oxides from the combustor increased with the combustion temperature. Desulfurization tests were carried out by feeding fine limestone into the bed together with the coal. Furthermore, overall combustion rate constant for the coal was determined on the basis of experimental results. The observed overall combustion rate constants were in the same order of the values appeared in literatures.

北海道工業開発試験所報告
第 44 号

昭和62年12月25日 印刷
昭和62年12月25日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷所 正文舎印刷株式会社
札幌市白石区菊水2条1丁目4番27号
電話 011 (811) 7 1 5 1

REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO

No. 44 December 1987

Contents

—(Scientific Papers)—

Kinetics and Mechanism of Ligand Substitution Reaction of the Zn (II) chelate of 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)-phenol and Ethylenediamine-N, N, N', N'-tetraacetic Acid (1)

Koichi NAKAGAWA, Toshio OGATA, Saburo ITO, Kensaku HARAGUCHI

—(Scientific Papers)—

Differential Kinetic Method for Simultaneous Determination of Manganese and Zinc Based on a Ligand Substitution Reaction (9)

Koichi NAKAGAWA, Toshio OGATA, Saburo ITO, Kensaku HARAGUCHI

—(Scientific Papers)—

Absorption of Nitrogen Monoxide with Aqueous Mixture of Fe (II) (edta) chelate and Sulfite Ion (17)

Koji IKEDA, Kiyoshi IDOGAWA, Takashi FUKUDA

—(Scientific Papers)—

High resolution measurement of oxygen consumption — Application to respiration characteristic of microorganisms— (27)

Shigenobu TANAKA, Yuji YOKOTA, Yasuo KUMAGAI, Tugio NAKATA

—(Scientific Papers)—

Effect of Pressure on the Behavior of Bubbles in a Solid Suspended Bubble Column under High Pressure (33)

Kiyoshi IDOGAWA, Koji IKEDA, Takashi FUKUDA

—(Technical Report)—

Fluidized Bed Combustion of Pulverized Coal (41)

Senji HONMA

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-Jo 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan