

# 北海道工業技術研究所報告

REPORTS OF THE HOKKAIDO NATIONAL  
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

第63号

平成7年3月

## 目 次

- (総 説) —
- 石炭燃焼装置からのガス状汚染物質の発生とその抑制技術 ..... (1)
- 平間利昌
- (報 文) —
- 8-キノリノールを用いる抽出/フローインジェクション法による ..... (12)
- 銅(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)の同時分析法
- 中川孝一、原口謙策、緒方敏夫
- 石炭液化における赤泥触媒に関する基礎的研究  
赤泥中の活性成分と活性向上の可能性の検討 ..... (16)
- 吉田諒一、茨木彰一、原 祥夫、横山慎一、成田英夫、吉田 忠、前河浦典
- (ノ ー ト) —
- Sephadex LH-20による石炭液化油の溶出挙動 ..... (22)
- 吉田 忠、土屋英保、中田善徳、横山慎一、長谷川義久、横山 晋、吉田諒一
- (技術報告) —
- 賦活温度の相違による廃タイヤから製造した活性炭の性状 ..... (26)
- 緒方敏夫、山口宗宏、佐山惣吾、井上英彦、岩本欣也、岡 壽之
- 省エネルギーロードヒーティング制御法 ..... (31)
- 山口宗宏、西川泰則、三浦健一、佐山惣吾、須藤昌義、酒井好夫、岩本欣也

工 業 技 術 院

北海道工業技術研究所

## 石炭燃焼装置からのガス状汚染物質の発生とその抑制技術\*

平間 利昌

### Gaseous Pollutants Emissions from Coal Combustors and Their Control Technologies in Japan

Toshimasa HIRAMA

About thirty percent of world's energy has been supplied by coal, and this is expected to increase in the future. Also in Japan, the amount of domestic use of coal, 120Mton in 1993, will increase continuously, and increasing use of coal implies the requirement of advanced pollutant control technology. This review specifically describes the present status of control techniques of sulfur dioxide, nitrogen oxides and nitrous oxide from coal combustors.

To date pulverized coal-firing boiler is commonly used in Japan, though commercial use of fluidized bed boiler has rapidly been growing since 1980s. For the former type of boiler, wet limestone/gypsum system is usually used for flue gas desulfurization. Furthermore, both of advanced combustion technologies and selective catalytic reduction system are applied for reducing nitrogen oxides.

Progress in combustion measures of fluidized bed boiler enables us to operate the plant without any flue gas treatment system. In the case, however, a new reduction technology is required for the reduction of nitrous oxide which affects for both of the green house and ozone destruction.

#### 1. はじめに

世界的には、一次エネルギー源に占める化石燃料の比率は約90%である。その中で石炭は現在、約1/3を占めており、来世紀以降に向けて石炭への依存度はますます強まるものと予想されている。化石燃料の中で石炭の資源賦存量が最も多だけでなく、石油やオイルサンドのように地域的に遍在していないことも石炭への依存を強める大きな要因になっている。

日本の実情をみると、1993年の統計による石炭の年間総使用量約1億2,000万トン（石油は232Gt/y）のうち、主なユーザーは使用量の順に、製鉄、電力、セメント製造、化学工業、コークス・ガス製造、そして紙パルプ工業である（Table 1）<sup>1)</sup>。特徴的なことは製鉄用（コークス）の使用量が際だつて多く、全体のほぼ半分を占めていることである。

資源エネルギー基礎工学部

\*本総説は、The Second International Workshop on Environmental Technology Research Network in the Asia-Pacific Region (1995.2.1-2, つくば) で発表した論文（英文）を和訳・補筆したものである。

従って、わが国の石炭の総使用量の推移は製鉄業の動向に左右されるが、少なくとも製鉄用を除いた、主に燃料としての石炭使用量が長期的にみて増加傾向をたどることは疑いない。例えば直接燃焼の最大のユーザーである電力業では、Fig.1に示すように、1993年時点で12%であった石炭依存率を来世紀初頭には20%、発電電力量では10年間で2倍以上へと急激な増加を見込んでいる<sup>2)</sup>。

直接燃焼による石炭利用では、必然的にガス状汚染物質、灰および微量重金属などの排出を伴う。わが国は現在、排ガス対策では世界最先端の技術を保有しているといわれているが、世界的な石炭利用量の増加に向けて、これらの排出物による環境汚染対策を一層強化し、さらに開発途上国へこれらの技術を援助・移転する必要性も強まっている。直接燃焼だけを対象とするものではないが、いわゆるクリーン・コール・テクノロジーの必要性はいまや世界共通のキーワードになっている。

このような状況を踏まえ、本総説では日本における石炭ボイラの使用状況を分析し、直接燃焼によって発生するガス状汚染物質のうち、わが国がこれまで特に重要視してきた亜硫酸ガス（SO<sub>2</sub>）と

**Table 1 Compositions of coal use in Japan as of 1993**

field	composition, %
iron/steel making	50.8
electricity	28.5
cement production	7.9
chemical industries	3.8
cokes and gas as fuel	3.8
paper/pulp industries	2.9
others	2.3

(total use = 120 Mton/year)

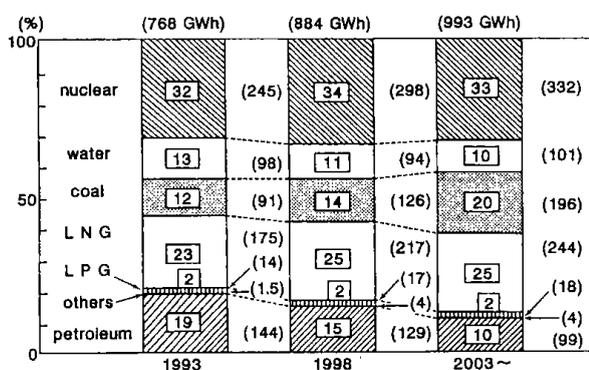
**Table 2 Number and types of coal boiler used in Japan as of 1990**

type	industries*	electricity
stoker	17 ( 1)	0
PCB**	42 (21)	49
FBB***	28 ( 8)	1 (after 1966)

\* total number (>100t-steam/h)

\*\* pulverized coal-firing boiler

\*\*\* fluidized bed boiler



**Fig.1 Energy sources for electricity<sup>2)</sup>**

窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>; NO + NO<sub>2</sub>) の発生特性と抑制技術の現状について概説する。さらに、地球レベルでの環境との係りで近年問題になっている亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) についても研究の現状を簡単に紹介する。

## 2. 石炭燃焼ボイラーの種類

工場あるいは地域集中冷暖房など、いわゆる工業規模以上の石炭ボイラーの1990年における設置状況を **Table 2** に示す。電力用以外の設置状況は、石炭利用総合センター (CCUJ) が全国の事業所を対象にアンケート調査した結果であり、ストーカー方式は1975年以降に建造したものをだけ計数している。調査洩れの可能性もあるので絶対数には不確実さがあるが、大まかな傾向は十分に読みとれる。わが国で使用されている石炭燃焼ボイラーはストーカー方式、微粉炭燃焼方式 (Pulverized Coal

- Firing Boiler ; PCBと略称) および流動層方式 (Fluidized Bed Boiler ; FBBと略称) の3種類であり、ストーカー方式はその大部分が、蒸発量50t/h以下の小型ボイラーに限られている。これに対して蒸発量が100t/h以上の大型工業用ボイラー (その内数を括弧内に示す) の大部分と発電用ボイラーはPCBである。この表に基づいて直接燃焼による石炭使用量を概算すると、PCB方式による石炭使用の比率は全体の約90%を占める。

一方、FBBは比較的最新の技術であり、わが国では1980年代以降になって急激に実用化が進んでいる。1991年以降の正確な数字は把握されていないが、最近の傾向として、新設の工業用石炭ボイラーはFBBが主流になっており、300t/hの大型FBBプラントを含めて年間当たり5基程度の新プラントが建設されている。さらに、FBBは産業および都市廃棄物の専焼あるいはこれらと石炭との混焼も可能であり、廃棄物処理用のFBBは現在200基を越えている。従って、廃棄物との石炭の混焼用FBBを含めると、石炭を燃料とするFBBの実数は表中の数よりもかなり多いものと見込まれる。さらに1996年からは、諸外国に先駆けて350MWe (35万KW) の発電用FBBが稼働する予定である。従って、石炭使用量で評価すると、近い将来、わが国における石炭燃焼ボイラーは、PCBとFBBが主流を占めるものと予想される。

微粉炭燃焼ボイラープラントは、一例をFig.2に示すように石炭ホッパー、粉砕機、送風機、燃焼炉、バーナー、熱交換器、排ガス処理装置 (SO<sub>2</sub>用とNO<sub>x</sub>用) および集塵機などで構成される。石炭は通常、100μm以下に粉砕され燃焼用の空気と

もに、油燃焼と同様、専用のバーナーを通して燃焼炉内に噴射される。燃焼用空気に同伴しながら短時間で燃焼を完結しなければならないので、燃焼炉の温度を高める必要があり、火炎の最高温度は $1,500^{\circ}\text{C}$ にも達する。従って、燃焼の進行とともに石炭に含まれる窒素（通常、 $1-2\text{wt.}\%$ ）から生成する $\text{NO}_x$ （フューエル $\text{NO}_x$ ）に加えて、いわゆるサーマル $\text{NO}_x$ の発生も避けられない。また、燃焼炉内では脱硫機能がないので、石炭中の硫黄（通常、 $0.3-3\text{wt.}\%$ ）のほとんどが $\text{SO}_2$ に転換される。このため通常は、発生した $\text{NO}_x$ と $\text{SO}_2$ の除去対策が必要になり、排ガス脱硝（ $\text{de-NO}_x$ ）および脱硫装置（ $\text{de-SO}_2$ ）が装備されている。さらに、排ガスに同伴する灰粒子（フライ・アッシュ）の分離が必要不可欠であり、バッグ・フィルター）あるいは電気集塵機が用いられる。

流動層燃焼にはガス流速が低い気泡型（Bubbling FBB ; BFBB）と高ガス速度の循環型（Circulating FBB ; CFBB）の二つの装置形式がある。これらの概念図を **Figs.3 (a & b)** に示す。Fig.3a に示す BFBB では、石炭（灰）と脱硫剤などの粒子群が燃焼ガスの流れによって、あたかも流体が沸騰して

いるような状態になり（これを気泡流動層と呼ぶ）、この中で燃焼と脱硫反応を完結させる。一方、CFBB（Fig.3b）では、ガス速度が高いので燃焼炉底部の粒子濃度はBFBBよりも低くなり、PCBとは異なって石炭と脱硫剤粒子が限られた時間内は燃焼炉に滞在するが、結果として燃焼ガスに同伴して炉外に搬送され、再び燃焼炉に還流する。このように粒子循環を繰り返しながら反応を完結させる。従って、供給する石炭粒子のサイズは、BFBBでは $20\text{mm}$ 以下程度であるのに対し、CFBBでは小さく、最大でも $10\text{mm}$ あるいはそれ以下である。脱硫剤の粒径もCFBBの方が小さい。

このような流れ状態の違いにともなって、両方式にはそれぞれ固有の得失があるが、共通している大きな特徴は、①粒子・流体間の伝熱速度が大きいので、粒子の循環装置を含めた燃焼炉内に熱交換器を設置することによって、効率的な熱回収と燃焼温度の均一かつ正確な制御が可能になること、および、②石灰石などの脱硫剤を石炭と一緒に供給することにより、燃焼炉内での脱硫が可能になることである。燃焼温度はこの脱硫反応の最適温度（約 $850^{\circ}\text{C}$ ）に保たれるので、サーマル $\text{NO}_x$

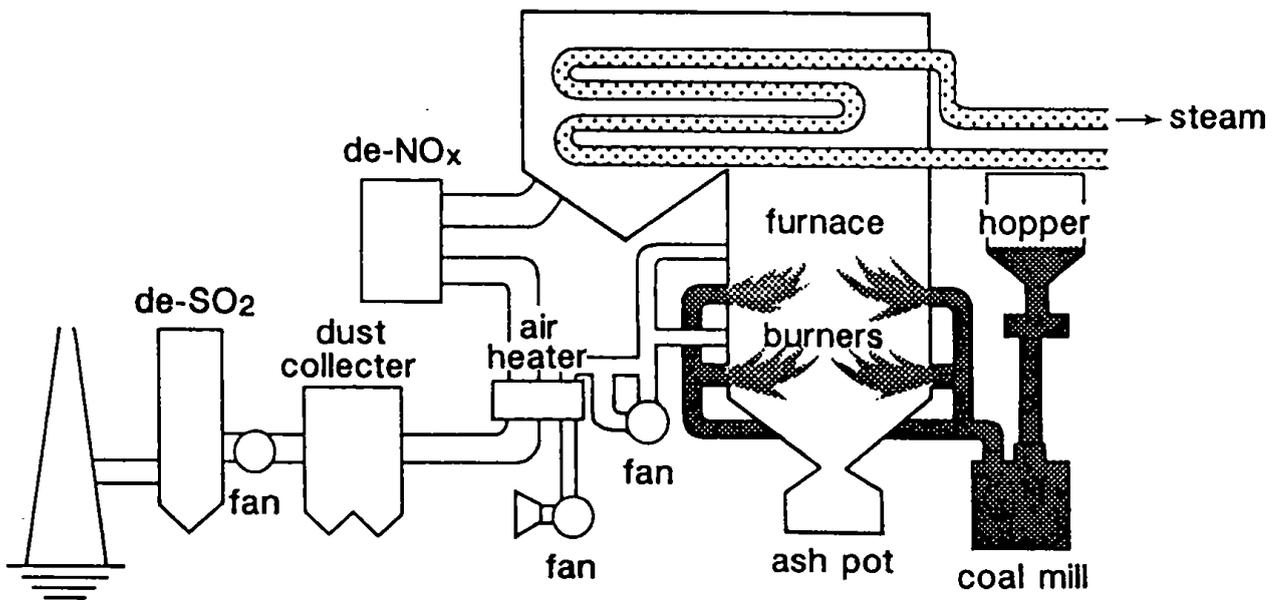


Fig.2 A schematic drawing of pulverized coal-firing boiler plant

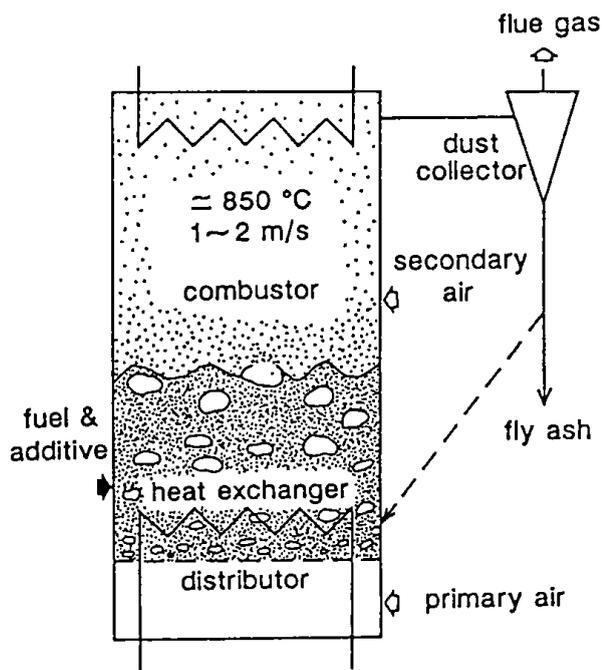


Fig.3a Conceptual figure of bubbling FBB

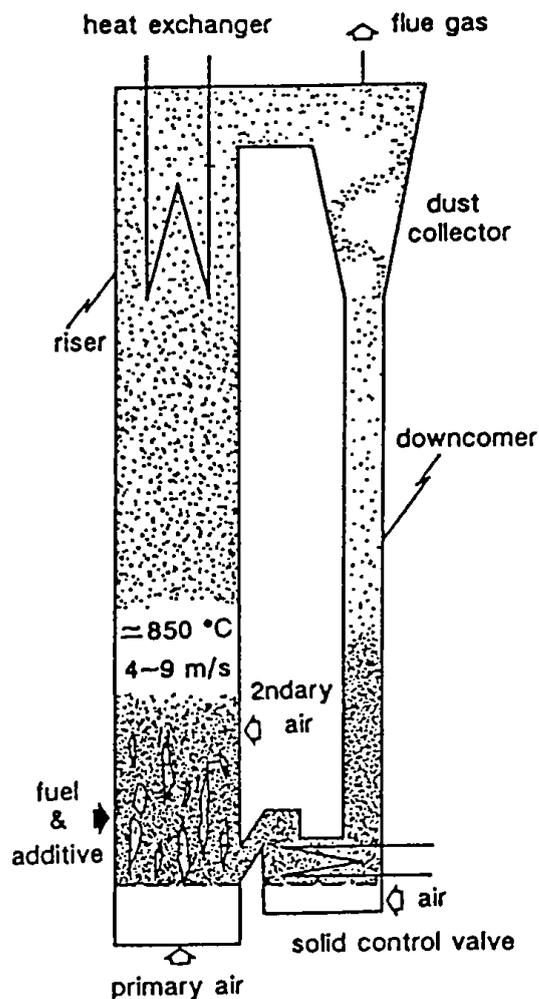


Fig.3b Conceptual figure of circulating FBB

の発生量も極めて少なく10 ppm程度である。

### 3. 亜硫酸ガスと窒素酸化物の発生特性と対策技術

#### 3-1. 亜硫酸ガス

##### 1) 微粉炭燃焼方式

1wt.%の硫黄を含む石炭の燃焼によって、排ガス中濃度で1,000ppmに近いSO<sub>2</sub>が必然的に発生する。これに対して、わが国の特に人口密集地域でのSO<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>の排出規制は厳しく、近年では100ppm以下への低減の必要性はほぼ一般化している。従って、PCBプラントでは排ガス脱硫装置の装備が必要不可欠になる。

排ガス脱硫装置(Flue Gas Desulfurization; FGD)には、大別すると乾式と湿式の二つがあり、乾式には燃焼炉の後流あるいは煙道部に微粉碎した石灰石や消石灰などを直接吹き込む(簡便では

あるが効率が低い)方法と、上記の循環流動層を脱硫装置に適用したCFB法(ルルギ型)がある。湿式にもボイラー煙道内にスラリー化した脱硫剤を吹き込む半湿式と、後述するように気・液・固系の吸収塔を使う(完全)湿式の2種類がある<sup>3)</sup>。わが国の大型PCBプラントでは大部分が(完全)湿式を採用している。本方式はコストもエネルギー消費も乾式より大きい、脱硫効率と装置の(操作上の)信頼性が極めて高いことが特徴であり、このことが本方式採用の最大の理由になっている。

わが国で最も一般的に採用されている、湿式石灰石/石膏方式と呼ばれるFGDプラントの典型的な構成例をFig.4に示す<sup>3)</sup>。石灰石(稀には消石灰や炭酸ナトリウム)をスラリー化、pH調整して吸収塔内にスプレーし排ガスと向流で接触・反応させた後、吸収塔の底部に滞留する。この段階では必

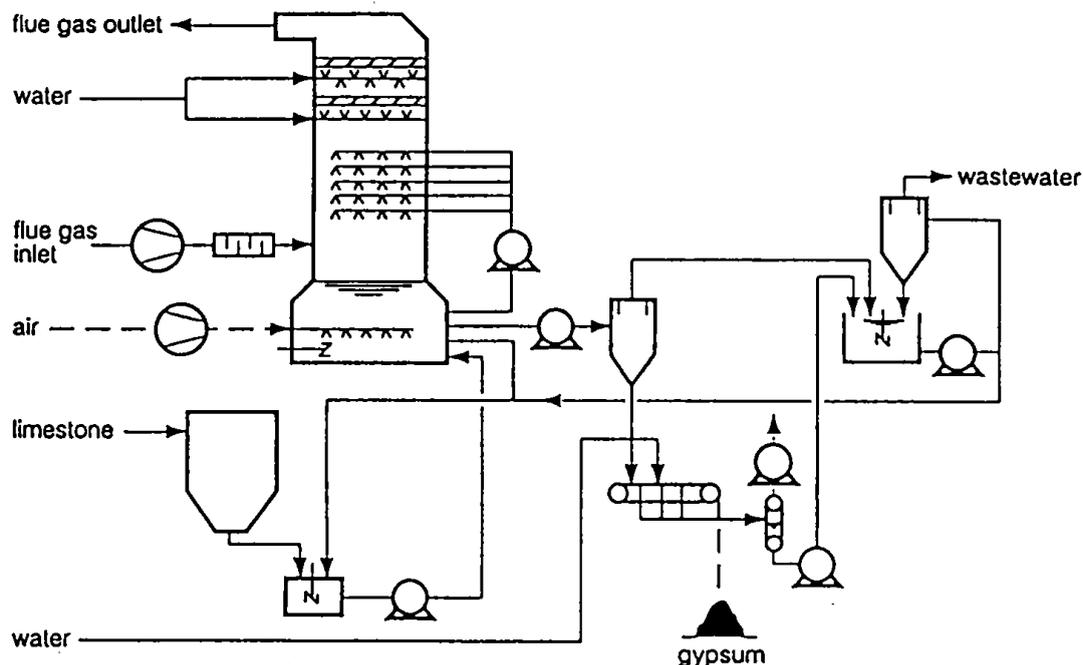


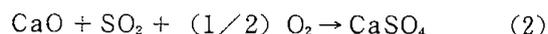
Fig.4 A flow diagram of wet limestone flue gas desulfurisation system

ずしも酸化が十分ではなく、亜硫酸カルシウムが残っているので、空気を吹き込んで酸化・石膏（硫酸カルシウム）化する。しかる後、脱水して石膏を分離する。副産物である石膏は一般に品質が良く、ほとんどが商品化され得る。

脱硫効率に作用する主な因子はスラリーのpHならびに排ガスとの気液接触効率であるが、わが国のFGDプラントでは95%以上の脱硫率がほぼ達成されている。気・液・固流動層型の新しい接触方式も採用され始めており、最新の高性能プラントでは99%の脱硫も可能といわれる<sup>3)</sup>。反面、先にも述べたように、この方式では吸収装置に加えて廃水処理装置を必要とすることなどによる高い設備費と、排ガスとスラリーの接触操作などに伴う動力損失が大きいことが欠点である。後者は当初、予備反応塔、反応塔、酸化塔の3つ、あるいはこれらのうち2つを組み合わせていたシステムを反応塔だけに集約することなどによる改善が図られている。このような改善によって最近のプラントでは、発電電力の約2%を消費していた動力を1%以下、さらに設備費も30%以上の削減を可能にしている。

## 2) 流動層燃焼方式

流動層燃焼ではほとんどの場合、石灰石を供給して、次に示す反応で炉内脱硫を行う。



反応(1)は熱分解である。(2)の最適反応温度は先述のように850°C付近であり、通常はこの最適温度で操作される。極めて簡便な方法であるが、Fig.5に一例を示すように<sup>4)</sup>、90%以上の脱硫が可能になる。

本方式の最大の欠点は石灰石利用効率が量論値よりも著しく低いことである。特にBFBBの場合は、Fig.5からも明らかなように、90%の脱硫にCa/Sのモル比で3倍以上の石灰石を必要とする。この原因は、脱硫反応によって生成するCaSO<sub>4</sub>分子がCaO粒子表面の細孔を塞いで、内部へのSO<sub>2</sub>の浸入を阻害するからである。従って、BFBBよりも粒径の小さな石灰石を使用するCFBBでは比表面積が大きいので、脱硫に要するCa/S比が小さくなる (Fig.5参照)。BFBBの効率改善策として脱硫剤の粒径を小さくすることが考えられるが、BFBBでは粒子

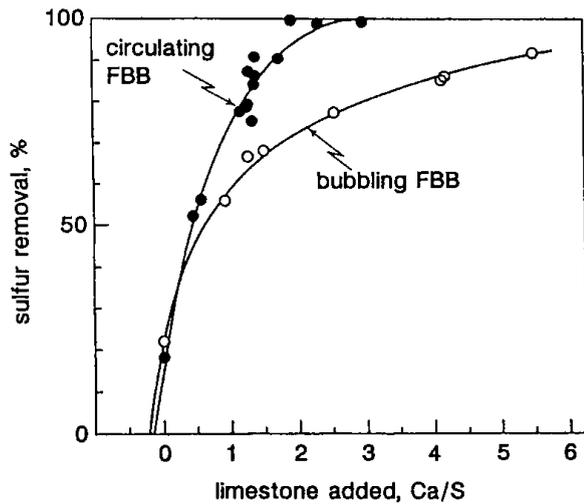


Fig.5 An example of SO<sub>2</sub> removal performance in BFBB and CFBB

層を形成する上で粒子飛び出し量の制御が必要であり、結果として使用粒子径（あるいはその分布）の下限が制約される。さらにBFBBの場合は、粒子濃度が高い炉底部の上に、粒子濃度が低く中型以上の実用プラントでは高さが10m以上にも及ぶフリーボード部を必要とし、全体として脱硫剤粒子と排ガスとの炉内接触がCFBBより劣ることも脱硫性能が相対的に低い原因の一つになっている。

### 3-2. 窒素酸化物

#### 1) 微粉炭燃焼方式

先に述べたように、PCBではフューエルNO<sub>x</sub>だけではなく高温下で生成するサーマルNO<sub>x</sub>の発生も無視できない。Fig.6には、低NO<sub>x</sub>化のため工夫を行っていないPCB実験装置からのNO<sub>x</sub>発生量の測定例を示す<sup>6)</sup>。横軸は供給空気量と理論空気量との比、すなわち空気比を表す。サーマルNO<sub>x</sub>は、空気燃焼による発生量と空気中の窒素をアルゴンガスと置換した燃焼実験における発生量との差から分離・評価している。さらに、独自の反応モデルを使ってフューエルNO<sub>x</sub>を揮発分由来のものとチャー由来のものに分離（計算）している。これらの絶対値、特にフューエルNO<sub>x</sub>の発生量は石炭の種類によって異なるが、特徴的なことは、後述するFBBに比べて総発生量が多く、しかもサーマルNO<sub>x</sub>だけでも200ppm近くにも達していることである。従って、低NO<sub>x</sub>化が当然必要になり、燃

焼技術の改善と排ガス処理の両面から検討されている。

燃焼技術の改善では、燃焼温度を低下してサーマルNO<sub>x</sub>の発生を抑える排ガス再循環法、酸素不足状態を作ってNO<sub>x</sub>の生成を抑制し、同時に分解を促進するためのバーナーの改善と2段燃焼法の採用、などが'70年代以降一般的に行われてきた。しかし、排ガス再循環法は、その効果に比べてプラント改造のコストが大きいことなどから、最近ではあまり用いられていない。これ以外の技術には著しい進展が認められている。ここでは、比較的最新技術のうち、低NO<sub>x</sub>バーナー (Fig.7) と燃料分割型3段燃焼法 (Fig.8) を紹介する。低NO<sub>x</sub>バーナーでは、微粉炭を一次空気と一緒に吹き込み、空気吹き込みを3段階に分割する。これにより火炎の中心部付近に強制的に還元雰囲気（還元雰囲気）の燃焼領域を作り、この領域で発生する炭化水素系のラジカルを利用して、既に生成したNO<sub>x</sub>を化学的に分解する。火炎の外側は三次空気によって高温かつ酸化雰囲気にして燃焼を完結させる<sup>6,7)</sup>。

他方、3段燃焼法（燃料再燃焼とも呼ぶ）では燃料を2段階、空気をバーナーからを含めて4段階以上に分けて供給することにより、燃焼炉の空間全体を還元雰囲気と酸化雰囲気の燃焼領域に分けている。低NO<sub>x</sub>化の原理は低NO<sub>x</sub>バーナーと類似しているが、ラジカルによる分解だけではなく反応

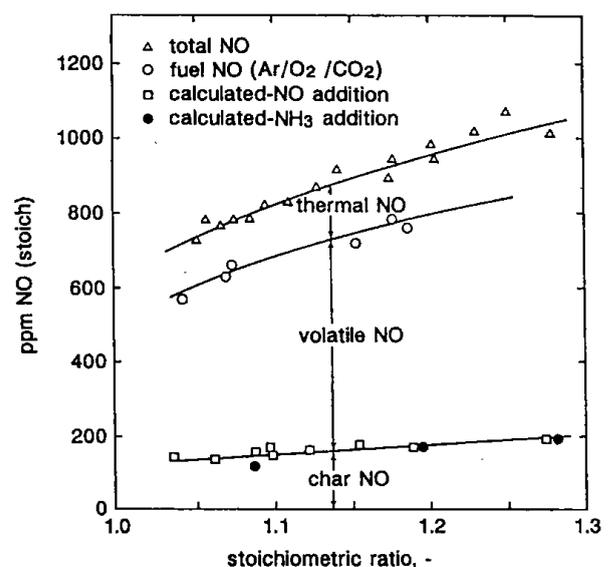


Fig.6 NO<sub>x</sub> emission characteristics in PFB<sup>6)</sup>

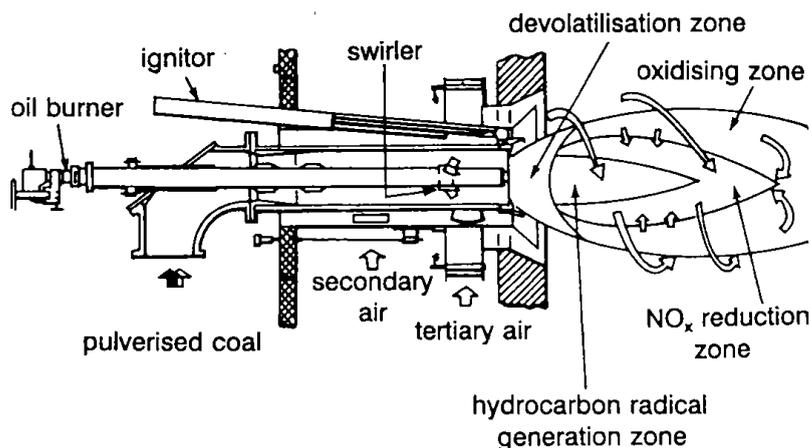


Fig.7 An advanced low NO<sub>x</sub> burner for PCB<sup>6)</sup>

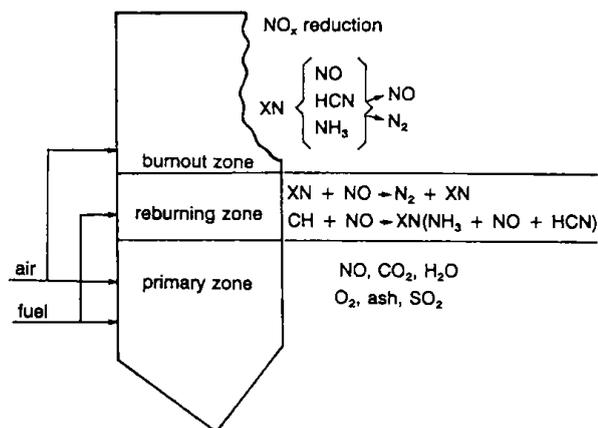
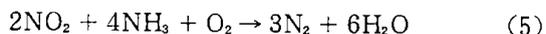
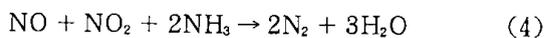
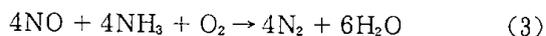


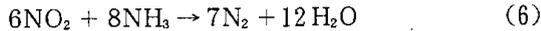
Fig.8 Principle of fuel staging combustion system in PCB<sup>7)</sup>

中間体であるアンモニアやチャー粒子などによる NO<sub>x</sub> の分解反応も利用できるのが主な相違点である。また、従来の2段燃焼法は空気だけを2段階に分割しており、この3段燃焼法は2段燃焼法の効果をさらに強化するものといえる。二次燃料の供給割合は全体の10~20%、二次燃焼(再燃焼)域の空気比は0.7~1.0の範囲が最適操作条件といわれている<sup>7)</sup>。低NO<sub>x</sub>バーナーを含むこれらの方法は既に実用化され、炭種にもよるが適切な操作条件の調節によって100ppm以下への低NO<sub>x</sub>化を可能にしている。

わが国の特に都市部での環境規制は厳しいので、上記のように効果的な低NO<sub>x</sub>燃焼法を採用しない場合は勿論であるが、採用した場合でさえも更に

排ガス脱硝を行うのが、特に電力用プラントなどでは一般的になっている。主な排ガス脱硝法にはアンモニアなどの注入による脱硝反応を触媒なしで行う非接触法(Selective Non Catalytic Reduction; SNCR)と、触媒の存在下で行う接触法(Selective Catalytic Reduction; SCR)があり、わが国ではほとんどのPCBプラントでSCRが採用されている。この場合の触媒の役割は、注入するアンモニアとSO<sub>2</sub>の酸化反応を起こさず、下記のようなNO<sub>x</sub>の還元反応だけを促進することである<sup>7)</sup>。





触媒には酸化バナジウム系（最適反応温度；270-400℃）、ゼオライト系（300-400℃）、酸化鉄系（380-430℃）などが用いられる。脱硝率と触媒寿命は、これら相互および排ガス中のダストとSO<sub>2</sub>濃度などにも依存するが、通常はそれぞれ70-90%および3-4年程度である。

## 2) 流動層燃焼方式

サーマルNO<sub>x</sub>の発生が少なく、その上、チャー粒子などによる炉内での脱硝反応が盛んなFBB方式では、フューエルNO<sub>x</sub>の発生量も少ない。Fig. 9にはBFBBからのNO<sub>x</sub>ならびに反応中間体の発生量と空気比の関係の一例を示す<sup>9)</sup>。空気比が1.2の場合でもNO<sub>x</sub>発生量はほぼ300ppm程度であり、空気比の低下とともに低下する。従って、2段燃焼法が低NO<sub>x</sub>化に対して効果的であり、一般的に採用されている。しかしながら、図からも明らかなように、（一次）空気比の低下とともにNO<sub>x</sub>生成の反応中間体であるNH<sub>3</sub>とHCNの生成量が増加し、二次空気吹き込み後の二次燃焼域でこれらの一部がNO<sub>x</sub>に転換するので、一次空気比には最適値が存在する。この最適値はBFBBでは0.8-1.0、CFBBでは0.5-0.7の範囲である。また、二次空気の吹き込み位置も、酸素不足状態でのNO<sub>x</sub>の分解反応時間を確保するための重要な操作因子になり一般的には、燃焼効率に悪影響を与えない限り、炉の上部が望ましい。

上記のような点を考慮して適切な2段燃焼操作を行えば、BFBBならびにCFBBでは単段燃焼時のNO<sub>x</sub>発生量の1/2-1/4程度にまで低減できる。CFBBの場合は、炉全体にわたってチャー粒子の濃度が高く、このチャー粒子が燃焼ガスと接触してNO<sub>x</sub>の直接または接触還元作用するので、一般にBFBBよりも低NO<sub>x</sub>化の機能が優れている。一例として、2段燃焼法を採用したCFBBの実用プラントならびに実験プラントからのNO<sub>x</sub>発生量をFig. 10に示す<sup>10)</sup>。温度依存性はあるが、通常の実用温度である850℃付近でのNO<sub>x</sub>発生量は500ppm程度と極めて低いレベルである。このようにCFBBではほとんどの炭種で100ppm以下への低NO<sub>x</sub>化が可能であり、BFBBの場合も炭種によるが100ppm以下への低減も可能である。

反面、FBBでは脱硫と脱硝の最適条件が一致しないことがしばしば問題になる。すなわち、低NO<sub>x</sub>

化には酸素濃度が低い雰囲気での燃焼が望ましいのに対して、脱硫反応は先に記した炉内脱硫の反応式(2)から明らかなように、酸化雰囲気望ましく、さらに、脱硫剤である石灰石がアンモニアからのNO<sub>x</sub>生成に対する接触効果を持っているからである。このため、特にBFBBの場合は、NO<sub>x</sub>とSO<sub>2</sub>の両者を同時に50ppm程度まで低減することは、必ずしも容易ではない。実際に電源開発(株)が来年度以降に稼働する予定の電力用BFBBプラントでは、脱硫のためのFGDは装備しないが脱硝用のSCRを装備する計画になっている。また、排出される石炭灰と廃脱硫剤の混合物の有効利用策も今後の課題であり、用途開発の研究が行われている。

## 3-3. 亜酸化窒素

亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)は1分子当たりの温室効果が炭酸ガスの200倍以上にもなり、さらに、フロンなどと同様に連鎖的にオゾン分解する<sup>11)</sup>。このため、1980年代の後半から、地球温暖化ならびに成層圏のオゾン層破壊との関連でN<sub>2</sub>Oにも注意が払われている。産業革命の以前は280ppb程度でほぼ一定値を保っていたが、それ以後、年率で0.3%程度上昇を続け現在は大気中の濃度が300ppbを越えている。発生源は自然環境に由来するものや施肥によ

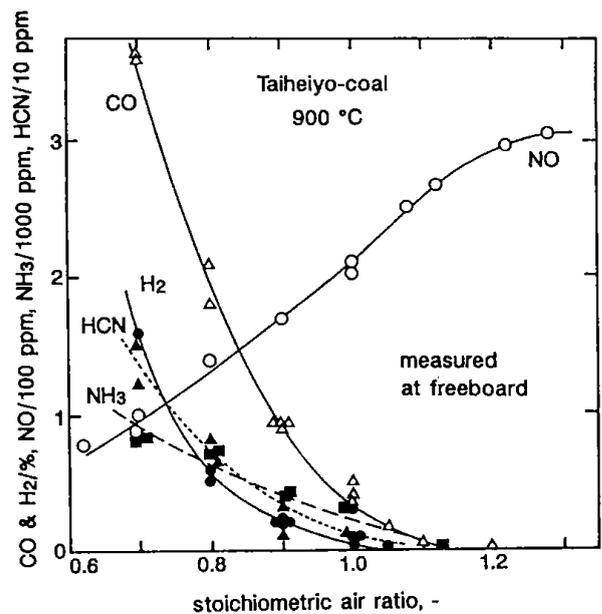


Fig.9 Relation between gaseous emissions and air ratio<sup>9)</sup>

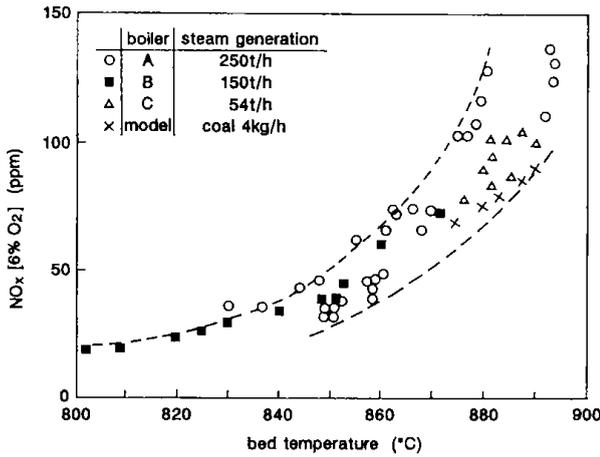


Fig.10 An example of NO<sub>x</sub> emissions measured in CFBB plants<sup>3)</sup>

るものがかなりの部分を占めると推測されるだけに、定量的な解明は遅れているが、量の多少によらず化石燃料による発生量も無視できないレベルであることが次第に明らかになってきた。

石炭燃焼では、1,000°C以上の高温下ではN<sub>2</sub>Oが熱的に容易に分解されるので、PCBプラントからの発生量は一般に少なく5ppm以下である<sup>11)</sup>。反面、低温燃焼を最大の特徴の一つとするFBBでは発生量が多くなる。筆者らの研究では20-300ppmの範囲にあり、燃料の窒素含有率と燃焼炉内の流動状態への依存性が高いことがわかっている<sup>12)</sup>。また、FBBからのN<sub>2</sub>O発生量とNO<sub>x</sub>発生量の間にはトレード・オフの関係があり、例えばNO<sub>x</sub>発生量が少ないCFBBではN<sub>2</sub>O発生量が相対的に多くなることも明らかになった。従って、石炭FBBは無視できない人為的なN<sub>2</sub>O発生源の一つである。このまま温暖化と成層圏のオゾン濃度の低下が進めば、近い将来にN<sub>2</sub>Oの排出規制が設定される可能性があり、その場合、排出濃度の上限は10~数10ppmの範囲になるものと予測されている<sup>11)</sup>。

このような問題意識のもとで、FBB炉内におけるN<sub>2</sub>Oの生成と分解の反応機構解明と抑制技術の研究が盛んに行われており、関連する国際ワークショップの開催も既に5回を数えている。反応速度の定量化に関しては、ほとんどがこれからの課題として残されているが、反応機構の定性的な理解はかなり進んでいる。提案されている反応機構モデルの一例をFig.11に示す<sup>13)</sup>。生成経路はNO<sub>x</sub>と同様に、揮発分燃焼とチャー燃焼を通しての2通りが

ある。揮発分を通して(気相反応系)の生成過程ではHCNとNH<sub>3</sub>の両方が反応中間体になり得るが、HCNからの転換率に比べてNH<sub>3</sub>からの転換率は低い。一方、N<sub>2</sub>Oは気相反応系を通して、HおよびOHラジカルとCOによって化学的に分解される。従って、この反応と上で述べた熱分解反応の効果的な利用が低N<sub>2</sub>O燃焼操作を行う上で重要になる。

他方、チャー燃焼過程での反応(気固反応)機構の解明は気相反応に比べて遅れているが、チャー中窒素が直接酸化およびNOと反応してN<sub>2</sub>Oを生成することが明らかになっている。また、Fig.11にIMcと記したように、チャー燃焼過程で緩慢に放出される揮発分からのN<sub>2</sub>O生成反応も無視できない<sup>13)</sup>。反面、チャー粒子はN<sub>2</sub>Oを分解する作用も持っている。また、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、アルミナなどの粒子は炉内でのN<sub>2</sub>Oの接触分解作用を持つが、NO<sub>x</sub>を増加させることもわかった。以上のように、N<sub>2</sub>Oの生成と分解に関する因子は極めて多い。さらにFBBは燃焼炉内の流れの状態が複雑であり、これらが反応の定量的な解析を遅らせる原因になっている。

N<sub>2</sub>OとNO<sub>x</sub>を同時に低減するための燃焼技術の研究も並行して進んでおり、接触粒子の添加、2段燃焼、燃料付加多段燃焼などの試みが行われた。これらのうち、もっとも効果的な方法は燃料付加多段燃焼法であり、BFBBではフリーボード部のほぼ中間に付加燃料を供給する<sup>14)</sup>。一方、CFBBでは燃焼ガスと粒子を分離するサイクロンの中に二次燃料を付加する<sup>15)</sup>。いずれの場合もガス温度を上げることによるN<sub>2</sub>Oの熱的分解反応、および付加燃料が燃焼する過程で発生するラジカル類による化学的分解反応、の両方を利用してNO<sub>x</sub>の増加なしでN<sub>2</sub>O発生量の低減をはかる。

BFBBによる実験結果をFig.12に示す<sup>14)</sup>。この場合、気泡流動層部の温度は850°Cである。実験では付加燃料としてプロパンガスを二次空気と一緒にフリーボードの中下部に吹き込んで空気不足燃焼し、さらに、フリーボードの上部に三次空気を吹き込んで完全燃焼した。縦軸はN<sub>2</sub>OとNO<sub>x</sub>の低減率を示しており、温度の上昇とともにN<sub>2</sub>Oの低減率は明らかに増加している。この方式では一次燃焼域の空気比に加え、付加燃料に対する二次空気の当量比が重要な操作因子になり、一次および二次燃焼域ともに酸素不足条件が望ましい。これら

の条件を適切に制御すれば、フリーボード内の最高温度が925℃程度でもN<sub>2</sub>Oが80%以上低減され、同時にNO<sub>x</sub>も60%程度低減されている。CFBBの場合は付加燃料の吹き込み位置がサイクロンであり、この部分を酸素不足状態にはできないので、同じ温度でのN<sub>2</sub>O低減率はBFBBよりも低くなるが、顕著な効果が認められている<sup>13)</sup>。このような多段燃焼法は必ずしも簡便ではなく、コストの増加も招くが、現段階では最良の低N<sub>2</sub>O化法である。排ガス処理においても、NO<sub>x</sub>に対するSCRのように、簡便かつ効果的な新方式の出現が期待されている。

#### 4. まとめ

わが国における直接燃焼法による石炭利用状況、ならびに亜硫酸ガスと亜酸化窒素を含む窒素酸化物対策技術の現状について概説した。ここでは述べなかったが、わが国ではストーカー方式の排ガス対策も進んでいるので、水蒸気発生量が50t/h程度以上の中・大型石炭ボイラーからの亜硫酸ガスと窒素酸化物の発生量は、排ガス中濃度で50-150ppmの範囲にあり、大型ボイラーほど低いものと考えられる。総発生(重)量に換算すると0.1Mt

-SO<sub>2</sub>/yおよび0.06Mt-NO<sub>2</sub>/y程度と推定される。

これまでみてきたように、わが国では排ガスのクリーン対策が進んでおり、製鉄業を除けば一次エネルギーの石炭依存度が比較的低いので、現状では石炭燃焼にともなう汚染ガスの排出量は相対的に少ないといえる。今後は、優れた日本の技術を開発途上国へ技術援助あるいは移転し、グローバルな地球環境の保護に生かしていくことが特に重要である。

さらに国内では、既存の排出抑制技術の高度化によるさらなる低減に加えて、亜酸化窒素ならびに炭酸ガスの排出対策が新たな課題になる。これに対応するには、個々の汚染物質ごとの対策技術も勿論重要であるが、発電の分野などではエネルギー利用効率を改善して総合的に排出量を低減することが特に重要になる。このことは、有限な化石燃料資源の効率的利用と資源節約の立場とも一致する。研究開発途上にある加圧流動層燃焼、トッピング・サイクル、石炭ガス化複合発電技術などの早期実現とともに、より高い効率と環境対応能力を備えた日本発の革新技術の出現が望まれて

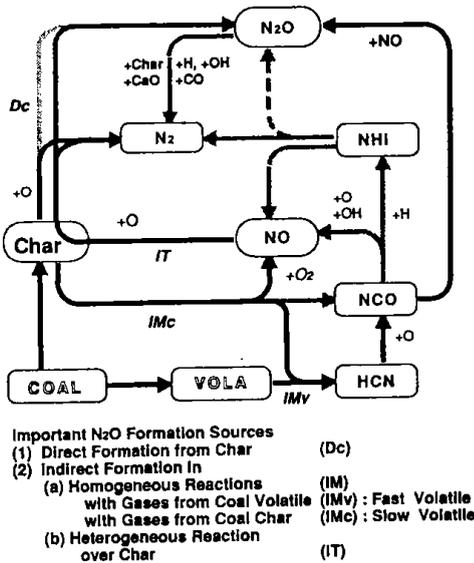


Fig.11 A proposed model for N<sub>2</sub>O formation /decomposition in FBB<sup>13)</sup>

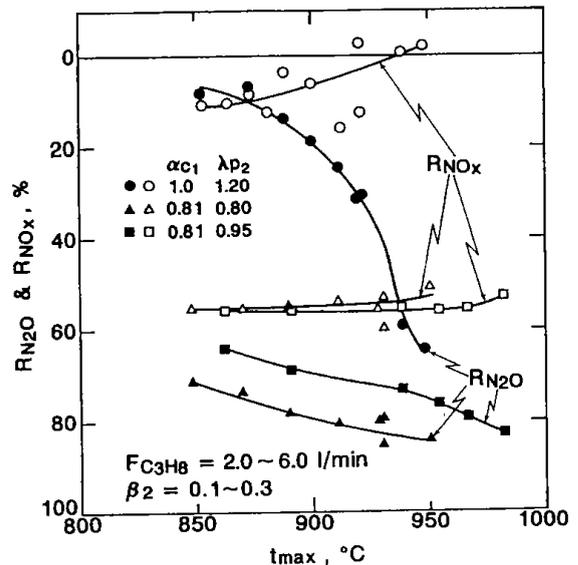


Fig.12 N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> reduction performance in fuel reburning (ITS) system<sup>14)</sup>

いる。

#### 参考文献

- 1) コール・ジャーナル (石炭利用総合センター刊行), No.19, 1994, p.6
- 2) 工藤 拓毅, 日本エネルギー学会誌, Vol.73, No. 807, p.431 (1994)
- 3) Soud, H.N., "FGD installarions on coal-fired plants" (IEA Coal Research), 1994, p.27
- 4) Leckner, B. and Åmand, L - E, Proc. of the 9th Intn. Conf. on Fluidized Bed Combustion, ASME, 1987, p.891
- 5) Pershing, D. W. and Wendt, J. O. L., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 18, p. 60 (1979)
- 6) 政井忠久, 大塚馨象, 秋山 巖, 東 敏彦, 栗原伸夫, 日立評論, Vol.67, No. 2, p. 104 (1985)
- 7) Hjalmarsson, A - K., "NO<sub>x</sub> control technologies for coal combustion" (IEA Coal Research), 1990, p.22
- 8) 高橋恭郎, 坂井正康, 河村友槌, 国本武志, 羽田壽夫, 村石顕介, 金子祥三, 三菱重工技報, Vol.17, No. 6, p.929 (1980)
- 9) 塩見 一, 館林 恂, 矢野和明, 高畠利男, 伊東速水, 岡田善嗣, 藤堂福蔵, 川崎重工技報, Vol.68, p.52 (1978)
- 10) Suzuki, T., Hirose, R., Takemura, M., Morita, A., Yano, K. and Hyvarinen, K., Circulatig Fluidized Bed Technology III, Pergamon Press, 1988, p.387
- 11) Kramlich, J.C. and Linak, W. P., Prog. Energy Combust. Sci., Vol.20, p.149 (1994)
- 12) 細田英雄, 平間利昌, 日本エネルギー学会誌, Vol.73, No. 2, p.128 (1994)
- 13) 守富 寛, 鈴木善三, 池田道隆, 鈴木康一, 鳥飼欣一, 化学工学論文集, Vol.20, No. 6, p. 849 (1994)
- 14) Hosoda, H., Hirama, T., Nakanishi, O. and Ninomiya, Y., to be presented at 13th Intn. Conf. on Fluidized Bed Combustion, ASME, Florida, USA, May 1995
- 15) Gustavsson, L. and Leekner, B., Proc. of the 11th Intn., Conf. on Fluidized Bed Combustion, ASME, 1991, p.677

(原稿受付 : 1995年 1月17日)

(原稿受理 : 1995年 2月27日)

## 8-キノリノールを用いる抽出／フローインジェクション法による 銅（Ⅱ）、鉄（Ⅲ）の同時分析法

中川孝一，原口謙策，緒方敏夫

### Simultaneous Determination of Copper (Ⅱ) and Iron (Ⅲ) Using 8-Quinolinol by Solvent Extraction Flow-injection Method

Koichi NAKAGAWA, Kensaku HARAGUCHI and Toshio OGATA

An extraction system using 8-quinolinol was successfully applied to a flow-injection analysis for the simultaneous determination of copper (Ⅱ) and iron (Ⅲ). The analytical system comprised two flow lines with a 100  $\mu$ l injector. 0.1 mol dm<sup>-3</sup> acetate buffer (pH 3.2) and chloroform containing 4.1  $\times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> 8-quinolinol were passed at a flow rate of 0.8 ml min<sup>-1</sup>, respectively. The concentrations of Cu (Ⅱ) and Fe (Ⅲ) were determined from the absorbance of the organic phase at 410 nm and 580 nm, respectively. The determination range for both Cu (Ⅱ) and Fe (Ⅲ) is 1.0-10.0 ppm and the relative standard deviation of 0.20% for Cu (Ⅱ) and 0.25% for Fe (Ⅲ) was obtained in 10 repeated runs for 5.0 ppm of Cu (Ⅱ) and Fe (Ⅲ). Diverse ions such as Zn (Ⅱ), Ni (Ⅱ), Co (Ⅱ), Cd (Ⅱ), Mn (Ⅱ), Pb (Ⅱ), Al (Ⅲ) and Cr (Ⅲ) gave no effect on the determination of Cu (Ⅱ) and Fe (Ⅲ). 40 samples can be determined in 1 hour by the present method.

#### 1. 結 言

溶媒抽出法は金属イオンの分離あるいは濃縮の手段として分析化学あるいは工業的分野で広く用いられている<sup>1)</sup>。

しかし、従来から金属イオンの分析等に用いられてきたバッチ法は、操作が煩雑となり、時間がかかりすぎる、周囲からの汚染の影響ならびに試薬の消費量が多くなるなどいくつかの問題点を含んでいる。近年、連続流れを利用した分析法（フローインジェクション分析：FIA法）が開発され、多くの金属イオンの分析法に用いられてきた<sup>2)</sup>。FIA法は流路を工夫することにより装置を簡単にする事が出来、連続自動分析も可能である。

また、FIA法は分析中の測定精度および測定データの再現性がよく、1サンプルあたりの分析時間も短くすることが出来る。さらに反応が全てチューブの中で行われることから分析の過程で他からの汚染の心配がない、測定中の試薬の消費量を少なく出来るなどの特徴を持っている。

一方、銅（Ⅱ）、鉄（Ⅲ）などの金属イオンは8-キノリノール（オキシシン）と錯体を生成して有機相に抽出される<sup>3)</sup>。本報では、このFIA分析法と溶媒抽出法とを組み合わせた銅（Ⅱ）、鉄（Ⅲ）の簡便で迅速な同時定量法について検討した結果を報告する。

#### 2. 試薬及び装置

##### 2.1 試 薬

銅（Ⅱ）、鉄（Ⅲ）標準溶液：銅（Ⅱ）、鉄（Ⅲ）溶液とも原子吸光分析用標準溶液（1000 ppm）を適宜希釈して用いた。

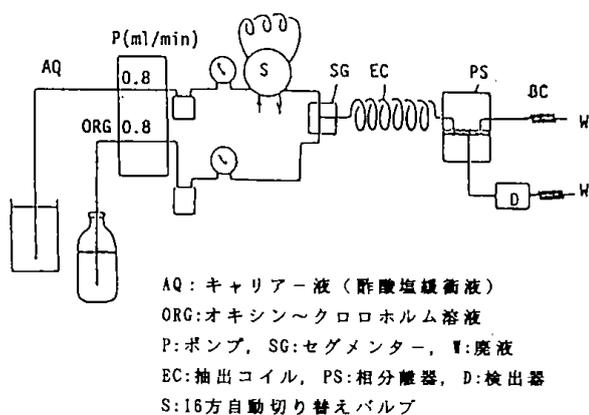
オキシシン溶液：和光純薬工業製オキシシン0.6 gを十分に脱気した精密分析用クロロホルム溶液1 lに溶解し4.1  $\times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>の溶液を調製し、そのまま使用した。

pH緩衝溶液：キャリアー液として用いた酢酸塩緩衝溶液の調整には、0.1 mol dm<sup>-3</sup>酢酸の溶液に精製した0.1 mol dm<sup>-3</sup>酢酸ナトリウムの溶液を加えpHメータを見ながら3.2に調節した後、超音波水浴中でアスピレータ吸引による減圧下で脱気を

行ってから使用した。その他に使用した試薬は全て特級品をそのまま用いた。また、金属イオンの標準溶液、および試薬の溶解にはバーンステット製純水製造装置で製造した純水（18 MΩ cm 以上）を用いて調整した。

## 2.2 装置および分析操作

実験に用いたフロー系の構成を図(1)に示した。ポンプ、インジェクター等は日立K-1000型フローインジェクション分析装置を用いた。キャリア溶液として用いた酢酸塩緩衝液およびオキシンのクロロホルム溶液はプランジャー型ポンプを用いて送液を行った。銅(II)、鉄(III)の溶液は任意の長さに調節できるようにしたサンプルループ（内径0.5mm テフロンチューブ）を取り付けたアルミナセラミック製16方自動切り替えバルブを用い、酢酸塩緩衝液中に一定時間ごとに一定量注入した。水相と有機相はセグメンターの部分で混合させオキシンの錯体を生成させる。錯体の抽出には Tecator 社製抽出モジュールに長さを1.5m, 3.0m, 5.0m, 8.0m と変えられるようにした内径0.5mm のテフロンチューブを用いて行った。両相の分離にはテフロン製多孔質膜（住友電工製：フロポア平均孔径0.45 μm）を取り付けた相分離器を用いた。有機相の吸光度の測定は日立U-3200型自記分光光度計に光路長8mm、容量8 μl のフローセルを取り付け、銅(II)錯体および鉄(III)錯体のそれぞれの極大吸収波長410nm, 580nm における吸光度の変化を測定した。各装置の接続に

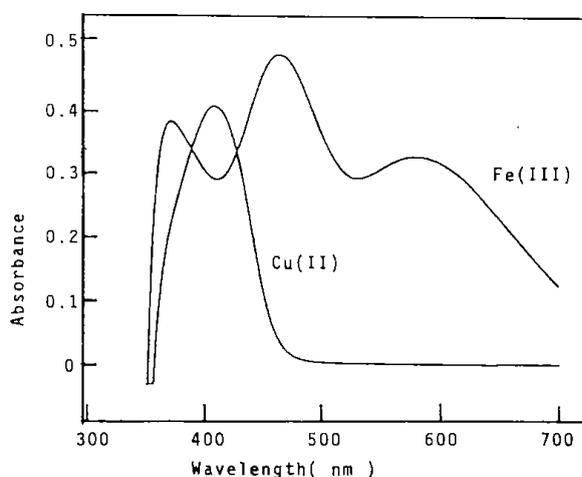


図(1) フローシステム

は背圧コイル（内径0.25mm×5m）を除き、全て内径0.5mm のテフロンチューブを使用した。コネクター類は全てテフロン、またはダイフロン製の物を使用し、全フロー系を通し接液部の金属使用をさけた。

## 2.3 銅(II)、鉄(III)の分析

銅(II)、鉄(III)のオキシシン錯体の吸収スペクトルを図(2)に示した。鉄(III)錯体は波長380nm, 470nm, 580nm と三つの吸収を持つ。波長380nm および470nm での吸光度は銅(II)錯体の吸光度を含んだ値となり、銅(II)が共存する場合この波長を用いて鉄(III)錯体の分析を行うことは出来ない。波長580nm における吸収は鉄(III)錯体のみであることから、この吸光度からあらかじめ求めておいた検量線より鉄(III)錯体の濃度が求まる。一方、波長410nm の吸光度は銅(II)錯体に鉄(III)錯体の吸光度が加算された値であるから、この吸光度からあらかじめ求めておいた鉄(III)錯体の吸光度を差し引く事で銅(II)錯体の濃度が求められる。



図(2) 銅(II)、鉄(III)～  
 オキシシン錯体の吸収スペクトル  
 銅(II)、鉄(III) : 10.0ppm, pH:3.30  
 オキシシン :  $4.1 \times 10^{-2} \text{mol dm}^{-3}$

## 3 結果および考察

### 3.1 流量の影響

水相と有機相の送液量をそれぞれ  $0.6 \text{ ml min}^{-1}$  から  $1.2 \text{ ml min}^{-1}$  の間で種々の割合で水相、有機相の送液量を変化させて銅(II)、鉄(III)錯体の吸光度を測定した。

水相と有機相の流量比を1:1とし、両相の送液量が $0.6\text{ ml min}^{-1}$ から $1.2\text{ ml min}^{-1}$ の間で吸光度は最大となりかつ一定値を示した。水相と有機相の送液量をそれぞれ $1.2\text{ ml min}^{-1}$ 以上にするとベースラインが不安定となり測定は出来なかった。

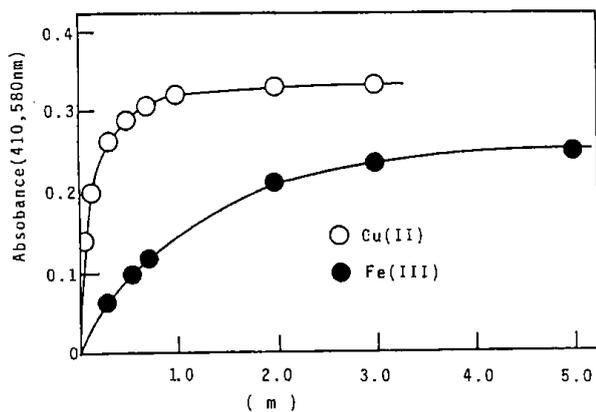
また、有機相の送液量が水相と比較して少ない場合、あるいは逆に多い場合などにも、フローシグナルの再現性が悪くベースラインも不安定で測定する事は出来なかった。以上の結果および測定時間の短縮、試薬の消費量などを考えて以後の実験では水相と有機相の送液量はそれぞれ $0.8\text{ ml min}^{-1}$ とした。

### 3.2 サンプル量の影響

分析に用いる銅(II)、鉄(III)溶液の注入量の影響について検討した。切り替えバルブに種々の容量のサンプルループを取り付けキャリア液中に注入する溶液量と吸光度の関係を調べた。注入量が多くなると吸光度も比例的に大きくなるが、銅(II)、鉄(III)の濃度が $1\text{ ppm}$ ~ $10\text{ ppm}$ の濃度範囲であれば注入量は $100\text{ }\mu\text{l}$ でも十分に吸光度の測定が可能であることから、以後の実験では注入量を $100\text{ }\mu\text{l}$ とした。

### 3.3 抽出コイルの長さの影響

銅(II)、鉄(III)錯体を有機相に抽出する際のコイルの長さの影響を検討した。結果は図(3)に示したが、銅(II)錯体は抽出コイルの長さが $70\text{ cm}$



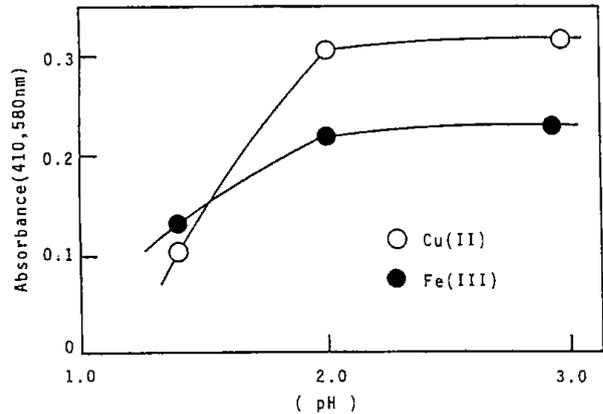
図(3) 抽出コイルの長さの影響

銅(II)、鉄(III) :  $10.0\text{ ppm}$ , pH: 3.32  
 オキシシン :  $4.1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$   
 サンプル量 :  $100\text{ }\mu\text{l}$ ,  
 送液量 : 水相  $0.78\text{ ml/min}$ , 有機相  $0.78\text{ ml/min}$

以上で吸光度は一定となった。鉄(III)錯体の場合、コイルの長さが $3\text{ m}$ までは鉄(III)錯体の抽出が不十分で吸光度は小さい値を示したがそれ以上の長さで吸光度は一定値を示した。以上の結果から抽出コイルには内径 $0.5\text{ mm}$ 、長さ $5\text{ m}$ のテフロンチューブを用いることとした。

### 3.4 サンプル pH の影響

図(4)に銅(II)、鉄(III)錯体を抽出する際のサンプル溶液のpHと吸光度との関係を示した。pHが2以下の時には銅(II)、鉄(III)溶液とも抽出率が低く吸光度は小さい値を示したが、pH2以上で銅(II)、鉄(III)錯体とも吸光度は最大となり一定値を示した。従って以後の実験ではサンプル溶液のpHを $2.0$ から $3.2$ の間に調節することとした。



図(4) サンプルの pH の影響

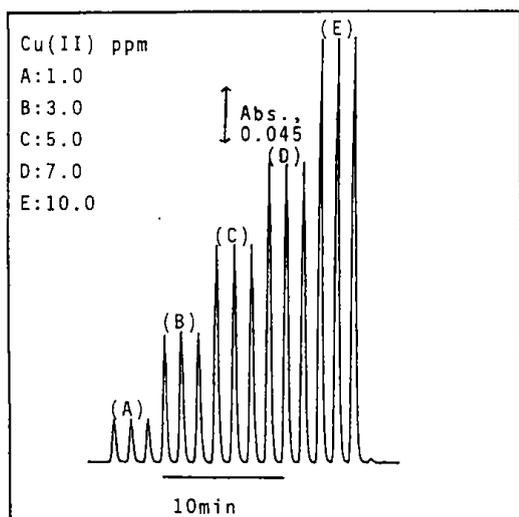
銅(II)、鉄(III) :  $10.0\text{ ppm}$ , サンプル量 :  $100\text{ }\mu\text{l}$ ,  
 オキシシン :  $4.1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$   
 送液量 : 水相  $0.80\text{ ml/min}$ , 有機相  $0.80\text{ ml/min}$   
 抽出コイル :  $\phi 0.5\text{ mm} \times 5\text{ m}$ .

### 3.5 検量線の作成

銅(II)、鉄(III)の濃度を $1\text{ ppm}$ から $10\text{ ppm}$ まで調製した標準溶液を、先に述べた分析操作で測定を行った時のフローシグナルを図(5)に示した。フローシグナルより求めた検量線は銅(II)、鉄(III)錯体とも原点を通る直線となった。また、再現性について検討した結果、10回の繰り返し測定操作で変動係数はそれぞれ $0.25\%$ 、 $0.20\%$ であった。

### 3.6 合成試料の分析

先に述べた分析方法で銅(II)、鉄(III)の濃度を種々変化させた合成試料を調製して分析した結



図(5) 検量線の作成

オキシシン:  $4.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   
 送液量: 水相 0.80 ml/min, 有機相 0.80 ml/min  
 サンプル量:  $100 \mu\text{l}$ , pH: 3.32  
 抽出コイル:  $\phi 0.5 \text{ mm} \times 5 \text{ m}$

果を表(1)に示した。分析値は銅(II)、鉄(III)とも良い一致が見られた。

表(1) 合成試料の分析結果

試料	添加量 (ppm)		測定値 (ppm)	
	Fe(III)	Cu(II)	Fe(III)	Cu(II)
(1)	0.49	0.49	0.47	0.47
(2)	4.98	0.49	4.89	0.46
(3)	0.50	5.05	0.54	4.95
(4)	4.97	5.05	5.04	4.93

### 3.7 他の金属イオンの影響

オキシシンと錯体を生成して有機相に抽出される他の金属イオン<sup>4)</sup>の影響について検討した。亜鉛(II)、鉛(II)、ニッケル(II)、カドミウム(II)、コバルト(II)、マンガン(II)、アルミニウム(III)、クロム(III)、等の金属イオンを銅(II)、鉄(III)の濃度に対して10倍量添加して測定を行ったが、この実験条件では錯体が抽出されずこれらの金属イオンの影響は見られなかった。

## 4 結 語

フローインジェクション溶媒抽出法を用いた銅(II)、鉄(III)の分析法について検討したが、本報は従来から行われていたバッチ法に比較して測定時間を大幅に短縮することが出来る(本法によれば毎時40サンプルの銅(II)、鉄(III)の同時分

析が行える)。また、試薬の消費量も少なく反応が全てチューブの中で行われるため汚染の影響や、測定中の個人誤差もないなどの特徴を持つ測定法と言える。また、本法は予備濃縮やマスキング操作なども省略でき銅(II)、鉄(III)の簡単迅速な同時分析法である。

## 参考文献

- 1) ユ・ア・ゾロトフ著 田中元治, 中須賀徳行, 小島功, 舟橋重信 訳 “キレート化合物の抽出” p229 倍風館 (1972)
- 2) J. Ruzicka and E. H. Hansen著 石橋信彦, 与座範政 訳 “Flow Injection Analysis” 化学同人 (1983)
- 3) 本島健次, 橋谷博 分析化学 9 15 (1960)
- 4) J. Stary “The solvent extraction of metal chelates” p80 Pergamon Press, London (1964)

(原稿受付: 1994年12月19日)

(原稿受理: 1995年2月24日)

## 石炭液化における赤泥触媒に関する基礎的研究： 赤泥中の活性成分と活性向上の可能性の検討

吉田諒一<sup>\*</sup>， 茨木彰一<sup>\*\*</sup>， 原 祥夫<sup>\*\*</sup>， 横山慎一<sup>\*</sup>  
成田英夫<sup>\*</sup>， 吉田 忠<sup>\*</sup>， 前河涌典<sup>\*</sup>

### Fundamental Studies on Red Mud as a Catalyst for Coal Liquefaction : Studies on Active Components in Red Mud and Possibilities for Improvement of Its Catalytic Activities

Ryoichi YOSHIDA, Shoichi IBARAGI, Sachio HARA, Shinichi YOKOYAMA,  
Hideo NARITA, Tadashi YOSHIDA and Yosuke MAEKAWA

To elucidate catalytic activities of red mud for coal liquefaction and to improve its catalytic activities, the change in its catalytic activities was investigated with the addition of components constituting red mud. The results are summarized as follows:

- ① Regarding components constituting red mud, Fe components derived from FeO (OH), Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>2</sub>, and FeCl<sub>3</sub> have higher catalytic activities than original red mud.
- ② As to modified red mud, red mud catalysts modified with FeSO<sub>4</sub> and Ti<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> have higher catalytic activities than original red mud.
- ③ In the presence of sulfur with modified red mud, the differences in catalytic activities among red mud catalysts modified with Fe, Ti, Na, Ca, Si and Al components are smaller than those without sulfur, and their catalytic activities are almost the same or slightly lower than those with original red mud and sulfur. This is considered to be the reason why iron sulfides formed with the addition of sulfur mainly dominate catalytic activities of modified red mud catalysts.
- ④ Moreover, these changes in catalytic activities of modified red mud may be considered to be due to the change in the state of solid surface in red mud as a result of the interaction between red mud and additives by the addition of components constituting red mud and by thermal treatment. The change in the state of solid surface in red mud may induce the enhancement in chemical reactivities such as sulfurization of red mud surface.

#### 1. 緒 言

石炭液化に対する赤泥の触媒活性については、H<sub>2</sub>Sや元素イオウによる改良などが試みられてきた<sup>1)~3)</sup>。赤泥は種々の金属化合物の複雑な混合物であり、この中のいくつかの成分のみが活性成分であることが予測されるが、この中に含有されるFe, Al, Ti, NaおよびCaなどの正確な形態分析はむずかしく、各成分を同定して活性成分を明らかにすることは困難である。このため、赤泥の活性成分を明らかにするためのアプローチとして、溶解

性の異なる構成成分を順次溶解除去してゆく方法<sup>4)~7)</sup>と、確認された構成成分を添加して活性変化を追跡する方法<sup>8)</sup>の二つが考えられるが、本報では、後者の方法について検討した。

触媒活性の比較は、高圧DAT装置を用いて、350~450℃で発生する石炭の高圧水素化分解反応による発熱ピーク頂点温度に基づいて行った<sup>1),3)</sup>。

#### 2. 実験方法

試料炭として、太平洋炭 (C : 76.6%, H : 6.2%, N : 1.2%, S : 0.1%, O : 16.0%, Ash : 10.5%, LTA : 13.8%) を用いた。赤泥は、日本軽金属 (株) 苫小牧工場のフェリックスを使用した。赤泥の構

\*資源エネルギー基礎工学部

\*\*三井造船株式会社

成元素の分析値をTable1に示した。これらの分析値は、構成元素の化合物タイプを酸化物として表したものである。赤泥構成元素化合物を添加した赤泥（改質赤泥）は、各塩類の水溶液もしくは懸濁液と赤泥を充分混合した後、水分を除去して所定の温度で3時間焼成したものを試料とした。各試料は減圧乾燥器中で、105℃で24時間乾燥させたものを用いた。

試料炭5g（d.a.f基準）と触媒0.5g（助触媒として、イオウ0.05gを添加した場合もある）を乳鉢で混合し、高圧DTA装置の試料室に装入し、標準室には5gの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を装入した。水素ガスで系内を置換した後、水素初圧100kg/cm<sup>2</sup>を充填した。これを室温から2.5℃/minの昇温速度で昇温し、DTAおよびDTA曲線を測定した。昇温は450℃まで行い、この温度での圧力は170~180kg/cm<sup>2</sup>であった。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 赤泥の性状

赤泥が、Fe, Al, Si, Ti, NaおよびCaなどの

Table 1 Analysis of red mud

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Ig. loss
44.6%	17.6%	12.0%	7.06%	6.14%	2.74%	10%

化合物から構成されていることは、Table1に示したとおりである。これらの赤泥構成元素の赤泥中における化合物としての存在形態を検討するために、X線回折を行い、その結果を550℃で焼成したものとあわせてFig.1に示した。これより赤鉄鉱（ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）の存在が明らかである。また、同一赤泥の分析から、石英（ $\text{SiO}_2$ ）、ケイ酸アルミニウムナトリウム（ソーダライト、 $3\text{NaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）およびアナターゼ（ $\text{TiO}_2$ ）の存在も認められている<sup>4)</sup>。

次に、赤泥の1500℃までのTG-DTA曲線をFig.2に示したが、赤泥を熱処理すると100℃前後で重量減少が始まり、この段階は550℃~600℃で終了する。この550℃~600℃までの減量は5wt%程度であり、また550℃で3時間熱処理した赤泥のX線回折パターンはFig.1に示したように処理前のものとほぼ同一であることから、この段階での熱重量減少は結合水の放出と考えられる。第2段階の減量は1100℃前後から始まり、この段階での熱重量減少は、ソーダライト水和物がネフェリン（ $\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）に変化し、結合水を失うためと考えられている<sup>4)</sup>。

#### 3.2 触媒量について

振とう式オートクレーブ実験から、赤泥の添加量は、10wt%が最適であることが既に報告されている<sup>2)</sup>。ここでは、高圧DTA装置を用いて、その

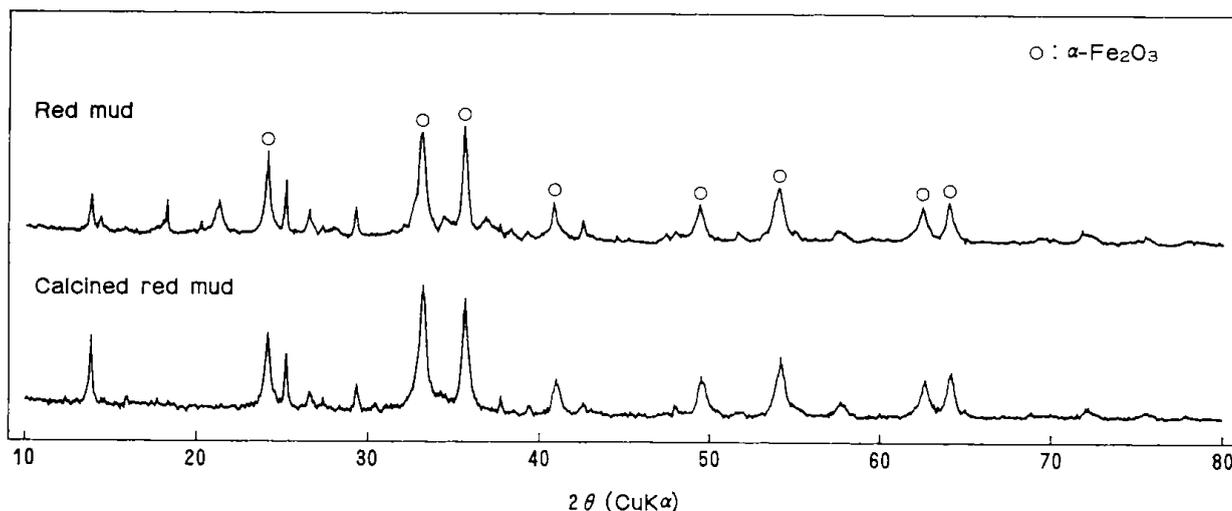


Fig.1 X-Ray diffraction patterns of red mud and calcined red mud

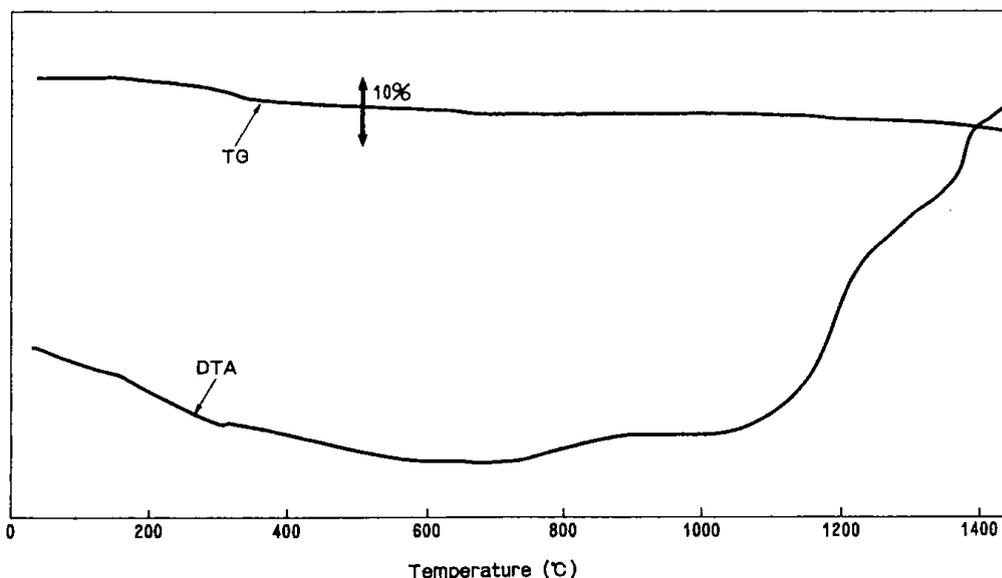


Fig.2 TG-DTA curves of red mud

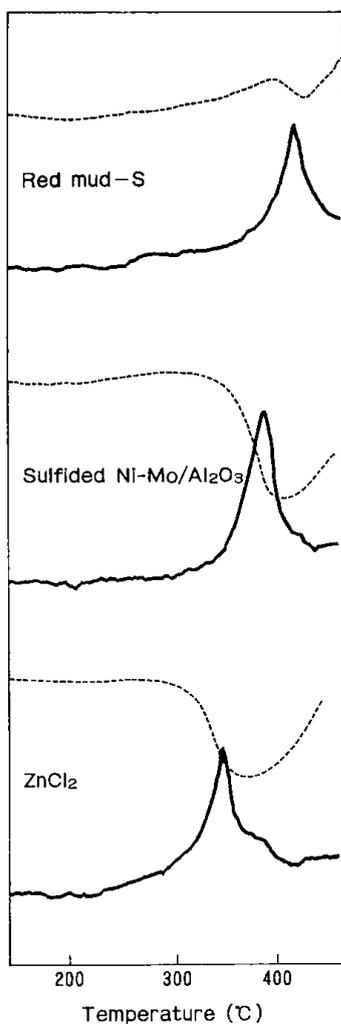


Fig.3 DTA peak temperature of hydrogenolysis of Taiheiyo coal with red mud-S, sulfided Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub>

発熱ピーク頂点から、触媒活性を比較する場合、触媒量が10wt%で適当かどうかを、赤泥-イオウ、硫化Ni-MoおよびZnCl<sub>2</sub>を触媒として用いて予め検討し、その結果をFig.3に示した。Fig.3の発熱ピークがいずれもシャープであり、またピーク頂点温度位置も従来からの実験で認められている活性の序列と一致しており、この条件での触媒活性の良否の比較が可能であることを示している。

### 3.3 赤泥構成元素化合物単味の触媒効果

3.1で述べた $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの赤泥構成元素化合物を添加する場合、これらの分散性を良くするために、各種塩の水溶液もしくは懸濁液の形で加えて、これを熱処理することにより酸化物の形で含浸されるようにした。また、熱処理温度は赤泥のTGの結果 (Fig.2) より第一段の重量減少が終了する550°Cを基準とした。ここではFe, Al, Ti, NaおよびCaについては硫酸塩, Siについてはコロイダルシリカを出発物質として用いた。

各塩単味を550°Cで3時間熱処理したが、その熱処理過程においてFeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>OおよびTi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>Oは変色・固化したが、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびCaSO<sub>4</sub>の場合は変化は見られなかった。また、コロイダルシリカの場合も固化した。これらの熱処理前後の変化を調べるために、TG-DTA測定およびX線回折を行った。その結果、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>Oは550°Cまでに45.1%の熱重量減少を示し、Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>と $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化していることが判った。Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>Oは550°Cまでに54.0%の熱重量減少を示したが、その存在相についてはX線回折では

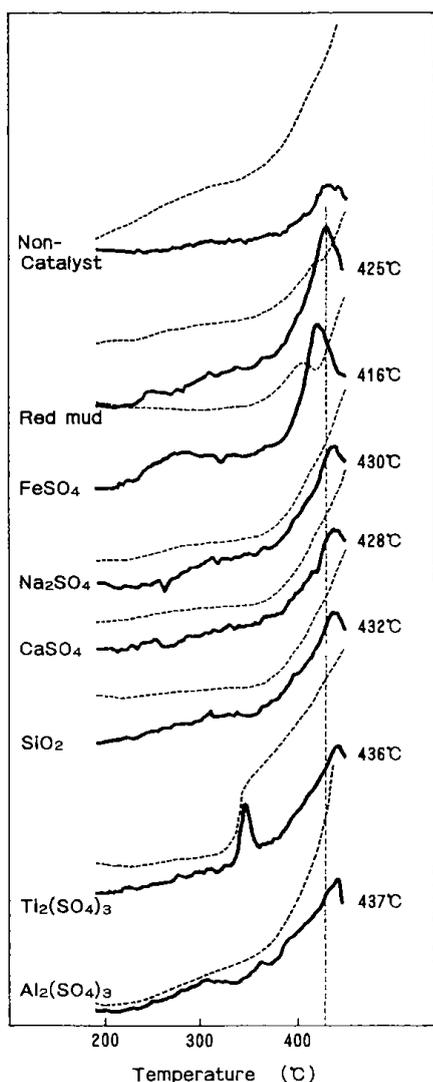


Fig.4 DTA and DPA curves of hydro-genolysis of Taiheiyo coal with various catalysts

同定できなかった。しかしながら、54.0%という熱重量減少から化学量論的には、 $8\text{H}_2\text{O}$  および大部分の  $\text{SO}_4$  が  $\text{SO}_2$  として放出され、 $\text{TiO}_2$  中に硫酸根が一部残存した形態で存在しているものと推測される。コロイダルシリカの場合、X線回折パターンを示さないことから無定形シリカと考えられる。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  および  $\text{CaSO}_4$  は  $550^\circ\text{C}$  までの熱処理では、X線回折においても変化が見られなかった。

以上の触媒試料存在下での太平洋炭についての高圧DTA装置による液化試験の結果をFig.4に示した。無触媒での  $420\sim 440^\circ\text{C}$  のブロードなピークに比べて赤泥の場合は  $425^\circ\text{C}$  で鋭いピークを示しており、活性を有していることが判る。これと種々の硫酸塩などのピークを比較すると、 $\text{FeSO}_4$  の場合は赤泥よりもピーク温度が低く、反応時の水素

吸収も大きく、赤泥より活性が高いことが判る。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  および  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  は赤泥より幾分高いピーク温度を有している。これらの中で  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ではDPAの増加が著しく、 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  では  $250^\circ\text{C}$  に発熱ピークが認められたが、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  ではいずれも  $\text{H}_2\text{S}$  の生成が認められたことから、これらはいずれも硫酸塩の分解によるものと推察された。

出発物質として、その強酸性の発現<sup>9)</sup>に注目し、ここでは硫酸塩を中心に検討したが、Fe系について他の塩類について検討した結果をTable2に示す。Table2の上段に示したFe系化合物単味の触媒効果の比較から、上述の  $\text{FeSO}_4$  以外にも  $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 、 $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{FeCl}_2$  および  $\text{FeCl}_3$  は赤泥単味よりも高い活性を示している。特に、 $\text{FeO}(\text{OH})$  と  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  は  $\text{FeSO}_4$  よりも優れた触媒活性を示すことが明らかになった。一方、Ti系およびAl系の水酸化物である  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 $\text{H}_2\text{TiO}_3$  および  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の場合は、ピーク頂点温度はそれぞれ  $435^\circ\text{C}$ 、 $439^\circ\text{C}$  および  $431^\circ\text{C}$  であり、Fig.4中に示したそれぞれの硫酸塩の場合とほぼ同等であり、Fe系水酸化物のような優位性は認められなかった。

### 3.4 改質赤泥の触媒能

#### (1) 焼成温度の影響

Table3に示したように赤泥 (Run no.032) およびその  $550^\circ\text{C}$  焼成物 (Run no.043) の発熱ピーク温度はほぼ同一であったが、 $550^\circ\text{C}$  以上の焼成温度 (Run no.060, 050 および 049) ではピーク温度が明らかに高くなり、触媒効果の低下が認められた。この傾向は、イオウを添加した系においても同様に認められた (Table3中の Run no.019, 021 および 061)。このことから  $550^\circ\text{C}$  程度の焼成条件では赤泥の触媒能にあまり影響を与えないことが判る。これは、3.1のX線回折の結果 (Fig.1) とも一致しており、またSEMによる観察でも表面状態の変化が認められなかったことと合致する。

#### (2) 赤泥構成元素化合物の添加効果

3.3で検討した赤泥構成元素化合物を担持した種々の改質赤泥の太平洋炭の液化反応に対する活性を比較した結果をTable4に示した。赤泥と改質赤泥の比較から、Fe系 (Run no.038) およびTi系 (Run no.039) において活性向上

**Table 2 DTA peak temperature and DPA for hydrogenolysis of Taiheiyō coal with Fe-catalysts and modified red mud catalysts**

Run no.	Catalyst (Calcined at 550°C)	Peak temp. (°C)	-dp (kg/cm <sup>2</sup> )
043	Red mud	425	0.0
046	FeO(OH)	402	2.2
045	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	410	0.6
033	FeSO <sub>4</sub>	416	0.3
048	Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	418	0.4
047	FeCl <sub>2</sub>	417	0.1
044	FeCl <sub>3</sub>	423	-
021	Red mud-S	400	2.3
053	Red mud-FeO(OH)-S (Fe: 10wt%)	399	2.4
054	Red mud-Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -S (Fe: 10wt%)	405	0.8
018	Red mud-FeSO <sub>4</sub> -S (Fe: 10wt%)	402	1.5
055	Red mud-Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -S (Fe: 10wt%)	407	0.6
056	Red mud-FeCl <sub>2</sub> -S (Fe: 10wt%)	405	1.3
057	Red mud-FeCl <sub>3</sub> -S (Fe: 10wt%)	409	1.1

**Table 3 Effect of calcination temperature of red mud on DTA peak temperature and DPA of hydrogenolysis of Taiheiyō coal**

Run no.	Catalyst	Peak temp. (°C)	-dp (kg/cm <sup>2</sup> )
032	Red mud (original)	424	0.0
043	Calcined red mud (at 550°C)	425	0.0
060	Calcined red mud (at 700°C)	429	0.0
050	Calcined red mud (at 800°C)	430	0.0
049	Calcined red mud (at 1000°C)	432	0.0
019	Red mud-S (original)	400	3.2
021	Calcined red mud (550°C)-S	400	2.3
061	Calcined red mud (700°C)-S	405	1.6

**Table 4 DTA peak temperature and DPA for hydrogenolysis of Taiheiyō coal with modified red mud catalysts**

Run no.	Catalyst	Peak temp. (°C)	-dp (kg/cm <sup>2</sup> )
	(Calcined at 550°C)		
043	Red mud	425	0.0
038	Red mud-FeSO <sub>4</sub> (Fe: 10wt%)	420	0.0
039	Red mud-Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Ti: 10wt%)	422	0.0
021	Red mud-S	400	2.3
018	Red mud-FeSO <sub>4</sub> -S (Fe: 10wt%)	402	1.5
022	Red mud-FeSO <sub>4</sub> -S (Fe: 20wt%)	409	1.3
023	Red mud-FeSO <sub>4</sub> -S (Fe: 30wt%)	403	1.5
027	Red mud-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -S (Na: 10wt%)	400	1.9
029	Red mud-CaSO <sub>4</sub> -S (Ca: 10wt%)	401	1.8
017	Red mud-SiO <sub>2</sub> -S (Si: 10wt%)	403	1.7
031	Red mud-Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -S (Ti: 10wt%)	407	0.8
025	Red mud-Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -S (Ti: 20wt%)	406	0.4
040	Red mud-Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -S (Ti: 30wt%)	401	0.8
030	Red mud-Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -S (Al: 10wt%)	408	0.6
	(Calcined at 680°C)		
058	Red mud-FeSO <sub>4</sub> -S (Fe: 10wt%)	401	1.5
059	Red mud-Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -S (Ti: 10wt%)	405	1.0

の可能性が認められた。すなわち、硫酸塩単味を熱処理した場合 (Fig.4), FeSO<sub>4</sub>のみが赤泥よりも優れた活性を示したが、Table4の改質赤泥についてはTi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を添加した系 (Run no.039) もこの条件下では活性を向上させることのできる要素を有していることが判った。

(3) 改質赤泥に対するイオウの添加効果

Table4の結果から明らかなように、赤泥単味にイオウを添加すると (Run no.021), 赤泥単味 (Run no.043) の場合に比べて発熱ピーク温度が400°Cと25°C程度低く現れ、活性の向上が認められる。しかしながら、Fe, Na, Ca, AlおよびTi系硫酸塩およびコロイダルシリカ (SiO<sub>2</sub>) をそれぞれ金属基準で10%含浸させた改質赤泥にイオウを添加した場合においては、いずれも赤泥単味 (Run no.043), 赤泥-FeSO<sub>4</sub> (Run no.038) および赤泥-Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Run no.039) のイオウを添加しない系に比べ活性は高いが、各種改質赤泥間の相違は少なくなり、赤泥-イオウ (Run no.021) に比べて同等か僅かに低い活性を示している。これはイオウの添加により生成した硫化鉄の活性が改質赤泥の触媒活性を支配することによるものと考えられる<sup>9)</sup>。

Fe系の場合、前述のように単味もしくはイオウの存在しない場合は赤泥よりも高い活性を示したが、イオウ存在下ではその効果は顕著には見られず、さらにその添加量を増加しても活性向上が認められない (Run no.022および023)。しかしながら、Fe系については焼成温度の上昇 (Run no.058) により活性向上の可能性が示唆された。また、Fe系においてFeO (OH) を出発物質とした場合には、Table2の下段に示したように (Run no.053), 赤泥単味 (Run no.021) よりも低いピーク頂点温度を示し、その改質赤泥の活性向上の可能性が認められている。したがって、FeO (OH) からのFe成分は赤泥と共通する活性点を有することが推測される。

Ti系においては、添加量の増加 (Table4中のRun no.025および040) および焼成温度の上昇 (Table4中のRun no.059) により活性の向上の可能性が認められた。Ti成分の赤泥への添加効果については、Prattら<sup>9)</sup> がナフタレンの水素添加反応においてその効果を認めており、Ti成分の水素の活性化能に注目している。しか

しながら、Ti成分と赤泥構成成分との相互作用についても留意する必要がある<sup>9)</sup>。

#### 4. まとめ

石炭液化に対する赤泥の触媒活性を確認し、さらに活性向上を図るために、赤泥構成成分を添加して、その活性変化を明らかにした。その結果は以下のように要約される。

- ① 赤泥構成成分単味においては、FeO (OH), Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>2</sub> および FeCl<sub>3</sub> を出発物質とする Fe 成分が赤泥単味よりも触媒活性が高いことが判った。
- ② 改質赤泥については、赤泥 - FeSO<sub>4</sub> 系および赤泥 - Ti<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 系が赤泥単味よりも高い活性を有することが判った。
- ③ 改質赤泥にイオウを添加すると、Fe, Ti, Na, Ca, Si および Al 系改質赤泥間の活性の相違は少なくなり、赤泥 - イオウ系に比べて、同等か僅かに低い活性を示している。これはイオウの添加により生成した硫化鉄の活性が改質赤泥の触媒活性を支配することによるものと考えられる。
- ④ また、このような改質赤泥の触媒効果の変化は、赤泥構成元素化合物の添加および熱処理の結果生じた赤泥とこれらの添加化合物との間の相互作用により固体表面の状態などが変化し、例えば、赤泥表面の硫化に対する反応性などが変化したことも一因と推察される。

#### 参考文献

- 1) 石井忠雄, 真田祐治, 武谷 愿, 工化, 72, 1269 (1969)
- 2) 上田 成, 前河涌典, 石井忠雄, 武谷 愿, 燃協誌, 50, 938 (1971)
- 3) 横山慎一, 成田英夫, 奥谷 猛, 小平紘平, 吉田諒一, 前河涌典, 燃協誌, 62, 966 (1983)
- 4) 小平紘平, 樋口幹雄, 松下 徹, 日化北海道支部1981年冬季研究発表会講演要旨集, p.42 (1981)
- 5) Kodaira, K., Higuchi, M., Shimada, S., Matsushita, T. and Tunashima, A., J. Materials Science Letters, 4, 351 (1985)
- 6) Pratt, K. C. and Christoverson, V., Fuel, 61, 460 (1982)
- 7) Eamsiri, A., Jackson, W. R., Pratt,

K.C., Christov, V. and Marshall, M., Fuel, 71, 449 (1992)

8) 田部浩三, 化学工場, 22 (10), p.23 (1978)

9) Shibata, K., Kiyoura, T., Kitagawa, J., Sumiyoshi, T. and Tanabe, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 2985 (1973)

(原稿受付: 1995年1月9日)

(原稿受理: 1995年2月24日)

〈ノート〉

## Sephadex LH-20による石炭液化油の溶出挙動

吉田 忠\*, 土屋英保\*\*\*, 中田善徳\*\*, 横山慎一\*  
長谷川義久\*, 横山 晋\*, 吉田諒一\*

### Elution Behavior of Coal-derived Liquids with Sephadex LH-20

Tadashi YOSHIDA, Hideyasu TSUCHIYA, Yoshinori NAKATA,  
Shinichi YOKOYAMA, Yoshihisa HASEGAWA,  
Susumu YOKOYAMA and Ryoichi YOSHIDA

The separation performance of Sephadex LH-20 for oil and asphaltene fractions obtained by the liquefaction of Oyubari coal was investigated. The oil and asphaltene were divided into four fractions, respectively, based on their elution curves and each fraction was characterized by structural analysis. The ultimate analysis and molecular weight data revealed that Sephadex LH-20 had potentials for the separation of polar compounds in the oil and asphaltene, except for paraffins. However, the elution behavior of oil and asphaltene was greatly influenced by the molecular weights, chemical structure and polarity of components.

#### 1. 緒 言

石炭の水素化分解反応によって得られる液化油は、アルキル置換基を有する芳香族及び水素化芳香族炭化水素を主成分とし、他にフェノール性OH基や環内窒素などのヘテロ原子を含む極性化合物から成る多成分系混合物である。

当所では、石炭液化生成物の化学構造について<sup>1</sup>H-NMR法<sup>1)</sup>, <sup>13</sup>C-NMR法<sup>2, 3)</sup>, IR法<sup>4)</sup> およびFI/FD質量分析法<sup>5, 6)</sup> などを用いて解析を進めてきたが、さらに精度の高い構造解析を行うには、液化生成物をあらかじめ分子量の大きさ、構造タイプあるいは極性タイプ別など類似した化学構造系に分別しておくことが必要である。従来、石炭液化油の分別は、①蒸留法<sup>7)</sup>, ②蒸留/酸・アルカリ抽出法<sup>8)</sup>, ③溶剤分別法<sup>9)</sup>, ④アルミナおよびシリカゲルによるクロマトグラフィー<sup>10)</sup>, ⑤分子サイズに基づくGPC法<sup>11)</sup>, ⑥酸・アルカリ抽出/GPC法<sup>12)</sup>, ⑦化学構造タイプに基づくクロマトグラフィー<sup>13)</sup>, お

よび⑧縮合芳香族環のサイズに基づく高速液体クロマトグラフィー<sup>14)</sup> などにより行われてきた。

本研究では、石油系炭化水素<sup>15)</sup>, 低温コールタール<sup>16)</sup> および石炭抽出物<sup>17)</sup> の研究において、分子サイズと同時に化学構造タイプによる分別が可能とされているSephadex LH-20を用いて、石炭液化油の溶出挙動について検討した。Sephadex LH-20は、デキストランを三次元的に架橋させて網目構造を持たせ、かつ内部に存在する多数の水酸基をアルキル化して非水溶媒系においても使用できるようにしたものであり、分子篩効果のほかに官能基による吸着効果も認められている。

#### 2. 実験方法

試料炭として、大夕張炭を使用した。石炭の水素化分解反応は、赤泥・硫黄触媒を用いて、水素初圧9.8MPa, 反応温度400°C, 反応時間120分の反応条件下で、内容積12ℓの回転式オートクレーブを用いて行った。オイルおよびアスファルテンは、反応生成物のn-ヘキサンおよびベンゼン抽出により得た。オイルおよびアスファルテンの分別は、Sephadex LH-20を充填したガラスカラム(800mm×20mmφ)を用いて行った。使用に先だって、ゲ

\*資源エネルギー基礎工学部

\*\*極限環境材料部

\*\*\*札幌市環境局

※北海道大学工学部

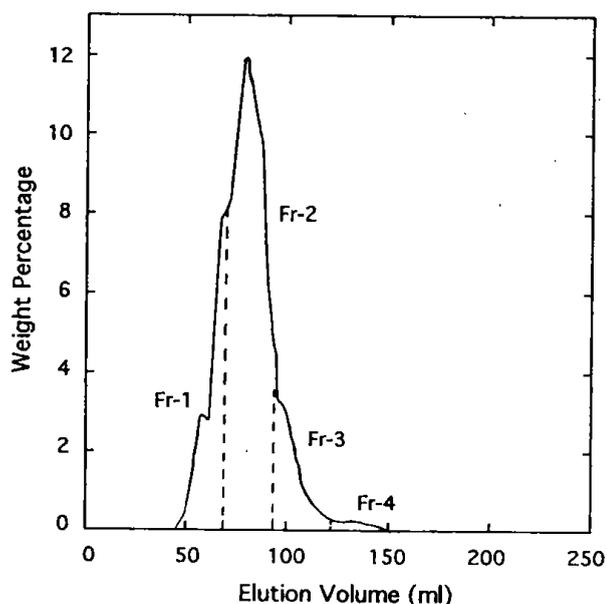


Fig.1 Elution curve of oil from Oyubari coal separated with Sephadex LH-20

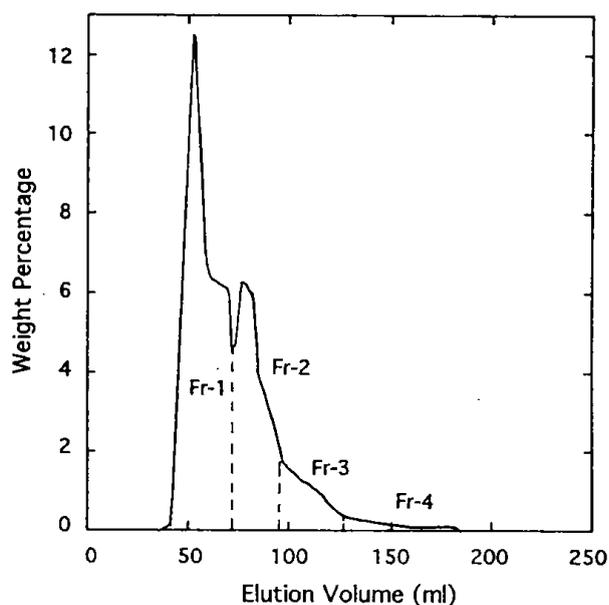


Fig.2 Elution curve of asphaltene from Oyubari coal separated with Sephadex LH-20

ルは過剰のテトラヒドロフラン (THF) 中に約3時間浸し、平衡値に達するまで十分に膨潤させるとともに、気泡を完全に除去してカラムに充填した。膨潤の度合いはゲルの架橋度によってきまるが、膨潤が不十分であると分子篩効果に影響する。溶媒にはTHFを用い、その流量は0.34 ml/minであった。オイルおよびアスファルテンの分画は、紫外吸収 (UV) による溶出曲線に基づいてそれぞれ4フラクションに分けた。

### 3. 結果および考察

Fig.1および2に、Sephadex LH-20によるオイルおよびアスファルテンの溶出曲線を示した。両試料とも連続的な溶出挙動を示し、明確な分離は見られなかった。これは、試料成分が広い分子量分布と構造分布を持っていることを示している。またオイルの主成分は、アスファルテンよりも高保持容量側にシフトしており、分子サイズが小さいことを示した。

Table 1に、オイルおよびアスファルテンの各フラクションの収率、元素分析値および蒸気圧平衡法 (VPO) で求めた分子量 (MW) を示した。オイル及びアスファルテンのヘテロ元素の含有量は溶出量とともに増加し、特にFr-3, 4に濃縮され、

Table 1 Yields, elemental analysis and molecular weights of oil and asphaltene fractions from Oyubari coal

	Yield(wt%)	Elemental analysis (wt%)					Molecular weight
		C	H	O	N	S	
<b>Oil</b>							
Whole		87.3	8.6	2.5	1.0	0.4	540
Fr-1	15.6	86.8	11.0	2.1	1.0	-	490
Fr-2	40.1	89.3	8.1	2.3	1.0	-	320
Fr-3	16.7	85.3	7.3	5.8	2.6	-	250
Fr-4	2.0	78.4	8.5	10.5	4.1	-	-
Recovery	74.4						
<b>Asphaltene</b>							
Whole		87.4	6.1	3.4	1.9	0.4	810
Fr-1	51.4	86.7	5.9	3.9	2.0	-	1090
Fr-2	29.6	84.1	6.3	3.8	2.3	-	490
Fr-3	13.7	79.7	7.5	8.1	2.9	-	330
Fr-4	1.5	76.7	8.6	11.1	5.5	-	-
Recovery	96.2						

Table 2 Structural parameters of oil and asphaltene fractions from Oyubari coal

	<sup>13</sup> C-NMR		<sup>1</sup> H-NMR		
	f <sub>a</sub>	H <sub>ar</sub> /C <sub>a</sub>	H <sub>ar</sub> /C <sub>a</sub>	σ	(H <sub>o</sub> /H <sub>α</sub> )+1
<b>Oil</b>					
Fr-1	0.44	0.89	0.91	0.54	3.1
Fr-2	0.67	0.89	0.84	0.39	2.2
Fr-3	0.74	0.90	0.95	0.38	1.8
Fr-4	-	-	1.15	0.55	3.3
<b>Asphaltene</b>					
Fr-1	0.77	0.90	0.63	0.33	2.4
Fr-2	0.76	0.89	0.72	0.37	2.1
Fr-3	0.64	0.88	0.92	0.42	3.3
Fr-4	-	-	0.97	0.54	-

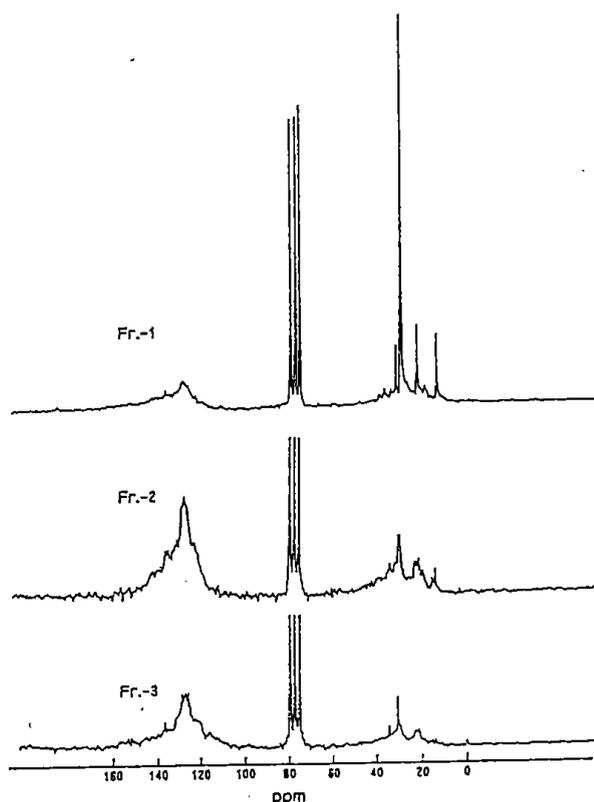


Fig. 3  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of oil fractions from Oyubari coal separated with Sephadex LH-20

また溶出成分は高分子量から低分子量化合物へと移行した。これらの結果は、Sephadex LH-20が石炭液化油中の含酸素および含窒素化合物など極性化合物の濃縮、分離に有効であることを示している。

Fig. 3にオイルの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを示した。Fr-1のスペクトルは、僅かな芳香族炭素と長い鎖状の脂肪族炭素の存在を示していることから、主成分は遊離パラフィンと芳香族化合物の混合物であると推定される。一方、Fr-2およびFr-3のスペクトルでは脂肪族炭素量が急激に減少しており、これらの主成分はアルキル側鎖の短い芳香族系化合物であることがわかる。

Table 2に、 $^{13}\text{C}$ -NMR法及び $^1\text{H}$ -NMR法で求めたオイルとアスファルテンの平均構造単位の構造指数値を示した<sup>2, 3)</sup>。オイルの芳香族炭素分率faは溶出量とともに増加した。Fig. 3の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルに示されるように、脂肪族炭素の割合、特にアルキル側鎖の長さが溶出量とともに減少しており、fa値の増大と一致する。前述したように、

Fr-1の大部分は長い鎖状化合物であるため、網目構造内に十分に浸透できず、その結果分子篩効果に影響されることなく最初に溶出している。Fr-2, 3については、Table 2の $^{13}\text{C}$ -および $^1\text{H}$ -NMR法で求めた芳香環の縮合度を示すHau/Ca値は、共に構造単位の環サイズが1~2環であることを示しており、しかもfaの増加と分子量の減少が示されていることから、溶出成分の環構造サイズはほぼ一定であるのに対してアルキル側鎖は減少し、その結果芳香族に富んだ構造系に推移していると考えられる。Fr-4は極性化合物が濃縮されているため、他のフラクションの構造指数値とは多少異なる傾向が見られるが、試料量が少ないため十分な分析が困難であった。

一方アスファルテンについては、Table 2のアルキル側鎖による芳香族水素の置換割合を示す指数 $\sigma$ 及びアルキル側鎖の平均長さ(Ho/H $\alpha$ ) + 1の値から、各フラクションの側鎖の長さは炭素数2~3ヶで殆ど変化しないが、側鎖の数は溶出量の増大とともに増加しており、これがfaの減少の一因になっていることがわかる。また構造単位の環構造の変化を見ると、 $^1\text{H}$ -NMR法で求めた各フラクションのHau/Ca値は0.63から0.97に増大し、ナフテン環を含む環全体のサイズはFr-1の4~5環からFr-4の1~2環まで減少することを示している。しかし、同時に $^{13}\text{C}$ -NMR法で求めたHau/Ca値は各フラクションとも約0.90の値を示し、環構造中の芳香環サイズは1~2環であることを示した。以上の結果に基づいてアスファルテンの環構造を推定すると、Fr-1ではヘキサヒドロピレン型(fa=0.63)が、そしてFr-4ではテトラリン型(fa=0.60)の構造が考えられ、溶出量とともに構造単位の環サイズは減少し、逆にアルキル側鎖は増加する傾向にあり、全体として構造単位のサイズはあまり変化しないと考えられる。しかし、Table 1に示されるように、分子量は溶出量の増大とともに急激に減少しており、その値からFr-1, 2の成分はFr-3, 4の成分の2~3量体であると推定された。

以上の結果から、Sephadex LH-20による液化油の溶出挙動は各成分の分子量、化学構造並びに極性によって影響を受け複雑であることが明らかになった。従って、あらかじめGPC等によって試料の分子サイズを揃えておけば、混合物試料か

らの極性化合物の濃縮，分別に適しているものと思われる。

#### 参考文献

- 1) 吉田諒一，前河涌典，武谷 愿，燃協誌，53，1011 (1974)
- 2) 吉田忠，前河涌典，内野洋之，横山 晋，日化誌，No. 6, 908 (1980)
- 3) Yoshida, T., Maekawa, Y., Uchino, H. and Yokoyama, S. Anal. Chem, 52, 817 (1980)
- 4) 吉田諒一，前河涌典，横山 晋，武谷 愿，燃協誌，54, 332 (1975)
- 5) Yoshida, T., Yoshida, R., Maekawa, Y., Yoshida, Y. and Itagaki, Y. Fuel, 58, 153 (1979)
- 6) Yoshida, T., Maekawa, Y. and Shimada, T. Anal. Chem., 54, 967 (1982)
- 7) Biggs, B. S. and Weiler, J. F., J. Am. Chem. Soc., 59, 369 (1937)
- 8) 坂部 孜，大内公耳，左雨六郎，本田英昌，燃料誌，36, 712 (1957)
- 9) Glenn, R. A. and DeWalt, C. W., Fuel, 32, 157 (1953)
- 10) Neuworth, M. B., J. Am. Chem. Soc., 69, 1653 (1947)
- 11) 横山 晋，大西憲明，伊藤博徳，武谷 愿，燃協誌，53, 1033 (1974)
- 12) Yokoyama, S., Bodily, D. M. and Wiser, W. H., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Preprints, 21(7), 77 (1976)
- 13) 伊藤博徳，吉野良雄，武谷 愿，前河涌典，燃協誌，51, 1215 (1972)
- 14) Dark, W. A., McFadden, W. H. and Bradford, D. L., J. Chromatogr. Sci., 15, 454 (1977)
- 15) Mair, B. J., Hwang, P. T. R. and Ruberto, R. G. Anal. Chem., 39, 838 (1967)
- 16) Hsieh, B. C. B., Wood, R. E., Anderson, L. L. and Hill, G. R. Anal. Chem., 41, 1066 (1969)
- 17) 吉井恒雄，吉村 太，燃協誌，49, 614, 622 (1970)

(原稿受付 : 1995年1月17日)

(原稿受理 : 1995年2月27日)

〈技術報告〉

## 賦活温度の相違による廃タイヤから製造した活性炭の性状

緒方敏夫\*, 山口宗宏\*\*, 佐山惣吾\*\*, 井上英彦\*\*\*, 岩本欣也\*\*\*, 岡 嘉之\*\*\*\*

### Characteristic of Activated Carbon Produced from Scrap Tires at Different Activation Temperatures

Toshio OGATA, Munehiro YAMAGUCHI, Sogo SAYAMA, Hidehiko INOUE, Kinya IWAMOTO and Yosiyuki OKA

Properties of activated carbons from scrap tires were discussed. Sample A and B were activated at 850°C and 1100°C respectively. The BET surface area of A was 581m<sup>2</sup>/g and B was 198m<sup>2</sup>/g. The Iodine Number of A was 475mg/g and B was 309mg/g. The SEM observation revealed that particle A (10~30micron) formed aggregates while that of B as fine powder. The apparent density of Particles measured as A :2.6g/cc, B :3.8g/cc.

Generally, the activation temperature of activated carbon from scrap tires is 850°C. The higher activation temperature made inferior activity, and the reason is discussed as follows. Main raw materials of tire are SBR and carbon black. It is considered that the following reactions took place during pyrolysis; SBR→oil and char and carbon black→char roughly. Therefore the carbon driven pyrolysis; SBR will be more reactive than from carbon black. During the activation process of those two chars mixture, SBR char produces high quality activated carbon, at the same time the fatigue of the carbon proceeds by oxidation reaction. It is summarised that for the activation process of scrap tire the optimum temperature is around 850°C. The higher temperature the portion of carbon black increases in the product and the activity decreases.

#### 1 緒 言

我国の廃タイヤ発生量は1992年で9200万(80万t/Y)に達している<sup>1,2)</sup>。その大半は再生ゴム, 再生タイヤおよびセメント焼成キルン用, 金属精錬, 製紙, ボイラーなどの熱源に再利用されているが, その約15%は未利用のまま, 野焼きや不法投棄がなされているのが現状である<sup>3)</sup>。廃タイヤを熱分解すると25~60%の油, 30~50%のチャー, 残りのガスが得られる<sup>3)</sup>。熱分解温度は450~600°Cである<sup>4)</sup>。また一般に賦活温度は約850°Cが選ばれている<sup>3,4,5,6)</sup>。我国においてこの熱分解残渣分チャーを水蒸気賦活により活性炭化するプラントが2,3カ所操業している。

細田らは活性炭の賦活温度(800, 850, 900°C)とその性状について検討している<sup>5)</sup>。その結果850°C賦

活のものが最も比表面積は大きく, 900°Cと高温になるとその値は減少する。しかしより高温になった場合の活性炭の性状に関する考察はなされていない。

著者らは賦活温度が850°Cと1100°C(輻射温度計で測定)の2種の廃タイヤを原料とする活性炭を用意し, 高温賦活による性能低下の理論的検討を行う目的で, それらについて工業分析, 灰分の化学分析, X線回折, BET比表面積, よう素吸着量, SEM観察を行い, 賦活温度の相違によるその性状について比較した。

#### 2 試 料

活性炭の賦活温度は木質材を原料とする場合一般に800~900°Cである。しかし約1100°Cで賦活を行った実験例もある<sup>3)</sup>。今回の供試料は廃タイヤを原料とし水蒸気賦活した次の2種である。

試料A: 賦活温度850°C, 10mm以下の粉状物, 塩酸抽出による脱亜鉛処理, 工場製品

試料B: 賦活温度1100°C, 2~3mmに造粒

\*低温生物化学部 \*\*極限環境材料部

\*\*\*(株)アイディアル プロダクション

※(株)北海道融雪研究所

※※札幌ヤクルト販売(株)

試作品活性炭製造装置は試料A、Bともほぼ同一規格でその概要は次の通りである。

### (1) 乾留装置

下部にバーナーを有する縦型炉(1800φ×2700L)でそのタイヤ装入量は約1000kgである。

### (2) 賦活装置

2つのロータリーキルンより成り、乾燥キルンは1000φ×6000Lで、賦活キルンは1400φ×6000Lである。その生産能力は約3ton/dである。

## 3・実験結果

### 3・1 工業分析

2種の活性炭の工業分析値をTable 1に示す。灰分は電気炉850℃灰(HTA)と低温灰化装置による灰(LTA)について求めた。

Table 1 Proximate analysis of activated carbon (wt%)

Product	A (850℃)	B (1100℃)
Moisture	1.77	2.40
Volatile matter	2.52	2.38
Ash (HTA)	4.76	13.27
Ash (LTA)	7.46	18.66
Fixed carbon	90.95	81.95
Sulphur	0.98	3.10

### 3・2 灰分の化学組成

HTA及びLTAに関し高周波誘導プラズマ発光分光分析装置(ICP)を用い分析を行った。分析供試料の前処理は活性炭を低温及び高温灰化後の各試料をテフロン容器中、王水、ふっ酸で溶解、ほう酸飽和液20mlを加え水で100mlに調整、ICPで定量を行った。

この結果、LTAの灰化が不十分であるため、各元素の分析値はHTAよりLTAの方が一般に低い。

タイヤへの配合剤としては、ゴム重填剤カーボンブラック(約30wt%)、硫黄加硫促進剤、老化防止剤、ステアリン酸、プロセス油など数10種類のものを使用されている<sup>9)</sup>。加硫促進剤として最も使用されるものの一つは酸化亜鉛である。ゴムに加硫を行うことにより、化学的架橋反応がゴム分子に行われ、この結果物理的性質が改善できる。ま

た加硫促進剤は硫黄を活性状態に変化させ加硫を促進させるものと考えられている<sup>10)</sup>。

Table 2によるとZn値はHTAで850℃試料A2.9%、1100℃試料B23.1%と試料Bが高い。これは試料Aが脱亜鉛処理を行ったものであることから理解できる。またSi値は試料A17.6%、試料B9.0%と試料Aが高いが、これはゴム重填材としてカーボンブラックと共に用いられるホワイトカーボン(けい酸ナトリウム)<sup>10)</sup>の添加量の差によるものと思われる。その他の元素含有値のAおよびB試料の差については活性炭原料の相違によるものと思われる。なお、LTAとHTAの分析値について比較するとそれらの間に優位差は認められない。

この理由は活性炭試料は850℃以上の賦活温度で熱処理をすでに受けており灰分は化学的に安定しているためと思われる。

Table 2 Chemical analysis of ashes (wt%)

Element	A (850℃)		B (1100℃)	
	LTA	HTA	LTA	HTA
Cu	0.23	0.27	0.21	0.23
Ni	0.04	0.06	0.03	0.03
Cr	0.02	0.02	<0.01	<0.01
Zn	2.31	2.87	20.27	23.06
Fe	4.43	4.48	2.28	2.61
V	<0.02	<0.02	0.02	<0.02
Pb	0.31	0.38	0.31	0.31
Cd	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Hg	<0.2	<0.2	<0.1	<0.1
As	0.05	0.06	0.03	0.04
Si	17.84	17.58	8.39	9.04
Mn	0.06	0.06	0.07	0.09
P	1.01	1.17	0.43	0.48
Mo	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Ti	0.96	1.03	0.34	0.42
Al	6.50	6.01	2.05	2.51
Co	0.51	0.51	0.18	0.21
Ca	8.87	9.53	5.58	6.85
Mg	1.77	2.11	9.09	10.79
Ba	0.07	0.08	0.06	0.06
Sb	0.05	0.06	0.05	0.06
Na	1.27	1.30	0.77	0.70
K	4.19	3.44	1.08	0.89
Total (%)	50.38	51.01	51.65	58.38

### 3・3 比表面積

BET法による試料の窒素吸着比表面積を測定した結果、試料A581m<sup>2</sup>/g、試料B198m<sup>2</sup>/gで850℃賦活の方が高かった。この理由についてはよう素吸着試験、SEM観察などと合わせて考察を行う。

### 3・4 よう素吸着性能

JISK1474活性炭試験方法に従ってよう素吸着試験を行った。その結果試料A475mg/g、試料B309mg/gで比表面積の結果と一致した。

### 3・5 かさ密度

メスシリンダーを用いて活性炭(A、B試料とも

-32 meshに粉碎)のかさ密度を測定した。その結果、試料A : 0.26 g/cc, 試料B : 0.38 g/ccであった。これらの物性値をTable3にまとめた。

**Table 3 Characteristics of activated carbon**

Product	A (850°C)	B (1100°C)
Surface Area BET (m <sup>2</sup> /g)	581	198
Iodine Number (mg/g)	475	309
Apparent Density (g/cc)	0.26	0.38

### 3・6 SEM 観察

活性炭のSEM像をPhoto.1 (a) ~ (d) に示す。試料A, Bともに空孔のない粒状物質がみられた。それは亜鉛化合物と考え写真から外した。示した写真は炭素質と思われるものである。以下その特徴について述べる。

試料A (850°C) : (a) に示すように大部分の粒子は細い構造を示す。(b) に示すように10~30 $\mu$ の粒子が集合体を形造っていることが特徴である。

試料B (1100°C) : (c) に示すように大部分の粒子は(A)と同じ組織を示す。しかし粒子は分散したものが多く、また (d) のような空孔の少ない粒

子の存在が目立つ。

総括 : 850°Cの場合, 炭素粒子が集合体をなす傾向がある。そのためかさ密度も低い。1100°Cの場合, 空孔の少ない粒子が多くみられる。

### 3・7 X線回折

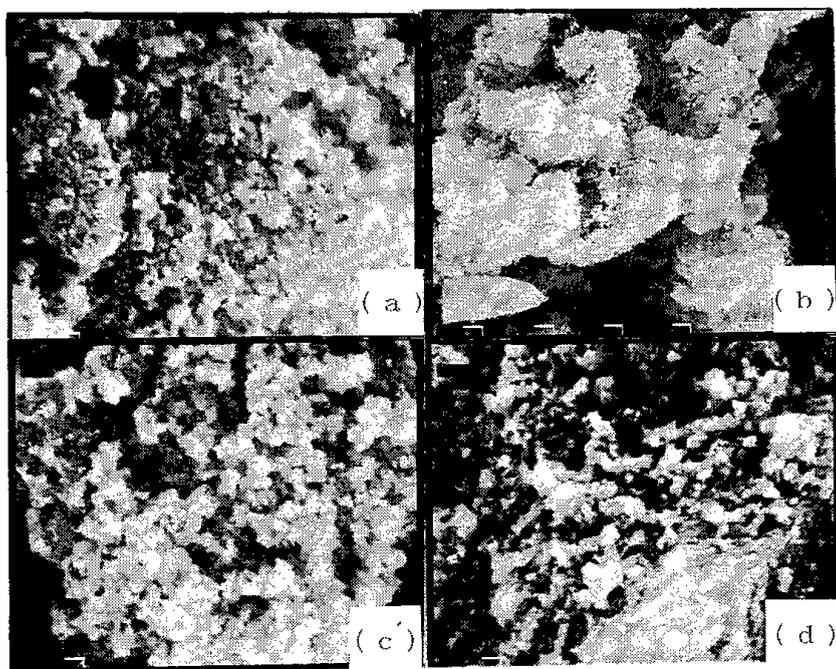
活性炭中の比較的硬い塊状の物質 (めのう乳鉢で軽く粉碎後の+32 meshの粒度を選ぶ) のX線回折を行った。その結果は次の通りである。

試料A (850°C) : X線ピークは弱い $\beta$ -ZnSしか見られない。添加剤としてZnOの大部分は硫黄と結合した非晶質になっているものと思われる。

試料B (1100°C) : X線ピークは強い $\beta$ -ZnSが見られる。

## 4 試料の製造履歴の影響

廃タイヤからの活性炭製造においては殆ど850°Cで賦活が行われている。しかしながら賦活温度の活性炭性状への影響について論じた報告は850°C前後に関するのみで数少ない<sup>6)</sup>。実験に用いた2試料のうち試料Aは, 850°Cで賦活後, 塩酸で脱灰した粉状活性炭であり, 試料Bは1100°Cで賦活後廃糖蜜をバインダーとした造粒活性炭である。本報で



**Photo.1 SEM images of activated carbons**

(a) activated 850°C, x10000

(b) 850°C, x2000

(c) 1100°C, x10000 (d) 1100°C, x10000

はこれら履歴の異なる2種類の試料の性状を、主として賦活温度で論じることを試みたが脱灰や造粒時バインダーによる性状に与える影響についても検討しておく必要があり、以下にこれらの影響について述べる。

#### 1) 脱灰について

酸洗いによる脱灰(亜鉛)については中野ら<sup>1)</sup>および細田ら<sup>5)</sup>の報告がある。このうち中野らの報告は脱亜鉛の溶出試験に関するものであり、比表面積などに関しては論じていない。一方細田らは溶出試験には触れずに比表面積並びにMB吸着量について述べている。すなわち脱灰するとそれらの値は向上するが、未脱灰および脱灰したものの比表面積の相異は約10%程度である。供試料2種の比表面積値はA試料 $581\text{ m}^2/\text{g}$ およびB試料 $198\text{ m}^2/\text{g}$ でありA試料値がB試料値の3倍あり、脱灰の影響は小さくこの差は脱灰以外の要因に大きく依存する。

#### 2) バインダーについて

廃タイヤチャーは約10mm以下の粉状物であり、これを賦活するとほぼ同じ粉状物の活性炭が得られる。B試料はこれを約60 meshに粉碎し廃糖蜜約1%水溶液を用いて2~3mmに造粒されているから、廃糖蜜の主成分である蔗糖分子( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , 分子量: 342)が活性炭の細孔を塞ぐ可能性が考えられる。しかし、活性炭の平均細孔径は約20Åであり<sup>12)</sup>この細孔を蔗糖の大きな分子が埋めるといふことは考えにくい。比表面積測定供試料はこの造粒体を100 meshに粉碎したものであるからその比表面積値に及ぼすバインダーの影響は小さいと考えられる。またよう素吸着性能においても同じことが云えるが、よう素吸着試験では試料をよう素水溶液中で15 min 振とう処理を行っているため、蔗糖分は水溶液中に溶出するものと考えられ、バインダーのよう素吸着量値への影響は小さくA試料 $475\text{ mg}/\text{g}$ およびB試料 $309\text{ mg}/\text{g}$ の測定値差は賦活温度差に基因すると考えられる。

## 5 考 察

本報において賦活温度 $850^\circ\text{C}$ (試料A)および $1100^\circ\text{C}$ (試料B)の2試料を用い、その性状について比較試験結果を考察すると次の通りである。

(1)一般的なタイヤの組織はスチレン-ブタジエンゴム(SBR)62 wt%, カーボンブラック31 Wt

%, その他プロセス油, 硫黄,  $\text{ZnO}$ , ステアリン酸などである<sup>3)</sup>。

これにより活性炭を製造すると、カーボンブラック粒子(10~60 $\mu\text{m}$ )が集合体をなし、比表面積は小さいが細孔径の大きなものが得られる<sup>11)</sup>。

廃タイヤの熱分解物質は25~60%油, 30~50%チャーであり、またタイヤ原料は62% SBR, 31%カーボンブラックであることから<sup>3)</sup>大きく分けてSBR→油, チャーであり、カーボンブラック→チャーと変化すると考えられる。

ゴム重合体の熱分解から得られたチャーの炭素分とカーボンブラックの炭素分の蒸気賦活プロセスの反応性はチャーの方が高いと思われる。賦活時間が長すぎると活性が低くなる理由は、炭素分中のカーボンブラックの成分が高くなるからであろう。

また賦活温度が高くなるに従い、活性炭中の灰分は増加する。同様にその際酸化により焼失する炭素分も、ゴム重合体チャーの方がカーボンブラックからの方より高いと思われる。従って賦活温度が高い程カーボンブラック成分が多くなると思われる。

今、カーボンブラックの賦活反応性が低いと考えて推論を進める。 $1100^\circ\text{C}$ 活性炭の比表面積およびよう素吸着量が低いのは、カーボンブラックが原因の一つとして挙げられる。

他の一つの理由としては熱処理(賦活温度)が高いと活性炭粒子の熱凝縮が起こり、細孔の消滅により比表面積が小さくなったものと考えられる。またこれは $1100^\circ\text{C}$ の方がかさ密度が高いことから裏付けられる。

以上の理由から廃タイヤから製造した活性炭の比表面積は $850\sim 900\text{ m}^2/\text{g}$ に限界があるようである<sup>10)</sup>。また賦活温度は従来から採用されている $850^\circ\text{C}$ 付近が妥当であろう。

(2)自動車タイヤにはゴムの加硫促進剤として酸化亜鉛が約5%タイヤ中に添加されており、その約75%がチャー中に残存する<sup>7)</sup>。これを水処理などの液相用吸着材として利用する場合は重金属特に亜鉛分の溶出に注意することが必要である。

試料A中の亜鉛分は主として非晶質、試料B中では主として $\text{ZnS}$ であることを見いだした。したがって活性炭中の亜鉛化合物の状態分析を行い、その結果に基づき脱亜鉛抽出プロセスに関し今後検

、 討を行うことが必要であろう。

#### 参考文献

- 1) 中野；造水技術, 19 (1993) No4, P.405
- 2) 岡西；日本エネルギー学会誌, 72 (1993) No1, P.1087
- 3) A.A.Merchant, M.A.Petrich；AIChE, 39 (1993) No8, P.1370
- 4) C.Giavarini；Fuel, 64 (1985), P.1331
- 5) 細田, 新川, 石橋, 三井；北海道工業開発試験所報告, 第8号, (1974) P.155
- 6) 中野, 田村, 松本, 林；科学と工業, 67 (1993) P.405
- 7) 化学便覧, 日本化学会, 応用化学編 (1986) P. 1165
- 8) 北海道の木質系炭化物の現状とその利用, 北

海道地域技術振興センター, (1990)

- 9) ゴム工業便覧, 日本ゴム協会 (1979)
- 10) 化学大辞典, 共立出版 (1964)
- 11) 井上, 松田, 小川；日本ゴム協会誌, 59(9) (1986) P.530
- 12) 柳井；“講座吸着工学(5)” 化学工場, 22 (1978) No.11, P.89

#### 謝 辞

本研究を進めるにあたり, 工業分析, 比表面積の測定を行って下さった当所極限環境材料部武田詔平室長ならびにSEM観察を行って下さった同下川勝義主任研究官に心より御礼申し上げます。

(原稿受付: 1994年11月21日)

(原稿受理: 1995年2月23日)

〈技術報告〉

## 省エネルギーロードヒーティング制御法

山口宗宏\*, 西川泰則\*\*, 三浦健一\*\*, 佐山惣吾\*  
須藤昌義\*\*\*, 酒井好夫\*\*\*, 岩本欣也\*

### ENERGY SAVING SNOW MELTING SYSTEM

Munehiro YAMAGUCHI, Yasunori NISHIKAWA, Kenichi MIURA,  
Sogo SAYAMA, Yoshimasa SUDO, Yoshio SAKAI,  
and Kinya IWAMOTO

Followings were summerized in the present paper for the effective energy saving in the snow melting process.

- (1) The insulation between the ground and the heater was very favorable.
- (2) The electric heater which has the the higher resistance and larger section area was favorable for the efficiency of heating.
- (3) The use of the higher resistance heater made it easily to design the smaller area heating and the exact control.
- (4) The adoption of sophisticaed relay system with timer made simple regulation possible, selective various output powers 100, 66.5, 62.5, 50, 44, 33, 25 and 0%.
- (5) From the actual ploof test it became clear that with this system the energy saving level of 50-75% was possible.

#### 要 旨

本報告において省エネルギー的ロードヒーティングの効果的利用法に関し次のことからを総括して述べた。

- (1) ロードヒーティング部と地面との間を発砲スチロールなどで断熱する事は極めて効果がある。
- (2) 高い固有抵抗と大きな断面積を有する電熱線はロードヒーティングのエネルギー効率にとって好ましい。
- (3) 固有抵抗の高い電熱線を使用すると小面積の施工と細やかな制御が可能となる。
- (4) リレーとタイマーを組み合わせた洗練された継電法により、電源電圧を変えずに簡便に融雪電力を100, 66.5, 62.5, 50, 44, 33, 25, 0%と制御することができる。
- (5) 冬期間の道路における融雪試験の結果、本シ

テムによると50~75%の省エネルギーが可能であることが明らかになった。

#### 1・緒 言

省エネルギーロードヒーティング制御法に関し、これ迄いくつかの提言を行ってきた。すなわち(1)ロードヒーティング用電熱線について、電熱線は太い方(固有抵抗が高い)がよく、また被覆厚さは薄い方がよいことを述べた<sup>1)</sup>。(2)路面材料としてコンクリートと鉄板を用いその電熱特性について論じ、材料と路面温度との関係について実験を行い、路面材料として熱伝導度の高いものが望ましいことを述べた<sup>2)</sup>。(3)融雪電力を100%、62.5%、25%、0%の4段階に簡便に切り替える制御法を開発した<sup>3)</sup>。(4)断熱を行ったロードヒーティングにおいては、断熱を施さない場合と比較し約50%~75%の省エネルギーが可能であり、その電力制御法について述べた<sup>4)</sup>。本報では省エネルギー電熱ロードヒーティングを目的とし、固有抵抗の高い電熱線(カーボン・ブレード)を用い、供給電力( $w/m^2$ )

\* 極限環境材料部

\*\* 総務部

\*\*\* (株)フジイ

※ (株)北海道融雪研究所

と路面温度の関係から、融雪のために必要な最低電力について理論的に検討した。また北工研とその被技術指導者である(株)フジイが開発し、すでに施工したブレード発熱体を用いる省エネルギータイプの制御法について述べた。さらにそれら融雪電力法を用いた融雪実証試験例について述べた。

## 2・実験

### 2・1 実験に用いた電熱線

ロードヒーティング電力出力の制御は一般に、一定電圧でタイマーの働きにより、ある時間間隔で電力をon-offする方法を採用している。使用される電熱線は主としてニクロム線であるがその他にカーボンおよびブレード<sup>1)</sup>も使用されている。それら発熱体の大きな相違は固有抵抗である。それらはおおよそ①ニクロム0.04Ω/m②カーボン850Ω/m③ブレード70Ω/mである。すなわちニクロム線は他の電熱線に比較し大幅に抵抗値は低い。商業用電力200Vを用いて適当な融雪温度を保つためには、ニクロムの電熱線1本の長さは他と比べ240mと大きくなり、したがって発熱体1ユニットの面積も大きくなる。ニクロム線の例によるとそのユニット面積は最小17m<sup>2</sup>となる。これに対しカーボンの場合は発熱体1本の長さは約1mでありユニットは最小の0.25m<sup>2</sup>と小さくできる。このためカーボンの場合には小融雪面積でも小まめな制御が可能となる。この特徴を生かし開発したのが本ロードヒーティング制御法である。以下電熱線としてカーボンまたはブレードを用いた場合の電力制御法について述べる。ブレード発熱体は約10μmφステンレス線を素材とし、それを網状にし軟質プラスチックに巻きつけたもので、その外径は約9mmである。またカーボン発熱体の外径は約7mmである。また電熱線の直径が大きい程加熱効率が高いことを緒言で述べたがそれはつぎの理由によるものと考えられる。発熱体の直径と表面温度との関係は(1)式によるとされている<sup>5)</sup>。

$$\theta = \frac{E^2}{4\kappa\rho l^2} \cdot d$$

ただしθ：温度上昇(℃)

κ：放散定数(-)

ρ：抵抗率(Ω・m)

l：発熱体の長さ(m)

d：発熱体の直径(m)

したがって表面温度上昇は直径に比例する。

### 2・2 供給電力と路面温度

恒温槽実験を行うため次に述べる試験ブロックを作った。300w×300L×50mmTコンクリート、底部に20mmT発泡ポリスチロール、コンクリート厚さ方向中央部平面に100mmピッチで3本のカーボン発熱体をいれた。

次の目的と方法で実験を行った。ブロックを入れた恒温槽を-1℃または-5℃に保ち、標準融雪電力200w/m<sup>2</sup>すなわち表面積0.09m<sup>2</sup>のブロックに18w通電する場合を100%とし、その他44%、33%、および25%通電を行い、通電時間とブロック表面温度の関係を測定した。恒温槽温度-1℃の場合の測定結果をFig.1に示す。

この結果によると通電後約4時間で表面温度は平衡に達する。その時の温度は、100%通電で10.6℃、44%5.2℃、33%3.5℃、25%では2.0℃である。融雪路面温度を1~2℃と設定すると図中次に示した電力制御が省エネルギー的である。①降雪開始時に0~20min100%通電し②20~40min後に44%③40~60min後に33%④60min以降に25%通電する。また-5℃で25%通電した場合、約3.5hrで表面温度は0℃以上となる。したがってブロックの予熱は約25%の通電が適当と思われる。この知見に基づき、融雪電力100%、62.5%、25%、0%の4段階に切り替える省エネルギーロードヒーティング制御法の開発に至った。

本制御法の基礎的原理は、2本または2群の発熱体を、並列に通電することにより100%、直列に通電することにより25%、タイマーにより100%と25%に交互に切り替えることにより総体的に62.5%

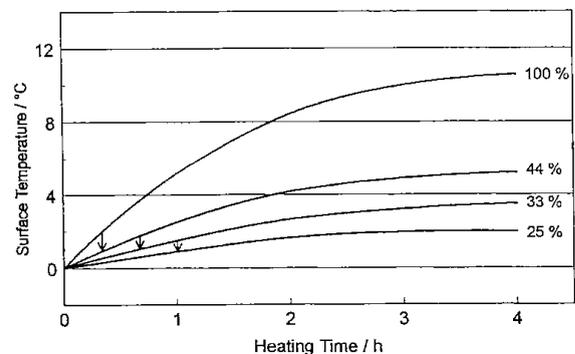


Fig.1 Surface temperature profile of concrete block against heating time at various power supply in a coad chamber -1℃

と0%の4種類の出力を保つことにある。

### 3・融雪電力制御法

#### 3・1 抵抗値の異なるA, B2本の電熱線を用いる制御 (Fig.2)

ロードヒーティングの通電は通常 $200\text{ W/m}^2$ を基準として設計される。今回Aの電熱線を $70\text{ W/m}^2$ , Bを $150\text{ W/m}^2$ と選ぶと、リレーを用いて単独にAに通電すると $70\text{ W}$ , Bに通電すると $150\text{ W}$ が得られる。またA, B両方を並列に通電すると $220\text{ W}$ が得られる。それらは最高電力に対してそれぞれ32%, 68%, 100%であり、予熱あるいは融雪時の必要最適の電力に調節でき、省エネルギー運転が可能と

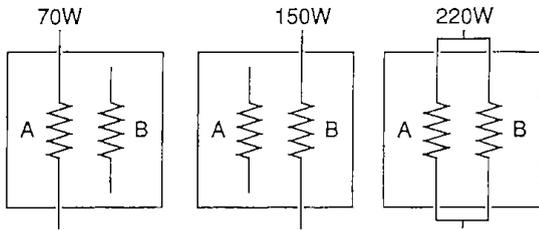


Fig.2 Two heaters system with three output powers

なる。

#### 3・2 抵抗値の同じA, B2本の電熱線を用いる制御 (Fig.3)

今A, Bとも $200\text{ W/m}^2$ に選び、リレーによりA, B交互にサイクリック通電を行う。この場合平均して $100\text{ W/m}^2$ の電力が通電されている。この値は通常的设计値の半分である。この方式の予備実験の結果(4章に記述),  $100\text{ W/m}^2$ で融雪が支障なく行われることを確認した。この理由について考察すると、それらは(1)断熱が施されているため熱効率が良いこと、(2)道路材料自体に保温性があること、(3)タイマーにより10min間隔で切り替えるタイミングを路面の温度維持に支障なくとれることである。

この方式によるもう1つのメリットは、消費電力が半分になるため、電力基本料金の算定基準が $1/2$ になることである。

#### 3・3 電熱線の基本的切り替え法

ロードヒーティング用電力としては、単相交流および3相交流が用いられる。これまで一般に採用されている電力制御法は、電源電圧も抵抗値も変

えず、必要電力に従いタイマーにより $100 \leftrightarrow 0\%$ の交互切り替えを行うものであった。ここで述べる制御法は電源電圧を変えずに電熱線の抵抗値を切り替え電力を制御するものである。以下に実用化

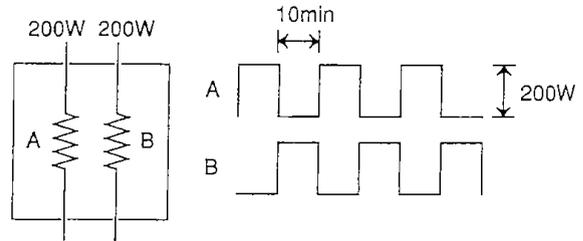


Fig.3 Fundamental cyclic operation system with two heaters

した基本となる4種の切り替え法について述べる。

#### 3・3・1 3相交流を用いる制御 [I] (Fig.4)

3相電源を直列につないだ2本の電熱線の端子3個に結線、および中心の1本の結線ははずすことに

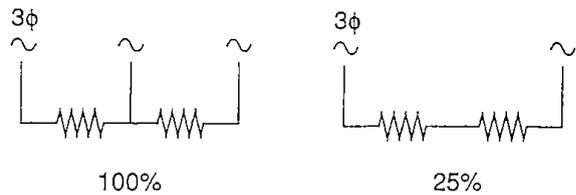


Fig.4 Fundamental switching with 3φ current

よりその電力を $100 \leftrightarrow 25\%$ に切り替える。

#### 3・3・2 3相交流を用いる制御 [II] (Fig.5)

3本または3群の電熱線を△型、Y型に結線する

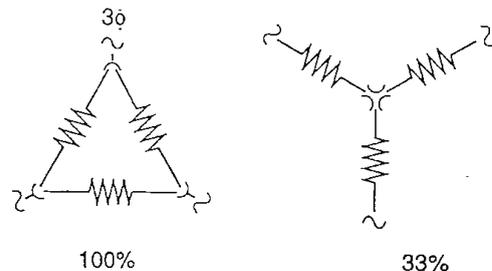


Fig.5 Δ - Y switching system with 3φ current

ことにより、その電力を100↔33%に切り替える。

### 3・3・3 2相交流を用いる制御【I】(Fig.6)

6本または6群の電熱線をV型、N型に結線する

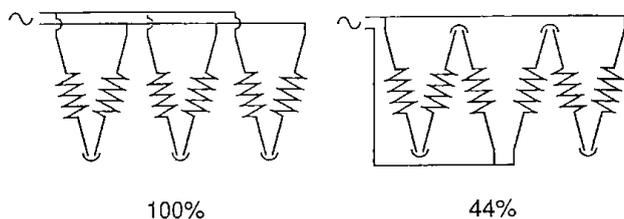


Fig.6 V - N switching system with 2φ current

ことにより、その電力を100↔44%に切り替える。

### 3・3・4 2相交流を用いる制御【II】(Fig.7)

2本または2群の電熱線を並列、直列に結線する

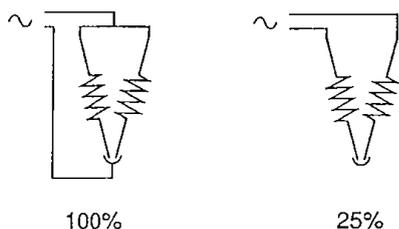


Fig.7 Parallel - Series switching system with 2φ current

ことによりその電力を100↔25%に切り替える。

### 3・4 基本的な電力制御パターン

電力制御信号は通常次のセンサーから得られる。それらは4要素と呼ばれている(1)気温センサー、(2)地温センサー、(3)降雪センサー、(4)路面水分センサーである。それらのうち開発した代表的なtwo-wayと呼ばれる降雪センサーと地温センサーを用いた2つのヒーティングパターンについて述べる。

#### 3・4・1 予熱なしのパターン (Fig.8)

降雪センサーのみを用いる制御法は最も簡単なもので、降雪があった時のみ100%の通電が行われるものであった。これに約60minのタイマーを組み合わせて省エネルギー制御を行うことができる。

降雪開始から融雪終了まで同一の電力を通電することは無駄である。すなわち降雪開始時に通電が開始され、一番電力が必要な時期は路面温度の立ち上がり期であり、その間だけ100% (200W/m<sup>2</sup>) 通電すれば良い。

路面温度が融雪温度に達した後はその温度を維持できるための最低電力で十分である。2・2で述べたようにその最低電力は約50~100W/m<sup>2</sup>であることが実験で確かめられた。本方式は約30~60minのタイマーを用い、融雪開始時に100%の通電を行い、立ち上がり終了時に電力を25, 33または44%に

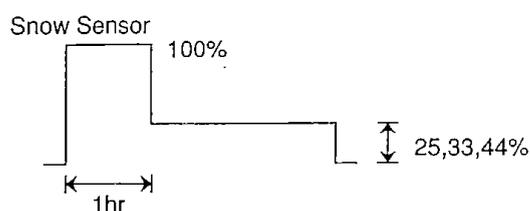


Fig.8 Super heating operation at beginning of snow fall

切り替え融雪を完了させるものである。

#### 3・4・2 予熱センサーを用いる制御 (Fig.9)

この方式は、地温センサー、気温センサーなどからの温度低下の信号を用い25, 33または44%の余熱電力を通電しておき、次に降雪センサーからの信号で100%の通電を行い融雪を完了させるものである。また、この予熱方式は路面凍結防止にも役

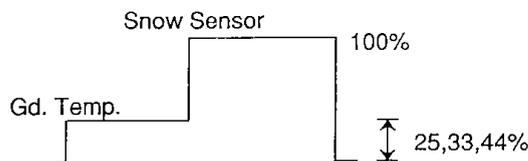


Fig.9 Pre - heating operation at low temperature road surface

立つ。

### 3・5 サイクリック運転

3・2で述べたようにサイクリック運転の目的は(1)省エネルギー、(2)電力契約基本料金の低減である。本運転法は単相交流と3相交流とにより方式が

異なる。

3・5・1 単相交流：2本または2群の電熱線 (Fig.10)

この方式は地温センサーなどからの信号により予熱電力を通电し、降雪センサーからの信号によりサイクリックに融雪電力を通电する。この場合

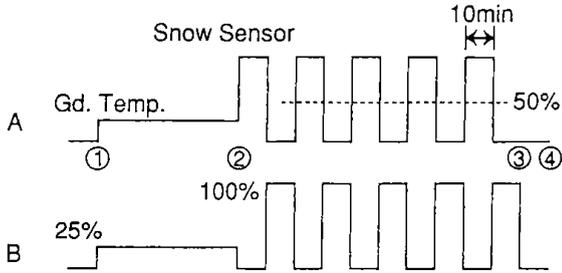


Fig.10 Cyclic operation with two heaters (A,B) for 2φ

融雪電力の平均値は50%である。

この基本的制御例を Fig.11で説明する。地温センサー1により、路面温度が設定温度より低い場合、電磁接触器2が閉じ最初予熱電力25%が継電器3により直列に結線された発熱体 6・7に通電される (Fig.10①~②)。次に降雪開始時に降雪センサー4からの信号で起動されたタイマー5により最大電力100%が継電器3により、これと並列に結線された発熱体 6、7に約10min間隔で100↔0%と交互に切り替えられて通電し、総体的に50%の出力が得られる (Fig.10②~③)。降雪終了時には降雪センサー4の信号により、出力は0%となる (Fig.10

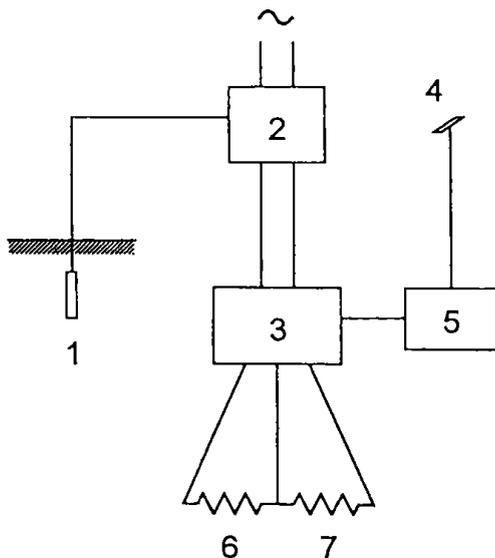


Fig.11 Schematic diagram of control system for two heaters

④)

3・5・2 単相交流：4本または4群の電熱線 (Fig.12)

この方式は3・5・1と本質的にはほぼ同様であ

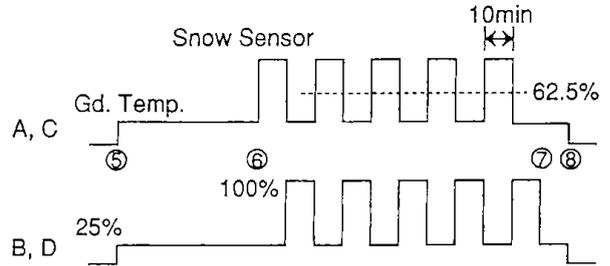


Fig.12 Cyclic operation with four heaters (A - D) for 2φ

るが、融雪電力の平均値は62.5%になる。

この基本的制御例を Fig.13で説明する。地温センサー8により路面温度が設定温度より低い場合、電磁接触器9が閉じ、最初予熱電力25%が2つの継電器10、11により直列に結線された2組の発熱体A12、13、B14、15、に通電される (Fig.12⑤~⑥)。次に降雪開始時に降雪センサー17から信号で起動されたタイマー16により、約10min間隔で交互に融雪電力62.5%が継電器10、11により、直列、並列交互に切り替え結線された発熱体12、13、14、15に通電される (Fig.12⑥~⑦)。降雪終了時には降雪センサーの信号offにより、出力は地熱センサーの25%となり (Fig.12⑦~⑧)、さらに地温センサー8の信号により電磁接触器9が開かれ、出力は0%となる (Fig.12⑧)。この結果、各組の消費電力を下げるにより融雪電力基本料金を低減すること

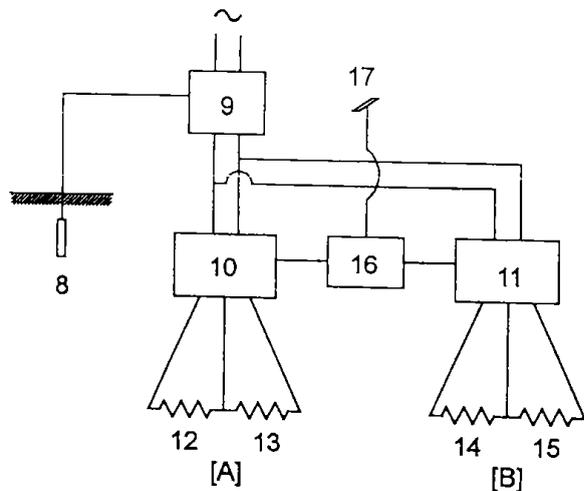


Fig.13 Schematic diagram of control system for four heaters

ができる。

### 3・5・3 3相交流：6本または6群の電熱線 (Fig.14)

この方式は3相交流を用いる場合であるが、単相交流の場合とほぼ同様なシステムである。この場

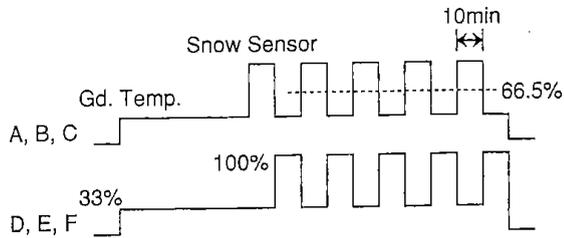


Fig.14 Cyclic operation with six heaters (A - F) for 3φ

合融雪電力の平均値は66.5%になる。

### 3・5・4 単相交流：4段階切り替え (Fig.15)

この方式は3・5・2に簡単な回路をつけ加えることにより、供給電力を100%、62.5%、25%、0%の4段階に切り替えることを可能にしたものである。すなわち、100%の電力は厳寒時における凍結防止の為に通電するものである。その他種々の応用が

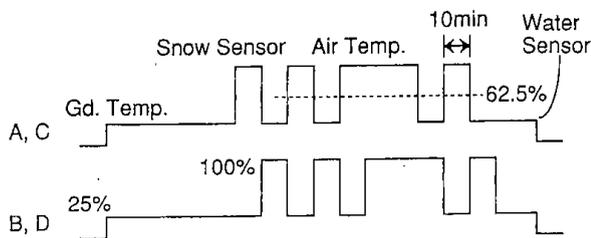


Fig.15 Cyclic operation with four heaters (A - D) for 2φ (four step control)

可能である。

### 4・融雪の実験例

1992年1月札幌郡石狩町で上述の制御システムのいくつかを用いて融雪試験を行った結果について述べる。現場道路は緩やかに傾斜しており、そこに幅3m、長さ12mの試験施工を行った。道路構造は路盤の上、砂利対砂3:7で安定化処理300mmを行い、その上に発泡ポリスチロール20mmを敷きブレード発熱体を敷設し、表面にコンクリート60mmを打った。道路は長さ方向に1.5mの8ブロックに分けた。それらの仕様をPhoto.(d)に示した。ま

た斜面下より各ブロックの制御法をTable.1に示した。

当日は降雪強度3cm/hr程度で<sup>6)</sup> Photo.(a)は融雪前、Photo.(b)は融雪中、Photo.(c)は融雪後の道路状況を示したものである。なお融雪時間は降雪開始on-降雪終了offであった。これにより明かなように、札幌圏において融雪電力は一般的200W/m<sup>2</sup>が採用されているがその25~50%で融雪

Table 1 Snow melting tests

Block No.	Operation conditions	Heating Pattern
1, 2	Stage 1: 200W/m <sup>2</sup> 1 hr, Stage 2: 66W/m <sup>2</sup>	Fig. 3
3, 4	Stage 1: 200W/m <sup>2</sup> 1 hr, Stage 2: 88W/m <sup>2</sup>	Fig. 3
5, 6	Stage 1: 200W/m <sup>2</sup> 1 hr, Stage 2: 50W/m <sup>2</sup>	Fig. 3
7	200W/m <sup>2</sup> - 0 W	Fig. 3
8	10 min cyclic 0 W - 200 W/m <sup>2</sup>	

が可能であることを実証した。

### 5・総括

省エネルギーロードヒーティングシステムは次の技術により成果の伸展が可能になった。

- (1) ヒーティング下部に断熱を施すことは50~75%の省エネルギーとなる。
- (2) 固有抵抗値が高く、かつ断面積の大きい電熱線を用いるとヒーター効率が高くなる
- (3) 固有抵抗値の高い電熱線を用い、ヒーティングの施工を小面積単位にすると、施工面積に合わせたこまめな制御が可能となる。
- (4) タイマーとリレーを用いる電熱線の継電法により、電源電圧をいじらずに融雪電力が100, 66.5, 62.5, 50, 44, 25, 0%に簡単に制御可能となる。
- (5) 地温センサー、降雪センサー (two-way) の他、気温センサー、水分センサー (4要素) を用いることによりさらにきめの細かい制御ができる。
- (6) 単相、3相の両電源に本制御法は対応できる。
- (7) 地域による自然条件に対応するには最大融雪量を決定すること、さらに本研究で述べた各種制御法のうちから最適システムを採択すること

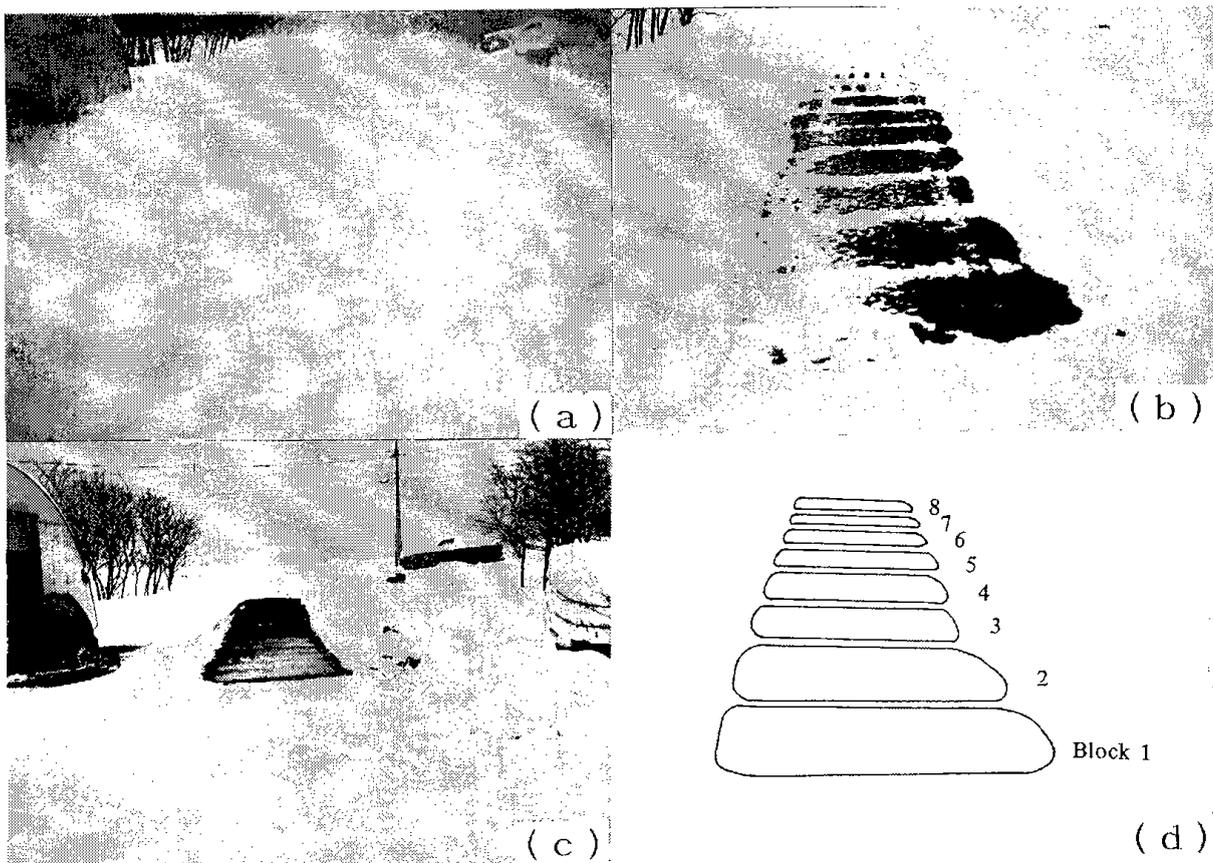


Photo.1 Progress of snow melting  
 (a) before melting (b) on melting  
 (c) after melting (d) heating blocks

が必要である。

#### 参考文献

- 1) 佐山, 西川, 三浦, 須藤, 酒井: 北海道の雪氷  
第11号, p.42 (1992)
- 2) 佐山, 西川, 三浦, 須藤, 酒井: 第8回寒地技  
術シンポジウム論文集, p.86 (1992)
- 3) 佐山, 西川, 三浦, 須藤, 酒井: 北海道の雪氷  
第12号, p.47 (1993)
- 4) 佐山, 山口, 西川, 三浦, 須藤, 酒井: 北海道  
の雪氷第13号, p.42 (1994)
- 5) 大羽十三男, 新電気, オーム社, Jan (1994),  
p.129
- 6) 新防雪工学ハンドブック, 日本建設機会化協会  
編 (1972)

(原稿受付: 1994年12月26日)

(原稿受理: 1995年2月28日)

---

---

北海道工業技術研究所報告  
第 03 号

平成7年3月30日 印刷  
平成7年3月30日 発行

発行所 工業技術院北海道工業技術研究所  
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号  
電 話 011(857)8400

印刷所 有限会社アクトプリント  
札幌市白石区菊水8条2丁目21番地  
電 話 011(814)1221

---

---

**REPORTS OF**  
**THE HOKKAIDO NATIONAL**  
**INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE**

No.63 March 1995

---

Contents

- (Review) -

- Gaseous Pollutants Emissions from Coal Combustors and Their Control  
Technologies in Japan ..... (1)  
Toshimasa HIRAMA

- (Scientific Papers) -

- Simultaneous Determination of Copper (II) and Iron (III) Using  
8-Quinolinol by Solvent Extraction Flow-injection Method ..... (12)  
Koichi NAKAGAWA, Kensaku HARAGUCHI and Toshio OGATA

- Fundamental Studies on Red Mud as a Catalyst for Coal Liquefaction :  
Studies on Active Components in Red Mud and Possibilities for  
Improvement of Its Catalytic Activities ..... (16)  
Ryoichi YOSHIDA, Shoichi IBARAGI, Sachio HARA, Shinichi YOKOYAMA,  
Hideo NARITA, Tadashi YOSHIDA and Yosuke MAEKAWA

- (Note) -

- Elution Behavior of Coal-derived Liquids with Sephadex LH-20 ..... (22)  
Tadashi YOSHIDA, Hideyasu TSUCHIYA, Yoshinori NAKATA, Shinichi  
YOKOYAMA, Yoshihisa HASEGAWA, Susumu YOKOYAMA and Ryoichi YOSHIDA

- (Technical Report) -

- Characteristic of Activated Carbon Produced from Scrap Tires at Different  
Activation Temperatures ..... (26)  
Toshio OGATA, Munehiro YAMAGUCHI, Sogo SAYAMA, Hidehiko INOUE  
Kinya IWAMOTO and Yosiyuki OKA
- Energy Saving Snow Melting System ..... (31)  
Munehiro YAMAGUCHI, Yasunori NISHIKAWA, Kenichi MIURA  
Sogo SAYAMA, Yoshimasa SUDO, Yoshio SAKAI and Kinya IWAMOTO
- 

Published by

Hokkaido National Industrial Research Institute  
2-17 Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo 062, Japan