

北海道工業技術研究所報告

REPORTS

OF

THE HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

第70号

1998年2月

工業技術院

北海道工業技術研究所

北海道工業技術研究所報告第70号

目 次

| | |
|--|----|
| 和文要旨 | 1 |
| 英文要旨 | 3 |
| —— 解 説 —— | |
| 超臨界流体の基礎と応用 | 5 |
| 井戸川 清, 佐々木 皇美 | |
| —— 報 文 —— | |
| タイ国産褐炭の流動層による燃焼特性及び ガス状汚染物質の発生とその抑制 | 14 |
| W. WISUT, O. J. SUAREZ, 細田 英雄, 平間 利昌 | |
| ホタテ貝殻の流動層による連続焼成 | 21 |
| 細田 英雄, 下川 勝義, 高橋 芳恵, 吉田 豊, 恒川 昌美, 平間 利昌 | |
| 種々の廃タイヤから製造した活性炭の溶出試験 | 30 |
| 緒方 敏夫, 佐山 惣吾, 山口 宗宏, 井上 英彦, 岡 嘉之, 岩本 欣也 | |

REPORTS OF HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE, No. 70

Contents

| | |
|--|----|
| Abstracts (Japanese)..... | 1 |
| Abstracts (English) | 3 |
| —— Review —— | |
| Basic and Applied Research for Supercritical Fluids | 5 |
| Kiyoshi IDOGAWA and Akiyoshi SASAKI | |
| —— Research Papers —— | |
| Combustion and Emission Characteristics of a Thai Lignite with a Bubbling Fluidized Bed | 14 |
| W. WISUT, O. J. SUAREZ, Hideo HOSODA and Toshimasa HIRAMA | |
| Continuous Calcination of Scallop Shell with a Fluidized Bed | 21 |
| Hideo HOSODA, Katsuyoshi SHIMOKAWA, Yoshie TAKAHASHI, Yutaka YOSHIDA, Masami TSUNEKAWA and Toshimasa HIRAMA | |
| Extraction Test of Metals in Activated Carbon from Scrap Tires..... | 30 |
| Toshio OGATA, Sougo SAYAMA, Munehiro YAMAGUTI, Hidehiko INOUE, Yoshiyuki OKA and Kinya IWAMOTO | |

〈要 旨〉

超臨界流体の基礎と応用

井戸川 清, 佐々木 皇美

超臨界流体は特異な性質を有する溶媒として注目されている。本稿では超臨界流体の特性とその利用技術について概説した。

キーワード：超臨界流体, 抽出, 分解, 晶析, リサイクル, 廃棄物処理, 木材, セルロース

タイ国産褐炭の流動層による燃焼特性及びガス状汚染物質の発生とその抑制

W. WISUT, O. J. SUAREZ, 細田 英雄, 平間 利昌

直径が16cmで高さ3mの気泡流動層燃焼実験装置を使って硫黄含有率の高いタイ国産褐炭の燃焼特性, 及びNO_x, N₂OとSO₂の発生特性と抑制法を実験的に検討した。実験条件は燃焼温度が1070~1120K, 空塔ガス速度を1m/sとした。また, 流動化粒子には珪砂を使い, 炉内脱硫実験にはタイ国産の石灰石を使った。

上記の温度条件での燃焼効率は99%以上に達した。燃料中窒素からNO_xとN₂Oの転換率の和は燃焼温度によらずほぼ一定であったが, 温度の上昇によってNO_xは減少しN₂Oは増加した。二段燃焼法の適用はNO_x発生量の低減に対しては大きな効果を発揮したが, N₂Oの低減にはあまり寄与しなかった。NO_xの低減に最適な一次空気の分配比は約0.8であった。Ca/Sのモル比を2以上にすればSO₂の炉内除去率は90%以上になったが, 二段燃焼法の採用および流動化粒子層内の酸素濃度の低下に伴って脱硫率の低下が認められた。最終的な結論として, 炉内に石灰石を供給し二段燃焼法を適用した流動層燃焼法を採用すれば, 燃焼効率が十分に高く, さらに, NO_xとN₂Oの発生量が100ppm程度で脱硫率が90%以上の条件での燃焼が可能になることがわかった。

キーワード：タイ国産褐炭, 流動層燃焼, 窒素酸化物, 亜硫酸ガス

ホタテ貝殻の流動層による連続焼成

細田 英雄, 下川 勝義, 高橋 芳恵, 吉田 豊, 恒川 昌美, 平間 利昌

北海道を中心に大量に廃棄されるホタテ貝殻は、投棄場所の確保と臭気対策の問題が次第に顕在化している。カルシウム資源の一つとしての用途拡大は、これらの問題の解決と資源の有効利用の両面からもっとも望ましい方策である。

本研究ではホタテ貝殻を生石灰として、あるいはそれを再炭酸化しての工業的利用の可能性を探るために、灯油を燃料とした内熱式の流動層による連続焼成実験を行ない焼成条件及び装置特性について検討した。原料貝殻を 3mm 以下に予備粉碎することにより良好な流動化状態が維持でき、流動層底部から連続的に抜き出した焼成品は温度 850°C、平均滞留時間が 80 分以上で 99% 以上の高い焼成率が得られた。焼成品（生石灰）の反応性と亜硫酸ガスの吸収特性を石灰石の焼成品と比較した結果、ホタテ貝殻からの生石灰は比表面積が小さい一方で細孔径が大きいため、脱硫反応に対して優れた特性を示すことがわかった。

キーワード：ホタテ貝殻, 廃棄物, 流動層焼成, 生石灰, 脱硫剤

種々の廃タイヤから製造した活性炭の溶出試験

緒方 敏夫, 佐山 惣吾, 山口 宗宏, 井上 英彦, 岡 嘉之, 岩本 欣也

出発原料および製造プロセスの異なる 4 試料の活性炭を試料として、水道水の水質基準と照らし合わせ、よりクリーンな活性炭の製造を目的として、活性炭の製造条件と活性炭中の金属元素（特に亜鉛分）溶出との関係について試験を行った。その結果、重金属を始め多くの無機元素が溶出された。また Zn, Pb, Cd, As については水道用粉末活性炭選定基準値内であった。X線回折の結果から、タイヤ中の Zn は多くは ZnS にかわり溶出される

ことが知れ、4 試料の Zn の化合状態は本質的に差が無いといえる。

キーワード：廃タイヤ, 活性炭, 金属元素, 溶出, X線回折

<Abstract>

Basic and Applied Research for Supercritical Fluids

Kiyoshi IDOGAWA and Akiyoshi SASAKI

Supercritical fluids are receiving a great deal of attention as a solvent bearing specific properties. The properties and applied technologies of supercritical fluids were described in this paper.

Key Words: Supercritical fluid, Extraction, Decomposition, Crystallization, Recycle, waste treatment, Kolbe-Schmitt reaction, Wood, Cellose

Combustion and Emission Characteristics of a Thai Lignite with a Bubbling Fluidized Bed

W. WISUT, O. J. SUAREZ, Hideo HOSODA and Toshimasa HIRAMA

The characteristics of combustion and emissions of NO_x , N_2O and SO_2 in a Thai lignite were investigated with a bench-scale fluidized bed combustor having an inner diameter of 0.16m and a height of 3m. In the experiments, bed temperature and fluidizing gas velocity were respectively kept at 1070 to 1120K and 1m/s. Silica sand particles were employed as a fluidized medium and Thai limestone was also used as an absorbent in the experiments of in-situ SO_2 removal.

Combustion efficiency measured was high enough, higher than 99%, at the above bed temperature range. Total conversion of fuel-N into NO_x and N_2O was almost constant at different bed temperatures, but individual emission levels were affected by bed temperature, NO_x emission increased while N_2O emission decreased with increase in bed temperature. Two-stage combustion, staging air feed for combustion, was highly effective for NO_x reduction but less effective for N_2O reduction, and the optimum value of the ratio of primary/total air was found to be approximately 0.8 for minimizing NO_x emission. Limestone addition into the combustor at Ca/S molar ratios equal to or higher than 2 made it possible to remove over 90% of SO_2 formed, though two-stage combustion and decreased concentration of in-bed oxygen brought about a decrease in SO_2 removal efficiency. Consequently, it is concluded from the results that lignite can be burnt at fairly low levels of NO_x , N_2O and SO_2 emissions when limestone is added into fluidized bed combustor, under a two-stage combustion scheme.

Key words: Thai lignite, Fluidized bed combustion, Nitrogen oxides, De- SO_x

Continuous Calcination of Scallop Shell with a Fluidized Bed

Hideo HOSODA, Katsuyoshi SHIMOKAWA, Yoshie TAKAHASHI,
Yutaka YOSHIDA, Masami TSUNEKAWA and Toshimasa HIRAMA

Although scallop is one of the major products in fishery around Hokkaido island, the treatment of waste scallop shell has been becoming an important subject from the environmental point of view because of a limitation of the space for reclamation and an exhalation of bad smelling. Utilization of the shell in industries as a calcium source is most desirable in solving the above problems.

In the present paper, calcination of scallop shell to produce quick lime was examined using an experimental fluidized bed reactor having a 0.16m inner diameter. Sieving the crushed shell to a maximum size of 3mm brought about a smooth fluidization state and steady operation of the calciner. For the products withdrawn from the bottom of the fluidized bed calciner, a high calcination ratio has attained as high as over 99% at a calcination temperature of 850°C and a mean residence time in the calciner of 80 minutes. A reactivity and performance of sulfur dioxide absorption of the quick lime from the shell were measured and the results were compared with those values of quick lime from limestone. An excellent performance of sulfur dioxide adsorption has found for the quick lime from the shell, and this is obviously caused by a bigger mean size of the pores formed by calcination.

Key words: scallop shell, waste material, fluidized bed calcination, quick lime, sulfur dioxide absorption

Extraction Test of Metals in Activated Carbon from Scrap Tires

Tshio OGATA, Sougo SAYAMA, Munehiro YAMAGUTI,
Hidehiko INOUE, Yoshiyuki OKA and Kinya IWAMOTO

Four kind of a activated carbon were used for testing materials. The relation between the production process of activated carbon and the extraction of metallic elements (especially Zn) was investigated referring to the drinking water standard for the production of the clean activated carbon. As a result, many kind of heavy metal elements were detected, among them Zn, Pb, Cd, As cleared the value of drinking water standard. The X-ray diffraction test revealed that the chemical state of Zn was ZnS, and no difference in four testing samples.

Key Words: Scrap Tires, activated carbon, metallic elements, extraction, X-ray

超臨界流体の基礎と応用

(キーワード：超臨界流体，抽出，分解，晶析，リサイクル，廃棄物処理，木材，セルロース)

井戸川 清*¹，佐々木 皇美*¹

1. はじめに

種々の物理あるいは化学プロセスにおいて，溶媒の役割はきわめて重要である。しかし，廃溶媒の回収に多大なエネルギーを要することと，残留溶媒による最終製品の純度低下や汚染の恐れもあるので工業的には溶媒の使用はできるだけ避けるのが望ましい¹⁾。ところが，最近の新機能性材料やバイオ産業では溶媒そのものにも表1に示したような多様な機能を要求されることが多く，それ

に対応できる溶媒の探索が必要とされている。従来，溶媒は液体と考えられていたが，これらの条件のほとんどを単一溶媒に与えることは不可能に近く，場合によっては複数の溶媒を組み合わせることが必要になる。したがって，運転コストは単一溶媒を使用する場合に比べて高価になる。これに対して超臨界流体は後で述べるように，これらの条件をかなり満たすものとして期待できる。

本稿では超臨界流体の特性を説明し，併せて最近の超臨界流体利用技術について紹介したい。

表1 溶媒に必要な条件

- ・ 大きな溶解力を持つ
- ・ 安全である
- ・ 汎用物質である
- ・ 物質移動速度の増大
- ・ 反応場からの生成物の分離が容易
- ・ 反応の選択性が高い
- ・ 反応熱の除去性能が高い
- ・ 溶媒和効果が高い

2. 超臨界流体とは

臨界現象は，1822年に Cagniard de la Tour により発見され，その後 Andrews により今日使用されている“Critical Point”の名称が提案された²⁾。超臨界流体の特殊な溶解能力は，今から100年以上も前に発見されていたが，それら技術の利用，実用化研究は1950年代から始まったばかりである。

図1は純物質の状態図である。物質は温度および圧力

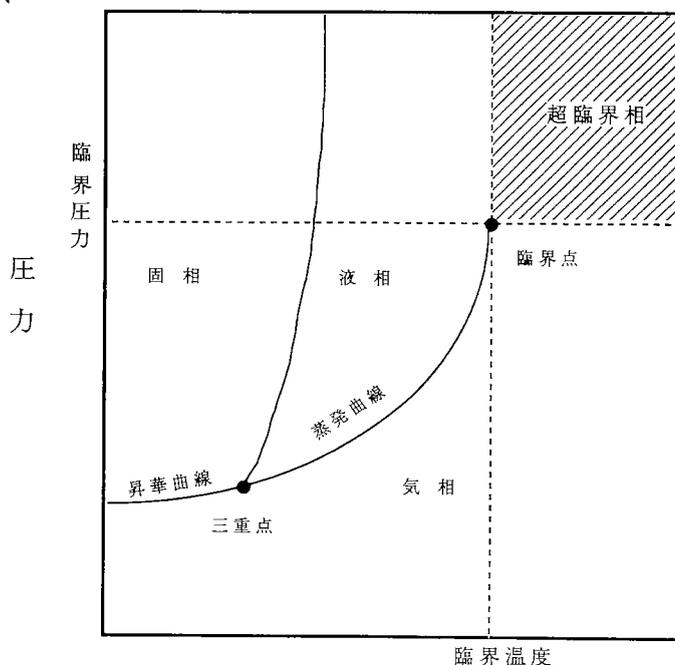


図1 純物質の状態

* 1 資源エネルギー基礎工学部

の変化により気体、液体、固体いずれかの状態になるが、相は分子間力と運動エネルギーとのバランスで決まる³⁾。3重点は気体、液体、固体の3相が共存する状態である。3重点温度より低温では固体とその蒸気とが平衡を保つが、そのときの蒸気の圧力は昇華曲線により与えられる。この曲線より低い圧力では固体が昇華して全部が気体となり、逆に高い圧力にすれば気体は凝固して全部が固体になる。3重点より温度が高い場合は、液体とその蒸気が平衡になる。このときの圧力は飽和蒸気圧であり、蒸発曲線で表される。この曲線で表される圧力よりも低い圧力では液体は全部気化し、また、これよりも高い圧力を加えれば蒸気は全部液化する。圧力を一定にして温度を変化させてもこの曲線を越えると液体が蒸気に、また、蒸気が液体になる。この蒸発曲線には、高温、高圧側に終点があり、これは臨界点と呼ばれ、物質によって異なる。臨界点は、液体と蒸気との区別が付かなくなる状態で、気液の境界面も消失する。また、透明であった流体も白く濁って見えるようになる。これは臨界たん白光と言われ、臨界点近傍での流体の蒸発/凝縮の繰り返しにより密度ゆらぎが大きくなり光が散乱あるいは乱反射されるために生ずる³⁾。

この臨界点より高温かつ高圧の状態、すなわち超臨界状態では、気液共存状態を生じることなく液体に近い状態から気体に近い状態に変化することができる。

表2は気体、液体および超臨界流体の物性の比較をしたものである。ここで、 D_{12} は拡散係数と言われ、溶質の溶媒中への拡散能を示すものである。 ρ は密度であり、高密度になるほど溶解力は増加する。また、 η は粘度であり、拡散係数とともに物質の輸送性能を示すインデックスである。表2より超臨界流体の各物性は気体と液体との中間的な性質を有していることがわかる。すなわち、超臨界流体の密度は温度、圧力のコントロールにより液体に近い状態から気体に近い状態へと変化させることができ、溶質をよく溶解する点では液体的な挙動を、密度の可変性という点では気体的な挙動を示す³⁾。

表3は各物質の臨界点における温度、圧力、密度を示したものである。超臨界流体としては通常、常温で気体である物質が利用されることが多いが、これは気体の臨界点が低いので取り扱いやすいためである。その代表的

表2 気体、液体超臨界流体の物性値

| | D_{12} [cm^2s^{-1}] | ρ [gcm^{-3}] | η [$\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$] |
|-------|---|------------------------------|---|
| 気体 | 10^{-1} | 10^{-3} | 10^{-4} |
| 液体 | 10^{-6} | 1 | 10^{-2} |
| 超臨界流体 | 10^{-3} | 0.2-0.8 | 10^{-4} |

表3 物質の臨界点データ

| 物質 | 臨界密度 (g/cm^3) | 臨界圧力 (MPa) | 臨界温度 ($^{\circ}\text{C}$) |
|-------|--------------------------|------------|-----------------------------|
| 二酸化炭素 | 31.0 | 7.38 | 0.468 |
| 亜酸化窒素 | 36.5 | 7.24 | 0.452 |
| フロン13 | 28.8 | 3.92 | 0.578 |
| エタン | 32.2 | 4.88 | 0.205 |
| エチレン | 9.34 | 5.04 | 0.214 |
| プロパン | 96.6 | 4.24 | 0.217 |
| プロピレン | 9.34 | 5.04 | 0.214 |
| ブタン | 152.2 | 3.80 | 0.228 |
| ヘキサン | 234.2 | 2.97 | 0.233 |
| メタノール | 239.6 | 8.09 | 0.272 |
| エタノール | 243.0 | 6.38 | 0.276 |
| ベンゼン | 289.16 | 4.90 | 0.302 |
| トルエン | 318.76 | 4.11 | 0.292 |
| アンモニア | 132.3 | 11.28 | 0.235 |
| 水 | 374.2 | 22.06 | 0.323 |

な超臨界流体は二酸化炭素である。

前述のように超臨界流体の溶解能力の特長は、温度・圧力を制御することにより容易に溶解能力をコントロールできることであり、これは超臨界流体中の溶質分子の周りに形成されるクラスター構造により説明される。このクラスター構造³⁾とは、図2(A)に示すように分子間力の強い溶質分子の周りに溶媒分子が引きつけられて、クラスターすなわち溶媒和が形成された構造である。図2(B)に示す超臨界流体のクラスターは、通常の液相におけるクラスターのように溶媒分子は特定の配向構造をもって付着するのではなく、溶質分子の周りで移動したり、吸着あるいは脱着したりする。

クラスターが構成されると、溶質分子の近傍は液体のように高密度になる。また、溶質分子の振動や誘電率は液体中のような挙動を示す。一方、超臨界流体は分子の密度が小さいため高速で運動し、液体よりも隙間の多い空間を自由に動き回ることができる。これが気体のような輸送物性を示す原因である。

このようなクラスターの存在やクラスターの大きさ、分布状態、時間的変化は、超臨界流体中の溶質の拡散や反応に大きな影響を及ぼすため、クラスターの性質を十分に知る必要がある。この分野では、計算機上での超臨界流体のダイナミズムのシミュレーションや、分光学的な手法による流体の極性環境の測定などの研究がなされている。

クラスターの静的構造、つまり溶質分子の近傍の構造情報を提供する測定方法としては、紫外線、可視光線、

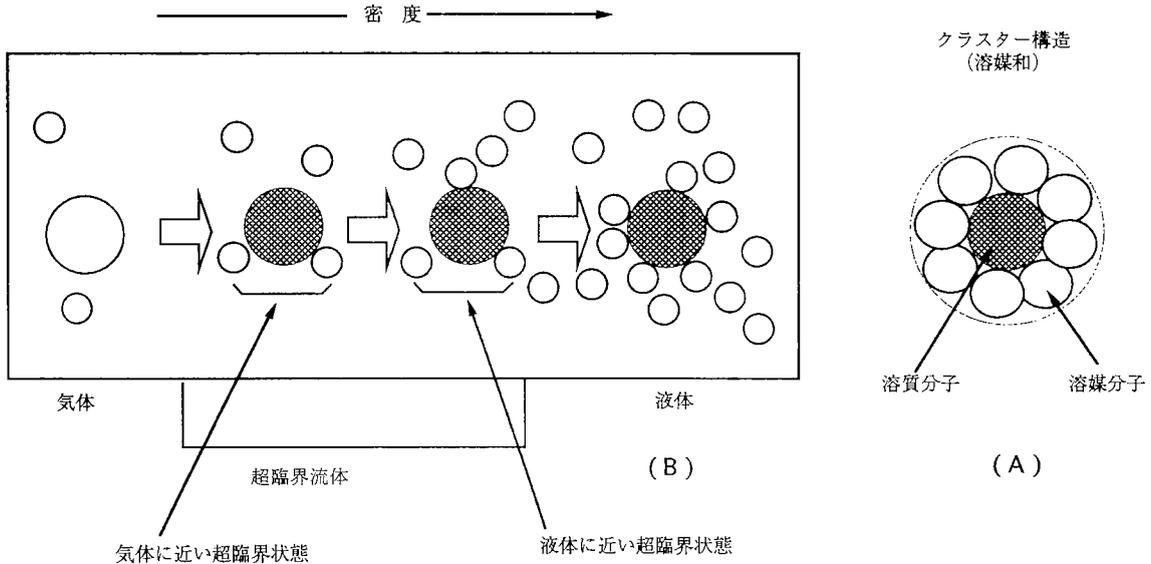


図2 超臨界流体のクラスター概念

赤外線、ラマン、蛍光、EPR、NMR、光散乱、シンクロトロン放射光の分光学的な方法が主として用いられている。

3. 超臨界流体の抽出、洗浄、分離(晶析・材料製造)、反応への適用

超臨界流体の溶解能力および拡散能はわずかの温度、圧力の変化でコントロールできるので最近では抽出のみでなく、洗浄、分離、反応へとその適用範囲は広がりをを見せている。以下に概説する。

3.1 抽出

臨界温度をわずかに越えた超臨界流体中への溶質の溶解度は、図3に示すように圧力により大きく変化する。この現象を利用して、臨界圧力(P_c)を越えた高圧域で溶質を抽出し、その後、臨界圧力以下の低圧域までの減圧操作により、溶質を超臨界流体から析出させるという分離プロセスが成立する³⁾。超臨界流体抽出法で用いられる超臨界流体は、従来の抽出溶剤である有機溶媒に代わる新しい抽出溶媒として注目されており、現在、超臨界流体抽出で最も使われているのが二酸化炭素である。

図4に超臨界流体抽出プロセスを示す。図に示すように、抽出プロセスは抽出と溶剤/溶質の分離部から構成されており、分離部の操作方法の違いにより圧力変化法、温度変化法および吸着法の三つの基本フローに分類されている。超臨界流体抽出法は、ランニングコストが比較的小さいという利点がある一方で、超臨界状態を作るための高圧設備が必要なため、装置コストが高いことや建設費、維持費が従来の溶剤抽出法に比べて割高となる欠点がある。

一般に抽出における溶媒は、大きな溶解力を持ち、安

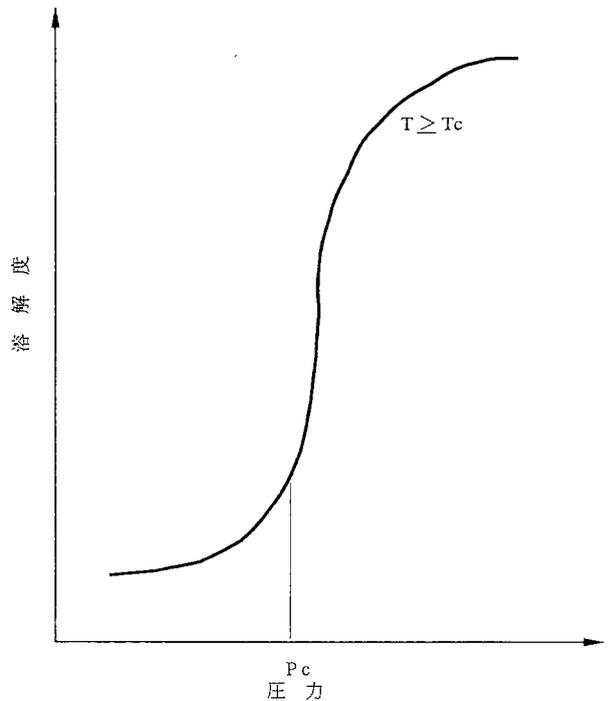


図3 超臨界流体中の溶質の溶解度

全で容易に入手でき、かつ安価であることに加え溶質との分離が容易であることが要求されている。超臨界二酸化炭素はこれらの条件をほぼ満たす溶媒ということがいえる。しかし、最近では超臨界二酸化炭素だけでは、その溶解度が不十分であるなどの理由で、常温では液体の物質、水やエタノールを超臨界二酸化炭素に混合して用いる例が増加している。これをエントレーナーと呼ぶ。エントレーナーの添加により溶解度は増加するが、これは超臨界流体とエントレーナーとの相互作用が増加するためである³⁾。エントレーナーとしては、アルコールが選択されることが多いが、これはアルコールの混合度によって抽出状態が敏感に変化するためである。図5は超臨界

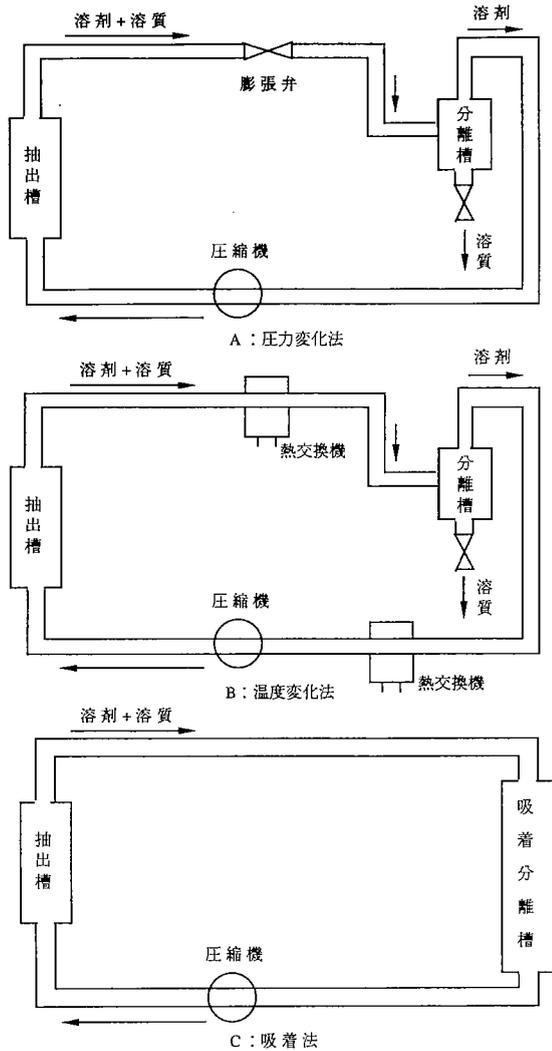


図4 超臨界流体抽出法の基本フロー

流体抽出分野における流体と操作条件を示したものである。応用範囲の拡大とともに操作条件が広がっている。

抽出操作としては、食品工業では実用化されている例が多く、安全な溶媒として超臨界二酸化炭素が多く用いられている。食品工業における超臨界流体抽出の具体例としては、海外ではビールのホップの抽出、コーヒーからカフェインの抽出があげられる。国内ではかつお、ゆずなどからのフレーバーの抽出、バターからコレステロールの抽出がある。

また、エネルギー、石炭の分野においても抽出溶媒としての利用も、早くから進められていた。超臨界炭化水素ガスを用いた重質油からの脱アスファルテン、溶剤分離回収、オイルシールの回収、石炭熱分解抽出、超臨界二酸化炭素を用いた重質油の分離等の研究、プロセス開発が進められてきた。

3.2 洗 浄

洗浄用フロンの代替として超臨界二酸化炭素を用いた精密洗浄が試みられている⁴⁾。超臨界二酸化炭素を溶媒と

● は、よく使用される範囲
超臨界流体および超臨界流体+エントレーナの操作範囲

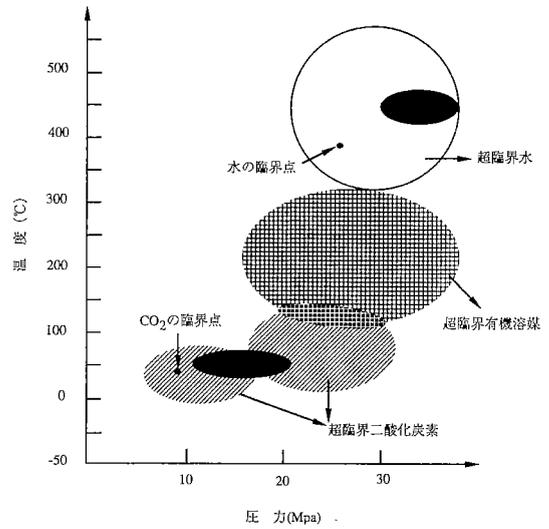


図5 超臨界流体抽出分野における流体と操作条件

して用いると、表面張力が低いので、液体溶媒では浸透しないようなきわめて微細なマイクロ孔の洗浄も可能である。1) 半導体、2) 精密ベアリングやコンピューターディスクドライブ、ジャイロスコープ部品等の精密機械、3) カメラ用部品等の光学部品、4) ペースメーカー、透析用チューブ等の医療用部品の洗浄、5) ドライクリーニングへの適用が試みられている。

3.3 分 離

化学プロセスにおいては分離プロセスの果たす役割はきわめて大きく、プラント建設費およびランニングコストの40%以上を占めるといわれている。さらにバイオプロダクトが分離対象となると、70%以上になる。したがって、効率的な分離手法が強く望まれている。

超臨界流体を用いた分離プロセスは、単なる減圧操作で抽出物と溶媒の分離がほぼ完全に行えるなどの利点がある。また、臨界点は既に述べたように物質ごとに異なるため、室温付近の抽出も可能であり、熱に不安定な生理活性物質等の分離に適している。一方、溶解度そのものは、通常の液体溶媒に比べて小さいが、その場合適切なエントレーナーを少量添加することで溶解度の促進および分離選択性の向上が可能となる。超臨界分離法にはクロマト分離と晶析分離がある。

3.2.1 クロマト分離

移動相に超臨界流体を用いたクロマトグラフは、超臨界流体の拡散能力が大きく、粘度も低いので高速液体クロマトグラフィーに比べて分離速度が速くなる。その上分取後の移動相と溶質の分離は減圧操作でできるため、溶質の熱変成や移動相に用いた流体の残留の心配がない³⁾。

3.2.2 晶析・材料製造

晶析には急速膨張法と貧溶媒化法がある。急速膨張法は新しい材料製造法としても注目されている。装置図を図6に示す。試料を仕込んだ高压セルに、超臨界流体を導入し、試料を溶解させた後、ノズルから噴出させると、超臨界状態からガス状態まで急速に減圧させるため、溶解していた溶質をナノメートルからマイクロスケールの微粒子として析出させることができる。噴出条件を変えることでウイスキーや膜として析出させることもできる。

溶液に超臨界流体を溶解させることにより、溶媒を貧溶媒化（溶質に不要な第2の溶媒を加えること）させ、溶質を析出させる貧溶媒化法は超臨界流体を貧溶媒とする再結晶法である^{3,4)}。

火薬などのように機械的粉砕が困難な物質の微粒子化に適用でき、溶媒の完全な除去は減圧操作のみでできる⁴⁾。

また、Adschiri^{5,6)}は水熱合成（金属塩水溶液の高温加水分解による金属酸化物の合成）を超臨界水を反応晶析溶媒として用いることにより、粒子径だけでなく、粒子形状も若干の温度、圧力の変化によりコントロールできることを見いだした。本手法によるCeO₂、TiO₂超微粒子の合成、垂直記憶材料として期待されているバリウムフェライトの高速連続合成にも成功している³⁾。さらに、本手法の析出条件制御性を利用した廃液からの金属の群分離回収の可能性も示唆されている⁷⁾。

3.4 反応

超臨界流体を反応溶媒として用いると、誘電率やイオン状態への解離度がわずかの温度、圧力の変化で大きく変化するため、イオン反応やラジカル反応など反応経路

の選択が可能となる。超臨界流体の反応溶媒としての特性を積極的に利用したプロセスの代表例は、図7に示すMODARプロセス⁸⁾として有名な超臨界水酸化法である。超臨界水酸化法はPCB、ダイオキシンなどの難分解性含塩素有機物の二酸化炭素、水などへの分解処理、廃棄物、汚水および汚泥の酸化処理に適用されている。超臨界水を溶媒とすると、有機物（廃棄物）-水-酸素の均一相を形成させることが可能であり^{3,4)}、高速完全酸化が可能となる。図7には基礎的研究課題も示した。超臨界水酸化法は、アメリカを中心に開発が進められており、相平衡、反応速度といった反応場の研究の他、耐腐食性の材料開発の研究、反応器内での塩の析出に関する基礎研究など、プロセス開発のための幅広い要素研究が行われている⁴⁾。

アメリカでの現在の超臨界水酸化の研究開発は、軍用爆薬の爆薬、化学兵器処理法としての利用を中心に進められているが、原子炉からの放射性廃棄物の処理、PCBのような難分解性物質の処理、宇宙ステーションでの閉空間廃棄物処理などへの利用の検討も行われている。日本でも、廃棄物、汚水や汚泥の処理法、焼却灰のダイオキシン完全分解等、基礎研究・プロセス開発が始められている⁴⁾。

一般に低温下での加水分解反応では、酸やアルカリを触媒に用いるが、高温水中であれば触媒を用いなくても比較的高い加水分解反応速度が得られる。Townsend⁹⁾らは、エーテル結合やエステル結合を有する種々の2量体の分解実験を行い、超臨界状態であっても、比較的高密度で誘電率が高い条件下では、加水分解が進行することを実験的に確認している。

近年、廃棄物のリサイクルの必要性が叫ばれているが、

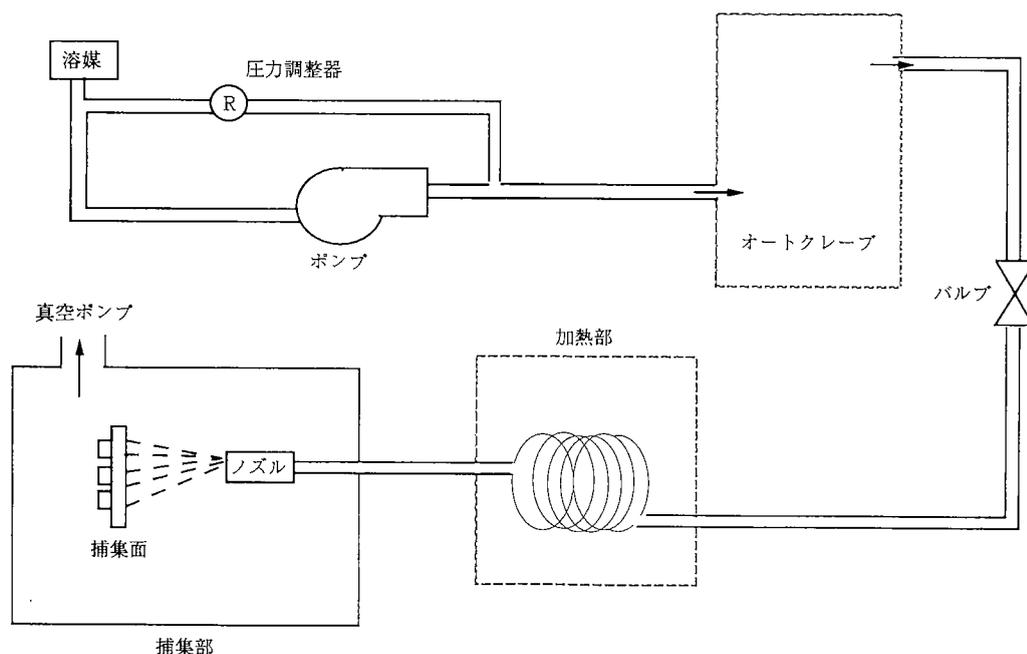


図6 超臨界流体を用いた急速膨張法による晶析

上記のような知見に基づけば、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートのような脱水縮合ポリマーについては、超臨界水中で処理することで、酸や塩基触媒などを添加しなくても容易に加水分解し、モノマー回収が期待できる。阿尻¹⁰⁾ および新井¹¹⁾ は、超臨界水中でのセルロース分解によるグルコース、オリゴ糖の回収、PET分解によるテレフタル酸回収を始め、脱水縮合性ポリマーの加水分解によるモノマー回収の可能性を報告している。

超臨界水中での加水分解法は、廃棄物ポリマーだけでなく、化学工場内での蒸留残さ等からの化学原料回収法としても期待できる。フェノール樹脂原料であるビスフェノールA (BPA) の合成プロセスにおいて、蒸留残さのタールにはBPAの他、類似の構造の副生成物を多量に含んでいる。阿尻ら¹²⁾ は、これを超臨界水と接触させることで、BPAの合成原料である高収率で回収できることを確認した。

超臨界テトラリン中でのコールタールピッチからの水添脱窒素¹³⁾、超臨界ヘキサン中でのFischer-Tropsch反応¹⁴⁾では、反応溶媒として超臨界流体を用いることにより、被毒物質を反応中に触媒表面から抽出除去できるため、触媒の活性を維持できるし、また、液体溶媒中での反応と比較して高い物質速度が得られることが報告されている。

Jessop らによる超臨界流体を溶媒とする合成に関する研究¹⁵⁾では分子触媒上でCO₂とH₂から蟻酸を生成する反応を取り上げ、超臨界流体の反応溶媒に用いたときの

効果を報告している。超臨界二酸化炭素反応場では触媒が超臨界二酸化炭素に溶解し、反応物質であるCO₂、H₂および触媒とが均一相を形成し、これにより、きわめて高い反応速度が得られた。

4. 北工研における超臨界流体の利用技術

4.1 熱水及び超臨界水による石炭からの脱硫¹⁶⁾

クリンコールテクノロジーの一環として北海道工業技術研究所(北工研)では、熱水および超臨界水を用いて石炭からの脱硫について検討した。イリノイ#6炭ではパイライト硫黄のほとんどは超臨界水中で除去できることがわかったが、有機硫黄は高温領域でもほとんど除去されなかった。また、超臨界水処理による石炭中の酸素含有量の減少はカルボキシル基等の含酸素基の脱離によることが明らかになった。

4.2 超臨界二酸化炭素反応場を利用したサリチル酸の製造¹⁷⁾

フェノール樹脂で含浸処理した木質材・成形材・積層品は現在多量に用いられているが、生産量の増大に伴いその廃棄物処理やリサイクルが緊急の課題となっている。これらの熱分解により得られる液には数十パーセント程度フェノール成分が含まれており、化学原料として利用できる可能性がある。

一方、地球温暖化防止に係わる研究開発の一つとして、二酸化炭素の固定化に関する研究が世界的に取り組み

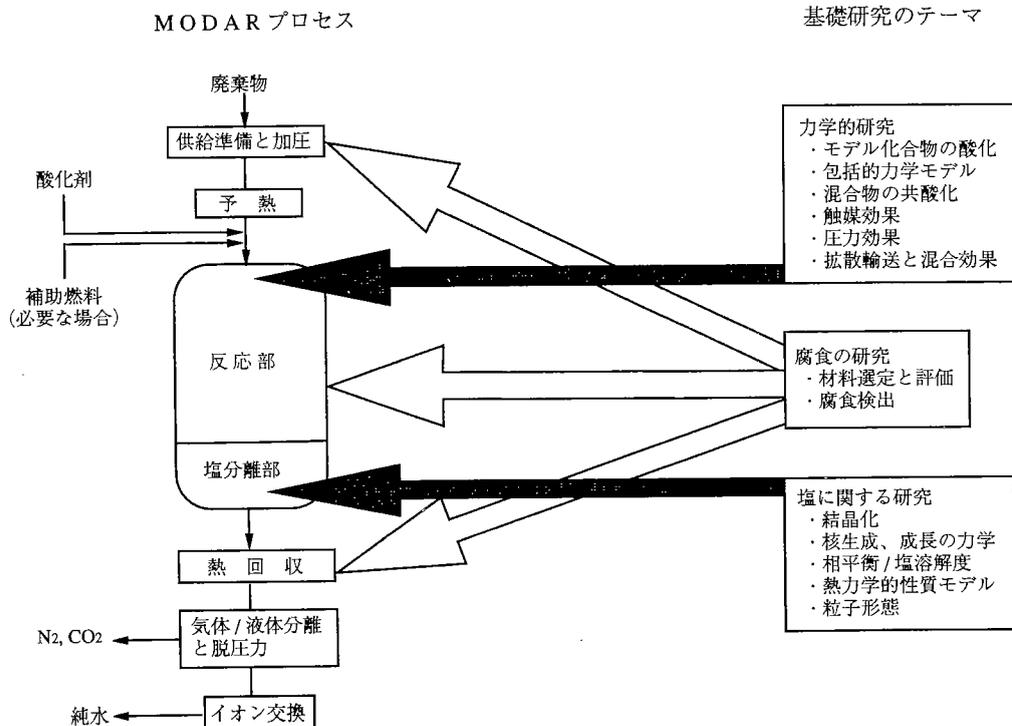


図7 超臨界水による廃棄物の酸化処理

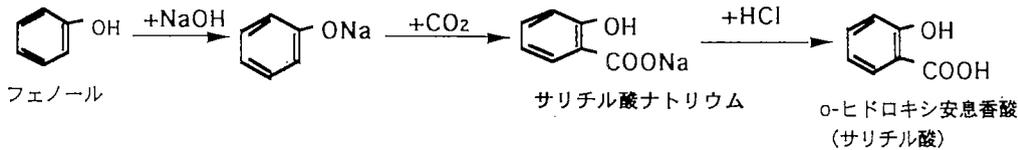


図8 コルベ・シュミット反応

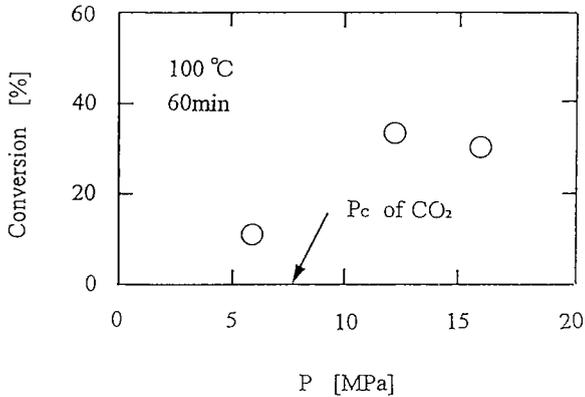


図9 フェノール転化率に及ぼす圧力の影響

ている。この中で有機合成反応を利用する方法は、二酸化炭素から有用な尿素やメタノールなどが得られる特長をもっている。フェノールと二酸化炭素との反応は図8に示す Kolbe-Schmitt 反応¹⁹⁾として知られている。この反応はフェノールのアルカリ金属塩に二酸化炭素を作用させてベンゼン環にカルボキシル基を導入し、芳香族ヒドロキシカルボン酸を合成する反応である。フェノールのアルカリ金属塩の種類によって主生成物が異なり、ナトリウム塩の場合は液晶前駆物質、医薬品、防腐および消毒剤として有用なサリチル酸がほぼ選択的に生成する。Kolbe-Schmitt 反応において、フェノール転化率を80%以上にするためには4~24時間要することが Baine ら¹⁹⁾により報告されている。

二成分系(二酸化炭素-フェノールナトリウム塩)では両者の組成比も圧力、温度と同様に反応系の相形成に大きな影響を与える。Baine らの報告¹⁹⁾では詳しい操作条件は不明であるが、反応の進行が遅いので均一相は形成されない条件と推察される。そこで、本研究では二酸化炭素の過剰な条件下で超臨界二酸化炭素反応場(臨界点:31°C, 75気圧)を形成させてサリチル酸の生成速度を測定し、これに及ぼす圧力、温度の影響を検討した。

図9は100°Cの場合のフェノール転化率に及ぼす圧力の影響を示したものである。臨界圧力(PC=7.5MPa)を越えると転化率は圧力とともに増加するのが明らかである。

フェノール転化率に及ぼす温度の影響は図10に示すように50°C以下ではほとんど変化は見られないが、それを越えると急激に増加し、175°Cではほぼ100%の転化率になる。

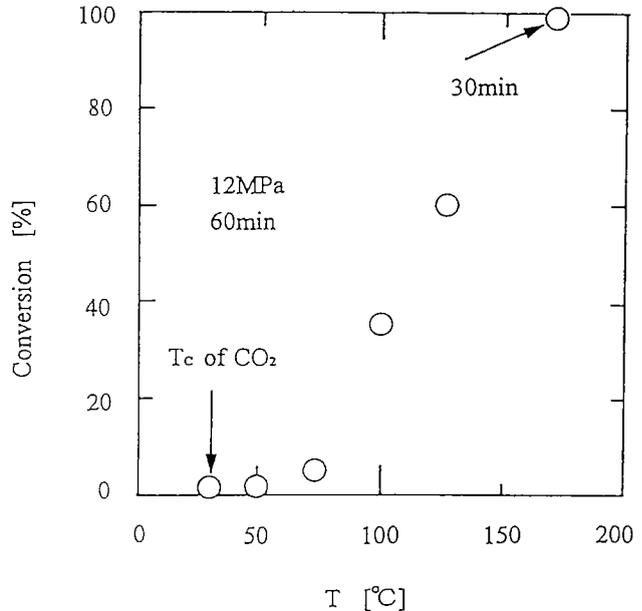


図10 フェノール転化率に及ぼす温度の影響

本反応はフェノール濃度の見かけ一次反応として整理できるので、図10の結果から反応速度定数を求め、これをアレニウスプロットしたのが図11である。図より本反応は温度に強く依存することがわかる。比較のために Baine らの結果¹⁹⁾もフェノール濃度の一次に従うと仮定して算出し、同図に点線で示したが、本結果の1/10以下である。したがって、本条件下では均一相形成の可能性が示唆された。今後、観察窓を備えた反応器を用い、本条件下における相状態を観測する予定である。

4.3 道産木材からのセルロースの抽出とその高度利用

北海道は木材資源が豊富であり、森林蓄積量は5億数千万³m³に達し、その半分近くが針葉樹である。森林の維持・育成のためには間伐を必要とし、その量は毎年100万³m³以上にのぼる。現在、間伐材はパルプ原料、梱包用枠材として使用されているにすぎず、大部分が未利用状態にある。したがって、さらなる間伐材の用途開発とその高度利用技術の検討が急がれている。

北工研は平成9年度から4年計画で重要地域技術プロジェクト(熱分解法による寒冷地木材資源等の高度利用技術)をスタートさせた。本プロジェクトはマイクロ波

熱分解法および超臨界流体場を利用した反応による寒冷地木材資源等の高度利用のための処理技術の確立を目的としている。

図12は筆者らが担当する超臨界流体場を利用した寒冷地木材およびセルローズ系廃棄物資源の高度利用の概要を示したものである。この中で超臨界プロセスCの概要は4.2で述べた。

木材の主要成分はセルローズ、ヘミセルローズ、リグニンから成っており、その組成比はそれぞれ40~50%、20~30%、10~30%からなるとみなされる²⁰⁾。木材中ではセルローズはリグニンなどで膠着しているので、セルローズを取り出す場合は、木材をパルプ化してリグニンなどを除去して利用する²⁰⁾。パルプ化法にはクラフトパルプ(硫酸塩パルプ)、亜硫酸パルプおよび碎木パルプ化法がある。レーヨンなどの原料となる亜硫酸パルプと製紙用化学パルプの主流であるクラフトパルプの製造には大量の薬剤を必要とするうえ、廃薬剤の回収に多額の費用を要するなど改善の余地が残されている。また、リグニン、ヘミセルローズを厄介者ではなく、積極的に化学原料あるいは土壌改良材として利用する試みがある^{21,22)}。

本研究では、木材中のセルローズ、リグニン、ヘミセルローズを変成させることなく抽出させるため、比較的温和な超臨界二酸化炭素抽出場(超臨界プロセスA)を利用する。エントレーナーには水およびエタノールを用いる予定である。一方、抽出されるセルローズの利用法の一つとして、本研究ではフィルム、セロファン原料となるアセチルセルローズの生成を超臨界二酸化炭素反応場(超臨界プロセスB)で行う予定である。すなわち、アセチルセルローズはセルローズを酢化して生成される

が、その際希釈材として多量の酢酸を必要とする。超臨界プロセスBでは、超臨界二酸化炭素の希釈剤(酢酸)としての効果について検討する。

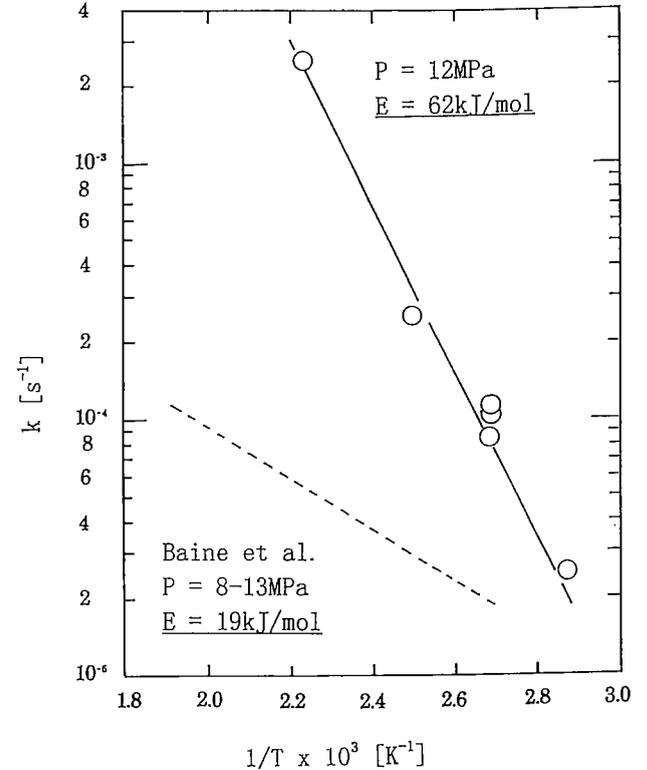


図11 反応速度定数のアレニウスプロット

熱分解法による寒冷地木材資源等の高度利用技術

超臨界流体場を利用した寒冷地木材及びセルローズ系廃棄物資源の高度利用

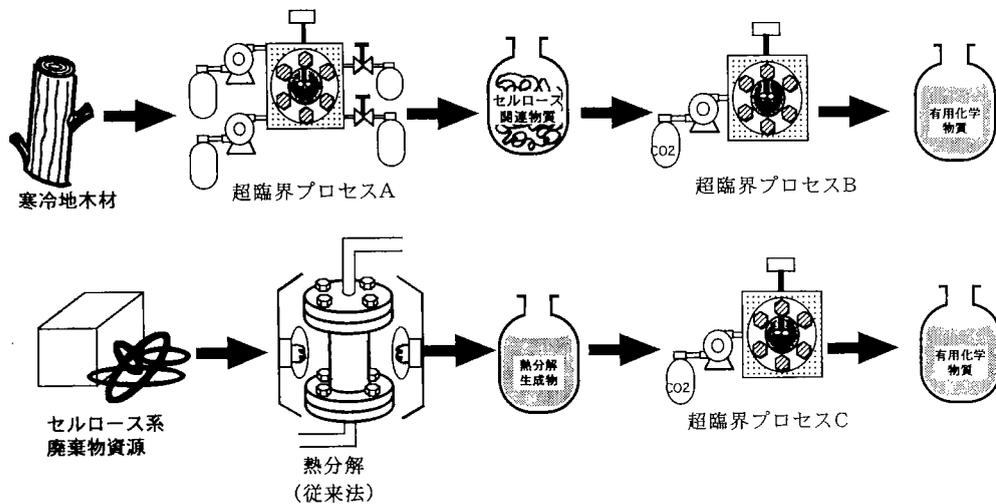


図12 地域大プロにおける超臨界流体利用技術

5. おわりに

最近、超臨界流体を溶媒とした抽出、晶析、反応などの研究開発は、既に述べたように極めて活発に行われている。超臨界流体の溶解力は圧力、温度を変化させることにより自由にコントロールできるが、これは液体溶媒に比べて最も大きな特長である。超臨界流体を用いた抽出などの各種操作は、この特長によりクローズド化が可能であり、今後も効率的で環境調和型の新プロセスが構築される可能性がある。そのためにも、技術開発を支える超臨界流体系の基礎科学の確立が望まれる。

引用文献

- 1) 新井邦夫：化学工学, **52**, 485(1988)
- 2) 荒井康彦：“超臨界流体テクノロジーの新展開”, 工技院集中型移動研究室, pA7 (1995)
- 3) 齊藤正三郎監修, “超臨界流体の科学と技術”, 三共ビジネス (1997)
- 4) 新井邦夫, 阿尻雅文：日本エネルギー学会誌, **76**, 836 (1997)
- 5) T. Adschiri, K. Kanazawa and K. Arai: J. Am. Ceram. Soc., **75**, 1019 (1992)
- 6) T. Adschiri, K. Kanazawa and K. Arai: J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2615 (1992)
- 7) R. L. Smith, Jr., P. Atamaji, Y. Hakuta, T. Adschiri and K. Arai: Proc. 3rd Int. Symp. High Pressure Chemical Engineering (1996)
- 8) J. W. Tester et al: MIT-EL 91-003, March 25, 1992
- 9) S. H. Townsend, M. A. Abraham, G. L. Huppert, M. T. Klein, S. C. Paspek, Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 143 (1988)
- 10) 阿尻雅文：“廃棄物高分子の分解・化学原料回収”, PPM, **25**, 55(1994)
- 11) 新井邦夫：“バイオマス廃棄物の資源化”, エネルギー・資源, **16**, 175 (1995)
- 12) 阿尻雅文, 柴田隆次, 新井邦夫：石油学会誌, **40**, 291 (1997)
- 13) T. Adschiri, T. Suzuki and K. Arai: Fuel, **70**, 1283 (1991)
- 14) K. Yokota, Y. Hanakata and K. Fujimoto: Fuel, **70**, 989 (1991)
- 15) P. G. Jessop, T. Ikariya and R. Noyori: Nature, **368**, 6468, 231 (1994)
- 16) 佐々木皇美, 井戸川清, 福田隆至, 成田英夫：工業技術院集中型移動研究室要旨集, p7, 仙台 (1995)
- 17) 井戸川清, 佐々木皇美：東北工研研究発表会講演要旨集, p25, 仙台 (1997)
- 18) I. A. Davies: Z. Physik. Chem. **134**, 57 (1928)
- 19) O. Baine, G. F. Adamson, J. W. Barton, J. L. Fitch, D. R. Swayampati and H. J. Jeskey: J. Org. Chem. **19**, 510 (1954)
- 20) 祖父江ら：セルロースハンドブック, p 2, 朝倉書店, (1958)
- 21) 志水一充：木質資源フォーラム'97講演要旨集 p 1, ホクサイテック, 札幌 (1997)
- 22) 飯塚堯介：木質資源フォーラム'97講演要旨集 p 8, ホクサイテック, 札幌 (1997)

Silica sand particles used as fluidized medium were initially charged into the fluidized bed and were preheated to approximately 700K by the electric heaters, then lignite or a lignite-limestone mixture and air were fed into the bed. After ignition of the lignite, bed temperature was controlled by the adjustment of the flow rate of cooling water into the immersed water tube. The control temperature was detected by a thermocouple located 0.15m above the gas distributor. Axial temperature and pressure profiles at 12 different heights in the combustor were also measured and recorded. To keep the height of fluidized bed at a suitable level, pressure drops in the bed were usually kept between 230 and 250mm (aq.) by discharging accumulated coarse ash. The mixture of entrained fine ash and un-burnt char particles was collected by two-cyclones and was weighed and analyzed to determine combustion efficiency. Residual oxygen concentration in flue gas was manually controlled by the adjustment of the lignite feed rate, while remaining a constant air feed rate.

2.2 Gas Sampling and Analyses

Measurements of relevant gaseous emissions were conducted by use of analyzers and sampling mode listed in **Table 1**. Continuous gas sampling for the analysis of each component was conducted with a suction pump through a dust filter downstream of cyclones. For intermittent analysis, gas sample was sucked through a dehumidifier packed with high-purity silica fibers and calcium chloride particles and an impermeable bag was used to store gas samples. Oxygen concentration in flue gas was analyzed continuously with a magnetic-sensor analyzer, NOx and SO₂ concentrations in flue gas were analyzed continuously with a chemiluminescence gas analyzer and an infrared gas analyzer, respectively, and N₂O concentration in flue gas was analyzed continuously with an infrared gas analyzer. Oxygen, CO₂, CO, H₂ and N₂ concentrations in

flue gas were also analyzed intermittently with a gas chromatograph.

2.3 Materials Used

Thai lignite and Thai limestone from the Mae Moh Mine were employed as fuel and SO₂ absorbent, respectively. They were crushed to sizes smaller than 5mm for the lignite and smaller than 2mm for the limestone. Silica sand with a median particle size of 0.42mm (JIS-5) was used as a fluidized medium, which was initially charged in all experiments. Particle size distributions of those materials are shown in **Figure 2**.

Table 2 indicates the results of proximate and ultimate analyses of the lignite and its heating value. Since the proximate analysis was based on an "as received sample", moisture content of the lignite was rather low. However, its sulfur content was high and the value corresponded to 6.4% at a dry ash-free basis. CaO content of the limestone used was 54.9wt. %, which was determined by measuring the difference in weight losses after being dried at 380K and calcined at 1120K.

2.4 Experimental Conditions

Combustion experiments were carried out in two different modes, single-stage and two-stage combustion. Under both combustion modes, a series of experiments was performed with or without addition of limestone. **Table 3** shows the ranges of experimental conditions employed. The total rate of air flow includes not only primary and secondary air, but also air fed for the lignite feed through an inclined tube connected between the screw feeder and the combustor. The air for the lignite feed was included as part of the primary air and fluidizing gas velocity was calculated based on the total gas flow rate. Ca/S molar ratio was determined on the basis of Ca contained solely in the limestone fed and S in the lignite fed. For each experiment with limestone addition, both lignite and limestone were

Table 1 Gas analyzers used and sampling mode

| Gas | Sampling mode | Analyzer and model |
|--|---------------|---|
| O ₂ | continuous | magnetic force sensor (Horiba MPs-510s) |
| NO _x | continuous | chemiluminescence (Shimadzu NOA-7000) |
| N ₂ O | continuous | infrared (Horiba VIA-510) |
| H ₂ , CO, O ₂ , N ₂ , CO ₂ | intermittent | gas chromatograph (Shimadzu GC-20B-1) |
| SO ₂ | continuous | infrared (Shimadzu IRA-107) |

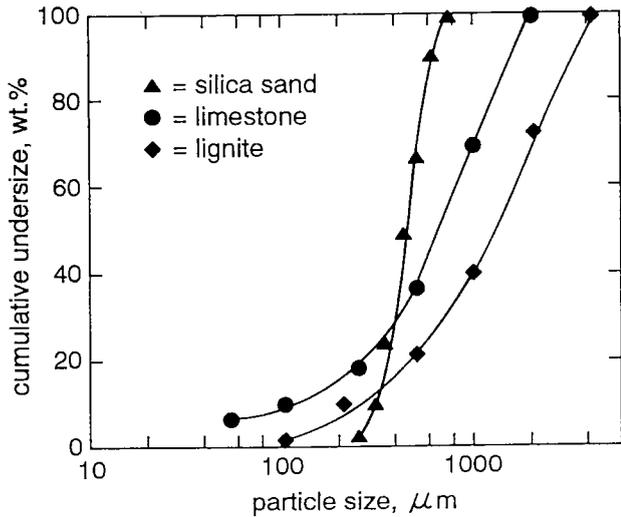


Figure 2 Size distribution of lignite, limestone and silica sand

Table 2 Proximate and ultimate analyses of Thai lignite (from Mae Moh Mine)

| Proximate analysis (wt.%) | |
|---|------|
| moisture | 21.6 |
| ash | 35.9 |
| volatile matter | 31.7 |
| fixed carbon | 10.8 |
| Ultimate analysis (dry basis, wt.%) | |
| C | 28.6 |
| H | 2.9 |
| O | 17.4 |
| N | 1.2 |
| S | 3.4 |
| ash | 46.5 |
| High heating value (as received, kcal/kg) | |
| | 2370 |

Table 3 Experimental conditions

| | single-stage combustion | two-stage combustion |
|--|-------------------------|----------------------|
| total air flow rate, m ³ /h | 18 | 18 |
| fluidizing gas velocity, m/s | 1 | 1 |
| fluidized bed height, L _b , m | 0.35 to 0.5 | 0.35 to 0.5 |
| bed temperature, T _b , K | 1070, 1100, 1120 | 1120 |
| oxygen concentration in flue gas, % | 2 to 5 | 4 |
| ratio of primary/total air flow rate, - | 1 | 1 to 0.6 |
| Ca/S molar ratio, - | 0, 1.5, 2, 3 | 0, 1.5, 2, 3 |
| bed material (initially charged) | silica sand | silica sand |

premixed with a V-shape mixer at a prescribed Ca/S molar ratio value.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Combustion without Limestone Addition

3.1.1 Combustion efficiency and unburned carbon content in carryover

Here, combustion efficiency was defined as follows:

$$\text{combustion efficiency} = 100 \{ 1 - (Q_g + Q_c) / Q_f \}, \%$$

where,

Q_g: heating value of gaseous combustibles exhausted, kcal/h

Q_c: heating value of carbon discharged with ash, kcal/h

Q_f: heating value of lignite fed, kcal/h.

Figure 3 shows the measured value of combustion efficiency and combustible content in carryover ash as a function of bed temperature at a constant residual oxygen concentration in flue gas of 4%. These experiments were conducted

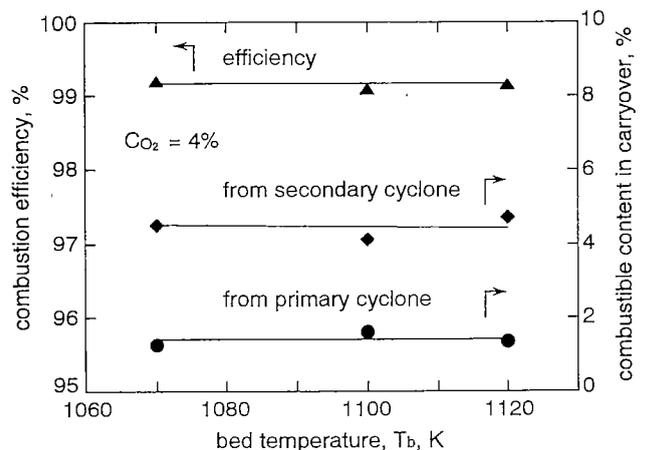


Figure 3 Combustion efficiency and combustible content in carryover as a function of bed temperature, T_b, under single-stage combustion

under a single-stage combustion scheme. The values of combustion efficiency are usually higher than 99% and combustible contents in carryover ash are as low as less than 5%. In addition, both values are almost independent of the bed temperature, which ranged from 1070 to 1120K. In these conditions, CO and H₂ are not detected by gas chromatograph analysis (see Figure 5). Although the results are not shown here, it has also confirmed that combustion efficiencies under a two-stage combustion scheme are almost the same level as the above. In addition, problems such as difficulty of temperature control and ash agglomeration were not found during the experiments. It is, thus, concluded from the results that the lignite is easy to burn almost completely in BFBC.

3.1.2 NO_x and N₂O emissions

Figure 4 shows the effect of bed temperature on NO_x and N₂O emissions and their conversions from fuel nitrogen (fuel-N) in the lignite under a single-stage combustion scheme. When all of the fuel-N is converted into NO_x or N₂O without their formation from the nitrogen in air [1], NO_x or N₂O concentration in flue gas at 4% residual oxygen is found to be 5400ppm or 2700ppm, respectively. It is seen from the figure that NO_x emission increases from 190 to 270ppm and N₂O emission decreases from 150 to 120ppm when bed temperature is changed from 1070 to 1120K [2]. As a result, total fuel-N conversion is maintained at approximately 10%, almost independent of bed temperature [2]. The decrease of N₂O concentration with the increase in bed temperature is thought to be due to an accelerated thermal decomposition of N₂O formed [3] in the freeboard, as confirmed in previous works on coal combustion [4].

Figure 5 shows the influence of residual oxygen concentration in flue gas on NO_x, N₂O, CO and H₂ emissions. NO_x concentration in flue gas decreases, while only a little change in N₂O concentration is observed when oxygen concentration decreases from 5 to 2%. Since CO and H₂ are detected at lower than 3% of residual oxygen, the oxygen concentration should usually be maintained at 3% or higher in commercial operation. In the present experiments, thus, 4% residual oxygen concentration in flue gas was chosen as a standard condition for comparison and evaluation of emission characteristics.

The effectiveness of two-stage combustion was examined to reduce NO_x emission, in particu-

lar, because of its high levels in single-stage combustion. The results for NO_x, N₂O and CO emissions are shown in Figure 6 as a function of ratio of primary/total air. Both NO_x and N₂O concentrations decrease with reduction of the ratio of primary/total air from 1.0 to 0.8. When the ratio is reduced beyond 0.7 or 0.75, however, NO_x and N₂O concentrations increase gradually [4]. This indicates the existence of an optimum value of the ratio of primary/total air in two-stage combustion, as previously known [2, 4]. In the present system, the optimum ratio of primary/total air is approximately 0.8, and NO_x and N₂O concentrations are reduced to as low as approximately 100ppm.

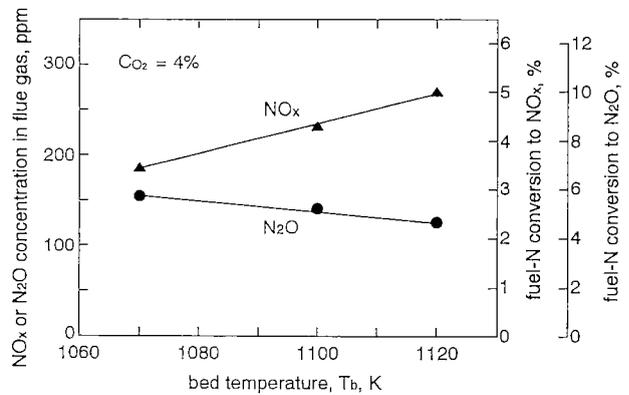


Figure 4 Effect of bed temperature on NO_x and N₂O concentrations and their conversion from fuel-N under single-stage combustion

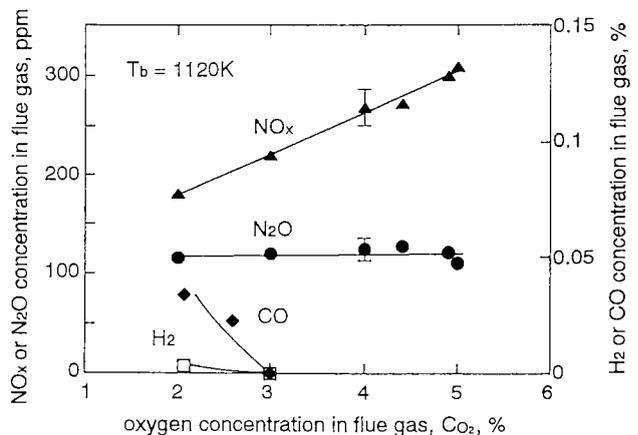


Figure 5 NO_x, N₂O, CO and H₂ concentrations in flue gas as a function of residual oxygen concentration, Co₂, under single-stage combustion

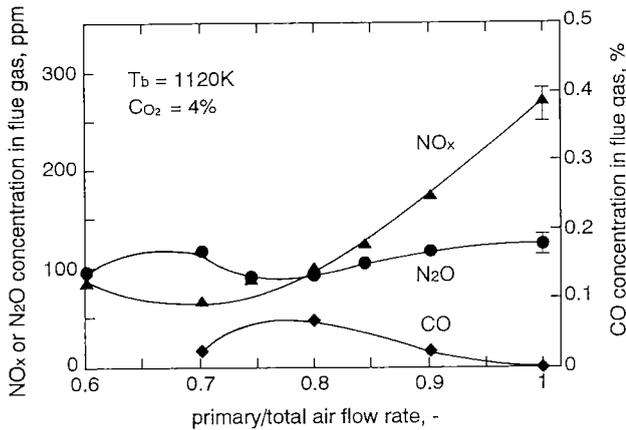


Figure 6 Effect of the ratio of primary/total air flow rate on NO_x, N₂O and CO concentrations in flue gas under two-stage combustion

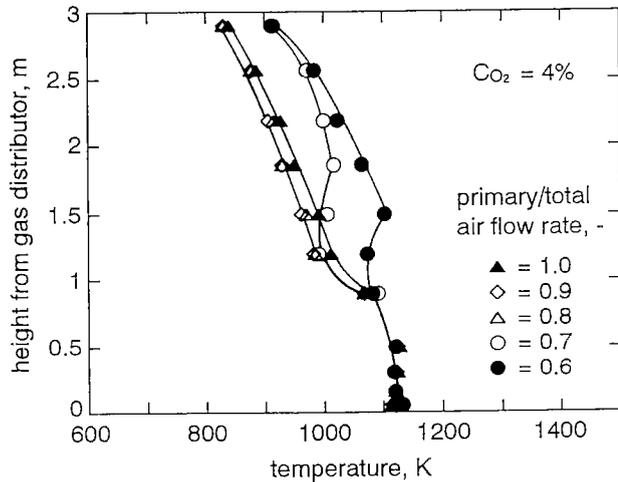


Figure 7 Temperature profiles in combustor as a function of the ratio of primary/total air flow rate under two-stage combustion

As can be seen from the figure, on the other hand, CO formation is observed in two-stage combustion. This unexpected behavior could be due to temperature profiles in the freeboard, as shown in **Figure 7**. Because heat loss from the outside wall of the combustor is relatively high due to its small size, temperature decreases sharply with height increase and it is believed to cause incomplete burning of CO, formed in the primary combustion zone (\diamond and \triangle). On the other hand, further decreases in the ratio of primary/total air to 0.7 or less might cause further formation of gaseous combustibles such as H₂, CH₄ and CO in the primary combustion zone. This is thought to cause their reburning in the secondary combustion zone, as indicated by tem-

perature increases in the upper part of the freeboard (see **Figure 7**) and decreases in CO concentration (see **Figure 6**). Decreasing N₂O concentration at the ratio of 0.6 (see **Figure 6**) can also be explained by the increase in the rate of thermal decomposition [3], which resulted in increase in the freeboard temperature (see **Figure 7**). It is, thus, concluded from the above that much lower levels of CO and N₂O emissions than those in the present system can be expected in larger commercial BFBCs, because temperature decreases in the freeboard area would usually be negligible in a large plant.

3.2 Combustion with Limestone Addition

Although the results were not shown in the previous section, SO₂ concentration in flue gas was as high as approximately 3400ppm at a residual oxygen concentration of 4%, independent of bed temperature. This suggests the importance of SO₂ reduction in Thai lignite combustion. However, the measured concentration of SO₂ was much lower than the estimated value (approximately 5400ppm), based on the results of ultimate analysis as listed in Table 2. This difference was thought to be caused by ash contained in the lignite functioning as a SO₂ absorbent.

3.2.1 SO₂ removal efficiency and NO_x and N₂O emissions under single-stage combustion scheme

In this study, SO₂ removal efficiency was defined as follows;

$$\eta_{SO_2} = 100(1 - C_{SO_2}/C_{SO_{2,0}})$$

where,

$$\eta_{SO_2} = \text{SO}_2 \text{ removal efficiency, \%}$$

$$C_{SO_2} = \text{measured SO}_2 \text{ concentration with limestone addition, ppm}$$

$$C_{SO_{2,0}} = \text{measured SO}_2 \text{ concentration without limestone addition, ppm.}$$

In **Figure 8**, the effects of bed temperature on SO₂ removal efficiency and NO_x and N₂O emissions are shown as a parameter of the Ca/S molar ratio. Evidently SO₂ removal efficiency becomes constant at bed temperature higher than 1100K. It can also be seen from the figure that an increased Ca/S molar ratio causes not only increased SO₂ removal efficiency, but also increased NO_x emission and decreased N₂O emission due to its catalytic effects on NO_x formation [5] and N₂O reduction [6].

Figures 9 and **10** respectively summarize the effects of residual oxygen concentration and

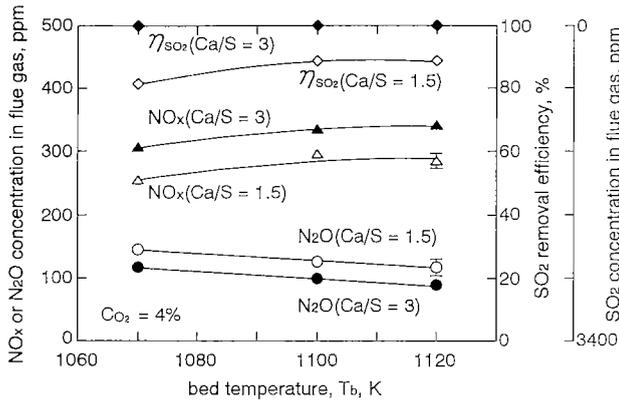


Figure 8 Effects of bed temperature and Ca/S molar ratio on NO_x and N₂O concentrations and SO₂ removal efficiency, η_{SO_2} , under single-stage combustion

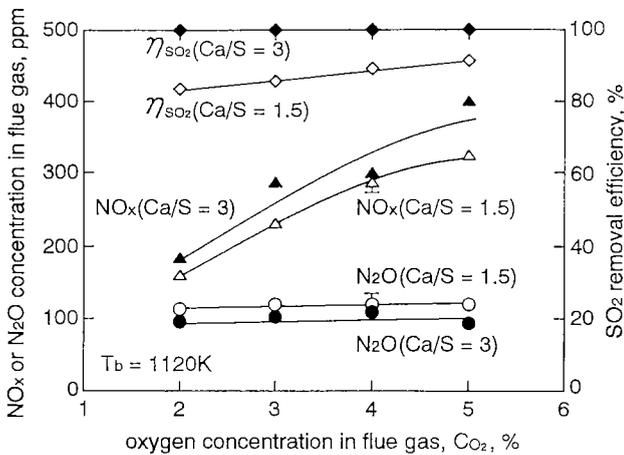


Figure 9 Effects of residual oxygen concentration and Ca/S molar ratio on NO_x, N₂O and SO₂ concentrations and SO₂ removal efficiency under single-stage combustion

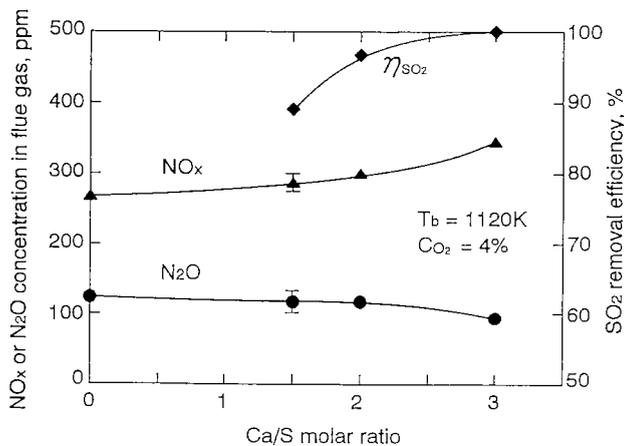


Figure 10 Effect of Ca/S molar ratio on NO_x and N₂O concentrations and SO₂ removal efficiency under single-stage combustion

Ca/S molar ratio on NO_x and N₂O emissions and SO₂ removal efficiency. Decreased oxygen concentrations are undesirable for SO₂ removal (see Figure 9), because oxygen is needed for the reaction of SO₂ absorption by CaO (CaO + SO₂ + (1/2) O₂ → CaSO₄). Furthermore, a Ca/S molar ratio of 2 is at least needed to maintain SO₂ removal efficiency above 90%, though an increase in NO_x emission due to limestone addition is unavoidable (see Figure 10).

3.2.2 SO₂ removal efficiency and NO_x and N₂O emissions under two-stage combustion scheme

The effects of the ratio of primary/total air were first examined at a constant Ca/S molar ratio of 1.5. The results are shown in Figure 11. Similar to the result presented in Figure 6, NO_x and N₂O concentrations are minimal approximately 90 and 75 ppm, respectively, at the ratio of primary/total air of approximately 0.8, while SO₂ removal efficiency decreases with reduction of the ratio. Thus, in order to minimize all SO₂, NO_x and N₂O emissions simultaneously in the system, optimum ratio of primary/total air would be between 0.8 and 0.85.

Finally, the effects of the Ca/S molar ratio on emissions are examined under a constant ratio of primary/total air (0.85), and the results are shown in Figure 12. Although an increased Ca/S molar ratio causes increased NO_x emissions, as already confirmed in the single-stage combustion (see Figure 10), the increment of NO_x emission is insignificant. Consequently, it is possible to

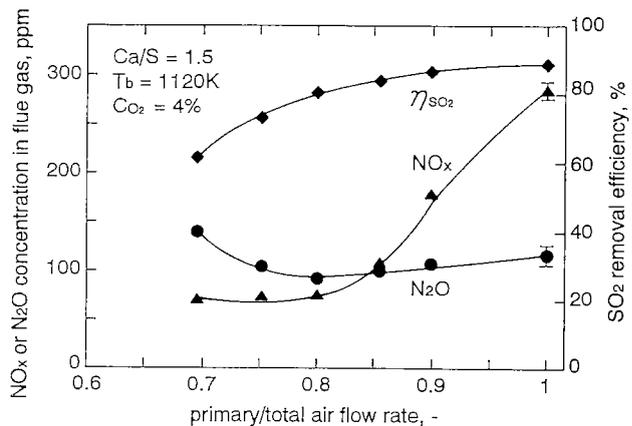


Figure 11 Effect of the ratio of primary/total air flow rate on NO_x and N₂O concentrations in flue gas and SO₂ removal efficiency under two-stage combustion

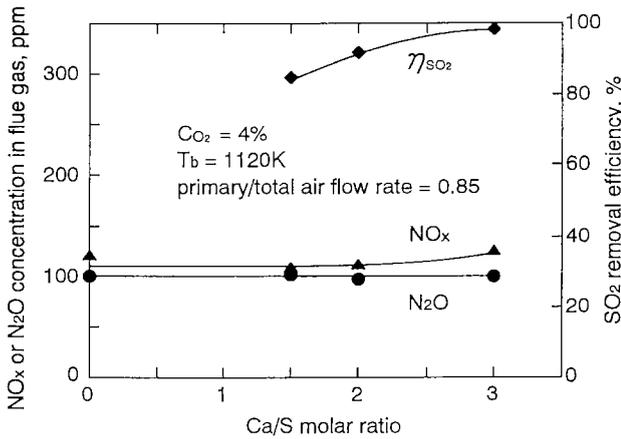


Figure 12 Effect of Ca/S molar ratio on NO_x and N₂O concentrations and SO₂ removal efficiency under two-stage combustion at a constant ratio of primary/total air flow rate of 0.85

attain high SO₂ removal efficiency (higher than 92%) while realizing low levels of NO_x and N₂O concentrations (approximately 100ppm), if the Ca/S molar ratio is maintained at equal to or higher than 2.

4. CONCLUSIONS

For Thai lignite, combustion and emission characteristics of NO_x and N₂O as well as technology to control NO_x, N₂O and SO₂ emissions were examined using a bench-scale fluidized bed combustor. Thai limestone was also used as an SO₂ absorbent. The following points are noted within the present experimental conditions :

- 1) Combustion efficiency is higher than 99% and independent of bed temperatures ranging from 1070 to 1120K ;
- 2) Total fuel-^o conversion is almost constant, while NO_x emission increases and N₂O emission decreases with increase in bed temperature ;
- 3) Two-stage combustion is highly effective in

reducing NO_x emission, and the optimum ratio of primary/total air for NO_x reduction is approximately 0.8 ;

- 4) Limestone fed into the combustor makes it possible to remove SO₂ in the combustor, although it causes increased NO_x emission and a small N₂O decrease ;
- 5) Under two-stage combustion at a ratio of primary/total air of 0.85 and a Ca/S molar ratio of 2 or higher, lignite can be burnt with low NO_x and N₂O emissions (around 100ppm), while simultaneously maintaining SO₂ removal efficiency of higher than 92%.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was conducted as a part of a Research Training Course by the Japan International Cooperation Agency (JICA). The authors wish to thank Ms. Y. Takahashi and Mr. K. Komatsu for their kind support of the experimental work.

REFERENCES

- [1] Hosoda, H., Hirama, T., Azuma, N., Kuramoto, K., Hayashi, J.-i. and Chiba, T. ; Energy and Fuels, submitted, 1997
- [2] Amond, L.-E. and Leckner, B. ; Combustion & Flame, **84**, 181(1991)
- [3] Johnsson, J.E., Glarborg, P. and Dam-Johansen, K. ; Proc. of the 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, Japan, 1992, p. 193
- [4] Hosoda, H. and Hirama, T. ; Nihon Enerugi Gakkai-shi (J. Japan Ins. Energy), **73**, 126(1994)
- [5] Hirama, T., Kochiyama, Y., Chiba, T. and Kobayashi, H. ; Nenryo Kyokai-shi (J. Fuel Soc., Japan), **61**, 268 (1982)
- [6] Suzuki, Y., Moritomi, H. and Kido, N. ; Proc. of the 5th Int. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, Japan, 1992, p. 245

ホタテ貝殻の流動層による連続焼成*1

(キーワード：ホタテ貝殻，廃棄物，流動層焼成，生石灰，脱硫剤)

細田 英雄*2，下川 勝義*3，高橋 芳恵*4，吉田 豊*5，恒川 昌美*6，平間 利昌*2

1. 緒 言

わが国におけるホタテ貝の生産量は年間45万トン以上に達しており，質量比で約50%は貝殻である。この貝殻のごく一部は土壌改良材や工業用原料，あるいは農用飼料，覆土材などとして利用されているが，大部分は廃棄物として埋立て投棄されている。しかしながら，貝殻の一部，貝肉が付着しているためにその腐敗によって悪臭が発生する問題があり，また，埋立て投棄の場所の確保も次第に困難になってきている。したがって，廃棄物対策の視点からも見逃せない課題になりつつあるが，この課題解決のためにも，有用なカルシウム資源の一つとしてのホタテ貝殻の用途開発が望まれている。

このような背景から本研究では，ホタテ貝殻を焼成して生石灰としての工業的な利用，あるいはその生石灰を再炭酸化してたとえば製紙用フィラー材やコート材などとして利用することを想定して，流動層を使った連続焼成法について実験的に検討した。ホタテ貝殻の焼成炉としては，回転部を持つ堅型焼成炉¹⁾を使用した例があるが，この方式では焼成炉の温度を1000℃以上に上げ，原料の炉内滞留時間が5時間以上も必要のために熱経済性に劣り，さらに，粉碎により生成した2mm以下の成分は利用できないなどの問題点を抱えている。これに対して流動層は²⁾，完全混合槽に近いので未反応粒子を排出し易く，また，微粉の飛び出しなどの欠点もあるが，焼成温度の均一性と制御性が優れた装置であり，これらにより焼成温度を低めることが可能になる。さらに，焼成炉内で焼成反応と焼成熱供給のための燃料の燃焼反応を同時に行うこと（内熱式）もできる。破碎したホタテ貝殻のように不規則形状でかつ広い粒径分布を持つ固体粒子の完全流動化は必ずしも容易ではないが，これを克服すれば，流動層は連続焼成操作に適した装置であると判断される。実際に，石灰石の流動層焼成炉の開発研究は内外でさかんに行われている³⁻⁵⁾。

本研究ではまず，ホタテ貝殻の流動化に関する予備実験を行うとともに，石炭燃焼実験用に設計された直径16

cmの流動層装置を改造して，連続焼成実験を行った。この実験により連続焼成のための安定操作が可能であることを確認し，主要な操作パラメータである焼成温度ならびに粒子滞留時間と焼成率の関係を検討するとともに，実装置設計にあたっての留意点を考察した。さらに，ホタテ貝殻焼成品の性状ならびに反応性と脱硫特性を，天然（内陸産）の石灰石を同じく流動層で連続焼成した試料のそれらと比較して，ホタテ貝殻から得られた生石灰の特徴を明らかにした。

2. ホタテ貝殻の性状および粉碎

使用したホタテ貝殻試料は北海道常呂産で，この貝殻および5mm以下に粉碎した試料の写真をFig. 1に示す。貝殻の最大長さは10~15cm程度，厚さは数mmである。未粉碎のままアルキメデス法で測定したホタテ貝殻の比重は2.2であった。本試料には有機物の付着が認められるものもあったが，投棄後数ヶ月以上を経たものなので乾燥しており，容易に掻き落とすことができた。そこで以下に示す化学分析の際には，付着した有機物を植物繊維性の束子で大部分取り除いたものを分析試料とした。一方，流動化実験や流動層焼成実験では有機物が付着したままの試料を粉碎して使用した。

ホタテは二枚貝であり，二枚の貝は黒色の蝶番で繋がれている。この蝶番が貝殻全体に占める質量比は約0.2%であった。微量成分などの含有率を比較するために，この蝶番を貝殻本体から分離し，それぞれの成分を高周波

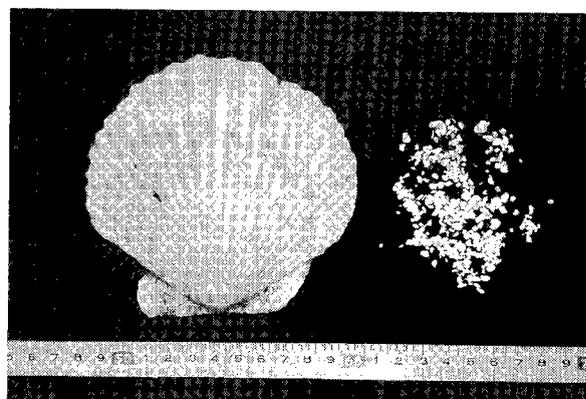


Fig. 1 Photographs of Scallop Shell and Sample Crushed under 5mm

* 1 廃棄物学会論文誌，Vol. 7，No. 3 (1996) pp 142-151 (廃棄物学会より転載許可)

* 2 資源エネルギー基礎工学部

* 3 極限環境材料部

* 4 三友プラントサービス (株)

* 5 室蘭工業大学

* 6 北海道大学

プラズマ発光分光分析装置(ICP)によって分析した結果を **Table 1** に示す。ICP による分析に先だち、50 μ m 以下に微粉碎した試料を860 $^{\circ}$ Cで2時間焼成した。表中に示す強熱減量(Ig. loss)は、この焼成の際の減量を表す。焼成温度を石灰石分析法(JISM-8850)による規定値(1050 \pm 50 $^{\circ}$ C)よりも低くしたのは、微量金属等の蒸散をできるだけ抑えるためであるが、この条件では脱炭酸反応は完了している。この試料50mgを濃硝酸(0.25ml)、濃塩酸(0.5ml)および弗酸(1ml)の混合液中で加熱溶解(120 $^{\circ}$ C, 1時間)し、分析試料とした⁹⁾。分析は各試料につき1回だけ行い、各成分はすべて酸化物と仮定して値を表示した⁶⁾。焼成後のホタテ貝殻の主成分は、予期されるように、酸化カルシウム(CaO)であり強熱減量を含めた成分中の52.59%を占めた。ここで、52.59%のCaOが焼成前にはすべてCaCO₃であったとすると、焼成前のCaCO₃成分の比率は93.86%と計算される。この値とCaO成分(52.59%)との差(41.27%)よりも実測した灼熱減量の方が3%程度高いのは、付着物などを含めた可燃(有機)分が含まれているためである。CaO以外の無機物では鉛(Pb)が比較的多く、その他にも多くの微量成分が含まれていることがわかる。しかしながら、有機成分を除いては、表中に示す(後述する)ように、天然の石灰石との間に成分上の際だった差はないといえる。一方、蝶番部は強熱減量が78%以上であり有機成分が多いが、貝殻とほぼ同種の微量成分も含まれている。

これら蝶番を含めたホタテ貝殻の流動化ならびに焼成実験のために、まずハンマーミルで5mm以下に粗粉碎し

Table 1 Results of Analyses of Maw Shell Used and Products Calcined (by ICP*)

| | raw shell | hinge | calcined shell** | calcined limestone** |
|--------------------------------|-----------|-------|------------------|----------------------|
| CaO (wt.%) | 52.59 | 19.96 | 87.08 | 90.40 |
| PbO ₂ | 0.90 | 0.34 | 1.87 | 1.68 |
| MgO | 0.15 | 0.12 | 0.54 | 0.76 |
| Na ₂ O | 0.01 | 0.05 | 0.49 | 0.03 |
| Al ₂ O ₃ | 0.28 | 0.11 | 0.73 | 0.76 |
| ----- | | | | |
| BaO | 0.11 | 0.04 | 0.59 | 0.16 |
| SiO ₂ | 0.16 | 0.06 | 0.02 | 0.03 |
| K ₂ O | 0.03 | 0.02 | 0.19 | 0.38 |
| P ₄ O ₁₀ | 0.02 | 0.02 | 0.84 | 0.54 |
| ----- | | | | |
| Sb ₂ O ₅ | 0.02 | 0.01 | 0.09 | 0.06 |
| CoO | 0.02 | tr | 0.06 | 0.03 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.05 | | < 0.02 | < 0.03 |
| MnO ₂ | | | < 0.02 | < 0.02 |
| TiO ₂ | | | < 0.02 | < 0.02 |
| ----- | | | | |
| sub total | 54.44 | 20.73 | 92.56 | 94.90 |
| ----- | | | | |
| Ig. loss | 44.47 | 78.68 | 5.87 | 5.12 |
| ----- | | | | |
| total | 98.93 | 99.41 | 98.43 | 100.02 |

*after calcination in a furnace at 860 $^{\circ}$ C and 2h
 **calcined in fluidized bed at 850 $^{\circ}$ C and 1.5h

た。粉碎後の試料の篩による粒径分布の測定結果を、流動化実験用に2mm以下に篩い分けた試料ならびに比較試料(豊浦砂)を含めて **Fig. 2** に示す。この粉碎法では、粒径が1~2mm程度の粒子の分率が全体の約50%を占めるが、一方で100 μ m以下の微粉も10%程度を占めており粒径分布が広い。粒径が大きな粒子はFig.1からもわかるように薄片状であった。

3. 流動化予備実験

内径が5cm、高さ1mで底部に空気分散用の金属粉末の焼結板を取り付けた透明アクリル樹脂管製の流動化実験装置を使って、流動化状態の観察ならびに空気の流れに伴う圧力損失の測定を行った。流動化実験にはFig.2に示した2mm以下と5mm以下の2種類の粉碎試料を使った。約140gの試料をあらかじめ充填し(静止層高は約9cm)、空塔基準の空気流速と層を通過する空気の圧力損失(pressure drop, Pa)の関係を測定した結果を **Fig. 3** に示す。測定は試料を入れ替えて複数回行った。平均粒径が約200

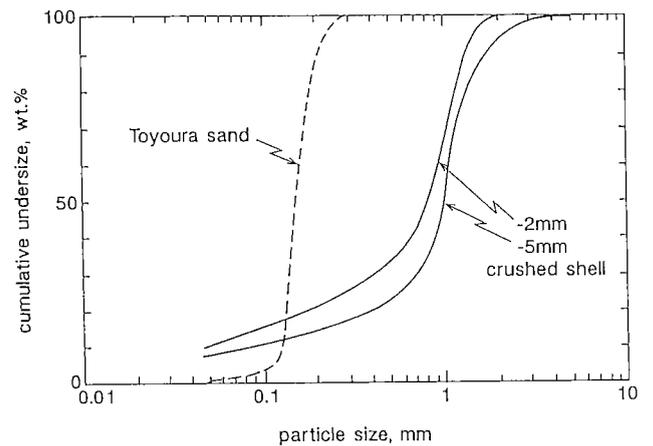


Fig. 2 Particle Size Distribution of Crushed Shell and Silica Sand for Fluidization Tests

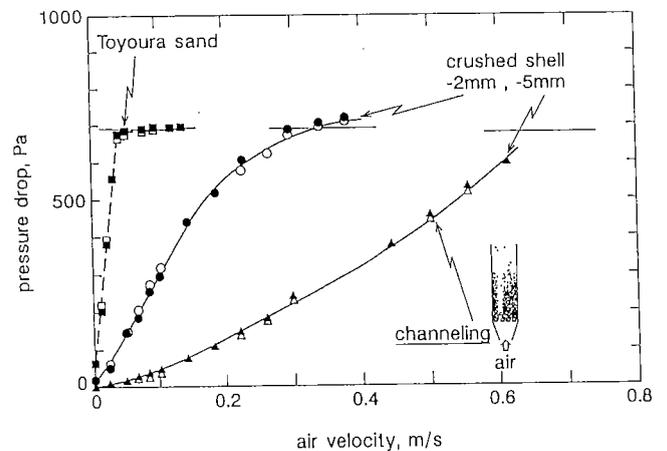


Fig. 3 Pressure Drop through the Bed with Changing in Air Velocity

μm で流動化が容易な豊浦砂のデータを破線で示す。図中の細線は充填された試料のすべてが流動化した場合の圧力損失(ΔP)の理論(計算)値であり、流動化粒子の質量(W_s)と塔の断面積(A_t)から次式により求めた。

$$\Delta P = W_s / A_t \quad (1)$$

貝殻試料の場合、空気流速が低い条件では微粒子だけが層の上部に集積し部分的に流動化した。一方、粒径が大きな粒子は底部付近に沈積し、いわゆる分級現象が認められた。2 mm以下の試料の場合、空気流速の上昇とともにこの沈積(不動)部の高さが次第に減少し、0.3m/s程度で層全体が流動化した(ただし、この空気流速では最大粒径の粒子も浮遊状態にあるが、微粉を除いては個々の粒子のランダムな運動はほとんどない)。すなわち、この試料の場合は目視ならびに圧力損失の測定から求めた完全流動化のための最少空気流速の値は一致し、約0.3m/sであった。硅砂の場合とは異なって圧力損失の曲線が上に凸状になっているのは、上述のように、ガス速度の上昇とともに大粒径粒子の流動化が次第に進むからであり、これは本試料のように粒径分布が広い粒子群の流動化に特徴的な現象である。

一方、5 mm以下の試料の場合、空気流速が0.6m/sでも特に薄片状の大粒径粒子は流動化せずに底部に沈積し、図中に描いたような、粒子層内を空気が通過するための溝状の流路が形成された(channeling; チャネリング現象とよばれる)。圧力損失曲線が下に凸状になるのはこのような空気流のバイパス現象によるものである。一方で、このように高い空気流速では微粒子が空気流に伴われて系外に飛び出す量が著しく増加した。従って、スムーズな流動化状態の形成と微粒子の飛び出しを少なくする必要性の両面から、5 mm以下の粉砕試料は流動化に適しないと判断した。

これらの結果を踏まえて、流動層による連続焼成実験の試料としては、焼成の進行とともに脱炭酸化が進んで軽量化することを見込んで、3 mm以下の粉砕試料を使用することにした。さらに、ガス空塔速度は、大粒径の粒子が炉内で十分に流動化する必要性を考慮して、最少流動化速度の数倍に相当する 1 m/s 程度以上に設定することにした。

4. 連続焼成実験

4.1 実験装置と方法

4.1.1 装置と方法

使用した実験装置の概略を Fig. 4 に示す。流動層焼成炉本体はステンレス鋼管製で塔の内径は0.16m、ガス分散板からの高さは3 mである。炉の外壁にはスタート・アップ用の電気ヒーターを巻き、その外側を保温のためにセラミックス繊維で覆った。焼成のための主な熱エネ

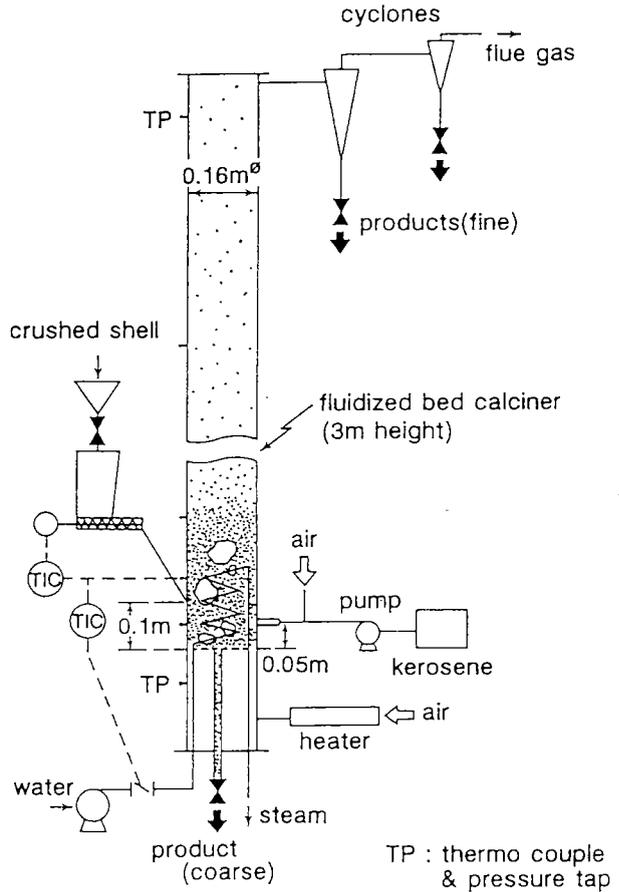


Fig. 4 Schematic Diagram of Experimental Fluidized Bed Calciner

ルギー供給源としては灯油(kerosene)を使った。すなわち、灯油タンクと定量ポンプを経て、ガス分散板から5 cmの高さ(以下、高さとして記す)の側壁に取り付けた炉内噴射用の2流体(灯油+空気)バーナーにより灯油を噴射し、流動層の中で燃焼させた。灯油燃焼だけでは熱量が不足する場合には、流動化と灯油燃焼のためにガス分散板を通して供給する空気を電気ヒーターで予熱した。

貝殻試料はホッパーを装備したスクリーフィーダーを通して高さ10cmの位置に供給した。この場合、供給速度はスクリーパーの回転速度に比例する。焼成後の製品はガス分散板の中心から下向きに取り付けた粒子抜き出し管を通して抜き出した。一方、ガス流に伴われて炉外に飛び出した微粒子は2段のサイクロンによってガス流と分離して回収した。焼成炉内の温度と圧力の分布は、図中に TP と記したように、高さ方向に10~50cm間隔で炉内12箇所に取り付けた熱電対および圧力検知用の水柱マノメーターによって測定した。

実験操作は次のように行った。前回の実験で層内に残った粒子を充填した層を、電気ヒーターで400℃以上に予熱した後、流動化用の空気と灯油の供給を開始した。灯油の着火を確認後、ヒーターへの通電を止めて、次第に空気流速と灯油供給量を増やし、さらにスクリーフィー

ーダーを起動して貝殻試料の供給を開始した。層温度 (calcination (bed) temperature) が所定の値に達した時点で空気流速ならびに灯油の供給速度と排ガス中の残余酸素濃度をそれぞれ一定値に保った。通常の温度制御は、貝殻試料供給のためのスクリーフィーダーの回転数をあらかじめ予測される値よりも高速と低速の2段階に設定し、層温度が設定温度より高い場合は高速回転、低い場合は低速回転に設定変更する自動化システムによった。ただし、設定した焼成温度が低くて滞留時間が長いために、焼成炉からの熱の除去が必要な場合(800°Cでの実験)は、まず所定の炉内滞留時間に見合うように貝殻試料の供給速度を一定値とし、炉内に設置したコイル状の伝熱管内に水を通して温度制御した。この温度制御システムも温度調節器(TIC)と空気圧式の水流量制御弁を備え、自動化されている。

4.1.2 実験条件とその設定法およびガス分析

実験は高さ15cmの流動層内で測定した温度(この温度を焼成温度と呼ぶ)が800~900°C、この温度に換算した炉内のガス空塔速度が1.0~1.2 m/sの範囲で行った。貝殻原料の供給速度は3.7~7.4 kg/hの範囲であった。また、流動化状態での粒子層の高さは約0.3 mとした。この値は外部からの観察による測定は不可能なので、焼成炉内の高さ方向の圧力分布の測定結果から推定した(フリーボード部では高さ方向の圧力勾配がほとんどなくなるので、層高の推定は容易である: Fig. 6 参照)。さらに、流動化粒子層の圧力損失から前記(1)式により流動化粒子の炉内滞在質量 (W, kg) を求めた。本焼成プロセスでは時間とともに流動化粒子層高と W_s の値が増加するので、圧力分布と圧力損失を測定しつつ、5分間隔で増加分に見合う焼成粒子を底部から抜き出して層高をほぼ一定に保った。

炉底部から抜き出した焼成粒子の見かけの炉内平均滞留時間 (mean residence time in the bed; $\bar{\theta}$, h) は、 W_s と底部からの焼成粒子の抜き出し速度 (F_o , kg/h) の関係から次式により求めた。

$$\bar{\theta} = W_s / F_o \quad (2)$$

本実験における $\bar{\theta}$ の値は1.1~2.2時間の範囲であった。焼成粒子のサンプリングは、焼成炉の操作条件が定常状態に達してから、上記の炉内平均滞留時間の3倍相当の時間を経過した後1時間行った。同時にサイクロンで捕集した“焼成品”のサンプリングと計量も行った。

排ガス中の酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、水素等の間欠分析にはガスクロマトグラフィーを用い、これに加えて、酸素と窒素酸化物(NO_x)はそれぞれジルコニアセンサー法ならびに化学発光法で連続分析した。

灯油の燃焼による排ガス中の残余酸素濃度は3.5%(空気比では1.2に相当)を基準とし、3~4%の範囲で操作した。貝殻から脱離した二酸化炭素を含んだ排ガス中の二酸化炭素濃度は20%以下であり、小型の本実験装置で

は発熱量に対する放熱損失の比率が高いため燃料当たりの処理量が少なく、結果として二酸化炭素濃度は低い値になった。

4.1.3 焼成実験用の試料

焼成炉に供給した貝殻試料の粒径分布を Fig. 5 に示す。ハンマーミルで5 mm以下に粉砕した試料を、トップグラインダーで再粉砕して粒度調整した。また、焼成実験の比較試料として津久見産の石灰石粒子も使用した。図中に粒径分布を示すように、3 mm以下に調整しており、微粉をあらかじめ取り除いているので、微粉の含有率は著しく低い。この試料は、完全流動化のための最少ガス速度は貝殻よりも高かったため、焼成実験は高さ方向の炉内温度分布が小さく、温度制御が可能な最低流速(1.4 m/s)で行った。これに見合せて、灯油の供給量も貝殻の場合よりも多量とした。

4.2 焼成実験結果

4.2.1 焼成炉内の温度分布と流動化状態

一例として、焼成温度が850°Cで炉内平均滞留時間が1.5時間の条件における焼成炉内の温度と圧力の分布を Fig. 6 に示す。図中には圧力分布の測定値から推定された流動化粒子層の高さを細線で示した。流動層内での灯油燃焼にとっては層高が十分でないため、灯油がフリーボード部(ガス流が主体で粒子の体積割合は1%にも満たない)でも燃焼しており、最高温度は1000°C近くにも達している。しかしながら流動層の部分では、ガス分散板から5 cmの高さの温度が840°C程度に達しており、温度むらも極めて小さく、これは層内で粒子群の流動化が十分に行われていることを示している。このように、ガス分散板直上の層温度は流動化状態検知のための指標になる。本実験においては、空塔ガス速度が1 m/sより低い場合には、流動化が十分でないために、時間の経過とともに粒径の大きな粒子が層底部に沈積してガス分散板直上の温度が

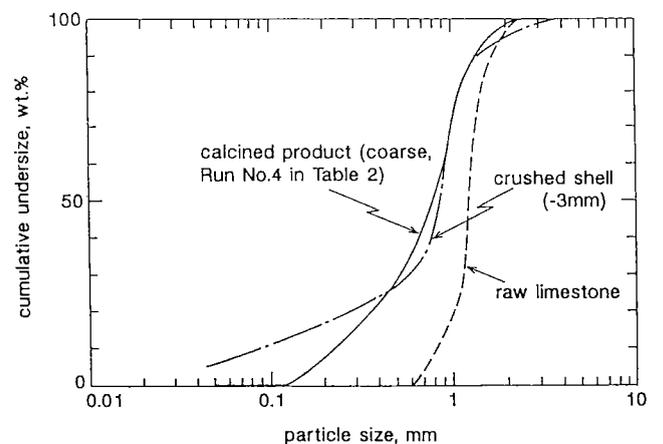


Fig. 5 Particle Size Distributions of Crushed Raw Shell Fed to the Calciner and of Calcined Products Withdrawn from the Bed Bottom

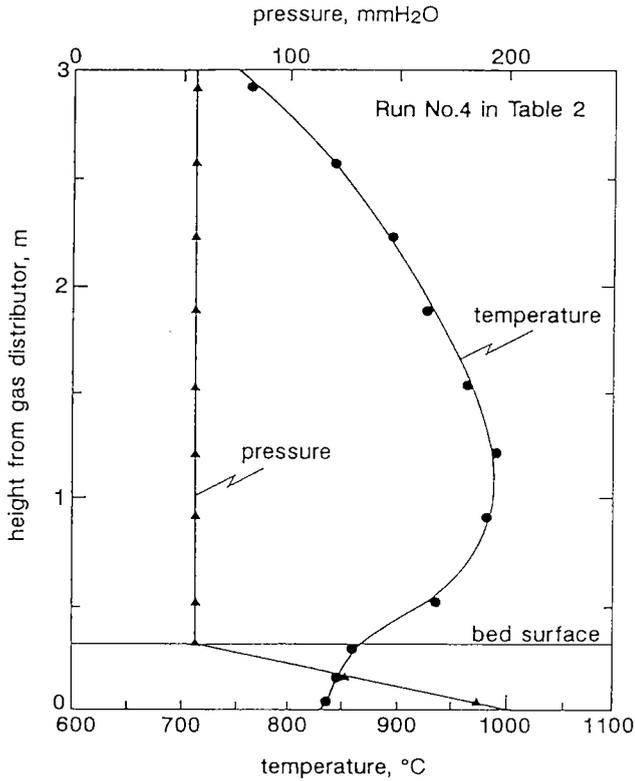


Fig. 6 An Example of Temperature and Pressure Distributions in the Fluidized Bed Calciner

次第に低下し、それに伴って温度制御が不可能になった。
 Fig. 5 の図中には、焼成炉の底部から抜き出した焼成品の粒径分布の一例を示す。原料の最大径が 3 mm であったのに対して、焼成品の最大粒径は 2 mm 程度になっており、観察によれば、焼成品の形状は未焼成原料に比べて角張りがとれて、丸みを帯びている。また、粒子密度も二酸化炭素が分解した分だけ減少しているはずであり、これらの要因が流動化状態の改善に役立ったものと考えられる。粒径が 0.5 mm 程度以下の粒子の分率が、原料のそれより極端に少なくなっているのは、このような微粒子がガスに同伴して焼成炉から飛び出したからである。したがって、焼成品には炉の底部から抜き出したものとサイクロンで回収した“焼成品”がある。全回収質量に対する炉底部からの抜き出しによる焼成品の回収率は 63%~74% の範囲であり、焼成炉のガス速度の増加に伴ってこの比率は低下した。原料中の CaO に対する炉底部から回収した焼成 CaO の回収率は 68~81% の範囲であった。
 これらを含めて、本実験の条件と結果を Table 2 にまとめた。このうち番号 8* は津久見産の石灰石を使った実験である。表中、Y₁ と Y₂ はそれぞれ炉底部からとサイクロンを通しての焼成品の回収速度を示している。後者は第一サイクロンからと第二サイクロンからの両方を含めているが、大部分は第一サイクロンからの回収品である。ホタテ貝殻の焼成においては、100ppm 前後の NO_x

Table 2 Summary of Experimental Condition and Results

| No. | T _b °C | u ₀ m/s | F ₀ kg/h | M kg | $\bar{\theta}$ h | Y ₁ kg/h | Y ₂ kg/h | NO _x ppm |
|-----|----------------------|-----------------------|------------------------|---------|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | 800 | 1.21 | 5.6 | 3.5 | 1.5 | 2.4 | 1.25 | 70 |
| 2 | 800 | 1.24 | 7.4 | 3.3 | 1.1 | 2.9 | 1.39 | 105 |
| 3 | 850 | 1.04 | 4.1 | 3.5 | 2.0 | 1.7 | 0.72 | 90 |
| 4 | 850 | 1.02 | 4.9 | 3.3 | 1.5 | 2.2 | 0.78 | 100 |
| 5 | 850 | 1.23 | 5.7 | 3.4 | 1.3 | 2.6 | 0.70 | 105 |
| 6 | 900 | 1.00 | 3.7 | 3.5 | 2.2 | 1.6 | 0.75 | 75 |
| 7 | 900 | 1.23 | 5.7 | 3.4 | 1.7 | 2.1 | 1.19 | 95 |
| 8* | 850 | 1.40 | 5.6 | 3.7 | 1.5 | 2.5 | 0.48 | 12 |

T_b: bed temperature, u₀: gas velocity, F₀: feed rate, M: solid holdup in the bed, $\bar{\theta}$: mean residence time, Y₁: product through bed bottom, Y₂: product through cyclones, NO_x: NO_x concentration in flue gas, 8*: experiment for limestone

が発生している。窒素を含んでいない石灰石焼成の場合の発生量との差から、この生成 NO_x の大部分はホタテ貝に含まれる窒素分の酸化反応によるものであることがわかる。

4.2.2 焼成条件と焼成率の関係

製品の焼成率 (calcination ratio, %) は一般に温度、滞留時間および焼成炉内の二酸化炭素濃度に依存する⁹⁾。本実験では全体を通して二酸化炭素濃度の違いは小さかったので、焼成率を温度と滞留時間との関係で評価した。焼成率は、電気炉内での加熱により焼成品の水分 (107°C -1h) および再焼成 (900°C -1h) による質量減少を測定し、次式によって算出した。

$$\text{焼成率} = \{ 1 - (\text{再焼成による質量減少率}) / (\text{貝殻中の CO}_2\text{含有率}) \} \times 100 \quad (3)$$

貝殻中の CO₂含有率は Table 1 に示した CaO (52.59%) がすべて CaCO₃ であったと仮定して算出した。炉底部から抜き出した焼成品の焼成率と焼成温度 (層温度) ならびに炉内平均滞留時間の関係を Fig. 7 に示す。括弧内に示す数字は炉内平均滞留時間を表す。焼成温度が 850°C 以上の場合、炉内平均滞留時間が 1.3 時間以上では、焼成率は 99% 以上に達しており、ほぼ完全に焼成されている。800°C の場合でも平均滞留時間が 1 時間以上であれば、焼成率は 97% 以上に達している。一方、石灰石の焼成率も約 96% であるが、同じ条件での貝殻の焼成率よりも低くなった。この実験では、高さ 5 cm と 15 cm での層温度の差が貝殻試料による実験の場合に比べて 10°C 程度大きかったことから、平均粒径が大きいことにより流動化が緩慢になり、未焼成の大きな粒子が抜き出し口のある層底部に集積し易かったことによるものと考えられる。このように、流動層から製品を抜き出す場合には、流動層内で

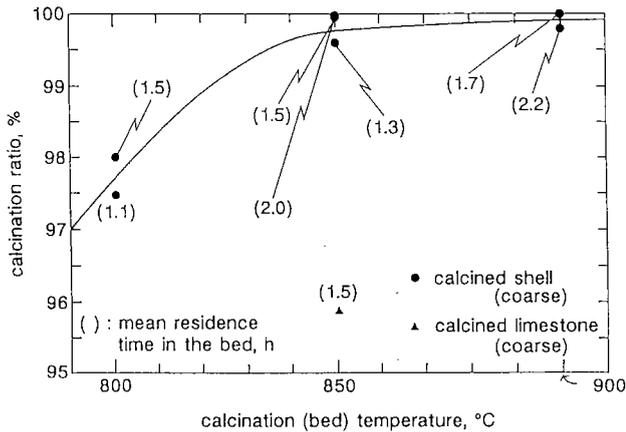


Fig. 7 Relation among the Calcination Ratio, Calcination (Bed) Temperature, and Mean Residence Time, for Calcined Products Withdrawn from the Bed Bottom

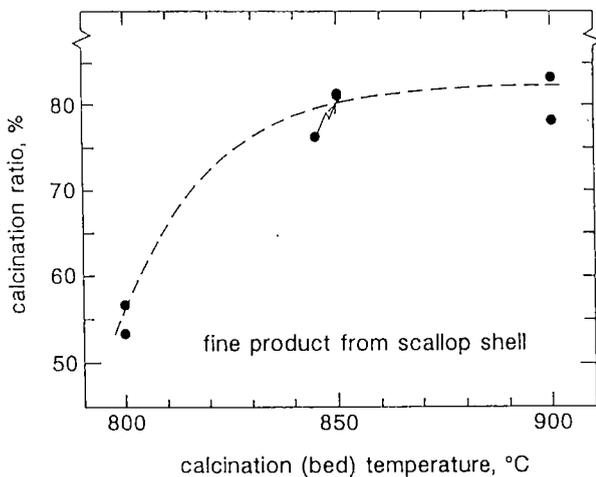


Fig. 8 Relation between the Calcination Ratio and Calcination (Bed) Temperature for the Products Recovered through Cyclones

の粒子の分級状態に十分に注意を払う必要がある。

サイクロンで捕集した“焼成品”の焼成率と焼成温度の関係を Fig. 8 に示す。ここで温度は、フリーボードではなく流動層部分の値をとっている。層温度の上昇とともに焼成率が高くなっており、Fig. 7 と同様の傾向が認められる。しかしこれらの微粉は焼成率が約55~80%と低く、この“焼成品”の焼成率を高めるには捕集した“焼成品”を焼成炉にリサイクルして再焼成するなどの工夫が必要である。

4.2.3 焼成品(生石灰)の性状と反応性

底部から連続的に回収した貝殻と石灰石の焼成品を ICP で分析した結果を Table 1 に示している。焼成品中の珪素を除く無機成分の濃度は、二酸化炭素が放出して単純に濃縮されたと仮定して求められる値よりも一般に高く、特に Mg と Ba は 2 倍以上、Na, K と P は 10 倍以上

上になっている。この原因がサンプルむらなどの分析法によるか、あるいは他の原因* によるかについては別途検討が必要である。なおこの表と Fig. 7 の結果を比較すると、貝殻からの焼成品も石灰石からの焼成品も ICP 分析の方が強熱減量が多く、その分だけ CaO 含有率が小さくなっている。これは焼成実験から ICP による分析まで約 6 ヶ月間を経過したため、僅かに吸湿したことによる。

以下では、生石灰の反応性評価法として一般に行われている塩酸滴定による反応性、および亜硫酸ガスの吸収特性を評価した結果について述べる。

1) 塩酸滴定による反応性

日本石灰協会参考試験方法の粗粒滴定法に準じて行った。すなわち、50ml の蒸留水にフェノールフタレイン指示薬を 2~3 滴入れて攪拌し、次に試料 5 g を投入し、この時点からの時間経過を計る。1分経過後から、溶液が僅かに赤色を持続するように 4 規定の塩酸を滴下して、10 分間の総滴下量 (titration volume) で反応性を評価する。CaO が完全に反応した場合には総滴定量は 44.5ml になる。このようにして測定した 4 規定塩酸の総滴下量を Fig. 9 に示す。なお、この測定値はばらつきが大きかったので、同一試料について 5 回測定しその平均値を示した。ホタテ貝殻の(底部から抜き出した)焼成品は、焼成温度とともに反応性が高くなるが、850°C 以上では大きな差は認められない。図中には貝殻を電気炉を使って焼成した試料の反応性も示すが、流動層による焼成品との違いは認められていない。一方、石灰石の焼成品と比べると反応性は明らかに劣っている。

このような反応性の違いはホタテ貝殻と石灰石焼成品の表面性状に関連していると考えられる。そこで BET 法により比表面積 (specific surface area)、水銀ポロシメータにより細孔径分布 (pore size distribution) を測定した。それぞれの結果を Table 3 および Fig. 10 に示す。ホタテ貝殻と石灰石の焼成品の間では、比表面積の値が大きく異なっており、石灰石の方が 10 倍以上も大きい。反対に、細孔径はホタテ貝殻の方が明らかに大きいことがわかる。すなわち、石灰石の焼成品は多数の相対的に小さな細孔が発達しているのに対して、貝殻の焼成品は細孔径がより大きいため比表面積は小さくなっている。塩酸との反応性の違いにはこの比表面積が影響しているものと考えられる。

2) 亜硫酸ガスの吸収特性

反応管内径が 38mm の昇温型熱天秤を用いて、焼成条件が等しい貝殻焼成品と石灰石焼成品の亜硫酸ガス吸収特性を比較した結果を Fig. 11 に示す。実験試料には粒径が 0.35~1.0mm のものを 1.0g 用い、亜硫酸ガスの吸収によ

* 本装置では過去に石炭や都市廃棄物などの燃焼実験を行っているため、これらの際に炉壁面などに付着した成分が混入した可能性もある。

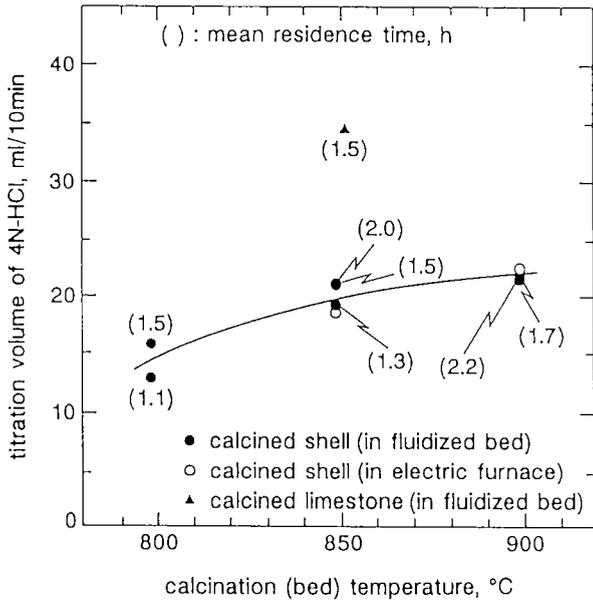


Fig. 9 Comparison of Reactivity of Products (by Adding Hydrochloric Acid of Four-Normal)

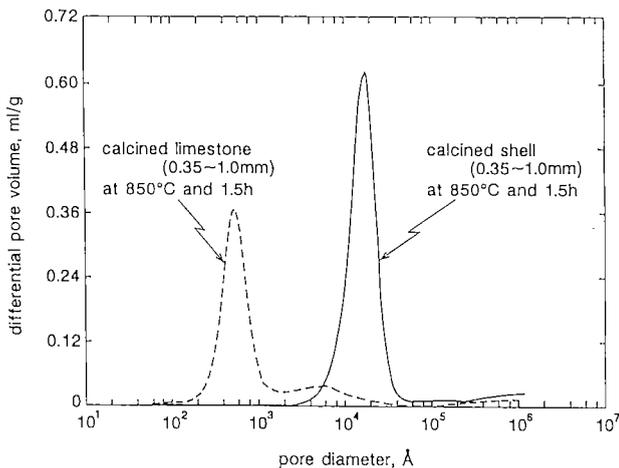


Fig. 10 Comparison of Pore Size Distributions Measured by Means of a Mercury Porosimeter

Table 3 Specific Surface Area by BET (m²/g)

| | |
|--|-------|
| calcined shell in fluidized bed (850°C-1.5h) | 0.85 |
| calcined shell in a furnace (850°C-1h) | 0.88 |
| calcined limestone in fluidized bed (850°C-1.5h) | 13.20 |

る質量変化率を測定した。図の横軸左側は温度を示す。850°Cまで昇温した後は一定温度を保ったので、右側は850°Cに達してからの経過時間を表している。850°Cの条件を選んだのは、流動層燃焼の炉内脱硫には一般に石灰石が使われており、この脱硫反応は850°C付近が最適温度であることがすでに知られているからである⁷⁾。図から明らかかなように、石灰石の焼成品では亜硫酸ガスの吸収に

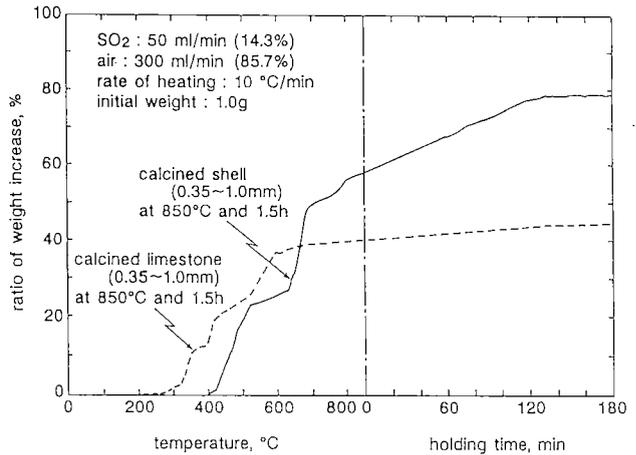
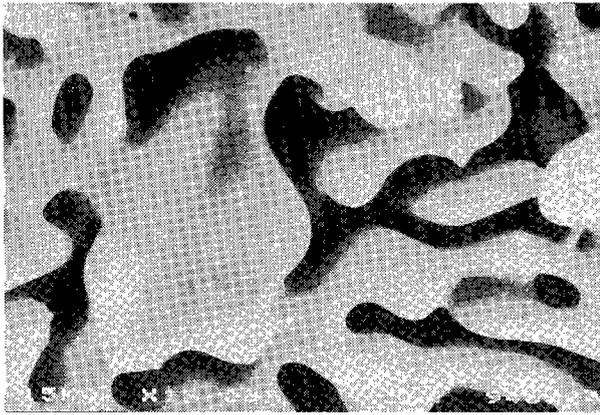


Fig. 11 Performance of Sulfur Dioxide Absorption Measured by a Thermobalance

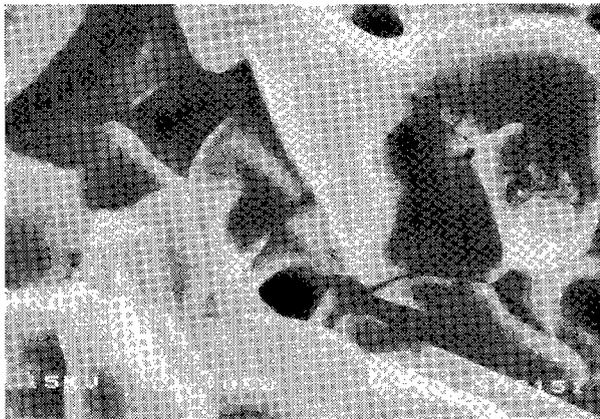
よる質量増加率が45%程度(CaOからCaSO₄への最終転化率は約32%)で飽和しているのに対して、貝殻の焼成品では質量増加率が80%近くに達しており1.5倍以上の有意な差が認められている。ホタテ貝殻の焼成試料(850°C-1.5h)と亜硫酸ガス吸収後の試料の走査型電子顕微鏡(SEM)による表面写真をFig. 12に示す。ホタテ貝殻の場合は、焼成によって生成した細孔径が大きいために反応が細孔の内部まで進み、細孔の深さも浅くなっている様子がわかる。この結果として転化率がより高くなったものと考えられる。これに対して石灰石による脱硫反応では、粒子表面で生成するCaSO₄の分子半径が大きいため細孔を塞ぎ、反応が粒子の内部までは進まないことがすでに知られている⁷⁾。ホタテ貝殻を利用した同様の結果は成瀬ら⁹⁾によっても報告されており、焼成後の細孔径が大きなホタテ貝殻は、脱硫剤には好適な試料であるといえる。石炭などの流動層燃焼用の炉内脱硫剤として利用する場合には、一般に使用されている石灰石と同様に事前の焼成なしで直接、燃焼炉内に投入できる利点もある。

4.3 流動層焼成プロセスの設計と操作に関する留意点

実際の焼成炉の設計と操作に当たっては、必要な焼成率の確保、主に熱経済性に依存するランニングコストおよび安定操作などについての十分な配慮が必要となる。まず、焼成率については本実験の場合、850°Cで平均滞留時間が80分以上であればほぼ完全に焼成された。しかしながら、焼成に要する時間は炉内の二酸化炭素濃度にも依存し、一般に二酸化炭素の平衡かい離圧⁹⁾と炉内の二酸化炭素濃度の差にほぼ反比例する⁹⁾。したがって、放熱による熱損失の比率が少ない大型の焼成炉では、燃料消費量当たりの処理量が本実験よりも増加し、それに伴って焼成炉内の二酸化炭素濃度が高くなることに留意する必要がある。また、先にも述べたが、流動層焼成炉では微粉の飛び出しが避けられず、この微粉は炉内滞留時間が短いため焼成率は低くなる。したがって、高い焼成



(a)



(b)

Fig. 12 Photographs by Scanning Electron Microscope (SEM) of (a) Calcined Shell and (b) Sample after SO₂ Absorption

率を確保するには焼成炉へのリサイクルなどが必要である。

流動層内への燃料の直接吹き込みは、熱損失の低減にとって有利であり、流動層法の大きな長所の一つである。本実験では流動化粒子層高が低いために、灯油がフリーボード部で燃焼しており熱効率の観点からは望ましくなかった。しかしこの問題は装置の大型化に伴う流動層高の増加によって改善されるであろう。Baeyens et al.³⁾によれば、直径1.3mで層高さが0.9mの石灰石焼成炉の底部に単一ノズルで重油を吹き込み、良好な燃焼状態が得られている。ただし、流動層では水平方向の粒子混合速度が低い²⁾ため、大型化に伴って水平方向の熱拡散が不十分になる場合があるので、ノズルの数や配置には注意を要する。

実装置では、排ガスと焼成品の顕熱回収が熱経済性向上の最大の鍵になる。流動層では排ガス温度が焼成炉の温度と等しいので特に留意すべきであり、燃焼用空気や焼成原料の予熱などのエネルギー源として利用すべきである。また、流動層焼成炉では流動化空気が加熱用燃料の燃焼空気にもなるので、流動化に最適な空気流速の範

囲によって発熱量の面から焼成炉の処理能力が規定される。

装置の安定操作に関連する事項としては、装置から飛び出した微粒子は温度が700℃付近に低下すると炉壁や煙道に容易に付着することに注意を払う必要がある⁴⁾。本実験では第一サイクロンおよびその入り口付近の温度が700℃程度になり、サイクロンが完全に閉塞するトラブルを経験している。この対策については堤らの論文⁴⁾で詳しく述べられているが、急速冷却などにより800~600℃付近の間の滞在時間をできるだけ短くすることが重要である。

本実験では飛び出し粉塵の回収にサイクロンだけを用いたが、環境・公害対策の観点からは、煤塵の排出防止のためにバグフィルターなどの装備を要すると考えられる。また、NO_xの発生量は100ppm程度と比較的少なかったが、使用する燃料種によっては、燃焼法の改善などによりその低減に工夫を要する可能性がある。

5. 結 論

大部分が投棄されているホタテ貝殻の生石灰としての有効利用策を見出すことを目的として、内径が0.16mで灯油を内熱用の燃料に用いた流動層による連続焼成実験を行い、装置特性と製品性状等について検討した。貝殻を3mm以下に粉砕することにより空塔速度が1 m/s以上での安定な連続焼成が可能であった。焼成炉内の二酸化炭素濃度が20%以下の本実験では、流動化粒子層の温度が850℃、平均滞留時間が80分以上であれば炉の底部から抜き出した製品の焼成率は99%以上になった。一方、焼成炉から飛び出した微粉の焼成率は55~80%程度であり、より高い焼成率を得るためには、焼成炉へのリサイクルによる再焼成などの手段を講じる必要がある。

炉の底部から抜き出した焼成品の4規定塩酸滴定による反応性ならびに亜硫酸ガスの吸収特性を石灰石の焼成品と比較した結果、貝殻の焼成品は反応性が劣る一方で、優れた脱硫特性を有することが明らかになった。これは貝殻焼成品は相対的に比表面積が小さく細孔径が大きいことによるものと判断された。このようなホタテ貝殻の特徴を生かした新しい工業的な用途の開拓が望まれる。

「謝 辞」

本実験では、室蘭工業大学応用化学科学生の西村卓也君・高松将宣君、ならびに北海道大学資源開発工学科学生の坂口雄一君(3君ともに1994年度卒研究生)の多大なご協力を得ました。ここに記し謝意を表します。また、実験試料をご提供頂いた常呂漁業協同組合に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 藤原充浩：改良された堅型石灰焼成炉及びそれを用いた貝殻生石灰の製造方法，公開特許公報(A)，特開平5-170494(1993)
- 2) 鞭敵，森滋勝，堀尾正毅：流動層の反応工学，陪風館，1984
- 3) J. Baeyens, L. P. Cuvelier and D. Geldart: The Development, Design and Operation of a Fluidized Bed Limestone Calciner, ZEMENT-KALK-GIPS, Vol. 42, pp. 620-627 (1989)
- 4) 堤香津雄，橋本勲，金森省三，村尾三樹雄，市谷昇，吉田邦夫，館林恂：流動層石灰焼成炉の開発，化学工学論文集，Vol.21, pp.15-21(1995)
- 5) A. B. Fuetes, G. Marban and F. Rubiera: Kinetics of Thermal Decomposition of Limestone Particles in a Fluidized Bed Reactor, *Tras. Inst. Chem. Eng.*, Vol. 71, pp. 421-428 (1993)
- 6) 原口紘丞，久保田正明，森田昌敏，宮崎章，不破敬一郎，吉田直紀：ICP 発光分析法，日本分析化学会編機器分析実技シリーズ，共立出版株式会社，1980
- 7) 二宮善彦，清水忠明：脱硫の反応機構，21世紀をめざす石炭利用技術(化学工学シンポジウムシリーズ48)，化学工学会編，pp.181-188(1995)
- 8) 成瀬一郎，西村喜芳，大竹一友：貝殻および石灰石による脱硫反応特性とその機構，*Proc. of the 7th SCEJ Symp. on Circulating Fluidized Bed*, pp. 161-166 (1994)
- 9) A. W. D. Hills: Equilibrium Decomposition Pressure of Calcium Carbonate between 700 and 900°C, *Inst. Min. and Metall*, Vol. 76 (C), pp. C241-245 (1967)

種々の廃タイヤから製造した活性炭の溶出試験

(キーワード：廃タイヤ，活性炭，金属元素，溶出，X線回折)

緒方 敏夫*2, 佐山 惣吾*3, 山口 宗宏*3, 井上 英彦*4, 岡 嘉之*5, 岩本 欣也*6

1. はじめに

著者らは前報において¹⁾, 賦活温度が850°Cと1100°Cの異なる2種の廃タイヤを原料とする活性炭を用い, 比表面積など, 賦活温度の相異によるその性状について論じた。本報においてはさらに2種の活性炭を追加して用い, 活性炭を湿式吸着剤に用いる場合に特に重要な2種の溶出試験結果について述べる。

一般に廃タイヤ活性炭の水蒸気賦活温度は850°C^{2,3,4,5)}が選ばれている。一方, 賦活工程を経ない活性炭も製造されている⁶⁾。著者らは活性炭の利用を進めるため, 上記文献では多くの場合触れられていない溶出に関する試験を行った。中野ら⁵⁾は溶出に関する数少ない研究を行っているが, その報告は亜鉛1種類の金属に関するものである。タイヤメーカーによりタイヤへの添加物は様々であり, 活性炭メーカーが集荷したタイヤの組成も多様化されており, また活性炭製造プロセスも数十本のタイヤを丸ごと処理している。したがって著者らは, 原料及び製造法の異なる4種の活性炭を試料とし, 活性炭の主な金属の溶出性に関し実験を試みた。

2. 試料

試料はA, B, C, Dの4種を用いた。それらは廃タイヤを原料とした市販品あるいは試作品で, 何れも西日本で製造されたものである。それらの製造装置はほぼ同一規格の生産規模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1400×6000Lである。その生産能力は約3 ton/dである。

つぎに供試4試料の特徴について述べる。なお賦活条件(賦活時間, 水蒸気供給量)および脱灰条件の詳細は定かにされていない。

A：タイヤを500°Cで乾留したチャー

B：Aのチャーを約800°Cで水蒸気賦活したもの

C：Aのチャーを約1100°Cで水蒸気賦活したもの

D：別原料によるチャーを約850°Cで水蒸気賦活した後, 塩酸抽出により脱灰処理したもの

3. 試料の性状

3.1 工業分析

4種の活性炭の工業分析値を第1表に示す。Dは原料ロッドの異なるチャーを用いているが原料組成は大差がないと考えられるから, 塩酸処理した場合灰分率が小さくなり, これは第4, 5表のDの溶出濃度が殆どの無機元素で低いことと一致する。また第1表の結果によると工業分析値はほぼ同様であるが, A(チャー)の水分が高いことと, C(1100°C)の灰分が高い。C(1100°C)の灰分の高い理由は高温賦活のためと考えられる。

3.2 灰分の化学組成

今回実験に用いた試料は何れも西日本のものであり, スタッドレスタイヤの混入もなくその原料となる廃タイヤの組成もほぼ同じであると思われた。しかるにそれらの灰分の化学組成はZn, Si, Al, Mgを除きほぼ同じであるがこれら4元素は大きく異なっていた。これは各製造行程での製品の混合がよく行われていなかったと考えられ, とくに賦活段階でのチャーの混合が不均一であったと思われる。

灰分の分析は, チャーおよび活性炭の4種の試料を850°C, 一時間で灰化後, 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, 高周波誘導プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)を用い同時定量した。

第1表 活性炭の工業分析値 (wt %)

| Product | A(Char) | B(800°C) | C(1100°C) | D(de-ash) |
|-----------------|---------|----------|-----------|-----------|
| Moisture | 15.90 | 2.46 | 2.40 | 1.77 |
| Volatile Matter | 8.84 | 12.05 | 2.38 | 2.52 |
| Ash | 7.24 | 5.60 | 13.27 | 4.76 |
| Fixed Carbon | 68.02 | 79.89 | 81.95 | 90.95 |
| Sulpher | 1.58 | 1.63 | 3.10 | 0.98 |

* 1 月刊「水処理技術」, Vol.37, No.8(1996) pp21-27(日本水処理技術研究会より転載許可)

* 2 低温生物化学部

* 3 極限環境材料部

* 4 (株)アイディアル・プロダクション

* 5 札幌ヤクルト販売(株)

* 6 北海道融雪研究所

第2表に灰分の分析値を示す。その特徴的なものを挙げると次の通りである。

Zn: A(チャー)が一番高く, C(1100°C), B(800°C)と続き脱灰(de-ash)したDが極端に低い。Si: B(800°C)がA, Cと比較し高いが, これは原料中のホワイトカーボンが多かったものと思われる。Dも高いが, 存在濃度の割に塩酸処理による溶出が少なかったと考えられる。Al: AlもSiとほぼ同様な傾向を示す。Mg: Cが特に高いがこれは原料の偏りに基因すると考えられる。

3.3 活性炭の諸物性

BET法による試料の窒素吸着比表面積, JISK1474活性炭試験方法に従ったよう素吸着量, メスシリンダーを用いた活性炭(<32mesh)のかき密度の測定結果を第3表にまとめた。

この結果によるとBET比表面積はA(チャー)が最も低く, 続いてB, Cと賦活温度が高くなるに従い上昇

し, 脱灰したDは最大となる。またよう素吸着量もBETとはほぼ同様の結果を示す。かき密度についてはC(1100°C)が焼き締まりが進んで大きかった他は4試料とも大差は見られなかった。

3.4 X線回折

活性炭の脱亜鉛(脱灰)を目的とした酸抽出処理を考える場合において, タイヤ製造工程で添加したZnO(加硫促進剤約5wt%)による活性炭中に残留する亜鉛分の状態分析が重要であると考えられX線回折を測定した。亜鉛の化合物として①ZnO ②ZnS ③Zn-O-S-C系などが考えられるが, X線回折の結果によるとカーボン(グラファイト)およびZnSが観察されたのみであった。X線強度からみると, グラファイト, ZnSとも高温処理した活性炭の方がやや強度は高くなる。また500°Cで製造したチャー中にもすでにZnSが観察されZnOは見られなかった。

第2表 活性炭灰分の分析値

| Element | A | | B | | C | | D | |
|----------|--------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| | ppm | % | ppm | % | ppm | % | ppm | % |
| Cu | 0.93 | 0.24 | 0.49 | 0.11 | 1.71 | 0.23 | 1.51 | 0.27 |
| Ni | <0.1 | | 0.13 | 0.03 | 0.25 | 0.03 | 0.31 | 0.06 |
| Cr | <0.1 | | <0.1 | | <0.1 | | 0.11 | 0.02 |
| Zn | 121.9 | 30.94 | 63.6 | 13.85 | 168.37 | 23.06 | 15.92 | 2.87 |
| Fe | 16.4 | 4.16 | 37.5 | 8.17 | 19.06 | 2.61 | 24.81 | 4.48 |
| Pb | 0.43 | 0.11 | 0.55 | 0.12 | 2.29 | 0.31 | 2.11 | 0.38 |
| Cd | <0.1 | | <0.1 | | <0.1 | | 0.1 | |
| Si | 38.5 | 9.77 | 73.7 | 16.1 | 65.98 | 9.04 | 97.44 | 17.58 |
| Mn | <0.1 | | 0.36 | 0.08 | 0.65 | 0.09 | 0.31 | 0.06 |
| P | 2.63 | 0.67 | 1.93 | 0.42 | 3.54 | 0.48 | 6.49 | 1.17 |
| Mo | <0.1 | | <0.1 | | <0.1 | | 0.1 | |
| Ti | 1.04 | 0.26 | 2.97 | 0.65 | 3.06 | 0.42 | 5.72 | 1.03 |
| Al | 9.12 | 2.31 | 21.1 | 4.59 | 18.31 | 2.51 | 33.28 | 6.01 |
| Co | 1.59 | 0.41 | 1.52 | 0.33 | 1.55 | 0.21 | 2.81 | 0.51 |
| Ca | 17.4 | 4.42 | 35.3 | 7.69 | 50.05 | 6.85 | 52.83 | 9.53 |
| Mg | 2.57 | 0.65 | 4.31 | 0.94 | 78.78 | 10.79 | 11.7 | 2.11 |
| Ba | <0.1 | | <0.1 | | 0.41 | 0.06 | 0.46 | 0.08 |
| Sb | <0.1 | | <0.1 | | 0.42 | 0.06 | 0.33 | 0.06 |
| Na | 1.89 | 0.48 | 3.14 | 0.68 | 5.08 | 0.70 | 7.19 | 1.30 |
| K | 5.79 | 1.47 | 8.79 | 1.92 | 6.47 | 0.89 | 19.05 | 3.44 |
| As | | | | | 0.27 | 0.04 | 0.31 | 0.06 |
| Hg | | | | | <0.5 | | 1 | |
| Total(%) | 55.89 | | 55.68 | | 58.38 | | 51.01 | |
| 灰分量 | 39.4mg | | 45.99mg | | 73.02mg | | 55.42mg | |

第3表 活性炭性状

| Product | A(Char) | B(800°C) | C(1100°C) | D(de-ash) |
|-------------------------------------|---------|----------|-----------|-----------|
| Surface Area BET(m ² /g) | 54 | 181 | 198 | 581 |
| Iodine Number(mg/g) | 63 | 205 | 309 | 475 |
| Apprent Density(g/cc) | 0.39 | 0.39 | 0.48 | 0.36 |

3.5 XPS

X線回折に引き続きX線光電子分光(XPS)を測定した。使用した装置は島津-クレイトス XAM800型である。各試料の測定結果は次の通りである。

- (1) 何れの試料もO, Sが観察された
- (2) 亜鉛に関しては, 試料A, B, Cについては観察されるが, Dでは観察されなかった。
- (3) XPSの測定結果からは亜鉛の結合状態についての知見を得ることは難しかった。

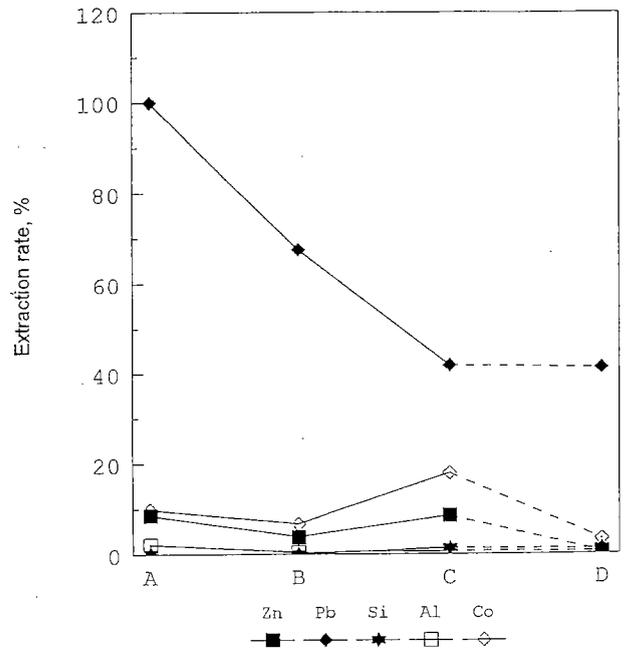
さらに高感度のXPS, 島津 ESCA3200型を用い再確認を行ってみたが, 前述とほぼ同様な結果しか得られなかった。

4. 溶出試験

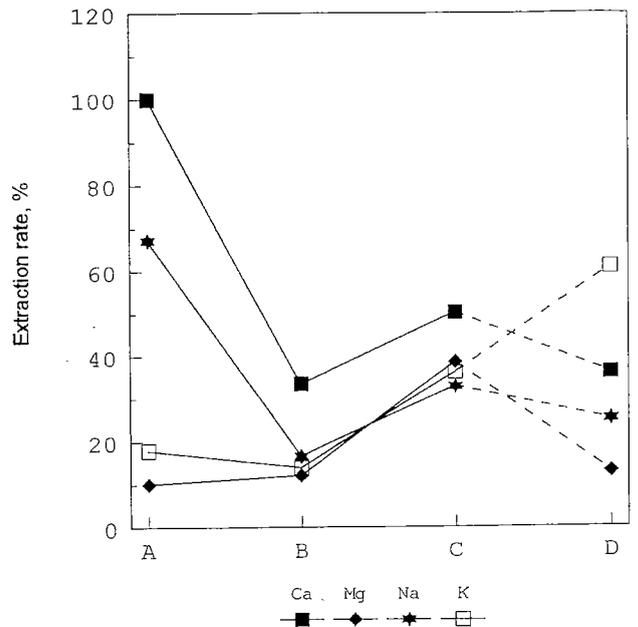
第4, 5表に示した灰分の化学分析は22元素に関するもので, これは水道水の水質基準(平成7年基準)⁷⁾で対象となる金属元素のほぼ全部が含まれる。それらは同基準中 1.水質基準-(1)の健康に関連する項目から, Hg, Pb, Cr, Cd, As, (2)水道水が有すべき性状に関連する項目から, Cu, Fe, Mn, Zn, Na, Ca, Mg等, 2.快適水質項目からAl, 3.監視項目からNi, Sb, B, Moである。その他表中に含まれる元素はP, Ti, Co, Ba, Siである。

4.1. 水(pH7)による溶出

日本水道協会規格⁸⁾に従い室温でチャーおよび活性炭4試料中の無機元素の水抽出を行った。乾燥試料10gをビーカーに移し純水400mlを注ぎ, 塩酸および水酸化ナトリウムで10分間pH7に調整後, 20分攪拌し全量を500mlとする。No5C濾紙でろ過後初めの炉液30mlを捨て残りを試験溶液としICP-AESで定量した。溶出率は, 灰分の分析値(第2表)を100とし, 試料の灰分率(第1表)から計算した。その結果を第4表に示した。いずれの試料の溶出濃度もZn, Pb, Ca, Na, K, Mg, Siを除き1ppmより小さくD試料ではCa, Mg, Na, K, Siを除き0.1ppm以下であった。Zn, Pb, Cd, AsについてはC試料のZn以外, 活性炭選定基準値¹⁰⁾を下回っている。水道水の水質基準⁷⁾との比較ではCuとNA, K, Ca, Mgは本溶出条件でも基準値を充たしている。なお微量の重金属についてはさらに詳細な検討が必要である。



第1図 活性炭種の相違による無機元素成分の水(pH7)抽出



第2図 活性炭種の相違による無機元素成分の水(pH7)抽出

第4表 水 (pH7) による活性炭無機元素成分の抽出

| Element | A | | B | | C | | D | |
|---------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | ppm | % | ppm | % | ppm | % | ppm | % |
| Cu | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | |
| Ni | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | |
| Cr | <0.05 | | <0.05 | | 0.12 | | <0.05 | |
| Zn | 45.47 | 8.54 | 16.42 | 3.84 | 52.83 | 8.42 | 0.11 | 0.57 |
| Fe | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | |
| Pb | 4.12 | >100 | 2.50 | 67.53 | 3.57 | 41.86 | 1.53 | 41.29 |
| Cd | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | |
| As | 0.12 | | 0.79 | | 0.11 | | 0.11 | |
| Si | 0.28 | 0.23 | 0.53 | 0.11 | 3.27 | 1.33 | 1.79 | 1.14 |
| Mn | 0.05 | | 0.13 | 5.37 | 0.27 | 11.15 | 0.08 | |
| P | 0.45 | 3.65 | 0.08 | | 0.14 | 1.06 | 0.05 | |
| Mo | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | |
| Ti | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | |
| Al | 0.86 | 2.16 | 0.55 | 0.39 | 0.47 | 0.69 | 0.28 | 0.57 |
| Co | 0.68 | 9.78 | 3.38 | 6.69 | 1.03 | 17.84 | 0.16 | 3.24 |
| Ca | 154.39 | >100 | 79.47 | 33.47 | 93.85 | 50.35 | 33.61 | 36.23 |
| Mg | 1.13 | 10.06 | 3.50 | 12.08 | 113.28 | 38.67 | 2.67 | 12.99 |
| Ba | 0.62 | | 0.47 | | 0.46 | | 0.21 | 26.00 |
| Sb | 0.14 | | 0.08 | | 0.13 | 8.31 | 0.07 | |
| Na | 4.97 | 67.20 | 3.50 | 16.58 | 6.23 | 32.93 | 3.18 | 25.18 |
| K | 4.53 | 17.90 | 8.21 | 13.89 | 8.74 | 36.27 | 20.46 | 61.16 |
| B | <0.05 | | 0.08 | | 0.25 | | 0.09 | |
| Hg | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | | <0.05 | |

それらの溶出率を第1, 2図のグラフに示した。なお図中、溶出率が100%以上のものは便宜的に100%とした。この結果から分かることはA (チャー), B (800°C), C (1100°C) とほぼ溶出率の変化にある程度傾向が見られる。溶出濃度の大きいZn, Pb, Ca, Na, K, Mgの元素に限ってみるとPbを除きB試料の溶出率が最も低く, Ca, Na, PbではA (チャー) の溶出率が最も大きく, Zn, K, MgはC (1100) 試料で最も大きい。これらの賦活温度との関係は単純ではなく, 活性炭中での存在量, 存在状態が強く影響すると考えられる。一方D (de-ash) は一度脱灰処理を受けているため, 溶出率においてA, B, Cとの連続性には欠けるため参考にとどめた。

4.2. 塩酸 (1N) による抽出

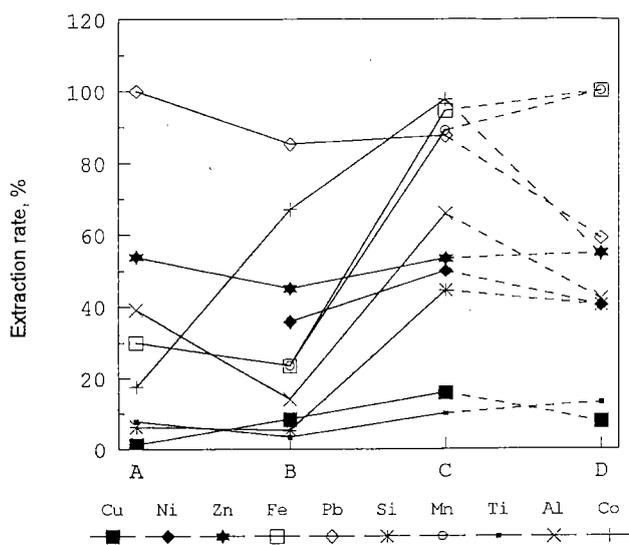
中野ら⁵⁾は塩酸1, 2, 5, 10%水溶液を用い, 亜鉛分の低減を目的とし酸洗浄を行った。その結果塩酸濃度1

%においても亜鉛除去効果は認められたと報告している。本報での溶出試験は中野らに準じ, 1N-塩酸(3.6%)を用い, 乾燥試料10gを1N-塩酸200ml中で1時間振蕩溶出後, No5C濾紙で吸引濾過, この炉液をICP-AESの供試液とした。溶出率は水溶出の場合と同様に求めた。その結果を第5表に示した。また溶出率について第3, 4図に示した。水溶出の場合と同様に, 溶出濃度のおおきいZn, Pb, Fe, Al, Si, Ca, Mg, Na, K, Pの元素に限ってみるとZn, Pb, Al, Fe, Na, SiはB試料が最も低く, Mg, K, PではA試料, CaではC試料が最も低かった。またZn, Pb, CaでA試料が最も大きく, Fe, Al, Si, Mg, Na, K, PではC試料が最大だった。

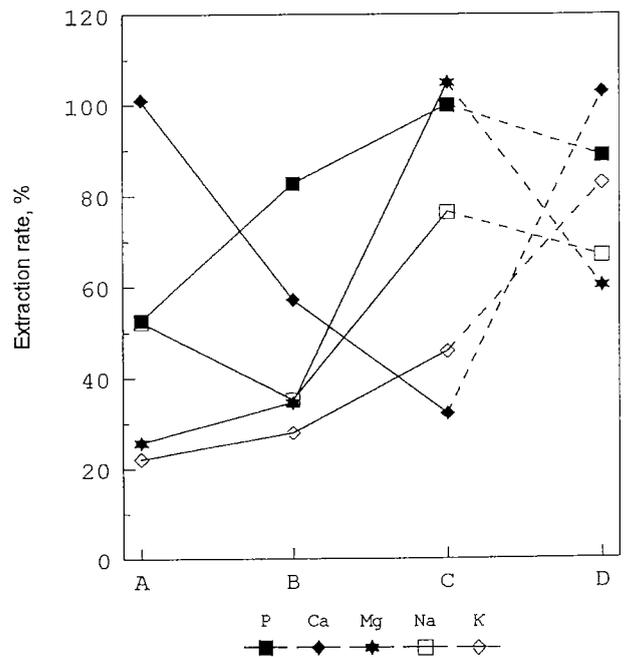
この結果によると総じてC試料で溶出率が大きく, B試料で小さい結果を得たといえるが, 個々の元素で細かい様相はことなり, 濃度の低い元素も含め活性炭中での存在状態との関連の解明が必要である。

第5表 塩酸(1N)による活性炭無機元素成分の抽出

| Element | A | | B | | C | | D | |
|---------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | ppm | % | ppm | % | ppm | % | ppm | % |
| Cu | 0.13 | 1.28 | 0.69 | 8.39 | 2.51 | 115.79 | 0.52 | 7.74 |
| Ni | 0.23 | | 0.78 | 35.76 | 1.16 | 49.84 | 0.55 | 40.32 |
| Cr | 0.09 | | 0.17 | | 0.67 | | 0.39 | |
| Zn | 715.21 | 53.73 | 480.36 | 45.02 | 835.25 | 53.28 | 38.33 | 54.84 |
| Fe | 53.89 | 30.02 | 148.20 | 23.51 | 167.70 | 94.50 | 427.17 | >100 |
| Pb | 6.79 | >100 | 7.88 | 85.20 | 18.66 | 87.52 | 5.48 | 59.00 |
| Cd | 0.14 | | 0.10 | | 0.13 | | 0.19 | |
| As | 0.53 | | 0.76 | | 1.31 | 52.09 | 0.92 | 67.65 |
| Si | 26.45 | 6.29 | 65.90 | 5.32 | 273.30 | 44.49 | 172.78 | 40.32 |
| Mn | 0.48 | | 1.43 | 23.62 | 5.38 | 88.94 | 3.62 | >100 |
| P | 15.13 | 52.66 | 26.84 | 82.74 | 41.52 | >100 | 23.87 | 83.78 |
| Mo | 0.15 | | 0.15 | | 0.32 | | 0.18 | |
| Ti | 0.88 | 7.78 | 1.69 | 3.39 | 2.84 | 9.99 | 3.30 | 13.21 |
| Al | 38.92 | 39.06 | 49.95 | 14.08 | 112.10 | 65.76 | 61.64 | 42.19 |
| Co | 3.05 | 17.57 | 17.14 | 67.05 | 14.11 | 97.78 | 6.72 | 54.44 |
| Ca | 192.20 | 101.11 | 339.20 | 57.17 | 382.50 | 82.09 | 238.52 | 102.73 |
| Mg | 7.20 | 25.72 | 25.09 | 34.63 | 772.50 | 105.32 | 30.90 | 60.16 |
| Ba | 0.84 | | 1.69 | | 2.57 | | 1.24 | |
| Sb | 1.11 | | 0.84 | | 1.65 | 42.21 | 0.45 | 30.98 |
| Na | 10.79 | 52.26 | 18.56 | 35.17 | 36.14 | 76.37 | 21.09 | 66.81 |
| K | 13.95 | 22.05 | 41.27 | 27.93 | 27.55 | 45.76 | 69.25 | 82.80 |
| B | 0.33 | | 0.47 | | 1.88 | | 0.62 | |
| Hg | 0.34 | | 1.05 | | 1.07 | | 0.05 | |



第3図 活性炭種の相違による無機元素成分の塩酸(1N)抽出



第4図 活性炭種の相違による無機元素成分の塩酸(1N)抽出

5. 考 察

賦活プロセスの異なる4種の活性炭を用い、金属元素の溶出試験を行った。特に亜鉛分の溶出に関して以下の考察を行った。

5.1 Znの状態分析

ZnOとしてゴムに添加されたZn分はゴム高分子中に取り込まれ、加硫促進剤としての働きをなす⁹⁾。タイヤを約500°Cで乾留して得られたチャーのX線回折の結果、明瞭なZnOピークは確認できなかったが、ZnSは確認される。しかし回折データの形状からZnOは非晶質として存在することが推測される。したがって、ZnOからZnSへの変化はチャー製造段階でほぼ終了し、賦活プロセスで温度が高くなってもZnSへの変化はあまりないことを示している。無機酸に対する溶解度はZnSがZnOより大きい¹¹⁾。第1図、第3図ともZnの抽出率はA、B、C試料ともほぼ同じ値を示しており、こことはB、C試料ではZnSへの変化があまりないことと一致する。4試料のZnの化合状態は本質的には差がないといえる。

5.2 賦活プロセスと溶出

中野ら⁵⁾は、賦活後に酸処理する場合に比べて賦活前に酸処理した方が明らかに亜鉛分は低くなる、すなわちより高率で溶出すると報告している。著者らの行った水溶出、塩酸抽出の試験結果によるとA、B、Cの3試料のZn溶出率には極端な相異は見られず賦活前の脱灰の優位性は今回は特に見られなかった。またその溶出量は水道用粉末活性炭選定基準50ppm以下¹⁰⁾をほぼ充たすものであった。

6. おわりに

出発原料および製造プロセスの異なる4試料の活性炭を試料として、水道水の水質基準と照らし合わせ、よりクリーンな活性炭の製造を目的として、活性炭の製造条件と活性炭中の金属元素(特に亜鉛分)溶出との関係について試験を行った。その結果、重金属を始め多くの無

機元素が溶出された。またZn、Pb、Cd、Asについては水道用粉末活性炭選定基準値内であった。タイヤ中のZnは多くはZnSにかわり溶出される。以上の結果から脱亜鉛のみならずその他の重金属類を除くため、さらに、広く脱灰法に関する研究が今後望まれる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、工業分析、比表面積の測定をしていただいた当所極限環境材料部武田詔平室長ならびにX線回折を行って下さった同中田善徳主研、XPSを計って下さった同永井秀明研究員、元当所矢部勝昌氏に心より感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 緒方, 山口, 佐山, 井上, 岩本, 岡: 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, 北海道工業技術研究所報告, 第63号, 26(1994)
- 2) A. A. Merchant, M. A. Petrich: Pyrolysis of Scrap Tires and Conversion of Char to Activated Carbon, *AIChE*, **39**, (8), 1370 (1993)
- 3) C. Giavarini: Active Carbon from Scrap Tyres, *Fuel*, **64**, 1331 (1985)
- 4) 細田, 新川, 石橋, 三井: 廃タイヤを原料とする活性炭の製造, 北海道工業開発試験所報告, 第8号, 155(1974)
- 5) 中野, 田村, 松本, 林: 廃タイヤ活性炭の製造と脱亜鉛方法, *科学と工業*, **67**, 405(1993)
- 6) 小端武治: 古タイヤでつくる活性炭, *プラスチック*, 1994年(2), 162
- 7) 水道協会規格, *JWWA K113*, p. 7 (1985)
- 8) 水道実務六法(平成7年度版), p. 78, ぎょうせい(1995)
- 9) ゴム技術ガイドブック, 古谷, 国沢 編, p. 153 日刊工業(1978)
- 10) 水道協会規格, *JWWA K113*, p. 26(1985)
- 11) 化学便覧, 基礎編 I, p. 203(1984)

北海道工業技術研究所報告

第70号

平成10年2月

発行 工業技術院北海道工業技術研究所

〒062-8517 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号

☎ 011(857)8400 (ダイヤルイン)

F A X 011(857)8900

