

解説

事前処理による石炭クリーン化技術の開発

菅原勝康**

Development of Coal Cleaning Technology by Pretreatments

Katsuyasu Sugawara**

Abstract

Removal of sulfur and ash-forming minerals from coal by pretreatment is one of the promising technologies not only to lower the damage of environment but also to accelerate the development of efficient coal utilization processes. Precise knowledge and kinetic evaluation of the dynamic behavior of sulfur forms under various heat-treatment conditions are necessary for the development and design for chemical coal cleaning processes. Analytical methods of sulfur forms, distribution of sulfur in macerals, dynamic behavior of sulfur during pyrolysis, alkali leaching for sulfur removal, and selective removal of thiols and thiophenes were discussed. The analytical method of sulfur forms by ASTM was improved to determine the inorganic sulfur in char produced in reduced atmosphere. X-ray adsorption near-edge structure (XANES) was applied to elucidate organic sulfur forms in coal. The extent of organic sulfur removal in the rapid pyrolysis did not correlate well with carbon content of raw coal. XANES indicated that low-density coal group contained sulfide and sulfoxide, which contribute to the high extent of organic sulfur removal. More than 90% of organic sulfur could be removed by a combined process of alkali treatment with rapid pyrolysis. PbO selectively adsorbed aliphatic and aromatic thiols in a model fuel and the adsorption behavior depended on the structure and the concentration of the thiols. Dibenzothiophene, which is known to be thermally stable and difficult to remove by conventional desulfurization processes, could be extracted from a model fuel at room temperature using halogen-free ionic liquids. The extraction yield of dibenzothiophene increased linearly with the number of carbon of the alkyl group in the ionic liquids.

1. はじめに

石炭は、偏在性が少なくかつ他の化石エネルギー資源に比べ豊富な埋蔵量を有することから、今後とも世界における主要な一次エネルギー源の役割を担っていくことは確実である。しかしながらその半分以上が褐炭や亜瀝青炭などの低品位炭であり、かつ硫黄や灰分含有量の高い劣質な石炭である。今後、地球の温暖化対策のためには CO₂ 排出量の一層の削減が望まれ、また途上国で顕在化している酸性雨や大気汚染の抑制のためには SO_x や NO_x の低減技術の開発が急務である。石炭利用で避けられないこれら CO₂ や SO_x, NO_x, 灰分の発生を極力低減するためには、燃焼効率の増大をはじめとする石炭の高度有効利用技術の開発と、硫黄や窒素、灰分を事前除去す

るクリーン化技術の開発が必要である。

本報では、酸抽出ならびに表面分析による硫黄形態の分析法、熱分解における硫黄の動的挙動、硫黄の挙動に及ぼす炭種ならびに石炭組織の影響、アルカリ処理と熱分解を併せた脱硫法、金属酸化物を用いたチオール類の吸着分離、イオン性液体を用いたチオフェン類の抽出分離について概説する。硫黄とともに石炭利用の妨げとなる有害微量成分の熱処理に伴う放出や抑制技術については、他稿に譲る^{(1)~(6)}。

2. 石炭中硫黄の成因

石炭の根源物質である樹木には、硫黄は殆ど含まれておらず多くても 0.2% 程度である。石炭が硫黄を高濃度で含有するかどうかは、泥炭生成時の湿地帯の環境と、泥炭生成後の地層の安定性に依存する。淡水中で泥炭の堆積が進行すれば、根源物質由来の硫黄のみを含む低硫黄含有炭が生成する。一方、地殻変動などにより石炭化の初期段階に海水が流入するか、あるいは海水性の層が堆積すると、高硫黄含

2014年8月19日受理

**秋田大学大学院工学資源学研究科環境応用化学専攻,
Department of Applied Chemistry, Graduate School of
Engineering and Resource Science, Akita University

有炭が生成する. Fig.1 に, Chou が提案した石炭中硫黄の成因機構を示す^{(7),(8)}. 海水中の硫酸イオンが堆積した泥炭中に浸透し, pH6~8 の領域で嫌気性菌の作用により, 硫化水素や元素状硫黄, ポリスルフィドに還元される. 河川の流入により泥炭中に入り込んだ酸化鉄や水酸化鉄が, 還元状態で硫化水素と反応し, 硫化第一鉄を形成する. さらに硫化第一鉄は元素状硫黄と反応し, 黄鉄鉱へと変化する. そして有機硫黄は, 植物がバクテリアの働きにより分解されるフミン化の過程で, 硫化水素や元素状硫黄, ポリスルフィドが有機化合物と反応することにより生成したものである. 石炭が生成する初期の段階に存在

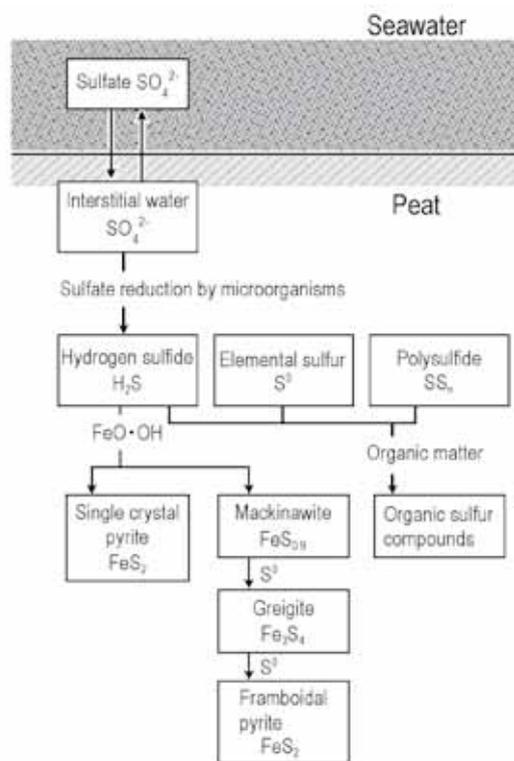


Fig.1 A model for origin of pyrite and organic sulfur

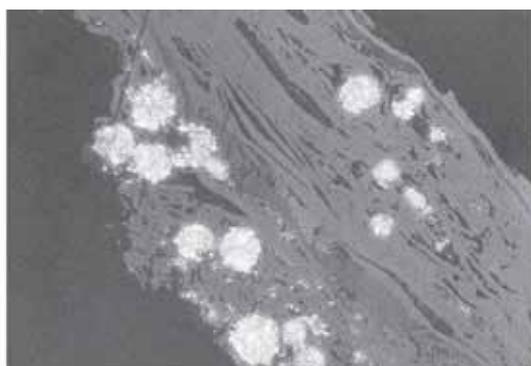


Fig.2 Pyrite in coal

する有機硫黄の主な形態はスルフィドであり, これが比較的温和な温度条件下でチオフェン類に変化したと考えられる. Fig.2 に, 石炭粒子の表面を研磨した後, 油浸レンズを用いて撮影した写真を示す. 1 μ m程度の粒子が凝集したフランボイド状の黄鉄鉱が観察される.

3. 硫黄の形態と分析法

石炭に含まれる硫黄形態の分析法として広く用いられているのが ASTM(D2492)である. ASTM 法は, 酸抽出により硫酸塩硫黄ならびに黄鉄鉱硫黄の量を決定し, そして全硫黄量からこれら硫黄量を差し引くことにより有機硫黄を決定する方法である. 酸抽出による分析法は, 簡便かつ低コストという利点を有するが, 多量の黄鉄鉱を含む場合あるいは黄鉄鉱粒子が細粒で石炭マトリックス中に埋め込まれている場合には, 酸による抽出が不完全になり誤差が生じやすいという欠点がある. とくに ASTM の方法そのままでは酸抽出の時間が不足なことだけでなしに, 黄鉄鉱の還元により生成する硫化第一鉄ならびに金属鉄の存在を考慮していないために, 全硫黄量より無機硫黄量を差し引いて算出する有機硫黄の量を過大に見積もってしまう危険性がある. Fig.3 に著者らが提案した形態別硫黄分析法を示す. これにより原炭のみならず還元雰囲気で調製し硫化第一鉄や金属鉄を含むチャーについても, 形態別硫黄の分析定量が可能である⁽⁹⁾.

さらに微量な硫黄化合物の形態を精確に知るには, X 線近吸収端微細構造(XANES)分析が有効である. Fig.4 に XANES による分析の一例として, 高エネルギー物理学研究所シンクロトン放射光施設で測定した結果を示す^{(10)~(12)}. 入射 X 線のエネルギーは, Si(III)モノクロメーターを用いて調整した. 試料をニッケル板に固定した後, 10⁻⁸気圧に減圧させた槽内

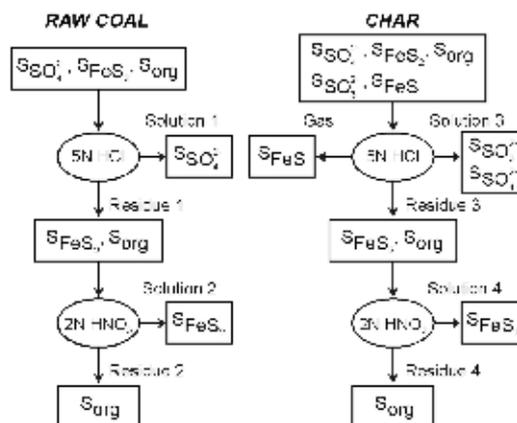


Fig.3 Procedure of sulfur form analysis

に設置した．そしてビーム照射時に試料から発生する蛍光 X 線と二次電子をモニタリングした．試料中の硫黄形態は、モデル化合物の XANES スペクトルと比較することにより決定した．Fig.4 の XANES スペクトルは三次微分値であり、スペクトルを構成する硫黄化合物が明確に分離されている．分析に使用した試料は、重液を用いて密度の違いにより分離したものであり、低密度成分をグループ I、高密度成分をグループ III とした．本試料では、黄鉄鉱硫黄が多くまた有機硫黄ではチオフェンとスルフォキシドが多く存在していることが分かる．また黄鉄鉱の酸化により生成する元素状硫黄の存在も確認された．

4. 熱分解における硫黄の挙動

次に、石炭を熱分解したときの硫黄の動的挙動の概念図を Fig.5 に示す．有機硫黄は加熱に伴い硫化水素を放出し、一部はタール中に移行し、また一部はチャー中に残留する．黄鉄鉱は硫化第一鉄に還元され、同時に硫化水素を発生する．加圧水素化熱分解のように水素分圧が十分高い場合には、硫化第一鉄から金属鉄への還元が観測される^{(13)~(15)}．タール中に移行した有機硫黄や硫化水素は揮発分の一部として石炭粒子内細孔中を拡散し、粒子外に放出される．このとき熱分解により生成した硫化水素が、有機マトリックスに捕捉される現象が起こる．この硫化水素捕捉反応は、黄鉄鉱含有量が高い石炭で多く観測される．石炭の熱分解とともに炭素の活性点が生成し、この活性点と硫化水素が反応することにより、

新たに強力な有機硫黄の結合が形成されたと考えられる．このことは³⁵S 同位体を用いた研究によって確認されている．また黄鉄鉱硫黄を多量に含む Nova Scotia 炭の熱分解でも 550°C から 600°C で、黄鉄鉱との界面に位置する有機質中の硫黄濃度が高くなるということが報告されている⁽¹⁶⁾．

黄鉄鉱由来の硫黄にもとづく新たな有機硫黄の生成が、炭種によって熱分解による脱硫に最適の温度が存在することの原因であり、有機硫黄の生成量は粒子内における硫化水素の滞留時間や石炭の熱分解速度に依存することが明らかになってきた．Fig.6 に、全硫黄量の 3 割が黄鉄鉱硫黄である試料を、窒素気流中にて昇温速度を変えて加熱したときのチャー中に残留する有機硫黄量を示した⁽¹⁷⁾．昇温速度 20°C/min と 100°C/min のいずれの場合にも、有機硫黄量は 500°C で最小値を示した後、再び熱分解温度の上昇とともに増加しており、この条件では 500°C が熱分解脱硫の最適温度であることが分かる．また 20°C/min と 100°C/min の場合の有機硫黄量を比較すれば、100°C/min の方が 500°C 以降の有機硫黄量が低い値に

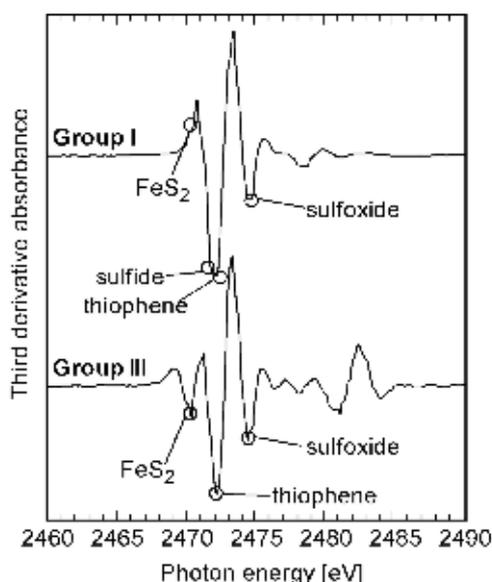


Fig.4 Sulfur XANES spectra of groups I and III for Nantong coal

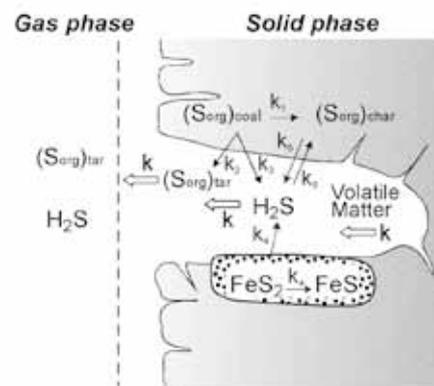


Fig.5 Image of desulfurization

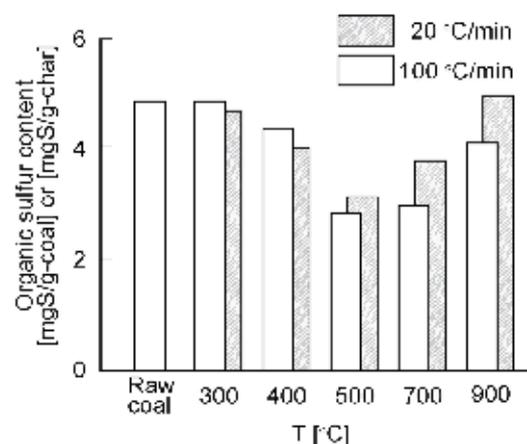


Fig.6 Changes in organic sulfur content in solid phase with terminal pyrolysis temperature in different heating rates

抑えられている。100°C/minの方が20°C/minに比べて揮発分の放出速度が大きいことを考慮すると、昇温速度が大きいほど揮発分の一部である硫化水素の粒子内滞留時間が短くなり、結果的に有機硫黄の増加量は小さくなったと考えられる。すなわち有機マトリックスによる硫化水素捕捉反応と硫化水素の粒子外への放出反応速度との兼ね合いにより、固相中に残留する有機硫黄量が決定される^{(18),(19)}。また言い換えれば揮発分放出速度が大きいほど、すなわち昇温速度が大きいほど硫化水素の捕捉が抑制されることから、本石炭試料を粒子落下型反応器で急速加熱したところ、有機硫黄濃度が0.2%以下のチャーが得られた。また加圧水素化熱分解では、粒子内硫化水素分圧が低く抑えられることや熱分解で生成する活性点の水素による安定化により、黄鉄鉱由来の硫黄の捕捉は抑制されることが分かった⁽⁹⁾。

5. 硫黄の熱分解挙動に及ぼす炭種の影響

上述のように急速加熱下では、黄鉄鉱由来の硫化水素の捕捉反応の影響を殆ど受けずに、石炭中有機硫黄そのものの熱分解特性を知ることが出来る。また急速熱分解の過程は、ガス化炉や燃焼炉への石炭粒子投入時に必ず起こる現象であり、このときの硫黄化合物の動的挙動に関する知見は、事前のみならず同時ならびに事後脱硫の技術開発に必要な情報である。Fig.7に、炭素含有量が69から89% dafの石炭を960°Cで急速熱分解したときの、揮発分収率と有機硫黄放出率の関係を示した。ここで石炭からの有機硫黄の放出率は、 $\{1 - (\text{チャー中の有機硫黄}/\text{原炭中の有機硫黄})\} \times 100$ [%] (Coal basis)で算出したものである。ほとんどの石炭試料の放出率が破線より上側に

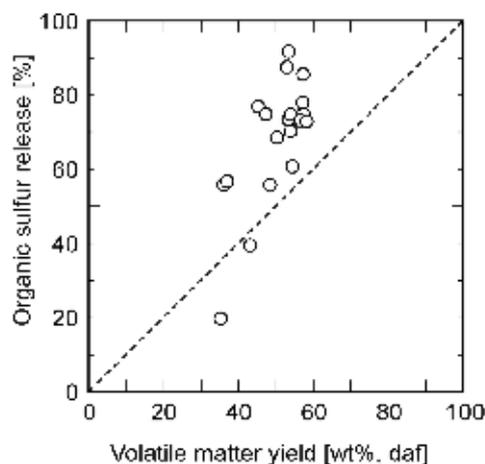


Fig.7 Correlation between organic sulfur release and volatile matter yield

に位置し、有機硫黄は揮発分中に移行しやすいことが分かる。また炭種によっては、揮発分収率が50%程度であるのに対し、有機硫黄の放出率が90%以上を示している。ちなみに石炭を熱分解したときのチャー中の窒素含有量は、原炭と同じかあるいはそれよりやや高くなることが多い。これは石炭中の窒素が、石炭根源物質に由来し、石炭マトリックス中にほぼ均一に分散しているためと考えられる^{(20),(21)}。

次に、急速熱分解したときの有機硫黄の放出率と原炭の炭素含有量の間関係を調べたのがFig.8である。炭素含有量と同じ石炭であっても有機硫黄の放出率は大きく異なり、有機硫黄の放出率と炭素含有量の間には明確な相関は見られない。例えば炭素含有量89%付近の石炭では有機硫黄の放出率が20%から90%まで大きく異なり、また78%でも60%から95%まで炭種により大きく放出率が異なった。XANESやXPSの測定結果では、炭素含有量が増加するにつれ、直線的に熱的安定性が高いチオフェン類が増加していることから、有機硫黄の放出率が炭素含有量とともに直線的に減少すると予想されたが、Fig.8のように異なる結果となった^{(22)~(24)}。

さらに硫黄の熱分解挙動に及ぼす石炭組織の影響を調べることを目的として、重液を用いて密度の違いにより石炭試料を3つのグループに分別した^{(25),(26)}。

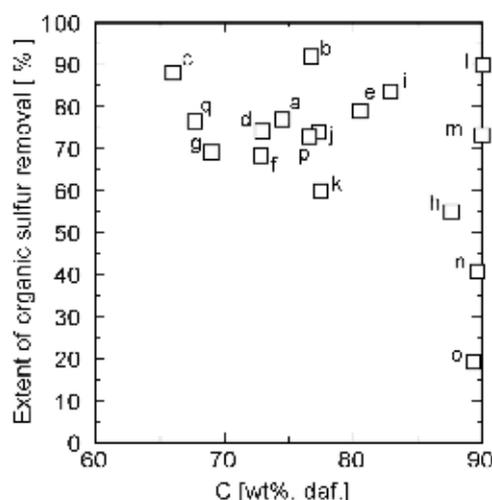


Fig.8 Change in extent of organic sulfur removal from solid phase with carbon content

- | | |
|------------------|---------------------|
| a. Fushun | i. PSOC-1493 |
| b. PSOC-830 | j. PSOC-592 |
| c. Fuxin | k. Muswellbrook |
| d. Obed Mountain | l. Furong |
| e. Erimulu | m. Yanzhou (B) |
| f. Rosebud | n. Nantong |
| g. Sheerness | o. Zhong Liang Shan |
| h. Smoky River | p. Yanzhou (X) |
| | q. Mequinenza |

Fig.9 に密度と試料収率の関係を示した。エグジニットとピトリナイトを主成分とする密度 1.26 g/cm^3 以下をグループ I、一方、イナーチニットを主成分とする 1.40 g/cm^3 以上の試料をグループ III とし、これら I と III の試料を反応器温度 960°C で急速熱分解したときの形態別硫黄の動的挙動を Fig.9 に併せ示した。図中の実線は、Fig.5 に示した脱硫モデルをもとに、硫黄に関する物質収支式と粒子落下型反応器内を自由落下する石炭粒子についての運動量収支式ならびにエネルギー収支式を連立して解くことにより、シミュレートした値である。図には、推算した石炭粒子の反応器内滞在時間も示した。密度の小さなグループ I では、全硫黄の殆どが有機硫黄で占められており、滞在時間 0.3 秒以内で急減し、最終的な有機硫黄の放出率は 75% である。一方、密度の大きなグループ III では、黄鉄鉱硫黄が多く含まれており、黄鉄鉱が密度の大きな成分に偏在していることが分かる。また試料 III の有機硫黄は、試料 I 比べて量も少なくかつ放出率も 35% とかなり低い値を示した。グループ I と III を比べれば、密度の小さい試料ほどスルフィド

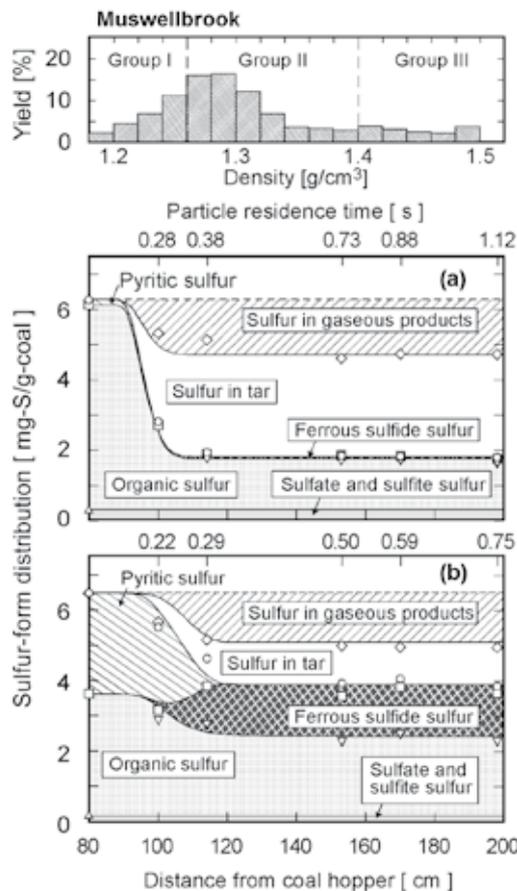


Fig.9 Change in sulfur-form distribution for density-separated coal (Muswellbrook; (a) group I, (b) group III)

やスルフォキシドといった熱分解されやすい硫黄を多く含み、密度の大きな試料中には熱的安定性の高いチオフェン類が多く含まれているものと考えられる。このことは各試料についての XANES 分析からも確認された。

Fig.10 に、炭化度の異なる石炭 3 種を密度の違いにより分別し、急速熱分解したときの有機硫黄の除去率と石炭試料の密度との関係を示した。いずれの炭種とも密度の増加とともに直線的に有機硫黄の放出率が減少しており、その直線の傾きは褐炭の Mequinenza、亜瀝青炭の Muswellbrook、瀝青炭の Nantong と、炭化度が上がるにつれて急になっている。さらに各試料について芳香族炭素分率を求め、有機硫黄の除去率との関係を調べてみたのが、Fig.11 である。有機硫黄の除去率は、炭種に依らず芳香族炭素分率の増加とともに単調に減少することがわかった⁽²⁷⁾。

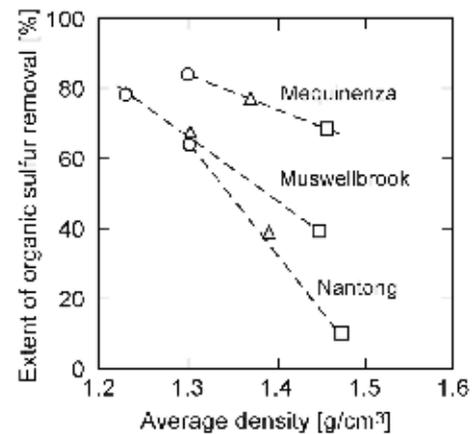


Fig.10 Change in organic sulfur removal with average density

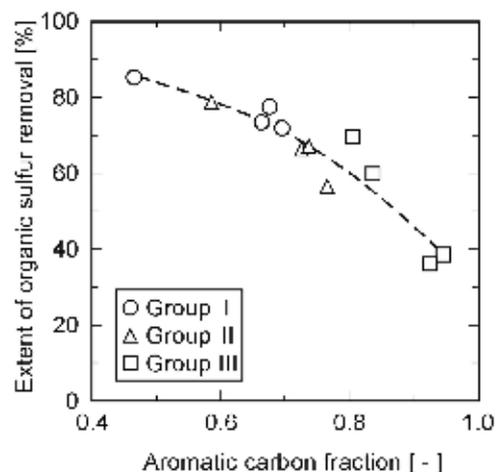


Fig.11 Change in organic sulfur removal with aromatic carbon fraction

6. 化学的前処理による硫黄の除去

石炭中の無機硫黄を除去する物理的脱硫の後続プロセスとして、有機硫黄を効率よく低減できる技術の開発が望まれる。石炭中の有機硫黄を熱分解しやすい形態に変えることを目的として、温和な条件下でアルカリを用いた酸化処理を行い、その後急速熱分解する実験を行った^{(28)~(30)}。石炭を室温の下、飽和 KOH 水溶液に 24 時間浸漬した。濾過後、KOH 含浸炭を窒素気流中、200~250°C で 1~4 時間加熱処理した。その後、脱塩水にて洗浄し乾燥後、窒素気流中にて 960°C で急速熱分解した。その結果を Fig.12 に示す。亜瀝青炭である Muswellbrook 炭中には有機硫黄が 0.57% 存在し、アルカリ処理することなく急速熱分解するとチャー中の有機硫黄量は 0.45% までしか減少しない。KOH 含浸炭を 250°C で 1~4 時間加熱すると (図中の B~D)、1 時間から 2 時間になると硫黄量は減少するが、その後は加熱時間が増加しても硫黄量に変化は見られない。これら KOH 含浸炭を加熱処理した後、洗浄・乾燥後に急速熱分解した結果が黒のヒストグラムである。250°C で加熱している間に有機硫黄の熱分解反応性は大きく変化しており、急速熱分解チャーに残留する有機硫黄は、実験条件 D の場合には 0.04% まで減少していることが分かる。一方、KOH 含浸炭を 200°C で加熱したところ (図中 E)、

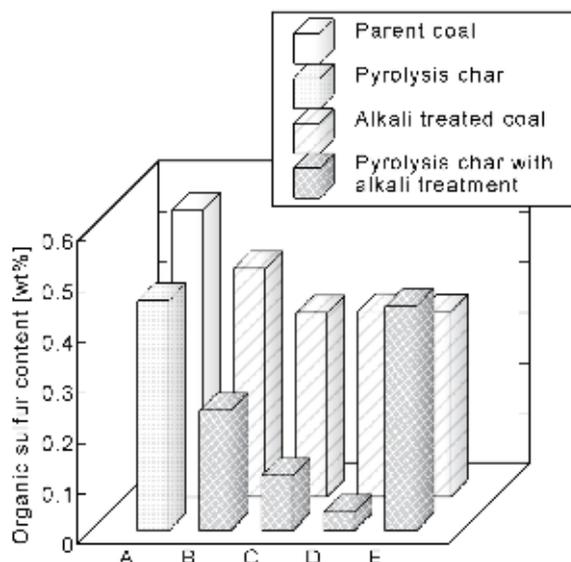


Fig.12 Effect of alkali leaching condition on organic sulfur content of Muswell Brook coal. Treatment conditions : B, 250 °C, 1h; C, 250 °C, 2h; D, 250 °C, 4h; E, 200 °C, 4h. (A is without alkali treatment. Ordinate indicates contents based on dry coal, alkali treated coal, and pyrolysis char, respectively.)

この段階では 250°C で処理した試料と硫黄量に違いは見られないが、熱分解反応性は大きく異なり、急速熱分解すると有機硫黄含有量は高くなる。すなわち揮発分が分解放出されるものの有機硫黄は熱的に安定なままでチャーに残留する結果となった。以上のように、亜瀝青炭では、アルカリ処理と急速熱分解により最適な熱処理条件を設定すれば、90% 以上の有機硫黄を除去することが出来た。

7. チオール類の吸着分離

石炭液化油や抽出物中の有機硫黄を、常温・常圧で水素や触媒を用いることなく選択的に分離除去する方法の開発を行った。これまで石炭に硫黄を担持させると、水溶液中の Pb や Cd, Zn などの重金属を石炭が吸着すること、とくに Pb に対しては高い選択性を示すことを見出している^{(31)~(35)}。このことは、逆に金属化合物を用いることにより液相中の硫黄を吸着可能であることを示している。そこで種々の金属化合物ならびに有機硫黄化合物を用いて、モデル燃料からの有機硫黄の吸着分離挙動について調べた。

モデル燃料である n-ドデカン中に 1-オクタンチオール、ジフェニルスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジベンゾチオフェンを溶解した。その溶液中に、PbO, CuO, ZnO, CoO, CdO, BaO の 6 種類の金属化合物を投入し、吸着率を調べた。硫黄濃度は、1000 ppm, 金属酸化物の濃度は 2.2×10^{-3} mol/L とした。いずれの金属酸化物もスルフィドやジスルフィド、チオフェンを全く吸着しないか、または僅かな吸着を示すのみであったが、PbO は、1-オクタンチオールを選択的に吸着し、その吸着率は 100% であった。CuO についても 20% の吸着率の値が得られたが、吸着実験の前後でチオールからジオクチルジスルフィドへの転換が観測されており、このことが吸着によるものと見積もられてしまったものと考えられる。Fig.13 に、PbO による 4 種のチオールの吸着挙動を示す。1-ブタンチオールでは、初期濃度に依らず 10 分以内で全て吸着されている。次にオクタンチオールの場合には、500 ppm ならびに 1000 ppm の低濃度では反応時間 10 分以内にすべてが吸着されたが、6600 ppm と 8800 ppm と初期濃度が増加するにつれて吸着速度の減少が観測された。すなわちブタンチオールに比べアルキル鎖の長いオクタンチオールでは、吸着速度が初濃度に依存する結果が得られたが、このことはチオールが銀表面上に自己組織化しながら単一層を形成する際の挙動と同様の結果を示している。さらにベンゼンチオールの場合には、吸着時

間が初濃度に大きく依存しており、8500 ppm では100%吸着するのに144時間も要している。脂肪族チオールと比べ芳香族チオールの吸着は非常に遅くなっており、これは芳香族環が吸着の立体障害となっているためと推定される。

チオールの吸着に使用したPbOは、酢酸水溶液中にて攪拌すると容易に溶解しチオールを生成する。また同時に生成する酢酸鉛は空气中で加熱することにより酸化鉛に再生することが出来た。

8. チオフェン類の抽出分離

従来、燃料油中のチオフェンの除去には、高温・高圧の水素と触媒を用いて行われている。チオフェン類の中でも4,6ジメチルジベンゾチオフェンは、アルキル基が硫黄原子と触媒の接触を妨げる立体障害となっているため、難脱硫硫黄化合物とされている。本研究では水素や触媒を用いずかつ穏やかな反応条件下での脱硫を目的として、イオン性液体を用いたチオフェンの選択的分離について検討した⁽³⁶⁾。

ハロゲンを含まないイミダゾール系の6種のイオン性液体を合成し、チオフェンの抽出実験に供した。n-ドデカンにジベンゾチオフェンを所定濃度溶解したものをモデル燃料とした。このモデル燃料に、重量比でモデル燃料:イオン性液体=5:1になるようイオン性液体を加え、所定時間攪拌した。

Fig.14に、各種イオン性液体によるジベンゾチオフェンの抽出率と、イオン性液体中のアルキル基の炭素数を示す。ここで6種のイオン性液体はそれぞれ、MMIMMeSO₄ (1,3ジメチルイミダゾリウムメチルサルフェート)、EMIMEtSO₄ (1エチル3メチルイミダゾリウムエチルサルフェート)、EMIMMeSO₄ (1エチル3メチルイミダゾリウムメチルサルフェート)、EEIMEtSO₄ (1エチル3エチルイミダゾリウムエチルサルフェート)、BMIMMeSO₄ (ブチルメチルイミダゾリウムメチルサルフェート)、BEIMEtSO₄ (1ブチル3エチルイミダゾリウムエチルサルフェート)である。各種イオン性液体によるジベンゾチオフェンの抽出率は、9から22%の値を示したが、

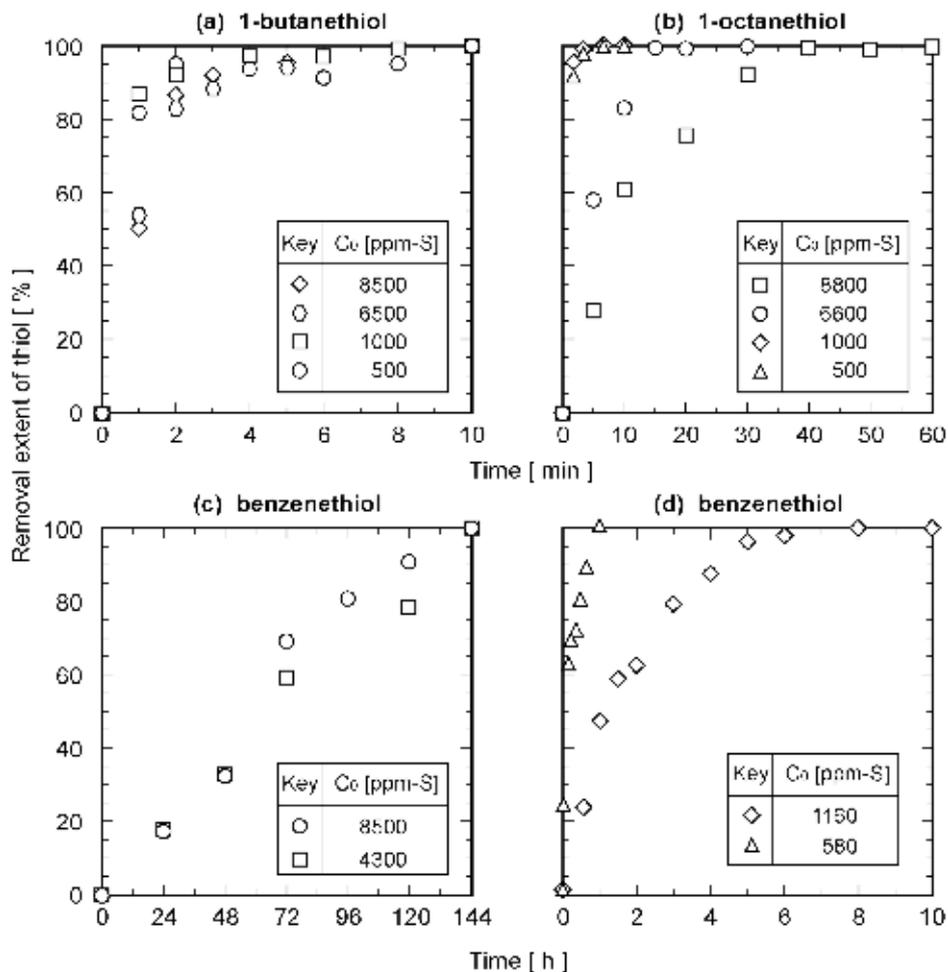


Fig.13 Removal behavior of thiols from model fuel using PbO (Molar ratio of S/Pb = (a) 0.1 - 1.7, (b) 0.063 - 1.1, (c) and (d) 0.08 - 1.4)

イオン性液体中のアルキル鎖の炭素数の増加に伴い、ほぼ直線的に抽出率が増加する傾向にあることがわかった。これはイオン性液体のアルキル鎖長の増加に伴う抽出空間の増加に起因するものと推測される。またモデル燃料に添加するイオン性液体の量を増加させると、イオン性液体の添加量の増加に比例してジベンゾチオフェンの抽出率が増加する結果が得られた。さらにイオン性液体による多段抽出の効果を調べたところ、抽出回数に直線的に比例してモデル燃料中の硫黄濃度が低下することが分かった。

Fig.15 に、イオン性液体の有機硫黄種の選択性について調べた結果を示す。有機硫黄種として、1オクタンチオール、ジベンゾチオフェン、ジフェニルスルフィド、ジフェニルジスルフィドを用いた。またイオン性液体としては、BEIMEtSO₄、EEIMEtSO₄、BMIMMeSO₄の3種を用いた。1オクタンチオールに

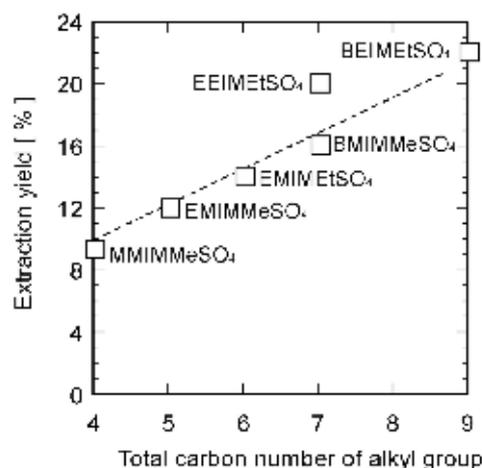


Fig.14 Relation between the extraction yield and total carbon number of the alkyl group

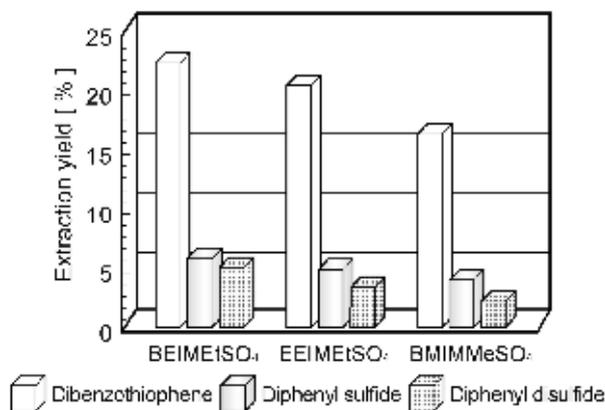


Fig.15 Selectivity of the ionic liquid to organic sulfurs

対しては、いずれのイオン性液体も全く抽出選択性を示さなかったので、図には示していない。3種のイオン性液体ともにチオフェンは15%以上の抽出率を示したが、ジフェニルスルフィドやジフェニルジスルフィドに対しては数パーセントの抽出率を示したのみであった。イオン性液体によるチオフェンの抽出は、イミダゾリウム環とチオフェン環の $\pi-\pi$ 相互作用によるものと考えられている。ジフェニルスルフィドやジフェニルジスルフィドでも数パーセントの抽出率が観測されたのは、ベンゼン環とイミダゾリウム環での $\pi-\pi$ 相互作用と推測される。

石炭の抽出溶剤として用いられるテトラリンをモデル溶媒として用い、ジベンゾチオフェンの抽出を行ったところ、17%の抽出率が得られ、イオン性液体を用いて石炭抽出液からのチオフェンの抽出が可能であることが分かった。さらにニッケルを担持した炭素粒子が、石炭抽出物中に含まれる硫黄化合物を吸着することを見いだしており、今後硫黄種の選択性や吸着速度等を明らかにしていく予定である⁽³⁷⁾。

8. おわりに

これまで石炭中の鉱物質を事前除去することを目的とした浮選、アグロメレーション、磁気分離などの方法が開発されてきた。また物理的には除去できない有機硫黄や微細な黄鉄鉱を除去するための化学的脱硫法の例として、TRW Gravimelt や Ames Wet Oxidation, CSIRO などのプロセスがある。これらの化学的脱硫法は、脱硫特性が石炭種に依存することや薬品処理ならびに装置の耐食性の問題を残し、多くがラボ、もしくはベンチスケールのレベルで終了している。しかしながら、上述のように有機硫黄の形態や分布、熱分解反応性に及ぼす炭種の影響等が明らかになり、また新しい有機硫黄の選択的分離プロセスの可能性も出て来ている。

現在、石炭の燃焼効率の上昇を目指して IGCC や IGFC といった複合発電プロセスが開発され始めているが、高効率燃焼を実現しようとするほど、硫黄や灰分がプロセス開発の大きな障害となって現われる。従来の排煙脱硫や同時脱硫では対応できないところで、硫黄や灰分を含まないクリーンコールが活きてくる可能性は大きい。石炭を大量に使用する鉄鋼業やあるいは CO₂ 地下貯蔵の CCS においても、硫黄や灰分が少ない方が望ましいことには変わりはない。石炭利用に伴う環境負荷の低減や石炭資源の高効率利用に果たすクリーン化技術の役割は大きい。

参考文献

- (1) Mochizuki, Y., Sugawara, K.(2009): *Energy Fuels*, Vol. 23(9), pp. 4502-4506.
- (2) Takahiro K., Ami, Y., Wajima, T., Murakami, K., Sugawara, K. (2009): *Clay Science*, Vol. 14(1), pp. 1-5.
- (3) 遠田幸生, 菅原勝康, 菅原拓男 (2003): *化学工学論文集*, Vol. 29(1), pp. 118-123.
- (4) Sugawara, K., Enda, Y., Inoue, H., Sugawara, T., Shirai, M.(2002): *FUEL*, Vol. 81, pp. 1439-1443,
- (5) 遠田幸生, 菅原勝康, 菅原拓男 (2000): *化学工学論文集*, Vol. 26(5), pp. 741-744.
- (6) 菅原勝康, 坪内直人, 大塚康夫 (2013): *日本エネルギー学会誌*, 92(3), pp.283-291
- (7) 菅原勝康, 遠田幸生, 菅原拓男 (1998): *素材物性学雑誌*, Vol. 11(2), pp. 88-101
- (8) Chou, C. L.(1990): *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, Orr, W. L. and White, C. M. ed., p. 30, ACS Symposium Series 429.
- (9) Sugawara, T., Sugawara, K., Ohashi, H. (1988): *FUEL*, Vol. 67, pp. 1263-1268.
- (10) Sugawara, K., Gun-ji, T., Sugawara, T., Shirai, M., Nishiyama, Y. (1997): *Energy Fuels*, Vol. 11(6), pp. 1272-1277.
- (11) Shirai, M., Sugawara, K. (1999): *International Journal of The Society of Materials Engineering for Resources*, Vol. 7(2), pp. 320-338.
- (12) Sugawara, K., Enda, Y., Sugawara, T., Shirai, M. (2001): *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 8, pp. 955-957.
- (13) Sugawara, T., Sugawara, K., Nishiyama, Y., Sholes, M. A. (1991): *FUEL*, Vol. 70, pp. 1091-1097.
- (14) 菅原拓男, 菅原勝康 (1991): *石油学会誌*, Vol. 34(6), pp. 500-509.
- (15) Sugawara, T., Sugawara, K., Ohashi, H. (1989): *FUEL*, Vol. 68, pp. 1005-1011.
- (16) Cleyle, P. J., Caley, W. F., Stewart, I., Stirling, G. (1984): *FUEL*, Vol. 63, p. 1579.
- (17) Sugawara, K., Tozuka, Y., Sugawara, T., Nishiyama, Y. (1994): *Fuel Processing Technology*, Vol. 37, pp. 73-85.
- (18) Sugawara, K., Enda, Y., Kato, T., Sugawara, T., Shirai, M. (2003): *Energy Fuels*, Vol. 17(1), pp. 204-209.
- (19) 菅原勝康, 郡司知訓, 菅原拓男 (1996): *化学工学論文集*, Vol. 22(2), pp. 392-395.
- (20) 菅原勝康, 中谷真也, 菅原拓男 (1988): *素材物性学雑誌*, Vol. 1(1), pp. 59-65.
- (21) Sugawara, T., Sugawara, Sato, S., Chambers A., Kovacic, G., Ungarian, D. (1990): *FUEL*, Vol. 69, pp. 1177-1185.
- (22) 菅原勝康, 阿部圭子, 菅原拓男 (1995): *日本エネルギー学会誌*, Vol. 74(4), pp. 205-212.
- (23) 菅原勝康, 戸塚康人, 阿部圭子, 菅原拓男 (1994): *化学工学論文集*, Vol. 20(6), pp. 971-975.
- (24) 菅原勝康, 戸塚康人, 阿部圭子, 菅原拓男, Mark A. Sholes (1994): *日本エネルギー学会誌*, Vol. 73(9), pp. 841-848.
- (25) Sugawara, K., Tozuka, Y., Kamoshita, T., Sugawara, T., Sholes, M. A. (1994): *FUEL*, Vol. 73, pp. 1224-1228.
- (26) Sugawara, K., Abe, K., Tozuka, Y., Sugawara, T. (1994): *Transactions of The Materials Research Society of Japan*, Vol. 18A, pp. 535-588.
- (27) Sugawara, K., Takusari, T., Sugawara, T., Shirai, M., Nishiyama, Y.(1999): *International Journal of The Society of Materials Engineering for Resources*, Vol. 7(2), pp. 312-319.
- (28) Sugawara, K., Sugawara, T., Shirai, M.(1999): *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 38(1), pp. 608-611.
- (29) Sugawara, K., Abe, K., Sugawara, T., Nelson, P. (1995): *International Journal of The Society of Materials Engineering for Resources*, Vol. 3(1), pp. 194-202.
- (30) Sugawara, K., Abe, K., Sugawara, T., Nishiyama, Y., Sholes, M.A.(1995): *FUEL*, Vol. 74, pp. 1823-1829.
- (31) Wajima, T., Sugawara, K.(2011): *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, pp. 1322-1327.
- (32) Wajima, T., Murakami, K., Kato, T., Sugawara, K. (2010): *Energy Sources*, Part A, Vol. 32, pp. 442-449.
- (33) Wajima, T., Murakami, K., Kato, T., Sugawara, K.(2009): *Journal Environmental Science*, Vol. 21, pp. 1730-1734.
- (34) Sugawara, K., Wajima, T., Kato, T., Sugawara, T. (2007): *Ars Separatoria Acta*, Vol. 5, pp. 89-98.
- (35) Mochizuki, Y., Sugawara, K. (2008): *Energy Fuels*, Vol. 22(6), pp. 3939-3943.
- (36) Mochizuki, Y., Sugawara, K. (2008): *Energy Fuels*, Vol. 22(5), pp. 3303-3307.
- (37) Mochizuki, Y., Sugawara, K.(2011): *FUEL*, Vol 90, pp. 2974-2980.