

## コークス化性を考慮した高硫黄石炭の微生物脱硫

研究代表者 鹿児島大学大学院理工学研究科 教授 大木 章

### 1. 緒論

コークス製造用石炭（原料炭）の価格は、中国やインドなど新興国の鉄鋼生産の増大に伴い、上昇傾向が続いている。日本で使用されている石炭は、原料炭および一般炭とも比較的硫黄含有量の石炭である。特にコークス製造に用いる原料炭は、製造したコークスに硫黄が残るとその性能が劣化するので、日本で使用されている原料炭のほとんどは硫黄含有量が 0.5%以下のものである。しかしながら、原料炭価格の高騰を考えると、今後は高硫黄含有量の石炭（高硫黄石炭）の使用も考慮する必要がある。

高硫黄石炭よりコークスを製造する場合には、事前に石炭より硫黄を除去することが望ましい。石炭の事前脱硫法としては、泡沫分離やオイルアグロメレーションなどの物理的脱硫や、アルカリ溶融法や湿式酸化法などの化学的脱硫がある。しかしながら、物理的脱硫は効率の面で、化学的脱硫はコスト面および石炭有機相への悪影響の面で問題がある。*Thiobacillus ferrooxidans* のような硫黄酸化細菌は、無機硫黄を酸化して得られるエネルギーを用いて生育する。このような細菌を石炭粉末と接触させると、石炭中の無機相（灰分）に含まれる無機硫黄（黄鉄鉱硫黄や硫化物硫黄など）を水溶性の硫酸塩に酸化して除去することができ、これを微生物脱硫という[1-3]。

すべての石炭がコークス製造に適しているわけではなく、コークス化性の指標として石炭の粘結性が重要である。粘結性とは、石炭有機相を構成している低分子部分と高分子部分が高温下で相互に融解作用が進み、融着し粘結する性質である。このような粘結性をもつ石炭を用いてコークスを製造した場合、強度の高い優れたコークスを与えることになる。しかしながら、これまでに微生物脱硫後の石炭の粘結性を調べた研究はない。

石炭の粘結性に影響を与える因子が、石炭有機相の微細組織成分（マセラル）の構造である。微生物脱硫は、マイルドな条件で脱硫を行うので、マセラルの構造を変化させないと考えられ、もともとの石炭の粘結性が維持されるのみならず、脱硫に伴う灰分の減少により粘結性が向上する可能性もある。

石炭の微生物脱硫の研究は、これまでは一般炭が中心であった。すなわち、微生物脱硫により石炭の粘結性がどのように変化するかという知見は未だ得られていない。本研究では、種々の石炭について硫黄酸化細菌を用いる微生物脱硫を行い、石炭の諸性質が脱硫性能に及ぼす影響を検討する。また微生物脱硫を行った後の石炭について、粘結性の変化を調べ、微生物脱硫の諸条件（石炭の種類、培地の pH 等）により、石炭の脱硫率や粘結性がどのように変化するかを検討し、高脱硫率および高粘結性を実現できる微生物脱硫の条件を明らかにする。本研究の目的は、微生物脱硫を行うことで、高硫黄石炭からも高性能のコークスが製造できる可能性を証明することである。

## 2. 実験方法

### 2. 1 石炭

石炭としては、3種の Argonne 標準炭 (Illinois#6, Pittsburgh#8, Upper Freeport, 以下 IL, PT, UF と省略)、日本炭 (MI)、5種の中国炭 (CHN1, CHN2, CHN3, CHN4, CHN5) を用いた。石炭の分析値を Table 1 に示す。石炭試料を真空乾燥させ、マイクロ波照射-酸分解による溶液化後、ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3100RL) によって石炭中の Al、Ca、Mg、Fe 含有量を求めた。その結果を Table 2 に示す。

Table 1 Analysis of sample coals

Coal	Ash (wt%, db)	Ultimate Analysis (wt%, db)				Inorganic S (wt%, db)
		C	H	N	S	
IL	15.48	65.65	4.23	1.16	4.83	2.82
PT	9.25	75.50	4.83	1.49	2.19	1.38
UF	13.18	74.23	4.08	1.35	2.32	1.78
MI	19.78	64.77	5.00	1.05	2.22	1.13
CHN1	12.89	73.82	4.70	1.27	2.92	1.35
CHN2	6.70	82.62	5.68	0.67	1.97	0.54
CHN3	36.41	54.09	2.98	0.34	4.93	2.57
CHN4	38.36	47.87	3.51	0.65	3.53	2.47
CHN5	44.83	46.21	2.11	0.39	7.29	1.56

Table 2 Contents of some metals in coal

Coal	Content of metals (mg/g-coal)			
	Al	Ca	Mg	Fe
IL	13.3	9.2	0.6	2.8
PT	11.7	2.0	0.3	13.5
UF	17.5	3.7	0.5	16.5
MI	22.7	16.2	1.4	16.6
CHN1	15.5	1.4	0.7	15.6
CHN2	8.4	1.5	0.4	5.1
CHN3	71.8	3.9	0.7	28.0
CHN4	46.0	9.9	2.4	29.6
CHN5	49.7	21.5	3.0	15.0

## 2. 2 微生物脱硫

*T. ferrooxidans* の前培養は、50 mL の 9K 培地 ( $K_2HPO_4$ , 0.5 g;  $(NH_4)_2SO_4$ , 3.0 g;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 0.5 g; KCl, 0.1 g;  $Ca(NO_3)_2$ , 0.01 g;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 44.8 g; 脱イオン水 1 L で溶解し、硫酸で pH 2.4 に調整) を用いて、好氣的条件にて 28°C で 7-day 振とう培養 ( $120 \text{ min}^{-1}$ ) を行った。 $Fe(II)$  イオンを除いた 9K 培地 ( $K_2HPO_4$ , 0.5 g;  $(NH_4)_2SO_4$ , 3.0 g;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 0.5 g; KCl, 0.1 g;  $Ca(NO_3)_2$ , 0.01 g; 脱イオン水, 1 L; 硫酸で pH 2.4 に調整) に *T. ferrooxidans* 前培養液を 3%、石炭粉末試料を 100 g/L になるよう添加し、30°C、 $120 \text{ min}^{-1}$  で、振とう培養した。所定日数経過後、培地中の石炭粉末を 5C のろ紙でろ取した。

得られた石炭試料を真空乾燥させ、マイクロ波照射-酸分解による溶液化後、ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3100RL) にて石炭中の硫黄含有量を求めた。また、石炭試料を X 線回折分析 (Rigaku RAD-IIB) に供した。

## 2. 3 石炭の粘結性

石炭の粘結性の評価は、簡易な試験方法であるルツボ膨張性試験を JIS M 8801 に記載の方法に準拠して行った。本試験で算出されるルツボ膨張指数は、ボタン指数とも呼ばれ、Fig. 1 に示す装置を用いて、250  $\mu\text{m}$  以下の石炭試料を所定形状の石英るつぼに入れて、 $820 \pm 5^\circ\text{C}$  で急速加熱し、石炭が軟化熔融した後に再固化して生成したコークスボタンの形状を標準輪かくと比較して、それぞれ 1、1-1/2、2、2-1/2、 $\dots$ 、9 などの数値で示したものである。ボタン指数が高いほど粘結性が高い石炭である。

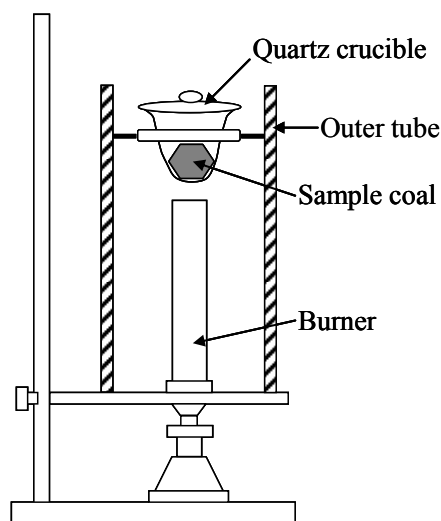


Fig. 1 Crucible swelling test.

## 3. 結果と考察

### 3. 1 石炭の微生物脱硫

粉末状の PT 炭について、 $Fe(II)$  を含まない 9K 培地中で *T. ferrooxidans* 前培養液とともに 7~30-day 培養を行った。所定日数経過後、石炭中の硫黄含有量を測定し、原炭中の硫黄含有量との差を無機硫黄 (IS) 除去率と定義した。*T. ferrooxidans* による石炭の微生物脱硫においては、IS のみ除去されることが知られている[1-3]。Fig. 2 に示すように、7-day 培養で IS 除去率は 66% になり、30-day 培養では 83% に達した。培地中に *T. ferrooxidans* 前培養液を添加しないブランク試験を行った場合は、7-day 培養で IS 除去率は 24% であり、これ以上の培養日数において除去率は増加しなかった。以上の結果により、石炭より IS が除去されるのは、*T. ferrooxidans* の作用によるものであることが証明された。

無生物的な酸リーチングを 0.01 M  $HNO_3$  を用いて行った。IS 除去率の経時変化は、上

述のブランク試験の場合とほぼ同様であった (Fig. 2)。Fe(II)を含まない 9K 培地の pH は 2.4 であり、これは 0.01 HNO<sub>3</sub>のそれに近かった。この結果より、ブランク試験における IS 除去は、石炭より硫酸塩など水溶性硫黄種の溶出のためと考えられる。

9 種の石炭に対して *T. ferrooxidans* を用いる微生物脱硫を行った。それぞれの石炭について 30-day 培養の IS 脱硫率を Fig. 3 に示す。IS 除去率は 23-90%と炭種により大きく異なることがわかった。

Fig. 4 に、石炭中の Ca 含有量に対する IS 除去率のプロットを示すが、よい直線性が得られた。石炭中の Ca のほとんどは、CaCO<sub>3</sub>を主成分とする炭酸塩鉱物であるので、石炭より CaCO<sub>3</sub>が溶出することにより培地中の pH が上昇し、微生物脱硫の効率が低下すると考えられる。IS 除去率は、石炭中の Mg 含有量とはある程度の相関性を示したが、Al や Fe 含有量との相関性は低かった。

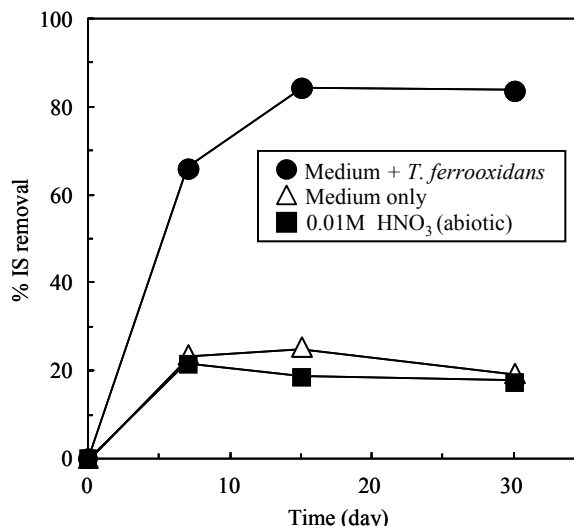


Fig. 2 Plot of % IS removal against culture time (PT coal).

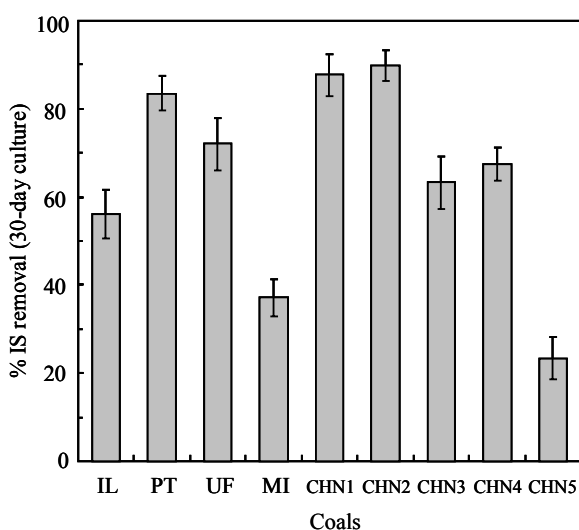


Fig. 3 Biodesulfurization of nine coals (30-day culture).

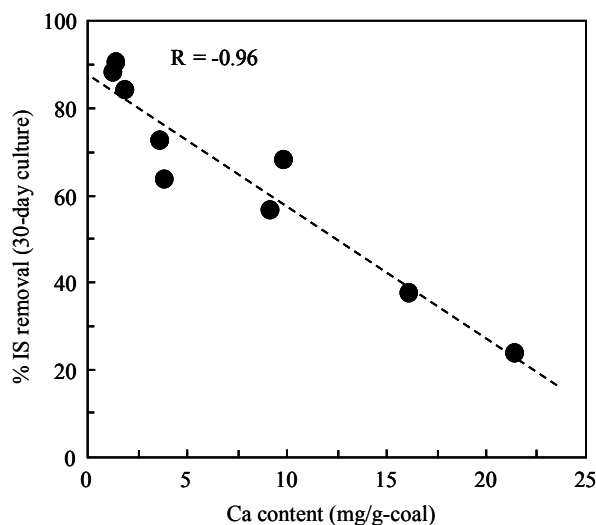


Fig. 4 Plot of % IS removal obtained for nine coals against the Ca content in coal.

### 3. 2 培地中の pH 制御

Fig. 5 に、PT、IL、MI 炭の微生物脱硫において、培地中の pH の変化を示す。Ca 含有量の少ない PT 炭 (2.0 mg/g) については、30 day 培養中に pH はほとんど変化しなかった。しかしながら、Ca 含有量の多い MI 炭 (16.2 mg/g) の場合は、培地中 pH は 7.1 まで上昇

し、30-day 培養までこの値を維持した。Ca 含有量が中程度である IL 炭(9.2 mg/g)の場合は、培地中 pH は 4-day まで上昇したが、その後下降し、30-day には 2.9 となった。

以上の事実により、培養期間中に培地の pH を制御すれば、微生物脱硫の効率が維持できると考えられる。Fig. 6 に、培地の pH を 2.0-2.5 に制御して、微生物脱硫を行った結果を示す。IL、MI、CHN5 炭の場合とも、pH 制御を行わない場合に比べて、30-day 培養の IS 除去率が大きく向上した。

PT 原炭と処理炭 (30-day 培養) および MI 原炭、処理炭 (30-day 培養)、処理炭 (30-day 培養、pH 制御) について、X 線

回折分析を行った。その結果を Fig. 7 に示す。PT 原炭に存在する黄鉄鉱のピーク (P で示す) が、処理炭においてはほとんど消失しており、*T. ferrooxidans* により黄鉄鉱が消費されたことがわかる。MI 処理炭 (30-day 培養) においては、黄鉄鉱ピークが残っており、微生物脱硫が不完全であった。しかしながら、処理炭 (30-day 培養、pH 制御) においては、黄鉄鉱ピークがほとんど消失しており、脱硫が効果的に進行していることがわかった。

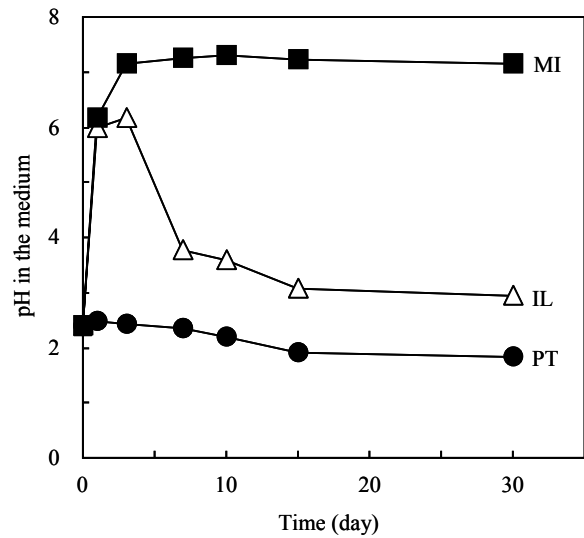


Fig. 5 Plot of pH in the medium against culture time.

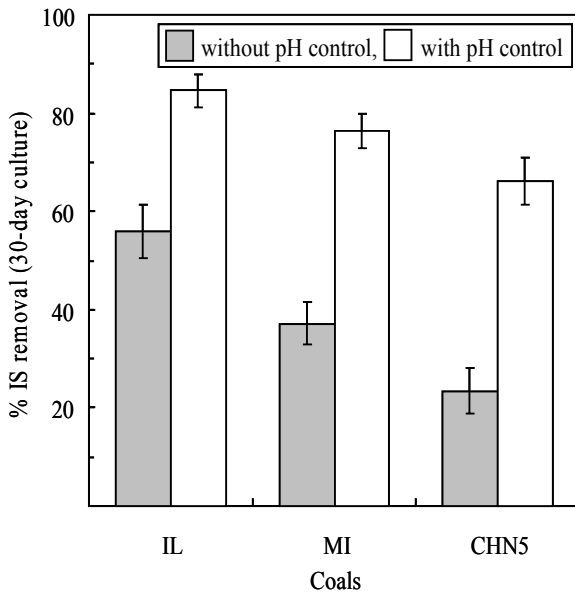


Fig. 6 Biodesulfurization of coal with and without pH control (30-day culture).

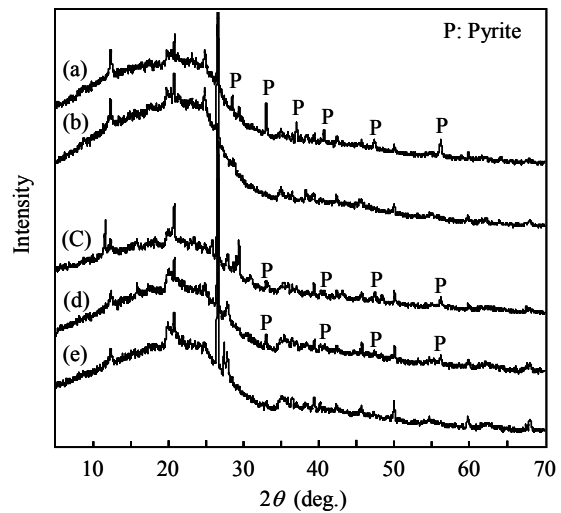


Fig. 7 XRD patterns of raw and biodesulfurized coals; (a) raw PT coal, (b) biodesulfurized PT coal, (c) raw MI coal, (d) biodesulfurized MI coal, (e) biodesulfurized MI coal (under pH control condition).

### 3. 3 石炭の粘結性

原炭および処理炭について、ルツボ膨張性試験を行い粘結性を評価した。Table 3 に、

Table 3 IS removal and crucible swelling number

Coal		% IS removal	Crucible swelling number
PT	Raw coal	-	8·1/2
	Biodesulfurized coal	83	8
	Acid-treated coal	46	9
UF	Raw coal	-	8·1/2
	Biodesulfurized coal	69	8·1/2
	Acid-treated coal	52	9
MI	Raw coal	-	2·1/2
	Biodesulfurized coal	38	2·1/2
	Biodesulfurized coal <sup>a)</sup>	77	2·1/2
	Acid-treated coal	32	3

a) with pH control

PT、UF、MI 炭について、得られたボタン指数（ルツボ膨張指数）の値を示す。PT 炭および UF 炭は高いボタン指数を示し、粘結性の高い石炭である。微生物脱硫（30-day 培養）を行った後、石炭粉末を分離し、ルツボ膨張性試験を行ったが、ボタン指数は原炭の場合とほとんど変わらなかった。MI 炭の場合も、原炭のボタン指数が、微生物脱硫後も維持された。3.2 項で述べた pH 制御を行った微生物脱硫処理炭（MI 炭）についてもボタン指数を求めたが、原炭と変わらなかった（Table 3）。

PT、UF、MI 炭について、0.1 M HNO<sub>3</sub> により固液比 10 で 24 h 振とうを行った。これらの酸処理炭の IS 除去率を調べ、微生物脱硫処理炭の場合とあわせて、Fig. 8 に示す。MI 炭の場合は、微生物脱硫処理と匹敵する除去率が得られているが、PT 炭や UF 炭の場合には、IS 除去率は微生物脱硫処理と比べて低かった。

上記の酸処理炭についてもボタン指数を調べ、Table 3 に記した。酸処理炭においても、ボタン指数は原炭と大きな違いはなかった。しかしながら、Fig. 9 に示すように、ルツボ膨張性試験を行った後の酸処理炭は、異常な形状をしており、ボタン指数には表れないが、石炭構造に変化が起きていることがわかる。微生物脱硫処理炭の場合は、pH 制御の場合を含めて、形状

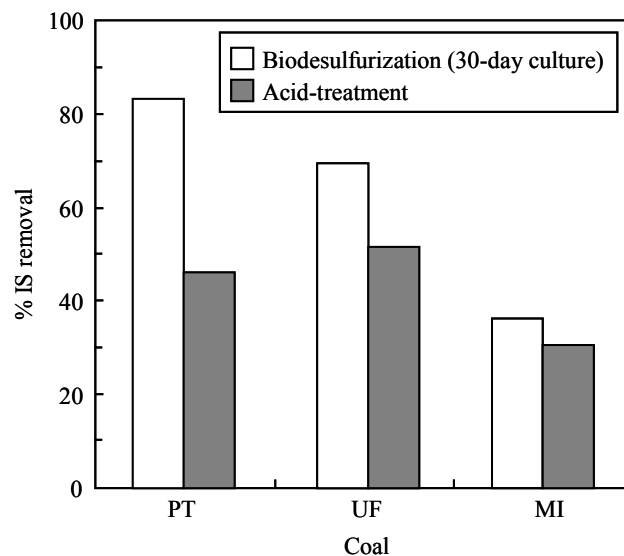


Fig. 8 IS removal by biodesulfurization and acid-treatment.

が原炭の場合と同様であり、特に大きな変化はないと考えられる。

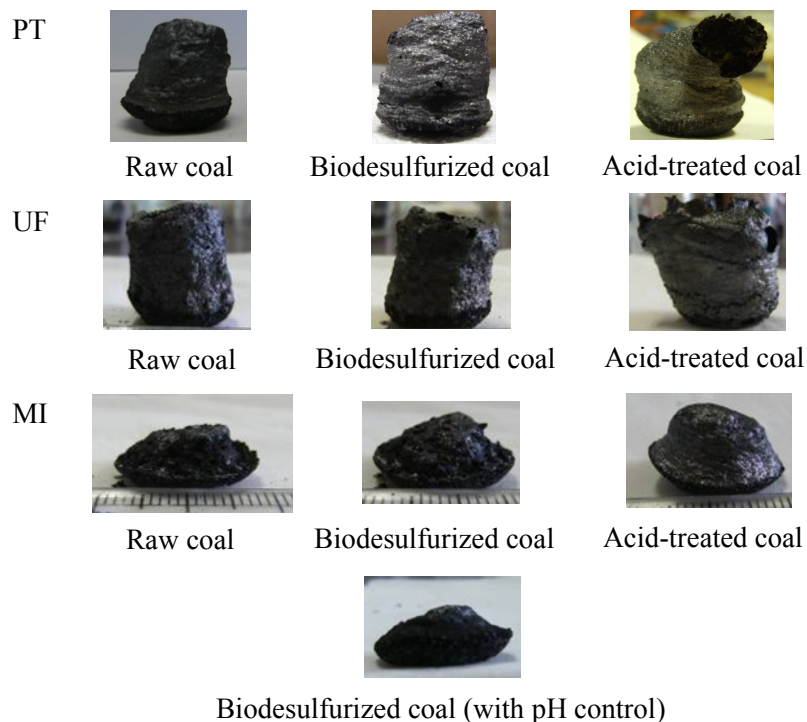


Fig. 9 Feature of coal after crucible swelling test.

#### 4. 結論

9種の石炭について、*T. ferrooxidans* を用いる微生物脱硫を行い、IS 除去率が炭種により大きく異なることを見出した。IS 除去率は、石炭中の Ca 含有量とよい負の相関を示しており、石炭中より  $\text{CaCO}_3$  が溶出することで培地の pH が上昇し、脱硫効率が阻害されることがわかった。このため、pH 制御を行いながら微生物脱硫を行う方法を考案し、MI 炭のような高 Ca 含有量の石炭でも、高い IS 除去率が得られることを見出した。ルツボ膨張性試験により石炭の粘結性を評価したが、微生物脱硫処理後の石炭について、ボタン指数は原炭とほとんど変わらなかった。また、pH 制御の微生物脱硫を行った石炭についても、ボタン指数は原炭と変わらず、脱硫後も粘結性が維持されることが証明された。以上の結果により、微生物脱硫を行うことで、高硫黄石炭からも高性能のコークスを製造できる可能性が示された。

本研究は、JFE 21 世紀財団の研究助成によるものであり、感謝の意を表します。

#### 参考文献

- [1] C. Acharya, L.B. Sukra, V.N. Misra, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79**, 1-12 (2003).
- [2] G. Rossi, *Fuel* **72**, 1581-1592 (1993).
- [3] G. J. Olson, *Fuel Process. Technol.* **40**, 103-114 (1994).