論文

微生物浮遊選炭による重金属除去*

— 高硫黄炭中の重金属元素の局在性とその除去性 —

長岡 亨¹ 大村 直也² 齋 木 博³

Removal of Heavy Metals from High Sulfur Coal by Microbial Flotation

by Toru NAGAOKA¹, Naoya OHMURA¹ and Hiroshi SAIKI¹

1. Bio-Science Department, Central Research Institute of Electric Power Industry, Abiko-shi, Chiba, 270-1194

This report presents findings on the enhanced removal of heavy metals (As, Se, Cd, Cr, Pb and Hg) from high sulfur coal by the flotation, which was conducted with bacteria to reject metals coexisting with pyrite. Pittsburgh, Tenfu and Heisaku coal were divided into five specific gravity fractions using heavy liquid separation, then analyzed. The low-gravity fractions (< 1.4) contained large amount of organic matter and little heavy metals. The metals were mainly found in the high-gravity fractions (> 3.0) containing large amounts of pyrite. A clear relationship was observed between pyrite contents and the amount of heavy metals in all fractions (Correlation coefficient; $r > 0.96$), while the relationship between ash content and the amount of heavy metals was not as clear ($r = 0.47 \sim 0.86$). Heavy metals were distributed with pyrite, but not with ash. This result shows that for the removal of heavy metals from coal, the separation of pyrite from organic matters is important. In order to enhance the pyrite removal from coal, bacterial treatment was applied to coal flotation to reduce heavy metal contents in froth. By the addition of bacteria to the flotation, the pyrite rejection of Pittsburgh, Tenfu and Heisaku coal increased from 11.8 (without bacteria) to 48.9 % (with bacteria), from 36.2 to 61.2 %, and from 55.5 to 64.0 %, respectively. Under these conditions, the rejection of each heavy metal, except mercury, from all coals increased from 12.9 ~ 69.1 % to 31.1 ~ 84.2 %. These results clearly show that the use of bacteria could enhance the removal of heavy metals from coal in flotation as a result of an increase in pyrite removal.

KEY WORDS : High Sulfur Coal, Heavy Metal, Pyrite, Iron-Oxidizing Bacteria, Column Flotation

1. 緒 言

石炭は、環境に悪影響を及ぼす可能性のある様々な重金属元素を微量ながら含有している (Gluskoter ら, 1977)。これら重金属元素は、その大部分が可燃分である石炭有機質中ではなく、燃焼後灰となる鉱物質中に含有していると考えられている (Finkelman, 1994)。そのため、様々な選炭法によりこれら重金属元素の除去についての検討がなされてきた。(Jacobsen ら, 1992; Feely ら, 1994 など)。従来の選炭法の場合、フィード粒度が比較的大きく、石炭と鉱物との単体分離が進行していないため、十分な分離を達成することはできず、結果として、重金属元素の除去も不十分となる。そこで、微粉碎してフィード粒度を小さくして、単体分離を十分達成させた後に分離する高度コールクリーニング技術が重要となってくる。その一つに浮選法がある。本法によれば、十分な分離はもとより、重金属元素の除去が可能であると思われる。

しかしながら、通常の浮選法では、石炭中の黄鉄鉱表面が元々

疎水性であるため、黄鉄鉱を除去することは困難である。微量な重金属元素の中でもヒ素、セレン、水銀などは、鉱物の中でも特に黄鉄鉱中に存在していると考えられており (Finkelman, 1994)、通常の浮選法では、十分な除去率を達成できない。そのため、著者らは、黄鉄鉱表面へ微生物を吸着させることにより、その表面を親水化させて浮選する方法 (Ohmura ら, 1993, 以下、微生物浮遊選炭法と呼ぶ) を提案してきた。本法は、通常の浮選に比べ黄鉄鉱の除去性に優れ、重金属元素の除去においても有用であると考えられる。

このような観点から、本報告では、重金属元素の中で、特に重要であると考えられているヒ素、セレン、カドミウム、クロム、鉛、水銀の6種類の重金属元素を対象として、黄鉄鉱含有量の高い高硫黄炭3炭種からの微生物浮遊選炭法による重金属元素の除去を試みた。また、石炭を比重分離し、各比重区分中の重金属元素および鉱物の含有量から、重金属元素と鉱物との相関性について調べ、その結果に基づき各重金属元素の除去性について検討した。

2. 試料および実験方法

2・1 石炭試料および分析

石炭試料として、ピッツバーグ炭 (DECS-23, Penn State Coal Bank Center より購入)、天府炭 (出光興産より供与)、平

* 1999年5月24日受付 9月22日受理

1. 正会員 (財)電力中央研究所生物科学部 研究員

2. 正会員 (財)電力中央研究所生物科学部 主任研究員

3. (財)電力中央研究所生物科学部 部長

[著者連絡先] FAX 0471-83-3347 (電中研・生物科学部)

キーワード: 高硫黄炭, 重金属元素, 黄鉄鉱, 鉄酸化細菌, 浮選

朔炭（三菱商事より供与）の高硫黄炭3炭種を用いた。なお、石炭は磁性ボールミルで、75 μ m以下に粉碎して実験に使用した。Table 1にそれぞれの石炭性状（工業分析、元素分析、形態別硫黄分析、高温灰化試料分析および重金属元素分析）を示す。なお、各分析は、次の方法により行った。

工業分析および形態別硫黄分析は、それぞれ石炭類及びコークス類の工業分析法（JIS M 8812）、石炭類の形態別硫黄の定量方法（JIS M 8817）に準じて行った。元素分析は、CHN分析計（PERKINE LEMER製、CHN analyzer 2400 Series II）および硫黄分析計（HORIBA製、Sulfur analyzer EMIA-512 FA）を用いて行った。また、高温灰化試料中の酸化物の定量は、ICP発光分析法により、同分析装置（HITACHI製、P-4000）を用いて行った。

石炭中の重金属元素分析は、はじめに石炭試料を硝酸および過塩素酸を用いて湿式灰化した後、ろ過（メンブレンフィルタ、孔径0.22 μ m）し、その残渣は、混酸（硝酸、塩酸およびフッ酸）によって最終的に全溶解させた。湿式灰化後のろ液および残渣の酸溶解液について、それぞれ次に示す各元素の定量分析を行い、両者を足し合わせることで、石炭試料中の重金属元素含有量とした。ヒ素、セレン、カドミウム、クロムおよび鉛については、前述のICP発光分析装置により測定した。なお、ヒ素およびセレンについては、同分析装置に水素化物発生装置（HITACHI製HFS-3）を付属させ測定を行った。水銀については、還元気化水銀原子吸光法により水銀測定装置（HIRANUMA製、Mercury Analyzer HG-200）を用いて測定した。

石炭中の鉱物質含有量測定に当たっては、平島ら（1994）の方法と同様に、はじめに石炭試料をプラズマアッシャー（ヤナコ製LTA-100）により低温灰化し、この低温灰化試料をX線回折装

置（Philips製、X'Pert-MPD）により分析した。次に石炭中に含まれる鉱物含有量を定量するため、重金属元素分析の際に得られた水溶液についてICP発光分析を行い、X線回折分析により同定された鉱物の組成元素量を定量した。得られた元素量から鉱物の化学組成をもとに鉱物重量に換算した。ただし、黄鉄鉱については、全溶解した鉄の含有量が黄鉄鉱由来であるか酸化鉄由来であるのか、判別不能のため、前述の形態別硫黄分析により行った。

2・2 比重分離

石炭試料の比重分離では、はじめに重液の調整を行った。重液として、トルエン（S.G. = 0.86）、四塩化炭素（S.G. = 1.59）、テトラブロモエタン（S.G. = 2.96）を用い、適宜混合して、比重1.4、1.6、2.0、3.0の重液を作成した。なお、比重3.0の重液は、テトラブロモエタンのみを用いたため、実際の比重は2.96である。

次に石炭試料10gを容量50cm³の遠沈管に計り取り、重液を約50cm³加え、十分に振とう攪拌後、10分間の超音波処理により石炭粒子を分散させた。その後、10分間の遠心分離（1,500×g）により、浮揚物と沈下物に分離した。同様の操作を比重3.0の重液までを行い、最終的に比重区分<1.4、1.4~1.6、1.6~2.0、2.0~3.0、3.0<の5区分に分離した。得られた5産物は、石炭に付着した難揮発性有機溶媒の除去を目的にアセトンを用いて洗浄後、80℃で約10時間乾燥後、秤量し、2・1に従い、灰分、重金属元素および鉱物含有量を測定した。

2・3 供試菌株

供試菌株として鉄酸化細菌 *Thiobacillus ferrooxidans*（ATCC 23270株）を用いた。培養は、既報（Ohmuraら、1993）と同様に9K培地7dm³を含む培養タンク（容量10dm³）中で通気することにより行った。培養液は、ろ紙（ADVANTEC製、No.2）で沈殿物を除去後、遠心分離（15,000×g、20min）した。回収された菌体のペレットは2層となり、下層には、黄橙色の微細な沈殿物が残留する。そのため、さらに希硫酸水溶液（pH2）で上層の菌体だけを再懸濁させ、再度遠心分離を行う操作を3回繰り返して、下層に残留する沈殿物を完全に除去後、菌体懸濁液として実験に用いた。

2・4 重金属除去実験

本実験は、Fig. 1に示す内径4cm、高さ76cmの亚克力製カラム浮選機で行った。なお、同図に示すようにカラム底部で連結させ、カラムに沿って配したガラス管（内径約4mm）上に赤外線センサーを取り付け、カラム下部の電磁弁と連動させることでカラム内の液面を一定に保った。

浮選実験では、はじめに石炭試料5.0gを1mol/dm³希塩酸水溶液100cm³中に懸濁させ、スターラで10分間攪拌後、ろ過（メンブレンフィルタ、孔径10 μ m）し、さらにフィルタ上の石炭試料を蒸留水により十分に洗浄した^{a)}。洗浄した石炭は、希硫酸水溶液（pH2）約100cm³に再懸濁し、疎水性凝集している石炭粒子を超音波バスにより十分に分散させた。その後、最終的にバルブ濃度が1wt%になるように浮選液（4-メチル-2-ペンタノールを25ppmの濃度で含むpH2の希硫酸水溶液）を加え、これを石炭スラリーとした。この石炭スラリーをあらかじめ浮選液で満たし、気泡を導入（100cm³/min、0.2MPa）しておいたカラム浮選機へ、ローラーポンプ（EYELA製、RP-1000）でフィード（流速75cm³/min）した。なお、菌体を添加する場合には、石炭スラリー中に、菌体懸濁液（7.1×10⁹ cells/g-coal）を添加し、3分間インペラにより攪拌し、石炭中の黄鉄鉱と菌

Table 1 Properties of coal samples.

	Pittsburgh coal	Tenfu coal	Heisaku coal
<i>Proximate analysis (% d.b.)</i>			
Fixed Carbon	53.5	54.7	50.7
Ash	8.6	27.9	18.2
Volatile Matter	36.7	16.9	29.4
Moisture	1.2	0.5	1.7
<i>Ultimate analysis (% d.a.f.)</i>			
C	79.4	79.6	78.8
H	5.4	4.7	4.9
N	1.9	2.7	4.2
S	3.8	3.7	2.8
O	9.5	9.2	9.2
<i>Sulfur forms (% d.b.)</i>			
Pyritic	2.2	1.4	1.4
Sulfate	0.1	0.3	0.0
Organic	1.2	1.0	0.9
Total	3.5	2.7	2.3
<i>Oxide of HTA (%)</i>			
SiO ₂	29.9	44.6	51.6
Al ₂ O ₃	22.9	34.2	38.4
Fe ₂ O ₃	36.0	11.8	6.1
CaO	7.2	4.5	2.3
Others	4.0	4.9	1.5
<i>Heavy metal element (μg/g)</i>			
As	11.7	3.7	0.5
Se	1.2	9.6	3.0
Cd	2.9	3.6	0.6
Cr	16.7	88.9	3.1
Pb	11.0	4.0	2.5
Hg	0.11	0.15	0.15

d.b.: dry basis, d.a.f.: dry and ash free basis, HTA: High temperature ashes

Fig. 1 Schematic diagram of flotation column.

体との接触を促した後、浮選機にフィードした。石炭スラリーを全量投入後、浮選機内が透明になった時点で、分離が終了したとみなし浮選機を停止し、フロスおよびテーリングをそれぞれ吸引ろ過（ポアサイズ 10 μm のメンブランフィルタ）により回収後、110℃で12h乾燥し、秤量後、歩留まりを算出した。回収したフロスについては、2・1に従い灰分、重金属元素および鉱物含有量を測定し、下記の式を用いて、可燃分回収率（Rc）、黄鉄鉱除去率（Rp）および灰分除去率（Ra）を算出した。

$$Rc \% = \frac{(100 - Af) \times Wf}{(100 - A_0) \times W_0} \times 100$$

$$Rp \% = \left(1 - \frac{Pf}{P_0}\right) \times 100$$

$$Ra \% = \left(1 - \frac{Af}{A_0}\right) \times 100$$

ここで、 W_0 ：フィード重量（g）、 A_0 ：フィード灰分（%）、 P_0 ：フィード黄鉄鉱含有量（%）、 Wf ：フロス回収重量（g）、 Af ：フロス灰分（%）、 Pf ：フロス黄鉄鉱含有量（%）である。

3. 結果および考察

3・1 高硫黄炭における重金属元素の局在性

ピッツバーグ炭、天府炭および平朔炭をそれぞれ比重分離し、各比重区分中の重金属元素含有量を測定した結果を Table 2 に示す。いずれの炭種においても、比重区分中の6種類の重金属元素含有量は、高比重になるにつれて増大する傾向が認められた。特に平朔炭の場合、比重区分 > 3.0 中の元素含有量は、低比重側の各比重区分中の含有量の数十倍～数百倍と非常に高い。また比重区分の重量割合および、各比重区分における重金属元素の存在分布を同表中（Table 2）に示す。ピッツバーグ炭の場合、高比重区分 > 3.0 の重量割合は、2.5 % であるのにもかかわらず、同

区分中の重金属元素の存在割合は、21.6 ~ 92.2 % となっており、重金属は高比重区分に濃縮していることが明らかとなった。また天府炭や平朔炭についても、同様の傾向を示しており、高比重区分 > 3.0 の重量割合は、それぞれ 2.7 %, 1.4 % であるのに対し、その存在割合は、13.0 ~ 41.1 %, 35.6 ~ 98.7 % と大きく、特に平朔炭の場合には、高比重区分中に重金属元素の大部分が濃縮されていた。

以上の結果から、いずれの炭種においても、比重区分 > 3.0 中における重金属元素含有量が大きく、重金属元素は、高比重側に局在していることが明らかとなった。

3・2 重金属元素と石炭中の鉱物質との関係

前節において重金属元素は、高比重区分中に局在していることが明らかとなった。一般に石炭の浮沈試験において、高比重側は灰分が高い。そこで、重金属元素と灰分との相関について検討した。各比重区分中の灰分を Table 3 に示す。いずれの炭種においても、灰分は高比重区分になるに伴い増大する傾向が認められた。しかしながら、天府炭と平朔炭の場合、比重 2.0 ~ 3.0 比重区分の灰分に比べ、比重 > 3.0 比重区分の灰分は小さな値を示した。黄鉄鉱含有量が高い場合、高温灰化の際に黄鉄鉱の硫黄が硫酸黄酸化物として放出されるため、鉱物含有量が実際に増大しているにもかかわらず、測定値としての灰分は減少したと考えられる^{b)}。

次に、灰となる燃焼前の鉱物含有量も同表中（Table 3）に示す。なお、各炭種の低温灰化試料の X 線回折分析結果で認められた主要なピークは、いずれの炭種においても、石英、カオリナイト、黄鉄鉱および方解石のものであった。いずれの炭種においても、主要な鉱物4種類のうち、黄鉄鉱以外は、比重 2.0 ~ 3.0 区分中の含有量が高く、黄鉄鉱は、高比重区分 > 3.0 中の含有量が非常に高いことが分かる。これは、他の鉱物の比重が、約 2.6 であるのに対し、黄鉄鉱の比重が約 5.0 であることに起因する。

以上の結果から、比重分離で得た各比重区分中での灰分および黄鉄鉱以外の鉱物含有量のピークは、比重 2.0 ~ 3.0 にあり、黄鉄鉱は、比重 > 3.0 区分中に濃縮していることが明らかとなった。そこで、重金属元素含有量と灰分の相関、および重金属元素と黄鉄鉱含有量との関係について検討した。各相関係数を Table 4 に示す。重金属元素と灰分の相関係数 $r = 0.47 \sim 0.86$ に比べ、重金属元素と黄鉄鉱との相関係数 $r = 0.80 \sim 1.00$ は非常に大きい。このことから、重金属元素は、黄鉄鉱と相関があることが明らかとなった。また、天府炭の場合に、クロムと黄鉄鉱の相関が他元素と黄鉄鉱の相関に比べ小さいことは、この場合のクロムは、黄鉄鉱だけでなく、他の鉱物との相関もあることを示唆していると考えられる。

以上のことから、今回対象とした重金属元素は、黄鉄鉱と非常に良い相関があることが明らかとなった。なお、ピッツバーグ炭の重金属元素と灰分の相関係数は $r = 0.58 \sim 0.86$ と他の2炭種に比べ高い値を示している。これは、ピッツバーグ炭の灰分（ピッツバーグ炭 8.6 %, 天府炭 27.9 %, 平朔炭 18.2 %）が低いいため、黄鉄鉱の影響を大きく受けるためであると推察される。

石炭中の微量な重金属元素の存在形態として、1) 石炭有機質のマトリックス中で炭素原子と結合して存在、2) その微量な重金属元素を組成元素とする鉱物として単独で存在、3) 石炭中の鉱物質と共存、の3つの場合が考えられる。重金属元素が鉱物含

a) 石炭中の黄鉄鉱酸化に由来する硫酸塩（e.g. FeSO_4 ）は、石炭を溶液に懸濁後、硫酸鉄(II)イオンとして解離する。同イオンは、*Thiobacillus ferrooxidans* が黄鉄鉱表面に吸着するのを妨げる（Ohmura and Saiki, 1996）。そのため、硫酸塩を除去する目的で塩酸で洗浄した。

b) 黄鉄鉱の酸化反応式（ $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ ）から 1 mol の黄鉄鉱（M.W. = 120）が、完全に酸化し、硫黄が二酸化硫黄として放出されると仮定すると、1/2 モルの酸化鉄（M.W. = 160）が生成されるに過ぎず、高温灰化により重量が 1/3 減少することになる。

Table 2 Heavy metal analysis of the gravity fractions separated from Pittsburgh, Tenfu and Heisaku coal.

Specific Gravity	Weight (%)	Concentration in coal fraction ($\mu\text{g/g}$)						Distribution in whole coal (%)					
		As	Se	Cd	Cr	Pb	Hg	As	Se	Cd	Cr	Pb	Hg
Pittsburgh coal													
< 1.4	83.7	4.2	0.2	0.2	7.0	N.D.	0.02	31.4	26.6	7.6	28.8	0	47.2
1.4-1.6	6.5	1.7	0.2	1.2	9.8	0.4	0.06	1.0	2.3	3.5	3.1	1.3	9.4
1.6-2.0	3.0	24.7	1.2	6.0	46.0	N.D.	0.38	6.5	5.6	8.1	6.7	0	5.3
2.0-3.0	4.4	65.6	2.8	18.5	119.5	3.0	0.81	25.5	19.1	36.8	25.8	6.6	16.5
>3.0	2.5	159.3	12.0	38.5	288.0	73.5	1.85	35.5	46.4	44.0	35.6	92.2	21.6
total	100							100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Tenfu coal													
< 1.4	36.6	N.D.	0.3	0.2	20.5	9.8	0.02	0.4	2.0	2.3	9.7	46.9	11.8
1.4-1.6	24.9	0.6	0.1	0.1	29.5	0.8	0.03	4.0	0.4	0.8	9.4	2.6	16.1
1.6-2.0	11.2	5.0	6.3	2.0	96.5	N.D.	0.15	13.8	12.3	6.9	13.9	0	6.1
2.0-3.0	24.5	8.1	11.4	6.5	171.5	4.0	0.43	48.8	48.4	49.0	54.0	12.8	39.5
>3.0	2.7	49.1	77.7	49	370.5	105.5	2.62	33.0	37.0	41.1	13.0	37.7	26.5
total	100							100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Heisaku coal													
< 1.4	30.7	0.2	0.9	0.1	1.8	0.2	0.03	12.1	10.6	6.4	10.6	1.3	11.5
1.4-1.6	57.4	0.2	1.2	N.D.	2	N.D.	0.05	28.3	26.1	0	22.0	0	43.1
1.6-2.0	5.1	1.0	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	0.15	12.3	4.1	0	0	0	2.2
2.0-3.0	5.4	0.9	2.7	N.D.	N.D.	N.D.	0.37	11.7	5.5	0	0	0	5.7
>3.0	1.4	10.4	104.0	32.5	253.5	336.0	9.43	35.6	53.7	93.6	67.4	98.7	37.6
total	100							100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

N.D.: not determined

Table 3 Ash and major mineral analysis of the gravity fractions separated from Pittsburgh, Tenfu and Heisaku coal.

Specific Gravity	Ash (%)	Content in coal fraction(mg/g)				Distribution in whole coal(%)			
		Quartz	Kaolinite	Pyrite	Calcite	Quartz	Kaolinite	Pyrite	Calcite
<u>Pittsburgh coal</u>									
< 1.4	2.8	2.8	17.7	2.2	0.2	23.2	47.3	7.9	41.4
1.4-1.6	13.1	26.8	71.5	25.5	0.5	17.2	14.8	7.0	7.5
1.6-2.0	29.1	43.4	126.7	67.2	1.4	12.8	12.0	8.4	8.8
2.0-3.0	57.1	96.9	162.2	130.5	3.9	42.2	22.7	24.2	37.2
>3.0	58.6	18.6	40.0	494.1	0.9	4.7	3.2	52.5	5.1
total						100	100	100	100
<u>Tenfu coal</u>									
< 1.4	4.7	2.4	34.4	0.4	0.2	1.9	6.3	2.3	4.6
1.4-1.6	15.7	0.1	121.1	3.6	0.3	0.1	15.2	1.8	6.0
1.6-2.0	36.3	58.5	269.8	11.2	1.3	14.1	15.2	2.6	11.1
2.0-3.0	71.9	150.1	500.7	27.4	4.0	79.3	61.8	9.5	74.9
>3.0	65.1	77.5	105.7	421.9	1.6	4.6	1.5	83.7	3.3
total						100	100	100	100
<u>Heisaku coal</u>									
< 1.4	7.5	N.D.	71.8	1.0	0.3	0	14.1	4.9	14.1
1.4-1.6	14.8	N.D.	133.6	1.0	0.3	0	49.0	0.4	23.6
1.6-2.0	32.7	N.D.	356.4	3.3	0.4	0	11.5	0.6	2.8
2.0-3.0	73.9	20.4	699.6	8.1	6.9	56.5	24.0	2.1	56.4
>3.0	65.5	60.8	154.8	612.3	1.4	43.5	1.37	92.0	3.0
total						100	100	100	100

N.D.: not determined.

Table 4 Correlation coefficients (r) between heavy metals and pyrite/ash for Pittsburgh, Tenfu and Heisaku coal.

	Trace heavy metal v.s. Pyrite						Trace heavy metal v.s. Ash					
	As	Se	Cd	Cr	Pb	Hg	As	Se	Cd	Cr	Pb	Hg
Pittsburgh coal	0.98	0.99	0.97	0.98	0.96	0.97	0.82	0.72	0.86	0.58	0.58	0.85
Tenfu coal	0.99	0.99	0.97	0.80	0.99	0.99	0.61	0.59	0.81	0.47	0.47	0.60
Heisaku coal	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.55	0.50	0.48	0.48	0.48	0.51

有量の多い高比重側に多く存在することから、大部分の重金属元素が1)のように有機質中に存在しているとは考えにくい。また、X線回折や走査型電子顕微鏡（元素分析装置付属、HITACHI製S-4500）によっても、微量な重金属元素を組成元素とする鉱物を特定するには至らなかった。それらの測定機器では検知できないほどの極微小な鉱物として重金属元素が石炭中に存在している可能性は否めないが、これらの結果から総括すると、黄鉄鉱含有量

の高い高硫黄炭中の微量な重金属元素の多くは、石炭中の硫化鉱物、主として黄鉄鉱と共存している可能性が高い。黄鉄鉱と共存する形態として、微量な重金属元素は、黄鉄鉱の結晶の一部を置換した形の固溶体として存在する場合、あるいは黄鉄鉱表面に吸着して存在している場合などがあると考えられる。もし、微量元素が黄鉄鉱表面に吸着しているならば、酸性溶液中で容易にプロトンとのイオン交換が起こり、溶液中に微量元素は溶出する。今

Table 5 Elution of heavy metals from Pittsburgh, Tenfu and Heisaku coal in HCl.

	Concentration ($\mu\text{g/g-coal}$), (Rejection, %)					
	As	Se	Cd	Cr	Pb	Hg
Pittsburgh coal	5.0 (42.7)	N.D. (0)	0.4 (13.8)	N.D. (0)	2.3 (20.9)	0.16 (100)
Tenfu coal	2.0 (54.1)	0.5 (5.2)	0.5 (14.0)	N.D. (0)	5.6 (100)	0.14 (93.3)
Heisaku coal	0.3 (60.0)	0.1 (3.3)	0.1 (16.7)	1.12 (36.1)	6.2 (100)	0.06 (40.0)

N.D.: not determined

Table 6 Removal of heavy metals from Pittsburgh, Tenfu and Heisaku coal by microbial flotation.

	Cells*	Combustible Recovery (%)	Ash rejection (%)	Pyritic sulfur rejection (%)	Concentration of heavy metals in froth ($\mu\text{g/g-coal}$), (Rejection, %)					
					As	Se	Cd	Cr	Pb	Hg
Pittsburgh coal	-	92.5	16.8	11.8	9.8(16.3)	1.0(20.8)	2.2(23.8)	12.9(22.9)	7.3(33.6)	0.01(90.9)
	+	95.9	43.8	48.9	1.9(84.2)	0.7(43.2)	0.5(83.6)	9.9(41.0)	6.2(43.5)	0.01(90.9)
Tenfu coal	-	90.7	39.8	36.2	3.2(14.0)	5.6(41.6)	2.9(19.6)	45.3(49.0)	3.5(12.9)	0.01(93.3)
	+	88.0	44.6	61.2	1.9(49.9)	4.3(55.5)	1.4(61.0)	41.9(52.9)	2.8(31.1)	0.01(93.3)
Heisaku coal	-	87.9	23.0	55.5	0.3(42.1)	0.9(69.1)	0.3(49.1)	1.3(57.4)	1.2(51.8)	N.D.(100)
	+	64.2	31.3	64.0	0.2(63.2)	0.8(71.7)	0.3(52.0)	1.3(59.6)	1.0(58.2)	N.D.(100)

*The cells of 7.1×10^9 cells/g-coal are exposed to coal slurry.
N.D.: not determined

回の浮選実験において、鉄酸化細菌の吸着を阻害する硫酸鉄を除去するため、 1 mol/dm^3 の希塩酸溶液でフィード炭を洗浄している（2・4 参照）。そこで洗浄後の希塩酸溶液中の微量元素分析を行った。その結果を Table 5 に示す。水銀、鉛、ヒ素の溶出量は多く、特に水銀や鉛の場合、ほとんどが塩酸中に溶出してしまっている。このように、酸洗浄によって、石炭中の重金属の一部が溶出していることが明らかとなった。この結果から、今回取り上げた 6 種類の微量元素のうち、水銀と鉛については、黄鉄鉱表面に吸着していると考えられ、クロム、カドミウムおよびセレンは、黄鉄鉱中に固溶体として存在し、ヒ素については、両方の存在形態を取っている可能性が高い。

最近の報告（Finkelman, 1994）によると、ヒ素については、主に黄鉄鉱中に存在し、セレンについては、黄鉄鉱に代表される硫化物および石炭有機質中に存在するとされている。カドミウムについては、閃亜鉛鉱などの硫化物中に存在し、クロムについては、粘土鉱物や石炭有機質などに含有されており、水銀については、黄鉄鉱の固溶体中に存在するとしている。また、ヒ素やセレンについて、マセラルレベルでの検討も行われており、主にピトリナイトグループ（主として植物の木质部に由来する）中に存在するとの報告（Hower ら, 1994）や黄鉄鉱含有量の少ない瀝青炭については、石炭有機質中に酸素と結合しているとの報告もある（Huggins ら, 1996）。

このように、石炭中の微量な重金属元素の存在形態については、炭種によっても様々であるが、鉱物中（特に硫化鉱物）に、その多くが含有されていることは明らかである。特に本実験で用いた高硫黄炭は、黄鉄鉱含有量が高いため、その傾向が顕著に現れ、大部分の重金属元素が黄鉄鉱と共存していたものと思われる。

3・3 微生物浮遊選炭法による重金属除去

上述のように、本実験で用いた石炭中の多くの微量な重金属元素は、黄鉄鉱に共存していることが明らかとなった。そのため、黄鉄鉱除去能力の高い微生物浮遊選炭により、石炭を脱硫・脱灰することにより、重金属元素も同時に除去することができると考えられた。そこで、これら重金属除去を目的に、ピッツバーグ炭、天府炭および平朔炭を用いて重金属除去実験を行った。その結果を Table 6 に示す。菌体を添加しない場合、ピッツバーグ炭お

よび天府炭の黄鉄鉱除去率は、それぞれ 11.8 %、36.2 % であるのに対し、菌体を添加すると除去率は、48.9 %、61.2 % にまで向上した。しかしながら、平朔炭の場合、菌体添加による除去率への影響は少なく、その差は約 10 % であった。これは、平朔炭中の黄鉄鉱が元来親水的な表面性質を有しているか、あるいは非常に酸化されやすく、粉碎中に酸化され表面性状が変化したためであると考えられるがその詳細については不明である。一方、灰分除去率は、菌体を添加しない場合、16.8 ~ 39.8 % であるのに対し、菌体を添加することにより、灰分除去率は 31.3 ~ 44.6 % にまで達した。

その際の重金属除去率は、水銀の場合、菌体添加の有無および炭種によらず、89.9 ~ 98.5 % と非常に高い。その他の元素の除去率は、ピッツバーグ炭、天府炭および平朔炭の場合、菌体を添加しない場合には、それぞれ 16.3 ~ 33.6 %、12.9 ~ 49.0 % および 42.1 ~ 69.1 % であった。平朔炭の場合の重金属除去率が高いのは、平朔炭の黄鉄鉱が除去しやすく、菌体無添加においても 55 % の黄鉄鉱除去率を達成できるためであると考えられる。菌体を添加すると、重金属元素の除去率は、ピッツバーグ炭、天府炭および平朔炭の場合、それぞれ、41.0 ~ 84.2 %、31.1 ~ 61.0 % および 52.0 ~ 71.7 % にまで達する。これらの除去率は、微生物浮遊選炭による除去効果だけではなく、浮選前の酸洗浄の効果も含んだ値となっている。そこで、酸洗浄の効果および浮選の効果を比較するため、原炭からの酸洗浄による重金属除去率およびそのフィード炭（酸洗浄後の石炭）を用いて浮選実験を行い得られた除去率を Fig. 2 に示す。なお、一部の重金属（鉛と水銀）に関して、原炭中の含有量、塩酸による溶出量および精炭中の含有量の物質収支に矛盾が生じている。これは、1) 天府炭および平朔炭の鉛含有量が少ないため測定誤差が大きいため、2) 鉛の存在が不均一、等の理由によるものと思われる。そのため、鉛（ピッツバーグ炭を除く）および水銀（平朔炭を除く）の場合、酸洗浄による除去率は、浮選による除去率を上回っている。またヒ素の場合も希塩酸溶液中への溶出量が多く、42 ~ 60 % が酸洗浄により除去されてしまっている。しかしながら、その他の元素（セレン、カドミウム、クロム）については、浮選により精炭中の重金属含有量は減少し、微生物を添加することにより、さらに除去率

Fig. 2 Removal of heavy metals from Pittsburgh, Tenfu and Heisaku coal during HCl leaching and flotation.

は増大した。

前述のように黄鉄鉱と重金属元素は石炭中の存在分布特性が類似しており、その間には良好な相関があった。そのため黄鉄鉱の除去と同時に重金属元素も除去されていると予想される。つまり、黄鉄鉱除去率は重金属除去率の予測値となり得る。そこで、黄鉄鉱除去率と重金属除去率の関係について検討した。その結果をFig. 3に示す。また、相関係数を図中に記載した。ヒ素、セレン、カドミウムおよびクロムの場合には、比較的良好な相関が認められた ($r = 0.6 \sim 0.9$)。しかしながら、鉛や水銀の場合には、良好な相関は認められなかった ($r < 0.19$)。これは、黄鉄鉱中での存在形態が異なっていると前述の推論を裏付ける結果であると考えられ、黄鉄鉱表面に吸着して存在している水銀と鉛については、黄鉄鉱除去率と重金属の除去率との間に良い相関が得られないものと考えられた。

以上の結果から、ヒ素、セレン、カドミウムおよびクロムについては、黄鉄鉱との除去性に比較的良好な相関があり、重金属元素を濃縮している黄鉄鉱の除去能力が高い微生物浮遊選炭法は、石炭中の重金属元素を除去する上で有用であった。

4. 結 言

石炭中の微量な重金属元素の除去を目的として、高硫黄炭中に

Fig. 3 Correlations between pyrite rejection and heavy metal rejection. Symbols: ●, Arsenic rejection v.s. Pyrite rejection (correlation coefficient; $r = 0.67$); ○, Selenium rejection v.s. Pyrite rejection ($r = 0.90$); ▲, Cadmium rejection v.s. Pyrite rejection ($r = 0.60$); △, Chromium rejection v.s. Pyrite rejection ($r = 0.73$); ■, Lead rejection v.s. Pyrite rejection ($r = 0.19$); □, Mercury rejection v.s. Pyrite rejection ($r = -$).

における微量な重金属元素の局在性および、微生物浮遊選炭による重金属元素の除去効果について検討を行った。その結果、黄鉄鉱含有量の高い高硫黄炭中の重金属元素は、その大部分が、石炭中の黄鉄鉱と共存していることが明らかとなった。ここに微生物浮遊選炭法を適用すると、黄鉄鉱の除去に伴い重金属元素も除去できることを示した。重金属元素の除去率と黄鉄鉱除去率とは相関があり、特にヒ素、セレン、カドミウムおよびクロムの除去率は黄鉄鉱除去率に大きく依存していた。そのため、黄鉄鉱除去効果の高い微生物浮遊選炭法は、有害な重金属元素を除去する上で有用であった。

謝辞 出光興産(株)山下亨氏、三菱商事(株)渥美裕之氏には、貴重な石炭試料をご提供頂いた。ここに付記し、厚くお礼申し上げます。

引 用 文 献

- 平島 剛・玉橋 恒川昌美 (1994): 資源と素材, Vol. 110, p. 461-466
- Fecly, T. J., Barnett, W. P. and Hucko, R. E. (1994): Preprints of 12th international coal preparation congress, Cracow (Poland), Vol. 1, p. 369-378
- Finkelmann, R. B. (1994): Fuel Processing Technology, Vol. 39, p. 21-34
- Gluskoter, H. J., Ruch, R., Miller, W. G., Cahill, R. A., Dreher, G. B. and Kuhn, J. K. (1977): Illinois State Geological Survey Circular 499, p. 153
- Hower, J. C., Taulbee, D. N., Rimmer, S. N. and Morrell, L. G. (1994): Energy & Fuels, Vol. 8, p. 719-728
- Huggins, F. E., Goodarzi, F., and Lafferty, C. J. (1996): Energy & Fuels, Vol. 10, p. 1001-1004
- Jacobsen, P. S., Blinn, M. B., Wan, E. I. and Nowak, M. A. (1992): Proceedings of in eighth annual coal preparation, utilization, and environmental control contractors conference, Pittsburgh (U. S. A.), p. 412-419
- Ohmura, N., Kitamura, K. and Saiki, H. (1993): Biotechnology and Bioengineering, Vol. 59, p. 671-676
- Ohmura, N. and Saiki, H. (1996): Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 61, p. 339-349