



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	鉄鉱石の焼結プロセスで生成したダスト中の炭素と塩素の化学形態
Author(s)	坪内, 直人; 葛西, 栄輝; 川本, 克也 他
Citation	鉄と鋼, 91(10), 751-756 https://doi.org/10.23550/tetsutohagane1955.91.10-751
Issue Date	2005-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79339
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Type	journal article
File Information	Tetsu-to-Hagane 91(10).pdf



鉄鉱石の焼結プロセスで生成したダスト中の炭素と塩素の化学形態

坪内 直人*・葛西 栄輝*・川本 克也*²・野田 英俊*³・中里 嘉浩*・大塚 康夫*

Functional Forms of Carbon and Chlorine in Dust Samples Formed in the Sintering Process of Iron Ores

Naoto Tsubouchi, Eiki Kasai, Katsuya Kawamoto, Hidetoshi Noda, Yoshihiro Nakazato and Yasuo Ohtsuka

Synopsis : The chemical forms of the carbon and chlorine present in dust samples obtained from windboxes of the iron ore sintering machine have been studied with X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The chlorine in the dust samples is present as KCl with the average crystalline size of 40–50 nm and covalent C–Cl bonds in condensed aromatic structures of unburned carbon surface. The proportion of chlorinated aromatic structures increases almost linearly with increasing that of surface oxygen complexes on unburned carbon, strongly suggesting that active surface sites of the carbon formed in the sintering process work as reaction sites with HCl and Cl₂. Model experiments using a coke show that HCl reacts with it at 500°C to form several types of Cl-functional forms, from which the HCl desorption takes place at the wide range of 500–900°C upon reheating. Such a profile for HCl formation is almost unchanged after washing of the HCl-treated coke by water. These observations indicate the formation of organic chlorides. It is therefore likely that HCl and Cl₂ evolved in the combustion process react with active sites of unburned carbon surface to form organic chlorine compounds.

Key words : iron ore sintering; dust; coke; unburned carbon; chlorine forms; carbon forms; organic chlorine compounds.

1. 緒言

鉄鉱石やコークス中に含まれる塩素の一部は、焼結鉄の製造工程で有害なダイオキシン類や有機塩素化合物に転換する。環境省のまとめによると、我が国での鉄鉱石焼結プロセスからのダイオキシン類の排出量は“ダイオキシン類対策特別措置法”の施行以来大幅に減少し、2003年には1997年の約1/4 (36 g-TEQ/年) まで低下した¹⁾。これは、主に、排ガス処理設備の新設や高性能化、使用原料の選択・調整などによる結果である。しかしながら、鉄鉱石焼結プロセスにおけるダイオキシン類を含む有機塩素化合物の生成挙動に関する基礎的知見は不足しており、将来的なリサイクル原料を含む原料性状変化、ゼロエミッション化などに対応するためにも詳細な検討が不可欠である。

著者らを含む従来の研究によると、鉄鉱石焼結プロセスで生成するダイオキシン類は、原料物質の燃焼過程で発生した炭化水素が凝縮した“スス”や難燃焼性炭素(未燃炭素)を含有するダスト粒子が焼結層の下部で加熱された際に形成される(*de novo* 合成)可能性が極めて高い²⁻⁶⁾。それゆえ、ダスト中に含まれる炭素と塩素の存在状態を明らかにすることは、有機塩素化合物の生成機構に関連して非常に重要である。このような観点から、本研究では実際の

焼結機ウインドボックスから回収したダスト中に含まれる未燃炭素と塩素の化学形態を形態別に定量化し、有機塩素化合物の生成を制御する因子を解明することを目的とした。

2. 実験

2.1 ダスト試料

ダストは、ドワイトロイド型焼結機の原料供給箇所から機長方向に40%、80%および90%(それぞれA、BおよびCと略す)に位置するウインドボックスから回収した。サンプリングは、ウインドボックスの側壁から10 L/minの流速で排ガスを吸引し、フライングダストをメンブレンフィルターで捕集するという方法で行った。Table 1に、ウインドボックスの排ガス温度、排ガス流量および平均ダスト濃度をまとめた。いずれの値も機長後半側のウインドボックスで高く、ウインドボックス-Cでは各々355°C、53000 Nm³/h および3270 mg/Nm³であった。本論文では、このような特徴を有するウインドボックス-A、BおよびCから採取したダストをそれぞれ、ダスト-A、BおよびCと表記する。

Table 2に、使用したダストの分析値を示す。試料の粒径

平成17年6月2日受付 平成17年7月15日受理 (Received on June 2, 2005; Accepted on July 15, 2005)

* 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-8577)

* 2 国立環境研究所 (National Institute for Environmental Studies)

* 3 NKK 福山製鉄所 (Fukuyama Works, NKK Corporation)

Table 1. Temperature, flow rate and dust concentration of outlet gas from windboxes.

Windbox	Temperature (°C)	Flow rate (Nm ³ /h)	Average concentration of dust (mg/Nm ³)
A	85	34400	260
B	175	48800	1290
C	355	53000	3270

Table 2. Analyses of dust and ash samples used.

Sample	Content (mass% (dry))							
	H	C	Na	S	Cl	K	Ca	Fe
Dust-A	0.3	3.9	0.4	0.3	3.9	4.6	5.5	46.0
Dust-B	0.2	4.3	0.4	0.4	5.1	5.2	3.6	48.8
Dust-C	0.1	3.0	0.1	0.7	1.7	0.9	4.6	55.8
BTA	—	3.4	4.8	1.5	1.5	1.8	13.5	3.8

は500 μm 以下であり、主成分は鉄とカルシウムであった。炭素と塩素の含有量は、それぞれ3.0~4.3 mass% (dry)と1.7~5.1 mass% (dry)の範囲にあり、アルカリ金属も多く含有した。比較のため、ストーカ式ごみ焼却炉の炉底灰(BTA)も使用したが、その炭素と塩素の含有量は、各々3.4 mass% (dry)と1.5 mass% (dry)であった。

2.2 ダスト試料のキャラクタリゼーション

ダストおよびBTA中に含まれる鉱物質の結晶状態を調べるために、粉末X線回折(XRD)測定を行った。線源にはCu-K α 線を使用し、Niフィルターで単色化した。管電圧、管電流ならびに走査速度は、それぞれ40 kV、30 mAおよび1.00 degree/min (2 θ)である。

既往の研究によると、ダイオキシン類は未燃炭素の酸化反応過程で生成する⁷⁾。この反応は、炭素表面で進行するので、ダスト表面の炭素と塩素の化学形態を明らかにすることは重要である。そこで本研究では、表面から数nmの深さ領域における元素の結合状態を分析できるX線光電子分光法(XPS)を用いて、試料中の炭素、塩素およびダストの主成分である鉄(Table 2)の化学形態を分析した。測定は、試料を銀ペースト上に保持し、Mg-K α を線源として、 $4 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-7}$ Paの真空度で5~30回積算した。C 1s、Cl 2pおよびFe 2pの結合エネルギーはAg 3d_{5/2} (367.9 eV)で補正した。

2.3 炭素質物質の塩化水素処理と昇温脱離実験

焼結機ウインドボックスの排ガス中には50~100 ppm (in volume)のHClが存在する^{8,9)}。これらは、Table 1に示した温度域、即ち*de novo*合成が進行しやすい温度領域(200~500°C)では未燃炭素と反応して有機塩素化合物に変化する可能性がある。そこで、炭素質物質とHClとの反応の可能性を調べるため、固定床反応器を用いて、コークス(C, 98 mass% (daf: dry ash free); Cl, 0.016 mass% (daf); ash, 15 mass% (dry); 比表面積, 40 m²/g)のHCl処理を行った^{10,11)}。石英管に充填した試料を高純度He (純度99.99995 vol%)以

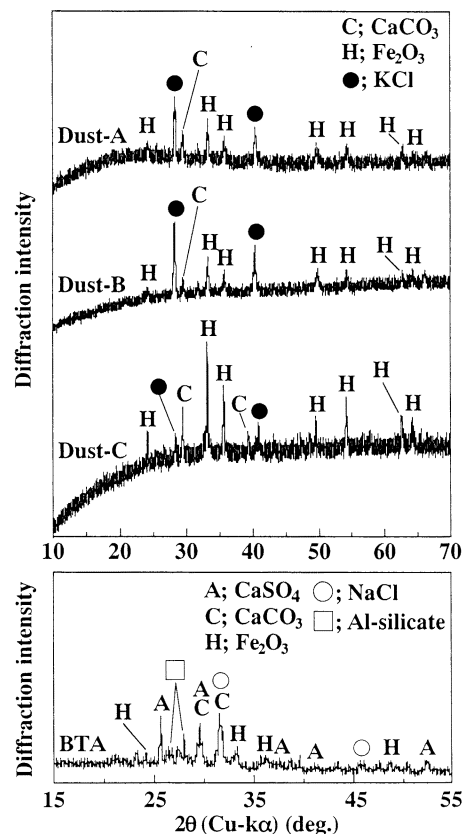


Fig. 1. XRD profiles for dust and ash samples.

上) 気流中5°C/minで加熱し、500°Cに到達後、直ちにHClを130 ppm含むN₂ガス(130 ppm HCl/N₂と略す)に切り替えて30 min間流通したのち、高純度He中で急冷した。次いで、反応したHClの化学形態を推定するために、HCl処理した活性炭ならびに40°Cの超純水(比抵抗値18.0 M Ω ·cm以上: 日本ミリポア)で一昼夜洗浄したHCl処理コークスを高純度N₂(純度99.9995 vol%以上)気流下5°C/minで室温から950°Cまで再加熱することにより、昇温脱離実験を行った。処理過程におけるHClの濃度変化と昇温脱離時に発生するHClはフーリエ変換赤外分光分析計でオンライン分析した。比較のため、130 ppm HCl/N₂の代わりに高純度N₂のみで熱処理した試料の昇温脱離実験も行った。

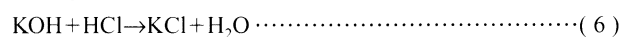
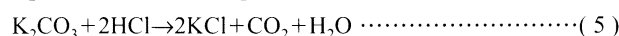
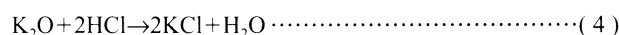
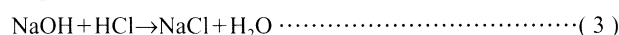
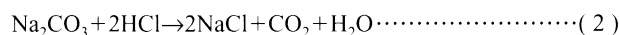
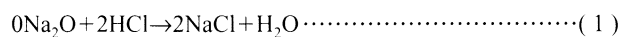
3. 結果と考察

3.1 鉱物質の存在状態

Fig. 1に、ダストと炉底灰(BTA)試料のXRDプロファイルを示す。ダスト中に含まれる鉱物質の主な結晶形態はヘマタイト(Fe₂O₃)であった。また、カルサイト(CaCO₃)も認められた。興味深いことに、いずれのダスト試料においてもKClに帰属されるXRDピークが出現し、Debye-Scherrer法で求めたその平均結晶子径は40~50 nmの範囲にあった。これに対して、BTAにはFe₂O₃、CaCO₃、NaCl、アンハイドライト(CaSO₄)ならびにアルミノケイ酸塩のピークが検

出され、NaClの結晶子径は45 nmであった。

焼結原料や廃棄物中に含まれる塩素は、燃焼時に、大部分がHClとして排出される^{12,13)}。それ故、Fig. 1で観測されたアルカリ塩化物は、一旦脱離したHClがNaやKの酸化物、炭酸塩あるいは水酸化物と反応((1)~(6)式)することにより生成した可能性を指摘できる。



これらの反応は、熱力学的に進行可能である。また、燃焼過程ではHClはCl₂に転化しやすいと考えられ、Cl₂がNaClやKClの直接の塩素源である可能性もある。

そこで、塩素とNaあるいはKの量的関係を明らかにするために、Table 2より試料中のNa/ClとK/Cl原子比を計算したところ、ダスト-A、ダスト-BおよびBTAは両者の比の和が1を上回ったが、ダスト-CではNa/Clが0.10、K/Clが0.50と、いずれも1以下であった。これは、少なくともダスト-C中にはNaClやKCl以外の塩化物が存在することを示唆する。

3・2 塩素と炭素の化学形態

Fig. 2に、ダストとBTA試料のCl 2p XPSスペクトルを示す。図中の実線で示すように、主ピークの位置はダスト-Aが200.1 eV (1 eV=1.6×10⁻¹⁹ J)、ダスト-Bは199.1 eV、ダスト-Cは200.8 eV、BTAは200.8 eVと違いが見られ、含有塩素種の形態分布が異なることを示している。既往の研究によるとNaClやKClは198.5 eV、クロロベンゼンは200.5±0.5 eV付近にCl 2p_{3/2}の結合エネルギーを与えるので¹⁴⁾、いずれの試料にも無機塩化物だけでなく、塩素化芳香族構造も存在すると判断できる。そこで、塩素形態を定量化するため、Cl 2p XPSスペクトルの波形分離を行った。ここでは、無機と有機塩化物(塩素化芳香族)のCl 2p_{3/2}の結合エネルギーを、各々198.5±0.1 eV、200.5±0.1 eVとし、これらの半値幅を1.55±0.05 eVに固定するとともに、全ピークをガウス型と仮定した。Fig. 2の破線に見られるように、本波形分離法は実測のプロファイルを比較的よく再現する。図中のCl 2p_{3/2}の面積より無機と有機の塩化物の割合を求め、Table 3にまとめた。塩素化芳香族構造の割合は29~90 mol%と算出された。このような構造種は、試料中の未燃炭素粒子表面に存在すると考えられる。

Table 4に、XPS測定と元素分析の結果をまとめた。いずれのダスト試料も、XPSで求めたCl/C原子比は元素分析から得た値より小さくなる一方、C/Fe比はXPSで90~330倍も大きくなった。BTAでは、XPSでのCl/C比が元素分析値から算出した値よりも幾分か大きくなった。Table 3およ

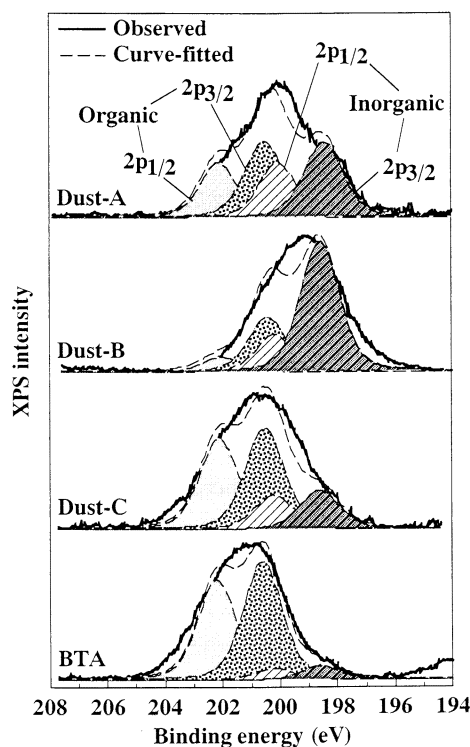


Fig. 2. Deconvolution of Cl 2p XPS spectra observed for dust and ash samples.

Table 3. Chlorine distribution estimated by XPS.

Sample	Inorganic-Cl ^{a)} (mol%)	Organic-Cl ^{b)} (mol%)
Dust-A	50	50
Dust-B	71	29
Dust-C	27	73
BTA	10	90

^{a)}Binding energy of 198.5±0.1 eV.

^{b)}Binding energy of 200.5±0.1 eV.

Table 4. Surface and bulk compositions of dust samples determined by the XPS and elemental analysis.

Sample	XPS results		Elemental analysis	
	Cl/C	C/Fe	Cl/C	C/Fe
Dust-A	0.035	130	0.34	0.39
Dust-B	0.064	66	0.40	0.41
Dust-C	0.053	22	0.19	0.25
BTA	0.22	—	0.15	4.2

びTable 4より、例外はあるが、ダストやBTAの表面に存在する塩素の多くは未燃炭素と結合した状態で存在することから、鉄鉱石の焼結や廃棄物の焼却時に発生するHClやCl₂の一部は炭素活性サイトと反応して、塩素化芳香族構造に転換されると推論される。そこで以下では、未燃炭素の構造解析を行った。

Fig. 3に、表面塩素種の多くが無機塩化物で存在するダスト-Bと、塩素化芳香族が多く認められたBTAのC 1s XPSスペクトルを示す。いずれの試料においても、XRD

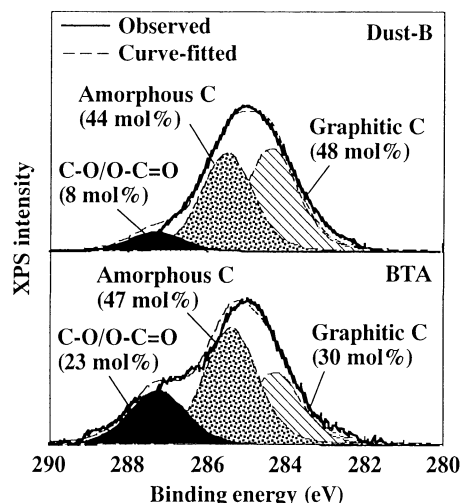


Fig. 3. Deconvolution of C 1s XPS spectra observed for Dust-B and BTA samples.

で観測された CaCO_3 (Fig. 1) の C 1s ピーク (289.6 eV)¹⁴⁾ は認められない。図中の実線に見られるように、ダスト-BとBTAは285 eVに主ピークを持つブロードなスペクトルを与えるが、287 eV付近のショルダーピークの強度はBTAが大きい。このピークは、酸素と結合した炭素 (C-O/O-C=O結合) に帰属される¹⁴⁾。このような含酸素官能基は、高温場ではCOやCO₂を放出して活性サイトに転化する¹⁵⁾。この炭素サイトは、芳香族網面中の基底面炭素の100~1000倍も高い反応性を持つので¹⁵⁾、HClやCl₂と反応する可能性が考えられる。そこで、観測されたC 1sスペクトルを黒鉛型炭素 (284.3±0.1 eV)^{14,16)}、無定形炭素 (285.5±0.1 eV)^{14,16)}、C-O/O-C=O結合 (287.5±0.1 eV)¹⁴⁾ の3種に分割し、炭素の割合を算出した。Fig. 3の破線に見られるように、含酸素官能基の割合は、ダスト-Bでは8 mol%であるのに対して、BTAでは23 mol%と、ダスト-Bの約3倍になる。

Fig. 2とFig. 3の比較より、未燃炭素表面における塩素化芳香族構造の割合は、酸素含有炭素の割合と密接に関係することが示唆された。そこで、Fig. 4に両者の関係を図示した。試料の種類に関わらず、含酸素官能基の割合が多くなると、塩素化芳香族の割合はほぼ直線的に増加した。反応性の高いC-O/O-C=O結合が多ければ、塩素との反応が起こりやすくなり、その結果、塩素化芳香族構造が生成しやすくなると推測される。以上より、ダストやBTA中の未燃炭素と結合した塩素の割合は、炭素活性サイトの割合で評価できるものと思われる。

3.3 炭素質物質と塩化水素の反応および昇温脱離実験

上述した塩素化芳香族構造の存在は、焼結原料や廃棄物の燃焼過程で発生したHClやCl₂が未燃炭素表面の活性サイトと反応したことを示唆する。そこで、前者の反応の可能性を検討するため、500°Cで熱処理したコークス上に130 ppm HCl/N₂を30 min間流通し、その濃度変化を調べた。

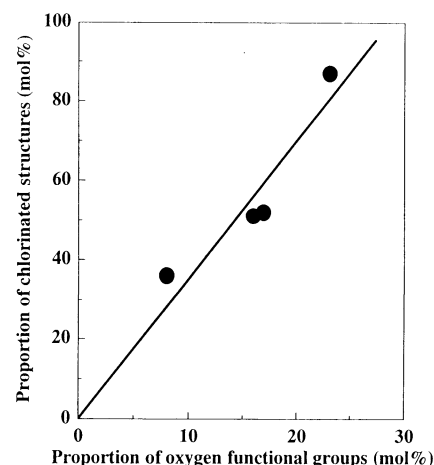


Fig. 4. Relationship between chlorinated aromatic structures and oxygen functional groups for dust and ash samples.

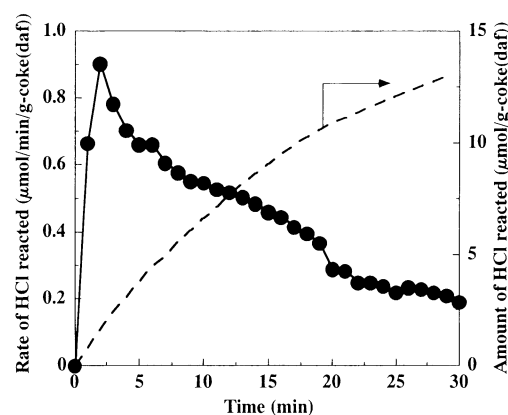


Fig. 5. Rate and amount of HCl reacted during HCl treatment of coke for 30 min.

Fig. 5に、ガス中のHCl濃度の減少量より求めたHClの反応速度の時間変化を示す。HClとコークスとの反応は、実験開始後直ちに始まり、その速度は2 minで極大値 (0.90 μmol/min/g-coke (daf)) に達したあと低下したが、30 min後も反応は進行した。Fig. 5には、この速度プロファイルを積分して算出したHClの反応量も載せたが、30 min後の値は13 μmol/g-coke (daf)であった。

Fig. 6に、HCl処理を施したコークスの昇温脱離時に発生するHClの温度変化曲線を示す。図中の△印で示すように、高純度N₂中で熱処理したコークスからのHCl生成量は極めて小さく、950°Cまでで0.1 μmol/g-coke (daf)以下であった。これに対して、HCl処理したコークス (○印) は、630°Cの主ピークと750°C付近のショルダーから成るブロードなプロファイルを与え、HCl処理後のコークス中には異なる形態の塩素種が存在することを意味する。この温度変化曲線から計算した950°CまでのHCl脱離量の合計は4.0 μmol/g-coke (daf)と見積もられ (Fig. 6)、コークスと反応したHCl量 (13 μmol/g-coke (daf)) (Fig. 5) より少なかった。これは、反応したHClの多くは、再加熱 (昇温脱離)

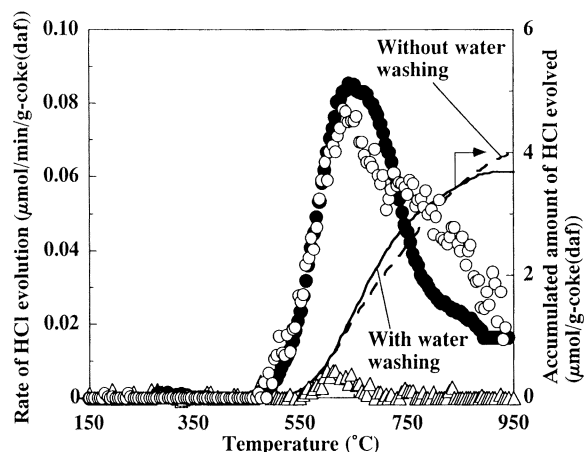


Fig. 6. Rates and amounts of HCl evolved during temperature-programmed desorption of heat-treated coke (Δ), HCl-treated coke without ($\circ$) and with ($\bullet$) water washing.

Table 5. Chlorine balance for HCl treatment, subsequent water washing and temperature-programmed desorption experiments.

	Amount ($\mu\text{mol/g-coke(daf)}$)
Chlorine in coke used	4.5
HCl reacted with coke during HCl treatment ^{a)}	13
Chlorine removed with water washing	14
HCl evolved during temperature-programmed desorption of HCl-treated coke after water washing ^{b)}	3.6

^{a)}With 130 ppm HCl for 30 min at 500°C.

^{b)}Up to 950°C.

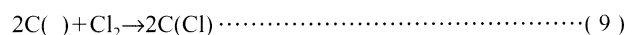
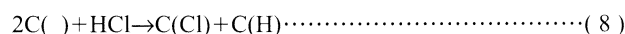
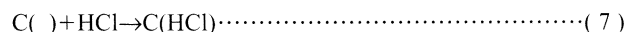
時に、i) コークス中に残留もしくはii) HCl以外の形態で脱離することを表している。

そこで、上記 i), ii) の可能性を調べるために、水洗浄を施した HCl 処理コークスの昇温脱離実験を行った。Fig. 6 の●印に見られるように、HCl 生成プロファイルは水洗の影響をあまり受けなかった。これは、HCl 処理コークス中には有機塩素化合物のような難水溶性の塩素種が存在することを示唆する。Table 5 は、水洗浄およびその後の昇温脱離時の塩素収支を表す。コークス中には元々、4.5 $\mu\text{mol/g-coke (daf)}$ の塩素が存在し、HCl 処理時には 13 $\mu\text{mol/g-coke (daf)}$ の HCl がコークスと反応した。これに対して、HCl 処理コークスを水洗いすると 14 $\mu\text{mol/g-coke (daf)}$ の塩素が除去され、この値はコークス中に元々含まれる塩素量の約 3 倍に上り、HCl 処理時には HCl はコークス中の無機成分と反応して水溶性無機塩化物に転化すると考えられる。一方、水洗後の昇温脱離では 3.6 $\mu\text{mol/g-coke (daf)}$ の HCl が生成した。これは、流通した HCl の一部はコークス中の炭素活性サイトと反応して難水溶性の有機塩素化合物に変化したためと推論される。

3.4 塩素化芳香族構造の生成機構の推定

3.3 項のモデル実験は、HCl とコークスとの反応で C-Cl 結合が生成する可能性を示した。また、ダストや BTA 中

に含まれる塩素化芳香族構造の割合は、酸素と結合した炭素の割合が増加するとほぼ直線的に増大した (Fig. 4)。これらの結果は、鉄鉱石の焼結ならびに廃棄物の焼却時に発生する HCl や Cl_2 は未燃炭素上の活性サイトと反応して有機塩素化合物に変化することを指摘する。これらの反応は、炭素活性サイトを C() で表すと以下のように表現できる。



(7) 式の C(HCl) は活性サイトに化学吸着した HCl または HCl を含む表面炭素種を示し、(8) 式と (9) 式はそれぞれ HCl と Cl_2 が解離して異なる炭素サイトに取り込まれることを表す。これらが Fig. 2 に示したように、塩素化芳香族構造として XPS により観測されたものと考えられる。

よく知られているように、炭素質に含まれる金属およびその化合物 (酸化物や塩化物) は *de novo* 合成反応に触媒作用を発揮する¹⁷⁻¹⁹⁾。しかし、本研究では C-Cl 結合の生成に及ぼす金属種の役割を明確にできなかった。既往の研究によると、炭素に添加した K_2CO_3 は、 H_2O 存在下 700°C ではフェノレート種 ($\text{C-O}^--\text{K}^+$) に変化し、炭素のガス化反応の触媒活性サイトとして働く²⁰⁾。それゆえ、燃焼時に排出された HCl や Cl_2 は $\text{C-O}^--\text{K}^+$ と反応して、例えば $\text{C-O}^--\text{K}^+-\text{Cl}^--\text{H}^+$ のような中間体を形成し、この複合体の分解により (8) 式と (9) 式に表した C(Cl) に変化する可能性も考えられる。有機塩素化合物の生成に対して高い触媒能を持つ Cu でも、類似の反応が起こりえるだろう。今後は、C-Cl 結合の生成に及ぼす各種金属の触媒作用を考慮した反応機構の解明が必要である。

以上より、鉄鉱石の焼結ならびに廃棄物の焼却プロセスで発生した HCl や Cl_2 は未燃炭素表面の活性サイトと反応して有機塩素化合物に転化し、これらが *de novo* 合成で生成するダイオキシン類の前駆体になるものと考えられる。

4. 結論

鉄鉱石の焼結機ウインドボックスから回収したダスト試料中に含まれる炭素と塩素の化学形態ならびに熱処理直後のコークスと HCl との反応を検討し、以下の結論を得た。

(1) ダスト試料に含まれる塩素は、一部が結晶子径 40~50 nm の KCl として存在し、残りは未燃炭素と結合した塩素化芳香族として存在する。

(2) ダスト試料に含まれる未燃炭素上の塩素化芳香族構造の割合は、酸素と結合した炭素の割合が増加すると共にほぼ直線的に増加する。

(3) 500°C で HCl 処理したコークスを 950°C まで再加熱すると HCl が発生するが、その生成プロファイルは水洗浄の影響をほとんど受けない。

(4) 炭素と塩素の化学形態分析ならびにモデル反応実験より、HClは炭素活性サイトと反応して有機塩素化合物に変化する可能性が示される。

本研究を遂行するにあたり、2001–2002年度（社）日本鉄鋼協会戦略的研究課題、および2003–2004年度（財）鉄鋼業環境保全技術開発基金若手研究助成からの御援助を賜った。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) ダイオキシン類の排出量の目録（排出インベントリー）、環境省、2004.
- 2) E.Kasai, Y.Hosotani, T.Kawaguchi, K.Nushiro and T.Aono: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 93.
- 3) E.Kasai, T.Kawaguchi, T.Aono, Y.Hosotani, Y.Tomita and H.Noda: Proc. of 6th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment, Vol. 1, Porto, Portugal, (2001), 245.
- 4) T.Kawaguchi, M.Matsumura, Y.Hosotani and E.Kasai: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 59.
- 5) K.Suzuki, E.Kasai, T.Aono, H.Yamazaki and K.Kawamoto: *Chemosphere*, **54** (2004), 97.
- 6) M.Nakano, Y.Hosotani and E.Kasai: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 609.
- 7) S.Kuzuhara and E.Kasai: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 811.
- 8) E.Kasai and T.Aono: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 228.
- 9) E.Kasai, T.Aono, Y.Tomita, M.Takasaki, N.Shiraishi and S.Kitano: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 86.
- 10) N.Tsubouchi, S.Ohtsuka, Y.Nakazato and Y.Ohtsuka: *Energy Fuels*, **19** (2005), 554.
- 11) M.Takeda, A.Ueda, H.Hashimoto, T.Yamada, N.Suzuki, M.Sato, N.Tsubouchi, Y.Nakazato and Y.Ohtsuka: *Fuel*, (2005), in press.
- 12) B.K.Gullett, A.F.Sarofim, K.A.Smith and C.Procaccini: *Process. Saf. Environ. Protect.*, **78** (2000), 47.
- 13) D.Y.Lu, E.Anthony, R.Talbot, F.Winter, G.Löffler and C.Wartha: *Energy Fuels*, **15** (2001), 533.
- 14) J.F.Moulder, W.F.Stichle, P.E.Sobol and K.D.Bomben: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed by J.Chastain, Perkin-Elmer, Eden Prairie, (1992).
- 15) L.R.Radovic, A.A.Lizzio and H.Jiang: Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, ed by J.Lahaye and P.Ehrburger, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1991), 235.
- 16) J.Diaz, G.Paolicelli, S.Ferrer and F.Comini: *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 8064.
- 17) L.Stieglitz, H.Vogg, G.Zwick, J.Beck and H.Bautz: *Chemosphere*, **23** (1991), 1255.
- 18) R.Addink and E.R.Altwicker: *Environ. Eng. Sci.*, **15** (1998), 19.
- 19) S.Kuzuhara, H.Sato, E.Kasai and T.Nakamura: *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003), 2431.
- 20) I.L.C.Freriks, H.M.H. van Xechem, J.C.M.Stuiver and R.Bouwman: *Fuel*, **60** (1981), 463.