

学位論文題名

# Volatilization Characteristics of Minerals in Coal Ash by Chlorination Treatment

(石炭灰鉱物質の塩化処理による揮発特性)

## 学位論文内容の要旨

石炭は炭素と水素を主成分とする有機質と種々の金属化合物を含む鉱物質から成り、エネルギーへの転換利用に伴い鉱物質は灰として排出される。しかしながら、石炭灰の鉱物質組成は産炭地や同じ産炭地でも炭層によって大きく異なるため、異種の石炭から得た灰を均質な素材として用いることが難しく、現在わが国では排出灰の40%以上が埋立、廃棄されているが、急速な石炭消費量の増大によりこれ以上の埋立地を確保するのが不可能になっている。他方、苛性ソーダは海水中の塩化ナトリウムを原料として製造され、塩素を副生する。塩素はこれまで溶剤や冷媒、高分子モノマー等、種々の塩素化合物の製造に利用されてきたが、これらが廃棄物となったときに有害物質源となる塩素を回収する方法はまだ確立していない。

本研究は、両廃棄物の同時処理、すなわち石炭灰鉱物質を余剰塩素や塩素系廃棄物から発生する塩化水素により塩素化して金属塩化物として抽出し、これを金属素材源とすると同時に、均質な灰残渣を素材として得ることを目的とし、本論文はこれに関する一連の基礎研究成果を纏めたものである。

論文は、つぎの5章から構成される。

第1章では、本研究と関連する既往の研究をレビューし、本研究の背景と目的について述べている。

第2章は、5種類の石炭を高温灰化または低温灰化して得た灰を試料とし、熱天秤を用いて炭素系還元剤が存在しない条件で塩素ガスと接触させ、1273Kまで10K/minで定速加熱し、60min保持したときの重量変化を測定し、灰中鉱物質の塩化反応および生成塩化物の蒸発特性を検討すると同時に、残渣の元素組成および融点などの物性変化を測定した結果を述べたものである。炭素系還元剤の存在しない系においても灰鉱物質の塩化反応が進行し、特定金属塩化物が選択的に揮発、抽出されること、これにより得られる残渣の組成が類似したものとなり、各試料の塩基度や融点の差が小さくなることを見

い出している。さらに、鉍物質の数種のモデル化合物を同様に処理し、塩化処理中の灰重量変化が、モデル化合物単味の塩化揮発特性に基づいて定性的に説明できることを明らかにしている。

第3章では、上記5種類の高温灰化灰を試料とし、上述した実験方法により塩化水素ガスを塩素源としたときの鉍物質の塩化および揮発化特性について検討した結果を述べている。まず、ポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) の熱分解により発生する塩化水素ガスが共存する灰中の鉍物質を塩化処理できることを明らかにしている。ついで、塩化水素ガス流通下で上と同様の実験を行い、鉍物質の塩化および生成塩化物の蒸発特性を系統的に検討し、処理中の灰重量変化が単成分モデル化合物の塩化反応および揮発特性だけから説明できず、塩化反応に及ぼす共存鉍物質の影響を考慮しなければならないことを明らかにしている。

第4章は、第2章で得た塩素ガスを用いた塩化処理による灰重量変化の測定結果を、塩化反応の進行を記述する未反応核モデルと生成した塩化物の蒸発モデルを組合せたモデルにより解析し、説明することを試みた結果について述べている。すなわち、各モデル化合物について、モデルにより決定した塩化反応速度および塩化物蒸発速度係数を用い、灰中の元素組成だけをモデル変数としてモデル基礎式を同時に解き、異なった元素組成を持つ灰の重量変化を定性、定量的に説明している。

第5章は、本研究の成果を総括したものである。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 千 葉 忠 俊  
副 査 教 授 竹 澤 暢 恒  
副 査 教 授 服 部 英  
副 査 助 教 授 林 潤 一 郎

学 位 論 文 題 名

## Volatilization Characteristics of Minerals in Coal Ash by Chlorination Treatment

(石炭灰鉱物質の塩化処理による揮発特性)

石炭は、炭素と水素を主成分とする有機質と種々の鉱物質から成り、転換利用により鉱物質を灰として排出する。灰の鉱物質組成は産炭地や同じ産炭地でも炭層によって大きく異なるため、灰を均質な素材として用いることが難しく、現在わが国では40%以上が埋立されているが、急速な石炭消費量の増加によりこれ以上の埋立地確保が不可能になっている。他方、苛性ソーダは海水中の塩化ナトリウムを電気分解して製造され、塩素を副生する。塩素はこれまで溶剤や冷媒、高分子モノマー等、種々の塩素化合物の製造に利用されてきたが、これらが廃棄物となったときに有害な塩素を回収する方法はまだ確立していない。本研究は、両廃棄物の同時処理、すなわち石炭灰鉱物質を余剰塩素や塩素系廃棄物から発生する塩化水素により塩素化して金属塩化物として抽出し、これを金属素材源に転換すると同時に、均質な灰残渣を素材として得ることを目的とした一連の基礎研究成果を纏めたもので、その主要な成果はつぎの点に要約される。

- ① 灰鉱物質の塩素ガスによる塩化反応は炭素系還元剤が存在しないときも進行し、特定金属塩化物を蒸発により抽出でき、組成が類似した残渣を得ることができる。その結果、残渣の塩基度や融点などの灰種による差が小さくなる。また、塩化による灰重量変化は、鉱物質のモデル化合物単味の塩化揮発特性に基づいて定性的に説明できる。
- ② 塩素源を塩化ビニル樹脂の熱分解により発生する塩化水素ガスとしても、塩素ガスと同様の灰重量変化が起こるが、モデル化合物単味の塩化反応および蒸発特性だけでは説明できず、塩化反応に及ぼす共存鉱物質の影響を考慮しなければならない。
- ③ 異なった元素組成を持つ灰鉱物質の塩素ガスによる塩化および生成金属塩化物の蒸

発による重量変化は、未反応核モデルと生成金属塩化物の蒸発モデルを組合せたモデルにより記述できる。

これを要するに、著者は、大量に排出する石炭灰と有害な塩素を含む廃棄物の同時処理という斬新な統合プロセス構築に関する基礎的新知見を得たものであり、金属製錬工学および化学工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。