

学位論文題名

低品位炭の改質・脱灰と改質液の有効利用に関する研究

学位論文内容の要旨

世界の石炭の可採埋蔵量は約1兆tであるが、その半分の約5千億tは褐炭や亜瀝青炭などの低品位炭として賦存する。これらの低品位炭は、高水分で発熱量が低いため輸送効率が悪く、また長期間の貯炭時に酸化・加水分解して自然発火する危険性が高いので、山元以外ではほとんど使用されていない。しかし、低品位炭の中には低灰分、低硫黄分のものがあり、脱水・改質することで利用しやすいものにできれば、燃焼時の環境負荷の少ない、優れた燃料となり、将来の有望なエネルギーとして期待できる。

本研究では、このような背景の下に、二種類の低品位炭についてHWD(Hot Water Drying, 熱水乾燥)法による改質処理で脱水、疎水化を行い、これと物理的および化学的選炭とを組み合わせることで、ディーゼル発電燃料用のCWM(Coal Water Mixture)製造に適した低灰分炭(灰分5%以下)やウルトラクリーンコール(灰分1%以下)が得られることを見出した。また、HWD処理の際に生ずる溶液(改質液)中に有機還元物質が含まれていることに着目し、この改質液によるCr(VI)の還元について調べ、本液が汚染環境の浄化・修復の分野で利用できることを明らかにした。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、6章から構成されている。以下に、各章の概要と主な成果について述べる。

第1章では、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題および本論文の構成について述べた。

第2章では、実験に用いた二つの低品位炭試料、すなわちアラスカ産Beluga炭およびインドネシア産Asam-Asam炭についてHWD法による改質を行い、改質に伴う諸性質の変化を調べた。改質時の温度を270, 300, 330℃と変えて実験し、両石炭の改質前と後の試料について、元素分析、工業分析、親水性官能基含有量測定、フーリエ変換赤外分光分析をした。いずれの石炭も、改質により水分、カルボキシル基起因酸素量、水酸基起因酸素量が減少し、発熱量が増加した。また、改質温度が高くなるほど、これらの効果は顕著になり、それに伴い表面疎水性が増大した。

第3章では、HWD法で改質した石炭および原炭(未改質炭)に対して物理的選炭法および化学的選炭法を適用して、低灰分炭を得ることを検討した。物理的選炭法として浮沈試験、浮選および造粒試験を、化学的選炭法としてアルカリ熱水溶液法を用いた。細粒のBeluga原炭については、重液選別により灰分4%程度の精炭が歩留まり92%で得られた。微粒の両石炭に対する浮選では、改質炭のほうが原炭より20~30%高い可燃成分回収率を示し、精炭灰分も低くなっ

た。これは、改質に伴い、石炭の表面疎水性が増すことによる。Beluga改質炭について3回浮選することで、灰分5%以下の精炭を得ることもできた。平均粒子径 $9\mu\text{m}$ 以下のBeluga改質炭を水中造粒しても、造粒産物の灰分は3回浮選のプロセス灰分と差がないことから、同石炭中に鉱物質は数 μm 程度まで微粉碎しても単体分離しない状態で存在しているものが4%程度存在していることを示した。アルカリ熱水溶液法でBeluga炭の原炭および改質炭を処理した場合、改質炭のほうが、また改質炭でも改質温度が高いものほど可燃成分回収率は高く、精炭灰分は低くなった。改質炭についてはいずれの条件下でアルカリ熱水溶液処理しても精炭の灰分が5%以下となり、さらに改質炭を3回浮選して得た精炭について処理すると、灰分1%以下のウルトラクリーンコールが得られた。

第4章では、Beluga炭を種々の温度でHWD処理する際に得られる溶液(改質液)について、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) , 高速液体クロマトグラフ (HPLC) , ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) などを用いてキャラクタリゼーションを行った。270℃改質液には酢酸と分子量1600~3400程度のオリゴマーが共存しており、オリゴマーを構成している物質は脂肪族有機酸エステルであった。300℃改質液にはメタノールやカテコール、フェノールなどが、330℃改質液にはメタノール、アセトン、酢酸、フェノール、カテコールが含まれていた。改質温度が高くなるほど、改質液のTOC濃度も急激に増大し、またカテコール濃度も300℃改質液で10ppm, 330℃改質液で1300ppmと増大した。これらの改質液に含まれるカテコール類が還元能を有することは、サイクリックボルタンメトリーによって確かめられた。

第5章では、前章の改質液を用いてCr (VI) の還元試験を行ない、その還元能を実証するとともに、その還元メカニズムについて調べた。いずれの改質液もCr (VI) 還元能力を有しており、その還元能力は低pH領域でより強くなった。300℃改質液は高濃度Cr (VI) 溶液 ($2.7\times 10^{-2}\text{mol/dm}^3$) に対しても優れたCr (VI) 還元能力を示し、pH2でCr (VI) 濃度を水質の環境基準以下まで低下させた。Cr (VI) を含む改質液についての蛍光分光分析結果から、各改質液にはCr (VI) 還元に関与する物質が含まれていること、330℃および300℃改質液中にはその還元の有効に作用する物質としてカテコールが存在していることを示した。このような還元物質を含有している改質液は、今後、汚染環境の浄化・修復の分野での活用が期待できる。

第6章は結論であり、本研究で得られた成果について総括した。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	恒 川 昌 美
副 査	教 授	田 中 信 壽
副 査	教 授	古 市 徹
副 査	助教授	平 島 剛

学 位 論 文 題 名

低品位炭の改質・脱灰と改質液の有効利用に関する研究

世界の石炭の可採埋蔵量は約1兆tであるが、その半分の約5千億tは褐炭や亜瀝青炭などの低品位炭として賦存する。これらの低品位炭は、高水分で発熱量が低いため輸送効率が悪く、また長期間の貯炭時に酸化・加水分解して自然発火する危険性が高いので、山元以外ではほとんど使用されていない。しかし、低品位炭の中には低灰分、低硫黄分のもがあり、脱水・改質することで利用しやすいものにできれば、燃焼時の環境負荷の少ない、優れた燃料となり、将来の有望なエネルギーとして期待できる。

本研究では、このような背景の下に、二種類の低品位炭についてHWD(Hot Water Drying, 熱水乾燥)法による改質処理で脱水、疎水化を行ない、これと物理的および化学的選炭とを組み合わせることで、ディーゼル発電燃料用のCWM(Coal Water Mixture)製造に適した低灰分炭(灰分5%以下)やウルトラクリーンコール(灰分1%以下)が得られることを見出している。また、HWD処理の際に生ずる溶液(改質液)中に有機還元物質が含まれていることに着目し、この改質液によるCr(VI)の還元について調べ、本液が汚染環境の浄化・修復の分野で利用できることを明らかにしている。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、6章から構成されている。以下に、各章の概要と主な成果について述べる。

第1章では、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題および本論文の構成について述べている。

第2章では、実験に用いた二つの低品位炭試料、すなわちアラスカ産Beluga炭およびインドネシア産Asam-Asam炭についてHWD法による改質を行ない、改質に伴う諸性質の変化を調べている。改質時の温度を270、300、330℃と変えて実験し、両石炭の改質前と後の試料について、元素分析、工業分析、親水性官能基含有量測定、フーリエ変換赤外分光分析をした。いずれの石炭も、改質により水分、カルボキシル基起因酸素量、水酸基起因酸素量が減少し、発熱量が増加した。また、改質温度が高くなるほど、これらの効果は顕著になり、それに伴い表面疎水性が増大した。

第3章では、HWD法で改質した石炭および原炭(未改質炭)に対して物理的選炭法および化学的選炭法を適用して、低灰分炭を得ることを検討している。物理的選炭法として浮沈試験、浮選および造粒試験を、化学的選炭法としてアルカリ熱水溶液法を用いた。細粒のBeluga原炭については、重液選別により灰分4%程度の精炭が歩留まり92%で得られた。

微粒の両石炭に対する浮選では、改質炭のほうが原炭より20～30%高い可燃成分回収率を示し、精炭灰分も低くなった。これは、改質に伴い、石炭の表面疎水性が増すことによる。Beluga改質炭について3回浮選することで、灰分5%以下の精炭を得ることもできた。平均粒子径9 μm 以下のBeluga改質炭を水中造粒しても、造粒産物の灰分は3回浮選のプロス灰分と差がないことから、同石炭中に鉱物質は数 μm 程度まで微粉碎しても単体分離しない状態で存在しているものが4%程度含まれている。アルカリ熱水溶液法でBeluga炭の原炭および改質炭を処理した場合、改質炭のほうが、また改質炭でも改質温度が高いものほど可燃成分回収率は高く、精炭灰分は低くなった。改質炭についてはいずれの条件下でアルカリ熱水溶液処理しても精炭の灰分が5%以下となり、さらに改質炭を3回浮選して得た精炭について処理すると、灰分1%以下のウルトラクリーンコールが得られた。

第4章では、Beluga炭を種々の温度でHWD処理する際に得られる溶液(改質液)について、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) , 高速液体クロマトグラフ (HPLC) , ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) などを用いてキャラクタリゼーションを行なっている。270℃改質液には酢酸と分子量1600～3400程度のオリゴマーが共存しており、オリゴマーを構成している物質は脂肪族有機酸エステルであった。300℃改質液にはメタノールやカテコール、フェノールなどが、330℃改質液にはメタノール、アセトン、酢酸、フェノール、カテコールなどが含まれていた。改質温度が高くなるほど、改質液のTOC濃度も急激に増大し、またカテコール濃度も300℃改質液で10ppm、330℃改質液で1300ppmと増大した。これらの改質液に含まれるカテコール類が還元能を有することは、サイクリックボルタンメトリーによって確かめられた。

第5章では、前章の改質液を用いてCr (VI) の還元試験を行ない、その還元能を実証するとともに、その還元メカニズムについて調べている。いずれの改質液もCr (VI) 還元能力を有しており、その還元能力は低pH領域でより強くなった。300℃改質液は高濃度Cr (VI) 溶液 ($2.7 \times 10^{-2} \text{mol/dm}^3$) に対しても優れたCr (VI) 還元能力を示し、pH2でCr (VI) 濃度を水質の環境基準以下まで低下させた。Cr (VI) を含む改質液についての蛍光分光分析結果から、各改質液にはCr (VI) 還元に関与する物質が含まれていること、330℃および300℃改質液中にはその還元の有効に作用する物質としてカテコールが存在していることを明らかにした。このような還元物質を含有している改質液は、今後、汚染環境の浄化・修復の分野での活用が期待できる。

第6章は結論であり、本研究で得られた成果について総括している。

これを要するに、著者は、従来未利用であった低品位炭を熱水乾燥法で改質後、物理的および化学的選炭法で処理して低灰分炭やウルトラクリーンコールを製造する方法を見出し、さらに改質過程で得られる改質液がCr (VI) 還元能を有することを明らかにしており、資源処理工学の発展に寄与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。