



Title	Studies on Characterization and Utilization of Fly Ash from Coal Combustion Process
Author(s)	Fan, Maohong
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44529
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 ファン マオホン
Fan, Maohong

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 17391 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 15 年 1 月 24 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 2 項該当

学 位 論 文 名 Studies on Characterization and Utilization of Fly Ash from Coal Combustion Process
(石炭燃焼からのフライアッシュのキャラクタリゼーションとその利用に関する研究)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 野村 正勝

(副査)
教 授 井上 佳久 教 授 馬場 章夫 教 授 黒沢 英夫
教 授 松林 玄悦 教 授 神戸 宣明 教 授 真嶋 哲朗
教 授 田中 稔

論 文 内 容 の 要 旨

多くの国々で、石炭の燃焼利用が行われており、その際副生物としてフライアッシュが生成する。フライアッシュの分析と有効利用に関する多くの研究が行われているが、現在利用されている分析法にはいくつか問題点が残されている。例えば、燃焼ロス (LOI : loss-on-ignition) 測定法は、代表的なフライアッシュ中の未燃炭素を調べる方法として利用されているが、LOI 法は未燃炭素をかなり過大評価してしまうことが知られている。フライアッシュの有効利用に関して言えば、いくつかの方法は考案されているものの、未だに発電所から生成するフライアッシュのかなりの部分が未利用のままである。また、フライアッシュから高付加価値の化成品を製造する方法はほとんど知られていない。

本研究は、フライアッシュの分析と有効利用に関する新しい手法を開発することを目的としている。フライアッシュ中の未燃炭素の量をより正確に測定する手法、およびフライアッシュ中の酸化鉄とアルミナおよび硫酸から高付加価値かつ高効率複合凝集剤を製造する手法の探索を行った。また、製造した凝集剤の性能試験を行った結果、鉄系凝集剤、アルミ系凝集剤を単独で使用したものと比べて、複合凝集剤は、個々の長所が高められ、短所を補いあうことがわかった。

第一章では、フライアッシュの分析について検討した。日立製 S-2460N 型 SEM を使用し、フライアッシュの観察を行った。また多数のフライアッシュ試料中の未燃炭素を Perkin-Elmer 社製熱天秤を用いて測定した。一方 MTEC 社製 200 型光音響測定装置を用いてこれらの試料の FTIR 光音響スペクトル測定を行った。フライアッシュ中の未燃炭素量が増えるに従い、ベースラインが上昇するのが観察された。この結果は、FTIR 光音響信号 (PAS) 強度が試料中の未燃炭素の濃度に比例することを示している。Thermo Finnigan Element Analyzer 1 型 ICP-MS 装置を用いて、71 種のフライアッシュ試料中の主な金属元素 (Fe, Al, Ca, Mg, Na, K) の定量を行った。分析の結果、大部分の試料中で 30-40% の酸化鉄およびアルミナが主たる酸化物として含まれていることがわかった。計算上 1 トンのフライアッシュから 3 トンの硫酸塩型複合凝集剤が調製可能であることになる。

第二章では、フライアッシュ中の酸化鉄およびアルミナからの凝集剤製造に影響を与える因子について検討を行った。実験の結果、温度の上昇もしくは時間の延長とともに、凝集剤中の Fe^{3+} および Al^{3+} 濃度は増加した。また、

アルミナと硫酸の反応速度は、酸化鉄と硫酸の反応速度に比べより温度の影響を受けやすいこともわかった。実験結果および速度論をもとにして、反応の動力学的モデルを確立した。このモデルから断熱条件下では凝集剤調製反応は非常に遅く、適切な速度で反応を進行させるには外部から熱を供給する必要があると考えられる。

第三章では、調製した硫酸塩型凝集剤の性能試験を行った。まず、水の濁度低減試験を行った。あらかじめ調製しておいた懸濁液に、鉄およびアルミの全濃度が 0.04 mM/L となるように凝集剤を加えたところ、残存濁度は 1 NTU (Nephelometric Turbidity Unit、比濁計濁度単位) 以下まで低下した。次に凝集剤のヒ素除去性能について検討を行った。 $\text{pH } 7.2$ で凝集剤を 0.1 mM/L 加えたところ、ヒ素の 95% 以上を除去できることがわかった。ヒ素除去性能に対する pH の影響は、錯化と Langmuir の法則から説明できる。

論文審査の結果の要旨

序論では、本論文の構成と概要を述べているが、本論文の最終目標はフライアッシュ中に酸化鉄とアルミナが含まれることからこれを硫酸処理することにより、付加価値の高い硫酸鉄と硫酸アルミニウムの複合体に変換することにより、高効率な凝集剤を製造することで、これらの複合体が優れた特性をもつこと、およびこれまでの凝集剤の弱点を克服できることを見いだしている。しかし、こうした凝集剤の製造に際しては、フライアッシュのキャラクタリゼーションが重要であることを指摘している。

第1章では、フライアッシュのキャラクタリゼーションについて述べている。ボイラーの燃焼効率を評価するには二つの重要な指標があり、一つが LOI (Loss on ignition: 強熱減量) であり、もう一つが UC (unburned carbon: 未燃炭素) 含量である。しかし、LOI は正確に未燃炭素を表してはいない。従来、未燃炭素の測定には熱重量分析が用いられるが、本論文ではフーリエ変換赤外光音響スペクトルをこの測定に利用することを提案し、測定装置制作上の重要な点はセルの構造に存在すると指摘している。

第2章では石炭燃焼プロセスから得られるフライアッシュには酸化鉄とアルミナが含まれ、これらが硫酸で処理されると各々硫酸鉄と硫酸アルミニウムに変換されるが、適切な鉄/アルミニウム比が存在するはずである。多くのフライアッシュの分析からこの比がこの各々の金属酸化物と硫酸との適切な範囲内にあることを示している。反応で適切な複合体を形成するには、反応速度が影響することから、その速度を求めている。またここでは石炭燃焼から生成する亜硫酸ガスを石炭からのフライアッシュと反応させ、硫酸塩を製造できればより効率の高いプロセスになると提案している。

第3章は製造した凝集剤が水の濁度を低減できること（濁りの除去性能試験にはカオリナイトの懸濁液を用い、試験溶液の初期 pH は HNO_3 または NaOH を用いて調整している）および5価のヒ素を除去する能力を有することを見いだしている。すなわち、一般にアルミニウムを基盤とした凝集剤の使用は水道水のアルミニウム濃度を高めることが問題となっており、鉄を基盤とした凝集剤を使用すると思わしくない着色等の原因ともなる。硫酸鉄と硫酸アルミニウムからなる複合体はこの問題を解決できることを認めている。

以上のように、本論文は石炭燃焼から大量に排出されるフライアッシュの有効利用法として、廃水の凝集剤を考案したところに、大きな意義があり、まずフライアッシュのキャラクタリゼーションにより未燃炭素の正確な定量法を提案するとともに、フライアッシュを熱水処理することにより、酸化鉄とアルミナを得、これを新規な装置で硫酸を用い、硫酸塩の複合体にすると、優れた凝集剤として作用することを見いだした。また、本製造法を大規模に行うための化学工学的データを取得している。また、本凝集剤を用い、排水の濁度改善を検討し、優れた効果を示すことを認めるとともに、Ⅲ価のヒ素がⅣ価のヒ素に酸化されるため、本凝集剤によりヒ素が高い除去効率で減少できることを見いだしている。このように本研究の成果は、石炭燃焼に伴う大量のフライアッシュの優れた有効利用法を提案しており、またその機能について理論的に考察していて、学術的にも意義が大きいと判断される。よって、本論文は博士論文として価値があるものと認める。