

## 学位論文の要旨

氏名

岩下章

学位論文題目

「石炭中に存在する微量元素の測定および排出削減技術  
に関する研究」

本論文は、石炭中に存在する微量元素の測定および排出削減技術に関する研究と題して、石炭および燃焼後の灰中に含まれる微量元素に着目し、その測定技術や除去法・溶出挙動について、新規な手法や改良点を提案し、検討を行った結果についてまとめたものである。

第1章は緒論であり、石炭および石炭灰中に存在する微量元素の測定法および排出削減技術に関して、従来法と新規法との比較について解説し、本研究の目的および構成を述べた。

第2章では、誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) による石炭中に含まれる金属濃度測定におけるマイクロ波酸分解 (MW-AD) 法の最適条件について、特にフッ化水素酸 (HF) の必要性および分解回数について検討した。実験には、主要金属 (アルミニウム、カルシウム、鉄、マグネシウム) と少量または微量元素 (コバルト、クロム、銅、マンガン、ニッケル、鉛、亜鉛) の認証値を有する5種類の認証標準石炭を用い、本方法の有効性について評価した。その結果、ICP-AESによる石炭中金属濃度測定の前処理法として、HF無添加条件 (硝酸+過酸化水素水の使用) の2段階分解が非常に効果的であることを証明した。主要金属に対して、本方法による測定結果とJIS (日本工業規格) 法 (JIS M 8812および M 8815) による測定結果との整合性について、24種類の日本標準石炭 (SS標準炭) を用いることによって評価した。

第3章では、ICP-AESによる石炭灰 (CFA) 中に含まれる主要元素および微量元素濃度

測定におけるMW-AD法について検討した。MW-AD法の最適分解条件、特にHFの必要性およびHF除去法について調査した。4種類の認証標準CFAを用いて本方法の有効性を評価した。HF添加条件のMW-AD法の場合、2種類のHF除去法として、ホウ酸処理法および使用酸を蒸発乾燥する方法を用いた。各元素濃度測定に適切なHF除去法について考察した。さらに、CFA中に含まれる主要元素および微量元素濃度測定におけるICP-AES測定の利点および許容範囲について、検討を行った。

第4章では、ICP-AES、黒鉛炉原子吸光分析 (GFAAS)、水素化物発生原子吸光 (HGAAS) による石炭およびCFA中に含まれる微量元素濃度測定におけるMW-AD法について検討した。ICP-AESによって測定不可な元素については、GFAASおよびHGAASによって測定を行った。8種類の認証標準物質を用いて、各測定法における元素回収率に対するMW-ADに用いる酸の影響について調査した。また、微量元素測定における石炭とCFAとの間の違いについても検討を行った。

第5章では、様々な種類の石炭を用いて、300°Cおよび400°Cでの熱分解 (マイルド熱分解) による石炭からの水銀の事前除去について検討した。水銀除去率は、炭種依存性を示したが、石炭の表面積および粒子径などの物理的特性には影響しなかった。また、含硫黄キレート剤を用いる石炭からの水銀リーチングも行った。マイルド熱分解による水銀除去率と石炭からの水銀リーチング率の両方に影響する因子について、検討を行った。

第6章では、日本の石炭火力発電所から集めた21種類のCFAからのホウ素およびセレン溶出挙動について検討した。21種類のCFAを用いて、純水による溶出試験を行った。多種のCFAを用いた場合におけるCFAからのホウ素およびセレンの溶出に影響する因子について検討した。また、pH固定条件下での溶出試験における溶出液中のpHおよび他元素の影響についても検討を行った。

第7章では、本研究により得られた成果を総括としてまとめた。

## 論文審査の要旨

報告番号	理工研 第214号	氏名	岩下 章
審査委員	主査	大木 章	
	副査	鮫島 宗一郎	高梨 啓和
<p>学位論文題目 石炭中に存在する微量元素の測定および排出削減技術に関する研究 (Studies on measurement and emission-reduction technologies for trace elements present in coal)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文および論文目録等をもとに学位論文審査を実施した。本論文は、石炭中に存在する微量元素の測定および排出削減技術に関する研究と題して、石炭および燃焼後の灰中に含まれる微量元素に着目し、その測定技術や除去法・溶出挙動について、検討を行った結果についてまとめたものであり、全7章より構成されている。</p> <p>第1章は緒論であり、石炭および石炭灰中に存在する微量元素の測定法および排出削減技術に関して、現在の動向について解説しており、本研究の目的および構成を述べている。</p> <p>第2章では、誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) による石炭中に含まれる元素濃度測定におけるマイクロ波酸分解 (MW-AD) 法の条件について、特にフッ化水素酸 (HF) 添加の必要性および分解回数について検討し、最適条件を見出している。また、種々の元素に対して、本方法による測定結果とJIS (日本工業規格) 法 (JIS M 8812および M 8815) による測定結果とが一致することを証明している。</p> <p>第3章では、ICP-AESによる石炭灰中に含まれる主要元素および微量元素定量について検討しており、MW-AD法の条件、特にHF添加の必要性およびHF除去法について調査し、最適条件を見出している。さらに、石炭灰中に含まれる元素定量におけるICP-AESの利点および適用範囲について、検討を行っている。</p> <p>第4章では、石炭および石炭灰中に含まれる微量元素の中で、ICP-AESによって測定できない元素について、黒鉛炉原子吸光分析 (GFAAS) や水素化物発生原子吸光分析 (HGAAS) の使用を試みている。MW-AD法とこれらの分析法を組み合わせることで、正確な測定が行えることを示している。また、微量元素測定における石炭と石炭灰との違いについても検討を行っている。</p> <p>第5章では、石炭中に存在する水銀について、低温熱分解を用いる事前除去法を開発しており、特定の石炭試料に対しては有効であることを見出している。</p> <p>第6章では、石炭灰中に存在するホウ素およびセレンの水相中への溶出挙動について調査している。ホウ素およびセレンを高濃度に含む石炭灰については、これらの有害元素がかなり水相中へ移行することを明らかにしている。</p> <p>第7章では、石炭中に存在する微量元素の測定技術および排出抑制技術の開発について総括し、将来的な展望を述べている。</p> <p>以上本論文は、石炭中に存在する微量元素の測定技術および排出削減技術を開発する上で基礎となる重要な知見を含んでおり、工学的にもその内容は高く評価される。</p> <p>よって、審査委員会は学位 (博士) の学位論文として合格と判定する。</p>			

## 最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第214号	氏名	岩下 章
審査委員	主査	大木 章	
	副査	鮫島 宗一郎	高梨 啓和

平成18年2月8日11:00より工学部応用化学工学科42号教室にて、主査、副査およびその他の聴講者約30名の前で行われた本審査において、本研究の背景、研究手法、得られた成果等に関連する事項について30分程度の質疑応答がなされた。その一部を以下に示す。いずれの質問に対しても的確な対応がなされ、満足すべき回答を得ることができた。

【質問1】石炭や石炭灰の認証標準物質について、認証値の分析方法はどのような方法で行われているのか。

【回答2】認証標準物質の認証値は、NIST（米国標準局）やBCR（ヨーロッパ標準局）などの機関によって、中性子放射化分析やICP-MSなどによって値付けされている。本研究で提案した方法を用いることにより、このような高価な装置や煩雑な操作を用いなくても、石炭および石炭灰中の微量元素の簡便かつ正確な定量が行えることを証明した。

【質問2】マイクロ波酸分解装置の出力と温度の関係はどうなっているのか。また内部温度を確かめる方法は無いのか。

【回答2】装置の出力と温度は、比例関係にある。また、実際に内部温度および圧力をメーカーに依頼し、測定した結果、出力600Wで内部温度250℃、内部圧力50気圧であった。

【質問3】測定対象元素の選定規準は何か。また、米国の大気清浄法（CAA）によって規制されている11元素は、どのような理由で規制対象となっているのか。

【回答3】本研究では、CAAに規定されている11種の微量元素（As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se）と主要元素（Al, Ca, Fe, Mgなど）を選定した。CAAにおける11元素は、元素の有害性と気化性の両面から選定されている。

【質問4】石炭中の微量元素分析のためのMW-ADについてはHF添加が必要ないのに、石炭灰中の微量元素分析では必要なのはなぜか。

【回答4】石炭中に存在する微量元素と石炭灰中に存在する微量元素とでは、その存在形態が大きく異なっている。石炭中の微量元素の存在形態は、黄鉄鉱中の固溶体など、熱硝酸に可溶性な形態であるために、HF添加は必要なかった。しかし、石炭灰中の微量元素は、ボイラー中で高温にさらされ、不溶性の酸化物を形成しているため、可溶化のためにHF添加を必要とした。

【質問5】本研究においては、石炭中のアンチモン濃度の定量はできなかったが、定量可能にするためにはどのような方法が考えられるか。

【回答5】石炭中のアンチモン濃度が低いために測定不可であった。低温灰化法によって目的元素が気化しないような条件で灰化し、灰中に目的元素を濃縮することによって定量できる可能性がある。

以上の質疑応答の結果より、3名の審査委員は、申請者が博士（工学）の学位を授与するのに値する学力を有していると判断した。