

氏名（本籍）	Dorcas Linda Ernesto Uaciquete（モザンビーク共和国）
専攻分野の名称	博士（理工学）
学位記番号	理博甲第 7 号
学位授与の日付	令和 4年 9月 29日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理工学研究科 総合理工学専攻
学位論文題目 (英文)	Study on Coal Cleaning – Oxidative Desulfurization and Elution of Mercury – (石炭のクリーン化に関する研究—酸化脱硫ならびに水銀の溶出)
論文審査委員	(主査) 教授 大川 浩一 (副査) 教授 進藤 隆世志 (副査) 教授 加藤 純雄 (副査) 教授 村上 賢治 (副査) 名誉教授 菅原 勝康

## 論文内容の要旨

地球環境の保全を念頭に置きながら、多様なエネルギー源を組み合わせることで、持続的経済発展を可能にする鍵である。石炭は他の化石燃料に比べ埋蔵量が多く、偏在しないことから、製鉄原料としてまたベースロード用発電燃料として、世界で広く使用されている。昨今の地球温暖化や環境汚染等の問題解決に対応するためには、石炭の高効率利用プロセスの開発が急務であり、同時に石炭のクリーン化技術の開発が必須である。

本論文は、石炭に含まれる有害微量元素の硫黄と水銀に着目し、液相処理を用いた新規な事前脱硫技術を開発するとともに、火力発電所にて生成する副産物の適性処理を目的に、フライアッシュならびに脱硫石膏中に含まれる水銀の化学形態とその溶出挙動を述べたものである。本論文の構成は、緒論、本論3章ならびに総括から成る。

第1章の緒論では、石炭高効率利用プロセスやコールクリーニング技術の開発状況について概説するとともに、現状の課題を明らかにした。そして本研究の意義と目的を述べた。第2章の酸化処理による石炭の脱硫では、従来困難とされてきた有機硫黄を対象として、過酸化水素ならびに過酢酸を用いた液相酸化による除去を試みた。そして酸化に伴う硫黄形態の変化を、放射光を用いた XANES (X線吸収端近傍構造) 分析により明らかにした。その結果、過酸化水素による酸化処理は、低炭化度炭の脱硫には有効であるが、脱硫率を

上げようとする必要があり、同時に炭素収率が大きく減少してしまう結果となった。一方、過酢酸を用いた酸化処理では、20°Cにて選択的にチオフェン中の硫黄を酸化してスルホンに変化させることが可能であった。チオフェンの酸化で生成したスルホンは、400°Cで熱処理することによりほぼ全量除去出来、炭素損失も10%以内に収めることが出来た。第3章の石炭火力発電所から生成したフライアッシュ中の水銀形態に及ぼす未燃炭素の影響では、XANES分析により水銀の化学形態を定性ならびに定量的に明らかにした。XANESスペクトルの一次ならびに二次微分値を用いた **Inflection point method** を水銀の化学形態の推定に使用した。またモデル物質の XANES スペクトルの線形結合と **Inflection point** で求められるエネルギー差を用いて、フライアッシュ中の水銀の化学形態と存在割合を決定した。その結果、フライアッシュに含まれる未燃炭素中の硫黄や塩素、酸素と水銀が結合していることが明らかになった。第4章の石炭火力発電所から生成した脱硫石膏に含まれる水銀の溶出挙動では、水銀の化学形態を昇温脱離-冷蒸気原子吸光法により決定した。従来法の回分式で脱硫石膏から水中への水銀の溶出挙動を観察したところ、水銀は一旦溶出した後、脱硫石膏に再捕捉されることが分かった。これは溶出した水銀が、脱硫石膏中の未燃炭素に吸着され安定な形態に変化したことによると推定された。その溶出-再吸着挙動を速度論的にシミュレートするとともに、半回分式の溶出試験を用いれば、正確に水銀の溶出量が決定出来ることを明らかにした。第5章の総括では、本研究で得られた結果を纏めると共に、出身国であるモザンビークにおける石炭資源有効利用のための課題と展望を述べた。

## 論文審査結果の要旨

- 過酢酸による液相酸化脱硫の結果の中で、チオフェン含有量が多い石炭試料の方が、酸化により生成したスルホンの量が少ない結果が得られているのは何故か。
- 過酢酸による酸化反応性が、2種の石炭試料中のチオフェンで異なる理由は何か。
- 酸化処理時間が **hour** のオーダーと長い理由は何か。
- 石炭試料中のチオフェンに過酢酸がアクセスする拡散過程と、過酢酸による酸化反応のいずれが律速段階と推定しているのか。
- 過酢酸濃度とチオフェンの酸化速度との関連はどうなっているか。
- 脱硫石膏からの水銀の溶出で、再吸着した水銀が再溶出することは無いのか。吸着して安定な形態に変化すると考えているのか。
- 水銀の石膏から水相への溶出と再吸着の速度解析において、試料の違いによる速度定数の差は十分に大きいと見るのか。またその差は何に起因するのか。
- 液相中水銀の再吸着に対して未燃炭素は如何なる影響を及ぼしているのか。

以上の試問のいずれについても的確な回答がなされた。よって申請者は、最終試験に合格し、博士（理工学）としての十分な学識を有するものと認めた。