

称号及び氏名	博士(工学) 名久井 博之
学位授与の日付	2007年3月31日
論文名	「Study on the Effects of Ultrasound and Coal Ash on Degradation of Environmental Pollutants from Thermal Power Stations」 (火力発電所から排出される環境汚染物質の分解に及ぼす超音波と石炭灰の効果に関する研究)
論文審査委員	主査 西村 六郎 副査 坂東 博 副査 河野 健司

## 論文要旨

火力発電所で発生する排水には、運転に伴って連続的に排出される定常排水と、定期的に行われる保守点検時に排出される非定常排水がある。定常排水の内、排煙脱硫工程から発生する排水にはジチオン酸 ( $S_2O_6^{2+}$ ) 等の還元性物質が含まれており、石炭のガス化工程から発生する定常排水にはフェノール等の有機物質が含まれている。一方、非定常排水の内、ボイラ系統のブロー水にはスケールを除去するために添加されたクエン酸等の有機酸や、純水に脱酸素剤として添加されたヒドラジン ( $N_2H_4$ ) が含まれている。これらの排水中に含まれる物質は環境を汚染するCOD (Chemical Oxygen Demand : 化学的酸素要求量) の成分であることから、活性炭や合成樹脂を用いた吸着法、酸化剤や活性汚泥を用いた分解法などで処理されている。しかし、これらの処理方法には大量の汚泥が発生したり、薬品を大量に消費するため、より効率的で環境負荷の小さい環境汚染物質の処理方法が求められている。

また、石炭火力発電所においては、石炭燃焼に伴い大量の石炭灰が発生する。その大部分はセメントやコンクリートの原料等として利用されているが、それでも年間約100万トンもの石炭灰が有効利用されずに灰捨場に廃棄されている。しかし、近年、大規模な灰捨場の確保が困難となってきた一方で、セメント・コンクリートの需要も低迷してきており、資源の有効利用という環境保全の観点からも、新たな石炭灰の用途開発が求められている。

近年、水中のダイオキシンやPCB、フロン等の環境汚染物質を、超音波を利用して分解処理する研究が行われてきている。この超音波による環境汚染物質の分解は、キャビテーションバブルの崩壊による高温高圧の反応場(数千度、数百気圧)と、その反応場から生成する様々なラジカルによって行われると考えられている。超音波による環境汚染物質の処理は、特別な薬品を使用する必要はなく、また、バルクとしては常温・常圧であることから、危険性の少ない技術である

という特徴を有している。

ここ数年、超音波単独による環境汚染物質の分解ではなく、微粒子の添加によりその効果を高めようとする試みがなされてきた。微粒子としてはシリカやアルミナ、酸化チタン等が用いられており、分解の促進効果が確認されている。これらの効果は、単なる触媒効果ではなく、微粒子の添加によってキャビテーションが増加することに起因していると考えられている。

上述のように、火力発電所の排水処理においては、効率的で環境負荷の小さい環境汚染物質の処理方法が求められているが、その処理に超音波を応用する研究はほとんど行われていない。また、微粒子の添加による超音波分解の促進効果に関して、石炭灰を用いた研究は全くなされていない。それゆえ、本論文においては、排水中の環境汚染物質をより効率的で環境負荷の小さい方法で処理する方法と、石炭灰の新たな用途を見出すことを目的に研究を行い、火力発電所から排出される環境汚染物質の分解に及ぼす超音波と石炭灰の効果について詳細に検討し、新たな結果と知見を得た。

本論文は8章で構成されるもので、各章の概要を以下に示す。

第1章では、火力発電所から排出される環境汚染物質とその一般的な排水処理技術、また石炭灰の発生と現時点におけるその有効利用についての概論を述べると共に、超音波化学の概要と超音波による環境汚染物質の分解に関する研究を紹介し、本研究の意義と目的を明確にした。

第2章では、200kHz、200Wの洗浄器型超音波発生装置を用いて、フェノール (0.1 mmol/L、100 mL) の超音波分解における石炭灰 (粒径: 53~106 $\mu$ m) の効果について基礎的な実験を行った。石炭灰の添加量とフェノールの分解速度を調べたところ、無添加の場合の分解速度定数は  $17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  であったが、石炭灰を 0.4~0.6 wt% 添加すると、 $36 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  と約2倍となった。更に石炭灰を添加すると分解速度は低下し、1.5 wt% 以上添加すると無添加時よりも分解速度が小さくなった。純水中への超音波照射による過酸化水素の生成速度も石炭灰添加量に依存し、フェノールの分解と同様な傾向が見られた。また、石炭灰の表面を電子顕微鏡で観察したところ、表面が多孔質となっていることが分かった。これらの結果から、この細孔に保持された空気が超音波振動により水中に放出され、それがキャビテーションバブルの核となり、ラジカルの生成が促進したと考えられた。また、過剰な石炭灰の添加は超音波を吸収・拡散させ、ラジカルの生成を減少させたと推測された。

第3章では、超音波照射によるヒドラジン (0.1 および 1.0 mmol/L、100 mL) の分解を、石炭灰を添加せずに、種々のpH (0.8~9) で調べた。その結果、ヒドラジンは超音波照射により分解することが分かった。さらに、ヒドラジンは過酸化水素の添加ではほとんど分解せず、また、ラジカル補足剤である第3級ブチルアルコールの添加により、その超音波分解が抑制されたことから、ヒドラジンはOHラジカルによって分解されたものと考えられた。その分解速度はpHに大きく依存し、pH 2~7 (領域II) ではほとんど分解が進まなかったが、pH 2 以下 (領域I) では酸性になるほど、pH 7 以上 (領域III) ではアルカリ性になるほど分解速度が大きくなった。得られたヒドラジンの分解速度のpH依存性は、ヒドラジンの1価および2価の解離定数 ( $pK_a$ : それぞれ 8.0 と -0.9) に基づいたイオン形態 ( $N_2H_6^{2+}$ ,  $N_2H_5^+$ ,  $N_2H_4$ ) と、それらのイオン種とOHラジカルとの反応速度定数から説明された。

第4章では、超音波照射有り及び無しの条件下におけるヒドラジン (0.1 mmol/L、100 mL) の分解に及ぼす石炭灰の添加量 (0~5 wt%) の効果について調べた。超音波照射無しの場合、領域IIおよび領域IIIでは、石炭灰の添加でヒドラジン濃度が減少し、しかも少量のアンモニアが検

出された。このことから、ヒドラジンは石炭灰に吸着し、その一部がアンモニアに分解したと考えられた。しかし、領域Iでは石炭灰への吸着は見られなかった。このヒドラジンの石炭灰への吸着に関するpH依存性は、石炭灰の等電点に基づいた石炭灰表面の電荷と、ヒドラジンのイオン形態から説明された。石炭灰の等電点pHはおよそ2~3程度と試算され、領域Iでは石炭灰粒子の表面は正に帯電していると推測された。一方、ヒドラジンは同領域において2価のカチオン( $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ )に解離していることから、石炭灰の表面電荷と反発し、吸着しなかったものと考えられた。超音波照射の場合、領域Iでは、石炭灰添加量が0.6 wt%まではその添加量の増加に伴ってヒドラジンの減少速度も増加したが、その量を超えて石炭灰を添加すると、ヒドラジンの減少速度は低下した。この傾向はフェノールの超音波分解の場合と同様であったことから、領域Iにおけるヒドラジンの減少は、石炭灰の吸着効果よりも、超音波によるラジカル効果の方が顕著であることが分かった。領域IIでは、石炭灰添加量の増加に伴いヒドラジンの減少速度も増加した。この領域ではヒドラジンはラジカルに安定であり、石炭灰の吸着効果が顕著となると考えられた。領域IIIでは、石炭灰添加量が、0.6 wt% (領域A) まではその添加量の増加に伴ってヒドラジンの減少速度も増加し、0.6~2.4 wt%の範囲 (領域B) では石炭灰添加量によらずその減少速度は一定であり、2.4 wt%より多くなる (領域C) と再びその減少速度は増加した。これらのことから、領域IIIにおける超音波照射条件下でのヒドラジンの減少は、領域Aでは石炭灰への吸着効果よりもラジカル分解の効果の方が大きく、領域Bでは両方の効果が拮抗し、領域Cでは石炭灰への吸着効果が優勢になると考えられた。

第5章では、超音波照射有り及び無しの条件下におけるクエン酸 (0.1 mmol/L、100 mL) の分解における石炭灰の添加量 (0~10 wt%) および pH (3~10) の効果について検討した。クエン酸は超音波照射では分解しなかったが、石炭灰の添加により乳酸、酢酸、蟻酸に分解することが分かった。この分解はシリカ・アルミナ触媒によるパラフィンのクラッキング作用として説明することができた。また、その分解も pH に依存し、pH 5 以上では石炭灰の添加によってもクエン酸は分解しなかった。得られた結果を第4章と同様に石炭灰の表面電荷とクエン酸の解離状態との関係から考察した。

第6章では、超音波照射有り及び無しの条件下におけるジチオン酸 (0.1 mmol/L、100 mL) の超音波処理における石炭灰の添加量 (0~0.5 wt%) の効果に関する実験を行った。ジチオン酸は超音波照射によっても、石炭灰添加によっても分解しなかった。このことは、ジチオン酸はOHラジカルによっても容易に酸化分解しないということを示している。また、ジチオン酸は強酸であることから pH に依らず2価のアニオンに解離しており、石炭灰の等電点 (pH 2~3) 以上では石炭灰表面の負電荷と反発し、石炭灰への吸着は起こらないと推測された。

第7章では、前章まで得られた結果をフェノール、ヒドラジン、クエン酸、ジチオン酸の解離定数、ラジカルとの反応速度定数、石炭灰の等電点等から総合的に検討し、それら環境汚染物質と石炭灰の相互作用で生じる吸着及び分解を体系的に考察して、同時にその作用に及ぼす超音波の役割を明確にした。

第8章では、本研究で得られた成果を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文は、排水中の環境汚染物質 (フェノール、ヒドラジン、クエン酸、ジチオン酸) を

より効率的で環境負荷の小さい方法で処理する方法と、石炭灰の新たな用途を見出すことを目的に、火力発電所から排出される環境汚染物質の分解に及ぼす超音波と石炭灰の効果について詳細に検討し、新たに得られた結果と知見を報告したものである。本論文では、以下の成果を上げている。

- (1) 超音波照射装置 (200kHz、200W) を用いて、フェノールの超音波分解における石炭灰 (粒径: 53~106 $\mu$ m) の効果について検討している。フェノールの分解速度定数は、石炭灰を 0.4~0.6 wt% 添加すると無添加に比べ約 2 倍となるという結果を得ている。ここで、多孔質である石炭灰表面がキャビテーションバブルの核生成場となってラジカルの生成が促進し、それに伴いフェノールの分解も促進することを指摘している。
- (2) ヒドラジンの分解における超音波照射、pH および石炭灰の添加量の効果について検討している。ここで、(a) ヒドラジンは pH2 以下および pH7 以上において容易に超音波照射により分解することを明らかにした。(b) pH3~8 では、陽イオンに解離しているヒドラジンは、負に帯電している石炭灰に容易に吸着し、その一部がアンモニアに分解することを明らかにしている。
- (3) クエン酸の分解における石炭灰の添加量および pH の効果について検討している。クエン酸は石炭灰の添加により、乳酸、酢酸、蟻酸に分解することを明らかにした。この分解は石炭灰 (シリカ・アルミナ触媒と類似) によるパラフィンのクラッキング作用であることを指摘している。
- (4) ジチオン酸の分解における超音波照射および石炭灰添加の効果について検討している。ジチオン酸は超音波照射によっても、石炭灰添加によっても分解しないことを明らかにした。このことから、ジチオン酸は OH ラジカルとの反応性や石炭灰との相互作用が小さいことを指摘している。

本研究は、環境汚染物質の解離定数や石炭灰の等電点等を用いて、それら環境汚染物質と石炭灰の相互作用で生じる吸着及び分解のメカニズムを体系的に考察すると共に、その作用に及ぼす超音波の役割を明確にしており、新たな排水処理技術の開発および石炭灰の用途開発に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

本委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。