

令和 2 年 9 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03335

研究課題名（和文）環境運命を考慮した排ガス中水銀除去・固定化技術の開発

研究課題名（英文）Development of removal and immobilization technology of mercury in flue gas considering its environmental fate

研究代表者

高岡 昌輝（Takaoka, Masaki）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80252485

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は活性炭に塩素、硫黄、ヨウ素化合物を添着し、排ガス中水銀除去能を向上させることを目指したもので、X線手法などを駆使して除去機構を明らかにした。また、活性炭上に固定された水銀の安定性についても、溶出試験や熱特性を調べることで、評価するとともに固定形態の考察を行った。さらに、現場試験を実施して、実際的人為的水銀排出源における水銀挙動を明らかにするとともに、現場に活性炭系吸着材を適用し、その適用性について評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2017年8月に発効した「水銀に関する水俣条約」においては、国連環境計画（UNEP）において大気排出削減のための利用可能な最良の技術/最良の慣行（BAT/BEP）に関する知見や水銀廃棄物の環境上適正な管理が求められており、本成果は活性炭による吸着法とその安全な処分に関する根本的な科学的根拠に対する基礎的な知見となる。また、これまで知見の少なかったヨウ素化合物を添着した際の水銀除去機構を明らかにしたことの学術的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, to enhance the removal ability of mercury in flue gas by activated carbon, the impregnation of chlorine, sulfur and iodine compounds were examined and the removal mechanism was understood using various X-ray methods. The stability of mercury adsorbed on the activated carbon was evaluated by leaching test and thermal test and the chemical form of the mercury on the activated carbon was discussed. In addition, the mercury behavior in real anthropogenic sources was investigated and the application of activated carbon adsorbent to flue gas in a real plant was evaluated.

研究分野：環境工学

キーワード：水銀 活性炭 排ガス 吸着 脱着 廃棄物

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水銀は人為的あるいは自然発生源から一旦大気中に放出された後、乾性あるいは湿性沈着し、海洋あるいは淡水、土壌へ取り込まれる。しかし、その特異的な揮発性ゆえに再放出する結果、地球規模での循環を生じており、その一部が魚にメチル水銀として濃縮し、胎児への健康リスクが見逃せないレベルとなっている¹⁾。それゆえ、人為的な発生源での大気排出抑制が世界的に必要となっている。2017年8月に水銀に関する水俣条約が発効し、かつ日本国内においては2018年4月1日からは大気汚染防止法が改正され、新たに水銀に関する排ガス規制が実施されることとなった。これまで活性炭による排ガス中の水銀除去技術は多くの研究者によって研究されてきたが²⁻⁴⁾、より高度に水銀除去を行う必要があるとともに規制対応として現場適用していかなばならない。また、活性炭に吸着された水銀は廃棄物として安定的に処分あるいは回収する必要があるが、最後の環境運命までを検討した研究はほとんど行われていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究は、人為的発生源からの水銀の大気排出を単に削減するだけでなく、吸着材へ安定的に固定化し、最終処分場からの環境中への再放出が限りなく小さくできるよう環境運命を考慮した排ガス中水銀の総合的な除去・固定化技術を開発するものである。具体的には、塩素、硫黄、ヨウ素等の化合物を担持した高性能な活性炭吸着材を製造し、金属水銀ガスの吸着・脱着試験を行い、その機構をX線を用いた詳細なキャラクタリゼーション法で明らかにすることを目的とした。さらに、塩化第二水銀ガスの発生装置を作成し、入口水銀形態の違いが排ガス中水銀除去に及ぼす影響を調べることにした。また、吸着後活性炭に対する溶出試験や熱的脱着試験により、水銀含有活性炭からの水銀回収や最終処分のための基礎的特性を調べた。一方で、現場における活性炭技術の適用も重要であることから、人為的水銀排出源として下水汚泥熱処理施設における調査及び、活性炭系吸着材の現場適用調査を行った。

3. 研究の方法

(1) 使用活性炭材料

本研究で、基本的に用いたベースの活性炭はヤシ殻を原料とした粒状白鷺 C2C 20-48 メッシュ (日本エンバイロケミカルズ製) であり、この活性炭に、塩素、硫黄、ヨウ素等を含浸担持させた。また、現場試験においては市販の水銀吸着用活性炭 白鷺 MAC (日本エンバイロケミカルズ製) 及びゴア社の吸着材を使用した。脱着試験においては都市ごみ焼却施設の活性炭吸着塔から採取したのものも使用した。

(2) 吸着評価試験

各種活性炭に金属水銀ガスあるいは塩化第二水銀ガスを通させ、各種活性炭の水銀除去性能を確認した。基本的な実験装置図を図1に示す。キャリアガスには空気を使用し、ポンプで空気を送り込み、流量計で調節した。金属水銀ガスの発生は、金属水銀を入れた発生部の温度をコントロールすることで水銀濃度を変化させ、加速試験として、現状のごみ焼却施設における排ガス濃度に比べ10~300倍以上高い $1500\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 3300\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の水銀濃度において実験を行った。塩化第二水銀ガスの場合、塩化第二水銀溶液をペリスタポンプで発生部に定量供給・加熱して、発生させた。発生ガス濃度を $200 \sim 600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で一定にコントロールすることができた。活性炭での吸着温度は 140°C 一定とし、吸着槽出口で連続分析計 (MS-1A/DM-6B: 日本インスツルメンツ社製) により水銀濃度をモニターした。上記の各種吸着後活性炭サンプルに対して、X線光電子分光、X線回折、X線吸収端微細構造分析などを適用し、その吸着メカニズム解明した。

(3) 脱着実験

活性炭からの水銀脱着の傾向を見るために、アルミナ製のボートに使用済み活性炭を入れて管状炉で、温度を定速で昇温し、脱着傾向を調べた。脱着した水銀について連続分析計 (MS-1A/DM-6B: 日本インスツルメンツ社製) にてモニターした。また、溶出試験を実施し、脱着前後において、活性炭に固定されている水銀の安定性について検討した。

(4) 現場試験

人為的排出源として、下水汚泥熱処理施設において水銀を含めた重金属の挙動を調べるとともに、活性炭系吸着材の現場適用試験を下水汚泥熱処理施設の湿式

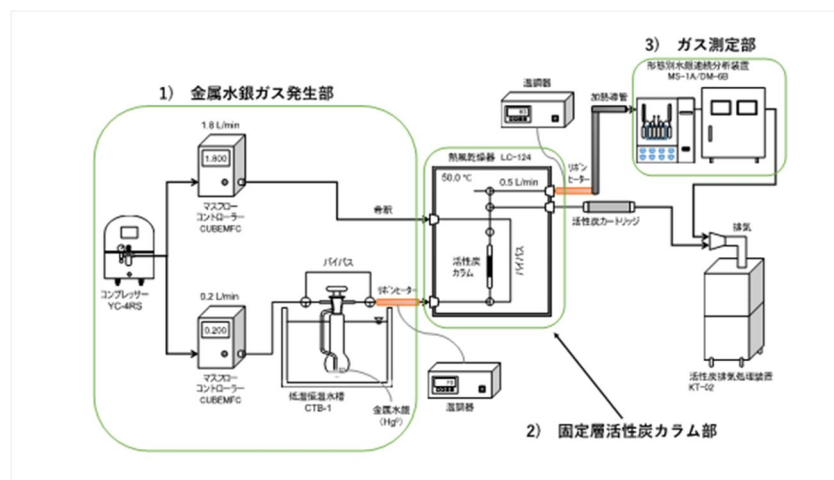


図1 固定層カラムを用いた水銀吸着評価試験装置

スクラバー後排ガスに適用し、活性炭系吸着材を評価した。現場でのサンプルについては濃度分析するとともに、Factsage により熱力学平衡計算を行い、挙動を考察した。

4. 研究成果

(1) 吸着評価試験結果

まず活性炭による排ガス中水銀の吸着除去を高度化するため、塩化物や硫黄を添加した活性炭を詳しく調べるとともに、吸着実験を行ってその各元素の影響について明らかにすることで水銀吸着除去機構を推察した。塩化物については、その担持塩素濃度と水銀吸着能の間には正の相関が認められたが、硫化物についてはその関係が明らかではなかった。これらの活性炭に吸着されている水銀がどのような形態であるかを推定するために、添加した硫黄や塩素、さらには水銀の化学形態について X 線吸収端近傍構造 (XANES) 分析を行った結果、塩化物のみを担持した活性炭では新たな塩化水銀由来のピーク生成していることが塩素の XANES 分析より確認され、塩化水銀として固定されていることが明らかになった。また、硫黄の担持法を変えた活性炭に対して吸着破過試験を行ったところ、活性炭骨格に硫黄が入るよりも水溶液中で添着した活性炭の方が水銀吸着能が高いことがわかった。また、硫黄の XANES 分析より硫黄や硫化物の存在とともに硫酸塩が存在する方が水銀吸着能が高かった。これらの塩化物及び硫黄系添着炭上での水銀除去については基本的には過去の研究と同様であった⁵⁾。

より高度に排ガス中の金属水銀を添着活性炭により除去するために、活性炭に 4 種類のヨウ素化合物 (KI、KIO₃、NH₄I、KI + CuSO₄) をそれぞれ含浸させ、水銀の除去特性を調べた。ヨウ素化合物を含浸させた活性炭は図 2 に示す通りいずれも高い水銀除去能を示した。吸着前後の活性炭に対して BET 比表面積、X 線回折、X 線光電子分光、X 線吸収端微細構造等各種分析を行い、それぞれの化合物を含浸させた活性炭上での水銀吸着反応機構を水銀、ヨウ素、炭素など各種元素の化学状態から考察した。図 3 にヨウ素添着炭中のヨウ素の K 吸収端 XANES スペクトルを示す。その結果、主に水銀はヨウ化水銀 (I、II) として活性炭上で吸着されることを明らかにし、ヨウ化水銀 (II) が支配的であること、X 線吸収微細構造分析からヨウ素分子の生成が示唆され、水銀の吸着除去反応に重要であると示した。

(2) 脱着試験

水銀吸着活性炭に対して、脱着実験及び脱着前後の活性炭中の各元素の化学形態分析、さらには溶出試験を実施し、水銀吸着活性炭中の水銀存在形態および水銀回収可能性、最終残渣の安全処分に関する知見を得た。

最初に供試した水銀吸着活性炭中吸着水銀量が多くはなかったことから脱着挙動は明確ではなかったが、水銀吸着活性炭に対して 120°C、1 時間での定温加熱では 80% 程度が残留したが、240°C では 50% 以下に減少した。活性炭中の残留水銀の化学形態は 120°C、240°C 加熱でも変わらず、

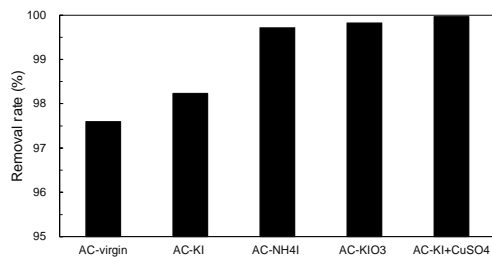


図 2 ヨウ素添着炭での水銀吸着除去率

のピーク生成していることが塩素の XANES 分析より確認され、塩化水銀として固定されていることが明らかになった。

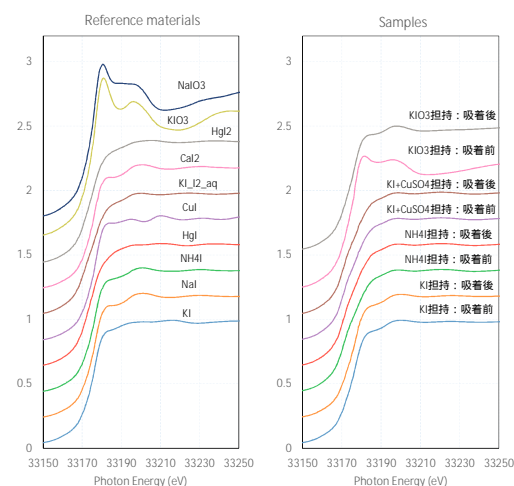


図 3 ヨウ素添着炭中のヨウ素の K 吸収端 XANES スペクトル (左: 標準物質、右: ヨウ素添着炭)

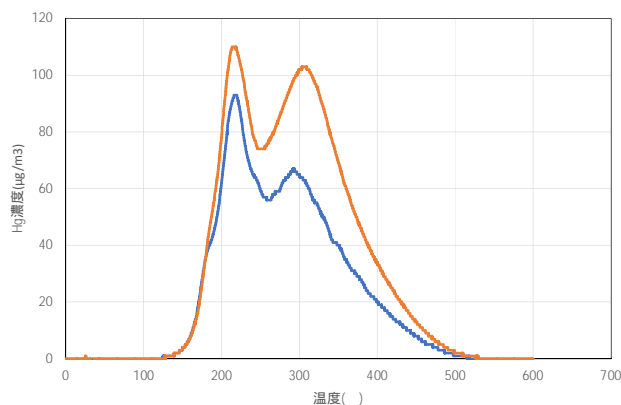


図 4 水銀吸着活性炭系材料からの水銀の脱離プロファイル

黒色硫化水銀 (meta-HgS) と塩化第一水銀 (Hg₂Cl₂) がほぼ 50% 程度で含まれていると水銀の XANES 分析から推測された。脱着前後の水銀の溶出性については、いずれも極めて低く、埋立判定基準 (0.005mg/L) をはるかに下回ったことから吸着固定されている水銀は極めて安定であることがわかった。また、その差は小さいが脱着後活性炭からの水銀溶出がさらに抑えられていることから、加熱により水溶性の水銀が揮発していると考えられ、脱着挙動においても 2 価水銀が多かったことと一致した。

上記の実験では、吸着水銀量が少なく条件が最適化できていなかったことから、活性炭上の水銀の脱着については、都市ごみ焼却施設における活性炭系吸着塔からサンプルを採取し、昇温速度、ガス流量などの影響を調べて、脱着時の水銀挙動を調べた。図 4 に活性炭系材料からの水銀脱離傾向を示す。これらの脱着条件によりいくつかのピークに分かれ、標準物質におけるプロフィールから存在形態の推定及び熱的安定性が明らかにされた。標準物質におけるプロフィールは文献等で示されているものと同様であった⁶⁾。

(3) 現場試験

人為的水銀排出源の一つとして、下水処理施設での焼却炉における水銀を含む金属元素の挙動について調査した。同一施設内にある 3 つの炉における汚泥から灰への元素の濃縮係数や排水や排ガスへの分配を求め、元素ごとの挙動・マスバランスを明らかにした。図 5 に下水汚泥焼却施設 (ストーカ炉) における各種元素の分配を示す。ナトリウムについては処理水の再利用により下水処理場内での循環濃縮が認められ、硫黄と水銀以外の他の元素は焼却残渣中に濃縮されること、流動床式焼却炉とストーカ式焼却炉では、焼却灰中の鉛及びカドミウムの濃度に違いがあることを明らかにした。流動床式焼却炉及びストーカ式焼却炉での燃焼過程及び排ガス処理過程でどのような反応が生じて各分配が異なるかを熱力学的平衡計算により裏付けた。

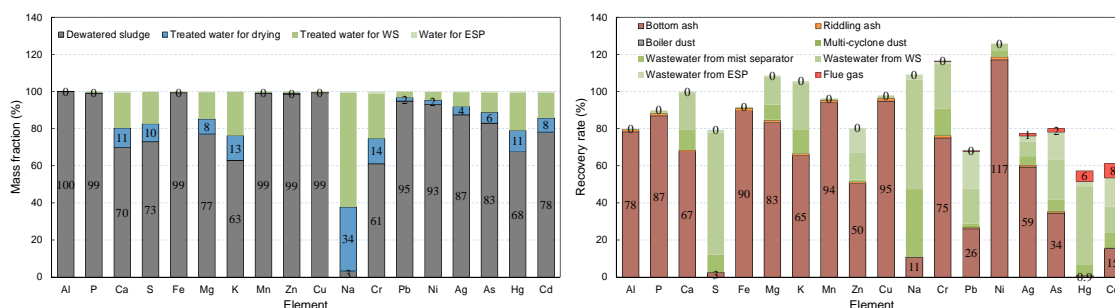


図 5 下水汚泥焼却施設 (ストーカ炉) における各種元素の分配

最終的に下水汚泥熱処理施設の湿式スクラバー後排ガスを対象にして、活性炭系吸着材の現場適用性を調べた。排ガス中水銀を除去するために活性炭吸着塔と水銀吸着ポリマー触媒を並列で設置し、除去効果を確認した結果、図 6 に示すように活性炭吸着塔では極めて高度に水銀除去された。しかし、運転上での難点があり、水銀吸着ポリマー触媒では運転上の支障はなく、ユニットの段数を重ねることで水銀が確実に除去されることを示した。

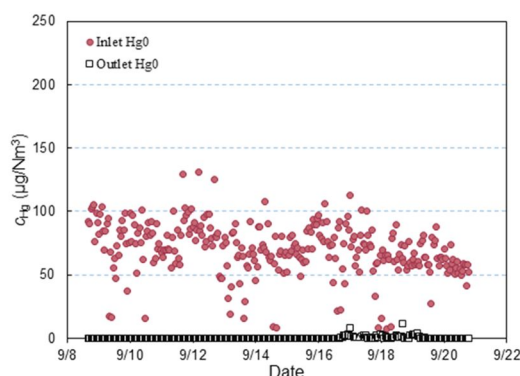


図 6 下水汚泥熱処理施設排ガスを用いた水銀の市販活性炭への吸着試験結果

(4) 総括

本研究は活性炭に塩素、硫黄、ヨウ素化合物を添着し、排ガス中水銀除去能を向上させることを目指したもので、X 線手法などを駆使して除去機構を明らかにした。また、活性炭上に固定された水銀の安定性についても、溶出試験や熱特性を調べることで、評価するとともに固定形態の考察を行った。さらに、現場試験を実施して、実際的人為的水銀排出源における水銀挙動を明らかにするとともに、現場に活性炭系吸着材を適用し、その適用性について評価を行った。

本成果は様々な人為的水銀排出源における制御に応用可能であり、大気汚染防止技術や廃棄物処理における有害物質制御に利用可能である。2017 年 8 月に発効した「水銀に関する水俣条約」においては、国連環境計画 (UNEP) において大気排出削減ための利用可能な最良の技術 / 最良の慣行 (BAT/BEP) に関する知見や水銀廃棄物の環境上適正な管理が求められており、本成

果は活性炭による吸着法とその安全な処分に関する根本的な科学的根拠に対する基礎的な知見となる。また、これまで知見の少なかったヨウ素化合物を添着した際の水銀除去機構を明らかにしたことの学術的意義は大きい。今後はラボ試験での耐久性や廃棄物として処分される活性炭中水銀の長期的な挙動などの研究が残されている。

参考文献

- 1) UN Environment: Global Mercury Assessment 2018 <https://www.unenvironment.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018>, 2018.
- 2) Krlshnan, S. V., Gullett, B.K., Jozewicz, W., Jozewicz, W., 1994. Sorption of Elemental Mercury by Activated Carbons. Environ. Sci. Technol. 28, 1506–1512.
- 3) Takaoka M., Yamamoto T., Fujiwara S., Oshita K., Takeda, N., Tanaka T., Uruga, T., 2007. Determination of Chemical States of Mercury on Activated Carbon Using XANES, AIP Conference Proceedings, 882, X-Ray Absorption Fine Structure -XAFS13-, 283-285.
- 4) Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Bland, A.E., Judkins, R.R., 2007. Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas. J. Hazard. Mater. 146, 1–11.
- 5) Sano A., Takaoka M., Shiota K., 2017. Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon co-impregnated with sulfur and chlorine, Chem. Eng. J., 315, 598-607.
- 6) Bieter H., Gosar M., Covelli S., 2000. Mercury Speciation in Sediments Affected by Dumped Mining Residues in the Drainage Area of the Idrija Mercury Mine, Slovenia, Environ. Sci. Technol., 34, 3330-3336.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chen Y., Oleszek, S., Shiota K., Oshita K., Takaoka M	4. 巻 105
2. 論文標題 Comparison of sewage sludge mono-incinerators: Mass balance and distribution of heavy metals in step grate and fluidized bed incinerators	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Waste Management	6. 最初と最後の頁 575-585
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.02.044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Xiong, Y., Takaoka, M., Kusakabe, T., Shiota, K., Oshita, K., Fujimori, T.	4. 巻 22
2. 論文標題 Mass balance of heavy metals in a non-operational incinerator residue landfill site in Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Material Cycles and Waste Management	6. 最初と最後の頁 354-364
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1007/s10163-020-00976-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masaki Takaoka, Kazuyuki Oshita Masaharu Okada, Tomoaki Watanabe, Koji Tanida	4. 巻 2017
2. 論文標題 Mercury behaviour in flue gas from a sewage sludge incinerator and melting furnace	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Water Science and Technology	6. 最初と最後の頁 782-790
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.2166/wst.2018.268	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 高岡昌輝	4. 巻 71
2. 論文標題 水銀廃棄物処理に関する大気への排出	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 都市清掃	6. 最初と最後の頁 16-20
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Yingchao Cheng, Sylwia Oleszek, Kenji Shiota, Kazuyuki Oshita, Masaki Takaoka
2. 発表標題 Effect of sewage sludge incinerator type on heavy metals distribution
3. 学会等名 The 6th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉田大智, 水野孝昭, 株丹直樹, 穴田健一, 大下和徹, 高岡昌輝
2. 発表標題 階段炉における水銀収支の調査報告
3. 学会等名 第55回下水道研究発表会講演論文集
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Xiong, Y, Takaoka, M, Sano, A, Shiota, K, Oshita, K, Fujimori, T
2. 発表標題 Heavy Metal Speciation Analysis in Two Landfill Sites
3. 学会等名 27th KAIST-KU-NTU-NUS Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yingchao Cheng, Kazuyuki Oshita, Masaki Takaoka
2. 発表標題 The behavior of mercury and other heavy metals in sewage sludge mono incinerators
3. 学会等名 IWA Water Congress and Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉田大智, 水野孝昭, 株丹直樹, 穴田健一, 程英超, 大下和徹, 高岡昌輝
2. 発表標題 階段式汚泥焼却炉における水銀収支の調査報告
3. 学会等名 環境システム計測制御学会誌
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yiqun Xiong, Taketoshi Kusakabe, Kazuyuki Oshita, Takashi Fujimori, Masaki Takaoka
2. 発表標題 Mass Balance of Heavy Metals in One Closed Landfill site for Incinerator Residues in Japan
3. 学会等名 The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Managemen (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田正治、上林史朗、高岡昌輝
2. 発表標題 都市ごみ焼却施設の排ガス処理プロセスにおける水銀挙動について
3. 学会等名 廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masaki Takaoka, Kazuyuki Oshita, Masaharu Okada, Tomoaki Watanabe, Koji Tanida,
2. 発表標題 Mercury behaviour in flue gas from a sewage sludge incinerator and melting furnace
3. 学会等名 Sludge Tech (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 バグフィルタ、バグフィルタの再生方法及び排ガス処理システム	発明者 高岡昌輝、日下部武敏、鮫島良二、三宅伴憲、吉川正晃	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-216504	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	塩田 憲司 (Shiota Kenji) (50536563)	京都大学・工学研究科・技術専門職員 (14301)	
研究分担者	大下 和徹 (Oshita Kazuyuki) (90346081)	京都大学・工学研究科・准教授 (14301)	
研究協力者	日下部 武敏 (Kusakabe Taketoshi)		
研究協力者	程 英超 (Chen Yingchao)		
研究協力者	北谷 拓也 (Kitatani Takuya)		
研究協力者	江川 奨一 (Egawa Shoichi)		