

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18310056  
 研究課題名（和文） 石炭利用に伴い排出される水銀の除去回収プロセス用の収着剤の開発  
 研究課題名（英文） Development of sorbents for mercury removal and recovery process from coal derived flue gas and fuel gas  
 研究代表者  
 笹岡 英司（SASAKA EIJI）  
 岡山大学・大学院環境学研究科・教授  
 研究者番号：50033246

研究成果の概要：

現在、石炭や廃棄物の燃焼装置等から、金属水銀蒸気が大気中に放出されている。これら、大気中の放出された水銀は、最終的には大気中から海に移動し、有機水銀として魚貝類に蓄積されている。本研究の最終目標は、石炭利用に伴い発生する金属水銀の除去剤（収着剤）開発である。これまでの研究によって、活性炭系と鉄系の除去剤を提案し、さらにこれらの除去剤を用いて、高活性水銀除去剤（収着剤）の開発のために必要な、基礎的なデータを取得した。

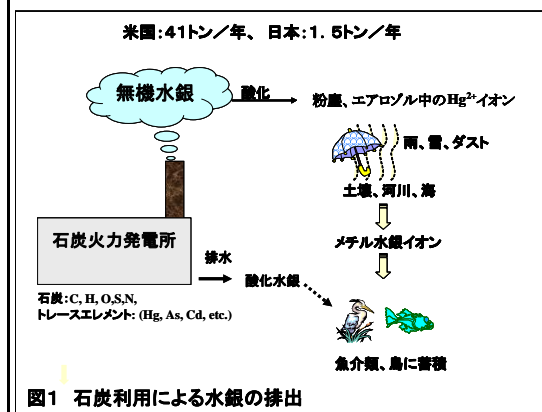
	直接経費	間接経費	合計
2006年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	15,900,000	4,770,000	20,670,000

研究分野：化学反応工学  
 科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料  
 キーワード：環境保全技術、環境負荷低減技術、

1. 研究開始当初の背景

これまでに排出された水銀が、最終的に海にたどり着き、食物連鎖によって魚に蓄積され、その濃度が胎児にとって無視できない量までになってきている。これは、水銀の排出を緊急事態として停止させる段階にきていることを示している。米国では、既に妊娠する可能性のある女性に対して摂取量に関するガイドラインが出され、我国でも妊産婦に対する警告が出された。米国では、規制が日程に上がり、石炭焼き発電所に設置する水銀除去

装置のパイロットプランが数箇所稼働して



おり、データが国際会議等で報告されている。我が国でも電力中央研究所や企業の研究所で開始されているが、米国に比べると活発とは言えない。我が国の水銀除去に関する技術の早急な確立が戦略上非常に重要であった。

米国における研究は石炭燃焼排ガスを対象とするもので、電気集塵機もしくはバッグフィルター前で、炭素系脱水銀剤粉末を吹き込んで除去する方法が主流である。石炭のガス化生成燃料ガスに対する除去時はまだ開発初期の段階であった。米国における研究は、除去剤のコストが重要視され、実用の可能性のある除去剤の開発は進んでいたが、その作用機構に関する研究は十分とはいえない。この作用機構を明らかにすることによって、さらに高活性な除去剤の開発の可能性が高い。

## 2. 研究の目的

現在、石炭の例を図1に示したように、燃料中の水銀は環境中に放出されたのち、最終的には海に達し、有機水銀として魚貝類中に蓄積されている。魚貝類の種類によっては、水銀濃度のレベルは危険な状態に達している。

本研究は、石炭や都市ゴミのように水銀を含む燃料を燃焼あるいはガス化した場合に発生する水銀蒸気・水銀化合物を除去・濃縮・固定化、回収するシステムの確立を目指し、そのための収着剤の開発を目標とした。

図2に示したように、水銀化合物は、吸着により多孔質固体上に固定化・濃縮する。金属水銀は硫化水素、亜硫酸ガスあるいは塩化水素を利用して、化合物として収着剤上に固

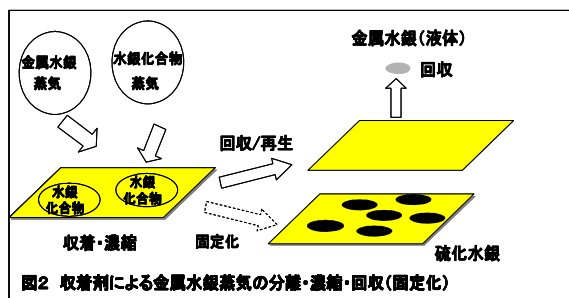


図2 収着剤による金属水銀蒸気分離・濃縮・回収(固定化)

定・分離・濃縮する。そして固体収着剤上に分離濃縮されたそれらの水銀化合物を回収することが目的である。なお、回収しない場合は、安全な硫化水銀として固定化する。開発したい水銀の収着剤の1つは、将来重要となる石炭・ゴミをガス化して得られる燃料ガスを対象として用いる。石炭・ゴミの高効率クリーン利用技術として、既に燃料を直接燃焼するかわりに燃料をガス化して高効率で利用する技術が実用段階に達している。このガス化燃料ガスは還元性ガスであり、燃料に含まれる水銀は多くが金属水銀蒸気に変換されている。また、石炭のガス化生成ガス中やゴミのガス化生成ガス中には、通常硫化水素や塩化水素が含まれており、これらを水銀除去のために利用できる。石炭の燃焼排ガス中の金属水銀蒸気については、燃料ガスの場合と同様に硫化水素を排ガスに注入して金属水銀を除去する方法と共に、排ガスに含まれる亜硫酸ガスや塩化水素も利用する。さらに、燃焼排ガス系の場合、排ガスに含まれる、金属塩蒸気(主に塩化水銀)の吸着・濃縮も目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究では、ガス中に含まれる亜硫酸ガス、塩化水素、硫化水素等を利用する。そこで、燃

そこで、2つの流通式充填層方反応装置に金属水銀を含んだ燃焼排ガス模擬ガスと石炭ガス化燃料ガスの模擬ガスを供給できる実験装置を組み立てた。そして、各種の水銀収着剤を用い、この装置を使って亜硫酸ガス、塩化水素、硫化水素等の水銀除去に対する種々の影響を検討した。

収着剤としては市販のヤシガラ系活性炭を標準の収着剤とし、燃焼飛灰から調製した活性炭及び酸化鉄系収着剤、硫化鉄系収着剤等を用いた。収着剤上に固定化された水銀種の分解特性は定速昇温脱離 (TPD) 法を用い

て検討した。さらに各種水銀化合物が収着剤上に形成される可能性があることから、各種水銀の分解特性を TPD-質量分析計装置を使って検討した。

#### 4. 研究成果

研究の成果を項目別に記す。

##### (1) 石炭燃焼排ガス中の水銀の除去

①活性炭系収着剤による水銀除去特性の解明に関する検討(論文 No1、No3、国際会議論文 No3, 5) : 活性炭系収着剤の水銀の除去において、SO<sub>2</sub> が水銀の除去を促進する効果と抑制する効果があることを明らかにした。さらに塩化水素共存下においても SO<sub>2</sub> が水銀除去を抑制することを明らかにした。また、SO<sub>2</sub> と塩化水素が高濃度で共存する系では、活性炭上の水銀種が低濃度塩化水素共存系や SO<sub>2</sub> 非共存系の場合と異なってより熱的に安定な水銀種になっていることを TPD 法で明らかにした。

②石炭燃焼飛灰と重油燃焼飛灰とピッチからの活性炭調製とその活性炭による水銀の除去(論文 No7、国際会議論文 No10) : 石炭と重油燃焼飛灰を骨格剤として用い、炭素源としてピッチを用いる方法で二元細孔構造を持つ活性炭の調製に成功し、さらにこの活性炭が、共存塩化水素濃度が低い燃焼排ガス中の水銀の除去においてはヤシガラ系活性炭に匹敵する除去活性を示すことを明らかにした。

③硫化鉄鉱石による水銀の除去(国際会議論文 No6) : 後述するが、石炭のガス化ガス中の水銀の除去剤として有望な天然硫化鉄鉱石が燃焼排ガス系でも使用可能なことを見出した。

##### (2) 石炭ガス化ガス中の水銀の除去

① 酸化鉄系水銀収着剤の硫化水素による硫化特性と硫化生成物の COS 生成特性の解明(論文 No6) : 石炭ガス化ガス中には硫化水素

が共存し、酸化鉄を水銀除去剤として用いるとその硫化水素が水銀の除去を促進することを見出していた。しかし、ガス化ガスの主成分の1つである CO から、酸化鉄系収着剤の種類によっては COS が生成した。そこで、COS を発生しない酸化鉄収着剤を見出すとともに、COS 発生メカニズムを提案した。②鉄系収着剤の水銀除去特性に及ぼす共存塩化水素の影響(論文 No5、国際会議論文 No7, 8, 9) : 石炭のガス化ガス中には塩化水素が含まれることから、鉄系収着剤の水銀除去活性に及ぼす塩化水素の影響について検討した。その結果、酸化鉄系収着剤は塩化水素の共存によって若干活性が低下すること、硫化鉄系収着剤は塩化水素に対して耐性を持つことを明らかにした。さらに、鉄系収着剤上の水銀種の安定性についても明らかにした(論文 No4)

③ 活性炭の水銀除去特性に及ぼす共存塩化水素の影響(論文 No2、国際会議論文 No1) : 従来、活性炭は燃焼排ガスが主な対象であったが、ガス化ガスに適用した結果、塩化水素が共存する系では水銀除去活性を示すこと、活性炭上の水銀種は HgCl<sub>2</sub> ではない塩化物として存在している可能性も TPD によって明らかにした。

##### (3) 各種水銀化合物の分解・反応特性

TPD-マスによる各種水銀化合物の分解特性の評価(国際会議論文 No2, 4) : TPD 装置にマスを直結して、各種の水銀化合物の分解共同を検討した。装置自体が未完成であるが、定性的ではあるが各種水銀化合物の分解特性を明らかにし、さらに一部塩化水銀蒸気と石英ウール、セラミックウール、炭素繊維、活性炭との吸着反応特性も明らかにした。

以上の成果は、国際会議、海外英文誌を通じて公表した。特に TPD-マスのデータは国際的に見ても、我々が最初に提示したことにな

る。

### 3) 今後の課題

水銀の除去・回収のための収着剤の開発によって、収着剤上の水銀種の推定に基づく合理的な設計が重要であるが、そのためには各種水銀化合物の反応・分解特性の解明が不可欠である。この観点から、基礎研究、特にTPD-マス法の完成とTPD-マスを用いた水銀化合物の特性に関するデータの集積が、今後の最も重要な課題と言える。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1) Ochiai, Ryota; Uddin, Azhar; Sasaoka, Eiji; Wu, Shenji., "Effects of HCl and SO<sub>2</sub> Concentration on Mercury Removal by Activated Carbon Sorbents in Coal Derived Flue Gas" *Energy & Fuel*, in press. (査読有) .

2) Uddin, Azhar; Ozaki, Masaki; Nagano, Saori; Sasaoka, Eiji; Wu, Shenji., "Temperature Programmed Decomposition Desorption of Mercury Species over Activated Carbon Sorbents for Mercury Removal from Coal Derived Fuel Gas" *Energy & Fuel*, in press. (査読有) .

3) Uddin, M.A., Yamada, T., Ochiai, R., Sasaoka E. & Wu, S., "Role of SO<sub>2</sub> for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon" , *Energy & Fuel*, 22, 2284-229-89, (2008) (査読有) .

4) Ozaki, M., Uddin, M.A., Sasaoka E. & Wu, S., "Temperature programmed decomposition desorption of the mercury species over spent iron-based sorbents for mercury removal from coal derived fuel gas" , *Fuel*, Vol. 87, pp. 3610-3615,

(2008) (査読有) .

5) Wu, S., Ozaki, M., Uddin, M.A. & Sasaoka, E., "Development of iron-based sorbents for Hg removal from coal derived fuel gas: Effect of hydrogen chloride" , *Fuel*, Vol. 87, pp. 467-474, (2008) (査読有) .

6) Wu, S., Oya, N., Ozaki, M., Kawakami, J., Uddin, M.A. & Sasaoka, E.,

"Development of iron oxide sorbents for Hg removal from coal derived fuel gas: Sulfidation characteristics of iron oxide sorbents and activity for COS formation during Hg removal" , *Fuel*, Vol. 86, pp. 2857-2863, (2007) (査読有) .

7) Uddin, M.A., Shinozaki, Y., Furusawa, N., Yamada, T., Yamaji, Y. & Sasaoka, E., "Preparation of activated carbon from asphalt and heavy oil fly ash and coal fly ash by pyrolysis" , *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 78(2), pp. 337-342, (2007) (査読有) .

[学会発表] (計 15 件)

(1) 国際会議 (10 件)

1) Ozaki, M., Uddin, M.A. Sasaoka E., & Wu, S. "Temperature programmed decomposition desorption of the mercury species over activated carbon sorbents for mercury removal from coal derived fuel gas" *Proceedings of the 25th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, USA, October 1, 2008.

2) Ozaki, M., Nagano S., Uddin, M.A. Sasaoka E., & Wu, S. "Evaluation of decomposition characteristics of mercury compounds using mass spectrometer" *Proceedings of the 25th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, USA, October 1, 2008.

3) Ochiai R., Uddin, M.A. Sasaoka E., & Wu,

S. “Effects of HCl and SO<sub>2</sub> Concentration on mercury removal by activated carbon sorbents in coal derived flue gas” *Proceedings of the 25th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, USA, October 1, 2008.

4) Uddin, M.A., Ozaki, M., Sasaoka, E. & Wu, S., “Mercury species captured on solid sorbents” , *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Workshop of Experts on Mercury Emission from Coal (MEC-5)*, Newcastle, Australia, June 26-27 2008.

5) Uddin, M.A., Yamada, T., Ochiai, R., Sasaoka, E. & Wu, S., “Effect of SO<sub>2</sub> in coal combustion flue gas on the removal of mercury vapor with activated carbon” , *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures*, Newcastle, Australia, June 23, 2008.

6) Uddin, M.A., Yamaji, Y., Tamada, T., Wu, S. & Sasaoka, E., “Development of sorbents for the removal of elemental mercury in the form of mercury sulfide from coal combustion flue gas” , *Proceedings of the 24<sup>th</sup> Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa*, September 11, 2007.

7) Ozaki, M., Nagano, Wu, S., Uddin, M.A. & Sasaoka, E., “Effect of the Presence of HCl on Mercury Removal from Coal Derived Fuel Gas by Iron-based Sorbents” , *Proceedings of the International Conference on Coal Science and Technology*, Nottingham, UK, August 28-31, 2007

8) Wu, S., Ozaki, M., Uddin, M.A. & Sasaoka, E., “Mercury vapor capture from coal derived fuel gas in the presence of

hydrogen chloride over iron based sorbents” , *Proceedings of the 9th China-Japan Symposium on Coal and Cl chemistry*, Chengdu, Sichuan, China, October 22-26, 2006.

9) Wu, S., Kawakami, J., Oya, N., Ozaki, M., Uddin, M.A. & Sasaoka, E., “Mercury vapor capture from coal derived fuel gas in the presence of hydrogen chloride over iron oxide sorbents” , *Proceedings of the 23rd Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, USA, September 27, 2006

10) Yamada, T., Yamaji, Y., Sasaoka, E., Wu, S. & Uddin, M.A., “Effect of hydrogen chloride in coal combustion flue gas on the mercury removal performance of activated carbon from coal combustion flue gas” , *Proceedings of the 23rd Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, USA, September 28, 2006.

(2) 国内学会 (5 件)

1) 竹並潤哉、尾崎正樹、永野佐織、落合亮太、Md. Azhar Uddin、笹岡英司、呉 聖姫、「石炭ガス化ガス中の水銀除去剤としての活性炭の特性」第 45 回石炭科学会議、2008 年 10 月 9 日、京都市

2) 村上篤志、山地悠毅、Md. Azhar Uddin、笹岡英司、呉 聖姫、「石炭燃焼排ガス中の水銀を対象とした硫化鉄系水銀除去剤の開発」第 45 回石炭科学会議、2008 年 10 月 9 日、京都市

3) 尾崎正樹、永野佐織、落合亮太、呉 聖姫、笹岡英司、Md. Azhar Uddin、「TPD-Mass による水銀化合物と除去剤上の水銀種の分解特性」、第 44 回石炭科学会議、2007 年 10 月 11 日、秋田市

4) 尾崎正樹、大矢直樹、呉 聖姫、笹岡英

司、Md. Azhar Uddin、「石炭ガス化ガス中の鉄系収着剤を用いた水銀の除去」、第43回石炭科学会議、2006年10月13日、高知市

5) 山地悠毅、山田 徹、呉 聖姫、笹岡英司、Md. Azhar Uddin、「活性炭と硫化水素を用いた石炭燃焼ガス中の水銀の除去に及ぼす塩化水素の影響」、第43回石炭科学会議、2006年10月13日、高知市

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

笹岡 英司 (SASAKA EIJI)

岡山大学・大学院環境学研究科・教授

研究者番号：50033246

### (2) 研究分担者

UDDIN MD AZHAR (MOHAMATUDO AZUHA

UTUDE)

岡山大学・大学院環境学研究科・准教授

研究者番号：00397902

### (3) 連携研究者