

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 9 月 8 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19865

研究課題名（和文）塩素原子で表面修飾した炭素質物質を用いる安価な水銀蒸気除去システムの開発

研究課題名（英文）Removal of Mercury Vapor Using Carbonaceous Materials Surface-Modified with Chlorine Atoms

研究代表者

坪内 直人（TSUBOUCHI, Naoto）

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90333898

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：鉄鉱石の加熱時におけるHgの脱離挙動を主に調べる一方、Hg除去剤の開発に取り組んだ。空気中の加熱では、Hgの放出は主に100～400℃で起こり、250～700℃には幾つかの脱離ピークが現れ、その温度域や強度は鉄鉱石の種類に依存した。また、金属水銀の放出量は、多くの場合、全Hg放出量に比べ小さく、脱離挙動も大きく異なった。この結果は、鉄鉱石中のHgの存在形態は少なくとも2種類以上あることを指摘する。次に、もみ殻由来の塩素ドーブ炭素質物質のHg吸着能を調べたところ、140℃で40ppb金属水銀/Hgを流通させると、塩素なしでは初期に性能が劣化したが、塩素ありでは40h後も性能が維持された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は、鉄鋼業での鉄鉱石焼結・石炭乾留のみならず環境問題として顕在化しつつある石炭燃焼や廃棄物焼却からのHgの排出制御法の開発に直結するので、その社会的意義は極めて大きく、また、処理施設の高性能化や循環型社会の形成にも大いに貢献できると期待される。くわえて、開発したClドーブ炭素質物質は簡便な手法で容易に調製できるので、排煙処理設備が不十分な国（主に発展途上国）での製鉄産業や発電メーカーなどに適用可能な低コスト型Hg除去法に発展する可能性があり、波及効果も大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Behavior of mercury release during heating at 10℃/min of three iron ores up to 950℃ has been examined with a fixed bed quartz reactor. Hg released as Hg⁰ and Hg²⁺ during heating in air, and mass balance ranged within 100±10%. Gaseous-Hg and remained-Hg in solid after heating were 20-70 and 30-70%, respectively. Hg release started beyond 100℃ and continued until 950℃. Main and shoulder peaks of Hg release profiles were observed at 150-250, 300-400, 450-550, 500-700 and 700-900℃, and the profile depended strongly on the type of the ore. Hg release below 600℃ may occur from HgCl₂, HgS, Hg⁰ and HgSO₄ in the ores. Interestingly, carbonaceous materials surface-modified with Cl atoms realized the almost complete removal of 40 ppb Hg⁰ in He at 140℃ and exhibited the stable performance for approximately 40 h.

研究分野：環境科学

キーワード：環境技術 環境対応 有害化学物質 表面・界面物性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水銀 (Hg) は食物連鎖により人体に蓄積され深刻な健康被害を引き起こすことから、国際連合環境計画 (UNEP) が主体となり Hg の排出量を規制する “水銀に関する水俣条約” が制定され、2017 年 8 月に発効された。既往の報告を散見すると、日本の鉄鋼業から排出される Hg の量 (7.5 t/year) は、我国の総 Hg 排出量 (21 ~ 28 t/year) の 3 割を占め、これは主に焼結機 (4 t/year) とコークス炉 (3 t/year) で使う鉄鉱石や石炭の加熱に起因し、その量は今後の製鉄原燃料の品質の低下により益々増大すると予想されている。Hg は国境を越え広範囲に拡散するので、これらの高温プロセス由来の排ガス中に含まれる Hg の吸着剤開発および最適除去原理の確立は非常に重要であるが、ほとんど研究されていないのが現状である。

2. 研究の目的

上記のような背景より、本研究では『安価で容易に入手可能な褐炭から製造した炭素質物質の炭素活性サイトは HCl と容易に反応し、有機 Cl 種に変化する』という本研究者の発見と『Hg と Cl は容易に反応するという高温場での Hg のケミストリー』に関する従来研究の結果に基づき、「塩素で表面修飾した炭素質物質を用いる安価な Hg 蒸気除去システムの開発」を目的とする。具体的には、石炭と鉄鉱石の加熱過程における Hg の放出挙動の解明ならびに Cl で処理した炭素質物質の Hg 吸着能の定量評価と除去機構の確立に取り組み、得られた結果に従い、簡便で低コスト型の Hot Gas Cleanup 法を確立することを主な目的とした。

3. 研究の方法

石炭には、炭素含有量が 77 ~ 86 mass%-daf の 4 種 (ILL、NIST、PIT、UFP) を用いた (表 1)。試料中の Hg 濃度は燃焼フラスコ法で測定し¹⁾、その量は 90 ~ 690 ppbw の範囲にあった。石炭の乾留には石英製固定床反応器を用いた (図 1)。実験では、試料を He 中 10°C/min で 500°C まで加熱し、発生するガス状水銀をオンライン分析した。尚、本測定法ではタールにより分析精度の低下が生じたことから、先ずタールトラップでエアロゾル状のタールを除去し、次いで SnCl₂ を用いて Hg²⁺ を Hg⁰ (融点 -38 °C) に還元し、そのガスを -30°C の冷却インピンジャーに導入した。

表 1 使用した石炭の分析値

Coal	Code	Elemental analysis (mass%-daf)					Proximate analysis (mass%-dry)		
		C	H	N	S	O ^a	Ash	VM ^b	FC ^{a,c}
Illinois No.6	ILL	76.6	4.9	1.4	5.6	11.5	14.3	36.9	48.8
NIST1632d	NIST	77.9	5.1	1.5	1.5	14.0	7.1	36.0	56.9
Pittsburgh No.8	PIT	83.1	5.3	1.6	2.4	7.6	9.1	37.2	53.7
Upper Freeport	UFP	85.4	4.7	1.6	2.7	5.6	13.0	27.1	59.9

^a Estimated by difference. ^b Volatile matter. ^c Fixed carbon.

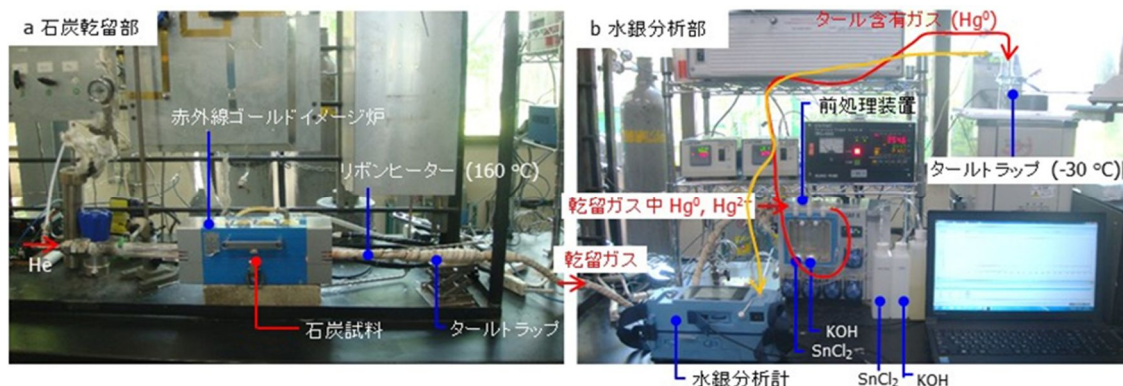


図 1 石炭乾留に用いた石英製固定床反応器 (a) とガス中の Hg 測定に使用した分析装置 (b)

鉄鉱石には、日本鉄鋼連盟から入手した 3 種 (IDH、ISH、BRH) を用いた (表 2)。試料中の Hg 含有量は混酸による溶解液を水銀分析計に供して求めた。この酸抽出法により測定した Hg 濃度は、IDH が 45、ISH が 40、BRH が 170 ppbw で、鉱石の種類に著しく依存した。鉄鉱石の加熱には石英製固定床反応器を用いた。実験では、試料を空气中 10°C/min で 950°C まで加熱し、

表 2 使用した鉄鉱石の分析値

Iron ore	Code	Composition (%)										
		T-Fe	Fe(II)	Si	Mn	P	S	Ti	Al	Ca	Mg	H ₂ O
Indian hematite	IDH	61.8	1.0	1.9	0.7	0.06	0.01	0.05	1.1	0.01	0.03	4.1
Iscor hematite	ISH	66.9	0.3	1.2	0.02	0.05	0.01	0.02	0.5	0.05	0.01	0.37
Brazilian hematite	BLH	66.2	-	0.55	0.6	0.05	0.01	0.04	0.6	0.01	0.02	1.72

その過程で形成されるガス状水銀をオンラインで分析した。本研究では、その測定時のガス処理溶液を変化させることで total-Hg と Hg⁰ の分析を行い、両 Hg 量の差から Hg²⁺ を求めた。

ガス状 Hg の吸着除去実験には、もみ殻を 800°C で熱分解したチャーを 1000°C で Cl₂ 処理した塩素ドープ炭素質物質を用いた。尚、本処理によりチャー中の Si が ≥ 80 % 除去されることを予め確認している。また、チャーの表面積 (50 m²/g) は塩素化後 500 m²/g に増したが、これは脱 Si に基因する。実験では、塩素ドープ炭素質物質をガス流通式固定床反応器に充填後、Hg⁰ を 40 ppb 含む He を流通させ、反応器出口での Hg⁰ を連続分析した。温度は 140°C である。

4. 研究成果

図 2 に、石炭を乾留して得たセミコークス中の Hg 量から求めた Hg 放出率の温度変化を示す。いずれの石炭も放出率は 150°C では 5~10 % 程度であったが、その値は温度の増加にともない増大し、400°C では 75~85 % に達した。図 3 は、放出されるガス状 Hg をオンライン分析した結果を表す。いずれの試料においても Hg は 100°C を超えると脱離し始め、300~350°C には放出速度のピークを与え、それは Hg 量の最も多い UFP で大きかった。これに対し、ILL では 300°C 以下の Hg 放出が他の石炭に比べ顕著であった。このように、Hg 放出の速度プロファイルは炭種に著しく依存し、異なる温度でピークやショルダーが認められたことから、石炭中の Hg は少なくとも 2 種類以上の形態で存在し、その割合は石炭の種類により異なることが示唆された。< 200°C、200~400°C、> 400°C で分解、昇華および沸点により脱離する Hg 化合物として、Hg₂O、HgCl₂/Hg₂Cl₂/Elemental Hg、HgS/HgSO₄ が挙げられる。本研究で使用した石炭は 200~400°C での Hg 脱離が顕著であったことから、そのソースは主に塩化物形態の Hg 化合物なのかもしれない。また、HNO₃ 処理で黄鉄鉱を除去した石炭では ≥ 400°C でのピークが消失すると言われており²、この温度以降の Hg 放出は黄鉄鉱や HgS の分解に基因する可能性がある。図 3 に示した Hg 放出速度プロファイルは、本研究と異なる石炭の熱分解時に脱離する Hg を原子吸光法でオンライン分析した結果ならびに一定時間毎に Hg を KMnO₄ 溶液に吸収させて Hg の脱離挙動を分析した結果と類似する³⁻⁵。そのため、本研究のオンライン分析は妥当であると言える。しかしながら、ガス分析で求めた Hg の脱離挙動は、図 2 に示したセミコークス中の Hg 量から求めた放出率の温度変化と比較し、低温域が大きく異なった。これは、使用した反応器の形状 (縦型と横型) が異なること、試料充填層の厚みが異なることに基因すると考えられる。よく知られているように、活性炭への Hg の吸着は 200°C 以下の低温域で顕著に進行する。セミコークス調製時に使用した縦型反応器における試料量は 0.1 g であり、ガス分析で用いた横型反応器での試料量より少なく、また、充填層高さは後者で大きい。乾留過程において低温で脱離する揮発性の高い Hg 種は一旦ガス状になったのち、セミコークスと二次的に反応し再び固相中に取り込まれた可能性は充分考えられ、その結果、上記の相違が生じたのかもかもしれない。同じ反応器を用い固相中と気相中の Hg 量の温度変化を明らかにすることが重要であり、現在、そのデータの蓄積に取り組んでいる。また、石炭中の Hg の存在形態や Hg⁰ と Hg²⁺ の脱離挙動の解明が今後の研究課題である。

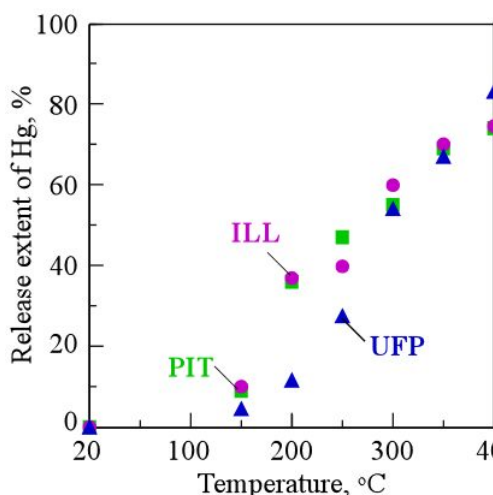


図 2 乾留時に生成したセミコークス中の Hg 濃度から求めた Hg 放出率の温度変化

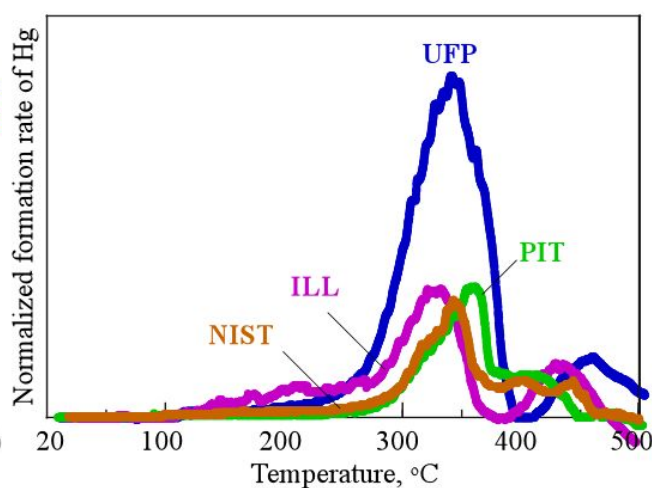


図 3 使用した石炭の乾留過程における Hg 放出プロファイル

図 4 は、鉄鉱石の加熱過程における total-Hg と Hg⁰ の脱離挙動を示す。IDH からの total-Hg の脱離は 400°C 付近から始まり、650°C 前後には放出速度のピークが認められ、その後その速度は減少した。しかし、800°C を超えると再び脱離が生じ、これは 950°C まで続いた。次に、Hg⁰ の脱離挙動を調べたところ、400°C 付近から放出が起こり、450°C と 650°C 前後には速度ピークが現れ、800°C を超えると脱離はほぼ完了した。また、放出速度ピークの強度は total-Hg と比較し小さかったことから、IDH 中の Hg は Hg⁰ と Hg²⁺ の形態で脱離していることが判明した。BRH 加熱時のオンライン Hg 分析では、total-Hg と Hg⁰ はともに 100°C 以降に脱離し始め、200°C に放出速度の主ピークを与えたのち減少した。しかし、温度が 400°C 以上に増加すると再度脱離が

進行し、500°C と 700°C 前後に主ピークとショルダーが認められた。また、BRH では total-Hg と Hg^0 の脱離挙動がほぼ一致しており、主に Hg^0 種で脱離していることが明らかとなった。同様に ISH の分析を行なったところ、total-Hg の脱離は 400°C 前後から生じ、600°C には非常に大きな速度ピークが現れ、その後その速度は大きく低下した。 Hg^0 の脱離は 400°C 付近から生じ、その速度プロファイルは 500°C と 650°C 前後に 2 つのピークを与えた。 Hg^0 放出速度のピーク強度は total-Hg と比較し 1/3 程度の小さなものであり、その形状も大きく異なった。つまり、ISH 中の Hg は IDH と同様に Hg^0 と Hg^{2+} の形態で脱離していると考えられる。以上より、鉱石中の Hg の存在形態と脱離形態は鉄鉱石の種類に強く依存することが判明した。現在、試薬の Hg 化合物と酸化鉄の混合物の熱処理分析を行い、存在形態と脱離形態の関係の解明に取り組んでいる。

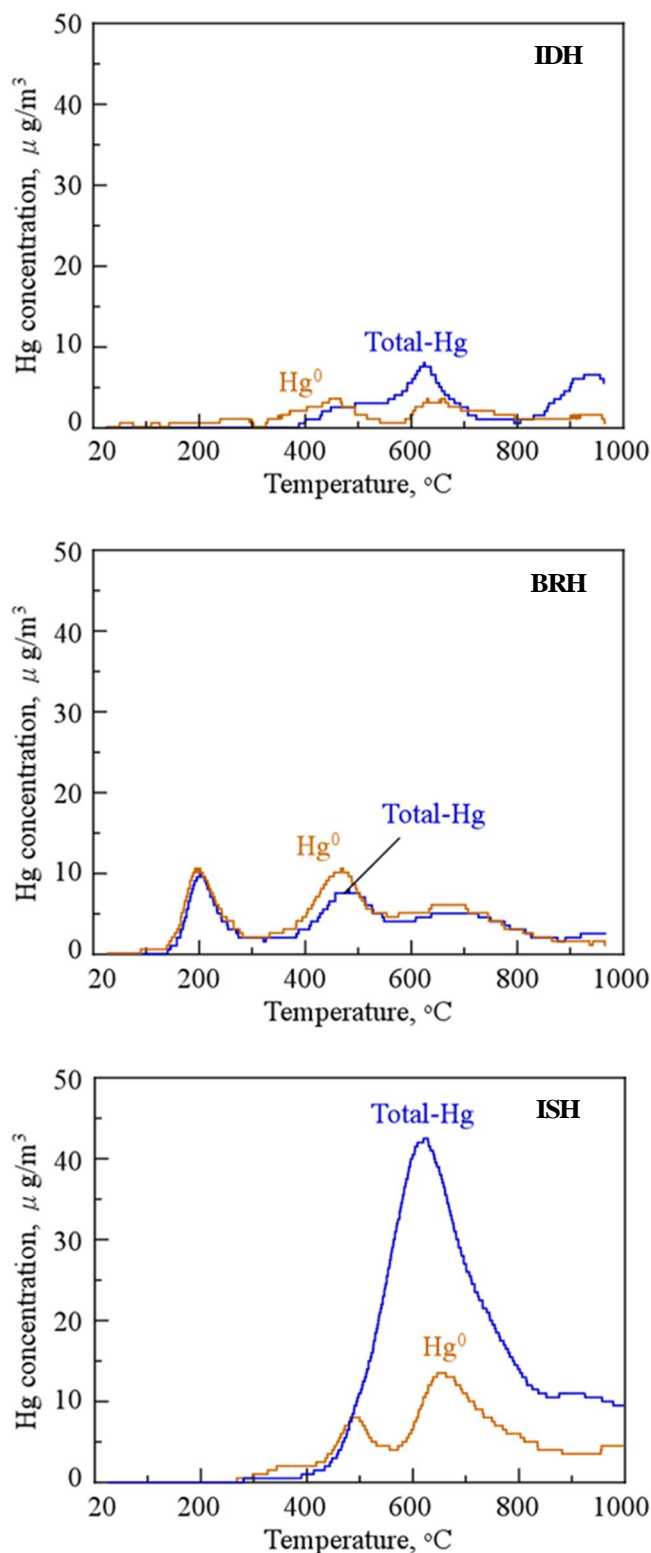


図4 鉄鉱石を空気雰囲気下で加熱したときの total-Hg と Hg^0 の放出プロファイル

もみ殻(灰分 20 mass%-dry)の炭化物(灰分 50 mass%-dry)を塩素化処理すると灰組成の 90%

以上を占める SiO_2 とチャー中炭素ならびに塩素ガスとの反応により Si は SiCl_4 として気相中に放出される。一方、固体残差は塩素ガスと C との反応により C-Cl サイトが生成した塩素ドーブ炭素質物質となる。以下では、もみ殻炭化物の塩素化処理で生成する固体残差のガス状 Hg 吸着性能を評価することを主な目的とした。

図 5 に、 800°C で熱分解して得たチャーおよびチャーを 1000°C で塩素化処理した塩素ドーブ炭素質物質の Hg^0 吸着性能の時間変化を示す。尚、図中の縦軸は反応器出口ガス中の Hg^0 濃度を表し、初期値は $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。未処理のチャーでは、濃度は実験開始後 10 min までは著しく減少したが、時間の経過とともに上昇し 4 h で供給 Hg^0 濃度に戻った。一方、塩素ドーブ炭素質物質では、実験開始直後の Hg^0 濃度の減少挙動は未処理チャーと類似していたが、その吸着能は 40 h (144000 sec) 後も維持された (図中には示していない)。つまり、塩素ドーブ炭素質物質は高い Hg^0 吸着能を持つことが明らかとなった。次に、Hg の吸着形態を解明するため、実験後に回収した吸着剤を TPD 測定に供した。その結果、未処理のチャーでは 200°C 前後に Hg 脱離のピークが観測され、一方、塩素ドーブ炭素質物質では 400°C 付近にピークが現れ、 500°C 以降も放出が続いた。先の報告に依ると、 200°C 付近で脱離する Hg 種は塩化水銀 (Hg_2Cl_2 , HgCl_2) に基因する⁶。そのため、チャー上の Hg の吸着形態としては上記 2 種が考えられる。一方、塩素ドーブ炭素質物質中には塩素が含まれることから、Hg の吸着形態も上記の塩化水銀種であると思われたが、TPD の結果は異なる形態の存在を強く示唆した。これは、塩素元素が C-Cl 結合で存在しており、そのサイトに Hg が C-Cl-Hg として強固に吸着しているためと推測される。その解明は今後の重要な研究課題である。

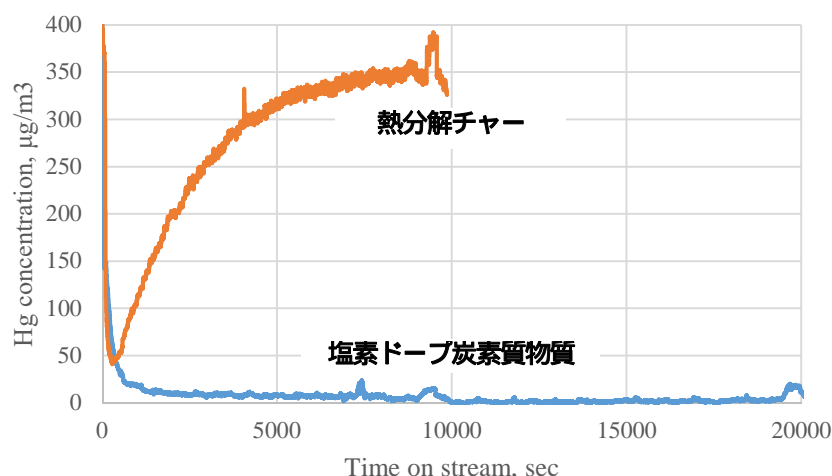


図5 もみ殻由来チャーおよび調製した塩素ドーブ炭素質物質の Hg^0 吸着性能の時間変化

以上の結果を整理すると、以下のような結論が得られた。

- (1) 石炭の乾留時における Hg の脱離は、炭種に関わらず熱分解が進行する 400°C 以下で主に起こり、含まれる Hg の大部分が気相中に放出された。
- (2) 鉄鉱石を空気中で熱処理したときの Hg の脱離プロファイルは鉱石の種類に依存し、 400°C 以下と 400°C 以上で脱離する形態に大別されることが見出された。
- (3) もみ殻からの Si 回収残差である塩素ドーブ炭素質物質のガス状 Hg^0 吸着能は高く、また、水銀と塩素の相互作用は極めて強いことが明らかとなった。

< 引用文献 >

Geng, W.; Nakajima, T.; Takanashi, H.; Ohki, A. Utilization of Oxygen Flask Combustion Method for the Determination of Mercury and Sulfur in Coal. *Fuel* **2008**, *87*, 559-564.

Ohki, A.; Sagayama, K.; Tanamachi, S.; Iwashita, A.; Nakajima, T.; Takanashi, H. Release Behavior of Mercury during Mild Pyrolysis of Coals and Nitric Acid-Treated Coals. *Powder Technol.* **2008**, *180*, 30-34.

Zhai, J.; Guo, S.; Wei, X. X.; Cao, Y.; Gao, L. Characterization of the Modes of Occurrence of Mercury and Their Thermal Stability in Coal Gangues. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 8239-8245.

Guo, S.; Yang, J.; Liu, Z. Dynamic Analysis of Elemental Mercury Released from Thermal Decomposition of Coal. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 4817-4821.

Noda, N.; Ito, S.; Marumoto, K. Development of Continuous Mercury Speciation Method – Accuracy of measurement and Adaptability to Flue Gas on Continuous Mercury Speciation Monitor. *Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI) Research Report* **2001**, W01002.

Zhao, S.; Pudasainee, D.; Duan, Y.; Gupta, R.; Liu, M.; Lu, J. A Review on Mercury in Coal Combustion Process: Content and Occurrence Forms in Coal, Transformation, Sampling Methods, Emission and Control Technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2019**, *73*, 26-64.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 5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 Naoto Tsubouchi, Javzandolgor Bud, Yuuki Mochizuki	4. 巻 258
2. 論文標題 Release Behavior of Mercury during Iron Ore Sintering Process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Abstracts of Papers of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 -
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 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 Javzandolgor Bud, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi	4. 巻 18
2. 論文標題 Evolution of Mercury during Iron Ore Sintering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Abstracts of the 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress	6. 最初と最後の頁 -
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 -
1. 著者名 Naoto Tsubouchi, Megumi Nishio, Yuji Shinohara, Javzandolgor Bud, Yuuki Mochizuki	4. 巻 176
2. 論文標題 Production of Activated Carbon from Peat with Natural Soda Ash and Effect of Nitrogen Addition on the Development of Surface Area	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Fuel Processing Technology	6. 最初と最後の頁 76-84
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.fuproc.2018.03.014	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 Naoto Tsubouchi, Javzandolgor Bud, Yuuki Mochizuki	4. 巻 257
2. 論文標題 Dynamic Behavior of Mercury Release during Coal Carbonization and Iron Ore Sintering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Abstracts of Papers of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 USB
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 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 Javzandolgor Bud, Megumi Nishio, Yuji Shinohara, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi	4. 巻 14
2. 論文標題 Production of High-Surface-Area Activated Carbon from Peat by Chemical Activation with Natural Soda Ash	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proceedings of the 14th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry	6. 最初と最後の頁 USB
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 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 Javzandolgor Bud, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi	4. 巻 2
2. 論文標題 Mercury Release during Coal Carbonization and Iron Ore Sintering	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proceedings of the 2nd Australia-Japan Symposium on Carbon Resource Utilization	6. 最初と最後の頁 USB
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 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 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Naoto Tsubouchi, Javzandolgor Bud, Yuuki Mochizuki
2. 発表標題 Release Behavior of Mercury during Iron Ore Sintering Process
3. 学会等名 The 258th American Chemical Society National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Javzandolgor Bud, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi
2. 発表標題 Evolution of Mercury during Iron Ore Sintering
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoto Tsubouchi, Javzandolgor Bud, Yuuki Mochizuki
2. 発表標題 Dynamic Behavior of Mercury Release during Coal Carbonization and Iron Ore Sintering
3. 学会等名 The 257th American Chemical Society National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Javzandolgor Bud, Megumi Nishio, Yuji Shinohara, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi
2. 発表標題 Production of High-Surface-Area Activated Carbon from Peat by Chemical Activation with Natural Soda Ash
3. 学会等名 The 14th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Javzandolgor Bud, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi
2. 発表標題 Mercury Release during Coal Carbonization and Iron Ore Sintering
3. 学会等名 The 2nd Australia-Japan Symposium on Carbon Resource Utilization (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Javzandolgor Bud, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi
2. 発表標題 Release Behavior of Mercury during Heat Treatment of Coal and Iron Ore
3. 学会等名 JIE Hokkaido Branch Seminar on Clean Coal Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

エネルギー変換システム設計研究室ホームページ
<https://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/carem/lcec/>

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
研究協力者	篠原 祐治 (Shinohara Yuji)		
連携研究者	望月 友貴 (Mochizuki Yuuki) (90546087)	北海道大学・工学研究院・特任助教 (10101)	