

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H04300

研究課題名(和文) 使用済み脱硝触媒の粉砕物を利用する煙道ガス中気相水銀の分離回収プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of gaseous mercury removal in flue gas using powder of wasted DeNOx catalyst

研究代表者

義家 亮 (Yoshiie, Ryo)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60293544

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：低コストの廃棄物系無機材料として使用済み脱硝触媒の粉砕物を捕捉剤に用いて、煙道ガス中に含まれる気相水銀の分離回収プロセスを実現することを目指し、脱硝触媒粉末による水銀捕捉・酸化反応の基礎挙動評価および機構解明を行った。その結果、脱硝触媒粉末には窒素雰囲気中でも水銀が捕捉されるのに対して、空気雰囲気中では水銀捕捉性能が大幅に向上した。つまり、水銀捕捉において酸化反応による水銀の固定化が寄与していることがわかった。一方、塩化水素を含む雰囲気では水銀は気相のまま酸化されて放出された。また、塩化水素を含む気体に水銀捕捉後の脱硝触媒を暴露させると、捕捉水銀を速やかに脱離することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2017年8月水俣条約発効により各種燃焼・焼却プラントの水銀放出規制が本格化する中で、これまでに水銀捕捉用に開発されている高性能の各種活性炭では、表面酸化反応を促進する様々な添加剤添着のため高コストとなっている。これに対して、本研究で水銀捕捉剤に提案する脱硝触媒は、脱硝反応のための触媒酸化作用と水銀吸着作用を併せ持つ。つまり、使用済み脱硝触媒を粉砕して得られる微粉末を再利用することで、添加剤不要・低コスト・高機能水銀酸化捕捉剤が実現する。

研究成果の概要(英文)：Pulverized De-NOx sample was examined in both mercury oxidation and capturing experiments as a sorbent. As a result, the De-NOx catalyst showed high mercury capture performance, compared with activated carbon. Although elemental mercury was physically absorbed on De-NOx catalyst at first, the catalytic oxidation between mercury on De-NOx catalyst and oxygen in flue gas contributed to extend mercury capturing by De-NOx. Furthermore, De-NOx catalyst maintained high mercury capture performance even at 743 K higher than the operating temperature of SCR. In contrast, the De-NOx catalyst oxidized almost all gaseous mercury in simulated flue gas containing HCl, which worked as an oxidizer. Products of the oxidation with HCl seemed to be mercury chloride, and it was too volatile to remain on De-NOx catalyst. XANES speciation for mercury captured by De-NOx catalyst indicated that mercury captured in inert N₂ was elemental mercury, while mercury captured in flue gas without HCl was HgO.

研究分野：環境エネルギー工学

キーワード：水銀 煙道ガス 脱硝触媒 排ガス処理

1. 研究開始当初の背景

2017年8月16日、水銀に関する水俣条約が発効された()。これは、水銀及び水銀化合物の人為的な排出から人の健康及び環境を保護することを目的とした条約である。一方、2018年UNEPの報告によると、世界の人為的な水銀排出総量は年間約2000トンであり、その中で化石燃料や廃棄物燃焼の排ガスといった燃焼プロセス由来の水銀排出は全体の約40%を占める()。よって、水銀排出量の抑制は現在世界的な問題であり、燃焼プロセスからの水銀排出低減技術の需要が拡大している。

水銀はその極めて高い揮発性のため既存の脱塵装置と湿式ガス洗浄装置だけでは回収が困難である。火力発電施設や廃棄物焼却炉からの水銀排出を形態別に見てみると、大気中に排出された水銀の大部分は0価の金属水銀であることが知られている。2価の酸化水銀は水溶性が高くプラント内の湿式スクラバなどで回収されるのに対して、0価の水銀は非水溶性で湿式スクラバでは回収されないからである。よって、0価の金属水銀に対して高い水銀捕捉性能または酸化性能を有する酸化・捕捉剤を開発できれば、水銀の排出抑制に極めて有効である。研究実施者は、いくつかの高濃度塩素含有焼却灰について、その水銀捕捉性能が高いことを見出し、その捕捉メカニズムの解明のために、硬X線XAFSのXANESスペクトルの観察を行った。その結果、捕捉剤粒子上に捕捉された水銀は一価の塩化水銀の形で存在することが分かった()。また、微粉炭火力発電所の脱硝触媒(NO_x還元触媒)として利用される酸化チタンベースの触媒粉末試料が、ある雰囲気条件下において高い水銀捕捉性能を示すことを発見した。この水銀捕捉は金属水銀の沸点630 K以上の温度でも起こることが分かっており、触媒表面で何らかの水銀化合物を形成して固定化していることが示唆された。これに対して、比較検討用の試料として試験された活性炭(添加物無し)に捕捉された水銀は0価の金属水銀が支配的であり、化学変化を伴わない物理吸着であることが示された。ただし、水銀捕捉用に調製された活性炭ベースの捕捉剤では、塩素や硫黄または各種金属化合物が添着されており、それによって元の活性炭材料の数倍以上の水銀捕捉率が得られている。このように、捕捉剤を用いた水銀捕捉については、水銀の酸化反応を伴う場合に高い捕捉効率を実現すると予測された。

2. 研究の目的

低コストの廃棄物系無機材料として使用済み脱硝触媒の粉碎物を捕捉剤に用いて、煙道ガス中に含まれる気相水銀の分離回収プロセスを実現することを目指す。これまでに脱硝触媒微粉末が水銀捕捉用活性炭と同等以上の水銀捕捉性能を持つことを見出しているため、本研究では脱硝触媒粉末による水銀捕捉・酸化反応の基礎挙動評価および機構解明を目的とした。また、回収された水銀の濃縮・隔離のためには、水銀捕捉後の捕捉剤から水銀を脱離させるプロセスも構築しなくてはならない。よって、様々な温度およびガス雰囲気中での脱硝触媒による捕捉水銀の脱離挙動を評価した。さらに水銀捕捉後の脱硝触媒表面について、硬X線XAFSによるXANESスペクトルを解析することで、捕捉水銀の化合物形態分析を行った。図1に本研究で提案する酸化・捕捉剤による排ガス中水銀回収システムの概念図を示す。

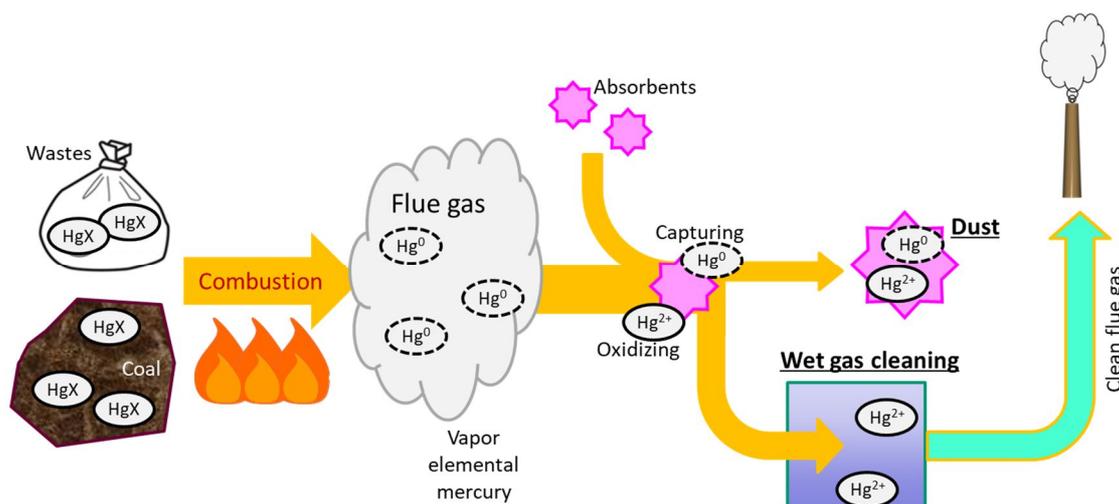


図1 酸化・捕捉剤による排ガス中水銀回収システムの概念図

3. 研究の方法

(1) 水銀酸化・捕捉実験で用いた装置を図1に示す。10 w/v%-SnCl₂溶液の入った還元気化槽に、HgCl₂溶液を送液ポンプによって0.5 mL/minで供給することで、一定の濃度で元素水銀ガスを発生させている。発生した元素水銀ガスはキャリアガス(N₂ 0.5 L/min)によって運ばれ、その後雰囲気構成する各種ガスと混合され、合計ガス流量1.5 L/minとなるようにした。ガス

中水銀連続分析装置（日本インスツルメンツ，EMP-2 及び WLE-8）はガス中の水銀濃度をリアルタイムで分析することが可能である．実験手順としてはまず，還元気化槽で元素水銀ガスを発生させつつ，混合ガスを水銀連続分析装置に流し，ガス中の水銀濃度が約 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で安定するのを待った．安定を確認後，経路を切り替えて反応管に混合ガスを 360 分間流し，脱硝触媒による水銀捕捉実験を行った．反応管下流もガス中水銀連続分析装置に繋がるように経路を設置し，捕捉実験中に脱硝触媒で捕捉されずに通過した気相水銀のガス中濃度もリアルタイムで測定した．実験後には脱硝触媒に捕捉された水銀量を水銀分析装置（日本インスツルメンツ，MA-3 Solo）によって測定した．実験条件を表 1 に示す．また，混合ガスの雰囲気組成については，表 2 に示す 3 種類について実験を行った．

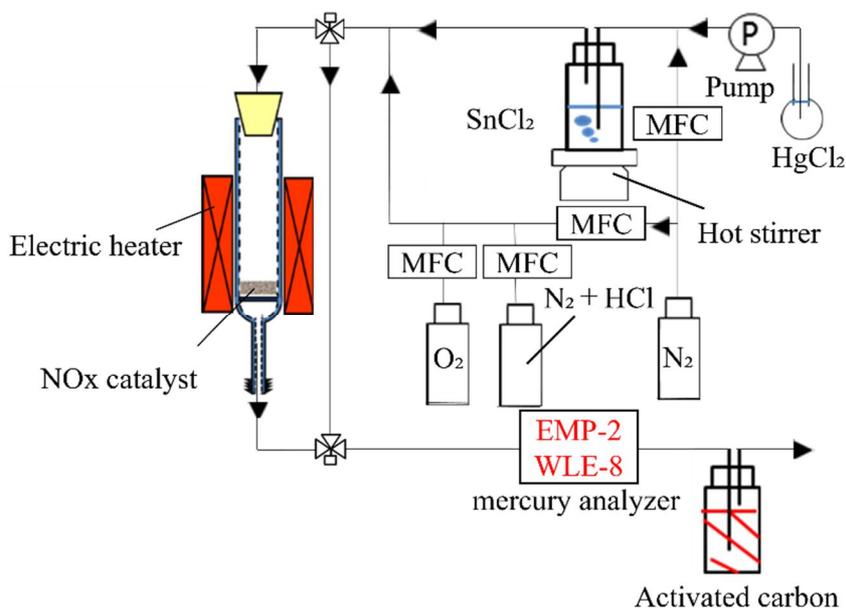


図 2 水銀酸化・捕捉実験装置図

表 1 水銀酸化・捕捉実験条件

Temperature	623 K
Flow rate	1.5 L/min
Input mercury concentration	About $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Catalyst main component	Ti-W-V (68 wt% - 19 wt% - 0.63 wt%)
Sample height	10 mm
Experiment time	360 min

表 2 水銀捕捉実験での混合ガス雰囲気組成

	O ₂	HCl	H ₂ O	N ₂
N ₂	-	-	saturated steam @40 (2.4 %)	balance
Air (N ₂ +O ₂)	21 %	-		
Air+HCl	21 %	300 ppm		

(2) 水銀脱離実験は前述の水銀捕捉実験装置を一部変更して用いた．具体的には，反応管下流に異なる二種の水溶液が入った 4 本のインピンジャーを直列に設置し，前半 2 本の KCl 水溶液ではガス中の 2 価水銀，後半 2 本の硫酸酸性 KMnO₄ 水溶液では元素水銀を吸収させた．実験後には脱硝触媒，KCl 水溶液および KMnO₄ 水溶液中の水銀量を水銀分析装置（日本インスツルメンツ，MA-2000）によって測定した．また，実験後に反応管及び反応管後流の配管内を希硝酸及び蒸留水で洗浄し，その洗浄液中の水銀量も同様に測定した．実験条件を表 3 に示す．実験手順としては，まず前述と同様の水銀酸化・捕捉実験を N₂ 雰囲気で行い，その後に水銀の供給を止めて反応管の温度を一定に保ったまま雰囲気を N₂+HCl に切り替える．同時に反応管下流の吸

収液を取り換えて、その後 20 分間、吸収液で脱離した水銀を吸収する．そしてもう一吸収液を取り換え、さらに 20 分間脱離水銀を吸収する．これらの吸収液と、実験後の脱硝触媒、反応管と経路を洗浄した洗浄液に対して試料中水銀量を分析した．

表 3 水銀脱離実験条件

	During capture	During desorption
Temperature	623 K	623 K
Flow rate	1.5 L/min	1.5 L/min
Input mercury concentration	About 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Sample height	10 mm	10 mm
Experiment time	20 min	40 min (20 min \times 2)
Atmosphere	N ₂	N ₂ +HCl (50 ppm)

4 . 研究成果

(1) 実験中および実験前後の触媒層通過水銀濃度の経時変化をプロットした結果を図 2 に示す．実験前後ではガス中水銀濃度が実験条件（およそ 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）からずれていないことを確認している．また、インプット水銀量（ガス中水銀濃度 \times ガス流量 \times 実験時間）を 100 %として、それに対する脱硝触媒中の含有水銀量及び触媒層を通過した水銀量の割合を水銀物質収支としてまとめた結果を図 3 に示す．

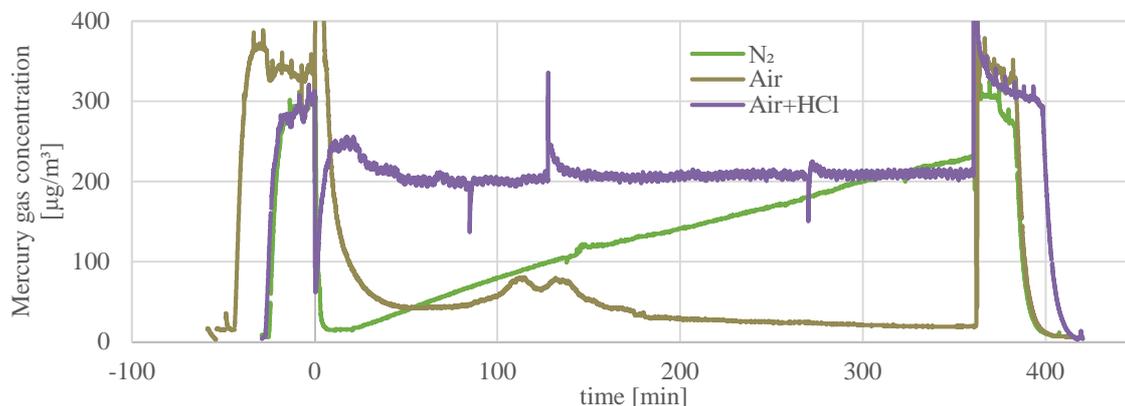


図 2 異なる混合ガス雰囲気での水銀酸化・捕捉実験における反応管下流ガス中水銀濃度時間変化

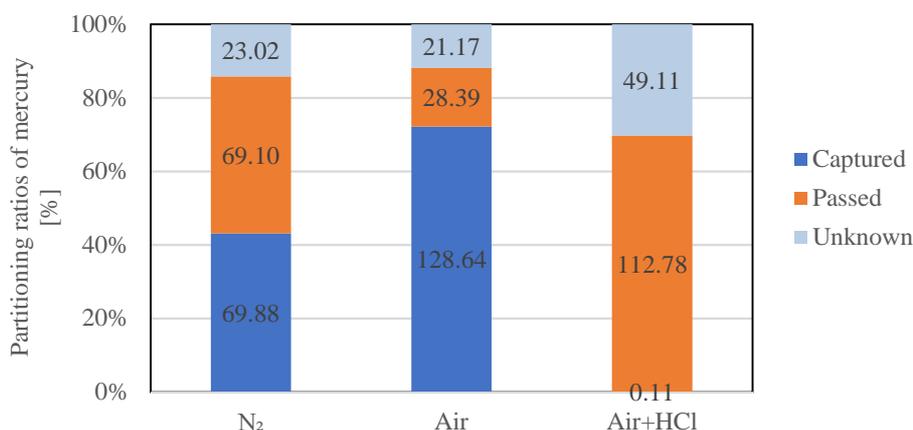


図 3 異なる混合ガス雰囲気での水銀物質収支（図中の数値は水銀量 μg ）

ガス雰囲気が窒素のみの時には約 40 %の水銀が触媒層で捕捉されたのに対して、空気雰囲気下においては 70 %以上の水銀が触媒層で捕捉された．この結果から、窒素雰囲気中でも水銀が捕捉されるものの、雰囲気中に酸素が存在する場合には水銀捕捉性能が大幅に向上することがわかった．さらに、窒素雰囲気では実験開始直後で破過が発生し単位時間あたりの吸着量が減り続ける一方で、空気雰囲気では 360 分が経過しても吸着量は減らなかった．これは水銀捕捉にお

いて酸化反応による水銀の固定化が寄与していることを示している。一方、 N_2+HCl 雰囲気下においては、ほとんどの水銀が吸着されず 70 % 程度の水銀が下流の吸収液で回収された。

(2) 水銀酸化脱離実験の結果を図 4 に示す。インプット水銀量 (ガス中水銀濃度 × ガス流量 × 実験時間) を 100 % として、それに対する脱硝触媒, KCl 水溶液, $KMnO_4$ 水溶液, 洗浄液中の含有水銀量の割合を水銀物質収支としてまとめた。ここで, KCl 水溶液中の水銀は脱硝触媒通過後のガス中酸化水銀 (Hg^{2+}), $KMnO_4$ 水溶液中の水銀は, ガス中元素水銀と考えた。また, 洗浄液中の水銀に関しては, 主に管内に付着していた酸化水銀, および取り出す際に反応管内壁に付着した脱硝触媒中に捕捉された水銀であると想定した。捕捉実験時に反応管下流の吸収液に吸収された水銀量は 20% 程度であり, 残りの 80% 程度の水銀が脱硝触媒に捕捉されていると考えることができる。続いて脱離 0~20 分の間に, 捕捉されていた水銀のうち半分以上が脱離し, そのほとんどが酸化水銀 (Hg^{2+}) であることが分かる。その後, 20~40 分の間に脱離した水銀量をみると 0~20 分の間に脱離した量に比べてかなり少なく, 触媒上に捕捉されていた水銀の酸化・脱離はほとんど 0~20 分の間に反応を完了したといえる。脱離実験後に脱硝触媒に捕捉されていた水銀量は少なく, ほとんどの水銀が脱離し, その大部分が酸化水銀 (Hg^{2+}) として放出していた。この結果から触媒上に水銀が捕捉され, その後 HCl と反応し酸化水銀 (Hg^{2+}) として脱離する水銀酸化脱離機構が存在することが確認できた。

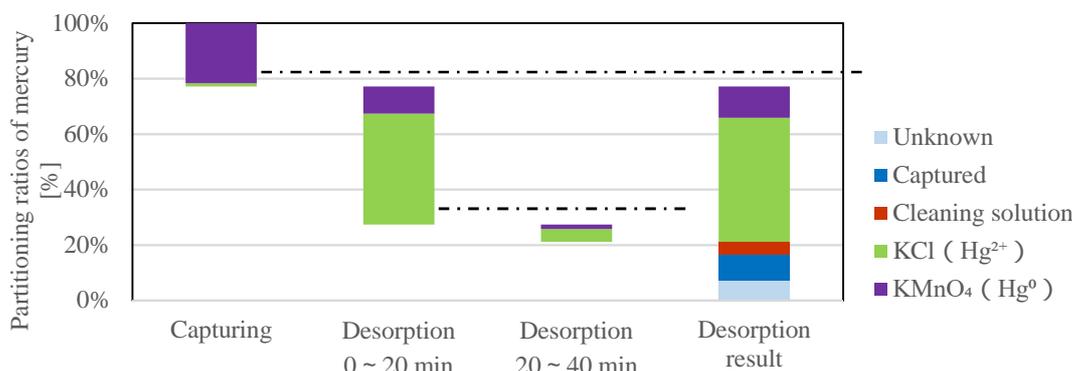


図 4 脱硝触媒捕捉水銀の脱離実験

(3) シンクロトロン光を用いた硬 X 線 XAFS (AichiSR, BL5S1) による XANES スペクトルを解析することで, 脱硝触媒表面の水銀化合物形態分析を試みた。しかし, XANES スペクトル上で脱硝触媒の主要な構成元素であるタングステンが水銀のシグナルに干渉するため, 脱硝触媒中に捕捉された水銀の化合物種の特定は困難であった。わずかに識別された水銀シグナルのプロファイルよれば, N_2 雰囲気において脱硝触媒上の水銀は元素水銀として物理吸着しており, 空気雰囲気において酸化水銀 (HgO) として触媒上に固定化されていることが示唆された。これは前述の水銀捕捉機構に関する考察と一致する。

(4) 本研究での結論を以下にまとめる。脱硝触媒が水銀捕捉能力を有していることに着目し, 粉碎した脱硝触媒粉末を石英反応管に充填してガス状元素水銀の捕捉実験を行った。その結果, 窒素雰囲気中でも水銀が捕捉されるのに対して, 窒素中に酸素が存在する場合には水銀捕捉性能が大幅に向上することがわかった。これは水銀捕捉において酸化反応による水銀の固定化が寄与していることを示した。一方, 塩化水素を含む気体の存在下では水銀は気相のまま酸化されて放出された。また, 水銀捕捉後の脱硝触媒を塩化水素を含む気体に暴露させると, 捕捉水銀は酸化されたうえで速やかに脱離した。

< 引用文献 >

環境省, "水銀に関する水俣条約の概要"

United Nations Environment Programme, "Global Mercury Assessment(2018)", pp. 15.

"Capture of gaseous mercury by waste-derived particles as sorbents", Ryo YOSHII, Yasuaki UEKI, Ichiro NARUSE, J. of Chemical Engineering of Japan, 49(3), pp312-316 (2016)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jinjing Luo, Mingchang Jin, Lurong Ye, Yinan Cao, Yonggui Yan, Rupeng Du, Ryo Yoshiie, Yasuaki Ueki, Ichiro Naruse, ChinJung Lin, YiYuan Lee	4. 巻 377
2. 論文標題 Removal of gaseous elemental mercury by hydrogen chloride non-thermal plasma modified biochar	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 132-141
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jhazmat.2019.05.045	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 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Ryo Yoshiie, Yasuaki Ueki and Ichiro Naruse
2. 発表標題 Capture and Oxidation of Gaseous Elemental Mercury in Flue Gas by De-NOx catalyst
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 義家 亮
2. 発表標題 燃焼プロセスからの水銀放出とその抑制技術
3. 学会等名 日本機械学会環境工学部門 19-46講習会「エネルギー・環境分野の最新技術」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo YOSHIIE
2. 発表標題 Oxidation and Capturing of Mercury in Flue Gas by De-NOx catalyst
3. 学会等名 9th International Conference on Smart Systems Engineering 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中山航汰, 義家亮, 成瀬一郎, 植木保昭
2. 発表標題 脱硝触媒による排ガス中水銀の吸収特性
3. 学会等名 第32回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryo YOSHIIIE, Kota NAKAYAMA, Yasuaki UEKI, Ichiro NARUSE
2. 発表標題 Oxidation and capturing performances of gaseous mercury in flue gas using pulverized DeNOx catalyst
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryo YOSHIIIE, Yasuaki UEKI, Ichiro NARUSE
2. 発表標題 Oxidation and Capturing Mechanisms of Mercury by the De-NOx Catalyst
3. 学会等名 13th Asia-Pacific Conference on Combustion (ASPACC 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中山航汰, 義家亮, 植木保昭, 成瀬一郎
2. 発表標題 廃脱硝触媒粉末による排ガス中水銀の吸収
3. 学会等名 第32回 環境工学総合シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------