

塩素及び硫黄担持活性炭への水銀吸着機構の解明 Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon impregnated with sulfur and chlorine

高岡昌輝^{1,2,*}, 塩田憲司², 大下和徹^{1,2}, 佐野彰^{1,3}

¹京都大学大学院地球環境学堂, 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 4

²京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻, 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 4

³福岡大学工学部化学システム工学科, 〒814-0180 福岡市城南区七隈八丁目 19-1

Masaki TAKAOKA^{1,*}, Kenji SHIOTA², Kazuyuki Oshita^{1,2}, Akira SANNO³

¹Graduate School of Global Environmental Study, Kyoto University,

4, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540, Japan

²Department of Environ. Eng., Graduate School of Eng., Kyoto University,

4, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540, Japan

³Department of Chemical Eng., Fukuoka University,

8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 8140180, Japan

1 はじめに

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いる。できるかぎり大気中への水銀排出を削減する必要がある、2002年から国連環境計画（UNEP）による国際的な削減取り組みが始まり[1]、2017年8月には「水銀に関する水俣条約」が発効した。

水銀排出削減のため、上流対策としては原料（燃料、廃棄物など）中の水銀の削減を目指すことは重要であるが限界があり、下流側の対策としての排ガス処理装置の高度化が必須である。水銀は元素であり、分解することはできない。したがって、何らかの方法で除去する必要がある。活性炭は排ガス中の水銀除去によく用いられており、活性炭の吸着能を高度化することがさらなる水銀除去に必要である。そのため、活性炭吸着法の高度化を目指して新規吸着材の開発を行うことを目的とした。過去の著者らの研究では、活性炭と純試薬との模擬飛灰による実験から、水銀除去に影響が大きい共存成分は塩化カルシウムであることを発見している[2]。また、硫化物についても排ガス中水銀除去に有効であることを明らかにしている[3]。また、他の研究者らも広く塩素や硫黄については水銀除去に有効であることを示している。しかしながら、塩素と硫黄を組み合わせたハイブリッドな吸着材の検討はナフサ中水銀除去において試みられているが[4]、その詳細はわかっていない。したがって、本研究では、ハロゲンお

よび硫黄を担持した活性炭吸着材による水銀除去を試み、塩素、硫黄の化学状態分析を行った。

2 実験

活性炭原料としてはヤシ殻由来の粒状白鷺C2C20/48（20～48メッシュ、武田薬品工業製）を用いた。硫黄成分の含浸には硫化カリウムを用い、塩素成分の含浸には塩化カルシウムを用いた。本実験では、塩素や硫黄を含浸させる順序も入れ替えて、合計4種類の活性炭を作製した。以降、原料活性炭をAC、硫化カリウムのみを含浸させた活性炭をAC(K₂S)、塩化カルシウムのみを含浸させた活性炭をAC(CaCl₂)、塩化カルシウム-硫化カリウムの順に含浸させた活性炭をAC(CaCl₂→K₂S)、硫化カリウム-塩化カルシウムの順に含浸させた活性炭をAC(K₂S→CaCl₂)とした。塩素分析についてはイオンクロマトグラフ（島津製作所製、HIC-20A SUPER）を使用し、硫黄の分析についてはICP-AES（サーモサイエンティフィック製、IRIS-Intrepid）を使用した。

水銀吸着実験装置を用いて、各種活性炭の水銀除去性能を調査し、水銀除去前後の活性炭中塩素及び硫黄について、PF BL-11BにおいてXANES測定を行った。

3 結果および考察

活性炭に含浸した塩素含有量は、AC(CaCl₂)で高く、AC(K₂S→CaCl₂)で低かった。一方、硫黄含有量は、AC(K₂S)よりもAC(CaCl₂→K₂S)で低くなった。AC(K₂S→CaCl₂)で顕著に硫黄含有量が高くなった要因は、先に含浸した硫化カリウムの内、活性炭に付加されずに残存していたものが、後で含浸した塩化

カルシウムと反応を起こし、水に不溶な硫化カルシウムを生成したことが一因と考えられた。

水銀吸着性能評価試験からは、塩化カルシウム、硫化カリウムをそれぞれ含浸担持した活性炭では、含浸担持しない元の活性炭にくらべ、それぞれ 30 倍、20 倍程度の水銀吸着能を示し、両物質とも水銀除去に有効な物質であった。塩化カルシウム、硫化カリウムの両方を含浸担持した活性炭では、含浸担持しない元の活性炭にくらべ、70~80 倍程度の高い水銀吸着能を示し、これら物質の共存が水銀除去に極めて有効であることを発見した。先に硫化カリウムを含浸し、その後塩化カルシウムを含浸担持した方が破過時間は長かったが、逆の順序で担持させた活性炭よりもやや水銀吸着量は低かった。これらの結果は、他の研究者が報告している水銀吸着量よりも数倍高い値であり[4,5]、有望な活性炭系吸着剤であると考えられた。

水銀除去機構を推測するため、硫黄、塩素の X 線吸収端微細構造分析を行った。両方を含浸担持させた活性炭では、硫黄においては、硫化物と硫酸塩が共存した状態であった。塩素においては、図 1 に示すように、AC(CaCl₂)、AC(K₂S→CaCl₂) のように CaCl₂ が表面に存在するものについては、塩化水銀に関連するピーク (2819eV 付近) が吸着実験後に現れ、明らかに塩化水銀で存在することが明らかとなった。

4 まとめ

以上より、水銀に関する分析と合わせて、塩素、硫黄、水銀の各化学形態からの分析において現象が説明可能で、本新規吸着材での水銀除去メカニズムを明らかにすることができた。今後、薬剤の組み合わせや製法の最適化などを行い、実用化に向けた検討が今後必要となる。

謝辞

本研究に対して、公益財団法人鉄鋼環境基金から研究助成 (2012-2013) および科学研究費基盤研究 (B) 25289171 により実施しました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- [1] UNEP Chemicals, Global Mercury Assessment (2002)
- [2] 高岡昌輝, 武田信生, 藤原健史, 大気環境学会誌, **3**(1), 51 (2000)
- [3] Takaoka M., Takeda N., Shimaoka Y., Fujiwara T.: *Toxicol. Environ. Chem.*, **73**(1-2), 1 (2000).
- [4] Ikushima K., Matsumoto S., Nagai A., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **40**(6) (2006)
- [5] Morris A. E., Kirk W. D., Jia Q. C., *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 7905 (2012)

成果

1. Sano, A., Takaoka, M., Shiota, K.: Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon co-impregnated with sulfur and chlorine, *Chemical Engineering Journal*, Vol.315, pp.598-607(2017)
2. 本研究に関連して、公益財団法人鉄鋼環境基金より 2017 年度助成研究成果表彰 (理事長賞) を受けた。

* takaoka.masaki.4w@kyoto-u.ac.jp

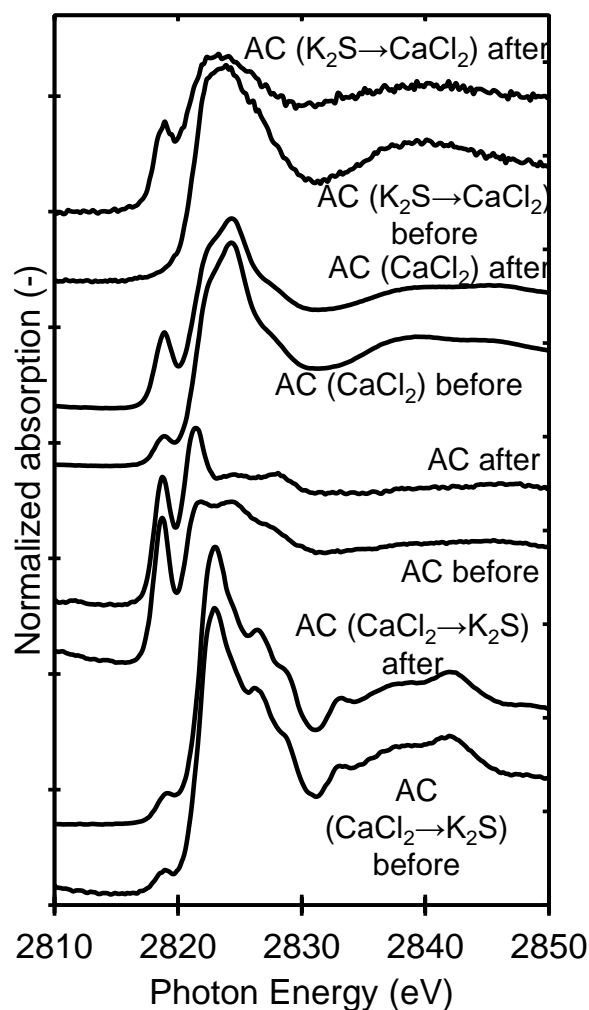


図 1 各種活性炭中の Cl⁻ XANES スペクトルの比較 (before : 実験前、after : 実験後)