

排ガス中水銀除去活性炭からの水銀脱着機構 Desorption of mercury from activated carbon used for air pollution control device

高岡昌輝^{1,2*}, 日下部武敏², 大下和徹^{1,2}, 塩田憲司²

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

Masaki TAKAOKA^{1,2*}, Taketoshi Kusakabe¹, Kazuyuki Oshita^{1,2}, Kenji SHIOTA¹

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

1 はじめに

水銀に関する水俣条約は 2013 年 1 月に制定が合意に至り、批准国が 50 か国に達したことから 2017 年 8 月 16 日に発効した。大気への水銀排出量を減少させるための法的担保措置として、我が国では大気汚染防止法を改正して新たに水銀を規制物質に追加した。5 つの排出源からの排ガス中水銀は 2018 年 4 月 1 日より濃度規制が始まることとなった。

水銀排出削減のため、排出源対策として排ガス処理装置の高度化が必須であり、活性炭による吸着除去技術が期待されている[1]。しかしながら、吸着除去とは気体中の物質を固体へ移す作業である。排ガスから除去して地中に最終処分をしても、安定的に固定化されなければ水銀は再放出される。さらには再放出ガスにはメチル水銀が含まれていることも指摘されている[2]。水俣条約を受けて、廃棄物処理法の政省令改正により平成 29 年 10 月 1 日より、廃棄物中の水銀濃度が 1000mg/kg を超える場合は水銀回収が義務付けられ、濃度に応じた処分が必要となる。したがって、単に排ガスから水銀を除去するだけでなく、固体の廃棄物になった後までの処分を考慮すべきであり、回収を想定した活性炭からの脱着挙動を調べることにした。

本研究では、実際の廃棄物熱処理プラントにおいて排ガス除去に使用された活性炭を入手し、昇温脱着実験を行い、各温度での加熱した後の活性炭中の塩素や硫黄、水銀の化学形態について XANES 分析により分析を行い、加熱後の活性炭の溶出試験を行い、残留物を埋め立て処分した際の環境安全性を確認した。

2 実験

本研究で使用した活性炭は、実際の廃棄物熱処理プラントにおいて排ガス中の水銀を吸着した活性炭を利用した。活性炭は 4 段に積み、各所から数 g をサンプリングした。吸着水銀濃度は提供元からの

情報によると、1 段目は約 100 mg/kg 程度、2 段目は 20-30 mg/kg、3 段目は 1-5mg/kg、4 段目は 0.1 mg/kg 以下、未使用は<0.02 mg/kg であった。水銀脱着実験に使用したものは 1 段目活性炭を使用した。

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活性炭を約 2g 入れ、そのアルミナ製ボートを管状炉の中にセットし、N₂ ガスを 0.5L/min で管状炉内を通過させ、温度を 1°C/min で室温から 500°Cまで加熱し、水銀を脱着させた。排出されるガスは、形態別連続水銀測定装置（日本インスツルメンツ製：MS-1A /DM-6B）によりその水銀脱着傾向を測定し、どの温度で水銀脱着ピークがあるかを確認した。

上記の水銀脱着実験前後で得られた活性炭中の塩素及び硫黄については PF の BL-11B を、水銀については BL-12C を使用して XANES 測定を行った。

3 結果および考察

水銀吸着活性炭に対して、脱着前後の活性炭中の水銀の化学形態分析、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。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、110-120°C前後、200-210°C程度、300°C程度においてピークが現れ、温度とともに脱着水銀挙動が異なることがわかった。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。

吸着実験前の活性炭中の塩素は XANES 分析より 2823.7eV 付近にピークが表れ、CaCl₂ や NaCl に近い形であると推定された。水銀吸着後の活性炭では 2817.3eV 付近に鋭いピークが表れた。塩化水銀に起因するピークは 2819eV 付近であり、また塩化水銀によるピークはこのような形ではないことから水銀起因であるとは考えられなかった。

吸着実験前の活性炭中の硫黄は 2470eV 付近に大きなピークがあった。このことは硫化物や単体の硫

黄などの硫酸塩ではないものが多く含まれていることを示していた。また、2480eV 付近の硫酸塩由来のピークも明白に認められた。つまり、明らかに2つの状態の硫黄が混在していることが明らかとなった。また、使用後の1段目では明らかに2480eVのピークが大きくなり、排ガス中の酸素等により活性炭中硫黄・硫化物が酸化され、硫酸塩と変化していることがわかった。

活性炭中の残留水銀の化学形態を図1に示す。活性炭1段目(脱着前)及び活性炭1段目120℃脱着は、ノイズが若干スペクトル上に乗っているものの、形態の判別が可能なスペクトルであったが、活性炭2段目及び活性炭1段目240℃脱着はノイズが極めて大きく、吸収端のみが分かる程度であった。120℃、240℃加熱でも変わらず、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。

4 まとめ

以上より、供試した水銀吸着活性炭の濃度が低かったことから明確ではないが、活性炭中の水銀の化学状態がわかるとともに、脱着処理によりその傾向が変化していないことが示唆された。

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(2015-2016)を受け、また科学研究費(17H03335)も使用し実施しました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- [1] Sano, A., Takaoka, M., Shiota, K., *Chemical Engineering Journal*, **315**, 598(2017)
- [2] Lindberg, S. E., Wallschläger, D., Prestbo, E. M., Bloom, N. S., Price, J., Reinhart, D., *Atmos. Environ.*, **35**(23), 4011 (2001)

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

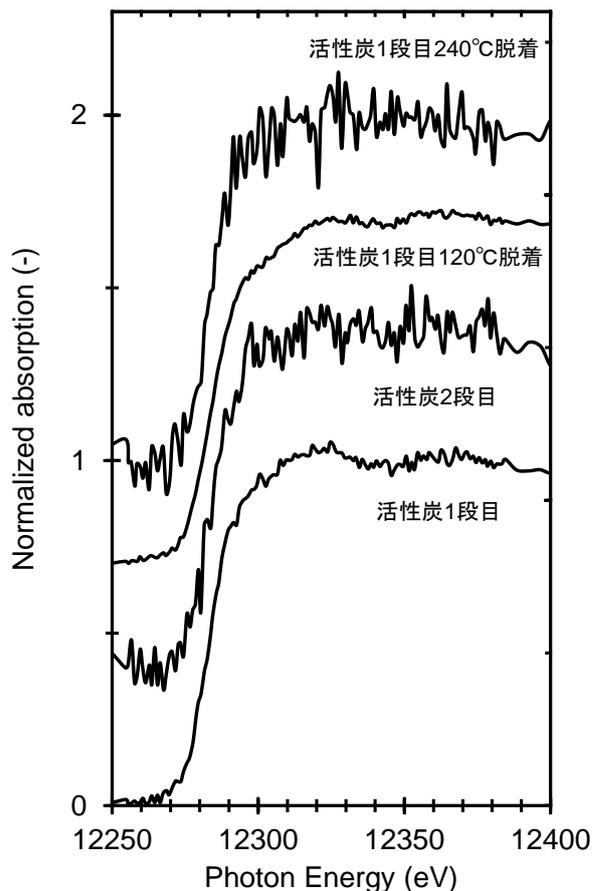


図1 活性炭中のHg-LIII XANES スペクトル