Akita University

石炭火力発電副産物に含まれる水銀の形態分析
ならびに脱硝触媒の再利用に関する研究

2020年

作左部　皓輔

Akita University

目次

第１章　緒論 ・・・・・・・ 1

1.1　石炭火力発電所における排煙処理 ・・・・・・・ 1

1.2　石炭火力発電副産物の利用状況 ・・・・・・・ 2

1.3　排煙処理システムにおける水銀の分配 ・・・・・・・ 3

1.4　本研究の目的 ・・・・・・・ 4

第２章　水銀形態の定性・定量分析法の開発 ・・・・・・・ 9

2.1　緒言 ・・・・・・・ 9

2.2　実験方法 ・・・・・・・ 11

2.2.1　試料 ・・・・・・・ 11

2.2.2　水銀形態分析 ・・・・・・・ 11

2.3　結果および考察 ・・・・・・・ 13

2.3.1　昇温脱離条件の決定 ・・・・・・・ 13

2.3.2　モデル水銀化合物の TPD 曲線 ・・・・・・・ 16

2.3.3　熱力学平衡計算 ・・・・・・・ 18

2.3.4　各水銀形態の定量 ・・・・・・・ 20

2.4　結言 ・・・・・・・ 24

第３章　副産物に含まれる水銀形態の決定 ・・・・・・・ 27

3.1　緒言 ・・・・・・・ 27

3.2　実験方法 ・・・・・・・ 30

3.2.1　試料 ・・・・・・・ 30

3.2.2　副産物のキャラクタリゼーション ・・・・・・・ 31

Akita University

3.2.3　水銀形態分析　・・・・・・・ 32
3.3　結果および考察　・・・・・・・ 33
3.3.1　フライアッシュ中の水銀形態　・・・・・・・ 33
3.3.2　脱硫石膏中の水銀形態　・・・・・・・ 35
3.3.3　脱硫装置内の pH ならびに ORP の水銀形態への影響　・・・・・・・ 42
3.4　結言　・・・・・・・ 43

第４章　脱硝触媒の再生技術　・・・・・・・ 46
4.1　緒言　・・・・・・・ 46
4.2　実験方法　・・・・・・・ 49
4.2.1　試料　・・・・・・・ 49
4.2.2　還元実験　・・・・・・・ 49
4.2.3　分析　・・・・・・・ 49
4.3　結果および考察　・・・・・・・ 52
4.3.1　使用済み脱硝触媒の触媒活性　・・・・・・・ 52
4.3.2　還元剤存在下における熱処理でのヒ素の還元揮発　・・・・・・・ 53
4.3.3　メタノール処理試料の触媒活性と処理温度および時間の関係　・・・・・・・ 59
4.3.4　メタノール処理試料の触媒活性の回復　・・・・・・・ 62
4.3.5　低温メタノール処理によるヒ素含有量ならびに触媒活性の変化　・・・・・・・ 63
4.4 結言　・・・・・・・ 66

第５章　脱硝触媒中有価元素の回収　・・・・・・・ 70
5.1　緒言　・・・・・・・ 70
5.2　実験方法　・・・・・・・ 72

Akita University

5.2.1　試料　・・・・・・・ 72

5.2.2　塩素化実験　・・・・・・・ 73

5.2.3　分析　・・・・・・・ 74

5.3　結果および考察　・・・・・・・ 74

5.3.1　レアメタルの塩化揮発挙動　・・・・・・・ 74

5.3.2　塩化揮発に対する炭素添加の影響　・・・・・・・ 76

5.3.3　炭素添加触媒のキャラクタリゼーション　・・・・・・・ 80

5.3.4　レアメタルの選択的分離回収　・・・・・・・ 83

5.4　結言　・・・・・・・ 84

第６章　総括　・・・・・・・ 87

謝辞　・・・・・・・ 90

本研究に関する投稿論文等　・・・・・・・ 91

Akita University

第 1 章　緒論

1.1　石炭火力発電所における排煙処理

石炭は，賦存地域が世界各地に分散していることから供給の安定性が高く，価格も他の化石燃料に比べて低めで尚且つ安定している．そのため，エネルギーセキュリティーの観点において，非常に重要な一次エネルギー源である．2018 年時点において，世界の一次エネルギー源における石炭の割合は 27%であり依然として高い水準を維持し続けている．国際エネルギー機関が発表している World Energy Qutlook では，2040 年になっても世界の一次エネルギー源における石炭の割合は 21%であると予測しており，中期的にも石炭はエネルギー源として利用され続ける見通しである(International Energy Agency, 2019)．日本国内でも，2018 年に出された第五次エネルギー基本計画において，石炭は安定供給性や経済性に優れた重要なベースロード電源の燃料として評価されており，長期を展望した環境負荷の低減を見据えつつ活用していくエネルギー源と位置付けている(Ministry of Economy, Trade and Industry, 2019).

石炭利用における大きな問題は燃焼時に発生する排煙ガスであり，特に CO_2 の排出量は他のエネルギー源よりも多く，また窒素酸化物や硫黄酸化物，煤塵，微量有害元素も排出されている．CO_2 排出量の低減に対しては，IGCC･IGFC 等の次世代高効率石炭火力発電技術等の開発・実用化を推進し，発電量あたりの CO_2 排出量を下げる取り組みがなされている．また，排出される CO_2 については，CO_2 回収･有効利用貯留技術(CCUS)の実用化を目指した研究開発，国際機関との連携を行うといった政策がとられている．CO_2 以外の窒素酸化物や硫黄酸化物，煤塵，微量有害元素については脱硝装置，電気集塵機，石灰石膏法による脱硫装置を採用し，世界トップレベルの除去効率を達成している．

脱硝装置では，石炭燃焼により発生した窒素酸化物を，脱硝触媒上でアンモニアと反応させ，窒素ガスと水に変換することで除去している．この際，脱硝触媒には担体に対してレアメタルの酸化物が担持されたものが広く用いられている．この触媒は発電所において長時

Akita University

間使用された場合，排煙ガス中に含まれるヒ素やリン，アルカリ金属，硫酸塩が触媒に吸着することで活性が低下してしまうため，定期的に脱硝触媒の増設，交換をすることで高い除去率を維持している．その際，活性が低下した使用済み脱硝触媒が廃棄物として発生する．電気集塵機では，放電極と集じん極間にコロナ放電を生じさせ，排煙ガス中の粒子を集じん極に衝突ならびに捕集する方式で煤塵を除去している．ここで回収される煤塵はフライアッシュとしてコンクリートやセメントの材料に利用されている．脱硫装置では，主に硫黄酸化物を石灰石スラリー中に吸収し排煙ガス中から除去している．この際，石灰は最終的に石膏に変化しており，石膏ボート等の建材原料として利用できる．これらフライアッシュと脱硫石膏は各種業者と有価取引可能なため，石炭火力発電の副産物として扱われる．このように，排煙処理装置は大気汚染物質の除去に加えて発電コストの低減にも寄与する装置となっている．

1.2　石炭火力発電副産物の利用状況

石炭火力発電副産物であるフライアッシュならびに脱硫石膏の利用率は非常に高く，発生したほぼ全量が利用されている．石炭エネルギーセンターが集計したデータに依れば，2017 年度で石炭灰の発生量が 1280 万 t であるのに対し，有効利用量が 1267 万 t と有効利用率が 99.0%となっている(Japan Coal Energy Center, 2017)．脱硫石膏についても 2016 年度で発生量が 184 万 t であるのに対して，利用量が 184 万 t と利用率がほぼ 100%となっている．

フライアッシュの主な利用分野はセメント分野であり，基本的にはセメント原材料として利用され，一部はセメントやコンクリートの混和剤としても利用される．脱硫石膏の主な利用分野は建築分野で，基本的には石膏ボードの原料として利用され，残りはセメント原料と利用されている．

Akita University

1.3　排煙処理システムにおける水銀の分配

石炭燃焼時に発生する有害微量元素のうち，特に水銀は人体に対して極めて有毒であることが知られている．水銀の除去については現行の排ガス処理システムでも，ある程度達成されており，特に電気集塵機及び脱硫装置で除去されている．石炭中の水銀は硫化水銀や有機水銀など様々な形態で存在している可能性があるが，主に硫化水銀であると考えられている(Finkelman, 1994; Groen and Craig, 1994, Yudovich and Ketris, 2005)．石炭の燃焼時に放出する水銀は，石炭中での形態により放出される温度が異なるが，いずれの場合でもボイラー内において少なくとも 900ºC 以上に加熱されているため，排煙ガス中ではすべて元素状水銀として存在すると考えられる．この元素状水銀は脱硝装置到達までに硫黄酸化物や塩化水素ガス，煤塵とともに冷却される．その際，一部は酸化され二価の水銀化合物(Hg^{2+})を形成する可能性がある(Meij, 1991; Niksa *et al.*, 2002)．さらに脱硝装置到達後にも，脱硝触媒上で元素状水銀の酸化反応が促進される(Hall *et al.*, 1990; Hall *et al.*, 1991; Hong-min and Wei-ping, 2007; Kamata *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2008; Pudasainee *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012)．脱硝装置を通過した後の排煙ガス中の水銀は元素状水銀か酸化された状態の二種類であり，これらは排煙ガス中に共存する粒子の細孔形態や表面状態によっては吸着される可能性がある(Wu *et al.*, 2000; Senior and Johnson, 2005; Lu *et al.*, 2007; Hower *et al.*, 2010)．特に酸化された水銀は吸着されやすいと考えられ(Krishnan *et al.*, 1997)，粒子に吸着した水銀は次の電気集塵機においてフライアッシュとともに回収除去される．粒子に吸着せず，電気集塵機を通過した元素状水銀ならびに酸化した水銀が脱硫装置に到達した場合，酸化状態の水銀はスラリー中に容易に吸収されるため，ほぼ完全に除去される(Pavlish *et al.*, 2003; Kairies *et al.*, 2006; Srivastava *et al.*, 2006)．その際，水銀は脱硫排水あるいは脱硫石膏中に分配される．一方，元素状水銀はスラリーに吸収されずにそのまま脱硫装置を通過し，最終的に大気中に放出される．すなわち，水銀の除去効率を向上させるためには，石炭燃焼で生じた元素状水銀を，脱硫装置までに酸化することが肝心であり，水銀酸化を促進する脱硝装置の役割が極め

Akita University

て重要になる．脱硝装置での水銀酸化を促進させる方法として，排煙ガスに塩化水素ガスを注入する方法がある．但し，注入した塩化水素ガスの量によっては，触媒の塩素化による脱硝触媒の劣化につながる可能性がある．そのため，窒素酸化物と水銀のそれぞれの排出を最大限抑制できる条件を決定して操業したとしても，従来の条件よりも脱硝装置への負荷が大きくなり，触媒の失活が早まる可能性が考えられる．一方で，水銀に関する水俣条約が発効され(Ministry of the Environment, 2017)，世界的に水銀排出対策が推進されており，今後は大気中への水銀排出規制がより厳しくなることが予測されている．そのため，石炭火力発電所においても従来よりもさらに水銀除去効率が高い操業が要求される可能性がある．また，水銀に関する水俣条約では大気中だけでなく，土壌中への水銀溶出についても記されており，水銀が移行したフライアッシュや脱硫石膏の再利用に際する水銀溶出対策が必要になる可能性もある．特に，脱硝装置での水銀酸化を促進することで排煙ガスからの水銀の除去効率を向上させる場合，フライアッシュと脱硫石膏に移行する水銀量は増加するため，それらを使用する際の溶出対策は極めて重要となる．

1.4　本研究の目的

水銀の溶出はその化学形態に依存することから，溶出抑制のためにはフライアッシュや脱硫石膏といった石炭火力発電副産物に含まれる水銀の化学形態を明らかににする必要がある．そこで，本論文では，固体試料中水銀の形態分析方法を開発し，副産物に含まれる水銀形態を決定した．また，水銀除去効率の向上を目的とした水銀酸化のための脱硝触媒利用を想定し，触媒性能が低下した脱硝触媒の再利用技術の検討を行った．特に性能低下に関わる被毒成分の中でも除去が難しいヒ素を対象とし，性能が低下した脱硝触媒を装置から取り外すことなくオンサイトで再生可能な技術の検討を行った．また，脱硝触媒にはチタン，バナジウム，タングステンといったレアメタルが多く使用されていることから，触媒として再生利用ができない場合に，それらをレアメタル資源として扱うことを想定

Akita University

し，チタン，バナジウム，タングステンの選択的分離回収技術の開発を行った．

第 2 章では，固体試料に含まれる水銀形態の定性・定量方法を開発することを目的とし，昇温脱離(TPD)と冷蒸気原子吸光を組み合わせた分析法を検討した．各種水銀化合物を硫酸カルシウム二水和物あるいは二酸化ケイ素で希釈したモデル試料を調製した．モデル試料からの水銀の TPD 挙動を確認し，測定試料のピーク位置温度から水銀形態を同定できることを見出した．また，同定されたモデル試料 TPD 曲線の線形結合を用い，各水銀形態の存在割合をパラメーターとした非線形最小二乗法によるシミュレーションを行った．また，TPD における昇温速度とキャリアガス流量の検討により，総水銀濃度が 0.1ppm のレベルでも測定可能な条件を見出した．

第 3 章では，石炭火力発電副産物に含まれる水銀形態を明らかとし，排煙ガス処理システム内における水銀形態の変化を推定することを目的に，フライアッシュならびに気液接触方式が異なる二つの脱硫装置から採取された脱硫石膏の水銀形態分析を行った．

第 4 章では，脱硝触媒の再生技術開発の一環として，触媒被毒成分の一つであるヒ素の乾式除去プロセスの開発を目的に，ガス状還元剤を用いたヒ素の還元揮発挙動を追跡した．その結果，触媒活性を低下させることなくヒ素の除去が達成できる条件を見出した．

第 5 章では，脱硝触媒含まれるチタン，バナジウム，タングステンの分離回収技術を開発することを目的に，塩化揮発法によるレアメタルの揮発分離を検討した．メタノール蒸気雰囲気下で脱硝触媒を加熱することにより形成される熱分解炭素(MC)を還元剤として用いることで，チタン，バナジウム，タングステンの塩化揮発温度を低温化することができ，なおかつ各レアメタルを選択的に分離できる条件を明らかとした．

参考文献

Eswaran, S. and H. G. Stenger; “Effect of halogens on mercury conversion in SCR catalysts,”; *Fuel Process. Technol.*, **89**, 1153-1159 (2008)

Finkelman, R. B.; “Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence,” *Fuel Process. Technol*., **39**, 21–34 (1994)

Galbreath, K. C. and V. J. Zygarlicke; “Mercury transformations in coal combustion flue gas,” *Fuel Processing Technology*, **65-66**, 289-310 (2000)

Groen, J.C. and J.R. Craig; “The inorganic geochemistry of coal, petroleum, and their gasificationrcombustion products,” *Fuel Process. Technol.*, **40**, 15–48 (1994)

Hall, B., O. Lindqvist and E. Ljungstromercu; “Mercury chemistry in simulated flue gases related to waste incineration conditions,” *Environ. Sci. Technol*., **24**, 108–111 (1990)

Hall, B., P. Schager and O. Lindqvist; “Chemical reactions of mercury in combustion flue gases,” *Water Air Soil Pollut.*, **56**, 3–14 (1991)

Hong-min, Y. and P. Wei-ping; “Transformation of mercury speciation through the SCR system in power plants,” *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 181-184 (2007)

Hower, J. C., C. L. Senior, E. M. Suuberg, R. H. Hurt, J. L. Wilcox and E. S. Olson; “Mercury capture by native fly ash carbons in coal-fired power plants,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**, 510-529 (2010)

International Energy Agency (IEA); World Energy Qutlook (2019)

Japan Coal Energy Center (JCOAL); 石炭灰全国実態調査報告書 (2017)

Lee, C. W., S. D. Serre, Y. Zhao, S. J. Lee and T. W. Hastings; “Mercury Oxidation Promoted by a Selective Catalytic Reduction Catalyst under Simulated Powder River Basin Coal Combustion Conditions,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, **58**, 484-493 (2008)

Li, J. R., C. He, X. S. Shang, J. S. Chen, X. W. Yu and Y. J. Yao; “Oxidation efficiency of elemental mercury in flue gas by SCR De-NOx catalysts,” *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **40**, 241-246 (2012)

Lu, Y., M. Rostam-Abadi, R. Chang, C. Richardson and J. Paradis; “Characteristics of Fly Ashes from Full-Scale Coal-Fired Power Plants and Their Relationship to Mercury Adsorption,” *Energy Fuels*, **21**, 2112-2120 (2007)

Meij, R.; “The fate of mercury in coal-fired power plants and the influence of wet flue-gas desulphurization,” *Water Air Soil Pollut*., **56**, 21–33 (1991)

Ministry of Economy, Trade and Industry (METI); 第五次エネルギー基本計画 (2019)

Ministry of the Environment Government of Japan; Minamata Convention on Mercury (2017)

Niksa, S., N. Fujiwara, Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tuji and S. Takasu; “A mechanism for Mercury Oxsation in Coal-Derived Exhausts,” *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **52**, 894-901 (2002)

Kairies, C. L., K. T. Schroeder and C. R. Cardone; “Mercury in gypsum produced from flue gas desulfurization,” *Fuel*, **85**, 2530-2536 (2006)

Kamata, H., S. Ueno, T. Naito and A. Yukimura; “Mercury Oxidation over the $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ Commercial SCR Catalyst,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 8136-8141 (2008)

Krishnan, S.V., B.K. Gullett and W. Jozewicz; “Mercury control in municipal waste combustors and coal-fired utilities,” *Environ. Prog.*, **16**, 47–53 (1997)

Pan, H. Y., R.G. Minet, S.W. Benson and T.T. Tsotsis; “Process for converting hydrogen chloride to chlorine,” *Ind. Eng. Chem. Res*., **33**, 2996–3003 (1994)

Pavlish, J. H., E. A. Sondreal, M. D. Mann, E. S. Olson, K. C. Galbreath, D. L. Laudal and S. A. Benson; “Status review of mercury control options for coal-fired power plants,” *Fuel Processing Technology*, **82**, 89-165 (2003)

Pudasainee, D., S. J. Lee, S. H. Lee, J. H. Kim, H. N. Jang, S. J. Cho and Y. C. Seo; "Effect of selective catalytic reactor on oxidation and enhanced removal of mercury in coal-fired power plants," *Fuel*, **89**, 804-809 (2010)

Senior, C. L. and S. A. Johnson; "Impact of Carbon-in-Ash on Mercury Removal across Particulate Control Devices in Coal-Fired Power Plants," *Energy Fuels*, **19**, 859-863 (2005)

Srivastava, S. K., N. Hutson, B. Martin, F. Princiotta and J. Staudt; "Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1385-1393 (2006)

Wu, B., T. W. Peterson, F. Shadman, C. L. Senior, J. R. Morency, F.E. Huggins and G. P. Huffman; "Interactions between vapor-phase mercury compounds and coal char in synthetic flue gas," *Fuel Process. Technol.*, **63**, 93-107 (2000)

Yudovich, Y. E. and M. P. Ketris; "Mercury in coal: a review: Part 1. Geochemistry," *International Journal of Coal Geology*, **62**, 107-134 (2005)

Akita University

第 2 章　水銀形態の定性・定量分析法の開発

2.1　緒言

石炭の燃焼時には，窒素酸化物や硫黄酸化物の他，As や Se，Hg といった有害元素も同様に放出される．アメリカ環境保護庁(EPA)では，石炭火力発電所から排出される有害性大気汚染物質について調査している．その結果，調査した 66 種の有害性大気汚染物質のうち最も有害な汚染物質として水銀を挙げている(Guffey and Bland, 2004)．実際に，水銀は神経系への毒性が極めて強く，特に胎児や新生児といった発達途上の神経系に有害であることが報告されている(Counter and Buchanan, 2004; Danielsson et al., 1993)．そのため，石炭火力発電所のような大気への水銀発生源となり得る施設については排出削減対策が望まれる．2017 年に発効された水銀に関する水俣条約では，水銀の大気への排出に係る特定可能な発生源を対象とし，排出管理目標値の設定や排出削減のための利用可能な最良技術の利用等を求めている．そのため，今後各国で具体的な水銀排出規制が実施され，水銀排出抑制システムの設置がより一層重要になると予測される(Moritomi, 2017).

石炭火力発電所に設置されている脱硝装置や電気集塵機，脱硫装置は水銀捕集を主目的とするものではないが，排ガス中の水銀を捕集することが可能である(Daz-Somoan et al., 2008; Moritomi, 2005; Moritomi, 2017; Tian et al., 2012)．選択接触還元(SCR)を用いる脱硝装置では，排ガス中の気相元素状水銀を酸化するができ，電気集塵機，脱硫装置での除去効率向上に寄与する(Gao et al., 2013; Pudasainee et al., 2010; Pudasainee et al., 2012; Stolle et al., 2014)．電気集塵機では飛灰粒子の有機物官能基に結合した酸化水銀が除去可能であり(Jew et al., 2015; Wang et al., 2016)，湿式脱硫装置では気相酸化水銀の大半を除去できる．そのため，脱硝装置での気相元素状水銀の酸化が十分に進行していれば，水銀除去に対する脱硫装置の寄与は大きい(Moritomi, 2005)．現在，普及している湿式脱硫装置は石灰石スラリーと排ガスを接触させることで排ガス中の硫黄酸化物を有価物の石膏として回収する装置である．この湿式脱硫装置では，硫黄酸化物だけでなく排ガス中の水銀も除去でき，湿式脱硫装置にて

Akita University

捕集される水銀は排水と脱硫石膏に分配されている．排水に分配された水銀は後続の排水処理装置で分離されているが，石膏に分配された水銀は除去されることなくそのまま石膏中に残存する．

フライアッシュや脱硫石膏といった石炭火力発電所副産物中の水銀は，セメント材料や石膏ボード等への加工時に再放出する可能性がある．また，石膏ボード等として利用された後に建設廃材として最終処分場に埋め立てたられた際，雨水等に曝されることで水銀が地下水などに溶出することが懸念される．これら副産物からの水銀再放出の可能性は副産物中の水銀の化学形態に依存し，特に塩化水銀のように水溶性水銀の形態で含まれている場合にはその危険性は大きい．これまで，水銀形態の同定方法としては水銀の X 線吸収微細構造(XAFS)を測定する方法(Kim et al., 2003; Huggins, 1993; Sano et al., 2017)や，溶出性の違いにより同定する逐次化学抽出法(Bloom et al., 2003; Kim et al., 2003; Sun et al., 2014)，熱分解温度の違いを利用した昇温脱離法(Lopez-Anton et al., 2010; Rumayor et al., 2015; Zou et al., 2016)が検討されてきた．Sun らは逐次化学抽出により脱硫石膏中の水銀形態の同定及び定量を行っていが，この方法では水可溶性，酸可溶性など溶解性の違いによる形態分析は可能なものの，詳細な化学形態の分析はできない(Sun et al., 2014)．Rumayor らや Zou らは昇温脱離法による脱硫石膏の分析を行い，水銀の化学形態を同定しているが，各水銀形態の定量までには至っていない(Rumayor et al., 2015; Zou et al., 2016).

本研究では，石炭火力発電所副産物からの水銀再放出の可能性を正確に把握し，最適な抑制方法を開発する研究の一環として，モデル物質を用いて昇温脱離(TPD)と冷蒸気原子吸光法(CVAAS)を組み合わせた水銀形態の同定ならびに定量方法を開発し，その最適条件を決定した．

2.2 実験方法

2.2.1 試料

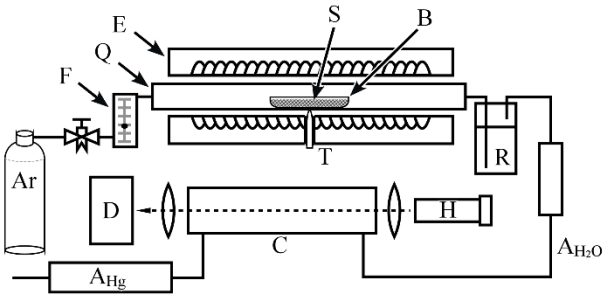
石炭中の水銀は燃焼時にすべて元素状水銀として放出され，その一部は脱硝装置で二価水銀 Hg^{2+}に酸化される(Moritomi, 2005)．この二価水銀は排ガス中の条件あるいは脱硫装置内での条件により塩素や硫黄，酸素と結合した状態で存在し，その一部が副産物中に含まれていると予測される．そこで水銀形態分析のためのモデル試料として，各副産物の主成分である二酸化ケイ素(GR，Nacalai tesque)あるいは硫酸カルシウム二水和物(GR, Nacalai tesque)に対して，Hg_2Cl_2(GR，和光純薬)，$HgCl_2$(GR，和光純薬)，HgO(GR, Nacalai tesque)，HgS(GR，関東化学)，$HgSO_4$(GR，和光純薬)，$HgSO_4$*2HgO をそれぞれ混合し，水銀含有量がおよそ 10ppm としたものを用いた．なお，$HgSO_4$*2HgO は $HgSO_4$ を蒸留水中に分散し，加水分解させることで調製した．また，脱硫石膏中に混入する未燃炭素が水銀を吸着している可能性を考慮し，水銀吸着活性炭もモデル試料として用いた．水銀吸着活性炭の調製は液相吸着で行い，HgO を溶解させた水溶液に対して瀝青炭由来活性炭(GR, Nacalai tesque，75μm 以下，1090m^2/g,)を 1 時間浸漬して調製した．ここで HgO 溶解液中の水銀濃度は 1ppm として行った．

2.2.2 水銀形態分析

水銀形態分析に用いた装置の概略図を **Figure 2.1** に示す．本システムは水銀化合物を昇温脱離させる加熱炉(ASONE, TNS-500N)と脱離した水銀化合物を塩化スズ溶液にバブリングさせることで元素状水銀 Hg^0 に還元する還元部，水吸収管を通過させた後 Hg^0 を検出する原子吸光分光光度計(Shimadzu, AA-7000)から構成される．試料を石英ボートに乗せ，加熱炉に設置した石英管内(直径 18mm)に導入しキャリアガスとしてアルゴンガスを 250mℓ-NTP/min の流量で供給した．その後，吸光度の安定を確認し，試料を 5ºC/min の昇温速度で 700ºC まで加熱した．加熱中は常に吸光度を測定し続け各試料の TPD 曲線を得た．

Akita University

水銀形態の同定は，モデル試料から得られた TPD 曲線のピーク位置温度と試料の TPD 曲線のピーク位置温度の両者を比較することで同定した．また，同定されたモデル試料 TPD 曲線の線形結合を用い，各水銀形態の存在割合をパラメーターとした非線形最小二乗法により副産物試料の TPD 曲線をシミュレートし，水銀形態の存在割合を算出した．



F: Flow meter ; Q: Fused silica tube ; E: Electric furnace ; S: Sample ; B: Fused silica boat ; T: Thermocouple ; R: Reducing agent ; H: Hollow cathode lamp (253.7nm) ; C: Quartz cell ; D: Detector ; A: absorption tube

Figure 2.1 Schematic diagram of Hg thermo-desorption and CVAAS for mercury speciation

Akita University

2.3 結果および考察

2.3.1 昇温脱離条件の決定

Figure 2.2 に水銀含有量 10 ppm の HgS モデル試料 0.5 g を昇温速度 2.5–15ºC/min として昇温した際に得られた TPD 曲線を示す．ここで，キャリアガス流量は 250 mℓ/min として行った．HgS モデル試料を用いているのは他のモデル試料と比較して得られる TPD 曲線が正規分布に近く，テーリングやリーディング等の変化を観察しやすいためである．Figure 2.2 から昇温速度 2.5°C/min では最大吸光度が 400°C 付近で 0.2 程度であることが分かる．また，昇温速度の上昇に伴いピーク温度ならびに吸光度が大きくなっており，15°C/min ではピーク温度 460°C，最大吸光度 0.53 となっている．石炭火力発電副産物に含まれる水銀量は数 ppm 以下であり，モデル試料よりも低い吸光度となることが予測される．そのため副産物試料の分析のためには，より高感度で分析が行えるように昇温速度をより大きくすることが望ましい．一方で，測定条件の決定には電気炉の温度に対する試料温度の追従性も重要な因子となる．これは試料温度の追従性が悪い場合には，試料量や充填性により試料の温度上昇にバラつきが生じ，再現性が低下する恐れがあるためである．ここで，試料の昇温に用いている電気炉の設定温度と試料ボート部の周囲温度の関係を **Figure 2.3** に示す．昇温速度 10°C/min では 400°C 以降，15°C/min では 100°C 以前からボート温度が設定温度に追従できていないことが分かる．そのため，本研究では設定温度とボート温度が追従する範囲内において，最も高い吸光度を示した昇温速度 5°C/min を本測定環境における最適昇温速度とした．

Figure 2.4 に水銀含有量 10 ppm の HgS モデル試料 0.5 g をキャリアガス流量 50–800 mℓ/min として昇温した際に得られた TPD 曲線を示す．ここで，昇温速度は 5°C/min として行った．Figure 2.4 からキャリアガス流量 800mℓ/min ではピーク温度 400°C，最大吸光度 0.16 程度であることが分かる．また，キャリアガス流量の減少に伴いピーク温度ならびに吸光度が大きくなっており，250mℓ/min ではピーク温度 420°C，最大吸光度 0.32，100 mℓ/min ではピーク

温度 430°C，最大吸光度 0.57，50mℓ/min では最大吸光度が 440°C 付近で 0.82 程度となっている．モデル試料よりも水銀含有量が少ないことが予測される副産物試料の分析のためには，より高感度で分析が行えるようにキャリアガス流量をより大きくすることが望ましい．ただし，ピークのテーリングも測定条件の決定には重要な因子となる．これはピークのテーリングが著しい場合には，異なる水銀化合物が存在している場合に分離性能が低下するためである．ここで，Figure 2.4 からキャリアガス流量 50mℓ/min および 100mℓ/min ではテーリングが著しいことが分かる．そのため本研究では，ピークのテーリングが観測されない範囲内において，最も高い吸光度を示したキャリアガス流量 250mℓ/min を本測定環境における最適流量とした．

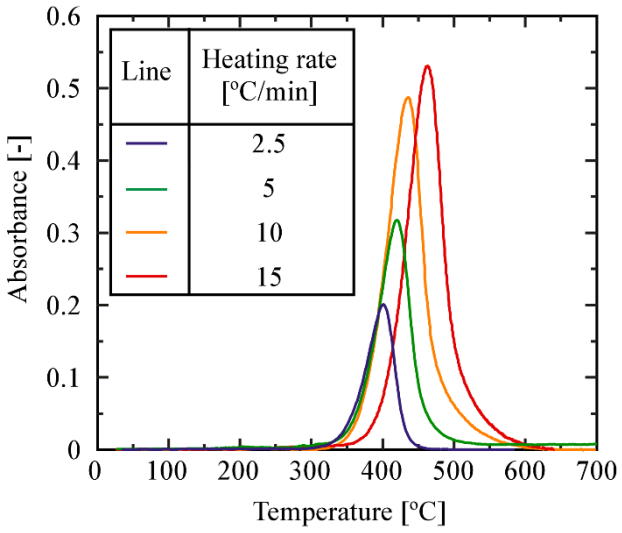


Figure 2.2　Effect of heating rate on TPD curve of HgS model sample

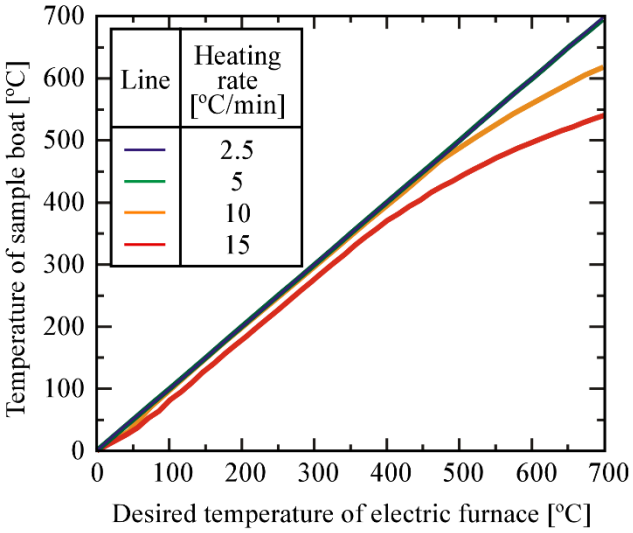


Figure 2.3 Relationship between desired temperature of furnace and temperature of sample boat

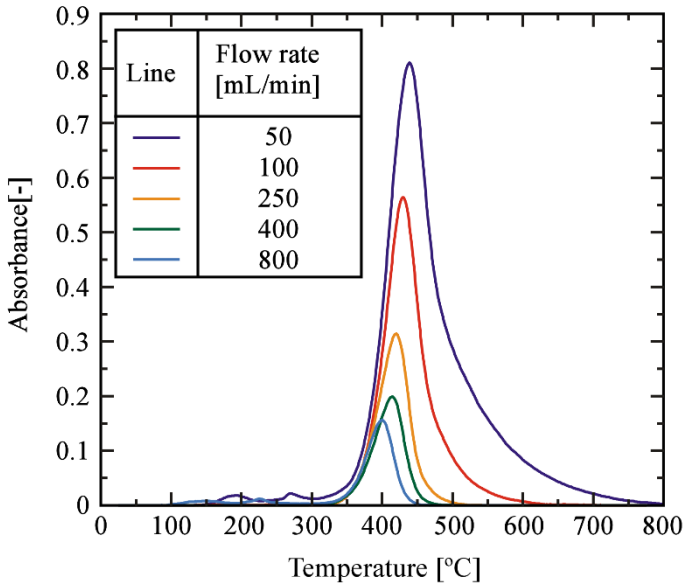


Figure 2.4 Effect of gas flow rate on TPD curve

2.3.2 モデル水銀化合物の TPD 曲線

昇温速度 5ºC/min，アルゴンガス流量 250mℓ/min の条件のもと，700ºC まで加熱して得られた硫酸カルシウム二水和物を主成分とする各水銀化合物モデル試料の TPD 曲線を **Figure 2.5** に示し，TPD 曲線の温度範囲ならびにピーク位置温度を **Table 2.1** に示す.

Hg_2Cl_2 は 155ºC 付近に最も大きなピークを示し，230ºC 付近にそれよりも小さな二つ目のピークを示した．一方，$HgCl_2$ については 110ºC 以上から放出され始め，215ºC 付近にピークを示した．この温度は Hg_2Cl_2 で確認された二つ目のピーク位置温度に類似している．このことから，Hg_2Cl_2 は熱分解過程において $HgCl_2$ に分解する経路を有しており，そのため $HgCl_2$ のピーク位置温度に相当する範囲に二つ目のピークが生じたものと考えられる.

水銀吸着活性炭(C-Hg)は，250ºC 以上から放出され始め 330ºC 付近に最大ピークを示した．一方で HgO は 310ºC あたりから放出が開始され，370ºC 付近に最大ピークを示した．すなわち，炭素に吸着させることで HgO の脱離温度が低温化することが分かった.

HgS は 330ºC 以上から放出され始め 410ºC 付近に最大ピークを示した.

$HgSO_4$*2HgO は 360ºC あたりから放出され始め, 430ºC 付近に最大ピークを示した. $HgSO_4$ も 360ºC あたりから放出され始め，430ºC 付近にショルダーを持つ幅広いピークを示し，ピーク位置温度は 480ºC となった.

各モデル試料 TPD 曲線の放出温度範囲には重なりがあったが，ピーク位置温度はそれぞれ特有の値を示し，低温側から Hg_2Cl_2<$HgCl_2$<C-Hg<HgO<HgS<$HgSO_4$*2HgO<$HgSO_4$ の順となった．Table 2.1 に各試料の繰り返し測定時の偏差とともにピーク温度を示したが，この偏差を考慮してもピーク温度に重なりはなく，得られた TPD 曲線のピーク温度から水銀形態を同定できることが明らかとなった．なお，主成分が二酸化ケイ素のモデル試料においても同様の TPD 曲線が得られており，本分析においては主成分の違いによる影響は無視できることが分かった.

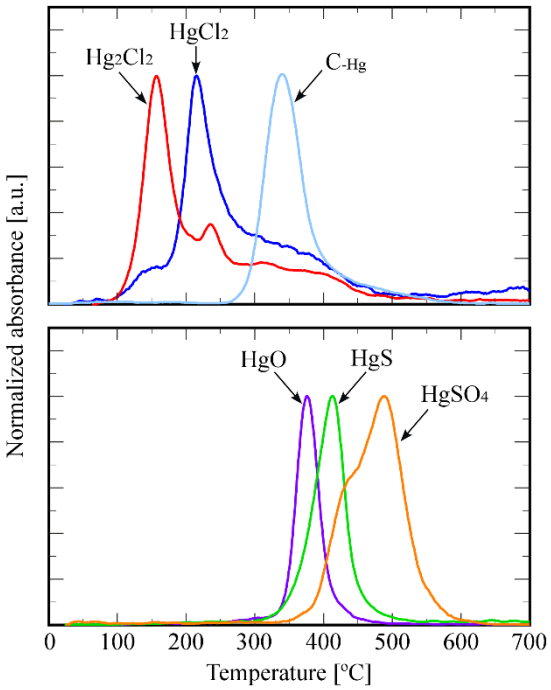


Figure 2.5 TPD curves of model mercury compounds

Table 2.1 Desorption temperatures for mercury compounds

Hg form	Range [°C]	Peak temperature [°C]
Hg_2Cl_2	105 - 460	157 ± 3
$HgCl_2$	110 - 475	215 ± 15
C-Hg	250 - 600	332 ± 9
HgO	310 - 455	371 ± 11
HgS	330 - 490	411 ± 4
$HgSO_4$*2HgO	360 - 660	430 ± 10
$HgSO_4$	360 - 665	484 ± 5

Akita University

2.3.3 熱力学平衡計算

Figure 2.6 に，HSC Chemistry 5.0 (Outokumpu) を用いて各水銀化合物を加熱したときの組成変化について，熱力学平衡計算を行った結果を示す．計算は分析条件に合わせてアルゴンガス雰囲気とし，水銀化合物に対するアルゴンガスのモル比を 1:100 と，大過剰な条件で計算した．Figure 2.6(a)より Hg_2Cl_2 は 150ºC 以上から $HgCl_2$，気相元素状水銀の形態をとり得ることが分かる．このことから，Figure 2.5 に示したように Hg_2Cl_2 で確認された二つのピークはそれぞれ元素状水銀，$HgCl_2$ に由来するものと推定される．

Figure 2.6(c)に示したように，HgO は炭素が共存している系では低温から元素状水銀を形成する可能性があり，その場合には 100ºC 以上から気体状態をとり得る．一方で，Figure 2.6(d)に示したように炭素が存在しない系では 400ºC 程度までに結晶形態を変化させる可能性はあるが，300ºC 以上から気相元素状水銀の形態となり得る．このことから，Figure 2.5 に示したように C-Hg において HgO よりも低温から放出されたのは HgO が炭素により還元され元素状水銀となるためと推定される．

Figure 2.6(e)に示したように，HgS は HgO と同様に温度上昇に伴い結晶形態を変化させる可能性はあるが，何れにせよ 300ºC 以上から気相元素状水銀の形態となり得る．この結果は TPD 曲線の結果とよく一致している．

最後に Figure 2.6(f)に示したように，$HgSO_4$ は 300ºC 以上において，$HgSO_4$*2HgO や $HgSO_4$*HgO といった塩基性硫酸塩の中間体を形成する可能性があり，400ºC 以上では気相元素状水銀の形態をとり得る．この中間体の形成が $HgSO_4$ の TPD 曲線で 430ºC 付近に顕著なショルダーピークを示した要因であり，そのため， $HgSO_4$*2HgO モデル試料のピーク温度と一致していたものと考えられる．

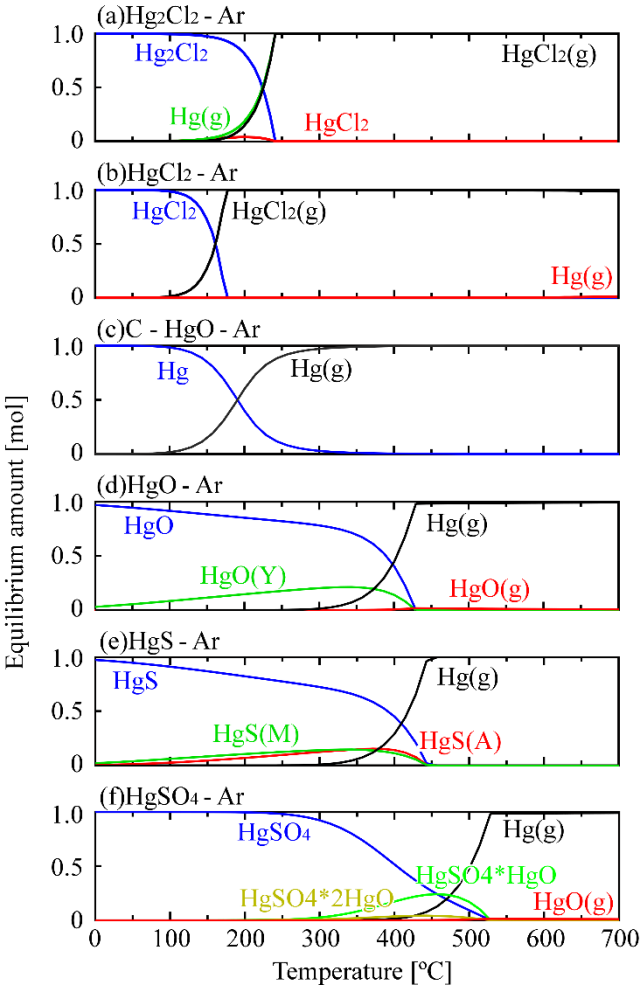


Figure 2.6 Thermodynamic calculation of mercury compounds

Calculation condition (molar ratio): (a) Hg_2Cl_2:Ar=1:100, (b) $HgCl_2$:Ar=1:100, (c) HgO:C:Ar=1:10:100, (d) HgO:Ar=1:100, (e) HgS:Ar=1:100, (f) $HgSO_4$:Ar=1:100

2.3.4　各水銀形態の定量

得られる TPD 曲線から水銀含有量の定量を行うために，水銀含有量と TPD 曲線の総面積の関係を求めた．一例として **Figure 2.7** に HgS のモデル試料を用いて，水銀の充填量を変化させたときの TPD 曲線ならびに水銀量と TPD 曲線のピーク面積の関係を示す．水銀充填量の増加にともない，検出される吸光度が増加していることが分かる．なお，どの水銀化合物を用いた場合でも TPD 曲線の面積と総水銀含有量は良い直線関係を示し，HgS から得られたものとほぼ一致している．すなわち，水銀化合物に依らず，得られた TPD 曲線の面積から総水銀含有量を決定できることが確認された．

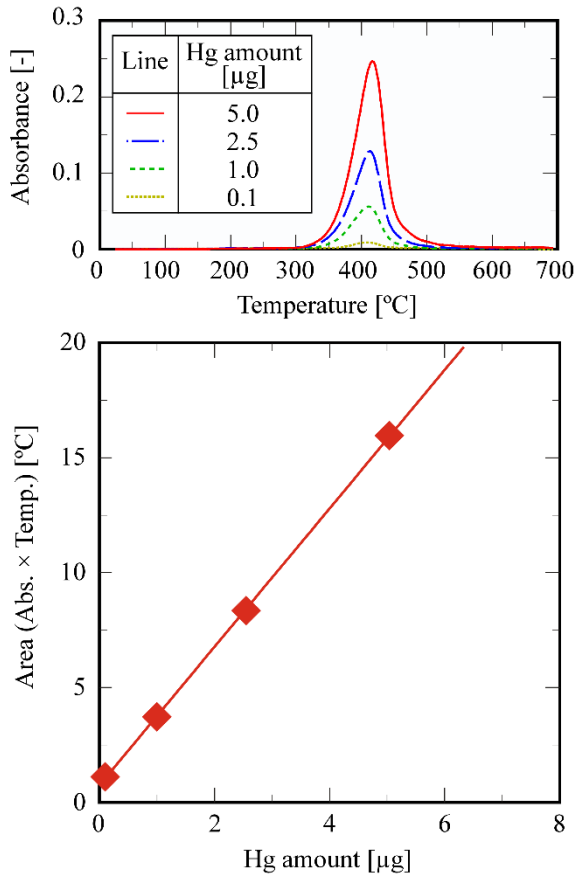


Figure 2.7　TPD curve of HgS model sample and calibration curve of mercury

Akita University

水銀化合物ごとの定量は，複数の水銀化合物を含む未知試料から得られた TPD 曲線に対して各水銀化合物のモデル試料から得られた TPD 曲線の線形結合をシミュレートすることで行った．この時，各水銀形態の存在割合をパラメーターとした非線形最小二乗法により求めた．

Figure 2.8 に混合モデル試料から得られた TPD 曲線を示す．ここで混合モデル試料は，5 種類の水銀化合物 Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, HgO, HgS および $HgSO_4$ を Hg としての重量比で 1:1:1:1:1, 総水銀濃度が 10ppm となるように調製した．図中の菱形のプロットが混合モデル試料から得られた TPD 曲線である．また，実線は破線で示した各水銀化合物モデル試料の TPD 曲線を線形結合して得られた曲線のシミュレート結果である．図から分かるように混合モデル試料 TPD 曲線は，各水銀化合物のモデル試料 TPD 曲線の組み合わせで表現し得ることが分かる．すなわち，本手法では複数の水銀化合物が混在している場合でも水銀化合物間の相互作用によるピーク温度のシフトは観察されず，各水銀化合物のモデル試料とピーク位置温度を比較することで水銀形態の同定が可能であることが確認できた．得られた TPD 曲線の総ピーク面積と Figure 2.7 に示した水銀量とピーク面積の検量線から総水銀含有量を計算した．その結果をシミュレーションにより算出した各水銀形態の存在比とともに **Table 2.2** に示す. 混合試料の各水銀化合物比は Hg の重量比としてそれぞれ 20%となるように調製したものである．しかし，測定結果では HgO が 1%と非常に低い値を示し，その一方で，$HgCl_2$ については 43%に増加していた．ここで，Hg_2Cl_2 と HgO を Hg の重量比で 1:1 となるように混合し, 総水銀含有量が 10ppm となるよう調製した試料の測定結果を示す. 得られた TPD 曲線を **Figure 2.9** に, 算出した存在割合を **Table 2.3** に示す. 試料調製後すぐの測定では HgO のピークの方が高く検出され，存在割合を算出すると混合比に近い値を示した．一方，調製後 72 時間経過した試料では HgO のピークが著しく減少しており，塩化水銀の存在割合が 86%にまで増加した．これらのことから，試料中に Hg_2Cl_2 が含まれる場合には，HgO の一部が $HgCl_2$ に変化する可能性がある．そのため，分析試料中から Hg_2Cl_2 が同定された場合

には，塩化水銀と HgO の混合物として評価する必要がある．

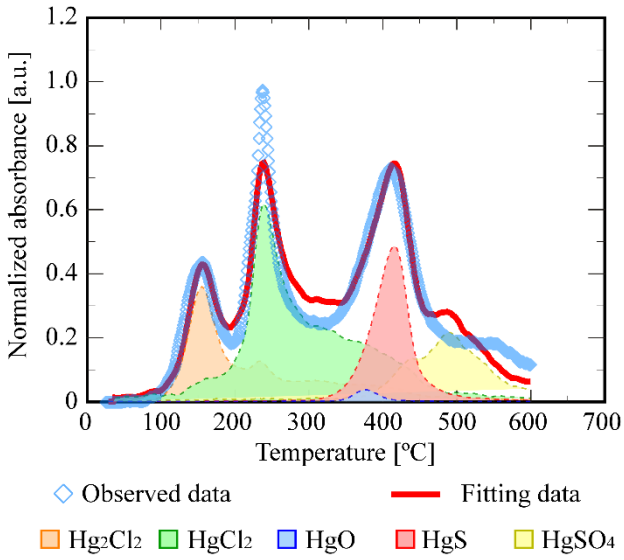


Figure 2.8　TPD curve of mixture of model samples

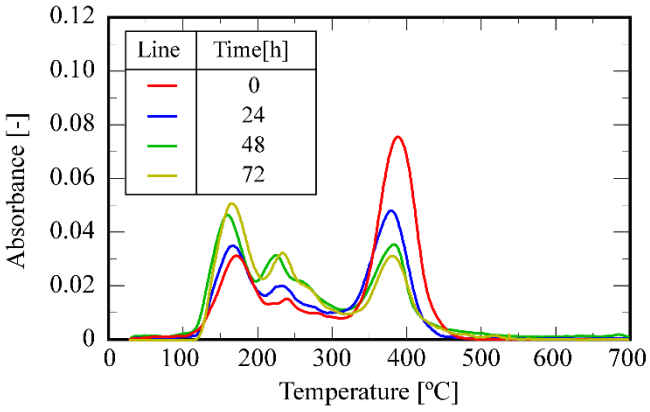


Figure 2.9　Change in TPD curve of Hg_2Cl_2-HgO mixed sample with time

Table 2.2 Existence ratio of mercury forms in a mixture model sample

Total Hg [ppm]	Existence ratio of Hg forms [%]				
	Hg_2Cl_2	$HgCl_2$	HgO	HgS	$HgSO_4$
10.9	21	43	1	18	16

Table 2.3 Change in existence ratio of Hg forms in Hg_2Cl_2-HgO mixed sample with time

Time [h]	Total Hg [ppm]	Existence ratio of Hg forms [%]		
		Hg_2Cl_2	$HgCl_2$	HgO
0	9.8	41	5	53
24	8.2	52	14	34
48	9.8	61	23	17
72	9.0	66	20	14

Akita University

2.4 結言

石炭火力発電所副産物中の水銀形態を同定ならびに定量するため，昇温脱離と冷蒸気原子吸光を組み合わせた方法による分析を試みた．モデル試料を用いた実験により，本分析系においては，昇温速度を 5ºC/min，キャリアガス流量を 250mℓ/min とした昇温脱離が水銀形態の同定ならびに定量のために最適であることが明らかとなった．水銀形態の同定は，未知試料から得られる TPD 曲線のピーク温度を各水銀化合物モデル試料のピーク温度と比較することで行うことができる．また，未知試料 TPD 曲線を各水銀化合物モデル試料 TPD 曲線の線形結合を用いてシミュレートすることで各水銀形態の定量を行うことができた．但し，Hg_2Cl_2 と HgO が共存する場合には，HgO の一部が $HgCl_2$ に変化することが明らかとなり，試料中から Hg_2Cl_2 が検出された場合には，Hg_2Cl_2, HgO, $HgCl_2$ の混合物として評価する必要があることが分かった．また，各水銀化合物モデル試料において二酸化ケイ素で水銀化合物を希釈した場合でも，硫酸カルシウム二水和物で希釈した場合でも同じ TPD 挙動を示し，本分析においては主成分の違いによる影響は無視でき，フライアッシュ試料も脱硫石膏試料も同様のモデル試料を用いて分析可能であることが示唆された．

参考文献

Bloom N. S., E. Preus, J. Katon and M. Hiltner; “Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils,” *Anal. Chim. Acta.*, **479**, 233-248 (2003)

Counter S. A. and L. H. Buchanan; “Mercury exposure in children: a review,” *Toxicol. App. Pharm.*, **198**, 209-230 (2004)

Danielsson B.R., A. Fredriksson, L. Dahlgren, A. T. Gardlund, L. Olsson, L. Dencker and T. Archer; “Behavioural effects of prenatal metallic mercury inhalation exposure in rats,” *Neurotoxicol. Teratol.*, **15**, 391-396 (1993)

Daz-Somoano M., S. Unterberger and K.R.G. Hein; “Mercury emission control in coal-fired plants: The role of wet scrubbers,” *Fuel Process. Technol.*, **88**, 259-263 (2008)

Gao W., Q. Liu, C. Y. Wu, H. Li, Y. Li, J. Yang and G. Wu; “Kinetics of mercury oxidation in the presence of hydrochloric acid and oxygen over a commercial SCR catalyst,” *Chem. Eng. J.*, **220**, 53-60 (2013)

Guffey F. D. and A. E. Bland; “Thermal pretreatment of low-rank coal for control of mercury emissions,” *Fuel Process. Technol.*, **85**, 521-531 (2004)

Huggins F.; “Nondestructive determination of trace element speciation in coal and coal ash by XAFS spectroscopy,” *Energy Fuels*, **7**, 482-489 (1993)

Jew A. D., E. C. Rupp, D. L. Geatches, J. E. Jung, G. Farfan, L. Bahet, J. C. Hower, G. E. Brown and J. Wilcox; “Mercury interaction with the fine fraction of coal-combustion fly ash in a simulated coal power plant flue gas stream,” *Energy Fuels*, **29**, 6025–6038 (2015)

Kim C. S., N. S. Bloom, J. J. Rytuba and G. E. Brown; “Mercury Speciation by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A Comparison of Speciation Methods,” *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5102-5108 (2003)

Lopez-Anton M. A., Y. Yuan, R. Perry and M. Mercedes Maro-Valer; “Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption,” *Fuel*, **89**, 629-634 (2010)

Moritomi H.; “Mercury behavior and control technology in the coal combustion process,” *Waste Manag. Res.*, **16**, 204-212 (2005)

Moritomi H.; “Regulation on mercury emission from coal fired power stations,” *Nihon Enerugii Gakkai Kikanshi Enermix*, **96**, 742-749 (2017)

Pudasainee D., S. J. Lee, S. H. Lee, J. H. Kim, H. N. Jang, S. J. Cho and Y. C. Seo; “Effect of selective catalytic reactor on oxidation and enhanced removal of mercury in coal-fired power plants,” *Fuel*, **89**, 804-809 (2010)

Pudasainee D., J. H. Kim, Y. S. Yoon and Y. C. Seo; “Oxidation, reemission and mass distribution of mercury in bituminous coal-fired power plants with SCR, CS-ESP and wet FGD,” *Fuel*, **93**, 312-318 (2012)

Rumayor M., M. Diaz-Somoano, M. A. Lopez-Anton, R. Ochoa-Gonzalez and M. R. Martinez-Taranona; “Temperature programed desorption as a tool for the identification of mercury fate in wet-desulphurization systems,” *Fuel*, **148**, 98-103 (2015)

Sano A., M. Takaoka and K. Shiota; “Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon co-impregnated with sulfur and chlorine,” *Chem. Eng. J.*, **315**, 598-607 (2017)

Stolle R., H. Koeser and H. Gutberlet; “Oxidation and reduction of mercury by SCR DeNOx catalysts under flue gas conditions in coal fired power plants,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **144**, 486-497 (2014)

Sun M. Y., J. A. Hou, G. H. Cheng, S. A. Baig, L. S. Tan and X. H. Xu; “The relationship between speciation and release ability of mercury in flue gas desulfurization (FGD) gypsum,” *Fuel*, **125**, 66-72 (2014)

Tian H., Y. Wang, K. Cheng, Y. Qu, J. Hao, Z. Xue, and F. Chai; “Control strategies of atmospheric mercury emissions from coal-fired power plants in China,” *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **62**, 576-586 (2012)

Wang F., S. Wnag, Y. Meng, L. Zhang, Q. Wu and J. Hao; “Mechanisms and roles of fly ash compositions on the adsorption and oxidation of mercury in flue gas from coal combustion,” *Fuel*, **163**, 232-239 (2016)

Zou R., X. Zeng, G. Luo, Y. Qiu, B. Zhang and X. Yang; “Mercury stability of byproducts from wet flue gas desulfurization devices,” *Fuel*, **186**, 215-221 (2016)

Akita University

第 3 章　副産物に含まれる水銀形態の決定

3.1　緒言

石炭から放出される有害微量元素の一つである水銀は，生物に対して極めて強い毒性を持つことで知られている．元素状水銀(Hg^0)そのものは消化吸収率が低いことから危険性は低いとされているが，Hg^0 を加熱した際に発生する水銀蒸気は，体内に吸入されると酸化されて無機水銀(Hg^{2+})となり，この無機水銀の毒性が極めて高く，特に神経系に影響を及ぼすとされている．また，有機水銀であるメチル水銀は水俣病の原因としてその危険性が広く知られており，特に胎児への影響が強く現れることが明らかとなっている(Counter and Buchanan, 2004; Guffey and Bland, 2004; Sakamoto and Akagi, 2005)．このような背景から，水銀の環境中への放出抑制が重要視され，2017 年 8 月には，水銀及び水銀化合物の発生源からの排出規制及び削減に関する条約「水銀に関する水俣条約」が 50 カ国以上の国の締結をもって発効された．この条約では石炭火力発電所も水銀の固定発生源として挙げられている．石炭火力発電所では，NOx，煤塵，SOx を除去する目的で，脱硝装置，電気集塵機，脱硫装置が設置されており，これらは主目的とする環境汚染物質以外に，水銀などの有害微量元素の除去にも貢献している(Zhanga et al., 2017)．脱硝装置では元素状水銀の酸化が進行し，電気集塵機ならびに脱硫装置でフライアッシュあるいは排水と脱硫石膏として水銀が除去されている．特に脱硫装置は水銀除去に対する直接的な寄与が大きい (Moritomi, 2005; Sung et al., 2017).

脱硫装置は湿式法(Zhanga et al., 2017)，乾式法(Conforti et al., 2018)，ならびに半乾式法(Hrdlička and Dlouhý, 2019)に大別されるが，現状では石灰石膏法を用いた湿式法の脱硫装置が多く利用されている．このプロセスは，石灰石($CaCO_3$)を水と混ぜてスラリー状にし，排ガスと接触させることで SO_2 を吸収して，副産物である石膏を得る方法である．装置としては液柱接触型(Double contact flow)やジェットバブリング型(Jet bubbling)が多く用いられている．液柱接触型脱硫装置は，吸収塔の塔頂部から排ガスを導入し，塔底部に設置されている

Akita University

ポンプによって液柱ができるように噴出した石灰石スラリーと排ガスを接触させることで脱硫を可能としている．液柱接触型脱硫装置は装置構成がシンプルであることからメンテナンスが容易であるという利点がある．一方，ジェットバブリング型脱硫装置は，スラリー溶液中に排ガスを勢いよく噴射することで微細な気泡とし，スラリーとの接触効率を向上させている．このジェットバブリング型脱硫装置は，排ガスとスラリー溶液の接触を効率良く行うことができるという利点がある．また，動力のほとんどが排ガスファンに集約されていることから，低ガス流量で運転することで，省エネルギー運転が可能である．これらの脱硫装置において，排水および脱硫石膏に排ガス中の水銀が移行する．排水中の水銀は後の排水処理装置において回収されるが，脱硫石膏中に移行した水銀はそのまま石膏中に残留している．そして，脱硫石膏は取り扱い業者へと引き渡され，その後はセメントや石膏ボードの原料として有効利用される．有効利用された後は回収し再生される場合もあるが，多くは廃棄物として最終処分場において処理されている．ここで，加工や処分の際に加熱あるいは水と接触すると脱硫石膏あるいはその廃棄物から水銀が溶出することが懸念される．

石膏中の水銀形態は様々であり，$HgCl_2$ および HgO のように水に溶出する形態で存在する場合や，HgS のように安定で溶出が起こりにくい形態もある．水銀溶出の制御には脱硫石膏中の水銀形態を把握することが肝要であり，それら形態と石炭種や脱硫装置内の操業条件の関係を明らかにすることが重要となる．脱硫石膏中に含まれる水銀の化学形態の同定方法としては，逐次抽出法(Han et al., 2003; Kanjo et al., 2008)や X 線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure，XAFS)分析法(Li et al., 2002).があるが，簡便に水銀形態を定性ならびに定量分析可能な昇温脱離法(TPD)に着目し(Rumayor et al., 2013; Sakusabe et al., 2019)，第 2 章において，冷蒸気原子吸光(CVAAS)と組み合わせた水銀形態分析法を開発した．フライアッシュや脱硫石膏中の水銀形態は，使用した石炭の性状や燃焼条件，排ガス処理装置の操業条件により変化する．特に，脱硫装置はその装置構成により石灰石スラリーの酸化還元電位に大きな違いがあり，水銀形態も異なることが予測される．しかし，これら脱硫装置の操

Akita University

業条件と石膏中水銀の形態との関係については，未だ十分に明らかにされていない．そこで，本章では TPD-CVAAS を用いて，石炭火力発電所の排ガス処理において発生する副産物であるフライアッシュならびに脱硫石膏の水銀形態分析を行った．特に，脱硫石膏については液柱接触型とジェットバブリング型の二種類の脱硫装置を導入している石炭火力発電所で発生した石膏を分析し，その水銀形態の同定ならびに定量，そして，脱硫装置の操業条件と石膏中水銀形態の関係について検討した．

Akita University

3.2 実験方法

3.2.1 試料

石炭火力発電所の電気集塵機で回収された 2 種類のフライアッシュ(No. 1, 2)と液柱型吸収塔脱硫装置から得られた脱硫石膏(No. 1-3)ならびにジェットバブリング型脱硫装置から得られた石膏(No. 4-6)を試料とした．Fly ash No.1 は電気集塵機で回収されたままの試料で水銀含有量が 0.3ppm，炭素含有量が 5.6wt.%である．Fly ash No.2 は電気集塵機で回収された後に乾式の比重選別が行われたもので，炭素含有量が 28.1wt.%と高く，水銀含有量が 3.4ppm となっている試料である．**Table 3.1** に，石膏の元素分析値を示す．石膏試料中の水銀は 0.36ppm から 1.85ppm で含まれており，さらに未燃炭素が 0.05 wt.%から 0.22 wt.%混入している．使用した石炭種によりその値が変化するため一概には言えないが，本実験で分析した試料においては，液柱型吸収塔脱硫装置から得られる脱硫石膏の方が，水銀含有量が多くなる傾向を示している．

Table 3.1　Composition of desulfurization gypsums

Gypsum sample	Ca	S	C	Cl	Hg
	[wt.%]			[ppm]	
No. 1	22.7	16.7	0.05	130	0.87
No. 2	21.7	12.8	0.19	450	1.85
No. 3	20.0	15.1	0.14	250	1.03
No. 4	21.5	13.8	0.07	300	0.36
No. 5	22.2	15.5	0.22	80	0.64
No. 6	18.9	14.8	0.11	250	0.61

水銀形態分析のためのモデル試料として，Hg_2Cl_2(GR, 和光純薬)，$HgCl_2$(GR, 和光純薬), HgO(GR, Nacalai tesque)，HgS(GR, 関東化学)，$HgSO_4$(GR, 和光純薬)，$HgSO_4$*2HgO を硫酸カルシウム二水和物(GR, Nacalai tesque, 平均粒径 35.4μm)で希釈したものを用いた．希釈は，水銀含有量がおよそ 10ppm となるように行った．また，脱硫石膏中に混入する未燃炭素が水銀を吸着している可能性を考慮し，水銀吸着炭素もモデル試料として調製した．調製に用いた炭素は瀝青炭製活性炭(GR，Nacalai tesque，63.8μm，1090m2/g)，ならびに石炭火力発電所で発生したフライアッシュから分離した未燃炭素(UC)の二種類である．フライアッシュからの未燃炭素の分離は，篩い分けにより炭素含有量が多くなった画分に対してフッ酸および塩酸を加えて灰成分を溶解除去することで行った．この操作により得られた未燃炭素粒子中の炭素含有量は 95.2%である．水銀吸着炭素の調製は，液相吸着で行った．すなわち，HgO を溶解させた水溶液に対して活性炭(AC)あるいは UC を 1 時間浸漬して，水銀吸着炭素 AC-HgO ならびに UC-Hg を調製した．ここで HgO 溶解液中の水銀初濃度は 0.1–20ppm の範囲で行い，得られた水銀吸着炭素の水銀含有量は 450–4000ppm 程度であった．

3.2.2　副産物のキャラクタリゼーション

副産物に含まれる総水銀の定量分析は，原子吸光分光光度計を用いて，加熱気化方式により行った．副産物を加熱することで試料中の水銀を全て放出させ，放出した水銀蒸気を 90g/L 塩化スズ溶液にバブリングさせることですべて元素状水銀(Hg^0)へと還元させた．その後，ガス中の水分を除去するため，塩化カルシウムを充填した水吸収管を通じた後，253.7nm での水銀の原子吸光を測定した．得られた吸収スペクトルの積分値から検量線法を用いて水銀量を求めた．

脱硫石膏の主成分である Ca については，石膏 0.1g に対して 1N 硝酸を 5mℓ 加えて溶解した後，ICP(Shimadzu, ICPE-9000)を用いて定量した．炭素ならびに硫黄含有量は燃焼法による炭素硫黄同時分析装置(HORIBA, EMIA 220V)を用いて測定した．石膏中の塩素含有量は

Akita University

JIS R9101 を参照し，試料 5g に対して蒸留水 100mℓ を加え 30 分間振とうした後に，溶液中の塩素濃度を高速液体イオンクロマトグラフ(Shimadzu, Prominence HIC-NS)を用いて測定した．

3.2.3 水銀形態分析

水銀形態分析は TPD-CVAAS により行った．本システムは水銀化合物を昇温脱離させる加熱炉(ASONE, TNS-500N)と脱離した水銀化合物を塩化スズ溶液にバブリングさせることで元素状水銀 Hg^0 に還元する還元部，水吸収管を通過させた後 Hg^0 を検出する原子吸光分光光度計(Shimadzu, AA-7000)から構成される．試料を石英ボートに乗せ，加熱炉に設置した石英管内(直径 18mm)に導入し，キャリアガスとしてアルゴンガスを 250mℓ-NTP/min の流量で供給した．その後，吸光度の安定を確認した後，試料を 5ºC/min の昇温速度で 700ºC まで加熱した．加熱中は常に吸光度を測定し続け各試料の TPD 曲線を得た．

副産物中の水銀形態は，モデル試料から得られた TPD 曲線のピーク温度と試料の TPD 曲線のピーク温度の両者を比較することで同定した．また，モデル試料 TPD 曲線の線形結合を用い，各水銀形態の存在割合をパラメーターとした非線形最小二乗法により副産物試料の TPD 曲線をシミュレートした．

Akita University

3.3 結果および考察

3.3.1 フライアッシュ中の水銀形態

Figure 3.1 にフライアッシュ試料から得られた TPD 曲線を示す．図中の菱形のプロットが混合モデル試料から得られた TPD 曲線である．また，赤い実線は各水銀化合物モデル試料の TPD 曲線を線形結合して得られた曲線のシミュレート結果である．**Table 3.2** にシミュレート結果から決定した各水銀形態の存在割合を示す．Fly ash No.1 は 250ºC から立ち上がり始めて 380ºC までにピークを示した．一方，Fly ash No.2 は 350ºC から立ち上がり始めて 440ºC までにピーク示しており，試料ごとに水銀形態が大きく異なっていることが確認された．特に No.1 では，主要成分として C-Hg が 45%含まれているのに対し，No.2 では C-Hg は検出されていない．しかし，その一方で Fly ash No.2 を篩い分けし，炭素含有量が 22.7, 26.6，40.2wt.%と異なる画分をそれぞれ分析したところ，**Table 3.3** に示したように各水銀形態の存在割合はおおよそ同じであるが，炭素含有量の増加に伴い水銀含有量が増加することが明らかとなった．このことから，フライアッシュ中の水銀は，TPD 分析の結果として HgS や $HgSO_4$ として存在する場合でも，それらは未燃炭素の表面に吸着されている可能性が示唆された．

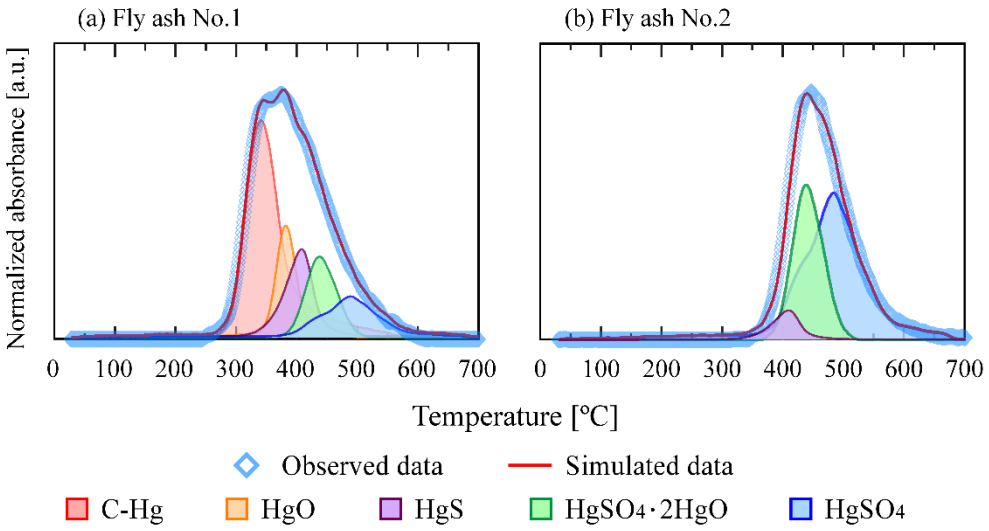


Figure 3.1 TPD behavior of fly ash samples

Table 3.2 Abundance ratio of mercury forms in the fly ash

Fly ash	Total Hg [ppm]	Existence ratio of Hg forms [%]				
		C_{-Hg}	HgO	HgS	$HgSO_4$*2HgO	$HgSO_4$
No.1	0.3	45	14	15	13	13
No.2	3.4	-	-	7	33	60

Table 3.3 Abundance ratio of mercury forms in the sieved fly ash

Fly ash No.2	Total Hg [ppm]	C content [wt.%]	Existence ratio of Hg forms [%]		
			HgS	$HgSO_4$*2HgO	$HgSO_4$
-150+200mesh	2.1	26.6	9	39	52
-200+250mesh	3.6	40.2	14	42	44
-250mesh	1.7	22.7	8	47	45

3.3.2　脱硫石膏中の水銀形態

Figure 3.2 に異なる脱硫装置から得られた二種類の脱硫石膏に含まれる水銀の TPD 曲線をモデル試料の TPD 曲線とともに示す．Gypsum No. 1 は液柱接触型，No. 4 はジェットバブリング型脱硫装置から得られた石膏である．図から分かるように，それぞれの石膏に含まれる水銀の形態は大きく異なっている．特に，No. 4 では $HgCl_2$ や AC-Hg，HgO，HgS が含まれているのに対し，No. 1 ではそれらの形態はほとんど見られない．ただし，どちらの石膏でも 280ºC 付近にピークが観測されている．しかし，この 280ºC 付近のピークは，これまでのモデル試料から得られたものとは一致しなかった(Sakusabe *et al*., 2019).

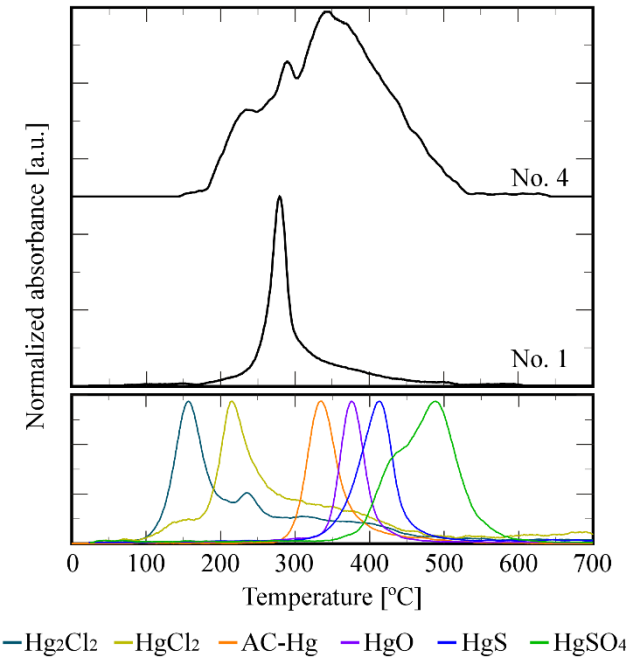


Figure 3.2　Comparison of TPD curves of Hg in the gypsum obtained from 2 types of desulfurization units

Akita University

脱硫石膏中には炭素粒子に吸着した水銀が存在することが予測でき，この脱硫石膏中に存在する炭素粒子とは，電気集塵機で除去しきれずに脱硫装置に混入した未燃炭素である．この未燃炭素はボイラーから脱硫装置に到達するまでの間，煙道ガス中の HCl や SO_2 といった反応性ガスに曝されている．そのため，これら反応性ガスにより未燃炭素の表面状態が変化，すなわち，塩素や硫黄といった水銀吸着に影響を与え得る元素が物理的あるいは化学的に吸着している可能性がある．実際に，Wu らは活性炭上の水銀化合物と HCl ならびに SO_2 との反応性について検討しており，HCl ならびに SO_2 に暴露されることで昇温脱離時における Hg^0 の放出温度が変化することを報告している(Wu *et al.*,2015)．第 1 章においては水銀を吸着させたモデル試料として，活性炭を用いて調製した AC-Hg のみを使用したが(Sakusabe *et al.*, 2019)，AC-Hg では TPD 挙動をシミュレート出来ない石膏試料があることが Figure 3.2 から明らかとなった．そこで，実際に石炭燃焼時に発生する未燃炭素を用いて水銀吸着炭素のモデル試料を調製した．すなわち，石炭燃焼時に発生した未燃炭素を石炭火力発電所の電気集塵機で回収されたフライアッシュから分離し，活性炭を用いる場合と同様の手順で水銀吸着未燃炭素(UC-Hg)を調製した．得られた UC-Hg ならびに AC-Hg の TPD 曲線を **Figure 3.3** に示す．図から分かるように脱離ピークは UC-Hg では約 280ºC，AC-Hg では約 330ºC とそれぞれ異なっていることが分かる．また，水銀吸着量の増加に伴い，得られる脱離温度範囲が広くなっていることが分かる．脱離の温度範囲ならびにピーク温度を他のモデル試料とともに **Table 3.4** に示す．UC-Hg の脱離温度範囲ならびにピーク温度は AC-Hg や，他のモデル化合物とも重複してはいないことが分かる．さらに，UC-Hg のピーク温度は Figure 3.3 に示した石膏のピーク温度と一致した．このことから，液柱型とジェットバブリング型のどちらの脱硫装置で生成した石膏でも，脱硫石膏中の主要な水銀形態は炭素中水銀であり，AC-Hg あるは UC-Hg のどちらかあるいは両方を考慮することで同定可能であることが示された．

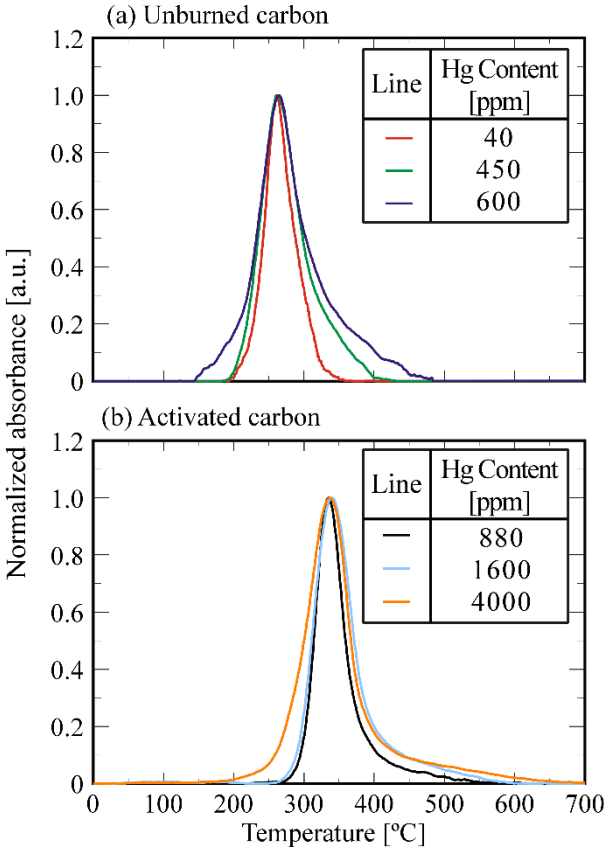


Figure 3.3 TPD curves of mercury adsorbed (a) Unburned carbon and (b) Activated carbon

Table 3.4 Desorption temperature for mercury compounds and mercury adsorbed carbon

Hg form	Range [°C]	Peak temperature [°C]
Hg_2Cl_2	105 - 460	157 ± 3
$HgCl_2$	110 - 475	215 ± 15
UC_{-Hg}	150 - 600	278 ± 4
AC_{-Hg}	50 - 700	332 ± 9
HgO	310 - 455	371 ± 11
HgS	330 - 490	411 ± 4
$HgSO_4$*2HgO	360 - 660	430 ± 10
$HgSO_4$	360 - 665	484 ± 5

Akita University

現状では，UC-Hg と AC-Hg の脱離温度の違いが何に起因しているのかを解明するまでには至っていない．今回用いた活性炭と未燃炭素はどちらも瀝青炭由来ではあるが，活性炭は高温化で水蒸気賦活により形成されたもので，一方の未燃炭素は空気中で燃焼しきらなかった粒子が HCl や SO_2 といった反応性ガスに曝されたものと，明らかに表面官能基が異なることが想定される．Sun らは水銀吸着に対する活性炭の酸素官能基の影響について検討を行っている(Sun *et al.*, 2017)．彼らは，エステル基，カルボニル基が水銀の吸着に関連しており，水銀吸着の優先順位としてカルボニル基，エステル基，物理吸着の順であると結論付けている．また，Lee らはヨウ素および塩素を，Korpiel らは硫黄を担持した活性炭による水銀吸着について報告しており(Korpiel and Vidic, 1997; Lee *et al.*, 2004)，どちらの場合でも活性炭上で塩化水銀や硫化水銀を形成するために水銀吸着量が増加するとしている．これらの研究は，水銀とエステル基やカルボニル基，ヨウ素，塩素，硫黄といった炭素粒子表面上の官能基や元素との相互作用の存在を示しており，水銀との相互作用の程度によりその安定性は異なると推定される．

Figure 3.4 に液柱型脱硫装置から採取した 3 種類の脱硫石膏を分析して得られた TPD 曲線を示す．図中の菱形のプロットが石膏試料から得られた TPD 曲線であり，赤い実線は各水銀化合物モデル試料の TPD 曲線を線形結合して，石膏試料の TPD 曲線をシミュレートした結果である．すべての石膏において最大脱離ピークは約 280ºC 付近で確認されており，この温度は UC-Hg の脱離ピークに一致している．また，Gypsum No. 2, 3 については，200ºC 付近にピークを示した．シミュレーションにより各水銀形態の存在割合を決定した結果を **Table 3.5** に示す．すべての石膏において UC-Hg が最も多く存在し，No. 1, 3 では 79%，No. 2 では 57%となった．さらに，No. 2 においては $HgCl_2$ も多く存在しており 42%を示した．

Figure 3.5 にジェットバブリング型脱硫装置から採取した 3 種類の脱硫石膏を分析して得られた TPD 曲線を示す．すべての脱硫石膏で複数の脱離ピークが確認され，炭素中水銀に

Akita University

ついては UC-Hg だけでなく AC-Hg に対応する温度でも脱離ピークが確認された．**Table 3.6** にシミュレーションにより各水銀形態の存在割合を決定した結果を示す．すべての石膏において，主要な水銀形態は炭素中水銀であり，AC-Hg と UC-Hg の総量で約 50%を示した．液柱型脱硫装置の石膏と比較すると，炭素中水銀が少なく，HgO，HgS，$HgSO_4$*2HgO の存在割合が高い傾向を示した．脱硫方式の違いにより水銀形態の存在割合が異なることが明らかとなったが，これは脱硫装置内の操業条件に起因するものと考えられる．

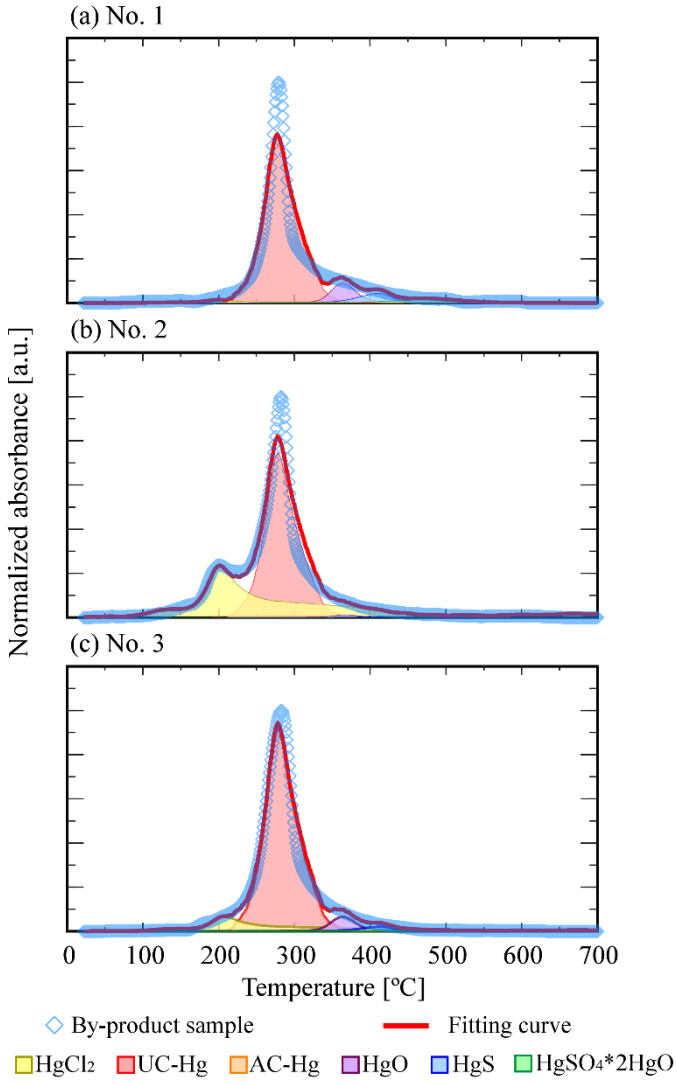


Figure 3.4 TPD curves and fitting results of desulfurization gypsums obtained from the double contact flow type desulfurization equipment

Table 3.5 Abundance ratio of mercury forms in the desulfurization gypsums obtained from the double contact flow type desulfurization equipment

Gypsum sample	Total Hg [ppm]	Abundance ratio of Hg forms [%]					
		$HgCl_2$	$UC\text{-}_{Hg}$	$AC\text{-}_{Hg}$	HgO	HgS	$HgSO_4*2HgO$
No. 1	0.87	3	79	-	8	6	4
No. 2	1.85	42	57	-	1	-	-
No. 3	1.03	13	79	-	5	2	1

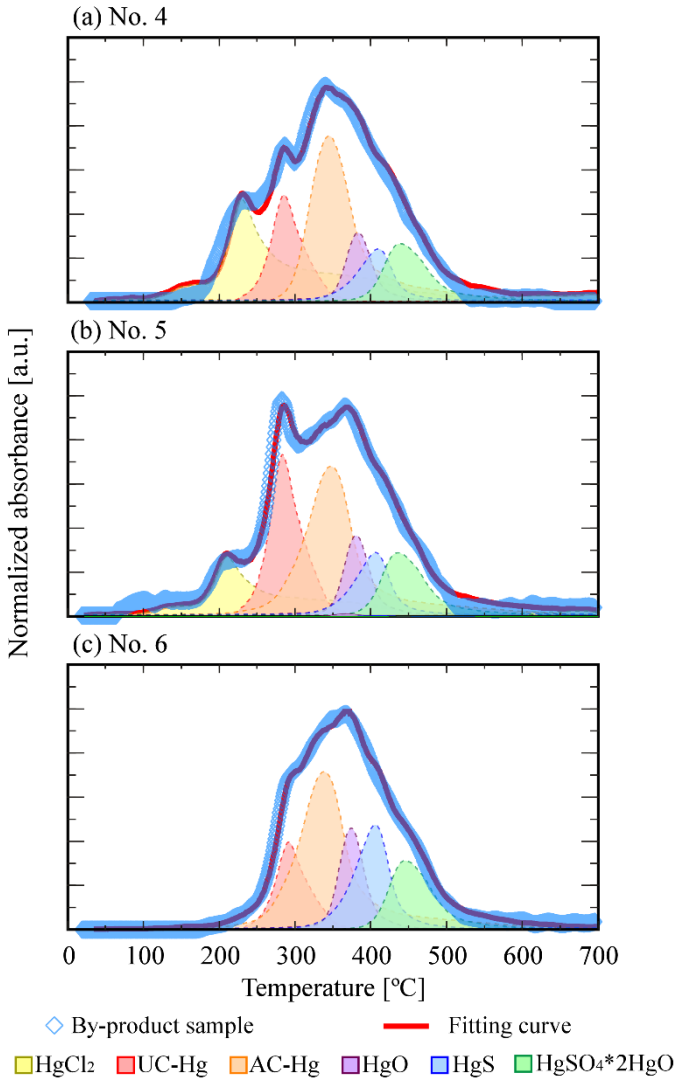


Figure 3.5 TPD curves and fitting results of desulfurization gypsums obtained from the jet bubbling type desulfurization equipment

Table 3.6 Abundance ratio of mercury forms in the desulfurization gypsums obtained from the jet bubbling type desulfurization equipment

Gypsum sample	Total Hg [ppm]	Abundance ratio of Hg forms [%]					
		$HgCl_2$	UC_{-Hg}	AC_{-Hg}	HgO	HgS	$HgSO_4*2HgO$
No. 4	0.36	29	14	31	8	8	10
No. 5	0.44	17	20	33	9	10	11
No. 6	0.61	2	12	40	13	19	14

Akita University

3.3.3　脱硫装置内の pH ならびに ORP の水銀形態への影響

Figure 3.6 に水銀の電位-pH 図を示し，**Table 3.7** に各脱硫装置の pH および ORP 条件を示す．液柱接触型脱硫装置の酸化還元電位は 0.2 V，ジェットバブリング型脱硫装置の酸化還元電位は 0.4–0.8 V であり，pH はどちらの装置でも 5–6 となっている．Figure 3.6 より，酸化還元電位と pH により，取り得る水銀形態が異なることが確認できる．液柱接触型脱硫装置の酸化還元電位 0.2 V では，Hg の形態が最も安定であり，ジェットバブリング型脱硫装置の酸化還元電位 0.4–0.8 V では Hg_2Cl_2 ，$HgCl_2$ ，HgO の形態を取る可能性がある．そのため，ジェットバブリング型脱硫装置から得られた，No. 4-6 は炭素中水銀のピークの他に二価水銀の存在割合が高くなったものと考えられる．

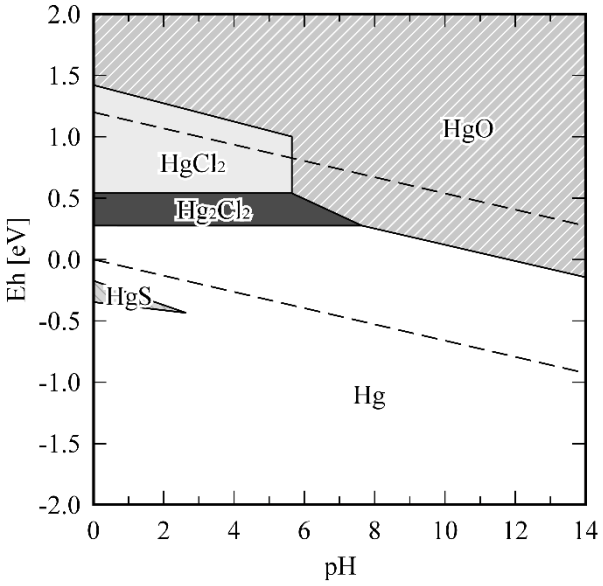


Figure 3.6　Eh-pH diagram of mercury

Table 3.7　Operating condition of FGD units

Type of FGD unit	ORP [V]	pH
Double contact flow	0.2	5 - 6
Jet bubbling flow	0.4 - 0.8	5 - 6

Akita University

3.4 結言

石炭火力発電所で発生したフライアッシュならびに脱硫石膏中の水銀形態を TPD-CVAAS 法により分析した．フライアッシュ中の水銀形態は試料ごとに異なり，TPD 分析において HgS や $HgSO_4$ の形態で検出された場合でも，それらは未燃炭素に吸着された状態で存在していることが示唆された．フライアッシュから分離した未燃炭素と活性炭を酸化水銀水溶液に浸漬し，吸着させることで調製した炭素中水銀モデル試料の分析により，炭素種の違いにより水銀の脱離温度が異なることが示された．また，得られる TPD 曲線のピーク幅は水銀吸着量の増加に伴い広くなることが分かった．2 つの脱硫装置から採取した 6 種類の脱硫石膏を分析した結果，炭素中水銀は分析したすべての脱硫石膏中に存在していることが明らかとなった．液柱型脱硫装置から得られた脱硫石膏の炭素中水銀は UC-Hg でシミュレートでき 57–79%で含まれていた．ジェットバブリング型脱硫装置から得られた脱硫石膏の炭素中水銀は UC-Hg と AC-Hg の組み合わせでシミュレートでき，その割合は合計して 45–53%と液柱型に比べて低い値を示した．一方で，HgO，HgS，$HgSO_4$*2HgO の存在割合は高く，それぞれ 8–19%を示した．液柱型とジェットバブリング型では気液接触方式の違いから操業時の酸化還元電位が異なっており，液柱型では 0.2V，ジェットバブリング型では 0.4–0.8V となっている．これらのことから，炭素中水銀は石膏の生成条件によりモデル試料の未燃炭素中水銀と活性炭中水銀に相当する 280ºC と 320ºC の二種類の脱離ピークを示すことが分かった．また，炭素中水銀だけでなく HgO，HgS，$HgSO_4$*2HgO の存在割合も変化しており，脱硫装置の種類により得られる石膏の水銀形態は大きく異なることが明らかとなった．

参考文献

Conforti, J. R. B., K. R. Brye, D. M. Miller, E. D. Pollock and L. S. Wood; “Dry Flue Gas Desulfurization By-product Application Effects on Plant Uptake and Soil Storage Changes in a Managed Grassland,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **25**, 3386 -3396 (2018)

Counter, S. A. and L. H. Buchanan; “Mercury Exposure in Children: a Review”, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **198**, 209 -230 (2004)

Guffey, F. D. and A. E. Bland; “Thermal Pretreatment of Low-rank Coal for Control of Mercury Emissions,” *Fuel Process. Technol.*, **85**, 521-531 (2004)

Han, Y., H. M. Kingston, H. M. Boylan, G. M. Rahman, S. Shah, R. C. Richter, D. D. Link and S. Bhandari; “Speciation of Mercury in Soil and Sediment by Selective Solvent and Acid Extraction,” *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 428 -436 (2003)

Hrdlička, J. and T. Dlouhý; “Full-scale Evaluation of SO2 Capture Increase for Semi-dry FGD Technology,” *J. Energy Inst.*, **92**, 1399-1405 (2019)

Kanjo, Y., M. Mouri and T. Kase; “Application of Modified BCR Sequential Extraction Procedure for Evaluation of Heavy Metal Leaching in Contaminated Soil,” *Doboku Gakkai Ronbunshuu G*, **64**, 304 313 (2008)

Korpiel, J. A. and R. D. Vidic; “Effect of Sulfur Impregnation Method on Activated Carbon Uptake of Gas-phase Mercury,” *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2319-2325 (1997)

Lee, S. J., Y. C. Seo, J. Jurng and T. G. Lee; “Removal of Gas-Phase Elemental Mercury by Iodine- and Chlorine-impregnated Activated Carbons,” *Atmos. Environ.*, **38**, 4887-4893 (2004)

Li, Y. H., C. W. Lee and B. K. Gullett; “The Effect of Activated Carbon Surface Moisture on Low Temperature Mercury Adsorption,” *Carbon*, **40**, 65 -72 (2002)

Moritomi, H.; “Mercury Behavior and Control Technology in the Coal Combustion Process,” *Waste Manag. Res.*, **16**, 204 -212 (2005)

Rumayor, M., M. Díaz-Somoano, M.A. López-Antón and M.R. Martínez-Tarazona; “Mercury Compounds Characterization by Thermal Desorption,” *Talanta*, **114**, 318 -322 (2013)

Sakamoto, M. and H. Akagi; “Mercury Toxicity and its Health Effects,” *Waste Manag. Res.*, **16**, 185 -190 (2005)

Sakusabe, S., T. Kato, H. Okawa and K. Sugawara; “Mercury Forms in By-products from Coal-fired Power Plant,” *J. Chem. Eng. Japan*, **52**, 1-7 (2019)

Sun, P., B. Zhang, X. Zeng, G. Luo, X. Li, H. Yao and C. Zheng; “Deep Study on Effects of Activated Carbon’s Oxygen Functional Groups for Elemental Mercury Adsorption Using Temperature Programmed Desorption Method,” *Fuel*, **200**, 100-106 (2017)

Sung, J. H., S. K. Back, B. M. Jung, Y. S. Kang, C. G. Lee, H. N. Jang and Y. C. Seo; ”Speciation and Capture Performance of Mercury by a Hybrid Filter in a Coal-fired Power Plant,” *Int. J. Coal Geol.*, **170**, 35-40 (2017)

Wu, S. J., R. Katayama, M. A. Uddin, E. Sasaoka and Z. M. Xie; “Study on Reactivity of HgO over Activated Carbon with HCl and SO2 in Presence of Moisture by Temperature-programmed Decomposition Mass Spectrometry,” *Energy Fuels*, **29**, 6598-6604 (2015)

Zhanga, Y., P. Shang, J. Wang, P. Norris, C. E. Romero and W. P. Pa; “Trace Element (Hg, As, Cr, Cd, Pb) Distribution and Speciation in Coal-fired Power Plants,” *Fuel*, **208**, 647-654 (2017)

Akita University

第 4 章　脱硝触媒の再生技術

4.1　緒言

火力発電所における燃焼排煙ガス中窒素酸化物の無害化には，選択的接触還元法が広く採用されているが，そこで利用される触媒の活性は，ヒ素やリン，アルカリ金属，硫酸塩が触媒に吸着することによって低下する．とくにヒ素は最も影響が大きい触媒毒である．多くの石炭はヒ素を数 ppm から数十 ppm 含んでおり，燃焼時に気相に放出されたヒ素は排煙ガス中では As_2O_3 または As_4O_6 の形態を取っている．そしてそれらが触媒の表面にて，表面吸着酸素により低揮発性の As_2O_5 に酸化されて触媒に蓄積する(Senior *et al.*, 2006; Kong *et al.*, 2015)．ヒ素による被毒は，触媒の細孔を閉塞する物理的な被毒と，触媒の活性点に結合する化学的な被毒に大別される(Senior *et al.*, 2006; Peng *et al.*, 2014)．前者は窒素酸化物の触媒表面への拡散を阻害し，後者の場合には一連の脱硝反応が進行しなくなる．活性物質として V_2O_5 を利用する触媒では，触媒表面のバナジウム濃度が高い部分にヒ素が濃縮され，ヒ素がバナジウムと安定な化合物を作ることが明らかとなっている(Jensen *et al.*, 2005).

脱硝触媒の再生は，触媒の新規導入よりも安価であることから経済的に実現性が高く，その技術開発は資源の有効利用の観点からも重要な意義を持つ．代表的な脱硝触媒のひとつである V_2O_5-WO_3/TiO_2 系触媒は，V，W を数%，Ti を数十%程度含んでおり，有価元素含有量が非常に多い．脱硝触媒を利用する選択的接触還元法は，1970 年台以降に広く普及し，2004 年時点で日本国内外において 1655 基, 容量にして 380 百万 m^3N/h が稼働中であることから(Ministry of the Environment Government of Japan, 2004)，将来的にはそのような高価値の触媒が使用済み製品として多量に発生することになる．

これまで使用済み脱硝触媒の再生を目的として，液相法による処理が多く検討されてきた．Shang らは pH 2 の硫酸を使って使用済み脱硝触媒からヒ素を溶解することにより，活性物質である 4 価のバナジウム量が再生前よりも増加して活性が回復することを報告している(Shang *et al.*, 2012)．また Yu らによれば，水酸化ナトリウム水溶液で使用済み触媒を洗

Akita University

浄すると，表面被覆物である硫酸アルミニウムとともにヒ素が除去され，比表面積と総細孔容積が増加し，さらに 4 価のバナジウム量が増えるために活性が回復する(Yu *et al.*, 2013). しかし酸やアルカリ，過酸化水素水溶液を用いる液相法では，ヒ素化合物を除去することが出来る一方で，大量の廃液が発生することや，活性物質の溶出(Peng *et al.*, 2014; Peng *et al.*, 2015)が問題になる．Li らは硝酸カルシウムを用いることによって活性物質の溶出無しに触媒からヒ素を除去可能なことを報告しているが，細孔内のヒ素の除去には至っていない(Li *et al.*, 2006)．また液相法によるヒ素の除去は，脱硝装置内に酸性およびアルカリ性の溶液を導入することが困難であるため，脱硝触媒を装置外に取り出して処理を行う必要があること，また洗浄後の廃液の処理が必要であることが大きな問題である．

上述の液相法に比べると気相法による使用済み触媒からのヒ素化合物の除去は，廃液処理の問題が無く，脱硝装置から触媒を取り外さずに処理出来るという利点がある．熱的ならびに化学的に安定なヒ素化合物を高揮発性の 3 価の形態に還元して揮発除去する目的で，清澤らは使用済み脱硝触媒を還元剤存在下で加熱することによるヒ素含有量の変化を調べた．その結果，窒素雰囲気では 500ºC まで加熱しても揮発しない触媒中のヒ素を，炭化水素化合物を含むガスを用いることにより 300–500ºC で揮発除去出来ることを報告した(Kiyosawa and Kobayashi, 2012)．しかし，気相法によるヒ素の除去法に関する研究例は少なく，炭化水素化合物等炭素源の効果や，ヒ素除去処理が触媒性能に及ぼす影響は現在のところ検討されていない．

本研究では，気相法による脱硝触媒からのヒ素の除去プロセス開発を目的とする．試料として実際の石炭火力発電所から入手した使用済み脱硝触媒を用いた．また炭素源としてはメタノールを選択した．メタノールを選択した理由は，著者らが行った炭素を用いた金属の塩化揮発挙動に関する研究において，メタノールを用いると，触媒表面に炭素を均一に沈積させることが出来，それが塩化還元揮発に対して高い反応性を示したためである(Sakusabe *et al.*, 2017)．そこで石炭燃焼排煙ガスを模擬した混合ガスにメタノールを加えた雰囲気に

Akita University

て，250–450ºC で使用済みの脱硝触媒を熱処理し，ヒ素の除去挙動と触媒活性に及ぼす加熱温度や反応時間，メタノール濃度等の処理条件の影響を調べた．メタノール蒸気は固体炭素と比べて高い反応性を有しており，10 vol.%のメタノールを含む模擬燃焼排煙ガス中にて，300ºC 以上で使用済み触媒を熱処理すると，ヒ素を短時間で除去出来ることが明らかとなった．処理に伴い脱硝性能が低下した場合には，活性種であるバナジウム種を添加することにより性能を完全に回復させることが出来た．さらに，処理温度を 250–275ºC に下げた処理では，処理時間を延長することにより脱硝性能を低下させずにヒ素を揮発除去出来ることが明らかとなった．

Akita University

4.2 実験方法

4.2.1 試料

試料として石炭火力発電所で使用され，ヒ素を 1.22wt.%含む V_2O_5－WO_3/TiO_2 系の使用済み脱硝触媒を用いた．この試料を粒径 75μm 以下に粉砕したものを実験に供した．

4.2.2 還元実験

ヒ素の除去は石炭火力発電所の模擬燃焼排煙ガスに，メタノールを 1-10 vol.%加えた雰囲気で使用済み触媒を熱処理することにより行った．模擬排煙ガスは，N_2 をバランスガスとし，H_2O と CO_2 をそれぞれ 10 vol.%含み，流量は全ての条件について 500 mℓ-NTP/min とした．これは，350ºC で行われた予備実験において，ヒ素の除去率が 500–1000mℓ-NTP/min の範囲で高くかつ一定の値に達したことから決定した．還元処理実験の装置概略を **Figure 4.1** に示す．加熱装置として，横型管状電気炉(いすゞ製作所製，加熱長 400mm)を用い，内径 26 mm および長さが 700 mm のパイレックスガラス製反応器を設置した．試料をアルミナボートに載せて反応器に設置し，試料設置部外壁に接触させた熱電対で温度の測定および炉の制御を行った．昇温条件は昇温速度 30ºC/min で最高到達温度 250ºC から 450ºC とした．加熱試料は最高到達温度に到達した後に，直ちに供給するガスを N_2 に切り替えて室温まで冷却したものと，最高到達温度で所定時間保持を行った後に窒素中で冷却したものを調製し，反応時間の影響を調べた．また比較のために，触媒に炭素含有量 88%の固体炭素を重量比 1:1 で混合した試料を窒素雰囲気下で熱処理した試料も調製した．

4.2.3 分析

メタノール処理前後試料中のヒ素の含有量は，JIS M8132 鉱石中のヒ素分析法に基づいて試料を溶解し，得られた溶解液中のヒ素を原子吸光分光光度計(島津製作所製，AA-6800)にて定量した．

Akita University

脱硝性能の評価には，**Figure 4.2** に概略を示すパルス試験装置を用いた．試料 10mg をパイレックスガラス製反応管に充填し，石英ウールで挟んで固定した後，350°C に設定した管状電気炉に設置した．1000ppm のアンモニアを 50mℓ-NTP/min で 15s 間流して触媒にアンモニアを吸着させた後，容量が 500μℓ のガスサンプラーにより，1000ppm の一酸化窒素を複数回反応管に導入した．触媒部を通過したガス中に含まれる一酸化窒素(未反応物)および窒素(反応生成物)を，TCD 検出器を設置したガスクロマトグラフ(Agilent Technologies 製 N6890，カラム HP PLOT Molesieve)で分析した．得られた一酸化窒素と窒素のピーク面積(A_{NO}，A_{N_2})から，面積百分率法に従い脱硝率 X を $X=A_{N_2}/(A_{N_2}+A_{NO})$により算出した．触媒活性度 k/k_0 は，$k/k_0=\ln(1-X)/\ln(1-X_0)$から計算した．ここで X_0 は未使用脱硝触媒の脱硝率 0.77 の値を用いた．

脱硝触媒の結晶形態の同定には，X 線回折装置(リガク製, Ultima IV)を用いた．また脱硝触媒の活性点であるバナジウム種の形態変化に及ぼすメタノール処理の影響を調べるため，触媒中バナジウムを酸化数別に定量した(Shigeta, 2000)．試料を 0.5mol/ℓ および 9mol/ℓ の硫酸を用いて室温にて逐次抽出し, それぞれ V^{5+} と V^{4+}の抽出液を得た. その残渣を, 9mol/ℓ 硫酸中にて表面温度 300°C のホットプレート上で加熱しながら V^{3+}抽出した．これら 3 つの抽出液中のバナジウム量を ICP 発光分光分析装置（島津製作所製，ICPE-9000）にて測定し，V^{5+}，V^{4+}，V^{3+}の割合を算出した．

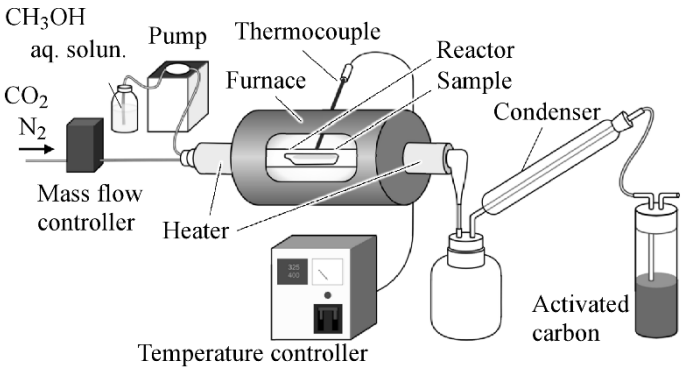


Figure 4.1 Experimental apparatus for CH_3OH treatment

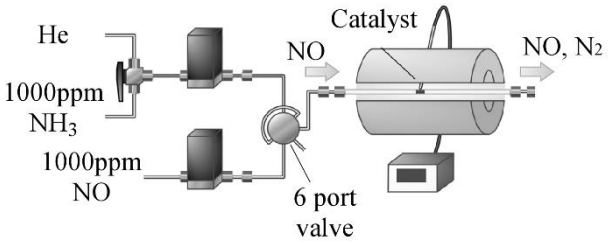


Figure 4.2 Schematic diagram of pulse test equipment

Akita University

4.3 結果および考察

4.3.1 使用済み脱硝触媒の触媒活性

実際に石炭火力発電所で使用された脱硝触媒の選択的接触還元反応に対する触媒活性を調べ，未使用の触媒の性能と比較した．脱硝率の分析結果とそれを基に算出した触媒活性度を **Table 4.1** に示す．表中には一酸化窒素の導入回数ごとの脱硝率と平均値を示している．また括弧内の値は，1 試料あたり実施した 3 回の測定の標準偏差である．

未使用触媒では，初期の脱硝率 0.81 から一酸化窒素を導入する毎に脱硝率が徐々に低下し，平均値は 0.77 であった．この脱硝率の低下は触媒に吸着させたアンモニアが脱硝反応により消費されたことに起因する．使用済み触媒でも同様の傾向があり，脱硝率の平均値は 0.76 と未使用触媒とほぼ同値であった．使用済み触媒の導入回数 1 回目の脱硝率が，未使用触媒の値よりも僅かに大きいが，標準偏差の値から測定のばらつきの範囲内の差であると言える．使用済み触媒の触媒活性度から，この使用済み触媒はほとんど活性が低下していない試料であることが分かった．このような触媒の場合，触媒性能を低下させずに被毒物質であるヒ素を除去することが重要である．

Table 4.1 Catalytic activities of new and used catalysts

Sample	Denitration extent, X Pulse number						Catalytic activity, k/k_0 [-]
	1	2	3	4	5	Average	
Pristine	0.81 (0.02)	0.80 (0.02)	0.76 (0.02)	0.73 (0.02)	0.73 (0.01)	0.77	(1.00)
Used	0.84 (0.02)	0.77 (0.05)	0.75 (0.06)	0.73 (0.06)	0.71 (0.07)	0.76	0.97

Akita University

4.3.2 還元剤存在下における熱処理でのヒ素の還元揮発

脱硝触媒には，3 価と 5 価のヒ素が含まれており，燃焼ガス中の 3 価の形態を取っていたヒ素が触媒上に吸着した形態と，その後酸化された形態がある(Teresa *et al.*, 2003)．熱的に安定であり，揮発除去が困難な 5 価のヒ素形態に着目し，(a)As_2O_5 単独，(b)As_2O_5-C 系，(c)As_2O_5-CH_3OH 系について 200–500ºC の温度範囲におけるヒ素形態を熱力学計算により調べ，還元剤の効果を検討した．結果を **Figure 4.3** に示す．計算条件は，(a) As_2O_5 1 mol，(b) As_2O_5:C=1:1mol，(c) As_2O_5:CH_3OH=1:0.667mol とした．(b)および(c)の As_2O_5 と還元剤のモル比は，As_2O_5 が全て As_2O_3 に還元され，酸素が CO_2 および H_2O として除去される反応の化学量論比とした．計算には HSC Chemistry (Outokumpu 製，ver.5.0)を用いた．還元剤が無い条件では，As_2O_5 は 400ºC まで安定に存在し，400ºC を超える温度から As_2O_4 に還元されると推定される．一方，炭素及びアルコールを含む条件では 200ºC で As_2O_3 や As_4O_6 などの 3 価の形態に変化し，250ºC を超える温度から As_4O_6(g)として揮発し得ることが分かる．熱力学的には還元剤の種類によって，ヒ素の還元ならびに揮発温度域に違いは見られず，それら還元剤を利用することで触媒中のヒ素を 250ºC 以上で揮発分離出来る可能性が示された．

Figure 4.4 に純メタノール中で使用済み脱硝触媒を熱処理した場合，ならびに固体炭素を添加した試料を窒素雰囲気下で熱処理した場合における，最高到達温度と触媒中ヒ素含有量との関係を示す．メタノール蒸気雰囲気下における試料の熱処理は，昇温速度 30ºC/min にて所定温度にまで加熱し，窒素雰囲気に切り替えて保持することなく直ちに冷却する手順で行った．固体炭素を添加した系では 400–500ºC でヒ素の揮発が始まるが，揮発率はわずかであった．一方，メタノール蒸気中で触媒を加熱した場合には，ヒ素含有量が 100–200ºC の間で減少し始め，400ºC では 0.1%以下になっており，固体炭素を添加して熱処理するよりも，触媒をメタノール蒸気中で処理する方がヒ素の除去に対して有効であることが確認された．

処理温度 350ºC において模擬ガス中メタノール濃度を 1–10vol.%と変えたときの，使用済み触媒中ヒ素含有量の変化を調べた結果を **Figure 4.5** に示す．メタノール濃度 1vol.%ではヒ素含有量の大きな減少は見られないが，3vol.%においてヒ素の揮発が促進され，含有量が急激に低下している．また 3–10vol.%の範囲では，メタノール濃度が高くなるほど触媒に残留するヒ素が少なくなることが分かる．これ以降の実験は，ヒ素除去効果が高いメタノールを用いて，濃度 10vol.%の雰囲気で行うこととした．

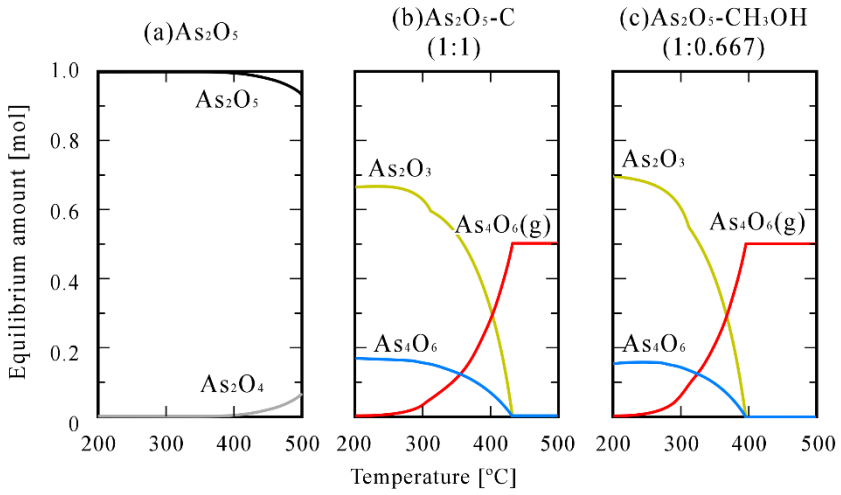


Figure 4.3　Thermodynamic equilibrium calculation of arsenic in heat treatment of (a)As_2O_5, (b)As_2O_5-C, and (c)As_2O_5-CH_3OH

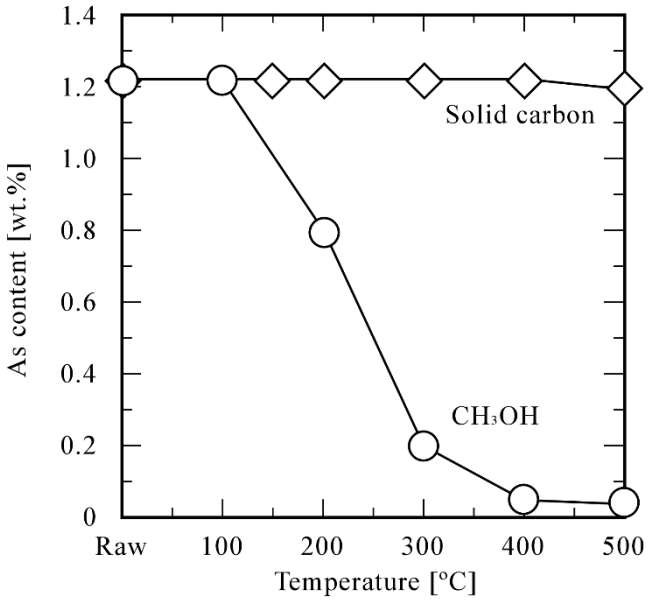


Figure 4.4 Effect of type of reducing agents on arsenic removal

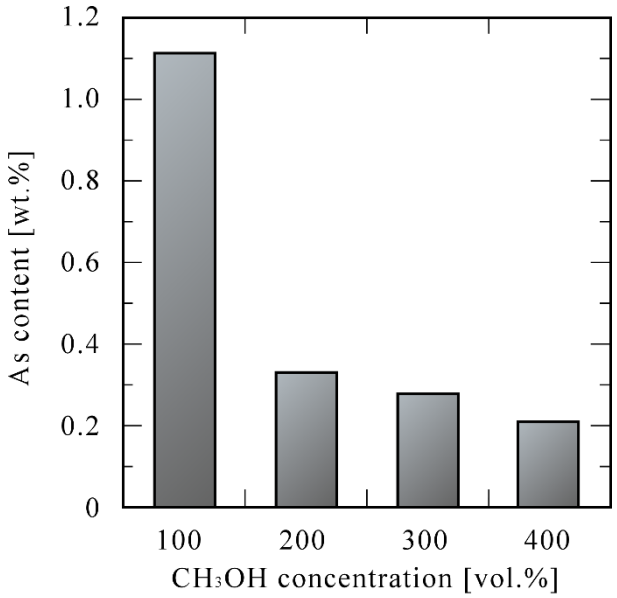


Figure 4.5 Effect of CH_3OH concentration on As content at 350°C

Akita University

Figure 4.6 に 10vol.%のメタノールを含む模擬ガス中で，使用済み触媒を熱処理した時のヒ素含有量と最高到達温度の関係を示す．200ºC 以下ではヒ素含有量の変化はわずかであったが，200–250ºC で 0.77wt.%まで低下し，350ºC 以上でさらにヒ素の揮発が進行した．一段階目のヒ素の揮発形態は，Figure 4.3(a)の平衡計算の結果から 3 価の As_4O_6(g)と推測される．Kercher と Nagle は，試薬の As_2O_3 を不活性雰囲気下にて，5ºC/min の昇温速度で加熱して重量変化を調べ，ヒ素が 200–350ºC で揮発することを報告している(Kercher and Nagle, 2001)．使用済みの触媒に，単に物理的に吸着した As_2O_3 が含まれているならば，不活性雰囲気での熱処理で揮発すると予想されるが，清澤等によれば窒素中で 500ºC まで使用済み触媒を加熱してもヒ素含有量は変化しない．Li らは，密度汎関数法(Density functional theory, DFT)に基づく理論計算を行い，V_2O_5-WO_3/TiO_2 系触媒上のヒ素の取り得る構造を調べ，As_2O_3 は Single terminal V=O と 3 つの V-O 結合を持つ 4 配位の VO_4 種に結合することを報告している(Li *et al.*, 2015)．このことから，触媒に化学的に結合していたヒ素は，メタノール蒸気によって As_2O_3 の形態に変化して気相に放出したと考えられる．Keercher らによる As_2O_5 の不活性雰囲気における熱分析の結果(Kercher and Nagle, 2001)，As_2O_5 の重量変化は 600ºC 以上で生じることから，350ºC 以上で生じる二段階目のヒ素の放出は，As_2O_5 の形態のヒ素がメタノール蒸気により As_2O_3 に還元されて As_4O_6(g)の形態で揮発していると推測される．Li らによれば，As_2O_5 もまた触媒担体である Ti-OH 基に結合することを報告しており(Li *et al.*, 2015)，メタノール蒸気は 350ºC 以上の温度で，As_2O_5-触媒間の結合の切断と，3 価の形態への還元の両方に影響している可能性がある．

Figure 4.7 は使用済み触媒を 10vol.%メタノールを含む模擬ガス中にて，250–450ºC まで昇温した時の触媒上への炭素析出量の変化を示している．250ºC から炭素の析出が起こり，300ºC 以上の温度域において炭素析出量が温度に比例して増加し，450ºC では 0.76%に達した．Figure 4.6 で見られた 350ºC 以上の温度におけるヒ素の揮発はメタノールそのものによる還元効果と，触媒上に均一に析出した微細な炭素による還元の可能性が考えられる．

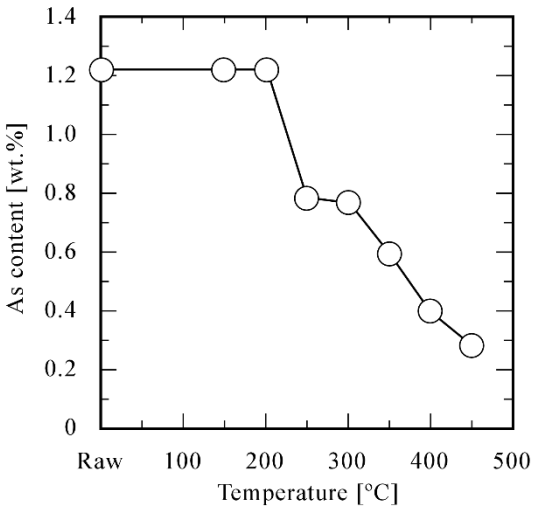


Figure 4.6 Change in As content with temperature in heat treatment under 10% CH_3OH vapor

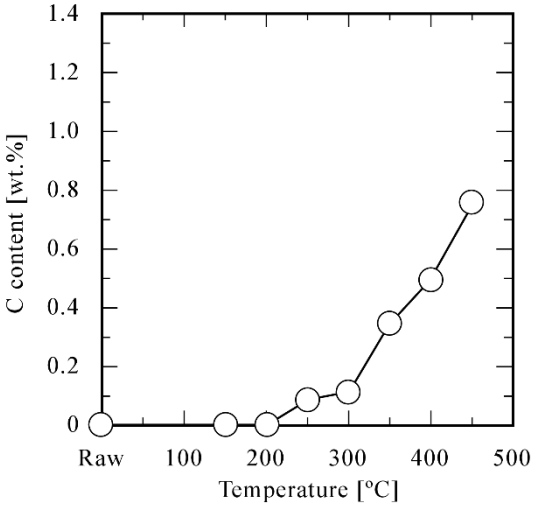


Figure 4.7 Change in carbon content with temperature in heat treatment under 10% CH_3OH vapor

Figure 4.8 は使用済み触媒を 10vol.%メタノールを含む模擬ガス中にて，30ºC/min の昇温速度で 350ºC まで昇温した後，窒素ガスに切り替えてさらに 400 及び 450ºC まで加熱した時のヒ素含有量の変化を示す．350ºC 以上の加熱を窒素雰囲気で行ったことにより，ヒ素の揮発は完全に停止した．このことから，350ºC までに析出した 0.35%の炭素は，ヒ素の還元揮発に影響を及ぼさないことが分かった．以上から，触媒とヒ素の化学的な結合を切断する働き，ならびに As_2O_5 を As_2O_3 に還元して揮発させる働きの両方に対して，メタノール蒸気の直接的な作用が大きいことが明らかとなった．

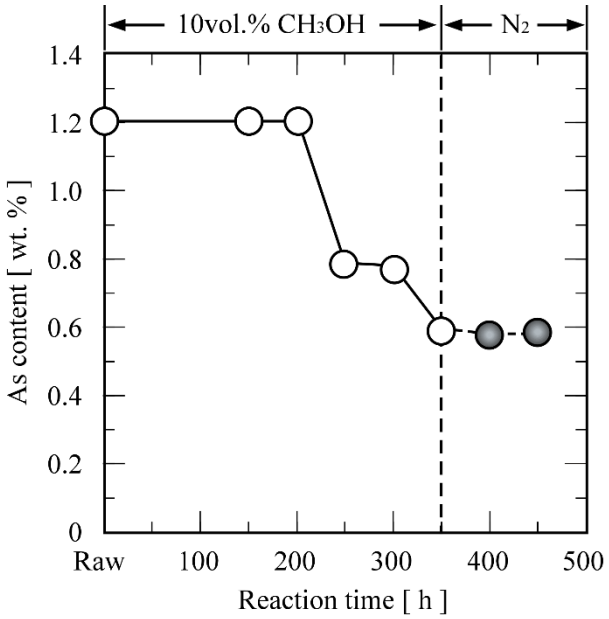


Figure 4.8　Effect of solid carbon derived from CH_3OH on release of arsenic under nitrogen gas atmosphere

Akita University

4.3.3 メタノール処理試料の触媒活性と処理温度および時間の影響

10vol.%のメタノールを含む模擬ガス中にて，使用済み触媒を昇温速度 30ºC/min で 300–450ºC まで加熱した試料の触媒活性を評価した．結果を **Table 4.2** に示す．触媒活性度 k/k_0 は 300ºC まではメタノール処理前と同等の値であったが，350ºC 以上では温度上昇とともに低下し，450ºC に加熱した試料では処理前の 47%まで低下した．メタノール蒸気による触媒からのヒ素の除去は 350ºC 以上の温度で促進されるが，一方で触媒性能は著しく低下する結果となった．脱硝性能の低下原因としては，触媒担体の焼結によるガスの拡散性の低下と，触媒の活性点の変化が考えられる．**Figure 4.9** は使用済み触媒を 10vol.%のメタノール蒸気を含む模擬ガス中で 400ºC まで加熱した試料の X 線回折パターンを示す．メタノール蒸気中で触媒を熱処理しても，触媒担体であるアナターゼ型のチタニアの X 線回折ピークの強度に変化は見られず，触媒担体は劣化していないことが確認された．次に使用済み触媒を純メタノール中にて 350 ならびに 400ºC で 5min 加熱して調製した試料中バナジウムの価数別定量結果を **Figure 4.10** に示した．メタノール処理試料は低酸化数の 3 価バナジウム種の割合が増加し，逆に 4 および 5 価のバナジウム種の割合は減少している．また高い温度で処理するほど変化の度合いが大きいことが分かった．選択的接触還元反応に寄与するバナジウム種は主に 5 価の酸化物であり，これが酸点（V－OH および V＝O）を形成し，脱硝サイクルの中で 4–5 価のレドックスサイクルを繰り返している．Topssøe らや Kamata らは，バナジア/チタニア触媒とアンモニアによる，NO の反応機構と触媒の再生機構を FT-IR により詳細に調べ，V^{5+}-OH と関連する Brønsted 酸サイトに吸着した NH_3 が，触媒活性に関連することを明らかとしている(Topsøe *et al.*, 1995; N.Y.Topsøe and H.Topsøe, 1995; Kamata *et al.*, 1999)．また猪俣は，V_2O_5 中の V^{5+}=O が，NH_3 が NO を還元する活性点であり，V^{5+}=O の量が増えるにつれて，NO 還元の反応速度が加速することを報告している(Inomata *et al.*, 1978)．一方，3 価のバナジウムは活性に寄与しないとされており，メタノール処理による急激な 5 価バナジウム種の割合の減少が触媒活性低下の原因となった可能性がある．

Table 4.2 Changes in denitration extent, X and catalytic activity, k/k_0 of samples with treatment temperature in heat treatment under 10% CH_3OH vapor

Temperature [°C]	Denitration extent, X Pulse number						Catalytic activity, k/k_0 [-]
	1	2	3	4	5	Average	
300	0.81 (0.06)	0.79 (0.02)	0.78 (0.03)	0.77 (0.03)	0.76 (0.03)	0.78	(1.05)
350	0.72 (0.01)	0.67 (0.02)	0.65 (0.01)	0.63 (0.01)	0.65 (0.01)	0.66	0.75
400	0.67 (0.02)	0.61 (0.02)	0.57 (0.02)	0.55 (0.03)	0.53 (0.03)	0.59	0.61
450	0.60 (0.07)	0.52 (0.10)	0.48 (0.12)	0.45 (0.13)	0.42 (0.14)	0.49	0.47

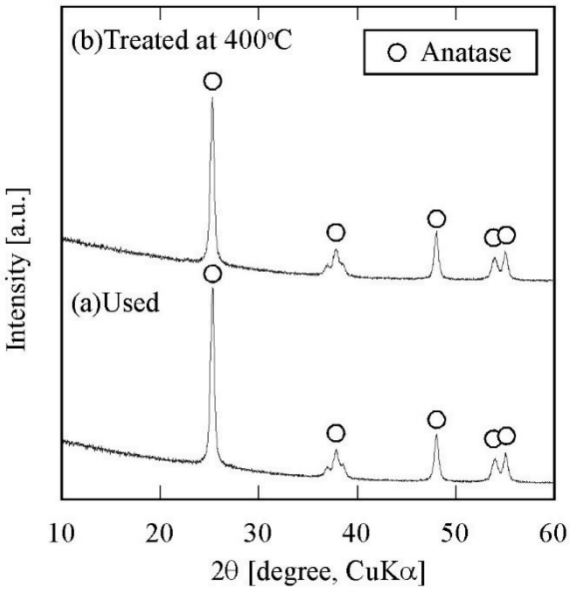


Figure 4.9 XRD patterns of (a) used catalyst and the (b) treated sample at 400°C under 10% CH_3OH vapor

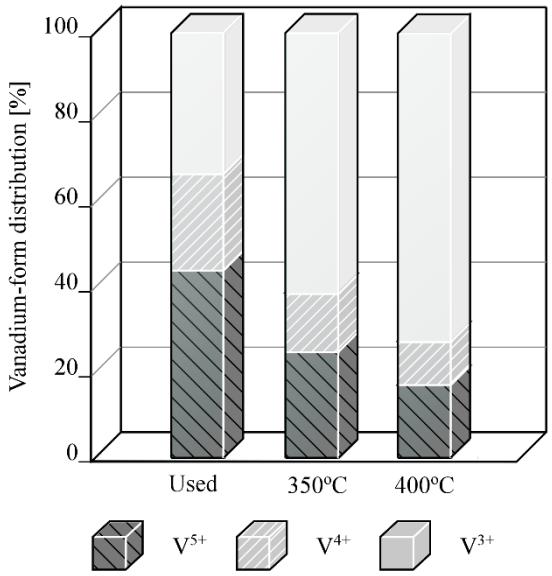


Figure 4.10 Change in oxidation state of vanadium with temperature under pure CH_3OH atmosphere (Reaction time : 5 min)

Akita University

4.3.4 メタノール処理試料の触媒活性の回復

メタノール処理によりヒ素を除去した試料の触媒活性を回復させるため，空気中での焼成ならびにバナジウム種の再添加を行った．試料としては，10vol.%のメタノールを含む模擬ガス中にて，使用済み触媒を 350ºC まで加熱した後，2h の保持を行った物を用いた．焼成は空気中にて 350ºC で 2h 保持して行った．また添加操作は，五酸化バナジウムをシュウ酸に溶かした溶液に焼成試料を入れ，含浸することにより行った．触媒活性度の分析結果を **Table 4.3** に示す．メタノール処理を行った試料の活性は，未使用触媒の 7%に低下していた．これを空気中にて 350ºC で焼成しても，触媒活性の大幅な回復は見られなかった．このとき，バナジウムの価数はメタノール処理前と同等まで戻っていたことから，メタノール存在下における熱処理によって一度形態変化した活性点は単に酸化しても回復しないことが明らかとなった．一方，バナジウム種を添加した試料の活性は，未使用触媒と同等まで回復していた．ヒ素を 350ºC 以上の温度にて短時間で除去すると触媒の性能が大きく低下するが，その場合には活性回復のためにバナジウム種の再添加を行うことが有効であることが確認された．

Table 4.3 Effects of baking and reimpregnation of vanadium specie on catalytic activity, k/k_0 of CH_3OH treated sample

Sample	k/k_0 [-]
10vol.% CH_3OH treated (350ºC, 2h)	0.07
Baked sample (350ºC, 2h)	0.13
Reimpregnated	0.99

Akita University

4.3.5　低温メタノール処理によるヒ素含有量ならびに触媒活性の変化

250–350ºC の温度域で 10vol.%のメタノールを含む模擬ガス中にて触媒を処理した試料の触媒活性度を調べた．処理時間は，350ºC で 0.5–2h，300ºC で 1–10h，275–250ºC で 7–10h とした．350ºC では活性の低下が著しく速く，0.5h の処理により未使用触媒の 8%まで低下した．**Table 4.4** に 250-300ºC の温度域で処理した試料の触媒活性度を示す．300ºC では 1h 以上の保持により活性が徐々に低下し，10h の試料では 30%まで低下した．一方，250–275ºC の範囲では 10h 後も触媒性能の低下は見られないことが分かる．これより，250–275ºC の温度範囲で 10h の処理を行うことによって，触媒性能を全く低下させることなく，使用済み触媒に含まれるヒ素の除去が可能であることが分かった．

250–350ºC における保持時間に伴う触媒中ヒ素含有量の変化を **Figure 4.11** に示す．ヒ素は処理温度が高いほど短時間で減少することが分かる．300ºC では 5–10h の処理によりヒ素含有量を 0.2%以下まで下げることが出来るが，Table 4.4 に示したように触媒性能の低下が著しい．一方，10h の保持を行っても脱硝性能が低下しない 250–275ºC の温度域では，10h の処理を行うことによって 0.14–0.20%程度までヒ素を低減可能なことが分かった．

この方法ではメタノール蒸気のみを使い，触媒性能を低下させずにヒ素を除去出来ることから，脱硝設備内にて触媒を取り外さずに実施可能であるという特徴を有する．**Table 4.5** に，使用済み触媒を様々な薬品を使用する湿式法によって処理した際の対象元素の除去率ならびに損失した触媒組成をまとめた．水酸化ナトリウム，過酸化水素，硫酸水溶液による浸出は，ヒ素や硫酸塩などの被毒成分を除去するのに効果的だが，これらの方法は触媒成分の溶出という問題がある(Yu *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2015; Peng *et al.*, 2015)．Xue によって提案された電気化学的酸化プロセスはヒ素を除去するのに効果的だったが，これもバナジウムの損失が大きいものだった(Xue *et al.*, 2017)．この，アルカリ性および酸性溶液を用いた浸出は，使用済み触媒からタングステンやバナジウム等の有価元素を効率的に回収する方法としての可能性はあるが(Mazurek, 2013; Li *et al.*, 2014; Huo *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2015; Wu *et*

Akita University

al., 2016)，再生を目的とする場合においては，湿式法で活性成分を大きく損失せずにヒ素を選択的に除去することは困難であることを示している．一方，CH_3OH 蒸気を用いた炭素還元は，長い処理時間を必要とするが，触媒成分の組成を変えること無く使用済み触媒中のヒ素の大部分を除去可能な方法であることが示された．

Table 4.4　Catalytic activities of heat treated samples at temperature range from 250 to 300ºC

Temperature [ºC]	Reaction time [h]	k/k_0 [-]
300	1	0.82
	5	0.42
	10	0.30
275	7	1.06
	10	0.82
250	7	1.00
	10	1.00

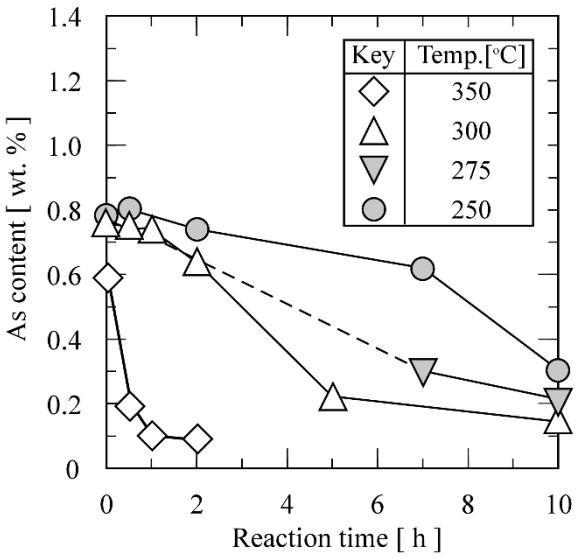


Figure 4.11　Change in arsenic content with temperature and reaction time in CH_3OH treatment

Akita University

Table 4.5 Regeneration processes of the spent denitration catalyst

Reagents	Temperature [°C]	Time [min]	Removal extent of removal target[%]	Loss of catalytic component [%]	Ref.
NaOH	30	40	Al : 30 as $Al_2(SO_4)_3$	W : <10 V : 20	Yu *et al.* (2013)
H_2SO_4 and H_2O_2	not described	30	As : 47-53	V : 26%	Peng *et al.* (2015)
H_2O_2 NaOH H_2SO_4	not described	180	As : 66 As : 78 As : 63-74	W : 96, V : 75 W : 77, V : 83 W : 96-93, V : 96-92	Li *et al.* (2015)
·OH and HO_2^-	25	60	As : 100	W : 10, V : 63	Xue *et al.* (2017)
NaOH	70	30	W : 91 V : 87		Wu *et al.* (2016)
H_2SO_4	80	120	V : 42		Li *et al.* (2014)
$H_2C_2O_4$ and H_2O_2	50	240	V : 91		Mazurek (2013)
NaOH	120	180	V : 97		Huo *et al.* (2015)
NaOH and Na_2CO_3	300	not described	V : 87 W : 100		Kim *et al.* (2015)

Akita University

4.4 結言

気相法による脱硝触媒からのヒ素の除去プロセスを開発することを目的とし，メタノールを含む石炭燃焼模擬排煙ガス中で使用済み触媒を加熱し，ヒ素含有量および触媒活性の変化を調べた.

メタノールを含む模擬ガス中で熱処理を行うことによって，固体炭素を還元剤とする場合よりも迅速にヒ素を揮発除去することが出来た．10vol.%のメタノール蒸気中では，350ºC 以上でヒ素の除去が急激に進行し，保持を行うことで 90%以上のヒ素を揮発除去することが可能であった．350ºC 以上の温度にて処理した触媒では活性の低下が生じるが，その場合にはバナジウムを添加することによって触媒の性能を回復させる事が出来る．250–275ºC で 10h の処理を行うことによって，ヒ素の約 84%を揮発除去することができ，さらに触媒の性能低下は全く生じないことが明らかとなった.

Akita University

参考文献

Huo, Y., Z. Chang, W. Li, S. Liu and B. Dong; “Reuse and Valorization of Vanadium and Tungsten from Waste V_2O_5–WO_3/TiO_2 SCR Catalyst,” *Waste Biomass Valorization*, **6**, 159-165 (2015)

Inomata, M., A. Miyamoto and Y. Murakami; “The (V^{5+}=O) Bond Responsible for the Acceleration of the NO–NH_3 Reaction on Vanadium Oxide in Dilute Gas Condition,” *Chem. Lett.*, **7**, 799-802 (1978)

Jensen, J.R., Slabiak, T., and White, N.; Technical paper of HALDOR TOPSØE (2005)

Kamata, H., K. Takahashi and C. U. Ingemar Odenbrand; “Kinetics of the Selective Reduction of NO with NH3 over a $V_2O_5(WO_3)/TiO_2$ Commercial SCR Catalyst,” *J. Catal.*, **185**, 106-113 (1999)

Kercher, A.K. and Nagle, D.C; TGA modeling of the thermal decomposition of CCA treated lumber waste,” “*Wood Science and Technology*, **35**, 325-341 (2001)

Kim, J. W., W. G. Lee, I. S. Hwang, J. Y. Lee and C. Han; “Recovery of tungsten from spent selective catalytic reduction catalysts by pressure leaching,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 73-77 (2015)

Kiyosawa, M. and Kobayashi, K.; WO Patent 132683 (2012)

Kong, M., Liu, Q., Wang, X., Ren, S., Yang, J., Zhao, D., Xi, W., and Yao, L.; “Performance impact and poisoning mechanism of arsenic over commercial V_2O_5–WO_3/TiO_2 SCR catalyst,” *Catalysis Communications*, **72**, 121-126, (2015)

Li, Q., Z. Liu and Q. Liu; “Kinetics of Vanadium Leaching from a Spent Industrial V_2O_5/TiO_2 Catalyst by Sulfuric Acid,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 2956-2962 (2014)

Li, X., Li, J., Peng, Y.; “Regeneration of Commercial SCR Catalysts: Probing the Existing Forms of Arsenic Oxide,” *Environmental Science and Technology*, **49**, 9971-9978 (2015)

Mazurek, K.; “Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes,” *Hydrometallurgy*, **26**, 134–135 (2013)

Ministry of the Environment Government of Japan; 環境白書, 平成 16 年度版 (2004)

Akita University

Peng, Y., Li, J., Si, W., Luo, J., Dai, Q., Luo, X., Liu, X., and Hao; “Insight into Deactivation of Commercial SCR Catalyst by Arsenic: An Experiment and DFT Study,” *Environmental Science and Technology*, **48**, 13895-13900 (2014)

Peng, Y., Li, J., Si, W., Luo, J., Wang, Y., Fu, J., and Li, X.; “Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic,” *Applied Catalysis B: Environmental*, **168-169**, 195-202 (2015)

作左部皓輔, 加藤貴宏, 大川浩一, 菅原勝康; “使用済み脱硝触媒からのレアメタルの分離回収” 第 54 回石炭化学会発表論文集, 1-15(2017)

Senior, C.L., Lignell, D.O., Sarofim, A.F., and Mehta, A.; “Modeling arsenic partitioning in coal-fired power plants,” *Combustion and Flame*, **147**, 209-221 (2006)

Shang, X., Hu, G., He, C., Zhao, J., Zhang, F., Xu, Y., Zhang, Y., Li, J., and Chen, J.; “Regeneration of full-scale commercial honeycomb monolith catalyst (V_2O_5–WO_3/TiO_2) used in coal-fired power plant,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**, 513-519 (2012)

茂田潤一; “バナジウム酸化物の分別定量方法,” 特開 2000-65815 (P2000-65815A)(2000)

Teresa, V.-S., Gregirio, A, and Antonio, B.F.; “Low-temperature SCR of NOx with NH_3 over carbon-ceramic supported catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, **46**, 261-271 (2003)

Topsøe, N. Y., H. Topsøe and J. A. Dumesic; “Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric-Oxide by Ammonia: I. Combined Temperature-Programmed in-Situ FTIR and On-line Mass-Spectroscopy Studies,” *J. Catal.*; **151**, 226-240 (1995)

Topsøe, N. Y., J. A. Dumesic and H. Topsøe; “Vanadia-Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric-Oxide by Ammonia: I.I. Studies of Active Sites and Formulation of Catalytic Cycles,” *J. Catal.*, **151**, 241-252 (1995)

Wu, W. C., T. Y. Tsai and Y. H. Shen; “Tungsten Recovery from Spent SCR Catalyst Using Alkaline Leaching and Ion Exchange,” *Minerals*, **6**, 107 (2016)

Xue, Y., Y. Zhang, Y. Zhang, S. Zhen, Y. Zhang and W. Jin; “Electrochemical detoxification and recovery of spent SCR catalyst by in-situ generated reactive oxygen species in alkaline media,” *Chem. Eng. J.*, **325**, 544-553 (2017)

Yu, Y., He, C., Chen, J., Yin, L., Qiu, T., and Meng, X.; “Regeneration of deactivated commercial SCR catalyst by alkali washing,” *Catalysis Communications*, **39**, 78-81 (2013)

Akita University

第 5 章　脱硝触媒中有価元素の回収

5.1　緒言

石炭火力発電所における排煙脱硝では，アンモニアを用いた選択的接触還元が広く採用されている．この方法で用いられる触媒には表面積の大きいアナターゼ型のチタニアを担体とし，活性成分および安定化剤としてバナジアおよびタングスタを含む V_2O_5–WO_3/TiO_2 が広く利用される(Chen and Yang, 1992; Went *et al.*, 1992; Klimczak *et al.*, 2010)．この脱硝触媒は火力発電所での使用時間の増加とともに燃焼灰の被覆や石炭に含まれていたヒ素やリン，アルカリ金属などの沈積により，触媒活性が低下することが知られている(Klimczak *et al.*, 2010). 活性が低下した使用済み脱硝触媒は, 現在のところその大部分が廃棄されており，再利用技術の開発が望まれている．再生技術としては水溶液を用いて洗浄する研究が行われているが，十分な洗浄効果が得られない場合や被毒物質以外にも触媒成分が溶出する問題が指摘されている(Shang *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2013)．一方で，乾式での再生法についての研究も行われており(Kiyosawa and Kobayashi, 2012; Kato *et al.*, 2019)，乾式法では on-site で処理可能であり廃液が発生しないといった利点がある．著書らはメタノール蒸気雰囲気下にて脱硝触媒を熱処理することで，被毒物質であるヒ素を触媒性能の低下を伴わずに除去できることを明らかとしており(Kato *et al.*, 2019)，第 4 章でその詳細をまとめている．しかし，メタノール処理前後での触媒性能の低下がないヒ素除去技術の開発には成功したが，脱硝触媒の性能を使用前と同様まで回復させるには至っていない．このように，現状で利用あるいは研究されている再生技術でも完全に触媒性能を回復させることはできず，ある程度再生しながら繰り返し使用した後は使用済み触媒として廃棄される．

脱硝触媒の主成分はレアメタルであり，金属資源の有効利用の面から，最終的には使用済み触媒からレアメタルを回収することが重要となる．脱硝触媒に用いられているチタン，バナジウム，タングステンは地域偏在性の高い元素であり，鉱石資源としては中国，ロシア，南アフリカ，豪州の 4 ヵ国にほぼ全量存在している(Japan Oil, Gas and Metals National

Akita University

Corporation, 2014a, 2014b, 2015). 安定的な供給源確保の観点から，鉱石以外の資源確保が重要であり，その点において，使用済み脱硝触媒は，世界各地の脱硝設備を有する火力発電所において定期的に発生しており，レアメタル含有量も高いことから二次資源としての可能性を有している．

本研究では，使用済み脱硝触媒からのレアメタルの選択的分離回収技術開発のため，塩化揮発法に注目した．塩化揮発法は，回収対象とする元素を塩素源とともに加熱することで低温でも蒸気圧の高い塩化物に変換し，揮発分離する方法である．そのため，他の乾式法よりも低い温度域で処理可能であり，低エネルギー消費で行える．さらに，著者らは固体炭素のような還元剤が共存する場合，多くのレアメタル酸化物において塩素化反応が促進され，さらに，一部の金属においては固体炭素に捕捉されることを報告してきた(Yang and Hlavacek, 1998; Nonaka *et al*., 2009; Mochizuki *et al*., 2011; Kakumazaki *et al*., 2014; Kato and Sugawara, 2014; Nonaka *et al*., 2015; Sugawara *et al*., 2016; Kato *et al*., 2018; Sakusabe *et al*., 2018; Sakusabe *et al*., 2019). そこで，本研究では使用済み脱硝触媒中に含まれる金属元素の塩素化反応に対する炭素の影響を検討した．特に，調製及び添加方法の異なる二種類の固体炭素でレアメタルの塩化揮発挙動を比較した．また，揮発分離させる際に共存金属からレアメタルを選択的に分離回収できる条件を決定した．

Akita University

5.2 実験方法

5.2.1 試料

本実験では，実際の石炭火力発電所から発生した使用済み脱硝触媒を平均粒子径 48μm に粉砕し，100ºC で 24 時間乾燥したものを用いた．触媒の組成を **Table 5.1** に示す．触媒担体である Ti の含有率が高く，活性成分，安定化剤としてバナジウムとタングステンも含まれている．その他の共存元素としては Al，Si，Ca，Fe が確認されており，Si と Al は担体強度を向上させるために加えられ，Ca と Fe は燃焼排ガス由来のものである．触媒に添加する炭素には，調製法の異なる二種類の固体炭素を用いた．一つは，フェノールフタレイン(GR, Nacalai tesque，純度 98%)を窒素気流中 500ºC で 10 分間熱分解して得られた固体炭素であり，平均粒子径 185μm ならびに 65μm に粉砕したものを用いた(以後，本炭素を PC_{185} ならびに PC_{65} と称する)．もう一つは，脱硝触媒をメタノール蒸気雰囲気下 300–400ºC で加熱することで触媒表面に堆積する炭素(以後，本炭素を MC と称する)である．PC は乳鉢で触媒と物理混合して PC 添加試料とし，MC は触媒表面に直接堆積させているためそのまま MC 添加試料として塩素化実験に用いた．

Table 5.1　Composition of the spent catalyst

TiO_2	WO_3	SiO_2	V_2O_5	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	$Others^{diff.}$
84.5	8.4	2.3	1.9	1.2	1.0	0.1	0.6

Akita University

5.2.2　塩素化実験

Figure 5.1 に MC の調製ならびに塩素化に用いた装置の概略図を示す．合成石英管を反応管として，電気炉に設置したものであり，メタノール溶液を加熱しメタノール蒸気とする蒸気発生部を有している．供給ガスは塩素と窒素の供給が切り替え可能となっている．MC 調製では，反応管内にアルミナボートに載せた脱硝触媒を設置し，窒素ガスを供給しながら 400℃ に加熱した．その後，蒸気発生部を 150℃ に加熱し，メタノール蒸気流量が 360mℓ-NTP/min となるようメタノール溶液をペリスタリックポンプにより 0.65mℓ/min で供給した．そのまま所定時間保持した後，窒素のみを供給して直ちに冷却した．これにより脱硝触媒表面上に MC を堆積させた．

塩素化は蒸気発生部を取り外して行い，試料の加熱はすべて 100mℓ-NTP/min の塩素気流中で行った．加熱温度は 100 から 800℃ として，目的温度まで加熱した後は供給ガスを窒素に切り替え直ちに冷却した．未反応で通過する余剰の塩素ガスは水酸化ナトリウム溶液のトラップにより系外に流出させることなく捕集した．

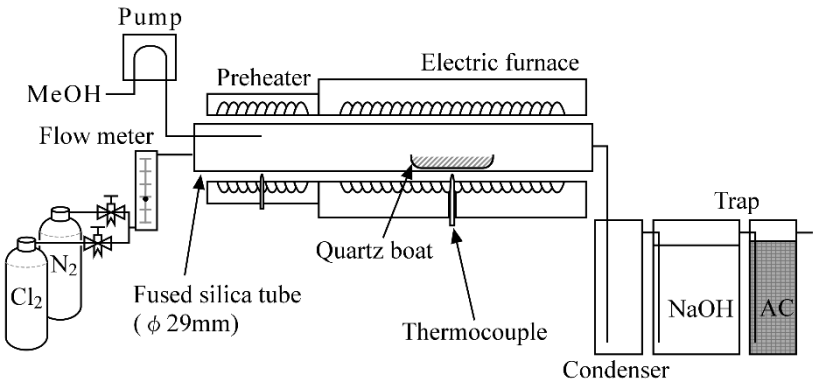


Figure 5.1　Schematic diagram of the chlorination reactor

Akita University

5.2.3 分析

添加した固体炭素の定量には元素分析装置(住化分析センター製，NCH-22A)を用いた．試料中の金属元素は硝酸とフッ酸を用いた溶解法(Sato, 1984)により試料を完全に溶解し，ホウ酸でマスキングした後に ICP(Shimadzu, ICPE-9000)により定量した．固体炭素の平均粒子径ならびに粒子径分布はレーザー回折･散乱式粒子径分布測定装置(MictotracBEL, MT 3000 II)，結晶性観察には粉末 X 線回折装置(Rigaku，Ultima IV)を用い，粒子の表面観察には SEM-EDX(JEOL，JSM-7800F；Oxford，X-Max50)を用いた．炭素添加前後の比表面積および細孔分布は比表面積･細孔分布測定装置(MicrotracBell, BELSORP-mini II)により窒素吸着法で測定した．

5.3 結果および考察

5.3.1 レアメタルの塩化揮発挙動

Figure 5.2 に熱力学平衡計算ソフト HSC Chemistry (Outokumpu 製, Ver.5.0)を用いて，TiO_2，V_2O_5，WO_3 を塩素雰囲気下で加熱したときの平衡組成を計算した．なお，計算は金属酸化物と塩素ガスを 1mol：100mol として行っている．Figure 5.2 より Ti は 500ºC 以上から塩化物 $TiCl_4$(g)の形態をとり得ることが分かる．一方で，V ならびに W は VCl_4 や WCl_6 といった塩化物としてではなく，酸素が含まれる酸塩化物 $VOCl_3$(g)および WO_2Cl_2(g)の形態をそれぞれ 150ºC 以上，300ºC 以上でとり得る．これより，使用済み脱硝触媒を塩素気流中で加熱する場合には V，W，Ti は，それぞれ 150，300，500ºC 以上で塩化物あるいは酸塩化物として気相に放されると推定される．

Figure 5.3 に使用済み脱硝触媒を塩素気流中で 800ºC まで加熱したときのレアメタルの放出率を示す．ここでの放出率は塩素化前の元素含有量と処理後の元素含有量から算出した．図より，Ti，V，W の揮発開始温度はほぼ同程度であり 500ºC から揮発し始めている．しかし，800ºC まで加熱しても全量揮発するまでには至らず，レアメタルの全量を揮発分離する

Akita University

ためには，800ºC 以上の高温まで加熱が必要であることがわかった.

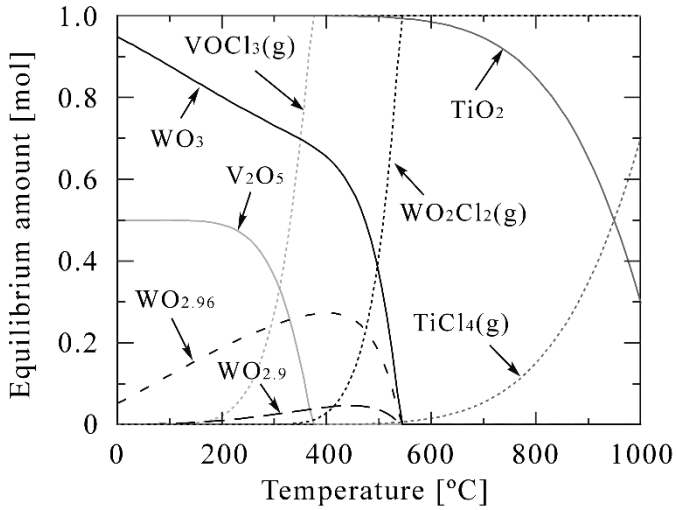


Figure 5.2　Thermodynamic equilibrium calculations of the metal oxides and Cl_2 systems

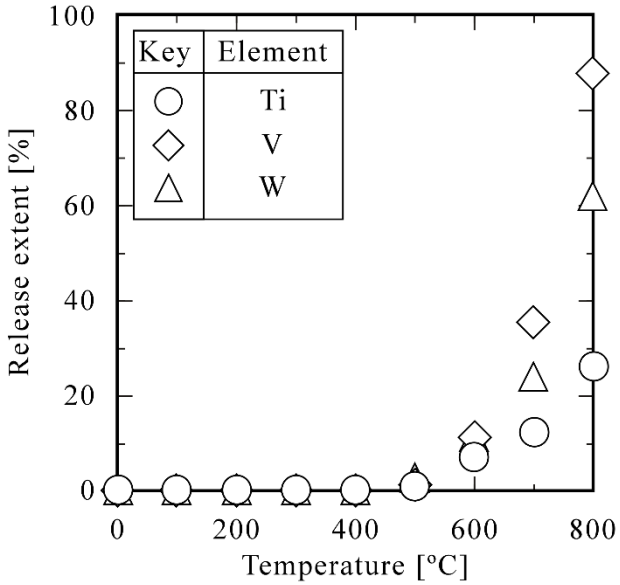


Figure 5.3　Release behavior of Ti, V and W from the spent catalyst during chlorination

Akita University

5.3.2 塩化揮発に対する炭素添加の影響

塩化揮発法による金属の揮発分離において, 塩素化剤に加えて還元剤となる CO ガスあるいは固体炭素を加えることで，塩素化反応が促進することが明らかとなっている(Yang and Hlavacek, 1998; Nonaka *et al*., 2009; Kato and Sugawara, 2014; Mochizuki *et al*., 2011; Kato *et al*., 2016)．そこで，Ti，V，W についても炭素を混合することが塩素化反応の促進が期待できるかを確認するため，炭素が共存する系での熱力学平衡計算を行った．その結果を **Figure 5.4** に示す．計算は，金属酸化物，炭素ならびに塩素ガスを 1mol : 2mol : 100mol として行っている．図より，どの金属でも非常に低温から気相塩化物形態をとる可能性があり，200ºC 以上では気相塩化物が安定な形態となっている．計算結果から，脱硝触媒に対して固体炭素を添加することで塩化揮発温度を低温化できることが示唆された．そのため，炭素含有率が 20wt.%となるように，使用済み触媒に対して固体炭素を添加した試料の塩素気流中での加熱実験を行った．なお，炭素含有率は TiO_2 と C の割合が平衡計算時の条件と同程度となるよう 20wt.%とした．PC 添加触媒からのレアメタルの放出率を **Figure 5.5** に示す．図より，PC_{185} を添加した触媒からは Ti，V，W がそれぞれ 400，300，400ºC 以上で揮発していることがわかる．これは炭素を添加していない触媒からの放出温度よりも低く，炭素を添加することにより塩化揮発が促進されることが確認された．また，PC_{65} を添加した触媒では，PC_{185} を添加した触媒に比べて V の塩化揮発がより促進されている．一方で，Ti と W については塩化揮発の促進は見られるもののその変化は僅かなものであった．これは，バナジアがチタニア担体表面に均一に分散した単分子層として存在している(Bond, 1997)ことに起因していると考えられる．すなわち，PC の粒子径が小さくなることで触媒-PC 間の接触面が増加し，触媒粒子表面上に分散している V においてその影響が顕著になったと推察される．

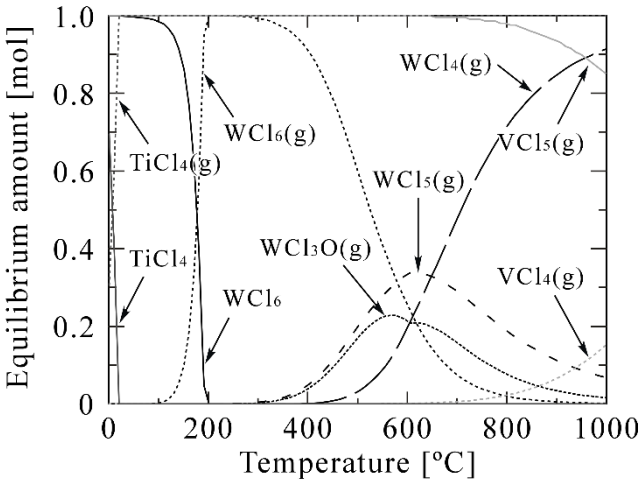


Figure 5.4 Thermodynamic equilibrium calculation of the metal oxides, C, and Cl_2 systems

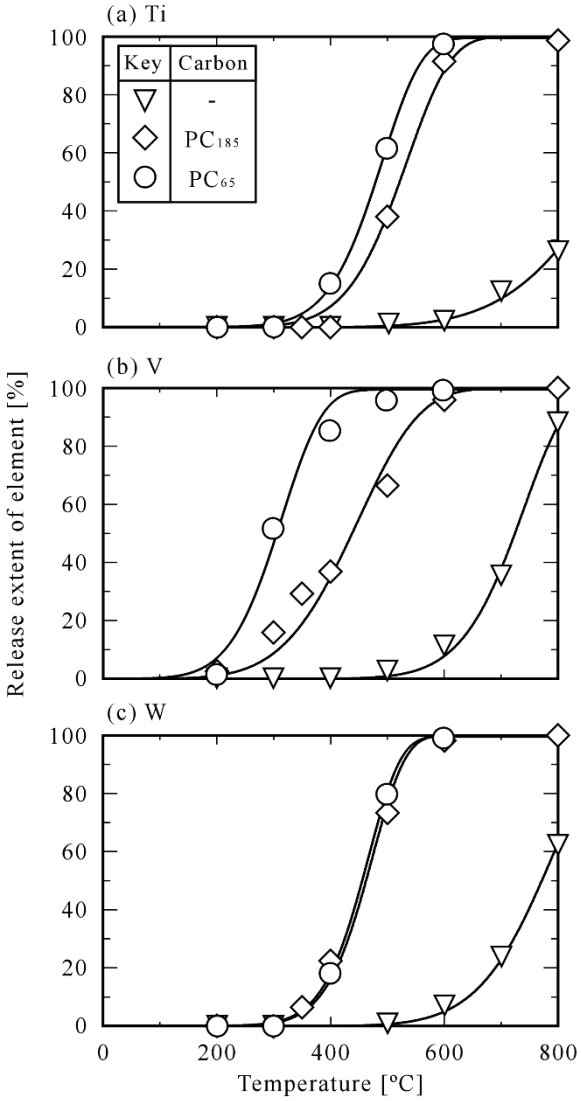


Figure. 5.5 Release behavior of the rare metals from catalyst during chlorination with and without PC

Akita University

より微細な固体炭素を添加し，炭素粒子と触媒粒子の接触を良好にすることでより高い塩化揮発の促進効果が得られることが明らかとなったが，その効果は触媒粒子の最表面に限定される．また，PC を粉砕して得られる炭素粒子の粒子径にも限界があり，PC の添加によるこれ以上の塩化揮発温度の低温化は難しい．そこで，より微細な炭素粒子を調製し，尚且つ粒子表面だけでなく触媒細孔内にも炭素を析出させることができる可能性のある MC の添加を検討した．**Figure 5.6** に PC 添加と MC 添加触媒からのレアメタルの放出率を比較した結果を示す．MC を添加した触媒からのレアメタル放出温度は PC よりもさらに低く，Ti，V，W のそれぞれが 200ºC もしくは 300ºC 以上から揮発し，400ºC までにその全量が揮発している．

得られたレアメタルの放出挙動を基に，各試料での揮発速度解析を行った．揮発反応速度が固相中の元素含有率に一次であり，反応速度定数の温度依存性は Arrhenius の式に従うとすれば，試料からの揮発速度は次式で表現できる．

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k(1-x) \qquad (1)$$

$$k=k_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \qquad (2)$$

ここで x は触媒からのレアメタルの放出率[-]，t は時間[s]，k は揮発速度定数[s^{-1}]，k_0 は頻度因子[s^{-1}]，E は見掛けの活性化エネルギー [$kJ \cdot mol^{-1}$]，R は気体定数[$kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]，$T$ は温度[K]である．頻度因子と見かけの活性化エネルギーをパラメーターとして，加熱温度と放出率の関係をフィッティングした結果を，Figure 5.5 および Figure 5.6 に実線で示した．決定した見掛けの活性化エネルギーと頻度因子の値は **Table 5.2** に示す．Figure 5.5 ならびに Figure 5.6 に実線で示したように，計算値は実験結果をよく表現できていることが分かる．Table 5.2 より，炭素添加により見掛けの活性化エネルギーが低下しており，特に V では半分以下の値となっている．また，PC と MC では，添加した炭素種類に依らず同じ活性化エネルギーで表現出来ることが明らかとなった．PC_{185} と MC を添加したときの頻度因子の比較により，

MC を用いたときには Ti，V，W でそれぞれ，PC_{185} を用いたときに比べ 230，18，61 倍の速度で放出されることが示された.

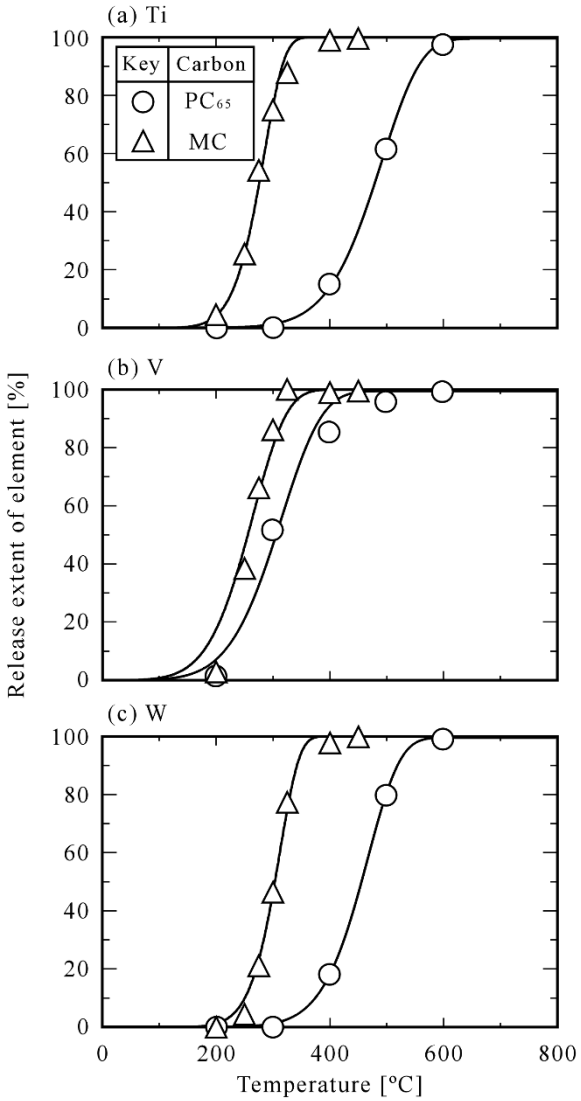


Figure 5.6　Release behavior of the rare metals from the spent catalyst during chlorination with PC_{65} and MC

Table 5.2　Kinetic parameters determined for the release rates of the rare metals

Element	Without carbon		With PC_{185}		With PC_{65}		With MC	
	E [kJ/mol]	k_0 [s^{-1}]	E [kJ/mol]	k_0 [s^{-1}]	E [kJ/mol]	k_0 [s^{-1}]	E [kJ/mol]	k_0 [s^{-1}]
Ti	80	4.2×10^{0}	70	7.3×10^{1}	70	1.4×10^{2}	70	1.7×10^{4}
V	110	1.0×10^{3}	40	1.2×10^{0}	40	8.3×10^{0}	40	2.1×10^{1}
W	90	4.3×10^{1}	80	1.1×10^{3}	80	1.3×10^{3}	80	6.7×10^{4}

Akita University

5.3.3 炭素添加触媒のキャラクタリゼーション

炭素添加試料において，PC と MC で揮発速度は著しく異なることが明らかとなったが，この要因として，添加する固体炭素の物性や炭素と金属酸化物の接触面積等の物理的要因が考えられる．そこで，炭素添加試料のキャラクタリゼーションを行った．**Figure 5.7** に PC ならびに MC の XRD パターンを示す．どちらの固体炭素でも，グラファイトの 002 および 100, 101 回折線周辺に非常にブロードなピークが見られ，ともに結晶性が低い炭素であることが分かる．しかしながら，XRD パターンからは PC と MC 間の違いは確認されなかった．

MC は触媒をメタノール蒸気雰囲気化で処理することにより，触媒表面上においてメタノールを分解し，析出させている．そのため，その粒径は小さく，触媒を被覆するように炭素粒子が析出していると考えられる．そこで，SEM-EDX による炭素添加試料の表面状態観察ならびに窒素吸着法による表面積・細孔径分布測定を行った．得られた SEM イメージならびに元素マッピング結果を **Figure 5.8** に示す．ここで，PC については PC_{185} 添加試料の分析結果を示している．当然ではあるが PC_{185} の場合は触媒粒子と炭素粒子が明らかに区別できる形で存在している．一方で，MC 添加においては明確な炭素粒子は確認されず，触媒(Ti)が検出された領域全体から同様に炭素も検出されている．**Figure 5.9** に元素マッピングを行ったときの特性 X 線スペクトルならびに元素組成を示す．図中には 0.5%以上で検出された元素のみピークを示している．PC 添加，MC 添加どちらの試料でも C は 10wt.%以上であり，明らかな炭素粒子が確認できる PC 添加試料よりも MC の方が多く検出されている．このことから，MC は触媒表面全体を緻密に被覆しているものと推定される．

Figure 5.10 に炭素添加前後での細孔径分布測定結果を示す．図は窒素吸着等温線から DH 法により細孔径分布を計算した結果である．図から分かるように，炭素を添加していない試料ならびに PC 添加試料では確認された 7nm のメソ細孔のピークが MC 添加後に消失することが確認された．このことから，MC は触媒の細孔を閉塞するように，表面を緻密にあるいは細孔内部まで析出していると推定される．以上のことから，PC のように，別で調製し

た固体炭素粒子と触媒粒子を物理的に混合するよりも，MC のように触媒表面上での反応により直接触媒上に固体炭素を析出させる場合には，炭素-金属間の十分な接触が確保でき，より塩素化反応を促進できることが明らかとなった.

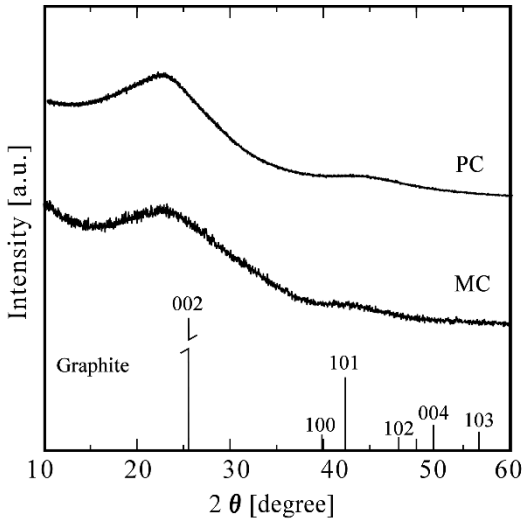


Figure 5.7　XRD patterns of the PC and MC-added samples

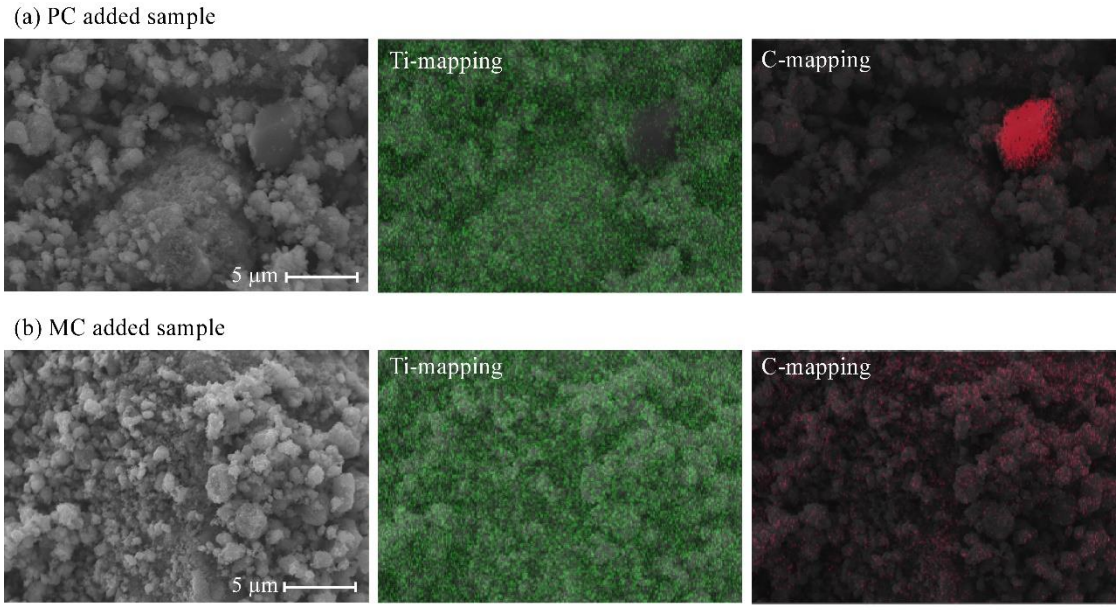


Fig. 8 SEM photo and elemental mapping of the PC- and MC-added catalysts.

Figure 5.8　SEM photo and elemental mapping of the PC and MC-added catalysts

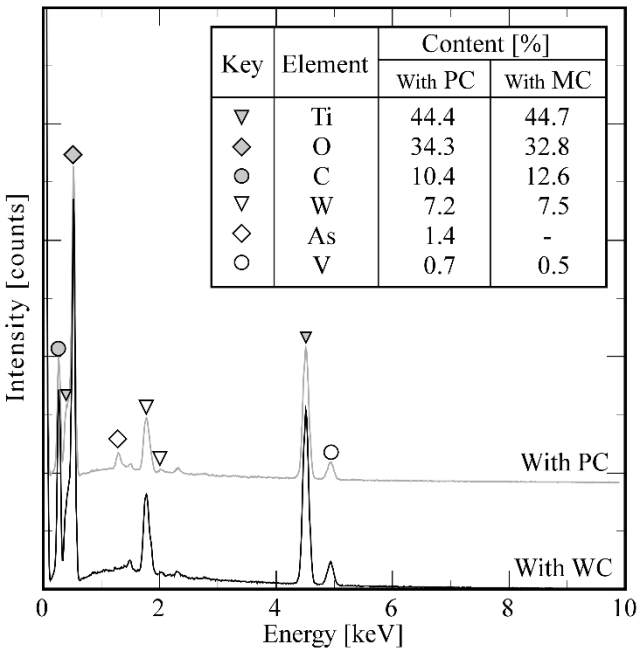


Figure 5.9 EDS spectrum and elemental composition of the PC- and MC-added catalysts

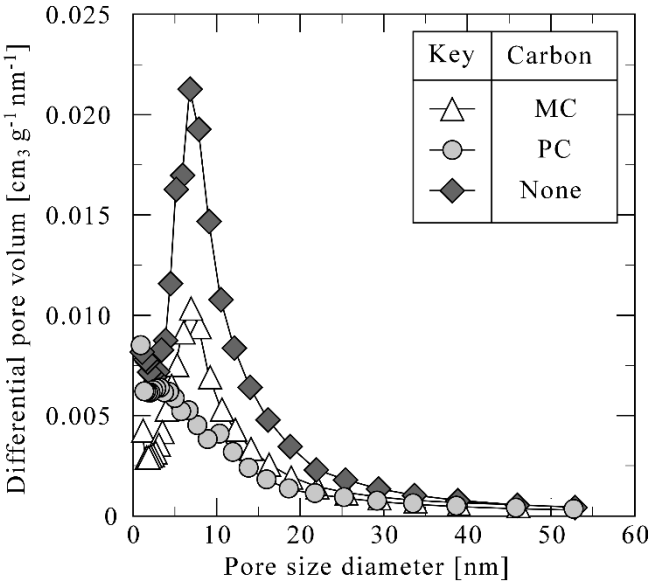


Figure 5.10 Pore size distribution of the spent catalyst with and without carbon

Akita University

5.3.4　レアメタルの選択的分離回収

使用済み触媒からレアメタルを選択的に分離回収できる条件を決定するため，MC 添加試料の加熱時における共存元素の揮発挙動を確認した．**Figure 5.11** に MC 添加試料を 500℃まで加熱したときのレアメタルならびに共存元素の放出挙動を示す．図から分かるように，レアメタルの揮発は 400℃ までに終了しているのに対し，共存元素である Fe 及び Al は 400℃ までには揮発せず，500℃ 以上から揮発が開始することが分かる．このことから，触媒に対して MC を添加し，塩素気流中で加熱することにより，レアメタルを選択的に揮発分離可能であることが明らかとなった．また，揮発したレアメタルの塩化物は **Figure 5.12** に示すように，冷却により固体あるいは液体状態で完全に回収することが可能である．固体は主に塩化タングステン，液体は塩化チタンと塩化バナジウムである．塩化チタンは水と反応して加水分解することで酸化チタンとなり水にはとけない．一方で，塩化バナジウムは水と反応し価数の異なる塩化物となるがどれも水に可溶である．そのため，液体回収物に水を加えることで，固相のチタンと液相のバナジウムに分けて分離することが可能である．

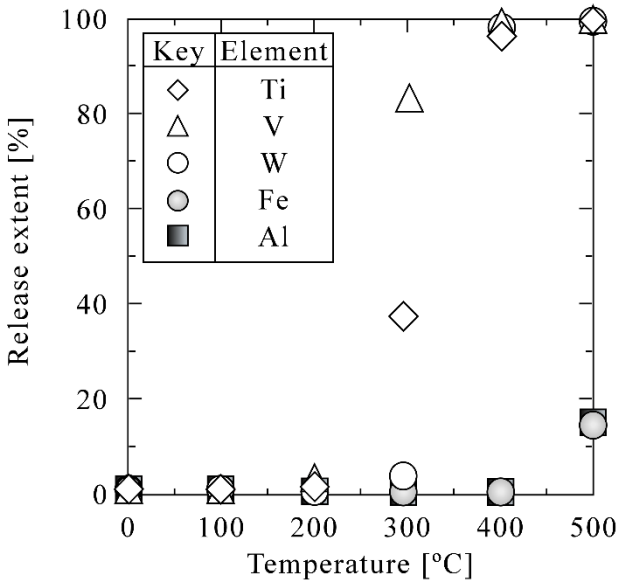


Figure 5.11　Release behavior of the rare metals and coexisting elements from the spent catalyst during chlorination with MC

Akita University

5.4 結言

使用済み脱硝触媒からのレアメタルの分離回収を，炭素を添加した塩化揮発法により試みた．触媒に添加する炭素には調製法の異なる二つの固体炭素を用いた．1 つはフェノールフタレインを熱分解して得られた炭素であり，もう 1 つは触媒をメタノール蒸気中で熱処理することで堆積する炭素である．使用済み脱硝触媒ならびに各炭素添加試料を塩素気流中にて加熱した際のレアメタルの揮発挙動を追跡した．その結果，固体炭素を添加することによりレアメタルの揮発が促進され，特に MC 添加試料で高い塩化揮発反応の促進が確認された．揮発速度解析の結果から，Ti，V，W は MC 添加により PC_{185} 添加よりもそれぞれ 230，18，61 倍の速度で揮発することが明らかとなった．PC と MC の結晶性ならびに各炭素添加時の粒子状態を観察したところ，結晶性に大きな差異はないものの，添加状態は大きく異なっており MC 添加時においては，触媒表面のみならず細孔内部にまで固体炭素が緻密に堆積していることが示された．このことから，固体炭素による塩化揮発反応の促進には触媒と炭素の接触効率が強く影響していることが明らかとなった．MC 添加試料において，400ºC 以下での加熱により，共存する Al ならびに Fe を放出させず，レアメタルのみを揮発分離できることが分かった．また，放出されたレアメタルの塩化物は，冷却することで完全に回収することができ，各塩化物の物性から，回収物に水を加えるだけで，それぞれを分離して回収できる可能性も示された．

参考文献

Bond, G. C.; “Preparation and properties of vanadia/titania monolayer catalysts” *Appl. Catal. A: General*, **157**, 91-103 (1997)

Chen, J.P. and R.T. Yang; “Role of WO_3 in Mixed V_2O_5-WO_3/TiO_2 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia,” *Appl. Catal. A: General*, **80**, 135-148 (1992)

Akita University

Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC); "Material Flow of Tungsten (in Japanese)," *Kinzoku Shigen Report*, **44**, 296-301, 400-407 (2014a)

Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC); "Material Flow of Titanium (in Japanese)," *Kinzoku Shigen Report*, **44**, 400-407 (2014b)

Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC); "Supply Chain of Vanadium (in Japanese)," *Kinzoku Shigen Report*, **45**, 392-400 (2015)

Kakumazaki, J., T. Kato and K. Sugawara; "Recovery of Gold from Incinerated Sewage Sludge Ash by Chlorination," *ACS Sustain. Chem.& Eng.*, **2**, 2297–2300 (2014)

Kato, T. and K. Sugawara; "Selective Recovery of Rare Earth Elements from Spent Abrasive Material by Chlorination," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **40**, 112-118 (2014)

Kato, T., K. Sugawara and T. Nakamura; "Recovery of Valuable Elements from Spent Printed Circuit Boards by Chlorination," *J. Chem. Eng. Japan*, **49**, 60-67 (2018)

Kato, T., K. Sakusabe, Y. Mochizuki, H. Okawa and K. Sugawara; "Removal of Arsenic from a Denitration Catalyst by Reduction using Methanol as a Carbon Source," *React. Chem. Eng.*, **4**, 1208-1215 (2019)

Kiyosawa, M. and N. Kobayashi; "Method for Removing Arsenic Compound, Method for Recycling NOx Removal Catalyst, and NOx Removal Catalyst," WO Patent 132683 (2012)

Klimczak, M., P. Kern, T. Heinzelmann, M. Lucas and P. Claus; "High-Throughput Study of the Effects of Inorganic Additives and Poisons on NH_3-SCR Catalysts-Part I: V_2O_5-WO_3/TiO_2 Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **95**, 39-47 (2010)

Mochizuki, Y., T. Shoji, T. Kato, K. Murakami and K. Sugawara; "Recovery of Rare Metals from Optical Glass by Chlorination," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **37**, 454-459 (2011)

Nonaka, R., H. Funayama and K. Sugawara; "Release Behavior of Tantalum and Niobium from Refractory Metal Scrap during Chlorination," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **35**, 403-410 (2009)

Nonaka, R., H. Takahashi, T. Kato and K. Sugawara; “Release Behavior and Chemical-Form Change of Lead in Molten Fly Ashes during Heat Treatment,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu,* **41**, 259-264 (2015)

Sakusabe, K., T. Kato, H. Okawa and K. Sugawara; “Recovery of Gold and Silver from an Incinerated Spent Printed Circuit Board using Chlorination,” *J. Chem. Eng. Japan*, **51**, 704-710 (2018)

Sakusabe, K., T. Kato, H. Okawa and K. Sugawara; “Development of Efficient Recovery Process for Precious Metals from E-waste,” *J. Soc. Powder Technol., Jpn.,* **56**, 130-135 (2019)

Sato, K.; “Simultaneous Multielemental Analysis of Coal Fly Ash,” *CRIEPI Research Report,* 283051 (1984)

Shang, X., G. Hu, C. He, J. Zhao, F. Zhang, Y. Xu, Y. Zhang, J. Li and J. Chen; “Regeneration of Full-Scale Commercial Honeycomb Monolith Catalyst (V_2O_5-WO_3/TiO_2) used in Coal-Fired Power Plant,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, (2012) 513-519

Sugawara, K., K. Sakusabe, T. Kato and H. Okawa; “Selective Recovery of Gold from Incinerated Sewage Sludge Ash,” *J. Soc. Powder Technol., Jpn.,* **53**, 136-141 (2016)

Went, G. T., L. J. Leu, R. R. Rosin and A.T. Bell; “The Effect of Structure on the Catalytic Activity and Selectivity of V_2O_5/TiO_2 for the Reduction of NO and NH_3,” *J. Catal.*, **134**, 492-505 (1992)

Yang, F. and V. Hlavacek; “Carbochlorination Kinetics for Titanium Dioxide with Carbon and Carbon Monoxide as Reductant,” *Metall. Mater. Trans. B,* **29B**, 1297-1307 (1998)

Yu, Y., C. He, J. Chen, L. Yin, T. Qiu and X. Meng; “Regeneration of Deactivated Commercial SCR Catalyst by Alkali Washing,” *Catal. Commun.,* **39**, 78-81 (2013)

Bond, G. C.; “Preparation and properties of vanadia/titania monolayer catalysts” *Appl. Catal. A: Gen.,* **157**, 91-103 (1997)

Akita University

第 6 章　総括

本研究では，石炭火力発電副産物からの水銀溶出を抑制する技術の開発のために必要となる固体試料中水銀の形態分析方法を開発し，石炭火力発電副産物に含まれる水銀形態を決定した．また，排煙処理システムにおける水銀除去効率の向上を目的とした，水銀酸化のための脱硝触媒の利用を想定し，触媒性能が低下した脱硝触媒の再利用技術の検討を行った．特に触媒被毒成分の中で除去が難しいヒ素をオンサイトで除去可能な技術の開発ならびに，使用済み脱硝触媒をレアメタル資源とする場合のチタン，バナジウム，タングステンの選択分離回収技術の開発を行った．

第 1 章では，石炭利用の見通しと石炭火力発電所における排煙処理システムならびにそれらから発生する副産物および廃棄物の再利用状況について概説した．また，水銀の環境中への拡散を極力抑制する動きが世界的に活発化しているという背景から，それらの再利用に際して懸念される課題を明らかとするとともに，本研究の目的を述べた．

第 2 章では，固体試料に含まれる水銀形態の定性・定量方法を開発することを目的とし，昇温脱離(TPD)と冷蒸気原子吸光を組み合わせた分析法を検討した．各種水銀化合物を硫酸カルシウム二水和物あるいは二酸化ケイ素で希釈したモデル試料を調製し，水銀の TPD 挙動を確認した．その結果，各水銀化合物がそれぞれ特有の脱離ピーク温度を示すことが明らかとなり，測定試料のピーク位置温度から水銀形態を同定できることを見出した．また，測定試料に対して同定された水銀化合物のモデル試料 TPD 曲線の線形結合を用い，各水銀形態の存在割合をパラメーターとした非線形最小二乗法によるシミュレーションを行うことで，各水銀形態の定量が可能となった．また，分析条件としてキャリアガス流量ならびに昇温速度の最適化を行い，固体試料中の総水銀濃度が 0.1ppm のレベルでも測定可能な条件を見出した．

Akita University

第３章では，石炭火力発電副産物に含まれる水銀形態を明らかとし，排ガス処理システム内における水銀形態の変化を推定することを目的に，フライアッシュならびに気液接触方式が異なる二つの脱硫装置から採取された脱硫石膏の水銀形態分析を行った．フライアッシュ中の水銀形態は硫化水銀，硫酸水銀および塩基性硫酸水銀であり，主に硫黄と結合した状態で存在していることが明らかとなった．また，未燃炭素量の増加に伴い，総水銀量も増加していることから，硫黄と結合した水銀は主に未燃炭素上で形成されている可能性が示唆された．脱硫石膏中の水銀形態は，主に炭素中水銀であることが明らかとなった．また，脱硫装置内の酸化還元電位が高い場合には，炭素中水銀が主要形態ではあるが，塩化水銀や酸化水銀，硫化水銀の存在割合が増加する傾向が確認され，脱硫方式の違いにより石膏中の水銀形態が大きく異なることが明らかとなった．

第４章では，脱硝触媒の再生技術開発の一環として，触媒被毒成分の一つであるヒ素の乾式除去プロセスの開発を目的に，ガス状還元剤を用いたヒ素の還元揮発挙動を追跡した．メタノール蒸気雰囲気下にて，脱硝触媒を 350ºC で加熱することにより触媒上のヒ素が急速に揮発することが分かった．一方，触媒活性の著しい低下が確認され，同時に触媒中バナジウム種の還元により，活性バナジウム種である高酸化度のバナジウム種が大きく減少することが分かった．このメタノール処理触媒については活性成分を添加することで触媒活性を完全に回復できることが明らかとなった．また，メタノール蒸気雰囲気下での加熱を 250-275ºC とより低温で長時間行う場合には，触媒活性を低下させることなくヒ素の除去が達成できることを明らかとした．

第５章では，脱硝触媒に含まれるチタン，バナジウム，タングステンの分離回収技術を開発することを目的に，塩化揮発法によるレアメタルの揮発分離を検討した．メタノール蒸気

Akita University

雰囲気下で脱硝触媒を加熱することにより形成される熱分解炭素(MC)を還元剤として用いることで，塩化揮発反応が著しく促進されることが分かった．この要因として，MC が触媒表面上に緻密に形成されており，金属酸化物と固体炭素の接触効率が著しく改善されるためであることが推定された．また，揮発したチタン，バナジウム，タングステンの塩化物は，冷却により固体の塩化タングステンと液体の塩化チタンならびに塩化バナジウムに分離でき，さらに回収した液体に水を加えることで，塩化チタンが加水分解し，固体の酸化チタンと水に溶解する塩化バナジウムに分離して回収できる条件を明らかとした．

以上，本論文では，固体試料中の水銀形態分析方法を開発することにより，石炭火力発電副産物中の水銀形態を明らかとした．また，触媒性能が低下した脱硝触媒の再利用に関わる技術として，触媒被毒成分であるヒ素の乾式除去技術の開発ならびに，塩化揮発法を用いた使用済み触媒からのレアメタルの選択的分離回収技術の開発を行ったものである．近年，水銀の環境中への拡散を極力抑制するという世界的な動きが活発化していることから，石炭火力発電所及びその副産物からの大気ならびに土壌中への水銀放出を抑制する技術開発が求められることが想定される．副産物からの水銀溶出抑制技術の効率的な開発には，水銀の溶出挙動と溶出前後での水銀形態の変化を把握することが重要であり，第 2 章ならびに第 3 章にまとめた本水銀形態分析方法および副産物中水銀形態の知見が溶出抑制技術開発の一助となることが期待される．大気中への水銀放出において，既存の排煙処理システムを用いた水銀除去率の向上を考える場合，脱硝触媒の役割が重要となる．そのため，第 4 章にまとめた脱硝触媒からのヒ素除去技術ならびに第 5 章にまとめた脱硝触媒からのレアメタルの選択的分離回収技術が，脱硝触媒の性能維持ならびに廃棄物となった使用済み脱硝触媒の再利用促進の一助となることが望まれる．

Akita University

謝辞

2015 年にエネルギー化学工学研究室に配属されて以来，5 年間に亘り，終始懇切丁寧な御指導とご鞭撻を賜りました秋田大学理工学部 菅原勝康教授に心から厚く御礼申し上げます．本論文の作成にあたり，貴重な御助言とご指導を賜りました副査である秋田大学理工学部 後藤猛教授，村上賢治教授，大川浩一准教授に厚く御礼申し上げます．また，折に触れ有益な御助言と励ましの御言葉を賜りました秋田大学理工学部 菅原拓男名誉教授，秋田工業高等専門学校 船山齊名誉教授，西野智路准教授に深く感謝いたします．研究に関する様々な御助言を賜るだけでなく，些細な疑問にも丁寧にお答えいただいた本研究室の加藤貴宏講師に深く感謝いたします．また，研究室生活を様々な面から支えて頂いた本研究室技術職員の佐々木明日香氏に感謝致します．

分析機器の使用ならびに器具の製作において多大なるご支援を賜りました秋田県産業技術センター 遠田幸生氏，秋田工業高等専門学校 野中利瀬弘准教授，秋田大学理工学部 中村彩乃助教，田中春美氏，鈴木浩巳氏に心より感謝いたします．本研究を行うにあたり，試料をご提供頂いた皆様にお礼申し上げます．また，本研究の先行研究されていた現北海道大学エネルギー・マテリアル融合領域研究センター 望月友貴特任助教に深くお礼申し上げます．研究室での実験を支えて頂いた同研究室の修了生，卒業生ならびに現所属学生諸氏に感謝いたします．

最後に，これまでいつも暖かく見守ってくれた両親に感謝申し上げます．

2020 年 2 月

作左部　皓輔

Akita University

本研究に関する投稿論文

Kosuke Sakusabe, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara; “Mercury forms in by-products from coal-fired power plant,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **52**(11), 859-865 (2019)

(第 2，3 章に対応)

Kosuke Sakusabe, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara; “Mercury forms contained in desulfurization gypsums,” *Journal of Chemical Engineering of Japan* (Submitted)

(第 3 章に対応)

Takahiro Kato, Kosuke Sakusabe, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara; “Removal of arsenic from a denitration catalyst by reduction using methanol as a carbon source,” *Reaction Chemistry & Engineering*, **4**(7), 1208-1215 (2019)

(第 4 章に対応)

Kosuke Sakusabe, Yuuki Mochizuki, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara “Recovery of rare metals from spent denitrification catalysts in coal-fired power plants,” *Journal of Chemical Engineering of Japan* (Submitted)

(第 5 章に対応)

Akita University

本研究に関する国際会議発表論文

Kosuke Sakusabe, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, “Recovery of rare metals from spent denitrification catalyst in coal-fired power plants,” *The 2nd Australia-Japan Symposium on Carbon Resource Utilization*, 2018 Brisbane, Australia

(第 5 章に対応)

Kosuke Sakusabe, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, “Mercury Forms in Desulfurization Gypsum from the Coal-Fired Power Plant,” *8th International Congress on Sustainability Science & Engineering*, 2019 Kuala Lumpur, Malaysia, 556021.

(第 2，3 章に対応)

Kosuke Sakusabe, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, “Mercury Forms in FGD Gypsum Produced from Different FGD Systems,” *ACS Fall 2019 National Meeting & Exposition*, 2019 San Diego, USA, ENFL 451.

(第 2，3 章に対応)

Kosuke Sakusabe, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, “Mercury forms in fly ash and FGD gypsum produced from coal power plants,” *International Conference on Coal Science & Technology*, 2019 Krakow, Poland

(第 2，3 章に対応)

Akita University

その他の投稿論文

菅原勝康，作左部皓輔，加藤貴宏，大川浩一; “下水汚泥焼却灰に含まれる金の選択的分離回収” *粉体工学会誌*, **53**(3), 136-141 (2016)

Kosuke Sakusabe, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara; “Recovery of gold and silver from an incinerated spent printed circuit board using chlorination,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **51**(8), 704-710 (2018)

作左部　皓輔，加藤　貴宏，大川　浩一，菅原　勝康; “E-waste からの貴金属の効率的回収プロセスの開発” *粉体工学会誌*, **56**(3), 130-135 (2019)

その他の国際会議発表論文

Kosuke Sakusabe, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, “Efficient recovery process of precious metals from E-waste,” *The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 54th Summer Symposium on Powder Technology*, 2018 Kurashiki, Japan, P-A-27.

Kosuke Sakusabe, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, “Recovery of Precious Metals from E-Waste by Chlorination and Capture with Carbon,” *8th International Congress on Sustainability Science & Engineering*, 2019 Kuala Lumpur, Malaysia, 559970.