

No.3 スタティックミキサーによる排ガス中 Hg⁰と NO_xの除去

(岐阜大院)神原 信志, ○塚本 茂貴, 守富 寛
(ミュージカンパニー)小嶋 久夫, (双日)牧野 英一郎

Hg⁰ and NO_x removal in exhaust by wet scrubber with static mixer

Shinji KAMBARA, ○Shigeki TSUKAMOTO, Hiroshi MORITOMI(Gifu University)
Hisao KOJIMA(Mu Company Ltd.), Eiichiro MAKINO(Sojitz Corporation)

SYNOPSIS : The most popular method for mercury removal is powdered activated carbon injection(PAC) into flue gases. However , it is recognized that the PAC has some drawbacks such as high cost, narrow working temperature window, and releasing mercury into soil. The objective of this study is to investigate the method convert mercury into water-solubility by ozone injection, and removal it by wet scrubber. Simultaneously, removal of NO was examined. Above 95% Hg⁰ and NO removal was attained by the method.

1. 緒言

近年、水銀に関する環境政策の議論が国際的に高まっており¹⁾、国連環境計画 (UNEP) 第 25 回管理理事会 (2009 年 2 月) では、水銀の排出量削減条約の制定を今後目指すことを決めた。わが国の水銀排出量は、年間 19-35 トンと推定され、世界各国に比較して排出量は少ないが²⁾、今後、わが国においても水銀排出量削減への一層の努力と対策が求められる。

石炭には 0.01-0.15 mg/kg 程度の微量の水銀が含まれており、それは微粉炭火力発電プロセスにおいてどのような挙動を示すと理解されている。すなわち、石炭中水銀はボイラ内の燃焼場で気相に放出され、高温場では元素水銀 (Hg⁰) として存在する。その後、脱硝装置、熱交換器、電気集塵機を通過する間、脱硝触媒や粒子表面あるいは気相中で Hg⁰ の一部が二価水銀 (Hg²⁺) に酸化されたり、または粒子に吸着し粒子水銀 (Hg^p) となる³⁾。ここで、Hg²⁺は主に水溶性の HgCl₂ であり、湿式脱硫装置内で吸収液に溶解するため、排煙として大気に放出される水銀の形態は主に Hg⁰ である。Hg⁰ は水に難溶性であり、そのままでは処理が難しい。

本研究では、排ガス中 Hg⁰ を高効率に除去する方法の開発を目的としている。すなわち、大気圧非平衡プラズマ (Dielectric Barrier Discharge: DBD) で生成させたオゾンモデル排ガスに吹き込み、Hg⁰ を酸化し水溶性である Hg²⁺に変換した後、スタティックミキサーを備えたスクラバーで吸収させる実験を試みた。また同時に、窒素酸化物 (NO) をオゾンで酸化し、NO₂としてスクラバーで除去する方法も試みた。

2. 実験装置および実験方法

Fig.1 に実験装置の概要を示す。装置は、モデル排ガス (Hg⁰/O₂/N₂ または NO/O₂/N₂) 供給部、オゾン原料ガス (O₂/Ar) 供給部、高電圧パルス電源と DBD 反応器、湿式スクラバー (ミュージカンパニー製)、Hg⁰ 測定装置 (日本インストルメンツ NIC DM-5)、NO_x/N₂O/O₂ 測定装置で構成されている。

実験では、調整した常温のモデル排ガスに、DBD で生成させた O₃ を吹き込み混合し、それらを湿式スクラバーに通過させ、Hg⁰ および NO の濃度変化を測定した。モデル排ガス組成は固定とし、O₃ 原料ガスの組成、DBD 反応

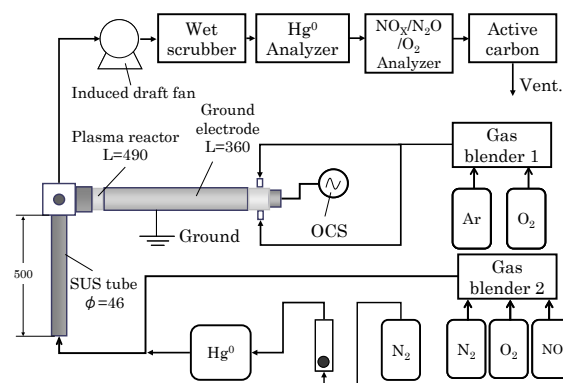


Fig. 1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

Table 1 Experimental conditions of flow gas.

| | unit | 1 | 2 | 3 | |
|--------------|--------------------------|-------------------|------|------|------|
| Reactant gas | O ₂ conc. | % | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| | O ₂ flow rate | L/min | 1.00 | 0.19 | 0.10 |
| | Ar flow rate | L/min | - | 0.81 | 0.90 |
| Model gas | NO conc. | ppm | 540 | 540 | 540 |
| | Hg ⁰ conc. | μg/m ³ | 300 | 300 | 300 |
| | Flow rate | L/min | 14.0 | 14.0 | 14.0 |

器への印加電圧、湿式スクラバーでの液/ガス比を変化させ (Table 1), Hg^0 と NO の除去率を測定した。 Hg^0 除去率, NO 除去率%は次式で定義した。

$$\frac{([X]_0 - [X]_1)/[X]_0 \times 100}{(1)}$$

$[X]_0$ はモデルガス中の Hg^0 , NO 初期濃度, $[X]_1$ は反応器出口での Hg^0 , NO 濃度である。

3. 実験結果および考察

3.1 Hg^0 除去

Fig. 2 にモデルガス流量 14.0 L/min, 吹込みガス流量 1.0 L/min の条件 ($F = 15.0$ L/min) における, 印加電圧に対する Hg^0 除去率の変化をオゾン原料ガス中 O_2 濃度 (Table 1) をパラメータとして示す。また, $L/G = 0.1$ であり, ガス量に対し液量が非常に少ない条件となっている。

$O_2 = 0.13\%$ および 0.25% の条件 (Δ , \square) においては, 印加電圧の増加とともに Hg^0 除去率は増加し, それぞれ $96-100\%$, $99.5-100\%$ の間で変化した。 O_3 を吹き込まない時 (印加電圧 = 0 kV), Hg^0 は全く除去されなかったことから, Hg^0 は O_3 と反応して水溶性の HgO に転換し, スクラバーで高効率に吸収除去されたと考えられる。印加電圧の増加は O_3 濃度を増加させるが, $O_2 = 0.13\%$, 印加電圧 11.5 kV の時, あるいは $O_2 = 0.25\%$, 印加電圧 13.0 kV の時は, 生成した O_3 が Hg^0 をすべて HgO に転換させたため 100% の Hg^0 除去率が得られたと考えられる。

一方, $O_2 = 1.3\%$ の条件においては, 印加電圧を変化させても除去率は変化せず 99.0% 付近で一定であった。 $O_2 = 1.3\%$ でのプラズマ点灯電圧は 12.0 kV 以上であり, 前述の $O_2 = 0.13\%$ および 0.25% の実験範囲より大きな印加電圧での実験となった。このような条件では, 生成した O_3 同士の再結合反応が起こるため, 印加電圧を増加させても O_3 濃度が変化せず, Hg^0 除去率が変化しなかったと説明できる。

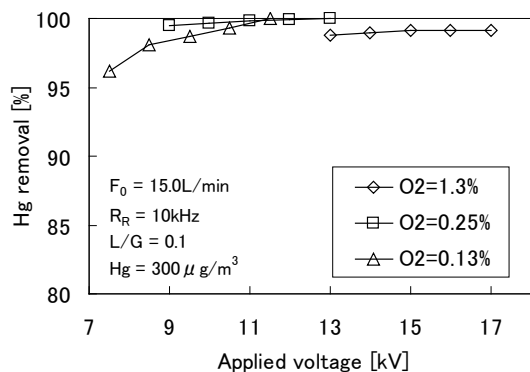


Fig. 2 Effect of the applied voltage on Hg removal as a parameter of O_2 concentrations in O_2/Ar gas.

3.2 NO除去

Fig. 2 と同様の実験条件で, 一酸化窒素(NO)の除去について調べた結果を Fig. 3 に示す。

$O_2 = 0.13\%$ および 0.25% (Δ , \square) の時の NO 除去率はそれぞれ $10.3-13.3\%$, $18.4-28.6\%$ と低い NO 除去率であったが, $O_2 = 1.3\%$ の場合, 印加電圧 13 kV 以上で $97.8-100\%$ の高い NO 除去率が得られた。これは, NO と O_3 の量論から説明できる。すなわち, モデルガス中 NO 濃度 540 ppm の時, 高い NO 除去率を得るには, 540 ppm よりも高い O_3 濃度によって NO を水溶性の NO_2 に転換させる必要がある。 $O_2 = 1.3\%$ の場合は, これに十分な O_3 濃度が発生したため, NO から NO_2 への転換が十分に進み, 非常に高い NO 除去率が得られと考えられる。

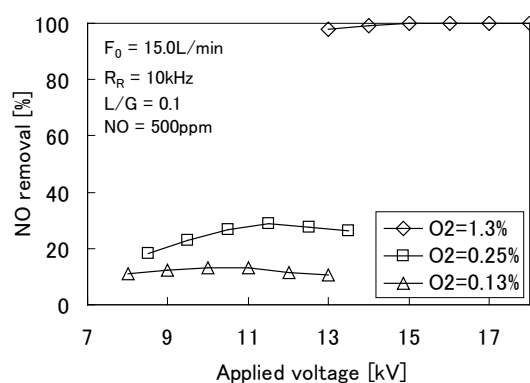


Fig. 3 Effect of the applied voltage on NO removal by the wet scrubber.

4. 結論

大気圧プラズマでオゾン(O_3)を生成し, それを元素水銀(Hg^0)または一酸化窒素(NO)を含む常温のモデル排ガスに混合した。 O_3-Hg^0 および O_3-NO 混合によって, Hg^0 は水溶性の HgO に, NO は水溶性の NO_2 に転換され, スタティックミキサー付のミュースクラバーでは, 液ガス比 $L/G = 0.1$ でも高い吸収除去率が得られた。 Hg^0 除去率または NO 除去率は, 大気圧プラズマで生成する O_3 濃度に依存すると考えられた。

本研究では, $O_2 = 0.13\%$, $V_{pp} = 11.5$ kV で 100% の Hg^0 除去率が得られた。また, $O_2 = 1.3\%$, $V_{pp} = 14$ kV で 100% の NO 除去率が得られた。

参考文献

- 1)横山隆壽, 化学工学, 70, 335 (2006) .
- 2)貴田晶子, 酒井伸一, 廃棄物学会誌, 16, 191 (2005).
- 3)藤原直樹, 化学工学, 70, 339 (2006).