

No.7-2-4 172nm 紫外線による気相水銀の酸化処理法の開発

(岐阜大)○伊藤裕貴, 神原信志, 守富 寛

Oxidation treatment of elemental mercury gas by 172 nm vacuum ultraviolet

○Yuki ITO, Shinji KAMBARA, Hiroshi MORITOMI (Gifu University)

SUMMARY

Currently, 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 narrow working temperature window and costly consumption. The objective of this study is to investigate characteristics of mercury oxidation by ozone generated by 172 nm VUV. Hg^0 and Hg^0/NO (nitric oxide) gas mixture were used as simulation gas. Above 95% Hg^0 and NO removal was attained by ozone at low temperature ranges.

1 緒言

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、微粉炭火力発電プロセス内において次のような挙動を示す。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 (Hg^0) 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 Hg^0 の一部が二価水銀 (Hg^{2+}) 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^{1,2)}。ここで、 Hg^{2+} は主に水溶性の HgCl_2 または HgO 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 Hg^0 である。 Hg^0 は難水溶性でそのままでは処理が難しく、安価かつ高効率に水銀を除去できる方法が求められている。

本研究では、 Hg^0 を強力な酸化剤であるオゾン (O_3) と反応させ、水溶性の Hg^{2+} (HgO) に転換し、湿式脱硫装置内の吸収液および石膏中に溶解、固定するシステムを確立することを目的とする。

2 実験装置および実験条件

Fig. 1 に実験装置の概要を示す。ガス供給部、光反応器、インピンジャー、 Hg^0 測定装置、 $\text{NO}/\text{N}_2/\text{O}_2$ 分析計で構成されている。光反応器内にモデル排ガス ($\text{Hg}^0/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$) を流して紫外線を照射した後、出口ガスを水に通過させ、 Hg^0 の濃度変化を連続的に測定した。反応器内の温度は、ランプ放射熱により約 150°C である。

モデル排ガス流量 $7.0\text{L}/\text{min}$ 、 Hg^0 濃度 650 ppb で固定とし、 O_2 濃度を $2.0\text{--}20.8\%$ 、 NO 濃度を $0\text{--}1000$

ppm、 H_2O 濃度を $0\text{--}8\%$ に変化させ、 Hg^0 除去率を調査した。

光反応器の詳細を Fig.2 に示す。長さ 100 mm 、内径 80 mm の円筒容器内の中央に紫外線を発生するランプ (ウシオ電機製) を配置した単純な構造である。ランプは3種類用意し、 $172, 185, 190\text{ nm}$ の波長別の Hg^0 除去率を調査した。

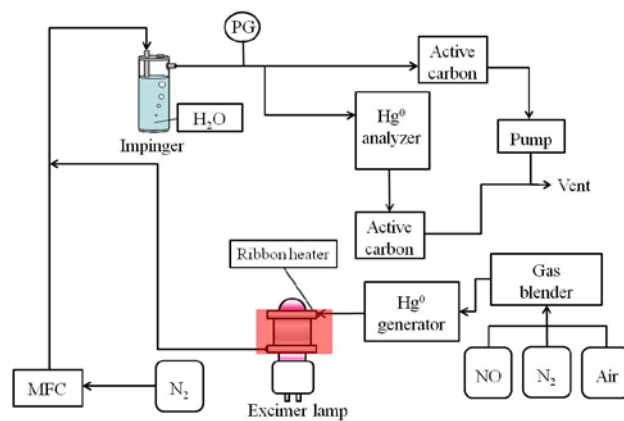


Fig. 1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

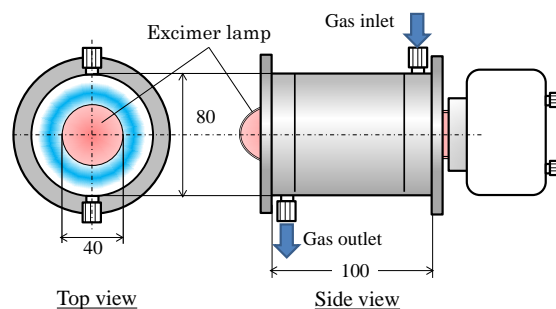


Fig.2 Detail of the photochemical reactor.

3 結果と考察

(3.1) Hg⁰酸化挙動

Fig. 3 に O₂ 濃度に対する Hg⁰ 除去率の変化を紫外線波長をパラメータとして示す. O₂ 濃度の増加とともに Hg⁰ 除去率は 96–99 % まで増加し, 波長 172 nm の時が最も除去率が高いことがわかった.

ここには示さないが, O₂ 濃度の増加によって反応器内で生成するオゾン濃度は増加し, 波長 172 nm を用いた時, 最も O₃ 濃度が高くなる結果を得ている. すなわち, 紫外線照射で生成する O₃ 濃度に比例するように Hg⁰ 除去率が増加したと考えられる.

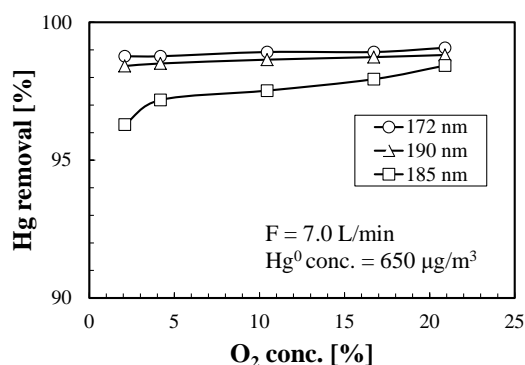


Fig. 3 Hg removal performances by Hg⁰ oxidation.

(3.2) NO 共存下の Hg⁰酸化挙動

実燃焼排ガスには NO が共存する. NO も O₃ により酸化され NO₂ に転換することが知られており³⁾, NO 共存下での Hg⁰酸化特性を知る必要がある.

Fig. 4 は, 172 nm の紫外線を用いた時の NO 濃度に対する Hg⁰ 除去率の変化であり, O₂ 濃度をパラメータとした図である. O₂ = 2.0% の時は NO 共存の影響が顕著であり, NO 濃度が高くなるほど Hg⁰ 除去率は減少した. しかし O₂ = 10% と生成する O₃ 濃度十分高ければ, NO 濃度に関係なく約 98% の Hg⁰ 除去率が得られた.

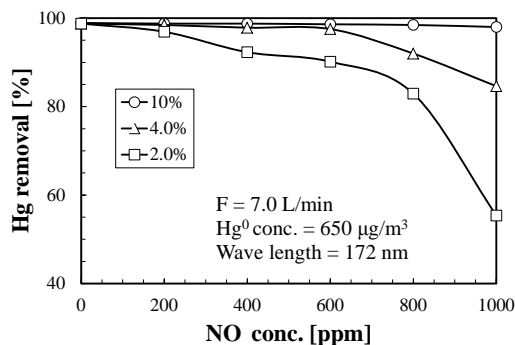


Fig.4 Simultaneous removal of Hg and NO by ozone.

ここで NO 共存の影響を反応速度的観点から考察する. モデル排ガス中の NO 濃度は ppm オーダーであり, ppb オーダーの Hg⁰ に比較して, NO は過剰で

ある. また O₃-NO 系と O₃-Hg⁰ 系の反応速度定数 (cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) を比較すると, O₃-NO 系の方が大きい.



これより, O₃ 濃度が低い O₂ = 2.0% の条件では NO 濃度が高い条件において Hg⁰ 除去率が減少したものと考えられる.

(3.3) H₂O 共存下の O₃ 生成挙動

実燃焼排ガスには H₂O も共存するため, Hg⁰ 除去率に及ぼす影響を知る必要がある. ここでは, まず O₂ 濃度を変化させた O₂/N₂ ガス 1.0 L/min に H₂O を加えたときの O₃ 発生特性を調べた (Fig.5).

H₂O = 0–1% の間に O₃ 発生濃度は急減し, 1/4 程度以下となった. H₂O = 1% 以上では, O₃ 濃度の減少はゆるやかであった. (3)式のように紫外線照射により発生した O ラジカルは O₂ と反応し(4)式のように O₃ を生じる. しかし H₂O が共存すると, (5)式のように O ラジカルが先に H₂O に消費されるため, (4)式による O₃ 生成が減少したと考えられる.

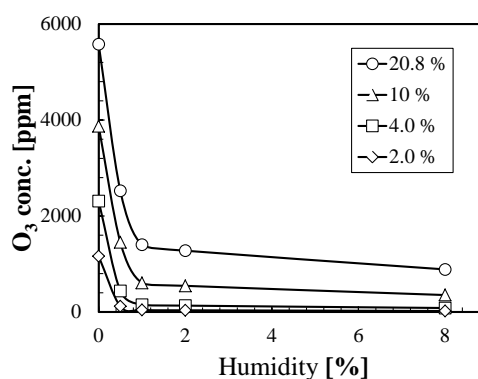
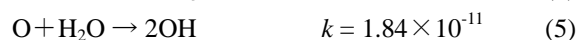


Fig.5 Effect of humidity on O₃ generation.

4 結言

光反応器により Hg⁰ の酸化除去を調べた. NO が共存し O₂ = 2.0–4.0% の時, 除去率は低下傾向にあるが, O₂ = 10% では除去率 98% を得た. H₂O 共存の影響については O₃ 濃度生成量の変化を明らかにした.

参考文献

1. 藤原直樹, 化学工学, 70, 339, 2006.
2. K. KUMABE, S. Kambara, T. Yamaguchi, R. Yoshiie, H. Moritomi, *J. Jpn. Inst. Energy*, 89, 903-908, 2010.
3. 黒木智之, 藤島英勝, 大久保雅章, 電気学会論文誌 A, 130(10), 885-891, 2010.