

E335

オゾンによる元素水銀の酸化特性

Oxidation Characteristics of Elemental Mercury by Ozone

神原 信志¹・塚本 茂貴^{1*}・守富 寛¹・牧野 英一郎²

KANBARA, Shinji¹, TSUKAMOTO, Shigeki^{1*}, MORITOMI, Hiroshi¹, MAKINO, Eichiro²

¹ 岐阜大学 大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1
Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

² K-Coal Co.,Ltd. 8F,Martworld bldg., 502-1 Gamjeon-dong, Sasang-gu, Busan, Korea

1. 背景

水銀に関する環境政策の議論が国際的に高まっている[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。

世界の人為発生源による水銀総排出量をみると、石炭火力発電設備からの水銀がおよそ 30%を占めており、主な排出源の一つと言える。現在日本国内では石炭火力発電所に対する規制は施行されていないが、上述の水銀排出に関する情勢からも、将来的に水銀排出に関する規制は避けられないであろう。

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][4]。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。現在考えられている水銀の処理方法として、排ガスへの活性炭吹込みがあるが、高コストであることや吸着後の活性炭処理などの問題があり、より安価で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、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。Hg⁰は不溶性であるため、強力な酸化物質であるオゾン(O₃)と反応させることで水溶性である Hg²⁺へと変化させ、水に吸収させることで除去ができると考えられる。誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge: DBD)を利用して生成させた O₃をモデル排ガスに吹き込み、Hg⁰を酸化し HgO に変換した後、水に吸収させる実験を試みた。また、窒素酸化物 (NO) と Hg⁰の共存下で O₃を吹込んだ時の Hg⁰酸化挙動も調べた。

2. 実験装置及び実験方法

Fig.1 に実験装置の概要を示す。装置は、モデル排ガス (Hg⁰/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(ハイデン研究所製 PHF-2K)と DBD 反応器、インピンジャー、Hg⁰測定装置 (日本インスツルメンツ NIC DM-5)、N₂O 分析計 (HORIBA, VIA510-N2O) および NO_x 分析計 (NO+NO₂) (HORIBA, VIA510-NO_x)、O₂分析計 (SHIMAZU NOA-7000) で構成されている。

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、それらをバブリングさせ、Hg⁰の濃度変化を測定した。モデル排ガス組成は Hg⁰のみ添加したもの、NO のみ添加したもの、Hg⁰+NO を添加したもの、の 3 通りとした。オゾン原料ガスの組成、DBD 反応器への印加電圧、を変化させ (Table 1)、Hg⁰、NO 除去率を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1.Hg⁰酸化挙動

Fig. 2 にモデルガス流量 14.0 L/min, オゾン原料ガス流量 1.0 L/min(F = 15.0 L/min)とした時の、印加電圧に対する Hg⁰除去率の

変化を O₂濃度 (Table 1) をパラメータとして示す。ここで Hg⁰、NO 除去率%は次式で定義した。

$$([A]_0 - [A]_1) / [A]_0 \times 100 \quad (1)$$

[A]₀ はモデルガス中の Hg⁰初期濃度または NO 初期濃度、[A]₁ は反応器出口での Hg⁰、NO 濃度である。

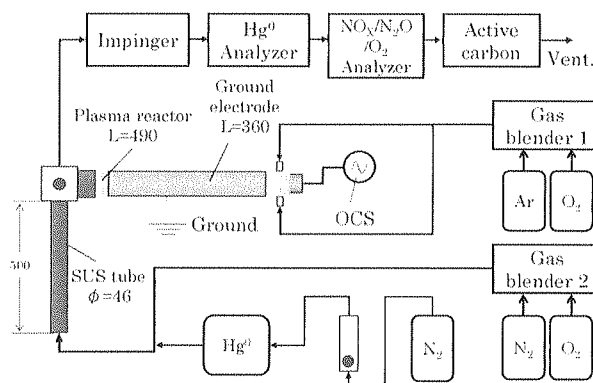


Fig.1 Experimental apparatus for Hg⁰ oxidation.

Table 1 Experimental conditions

		unit	
Oxidized gas	Flow rate	L/min	1.0
	O ₂ conc.	%	3.75-19.5
Model gas	Flow rate	L/min	14.0
	O ₂ conc.	%	8.0
	NO conc.	ppm	0, 540
	Hg conc.	μg/m ³	0, 320

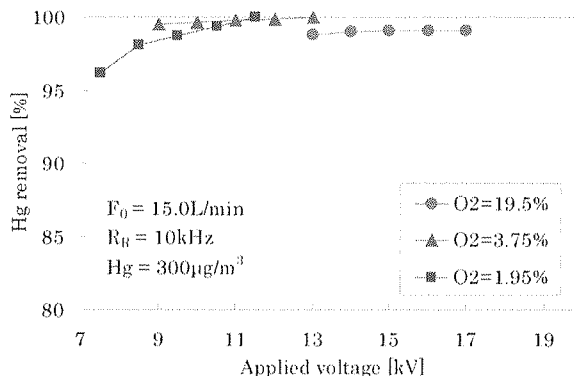


Fig.2 Hg removal characteristics by Hg⁰ oxidation.

O₂ = 1.95%および 3.75%の条件 (■,▲)においては、印加電圧の増加とともに Hg⁰ 除去率は増加し、それぞれ 96-100%, 99.5-

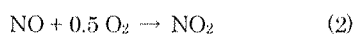
100%の間で変化した。O₃を吹き込まない時(印加電圧= 0 kV)はHg⁰は全く除去されなかったことから、Hg⁰はO₃と反応して水溶性のHgOに転換し、水に吸収除去されたと考えられる。また、印加電圧の増加はO₃濃度を増加させるため、O₂= 1.95%、印加電圧 11.5 kVの時、あるいはO₂= 3.75%、印加電圧 13.0 kVの時において、生成したO₃がHg⁰をすべてHgOに転換させ、Hg⁰除去率 100%に至ったと考えられる。

3.2.NO 酸化挙動

実際の石炭燃焼排ガスには、ppb オーダーのHg⁰よりも濃度が高いppm オーダーのNOが共存する。NOもまたO₃により酸化されNO₂に転換することが知られており[5]、NO共存下でのHg⁰酸化特性を知る必要がある。そこで、まずNOのO₃による酸化挙動を調べた。

Fig.3は、印加電圧に対するNO除去率の変化を酸素濃度をパラメータとして示した図である(Fig.2と同様の実験条件)。NOの除去率は条件によって20–100%と大きく変化する。O₂濃度が高くなるほど増加する傾向が見られる。すなわち、NOもO₃と反応して水溶性のNO₂に転換し、水に吸収除去されたと考えられる。

O₂= 3.75%および7.50% (○, ■)の時のNO除去率はそれぞれ18.4–28.6%、31.5–52.3%程度のNO除去率に留まったが、O₂= 11.3%およびO₂= 15.0% (▲, ●)の場合、それぞれ印加電圧 13.0 kVで92.7%、13.5–16.5 kVで100%と高いNO除去率が得られた。これは、NOとO₃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、270 ppm以上のO₃濃度によってNOを水溶性のNO₂に転換させる必要がある。O₂= 11.3%、15.0%の場合は、これに十分なO₃濃度が発生したため、NOからNO₂への転換が十分に進み、非常に高いNO除去率が得られたと考えられる。

また、印加電圧を上昇させていくと、最大NO除去率に達した後、NO除去率が減少する傾向が見られた。現在のところこの要因は明確ではないが、NOの酸化に最適なO₃濃度が存在することが予想される。

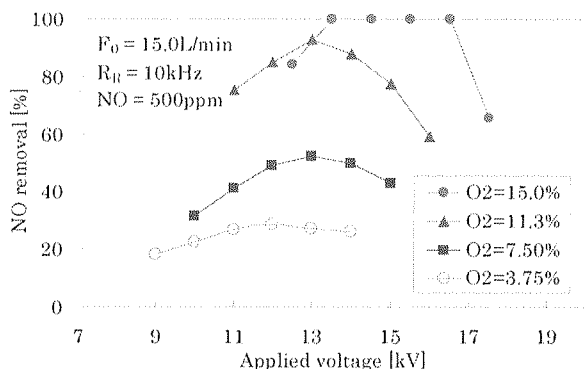


Fig.2 NO removal by ozone injection.

3.3.NO 共存下のHg⁰酸化挙動

モデル排ガスにHg⁰に加えてNOを添加した場合のHg⁰除去について調べた結果をFig. 4に示す。O₂= 15.0%の時、14.5 kVにおいて97.0%のHg⁰除去率を得た。これによってNO添加した場合でも有効なHg⁰除去が可能であるとわかった。

しかし、Fig. 2と比較すると全体的なHg⁰除去率の低下、印加電圧を増加させた際のHg⁰除去率の傾向の変化が見られた。例えばO₂= 3.75% (○)の条件では、Hg⁰除去率は27.4–46.8%程度となり、前述の結果3.1におけるO₂= 3.75%の時のHg⁰除去率(Fig.2)より大幅に低い値を示している。これは、NO、NO₂、Hg⁰それぞれのO₃との反応速度から説明できる。すなわち、モデルガス中にはHg⁰に比べてNO、NO₂が過剰に存在(Hg⁰が50ppb程度であるのに対し、NOが500ppm、NO₂が150–500ppm)しており、かつO₃–NO、O₃–NO₂反応の反応速度定数がO₃–Hg⁰反応に比べて大

きいことから、O₃の大部分がNOと優先的に反応していると考えられる。結果として、Hg⁰と反応するO₃が減少したことで、Hg⁰除去率が低下したと考えられる。以下に参考としてNO、Hg⁰とO₃との反応の反応速度定数を示す。

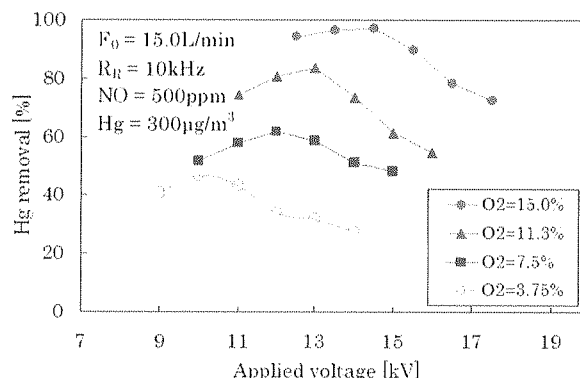
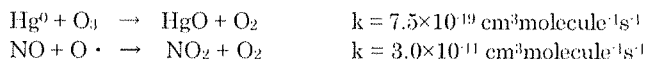


Fig.4 Simultaneous removal of Hg and NO by ozone

4. 結論

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、その第一段階としてO₃によるHg⁰酸化特性を調査した。

モデル排ガスにHg⁰のみを添加した場合、O₂= 1.95%、印加電圧 11.5 kV以上、O₂= 3.75%、印加電圧 13.0 kV以上の条件においてHg⁰除去率 100%を得た。

モデル排ガスにNOのみを添加した場合、O₂= 11.3%およびO₂= 15.0%の条件において、それぞれ印加電圧 13.0 kVで92.7%、13.5–16.5 kVで100%と高いNO除去率が得られた。

モデル排ガスにHg⁰とNOを添加した場合、O₂= 15.0%の時、14.5 kVにおいて97.0%のHg⁰除去率を得た。しかし、モデル排ガスにHg⁰のみを添加した場合に比べて全体的なHg⁰除去率の低下が見られた。これは、NO、NO₂、Hg⁰それぞれのO₃との反応速度から説明できる。

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).
4. K. KUMABE, S. Kambara, T. Yamaguchi, R. Yoshiie, H. Moritomi, *J. Jpn. Inst. Energy*, 89(9), pp.903-908 (2010)
5. 黒木智之, 藤島英勝, 大久保雅章, 電気学会論文誌 A, 130(10), pp. 885-891 (2010).