

Study on Continuous Mercury Analyzer for Flue Gas
Using Dry-Type Reduction Process

島岡 豊 (Yutaka SHIMAOKA)

Abstract

In recent years, the mercury emitted from municipal waste incinerator tends to decrease, but the mercury discharged from coal burning power plants becomes remarkable in U.S. and the necessity of monitoring mercury emission is discussed. Continuous mercury analyzer which is used now has some problems in maintenance and cost because it uses tin(II) chloride solution as reducing agent. Therefore, the continuous mercury analyzer with dry-type reduction process is newly developed.

The purpose of this study is to clarify reaction mechanism on dry-type reduction process. Hg(II) chloride was reduced to Hg(0) by two kinds of reaction on tin chloride surface. Also, it became clear that the main cause of declination of reduction potential was the oxidation reaction of tin chloride. The high reduction potential was easily gotten by pre-coating of metallic tin using hydrochloric acid.

Key words: Dry-type reduction process, Tin chloride, Mercury chloride, ESCA

1. はじめに

水銀は、乾電池、温度計、蛍光灯など我々の生活の中で欠かすことのできない用途に用いられてきた。わが国では、減容化や衛生面の観点からごみを焼却処理する割合が非常に高く、水銀を含んだ廃棄物が焼却されると、水銀は蒸気圧が高いために気相中に移行し、大気中に排出される。

特に最近ではダイオキシンが大きな社会問題となったことから、都市ごみ焼却炉の排ガス処理システムではバグフィルターの採用が急激に増えている。吸着を処理原理とするバグフィルターはダイオキシンなどの難揮発性有機塩素化合物を除去できるが、水銀については単なる物理吸着では除去率の安定はみられない。環境庁の優先取り組み有害物質にも指定されているように、水銀はこれからもモニタリングしていかなければならない。

2. 本研究の目的

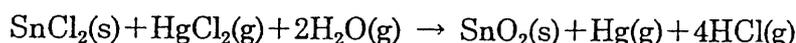
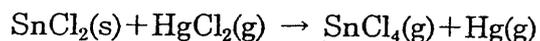
本研究の目的は、乾式還元プロセスを用いた連続水銀測定装置内で生じている反応機構を解明し、装置設計因子を提示することである。還元剤として水溶液を用いない乾式還元プロセスについては、過去に都市ごみ焼却炉実排ガスをサンプルとした実験が行われており、高い水銀還元率が得られたことが報告されているが、乾式還元プロセスにおいて水銀の還元がどのような反応機構のもとで生じているのかについては解明されておらず、装置設計因子、たとえば最適運転条件や還元剤の寿命、還元性能に悪影響を与える要素やその対策といった点については示されていないのが現状である。現在実用化されている連続分析装置は、硫酸酸性の塩化第一すず溶液を常に供給しているため溶液を大量に消費し、その廃水処理も必要となるなどメンテナンスやコストの面で問題がある。さらに、最近では排ガス中の水銀濃度は低下しつつあるので、測定装置には低濃度領域でも正確に測定することができ

る精度のよさが同時に求められている。そこで、性能的には従来法に匹敵する、メンテナンスフリーで低コストな水銀連続分析装置を実用化する必要がある。

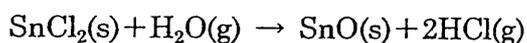
3. 本研究での成果

本研究より、乾式還元プロセスで生じている塩化第二水銀ガスの還元反応について、以下に述べるような知見を得た。

塩化第二水銀ガスは、塩化した粒状金属スズ表面において、次のような 2 種類の並行する還元反応によって金属水銀に還元される。



さらに、粒状スズの表面に形成された塩化第一スズは、次のような酸化反応によって消費される。これらの反応は上記の塩化第二水銀還元反応に比べて支配的に進むため、これらの酸化反応が還元率低下の主たる原因であることがわかった。



X線光電子分光分析の結果から、これらの酸化反応のうち、最表面では最終生成物が SnO_2 となる反応が、内部では最終生成物が SnO となる反応が主に生じていることがわかった。

また、乾式還元プロセスは、還元部温度やガス中の水分率、硫酸化物などにはあまり影響を受けないことがわかった。一方、窒素酸化物存在下では還元率の低下が著しかった。また、ガス中の塩化水素は低濃度ではあまり影響を与えないが、1000ppm といった濃度になると、いったん低下した還元力を短時間で回復させることができた。

乾式還元プロセスで生じている反応に対して、反応工学の立場から気固反応モデルにより律速段階の推定を試みたが、明確に一つの律速段階を特定することはできず、ガス境膜拡散と表面反応が同程度であることがわかった。このことからスズ表面では、さまざまな反応が互いに複雑な影響をおよぼしながら進行していることが考えられた。

4. おわりに

乾式還元プロセスを用いた水銀連続分析装置が実用化されれば、従来型に比べかなりのコストダウンおよび維持管理の容易さが達成される。今後実用化に向けて、実排ガスで性能を確かめるとともに、反応機構をさらに明確にするため、還元層での流速や温度を変化させた実験を行うことが期待される。