

P107

活性炭を用いた石炭燃焼排ガス中の水銀除去における共存ガスの影響

(岡山大学院環境)○(学)村上篤志・(学)大森達也・(正) Uddin Md. Azhar *・(正) 笹岡英司

(杭州電子科技大)(他)吳聖姫

1. 緒言 石炭のクリーンな使用方法の確立が重要な課題となっている。本研究では、中でも石炭燃焼排ガス中の水銀蒸気の水銀除去の活性炭への固定化に着目し、共存ガスであるHCl, Cl₂, SO₂, O₂, H₂Oの影響について検討した。

2. 実験

2. 1. 試料調製 市販のヤシ殻活性炭 (和光特級、顆粒状) を粉碎し、約 1mm 粒径に揃えてそのまま使用した。比表面積は 970m²/g、嵩密度は 0.387g/cc だった。

2. 2. 水銀除去実験 常圧流通式管型反応器を用いて、水銀除去実験を行った。活性炭を 0.125cc 充填し、石炭燃焼排ガス想定混合ガスを全流量 500cc-STP/min とし、Hg; 4.9ppb, CO₂; 0, 10%, H₂O; 0, 16%, O₂; 0, 5%, SO₂; 0, 500ppm, HCl; 0, 1, 100ppm (もしくは Cl₂; 0, 0.5 ppm), N₂; balance として行った。O₂ 非共存での実験は O₂ の影響を極力小さくするため、同時に CO₂ も非共存とした。反応時間は 3 時間、反応温度は 80°C, 空間速度 SV は 2.4×10⁵ h⁻¹ とした。入口、出口ガスの水銀濃度は原子吸光分析装置により求めた。水銀除去実験で使用した活性炭は、250cc-STP/min の N₂ 雰囲気下、10°C/min で室温から 550°C まで昇温し、分解・脱離した水銀を原子吸光分析装置で測定し、TPDD スペクトルを得た。

3. 結果および考察

3. 1. SO₂ 非共存下における HCl, Cl₂ 共存系の比較 HCl 1ppm 共存系と比較するために、HCl の代わりに Cl₂ 0.5ppm を共存させて実験を行った。除去率は両者共にほぼ 100% に達したため、その差は確認できなかった。TPDD では共に 300°C 付近に単一のピークが現れた (図略)。このことから、両系の活性炭上に類似の生成物が存在していることが示唆された。現時点では、HCl 共存系では、Deacon 反応 (2HCl + 1/2O₂ = Cl₂ + H₂O) により酸化力の強い Cl₂ が生成し^[1]、その Cl₂ との反応物が両系に共通の生成物であると考えている。

3. 2. HCl 共存下における SO₂, O₂ の共存の影響 Fig. 1, 2 に示したように、SO₂ 非共存では O₂ の有無に関わらず除去率は 100% 近くに達し、TPDD ピークもほぼ同じになった。これは O₂ 非共存系においても、微量に残存した O₂ が O₂ 共存系と同じように水銀除去に寄与したと推測している。一方、SO₂ が共存すると O₂ の有無に関わらず除去率が低下し、特に O₂ 非共存系ではその低下は著しかった。この原因として、SO₂ による反応過程で生成した酸化水銀や塩化水銀の還元^[2]、O₂ 非共存系では、Deacon 反応に必要な残存微量 O₂ の消費、生成 Cl₂ との

反応などが考えられる。SO₂ 共存系の TPDD ピークは、O₂ の共存により複雑化した。また、O₂ の有無に関わらず SO₂ の共存により、ピークは一部重なるものの低温側に移行した。さらに、SO₂, O₂ 共存系のピークは、HCl 非共存系のピーク領域と重なった。このように、ピーク温度・形状が複雑になったが、これは系によって Cl, S, O などを含んだ複数の生成物が存在することを示唆している。

3. 3. SO₂ 共存系における HCl, Cl₂ 共存系の比較 HCl 1ppm 共存系では約 70% (Fig. 1)、Cl₂ 0.5ppm 共存系では約 90% の除去率を示した (図略)。HCl より Cl₂ の方が水銀除去を促進することが分かった。TPDD 結果を Fig. 3 に示した。Cl₂ 0.5ppm 共存系の方が HCl 1ppm 共存系より高温側にピークが現れ、300°C 付近で重なった。さらに、HCl を 100ppm 共存させるとピークは高温側に移行し、Cl₂ 0.5ppm 共存系のピークとほぼ一致した。これらの結果は、Deacon 反応の寄与を支持している。

3. 4. Cl₂, SO₂ 共存下における O₂, H₂O の影響 O₂, H₂O のどちらかを非共存とすると高温 (500°C) のピークは無くなり、300°C 付近にピークが現れた (Fig. 4)。除去率は O₂ の非共存により低下し (90% → 70%)、H₂O の非共存により向上した (90% → 100%)。これらのことから、両者が共存する場合、それぞれが単独で存在する場合と異なる化合物が生成することが分かった。

4. 結論 SO₂ 共存系では O₂ が水銀除去を促した。SO₂ は水銀除去を抑制し、生成物を複雑化した。HCl より Cl₂ の方が水銀除去を促した。HCl から Cl₂ が生成することが示唆された。Cl₂, SO₂, H₂O, O₂ が共存するときに最も熱的に安定な水銀化合物が生成した。

[1] R. Ochiai et al, Energy & Fuels, 2009, 23, 4734-4739.

[2] M. A. Uddin et al, Energy & Fuels, 2008, 22, 2284-2289.

*alazhar@cc.okayama-u.ac.jp, Tel : 086-251-8897

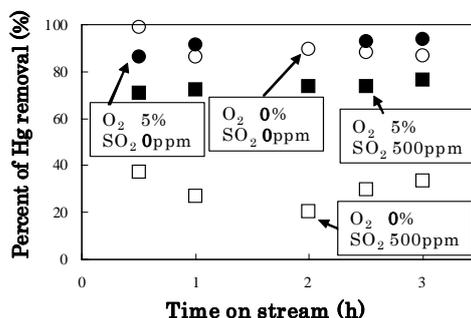


Fig. 1 Effect of the presence of O₂ and SO₂ on mercury removal in the presence of 1ppm HCl at 80°C.

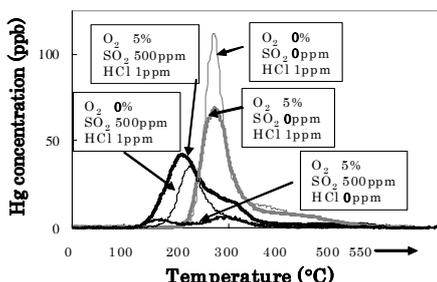


Fig. 2 Effect of the presence of O₂, SO₂ and HCl during mercury removal at 80°C on TPDD spectra.

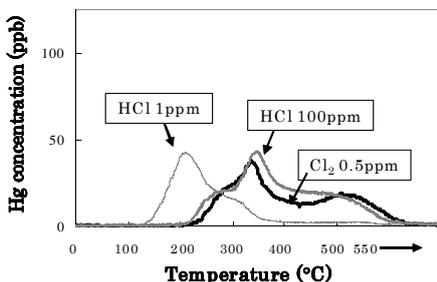


Fig. 3 Effect of Cl₂ and HCl during mercury removal in the presence of 500ppm SO₂ at 80°C on TPDD spectra.

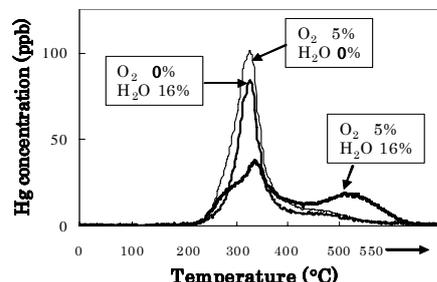


Fig. 4 Effect of O₂ and H₂O during mercury removal in the presence of 0.5ppm Cl₂ and 500ppm SO₂ at 80°C on TPDD spectra.