

(12) コロナ放電を利用した水銀蒸気の除去に関する基礎実験

EXPERIMENTAL STUDIES ON Hg VAPOUR REMOVAL
USING CORONA DISCHARGE

占 部 武 生*, 小 野 雅 司*, 鹿 田 幸 雄*
Takeo URABE, Masashi ONO, Yukio SHIKADA
水 野 彰**, 神 山 桂 一***
Akira MIZUNO, Keiichi KÖYAMA

ABSTRACT; Experimental studies have been undertaken on the chemical change of Hg vapour (Hg^0) by corona discharge to investigate the possibility of Hg^0 removal technique. The species of gasses used were compound gas (C gas) and exhaust gas of a municipal refuse incinerator (E gas). C gas or (E+C) gas including about 0.5 mg-Hg/m³ was led to small-scale cylinder (inside diameter: 56.5mm, discharge electrode diameter: 0.26mm, length: 250mm), and there corona discharge (positive or negative corona) was generated. The gas exhausted from the cell was led to gas wash bottle (distilled water), and then Hg^0 concentration was measured continuously.

Hg^0 removal efficiency increased as corona power was increased, and decreased as gas temperature was increased.

The Hg^0 removal mechanism is suggested as follows; In case of the gas including O₂ and no HCl, Hg^0 reacts with O₃ or O generated by corona discharge to form HgO. In case of the gas including even low concentration of HCl, Hg^0 reacts with HCl to form HgCl₂ markedly.

Intermittent discharge resulted in effective Hg^0 removal. Hg^0 changed to water-soluble form after passing EP of a municipal refuse incinerator.

KEY WORDS; Hg vapour, corona discharge, municipal refuse incinerator

1. 緒言

清掃工場の排ガス中に含まれる Hg 濃度は、岩崎、安田等によって 0.14~0.48 mg/Nm³ と報告されている。^{1), 2)} この除去方法として、これまで主に洗煙液への薬剤の添加 — 例えばチオ尿素+銅塩、液体キレート+銅塩等 — が検討され、^{3), 4)} 一部はすでに実用化している。

ところで、NO_x, SO_x の除去にコロナ放電を利用した実験報告がある。⁵⁾ そこで小規模の円筒型放電セルを用いて、直流コロナ放電による Hg 蒸気の除去に関する基礎実験を行った。また電気集塵機 (以下 EP と略す。) 前後での Hg の形態分析も行ったので報告する。

* 東京都 Tokyo Metropolitan Government, ** 豊橋技術科学大学 Toyohashi Univ. of Technology, *** 北海道大学 Hokkaido Univ.

2. 実験装置及び実験方法

実験装置を図1に示す。放電セルはシームレスSUS304管(565 ϕ × 250mm)を用い、中心に026 ϕ のニクロム線を張り放電極とした。電圧は最大20 kVの直流(+, -)を印加した。印加電力はコロナ電流と印加電圧の積からもとめた。

原子吸光用Hg標準溶液の適量を還元気化させ、空気又はN₂ガスで適宜希釈させることにより、約0.5 mg/m³のHg蒸気を調製した。この合成ガスを設定温度に加熱した円筒セルの軸方向に流した。セル通過後のガスは洗気びん及びO₃分解用ヒーターを通した後、原子吸光式Hg測定機で連続的に測定した。

Hg除去率は、放電時のブランク濃度を0とし、無放電時のHg

濃度を100としたときの、Hgの濃度低下の割合からもとめた。すなわち図5で

$$\text{Hg 除去率 (\%)} = (A - B) / A \times 100$$

実ガス+合成ガスの場合、吸入ガス総量の約80%をEP後の煙道から、残りを合成ガスの入ったテドラーバッグから吸入し、セル入口で約0.5 mg/m³になるようにした。これによって、実ガスでのHg蒸気除去の基礎実験を行った。この部分以外は合成ガスのみの実験装置と同じである。

コロナ放電によって発生したO₃濃度の測定には、紫外線吸収式O₃測定機を用いた。放電セル通過後のガスは、電子クーラーを通した後直接O₃測定機に導入した。

H₂O, HCl ガス共存下でのHg除去率、生成O₃濃度の変化に関する実験も行った。この場合、セル前に取り付けした石英管内に、マイクロシリンジにより適量の蒸留水又は塩酸溶液を注入し、これをヒーターで加熱することにより、所定濃度のH₂O, HCl ガスを調製した。

EP実機前後のHgの形態分析では、煙道から実ガスを0.5 l/分の速度で10分間吸引し、蒸留水及び硫酸酸性KMnO₄溶液に吸収させた。これをJIS K-0222に準じて定量し、蒸留水、KMnO₄溶液に吸収されたHgを、各々水溶性Hg、金属Hgとし、これらの含量を総Hgとした。なお吸引時間を10分間としたのは、特にEP前の場合、フィルター部に捕集されたばいじんによるHgの吸着、形態変化等が考えられたので、これを避けたためである。

3. 実験結果

3.1 コロナ放電の電圧—電流特性

合成ガス(以下特記しない場合は空気希釈)でガス温度を変化させたときの放電の電圧—電流特性を図2に示す。これによれば、コロナ放電の開始電圧は4~6 kVで、同じ印加電圧では、—コロナ及びガス温度の高い方が、コロナ電流が高かった。実ガス+合成ガスの場合も含めて、ガス温度と印加電圧10 kVのときのコロナ電流との関係を図3に示す。これより実ガス+合成ガスでは合成ガスのみの場合と比べて、コロナ

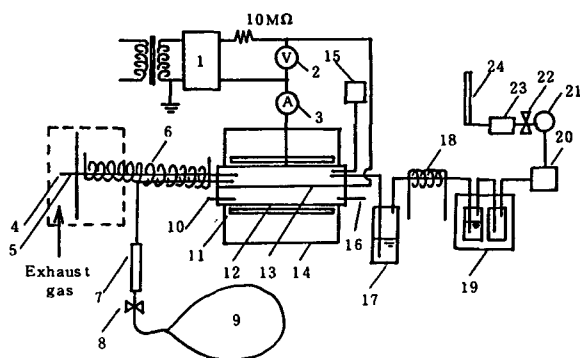


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

1 high voltage source, 2. voltmeter, 3. ammeter
4. quartz glass wool, 5. glass tube, 6. flexible heating ribbon, 7, 24. flowmeter, 8, 22. flow control valve, 9. compound gas in Tedler bag, 10, 16. thermometer (300°C), 11. electric heater, 12. discharge cell (stainless steel pipe), 13. discharge electrode (Nichrome wire), 14. insulating brick, 15. thermoregulator, 17. gas washing bottle (distilled water 100ml), 18. electric heater for O₃ destruction, 19. thermo-electric dehumidifier, 20. continuous measuring instrument of Hg vapour, 21. air pump, 23. charcoal for Hg removal

(note) 1. The parts of No.4 and No.5 were excluded in case of only C gas.

電流が30～50%減少することがわかった。またいずれの場合ともガス温度の上昇とともにコロナ電流は増大したが、－コロナの方が常に大きかった。 H_2O 20%の添加でコロナ電流が約40%減少したことから、実ガス＋合成ガスでのコロナ電流の低下には、 H_2O 蒸気が大きく影響していることがわかる。

なお N_2 ガスを用いた合成ガスでの放電で、コロナ電流は顕著な増加を示した。

3 2 放電による O_3 ガスの発生

コロナ放電によって発生した O_3 濃度とガス温度との関係を図4に示す。ガス温度 $20^\circ C$ では、－コロナの場合 $100 \mu A$ で約 110 ppm の O_3 が生成したが、＋コロナでは 29 ppm と低かった。 O_3 濃度はガス温度の上昇とともに減少したが、特に－コロナの場合急減し、 $150^\circ C$ 以上では＋コロナとほとんど同じ約 5 ppm になった。

また H_2O 蒸気共存下での O_3 発生量の変化をみるため、 $100^\circ C$ で H_2O 濃度を 10% にした場合の O_3 濃度を測定したところ、 H_2O 蒸気なしの場合に比べて約半分に減少した。

O_3 濃度の測定には紫外線吸収式タイプのものを用いたが、その測定波長は 254 nm であった。ところが今回使用した Hg 測定機も同じ波長を利用していたことから、 Hg 測定機の前で O_3 を分解する必要が生じた。そこで加熱した細い石英管の中にガスを通したところ、ほとんどの O_3 が分解することが確認された。そこで、以下の Hg 除去実験では、洗気びんのあとで O_3 を加熱分解し、 Hg 測定機に通した。

3.3 Hg 除去実験

1) 印加電力の影響

放電による Hg 濃度の変化例を図5に示す。この実ガス＋合成ガスの場合、 Hg 濃度は放電開始直後から急激に減少しはじめ、約2分後にはほぼ一定値に達した。これはセル内滞留時間の約5倍に当たる。

印加電力（対数）と Hg 除去率との関係をプロットしたところ、図6～9に示すような関係が得られた。これらの結果から、 Hg 除去率はある印加電力までは除々に増加するが、それ以降印加電力の対数に比例して急増した。それ以降さらに充分な電力を印加すれば、除々にほとんどが除去される傾向にあることが同えられた。

なお＋コロナの場合、ガス温度が $150^\circ C$ 以上ではある印加電力以上で放電が非常に不安定になった。こ

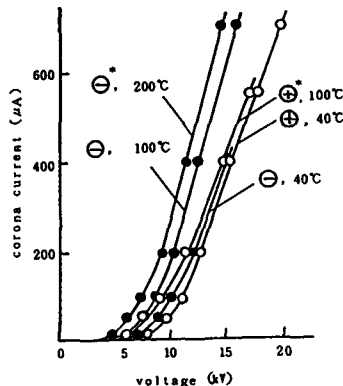


Fig. 2 Corona characteristics
(note) 1. species of gas: C gas
gas flow rate: 1 l/min
2. $\ominus$: negative corona
 $\oplus$: positive corona

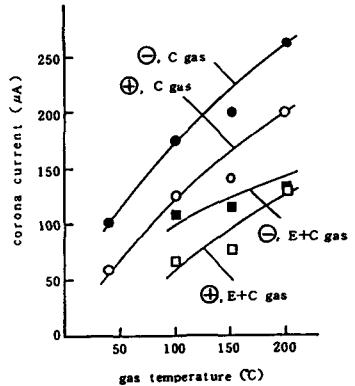


Fig. 3 Relationship between corona current at the voltage of 10 kV and gas temperature
(note) 1 gas flow rate: 1 l/min

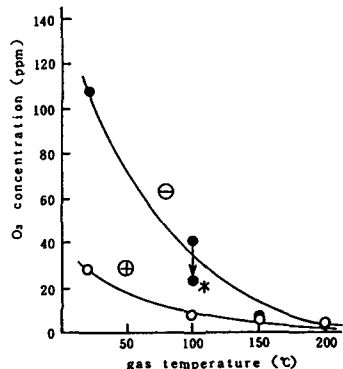


Fig. 4 Relationship between O_3 concentration and gas temperature
(note) 1. corona current: $100 \mu A$
2 gas flow rate: 1.5 l/min
3 *: H_2O concentration 10%

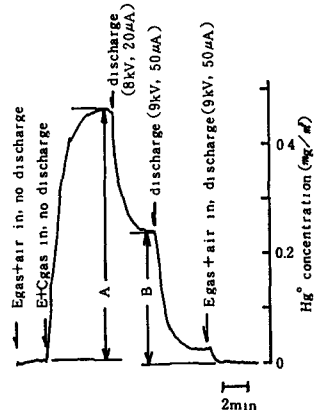


Fig. 5 Example of Hg concentration variation by corona discharge

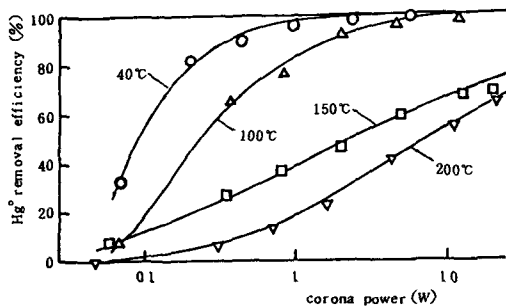


Fig. 6 Relationship between Hg^0 removal efficiency and corona power (Θ , C gas)
(note) l. gas flow rate: 1 l/min

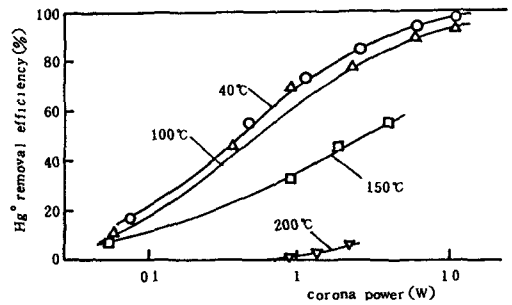


Fig. 7 Relationship between Hg^0 removal efficiency and corona power ($\oplus$, C gas)
(note) l. gas flow rate: 1 l/min

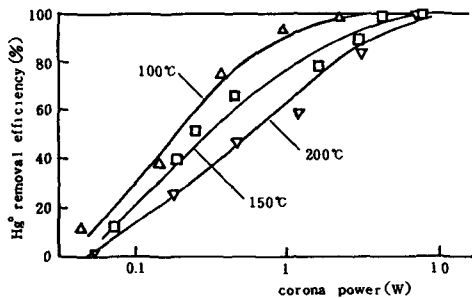


Fig. 8 Relationship between Hg^0 removal efficiency and corona power (Θ , E+C gas)
(note) l. gas flow rate: 1 l/min

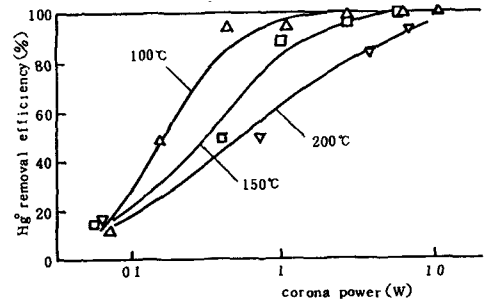


Fig. 9 Relationship between Hg^0 removal efficiency and corona power ($\oplus$, E+C gas)
(note) l. gas flow rate: 1 l/min

のため実験は、比較的安定な放電域にとどめた。

2) 放電極性、ガス温度の影響

印加電力 1 W を基準にしたときの Hg 除去率と放電極性及びガス温度との関係を図 10, 11 に示す。これらから、合成ガスで+コロナの場合、ガス温度が 100°C 付近までの Hg 除去率は約 70% を保ち、100°C 以上になるとほぼ直線的に減少し、200°C では 4% まで

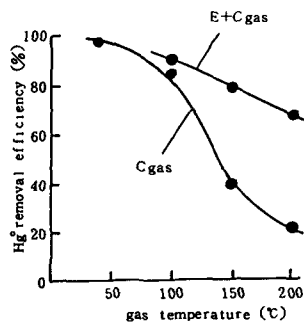


Fig. 10 Relationship between Hg^0 removal efficiency at the corona power of 1W and gas temperature
(note) l. polarity: Θ
gas flow rate: 1 l/min

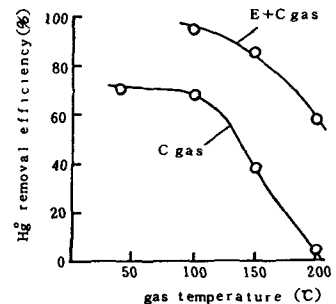


Fig. 11 Relationship between Hg^0 removal efficiency at the corona power of 1W and gas temperature
(note) l. polarity: $\oplus$
gas flow rate: 1 l/min

で下った。-コロナの場合も、 Hg 除去率は 100°C 以上で急激に減少したが、200°C 付近では減少程度も弱まり、200°C での Hg 除去率は約 21% であった。

実ガス+合成ガスの場合は、図 10, 11 からわかるように、 Hg 除去率は合成ガスのみの場合に比べて 6~55% も増大した。特に+コロナで 200°C の場合、合成ガスと比べて Hg 除去率は 4% から 59% へと約 15 倍増加した。また合成ガスのみの場合と比べて、極性の影響はあまりみられなかった。

次に、 Hg 除去率と印加電力全体との関係をみると、合成ガスの場合、ガス温度が 150°C 以上になると、100°C 以下に比べて印加電力（対数）の増分に対する Hg 除去率の増分は非常に小さくなることがわかつ

た。その傾向は、+コロナの場合特に顕著であった。

3) ガスの種類の影響

Hg 蒸気の残部を N₂ ガスとした合成ガスを調製し、ガス温度 20°C、ガス流量 1ℓ/分 で実験を行ったところ、Hg 除去率は+、-コロナともほとんど無視できることがわかった。しかし、この合成ガスに H₂O、HCl ガスを添加し、ガス温度 150°C で実験を行ったところ、図12 に示す結果が得られた。これによって、N₂ ガスでの Hg 除去率は、HCl 無添加の場合非常に小さいが、わずかの HCl を添加しただけでも非常に増大することがわかった。この効果は、印加電力が高い場合特に顕著で、HCl 濃度が 50ppm でも Hg 除去率は約 30% 増大した。なお HCl を添加しても、コロナ放電を発生させない場合、Hg 除去率は非常に小さかった。

次に、Hg 蒸気の残部を空気とした合成ガスで同様な実験を行ったところ、図13 に示す結果が得られた。Hg 除去率は、H₂O 20% で約 10% 減少したが、この場合でも HCl の添加でかなり増大した。しかし、前の場合と異なり、HCl 効果は印加電力が低いときでもほとんど変わらなかった。

4) 滞留時間の影響

セル内滞留時間と Hg 除去率との関係を図14、15 に示す。セル内容積は 0.53ℓ で、滞留時間はガス流量を変化させることにより調整した。

図14 のガス温度 20°C で、コロナ電流が 20μA と小さく Hg 除去率の小さい+コロナの場合、Hg 除去率は滞留時間にほぼ比例して増大した。しかし、コロナ電流が大きく Hg 除去率の大きな領域では、滞留時間 3 2 秒までは Hg 除

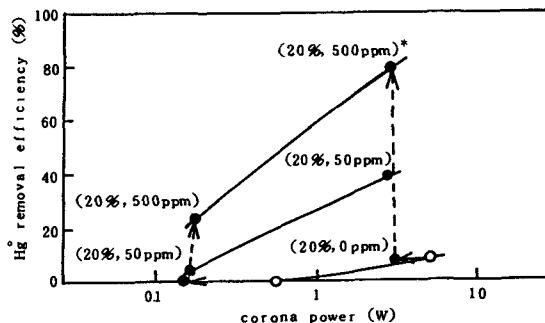


Fig.12 Effects of H₂O and HCl concentration on Hg removal efficiency in case of Cgas used N₂

(note) 1 polarity: ⊖
gas temperature: 150°C
gas flow rate: 1ℓ/min
2 (a, b)*, a: H₂O concentration
b: HCl concentration
3 ○: (0%, 0ppm)

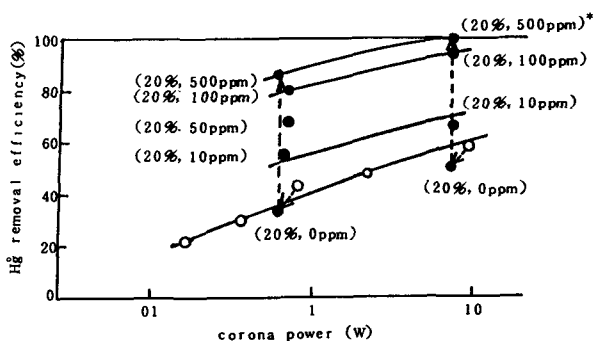


Fig.13 Effects of H₂O and HCl concentration on Hg removal efficiency in case of Cgas used air

(note) 1 polarity: ⊖
gas temperature: 150°C
gas flow rate: 1ℓ/min
2 (a, b)*, a: H₂O concentration
b: HCl concentration
3 ○: (0%, 0ppm)

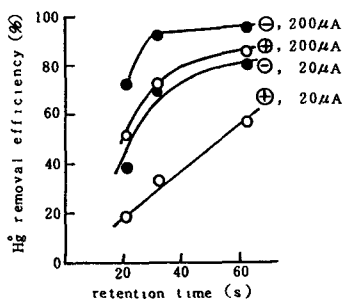


Fig.14 Relationship between Hg removal efficiency and retention time

(note) 1 gas temperature: 20°C
species of gas: Cgas

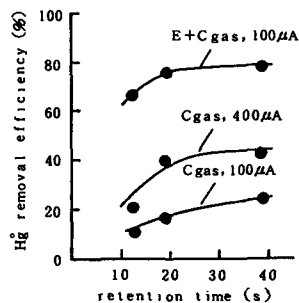


Fig.15 Relationship between Hg removal efficiency and retention time

(note) 1 polarity: ⊖
gas temperature: 200°C

去率への影響は顕著であったが、それ以上では影響は小さかった。

図15のガス温度が200°Cのとき、合成ガスでは比較的滞留時間の影響が大きかったが、実ガス+合成ガスの場合は、滞留時間が13秒でもHg除去率は大きく、滞留時間39秒時に比べて12%しか減少しなかった。

5) 間けつ放電の影響

これまで直流コロナ放電による実験を行ってきたが、次に間けつ放電による実験を若干行った。その結果を図16に示す。これによれば、ガス温度20°Cのとき手動で間けつ的にコロナ放電をさせたところ、Hg除去率は5秒間放電(200μA)、5秒間無放電でも継続放電に比べて4~9%、5秒間放電(200μA)、25秒間無放電でも22~25%しか減少しなかった。—コロナの場合、これをエネルギー的にみると、印加電力を13%に落としても、Hg除去率は92%から70%にしか減少しなかったことになる。

なお5秒間放電、25秒間無放電の場合、Hg濃度は周期的に脈動した。この振巾はHg除去率の4%に相当した。

次に間けつ放電によるO₃濃度を測定したところ、20°Cで+コロナの場合、継続放電と比べて2秒間放電(100μA)、2秒間無放電では84%、2秒間放電(100μA)、8秒間無放電では50%であった。従って間けつ放電の場合、印加電力に対するO₃発生率はかなり向上することがわかった。

4. 考 察

4.1 放電特性

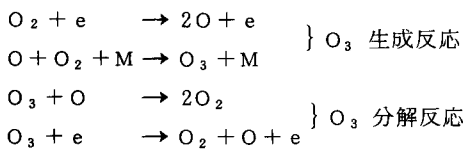
コロナ放電の電圧—電流特性については、主としてO₃の発生や分解に関連していくつかの報告がある。

M. B. Awad らによれば、—コロナの方が+コロナよりコロナ開始電圧は低く、コロナ電流は小さい。⁶⁾ またB. Makin らによって、—コロナの場合、温度の上昇とともにコロナ電流の増加することが報告されている。⁷⁾

実ガス+合成ガスの場合、合成ガスの方に比べてコロナ電流が30~50%減少したが、これは実ガス中に含まれるH₂O蒸気が電気的負性ガスであることから、放電電流の抑制に働いたものと思われる。⁵⁾

4.2 O₃の生成と分解

放電によるO₃生成反応には、次の反応式がDevins らによって提唱されている。⁸⁾



ただしeは加速電子、Mは第3物体でO₂、N₂等で、今回の実験で観測されたO₃もこうした機構で生成したものと思われる。

室温付近でのO₃生成効率、+コロナより—コロナの方がいいことは、よく知られた事実である。ところで、これまでのオゾナイザーや空気清浄用電気集塵機に関連した研究は、室温付近のものが多く、高温での放電極性、H₂O等の影響に関する研究は少ない。

その中で送電時のコロナ損についての報告があり、B. Makin らは60~100°Cにかけて急激にO₃の分解がはじまることを報告している。⁷⁾

Table 1 Excitation potential, ionization potential, etc. for different species of gas

species of gas	excitation potential (metastable)	excitation potential	ionization potential	
			M→M ⁺	M ⁺ →M ⁺⁺
Hg	46, 54	49	104	186
N ₂	62	61	155	—
O ₂	10, 18	—	122	—
H ₂ O	—	76	130	—
HCL	—	—	138	—
SO ₂	—	—	121	—
NO	—	—	95	—
CO ₂	—	—	144	—
CO	—	—	140	—

(note)1 unit: eV
2 Source: literature No 9, etc.

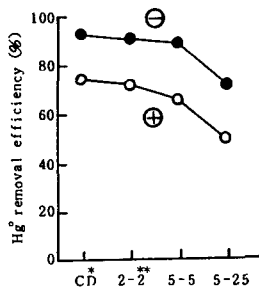


Fig.16 Relationship between Hg^{2+}

removal efficiency and

intermittent discharge

(note) 1. gas flow rate: C gas 1l/min
corona current: 200 μA

2. CD: continuous discharge

a-b: a' discharge time(s)

b: no discharge time(s)

Table 2 Concentration of each Hg form before and after EP

items	EP inlet (x)	EP outlet (y)
1. number of measurements	1 9	1 2
2 total Hg concentration mg/Nm^3	0.217 ± 0.209	0.154 ± 0.093
3 Hg vapour ratio %	24.1 ± 9.22	95 ± 630
4. correlation coefficient(2-3)	-0.602	-0.528
5 total Hg removal efficiency %	29.0	
6 Hg vapour removal efficiency %	72.0	
7. water-soluble Hg removal efficiency %	15.4	

(note) 1. combustion rate: 10T/H,

blow rate of CaCO_3 for HCL removal: 25kg/H

2 ⑤ = $(x_2 - y_2) / x_2 \times 100$, ⑥ = $(x_2 \times x_3 - y_2 \times y_3) / (x_2 \times x_3) \times 100$

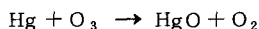
⑥ = $\{x_2 \times (1 - x_3 / 100) - y_2 \times (1 - y_3 / 100)\} / \{x_2 \times (1 - x_3 / 100)\} \times 100$

今回の実験結果によれば、 O_3 はガス温度が 100°C で H_2O 10% の場合、 H_2O ゼロのときの半分程度は生成していた。従って、 H_2O の共存で生成 O_3 が激減することはないと思われる。

4.3 Hg 除去機構

今回の実験に関連していると思われるガス成分の励起電圧、電離電圧等を表1に示す。これによれば、Hg は励起電圧が低く、また O_2 や N_2 よりも電離しやすい。コロナ放電の形態は極性によって異なるが、いずれの場合でも高速電子による励起あるいは電離現象が起っている。

ところで下記の化学反応において、Hg 蒸気 $0.5\text{mg}/\text{Nm}^3$ と当量の O_3 濃度は 0.056ppm になる。



放電によって生成した O_3 濃度は、ガス温度が 200°C 、コロナ電流 $100\mu\text{A}$ のとき $4 \sim 5\text{ppm}$ であった。従って、高温でも化学量論的にはかなり過剰の O_3 が生成されていることになる。

空気の代わりに N_2 ガスを用いた合成ガスの実験で、HCL ガス無添加の場合、Hg の除去効果は認められなかった。従って、 O_2 を含む HCL を含まないガスの Hg 除去機構としては、 O_3 あるいは原子状酸素が励起あるいは電離した Hg と反応し、酸化水銀を生成する機構が考えられる。

一方 N_2 ガスを用いた合成ガスでも HCL ガスを添加すると、顕著な Hg 除去効果が認められた。実ガス + 合成ガスの場合も、合成ガスに比べて顕著な除去効果が認められた。実ガス組性は O_2 10.8~12.2%， CO_2 73~88%， NO_x 65~84ppm， SO_x 23~43ppm，HCL 300~390ppm， H_2O 170~180% であった。従って HCL を含むガスでの Hg 除去には HCL が非常に大きく寄与していると考えられる。

4.4 EP 実機での Hg の形態変化

通常の EP はガス温度 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 、滞留時間 $10 \sim 20$ 秒で運転され、荷電密度は $0.5 \sim 20\text{mA}/\text{m}^2$ 以下となっている¹⁰⁾。これを今回用いた小型セルに適用するとコロナ電流は $20 \sim 80\mu\text{A}$ となる。この範囲での実ガス + 合成ガスの Hg 除去率は $20 \sim 60\%$ であった。

そこで、EP 実機前後での Hg の形態分析を行ったところ、表2に示す結果が得られた。金属 Hg 比率は、EP 前後で 24.1% から 9.5% に減少した。EP 前後のサンプリングは同時に行っていないので、以下は試算にとどまるが、EP での全 Hg、金属 Hg、水溶性 Hg 各々の除去率は、29.0%、72.0%、15.4% となった。金属 Hg のこのような変化は、これまでの実験結果によって、コロナ放電下での Hg 蒸気と HCL ガスとの反応によるものと考えられる。

ところで、イオン化生成率がさらによいとされているパルス放電によれば¹¹⁾、さらに低い印加電力で大きい Hg 除去率が期待できる。

なおコロナ放電により形態変化した Hg が、どこで除去されているかについては確認中である。

5. 結 言

円筒型の小型セルを用いた直流コロナ放電による Hg 蒸気の除去に関する基礎実験, 及び EP 実機前後での Hg の形態分析を行い, 次の結果を得た。

1) O_3 生成量は, 低温の場合－コロナの方が＋コロナより多いが, ガス温度 $200^{\circ}C$ 付近ではほぼ同じになる。

2) コロナ放電による Hg 除去機構としては, O_2 を含み HCl を含まないカスの場合, コロナ放電により生成した O_3 あるいは原子状酸素と金属 Hg との反応による酸化水銀の生成, HCl を含むガスの場合は, 主として HCl と金属 Hg との反応による塩化水銀の生成が考えられる。

3) 間けつコロナ放電を行えば, 印加エネルギーに対する Hg 除去率が増大する。

4) EP 実機においても, 金属 Hg はかなりの割合で水溶性に変化している。

5) 今回の実験は, コロナ放電による Hg 蒸気の除去技術への可能性を示唆している。

終りに, 本研究にあたり貴重な御示唆を頂いた京都大学教授高月紘先生, 研究に御協力して頂いた東京都清掃局の四阿秀雄, 稲木多一郎, 若林真盛他の皆様に深く感謝致します。

引用文献

- 1) 岩崎好陽ら, 東京都公害研究所年報, P 3－9, 1982
- 2) 安田憲二ら, 大気汚染学会誌, 18, 3, P 221－225, 1983
- 3) 特許公報, 昭 56－4291
- 4) 井手明ら, 都市と廃棄物, 15, 4, P 13－24, 1985
- 5) 例えば大塚馨ら, 静電気学会誌, 9, 5, P 52－58, 1985
- 6) M. B. Awad et al. IEEE CONF REC ANN MEETING IND APPL SOC, 8, 1973
- 7) B. Makin et al. IEEE CONF REC ANN MEETING IND APPL SOC, 8, 1983
- 8) J. C. Devins, J. Electrochem. Soc., 108, 1956
- 9) 静電気ハンドブック, 高分子学会編, 地人書院, 1967
- 10) 大塚馨ら, 静電気学会誌, 9, 5, P 46－51, 1985
- 11) 増田閃一, エアロゾル研究, 1, 1, P 6－16, 1986