

(19) パルス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(第2報)

EXPERIMENTAL STUDIES ON Hg VAPOUR REMOVAL
USING PULSE CORONA DISCHARGE (II)

占 部 武 生*, 呉 彦**
Takeo URABE Yan Wu
小 野 雅 司***, 増 田 閃 一****
Masashi ONO and Senichi MASUDA

ABSTRACT; Experimental Studies have been undertaken on Hg vapour (Hg^0) removal by pulse-corona-induced plasma chemical process (PPCP) of pulse voltage of a 100 ns rise time. The gases which have Hg^0 initial concentrations of $0.5\text{mg}/\text{Nm}^3$ or higher than added to room air or exhaust gas from a municipal refuse incinerator were led to discharge cell. The treated gas was led to gas washing bottle, and there oxidized Hg was removed. Dependence of pulse frequency (f) ranging 50 to 250Hz on Hg^0 removal efficiency (η) has been examined, and measurements concerning Hg removal mechanism have been made. When waveform of pulse voltage and gas residence time were identical, the relation between η and f was approximately explained by $\eta = 1 - \exp(-kf)$. Then, high η was obtained with increasing frequency. The pulse corona power required to gain the same η was only 10-30% of direct current one. η little decreased with increasing initial conc. of even $2\text{mg}/\text{Nm}^3$ for exhaust gas. η little increased with increasing H_2O conc., decreased with increasing CO conc., and increased markedly with increasing HCl conc.. It's considered that O_2 , O , and active species by HCl dissociation, etc. contributed to Hg^0 oxidation.

KEYWORDS; Hg vapour removal, Pulse corona, Municipal refuse incinerator, Exhaust gas, Plasma chemical treatment

1. 緒言

著者らは直流コロナ放電場に Hg 蒸気 (Hg^0) を含む清掃工場の排ガスを通すと、 Hg^0 が比較的容易に酸化することを実験的に確認し、コロナ放電を Hg^0 除去の前処理として利用できる可能性のあることを示した¹⁾。

また強力なパルス放電のため、生成される活性種が多く^{2,3)}、さらに除去効果の期待出来る Pulse-corona-induced plasma chemical process (PPCP) を用いた基礎的な実験も行った。その結果、 Hg^0 を添加した室内空気あるいは清掃工場の排ガス工場で、極性 (Pol.)、パルス電圧の波高値 (V_p : max 55 kV)、ガス温度 ($T = 150 \sim 350^\circ\text{C}$) 及びガスの滞留時間 ($\tau = 2 \sim 7.5\text{s}$) を変えた場合の基礎的な Hg^0 の除去特性を明らかにした⁴⁾。

ここでは、さらに除去効果の期待できるパルス周波数 (f) を増大させた PPCP による実験、並びに Hg^0 除去機構に関連した一連の測定及び実験を行った。

2. 実験装置及び実験方法

前報ではパルス周波数 $f = 50\text{Hz}$ のみの実験を行った⁴⁾。このときのパルスは、回転式の火花ギャップに

* 東京都清掃局 Public Cleansing Bureau of Tokyo Metropolitan Government (TMG),

** 東北師範大学 (中国) North East Normal Univ., China, *** 東京都立工業技術センター

Research Institute of Industrial Technology of TMG, **** 福井工業大学

Fukui Institute of Technology

より得たが、今回の $f=100-250\text{ Hz}$ のパルスは、固定式球電極間の火花ギャップにより得た。実験装置を図1に示す。パルス電源以外の実験装置及び実験方法は、前報と同じである。ただし、 f の増大効果をみる以外の実験は、全て $f=50\text{ Hz}$ で行った。

O_3 濃度は、フレイムレス原子吸光式 Hg 測定装置（東芝ベックマン：MV-253）を用いて測定した。これは、 O_3 の吸収波長が Hg° の測定吸収波長と同一であることを利用したもので、化学分析（JIS K 0104）と併用して得た検量線を用いて、 O_3 濃度を測定した。ただし、測定は Hg° が共存しない室内空気のみについて行った。

CO 濃度と Hg° 濃度の関係をみる場合の CO 濃度の測定は、紫外線式 CO 測定装置（島津製作所：URA-106）を用いて行った。

実験に使用したガスは室内空気（Aガス）+ Hg° 、清掃工場の電気集塵機後の排ガス（Eガス）+ Hg° の2種類で、以下それぞれをA'ガス、E'ガスと呼ぶ。 Hg° 濃度の調整は、金属 Hg を温度調節により加熱・気化させて行った。通常は 0.5 mg/Nm^3 に、初期濃度の影響をみる実験では、最高 3.2 mg/Nm^3 になるよう調整した。

ここまでは前報と同じ放電セル（ C_ℓ セル）を用いたが、以降の実験では前々報の放電セル（ C_s セル）を用いた。¹⁾それぞれのセルの形状は表1の通りである。

H_2O 、 HCl 濃度の影響をみる実験で H_2O 、 HCl の調整は、マイクロシリンジで蒸留水あるいは所定濃度の HCl 溶液を石英管内に滴下し、これをヒーターで加熱・気化させる方法で行った。¹⁾

直流放電とパルス放電との除去効果の比較実験では、電源、電圧計、電流計を交換する以外、実験装置は図1と同じである。

C_ℓ セルでは除湿系の制約から、 τ は2sが限界であった。そこで、さらに短い τ の影響を調査するため、小さな C_s セルを用いて、 $\tau=0.5\text{ s}$ までの実験を行った。

放電後のガスの一部を蒸留水100mlを入

Table 1. The morphology of discharge cell

Cell Name	discharge electrode (mm)	inside diameter (mm)	effective length (mm)
C_ℓ	$4\times 4^\square$	100.0	370
C_s	0.26ϕ	56.5	210

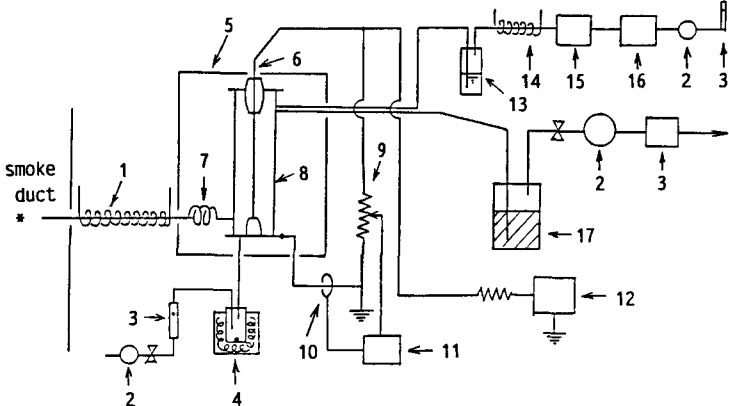


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. flexible heating ribbon, 2. air pump, 3. flowmeter, 4. Hg° generator, 5. constant temperature chamber, 6. discharge electrode, 7. heat exchanger, 8. cell, 9. high voltage probe, 10. current probe, 11. digital memory, 12. pulse generator, 13. gas washing bottle, 14. electric heater for O_3 destruction, 15. thermo-electric dehumidifier, 16. continuous Hg measuring instrument, 17. bottle for dehumidification
 * In case of experiments of A' gas, room air was sucked from here.

れた洗気びんに通し、放電により酸化したHg化合物をここで吸収・除去した。このあとO₃分解用のヒーターを通し、フレイムレス原子吸光式Hg測定装置（東芝ベックマン：MV-253あるいは日本インスツルメント：SP-2）でHgの連続測定を行った。

Hg減少率（ η ）は、放電時のブランク濃度を0とし、無放電時の試料ガスのHg濃度100としたときの、放電時のHg濃度の低下の割合から求めた。

パルス電圧及び電流は、高圧プローブ（パルス電子：EP-50k）、電流プローブ（ソニーテクトロニクス：P6021）及びデジタルメモリー（岩崎通信機：DM-901）を用いてモニターし、印加電力（P）はマイクロコンピュータに取りこんだデータから計算して求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 パルス周波数の増大効果

前報での実験は、全て火花ギャップによる $f=50\text{ Hz}$ のパルスで行ったが、 V_p を一定にして f を増大させると、さらに除去効果が期待されることから、今回は f を100-250 Hzの範囲で変化させ、その影響を調べた。このときのパルス電圧及び電流波形の特徴は、 $f=50\text{ Hz}$ のそれとほとんど同じであった。また V_p が一定のとき、 P は f の増加につれてほぼ比例して増加した。

ところで、パルス電圧が消滅するのは、波形からみて、パルス電圧を印加後数 μs のことと思われる。これは f が250 Hz時のパルス周期の4 msと比べても充分小さいことから、この程度の f なら、パルス電圧間の波形の重なりはほとんどないと思われる。

次に、 η と f の関係について考えてみる。

1パルスの電圧波形が同じとき、活性種の生成量は f に比例すると仮定すると、単位時間内に単位体積中に生成される活性種の量（ N_a ）は

$$N_a = af$$

と表わされる。単位時間での

Hgの減少速度は

$$-\frac{dN}{dt} = bN_a N = abfN$$

となるから、 η は

$$\eta = 1 - \frac{N}{N_0} = 1 - \exp(-abf\tau) \quad (1)$$

と表わされる。ここで N_0 、 N は、それぞれ無放電時あるいは放電時における単位体積中のHgの個数、 a 、 b は定数である。従って、 f は η に対して、 τ と同等な効果を及ぼすことが予想できる。

実験結果を図2に示す。これより、 τ が一定で f が50-250

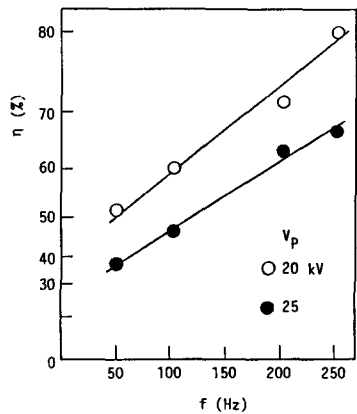


Fig. 2. Relationship between η and f
Cell = C_d , Pol. = negative
 $T = 300^\circ\text{C}$, $\tau = 2\text{ s}$
Gas = E' gas (0.5 mg/Nm^3)

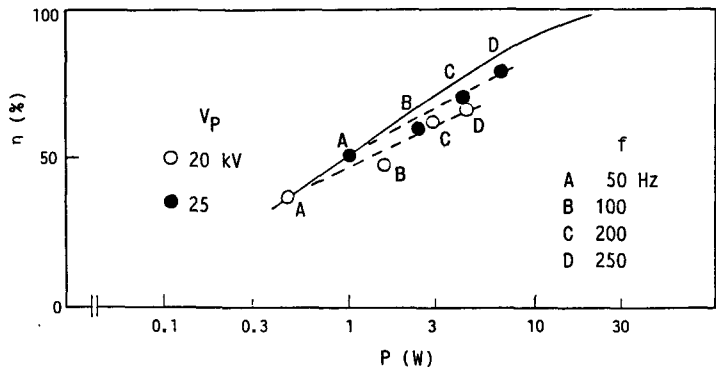


Fig. 3. Relationship between η and P at various pulse frequencies
Cell = C_d , Pol. = negative, $f = 50\text{ Hz}$ (solid line)
 $T = 300^\circ\text{C}$, $\tau = 2\text{ s}$, Gas = E' gas (0.5 mg/Nm^3)

Hz の範囲では、 η と f との間に
ほぼ

$$\ln(1-\eta) = k_1 - k_2(f-f_0)$$

なる関係があることがわかった。
ここで k_1 , k_2 , f_0 は定数である。
これは (1) 式において、 τ が一
定で f が f_0 以上の場合に相当し
ている。なお、 f を増大させた
ときの η は、図 3-図 4 の実線で示
した $f=50\text{Hz}$ 時の $\eta-P$ 曲線に
比べて、低位側にあるが、その差
はせいぜい 10% にしかすぎなか
った。すなわち、 f を増大させた
ときの η は、ほとんどがそのとき

の P によって説明できた。このことは、今回行った V_P 域ではガスの種類、極性に関係なく成り立っていた。

3.2 生成 O_3 濃度の側定

A ガス中で、パルス放電を行った際生成する O_3 濃度を測定した。結果を図 5 に示す。これによって、 O_3 濃度は、測定した P 域では、ほぼ P に比例して増加することがわかった。また、 P が同じときの O_3 濃度は、マイナス時のほうがプラス時より高く、ガス温度の上昇とともに急減することがわかった。この傾向は直流放電の結果と同じであった。¹⁾

マイナス極性、 $T=200^\circ\text{C}$ 、 $\tau=2\text{ s}$ のときの O_3 収率を求めると、 7 g/kWh になった。比較する温度が異なるが、これは空気を用いた実用オゾンナイザーの収率 60 g/kWh ⁵⁾ のほぼ 10% にあたる。

3.3 H_2O , HCl ガスの影響

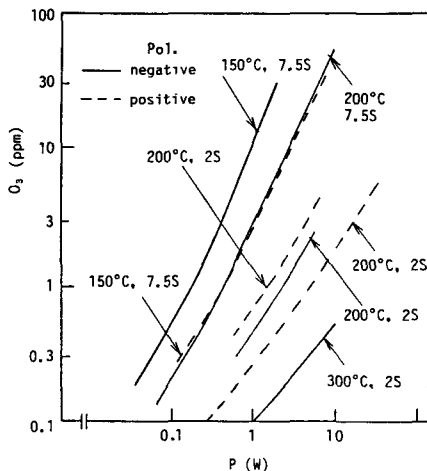


Fig. 5. Relationship between O_3 and P at various temperatures, residence times and polarities
Cell = C_2 , $f = 50\text{ Hz}$, Gas = A gas
note) At 300°C , 25 s and $P < 10\text{ W}$, O_3 was below 0.1 ppm with positive polarity.

実験を行った清掃工場の排ガス組成は、 O_2 10.5-11.7%, CO_2 8.4-9.3%, NO_x 6.3-7.1 ppm, SO_x 3.9-4.1 ppm, HCl 3.20-3.50 ppm, H_2O 17-19% であった。これらのガスのうち、 H_2O , HCl を A' ガ

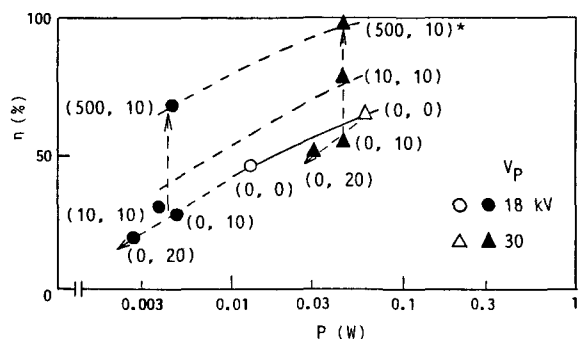


Fig. 6. Relationship between η and P at various H_2O and HCl concentrations
(a, b)* : a and b indicate HCl (ppm) and H_2O (%) conc., respectively.

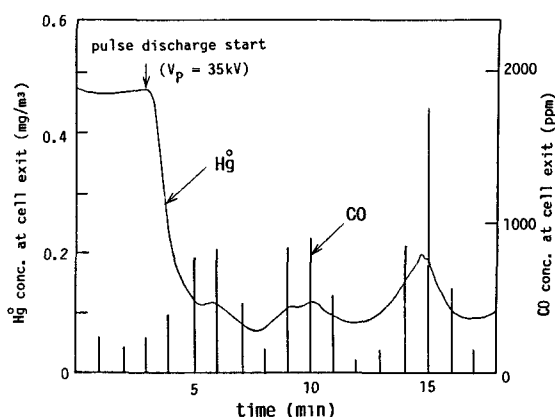


Fig. 7. Relationship between Hg° and CO conc. at cell exit

Cell = C_ℓ , Pol. = negative, $f = 50 \text{ Hz}$
Gas = E' gas, $T = 300^\circ\text{C}$, $\tau = 2\text{S}$

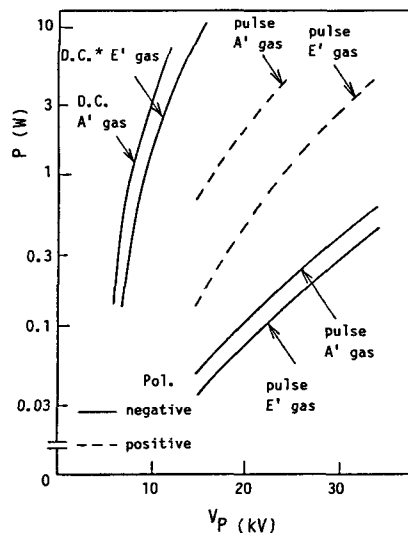


Fig. 8. Relationship between P and V_p at different discharge types, polarities and gas species

Cell = C_g , $f = 50 \text{ Hz}$ (pulse)
 $T = 150^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{S}$

* D.C. : direct current discharge

スに添加してその影響を調べた。その際 H_2O , HCl の調整方法上の制約から, C_s セルを用いて $\tau = 18\text{s}$ での実験を行った。

結果を図 6 に示す。これによれば, H_2O の添加で P は減少し, η もほぼその減少にみあった分だけ減少した。従って, H_2O の存在下で生成される OH , HO_2 ラジカル⁶⁾の Hg° の酸化への寄与は小さいと思われる。

しかし, HCl ($\text{H}_2\text{O} = 1.0\%$) を添加すると, 直流放電時の結果と同様, η は顕著に増加した。無放電状態で HCl を添加しても, ガス温度が低いいため Hg° の酸化はほとんどおこらないが, 放電場に $\text{H}_2 + \text{HCl}$ を通すと Hg° の酸化がおこることから, HCl が解離等してなんらかの活性種源になっていると思われる。

3.4 CO 濃度の影響

実験を行った清掃工場では, 燃焼火格子のオンオフ制御を行っており, そのため約 5 分毎にピーク状の CO ガスが発生する。そこで放電セル (C_ℓ セル) 出口で CO 及び Hg° を同時に計測し, それらの関係を調べた。

測定結果を図 7 に示す。これによれば, CO と Hg° 濃度の変化はよく対応している。すなわち, CO 濃度が増減すると η は逆に変化し, CO 濃度の $80-1700 \text{ ppm}$ の変化で, η の変動幅は約 30% におよんだ。これは, 考えられる酸化物質 (O_3 , 原子状 O) が CO と反応して減少したためと思われる。

なお, 放電場に $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ あるいは空気を通すと, CO_2 が分解して CO と O_2 が生成するという報告がある⁷⁾が,

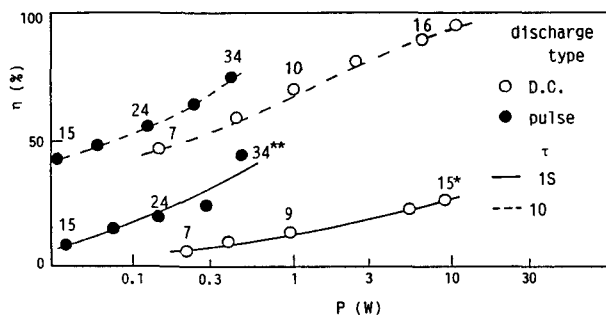


Fig. 9. Effect of discharge type on η

Cell = C_g , Pol. = negative, $f = 50 \text{ Hz}$ (pulse)
 $T = 150^\circ\text{C}$, Gas = E' gas (0.5 mg/Nm^3)

* : D.C. voltage (kV)

** : V_p (kV)

今回の調査ではセルの入口と出口とで、連続測定装置で検出し得るほどの差は認められなかった。

3.5 パルス放電効果

次に、直流放電も行えるC_sセルを用いて、直流放電とパルス放電との比較実験を行った。図8から、パルス放電での極性及びガスの種類のP-V_P特性への影響は、C_ℓセルでの傾向と同じであったが、C_sセルではガスの種類による差が大きくなった。また、直流放電とパルス放電とでは、P-V_P特性に非常に顕著な差がみられた。すなわち、パルス放電では直流放電に比べてV_Pが2-3倍高く、Pは逆に5-10%と低かった。

次に図9のη-P特性をみると、パルス放電のほうが低η域では約10%、高η域でも約30%のPで、同じηが得られることがわかった。しかもV_Pが増大すると、この傾向はさらに強まった。この原因としては、パルス放電のほうが直流放電に比べてV_Pが高く、しかも急峻な立ち上がり時間を持つため、生成される活性種が多いためと考えられる。

3.6 τの影響

1パルスの電圧波形及びfが同じとき、(1)式より

$$\eta = 1 - \exp(-k\tau) \quad (2)$$

が求められる。ここでkは定数である。

C_sセルを用いて行ったτ=0.5-18sの実験結果において、 $\ln(1-\eta)$ 変換したηとτとの関係を図10に示す。これより、τがおおよそ1s以上ではほぼ

$$\ln(1-\eta) = -k_1\tau - k_2(\tau - \tau_0)$$

なる関係があることがわかった。ここでk₁、k₂、τ₀は定数である。これは(2)式において、τがτ₀を境に勾配が変化した場合に相当している。

ところで、T=150°C、P=1Wのとき、τ=1sでもη=70%が得られた。しかし、τがそれ以上になってもηの増分は少なく、この傾向はPが大きいほど強かった。

3.7 初期濃度の影響

清掃工場の排ガス中に含まれる全Hgの連続測定を行うと、0.05-0.15mg/Nm³の比較的一定な濃度レベルに混じって、時折乾電池や体温計に由来すると思われる1mg/Nm³以上のピーク濃度が観測される⁸⁾。

そこで、Hg⁰の初期濃度をこのピーク濃度付近まで変化させて、初期濃度の影響を調べた。図11によれば、T=300°C、マイナス極性、τ=2s、P=10WでA'ガスの場合、初期濃度が0.5mg/Nm³のときのηは87%であったが、2mg/Nm³以上になるとηは50%まで減少した。しかし、E'ガスでは2mg/Nm³程度まで上げて、ηの落ち込みはほとんどなかった。このことから判断すると、Hg⁰の酸化力はAガスよりEガスのほうが強いが、Aガスの場合でも酸化し得るHg⁰濃度の限界はまだ認められなかった。

図5に見られるように、Aガス中にはこの条件のとき、おおよそ0.5ppmのO₃が生成しているが、Hg⁰の酸化に関与する活性種としては、このほかに原子状Oが考えられる。一方、Eガス中では、Aガス中の半分程度のO₃¹⁾、それに原子状O、またそれに加えて33で述べたようにHClもなんらかの活性種源として

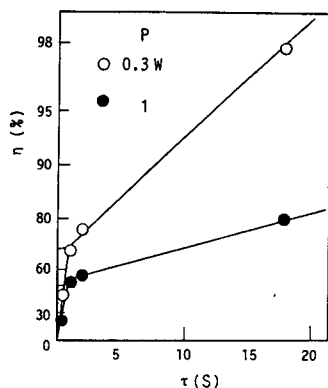


Fig. 10. Relationship between η and τ
Cell = C_s, Pol. = positive
f = 50 Hz, T = 150°C
Gas = E' gas (0.5mg/Nm³)

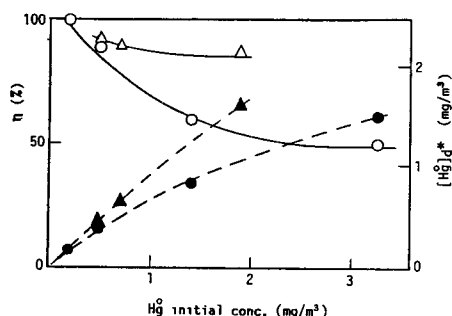


Fig. 11. Effect of Hg initial conc. on η and $[Hg]_d$
Cell = C_ℓ, Pol. = negative
T = 300°C, τ = 2s, P = 10W
*[Hg]_d indicates Hg conc. removed by discharge.

	η	$[Hg]_d$
A' gas	—○—	—●—
E' gas	—△—	—▲—

働いていると思われる。

Hg^0 濃度 $0.5\text{mg}/\text{Nm}^3$ を体積換算すると、 0.056ppm になる。ガス温度が低い場合、 A' ガスと E' ガス間の差が小さかったのは、 Hg^0 濃度に比べて O_3 等の活性種の濃度が大過剰にあったためであろう。しかし、ガス温度が 300°C 以上になると、 O_3 濃度は急減するが、 O 、それに HCl 由来の活性種の量等の違いから、 E' ガスのほうが、初期濃度が高い場合でも η が高かったものと思われる。

4. 結言

前報に続いて PPCP を利用した Hg^0 の除去に関連した一連の測定及び基礎的な実験を行い、以下の知見を得た。

- 1) 1 パルスの電圧波形及び f が同じとき、 η と τ との関係はほぼ

$$\eta = 1 - \exp(-k\tau)$$

で説明でき、 τ が 1s でも高い η が得られた。

- 2) パルスの電圧波形及び τ が同じとき、 η と f との関係はほぼ

$$\eta = 1 - \exp(-kf)$$

で説明でき、 f を上げることにより、高い η が得られた。

- 3) P ベースでみたとき、パルスコロナ放電によって生成される O_3 濃度は、マイナス極性のほうが高いが、ガス温度が上昇すると急減した。

- 4) η は H_2O の添加ではほとんど影響を受けないが、 HCl を添加すると、顕著に増大した。

- 5) E' ガス中での放電で、 Hg^0 濃度は CO 濃度の変動 ($80-1700\text{ppm}$) の影響をうけ、 η に換算して約 30% 変動した。

- 6) 同じ η を得るのに必要な P は、パルス放電では直流放電の $10-30\%$ と小さかった。

- 7) E' ガスの場合 $T=300^\circ\text{C}$ の高温で、初期 Hg^0 濃度を約 $2\text{mg}/\text{Nm}^3$ まで増大させても、 η はほとんど低下しなかった。

- 8) NO の酸化の場合と異なり、 Hg^0 の酸化には H_2O の効果はなく、放電により発生した O_3 や原子状 O 、それに HCl の解離等による活性種が寄与していると思われる。

以上の結果から、パルス放電によれば、直流放電よりも低い印加電力で、高い η が得られることがわかった。これまでの実験で、 Hg^0 の酸化現象がかなり明らかになってきたが、 Hg^0 と活性種との実際の反応過程については、不明な点が残されており、今後はこの面の研究も必要と思われる。また実用化に向けては、さらに実規模に近い大きさの放電セルでの実証実験が必要となる。

終わりにになりましたが、本研究を行うにあたり貴重な御示唆をいただきました北海道大学教授神山桂一先生、京都大学教授高月紘先生、御協力をいただいた東京都多摩川清掃工場の草野昭雄工場長、稲木多一郎係長ほかの皆様へ深く感謝します。

なお、この研究の一部は、8th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), p2222-2227, 1987 で発表した。

引用文献

- 1) 占部武生，小野雅司，鹿田幸雄，水野彰，神山桂一，衛生工学研究論文集，No.23，p139-146，1987
- 2) 松本陽一，中山豊，静電気学会誌，9，5，p15-23，1985

- 3) 増田閃一，エアロゾル研究，1，1，p 6-16，1986
- 4) 占部武生，呉彦，小野雅司，増田閃一，大気汚染学会誌（投稿中）
- 5) 井関昇，静電気学会誌，7，3，p 142-149，1983
- 6) 徳永興公，公害と対策，19，2，p 158-164
- 7) N. Boukhaifa，A. Goldman，M. Goldman，R.S. Sigmond，ISPC-8，p 787-792，1987
- 8) 岩崎好陽，中浦久雄，谷川昇，朝来野国彦，大気汚染学会講演論文集，p 570，1983