

京都大学	博 士 (工 学)	氏名	山 口 哲 正
論文題目	燃焼プロセスにおける水銀の挙動と水銀除去方策に関する研究		
(論文内容の要旨)			
本論文は、日本の石炭火力発電所を想定して、燃焼排ガス中の水銀の挙動を把握するとともに、適用可能な水銀排出抑制方策を検討したもので、序論と結論を含めて6章からなっている。 第1章は、序論であり、水銀が人及び環境へ与える影響、水銀の排出実態、国内外での水銀に対する規制などを含めた取り組みなどを網羅すると共に、これまで行われてきた水銀の挙動や水銀除去対策について文献調査を実施した結果をまとめたものである。燃焼排ガス中の水銀の挙動については、矛盾した見解が述べられていることも多く、知見が定まっていない。また、水銀に関する研究は、その多くが北米で研究・調査が進められており、北米では脱硝装置や脱硫装置などの排煙設備が整っていないこと、石炭中の塩素濃度にも高いことなどから、高濃度の NOx や SOx、塩素を含んだガス成分の研究が対象となっていることが多く、それらの研究結果が日本の火力発電所に、対応していない場合が多いことを明らかにした。そこで、これらの研究を参考にしながら、日本の火力発電プラント内の水銀の挙動を把握するとともに、日本の火力発電所に適用可能な水銀排出抑制方策を見出すことが重要と判断し、それを本研究の目的としている。 第2章では、ガス中の水銀の分析方法について概説するとともに、水銀の均一反応について検討した。ガス中の水銀の分析方法には、JIS 法、オンタリオハイドロ法、形態別連続水銀分析計による方法がある。それぞれの特徴やサンプリング方法などについて概説した。さらに、火力発電所内の水銀の挙動は、石炭灰の存在下で反応が進行していると考えられているが、石炭灰が存在しない反応系でどのような反応が進行するかを、0 価水銀(Hg⁰)、2 価水銀(Hg²⁺) をそれぞれ発生させて、ガス種による水銀の酸化、還元挙動への影響を系統的に評価した。その結果、120℃では、水銀の均一反応はほとんど進行しないことが明らかとなった。また、SO₂ と H₂O によって一部 Hg²⁺ が還元されることが観測されたが、HCl による酸化力はその還元力よりも強いことを明らかにした。 第3章では、模擬燃焼排ガスを用いて石炭灰への水銀の吸着に影響する因子を見出すとともに、パイロットスケールの燃焼装置から排出されえた燃焼排ガスを用いてそれらの因子の相対的な影響度を評価した。評価した因子は、ガス－石炭灰接触時間、供給水銀量、灰中未燃分、ガス組成 (HCl, SO₂, NO, H₂O)、ならびに温度である。その結果、水銀吸着量は接触時間、供給水銀濃度に比例して増加した。また、水銀吸着量は、灰中未燃分の量にも比例して増加した。日本の火力発電所の煙道ガスのガス濃度レベルでは、HCl, SO₂, NO は、水銀吸着量に対して、ほとんど影響を与えなかったが、H₂O が存在すると、水銀吸着量はごくわずかに減少した。しかし、HCl が極めて低い濃度域では、石炭灰への水銀吸着量は著しく減少した。温度については、300℃以上では、石炭灰に水銀はほとんど吸着しないが、300℃以下では、温度の低下とともに、水銀吸着量が大きく増加することがわかった。しかし、低低温 EP(90℃)と低温 EP(130℃)の温			

度差による水銀吸着量への影響はほとんど見られなかった。また、上記のパイロットスケール燃焼装置から回収した石炭灰を用いても同様の傾向が見られ、温度が高くなると(200℃以上)水銀吸着量は減少した。

第4章では、石炭灰を水銀の吸着剤として利用することを想定して、石炭灰による水銀の酸化、吸着挙動について検討した。その結果、石炭灰中の未燃分は、水銀の吸着、酸化に対して重要な役割を果たしており、未燃分がないと水銀の吸着、酸化は起こらず、未燃分が多いほど水銀飽和吸着量は増加した。また、水銀吸着量は時間の経過とともに増加して最大値をとった後、ゆるやかに減少するという興味深い現象を見出した。このような現象が起こる原因について考察した結果、未燃分上で SO_2 と H_2O の反応によって硫酸と考えられる硫黄酸化物が生成し、それが未燃分に強く吸着することによってすでに吸着していた水銀が脱着することによることを明らかにした。既往の研究で報告されているように、 HCl は水銀の酸化を促進したが、既往の報告とは違って、 NO は水銀の挙動に影響を与えなかった。温度については、高温ほど吸着量は減少し、350℃以上では水銀吸着は見られなかった。また、 Hg^{2+} は Hg^0 よりも未燃分へ吸着しやすいこと、ならびに SO_2 、 H_2O 、 HCl 、 NO は、 Hg^{2+} の未燃分への吸着を阻害することを明らかにした。これより、 Hg^0 の Hg^{2+} への酸化促進が水銀の未燃分への吸着を促進するのに重要であることが示された。

第5章では、4章の結果を踏まえて、 Hg^0 の Hg^{2+} への酸化を促進する触媒の探索と、パイロットスケールの燃焼装置から排出された燃焼排ガスを用いて触媒の性能評価を実施した。まず、模擬燃焼排ガスを用いて、 Fe_2O_3 、 CuO 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO の8種類の酸化物の水銀酸化性能を評価するスクリーニング試験を実施した。その結果、 Fe_2O_3 、 CuO 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、ならびに V_2O_5 は水銀酸化能を有し、その中でも低 HCl 条件下で CuO 、 V_2O_5 、 MnO_2 が特に高い酸化能を示した。この中から CuO 、 V_2O_5 を選択し、長時間以上にわたる水銀酸化評価試験を実施した。その結果、 CuO は約500時間で水銀酸化能が低下したが、 V_2O_5 触媒は1200時間以上にわたって水銀を90%以上酸化することができた。 CuO の劣化原因は、ガス中の SO_2 や H_2O が触媒表面に吸着、反応し、水銀に対して不活性な $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生成したためであると考えられた。一方、 V_2O_5 触媒上にも $\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が極微量生成したが、水銀酸化能はほとんど低下しなかった。次に、パイロットスケールの燃焼装置からの燃焼排ガスを用いて2種類の触媒の水銀酸化能を評価した結果、 CuO 、 V_2O_5 ともに水銀を酸化できることを実証した。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

以上、本論文は燃焼プロセスにおける水銀の挙動と水銀除去方策に関する検討を行ったもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

氏 名	山 口 哲 正
-----	---------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、日本の石炭火力発電所を想定して、燃焼排ガス中の水銀の挙動を把握するとともに、適用可能な水銀排出抑制方策を検討したもので、得られた成果は以下のとおりである。

1. 燃焼ガス中で起こる可能性のある水銀の気相均一相反応について検討した。そのために、0 価水銀(Hg^0) と 2 価水銀(Hg^{2+}) をそれぞれ発生させて、ガス種による水銀の酸化、還元挙動への影響を系統立てて評価した。その結果、気相均一相反応はほとんど進行しないことを明らかにした。
2. 水銀を含む模擬燃焼排ガスを種々の石炭灰と接触させ、石炭灰への水銀の吸着を支配する因子を検討した。その結果、水銀の吸着に大きく影響すると報告されている HCl , SO_2 , NO は、日本の石炭火力発電所においてはほとんど影響を与えないことと、灰中に含まれる未燃の炭素が 0 価水銀(Hg^0) を 2 価水銀(Hg^{2+}) へ酸化して吸着を促進することを明らかにした。
3. 石炭灰を水銀の吸着剤として利用することを目的に、石炭灰による水銀の酸化、吸着挙動を詳細に検討した。その結果、(2) で明らかにしたように、石炭灰中の未燃炭素が水銀の酸化、吸着に対して重要な役割を果たすことと、水銀吸着量は時間の経過とともに増加し最大値をとった後、緩やかに減少に転じることを明らかにした。これが、 SO_2 と水から生成する硫酸の影響であることを明らかにした。
4. 水銀の吸着の促進には、未燃炭素の存在に加えて、0 価水銀の 2 価水銀への効率よい酸化が不可欠である。そこで、水銀酸化に有効な安価な触媒の探索を行った。その結果、 Fe_2O_3 , CuO , MnO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 が水銀酸化能を有し、特に V_2O_5 触媒は実ガス条件下において 1200 時間以上にわたって水銀を 90%以上酸化できることを明らかにした。

以上、本論文は日本の石炭火力発電所を想定して、燃焼排ガス中の水銀の挙動を解明するとともに、適用可能な水銀排出抑制方策を検討したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 2 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。