

石炭燃焼プロセスにおける水銀の挙動と抑制技術

守富 寛

(岐阜大学大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻)

〒501-1193 岐阜市柳戸1番1

e-mail: moritomi@gihu-u.ac.jp

摘 要

欧米諸国では高まる大気環境汚染の抑制のため、新設のみならず建替時期を迎えた既設の石炭火力発電施設に対しては硫黄酸化物、窒素酸化物、煤塵に加えて、水銀やPM2.5など将来の規制強化に備えた排ガス処理装置の設置が求められつつある。一方、我が国では厳しい硫黄酸化物、窒素酸化物、煤塵に対する規制により、既設の排ガス処理装置により水銀排出量は抑制されているが、多品種の海外炭に対応するためには、炭種、燃焼条件、排ガス処理条件の違いによる水銀排出量への影響の予測が求められている。石炭燃焼プロセスからの水銀は、原子状水銀、酸化水銀および粒子状水銀に分けられ、原子状水銀の高温場および触媒脱硝装置による酸化、酸化水銀の湿式脱硫装置での溶解、電気集塵機での未燃炭素を含む灰による吸着など、排ガス処理システムと密接な関係があることが知られている。本稿では、欧米でこれまで検討されてきた数多くの石炭火力発電施設での実測結果や新たに検討した実験結果を紹介するとともに、それらの知見に基づき、総合的に石炭火力発電施設からの水銀排出量、プロセス内の水銀挙動および対策技術の動向について概説し、燃焼プロセスからの水銀排出挙動と抑制技術の可能性について述べる。

キーワード: 国連環境計画、水銀、石炭燃焼、対策技術、炭種

1. はじめに

水銀など、微量元素の発生源は火山活動、岩石風化、森林火災および土壌由来の風塵や海洋由来の霧塵などの自然発生源と産業活動や生活物質の生産や流通と関連した人為発生源に分けられる¹⁾⁻³⁾。人為発生源はさらにエネルギー関連だけでも、石炭、石油、各種金属の採掘場、発電施設、産業用など多岐にわたるほか、廃棄物処理、金属精錬などの産業活動施設や工場の固定発生源および車などの移動発生源に分けられる。発生源の対象となる分野が広いこと、各分野でのサンプリングや個体差が大きいこと、サンプリング試料中の濃度が極めて低く高度な分析技術を要することなどの理由により、各微量元素に対する各排出源の排出係数の推算に込めるデータは少ないのが現状である。

こうした中で水銀は毒性が強いこと、また比較的発生源が特定しやすいことから、化石燃料起源である火力発電所からの排出量調査が進んでいる。1990年データ¹⁾⁻³⁾に基づいて微量元素全般の人為発生源中に占める発電施設などのエネルギー関連の比率は、As 11.6% (7.1%)、Cd 10.5% (8%)、Cr 41.6% (17.2%)、Co 不明、Cu 22.7% (12.6%)、Hg 65.7% (38.3%)、Mn 31.7% (3.4%)、Mo 不明、Ni 81.4% (51.9%)、Pb 3.8% (3.7%)、Sb 37.1% (21.3%)、Se 61.9% (23.5%)、Sn 64.7% (不明)、Ti 21.6% (不

明)、V 97.7% (73.9%)、Zn 12.7% (9.5%)であり、括弧内の値は自然発生源を含めた総量に対する比率である。これらの比率からも水銀、セレン、バナジウムについてはエネルギー関連が高いことがわかる。その主な要因が化石燃料の中でも石炭であり、エネルギー多消費国は二酸化炭素による温暖化問題ばかりでなく、有害微量元素および浮遊粒子(PM2.5)の排出削減と向き合わざるを得ない状況にある。

2. 水銀排出源

2.1 世界の水銀排出源

水銀の供給量は1980年代の6,000~7,000 t/yから1990年代には3,000~4,000 t/yに減少しているが、供給源としては鉱山での使用と副生成物利用が主であることには変わらない。一方、2003年の水銀消費量は3,850 tと推定され、分野別で見ると水銀電池(1,000 t)、中小金鉱山(900 t)、水銀電極塩素工業(800 t)、歯科用アマルガム(270 t)、測定・制御用水銀(160 t)、電気制御用(150 t)、水銀・蛍光灯(100 t)、水銀触媒(50 t)、その他(150 t)である⁴⁾。一方、図1に示すように水銀総排出量は2,269 t(2000年)と推定され^{4),5)}、そのうちの67%の1,520 tが火力発電施設からの排出とされる。地域別で見ると、アジア、アフリカ、豪州、南米が最近10年間で増加傾

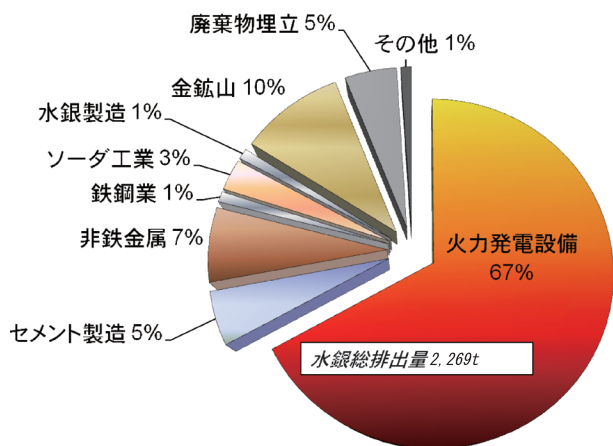


図1 2000年における人為発生源による水銀総排出量2,269tの主要分野。

向にあり、欧州、北米が減少傾向にある。アジアの大幅な増加は石炭使用によるものである。

日本における石炭火力発電施設からの排出量は、2000年で約0.6tと報告されている⁶⁾。この値は10基の石炭火力発電施設の平均排ガス中水銀濃度 $1.39 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ から排出係数を $1.2 \mu\text{g}/\text{MJ}$ とし、国内総電力量518PJ(= 1.44×10^{11} kWh)を乗じて排出量を与えている。これに対し、日本で使用される石炭中の平均水銀濃度を高めの $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ ($10 \sim 190 \mu\text{g}/\text{kg}$, ppb)^{7), 8)}とし、煙突からの排出割合を30%(排ガス処理装置による削減割合が70%であることを意味する)として、年間石炭消費量の1億tを乗じると1.5tとなり、日本における石炭火力発電施設からの大気への年間排出量は0.6~1.5tと推定される。

この値を米国と比較すると、27分の1(表1^{7), 8)})である。前述の世界の地域別排出量推定では、中国が2000年で600t、そのうち500tが石炭燃焼、80tが産業活動と推算している⁴⁾。また、世界の水銀発生量のうち3分の2が化石燃料起源であり、中国、インド、南北朝鮮などのアジアの石炭燃焼によるものを52%としている。しかしながら、中国が600tの水銀を排出するには、先ほどの簡便な推算を適用すると、中国で使用される石炭中の水銀濃度が平均で $250 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、石炭消費量が20億t、そして排ガスが処理されずに大気に出ていることを意味し、石炭燃焼で500tの推定は過大である。最近の中国の報告^{9), 10)}では1995年から2002年まで平均の総水銀排出量でさえも220t/yであり、2002年以降で250tに増加しているとされる。

石炭燃焼起源の水銀排出量は、石炭中水銀濃度を実測平均値 $200 \sim 220 \mu\text{g}/\text{kg}$ を用いて、2000年の総水銀排出量220tの約35%の76t程度と推定している。この石炭燃焼起源の排出量は先に報告されてきた推定値⁴⁾より1桁小さく、両推定値の違いについてはさらなる検討が必要である。現在、国連環境計画(UNEP)により開発途上国を含む各国からの

表1 日本と米国の石炭火力発電所からの水銀排出量の比較。

	米国	日本
石炭中水銀	85 $\mu\text{g}/\text{kg}$	50 $\mu\text{g}/\text{kg}$
煙突排出割合	54%	30%
石炭消費量	9億t	1億t
年間水銀排出量	41t	1.5t

米国：環境庁(1999)、日本：出光興産(株)

水銀排出量調査が行われており⁵⁾、アジア地域の排出量推計については今後精査されていくと思われるが、世界規模では石炭燃焼起源の大気への排出量比率が高いことには変わらない。

2.2 水銀のライフサイクル

日本国内における石炭火力発電施設からの大気排出量は0.6~1.5t/yであり、米国や中国に比べるとわずかではあるが、排ガス処理装置で捕捉された水銀が飛灰や脱硫排水に混じり別のプロセスから排出する場合もある。例えば、石炭火力発電施設の煙突からは30%でも、残り70%(例えば35%がフライアッシュとしてセメント利用か埋立地へ、35%がFGD水溶液と石膏)がよほど強い結合で固定されない限り、いずれはどこかで揮発するか溶出することになる。先の計算で言えば、石炭により日本国内に持ち込まれた水銀は5t(= $50 \mu\text{g}/\text{kg} \times 10^{11}$ kg)であり、特段の隔離固定されなければ、石炭火力発電施設からの排出量は0.6tでも、石炭由来としては1桁多い5tとなる。今後、水銀-ライフサイクル(Hg-LCA)による水銀フロー解明は重要な課題である。

3. 生成・排出機構

3.1 石炭燃焼プロセス

石炭燃焼プロセスには、 $1,500^\circ\text{C}$ の高温で燃焼する微粉炭ボイラ、 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の低温で燃焼する流動層燃焼ボイラ、小型のストーカ燃焼ボイラがある。電力事業用としては国内外を問わず微粉炭燃焼ボイラが圧倒的なシェアを有し、水銀の生成・排出に関する調査研究は微粉炭燃焼ボイラを有するプロセスに重きが置かれている。

石炭中の水銀は硫黄や塩素の化合物として存在し、それら水銀は熱分解や燃焼過程を経て、気相へ移行する。熱力学計算結果によると、 200°C 以下では、水銀は HgS 、 HgCl_2 、 Hg_2Cl_2 、 HgSO_4 の形で存在し、 400°C 付近で HgSO_4 はなくなり、 800°C 以上の高温域で HgCl_2 が減少し、 Hg^0 が増加する。 $1,500^\circ\text{C}$ の燃焼温度に到達した段階では、ほぼ Hg^0 となり、燃焼排ガスの冷却過程の $800^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ で再び HgCl_2 に、さらに低温では HgSO_4 へと酸化することが示唆される。しかしながら、 HgCl_2 や HgSO_4 は水溶性であり反応系内に水が多量に存在する場合、あるいは低温で塩素や硫黄分と反応しやすいカルシウム

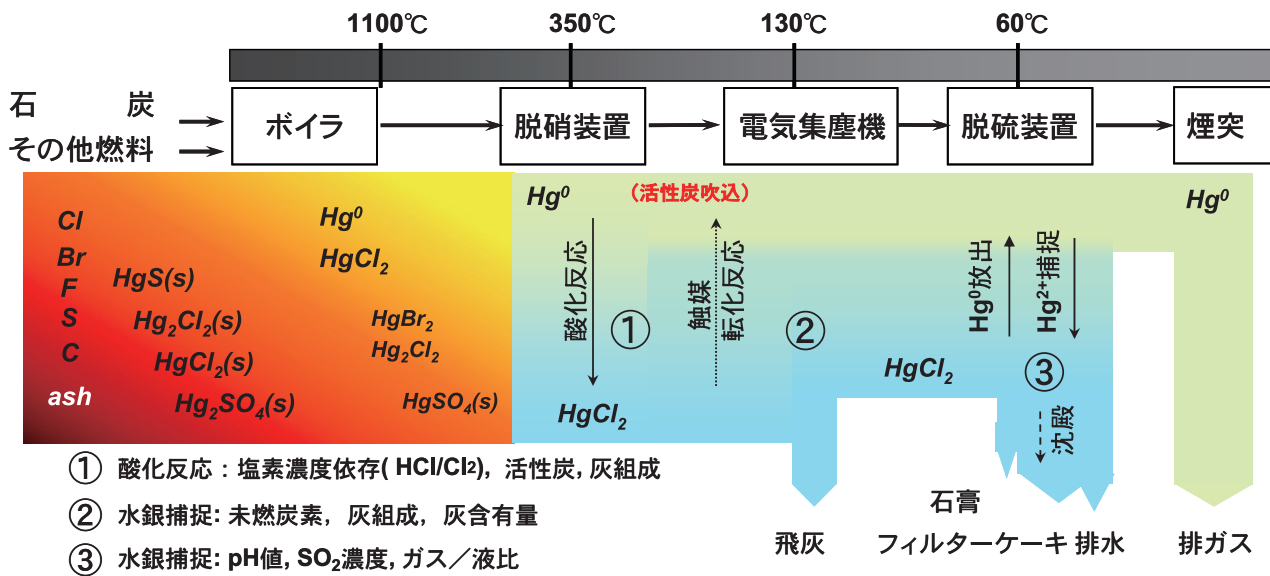
などのアルカリ成分が多量に存在する場合には Hg^0 の方が安定に存在することも示唆される。結果的に塩素や硫黄が多く含まれる石炭を燃焼させた場合でも、低温域で $HgCl_2$ や $HgSO_4$ を生成する可能性はあるが、 $500^\circ C$ 以上の高温域でアルカリ成分(例えば CaO)が存在すれば、塩素や硫黄は脱塩($CaCl_2$)や脱硫($CaSO_4$)され、 Hg^0 が低温域で増加することになる。さらに、低温域では残留した $HgCl_2$ や $HgSO_4$ が凝縮水や加湿水に溶解するため、気相には Hg^0 が多くなる。また、水銀に対しては硫黄よりも塩素の方が反応しやすく、石炭中の塩素濃度および石炭灰中のアルカリ濃度は排出される水銀の形態を決める重要な因子となる¹¹⁾。

石炭火力発電プロセスの排ガス処理装置には、一般的に窒素酸化物(NO_x)を除去するための脱硝装置、硫黄酸化物を除去するための脱硫装置(FGD)および煤塵を除去するための電気集塵機(EP)、あるいはバグフィルタ(FF)が組み込まれている。石炭中に含まれている水銀化合物は、 $1,500^\circ C$ 近くのボイラ火炉で揮発し、主に原子状水銀(Hg^0)となった後、蒸気回収のための熱交換器を経る間に冷却され、脱硝装置(Selective Catalytic Reduction; SCR)内の触媒や石炭灰中の金属成分により Hg^0 は塩化水銀($HgCl_2$)などへと酸化される¹¹⁾。また、揮発性の低い $HgCl_2$ や Hg^0 は $200^\circ C$ 以下の低温域で灰粒子に付着あるいは吸着され、電気集塵機などの集塵装置の飛灰として回収される。さらに、残存しているガ

ス状あるいは灰に付着凝集した酸化水銀化合物は湿式の脱硫装置の溶液に吸収され、その後の固液分離により石膏、フィルターケーキおよび排水に混じって排出される。脱硫装置内での吸収量は溶液の pH 値に依存し、値により $HgCl_2$ は Hg^0 に還元され、排ガス中に戻る。石炭火力発電プロセスにおける排ガス処理装置による水銀除去効果をまとめて図 2 に示す¹¹⁾⁻¹⁴⁾。図には、微粉炭ボイラ(PC)でも一般的な亜靑炭と揮発分の多い亜靑炭では排出量が異なること、排ガス処理装置が設置されていない小型の燃焼ボイラでは煙突からの排出割合が多くなることを示した⁴⁾。

3.2 水銀の形態別分類

石炭燃焼からの水銀排出量が表面化した 2000 年前後から、欧米を中心に数多くの商用プラントを対象に実測され、水銀排出量と運転パラメータの関係が明らかにされてきた。日本国内でも商用ボイラからの水銀排出量の測定は早い時期から行われてきたが、公表されなかったこと^{6), 14)}や海外からの輸入炭に依存して炭種が頻繁に変わることで、および厳しい環境規制により最先端技術を駆使した排ガス処理システムが導入されることなどの理由により、それらの炭種や排ガス処理システムが水銀の排出とどの程度、どのように関わっているかが明らかではなかった。そのため、著者らは独自に石炭燃焼条件での水銀の排出挙動を調べてきた。それらの結果を以下に述べる。



燃焼装置	燃料	洗炭	炉底灰	電気集塵機	脱硫装置	煙突	
微粉炭ボイラ	亜靑炭	10 ~ 50%	(10%)	0 ~ 27%	~ 63%	10 ~ 81%	US EPA ら ^{31), 32)}
微粉炭ボイラ	靑炭	10 ~ 50%	(10%)	18 ~ 81%	1 ~ 41%	2 ~ 52%	US EPA ら ^{31), 32)}
ストーカ炉			17%	17% (集塵)		56%	Wang ら ³³⁾
小型微粉炭			7%	23%		70%	Wang ら ³³⁾
都市ごみ				30 ~ 60%	6 ~ 40%	15 ~ 60%	Pirrone ら ³⁴⁾
焼却炉			1.8%	13.9%	77%	7.3%	Nakamura ³⁵⁾

図 2 石炭燃焼プロセスにおける排ガス処理装置による水銀除去効果と課題。

表2 石炭燃焼実験に用いた石炭の分析値

	工業分析値 [到着ベース wt%]				元素分析値 [daf wt%]					mg/kg	μg/kg
	揮発分	固定炭素	水分	灰分	C	H	O	N	S	Cl	Hg
Coal-A	33.1	55.4	1.7	9.8	82.8	5.3	9.8	1.6	0.6	233	114
Coal-B	27.4	57.7	2.3	12.6	85.4	5.2	7.3	1.9	0.3	408	49
Coal-C	27.6	60.0	4.2	8.2	82.9	4.8	10.0	2.0	0.3	176	29
Coal-D	26.0	58.8	4.6	10.6	81.1	4.4	12.0	1.8	0.67	2,304	44
Coal-E	40.9	41.5	3.1	14.5	78.2	5.9	13.6	1.3	1.08	176	119

3.2.1 実験方法

先述のように水銀の化学形態は大きく、①原子状水銀(0価)、②酸化水銀(+1価あるいは+2価)、③粒子状水銀(粒子に吸着・付着した水銀)の3種類に分けられる。ここでは、冷却過程でどのように変化するかについて調べた結果の一例を以下に示す。また、実験に用いた石炭の性状を表2に示す。Coal-AからDは瀝青炭であり、水銀濃度は29～119 ppbの範囲にある。Coal-Dは塩素濃度が2,304 ppmの高塩素炭、Coal-Eは揮発分が40.9%と高い亜瀝青炭である¹⁵⁾⁻¹⁹⁾。最初に出光興産石炭研究所帰属の石炭燃焼試験用のベンチスケールの層流炉(42 mm 直径×1,150 mm 高さ)を用い、炉内途中から水冷プローブを用いてサンプリングし、石炭燃焼率と水銀挙動を調べた¹⁵⁾。その結果、水銀は燃焼率が高くなるほど底部のボトム灰への移行割合が減少し、サイクロン飛灰への移行割合が増加していることから、燃焼率の増加とともに粒径の小さいサイクロン飛灰に移行し、粒子状水銀として回収される割合が増加することがわかった¹⁵⁾⁻¹⁷⁾。なお、この実験では室温レベルまで水冷プローブで冷却しているので、ガス状水銀も粒子状水銀として回収されている。次にベンチスケール微粉炭燃焼炉(乱流型管状炉)を用いて、冷却過程での水銀形態を調べた。燃焼炉の内径は300 mm、炉長は2,800 mmである。微粉炭は火炉投入熱量一定の条件、約6 kg/hの供給速度で供給した。燃焼後の未燃粒子を含む灰はボトム灰、サイクロン灰(サイクロン入口温度は約500℃)、煤塵として採取した。サイクロン後流のガスサンプリングシステムは、煙道内の排ガスの冷却過程を模擬するため、異なる位置のサンプリングポートから排ガスを採取し、酸化水銀化合物吸収液としてKCl水溶液、原子状水銀吸収液としてKMnO₄水溶液を用いた。灰粒子の水銀含有量を水銀計(冷原子吸光法:日本インスツルメンツ製、リガクマーキュリメーター、SP-2)にて、またガス状水銀は還元気化法(JIS K0222)による原子吸光分光分析(バリアンインスツルメント製、AA-40)により測定した。

3.2.2 水銀の分配挙動

それぞれの石炭を燃焼させたときのボトム灰、サイクロン灰、排ガス(煤塵、ガス状水銀)への水銀の分配率を図3に示す。なおサイクロン温度は約500℃、排ガスサンプリング温度は約300℃である。全ての石炭において、分配率はボトム灰へは4%以下、サ

イクロン灰へは14%以下であり、ほとんどの水銀はこの300℃付近の温度条件でも排ガスへ分配されることがわかる。前述の層流炉の結果からもわかるように、水銀は炉内ではほぼ全量が揮発しており、凝縮温度域よりも高温域にてガス状水銀と灰粒子に分離されることからボトム灰への水銀分配割合は低いと推察される。サイクロン灰がボトム灰に比べ水銀の分配率が高いのは、サイクロン灰がボトム灰よりも粒径が細かく、また後述するように未燃炭素を多く含むこと、さらに低温側で捕集されたために水銀がより多く付着したと考えられる。

サイクロン後流の排ガス中水銀をさらに、煤塵に付着した水銀(円筒濾紙回収)、ガス状酸化水銀化合物、ガス状原子状水銀に分類した。Coal-A、B、Cについてはほぼ同じ傾向を示したのでCoal-A、Coal-DおよびCoal-Eの結果をまとめて図4に示す^{18)、19)}。

Coal-Aではサンプリング温度の低下に伴って、煤塵への水銀分配率が増加する。これは排ガスの冷却過程でガス状水銀が煤塵へ凝集沈着されたことを示す。それに伴って、いずれのガス状水銀も減少している。Coal-DはCoal-A、B、Cと比較して割合は少ないが、サンプリング温度が下がるほど煤塵への水銀分配率が増加する傾向を示す。最も特徴的な傾向は、ガス状酸化水銀化合物への分配率が非常に高いことである。この理由としてCoal-Dが高塩素炭であるために、原子状水銀が塩化水銀を経由した酸化水銀化合物へ変化したと考えられる。

Coal-Eについては他の4炭種と比較すると、123℃で煤塵への分配が見られるが、サンプリング温度が低下しても煤塵への水銀分配率の増加傾向が見られない。これは他の4炭種が瀝青炭であるのに対し、Coal-Eは揮発分が多く固定炭素の少ない亜瀝青炭であることに起因する。亜瀝青炭は一般的に燃焼率が高く、煤塵中の未燃炭素分が他の炭種より少ない。そのため、灰中未燃炭素分による煤塵への水銀捕捉が減少したためと考えられる。

3.2.3 石炭中塩素濃度と灰中未燃炭素濃度の影響

石炭中塩素濃度と酸化水銀への分配割合を検討したところ、高塩素炭のCoal-Dを除く4炭種では明確な相関は見られず、Coal-Dのみ非常に高い酸化水銀割合を示した。石炭中の塩素濃度と水銀濃度をモル数で比較するとCl/Hgモル比で1万倍程度、Coal-Dで30万倍である。したがって塩素化合物に

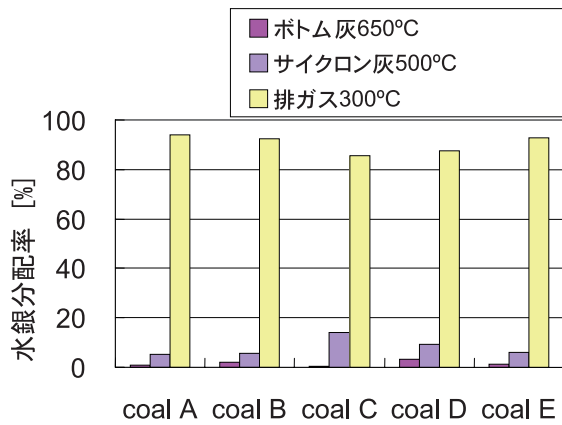


図3 ボトム灰、サイクロン灰、排ガス(煤塵、ガス状水銀)への水銀の分配率。

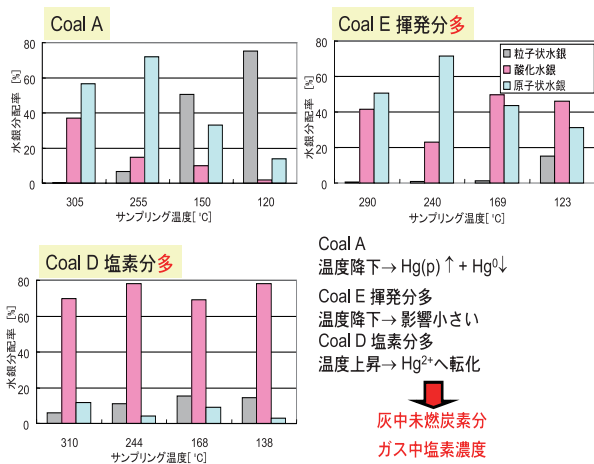


図4 排ガス中の水銀形態別(粒子状水銀、酸化水銀、原子状水銀)の分配率。

関する収支およびその塩素形態と水銀の反応速度についてさらに検討する必要がある(後述の図7)。

次に各炭種の未燃炭素分による原子状水銀と酸化水銀の捕捉効果を調べたところ、図5に示すように^{7), 19), 20)}、未燃炭素分の増加にしたがって、原子状水銀および酸化水銀の濃度(分配率)はともに減少し、未燃炭素が水銀吸着に深く関わっていることがわかる。原子状水銀と酸化水銀を比較すると、原子状水銀の減少率が大きく、未燃炭素は酸化水銀よりも原子状水銀を積極的に捕捉するよう見える。

そこで、さらに未燃炭素の影響を明確にするために低温灰化法により未燃炭素量を調整して灰を作製し、原子状水銀の吸着量を170°Cで調べたところ、炭素量と線形の相関関係が得られ、炭素分をゼロ近くまで焼却除去した無機質の灰成分のみでは水銀はほとんど捕捉しないことが明らかになった¹⁹⁾。また、炭素構造の違いを検討するために、活性炭、炭素を含む石炭灰と廃触媒を固定層にして原子状水銀と酸化水銀の捕捉剤への吸着特性を示す破過曲線から捕捉量を調べたところ、原子状水銀は炭素量に比例するが酸化水銀は比例せず、飽和する傾向があることがわかった²⁰⁾。

さらに、商用プラントの微粉炭燃焼による火力発

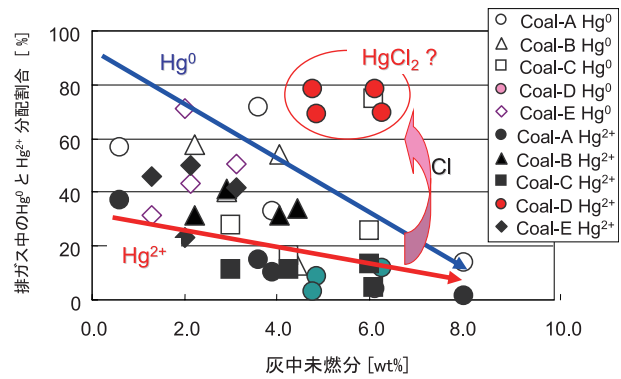


図5 灰中未燃炭素分と排ガス中水銀の相関。

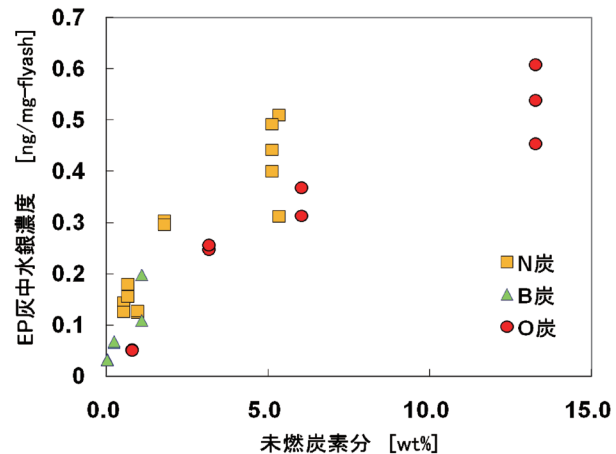


図6 実機ボイラの灰中未燃炭素分と電気集塵機灰中水銀の相関。

電所より入手した電気集塵機灰を分級し、水銀含有量と粒径の影響および未燃炭素分量との関係を調べたところ、サブミクロン径に近い灰粒子はガラス状の球形粒子であり、未燃炭素分を含まず水銀含有量が低いのにに対し、多孔質で炭素分を多く含む比較的大きな粒径の灰粒子は水銀含有量が多いことが明らかとなった。未燃炭素分と水銀含有量は図6に示すように、ほぼ線形の相関となる²¹⁾。

4. 水銀抑制技術

4.1 欧米で進められている対策技術

欧米および日本の石炭火力発電施設における排ガス処理装置の設置方針の大きな違いは、日本では現在、3-TENと言われるNO_x、SO_x、煤塵濃度を、それぞれ煙突出口で10 ppm、10 ppm、10 mg/Nm³とする規制強化がすでに進んでいるのに対し、欧米ではこれまで規制値の低かった脱硫、脱硝、脱塵の規制強化に加えて、水銀とPM_{2.5}(凝縮性有害微量金属を含む)を対象とした新たな規制を進めようとしていることである。例えば、米国内の発電施設は1,100箇所、日本と比べれば20倍近い石炭燃焼消費量であるが、脱塵装置は設置されているものの、脱硝装置は全発電施設の3%、脱硫装置は20数%とされ、

規制強化を機に排ガス処理装置の導入あるいは置き換えを計画している発電施設は、脱硫と脱硝装置の他に脱水銀装置の導入が求められる状況にある。また、すでに脱硫・脱硝装置が設置されている場合でも、新たに脱水銀装置を追加するか、あるいは脱硫・脱硝・脱水銀を同時処理できるようなマルチ排ガス処理装置の導入を検討し始めている^{5), 22), 23)}。いずれの排ガス処理システムが適切かを判断するため、欧米では産官連携により 100 以上の石炭火力発電所施設の測定サイトで石炭中含有元素と燃焼条件、試験的な排ガス処理装置の形式との相関解析を進めている²⁴⁾。技術的な側面に加えて、規制効果、導入費用、技術達成最大濃度(MACT)、健康影響、大気や湖水汚染濃度などの観点から脱水銀装置の導入効果を総合的に判断しようとしている。現状で米国からの大気への水銀排出量は多いので、上述の脱水銀装置の導入は排出量の低減に効果的である。

日本国の水銀排出量が米国に比べて低いもう一つの理由として、使用している石炭の違いがあげられる。日本国内では 100 種類以上の石炭が電力事業用で燃やされているが、石炭中の硫黄分は 0.6% 以下であり、水銀含有量も少ないのが一般的である。これに対して、欧米を含め、特に中国では硫黄分が高く、水銀濃度も高い石炭が使用されている。そのため、日本国内の石炭火力発電所に導入されている低硫黄石炭に適応した排ガス処理システムとは違い、高硫黄・高水銀を含む石炭に対応した排ガス処理システムの構築が求められる。

石炭火力発電施設を対照とした大気への水銀排出低減のための対策技術としては、表 3 に示すような技術が検討されている。大別すると、

- (1) 前処理や混焼を含む燃料転換
- (2) 燃焼改善
- (3) 集塵装置強化

(4) 湿式あるいは乾式排煙脱硫装置

(5) 吸着剤吹き込み

(6) 低温回収

などがあげられる^{5), 24)}。

こうした技術の中で、基本は二つであろう。一つは水銀を酸化して水可溶性に変換し²⁵⁾、湿式脱硫装置により吸収させ水処理系へ回す方法、もう一つは原子状水銀を中心に活性炭などにより捕捉して^{20), 26)}固体吸着処理系に回す方法である。結局は長所短所があり、また経済性を加味すると、総水銀量を極力低減しようとした場合、現状では両者を組み合わせることになる。脱硝装置(SCR)による水銀酸化効果はすでに確認されており、酸化水銀化合物は湿式脱硫装置(FGD)により除去できる。したがって、脱硝装置が運転されていれば、水銀は酸化され、脱硫装置で 90% 近く除去できる可能性がある。しかしながら、水銀の酸化程度は前述したように、低温域での酸化剤となる塩素や硫黄の形態およびその濃度に強く依存すると考えられる。例えば、日本国内の石炭火力発電施設には高性能の脱硫・脱硝装置が導入されているにも関わらず十分酸化されるわけではなく、脱硫装置では全水銀の 3 分の 1 程度しか回収できない。このことから、通常の脱硝装置による触媒酸化だけでは大きな酸化効果を期待できないように思われる。

活性炭吹き込み試験については、米国での試験結果が数多く報告されている。それらによれば、電気集塵機(EP)とバグフィルタ(FF)の組み合わせがもっとも除去率は高く、灰中未燃炭素の少ない亜瀝青炭に対する効果は劣る²³⁾。日本国内では、活性炭吹き込みとバグフィルタによる水銀除去は廃棄物焼却処理ではすでに行われている。また、電源開発(株)の磯子火力発電所では、活性炭による乾式脱硫・脱硝システムがすでに導入されており、水銀捕捉効果も

表 3 水銀排出抑制技術.

技術	低減効果	その他排ガス処理効果
脱硝装置(SCR)	未定	30 ~ 60% NO _x
脱硝装置(SCR)	脱硝 + 湿式スクラバー	70 ~ 90% NO _x
低 NO _x バーナ	未定	> 50% NO _x
洗炭	0 ~ 78%	48% SO ₂
湿式スクラバー	> 90% Hg ⁰ (No Hg ²⁺)	80 ~ 90% SO ₂
脱硝 + 湿式スクラバー	> 80% Hg 瀝青炭	> 90% SO ₂ and > 90% NO _x
乾式スクラバー + 電気集塵機 バグハウス	6 ~ 9% 米国 EPA 約 63%	80 ~ 90% SO ₂
電気集塵機(EP)	0 ~ 82% (低温 EP) 米国 EPA 36% 瀝青炭 米国 EPA 3% 亜瀝青炭	> 99% PM
バグハウス	0 ~ 73% 米国 EPA 90% 瀝青炭 米国 EPA 72% 亜瀝青炭	> 99% PM
高効率電気集塵機	0 ~ 50% (試験中)	> 99% PM
湿式電気集塵機	約 30% (試験中)	56% PM (試験中)
電気集塵機 + バグハウス	34 ~ 87% (試験中)	> 99% (試験中)

期待できる。湿式脱硫装置が組み込まれているシステムでは二価の水銀の除去が可能であり、活性炭吹き込みとバグフィルタによる回収を組み合わせることにより総水銀除去には効果的ではあるが、脱硫装置の配置、温度調整、排ガス処理システム全体の見直しが必要となる。加えて、水銀捕捉用に活性炭吹き込みのシステムを導入する場合には、その経済性のほかに、集塵機で回収される飛灰(フライアッシュ)に水銀付着活性炭が混ざることが問題とされる。例えば、フライアッシュをセメントなどに直接利用する場合には利用先での水銀の再放出、そのための処理費が問題となる。今後は地球温室効果ガスの削減、厳しくなる環境規制に対応し²⁷⁾、経済性を高めた総合的な排ガス処理システムの開発が求められることになるであろう。

4.2 水銀排出予測シミュレータ

NEA社と出光興産(株)では、1999年度から2003年度までのNEDO事業で蓄積した上述の実験データに基づき水銀シミュレータを開発し、米国の商業用ボイラ向けにMercuRator™を商品化している²⁸⁾⁻³⁰⁾。このシミュレータには、図7に示す石炭の燃焼一次モデルに加え、排ガス中での水銀の均一および不均一酸化反応モデル、未燃分表面への吸着モデルなど、数多くの化学計算モデルが組み込まれている。サブモデルには、脱硝装置の触媒表面上での水銀酸化モデル、電気集塵機での粒子状水銀の捕捉モデル、湿式脱硫装置での酸化水銀の捕捉モデルを備えている。水銀の酸化に最も大きな影響を及ぼす炭素表面での水銀酸化挙動は、①塩素の炭素表面への吸着、②塩素化された炭素表面への水銀の吸着、③塩化水銀の脱着の段階を経て、HgCl脱離、HgClとHClの気相反応によるHgCl₂生成などをベースとしている。これらの反応メカニズムは酸化と吸着

の両者を同時に取り扱っており、比較的高温では水銀は酸化反応が主体的で、AH(Air Heater)温度以下では、炭素表面への吸着が主体的であることを表現できるなどの特徴を有する。MercuRator™では、活性炭注入量に対するHg除去率の飽和現象と石炭品質との関係を定量的に説明できるなどの成果を得ている。

一方で、実際の発電所での運用の場合、より簡便な水銀の水銀挙動(現象)の違いの把握方法が必須である。そこで、出光興産(株)では水銀シミュレータでの解析結果を元に、特定の水銀挙動の予測式に基づくプラント内での水銀挙動予測ツールM-PETを開発している。図8にMercuRator™およびM-PETの概略を示す。石炭性状の登録のみで特定のプラントでの水銀挙動(分配および排出)を予測でき、混炭などによる性状調整などによる経済的な排出抑制対策に有効な指針を与えることができる。

以上、水銀排出に関わる抑制技術および予測モデルについて述べてきた。技術的には湿式スクラバなどによる水処理でも、乾式の活性炭吹き込みでも燃焼排ガスからの水銀処理の観点からは除去効果が期待できるが、除去した後の最終生成物(廃棄物、石膏、脱水ケーキ・スラッジ、セメント、水銀付着活性炭等)をどうするのか、すなわち廃棄埋立とするのか、回収固定(隔離)とするのか、何らかの製品利用とするのかにより経済性評価も環境性評価も異なってくる。水銀の最終処分法により、煙道からの水銀除去法が決まるともいえよう。今後は、水銀の最適なライフサイクル(Hg-LCA)および水銀フローから対策技術を見直すべきであると考えている。

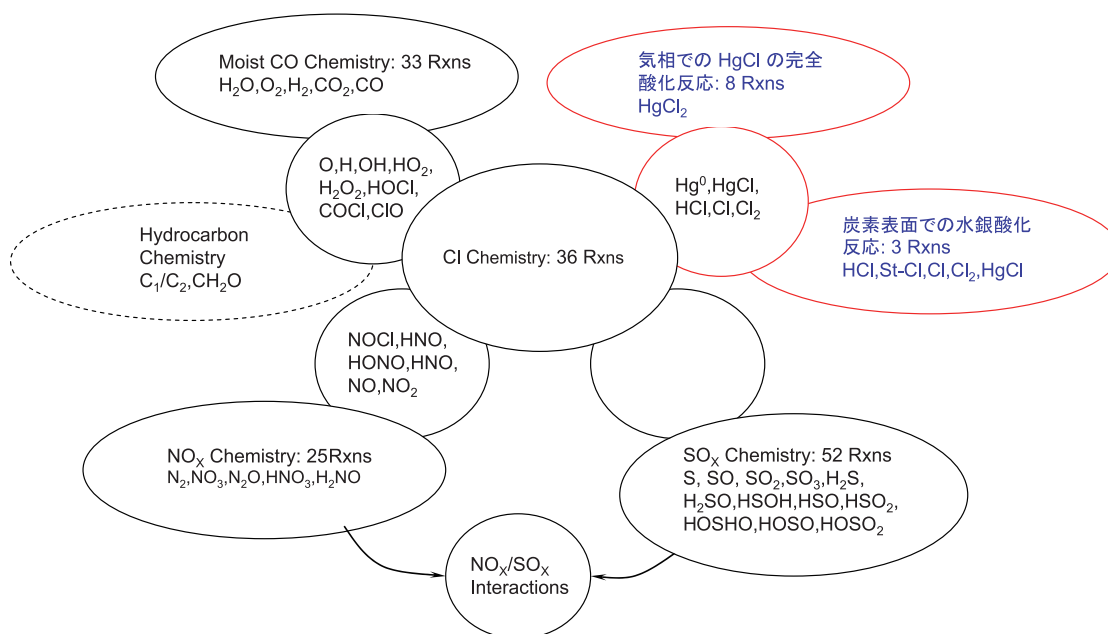


図7 MercuRator™に組み込まれている化学計算モデル。

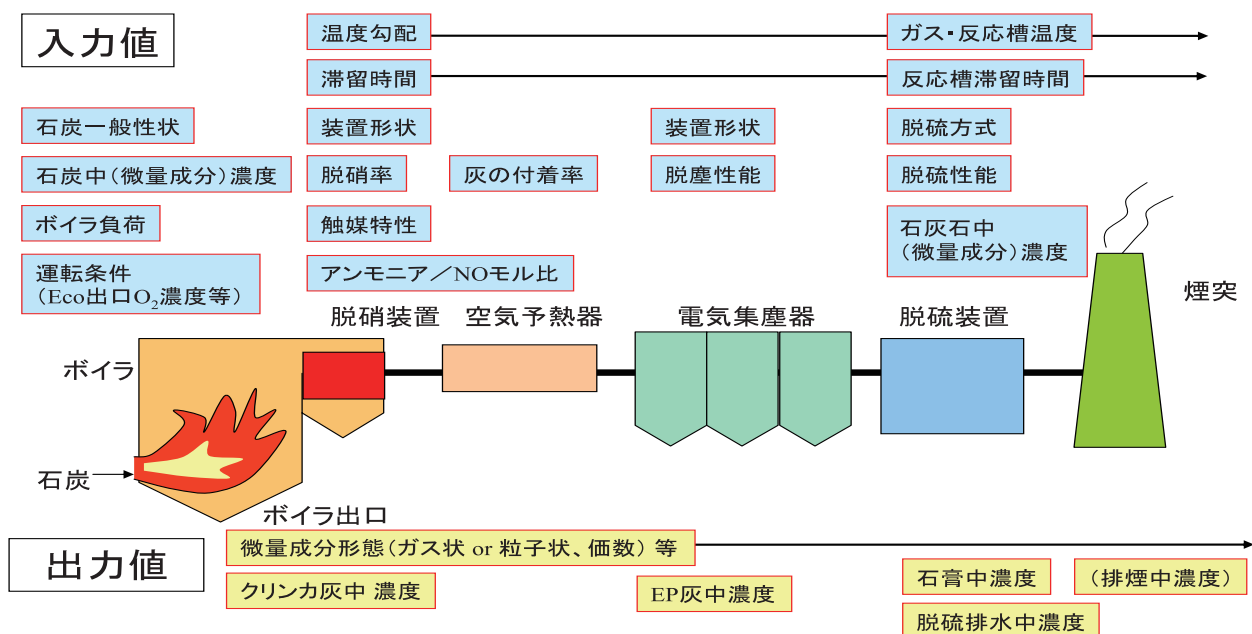


図8 石炭燃焼プロセスからの水銀排出予測シミュレータ (Mercurator™) および M-PET の概略。

5. あとがき

水銀はこれまで「水銀といえば水俣」と言われるように地域公害問題として扱われてきたが、ここ最近では「地球環境汚染物質」として扱われるようになってきた。これは眠っていた化石燃料を地下から掘り出し、「パンドラの箱」を開けたかのように、大気中の二酸化炭素濃度を増加させ、さらに水銀排出量の増加に結びついているからであろう。先進国のみならず後進国の経済的発展は安価なエネルギー消費と直結していることから、石油価格の上昇が懸念される昨今では石炭需要は今後も伸びるものと予想され、石炭を使用する限りは「クリーン・コール・テクノロジー (CCT)」の促進と普及が不可欠である。冒頭に述べたように、アジア地域での水銀排出量が50%を占め、石炭燃焼起源が主であることから、国連環境計画もアジア地域でのパートナーシップによる改善を求めている。アジア地域でキーとなる技術は石炭火力発電施設の発電効率の向上、地域に合った排ガス処理システム、および適切な水銀を含む有害微量金属の処理・利用フローシステムの構築であり、アジア地域の各現地の事情に合った技術および地域・現地間の協力関係を育てることにより「地球環境汚染物質」の地域排出量の削減を推進すべきであり、これまで日本国で培ってきた発電や排ガス処理技術および普及の経験を役立てる時がきている。

謝 辞

本稿に使用したデータは主に(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構、(財)石炭エネルギーセンターと共同で出光興産(株)(藤原尚樹氏、神柱大助氏)

が岐阜大学とで実施した石炭利用技術開発研究成果によるものであり、関係した方々および討議に加わっていただいた横山隆壽氏に深く感謝いたします。

引用文献

- 1) Moritomi, H. (2001) Trace Element Workshop 2001 (燃焼プロセスにおける微量成分ワークショップ) 講演集, 微量成分研究会(編).
- 2) Sloss, L. L. and I. M. Smith (2000) *Trace element emissions*, CCC/34, London, UK, IEA Coal Research, 93p.
- 3) Nriagu, J. O. (1990) Global metal pollution: poisoning the biosphere? *Environment*, 32(7), 7-33.
- 4) Pacyna, J. M. and E. G. Pacyna (2005) Emission and legislation outside North America and EU Project ESPRE, 2nd International Expert's Workshop MEC2, Ottawa, Canada 24-25 May 2005.
- 5) United Nations Environmental Programme, Chemicals (2002) Global Mercury Assessment, December 2002, (<http://www.chem.unep.ch/mercury/default.htm>)
- 6) 伊藤茂雄・横山隆壽・朝倉一雄 (2002) 石炭火力発電所の微量物質の排出実態調査. 電力中央研究所報告. 調査報告: W02002.
- 7) 藤原尚樹 (2003) Trace Element Workshop 2003 (燃焼プロセスにおける微量成分ワークショップ) 講演資料.
- 8) Moritomi, H. and N. Fujiwara (2005) Mercury Emission from Coal Combustion in Japan, 2nd International Expert's Workshop MEC2, Ottawa, Canada 24-25 May 2005.

- 9) Zhuo, Y. (2007) Hg Emission from Six Coal-fired Power Plants in China and its Implication, 4th International Expert's Workshop MEC4, Tokyo, Japan, 13-15 June 2007.
- 10) Duan, Y. (2007) Mercury Speciation in Flue Gas and Removal in Several Chinese Coal-Fired Power Plants with Different APCD's. 4th International Expert's Workshop MEC4, Tokyo, Japan, 13-15 June 2007.
- 11) 守富 寛 (2005) 石炭燃焼プロセスにおける水銀挙動と対策技術. 廃棄物学会誌, 16, 204-212.
- 12) Senior, C. (2004) Modelling Mercury Behaviour in Combustion Systems: Status and Future Prospects. 1st International Expert's Workshop MEC1, Glasgow, UK, 12-13 May, 2004.
- 13) Meij, R. (1997) Behavior, Control and Emissions of Trace Species by Coal-fired Power Plant in Europe. 58087-KST/MAT 97-6546, Amhem, Netherlands, KEMA, 53p.
- 14) 横山隆寿 (2004) 石炭燃焼に関わる水銀問題の動向. CCT ワークショップ ((財) 石炭利用総合センター), 8.2-8.3.
- 15) Fujiwara, N., Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tsuji, S. Takasu, H. Mutoh, S. Ikeda and Y. Tadakuma (2001) Mercury transformation behavior on a bench-scale coal combustion furnace. *Air Pollution IX*, WIT Press, 395-404.
- 16) Fujiwara, N., Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tuji, S. Takasu, and S. Nicsa (2002) Mercury transformations in the exhausts from lab-scale coal flame. *Fuel*, 81, 2045-2052
- 17) Fujiwara, N., Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tuji, S. Takasu and S. Nicsa (2002) A mechanism for mercury oxidation in coal-derived exhausts. *Journal of the Air&Waste Management Association*, 52, 894-901.
- 18) Fujiwara, N., Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, E. Murakami, A. Akimoto, S. Ikeda and Y. Tadakuma (2003) Mercury transformation behavior on a bench scale coal combustion furnace, *Journal de Physique IV* (Proceedings of XII th International Conference on Heavy Metals in the Environment, 2003, Volume 1), 495-498.
- 19) Moritomi, H., E. Murakami, S. Kambara, N. Fujiwara, Y. Fujita and K. Tomura (2004) Mercury Behavior in Flue Gas Control System with Sorbents. The 21 Annual International Pittsburgh Coal Conference, Osaka International Convention Center, Osaka Japan, September, 13-17.
- 20) 小嶋俊之・神原信志・守富 寛・藤原尚樹 (2004) ガス状水銀捕捉剤の開発とその捕捉メカニズム. 化学工学会, 第70回年会(名古屋), S118.
- 21) 山口智行・神原信志・守富 寛 (2006) 固体原子吸光法によるフライアッシュ中微量元素含有分布の直接測定. 第43回石炭科学会議, 高知文化プラザかるぽーと, 10, 10-13.
- 22) Feeley, T. J. III (2004) DOE-NETL's Mercury Control Technology R&D Program for Coal-Fired Power Plants. 1st International Expert's Workshop MEC1, Glasgow, UK, 12-13 May, 2004.
- 23) Feeley, T. J. III (2006) U. S. DOE's Hg Control Technology RD&D Program-Significant Progress, But More Work to be Done! 3rd International Expert's Workshop MEC3, Katowice, Poland, June 5-7, 2006.
- 24) Senior, C.L. (2001) Validation of Fundamentally Based Model for Mercury Emissions Form Coal-fired Power Plants Using ICR Data, Proceedings of the Air & Waste Management Association's Annual Conference&Exhibition 94th, Orlando, FL, United States, June 24-28, 2001.
- 25) Senior, C. L. (2006) Oxidation of mercury across selective catalytic reduction catalysts in coal-fired power plants, *Journal of the Air&Waste Management Association*, 56, 23-31.
- 26) Kolker, A., C. L. Senior and J. C. Quick (2006) Mercury in coal and the impact of coal quality on mercury emissions from combustion systems. *Applied Geochemistry*, 21, 1821-1836.
- 27) 横山隆壽 (2007) 水銀に関する国内外の規制動向. 第7回横浜微量成分ワークショップ, IHI ゲストハウス, 5.31-6.1.
- 28) 藤原尚樹・神柱大助 (2007) 第13回流動化・粒子プロセスシンポジウム石炭燃焼における水銀の挙動と予測評価システム. 第13回流動化・粒子プロセスシンポジウム, 東京農工大学, 東京, 293-298.
- 29) Niksa, S. and N. Fujiwara (2005) A predictive mechanism for mercury oxidation on selective catalytic reduction catalysts under coal-derived flue gas. *Journal of the Air&Waste Management Association*, 55, 1866-1875.
- 30) Niksa, S. and N. Fujiwara (2005) Predicting extents of mercury oxidation on coal-derived flue gases. *Journal of the Air&Waste Management Association*, 55, 930-939.

(受付 2007 年 12 月 13 日, 受理 2008 年 3 月 9 日)

