

水銀の化学形態の温度依存性及び水銀除去用活性炭添着剤の反応特性の推定

飯野成憲・寺嶋有史・辰市祐久・小泉裕靖

【要約】水銀除去用活性炭添着剤の種類や排ガスの温度変化が水銀の化学形態や反応特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的に研究を実施した。熱力学平衡計算により水銀の存在形態は168℃以下では主に水溶液態の $HgCl_4^{2-}$ 、それ以上の温度では主にガス態の $HgCl_2$ であると推定された。 Hg^0 は焼却炉内の主要なガスであるHCl存在下においてバグフィルタで除去しやすい $HgCl_2$ に容易に変化する。本研究で同定された添着剤 $FeCl_3$ はHClが存在しない条件でも Hg^0 を $HgCl_2$ に変化させることから水銀除去に有効であることが示唆された。

【目的】

水銀に関する水俣条約の成立に伴う大気汚染防止法施行規則が平成30年4月に施行され、都市ごみ焼却施設においても基準値が設定されている。多くの都市ごみ焼却施設ではダイオキシン対策としてバグフィルタ前に粉末活性炭を噴霧しているが、活性炭は必ずしも水銀除去用ではない。また、都市ごみ焼却炉内のような酸性ガス存在下における活性炭による水銀除去に関する知見は少ない。近年、廃棄物処理施設の発電効率向上のためバグフィルタ入口温度を160℃程度から190℃程度まで高めることで触媒脱硝のための排ガス再加熱を不要とする提案もされていることから、排ガスの温度変化に伴い水銀の形態が変化し、水銀除去率にも影響を及ぼす可能性がある。そこで、水銀除去用活性炭添着剤の種類や温度変化が水銀の化学形態や反応特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的に、熱力学平衡計算による研究を実施した。

【方法】

(1) 水銀の化学形態の温度依存性 一般臭気用活性炭A、水銀除去用活性炭B～Eを対象とした。水銀除去用活性炭B～Eについて、MSDS情報およびSEM-EDXより添着剤の種類及び含有量を推定した。大気汚染防止法における既設工場の基準値(50 $\mu g/Nm^3$)の水銀が継続して混入するものと仮定し、文献値より算出したバグフィルタ入口におけるガス重量、吹込薬品量、添着剤(B-E)の含有量を熱力学平衡計算ソフトに入力して平衡計算を行い、反応生成物の種類、量、状態(ガス態、水溶液態等)を推定した。温度は100℃～250℃の10℃刻みとした。

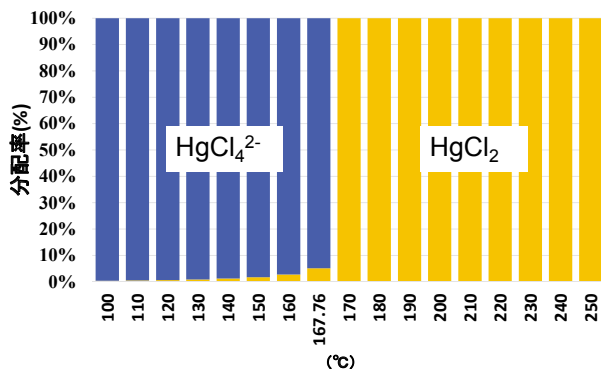
(2) 各種ガス存在下における水銀と添着剤の反応予測 HCl、SO₂、O₂、H₂Oの各種ガスの存在下において質量保存則を満たす化学反応式を網羅的に立てギブズの自由エネルギー変化 ΔG を計算することにより、添着剤の種類ごとの水銀の平衡状態を推計した。水銀除去に効果が高いとされるZnSを添加した場合も併せて推計した。

【結果の概要】

(1) 水銀の化学形態の温度依存性 一般臭気用の活性炭Aを使用した場合の100℃から250℃における水銀の化学形態を推定した(図1)。100℃ではほぼ全量が水溶液態の $HgCl_4^{2-}$ であるが、相転移温度167.76℃を超えるとほぼ全量がガス態の $HgCl_2$ に変化する。 $HgCl_4^{2-}$ 、 $HgCl_2$ のいずれも水溶性であるが、イオンの形態を取る前者の方がより活性炭添着剤に吸着しやすい形態であると考えられることから、活性炭による水銀処理を検討する場合には、低温の方が適しているといえる。なお、添着剤が塗布された活性炭B～Eにおいてもほぼ同様の傾向が確認された。

(2) 各種ガス存在下における水銀と添着剤の反応予測 添着剤がなく Hg^0 が各種ガスとのみ反応する場合、最大の ΔG を示す基本反応式は以下の①式のとおりであり、 Hg^0 よりも $HgCl_2$ の方が安定な状態であることがわかる。
 $Hg(1) + 2HCl(g) + 1/2O_2(g) = HgCl_2(s) + H_2O(g) \quad \Delta G = -192.8kJ/mol (160^\circ C) \dots\dots\dots ①$

熱力学平衡計算による添着剤/添加物質と Hg^0 、各種ガスの反応を表1に、 $HgCl_2$ 、各種ガスの反応を表2に示す。それぞれ ΔG がマイナスの場合のみ記載している。R6、R7より、 $FeCl_3$ と Hg^0 はHClが存在しない場合でも反応が自発的に進行し、 $HgCl_2$ が生成する。 $FeCl_3$ (R6、R7)やZnS(R11、R12)のいずれも Hg^0 との反応では①式と同等の ΔG であることから、 Hg^0 はHClやO₂と反応するとともに、 $FeCl_3$ やZnSと直接反応することで $HgCl_2$ やHgSに形態が変化し除去されるものと考えられる。なお、表2より、 $HgCl_2$ からさらに反応が進むものは限られる。R18～R20より、ZnSは $HgCl_2$ 、O₂、HClと反応してZnCl₂やZnOを生成することがわかる。①式よりHClはHg除去にプラスの因子をもたらすが、過剰量の消石灰噴霧によりバグフィルタ入口付近のHCl濃度が極端に下がると、Hgの一部が Hg^0 のままバグフィルタを通過し、十分に除去できない可能性もある。しかし、 $FeCl_3$ はHClが存在しない条件においても Hg^0 を $HgCl_2$ に変化させることが期待できることから、Hgの乾式処理において有効である。



- 温度上昇過程では相転移温度 167.76°Cを境に水溶液態の HgCl_4^{2-} からガス態の HgCl_2 に変化する。
- イオンの形態を取る HgCl_4^{2-} の方が HgCl_2 より活性炭添着剤に吸着しやすいと考えられることから、活性炭による水銀処理には低温の方が適している。
- 添着剤が塗布された活性炭 B~E においてもほぼ同様の傾向が確認された。

図 1：温度変化に伴う水銀の化学形態の変化（活性炭 A）

表 1：熱力学平衡計算による添着剤/添加物質と Hg^0 、各種ガスの反応（160°C）

番号	活性炭	添着剤/添加物質	反応式	ΔG (kJ/mol)
R1	B	CaCl_2	$\text{Hg}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{CaCl}_2(\text{s}) = \text{HgCl}_2(\text{s}) + \text{CaO}$	-25.8
R2		FeSO_4	$\text{Hg}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{FeSO}_4(\text{s}) = \text{HgSO}_4(\text{s}) + \text{FeO}$	-1.5
R3	C	S	$\text{Hg}(\text{l}) + \text{S}(\text{l}) = \text{HgS}(\text{s})$	-41.9
R4			$\text{S}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$	-301.0
R5	D	I_2	$\text{Hg}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{g}) = \text{HgI}_2(\text{s})$	-98.9
R6	E	FeCl_3	$\text{Hg}(\text{l}) + 2/3\text{FeCl}_3(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{HgCl}_2(\text{s}) + 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-196.0
R7			$\text{Hg}(\text{l}) + 6/7\text{FeCl}_3(\text{s}) + 3/7\text{O}_2 = \text{HgCl}_2(\text{s}) + 2/7\text{FeCl}_2(\text{s}) + 2/7\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-185.7
R8			$\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{FeCl}_3(\text{s}) = \text{HgCl}_2(\text{s}) + 2\text{FeCl}_2(\text{s})$	-123.7
R9			$\text{FeCl}_3(\text{s}) + 3/2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{HCl}(\text{g})$	-5.0
R10			$\text{FeCl}_3(\text{s}) + 3/4\text{O}_2(\text{g}) = 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3/2\text{Cl}_2(\text{g})$	-48.8
R11	-	ZnS	$\text{Hg}(\text{l}) + \text{ZnS}(\text{s}) + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{HgS}(\text{s}) + \text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-220.7
R12			$\text{Hg}(\text{l}) + \text{ZnS}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{HgS}(\text{s}) + \text{ZnO}(\text{s})$	-151.0
R13			$\text{ZnS}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO}(\text{s}) + \text{S}(\text{s})$	-109.1
R14			$\text{ZnO}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) = \text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-69.7

表 2：熱力学平衡計算による添着剤/添加物質と HgCl_2 、各種ガスの反応（160°C）

番号	活性炭	添着剤/添加物質	反応式	ΔG (kJ/mol)
R15	C, D	KI	$\text{HgCl}_2(\text{s}) + 2\text{KI}(\text{s}) = \text{HgI}_2(\text{s}) + 2\text{KCl}(\text{s})$	-88.4
R16	E	FeCl_3	$\text{FeCl}_3(\text{s}) + 3/4\text{O}_2(\text{g}) = 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3/2\text{Cl}_2(\text{g})$	-48.8
R17			$\text{FeCl}_3(\text{s}) + 3/2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{HCl}(\text{g})$	-5.0
R18	-	ZnS	$\text{HgCl}_2(\text{s}) + \text{ZnS}(\text{s}) = \text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{HgS}(\text{s})$	-28.0
R19			$\text{ZnS}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO}(\text{s}) + \text{S}(\text{s})$	-109.1
R20			$\text{ZnO}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) = \text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-69.7

- l：液体 g：気体 s：固体
- FeCl_3 と Hg^0 は HCl が存在しない場合でも反応が自発的に進行し、 HgCl_2 が生成する（R6、R7）。
- Hg^0 は HCl や O_2 と反応するとともに、 FeCl_3 や ZnS と直接反応することで HgCl_2 や HgS に形態が変化し除去されるものと考えられる（R6、R7、R11、R12）。
- ZnS は HgCl_2 、 O_2 、HCl と反応して ZnCl_2 や ZnO を生成する（R18~R20）。

【参考文献】

- 1) 飯野ら：活性炭添着剤及び温度が水銀の化学形態に及ぼす影響の熱力学的考察，第 29 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿 2018, pp.347-348, 2018
- 2) Shigenori Iino et al., Thermodynamic Equilibrium Calculations to Determine the Capability for Removing Gaseous Mercury Using Impregnated Activated Carbon, 2018, *Proceeding of APLAS TOKYO 2018 The 10th Asia-Pacific Landfill Symposium*