

Selected Article

一般論文

煙道排ガス中水銀濃度測定装置 (ENDA-Hg5200) Development of Mercury Analyzer for Stack Gas — ENDA-Hg5200 —

石川 浩二

Koji ISHIKAWA

重金属への環境配慮の関心が高まる中、煙道排ガス中水銀濃度測定装置を開発した。ガス状水銀は様々な物質との反応性が高く、共存ガスの影響も受けやすいため測定が困難である。特に、従来は連続測定においてゼロ点の信頼性に問題があった。そこで、接ガス部の配管材料選定とその使用温度など最適条件を検討し、プローブユニット内に設置する乾式の還元触媒を開発した。またサンプルガス中共存ガスの影響を低減するために、HCL除去スクラバを開発し、還元触媒の前段に配置することにより、触媒劣化を低減し長期安定稼動を実現した。測定原理には、紫外線吸収法-流体変調方式を採用し、高感度計測が可能でかつ原理的に妨害成分の影響を低減した。それにより、指示安定性に優れた連続分析計の開発をした。

We made a design the new mercury analyzer for stack gas, amid mounting international concern over environmental from heavy metal. It was difficult for us to measure the mercury, because gaseous mercury is high reactivity with other material and susceptible to coexistence gas. Especially, existing analyzer had a problem that stability of measurement value was no good. So, we selected the materials at sample line and examined most suitable condition for measurement mercury, and made a design new dry reducing catalyst in the probe unit. And we made a design new hydrogen chloride scrubber for extend the catalyst lifetime. Analyzer uses cold vapor atomic absorption and cross-modulation method, therefore can measure high sensitivity and stability.

はじめに

水銀は金属元素の中で、常温常圧にて唯一液体として存在する。そのため産業界では過去に多くの用途があり、蛍光灯や電池などに使用されてきた。しかし、水銀が人体に影響を及ぼすことから現在は、電池など製品への使用が禁止されてきている。特に、日本国内では公害の原点ともいわれる水俣病があり、河川水中のメチル水銀が食物連鎖により人体に取り込まれ、人間の中枢神経系に障害を及ぼす被害をもたらした。また、米国では石炭燃焼排ガス中の水銀による人体への被害も報告されている。それを受けて米国EPA (Environmental Protection Agency) では、2005年12月に石炭火力発電所からの

水銀の総排出量を制限する規制(CAMR: Clean Air Mercury Rule)を施行し、排ガス中の水銀濃度の低減に努めている^[1]。国際的にも国連環境計画(UNEP: United Nations Environment Programme)にて水銀の取り扱いに関する条約の制定に向け、各国間での協議が進められている^[2]。これは、生物残留性および長距離移動による極地汚染の増加などの観点から、残留性有害物質として水銀を国際的に監視、管理する必要性が認識されてきたためである。水銀監視への関心が高まる背景のなか、2価水銀(Hg²⁺)を0価水銀(Hg)に還元し、排ガス中の全水銀を連続計測する分析計を開発したので報告する。

水銀の特性

水銀は主に無機水銀、有機水銀として自然界に存在し、それぞれの特性が異なる。

無機水銀は元素水銀(0価水銀)、1価および2価水銀など様々な形態で存在しているが、煙道排ガス中には0価水銀もしくは、2価水銀として多く存在しており特性も異なる。0価水銀は水溶性がなく、多くの金属と反応しアマルガムを形成する。また紫外線領域である253.7 nm付近の光に強い吸収が計測される。2価水銀は水溶性があり、塩化水銀(HgCl₂)として存在し、強い毒性を持つ。

一方、有機水銀は、水銀原子に炭素が結合した化合物の総称をいい、メチル水銀(CH₃-Hg⁺)などがある。有機水銀は無機水銀に比べて毒性が強く、水俣病の原因はこの有機水銀の流出によるものであった。

煙道排ガス中水銀濃度分析装置(ENDA-Hg5200)の開発

測定フロー

今回開発した煙道排ガス中水銀濃度分析装置(ENDA-Hg5200)の測定フローを図1に、全体写真を図2に示す。採取点であるプローブユニット内に還元触媒を配置し、水溶などによる損失が発生しないように2価水銀を0価水銀に還元する。その後ドレンセパレータ、電子冷却器に

て除湿し、分析計内で電磁弁により交互に2流路に切り替えられる。一方は、金を含む水銀除去スクラバにてサンプル中の水銀を取り除く、もう一方は直接セルに導入される。

セルは、中心波長253.7 nmの紫外線を発生する低圧水銀ランプで照射されており、水銀が存在するとこの波長の光が吸収される。この光の減衰量を半導体検出器(フォトダイオード)で検出し、濃度信号に変換する。



図2 ENDA-Hg5200の全体写真

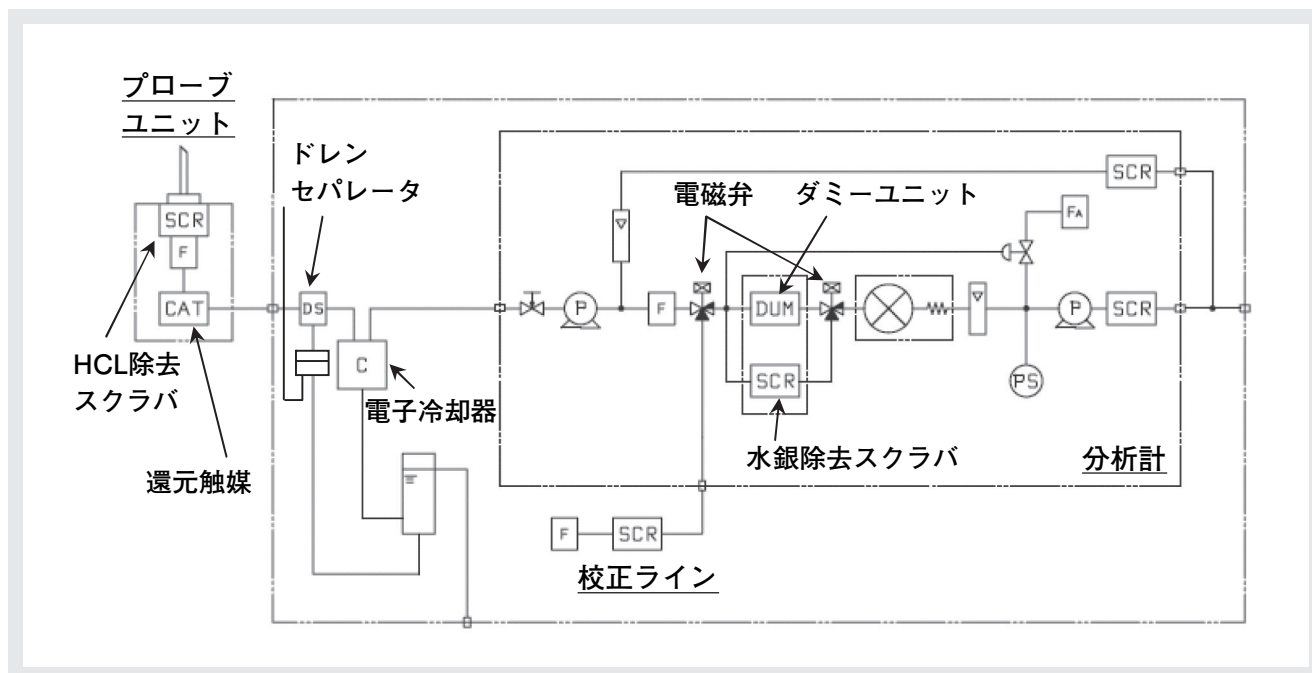


図1 ENDA-Hg5200の測定フロー

プローブユニット

ENDA-Hg5200の専用プローブユニットとしては、炉内採取点からプローブユニット内までをフッ素樹脂配管とし、2価水銀を0価水銀に還元する触媒と、サンプル中の塩化水素を除去するHCL除去スクラバで構成した。

還元触媒

2価水銀を0価水銀に還元する方法として、表1にまとめた。

表1 還元方法の違い

		メリット	デメリット
試薬の使用	湿式還元法	実験室用途として簡易測定が可能。	試薬調整・交換などのメンテナンス性が悪い。
	乾式還元法	試薬の扱いが容易である。低温度域にて使用可能。	共存ガスの影響を受けやすい。

試薬を用いる方法では、塩化すず(Ⅱ)二水和物を硫酸に溶解したものや、L-アスコルビン酸溶液にサンプルを通気する湿式還元法^[3]と、還元作用のある試薬を固体としてサンプルガスを通気する乾式還元法がある。湿式還元法は溶液の調整や交換など、メンテナンス性に問題がある。種々の方法を検討し、今回は乾式還元法を採用した。なお共存ガス対策は、次章にて説明する。還元触媒は、亜硫酸カリウム(K₂SO₃)を粒状化したものを選定し、下記反応式にて2価水銀を0価水銀に還元する。



また、最適な還元効率とするため、加熱温度の検討を行った。結果は図3の通りであり、620 Kを下回ると還元効率が低下することがわかった。またK₂SO₃は分解温度が

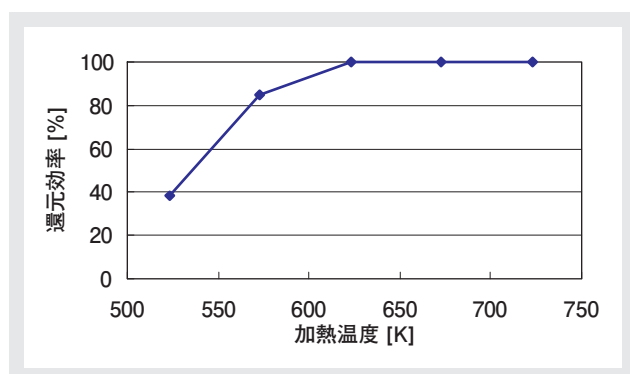


図3 還元触媒の加熱温度による還元効率の変化

約770 Kである。それらの結果から、触媒の加熱温度は650 Kとした。

HCL除去スクラバ

ごみ焼却炉の煙道排ガス中には塩化水素(HCl)も共存するため、還元触媒上では下記の反応が生じる。



そのため触媒表面がHClによる劣化を起し、2価水銀が還元されにくくなり、全水銀の指示値が低下する。そこで還元触媒の前段にHCL除去スクラバを設置し、触媒のHCl劣化防止対策を行った。HCL除去スクラバには、アルカリ性炭酸塩であるNa₂CO₃を主成分とした試薬を用いて中和反応により除去を可能とした。



分析計

従来法の連続水銀計測の分析計では、一時間毎にゼロ校正を行い、校正後にサンプルを常時測定する方法が一般的である。しかし、この方法ではゼロ点がドリフトするという問題がある。ドリフトの原因は、干渉ガスの影響、フライアッシュやミストなどの腐食成分によるセル汚れによるものである。

そこで、ゼロ点の長期安定性を考慮し、流体変調方式を採用した。図4に示すように、光源には低圧水銀ランプを、検出器にはフォトダイオードを用い、測定原理には紫外線吸収法を採用した。リファレンスラインには金を珪藻土に含浸したもの(以下、水銀除去スクラバ)を使用し、金と水銀のアマルガム反応にて水銀を除去することとした。水銀除去スクラバの選定として、金と珪藻土の配合比、加熱温度、他成分の影響などを検討した。それぞれの結

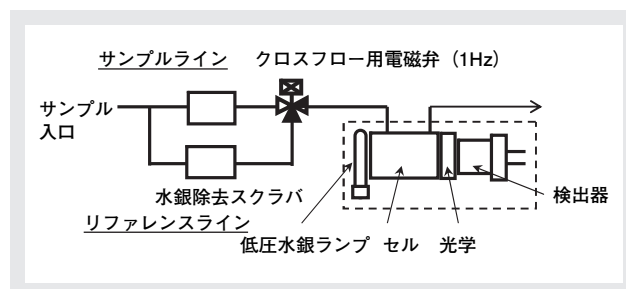


図4 分析部の原理図

果を次章より示す。なお、測定ガス出口にも同様な水銀除去スクラバを配置し、環境面にも配慮し評価を行った。

水銀除去スクラバの選定

金と珪藻土の配合比

金と珪藻土の配合比については、金15%（重量比）、30%、35%、45%を製作し、破過時間から最適な配合比を検討した。金と珪藻土の製作方法は、塩化金($\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と珪藻土を純水に浸漬し、加熱して塩素・水分を蒸発させ、珪藻土に金を蒸着させた。破過実験については、上記にて製作した水銀除去スクラバに、気化させた濃度の異なる0価水銀を流し、後段の分析計にて水銀の指示値を計測した。分析計の指示値が $0.005 \text{ mg}/\text{m}^3$ を超過するまでの時間を破過時間とした。試験結果を図5に示す。結果より、配合比30%にて破過時間が長いことがわかる。これは、珪藻土に蒸着した金の表面積によるものと考察する。

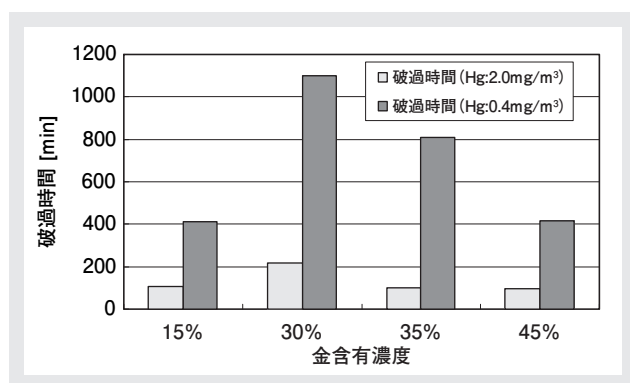


図5 金含有率の違いによる破過試験結果

水銀除去スクラバの加熱温度

金と水銀のアマルガム反応の最適化を検討するために、水銀除去スクラバ加熱温度の評価を行った。試験方法は上記と同様であり、15%の配合比の水銀除去スクラバを

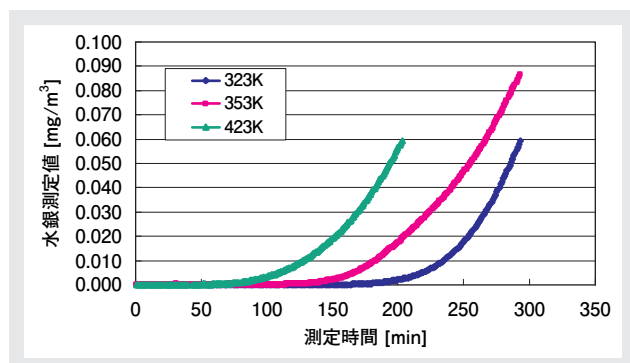


図6 水銀除去スクラバの加熱温度試験結果

323 K、353 K、423 Kと加熱し、それぞれの破過時間を測定した。その結果を図6に示す。

結果より、加熱温度が低い水銀除去スクラバの破過時間が長くなった。これは反応速度との関係であり、高温になれば反応が遅くなると考察できる。これらの結果と、周囲温度影響を考慮し、323 Kでの加熱が最適と判断した。

他成分の干渉影響

排ガス中の共存ガスである二酸化硫黄(SO_2)は、水銀の吸収波長の253.7 nm付近に紫外吸収があり、干渉影響の原因となる。本分析計は、原理に流体変調方式を採用しているため干渉影響は受けないが、検証のため分析計に SO_2 を流し指示確認を行った。結果、水銀除去スクラバの加熱温度と指示影響の関係が見られた。これは SO_2 の水銀除去スクラバへの吸着量が無視できないことがわかった。石炭排ガスなどの SO_2 濃度が高く水銀濃度が低いガス条件では、水銀除去スクラバの加熱温度をより高温に、ごみ焼却排ガスのように SO_2 が低く水銀が高い場合は、低温にて設定し対策することとした。

流量の検討

上記水銀除去スクラバの寿命を長くするため、セルへの流量の低減化を検討した。まずはサンプルガスおよびリファレンスガスが導入されるセルの長さを、測定濃度範囲等から最短とした。同様にクロスフロー用の電磁弁からセルへの配管も最短にし、セルを含むガス置換容積を最小化した。その容積にガス流量と感度、水銀測定値の関係の結果を図7に示す。200 mL/min以上の流量では感度はほぼ等しくなったため、セル流量を200 mL/minとした。採取点からポンプ出口までのサンプル採取流量は、採取点からの応答性を考慮して、600 mL/minとした。実用的にも応答時間の規格を満足することを確認した。

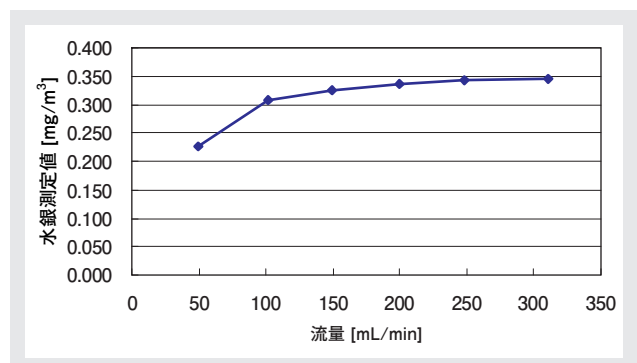


図7 流量に対する感度の関係

清掃工場での実装試験

すべての機能を評価するため、実際に稼動している清掃工場にて実装試験を行った。試験は排ガス条件の異なる2箇所にて実施した。

煙突入口での測定結果

試験を行った清掃工場は、灰溶融炉出口から煙突入口にて各排ガスが合流する構造になっており、水銀濃度が変動しやすい条件となっている。比較用の既設分析装置(他社製)の隣にプローブを設置し、約3 m離れた箇所に分析計を設置し、排ガス測定を行った。結果を図8に示す。グラフからも分かるように、既設機との相関もよく、相関係数は0.9846であった。

ろ過集じん器出口での測定試験

本工場のろ過集じん器出口のガス条件としては、排ガス処理にバグフィルタやウエット処理が行われており、塩化水素濃度が300~400 ppm存在し、水銀濃度はほぼ0.000 mg/m³であるといわれている。

そのため、HCL除去スクラバの評価ならびにゼロ点の安定性を中心に評価を行った。結果、約3ヶ月間の連続測定を行ったが、HClの除去能力は低下しなかった。また、測定値についても0.000~0.002 mg/m³を示し、低濃度付近

での安定性を確認することができた。

指示安定性

従来法の分析計では、排ガス中フライアッシュやミストなどの腐食成分によるセル管の汚れにより、ゼロドリフトの発生が避けられなかった。また、ゼロドリフトが発生する場合は、数時間毎にゼロ校正を行うので欠測時間が多くなり問題があった。

本試験では、清掃工場の排ガスにて長期の連続試験を行なった。測定開始から終了時の間にてゼロガス(窒素ガス)と既知濃度のスパンガス(水銀ガス)を用いて分析計の安定性を確認した。なおスパンガス濃度は、サンプルガスと近似な濃度とした。結果を表2に示す。43日間測定を行い、ゼロ、スパンとも1.0%F.S.以内の結果となり、安定性が良好であった。よって、ゼロ点の校正は1週間または1ヶ月間に1回程度の校正周期でよく、極力欠測時間を

表2 ゼロガス、スパンガスの測定結果

経過日数	ゼロ[mg/m ³]	スパン[mg/m ³]	スパン幅[mg/m ³]	影響値[%F.S.]
基準日	0.000	0.070	0.070	---
9日目	0.000	0.070	0.070	0.0
23日目	0.000	0.067	0.067	-0.6
29日目	0.000	0.069	0.069	-0.2
37日目	0.000	0.070	0.070	0.0
43日目	0.000	0.072	0.072	0.4

(注記)%F.S.: %フルスケールの意味であり、測定レンジである0.500 mg/m³をフルスケール(100%)として演算した影響値である。

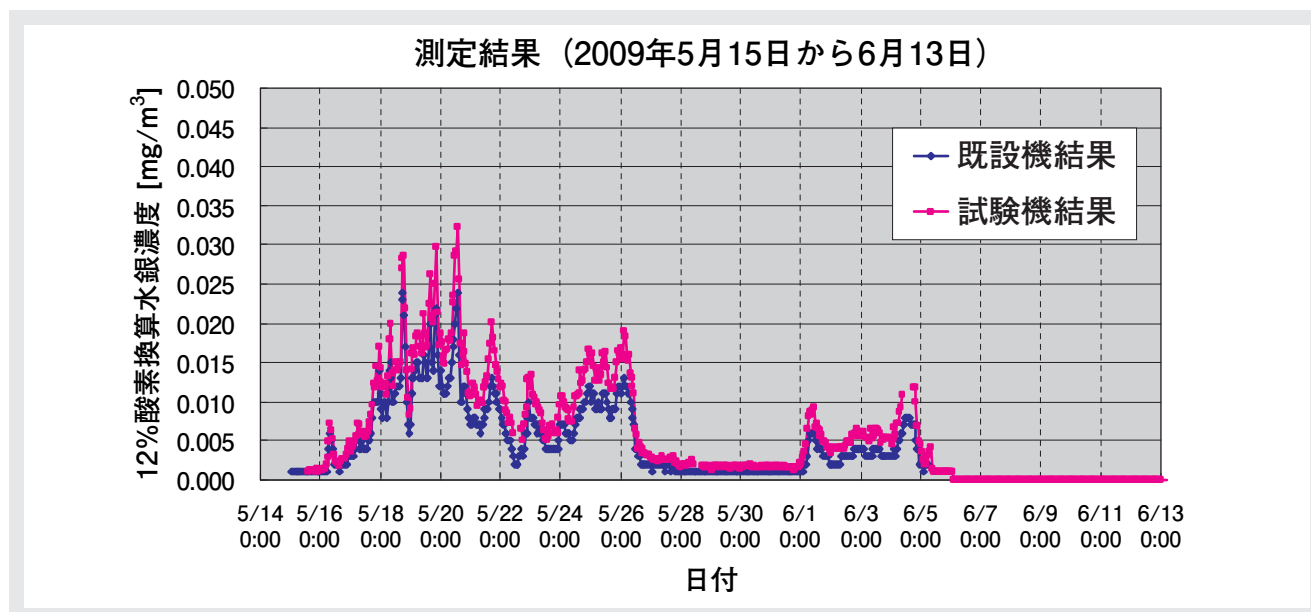


図8 煙突入口での試験結果【代表図】

少なくできることがわかった。

石炭燃焼排ガス測定への展開

石炭燃焼排ガス中には様々な重金属、硫黄分が含まれており、それらの物質がサンプリング経路に堆積することで水銀が損失し、測定値が低下する問題がある。そのため、分析計の前段にサンプルガスを洗浄する機能(前処理ユニット)を設けた(図9)。

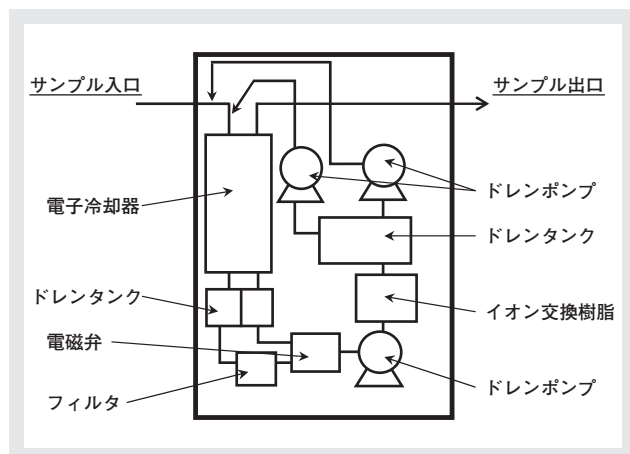


図9 石炭燃焼排ガス用前処理ユニット

ここで開発した前処理ユニットは、サンプルガスに共存する他の金属成分の除去洗浄と急冷を同時に行う機能を持ち、金属成分との反応性を防止し指示低下を防ぐことができる。また、洗浄液の再生循環機構を設けているために、メンテナンスも軽減できる。

終わりに

上記清掃工場での測定結果から、既設機との良好な相関が得られ、ゼロ点の安定性など高感度水銀計測の実用化試験として当初の目標を達成することができた。これにより煙道排ガス中の低濃度水銀を安定して連続測定することができ、他の煙道排ガス分析計製品にラインアップが可能となった。特に、本分析装置に流体変調方式を用いたことから干渉成分の低減、HCL除去スクラバと還元触媒の組み合わせによる、連続全水銀測定方式を確立することができた。

測定対象排ガスの種類によりサンプリングユニットを変えることにより、様々なサンプル排ガス分野の測定が可能となった。

参考文献

- [1] USEPA Clean Air Mercury Rule
(<http://www.epa.gov/CAMR/index.htm>.)
- [2] UNEP Mercury Programme.
(<http://www.chem.unep.ch/mercury/>)
- [3] JIS K 0222-1997 排ガス中の水銀分析方法



石川 浩二

Koji ISHIKAWA

株式会社堀場製作所
環境・プロセスシステム統括部
ガス計測開発部