

## 【特 集：水 銀 と 環 境】

## 石炭燃焼プロセスにおける水銀挙動と対策技術

守 富 寛\*

【要 旨】 本稿では、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する。欧米諸国では石炭火力発電施設に対する煤塵、硫黄酸化物、窒素酸化物に加えて、水銀とPM 2.5の将来規制についての議論が活発化している。わが国では煤塵、硫黄酸化物、窒素酸化物に対する排ガス処理装置の普及が火力発電施設からの水銀排出量を抑制している。石炭の水銀は、元素水銀、酸化水銀、および粒子状水銀に分けられ、それぞれ灰中未燃炭素による吸着、排ガス中塩素による酸化、冷却過程で灰への凝集付着と密接に関係する。燃焼プロセス内での水銀は高温場および触媒脱硝装置により酸化され、水可溶性の酸化水銀となり、湿式脱硫装置により水処理系に回収される。電気集塵機により灰付着あるいは未燃炭素に吸着された粒子状水銀が回収され、さらに回収率を上げるためには活性炭吹き込みによる捕捉が有効となる。

キーワード：水銀、石炭燃焼、対策技術、触媒脱硝装置、湿式脱硫装置

## 1. は じ め に

水銀に限らず、微量元素の発生源は土壌、火山、水域、海洋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。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、微量であり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应えう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<sup>1-3)</sup>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% (8.8%), 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 1.4% (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(PM 2.5)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

水銀の需要と供給量で見ると1980年代の6,000～7,000 ton/yから1990年代には3,000～4,000 ton/yに減少しているが、鉱山での使用と副生成物利用が大きな比率であることに変わりはない。図1に示すように、2003年での水銀消費量は3,850 tonとされ、分野別で見ると中小金鉱山(900 ton)、水銀電極塩素工業(800 ton)、水銀電池(1,000 ton)、歯科用アマルガム(270

原稿受付 2005. 6. 13

\* 岐阜大学大学院工学研究科

連絡先：〒501-1193 岐阜市柳戸1-1

E-mail: moritomi@cc.gifu-u.ac.jp

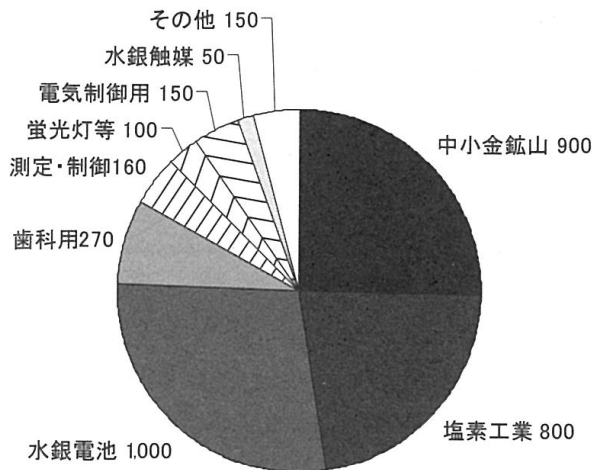


図1 2003年世界の水銀消費量3,850 tonの内訳 (Maxson, 2004)<sup>4)</sup>

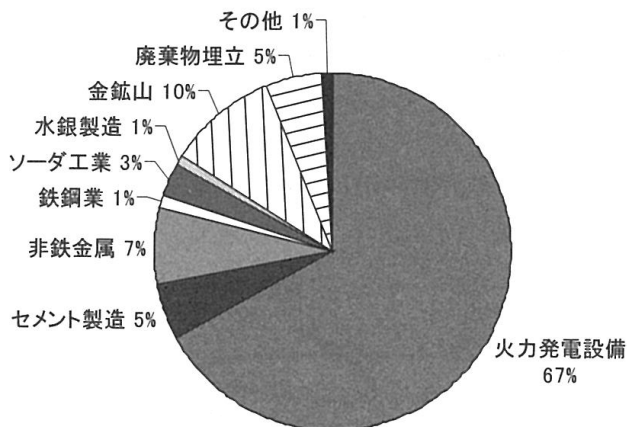


図2 2000年における人為発生源による水銀総排出量2,269 tonの主要分野

ton), 測定・制御用水銀 (160 ton), 水銀・蛍光灯 (100 ton), 電気制御用 (150 ton), 水銀触媒 (50 ton), その他 (150 ton) と報告されている<sup>4)</sup>。一方, 図2に示すように水銀総発生量は2,269 ton (2000年) であり, そのうちの67%の1,520 tonが火力発電施設からの排出量とされる。地域別で見ると, 図3に示すアジア, アフリカ, 豪州, 南米が最近10年間で増加傾向にあり, 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量によるものと推察される。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0.6 tonと報告されている<sup>5)</sup>。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  $518 \text{ PJ} (= 1.44 \times 10^{11} \text{ kWh})$  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 (図4参照<sup>6,7)</sup>) を高めの  $50 \mu\text{g}/\text{kg}$  ( $10 \sim 190 \mu\text{g}/\text{kg}$ , ppb) 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%

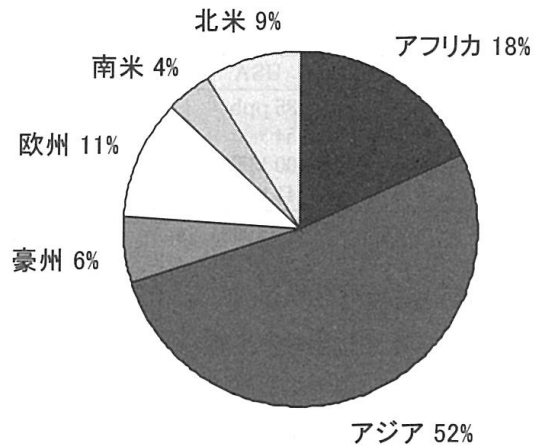


図3 2000年における人為発生源による水銀総排出量2,269 tonの地域性

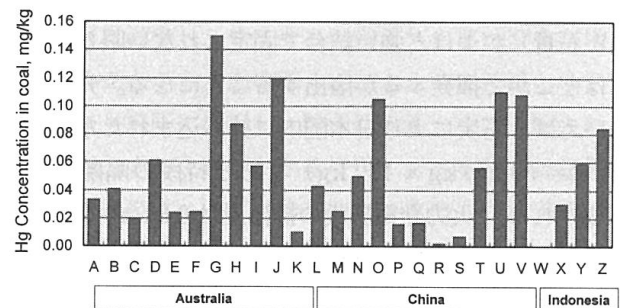


図4 日本で使用されている石炭の水銀含有量 (平均で  $47 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 範囲は  $10 \sim 190 \mu\text{g}/\text{kg}$  (ppb))

であることを意味する) として, 年間石炭消費量の1億tonを乗じると1.5 tonとなることから, 日本における石炭火力発電施設からの年間排出量は0.6 ~ 1.5 tonの間と推定される。

この値を米国と比較すると1/27 (表1参照<sup>6,7)</sup>) である。先の世界の地域別排出量推定では, 中国が2000年で600 ton, そのうち500 tonが燃焼, 80 tonが産業活動と推算している<sup>4)</sup>。世界の水銀発生量のうち2/3が化石燃料起源ではあるが, 中国, インド, 南北朝鮮などのアジアの石炭燃焼により52%となる。中国が600 tonの水銀を排出するには, 中国で使用される石炭の水銀濃度が平均で  $300 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 石炭消費量が20億ton, そして排ガス処理されずに大気に出ていることを意味し, 過大評価とも思われる。一方, 年間日本の10倍にあたる12億tonの石炭が燃焼され, 米国並みの排ガス処理が普及しているとする, 60 ton程度であり, 1桁小さい排出量と推算される<sup>8)</sup>。現状では不明な点も多く, アジア地域の排出量推計については今後さらに精査されていくことを期待する。

表1 日本と米国の石炭火力発電所から水銀排出量の比較<sup>6,7)</sup>

	USA	Japan	
Mercury in coal	85 ppb	50 ppb	(2/3)
Mercury from Stack	54 %	30 %	(1/2)
Coal consumption	900 MT	100 MT	(1/9)
Mercury emission	41 ton/y	1.5 ton/y	(1/27)

USA : EPA (1999), Japan : Idemitsu Kosan

## 2.2 水銀のライフサイクル

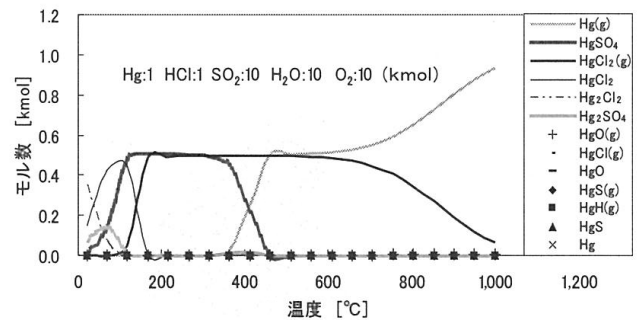
中国における水銀排出量の推算で、1桁の違いがあることを述べたが、国内でも石炭火力発電施設の煙突からの排出量はわずかでも、排ガス処理装置で捕捉された水銀が別の発生源に移動して出ているとすると、石炭起源の水銀排出であることには変わらない。発電所の煙突からは30%でも、残り70%（たとえば35%がフライアッシュとしてセメント利用か埋立地へ、35%がFGD水溶液と石膏）がよほど強い結合で固定されない限り、いずれはどこかで揮発するか溶出することになる。先の計算でいえば、石炭により日本国内に持ち込まれた水銀は5 ton (=  $50 \mu\text{g}/\text{kg} \times 10^{11} \text{ kg}$ ) であり特段の隔離固定されなければ、火力発電施設の排出量は0.6 tonでも、石炭由来としては1桁多い5 tonとなる。今後、水銀－ライフサイクル (Hg-LCA) は水銀フロー解明の重要な課題となろう。

## 3. 生成・排出機構

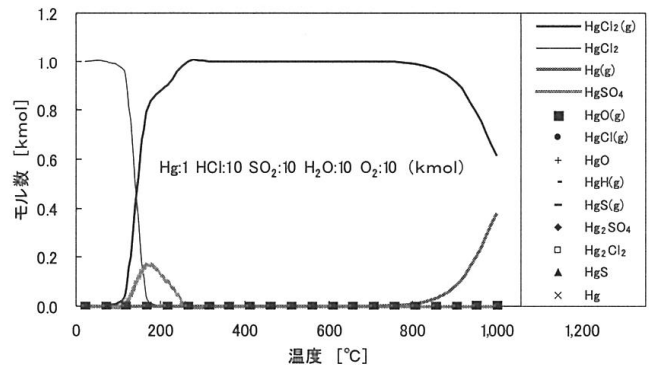
### 3.1 石炭燃焼プロセス

ここでは、主に石炭燃焼プロセスにおける水銀挙動について述べる。石炭燃焼プロセスには、1,500℃の高温で燃焼する微粉炭ボイラ、800～900℃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が、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。図5 (a)(b) のHSC 5.0<sup>9)</sup> による熱力学計算結果では、200℃以下では、 $\text{HgSO}_4$ 、 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{HgSO}_4$ の形で存在し、400℃付近で $\text{HgSO}_4$ はなくなり、さらに800℃以上の高温域で $\text{HgCl}_2$ が減少し、 $\text{Hg}^0$ が増加する傾向にある。1,500℃の燃焼温度に到達した段階では、ほぼ $\text{Hg}^0$ となり、燃焼排ガスの冷却過程800～500℃で再び $\text{HgCl}_2$ へと酸化されることが示唆される。塩素濃度が高い石炭を燃焼した場合には、排ガス中の塩素 (HCl) 濃度も高く、気相  $\text{HgCl}_2$  が安定に存在することから、石炭

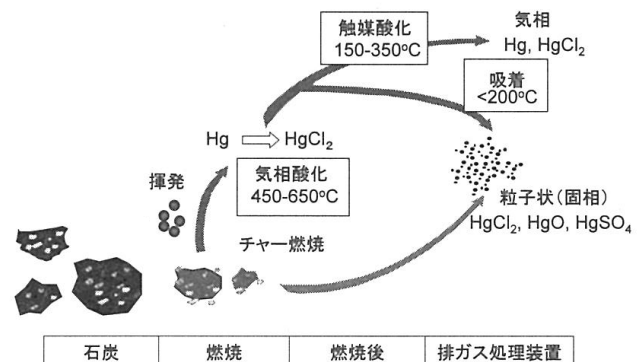


(a) 塩素少量



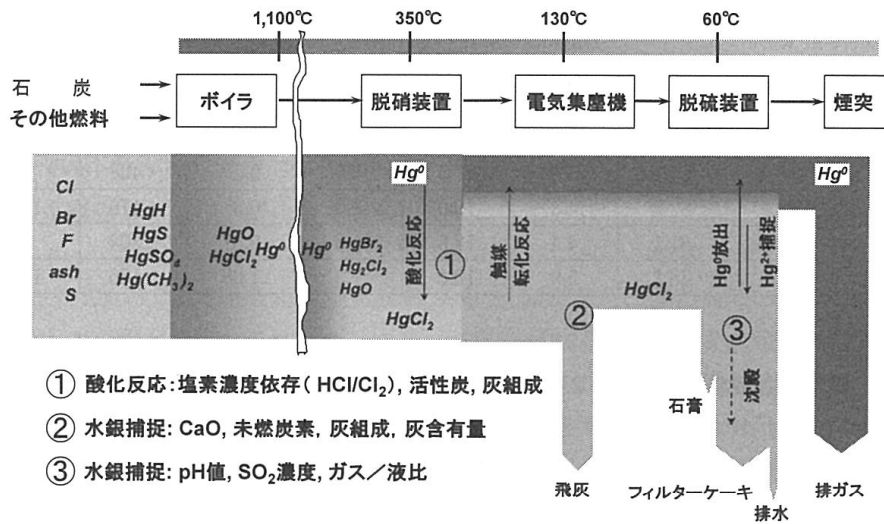
(b) 塩素多量

図5 熱力学平衡計算 HSC による水銀組成

図6 石炭燃焼プロセスにおける水銀挙動<sup>10)</sup>

中塩素挙動は水銀挙動の重要な因子となることがわかる。

こうした石炭燃焼過程の水銀挙動を図6に模式的に示す<sup>10)</sup>。一般的には熱的な酸化過程と石炭中の灰に含まれる重金属や石炭火力発電プロセスに組み込まれている脱硝装置 (Selective Catalytic Reduction : SCR) 内の触媒が  $\text{Hg}^0$  の  $\text{HgCl}_2$  への酸化触媒と機能する。300℃から400℃で元素水銀 ( $\text{Hg}^0$ ) から塩化水銀 ( $\text{HgCl}_2$ ) への転換反応は実測結果でも指摘されている<sup>11)</sup>。また  $\text{HgCl}_2$  が  $\text{Hg}^0$  に比べて揮発性が低いことから、200℃以下の低温域では  $\text{Hg}^0$  や  $\text{HgCl}_2$  は灰粒子に吸着し、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る。その吸収量

図7 石炭燃焼プロセスにある排ガス処理装置による水銀除去効果と課題<sup>13)</sup>

は脱硫溶液の pH 値に依存し、値により  $\text{HgCl}_2$  は  $\text{Hg}^0$  に還元され、排ガス中に戻る。石炭燃焼プロセスの排ガス処理装置による水銀除去効果と課題を図7に示す<sup>12, 13)</sup>。

### 3.2 水銀の形態別分類

#### 3.2.1 実験方法

水銀の化学形態は先述したように大きくは、① 元素

水銀、② 酸化水銀、③ 粒子状水銀の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われわれが調べた結果の一例を以下に述べることにする。実験装置は図8に示す出光興産石炭研究所所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)を用いて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。その結果、図9に示すように、燃焼率が高くなるほど底部のボトム灰への

移行割合は減少し、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る<sup>14-16)</sup>。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ため、粒子状水銀が多いが、実際の排ガス温度はもっと高く、かつ粒子状

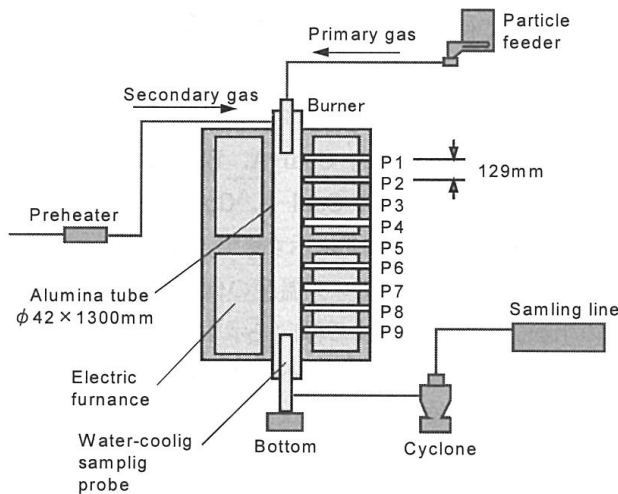


図8 石炭燃焼過程での水銀挙動実験に用いた管状炉

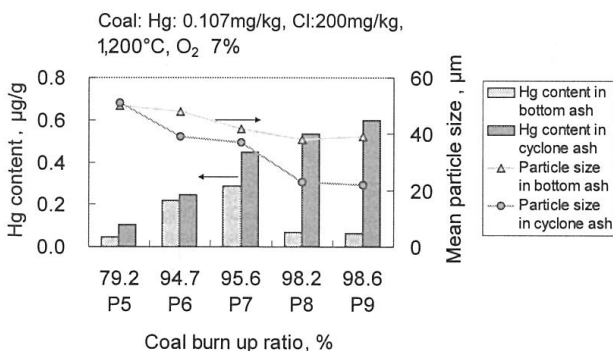


図9 石炭燃焼過程での燃焼率、粒径、灰中水銀濃度

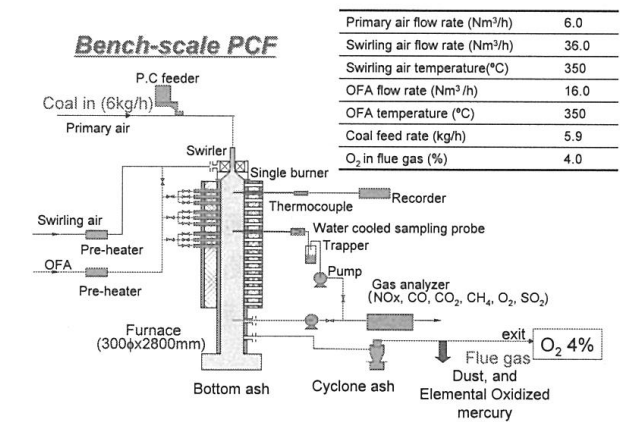


図10 石炭燃焼過程での水銀挙動実験に用いた乱流炉

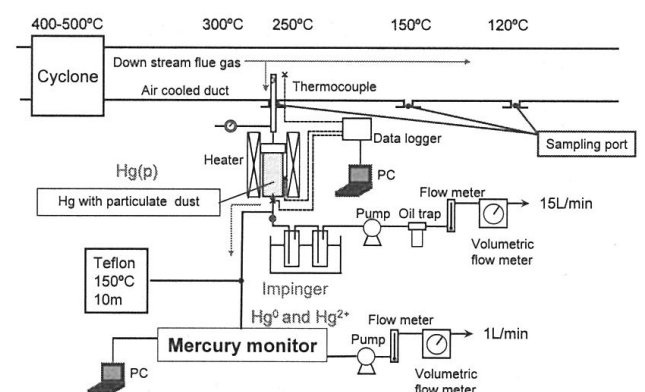


図11 排ガス煙道からの水銀を含む排ガスサンプリングシステム

表 2 石炭燃焼実験に用いた石炭の分析値

	Proximate analysis, as received wt%				Ultimate analysis, daf wt%					ppm	ppb
	Volatile Matter	Fixed Carbon	Moisture	Ash	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

水銀への移行割合は冷却温度および排ガス中塩素濃度に強く依存すると考えられるので、図 10 に示す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の概略を図 11 に示す。煙道内の排ガスの冷却過程を模擬するため、異なる位置に設置した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、元素水銀吸収液として KMnO<sub>4</sub> 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、リガクマーキュリーメーター、SP-2）にて、またガス状水銀は還元気化法（JIS K 0222）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。実験に用いた石炭の性状を表 2 に示す。用いた石炭中の水銀濃度は 29 ~ 119 ppb の範囲である。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。また Coal-A から D は瀝青炭である<sup>17,18)</sup>。

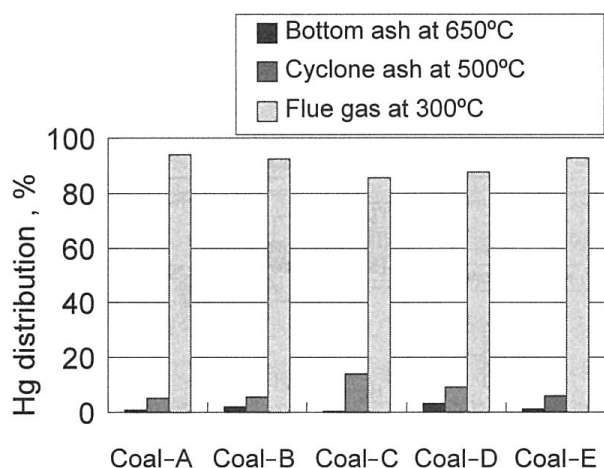


図 12 ボトム灰、サイクロン灰、排ガス（煤塵、ガス状水銀）への水銀の分配率

### 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 12 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。すべ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℃ 付近の温度条件では排ガスへ分配されることがわかる。これは、前述の層流炉の結果からもわかるように、水銀は炉内でほぼ全量が揮化しており、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考えられる。サイクロン灰は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、低温側で捕集されたため水銀がより多く付着したためと考えられる。

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、ガス状元素水銀に分類した。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 13 に示す<sup>16,17)</sup>。

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傾向を示す。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。

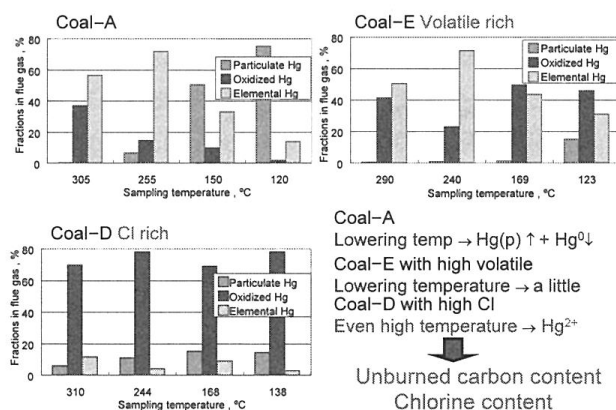


図 13 排ガス中の水銀形態別（粒子状水銀、酸化水銀、元素水銀）の分配率

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程煤塵への水銀分配率が増加する傾向を示す。また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、元素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°C 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 が揮発分が多く固定炭素が比較的少ない亜瀝青炭であることに起因すると考えられる。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

図 14 に石炭中塩素濃度と酸化水銀への分配割合を示す<sup>7, 17, 18)</sup>。高塩素炭の Coal-D を除く 4 炭種では明確な相関は見られない。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 万倍であり、塩素の方が圧倒的に多いにも関わらず

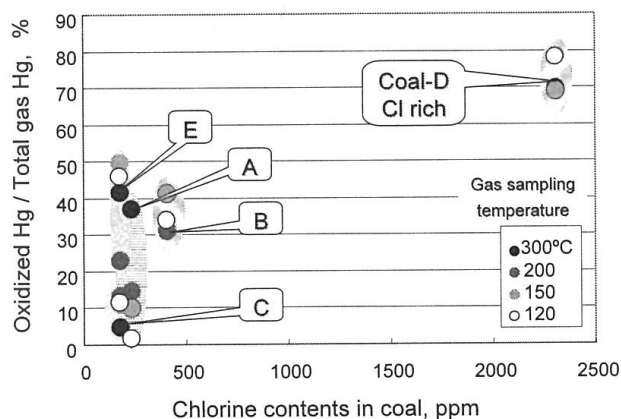


図 14 石炭中塩素濃度と排ガス中酸化水銀の相関

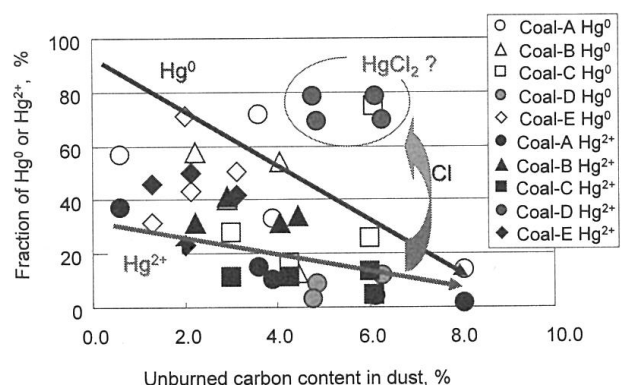


図 15 灰中未燃炭素分と排ガス中水銀の相関

塩素化が進まない理由については、塩素形態別収支および塩素の「プール効果」についてさらに検討する必要がある。

次に各炭種の未燃炭素分による元素水銀と酸化水銀の捕捉効果を調べたところ、図 15 に示す<sup>7, 17, 18)</sup>ように、未燃炭素分の増加にしたがって元素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関わっていることがわかる。元素水銀と酸化水銀を比較すると、元素水銀の減少率が大きく、未燃炭素は酸化水銀よりも元素水銀を積極的に捕捉するように見える。

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、元素水銀の吸着量を 170°C で調べたところ、図 16 に示すように炭素量との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すると、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<sup>19)</sup>。また、炭素構造の違いを検討するために、活性炭、炭素を含む石灰と廃触媒を固定層にして、元素水銀と酸化水銀の破過曲線から捕捉量を調べた結果、図 17 に示すように元素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<sup>19)</sup>。

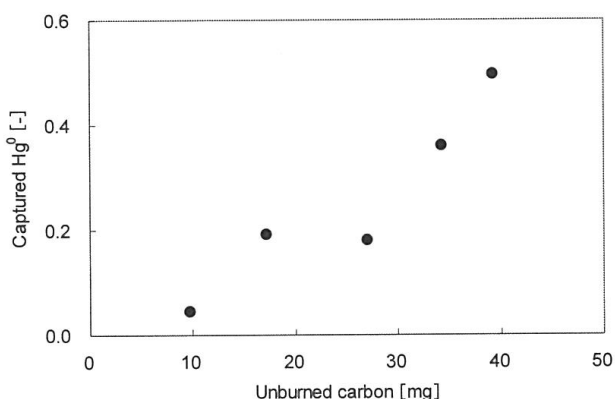


図 16 灰中未燃炭素量の調整による水銀捕捉量

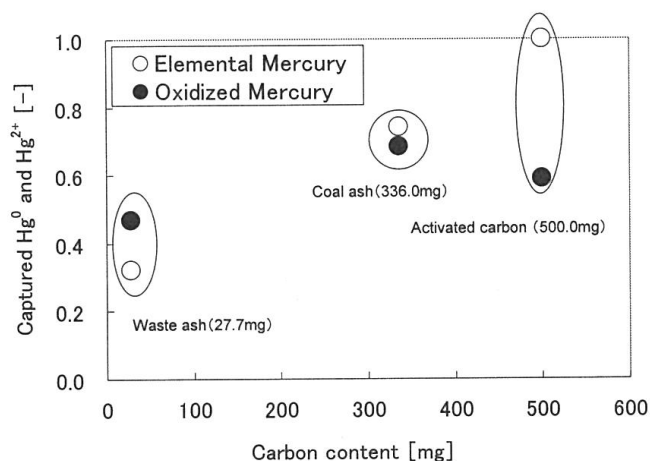


図 17 灰中未燃炭素量（括弧内数値）と形態別水銀捕捉量

## 4. 対 策 技 術

欧米と日本との大きな違いは、欧米ではゼロエミッションを目指して、脱硫、脱硝、脱塵の規制に加えて、水銀とPM 2.5（凝縮性有害微量金属を含む）を対象とした規制強化が進められていることである。日本では現在3-tenといわれるNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、煤塵濃度を煙突出口で10 ppm、10 ppm、10 mg/Nm<sup>3</sup>へと強化が進んでいるのに対し、たとえば、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に対し、脱塵装置は設置されているが、脱硝装置は3%、脱硫装置が20数%とされ、脱硫、脱硝装置の導入を考えているユーザは、合わせて水銀とPM 2.5の低減装置の導入を計らざるをえない状況にある。そのため、既存の排ガス処理装置に付加的に組み込むか、あるいは新規マルチ排ガス処理装置の組み込みが有効か否か、経済的であるが盛んに議論されている。結果として欧米では産官連携による大型プロジェクトが実施されており、100施設以上にのぼる観測・測定サイトからのデータベース（ICR）による石炭中含有元素と燃焼条件、排ガス処理装置形式との相関解析が進められているほか、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総合的に判断しようとしている。もう一つの大きな違いは使用している石炭であり、国内の電力事業用で燃やしている石炭は硫黄分0.6%以下が一般的であり、水銀含有量も少ない。これに対して、欧米を含め、特に中国では硫黄分が高く、水銀濃度が高い石炭の燃焼による排ガスを対象としている点である。

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、図18に示すような技術が検討されている<sup>20)</sup>。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

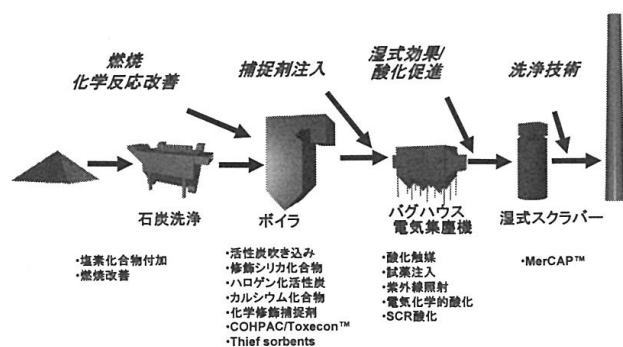


図18 石炭火力発電所施設における水銀処理法

- (5) 吸着剤吹き込み
- (6) 低温回収

などがあげられている。

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、湿式脱硫装置により吸収させ、水処理系へ回す方法、もう一つは元素水銀を中心に活性炭などにより捕捉して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、総水銀量を極力低減しようとする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、酸化水銀化合物が湿式脱硫装置（FGD）により除去割合を調べた結果の例を図19に示す<sup>21)</sup>。図からわかるように、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。ただし、水銀の酸化程度は前述した平衡計算やわれわれの実験結果から塩素や硫黄濃度に強く依存する。たとえば、国内の発電所では高性能の脱硫・脱硝装置が導入されているにもかかわらず、平均で脱硫装置では36%程度しか回収されていないことから、通常の脱硝装置による触媒酸化だけでは、国内向けの低硫黄・低塩素炭に対しては大きな酸化効果を期待できないように思われる。ちなみにボイラ下部のボトム灰、電気集塵機灰、煙突への分配割合は0.1%、33.3%、30.6%である<sup>12, 22)</sup>。

活性炭吹き込み試験では、図20に示すように、電気集塵機（ESP）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（Subbituminous coal）で効果は劣る<sup>20)</sup>。活性炭吹き込みとバグフィルタによる水銀除去は国内でも廃棄物焼却処理ではすでに行われているが、コスト高になることが懸念されている。また電気集塵機の前に吹き込む場合には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になり、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

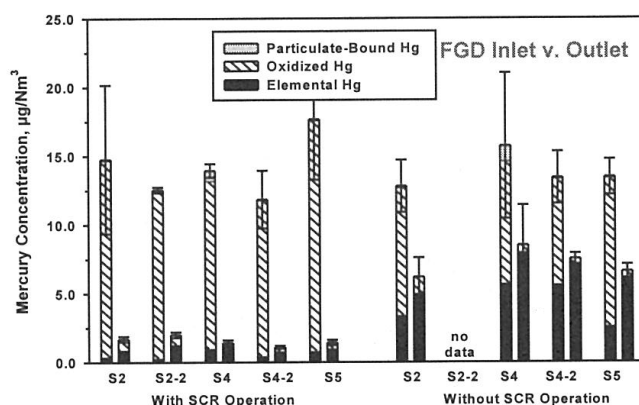


図19 脱硝装置（SCR）の水銀酸化効果による脱硫装置（FGD）出口水銀濃度

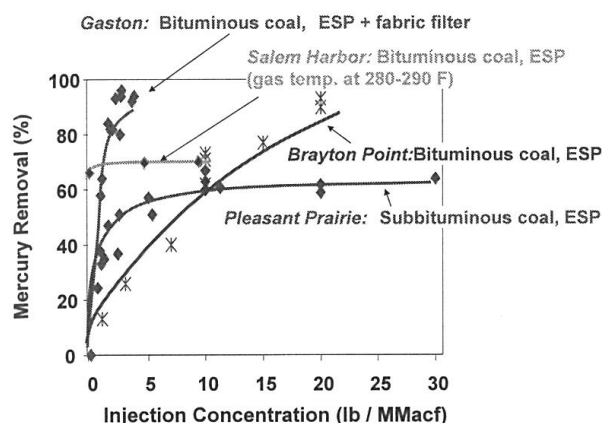


図 20 活性炭吹き込みによる水銀除去効果

が問題となる。湿式脱硫装置の後流に活性炭を吹き込み、バグフィルタで回収する場合には、効果的ではあるが温度調整や回収システムなどのプロセスの見直しが求められる。

以上の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る。対策技術にとっても、Hg-LCA の確立および水銀フローは重要な検討項目となる。

## 5. お わ り に

石炭燃焼プロセスからの水銀発生メカニズムと対策技術について述べてきた。水銀はこれまで「水銀といえば水俣」といわれるように、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濃度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、当面は化石燃料の消費量は増加せざるを得ないのが実情である。世界の長期エネルギー需給からしても石炭はキーエネルギーであり、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。にもかかわらず、身の周りでは、「日本では水銀問題は解決済みであり、何が問題なのか」との意見をよく耳にする。ここでも述べたよ

うに日本の火力発電所からの大気への排出量は確かに少なく、むやみに騒ぎ立てることはないのかもしれない。しかし、欧米での規制強化は水銀が地域問題から広域化し、国を超えて越境問題化している点である。国内でも石炭火力発電所の煙突からは大気へは出ていないとしても、水銀は分解して消失するわけではないので、その分はどこかへ行ったはずである。どこへ行くのか、またどこに蓄積されているのかを明らかにする必要がある。マグロの水銀は日本が出した水銀ではないかもしれないが、食べたいのであれば発生源を突き止め、低減対策を講じる必要がある。低環境負荷型のエネルギー確保および食糧確保の観点から見ても、ここ日本のみならずアジア圏の水銀フローに関するデータがあまりにも不足し過ぎているように思われる。水銀はとかくタブー視されて、データが表に出てこないケースも多く、水銀問題が国際化している時に、日本からは発信されないあるいはできないもどかしさを感じるこの頃である。

## 参 考 文 献

- 1) H. Moritomi: 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 (2001)
- 2) L. L. Sloss and I. M. Smith: Trace element emissions, CCC/34, London, UK, IEA Coal Research, pp. 1-83 (2000)
- 3) J. O. Nriagu: Global Metal Pollution, Poisoning the biosphere? Environment, Vol. 32, No. 7, pp. 7-33 (1990)
- 4) J. M. Pacyna and E. G. Pacyna: Emission and legislation outside North America and EU Project ESPRE, 2nd International Expert's Workshop MEC2, Ottawa, Canada pp. 24-25 (2005)
- 5) 伊藤茂雄, 横山隆壽, 朝倉一雄: 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, 調査報告書: W 02002 (2002)
- 6) 藤原尚樹: 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 (2003)
- 7) H. Moritomi and N. Fujiwara: Mercury Emission from Coal Combustion in Japan, 2nd International Expert's Workshop MEC2, Ottawa, Canada pp. 24-25 (2005)
- 8) J. Yanyin and Q. Meifan: A brief Survey of Some Aspects related to Mercury Pollution in China, 2nd International Expert's Workshop MEC2, Ottawa, Canada pp. 24-25 (2005)
- 9) Outokumpu HSC Chemistry for Windows <http://www.outokumpu.com/hsc>
- 10) C. Senior: Modelling Mercury Behaviour in Combustion Systems, Status and Future Prospects, 1st International Expert's Workshop MEC1, Glasgow, UK, pp. 12-13 (2004)

- 11) R.Meij, L.H.J. Vredenburg and H. te Winkel: The fate and behavior of mercury in coal-fired power plants, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 52, No. 8, pp. 912 – 917 (2002)
- 12) 横山隆壽: 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 (2004)
- 13) S. Unterberger and K. R. G. Hein: Status and Prospects of Air Toxic Emissions Reduction Technologies for Coal-Fired Power Plants in Europe, 1st International Expert's Workshop MEC1, Glasgow, UK, pp. 12 – 13 (2004)
- 14) N. Fujiwara, Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tsuji, S. Takasu, H. Mutoh, S. Ikeda and Y. Tadakuma: Mercury transformation behavior on a bench-scale coal combustion furnace, *Air Pollution IX*, WIT Press, pp. 395 – 404 (2001)
- 15) N. Fujiwara, Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tuji, S. Takasu and S. Nicsa: Mercury transformations in the exhausts from lab-scale coal flame, *Fuel*, Vol. 81, pp. 2045 – 2052 (2002)
- 16) N. Fujiwara, Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tuji, S. Takasu and S. Nicsa: A mechanism for mercury oxidation in coal-derived exhausts, (Niksa Stephen, ), *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 52, No. 5, pp. 894 – 901 (2002)
- 17) N. Fujiwara, Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, E. Murakami, A. Akimoto, S. Ikeda and Y. Tadakuma: Mercury transformation behavior on a bench scale coal combustion furnace, *Journal de Physique IV, Proceedings (2003)*, (XIIth International Conference on Heavy Metals in the Environment, 2003, Volume 1 ), pp. 495 – 498 (2003)
- 18) H. Moritomi, E. Murakami, S. Kambara, N. Fujiwara, Y. Fujita and K. Tomura, K: Mercury behavior in flue gas control system with sorbents, The 21 Annual International Pittsburgh Coal Conference, Osaka International Convention Center, Osaka Japan, September pp. 13 – 17 (2004)
- 19) 小嶋俊之, 神原信志, 守富 寛, 藤原尚樹: 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)*, S 118 (2004)
- 20) T. J., III Feeley: DOE-NETL's Mercury Control Technology R&D Program for Coal-Fired Power Plants, 1st International Expert's Workshop MEC1, Glasgow, UK, pp. 12 – 13 (2004)
- 21) P. Chu: Effects of SCRs on Mercury, 1st International Expert's Workshop MEC1, Glasgow, UK, pp. 12 – 13 (2004)
- 22) 横山隆壽: 講座「黒ものの分析の今日と明日」: 日本エネルギー学会誌, 第76巻, 第12号, pp. 1170 – 1179 (1997)

## Mercury Behavior and Control Technology in the Coal Combustion Process

Hiroshi Moritomi

Graduate School of Engineering, Gifu University  
( 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193 Japan)

### Abstract

This report introduces mercury emission trends, including behavior and control technology, especially focusing on mercury emitted from coal-fired power plants. With mercury now being considered a global pollutant, countries like the USA and the EU are discussing future legislation that will lead to the reduction of mercury emissions and PM 2.5 emissions, in addition to particulate, NO<sub>x</sub>, and SO<sub>x</sub> from coal-fired power plants. Japan severely restricts concentrations of mercury in stack gas. The advanced flue gas treatment system for particulate, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> also adds to the reduction of mercury emissions. Mercury is categorized into elemental mercury, mercury oxide, and particulate mercury, all of which are related to adsorption by unburned carbon in ash, the oxidation by chlorine in flue gas, and the deposition into ash through the cooling process. Elemental mercury in coal-fired plants is oxidized and transformed to oxidized mercury and rendered water soluble in a high-temperature zone and in the catalytic de-NO<sub>x</sub> device. Oxidized mercury is recovered using a wet scrubber of de-SO<sub>x</sub>. The particulate mercury with ash, including unburned carbon, is recovered using an electrostatic precipitator. To obtain a higher recovery rate, activated carbon needs to be injected before the precipitator or bag-house is put into operation.

**Key words:** mercury, coal combustion, control technology, SCR, FGD