

湿式電気集じん器によるガス流中のSO₂除去

足 立 宜 良*

Removal of SO₂ in Flue Gases by a Wet Type of Electric Precipitator

Takayoshi ADACHI

Abstract

The experimental device for the removal of SO₂ in flue gases is a wet type cylindrical electric precipitator with liquid irrigated glass wall (positive electrode) and a wire at its center producing a corona discharge between them (spacing 2.0cm). The gas was derived from the device analyzed by "Analytical methods for determining total sulphur oxides in flue gases-JIS KO103 (1963)".

The results of these experiments are summarized as follows.

- (1) The characteristics of the SO₂-removal efficiency for the applied voltage are hardly different between the positive and negative corona discharges at moderate applied voltage.
- (2) The SO₂-removal efficiency increases as the corona voltage increases, but it is saturated at some high applied voltage. It is yielded more than 95% at the applied voltage above 9 KV, when the SO₂-concentration is less than 0.45%.
- (3) When the irrigated liquid is aqueous Na₂CO₃ of 5% or aqueous H₂SO₄ of 10% instead of water, the SO₂-removal efficiency becomes nearly 100% and 34% at 7KV, respectively.

1. ま え が き

近年、重油消費量の増加にともない、工場から排出されるガスに含まれる亜硫酸ガスによる大気汚染が顕著になり、人間、動物、植物ならびに建造物等に与える害がひどくなってきた。この公害問題は世界的に共通した大きな問題であり、各国ともその防止対策に頭をなやましている現状である。

わが国では昭和39年6月に「ばい煙の排出の規制などに関する法律」が施行されて法的規制を受けることになり、この法律における亜硫酸ガスに関する要点はつぎのようである。

① 亜硫酸ガス (SO₂) と無水硫酸 (SO₃) の排出基準は0.022%以下

② 大気中の亜硫酸ガス濃度0.22ppmが3時間、0.3ppmが2時間以上継続すると警報が発せられる。

したがって、排ガス中の亜硫酸ガスを低下させるには、燃料油中のイオウ分を低減することが根本的対策である。最近、出光興産(株)が重油の脱硫を企業化し、東京電力(株)などの大口需要家の協力を得て低イオウ燃料の供給に踏切つたが、燃料費として1kl当り、イオウ分1%低下につき500円高になる¹⁾経済的欠点がある。燃焼排ガス中の亜硫酸ガスを無害化す

る方法につぎの3つが考えられている。

- ① 高煙突から高速で空高く吹き上げ、広範囲に拡散させて希釈させる方法
- ② ガスを水洗して亜硫酸ガスを除去する方法
- ③ 乾式処理して亜硫酸ガスを吸着除去する方法

①は高煙突技術が発達し、最近の大企業ではこれを採用しているが、排出SO₂の絶対量を抑制するわけではなく好ましい対策とはいえない。②の吸収法および③の吸着法について種々の実用化研究がなされている。とくに、ボイラ排ガスのようにガス量が多く、しかも含有する亜硫酸ガス濃度の低い(0.1~0.2%)ガスを処理するには、乾式の方法によらなければならないと言われている²⁾。

筆者は、これまでに電気集じん器における集じん現象の研究をつづけてきたが³⁾⁴⁾、SO₂ガス分子は電子親和性が大である特徴に着目して、電気集じん器を用いコロナ放電によつて亜硫酸ガスをイオン化し、積極的に電極膜液に吸収させこれを有効に除去させ得るであろうことを思いついた。しかして、つぎのように実験を展開した。(この実験動機と結果はやや異なつたものとなつた)

実験装置の試作ならびに器内現象の観察を容易にするためガラス製二重円筒型湿式電気集じん器を設計試作し、これを用いて印加電圧、電極の膜水量、膜液の

* 電気工学教室

PHおよびSO₂濃度などを変化させてSO₂ガス除去効率に関する実験を行なった。その結果SO₂除去効率の向上にコロナ放電の効果が顕著であることを確認できた。

2. 実験装置

2・1 実験装置の概要 実験に用いた直流電源装置ならびにガラス製二重円筒型湿式電気集じん装置の概要をFig. 1に示した。ここでTはネオントランスで容量350VA、電圧15KV/100V、Rec. は高圧用シリコン整流器、Rは安定抵抗34KΩである。

集じん器は液膜の状態の観察に都合のよいガラス製二重円筒（内径40φ）型で、円筒の内側を流下する液体（水）をきれめのない様な薄膜とするために二重円筒間に給水し、円筒上端から電極膜水を溢流供給するように製作されている。液の流量は約100cc/minが

適当な値であつた。この件につき3・3節でくわしく述べる。また、図には省略されているが放電線の振動を防止するため、その下端に重りを取り付けこれを外壁から絶縁支持した。放電線に浮遊電位が発生し火花放電によりサージを生ずることのないよう各部点にbondingをほどこした。

円筒内側の流下液面とその中心にもうけた放電極とでSO₂補集電界が形成される。円筒の下部からある一定濃度のSO₂ガスを送入し、この補集電界内を通過させて上部から取り出した。この取り出したガスの分析方法等については次節において述べる。

2・2 亜硫酸ガスの検出方法ならびに分析方法

本実験において、亜硫酸ガスの分析方法は文献(5)の「燃焼ガス中の全イオウ酸化物分析方法」にしたがつた。Fig. 2に示す採取装置について操作方法および分析方法を簡単に説明するとつぎのようである。

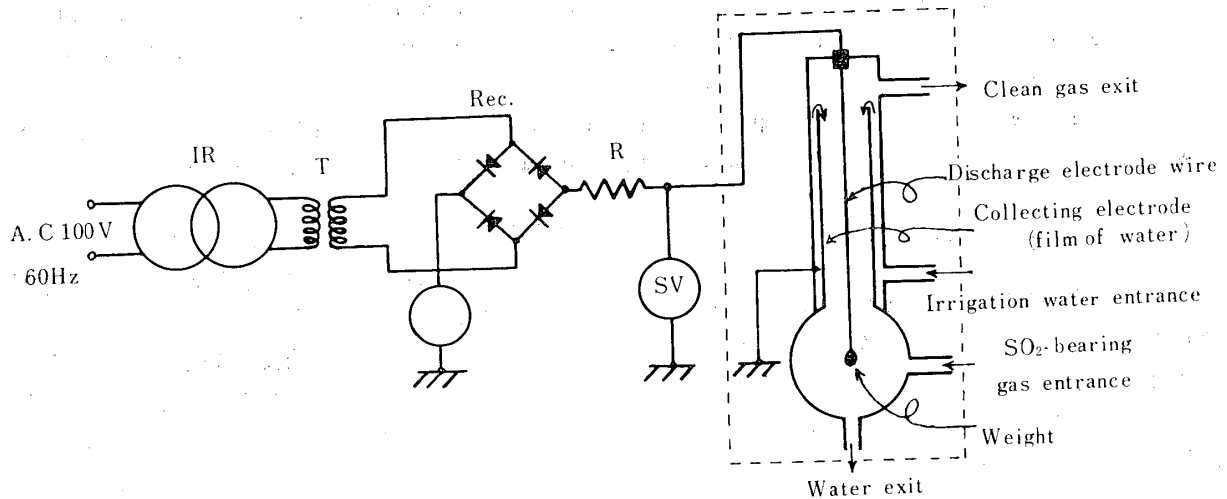


Fig.1 Schematic diagram of experimental circuit

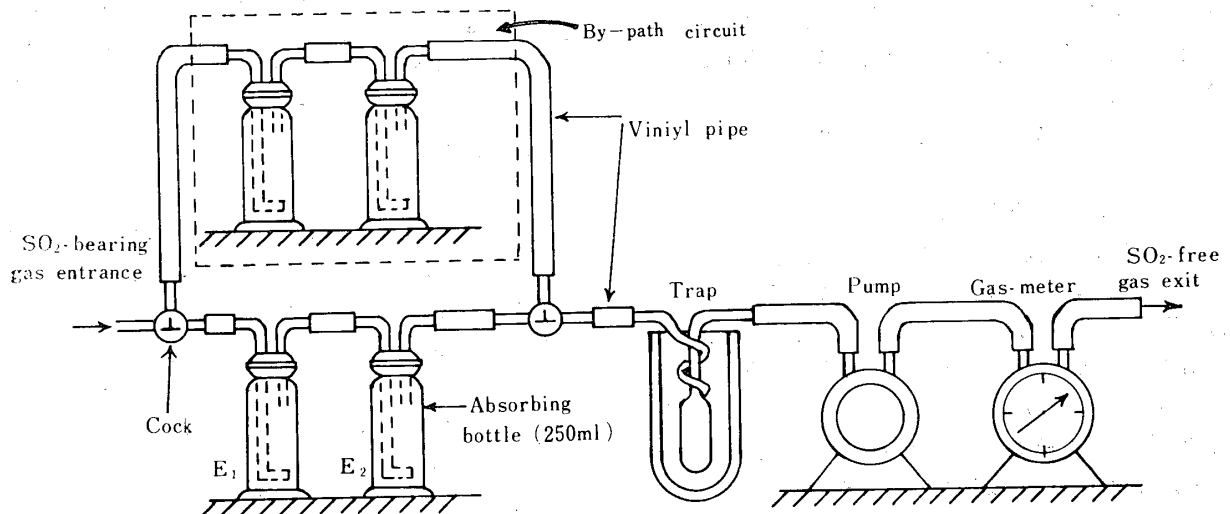


Fig.2 Sampling device for measuring of total sulphur oxides in gases⁵⁾

A 操作方法

- (a) Fig. 2 の点線で囲まれたバイパス回路を通して 2～3 分間ガスを吸引する。
- (b) (a)の状態のとき単位時間あたりのガス流量を調整する。
- (c) 2つの三方コックを同時に動かして吸収ビン E₁, E₂系にガスを通す。
- (d) [25l]/[3 min] でガス吸収を終了する。

B 分析方法

- (a) 3%過酸化水素水(特級)をガス吸収ビンE₁, E₂にそれぞれ50mlづつ入れる。
- (b) ガス吸収後のE₁, E₂の液を合せ、さらに水を加えて250mlの分析用試料液とする。
- (c) この250mlから50mlを採取し、中和法により分析する。また、試薬にはメチルレッド-メチレンブルー(JIS, K8006参照)を用いる。
- (d) 試量液中の全イオン酸化物の濃度Cを算出するには、つぎの式を用いる。

$$C = \frac{\frac{250}{v} \times (a-b) f \times 1.12}{V \times \left(\frac{273}{273+t} \times \frac{p}{760} \right)} \times 10^3 \quad (\text{ppm})$$

ここで

- a=1/10規定苛性ソーダの消費量 (ml)
- b=空試験の苛性ソーダの消費量 (ml)
- f=1/10規定苛性ソーダの力価
- V=試量ガス (l) → 本実験では25l
- v=分析試料溶液の採取量 (ml)
- t=流量計におけるガス温度 (°C)
- p=流量計におけるガス圧力 (mmHg)

本装置において、ガラス管との接続にゴム管を用いると、コロナ放電にともなつて生ずるオゾンによつて、短時間でゴム管に亀裂が発生し、ガスもれが生ずるので接続にはビニール管を用いることが必要である。また図には省略したが第2番目のTコックとトラップとの間に吸収ビン2ヶを挿入して、操作ミスによるSO₂がポンプおよびガスメーターに損傷を与えることを防いだ。またガス吸引速度がJIS規格⁵⁾より速かつたが、本実験のSO₂濃度においては、前記の特別に挿入した2ヶの吸収ビンには吸収ガスがみとめられなかつた。このことはE₁, E₂2ヶの吸収ビンで十分にガス吸収が行なわれたことを意味している。

本実験におけるSO₂除去効率ηはつぎの式で表される。

$$\eta = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

ただし、Aは湿式電気集じん器を通過させないでFig. 2で分析した元ガスのSO₂濃度 [ppm], Bは湿式電気集じん器でSO₂を除去した後のSO₂濃度 [ppm] とする。

3. 実験の結果ならびに検討

3.1 放電極の極性による放電特性とSO₂除去効率

の関係 いま試験ガスのSO₂濃度を0.389%, 円筒内流下液体(水)の量を100cc/minとし、放電極の極性を正および負にした場合の放電極印加電圧とコロナ放電々流の関係ならびにSO₂ガス除去効率をFig. 3ならびにFig. 4に示す。

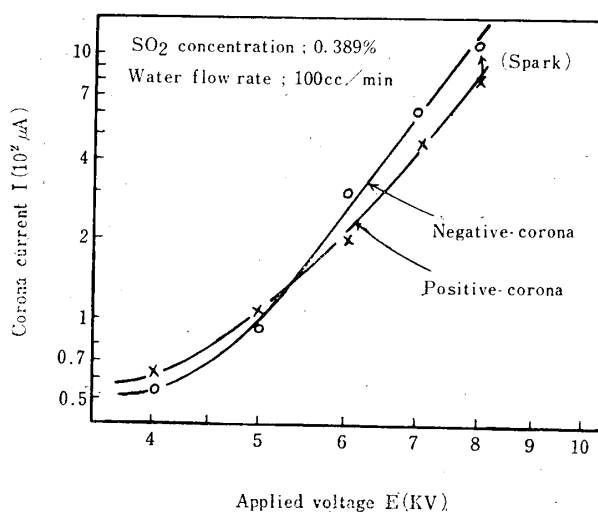


Fig.3 Correlation of corona current with applied voltage under SO₂-concentration and water flow rate constant

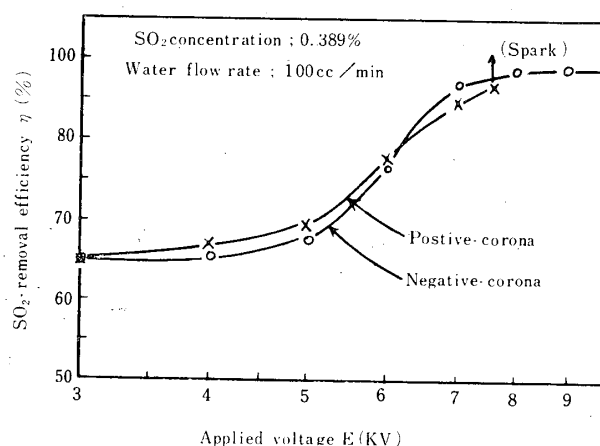


Fig.4 Effect of corona discharge polarity on SO₂-removal efficiency characteristics

Fig. 3において、印加電圧E [KV] が5 KV以下では電流はごくわずか流れ、5 KV以上になるとコロナ

電流 I [$10^2 \mu A$] は急激に増加する。後者の場合、 $E-I$ 特性は実験的につぎの直線方程式⁶⁾で表わされる。

$$\log I = \beta \log E + C \quad (2)$$

ただし、 β および C は定数とする。ここで、正の放電極性の場合には 8 KV に達すると火花閃絡を生じて不安定である。負の放電極性の場合には高い電圧で不規則なコロナ放電もなく、火花閃絡電圧も正の放電極にくらべて高く安定である。

Fig. 4 の印加電圧と SO_2 除去効率の特性曲線において、効率が顕著に増加し始める電圧はコロナ電流の急増し始める電圧とほぼ一致している。さらに電圧を増加させると、除去効率の上昇特性曲線は飽和状態に達する傾向を示す。

SO_2 ガスは、電子の付着しやすいいわゆる *electro negative gas*⁷⁾ であるためコロナ電流が少なく、イオンの増加によって除去効率が向上することが考えられる。しかし、8 KV 以上において除去効率が飽和する傾向を示す。この間の事情についてはさらに吟味を要するが、内ヶ崎ら⁸⁾はこの現象をイオン流により生起されたガス乱流効果であろうと述べている。しかるばある電界強度以上になるとコロナ電流は増加するにイオン風による乱流効果に限度(円筒内放電のため)があるので、除去効率は飽和状態に達するものと考えられる。この考察については、さらに実験を行ない検討を加える予定である。

一般のダストを対象とする電気集じん器では、正の放電極にくらべ負の放電極の方が放電特性ならびに集じん効率について、はるかに有利⁹⁾である。しかし、 SO_2 除去を対象とした場合は、これらの実験からただちに、放電特性のみがまさっていることから負の放電極の方が適しているという結論が得られるにすぎない。

3・2 SO_2 濃度と SO_2 除去効率の関係 SO_2 濃度をパラメータとした印加電圧—除去効率の特性を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。前者は放電極が負で、後者の場合は正である。いずれの場合においても、 SO_2 濃度が濃くなるほど効率が低下している。この特徴を明らかにするために、Fig. 6 から電圧をパラメータとした濃度と除去効率の特性曲線を求めると Fig. 7 に示すようである。

Fig. 7 の特性を説明するために、窒素ガスと亜硫酸ガスの混合比を変えた場合のコロナ放電特性を Fig. 8 に示す¹⁰⁾。Fig. 8 で SO_2 濃度が増加すると特性曲線は右下の方に移動する。すなわち、 SO_2 濃度が増加する

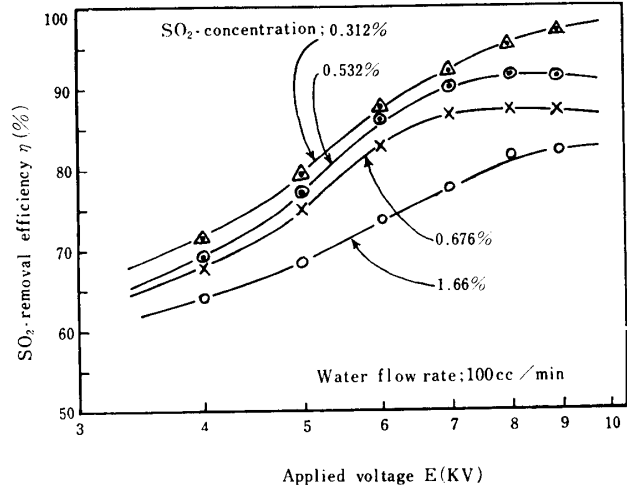


Fig.5 Effect of SO_2 -concentration on SO_2 -removal efficiency characteristics (Negative-corona)

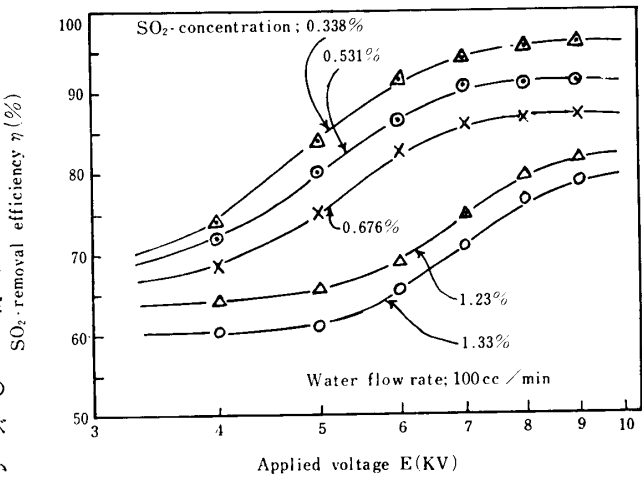


Fig.6 Effect of SO_2 -concentration on SO_2 -removal efficiency characteristics (Positive-corona)

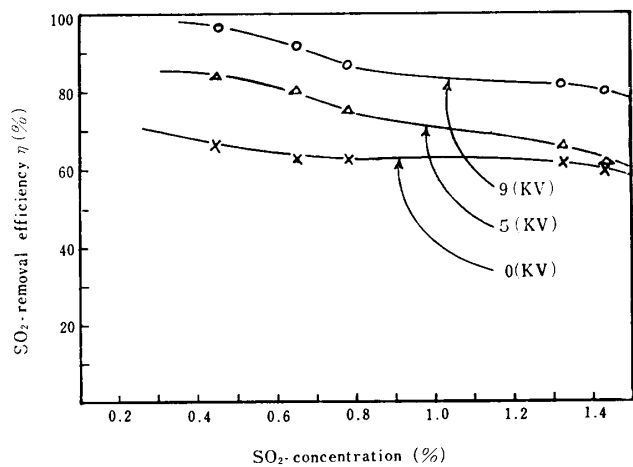


Fig.7 Correlation of SO_2 -removal efficiency with SO_2 -concentration (See Fig.6)

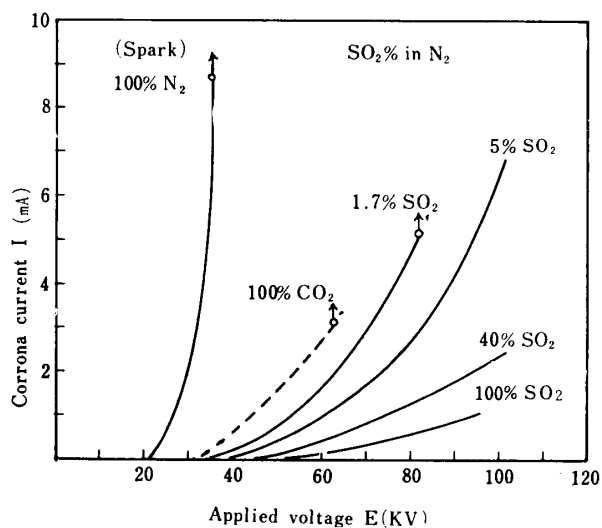


Fig. 8 Discharge characteristics of mixed gases of N₂ and SO₂ (Discharge electrode 2.8mm, Collecting electrode 166mmφ)¹⁰⁾

と放電々流が減少することを示す。このことは、前記したようにSO₂ガスは electro-negative gas であるからイオン化しやすくなり、このイオン化されたガスは電子に比して遙かに移動度が小さく空間電荷作用をおよぼすので、SO₂濃度の増加にともないこの作用が増加して、放電々流が小さくなることを示す。したがって、Fig. 7において、一定電圧のもとで特性曲線が右下りであることは、SO₂濃度の増加にともなつて放電々流が減少するため、除去効率が低下することを示している。

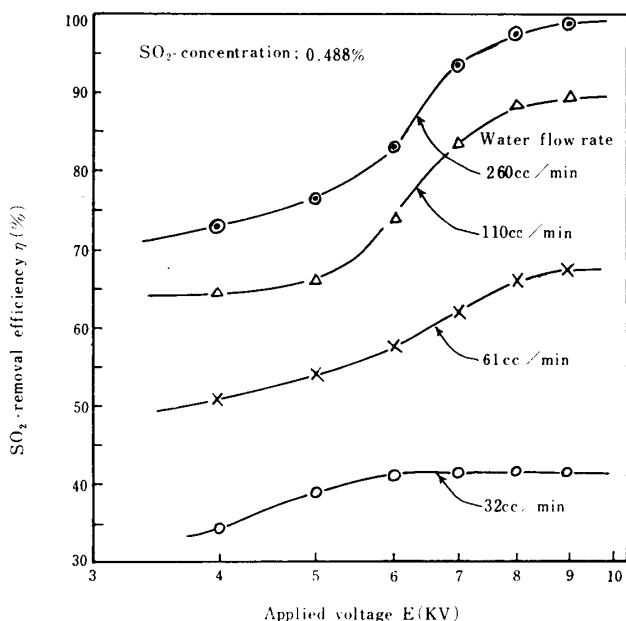


Fig. 9 Correlation of SO₂-removal efficiency with applied voltage, under SO₂-concentration is 0.488% constant (Negative-corona)

3・3 膜水流量とSO₂除去効率の関係 SO₂濃度2種類における、水流量に対する印加電圧と除去効率の特性曲線をFig. 9ならびにFig. 10に示す。この2図と他の実験から、SO₂濃度をパラメーターとする除去効率と水流量の関係性を求めて、これをFig. 11に示す。水流量が増加すると除去効率が低下するという説¹⁰⁾があるが、Fig. 11に示す実験範囲にあつては、水流量が増加すると効率は増加の傾向をもつ。ここで100cc/minの水流量が適していると思われるのは、装置が透明なガラス製なので約100cc/min以下では水の膜切れがみられ、したがつて効率がこのため急激に低下するから

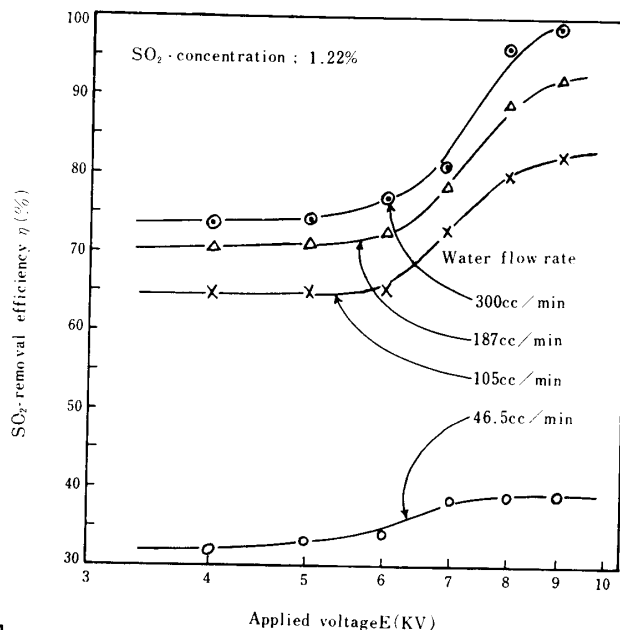


Fig. 10 Correlation of SO₂-removal efficiency with applied voltage, under SO₂-concentration is 1.22% constant (Negative-corona)

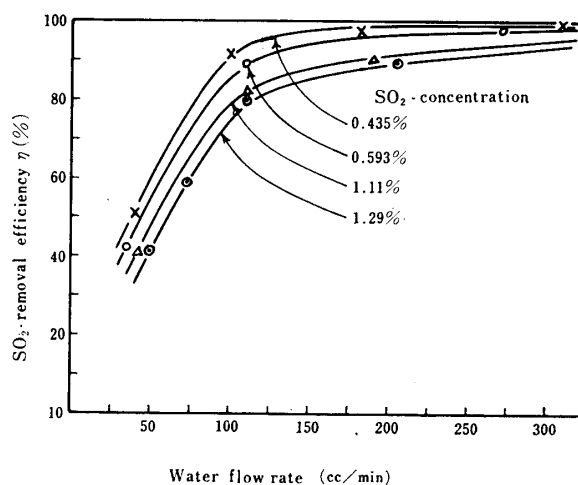


Fig. 11 Correlation of SO₂-removal efficiency with water flow rate, under the applied voltage is 8 KV constant

である。用水条件が許せば、電極膜水量はさらに増した方が容易かつ安定に行なわれる。

3・4膜水のpHとSO₂除去効率の関係 これまでの実験においては、ガラス製二重円筒の内面の流下液体は水であつたが、ここで工業的用途を考慮して、5% Na₂CO₃および10% H₂SO₄を用いて印加電圧と除去効率との関係を求めた。その結果をFig.12に示す。結果についてみると、SO₂濃度が増加すると除去効率は低下するが、後者の方がこの変化はやや顕著のようである。また7KV以上においては前者はほとんど100%の除去効率を示し、後者は34%である。この実験の結果が示す大きな特徴は、コロナ放電による影響が非常にわずかなことである。

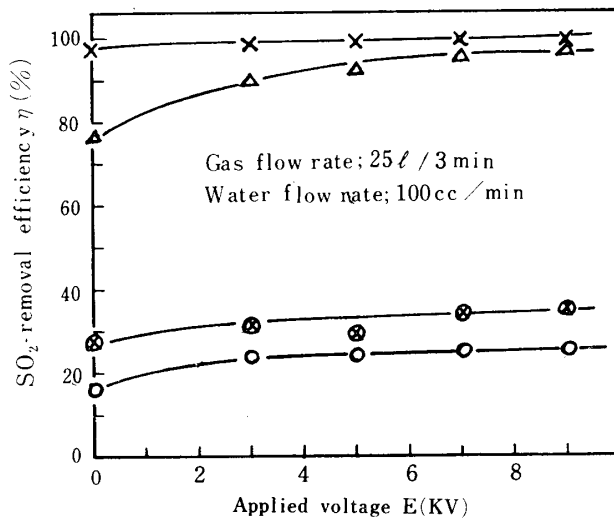


Fig.12 Correlation of SO₂-removal efficiency with applied voltage as the chemical properties of the liquid electrode and SO₂-concentration are variable

- ×; 5%, Na₂CO₃. SO₂-concentration 0.107%
- ⊗; 10%, H₂SO₄. SO₂-concentration 0.107%
- ; 10%, H₂SO₄. SO₂-concentration 0.426%
- △; 5%, Na₂CO₃. SO₂-concentration 0.426%

4. コロナ放電によるSO₂除去促進効果の考察

種々のガスについて、放電界内に発生するイオンは1個イオンが主であるという説¹¹⁾にしたがうと、SO₂⁻と考えられる。このイオンは電極の間を分子と衝突しながら集じん極に到達し、運ばれた電価は電流となつて大地に流れる。

ここで、仮に集じん極にコロナ放電の影響で捕集された亜硫酸ガス分子がすべて一価イオンであつたとし、イオン電流 i_i をつぎの式で換算して求めることにする。

$$i_i = e \cdot N \cdot \{SO_2^-\} \quad (A) \quad (3)$$

ここで、 e は電子1個の電荷 1.602×10^{-19} (C), N は1cc中の分子数 2.68×10^{19} , $\{SO_2^-\}$ はコロナ放電によつて1sec間に運ばれたSO₂の量(cc)とする。この $\{SO_2^-\}$ の計算をFig.4の8KVについて行なうとつぎのようになる。

$$\begin{aligned} \{SO_2^-\} &= \left\{ \frac{\text{吸引ガス量(cc)}}{\text{所用時間(sec)}} \right\} \cdot [\text{ガス濃度}] \\ &\cdot \{(E=8KVの\eta) - (E=0の\eta)\} \\ &= \frac{25 \times 10^3}{3 \times 60} \times \frac{0.38}{100} (0.89 - 0.65) \\ &= 0.13 \text{ (cc/sec)} \end{aligned} \quad (4)$$

(4)式の値ならびに上記の常数値を(3)式に代入すると

$$\begin{aligned} i_i &= 1.602 \times 10^{-19} \times 2.68 \times 10^{19} \times 0.13 \\ &= 0.56 \text{ (A)} \end{aligned} \quad (5)$$

また、実際に流れた電流 i_o はFig.4において8KVのとき

$$i_o = 11 \times 10^2 (\mu A) = 1.1 \times 10^{-3} (A) \quad (6)$$

である。

ここで、実際に流れた電流と、SO₂イオンによつて運ばれた電子による電流の比を(5)、(6)式から求めると

$$\frac{i_i}{i_o} = \frac{0.56}{1.1 \times 10^{-3}} = 5.1 \times 10^2 \quad (7)$$

となる。(7)式の意味することは、本装置で捕集された約500個のSO₂分子の中で1個だけ、コロナ放電によりイオン化されSO₂⁻となつて電子を運んだにすぎない。他はイオン化されずに流体膜に捕集されたことになる。すなわち、SO₂捕集にあつて、コロナ放電は一次的な役目をなすが大部分のSO₂は何らかの二次的作用によつて捕集されたことになる。これをイオン流によつて誘起された乱流作用によつて説明できるかどうかは、今後の研究にまたねばならない。

仮りに、コロナ放電の二次的作用について考察することにする。〔25l〕/〔3min〕のガス吸引における円筒内のガス流について、レイノルズ・ナンバーを計算すると、293で2,000よりはるかに小さいから層流と考えられる。また、この装置に、無電圧(E=0)のもとで線香の煙を流した場合でも乱流はみかけられず、きれいな層流であつた。この層流のもとで、SO₂と円筒内液膜との接触吸収、装置下端の球部ならびに装置の上下部におけるSO₂吸収効果は、Fig.4で65%を示す。かように、たんに水膜とSO₂ガスの接触だけでこれだけの除去効率を得ると仮定すると、円筒内ガス流が乱流となればSO₂分子と水膜の接触確率が高くなり、除去効率が著しく増加するであろうことは想像

される。ここで、コロナ放電にともなつて誘起されるイオン風¹²⁾¹³⁾による円筒内の乱流作用効果が考えられるわけである。

5. ま と め

実験結果を要約するとつぎのようである。

1. SO₂ガスは比較的電子の付着しやすい electro-negative gas であることから、コロナ放電開始電圧 (5 KV) とともに、その除去効率が增加するが、ある電圧以上で除去効率は飽和状態に達する。

2. SO₂濃度、ガス流速一定のもとで、放電極が負と正の場合において印加電圧増加に対する除去効率の変化は、ほとんど相違はみられなかつた。しかし、後者の場合は、高い電圧でコロナ放電が不安定になり、かつ、火花閃絡電圧が前者より低いので、SO₂除去装置としては不適當と思われる。

3. SO₂濃度一定で流量 (水) をパラメーターとした印加電圧と除去効率の関係から、この装置では、膜切れを生じない最小流量は約100cc/min以上であることがわかつた。

4. 流量 (水) 一定で、印加電圧をパラメーターとした SO₂濃度と除去効率の関係から、印加電圧 9 KV (平均電界強度 4.5KV/cm) では SO₂濃度 0.45 % 以下のとき95%以上の除去効率が得られた。

5. 液膜として、5% Na₂CO₃および10% H₂SO₄を用いて印加電圧と除去効率の関係を求めた結果、SO₂濃度が増加するとともに除去効率は低下したが、後者の方がこの変化は顕著であつた。また、7KVにおいては前者はほとんど100%の除去効率を示し、後者は34%以下であつた。

6. 1例として、捕集された SO₂ガス分子約500個の内1個だけがコロナ放電によつてイオン化され、クーロン作用力で吸引されたことになる。このことは、

装置内の気流がイオン風の影響で乱流となり、これが SO₂捕集に大きく作用していると推論をもたらすが、この点に関しては、さらに実験的うらづけがなされなければならない。

今後の問題点をあげると、つぎのようである。

1. イオン風による乱れ効果
2. コロナ放電下における SO₂の化学反応
3. 円筒内の反応時間の変化について (実験装置の関係で反応時間は4.25 sec 一定であつた。)

本報告をまとめるにあたり、終始懇切なご指導を賜わつた橋本清隆教授、ならびにご討議いただいた、上岡豊教授、木村允教授ならびに吉野隆助教授に深く謝意を表す。なにかとお世話になつた上記お2人の化学研究室の方々、ならびに熱心に実験を援助された技術員池田隆氏、昭和41年度卒論学生小沢等、藤田尚三、吉田信夫3君の労を感謝する。

参 考 文 献

- 1) 清浦：公害と対策；2, 10 (1966) 676
- 2) 石原：電学誌；87-5, 944 (1967) 840
- 3) 足立：公害と対策；2, 6 (1966) 405
- 4) 足立：山口大学工学部研究報告；18, 3 (1963) 49
- 5) 日本標準調査会 JIS KO103 (1963)
- 6) R. Koller and A. Fremont: J. Appl. Phys ; 21 (1950) 74
- 7) 本多：気体放電現象：東京電大出版部 (1966) p.53
- 8) 内ヶ崎，他3人：化学工学；31, 9 (1967) 882
- 9) 福田：電学誌，46-1, 459 (1926) 1
- 10) 橋本・谷口：電気集じん器の理論と実際；電気書院 (1965) p. 4
- 11) 電気学会放電専門委員会：放電ハンドブック；電気学会 (1961) p.47
- 12) W. Deutsch : Ann. d. Phys. 476 (1925) 729
- 13) 足立：山口大学工学部研究報告；17, 1 (1966) 1

(昭和43年1月30日受理)