

論 文

## 湿式電気集塵装置による脱硫脱硝同時処理の検討

大塚 騒 象\*, 雪竹 次 太\*, 下田 誠\*

(1985年3月8日受理)

### Removal of SO<sub>2</sub> and NO from Flue Gases Using Wet Type Electrostatic Precipitators

K. OHTSUKA,\* T. YUKITAKE\* and M. SHIMODA\*

(Received March 8, 1985)

Removal of oxides of nitrogen (NO<sub>x</sub>) and sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) from exhaust gases using wet type electrostatic precipitators (ESPs) has been accomplished previously by increasing corona power to levels exceeding ten times the standard operating conditions. In the present work, an alternative method is presented in which NO is oxidized into NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by means of the introduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH etc. This technic results in a significant reduction in the corona power which is required. The advantages of this method were confirmed using wet type ESPs having diameters of 42, 70 and 106 mm. Results indicated that approximately 90% of the NO oxidized may be removed in wet type ESPs employing 5% NaOH solutions. It was determined that the overall mass transfer coefficient of SO<sub>2</sub> is improved by the stirring effect of the ionic wind and, also, by enlarging the discharge electrode diameter.

### 1. 緒 言

静電気を利用して燃焼排ガス中の粒子状物質を捕集する方式としては電気集塵が代表例である。1910年代の初めに電気集塵技術が開発されて以来、非常に多くの分野で適用され成果を上げている。とくに大容量の排ガス処理には唯一のものといつても過言ではない。ところで、電気集塵装置(ESP)内で排ガスの浄化が実施できれば、設置上あるいは運用上非常に有利であることは論ずるまでもない。筆者らは、すでにコロナ放電場ではNOの分解は認められず、NOは原子状酸素またはオゾンによって水溶液に吸収されやすいNO<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に酸化されることを報告している<sup>1)</sup>。しかし、NOを酸化するための放電電力が通常のESPの約10倍大きいことから、この低減方法およびNO<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に酸化された一酸化窒素を湿式ESPで除去することを検討した。

一方、ESPで集塵と同時に硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)を除去しようという試みは小規模ではあるが、すでに内ヶ崎ら<sup>2)</sup>、足立<sup>3)</sup>によってなされ、50φ程度の円筒電極を用い、常温・常圧、空気霧囲気中でのコロナ放電場におけるSO<sub>2</sub>除去効果が報告されている。前者は脱硫性能の向上を化学工学的に総括物質移動係数の面から検討し、

放電電流が増加すると総括物質移動係数が増加することを示している。後者は電気工学的に検討し、コロナ放電を開始するとイオン風による攪拌の作用により、脱硫率は向上することが報告されている。

しかし、この脱硫性能を実ガス霧囲気で確認した報告はないし、実規模での検討も行なわれていない。そこで、われわれはそれらのデータ確認とともに大型化のための実験を行なった。

### 2. 実験方法

図1は本実験に用いた実験装置のフローシートを示す。本実験に使用した模擬ガスは、実際の重油専焼ボイラ排ガスの組成に類似させて、各ポンベからガス混合器を介して調整し、これにスチーム発生器より適度の水分を与えた。そのときのガス温度は、通常の湿式脱硫装置や湿式ESPのガス温度である55°Cになるように、送入ガスおよび電極を加熱保温している。

また、実ガスとしては、LNG温水ボイラ排ガスに一酸化窒素および亜硫酸ガスをそれぞれガスボンベより添加して使用した。この排ガスの温度は、通常の湿式脱硫装置や湿式ESPの出口条件に合わせて、55°Cになるよう、送入ガスおよび外円筒電極を加熱および保温している。また、酸化剤としての過酸化水素やアルコール類は、窒素ガスを搬送ガスとして、55°Cにおける蒸気に飽和蒸気あるいは霧化器で霧化したのち、ESP入口で混

\* 株式会社日立製作所日立研究所 (312 勝田市堀口 832-2)  
Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 832-2,  
Horiguchi, Katsuta, 312 Japan

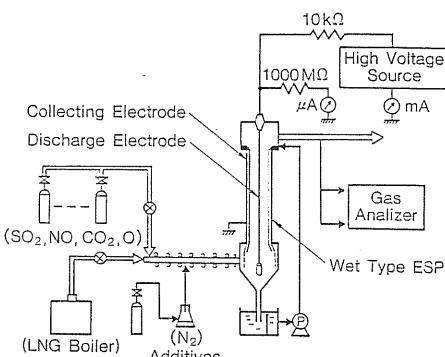


図1 実験装置のフローシート

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

合した。

モデル ESP は同軸円筒型を用い、円筒型の湿式 ESP と同様に円筒の内壁に濡壁を形成するようにした。放電極は丸線を用い、この放電極には直流高電圧発生器（ニチコン製、60K10T）から、負極性の高電圧を保護抵抗を介して印加している。印加電圧はブリーダ抵抗 1,000 MΩ を流れる電流を測定し、これより換算した。放電電流はモデル ESP の外筒電極と接地間に流れる電流を直流電流計で測定した。ブリーダ抵抗を流れる電流は、放電電流の 1/100 程度であるので、放電電流を測定するときにはこれを無視した。放電電力は、この印加電圧と放電電流の積より換算した。

窒素酸化物（以下、NO<sub>x</sub> と略す）の分析には、化学発光法 NO<sub>x</sub> 計（型式 ENOA-C201 型、堀場製）を用いた。ガスサンプリング点は ESP 出口だけとし、NO の初期濃度 C（無荷電時）と荷電時の濃度 C' を測定し、荷電時、すなわち、コロナ放電に伴い変化する NO 濃度の変化から、(1)式での NO 酸化率および NO の除去率を計算した。

$$\eta = (1 - C'/C) \times 100\% \quad (1)$$

ここで、 $\eta$ ：除去率あるいは酸化率、C'：荷電時の濃度、C：無荷電時の濃度、である。

SO<sub>2</sub> の測定には、日立-堀場製亜硫酸ガス分析装置（非分散赤外法）を用いた。この分析計は、SO<sub>3</sub> の測定はできない。SO<sub>2</sub> 濃度は無荷電でしかも、循環液を流さないときの ESP 出口濃度を C とし、循環液を流した場合の濃度を C' とし、脱硫率は NO と同様に(1)式より計算した。

本実験では、SO<sub>2</sub> の除去性能、すなわち、脱硫性能と、NO の除去性能、すなわち、脱硝性能について電極の影響を検討するために、電極径を 42 φ、70 φ および 106 φ の 3 種類用い、電極の長さも 42 φ 電極について

3 種類変化させた。

### 3. 濡壁による窒素酸化物の吸収

#### 3.1 ガス温度および水分量の影響

図 2 はガス温度および水分量と NO 酸化率の関係を示す。ガス温度一定のもとで水分量を増していくと NO 酸化率は向上する。また水分量 10 vol% 一定のもとでガス温度を上げていくと、NO 酸化率は低下することがわかる。しかし、湿式 ESP を用いる場合には、ガス温度は 55°C 程度で、水分量はほぼ飽和水分量となっており、これ以上 NO 酸化率を向上させることは望めない。一定水分量のもとでは、このように温度が低いほど NO 酸化率は向上する。しかし、ガス温度 30°C では水分量は 14 vol% で飽和となり、絶対水分量が少ないため NO 酸化率の絶対値も低いものと考えている。

ガス中の水分は electro-negative gas であり、放電電流の抑制効果を示し、印加電圧は高くなる。この結果、前報<sup>1)</sup>で述べた放電極を大きくした場合と同様に NO の酸化に効果的な役割を果たしていると考える。

#### 3.2 滞留時間の影響

つぎに、処理ガス量および滞留時間の NO 酸化率に及ぼす影響を明らかにするために、ガス量 Q を 4, 8, 12 l/min の範囲で変化し、さらに電極長 L を 250 および 500 mm と変化して実験した。図 3 にこの結果をまとめて示す。図から明らかなように、コロナ放電による放電電力および電極長が一定の場合には処理ガス量が少ないほど、さらに、電極長が長いほど NO の酸化率は大となっている。すなわち、滞留時間が長いほど NO の酸化率が高いことを意味しており、これを整理して図 4 に示す。同一放電電力で長い滞留時間を与えると NO の酸化

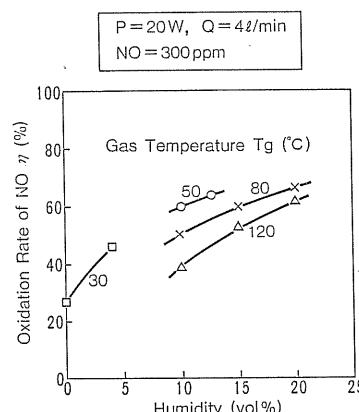


図2 水分の影響

Fig. 2 Effects of humidity on oxidation rate of NO for different gas temperatures.

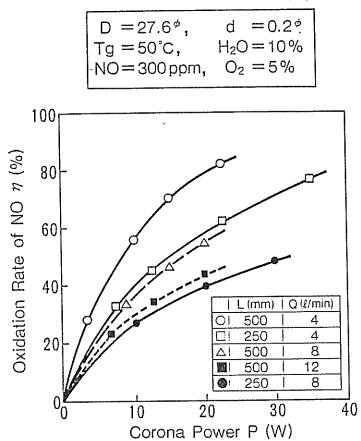


図3 ガス量および電極長の影響

Fig. 3 Effects of corona power on oxidation rate of the NO for different gas flow rates and electrode lengths.

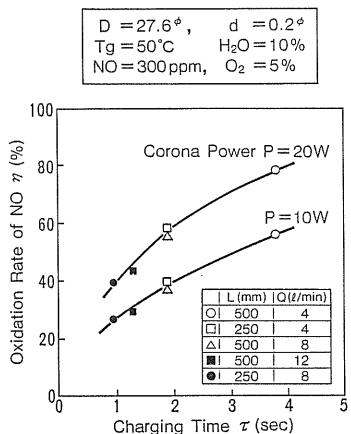


図4 荷電時間の影響

Fig. 4 Effects of charging time on oxidation rate of NO for different corona powers.

率は飛躍的に向上することが明らかである。このことは単位ガス量当りの放電電力を大きくすることを意味しており、オゾナイザのオゾン生成量を示す特性と定性的に一致する。

以上の結果より、コロナ放電場でのNOの酸化率 $\eta$ は、図5のように片対数プロットで、コロナ放電による放電電力 $P$ 、電極長 $L$ に比例し、ガス量 $Q$ に反比例し、(2)式で整理できることが明らかにできた。しかし、その特性は使用する放電電極径によって異なり、放電電極径が大きいほどNO酸化率は高く、 $d=0.2\phi$ と $d=0.8\phi$ では後者が2倍大きい。

$$\eta = 1 - \exp(-K_3 PL/Q) \quad (2)$$

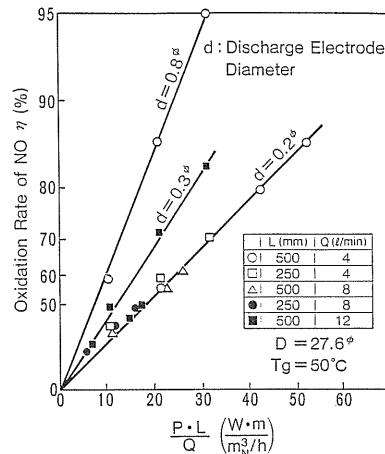


図5 PL/Q の影響

Fig. 5 Effects of  $PL/Q$  on oxidation rate of NO for different discharge electrode diameters.

### 3.3 電極形状の影響

スケールアップに伴うNO酸化率の変化を円筒電極径をパラメータとして求めた。図6は放電電極径 $d$ とNO酸化率の関係を示す。単位ガス量当りの放電電力 $P/Q$ 一定では、円筒電極径が大きくなるほどNO酸化率は低下するが、放電電極径を大きくすることにより、向上させることができる。たとえば、 $D=70\phi$ で放電電極径 $d=1\phi$ で $P/Q=25$ のときのNO酸化率は約33%であるが、 $d=2\phi$ では $P/Q=15$ で約33%を達成できる。しかし、 $P/Q$ や $d$ を大きくすることによるNO酸化率の向上も電極径 $d$ が大きくなるほど小さくなり、たんに構造を変えただけではNO酸化率の向上は望めない。

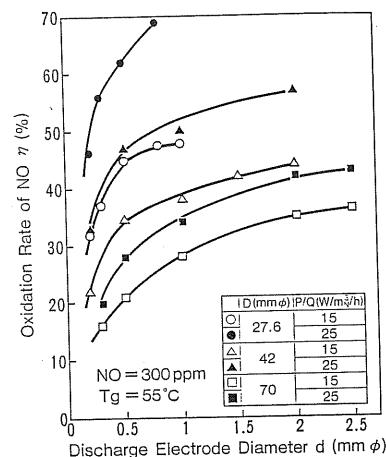


図6 放電電極径の影響

Fig. 6 Effects of discharge electrode diameter on oxidation rate of NO.

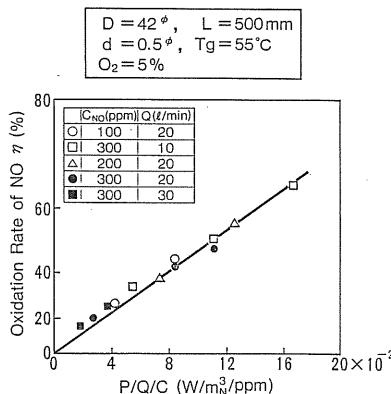


図7 P/Q/C と NO 酸化率の関係

Fig. 7 Relation between  $P/Q/C$  and oxidation rate of NO.

図7は、放電極径  $d=0.5\phi$  一定の円筒電極径とNO酸化率の関係である。この図から、円筒電極径の増加に伴ってNO酸化率が低下することが明らかになった。この原因は、円筒電極径の増大に伴う処理ガス量の増加に対し、電力量の増加に伴い発生する酸化剤としての原子状酸素やオゾン( $O_3$ )の增加分が少ないためであると考えられる。発生オゾン量は放電電力によって決定される<sup>4)</sup>から、処理ガス量当りの放電電力では、円筒電極径を増大し処理ガス量を増すと、逆に全放電電力の減少を来たし、発生オゾン量の低下をもたらす結果となる。コロナ放電よりオゾン取率の良い無声放電(オゾナイザ放電)でさえ、ギャップの間隔は2mm程度とし、それ以上ではオゾン取率は低下するといわれている<sup>5)</sup>。本実験結果も円筒電極径を大きくすることはオゾン発生の面からも不利になることを示していると考える。

以上の結果を総合し、コロナ放電によるNO酸化率は、

$$\eta = 1 - \exp \{-K(P/Q)L(1/C)\} \quad (3)$$

と表わすことができる。

### 3.4 酸化剤添加効果

酸化剤としてはオゾンがよく知られているが、最近高温ガス中でのNOの酸化・分解剤として検討されている過酸化水素( $H_2O_2$ )<sup>6)</sup>やアルコール類( $R\cdot OH$ )<sup>7)</sup>を低温下のコロナ放電場で酸化剤として用いることを検討した。

図8に示すように、コロナ放電が発生する以前は $H_2O_2$ や $R\cdot OH$ を添加してもNOの酸化は認められない。しかし、コロナ放電が開始し放電電流が流れると、すなわち、放電電力の増加につれてNOの酸化が促進され、メチルアルコール( $CH_3OH$ )300ppm添加時には、無添加時に比べ、NO酸化率で約30%向上し、同一の

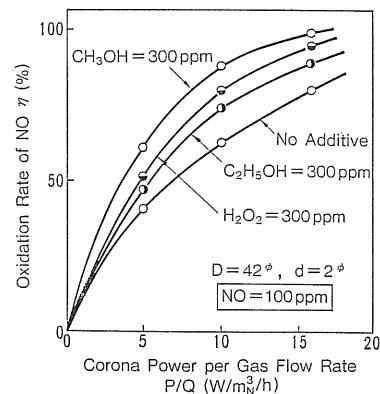


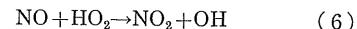
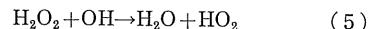
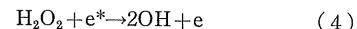
図8 酸化剤添加の影響

Fig. 8 Effects of corona power on oxidation rate of NO for different additives.

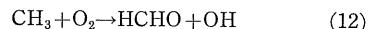
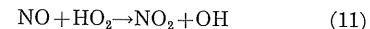
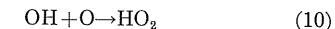
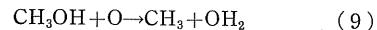
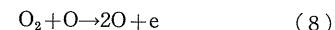
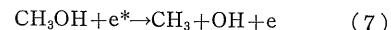
NO酸化率を得るには放電電力で約50%低減できることが明らかになった。したがって、低温下においても放電エネルギーによって $H_2O_2$ および $R\cdot OH$ はNO酸化剤となると考えることができる。

このコロナ放電場における $H_2O_2$ および $R\cdot OH$ の酸化反応についての報告はみあたらない。高温気相における反応から推定して、次のように考えることができる<sup>6)</sup>。

#### ① $H_2O_2$ 添加;



#### ② $R\cdot OH$ 添加 ( $CH_3OH$ とする)



以上の反応が進行することによってNOが $NO_2$ に酸化されるものと推定することができる。これらのラジカル反応の詳細については、まだ不明であるが、今後燃焼火炎の解析やレーザ分光などの進展により解明されていくものと期待される。

高温での $H_2O_2$ とNOの反応について、Azuhata<sup>8)</sup>らは $H_2O_2$ が気体分子Mを介して $\cdot OH$ となり、この $\cdot OH$ から $HO_2$ が生成して上述の式(6)のようにNOを $NO_2$ に酸化するとしている。これに対して筆者らはコロナ放電により式(10)が生起し、このOHラジカルが反応に寄与すると推定している。

### 3.5 濡壁による脱硝性能

コロナ放電に伴い発生する原子状酸素あるいはオゾンによって、NO が酸化されることを明らかにした。そこで、酸化された NO ( $\text{NO}_2$  あるいは  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) が濡壁でどの程度吸収除去されるかを検討した。脱硝率  $\eta_N$ 、吸収率  $\eta_{N'}$  は(1)式により求めた。

図 9 に結果を示す。 $P/Q$  が大きくなるにつれて NO 酸化率が増加し、脱硝率は向上する。ここで、循環液を 5% NaOH 溶液とした場合は、 $\text{NO}_2$  (あるいは  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) は  $\text{NaNO}_3$  および  $\text{NaNO}_2$  に固定されるが、 $\text{H}_2\text{O}$  の場合には一部  $\text{HNO}_3$  となるとともに一部が NO として分解されるため、見掛け上 NaOH 水溶液のほうが脱硝率は高い。これを、酸化された NO ( $\text{NO}_2$  あるいは  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) の濃度に対する吸収率の関係で整理すると図 10 のようになる。同図から、酸化された NO の濃度が 60 ppm 以上では吸収率はほぼ一定となり、5% NaOH では 86%， $\text{H}_2\text{O}$  では 43% である。したがって、通常の燃焼排ガスを処理する場合には  $\text{NO}_2$  あるいは  $\text{N}_2\text{O}_5$  に酸化された NO のうち約 90% 程度は、吸収液に 5% NaOH

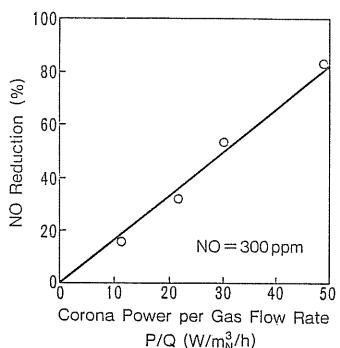


図 9 放電電力と脱硝率の関係

Fig. 9 Effect of corona power per gas flow rate on NO reduction.

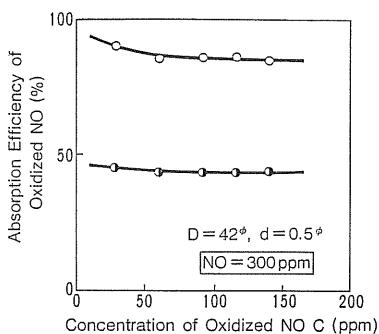


図 10 酸化された NO と吸収率の関係

Fig. 10 Relation between concentration of oxidized NO and absorption.

を用いることにより、除去できることが明らかである。

### 4. 濡壁による $\text{SO}_2$ の吸収

#### 4.1 コロナ放電場における $\text{SO}_2$ の挙動

図 11 は結果の 1 例である。42° の小型電極では循環液を流すのみでも脱硫でき、水の場合には脱硫率は 54%，5% NaOH の場合は 89% を示した。これにコロナ放電を生起させるとともに 5% NaOH の場合にはほぼ 100% 近い脱硫率となり、水の場合にも 70% の脱硫率が得られることを確認した。この実験では、コロナ放電を開始するとただちに脱硫率が向上すること、また循環液の相違は、水の場合はたんなる気液接触によるガス吸収であるのに対して、NaOH 水溶液の場合、中和反応を伴うガス吸収であるために、 $\text{SO}_2$  が NaOH に接触す

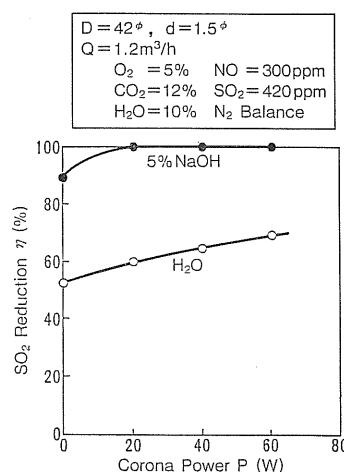


図 11 放電電力と脱硫率の関係

Fig. 11 Effects of corona power on  $\text{SO}_2$  reduction.

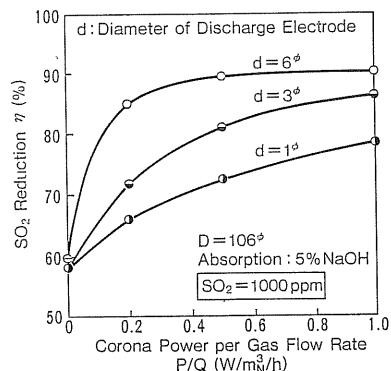


図 12 脱硫特性に及ぼす放電極径の影響

Fig. 12 Effects of corona power per gas flow rate on  $\text{SO}_2$  reduction for different discharge electrode diameters.

ると同時に吸収反応が促進するためすみやかに除去されるものと考えられる。

つぎに、円筒電極を  $106\phi$  として実用化のための実験をした。図 12 はコロナ放電場の単位ガス量当たりの放電電力に対する脱硫率を示す。循環液は 5% NaOH とした。 $P/Q$  が 0、すなわち無荷電の状態でも約 60% の  $\text{SO}_2$  が除去されるが、コロナ放電を活発に生起させることによってさらに脱硫率は向上する。円筒電極径が  $106\phi$  程度のとき、通常の ESP では放電電極径は  $1\sim 2\phi$  であることから、現在使用しうる湿式 ESP においても放電電力を大きく取り、かつ循環液に NaOH 水溶液を用いると 80% 程度の脱硫が可能である。さらに、放電電極径を  $3\phi, 6\phi$  と大きくすると、同図中に示したように、同一放電電力でみると放電電極径が大きいほど高い脱硫率を得ることができることを明らかにした。

図 11, 12 から、コロナ放電を利用した濡壁による脱硫では、コロナ放電電力が大きいほど脱硫率は向上し、かつ同一放電電力では高電圧ほど脱硫率は大となる。すなわち、線径の大きい放電電極の採用により放電電流を低く抑え、高い電圧が印加できるために、脱硫率が向上する。 $P/Q=1 \text{ WH/mN}^3$  の放電電力で比較すると、 $1\phi$  の放電電極では約 80% の脱硫率であるのに対して、 $6\phi$  では約 92% を示している。しかし、放電電力の増大に対して脱硫率は飽和の傾向を示し、とくに、放電電極径が大きいほどその傾向は大きい。

#### 4.2 $\text{SO}_2$ 吸収機構の検討

以上の結果から、脱硫性能はコロナ放電の開始、すなわちコロナ電流が流れることによって向上することが確認された。この理由は足立<sup>3)</sup>によると、コロナ放電に伴い発生するイオン風によってガス拡散が活発となり、 $\text{SO}_2$  を含んだ気体が濡壁まで運ばれ、吸収除去されたものと考えられている。このイオン風については、Robinson<sup>9)</sup>、足立<sup>10)</sup>らによって研究され解明されつつある。彼らの研究をまとめると次のようになる。

(1) イオン風速は放電電流の平方根に比例し、かつ電圧に比例する。

##### (2) イオン風圧は電流に比例する。

実際、濡壁式湿式 ESP において、コロナ放電開始以前では濡壁を形成する液膜が波立つ現象が観察されるが、コロナ放電を開始させるとコロナ放電電流に比例するイオン風圧によって液膜は押し付けられるので、一様な液膜が形成される<sup>3)</sup>。この風圧によって気液接触面のガス側抵抗が小さくなり、吸収速度が速くなることが期待できる。

以下、この吸収速度の促進について、総括物質移動係数  $K_{og}$  を導入して検討する。吸収速度と圧力基準の

$K_{og}$  の間には次の関係がある。

$$w = K_{og}(P_g - P^*)l_m \quad (13)$$

ここに、 $w$ ：単位接触面積当りの吸収速度、 $P_g, P^*$ ：ガスおよび液濃度と平衡すべき分圧、 $(P_g - P^*)l_m$ ：塔入口および出口における分圧差 ( $P_g - P^*$ ) の対数平均。

このことから、

$$K_{og} = w / (P_g - P^*)l_m \quad (14)$$

である。

ガスおよび液流量を一定にして吸収を行なった際の  $K_{og}$  に及ぼす電流密度の影響を図 13 に示す。 $K_{og}$  は電流密度の増加とともに増大し、その値は前述の(2)項に示したイオン風の特性と同様に電流密度の平方根に比例的であり、 $K_{og}$  の増加はイオン風の影響によるものといえる。また、その効果は図 13 のように、同一放電電流のとき放電電極径  $d$  が大きいほど  $K_{og}$  も大きく、通常の ESP の運転電流密度  $j=0.1 \mu\text{A/cm}^2$  では、 $d=1\phi$  に比べて  $d=6\phi$  では約 1.5 倍になっている。これは、放電電極径が大きくなるほど、同一の放電電流では印加電圧が大きくなり、駆動する電界強度が大きくなつたことによってイオン風速が大きくなり、 $K_{og}$  が大きい値を示すものと考える。

そこで、図 14 に同一放電電力で比較した放電電極径と  $K_{og}$  の関係を示した。この結果からも、コロナ放電を維持しうる条件下では、同一放電電力では放電電極径が大きいほど、すなわち高い電界強度をかけたものほど脱硫反応が促進でき、 $d=1\phi$  に比べて  $d=6\phi$  では約 1.5 倍になることを明らかにできた。

#### 5. 結 言

湿式 ESP を用い、コロナ放電場における  $\text{SO}_2$  と  $\text{NO}_x$  の除去について検討し、次の結果を得た。

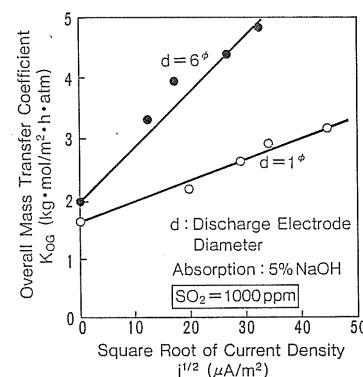


図 13 総括物質移動係数に及ぼす電流密度の影響

Fig. 13 Effects of square root of current density on overall mass transfer coefficient.

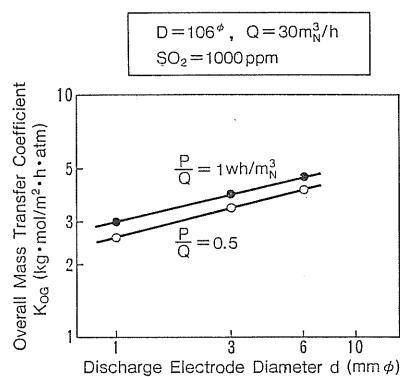


図 14 総括物質移動係数に及ぼす放電極径の影響

Fig. 14 Effects of overall mass transfer coefficient on discharge electrode diameter.

- (1) NO の酸化は CH<sub>3</sub>OH や H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加により促進され、放電電力の低減に効果的である。
- (2) 酸化された NO は NaOH 吸収液で 90% 除去できる。
- (3) イオンの攪拌作用によりガス吸収速度は向上し、放電極を大きくすることにより効果が大となる。
- (4) コロナ放電の生起している濡壁（湿式 ESP）で、脱硫と脱硝の同時処理が可能であり、集塵と併せ総合排

煙処理が実現できる見通しが得られた。

今後の課題として、次の諸点を列挙できる。

- (1) 酸化促進法の最適化。
- (2) スケールアップにおける実ガスでの評価とスケールアップファクタの実証。
- (3) 廃液の無害化処理。

## 参考文献

- 1) 大塚馨象、雪竹次太、下田 誠：静電気学会誌, 9(1985) 346
- 2) 内ヶ崎欣一、浅野喜朗、菅原 実、高松敏文：化学工学, 31 (1967) 878
- 3) 足立宣良：電気学会論文誌 B, 52-B63 (1977) 521
- 4) 電気学会オゾナイザ専門委員会編：オゾナイザハンドブック, p.218, コロナ社, 東京 (1960)
- 5) 田畠則一、田中正明：静電気学会誌, 7 (1983) 150
- 6) Y. Hishinuma, H. Akimoto, S. Azuhata, F. Nakajima, S. Matsuda, Y. Uchiyama, R. Oshima and M. Kato : J. Eng. Power, 103 (1981) 589
- 7) 竹内千郷、山本 修、福井 撲、西野晴生、神田哲郎、熊谷 昭：特許公報 昭 60-99
- 8) S. Azuhata, R. Kaji, H. Akimoto and Y. Hishinuma : 18th Symposium on Combustion, pp. 845-852 (1981)
- 9) M. Robinson : Trans. AIEE, 80 (1961) 143
- 10) 足立宣良：表面, 12 (1974) 555