

電子顕微鏡による工業煙霧質の発生原因と生成過程の分類

The Classification of Generating Cause and Growing Process of Industrial Aerosols by Electron Microscope

諫 早 典 夫*
Fumio Isahaya

内 容 梗 概

各種の工業煙霧質をその発生原因および生成過程により分類して、電子顕微鏡で観察することにより、その類別内では幾何学的形態、粒度、凝集状態および物理化学的性質に類似点あるいは相似点のあることを見出した。またこの結果より、工業煙霧質の発生原因および生成過程とその物理化学的性質との関係が明らかにされるとともに、その分離、集塵、回収に最も適した合理的な電気集塵装置あるいは機械集塵装置の設計、製作を行う一助となることを明らかにした。

1. 緒 言

ほとんどすべての近代工業の諸生産行程においては、必ず各種の煙霧質の発生が伴うといっても過言ではない。またこれは、水力発電を除くエネルギー発生工業、すなわち火力発電、原子力発電においても例外ではない。これらの工業煙霧質は、有価物の回収、大気汚染の防止、保健衛生、品質管理などの観点から、空気あるいはガス中から分離、集塵、回収されねばならない。この場合、粒子径約 50μ 以上の粗粒子で、かさ密度の大きいものは、重力沈降、慣性力あるいは遠心力などを利用した機械集塵装置で分離、集塵できる。しかし安定な煙霧質はその本質上、 50μ 以下の微粒子 (Subsieve および Submicron Aerosol と称する) からなりたっており、これを前述の目的で効果的に処理しうる分離集塵方法は電気集塵以外にない。この電気集塵装置をそれぞれの目的に適するよう、合理的な設計、製作を行うためには、その煙霧質の物理化学的性質が知られていなければならない。その一つの重要な因子として煙霧の粒度、幾何学的形態、凝集状態がある。これの観察、測定法には電子顕微鏡、光学顕微鏡、ふるい分、風選、沈降、比表面積、光散乱、静電荷、音波、ガス吸着などによる方法が研究開発されているが、それぞれ一長一短があり、現在の段階で、どの煙霧質にも適用できる確実な測定法は、光学顕微鏡および電子顕微鏡によるものである。しかし前述のように電気集塵装置の集塵対象となる煙霧の粒度が Subsieve あるいは Submicron であるために、前者はその測定限界外であり、したがって後者によるのが有力な手段となることはいうまでもない。

そこで電子顕微鏡により、電気集塵装置の集塵対象となる各種の工業煙霧質を観察した。そしてこれをその発生原因および生成過程別に分類し、その性質を解明する一助とすることを試みた。

* 日立製作所日立研究所

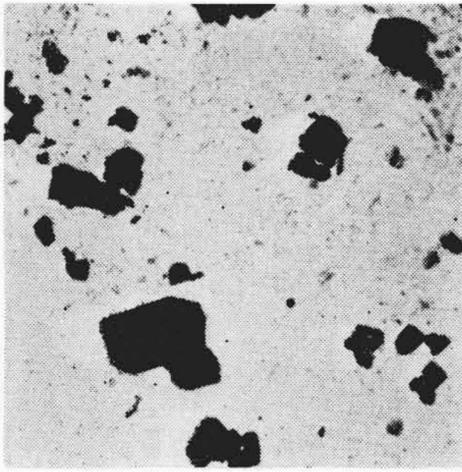
なお、試料は可搬式小形電気集塵器により煙霧を採取したもので、これを日立電子顕微鏡 HS-2 形 (加速電圧 50kV, 分解能 100\AA) により観察し、写真撮影した。

2. 工業煙霧質の発生原因および生成過程による分類

工業煙霧質の発生原因および生成過程は、つぎの四分類に大別できる。すなわち

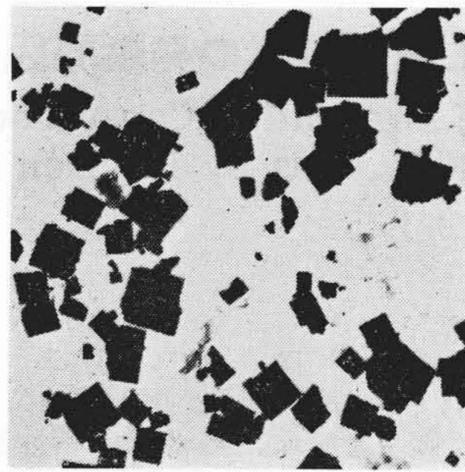
- (1) 化学反応あるいは化学的精製の際に、微粉末結晶が生成し、それが気相媒質中に分散したものの。
 - (2) ガス化学工業における重油などの炭化水素の熱分解、不完全燃焼で生成する各種のカーボンブラック。またこれらの炭素以外の不燃分が $1,000^{\circ}\text{C}$ 前後の高温でガス化し、その後のガス冷却にともなって凝結しダストとなるもの。
 - (3) 製鉄、製鋼および非鉄金属製錬において、熔解炉で高温熔解した湯から低沸点金属が蒸発し、その後のガス冷却にともなって凝結し、金属酸化物の微粒ダストになるもの。
 - (4) 原鉱、岩石、土壌などの採鉱、粉碎、乾燥、ふるい分、袋詰、輸送、貯蔵などの諸操作中に発塵し、大気中に分散されるもの、およびこれらを機械的に微粉碎しその粉末の焙焼、焼成などを行う際に発生するもの。
- 以上のような四分類によってこれらの電子顕微鏡写真の粒度、幾何学的形態および凝集状態を観察してみるとつぎのようになる。

(1)に属するものは、それぞれ独特の特長ある美しい結晶形態、すなわち球体、正立方体、針状、棒状などに成長しており、また化学組成も単一物質でなりたっている。粒度は数 μ 以下のいわゆる典型的な Submicron 粒子で、その粒度分布幅もせまい。第1図から第9図までの煙霧質がこれに相当する。このように 1μ 前後あるいはそれ以下のものが多いので、電気集塵以外の方法でこれをガス媒質中より効果的に分離、集塵することは困難



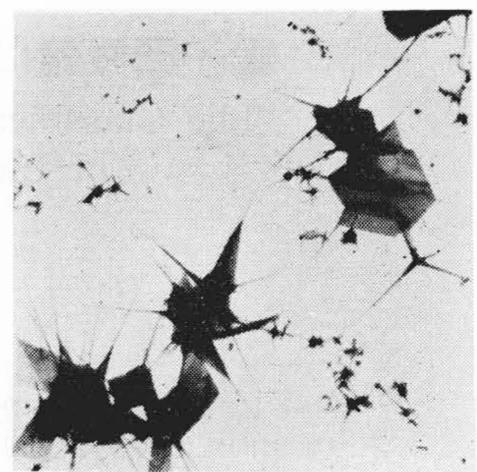
M=3,000

第1図 酸化ウランダスト



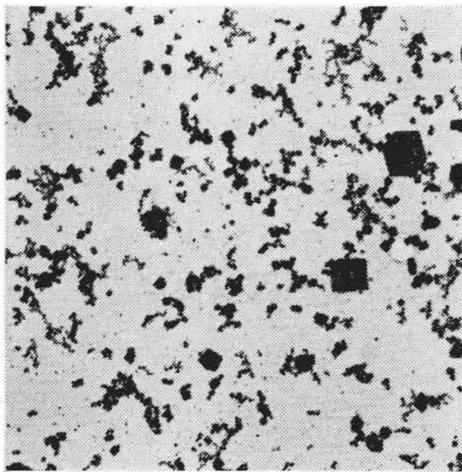
M=3,000 ThO₂

第2図 酸化トリウムダスト



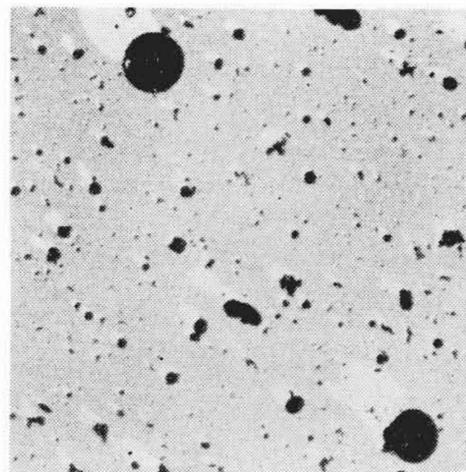
M=3,000 ZnO

第3図 酸化亜鉛フェーム



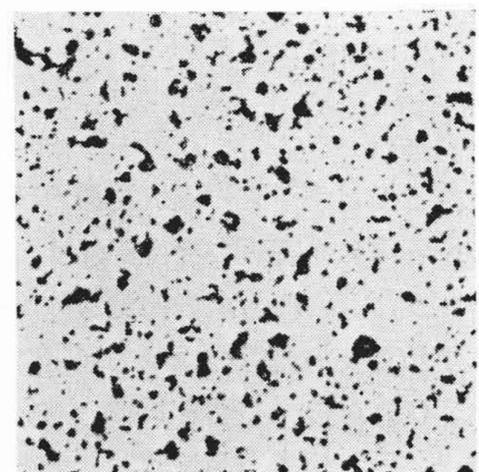
M=3,000 MgO

第4図 酸化マグネシウムフェーム



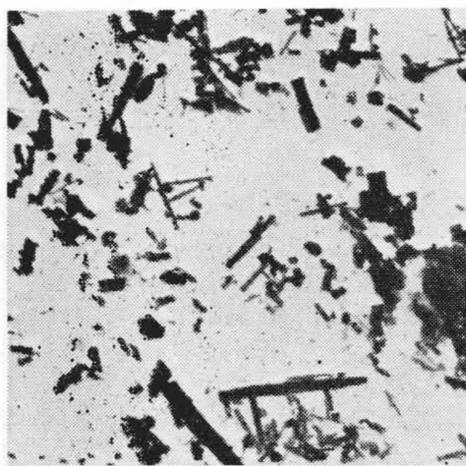
M=3,000 PbO

第5図 酸化鉛フェーム



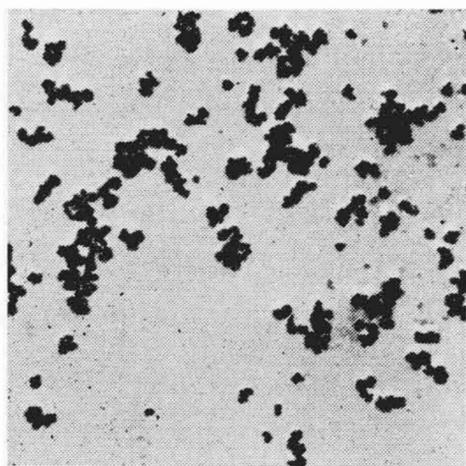
M=3,000 CaO

第6図 酸化カルシウムフェーム



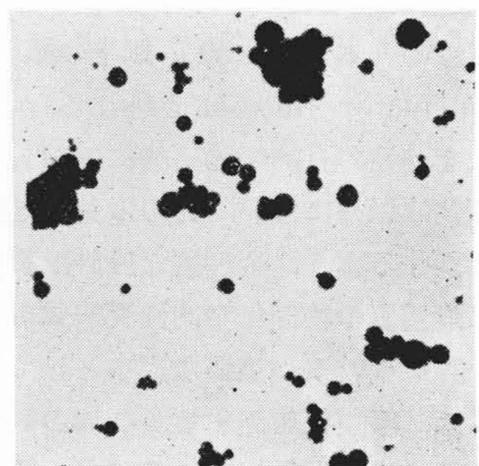
M=3,000 Al₂O₃

第7図 酸化アルミニウムダスト



M=3,000 TiO₂

第8図 酸化チタンダスト



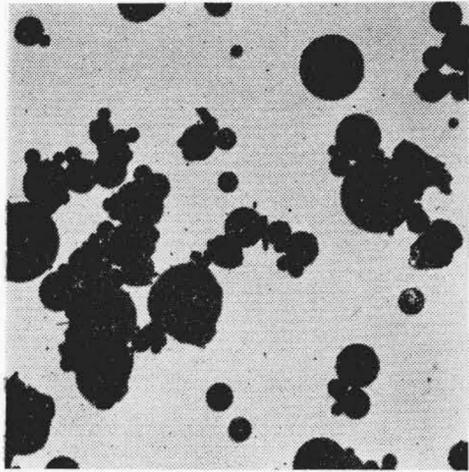
M=3,000 (CH₂:CHCl)_n

第9図 塩化ビニールダスト

である。またこれが大気中に放出された場合、たとえその汚染がわずかであっても、有価物の回収という観点から99%以上の高集塵率で回収せねばならぬことが多い。

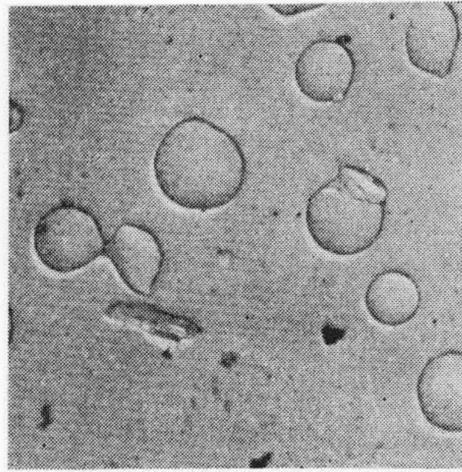
(2)に属するものは、各種の炭化水素が熱分解、あるいは不完全燃焼して生成する各種のカーボンブラックで、10~30m μ の球体微粒子である。また火力発電の場合には、微粉炭を燃焼すると石炭中の灰分が高温で熔融し、以後ガスの冷却にともなって凝縮し、ミストとなり表面張力で完全な球体のままで、さらに冷却されて固体すなわちフライアッシュダストが生成される。第10図

から第19図までの煙霧質がこれに相当する。このようなカーボンブラックは主として触媒の汚損防止、およびほかの処理行程中の諸設備の汚染による機能低下を防止するために集塵率99%以上で清浄化しなければならず、これには電気集塵以外に有効な集塵方法がない。特にこの場合には乾式でなく湿式電気集塵方式が実施され、効果をあげている。また有価物として回収する場合には、乾式電気集塵器で微粒カーボンブラックの電氣的凝集を行い、粗粒子に成長したものを後置したサイクロンで回収する。



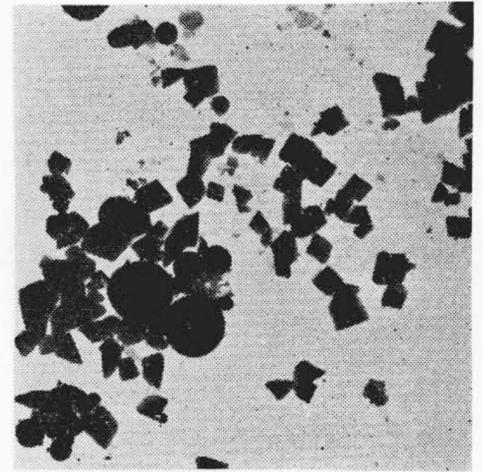
M=1,800

第10図 火力発電用微粉炭燃焼ボイラ排煙、電気集塵器捕集フライアッシュダスト



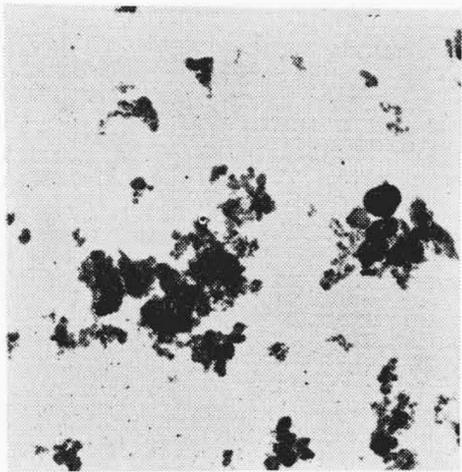
M=3,000

第11図 フライアッシュダストの表面状態のレプリカ



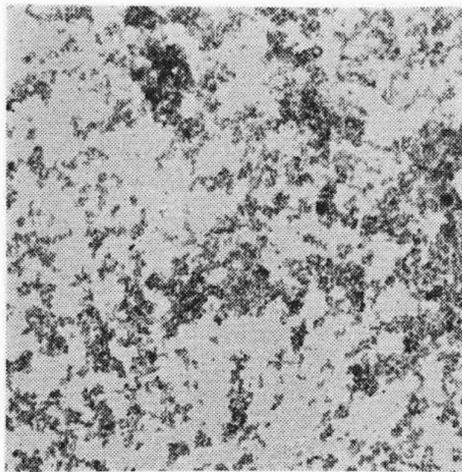
M=3,000

第12図 火力発電用微粉炭燃焼ボイラ排煙、マルチサイクロン捕集フライアッシュダスト



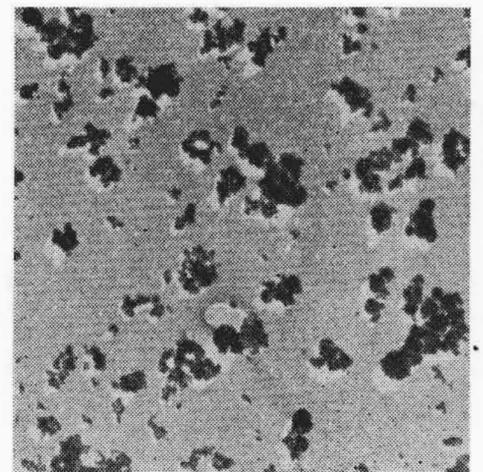
M=7,500

第13図 ウィンクラ石炭ガス化炉発生ガス中のカーボンブラックダストおよびフライアッシュダスト



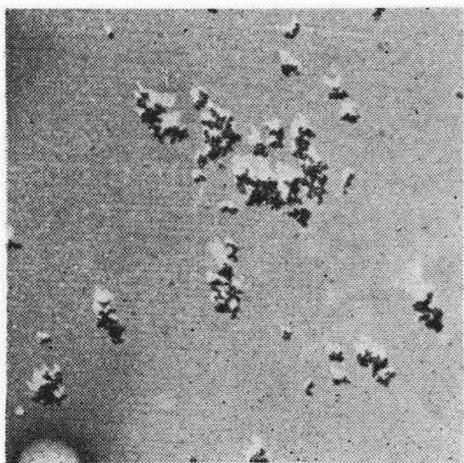
M=5,770

第14図 重油ガス化炉発生ガス中のカーボンブラックダスト



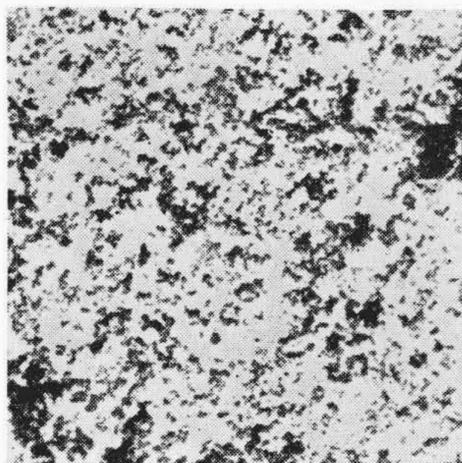
M=6,000

第15図 重油ガス化炉発生ガス中のカーボンブラックダスト (ベンチュリースクラップ捕集)



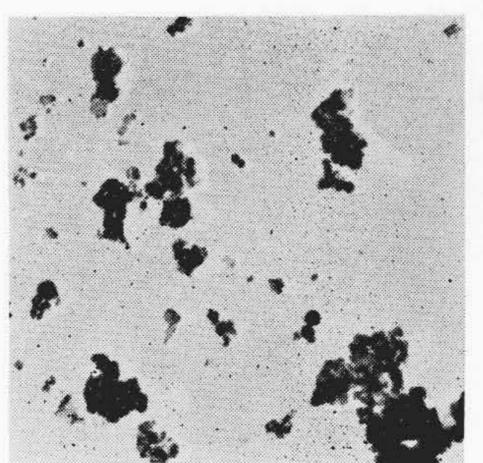
M=6,000

第16図 ベンゾール燃焼カーボンブラックダスト



M=6,000

第17図 チャンセルカーボンブラックダスト

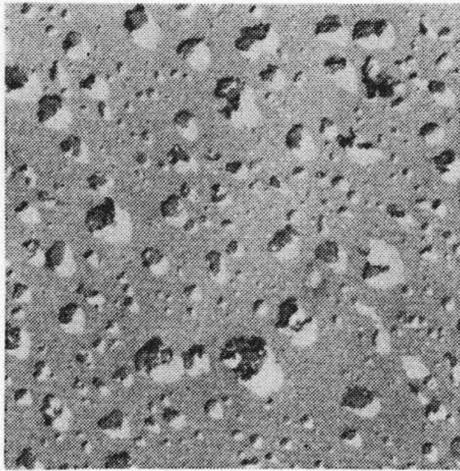


M=3,000

第18図 都市ガスタールミスト中のダスト (カーボンブラックおよびフライアッシュ)

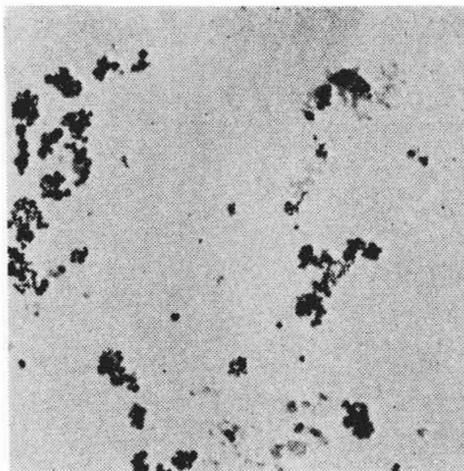
フライアッシュダストは、約 43μ 以下のものはセメント混和材に利用されるので有価物として回収されるが、フライアッシュの規格に適さない約 43μ 以上の粗粒子は、マルチサイクロンやシングルサイクロンで粗集塵してから、残りの 43μ 以下の微粒子のみを電気集塵器で回収する。

(3)に属するものは、金属の酸化物を主体とし、そのほかに SiO_2 などを含むものが多い。これは金属が高温熔解し、ガス化蒸発して、以後ガスの冷却にともなって凝縮し、金属酸化物の微粒子 (Fume) となるので、 1μ 以下の球形微粒子が多い。第20図から第28図までの煙霧質がこれに相当する。



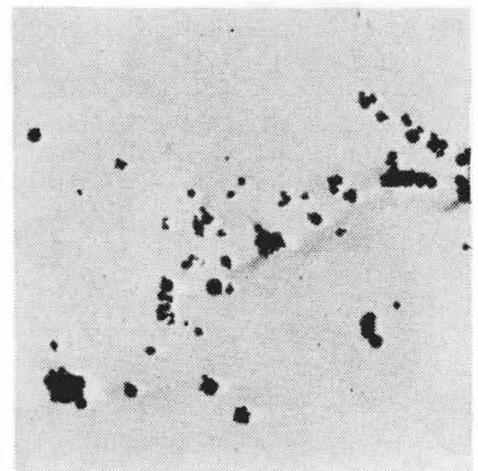
M=3,000 (Na₂SO₄, Na₂CO₃)

第19図 クラットパルプ製造工業黒液回収用トムリンソンボイラー排ガス中のダスト



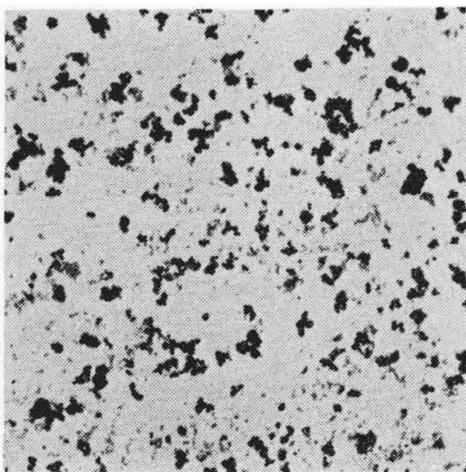
M=3,000

第20図 製鉄高炉発生ガス中のダスト



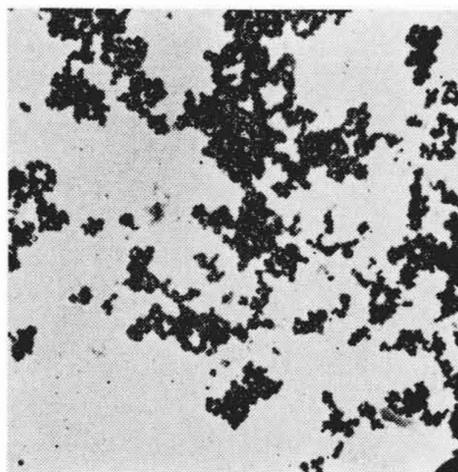
M=3,000

第21図 製鉄高炉発生ガス中のダスト



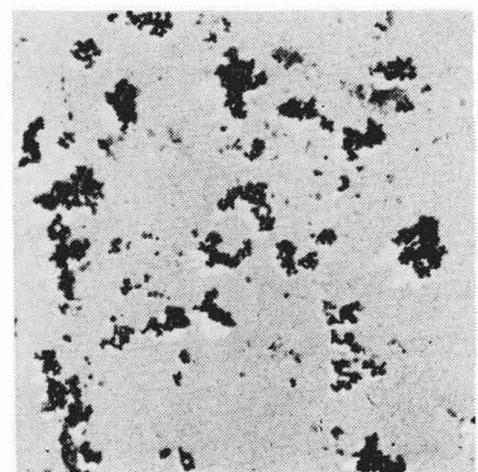
M=3,000

第22図 酸素製鋼平炉排ガス中のダスト



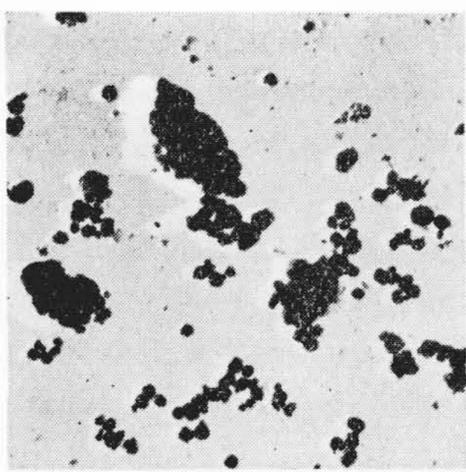
M=3,000

第23図 酸素製鋼平炉排ガス中のダスト



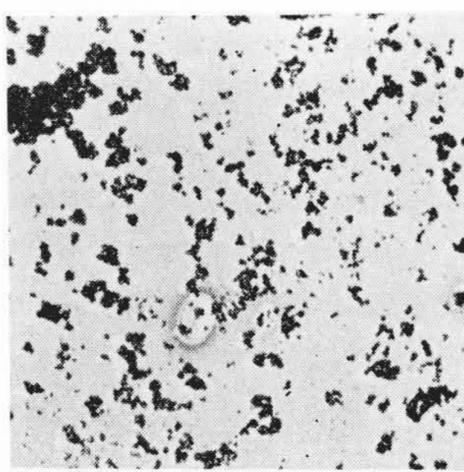
M=3,000

第24図 銅製錬反射炉排ガス中のダスト



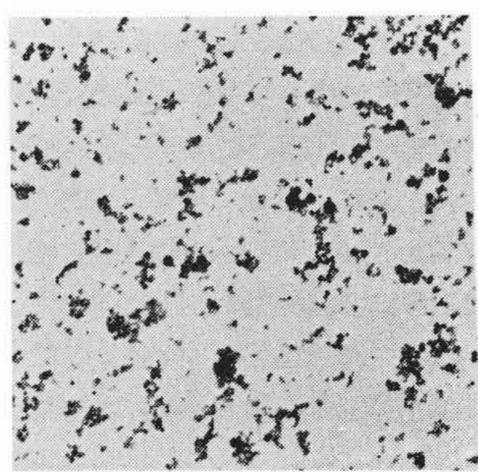
M=3,000

第25図 銅製錬転炉排ガス中のダスト



M=3,000

第26図 鉛製錬炉排ガス中のフェーム



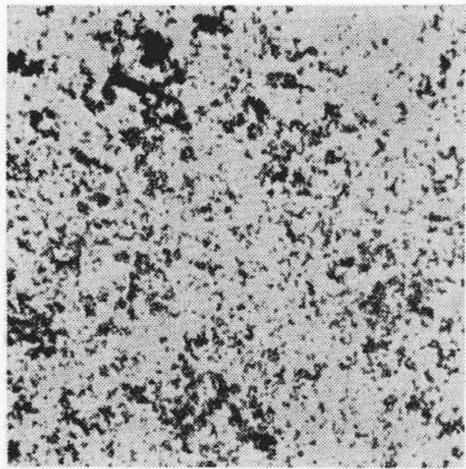
M=3,000

第27図 フェロシリコン電炉排ガス中のフェーム

この煙霧質は500°C以上の高温ガスであり、また原鉱粗塵も多少含んでいることが多いので、沈澱室、冷却塔や各種のスクラッパを電気集塵器の前に設置して、ガスの冷却(約500°C以下)と粗集塵を行ってから電気集塵器で残りの微粒子を完全に集塵する。発生ガスを燃料などに使用する(水性ガスのようなもの)場合には、湿式電気集塵装置で集塵率99.5%以上、にまた有価物(金、銀、スズ、亜鉛、アンチモニ、セレンウム、カドミウムなど)

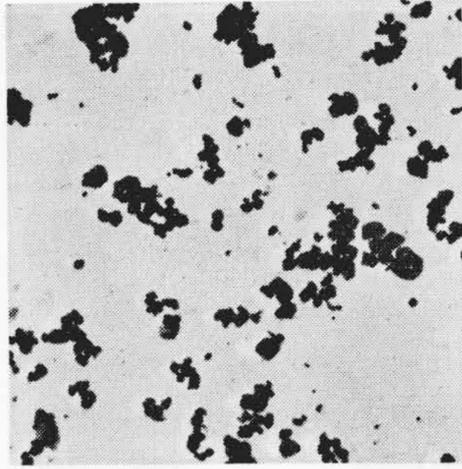
として回収する場合には乾式電気集塵器を使用する。しかし最近湿式電気集塵も行われるようになった。これらの金属酸化物ダストは見かけ固有抵抗が非常に高い(約10¹²Ω-cm以上)ので、集塵極で逆電離をひきおこし、集塵率の異常低下や、火花放電による不安定運転を生じやすい。そこで乾式電気集塵ではガス調湿を行う必要がある。

(4)に属するものは、機械的あるいは熱的に粉碎され



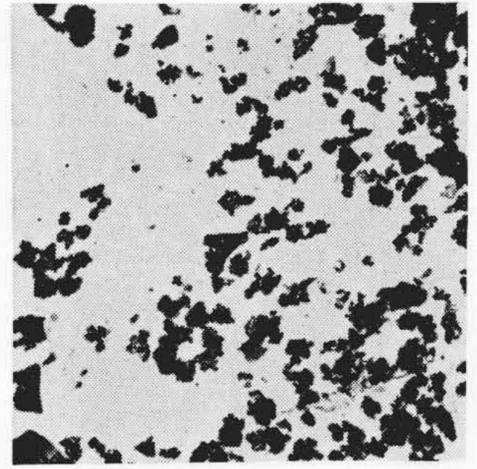
M=3,000

第28図 カドミウム製錬炉排ガス中のフェーム



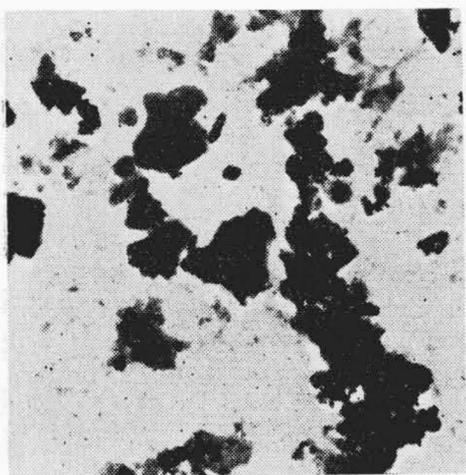
M=3,000

第29図 パイライト焙焼炉排ガス中のダスト



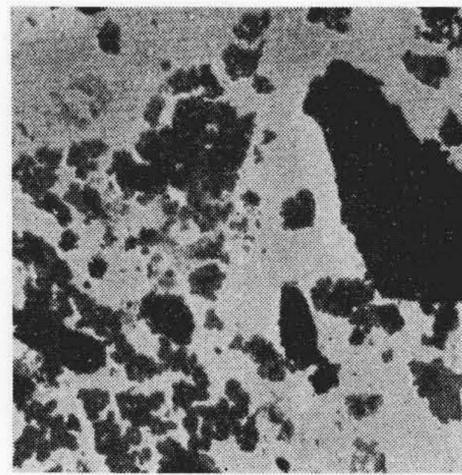
M=3,000

第30図 スズ製錬焙焼炉排ガス中のダスト



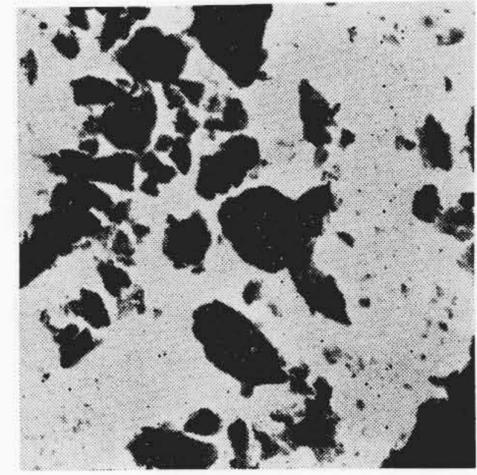
M=3,000

第31図 ニッケル製錬キルンガス中のダスト



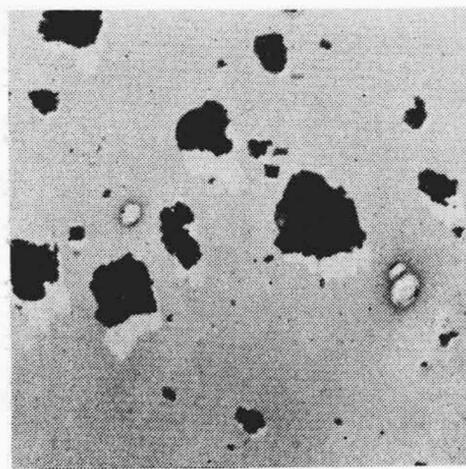
M=3,000

第32図 パイライト焙焼炉排ガス中のダスト



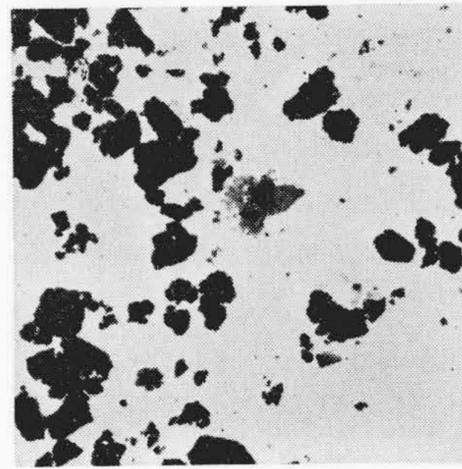
M=3,000

第33図 アルミニウム製錬電気炉電極用ピッチコークスダスト



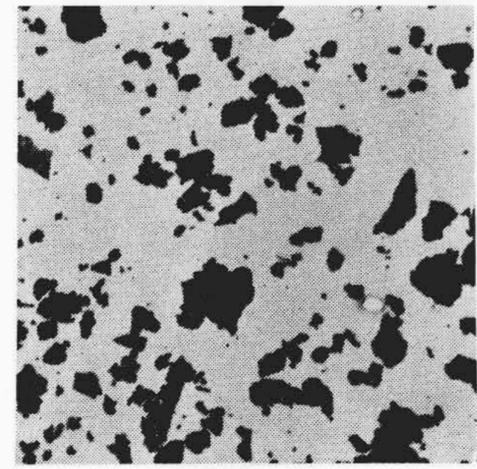
M=3,000

第34図 セメントレポールキルン排ガス中のダスト



M=3,000

第35図 鋅滓セメントキルン排ガス中のダスト



M=3,000

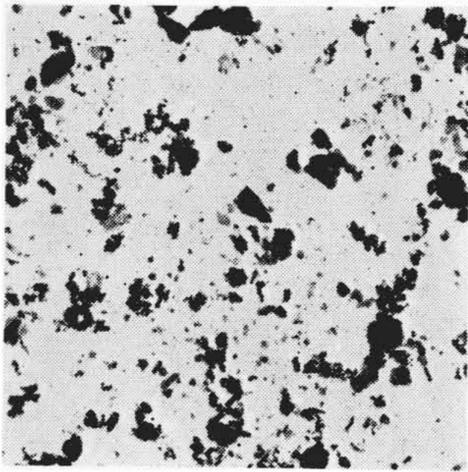
第36図 セメント原料ダスト

て生成されるため不定形であり、その粒度分布幅も広く、そのほとんどが数ミクロンから数百ミクロンの範囲にある。しかしこのダストが 1,000°C 前後の高温にさらされる行程では、やや丸味を帯びたダストになる。第29図から第43図の煙霧質がこれに相当する。

この煙霧質は数十ミクロン以上の粗塵は、有価物として各種の機械的集塵器で回収できるが、大気汚染にともなう品質管理や保健衛生の観点から、環境空気の清浄化

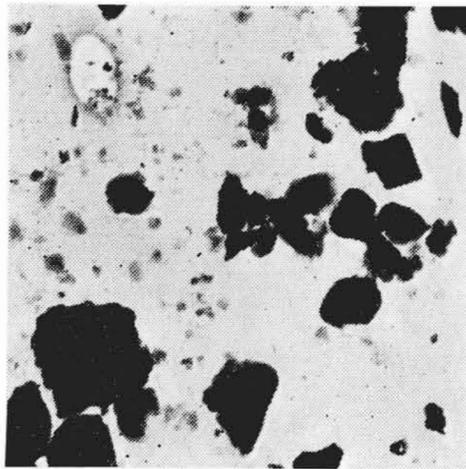
を要する場合には、数ミクロン以下のいわゆる air-borne ダストも完全に除去せねばならぬから、この場合には電気集塵器を設置せねばならない。また工業地帯や大都市の塵埃による大気汚染は、数ミクロン以下の微粒塵埃によるものなので、電気空気清浄装置以外に実用的な効果の得られる清浄方法は見当たらない。

以上のように各種の工業煙霧質の電子顕微鏡写真を、その発生原因および生成過程によって類別してみると、



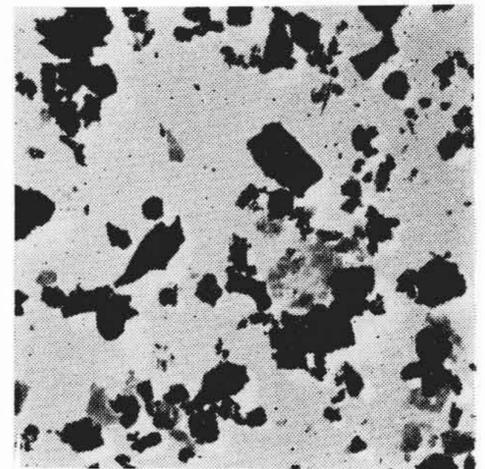
M=3,000

第37図 粘土粉碎ミル排ガス中のダスト



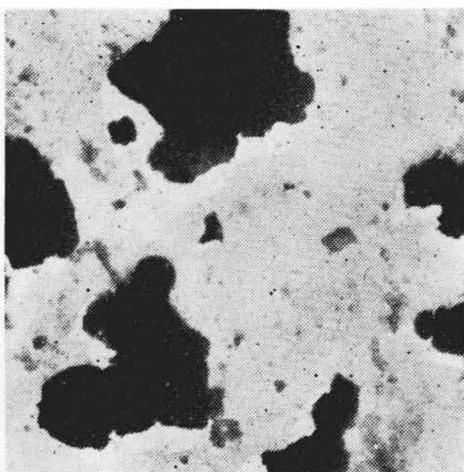
M=3,000

第38図 火力発電用微粉炭ミル排気中のダスト



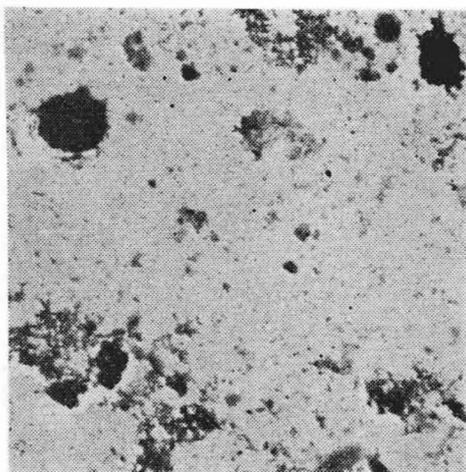
M=3,000

第39図 モナズ原鉱ミル粉碎ダスト



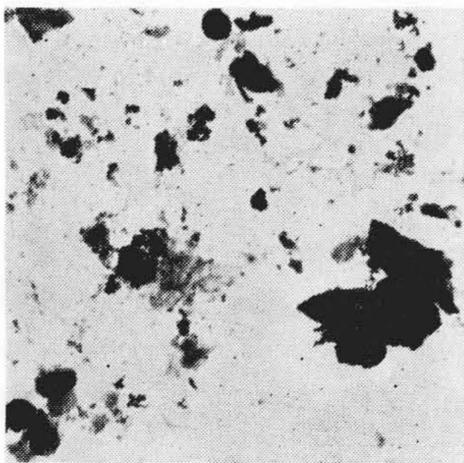
M=3,000

第40図 大気中の沈降ダスト(日立市)



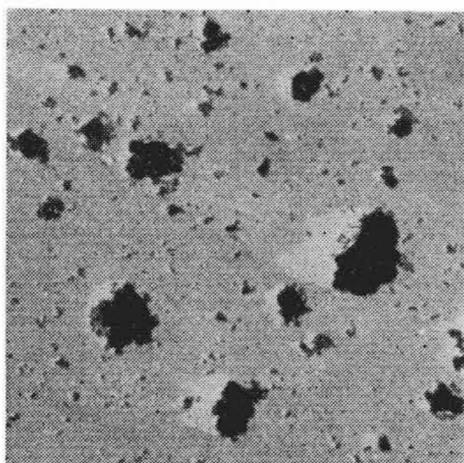
M=3,000

第41図 大気中浮遊塵埃(奈良盆地)



M=3,000

第42図 製鉄所における大気中浮遊塵埃



M=3,000

第43図 集塵器試験用標準粉体(カーボンブラック5%,セメント原料ダスト95%)

考えられることが明らかにされた。

3. 結 言

以上のように、多種多様の工業煙霧質も、その電子顕微鏡写真を発生原因および生成過程により四分類して、その類別における幾何学的形態、粒度や、凝集状態の特長を理解しておけば、まったく未知の煙霧でも、その電子顕微鏡写真から、前述の四分類のいずれかの範囲にあてはめて、その発生原因や生成過程、あるいはその一般的な物理化学的性質を類推することが可能である。また、これに最も適合した合理的な集塵方式、形式の電気集塵装置を設計、製作する一助とすることができる。また工業煙霧質の生成および発生などに関する一般的な性質を解明する一助ともなる。

終りに本研究を行うに当たり、いろいろの御援助をいただいた日立製作所多賀工場の関係者各位、日立製作所中央研究所只野部長、お

よび日立工場橋本副部長に、また終始御激励をいただいた日立研究所三浦所長、今尾部長、木村主任研究員に深謝申し上げる。また電子顕微鏡の写真撮影を担当した当研究室齊藤一一君に御礼申し上げます。

その各類別内の煙霧質については、幾何学的形態および粒度に共通点あるいは相似点のあることが見出される。したがって、またその集塵装置もその類別した煙霧質に最も適合した合理的な形式および集塵方式というものが