

環境汚染防止対策に関する一考察（その2）

(特に排煙脱硫について)

佐藤 章夫

A Consideration of The Method for The Public Nuisance Prevention (Part 2)
(Especially about taking Sulphur-dioxide from The Waste Gas)

Norio Satoh

緒 言

産業の発展に伴って工場や自動車などから排出されるイオウ酸化物、粉塵、窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素などによって引き起される大気汚染はその進行に伴って、生物に多大な影響を及ぼしている。その影響は汚染物質の物理的、化学的性状および濃度、量とそれに対する暴露期間によって異なるが、刺激症状、呼吸器系疾患など人体の健康阻害や他の動物および植物の正常な生活への阻害のほか青空の喪失、視覚の障害、悪臭などによる不快感および物的被害を介して起こる問題など環境に対する保全に顕著な影響があらわれてきた。その結果として一部地区にのみ限られていた地方公共団体の施策から昭和37年5月「ばい煙の排出の規制等に関する法律」次いで具体化され表1に記載されるような法律が制定され今日に至っている。

表1 公害関係法律¹⁾

公害対策基本法（昭42法132、昭46法88改正）
大気汚染防止法（昭43法97、昭46法88改正）
水質汚濁防止法（昭45法138、昭46法88改正）
海洋汚染防止法（昭45法136、昭45法137改正）
騒音規制法（昭43法98、昭46法88改正）
悪臭防止法（昭46法91）
廃棄物の処理及び清掃に関する法律（昭45法137）
人の健康に係る公害犯罪の処罰に関する法律（昭45法142）
公害に係る健康被害の救済に関する特別措置法（昭44法90、昭46法88改正）
公害紛争処理法（昭45法108、昭46法88改正）
公害防止事業費事業者負担法（昭45法133）
公害防止事業団法（昭40法90、昭46法88改正）

以上の経緯を経て汚染物質の規制により環境保全と人体の健康保持を設定目標とする一方業界への指針として公害対策の指導をおこなつてきたが、その一端として排煙中のイオウ酸化物の除去すなわち排煙脱硫がある。著者はかねてより排煙脱硫について考えていたのでその考察を述べる。

1 硫化物について

一般に排煙として排出される大気汚染物質はイオウ酸化物 (SO_x , S_2O_3 , SO_2 , SO_3 , S_2O_7 , SO_4^{2-}) のうち SO_2 がほとんどである。資源に乏しい我が国ではあるが火山国であるが故にイオウ、硫化鉱においては比較的恵まれており、かえって雑に扱われているようである。大気汚染にその例をあげれば古くは足尾、別子の硫化銅鉱の製錬所に於ける排煙問題である。政府は明治30年第3回鉱毒予防令で石灰石和式排ガス除害法を発令したが亜硫酸ガスの吸収率は30%にすぎないので間もなく法令を撤去し、次いで大正5年排煙塔を高くし大気中に SO_2 濃度を薄めて放出する空気希釈法実施令を出したが、これも被害地域が拡大するために廃止せざるを得なかった。更に大正8年電気集塵装置の採用以来金属製錬所における排ガス中の微粉塵による鉱害問題は一応解決したので、製錬所における大気汚染問題は亜硫酸ガス被害のみとなった。（従来一般に亜硫酸ガスの影響として受けとられているのは亜硫酸ガス、硫酸ミスト、その他のイオウ酸化物の影響によるものであり、さらにこれらは浮遊粉塵と共に存する粉塵表面への物理的および化学的吸着によりその影響を強める場合もあるために粉塵とガス体とは全く無関係とはいえない。）以前は排気煙突からの SO_2 の吐出濃度は0.2%以下ならば問題にならないとされていたので、製錬工場では接触硫酸工場さえ建設すれば解

決されるとされていた。その後煙害防止と経済性の観点から接触硫酸排ガスのアンモニア一硫安式の除害法が確立実施され現在ではさらに種々のアルカリ性吸収剤を利用する除害設備の設置、さらにダブルコンタクト式接触製造法の利用により一応吐出濃度は300ppmと抑えられているがさらに厳しくして規制されようとしている。従来我国の亜硫酸ガス公害は国産イオウに起因していたが戦後の化学工業の変貌とエネルギー源の転換により多大な原油（その90%以上は高いイオウ含有の中東油である。）を輸入し消費するようになった。輸入された原油は常圧蒸留し精製されるがその際に蒸留残油が生成される。この蒸留残油を主体にして重油を製造し燃焼してその含むイオウをSO₂として空気中に放出している。また一端としていえることであるが社会の電化が進むにつれて電力供給の主力が水力発電から火力発電に変りそこで燃焼される石油、石炭の硫化物による大気汚染も一例となっている。

2 低イオウ化対策

イオウ酸化物による環境基準は昭和44年2月に初めて設定されたが、更に5年後の昭和49年5月には基準値の見直しがおこなわれ従来の1/3程度と一挙に厳しい基準が告示された。この新環境基準は

- (i) 1時間値の1日平均が0.04ppm以下
- (ii) 1時間値が0.1ppm以下

表2 1977年度 低イオウ化目標と供給目標

（昭48.7.2.：通産省試算案）

低イオウ化目標			供給手段			備考
地域区分	数量(万t)	S分	区分	数量(万t)	S分	
過密	4,052	0.27	低S分重油	2,721	0.60	
既汚染	11,351	0.38	高S分重油			
要対策計	(15,403)	0.35	高S分重油 重油脱硫			
その他 鉱工業	4,777	0.88	直脱 間脱	3,743 4,637	0.59 0.78	新直脱含
民生用計	(2,0180)	0.46	重質油分解 V B直脱 V B脱歿 FCC	495 249 199 149	0.2 1.0 0.3 0.5	20万 B/D
農林、水産、 運輸	1,702	1.65	排煙脱砲 輸入C重油 輸入A重油 LNG, LPG, NGL	2,720 4,251 320 1,259	0.3 0.70 0.75 0	原油生含 同上 高炉ガス 等含
			天然ガス BLS	380 759	0 0.1	輸入ナッサ含

(註) 低イオウ化目標のS分は新環境基準のうち「日平均値0.4ppm(98%値)」達成を基準としたもの。

である。この基準を5ヶ年間すなわち昭和54年までに達成することを目標として早急にその方途を確立する必要がある。国はこの実施にあたり昭和37年12月、昭和48年、昭和53年の低イオウ化の目標とその手段についても一応の結論を出し実施に入ったが、さらに昭和49年5月にもその見直しをおこない表2に示す環境基準を達成するように指導をおこなっている。

また具体的対策として次のようなことを地方自治体および関連産業界と共同して推進している。

(i) 燃焼の低イオウ化の推進

- 低イオウ原油、天然ガス(LNG)、ナフサなどの低イオウ燃料の輸入の促進
- 重油および原油からの脱硫技術、ガスの脱硫技術の開発および実用化

(ii) 排煙脱硫技術の開発および実用化の推進

(iii) 公害防止対策の総合実施

- 公害防止対策の計画の策定と実施
- 地方公共団体に対する助成と指導
- 土地利用の適正化
- 指導に伴う排出規制の強化
- 監視測定体制の整備

3 排煙脱硫装置の設置状況

排煙脱硫装置は古くから大気汚染の害績に伴って研究開発が進められてきたがその規模は小さいものであった。しかしながら昭和35年頃から大型煙源にも適用できる方式のものの開発が促進されてきた。特に最近の排出基準の強化に伴い社会的な要望も強くなり逐年実用化の段階に入りつつある。現在までの業種別排煙脱硫装置設置の実績および今後の計画は表3のようであり、昭和55年の環境基準達成手段に於ける各業界の主要排煙脱硫装置

表3 各種別主要排煙脱硫装置設置状況 (年間重油処理量)

業種別	年度				
	1973	1974	1975	1976	1977
電力 基数 10 ³ kW	8 1,414	17 4,498	33 6,248	49 10,273	68 11,656
化 学 基数 10 ³ kW	15 894	22 1,837	28 3,487	32 4,898	36 5,680
窯 業 基数 10 ³ kW	7 201	9 573	11 667	13 813	15 901
織 綿 基数 10 ³ kW	5 106	6 168	9 468	16 919	20 1,740
紙 パ 基数 10 ³ kW	14 1,433	17 2,389	18 3,706	18 4,329	18 4,328
非 鉄 基数 10 ³ kW	11 300	11 356	11 458	11 514	11 527
石 油 基数 10 ³ kW	11 433	11 433	14 1,333	18 2,071	20 2,368
合 計 基数 10 ³ kW	71 4,781	93 10,254	124 16,362	157 23,617	188 27,200

置の建設計画は188基に達する。昭和48年に比較して重油処理からみると実に6倍の規模に達する。

現在開発されている排煙脱硫装置は亜硫酸ガスの吸収方式、吸収塔の構造、吸収剤、副生成物の種類、メーカーなどにより多種多様な方式が呼称されているが、これを大別整理すると排煙の処理方式で乾式法と湿式法に区別され、その中でさらに吸収剤による分類をおこなうとそれぞれ主要な方式は次のようなものになる。

表4 乾式排煙脱硫装置の主要な処理方式

脱硫プロセス	〈脱硫工程〉	〈後処理工程〉	副生品
水蒸気脱離式 活性炭式	$\text{SO}_2 + \text{活性炭} \xrightarrow{\text{高温水蒸}} \text{濃硫酸}$ (移動床) 気脱離	$\text{SO}_2\text{gas} \rightarrow \text{プラント}$	濃硫酸
ガス脱離式 活性炭法	$\text{SO}_2 + \text{活性炭} \xrightarrow{\text{高温ガス}} \text{濃硫酸}$ (移動床) 脱離	$\text{SO}_2\text{gas} \rightarrow \text{プラント}$	濃硫酸
水洗脱離式 活性炭法	$\text{SO}_2 + \text{活性炭} \xrightarrow{\text{水洗}} \text{硫酸} \rightarrow \text{希硫酸}$ (固定床)	$\text{硫酸} \rightarrow \text{石灰石} \rightarrow \text{石膏} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	希硫酸
	$\text{SO}_2 + \text{活性炭} \xrightarrow{\text{水}} \text{硫酸} \rightarrow \text{希硫酸} \rightarrow \text{石膏} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (移動床)	$\text{硫酸} \rightarrow \text{石灰石} \rightarrow \text{石膏} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏
水洗脱離式 触媒添加活性炭法	$\text{SO}_2 + \text{触媒付着} \xrightarrow{\text{水洗}} \text{希硫酸} \rightarrow 65\% \text{硫酸} \rightarrow \text{希硫酸}$ (固定床)	$\text{硫酸} \rightarrow \text{石灰石} \rightarrow \text{石膏} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	濃縮
活性酸化法 マンガン法	$\text{SO}_2 + \text{活性酸化} \rightarrow \text{硫酸} \rightarrow \text{硫安溶液} \rightarrow \text{硫安結晶}$ $\text{Mn} \text{粉末} \rightarrow \text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad \text{マンガン} \rightarrow \text{MnSO}_4$	$\text{硫酸} \rightarrow \text{硫安溶液} \rightarrow \text{硫安結晶}$	硫酸 硫安

表5-1 湿式排煙脱硫装置の主要な処理方式

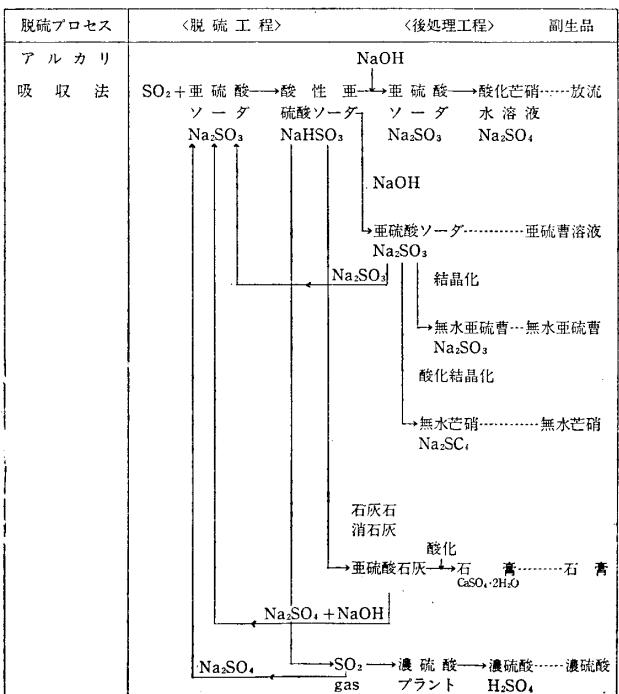
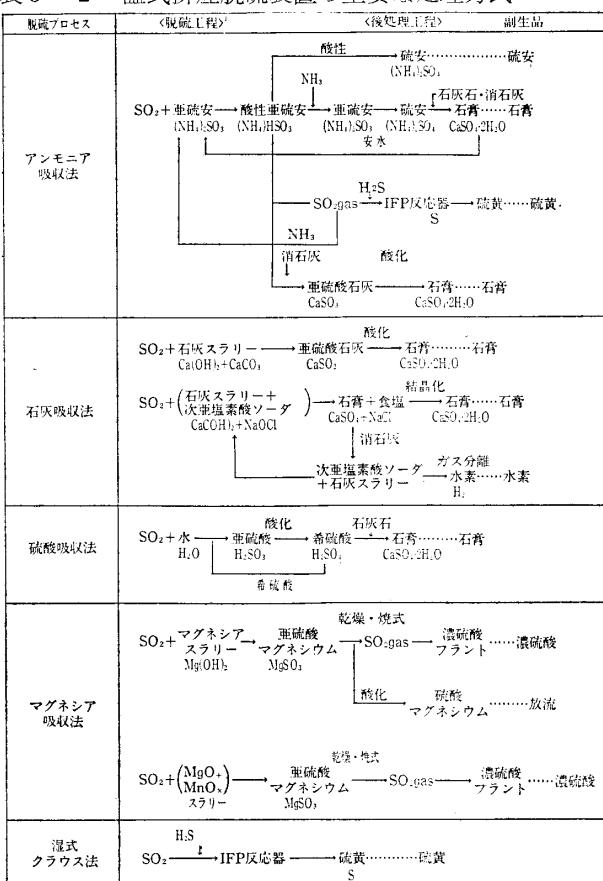


表5-2 湿式排煙脱硫装置の主要な処理方式



(i) 乾式法について

乾式法は処理ガス温度の低下がほとんどないので煙突から大気への拡散効果はほとんど低下しないのが長所とされるが、固一気相反応であるので反応速度が低く高い吸収効率（脱硫率）を得るために反応時間を長くするか吸収剤の使用量を多くするかしなければならない。このため吸収部が比較的大型となることは避けられず今後の問題点として残されている。

(ii) 湿式方について

湿式法は処理ガスを冷却しSO₂吸収液を接触させる方式であり、この方式の一部は古くから化学工業界に於いてSO₂ガス吸収方式として工業化されている。この方式に使用される吸収剤は非常に種類が多いが、主流になっているものは苛性ソーダ、亜硫酸ソーダ、石灰スラリー、希硫酸、アンモニア液などである。従って吸収剤に従属して副生成されるイオウ化合物も多種多様を呈する。しかし副生成物は安定であり利用価値が高いことや廃棄処理の容易さなどから硫酸の石膏などが多いのである。一般に湿式法の吸収剤は乾式法のそれと比較して、吸収速度が大きいために吸収部門が小型となり脱硫効果が高い。しかしながら反面処理ガスの再加熱、吸収剤の再

生工程の複雑化、排水による二次公害の危険性などがある。しかし以上の欠点に対して最近の装置設置の傾向をみると、設備に対する初期投資が乾式に比較して少額ですむことや吸收部門が小型化できること更に比較的高脱硫率が得られやすい点などからほとんど湿式法となっている。

4 物質の移動による排煙脱硫装置の分類

排煙の除害法は数多く提案されているが要するに環境に悪影響をおよぼさない状態にして大気中に拡散することにある。従来SO₂の捕捉方法に従って希釈法、添加剤法、湿式吸收法、乾式吸收法、乾式吸着法などに分類されるが物質の移動を中心にして分類すると次の4型式に分けられる。

(i) 廃棄型除害法

排煙中のSO₂を無害な化合物または無害な濃度に希釈して大気中に放出する方法。

(ii) 直流型除害法

a) 排煙中のSO₂をこれを反応して吸收捕捉して生ずる化合物をそのまま利用する方法。

b) a)からさらに安定な型にして利用する方法。たとえば硫酸化物などにして利用する。

c) 排煙中のSO₂を一挙に安定な最終物質まで変化させる方法

(iii) 解放型除害法

一時SO₂を捕捉させた化合物から再びこれを遊離解放して濃厚な亜硫酸ガスとし、有効に各種の用途に供する方法。

(iv) 潜在型除害法

SO₂を捕捉させた化合物を処理して硫化水素または元素イオウに還元し、その後それらの利用の諸法を講ずる方法。

排煙除外の最も安い方法は(i)の除害法であるが希釈化廃棄の場合でも工場の密集化および排ガス量の巨大化によってSO₂の接地濃度が上昇し被害地域がかえって拡大する恐れのあることは前にも例示した。無害化廃棄の場合にも少なくとも生成固体の物質は捕集廃棄しなければならない。排煙除外の正しい方向はあくまでも(ii)以下のSO₂の捕捉利用にある。これら諸法のいずれを採用すべきは環境の状勢に応じて得失を検討して初めて決定すべきである。重油火力発電所など大量のガスを処理し大量の除害製品の副生される場合には必ずしも回収に匹敵する需要を満しえないのでその貯蔵の容易さと安全さを考慮すべきである。排煙中のSO₂の捕捉

を最っとも効果的におこなうにはSO₂との親和力の大きい物質を吸収剤および吸着剤として選び、これによって除害設備の膨大化を防ぎ建設費その他の諸経費を低下させるよう配慮すべきである。吸収剤もしくは吸着剤としてはアルカリ金属またはアルカリ土金属のアルカリ性化合物や亜鉛、鉛、鉄などの酸化物や活性アルミナ、活性マンガン、活性炭などの諸物質が選ばれる。SO₂が酸性酸化物なるが故にアルカリ性物質は親和力が大きく除害設備も小型のもので済むわけである。

5 排煙脱硫装置設置の選定条件

排煙脱硫装置は本来公害防止機器であり、あくまでも生産に直接寄与しない付帯設備であるので、その設備に於いて具備しなければならない条件として以下のようなものがある。

(i) 脱硫性能が安定している。

(ii) 装置の信頼性が高く生産部門の運転に支障を生じない。

(iii) 運転操作が容易で運転性能が良い。

(iv) 設備費および運転費が安く経済コストが低い。

(v) 運転用原料を入手しやすく副生成物の市場体が高く、またそれらの輸送上の問題を残さない。

(vi) 水質汚染や煙塵などの二次公害を生じない。

(vii) 装置が小型で設備面積が小さい。

以上のようなものであるが具体的な建設にあたっては、環境基準が地域によって異なるために工場の立地条件や運転条件を考慮し低イオウ化目標値を達成するような方式を採用する必要がある。

6 イオウ化合物の需要

排煙脱硫の理想は除害のみにとどまらず、これを有効に利用することにある。捕捉したSO₂から得られると予想される主なイオウ化合物の我が国に於ける昭和44年の消費量は表6に示すとおりである。

表6 イオウ化合物消費量(昭和44年)

化合物質	消費量(万t)	化合物質	消費量(万t)
S	38	SO ₂ (液体)	2(1.0)
H ₂ SO ₄	680(222.0)	(NH ₄) ₂ SO ₄	120(29.1)
CaSO ₄ 2H ₂ O	360(67.0)	Na ₂ SO ₃	19(4.8)
Na ₂ SO ₄	40(9.0)		

() 内は硫黄換算量

以上のように表わされるが総イオウは370.9万tとなるが、これが排煙脱硫の今後を示唆するものであろう。次に述べるのは排煙脱硫の一例としての活性炭酸ソーダ灰法の原理ならびにそのフローシートである。

7 活性炭酸ソーダ灰法について

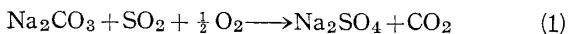
アルカリ金属の水酸化物および炭酸塩などは水溶液にすると亜硫酸ガスをよく吸収するが、結晶の状態では内部への亜硫酸ガスの拡散が困難なために表面に近い部分以外では有効に反応しない。表面積を増大させる方法としては多孔質な担体に保持させる方法と分子量の大きな塩を熱分解させる方法がある。前者によるものとしてはU.S. Bureau of Mines のアルカリ化ド・アルミナがある。本法は後者の方法すなわち重炭酸ソーダの熱分解によって生成する活性な炭酸ソーダ灰を吸収剤とする。亜硫酸ガス0.24%を含む模擬燃焼排ガスをこれらの吸収剤の充てん層に容積速度2700~2900hr⁻¹で通したときの通過後のガス中の亜硫酸ガス濃度が模擬燃焼ガスの50%になるまでの吸収剤の量と亜硫酸ガスとの関係は表7のとおりである。

表7 吸収剤及び温度による亜硫酸ガスの吸収量

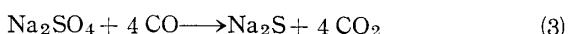
吸 収 剂	温 度 [°C]	吸収量 [gSO ₂ /100g吸収剤]
無水炭酸ソーダ	250	9.6
活性炭酸ソーダ*	250	34.5
活性炭酸ソーダ	300	31.0
アルカリ化ド・アルミナ	330	17.8

*市販軽質ソーダを使用

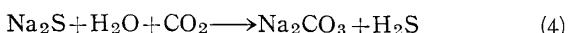
表7における温度においては炭酸ソーダは亜硫酸ガスおよび酸素と反応して硫酸ソーダとなる。



吸収剤再生工程ではまず水素および一酸化炭素を含むガスで硫酸ソーダを還元して硫化ソーダに変化させる。



ついで硫化ソーダを水蒸気および炭酸ガスと反応させて炭酸ソーダを得る。



式(2), (3), および(4)の反応は反応条件の選定いかんでは同時にこなうこともでき、また別々におこなうこともできる。再生工程において炭酸ソーダの物理構造が変化してその活性が失なわれたときは、さらに炭酸ガスを反

応させて重炭酸ソーダを生成させることにより吸収剤の活性は完全に回復される。再生工程で発生する硫化水素からクラウス法などすでに確立されている技術により元素イオウを回収する。本法は比較的安価な（軽質ソーダ灰は23~25円/kg）吸収剤を用いて乾式脱硫をおこない元素イオウを回収し得る点に特色があるが、実用技術にまで完成するにはさらに研究開発を進める必要がある。

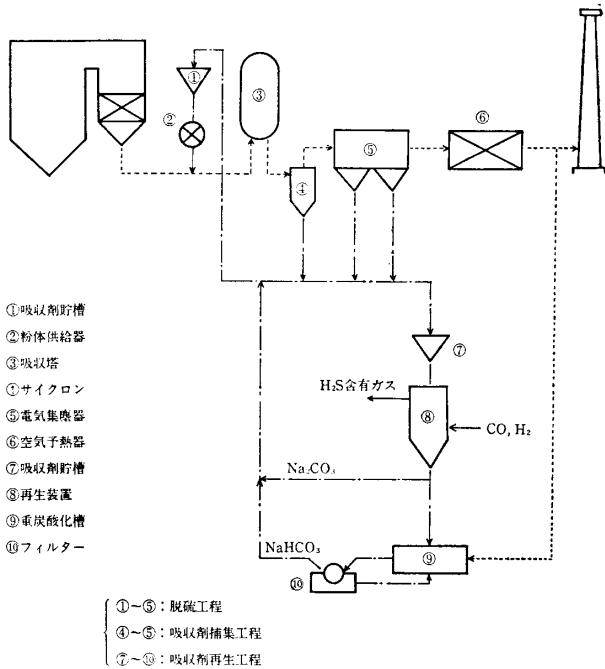


図1 活性ソーダ灰法のフローシート

結 言

以上排煙脱硫（特に活性炭酸ソーダ灰法について）についてその概要を述べて来たが、更にここで環境汚染とその対策について考察すると、環境汚染の具体例としては石油化学工業の発達する以前から起っている。古くは1948年アメリカ合衆国ペンシルバニア州で住民の43%を発病させ18人の死者を出したドノラ事件や1952年12月イギリスのロンドンで数千人の死者を出したスモッグ事件などの大事件を見ている。我国においても四日市ゼンソク、光化学スモッグ、イタイイタイ病、PCB公害、ABS公害など非常に数多くの種類の環境汚染が重大な社会問題となっている。更に一説によれば19世紀末以降増大した化石燃料の燃焼により発生した炭酸ガスにより大気中の炭酸ガス濃度が上がり、炭酸ガスのいわゆる毛布作用で大気温度が上昇し、このために極地の氷が一部が溶解し海水位が上昇する（仮に極地の氷の10%が溶けると海水位は7m上昇するといわれている。）ので陸地が

かなり失なわれるという。また逆に空中に浮遊する固体ないし液体の微粒子が人工的に急増しつつある（ジェット機の噴出物などがその大きな原因をなしているともいわれている。）ために日光がさえぎられ地球表面の温度が低下するともいわれているが、いずれにしても環境汚染問題はまさにグローバルな規模で人類および地球上のあらゆる生物に対しておおいかぶさろうとしている。

人類の欲望は無限であろうが、20世紀とくにその後半において、極度に発達した近代科学技術を基盤として、産業経済は大量生産を実現し大量の消費が保証された。いわゆる高度大衆消費社会が実現した。その結果膨大な廃棄物の出現を見ることとなった。しかしながら大量生産、大量消費の結果、資源の過度な開発は自然環境を破壊しつつあり、生態系を変化させはじめてさえいる。また大量の廃棄物は自然による吸収あるいは浄化などの循環の限界を大きく越え、更に公害問題をひきおこし環境を極度に汚染している。

現在我々が直面しているグローバルな環境問題は徐々にではあるが広範囲にかつ後の世代にいたるまでの影響が考えられる。近代テクノロジールによって築き上げられた近代文明はまたその近代テクノロジー自身によつて崩壊の危機にさらされているといえよう。

我々が環境問題について考えるとき、その問題のあまりに茫漠としていることのために“一人の力ではどうに

もならない事”とが“対岸の火事”的に考えてはいないだろうか。今や人類は環境汚染防止から一步進んでより良い環境の創造をしなければならない時期にきていくのではなかろうか。

人類は人類だけの力で生活を営んでいるのではない。大自然の恩恵に浴して生活しているのであるから、地球上の全生物が共に正常な生活を営んでいける環境でなければならない。

尙前報および本報とも山形大学工学部化学工学科に於いて報告したものと一部重複する部分もある。

謝　　辞

此度の二報告を執筆するにあたり多大なる御指導、御助力を賜わりました、山形大学工学部化学工学科森田穣教授、および佐藤志美雄助教授および橋本孝雄助手に対し深く感謝の意を表します。

参　考　文　献

- 1) 日本石油 K. K. : 石油便覧 石油春秋社 (1972)
- 2) C. F. Bell & K. A. K. Lott: 無機化学 東京化学同人 (1970)
- 3) 橋本, 志布, 田辺, 原, 佐藤: The Report of The Plant Design (1976)