

## 環境対策、環境負荷の無害化処理、発生源処理

### 4.1.2 排煙脱硫装置の種類

1960年代後半の日本は大気汚染が激しく、重化学工業都市の周辺では、硫黄酸化物による喘息患者が発生していました。晴天でも青空は見え、いつも灰色のスモッグに覆われていました。しかし1970年代から火力発電のボイラーや加熱炉に排煙脱硫装置が急ピッチで建設され、1985年には青空をとり戻しました。本稿では排煙脱硫装置の種類と原理を紹介します。

わが家の階段の横壁にへこんだ場所があり、そこだけ壁紙も破れています。なぜ破れたかという、階段を下りるときに一段踏み外して、かかどがきつく当たったからです。息子の部屋では壁にポカッと穴が開いたことがあります。何かに怒って拳で壁を打ったらしいのですが、息子も穴が開くとは思わなかったと言っていました。この家に住む前は鉄筋コンクリートのマンションでしたから、壁を拳で打てば手が痛みました。ですがこの家では手が痛まずに壁が傷み、足が強く当たると足が痛まずに壁が傷みます。理由は明白です。ほとんどの壁が石膏ボードでできているからで、火災には強いけれど衝撃には弱いのです。石膏ボードは、現在、もっとも安い建材で、畳一畳分が600円ぐらいで買えます。

石膏ボードが安いのは石膏が豊富だからで、理由は炭酸カルシウム（石灰石）を吸収剤に使う排煙脱硫装置が普及したからです。ボイラーの排ガスに含まれる二酸化硫黄は、炭酸カルシウムと反応して亜硫酸カルシウムになり、酸化すると石膏になります。石灰石膏法の排煙脱硫プロセスは1960年代に開発されましたが、当初は副生石膏の用途がなく捨てるしかありませんでした。でも量が多いので捨てるのも大変で、排煙脱硫装置の普

及の妨げになっていました。そこで官民挙げて副生石膏の用途開発が行われ、現在の石膏ボードが誕生したのです。酸性雨に悩む国は少なくないし、排煙脱硫装置の普及が有効なことは間違いありません。ですが排煙脱硫装置の普及には、日本のように副生石膏の用途開発が必要です。こう考えると、わが家の壁がもろくて穴が開きやすいのは、大気汚染防止対策の結果であり、このくらいは甘受すべきかも知れません。

## 1. 排煙脱硫の種類

### 1.1 排煙脱硫の対象排ガス

硫黄酸化物が大気中に排出されると空気中の水分と結合して硫酸ミスト（霧）になり、植物の葉を枯らして生育を阻害します。雨が酸性になるので湖沼の水生生物が衰退し、漁業資源に悪影響を与えます。酸性の霧雨は建造物の表面を溶かし、屋外の文化財を腐食させます。環境の二酸化硫黄濃度が高まれば人の健康にも影響を与え、気管支ぜんそくの原因になります。排煙脱硫は、このような環境影響を防ぐために、排出源で排ガスから硫黄酸化物を除去する技術です。排煙脱硫の対象は下記の2種類の排ガスです。

- (1) 硫黄を含む燃料（石炭と石油）を燃焼する時に発生する排ガス。
- (2) 非鉄金属（銅・亜鉛・鉛）を精錬する時に発生する排ガス。

天然ガスも採掘した段階では硫黄が硫化水素として含まれていますが、ほとんどの場合は産地で化学薬品を使って除去しています。このため、燃焼排ガスの排煙脱硫は必要ありません。石油に含

まれている硫黄分は、日本の場合、約三分の二を製油所が燃料から除去しています。しかし残る三分の一は重油とアスファルトに混入して出荷されるので、硫黄分を一定以上含む重油を燃焼させる場合には排煙脱硫が必要です。

石炭に含まれる硫黄分は、燃料の段階ではほとんど除去できません。微粉化すれば、界面活性剤を利用して灰分と共存する硫黄を分離する方法がありますが、化合物の状態で内在する大部分は除去できません。石炭をガス化し、硫黄化合物を硫化水素に変換して除去する方法もありますが、設備費も運転費も高いので普及していません。したがって硫黄分を含む石炭燃焼ボイラーには、排煙脱硫が必要です。

硫黄を含む鉱石は銅、亜鉛、鉛で、多くが硫黄化合物の状態です。日本には銅の精錬工場が8カ所、鉛の精錬工場が7カ所、亜鉛の精錬工場が7カ所あります。精錬方法は銅や鉛を含む鉱石を熱で溶かし、金属を分離する乾式精錬です。亜鉛については乾式精錬のほかに、硫酸で鉱石から金属を溶かしだす湿式精錬があります。銅の乾式精錬では、鉱石を熱で熔融する段階で高濃度（約8～11%）の二酸化硫黄（SO<sub>2</sub>）が発生するので排煙脱硫が必要です。

ゴムくずや自動車のシュレッダーダストにも硫黄が含まれているので、焼却すれば硫黄酸化物を含む排ガスが発生します。しかし二酸化硫黄の濃度が希薄で量が少ないことから、同時に含まれている塩素ガスの処理も含めてアルカリ性の水溶液で洗浄しています。

## 1.2 排煙脱硫装置の種類と吸収剤

排煙脱硫装置には表1に示す湿式、半乾式、乾式の3種類があります。湿式は吸収剤にアルカリ性の水溶液を使用し、吸収塔で排煙と接触させて二酸化硫黄を塩類の水溶液に変換します。吸収液は廃水処理装置に送り、生成した副産物は市場価値があれば回収し、用途がなければ廃棄します。したがって湿式の排煙脱硫装置には、廃水処理工程が付随します。乾式の排煙脱硫装置では、排煙中の二酸化硫黄を活性炭に吸着させるか、または粉体のアルカリ吸収剤と反応させ、副産物を粉末状態で分離します。このため、廃水処理設備は必要ありません。半乾式は二酸化硫黄の吸収にアルカリ性の水溶液を使用しますが、水分を完全に蒸発させてしまうので、乾式と同様に廃水処理設備は不要です。

排煙脱硫でよく使われる主なアルカリ性の吸収剤は下記の6種類です。

- ①石灰石（炭酸カルシウム）： $\text{CaCO}_3$ 、
- ②消石灰： $\text{Ca(OH)}_2$
- ③ドロマイト： $\text{CaMg(CO}_3)_2$
- ④水酸化マグネシウム： $\text{Mg(OH)}_2$
- ⑤苛性ソーダ： $\text{NaOH}$
- ⑥アンモニア： $\text{NH}_4\text{OH}$
- ⑦炭酸ナトリウム： $\text{Na}_2\text{CO}_3$

多く使用されているのが石灰石（炭酸カルシウム）で、入手が容易で安価だからです。消石灰は石灰石より価格が多少高いですが、水に対する溶解度が大きいので中小規模の装置に使われます。石灰石や消石灰を吸収剤に使うと、二酸化硫黄と反応して副産物として石膏ができます。石膏は純度が95%以上なら石膏ボードに再生利用できますが、95%以下でも90%以上ならセメントの原料に

なります。純度が90%以下だと土壌改良剤に使うか、または廃棄するしかありません。石膏ボードは、石膏の粉末を厚さ数センチメートルの板状に圧縮成型し、表裏に紙を貼って強度を高めた板材です。現在、もっとも安価な建材として壁材や天井材に広く利用されています。石灰石の使用に際して、細かく粉砕すれば二酸化硫黄との反応効率が高まります。その結果、反応に寄与しない石灰が少なくなり、副生石膏の純度が高くなります。逆に粉砕が粗いと副生石膏に未反応石灰が残り、石膏の純度が低くなります。一方、石灰石を細かく粉砕するのにも多くのエネルギーと費用が必要なので、小規模な場合は石灰石を微粉砕せず、副生石膏は再利用せずに廃棄処分します。吸収剤にドロマイトを使う場合もありますが、地理的に入手が容易な場合に限られるので、国内での使用例は多くありません。

石灰石に次いで使用が多い吸収剤は水酸化マグネシウムです。石灰と海水から得られるので供給が安定しており、価格は高くありません。二酸化硫黄を吸収すると硫酸マグネシウムになりますが、海水中にも存在する塩類の一種なので、臨海工場なら海域に放流できます。石膏より水に対する溶解度が大きいので、装置に固形分が付着しないし、副生する硫酸マグネシウムを元の吸収液から分離する必要もありません。このため、石灰石膏法に比べて装置構成が単純で設備費が安く、操作や保守も容易です。

苛性ソーダは石灰石や水酸化マグネシウムより高価格ですが、副産品として得られる硫酸ナトリウム(芒硝)が市場価値のある化学薬品なので、回収して再利用します。とくに製紙工場は、木材チ

表 1. 排煙脱硫プロセス一覧表

	排煙脱硫プロセス	吸収剤・吸着剤	副産品
湿式	石灰スラリー吸収法 (石灰石膏法)	石灰石: $\text{CaCO}_3$ (炭酸カルシウム)	・石膏 (回収利用)
		消石灰: $\text{Ca}(\text{OH})_2$	・亜硫酸カルシウム汚泥 (廃棄)
		ドロマイト: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	・汚泥 (廃棄)
	水酸化マグネシウム吸収法	水酸化マグネシウム: $\text{Mg}(\text{OH})_2$	・硫酸マグネシウム (廃棄)
	アルカリ溶液吸収法	苛性ソーダ: $\text{NaOH}$	・芒硝 (硫酸ナトリウム) (回収利用)
	アンモニア - 硫安法	アンモニア: $\text{NH}_3$	・硫安 (回収利用)
	ダブルアルカリ法	炭酸ナトリウム: $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (主) 水酸化マグネシウム: $\text{Mg}(\text{OH})_2$	・石膏 (回収利用)
	海水法	海水	・塩類 (廃棄)
半乾式	スプレードライ法	消石灰 (水酸化カルシウム)	・石膏 (廃棄)
		炭酸ナトリウム	・亜硫酸ソーダ (廃棄)
	炉内脱硫+水スプレー	石灰石、消石灰	・石膏 (廃棄)
乾式	活性炭吸着法	活性炭 (活性コークス)	・硫黄または硫酸 (回収)
	炉内吹込み	ドロマイト、石灰石、消石灰	・石膏 (廃棄)

ップを蒸解する工程に硫酸ナトリウム（亡硝）を使用するので、苛性ソーダを使う利点があります。

吸収剤にアンモニアを使えば副産品として硫酸が得られるので、周辺にアンモニアの供給源と硫酸の需要があれば好ましい利用形態です。しかし、湿式法で得られる硫酸を肥料化するには、吸収液の濃縮と脱水が必要で、そのエネルギーが多いことから近年ではほとんど採用されていません。また副産硫酸の純度など肥料製品としての仕様を充足できるか否か確認する必要があります。

主に炭酸ナトリウムを吸収剤に使うダブルアルカリ法は、吸収塔で二酸化硫黄を固形物が生じない亜硫酸ナトリウムに変換します。次に吸収塔外で生石灰を用いて硫黄分を石膏に変換し、吸収剤は再生利用します。吸収剤の一定量は再生が難しく損失になりますが、スケールが吸収塔やダクトに発生せず、運転が容易なために中・小型の工業用ボイラーに採用されています。

海水を吸収剤に使う排煙脱硫は、東南アジア、インド、中近東で運転費を低く抑えるために採用されています。海水中の水酸化マグネシウムや水酸化カルシウムが吸収剤の役割を果たすのですが、濃度が低いので脱硫率は 80%以下に止まります。このため、排出規制が厳しい日本では採用されていません。

半乾式は装置が簡単で安価ですが、二酸化硫黄と吸収剤との接触時間が短いので、脱硫率は 80%程度が最大です。吸収剤の反応効率が低いので歩留まりが悪く、副産品に未反応の吸収剤が多く残るので、付加価値の高い再利用はできません。脱硫率が低いので、日本では採用されていません。

乾式では活性炭吸着法の脱硫率が高く、石炭火力発電に採用されています。炉内吹込みは石炭の流動ボイラーに採用され、ドロマイト、石灰石、消石灰が吸収剤に使われます。しかし脱硫率は 80%に達せず、副産石膏は純度が低いので再利用できません。設備の設置が容易で費用も安いことから、海外のセメント工場で採用されていますが、国内では採用例を見出せません。

## 2 排煙脱硫装置の設置状況

日本の排煙脱硫装置は 1970 年から建設が始まり、1990 年には 2000 基に達しました。その後は新規の建設と燃料転換による廃止が拮抗し、現在も約 2000 基の状況が続いています。ただし、この数値には排煙脱硫装置だけでなく清掃工場の排ガス洗浄装置も含まれているので、その分を差し引くと約 1400 基になります。設置業種は化学工業が約 330 基、製紙工業が約 220 基、窯業土石が約 140 基、電力が約 100 基です。電力の設置基数は他の業種より少ないですが、処理能力では電力が総処理能力の 5 割以上を占めています。発電所の排煙脱硫は、1 基当たりの処理能力が他の業種より圧倒的に大きいからです。採用プロセスは石灰石膏法が発電所ボイラーに多く、水酸化マグネシウム吸収法は化学工場で広く採用されています。今後の動向としては、エネルギー源が石炭と石油から LNG と太陽光などの再生可能エネルギーに移行するので、日本の排煙脱硫装置は徐々に減少する方向と思われます。一方、エネルギーを石炭に大きく依存する国々が少なくありません。日本はこれまでに蓄積した排煙脱硫の技術をこうした国々に提供し、酸性雨の抑制に寄与する意義が大きいです。 (おわり)

参考：国立環境研究所資料、他