

4.1.3 排煙脱硫のプロセスと適用性

日本は 1960 年代からボイラー排ガスの二酸化硫黄を無害化する排煙脱硫装置の開発を進め、1970 年代には年に 100 基を超す装置が建設されました。排煙脱硫には本稿で紹介する多様なプロセスがあり、火力発電所、化学工場、製紙工場、非鉄金属精錬工場など、業種の特性と規模に応じたプロセスが採用されています。火力発電所に適したプロセスは、現在、多くの国に輸出されています。

1. 湿式排煙脱硫プロセス

1.1 石灰石膏法プロセス（石灰スラリー吸収法）

このプロセスは、電力会社の石炭炊き発電ボイラーに多く採用されています。排ガス中の二酸化硫黄を純度の高い石膏に変換できるので、副生石膏には石膏ボードの原料として市場価値があります。このため、建設費は安くありませんが運転費を抑制できます。大容量のボイラーに適しており、火力発電の分野で日本、ヨーロッパ、アメリカの稼働実績が豊富です。吸収剤としては、石灰石（炭酸カルシウム）または消石灰（水酸化カルシウム）を 5% から 15% 含むスラリーが使われます。

表 1 に示すように、消石灰のほうが石灰石より水に対する溶解度が大きいので、硫黄酸化物との反応が早いです。石灰石を使う場合は、反応効率

表 1. 水に対する石灰石、消石灰、石膏の溶解度
(単位：g/1000g 水)

温度 (°C)	石灰石	消石灰	石膏
30	0.72	1.60	2.09
40	0.55	1.41	2.10
50	0.43	1.28	1.82

を高めるために 44 μ m (325 メッシュ) 以下の粒度に粉碎します。図 1 に石灰石膏法の排煙脱硫プロセスを示します。排ガスは空気予熱器（ガス・ガスヒーター）で温度を下げられ予冷塔に送入されます。予冷塔では水スプレーで 50°C から 60°C に冷却すると同時に、ダストと硫酸ミストを除去します。次に吸収塔に入り、二酸化硫黄は吸収液と反応して亜硫酸石膏（ $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ）になります。アメリカでは亜硫酸石膏を石膏に変換させずにスラッジ状態で

排出させ、廃棄処分する場合があります。しかし日本では pH 調整槽に移して pH を 4 以下に調整し、次の酸化塔で空気を吹き込んで石膏のスラリーにします。生成した石膏スラリーはシックナーで沈降分離し、遠心分離機で石膏を粉末として回収します。便宜上、図 1 では予冷塔、吸収塔、酸化塔を独立させて示しましたが、実際は除塵、吸収、酸化の機能を 1 塔に集約しています。

石灰石膏法プロセスでもっとも重要なのは吸収塔の構造で、装置の性能と装置容量に大きな影響を与えます。二酸化硫黄と吸収剤の接触機構と同等か、それ以上に重要なのは装置への石膏付着防止です。開発の初期段階では、どの装置メーカーも石膏の付着を克服するのに多大な努力を余儀なくされました。二酸化硫黄と吸収剤との接触効率を高める目的で塔内に充填物を設置するとか、棚段を設置した時期もありましたが、どのように形状を工夫しても副生石膏の沈着から免れることができませんでした。このため、現在の石灰石膏法プロセスでは、塔内に構造物を設置しない方式が主流になっています。

図 2、図 3 に代表的な気液接触機構を示します。

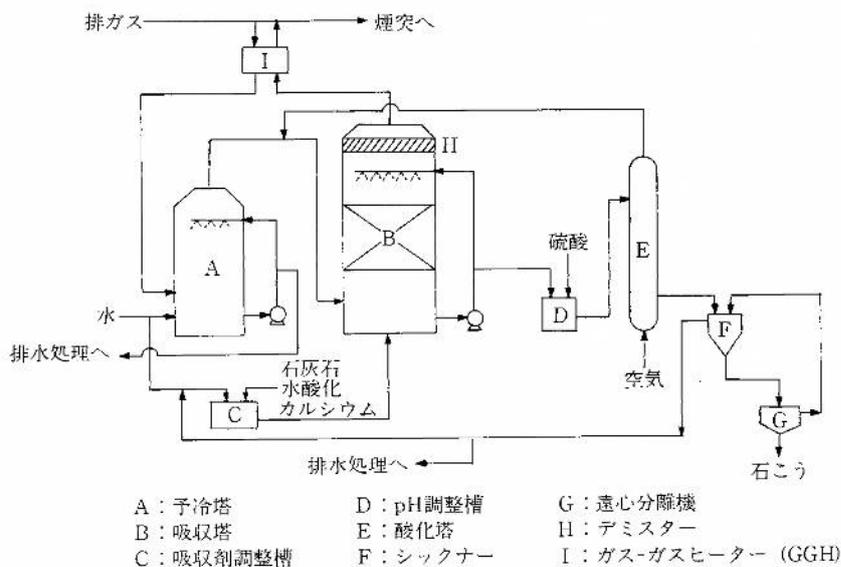


図1 石灰石膏法プロセス (石灰スラリー吸収法)

(出典：公害防止の技術と法規 2020 (産業環境管理協会))

図2はスプレー式の吸収塔で、排ガスは下から送入され、落下してくる石灰スラリーと向流接触します。スプレーノズルは、図のように数段階のスプレーヘッドに設置されます。吸収塔の下部が

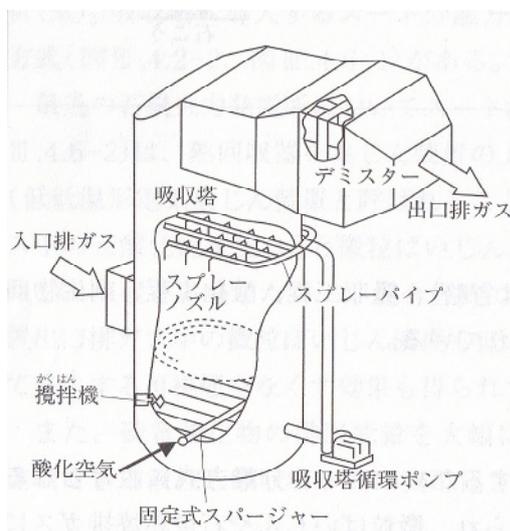


図2 スプレー式吸収塔

(出典：公害防止の技術と法規 2020)

亜硫酸カルシウムの酸化領域で、酸化用の空気が吹き込まれて石膏の粉末が生成します。スプレー吸収塔は内部構造物が少ないので、石膏の付着が防げます。圧力損失が小さいので、送風機の動力を抑制できます。

図3はジェットバブリング吸収塔で、排ガスは多数のガスパージャーから噴出し、吸収液と激しく混合してバブリング層を

形成します。スプレー吸収塔は排ガスが連続相で吸収液が分散相ですが、ジェットバブリング吸収塔は吸収液が連続相で、排ガスが分散相になっているのです。

この他に液柱式の吸収塔があり、吸収塔の下部

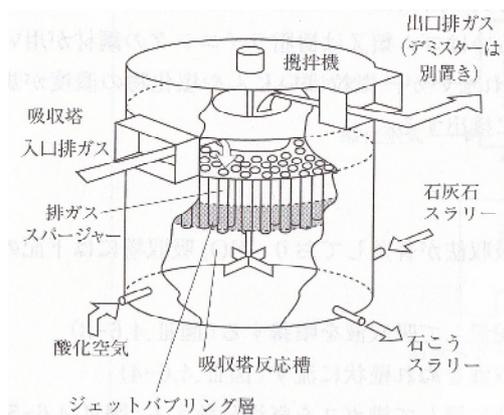


図3 ジェットバブリング吸収塔

(出典：公害防止の技術と法規 2020)

には石灰のスラリーを噴水のように高く吹き上げるノズルが設置されています。吹き上げ高さは、6メートル以上に達することが珍しくありません。吹き上げられた石灰スラリーは、上昇中と落下中に排ガスと接触して二酸化硫黄と反応し、亜硫酸カルシウムになります。この方式も内部に構造物を設置しないために開発された方式で、石膏が付着しにくく、圧力損失は大きくありません。

1.2 水酸化マグネシウムプロセス

水酸化マグネシウムプロセスでは、吸収剤に水酸化マグネシウムを使い、排ガス中の二酸化硫黄を硫酸マグネシウムに変換します。水酸化マグネシウムの原料は海水と石灰石ですから、供給が安定しており安価です。弱アルカリ性で毒性や腐食性がなく、取り扱いが容易です。副生する硫酸マグネシウムの溶解度が大きいので、石灰石膏法のような固形物の沈着がありません。硫酸マグネシウムは海水中にも存在する塩なので、通常は回収利用せず海域に放流します。ただし河川や湖沼には放流できないので、内陸の工場には採用できません。水酸化マグネシウムプロセスは、構成機器が少ないので石灰石膏法より設備費が安く済みます。操作や保守も容易なので、臨海立地の化学工場で広く採用されています。

図4に水酸化マグネシウムプロセスを示します。排ガスは水スプレーで初めに温度を70℃程度に

下げると同時にダストと硫酸ミストを廃水に移行させます。次に吸収塔に入り、上部から落下してくる水酸化マグネシウムスラリーと接触して、亜硫酸水素マグネシウム ($Mg(HSO_3)_2$) や亜硫酸マグネシウム ($MgSO_3$) になります。水酸化マグネシウムは5%から10%のスラリーで使用し、吸収塔内を循環させます。吸収液の一部は酸化塔に送り、空気を吹き込んで亜硫酸水素マグネシウムや亜硫酸マグネシウムを酸化させ、硫酸マグネシウム ($MgSO_4$) にします。硫酸マグネシウムにせず放流すると、排出が規制されている化学的酸素要求量 (COD) を増大させてしまうからです。

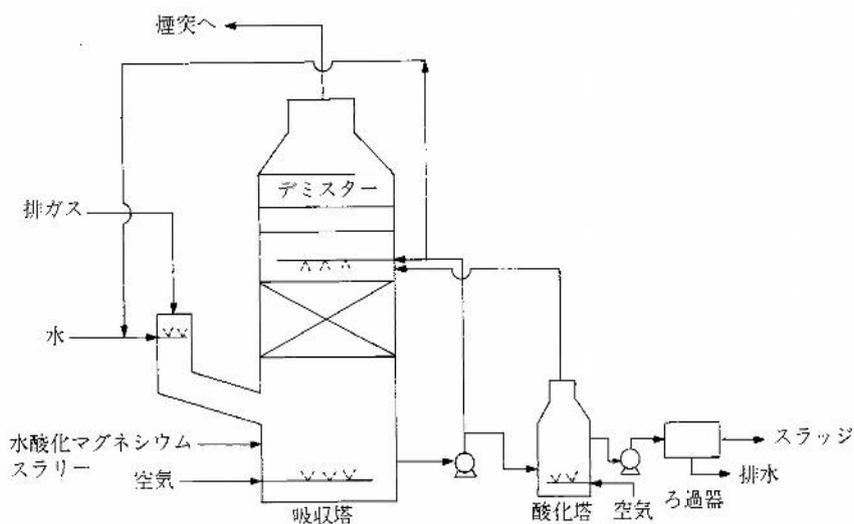


図4 水酸化マグネシウムプロセス

(出典：公害防止の技術と法規 2020 (産業環境管理協会))

水酸化マグネシウムプロセスでは、硫酸マグネシウムを含む溶液の一部を抜き出して水酸化カルシウムを加え、石膏を回収することもできます。

2. 乾式排煙脱硫プロセス

2.1 活性炭吸着プロセス

図5に活性炭吸着プロセスを示します。このプロセスでは、反応塔下段の活性炭に排ガス中の二酸化硫黄を吸着させ、次に上段の活性炭が窒素酸化物を窒素と水蒸気に分解します。操作温度は約150°Cです。二酸化硫黄を吸着した活性炭は連続的に抜き出し、再生塔で350°Cに加熱して二酸化硫黄を放散させます。なお、「二酸化硫黄を吸着させ」と書きましたが、実際は硫酸、または硫酸水素アンモニウム (NH_4HSO_4) や硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) に変換して吸着させます。アンモニアを消費しますが、再生時の活性炭損失を少なくできます。

活性炭はこの装置メーカーが独自に開発した活性コークスで、吸着塔と再生塔を循環しています。装置構成が石灰石膏法プロセスや水酸化マグネシウムプロセスより複雑なので、装置コストは安くありませんが、脱硫率は湿式の排煙脱硫より高く95%以上です。一方、脱硝性能は80%程度です。濃縮されて排出される二酸化硫黄は硫酸にするので、設置工場内に硫酸プラントを併設します。日

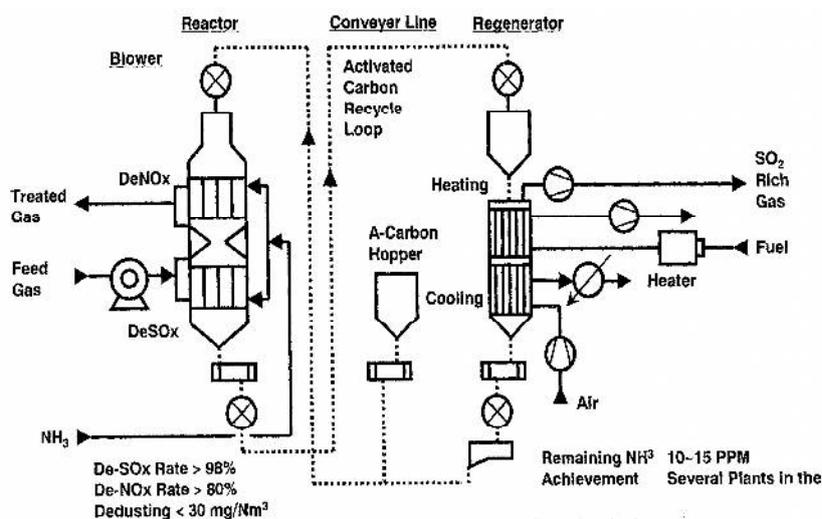


図5 活性炭吸着プロセス

本の稼働実績は主に石炭火力の発電所で、乾式プロセスなので排水処理設備を必要としない点が長所です。しかし、活性炭が劣化するので定期的に補給する必要があります。

2.2 流動ボイラー吹込みプロセス

図6は流動ボイラーに、微粉炭と吸収剤になる石灰石を同時に吹き込む脱硫方式です。石灰は二酸化硫黄と反応して石膏になるので、連続的に取

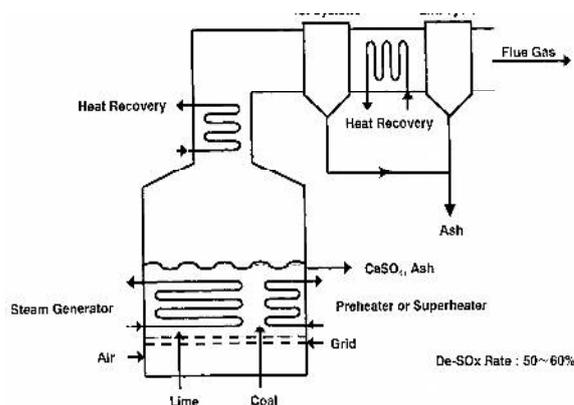


図6 流動ボイラー吹き込みプロセス

り出します。この方法は既設のボイラーにも容易に適用できますが、反応時間が短いので脱硫率は高くありません。未反応の石灰も残るので副生石膏は純度が低く、再利用はできません。それほど排出規制が厳しくない海外の製造業では、石炭ボイラーに後付けで設置しています。

3. 半乾式排煙脱硫プロセス

3.1 スプレードライプロセス

図7に示すのがスプレードライ法のプロセスです。このプロセスでは吸収剤スラリーを排ガス下流の吸収塔に噴霧し、二酸化硫黄と反応させて粉末状の塩に変換し集塵機で捕集します。吸収剤には炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化

合物になりますが、用途はないので廃棄処分します。図7のフローシートは、吸収剤に酸化カルシウムと石灰灰と脱硫反応生成物を熱水中で混合養生した吸収剤を用いています。実際の装置は中国山東省青島に建設されました。(現在の稼働状況は未確認)

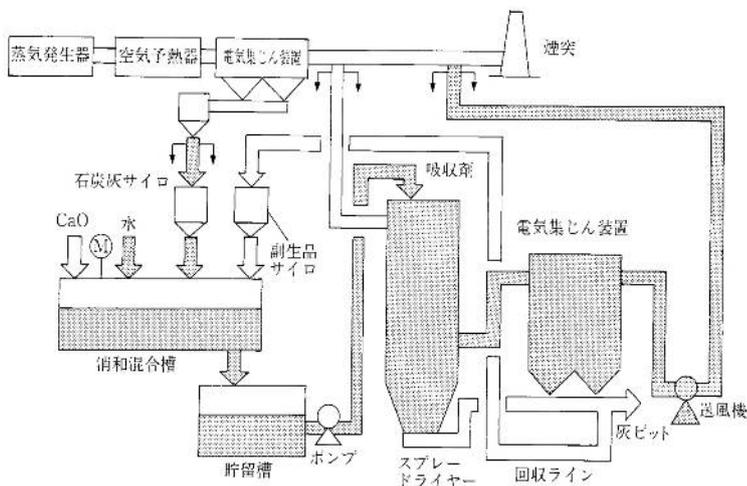


図7 スプレードライ法プロセス

(出典：公害防止の技術と法規 2020 (産業環境管理協会))

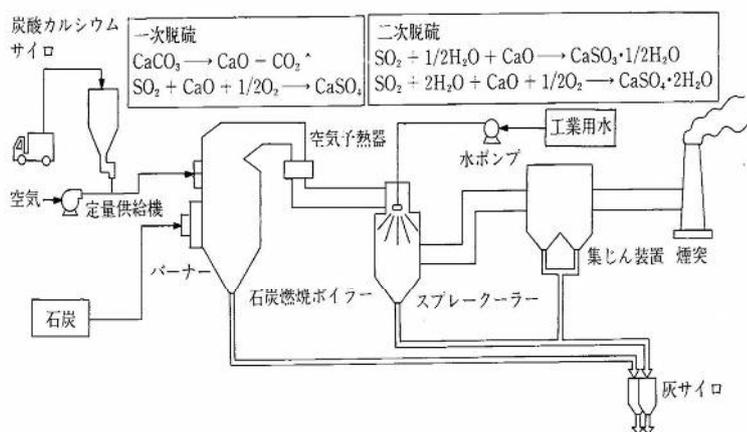


図8 炉内脱硫+水スプレー法のプロセス

(出典：公害防止の技術と法規 2020 (産業環境管理協会))

カルシウム(消石灰)などが使用できます。副生物は硫酸塩、亜硫酸塩、およびフライアッシュの混

3.2 炉内脱硫+水スプレー

図8に示すのが炉内脱硫+水スプレーのプロセスです。このプロセスでは、ボイラーの燃焼室内に石灰石やドロマイトのような吸収剤を直接吹き込み、燃焼ガス中の硫黄化合物と反応させて硫酸カルシウムに変換します。燃焼ガスは次に空気予熱器で温度を下げられ、冷却塔に入ります。冷却塔では水をスプレーして、残存する二酸化硫黄と吸収剤の二次反応を起こさせて脱硫率を高めます。このプロセスの脱硫率は約80%ですが、排水処理が不要で設備費が安い長所があります。副生する石膏は純度が低いので、土壌改良剤に使うか廃棄処分します。脱硫率が低いので日本では使用実績がありませんが、国際協力案件としてインドネシアに建設しています。(現在の稼働状況は未確認)

4. 排煙脱硫装置の特性と適用性

これまでに述べてきた排煙脱硫プロセスの特性を表2に、適用性を表3に示します。湿式プロセスは二酸化硫黄と吸収剤の接触効率が高いため、95%以上の脱硫率を確保できます。湿式法では石灰石膏法の運転費が安いので、大容量の発電ボイラー

表 2. 排煙脱硫装置の特性（筆者の参考値。費用は 100 を基準。吸収剤効率は%）

方式	排煙脱硫プロセス	脱硫率 (%)	設備費	運転費	吸収剤効率
湿式	石灰石膏法	95 以上	100	70	90
	水酸化マグネシウム法	95 以上	70	100	90
	苛性ソーダ吸収法	95 以上	80	60	90
	ダブルアルカリ法	95 以上	100	70	90
	海水法	?	60	40	
半乾式	スプレードライ法	70~75	70	80	60
	炉内脱硫+水スプレー	75~80	70	70	60
乾式	ダクトインジェクション	60	50	80	50
	活性炭吸着（S回収）	95 以上	100	70	
	流動ボイラー吹き込み	60	65	80	50

表 3. 排煙脱硫装置の適用性

方式	排煙脱硫プロセス	適用性と制約
湿式	石灰石膏法	大容量（電力）向き。設備が複雑で高い。運転費低。
	水酸化マグネシウム法	設備が安い。化学プラント向き。硫酸マグシウムを放流するので運転費高い。内陸不適。
	苛性ソーダ吸収法	回収アルカリを利用する紙パ、無機化学向き。
	ダブルアルカリ法	高濃度 SO2 で硫酸を回収する非鉄金属精錬向き
	海水法	台湾で実績多。日本に実績なし。実績データ不詳。
半乾式	スプレードライ法	小規模低濃度 SO2 向き。日本では規制不適合。
	炉内脱硫+水スプレー	小規模低濃度 SO2 向き。日本では規制不適合。
乾式	活性炭吸着（S回収）	硫黄か硫酸回収。石油精製と非鉄金属製錬向き。
	流動ボイラー吹き込み	小規模低濃度 SO2。低価格。

に適しています。水酸化マグネシウム法は、設備費が安く運転や保守が容易です。このため化学工業用や工業用ボイラーに適しています。ただし、廃水を海域に放流できる臨海工場に限定されます。苛性ソーダを吸収剤に利用するプロセスは、副生亜硫酸ソーダの用途がある製紙工場や化学工場に適しています。副生亜硫酸ソーダの用途がなくても反応効率がよいので、二酸化硫黄の濃度が高くない中小規模の排ガス洗浄用にも適しています。

流動ボイラー吹き込みは、脱硫率が低いですが設備費も安価なので、排出基準が緩い地域の小規模ボイラー排ガス処理に適しています。

（おわり）

参考：公害防止の技術と法規 2020（産業環境管理協会）、国立環境研究所資料、他

半乾式プロセスは脱硫率が低いですが、装置が単純で安いことから小規模な排ガス処理に適しています。乾式プロセスの活性炭吸着法は硫黄回収が前提になるので、硫黄回収装置のある製油所と硫酸プラントを保有する非鉄金属精錬工場に適しています。発電所も硫酸プラントを設置すれば採用できます。副生石膏の市場価格が低く、硫酸の市場価格が高ければ採用を検討する価値があるでしょう。