

7.7 排煙脱硫装置と副生品

わが国では、排煙脱硫装置が、1970年代に入って急速に普及しはじめ、平成6年の環境庁の集計では、設置基数2,196基、総処理ガス流量2億2,000万 m^3/h に及んでいる。

排煙脱硫の方式は、湿式法と乾式法に大別され、現在設置されている大部分が湿式法である。湿式法は脱硫率がよく、負荷変動に対しても安定な脱硫成績が得られ、技術的に確立された方法である。電気事業用の石炭火力など発電ボイラー用の大容量には石灰-石こう法、一般産業用の自家発電ボイラー用には水酸化マグネシウム法が主に普及している。

表7.7.1に稼働中、開発中の各種排煙脱硫法とその副生品を挙げる。

主な脱硫プロセスについて、特徴とその副生品について以下に示す。

表7.7.1 脱硫プロセスと副生品

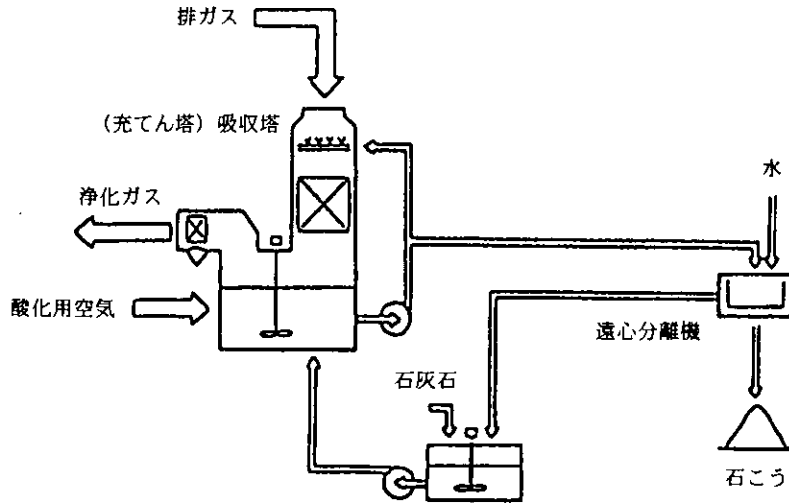
| プロセス | 吸収剤 | 副生品 | 用途 |
|--------|------------|---------------|----------------|
| 石灰石こう法 | 石灰石 消石灰 | 石こう | 石こうボード セメント |
| 水マグ法 | 水酸化マグネシウム | 硫酸マグネシウム | 放流 |
| アンモニア法 | アンモニア | 硫安 | 肥料 |
| 電子ビーム法 | アンモニア | 硫安 | 肥料 |
| ソーダ法 | 水酸化ナトリウム | 亜硫酸ソーダ ボウ硝 | パルプ蒸解剤 化学薬品 |
| 簡易脱硫法 | 石灰石、消石灰 | 石こう + 石炭灰 | 土壌改良剤 路盤剤 |

7.7.1 各種脱硫法

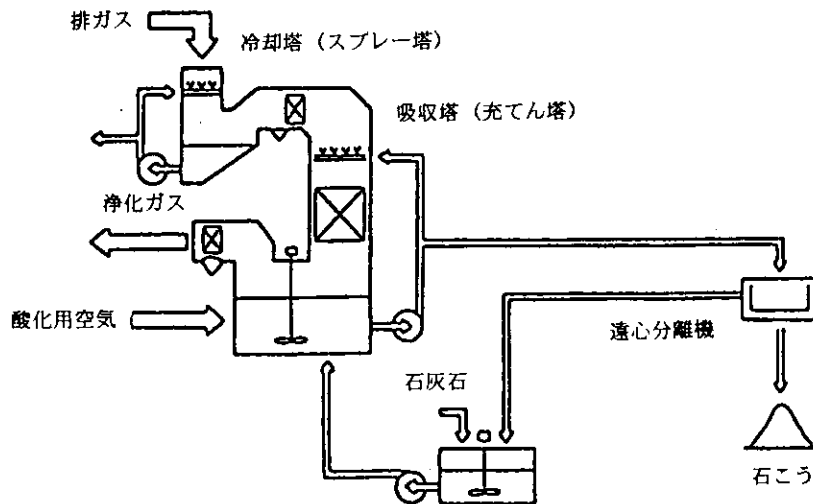
(1) 石灰-石こう法

石灰石や消石灰の微粉をスラリー液として SO_2 を吸収し、石こうを副生する。石灰石や消石灰の溶解度が低く、吸収塔内に石こうが固着するトラブル（スケーリングトラブル）が当初発生したが、この対策もほぼ解決されて、大型の排煙脱硫装置の主流となっている。基本的なプロセスは、排ガスを冷却し、吸収塔で SO_2 を吸収し、生成する亜硫酸カルシウムを、酸化塔で空気酸化し、石こうとして回収する方式（2塔式）である。最近では、冷却、吸収、酸化を一塔で行う方式が多く採用されている。図7.7.1に示すように、冷却塔は条件によって別に設置することもある。

この一塔方式は、吸収された SO_2 が吸収塔内で直ちに酸化されて石こうとなるため、液中の SO_2 分圧が小さくなり、一旦吸収した SO_2 の再離散が少なくなり、吸収液のpHが4.5～5程度の低い領域でも SO_2 の吸収反応は進行することになる。また、この一塔方式の利点は、排水中のCOD起因物質の生成が少なくなり、排水処理施設も軽減できる特長がある。石こう純度は冷却塔、酸化塔を別に設置する2塔方式に比べるとやや低下するが、設備費は従来の方法の50～60%程度に低減できる。



(a) 吸収-酸化-塔方式 (スート混合-塔方式)



(b) 冷却塔設置方式 (スート分離二塔方式)

図 7.7.1 石灰石-石こう法の標準的プロセス²⁾

冷却塔の設置は、排ガスの性状や回収する石こうの純度などを考慮して決められるが、冷却塔を設置した場合、石こう純度 95%以上、除塵率 90%以上で、副生石こうを回収利用する面では有利である。反面、設備費がかかり、排水量、汚泥量を増加することになる。

吸収装置は、圧力損失の小さい装置の充填塔やスプレイ塔が多く、もれ柵式装置、ジェットバブリング装置 (図 7.7.2) なども用いられている。

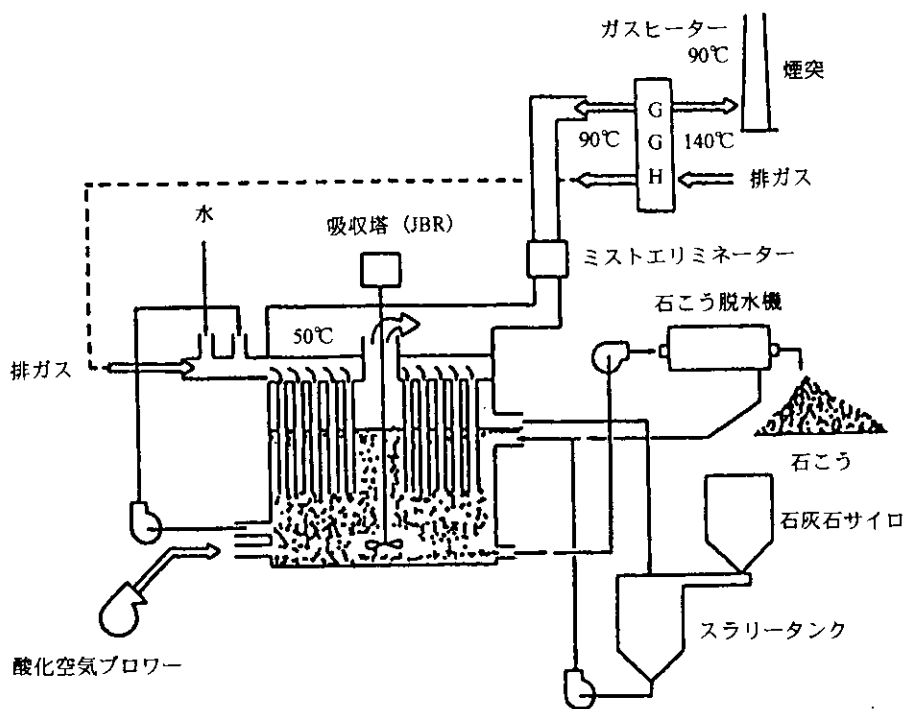


図 7.7.2 ジェットバブリングリアクター³⁾

(2) 水マグ法

吸収剤の水酸化マグネシウムはスラリー状で SO_2 と反応し、亜硫酸マグネシウムが生成する。さらに酸化されると水への溶解度が高い無害な硫酸マグネシウムとなり、放流廃棄が可能となる。水酸化マグネシウムは水酸化ナトリウムに比べると人体にとって危険性が少なく、比較的安価であり、5～40万 m^3/h 程度の中小規模の排煙処理に多く採用されている。とくに吸収液の放流可能な臨海地区での設置が多く、わが国では、石灰-石こう法と二分する勢いで伸びている。プロセス装置は、吸収塔と酸化塔を一体化した方式、さらに煙突をも一体化した方式も採用されている（図 7.7.3）。

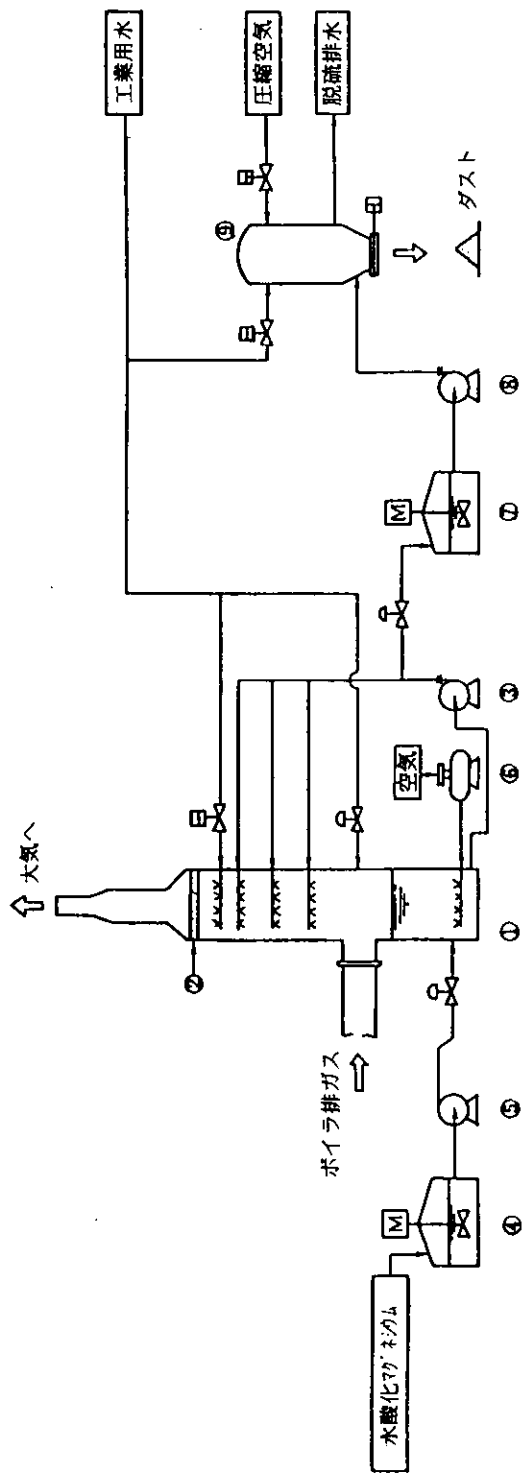
(3) ソーダ法

水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムを吸収剤として使用する。これらは溶解度が高く水溶液として使用できスケーリングの心配がなく吸収性能も高い。2万 m^3/h 以下の小型排煙脱硫装置向けとして実績が多く、特に副生する亜硫酸ナトリウムや硫酸ナトリウムを工場内で使用する紙・パルプ工場などで多く行われている。

(4) アンモニア法

(4-1) 水酸化アンモニウム法

水酸化アンモニウム水溶液を用いて SO_2 を吸収し硫安を副生する方法である。この生成する硫安水溶液を肥料として利用するには、固化する必要がある、これには相当のエネルギーを要することになる。事業所内での余剰のアンモニアを利用する場合を除き、最近ではほとんど新設されていない。



- (注) ①：吸収塔 ④：水酸化マグネシウムタンク ⑦：フィルタ供給タンク
 ②：ミストエリミネータ ⑤：水酸化マグネシウムポンプ ⑧：フィルタ供給ポンプ
 ③：吸収塔循環ポンプ ⑥：酸化空気ブロワ ⑨：フィルタ

図 7.7.3 水マグ法脱硫装置同時脱硫酸化方式フローシート⁴⁾

(4-2) 電子線照射による脱硫法

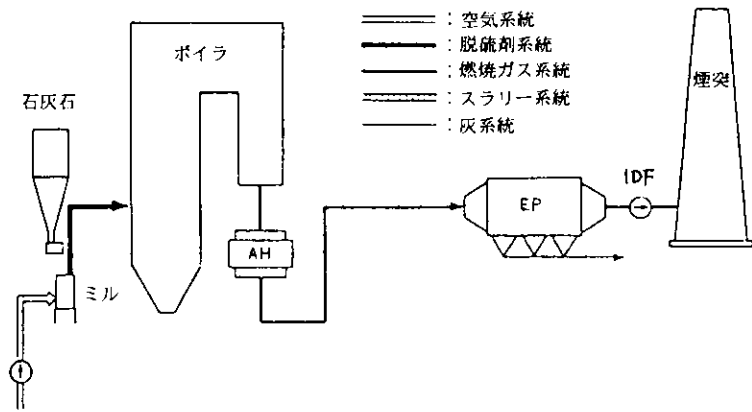
このプロセスは排ガスを 70~90℃に冷却し、アンモニアを注入するとともに電子線を照射し、排ガス中の SO₂ と NO_x を硫酸と硝酸の肥料にして集塵装置で回収する脱硫脱硝方式である。このプロセスは、日本で開発され、米国と独国で実証試験が行われているが、まだ実用には至っていない。このプロセスの特徴は副生物が肥料で廃棄物がなく、排水が無いことなどが挙げられる。今後、大型電子線照射装置が製作され、消費電力が低下すれば、肥料など資源の活用の点からも期待される方法である。

(5) 乾式、半乾式法

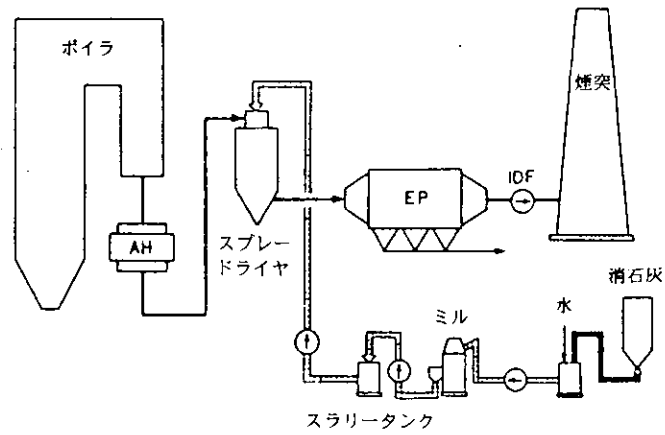
脱硫率はやや低いが、コストの低廉な簡易脱硫法として乾式あるいは半乾式法が開発されている。①石灰石を 900~1,200℃の炉内に吹き込み SO₂ を吸収させる方法、②消石灰スラリーを煙道内に噴霧し SO₂ 吸収し副生物をダストと共に集塵装置で回収する方法の二方式がある。いずれの方式もその後で水をスプレーする方式や集塵装置で回収した吸収剤の未反応成分を含むダストを吸収剤として再循環する方法などがある（図 7.7.4）。設備が簡単である反面、吸収剤の反応率が低いこと、副産物の利用価値が低く、その廃棄が可能な地域に限定されている。

(6) 活性炭による脱硫法

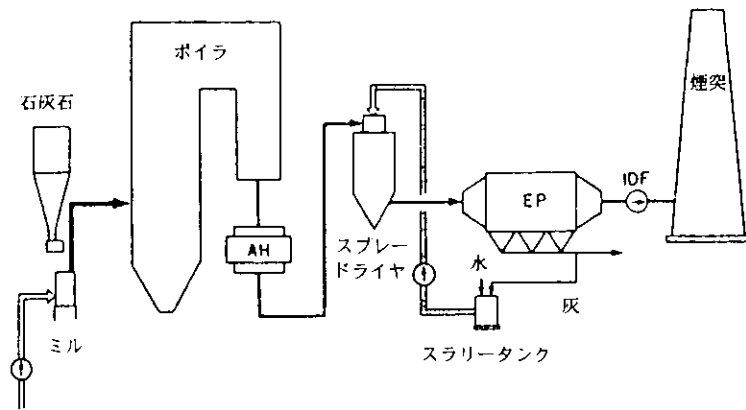
日本とドイツで開発が進められており、活性炭を二段に分け、前段で SO₂ を吸着し、後段でアンモニアを注入して活性炭を脱硝触媒とし NO_x を窒素にする脱硫脱硝法である。吸着した SO₂ は硫黄または硫酸として回収する。活性炭プロセスは他の湿式プロセスと比べ建設費は低いが、運転費は高い。



(a) 炉内脱硫



(b) 半乾式脱硫



(c) ダスト再循環半乾式脱硫システム

図 7.7.4 簡易・乾式、半乾式脱硫⁵⁾

7.7.2 排煙脱硫の今後の動向

大容量の排煙脱硫が石灰-石こう法であることは当分変わらないと考えられる。今後は、排水設備も含めた設備のコンパクト化、国内では硫黄分の少ない石炭を燃焼する機会が多く、出口濃度レベルの低減化、脱硫率の向上が要求される。省エネルギー対策としては、排熱利用、白煙防止の排ガスの再加熱方法の検討などである。排水処理設備の低減として、無廃水法が検討されている。排ガスの熱を利用し排水を蒸発させ排水中の固形分を集塵器で捕集する方式と廃液を電気透析法で固液分離する方式が開発されている。

発展途上国でも、排煙脱硫装置の設置も増加するとみられるが、脱硫性能を犠牲にしても安価な設備を望む傾向がある。硫黄や硫酸あるいは直接に肥料を副生するプロセスはいずれも設備費が高価である。石灰石、消石灰を用いる乾式法、半乾式法の簡易式脱硫プロセスでは、副生物が石炭灰との混合物として回収されるため、今後、この混合物の有効利用についての検討が重要な課題となる。