酸性雨問題とその対策

柳 岡 洋*

* 千代田化工建設株式会社

Acid Rain Problem and Its Abatement Technologies

Hiroshi Yanagioka*

* Chiyoda Corporation

Acid rain is the reason for the recent forest damage and acidification of soil as well as lakes. Sulfur dioxide in the atmosphere dissolves in water droplets to react with oxygen to form acid rain. Greater attention should be made to transfer technologies for removing SO_2 and NO_x from flue gas.

Key words: acid rain, sulfur dioxide, nitrogen oxides, flue gas desulfurization, gypsum, ammonia, energy saving, environment, forest damage

1. はじめに

酸性雨問題は、雨による地球の腐食である。この問題は、さかのぼれば、イギリスの産業革命時代の、都市における大量の石炭の使用および酸性ガスを発生させる鉄工業の発達に行き着く。その後、石炭に替わる石油や天然ガスの使用、排ガス処理技術の開発によって一応の解決が図られたかにも思われた。

日本でも 1960 年代後半からの高度経済成長を背景として、高硫黄重油の燃焼による排ガスに起因し、同じ酸性ガスは公害問題を惹き起こした。真先に人体に急性の被害を与えたわけである。日本独自の排煙脱硫装置の開発が行われ、重油脱硫技術が導入され、工場周辺は再び青空を取り戻した。

しかし、新しい被害状況が観察され始めた。北欧のスウェーデンやノルウェーは、本来大気汚染とは縁が薄いと思われていたが、1950年代から湖沼や土壌の酸性化が指摘され始めた。1960年代から1970年代にかけて降雨の急激な酸性化が進行した。その原因は、遠くドイツやポーランド又はイギリスから飛来した亜硫酸ガスや窒素酸化物によって発生する酸性雨であった。国境を超えた

環境汚染の時代の始まりであった。北欧のみならず、ヨーロッパ諸国全体に大気汚染物質の長距離移送が見い出されるようになった。汚染物の濃度は小さいが、広範囲に拡散され、多くの発生源からの汚染物質が重ね合わさっておくる長期的な被害である。

2. 酸性雨の発生

大気汚染物質は、煙突から拡散して長距離を移送される間に空気中のいろいろな物質と反応して種々の形態の大気汚染を引き起こす。一次汚染物質である亜硫酸ガス(SO_2)や一酸化窒素(NO)は、それ自体人体の粘膜を刺激し、呼吸器に障害をもたらす。

さらに、空気中に浮遊する鉄、マンガンなどによる触媒効果に助長されて空気中の酸素と反応し、二次的に、それぞれ SO_3 、 NO_2 となる。これらは、湿った大気中では、粒子化の過程を経て、雲粒、雨粒、霧に取り込まれ、さらに液相で反応が進行して硫酸(H_2SO_4)や硝酸(HNO_3)となり、酸性の雨、酸性の霧としてやがて地表に落下する。この間に、1000 km を超える長距離を運ばれ、植物などに沈着し生態系に被害を与え、湖沼を酸性

* 〒230 横浜市鶴見区鶴見中央 2-12-1 (2-12-1, Turumichuou, Turumiku, Yokohama, 230 Japan)

著者紹介:

千代田化工建設株式会社 技術本部技師長。環境企画室。1960年東京大学応用化学科卒業、1966年米国MIT化学工学修士。トライアンドエラーのきかない大型プラントの設計業務の経験からバックボーン技術の研究開発に興味を持つに至る。化学プラント技術を背景に独自の排煙脱硫プロセスの開発に成果。現在は環境技術の国際普及に努力中。若い時からの競歩と同じく、常に「完走」を心掛けている。

図 1 単位エネルギー（石油換算）当たりの排煙からの亜硫酸ガスおよび二酸化窒素⁷⁾

化する。

雨の pH は、本来ならば大気中の CO₂ の濃度約 340 ppm に対応して pH 5.6 であるが、このような硫酸や硝酸を含む雨の pH は 4~5 の範囲、時には 3~4 にも低下する。

図 1 には、各国から排出される SO₂ および NO₂ の燃料当たり排出量が示される。東欧、中欧諸国からの量が際立って多いことが分かる。また、世界のどこの国よりも日本の排出量が少ないことも示されている。

3. 被害状況

酸性雨による被害は、日本で過去に顕著であった人体の健康への影響以外に、土壌、湖沼、植物、建築物への影響が広い範囲で認められる。

早くから指摘された湖沼および土壌の酸性化は、その地質の特徴からスウェーデンでの被害が顕著で、湖面 1 ヘクタール以上の 85,000 の湖沼のうち 21,500 の湖沼が pH 5 以下に酸性化し、11,000 湖で水棲生物が激減し、2,000 湖では完全に死滅している状況である。隣国のノルウェーでは、20% の湖沼で pH が低下し、魚介類、プランクトン等が死滅に瀕しているとの報告がある¹⁾。

カナダでも被害は深刻で、調査した 30 万湖のうち死滅したとされた湖だけでも 14,000 湖もあったし、アメリカでも北東部の湖沼の 55%、河川の 40% が被害を受けている。

森林への被害は、西ヨーロッパを中心に全域に拡大し

図 2 欧州諸国における森林の被害状況⁷⁾

ており、特にドイツでは、1970 年代後半から被害が目立ってきた。1984 年には、ドイツ国内の森林 740 万ヘクタールのうち実に 50% 以上が酸性雨の被害を受けるにいたった。局地的には、チェコスロバキアの北ボヘミア地方の森林が壊滅的で、その 71% が荒廃に帰している。その他、これに隣接するポーランドのシレジア地方も森林被害面積は、50% を超えていることが知られている。

図 2 にヨーロッパの森林の被害状況を示す。国自体からの汚染物質の発生量が少ないにもかかわらず、被害が大きい国があるのは、大気の拡散性によるものであり、国境を越えた環境汚染の時代であることが分かる。

日本では、被害が顕在化していないものの全国的には降雨の酸性化は進行しており、pH 5 以下のデータが見い出されるのも珍しくなくなっている。

4. 対応策

4.1 環境基準および排出規制

日本はこの問題に関して現在もっとも世界に貢献できる能力をもっている。かつて 1960 年代後半に大気汚染のために亜硫酸ガスや窒素酸化物による人体への急性の被害があり、短期間にほぼ完全な技術的対策の開発に成功したが、その技術、特に排煙脱硫および排煙脱硝法が酸性雨の問題解決に直接的に役立つからである。

法規制として、日本においては全体として達成すべき環境基準と、個々の施設からの大気汚染物質を制限する排出規制が設けられている。環境基準は、SO₂ に対しては日平均値 0.04 ppm、1 時間値 0.1 ppm、NO₂ に対しては日平均値 0.04~0.06 ppm 以下としている。排出規

図 3 大気中の亜硫酸ガスと二酸化窒素濃度⁸⁾

制は、施設単位の排出基準と高汚染地域における工場単位の総量規制基準とが実施されている。

施設単位の排出基準は、**K** 値規制と呼ばれ、排出口の高さおよび地域ごとに定められた定数 **K** の値 (3.0~17.5 の 16 ランク, **K** の値が小さいほど厳しい) に応じて排出量の許容値が定められる。工場単位の総量規制基準は、工場、事業所が集合している地域で、排出基準のみによっては環境基準を確保することが困難である地域について国が総量規制地域として指定を行い、都道府県知事が作成する総量削減計画に基づき実施されている。この総量規制には、かつて高煙突により拡散をはかることによって大気汚染を軽減することをもくろんだが、発生源の密度が高いところではかえって汚染を拡大しただけになった苦い経験が生かされている。

酸性雨の原因物質である硫黄酸化物および窒素酸化物の法規制として、日本では 1970 年代の公害問題の解決策として実施されたため、世界中で最も厳しくなっている。

図 3 には、日本の大気中の亜硫酸ガス濃度の年度別平均値が、このころから現在にいたるまで示されているが、その着実な減少は、対策の成功を意味している。ところが、同じ図に示される、二酸化窒素は、一向に減少せずかえって増加の傾向さえ見られる⁶⁾。

酸性雨は、国境を越えて移動する大気汚染物質によるものなので、国際的な行動が必要である。1983 年には、カナダのオタワで酸性雨に関するカナダ・ヨーロッパ環境大臣会議が開催され、関係各国が 1993 年までに SO_2 の排出量を 1980 年の 30% 減のレベルまで削減するという議定書に署名している。最近の東欧の自由化に伴い、ポーランドなどは西欧諸国とともに長距離越境大気汚染条約に批准している。米国では、1990 年 11 月には大気浄化法 (Clean Air Act) が改正された。その骨子は、 SO_2 を 2000 年までに現在の排出量を半減し、さらに NO_x を 2000 年からできるだけ早い時期に年間約 1900 万 t から 200 万 t へ削減するというものである²⁾。

4.2 対応技術

4.2.1 SO_2 への対応

対応策としては、a) 天然ガス、LNG などの低硫黄燃料の使用、b) アミン洗浄や水素化などによる石油製品の脱硫、c) 排煙脱硫装置の採用などが実施されている。

燃料油の大規模な脱硫は、直接脱硫プロセスで行われる。原料油は、水素とともに気液混相で固定床式触媒層へ下向きに送入される。高温、高压で運転され、原料油の性状にもよるが、硫黄分は 3% 程度から 0.3% へと減少される。触媒は、Mo, Co, Ni などの活性成分をアルミナなどの担体に担持させたものであるが、原料中の V, Ni によって被毒され寿命に制限がある。

排煙脱硫装置も、歴史的にみれば、世界の先進工業国であったイギリスやアメリカにさかのぼり、1930年代のアメリカのイリノイ大学における先駆的研究や、1940年代のロンドンのテムズ河の水を用いたバッテリー発電所の大型排脱の例がある^{3),4)}。しかし、現代的な意味での、つまり工業的に確立した排脱としては、1960年代後半から高度経済成長に伴うエネルギーの大量消費を背景として、日本およびアメリカでの研究開発、商業化の過程によって確立した技術に基づくものである。

日本は、重油を主とする当時のエネルギー事情から重油燃焼の排煙を主対象とし、連続供給を旨とする発電所の付帯設備として排脱装置を位置付け、信頼性ある装置を主眼として開発を行ってきた事情がある。一方アメリカは、国内の最大エネルギー資源の一つである石炭を発電所の主燃料とすることから石炭燃焼の排煙を主対象とし、他の低コストのエネルギーと競合する電力の発電コストを最小限にする排脱装置として位置づけ、低コストの装置を目標として、同じく 1960 年代の後半から多くの研究開発のプロジェクトが行われた。

日本、アメリカともに 1970 年代始めから実用装置が稼働を始めたが、一方、西ドイツは、1970 年代後半の「黒い森」の広範な被害に象徴されるような酸性雨への対策として排煙脱硫技術の急速な実用化に努めた。自国の技術に加えて、既に確立していた日本およびアメリカの技術を導入することにより、1980年前後にかけて多くの排煙脱硫装置を建設した。

技術的内容としては、 SO_2 の水およびアルカリ物質に対する親和性を利用したプロセスで SO_2 を分離、無害化するもので、湿式法として代表的には次の三つのプロセスが挙げられる。

(a) 水酸化マグネシウム法

(b) 硫酸回収法

(c) 石こう回収法

吸収・酸化・中和:

これらの中で、(a) 水酸化マグネシウム法は、アルカリ薬剤および装置のコストが比較的小さく、小規模の装置には好適である。しかし、硫酸マグネシウムを海域に放流するという点は、規制されていないといえ環境上は疑問がこのころ。(b) 硫酸回収法は、副産物が汎用化学

図 4 ジェットバブリング法排煙脱硫装置概略系統図

薬剤であることが魅力的であるものの、プロセスが複雑で、装置のコストが高くなり、運転も簡単でないという欠点を有する。 SO_2 を回収するには、苛性ソーダのほかに酸化マグネシウムを用いる方法もある。(c)石こう回収法は、大規模の発電用ボイラー排煙に適用するのに好適なプロセスである。副産品の石こうがセメントおよび石こうボード用として需要が多いので、特に日本では広く用いられている。20年近くの運転実績があるので、信頼性が高く技術的にも完成度が高い。

図4に示すジェットバブリング法は、石こう回収法の一つであるが、1970年代初めの技術の実用化から現在にいたる20年間の間には、以下のような技術の進歩をとげている⁵⁾。

第一に、装置の著しい簡素化である。このプロセスは化学反応としては、多くの素反応からなるが、吸収液循環ポンプを必要としないジェットバブリングリアクター(JBR)の開発により、各プロセス工程を完全に一体化するのに成功している。この装置では、吸収部の高さがフレキシブルで、わずか200~800mmであることもあって、ブローアの電力消費量も少なく、発電量に対する全電力消費率も従来の約2~3%から約1%以下に低下させて得ている。

つぎに、好適な運転条件の選択およびきめ細かい設計による信頼性の向上である。吸収液のpHを比較的低く(4~5)設定することにより、石灰石と酸との反応を100%近くに維持するとともに、亜硫酸イオンを解離させて酸化反応に好適な条件を与え、排水のCOD問題を回避することが可能になっている。また、装置の液系に対しては攪拌操作を連続的に行うことによって石こうなどの固形物の流動化を確保し、ガス系に対しては間欠的な洗浄操作を適宜行うことによって物理的な固形物の沈積を防止する工夫がなされている。化学的スケールリングの発生

は反応を完結させること、すなわち、低pH値、十分なる滞留時間、および十分な結晶表面積の確保などの好適反応条件を維持することによって排除する設計がなされている。

材質について、装置材料の進歩により耐酸性の材料の信頼性が増している。塩ビ、ポリエチレン、FRPなどの化学製品を安価に用い得ることによって初めてこのような大型の耐酸性装置が実用化したのであるが、更にFIRP(フレックグラス強化プラスチック)のライニングの使用によりゴムライニングよりはるかに長寿命が得られることになった。SUS 316L程度のステンレス鋼も、酸化性状態の流体に使用できるのは、空気吹き込みを行う本プロセスにとって好都合である。

さらに、系の動特性の解明を前提にコンピュータを利用した分散制御システム(DCS)など進歩した制御系の導入である。これにより自動遠隔操作が可能となり、排脱専門のオペレーターの必要性を最小限にすることが可能となっている。

4.2.2 NO_x への対応

NO_x とは、一般にNOと NO_2 とを併せた窒素酸化物の総称である。主に燃料の燃焼によって発生するが、燃料中に窒素がなくとも、空气中に窒素があるので、その発生は避けられない。 NO_x は、自動車から排出される量も多く、都市においては局地的大気汚染物質でもあって、光化学オキシダントの原因物質ともなっている。

対応策としては、a)燃料の軽質化、b)希薄燃焼や排ガス循環などの燃焼改善法、c)尿素注入法などを含む排煙脱硝装置の設置などがあるが、80%以上の高脱硝率を達成できるのは、触媒の存在下でアンモニアを還元剤として NO_x を N_2 に還元する方法(SCR)が現在のところ唯一である。

アンモニア接触還元法の原理は、

で表され、触媒は、アルミナ、チタニアおよびこれらの混合物に活性成分であるバナジウム化合物などを担持したものである。反応温度は、 $250\sim 350^\circ\text{C}$ と高いため、一般にはボイラーの空気予熱器の上流に設置する必要がある、ボイラーの改造を伴うことが多い。反応装置としては、固定床を用い、成形触媒（ハニカム状、板状、または粒状）をガス空間速度約 $5,000\sim 8,000\text{ Nm}^3/\text{m}^3\text{h}$ にて保持する。排煙中のばいじんによる触媒層の閉塞や存在する SO_2 の影響による触媒の劣化などへの対策が実り、現在では石炭燃焼排ガスにも十分に適用できる状況になっている。

経済的には、アンモニアの消費に加えて、触媒の寿命（2～3年）による設備費の償却が大きな問題である。さらにプロセスとしては理想的と思える同時脱硫脱硝法も活性炭や電子ビームを使用して経済的目標を達すべく開発努力がなされている。

自動車のような移動発生源の燃焼排ガスの脱硝は、設備の重量および危険物アンモニアの取扱いの関係で、アンモニア接触還元法を採用し得ず、燃焼改善法に止まっているので、酸性雨への影響は非常に大きい。日本では図3に見られるように、大気中の NO_x の濃度がここ一、二年はかえって上昇する傾向がみられるのは、自動車からの排出量が増加傾向にあるからにほかならない。

5. 今後の課題

先進国で広く採用されている排煙脱硫技術は、石炭、褐炭などを主エネルギー源とする欧米の酸性雨問題への直接的な対策である。石炭などの固形燃料からは、石油と異なって妥当な燃料脱硫技術が見出されていないからである。

しかし、先進国の中で確立したこの技術も、今後東中欧諸国やアジアの新興工業国で採用されるためには、より一層の低コストが要求される。その一つとして、 Ca/S の比が 2～4 と高い消石灰、石灰石をボイラーに吹き込んで脱硫のみを簡易に行うという乾式法の対策も注目を浴びている。更に進めて石灰石を石炭と共に流動化させて行うことも有効であることが提唱されている。また、石こうのマーケットが存在しないからという理由で空気による酸化を行わず、亜硫酸カルシウムを副生する方法の優位性も一部には主張されている。

これらの場合の副生物は化学的活性を有しているにもかかわらず、廃棄する以外に方法がない。環境保全を目的とした技術が大量の廃棄物を出すことは許されない。環境の問題は、全体のシステムを総合的にみることによって解決されねばならない。

湿式排煙脱硫装置からの排水の問題、特に、排煙中に

石油換算トン/年/人

図5 各国の一人当たりのエネルギー消費量⁸⁾

含まれる塩素化合物が排水の中で Cl^- として存在する問題は、アメリカやヨーロッパの内陸の発電所にとっては大きな制約である。といって乾式法でこの問題が解決されるかどうかは疑問である。塩素分は、大気中に拡散して再び地表に落下してくるか、あるいは副生廃棄物の中にあつて、管理されない汚染物となる危険性がある。ここには、痕跡汚染物質に対する科学が必要である。むしろ、湿式法が、対象とする SO_2 以外にも他の塩素やフッ素化合物、さらには、ばいじんをよく吸収除去するという特徴を積極的に生かすべきと考えたい。

酸性雨のもう一つの原因物質である窒素酸化物については、大型の火力発電所の対策は、アンモニアによる接触還元法にて行うことが可能であるが、より小さい規模特に移動発生源の対策は、これからの研究課題である。特にディーゼル自動車が、煤塵とともに NO_x の排出量が多いにもかかわらず妥当な対策が見出されていない状況である。触媒については、 300°C を超える高温を必要としているので、より低温で活性の触媒の研究が必要である。

低温での操作を阻害しているものの一つは、排煙中に含まれている SO_2 と NH_3 との反応による酸性亜硫酸アンモニウムの析出であることから、排煙脱硫後のアンモニアによる接触還元法も一つの解決策であろう。低温触媒とともに、効率的な熱交換器の開発が課題である。

エネルギーの利用の仕方が酸性雨に密接に関連している。図5には、各国の一人当たりのエネルギー（石油換算）使用量が示されている。酸性雨が顕在化しているヨーロッパ北西部におけるエネルギー使用量が、経済状態を考えると意外に多く、エネルギーの使用効率が小さいことが示唆される。設備の老朽化が大きな原因ともいわれるが、この点をも含めて新しい技術、特に省エネルギー技術の提供も酸性雨問題の解決に資するものと考えられる。

6. おわりに

地球環境問題に対する認識はまぎれもない状況になっている。各国とも亜硫酸ガスや窒素酸化物の削減計画を発表している。今後は具体的にこれらの計画を実行に移

すことである。

現在大気汚染対策が進んだ日本では排煙からの汚染物質の排出量は世界の平均の 10~20% となっているデータに注目すれば、積極的な環境対策の効果に疑問はない。

各国の実情に応じて、確立した日本の技術を供与するとともに、発展途上国には実際の排煙脱硫装置および脱硝装置の建設を可能ならしめる経済援助を行うことも必要である。

地球というかけがえのない材料を、酸性雨という苛酷な環境に曝してはならない。

(1991 年 3 月 14 日受理)

文 献

- 1) United Nations, ECE/EB. AIR/13, Effects and

Control of Transboundary Air Pollution, 28~34 (1987).

- 2) W. Chow, M. Miller, J. Fortune, G. Behrens & E. Rubin: *Power Engineering*, Jan., 30~34 (1991).
- 3) H. F. Johnstone: *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 559 (1931).
- 4) R. Llewellyn: *J. Inst. Fuel*, March, 350 (1953).
- 5) H. Idemura, T. Kanai & H. Yanagioka: *Chem. Eng. Progr.*, **74** [2] 46 (1978).
- 6) 環境白書 (平成 3 年版).
- 7) UNECE Environmental Statistics (1987).
- 8) UN Energy Statistics Year Book (1986).