

氏 名	佐 野 寛 さの ひろし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 999 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	排煙脱硫に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 平岡正勝 教授 山本剛夫 教授 渡辺信淳

### 論 文 内 容 の 要 旨

近年、重油消費の増大にともなって硫黄酸化物 (SOx) による大気汚染が重大になり、その対策の一つとして排煙脱硫が広く実施されるようになった。排ガス量 5 万 Nm<sup>3</sup>/時以上の大規模排煙脱硫についてはすでに技術的完成の域に達したとみることができるが、中小規模の排煙脱硫については設備投資の負担率が大きくなり過ぎることやクロズドシステムの確立が困難で二次公害の恐れがあることなどから実施が困難となっていることが多い。本研究は小型排煙脱硫に適する技術を開発する目的で、新しいいくつかの脱硫法を研究・開発するとともに、二次公害問題についてもその解決法をいくつか提案している。

第 1 章は、亜硫酸ガスの溶媒吸収による脱硫法を検討している。百数十種の溶媒について亜硫酸ガスの溶解度を測定し、それらのデータから亜硫酸ガスの溶解度の経験式を導くことに成功している。すなわち、溶媒の誘電率など諸物性は亜硫酸ガス溶解度とはっきりした相関が見出されず、溶媒分子内の官能基にそれぞれ固有の SO<sub>2</sub> 親和定数を割当てるとその和によって溶解度を定量的に導くことができた。ただし、水素結合性溶媒などの溶媒はこの法則からかなりずれることがある。

次に、高い SO<sub>2</sub> 親和定数を持つ官能基を含むプラスチック膜が、亜硫酸ガスを選択的に透過することを見出した。現在まで見出された最高の SO<sub>2</sub> 選択透過膜は、トリクレジルフォスフェート 45% 含有ポリ塩化ビニル膜であって、空気透過速度の 250 倍の SO<sub>2</sub> 透過速度を与えた。

第 2 章では、中和剤水溶液を燃料油中に分散乳化させて供給する新しい脱硫法開発の研究がなされている。この方法は石灰粉吹込式排煙脱硫法の改良法とみなすことができるものであって、粉吹込法が一般に低い脱硫率 (約 30%) しか得られないのに対し、この燃料油中に乳化させて中和剤添加をおこなう本法では湿式脱硫なみの約 80% 以上の脱硫率を得ることができた。中和剤としては十数種のカルシウム塩やマグネシウム塩をテストしたが脱硫率・添加時の混合性・経済性などからみてギ酸カルシウムがもっとも良好な結果を与える。

第3章は、排煙脱硫用の高性能活性炭の試作研究についてのべている。活性炭に窒素を固定することにより化学的改質をはかった。多くの窒素化合物は炭の中に窒素分を焼きつけ固定することができない。すなわち、アンモニア・アンモニウム塩類・尿素・脂肪族アミンなどを炭に含浸させて加熱焼成すると窒素化合物は揮散あるいは熱分解して炭中にほとんど残存しない。そこで本章では熱分解温度の比較的高いメラミン樹脂あるいはメラミン誘導体を炭に混合・含浸させてから加熱焼成したところ、30~50%の歩留りで窒素が炭中に残存することを明らかにした。このようにして得られた窒素導入炭は、表面積は通常活性炭と大差ないが化学的改質を受けていて塩基性点濃度が増加しており、脱硫能も大巾に向上しているし、重金属イオン（例えば銅イオン、ニッケルイオンなど）吸着能も増大している。

窒素導入炭の排煙脱硫能は、長時間使用により低下する。この劣化炭は不活性ガス中で850°加熱によりSO<sub>2</sub>比吸着量を回復するが、熱処理における炭の減損が大きく、一定の炭量における全脱硫能（炭収量×比吸着量）としてみればほとんど一定値を保っていて、活性基の再生が起きたと認めがたい。一方、劣化炭を水素混合不活性ガス中で加熱処理する時は炭の減損が僅かでSO<sub>2</sub>比吸着量も回復し全脱硫能の上昇が顕著であり、活性基の真の再生が起っていると認められる。これらの現象は脱硫活性を持つ基が炭上のN基であり、劣化がN基の酸化によってNオキシドを生成するものであると仮定すると、ほぼ満足に説明することができた。

第4章は、亜硫酸イオンの毒性に関する検討である。亜硫酸イオンの毒性は10<sup>-3</sup>から10<sup>-1</sup>mol/lの範囲で現われ、測定者によって非常にまちまちであったが本研究においてその理由を解明した。すなわち、魚が十分長期間共存できるpH範囲（pH5~pH9）において亜硫酸はHSO<sub>3</sub><sup>-</sup>とSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>との二形態を持ちそのうち弱酸性側（pH5~pH7）での存在形であるHSO<sub>3</sub><sup>-</sup>のみが強い毒性を示し、弱アルカリ性側（pH7~pH9）での存在形であるSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>がほとんど無毒であることにより、一定量の亜硫酸がわずかなpHの変動により毒性を示したり示さなくなったりすることが明らかにされた。

難溶性の亜硫酸塩類についてはその溶解度もまたpH依存性をもつのでさらに複雑である。しかし亜硫酸カルシウムについては中性付近での溶解度が亜硫酸イオンの毒性発現濃度よりも低いので、結果として魚が通常生存できるpH範囲（pH5~pH9）においては亜硫酸カルシウムの毒性が出現する領域は存在していないことが明らかになった。

第5章は、排煙脱硫の基盤を、重油の化学組成と価格との相関において検討した。その結果、高硫油のうち重油脱硫に適するものと排煙脱硫に適するものがあり石油中の重金属分（NiおよびV）と残留炭素分とによってその選別がおこなわれ、定量的な考察によるとほぼ半分以上の油種が排煙脱硫に適していると推定された。排煙脱硫の普及にともなって起る諸問題のうち、副産物の処理問題がもっとも重大な課題であり就中供給過剰となっている副生石膏について、第4章で述べた2次公害防止の見地から許される各処理法の評価をおこなっている。

### 論文審査の結果の要旨

本研究は硫黄酸化物による大気汚染の防止対策の一つである排煙脱硫について、特に小型排煙脱硫に適する技術を開発する目的でいくつかのプロセスを研究開発するとともにそれに付随する諸問題を解明

したものであって、その主な成果は次のごとくである。

1) 亜硫酸ガスの溶媒吸収による脱硫法を検討するため、百数十種に及ぶ各種溶媒に対する溶解度を測定し、そのデータから亜硫酸ガスの溶解度に関する経験則を導いた。すなわち、実用的な尺度として著者の提案した溶媒分子の持っている各種官能基に固有の  $\text{SO}_2$  の親和性定数を決定し、その和によって各溶媒の  $\text{SO}_2$  溶解度を算出することができることが示された。

2) 石灰粉吹込式排煙脱硫法の改良の一つとして、乳化予混合式排煙脱硫プロセスを開発した。一般に粉体吹込法は粒子表面の反応生成物により亜硫酸ガスの粒子内拡散速度が遅くなるため、約30%の低い脱硫率しか得られないのが難点とされていたが、燃料油中に石灰を乳化させ、中和剤添加を行うことによって脱硫率を80%へと飛躍的に高めることに成功している。中和剤としては十数種のカルシウム塩やマグネシウム塩について実験を行い、添加時の混合性および経済性からみてギ酸カルシウムがもっとも良好な結果を与えることを明らかにしている。

3) 活性炭に窒素分を固定させることによって、活性炭の亜硫酸ガスの吸着能力を高め得ることを示した。すなわち、高温で急激に重合の進むメラミン系化合物の添加によって、活性炭は高い排煙脱硫性能を示すと共に、良好な重金属吸着性を示すことを実験的に確めている。

4) 小型排煙脱硫システムの多くは亜硫酸塩含有排水をそのまま放出していたので、亜硫酸の水質毒性を決定することが重要な課題であった。著者は魚の半数致死濃度を測定する代りに半数致死到達時間を詳細に測定し、従来、測定者によってばらつきの多かったデータに統一的な解釈を与えた。すなわち、魚が十分長期間生存できる pH 範囲 (pH 5 ~ 9) において、亜硫酸は  $\text{HSO}_3^-$  と  $\text{SO}_3^{2-}$  との二形態を持ち、そのうち弱酸性側 (pH 5 ~ 7) での存在形である  $\text{HSO}_3^-$  のみが強い毒性を示し、弱アルカリ性側 (pH 7 ~ 9) での存在形である  $\text{SO}_3^{2-}$  がほとんど無毒であり、したがって、一定量の亜硫酸がわずかな pH 変動により毒性を示したり、示さなくなったりすることが明らかにされた。この研究によってアルカリ洗浄式排煙脱硫および石灰洗浄式排煙脱硫後の排水の放出の可否を判断する基準がはじめて提供されたと言えよう。

5) 排煙脱硫のわが国における現状を需要・供給両側面から解析し、排煙脱硫技術の問題点を総括・評価した。特に現在もっとも重大な社会問題となりつつある排煙脱硫副産石膏の処理について、2次公害対策に関する十分なデータを裏付けとした対策を提案している。

以上を要するに本論文は、主として小型排煙脱硫に適するプロセスを開発すると共に排煙脱硫排水の毒性問題など後処理問題の解決までに至る排煙脱硫のトータルシステムとしての問題点を明らかにしたもので、学術上、産業上寄与するところが少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。