

34

**4. 化学物質の曝露～小演習**

有害物質0.002mg/Lを含む水を大人が2L/d、子供が1L/d、乳幼児0.75L/d飲んだときの曝露量をWHOの基準で計算して比較せよ

【式】  
 大人:  $0.002\text{mg/L} \times 2\text{L/d} / 60\text{kg} = 0.000067\text{mg/kg/d}$  1  
 子供:  $0.002\text{mg/L} \times 1\text{L/d} / 10\text{kg} = 0.0002\text{ mg/kg/d}$  3  
 乳幼児:  $0.002\text{mg/L} \times 0.75\text{L/d} / 5\text{kg} = 0.0003\text{ mg/kg/d}$  4.5

ある薬品の動物の慢性毒性試験を行ったところNOELが20mg/kg/dであった。  
体重が70kgのヒトへのADIを計算せよ。

【式】  
 $20\text{mg/kg/d} \times 70\text{kg} / (10 \times 10) = 14\text{mg/d}$

37

**5. 有害化学物質の環境保全技術～(1) 環境汚染防止技術の特徴**

環境汚染防止技術の特徴とは  
汚濁物質(水)や汚染物質(ガス)を濃縮分離して回収あるいは無害化する技術

- ・低濃度～高濃度の物質を対象とする  
(ppm=10<sup>-6</sup>～% = 10<sup>-1</sup>)
- ・対象規模が広範囲  
(ex.家庭排水1日1m<sup>3</sup> <<下水処理場1日10000m<sup>3</sup>)
- ・共存物が多い複雑な系を扱う  
(理想的な単成分の理論が当てはまらない)
- ・質 and 量ともに変動が大きい系を扱う

35

**4. 化学物質の曝露～小演習**

50m×20m×1.5mのプールに角砂糖(1.5cm角、かさ密度0.5g/cm<sup>3</sup>)を1個入れたときの濃度はどれくらいになるか？

【式】  
 $(1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm} \times 0.5\text{g/cm}^3) \div (50\text{m} \times 20\text{m} \times 1.5\text{m})$   
 $= 1.1 \times 10^{-3}\text{g/m}^3 (\text{mg/L})$   
 $= 1.1 \mu\text{g/L} (\text{ppb})$

38

**5. 有害化学物質の環境保全技術～(2) 環境保全技術の分類**

**(1) 発生抑制技術**

- ① 使用量／含有量の削減技術
  - ・小型化／軽量化設計
  - ・歩留まりの向上
  - ・軽油の低硫黄化、ガソリンの無鉛化
  - ・クリーン添加剤(ex.燃焼補助材)
- ② 有害性の低い物質への代替技術
  - ・冷媒(CFC→HCFC→HFC→PFC)
  - ・スプレー缶(CFC→フローバン)
  - ・燃料(石炭→石油→LNG)
  - ・合成洗剤(有リン→無リン)
- ③ 反応制御技術
  - ・完全燃焼
  - ・低NOxバーナー
  - ・リーンバーン(希薄)燃焼
  - ・Gasoline Direct Ignition (GDI)エンジン

36

平成23年度(生産・建設・知能物理)  
**安全工学概論(Section 3)**

環境問題と化学物質との係わり／環境安全管理の基本手順

化学物質の有害性とばく露

▶ 環境保全技術／まとめと総合演習

39

**5. 有害化学物質の環境保全技術～(2) 環境保全技術の分類**

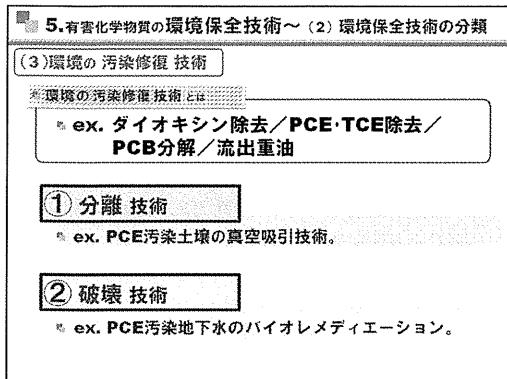
**(2) 環境への排出管理技術**

① 回収技術  
不要となった有害物質が環境中に拡散しないように、分離・回収する技術

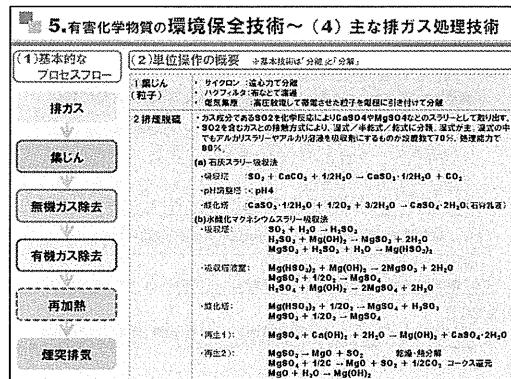
② 再生技術  
その物質の有する本来の性質や機能を元通りに整え直す技術。  
あるいは、品質の劣る用途に順次利用(カスケード利用)できるようにする技術。  
ex. 横浜国立大学のトイレ洗浄水は実験系排水を処理した中水道を利用。

③ 破壊技術  
物質が潜在的に有害性を有するため、それ自身を完全に分解・破壊して、存在を消滅させてしまう技術。  
ex. 冷蔵庫やエアコン等から回収されたフロンは焼却分解される。

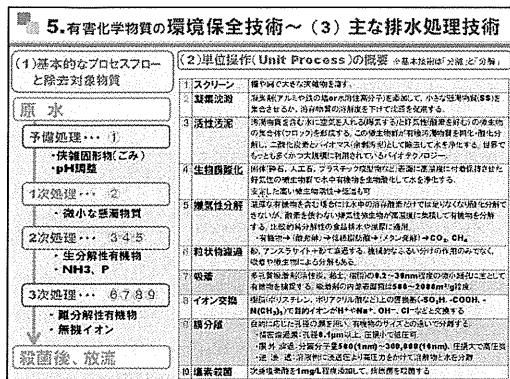
## 40



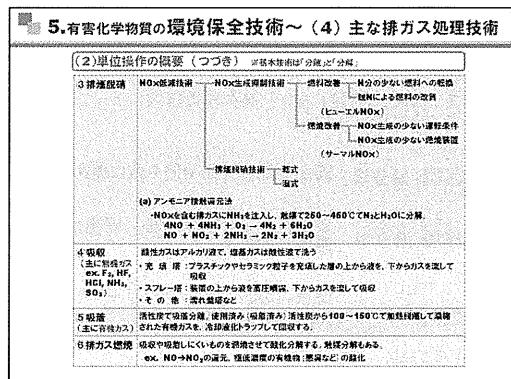
## 43



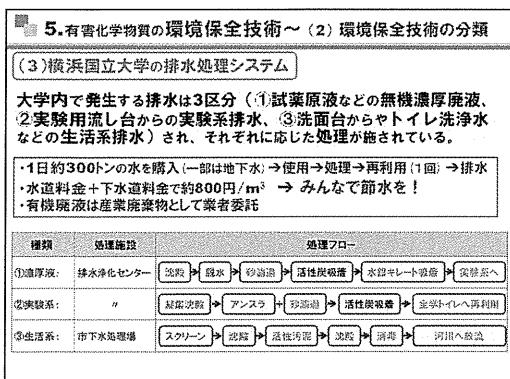
## 41



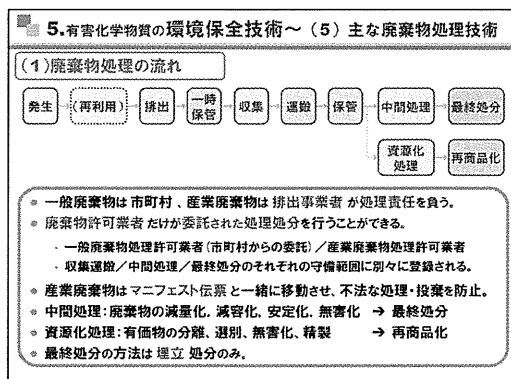
## 44



## 42



## 45



46

**5.有害化学物質の環境保全技術～(5)主な廃棄物処理技術**

(2)廃棄物の焼却技術

- 焼却炉内に空気(O<sub>2</sub>)を吹き込んで燃焼させ、CO<sub>2</sub>と灰(飛灰・残灰)に変換。ダイオキシン類、HCl、COなどの有害排ガスの対策も必要。
- 焼却炉内での固形物(ごみ)への熱伝達率を高め、完全燃焼を促進するために  
固定炉(ストーカー) ロータリーキルン 流動炉

といった炉の形式が工夫されている。

ごみピット → 投入コンバート → 過成窓 → 燃焼窓 → 熟成ボイラー → 排ガス処理 → 焼却

c.f. 都市ごみ発電の計算例(人口100万人の都市・地域の場合)

基準データ  
ごみの排出量基準1kg-wet/人・day ごみの低位発熱量: 2,000kcal/kg-wet 発電効率: 10%

発電容量  
=ごみ量原単位 × 人口 × 発熱量原単位 × 発電効率 + 熟成換算 + 熱量換算  
=1 kg-wet/人・day × 1,000,000人 × 2,000 kcal/kg-wet × 0.1 ÷ 24h/day × 360kcal/kWh  
=9,690kW

### 6.2.5.3 環境工学の教育のコンテンツの一例

1

**1-(1).人間活動と環境**

(1)人間活動による環境インパクト

- 狩猟(食糧資源の捕獲)から農耕(再生可能資源の生産)へ
- 道具(鉱物資源)とバイオマス燃料(再生可能資源)の利用
- 発酵技術(微生物機能)の利用
- 化石燃料(長期間を経て蓄積された資源)の利用
- 化学品(石炭化学、石油化学、天然物化学)の分離・合成利用
- 動力(蒸気機関、内燃機関、電動機、ジェットエンジン、ロケットエンジン)の開発
- 原子力(核分裂、核融合)の利用

47

**5.有害化学物質の環境保全技術～(5)主な廃棄物処理技術**

(3)廃棄物の埋立方法

安全・安定な管理に向け、廃棄物の種類によって大きく3分別されている。

**安定型 処分場** 安定5品目を谷や沢や穴に埋める

**管理型 処分場** ゴムシートの上に埋め、浸出水を処理する構造

**遮断型 処分場** 屋根付の頑丈なコンクリート槽に入れて永久保管

\* 海洋投棄(禁止の方向)

2

**1-(1).人間活動と環境**

(2)公害問題の歴史

化学産業

**ルブラン法…環境に記憶していない化学産業公害の歴史**

ルブラン法は、塩化ナトリウムから最終的に炭酸ナトリウム(カラス原剤)を生成する一連の反応であった。最初の段階では、塩化ナトリウムを硫酸と混合して加熱し、硫酸ナトリウム(ソルトケイーと呼ばれる)を生成する。この化学反応はスウェーデンの化学者 カール・ヴィルヘルム・シェーレによって1772年に発見された。この化学反応で発生した塩化水素ガスは、1890年代初期の当時は工業的な使い道がなく、大気放出された。

→ NaCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 HCl ↑

フランスの科学者 ニコラ・ルブランの貢献は次の第2段階の化学反応にあり、ソルトケイーが破壊した石灰石(炭酸カルシウム)および石灰と混合され燃焼された。この化学反応では、石灰石(炭酸カルシウム)と塩化ナトリウムと混合され、硫酸ナトリウムと還元されて解離し、後には黒灰と呼ばれる炭酸ナトリウムと塩化カルシウムの混合物が残る。

→ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CaCO<sub>3</sub> + 2 C → Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CaS↓ + 2 CO<sub>2</sub>↑

炭酸ナトリウムは水に溶け、炭酸カルシウムおよび硫酸カルシウムは水に溶けないので、ソルトケイーは黒灰を洗浄することによって分別される。その後、固体の炭酸ナトリウムを得るために洗浄水を脱水する。使い道がない炭酸カルシウムは工場の周辺の窪き地に山積みにされ、風雨にさらされて強化水素を放出し、腐った卵のような匂いを放つこととなった。

3

**1-(1).人間活動と環境**

(2)公害問題の歴史

化学産業

**アンモニア・ソーダ法**

CaCO<sub>3</sub> → CaO + CO<sub>2</sub>↑  
NaCl + NH<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → NaHCO<sub>3</sub>↓ + NH<sub>4</sub>Cl  
2NaHCO<sub>3</sub> → Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>↑  
CaO + H<sub>2</sub>O → Ca(OH)<sub>2</sub>  
2NH<sub>4</sub>Cl + Ca(OH)<sub>2</sub> → 2NH<sub>3</sub>↑ + CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

食塩と石灰石から炭酸ナトリウムを製造する方法。  
炭酸ナトリウムの代表的な工業的製法。

石灰石を焼成し、炭酸カルシウムと二酸化炭素にする。食塩の飽和水溶液にアンモニアを吸収させ、これに二酸化炭素を反応させ、炭酸水素ナトリウムを得る。  
これを分離し、加熱分解を行い、炭酸ナトリウムを得る。炭酸カルシウムを消和させ、塩化アンモニウムと反応させ、アンモニアは循環使用する。

**1-①.人間活動と環境**

**(2)公害問題の歴史**

**化学産業**

**水俣病**

水俣病に関する政府統一見解(昭和43年9月26日厚生省発表):

「水俣病は、水俣湾底の魚介類を長期かつ大量に摂取したことによっておこった中毒性中枢神経系疾患である。その原因物質は、メチル水銀化合物であり、新日本製錬水俣工場のアセトアルデヒド貯蔵設備内で生成されたメチル水銀化合物が工場廃水に含まれて排出され、水俣湾内の魚介類を汚染し、その体内で濃縮されたメチル水銀化合物を保有する魚介類を地域住民が摂食することによって生じたものと認められる。」

**1-①.人間活動と環境**

**(2)公害問題の歴史**

**林業**

**過伐採**

第二次大戦中の日本、産業革命以前の欧洲（木材、木炭：コークス代わりに利用）管理されない森林の増加、森林の後退、土砂崩れ

**製紙産業**

過去には、パルプ製造過程で原料の木材チップを煮た後に有機汚濁物質を高温度で含む廃液が発生し、ヘドロとなって環境を汚染した。また、熱源として用いる重油ボイラから大量のはい煙( $\text{NO}_x, \text{SO}_x, \text{ばいじん}$ )が発生した。パルプ漂白ではダイオキシン類が発生した。また、大量の水を使用した。このため、エネルギー多消費型産業、水多消費型産業として問題視されたが、わが国の製紙業界ではすでにかなりの改善がなされている。

**1-①.人間活動と環境**

**(2)公害問題の歴史**

**化学産業**

**水俣病(つき)**

a. メチル水銀生成過程

生石灰 ( $\text{CaO}$ ) + コークス (C) → カーバイド ( $\text{CaC}_2$ ) → 石灰瓦斯酸 ( $\text{CaCH}_3\text{Cl}$ ) → 水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) + アセチニア ( $\text{NH}_2\text{CH}_3\text{CO}$ ) → 霧安 ( $\text{NH}_2\text{CH}_3\text{COO}$ )

b. 有機化学工場: 生石灰・コークスから有機化学試品が得られて、  
生石灰 ( $\text{CaO}$ ) + コークス (C) → カーバイド ( $\text{CaC}_2$ ) → 水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) + フェニレンジン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) → アセトアルデヒド ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) → 酸酢 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

・食塩の電気分解 → 塩素 → 化学工業1、消毒・滅菌 → 水道、下水道  
・水酸化ナトリウム → 多様な化学産業: 石鹼、ソーダガラス、紙・パルプ、石油化学、吸収塔  
・熊本県には小規模水力発電多数→新日本製錬に電力供給

**1-①.人間活動と環境**

**(2)公害問題の歴史**

**化学パルプ (KP) 製造工程**

**1-①.人間活動と環境**

**(2)公害問題の歴史**

**鉱業: 鉱山廃水**

**足尾銅山** → 1610年～1973年。  
鉱毒ガス: 精製時の燃料からの排煙、亜硫酸ガス  $\text{SO}_2$  生成  
鉱山廃水(鉱毒水): 銅、亜硫酸鉄、亜鉛、カドミウム(米)、鉛、硫酸  
**松尾銅山** → 19世紀末～1969年、硫黄の強化 → pH低下 → 鉱毒水: ヒ素  
坑道跡や山中の硫黄に雨水や雪解け水が触れて、有害なヒ素を含むpH2.2の強酸性の鉱毒水が毎分17～24L湧き出し、北上川を赤茶けた「死の川」にした。中和処理施設の建設によって清流を取り戻すなど、岩手県では毎年約6億円の費用を掛け、処理施設建設費93億円を含め、鉱山閉山後の環境対策に356億円以上の税金を費やしている。

**金鉱山** → 水銀アマルガム法: メチル水銀汚染、灰吹法: 鉛汚染  
金の精錬法として、微細粒にした金鉱石を水で練り、水銀を加えて搅拌すると金鉱石の金が水銀に溶け込みアマルガム(金-水銀合金)を形成する。これを加熱すると水銀が蒸発して金が残る。水銀の蒸気は冷めたり回収するが、この際に有害なメチル水銀も副生成する。

**1-①.人間活動と環境**

**(2)公害問題の歴史**

**おもに工業、建設業**

**産業廃棄物**

中間処理 → 最終処分 → リサイクル

→ 後日

**■ 1-1.人間活動と環境**

(3)衛生工学、環境工学とは、そしてめざすこと

多様な衛生・公害問題を経てEnd of pipeから発生源対策へ、持続可能社会の実現に向けて

<b>① 18世紀までの歐州では</b>	<b>② 日本では</b>
コレラの大流行(パンデミック)→必要なのは上水道整備か下水道整備か? マツダス・ミセフ、フォン・ペッテンコーファー…下水道整備推進派 ・生活排水や産業廃水が土壌に混じることを避けるために上下水道を整備することの重要性を政府や市民に強く訴えつけた ・ミュンヘン大学にドイツ初の衛生学講座を設立してその教授を務めた。 「近代衛生学の父」「環境医学の父」「実験衛生学の父」 ■スニー(イギリスの医師)…上水道整備推進派	戦前から、衛生工学講座が主要大学の土木工学科に僅かに設置されていた(株式会社) 1957年:北海道大学に衛生工学科 1958年:京都大学に衛生工学科(6講座) 1960年:東京大学都市工学科(衛生工学3講座) <b>土木工学を基盤とした環境工学</b> ■横浜国立大学では 1967年: 安全工学科(環境安全工学1講座) 1973年: 環境科学研究センター(環境工学1講座) ■いすゞ日本橋!

**■ 1-2.大気汚染の現状と社会制度**

(1)大気汚染物質

(1) 硫黄酸化物 SOx  
・原油、重油、軽油等の燃料中の硫黄分が燃焼により硫化されて生成。大部分がSO<sub>2</sub>。  
・せん息、気管支炎。

(2) 窒素酸化物 NOx  
・モノの燃焼時に生成。燃料成分由来よりも大半は空気中のN<sub>2</sub>が酸化されて生成。  
・空気により生成するものはNO(水に不溶)、NO<sub>x</sub>が大気中で酸化されてNO<sub>2</sub>が生成。  
・健康や植物への直接的な影響はNOよりもNO<sub>2</sub>の方が大。  
・排出源は燃料を使用している工場(固定発生源)、自動車(移動発生源)。  
・光化学オキシダントの原因物質の一種。  
・せん息、気管支炎。

(3) 光化学オキシダント O<sub>x</sub>  
・NO<sub>x</sub>と非メタン炭化水素を含む揮発性有機化合物VOCの大気中の光化学反応で生成。  
・O<sub>x</sub>が99%以上。  
・VOCは溶剤、印刷インキ、接着剤、洗浄剤  
・せん息、気管支炎。

(4) 非メタン炭化水素 NMHC  
・O<sub>x</sub>の原因物質の一種。

**■ 1-1.人間活動と環境**

(3)衛生工学、環境工学とは、そしてめざすこと

<b>③ 1970年ごろ</b>	<b>④ オイルショック以降</b>
高度経済成長を経て公害問題への対応: 水質汚染 北九州・洞海湾、東京湾、大阪湾、瀬戸内海、伊勢湾 大気汚染 四日市、川崎、千葉 廃棄物 産業廃棄物、生活系廃棄物 重金属: カドミウム、6価クロム、水銀、	1973、1978年のオイルショックを経て、省資源・省エネルギー化、クローズドシステム化が進展 ↓ 世界に先駆けて(日本) ↓ 土木工学的発想、手法では対応が困難に。 ※注)日本は対応が手遅れたかも?。

**■ 1-2.大気汚染の現状と社会制度**

(1)大気汚染物質(つづき)

(5) 一酸化炭素 CO  
・燃料等の不完全燃焼により生成。  
・赤血球のヘモグロビンと強く結合して体内の細胞や組織への酸素供給不足を引き起こし、特に中高齢者や心臓に影響。

(6) 粒子状物質 PM  
・固体粒子やミストの総称  
・発生源は、工場や自動車などの燃焼に伴うばいじんや埃等によって発生する粗じん。(一次粒子)、SO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>やVOCなどから大気中で生成されるもの(二次粒子)。  
・大気中の有害物質(特に沸点等の高いものなど)を含んでいる。

(7) 有害大気汚染物質  
・「総合的に照査される場合には人の健康を損なう恐れのある物質で大気の汚染の原因となるもの。」  
・低先取組物質として22物質をリストアップ。うち、  
・ベンゼン、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンに環境基準を設定。  
・アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、水銀、ニッケル化合物、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,3-ブタジエンに付録。  
・有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質として224物質をリストアップ。

**■ 1-1.人間活動と環境**

(3)衛生工学、環境工学とは、そしてめざすこと

<b>⑤ 化学物質対策、化学物質リスク管理</b> ▶ POPs: ダイオキシン、PCB、各種農薬、内分泌かく乱物質(環境ホルモン)、EDS)	<b>21世紀環境立国戦略</b> 地球温暖化の危機 生態系の危機 資源の浪費による危機 低炭素社会 温室効果ガス(GHG)排出量の大削減 循環型社会 3Rを決した資源循環 自然共生社会 自然の恵みの享受・維持 持続可能な社会 地球生態系共生して、持続的に成長・発展する経済社会実現
---	--

**■ 1-2.大気汚染の現状と社会制度**

(2)環境基準等

(1) 硫黄酸化物 (SOx : SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>)  
環境基準: 1時間値の日平均値が 0.04ppm 以下であり、かつ1時間値が 0.1ppm 以下であること。

(2) 窒素酸化物 (NOx)  
環境基準: 1時間値の日平均値が 0.04ppm 以下から 0.06ppmまでのゾーン内又はそれ以下であること。

(3) 光化学オキシダント (O<sub>x</sub>、パーオキシアルナイトレート、RCO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>など) RCO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>  
※光化学反応で生成する酸化物質から二酸化窒素を除いたもの。  
環境基準: 1時間値が 0.06ppm 以下

(4) 非メタン炭化水素 (Non Methane Hydro Carbon: NMHC)  
…光化学オキシダント原因物質  
指針値: 午前6時～9時の3時間平均値が 0.20～0.31ppmC の範囲にあること。

(5) 一酸化炭素 (CO)  
環境基準: 1時間値の日平均値が 10ppm 以下であり、かつ1時間値の8時間平均値が 20ppm 以下であること。

16

**■ 1-2.大気汚染の現状と社会制度**

(2) 環境基準等(つづき)

(6) 浮遊粒子状物質(SPM) = 浮遊粉じんのうち粒子径  $10\mu\text{m}$  以下のもの  
環境基準: 1時間値の1日平均値が  $0.10\text{mg}/\text{m}^3$  以下であり、かつ1時間値が  $0.2\text{ mg}/\text{m}^3$  以下であること。

(7) 有害大気汚染物質

物質	環境上の条件(年平均値)
ベンゼン	$0.003\text{mg}/\text{m}^3$ 以下 (H9.2.4告示)
トリクロロエチレン	$0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 以下 (H9.2.4告示)
テトクロロエチレン	$0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 以下 (H9.2.4告示)
ジクロロメタン	$0.15\text{mg}/\text{m}^3$ 以下 (H13.4.20告示)

(8) ダイオキシン類

物質	環境上の条件(年平均値)
ダイオキシン類	$0.6\text{pg-TEQ}/\text{m}^3$ 以下 (H11.12.27告示)

TEQ：特性等価量 (Toxicity Equivalency Quantity 又は Toxic Equivalents)  
一番毒性が強い 2,3,7,8-TCDD の等価量として異性体を含む DDT を表示。

19

**■ 1-2.大気汚染の現状と社会制度**

(3) 大気汚染物質

(1) 排出規制

- 排出規制
- 規量規制標準(高濃度汚染地域)
- 規量規制地域の燃料使用基準(SO<sub>x</sub>) ... 低硫黄燃料を推奨
- 自動車排出ガス対策(NO<sub>x</sub>, 粒子状物質(ディーゼル黒煙))

横浜市: 大規模事業場からの SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 排出を常時監視 (90%を指標)

(2) 発生抑制策

- 輸入燃料の低硫黄化... 各々困難に
- 重油脱硫
- 脱硫の取扱い、脱硝
- 発生施設の構造、使用及び管理に関する基準(粉じん)

(3) 産業公害防止活動

- 長期低金利による貸付融資
- 公害防止のための集団設置建物、工場移転用地等の建設課渡
- 公害防止機械・設備の取得初年度の特別償却(所得税=国税)
- 排出抑制設備、NO<sub>x</sub>対策燃焼改善設備の減税(固定資産税=地方税)

17

**■ 1-2.大気汚染の現状と社会制度**

(2) 環境基準等(つづき)

(9) 石綿(アスベスト)  
規制基準: 敷地境界線上で10本/L(岩綿長  $5\mu\text{m}$  以上)以下。  
(石綿に係る特定粉じん発生施設)

(10) 惡臭物質(22物質)  
アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、二硫化メチル、トリメチルアミン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ノルマルパラレルアルデヒド、イソバハルアルデヒド、イソフタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、スチレン、キシレン、プロピオノ酸、ノルマル酢酸、ノルマル吉草酸、イソ吉草酸

20

**■ 2.大気汚染の発生機構と影響**

(1) 大気汚染の発生原因

大気の主要組成: N<sub>2</sub>(78%), O<sub>2</sub>(20.9%), Ar(0.9%), CO<sub>2</sub>(360ppm=0.036%)  
大気汚染物質: 自然由来(火山), 人為由来(材料や燃料の消費), 人為由来+自然由来

(1) 光化学スマッグ

- 対流圏オゾンが地球規模で増加傾向
- 主成分は O<sub>3</sub> → 自然由来人為発生源かない! → 反応による

$$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O} \quad h\nu \cdot \text{光}$$

$$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$$

$$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 \quad \text{NOがO}_3を消費}$$

$$\therefore [\text{O}_3] = [\text{NO}_2][\text{O}_2]/K[\text{NO}]$$

4成分系の場合、実大気では [O<sub>3</sub>] 平衡濃度よりも一桁高い濃度 0.03ppm 程度。  
光の当たらない O<sub>3</sub> 濃度は、夜間に減少、夏季の昼間に大きくなる。  
→ 別の反応系あり。  
水と O<sub>3</sub> が亜硫酸の光分解で生成する OH ラジカルにより、炭化水素過酸化物 RO<sub>2</sub> が生成。  
 $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2$  が減少 → O<sub>3</sub> が蓄積!

18

**■ 1-2.大気汚染の現状と社会制度**

(3) 大気汚染物質 | (1) 法規

- 環境基本法
- 環境基準の制定、排出基準の制定、公害防止計画  
公害対策基本法 + 自然環境保全法 → 環境基本法
- 規制基準: 1 排出の厚生の享受と権利等  
2 排出への負荷のない技術的実現が可能な社会の構築等  
3 國際的協調による地域環境保全の積極的推進
- 大気汚染防止法  
工場、事業場や自動車からのばい煙等の排出を規制  
道路運送車両法  
自動車からのばい煙等の排出規制  
道路交通法  
燃費不具備車の運転禁止、交通事故防止のための交通規制  
自動車 NO<sub>x</sub> 法  
NO<sub>x</sub> 対策の見られない大都市の特定地区における規制措置  
電気事業法  
電気工作物

生活環境法	
工場排水法	資源エネルギー法
資源エネルギー法	資源エネルギー法

21

**■ 2.大気汚染の発生機構と影響**

(1) 大気汚染の発生原因

(2) 地球温暖化

$$\text{SO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HSO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$$

- SO<sub>2</sub> の酸化速度は 1 時間あたり夏季で 3%, 冬季で 1%。  
NO<sub>2</sub> はそれよりも 1 行大きい。
- 湿性沈着: 雲や雨(=水)にガス吸収される  
→ 酸性雨、酸性霧
- エアロソル: アンモニアと反応して形成する硫酸塩や硝酸塩  
→ 固形物
- 乾性沈着: エアロソルや粒子状物質に付着する



**3.大気汚染物質の拡散**

(1)排出された大気汚染物質の挙動

- ①風による移流
- ②拡散による希釈
- ③光化学反応による分解
- ④光化学反応による二次汚染物質の生成
- ⑤雨によるウォッシュアウト／レインアウト
- ⑥地表面や物体への沈着

**3.大気汚染物質の拡散**

(2)排ガス拡散の一般特性

(4)風速と拡散濃度  
煙突出口での濃度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) = 吐出速度 ( $\text{g/sec}$ ) / 風速 ( $\text{m}^3/\text{sec}$ )  
= 吐出ガス濃度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) × 吐出ガス流量 ( $\text{m}^3/\text{sec}$ ) / 風速 ( $\text{m}^3/\text{sec}$ )  
・煙突出口付近の風下での濃度は風速に逆比例。

(5)分子拡散と乱流拡散  
分子拡散: 静止した空気中における拡散  $\rightarrow F_x = K_x \frac{\partial C}{\partial x}$   
乱流拡散: 過の不規則な運動(過拡散)

**3.大気汚染物質の拡散**

(2)排ガス拡散の一般特性

(1)煙突出口付近での拡散とダウンウォッシュ

- ・煙突から排出されたガス → 図3.1  
→ 吐出速度 + 高温による密度差で上昇
- ・吐出速度が風速より小さい場合  
→ 煙突や建物の背後に生じる渦に巻き込まれて、急激に地上へ降下(ダウンウォッシュ)
- ・ダウンウォッシュを避けるためには、  
①煙突を高くする。②吐出速度を大きくする。



図3.1 ダウンウォッシュ、ダンドラフトなどの巻き込み現象の様子

(2)タウントラフト(Dawnwind):  
煙の拡散が夜間や朝間に見られる現象で、煙突から排出されたガスが風速よりも速く上昇するため、煙突から離れた位置では煙が逆に上昇せず、風下にいる他の位置には煙はあまり上がりません。これは逆張り現象によるもので、煙突を立てるときにこの現象を考慮する必要があります。

(3)タウンウォッシュ(Downwash):  
煙の拡散が夜間や朝間に見られる現象で、煙突から排出されたガスが風速よりも速く上昇するため、煙突から離れた位置では煙が逆に上昇せず、風下にいる他の位置には煙はあまり上がりません。これは逆張り現象によるもので、煙突を立てるときにこの現象を考慮する必要があります。

**3.大気汚染物質の拡散**

(2)排ガス拡散の一般特性

(6)拡散微分方程式  
x軸方向の拡散だけを仮定すれば、  
流入 :  $F_x dy dz$  流出 :  $\left\{ F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right\} dy dz$

濃度の時間変化:  
 $\frac{\partial C}{\partial t} = \left\{ F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right\} dy dz - F_x dy dz = \frac{\partial F_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K_x \frac{\partial C}{\partial x} \right)$

最も単純に、 $K_x$ が一定で、煙突出口  $x=0$  で  $t=0$  に  $Q$  量の排煙が瞬間放出されるとき、微分方程式を解くと、任意距離  $x$  の任意時間  $t$  での拡散濃度  $C(x, t)$  が計算できる。

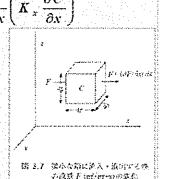
$$C(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi K_x t}} \exp \left( -\frac{x^2}{4K_x t} \right)$$


図3.7 構造物間に流入・流出がある場合の拡散濃度  $C(x, t)$  (式3.10)の算出

**3.大気汚染物質の拡散**

(2)排ガス拡散の一般特性

(2)有効煙突高さ → 図3.2  
煙突高さ  $H_e$  = 煙突高さ  $H$  + 運動量上昇高さ  $H_m$  + 浮力上昇高さ  $H_f$   
・排煙は有効煙突高さからほぼ水平に移流・拡散していく。

(3)最大着地濃度  $C_{max}$  と最大着地濃度距離  $x_{max}$  → 図3.3

- ・有効煙突高さ  $H_e$  → 大:  
最大着地濃度  $C_{max}$  → 小、最大着地濃度距離  $x_{max}$  → 遠
- ・鉛直方向の拡散幅 → 大:  
最大着地濃度  $C_{max}$  → 大、最大着地濃度距離  $x_{max}$  → 近

図3.2 煙の上げとばれの様子

図3.3 排煙の底面風上における排ガス

$H_e$ : 有効煙突高さ  
 $H_m$ : 運動量上昇高さ  
 $H_f$ : 浮力上昇高さ  
 $H$ : 煙突高さ  
 $x_{max}$ : 有効煙突高さ  
 $C_{max}$ : 最大着地濃度  
 $x_{max}$ : 最大着地濃度距離  
 $C_{max}$ : 出口下風下距離

**3.大気汚染物質の拡散**

(2)排ガス拡散の一般特性

(7)気象条件等の影響と大気安定度、温度逆転層

- ・気温の鉛直勾配 →  $0.0098^\circ\text{C}/\text{m}$  と  $1^\circ\text{C}/100\text{m}$
- ・気圧減少による断熱膨張
- ・大気中で上下する空気塊と周囲の大気との温度差(密度差)

図3.8 気象条件による拡散

図3.9 温度の逆転の発生とその発生原因

**3.大気汚染物質の拡散**

**逆転層** → 図1(a)  
対流圏では、気温は高度とともに低くなるのがふつうであるが、  
とくに気温が高度とともに高くなる層が出現する。  
この層のことを逆転層と呼ぶ。

**接地逆転層** → 図1(b)  
逆転層によって対流圏、熱帯圏の気温によって地表面から離れた高度に  
てより温度が低い状態における上空の逆転は自己の風速のため、その区域が持続的に  
下向きに流れ、下層の温度の高い気団との間に逆転層を生じることがなる。  
逆転層のすぐ上の気温の変動性はこの逆転により逆転層を中心としたいわゆる、  
鋸歯風で特徴的である。鋸歯風は鋸歯状の逆転層があり、鋸歯風逆転層によっている。  
冬季、寒気が吹き出で日本海上で発生やすく、その高度は約2km前後で、  
海上に発生する秋冬の場合は逆転層によって顕著に現れる。

**移降逆転層** → 図2  
逆転層は常に存在するが、上の逆転は自己の風速のため、その区域が持続的に  
下向きに流れ、下層の温度の高い気団との間に逆転層を生じることがなる。  
逆転層のすぐ上の気温の変動性はこの逆転により逆転層を中心としたいわゆる、  
鋸歯風で特徴的である。鋸歯風逆転層においては上層西風とは異なり、  
東風が流れてゐることが分かる。

**3.大気汚染物質の拡散**

**(4)実用的な拡散モデルと拡散シミュレーション**

**(1)拡散モデル**

ブルームモデルは、気象条件・排出条件・定常性の仮定のもとに成立するもので、長期間の濃度出現の頻度分布や長期平均濃度の空間分布の再現や予測に威力を発揮しているが、時間依存型の短期の濃度変動予測には適さない。

ハフモデルは、非定常な点源の拡散をも扱い得るよう考慮されているが、1個の排出源についても追跡すべきハフ環は多数あるので、計算量がかなり大きくなる。

ブルーム・ハフモデルは、任意の地点の環境濃度はすべての排出源から発するブルームやハフの寄与を総算して得られる。したがって、大気汚染における個々の排出源の荷台量を求めることが出来る利点がある。

オック玉モデルは、三次元空間をある大きさの格子(メッシュ)に切り分け、汚染物質がメッシュから隣接するメッシュへと流入する移流と拡散によって移動する粒子を時間差分で計算する。排出速度を恒向・風速の時間変化に没動させる利点がある。

表3.7 実用的な拡散モデルの分類と特徴

方法	実用モデル	特徴
時間的	ブルーム・ハフモデル	・時間的な変動を考慮しない定常性の仮定を用いて、計算が簡単である。 ・长期的な濃度分布を再現するが、時間依存型の短期の濃度変動予測には適さない。 ・ブルームは、任意の地点の環境濃度はすべての排出源から発するブルームやハフの寄与を総算して得られる。したがって、大気汚染における個々の排出源の荷台量を求めることが出来る利点がある。 ・ハフモデルは、非定常な点源の拡散をも扱い得るよう考慮されているが、1個の排出源についても追跡すべきハフ環は多数あるので、計算量がかなり大きくなる。
空間的	オック玉モデル	・三次元空間をある大きさの格子(メッシュ)に切り分け、汚染物質がメッシュから隣接するメッシュへと流入する移流と拡散によって移動する粒子を時間差分で計算する。排出速度を恒向・風速の時間変化に没動させる利点がある。
時間的・空間的	時間的空間的	・各種の拡散モデルが組み合わせて用いられる。 ・時間的空間的モデルは、時間依存型の短期の濃度変動予測には適さない。
時間的	時間的	・時間的空間的モデルと組み合わせて用いられる。

**3.大気汚染物質の拡散**

**(3)拡散式の基本的な導き方**

**(1)点源から瞬時に放出される煙(ハフ)**

水平方向 $x, y$ 、鉛直方向 $z$ 、濃度の空間分布 $F$ は正規分布(ガウス分布)函数とする。

・有効煙高さ $h$ の点源 $x=0, y=0, z=h$ から瞬間放出された煙 $Q'$ について、  
 $C = C_0 F(x)F(y)F(z)$

ここで、 $C$ は煙の中心濃度

$F(x) = \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}\right), F(y) = \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)$   
 $F(z) = \exp\left(-\frac{(H_z - z)^2}{2\sigma_z^2}\right) = \exp\left(-\frac{(H_z + z)^2}{2\sigma_z^2}\right)$  ただし $H_z$ は煙表面での吸収

・煙量保存則において、空間に放出された煙をすべて集めると $Q'$ になるから、  
 $Q' = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} Cdxdydz$   
 となり、ここで、 $F(x)dx \sim \infty \sim \infty$ の積分は  $\sqrt{2\pi\sigma_x^2}$  だから、  
 $C = \frac{Q'}{(2\pi)^2 \sigma_x \sigma_y \sigma_z}$  これが「ハフ式」といふ。

**3.大気汚染物質の拡散**

**(4)実用的な拡散モデルと拡散シミュレーション**

**(2)j方向における年平均濃度の求め方**

・1年間で出現頻度 $f_j$ の異なる大気安定度 $j$ の状態がNパターン存在するとき、  
 ・計算する煙以外の遠方からのバックグラウンド濃度 $C_b$ も加算されるので、  
 $C_j = \sum_{i=1}^N f_i C_i + C_b$

**(3)現地トレーサー実験**

・不活性なトレーサー物質(PFC, SF<sub>6</sub>など)→ハーフルオロメチルシクロヘキサン、  
 ハーフルオロメチルシクロヘキサンを有効煙突高さ100mから大気へ放出し、風下で  
 捕集して、拡散係数 $\sigma_x, \sigma_y$ と濃度を検証する。

**3.大気汚染物質の拡散**

**(3)拡散式の基本的な導き方**

**(2)有風に対して連続的に放出される煙(ブルーム)**

瞬間間に放出された煙が風速 $u$ (m/s)の風の中の $u dt$ (m)の長さに入るとき、  
 $adt$ 内では風の方向の濃度分布が無視できるとして  
 $F(x)=1$ とみなすと、

・煙量保存則から放出された煙は $Q/m^3/s$ は

$Q = u \int_{-a}^{a} \int_{-b}^{b} Cdxdy$  となるから、  
 $C = \frac{Q}{2\pi \cdot u \sigma_x \sigma_z}$  これが「ブルーム式」といふ。

**4.燃焼における大気汚染の防止技術 その1 燃料の特性と燃焼計算**

**(4.1)燃料の特性**

**(1)燃料の定義**

・燃料とは空気中で燃焼し、その燃焼熱を経済的に利用できる物質。

**(2)燃料の種類と特徴**

気体燃料: 天然ガス、油ガス、液化石油ガス(LPG)、精油ガス、石炭ガス、高炉ガス  
 1. 燃焼率が高く、僅少な過剰空気で完全燃焼でき、すがり生じにくい。  
 2. 煙質分を含まないものの多く、燃焼してSO<sub>2</sub>を生成しない。  
 3. 灰分がほとんどなく、はいんを発生しにくい。  
 液体燃料: 摂取油(ガソリン)、灯油、精油、重油  
 1. 灰分量がほぼ一定、野薙や運搬が容易。  
 2. 石炭の燃焼に比べて通常ははいん生成量は少ないが、重質油の燃焼では注意。  
 3. 重質油は硫黄分を含み、燃焼してSO<sub>2</sub>を生成する。  
 4. 灰分がほとんどなく、灰中の金属化合物が発癌の原因となることがある。  
 5. 一定の品質のものを購入可能。

固体燃料: 工業的には石炭、コーク、他に木炭(薪)、炭など。  
 1. 硫黄分を含むため、燃焼してSO<sub>2</sub>を生成する。  
 2. 灰分を含むため、はいん生成量が多い、また水を含む。

**用語**

はいん:  
 燃料その他の燃焼に伴い発生する硫黄化合物。  
 はいしん: 有害物質の総称。

はいじん:  
 ポリマーが燃焼するときに発生するすずや固体粒子のこと。



**■ 4.燃焼における大気汚染の防止技術 その1 燃料の特性と燃焼計算**

(4.2)燃焼と燃焼計算

(5)発熱量

燃料の単位量(液体1m<sup>3</sup>N、液体・固体1kg)の完全燃焼時に発生する熱量(kJ, kcal)のこと

熱量計では、燃料中の水分および生成した水分子の凝縮熱を含む熱量が測定される。

実際の燃焼では、燃焼排ガス中の水分は水蒸気として排出され、凝縮熱は利用できないことが多い。

高(位)発熱量(純発熱量) H<sub>b</sub> 水の基礎熱を含む (kJ/kg)

低(位)発熱量(真発熱量) H<sub>t</sub> 水の凝縮熱を含まない (kJ/kg)

低(位)発熱量 = 高(位)発熱量 - 水蒸気の凝縮潜熱 × 水蒸気量

・気体燃料: カッコの前の数字は水の蒸発熱(MJ/m<sup>3</sup>)

$$H_t = H_b - 2.6(9h + w) \quad (MJ/kg) \quad h \text{および} w \text{は燃料} 1 \text{kg} \text{中の水素および水分量}$$

液体燃料or固体燃料

$$H_t = H_b - 2.6(9h + w) \quad (MJ/kg) \quad h \text{および} w \text{は燃料} 1 \text{kg} \text{中の水素および水分量}$$

	石油	A重油	B重油
高(位)発熱量	40.5 MJ/kg	45.2 MJ/kg	46.0 MJ/kg
低(位)発熱量	40.6 MJ/kg	42.7 MJ/kg	40.6 MJ/kg
低(位)発熱量/高(位)発熱量	0.94	0.94	0.90

① 燃素を燃焼させた場合には、水分を多く含む場合があるため、基本的な考え方とは別しが、低(位)発熱量と高(位)発熱量が大きく異なる場合があるため要注意。

**■ 4.燃焼における大気汚染の防止技術 演習**

演習問題1 常温で気体である炭化水素Aの4.48 L(標準状態)を、酸素と混合して完全燃焼させた。そのとき二酸化炭素 26.4 gと水が生成し、444 kJの熱が発生した。ただし、混合した酸素の量は完全燃焼に必要な理論量とする。

(1)炭化水素Aの燃焼熱(kJ/mol)を有効数字3けたで求めよ。

(2)炭化水素Aの燃焼後の気体を標準状態にもどしたところ、その体積は燃焼前の混合気体のちょうど半分に減少していた。炭化水素Aの分子式をC<sub>m</sub>H<sub>n</sub>とするときmとnをそれぞれ答えよ。

ただし、燃焼後の気体の体積(標準状態)に占めるH<sub>2</sub>Oの体積は無視せよ。

(3)常温で気体である別の炭化水素B 1.60 gの体積は標準状態で2.24 L。その生成熱は75.0 kJ/molであった。炭化水素Bの分子式を求めよ。また、下記の反応式も利用して、炭化水素Bの燃焼熱(kJ/mol)を有効数字3けたで求めよ。

$$\text{C(固体)} + \text{O}_2(\text{気体}) = \text{CO}_2(\text{気体}) + 394 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}_2(\text{気体}) + (1/2)\text{O}_2(\text{気体}) = \text{H}_2\text{O}(\text{液体}) + 286 \text{ kJ/mol}$$

(4)炭化水素Aと炭化水素Bをそれぞれ完全燃焼させ、等しい熱量が生じたとする。このとき発生する二酸化炭素の量は炭化水素Aと炭化水素Bどちらが多いか、AまたはBで答えよ。また、二酸化炭素発生量の多い方は少ない方の何倍になるか、倍率を有効数字2けたで求めよ。

**■ 4.燃焼における大気汚染の防止技術 その1 燃料の特性と燃焼計算**

(4.2)燃焼と燃焼計算

(5)都市ガスの種類

- 液化石油ガス(LPG): プロパン、ブタン
  - 発熱量(約50 MJ/kg)ボンベで供給
- 都市ガス
  - 通常は13A(45 MJ/m<sup>3</sup>)
    - メタン: 89.6%
    - エタン: 5.6%

都市ガス	13A
	12A
	6A
	5C
	L1(66.6C, 7C)
	L2(5A, 5B, 5AN)
	L3(4A, 4B, 4C)

ガス種の英字は燃焼速度を表示  
A(遅い), B(中間), C(速い)

**■ 5.燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硝・脱硝**

(5.1)はい煙とは?

はい煙: 主に石炭や重油の燃焼から発生するSOx、NOx、すず、重金属、酸性ガスなどの総称

粉じん: 機械的処理施設から発生する浮遊性の固形物

**■ 4.燃焼における大気汚染の防止技術 演習**

演習問題1 プロパン1kgを空気比1.1で燃焼する場合、必要な空気量(m<sup>3</sup>N)はいくらか?

演習問題2 c = 87%、h = 12%、s = 1 %の組成の重油 1kgを燃焼するのに必要な理論空気量を求めよ。

演習問題3 c = 86%、h = 11%、s = 3 %の組成の重油を燃焼し、その排ガス分析を行ったところ、下記の結果を得た。重油 1kg 当たり燃焼に要する空気量(m<sup>3</sup>N)および乾き燃焼排ガス中のSO<sub>2</sub>の濃度を求めよ。

(排ガス分析結果)

$$[\text{CO}_2] + [\text{SO}_2] = 13\% \quad [\text{O}_2] = 3.0\% \quad [\text{CO}] = 0\%$$

※空気比 m と 乾きガス量 G' は、次式を用いて求めて良い。

$$m = \frac{21[N_2]}{21[N_2] - 79[\text{O}_2] - 0.52[\text{CO}_2]}$$

$$G' = mA_0 - 5.6h + 0.7s + 0.8n$$

**■ 5.燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硝・脱硝**

(5.1)はい煙の排出基準

(2)はい煙の排出基準

- 一般排出基準: SOxは地域区分ごと、はいじんや有害物は全国一律
- 特別排出基準: 発生施設が集中する地域での特定の物質(SOx、はいじん)の厳しい基準
- 上乗せ基準: 都道府県ごとの厳しい基準(SOx、はいじん)
- 硫黄酸化物に係る排出基準  
(K値規制=排出口高さに応じて定める許容限度 →後述する)
- はいじんに係る排出基準  
(施設の種類および規模ごとに定める排出口での許容限度)
- 有害物質に係る排出基準  
(施設の種類および有害物の種類ごとに定める排出口での許容限度)

**5. 燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硫・脱硝**

**(5.1) はい煙の排出基準**

(3) 総量規制基準  
大都市やコンビナートなどの密集地域において、施設ごとではなく、工場・事業場ごとに行う。  
合計量の許容限度やその削減目標、計画義務。  
**SOx**: 1974年から、現在24地域。  
**NOx**: 1981年から、現在3地域(東京都特別区、横浜・川崎等、大阪等)。

**(4) 燃料使用基準**

①季節による燃料使用の措置  
(冬場における良質燃料の使用や使用量削減の勧告・命令)  
ex. 横浜は11/1~3/1、都内は通常で低硫黄燃料を使用。

②指定地域での燃料使用の措置  
(区域内で総量規制基準が適用されない小規模の工場・事業場)

**5. 燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硫・脱硝**

**(5.2) はい煙の排出基準**

(2) 代表的な脱硫プロセス

(a)石灰スラリー吸収法  
吸収塔 :  $\text{SO}_2 + \text{CaCO}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
pH調整塔 :  $< \text{pH} 4$   
酸化塔 :  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (石こう乳液)

**5. 燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硫・脱硝**

**(5.1) はい煙の排出基準**

(5) 一般粉じん発生施設の構造基準  
一般粉じん: 排出濃度規制ではなく、施設の構造や使用・管理の基準  
理由: 機械的処理施設では煙突なく、粒子径大きく、健康影響小さい、飛散範囲少ない等

(6) 特定粉じん発生施設(石縞のみ)

(7) 自動車排ガスに係る許容限度(CO、HC、Pc化合物、NOx、SPM)  
車両の新規登録および定期車検による許容限度の検査

**5. 燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硫・脱硝**

**(5.2) はい煙の排出基準**

(2) 代表的な脱硫プロセス

(b) 水酸化マグネシウムスラリー吸収法  
吸収塔:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$   
 $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{MgSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{MgSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{MgSO}_4$   
吸収塔液室:  $\text{Mg(HSO}_3)_2 + \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow 2\text{MgSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{MgSO}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MgSO}_4$   
酸化塔:  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow 2\text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Mg(HSO}_3)_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3$   
 $\text{MgSO}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MgSO}_4$   
再生1):  $\text{MgSO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{MgSO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_2$  防腐・熱分解  
再生2):  $\text{MgSO}_4 + 1/2\text{C} \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{CO}_2$  コーカス還元  
 $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$

**5. 燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硫・脱硝**

**(5.2) はい煙の排出基準**

(1) 排煙脱硫装置の種類  
- ガス成分である  $\text{SO}_2$  を化学反応により  $\text{CaSO}_4$  や  $\text{MgSO}_4$  などのスラリーとして取り出す。  
-  $\text{SO}_2$  を含むガスとの接触方式により、湿式 / 半乾式 / 乾式に分類。湿式が主。  
湿式の中でもアルカリスラリー / アルカリ溶液を吸収剤にするものが設置数で 70% 处理能力で 80%。  
設置場所: 煙道内・外壁面・炉内・炉外壁面

石炭火炉・燃焼器	石炭石・木炭化リサイクル・ドライアイ、フライスリュ・石こう (既存)	耐性塗装用
水酸化マグネシウムスラリー	水酸化マグネシウム	耐性塗装用
アクリル樹脂樹液	水酸化カリウム・硫酸カリウム・アミニカル・硫酸アミニカル・硫酸アミニカル・硫酸アミニカル (既存)	耐性塗装用
ダブルフローティング法	硫酸カリウム・アミニカル・硫酸アルミニカル	耐性塗装用
スレートドライヤー法	水酸化カリウム・硫酸水素カリウム・硫酸トリ・硫酸カリウム・石こう (既存又は既存の上に) 石炭	耐性塗装用
半乾式	硫酸カリウム・硫酸水素カリウム・硫酸トリ・硫酸カリウム・石こう (既存)	耐性塗装用
乾式	硫酸カリウム・硫酸水素カリウム・硫酸トリ・硫酸カリウム・アミニカル	耐性塗装用

**5. 燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硫・脱硝**

**(5.2) はい煙の排出基準**

(3) 簡易形の排煙脱硫装置

(c) 逆内脱硫・水スプレー式  
- 脱硫剤を  $\text{SO}_2$  が生成する燃焼炉内へ直接吹き込んで、 $\text{CaSO}_4$  や  $\text{MgSO}_4$  などを取り出す。  
- 脱硫率 80% だが、無排水でコンパクト。  
燃焼炉 :  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$   
 $\text{SO}_2 + \text{CaO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$   
冷却塔 :  $\text{SO}_2 + \text{CaO} + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{SO}_2 + \text{CaO} + 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(d) スプレードライヤー式  
- アルカリ溶液やスラリーを吸収塔内に噴霧して  $\text{SO}_2$  を固定化し、ガス熱と反応熱で乾燥。  
- 粉末状の硫酸塩、亜硫酸塩を集じて回収。

**5. 燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硫・脱硝**

(5.3) 排煙脱硝装置

(1) NOxの生成機構

- (a) ヒューエルNOx: 燃料成分の酸化によるもの
- (b) サーマルNOx: 燃焼時に空気中N<sub>2</sub>が酸化されて生成するもの

(2) 抑制の基本原理

- (a) 有機窒素含有量の少ない燃料を使用すること
- (b-1) 燃焼域での酸素濃度を低くすること（希薄燃焼＝リーンバーン）
- (b-2) 高温域での燃焼ガスの滞留時間を短くすること
- (b-3) 燃焼温度を低くする。特に、局部的な高温域を発生させないこと

**5. 燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硫・脱硝**

(5.4) 同時脱硫・脱硝技術

(1) 活性炭による吸着・触媒分解法

- SO<sub>x</sub>を吸着
- NO<sub>x</sub>をNH<sub>3</sub>と反応させて触媒分解
- 硫酸H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>あるいは硫酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>として回収

**5. 燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硫・脱硝**

(5.3) 排煙脱硝装置

(3) NOx低減技術

NOx低減技術 NOx生成抑制技術

- 燃料改質 N2分の少ない燃料への転換
- 粗Nによる燃料の改質
- (ヒューエル NOx)
- 燃焼改質 NOx生成の少ない運転条件への変更
- NOx生成の少ない燃焼装置への変更
- (サーマル NOx)

排煙脱硝技術

乾式

湿式

図3.16 燃料中の窒素: カラム脱硝装置

**6. 集塵技術 その1 ダストの性状と集塵装置**

集塵: 気流中に含まれる固体粒子の分離操作(固-気系機械的分離操作)

(6.1) ダストの性状

(1) ダスト・ミスト・エアロゾルとは

ダスト: 集塵される固体粒子。  
ミスト: 10μm以下の液体粒子

これらが気体中に安定して湯風している状態をエアロゾル(煙霧体、煙霧質)ともいう

(2) ダストの種類

- ・粉砂やふるい分けなどの機械的工程から生成するもの
- ・燃料の燃焼過程から生成するもの(煙)
- ・焼結、溶融など高温場で蒸発した固体が凝縮して生成するもの(フューム<1μm)

**5. 燃焼における大気汚染の防止技術 その2 はい煙の発生防止と脱硫・脱硝**

(5.3) 排煙脱硝装置

(4) 排煙脱硝装置

- (a) アンモニア接触還元法  
・ NO<sub>x</sub>を含む排ガス中にNH<sub>3</sub>を注入し、触媒で250～450°CでN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oに分解。

$$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$$

- ・ 脱硝触媒: TiO<sub>2</sub>担体にV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を担持させたものをハニカム型に成型したものが主。

(b) 無触媒燃焼法  
・ 900～1000°Cの高温排ガス中にNH<sub>3</sub>を注入し、触媒を用いないでNOを選択的に分解。

**6. 集塵技術 その1 ダストの性状と集塵装置**

(6.1) ダストの性状

(3) ダストのサイズ(粒度)  
ex. カーボンブラック 0.01μm, 砂漠 > 100μm

(4) ダストの濃度= 一定体積の気体中に含まれる捕集される粒子の質量  
・ 大気粉塵濃度は0.2mg/m<sup>3</sup>程度  
・ 工業的な集塵対象排ガスでは10～100mg/m<sup>3</sup>

(5) ダストの粒度(粒径分布)とその測定方法

- ・ 積算粒径分布: ある粒子径 d<sub>p</sub>より大きい粒子の合計質量割合  
(ふるい上残留率)

$$R = \sum_{d_p}^{\infty} \frac{\Delta R}{\Delta d_p} \Delta d_p = \int_{d_p}^{\infty} f(d_p) d(d_p) = \int_{d_p}^{\infty} f(d_p) d(d_p)$$

ふるい下D = 1 - R

## 64

**■ 6.集塵技術 その1 ダストの性状と集塵装置**

(6.1)ダストの性状

(5)ダストの粒度(粒径分布)とその測定方法(つき)

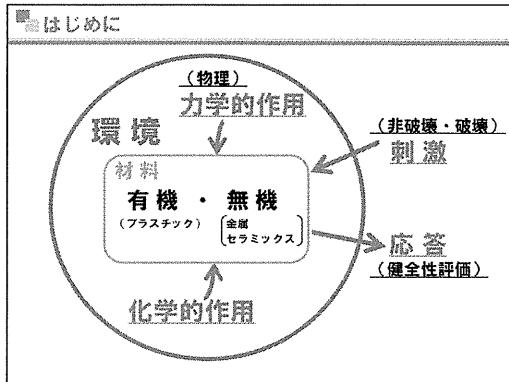
- ・微分粒径分布(頻度分布): 積算粒径分布の微分値をプロットしたもの。あるいは、ある粒子径幅にある粒子の質量割合  $f = -\frac{\Delta R}{\Delta d_p}$  通常は対数正規分布とみなすことが多い。

表5.2 対数正規分布の性質

粒径範囲	平均粒径	標準偏差	式	特徴
0.05~0.1 μm	0.05~0.1 μm	0.05~0.1 μm	対数正規	対数正規分布
0.1~1 μm	0.1~1 μm	0.1~1 μm	対数正規	対数正規分布
1~10 μm	1~10 μm	1~10 μm	対数正規	対数正規分布
10~100 μm	10~100 μm	10~100 μm	対数正規	対数正規分布
100~1000 μm	100~1000 μm	100~1000 μm	対数正規	対数正規分布

## 6.2.5.4 材料安全工学における教育コンテンツの一例

1



## 65

**■ 6.集塵技術 その1 ダストの性状と集塵装置**

(6.1)ダストの性状

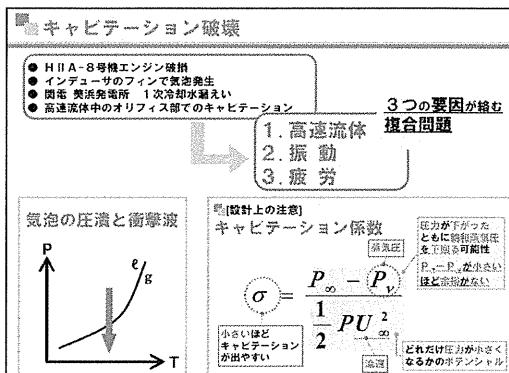
(6)平均粒子径

平均値とは期待値のこと。考え方によって定義が異なる。

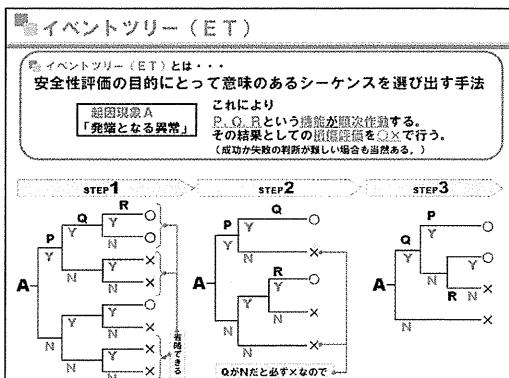
表5.3 平均粒子径の定義

平均径の種類	意味	定義式
個数平均径	ある径 $d_p$ の粒子の個数ベースでの存在割合を割分したもの	$\sum \left( \frac{N_i}{N_{\text{總}}} \cdot d_p \right) = \frac{\sum (N_i \cdot d_p)}{\sum N_i}$
長さ平均径	ある径 $d_p$ の粒子の長さベースでの存在割合を割分したもの	$\sum \left( \frac{L_i}{L_{\text{總}}} \cdot d_p \right) = \frac{\sum (L_i \cdot d_p)}{\sum L_i}$
面積平均径	ある径 $d_p$ の粒子の面積ベースでの存在割合を割分したもの	$\sum \left( \frac{A_i}{A_{\text{總}}} \cdot d_p \right) = \frac{\sum (A_i \cdot d_p)}{\sum A_i}$
体積平均径	ある径 $d_p$ の粒子の体積ベースでの存在割合を割分したもの	$\sum \left( \frac{V_i}{V_{\text{總}}} \cdot d_p \right) = \frac{\sum (V_i \cdot d_p)}{\sum V_i}$
平均表面積径	粒子1個当たり平均表面積に対する直徑	$\sqrt{\frac{\sum (N_i \cdot \frac{4 \pi d_p^2}{3})}{\sum N_i}} = \sqrt{\frac{\sum (N_i \cdot d_p^2)}{\sum N_i}}$
平均体積径	粒子1個当たり平均体積に対する直徑	$\sqrt[3]{\frac{\sum (N_i \cdot \frac{4 \pi d_p^3}{6})}{\sum N_i}} = \sqrt[3]{\frac{\sum (N_i \cdot d_p^3)}{\sum N_i}}$
最頻度径(モード)	もつも頻度の高い粒子径	
中位径(メジアン径)	残留率R=50%に対応する粒子径	$d_{50\%}$

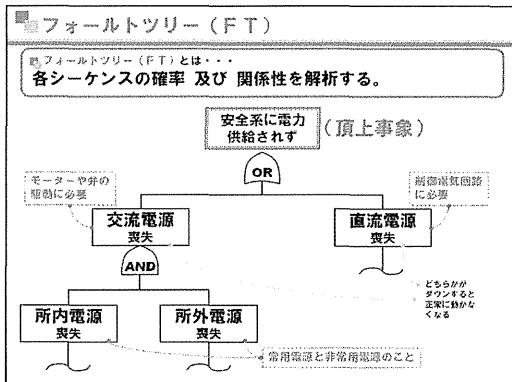
2



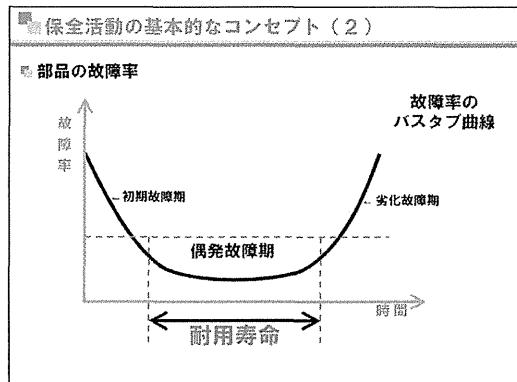
3



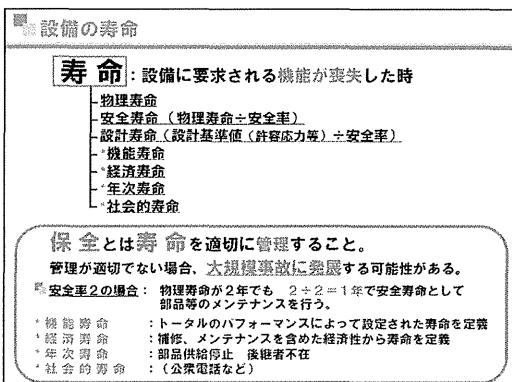
4



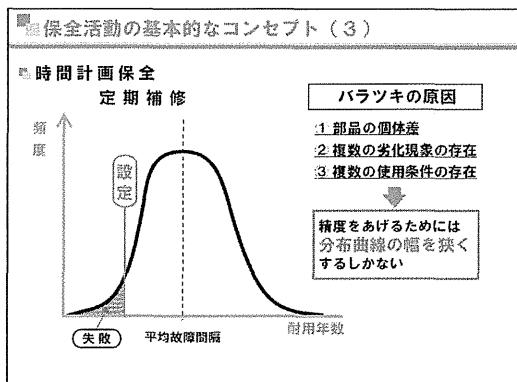
7



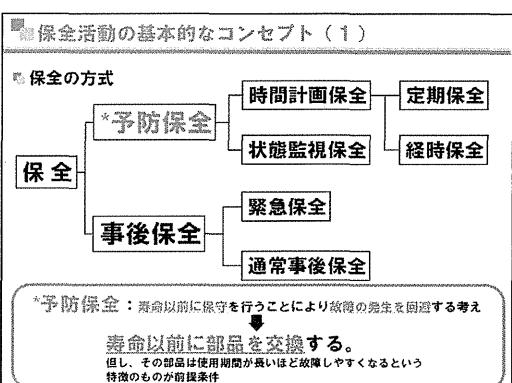
5



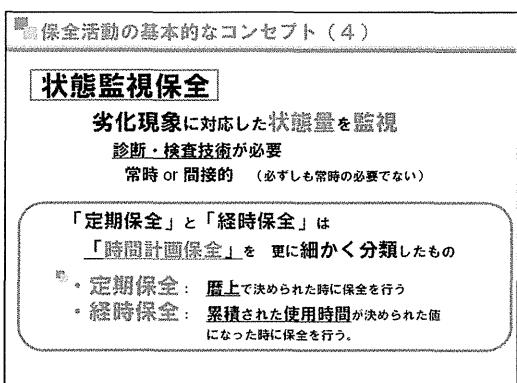
8



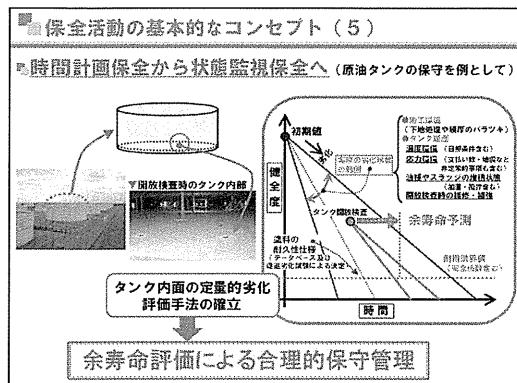
6



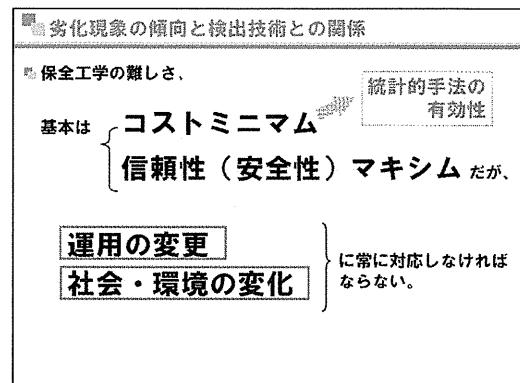
9



10



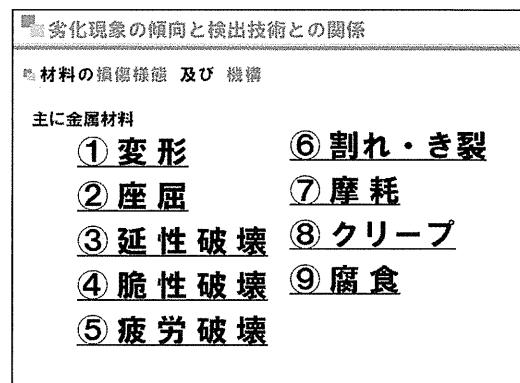
13



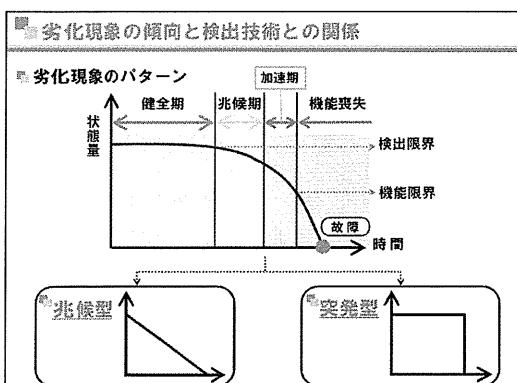
11



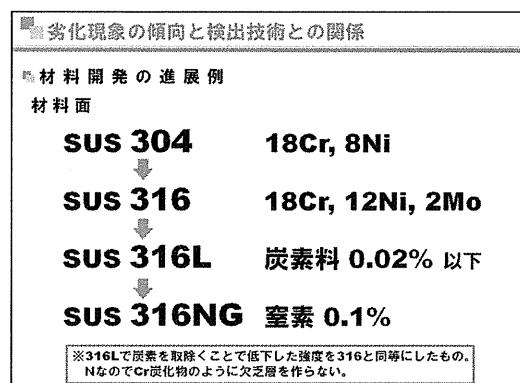
14



12



15



16

**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

**① 設備の劣化**  
材料の劣化や損傷の機構を知る。

**① 変形**  
金属材料弾塑性体に荷重を作用させたとき、永久変形を開始する点を「降伏点」と呼ぶ。  
降伏点を超えた変形が部材に出現したとき、これを「弾性破損」という。

弹性という特性が破損するということ

19

**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

**② 座屈**  
圧縮やねじれなどの荷重を受けている安定な弾性変形状態にある柱や板などの部材がさらに荷重を負荷されて別のモードの変形状態に不安定に移行する現象

モードが変わる  
わずかな湾曲や支持アンバランスなどに起因  
ダイアモンド座屈などぞうきんのしほり目のような形状

17

**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

**塑性変形～き裂発生までを 損傷 (a)**  
**き裂発生～破断までを 破壊 (b)**  
**破壊 (c)**

最大引張応力を超えるとさすが材料に入る  
欠陥かき裂がない場合  
要検証

20

**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

応力σ：試験片単位面積当たりに作用する力  
ひずみ：単位長さ当たり伸び

A.上降伏点  
B.下降伏点  
C.引張強さ  
ひずみ ε

図 応力-ひずみ線図(炭素鋼の場合)

18

**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

**④ 加工硬化とは**

一度ここまで塑性変形して除荷するとこのときの頼き、すなわちヤング率は最初と同じ（ヤング率は温度以外のファクターでは、ほとんど変化しない。）ヤング率は物質の原子構造に依存する物性定数となるべき

次に応力を加えたときは降伏応力が高くなり降伏応力が大きくなる。  
↓ 硬化

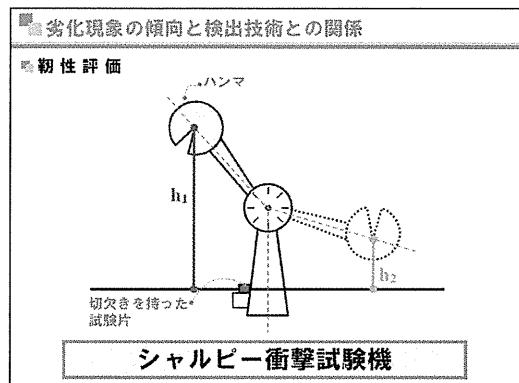
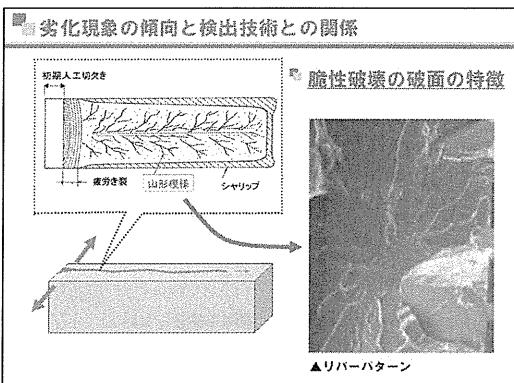
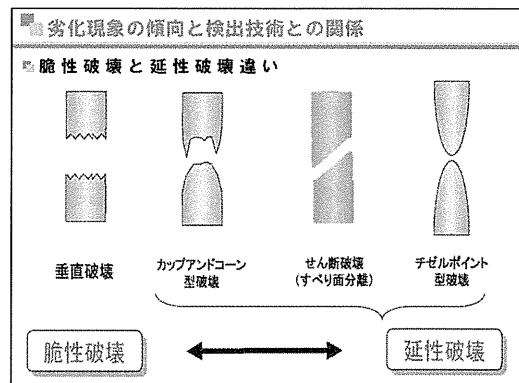
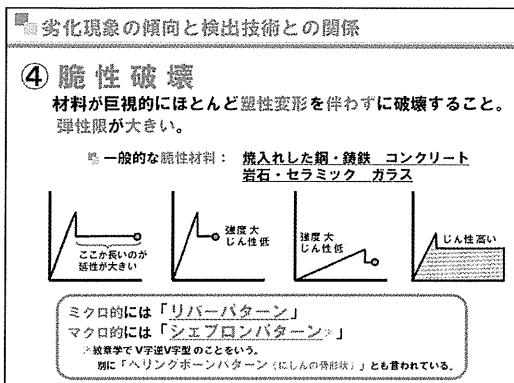
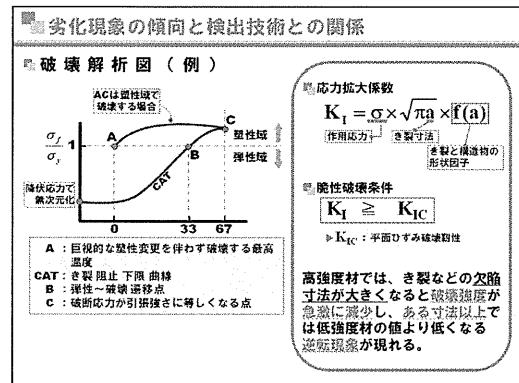
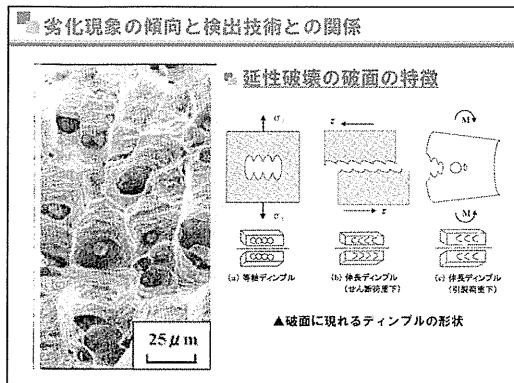
21

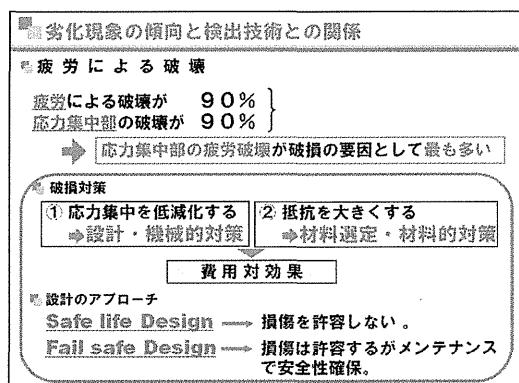
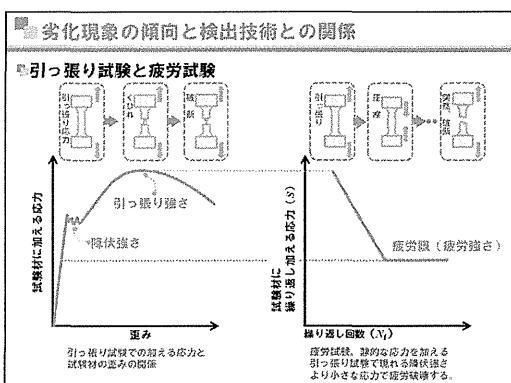
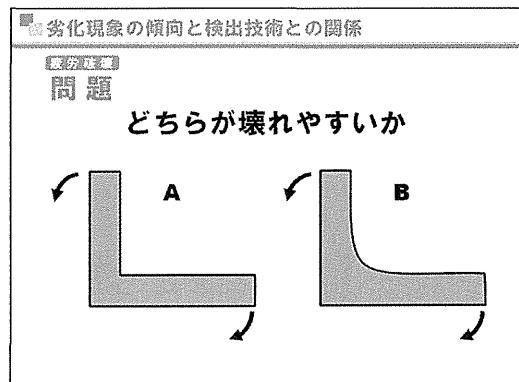
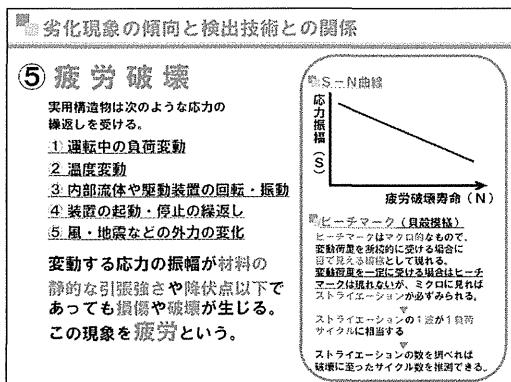
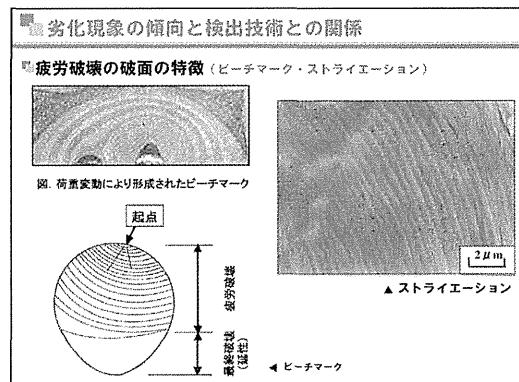
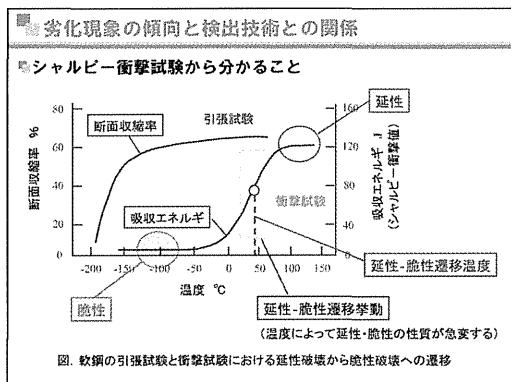
**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

**③ 延性破壊**  
破壊部近傍に塑性変形が伴う場合の破壊。  
破壊の一般的な様式（微小空洞の成長・合体）

微小空洞の発生  
微小空洞の成長  
微小空洞の合体(ディンプル)  
等軸ディンプル・伸長ディンプル  
→放射性同位元素  
→表面  
→基盤状破面

チゼルポイント破壊・  
(刃先先端の)削材のある部位が生じること。  
カップアンドコーンの形状もこれに相当する。





**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

**⑥割れ・亀裂**  
設備そのものの寿命を支配する重要管理項目

理由: **設備の構造的破壊**  
**内部流体の漏洩**

**脆化**

**温度・環境(化学的)・材料の3因子が複雑に関係**

**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

**475°C脆化**

図1 住友二相ステンレス鋼SCS1HAのスピノーネル分解によつて生じた二相系の状態を示す電子顕微鏡写真  
(JEM-100S改修)  
© (社)日本金属協会 2004

475°C脆化による脆化度曲線

URL: [www-kirami.sci.kagoshima-u.ac.jp/005/002/0310](http://www-kirami.sci.kagoshima-u.ac.jp/005/002/0310)  
+1. 著者: 田中, 伸也・本郷, 実作・深澤, 利勝, 59, no.522-523, 1996.  
2. 原文: 田中伸也・化学材料研究会編著, CII-81-24, 1981.

**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

**主な脆化現象**

**◎475°C脆化 ◎ $\sigma$ 相脆化**  
**◎焼戻し脆化 ◎黒鉛化**  
**◎水素脆化 ◎浸炭**  
**◎水素侵食**

**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

**焼戻し脆化**

未劣化材  
脆化材

試験温度  
焼戻し脆化による遷移温度の上昇概念図

**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

**主な脆化現象**

**475°C脆化**

(375~540°C)にさらされた高Crステンレス鋼における現象。鋼中のクロム脆化物のスピノーネル分解(=σ)と呼ばれる脆化物の形態変化がおこり常温で硬くなり伸びが減少する。  
溶浴時のおさえた急速冷却、温度急降による現象。

スピノーネル分解(=σ): 全体に細かく分散した粗分離が生じる。+ 高クロムの硬い層が現れる。

(注)スピノーネル分解: 分解によって構造に漏洩が生じる現象。熱的非平衡過程に起因する。(=相分離)  
主張、セラミック、ガラス等で起こる現象。

**焼戻し脆化**

低合金鋼が焼戻し温度近傍の温度(325~575°C)に加熱された際に鋼中の不純物(P, S, Pb, Sn, As)等が鋼材中を拡散して結晶粒界に析出、鋼材の機械的性質を低下させる現象。  
マンガンは主張元素であり、タータニウムは钝化マンガン。  
反応現象しない。

**焼戻しは、硬いマルテンサイト組織の状態からじん性を与えるために行われる。**

**■劣化現象の傾向と検出技術との関係**

**主な脆化現象**

**水素脆化**

鋼中に導入した水素が鋼材の機械的性質を低下させる現象。  
鋼中で水素化物(硬い)を形成したり、空孔・介在物境界で分子状水素を再生する。  
脆化物を変化させ、 $\text{Fe}_2\text{G}$ の分解を抑制するためCrやMoは効果的とされている。

**水素侵食(水素アタック)**

カルソン挙動  $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$

**$\sigma$ (シグマ)相脆化**

Crを15%以上含む鋼において、540~815°Cの温度範囲加熱されると硬くて脆い $\sigma$ 相と呼ばれる相の析出が起こる。オーステナイト系ステンレス鋼の溶接部におけるフェライトの母材溶接後熱処理における析出または使用路の高温における析出が原因となる。