

# 化学プラントにおける廃出物の回収装置 ——クローズド サイクル化——

## Recovery System for Chemical Plant Waste ——Closed Cycle System——

我が国の化学工業を取りまく環境は、年々厳しく無公害・省資源など、これの解決いかんによっては、化学工業自体の存続すら危ぶまれる趨勢になりつつある。

日立製作所は、無公害・省資源の線に沿って、化学プラントのクローズド サイクル化に対する開発・研究を重ねてきたが、ここに最近首尾よく工業化に成功し、順調に稼動している日立塩酸回収装置と、アメリカ、アモコ社より導入した技術を基に、国内事情に適合するプラントの計画、設計、建設を意図した日立硫黄回収装置の概要、及び特徴、実運転データなどについて論述する。

熊沢 惇*	Makoto Kumazawa
矢田仁志**	Hitoshi Yada
豊田誠一***	Seiichi Toyoda
大倉 宏****	Hiroshi Okura
吉川精一*****	Seiichi Kikkawa
丸子三郎*****	Saburô Maruko
加藤健一***	Kenichi Katô
関 幹人*****	Mikito Seki

### 1 緒 言

環境保全は、人類最大の課題となり、各方面において種々の汚染防止策が推進されてきた。

一方、省資源・省エネルギーの必要性は、昭和48年秋のいわゆる石油ショックを契機として一段と強く叫ばれ、世界各国において、エネルギー需給の見直しと省エネルギー量の目標設定がなされている。

このような世界情勢下にあつて、石油供給量の削減、価格の高騰、環境保全費の増大、新産業立地確保上の制約など、我が国の化学工業を取りまく環境は非常に厳しく、今や、無公害・省資源化を解決せずには、その発展はおろか、存続すらも許されないとと言っても過言ではない状態になった。

化学機械業界も、化学工業界のこれらの趨勢に従って化学プラントのクローズド サイクル化の研究、開発に意欲的に取り組み始めた。

日立製作所においても、この種の課題に早くから取り組んできたが、このたび塩酸回収装置と硫黄回収装置のプロセスをそれぞれ確立し、いずれもこれまでに数セットの運転実績を得たのでここに紹介する。

#### (1) 日立塩酸回収装置

昭和47年2月に昭和電工株式会社と工業規模のプラントの共同開発に着手し、問題点の確認実験と並行しながら、同年9月に建設を完了した。その後約3ヶ月間の試運転調整を経て営業運転に入り、現在まで順調に稼動している。その間、大きなトラブルもなく短期間に工業化し得たのは、この種のプラントでは画期的なことであると思われる。

この論文では、

(a) プロセスを確立するに当たって留意した点

(i) 有害塩素の発生量を少なくする燃焼方法

(ii) トラブルのない経済的な高温ガス冷却装置

を中心としたプロセスの説明

(b) プラントの仕様と実運転データ

につき述べる。

#### (2) 日立硫黄回収装置

昭和47年に、アメリカ、アモコ社と硫黄回収装置の基本技術に関して技術提携を結び、既に設計ノウハウも確立している。

ここでは、特に装置のコンパクト化、自動安定運転方法、テールガス処理方法など、日立製作所独自のくふうを加えている点を中心として述べる。

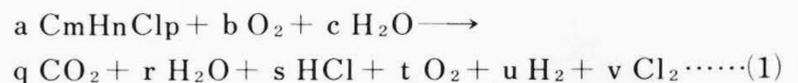
### 2 日立塩酸回収装置 (特許出願中)

#### 2.1 プロセスの説明

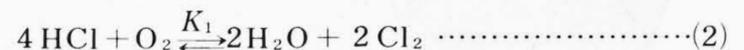
##### 2.1.1 燃焼工程

有機塩化物を燃焼するとき、塩化水素ガスとともに塩素ガスが発生することは避けられないが、この塩素ガスは有害なため、大気放出前に除去することを法規で厳しく規定されている(神奈川県条令によれば、排ガス中のHClは5ppm以下、Cl<sub>2</sub>は1ppmと規制されている)。通常の燃焼方法では、燃焼ガス中に数百~数千ppmの塩素ガスが発生するが、日立塩酸回収装置は、塩素除去よりもまず燃焼時に塩素ガスの発生を極力抑える方法(特許出願中:水を噴霧して燃焼ガス温度を一定に保つ方法)を採っており、これによれば、塩素ガス発生量を0.1~1.0ppm程度に抑えることが可能である。

水を燃焼炉内に噴霧した場合の燃焼反応式は、次式で示される。



また、一方人体に悪影響を及ぼすとともに、燃焼炉、及び付属品の耐久年数を短くするといった弊害のある塩素ガスの発生に関与する化学反応式は、



であることはよく知られている。K<sub>1</sub>は反応平衡定数であり、その値は、

$$K_1 = \frac{[\text{Cl}_2]^2 [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{HCl}]^4 [\text{O}_2]}$$

で求められる。この平衡定数K<sub>1</sub>と温度Tとの関係を図1に示す。温度Tの上昇とともに、その値は小さくなる。従って、前記(2)式と図1から明らかなように、塩素ガスの発生を抑えるためには、(1)燃焼温度を上げること、(2)水の分圧を上げること、(3)酸素の分圧を下げればよいことが分かる。しかし燃

\* 昭和電工株式会社エンジニアリング事業部技術開発部 課長 \*\* 昭和電工株式会社川崎工場薬品課 課長 \*\*\* 日立製作所機電第二事業本部化学プラント技術本部 \*\*\*\* 日立製作所笠戸工場 \*\*\*\*\* 日立製作所日立研究所 \*\*\*\*\* 株式会社日本ケミカルプラント・コンサルタント常務取締役 \*\*\*\*\* バブコック日立株式会社呉工場

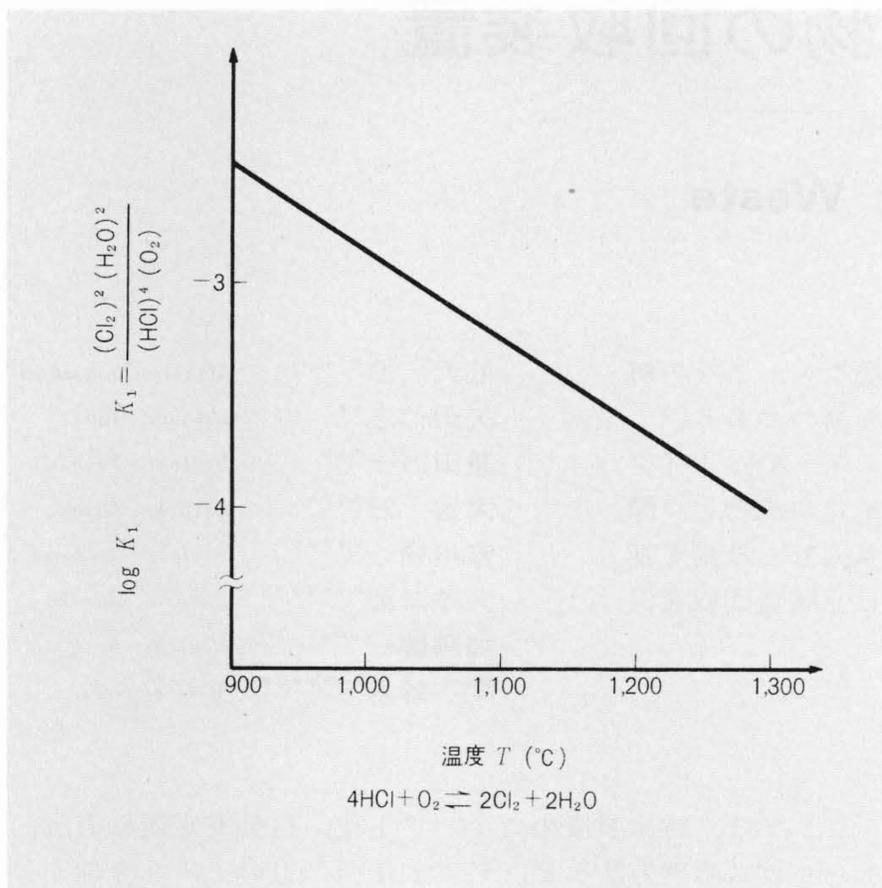


図1 平衡定数と温度の関係 燃焼温度が高くなるにつれて、塩素発生量は少なくなる。しかし、定価で耐久性、耐スポーリング性に優れた材料の最高使用温度は1,250 $^{\circ}\text{C}$ であり、水を炉内に噴霧してこの温度以下で操作するとともに塩素発生を抑制している。

燃焼温度については、現在この種の炉材において安価で耐久性、耐スポーリング性の優れた材料の最高使用温度は約1,250 $^{\circ}\text{C}$ であり、従って燃焼ガス温度は、それ以下に抑える必要がある。従来、この種の燃焼温度を1,250 $^{\circ}\text{C}$ 以下に抑える方法としては、燃焼空気量を過剰にすることなどにより行なわれていたが、この方法によると塩素ガスが多量に発生する。そこで実際に、有機塩化物を燃焼させるに当たっては炉材の耐久

性の問題から、燃焼温度を下げるとともに有害な塩素ガスの発生を抑える必要が出てくる。

日立塩酸回収装置は、炉内に供給された塩化物は圧縮空気により噴霧され、長炎で燃焼するとともに、その炎に水、又は水溶液が直接噴霧される。この噴霧水の蒸発潜熱を利用して燃焼温度を下げ、且つ水の分圧を上げて塩素ガスの発生を抑制している。

### 2.1.2 冷却工程 (クエンチャー システム)

燃焼ガスを塩酸吸収塔に高温のまま供給すると、吸収塔内面 (ゴムライニングなど) がたちまち侵されるので、まず冷却する必要がある。しかし、冷却方法もまた構造的、材質的に問題が多く、様々なくふうがなされているにもかかわらず解決したとはいえなかった。

日立塩酸回収装置においては、図2に示すようなクエンチャーでこの問題が解決されている (特許出願中)。

クエンチャーは、内筒が多孔質カーボン、外筒が不浸透カーボンで作られたベンチュリ形の二重管で、環状部に塩酸、又は水を入れて、これを噴出孔から内部に噴霧させてガスを冷却し、同時に多孔質カーボンからにじみ出した液が内面をぬらし、高温ガスが直接カーボンに触れるのを防いでいる。これによって、塩酸、炭酸ガス、水などの高温混合ガスを90 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで急冷することが可能である。多孔質カーボンの寿命は急激な温度変化に伴う熱応力及び酸化減耗、腐食などにより破損されることなく長いので、メンテナンス費用の節減が図れる。

### 2.1.3 塩化水素ガス吸収工程

塩化水素ガスの吸収は、通常2段の吸収ゾーンをもつ充填塔で行なう。下段の吸収ゾーンでは、吸収液を冷却熱交換器により冷却しながらポンプで循環使用し、塩化水素ガスを吸収する。下段の吸収ゾーンで吸収されない塩化水素ガスは、更に上段の吸収ゾーンで循環吸収液により吸収される。塩化水素ガスを吸収した吸収液は、下降管を流下して下段の吸収液となる。上段の循環吸収液には、プロセス水が補給されて

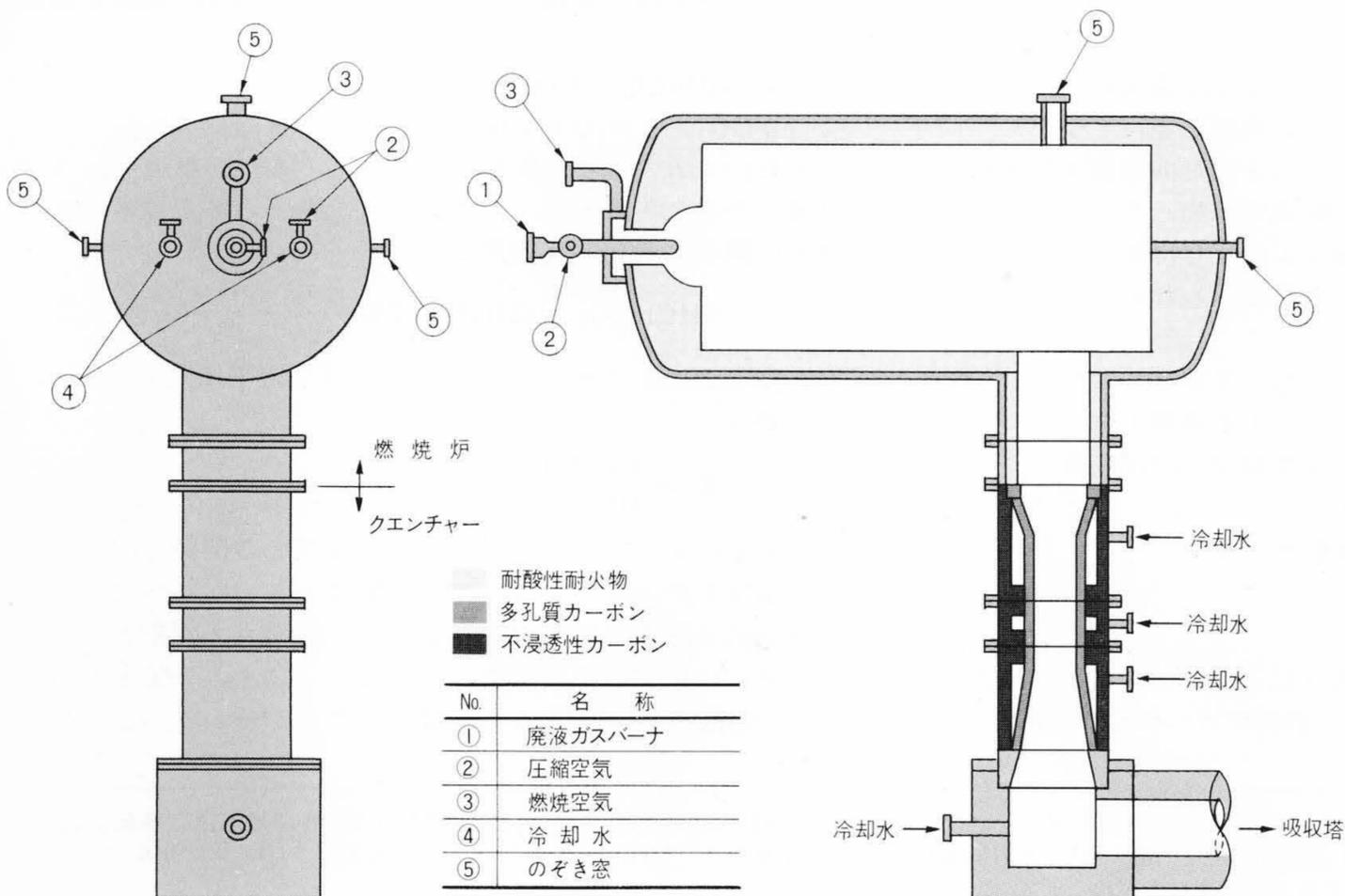


図2 燃焼室及びクエンチャーシステム 燃焼室にクエンチャーが直結されているので、コンパクトな構造となり、このクエンチャーで冷却、集塵が行なわれる。

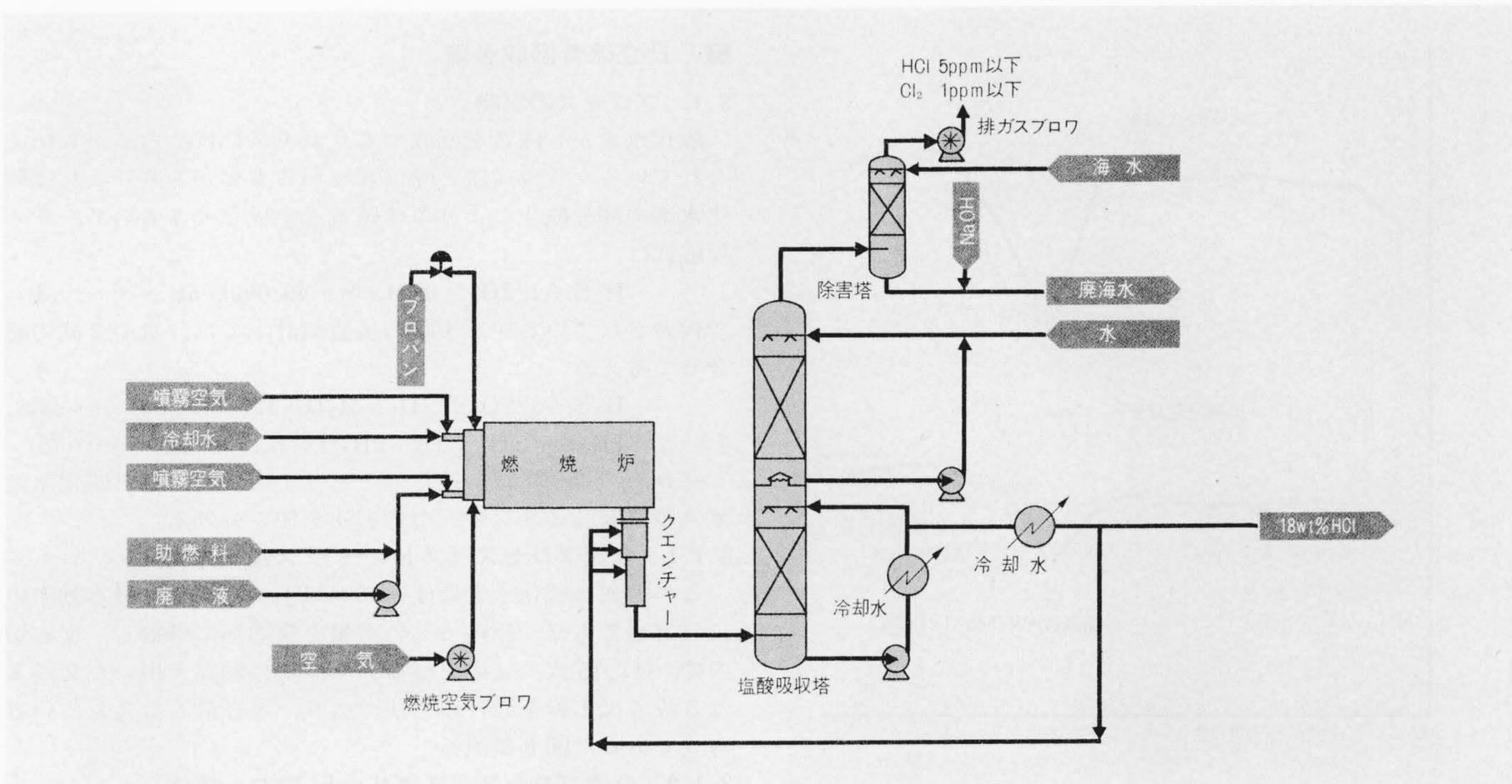


図3 18wt%塩酸回収系統図 回収塩酸濃度として35wt%,あるいは無水塩酸を回収する場合は,後工程として抽出蒸留工程が必要となる。

いる。この補給水水量をコントロールすることにより製品（塩酸）の濃度を制御している。

また、無水塩酸として回収する場合は、後工程として放散工程を加えることにより可能となる。

### 2.1.4 除害工程（排ガス洗浄工程）

塩酸吸収塔を出たガスは、除害塔に入り有害物質の除去を行なう。このとき、通常は吸収液としてカセイ溶液が使用されているが、この燃焼方式では、燃焼炉内における塩素ガスの発生が極めて少量のため、海水による洗浄が可能である。海水の利用ができない場合は、工場内ブロー水、又はプロセス水を利用する。このように安価で効率的な除害方式により、排ガス中の塩化水素含有量は5ppm以下、塩素ガスは1ppm以下とすることができる。

図3は日立塩酸回収装置のうち、回収塩酸濃度18wt%の場合の系統図を示す。

表1 プラントの仕様 廃液の組成の変動幅によってプラントの仕様は決定されるので、長期間にわたる廃液組成分析が大切である。

項	目	仕 様
廃液処理量	(kg/h)	625
廃液組成	C (wt%)	35~55
	H (wt%)	5~7
	Cl (wt%)	40~60
	その他 (wt%)	0~1
回収塩酸濃度	(wt%)	16~18
排ガス組成	HCl (ppm)	< 5
	Cl <sub>2</sub> (ppm)	< 1
稼働率	(%)	> 90
所要敷地面積(装置)	(m <sup>2</sup> )	230

## 2.2 塩酸回収装置運転実績の一例

### 2.2.1 プラントの仕様

昭和電工株式会社納め日立塩酸回収装置のプラント仕様を表1に示す。

### 2.2.2 プラントの性能

表2に、同社納め塩酸回収装置の実績運転の主要データ例を示す。

表2 運転実績の一例 プラント完成後、直ちに性能テストを行ない廃液処理量、回収塩酸濃度、排ガス組成、運転操作変動幅などの保証値を立証した。

項	目	操作(1) 運転実績	操作(2) 運転実績
廃液処理量	(kg/h)	702.7	608.0
回収塩酸量	(18wt%) (kg/h)	1,811.0	1,445.5
燃焼空気量	(Nm <sup>3</sup> /h)	4,800.0	4,300.0
残O <sub>2</sub> 量	(%)	3.2	3.0 <sup>*</sup>
炉内温度	(°C)	1,100.0	1,050.0
炉内圧力	(mmAq)	-20.0	-20.0
水噴霧量	(kg/h)	1,200.0	1,040.0
クエンチャー出口ガス温度	(°C)	96.0	94.2
クエンチャー循環液量	(m <sup>3</sup> /h)	16.3	16.6
クエンチャー圧力損失	(mmAq)	225.0	220.0
吸収塔下段出口ガス温度	(°C)	88.3	82.0
吸収塔中段出口ガス温度	(°C)	81.5	76.5
吸収塔圧力損失(含除害塔)	(mmAq)	270.0	260.0
排ガス出口ガス温度	(°C)	*1 18.0	*2 19.0
含Cl <sub>2</sub> 量(分析値)	(ppm)	0.2	0.3
含HCl量(分析値)	(ppm)	1.4	2.0

注：\*1, 2は、排ガス洗浄用海水温度 13°C(冬季データ)

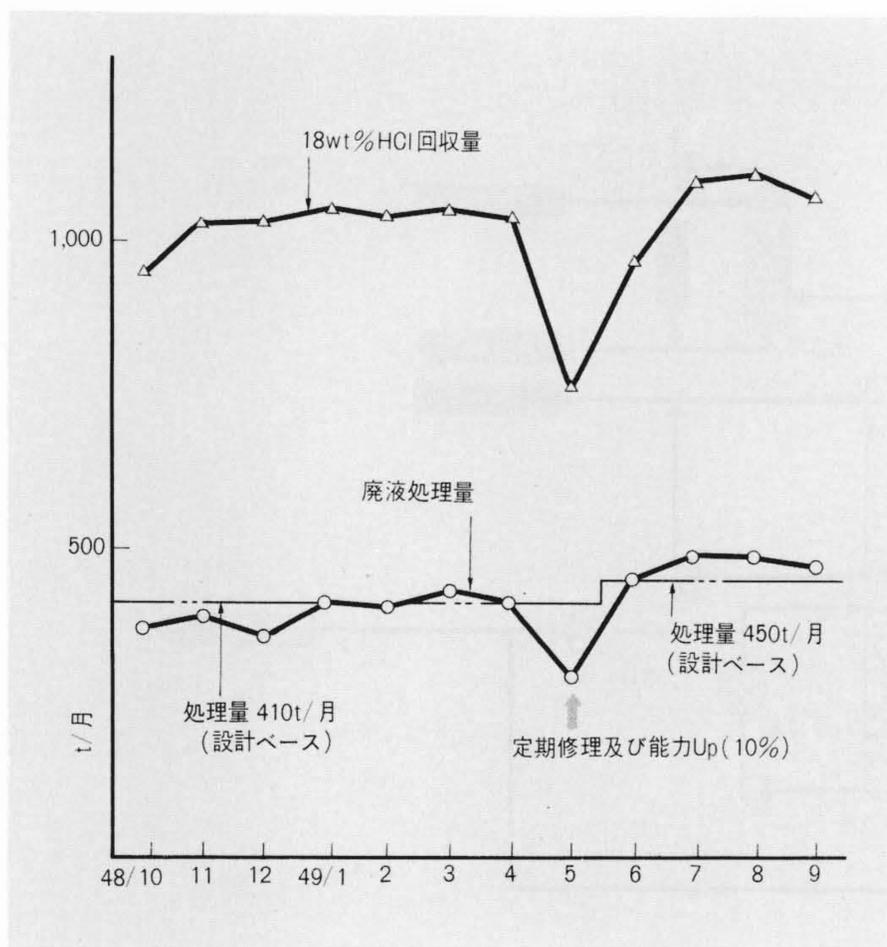


図4 廃液処理量と回収塩酸量 クローズド システム設備は、装置性能とともに信頼性に富み、安定した運転が可能であることが要求される。

この例に示すものは、廃液処理量 625kg/h程度のもので、この形式のものとしては中形のものである。  
 またこの種の装置は、装置性能と併せていかに信頼性に富み、且つ安定した運転ができるかがキーポイントでもあるが、この装置の完成に当たっては、日立製作所の基本技術をベースに応用面で昭和電工株式会社と共同で努力した結果、図4に示すように安定した運転状態を得ている。

### 3 日立硫黄回収装置

#### 3.1 プロセスの説明

硫化水素から硫黄を回収するプロセスには、古くから伝えられているクラウス法と呼ばれているものがあり、これは硫化水素の部分酸化により単体硫黄を生成させるもので、その反応式は、



で代表されているが、実際の装置設計上では、次の2式の組合せで考える。



プロセスの基本は前述したとおりであるが、原料硫化水素ガスの濃度により次の三つの方法を使い分ける。

##### 3.1.1 全流プロセス (ストレート スルー方式)

この方式は硫化水素濃度が45%以上の場合には最も効率の良い方法であり、原料ガスの全量を反応炉に供給し、反応炉内で、(4)、(5)式の反応を行なわせ、更に触媒を用いた2段又は3段の反応器を設ける方法であり、現在最も普及している方式である(図5参照)。

##### 3.1.2 分流プロセス (スプリット フロー方式)

この方式は供給する原料ガスの硫化水素濃度が15~45%程度の場合に用いる方式であり、原料ガスの1/3量だけを反応炉に供給し、反応炉中では、(4)式の反応だけを行なわせ、更に残りの2/3の原料ガスと混合し、触媒付反応器で(5)式の反応を行なわせることにより硫黄を生成させるものである(図6参照)。

##### 3.1.3 直接酸化方式

この方式は原料ガス中の硫化水素濃度が15%以下と低い場合に用いられる方式で、原料ガスと空気を所定の温度まで予熱して直接触媒付反応器に供給し、触媒により(4)、(5)式の反応を行なわせ、硫黄を生成させるものである(図7参照)。

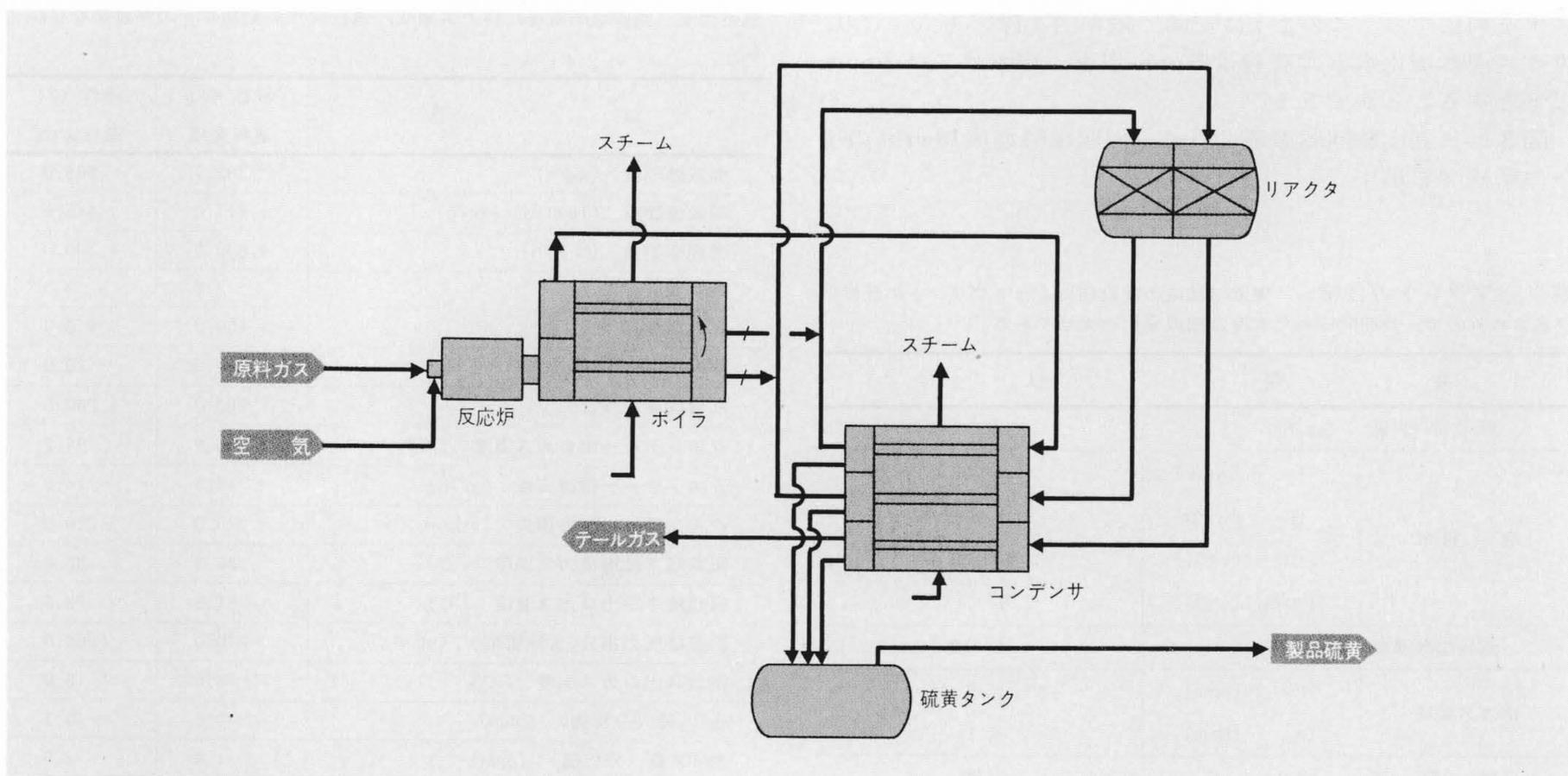


図5 全流プロセス フローシート 2段反応器方式の最も普及しているフローであり、コンデンサの後流に最終コンデンサを設ける場合もある。

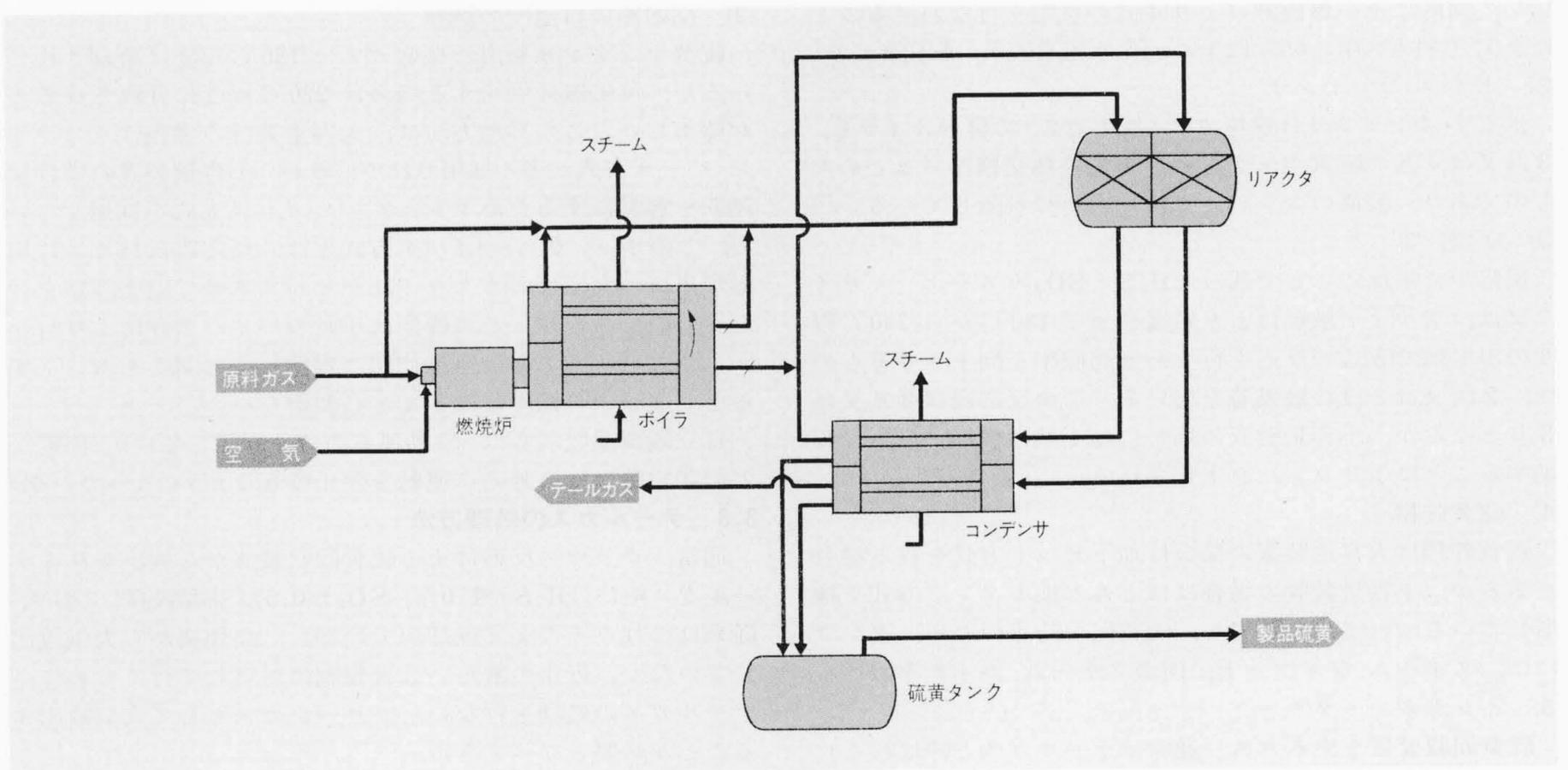


図6 分流プロセス フローシート 原料ガス中の $H_2S$ 濃度が45%以下の場合に用いられる方式である。

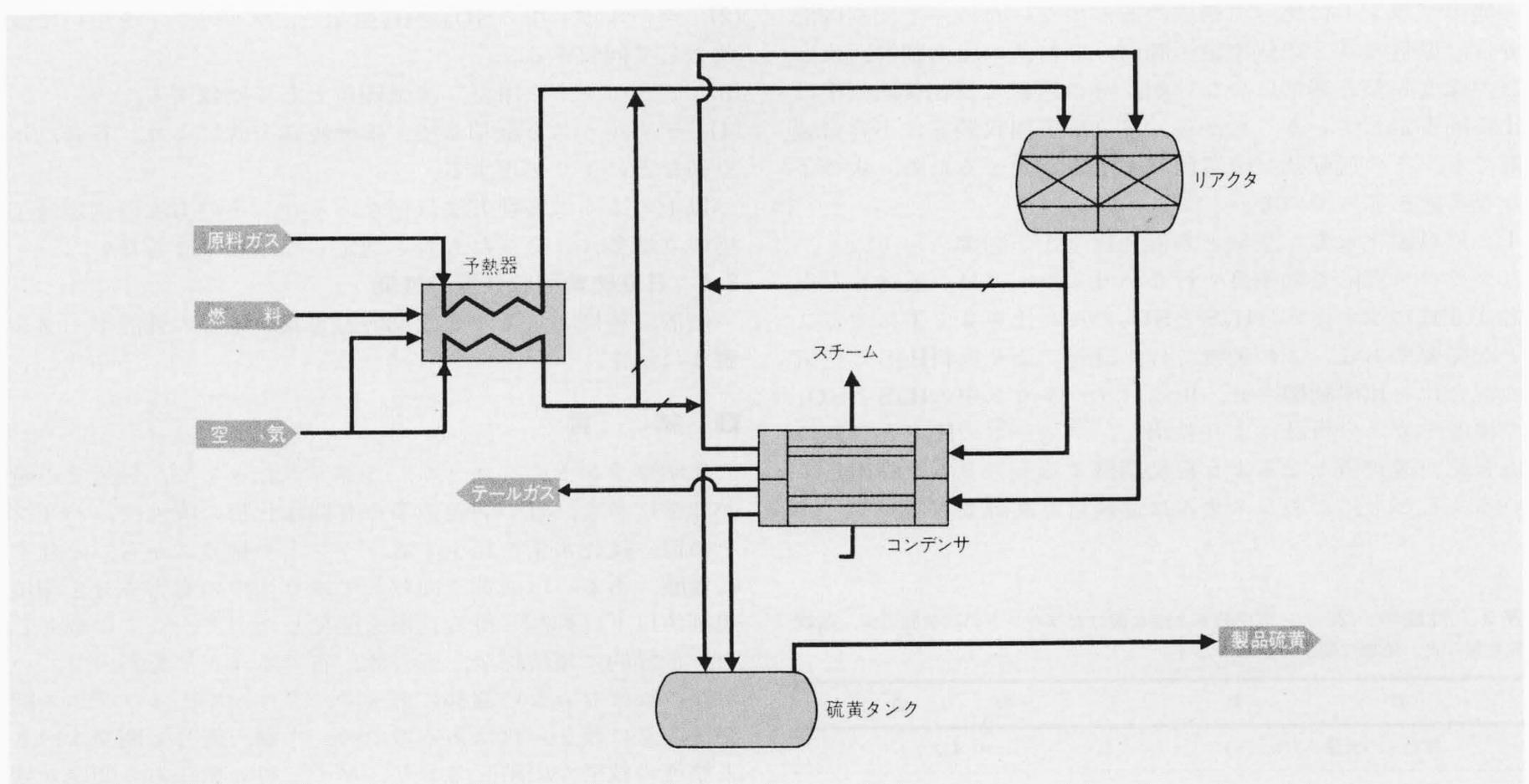


図7 直接酸化プロセス フローシート 原料ガス中の $H_2S$ 濃度が15%以下と低い場合に用いられる方式である。

### 3.2 装置の説明

硫黄回収装置は石油精製工場用の場合、装置容量は100t/dから250t/d程度の大形なものが多いが、他の化学工場用（但し、従来はソーダ洗浄などの方法により処理されていたため、ほとんど用いられていない）の場合は2t/dから6t/dと非常に小容量になるものと思われる。

通常の硫黄回収装置<sup>(3)</sup>については、既に多くの識者により原理、装置の概要について発表されているため、ここでは小

容量硫黄回収装置の機器構成、コントロール システムについて紹介する。

#### 3.2.1 装置の機器構成

小容量装置の場合は回収率向上、運転の容易性などの観点から、全流プロセスを採用するのが最も望ましい。その場合、装置の機器構成は次に述べるように非常に単純化される。

##### (1) 反応炉（クラウス炉）

この反応炉では、原料硫化水素の1/3を燃焼させ $SO_2$ に転

化し、同時にその燃焼熱により(4)式の反応を行なわせることにより、原料ガス中の65%以上の硫化水素を硫黄に転化させる。

#### (2) ボイラ コンデンサ

ボイラ コンデンサは燃焼ガス(反応ガス)の廃熱ボイラと、3基又は4基の硫黄コンデンサを1基の熱交換器にまとめたものであり、装置のコンパクト化に大いに貢献している。

#### (3) 反応器

反応炉で未反応として残った $H_2S$ と $SO_2$ ガスをボーキサイト又は、アルミナ触媒により触媒初層で $180^\circ C$ から $240^\circ C$ 程度の温度域で(5)式の反応を行なわせ回収率を向上させるもので、2段又は3段の触媒層を用いる。この反応器は2基又は3基となるが、小容量装置の場合には1基の横形ドラムに収納することによりコンパクト化される。

#### (4) 硫黄貯槽

硫黄貯槽は大容量装置の場合には地下ピット方式を採る場合があるが、小容量装置の場合にはほとんど地上タンク方式を採用している。いずれにしても、硫黄固化防止のため、タンクには、スチーム ジャケット、内蔵スチーム コイルを設ける。

#### (5) インシネレータ

硫黄回収装置を出るガス(通常はテールガスと呼ばれる)中には未反応の $H_2S$ が1%程度含有しているため、その処理として、通常はインシネレータにより他の燃料とともに燃焼させ、 $SO_2$ に変えて処理している。

### 3.2.2 硫黄回収装置の制御

他のプラントに比べて構成機器が少ないため、主要制御部分は、原料ガスと空気流量の制御、原料系の圧力制御、反応器の温度調整と非常に少ないが、その運転及び硫黄回収率は比較的安定している。しかし、日立硫黄回収装置は小容量装置でも、その運転及び硫黄回収率を安定させるため、次のような考慮を払っている。

#### (1) 原料硫化水素と空気との混合比を比率制御

クラウス反応を効率良く行なわせるためには、前述した反応式(5)式に示すように $H_2S$ と $SO_2$ のモル比を2:1にすることが必要である。この装置では、計器により原料 $H_2S$ と空気の混合比を比率制御させ、更に、テールガス中の $H_2S$ と $SO_2$ の濃度をガス分析計により検出し、フィードの $H_2S$ と空気の混合比が適正值となるよう自動調整するシステムを採用している。しかも、このシステムは連続自動制御である。

表3 性能の一例 反応器を2段に設けたプラントの硫黄回収率、蒸気発生量など、性能に関する数値を示す。

項 目	数 値
原料 $H_2S$ 流量 (Nm <sup>3</sup> /h)	10,432
原料 $H_2S$ 濃度 (mol%)	86.5
原料空気量 (Nm <sup>3</sup> /h)	22,356
反応炉内圧力 (mmAq)	3,300
反応炉内温度 (°C)	1,280
第一反応器入口温度 (°C)	231
第二反応器入口温度 (°C)	232
硫黄回収量 (kg/h)	12,230
硫黄回収率 (%)	94.5
硫黄純度 (wt%)	99.7
蒸気発生量 (kg/h)	26,530

#### (2) 反応器入口温度の調整

硫黄コンデンサを出た反応ガスは $150^\circ C$ 程度に冷却されているが、反応器に供給する場合は $220^\circ C$ 程度に昇温させるのが望ましい。この昇温方法は、大容量装置の場合にはインラインバーナ方式が多く採用されているが、小容量装置の場合には運転を容易にするためホットガス バイパス方式を採用している。このホットガス バイパス方式とは、反応器入口ガスに反応炉出口の高温反応ガスを一部バイパスさせて温度調整を行なうものであるが、その操作は手動のバイパス弁により行なう。このバイパス弁は運転初期に操作して弁開度をセットすると、運転中の操作はほとんど必要がない。

日立硫黄回収装置は、自動運転方式を採用しており、停電などの非常時には自動的に運転を停止できるようになっている。

### 3.3 テールガスの処理方法

通常、クラウス反応による硫黄回収装置から放出されるテールガス中には $H_2S$ が1.0%、 $SO_2$ が0.5%程度残存しており、従来はこれをそのまま焼却炉で焼却し、高煙突から大気放出していたが、近年の厳しい公害規制に対処して行くために、テールガスの処理を行ない、クリーンガスとして大気放出することが必要となってきた。

硫黄回収装置のテールガス処理法としては、次のような方法がある。

- (1) テールガス中の $SO_2$ を $H_2$ 還元し、 $H_2S$ として硫黄回収装置にリサイクルする。
- (2) テールガス中の $SO_2$ を $H_2$ 還元し、ソルベントを用いて硫黄として回収する。
- (3) ソルベントを用い、溶融硫黄として回収する。
- (4) テールガスを焼却して、排煙脱硫方式により、石膏、ボウ硝などにより処理する。

以上のように処理方法は種々あるが、その方法の選定は工場の立地条件に合ったものを選定しなければならない。

### 3.4 日立硫黄回収装置の性能

装置実施例として、2段反応器方式の場合の性能データを表3に示す。

## 4 結 言

化学プラントのクローズド システム化として、最近その量が非常に多く、且つ問題の多い有機塩化物の廃液や、パルプその他、硫化水素を発生するプラントの排ガスから、それぞれ塩酸、あるいは硫黄を回収して排ガス中の有害成分を環境規制値以下に抑制し得る技術を開発したので、ここに紹介した。世界的に環境保全、省資源、省エネルギーを指向していかなければならない趨勢にあって、クローズド システムの開発は非常に難しい点はあるものの、半面、新しく開発すべき未整理の技術が山積しており、尽くし得ぬ興味ある問題が残されている。

今後は、「総量規制」採用の気運もあって、ますますクローズド化が必要となるが、日立製作所は総合プラント メーカーの利点を十分に活用し、ユーザーあるいは官公立研究機関とタイアップして、積極的にこの問題に取り組んでいく考えである。

### 参考文献

- (1) Chales Hulswitt: "Chem., Eng." 79, 80May 15 (1972)
- (2) 通産省公害保安局:「産業廃棄物処理技術指導書」石油化学工業(昭48-3)
- (3) 播磨:「硫黄回収装置の設計から運転まで」化学工場 5, (昭45-5)