

アルゴン採取付空気分離装置

Air Separation Plant with Argon Recovery System

アルゴンは不活性ガスとしての性質を生かした用途に消費され、近年ステンレス製鋼で特に多量に消費されるようになり、アルゴン採取装置も大形化・高性能化している。また用途の多様化により、製品アルゴンの純度も多様化している。

この論文では、アルゴン採取装置の動向とプロセスについて述べ、日立製作所のアルゴン採取付空気分離装置の特長について紹介する。

精留計算のシミュレーションプログラムを駆使し、最適解により計画されたアルゴン採取装置では、アルゴン回収率79.1%の世界でも最高レベルの実績を得た。これはシミュレーションプログラムの精度の高さと、精留塔の効率の高さを示すものであり、高性能化・多様化するニーズに十分対応できるものと考ええる。

山崎正博* Yamazaki Masahiro

斉藤 章* Saitô Shô

1 緒 言

アルゴンは空気に含まれる希ガスの中では、その含有量が0.933%と最も多く、不活性ガスである性質を利用して、溶接用、金属精錬用、脱ガス用、半導体製造プロセスのシールガス用などが主な用途となっている。

アルゴン採取プロセスで現在工業的規模で実用化されているものは、この論文で述べる空気分離装置から採取する以外に、アンモニア合成パージガス中からの採取プロセスがあり、国内でもこのプロセスを採用したアルゴン採取プラントが稼動している。しかし、アルゴンの供給量をみるとアンモニア合成パージガスからのものは極めてわずかであり、空気分離装置からのものが大部分を占めている。

空気分離装置は、製鉄プラントの大形化に伴い、酸素の発生量が30,000N・m³/hから40,000N・m³/h(N・m³とは0.101325MPa {1 atm}, 0℃に換算した1m³のガスの体積をいう)と大形化した。しかし、オイルショック以降の製鉄業界の減産体制により、国内の酸素需要の伸びが止まり、空気分離装置の新規計画はほとんど中止の状態となっている。このような中で、アルゴンはステンレス製鋼で多量に消費されるようになり、使用量の急激な伸びは国内生産量だけでは賄いきれなくなり、既設の空気分離装置にアルゴン採取装置を取り付けて、アルゴンを採取したいとのニーズが増加している。また、新規に計画されている空気分離装置はほとんどがアルゴン採取装置付であり、しかも省エネルギーの要求から電力消費量が少なく、酸素とアルゴンの回収率の高い高性能装置へのニーズが高まっている。

日立製作所は、昭和36年ごろから空気分離装置からのアルゴン採取の開発に取り組み、昭和43年にはその1号機を納入し、以来国内・外を合わせて十数基に及ぶアルゴン採取付空気分離装置を納入した。これらの装置は、現在いずれも好調に稼動中である。

2 アルゴン採取装置の動向

我が国の工業的規模でのアルゴンの製造は、昭和27年から始められた。このアルゴン採取装置は液体酸素製造装置に付加されたものであり、輸入品であった。昭和29年から昭和30年にかけて、国内の酸素製造メーカーが相次いでアルゴン採

取装置付の液体酸素製造装置を輸入し、アルゴン生産の進展が緒についた。このころには、空気分離装置はほとんどが国内メーカーによって製造され、輸入が認められるのはアルゴン採取装置付のものに限られており、国内メーカーもアルゴン採取装置の研究・開発に取り組み始めたころであった。

2.1 アルゴン採取装置の大形化

空気分離装置の大形化を促したのは、装置価格がスケールメリットにより小形のものと比べて相対的に安価となること、及び回転機の効率向上による電力原単位の低下であったが、このことはそのままアルゴン採取装置についてもいえる。

アルゴンは液体として採取され、専ら液体酸素などの液体製品を製造する空気分離装置に付加したアルゴン採取装置により製造されていた。この種の空気分離装置は、特殊なものを除けば3,000N・m³/hの製品を製造するものが最大であり、したがって、アルゴン採取装置の容量も百数十ニュートン立方メートル毎時程度のものであった。

アルゴン採取装置が大形化する契機は、製鉄プラントの大形化に伴う空気分離装置の大形化と、アルゴンを大量に消費するアルゴン吹精法によるステンレス製鋼の普及であった。15,000N・m³/hから30,000N・m³/hの酸素製造容量をもった最新の空気分離装置に付加されたアルゴン採取装置は、400から600N・m³/hの容量であり、これは昭和40年ごろの年間アルゴン生産量約400万N・m³/h¹⁾を1基で賄えるほどの大形装置である(図1)。

2.2 アルゴン回収率の高率化

アルゴン回収率は、空気分離装置の原料空気中に含まれる総アルゴン量に対する製品アルゴン量の割合である。アルゴンの分離に必要とされる動力は、このために精留塔に追加される棚段の増加による圧力損失を補うだけのものであり、空気分離装置全体の消費動力と比べると極めてわずかである。圧力損失の増加はアルゴン採取量にほとんど関係しないので、アルゴンの採取量、すなわち回収率が高いほど分離の原単位を低下させられる。アルゴン回収率はアルゴン採取装置により決まるものではなく、それが付加されている空気分離装置のプロセスにより決まる。主として液体製品を製造する空気分離装置では、従来40～50%程度のアルゴン回収率であったが、

* 日立製作所笠戸工場

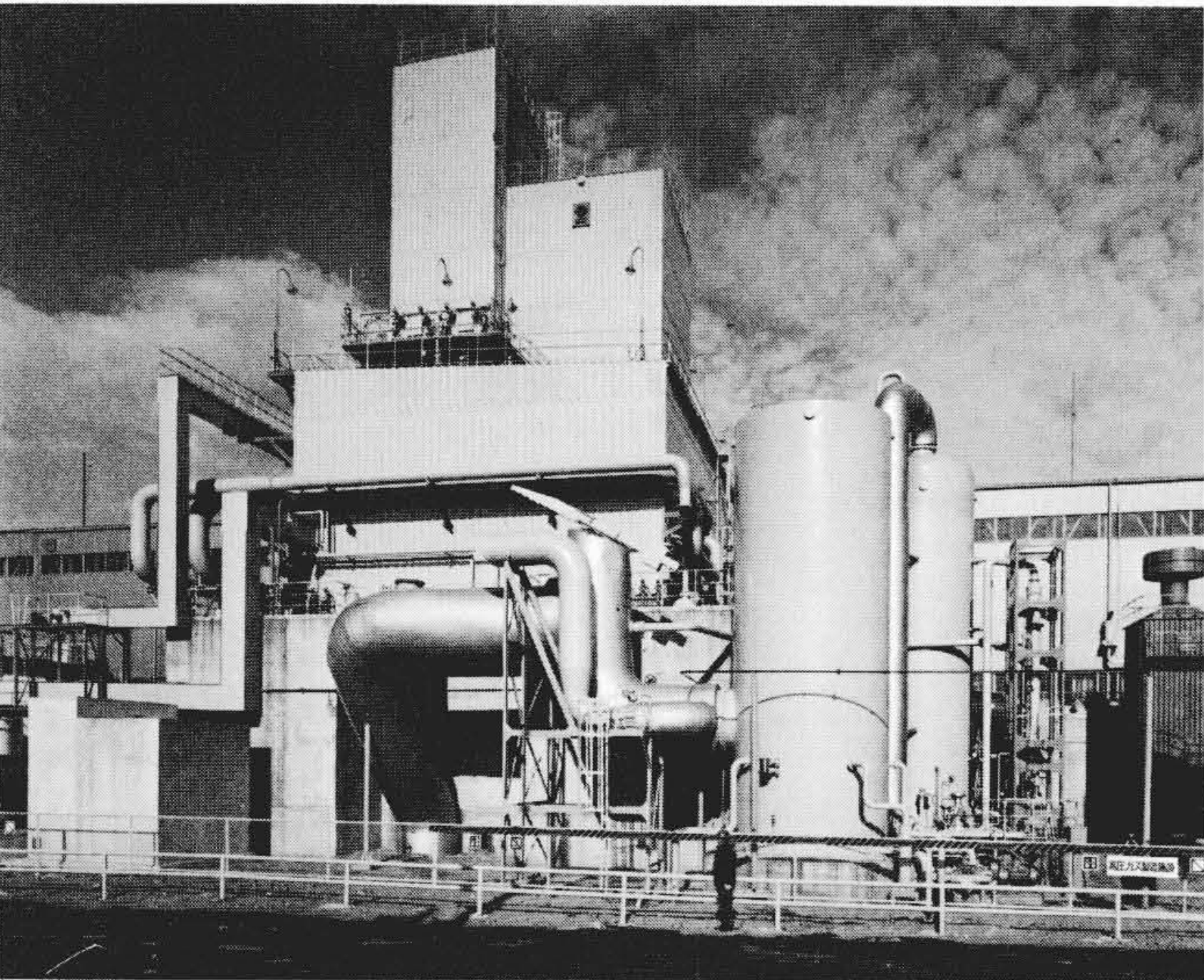


図1 アルゴン採取付空気分離装置の全景 アルゴン採取装置は、左側の一番高い保冷槽内に設置されている。アルゴン製造容量 400N・m³/hの大形装置である。ガスを製造する空気分離装置としては、世界最高の59%というアルゴン回収率を達成した。

近年60～80%程度の回収率の装置が稼動している。一方、主としてガス製品を製造する空気分離装置では20～35%程度のアルゴン回収率であったものが、60%程度の回収率まで得られるようになってきている。

2.3 製品アルゴン純度の多様化

アルゴン需要の最も多いのは、溶接用である。この目的に使用されるアルゴンは、溶接する金属の酸化と窒化を防ぐため、ファイブ ナイン以上の高純度アルゴンである。

ステンレス製鋼の最終段階で酸素—アルゴンの混合ガスで吹精すると、クロムの損失を軽減できるだけでなく、均一な組成のステンレス鋼が得られる。この目的に使われるアルゴンガスは、窒素の含有量を低く抑えた、少量の酸素を含む粗アルゴンガスである。粗アルゴンガスは、純度を高めるための精製装置、酸素除去に使用する水素の消費が不用となるので比較的廉価となる。このため、従来炭酸ガス溶接されていたものに粗アルゴンガスが使用されるようになり、溶接の品質も良くなった。

一方、酸化、窒化を極端にきらうシリコンなどの半導体精錬用のアルゴン中の不純物量の規制はますます厳しくなる傾向にあり、アルゴン純度がエイト ナインのものまで要求されるものもある。この用途にかなったアルゴンは、粗アルゴンを精製装置に通して酸素、窒素を除去したものである。エイト ナインの純度が要求される場合は、更に吸着剤で不純物を吸着除去する必要がある。

白熱電球の封入ガスとして使用されるアルゴンは、フィラメントの酸化を防止するため、酸素と水分の混入を厳しく規制したものである。水分の量を抑えるのは、高温のフィラメントで水分が接触分解して酸素を発生するためである。この用途に使用するアルゴンは、窒素を含んでいる必要があり、粗アルゴンガス中から酸素を燃焼除去したものを脱湿塔で乾

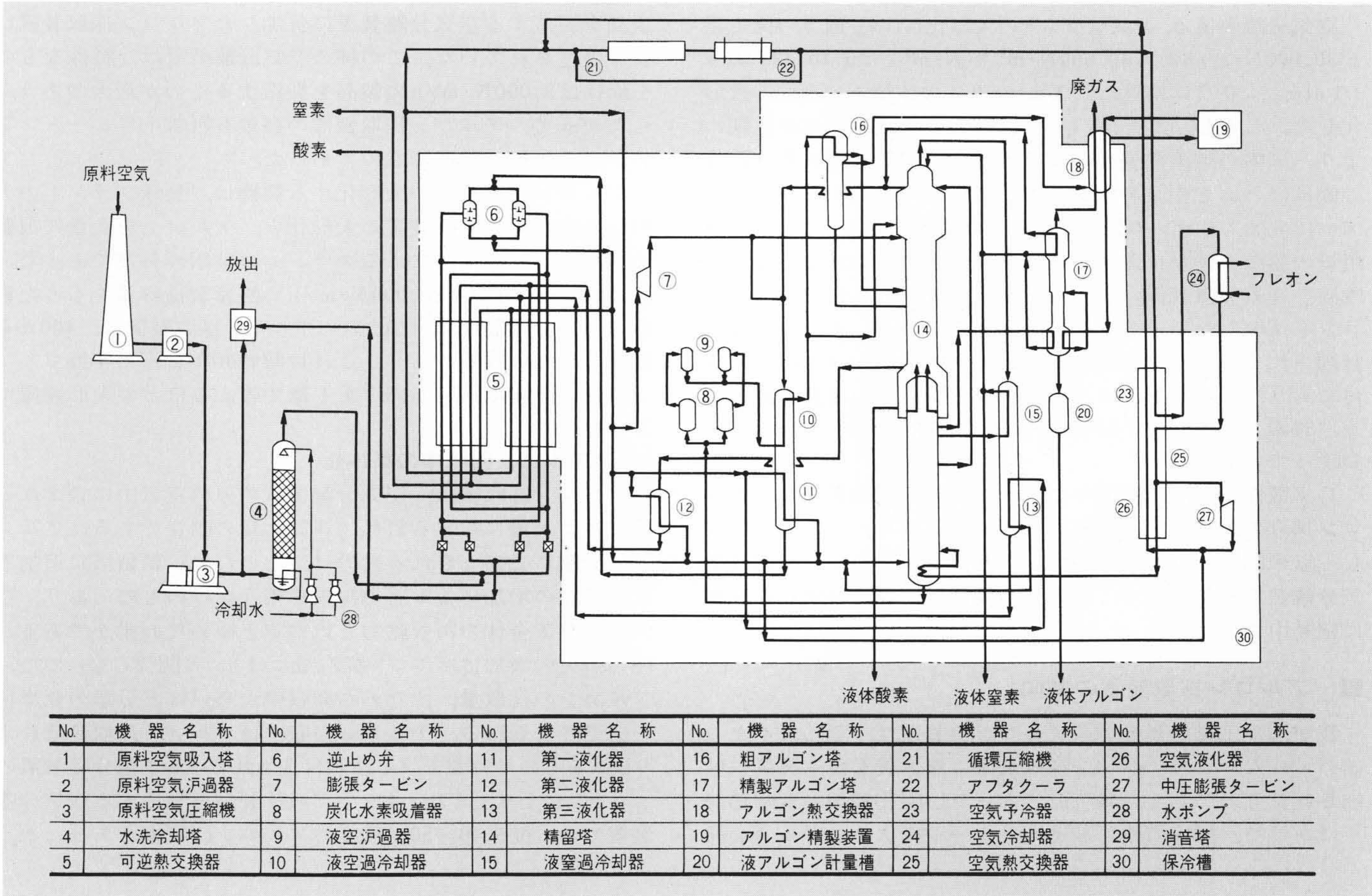


図2 液体製品を製造するアルゴン採取付空気分離装置のフロー 図中⑦の膨張タービンは起動用であり、定常運転時の寒冷の補給は②⑦の中圧膨張タービンで行なわれる。ガス製品も製造できるフローである。

燥させたものでよい。

このように、製品となるアルゴンの純度は、その用途が広がるにつれて多様化している。

3 アルゴン採取装置のプロセス

アルゴン採取装置のプロセスは、液体酸素などの液体を製造する空気分離装置に付加する場合も、酸素ガスなどのガスを製造する空気分離装置に付加する場合でも、全く同一である。図2に液体製品を製造するアルゴン採取付空気分離装置のフローを、また図3にガス製品を製造するアルゴン採取付空気分離装置のフローを示す。これらのフローではアルゴンは液体で製造されているが、フローの一部を変更することにより、ガスとして製造することも可能である。

液体を製造する空気分離装置のほうがアルゴン回収率が高いのは、主精留塔内のガスと液の流量比を、アルゴンの分離がしやすい方向へもってゆくことができるからである。

3.1 粗アルゴン採取プロセス

図4に、主精留塔と粗アルゴン塔を含んだ粗アルゴン採取プロセス並びに各精留塔内の酸素、窒素及びアルゴンの蒸気中での濃度分布を示す。このように、アルゴンを取り出すプロセスを含む空気の精留計算は、空気が酸素、窒素及びアルゴンの3成分から成り立っていると考える必要がある。

原料空気中に含まれるアルゴンは、主精留塔下塔では、塔底から抽出される液体空気中及び主精留塔上塔への還流不純窒素中に分布し、還流純窒素中にはほとんど含まれない。下塔の操作条件を適切に選べば、還流不純窒素中に含まれる

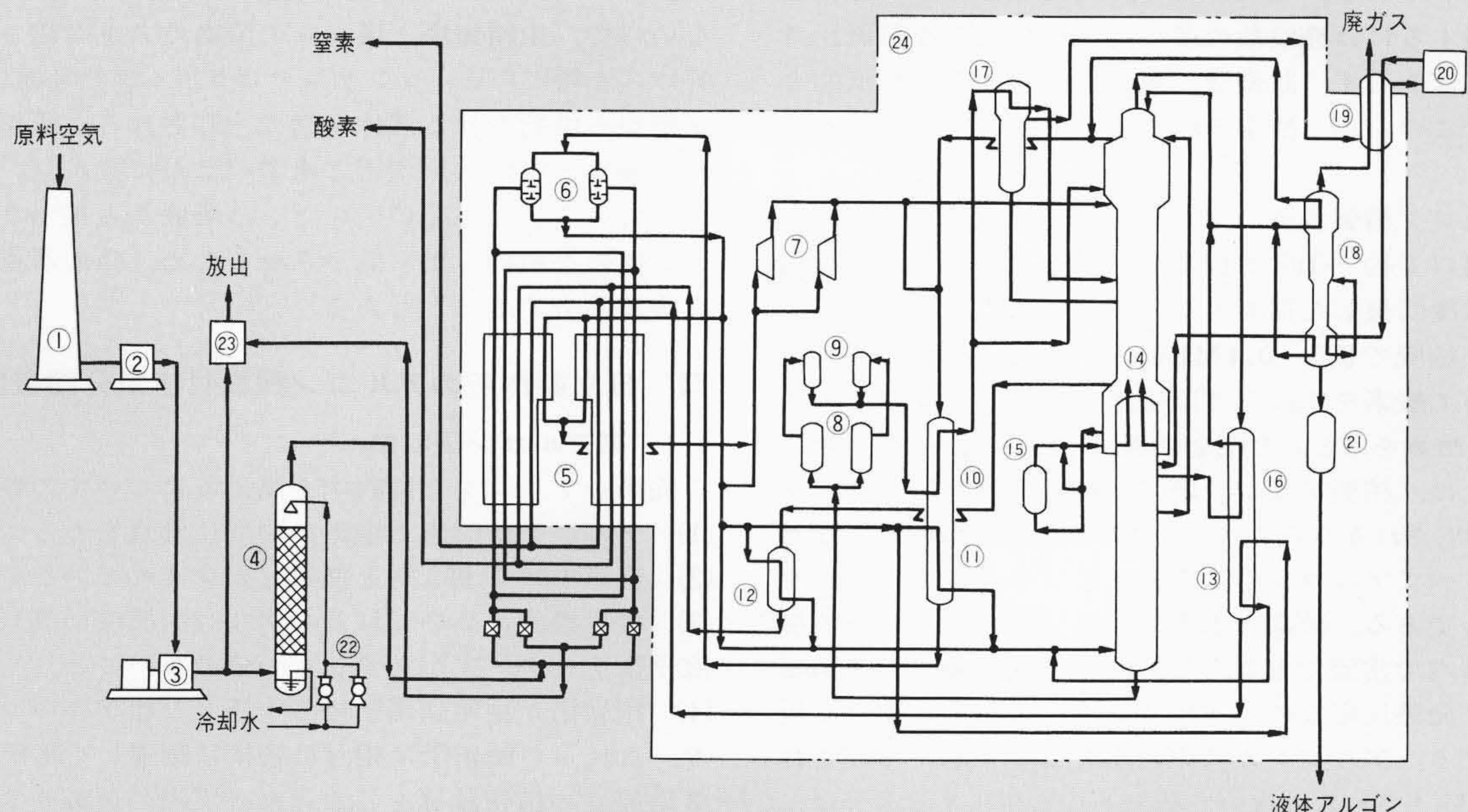
アルゴンを減少させることができ、これはアルゴン回収率を高めるのに役立つ。

主精留塔上塔では、アルゴンは粗アルゴン塔へのフィードガス中に含まれる以外に、不純窒素及び製品酸素中に含まれ製品窒素中にはほとんど含まれない。製品酸素純度が96.5%以上の場合、不純物のほとんどはアルゴンであり、窒素は極めてわずかししか含まれない。図3で上塔のアルゴン分布をみると、アルゴン濃度が極大値を示す棚段が2箇所ある。不純窒素の抽出段の数段下及び下塔から液体空気を供給する棚段の数段下である。これはアルゴンの沸点が窒素と酸素の中間で、酸素の沸点に近いために起こるものであり、空気の精留で起こる特有の現象である。

粗アルゴン塔へのフィードガスの供給段は、主精留塔上塔下部のアルゴン濃度が極大値を示す棚段の数段下で、窒素濃度が約0.1%とわずかししか存在しない棚段である。フィードガスはアルゴンを8～12%程度含んでおり、粗アルゴン塔の底部に供給される。粗アルゴン塔の塔頂にはコンデンサが設置されており、主精留塔下塔からの液体空気の一部により冷却される。粗アルゴンを液体で製造する場合はすべての上昇ガスが、また粗アルゴンをガスとして製造する場合は粗アルゴンを除いたすべての上昇ガスがそれぞれコンデンサ内で凝縮し、還流液となって酸素を洗い落とす。コンデンサ下部から抽出される粗アルゴンの組成はアルゴンが95～98%であり、残りは酸素と窒素である。

3.2 精製アルゴン採取プロセス

アルゴンの酸素に対する比揮発度は、純アルゴン近辺では



No.	機器名称	No.	機器名称	No.	機器名称	No.	機器名称	No.	機器名称
1	原料空気吸入塔	6	逆止め弁	11	第一液化器	16	液窒過冷却器	21	液アルゴン計量槽
2	原料空気圧縮機	7	膨張タービン	12	第二液化器	17	粗アルゴン塔	22	水ポンプ
3	原料空気圧縮機	8	炭化水素吸着器	13	第三液化器	18	精製アルゴン塔	23	消音塔
4	水洗冷却塔	9	液空圧縮機	14	精留塔	19	アルゴン熱交換器	24	保冷槽
5	可逆熱交換器	10	液空過冷却器	15	循環吸着器	20	アルゴン精製装置		

図3 ガス製品を製造するアルゴン採取付空気分離装置のフロー

⑦の膨張タービンが装置に必要なすべての寒冷を補給している。

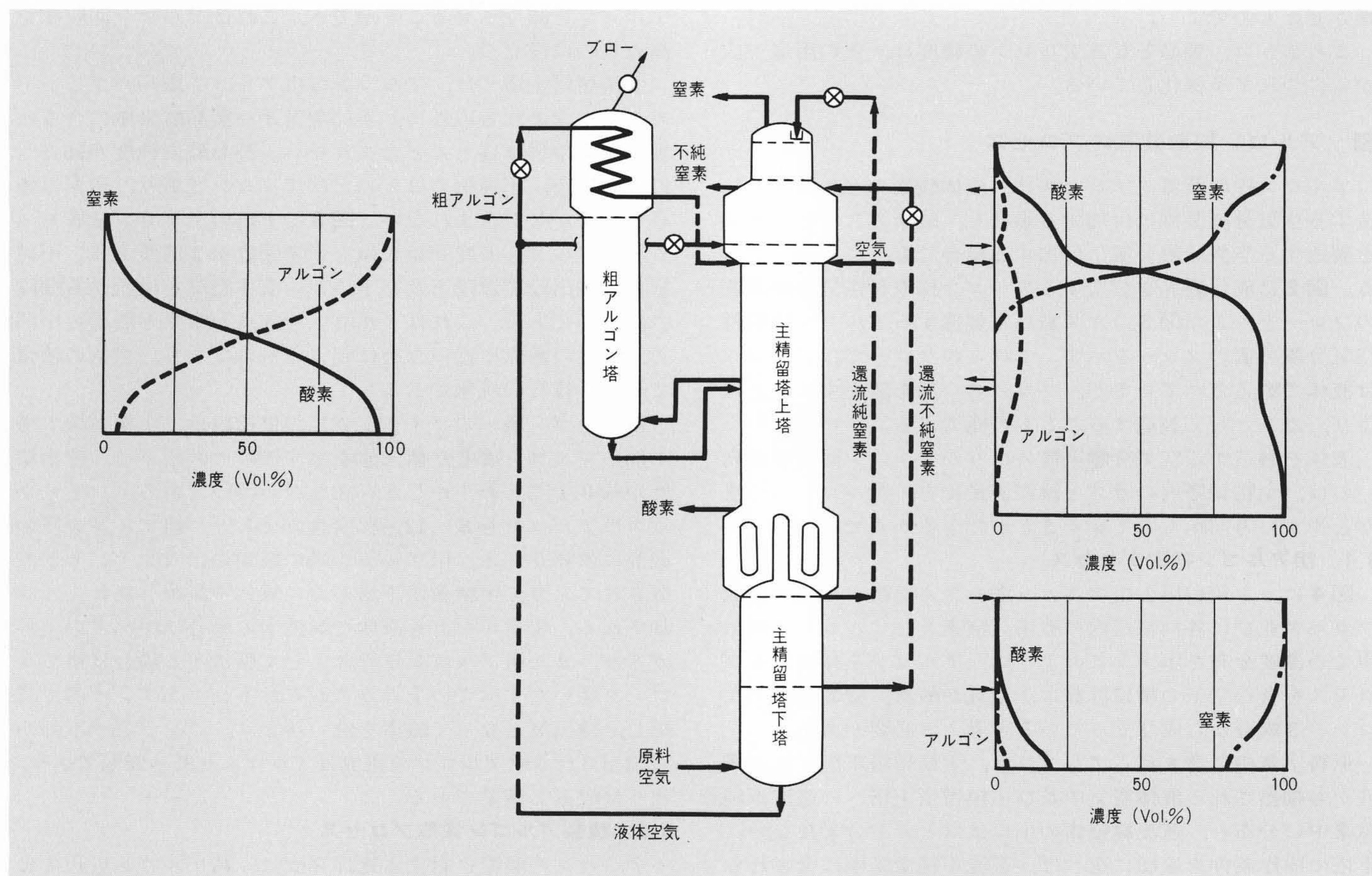


図4 精留塔内の濃度分布図 シミュレーション計算により得られた濃度分布で、実測値とよく一致する。

わずか1.1程度である。したがって、酸素とアルゴンを精留によって分離するには棚段数の多い精留塔を大きな還流比で運転しなければならず、設備費、運転費の両面から経済的とはいえない。このため、酸素を除去するための精製装置が必要となる。

図5にアルゴン精製装置のフローを示す。粗アルゴンは粗アルゴン塔出口で約 -180°C 程度であり、アルゴン熱交換器で常温まで温度回復した後でアルゴン精製装置に入る。アルゴンはまず圧縮機で $0.3\sim 0.4\text{MPa}$ { $3\sim 4\text{kgf/cm}^2$ }まで昇圧される。次いで酸素を水にして除去するので、水素が添加される。水素は酸素をほとんど完全に燃焼するよう、やや過剰に加える。これは、精製アルゴン塔では純アルゴンは塔底から液体として抽出されるので、アルゴンより沸点の高い酸素などの不純物はすべてアルゴン中に含まれてしまうので、これを防止するためである。酸素と水素はパラジウムなどの燃焼触媒を入れた槽内で常温でも反応し、酸素の残留濃度は1ppm以下となる。発熱反応なのでアルゴンガスの温度は 180°C 近くまで上昇する。アルゴンガス中の水分はまず水で冷却され凝縮水として除去される。次いで蒸気として存在する水分は、ゲルや合成ゼオライトを充填した脱湿塔で吸着除去される。脱湿塔の再生には通常高純度の窒素ガスが使用される。これは、万一再生ガスがアルゴン中に入っても、製品アルゴン中の不純物濃度の増加を防止できるからである。脱湿後アルゴンガスはアルゴン熱交換器で再び低温まで冷却されて、精製アルゴン塔に供給される。

精製アルゴン塔は、塔底にリボイラを、塔頂にコンデンサを備えている。アルゴンガスはリボイラで凝縮し、コンデンサの数段下の棚段に供給される。高純度のアルゴンを得るに

は、アルゴンガスの凝縮で発生した上昇ガス量だけでは足りないので、主精留塔下塔からの窒素ガスを凝縮させ十分な上昇ガスを得ている。コンデンサはリボイラで凝縮した窒素と、下塔から供給される液体窒素で冷却される。塔頂から抽出される廃ガス中には、窒素と水素のほかにアルゴンが約50%含まれている。高純度のアルゴンは塔底から抽出される。アルゴン中の不純物を更に低下させるため、吸着器を設け不純物を吸着除去することもある。

4 日立製作所のアルゴン採取付空気分離装置の特長

4.1 高アルゴン回収率

従来、アルゴンの回収率を高めるについての難点は、

- (1) アルゴンが酸素と窒素の中間に沸点をもっていること。
 - (2) 空気中に0.933%と微量しか含まれていないこと。
 - (3) 酸素濃度の高い領域及びアルゴン濃度の高い領域での気液平衡データ^{2)~5)}が必ずしも十分でないこと。
 - (4) 精留塔が主精留塔下塔、上塔及び粗アルゴン塔と3塔あり、これらの精留塔は相互に密接に関連して運転されるので、3塔連立の精留計算をしなければ実際の運転をシミュレーションできず、このためには膨大な計算を要すること。
- などの理由で、精留塔内のアルゴンの挙動についての正確かつ信頼性のある解析が行なえなかったことにあった。

日立製作所では、永年に渡り空気分離装置の運転データを解析し、信頼性の高い気液平衡データを得ている。また、コンピュータを使用することにより膨大な精留計算を処理し、シミュレーションを行なっている。シミュレーション計算は実測のデータと良く一致しており、図4に示した精留塔内の酸素・アルゴン・窒素の分布もこの一例である。

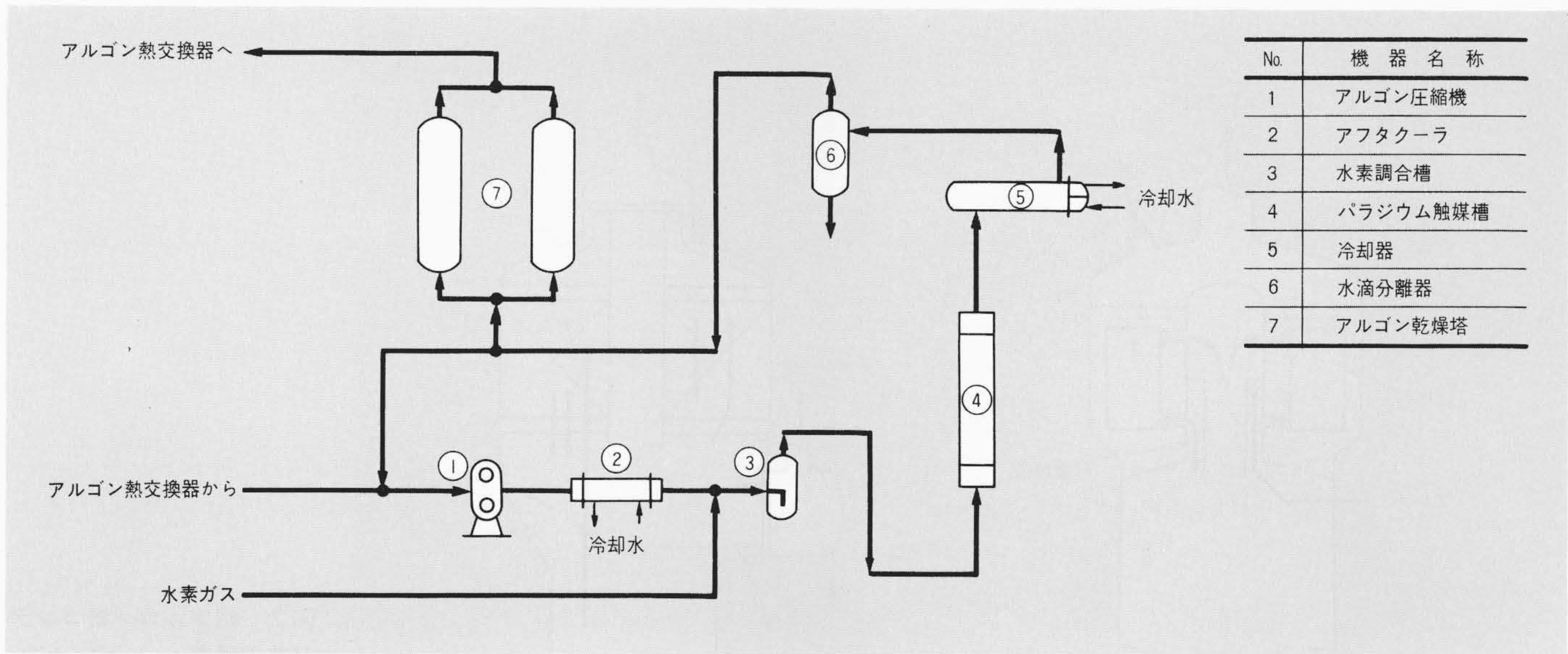


図5 アルゴン精製装置のフロー 大形のものでは、圧縮機にはルーツブロワが使われる。精製装置は共通架台の上に組み立てられ、パッケージとして納入される。

このシミュレーション計算により、アルゴンの精留塔内での挙動を解明し、アルゴン採取装置を含む空気分離装置全体の操作の最適化と精留塔の最適段数配分とが決められている。この最適解により計画されたアルゴン採取装置で、最近国内に納入したものは、液体を主として製造する空気分離装置に付加されたもので、79.1%という世界でも最高レベルのアルゴン回収率を達成した。またアメリカに輸出した同様の形式のアルゴン採取付空気分離装置も、70%以上のアルゴン回収率を達成している(図6)。

このような高いアルゴンの回収率は、精度が高いシミュレーション計算に加えて、効率の高い精留皿を使用することにより達成できたものである。永年の研究により開発された精留皿は、効率が90%以上に達するものもある。

4.2 広い運転操作範囲

精留塔の塔径、精留皿の仕様は操作範囲が広く、安定した運転ができるように決定されている。精留皿には多孔板が採用されており、多孔板は安定操作範囲が狭いと従来から言われてきたが、永年の研究により、十分に広い操作範囲をもたせることが可能となった。主精留塔、粗アルゴン塔、精製アルゴン塔に使用されている多孔板は、蒸気負荷60~120%の範囲で効率の大きな変動なしで安定な操作ができる。多少高価ではあるが、効率が更に高く50%以下の蒸気負荷でも安定した操作が可能な多孔板も開発されている。このような精留皿を使用しているので、減量運転でもアルゴン回収率の急激な低下が起こることはなくなり、安定した運転を続けることが可能である。

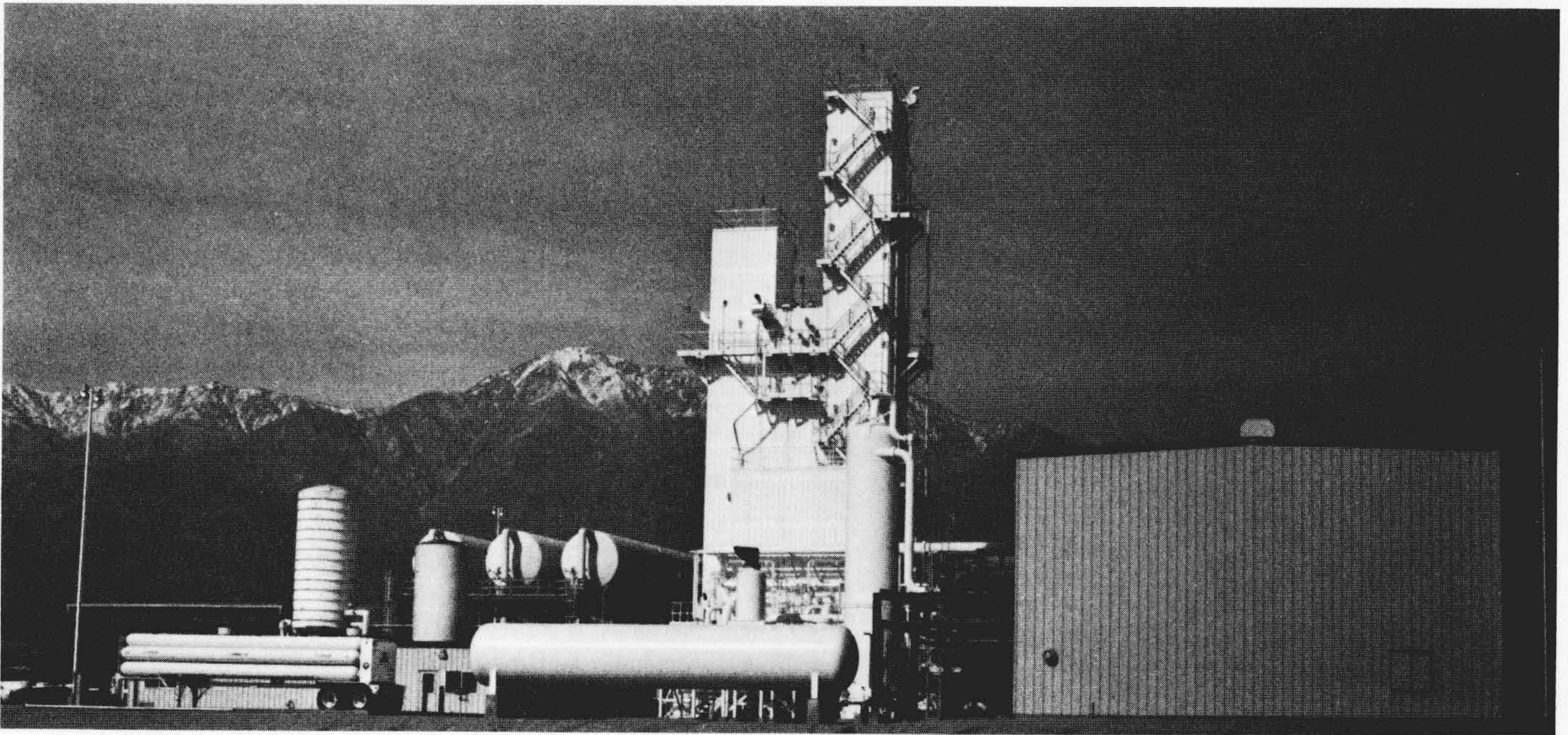


図6 アルゴン採取付空気分離装置の全景 アメリカへ輸出されたもので、保冷槽はすべて日本で完全パッケージに組み立てられた。アルゴン回収率70%以上の実績を達成した。

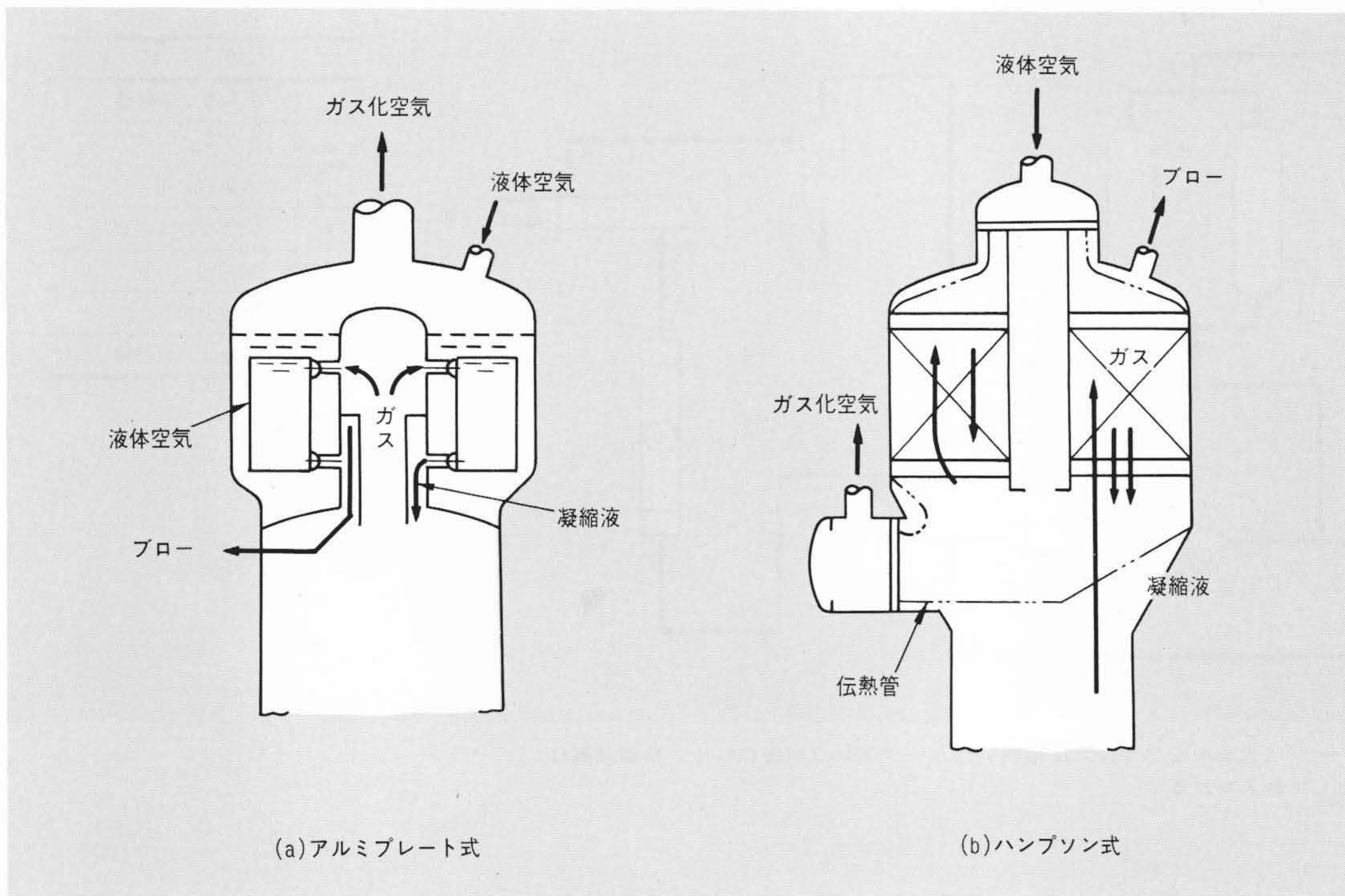


図7 粗アルゴン塔コンデンサの構造 (a)アルミプレート式：複数のアルミプレート熱交換器を組み込んで必要な能力を得ている。(b)ハンプソン式：多数の伝熱管を多層に巻き込んで必要な能力を得ている。



図8 粗アルゴン塔 据付のためつり上げられた粗アルゴン塔を示すもので、アルゴン製造容量 $400 \text{ N} \cdot \text{m}^3/\text{h}$ 用のものである。

4.3 粗アルゴン塔の高効率性

粗アルゴン塔の効率が低いと、粗アルゴン中の酸素濃度を減少させることができる。これは、高純度アルゴンを得るために消費する水素量が少なくて済むことにつながる。70%以上のアルゴン回収率を達成したアルゴン採取装置での実績の酸素濃度は2%以下であった。

4.4 ハンプソン式粗アルゴン塔コンデンサ

粗アルゴン塔のコンデンサには、ハンプソン式とアルミプレート式の二通りがある。図7に各形式の熱交換器の構造を、図8に粗アルゴン塔の全景を示す。

粗アルゴン塔へのフィードガス中の窒素濃度は、可逆熱交換器の切替えや、製品酸素の抽出量の変更により絶えず変動しており、操作の誤りにより一時に多量の窒素がフィードガス中に入ることがある。このような場合、ハンプソン式は温度差をアルミプレート式より大きくとれるので、コンデンサとしての性能が低下することなく、安定した運転が続けられる。

5 結 言

以上、アルゴン採取装置の動向、プロセス及び日立製作所のアルゴン採取付空気分離装置の特長について紹介した。アルゴンの需要は、今後ともますます伸長するものと予測されている¹⁾。これに伴い、アルゴン採取装置の需要も期待されるので、更に性能と信頼性の向上を目標として、よりいっその努力を重ねていく考えである。

参考文献

- 1) 成田：アルゴンの需要とその利用，高圧ガス，98，359～365（昭53-7）
- 2) Inglis, J. K. H. : Phil, Mag., 640～658 (1906)
- 3) Latimer, R. E. : AICHE Journal, 3, 75～82 (1957)
- 4) Narinski, G. B. : J, Phys, Chem. USSR, S 4, 1778～1786 (1960)
- 5) Wilson, G. M., P. M. Silverberg, and M. G. Zellner : USAF Aero Propulsion Lab., Tech. Doc. Rpt. 64-64 (April, 1964)