

論 文 の 内 容 の 要 旨

論文題目 希薄アンモニア水による石炭ガス脱硫法の研究

氏 名 黒 木 正 章

COG(コークス炉ガス)はメタン、水素及び一酸化炭素を主成分とする燃料ガスであるが、不純物としてタール、軽油、ナフタリンのほか、アンモニア、硫化水素及びシアン化水素等の非炭化水素ガスを含有している。これらの不純物は装置や配管を閉塞したり腐食するだけでなく、燃焼すると硫黄酸化物や窒素酸化物等の有害ガスを排出する。従ってこれらの不純物は精製工程で完全に除去する必要があり、硫化水素に関しては極めて多種類の脱硫プロセスが開発・実用化されてきた。

各種脱硫プロセスの内、レドックス触媒を使用する湿式酸化法は効率が高くかつ硫化水素を硫黄に固定できる特長があるため、1950年代以降ほぼ全てのCOG脱硫装置に採用されてきた。しかし本法には副反応によるアルカリ薬液の消耗と、発生する高濃度還元性廃液の処理問題が内在するため、環境への適合性が重視される現在においては極めて困難な課題となっている。一方、湿式中和法に分類される「アンモニア水洗浄法」はCOGの物性を最大限に活用でき、かつ有害反応物を殆ど排出しないことが容易に想像されるため、基準の高度化を目指す現在の環境政策への適合性が最も期待できる技術として注目される。

「アンモニア水洗浄法」には過去に多くの実施例があり、酸性ガスの除去の観点から何れのプロセスも高濃度アンモニア水溶液(20~50g/l)を使用したのが、それに反して脱硫率は一般に 70~90%と著しく低かった。そこで本研究では過去の「アンモニア水洗浄法」で見落とされていた希薄アンモニア水溶液(1g/l以下)による酸性ガスの吸収特性を平衡論並びに実験的に把握し、それらの挙動を化学工学的に解析した。

COG 酸性ガスのアンモニア水に対する吸収特性として H₂S と CO₂ に関しては Van Krevelen D.W.らの実験値を活用し、一方実績のない HCN に関しては動の実験を行って、それぞれの溶解平衡係数推算式を導出した。

吸収塔の設計並びにその性能解析においては総括物質移動係数の推算が不可欠であり、特に化学反応を伴う吸収の場合には物理吸収の液相物質移動係数に対する吸収速度の増大効果を示す反応係数 β の把握が必要となる。本研究では NH₃ 水溶液に対する H₂S および HCN の吸収のような瞬間反応に関して二重境膜説を適用し、反応係数 β を溶質ガス分圧 P_A 及び溶媒溶質濃度 C_{BL} から直接計算する以下の理論式を導出した。

$$\beta = 1 + \frac{D_B}{D_A} \cdot \frac{H^* C_{BL}}{P_A}$$

ここで、 D_A 及び D_B は拡散係数、 H^* はヘンリー一定数である。また CO₂ に関しては迅速不可逆反応となるため Pinsent らの反応速度定数を利用して γ を計算し、そこから反応係数 β を推算して実験の解析・評価に活用した。

本研究における吸収実験の特徴は供試ガスとして COG を直接使用したことであり、このことによって成分ガス相互の影響を明確に把握できたことである。吸収実験は基礎実験用として小型充填式吸収塔(ガス流量:20Nm³/h)、パイロット実験用として大型充填式吸収塔(ガス流量:1,000Nm³/h)を使用した。

図 1 は小型充填式吸収塔における COG のアンモニア水(0~10g/l)による吸収実験結果であり、H₂S、HCN 及び CO₂ のガス側基準総括容量係数 K_{Ga} と吸収液 NH₃ 濃度との相関を示したものである。CO₂ の吸収が NH₃ 濃度によって著しく影響されるのに対して H₂S は NH₃ 濃度の影響を殆ど受けない。これは COG 中の NH₃ が酸性ガスの吸収に深く関わっていることを示しており、H₂S の吸収に関しては希薄アンモニア水が優れることを示している。

図1 吸収液 NH₃ 濃度
と酸性ガスの K_{Ga}
との関係

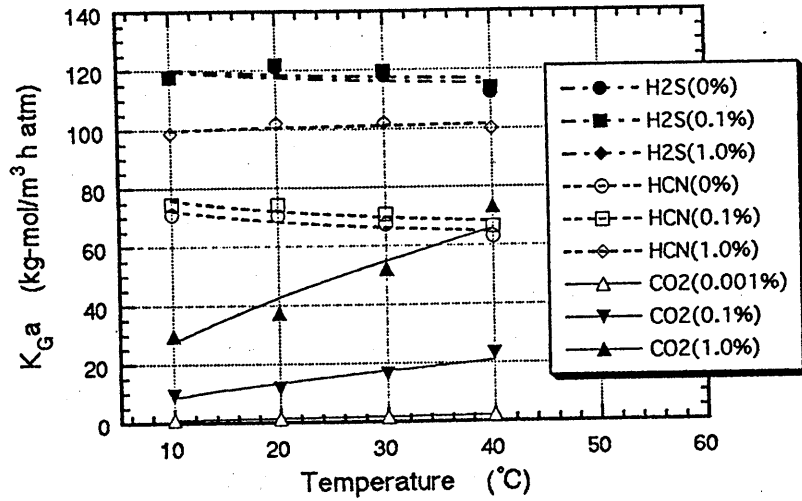
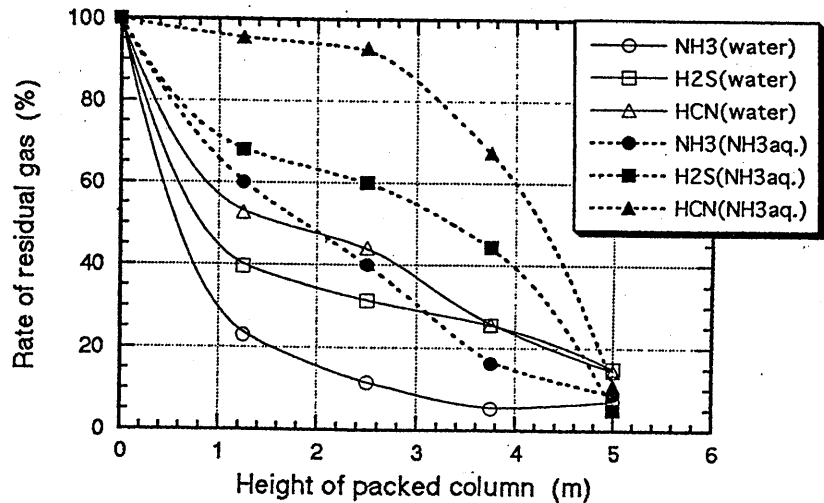


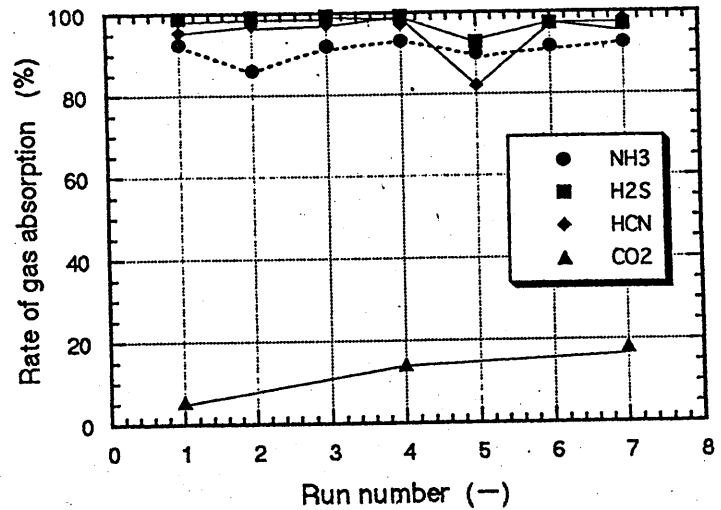
図2は大型充填式吸収塔(パイロットプラント)内における COG 成分の濃度プロファイルを示したものであり、NH₃ 水洗浄による吸収が塔頂部で行われるのに対して水洗浄による吸収が塔底部で行われることを示している。このことは NH₃ 洗浄の場合の吸収液 NH₃ と COG 酸性ガスとの反応が対向流接触によるのに対して、水洗浄の場合は COG 中の NH₃ が酸性ガスと並行流接触して反応吸収することを示している。

図2 充填塔内における
COG 成分の吸収
プロファイル
[L/G=3.0, t=30°C、
NH₃ aq=0.64g/l]



以上の結果、COG 脱硫には希薄アンモニア水が適しており、図3には実用化を前提とするため、吸収液として再生液を循環使用する場合の COG 各成分の除去率を示した。希薄アンモニア水(1g/l 以下)を使用する本法の場合、H₂S 及び HCN の除去率が 98%以上であるのに対し、従来のアンモニア水(20~50g/l)洗浄法の脱硫率は 70~90%であり、その差違は明瞭である。

図3 パイロットプラント
の運転成績
[L/G=3.0, t=30℃,
Type=E, 再生液]



本研究ではプロセスの成果を実用に供するため、経済性評価並びに環境適合性評価を併せ実施した。経済性評価においては現在最も一般的に使用されている湿式酸化法の脱硫プロセス、主としてタカハックス法並びにヒロハックス法と比較するためのフィジビリティ・スタディーを実施し表1に示した。本プロセスはリッチ液の再生に蒸気を使用するため変動費は嵩むが、固定費が他法に比して著しく軽減するため、単位ガス量当たりの精製コストは他プロセスの約70%の低位に止まる。環境適合性評価のためのLCA(ライフ・サイクル・アセスメント)において現状はCO₂排出量が他法より多いが、コークス炉廃熱利用等の効率的な熱回収技術の適用によって十分に低減することが期待される。

表1 COG脱硫法経済性比較(1999年度基準)

		(50,000Nm ³ /h)			
プロセス		TAKAHAX -(Na)	TAKAHAX -(NH ₃)	HIROHAX	希薄アンモニア水
総建設費 [10 ³ 円]		1,463,000	1,587,000	1,897,000	1,017,000
総処理費 [¥/Nm ³]		1.37	1.55	1.54	1.08
内訳	変動費[¥/Nm ³]	0.38	0.49	0.33	0.43
	固定費[¥/Nm ³]	0.87	0.93	1.03	0.57
	間接費[¥/Nm ³]	0.12	0.13	0.18	0.08

近年わが国では鉄鋼産業の停滞並びに都市ガス工業の天然ガス化等によってCOG脱硫技術の需要が著しく低下しているが、隣国中国では国産エネルギー資源である石炭を大量使用しての経済発展が進められており、本研究の石炭利用技術高度化への貢献が期待される。