

# 消化ガス脱硫塔における運転管理について

水質管理課 ○石川 将二 宮下 茂昭 紺野 繁幸 高須 豊 三好 孝枝

## 1. はじめに

北部汚泥処理センターでは、消化ガスをガス発電などに利用しており、ガスマンに貯留する前に脱硫塔にて消化ガス中の硫化水素の除去を行っている。冬季には消化ガスの発生量も増加し、消化ガス中の硫化水素の濃度も1000ppm以上にまで高くなるため、しばしば硫化水素の除去が低下した。平成8年度には他の季節にも脱硫後硫化水素濃度が20~50ppmも検出されることがたびたびあった。そこで、脱硫塔の運転管理について調査・検討を行い、その後の運転状況も合わせてまとめたので報告する。

## 2. 脱硫塔の概要

脱硫装置は、7Mリ洗浄式で、触媒による薬液再生も組み込んだ方式のものがNo. 01・02と2基設置されている。脱硫塔の施設概略図を図-1に示す。本脱硫設備は主に吸収塔と再生塔からなり、硫化水素を吸収する吸収液を、循環ポンプよりポンプで循環させ再生塔で空気を吹き込み吸収塔の上部より散水し下部より流入する消化ガスと接触させる。吸収液は触媒として1,4-ナフトキノンスルホン酸ナトリウムが溶存する7Mリ性水溶液で、7Mリとして水酸化ナトリウムを使用している。稼働時には600mol/m<sup>3</sup>の7Mリ度と3mol/m<sup>3</sup>の触媒濃度で運転する。

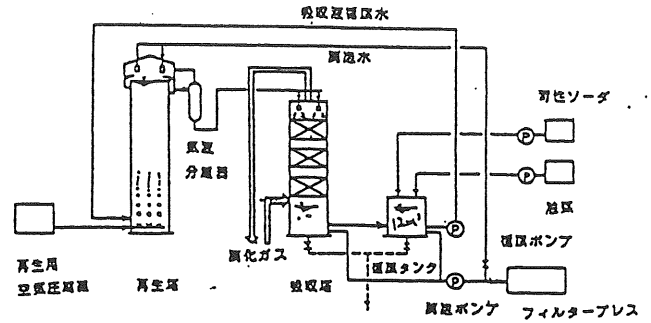
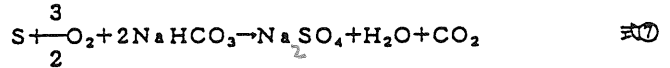
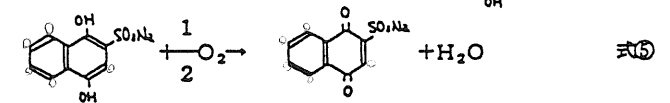
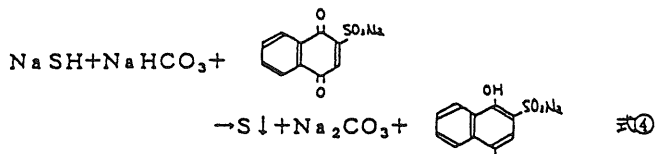
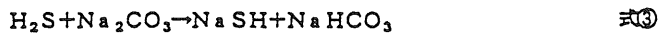
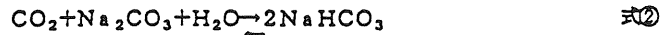
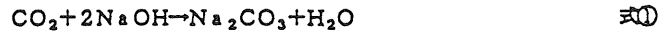


図-1 脱硫塔施設概略図

水酸化ナトリウムは消化ガス中の二酸化炭素と反応しほとんどが炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの平衡状態となっているが(式①・②)、この炭酸ナトリウムが7Mリとして硫化水素の吸収に関わる(式③)。このとき生成した水酸化ナトリウムが触媒によって酸化され、固体硫黄として析出し、同時に炭酸水素ナトリウムが炭酸ナトリウムとなり7Mリ度が回復する(式④)。以上の反応は主に吸収塔内で進行するが、再生塔では還元体となった触媒が空気中の酸素により酸化される(式⑤)。吸収液中に微粒子となり懸濁した硫黄は、フィルターで脱水し、除去している。

吸収液中に懸濁した硫黄は、循環を繰り返す間に更に酸化を受け、チル硫酸ナトリウムや硫酸ナトリウムとなるが、このとき吸収液の7Mリ度が低下する(式⑥・⑦)。そのため、適正な7Mリ度と触媒濃度と保持するため、25%水酸化ナトリウム溶液と0.45mol/lの触媒溶液を添加する必要がある。



## 3. 脱硫塔の運転状況と調査事項

脱硫塔での硫化水素の除去に関連する項目について、いくつか調査を行いそれぞれ特徴的な期間について以下にまとめた。

平成8年10月頃より脱硫塔の原ガスの硫化水素濃度は200~300ppmと低いにもかかわらず、脱硫ガスの硫化水素濃度は20~30ppmと高くなっていた。このとき、吸収液の7Mリ度はNo. 01・02ともに100mol/m<sup>3</sup>前後と低かったため、水酸化ナトリウム溶液を添加していったところ、原ガス濃度が高くなっても脱硫効果は高くなり、11月半ば以降No. 02がホーホ

のため停止となり、No. 01の1基のみの運転となつてからも11月中は脱硫ガスの硫化水素濃度は2ppm以下と安定していた。(図-3・4)

この頃は、吸収液の7Mリ度が600mol/m<sup>3</sup>程度に保たれていてもなお硫化水素の除去が良くない場合にある程度の量の触媒溶液を添加し

図-2 脱硫塔内での反応

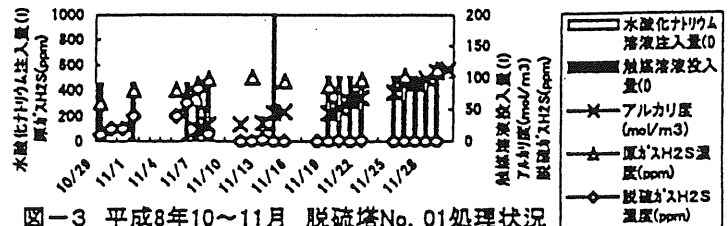


図-3 平成8年10~11月 脱硫塔No. 01処理状況

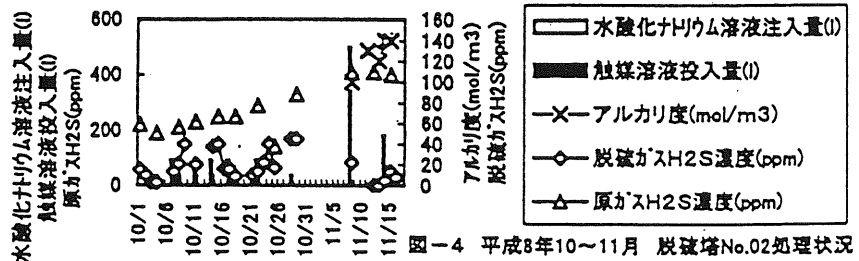


図-4 平成8年10~11月 脱硫塔No. 02処理状況

ていったところ、除去率は向上していった。

平成9年1月に入り毎日一定量ずつの水酸化ナトリウム溶液を添加するようになったが、日ごとに7ℓり度が大きく変動し硫化水素の除去もあまり安定しなかった。2月半ばより、触媒溶液についても定期的に一定量を添加するようにし、吸収液の7ℓり度も高くするよう水酸化ナトリウム溶液の添加量を増やしていったが、7ℓり度は上昇せずに600mol/m<sup>3</sup>前後で推移した。この後、水酸化ナトリウム溶液の添加量を増量する前の量に戻したが、7ℓり度は比較的安定していた。このとき、吸収液の7ℓり度が600mol/m<sup>3</sup>程度に保たれていれば、硫化水素の負荷が高くても(通ガス量2600m<sup>3</sup>/hr、原ガス硫化水素濃度1300ppm程度で)脱硫ガスの硫化水素濃度は30ppm以下まで除去することができた。(図-5)

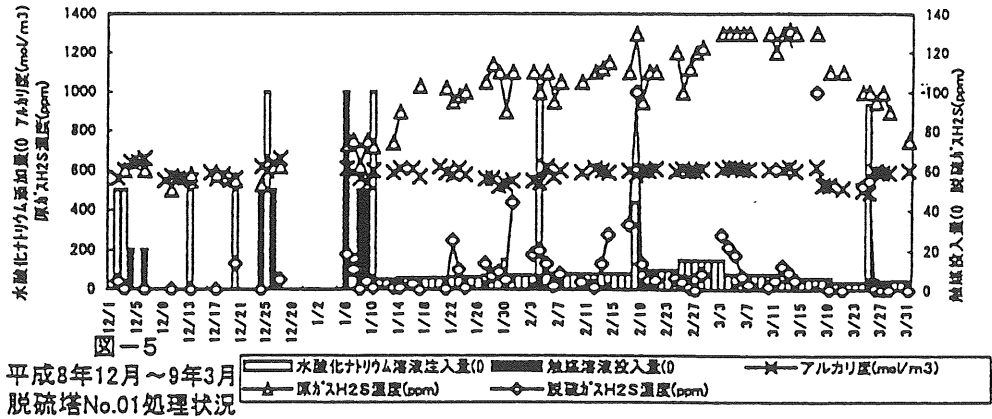


図-5 平成8年12月～9年3月 脱硫塔No.01処理状況

No. 02は、吸収塔内部の充填材再生のため、平成9年2月まで停止していたが、その際吸収液をすべて排出したため、同年3月の再立ち上げ時には薬品等はすべて規定どおりの7ℓり度600mol/m<sup>3</sup>、触媒濃度3mol/m<sup>3</sup>となるよう投入した。そこで、その後の薬品や上水の投入量及びその時点での吸収液量から、正確な触媒濃度を把握し併せて処理との関係を調べた。

立ち上げ当初は、水酸化ナトリウム溶液・触媒溶液ともに規定濃度となるように添加していたため、硫化水素負荷の高い3月中は除去が不安定であったが、7ℓり度は安定しており、4月以降の除去も大変安定していた。(図-6)

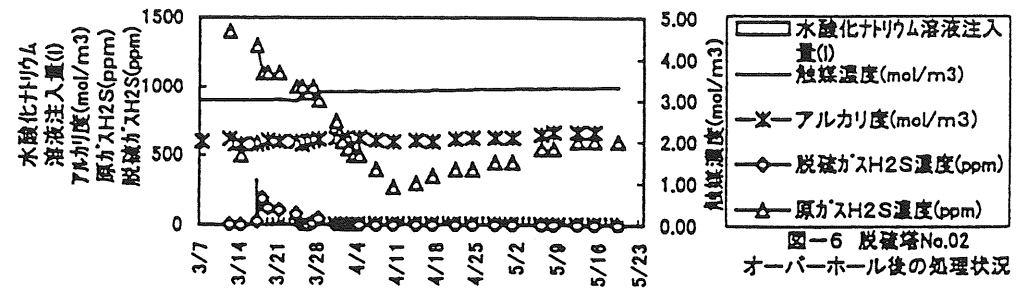


図-6 脱硫塔No.02 オーバーホール後の処理状況

この後、No. 02は負荷の低下にもない系列運転とするため5月に

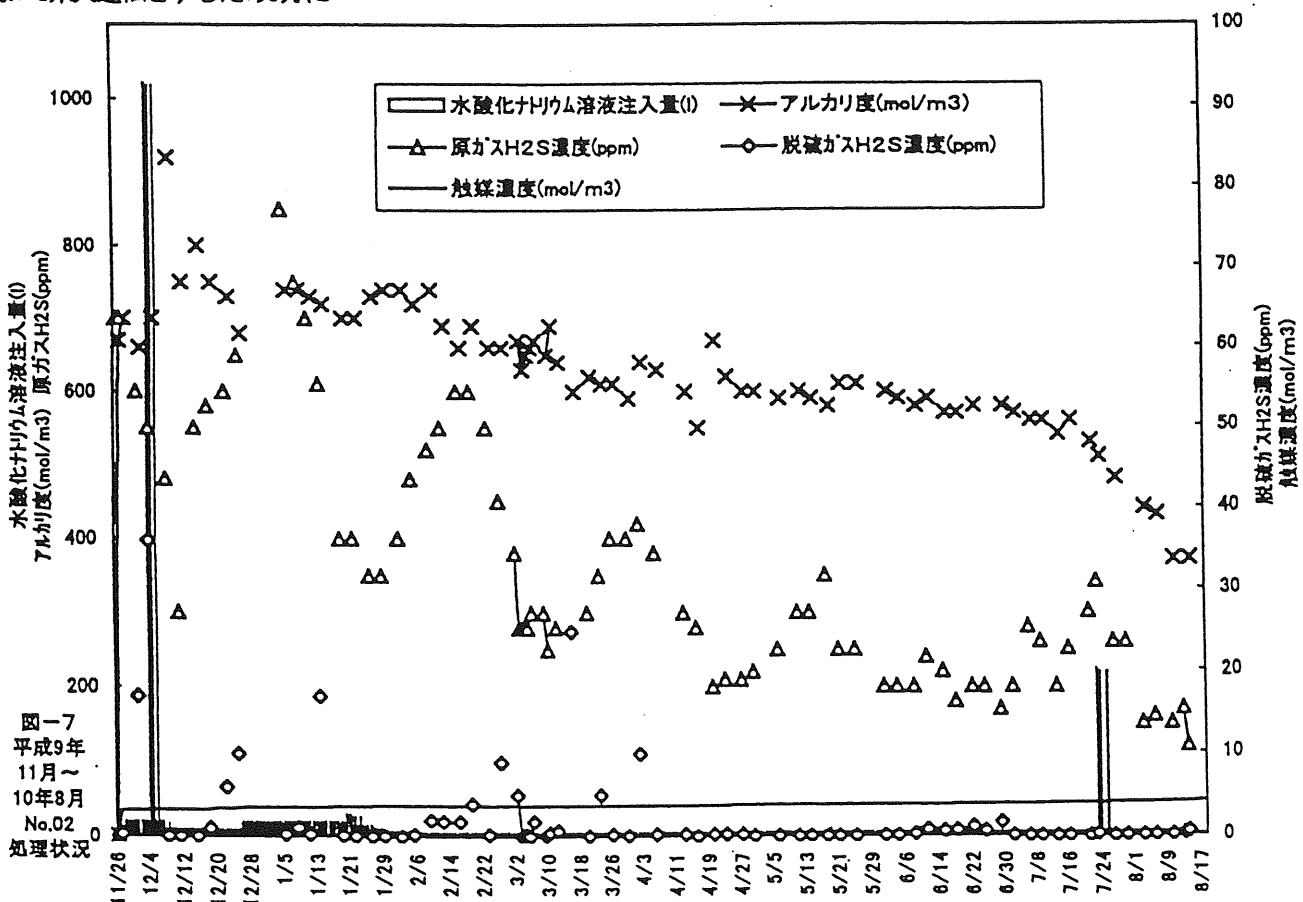


図-7 平成9年 11月～ 10年8月 No.02 処理状況

運転を停止し、再び負荷の上昇する11月末に運転を開始している。再立ち上げの直後は硫化水素の除去が不安定であったが、負荷の高い翌年の4月初旬まででも概ね30ppm以下まで除去できていた。その後負荷が低下してからの除去は良好であったが、吸収液のpH度は徐々に低下して、負荷の低下のため停止する8月には、400mol/m<sup>3</sup>以下にまで低下していた。(図-7)

吸収液のpH度低下は、運転停止中も続いたものとみられ、翌月にNo.02を再び立ち上げ時には、吸収液のpH度は更に200mol/m<sup>3</sup>以下にまで低下していた。運転を開始してから、pH度は一旦300mol/m<sup>3</sup>程度まで回復したが、その後も徐々に下がりがつづき、10~11月の間はNo.01が停止しており1系列運転であったこともあり11月に入り硫化水素負荷が上昇してくると、脱硫ガスの硫化水素濃度も数十ppmまで上昇することがあった。

その後触媒を毎日添加するようにしたところ、pH度は上昇して300~400mol/m<sup>3</sup>前後で推移するようになり、負荷が高くても脱硫ガスの硫化水素濃度は20ppm以下と除去は良好であった。(図-8)

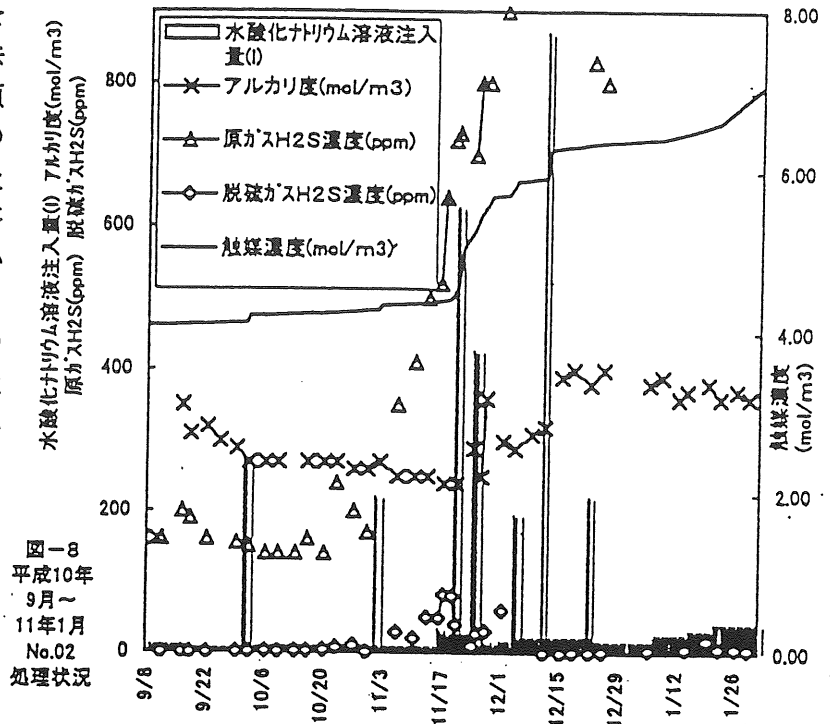


図-8  
平成10年  
9月~  
11年1月  
No.02  
処理状況

またNo.01は同じ吸収液を用いての運転経歴が長いこと、塩濃度の上昇によるスケールの付着等が懸念されていたが、それまでほぼ600mol/m<sup>3</sup>を保っていた吸収液のpH度が下がり、400~500mol/m<sup>3</sup>で推移するようになったので、平成10年6月初旬に一旦停止し、吸収塔の内部を点検したところ、スケールの付着は特に認められなかった。吸収塔充填材の付着物の同定と吸収液中の主な塩濃度の定量を行ったところ、付着物は硫黄であり、吸収液中の塩濃度もいずれの成分についても飽和濃度より低いこと、施設内部の閉塞等の心配はないことがわかった。

4. まとめ

- 以上のように、約2年半に渡り脱硫塔の運転状況についてまとめた結果、次のようなことがわかった。
- 1) 脱硫塔における硫化水素の除去には吸収液のpH度が重要であり、11月頃の硫化水素の負荷が低い(36SkG/日程度)時期でも安定した除去率を得るためには400mol/m<sup>3</sup>程度以上、冬場の負荷が高い(50SkG/日程度以上)時期には600mol/m<sup>3</sup>程度のpH度を保っていることが必要である。
  - 2) 吸収液は水酸化ナトリウム溶液を添加するだけでpH度を保つことが難しいため、水酸化ナトリウム溶液と同様に触媒溶液についても定期的に添加することが必要である。また、pH度が低下してきた場合に触媒濃度を高くすることは、pH度の回復に有効である。
  - 3) 今回の調査期間(平成8年11月~11年1月)に実施していた薬品添加量では、脱硫塔の施設内部にスケールが発生するほど塩濃度は上昇しなかった。
  - 4) 現在、最低週1回は吸収液のpH度を測定し、水酸化ナトリウム溶液及び触媒溶液の添加量を決定することにより、脱硫塔の運転管理が概ね良好に保持されている。
- 今後は、脱硫塔への硫化水素の負荷と必要な薬品添加量等について引き続きデータの蓄積を行い、負荷の変動に応じて予防的な対処を可能とすることが望ましい。