

# 燃焼排ガスの脱硫プロセスについて

Removal of SO<sub>2</sub> from Flue Gases

河 添 邦 太 朗\*

Kunitaro KAWAZOE

公害の中でも火力発電所、工場、ビル等の煙突から排出される煙の中の亜硫酸ガスの問題はとくに緊急に対策を必要としている。その対策の一つは重油の直接脱硫であり、他は煙突から放出する前に処理して SO<sub>2</sub> を除くことである。そのいずれも大きな設備と費用をかければ直ちに解決されることは言うまでもない。むしろいかに経済的に行なうかという点で各国で意欲的に研究が行なわれている。ここでは後者の燃焼排ガスの脱硫について各種の方法の概略を紹介し、それに関連して活性炭の SO<sub>2</sub> 吸着速度の問題に触れてみたい。

## 1. はしがき

最近石炭から重油への燃料の転換が進むとともに、産業の規模が大きくなり重油の使用量が激増してきたため SO<sub>2</sub> による公害問題を生じてきた。とくにわが国では原油の大半を硫黄含有量の多い中近東地域から輸入するため、燃焼排ガス中の SO<sub>2</sub> の量も多く大気汚染が著しい。その対策としての硫黄分の除去には重油の直接脱硫、燃焼排ガス脱硫などの方法がある。通産省工業技術院の大型プロジェクトの研究開発のテーマとしても取り上げられ、燃焼排ガスの脱硫に関しては活性炭法(水洗脱着法)と活性酸化マンガン法とに研究が委託されている。

海外においても相当以前から種々の脱硫法が研究されてきたが、とくに最近の問題の重要性が認識され、計画的、組織的にこの研究が進められている。

また一面現在輸入原油に伴ってわが国に持込まれる硫黄の量は年間 200 万 t を越え、その大半は SO<sub>2</sub> として燃焼排ガスとともに煙突から大気中に放出されている。その硫黄分を捕集し回収して、資源として有効に利用することも公害防除とならんで重要なことであろう。

ここでは燃焼排ガス中の SO<sub>2</sub> の除去について研究開発されてきた各種のプロセスの概略を紹介し、その一方方法である活性炭吸着法に関連して SO<sub>2</sub> 吸着速度について触れてみたい。

## 2. 湿式プロセス<sup>3)4)</sup>

湿式吸収法と湿式反応法に分類できる。処理ガス量が比較的少なく、かつ SO<sub>2</sub> 濃度が比較的高いガスが湿式法の対象として考えられてきた。したがって発電所の排ガスのような大量のしかも SO<sub>2</sub> の希薄なガスの処理法としては一般に経費がかかる場合が多い。また湿式処理によって温度が降下し煙突におけるガスの拡散が悪くなり、周辺に降りてかえって局部的な公害をおこすおそれがある。

### (1) 湿式吸収法

キシリジン、ジメチルアニリン、などの塩基によって排ガスを洗浄して SO<sub>2</sub> を吸収除去することができる。吸収液は減圧もしくは常圧で 100°C 近くに加熱し SO<sub>2</sub> ガスを放出させる。

### (2) 湿式反応法

#### (a) アンモニア水溶液による方法

SO<sub>2</sub> の水に対する溶解度はあまり大きくないのでアンモニア水で洗浄吸収する方式が研究されている。アンモニア水に排ガスを直接接触させると、SO<sub>2</sub> は亜硫酸アンモニウムを生じ、酸化すれば硫酸溶液となる。これを蒸発乾固し、硫酸肥料とする。吸収装置としてはサイクロンスプレータワー、充てん塔、ピーボディスクラッパー、ロータリーアブソーバーなどがあり、すでに硫酸製造工程における排ガスの SO<sub>2</sub> の吸収除去などに使用されている。

アンモニア水溶液を使用する方法としてはそのほかに Cominco の SO<sub>2</sub> 回収法がある。これは亜硫酸アンモニウムの希薄溶液に SO<sub>2</sub> を吸収させ、その溶液に硫酸を加えて吸収した SO<sub>2</sub> を放出させる。2 次製品としては硫酸を得る。また Fulhan-Simon-Carves 法では同じく硫酸を使用し、温度 180°C、圧力 140 気圧で処理して硫酸と単体硫黄を製造する。これら両法は工業的規模で研究が行なわれた。

#### (b) 石灰乳を使用する方法

石灰乳で SO<sub>2</sub> を吸収しその液を酸化して石こう(硫酸カルシウム)とする方法である。Battersea 法、Jecco 法などがあるが、Battersea 法では弱アルカリ性のテムズ河水に石灰乳を混ぜ、それで排ガスを洗う。洗浄液は曝気して酸化し、その硫酸カルシウムを含む溶液をテムズ河に放流する。この Battersea 法は脱硫に相当の経費がかかるが対岸にセントポール大寺院などの歴史的建物がありそれを排ガスの被害から守る目的で経済性を無視して運転されている。

#### (c) その他

以上のほか二酸化マンガンの希薄スラリーで吸収する方法や酸化亜鉛を用いる法などがある。

\* 東京大学生産技術研究所第 4 部

### 3. 乾式プロセス

乾式法は湿式法と異なり多量の水蒸気ミストの発生や温度降下によるトラブルが少ないので大容量の燃焼排ガス処理に適している。しかしその研究の歴史は比較的浅く検討が十分進んでいるとはいえない。

乾式法では固形の触媒、吸収剤、吸着剤が使用されるが排ガス中にはばい煙やタール分などが含まれているので、活性低下を避けるため除じんなどの前処理が必要である。また吸収剤、吸着剤は再生して繰り返し使用するのでこの再生が処理費のかなり大きな部分を占める。

装置としては固形粒子の充てん層とか吸収剤、吸着剤の場合は移動層、流動層も使用される。

#### (1) 吸着法

##### (a) ラインルフト法<sup>2)6)</sup>

ラインルフト法は西独で開発され西独ならびに英国で研究中である。図1は80万kWの発電所の排ガスの脱硫を想定した装置を示す。ラインルフト法では半成コークスに近い活性炭が吸着塔および再生塔内に充てんされ、その活性炭層が内部で徐々に移動する。

吸着塔におけるガスの処理は2段に行なわれる。まず露点以上の湿度にある煙道ガスは吸着塔の底部に入ってそこでSO<sub>3</sub>が除かれる。酸露点が消滅した煙道ガスはいったん外に出て105°Cに冷却され吸着塔のやや上部にもどされる。ガス中のSO<sub>2</sub>はSO<sub>3</sub>に酸化され活性炭に水とともに吸着されて硫酸を生じる。吸着した硫酸と

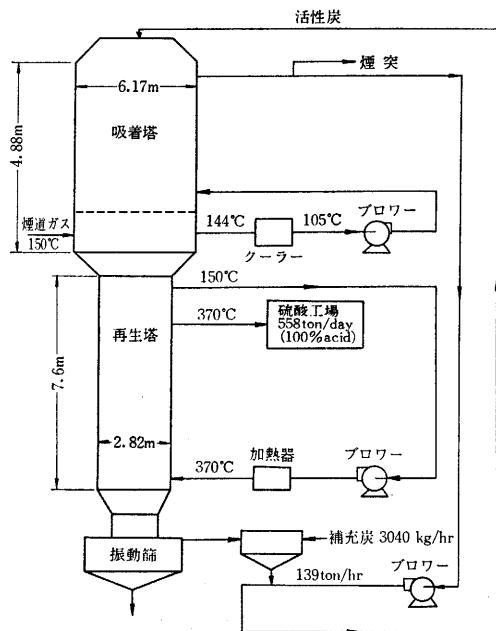


図1 ラインルフト法

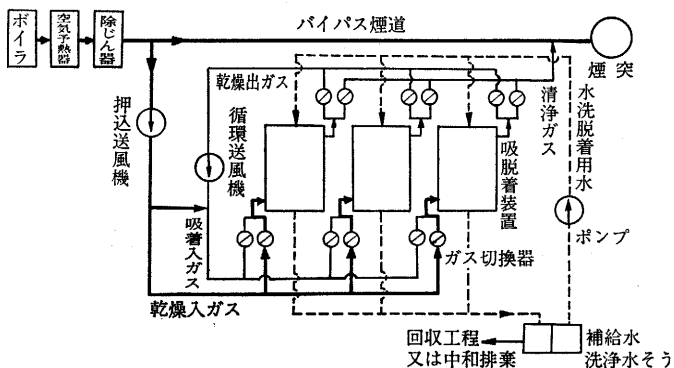


図2 水洗脱着活性炭法

ともに活性炭は再生部へ落ち、そこで温度が上がリ、硫酸はSO<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>Oに解離し、SO<sub>3</sub>は活性炭と反応してCO<sub>2</sub>とSO<sub>2</sub>を生じる。SO<sub>2</sub>が約25%の生成ガスは一部は再生塔を150°Cで去り、370°Cに加熱されて再生塔の下部にもどされ、一部は硫酸プラントに送られる。

##### (b) 水洗脱着活性炭法<sup>1)12)</sup>

ボイラー排ガスを活性炭に接触させるとその中のSO<sub>2</sub>の吸着、SO<sub>2</sub>の酸化によるSO<sub>3</sub>の生成、SO<sub>3</sub>の水和反応によるH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の生成、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の水分による希釈などの逐次反応が活性炭においておこりボイラー排ガスを脱硫する。これはラインルフト法においても同様であるが、水洗脱着法ではラインルフトと異なり活性炭の消耗がないので活性度の高い炭が使用できる。

図2はそのフローシートを示す。ボイラー排ガスは除じん器で煤および粉じんを除いた後活性炭を充てんした吸着装置に送られ、清浄化されて煙突から大気に放出される。なお排ガスの一部は水洗脱着後のぬれた活性炭を乾燥するのに使用され、出てきたガスは排ガスと合流してもう一度吸着装置の吸着塔に入る。活性炭を充てんした吸・脱着装置は東電五井発電所における排ガス処理量6000Nm<sup>3</sup>/hのテストプラントでは6塔を有し、吸着3塔、乾燥2塔、水洗脱着1塔で10時間毎に切換え、乾燥、吸着、脱着の1サイクル60時間で運転されている。各塔の活性炭充てん量約2.5ton、吸着時のガスの接触時間は4秒程度で脱硫率は90~95%である。煙突に送られる清浄ガスの温度は100°C以上、水分はボイラー排ガスと同程度である。

排ガス中のSO<sub>2</sub>は前述のように硫酸として活性炭に吸着されているが、その硫酸濃度は約70%程度で、吸着サイクルが終われば水洗により活性炭から抽出除去される。この水洗によって活性炭層に付着したダストも除去される。テストプラントでは水洗脱着により生じる10~20%希硫酸の濃縮試験も行なわれている。

#### (2) 吸収法<sup>1)4)</sup>

##### (a) マンガン法

活性酸化マンガン法が三菱重工によって開発され、中

部電力と共同で四日市発電所においてパイロットプランにより試験がすすめられている。この方法は吸収剤として活性化マンガンを使用し、図3のようなU字形の吸収塔の中で微粉の吸収剤を吹き込み煙道ガスで搬送させながら接触させ SO<sub>2</sub> を吸収させる。SO<sub>2</sub> ガスを吸収し一部硫酸マンガンとなった活性化マンガンは電気集じん器で捕集しアンモニア水を添加し、高压空気で再生してくり返し使用する。

なおマンガン法には酸化マンガンをを用いて SO<sub>2</sub> を吸収後、かせいソーダ溶液を加え硫酸ソーダと酸化マンガンにもどし、溶液を電解してかせいソーダと希硫酸を得る方法もある。

(b) アルミナ法

アルカライズド・アルミナ法は米国鉱山局が開発し、1960 年以来研究されている。図4に示したように稀薄流動層式の吸収装置を用い、アルミナを担体とした 30~60 メッシュのアルカリ吸収剤(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Na<sub>2</sub>O=3: 2) とガスを接触させる。反応塔の上部は、サイクロンの作用をする構造になっており、ここで吸収剤を捕集して一部はそのまま再循環し、一部は再生塔を通して再循環する。再生塔は移動床式である。ガス温度は吸収塔 250~300°C、再生塔 600~700°C、再生には H<sub>2</sub>, CO などが rich な改質ガスなどを用い 20~50 vol% の H<sub>2</sub>S を得る。この H<sub>2</sub>S はクラウス炉に送ってイオウを回収する。この方法は本年4月からガス量 1,500 Nm<sup>3</sup>/h のパイロット試験を実施中である。吸収剤は重量で 20% 前後の SO<sub>2</sub> を吸収するが、その摩損が多いこと、吸収剤のコストが高いことなどが問題にされている。

(3) 接触酸化法<sup>9)</sup>

排ガス中の SO<sub>2</sub> を V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> などの触媒によって酸化し、硫酸または硫酸塩として回収する方法である。ダスト除去の排ガスを約 450~500°C でバナジウム触媒層に通すと SO<sub>2</sub> は硫酸ガスに酸化される。硫酸ガスは排ガス中の水分と化合して高濃度の硫酸となるがこれをグラスファイバーなどのミスト捕集器で捕集する。接触酸化

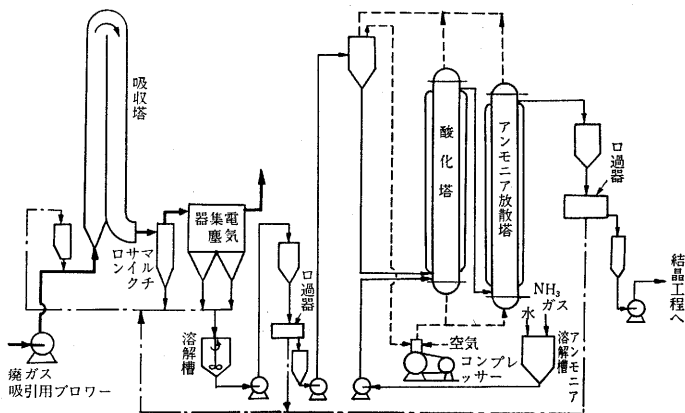
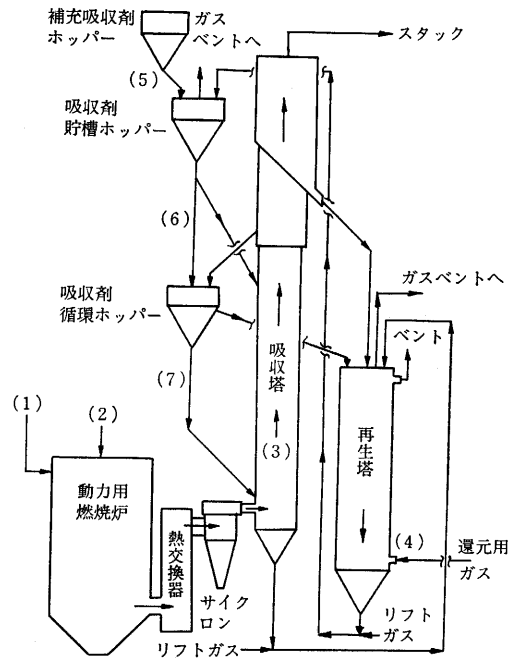


図3 活性化マンガン法



- (1) 1次空気: 18,600 scfh, 400°F (5) 吸収剤: 補充 0.12 lb/hr
- (2) 2次空気: 6,200 scfh, 140°F (6) 吸収剤: 再生供給 130 lb/hr
- (3) 煙道ガス: 24,940 scfh, (7) 吸収剤: 循環 1,300 lb/hr  
[55,000 cfh (625°F)]
- (4) 還元用ガス: 2,300 scfh, 1,200°F  
76.7% H<sub>2</sub>, 14.5% CO, 7.2% CO<sub>2</sub>  
0.3% N<sub>2</sub>, 1.3% CH<sub>4</sub>

図4 アルカライズド・アルミナ法のパイロットプラント

法は触媒の寿命や装置材質の腐食などの点で技術的に多くの問題がある。なお触媒としては酸化鉄や酸化鉄を多量に含む黄土を用いる方法も研究されている。

また清浦法では触媒で酸化後アンモニアガスを吹込んで硫酸アンモニウムとして回収する。

(4) 乾式プロセスの脱硫費の比較

Katell<sup>5)6)</sup>は 80 万 kW 発電所の燃焼排ガスを脱硫する場合の脱硫費について、表1のごとく計算している。これは 3% の硫黄を含む石炭を燃料として考えており、副生物の収益は除外しているが、重油使用の場合にも参考になる。ただしそれぞれ多くの不確定な因子があることはまぬがれないので費用を客観的に算出できるかどうかは疑わしい。

4. 活性炭における SO<sub>2</sub> の吸着速度

活性炭に SO<sub>2</sub> のみが接した場合は反応が起こらず単なる物理吸着がみられる。酸素、水分などが共存すると SO<sub>3</sub> への酸化など反応を伴う吸着となる。ボイラーにおける燃焼排ガス組成は重油の場合、H<sub>2</sub>O: 10~13%, O<sub>2</sub>: 3~6%, CO<sub>2</sub>: 10~13%, SO<sub>2</sub>: 0.12~

表 1 設備費・運転費の比較

プロセス	設備費 \$/kW	運転費 Mills/kWh
ラインルフト	17.77	0.859
アルカライズド・アルミナ	10.64	0.537
接触酸化	21.25	0.613

0.16%, 残りは大部分 N<sub>2</sub> となっているので, 前節に述べたようにこの排ガスを活性炭で脱硫すると逐次反応を生じ硫酸の形で吸着される。

(1) SO<sub>2</sub> 吸着平衡

SO<sub>2</sub> のみが活性炭に接した場合の物理吸着量を図 5 に示した。これは一つの例であって活性炭の種類によって相当異なる。この SO<sub>2</sub> の平衡吸着量は N<sub>2</sub> などの不活性ガス中に SO<sub>2</sub> が同じ分圧で存在してもほぼ等しい吸着量で, 排ガス中の SO<sub>2</sub> の分圧では物理吸着量は常温でも少なく, 温度が高ければさらに少なくなる。しかし O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O が存在すると様相が著しく変わり, 反応吸着となって吸着量は非常に増加する。

(2) 混合ガスにおける吸着

O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O などが共存する場合は反応が起こって一定の吸着量で飽和に達するというにはならない。すなわち活性炭における吸着量は時間とともに増加し図 6 のとき傾向を示す<sup>11)12)</sup>。この吸着量の増加速度はガス中の SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> などの濃度によって異なる。図のような直線的に増加する部分についての筆者らの測定結果を表 2 に示した。

この測定では熱天秤を使用し SO<sub>2</sub> を含む混合ガスの気流中に活性炭粒子をつるして吸着による重量変化を求めた。この重量増加は表の組成の混合ガス中の活性炭粒子への反応を伴う吸着の速度を表わし, 吸着 SO<sub>2</sub> の SO<sub>3</sub> への酸化, 水和による H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の生成, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の水分吸収などによるものである。その結果活性炭の粒子内には濃硫酸が蓄積されてゆくが, その硫酸濃度は重量で 70~85% 程度である。

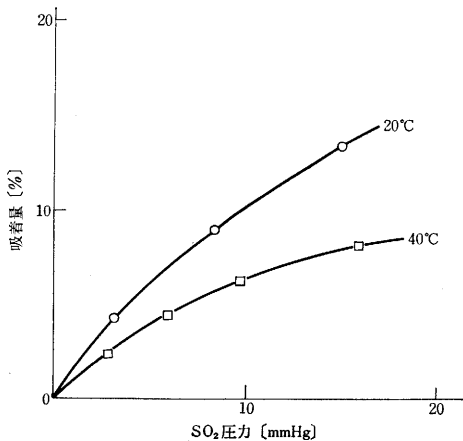


図 5 活性炭における SO<sub>2</sub> の吸着平衡

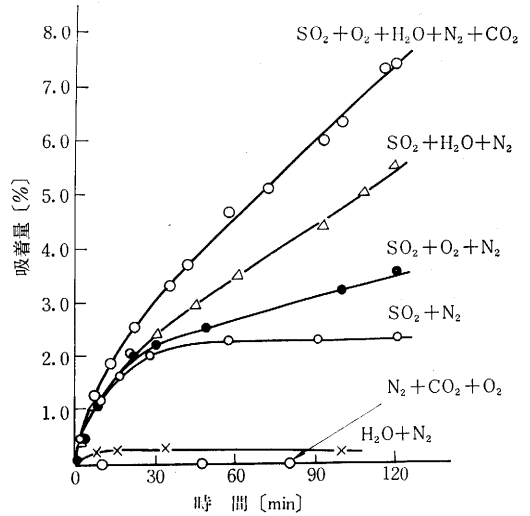


図 6 混合ガスにおける活性炭の全吸着量

表 2 活性炭における SO<sub>2</sub> 吸着速度

(ガス用活性炭 HGR 513)

温度	ガス組成(残りは N <sub>2</sub> ガス)			活性炭の重量増加 (wt%/hr)
	SO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O(湿度%)	
20°C	0.2	4.0	0	0.3
	0.4	"	0	0.6
	0.3	"	17	1.3
	0.26	"	33	2.2
	0.25	"	66	8.5
60°C	0.28	4.0	8	0.4
	2.5	"	8	2.2
	0.2	"	28	0.3
	0.2	"	37	0.4
100°C	0.20	4.0	9	1.2
	0.40	"	"	1.7
	0.80	"	"	2.5
	1.2	"	"	3.6

(脱硫用活性炭 HGK 558)

100°C	0.20	4.0	9	5.8
	0.40	"	"	8.1
	0.80	"	"	11.5

(3) 律速因子

上記のような化学反応を伴う吸着の速度は (1) 粒子外表面における境膜拡散速度, (2) SO<sub>2</sub> の粒内拡散速度, (3) SO<sub>2</sub> の物理吸着速度, (4) 吸着 SO<sub>2</sub> の酸化反応速度などによって支配される。

表 2 の結果について考察する前に, 活性炭粒子に Fe(OH)<sub>3</sub> を添着したものを吸着剤として使用した場合の結果について述べる。図 7 は Fe(OH)<sub>3</sub> 添着活性炭の充てん層に水分を含みぬ SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスを通して出口の SO<sub>2</sub> の濃度変化を測定した結果である。この場合も SO<sub>2</sub> は反応して FeSO<sub>4</sub> となるので反応を伴う吸着で

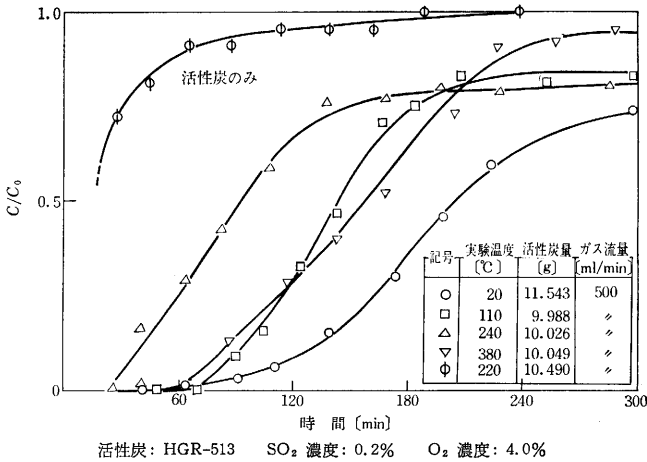


図 7 Fe(OH)<sub>3</sub> 添着活性炭の破過曲線

ある。

この図は破過曲線の初期の過渡現象を表わしており、さらに吸着を継続するとやがて添着 Fe(OH)<sub>3</sub> が全部反応し終わって出口濃度は入口濃度 c<sub>0</sub> に等しくなる。図のような初期の過渡現象は直線平衡の物理吸着における破過曲線の式、(1) 式と途中まではよく一致する。

$$\frac{c}{c_0} = e^{-(\xi+\eta)} I_0(2\sqrt{\xi \cdot \eta}) + \int_0^\xi e^{-(\xi+\eta)} I_0(2\sqrt{\xi \cdot \eta}) \cdot d\xi \quad (1)$$

$$\xi = \frac{K_{Fa} v_t}{\beta \gamma}, \quad \eta = K_{Fa} \frac{H}{u} \quad (2)$$

K<sub>Fa</sub>v<sub>t</sub> = 物質移動総括容量係数, β = 吸着係数, γ = 充てん密度, t = 時間, H = 層高, u = ガス流速

これから K<sub>Fa</sub>v<sub>t</sub> の値を算出すると、図 7 の場合いずれの条件でも K<sub>Fa</sub>v<sub>t</sub> = 4~6 [1/sec] となる。SO<sub>2</sub> の粒内への拡散速度 D<sub>i</sub> を推定<sup>7)</sup>して次式<sup>8)</sup>によって K<sub>Fa</sub>v<sub>t</sub> を算出すると、ちょうどこのような値となる。

$$K_{Fa} v_t = \beta k_s a_v = \frac{15 D_i (1-\varepsilon)}{R^2} \quad (3)$$

R = 粒子半径, ε = 固定層空間率

したがってこの場合は上記の SO<sub>2</sub> の粒内拡散速度が律速段階、すなわち全体の反応速度を支配していることがわかる。

なお高橋<sup>10)</sup>らはこのような固定吸着層の初期的過渡現象に対し反応速度が物理吸着量に比例するとして次式を導いている。

$$\frac{c}{c_0} = e^{-(A\xi+\eta)} I_0(2\sqrt{\xi \cdot \eta}) + A \int_0^\xi e^{-(A\xi+\eta)} I_0(2\sqrt{\xi \cdot \eta}) \cdot d\xi \quad (4)$$

A = (k<sub>r</sub> + K<sub>Fa</sub>v<sub>t</sub>/βγ)/(K<sub>Fa</sub>v<sub>t</sub>/βγ), k<sub>r</sub> = 反応速度定数

(4) 式を用いれば図 7 のごとく破過曲線の c/c<sub>0</sub> が一定値を示すところまで説明できるがこれを用いても同様な結論が得られる。

このような Fe(OH)<sub>3</sub> 添着活性炭の場合に対し、何も添着しない活性炭の O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O が共存する場合の SO<sub>2</sub> 吸着速度は表 2 に示したようで、その吸着量増加速度は粒内拡散が支配的な場合よりも著しく速度が遅い。すなわち活性炭粒内における吸着 SO<sub>2</sub> の酸化反応速度が律速段階であることは明らかである。これについては矢木・大島<sup>13)</sup>は SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 系の反応機構、高橋・関<sup>10)</sup>は SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の反応機構について検討している。高橋らは表面反応が律速かつ活性点の反応進行に伴う減少を考慮して活性炭層における濃度分布や出口濃度の時間的变化について考察し、活性炭の種類により表面反応速度定数、活性点の数などが相違し、それが濃度分布や濃度変化に影響するとしている。これらの解析結果はある程度従来の実験データを説明するが、まだ十分ではなく反応機構についてはまだ種々考えられよう。また表 2 の結果は 100 °C において吸着速度が SO<sub>2</sub> の分圧の 1/2 乗にほぼ比例しているが、これも活性炭の種類で異なるようである。

### 5. むすび

以上各種の脱硫プロセスの紹介を主として行なったが、これらの方法を公害対策として眺めた場合、排ガスが安価に処理できて経済ベースに乗るということも大切であるが、処理によつて SO<sub>2</sub> その他が除去されるのみで新たに別個の物質を排ガスに持ち込むようなことがないことも必要条件であろう。すなわち排ガス中の SO<sub>2</sub> を除去する一方であることが望まれる。

つぎに処理量が膨大であり硫黄分を分離回収して副産物として取り出す場合大量となるのでその形としては固体硫黄が良く、次いで SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> などの形が望ましいと思われる。それら回収物に関しての総合的な計画も必要であろう。なお脱硫プロセスとくに乾式プロセスの研究は各国においてまだ緒についたばかりとも言える状態で今後の研究がまたれる。(1967 年 12 月 27 日受理)

### 文 献

- 1) 厚川麻須美: 化学工業, 18, No. 12, 1 (1967)
- 2) F. Johswich: Brennstoff-Wärme-Kraft, 14, Nr. 3, 105 (1962)
- 3) 紙野・鬼塚: 化学装置, 9, No. 2, 16 (1967)
- 4) " : " 9, No. 3, 19 (1967)
- 5) Katell, S & K.D. Plants: Hydrocarbon Processing, 46, No. 7, 161 (1967)
- 6) S. Katell: CEP, 62, 67 (1966)
- 7) 河添・杉山・福田: 化学工学, 30, 1007 (1966)
- 8) 河添邦太郎: 化学工学, 31, 354 (1967)
- 9) 清浦雷作: 化学工場, 10, No. 4, 40 (1966)
- 10) 高橋・関: 化学工学協会第 6 回総合シンポジウム (1967)
- 11) 玉木・田村: 工業技術, 7, No. 7, 27 (1966)
- 12) 田村・堀・高品: 火力発電, 18, No. 4, 36 (1967)
- 13) 矢木・大島: 第四回反応工学シンポジウム (1964)