

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-136251  
(P2007-136251A)

(43) 公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1D 53/14</b> (2006.01)	BO1D 53/14 103	4D020
<b>BO1D 53/86</b> (2006.01)	BO1D 53/36 ZABD	4D048
<b>BO1J 31/02</b> (2006.01)	BO1J 31/02 103A	4G169
<b>C1OL 3/10</b> (2006.01)	C1OL 3/00 B	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-329102 (P2005-329102)	(71) 出願人	000002107 住友重機械工業株式会社 東京都品川区北品川五丁目9番11号
(22) 出願日	平成17年11月14日 (2005.11.14)	(74) 代理人	100078905 弁理士 羽片 和夫
		(72) 発明者	三木 康平 神奈川県横須賀市夏島町19番地 住友重 機械工業株式会社横須賀製造所内
		(72) 発明者	竹原 三雄 東京都品川区北品川5丁目9番11号 住 友重機械工業株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 哲史 神奈川県横須賀市夏島町19番地 住友重 機械工業株式会社横須賀製造所内

最終頁に続く

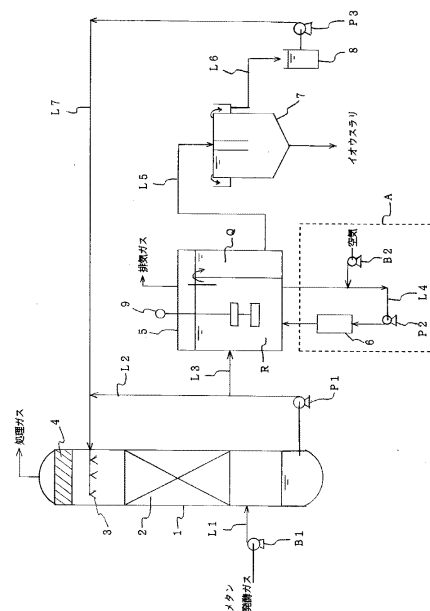
(54) 【発明の名称】 硫化水素含有ガスの湿式脱硫方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 硫化水素含有ガス中に含まれる硫化水素を吸収して不活化した吸収液の再生において空気利用率が高く、かつ、再生器の小型化が可能な湿式脱硫方法及び装置を提供する。

【解決手段】 硫化水素含有ガスを湿式吸収塔において芳香族有機化合物触媒あるいは鉄化合物等を含有する吸収液と接触させて硫化水素を吸収除去し、この硫化水素を吸収して活性の低下した吸収液に酸素含有ガスを供給してイオウを分離回収すると共に、吸収液を再生し、再生された吸収液を前記湿式吸収塔に循環する湿式脱硫法において、活性の低下した吸収液中に酸素含有ガスのマイクロバブルを供給して再生するようにした。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

硫化水素含有ガスを湿式吸収塔において芳香族有機化合物触媒あるいは鉄化合物等を含む吸収液と接触させて硫化水素を吸収除去し、この硫化水素を吸収して活性の低下した吸収液に酸素含有ガスを供給してイオウを分離回収すると共に、吸収液を再生し、再生された吸収液を前記湿式吸収塔に循環する湿式脱硫法において、活性の低下した吸収液中に酸素含有ガスのマイクロバブルを供給して再生することを特徴とする硫化水素含有ガスの湿式脱硫方法。

## 【請求項 2】

マイクロバブルの気泡径が概略 0.1 ~ 100  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の硫化水素含有ガスの湿式脱硫方法。 10

## 【請求項 3】

硫化水素含有ガスを湿式吸収塔において芳香族有機化合物触媒あるいは鉄化合物等を含む吸収液と接触させて硫化水素を吸収除去し、再生器において、硫化水素を吸収して活性の低下した吸収液中に酸素含有ガスを供給してイオウを分離回収すると共に、吸収液を再生し、再生された吸収液を前記湿式吸収塔に循環する湿式脱硫装置において、前記再生器の吸収液中に酸素含有ガスのマイクロバブルを供給するマイクロバブル発生装置を設けたことを特徴とする硫化水素含有ガスの湿式脱硫装置。

## 【請求項 4】

マイクロバブル発生装置が空気せん断型ポンプと空気せん断型ノズルからなることを特徴とする請求項 3 記載の硫化水素含有ガスの湿式脱硫装置。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、石炭、石油などの分解ガスやバイオプラントのメタン発酵ガスなどに含まれる硫化水素を吸収液で吸収除去し、硫化水素を吸収した吸収液を空気などの酸素含有ガスで再生する湿式脱硫方法及び装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

コークス炉ガス、石炭分解ガス、石油分解ガス、天然ガス、バイオプラントのメタン発酵ガス等には硫化水素が含まれており、これをそのまま燃料として使用すると燃焼時に硫酸化物が生成して大気汚染を招いたり、また、そのまま原料ガスとして使用すると、反応器等の腐食、触媒の劣化、製品純度の低下といった問題が生ずるため、ガス中から硫化水素を取り除く、つまり、脱硫する必要がある。 30

## 【0003】

従来の脱硫技術としては、多量のガスを処理するのに適した湿式法が使用されている。代表的な湿式脱硫法としては、ナフトキノンスルホン酸塩を用いるタカハックス法、ピクリン酸を用いるフマックス法、アントラキノジスルホン酸塩を用いるストレッドフォード法などが上げられる。

## 【0004】

これらの方法は、いずれも吸収塔において、上記のナフトキノンスルホン酸、ピクリン酸、アントラキノジスルホン酸などの芳香族有機化合物触媒（レドックス触媒）を含むアルカリ性溶液に硫化水素含有ガスを接触させて硫化水素を吸収除去し、再生器において、硫化水素を吸収した吸収液を空気などの酸素含有ガス（以下、単に空気と記す）と接触させて再生し、硫化水素をイオウなどとして回収する方法である（例えば、非特許文献 1 参照）。 40

## 【0005】

上記の方法は芳香族有機化合物触媒が硫化水素を酸化してイオウを生成し、触媒物質は還元される。還元状態になった触媒は再生過程で空気によって酸化されて再生される。

しかし、この再生過程での触媒の酸化速度が遅いため、空気の利用率が低く、大容量の 50

空気を必要とする。また、大きな再生器を必要とするという問題を有している。

【0006】

また、炭酸ナトリウムと水酸化第二鉄の懸濁水溶液を用いてガス中の硫化水素を  $Fe_2S_3$  として吸収除去し、再生過程において、活性の低下した吸収液を空気と接触させて再生すると共に、生成するイオウを回収するフェロックス法が知られている。

また、この方法に類似した方法として、第二鉄塩にヒドロキシ酢酸とクエン酸などを混合したキレート剤を添加して得られる第二鉄キレート水溶液を、硫化水素含有ガスと反応させてガス中の硫化水素をフェロックス法と同様に  $Fe_2S_3$  として吸収除去し、再生過程で活性の低下した吸収液を空気中で再生すると共に、生成するイオウを回収する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

10

【0007】

上記の鉄化合物を使用する二つの方法では、吸収液中に生成した固体の  $Fe_2S_3$  の空気による酸化速度が遅いため、前述した芳香族有機化合物触媒の酸化と同様に、空気利用率が低く、大容量の空気を必要とする。また、同様に大型の再生器が必要になるという問題を有している。

【0008】

湿式脱硫法で使用されている吸収塔としては、処理ガス量が多いため、通常、吸収塔の下部より被処理ガスを導入し、吸収塔の上部より吸収液を噴霧流下させる向流型の吸収塔が使用される。

【0009】

他方、再生器は再生用の空気を塔下部より導入し、再生器の塔上部より吸収塔で使用されて活性の低下した吸収液（以下、不活化吸収液と記す）を噴霧して向流接触させる気相酸化（気中再生）方式や、不活化吸収液中に多孔性焼結体などからなる散気板や口径の小さな噴射ノズルを用いて細かな空気の気泡を不活化吸収液中に導入する液相酸化（液中再生）方式がある。

20

【0010】

再生器の塔上部より液を噴霧して再生する方式では、気液の接触時間が短いこと、吸収液の濃度が高いことなどから再生速度（酸化速度）が遅い吸収液を再生するには、大量の空気を必要とする共に、大型の再生器が必要になる。

【0011】

また、液中再生方式は比較的コンパクトな設備とすることができるが、微細な細孔を有する散気板や口径の小さな噴射ノズルより放出される気泡は直径がミリメートルオーダの比較的大きな気泡のため、液中への酸素の溶解速度が遅く、多くの酸素を溶解させるためには大容量の空気を供給する必要がある。また、過剰な空気を液相に供給すると、発泡が生じ、装置の運転を止めなければならない場合もある。

30

【0012】

湿式脱硫法における不活化吸収液の再生における上記の問題を解決するために、硫化水素含有ガスを吸収して不活化した芳香族有機化合物触媒を、空気と接触させて再生する再生塔の底部側壁に空気噴出用の多孔式ノズルを多数設置する湿式脱硫における液中再生装置が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

40

この方式は多数の孔を有するノズルより噴出させるので、酸素の溶解性はある程度改善されるが、ノズルより放出される気泡が比較的大きいため、空気利用率も十分ではなく大容量の空気を必要とするという問題がある。

【0013】

また、複数の気液混合ノズルを用いて酸化処理する液に空気などの微細気泡を供給する酸化処理用気泡塔が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

この方式ではプロワから供給される空気を、ポンプで送られる気泡塔の酸化処理する液と共に、気液混合ノズルより気泡塔内の酸化処理する液中に噴出させるもので、多孔式ノズルなどに比べて微細な気泡を発生させることが可能である。しかし、この方式でも液中に効率よく酸素を溶解させるのに必要な十分微細な気泡を発生させることはできない。

50

## 【0014】

【非特許文献1】日本瓦斯協会著 「都市ガス工業 オイルガス編、日本瓦斯協会、S 44 / 11 P 146」。

【特許文献1】特開昭59 - 112824号

【特許文献2】特開平11 - 276841号

【特許文献3】特開昭62 - 192490

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0015】

硫化水素含有ガス中に含まれる硫化水素を吸収して不活化した吸収液の再生において、空気利用率が高く、かつ、再生器の小型化が可能な湿式脱硫方法及び装置を提供することを目的とする。 10

【課題を解決するための手段】

## 【0016】

本発明は、上述した課題を達成するためになされたもので、以下の手段で解決された。

硫化水素含有ガスを処理する方法であって、硫化水素含有ガスを湿式吸収塔において芳香族有機化合物触媒あるいは鉄化合物等を含有する吸収液と接触させて硫化水素を吸収除去し、この硫化水素を吸収して活性の低下した吸収液に酸素含有ガスを供給してイオウを分離回収すると共に、吸収液を再生し、再生された吸収液を前記湿式吸収塔に循環する湿式脱硫法において、活性の低下した吸収液中に酸素含有ガスのマイクロバブル（超微細気泡）を供給して再生するようにした。 20

また、マイクロバブルの気泡径が概略0.1 ~ 100 μmであることを特徴とする。

## 【0017】

硫化水素含有ガスを処理する装置であって、硫化水素含有ガスを湿式吸収塔において芳香族有機化合物触媒あるいは鉄化合物等を含有する吸収液と接触させて硫化水素を吸収除去し、再生器において、硫化水素を吸収して活性の低下した吸収液中に酸素含有ガスを供給してイオウを分離回収すると共に、吸収液を再生し、再生された吸収液を前記湿式吸収塔に循環する湿式脱硫装置において、前記再生器の吸収液中に酸素含有ガスのマイクロバブルを供給するマイクロバブル発生装置を設けたことを特徴とする硫化水素含有ガスの湿式脱硫装置。 30

また、マイクロバブル発生装置が空気せん断型ポンプと空気せん断型ノズルからなることを特徴とする。

【発明の効果】

## 【0018】

本発明によれば、硫化水素含有ガスに含まれる硫化水素を吸収して不活化した吸収液中に空気のマイクロバブルを供給することにより、吸収液中への酸素の溶解効率を大幅に高めることができる。

従来散気板、多孔式ノズルあるいは気液混合ノズルなどを使用して液中に酸素を供給する方法に比べて、空気利用率が大幅に改善されるため、大型の空気ブロワなどを必要とせず、また、再生器の小型化が可能であり、湿式脱硫装置のコンパクト化を図ることができる。また、ブロワの小容量化などによって動力費の大幅な低減が可能である。 40

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

以下、本発明に関する好適な実施形態を添付図面に従って説明するが、本発明は下記の実施の形態になんら限定されるものではなく、適宜変更して実施することが可能である。図1は本発明の湿式脱硫方法を実施するための処理装置の好適な一実施形態を模式的に示す構成図である。

## 【0020】

1は湿式吸収塔（以下、単に吸収塔と記す）、5は反応部Rと脱気部Qからなる再生器、7は沈殿槽などの固液分離装置、8は再生吸収液貯槽、Aは再生器5の反応部Rの液中 50

に空気のマイクロバブルを供給するための空気ブロワあるいは空気コンプレッサなどの送風機 B 2、空気せん断型ポンプ P 2 及び空気せん断型ノズル（例えば、ブレンダーやラインミキサーなど）6 などから構成されるマイクロバブル発生装置である。

#### 【0021】

硫化水素を含有するメタン発酵ガス（バイオガス）などの被処理ガスがブロワ B 1 により誘引され、被処理ガス導入管 L 1 を介して吸収塔 1 に導入される。導入された被処理ガスは気液の接触効率を高める充填材 2 の間隙を通りながら吸収塔 1 の上部に向かって流れ、上部のスプレーノズル 3 より供給される吸収液と向流接触することによって硫化水素が吸収されて除去され、更に上部に設けられたミストセパレータ 4 でミストが除去された後、処理されたガスは吸収塔 1 の上部より取り出され、燃料ガスあるいは化学用原料ガスなどとして利用される。

10

なお、吸収塔 1 内の充填材 2 を設けずに、上部に吸収液を細かく噴霧できるスプレーノズル 3 のみを配した吸収塔でもよい。

#### 【0022】

吸収塔 1 に使用する吸収液としては、先に説明した種々の吸収液を使用することが可能である。

例えば、芳香族有機化合物を触媒として使用するタカハックス法の吸収液の場合には、吸収塔 1 の吸収液としては、 $\text{NH}_4\text{OH}$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のアルカリ剤を用い、触媒としてはナフトキノンスルホン酸ナトリウムが用いられる。また、第二鉄塩を吸収剤として使用する場合には、吸収液としては、第二鉄塩にヒドロキシ酢酸とクエン酸及びノ又はギ酸を添加して得られる pH 約 5.5 ~ 8 に調整した水溶液が用いられる。

20

#### 【0023】

吸収塔 1 底部の吸収液は、ポンプ P 1 によって送液管 L 2 を介して、一部は吸収塔 1 の上部に戻されて循環使用され、残部は硫化水素を吸収して吸収能力が低下した不活化吸収液として送液管 L 3 を介して再生器 5 の反応部 R に供給される。反応部 R に供給された不活化吸収液中にはマイクロバブル発生装置 A によって生成した空気のマイクロバブルが供給される。

#### 【0024】

マイクロバブル発生装置 A では、送風機 B 2 から供給される空気が再生器 5 の反応部 R 内の液と共に液循環配管 L 4 を介して空気せん断型ポンプ P 2 に送られる。ポンプ P 2 内で 2 相旋回流を発生させ、空気がせん断され、液中にマイクロバブルが発生する。このマイクロバブルが混入した液を空気せん断型のノズル 6 内で、さらに旋回流でもって空気をせん断することにより、気泡径がマイクロメートルレベルの超微細な気泡であるマイクロバブルを発生させることができる。生成したマイクロバブルは空気せん断型ノズル 6 を経て反応部 R に供給される。

30

#### 【0025】

図に示す実施形態では、空気せん断型ノズル 6 を反応部 R の外部に設けるようにしたが、反応部 R の側壁や液中に設けるようにすることも可能である。

#### 【0026】

従来の散気板、多孔式ノズルあるいは気液混合ノズルを用いる方式では困難であったマイクロバブルを、上記のような空気せん断型ポンプ P 2 と空気せん断型ノズル 6 を用いて 2 段旋回流を起こさせることにより、安定して発生させることが可能である。

40

#### 【0027】

再生器 5 の反応部 R の液中に供給されるマイクロバブルは気泡径が非常に小さいので、気泡の上昇速度が遅く、また気泡同士が合体しにくいので液中に微細な気泡として長時間滞留することができ、酸素の溶解効率が著しく高い。このため反応部 R の液中への溶存酸素の供給能力が高いので、液中の還元物質（還元状態にある芳香族有機化合物触媒や  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ）の酸化反応を効率よく促進することができる。また、空気利用率が高いので、空気ブロワなどの送風機の小型化、省動力化及び再生器の小容積化を図ることが可能である。

50

## 【0028】

また、発泡性のある吸収液の再生の場合、従来の方法では空気供給量が多いため、発泡が著しく、装置の運転を停止しなければならない事態が生ずるが、マイクロバブルを使用する本発明の方法においては、使用する空気量が著しく少ないので、このような問題を回避することができる。

## 【0029】

再生器5の反応部Rで処理された吸収液は、反応部Rを溢流して脱気部Qに流入する。吸収液が脱気部Qに滞留する間に吸収液中に懸濁している気泡は液相から気相に移動して脱気されるので、脱気された吸収液は脱気部Qの下部より取り出される。

吸収液中のマイクロバブルの脱気に必要な吸収液の脱気部Qにおける滞留時間は概略10～60分程度である。 10

## 【0030】

なお、反応部Rの液の攪拌は、マイクロバブルではガスリフト効果が小さく、液の攪拌力が弱いので、必要に応じて反応部Rに攪拌機9を設けて攪拌することができる。

攪拌機9を使用する代わりに液循環配管L4に流す液の循環量を増やすか、あるいは、別途反応部Rの液を循環させる手段や、反応部Rの液を通気攪拌する手段を設けて攪拌するようにしてもよい。

## 【0031】

脱気された吸収液は送液管L5を介して沈殿槽などの固液分離装置7に供給され、吸収液中に存在する遊離イオウが分離回収される。イオウなどの固形物が分離除去された吸収液は再生済吸収液として送液管L6を介して再生吸収液貯槽8に送られて貯留され、ポンプP3により吸収液返送管L7を介して吸収塔1に循環されて再使用される。 20

## 【0032】

なお、図1の実施形態では、反応部Rと脱気部Qが一体となった再生器5の例を示したが、反応部Rと脱気部Qを分離させるようにしてもよい。

また、空気せん断型ノズル6が遊離イオウなどの固形物によって閉塞するような恐れがある場合には、再生器5の反応部Rの液を使用する代わりに、イオウなどの固形物が取り除かれた再生済吸収液貯槽8の再生済吸収液を使用してマイクロバブルを生成させて反応部Rに供給するようにすることも可能である。

## 【0033】

また、図1の実施形態では、遊離イオウを分離する固液分離装置7として沈殿槽を使用する場合を示したが、遠心分離機などを使用することも可能である。 30

## 【0034】

本発明において、マイクロバブルの好ましい気泡径は約0.1～100 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは概略数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ である。0.1 $\mu\text{m}$ 以下と非常に小さなマイクロバブルでは、そのような気泡を発生させるために高価で複雑な装置が必要になる。また、液相に包含されたこのような微細な気泡は、液中からの分離が困難になり、生成イオウを沈殿槽などの固液分離装置で分離しようとする、イオウの固形粒子に気泡が付着して分離が困難になること、また、気泡を含んだ再生吸収液が吸収塔1に供給されると、メタンガスなどの燃料ガスや原料ガス中に酸素などの不純物が混入する可能性がある。 40

## 【0035】

逆に100 $\mu\text{m}$ 以上の気泡になると、気泡の径が大きくなり、酸素の溶解速度が遅くなると共に、気泡の上昇速度も速くなり、液中への酸素供給速度が著しく低下するので、再生用空気の使用量が大幅に増大する。

## 【0036】

ちなみに、直径が数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の空気マイクロバブルの水中への酸素の総括酸素移動容量係数( $K_L a$ )は、従来の散気板、多孔性ノズル、気液混合ノズルなどの方式で得られるミリメートルオーダ前後の気泡に比べて約2～5倍程度高く、きわめて高い空気利用率が取れるので、使用する空気量が従来のものに比べて概略2/3～1/2と大幅な低減が可能である。

## 【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の湿式脱硫方法を実施するための処理装置の好適な一実施形態を模式的に示す構成図である。

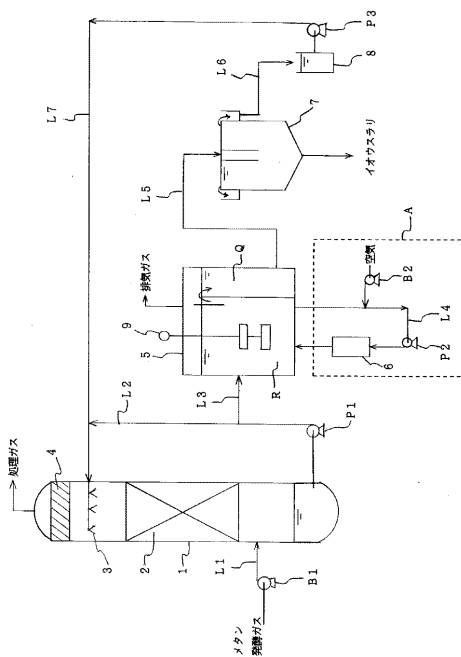
## 【符号の説明】

【0038】

- 1 吸収塔
- 2 充填材
- 3 スプレーノズル
- 4 ミストセパレータ
- 5 再生器
- 6 空気せん断型ノズル
- 7 固液分離装置
- 8 再生吸収液貯槽
- 9 攪拌機
- P 2 空気せん断型ポンプ

10

## 【図1】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4D020 AA04 BA04 BA20 BB03 BC05 CA05 CB08 CB26 CC12 CC20  
CD04 DA03 DB20  
4D048 AA03 BA50X BD04 CA03 CD01  
4G169 AA02 AA10 BA21A BA21B BC02B BE22B BE37A BE37B CA01 CA02  
CA07 CA11 GA06