

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3565972号  
(P3565972)

(45) 発行日 平成16年9月15日(2004.9.15)

(24) 登録日 平成16年6月18日(2004.6.18)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

CO2F 1/74  
CO2F 1/58

CO2F 1/74 1 O 1  
CO2F 1/58 Z A B Q

請求項の数 2 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-38863 (22) 出願日 平成8年1月31日(1996.1.31) (65) 公開番号 特開平9-206766 (43) 公開日 平成9年8月12日(1997.8.12) 審査請求日 平成14年9月13日(2002.9.13)</p>	<p>(73) 特許権者 000231682 新日本石油化学株式会社 東京都港区虎ノ門一丁目2番6号 (74) 代理人 100083035 弁理士 前島 肇 (72) 発明者 清水 五十雄 神奈川県横浜市金沢区長浜2-3-5 (72) 発明者 孝橋 純一 神奈川県横浜市金沢区並木2-12-4- 205  審査官 小久保 勝伊</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃ソーダの湿式酸化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の工程(1)、(2)、(3)、(4)および(5)からなることを特徴とする廃ソーダの湿式酸化方法、

(1) 主として硫化水素および二酸化炭素からなる酸性物質を含む炭化水素流体にアルカリ水溶液を接触させ該酸性物質を吸収させてなるアルカリ廃水を、150~350、15~100気圧の範囲で、該アルカリ廃水を液相に保持し、過剰の分子状酸素と接触させて酸化する湿式酸化工程、

(2) 湿式酸化工程から流出する酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、0.1気圧以上、5気圧以下に減圧する工程、

(3) 減圧後、前記酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、気液分離槽において気相と液相に分離する工程、

(4) 分離した液相の少なくとも一部を、温度80以下、10以上に冷却する工程、および

(5) 冷却した前記液相の少なくとも一部を、前記工程(3)において気液分離層で分離された気相と気液接触させることにより該気相を冷却する工程。

【請求項2】

次の工程(1)、(2)、(3)、(4)および(5)からなることを特徴とする廃ソーダの湿式酸化方法、

(1) 主として硫化水素および二酸化炭素からなる酸性物質を含む炭化水素流体にアルカ

リ水溶液を接触させ該酸性物質を吸収させてなるアルカリ廃水を、150～350、15～100気圧の範囲で、該アルカリ廃水を液相に保持し、過剰の分子状酸素と接触させて酸化する湿式酸化工程、

(2) 湿式酸化工程から流出する酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、0.1気圧以上、5気圧以下に減圧する工程、

(3) 減圧後、前記酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、気液分離槽において気相と液相に分離する工程、

(4) 分離した液相の少なくとも一部を、温度80以下、10以上に冷却する工程、および

(5) 冷却した前記液相の少なくとも一部を、前記気液分離槽に循環供給し、該気液分離層内において、工程(3)で分離された前記気相と気液接触させて該気相を冷却する工程。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、硫黄分を含むナフサ、ブタン、エタンなどの軽質炭化水素を熱分解して得られるエチレン、プロピレンなどの炭化水素流体中に含まれる硫黄化合物を、アルカリ水溶液により吸収除去する際の排出液、いわゆる廃ソーダを湿式酸化する方法に関するものである。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

硫黄分を含む炭化水素類を熱分解、接触分解および接触改質等の操作を施したとき、硫黄分は硫化水素に転換される。硫化水素は、その後の精製工程において触媒毒等の有害な作用を及ぼすために除去する必要がある。

工業的な除去法としては、アルカリ水溶液と接触させて吸収除去する方法が用いられている。アルカリ水溶液を用いた洗浄操作から排出されるアルカリ廃水は、通常廃ソーダと呼ばれ、吸収した硫化水素による強い悪臭を有し、また化学的酸素要求量(COD)の値も高い。このため公害防止の見地から、悪臭の除去とCOD値低減を目的とする除害操作が必要となる。

#### 【0003】

上記アルカリ廃水の除害操作として提案されている方法の中では、水が液相を保持し得る条件において分子状の酸素と接触させて酸化する方法、すなわち湿式酸化法が工業的には好ましい方法と考えられている。このため従来から種々の装置や技術が提案されている。通常、湿式酸化は、水の沸点を遙かに越える150以上の高温で行われ、この温度で水を液相に保つために20気圧以上の圧力下で処理する。従って、高温高压で反応器から排出される酸化済みアルカリ廃水を、安定に冷却しかつ気液分離を行うことが、湿式酸化装置の運転を長期間安定した状態で継続するためには重要な因子となる。

#### 【0004】

しかるに、湿式酸化装置に供給されるアルカリ廃水中には、微量の有機物質に加え、アルカリ水溶液に吸収された炭酸ナトリウムおよび主たる被酸化物質としての硫化ナトリウムが含まれているため、湿式酸化処理を経た酸化済みアルカリ廃水には、微量の有機物質ならびに炭酸ナトリウム、硫化ナトリウム、過剰の苛性ソーダ等の無機物質が含まれている。

従って、酸化済みアルカリ廃水の冷却や気液の分離操作においては、スラッジ等が発生し易く、極端な場合には配管を閉塞することがある。

#### 【0005】

そこで、従来種々の方法が提案されているが、まだ十分な解決方法がない。例えば、特開平6-277682号公報で提案されているように、高温高压の酸化済みアルカリ廃水と低温のアルカリ廃水とを直接混合して熱交換させ、酸化済みアルカリ廃水を冷却する方法では、熱交換器の閉塞により長期の安定運転が不可能である。

10

20

30

40

50

また、例えば特開昭49-54269号公報には、アルカリ廃水中に空気を共存させてスラッジの発生を抑制する方法が提案されているが、本発明のように石油類の熱分解工程から得られるアルカリ廃水に適用した場合には、熱交換器におけるスラッジの発生を十分に抑制することは困難である。

また前述のように、酸化済みアルカリ廃水には、多量の無機塩および苛性ソーダが含まれているため、湿式酸化後の気液分離が不十分であると、分離されたガス中に強いアルカリ性を示す苛性ソーダが同伴される可能性もある。

このように、湿式酸化反応器から流出する流体の安定した冷却および完全な気液分離を行う方法の開発が望まれている。

【0006】

10

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような事情に鑑み、アルカリ廃水の湿式酸化反応器から流出する流体の安定した冷却および完全な気液分離を可能にする湿式酸化方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明の第1は、次の工程(1)および(2)からなることを特徴とする廃ソーダの湿式酸化方法に関する。

(1)主として硫化水素および二酸化炭素からなる酸性物質を含む炭化水素流体にアルカリ水溶液を接触させ酸性物質を吸収させてなるアルカリ廃水を、アルカリ廃水が液相を保持する高温高圧下において過剰の分子状酸素と接触させて酸化する湿式酸化工程、および  
(2)湿式酸化工程から流出する酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、減圧弁により0.1気圧以上、5気圧以下に減圧する工程。

20

【0008】

本発明の第2は、次の工程(1)、(2)および(3)からなることを特徴とする廃ソーダの湿式酸化方法に関する。

(1)主として硫化水素および二酸化炭素からなる酸性物質を含む炭化水素流体にアルカリ水溶液を接触させ酸性物質を吸収させてなるアルカリ廃水を、アルカリ廃水が液相を保持する高温高圧下において過剰の分子状酸素と接触させて酸化する湿式酸化工程、  
(2)湿式酸化工程から流出する酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、0.1  
気圧以上、5気圧以下に減圧する工程、および  
(3)減圧後、前記酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、気液分離槽において気相と液相に分離する工程。

30

【0009】

本発明の第3は、次の工程(1)、(2)、(3)および(4)からなることを特徴とする廃ソーダの湿式酸化方法に関する。

(1)主として硫化水素および二酸化炭素からなる酸性物質を含む炭化水素流体にアルカリ水溶液を接触させ酸性物質を吸収させてなるアルカリ廃水を、アルカリ廃水が液相を保持する高温高圧下において過剰の分子状酸素と接触させて酸化する湿式酸化工程、  
(2)湿式酸化工程から流出する酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、0.1  
気圧以上、5気圧以下に減圧する工程、  
(3)減圧後、前記酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、気液分離槽において気相と液相に分離する工程、および  
(4)分離した液相の少なくとも一部を、温度80以下、10以上に冷却する工程。

40

【0010】

本発明の第4は、次の工程(1)、(3)、(4)および(5)からなることを特徴とする廃ソーダの湿式酸化方法に関する。

(1)主として硫化水素および二酸化炭素からなる酸性物質を含む炭化水素流体にアルカリ水溶液を接触させ酸性物質を吸収させてなるアルカリ廃水を、アルカリ廃水が液相を保持する高温高圧下において過剰の分子状酸素と接触させて酸化する湿式酸化工程、

50

(3) 前記酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、気液分離槽において気相と液相に分離する工程、

(4) 分離した液相の少なくとも一部を、温度80以下、10以上に冷却する工程、および

(5) 冷却した前記液相の少なくとも一部を、前記工程(3)において気液分離層で分離された気相と気液接触させることにより該気相を冷却する工程。

【0011】

本発明の第5は、次の工程(1)、(2)、(3)、(4)および(5)からなることを特徴とする廃ソーダの湿式酸化方法に関する。

(1) 主として硫化水素および二酸化炭素からなる酸性物質を含む炭化水素流体にアルカリ水溶液を接触させ酸性物質を吸収させてなるアルカリ廃水を、アルカリ廃水が液相を保持する高温高压下において過剰の分子状酸素と接触させて酸化する湿式酸化工程、

(2) 湿式酸化工程から流出する酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、0.1気圧以上、5気圧以下に減圧する工程、

(3) 減圧後、前記酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、気液分離槽において気相と液相に分離する工程、

(4) 分離した液相の少なくとも一部を、温度80以下、10以上に冷却する工程、および

(5) 冷却した前記液相の少なくとも一部を、前記工程(3)において気液分離層で分離された気相と気液接触させることにより該気相を冷却する工程。

【0012】

本発明の第6は、次の工程(1)、(2)、(3)、(4)および(5)からなることを特徴とする廃ソーダの湿式酸化方法に関する。

(1) 主として硫化水素および二酸化炭素からなる酸性物質を含む炭化水素流体にアルカリ水溶液を接触させ酸性物質を吸収させてなるアルカリ廃水を、アルカリ廃水が液相を保持する高温高压下において過剰の分子状酸素と接触させて酸化する湿式酸化工程、

(2) 湿式酸化工程から流出する酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、0.1気圧以上、5気圧以下に減圧する工程、

(3) 減圧後、前記酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混合物を、気液分離槽において気相と液相に分離する工程、

(4) 分離した液相の少なくとも一部を、温度80以下、10以上に冷却する工程、および

(5) 冷却した前記液相の少なくとも一部を、前記気液分離槽に循環供給し、該気液分離層内において、工程(3)で分離された前記気相と気液接触させて該気相を冷却する工程。

【0013】

以下、さらに本発明を説明する。

工程(1)：

主として硫化水素および二酸化炭素からなる酸性物質を含む炭化水素流体とは、ガス状、液状またはこれらの混合相からなる流体であり、例えば硫黄分を含むナフサ、ブタン、エタンなどの軽質炭化水素を、エチレン、プロピレンなどのオレフィン製造のために熱分解または接触分解する工程から得られるエチレンなどのガスが挙げられる。上記の軽質炭化水素は、硫黄、酸素などを含み、これらの元素は熱分解されることにより硫化水素および二酸化炭素となって分解ガス中に混入している。本発明における好ましい炭化水素流体は、主たる酸性物質として硫化水素および二酸化炭素を含むものである。

【0014】

エチレンなどのオレフィンガスは、精製の過程でアセチレンなどの高度不飽和炭化水素の除去のため水素添加工程に供されるが、その際にオレフィンガス中の硫化水素は、水素添加触媒の触媒毒になることがある。触媒毒となる硫化水素を除去するためには、スクラバーにおいてオレフィンガスをアルカリ水溶液で洗浄し、硫化水素をアルカリ水溶液中に吸

10

20

30

40

50

収させる。この際、オレフィンガス中の二酸化炭素などの酸性物質も同時に吸収除去される。

通常、スクラバーの洗浄水としては、苛性ソーダ、苛性カリ、アンモニアなどのアルカリ、好ましくは苛性ソーダのような強塩基の水溶液が用いられる。

以下の工程については、苛性ソーダ水溶液で洗浄することにより得られるアルカリ廃水を例にとり説明する。

【0015】

上記のようにして硫化水素を吸収したアルカリ廃水中では、硫黄分は硫化ナトリウムと水酸化ナトリウムとして平衡関係を保持しながら存在し、通常チオ硫酸ナトリウムは実質的に検出されない。また酸性物質として吸収される二酸化炭素は実質上炭酸ナトリウムとして存在し、重炭酸ナトリウムの形では存在しない。スクラバーからのアルカリ廃水には、僅かではあるが油状の炭化水素が含まれることがあるため、一般には湿式酸化処理に供する前に抽出分離等の前処理を行い、実質的に湿式酸化に影響を与えない程度まで除去するが、微量の有機物質を完全に除去することは困難である。

10

また酸性物質を吸収したアルカリ廃水は、硫化水素の遊離を防止するため、スクラバーから排出されるとき0.1%以上の苛性ソーダが残存してアルカリ性の状態を保持するように、アルカリ水溶液中の苛性ソーダ濃度を調整しておくことが好ましい。

【0016】

工程(1)における湿式酸化においては、酸素または空気などの分子状酸素を含む気体を、硫化物を含む水溶液、例えば前記アルカリ廃水と、高温、高圧下の液相を保持する条件下で接触させることにより、硫化物を酸化して硫酸ナトリウムとする。

20

反応温度は、150~350、好ましくは150~230の範囲である。この範囲の温度であれば、硫化ナトリウムは十分に酸化され硫酸ナトリウムになる。

【0017】

圧力は、アルカリ廃水が上記の温度範囲で液相を保つに十分な圧力であればよく、通常15~100気圧の範囲から任意に選択することができる。

【0018】

原料のアルカリ廃水と接触させるべき分子状酸素は、酸素ガス、空気またはこれらの混合ガスが用いられる。好ましくは空気または空気と酸素との混合ガスである。酸素量としては、酸化に必要な分子状酸素の理論量よりも過剰の量を供給する。従って、空気酸化の場合のみならず、純酸素を用いる場合においても、余剰のガスが液に同伴して湿式酸化工程から排出される。

30

【0019】

酸化反応器としては、構造は特に限定されず、従来公知のいずれの湿式酸化の反応器も使用される。例えば、特公昭55-41158号公報に記載されるように、円筒型反応器の下部から内筒内部へ酸素含有ガスを導入し、内筒内部を上昇するガス流の流動を利用して内筒の内部から外部(外筒/内筒の間隙)へ液循環させる二重円筒型反応器は、特に本発明の方法に適した方法である。

【0020】

湿式酸化反応器の前後には、アルカリ廃水と酸化済みアルカリ廃水とを間接的に熱交換する熱交換器を適宜に設置することにより、酸化反応から発生する熱の回収を行うことができる。

40

上述のようにして湿式酸化工程を経た酸化済みアルカリ廃水は、苛性ソーダ、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムおよび微量の有機物を含んだ状態で過剰のガス、例えば空気と共に反応器から流出する。

【0021】

工程(2)：

次いで、好ましい本発明の方法では、上記酸化済みアルカリ廃水とガス、例えば空気との混合物の状態で反応器から流出する高温高圧の流体を、減圧弁を介して0.1気圧以上、5気圧以下の圧力に減圧する。減圧機構としては、反応器から流出する高温高圧の流体を

50

所定の圧力に減圧し得る機構のものであれば、従来公知のいずれのものも採用することができる。通常減圧弁は、オリフィス弁に代表されるような簡単な機構のものを用いる。例えば、弁の下流側に圧力検出装置を設けて、可動式オリフィス弁を制御することからなる従来の方法を採用することができる。

#### 【 0 0 2 2 】

減圧することにより混合物中の液相を形成していた水の一部が蒸発し、その蒸発潜熱のために、流体温度は減圧度に応じて、通常は約 1 0 0 以上、約 1 3 0 以下の範囲に低下する。0 . 1 気圧以上、5 気圧以下の圧力に減圧すれば、微細に分散した無機アルカリ成分を気体中へ同伴することがなく、次の気液分離槽における気液接触との併用により、アルカリ成分を気体から完全に除去することができる。また上記の範囲の減圧度であれば、蒸発潜熱の吸収による冷却効果も十分である。

10

この工程(2)においては、減圧弁という簡便な方法により一定の冷却が安定に、すなわちスラッジ等の発生を見ることなく行われ、またたとえスラッジ等が発生しても安定に冷却を行うことが可能である。

なお、工程(1)の圧力等が適当な場合、または次工程(3)における気液分離槽の機構によっては、本工程(2)の減圧を省略することができる。

#### 【 0 0 2 3 】

工程(3)：

続いて、減圧および冷却された混合流体を気液分離槽に導き、ガスと酸化済みアルカリ廃水とに分離する。減圧されているために、この工程における気液分離は容易であり、気液分離槽としては従来公知のものをいずれも使用することができる。気液分離後の気体と液体は、必要ならばそれぞれ適宜の後処理、例えば中和工程等を経て系外に排出することができる。

20

#### 【 0 0 2 4 】

本工程(3)の気液分離槽としては、前記の通り気液分離機能を有するいずれの装置も使用することができるが、気液分離機能のほかに気体と液体とを十分に接触させる機能を有するものが好ましい。具体的には、例えば、混合流体を通過させる形式の縦型の容器であって、気液接触効率を向上させるため内部にラシヒリング等の充填物が収納された構造のもの、または多孔板もしくはトレーが1段ないし複数段積み重ねられた構造のもの等を挙げることができる。そのほか、旋回流を利用する形式などの横型分離槽も用いることができる。

30

#### 【 0 0 2 5 】

減圧および冷却された混合流体は、縦型分離槽の場合、好ましくは分離槽の中間に導入される。横型分離槽では適宜の箇所に導入される。そして、気液分離槽の下部から、分離された液相として酸化済みアルカリ廃水が排出され、上部から分離された気相として余剰ガスが排出される。

ただし、分離されたガスは、後述の工程(5)において示すように、好ましくは、冷却された酸化済みアルカリ廃水と気液接触を行った後に排出される。一方、分離された廃水は、適宜に冷却されて系外に排出されるが、好ましくは工程(5)において示すように、分離した気相との気液接触に循環利用した後に排出される。

40

工程(3)において気液分離された気相と液相は、それぞれ適宜の排出手段により系外へ排出することができる。

#### 【 0 0 2 6 】

工程(4)：

前記気液分離槽により液相として分離された酸化済みアルカリ廃水は、少なくともその一部を冷却する。残余の酸化済みアルカリ廃水は、温度が適当ならばそのまま、高温のときは適宜に低温の水で希釈して系外に排出する。

酸化済みアルカリ廃水の少なくとも一部を冷却するには、適宜の熱交換器を介して行うことができる。例えば、工業用水などによる多管式熱交換器を採用することができる。冷却温度は 1 0 以上、8 0 以下の範囲から適宜選択することができる。1 0 未満に冷却

50

すると、酸化済みアルカリ廃水中に含まれている無機塩が析出し、極端な場合には配管が閉塞するなど操作の安定性が失われる懸念がある。一方、80 を越える温度で冷却を止める場合は、工程(5)において分離された気相の冷却に使用するとき、冷却効果が低下する懸念がある。

なお、酸化済みアルカリ廃水は、前記工程(2)における減圧弁で減圧されて一定温度に冷却されているため、本工程における冷却は負荷が少なく、従って安定に冷却することができる。

#### 【0027】

工程(5)：

前記工程(4)において冷却された酸化済みアルカリ廃水を、気液分離槽において分離されたガスと気液接触させることにより、ガスを冷却すると共に、強アルカリ性の苛性ソーダが同伴されてガス中に存在する場合にはこれをガス中から抽出除去する。

ここで用いる気液接触のための装置は、前記気液分離槽とは別個に設けることもでき、この場合には気液接触機構を有するものであれば、従来公知のいずれの装置も用いることができる。

#### 【0028】

しかしながら、前記気液分離槽が気液分離機能のほかに気体と液体との気液接触機能を有する装置である場合には、前記工程(4)において冷却された酸化済みアルカリ廃水をこの気液分離槽に循環させることが好ましい。この場合には、循環された酸化済みアルカリ廃水を、例えば気液分離槽の上部において、気液分離槽で分離されたガスと気液接触させることができる。気液分離槽における気液接触の後、酸化済みアルカリ廃水は、縦型槽の場合には気液分離槽の下部へ下降し、工程(3)において分離された酸化済みアルカリ廃水と合流し、気液分離槽の下部より排出される。また、気液接触後のガスは、同じく分離槽上部から排出される。

気液接触のため別個の気液接触槽を設ける場合には、気体を冷却した後の液は、前記気液分離槽の上部へ供給するか、気液分離槽で分離された液と合流させて排出するか、またはそのまま系外に排出する。

#### 【0029】

分離した気体の冷却に用いる冷却された酸化済みアルカリ廃水の量は、分離された余剰ガスの量および温度、廃水の冷却温度等により適宜に決定される。しかしながら、通常この液量は、気液分離槽に導入される湿式酸化後の酸化済み廃水の量を1として、0.01～50重量倍の範囲から適宜に選択される。

ここで、冷却された酸化済みアルカリ廃水と気液接触させる代わりに、外部からの冷却水、例えば工業用水と気液接触させる場合には、冷却水中に微量に含まれるカルシウム分やマグネシウム分が、酸化済みアルカリ廃水に含有される炭酸ナトリウムなどと反応して、不溶性のスラッジが発生し、極端な場合には気液分離槽や配管等を閉塞して、長期間の安定運転を妨げることとなり、湿式酸化のコストを大幅に増加させるので好ましくない。このようなスラッジの発生を避けるためには、金属イオンを全く含まないイオン交換水または純水を用いる必要がある。

工程(5)により、余剰ガスは系外排出が可能な程度まで冷却されると共に、ガスがアルカリ等を同伴している場合にはそれらを除去することも可能である。

#### 【0030】

##### 【発明の実施の形態】

以下、添付図面により本発明の実施の形態を説明する。

図1は、本発明の廃ソーダの湿式酸化方法の工程の一例を示す概略図である。湿式酸化反応器1の下部から、洗浄塔(図示せず)を出たアルカリ廃水2および酸化用ガス3が導入される。湿式酸化反応器1の上部から、酸化済みアルカリ廃水と余剰のガスが混相流体として排出される。

酸化済みアルカリ廃水と余剰ガスとの混相流体は、オリフィス弁からなる減圧弁4により減圧される。

10

20

30

40

50

減圧された混相流体は、次いで、例えば流下式縦型の気液分離槽 5 の中段に導入される。気液分離槽 5 では、導入された混相流体は気相と液相の 2 相に分離し、液相は気液分離槽 5 の下部から、気相は上部から排出される。気液分離槽 5 は、分離された気相と循環水（酸化済みアルカリ廃水）とを気液接触させる機能を有するものであれば、前記構造のものに限定されない。

気液分離槽 5 の下部から排出された液相は、熱交換器 6 により冷却された後、系外に排出される。

さらに、熱交換器 6 により冷却された液相の一部は、循環配管 7 を経て気液分離槽 5 の上部に供給され、さきに気液分離槽の中段に供給され分離して槽内を上昇する気相と気液接触し、これを冷却する。気相を冷却した循環廃水は分離槽内を降下し、中段に供給された液相と合流して気液分離槽 5 の下部から酸化済みアルカリ廃水 8 として排出される。一方、冷却された気相は余剰ガス 9 として排出される。

なお、熱交換器 6 の位置は、図に示す位置に限定されず、循環量が多い場合などには、熱交換器 6 a として循環配管 7 の途中に設けることもできる。両方の位置に設けてもよい。

【 0 0 3 1 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳述する。

< 実施例 1 >

ナフサ分解炉から得られるガス留分中の硫黄分を除去するためのソーダ洗浄塔の洗浄廃水を用いて、外筒（直径 60 cm、高さ 4 m）および内筒（直径 45 cm、高さ 3.5 m）からなる二重管湿式酸化装置により、温度 185℃、圧力 2.9 気圧で湿式酸化処理を行った。工程の概略は図 1 に示す通りである。ただし、熱交換器 6 a は使用しなかった。湿式酸化反応器 1 としての上記二重管湿式酸化装置は、前記特公昭 55-41158 号公報に記載されている構造のものであり、円筒型反応器の下部から内筒内部へ酸素含有ガスを導入し、内筒内部を上昇するガス流の流動を利用して内筒の内部から外部（外筒/内筒の間隙）へ液循環させることができる。

湿式酸化の結果、酸化済みアルカリ廃水の残存  $S^{2-}$  イオンは 6 ppm、pH は 11.9 であり、その組成は、炭酸ナトリウム 3.0 重量%、硫酸ナトリウム 4.7 重量%および苛性ソーダ 0.8 重量%であった。

上記の酸化済みアルカリ廃水と余剰空気との混合物を、減圧弁 4 により圧力 2 気圧まで減圧し、それにより冷却された混合物を、内部にトレイ 3 段を設けた流下式縦型の気液分離槽 5（直径 1 m、高さ 2 m）の第 1 段トレイの上に導入した。

上記気液分離槽で分離され、分離槽の下部から排出された酸化済みアルカリ廃水を、工業用水による熱交換器 6 により 45℃ に冷却した。また分離槽で分離された空気は余剰ガス 9 として気液分離槽 5 の上部から排出した。

さらに、上記 45℃ に冷却された廃水を循環配管 7 により分離槽上部に循環して、気液分離槽 5 内において分離された余剰空気と気液接触させることにより余剰空気を冷却した。循環量は、反応器から気液分離槽に導入される酸化済みアルカリ廃水の量の 2.5 重量倍である。循環廃水は、すでに分離槽下部にある廃水と合流させて排出した。

上記装置の運転は、運転開始後 6 週間経過しても安定しており、また運転終了後の内部点検においても、反応器、分離槽および各流体が流れる配管の全てにおいてスケールの発生が全く認められなかった。

【 0 0 3 2 】

< 比較例 1 >

実施例 1 と同様にして湿式酸化を行った。ただし、分離槽下部からの廃水は温度 45℃ に冷却した後、循環させることなくそのまま排出した。余剰ガス 9 の冷却は、循環廃水を用いる代わりに、分離槽上部に温度 45℃ の海水を供給することにより行った。

上記装置の運転においては、運転開始後 2 週間経過したころから、分離槽下部から排出される流体中に白色の微細なスケールが現れ始めた。運転開始後 3 週間経過した時点で分離槽の内部を点検したところ、各トレイに白色スケールが沈積し、トレイの開口部の一部が

10

20

30

40

50



閉塞していた。

【 0 0 3 3 】

< 比較例 2 >

比較例 1 において海水の代わりに工業用水を用いたほかは、比較例 1 と同様にして湿式酸化の運転を行った。

その結果、運転開始後 10 日経過したころから、分離槽下部から排出される流体中に白色の微細なスケールが現れ始めた。運転開始後 20 日経過した時点で分離槽の内部を点検したところ、各トレーに白色スケールが沈積し、トレーの開口部の一部が閉塞していた。

【 0 0 3 4 】

【 発明の効果 】

本発明においては、 1 反応器において湿式酸化された混合物を、減圧弁を介して減圧および冷却するという簡便な方法を採用することにより、混合物の冷却を安定に、すなわちスラッジ等を実質的に発生させずに達成することができ、 2 酸化済みアルカリ廃水を冷却して余剰ガスと気液接触させることにより、余剰ガスの冷却とガスに同伴されたアルカリの除去が可能である。また、 3 気液接触機構を有する気液分離槽を採用する場合には、酸化済みアルカリ廃水の少なくとも一部を冷却して気液分離槽に循環することにより、装置全体を簡便な形式にすることができる。

上記のように、本発明の方法によれば、アルカリ廃水の湿式酸化を工業的規模で経済的にかつ長期間安定して運転することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の工程の一例を示す概略図である。

【 符号の説明 】

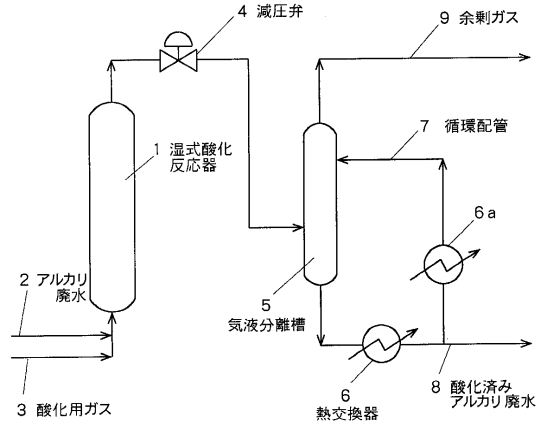
- 1 湿式酸化反応器
- 2 アルカリ廃水
- 3 酸化用ガス
- 4 減圧弁
- 5 気液分離槽
- 6、6 a 熱交換器
- 7 循環配管
- 8 酸化済みアルカリ廃水
- 9 余剰ガス

10

20

30

【 図 1 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07 - 000979 (JP, A)  
特開平04 - 338285 (JP, A)  
特開平06 - 190382 (JP, A)  
特開昭61 - 192336 (JP, A)  
実公平02 - 039521 (JP, Y2)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C02F 1/74 101