

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4193441号  
(P4193441)

(45) 発行日 平成20年12月10日(2008.12.10)

(24) 登録日 平成20年10月3日(2008.10.3)

(51) Int.Cl. F 1  
A 6 2 D 3/30 (2007.01) A 6 2 D 3/30

請求項の数 2 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-229601 (P2002-229601)                  (22) 出願日 平成14年8月7日(2002.8.7)                  (65) 公開番号 特開2004-65621 (P2004-65621A)                  (43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)                  審査請求日 平成17年7月28日(2005.7.28)</p>	<p>(73) 特許権者 390027188                  栗田エンジニアリング株式会社                  大阪府大阪市中央区北浜2-2-22 (北浜中央ビル9F)                  (73) 特許権者 590000455                  財団法人石油産業活性化センター                  東京都港区虎ノ門四丁目3番9号                  (74) 代理人 100067839                  弁理士 柳原 成                  (72) 発明者 川平 洋司                  大阪府大阪市中央区北浜二丁目2番22号                  栗田エンジニアリング株式会社内                  審査官 小川 知宏</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塔槽類内の残留有害ガスの処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塔槽類内に気化グリオキザールを充満させ、有害ガスと反応させることを特徴とする塔槽類内の残留有害ガスの処理方法。

【請求項2】

塔槽類が内部にコンクリートライニングが施されているか、またはスラッジが堆積している装置である請求項1記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は気化グリオキザールを使用して塔槽類内の残留有害ガスを処理する塔槽類内の残留有害ガスの処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種プラントにおいては、ベッセル、ドラムまたはタンクなどの種々の塔槽類が存在している。これらの中で、気液分離を目的とした装置、または結果的に気液分離機能を有している装置では、接液部の腐食から装置を保護するため、内壁にコンクリートライニングを施している場合がある。

【0003】

このような装置において、被処理物などに臭気や毒性を有する有害ガスが含まれている場

合、コンクリートライニングは非常にポーラスであるため、有害ガスが細孔内深部まで入り込んで残留する。このような残留有害ガスはすぐには抜けず徐々に揮散するので、定期的な点検や清掃のために装置を開放する際、いつまでも装置内に入れれないという問題を引き起こす。またこのような問題は、装置内に多量のスラッジが堆積する場合にも同様に発生する。

【 0 0 0 4 】

このような問題を回避するため、石油プラント内の塔槽類においては、水洗浄やスチーミングにより残留有害ガスの処理が行われている。

しかし、上記従来の方法では、装置内表面のガスが処理されているだけであり、コンクリートライニングやスラッジの深部にまで浸み込んでいる有害ガスは処理することはできず、このため処理後徐々に有害ガスが再発生し、十分な処理効果は得られていない。

10

【 0 0 0 5 】

また液状の薬品を使用して残留有害ガスを処理することも行われている。

しかし、上記従来の方法でも、薬品の水溶液自体の浸透性に限界があり、処理後徐々に有害ガスが再発生し、このため装置内に入って作業ができるようになるまでに数日を要する場合もある。

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の課題は、コンクリートライニングの細孔内やスラッジ中に残留する有害ガスも短時間で容易に処理することができ、このため有害ガスの再発生を防止することができる塔槽類内の残留有害ガスの処理方法を提案することである。

20

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は、次の塔槽類内の残留有害ガスの処理方法である。

( 1 ) 塔槽類内に気化グリオキザールを充満させ、有害ガスと反応させることを特徴とする塔槽類内の残留有害ガスの処理方法。

( 2 ) 塔槽類が内部にコンクリートライニングが施されているか、またはスラッジが堆積している装置である上記 ( 1 ) 記載の処理方法。

【 0 0 0 8 】

本発明の処理方法を適用する塔槽類は限定されず、各種プラントを構成している塔、槽、容器、容器状の装置、これらに接続する配管などがあげられる。例えば、各種プラント、好ましくは石油精製プラントのベッセル、ドラム、タンクなどがあげられる。

30

本発明の処理方法を適用する好ましい塔槽類はコンクリートライニングが施されている槽類および/またはスラッジが堆積している塔槽類であり、具体的には石油精製プラントの分離槽、蒸留塔、反応器、貯槽およびクーリングタワーなどがあげられる。

【 0 0 0 9 】

本発明において処理の対象となる有害ガスは、前記塔槽類の内部に残留している臭気や毒性を有する有害ガスである。具体的には、アンモニア、硫化水素、メルカプタン類およびこれらの混合物などがあげられる。

【 0 0 1 0 】

本発明の処理方法において、塔槽類内に気化グリオキザールを充満させる方法は特に制限されない。例えば、1) 加熱された塔槽類にグリオキザールを添加してグリオキザールを気化させる方法、2) 予め塔槽類内にグリオキザールを注入しておき、その後加熱してグリオキザールを気化させる方法、3) 気化グリオキザールを塔槽類に注入する方法、4) グリオキザールを気化させながら塔槽類に注入する方法などがあげられる。加熱方法は限定されないが、グリオキザールの沸点 ( 5 0 . 4 ) 以上に加熱するのが好ましく、例えばスチーム、加熱器などにより加熱する方法があげられる。好ましい方法としては、塔槽類に連絡する系路中でグリオキザール水溶液およびスチームを混合し、この混合物を塔槽類に注入してスチームにより気化させる方法があげられる。

40

【 0 0 1 1 】

50

気化グリオキザールの使用量は残留有害ガスをほぼ完全に反応させることができる量であればよく、例えばグリオキザールをスチームにより気化させる場合は、塔槽類内に注入するスチーム量に対して0.5～2重量%、好ましくは0.8～1.5重量%とするのが望ましい。

処理時間は1～10時間、好ましくは4～8時間とするのが望ましい。

処理温度はグリオキザールの気化状態が維持されていればよいが、好ましくは60～100とするのが望ましい。

処理圧力は0.05～0.2MPa（ゲージ圧）、好ましくは0.1～0.2MPa（ゲージ圧）とするのが望ましい。

#### 【0012】

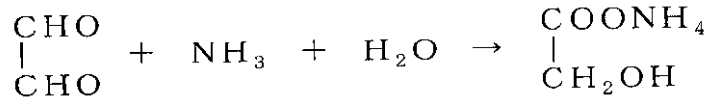
本発明の処理方法では気化グリオキザールを使用しているため、薬剤を溶液状態で使用する場合に生じる表面張力などの阻害要因を受けることなく、グリオキザールが気体状態でコンクリートライニングの細孔内やスラッジ中に容易に拡散する。このため、従来の方法では処理が困難であったコンクリートライニングやスラッジの深部に残留している有害ガスも短時間で容易に、しかも効率よく反応させて処理することができる。従って、従来の方法においては処理後に生じていた有害ガスの再発生が防止される。このため塔槽類を安全に開放することができるとともに、開放後短時間で塔槽類内に入って点検や清掃作業を行うことができる。

#### 【0013】

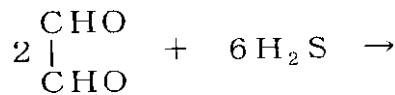
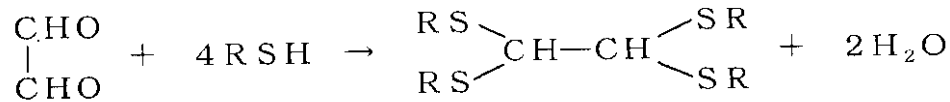
本発明の処理方法においては、グリオキザールと有害ガスを反応させることにより、不揮発性の化合物が生成していると推測される。たとえば、グリオキザールはアンモニア、硫化水素、メルカプタン類と次のような反応の例において不揮発性の生成物を生成すると推測される。

#### 【0014】

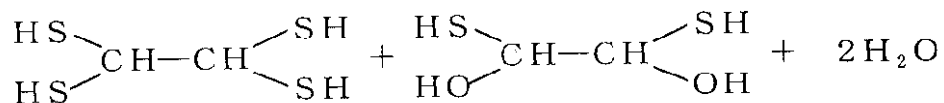
##### 【化1】



30



40



#### 【0015】

気化グリオキザールによる処理終了後は水洗浄などの方法により、反応生成物を最終的に塔槽類から系外に排出して除去するのが好ましい。

#### 【0016】

本発明を実施するに際し、塔槽類内に油が付着しているような場合は、前工程としてライ

50

フ・ガード・システム等のデコンタミネーション技術や、苛性ソーダ等を使用するアルカリ洗浄による脱脂などを組み合わせることもできる。また他の処理方法と組み合わせて行うこともできる。

【0017】

【発明の効果】

本発明の有害ガスの処理方法は、塔槽類内に気化グリオキザールを充満させ、有害ガスと反応させているので、コンクリートライニングの細孔内やスラッジ中に残留する有害ガスも短時間で容易に処理することができ、このため有害ガスの再発生を防止することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施形態を図面を用いて説明する。図1は本発明の有害ガスの処理方法を適用する装置の系統図であり、石油精製プラントを構成している水と油とガスのセパレータの系統図である。このようなセパレータの場合、通常アンモニア、硫化水素、メルカプタン類などの有害ガスが残留している。

図1において、1はセパレータ、2はセパレータ内部に施されたコンクリートライニング、4は仮設循環タンク、5は仮設熱交換器、6は仮設冷却水タンクである。

【0019】

前処理としてライフ・ガード処理を行い、セパレータ1内部に残留する油を除去する。まずセパレータ1内に系路(図示は省略)から窒素を導入して窒素置換後、仮設系路(図示は省略)からセパレータ1内に下から上へ水漲りを行う。次に、弁V3、V4、V5およびV9が開、弁V2、V6、V7、V10およびV11が閉の状態、ポンプP1により仮設循環タンク4中の水を仮設循環路11に循環させ、セパレータ1および仮設循環タンク4を循環させる。このとき、仮設スチーム管12から仮設循環タンク4内にスチームを注入するとともに、マンホール13を介してセパレータ1内に設けた仮設散気管(図示は省略)からスチームを注入し、循環水を昇温する。

【0020】

このようにして加温しながら、油を除去するための薬剤を循環水に添加し、さらに循環を続ける。仮設循環タンク4への循環戻り温度が所定の温度まで昇温した時点で仮設循環タンク4内へのスチームの注入を停止する。一方仮設散気管からのスチームの注入は継続して行い、セパレータ1内の温度を維持するとともに、内部の攪拌を継続する。この状態を5~10時間維持した後、ライフ・ガード処理を終了する。

【0021】

ライフ・ガード処理後、セパレータ1内を窒素でブローし、その後仮設散気管を仮設スプレーに交換し、セパレータ1上部から水でフラッシングして水洗する。仮設冷却水タンク6へ排出される液が概ね透明になったところで水洗を中止する。次に、セパレータ1の底部より下から上へ水漲りを行った後、前記と同様にして仮設循環路11に水を循環させて1時間循環水洗を行う。

【0022】

循環水洗後、本発明の有害ガスの処理方法を開始する。まず、弁V5、V7、V8およびV11が開、弁V4、V6、V9およびV10が閉の状態、仮設系路14を介してセパレータ1底部から連続的にスチームを注入し、セパレータ1の外壁メタル温度がグリオキザールの沸点以上~100になるまで昇温する。連続的に注入されるスチームは下部取り合い15から仮設系路16を通過して連続的に仮設熱交換器5へ送り、冷却水と熱交換させることでドレン水として仮設冷却水タンク6へ排出する。

【0023】

昇温後、弁V1、V2およびV9を開き、V3が閉の状態、仮設グリオキザール供給路17からグリオキザール水溶液を供給し、系路18を通して供給されるスチームと混合し、この混合物を弁V9を介してセパレータ1内に連続的に注入する。仮設系路14を介してセパレータ1底部からのスチームの注入も連続的に行う。このようにして注入されるグ

10

20

30

40

50

リオキザールはスチームにより加熱されて気化し、セパレータ 1 内は気化したグリオキザールで充満する。これにより、セパレータ 1 内に残留する有害ガス、特にコンクリートライニング 2 中に残留する有害ガスと反応させ、有害ガスを処理する。連続的に注入されるスチームは下部取り合い 1 5 から仮設系路 1 6 を通って連続的に仮設熱交換器 5 へ送り、冷却水と熱交換させることでドレン水として仮設冷却水タンク 6 へ排出する。

【 0 0 2 4 】

グリオキザールの注入量はセパレータ 1 内に注入するスチーム量に対して 0 . 5 ~ 2 重量 %、好ましくは 0 . 8 ~ 1 . 5 重量 % となるように連続的に注入するのが望ましい。グリオキザールの注入時間は 1 ~ 1 0 時間、好ましくは 4 ~ 8 時間とするのが望ましい。

処理温度はグリオキザールの気化状態が維持されていればよいが、好ましくは 6 0 ~ 1 0 0 とするのが望ましい。処理圧力は 0 . 0 5 ~ 0 . 2 M P a (ゲージ圧)、好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 2 M P a (ゲージ圧) とするのが望ましい。

10

【 0 0 2 5 】

その後、グリオキザール水溶液およびスチームの供給を中止し、エアメント 1 9 を開けて放置し、セパレータ 1 を放冷する。次に、セパレータ 1 内に残留しているドレン水を、前記と同様にして窒素ガスでブローするとともに、セパレータ 1 上部から水でフラッシングして水洗する。フラッシング時に排出される液が概ね透明であることを確認して、再度窒素ガスでブローし、水でフラッシングした後、循環水洗して処理を終了する。

処理終了後は、必要に応じて、ポンプ P 1 により循環水の循環を行いながら、再びグリオキザール水溶液を注入し、セパレータ 1 に 0 . 5 ~ 1 重量 % 濃度のグリオキザール水溶液を満たして 1 ~ 2 時間満水保持処理することもできる。

20

【 0 0 2 6 】

上記方法において、グリオキザール水溶液は間欠的に添加することもできる。また前処理としてのライフ・ガード処理、水洗等は省略可能であり、またアルカリ洗浄等の別の処理を行うこともでき、必要に応じて選択することができる。

【 0 0 2 7 】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

【 0 0 2 8 】

実施例 1

気化グリオキザールによるアンモニアガスの処理効果を調べた。

一辺が 5 c m の立方体のコンクリート片を、3 w / w % のアンモニア水溶液 8 0 0 m L 中に 2 0 時間浸漬し、アンモニアを浸み込ませた。浸漬後、コンクリート片を常温で 1 時間乾燥させ、それぞれ密閉容器に入れて懸垂した。その後、コンクリート片を別容器に移し、常温で約 1 時間乾燥させた。再び別の密閉容器に移し、下記試験 1 ~ 3 の条件で 1 7 時間懸垂したのち、密閉容器内のアンモニアガス濃度を測定した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 2 9 】

試験 1 :

そのまま 1 7 時間懸垂した。

試験 2 :

水 7 9 2 m L と 3 5 w / w % グリオキザール水溶液 8 m L とを混合した。この水溶液 8 0 0 m L を密閉容器内に注ぎ、コンクリート片の全体を水溶液に 3 時間浸漬した。その後、別の密閉容器に 1 7 時間懸垂した。

40

試験 3 :

水 1 9 0 m L と 3 5 w / w % グリオキザール水溶液 1 0 m L とを混合した。この水溶液 2 0 0 m L を、コンクリート片に接触しないように密閉容器内に注ぎ、電気ヒーターにより 3 時間沸騰させた。スチームは冷却管を用いて還流させた。その後、別の密閉容器に 1 7 時間懸垂した。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

50

表 1 試験結果

	試験前	グリオキザール 処理直後	懸垂 17 時間後
試験 1	1800 ppm	—	2000 ppm
試験 2	1800 ppm	240 ppm	2000 ppm
試験 3	1800 ppm	10 ppm	80 ppm

10

## 【 0 0 3 1 】

表 1 の結果からわかるように、気化グリオキザールで処理した試験 3 の場合においてアンモニアガスの再発生が大幅に低減されることが確認された。これはコンクリートの細孔内深部に残留するアンモニアガスも処理されているためであると推測される。

## 【 0 0 3 2 】

## 実施例 2

図 1 の装置において、気化グリオキザールによる有害ガスの処理効果を試験した。

20

前処理としてライフ・ガード処理を行い、セパレータ 1 内部に残留する油を除去した。まずセパレータ 1 内に系路（図示は省略）から窒素を導入して窒素置換後、仮設系路（図示は省略）からセパレータ 1 内に下から上へ水漲りを行った。次に、弁 V 3、V 4、V 5 および V 9 が開、弁 V 2、V 6、V 7、V 10 および V 11 が閉の状態、ポンプ P 1 により仮設循環タンク 4 中の水を仮設循環路 11 に循環させ、セパレータ 1 および仮設循環タンク 4 を循環させた。このとき、仮設スチーム管 12 から仮設循環タンク 4 内にスチームを注入するとともに、マンホール 13 を介してセパレータ 1 内に設けた仮設散気管（図示は省略）からスチームを注入し、循環水を昇温した。

## 【 0 0 3 3 】

仮設循環タンク 4 への水の循環戻り温度が 65 まで昇温した時点で L G - 1 6 0 0（米国 Philip Services Corp 製、商標）を循環水に対して 1 w / w % となるように添加し、さらに 82 になるまで昇温を続けた。仮設循環タンク 4 への循環戻り温度が 82 まで昇温した時点で仮設循環タンク 4 内へのスチームの注入を停止した。仮設散気管からのスチームの注入は継続して行い、セパレータ 1 内の温度を維持するとともに、内部の攪拌を継続した。この状態を 10 時間維持した後、ライフ・ガード処理を終了した。

30

## 【 0 0 3 4 】

ライフ・ガード処理後、セパレータ 1 内を窒素でブローし、その後仮設散気管を仮設スプレーに交換し、セパレータ 1 上部から水でフラッシングして水洗した。仮設冷却水タンク 6 へ排出される液が概ね透明になったところで水洗を中止した。次に、セパレータ 1 の底部より下から上へ水漲りを行った後、前記と同様にして仮設循環路 11 に水を循環させて 1 時間循環水洗を行った。

40

## 【 0 0 3 5 】

循環水洗後、本発明の有害ガスの処理方法を開始した。まず、弁 V 5、V 7、V 8 および V 11 が開、弁 V 4、V 6、V 9 および V 10 が閉の状態、仮設系路 14 を介してセパレータ 1 底部から連続的にスチームを注入し、セパレータ 1 の外壁メタル温度が 80 以上になるまで昇温した。連続的に注入したスチームは下部取り合い 15 から仮設系路 16 を通って連続的に仮設熱交換器 5 へ送り、冷却水と熱交換させることでドレン水として仮設冷却水タンク 6 へ排出した。

## 【 0 0 3 6 】

50

スチーム注入開始後40分で外壁メタル温度が100 になったため、弁V1、V2およびV9を開き、V3が閉の状態、仮設グリオキザール供給路17からグリオキザール水溶液を供給し、系路18を通して供給されるスチームと混合し、この混合物を弁V9を介してセパレータ1内に6時間連続的に供給した。使用したグリオキザール水溶液の濃度は35w/w%であり、注入したスチーム量に対して1.0重量%となるように注入した。この時のスチーム注入量は10ton/hrであったため、35w/w%グリオキザール水溶液の添加量は100kg/hrであった。またセパレータ1内の圧力は0.15MPa(ゲージ圧)であった。

【0037】

グリオキザールの注入期間中、仮設系路14を介してセパレータ1底部からのスチームの注入も連続的に行った。グリオキザールはスチームにより加熱されて気化し、セパレータ1内は気化したグリオキザールで充満した。これにより、セパレータ1内に残留する有害ガス、特にコンクリートライニング2中に残留する有害ガスと気化グリオキザールとを反応させ、有害ガスを処理した。セパレータ1内の気化グリオキザールとスチームとの混合物は下部取り合い15から仮設系路16を通して連続的に仮設熱交換器5へ送り、冷却水と熱交換させることでドレン水として仮設冷却水タンク6へ排出した。

【0038】

その後、グリオキザール水溶液およびスチームの供給を中止し、エアメント19を開けて放置し、セパレータ1を放冷した。セパレータ1の外壁メタル温度が60 に低下した時点で、セパレータ1内に残留しているドレン水を、前記と同様にして窒素ガスでブローするとともに、セパレータ1上部から水でフラッシングして水洗した。フラッシング時に排出される液が概ね透明であることを確認して、再度窒素ガスでブローし、水でフラッシングした後、1時間循環水洗して処理を終了した。

【0039】

セパレータ1内の有害ガス濃度の測定を上記グリオキザール処理直前、処理直後、マンホール開放後の翌日行った。結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

表2 装置内の有害ガスの濃度

	ガス濃度(ppm)	
	アンモニアガス	炭化水素ガス
グリオキザール処理直前	200	12,000
グリオキザール処理直後	トレース	10
マンホール解放後翌日	トレース	トレース

【0041】

表2の結果からわかるように、マンホール解放後、翌日には入槽できる。

【図面の簡単な説明】

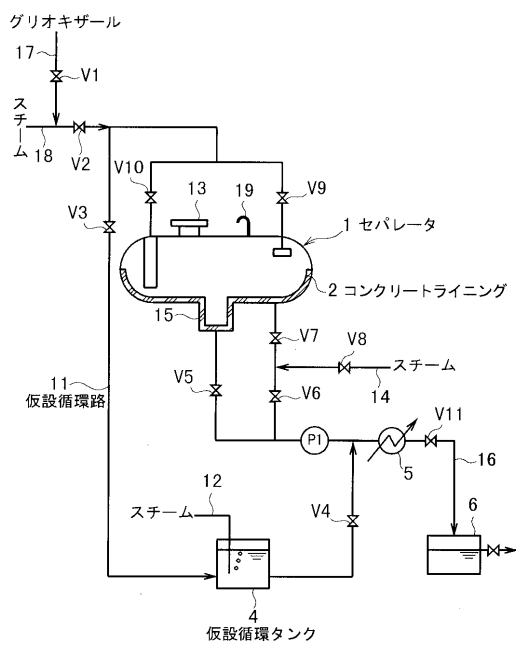
【図1】本発明の有害ガスの処理方法を適用する石油精製プラントのセパレータの系統図である。

【符号の説明】

- 1 セパレータ
- 2 コンクリートライニング

- 4 仮設循環タンク
- 5 仮設熱交換器
- 6 仮設冷却水タンク
- 1 1 仮設循環路
- 1 2 仮設スチーム管
- 1 3 マンホール
- 1 4、1 6 仮設系路
- 1 5 下部取り合い
- 1 8 系路
- 1 7 仮設グリオキザール供給路
- 1 9 エアベント

【図 1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-054169(JP,A)  
特開昭55-148560(JP,A)  
実開平05-044140(JP,U)  
実開平06-017742(JP,U)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
A62D 3/30