酸化鐵によるガスの脱硫に関する基礎的研究*

佐 野 幸 吉** 村 瀬 照 明**

Kôkiti Sano and Teruaki Murase: On the Desulphurization of Gases by Ferric-oxide. The authors investigated the relations of the desulphurizing activities of hydrous ferric oxides with its dehydration temperature, and intentionally added increasing amounts of Al_2O_3 .

From the results obtained, the following conclusions were drawn: (1) Increasing dehydration temperature of hydrous ferric oxide continuously decreased its content of H_2O . (2) Intentional addition of Al_2O_3 to hydrous ferric oxide accelerated its dehydration velocity. (3) Absorption amount of H_2S by hydrous ferric oxide reached the maximum value at $400^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ of dehydration temperature. However, in the case of SO_2 , this maximum absorption value was obtained by the one dehydrated at 200°C . (4) The gas absorbed hydrous ferric oxide was reproduced perfectly by roasting at above 600°C and this roasting temperature for reproduction was lowered by addition of Al_2O_3 .

(Received June 24, 1950)

I. 緒 言

冶金工業において使用せられる燃焼用ガス中に硫黄含有量が高くなると当然製品の含硫黄量を増大するので、これ等のガスは予め脱硫することになっている。この目的には従来酸化鐵が色々の状態で脱硫剤として使用せられているが、酸化鐵の脱硫力はこれを焙焼する温度の高低によつて著しい影響を受ける。

例えば 200° で焙焼した酸化鐵は相當に脱硫能をもつていても、これを一度 1000° に焙焼すればその能力は完全になくなるのである。しかもこの焙焼温度による影響は酸化鐵粒子の分散状態によつても変化する。即ち Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 等を添加して分散度を増大すれば相當高温度まで焙焼しても脱硫の活性は失われることはない。即ち一度使用した脱硫剤を焙焼して再生する目的には便利である。本研究においては酸化鐵を主とする脱硫剤について組成、製造條件及び熱処理と脱硫能及び再生性との關係を究明した。

** 名古屋大学工学部

* 昭和24年11月本会名古屋大会に発表

II. 実験及び測定結果

実験に使用した試料の酸化鉄及び酸化アルミニウムはそれぞれ塩化物の水溶液にアンモニアを加えて沈澱した水酸化物を乾燥して用いた。 Fe_2O_3 と Al_2O_3 の混合物は水酸化物を同時に沈澱せしめて焙焼したもの及び各酸化物を機械的に混合したものの2種類について実験を行った。

(1) 含水酸化鉄の脱水温度と脱水率との関係並びにアルミナ添加の影響

測定方法は試料約 0.5g を磁性ボートにとり電気炉中にて 200° , 400° , 600° , 800° , 1000° にて1時間加熱し脱水せしめ、その後秤量してその減少率をもつて脱水率とした。Fig. 1 はかくして得られた脱水温度と脱水率との関係を示すものである。

Fig. 1. Relation between dehydrating ratio of hydrous Fe_2O_3 and its dehydration temperature. And effect of intentionally added amounts of Al_2O_3 .

試料は Fe_2O_3 ; Fe_2O_3 (80%) Al_2O_3 (20%); Fe_2O_3 (60%), Al_2O_3 (40%); Fe_2O_3 (31%) Al_2O_3 (69%); Fe_2O_3 (16%), Al_2O_3 (84%) の各混合物及び Al_2O_3 のみの場合について実験を行い各々の試料を A, B, C, D, E, F とする。以下同様の符号を用いる。

含水酸化鉄は大体 200° までに殆ど脱水を終了するのに対して含水アルミナは 1000° までその終了を認めることは出来ない。前者の方が後者よりも含水量が多いことは Fe_2O_3 の分子量が 106.86 であり Al_2O_3 の値は 77.99 であることから化合水と考えれば当然ともいえる。いずれにしても含水酸化鉄と含水アルミナの混合物はその混合の割合に従って両含水酸化物の平均の値を有するものと考えて差支えないような脱水曲線が得られた。

(2) 脱水酸化鉄の脱水温度とガス吸収率との関係並びにアルミナ添加の影響

(a) 脱水温度と水蒸気吸収率との関係について 脱硫に關係の深い H_2S , SO_2 等のガスについて行う前に予備実験の意味において Fe_2O_3 を入れた磁性坩堝を塩化カルシウムの代りに純水を入れたデシケーター中に保存して、飽和水蒸気

により水加反応を行わせて一定時間毎にその重量増加量を秤量して吸収率を測定した。

この結果は Fig. 2 に見るように脱水した時の温度が 400° 以上だったものはほとんど水蒸気を吸収しないことがわかる。図中に記入した温度は各試料の最初脱水した時の温度である。

Fig. 2. Relation between absorbing ratio of H_2O by dehydrous Fe_2O_3 and its dehydration temperature.

(b) 脱水温度と硫化水素ガスとの関係並びにアルミナ添加の影響

測定方法は試料約 0.5g をボートにとり所要温度で脱水したものを予め出来るだけ純粋にした H_2S (ガス流量 25cc/min) を通じて吸収せしめ、一定時間毎に秤量して重量増加量を求めて吸収率を計算した。

H_2S の吸収量は各試料について反応時間が約 2 時間で飽和に達し、以後は殆ど吸収量に変化は見られなかった。反応時間が 2 時間の時の各試料に対して脱水した時の温度と H_2S ガス吸収率との関係を図示すれば Fig. 3 の如くなる。

吸収率は各試料について Fe_2O_3 の当量に対して計算されている。図からわかるように各試料とも最初脱水した時の温度が $400^\circ \sim 600^\circ$ の間で最大のガス吸収率を示している。

併し Al_2O_3 添加の影響としては、図中 D; E の曲線が示しているように、ガス吸収率は増加している。これは Al_2O_3 の添加により酸化鉄粒子の分散度が増大し、相当高温まで焙焼してもガス吸収率は低下しないことを示している。併しながら最初焙焼して脱水した時の温度が 1000° になると吸収率は各試料とも 10% 内外を示し、最早この程度的高温焙焼による時は各試料ともその脱硫能を完全に失うことがわかる。

(c) 脱水温度と亜硫酸ガス吸収率との関係並びにアルミナ添加の影響 測定方法は H_2S の場合と全く同様に行った。 SO_2 の吸収量は各試料について、反応時間が約 2 時間で飽和に達し以後は殆ど吸収量に変化は見られなかった。反

Fig. 3. Relation between absorbing ratio of H₂S by dehydrated Fe₂O₃ and its dehydration temperature. And effect of intentionally added amount of Al₂O₃.

Fig. 4. Relation between absorbing ratio of SO₂ by dehydrated Fe₂O₃ and its dehydration temperature. And effect of intentionally added amounts of Al₂O₃.

乾燥時間が2時間の時の各試料に対して脱水した時の温度とH₂Sガス吸収率との関係を図示すればFig. 4の如くなる。吸収率は各試料についてFe₂O₃の当量に対してこれを計算して求めた。

図からわかるように各試料とも最初200°で脱水した場合が最も高いガス吸収率を示している。いずれの場合もH₂Sガスの場合に比較して著しく吸収率は悪いが、Al₂O₃の添加の影響としては図中D, E, Fの曲線がすべてA, B, Cの曲線より上方に位置していること、即ちガス吸収率の高いことからFe₂O₃に対するAl₂O₃の添加量が増加すればする程、酸化鉄粒子の分散度が増大し、ガス吸収率は高くなることがわかる。

(3) 一度ガスを吸収した脱水酸化鉄の焙焼温度と再生率との関係並びにアルミナ添加の影響

測定方法としては所要温度で焙焼し、ガスを吸収せしめたものを200°, 400°, 600°, 800°, 1000°にて1時間加熱し

Fig. 5. Relation between reproductivity of H₂S absorbed hydrous Fe₂O₃ and its roasting temperature. And effect of intentionally added amounts of Al₂O₃ (dehydration temperature: 600°).

Fig. 6. Relation between reproductivity of SO₂ absorbed hydrous Fe₂O₃ and its roasting temperature. And effect of intentionally added amounts of Al₂O₃ (dehydration temperature: 600°).

て吸収していたガスを放出せしめ、その重量減少量を秤量して再生率とした。Fig. 5; 6はそれぞれH₂S及びSO₂に

関するものである。

図からわかる如く H_2S の場合も SO_2 の場合も傾向は全く同様である。即ち試料の最初の脱水温度の低いもの程、比較的低温で充分に再生率が高いのである。

これを更に詳細に考察すると 600° において各試料とも急激なガスの放出が認められる。なお Al_2O_3 の多い試料程、この 600° 附近の再生率が高いのであるが、 600° にすれば酸化鉄による吸収ガスは大体完了するものと考えられる。

図では最もよくガスを吸収した場合即ち脱水温度 600° の場合について焙焼温度と再生率及び Al_2O_3 添加の影響を示している。図からわかるように Fe_2O_3 への Al_2O_3 の添加量が増大する程再生率が高い。これは Al_2O_3 の添加により反応面が増大して急激に再生が行われるものと考えられる。即ち Al_2O_3 添加量が多い程、また初めの脱水温度が低いものほど再生率が高い。

IV. 結 論

(1) 含水酸化鉄の脱水温度と脱水率は、脱水温度が高い程、脱水率は高く、又 Al_2O_3 添加量が増大すればする程、

Al_2O_3 の分子量が Fe_2O_3 に比較して小さいために脱水率は高い。(2) 含水酸化鉄の脱水温度とガス吸収率との関係は H_2S , SO_2 等のガスの種類により稍々傾向は異なるが、 H_2S ガスの場合においては $400\sim 600^\circ$ 附近において吸収率の最大を示し、又 SO_2 においては 200° において吸収率が高い。

併し Al_2O_3 の添加量が増大すればガスの吸収率は高く、かつ最初の脱水温度の影響は無視し得る程度に低くなる。(3) ガスを吸収した脱水酸化鉄の焙焼温度と再生率との関係については焙焼温度が 600° において 100% の再生率を示し、しかも Al_2O_3 の多い試料では焙焼温度が同じでも再生率は高い。

総括すれば酸化鉄の脱硫力は焙焼温度により著しい影響を受ける。この焙焼温度による影響は酸化鉄の分散状態によるものであつて、 Al_2O_3 を添加して分散状態を増大するとガスの吸収量は増加し、またその再生率も高い。即ち Fe_2O_3 に Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 等を添加し酸化鉄の分散度を大きくすれば、相当高温まで焙焼しても Fe_2O_3 の脱硫の活性は失われることのないことが推察される。