バナジウム系触媒による湿式排煙脱硫*

南部昌生**, 山本駿一**, 小祝義久**, 町田英雄**, 福田修久**

Sulfur Dioxide Removal by Wet Scrubbing with New Oxidation Catalyst of Pentavalent Vanadium System*

by Masao Nambu**, Shun-ichi Yamamoto**, Yoshihisa Koiwai**,
Hideo Machida** and Nobuhisa Fukuda**

Summary : An aqueous solution containing both pentavalent vanadium and divalent manganese compounds has been found to be useful for autooxidation of sulfur dioxide.

Thus, a flue gas desulfurization process using the new catalyst, comprising absorption, oxidation and neutralization (producing gypsum), has been developed by means of a laboratory equipment (Fig. 1) with simulated gas.

Introducing sulfur dioxide into an aqueous solution of pentavalent vanadium compounds, vanadium was rapidly reduced to tetravalent state and deactivated; therefore the solution could not be provided as catalyst.

Reduction of vanadium was extremely suppressed by a little amount of divalent manganese compounds; moreover, the catalyst activity was remarkably increased.

Pentavalent vanadium needed for preparing the catalyst and making up for the circulation loss could be readily obtained by oxidizing washings of fly ash from residual oil-fired boilers.

In comparison with the well-known conventional catalyst "aq-Solution of Ferric Sulfate", the new catalyst has higher activity and therefore causes more autooxidation of sulfur dioxide in absorber, and results in superior sulfur dioxide removal.

Neutralizing the sulfuric acid in the catalyst solution by means of limestone, gypsum was produced and tetravalent vanadium was oxidized with air. After separating the catalyst solution from gypsum, it was recycled to absorb sulfur dioxide.

All kind of anticipated catalyst contaminants proved to be nonpoisonous.

1 緒 言

ボイラー排煙、硫酸製造プラントテールガス、製油所テールガスなどの脱硫に各種の方式が試みられているが、運転経費を更に節減しうる新プロセスが望まれている。

よく知られているとおり、亜硫酸ガス (SO_2) を $450\sim 500^\circ\text{C}$ の高温でバナジウム触媒により空気酸化する方法が、硫酸工業で広く実施されている。しかし、これは、硫化水素や硫黄などの燃焼ガスを対象としており、比較的 SO_2 濃度の低い排ガスの脱硫には、必ずしも適しない¹⁾。これに対し、熱力学平衡上有利な低温で有効な触媒として、活性炭²⁾ あるいは2価マンガ、3価鉄など³⁾ の水溶液が古くから検討されてきた。著者らは、これらに勝る高活性の触媒を探索した結果、前述のバナジウム系高温酸化触媒とは異なる新規低温酸化触媒を見いだした。

2 実験 法

2.1 回分式空気酸化 (触媒探索)

各種金属化合物の水溶液と亜硫酸 (SO_2 水溶液) をフラスコに採取し、室温 $\sim 50^\circ\text{C}$ でふりまぜ、液相の SO_2 残存量を

測定した⁴⁾。

2.2 SO_2 の連続吸収・酸化

ガス吸収塔 ($3^B \times 4\text{ m}$, 充てん塔) 底部へ SO_2 調合試料 (SO_2 - N_2 - O_2 混合ガス) を送入し、塔頂からオフガス (脱硫ガス) として放出すると共に、触媒液を塔頂へ供給し、塔底を経て更に酸化塔 ($3^B \times 3\text{ m}$, 多孔板塔) へ導き、空気と接触させた後、その大部分を吸収塔へ循環する。酸化塔塔頂流出液の一部 ($1/10 \sim 1/300$) を系外へ排出させ、石灰石スラリーにより酸化反応生成物 (硫酸) を中和して石膏を得ると共に、触媒液を回収し、循環系へ合流させる (Fig. 1)。この場合、吸収塔塔頂及び酸化塔塔頂の放出ガスにつき、それぞれ SO_2 濃度を測定し、循環液についても、硫酸濃度と各種金属濃度を求めた。

Fig. 1 Schematic Diagram of Apparatus for Oxidizing Sulfur Dioxide

* 昭和 50 年 4 月 8 日受理

** 日本石油株式会社中央技術研究所 (231 横浜市中区千鳥町 8)
Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd.
(8, Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama 231)

3 実験結果と考察

3.1 触媒探索

(1) 4価バナジウム 亜硫酸の空気酸化触媒として VO₂SO₄ を挙げた特許例³⁾を検討したが、酸化活性は全く認められなかった。

(2) 5価バナジウム 亜硫酸に V₂O₅ または NH₄VO₃ の水溶液 (あるいは懸濁液) を添加すると、反応系は均一 (透明) となり、緩慢ながらも SO₂ が消失する^{脚注1)}。しかし、この反応系へ亜硫酸を反復添加すると、SO₂ の消失速度が急速に低下する (Fig. 2)。すなわち、5価バナジウム (V^V) は、等モルないし2倍モルの SO₂ を迅速に処理するにすぎない。この場合、式 (1) の化学量論関係 (SO₂/V=1/2) を上回る SO₂ が処理された。したがって、式 (1) のほかに、式 (2)

の触媒反応が併発したと解され、きわめて興味深い、式 (1) (V^V の還元) が優勢で、しかも V^V から生成した V^{IV} が触媒活性を示さない事実 [3.1(1)] から、V^V を式 (2) の触媒として利用することはできないと判断した。

(3) 5価バナジウム-2価マンガン V^V の還元が優勢であった上述の難点を克服する試みとして、V^V へ Fe^{III} または Fe^{II} を多量共存させたが^{脚注2)}、全く改善効果がなかった。これに反し、V^V に MnSO₄ を共存させた場合^{脚注3)}、酸化反応 (SO₂ 消失) 所要時間が大幅に短縮され、しかも、この触媒液を若干反復使用しても、活性低下をきたさないことを初めて見いだした (Fig. 2)。

3.2 V-Mn 触媒に関する基礎的検討 (回分式)

3.2.1 耐毒性

MnSO₄ (単独) 触媒は、既に古くから指摘されているとおり、微量のフェノールや銅により激しく被毒されることを確かめた (Fig. 3, 4)。これに反し、V-Mn 触媒では、フェノール、ナフトール、Cu²⁺、Fe³⁺、Pb²⁺、Bi³⁺、Hg²⁺、Cr³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、

Fig. 2 Correlation between Oxidizing Activity and Cumulative Amount of SO₂

脚注 1) 反応系: SO₂ (液相初濃度) 770~1,300 ppm, H₂SO₄ 0.4~6 wt%, V^V 200~1,000 ppm, 温度 常温, SO₂ 検出感度 2~3 ppm 程度

脚注 2) NH₄VO₃-FeCl₃ 系 (V^V 200 ppm~Fe^{III} 1,000 ppm)
NH₄VO₃-FeSO₄ 系 (V^V 150 ppm~Fe^{III} 1,000~4,000 ppm)

脚注 3) 反応系: SO₂ (液相初濃度) 300~800 ppm, H₂SO₄ 3~14 wt%, V^V 200 ppm, Mn^{II} 4~55 ppm。

Fig. 3 Effect of Cu^{II} Dissolved in Catalyst Solution

Fig. 4 Effect of Phenol Dissolved in Catalyst Solution

Sn⁴⁺、V⁴⁺、BO₃³⁻、S₂O₇²⁻、P₂O₇³⁻、SiO₃²⁻、NO₃⁻、銅粉、鉄粉、ゴム粉末などを多量共存させても、ほとんど悪影響がなかった^{脚注4)}。

3.2.2 Mn^{II} の必要共存量

1 ppm ではほとんど効果がないが、少なくとも 2 ppm 以上共存させることにより、V^V (単独) とは全く異なる活性が得られた^{脚注5)} (Fig. 5)。

3.2.3 活性

V^V や Mn^{II} を単独に用いる場合のいずれにも勝る空気酸化活性が得られ、1~2 min で SO₂ が検出されなくなる (Fig. 6)。

3.2.4 硫酸濃度の影響

触媒液を反復使用すると、酸化反応生成物 (硫酸) が系内に蓄積する。この場合、硫酸濃度が高まるとともに、反応が若干緩慢になることから、触媒液を反復使用するにあたり、中和操作を併用して、硫酸濃度を一定限度にとどめねばならない (Fig. 7)。しかし、この硫酸による反応抑制作用は、旧来の Mn^{II}

Fig. 5 Effect of Mn^{II}

脚注 4) Fe^{II}、Cu^I、Ti^{III} などは一時的に触媒毒となる [式 (3)]。しかし、これにより生成した V^{IV} を V^V へ空気酸化する簡単な触媒再生処理を施すことにより、容易に解毒できる⁵⁾。

脚注 5) 反応系: SO₂ (液相初濃度) 300~600 ppm, H₂SO₄ 3~26 wt%, V^V 10~700 ppm。

Fig. 6 Comparison between Mn^{II} and $VV-Mn^{II}$ Catalyst

Fig. 7 Effect of Sulfuric Acid

Fig. 8 Correlation between Initial Concentration of SO_2 and Required Reaction Time

min で SO_2 が消失した (Fig. 8)。

3.2.6 酸化反応温度の影響

湿式排煙脱硫では、排ガスは水洗・除じん（冷水）塔を経て吸収液と接触する。この場合、ボイラー排煙、各種テールガスなどは $45\sim 60^\circ C$ または $35\sim 45^\circ C$ 程度に断熱冷却されるが、 $VV-Mn^{II}$ 触媒は、これらいずれの温度領域でも高い活性を示した（脚注7）（Fig. 9）。

3.2.7 酸素分圧の影響

密せん付フラスコ内の空気を窒素または酸素に置換することにより、酸化反応速度に及ぼす酸素分圧の効果を検討した。酸素濃度を 20% 以上に高めても特に効果のないことから、亜硫酸の酸化剤としては、空気を用いるのが得策である。酸素濃度 10% 以下でも、かなり反応が進行することから、排ガスの

脚注 6) Fe^{III} 1,000 ppm, SO_2 (液相初濃度) 1,300 ppm, H_2SO_4 6 wt%, $50^\circ C$ の条件で、酸化反応は、きわめて緩慢であった（所要時間 > 10 min）。

脚注 7) 反応系: V 800 ppm, Mn 40 ppm, H_2SO_4 9 wt%。

Fig. 9 Effect of Oxidizing Temperature

Fig. 10 Effect of Oxygen

Fig. 11 Effect of Shaking

SO_2 を触媒液と接触させる工程において、排ガス中の酸素による酸化反応が併発すると予測される（脚注8）（Fig. 10）。

3.2.8 気液接触効果

Fig. 10 の実験において、反応系をふりまぜることなく、単に静置した場合は、たとえ純酸素のふん囲気下でも反応は緩慢で、やはり、気液接触に十分留意することにより、初めて高活性触媒による迅速な酸化が可能となる（Fig. 10, 11）。

3.2.9 SO_2 の吸収

あらかじめ SO_2 を溶解した触媒液について、回分式装置による酸化反応速度を実測してきたが、工業化プロセスを想定した場合、まず触媒液へ排ガス中の SO_2 を吸収させねばならない。これについては、洗気びんに触媒液を採取し、ここへ SO_2 (ボイラー排煙または調査試料ガス SO_2 ; $100\sim 20,000$ ppm) を連続的に吹込み、脱硫率 (SO_2 吸収率) を実測した。触媒液 ($50\sim 55^\circ C$) へ単に SO_2 (共存酸素 3~5%) を長時間吹込んで、脱硫率 80% の成績が達成されたことから、 SO_2 の吸収工程で、共存酸素により大部分の SO_2 を酸化しうることを知った。しかし、更に脱硫率を向上させるには、上記 SO_2 含有ガスへ別途酸素を追加する必要がある、例えば共存酸素濃度を

脚注 8) 反応系: V 600 ppm, Mn 50 ppm, SO_2 (液相初濃度) 770 ppm。

Table 1 Aq-washing of Ash from Residual Oil-fired Boilers

Elements	V	Ni	Fe	Mn	Pb	Cu	Mg	Ca
Ash Source	(ppm)							
Boiler A	3,500	3,000	7,400	70	5	11	—	—
Boiler B	2,300	3,700	3,600	70	—	10	—	—
Boiler C	920	1,900	1,600	30	—	—	70	130
Boiler D	890	630	550	10	—	—	60	240

10~20% とすることにより、初めて 93~98% の脱硫率に到達した。これは、Fig. 10 で述べたとおり、酸素分圧が低下するとともに、酸化反応が比較的緩慢となり、触媒液に未反応の SO_2 が若干蓄積されるため、ここへお連続的に SO_2 を送入した場合、これを完全に吸収できないことを示唆する。したがって、工業プロセスを想定する場合、まず、吸収塔で排ガスの SO_2 を触媒液へ吸収させるとともに、吸収された SO_2 を排ガスの共存酸素により酸化した後、この触媒液を酸化塔へ導き、空気と接触させ、残存 SO_2 をほぼ完全に酸化し尽す方式 (Fig. 1) が望ましいことを知った。

3.2.10 触媒調製

V_2O_5 、 NH_4VO_3 などのバナジウム塩及び MnO_2 、 MnS などのマンガン塩の水溶液 (または懸濁液) を調合することにより、活性の高い触媒液が得られるが、これらの市販試薬を用いることなく、安価な触媒源を見いだすことが望ましい。重油には多少とも、V や Mn が含まれ、その大部分は排煙と共にボイラーから排出される。この場合、ボイラーから採取したすす (ばいじん) には確かに V と Mn が含まれ、単なる水洗処理により、その大部分が抽出されることを確かめ、この水洗液 (Table 1) を触媒に供しようと試みた。抽出された V は、ほとんど全て低原子価状態 (4 価) であったため、これを直ちに触媒調製に供することはできなかったが、4 価バナジウム水溶液を空気酸化 (活性化) し^{脚注4,6)}、更に Mn 濃度を調整することにより、活性の高い触媒液が容易に得られた。ボイラー排煙の脱硫では、触媒液へ排煙と共に多少ともすすが混入し、このすすから V 及び Mn などが必然的に抽出される。これにより、通常は、触媒循環系の V 損失を上回る比較的多量の V が確保される。すすからの Mn の補給量は、一般に比較的小量にすぎないため、別途補給する必要があるが、触媒液の Mn 所要濃度が低いため (30~50 ppm, 3.2(2))、その経費はほとんど無視されうると考えられる。

3.3 連続吸収・酸化

3.3.1 連続化における問題点と対策

触媒液を長期間循環反復使用する場合、副反応 [式 (1)] による V^{IV} の還元 (触媒劣化) を伴うが、循環液の一部を中和する石こう製造工程で、 V^{IV} が V^{IV} へ空気酸化されるため、支障をきたさないことを知った。排ガス、すす、中和剤 (石灰石) などから Ni, Ca, Mg など各種不純物が触媒液へ混入・蓄積することを免れないが、これらは、亜硫酸ガスや酸素の物理的溶解度に多少とも影響するものの、触媒を被毒する作用は示さない。また、鉄が混入することにより V^{IV} の還元が更に抑制され、前述の触媒再生 (中和) 工程の所要処理量が軽減される利点もあることを知った⁹⁾。

3.3.2 触媒

重油ボイラーから採取した各種のすすを水洗し、空気酸化後

希釈して V^{IV} 濃度を 10~250 ppm とし、 MnO_2 (または MnSO_4) を添加して、Mn 濃度を 10~100 ppm に調整した。なお、排煙などから混入することを免れない前述の各種不純物を、あらかじめ触媒液へ多量添加して用いた。

3.3.3 脱硫成績

SO_2 の吸収率 (脱硫率) は、次に述べる各種の運転因子に支配されるが、今回の小型連続実験装置 (Fig. 1, 吸収塔塔高 3 m) において、 SO_2 濃度 1,500~10,000 ppm, O_2 濃度 5% の調合ガスを、30~60°C、液/ガス比 (L/G 1/11~1/49)、硫酸濃度 2~5 wt% の条件で処理し、90~95% の脱硫率を維持しつつ、 SO_2 を石こうへ転化することができた。

3.3.4 酸素分圧の影響

亜硫酸ガスと窒素とを混合することにより、共存酸素を含まない試料を調製したが、この場合、脱硫成績は著しく低下した (Fig. 12)。したがって、吸収塔内で共存酸素による SO_2 の酸化が併発していることが明白である。通常の各種排ガスには、2~3% あるいは数 % の共存酸素が認められることから、吸収塔内で、単なる SO_2 の物理吸収のほかに、化学反応 (酸化) を伴い、これにより吸収塔の能力が大幅に向上すると考えてよい。

3.3.5 温度の影響

装置の保温・加熱は不要で、むしろ低温で脱硫成績は更に向上する (Fig. 13)。

3.3.6 Fe^{III} 触媒との比較

SO_2 の空気酸化触媒としては、 Fe^{III} (硫酸第二鉄) が前世紀末から知られている⁹⁾。湿式排煙脱硫の観点から、この触媒についてのパイロットプラントによる精力的な研究が、アメリカで 1930 年ごろに実施されたが⁹⁾、実用化に至らなかったと伝えられる⁹⁾。このプロセスは、近年わが国でも再検討されているが⁹⁾、今回の V 系触媒は、 Fe^{III} 触媒に比し吸収塔内併発酸化活性の点で勝ることから、脱硫成績に有意差が認められた (Fig. 14)。これは、換言すれば同一の脱硫成績を達成するに

Fig. 12 Effect of Oxygen in Feed Gas

Fig. 13 Effect of Temperature of Circulating Catalyst Solution

要する吸収塔運転費または建設費に有意差を生むことにつながると考えてよい。 Fe^{III} 触媒は Fe^{III} 1,500 ppm の高濃度の場合 (Fig. 14 ▲印) でも, V 系触媒の成績に及ばず, 更に Fe^{III} 濃度の低い場合 (Fe^{III} 100 ppm, Fig. 14 △印) は, なおも吸収率が低下する。 Fe^{III} 濃度を 500 ppm 以上に高めることにより, かなりの酸化活性が得られるが, やはり限界があり, また高濃度触媒液を循環することによる硫酸中和 (晶析) 工程などでの触媒損失も無視しえないと考える。

Fe^{III} 触媒は 40°C 以下では酸化活性に乏しいことも, 古くから指摘されている⁹⁾。これに対し, V 系触媒は低温での酸化活性も優れ, したがって, この循環触媒液による吸収成績も良好である (Fig. 15)。

3.4 石こうの製造

循環触媒液へ石灰石を加えることにより, 石こう (2 水塩) が生成する。この場合, 分離, 輸送, 乾燥などが困難で, しかも利用価値に乏しい針状結晶 (Fig. 16(A)) を生成させることなく, 板状または柱状の結晶を得る方法を検討した。結晶の成長速度と粒度分布を制御することにより, 例えば $100 \times 50 \times 10$

Fig. 16 Crystals of Gypsum Prepared from Circulating Catalyst Solution

Fig. 14 Comparison between Fe^{III} and $\text{V}^{\text{V}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ Catalyst

Fig. 15 Effect of Temperature

μ 程度の結晶 (Fig. 16(B)) が, 比較的容易に得られるが, 結晶形状及び含有不純物と実用性能との関連につき, なお改良研究中である。

また, 今回の脱硫触媒に修正を加えることにより, 99.9% の脱硫率を達成することも可能で, これに脱硝工程を付設することについても検討中である。

4 結 論

(1) 5 価バナジウム及び 2 価マンガンは, それぞれ単独では SO_2 の液相空気酸化触媒となり難いが, この両者を含む水溶液が強力な活性を示すことを初めて見いだした。

(2) 触媒の調製に要する 5 価バナジウムは, 重油の燃焼により発生するすすの水洗液を空気酸化処理して容易に得られる。またマンガンは, きわめて微量でも有効で, その所要経費はほとんど無視されたと考えられる。

(3) この触媒液を反復使用することにより, 5 価バナジウムが緩慢ながらも 4 価バナジウムへ還元されるが, 触媒液に蓄積された酸化生成物 (硫酸) を中和して石こうを得るとともに触媒液を回収する工程でバナジウムが空気酸化 (活性化) されるため, 支障をきたさない。

(4) 排煙から混入すると予測される各種不純物による触媒被毒は認められない。

(5) SO_2 の湿式空気酸化触媒として古くから知られている 3 価鉄触媒と比較したが, 酸化活性に勝り, 化学反応 (空気酸化) を伴うガス吸収塔の脱硫成績の向上につながることを知った。また, 循環触媒液へ重油ボイラー排煙に伴われて混入するフライアッシュから, 触媒成分 (バナジウム) が必然的に供給されることから, 触媒補給費の点でも有利と考える。

引 用 文 献

- Slack, A.V., "Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases", 181 (1971) Noyes Date Corp.
- Kutzelnigg, A., *Angew. Chem.*, **50**, 353 (1937); 山本協子, 金子克弘, 関道治, *工化*, **74**, 1582 (1971).
- Meyer, L., *Chem. Ber.*, **20**, 3058 (1887); Berg, M.A., *Compt. rend.*, **138**, 907 (1904); Rosenstein, L. (to Shell Dev. Co.), U.S. 1,928,266 (1933); 千代田化工建設 (株), 日本工業新聞, 昭 47. 2.24.
- Pannetier, G., Meltzheim, C., *Bull. Soc. Chim. France*, **1955**, 1186; JIS K 0103 (1971) (よう素法).
- Robson, S. (to National Process Ltd.), Brit. 425,179 (1934).
- 特許出願中.
- Copson, R.L., Payne, J.W., *Ind. Eng. Chem.*, **25**, (8), 909 (1933); Keyes, H.E., Travaini, D., *Water Works and Sewerage*, **92**, 249 (1945).
- 千代田化工建設 (株), "排煙脱硫のすべて", 306 (昭 47) 重工業新聞社.
- Ralson, O.C., *Bl. Bur. Mines*, **260**, 1 (1927), "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", **9 B(3)**, 1463 (1963) Verlag Chemie.