高温水中における鉄の酸化物および水酸化物の生成[†]

山田 章・沢 俊雄・和泉健吉

(株)日立製作所 日立研究所^{††}

1. はじめに

熱交換器の伝熱性能は、一般に伝熱面に汚れ物質が付着することにより低下する⁵⁾。汚れ物質にはスケールとスラッジの2種がある。スケールは溶液中の難溶性塩類の析出物であり、各装置においてはそれぞれ特徴のある防止法が講じられている³⁾。スラッジの伝熱面への沈着は非常に緩慢であるが、装置の稼動が長期間にわたると問題になってくる²⁾。スラッジの主成分は装置構造材の腐食生成物であることが多く、装置には鋼材が多く用いられているので、鉄の酸化物および水酸化物がその代表的物質である。

水中で生成される鉄化合物の形態は、温度、鉄イオン濃度、溶存酸素濃度、pH等の水質に応じて非常に変化するため、実態を把握することが難しく、多くの研究がなされているが^{4,6)}、まだ不明な点も多い。特に高温水中での鉄化合物の生成機構は明らかにされていない。そこで鉄イオン源として硫酸第一鉄を用い、特に高温水中で生成する鉄化合物が鉄イオン濃度、溶存酸素濃度および温度の各条件に対して、どのように変化するかを実験検討した。

2. 実験装置および方法

実験装置の概略系統図をFig.1に示す。主な構成機器は純水器、脱気槽、予熱器、反応槽、冷却器、フィルタ、保圧弁、高圧定量ポンプおよび鉄イオン添加用の微量定量ポンプである。

イオン交換樹脂を充填した純水器へ通水して脱イオンした水は、脱気槽に供給され、窒素ガスのバブリングにより0~10mg/lの溶存酸素濃度まで脱気され、高圧定量ポンプで予熱器へ導入される。予熱器で昇温後の水に微量定量ポンプで鉄イオンが0.1~40mg/lの濃度となるように添加される。反応槽へ導入された鉄イオンを含んだ水は、一定温度で10~80分間保持される。このとき鉄イオンは、溶存酸素により酸化され、各種鉄化合物となる。この鉄化合物の懸濁物を含む水を冷却後フィルタで濾過し、回収する。フィルタにはミリポアフィルタ

(Millipore Corp.製)を用い、出口水の温度、導電率、pH、鉄イオン濃度の各値が一定となった時点を選定状態とみなし、フィルタを装填し懸濁物を濾過した。

定常状態での測定項目は、反応槽入口、出口での水の温度、導電率、pH、鉄イオン濃度および溶存酸素濃度である。鉄イオン濃度の分析は0-フェナントロリン法(JIS K 0101)、原子吸光法およびTPTZ法(JIS B 8224)を併用した。なお鉄イオン源はあらかじめ脱イオン、脱気した純水に硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を添加し、調製した。鉄化合物の結晶形態はX線回折によって同定した。また、溶存酸素濃度は電気分析法であるポーラロ電位法(Orbisphere Lab.社製)で測定した。

3. 結果および考察

1) 水質条件と鉄化合物の形態 水中における鉄は、水酸化鉄、含水酸化鉄、酸化鉄、さらにこれらの化合物として存在し、極めて複雑な系である⁷⁾。そのため古くから研究されているにもかかわらず、いまだに全てが解明されるに至っていない^{4,6)}。鉄化合物の形態に影響を及ぼす因子としては水温、pH、鉄イオン濃度、溶存酸素濃度などの水質条件があるが、pHは中性付近で実験を行い、特にpHの影響は考慮せず他の各因子についてそれぞれ系統的に実験を行い、これらの水質条件と鉄化合物形態の関係を検討した。

Fig.2に温度 $T=200^\circ\text{C}$ 一定のもとで反応槽入口部における鉄イオン濃度(以下 $[\text{Fe}]_{\text{in}}$ と記す)と溶存酸素濃度(以下 $[\text{DO}]_{\text{in}}$ と記す)を種々変えたときに得られた鉄化合物の形態を示す。 $[\text{Fe}]_{\text{in}}$ は1.5mg/lから20mg/l、 $[\text{DO}]_{\text{in}}$ は5 $\mu\text{g/l}$ から8mg/lの範囲で実験を行った。 $[\text{DO}]_{\text{in}} < 10^{-1}\text{mg/l}$ では $[\text{Fe}]_{\text{in}}$ が5~20mg/lの範囲でほとんどが Fe_3O_4 であり、 $[\text{DO}]_{\text{in}} > 1\text{mg/l}$ では $[\text{Fe}]_{\text{in}}$ が1.5~20mg/lの範囲で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となっているが、 $[\text{DO}]_{\text{in}} \approx 10^{-1}\text{mg/l}$ および $\approx 1\text{mg/l}$ で見られるように $[\text{DO}]_{\text{in}}$ 一定であっても $[\text{Fe}]_{\text{in}}$ の値により形態が変化している。鉄化合物の形態を決定する因子はMackayら¹⁾が示しているように酸化と脱水の条件であり、一定温度条件下では脱水の条件はほぼ一定と考えられるから、後は酸化の条件のみに依存する。酸化はFig.2に示したように単に $[\text{DO}]_{\text{in}}$ の値だけではなく被酸化物の量 $[\text{Fe}]_{\text{in}}$ にも関係すると考えられるから、指標として $[\text{DO}]_{\text{in}}/[\text{Fe}]_{\text{in}}$ の値(以下 R_{ox} 値と記す)を導

[†] 1986年3月24日受理; 化学工学協会第49年会
(名古屋, 1984年4月)にて発表

^{††} 〒319-12 日立市久慈町4026

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

- ① Purifier, ② Deaeration vessel, ③ Preheater,
④ Electric heater, ⑤ Reactor, ⑥ Cooler,
⑦ Filter, ⑧ Pressure regulating valve,
⑨ High pressure pump, ⑩ Feed pump

入した。Fig.2には R_{ox} 値を破線で示してあるが、これによると R_{ox} 値が 10^{-2} 以下では明らかに Fe_3O_4 が、 10^{-1} 以上では $\alpha-Fe_2O_3$ が生成しており、 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ では両者の混合であることがわかる。

Fig.3に一連の実験点での鉄化合物形態を、横軸に R_{ox} 値、縦軸に脱水反応の指標である温度をとった図に示したものである。実験の範囲は $[Fe]_{in}: 0.1 \sim 40 \text{ mg/L}$, $[DO]_{in}: 0 \sim 10 \text{ mg/L}$, 温度 $T: 60 \sim 280^\circ\text{C}$, 滞留時間 $t: 10 \sim 80 \text{ min}$ である。Fig.3によると R_{ox} 値が比較的低い場合は結晶質の鉄化合物が生成し、高い条件では非晶質の鉄化合物が析出している。また結晶質鉄化合物のうち、 R_{ox} 値が低くかつ温度が高いときには Fe_3O_4 が、温度が低いときには $\alpha-Fe_2O_3$ が主成分となり、中間の温度域ではこれらの混合物となっている。

Fe_3O_4 の生成機構として三沢ら⁶⁾ は中間生成物である Green rusts の遅い酸化により得られるとしており、これには Fig.3の結果も当てはまる。Fig.3において R_{ox} 値が低くなるにしたがい、 Fe_3O_4 の生成する温度域が低温側に広がっている。これは Fe_3O_4 の生成において酸化反応と脱水反応が競合関係にあることを示す。すなわち酸化速度が一定、たとえば R_{ox} 値が 10^{-2} でも温度が高ければ脱水反応速度が大きくなり、相対的に酸化速度が遅くなるために Fe_3O_4 が生成し、温度が低い場合には Fe_3O_4 が生成しないことに対応する。

これに対して $\alpha-Fe_2O_3$ の生成については次の二つの経路が考えられている³⁾。一つは Fe_3O_4 と同様に Green rusts を経て酸化・脱水反応により生成される経路、他の一つは脱水反応より速い酸化反応により $Fe(II)$ が酸化されて $Fe(III)$ となり、その水酸化物が形成された後、脱水されて生成する経路である。

R_{ox} 値が高い場合には非晶質鉄化合物が生成している。 R_{ox} 値が高かつ高温の場合には、酸化、脱水両反応が非常に速く進み、多数の結晶核が生成するが、この核から

Fig.2 Influences of $[Fe]_{in}$ and $[DO]_{in}$ on the formation of iron oxides

Fig.3 Influences of water temperature R_{ox} on the formation of iron oxides

の結晶の成長が不十分で、結晶構造を形成しづらくなると考えられる。一方、低温では脱水反応に対し酸化反応が速いために、 $Fe(II)$ の多くが酸化され $Fe(III)$ となり、水酸化物のままで存在し結晶化が遅れるのが原因で、さらに熟成時間を与えれば、結晶質鉄化合物へ充分、成長するものと考えられる。

2) 鉄化合物形態と反応速度定数 Fig.4に滞留時間 t に対し、反応槽入口、出口の鉄イオン濃度比 $[Fe]_{out}/[Fe]_{in}$ すなわち鉄化合物への変化量を、温度をパラメータとして示す。 $\ln([Fe]_{out}/[Fe]_{in})$ は時間 t に対し直線的に低下しており、次式で整理できる。

$$\ln([Fe]_{out}/[Fe]_{in}) = -k \cdot t \quad (1)$$

また、生成速度に対する R_{ox} 値の影響を検討するため、温度 200°C 一定での $[Fe]_{out}/[Fe]_{in}$ と滞留時間 t の関係を R_{ox} 値をパラメータとして示すと Fig.5が得られる。

Fig.5より、いずれの R_{ox} 値においても $\ln([Fe]_{out}/[Fe]_{in})$

Fig.4 Influences of water temperature on oxidation of ferrous ion

は時間 t に対して直線的に低下し、その低下割合は R_{ox} 値が大きいくほど大きいことがわかる。

Fig.4に示したデータから算出した反応速度定数 k の温度依存性を明確化するために Arrhenius プロットを試みた。結果を Fig.6 に示す。鉄化合物形態を記号で区別し、パラメータとして R_{ox} 値 $<10^{-3}$, 1.0, 10 をそれぞれ実線、破線、点線で示した。Fig.6をみると、 R_{ox} 値が $<10^{-3}$ のときは 200°C を境にして高温側では Fe_3O_4 が、低温側では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成し、 200°C 付近ではこれらの混合物となっている。また R_{ox} 値が 1.0 の場合は、温度 $100 \sim 280^{\circ}\text{C}$ の範囲で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成する。このときの反応速度定数 k は、 R_{ox} 値 $<10^{-3}$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生成時の値に比べて大きくなっている。これは先に述べた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成に 2 経路の存在することに関連している。すなわち R_{ox} 値が 1.0 と大きな場合は酸化反応が強く、 Fe(II) が酸化されて Fe(III) となって水酸化物を形成する経路に対応し、 R_{ox} 値が $<10^{-3}$ と小さなときは、酸化反応が遅く、Green rusts を経由する経路となり、高温では Fe_3O_4 の生成につながってくる。 R_{ox} 値が >10 と極端に大きな場合は非晶質鉄化合物である。

4. ま と め

高温純水中での鉄化合物に関し、温度、鉄イオン濃度、溶存酸素濃度の水質条件と形態の関係につき実験検討し、次の結論を得た。

1) 液温、鉄イオン濃度および溶存酸素濃度を水質因子として実験した結果、 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および非晶質鉄化合物が得られ、溶存酸素濃度と鉄イオン濃度の比 R_{ox} ならびに液温によって鉄化合物形態を区分できることがわかった。

2) 各種形態の鉄化合物の生成における反応速度定数を得て、温度依存性を明らかにした。

Fig.5 Influences of R_{ox} on oxidation of ferrous ion

Fig.6 Relationships between reaction rate constant and water temperature

Nomenclature

[DO]	= dissolved oxygen concentration	[mg/l]
[Fe]	= dissolved ferrous ion concentration	[mg/l]
k	= reaction rate constant	[h ⁻¹]
pH	= hydrogen exponent	[-]
R_{ox}	= $[\text{DO}]_{in}/[\text{Fe}]_{in}$	[-]
T	= temperature	[°C]
T^*	= temperature	[K]
t	= retention time	[h]
<Subscripts>		
in	= inlet	
out	= outlet	

Literature cited

- 1) Bernal, J. D., D. R. Dasgupta and A. L. Mackay : *Clay Mineral Bull.*, 4, 15 (1959)
- 2) Izumi, K., A. Yamada, T. Mukushi and S. Takahashi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 9, 270 (1983)
- 3) Kagaku Kogaku Kyokai (ed.): "Chemical Engineers Handbook, 4th Ed.," p.420, Maruzen, Tokyo (1978)
- 4) Kiyama, M.: *Powder & Powder Metallurgy, Japan*, 23, 77 (1976)
- 5) Knudsen, J. G.: *Chem. Eng. Prog.*, 80, 63 (1984)
- 6) Misawa, T., K. Hashimoto and S. Shimodaira *Boshoku Gijutsu*, 23, 17 (1974)
- 7) Takada, T.: *Kagaku Kogyo*, 11, 1145 (1976)

Formation of Oxides and Hydroxides of Iron in High-Temperature Water

Akira Yamada, Toshio Sawa and Kenkichi Izumi

Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Hitachi 317

Key Words: Heat Exchanger, Fouling, Sludge, Corrosion Products, Iron Compound, Reaction Rate Constant

The heat transfer coefficient of heat exchangers decreases with operation time due to the fouling of heat transfer surfaces. The fouling substance consists of the corrosion products produced by the plant construction materials, and their constituents are mainly oxides and hydroxides of iron. The mechanism of formation of these iron oxides in water at high temperature was experimentally investigated. The experiments showed that the main products are Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and amorphous iron oxides. The products were morphologically controlled by the water temperature and the ratio of dissolved oxygen to $\text{Fe}(\text{II})$ ion concentration in water. In addition, the rate constants of the oxidation of $\text{Fe}(\text{II})$ ion in water were obtained.

KOH触媒処理チャーの流動層水性ガス化反応†

島田浩次・沢井篤司・原 弘

室蘭工業大学 化学工学科††

石炭の接触水性ガス化に関する報告は数多くあり、中でもカリウムが有効な触媒であることは既に広く知られている^{5,7,8)}。本実験では、流動層による水性ガス化反応を行い、触媒添加チャーの乾留条件と触媒量に対し見解が得られたので報告する。

1. ガス化試料

実験には、粒度 $3.5 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4} \text{m}$ 範囲の非粘結

性太平洋炭を用いた、その物性値を **Table 1** に示した。石炭への触媒添加は含浸法により行った。5～30wt%の範囲の水酸化カリウム水溶液中に石炭を混入し、24時間 $100^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ の恒温槽中で水分を蒸発させ、種々の濃度の触媒含浸石炭を作成した。これらの石炭をアルゴン雰囲気流動層中で 500°C から 1000°C の温度でそれぞれ10分間乾留し、生成したチャーを水性ガス化試料Nとする。また、触媒効果を詳細に検討するために脱灰と触媒を均一に分散させたチャーを試料Mとした。試料Mは同一石炭をボールミルで平均粒径 $3 \times 10^{-6} \text{m}$ まで湿式粉碎し、オイルアグロメレーションと硝酸処理により灰分15.5wt%

† 1986年5月8日受理；化学工学協会第50年会（横浜，1985年3月）にて発表

†† 〒050 室蘭市水元町27-1