

製錬排煙の処理に関する研究

SO₂ ガスと H₂S ガスとの反応

渡辺 元雄* 佐々木 稔*

Studies on the Treatment of the Metallurgical Gases. Reaction between SO₂ and H₂S. By Motoo WATANABE, and Minoru SASAKI.

A study was made of the reaction SO₂ and H₂S, varying reaction temperature, velocity of gases and volume of catalysts, for which activated alumina, bauxite, active charcoal and silica gel were used.

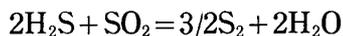
It was found from the results that the reaction proceeded very rapidly, and at 300°C the percentage conversion of reactants was above 96% without poisoning the catalysts. In excess of reactive gas, SO₂ or H₂S, it increased the percentage conversion of reactants. The efficiency of catalyst on the basis of surface area of it was

activated alumina, bauxite, active charcoal
and silica gel was much more inferior than them.

(Received June 11, 1960)

1. 緒 言

近年製錬排煙の処理については、排ガス中の SO₂ を硫酸として回収することが広く行はれるようになって来ている。硫黄の焼取り製錬では、装入鉱石中の硫黄はその 20% 近くが排ガス中に SO₂, H₂S として失はれている。黄鉄鉱や磁硫鉄鉱を鉄資源とする際には脱硫しなければならないが、こうした排ガスから硫酸をつくるだけでは硫酸の供給は過剰になってしまうであろうから、この硫黄分は硫酸の他に液体亜硫酸とか出来るならば単体硫黄として回収することが望ましいと思われる。排ガス中に SO₂ と H₂S がある場合には先ず次の反応が利用される。



この反応は触媒を使用すれば迅速に進行する。残りの SO₂ に対しては、硫黄を単体で得る目的からはコークスによる還元の方法等があるが、還元剤として黄鉄鉱又は磁硫鉄鉱を用いるのも興味ある方法であり著者等は現在これについて研究している。

排ガス中の SO₂, H₂S 濃度はとくに硫黄の焼取り製錬では時間によつて非常に変動がある。従つて工業的にこの反応の反応条件等を考えるに当つては先ずこの触媒反応の基礎的な性質が明らかにされていなければならない。この反応についてのこれまでの報文¹⁾、特許は主として石油精製工程で生ずる H₂S, SO₂ の処理に関するものであり、H₂S, SO₂ の濃度は極めて低いか或は有機溶媒等で吸収、濃縮した場合には濃度は非常に高いのであつて、ガス組成、反応条件等は製錬排煙の処理には直接には参考にならない。以上のような状況から本研究は種々な触媒を使用した際の温度、ガス組成、触媒量等、反応の基礎的な性質を解明しようとするものである。

2. 試料、装置及び実験方法

(1) 試 料

H₂S ガスは CaS に HCl を滴下して製造し K₂S で CO₂ を除いた後ガス溜に蓄え、使用に当つては TiCl₃ の HCl 酸性溶液を通して酸素を除いた。SO₂ ガス及び反応ガスを稀釈するための窒素ガスは市販ボンベ入りのものを用い、高温で銅網を通して酸素を除いて使用した。

選鉱製錬研究所報告 第 333 号 昭和 33 年 4 月 日本鉱業会春季大会にて一部講演

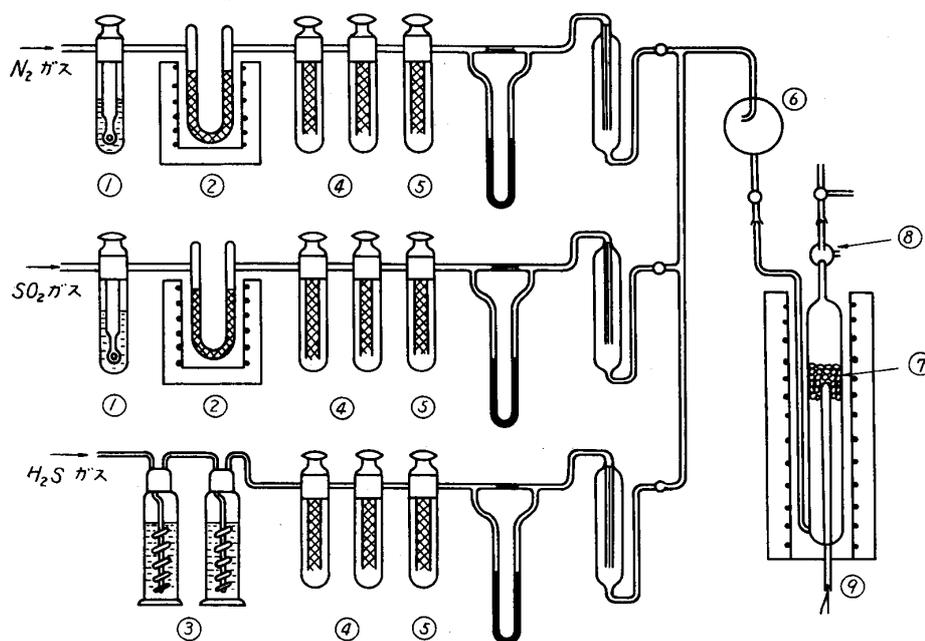
* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Doumani, T. F., R. F. Deery, and W. F. Bradley: Ind. Eng. Chem. 36(1946), 329.

使用した触媒の活性アルミナは、タブレット状で直径 0.8 cm, 平均重量 0.236 g, 代数学的表面积 1.98 cm² である。組成は、灼熱減量：10.0%, SiO₂：0.10%, Fe₂O₃：0.10%, Na₂O：痕跡, Al₂O₃：残部である。ボーキサイトはマラヤ産で、鉍石は4~5メッシュのものを篩分けし更に形状の比較的整つたものを選別し、窒素ガス気流中 480°C で4時間加熱、賦活して使用した。組成は灼熱減量：27.81%, Al₂O₃：57.17%, Fe₂O₃：9.96%, SiO₂：4.76%である。シリカゲルは和光純薬製で、4~5メッシュのものを篩分けて使用した。活性炭は和光純薬製、棒状で直径 0.43 cm, 平均長さ 0.52 cm, 平均重量 0.0485 g, 代数学的面積 0.992 cm² である。

(2) 装置及び実験方法

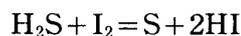
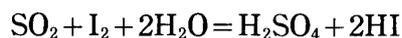
第1図に装置を示した。実験は流動法で行つた。H₂S, SO₂, 窒素ガスは混合トラップ⑥を経



第1図 実験装置

- | | |
|----------------------------------|----------|
| ① F ₂ SO ₄ | ⑥ 混合トラップ |
| ② 銅網 | ⑦ 触媒 |
| ③ TiCl ₃ | ⑧ 硫黄溜 |
| ④ CaCl ₂ | ⑨ 熱電対 |
| ⑤ P ₂ O ₅ | |

て、予熱されてから反応管に導入されるが、反応管は横型と縦型のものを用いた。反応率を知るため一定時間毎に排出管の三方コックを切換えて未反応の H₂S, SO₂ を、ヨード溶液の入つたガス洗滌ビン二本を連ねて吸収させ分析の試料とした。試料の採取は 2~5min で行つた。H₂S, SO₂ はヨードと次の如く反応する。



従つて分析は、先ず過剰のヨードを Na₂S₂O₃ 溶液で滴定し、生長した酸は NaOH 液で滴定して H₂S, SO₂ を同時に定量した。反応率は次のようにして求めた。即ち 0.1 規定ヨード溶液 v_{I₂}CC を用い、同じく 0.1 規定の Na₂S₂O₃, NaOH 溶液で滴定して滴定値が v_{Na₂S₂O₃}CC, v_{NaOH}CC とすれば、未反応の H₂S, SO₂ 量は次式で表わされる。

$$x_{\text{H}_2\text{S}} \text{ m mol} = 0.05v_{\text{I}_2} - 0.1v_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - 0.05v_{\text{NaOH}}$$

$$y_{\text{SO}_2} \text{ m mol} = 0.05v_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + 0.05v_{\text{NaOH}} - 0.025v_{\text{I}_2}$$

従つて試料採取時間中に導入された全 H_2S , SO_2 量からこの間の反応率が計算出来る。

3. 実験結果とその考察

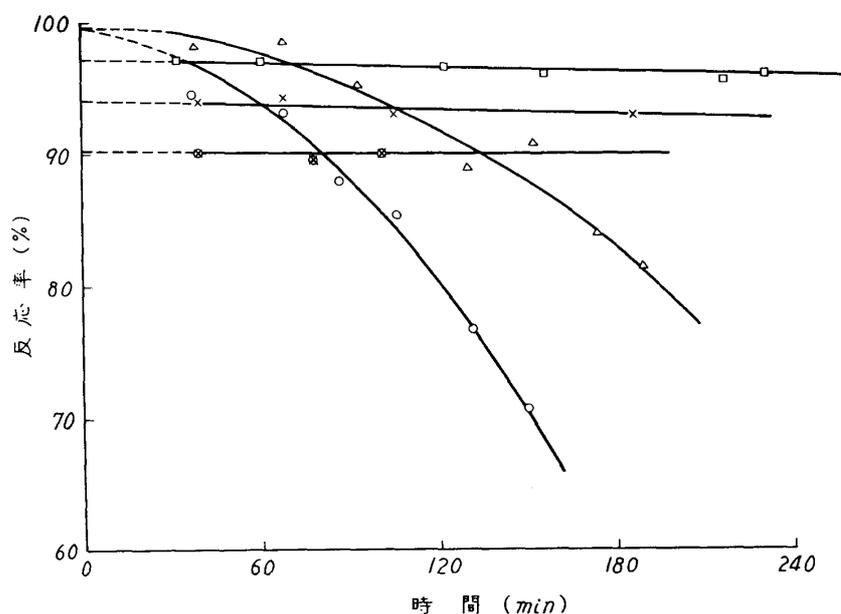
(1) 活性アルミナ触媒を用いた場合

横型反応管にタブレット状活性アルミナ 70 ケ (16.54 g, 21.5 cc) を充填し、反応温度、ガス流量等の反応率に及ぼす影響を調べた。

a. 温度の影響 この触媒反応では反応生成物の一つは硫黄であり、若しこれが触媒に附着するならば触媒能は急速に低下する。触媒の劣化しない条件は、この流通系では生成硫黄の触媒表面からの離脱速度、気流本体への拡散速度、及び窒素ガスが運び去り得る硫黄蒸気量で決まるがこれらは温度と密接な関係にあるものである。

第2図に $H_2S : 50 \text{ cc/min}$ (20Vol%), $SO_2 : 25 \text{ cc/min}$ (10Vol%), $N_2 : 175 \text{ cc/min}$ (70 Vol%) のガス組成の

時の反応率と温度の関係を示した。200°C と 250°C では最初 100% に近い反応率を示すが時間と共に反応率は低下する。300°C では反応率は略 96.5% と時間によつて変化しない。これ以上の温度でも反応率は時間に関係なく一定であるが、350°C : 93%, 400°C : 90% と温度が高くなるにつれて反応率は低くなつて来る。



第2図 温度と反応率との関係

$H_2S:SO_2:N_2=50:25:175(\text{cc/min})$ ○ 200°C △ 250°C
□ 300°C × 350°C ⊗ 400°C

300°C 以上で時間と共に反応率が低下しないのは硫黄の附着による触媒の劣化がないか

らであつて、実際に冷却後使用した触媒を観察すると微黄色を呈しているだけであり硫黄の附着は極めて僅かである。いま、この 175 cc/min で流れる窒素ガスが硫黄蒸気で飽和されるとすれば、その量は硫黄蒸気の露点温度に関する Lepsoe²⁾ の式から計算出来て、S として窒素ガスの中に次の量となる。

200°C : 0.0156 m mol/min
250°C : 0.94 "
300°C : 3.90 "

一方このガス組成で反応率 100% のとき生成する S 量は 3.40 m mol/min であつて、300°C では飽和量の 3.90 m mol/min に近い値となつている。以上のことから、この流通系では 300°C 以上では硫黄の離脱速度、気流本体への移動速度は極めて速く容易に窒素ガスの硫黄蒸気飽和点に近づくと考えてよい。従つて触媒が劣化しないための反応条件は、気相で硫黄蒸気を運び去る能力を決める温度と窒素ガス量とで実際上定めることが出来る。

2) Lepsoe, R : Ind. Eng Chem. 30 (1938), 92.

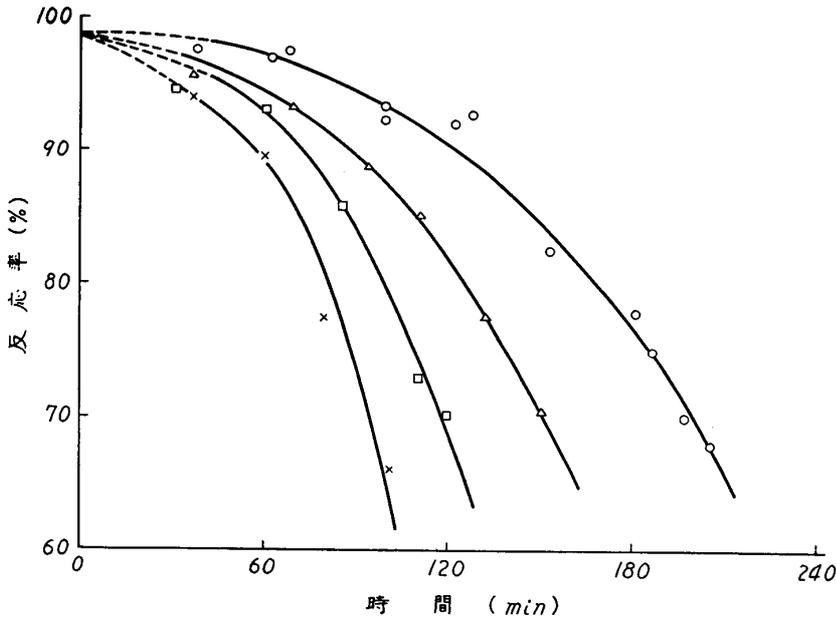
既に述べたように 200~400°C では温度が高くなるにつれて反応率は低くなっている。Yuschkevitz³⁾ は各温度に於ける理論的な反応達成率を計算しているが、それによれば反応率は 200°C を越えると一旦減少し、400~700°C で再び上昇するが、その極小となる温度は反応ガスの分圧によつて異なることを示している。

b. 流量の影響 次に流量の影響を調べる目的で、200°C に於て H₂S : 20%, SO₂ : 10% のとき流量を変えて実験を行つた。その結果を第3図に示した。然し触媒の劣化の速さは各流量によつ

て異なるので、このままでは流量と反応率の関係は解らない。

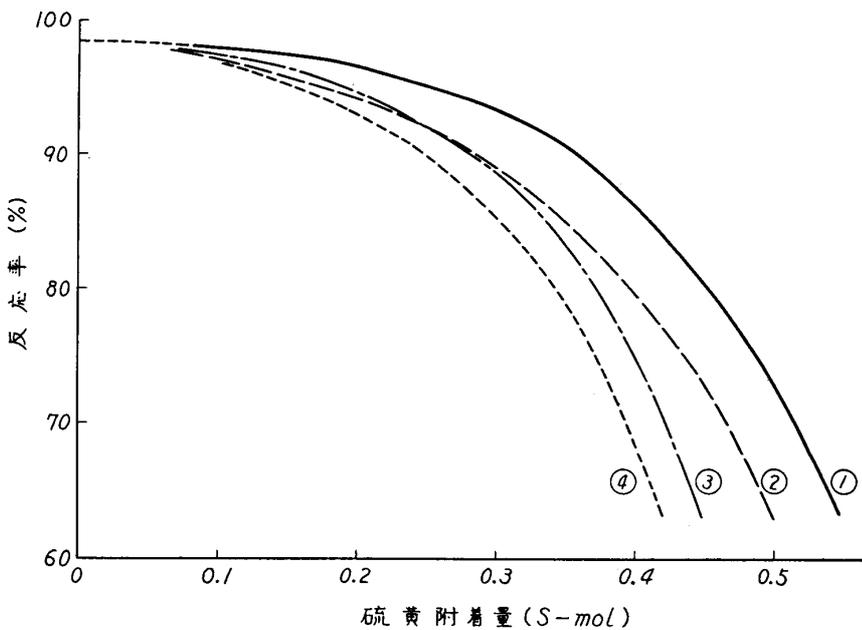
一般に触媒能が低下して行く反応では、流量と反応率との関係を調べるためには触媒能が同一のときの反応率で比較しなければならないが、この H₂S と SO₂ との触媒反応では生成硫黄が附着すると共に触媒能が低下して行くのであるから触媒能は一応硫黄附着量で表わすことが出来よう。

200°C では生成する硫黄は殆んどそのまま触媒に附着するとみてよいかから、第3図の反応率~時間曲線から各反応率についての硫黄附着量が計算出来、これから反応率~硫黄附着量曲線を得ることが出来る。これを第4図に示した。計算された硫黄附着量の厳密な正しさは期待できないが大体の傾向は知り得る。第4図で硫黄附着量の少ない最初の部分、即ち 70ヶ(16.54 g, 21.5 cc)の活性アルミナ触媒上に硫黄附着量が約 0.25mol (Sとして)となるまでは反応は極めて迅速に進行しているの、流量による反応率の違いは少なく、



第3図 流量と反応率との関係

温度 200°C H₂S:SO₂:N₂ (cc/min) ○ 40:20:140
△ 50:25:175 □ 60:30:210 × 70:35:245



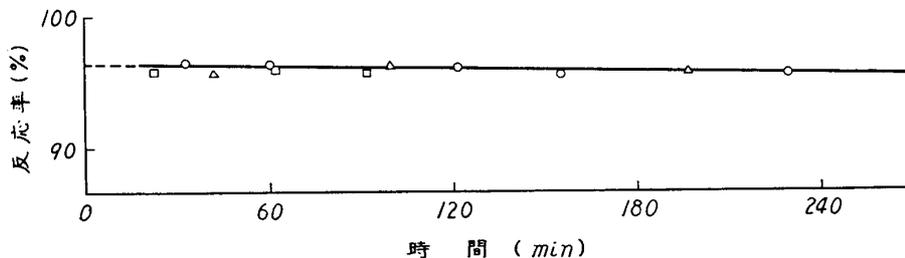
第4図 反応率と硫黄附着量との関係

温度 200°C H₂S:SO₂:N₂(cc/min) ① 40:20:140
② 50:25:175 ③ 60:30:210 ④ 70:35:240

3) Yuschkevitz, N. F. and A. V. Avedeeva : Chem. Ind. (U.S.S.R), 9 (1932), 17.

それ以後硫黄附着量が多くなるにつれて次第に流量の少ないものと多いものとの反応率の差が出て来て、硫黄附着量 0.4 モルでは H_2S が 40 cc/min と 70 cc/min の場合には反応率の差は 20 % 近くになる。

これらの傾向を確かめた上で $H_2S : 20\%$, $SO_2 : 10\%$ のガス組成で、触媒能の劣化しない $300^\circ C$ で前と同じように流量を変えて反応率を調べた結果が第 5 図である。流量に関係なく反応率は略 96% で反応は大体平衡に近く進行している。



第 5 図 流量と反応率との関係

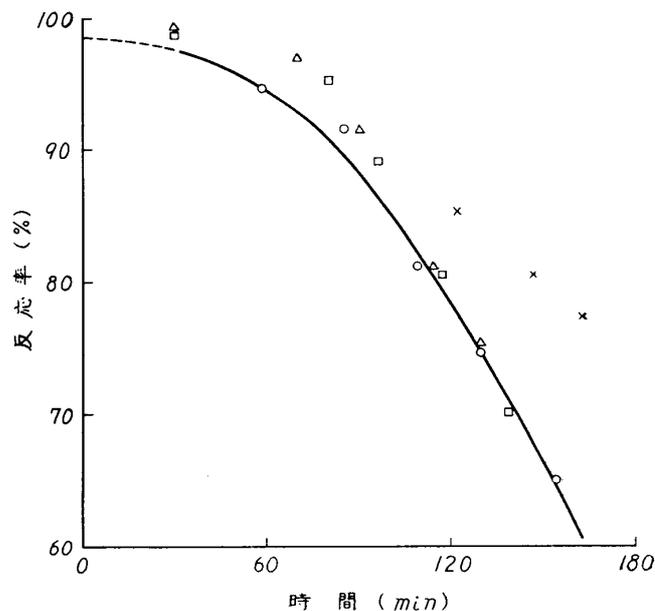
温度 $300^\circ C$ $H_2S:SO_2:N_2(cc/min)$ ○ 40:20:140
 △ 50:25:175 □ 60:30:210

c. 過剰の反応ガスの影響 製錬排ガスでは H_2S と SO_2 の比は色々変わるの

で、反応ガス的一方を反応式に相当する mol 比より過剰にした場合について調べた。反応率の広い範囲に互つて調べるには触媒能が劣化して反応率が次第に下つて行くような条件で行うと便利なので、温度は $200^\circ C$ を選んだ。実験結果は第 6 図に示した。

SO_2 を 10, 15 cc/min と過剰 (50 : 35 : 175, 50 : 40 : 175) にしたときは、反応率～時間曲線は余り変らないが、反応率がほぼ 90% 以上の所では若干高くなつてゐるのは興味あることである。

H_2S が 10 cc/min 過剰 (60 : 25 : 175) のときはヨード溶液による H_2S の吸収が不完全で余り良好な結果が得られなかつたが、触媒能が落ちてもしっかり高い反応率を示し H_2S と SO_2 が 2 : 1 の反応 mol 比にあるときよりも 5% 以上高くなつてゐる。この範囲では H_2S の何らかの過程が反応の律速に関与しており、 H_2S を過剰にした時には速度を速めて反応率を高くするものと思われる。



第 6 図 過剰反応ガスの影響

温度 $200^\circ C$ $H_2S:SO_2:N_2(cc/min)$
 ○ 50:25:175 △ 50:35:175
 □ 50:40:175 × 60:25:175

d. 反応ガス分圧及び触媒量 次に $300^\circ C$ に於ける反応ガス分圧及び触媒量と反応率の関係を第 1 表に示す。反応ガス分圧は $H_2S : 20, 15, 10\%$, $SO_2 : 10, 7.5, 5\%$ と変え、触媒充填量は 53, 44, 35 個と

変えて実験を行つた。反応管は主として壺型のものを使用した。表の W/F は、流通系の接触反応で、平均の接触時間を表わすもので、 W は触媒の重量、 F はガス流通速度である。こゝでは W は g, F は H_2S で代表させて cc/min で表わしてある。従つてこの W/F は 1 cc の H_2S が平均的に毎分何 g の触媒に接触するかを示すことになる。

先ず反応ガス分圧の影響であるが、No. 1~3 では H_2S で 20% から 10% へと半分になつてゐるのに反応率は僅か 1% の違いしかない。No. 4~6 及び No. 7~8 でも同様である。又

触媒量の少ない No. 9; 10 でも反応率は約 2% の差であり, 反応ガス分圧の影響は極めて小さい。

第1表 反応ガス分圧及び触媒量と反応率との関係
(活性アルミナ触媒)

温度 300°C
堅型反応管

実験番号 No.	触媒量 (g)	反応ガス分圧 (%)		ガス流量			W/F (g·min/H ₂ S-cc)	反応率 (%)
		H ₂ S	SO ₂	H ₂ S : SO ₂ : N ₂ (cc/min)				
1	12.5 (53個)	20	10	40	20	140	0.313	94.9
2	"	15	7.5	"	"	207	"	94.0
3	"	10	5	"	"	340	"	93.7
4	"	20	10	50	25	175	0.250	94.4
5	"	15	7.5	"	"	258	"	94.3
6	"	10	5	"	"	425	"	93.9
7	"	20	10	60	30	210	0.209	94.5
8	"	15	7.5	"	"	310	"	93.9
9	10.4 (44個)	20	10	50	25	175	0.208	93.6
10	"	15	7.5	"	"	258	"	91.7
11	"	10	5	"	"	425	"	90.5
12	8.28 (35個)	20	10	40	20	140	0.207	93.8
13	"	10	5	"	"	340	"	91.6
14	"	20	10	50	25	175	0.166	92.3
15	"	10	5	"	"	425	"	90.2
横型反応管								
16	16.5 (70個)	20	10	50	25	175	0.330	96.6
17	"	"	"	60	30	210	0.275	95.9
18	"	"	"	70	35	245	0.237	95.8

次に触媒量の影響であるが, No. 1, No. 3 と No. 14, No. 15 とを比較すると W/F は 0.313, 0.166 と後者は前者の約半分になっているから, 単位量の触媒に対しては反応ガスの流量は二倍になっている。然し反応率の違いは, H₂S 20% の No. 1 と No. 14 では 3% 弱であり, H₂S 10% の No. 3 と No. 15 では 3% 強であつて, 流量が例え二倍位になつても反応率は余り変化がない。

更に同一の W/F , 即ち単位触媒量当りの反応ガスの接触時間が等しいときの反応率を較べてみる。No. 7, No. 8 は $W/F=0.209$, No. 12, No. 13 は $W/F=0.207$ とほぼ等しいが, 反応率の差は H₂S 20% の No. 7 と No. 12 では約 1% である。又, 横型反応管を用いた No. 16 と堅型反応管の No. 1 は W/F がほぼ同じであるが反応率には約 2% の差がある。これは前に述べた反応ガス分圧或は流量を変えた場合と同程度の差であり注意する必要がある。一般に W/F が同じであり乍ら反応管の形状, 触媒の充填量等で反応率に相違を与えるのは拡散効果のある場合であつて, この H₂S と SO₂ との触媒反応でも以上の如くかなりの拡散効果がみられるから, 反応装置設計の際には考慮されなければならない。

(2) ボーキサイト, 活性炭, シリカゲル触媒の場合

これらの触媒を使用したとき, 温度, ガス流量, ガス分圧の反応率に及ぼす影響は活性アルミナの場合と同じであつた。第2表には H₂S 20%, SO₂ 10%, 300°C で行つた実験の結果を示した。

ボーキサイト, 活性炭は活性アルミナと同じく少量で良好な反応率を得ることが出来, 触媒として優れている。シリカゲルはこれに較べて著しく劣っている。

異つた種類の触媒の触媒能は簡単には比較出来ないが, 同一の反応条件, 同一の反応率で, 触媒の重量を基準にする場合, 表面積或は容積を基準にする場合等がある。ここでは触媒の大きさ, 形状等かなり違つるので一応表面積を基準として触媒能を比較してみる。

300°C, H₂S : SO₂ : N₂ = 50 : 25 : 175(cc/min) で反応率が 94% となる時の各触媒の表面積

第2表 ポーキサイト, 活性炭, シリカゲル触媒

温度 300°C
反応ガス分圧 H₂S 20%, SO₂ 10%

実験番号 No.	触 媒	触媒量 (g)	ガ ス 流 量			W/F (g·min/H ₂ S-cc)	反応率 (%)
			H ₂ S	SO ₂	N ₂ (cc/min)		
1	ポーキサイト	20	40	20	140	0.50	94.6
2	〃	〃	50	25	175	0.40	94.3
3	活 性 炭	10	〃	〃	〃	0.20	94.1
4	シ リ カ ゲ ル	30	40	20	140	0.75	80.3
5	〃	〃	50	25	175	0.60	77.6

(代数学的) を計算すると

活性アルミナ: 第1表 No. 4

$$\text{表面積} = 1.98 \text{ cm}^2 \times 53(\text{個}) = 104.9 \text{ cm}^2$$

ポーキサイト: 第2表 No. 2

平均粒径 0.4 cm, 形状係数 ψ_s は一応 0.6 と仮定すると

$$\begin{aligned} \text{表面積} &= 4\pi(D_p/2)^2\psi_s \times (\text{個数}) \\ &= 0.836 \text{ cm}^2 \times 199(\text{個}) = 166 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

活性炭: 第2表 No. 3

$$\text{表面積} = 0.992 \text{ cm}^2 \times 204(\text{個}) = 202 \text{ cm}^2$$

活性アルミナの触媒能を1とすれば, ポーキサイトは $105/166 \approx 0.6$, 活性炭は $105/202 \approx 0.5$ となり, 何れも活性アルミナに較べて半分位の触媒能しかないことになる。

実際には有効接触面積, 細孔内反応, 拡散効果等を考えなければならぬから代数学的な表面積での比較は厳密ではない。然し上の三つの触媒については表面積を基準にすれば次のように云つて間違いないであろう。

活性アルミナ > ポーキサイト, 活性炭

(3) 反応装置の計算

活性アルミナを触媒とし, 1日1トンの硫黄を得るのに必要な触媒量を計算すると, H₂S 10%, SO₂ 5% のとき, $W/F = 0.237$, 反応率 96.5% ならば

$$\text{必要触媒量} : 94 \text{ kg}, 123 \text{ l}$$

となる。これは, これ迄文献に記載されているものよりずっと少ない量である。

更に未反応の H₂S, SO₂ を回収するには, 生成した硫黄蒸気を凝縮させて取除いた後 200°C 前後の第二の反応管に導いて反応させる。こゝでは生成硫黄は触媒上に附着するので一定時間毎に昇温, 除去しなければならない。

4. 総 括

SO₂ ガスと H₂S ガスを反応させて単体の硫黄を得る方法につき, 活性アルミナ, ポーキサイト, 活性炭及びシリカゲルを触媒として使用し, 温度, ガス流量, 触媒量等を検討した。

反応は極めて迅速に起り 300°C では触媒は劣化せず少量の触媒で容易に 96% 以上の収率を上げることが出来る。このとき反応 mol 比より過剰に H₂S 或は SO₂ があつても反応率は高くなる。反応ガス分圧及びガス流量は反応率に余り大きな影響を与えない。

触媒能は表面積を基準にすれば

活性アルミナ > ポーキサイト, 活性炭

で, シリカゲルはこれ等に較べて著しく劣る。