

作用で  $\text{SO}_3$  に酸化され、露点凝縮腐蝕に大きな役割を果していることは明らかである。特にアラビヤ系重油は微量の V を含み、この燃焼によつて生ずる灰分には実に数十 (%) の  $\text{V}_2\text{O}_5$  が含まれるという事実は特に考慮せねばならない。それは、 $\text{V}_2\text{O}_5$  は融点が低く操業温度で容易に熔融してボイラ構成材料と直接反応して、腐蝕を促進し、あるいは V が硫酸製造のすぐれた触媒として使用されていることから、 $\text{SO}_2$  酸化反応にも強力な接触作用を営むことが予想されるからである。

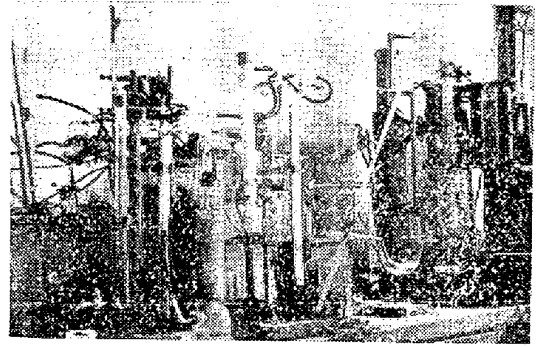


Photo. 1

(115) 露点凝縮型腐蝕について (III)

(ボイラ腐蝕)

On the Bellow Dew-Point Type Corrosion (III)

(Boiler Corrosion)

S. Jo.

日本特殊鋼管研究部 理博 条 朔 朗

I. 緒 言

前報の結論から  $\text{V}_2\text{O}_5$  を多量に含む重油燃焼ボイラ附着物について特に  $\text{SO}_2$  の接触酸化反応に対する触媒能の有無を実験室的に検討した。

II. 実験方法

試料粉末の 100 メツシュ以下のものを加圧錠剤成形材を用いて成形し、得られたタブレットを 4~6 メツシュに砕き、この  $10 \text{ cm}^3$  を使用した。比較のために酸化鉄(沼鉄鉍)の粉末を同様に成形した物および、工業的に使用されている高活性 V 触媒も同一の大きさに砕いて実験に供した (Photo 1, Photo. 2 参照)。これらを通常 V 触媒の活性測定に用いられる 整型の 固定触媒層反応管に充填し、次に述べる各種組成ガス (Table 1) を流速  $2,000 \text{ cm}^3/\text{mn}$  で流して  $\text{SO}_2$  の酸化率を  $400\sim 600^\circ\text{C}$  で測定した。装置の都合上、反応管内の流速は約  $1 \text{ m/s}$  (N. T. P), ガス組成の中  $\text{CO}_2$  は  $\text{N}_2$  で代用したが、これは結論に影響ないと思う。酸化率はガスビュレットにとつた反応ガスについて沃度法による分析を行い、これより算定した。

II. 実験結果

Table 2 は含 V 重油燃焼生成物による  $\text{SO}_2$  酸化率 (%), Table 3 は比較試料による  $\text{SO}_2$  酸化率 (ガス組成 No. 4 を示す。

IV. 結果の考察

Table 2 から明らかなように被検試料は  $\text{SO}_2$  酸化反応に対し、 $550^\circ\sim 600^\circ\text{C}$  附近において、最高 11 (%) 程



Combustion products

Iron oxide

Photo. 2. Catalyst.

Table 1. Composition of sample gas.

Component	$\text{SO}_2$ Mol %	$\text{O}_2$ Mol %	$\text{N}_2$ Mol %
Sample			
1	0.02	6.4	93.58
2	0.05	6.4	93.55
3	0.10	6.4	93.50
4	1.00	6.4	92.60

Table 2. Oxidation ratio (%) obtained through combustion product.

R. Tp.	Gas				
	$400^\circ\text{C}$	$450^\circ\text{C}$	$500^\circ\text{C}$	$550^\circ\text{C}$	$600^\circ\text{C}$
1	0	3.8	7.6	10.5	10.6
2	0	3.4	7.4	9.5	9.0
3	0	3.3	6.7	8.8	8.9
4	0	2.5	5.5	7.3	7.2

Table 3. Oxidation ratio (%) obtained through comparative sample when No. 4 gas used.

Catalyst	R. Tp.				
	$400^\circ\text{C}$	$450^\circ\text{C}$	$500^\circ\text{C}$	$550^\circ\text{C}$	$600^\circ\text{C}$
Industrial V-Catalyst	14.7	61.7	71.3	64.3	57.0
Iron oxide	2.0	4.6	9.8	19.5	23.4

度の酸化率を示した。しかも、この場合ガス中の  $\text{SO}_2$  濃度の低い方が酸化率は高くなる。しかし、この値に対し比較のために行なつた工業 V 触媒および酸化鉄は、それ

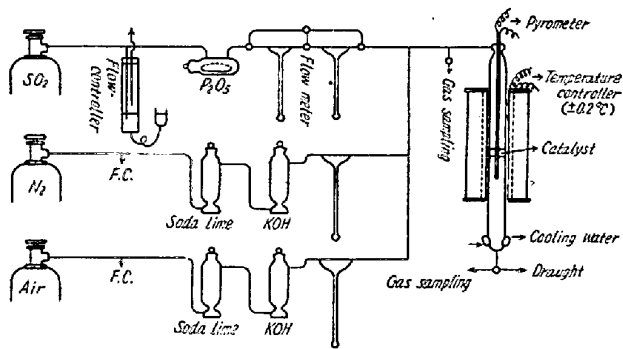


Fig. 1. Apparatus.

ぞれ最高 71 (%) (500°C), 23.5 (%) (600°C)を示した。前者が非常に高いのは当然としても、酸化鉄の  $\text{SO}_2$  酸化率が被検試料より高い触媒能をもつことは、注目すべき点である。この両者は触媒としての製造条件も全く同一でありしたがって上記の差は明らかにその触媒能の差に基くものと考えねばならない。Vが性能の高い触媒として作用するのはアルカリの酸化物を助触媒とし、珪酸質等の担体を用いて適当な方法で調整された場合である。V単独では  $\text{SO}_2$  酸化に対しほとんど触媒作用を呈せず、また触媒としての活性を高めるには助触媒  $\text{K}_2\text{O}$  を  $\text{V}_2\text{O}_5$  1 モルに対して 2~3 モル添加することが必要で、従来の研究から明らかである、また、Vを工業的に使用した場合、触媒層に飛来ないしは触媒層で生成する硫酸鉄がその活性をいちじるしく低下させるという事実がある。これ等の点を考慮して被検試料の低活性を検討すると、次の点を指摘することができる。先ず第一に重油燃焼の場合には前報にその一例を示すように  $\text{V}_2\text{O}_5$  に比し、アルカリ金属酸化物の含量が非常に少ない。第二に、酸化鉄および  $\text{SO}_3$  の含量が非常に多く、これはこの分析に現われた鉄の多くが硫酸鉄の形で含まれていることを意味する。第三にV触媒の触媒能に対する担体の  $\text{SiO}_2$

の役割の問題である。このことは、V触媒自体について問題となつてことがあるが、ボイラ附着物中に  $\text{SiO}_2$  の少ない点も、その触媒能の非常に低い一つの理由ともいえるであろう。以上の点から考えて、ボイラ附着物は非常に多量の  $\text{V}_2\text{O}_5$  を含むに不拘、それが  $\text{SO}_2$  酸化触媒として作用するには非常に不適当な条件にある。Table 3に示すように酸化鉄はそれ自体相等に  $\text{SO}_2$  酸化に対する接触能を有し、このことは多くの人によつて明らかにされている。しかし、ボイラ附着物が示す触媒能が果して大部分、その中に含む酸化鉄のためによるものかどうかは一概に断定出来ない。すなわちその鉄が明瞭な硫酸鉄の構造を有していれば、それには大きな活性は期待出来ないからである。一定の試験法に基いて行なつた実験結果からは、 $\text{V}_2\text{O}_5$  を多量に含んでいても、ボイラ附着物は  $\text{SO}_2$  酸化に対し、酸化鉄より低い活性しか有しないということになる。しかし固体触媒による接触反応の常識から考えて、上記の結論には次の点が疑問として残される。すなわち実験を行なつた条件と実際のボイラ内部とでは触媒の状態が異つた点である。ボイラ内では重油燃焼生成物は伝熱面に附着する前に非常によく分散した状態で燃焼ガス中に流動している筈である。このような状態は接触反応を営む上に理想的である。一方ボイラ内部の構築材料の高温酸化によつて生成した酸化鉄が接触作用を営むとしても、これは金属面上に出来た可成緻密なものと考えられる。したがつて上記実験法による活性測定で、酸化鉄の方がボイラ附着物より一見活性が高い結果を得たとしても実際にボイラ中で同一に論ぜられるとは限らない。

## V. 結 言

ボイラ中での状態を実験室的に再現出来ない以上、明確な結論は下すことは出来ない。