

アンモニア塩水中還元性硫黄の酸化反応について

有 家 潤 二
山 本 俊 雄
勝 田 恵 一

I ま え が き

アンモニア塩水中に存在する還元性硫黄は、炭酸化工程を経て重曹を製造するに当り、吹込み炭酸ガス中に酸素が混在しているため、一部酸化されて遊離の硫黄を生成することは避けられない。

しかるに、遊離の硫黄が多量に製品に混入することは、製品の品質に対して、好ましくならぬことは明らかである。例えば液体苛性ソーダ中に多量の硫黄が混入

せる場合は、黄色系統の着色を示し、製品汚染の結果を惹起する。しかし、炭酸化反応工程に於ては、吹込み炭酸ガス中に酸素が混在する限り、遊離の硫黄の生成は避け難い事実であるにもかかわらず、正常な操業状況下ではかかる問題は起らず、異常の場合、例えばアンモニア塩水の鉄含量が高くなった場合など起るものと考えられている。

それ故、このような異常状況に対し、確たる処置を立て得るように、アンモニア塩水中の還元性硫黄が炭

〔第1表〕 還元性硫黄と酸素の直接反応実験

実験 No.	吹込み ガス	反応時間 分	吹込みガス量		反応温度 °C	還元性硫黄 g/l S	生成遊離硫黄 g/l S
			総量 l	速度 l/分			
1	N ₂	0	0		23.0	1.00	
		90	860	9.6		0.79	0.017
		180	840	9.4		0.53	0.014
		270	950	10.5		0.28	0.012
2	N ₂	0	0		24.5	1.40	0.001
		90	830	9.2		1.05	0.010
		180	890	9.9		0.75	0.011
		270	600	6.7		0.64	0.013
3	air	0	0		25.0	1.33	
		90	830	9.2		0.88	0.036
		180	830	9.2		0.58	0.063
		270	830	9.2		0.32	0.059
4	air	0	0		25.0	1.49	trace
		90	700	7.8		0.79	0.020
		180	680	7.7		0.36	0.024
		270	770	8.6		0.11	0.030
5	O ₂	0	0		22.5	1.33	
		90	910	10.1		0.63	0.092
		180	930	10.3		0.56	0.210
6	O ₂	0	0		22.5	1.31	0.016
		90	890	9.9		0.96	0.080
		180	760	8.5		0.61	0.195
7	O ₂	0	0		22.0	1.19	trace
		90	800	8.9		0.73	0.055
		180	810	9.0		0.26	0.111
		270	790	8.8		0.19	0.091

(註1) 実験に使用せるアンモニア塩水はすべて 3.2l/Run である。

(註2) 吹込み窒素ガスの純度は99.9%である。

(註3) 実験に使用せるアンモニア塩水は殆んど鉄を含まない。

酸化工程に於て酸化され遊離の硫黄を生成する反応の眞の姿を知らんとして、吹込み炭酸ガス中の酸素の濃度、アンモニア塩水の鉄含量などが、これに対し如何なる影響を与えるかを実験検討し、一応の成果を収めた結果をここに発表し御参考に供し度いと思う。

II 還元性硫黄と酸素の直接反応

報文によれば、 H_2S と O_2 の反応は、およそ $200^\circ C$ 以上の温度では、爆発的な連鎖反応であるが、 $190^\circ C$ 附近の温度では、辛うじて反応を起すに過ぎない。

1) 2) 3) 4) 5)

又、 $100^\circ C$ 前後に於て水蒸気が存在しても、 H_2S と O_2 は、反応を起さない。⁶⁾

以上によれば、常温又は比較的低温では、 H_2S 即ち、還元性硫黄と酸素の直接反応は起らないように思われる。しかしながら上記報文は気相反応についてであり、たとえ液相が存在しても酸性を呈している場合と考えられ、アンモニア塩水の如きアルカリ性の液相中に於ける反応については、かなり条件が相違している。

それ故、われわれは、ガラス製反応容器 (5 l コルベン) を用い、殆んど鉄を含まないアンモニア塩水に窒素ガス、空気及び酸素ガスを一定流速で吹込み、塩

水中の還元性硫黄が酸化され遊離の硫黄となる状況を実験検討した。その結果は第1表に示す通りである。

第1表の結果から、吹込みガス中に酸素が存在すれば、アンモニア塩水中の還元性硫黄は液中に溶解せる酸素と反応して遊離の硫黄を生成し、その生成量は、吹込みガス中の酸素濃度が高い程多くなることがわかる。

III 還元性硫黄と3価の鉄の反応

3価の鉄を含有する溶液では、3価の鉄が酸化剤であり、還元性硫黄は還元剤である故、当然両者の間に反応の起ることが予想される。

しかし、酸性溶液では3価の鉄は殆んどイオンに解離しており、これと還元性硫黄の反応についても、種々研究があるが^{7) 8)}、アルカリ性溶液中では3価の鉄は殆んどイオンとしては存在せず、且3価の鉄はアルカリ性溶液中での安定性大なることから、アンモニア塩水中で3価の鉄と還元性硫黄が反応して遊離の硫黄が生成するかを実験し、この点を検討した。この結果を第2表に示す。アンモニア塩水中への3価の鉄の添加は、試薬 $FeCl_3$ の溶液にアンモニア水を加えたものを適当量添加した。実験のその他の点に関しては前項に述べたと同様である。

〔第2表〕 還元性硫黄と3価の鉄の反応実験

実験 No.	吹込み ガス	反応時間 分	吹込みガス		反応温度 °C	アンモニア塩水 鉄 含 量 mg/l Fe_2O_3	還 元 性 硫 黄 g/l S	生 成 遊 離 硫 黄 g/l S	
			総 量 l	速 度 l/分					
1	N_2	0	0		23.0	0	1.00	0.017	
		90	860	9.6					0.79
		180	840	9.4					0.53
		270	950	10.5					0.28
2	N_2	0	0		24.5	0	1.40	0.001	
		90	830	9.2					1.05
		180	890	9.9					0.75
		270	600	6.7					0.64
8	N_2	0	0		23.0	54	1.43	0.011	
		90	830	9.2					1.02
		180	820	9.1					0.74
		270	770	8.6					0.51
9	N_2	0	0		22.0	360	0.94	0.055	
		90	950	10.5					0.71
		180	800	8.9					0.54
10	N_2	0	0		22.0	533	1.14	0.040	
		90	790	8.8					0.92
		180	760	8.5					0.68
		270	750	8.3					0.45

(註1) 実験に使用せるアンモニア塩水はすべて 3.2l/Run である。

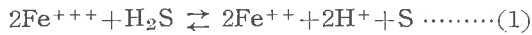
(註2) 吹込み窒素ガス純度は99.9%である。

(註3) アンモニア塩水への鉄の添加は、 $FeCl_3$ 溶液+アンモニア水の形で行った。

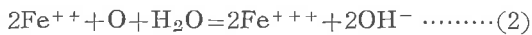
第2表の結果から、吹込みガス中に酸素が存在しなくても、アンモニア塩水に3価の鉄がはいってくれば還元性硫黄は酸化され、遊離の硫黄が生成することは明らかである。

IV 酸素と鉄による還元性硫黄の酸化促進作用

Fe を含有する溶液と還元性硫黄、たとえば、H₂S との反応は、



の如く作用し、ここに生成した Fe⁺⁺ は、液に溶解した酸素と、



の如く反応して再び(1)の反応にあづかる⁷⁾。而し

て、鉄イオンが存在しなければ、以上の化学反応は起らず、鉄イオンが存在する場合、その反応速度は鉄イオンの量に比例すべきであり、炭酸ガスが共存する場合は、反応速度を減少せしめる効果があるといわれている⁶⁾。

アンモニア塩水中に於ては、鉄が殆んどなくても還元性硫黄の酸化反応は起るが、鉄が存在すればこの反応を促進し、酸素のみにより、あるいは3価の鉄のみによって酸化される場合に比し、反応速度が速くなることが予想されるので、II, IIIの項に於て行った実験に加えて、吹込みガス中に酸素が存在する場合について、アンモニア塩水に鉄を添加して実験を行い、この点を検討した。実験の方法は前項に述べたと同様である。その実験結果は第3表に示す通りである。

〔第3素・その1〕 還元性硫黄の酸素と鉄による酸化（アンモニア塩水の鉄含量が比較的少ない場合）

実験 No.	吹込みガス	反応時間 分	吹込みガス量		反応温度 °C	アンモニア塩水鉄含量 mg/l Fe ₂ O ₃	還元性硫黄 g/l S	生成遊離硫黄 g/l S
			総量 l	速度 l/分				
8	N ₂	0	0		23.0	54	1.43	0.011
		90	830	9.2				
		180	820	9.1				
		270	770	8.6				
11	air	0	0		21.0	50	1.10	trace
		90	660	6.7				
		180	930	10.3				
		270	830	9.2				
12	air	0	0		23.5	55	1.30	trace
		90	850	9.5				
		180	850	9.5				
		270	730	8.1				
13	O ₂	0	0		22.5	51	1.33	trace
		90	810	9.0				
		180	790	8.8				

(註1) 実験に使用せるアンモニア塩水はすべて 3.2l/Run である。

(註2) 吹込み窒素ガス純度は99.9%である。

(註3) アンモニア塩水への鉄の添加は、FeCl₃ 溶液+アンモニア水の形で行った。

第1表、第2表、第3表を比較すると、吹込みガス中の酸素濃度が高くなればなる程、又、アンモニア塩水の鉄含量が多ければ多い程、アンモニア塩水中の還元性硫黄が酸化されて生成する遊離の硫黄の量が多くなることは、一見して明らかである。

しかし、これだけでは、酸素と鉄の両者が存在する場合、アンモニア塩水中の還元性硫黄の酸化反応に対

し、相互促進作用があるかどうかは明らかではない。そこで、第1表、第3表、第3表より、吹込みガス中の酸素濃度及びアンモニア塩水の鉄含量を両軸とした遊離の硫黄の平均生成量（反応時間180分のもの）をまとめ、第4表を作った。

第4表の結果に依れば、すべての場合、還元性硫黄の酸化による遊離の硫黄の生成量は、その推定値より

〔第3表・その2〕 還元性硫黄の酸素と鉄による酸化（アンモニア塩水の鉄含量が多い場合）

実験 No.	吹込み ガス	反応時間 分	吹込みガス量		反応温度 °C	アンモニア塩水 鉄 含 量 mg/l Fe ₂ O ₃	還元性 硫 黄 g/l S	生成遊離 硫 黄 g/l S		
			総量 l	速度 l/分						
9	N ₂	0	0		22.0	360	0.94	0.055		
		90	950	10.5					0.71	0.068
		180	800	8.9						
10	N ₂	0	0	22.0	533	1.14	0.040			
		90	790					8.8	0.92	0.046
		180	760					8.5		
270	750	8.3	0.45	0.073						
14	air	0			0	22.0	480	1.14	0.021	
		90			800					8.9
		180	830	9.2	0.67					0.095
270	740	8.2	0.35	0.140						
15	air	0				0	22.5	475	0.96	
		90			800	8.9				0.82
		180	810	9.0	0.134	0.147				
270	870	9.7								
16	O ₂	0	0	21.0			480	1.41	trace	
		90	1054		10.7	0.33				0.128
		180	766		8.6					
17	O ₂	0	0	21.0	286		1.57	0.134		
		90	870			9.7			0.77	0.173
		180	910			10.1				
270	960	10.7								

〔註1〕 実験に使用せるアンモニア塩水はすべて 3.2l/Run である。

〔註2〕 吹込み窒素ガス純度は99.9%である。

〔註3〕 アンモニア塩水への鉄の添加は FeCl₃ 溶液+アンモニア水の形で行った。

高い結果を示している。即ち、アンモニア塩水中の還元性硫黄の酸化に対して、吹込みガス中の酸素とアンモニア塩水中の鉄は、相互促進作用を有することを示している。

アンモニア塩水中の還元性硫黄が酸化されて生成する遊離の硫黄の量は、アンモニア塩水の還元性硫黄濃度、吹込みガス量、反応温度、アンモニア塩水の鉄含

量の差異その他によって影響を受けるから、第3表の遊離の硫黄の生成量は、これらの要因に対して補正しなければ、真に正しいとはいえない。しかし、実験は、一応これらの要因を一定となすべくして行っており、これらの要因の多少影響は、上述の結果に本質的な影響は与えないから、煩雑さを避けるために省略した。

〔第4表〕 還元性硫黄の酸素と鉄による酸化促進作用

（遊離硫黄平均生成量とその推定値の比較，単位 g/l S）

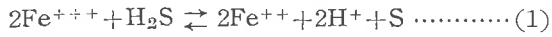
吹込みガス中酸素濃度 塩水鉄含量	N ₂	air	O ₂
	なし	0.012	0.044
少量 (約 50mg/l as Fe ₂ O ₃)	0.017	0.065 推定値 0.049	0.178 推定値 0.177
多量 (約 500mg/l as Fe ₂ O ₃)	0.069	0.115 推定値 0.101	0.273 推定値 0.229

〔註〕 生成遊離硫黄の推定値は、酸素又は鉄の一方のみしか存在しない場合の実験値より、両方共存せる場合の生成遊離硫黄を次の如くして推定した値である。

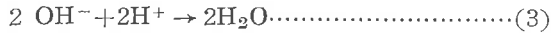
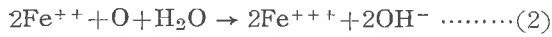
即ち、例えばアンモニア塩水中に鉄が少量存在し、空気を吹込む場合の遊離硫黄の生成量の推定は、 $0.017g/l + (0.044g/l - 0.012g/l) = 0.049g/l$ 又は $0.044g/l + (0.017g/l - 0.012g/l) = 0.049g/l$ として行うものである。

V アンモニア塩水中での還元性硫黄の酸化機構について

既に述べた如く、Fe を含有する溶液と還元性硫黄 H_2S との反応は、



次いで



によって表現される。

しかし、これだけでは(1)，(2)いずれの反応が、アンモニア塩水中の還元性硫黄が酸化されて、遊離の硫黄が生成する反応の速度を決定づけるのか明らかでない。即ち、動的な意味では、アンモニア塩水中の還元性硫黄化機構については不明である。それ故、この点について前記の実験データから検討してみよう。

1) アンモニア塩水中還元性硫黄(H_2S)の吹送りについて。

反応機構そのものの検討に先立って、これに必要な還元性硫黄(H_2S)のアンモニア塩水中からの吹送りについて述べる。

吹送りは、液相より気相への物質移動であり、一般に次式によって示される。

$$dN/dt = KA\Delta F \dots\dots(4)$$

但し、 dN/dt は物質移動速度(N は物質質量、 t は時間)。

ΔF は物質移動のための推進力。

A は物質移動方向に直角な移動の行われる面積。

K は物質移動係数。

ΔF として、簡単なために、気相中の物質濃度と液相中の物質濃度の差をとれば、当実験の場合、物質収支よりみるに、気相中の還元性硫黄濃度は約 1 mg/l as S 程度で、無論多少の誤差はあるとしても、液相の濃度に比し無視し得る故、 $\Delta F = \text{アンモニア塩水の還元性硫黄濃度}$ となし得る。

故に $\Delta F = C_t$

$$N = VC_t$$

但し、 C_t は実験時間 t に於けるアンモニア塩水の還元性硫黄濃度。

V は実験に使用せるアンモニア塩水の液量。

この2つの関係を(4)に入れば、

$$dC_t / dt = KAC_t / V \dots\dots(5)$$

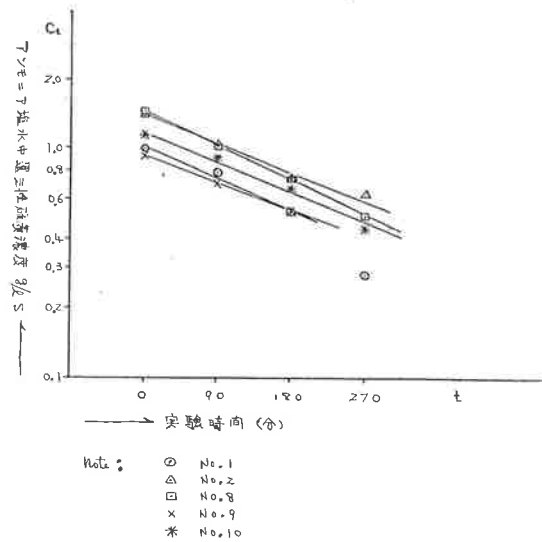
KA/V の値は、実験では、条件により一定と考えられる故、これを m とおいて(5)を積分し、次式が得られる。

$$- \ln C_t + \ln C_0 = mt \dots\dots(6)$$

但し、 C_0 はアンモニア塩水の還元性硫黄初濃度である。

従って、以上の関係が成立するか否かは、 $\ln C_t$ と t をプロットして直線となるかどうかで判定出来る。

これを確かめるために、実験 No.1, 2, 8, 9, 10 (吹込みガス中に酸素が存在しない場合)の C_t と t を片対数グラフ用紙にプロットしたものが第1図である。これによれば、おおむね $\ln C_t$ と t の関係は直線として得られ、その勾配も余り差を示さない。故に以上の関係は、近似的には、正しいとして差支えないことが判る。(厳密には、アンモニア塩水のpHが関係する故、アンモニアの吹送りの関係もある。)

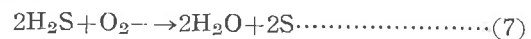


第1図. アンモニア塩水中の還元性硫黄(H_2S)の吹送り

2) アンモニア塩水中の還元性硫黄(H_2S)の酸化機構について。

a) (1)の反応速度と、(2)の反応速度が同程度に速いと仮定した場合の検討。

アンモニア水の鉄イオンの量、pHが一定で、(2)の反応速度が(1)の反応速度と同程度に速やかであれば、還元性硫黄 H_2S が酸化され遊離の硫黄を生成する速度、即ち、(1)，(2)，(3)をまとめて示した反応式



の反応速度 v_1 は次式で示される。

$$v_1 = k_1 [O_2] [H_2S]^2 \dots\dots(8)$$

但し、 k_1 は反応速度恒数。

$[H_2S]$ はアンモニア塩水の還元性硫黄 H_2S 濃度。

$[O_2]$ はアンモニア塩水に溶解している酸素の濃度。

以下同様に表示する。

溶解している酸素の濃度は、一定の条件下では一定と考えられる故、(8)は

$$v_1 = k_1' [K_2S]^2 \dots\dots\dots (9)$$

但し、 $k_1' = k_1 [O_2]$

反応時間 t に於ける 遊離の硫黄生成量を P_t 、還元性硫黄 H_2S 濃度を C_t とおけば (9) は

$$dP_t / dt = k_1' C_t^2 \dots\dots\dots (10)$$

而して、空気よりも酸素濃度が低いガスを吹込む場合は、酸化反応にあずかる還元性硫黄の量は、その吹送量に比し極めて少く、実験の物質収支よりみても無視出来るとすれば (6) より

$$C_t = C_0 e^{-mt} \dots\dots\dots (11)$$

(11) を (10) に入れて

$$dP_t = k_1' C_0^2 e^{-2mt} dt \dots\dots\dots (12)$$

これを積分して

$$P_t = \{C_0^2 - (C_0 e^{-mt})^2\} k_1' / 2m \\ = \{C_0^2 - C_t^2\} k_1' / 2m \dots\dots\dots (13)$$

従って、上記の仮定が正しければ、 P_t と C_t^2 をプロットすれば直線となる。

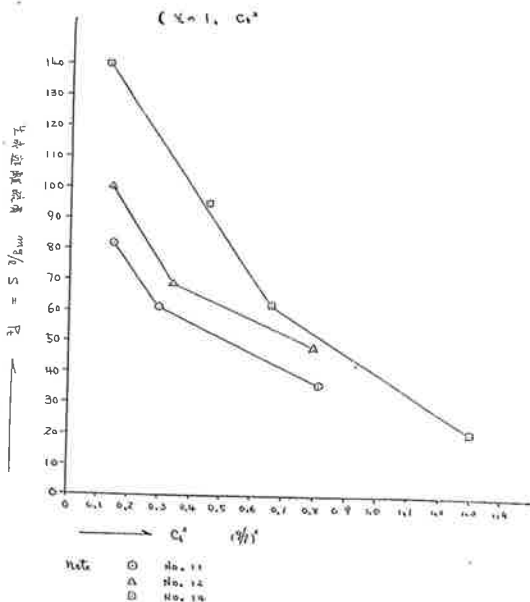
そこで、吹込みガスとして空気を用い、アンモニア塩水に鉄を添加した場合の実験 No. 11, 12, 14, の C_t , C_t^2 , P_t の関係をまとめてプロットした。これが第5表及び第2図である。

これを見るに、 C_t^2 と P_t の間に直線関係を認めることは無理であろう。それ故、上記の仮定は正しくないと推測する。

[第5表] C_t^2 と P_t の 関係

実験No.	反応時間 t (分)	C_t (g/l S)	C_t^2 (g/l S) ²	P_t (mg/l S)	鉄含量 (mg/l asFe ₂ O ₃)
11	90	0.90	0.810	36	50
	180	0.54	0.292	61	
	270	0.38	0.144	82	
12	90	0.89	0.794	48	55
	180	0.58	0.337	69	
	270	0.37	0.137	100	
14	0	1.14	1.300	21	480
	90	0.81	0.658	62	
	180	0.67	0.450	95	
	270	0.35	0.123	140	

(註) 吹込みガスは空気



第2図. 還元性硫黄の酸化機構について

b) (1) の反応速度に比し、(2) の反応速度が遅いと仮定した場合の検討。

この場合は (2) の反応速度が (1) の反応を律速する。即ち (1) の反応速度を V_2 とすれば

$$v_2 = k_2 [Fe^{+++}]^2 [H_2S] \dots\dots\dots (14)$$

但し、 k_2 は反応速度恒数。

ここに (2) の反応速度の影響は $[Fe^{+++}]$ の項にあらわれる。而して $[Fe^{+++}]$ は、(1) の反応速度に比し (2) の反応速度が遅いことにより極めて小さく且 (2) の反応速度を V_3 とせば、(2) より

$$v_3 = k_3 [O_2] [Fe^{+++}]^4 \\ = k_3 [O_2] [Fe^{++} + Fe^{+++}] \dots\dots\dots (15)$$

但し、 k_3 は反応速度恒数。

なる故、 $[Fe^{++} + Fe^{+++}]$ は同一の実験では一定、又 $[O_2]$ は前述の如く一定と考えられる故、 V_3 は一定となり、 $[Fe^{+++}]$ はほぼ一定値となるべく、これを (14) に導入すると

溶解している酸素の濃度は、一定の条件下では一定と考えられる故、(8)は

$$v_1 = k_1' [K_2S]^2 \dots\dots\dots (9)$$

但し、 $k_1' = k_1 [O_2]$

反応時間 t に於ける遊離の硫黄生成量を P_t 、還元性硫黄 H_2S 濃度を C_t とおけば (9) は

$$dP_t / dt = k_1' C_t^2 \dots\dots\dots (10)$$

而して、空気よりも酸素濃度が低いガスを吹込む場合は、酸化反応にあずかる還元性硫黄の量は、その吹送りに比し極めて少く、実験の物質収支よりみても無視出来るとすれば (6) より

$$C_t = C_0 e^{-mt} \dots\dots\dots (11)$$

(11) を (10) に入れて

$$dP_t = k_1' C_0^2 e^{-2mt} dt \dots\dots\dots (12)$$

これを積分して

$$P_t = \{C_0^2 - (C_0 e^{-mt})^2\} k_1' / 2m \\ = \{C_0^2 - C_t^2\} k_1' / 2m \dots\dots\dots (13)$$

従って、上記の仮定が正しければ、 P_t と C_t^2 をプロットすれば直線となる。

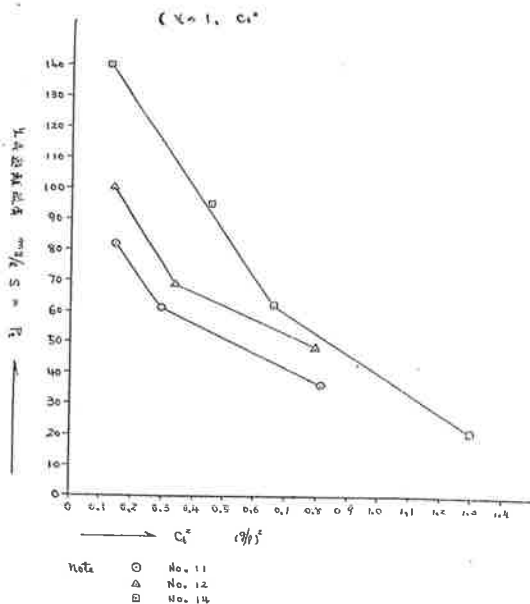
そこで、吹込みガスとして空気を用い、アンモニア塩水に鉄を添加した場合の実験 No. 11, 12, 14, の C_t , C_t^2 , P_t の関係をまとめてプロットした。これが第5表及び第2図である。

これを見るに、 C_t^2 と P_t の間に直線的関係を認めることは無理であろう。それ故、上記の仮定は正しくないと推測する。

[第5表] C_t^2 と P_t の関係

実験No.	反応時間 t (分)	C_t (g/l S)	C_t^2 (g/l S) ²	P_t (mg/l S)	鉄含量 (mg/l asFe ₂ O ₃)
11	90	0.90	0.810	36	50
	180	0.54	0.292	61	
	270	0.38	0.144	82	
12	90	0.89	0.794	48	55
	180	0.58	0.337	69	
	270	0.37	0.137	100	
14	0	1.14	1.300	21	480
	90	0.81	0.658	62	
	180	0.67	0.450	95	
	270	0.35	0.123	140	

(註) 吹込みガスは空気



第2図. 還元性硫黄の酸化機構について

b) (1) の反応速度に比し、(2) の反応速度が遅いと仮定した場合の検討。

この場合は (2) の反応速度が (1) の反応を律速する。即ち (1) の反応速度を V_2 とすれば

$$v_2 = k_2 [Fe^{+++}]^2 [H_2S] \dots\dots\dots (14)$$

但し、 k_2 は反応速度恒数。

ここに (2) の反応速度の影響は $[Fe^{+++}]$ の項にあらわれる。而して $[Fe^{+++}]$ は、(1) の反応速度に比し (2) の反応速度が遅いことにより極めて小さく且 (2) の反応速度を V_3 とせば、(2) より

$$v_3 = k_3 [O_2] [Fe^{++}]^4 \\ \approx k_3 [O_2] [Fe^{++} + Fe^{+++}] \dots\dots\dots (15)$$

但し、 k_3 は反応速度恒数。

なる故、 $[Fe^{++} + Fe^{+++}]$ は同一の実験では一定、又 $[O_2]$ は前述の如く一定と考えられる故、 V_3 は一定となり、 $[Fe^{+++}]$ はほぼ一定値となるべく、これを (14) に導入すると

$$v_s = k_2' [H_2S] \dots\dots\dots (16)$$

但し, $k_2' = k_2 [Fe^{+++}]^2$

前と同様に, 反応時間 t に於ける遊離の硫黄の生成量を P_t , 還元性硫黄 (H_2S) 濃度を C_t とおけば (16) は

$$dP_t/dt = k_2' C_t \dots\dots\dots (17)$$

而して, 空気よりも酸素濃度が低いガスを吹込む場合は, 酸化反応にあづかる還元性硫黄の量は, その吹込み量に比して極めて少く, 実験の物質収支よりみても無視し得ると考えられる故, (6) より

$$C_t = C_0 e^{-mt} \dots\dots\dots (11)$$

(11) を (17) に入れると

$$dP_t = k_2' C_0 e^{-mt} dt \dots\dots\dots (18)$$

これを積分して

$$P_t = k_2' C_0/m - k_2' C_0 e^{-mt}/m \\ = (C_0 - C_t)k_2'/m \dots\dots\dots (19)$$

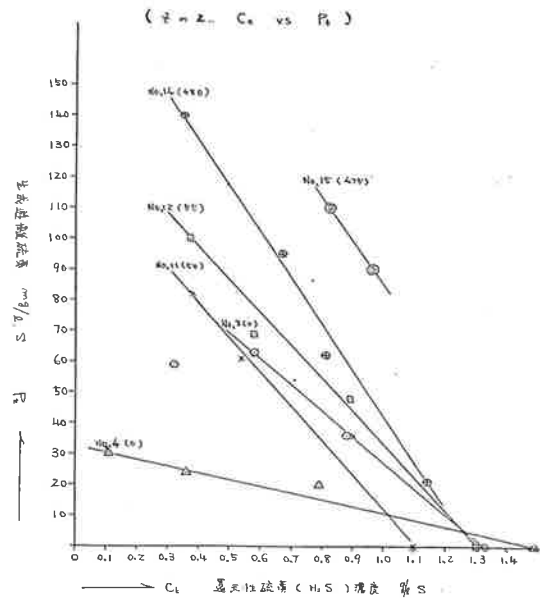
従って上述の仮定が正しければ, P_t と C_t をプロットすれば直線となる。

これを確かめるために, 吹込みガスとして空気をいい, アンモニア塩水中に鉄を添加した場合の実験データをプロットしたものが第3図である。

これを見ると, C_t と P_t の間には, ほぼ直線関係を認めることが出来る。従って上述の仮定が, 近似的には正しいものと考えられる。

結局, 吹込みガス中の酸素及びアンモニア塩水中の鉄によるアンモニア塩水中還元性硫黄 (H_2S) の酸化反応は $4Fe^{+++} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{++} + 4OH^-$ の反応の速度により律速されることが推定される。

(註) (2)の反応速度が(1)の反応速度に比し極めて速いということは, 実験の事実からあり得ないと考え



第3図 還元性硫黄 (H_2S) の酸化機構について

られる故論及しない。

VI 炭酸化反応工程に於ける還元性硫黄の酸化反応と吹込み炭酸ガス中の酸素濃度の関係

以上, 述べた実験は, アンモニア塩水に, O_2-N_2 系のガスを吹込んでおり, アンモニア塩水の炭酸化反応は全然起らず, アンモニアソーダ法の操業下の条件には程遠いので, 続いて, アンモニア塩水に炭酸ガスを吹込み, 炭酸ガスに混入している酸素の濃度が種々異ったものについて実験を行い, アンモニアソーダ法

〔第6表〕 炭酸化反応工程に於けるアンモニア塩水中還元性硫黄の酸化反応と吹込み炭酸ガス中の酸素濃度の関係。

実験 No.	反応時間 分	吹込み 炭酸ガス量 l/分	吹込み 炭酸ガス中 O ₂ %	反応温度 °C	還元性硫黄 g/l S	生成遊離硫黄 g/l S	食塩転化率 %
18	0 190	9.3	0.1	28.5 22.0	1.55 0.05	trace trace	72.8
19	0 190	10.6	1.6	32.0 23.0	1.25 0.01	0.003 0.026	72.2
20	0 195	6.4	2.7	28.0 22.5	1.10 0.03	trace 0.020	68.0
21	0 180	10.0	4.1	27.5 23.0	1.01 0.03	0.014 0.032	70.3
22	0 180	9.0	5.0	32.0 21.0	1.50 0.05	trace 0.060	68.4
23	0 180	12.5	7.8	30.0 24.0	1.18 0.05	0.034 0.068	69.0

の炭酸化塔内に於てアンモニア塩水の還元性硫黄が酸化されて生成する遊離の硫黄量に対し、吹込み炭酸ガス中の酸素濃度が如何なる影響を有するか検討した。その結果を第6表に示す。但し、アンモニア塩水の鉄含量は、反応終了後 Fe_2O_3 として $2\sim 4\text{ mg/l}$ となるように行い、一定とみなした。又、ガスの吹込み量などについては、前諸項に述べた実験となるべく同じとなるように行った。

第6表の結果は、アンモニア塩水中還元性硫黄酸化反応に対して、 $\text{O}_2\text{—CO}_2$ 系の吹込みガスの場合も、 $\text{O}_2\text{—N}_2$ 系の吹込みガスの場合と本質的な差はないことを示している。即ち、アンモニア塩水中還元性硫黄が酸化されて生成する遊離の硫黄の量は、吹込み炭酸ガス中の酸素濃度が高くなる程多くなる。それは吹込み炭酸ガス中の酸素濃度が高くなれば、吹込みガス中の酸素の分圧も高くなり、ヘンリーの法則からも明らか如く、アンモニア塩水中に溶解する酸素の量も多くなるので、当然(8)(14)(15)から、遊離の硫黄の生成反応速度が速くなるからである。因みに、第6表の結果より、吹込み炭酸ガス中の酸素濃度と遊離硫黄生成量の間の相関係数を調べると、 $r = 0.941$ となり、有意水準 $0\sim 0.1\%$ (誤差の生じる確率 0.1% 以下) で二者の相関は有意と検定される。

Ⅶ 炭酸化反応工程に於けるアンモニア塩水中の還元性硫黄の酸化反応とアンモニア塩水鉄含量の関係。

前項に於て、吹込みガスが $\text{O}_2\text{—CO}_2$ 系であっても $\text{O}_2\text{—N}_2$ 系であっても、鉄含量一定では、吹込みガスの酸素濃度がアンモニア塩水の還元性硫黄の酸化反応に与える影響に、本質的差異なきことを明らかにした。

これに続き、更にアンモニア塩水中の鉄含量が変化した場合、吹込みガスを $\text{O}_2\text{—CO}_2$ 系として、アンモニアソーダ法の炭酸化塔内に於てアンモニア塩水中還元性硫黄が酸化され生成する遊離の硫黄の量に対し、如何なる影響を有するかを実験し、 $\text{O}_2\text{—N}_2$ 系の場合と本質的差異あるや否やを検討した。その結果を第7表に示す。アンモニア塩水への鉄の添加は、Ⅲ項で述べたと同様である。又、吹込みガス量その他に関しては、前諸項に述べた実験となるべく同じとなるようにして行った。

第7表の結果は、予想通り、アンモニア塩水の鉄含量がアンモニア塩水の炭酸化反応の結果生成する遊離の硫黄の量に影響を与え、前者が多くなればなる程、後者も増える。因みに、第7表の結果により、アンモニア塩水の鉄含量と遊離硫黄生成量の間の相関係数を

〔第7表〕 炭酸化工程に於けるアンモニア塩水中の還元性硫黄の酸化反応とアンモニア塩水の鉄含量の関係。

実験 No.	反応時間 分	吹込み 炭酸ガス量 l/分	吹込み 炭酸ガス中 $\text{O}_2\%$	反応温度 $^{\circ}\text{C}$	還元性硫黄 g/l S	鉄 含 量 mg/l as Fe_2O_3	生成遊離 硫 黄 g/l S	食 塩 転 化 率
24	0 180	11.0	4.5	25.0 22.0	0.96 0.02	167	0.088	70.0
25	0 180	11.0	4.5	26.0 22.0	1.03 0.03	136	0.091	70.5
26	0 180	11.5	4.3	24.0 22.0	1.33 0.02	37.0	0.040	72.0
27	0 180	11.5	4.3	24.5 22.0	1.33 0.01	51.0	0.035	72.5
28	0 180	10.7	5.2	23.0 22.0	0.87 0.01	14.1	0.049	71.4
29	0 180	10.7	5.2	24.5 23.0	0.85 0.00	18.8	0.033	72.3
30	0 180	12.8	4.1	24.0 22.0	1.23 0.01	12.3	0.049	72.2
31	0 180	12.8	4.1	24.0 22.0	1.22 0.01	8.1	0.034	69.5
32	0 180	12.5	4.3	24.0 22.0	0.99 0.01	10.0	0.037	72.0

33	0 180	12.5	4.3	24.0 22.0	1.01 0.01	6.4	0.029	72.0
34	0 180	11.1	4.1	24.0 23.0	1.00 0.01	4.6	0.026	72.5
35	0 180	11.1	4.1	24.0 22.0	1.00 0.01	4.7	0.027	71.8
36	0 180	12.9	4.1	24.0 22.0	1.04 0.01	2.4	0.022	70.6
37	0 180	12.9	4.1	24.0 22.0	1.07 0.01	2.7	0.028	71.5

註) アンモニア塩水への鉄の添加は FeCl_3 溶液+アンモニア水の形で行った。

調べると、 $r = 0.923$ となり、有意水準 $0 \sim 0.1\%$ (誤差の生じる確率 0.1% 以下) で、二者の相関は有意と検定される。

VIII 総括

アンモニア塩水中の還元性硫黄の酸化反応について、吹込みガス中の酸素濃度、アンモニア塩水の鉄含有量の影響などに関して実験検討を行い、次の結果を得た。

1. アンモニア塩水中に鉄が殆ど存在せずとも、溶解した酸素と還元性硫黄は反応を起し遊離の硫黄を生成し、その量は、吹込みガス中の酸素濃度が高い程多い。
2. アンモニア塩水中では、吹込みガス中に酸素が殆ど存在せずとも、3価の鉄が存在すれば、これと還元性硫黄は反応を起し遊離の硫黄を生成し、その量は、アンモニア塩水に含まれている鉄の量が多い程多い。
3. アンモニア塩水中に鉄が存在し、吹込みガス中に酸素が存在すれば、それぞれの還元性硫黄に対する酸化作用は促進される。即ち、各々同量単独に存在する場合から両者共存せる場合を推定した酸化作用より、両者共存せる場合の酸化作用は大きい。
4. アンモニア塩水中の還元性硫黄のアンモニア塩水中の鉄と、吹込みガス中の酸素による酸化反応の反応

速度は、 Fe^{++} がアンモニア塩水に溶解した酸素により酸化されて Fe^{+++} となる反応速度により、律速されるものと考えられる。

5. 以上の結果は、吹込みガスが $\text{O}_2\text{-N}_2$ 系であったが、 $\text{O}_2\text{-CO}_2$ 系の吹込みガスであっても、アンモニア塩水中の還元性硫黄の酸化反応に関しては、本質的な差異はない。即ち、この場合も、吹込みガス中の酸素濃度が高い程、還元性硫黄が酸化され生成する遊離の硫黄の量は多くなる。又、アンモニア塩水の鉄含量が多い程、この遊離の硫黄の量は多くなる。
6. 炭酸化塔に吹込む炭酸ガス中の酸素濃度は、事実上問題となる程の大きい変動はないから、結局、實際上、製品の品質に悪影響を与える原因は、アンモニア塩水中の鉄の増加である。

従って、工程管理を充分に行い、アンモニア塩水中の鉄含量を上げないことが、製品の品質に対して、アンモニア塩水中の還元性硫黄に起因する悪影響を与えないための、もっとも大切なことである。

最後に、本研究を行うにあたり、御指導を賜った日比野課長、並びに数々の忠言を与えて下さった中沢忠直氏、及び実験に協力して下さいました貞本年春、浅野武男、椎木隆一の三君に深く感謝の意を表し、本報告を結びたいと思います。

〔文献〕

- 1) H. A. Taylor, E. M. Livingston ; J. Phys. Chem. 35, 2676 (1931)
- 2) H. A. Taylor ; J. Phys. Chem. 36, 1051 (1932)
- 3) H. W. Thompson, N. S. Kelland ; J. Chem. Soc. 131, 1809 (1931)
- 4) H. W. Thompson ; J. Phys. Chem. 35, 3639 (1931)
- 5) L. Farkas ; Z. Electrochem. 37, 670 (1931)
- 6) 三浦彦次郎 ; 日化誌 77, 417 (1956)
- 7) 石川総雄 ; 理研彙, 4, 610 (1925)
- 8) W. Moldenhause, E. Mischke ; Z. Electrochem. 32, 252 (1926)