塩化カリウム、パイライトおよびイオウの酸化による塩素生成反応

(昭和 39 年 8 月 20 日 受理)

杉山 幸三・高橋 武彦*

塩化カリウムおよび亜硫酸ガスの酸化による塩素および硫酸カリウムの生成反応について熱力学的計算の結果、 $2\text{KCl} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2$ の反応式に対する K_p は 800, 900, 1,000 および 1,100°K に対してそれぞれ 1.02×10^6 , 1.66×10^4 , 6.04×10^2 および $43.3(\text{atm}^{-1})$ となった。塩化カリウムとイオウとの混合物の酸化では反応速度は極めて遅いが、パイライトを塩化カリウムに対して 10~30 重量% 添加すると、反応温度 600~700°C, 反応時間 2~3 時間の条件下で塩化カリウムに対する塩素収率は 55~80% となり、生成ガス中の塩素濃度 50% 以上、亜硫酸ガス濃度 0.5% 以下とすることができた。固液相の急冷試料につき X 線の検討の結果、最初に $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ が生成し、ついでこれと塩化カリウムとからなる低融点混合物ができて反応が迅速に進行するものと考えられた。

1 緒 言

著者らはさきに食塩、パイライトの酸化による塩素生成反応について報告¹⁾した。本報では半密閉反応器を用いて、塩化カリウム、パイライトおよびイオウを (1), (2) 式に従って反応させ、反応の諸因子について検討した結果を報告する。

(1) 式に類似の反応による塩化水素生成については Vol'fkovich, Margolis の報告²⁾があるが、塩素生成についての詳細な報告はない。

原料中にパイライトを加えることは反応熱を増大するから反応温度維持に有利であり、それ自体が亜硫酸ガス源となることおよびその酸化生成物が亜硫酸ガス酸化触媒となることなど利点が多い。(2)式によってパイライトが硫酸鉄(Ⅲ)となるのは主として 500°C 以下の場合で、600°C 以上では分解が顕著に起って酸化鉄(Ⅲ)が生成するといわれている³⁾。しかしながら、前報にも述べたようにナトリウム化合物が存在するときは、700°C 以上まで硫酸鉄(Ⅲ)組成の化合物の分解が抑制されることから、パイライトの過量の添加がイオウ効率の低下を招くことは明らかであり、カリウム化合物についても同様の傾向を示すものと考えられる。

(1)式で得られる反応生成物の硫酸カリウムがカリ肥料として使用できる点で、食塩を原料とする場合に硫酸ナトリウムを副生するのに比して有利であろう。

2 熱力学計算

下記の熱力学データを使って (1) 式の平衡を計算した。

$$C_p (\text{cal/mol}) \quad \text{KCl}^{(4)}; 10.93 + 0.00376 T$$

$$\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4^{(5)}; 27.4 + 0.02552 T - 352,000/T^2$$

$$\beta\text{-K}_2\text{SO}_4^{(5)}; 26.80 + 0.02010 T$$

$$\text{SO}_2^{(4)}; 7.70 + 0.00530 T - 0.00000083 T^2$$

$$\text{Cl}_2^{(4)}; 8.28 + 0.00056 T$$

$$\text{O}_2^{(4)}; 8.27 + 0.000258 T - 187,700/T^2$$

$\Delta H, \Delta F^{(6)}$ (kcal/mol)	ΔH°_{298}	ΔF°_{298}
KCl	-104.175	-97.592
$\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$	-342.66	-314.62
$\text{SO}_2(\text{g})$	-70.96	-71.79

$$\text{変態点} \quad \alpha\text{-K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-K}_2\text{SO}_4 \quad 856^\circ\text{K}$$

$$\Delta H = 1.94 \text{ kcal/mol}, \Delta S = 2.27 \text{ cal/deg}\cdot\text{mol}$$

以上のデータから (1) 式の平衡定数 $K_p = p_{\text{Cl}_2}/p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}$ と温度との関係を求めた結果、図 1 の曲線 I が得られた。 K_p 式の p_{SO_2} は同時に (3) 式によって p_{SO_2} と平衡になければならない。

(3) 式の平衡定数は Bodenstein, Pohl⁷⁾ の値を引用すると図の曲線 II となる。実験結果との比較には全圧 1 atm の下での種

図 1 平衡定数の温度変化

$$\text{I: } 2\text{KCl} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4, K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}$$

$$\text{II: } 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3, K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

- * Kozo SUGIYAMA, Takehiko TAKAHASHI 名古屋大学工学部：名古屋市千種区不老町。
- 1) 杉山, 高橋, 工化 66, 1773 (1963).
 - 2) S. I. Vol'fkovich, F. G. Margolis, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* 41, 23 (1943); *Chem. Abst.* 38, 4500 (1944).
 - 3) "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie" Verlag Chemie GmbH Berlin 59 Eisen B 439 (1929); G. M. Schwab, J. Philinis, *Z. anorg. Chem.* 253, 27 (1945); G. M. Schwab, J. Philinis, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2588 (1947).
 - 4) J. H. Perry, "Chemical Engineers Handbook" 4th Ed. McGraw-Hill New York, p. 3-117, 119, 121.

- 5) C. H. Shomate, B. F. Naylor, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 72 (1945).
- 6) F. D. Rossini et al, "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" U. S. Gov. Print. Office Washington (1952) p. 37, 487, 496, 805.
- 7) M. Bodenstein, R. Pohl, *Z. Elektrochem.* 11, 373 (1905).

図2 全圧 1 atm 下における反応 I の平衡気相分圧
温度 1: 1,100°K, 2: 1,000°K, 3: 900°K, 4: 800°K
a: p_{Cl_2} , b: p_{SO_2} , c: p_{SO_3}
 $\pi: (1-p_{O_2})$

々の p_{O_2} の値に対する p_{Cl_2} , p_{SO_2} , p_{SO_3} を得ることが望ましい。その計算結果は図2のごとくである。図から、 p_{O_2} が極端に小さい限り 900°K 以下では気相の亜硫酸ガスおよび三酸化イオウの濃度の和は 0.2% 以下であって、生成塩素の分離には問題がないと考えられるが、1,100°K では p_{O_2} が 0.5 atm 以上でも亜硫酸ガスおよび三酸化イオウ濃度が数 % に達し、塩素分離に有利でないことがわかる。

3 実験方法

反応装置を図3に示した。試料は石英ボートに入れて内径 27 mm 片封石英管 (内容積 212 cm³) に挿入した。試料中には亜硫酸ガス源としてイオウ末を添加した。酸素ガスを反応器に吹込み、管内を酸素置換し、同時に酸素補給用大型注射器に適量の酸素を充填した。反応に当っては、出入口を閉じ酸素補給器から石英管入口へ通ずる経路だけを連絡した。

電気炉は可動型で、所定反応温度より 10~20°C 高い温度に昇温してから石英管部へ移動させた。石英管の炉内挿入長さは全長の 60 および 85% としたが、両者の反応結果に大きな差は認められなかった。系内圧力は、大気圧に釣合せるように酸素補給器を調節し、その目盛を時間的に記録した。電気炉送り込み後、

図3 実験装置

1: 試料, 2: 熱電対, 3: 酸素入口, 4: トラップ, 5: 整圧器,
6: 酸素補給器, 7: N/10 NaOH 吸収ビン

急速な温度上昇に伴う膨張分は補給器に導入した。反応部温度は 10 分以内に所定温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ に入るから、便宜上反応時刻を電気炉移動時刻とした。所定の反応時間の後、直ちに電気炉を除き、酸素により管内ガスを追出し、0.1N カセイソーダ吸収液を経てアスピレーターで排気した。

吸収液の分析は亜硫酸ガスと三酸化イオウの和および塩素をそれぞれ硫酸バリウムおよび塩化銀として重量法で定量した。また、石英ボートおよび石英管内壁洗浄液は加熱して加水分解で生ずる $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿を分別したのち、吸収液と同様の分析をおこなった。

原料パイライトは前報と同じく峰の沢、日立、梁瀬および野沢鉱を混合粉碎したもので、鉄およびイオウをそれぞれ 42.4 および 42.9 重量 % 含むものであった。その他の試薬類は市販特級品を使用した。

4 実験結果

4.1 塩化カリウムおよびパイライトの粒度

表1は粒度と塩素収率との関係である。ここに塩素収率 y_{Cl} は次式で計算した。

$$y_{Cl} = \frac{(\text{吸収液中 } Cl^- \text{ グラムイオン数})}{(\text{原料 KCl モル数})} \times 100$$

表1 塩化カリウムおよびパイライト粒度と塩素収率との関係

試料 KCl 300 mg, S 80 mg, パイライト 100 mg, 反応温度 600°C, 反応時間 3 時間

KCl 粒度 (メッシュ)	パイライト粒度 (メッシュ)	y_{Cl} (%)
28~100	4~8	73.2
"	28~100	77.6
"	100~	77.0
8~28	100~	70.7
28~100	"	77.0
100~	"	78.4

塩素収率に対する粒度の影響は小さいと考えられるので、以下の実験は入手しやすい粒度、すなわちパイライト 100 メッシュ通過塩化カリウム 28~100 メッシュのものを使用した。

4.2 反応温度

図4は 500~800°C における反応時間と酸素補給量との関係である。試料組成は塩化カリウム 600 mg, イオウ末 121 mg, パイライト 60 mg とした。反応時間 3 時間における分析結果は図5

図4 反応温度と酸素補給速度の関係

I: 500°C, II: 600°C, III: 650°C, IV: 700°C, V: 750°C, VI: 800°C

図5 反応温度と生成物組成

KCl: 600 mg, S: 121 mg, パイライト 60 mg, (S/Cl=1.14)
反応時間 3 時間

のごとくであった。図において原料中のイオウに対する吸収液中のイオウの原子百分率 (y_S) および原料イオウに対する石英管内残留物中のイオウの原子百分率 (r_S) は下式に従って算出した。なお r_{Cl} は塩化カリウムの反応率である。

$$y_S = \frac{(\text{吸収液に含まれる } SO_4^{2-} \text{ のグラムイオン数})}{(\text{パイライト中のイオウおよびイオウ末のグラム原子数})} \times 100$$

$$r_S = \frac{(\text{石英管残留物中の } SO_4^{2-} \text{ のグラムイオン数})}{(\text{パイライト中のイオウおよびイオウ末のグラム原子数})} \times 100$$

$$r_{Cl} = \frac{(\text{石英管残留物中の } Cl^- \text{ のグラムイオン数})}{(\text{原料塩化カリウムのモル数})} \times 100$$

また, p_{Cl_2} は上記 y_{Cl} と反応温度における石英管内ガス容積とから求めた。

図5のようにパイライト添加量の少ない場合, 600°C 以下では反応速度遅く, 650~700°C の高温部に収率の最大が認められるが, 後述のようにパイライト添加量の増大, 試料充填量の減少によって反応速度を上昇させれば, 600°C でもよい塩素収率が得られることから, 実験は主として 600°C および 700°C についておこなった。

4.3 反応時間

図6は600°Cにおける反応時間と酸素補給量との関係である。塩化カリウム 600 mg に対してイオウ末およびパイライトを次のように添加した。

	I	II	III	IV	V	VI	VII
イオウ末 (mg)	128	124	121	114	106	97	81
パイライト (mg)	0	30	60	120	200	300	450
S/Cl	1.00	1.07	1.14	1.29	1.49	1.76	2.13

ここに

$$S/Cl = \frac{(\text{イオウ末とパイライト中のイオウのグラム原子数})}{(\text{原料塩化カリウムのモル数})} \times 2$$

以上の組合せは, 添加したパイライト中の鉄が必然的に硫酸鉄(III)組成となることを仮定して, 全イオウから硫酸鉄(III)生成に要するイオウ分を差引いて, イオウと塩化カリウムの当量比 1:1, 即ち (1) 式の化学量論比となるように選んだものである。

図6の曲線Vに対する気相および固液相の組成の時間的変化を図7に示した。反応時間 35~70 分で r_S (固液相の SO_4^{2-}) の増大が顕著であり, ついで 70~100 分では y_{Cl} (気相の塩素) の急

図6 反応時間と酸素補給量との関係 (600°C)

KCl 600 mg

	I	II	III	IV	V	VI	VII
S (mg)	128	124	121	114	106	97	81
パイライト (mg)	0	30	60	120	200	300	450

VI-2 は酸素を反応部へ送入した場合

図7 反応時間の影響 (600°C)

KCl: 600 mg, S: 105 mg, パイライト: 200 mg

激な増大が認められる。石英ボート内の試料の肉眼的状態は, 0~35 分では赤褐色粗粒状, 35~70 分では濃黄色半融解状, 100 分以降では淡黄色融解状であった。

図8 反応時間の影響 (700°C)

KCl: 400 mg, S: 80 mg, パイライト 80 mg

図8は700°Cにおける同様な経過を示したものであるが、反応速度が600°Cの場合の約2倍になっているほか、 r_s と y_{Cl} の上昇時期の接近が認められる。

4.4 バイライト混合比および充填量

図9は図6の条件で3時間の反応後の原料中のイオウの効率を示したもので、過剰硫酸根とは、管内洗浄で得られた硫酸根から、塩素生成で生じた筈の硫酸根および硫酸鉄(III)生成に相当する硫酸根を差引いて得られるものである。

図10は(KCl):(S):(パイライト)の重量比を一定にして、試料充填量を変化させた場合の結果で、酸素分圧による影響を示すものと考えてよい。予想されるように、充填量の少ないほど塩素収率がよくなっている。

図9 バイライト・イオウ混合比とイオウ効率との関係

600°C, 3時間, KCl: 600 mg

1: $Fe_2(SO_4)_3$ 生成に要するイオウ, 2: 塩素生成に利用されたイオウ, 3: 管内過剰硫酸根

図10 塩化カリウム充填量の影響

600°C, 3時間

KCl:S:パイライト=600:97:300 (重量)

(反応器有効容積 136 cm³)

4.5 反応生成物のX線的検討

図11は反応生成物を急冷して得た試料のX線回折図である。600°Cにおける(a)(b)(c)および700°Cにおける(d)(e)(f)はそれぞれ反応経過に伴う組成変化を示しているが、(a)

図11 X線回折図およびDTA図

a, b, c: KCl 600 mg, S 105 mg, バイライト 200 mg, 600°C,
a: 35分, b: 70分, c: 180分
d, e, f: KCl 400 mg, S 80 mg, バイライト 80 mg, 700°C,
d: 15分, e: 35分, f: 100分
g: ASTMカードによる $K_2Fe(SO_4)_3$, h: f試料のDTA図

(b)(c)の順に当然増大すべき硫酸カリウムは(c)図(180分)に至ってわずかに認められるに過ぎず、反応によって増大するのは $3K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ と考えられる。ASTMカード⁸⁾に示された $d=3.30 \text{ \AA}$ の最強線の代りに $3.28 \text{ \AA}$ および $3.25 \text{ \AA}$ の2本の線に分れている点で、むしろ Rahmel ら⁹⁾の結果と一致している。

(a), (d)図には予想される $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ および $KFe(SO_4)_2$ のいずれも認め難いが、 $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ の認められないのは結晶性が悪いためと考えられる。700°Cの反応で得られた(d)(e)(f)は試料中のパイライト混合比が低いため、反応中期以降の硫酸カリウムの増大が明瞭に認められる。(h)は(f)の試料のDTA図で、融点 $450 \sim 455^\circ\text{C}$ および硫酸カリウムの α, β 変態点 586°C が認められる。

5 考 察

Schwab ら³⁾によれば、500°C以上におけるパイライトの主酸化生成物は酸化鉄(III)であって、 $Fe_2(SO_4)_3$ の生成は10%程度で、これが細孔を閉塞して酸素の拡散を妨げるとしている。図7の35分以内における化学組成変化から、反応の第1段階は酸化鉄(III)および亜硫酸ガスの生成と考えられ、図6-V, VI, VIIに見られるように反応速度やや遅く、塩素生成も僅少である。図7の

8) ASTM, "Index to the X-ray Powder Data File" (1961) p. 61, カード 3-0450.

9) A. Rahmel, W. Jäger, Z. anorg. allg. Chem. 303, 90 (1960).

35~70 分に示されるように反応の第 2 段階では凝相中の硫酸根が急激に増大し、図 11 において $K_3Fe(SO_4)_3$ の増大が確認される。この段階の酸素消費速度が極めて大きいのは興味深い、第 2 段階直前に赤褐色粗粒状であったものが同段階終期には半融状(濃黄色)に変化していることから、 $K_3Fe(SO_4)_3$ -KCl 系融解塩の形成による $Fe_2(SO_4)_4$ 層の除去に基づくものと考えられる。

$K_3Fe(SO_4)_3$ -KCl 融解塩の形成によって残存する酸化鉄(Ⅲ)、および塩化カリウム固相は急速に液相に移るとともに塩素生成の最も激しい第 3 段階が起るが、図 8 に見られるように、反応温度の上昇によって第 2、第 3 段階が重なる傾向がある。もとより、図 4、5 の温度依存性は図 1、2 の平衡関係とはかなりの食違いが認められ、塩素収率はむしろ鉄触媒による亜硫酸ガス酸化の三酸化イオウ収率と酷似した温度依存性を示している。すなわち、塩素生成反応は三酸化イオウ生成段階を含み、亜硫酸ガス酸化に

おけるバナジウム系融液触媒と同様に、本報告における $K_3Fe(SO_4)_3$ -KCl 系融解塩が触媒として有効に働いているものと考えられる。ただ生成した三酸化イオウが気相に移ることなく融解塩中の塩化カリウムと反応して塩素を生成する点で、硫酸製造の場合と異なっており、液中での塩素生成反応の温度依存性の差が図 7、8 に現われたものと考えられる。このような三酸化イオウを経過する反応では $K_2S_2O_7$ または $K_2SO_4 \cdot SO_3$ の存在が期待されるが、X 線的にこれを検出することは出来なかった。

本報告を通じて塩素収率が 80% を越えることは希であったが、これは反応の進行に伴って新しい固相の析出が始まって、ガスの拡散を妨げるに至るためと考えられ、KCl- K_2SO_4 - $Fe_2(SO_4)_3$ 系状態図の固相面に関係するであろうが、詳細については上記 3 成分系状態図に関する今後の研究にまきたい。

(昭和 39 年 4 月 1 日、日化 17 年会にて発表)

本邦でえられた中ピッチの炭化歩留りと黒鉛化性†

(昭和 39 年 10 月 8 日受理)

竹内 雍*・山田 稔太郎**

国産の 13 銘柄の中ピッチの炭化歩留と黒鉛化性を比較し、これらの性質におよぼすフリーカーボン (FrC) の影響を考察した。ピッチの炭化歩留りを固定炭素、レトルトでコークス化したときのピッチコークスの収率および焼成時の炭化価から判定すると、2 銘柄が特に高いほか一般に FrC の多いものは高く、またこれら三つの測定値はほぼ直線の関係で表わされた。

黒鉛化性はそのピッチから作られたピッチコークスの黒鉛化性で表わし、主として真比重から判定した結果、一般に製鉄系のピッチが良好であった。そして炭化歩留りも黒鉛化性も良好なピッチは見当らなかった。

代表的な 3 銘柄のピッチをベンゼンで抽分分離し、抽出分、FrC の炭化歩留り、黒鉛化性を比較すると、抽出分の炭化歩留りはピッチとして FrC と共存しているときは FrC の影響で高くなることが知られた。抽出分の黒鉛化性は極めて良好で銘柄間に差がなく、ピッチの黒鉛化性は FrC できまることが明らかになった。このような銘柄間の差はタールの蒸留条件よりも、それ以前の石炭配合やコークス化条件によると推定される。

1 緒 言

黒鉛材の製造には骨材として石油コークスが、また粘結剤としてタールピッチが主として用いられている。タールピッチはほとんど全部が高温タールピッチであって、使用の容易さから軟化点 70°C 前後の中ピッチが好んで用いられているようである。

このタールピッチ(以下ピッチと略称する)は石炭乾留で生成するコールタールの蒸留残分であって、メーカによってコールタールの性質や蒸留方式が異なればピッチの性質も変わるようで、また同じメーカでも常に一定の性質のものが供給されている訳でもなく原料としては不安定なものといえよう。

† 本報を「黒鉛材の製造における粘結剤の影響に関する研究(第 1 報)」とする。

* Yasushi TAKEUCHI 東京大学生産技術研究所：東京都港区麻布新電土町。

** Jotaro YAMADA 東海電極製造(株)田浦工場：熊本県芦北郡田浦町。

ここでは国産中ピッチの炭化歩留りと黒鉛化性を比較し、それらの差異の生じる原因を考察した。

2 試 料

1955 年 8 月から 1956 年 8 月までの 1 年間に、国内のタール処理工場から市販された 13 試料を用いて同時に試験した。JIS 法およびそれに近い方法で試験した結果を表 1 に示した。

表 1 国産中ピッチの分析結果

記 号	メーカ	入手時期	軟化点 ¹⁾ (°C)	固定炭素 ²⁾ (%)	フリーカーボン ³⁾ (%)	比 重 ³⁾ (25°C)	備 考
A	富士製鉄室蘭	1956 年 3 月	65.0	34.2	26.4	1.274	
B	〃 釜石	〃 2 月	69.5	31.8	17.1	1.280	
C	川崎製鉄千葉	1955 年 8 月	70.5	33.9	20.4	1.269	
D	日本鋼管	1956 年 8 月	66.5	37.5	20.3	1.279	
E	富士製鉄広畑	〃 1 月	69.1	35.0	22.0	1.275	
F	八幡製鉄洞門	1955 年 12 月	67.0	32.1	19.4	1.272	} 1957 年より同一となり、F は中止
G	八幡化学	〃 〃	61.8	29.1	16.4	1.266	
H	東京ガス横浜	1956 年 1 月	63.0	36.9	26.3	1.284	
I	東邦ガス桜田	1955 年 8 月	63.5	40.9	31.5	1.295	} 1958 年頃より中止
J	大阪ガス西島	1956 年 1 月	67.2	36.4	20.1	1.289	
K	三菱化成	〃 2 月	63.0	32.7	18.3	1.272	
L	三井化学三池	〃 6 月	67.0	35.1	21.6	1.274	} 1963 年合併、M は L に近いものになった
M	三池合成	〃 1 月	71.5	41.4	28.3	1.308	

注) 1) JIS K 2407 (1958) による。軟化点は水銀法、フリーカーボンはベンゼンに不溶な成分のこと。

2) 950°C の石英管に、磁製ボートに試料 0.5 g を入れ、窒素ガス気流中にて 7 分間保持した後の減量から求めた。

4) 120°C で脱水したピッチ塊を水中に吊して測定した。