酸化第二鉄による磁硫鉄鉱および黄鉄鉱の酸化反応

(昭和 45 年 1 月 21 日 受理)

内 山 久・平 尾 一 成・米 野 直 彦^{*1}

硫化鉄の酸化第二鉄による酸化反応の解析において、従来から固体間反応に使用されている Jander の式を変形して次の式を得た。

$$\frac{2K_0}{a^2} \theta = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\beta \cdot r} + \frac{r}{1-\beta} \right) \ln \left| \frac{r^3 + M^3}{(r+M)^3} \right| + \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\beta \cdot r} - \frac{r}{1-\beta} \right) \cdot \tan^{-1} \frac{2M-r}{r\sqrt{3}} \\ - \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\beta \cdot r} + \frac{r}{1-\beta} \right) \ln \left| \frac{r^3 + 1}{(r+1)^3} \right| - \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\beta \cdot r} - \frac{r}{1-\beta} \right) \cdot \tan^{-1} \frac{2-r}{r\sqrt{3}}$$

この式を使用して実験結果を整理すると、反応後期の転化率をよく満足することができる。この際使用した β の値から、粒径は 150 メッシュより小さく、反応温度は 750°C 以上が好ましいことがわかった。

黄鉄鉱は 550°C から徐々に熱分解を起こして硫黄を遊離する。そのため反応速度は速く 700°C 以上ではほとんど零次反応である。

1 緒 言

硫酸工業における亜硫酸ガスの製造法として、従来から天然の硫化鉄を空気中に焼成する方法が行われている。これについては色々の装置、および理論が研究され、その焼成過程も次第に明らかになってきた¹⁻³⁾。しかしこの場合不活性ガスである空気中の窒素ガスにより希釈されるので、亜硫酸ガス濃度は 20 vol% をこすことはできない。最近硫酸製造過程において企業の大型化の研究が進み、接触硫酸法における触媒の能力⁴⁾、および経済的な立場から純度の高い亜硫酸ガスが要求されている⁵⁾。また次亜硫酸ナトリウムの製造過程においても、高純度の亜硫酸ガスの使用が有利であることが明らかになった⁶⁾。そこで純度の高い亜硫酸ガスの製造法の一環として、硫化鉄を酸化第二鉄を媒介として焼成する方法が注目されてきた⁷⁾。

この方法はまず (a) または (b) 式に従って硫化鉄が酸化第二鉄によって酸化され、同時に亜硫酸ガスを発生して四三酸化鉄を生成する反応であり、吸熱反応であって、650°C 以上に反応が徐々に進行する。生成した四三酸化鉄は、別の空気酸化装置にて酸化第二鉄に還元される。この反応は速くて、四三酸化鉄は流動

層等の気体-固体接触反応装置等により容易に酸化される。生成した酸化第二鉄の一部が再び硫化鉄の酸化反応に供され、濃厚な純度の高い亜硫酸ガスを連続的に製造することができる。この (a)、(b) 式の反応に関する既往の文献は極めて少く、亜硫酸ガス循環法による硫動層反応装置についての研究があるのみである⁸⁾。しかしこの研究は使用した硫化鉄の粒径が 60~140 メッシュであり、酸化反応速度が遅く残留イオウが多いという報告をしている。著者らはさらに小さい粒径を使用して反応速度、および残留イオウに重点をおいて速度論的な考察を行った。

2 反応速度式の誘導

固体と固体との反応における反応速度式としては、反応生成物層の成長速度はその生成物層の厚さに反比例すると言う Jander の式が一般に使用されている。著者らも最初、反応の初期においては実験結果とよく一致するので、この式を使用して反応速度を調べた⁹⁾。しかし転化率 0.5~0.7 と反応が進むころから、次第に反応速度が低下して、上記関係式からズレてくる。この反応はイオウ分の酸化であって、反応初期の転化速度よりも反応終了後の残留イオウ分が大切である故、反応後期の転化速度に重点をおいて検討を加える必要がある。そこで Jander の式に修正を加えて速度式を導いたところ、非常に実験結果とよく一致したのでここに報告する。

Jander の式は次のような仮定がある¹⁰⁾。

- (1) 反応粒子は近似的に球形である。
- (2) その粒子表面には拡散成分が反応進行過程で常に一定濃度に、しかも均一に保たれている。
- (3) 反応前後において、生成物と反応物との間に容積の変化が無いとすることができる。
- (4) 反応生成物は反応速度に触媒的な影響を与えない。

(1), (3), (4) の条件は粒子を取扱う際一般に考えられることであるけれども、著者らの反応の場合 (2) の条件はどうであ

8) E. C. Novella, A. S. Ruiz, V. R. Romero, *Anales real soc. españ. fis. y quim.*, 49 B, 733 (1953); *ibid.*, 51 B, 351 (1955); *ibid.*, 363 (1955).

9) 内山 久, 平尾一成, 米野直彦, 化学関係秋季研究発表大会講演要旨集, E-17, 16 (1962).

10) P. P. Budnikof, A. M. Ginstling, "Reaction in Mixture of Solid Mattters" (SSSR), Gosstroizdat, Moskva (1961) p. 176.

1 Hisashi UCHIYAMA, Kazuschige HIRAO, Naohiko MENO
静岡大学工学部: 静岡県浜松市城北三丁目。

1) 矢木 栄, 高木香住, 下山修三, 工化, 54, 1 (1951).

2) 矢木 栄, 国井大蔵, 工北, 56, 131 (1953).

3) 藤重晴昭, 工化, 66, 891 (1963).

4) Yu. V. Filatov, I. P. Mukhlenov, D. G. Traber, A. G. Bartov, *Zh. Prikl. Khim.*, 39, 780 (1966); *ibid.*, 41, 475 (1968).

5) T. K. Boreskov, *Khim. Prom.*, 4, 202 (1955); I. P. Mukhlenov, D. G. Traber, V. B. Sarkits, E. C. Rumyantseva, M. F. Mikhalev, Ya. M. Shmekker, M. A. Chernenyak, *Khim. Prom.*, 11, 770 (1961); B. A. Chertkov, *ibid.*, 5, 336 (1962); N. P. Fedorenko, S. G. Lipkina, *ibid.*, 8, 597 (1965).

6) B. A. Chertkov, B. T. Vasil'ev, T. G. Repenkova, R. I. Boguslavskaya, N. S. Dobromyslova, *Khim. Prom.*, 1, 44 (1964).

7) G. S. Durass, K. K. Rainov, *Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva*, 6, 27 (1961).

図1 反応モデル

ろうか。図1に示したモデルに従って反応の過程を考えると、先ず互に反応する粒子接触点において反応が起こり、両面に Fe_3O_4 の生成層が形成される。その結果外殻粒子内に酸素の濃度勾配ができるので、粒子接触点に向って酸素の拡散がはじまる。外殻粒子から粒子接触点、即ち反応粒子表面にまで拡散してきた酸素は、さらに反応粒子 (FeS 粒子) 内に生成された Fe_3O_4 層を拡散してゆき FeS 面に至り反応する。反応により生じた SO_2 は外部に拡散して反応粒子表面から逃散する (この SO_2 を測定して転化率を求める)。

以上の過程に示されるとおり、 SO_2 の逆方向拡散等の影響もあって、外殻粒子内に生成された Fe_3O_4 層を拡散する酸素の拡散速度と、反応粒子内に生成された Fe_3O_4 層を拡散する拡散速度とは、まったく同一であるとは考えられない。そこで前者が後者に比して極めて速く、その結果として外殻粒子内に拡散成分の濃度勾配がほとんど無いとするならば、 Fe_2O_3 の量に限界がある限り、反応の進行に伴って外殻粒子中の拡散成分は次第に減少して行く。すなわち反応粒子表面における拡散成分の濃度は反応中常に一定であるとは考えられず、転化率に従って次第に減少してゆくと推定される。

この点については、反応粒子表面における拡散成分の濃度が、外殻粒子の転化率に正比例して減少する と言う 既往の報告がある¹¹⁾。しかし粒径および反応温度等広範囲にわたって画一的であるとは考えられず、比例係数 β を挿入して反応速度を検討した。

以上のような反応過程にもとずいて、粒子表面における拡散成分の濃度が転化率に比例して減少すると考え、その比例係数を β として Jander の基本式を変形すると次のような式がえられる。

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dr}{d\theta} &= \frac{K_0}{a-r} (1-\beta m) \\ K_0 &= k \cdot D \cdot C_0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで a は粒子半径、 $(a-r)$ は任意時間 θ における生成物の層の厚さ、 k は反応速度に關した係数、 D は粒子中を拡散する拡散係数、 m は転化率、 β は粒径および反応温度等により変化する恒数、 C_0 は粒子表面における拡散成分の初期濃度である。

次に粒子を完全球とし、反応前後の容積が不変と見做される場合には (1) 式は次のとおり変形される。

$$\frac{1}{3} \{ (1-m)^{-2/3} - (1-m)^{-1/3} \} \frac{dm}{1-\beta m} = \frac{K_0}{a^2} d\theta \quad (2)$$

(2) 式を $\theta=0$, $m=0$ の初期条件のもとに $\theta=\theta$, $m=m$ まで積分すると次の解が得られる。

$$\begin{aligned} K \cdot \theta &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\beta \cdot r} + \frac{r}{1-\beta} \right) \ln \left| \frac{r^3 + M^3}{(r+M)^3} \right| + \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\beta \cdot r} - \frac{r}{1-\beta} \right) \\ &\times \tan^{-1} \frac{2M-r}{r\sqrt{3}} - \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\beta \cdot r} + \frac{r}{1-\beta} \right) \ln \left| \frac{r^3+1}{(r+1)^3} \right| \\ &- \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\beta \cdot r} - \frac{r}{1-\beta} \right) \tan^{-1} \frac{2-r}{r\sqrt{3}} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで

$$K = K_0 \frac{2}{a^2}, \quad r = \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right)^{1/3}, \quad M = (1-m)^{1/3} \quad (4)$$

$\beta=1.0$ の場合 (2) 式は次のようになる。

$$\frac{1}{3} \{ (1-m)^{-2/3} - (1-m)^{-1/3} \} \frac{dm}{1-m} = \frac{K_0}{a^2} \cdot d\theta \quad (5)$$

同様に $\theta=0 \sim \theta$ まで積分すると (6) 式のとおりの簡単式となる。

$$K \cdot \theta = (1-m)^{-2/3} - 2(1-m)^{-1/3} + 1 \quad (6)$$

(3) 式の右辺は β と m との函数であり、もし β の値が一定である場合には転化率 (m) のみの函数となつて、時間 θ と直線的な関係が得られる。今右辺を $f(\beta, m)$ の記号で表し、任意の β, m について計算すると表1になり、これを図にすると図2のようになる。図中に示した数字は β の値である。この図を使用すれば、実験値から簡単に β と K との値が求まる。

3 実験方法

岡山県同和鉱業株式会社柵原鉱業所より提供していただいた硫化鉱を篩分けして、適当な混合比に酸化第二鉄を混合して試料をつくり、図3に示される装置で酸化実験を行った。酸化に使用し

表1 任意 (β, m による $f(\beta, m)$ の計算値

β	0.0	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
m						
0	0	0	0	0	0	0
0.2	0.0077	0.0084	0.0085	0.0089	0.0093	0.0095
0.3	0.0189	0.0200	0.0216	0.0240	0.0258	0.0271
0.4	0.0367	0.0444	0.0477	0.0519	0.0572	0.0621
0.5	0.0638	0.0816	0.0901	0.1014	0.1161	0.1558
0.6	0.1039	0.1424	0.1620	0.1911	0.2374	0.3206
0.7	0.1638	0.2403	0.2880	0.3660	0.5233	1.2036
0.8	0.2587	0.4135	0.5280	0.7560	1.6796	—
0.9	0.4306	0.7676	1.0773	1.9976	—	—
0.95	0.5984	1.1273	1.7167	—	—	—

図2 β の値による m と $f(\beta, m)$ の関係

11) V. F. Zhuravlev, I. G. Lesokhin, R. G. Templ'man, Zh. Prikl. Khim., 21, 887 (1948).

図3 実験装置

①：窒素ボンベ，②：流量調節弁，③：ピロガロールのアルカリ溶液，④：硫酸，⑤：塩化カルシウム，⑥：オリフィス流量計，⑦：電気炉，⑧：石英管，⑨：温度計，⑩：3% 過酸化水素溶液，⑪：N/10 カセイソーダ溶液

た酸化第二鉄は、浮遊選鉱された静岡県峰之沢鉄パイライトを空气中にて焼成して使用した。実験装置は硫酸鉄による硫化鉄の酸化反応に使用した Safiullii の実験装置¹²⁾に準じたものである。この反応は空气中の酸素を遮断して行なうことが大切であるため、まず石英管（内径 24 mm）中に窒素ガスを流して装置内の空気を不活性ガスに置換する。次に試料ポートに精秤された（約 2.0 g）試料を石英管の入口に入れて窒素ガスで充分酸素を置換する。その際窒素ガスの供給量は反応速度によって差異があり、大体 70～150 l/h で反応管内の線速は 4～10 cm/sec である。管内を窒素ガスで置換すると同時に電気炉の温度を上げ、所定の温度に達した後試料ポートを高温部に挿入する。高温部に挿入された試料は、温度の上昇に伴い漸次反応して亜硫酸ガスを発生する。発生した亜硫酸ガスは窒素気流によって運ばれ、3% 過酸化水素溶液に吸収されて硫酸に酸化される。発生した亜硫酸ガスをできるだけ速やかに吸収させるため、管内の容積を小さくし反応部より先は細くしてある。吸収された硫酸はフェノールフタレンを指示薬として、所定の時間毎に N/10 NaOH 溶液によって滴定を行う。この滴定量から転化率を計算することができる。

4 実験結果及び考察

4.1 磁硫鉄鉱の酸化

硫化鉄の原鉱を粉碎して 80～100, 100～150, 150～200, 200～250, 250～325 メッシュの 5 段階に篩分けし、酸化第二鉄を量論的な値より少し多いモル比（1：13 の割合）に混合して酸化反応を行った。原鉱の分析結果は S：35.3%，Fe：58.95%（重量）で、窒素気流中加熱（750℃）によるイオウ分の減少は 2.6% であった。反応温度は 700～950℃ の範囲で行い、その実験結果は図 4～8 に示されている。この実験結果を（3）式に適合して整理するのであるが、計算を簡単にするため図 2 を使用して各転化

図4 反応時間と転化率との関係
(磁硫鉄鉱 80～100 メッシュ)

●印：815℃，×印：880℃，△印：902℃，○印：988℃
実線：計算値

図5 反応時間と転化率との関係
(磁硫鉄鉱 100～150 メッシュ)

●印：767℃，×印：828℃，△印：870℃，○印：930℃
実線：計算値

図6 反応時間と転化率との関係
(磁硫鉄鉱 150～200 メッシュ)

●印：713℃，▲印：766℃，×印：825℃，△印：867℃，○印：918℃
実線：計算値

率について $f(\beta, m)$ を求め、 $f(\beta, m)$ と時間 θ との関係が直線になるように β と K を求める。この値を表 2 に示した。

12) N. Sh. Safiullii, Zh. Prikl. Khim., 32, 2178 (1959).

図 7 反応時間と転化率との関係
(磁硫鉄鉱 200~250 メッシュ)
×印：764℃，△印：843℃，○印：910℃
実線：計算値

図 8 反応時間と転化率との関係
(磁硫鉄鉱 250~325 メッシュ)
●印：724℃，×印：775℃，△印：841℃，○印：919℃
実線：計算値

表 2 磁硫鉄鉱の酸化反応速度

粒 径 (メッシュ)	温 度 (℃)	β	K (1/min)	E (kcal/mol)
80~100	815	1.4	0.020	44.6
	880	1.2	0.047	
	902	1.0	0.070	
	988	0.7	0.180	
100~150	767	1.1	0.016	42.8
	828	1.1	0.050	
	870	1.1	0.110	
	930	1.0	0.295	
150~200	713	1.2	0.007 ₅	41.8
	766	0.9	0.024	
	825	1.0	0.057	
	867	0.9	0.153	
200~250	918	0.9	0.365	40.5
	764	0.9	0.052	
	843	0.9	0.179 ₅	
	910	0.9	0.560	
250~325	724	0.9	0.038	39.1
	775	0.9	0.090	
	841	0.9	0.294	
	919	0.9	0.950	

この結果によると粒径 150 メッシュ以下の小さい粒子では、 β の値がほとんど 0.9 であり、これより大きい粒子になると β の値は一定でなく次第に大きな値になる。また反応温度が 750℃ 以

下になると、 β の値は急に大きくなって反応の進行に伴い反応速度が急激に低下する。すなわち残留イオウ分が増加することがわかる。それ故硫化鉄の酸化に際しては、150 メッシュより小さい粒径が好ましく、反応温度は 750℃ 以上で行う必要がある。Novella らの報告⁸⁾によると反応速度が極めて遅く、残留イオウ分の多いことがのべられているけれども、取扱った粒子の大きさが 60~140 メッシュで比較的大きな粒径であったためと思われる。

表 2 に示される β と K の値を (3) 式に代入して転化率 m と反応時間 θ との関係を計算すると、図 4~8 の実線のようになり、実験結果と極めてよく一致する。

得られた見掛けの反応速度恒数 K の値の対数を $1/T$ (T : 反応温度 'K) に対してプロットすると図 9 に示す直線関係が得られ、粒径の影響がはっきり顕れる。この勾配から各粒径について拡散の活性化エネルギーを求めると表 2 に示されるとおり、粒径が小さくなるとわずかに減少するけれども大体近似した値が得られる。これらを平均すると 41.8 kcal/mol となる。この値は矢木ら¹⁾、藤重ら⁹⁾の求めた、磁硫鉄鉱中を拡散する酸素ガスのそれに比して、約 3 倍程度大きい値になっている。しかしこの反応の場合は、

図 9 FeS の反応速度定数と温度との関係

△：80~100 メッシュ，×：100~150 メッシュ，⊗：150~200 メッシュ，○：200~250 メッシュ，○：250~325 メッシュ

図 10 反応速度恒数 K と粒径の関係

●印：840℃，○印：920℃

原子状酸素の格子内拡散によるので、温度の影響が極めて大きく顕れるのであろうと推察される。

$\log K$ と $1/T$ の関係が粒径によって大体平行であるので、同一反応温度について、各粒径の速度定数 K を求めて粒径の -2 乗 ($1/a^2$) とプロットすると図 10 のような直線関係が得られる。これから K の値は粒径の 2 乗に反比例することがわかり基本式と一致する。

4.2 黄鉄鉱の酸化

磁硫鉄鉱の場合と同様に柵原鉱山の黄鉄鉱を 80~325 メッシュの範囲で 5 段階に篩分けし、酸化第二鉄を過剰に含むように 1:20 のモル比に混合して酸化反応を行った。黄鉄鉱の分析結果は、イオウ: 44.77%, 鉄分: 42.63% (重量) で FeS_2 以外の鉱物も多少含まれている。

酸化反応実験の結果の一例を示すと図 11 のようになる。この図の低温度反応曲線から、反応の進行過程には 3 つの段階があることがわかる。 FeS_2 は 550°C 前後から徐々に熱分解して遊離イオウを分離することがよく知られている¹³⁾。そこで反応は先ず FeS_2 の熱分解からはじまりイオウが遊離される。遊離イオウは周囲の酸化第二鉄と反応して硫化鉄を生成しつつ亜硫酸ガスを発生する。

この際発生する亜硫酸ガスのイオウ分は全体の約 20% であり、図 11 の転化率曲線においても、転化率 20% までは反応温度によらず、ほぼ直線的に反応が進行している。

分解反応終了後、生成された FeS は周囲の Fe_2O_3 から供給される酸素によって酸化されるのであるが、この場合磁硫鉄鉱の酸化反応速度に比して比較的速いことが知られており⁹⁾、反応温度 595°C の反応曲線において転化率 50% 付近で少しその彎曲が見

図 11 黄鉄鉱の酸化速度

a: 560°C, b: 55°C, c: 650°C, d: 703°C, e: 760°C, f: 838°C

図 12 FeS_2 の初期反応速度係数 (K') と温度との関係

$\triangle$: 80~100 メッシュ, $\times$: 100~150 メッシュ, $\otimes$: 150~200 メッシュ, $\odot$: 200~250 メッシュ, $\circ$: 250~325 メッシュ

られる。以上の過程により、 FeS_2 の熱分解によって生じた遊離イオウの総てが酸化される。その後は磁硫鉄鉱の酸化と同一機構によって反応が進行するものと考えられる。

反応温度が低い時には、以上三つの過程が段階的に起こるけれども、反応温度が高くなるとほとんど直線的に反応が進み、700°C 以上ではほとんど零次反応のように反応が進む。

そこで最初の熱分解過程における直線部分の勾配 (K') の対数と $1/T$ との関係のプロットすると、図 12 のようになり、粒径にはほとんど無関係で T_c にて屈曲する二つの直線が得られる。この点は FeS_2 の熱分解速度が律速である過程と、分解したイオウが拡散酸化する際の拡散速度律速過程との転移点であろうと推測される。

5 ま と め

磁硫鉄鉱および黄鉄鉱を 80~325 メッシュの範囲で 5 段階に分別し、酸化第二鉄にて亜硫酸ガスを生成する酸化反応実験を行った。その結果次のようなことが明らかとなった。

(1) 磁硫鉄鉱の酸化反応において、従来から固体間反応に使用されている Jander の式を変形して、反応粒子表面における拡散物質の濃度が転化率に比例して減少すると言う概念を加えて速度式を導いた。この式に従って実験結果を整理すると、反応後期の転化率が計算値とよく一致する。

(2) 上記反応速度式において、粒子表面における拡散物質の濃度が転化率に比例して減少する際の比例係数 β の値から、硫化物の粒径は 150 メッシュより小さく、反応温度は 750°C 以上が好ましいことがわかった。

(3) 磁硫鉄鉱内を拡散する酸素原子の拡散の活性化エネルギーは 41.8 kcal/mol という酸素ガスのそれに比し約 3 倍の値が得られた。

(4) 黄鉄鉱の酸化反応においては、まず FeS と S に分解し、遊離イオウはさらに周りの酸化第二鉄を還元して FeS を形成する。然る後酸化第二鉄により漸次酸化反応が進行してゆくけれども、700°C 以上では反応速度が速くほとんど零次反応である。

13) V. S. Udintsova, G. N. Chufarov, *Zh. Prikl. Khim.*, 14, 1 (1941); K. M. Malin, F. I. Kelman, *ibid.*, 21, 229 (1948).