

(42) CO-SO<sub>2</sub>混合ガスによる酸化鉄の硫化速度

ヴェネゼラ国立科学研究所(現東京工業大学) 工博 永田和宏  
 ヴェネゼラ国立科学研究所 O.Ph.D ペドロ・ボルサイテス

I] 結 言: 酸化鉄の硫化は様々な鉱石から鉄成分を選択的に除去する方法の一つとして考えられてきた。特に硫黄ポテンシャルの高いCO-SO<sub>2</sub>混合ガスは反応性が高いので酸化鉄の硫化に適している。本研究の目的は熱重量分析と反応生成物の組成分析や組織観察により気固反応による酸化鉄の硫化の機構を明らかにし、その反応速度のいくつかの本質的なパラメーターを決定することにある。

II] 実験方法: 試料は試薬のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と空気中にて1000℃で焼結し粉砕後篩分けした-65~+100ミッシュの粉末を用いた。熱重量分析装置は通常の石英バネと石英かじわらになっており、N<sub>2</sub>ガスから混合予熱した反応ガスに交換する方法で硫化反応を進行させた。反応条件として温度とガス組成、試料の表面積を変えた。反応生成物の組成は化学分析とX線回折により、組織観察は走査電子顕微鏡で行われた。

III] 結果と考察: 図1に熱重量分析の結果を示す。反応は3段階に区別される。初期では600℃以上でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元によるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の生成のため重量が減少し、それ以下では還元が遅くなり硫化速度と同程度になるため変化しない。中期は硫化物結晶の成長のため増加し、終期では粒子が硫化物に覆われて反応が極端に遅くなる。(表面積の影響)中期の直線部分から得られる反応速度定数は試料表面積の3分の1乗に比例し、また反応後の試料表面積が大きいほど反応量も多い。ゆえに反応前の試料表面積が大きいほど反応速度も反応量も大きい。(ガス組成の影響)反応速度は60~80%COで大きく、低濃度では小さい。高濃度ではFeOまで還元するが硫化を際々に進行する。最終反応量はガス組成によらずほぼ同じであった。(温度の影響)600℃以上では反応速度は大きい温度依存性は小さく、それ以下では反応は遅くなる。(核生成と成長の機構)図2に示すように還元で生じたFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の上に六方晶の硫化鉄結晶が階段状に成長する。硫化物生成速度をJohnson-Mehl式で解析し核生成速度10<sup>7</sup> cm<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>程度、成長速度10<sup>12</sup> cm sec<sup>-1</sup>程度を得た。共に温度係数は正である。成長速度はP<sub>2</sub><sup>2</sup>+P<sub>2</sub>P<sub>0</sub>cos+P<sub>0</sub>cosの関数であり66%COで最大となる。成長速度定数の活性化エネルギーから推定すると600℃以上では化学反応律速、それ以下では硫化鉄中の鉄イオンの拡散を含む混合律速になっていると考えられる。

IV] 結 言: 反応速度は広いガス組成と温度範囲ではほぼ一定であり、硫化過程ではS<sub>2</sub>とCOSが活性種である。硫化反応では硫化鉄結晶の核生成と成長が直接明瞭に観察され、試料の構造因子を含んでいるJohnson-Mehlモデル<sup>\*</sup>の方が反応核モデルよりよく適合した。前者のモデルで核生成速度を無限大にすると後者のモデルに一致する事を考えると、気固反応において核生成速度と成長速度を考慮に入れる事は反応の律速段階と構造因子の関連をつける上にも重要であろう。

\* W.A.Johnson and R.F.Mehl, Trans. AIME, 135 (1936) 416

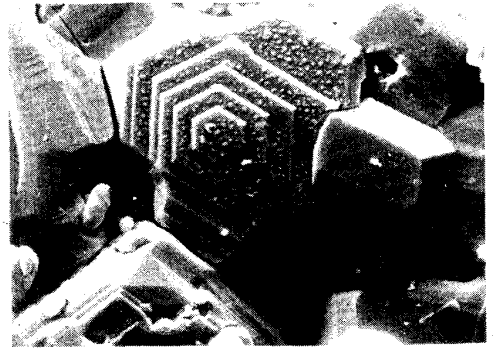
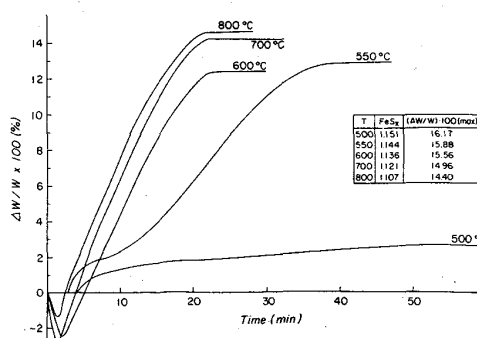


図1 CO-34%SO<sub>2</sub>ガスによるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反応量-時間曲線 図2 FeS<sub>1.109</sub>の結晶(800℃, 12.5分, CO-34SO<sub>2</sub>)