

硫化ナトリウム、カーボンブラック、酸化カルシウムと鉄粉の混合物の発熱反応*

吉田利三郎，海保 恵亮
有川 晶，瀬田 俊雄**

(昭和55年12月19日受理)

Exothermic Reaction among Sodium Sulfide, Carbon Black, Calcium Oxide and Iron Powder

Risaburo Yoshida, Keisuke Kaiho, Akira Arikawa and Toshio Seta

The exothermic phenomena in the mixture of sodium sulfide, carbon black, calcium oxide and iron powder in the air were investigated by means of x-ray diffraction, calorimetry, thermogravimetry and gas chromatography.

On the basis of these experimental results, the mechanism of the exothermic reaction in the mixture can be assumed as follows.

The oxidation of sodium sulfide was at first begun by air in the presence of carbon black and then, the water of crystallization in the compound was dehydrated at about 353 K. The dehydrated water reacted with calcium oxide to form calcium hydroxide and the heat of reaction raised the temperature of the mixture. Iron powder reached to the combustible state at about 643 K and successively changed to Fe_3O_4 and Fe_2O_3 while the exothermic reaction. Carbon black partly ignited and formed carbon monoxide and carbon dioxide. The carbon dioxide reacted to calcium oxide and formed calcium carbonate.

The mixture which consists of 18% sodium sulfide, 18% carbon black, 22% calcium oxide and 42% iron powder generated heat about 2.63 kJ g^{-1} .

1. 結 言

筆者らは硫化ナトリウム Na_2S と炭素質の混合物の発熱現象、発熱量、発熱機構、実用性などについて報告した^{1,2)}。特に無水 Na_2S 、カーボンブラックの混合物は空気中において迅速に発熱反応を開始し、比較的短時間で 973 K から 1073 K まで昇温する。しかも、混合物の単位重量当りの発熱量が大きいなどの実用発熱組成物³⁾としての物性も有している。しかし、無水 Na_2S は無水化工程中に発生する SO_2 、水蒸気などを処理するため特殊

な耐蝕材料を使用しなければならず、製造設備が高価であり、無水 Na_2S の吸湿性上包装、貯蔵、取扱いに特別な注意をはらわなければならないなどの理由から、現在のところ工業材料として製造市販されていない。本報では市販の Na_2S 含水塩のうち、結晶水の少ないフレーク Na_2S 、カーボンブラック(以下 C. B. と略す)に酸化カルシウム CaO 及び鉄粉を添加し、混合した4成分混合物の発熱現象、発熱量及び発熱機構、実用発熱組成物としての特性について検討した。

2. 実 験

2.1 試料と試料調整

フレーク Na_2S 及び CaO はそれぞれ三協化成(株)、(株)日本石灰工業所製であり、40メッシュ以下に粉砕したものを、また、C. B. は三菱化成工業(株)製、鉄粉は Table 1 の性状の日本鉄粉(株)製のものを実験に使用

* 昭和54年第15回熱測定討論会にて一部発表

** 東洋インキ製造(株)技術研究所: 東京都板橋区加賀1丁目13-1 〒173

Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.

Research Development Laboratories

13-1 Kaga-1, Itabashi-ku, Tokyo 173 Japan

Table 1 Particle Size Distribution and Chemical Composition of Iron Powder.

Composition	Concentration (wt%)
Iron	68.97
Iron Oxide	25.36
Silicon Dioxide	5.23
Carbon	0.44
Particle Size (mesh)	Distribution (%)
+100	—
100~145	—
145~200	0.1
200~250	0.1
250~325	0.4
-325	99.4
Apparent Density	2.10 (g/cm ³)

した。上記4試料を窒素雰囲気中にて混合して実験に供した。

2.2 熱重量分析 (TG)

フレーク Na₂S の結晶水および鉄粉の酸化開始温度を同定するため、島津製作所製熱重量分析装置 DT-20 B, TG-20 を使用した。

2.3 発熱量の測定

装置及び測定法に関して既報^{2,3)}と同一である。

2.4 試料の分析方法

試料中のイオウ酸化物イオンの定性及び定量法に関しては既報³⁾と同一である。

発熱反応中に試料より発生するガスの定量方法に関しては、Fig. 1 に示す装置を用いガスクロマトグラフ(島津製作所製 GC-48 PTE) を使用して行った。なおカラム充填剤としてモレキュラーシーブ 5A 60/80 を使用した。SO₂ に関しては、ガステック検知管(米岡ガステック社製 No. 5 LaTC-84-017) により検出限界(1 ppm) 以下であることを確認した。

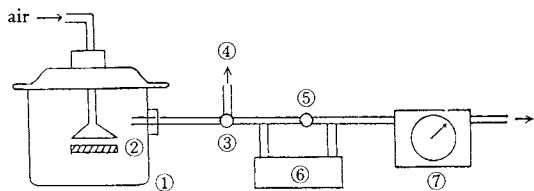


Fig. 1 Gas Generating Apparatus
 (1) Witt's Filtering Apparatus
 (2) Sample Specimen
 (3) Three way Stop Cock
 (4) Gas Sampling Nozzle
 (5) Straight Stop Cock
 (6) Vacuum Pump
 (7) Integrating Flowmeter

発熱後の試料組成物の同定は X 線回折装置(理学電機(株)製ローターフレックス RU-200)を、鉄粉の酸化挙動推定には高温 X 線回折装置(理学電機(株)製 No. 2311 B1)をそれぞれ用いた。

3. 結果と考察

3.1 フレーク硫化ナトリウムの挙動

フレーク Na₂S は X 線回折結果より単一結晶水温ではなく種々の結晶水の混合物である。Kopilov の Na₂S-H₂O 状態図⁹⁾より明らかなごとく Na₂S 含水塩の融点は結晶水の量により異なり 332~370 K である。フレーク Na₂S の TG の測定結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 よりフレーク Na₂S は、349.9 K より重量変化を開始し 502 K で恒量になる。502 K を無水と仮定すると、フレーク Na₂S は平均 282 mole の結晶水を有していることになる。

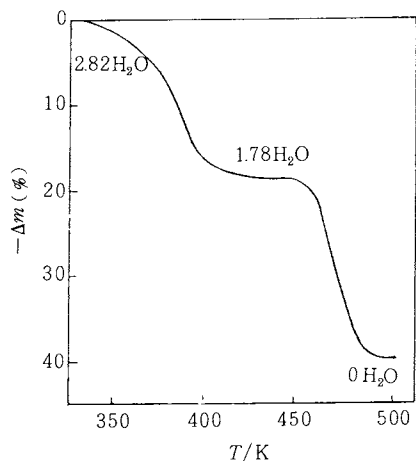


Fig. 2 TG-Curve of Flake Sodium Sulfide.
 Heating rate 5 K/min
 Sample weight 10 mg

既報^{1,3)}のごとく試料中のフレーク Na₂S は C. B. の存在下で空気中の酸素と反応し、約 353 K で融解を開始し、離脱した結晶水は CaO と直ちに反応するものと推定される。試料自体の温度は更に上昇し、フレーク Na₂S の結晶水の離脱及び Na₂S の酸化を一層促進させるものと推定される。

フレーク Na₂S, C. B., CaO 及び鉄粉をそれぞれ 18%, 18%, 22%, 42% (重量比) の割合で混合した試料 65 g を直径 100 mm, 高さ 17 mm, 板厚 0.24 mm の鉄製容器にとり空気中で発熱させ、その残渣中のイオウ酸化物イオンの定量を行った。その結果 Na₂S は痕跡程度であり既報³⁾のチオ硫酸ナトリウム Na₂S₂O₃, 亜硫酸ナトリウム Na₂SO₃ は検出されなかった。試料中にクロメル

ーアルメル熱電対((株)千野製作所製CO60-CA)を挿入して温度を測定した結果、最高約973Kまでに昇温した。これらの結果よりフレークNa₂Sの酸化中間生成物の生成は明らかではないが、高温反応においては最終生成物として硫酸ナトリウムNa₂SO₄になることが判明した。

3.2 酸化カルシウムの挙動

3.1 と同一試料を同一の鉄製容器にとり Fig. 1 の装置を用い発熱させ、発生ガスを分析した。また、X線回折により発熱残渣中の生成物を同定した。その結果、発生ガスでは、CO、CO₂ 及びH₂ がそれぞれ36, 835 及び356 cm³ (293K, 101.325 kPaにおいて)検出された。なお、SO₂ は検出限界以下であった。Table 2 にX線回折の結果を示す。生成物として同定されたCaO、水酸化カルシウムCa(OH)₂、炭酸カルシウムCaCO₃ はそれぞれ次の機構で生成されたものと考えられる。Ca(OH)₂ は3.1 に考察したごとくフレークNa₂Sの結晶水とCaOとの反応によるものであるがTGの結果より約743KでCaOに還元されることがわかった。故に発熱残渣中のCaOはフレークNa₂S結晶水との未反応物とCa(OH)₂が還元されたものであると推定される。CaCO₃ は発生ガスより明らかなどごとく、C. B. の燃焼により発生したCO₂ とCa(OH)₂ との反応により生成されたものと、木村ら⁶⁾の研究より明らかなどごとく約743K以上において還元されたCaOとCO₂との反応により

Table 2 X-ray Analysis of Chemical Composition After Exothermic Reaction.

d (nm)	Intensity	Material
0.254	VS	Fe ₃ O ₄
0.161	S	"
0.148	S	"
0.264	VS	α-Fe ₂ O ₃
0.220	W	"
0.184	W	"
0.169	W	"
0.203	VS	Fe
0.143	W	"
0.278	S	CaO
0.241	VS	"
0.170	S	"
0.145	W	"
0.139	W	"
0.487	W	Ca(OH) ₂
0.263	VS	"
0.193	S	"
0.180	W	"
0.386	W	CaCO ₃
0.304	VS	"
0.229	W	"
0.209	W	"
0.188	W	"

生成されたものとの2通りの生成が推定される。なお、発生ガス中のH₂は主にフレークNa₂Sの結晶水の離脱により生成された水蒸気が鉄粉の触媒によりCOとの反応⁷⁾し生成されたものと推定される。

3.3 鉄粉の挙動

3.1 と同一試料を同一の鉄製容器にとり試料中にクロメルーアルメル熱電対を挿入し温度を測定しながら発熱させた。試料温度が543K, 648K, 773Kに達した時にフタをして直ちに窒素雰囲気中に移して冷却後反応生成

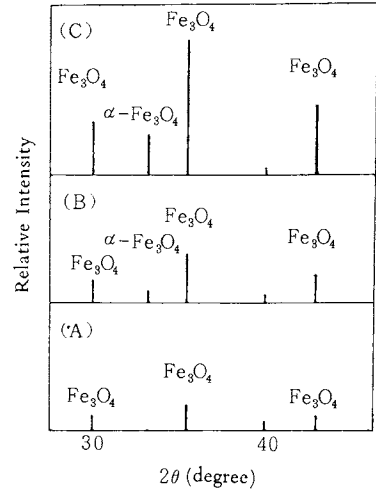


Fig. 3 X-ray Diffraction Patterns of Oxidation State for Exothermic Composition at Various Temperatures: (A) 543 K, (B) 648 K, (C) 773 K.

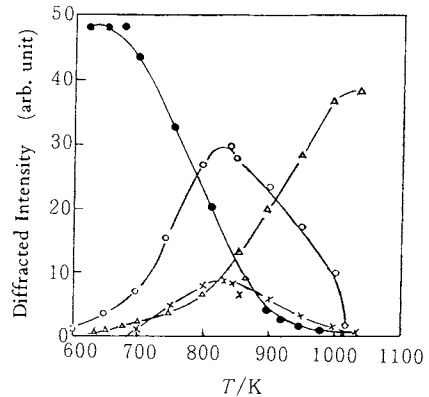


Fig. 4 Iron Oxidation with Increase of Temperature by X-ray Diffraction. Heating Rate: 1.25 K/min.

- α-Iron
 - Magnetite
 - △ Hematite
 - × Wustite
- Observed (h k l)
- α-Fe (1 1 0)
 - Fe₃O₄ (3 1 1)
 - Fe₂O₃ (1 0 4)
 - FeO (2 0 0)

物のX線回折を行った。結果をFig. 3に示す。また、試料中の鉄粉の酸化挙動を推定するため、鉄粉単体の高温X線回折を空気中において423 Kから1023 Kの温度範囲で行った。結果をFig. 4に示す。

Fig. 3より明らかなごとく試料の温度が高くなるに従いMagnetite, Fe_3O_4 の生成が著しい。Fig. 4の結果より Fe_3O_4 は約563 Kから増加し始め、約813 Kで最大になる。鉄粉の発火は主に粒径に依存し、588~593 Kが発火点⁸⁾といわれている。実験に供された鉄粉は高温X線回折の結果より約643 Kから急激に減少し始め、約983 Kでゼロになることより着火温度は約643 K前後ではないかと推定される。

試料の最高温度は約973 Kに達するがHematite, Fe_2O_3 の生成が約623 Kから増加し始め約983 Kで最大になる現象と一致している。なお、TGの結果より着火温度の解析を試みたが明解な結果を得ることが出来なかった。

3.4 試料の熱量測定

既報³⁾のごとく Na_2S とC. B.との組成比が1:1(重量比)の時に発熱量が最大になるとの知見にもとづき、フレック Na_2S とC. B.が1:1の組成比の混合物の重量を36%, 24%, 16%に固定し、鉄粉及びCaOの添加量を変えた発熱組成物の試料を作成、各々の発熱量を測定した。結果をFig. 5に示す。Fig. 5より明らかなごとく、 Na_2S とC. B.の混合物が16%の試料は鉄粉及びCaOの

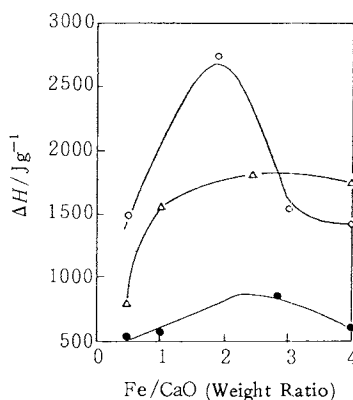


Fig. 5 Relationship between Calorific Value ΔH and Chemical Composition.

- $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 18%, C. B. 18%, Fe + CaO 64%
- △ $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 12%, C. B. 12%, Fe + CaO 76%
- $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 8%, C. B. 8%, Fe + CaO 84%

量を変えても試料単位重量当り、最高710 Jまでしか得られないが、 Na_2S とC. B.の混合物が36%の場合、鉄粉42%, CaO 22%の試料では単位重量当り2.63 kJの発熱量を得ることが可能である。

4. 結論

4成分系発熱剤の熱量測定、反応生成物のX線回折、熱重量分析、発生ガスの分析から下記の反応機構が考えられる。

1) フレック Na_2S は炭素質の存在下において迅速に空気中の酸素により酸化反応を開始する。約353 Kまで上昇すると未反応フレック Na_2S は溶解し、結晶水を離脱する。

2) 離脱された結晶水とCaOが反応し、その反応熱により混合物の系の温度は上昇する。

3) 鉄粉は約643 K前後より燃焼を開始して、 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 を生成する。

4) カーボンブラックの一部は燃焼を開始し、発生した CO_2 は $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaOと反応し CaCO_3 になると推定される。

5) フレック Na_2S 18%, C. B. 18%, CaO 22%, 鉄粉42%を混合した試料の発熱量は、約2.63 kJ/gであり充分実用に供せられると思われる。

謝 辞

本研究を行うにあたって、終始ご指導を賜った早稲田大学理工学部加藤忠蔵教授ならびに発熱組成物の実用化試験にご協力いただいたフマキラー(株)技術部長小田武司氏に謝意を表する。

文 献

- 1) 吉田利三郎, 化学と工業 **31**, 94 (1978)
- 2) 吉田利三郎, 熱測定 **5**, 87 (1978)
- 3) 吉田利三郎, 有川 晶, 海保恵亮, 小川 修, 熱測定 **8**, 2 (1981)
- 4) 吉田利三郎, 井出博之, 茅野俊雄, 新技術開発財団報告(1979)
- 5) N. E. Kopilon, *J. Inorg. Chem. USSR* **13**, 529 (1968)
- 6) 木村重廣, 古屋光雄, 片山裕之, 梶岡博幸, 田中新, 鉄と鋼 **64**, 56 (1978)
- 7) Othmer, *Encyclopedia of Chem. Tech.* **4**, 776 (1978)
- 8) 理科年表 **51**, 物75 (1978), 丸善