



Title	MgOの塩素化反応速度
Author(s)	石井, 忠雄; 古市, 隆三郎; 小林, 義幸 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 71, 151-161
Issue Date	1974-06-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41206
Type	departmental bulletin paper
File Information	71_151-162.pdf



MgO の塩素化反応速度

石井 忠雄* 古市隆三郎* 小林 義幸** 島田 志郎*

(昭和48年10月3日受理)

Rate of Chlorination Reaction of MgO

Tadao ISHII, Ryusaburo FURUICHI, Yoshiyuki KOBAYASHI
and Shiro SHIMADA

(Received October 3, 1973)

Abstract

The chlorination reaction of MgO with Cl_2 -gas was investigated by using an apparatus designed to be applicable to DTA and isothermal measurements. In a temperature range from 25 to 970°C, MgO samples mixed with carbon showed exothermic DTA peaks of chlorination reaction with varying peak temperatures and a change in mixing molar ratio of C/MgO; 530, 485 and 475°C for C/MgO=1, 2 and 3, respectively. No DTA peak was observed in the sample of C/MgO=0. X-ray analysis of this sample showed a very small amount of MgCl_2 formation after heating the sample up to 970°C in Cl_2 , in contrast with the samples containing carbon which showed 45–49% of MgCl_2 formation.

An exact determination of isothermal chlorination of MgO–C– Cl_2 system was not possible because of the initial temperature increase arising from the reaction heat. Hence isothermal reaction kinetics were examined by making approximations of the reaction temperatures. From tests of 9 kinetic equations, Jander's equation was found to give the most reliable data and the activation energies estimated were 43.6, 45.8 and 62.2 kcal/mol for C/MgO=0.5, 1 and 2, respectively. The role of carbon in the reaction was assumed to be expressed by $\text{MgO} + \text{C} + \text{Cl}_2 \longrightarrow [\text{MgCl}_2 \cdot \text{O}^*] + \text{C} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}$.

1. 緒 言

金属元素の分離、抽出に塩素化反応を利用した歴史は古く、これに関する熱力学的観点からの基礎研究が多く報告されている¹⁾。近年、材料科学の進歩に伴ない、再び塩素精錬の特徴と重要性が新たな観点から注目されるようになった²⁻⁸⁾。この場合、使用される原料の鉱物は構造および共存する含有物の組成などが異なり、しかも各成分がそれぞれ異なった温度範囲で、特徴ある塩素化反応挙動を示すし、さらに、同一金属でも母体の鉱物の構造などが異なれば当然異なった塩素化反応性を示すことが予想できる。したがって熱力学的考察のみならず、反応過程の追求が重要な研究課題となる。

このような意味から、著者らも、オリビン、エンスタタイト、タルクなど構造、含有成分がそれぞれ異なった含マグネシウム鉱物の塩素化反応過程を示差熱分析法により室温より 1000°C までの温度範囲にわたって追跡し、興味ある結果を得た⁹⁾。本報告はこの研究の基礎として、これ

* 応用科学科第六講座

** 現在、セントラルガラス株式会社

ら鉱物の主成分である MgO の塩素化反応過程を速度論的立場から研究した結果である。

2. 実験装置および方法

塩素化反応実験装置の系統図を Fig. 1 に示す。この装置は反応過程を示差熱分析的に追跡することも、また等温実験による反応速度の測定にも、どちらにも共用できる。電気炉には標準室、試料室の2本の石英管が入れてあり、示差熱分析として用いる場合は、標準室に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を試料室に試料を入れ、一定速度 ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) で昇温しつつ塩素ガス流通下での両室の示差熱を測定する。このときの感度、精度などはすでに報告したものと同一である¹⁰⁾。等温実験に用いる場合には、標準室を所定温度に一定に保持し、試料室をそのまま反応室とする。このとき、反応熱により反応室の温度上昇が起り、厳密な意味で等温に保持することが困難であるので、標準室との示差温度として測定し、相当する一定の反応温度に補正する。

Fig. 2 は試料室（反応室）を示す。標準室は試料室と同一である。直径 10 mm の石英管で、中心に熱電対保護管が挿入されている。熱電対は 0.6 mm アルメル・クロメル熱電対を用いた。粉体試料の保持には石英ウールを用いた。

等温実験に際しては、まず窒素を装置内に流しつつ所定の温度に昇温する。一定温度に達した後、塩素に切り換え反応を開始する。塩素に切り換えた時を反応時間 0 分とし、所定の時間経たあと再び N_2 で置換し、試料を取り出して分析する。塩素ガスの流量は 30~35 ml/min を標準とした。

試料の MgO は関東化学製の試薬で、150 メッシュ以下を用いた。添加剤としての炭素にはグラファイト（関東化学、300 メッシュ以下）を用いた。試料との混合はメノウ乳鉢によって行なった。

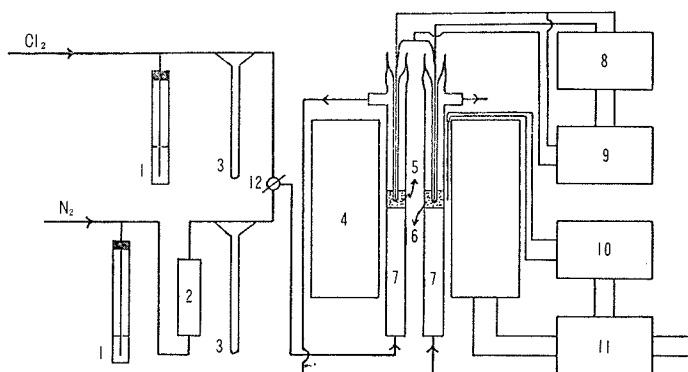


Fig. 1 Schematic diagram of gas-flow DTA apparatus. 1: Flow rate controller, 2: Silica gel, 3: Flow meter, 4: Furnace, 5: Reference material, 6: Sample, 7: DTA cell, 8: Recorder, 9: Amplifier, 10: Program-controller, 11: Volt-slider, 12: Three-way cock for changing the streaming gas.

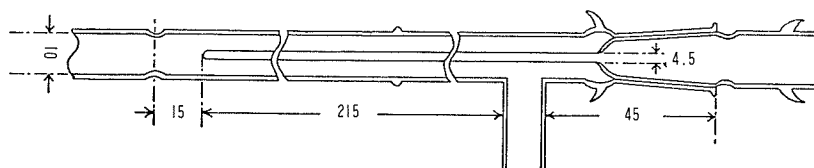


Fig. 2 Quartz DTA cell. Unit of dimension is mm.

MgO の MgCl_2 への反応率は次のようにして求めた。反応した試料約 200 mg を採取し、1N- HNO_3 溶液約 30 ml に溶解する。炭素を含む試料は濾過し、炭素を除去した濾液に 1N- NaOH 溶液を加えて中和し、水で希釈して Mg^{++} 、 Cl^- を定量する。 Mg^{++} は EBT 指示薬により、0.01N-EDTA 溶液にて滴定して求め、これから試料中の全 Mg 量がわかる。 Cl^- は K_2CrO_4 指示薬により 0.01N- AgNO_3 溶液にて滴定して、空試験の値を差引いて求め、これから生成した MgCl_2 に対応する Mg 量が得られる。反応率 α は、

$$\alpha(\%) = \frac{[\text{生成 } \text{MgCl}_2 \text{ の Mg}]}{[\text{全 Mg}]} \times 100 \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

3.1 示差熱分析による予備実験

MgO の塩素化反応の起る温度範囲を検討する意味で、試料層中を塩素ガスを 30 ml/min で流しつつ示差熱分析を行なった。Fig. 3 にこの時の DTA 曲線を示してある。曲線 a, b, c はそ

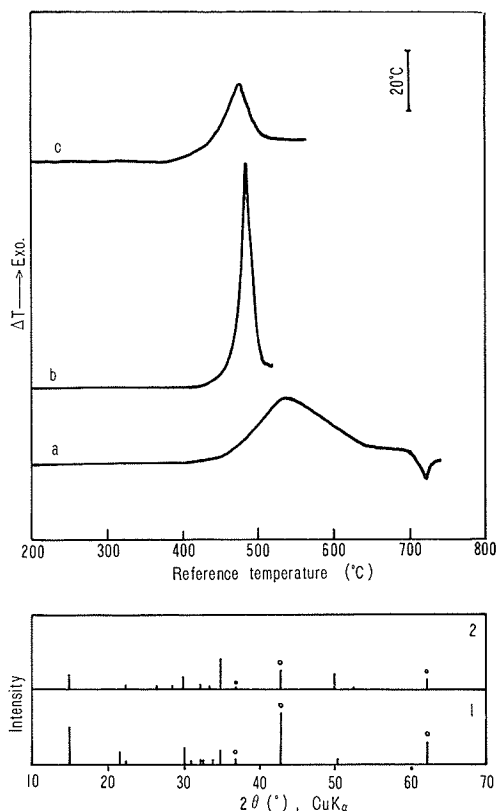


Fig. 3 DTA curves for the chlorination of MgO-C systems and X-ray diffraction patterns of the chlorinated samples.

DTA curves	C/MgO(molar ratio)	a=1 (MgO : 699 mg, C : 208 mg)
		b=2 (MgO : 627 mg, C : 374 mg)
		c=3 (MgO : 804 mg, C : 718 mg)
	Flow rate of Cl ₂ : 35 ml/min	
Heating rate : 5°C/min		
X-ray patterns	1: MgO alone heated up to 970°C in Cl ₂	
	2: Sample obtained at 670°C on DTA curve-a	

れぞれ C/MgO (モル比) が, 1, 2, 3 の場合である。MgO は 0.7~0.8 g 用いた。

いずれも約 400°C 付近より発熱が始り, ピーク温度はそれぞれ 530°C, 485°C, 475°C で C/MgO が大きい程低温にずれている。実験終了後の α はそれぞれ 49.3%, 44.8%, 48.3% で, この発熱ピークが塩素化反応に対応することがわかる。X 線回折図-2 は, 曲線 a の 670°C で取り出した試料の結果で, MgO の外に MgCl_2 およびこれの水和物の存在を示している。 MgCl_2 の水和物は室温において X 線回折を行なった際, 空気中の水分を吸収したためと考えられる。DTA 曲線 a の 720°C 吸熱ピークは MgCl_2 の融点に対応し, この実験が終了した試料を冷却したものは固化していた。

炭素を添加せず MgO のみの 970°C までの熱分析では全く熱変化が認められなかったが, この実験終了後の試料の X 線回折結果 (回折図-1) は MgO が一部塩素化されていることを示している。このことから, 炭素を添加しなくても, 反応速度は遅いが高温では塩素化反応が起ることがわかる。しかし, MgO のみを 650°C で 4 hr. 等温反応した試料の X 線回折結果には MgCl_2 の生成は認められなかった。

3.2 等 温 実 験

炭素を添加した MgO は 400°C 付近の温度から著るしい発熱反応を伴って急速に塩素化されることが熱分析よりわかった。そこで DTA 装置の試料室をそのまま反応室として 400~600°C の温度範囲で種々の時間における等温実験を行なった。

まず窒素を流しつつ標準室温度を所定の温度に設定した後, コックを切り換えて装置内を塩素に変え, このときの時間を 0 分とする。雰囲気ガスを塩素に切り換えてから約 2~3 分後, 反応室の温度が上昇し始め, 数分の後再び下降して漸次標準室の温度に近づく。この初期における温度変化は, 試料および実験条件により著るしく異なり, 場合によっては数分で 100°C 以上の温度上昇が見られ, 等温実験が不可能となる。反応時間が長い場合はこの初期の温度上昇による誤差はそれ程大きくないと思われるが, 短時間の反応ではその誤差は著るしく大きい。

Fig. 4 は初期における温度上昇の代表的な様子を示したものである。このように大きな温度変化のある曲線を等温に補正するのは困難であるが, ここでは次のような試みを行なった。即ち, 曲線内の面積と等しい面積をもつ等温線を図より求め, 補正温度とした。例えば, Fig. 4 で C/MgO = 2, 500°C, 1 hr の条件における温度過程 (曲線 a) は, 510.5°C, 1 hr の等温実験を行なった場合に対応する (点線)。

Table 1 に実験結果を示したが, この中で補正温度とはこのようにして求めた反応室の補正温度のことである。数 10 度も補正を必要とする場合が生じることが示されている。また, グラフタイトの代りに活性炭を用いた時の結果

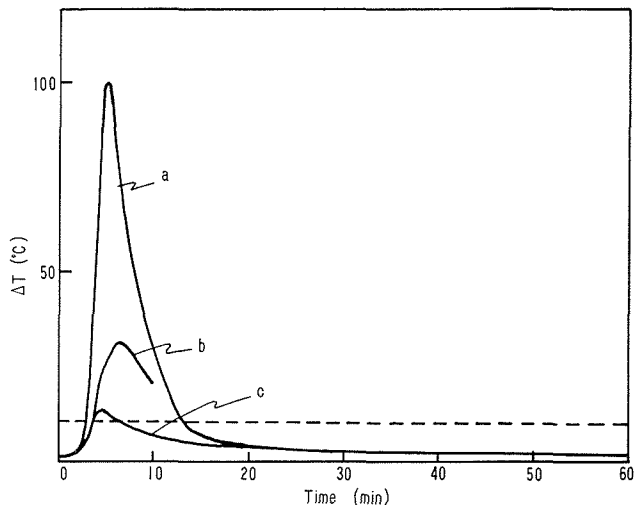


Fig. 4 Typical temperature increasing curves at initial reaction step on the isothermal chlorination tests.

a; C/MgO=2, React. temp.: 500°C, React. time: 60 min.

b; C/MgO=1, React. temp.: 500°C, React. time: 10 min.

c; C/MgO=2, React. temp.: 430°C, React. time: 60 min.

Table 1 Results of chlorination of MgO to MgCl₂

C/MgO (Molar ratio)	Reference temperature (°C)	Corrected reaction temperature (°C)	Reaction time (min)	Fractional conversion, α (%)
0	650	650	240	0
0	800	800	10	3.3
0	800	800	30	18.3
0	800	800	60	26.2
0	850	850	10	5.6
0	850	850	30	22.3
0	850	850	60	27.0
0	900	900	10	11.4
0	900	900	30	23.0
0	900	900	60	32.9
0	950	950	10	10.0
0	950	950	30	18.4
0	950	950	60	34.9
0.5	400	401	10	0.3
0.5	400	401	30	0.8
0.5	400	401	60	1.1
0.5	430	431	10	0.9
0.5	430	431	30	2.0
0.5	430	432	60	3.2
0.5	465	466	10	2.2
0.5	465	468	30	5.8
0.5	465	468	60	9.6
0.5	500	503	10	5.2
0.5	500	505	30	12.5
0.5	500	505	60	18.7
0.5	500	502	420	44.5
1.0	400	—	10	0.9
1.0	400	402	30	1.8
1.0	400	402	60	2.1
1.0	430	433	10	1.7
1.0	430	433	30	3.7
1.0	430	433	60	7.1
1.0	430	—	90	8.2
1.0	465	472	10	5.5
1.0	465	473	30	13.3
1.0	465	470	60	13.7
1.0	500	522	10	17.4
1.0	500	512	30	24.6
1.0	500	507	60	33.4
1.0	500	503	420	62.5
2.0	400	403	10	2.5
2.0	400	401	30	3.6
2.0	400	402	60	7.0
2.0	400	—	90	10.5
2.0	430	433	10	3.3
2.0	430	436	30	9.6
2.0	430	435	60	14.6
2.0	465	497	10	36.2
2.0	465	480	30	39.6
2.0	465	473	60	39.6
2.0	465	469	120	51.1
2.0	500	545	10	46.7
2.0	500	520	30	54.3
2.0	500	511	60	54.1
2.0	500	503	420	63.6
2.0	600	652	10	55.4
2.0	600	617	30	55.6
2.0	600	610	60	55.8
1*	500	562	10	56.4
1	500	529	30	57.1
1	500	514	60	57.1

* C: active carbon

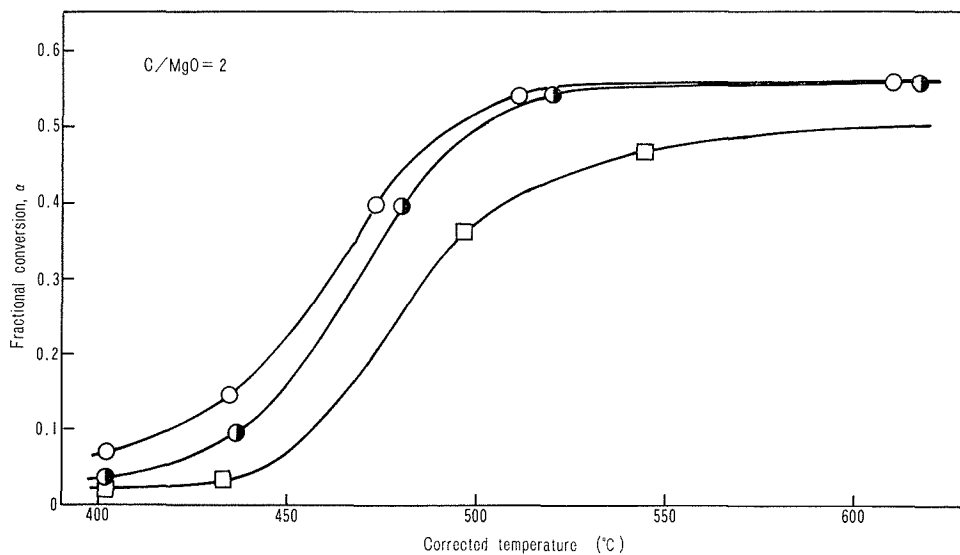


Fig. 5 The typical relation between the fractional conversion, α , and the corrected reaction temperature, for $C/MgO=2$.

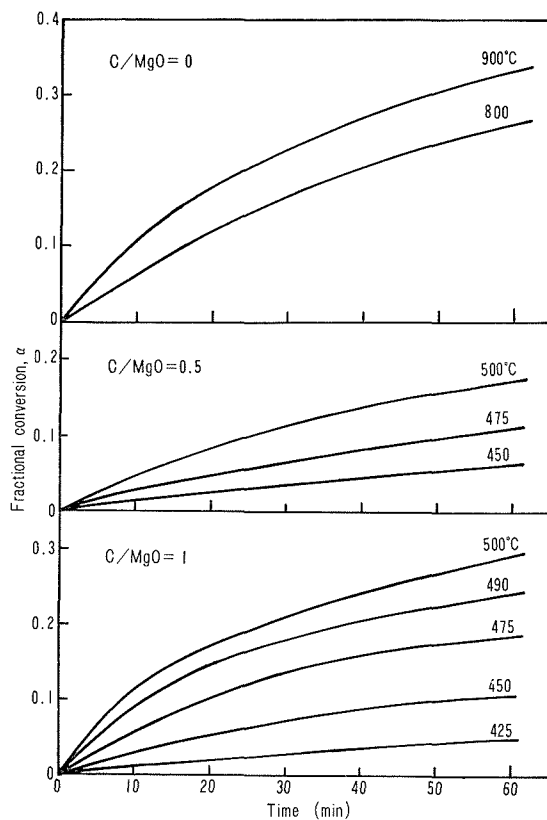


Fig. 6 Fractional conversion vs. reaction time for the sample with the various C/MgO molar ratios. Reaction temperature was corrected by the method shown in Fig. 5.

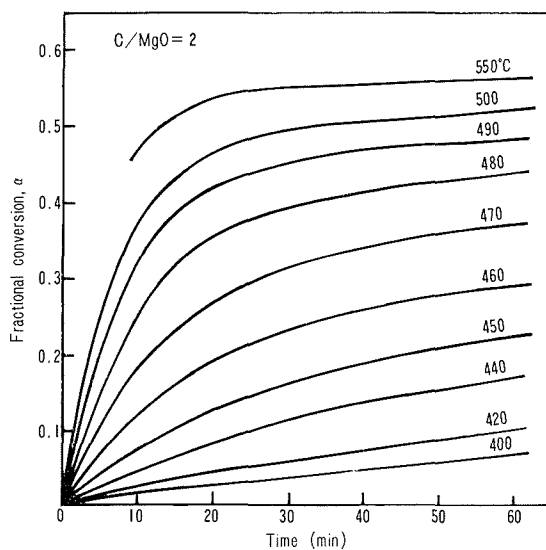


Fig. 7 Fractional conversion vs. reaction time for the sample of $C/MgO=2$.

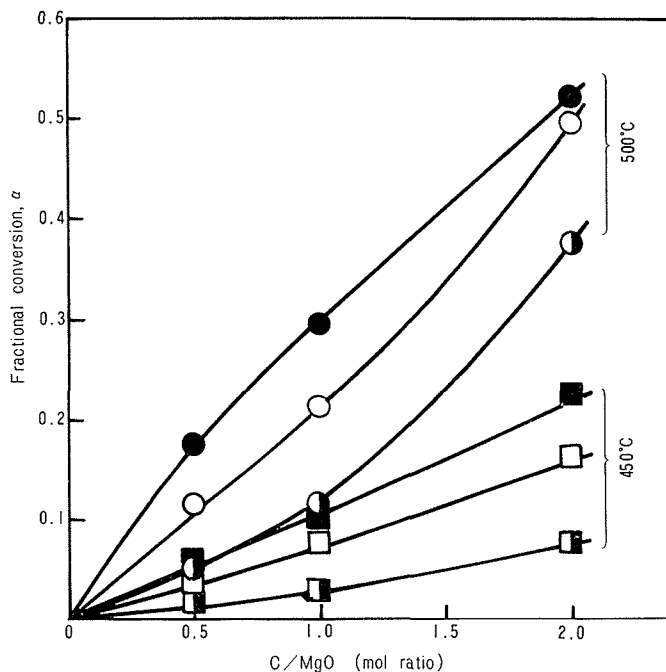


Fig. 8 The effect of C/MgO molar ratio on fractal conversion.
React. time: (●, ■): 10 min, (○, □): 30 min, (●, ■): 60 min

を比較のため示してある。定量的な比較はできないが、グラフアイトの場合より反応が早いことがわかる。

このように大きな温度補正が必要となるので、Table 1 のデータから直接等温曲線を描くことはできない。そこでまず補正温度—反応率曲線を描き、この曲線から各温度の反応率を読んで等温曲線を作図した。

Fig. 5 は補正温度—反応率曲線の代表例として C/MgO=2 の場合の結果である。このような図をもとにして、種々の C/MgO に対して作製した時間と反応率の関係を示す等温曲線を Fig. 6, 7 に示す。C/MgO=0 の場合は、初期における温度上昇が殆どないので補正の必要はない。

Fig. 8 は炭素の添加量の影響を示したものであって、添加量の増加に伴って反応率は著るしく増加する。これから、炭素粒子と MgO 粒子との接触が、反応の進行に重大な役割をもっていることが推察できる。

3.3 反 応 機 構

現在まで固相反応に関する多くの速度式が報告され、これらは一般に $F(\alpha)=kt$ の形で示されている。 $F(\alpha)$ は反応を支配する機構、粒子の形状などに依存する。

今、実験により得られた速度データが、どの反応速度式に適合するかを決めることは、それ程簡単ではない。Sharp ら¹¹⁾は、得られたデータが特定の速度式 $F'(\alpha)=kt$ に適合する場合に、この速度式を reduced time scale, $t/t_{\alpha 1}$ で書きかえると、総ての温度、圧力、その他の変数に関係なく 1 本の $\alpha-t/t_{\alpha 1}$ 曲線で表わされ、実験で得られたデータがどの反応式に適合するかを比較する上に都合がよいことを述べている。ここで $t_{\alpha 1}$ は $\alpha=\alpha_1$ における時間であり、パラメータ $t_{\alpha 1}$ の中に温度、圧力、その他の変数が含まれている。

Fig. 9 は種々の速度式にもとづいて計算によって得られた $\alpha-t/t_{\alpha 1=0.2}$ 曲線と、本研究で得ら

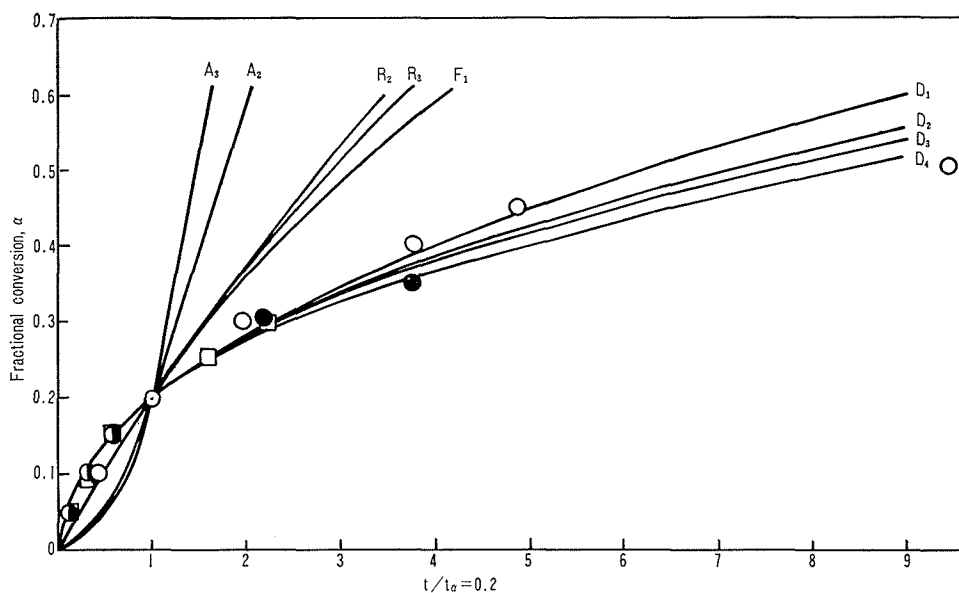


Fig. 9 Fractional conversion, α , vs. the reduced time scale, $t/t_{\alpha=0.2}$ calculated for various reaction rate equations, and author's data.

Diffusion-controlled reactions;

D_1 : Parabolic law eq.

D_2 : Two-dimensional diffusion controlled eq.

D_3 : Jander's eq.

D_4 : Ginstling et al. eq.

Phase-boundary controlled reactions;

R_2 : Eq. for a cylinder

R_3 : Eq. for a sphere

Kinetic equation based on the concept of an order of reaction;

F_1 : 1st order eq.

Avrami-Erofe'ef equations;

A_2 : Avrami's eq.

A_3 : Erofe'ef's eq.

Author's data;

C/MgO=2; ○: 500°C, ●: 470°C, ◐: 450°C

C/MgO=1; □: 500°C

れた測定値の内、1例として C/MgO=2 の500, 470, 450°C の各点と、C/MgO=1 に対する 500°C における点のプロットである。本実験の α は50%付近より小さいので、 t/t_{α_1} において $\alpha_1=0.2$ で整理した。

図中の各曲線は次の反応速度式に対応する。

D_1 : 一次元の拡散支配, $2x$ は反応層の厚さ, 拋物線則,

$$D_1(\alpha) = \alpha^2 = (k/x^2)t = 0.04 (t/t_{0.2}) \quad (2)$$

D_2 : 二次元の拡散支配, r は円筒形の半径, 反応による体積変化なし,

$$D_2(\alpha) = (1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = (k/r^2)t = 0.0215 (t/t_{0.2}) \quad (3)$$

D_3 : 球体における拡散支配, r は球の半径, Jander の式

$$D_3(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = (k/r^2)t = 0.0051 (t/t_{0.2}) \quad (4)$$

D_4 : 球体における拡散支配, Ginstling らの式,

$$D_4(\alpha) = (1 - 2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3} = (k/r^2)t = 0.0049 (t/t_{0.2}) \quad (5)$$

$$F_1: \frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n, n=1$$

$$F_1(\alpha) = \ln(1-\alpha) = -kt = -0.2231(t/t_{0.2}) \quad (6)$$

R_2 : 円筒における反応支配, r は半径, u は反応界面の移動速度 (一定), $d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n$, $n=1/2$ の場合に対応

$$R_2(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{1/2}] = (u/r)t = 0.1056(t/t_{0.2}) \quad (7)$$

R_3 : 球体における反応支配, r は半径, $d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n$, $n=2/3$ の場合に対応

$$R_3(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{1/3}] = (u/r)t = 0.0717(t/t_{0.2}) \quad (8)$$

A_2 : 核成長過程を考慮, Avrami の式,

$$A_2(\alpha) = {}^2\sqrt{-\ln(1-\alpha)} = kt = 0.4724(t/t_{0.2}) \quad (9)$$

A_3 : Erofe'ev の式

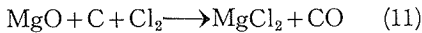
$$A_3(\alpha) = {}^3\sqrt{-\ln(1-\alpha)} = kt = 0.6065(t/t_{0.2}) \quad (10)$$

Fig. 9 によると, 本実験のデータは拡散支配の反応機構で説明できるように思われる。そこで, 試料の MgO を球体と考え, 総てのデータを Jander の式で整理した結果を Fig. 10~12 に示す。 $D_3(\alpha)=0$ の反応時間は 0 分でなく, 2~3 分の位置にあるが, $\alpha=0.4\sim0.5$ 付近まで比較的良好な直線が得られ, この反応機構で説明できることがわかる。

反応時間 2~3 分付近で反応が開始することは, 前述したように, 装置を窒素より塩素に切り換えてから, 試料が塩素雰囲気になるまでに 2~3 分必要とするので, この影響が現われたものと思われる。

比較的低い反応率で直線からずれてくることに対しては次のような考察ができる。 $\alpha-t$ 曲線において, 例えば Fig. 7 の C/MgO = 2, 500°C では, 12 分で $\alpha=0.4$ に達しているが, これより α が大きくなると急激に速度が遅くなり, 反応時間 7 hr でも $\alpha=0.636$ にとどまっている (Table 1)。

反応による炭素の減少量を測定した結果では, この反応は



の量論式で進行することになるので,

C/MgO=2 の条件では 100% 反応に対して十分な炭素量をもっている。したがって $\alpha=0.5$ 付近からの速度の急激な低下は炭素量の不足によるのではなくて, 生成物の MgCl_2 が粒子表面を一樣に被覆し, Cl_2 の拡散に対する強固な障壁膜を形成することに原因するものと思われる。今試料の MgO が球状で 150 メッシュとすると半径は約 0.05 mm である。反応後の体積がはじめの MgO と変化がないとすると, 反

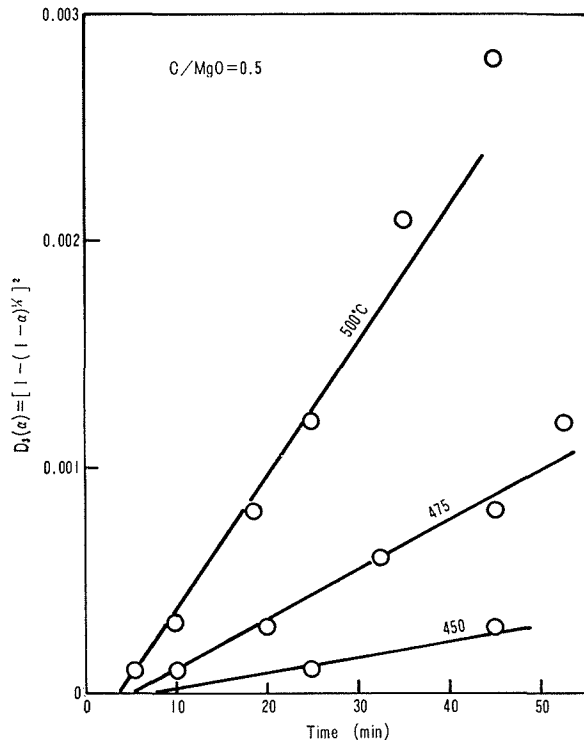
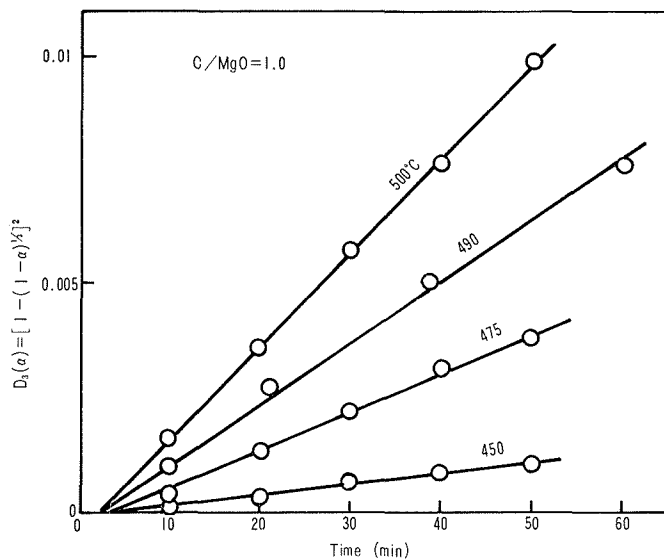
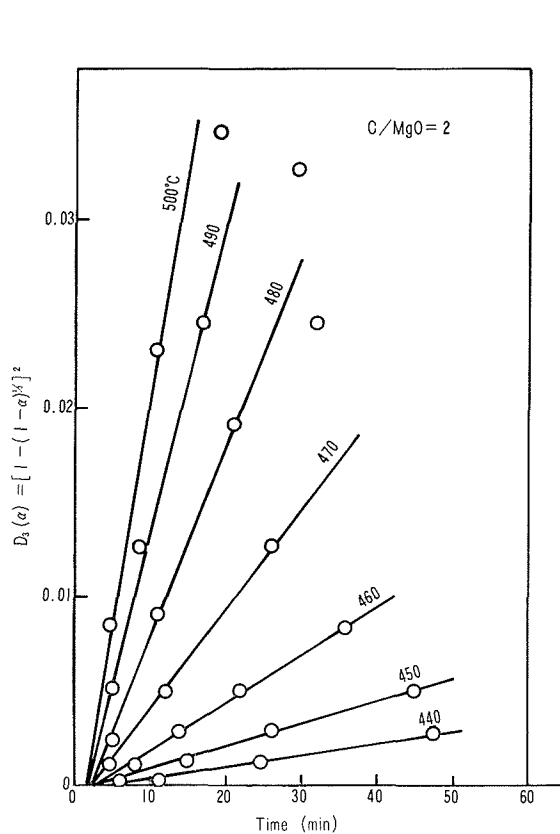
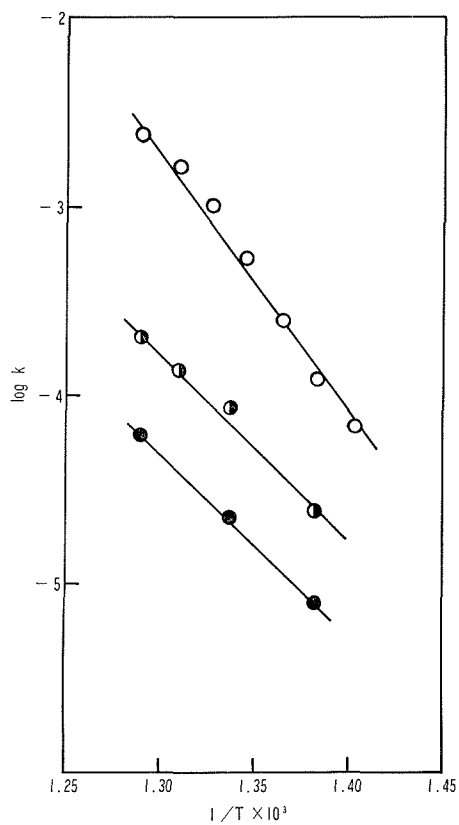


Fig. 10 Test for Jander's eq., $[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt$, at C/MgO=0.5

Fig. 11 Test for Jander's eq. at $C/MgO=1$.Fig. 12 Test for Jander's eq. at $C/MgO=2$.Fig. 13 Temperature dependency of the reaction, plots of Arrhenius' law.
 C/MgO ; $\circ$: 2, $\bullet$: 1, $\bullet$: 0.5

応率 50% の場合の障壁膜の厚さは約 0.01 mm となる。

さらに、塩素化反応における炭素の役割を検討する目的で、MgO と炭素の混合試料をペレットにし、300 torr の窒素雰囲気中で TG 試験により重量変化を測定した。昇温速度 5°C/min で 1000°C まで重量変化は認められなかったもので、塩素化反応に先だって MgO の炭素による還元反応は起っていないものと思われる。したがって次のような反応過程を考えるのが妥当であろう。

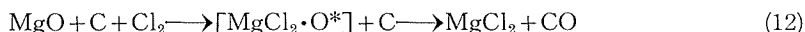


Fig. 13 は Fig. 10~12 から求めた速度定数のアレニウスプロットである。活性化エネルギーは、C/MgO=2, 1, 0.5 に対し、それぞれ、68.2, 45.8, 43.6 kcal/mol となる。ここで、炭素の混合比が異なると活性化エネルギーが変化することは興味ある現象であるが、この理由については現在のところ明らかでない。Komatsu は¹²⁾ CaCO₃ と MoO₃ の固相反応において、両者の混合比が異なると活性化エネルギーが変化する現象を認め、固体の接触点の数を導入した速度式を導き、この現象を速度論的に考察している。著者らの結果が Komatsu の方法で説明できるかどうか不明であるが、今後の考察の一つの方法であろう。

文 献

- 1) Ives, D. J. G.: Principles of the Extraction of Metals, (1960), W. Heffer and Sons Ltd.
- 2) Henderson, A. W.: J. Metals, (1964), p. 155.
- 4) Krueti, P. R. and Duker, G.: J. Metals (1965), p. 847.
- 3) 井野司郎, 児玉堅次郎, 鈴木 簗: 東工試報告, 63, (1968), P. 51.
- 5) Hilgrt, R., Möbius, R.: Chem. Techn., 21, (1968), 8, p. 480.
- 6) 矢沢 彬, 窪田 稔, 氏家速雄: 東北大選鉱製錬所彙報, 27, (1971), P. 209.
- 7) 舟木好右衛門: 化学と工業, 24, (1971), P. 60.
- 8) CdEN, (1971), Nov. 29, p. 31.
- 9) 小林義幸, 古市隆三郎, 石井忠雄: 第 8 回熱測定討論会講演要旨集, (1972), P. 28.
- 10) 石井忠雄, 古米武治, 武谷 愿: 工業化学雑誌, 70, (1967), 10, p. 1652.
- 11) Sharp, J. H., Brindley, G. W., Narahari Achar, B. N.: J. Am. Cer. Soc., 49, (1966), 7, p. 379.
- 12) Komatsu, W.: Reactivity of Solids, (1965), p. 182, Elsevier Pub. Co.