



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	CoS04-Al203系固相反応によるCoAl204の生成とSO2に対する反応性
Author(s)	石井, 忠雄; Ishii, Tadao; 古市, 隆三郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 89, 119-126
Issue Date	1978-11-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41494
Type	departmental bulletin paper
File Information	89_119-126.pdf



CoSO₄-Al₂O₃ 系固相反応による CoAl₂O₄ の生成 と SO₂ に対する反応性

石井 忠雄* 古市隆三郎*
松里 広昭** 奥谷 猛***

(昭和 53 年 3 月 1 日受理)

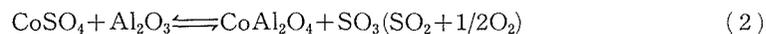
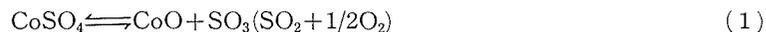
Formation of CoAl₂O₄ by the Solid State Reaction in CoSO₄-Al₂O₃ Systems and its Reactivity for SO₂

Tadao ISHII Ryusaburo FURUICHI
Hiroaki MATSUSATO Takeshi OKUTANI

(Received March 1, 1978)

Abstract

The reaction behaviour of CoSO₄ alone (1) and CoSO₄-Al₂O₃ systems (2) was studied in a temperature range of 25-1200°C by means of DTA apparatus, in which nitrogen gas flows through the sample bed during the tests, and isothermal kinetic technique. In the CoSO₄-Al₂O₃ systems, especially in the initial reaction step, decomposition of CoSO₄ was promoted by the oxide, presumably because of the formation of binary metal oxide through some intermediate which is CoSO₄ incorporated with the oxide, (3) and (4).



The reactivity of CoO and CoAl₂O₄ formed was studied in a flowing atmosphere (100 ml/min) of SO₂-air mixture (1:1).

1. 緒 言

すでに著者らは、MSO₄(M=Mg, Ca)-Al₂O₃(η, α)系固相反応の研究を行い、共存するアルミナは硫酸塩の熱分解を促進し、その効果は η-Al₂O₃ > α-Al₂O₃ であることを見出し、また生成する固相アルミン酸塩の SO₂ に対する反応性を研究した¹⁾。また CaSO₄ と 12 種の金属酸化物との固相反応挙動を熱分析により追跡し、MgO, CaO, ZnO, Co₃O₄, NiO, CuO は CaSO₄ の熱分解に影響を示さないが、Al₂O₃ (η, α), SiO₂ (amorphous, quartz), TiO₂ (anatase, rutile), Cr₂O₃, MnO₂, α-Fe₂O₃ は CaSO₄ の熱分解を促進し、この促進作用は CaSO₄ と酸化物よりなる中間化合

* 応用化学科 第六講座

** 現在日本セメント株式会社

*** 現在北海道工業開発試験所

物を経る複酸化物の生成に関係していると推論した^{2),3)}。

本報告は、遷移金属 Co の硫酸塩とアルミナの固相反応による CoAl_2O_4 の生成と、その SO_2 に対する反応性を、非等温実験である熱分析と、等温実験による反応速度論的手法により研究したものである。 $\text{CoSO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{CoAl}_2\text{O}_4 + \text{SO}_3(\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2)$

2. 実験方法

2.1 試料

(1) CoSO_4 : $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬, 特級) を 550°C , 2hr, 空気中にて脱水して調製した。脱水試料中の Co イオンをキレート滴定し, 脱水が完全に行われたことを確認した。試料の X 線回折結果は $\alpha\text{-CoSO}_4$ と $\beta\text{-CoSO}_4$ の混合物であった。 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は, 550°C , 空気中で恒量になるまで焼成したときの減量から $\text{CoSO}_4 \cdot 6.565 \text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。

(2) Al_2O_3 : $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は活性アルミナ(メルク)を 550°C , 1hr, 空気中で加熱処理して調製し, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は上記活性アルミナを 1300°C , 2hr, 空気中で焼成して得た。

(3) $\text{CoSO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3(1:1)$ 混合試料: 300 メッシュ以下に粉砕した CoSO_4 と Al_2O_3 の等モル混合物 (3 g) をメノウ乳鉢で 45 min 混合して調製した。

(4) CoO : CoO (CS-1000) は CoSO_4 を 1000°C , 1hr, N_2 気流中で焼成したものであり, CoO (CM-1300) は CoO (関東化学, 1 級) を 1300°C , 1hr, N_2 気流中で焼成して得た。 CoO (CS-1000) 試料は CoO と Co_3O_4 の混合物であった。

(5) CoAl_2O_4 : $\text{CoSO}_4\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3(1:1)$ 混合物を 1000°C , 1hr, N_2 気流中で焼成して得た。 CoAl_2O_4 の生成率は約 70% で未反応の CoO , Co_3O_4 が共存していた。

これらの各試料はすべて 300 メッシュ以下に粉砕して実験に用いた。また, CoSO_4 , CoO , CoAl_2O_4 等の試料の X 線回折結果を Fig. 1 a-d に示す。

2.2 熱分析実験

著者らは, 腐食性の気体を含め, 種々の気体を任意の流速で試料層内部に流通させつつ示差熱分析を行うことのできるガスフロー DTA 装置を作製し, 多くの反応の熱分析的研究に用いてきた^{4),5)}。本研究において, 1000°C までの実験にはこの装置と同一のものを用いた。試料, 基準容器とも直径 10 mm の石英管で, 中心に熱電対が挿入できる。熱電対は直径 0.3 mm のクロメル・アルメル線で, 基準物質には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を耐火ウールと混合して用いた。

1000°C 以上の実験に際しては, 再結晶アルミナ管 (内径 10 mm) を用い, 中心に外径 6 mm の熱電対保護管が挿入されている。熱電対は直径 0.5 mm の白金・白金ロジウム 13% を用いた。

標準操作条件は, 昇温速度 $5.8^\circ\text{C}/\text{mm}$, 試料量 500 mg, 雰囲気は流通窒素 ($100 \text{ ml}/\text{min}$) である。 SO_2 -空気混合雰囲気の場合は, 入口 SO_2 濃度が 50% になるようにした。所定の温度で試料を取り出し, X 線分析を行った。

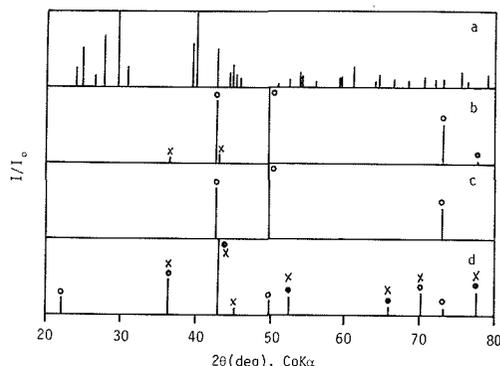


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples.

a, CoSO_4 ; b, CoO (CS-1000); c, CoO (CM-1300); d, CoAl_2O_4 ; o, CoO ; x, Co_3O_4 ; •, CoAl_2O_4 ; no mark, $\text{CoSO}_4(\alpha, \beta)$

2.3 等温実験

等温実験により反応速度論的研究を行った。CoSO₄ の分解, CoAl₂O₄ の生成反応に対しては横型電気炉を使用し, 磁性ポートに CoSO₄ (100 mg), CoSO₄- η -Al₂O₃ (1:1) 混合試料 (200 mg) を入れ, 種々の温度で所定の時間処理し, 試料の X 線分析, 化学分析を行った。CoO, CoAl₂O₄ の SO₂ に対する反応性の測定実験では, DTA 装置を用いて等温下で測定した。

2.4 X 線分析

X 線回折装置は理学電機 2010 型で, 対陰極 Co, フィルター Ni, 35 kV, 10 mA を用いた。

2.5 化学分析

(1) **CoSO₄ の分解率** 反応後の試料全量をビーカーにとり, 蒸留水約 100 ml を加え, 加熱後不溶の CoO, Co₃O₄, CoAl₂O₄, Al₂O₃ などを濾別して, 濾液中の Co イオンをムレキシド希釈粉末を指示薬として EDTA 標準溶液 (1/100 M) で滴定して未反応の CoSO₄ を定量して算出した。

(2) **CoAl₂O₄ の生成率** 反応後の試料全量をビーカーにとり, 6 M-HCl 50 ml を加え, 加熱後 1 日放置したのち再び加熱し, 冷却後 6 M-NH₄OH 溶液で中和し, 不溶の CoAl₂O₄ および未反応の Al₂O₃ を濾別する。濾液中の Co イオンを (1) と同様に滴定し, 未反応の CoSO₄, CoO, の Co₃O₄ 全量を定量して算出した。

(3) **CoO, CoAl₂O₄ の SO₂ に対する反応性** CoAl₂O₄ を SO₂-空気混合気体で処理した試料の一部を精秤し, 試料は均一であると仮定して, 次のように分析した。まず, 試料約 100 mg を蒸留水 100 ml で加熱処理し, 未溶解の CoAl₂O₄, CoO, Co₃O₄, Al₂O₃ などを濾別し, 濾液中の Co イオンを EDTA 溶液で滴定し, 生成した CoSO₄ を定量する。次に, 別の試料約 100 mg を精秤し, 6 M-HCl 50 ml に入れ, 加熱後 1 日放置した後に再び加熱し, 6 M-NH₄OH で中和し, 未溶解の CoAl₂O₄, Al₂O₃ を濾別した後, 濾液中の Co イオンを (2) と同一の方法で滴定する。この値とすでに定量した CoSO₄ の量から CoO+Co₃O₄ の量が計算できる。出発試料は Al₂O₃ と CoSO₄ の等モル混合物であることから, 試料中の Al₂O₃ の量を算出し, 試料から CoSO₄, CoO, Co₃O₄, Al₂O₃ の量の和を差し引いて CoAl₂O₄ を求め, これらから試料中の全 Co 量を出し, 試料中の各成分の組成割合を算出した。試料中には CoO と Co₃O₄ が共存するケースが多く, 両者を別個に定量できないので, CoO+Co₃O₄ の量を CoO として計算したが, Co₃O₄ として計算した結果とほとんど差異がなかった。

3. CoSO₄ の分解および CoAl₂O₄ の生成反応の実験結果と考察

3.1 DTA 実験

(1) **CoSO₄·7H₂O** Fig. 2(a) は CoSO₄·7H₂O の N₂ 気流中での DTA 曲線である。50°, 150°, 310°C 付近の吸熱ピークはそれぞれ CoSO₄·6H₂O, CoSO₄·H₂O, CoSO₄ への脱水反応に, また 860°C 付近の吸熱ピークは CoSO₄ の分解反応に対応す

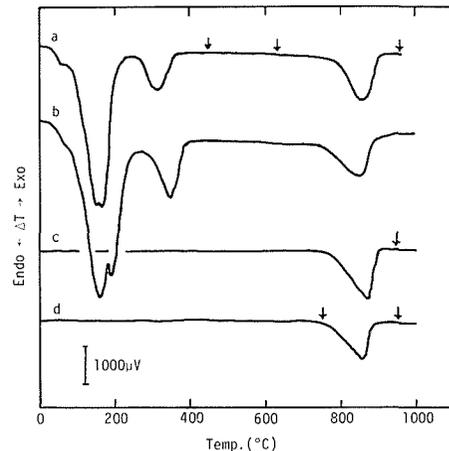
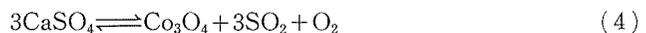
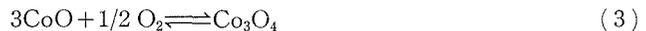


Fig. 2. DTA curves for CoSO₄ and CoSO₄-Al₂O₃ systems in flowing atmosphere (100 ml/min) of N₂. a, CoSO₄·7H₂O; b, CoSO₄·7H₂O-7-Al₂O₃ (1:1); c, CoSO₄; d, CoSO₄-7-Al₂O₃ (1:1) Wt. of samples: a, c, d, 500 mg; b, 1000 mg.

る。試料の X 線回折結果は 960°C では CoO であり、450°C および 630°C ではそれぞれ β -CoSO₄、 α -CoSO₄ が確認され、この間で転移反応が生じていることを示すが、これに対応する DTA ピークは明かでない。

(2) **CoSO₄·7H₂O- η -Al₂O₃ 系** Fig. 2 (b) は CoSO₄·7H₂O- η -Al₂O₃ (1:1) 系の DTA 曲線である。1050°C における試料の X 線回折結果は CoAl₂O₄ の生成を示し、840°C 付近の吸熱ピークは CoSO₄ の分解と CoAl₂O₄ の生成反応の重なったものに対応すると考えられる。このピークが (a) と比較して若干低温側につれてるのは CoAl₂O₄ の生成反応に関係あるものと思われる。

(3) **CoSO₄** Fig. 2 (c) は CoSO₄·7H₂O を 550°C で脱水した CoSO₄ の DTA 曲線である。870°C の吸熱ピークは分解に対応する。950°C の試料の X 線回折結果は CoO のほかに一部 Co₃O₄ の存在が確認された。N₂ 流通雰囲気にもかかわらず Co₃O₄ が生成するのは次の反応によるものと考えられる。Ingraham⁶⁾によると (1) 式が律速段階である。



(4) **CoSO₄- η -Al₂O₃ 系** Fig. 2 (d) は CoSO₄- η -Al₂O₃ (1:1) 系の DTA 曲線である。860°C の吸熱ピークは曲線 (b) の 840°C のピークに対応し、曲線 (c) と比較して若干低温につれている。Fig. 3 (a)~(g) は、CoSO₄- η -Al₂O₃ 系において CoSO₄ に対する η -Al₂O₃ のモル比を 0~19 の範囲で変化させたときの DTA 曲線である。 η -Al₂O₃ の混合比が増加するにつれピークは低温につれ、曲線 (g) では (a) より約 100°C 低い。このことは、 η -Al₂O₃ の存在により CoSO₄ の分解が促進されることを示し、この促進挙動をさらに理解する目的で等温実験を行った。

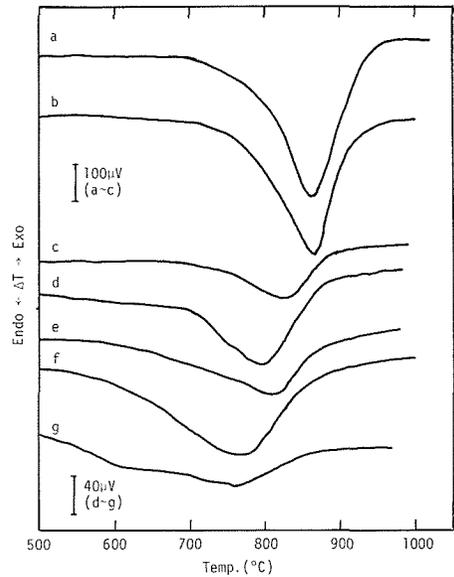


Fig. 3. DTA curves for CoSO₄- η -Al₂O₃ systems with various mixing ratios in flowing atmosphere (100 ml/min) of N₂. η -Al₂O₃/CoSO₄ (mol): a, 0; b, 0.25; c, 1; d, 3; e, 5; f, 7; g, 19. Wt. of samples: a-c, 500 mg; d-f, 800 mg; g, 1000 mg.

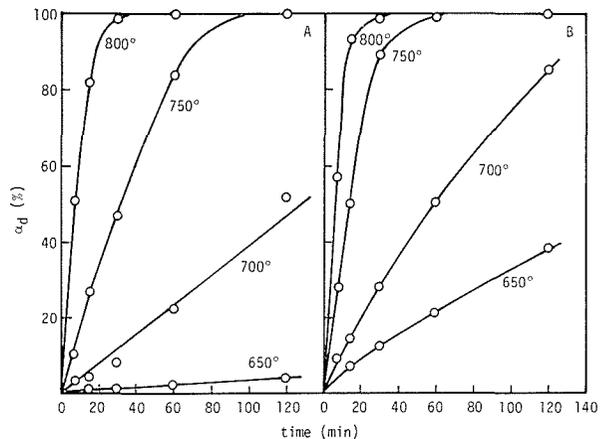


Fig. 4. Fractional decomposition of CoSO₄(α_d) as a function of time at various temperatures in flowing atmosphere (100 ml/min) of N₂.

A, CoSO₄; B, CoSO₄- η -Al₂O₃ (1:1)

3.2 等温実験

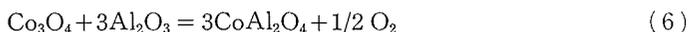
(1) CoSO₄ の分解 Fig. 4 (A) は CoSO₄ の分解率の時間的変化を示す。Fig. 5 (A) はこの結果を界面反応律速機構に基づく Mampel の式, $1 - (1 - \alpha_d)^{1/3} = k_m t$ で整理したものであって、広範囲の反応率にわたりよい直線関係が得られている。

(2) CoSO₄- η -Al₂O₃ 系における CoSO₄ の分解 Fig. 4 (B) は CoSO₄- η -Al₂O₃ (1:1) 系における CoSO₄ の分解率の時間的変化を示す。CoSO₄ 単独系と比較して分解が促進されていることがわかる。Fig. 5 (B) はこの結果を Mampel の式で整理したもので、CoSO₄ の場合と同様によい直線関係が得られている。

したがって、CoSO₄ の分解は、単独、混合試料とも、核の生成や成長、または拡散律速でなく、界面反応律速であることを示している。この結果得られた活性化エネルギーは、CoSO₄ 単独系で 62 kcal/mol であり、CoSO₄→CoO+SO₃ の反応のエンタルピー、56±6 kcal/mol⁷⁾ とほぼ一致している。一方、CoSO₄- η -Al₂O₃ 系では 44 kcal/mol で単独系より小さく、反応機構の相異が考えられる。

(3) CoSO₄-Al₂O₃ 系における CoAl₂O₄ の生成 Fig. 6 は CoSO₄- η -Al₂O₃ (1:1) 系における CoAl₂O₄ の生成率の時間的変化を示す。Fig. 4 (B) と比較して、反応初期ではほぼ同様の速度で CoAl₂O₄ が生成するが、速度は数分の経過で低下しはじめ曲線はゆるやかになる。Fig. 7 はこの結果を拡散律速機構に基づく Jander の式, $\{1 - (1 - \alpha_f)^{1/3}\}^2 = k_f t$ で反応時間 60 min までのデータを整理したものである。よい直線関係が得られているが、750°C 以上では直線は原点に向かない。このことから、反応の初期では拡散機構によらない、急速に進行する境界相反応が起ることが推察できる。Fig. 8 は、Fig. 7 の時間 0 min における縦軸と直線との交点から求めた α_f を示したもので、例えば 1000°C において、この初期反応により約 40% の CoAl₂O₄ が生成することを意味している。

Fig. 9 は CoSO₄- η -Al₂O₃ 系の反応時間 1hr における各反応温度に対する生成物分布を示す。この図は (1)~(4) 式により生成した CoO, Co₃O₄ が Al₂O₃ と反応して、CoAl₂O₄ を生成する反応 (5), (6) の状態を示している。



しかしながら、(5), (6) 式ではすでにのべた Al₂O₃ の CoSO₄ 分解促進挙動は説明し難い。すでに著者らは^{2),3)} CaSO₄-MO 系において同様な現象を観察し、中間化合物の生成により説明を試みたが、この場合と同様にあつかい、反応の初期における速い反応を (7), (8) 式による、中間相 (Al₂O₃·CoO·SO₃) を経て CoAl₂O₄ を生成する境界相反応が分解促進効果と関係あるものと考えた。

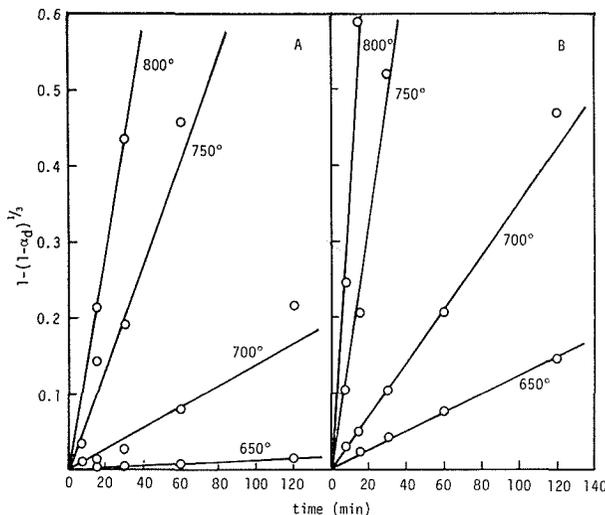


Fig. 5. Mampel's plots of data in Fig. 4.

A, CoSO₄; B, CoSO₄- η -Al₂O₃ (1:1)

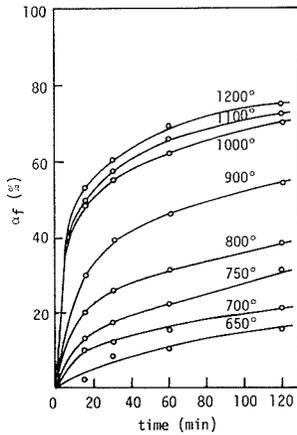


Fig. 6. Fractional formation of CoAl_2O_4 (α_f) as a function of time at various temperatures in flowing atmosphere (100 ml/min) of N_2 for CoSO_4 - γ - Al_2O_3 (1:1) systems.

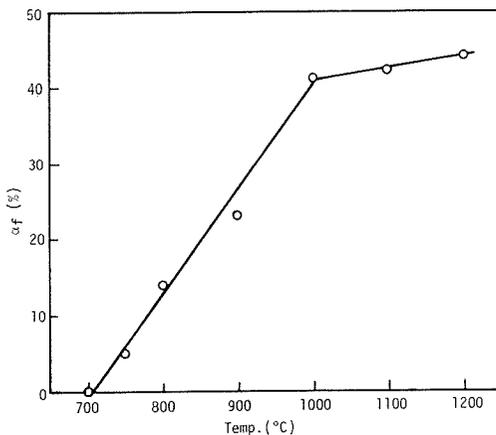


Fig. 8. Fractional formations of CoAl_2O_4 (α_f) for 0 min, which were estimated from Fig. 7.

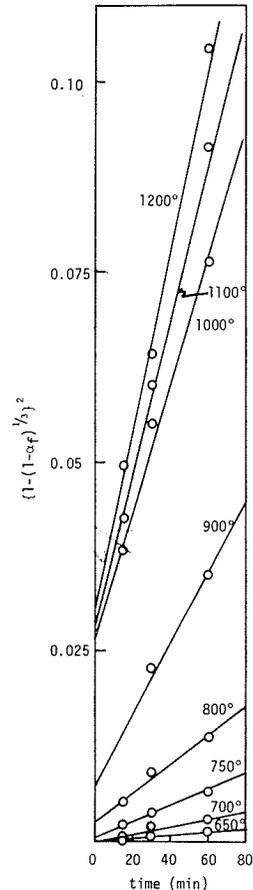


Fig. 7. Jander's plots of data in Fig. 6.

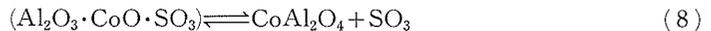


Fig. 10 は CoSO_4 - γ - Al_2O_3 系および CoSO_4 - α - Al_2O_3 系において CoSO_4 に対する Al_2O_3 のモル比を 0~19 の範囲で変化させたときの 650°C , 1hr における CoSO_4 の分解率を示す。またこの図には CoSO_4 - γ - Al_2O_3 系の CoAl_2O_4 の生成率も示してある。 CoSO_4 単独系では分解が 2% であるのに対し、 Al_2O_3 の増加に伴い分解率は著るしく大きくなり、その効果は γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \alpha$ - Al_2O_3 である。この結果は CoSO_4 と Al_2O_3 の粒子間の接触が混合比により大きく影響されることも意味している。

なお、ここで考えている中間相の物性は未知であり、したがって、 CoSO_4 - Al_2O_3 系における CoSO_4 の分解率の化学分析結果に対する中間相の影響は今後の問題として残されている。

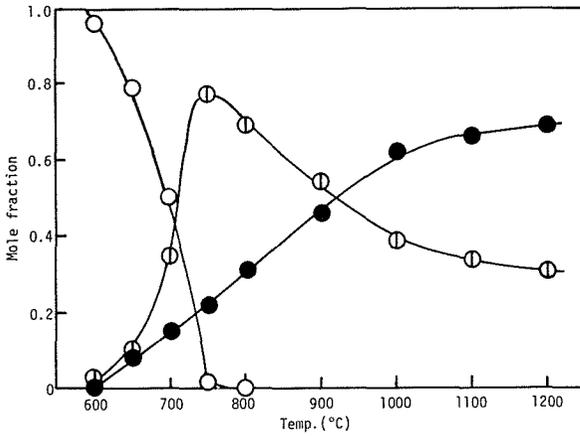


Fig. 9. Composition change in CoSO₄- η -Al₂O₃ (1:1) system at various temperatures for 1hr in flowing atmosphere (100 ml/min) of N₂.
○, CoSO₄; ⊙, CoO+Co₃O₄; ●, CoAl₂O₄

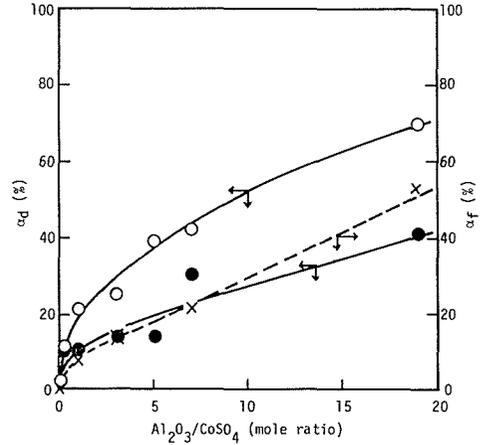


Fig. 10. Fractional decomposition of CoSO₄ (α_d) and fractional formation of CoAl₂O₄ (α_f) in CoSO₄-Al₂O₃ (α , η) systems with various mixing ratios at 650°C for 1hr in flowing atmosphere (100 ml/min) of N₂.
○, ×, CoSO₄- η -Al₂O₃; ●, CoSO₄- α -Al₂O₃

4. CoO および CoAl₂O₄ の SO₂ に対する反応性の実験結果と考察

CoO および CoAl₂O₄ を SO₂ と空気の混合雰囲気 (1:1) で 1hr, 種々の温度で処理して, すでにのべた反応の逆反応 (9), (10) により CoO, CoAl₂O₄ の反応性を検討した。

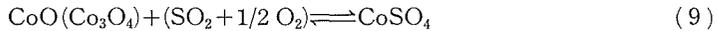


Fig. 11 (A) は CoO (CS-1000) の結果であり, 900°C まで (9) 式による CoSO₄ の増加と, CoO+Co₃O₄ の減少, 900°C 以上で (1)~(4) 式による CoSO₄ の分解と CoO+Co₃O₄ の増加が見られる。(B) は CoAl₂O₄ の結果で, 900°C 付近まで (10) 式による CoSO₄ の増加と CoAl₂O₄ の減少, 900°C 付近以上で (1)~(4) 式による CoSO₄ の分解と, (5)~(8) 式による CoAl₂O₄ の生成が認められる。これから, (9), (10) 式の正逆両反応が可逆的に起ることがわかる。

Fig. 12 はガスフロー DTA により (9), (10) 式の正逆両反応サイクルを

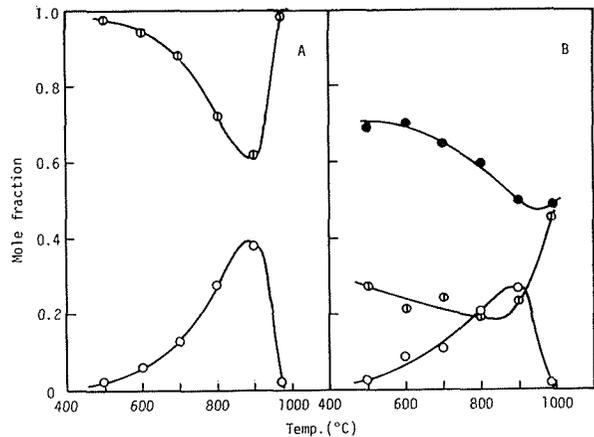


Fig. 11. Composition change for CoO and CoAl₂O₄ at various temperatures for 1hr in flowing atmosphere (100 ml/min) of SO₂+air (1:1).

A, CoO (CS-1000); B, CoAl₂O₄

○, CoSO₄; ⊙, CoO+Co₃O₄; ●, CoAl₂O₄

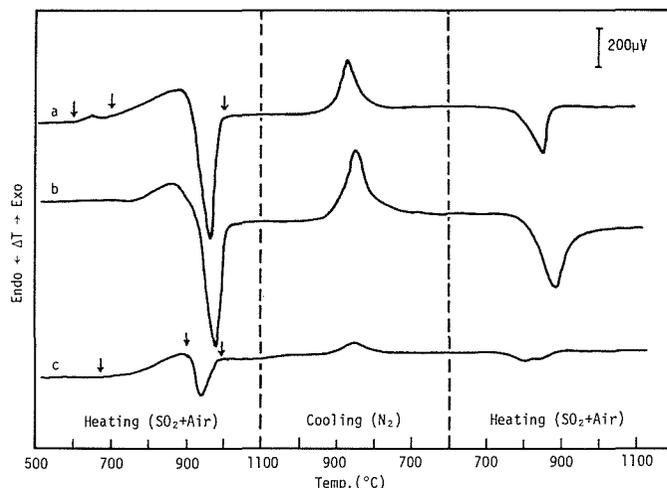


Fig. 12. DTA heating and cooling curves for CoO and CoAl_2O_4 in various flowing atmospheres (100 ml/min).
a, CoO (CS-1000); b, CoO (CM-1300); c, CoAl_2O_4

連続的に行った結果である。(a)はCoO (CS-1000), (b)はCoO (CM-1300), (c)は CoAl_2O_4 を試料に用いた。まず SO_2 -空気雰囲気(100 ml/min)で昇温し(第1段階), 1100°C で雰囲気を N_2 (100 ml/min)に切り換えて降温し(第2段階), 600°C で再び第1段階と同様に昇温(第3段階)した。試料の量はすべて500 mgであり, したがって(c)は反応に関与する物質量が他の約1/2であり, このためピークは小さい。ピーク温度, 大きさなどに若干の変化が見られるが, いずれもほぼ同一の傾向を示している。(a), (c)の矢印の点での試料のX線回折結果を参考にして, 第1段階では $800\sim 900^\circ\text{C}$ における CoSO_4 の生成, $900\sim 1000^\circ\text{C}$ における CoSO_4 の分解(cでは CoAl_2O_4 の生成を伴う), 第2段階では $900\sim 800^\circ\text{C}$ における CoSO_4 の生成, 第3段階では第1段階の繰返し反応が起っていることが確かめられた。

本研究に, 文部省科学研究補助金を使用した。ここに謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 奥谷 猛, 古市隆三郎, 石井忠雄: 日本化学会誌 (1975), p. 1153, p. 1485.
- 2) T. Ishii, R. Furuichi, H. Matsusato and T. Okutani: Thermal Analysis, ed. by H. Chihara (1977), p. 440, Kagaku Gijutsu-sha.
- 3) T. Ishii, R. Furuichi and H. Matsusato: J. Appl. Chem. and Biotech., 28 (1978), p. 157.
- 4) T. Ishii: Thermal Analysis, Comparative Studies on Materials, ed. by H. Kambe and P. D. Garn (1974), p. 195, Kodansha.
- 5) 石井忠雄: 神戸博太郎編, 熱分析 (1975), p. 310, 講談社.
- 6) T. R. Ingraham and P. Marier: Thermochim. Acta, 1 (1970), p. 39.
- 7) O. Kubaschewski, E. LL. Evans and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed. (1974), p. 303, Pergamon Press.