マグネシウムクロメイトの熱分解

西 野 忠・茂木今朝吉・鹿 野 弘

(武蔵工業大学)

(千葉大学)

Thermal Decomposition of Magnesium Chromate

By

Tadasi NISINO, Kesakichi MOTOKI and Hiroshi SIKANO

(Musashi Institute of Technology and Faculty of Technology of Chiba University)

A wet process for the preparation of $\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, which is applicable to a binder of basic refractories as an excellent substitute for MgCl_2 or MgSO_4 , was investigated. The thermal decomposition of magnesium chromate hydrates and anhydrate was studied by using DTA, TGA and X-ray diffraction.

The following results are obtained

(1) $\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ is prepared by crystallization from a solution of MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ or MgCO_3 in chromic acid, which is thermally decomposed to give MgCrO_4 .

This method is preferable to a dry process which needs oxygen pressure of 12 atm. and heating temperature of 420°C .

(2) In dehydration of the heptahydrate, the four separate reactions distinguished in this work have been attributed to the following:

(3) The decomposition of MgCrO_4 anhydrate begins at about 600°C and obeys a first-order law. The value of activation energy determined by isothermal decomposition is about 74 kcal/mol.

[Received Feb. 23, 1963]

I. 緒 言

近年、製鉄、製鋼技術の急速な発展に伴い炉材は苛酷な使用条件に耐え得るものが要望され、耐火物、補修剤などの改良研究が行なわれている。結合剤として広く用いられているものに硫酸マグネシウム、塩化マグネシウムがあるが、高温下でガス (SO_2 や Cl_2) の発生など好ましくぬ欠点がある。マグネシウムクロメイトはその分解生成物が高融点を有し、炉材組成の MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を与えることから有望な結合剤と考えられる¹⁾。マグネシウムクロメイト無水物 (MgCrO_4) の乾式合成は CaCrO_4 の場合と異なり²⁾ 酸素分圧 12 気圧、反応温度 420°C を必要とし³⁾、工業的利用の面から考えて湿式法による合成が好ましい。湿式法で得られる $\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と同形で、その熱分解過程は、空气中 (室温) で $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ となり、 120°C で $\text{MgCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を与え、残余の結晶水は MgCrO_4 の分解時 (650°C) に消失するといわれている⁴⁾。著者らは塩基性炉材用結合剤としての利用研究を行なう目的で湿式法によるマグネシウムクロメイトの合成条件を吟味し、その熱分解機構について検討した。

II. 実験結果と考察

II-1 $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の合成とその熱分解

クロム酸溶液 (CrO_3 1 モル/300 ml H_2O) に液が黄色となるまで $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , または MgCO_3 の懸濁液を滴下し^{註1)} 未反応物を濾過除去したのち濾液を濃縮^{註2)}すれば、黄色澄明の棒状結晶が得られる。この澄明結晶は $\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (I) と考えられるが、空气中に放置すると漸次不澄明結晶となる。(I) を水で再結晶 (3~4 回) 後、常温で真空乾燥したもの (II) について、主に実験を行なった。(II) の化学分析結果 (表-2) から $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に相当する。

Table 1. Chemical analysis of synthetic $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Cr (wt.%) (Volumetric)		Mg (wt.%) (Gravimetric)	
Observed	Theoretical	Observed	Theoretical
22.58	22.59	10.57	10.56

註 1) MgCl_2 水溶液を用いた場合のように反応液が著しく酸性のときは、重クロム酸塩の析出が考えられる。アンモニア水を加え塩基性となし、生じた結晶を数回再結晶しても $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の分離は不可能であった。

註 2) 濃縮液にエチルアルコールを加えて攪拌してもよい。

すなわち、(I) を空气中に放置したとき、不澄明になるのは2分子の結晶水が失われることに起因するものと考えられる。いま付着水がついた状態の(I)結晶をすばやく粉砕し、直ちに示差熱分析(DTA)を行なうと26°C から開始して33°C にピーク温度をもつ比較的シャープな吸熱と、47°C に始まり約58°C にピーク温度をもつブロードな吸熱ピークが得られる。これらの吸熱現象が前記の初期脱水過程($\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$)に関係があるものと考えられるが、ここでは詳細には検討しないことにする。

- (1) $3\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CrO}_3$ (Wet process)
 (2) $1.5\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CrO}_3$ (")
 (3) $2\text{MgO} + \text{CrO}_3$ (")
 (4) $\text{MgO} + \text{CrO}_3$ (")

Fig. 1. DTA curves of synthetic $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\sim 900^\circ\text{C}$)

図-1は(II)のDTA曲線(三田村理研製, $10^\circ\text{C}/\text{min}$)を示す。曲線(1),(2)は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と CrO_3 (モル比はそれぞれ3:1及び1.5:1)、(3),(4)は MgO と CrO_3 (モル比は2:1および1:1)の湿式反応によって得られたもので、いずれもほぼ類似の曲線を与える。表-1から(II)が $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であることがわかったので、低温用DTA装置(島津製DT-10型)を用いて脱水過程について検討した。得られた結果の一例を図-2(1)に示す。

いま組成式が(II)と類似し、しかも脱水過程が既知である $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (図-2(2))を基準にとって各吸熱

Fig. 2. DTA curves of $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\sim 400^\circ\text{C}$)

ピーク面積から脱水量の推定を行なった⁴⁾。図-2(2)の比較的よく分離した吸熱ピークは、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A)と、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4$ (B)のそれぞれ2モルおよび1モルの水分子の脱出であることが知られているが、(A)と(B)の面積比を求めると1.95:1.0で、吸熱ピーク面積は結晶水の脱出量とほぼ比例関係にあり、 $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II)のDTA曲線からもその脱水過程が一応判定されるものと考えられる。そこで図-2(1)の各吸熱部分の面積比を測定すると、Endo. 127, 150^{註3)}を有する部分、Endo. 196, 215を有する部分、およびEndo. 335を有する部分の面積比は大略、3.5:0.5:1.0となる。以上の結果から $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の脱水過程として式(1)~(3)が考えられる。

Fig. 3. TGA curves of $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 $(2\text{MgCrO}_4 = \text{MgO} + \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3/2\text{O}_2)$

註 3) Endo. は吸熱を表わし、数字はピーク温度を示す。

続いて加熱減量曲線 (TGA) について考察する. 図-3(1), (2) はそれぞれ 図-1(1), (4) と同一試料で 10°C/min (a) の加熱速度における重量変化曲線を示す.

図-3 から分解が (a) 90~300°C, (b) 300~450°C, (c) 650~850°C の3段階に分離していることが認められる. これらを DTA 曲線 (図-1 と 図-2(1)) に対応させると, (a) は Endo. 127, 150, 196, 215, (b) は Endo. 335, (c) は Endo. 710 にそれぞれ相当する. いま別に, 加熱途中の試料を空冷して直ちに検鏡すると, 500°C 加熱では熱時, 赤褐色を呈し冷時, 橙黄色となり光学的異方体で外観, 色調などから CaCrO_4 と酷似し MgCrO_4 無水物と考えられ, また, 900°C 処理試料は褐色粉末 (光学的等方体) で, MgCrO_4 の分解生成物 MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (式 (4)) と考えられ, 500°C までの減量 (過程 a, b) は結晶水の離脱のみによるものと推察される. そして 図-3 にも示したように (b) は水分子1個の放出に当り Endo. 335 のブロードな吸熱ピークとはほぼ一致し, 式 (3) が確認された. しかし, 式 (1), (2) に対応する (a) の過程では TGA 曲線からは分離されなかった. 加熱速度を遅くする方法 (3°C/min), 階段式加熱法 (各温度で恒量となるまで保持し, その後階段的に温度を高くする. 温度間隔 20°C) などについても行なったが, 式 (1), (2) に示す過程は分離されず再確認は不可能であった. 表-2 は 図-3 の結果から, 脱水率 (~500°C) および分解率 (650~850°C) を計算したもので 表-1 と同様, $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ としての理論値とはほぼ一致する.

Table 2. TGA of $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

No.	Sample(g)	Dehydroxylation(%)*		Decomposition(%)**	
		Observed	Theoretical	Observed	Theoretical
1	0.6709	39.47	39.3	10.14	10.41
2	0.5472	39.65	"	10.05	"

* Dehydroxylation : $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCrO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$

** Decomposition : $\text{MgCrO}_4 \rightarrow 1/2 \text{MgO} + 1/2 \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3/4 \text{O}_2$

次に, $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の熱分解過程における構造変化を図示したX線回折図について検討しよう.

図-4(1) は $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末のX線回折図であるが, 各回折線から得られた面間距離 d 値は ASTM カード (No. 1-0243) に記載されている $\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の d 値とはほぼ一致した. なお図中, 各回折線の上に記した () 内数字は, 上記カードに記入されている回折線強度比 I/I_1 であり, 測定回折線から推察される強度比と若干異なっている. しかし先に述べたように $\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は空气中で不安定な化合物であり, 特にこれを微粉砕

	Temp. (°C)	Product.
(1)	24(r.t.)	$\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
(2)	160	$\text{MgCrO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
(3)	275	$\text{MgCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
(4)	500	MgCrO_4
(5)	900	$\text{MgO} + \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$

The figures cited in Fig. 4-1 are the intensity of $\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ASTM No. 1-0243) which has almost the same spacings with $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4. $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ after heating

してX線回折計にセットする間には, ほとんど $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ となるものと考えられ結局, 上記 ASTM カード記載の数値は $\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ でなく $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に相当するものと解釈される. 図-4 (2)~(5) の略図は $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 160°C (2), 275°C (3), 500°C (4) および 900°C (5) に加熱した場合のパターンで, 先述の熱分析の結果から (2) は $\text{MgCrO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, (3) は $\text{MgCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (4) は MgCrO_4 , (5) は最終分解生成物である MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の混合物にそれぞれ相当する. なお, 回折装置および条件は理学電機製 “Geigerflex” を用い銅対陰極 (フィルター・ニッケル), 電圧 30 kV, 電流 10 mA, 受光スリット 0.4 mm, 時定数 4 秒, フルスケール 500 c/s である.

II-2 MgCrO_4 の熱分解

II-1 では $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応過程 MgCrO_4 の分解温度などについて述べたが, MgCrO_4 の分解反応は式 (4) に示すように分解と同時に $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 反応が併発しており, 炭酸塩などの単純分解反応と異なり, 興味ある反応と考えられ, また本試料を結合剤として使用した場合の MgCrO_4 の熱分解にもとづく炉材の強度変化などとも関係しており, 今後の研究を進めるにあたり重要な問題と考えられるので, 精製 $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を 300°C で1時間加熱して得た無水の MgCrO_4

の熱分解反応を検討した。

使用した装置は前報⁵⁾の石英スプリング式熱天秤で、100~150 メッシュに篩別された粉末試料 0.500 g の 630~700°C (空气中) における恒温分解量を測定した。また同種試料を 650°C で 10~40 分加熱した試料の X 線分析も行なった。得られた結果を図-5 (分解率~時間)、図-6 (X 線分析) に示す。

いま図-5の各曲線について検討すると反応式は一次式 $d\alpha/dt = k(1-\alpha)$ (ただし α : 分解率, k : 比例定数, t : 時間) で表わされ、常法によりアレニウスプロットすると見掛けの活性化エネルギー $E \approx 74 \text{ kcal/mol}$ が得られ

Fig. 5. The rate of decomposition of MgCrO_4 at various temperatures in air

Fig. 6. X-ray patterns of MgCrO_4 after heating at 650°C in air

Fig. 7. $\log(1-\alpha) \sim t$

Fig. 8. $\log k \sim 1/T$

る (図-7,8)。

また、反応が一次式で示されることから MgCrO_4 の DTA を行ない昇温速度 ϕ (°C/min) とピーク温度 T_m (°K) の関係式 $d(\ln \phi/T_m^2)/d(1/T_m) = -E/R$ から E を求めると 78 kcal/mol が得られ、図-8 の結果と近似的に一致している。これら E 値は一般の固体塩 (例えば CaCO_3 など) の分解の場合に比し過大であるが、その理由として式 (4) に見られるように $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の生成反応が併行していることが考えられる。いま $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 反応の E 値 (50 kcal/mol)⁷⁾ を差引いた場合、仮想される (5) 式の反応の E 値が約 24 kcal/mol とするはば妥当な値と考えられる。

また定性的ではあるが、図-6 の X 線分析結果から、加熱時間にほぼ比例して MgCrO_4 の線強度が低下し、 MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の線強度が増大していることが見られる。式 (4) の右行において中間生成物は存在しないことも認められた。

III. 総 括

湿式反応によりマグネシウムクロメイト水和物を合成し、その熱分解について検討した。結果を要約すると次の通りになる。

(1) $\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は空气中に放置すると常温で結晶水の一部を放出して $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ となる。

(2) $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は大略, 次のような熱分解過程を踏むものと考えられる.

これら熱分解過程における X 線回折結果も図示した.

(3) (iv) 式の反応を検討し, 一次反応式で表わされること, また見掛けの活性化エネルギーが 74 kcal/mol であることを知った.

(窯業協会東海支部, 耐火物技術協会, 石膏石灰研究会 共催の学術講演会で一部を報告した. 37.11.8)

文 献

- 1) J.C. Hicks, L.W. Austin. U.S. Pat. 2,571,134 Oct. 16 (1951)
- 2) 西野, 茂木. 窯協, **69**, 70 (1961)
- 3) J.W. Mellor. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Vol. XI, p 274
- 4) G. de Josselin de Jong. *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 42 (1957)
- 5) 西野, 茂木. 工化, **66**, 407 (1963)
- 6) H.E. Kissinger. *J. Research Nat. Bur. Standards*, **57**, 212 (1956)
- 7) G. Parravano. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6123 (1952) (23/2/63 受付)

スラグ吸収軟化試験法による塩基性耐火物の耐蝕性に関する一考察*

大 庭 宏・杉 田 清

(八幡製鉄所・技術研究所)

A Study on Slagging Resistance of Basic Refractories through Slagging-under-Load Test

By

Hiroshi OHBA and Kiyoshi SUGITA

(Technical Research Institute, Yawata Works, Kitakyushu)

A new type of slagging test method for basic refractories, Slagging-under-Load Test, was proposed.

The test is a kind of hot creep test with slagging. The procedure of this test is as follows.

A columnar crucible made of specimen with the size of 50 mm in diameter and 50 mm in height and with the hole size of 20 mm in diameter and 30 mm in depth, is filled with slag powder.

The slag-filled specimen is heated at a uniform rate up to a test temperature, at which the specimen is maintained and a compressive load is applied. The rate of subsidence of specimen is measured in the similar manner to refractoriness-under-load test.

This test is based on the fact that the slagging resistance of basic refractories must be determined both by the tendency of slag penetration and by the change in refractoriness with slag absorption. Some examples of the test applied to the evaluation of basic bricks for oxygen converter and mixer lining were given.

[Received April 4, 1963]

I. 緒 言

鉄鋼精錬窯炉を始めとする各種精錬窯炉内張の耐火物の最も重要な特性の一つは, スラグに対する抵抗性すなわち耐蝕性である. 従って, 各種精錬窯炉内張材質の選択ないし評価は, その耐スラグ性によってほとんど決定

されているのが現状である.

耐火物のスラグによる侵蝕状況を実験室的に試験する方法は, 耐火物試験法研究の最大課題の一つとして古くから試みられており, 方法の種類, 報告の数も極めて多数にのぼっている. このことは例えば McRitchie の調査による耐スラグ性試験法文献集¹⁾ からもうかがわれる.

現在までに発表された試験法の中には DIN 1069 の

* 昭和 36 年度化学関係学協会連合研究発表大会において一部発表