亜鉄酸コバルトの $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ 雰囲気による分解*

正 会 員 梅 津 良 之**

正 会 員 鈴 木 信 一 郎***

On the Decomposition of Cobalt Ferrite by Roasting in $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ Atmosphere.

Yoshiyuki UMETSU and Shin-ichiro SUZUKI

A study was made to determine the conditions necessary for decomposition of cobalt ferrite by heating in various atmospheres containing SO_2 , O_2 and N_2 .

By heating the ferrite in nitrogen atmosphere above 1000°C , it was somewhat dissociated and liberated some oxygen. The ferrite was decomposed to a considerable amount of cobalt sulphate and minor amount of iron sulphate by heating in SO_2 atmosphere over the temperature of 400 to 700°C .

Finally, the case of $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ atmosphere was studied. In this case the decomposition process was the same as that of other ferrites, but the decomposition temperature range was transferred to lower side considerably than the formation temperature range of cobalt sulphate from its oxide.

1. 緒 言

著者等は先に亜鉄酸亜鉛¹⁾及び亜鉄酸銅²⁾を $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中で加熱しその分解実験を行つたが、亜鉄酸コバルトについても同様の実験を行つたので、その実験結果について報告する。含コバルト硫化鉄鉱を焙焼する際に生成する亜鉄酸コバルトに関しては中部氏³⁾⁴⁾の研究があるがその焙焼時の雰囲気と亜鉄酸コバルトの生成分解との関係を明らかにした研究は見当らない様である。

2. 実験装置及び実験方法

実験装置は前報¹⁾のときと全く同様である。試料に用いた亜鉄酸コバルトは次の様にしてつくつた。化学用最純酢酸コバルトを硝酸で3回蒸発乾固して硝酸コバルトに変えこれを更に磁製ルツボ中で 950°C に加熱して酸化コバルトを得た。この酸化コバルトをタンマン管に移し 950°C に5時間真空加熱を行つて CoO にした。この様にして得た CoO の分析値は Co 79.70% (理論値は 78.6%) であつた。次にこの CoO に Fe_2O_3 をモル比 1:1 の割合すなわち CoO 18.74g に Fe_2O_3 39.92g を混じ磁製乳鉢に入れ蒸溜水の少量を加えて5時間充分に混和せしめた。これを乾燥せしめタンマン管に移して $1,050^\circ\text{C}$

に16時間加熱した。この様にして得られた亜鉄酸コバルトの分析値は CoO 32.20%, Fe_2O_3 67.76% (理論値は CoO 31.94%, Fe_2O_3 68.06%) であつた。又この亜鉄酸コバルトを 1.5% (容量) HCl 及び 0.5% (容量) H_2SO_4 の 150cc で湯煎上に3時間保つて抽出率を求めた所次の様であつた。

	Fe	Co
1.5% HCl	6.15%	8.92%
0.5% H_2SO_4	17.36	16.59

実験方法は亜鉄酸銅²⁾のときと全く同様であつて、試料 0.5g を種々のガス雰囲気中で3時間焙焼後、デシケーター中で冷却せしめてからその重量を秤量して重量変化を求め、次に温水 150cc で湯煎上3時間抽出せしめてから濾過洗滌し、残渣は更に稀酸 150cc で同様に抽出した。この場合稀酸としては焙焼生成物中の SO_4 を定量する必要のあるときには 1.5% (容量) HCl を、その他のときには 0.5% (容量) H_2SO_4 を用いた。各抽出液について抽出された Fe , Co (必要のときは SO_4 も) を定量しそのときの抽出率を求めた。 Fe と Co の分離には塩基性酢酸塩法を用い、 Fe は Zimmermann-Reinhardt 法で Co は電解法で定量、 SO_4 は塩化バリウムによる沈澱法によつた。又炉内の SO_3 の分圧も測定したがその方法は前報²⁾の場合と全く同様である。なお実験中の炉の温度は燃焼管外側で測定したので前報の如く温度補正を行つた。

* 昭和29年10月4日受理

** 秋田大学教授 冶金学教室

*** 同学 助教授

3. 実験結果

3.1 ガス組成による影響

実験は次の様な雰囲気中で行つた。

- N_2 45cc/min
- SO_2 10cc/min, 20cc/min, 40cc/min.
- $\text{SO}_2\text{—O}_2\text{—N}_2$
 - SO_2 10cc/min, O_2 10cc/min, N_2 80cc/min
 - SO_2 5cc/min, O_2 15cc/min, N_2 80cc/min
 - SO_2 15cc/min, O_2 5cc/min, N_2 80cc/min

焙焼時間はいずれも3時間でb)の場合の抽出液としては蒸留水及び1.5% HCl 、その他の場合には蒸留水及び0.5% H_2SO_4 を用いた。実験結果を第1～7図に示すが図中に用いた記号 Wt. は重量変化(%), W. Co, A. Co は水溶及び酸溶コバルトの抽出率(%), W. Fe, A. Fe は水溶及び酸溶鉄の抽出率(%), W. SO_4 , A. SO_4 は蒸留水及び1.5% HCl で抽出したときの SO_4 量の焙焼後の試料重量に対する生成率(%)を示す。

第1図は窒素気流中で3時間加熱したときの結果を示

第1図 N_2 45cc/min, 焙焼温度と抽出率の関係

す。1,000°C 及び 1,100°C においてはコバルト、鉄共に稀酸による抽出率が減少している。又このときの重量も減少を示し 99.40% 及び 99.44% であつて明らかに一部解離して酸素を放出せるものと思われるが生成物は如何なる組成のものか明らかでない。*

第2～4図は亜硫酸ガスだけの気流中で3時間加熱したときの結果であつて流量を 10, 20 及び 40cc/min と変えて行つたものである。この場合の反応は亜鉄酸コバルトと亜硫酸ガスが反応して硫酸コバルトをつくつたものと考えられるが、このときは亜鉄酸銅の場合とは異なつて稀酸に溶解するコバルトは5%程度の少量であり、遊離の酸化コバルトはほとんど生じないことを示す。したがつて主反応としては次の式が考えられる。

この外に少量の硫酸鉄も生成されるし、遊離の酸化鉄や組成の異なる種々の固溶体も生ずると思われる。水溶性

第2図 SO_2 10cc/min, 焙焼温度と抽出率の関係

第3図 SO_2 20cc/min, 焙焼温度と抽出率の関係

第4図 SO_2 40cc/min, 焙焼温度と抽出率の関係

コバルト生成の極大を示す温度は SO_2 の流量によつて多少変化し流量の少ない程極大を示す温度は高温側に移る様である。

第5～7図は $\text{SO}_2\text{—O}_2\text{—N}_2$ 雰囲気中で3時間焙焼したときの結果を示す。このときの水溶コバルトの生成及び重量変化の極大は 700～750°C において生じ水溶コバルトの生成はほぼ100%に達している。水溶鉄の生成は極めて少量である。このときは SO_2 のみの気流中で焙焼した場合と異なつて雰囲気中の SO_3 が亜鉄酸コバルトと反応して硫酸コバルトを生成する。

図中に示した(1)曲線は G. Marchal⁵⁾ が測定した硫酸コバルトの解離によつて生ずる SO_3 の分圧を水銀柱の読み (mm) で示した第1表の如き値を示したものである。** この曲線よりも左側の温度— SO_3 分圧区域にあつては CoSO_4 は安定であり、右側にあつては CoSO_4

第5図 SO_2 10cc/min, O_2 10cc/min, N_2 80cc/min
焙焼温度と抽出率の関係

第7図 SO_2 15cc/min, O_2 5cc/min, N_2 80cc/min
焙焼温度と抽出率の関係

第6図 SO_2 5cc/min, O_2 10cc/min, N_2 80cc/min,
焙焼温度と抽出率の関係

は解離して SO_3 (これは更に SO_2 と O_2 に解離して平衡する) と CoO を生ずる。実際の炉内雰囲気中の SO_3 分圧の測定値は図中曲線に示してあり、この解離曲線との交点よりも左側は CoSO_4 の安定な区域、右側は CoO の安定な区域を示すことになる。以上の結果をまとめて

* V. I. Aikharov 等は亜鉄酸コバルトを真空中で加熱するに (Fe, Co) O ミ亜鉄酸コバルトとの固溶体が出来るといっている。(C. A. 47. 5224 (1953)) 本実験の場合もその爲かも知れぬがこの点未だ明らかでない。

** G. Marchal の測定値は C. J. Osborn (J. of Metals vol. 188 No.3 1950 600) の示した値とよく一致している。

第 1 表

°C	720	800	845	900	950	1000	1030
P	1.15	3.8	9.18	29.1	67.4	144	217.7
Pso_2	0.1	0.25	0.69	2.18	8.17	11.25	17.08
Pso_3	0.7	2.36	6.07	17.95	41.49	88.50	133.74
Po_2	0.35	1.18	3.03	8.97	20.74	44.25	66.87

CoSO_4 の安定なガス組成-温度範囲を図示したものが第8図である。図中○印は本実験において鉄の酸化物と共存するときの CoSO_4 の安定な点を、×印は CoSO_4

第8図 焙焼温度-雰囲気状態図

の存在しない点を示す。その限界を(1)曲線で示す。又(1)'曲線は前に述べた G. Marchal の測定した CoSO_4 の解離によつて生ずる SO_3 分圧曲線と炉内の実測した SO_3 分圧曲線との交点を結んだ曲線であつて(1)'曲線の左側は CoSO_4 の安定な範囲、右側は CoO の安定な範囲である。今(1)曲線と(1)'曲線を比較してみると(1)曲線の方が(1)'曲線よりも相当に低温側に移っている。このことは亜鉄酸コバルトの場合にあつては CoSO_4 の生成温度範囲が遊離の酸化コバルト単独の場合よりも相当に低温側に移ることを示し、実際の含コバルト鉄の硫酸化焙焼において重大な意義があると思われる。

800°C 以上において酸溶コバルト及び鉄が共に少しばかり増加しているがこれは試料自身の溶解度によるものであろう。

3.2 焙焼時間の影響

ガス組成を c) 1. と同様にして 750°C 及び 800°C で焙焼したときの焙焼時間の影響をしらべたのでその結果を第9及び第10図に示した。これらの結果から亜鉄酸コバルトの場合には塩基性硫酸塩の生成は認められなかった。

4. 結 論

以上の実験結果より次の様な結論を得た。

1. N_2 気流中で加熱すれば 1,000°C 辺から一部解離して酸素を放出し稀酸に対する溶解度のやや少ないものになる。

2. SO_2 のみの雰囲気中에서도亜鉄酸コバルトは分解す

第9図 SO_2 10cc/min, O_2 10cc/min, N_2 80cc/min
焙焼温度 750°C, 焙焼時間と抽出率の関係

第10図 SO_2 10cc/min, O_2 10cc/min, N_2 80cc/min
焙焼温度 800°C 焙焼時間と抽出率の関係

るがその主反応は次の如く考えられる。

3. 炉内の SO_3 によつて直接に CoSO_4 をつくつて分解する場合にはその分解温度範囲は炉内の SO_3 分圧によつて支配されること勿論であるが、酸化鉄が共存せず CoO 単独の場合の CoSO_4 の生成温度範囲よりも相当に低温側に移行する。

文 献

- 1) 梅津・鈴木：日本鉱業会誌 68巻 773号
昭27年11月 529頁
- 2) 梅津・鈴木：日本鉱業会誌 70巻 790号
昭29年4月 151頁
- 3) 中部：日本鉱業会誌 65巻 733号 昭24年4~5月
121頁
- 4) Sanai Nakabe: J. of Metals, June 1951
p. 445
- 5) Mellor: A Comprehensive Treatise Inorganic
and Theoretical Chemistry. 14 765

昭和29年 全国鉱業大会

学 術 講 演 要 旨 集

去る11月行われた全国鉱業大会の学術講演要旨集は、当日会場で全部売切れとなり、参加の皆様及び後刻お求めを希望された会員の方々に大変御迷惑をおかけいたしました。そこで皆様の要望にこたえて少し増刷しましたので、御入用の方は至急お申込み下さい。部数に制限がありますので万一の場合お求めに応じられないことが生ずるかも知れませんから予め御了承下さい。

B 5 判 48頁 ￥250 (千共)