

鐵 と 鋼 第十八年 第二 號

昭和七年二月二十五日發行

論 說

砂鐵鑛の濕式處理に關する研究

前 田 六 郎

ON THE TREATMENT OF JAPANESE TITANIFEROUS IRON
SAND BY WET PROCESS

By Rokuro Maeda,

SYNOPSIS:—

- I. Description of the five principal processes for the treatment of titaniferous iron ores
- II. Treatment of crude sponge iron with diluted mineral acids to dissolve out iron and to leave titanium in residue.
- III. Ditto with concentrated ferric chloride solution.
- IV. Discussion on the possibility of ferric chloride-leaching in a commercial scale.
- V. Summary.

緒 言

銻鑛爐裝入物として不適當な鐵鑛石を濕式に處理し、又は一度低熱還元を行つて得た海綿鐵より、濕式に金屬鐵を回收する方法は、實驗的には早くより行はれ來つたが、鐵價の低落に至つて一般に興味は失はれた。併し鐵鑛石の埋藏量や、稼行し得べき含鐵品位の低下しつゝある現狀に至つては、從來の廢棄鑛石を如何に處理すべきか、必然的に問題化する。此の時に當つて濕式處理に關する研究を行ふも亦必要であらう。

I. 濕式處理法の概要

從來電解純鐵製造用として屑鐵又は海綿鐵を稀薄鑛酸に溶解し、鹽化物又は硫酸物として電解に附する方法、又は直接これをアノードとして使用

する方法等は頻々報告された處である。砂鐵生鑛は、是等の金屬狀をなすものと異なり、鑛酸對する溶解度も極めて低い故、直接アノードとすることは勿論不可である。含有されてゐる酸化チタンは、當然副産物として回收せねばならぬ。

含チタン鐵鑛の濕式處理法として、本邦並に海外に於て實驗的研究又は特許せられたるものは少くない。是等の諸方法を通覽するに次の5種に分ち得る。チタンは二酸化チタンとして回収し、鐵は硫酸物又は鹽化物として結晶分離又は濃縮せしむるか、又は是等の適當な溶液として電解し、純鐵の製造を行ふが大體の順序である。生鑛石は直接アノードとなし得ない故、不溶性陽極を使用する。

第1法、原鑛石を粉碎し、炭質物と混じて加熱

還元し、生じた金屬鐵のみを溶解し去り、残渣より酸化チタンを回収する方法。

80 ヲツシュ以下に粉碎した鑛石に約 1/3 量の石炭粉、又は骸炭、木炭、タール等の炭質物を混じ、廻轉窯又は坩堝内で 90~1,050°C にて 1.5 時間程還元して海綿鐵とし、冷却後ウエゼリル磁選機で脈石や炭質物を除き、次で浸出槽に装入する。海綿鐵粒内に酸化チタンは大部分 TiO_2 の形で網状に混在してゐる。浸出液は稀硫酸又は鹽化第二鐵の濃溶液で、斷えず循環させて反應を促進せしめる。

是の時の反應は $2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2$ で次第に金屬鐵は溶液中に移行し、酸化チタンは不溶性残渣中に入る。鹽化鐵溶液の電解を行つて純鐵を得る場合は、電解槽のアノライトを溢流せしめるのが便である。不溶性残渣は濾別し、第2法で處理して酸化チタンを回収する。

加奈陀鑛山局の試験結果¹⁾に依れば、Ste Agathe の原鑛石、40.6% Fe、31.6% TiO_2 を 80 ヲツシュ以下に碎き、石炭粉と混じて加熱還元し、磁選後 46.7% Fe、40.5% M. Fe、36.9% TiO_2 、2.0% C の海綿鐵を得。これを鹽化第一及び第二鐵の混合液で浸出し、浸出溫度 20°C の場合の鐵回収率 92—95%、浸出液中のチタン濃度は 0.015 gr/l となつた。最も良好な浸出溫度は 90~100°C で、鐵回収率は 98~99%、浸出時間は 0.5 時間で充分であつたが、溶液中のチタン濃度は 0.037 gr/l に上昇した。残渣は 53% TiO_2 。

浸出液として鹽化第二鐵は最も便であるが、是

れに含有される遊離酸の強度は可成的低いことが望ましい。浸出後の母液中には、銅、鉛、ニッケル、クロム等の少量が検出される。これは電解に先立つて豫め硫化石灰に依つて沈澱除去する。稀硫酸を以て浸出¹⁾する際は、濃度は 10% 附近が良好である。又鹽化第二鐵の飽和溶液に、鹽化マグネシウムを添加²⁾したものが推奨されてゐる。Monk氏³⁾等は、加奈陀チタン鐵鑛を處理し、鋼の廻轉マンドレルを用ひ、電流密度 100AP/ft² で 99.96% の電解純鐵を得たと云ふ。

第2法、原鑛石を粉碎し、濃硫酸その他を加へて加熱溶解し、加水分解に依りてチタン酸を沈澱せしめ、鐵は硫酸物其の他として回収する方法。

酸化チタンは酸化鐵に比して難溶性なる故、原鑛石は充分微粉とし、可成的長時間の加熱攪拌を必要とする。弗酸に最も溶解易く、次で硫酸、鹽酸、硝酸の順序である。酸處理中、餘り溫度を上げ過ぎると、一度溶解したチタンが再び不溶性のチタン酸として沈澱し、残渣との分離を不可能ならしむる爲めに、濃硫酸の場合でも、200°C 以下で行ふ必要がある。工業的に使用されるものは大部分硫酸である。

原鑛石は可成的微粉とし、豫め硫化水素中で焙焼⁴⁾するを便とすと云ふ。原鑛の 1~2 倍量の硫酸の濃度⁵⁾ 70~90% のものを加へて泥状とし、

¹⁾ Monk, R. H. & Traill, R. J., Can. Chem. Met, 10, 1926, 137; Traill, McClelland, W. R. & Thompson, E. A., Can. Dept. Mines, Mines Br., No. 670, 1926, 81

²⁾ Traill & McClelland, Can. Chem. Met. 13, 1929, 365; Raffin, M. R., 米國特許 1,256,368; 英國特許 111,668

³⁾ Duhme, E., Wiss. veröffentl. Siemens-Konzern, 3, 1924, 39

⁴⁾ Monk & Traill, Iron & Steel Can. 9, 1926, 180; Traill & McClelland, Mines Br., No. 640, 1924, 92; No 688, 1928, 95, 105.

⁵⁾ 野村. 日本特許 72,994

⁶⁾ Weizmann, C & Blumenfeld, J., 英國特許 203,352.

130°C¹⁾又は150~180°Cにて數時間攪拌する。若しオートクレーブ内で、加壓下に行ふ場合は、濃度²⁾30~50%が用ひられる。斯くして鐵及びチタンは可溶性の硫酸物に變ずる故、これを水にて浸出する。過剰の酸の存在は後處理に不便なる故可成的避けなくてはならぬ。³⁾硫酸と共に少量の弗化水素酸を用ふれば、回収率は一層良好となり、⁴⁾處理時間も短縮される。但し、弗化物又は遊離弗酸の存在は、加水分解に依つてチタン酸を沈澱せしむることは不可能なる故、豫め中和し、更に硫酸物に變じて加水分解せしむる。又一方、鐵及びチタンの溶解を同時に行はず、最初10—30%の硫酸を加へ、120°C以下の溫度で大部分の鐵を溶解したり、次に濃硫酸を加へ250°C以下に熱して酸化チタンを溶解するも便である。⁵⁾純粹な酸化チタンを得るためには、酸處理の際、金屬銅の如き還元劑を加へ置けば便なりと云ふ。⁶⁾例へば55% TiO_2 、37% Fe の原鑛石に40%の硫酸及び銅の薄片を加へ、180°Cにて6時間處理したのものには鐵の0.5%が浸出液中に見出されるに過ぎず、硫酸のみの場合には20%の鐵が溶存すると云ふ。此の外、3~4氣壓下で5%の硫酸アムモニウムを加へ、350~400°Cに熱して鐵、礬土等を可溶性の複鹽とし、硅酸、酸化チタン等を残渣中に留める方法もある。⁷⁾

斯くして得た浸入液中に鐵及びチタンは $FeSO_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 及び $Ti(SO_4)_2$ の形で溶存してゐる。是れより加水分解に依つてチタン酸を沈澱せしむるには、靜置せる儘稀釋し、¹⁾或は煮沸しつゝ行ふか、²⁾又は加壓下に160—180°Cに加熱する。³⁾この場合液の濃度は15~25%の硫酸チタンを含む如くし、又は比重を1.35~1.55とし、水酸化銅⁴⁾、又は芒硝を加へ、⁵⁾全酸性度を25~45%とする。⁶⁾

酸化チタンの加水分解に先立つて、浸出液に金屬鐵片を投じて硫酸鐵を二價に還元するか、⁷⁾又は電解的方法に依つて還元するは絶對必要である。然らざる時は、鐵はチタン酸に伴ふて多量に沈澱されるに至る。加水分解に當つては、溶液内の鐵の濃度は可成的低い事が望ましい。この爲めに5乃至零下5°Cに冷却して硫酸鐵を結晶分離せしめ、殘液を加水分解する方法を採る。⁸⁾この際、食鹽の結晶を加へて硫酸曹達チタンニウムとして析出せしむる方法、⁹⁾用途に依つて、硅酸ゲル¹⁰⁾、芒硝、又は硫化ベリウムのパルプ¹¹⁾、或は磷酸と少量のアルカリ土類鹽を加へ¹²⁾、煮沸分解する方法等がある。チタニウム塗料會社(Titanium Pigment Co., Niagara Falls, N. Y.)の特許に依れば、原鑛石を弗化水素酸で分解し、溶液

¹⁾ Blumenfeld, 米國特許 1,504,669

²⁾ 三菱製鐵、日本特許 73,750; 向山、鐵と鋼 16, 昭和 5, 1149

³⁾ 松原、大阪工業試験所報告、4 回 13 號 1923, 13, 16; Det, Norske Aktieselskab 佛國特許 483,311

⁴⁾ Ti. Pigment Co., 英國特許 206,809; 長岡、日本特許 79,013

⁵⁾ Whittmore, C. R., 加奈陀特許 258,871; 米國特許 1,699,173; 三菱製鐵、日本特許 73,751

⁶⁾ I. G. Farbenindustrie A-G. 獨逸特許 490,600

⁷⁾ Dutt, E. E. & P. C., 英國特許 181,775

¹⁾ 長岡、前出: Whittmore, 前出

²⁾ Blumenfeld, 前出

³⁾ Deutsche Gasglühlicht A-G., 英國特許 234, 518

⁴⁾ Rossi, A. J., 米國特許 1,272,855

⁵⁾ Doerinckel, F. & Mehler, L., 米國特許 1,738,765

⁶⁾ Deutsche Gasglühlicht A-G., 前出

⁷⁾ D'Ans, J. & Sommer, F., 米國特許 1,655,940

⁸⁾ Blumenfeld, 米國特許 1,707,248

⁹⁾ Coffelt, O. T., 米國特許 1,357,690

¹⁰⁾ Stephens, F., 英國特許 309,051

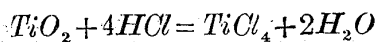
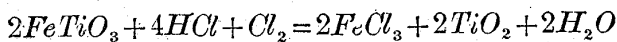
¹¹⁾ Heaton, N. J., Roy. Soc. Art, 70, 1922, 552

¹²⁾ Ti, Pigment Co., 前出

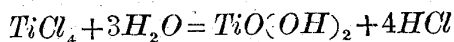
を過酸化水素で酸化し、苛性加里を加へて、弗化加里チタン K_2TiF_6 を沈澱せしめ、これに溫水を加へて溶解し、次で苛性加里、アムモニア、硫酸アムモニアの何れかを加へてチタン酸を沈澱せしめる。塗料 (Titanox 其他) 用としては、チタン酸の焼成前、磷酸の少量と硫酸ベリウム、硫酸カルシウムを添加する。適當な焼成溫度は 400°C 以下で、可成的急速に焼成を行ふことは、製品の色及び粉末度を所要に保つ爲め必要である¹⁾。これ以上の溫度では、結晶粒成長と微量の鐵に依りて黄色に變じ、且つ見掛けの容積を甚だ減少する。

第3法 原鑛石を鹽素氣流中に熱し、鐵及びチタンを共に鹽化物として揮發分溜する方法。

通常チタン鐵鑛は粉末として、レトルト内に充たし、赤熱程度の溫度で鹽素及び鹽酸瓦斯を通じ、三鹽化鐵、三鹽化チタン又は四鹽化チタン等を揮發蒸溜する²⁾。



連結した數個の受器を用意し、第一に 160°C の室で鹽化鐵を回収し、更に低い溫度で四鹽化硅素を除き、四鹽化チタンは水中に導き、直ちにチタン酸として沈澱せしめる。



鹽化物を得るに最も適當な溫度は、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ である。純粹な四鹽化チタンを得るには、豫め鑛石を還元し、過剰の炭素に依つて炭化物とした後、鹽化焙燒するのが良好である³⁾。

原鑛石を充分破碎し、石炭粉と團鑛とするか⁴⁾ 又は炭質物と混じ、熔劑を加へ又は加へずして 800°C で $1\sim 2$ 時間還元し⁵⁾、これに鹽素及び一酸化炭素の混合瓦斯を通じ、生成した鹽化チタンは葡萄糖溶液に導く³⁾。鹽化溫度を 350°C とすれば鹽化鐵のみ氣化する故、此の溫度で大部分の鐵を除いた後、更にレトルトの反對側から、乾燥せる鹽素を通じ、溫度も $500\sim 600^\circ\text{C}$ として揮發し來る鹽化チタンを水槽に導く。水槽は斷えず炭酸曹達で中和しつゝ、凝膠狀なチタン酸を沈澱せしめ、この沈澱は更に 25% の硫酸に溶解し、再び加水分解して良質なものとする⁴⁾。

此の外原鑛石に芒硝と炭素末とを加へ、加熱しつゝ鹽素瓦斯を通ずる方法もある。

第4法、硝石ケーキその他にて熔融し、稀薄鹽酸で處理して鐵その他を去り、チタンを殘留せしむる方法。

粉碎したチタン鐵鑛 100 に對し、硝石ケーキ 200、木炭 40 を混じて熔融し、初め $175\sim 250^\circ\text{C}$ 次に $650\sim 825^\circ\text{C}$ に熱し、硫化鐵曹達及びチタン酸曹達の混合物とする。これを破碎して水を加へ、適當量の鹽酸又は亞硫酸を以て硫化物のみを溶解し、酸化チタンは殘渣中に入る如くする⁵⁾。或は熔融物を鑄型に流下し、緩冷し、チタンに富む部分は下底に沈積する故、碎いて分取し、酸處理する。或は熔融物に食鹽を、硫化曹達の $1.6\sim 2.0$ 倍、硫化鐵の $1.4\sim 2.0$ 倍だけ加へて電解し、硫黃、苛性曹達等を副産物として回収し、濾別して酸化チ

1) 松原、前出、Heaton、前出

2) 藤田鑛業、日本特許 75,854

3) Maksimenko, M. S. & Eliseer, A., Contribution to the Study of Natural Res. of U. S. S. R. No. 56, Ti & its Comp'd. No. 1, 1926, 43.

4) Krieger, Y. F., 同上 p. 23-33

5) Carteret, G., 英國特許 185,374

3) Darling, E. R., 米國特許 1,315,011

4) Carteret, 英國特許 184,948

5) Barton, L. E., 米國特許 1,206,796~8; 1,348,843, 加奈陀特許 179,232; Gregory, A., 米國特許 1,734,034

タンを得らる¹⁾。又、硫化アルカリを加へ、熔融し或は熔融せざる程度にて永く熱し、又は少量の硫酸²⁾、又は硫酸並に鹽酸³⁾を添加して上法の如く處理する場合もある。この外、低熱熔融劑として、苛性曹達、重硫酸曹達等が用ひられ³⁾、又は弗化曹達と熔融し、温水及び少量の弗化水素酸と共に處理し、冷却して弗化曹達チタンを析出せしむる方法等がある。

第5法、特殊なチタン化合物として酸處理する方法

原鑛石を炭質物と共に窒素氣中に強熱し、酸化チタンを窒化物、炭化物、又はこれに類似なものに變じ、計算量の硫酸を加へて常壓又は加壓下でチタン以外の鐵その他を溶解し去り、チタン化合物を残留せしむる方法⁴⁾、又此の1部に20倍の水を加へ、更に1部の NaNO_3 と、0.1部の磷酸曹達を加へて溶解し、1.5部の濃硫酸を添加し、 80°C 以下に熱して分解し、更に加水分解してチタン酸と共に硫酸アムモニアを回收する方法⁵⁾である。

塗料として市場に在るものは、Titanium-White, Titanox(A及びB)、Titan-Lithopone等で、世界に於ける主要なる製造工場は次の如くである。

1. Titanium Pigment Co., Niagara Falls, N. Y.

¹⁾ Barton. 加奈陀特許 179,281; Titanium Alloy Co., 諾威特許 29,194; 佛國特許 483,781; 483,782; 英國特許 106,428

²⁾ Monk, R. H., 米國特許 1,695,341; Titanium Alloy Co., 佛國特許 433,780;

³⁾ 三角、奥、日本特許 76,461

⁴⁾ Rossi, A. J., 米國特許 1,166,547; 1,171,542

⁵⁾ Farup, P., 米國特許 1,539,996; Titan Co. A/S., 諾威特許 40,986;

⁶⁾ Bichowsky, F. von; Ind. Eng. Chem. 21,1929, 1061

2. Commercial Pigment Corp., Curtis Bay, Baltimore, Md.
3. Titan A/S, Ferederiksstad, Norway.
4. Société Industrielle du Titan, Paris, Fr.
5. Fabriques de Thann et de Mulhouse, Thann, Fr.
6. Interessen Ges. Farbenindustrie, A-G., Leberkussen, Ger.
7. Deutsche Gasglühlicht Auer Ges., Berlin.
8. Société Anonima Titanium, Borisa, Italy.
9. McArthur Irwin Ltd., W-Montreal, Can.
10. Vanadium Corp of America, N. Y. C. N. Y.
11. Titania Corp., Glendale, Calif.

上記の内、McArthur Irwin 社が第1法、Titania Corp. が第5法に依る外は、何れも第2法に準據し、第3法に依る製造高は極めて少量であり、第4法は従來 Titanium Pigment 社が採用してゐたが現在は廢止され、硫酸に依つて分解する操作を採つてゐる。

本邦産砂鐵鑛は、酸化チタン回收の目的のみにては、含チタン量低く、到底北米バージニア州ネルソン地方の金紅石、印度 Travancore の金紅石及びチタン鐵鑛、加奈陀クエベツク地方のチタン鐵鑛、諾威 Ekersund 地方の金紅石及びチタン鐵鑛等に對抗し得ると考へられぬが、これに純鐵製造を加味し、低廉に採掘、選鑛を行ひ得れば、或は工業化し得る可能性があるかも知れない。

各社の操業方法に就ては、著者は既に、その概要を紹介してある¹⁾。

本報は第1法に關する研究結果で、第2法以下

¹⁾ 著者、探鑛冶金月報 9, 昭和 6, 139, 156

に就ては、他日を期する考へである。

II. 實驗用試料及び實驗方法

試料は大量を要する便宜上、久慈製鐵所産の海綿鐵を採つた。その化學成分は次の如くである。

T.Fe	71.24%	M.Fe	50.37%	TiO ₂	16.53%
Cu	0.	Mn	0.48	S	0.047%
P	0.019	SiO ₂	1.36	C	0.267%
Cr	0.	V ₂ O ₅	0.315		

これを選別して0.1—0.2mmの粒子に一定し、次の成分のものを得た。

T.Fe	71.36%	M.Fe	42.68%	Ti	8.42%
C	0.27%				

全鐵中金屬鐵量が比較的低い爲めに、海綿鐵としては餘り良質なものとなへないが、これに就ての實驗結果から更に良品位のものに對して推定をなすことは、さして困難でない。金屬狀以外の鐵は大部分 FeO の形をなすものと考へられる。従つて計算は全鐵量及び金屬鐵量の兩者に就て行ふこととした。

靜置せる儘の溶解度は、一定の廣口瓶に入れ、一定時間後濾別して溶液中の鐵及びチタンを定量し攪拌する際は 300—80cc のビーカーに採り、硝子製の攪拌棒を 1/8 馬力の電動機に接續して毎分約 360 廻轉とした。

III. 實驗結果

1. 鑛酸による浸出試驗 試料は 3gr 酸液 30cc とし、これを 200cc の廣口瓶に入れ、充分混和せる後靜置し、0.5—20 時間の範圍内で浸出量を測定した。反應は初期の 10 數分で激しく、後漸く終息し、以後は水素の徐々なる發生を見る。濾別後の殘渣は黑色泥狀で、濾液は三價のチタン鹽に依りて微なる紫色を帯びる。使用鑛酸は次の比重のものを標準とした。

硫酸 1.84 鹽酸 1.19 硝酸 1.38

(イ)鑛酸の比較 硫酸、鹽酸及び硝酸の夫々 10:1 の強度のものを以て處理した結果は、1~3 表及び 1 圖の如く、硫酸には最も熔け易く、3 時間で鐵の 90% は溶解する。次で鹽酸、硝酸の順序で

第 1 表 硫 酸 (10:1)

處理時間	溶 液				殘 渣				溶解率	
	Fe gr	Fe濃度	Ti gr	Ti濃度	Fe gr	Fe%	Ti gr	Ti%	T.Fe	Ti
0.5	1.5633	52.11	0.0426	1.42	0.5775	19.25	0.2100	7.00	73.0	16.9
1.0	1.6626	55.42	0.0576	1.92	0.4782	15.94	0.1950	6.50	77.7	22.8
2.0	1.8382	62.94	0.0576	1.92	0.2526	8.42	0.1950	6.50	88.3	22.8
3.0	1.9257	64.19	0.0618	2.06	0.2151	7.17	0.1903	6.36	89.9	24.5
4.0	1.9839	66.13	0.0310	2.70	0.1569	5.23	0.1716	5.72	92.5	32.1
5.0	1.9008	63.36	0.0334	2.78	0.2400	8.00	0.1692	5.64	88.8	33.0
8.0	1.9077	63.59	0.0834	2.78	0.2331	7.77	0.1692	5.64	89.1	33.0
10.0	1.9653	65.51	0.0912	3.04	0.1755	5.85	0.1614	5.33	91.8	36.1
15.0	2.0121	67.07	0.0912	3.04	0.1237	4.23	0.1614	5.33	94.0	36.1
21.0	2.0344	63.48	0.0912	3.07	0.0564	1.83	0.1605	5.35	97.3	36.5
50.0	2.0751	69.17	0.0367	2.89	0.0357	2.19	0.1659	5.43	96.8	34.4
120.0	2.0067	66.89	0.0978	3.26	0.1341	4.47	0.1543	5.16	93.8	38.7

第 2 表 鹽 酸 (10:1)

0.5	0.9163	30.56	0.0066	0.22	1.2240	40.80	0.2460	8.20	42.8	2.6
1.0	1.0299	34.33	0.0051	0.17	1.1109	37.03	0.2475	8.25	48.2	2.3
2.0	0.9939	33.13	0.0069	0.23	1.1469	33.23	0.2457	8.19	46.4	3.2
3.0	1.0236	34.12	0.0045	0.15	1.1172	37.24	0.2431	8.27	47.8	1.8
4.0	1.2309	41.03	0.0030	0.03	0.9099	30.33	0.2502	8.34	57.6	0.9
5.0	1.2714	42.33	0.0027	0.09	0.8394	28.93	0.2490	8.33	59.5	1.1

第 3 表 硝 酸 (10:1)

0.5			0.0008	0.027			0.2518	8.39		0.4
1.0	0.1143	3.82	0.0011	0.035	2.0262	67.54	0.2515	8.38	5.4	0.5
2.0			0.0016	0.054			0.2510	8.37		0.6
3.0	0.1269	4.23	0.0021	0.069	2.0139	67.13	0.2505	8.35	5.9	0.8
4.0			0.0021	0.069			0.2505	8.35		0.8
5.0	0.2313	7.71	0.0022	0.072	1.9095	63.65	0.2504	8.35	10.8	0.8
6.0			0.0023	0.076			0.2503	8.34		0.9

ある。金屬鐵に就て言へば、硫酸、鹽酸は夫々100%の溶解度を得られるが、硝酸の場合は遙かに低い。酸化チタンも略鐵と同様な關係があるが、鹽酸の場合は處理時間の延長と共に、遊離酸の強度を減じ、加水分解して、チタン酸を沈澱するに至る。

以上の結果、硫酸が最も便なることが判明した。

(ロ)硫酸及び鹽酸の比較 前記の如く、硫酸又

は鹽酸が海綿鐵の處理には有效なること明かなる故、是等の種々の濃度のものにて1時間處理した結果は、4-5表及び2-3圖に示す如くである。酸の濃度は重量の100分率にて示す。この結果、硫酸の場合では、20-40%、鹽酸の場合では15-30%で、既に95%以上の鐵回收率が得られる。チタンの溶解度も略これと同様な曲線を示すが、鹽酸の場合、硫酸に比してその溶解度は倍加する。

第4表 硫酸

濃度 %	溶 液				残 渣				溶解率	
	Fe gr	Fe 濃度	Ti gr	Ti 濃度	Fe gr	Fe %	Ti gr	Ti %	T.Fe	Ti.
0.9	0.1689	5.63	tr	tr.	1.9719	65.73	0.2526	8.42	7.9	0.0
1.7	0.4569	15.23	0.0051	0.17	1.6839	56.13	0.2475	8.25	19.9	2.0
8.1	0.6891	22.97	0.0105	0.35	1.4517	48.39	0.2421	8.07	32.2	4.2
14.9	1.6326	54.42	0.0576	1.92	0.5082	16.94	0.1950	6.50	76.5	22.8
21.2	1.9476	64.92	0.0507	1.69	0.1932	6.44	0.2019	5.73	92.4	20.1
25.7	1.9734	65.78	0.0606	2.02	0.1674	5.58	0.1812	6.04	93.7	23.9
30.1	2.0259	67.53	0.0594	1.98	0.1149	3.83	0.1932	6.54	95.3	23.6
34.8	1.8735	62.45	0.0606	2.02	0.2673	8.91	0.1812	6.04	89.8	23.9
37.5	2.0607	68.69	0.0594	1.98	0.0801	2.67	0.1932	6.54	96.7	23.6
40.7	1.7508	58.36	0.0507	1.69	0.3900	13.00	0.2019	5.73	82.2	20.1
49.6	1.8756	62.52	0.0594	1.98	0.2652	8.84	0.1932	6.54	88.3	23.6
56.8	0.1704	5.68	0.0207	0.69	1.9704	65.68	0.2319	7.73	8.0	8.2
70.3	0.0363	1.21	0.0129	0.43	2.1045	70.15	0.2397	7.99	1.7	5.1
89.3	0.0714	2.33	0.0063	0.21	2.0694	68.98	0.2463	8.21	3.3	2.5
95.7	0.0234	0.78	0.0039	0.13	2.1174	70.58	0.2487	8.29	1.1	1.5

第5表 鹽酸

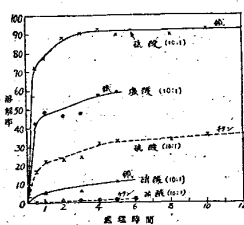
4.1	1.0296	34.32	0.0051	0.17	1.1112	37.04	0.2495	8.25	48.1	2.0
5.7	1.1472	38.24	0.0135	0.45	0.9936	33.12	0.2391	7.97	53.7	5.4
7.2	1.2531	41.77	0.0138	0.46	0.8877	29.59	0.2383	7.96	58.6	5.5
8.6	1.7295	57.65	0.0351	1.17	0.4113	13.71	0.2175	7.25	80.8	13.9
9.8	1.7211	57.37	0.0402	1.34	0.4197	13.99	0.2124	7.08	80.4	15.9
11.0	1.7901	59.67	0.0441	1.47	0.3507	11.69	0.2035	6.95	83.6	17.5
11.4	1.8510	61.70	0.0699	2.33	0.2898	9.66	0.1827	6.09	86.5	27.7
13.9	1.9179	63.93	0.0849	2.83	0.2229	7.43	0.1677	5.59	89.5	33.6
18.3	1.9315	66.05	0.0972	3.24	0.1593	5.31	0.1554	5.18	92.5	33.5
23.9	2.1099	70.03	0.1002	3.34	0.0399	1.33	0.1524	5.08	93.3	39.6
30.8	2.1255	70.85	0.1170	3.90	0.0153	0.51	0.1356	4.52	99.4	46.3
37.2	1.1508	38.36	0.0774	2.53	0.9900	33.00	0.1752	5.84	53.8	30.6
34.3	1.3867	62.89	0.0927	3.09	0.2541	8.47	0.1599	5.33	83.1	36.7

酸化チタンを殘渣中に留める目的から言へば、硫酸が一層便であり、その濃度は15%附近が經濟的であらう。酸の強度を更に大とすれば、溶解度は上昇せず、急激に減少して、強度の最大に達すると共に零に接近する。此の現象は多くの金屬物質の場合に見られるもので、溶液中に移行した硫酸鐵又は鹽化鐵が、次第に酸へ難溶となり、擴散が遅滞して新鮮な金屬表面が、酸に接觸する機會を減少するであらう。

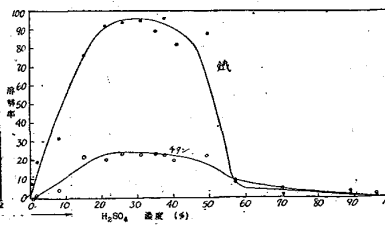
(ハ) 14.9% H₂SO₄ に依る攪拌浸出試験

800cc のビーカーに14.9%の硫酸500ccを採り、海綿鐵を10、30及び50grを採つて、1-2時間攪拌しつゝ浸出

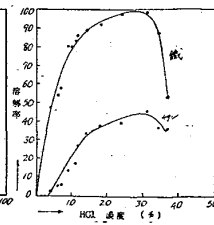
第1圖 チタン及鐵溶解率



第2圖 硫酸に依る溶解度

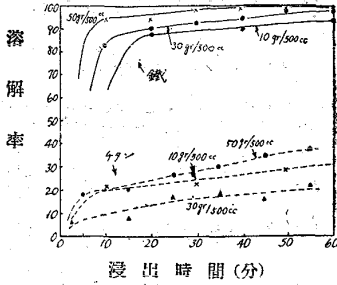


第3圖 鹽酸に依る溶解度



し、5~10分毎に浸出液より5ccを分取し、鐵

第4圖 14.9%硫酸に依る浸出



及びチタンを定量した。此の結果は6~8表及び4圖の如くである。同圖で知る如く、海綿鐵量が計

算量である)に近い程、鐵回收率は高く、過剰の酸の存在は逆つて低下せしめる。反應は大部分10-20分で終息し、1時間後には回收率略98%に達する。酸化チタンは徐々に溶解し、最高40%に近づく。處理温度は15~23°Cで、海綿鐵10grを處理した際が、比較的溫度が高く、チタン溶解率も大である。この點からも、チタンの溶解

第6表 硫酸(10:1) 試料 10 gr

時間 分	溶液		残渣		溶解率		殘留率 Ti	
	Fe gr	Fe濃度	Ti gr	Ti濃度	Fe	Ti		
0	0	0	0	0	7.1360	0.8420	0	100.00
10			0.1822	0.3644		0.6598	21.64	78.36
20	6.2955	12.5910			0.8405		88.3	
30			0.1898	0.3796		0.6522	22.54	77.46
40	6.4400	12.8800			0.6960		90.2	
50			0.2505	0.5010		0.5915	29.75	70.25
60	6.7200	13.4400			0.4160		94.3	
71			0.2985	0.5970		0.5435	35.45	64.55
81	6.6640	13.3280			0.4720		93.5	
90			0.2985	0.5970		0.5435	35.45	64.55
100	6.9290	13.8580			0.2070		97.3	
110			0.3188	0.6376		0.5232	37.87	62.13
120	6.8400	13.6800			0.2960		95.7	

第7表 硫酸(10:1) 試料 30 gr

時間 分	溶液		残渣		溶解率		殘留率 Ti		
	Fe gr	Fe濃度	Ti gr	Ti濃度	Fe	Ti			
0	0	0	0	0	21.4080	2.5260	0	100.00	
5			0.1520	0.3036		2.3740		93.99	
10.5	17.8360	35.6720			3.5730		83.3	6.01	
15			0.2330	0.4656		2.2930		90.78	
20	19.4007	38.8014			2.0073		90.6	9.22	
25			0.4605	0.9210		2.0655		18.23	81.77
30	19.6966	39.3932			1.7114		92.0		
36			0.4605	0.9210		2.0655		18.23	81.77
40	20.1405	40.2810			1.2675		94.0		
45			0.4150	0.8293		2.1110		16.43	83.57
50	20.8858	41.7716			0.5272		97.6		
55			0.5800	1.1640		1.9460		22.96	77.04
60	20.6958	41.3916			0.7122		96.7		

第8表 硫酸(10:1) 試料 50 gr

時間 分	溶液		残渣		殘留率 Ti	溶解率			
	Fe gr	Fe濃度	Ti gr	Ti濃度		Fe	Ti		
0	0	0	0	0	35.6500	4.2100	100.00	0	0
5			0.7033	1.4067		3.5067		80.92	19.08
10	33.6150	67.230			2.0650		94.2		
15			0.9101	1.8214		3.2999		78.38	21.62
20	33.6600	67.320			2.0200		94.3		
25			1.1031	2.2062		3.1069		71.42	28.58
30	35.2100	70.420			0.4700		98.7		
35			1.3004	2.6008		2.9096		69.11	30.89
40	35.1350	70.270			0.5450		98.3		
46			1.5226	3.0452		2.6874		63.84	36.16
50	35.2650	70.530			0.4150		98.7		
55			1.6749	3.3497		2.5351		60.22	39.78
60	34.9700	69.940			0.7100		98.0		

度が、溫度の影響を受け易いことが判明する。今50grを處理した場合を擧げるに、1時間浸出後の液中には、鐵は70gr/l、チタンは3.3gr/lの濃度となり、この浸出液を電解に附するとすれば、硫酸チタンは豫め除去せねばならぬ。一般的に言へば、幾分稀薄な計算量の硫酸で處理し溶液中の硫酸チタンは更に稀釋し、加水分解してチタン酸として沈澱せしむべきである。殘液は更に濃縮するか、又は屑鐵を溶解して鐵の濃度を高める必要がある。他方、鐵を硫酸鐵として結晶分離せしむるならば、チタンの加水分解工程は不要である。

此の方法の唯一の利點は、砂鐵生鑛の酸處理に比し、極めて劣品位の海

綿鐵を、常溫常壓下に、比較的稀薄な酸液を以て處理し得る點に在る。故に一度大部分の鐵と約半量のチタンを稀薄酸にて溶液とし、残渣は強酸にて加熱分解し、前液と合して加水分解を行ひ、チタン酸を沈澱分離せしむる行程を採るが、良法と思はれる。此の爲めには高チタン鑛石の處理に限られる。

2. 鹽化第二鐵溶液に依る浸出試驗

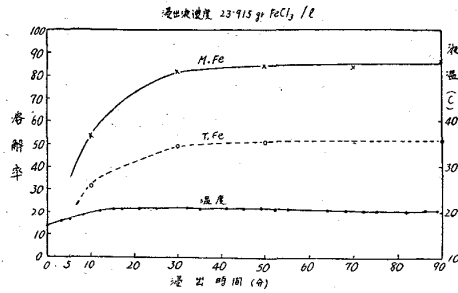
前實驗と同様な攪拌裝置を使用した。海綿鐵量及び鹽化第二鐵の濃度を種々に變更して最適の條件を求めた。試料は10—50g、液量は100及び500cc、浸出液の濃度は金屬鐵に對する計算量前後より、更に過剰なものとし、處理時間は1~2時間である。反應は10~30分で大部分終了し、液温は攪拌開始より10°C内外の上昇が認められた。

本實驗には何れの場合にも10%の遊離鹽酸を添加し、粗製鹽化鐵の場合に近からしめた。然らざる場合には、水酸化鐵の沈澱を起して不溶性残渣との濾別を困難ならしめる爲めである。従つて浸出中幾分の水素の發生が認められた。使用した鹽化鐵は獨逸メルク社製、硝酸不含の純品で、計算量は $FeCl_3$ 3.04gr/gr である。

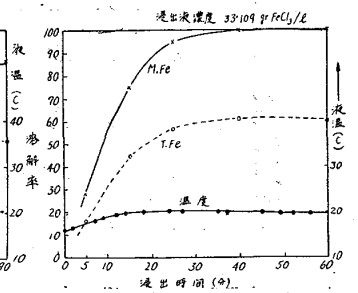
(イ)溶解速度 反應の進行を知る爲めに、試料を10gr、液を500cc採り、1~2時間攪拌し、毎5分に5~10ccを分取して液中の鐵及びチタンを定量した。この結果は9—12表、5—8圖に示す如くである。即ち金屬鐵は次第に溶液中に移行し、5—30分で大部分の反應を終る。鐵回收率は浸出液濃度が増大すると共に上昇し、他方遊離酸

に依つて酸化鐵の一部も溶解される。浸出液中のチタンの濃度は、0.0554~0.012 gr/l の間に在つて、何れの場合も大なる差を見ない。

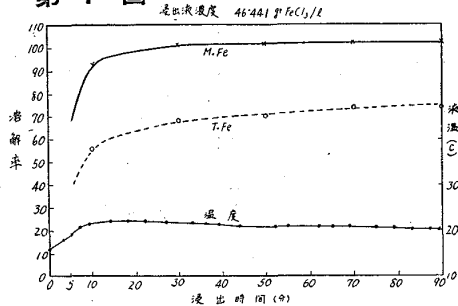
第 5 圖



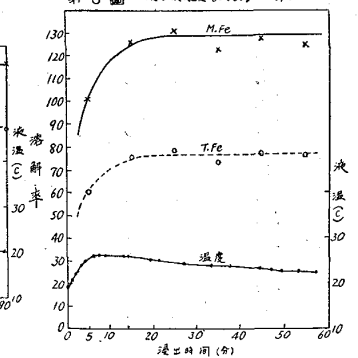
第 6 圖



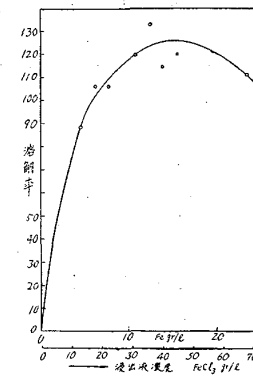
第 7 圖



第 8 圖

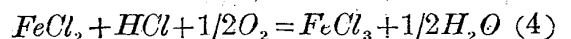
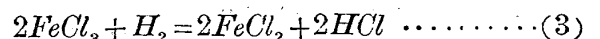
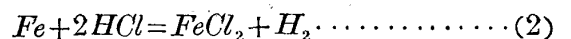


第 9 圖



(ロ)浸出液の濃度に依る影響 一定量の高綿鐵に對し、鹽化第二鐵の濃度を變化せしめ、1時間の回收率を求めた結果、何れの場合も、回收率—濃度の曲線は一つの極大を有することが判明した。9圖はその1例である。この場合、高綿鐵中の金屬鐵量は浸出液に對し、4.28gr/l で浸出液濃度は13.78—68.90 gr $FeCl_3$ /l で、45gr/l 附近が極大で相當する。

今溶液内の反應を考へるに、



第 9 表

$FeCl_3$ 20gr
 HCl 5cc
試料 10gr } 500 cc

時間分	溶 液				殘渣		溶解量 Fe gr	溶解率			殘留率 Ti
	Fe gr	Fe 濃度	Ti gr	Ti 濃度	Fe gr	Ti gr		Ti	M.Fe	T.Fe	
0	4.081	8.162	0	0	7.136	0.842	0	0	0	0	100.0
10	6.3525	12.7050			4.8645		2.2715		53.3	31.8	
20			0.0164	0.0228		0.8256		1.95			
30	7.5460	15.0920			3.6710		3.4650		81.3	48.5	
40			0.0127	0.0254		0.8293		1.51			
50	7.6615	15.3230			3.5555		3.5305		84.0	50.2	
60			0.0063	0.0126		0.8357		0.75			
70	7.6230	15.2460			3.5940		3.5120		83.0	49.6	
80			0.0063	0.0126		0.8357		0.75			
90	7.7385	15.4770	0.0063	0.0126	3.4785	0.8357	3.6575	0.75	85.7	51.2	

第 10 表

$FeCl_3$ 30gr
 HCl 5cc
試料 10gr } 500 cc

0	5.650	11.300	0	0	7.136	0.842	0	0	0	0	100.0
5	6.853	13.706			5.933		1.203		28.2	16.9	
10			0.0076	0.0152		0.8344		0.90			99.10
15	8.855	17.710			3.931		3.205		75.2	44.9	
20			0.0127	0.0254		0.8293		1.51			98.49
25	9.702	19.404			3.084		4.052		95.0	56.8	
30			0.0029	0.0178		0.8331		1.06			98.94
40	10.021	20.042			2.765		4.371		100.2	61.2	
50			0.0190	0.0380		0.8230		2.26			97.74
60	9.933	19.866			2.853		4.283		100.0	60.0	
70			0.0089	0.0178		0.8331		1.06			98.94
90			0.0063	0.0126		0.8357		0.75			99.25

第 11 表

$FeCl_3$ 40gr
 HCl 5cc
試料 10gr } 500 cc

0	7.925	15.850	0	0	7.136	0.8420	0	0	0	0	100.00
10.5	11.8965	23.7930			3.1645		3.9715		93.0	55.7	
21			0.0190	0.0380		0.8230		2.26			97.74
30	12.7820	25.5640			2.2790		4.8570		101.4	68.1	
40			0.0127	0.0254		0.8293		1.51			98.49
50	12.9214	25.8428			2.1396		4.9964		101.7	70.0	
60			0.0127	0.0254		0.8293		1.51			98.49
70	13.2440	26.4880			1.8170		5.3190		102.5	74.4	
80			0.0063	0.0126		0.8357		0.75			99.25
90	13.1670	26.3340			1.8940		5.2420		102.3	73.5	

第 12 表

$FeCl_3$ 50gr
 HCl 5cc
試料 10gr } 500 cc

時間分	溶 液				殘渣		溶解量 Fe gr	溶解率			
	Fe gr	Fe 濃度	Ti gr	Ti 濃度	Fe gr	Ti gr		Ti	M.Fe	T.Fe	
0	10.250	20.5000	0	0	7.136	0.842		0	0	0	
5	14.5530	29.1060			2.833		4.303		100.7	60.2	
10			0.0278	0.0556		0.8142		3.30			
15	15.6310	31.2620			1.755		5.381		126.0	75.5	
20			0.0277	0.0554		0.8143		3.29			
25	15.8620	31.7240			1.524		5.612		131.0	78.7	
30			0.0277	0.0554		0.8143		3.29			
35	15.4770	30.9540			1.909		5.227		123.0	73.3	
40			0.0127	0.0254		0.8293		1.51			
45	15.7850	31.5700			1.601		5.535		127.3	77.5	
50			0.0277	0.0554		0.8143		3.29			
55	15.7080	31.4160			1.678		5.458		125.5	76.5	
60			0.0190	0.0380		0.8230		2.26			

等であり、就中(1)のみ主反應で、(2)及び(3)は同時的に進行する。(2)及び(4)は溶液内の遊離酸の量及び處理時間の函數である。従つて鹽化第二鐵の濃度が相當大であつても、遊離酸の強度が大であれば、發生機の水素に依つて、容易に第一鐵鹽に還元されて、金屬鐵への溶解能力が減殺される。(4)反應は本實驗の範圍内では無視される。即ち浸出液としては、可成的遊離酸の強度の低いことが望ましい。本實驗では1%の遊離酸を添加した爲めに、濃度大なるも液程、鹽化第二鐵中の遊離酸と合して、強度は大である。従つて(1)反應と(2)及び(3)反應との間に、反應速度の差を有する限り、一定時間内には反應量に極大が存在する。

(ハ)浸出液の濃度と金屬鐵量との關係 (ロ)に述べた如く、浸出液の濃度と金屬鐵量とに就ての、約40回の浸出試験結果から、最適の條件を求められる。1時間攪拌浸出せる結果は13表の如く、略計算量の濃度の場合100%乃至それ以上(FeO

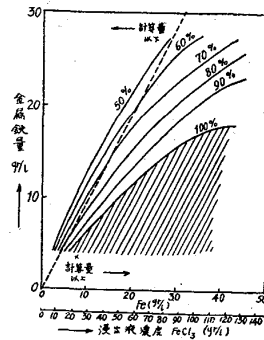
第 13 表

記號	金屬鐵量 gr/l	浸出液中の FeCl ₃ 濃度 (gr/l)		浸出後の濃度 (gr/l)		回收率	
		gr/l	Ti	Fe	M.Fe	Ti	
M-1	4.280	13.780	0.0086	8.451	67.5	1.02	
-2		18.374	0.0086	10.810	103.0	1.02	
-3		22.968	0.0086	12.374	105.8	1.02	
-5		32.154	0.0013	16.108	120.0	1.51	
-6		36.748	0.0086	18.236	133.0	1.02	
-7		41.342	0.0076	19.004	114.2	0.90	
-8		45.936	0.0076	20.824	120.2	0.90	
-10		68.902	0.0076	28.270	111.2	0.90	
A-		8.536	23.915	0.0126	15.327	84.0	0.75
B-			33.109	0.0178	19.866	100.0	1.06
C-	46.441		0.0254	26.334	102.0	1.51	
K-	59.109		—	32.340	142.5	—	
D-	60.065		0.0380	31.416	125.2	2.26	
L-	69.262		—	34.804	131.0	—	
N-1	12.840	41.342	0.0051	23.721	74.3	0.20	
-3		50.528	0.0076	27.832	82.3	—	
-5		59.713	0.0226	32.415	93.7	0.30	
-7		68.902	0.0226	35.582	93.8	0.81	
-8		93.633	0.0278	41.175	107.0	1.10	
E	17.072	43.305	0.0202	25.564	63.2	0.60	

O	-1	53.868	—	29.921	67.5	—	
	-2	70.264	—	38.210	83.2	—	
	-3	81.976	—	45.151	104.0	—	
	-4	93.684	—	50.206	106.7	—	
	-5	117.106	0.0240	56.405	96.1	0.71	
P	-1	70.264	0.0139	36.958	60.7	0.33	
	-2	74.363	—	40.216	69.3	—	
	-3	81.976	0.0152	43.473	72.4	0.36	
	-4	93.684	—	48.753	78.4	—	
	-5	117.106	—	59.986	93.5	—	
F	25.608	60.856	痕跡	33.830	51.0	0	
Q	-1	78.463	0.0114	42.125	59.8	0.22	
	-2	98.838	—	50.213	64.2	—	
	-3	25.680	112.957	0.0253	59.537	81.7	0.50
	-4	127.077	—	65.153	84.7	—	
	-5	169.436	—	82.003	94.0	—	
S-1	33.240	107.308	—	57.415	62.0	—	
G	34.144	95.207	—	51.590	56.0	—	
H	38.396	110.947	—	62.924	60.0	—	

の溶解する爲めである)の鐵溶解率が得られることと明かである。チタンの濃度は0.0554-0.0035gr/lの間在り、浸出液濃度の上昇と共に若干増加する。第10圖は是等の總括的結果を示すもので、斜線

第 10 圖



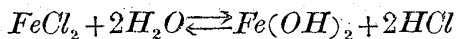
を施した範圍内では、何れも1時間内に、悉くの金屬鐵を溶解し得るものである。これ以外の濃度では、溶解度は減少する。金屬鐵量、鹽化鐵濃度共に低い場合は、計算量附近を可とし、兩者共に増

大するに従ひ、過剰の濃度を必要とすること、又明かである。併しある限界即ち本實驗では金屬鐵量 20gr/l、以上の場合は、機械的原因と相俟つて100%の溶解率は得難い。

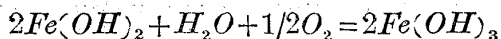
(ニ)浸出液の後處理に就て 浸出後の溶液中には、鐵は大部分 FeCl₂ とし、チタンは TiCl₃ として溶存してゐる。本實驗に於てはニッケル、クロム、銅等は檢出されず、(原試料に不含又は微量)バナジウムの微量を見る。これを直接電解するとし

ても、溶液中のチタン量は、0.01gr/l 以下なれば、差支へなき故、問題は鐵の濃度のみとなり、解決は容易である。

他方、酸化鐵を得る目的から、溶液を中和して水酸化鐵を沈澱せしむる場合を考へるに、溶液は第一鐵鹽なる故



に依り、中性溶液では、反應は右邊に進行すべきであるが、こゝに生じた水酸化鐵は溶解度大なる爲めに、第二鐵鹽の場合の如く、完全なる沈澱は望まれない。この爲めには液を完全に中性とした後、空氣攪拌その他の方法に依つて、酸化する必要がある。



この過程を採らない場合は、溶液を次第に濃縮して、鹽化鐵となすか、脱水焼成して酸化第二鐵の製造をなすの外はない。焼成に當つても、赤熱近くの溫度で、一部は鹽化鐵として揮發遂失するを以て、後者の處理法は餘り有利とは考へられぬ。

IV. 總 括

1. 含チタン鐵礦の濕式處理法に就て、既往の文

献並に實地操業例を採つて、これを5方法に分類し、その摘要を記述した。

2. 海綿鐵を稀薄鑛酸並に鹽化第二鐵溶液で處理する研究結果から、次の結論を得た。

(イ) 稀薄鑛酸で處理し、鐵を溶液に、チタンを殘渣に留める方法は、餘り有望ではないが、高メタン砂鐵には可能性があるらしい。

(ロ) 前記の目的には、硫酸は濃度 15%、鹽酸は 30% を良好とする。

(ハ) 鹽化第二鐵溶液を以て、金屬鐵のみを浸出する場合は、母液を電解し、純鐵の製造を行ふ場合の外は有望でない。

(ニ) 上記の最適の條件は、比較的低い濃度の液を以て、計算量海綿鐵を處理する場合である。

擧筆に當り、依教授並に梅津氏の御指導を厚く感謝す。

(東大工學部冶金學教室内砂鐵研究室報告第 12 號)