

Fig. 5. Ni and Fe extraction in the case of short time sulfate roasting closed roasting (A ore)

Table 3. Experimental results.

Condition	Extraction (%)		Residual Na (%)
	Ni	Fe	
Sulfate roasting* 625°C × 40 min × 3 Without closed R*	56.7	8.74	0.57
	56.1	9.31	0.47
Closed R. after* sulfate R. 720°C × 45 min	91.2	3.14	0.64
	92.8	1.59	—
ibidem + Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O 15%	91.6	10.33	0.45
	92.5	9.05	0.64
	91.4	11.41	—

* No Na₂SO₄ addition.

る欠点がある。この対策としてソーダ焙焼後に硫酸化焙焼を行えば、Na が硫酸化し、Na の水抽出が容易となりさらに Na₂SO₄ は脱 Ni に有効に作用すると思われるのでソーダ焙焼鉱の硫酸化焙焼実験を行なった。

Table 1 に示す試料 A. S. R. を用いて硫酸化焙焼、密閉焙焼したときの Ni, Fe 抽出率, 残留 Na 量を Table 3 に示す。

ソーダ焙焼鉱を硫酸化焙焼しただけでは Ni, Fe 抽出率は著しく低い。したがって未処理鉱を混合することは考えられず、そのまま密閉焙焼したが密閉焙焼によつて Ni 抽出率は著しく向上した。残留 Na についてはやや高いが、これを吸引滌過した場合には 0.31% まで低下した。芒硝添加は Ni 抽出率に対しては効果は認められず、残留 Na が Na₂SO₄ として十分役立つものと思われる。

5. 結 言

硫酸化焙焼によるラテライト鉱の脱 Ni において、Ni 抽出率の向上、Fe 抽出率の抑制、SO₂(SO₃) の有効利用の見地から硫酸化焙焼後の密閉焙焼法を案出し、い

る試験を行ない以下の結果を得た。

i) 使用した A, B, C およびソーダ焙焼鉱いずれの鉱石においても硫酸化焙焼と未処理鉱とを適当に混合し、密閉焙焼することにより Fe 抽出率を 5% 以下にして、Ni 抽出率を 85~95% にすることが容易である。

ii) ソーダ焙焼鉱を硫酸化焙焼することにより残留 Na を約 0.3% 程度とすることは可能であり、Na は芒硝となり、Ni 抽出率を向上させるのに役立つ。

文 献

- 1) 田中, 永野: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 175
- 2) 谷村, 他: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 434
- 3) J. W. MELLOR: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry (1930)
- 4) 小菅, 古井: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 196

(74) 酸化鉄による基礎研究

(ラテライトのソーダペレット法脱クロムにおける亜鉄酸ソーダ生成の影響—I)

熊本大学工学部

○白根 義則・工博 松塚 清人

Fundamental Studies by Iron Oxide.
(Effect of formation of Na-ferrite in separation of chromium from laterite by soda-pellet-method—I)

Yoshinori SHIRANE and Dr. Kiyoto MATUZUKA.

1. 緒 言

ラテライトからクロム成分を分離する目的を以てソーダ焙焼を行なう場合、経済的には添加ソーダ灰の節減、製鉄原料としては残留ソーダの除去の問題は極めて重要である。

ここではラテライトの主成分である酸化鉄そのものと、ソーダ灰並びに石灰との作用による ferrite の生成に着目し、この方面から問題解決の手段を検討するものである。

Na-ferrite については、従来松井によつて酸化鉄から苛性ソーダの製造 (Löwig 法) の研究において検討されたが¹⁾、ソーダペレット法とは目的の相異による可成りの差異が見られる。

次に酸化鉄による基礎研究によつて得られた結果を報告する。

2. 実験試料および実験方法

酸化鉄は、化学用一級品 Fe(OH)₃ を 600°C にて 6 時間加熱分解し、-100 mesh に粉碎して用いた (Fe₂O₃ 96.1%)。Na₂CO₃, Ca(OH)₂, CaCO₃ はいずれも化学用一級品を使用した。

これらを目的に応じ所要量を精秤し、硝子製乳鉢にて十分混合し、混合物を白金のつぼにとつて所定温度 (常法は 1000°C, 1 hr) で焙焼し、焙焼終了すれば CaO を入れたデシケーターにて冷却保存する。

焼成品は所定温度 (常法は 80°C, 1 hr) で攪拌抽出し、ガラスフィルターで滌過洗滌し、滌液と残渣について Na 分析を行ない、抽出率を求めた。分析は HCl に

よる示差滴定および蛍光分析法を併用した。

一方焼成品は電子顕微鏡観察とX線回折によつて検べたものである。

3. 実験結果およびその考察

(1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 1$ (モル比) の混合物による熱分析を行ない、Na-ferrite の生成温度と生成率を求めた。1例を示せば、 500°C (37%)、 600°C (41%)、 700°C (55%)、 800°C (77%)、 900°C (99.5%)、 1000°C (99.3%)、 1100°C (99.9%) であつた。

(2) Na-ferrite は 35°C 以下では殆んど分解しないとされているが²⁾、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 3 : 1$ (重量比) のものを常法で焼成し、各温度の温水で抽出処理し、分解におよぼす抽出温度の影響を検べた。1例を示せば、 5°C (0.9%)、 25°C (5.2%)、 50°C (58.8%)、 80°C (60.8%)、 100°C (61.2%) であつた。これによると低温では加水分解は極めておそく、文献の結果と一致した。また本粉末実験では、抽出回数は1hrで十分である。1例を示せば、1回 (60%)、2回 (2%)、3回 (1.5%)、4回 (0.8%) であつた。以上によつて抽出条件を 80°C 1hr と決めた。

(3) ラテライトのソーダ焙焼においては、クロム分離を目的とし、焙焼温度に制限があることは緒言に述べた。そこで $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 3 : 1$ (重量比) の混合物による焼成温度と抽出率の関係を検討し、焼成温度の著しい影響を知つた。

800°C (90.41%)、 900°C (83.46%)、 1000°C (60.28%)、 1100°C (59.85%)。

松井によれば、高温焼成品は比較的抽出し難いとして³⁾、氏の場合 900°C が最高であり、ソーダペレットの最適焙焼温度 $1000^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ に比しかなり低い。しかも 900°C から 1000°C にいたる間の抽出率の減少を見れば、かかる高温部の実験を行なつていない氏の研究と一致しない点があると思われる。

また Na-ferrite は、無定形であるがその焙焼温度が高くなると、次第に結晶化し柱状、板状、球状などの結晶体を生じ水に分解し難くなるとされている⁴⁾。写真(スライド)は焼成品の電子線回折像を検べたもので、結晶体質が無定形の中に混入しているのが見られる。

焙焼温度の上昇と共に、抽出率が減少するのは、Na-ferrite の結晶化、結晶化による組成と化学性の変化によるものと思われる。

(4) 前項と同一の混合物による保持時間と抽出率の関係を検討した。その結果 5 min (75.54%)、15 min (69.23%)、30 min (64.10%)、60 min (60.28%)、90 min (58.34%) にソーダ抽出率を減じた。

これは生成した Na-ferrite が保持時間と共に次第に安定度を増し、水に分解し難くなるものと思われる。

(5) ソーダペレット法においては、ソーダ添加量が経済面から制限を受ける。次に、斯様な見地から添加量と抽出率の関係を検討し、ソーダ添加量の著しい影響を知つた。その結果を Fig. 1 に示す。

これによると $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 1$ (モル比) の混合比に近づけば、抽出率は非常に良くなる。抽出良好なときすなわちモル比1以上では、抽出液は冷時青竹色、温時紫紅色を呈する。モル比1を重量比で表わせば

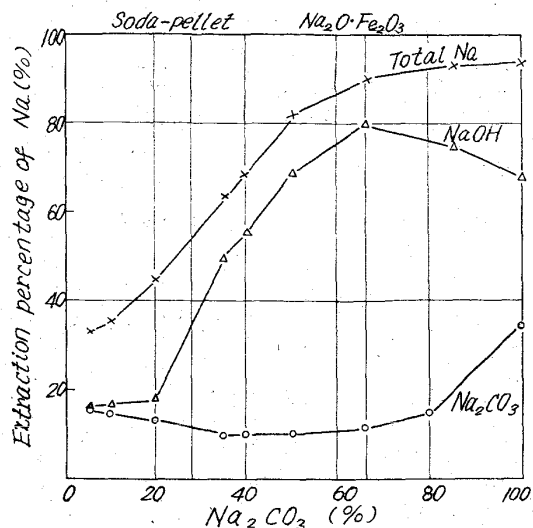


Fig. 1. Effect of Na_2CO_3 .

$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 100 : 66.7$ である。これ以上の Na_2CO_3 を添加するときは、その1部が過剰となつて、そのまま抽出液に溶出することが見られる。

J. Applied Chem. によるとモル比1以上の混合比の場合、次の反応

$$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{FeO}_3 + \text{CO}_2$$

によつて、Na-ferrate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{FeO}_3$) を生成し、これは水に溶けて着色を与えるとしている⁵⁾。この着色は FeO_4^{2-} イオンによるものと考えられる。

ラテライトのソーダペレットのソーダ損失は、ソーダ添加量を増加するとき、減少する。

1例を示せば、

- A (ラテライト 100):
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 20 : \text{Ca}(\text{OH})_2 10 - 31.9\%$,
 B (ラテライト 100):
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 30 : \text{Ca}(\text{OH})_2 10 - 16.8\%$,
 C (ラテライト 100):
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 40 : \text{Ca}(\text{OH})_2 10 - 5.8\%$

であつた。数値はそれぞれの配合比とソーダ損失率を表わす。ここに、

$$\text{ソーダ損失率} = \frac{\text{抽出後ペレットの残留ソーダ量}}{\text{添加ソーダ量}} \times 100\%$$

を示したものである。

これは、酸化鉄による基礎実験の結果から当然予想されるところである。松井によれば Na_2CO_3 に対し Fe_2O_3 を重量比にて 1.5, 1.6, 1.8 を加えるとしているが、これは筆者らの表し方で示すと 66.7~55% に相当するものである。ソーダペレット法の場合ソーダ添加量は 20% を標準値としたから著しく少ないことが明らかである。しかしながら Na_2CO_3 を 40% 添加することは経済的に困難であつて、ここに一くふうがある。

(6) R. S. HILPERT らは、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ の各組成の焼成品の結晶形を検討し⁶⁾、松井も低温焼成品につき調べている。筆者らも HILPERT の研究を参考にして、焼成品を X線回折によつて検べた。この結果を Fig. 2 および Fig. 3 に掲げる。これによると、焼成品を構成する成分中に $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Na-ferrate および $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系化合物と考えられる未知の結晶体の存在を認めた。

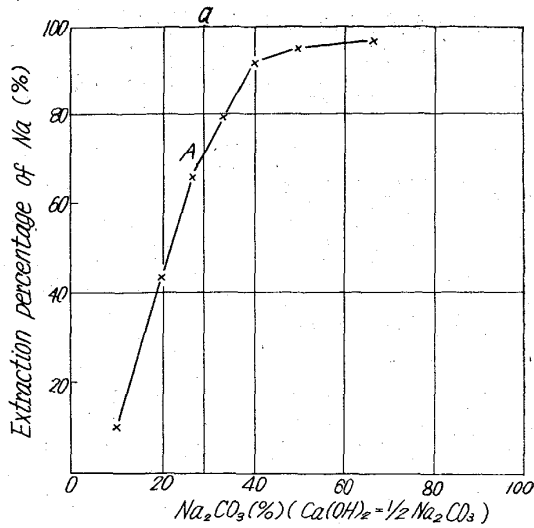


Fig. 2. Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

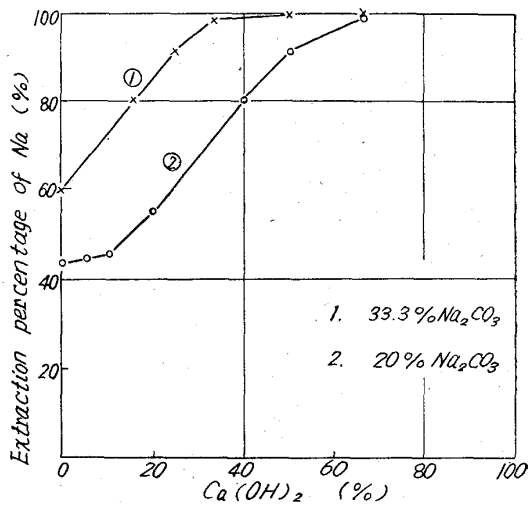


Fig. 3. Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

これは HILPERT の述べている *neue Gitter* に相当するもので、筆者らの研究では Na-ferrite を認めない。次にこれらの化合物の量的変化を、それぞれの回折線によつて、定性的に作図した線図 Fig. 3 により推測するに、 Fe_2O_3 混合比の増加と共に Na-ferrite を減少し一方 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ を増加している。これは当然予想されるところである。

また未知の結晶体は $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:2, 1:3$ に多く Fe_2O_3 の増加とともに減少する。混合比 1:2, 1:3 は筆者らの表わし方によると、ラテライトに対し Na_2CO_3 23.67%, 15.78% (ラテライトの Fe 分を 50% と仮定した場合) を配合したものに相当する。したがつてソーダペレットには、かかる成分化合物がかなり存在するものと考えられる。

次に HILPERT らは Fe_2O_3 成分が増すと水に対する反応性も減少すると述べているだけで、この点については明らかにしていない。

筆者らの結果から、 Fe_2O_3 に Na_2CO_3 を配合して焙焼し、温水で抽出するとき、 Na_2CO_3 の配合比を増せば、ソーダ抽出率が非常に良くなる理論的根拠の一つは、

焼成品を構成する成分中 Na-ferrate によるもので、 Na_2CO_3 を増すと前記新結晶体の減少とともに、その量を増し加水分解し易くなるものと考えられる。

(7) Fe_2O_3 に Na_2CO_3 の外に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合、ソーダ抽出率に効果があり、ソーダ量の多い場合顕著である。 Na_2CO_3 の量を変え、石灰は常にその 1/2 量 (重量比) を添加し、常法通り焙焼抽出した。結果を Fig. 4 に示す。これは Na_2CO_3 の非常に少ない場合には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は効果的でないが、20% 以上の場合には効果がある。例えばソーダペレットの標準配合 (ラテライト 100 : Na_2CO_3 20 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10) を a 線で示すと、Na 抽出率約 70% であるが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が入らないときは、約 55% (Fig. 1) に過ぎない。

また (4) 項のソーダペレットのソーダ損失を見るに、A 配合の損出率 31.9% から Na 抽出率を $100 - 31.9 = 68.1\%$ とすれば、この値はラテライトの場合にはほぼ一致している。

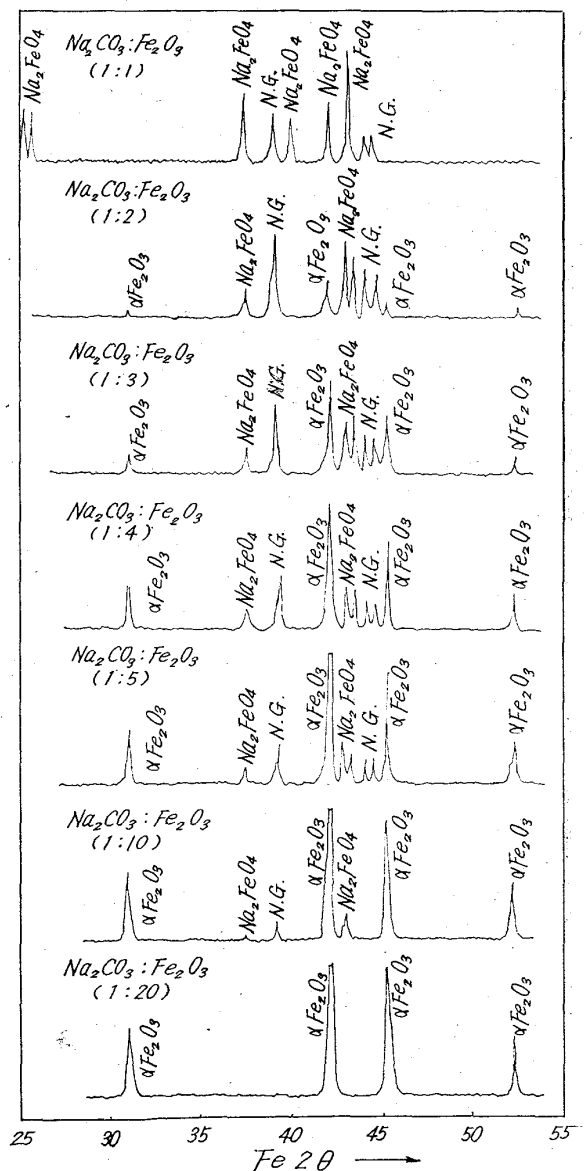


Fig. 4. Results of X-ray analysis of Na-ferrite roasted with Na_2CO_3 and Fe_2O_3 .

Intensities.

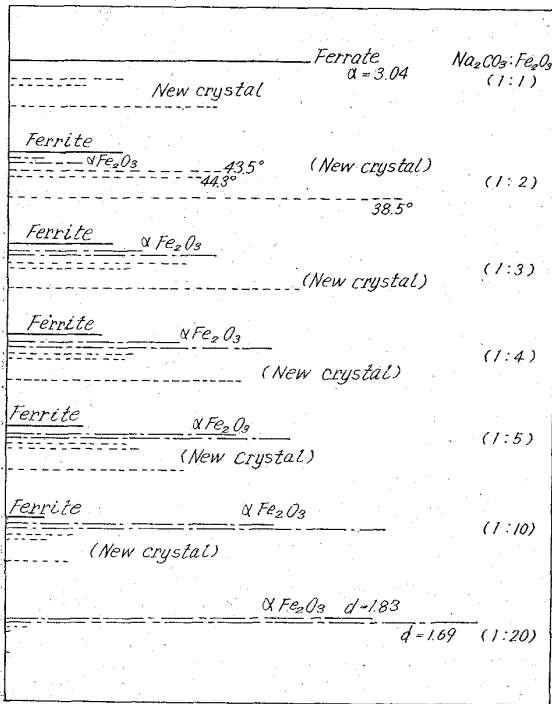


Fig. 5. Results of X-ray analysis of Na-ferrite roasted with Na_2CO_3 and Fe_2O_3 .

次に Na_2CO_3 量を固定し $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を変えて実験した。(Fig. 5) ① Na_2CO_3 33.3%, ② 20% を比較すると、90% 以上の抽出率をうるには、①では石灰 25%, ②では 50% 以上添加しなければならない。また抽出液は抽出率 90% 以上になると紫紅色を呈するようになる。

これは Ca-ferrite の生成によつて Free Fe_2O_3 を減少させ、したがつて $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ の比を大ならしめ、Fig. 1 と同一関係になる結果と考えられ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と Fe_2O_3 , Na_2CO_3 と Fe_2O_3 の反応の総合結果であつて、何れが優先するかは目下のところ判明しない。

4. 総括

ソーダペレット法においては、標準配合のものは、31.9% のソーダ損失が見られる。これの解決のために、 Fe_2O_3 による基礎実験を実施したものである。 Fe_2O_3 と Na_2CO_3 の反応によつて生ずる Na-ferrite は、低温焼成品は水によつて非常によく分解抽出する。しかし高温かつ長時間焼成したものは、Na-ferrite の結晶化と安定度を増してくる。ソーダペレットにソーダ損失が見られるのはこのためである。しかしソーダ灰を多量に加調し、鉄に対するソーダ灰の混合割合を増加すれば、ソーダ抽出が容易になる。例えばモル比 1 以上において抽出率 90% に達し、この場合抽出液は紫紅色を呈する。この理論的根拠について、各種組成の焼成品の X 線回折を行ない、構成々分中に Na-ferrite、と新しい結晶体を認めた。ソーダ抽出性は、これらの化合物の量的関係によるものようである。Ca 化合物の添加もソーダ抽出率をよくする。これは Ca-ferrite の生成によつて、 Na_2CO_3 の Fe_2O_3 に対する相対量を増大し、 Na_2CO_3 の混合比を増すのと同一結果になるためであると思われる。

例えばソーダ添加量 20% でも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 50% 程度を配合すれば、抽出率は 90% に達する。 Ca 添加量の増加は、他成分の除去との関連において、まだ研究の余地がある。

文 献

- 1) 松井: 工化誌, 26 (1923), 28(1925), 29(1926), 30(1927)
- 2) 松井: 工化誌, 26 (1923), p.841
- 3) 松井: 工化誌, 26 (1923), p.832
MELLOR: 13 906 Fe (Part II)
- 4) 松井, 工化誌, 28 (1925)
- 5) J. Applied chem, 22 (1949), p. 638
- 6) R. S. HILPERT: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 72 B (1939), p.849

(75) 塩類添加による還元ばい焼について

(砂鉄中のチタン分離に関する研究—Ⅲ)

秋田大学鉱山学部 ○佐藤良蔵

On the Method of Reduction Roasting of Iron Sand with Various Salts.

(Study on the separation of titan in iron sand—Ⅲ)

Ryōzō SATŌ.

1. 緒言

砂鉄を鉄鉱資源とする場合含有チタン分が重要な問題になり、その分離、回収について多くの研究¹⁾がなされている。著者はチタン分離の立場から基礎的考察のための実験を行ない、砂鉄の性状の複雑性を知るとともに、単なる酸化あるいは還元処理後粉碎、磁選などの方法でチタン分離を行なう方式では困難な場合のあることを示し、酸化および還元過程におけるチタンの挙動を追究して、性状と磁選分離の可能性の関係を示すことができた。そこで単純操業による分離困難な砂鉄を対象としての塩類添加による還元ばい焼法を取上げ、実験室的規模での基礎試験を行なつた所、ばい焼の一工程でも分離について高度の可能性が示されたので、その一部を報告する。

添加塩類には簡単に入手できるアルカリおよびアルカリ土類金属の酸化物や塩化物を採用し、その中のソーダ塩の分を述べる。

2. 試料および実験方法

供試砂鉄は東北開発提供の青森県産のもので、その性状は前報²⁾に示した。実験には主に分布の最も大きい 80~100 mesh 粒度のものを使用し、その成分は次のごとくである。

- A 60.7% T. Fe, 31.3% FeO, 52.1% Fe_2O_3 , 10.0% TiO_2
- B 60.8% T. Fe, 30.0% FeO, 53.6% Fe_2O_3 , 10.0% TiO_2

予備試験結果に基いて Fig. 1 に示す装置を使用した。砂鉄 10g に 8~150 mesh の木炭粉を 2.5g, 添加物は市販一級品を 1~3g 所要量加えて十分混合したものを有蓋タンマン管に入れ、支持台上に静置させる。ばい