

Intensities.

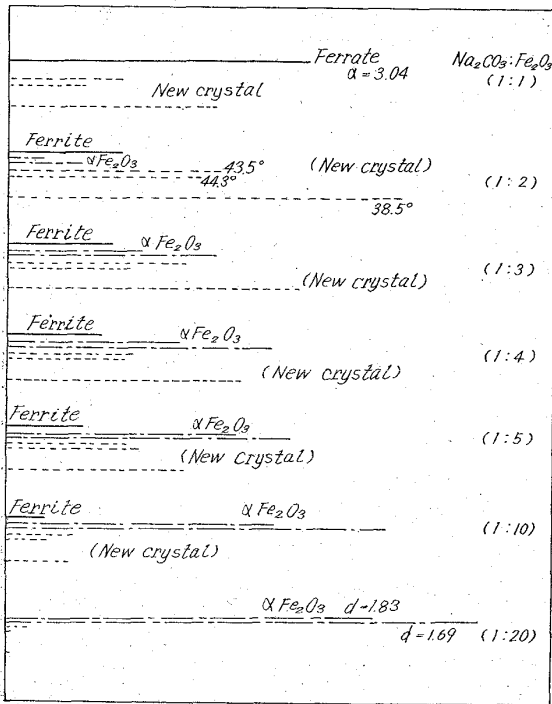


Fig. 5. Results of X-ray analysis of Na-ferrite roasted with Na₂CO₃ and Fe₂O₃.

次に Na₂CO₃ 量を固定し Ca(OH)₂ 量を変えて実験した。(Fig. 5) ① Na₂CO₃ 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 Fe₂O₃ を減少させ、したがつて Na₂CO₃:Fe₂O₃ 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、Ca(OH)₂ と Fe₂O₃, Na₂CO₃ と Fe₂O₃ 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、Fe₂O₃ による基礎実験を実施したものである。Fe₂O₃ と Na₂CO₃ 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、Na₂CO₃ の Fe₂O₃ に対する相対量を増大し、Na₂CO₃ 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 Ca(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 SATO.

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。

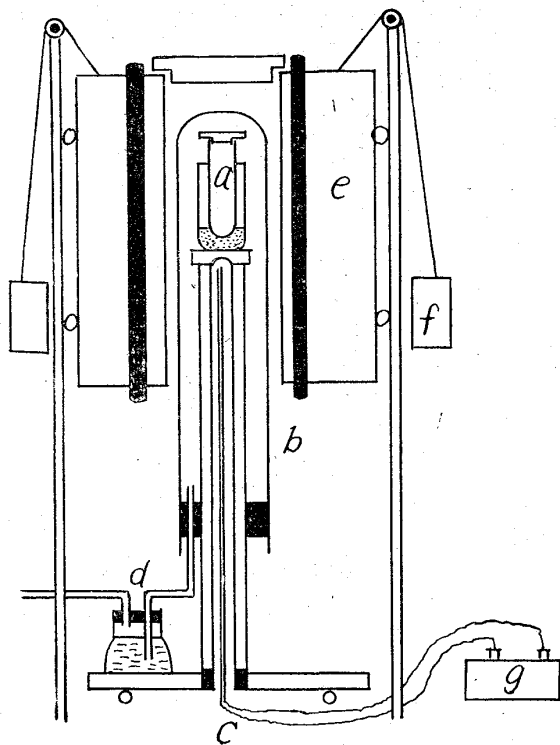
添加塩類には簡単に入手できるアルカリおよびアルカリ土類金属の酸化物や塩化物を採用し、その中のソーダ塩の分を述べる。

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% Fe₂O₃, 10.0% TiO₂
- B 60.8% T. Fe, 30.0% FeO, 53.6% Fe₂O₃, 10.0% TiO₂

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



a. reaction tube
 b. silica tube for protection
 c. thermo couple
 d. absorber
 e. electric heating furnace
 f. weight
 g. thermo meter

Fig. 1. Experimental apparatus.

焼温度は炉の温度分布に従って試料が所定温度に保たれるよう、下端に封入した熱電対温度計で調節した。温度は 1000°C、保持時間は 60min である。冷却後還元試料中の木炭粉を十分除去し、分離用試料として 5~6g を採取し、粉碎した後水中で攪拌しながら磁選して磁着分と非磁着分を区別する。乾燥後重量を測定し、化学分析を行なった。また磁選用水、吸収液の分析も行ない、分離状況の資料にあてた。

検鏡用試料はそれぞれリゴラック中に埋込み、研磨面の腐食には濃塩酸を使用した。X 線回折は試料を細粉し、島津製自記 X 線記録計で行なった。ターゲットは Fe で速度は 2°/min とした。

3. 実験結果

3.1 予備試験

磁選分離法で Fe, TiO₂ の回収状況を求めるため、還元試料の磨砕程度がかなり重要な役割りを果たすことが予想されるので、1100°C, 1200°C の還元試料について磨砕程度と結果のバラツキを調べたが、その一例を Table 1 に示す。

実験結果からは温度の上昇、保持時間の延長に応じて還元率の増大、分離程度の向上が示されている。同じ還元処理過程を経たものの変動は僅少で、その再現性がほぼ確実なことも認められたが、磨砕程度の影響が非常に大きく、いずれの場合にも粗雑な処理では回収率として、特に TiO₂ 分で約半量以上の差がある。このことは前報に述べた微細な混合組織に基いた分離困難性を裏付けてもいる。このため磨砕操作に当つては条件の統一に十分留意した。データのバラツキから不確実なものに対して再磨砕処理を行なったものもある。

また還元剤量、試料採取位置による還元状況の変化、磁選方法の影響、気化物の有無や成分についても調査したが、上記の操作条件が最も確実な結果を示すことが認められ、気化物の検出は不明確かつ僅少であった。従つて塩化物添加の場合でも、この温度範囲での気化による損失は一応無視できるものと考え、以後の考察から一応省くこととした。

次に添加物の分離効果を見るため NaCl, Na₂CO₃, CaCl₂, CaCO₃ を約 3g 添加し、1000°C で還元ばい焼を行なった結果を示すと Table 2 のごとくである。

かく同一還元条件下では CaCl₂, NaCl, Na₂CO₃ などの添加で分離が良好な結果が得られ、回収率では鉄分で 96~100%, TiO₂ も 60% 以上の成績が得られ。ただ CaCO₃ の場合には添加効果がほとんど無い結果になっている。

Table 1. Results of preliminary test.

NaCl (g)	Temperature (°C)	Composition of reduced product (%)		Degree of reduction (%)	Result of magnetic separation (%)		Recovery (%)	
		T·Fe	TiO ₂		Magnetic	Non-magnetic	Fe	TiO ₂
1.0	1100	70.2	11.25	95.3	99.6	5.3	96.8	13.3
1.0	1100	71.7	11.25	95.5	83.6	9.5	98.0	35.0
1.0	1200	73.6	10.50	96.3	86.6	8.8	96.4	26.2
1.0	1200	70.0	11.75	96.3	79.5	13.8	98.6	56.4

Table 2. Results of reduction roasting of iron sand with various salts.

Additive		Magnetic product (%)				Degree of reduction (%)	Non-magnetic product (%)			Recovery (%)	
Kind	Weight (g)	Yield	M·Fe	Fe ²⁺	TiO ₂		Yield	T·Fe	TiO ₂	Fe	TiO ₂
NaCO ₃	2.72	75.33	82.33	6.48	5.45	87.62	11.08	7.16	52.50	96.81	58.46
NaCl	3.00	63.07	68.70	16.08	4.00	89.07	13.05	10.01	44.75	96.43	61.93
CaCO ₃	2.29	81.73	74.21	4.70	10.60	89.00	12.06	9.10	15.05	100.1	16.70
CaCl ₂	3.00	60.46	83.67	8.31	2.00	96.78	18.87	4.21	43.75	103.6	87.82

Table 3. Results of reduction roasting of iron sand with NaCl.

Added NaCl (g)	Temperature (°C)	Composition of reduced product (%)			Degree of reduction (%)	Magnetic product (%)				Non-magnetic product (%)		
		M·Fe	Fe ²⁺	TiO ₂		Yield	M·Fe	Fe ²⁺	TiO ₂	Yield	T·Fe	TiO ₂
1.0	1000	65.5	3.7	11.75	95.88	83.3	68.8	11.2	9.75	8.2	10.9	43.1
	1000	65.8	3.4	11.50	96.23	82.6	72.0	8.9	9.25	8.5	12.7	43.1
	1100	68.2	3.5	11.25	96.23	83.6	75.6	8.3	9.0	9.5	11.5	44.4
	1100	66.0	4.4	11.50	95.19	83.1	69.2	11.5	8.0	9.1	12.4	46.2
	1200	70.0	2.4	10.75	97.45	83.8	77.5	5.8	6.75	10.5	14.9	44.4
	1200	67.7	3.1	11.75	96.62	82.3	75.1	8.0	8.5	11.3	14.2	43.8
2.0	1000	56.7	5.9	10.25	92.73	69.5	76.1	9.0	6.0	15.0	14.7	37.5
	1000	56.1	5.4	10.75	93.23	67.6	72.3	11.0	7.0	16.6	18.1	35.0
	1100	63.3	2.0	10.25	97.65	70.6	75.7	8.1	6.75	15.6	8.1	43.1
	1200	64.7	2.6	10.25	97.01	73.2	82.1	6.2	4.25	15.7	7.3	45.6
3.0	1000	49.3	6.4	9.75	92.68	56.2	82.4	8.5	3.5	21.1	16.8	33.75
	1000	49.64	10.77	11.23	86.38	61.6	69.4	13.6	5.58	13.4	15.2	50.38
	1000	47.51	7.94	9.43	89.07	63.07	68.7	16.1	4.00	13.05	10.1	44.85

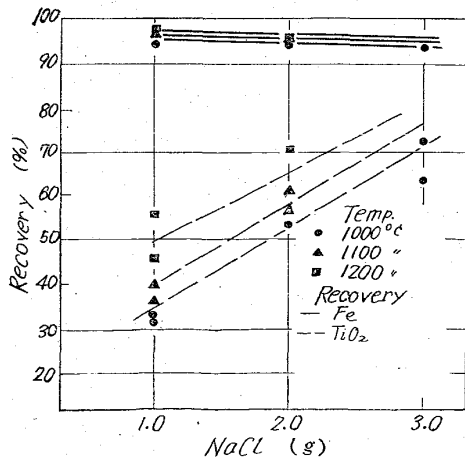
Table 4. Results of reduction roasting of iron sand with Na₂CO₃.

Added Na ₂ CO ₃ (g)	Temperature (°C)	Composition of reduced product (%)			Degree of reduction (%)	Magnetic product (%)				Non-magnetic product (%)		
		M·Fe	Fe ²⁺	TiO ₂		Yield	M·Fe	Fe ²⁺	TiO ₂	Yield	T·Fe	TiO ₂
0.967	1000	66.78	11.80	14.48	88.53	69.27	77.90	6.30	11.55	2.82	—	54.00
	1000	66.88	8.85	11.85	91.31	86.59	76.88	7.29	8.80	3.55	8.18	51.50
1.808	1000	60.23	12.15	10.30	87.18	81.96	78.28	5.68	7.30	7.57	10.55	42.80
	1000	59.58	10.65	9.95	88.43	76.00	83.17	5.40	5.95	12.63	6.80	46.75
	1000	61.73	10.76	10.50	88.67	80.94	78.99	7.40	6.85	8.82	7.75	47.50
2.720	1000	60.12	11.43	10.20	87.81	77.11	85.89	2.14	4.90	12.40	7.83	49.75
	1000	58.05	11.24	9.95	87.62	75.53	82.33	6.48	5.45	11.08	7.16	52.50

3.2 ソーダ塩添加による還元ばい焼試験

予備試験で得た鉄の還元状況と還元時間の関係に従って、ソーダ塩の添加量、ばい焼温度の影響を中心として還元や分離状況を調べた。試験結果の一例を Table 3, 4 に表示する。

以上、処理温度が 1000°C 以上では 60min 保持で還

Fig. 2. Effects of added amount and temperature on the recovery of iron and TiO₂.

元率が 90% をこえ、温度上昇に伴うその増加はあまり目立たない。これから Fe, TiO₂ 回収率を温度と添加量の関係で見ると Fig. 2 のごとくなる。

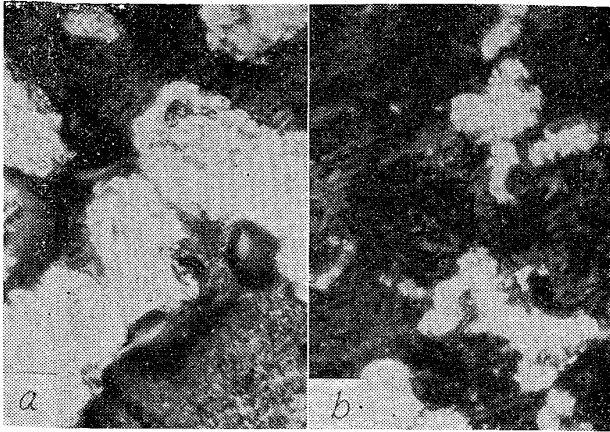
i) 鉄分回収率は添加量が同一であれば、処理温度の上昇で回収率は僅かに増加する。各温度における添加量の影響を見ると、いずれも添加量の増加とともに減少し、その傾向はほぼ同一である。

ii) チタン回収率は添加量が同一であれば温度とともに増大するが、その程度は 100°C で約 10% の上昇を示す。これに対して添加量の増加による分離の変化は大きく、1g の増量で 20% の増加となつている。

iii) NaCl と Na₂CO₃ との比較、Na₂CO₃ 添加試験結果も大略同じ傾向を示し、鉄回収の点では還元過程への影響を全く同一に取扱得ることを示した。ただチタン分の分離はやや劣るが、数値上では実際作業面ではほとんど差が無いといえる。分離操作上の磨砕状況は甚しく異なり、NaCl では作業が容易であるのに反し、Na₂CO₃ 添加試料は焼着し、粒子の固着化のため磨砕作業が困難であつた。このことから磨砕程度の影響がより大きく現われるものと考えられる。

3.3 顕鏡および X 線試験

顕鏡組織の例を Photo. 1 に示す。NaCl と Na₂CO₃ 添加による著しい差は還元鉄の粒度に見られ、後者では

Reduction with a) Na_2CO_3 , b) NaCl Photo. 1. Microstructure of reduced iron sand with Na_2CO_3 or NaCl .(No etching $\times 180$)

還元鉄粒が互いに接触し、相互に結晶成長を行なっている。反面前者ではむしろ粒自身の汚染が目立ち、粒間に融体組織を包含し、接近困難な状態にあつて汚染が急速に進行していることが認められる。不純物の包含状態を鉄粒単位で見ると、 Na_2CO_3 添加のものが大まかで、結晶粒の成長により周辺に移動すると解され、 NaCl 添加では汚染状況から結晶粒の成長よりも汚染反応の進行が迅速であると解される。これらの結果として鉄粒の移動や TiO_2 分離の点から、処理温度で液相として共存する

塩類の挙動も重要な意義をもつことが推測される。

次に生成物の構成を知るべく X 線回折を行なつた。チタン酸ソーダの決定は合成塩の回折結果によつた。 Na_2CO_3 添加試料では還元状態で Na_2OTiO_2 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$ のいずれも見出され、磁着分ではこの中 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ が消失していた。一方 NaCl の場合も還元状態では全ソーダ塩が認められ、少量の遊離 TiO_2 も検出された。磁着分では $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ と TiO_2 が消失し、非磁着物に再現されている。これまで単なる還元で把握し難かつた TiO_2 が NaCl 添加で認められたことは上述の組織の解析からも考察できる。

4. 結 言

以上、チタン分離に関する塩類添加による砂鉄の還元ばい焼試験の結果を要約すれば次のとおりである。

(1) アルカリ、アルカリ土類塩を添加して砂鉄を還元ばい焼すると、含有 TiO_2 をチタン酸塩の形で生成鉄粒から有効に分離できる。

(2) ソーダ塩添加の場合生成チタン酸塩は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$ などで、塩化物を使用すると鉄粒の汚染が還元鉄粒の成長より目立つ。

(3) 塩類添加効果の考察において、処理温度で液相で共存する塩類の挙動がチタン分離の点から重要な意義をもつことが推測される。

文 献

- 1) 上野, 松原, 田中: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 413
- 2) 佐藤, 田口: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 317