

## 論 文

UDC 621.794.48 : 546.723-31

## 塩酸酸洗廃液の噴霧焙焼により副生する酸化第二鉄\*

伊藤俊治\*\*・遠藤一哉\*\*\*・牧 克己\*\*\*\*・上阪 彰\*\*\*\*

## Ferric Oxide Produced by Spray Roasting of HCl Pickling Liquor

Shunji ITOH, Ichiya ENDO, Katsumi MAKI, and Akira KOSAKA

## Synopsis:

Some physical and chemical properties of ferric oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hematite) produced by spray roasting of HCl pickling liquor were examined in order to elucidate following subjects.

(1) The effect of FeCl<sub>2</sub> concentration in sprayed liquor and roasting temperature on mean particle size of fine hematite.

(2) Forming process of hematite granules (agglomerated particles), thermal decomposition process from FeCl<sub>2</sub> to iron oxide and dechlorination process of hematite.

The results are summarized as follows:

(1) The mean particle size of hematite is almost determined by FeCl<sub>2</sub> concentration and roasting temperature.

(2) The thermal decomposition of FeCl<sub>2</sub> is an exothermal reaction. When the roasting temperature is below the melting point of FeCl<sub>2</sub>, the reaction product mainly consists of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. At higher temperatures, the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> content increases.

(3) The weight change of hematite by firing in air coincides with the sum of the decrement of H<sub>2</sub>O and chlorides through desorption and decomposition and the increment of combined oxygen through oxidation of Fe (II) to Fe (III). The desorption of H<sub>2</sub>O and HCl on hematite is completed at about 250°C. Other chlorides in hematite are recognized as FeCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub>.

## 1. 結 言

酸化第二鉄 ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の工業規模による生産は製鉄業における鋼板の硫酸酸洗で生成する廃酸から硫酸第一鉄 (FeSO<sub>4</sub>) 7水塩または1水塩を晶析回収し、これを600~900°Cで熱分解して行なわれていた。しかし、硫酸第一鉄の主たる供給源であった鋼板の酸洗液が硫酸から塩酸に順次切替えられ、硫酸第一鉄を出発原料とする酸化第二鉄の生産は低落の一途をたどった。これに代つて塩酸酸洗廃液 (以下廃酸という) の噴霧焙焼方式による廃酸処理で副生する酸化第二鉄 (以下ヘマタイトという) がフェライト原料用の酸化第二鉄としておもに用いられるようになった。

鉄塩の熱分解により生成する酸化第二鉄に関する研究として、高田<sup>1)</sup>が硫酸鉄、稼酸鉄、硝酸鉄およびオキシ

水酸化鉄を対象として、それぞれの塩につき熱分解過程と生成される酸化第二鉄の粒形について詳細な報告を行なっている。また、塩化鉄について山崎、稲垣、石河<sup>2)3)</sup>は酸化鉄を炭素とともに塩化焙焼し、得られた塩化第二鉄をふたたび熱分解することにより純度の高い酸化第二鉄を得るための研究を行なっている。

しかし、廃酸の噴霧焙焼により得られるヘマタイトの生成条件とその特性に関する報告はない。また、このヘマタイトの利用に関する研究も少ない<sup>4)5)</sup>。

本報では、廃酸から生成されるヘマタイトの生成モデルを推定したのち、この粉末の粉体特性と噴霧焙焼条件との関係を明らかにした。また、このヘマタイトをフェライト用原料として用いる場合、ヘマタイト中に残存する塩素量が問題となる。そこで、ヘマタイトに含まれる塩素の形態と加熱焼成 (以下焼成という) により塩素分

\* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和50年10月14日受付 (Received Oct. 14, 1975)

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

\*\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

\*\*\*\* 川鉄化学(株) (Kawatetsu Chemical Industry Co., Ltd.)

の除去(以下脱塩素という)される過程を熱重量分析を行なつて考察した。さらに、廃酸に含まれる塩化鉄が熱分解され、ヘマタイトが生成する際の熱力学的考察を行なつたので報告する。

## 2. 実験方法

ヘマタイトのロスナー方式による製造工程を Fig. 1<sup>6)</sup> に示す。ここで、廃酸の組成は遊離塩酸 1.0~6.0 wt% 塩化鉄 20.0~30.0 wt% であり、この廃酸を 500~750 °C の焙焼炉(5)に供給し、廃酸を塩酸、水および酸化第二鉄に分解してヘマタイトを得た。

つぎに、焙焼炉内の温度分布測定においては、鋼管製測温用水冷ゾンデを炉頂3箇所より垂直に降下し、炉頂部温度(T<sub>1</sub>)、炉胴部温度(T<sub>2</sub>)を求めた。

顆粒状で得られるロスナーヘマタイトの粒度分布は JIS 標準フルイを用いて求めた。また、ロスナーヘマタイト微粒子の平均粒径の測定は Fisher Scientific Instrument 社製サブシーブサイザー Model 95 で行なつた。

ヘマタイトに含有する塩素分の水洗による脱塩素は蒸留水を用いて回分洗浄により行なつた。また、焼成による脱塩素は所定温度に達した時点でルツボからヘマタイトを採取したのち、デシケーター中で冷却し分析試料とした。

さらに、ヘマタイトの加熱重量変化の測定は島津製作所製の自記示差熱分析装置 DT-2B 型を用いた。このとき約 1.7g のヘマタイト試料の白金ルツボへの充填密度

は約 0.75 g/cm<sup>3</sup> とした。昇温速度 10°C/min、空気流量 150 ml/min とし、各温度における浮力を求めて測定値を補正した。

ロスナーヘマタイトの磁化測定は島津製作所製磁気天秤 MB-2B 型を用い、印加磁場 11 300 Oe で室温から 750°C までの温度範囲で行なつた。ただし、昇温速度は 10°C/min、雰囲気は大気中とした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 ヘマタイトの生成

まず、焙焼炉炉内の温度分布の一例を Fig. 2 に示す。ノズル(4)から 4~5 m 下の炉内温度はこの場合約 670 °C を示し、炉内の中心軸に向かう温度分布はほぼ均一に保たれている。ここで焙焼温度とは T<sub>2</sub> の値を示すことにする。

このような温度分布を持つ焙焼炉に廃酸が供給されると、廃酸中の塩酸、水がそれぞれ塩化水素、水蒸気となり急速に蒸発する。溶存していた塩化鉄は固体となり析出する。さらに、塩化第一鉄は 220°C で結晶水を放出する<sup>7)</sup>。ひきつづき、融点 677°C、沸点 1 023°C<sup>8)</sup>の塩化第一鉄は前述の水蒸気および高温の焙焼ガスに含まれる酸素と反応し、つぎの反応式<sup>9)</sup>

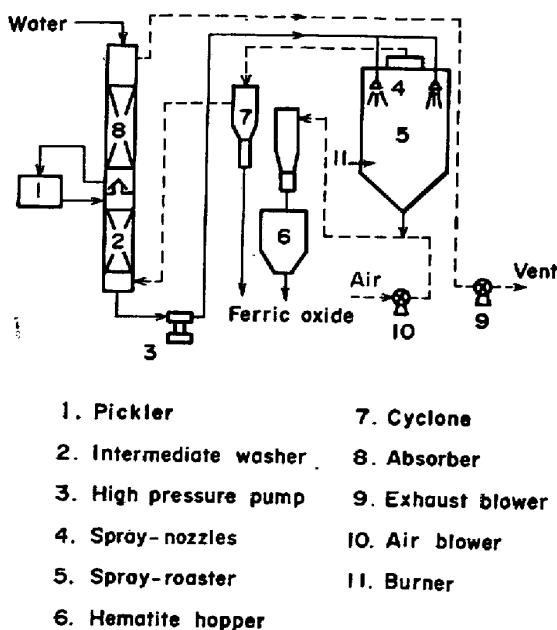


Fig. 1. The manufacturing process of ferric oxide from waste pickle liquor.

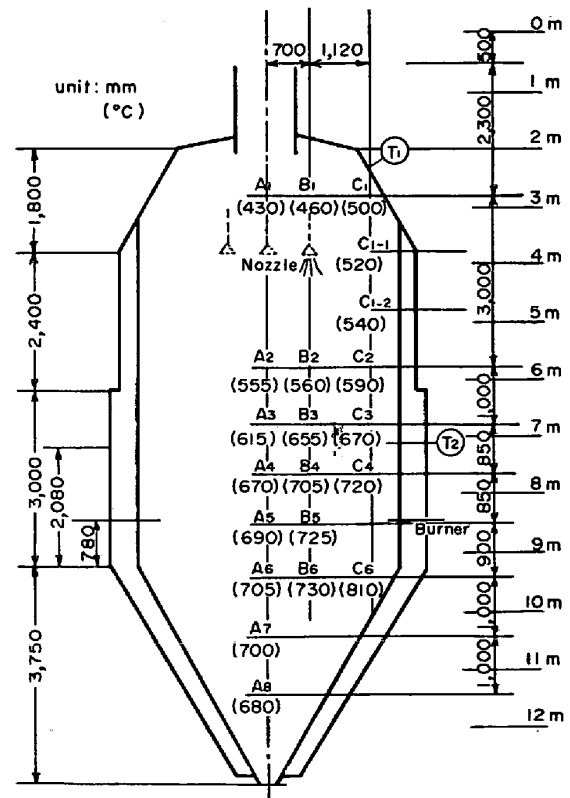
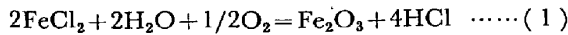


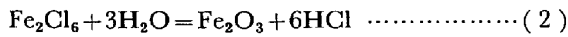
Fig. 2. Temperature distribution in the spray-roaster.



にしたがって酸化第二鉄と塩化水素とに分解される。

ヘマタイトは顆粒として焙焼炉炉底から全量の約85% 次工程のサイクロン(7)から粉末として約 15% 回収される。ここで、炉底から得られるヘマタイトをロースターヘマタイトと呼ぶことにする。

焙焼ガスに含まれ、サイクロンにて回収し得なかつたヘマタイトは中間洗浄塔(2)で捕捉され、廃酸中の遊離塩酸に溶解し、塩化第二鉄となる。この塩化第二鉄も塩化第一鉄と同様、水の蒸発にともなつて 67°C で無水塩となり<sup>7)</sup>、ひきつづき加熱され、300°C で溶融、319°C で気化する<sup>8)</sup>。気体状態の塩化第二鉄<sup>7)</sup>は焙焼ガス中の水蒸気と反応し、つぎの式<sup>10)</sup>にしたがって酸化第二鉄に変化する。



以下ではロースターヘマタイトについて検討する。

Photo. 1 にロースターヘマタイトの走査電顕写真を示す。写真から明らかなように、このヘマタイトは顆粒状中空球体をなし、殻の厚さが 30~100 μm である。球体の殻の一部に大きな孔の存在が認められる。この孔は乾燥あるいは塩化第一鉄の分解末期に顆粒の殻が厚く、比較的ち密に成長する過程で、水分や塩化水素の拡散蒸発が一様に進まず、内圧の上昇で水蒸気と塩化水素が噴出したための噴気孔と考えられる。さらに、この殻は丸み

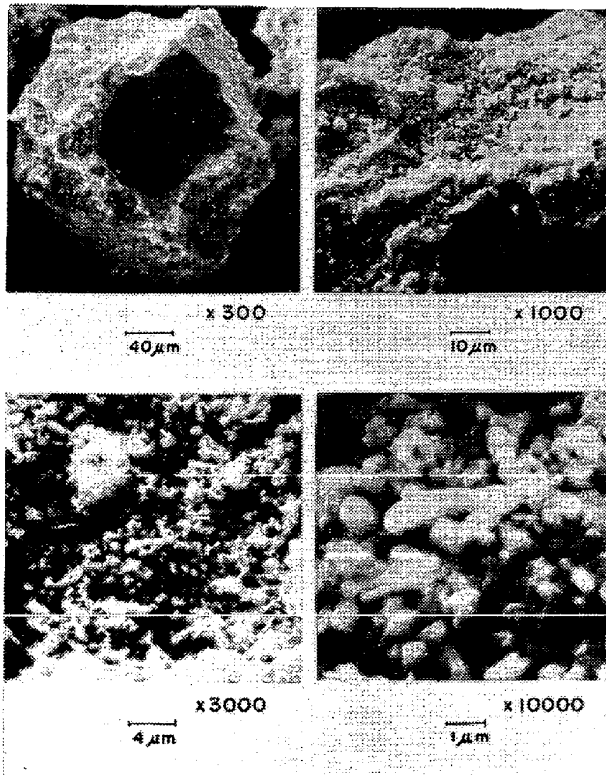


Photo. 1. Scanning electron microphotograph of granulated hematite.

を帯びている微細な酸化第二鉄粒子から構成されていることから、塩化第一鉄が溶融と同時に熱分解反応を受けたものと推定される。

つぎに、ロースターヘマタイトが顆粒状中空球体で得られる現象につき、Fig. 3 の生成モデルを用いて考察する。

まず、廃酸はノズル(4)から噴霧され微細な液滴になつたのち、高温の燃焼ガスに接触し、液滴表面から水の蒸発が開始する。水分の蒸発により塩酸および塩化第一鉄の濃縮がおこり、液滴を形成する廃酸の粘度と表面張力とが大きくなり、液滴はいつそう球状化する。さらに水分の蒸発が進み、塩酸と塩化第一鉄の濃度が増加するにしたがって、塩化第一鉄は微細な結晶として液滴中に晶析しはじめ、ついには液滴表面からの水分と塩化水素の蒸発により表面に塩化第一鉄結晶粒の薄膜(殻)が形成される。この膜を通して水と塩化水素の蒸発が進み、この膜にさらに塩化第一鉄が析出し、結晶粒の成長のほか内部の溶液中にすでに晶析していた微細結晶が付着することによつて結晶粒膜の厚さが増加するものと考えられる。この時点において、酸化第二鉄の単位粒子と顆粒の粒径がほぼ決定されるものと考えられる。水の蒸発が進むにつれ、この塩化第一鉄の結晶粒膜におおわれた液滴

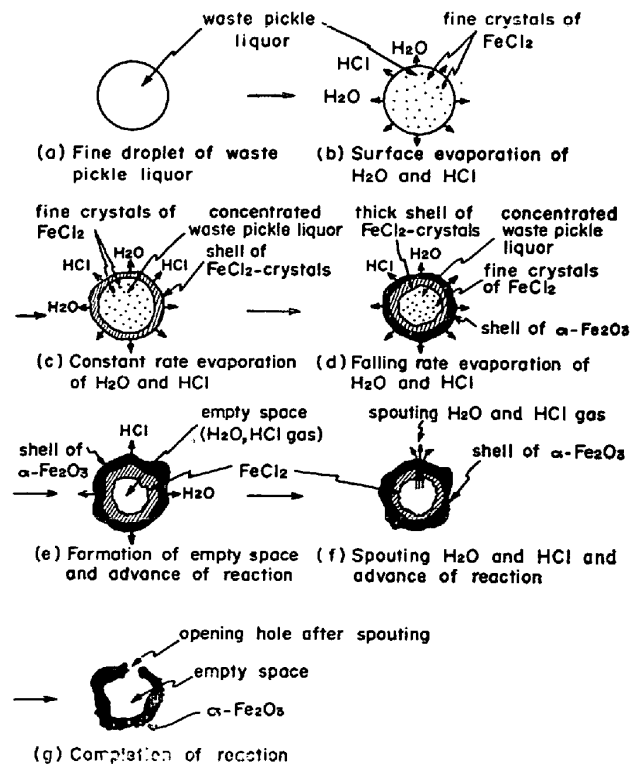


Fig. 3. Formation scheme of granulated roaster hematite from fine droplet of waste pickle liquor by roasting.

の重量は定率的に減少する。同時に自重の減少から焙焼炉内における液滴の落下速度の急激な低下がおり、炉内空間の滞留時間の延長がおこるものと考えられる。

水分と塩化水素の蒸発は表面に形成された結晶粒膜が厚くなるにしたがつて、しだいに減率乾燥<sup>11)</sup>の様相を呈するようになり、表面温度が急速に上昇しはじめ、塩化第一鉄の熔融、さらに(1)式による分解反応が進むものと考えられる。内部に残された水と塩酸は表面の塩化第一鉄と酸化第二鉄とに囲まれた厚い膜を通して蒸発し去り、ひきつづき残りの塩化第一鉄も酸化第二鉄にまで分解されるものと考えられる。

### 3.2 ロースターヘマタイトの粉体特性と噴霧焙焼条件

Fig. 2 の温度分布を有する廃酸処理装置 D (以下 D 系という) で得られる顆粒状ロースターヘマタイトの平均粒径は 200~260  $\mu\text{m}$  となる。また、見掛密度は 0.22~0.37  $\text{g}/\text{cm}^3$  であった。顆粒状ヘマタイトの強度は非常に低く、空気輸送程度の力で微粉末化する。このため顆粒状ヘマタイトは Fig. 1(6) の貯槽まで空気輸送される間に破碎されその結果、粒度分布は 7~9  $\mu\text{m}$  に最大頻度をもつ粉末となる。このとき見掛密度は 0.5~0.6  $\text{g}/\text{cm}^3$  に上昇する。

貯槽から取出されたロースターヘマタイトは 0.1~0.2 wt% の吸着水分を有しており、これを空气中に長時間放置しておくとも吸着水分は増加し 0.5 wt% に達することがある。ロースターヘマタイトの比表面積を BET 法にて測定した結果、4.5~5.5  $\text{m}^2/\text{g}$  の値が得られた。これは Photo. 1 で明らかなように、実際には酸化第二鉄微粒子(以下単位粒子という)の集合体としての比表面積であることから、このような大きな値を示すものと考えられる。

廃酸処理装置 A 系、D 系ロースターヘマタイトを播潰機にて 5 min 間攪拌粉碎して得られた酸化第二鉄の平均粒径はそれぞれ 0.52, 0.90  $\mu\text{m}$  であり、走査電顕などで観察された結果とほぼ一致し、ロースターヘマタイトが焙焼過程で生成したと考えられる単位粒子に粉碎されることがわかった。さらに攪拌粉碎を 55 min 間継続した後、得られた酸化第二鉄の平均粒径はそれぞれ 0.48, 0.83  $\mu\text{m}$  であった。

酸化第二鉄の単位粒子径が A 系と D 系ロースターヘマタイトとで異なることが明らかになったため、廃酸の濃度および焙焼温度が酸化第二鉄の単位粒子径におよぼす影響を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。全塩酸濃度は廃酸に含まれる塩素イオンを塩酸に換算して示してあるが、実際にはその 85~90% が塩化鉄の塩素イオンになっているので、全塩酸濃度と鉄濃度とは正比例の関係に

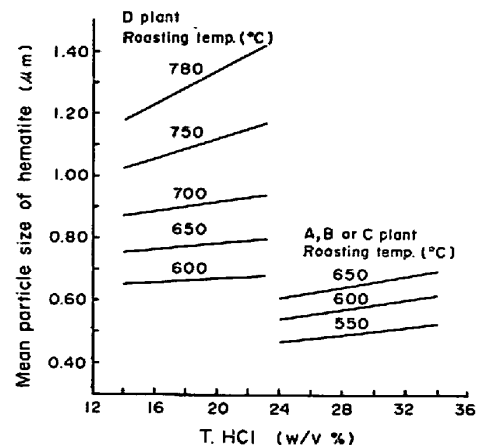


Fig. 4. Dependence of mean particle size of hematite on the concentration of total hydrochloric acid in waste acid sprayed at various roasting temperatures.

ある。酸化第二鉄の単位粒子の平均粒径は塩化鉄濃度および焙焼温度が高くなるにしたがつて大きくなる。前者の理由は Fig. 1 のノズル(4)から噴霧された液滴の単位表面積当りの塩化鉄負荷量が増え、液滴表面での結晶粒の生成が促進されるためと考えられる。後者については、液滴の水分の蒸発速度が速く、液滴内に微細な結晶の核生成が進まぬうち、液滴表面に生成していた塩化鉄結晶に液滴内で濃縮された廃酸から塩化鉄が析出するため単位粒子が大きくなるものと考えられる。また、焙焼温度が高くなり、塩化第一鉄の融点に近づいたにしたがつて単位粒子の平均粒径が大きくなる理由は、急速加熱により塩化第一鉄が熔融し、微細な塩化第一鉄が比較的大きな塩化第一鉄に融着し、第2段めの粒成長が進行することによるものと推定される。

Fig. 5 にロースターヘマタイトを播潰機にて 5 min 間攪拌粉碎したのち、1 t/cm<sup>2</sup> の圧力で成形したときの圧粉密度と全塩酸濃度および焙焼温度との関係を示す。廃酸に含まれる全塩酸濃度を高くし、また焙焼温度を高くすることにより圧粉密度の値を高くできることが明らかになった。なお、単位粒子の平均粒径と圧粉密度の間には正の相関が認められるので、この事実は Fig. 4 において説明したことと同様に解釈される。

廃酸処理装置 A, B, C および D から得られたロースターヘマタイトの全鉄量は 69wt% 以上であり、不純物として Mn が約 0.25wt% 含まれる。これは普通鋼鋼板に含まれていた Mn が酸洗により廃酸に溶出してきたものである。また、Si が 0.005~0.009wt% 含まれている。これらの元素は実際には酸化物として含有されている。このほか塩素分が 0.08~0.20wt% 含まれてい

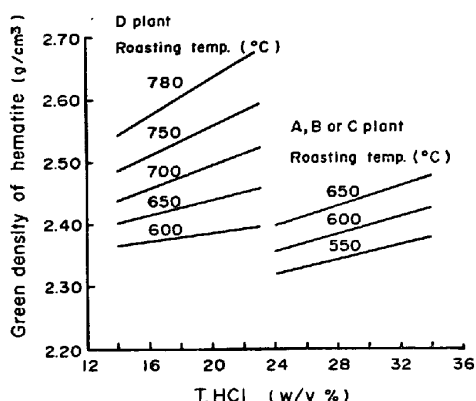


Fig. 5. Dependence of green density of hematite on the concentration of total hydrochloric acid in waste acid sprayed at various roasting temperatures.

Table 1. Dechlorination of roaster hematite by firing or washing.

Plant	Treatment		Chemical composition
	Method*	Condition	Cl <sup>-</sup> (wt%)
B	No Firing	— 700°C × 1hr	0.16 0.05
B	Washing by distilled water	600 ml × 1	0.10
		300 ml × 2	0.09
		200 ml × 3	0.08
		300 ml + 150 ml × 2	0.07
240 ml + 120 ml × 3	0.05		
D	No Firing	— 700°C × 1hr	0.08 0.02

\* Weight of hematite : 100g

る。塩素分を含むこれらのロースターヘマタイトを用いて粉末冶金用鉄粉あるいはフェライト磁石を製造する場合に、塩素化合物を含むガスが発生し公害問題をひきおこすし、後者にあつてはフェライト磁石の磁気特性を劣化させる<sup>12)</sup>原因になる。

### 3.3 脱塩素処理

#### 3.3.1 水洗による脱塩素

ヘマタイトに含まれる塩素量を減少させるための対策として、空気中あるいは水蒸気を含む空気中で焼成し、塩素化合物の分解を行なう方法と水洗により溶解除去する方法とが考えられる。Table 1に蒸留水を用い実験室的にこのヘマタイトを回分洗浄した場合および比較のため、このヘマタイトを大気中、マッフル炉にて焼成したときの塩素分の残留量を示す。

その結果、ロースターヘマタイトの水洗により塩素分を最初の含有量の1/2以下にできることが認められた。したがつて、塩素化合物が水洗によつて水に溶解して除

去されるものと考えられる。

ヘマタイトに含まれる塩素分の低減方法として廃酸の焙焼温度をより高く保ち、塩化鉄の熱分解を促進させる方法も考えられる。たとえば廃酸の焙焼温度を680°Cから780°Cに高めることにより、ヘマタイトに含まれる塩素分は0.18wt%から0.07wt%に低下させることができた。このとき、同時に第一鉄量は0.23wt%から0.49wt%に増加した。この理由についてはあとで述べる。

#### 3.3.2 焼成による脱塩素

焼成による脱塩素の現象を明らかにするため、廃酸処理装置Aで得られるとくに塩素量の多い(0.86wt%)ヘマタイトの空気中における熱重量分析を行なつた。その結果をFig. 6に示す。重量は200°Cまでの昇温で約0.69wt%、400°Cまでに約0.93wt%と急激に減少する。その後、重量は徐々に減少し、600°Cで約1.00wt%、800°Cで約1.04wt%に達する。

一方、マッフル炉で同一試料を加熱してゆく過程でヘマタイト中の第一鉄から計算して求めた酸化第一鉄(FeO)および塩素分の化学分析結果はFig. 7のよう

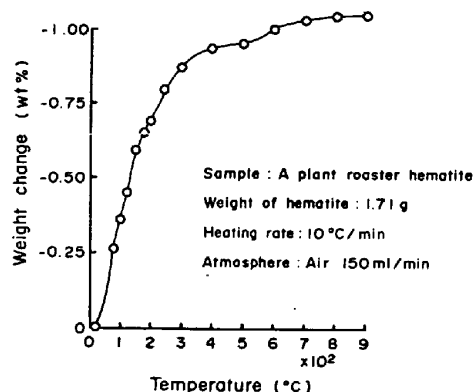


Fig. 6. Weight change of hematite by T.G.A.

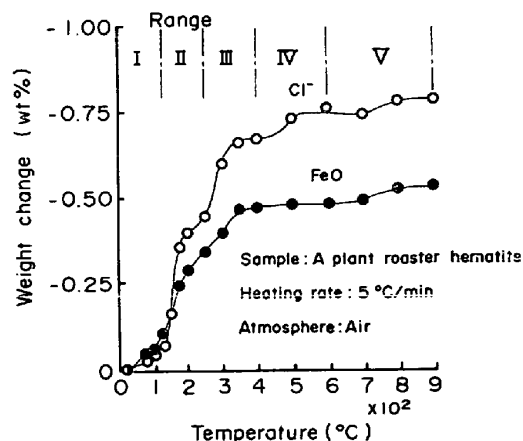


Fig. 7. Weight change of Cl<sup>-</sup> and FeO in hematite by chemical analysis.

に求められた。ヘマタイト中の  $\text{FeO}$  は室温 $\sim$ 400°C および 600 $\sim$ 800°C の範囲においてとくに減少していることがわかる。塩素の減少は焼成開始時、ゆるやかに進行し、その後、150, 280, 450 および 700°C の近傍でとくに進行することが認められた。

また、0.08 $\sim$ 0.20wt% の塩素を含むロースターヘマタイト中に存在する塩素化合物の形態を明らかにすべく X線回折を行なったが、塩素化合物の回折線は認められず、ヘマタイト ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) の回折線のほか非常に弱いマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) の存在が認められたにすぎなかった。そこで塩素量の多いこの A 系ヘマタイトにつき、ふたたび X線回折を試みたが  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の存在が認められただけで塩素化合物による回折線は見いだされなかった。X線回折の精度から推定し、これは塩素化合物の含有量が少ないため、検出が不可能であつたものと考えられる。

さらに、この A 系ロースターヘマタイトの磁化の温度依存性を Fig. 8 に示す。ここで、 $T_N=670^\circ\text{C}$  は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の Néel の点である。この結果によると、室温付近で比較的強い磁化 ( $\sigma \approx 2.0$  c.g.s.e.m.u) を示していたものが約 440°C で消失 ( $\sigma \approx 0.50$ ) し、降温したのち室温での磁化が焼成前の値にくらべて小さく ( $\sigma \approx 0.55$ ) なつていることから、ヘマタイトに含まれる非常に磁化の値が大きい  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (室温で  $\sigma \approx 95$ ) が 440°C 以上の昇温過程で酸化され、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  になつたためと考えられる。この  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  含有量を計算で求めると約 1.55wt% となる。

Fig. 6, 7 の結果を解析するにあたり、含まれる塩素化合物として塩化第一鉄、塩化第二鉄および焙焼反応で生成するヘマタイトおよびマグネタイトが考えられる。

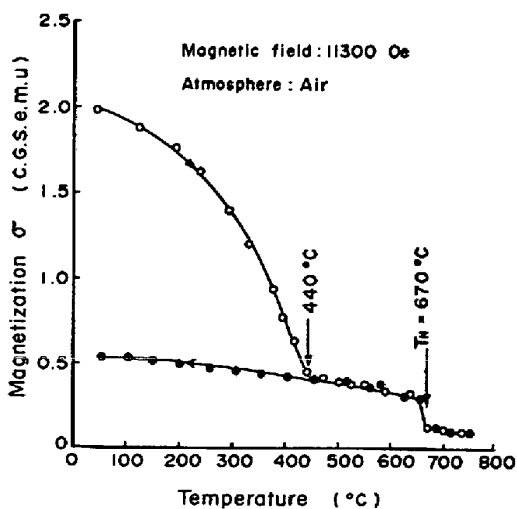


Fig. 8. Magnetization vs. temperature variation for roaster hematite from A plant.

このほか、焙焼過程で生成した吸着水および塩化水素が考えられる。したがって、Fig. 6 に示す昇温過程におけるロースターヘマタイトの重量減少は水分、塩化水素、塩素化合物の塩素分の損失と第一鉄の酸化による重量増加との和である。

#### (1) 第一鉄の減量

Fig. 7 によるとほとんどの第一鉄は室温から 400°C までに減少することから、前述したように  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を構成する第一鉄の酸化が進行し、Fig. 8 の第一鉄の全量が  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  になる温度 (440°C) とほぼ一致する。また、ヘマタイトに含まれる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の含有量は約 1.55wt% と推定したが、この値を  $\text{FeO}$  に換算すると 0.48wt% となり、Fig. 7 に示した 400°C における  $\text{FeO}$  の減少量にほぼ一致する。その後、焼成によつてヘマタイト中の第一鉄は約 900°C まで徐々に減少する。これは塩化第一鉄の熱分解反応が進行することによる第一鉄の減少と考えられる。

#### (2) 塩素分の減量

Fig. 7 で塩素分の減量変化が認められる範囲を便宜上 I $\sim$ V に分ける。

範囲 I (R.T. $\sim$ 130°C) および II (130 $\sim$ 250°C) において、Fig. 8 の磁化測定によると  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を構成する第一鉄の酸化により磁化の値が小さくなることから塩化第一鉄の熱分解のため塩素分が減少するものではなく、すでにヘマタイトに吸着していた塩化水素が脱離することによる減少と考えられる。その値は範囲 I, II においてそれぞれ 0.07, 0.37wt% と求められる。ここで熱重量分析によるヘマタイトの全重量減がそれぞれ 0.45, 0.35 wt% であり、前述の塩素 (塩化水素) の減量を差し引いて得られた 0.38, -0.03wt% は吸着水分の脱離による重量減と考えられる。なお後者の -0.03wt% は測定の誤差である。また吸着水分の脱離は 130°C 以前に完了するものと推定される。

つぎに範囲 III (250 $\sim$ 400°C) における塩素減量は Fig. 7 から 0.23wt% と求められる。この塩素減量は塩化水素の脱離が屈曲点 250°C 前後で完了しているものと考えられること、400°C 以下では第一鉄の減少がマグネタイトの酸化によるものと推定されることから塩化第一鉄によるものではなく、塩化第二鉄の塩素の減少によるものと考えられる。範囲 III における重量変化は Fig. 6 から 0.14wt% と認められ、塩素の重量減 0.23wt% よりも小さい。この塩素が塩化第二鉄に対応するものとし、第二鉄がヘマタイトとして存在する場合の結合酸素量を求めると 0.05wt% の増加となる。また範囲 III までに第一鉄 ( $\text{FeO}$ ) が第二鉄 ( $\text{FeO}_{1.5}$ ) に変化するときの酸素

増加量は 0.04wt% と求められる。したがって、塩素減量と酸素増量との和がヘマタイトの重量減少に一致することから塩素の減量は塩化第二鉄の分解により発生するものとした推定が正しいものと考えられる。

範囲Ⅳ (400~600°C) では第一鉄の減少がほとんど認められず、塩素の減少が認められることから主として塩化第二鉄の分解が進行しているものと推定される。この温度範囲では第一鉄の塩素減量は 0.02wt% である。全塩素減量とこの値との差 0.05wt% を塩化第二鉄の塩素減量に対応すると仮定すると、塩化第二鉄の重量は 0.08 wt% となる。この量の塩化第一鉄が酸化第二鉄になるときの酸素増量は 0.02wt% (塩化第二鉄に対応する酸素増量はほぼ 0 に近い) となり塩素減量と酸素増量との和は 0.05wt% となりヘマタイトの全重量減 0.06wt% にほぼ一致する。

同様に範囲Ⅴ (600~900°C) において、第一鉄の減量 0.05wt% が塩化第一鉄によるものと仮定すると、塩素減量 0.06wt% と酸素増量 0.01wt% との和がヘマタイトの全減量 0.04wt% に一致することから塩化第一鉄の分解の仮定が正しいことが認められる。

これらの考察は Table 2 のようにまとめられる。この表でまず、ヘマタイトの室温から 900°C までの焼成による塩素減量は 0.80wt% となり、Fig. 6 で得られた 0.78wt% に近い。つぎに塩素減量と吸着水分の脱離量および第一鉄の酸化による酸素増量との和は 1.03wt% の減となり、Fig. 6 で得られた値と一致する。これらの考察からヘマタイトに含まれる塩素分は塩化水素、塩化第一鉄および塩化第二鉄としてそれぞれ 0.45, 0.13 および 0.43wt% であること、またマグネタイトは 1.50 wt% 含まれることが明らかになった。しかし、これら

の含有量はある特定の条件で製造した A 系ロースターヘマタイトについて行なつた考察であり、すべてのヘマタイトについて適用されるものではない。しかし、全塩素分のうち約 50 wt% が塩化水素の状態に吸着されており、約 40wt% が塩化第二鉄を主とする塩化鉄として存在するものと考えてよいことがわかつた。また、残部の 10wt% の塩素分については 900°C までの加熱によつてもなおかつヘマタイトに残存するが、その存在形態については明らかにすることができなかつた。

### 3.4 脱塩素ヘマタイトの粉体特性

ロータリーキルンを用いた焼成により脱塩素したロースターヘマタイトの諸特性と単位粒子の平均粒径との関係を Fig. 9 に示す。ヘマタイトの平均粒径が増大するとタップ密度、嵩密度、圧縮密度は増大するが、収縮率、塩素量は減少する。塩素含有量が少ないとき、平均粒径が増大する理由はロータリーキルンでの脱塩素が完全になされると同時に、ヘマタイト単位粒子の凝集または焼結が進行するためと考えられる。ロータリーキルン焼成法では塩素含有量が低く (たとえば 0.06wt% 以下) かつ、平均粒径の小さい (たとえば 0.7μm 以下) ヘマタイトを得ることは不可能である。

また、廃酸中の塩化鉄濃度、焙焼温度などの噴霧焙焼条件を変えて、塩素分が多く、平均粒径の小さいヘマタイトを製造したのち、塩素量の少ないヘマタイトとするために焼成による脱塩素法を採用しても小さい平均粒径を持つヘマタイトは得難いと思われる。

粉末の一般的性質からすると平均粒径が大きい場合には比表面積が小さくなり、焼結性が低下するので大きい収縮率が得られない。この低塩素ヘマタイトの場合にもこの傾向を示す。

Table 2. Results of T.G.A and chemical analysis of hematite and presumed compounds in hematite. (wt%)

Range	Temp. (°C)	Observed weight change of			Presumed weight change of		Weight change of presumed compounds in hematite					Presumed weight change of hematite $\Delta W'$
		hematite by T.G.A	chloric ion by C.A.	FeO by C.A.	chloric ion	combined oxygen	moisture	chlorides			magnetite	
		$\Delta W$	$\Delta Cl$	$\Delta FeO$	$\Delta Cl'$	$\Delta O$	$\Delta H_2O$	$\Delta HCl$	$\Delta FeCl_2$	$\Delta FeCl_3$	$\Delta Fe_3O_4$	
I	R.T.	-0.45	-0.07	—	-0.07	—	-0.38	-0.07	0	0	—	-0.45
II	130~250	-0.35	-0.37	—	-0.37	—	(+0.03)	-0.38	0	0	—	-0.34
III	250~400	-0.14	-0.23	-0.46	-0.23	+0.09	0	0	0	-0.35	-1.50	-0.14
IV	400~600	-0.06	-0.07	-0.02	-0.07	+0.02	0	0	-0.04	-0.08	0	-0.05
V	600~900	-0.04	-0.04	-0.05	-0.06	+0.01	0	0	-0.09	0	0	-0.05
Total weight change		-1.04	-0.78	-0.53	-0.80	+0.12	-0.35	-0.45	-0.13	-0.43	-1.50	-1.03

T.G.A. : Thermo-gravimetric analysis  
C.A : Chemical analysis  
 $\Delta W' = \Delta Cl' + \Delta H_2O + \Delta O$

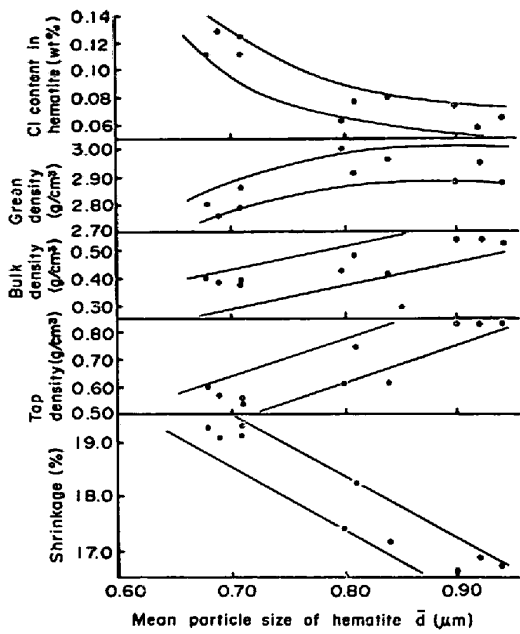


Fig. 9. Relation between properties of dechlorinated hematite by firing and mean particle size.

3.5 ヘマタイト生成の熱力学的考察

塩化鉄の熱分解反応は(1)および(2)式で示されるが、これら熱分解反応の平衡熱力学的考察を行なうとともに、前述したようにロースターヘマタイト中に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の存在が認められる理由を明らかにする。

O. KUBACHEWSKI<sup>13)</sup>, 三浦<sup>11)</sup>, H. H. KELLOGG<sup>14)</sup>, H. SCHÄFER<sup>15)</sup>らのデータを用い、(1)式に示す塩化第一鉄の焙焼反応とその際の反応の自由エネルギー変化は塩化第一鉄が固体 ( $\Delta G_3$ ), 液体 ( $\Delta G_4$ ) の場合について、そ

れぞれ

$$\Delta G_3 = -1000 - 79.84T + 16.38T \log T \dots\dots (3)$$

$$\Delta G_4 = -17100 - 89.30T + 24.86T \log T \dots\dots (4)$$

と求められる。

つぎに、(2)式の塩化第二鉄の焙焼反応の自由エネルギー変化を、O. KUBACHEWSKI<sup>13)</sup>らのデータを用いて求めると、塩化第二鉄が固体 ( $\Delta G_5$ ), 液体 ( $\Delta G_6$ ) の場合について、それぞれ

$$\Delta G_5 = 38460 - 131.08T + 15.35T \log T \dots\dots (5)$$

$$\Delta G_6 = 2090 - 49.14T + 9.14T \log T \dots\dots (6)$$

となる。

ひきつづき、(1)式の塩化第一鉄が固体、液体のときの反応熱を、また(2)式の塩化第二鉄が固体、液体のときの反応熱をそれぞれ  $\Delta H_3$ ,  $\Delta H_4$ ,  $\Delta H_5$ ,  $\Delta H_6$  とすると、熱力学の関係を用いて、自由エネルギー変化から

$$\Delta H_3 = -1000 - 7.11T \dots\dots (7)$$

$$\Delta H_4 = -17100 - 10.80T \dots\dots (8)$$

$$\Delta H_5 = 38460 - 6.67T \dots\dots (9)$$

$$\Delta H_6 = 2090 - 3.97T \dots\dots (10)$$

と求められる。

(1)および(2)式の反応の 100°C から 1000°C までの反応の自由エネルギー変化および反応熱を Table 3 に示す。塩化鉄の分解反応はいずれもわずかではあるが発熱をともなつて進行することがわかる。したがつて、廃酸の焙焼に必要な熱量は塩化水素の分離熱、水の蒸発熱、塩化鉄の晶出熱およびおのおのの物質の顕熱によつて占められる。

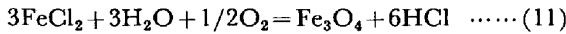
Table 3. Calculated free energy change and enthalpy change for the three reactions.\*

Temperature (°C)	Free energy change of the reaction (kcal)			Enthalpy change of the reaction (kcal)		
	$\Delta G_3, \Delta G_4$	$\Delta G_{12}, \Delta G_{13}$	$\Delta G_5, \Delta G_6$	$\Delta H_3, \Delta H_4$	$\Delta H_{12}, \Delta H_{13}$	$\Delta H_5, \Delta H_6$
100	-15.07	+ 0.94	+ 4.29	- 3.65	+ 29.25	+ 35.97
200	-18.04	- 5.21	- 4.13	- 4.36	+ 23.10	+ 35.31
300	-20.86	-11.12	-12.40	- 5.07	+ 22.20	+ 34.64
400	-23.56	-16.84	-13.59	- 5.78	+ 21.13	-11.49
500	-26.15	-22.39	-15.48	- 6.50	+ 20.06	-13.39
600	-28.64	-27.84	-17.34	- 8.21	+ 19.00	-15.25
700	-31.71	-34.13	-19.15	-27.61	-11.60	-17.06
800	-32.08	-36.34	-20.92	-28.69	-13.21	-18.82
900	-32.35	-38.44	-22.64	-29.77	-14.83	-20.55
1000	-32.52	-40.39	-24.34	-30.85	-16.45	-22.25

\*  $2FeCl_2(s. \text{ or } l.) + 2H_2O(g) + 1/2O_2(g) = Fe_2O_3(s) + 4HCl(g)$   
 $\Delta G_3, \Delta H_3$  for solid state  
 $\Delta G_4, \Delta H_4$  for liquid state  
 $3FeCl_2(s. \text{ or } l.) + 3H_2O(g) + 1/2O_2(g) = Fe_3O_4(s) + 6HCl(g)$   
 $\Delta G_{12}, \Delta H_{12}$  for solid state  
 $\Delta G_{13}, \Delta H_{13}$  for liquid state  
 $2FeCl_3(s) \text{ or } Fe_2Cl_6(g) + 3H_2O(g) = Fe_2O_3(s) + 6HCl(g)$   
 $\Delta G_5, \Delta H_5$  for solid state  
 $\Delta G_6, \Delta H_6$  for vapor state  
 Melting point of  $FeCl_2$ : 677°C (950°K)  
 Boiling point of  $FeCl_3$ : 319°C (592°K)



前述した反応のほか、つぎの式で示される反応



により、塩化第一鉄から四三酸化鉄が同時に生成することが考えられるので検討する。(11)式の塩化第一鉄が固体、液体のときの反応の自由エネルギー変化をそれぞれ  $\Delta G_{12}$ ,  $\Delta G_{13}$  とすると、

$$\Delta G_{12} = 28\,310 - 136.57T + 24.57T \log T \dots\dots(12)$$

$$\Delta G_{13} = 4\,160 - 150.76T + 39.29T \log T \dots\dots(13)$$

と計算され、同様にエンタルピー  $\Delta H_{12}$ ,  $\Delta H_{13}$  は

$$\Delta H_{12} = 28\,310 - 10.67T \dots\dots\dots(14)$$

$$\Delta H_{13} = 4\,160 - 16.19T \dots\dots\dots(15)$$

と求められる。これらの式から求めた各温度における(11)式の反応の自由エネルギー変化およびエンタルピー変化を Table 3 に追加して示した。

塩化第一鉄の熱分解反応は塩化第一鉄の融点  $677^\circ\text{C}$  を境に、それより低い温度では酸化第二鉄の生成反応が有利に、また、その温度より高いときには四三酸化鉄の生成が優勢になることが明らかになった。

なお、ヘマタイトに含まれる塩素分を低減するため、高温の焙焼で得られたヘマタイト中には第一鉄が増加することがこの考察から明らかになる。たとえば  $780^\circ\text{C}$  の焙焼温度で得られたヘマタイトの X 線回折における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の回折ピークは  $680^\circ\text{C}$  で得られたものにくらべて明らかに鮮明で大きい。

(1)式で表わされる塩化第一鉄の焙焼反応には焙焼ガス中の酸素が関与している。焙焼の際、酸素分圧が低下すると酸化第二鉄の生成が進行しがたくなり、四三酸化鉄の生成量が増加するものと予想される。いま、(1)式の反応において塩化第一鉄が固体、液体についてそれぞれの平衡定数を  $K_{(s)}$ ,  $K_{(l)}$  とすると、これらの値はつぎのように求められる。

$$\begin{aligned} \log K_{(s)} &= \log(P_{\text{HCl}}^4/P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5}) \\ &= 17.45 - 3.58 \log T + (219/T) \dots\dots\dots(16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log K_{(l)} &= \log(P_{\text{HCl}}^4/P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5}) \\ &= 19.52 - 5.43 \log T + (3\,738/T) \dots\dots\dots(17) \end{aligned}$$

廃酸の焙焼温度 ( $T$ ) が  $773 \sim 1\,023^\circ\text{K}$  の範囲では  $K_{(s)}$  および  $K_{(l)}$  の値は 1 にくらべて非常に大きく、実質的に焙焼ガス中の酸素分圧の低下に関係なく反応が進行すると考えてよい。したがって、焙焼ガスの酸素分圧の変化による四三酸化鉄の生成はとくに考慮する必要がないことが明らかになった。同様に(11)式の塩化第一鉄から四三酸化鉄が生成する反応についても酸素分圧低下による影響はほとんどないと考えてよい。

したがって、純度の高い酸化第二鉄から成るヘマタイトを得るための廃酸の焙焼温度の上限は  $677^\circ\text{C}$  である

ことが確められた。なお、焙焼温度の下限は本報では考察しなかつたがヘマタイトの塩素分を  $0.3\text{wt}\%$  以下に抑えるためと、廃酸処理装置に使用される材質上の問題とから約  $550^\circ\text{C}$  が下限と考えられる。

#### 4. 結 言

塩酸酸洗廃液の焙焼から副生する酸化第二鉄(ヘマタイト)の物理的、化学的性質について測定を行ない、その特性を明らかにした。ひきつづき、ヘマタイトの大部分を占めるロースターヘマタイトの生成条件について考察を行なつた。また、ロースターヘマタイトの加熱焼成によつて塩素分が除去される過程につき、熱重量分析を行ない、塩素分の含まれる形態につき考察を行なつた。さらに、廃酸に含まれる塩化鉄の熱分解反応を熱力学的に考察した。その結果、つぎのことが明らかになった。

(1) ロースターヘマタイトは中空顆粒状で生成する。顆粒を形成する殻は平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  前後の微細な酸化第二鉄の単位粒子からなり、簡単におのおのの単位粒子に解砕することができる。この顆粒状ロースターヘマタイトの生成モデルを推定した。

(2) 単位粒子の平均粒径は噴霧される廃酸の鉄濃度およびそのときの焙焼温度が高いほど大きくなる。このとき得られるヘマタイトの圧粉密度は増大する。

(3) 廃酸に含まれる塩化第一鉄の熱分解反応は発熱反応である。この反応は塩化第一鉄の融点 ( $677^\circ\text{C}$ ) を境に、それより低い温度では酸化第二鉄の生成が有利に、またその温度より高い温度では酸化第二鉄の生成と同時に四三酸化鉄の生成が進行する。したがって塩化第一鉄から純度の高い副生ヘマタイトを得るための焙焼温度の上限は  $677^\circ\text{C}$  であることを明らかにした。

(4) 熱重量分析による重量変化と任意の温度まで加熱したヘマタイトの化学分析結果とから塩素化合物および吸着水分の存在量の計算を行なつた。塩素分の減量、脱離水の減量と反応で空気中より化合するとした酸素増量の和は熱重量分析による重量減量とよい一致が認められた。

(5) ヘマタイトの  $900^\circ\text{C}$  までの加熱焼成による重量減量は約  $1.0\text{wt}\%$  であつた。はじめに吸着していたと考えられる水分および塩化水素は  $250^\circ\text{C}$  までの焼成で脱離を完了する。ヘマタイト中の他の塩素化合物としては塩化第一鉄および塩化第二鉄が存在する。

(6) ヘマタイトに含まれている塩素量の約  $90\text{wt}\%$  は  $900^\circ\text{C}$  までの焼成において除去されることが明らかになった。しかし、残存する塩素化合物の形態については明らかにすることができなかった。

終りに、本研究に御協力いただいた川崎製鉄(株)技術研究所宮川亜夫博士、高城重彰氏、川鉄化学(株)製造部安部英司、星野実、横田武の各氏にお礼を申し上げます。

### 文 献

- 1) 高田: 粉体および粉末冶金, 4(1958), p. 120; 4(1958), p. 139
- 2) 山崎, 稲垣, 石河: 電気化学, 31(1963), p. 46
- 3) 稲垣, 石河, 山崎: 電気化学, 31(1963), p. 322
- 4) M. J. RUTHNER, H. G. RICHTER, I. L. STEINER: FERRITS, Proceedings of the International Conference, TOKYO, (1971), p. 75 [University of Tokyo Press]
- 5) 伊藤, 森岡, 遠藤: 粉体および粉末冶金, 20(1973), p. 147
- 6) 岸高, 谷原, 伊藤, 宮川, 嗟峨: 川崎製鉄技報, 1(1969), p. 53
- 7) R. J. MEYER: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, G.m.b.H., 8 Auflage, 57B (1967), p. 197 [Weinheim]
- 8) 日本化学会編: 化学便覧, 基礎編-I (1966) [丸善]
- 9) Sheet Metal Industries, (1963), p. 813
- 10) ibid, (1966), p. 718
- 11) 三浦, 大内, 新谷, 大谷: 化学工学, 35(1971), p. 643
- 12) 伊藤, 梶永, 今井, 遠藤: 粉体および粉末冶金, 21(1974), p. 132
- 13) O. KUBACHEWSKI, E. EVANS: Metallurgical Thermochemistry, 4th. ed, (1967), [Pergamon Press]
- 14) H. H. KELLOGG: J. Metals, 188(1950), p. 862
- 15) H. SCHÄFER, G. BRELL: Z. Anorg. allg. Chem., 283(1956), p. 304