

Na₂O-B₂O₃系フラックスによる鉄鉱石中の不純物の除去

© 1990 ISIJ
 技術報告
 //

工藤節子*・水渡英昭*²

Removal of Impurities in Iron Ore by Na₂O-B₂O₃ Flux

Setsuko KUDO and Hideaki SUITO

Synopsis :

Removal of impurities in fine-grained iron ore with Na₂O-B₂O₃ flux and its mechanism have been investigated by use of the flux leaching and the recrystallization methods. The isolated impurities as well as those on the surface of ore particles were removed by the former method, while the inclusions present inside the particles together with the above-mentioned impurities were removed by the latter method. In the flux leaching method, the high yield of iron oxide and the low content of impurities were obtained at flux compositions of Na₂O·2B₂O₃ and 2Na₂O·5B₂O₃. The contents of Si, Al, Ca, Mg, Mn, V decreased with increasing temperature from 850°C to 1450°C; these observations were explained by the break up of ore particles and the increase of the amount of recrystallized iron oxide. About 80% of iron oxide yield was obtained in both flux treatments by use of the Na₂O·2B₂O₃ flux.

Key words : purification ; iron ore ; high temperature ; flux leaching method ; recrystallization method.

1. 緒 言

鉄鉱石中の不純物は山元で比重，磁力，浮遊選鉱等によって除去されるが，工業材料用の原料粉体として使用するには，さらにかかりの量の不純物を除去しなければならない。一方，Na₂O-B₂O₃系フラックスがそれ自身水溶性であり，種々の不純物を水溶性の化学種に変え得ることはよく知られている。著者らはこのような性質に着目して，Na₂O-B₂O₃系フラックスを用いて次の二つの方法で鉄鉱石を純化することを試みた。すなわち，粉鉱石をNa₂O-B₂O₃系フラックスと混合し，1)低温(850°C~950°C)において固-液共存状態で処理する「フラックス浸出法」と，2)高温(1400°C~1450°C)で完全に溶解後析出凝固させる「再結晶法」である。本研究ではこれらの方法による粉鉱石中の不純物の除去率と除去機構を種々の実験条件下で検討した。

2. 実 験

2.1 原料および試薬

本研究では原料として MBR 鉱石 (α -Fe₂O₃ にわずかに Fe₃O₄ が混入)，MBR テーブル精鉱 (同上)，ロメラ

ル鉱石 (Fe₃O₄) の3種類の鉄鉱石とそれらの鉱石より不純物濃度の低い塩化鉄焙焼酸化鉄[†]を選んだ。超音波および攪拌によって分散させ，レーザー回折式粒度分析計で測定した平均粒径はそれぞれ，41，57，60，11 μmであった。原料中の不純物濃度を Table 1 に与える。原料はいずれも 150°C で乾燥して使用した。

Na₂O-B₂O₃系フラックスとしてはモル比 ($n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$) = 2/1, 3/2, 1/2, 2/5 を用いた。Na₂O·2B₂O₃ 以外のフラックスは Na₂O·2B₂O₃ に Na₂CO₃ または B₂O₃ を所定の割合で混合し，あらかじめ Pt りつば中で溶融したものとおよび NaCl や NaF を用いた。Na₂O·2B₂O₃ ([SiO₂] < 0.017 wt%, [Al₂O₃] < 0.003 wt%), B₂O₃ ([SiO₂] < 0.010 wt%, [Al₂O₃] < 0.002 wt%), Na₂CO₃ ([SiO₂] < 0.005 wt%, [Al₂O₃] < 0.004 wt%) および NaCl や NaF はいずれも特級試薬である。塩酸および硝酸は精密分析用試薬，フッ酸は超高純度試薬を

[†] 熱延鋼板の表面の酸化鉄を塩酸(または硫酸)で酸洗処理した時に生じるピックリング廃酸を焙焼したものである。

平成元年4月本会講演大会にて発表 平成元年7月6日受付 (Received July 6, 1989)

* 東北大学選鉱製錬研究所 理博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D. (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

Table 1. Contents of impurities in raw materials (wt%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Mn	Ti	Zn	V
Roasted product of waste pickle liquor	0.033	0.055	0.015	0.010	0.025	0.25	0.002	—	0.001
MBR ore	0.88	0.57	0.022	0.045	0.002	0.47	0.023	0.007	0.005
MBR ore (Table feeded)	0.35	0.22	0.020	0.036	0.002	0.23	0.024	—	0.006
Romeral ore	7.16	1.61	2.47	1.75	0.26	0.066	0.13	0.004	0.29

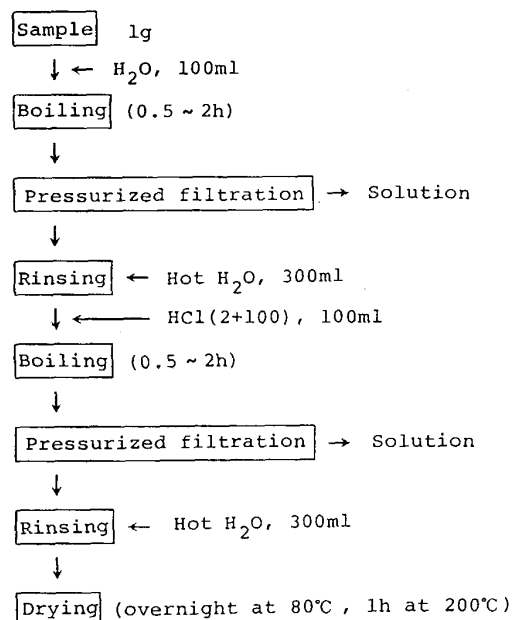


Fig. 1. Washing flow sheet after the flux treatment for iron oxide.

使用した。水はイオン交換後、蒸留して用いた。

2.2 実験方法

SiC 発熱体の縦型抵抗炉を用いて、Pt るつば (内径 36 mm, 高さ 37 mm) 中で原料とフラックスを大気下で混合または溶解し、Pt 棒により 10.5 rad/s で攪拌した。所定時間後、るつばごと取り出して銅板上で急冷した。特に記載しなければ、原料とフラックスは一回の実験にそれぞれ 10 g 用いた。処理時間は数分~3 d, 処理温度は 850°C~1450°C を選んだ。

フラックス処理後に主として用いた洗浄方法 (酸化鉄とフラックスの分離方法) を Fig. 1 に示す。この方法は $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2, 2/5$ および NaCl の各フラックスで処理した試料に適用した。 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 2/1, 3/2$ および NaF の各フラックスで処理した試料に対しては、特に記載しなければ水を加えて煮沸する操作を行わず、HCl (2+100) の代わりに HNO₃ (2+25) を用いて洗浄した。フラックス処理後の Ti の除去について検討するために、0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ で直接洗浄することも試みた。また、フラックス法との比較のために行ったフッ酸による処理方法を Fig. 2 に示す。ろ過は酸化

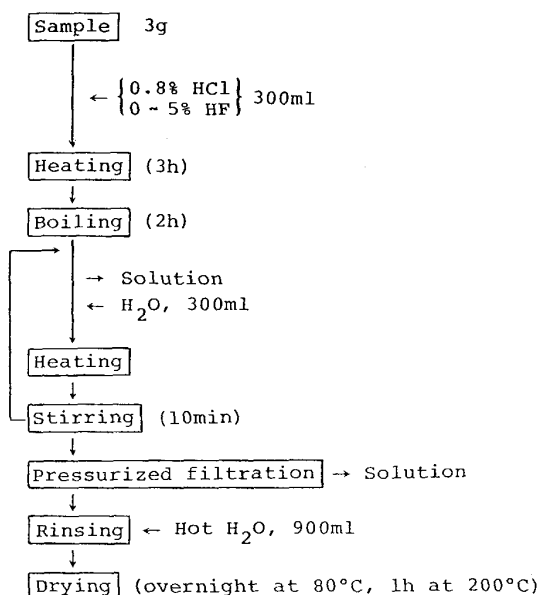


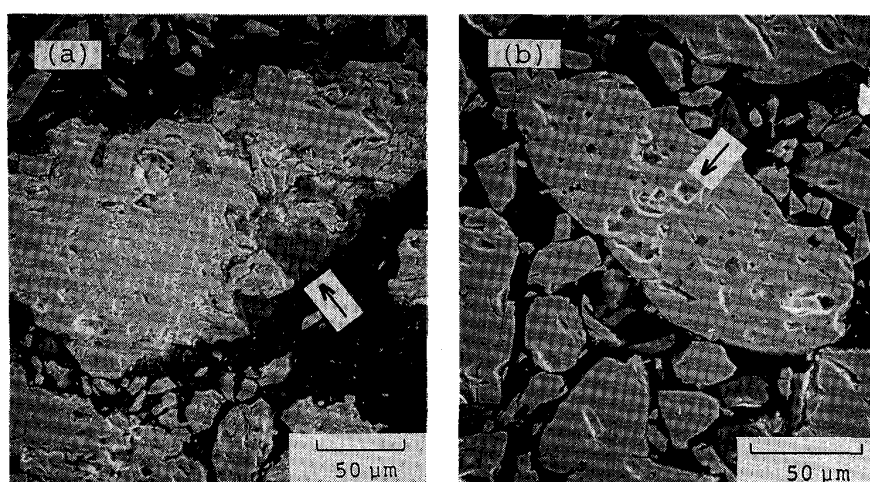
Fig. 2. Flow sheet of the HCl-HF treatment for iron oxide.

鉄の粒径に応じて開孔径 0.1, 0.45, 1 μm のメンブランフィルター (直径 90 mm) を用いて、窒素圧力 (0.5~4) × 10⁵ Pa の加圧下で行った。

酸化鉄とフラックスの各部位について、SEM 観察および EPMA 測定を行った。酸化鉄中の Na は原子吸光分析法 (JIS-M-8204), その他の元素は Na₂O₃ で溶解後、塩酸と硝酸で加熱溶解し、ICP による発光分光分析法により定量した。Ti の分析にはジアンチピリルメタン吸光光度法 (JIS-M-8219) も併用した。フラックス処理した場合の鉄歩留りは処理後の試料全体を均一に粉碎して洗浄し、ろ液中の Fe の分析値とろ過物の重量から求めた。ここで、ろ液中の Fe の分析値からは、フラックス処理によりフラックスに溶解した酸化鉄の重量が得られる。

3. 結果および考察

粉鉱石中の不純物の分布状態は、たとえば Photo. 1 に示すように MBR 鉱石の表面に存在する脈石 (a) (41 wt%SiO₂, 34 wt%Al₂O₃), ロメラル鉱石に細かく分布する介在物 (b) (20 wt%SiO₂, 17 wt%Al₂O₃, 1.0 wt%CaO, 17 wt%MgO, 0.2 wt%MnO, 1.5 wt%TiO₂, 0.6 wt%V₂O₅),



(a) MBR ore (b) Romeral ore
Photo. 1. Distribution of gangues in iron ore particles.

鉱石中に固溶しているもの、粒界に局在しているもの、選鉱過程で選鉱しきれずに遊離で存在するものに分けられる。フラックス浸出法では、表面に存在する脈石および遊離の不純物は溶融フラックス中に溶解することが期待されるのに対して、内部に存在する介在物は鉱石の細粒化によってのみフラックスと接し除去できると考えられる。鉱石中に固溶している不純物の濃度は平衡論的には固体酸化鉄と溶融フラックス間の分配係数に依存して決まるが、固体酸化物中での種々の元素の拡散はきわめておそいことが知られている。均一に存在する不純物は鉱石と共にフラックスに溶解するため、鉱石が純化されることにはならない。一方、再結晶法はフラックス浸出法では除去できない不純物に対しても有効であることが期待できる。

不純物の除去機構を明らかにするためにフラックス組成、処理時間、鉱石に対するフラックスの重量比 (W_{Flux}/W_{Ore})、処理回数、処理温度等を変化させて行った実験結果を以下に述べる。不純物としては Si, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, V, Na, B について検討した。

3.1 処理後の酸化鉄とフラックスの分離

フラックス処理した試料を Fig. 1 の方法にしたがって水とともに煮沸した時の水の pH は、フラックス組成に依存する。 $n_{Na_2O}/n_{B_2O_3} = 2/1, 3/2, 1/2, 2/5$ の各フラックスを用いて MBR テーブル精鉱を 850°C で 5 h 処理した時の pH (23°C) は、12.5, 12.2, 9.3, 9.1 であった。このような液性では化学種によっては加水分解や水酸化鉄(III)への吸着がおり、その後の酸による洗浄が不可欠となる。酸溶液としては洗浄効果が高く、酸化鉄を溶解しにくいものが望ましい。

$n_{Na_2O}/n_{B_2O_3} = 2/1, 3/2$ および NaF の各フラックスで処理した試料を Fig. 1 の方法で洗浄した場合には、

HNO₃ (2 + 25) で直接に洗浄した場合と比較して Mn, Ca 以外の不純物濃度が高かった。フラックスとして $n_{Na_2O}/n_{B_2O_3} = 1/2, 2/5$ および NaCl を用いた場合には、このような現象は認められなかった。

鉱石中の Ti はフラックス中に溶解しても Fig. 1 の方法では加水分解して酸化鉄から分離できないが、フラックス処理した試料を 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ で直接に洗浄すれば分離できることを合成試料 (TiO₂ と飽和以上の α -Fe₂O₃ を 1000°C で処理したもの) について、SEM 観察と EPMA 測定によって確認した。そこでフラックス処理した塩化鉄焙焼酸化鉄 (1250°C)、MBR テーブル精鉱 (1400°C, 1450°C) をこの方法で洗浄してみたが、いずれの場合にも Ti 濃度は初期濃度とほとんど変わらなかった。

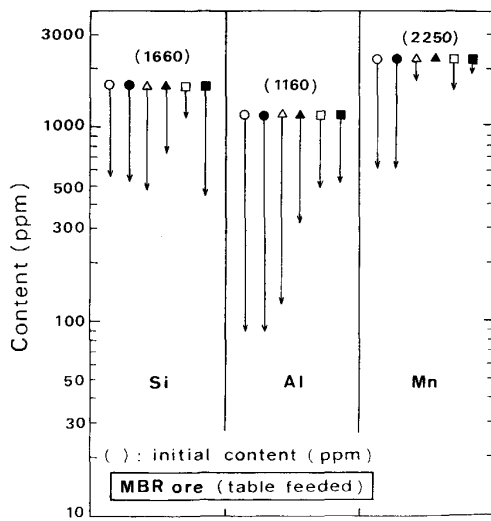
フラックス処理しない MBR 鉱石を Fig. 1 の方法で洗浄した場合、Si, Ti, V は全く除去されず、Al, Ca, Mg, Mn の除去率はフラックス処理した場合より低かった。

3.2 フラックス浸出法による不純物の除去

3.2.1 フラックス組成の影響

MBR テーブル精鉱を種々の組成の Na₂O-B₂O₃ 系フラックスを用いて、850°C で 5 h 処理し洗浄した際の鉱石中不純物濃度変化を Fig. 3, 4 に示す。矢印はフラックス処理による不純物濃度の減少を意味する。

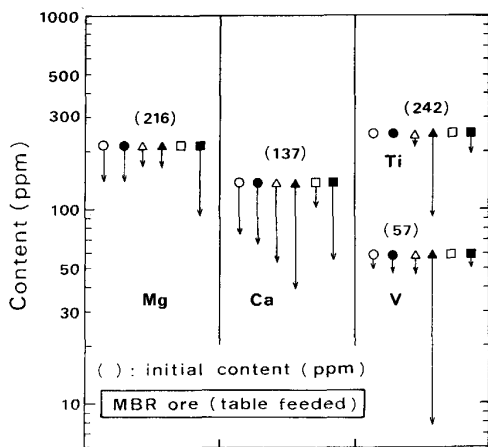
Al, Mn, Mg 濃度は $n_{Na_2O}/n_{B_2O_3}$ 比が減少するにつれて低下しているのに対して、Ca, Ti, V 濃度は逆の傾向を示している。Si 濃度は 2 Na₂O·B₂O₃ を用いた場合に高くなっている。また、 $n_{Na_2O}/n_{B_2O_3} = 2/1, 3/2$ の各フラックスを用いた場合には Na と B の濃度が高かった。特に Na 濃度に著しい差がみられ、 $n_{Na_2O}/n_{B_2O_3} = 1/2, 2/5$ の場合にそれぞれ 50.6, 41.8



- : $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$
 - : $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
 - △ : $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
 - ▲ : $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
 - : NaCl, 850°C
 - : NaF, 1050°C
- 850°C, 5 h; $W_{\text{Flux}}/W_{\text{Ore}} = 1$
 3 h; $W_{\text{Flux}}/W_{\text{Ore}} = 2$

Arrows denote the degree of decrease in the impurity contents

Fig. 3. Removal of impurities in the ore by using various fluxes.



- : $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$
 - : $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
 - △ : $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
 - ▲ : $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
 - : NaCl, 850°C
 - : NaF, 1050°C
- 850°C, 5 h; $W_{\text{Flux}}/W_{\text{Ore}} = 1$
 3 h; $W_{\text{Flux}}/W_{\text{Ore}} = 2$

Arrows denote the degree of decrease in the impurity contents

Fig. 4. Removal of impurities in the ore by using various fluxes.

ppmであったのに対して, $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 2/1, 3/2$ の場合にはそれぞれ 2740, 501 ppmであった。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系フラックス以外に NaCl (850°C, 3 h) と NaF (1050°C, 3 h) を用いて, $W_{\text{Flux}}/W_{\text{Ore}} = 2$ (フラックス 20 g) で処理した結果を Fig. 3, 4 に同時に示

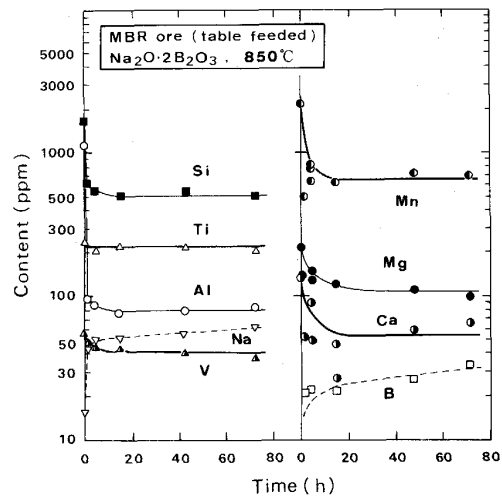


Fig. 5. Variation of impurity contents in the ore with time in the flux treatment.

す。

フラックスとしての NaF は Si, Mg, Ca の除去に対してすぐれているが, Al と Mn の除去に対しては $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 2/5, 1/2$ よりはるかに劣る。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系のフラックス処理によっていずれも粒径は変化した, その効果は $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比の大きなフラックスで著しかった。MBR テーブル精鉱を 850°C で 5 h 処理した場合, 処理前に 57 μm であった平均粒径は $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 2/1, 3/2, 1/2, 2/5$ の各フラックス処理によってそれぞれ 7, 6, 40, 42 μm に減少した。一方, 塩化鉄焙焼品の場合にはフラックス処理することによって粒径は増加した。

3.2.2 処理時間, $W_{\text{Flux}}/W_{\text{Ore}}$ 比および処理回数の影響

不純物濃度に対するフラックス処理時間の影響を Fig. 5 に示す。これは $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスを用いて, MBR テーブル精鉱を 850°C で処理した結果である。Ti 濃度は処理時間によらず一定値を示し, Na および B の濃度は初期に大きく上昇した後, 時間と共に徐々に増加している。その他の不純物濃度は初期の 1 h 以内に大きく低下した後, ほぼ一定となり, 72 h 後も変化していない。これらの初期の低下分は, 遊離および鉱石表面の不純物のフラックスへの溶解によると考えられる。

$W_{\text{Flux}}/W_{\text{Ore}}$ 比の影響を調べる実験では, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 20 g を用いて MBR テーブル精鉱 10 g を 850°C で 5 h 処理し, フラックス 10 g の実験結果と比較した。その結果を Fig. 6 に与える。Mn, Na, B 以外の不純物濃度は $W_{\text{Flux}}/W_{\text{Ore}}$ 比に依存しなかった。このことから, Fig. 5 において Ti, Na, B を除く不純物濃度が初

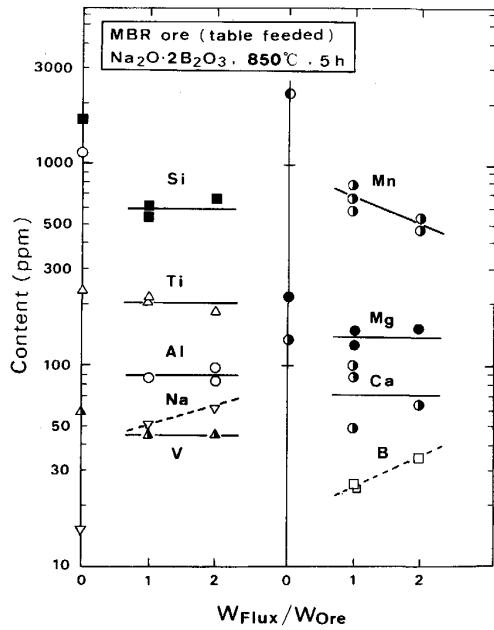


Fig. 6. Impurity contents in the ore plotted against weight ratio of flux to ore.

期の 1 h 以内に大きく低下した原因が遊離および鉱石表面の不純物とフラックスとの反応にあることがわかる。Mn の場合には $W_{Flux}/W_{Ore} = 1$ で 741 ppm であったものが、 $W_{Flux}/W_{Ore} = 2$ で 481 ppm に減少した。 W_{Flux}/W_{Ore} 比に対する Mn 濃度の依存性は Mn が粒子内に均一に分布せず外側で濃度が高く、内側にいくにつれて低くなっていることによるとも考えられるが、粉鉱石中で Mn だけがこのような分布を示すことは考えにくい。また、 W_{Flux}/W_{Ore} 比の増加によって Na と B の濃度は共に増加した。上記と同一実験条件下で、フラックス処理を二回行う実験からも同様な結果が得られた。

以上の結果から、フラックス浸出法では長時間処理しても、また W_{Flux}/W_{Ore} 比や処理回数を変えても鉄鉱石はほとんど純化されないといえる。したがって、この方法では遊離の不純物や粉鉱石表面に存在する脈石がフラックスに溶解するのに必要な W_{Flux}/W_{Ore} 比と時間が満たされればよいことになる。

3.2.3 その他の条件

Fig. 7 は Na₂O·2B₂O₃ のフラックスを用いて、Table 1 の各原料を 900°C で 1 h 処理した時の不純物の除去率を示したものである。塩化鉄焙焼酸化鉄 (R. W. P. L.) の場合には $W_{Flux}/W_{R.W.P.L.} = 7/3$ で得られた結果である。先に述べたように Fig. 7 に示した除去率は、遊離の不純物と表面に存在していた脈石成分のそれに対応すると考えられる。原料の種類によって不純物の化学種や分布状態が異なるので、同一初期濃度でも除去率として

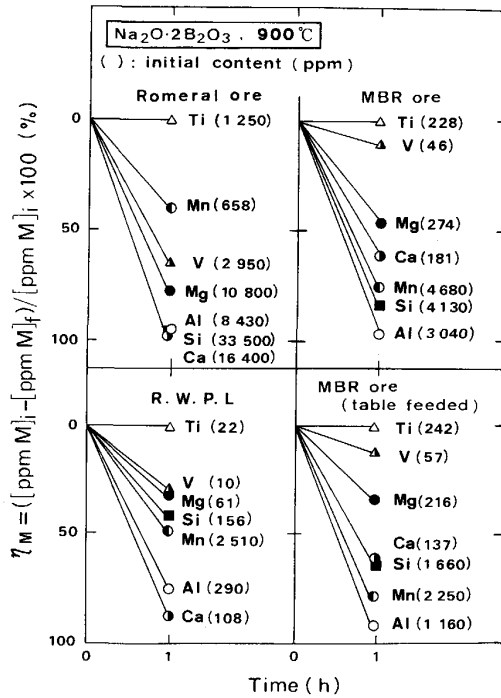


Fig. 7. Degree of impurity removal in various iron oxide materials.

は異なった値をもつことになる。

3.2.4 フッ酸処理との比較

3.1 で述べたように、フラックス浸出法は単なる H₂O-HCl (2 + 100) による浸出法より不純物除去に対して有効であった。MBR 鉱石について 0.8% HCl を含む HF 溶液で処理した結果を Fig. 8, 9 に示す。本項ではこれらの結果をフラックス浸出法による結果と比較する。HF 処理では HF 濃度の増加にともなって Si, Al, Ti, Mn 濃度は減少しているが、鉄歩留りは [HF] = 1, 5, 10% の時それぞれ 83, 37, 4% と著しく減少した。一方、Na₂O·2B₂O₃ フラックスを用いて MBR 鉱石を 900°C で 1 h 処理した時の不純物濃度を Fig. 8, 9 の図中の右側に与えてある。鉄歩留りについては後述するが、この条件下でのフラックス浸出法の鉄歩留りは約 80% であった。この同一鉄歩留りで HF 処理とフラックス浸出法による不純物濃度 (前者については図中に矢印で示す) を比較すると、Ti, Mn, V では大差はないが、その他の不純物では明らかにフラックス浸出法の方が低くなっている。

3.3 再結晶法による不純物の除去

3.2 で述べたフラックス浸出法では粉鉱石の表面に存在する脈石成分は短時間で除去されるが、介在物として内部に存在する不純物の除去は困難であることがわかった。そこで介在物および鉱石中に固溶している不純物を除去するために、処理温度を 1450°C まで上昇させて

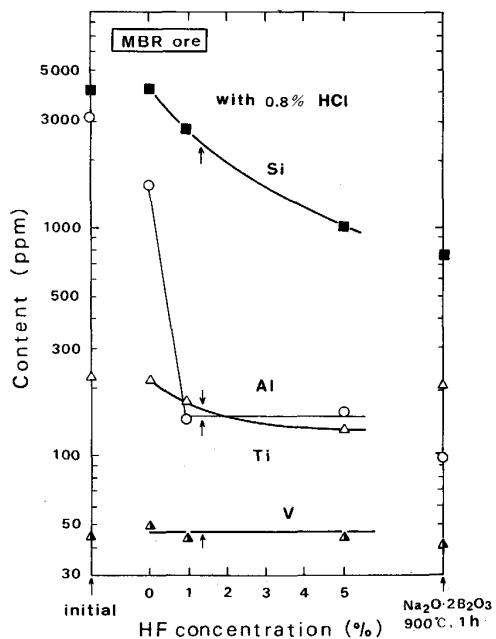


Fig. 8. Comparison of impurity contents in the HCl-HF treatment with those in the flux treatment.

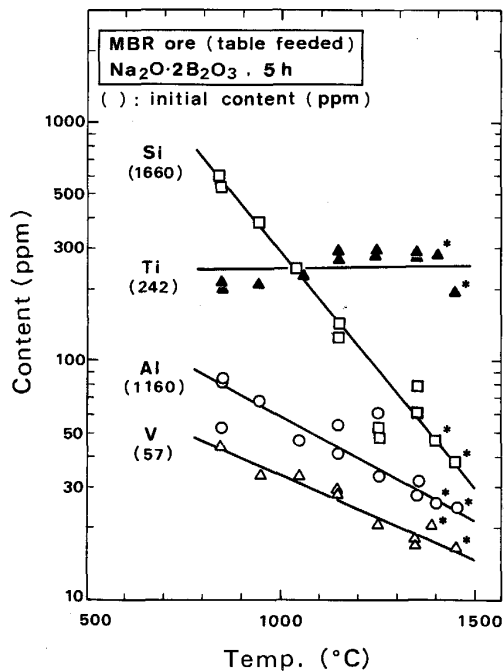


Fig. 10. Temperature dependence of impurity contents in the flux treatment.

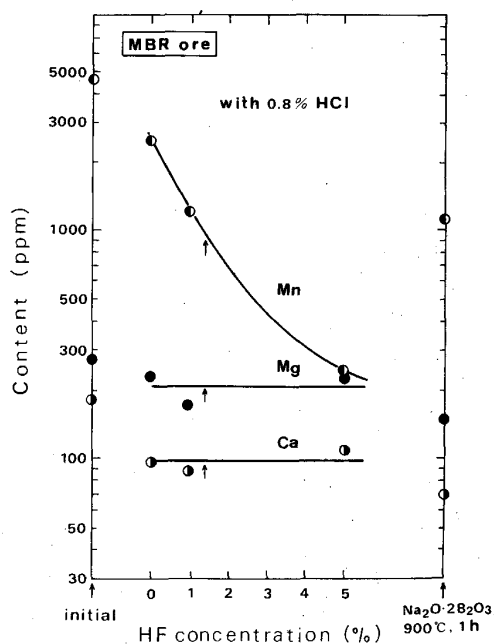


Fig. 9. Comparison of impurity contents in the HCl-HF treatment with those in the flux treatment.

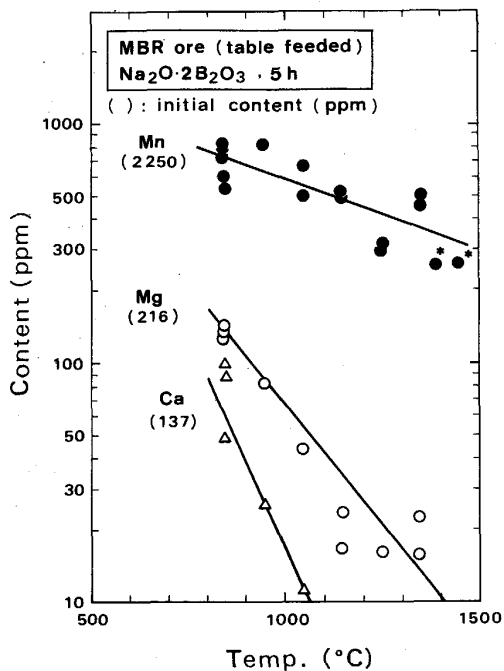


Fig. 11. Temperature dependence of impurity contents in the flux treatment.

鉍石をフラックス中に完全に溶解し、凝固過程で酸化鉄を晶出させる実験を行った。

MBR テーブル精鉍を $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスで 5 h 処理した時の各不純物濃度の温度依存性を Fig. 10~12 に示す。ただし、1400°C と 1450°C における*印の実験点は溶解後数分以内に急冷したものである。Fig. 10, 11 において Ti 以外の不純物濃度は処理温度が上昇す

るにつれて減少している。

Photo. 2 はフラックスとして $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を用いて、MBR テーブル精鉍を 1250°C で 5 h 処理した後の SEM 像である。原鉍石との比較から細粒化が認められた。細粒化したもののほかに、フラックス中に溶解した

酸化鉄が凝固過程で晶出したものも存在しており (Photo. 2 (a)), Photo. 2 (b) はこれを拡大したものである。細粒化の原因の一つは鉱石表面のフラックスへの溶解である。また, SEM 観察において鉱石粒子の割れが認められた。この割れの原因を解明するために, 粉鉱石を液体 N₂ 中に浸漬する実験あるいは高温炉中で加熱した後急冷する実験を行って粒度分布を測定してみたが, 粒径に変化は認められなかった。したがって, 鉱石表面の脈石成分がフラックスに溶解し, 粒子内にフラックスが浸透することによって割れが生じるのではないかと考えられる。SEM 観察から, 1400°C 以上におけるフラックス処理後の試料中には晶出酸化鉄しか存在しなかったため, この温度における Na₂O·2B₂O₃ 中の酸化鉄の溶解度は 50% 以上といえる。

Ti 以外の不純物濃度の処理温度依存性 (Fig. 10, 11) は上記の実験事実から次のように説明される。温度上昇

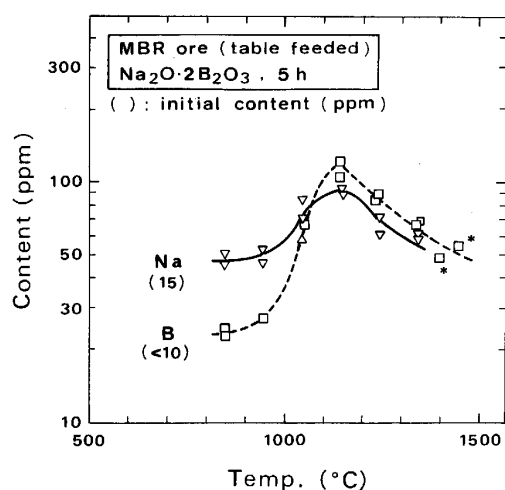


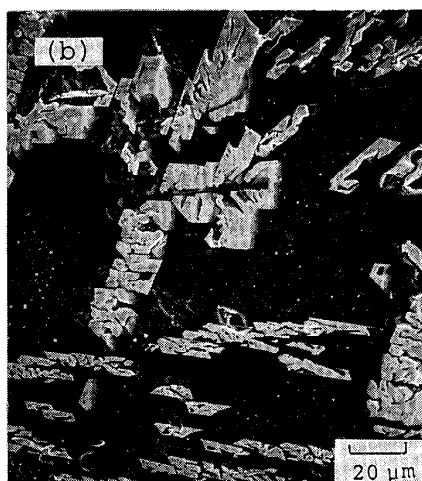
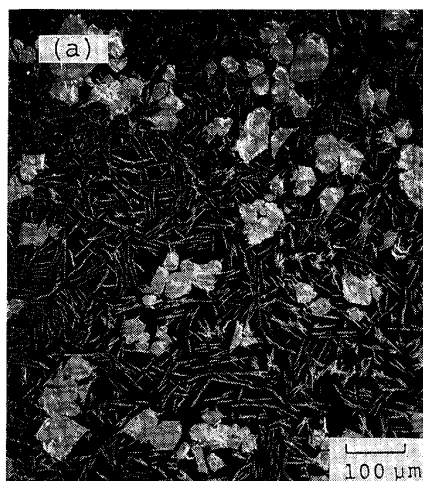
Fig. 12. Temperature dependence of impurity contents in the flux treatment.

にともなって粉鉱石が細粒化し, 内部に存在する介在物がフラックスと接触することができるようになり, 鉱石は純化される。すなわち, 3・2 で述べたフラックス浸出法による純化である。一方, 温度上昇にともなってフラックス中の酸化鉄の溶解度が増加して, 凝固過程での晶出酸化鉄の割合が高くなり, 再結晶法による純化の寄与が大きくなる。Fig. 12 から Na と B の場合には 1200°C 付近に極大値を示しているが, このような傾向も処理温度が高くなるにつれて晶出酸化鉄の割合が増加することと関係があるように思われる。

Ti 濃度は処理温度にほとんど依存していないが, この点については今後の検討課題である。

3・4 鉄歩留り

鉄損失の主な原因としては, 酸化鉄のフラックスへの溶解と湿式処理時の酸への溶解が考えられる。690°C~1290°C における Na₂O·2B₂O₃-Fe₂O₃ 系の状態図¹⁾ から酸化鉄の溶解度を求めると 850°C, 1290°C ではそれぞれ約 15, 50 wt% である。本研究で Na₂O·2B₂O₃ を用いて MBR テーブル精鉱を 850°C で 1 h 処理した場合, EPMA による測定結果からフラックス中の Fe₂O₃ 濃度は 12 wt% であった。この際の鉄歩留りは 80% であり, 粉鉱石とフラックスの混合量および処理後のフラックス中の Fe₂O₃ 濃度から算出される鉄歩留りの値とほぼ一致する。本実験のフラックス浸出法では晶出酸化鉄の存在は認められなかったため, フラックス中の酸化鉄の溶解度によって鉄歩留りが決まる。それに対して, 再結晶法では鉱石がいったん完全にフラックスに溶解することから, 冷却速度に依存して晶出酸化鉄量すなわち鉄歩留りが決まる。すなわち, 冷却速度が小さければ鉄歩留りは高くなるが, 酸化鉄の純度は低下すると考えられる。一方, 湿式処理で得られるる液中の Fe の分析値



(a) Iron oxides broken to pieces (large particles) and precipitated iron oxides (slender particles)
(b) Precipitated iron oxides showing skeletal crystal form

Photo. 2. Scanning electron micrographs of the sample (table feeded MBR ore) after the flux treatment with Na₂O·2B₂O₃ at 1250°C for 5 h.

からフラックス中の酸化鉄濃度を求め、EPMA 測定による結果と比較したところ、誤差範囲内で一致した。このことから、本研究で用いた酸溶液への酸化鉄の溶解は無視しうると考えられる。

上記と異なる条件下で MBR テーブル精鉱について得られた鉄歩留りは、以下のとおりである。 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2, 2/5$ の各フラックスを用いて 900°C で $1\sim 9$ h 処理した時および $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を用いて 1400°C で数分間処理した時には、約 80% であった。一方、 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 2/1, 3/2$ の各フラックスを用いて 850°C で 5 h 処理した時にはそれぞれ約 50, 60% であった。 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ が高い場合に鉄歩留りが低下する原因の一つとして、フラックス処理後の洗浄過程で溶解してしまう $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成が考えられる。 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成は EPMA 測定によって確認された。なお、フラックスとして $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2, 2/5$ を用いた場合には 3.1 で述べた洗浄方法による鉄歩留りの差は認められなかったが、 $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 2/1, 3/2$ を用いて処理した試料を直接 HNO_3 (2 + 25) で洗浄した時の鉄歩留りはそれぞれ約 15, 50% に低下した。

4. ま と め

$\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ 系フラックスを用いて粉鉱石をフラックス浸出法 ($850^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$) と再結晶法 ($1400^\circ\text{C}\sim 1450^\circ\text{C}$) によって処理し、Si, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, V, Na, B の不純物の挙動を調べ、以下の結論を得た。

1) フラックス浸出法で除去されるのは遊離および鉱石表面の不純物であり、不純物除去率と鉄歩留りの点で $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ と $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ のフラックスがすぐれている。再結晶法はさらに鉱石内部に存在する介在物の除去にも有効である。

2) フラックスとして $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を用いた場合、 $850^\circ\text{C}\sim 1450^\circ\text{C}$ の範囲で温度上昇にともなって、Si, Al, Ca, Mg, Mn, V 濃度が減少した。この傾向は、温度上昇にともなう粉鉱石の細粒化と凝固過程での晶出酸化鉄の割合の増加によって説明される。さらに Na と B の濃度は 1200°C 付近で極大値を示し、Ti 濃度は処理温度にほとんど依存しなかった。

3) MBR テーブル精鉱を $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスを用いて $W_{\text{Flux}}/W_{\text{Ore}} = 1$ で処理した時の鉄歩留りは、両法とも約 80% であった。

本研究におけるフラックス法は塩化鉄焙焼酸化鉄のような比較的純度の高い原料のみならず、ロメラル鉱石のような純度の低い鉄鉱石を原料とした場合にも高純度な酸化鉄を得ることができるという特徴をもっている。

最後に、本研究に対して有益な御助言をいただいた東北大学選鉱製錬研究所井上亮博士、EPMA 測定に関して御指導をいただいた同研究所佐藤雄孝氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) R. E. BARKS and D. M. ROY: Crystal Growth, ed. by H. S. PEISER (1967), p. 497 [Pergamon Press]