



蛇紋岩中のマグネシウムその他の金属成分回収に関する一方法について(第1報):  
蛇紋岩の硫安焙焼について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-06-20 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 章彦, 片山, 博, 田中, 弘史 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3418">http://hdl.handle.net/10258/3418</a>

# 蛇紋岩中のマグネシウムその他の金属成分回収に 関する一方法について (第1報)

蛇紋岩の硫安焙焼について

田中章彦・片山 博・田中弘史\*

On Extraction of Magnesium and Other Metals from Serpentine (1)

On Chemical Reaction of Roasting of Serpentine  
with Ammonium Sulfate

Akihiko Tanaka, Hiroshi Katayama and Hiroshi Tanaka

## Abstract

For the purpose of extracting magnesium from serpentine, we applied roasting with ammonium sulfate, and studied the chemical reaction by thermogravimetric analysis and X-ray diffraction.

The following results were obtained:

- 1) There is no structural change in heating only serpentine below 450°C for 2 hrs.
- 2) When ammonium sulfate is heated, it decomposes to form ammonium hydrogen sulfate and ultimately at a higher temperature forms ammonium pyrosulfate. At a higher temperature, these formed compounds are decomposed to liberate  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  and  $\text{N}_2$ .
- 3) The compound produced by roasting serpentine with ammonium sulfate is the same as the product produced by heating ammonium magnesium sulfate.
- 4) It is expected that the product obtained by roasting serpentine with ammonium sulfate is soluble in water just as the compound produced by heating ammonium magnesium sulfate is so.

## I. 緒 言

我国において、とくに北海道日高地方に多量に埋蔵される蛇紋岩はその主成分がマグネシウムの含水珪酸塩であり、 $\text{MgO}$ として30~40%含まれている。またNi, Crなどの有価金属も微量共存する場合が多くこれらの回収も考えられる。しかしながら現在のところ一部の蛇紋岩に対して溶性リン肥の製造、フォルステライト系耐火物としての利用およびNiの回収が検討されている程度で資源としては未開発の段階にある。

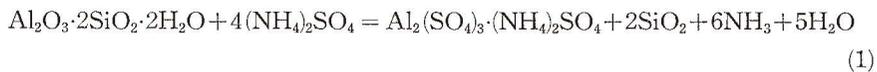
蛇紋岩よりの金属マグネシウムの回収の研究としては従来いくつかの発表があるが、最近では開田、間瀬氏等の研究が注目される。開田氏ら<sup>1)</sup>はマグネシアクリンカーの製造を目的として蛇紋岩の塩酸分解を行なっている。また間瀬氏は硫酸分解を試み濃硫酸の希釈熱を利用し

\* 室蘭工業高等学校金属工業科

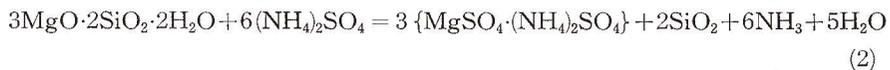
ての MgO, NiO 等の有価成分の溶出率を向上せしめている<sup>2)</sup>。同氏はさらに蛇紋岩を 650°C 前後でカ焼すると MgO が遊離し、酸溶性が上昇することを報告している<sup>3)</sup>。

著者らもこれらの研究に注目し蛇紋岩の硫酸分解について主にカ焼温度および硫酸濃度の面から検討を加えてきたが、同時に溶出する珪酸および鉄の除去に困難がともなうことが推測されたので、今回まったくあらたな方法として硫酸焙焼、温水浸出法による蛇紋岩中の MgO の抽出を試みることにした。

珪酸塩鉱物の硫酸焙焼については J. W. Fetterman ら<sup>4)</sup> がアルミナの製造を目的として粘土類鉱物に適用しかなりの成果を取めている。この場合焙焼時に起る反応としては次式を提案し、ミョウバンの無水物ともいうべき複塩の生成を推定している。



この原理は蛇紋岩に対しても適用できると予想される。すなわち蛇紋岩に硫酸を配合して焙焼すればおおむね次式のような反応が起ると想像される。



本報告では蛇紋岩に硫酸焙焼法を適用する場合の基礎知識を得る目的で蛇紋岩、硫酸、これら両者の混合物および(2)式にしたがって生成すると推定される複塩の6水加物の加熱変化を熱天秤およびX線回折によって追跡し、これらの結果にもとづいて蛇紋岩を硫酸焙焼するとき起る主反応を推定した。

## II. 実験試料および方法

### 1. 原 料

試料の蛇紋岩は北海道空知郡山部村野沢鉱業所より提供されたもので、本学開発工学科精選研究室において石棉採取試験を行なった残滓である。これを 250 mesh 以下に磨砕し十分に乾燥したのち各試験に供した。その化学組成は表-1 に示すとおりで蛇紋岩としては比較的 MgO 含有量の高いものである。なおこの試料中にはかなり石棉屑が混在していたが、分離が困難であったのでそのまま使用した。

硫酸は関東化学 K.K. 製の試薬 1 級品を使用した。なお比較試験試料として同社製試薬 1

表-1 供試蛇紋岩の化学組成 (%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NiO	灼熱減量
38.08	1.26	8.27	1.53	39.88	0.37	13.45

級の結晶硫酸マグネシウムアンモニウムおよび無水硫酸マグネシウムを使用した。

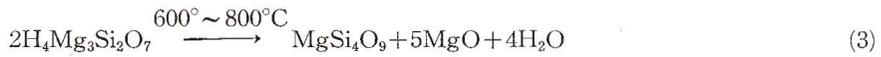
## 2. 実験方法

供試蛇紋岩, 硫安, これら両者の混合物および硫酸マグネシウムアンモニウムの加熱変化を本多式熱天秤で追跡した。ついでこれらを種々の温度で加熱したものについて X 線回折を行ない各試料の熱分解生成物を同定した。これらの結果を比較考察し蛇紋岩を硫安焙焼するとき生成する物質を推定した。なお蛇紋岩, 硫安混合物の試験においてはその大半は蛇紋岩中の MgO 量と硫安との混合比を 1:3 とした。

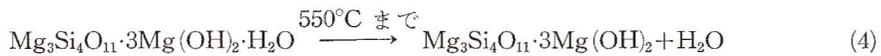
## III. 実験結果および考察

### 1. 蛇紋岩の加熱変化

荒井氏ら<sup>5)</sup>は蛇紋岩の利用について内外の文献を集録し, その中で熱的性質について次のように述べている。蛇紋岩の加熱脱水は 1 段階および 2 段階放出の 2 説があり, 前者は Strelov によって唱えられたもので 600°~800°C において (3) 式にしたがって構造水の放出が起るとしている。



これに対して間瀬氏は 550°C 以下および 550°~650°C の 2 段階に次の 2 式で示すように脱水し同時に MgO が遊離するとしている。



著者らが行なった熱天秤試験の結果は 図-1, 曲線 a) に示した。これより本試験では 360~600°C および 600°~670°C の 2 段階に重量の減少が起っており, この点のみからみると 2 段階放出説が正しいようである。

つぎに X 線回折の結果について述べると, そのデータは省略するが 450°C で 2 hr. 加熱したものは生の蛇紋岩とほとんど同じ回折ピークを示し加熱による変化はみられなかった。したがって 450°C 附近で起る重量減は蛇紋岩の構造水の放出によるというよりはむしろ吸着水あるいは介在成分の加熱脱水のためと考えるのが妥当であろう。

なお, 脱水後の変化については本実験の焙焼温度の範囲外であるためとくに検討しなかったがつぎの (6)~(8) 式に示される。



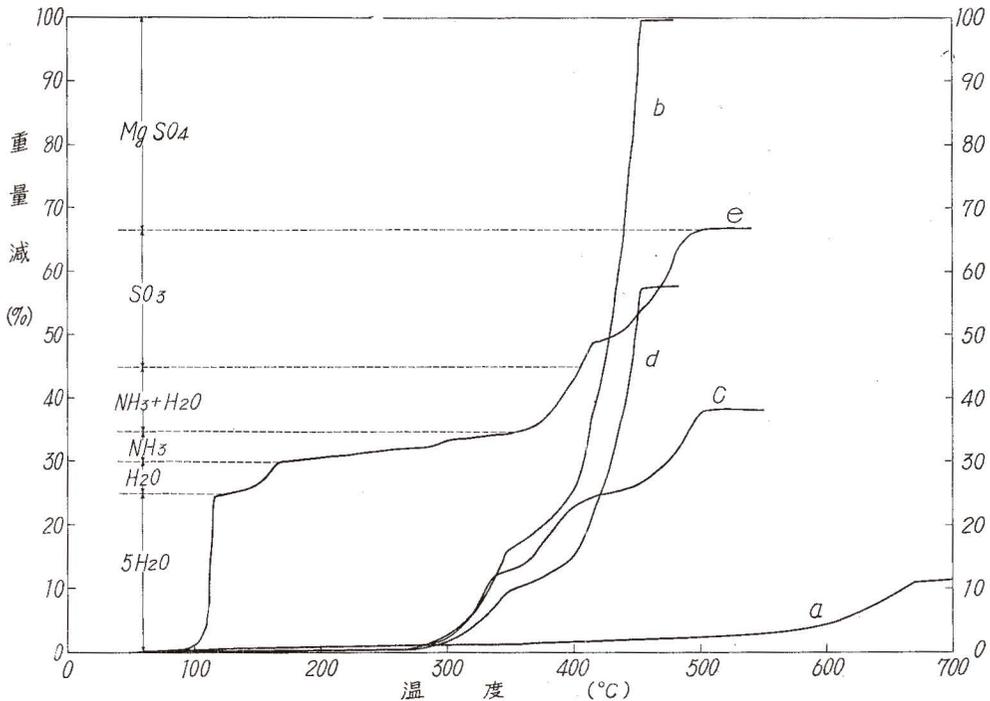


図-1 加熱重量変化曲線

蛇紋岩は脱水とともに一度非晶質状態となり、さらにホルステライトと無定形珪酸、ついでホルステライトとエンスタタイトとに変化するというのが定説となっている。<sup>5)</sup>

## 2. 硫安の加熱変化

硫安の熱分解過程の詳細については種々の説があり、必ずしも統一されていないが、Mellorの編書<sup>6,7)</sup>から主なものを抜粋するとおよそ次のようである。

まず、W. Smithによれば硫安を加熱すると $270^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ で $\text{NH}_3$ を発生し、さらに温度が上昇すると $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ が生成し、結局 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ が発生する。さらに高温では $\text{NH}_3$ と $\text{SO}_3$ が相互に反応して分解し $\text{N}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ が発生する。しかしいずれの段階においても冷却後の残留物は $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ であるとしている。これに対しP. Schweitzerは硫安を加熱するとまず $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ が生成し、さらに高温では $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$ について $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{SO}_4)_3$ になると考えている。またE. Jäneckeは硫安を強熱すると分解して $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ を放出し、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ について $\text{NH}_4\text{HSO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 最後に $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ を生成するとしている。P. Dixonはこれらの外に $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ も生成し、硫安を強熱すると $\text{SO}_2$ 、 $\text{N}_2$ の発生が検出されるのはこの分解によるものだろうと述べ、 $400^{\circ}\text{C}$ で1hr.加熱したときの残留物の組成を $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  10%、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  14%、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  70%、 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  6%と報告している。

これらの報告にしたがって著者らの熱天秤試験の結果(図-1, 曲線 b)を説明すると約 $290^{\circ}\text{C}$

からの重量減は  $\text{NH}_3$  の放出によるものであり、ついで約  $350^\circ\text{C}$  からややなだらかになるのは  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  が生成して一時安定化するためと考えられる。  $400^\circ\text{C}$  附近からの急激な上昇は  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  がさらに分解して  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  等を放出するためであろう。この分解反応は温度の上昇とともに激しくなり、約  $450^\circ\text{C}$  以上ではすべて揮散する。なお  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  の m.p. は  $146.9^\circ\text{C}$ , b.p. は約  $490^\circ\text{C}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  の b.p. は  $513^\circ\text{C}$  とされているが<sup>6,7)</sup>, 上記の結果から b.p. の値はいずれも疑がわしい。

以上のことを確認するため硫酸およびこれを  $350^\circ$ ,  $450^\circ\text{C}$  の2温度で加熱したものについて X 線回折を行なってみた。  $350^\circ\text{C}$  の場合は 2 hr. 加熱したが  $450^\circ\text{C}$  では 図-1, 曲線 b) から容易にわかるように蒸発速度が非常に早く長時間加熱すると全量蒸発してしまうため加熱時間は 10 min. とした。なお両試料とも粉碎したものは吸湿しやすいので、できるだけ速やかに X 線回折を行なうよう留意した。これらの X 線回折結果は表-2 に示す。これより明らかなように硫酸を  $350^\circ\text{C}$  以上の温度で加熱するとまったく異なる物質に変化する。これらのデータを

表-2 供試硫酸およびその熱分解生成物の X 線回折結果

供 試 硫 酸		350°C, 2hr. 加熱		450°C, 10 min 加熱		$\text{NH}_4\text{HSO}_4$		$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$	
100°C, 2hr. 乾燥									
$d$ (Å)	強度順位	$d$ (Å)	強度順位	$d$ (Å)	強度順位	$d$ (Å)	$I/I_1$	$d$ (Å)	$I/I_1$
		8.88	11						
		7.39	5	6.47	17				
5.31	3							5.02	100
5.21	4	5.01	8	4.99	7				
				4.93	3				
4.38	8	4.73	1	4.72	6	4.75	100	4.79	3
4.33	2			4.61	11				
3.88	1	3.89	3	3.89	8	3.90	83		
				3.77	1			3.76	16
		3.70	2	3.69	9	3.69	100		
		3.68	1	3.67	4				
		3.37	13	3.37	2			3.37	80
		3.27	14	3.35	12				
3.14	11	3.17	6	3.17		3.15	40	3.19	16
3.13	7	3.14	12	3.16	10			3.14	40
3.05	6	3.08	7			3.06	40	3.02	7
2.99	9			2.92	5			2.94	5
2.70	13	2.84	9			2.84	40	2.85	1
2.66	5			2.72	13			2.74	12
2.61	12	2.61	4	2.60	15	2.61	100	2.60	7
2.52	10			2.52	16			2.53	1
		2.43	10	2.47	14	2.43	27	2.42	13

ASTM の X 線回折データファイルから引用した  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  および  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  の回折データと比較すると、 $350^\circ\text{C}$  で加熱したものの主要なピークは  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  のデータとほぼ一致している。したがってこの程度の温度で硫酸を熱分解すると主として  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  が生成することが知られる。また  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  と思われるピークもみられるがその量は少ない。 $450^\circ\text{C}$  になると  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  のピークは低下し、逆に  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  に近似するピークが強くなっていく。これより、高温では  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  が  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  に変化することが推定される。またこれら以外のピークもみられるが同定し得なかつた。

以上まとめると硫酸は  $290^\circ\text{C}$  附近から  $\text{NH}_3$  を発生しながら分解して  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  に変化し、温度が上昇するとこれはさらに分解して  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  になり最終的にはすべて分解揮散してしまふと考えるのが正しいようである。このほか前述の物質の生成も考えられるが X 線回折では同定し得なかつた。しかしこのような物質が生成するとしてもその量はあまり多くないものと思われる。

### 3. 蛇紋岩、硫酸混合物の加熱変化

図-1 の曲線 c) は蛇紋岩と硫酸の混合物 ( $\text{MgO}$  と硫酸のモル比は 1:1) の加熱重量変化を示す。また d) は c) と同一の配合比にもとづいて曲線 a), b) を合成した曲線である。もし混合物を加熱しても蛇紋岩と硫酸がまったく反応せず個々別々に加熱分解、放出反応を起すとすれば曲線 c) は d) に一致するはずである。しかし現実に得られた結果を比較すると顕著な相違がみられる。すなわち約  $280^\circ\text{C}$  までは両曲線がほぼ一致し各々単独に分解したことを示しているが、この温度を超えると c) は d) より減量が大きくなり、また硫酸の場合に約  $350^\circ\text{C}$  に現われる屈曲は c) では  $20^\circ\text{C}$  程度低温側に移動している。これは硫酸の  $\text{NH}_3$  の発生が蛇紋岩の共存によって促進されることを示している。その後約  $400^\circ\text{C}$  までは両曲線とも同様の経過をたどるが、これをすぎると d) では急上昇を示すのに反して c) では減量がむしろかんまんになり約  $420^\circ\text{C}$  を超えると d) の重量減を下まわる。これは蛇紋岩と硫酸の熱分解生成物が反応して新しい化合物を生成し、これが比較的安定であるためと考えられる。この化合物も  $470^\circ\text{C}$  附近から急激に分解しはじめ約  $500^\circ\text{C}$  で終了する。それ以後においては安定化し、重量減少は停止する。

つぎに、緒言においてその生成が推定された硫酸マグネシウムアンモニウムの 6 水加物  $[\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  の化学薬品について熱天秤試験を行なってみた。その結果を図-1、曲線 e) で示す。

この複塩の加熱変化は複雑でその詳細は知られていないが、Gmelin の編書<sup>8)</sup> によれば  $100^\circ\text{C}$  で 5 分子、 $130^\circ\text{C}$  で残り 1 分子の結晶水を失うとしており、これが曲線 e) における  $100^\circ\sim 120^\circ\text{C}$  および  $150^\circ\sim 160^\circ\text{C}$  の 2 段階に起る急激な減量に相当する。その後しばらくの間顕著な変化はみられずわずかの減量を示すのみであるが、約  $290^\circ\text{C}$  になると小さい屈曲が現われる。これは硫酸が  $\text{NH}_3$  を放出する温度にはほぼ一致する。 $360^\circ\text{C}$  附近から次第に減量が急になって

おり分解反応が激しく起ることを示す。約 410°C で 50% 程度の減量となり、ここで一つの屈曲が現われて分解速度はいったん遅くなるが、その後再び次第に急激な減量を示し 500°C を超えると一定になる。

以上の熱分解過程を減量にもとづいて段階的に区分してみると 図-1 の左側に示すように各屈曲点とかなりよく一致する。これにしたがって硫酸マグネシウムアンモニウムの熱分解状況を推定すると、100°~160°C で結晶水を放出したのち 220°~300°C の間で徐々に 1 分子の NH<sub>3</sub> を放出し、約 360°C 以上になると残り 1 分子の NH<sub>3</sub> と H<sub>2</sub>O、ついで SO<sub>3</sub> が発生し最終的には MgSO<sub>4</sub> が残留すると考えられる。なおこの内で 360°~500°C 間の変化が最も複雑かつ不確実であるが、N. Zubrycky ら<sup>9)</sup>は MgSO<sub>4</sub> が SO<sub>3</sub> を吸着する傾向があることを報告しているので約 410°C にみられる屈曲はこの吸着現象によると推定してみた。

表-3 硫酸マグネシウムアンモニウムの熱分解生成物および蛇紋岩の硫酸焙焼物の X 線回折結果

硫酸デシケータ乾燥	MgSO <sub>4</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O						MgSO <sub>4</sub>		蛇紋岩—硫酸混合物 (配合モル比 1:3)								
	350°C, 5hr.		450°C, 2hr.		550°C, 2hr.		550°C, 1hr.		400°C, 2hr.		450°C, 2hr.		500°C, 2hr.		550°C, 2hr.		
<i>d</i> (Å) 強度順位	<i>d</i> (Å)	強度順位	<i>d</i> (Å)	強度順位	<i>d</i> (Å)	強度順位	<i>d</i> (Å)	強度順位	<i>d</i> (Å)	強度順位	<i>d</i> (Å)	強度順位	<i>d</i> (Å)	強度順位	<i>d</i> (Å)	強度順位	
6.27	7																
		5.75	4	5.74	5					5.72	6	5.75	3	5.75	3		
5.34	3																
5.13	4									4.99	3						
		4.47	9	4.47	11					4.92	7	4.47	8				
4.26	5									4.73	5						
4.19	1	4.07	2	4.07	3					4.06	2	4.06	2	4.06	2		
4.13	6																
										3.76	8			3.71	9		
3.79	2									3.69	13						
3.42	6			3.61	6	3.61	2	3.61	2	3.67	9			3.60	6	3.62	2
3.14	2	3.52	7	3.52	2	3.53	1	3.53	1	3.37	4	3.52	7	3.53	5	3.53	1
3.05	7					3.35	6	3.36	5	3.35	12						
3.01	6	3.32	6	3.32	8					3.31	10	3.32	5				
		3.15	1	3.15	1					3.15	1	3.15	1	3.15	1		
		3.01	5	3.00	7					3.00	15	3.01	6	3.00	7		
2.81	8																
2.78	6	2.76	8	2.76	10					2.92	14	2.76	6	2.76	8		
2.73	11	2.66	3	2.66	4					2.66	11	2.66	4	2.66	4		
2.55	12			2.63	9	2.64	3	2.64	3							2.64	3
2.51	10					2.61	5	2.60	6								
2.46	9			2.45	10	2.45	4	2.45	4							2.45	4
		2.42	10									2.42	9				

つぎに c), e) 両曲線を 350°C 以上の部分について比較してみると屈曲点に 10°~20°C の相違はあるがきわめて類似した傾向を示している。したがって蛇紋岩を硫酸焙焼した場合に生成する化合物は硫酸マグネシウムアンモニウムの熱分解生成物とほぼ同じであると推定される。

以上加熱重量変化にもとづく推定をさらに確かめるため蛇紋岩と硫酸の混合物および上記複塩を各温度で加熱したものについて X 線回折を行なってみた。これらの結果を表-3 に示す。

まず複塩の加熱変化について述べると、150°C で 5 hr. 加熱したものの回折結果はこの表には示されなかったが回折ピークらしいものはほとんどみられず非晶質の状態にあることが推定された。さらに高温の 220°C で 5 hr. 加熱したものは表示した 350° および 450°C 加熱の場合とほとんど同一の回折ピークを示した。なおこれらの内で 350°C 加熱したものの回折ピークが最も高かつ明瞭であった。これらのデータについて ASTM およびその他の X 線回折データ集を検索したが同定し得ず、また表より明らかなように上記複塩ともまったく異なったものであるのでここで新しい化合物が生成したものと思われる。この化合物は前述の加熱重量変化の結果を考慮すると硫酸マグネシウムアンモニウムの加熱脱水物がさらに 1 分子の NH<sub>3</sub> を放出したもの、すなわち MgSO<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> なる形のものと考えられる。この種の複塩はいまだいかなる文献にも報告されておらず、また十分な確認実験を行っていないので断定はできぬが、高温では (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> よりむしろ NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> の方が安定であるとの事実を考え合わせて一応その生成を推定してみた。

550°C で加熱した場合は 450°C 以下とはまったく異なる回折図を示した。前述の熱天秤試験の結果から 500°C 以上では MgSO<sub>4</sub> が生成するはずであるが文献から引用したデータとは十分な一致をみなかった。そこで市販の無水硫酸マグネシウムを 550°C で 1 hr. 加熱し水分を完全に除去したものについて X 線回折を行ない、その結果を同表に示した。(なお加熱しない状態でも試験してみたが結果は回折ピークの強度順位が幾分異なるだけで加熱した場合とほぼ一致した) これらのデータを比較するとよく一致しており、硫酸マグネシウムアンモニウムを高温に加熱すると MgSO<sub>4</sub> が生成することが確認された。また 450°C 加熱のものにも 550°C の場合と同一のピークが認められるので、この温度でも一部は MgSO<sub>4</sub> にまで分解していることが知られる。

つぎに蛇紋岩の硫酸焙焼物について考察する。まず 450°C で焙焼したものは硫酸マグネシウムアンモニウムを 350° および 450°C で焼いたものとほぼ一致した結果を示し、同一の化合物が生成したことを確認できる。400°C ではこれらの他に表-2 に示した硫酸の熱分解物の回折ピークもみられ、この温度では未反応の硫酸がかなり多量残留することを示す。550°C の高温になると上記の複化合物は消失し MgSO<sub>4</sub> のピークのみを示す。500°C で焙焼したものは 450° と 550°C の中間状態すなわち複化合物に MgSO<sub>4</sub> が混在した状態になっている。

以上より蛇紋岩を 400°~500°C の温度で硫酸焙焼すると MgO は主として MgSO<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>

なる形の複塩となり、500°C以上の高温焙焼ではこれがさらに分解して最終的には $\text{MgSO}_4$ になると思われる。なお硫酸マグネシウムアンモニウムを加熱することによって得た $\text{MgSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{HSO}_4$ について水溶性の試験を行なったところこの複塩は水に容易に溶解することを確認した。

最後に介在成分の挙動に触れると、本実験に使用した蛇紋岩には表-1にみるようになりに多量の酸化鉄およびアルミナが含有されている。硫酸焙焼に際してはこれらの成分も当然硫酸と反応して $\text{MgO}$ の場合と類似の複塩または硫酸塩を形成するはずであるが、表-3にみるようにこれらを同定することはできなかった。しかし焙焼物の色は温度によって相違し450°C前後で焙焼したものは白色ないし灰白色を呈したが、さらに高温になると紫色を帯びるようになる。これより蛇紋岩中の酸化鉄は約450°C以下の焙焼温度では2価の複塩(たとえばモール塩の加熱脱水物またはさらに一部熱分解した状態)になっており500°C以上の高温になるとこれが酸化して3価の複塩または硫酸塩を形成するものと推定される。なお共存する $\text{SiO}_2$ はこの焙焼によりほぼ無定形として遊離し非水溶性であると推定される。

#### IV. 結 言

蛇紋岩から $\text{MgO}$ を抽出する一方法として硫酸焙焼を行なう場合の基礎知識を得る目的で各配合物質の加熱変化および焙焼生成物を調査した。得られた結果を要約すると次のようである。

1. 蛇紋岩は450°C程度の加熱では構造上の変化は起らない。
2. 硫酸を加熱すると290°C前後で $\text{NH}_3$ を放出して $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ に変化することを確認した。高温になるとこれはさらに分解して $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ を生成し、最終的には分解揮散する。したがって硫酸焙焼における主な反応物質は $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ および $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ であると推定される。
3. 蛇紋岩を硫酸焙焼したときの主な反応生成物は硫酸マグネシウムアンモニウムの熱分解生成物と同一である。焙焼温度が500°C以下の場合には主に $\text{MgSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{HSO}_4$ なる組成の複塩が生成すると推定されるが、500°C以上の高温ではこれが分解して $\text{MgSO}_4$ を生成する。
4. 蛇紋岩中の酸化鉄も $\text{MgO}$ と同様に硫酸と反応し、低温では2価、高温では3価の複塩あるいは硫酸塩を形成すると思われる。
5. 蛇紋岩の400~500°Cにおける焙焼生成物である $\text{MgSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{HSO}_4$ は水に容易に溶解しこの方法による $\text{Mg}$ の浸出は可能と思われる。ただし同様な複塩の生成によって $\text{Fe}$ の一部も溶出すると考えられるので完全な分離は困難であることが推定される。珪酸は全然溶出せず本法によれば分離可能である。

## 文 献

- 1) 開田丈夫・千足一弘：工業化学雑誌, **60** (5), 518 (1957).
- 2) 間瀬判藏：工業化学雑誌, **58** (2), 92 (1955).
- 3) 間瀬判藏：工業化学雑誌, **59** (3), 338 (1956).
- 4) J. W. Fetterman and Shiou-Chuan Sun: AIME Special Rept. Extractive Metallurgy of Aluminium, Vol. I Alumina, p. 333 (1963).
- 5) 荒井康夫・永井彰一郎：化学と工業, **16** (1), 59.
- 6) J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. IV, p. 698.
- 7) J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. VIII. Supplement I, p. 494.
- 8) Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie, N. 27, Teil B, S. 477.
- 9) N. Zubrycky, D. J. I. Evans and V. N. Mackiw: J. of Metals, **17** (5), 478 (1965).