



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2報):  
蛇紋岩の硫安焙焼物の浸出試験

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 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3419">http://hdl.handle.net/10258/3419</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2報)

蛇紋岩の硫酸焙焼物の浸出試験

田中章彦・片山 博

On Extraction of Magnesium and Other Metals from Serpentine (2)

On Extracttion of Magnesium from Product Obtained by  
Roasting Serpentine with Ammonium Sulfate

Akihiko Tanaka and Hiroshi Katayama

## Abstract

Continuing the theme of the previous report, we have studied the effect of roasting and leaching on magnesium recovery from the product obtained by roasting serpentine with ammonium sulfate.

The following results were obtained:

- 1) Roasting at 450°C for 1~2 hrs is suitable for magnesium recovery.
- 2) It is desirable to leach in hot water and the leaching time required is 0.5~1 hr.
- 3) It is difficult to separate iron from magnesium, but silica can be separated completely.
- 4) Ammonium sulfate is partly lost by its decomposition. In order to achieve optimum magnesium recovery without excessive ammonium sulfate loss, it is effective to roast the mixture using a controlled heating rate.

## I. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において蛇紋岩と硫酸を混合し約 400°~500°C で焙焼した結果,  $MgSO_4 \cdot NH_4HSO_4$  と認められる化合物が生成することを報告した。この化合物は水に容易に溶解するので、上述の焙焼を行なうと蛇紋岩中に存在するマグネシウムは比較的効率よく浸出することが可能であると考えられる。この方法にしたがうと硫酸溶解の場合のように水溶性の珪酸の生成がなく、 $SiO_2$  との分離が比較的簡単に行ない得るものと考えられる。ただ蛇紋岩中の酸化鉄は  $MgO$  と同様に複塩を作りこれは水溶性であるので、この方法においても液中に溶出することは確実であり、この分離については検討する必要がある。

以上より蛇紋岩の硫酸焙焼、温水浸出法は原理的に実現可能であり、また興味もある方法と考えられるので、続いて著者らはこの方法にもとづく焙焼、浸出条件を確立するための 2, 3 の実験を行ない、 $MgO$  の抽出率ならびに酸化鉄の溶出率を各焙焼条件ならびに浸出条件のもとで測定した。この結果はいまだこの方法の工業的な実施性を推定するに充分なものではない

が、この段階におけるいくつかの事実を知ることができたので以下報告する。

なお、この方法の経済性については現在のところ疑問視されるいくつかの点がある。その主なものは原料として硫安を多量に要し、かつまた比較的これが高価なことである。これに対しては硫安の回収法の確立、またはこの焙焼廃棄物の利用ならびに共存有価金属の回収に期待するほかはないと考えられ、この方面の研究があわせて必要となる。また複塩として溶出した MgO をいかにして金属マグネシウムまたは価値の高い MgO として回収するかについても今後研究を要する問題がある。

## II. 実験試料および方法

### 1. 試料および配合比

供試蛇紋岩ならびに硫安の粒度、化学組成についてはすでに第 1 報に報告した。本法の推定される焙焼反応式によると蛇紋岩中の MgO と硫安の当量モル比は 1:2 であるが、硫安が MgO 以外の介在成分とも反応して消費されることを勘案して二者の配合モル比は 1:3 を中心とし、ほかに 1:1, 1:2, 1:4 の 4 段階について実験を行なった。なお 1 回の試験における蛇紋岩の使用量は 2 g に一定したので、これに配合する硫安の量はしたがって 7.86 g および 2.62, 5.34, 10.49 g である。

### 2. 実験装置および方法

焙焼炉としては両側壁からカンタル線で加熱されるマッフル炉を使用し、その中にステンレス鋼板製の均熱箱をおさめて温度分布の均一化をはかった。

焙焼用試料容器は容量 30 cc の磁製のつぼを使用した。硫安による溶食はほとんど認められなかった。これに上記混合物を入れてふたをし、マッフル炉に挿入して熱電対の先端の直下に位置せしめた。焙焼時間は 0.5, 1, 2, 4 hr., 焙焼温度は 300°, 350°, 400°, 450°, 500°, 550°C とし、手動によりほぼ  $\pm 5^\circ\text{C}$  以内に保持した。焙焼終了後速やかに炉から取り出しデシケーター中で冷却、秤量した。

ついで焙焼物は浸出容器に移し入れこれを恒温水槽内に固定し浸出を行なった。恒温水槽は入力 1 kW で浸出容器内の温度を  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  以内に調整することができた。なお 80°C 以上の高温浸出の場合はさらに 0.5 kW の投込式シーズヒーターを併用した。

浸出容器は容積 300 cc の三ツロフラスコでこの中に焙焼物を移し入れ、あらかじめ所定温度に加熱した蒸留水 100 cc を加え、モーター駆動の攪拌棒によって約 170~200 r.p.m. の回転速度で攪拌しつつ浸出を行なった。なお浸出液の蒸発を防止するために攪拌棒の回転軸は水銀溜によってシールした。また三ツロフラスコの他の一つの口には棒状温度計をゴム栓で固定し、第 3 の口には水冷蛇管を設け、器内の圧を常圧に保つと共に蒸発、凝縮した水は再びフラスコ内に流下するように設計した。

浸出条件は 40°, 60°, 80°, 95°C, および 0.5, 1, 2 hr. とし, 浸出終了後直ちに定量濾紙 5 種 B を用いて残渣を濾別し温水で入念に洗浄した。この濾液について Mg, Fe 含量を定量し, それぞれの抽出率を決定した。

### III. 実験結果および考察

#### 1. 焙焼条件の影響

前報において可溶性の Mg 複塩を生成する温度は 400°~500°C であることがわかったので, まず最適の実験温度を決定するための一連の実験を行なった。この実験における焙焼時間は 2 hr. と一定した。またこの際の浸出条件は 80°C, 1 hr. とした。この結果を図-1, 2 に示す。

図-1 において MgO の抽出率は低温では温度の上昇とともに増加するが, 1:2, 1:3 両配合比とも 450°C 付近で最大値を示し, これより高温ではむしろ低下の傾向がみられる。500°C 以上では MgSO<sub>4</sub> が生成すると思われ, これも同じく水溶性であることから抽出率の低下は起らないはずである。したがって高温では蛇紋岩と硫酸の反応が十分に進行しないうちに硫酸が急激に分解消耗し結局硫酸が不足して MgO の抽出率が低下すると考えるのが妥当であろう。

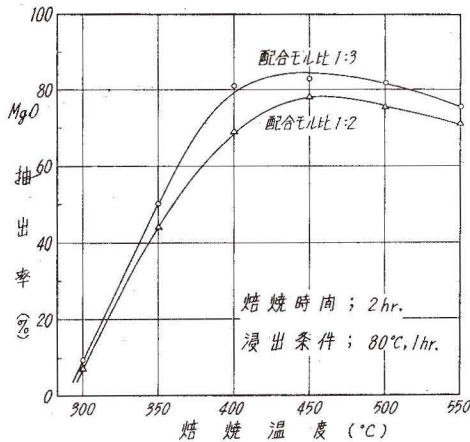


図-1 MgO の抽出率におよぼす焙焼温度の影響

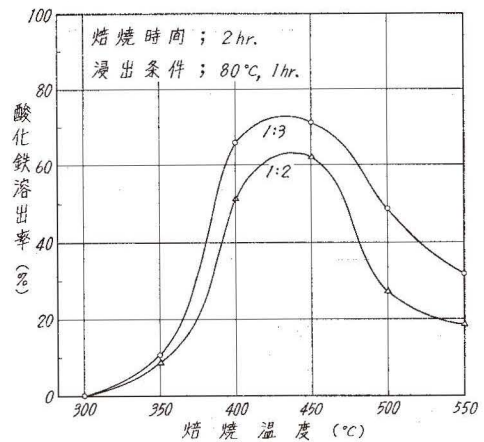


図-2 酸化鉄の溶出率におよぼす焙焼温度の影響

酸化鉄の溶出量も焙焼温度の上昇とともに急激に増加し, 450°C をピークとして MgO の場合とほぼ同じ傾向を示し, 高温で急速に低下する。この浸出残渣を観察した結果 450°C 以下で焙焼したものはおおむね灰色であるが, 500°C 以上のものでは赤褐色を帯び量も低温焙焼の場合よりかなり多く, このことから高温では鉄が酸化し浸出時に加水分解して残渣中に入ったものと考えられる。硫酸の熱分解生成物は前報の結果から NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> と (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の混合物と考えられ, その水溶液は当然酸性を示すはずであるが, 高温焙焼の場合この生成物が過剰に



存在しないことも浸出時における鉄の加水分解を助長した一因と考えられる。

以上より高温焙焼は鉄の除去に有効であることが知られたが、MgOの抽出率を幾分低めまた後述するように硫酸の損失を大きくする。

つぎに配合モル比を1:3に一定し、400°、450°、500°Cの各焙焼温度について焙焼時間を変化させて試験した場合の結果を図-3、4に示す。これよりMgOの抽出率は最初急激に上昇し、1hr.以上ではほぼ横ばい状態になる。したがって蛇紋岩中のMgOと硫酸の反応は400°C以上の温度では大体1hr.以内に完了すると思われる。ここで500°C焙焼のものだけが長時間焙焼すると抽出率が低下している。これは前述の理由で浸出時鉄の加水分解量が多く、この結果生じる沈殿がMg塩を吸着したためと考えられる。またいったん生成したMg塩がさらに難溶性の化合物に分解することも考えられるが、この種の化合物としてはMgSO<sub>4</sub>以外に考えられず、これはこの程度の温度では安定であり水にはよく溶解するので前記の吸着現象が主因であると思われる。

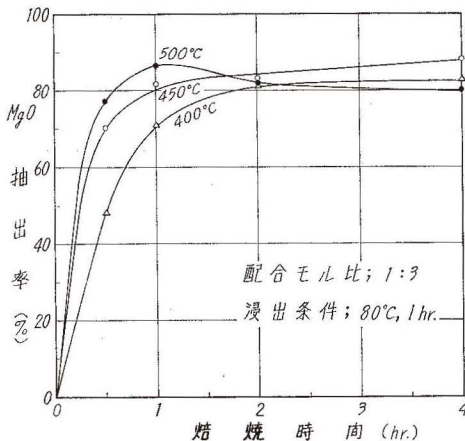


図-3 MgOの抽出率におよぼす焙焼時間の影響

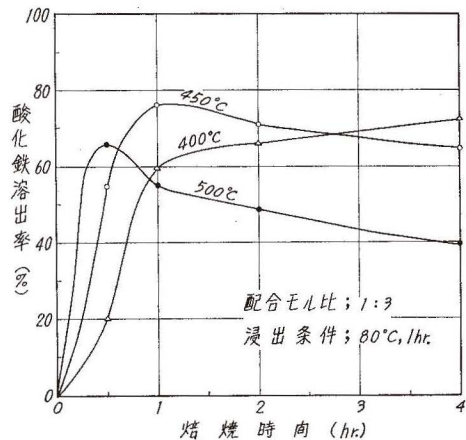


図-4 酸化鉄の溶出率におよぼす焙焼時間の影響

酸化鉄の溶出率の焙焼時間による変化は温度によって著しく異なっている。すなわち400°Cでは1hr.までは急速に、その後は徐々に上昇し低下の傾向はみられぬが、450°C以上で焙焼したものでは1hr.前後で最大値を示しさらに長時間になると低下する。その低下の度合は高温ほど大きくなっている。この理由も前述のように鉄の酸化および硫酸の分解速度が温度によって相違することによるものと思われる。

焙焼時間は一般に1hr.程度で十分であることが知られた。しかしこの焙焼時間では鉄の溶出率は高温の場合最大値を示すので鉄を除去するためには長時間焙焼が有効になる。

## 2. 硫酸配合量による変化

先にも一部図示してきたがここで硫酸の配合量によるMgOおよび酸化鉄の抽出率の変

化をまとめると 図-5, 6 のようである。図示されるように MgO の抽出率は配合モル比が 1:3 までは硫酸配合量の増加とともに上昇するが、それ以上ではほぼ一定になる。とくに 1:2 以下の配合比における抽出率の上昇が顕著でありこのことから前報で推定した反応が主反応であること、すなわち MgO と硫酸が 1:2 のモル比で反応することが知られる。ただし 500°C で焙焼したものは 1:3 以上の配合比でもさらに MgO の抽出率が上昇し、またこれ以上の硫酸配合比になってはじめて 450°C の場合より高い抽出率を示すにいたる。このことから高温では硫酸の消耗がはげしく、高い MgO 抽出率を得るには比較的多量の硫酸を配合せねばならないことがわかる。

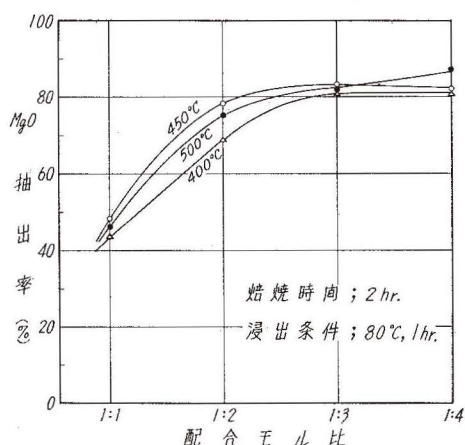


図-5 MgO の抽出率におよぼす硫酸配合量の影響

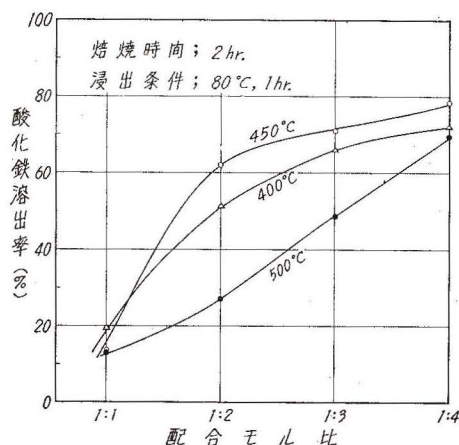


図-6 酸化鉄の溶出率におよぼす硫酸配合量の影響

一方、酸化鉄の溶出率は硫酸の配合量が増すほど上昇し、またその上昇度合は高温焙焼ほど高くなっている。したがって 1:3 以上の硫酸の配合は MgO の抽出率をほとんど増さぬにもかかわらず酸化鉄の溶出率を高める結果になり不利である。したがって硫酸の配合量は蛇紋岩中の MgO 含量に対する当量モル比すなわち 1:2 よりわずかに過剰に、たとえば 1:3 あるいはさらに少なく 1:2.5 程度が適当と思われる。

### 3. 浸出条件の影響

蛇紋岩の硫酸焙焼生成物の水溶性は前報の結果から結局、硫酸マグネシウムアンモニウムの熱分解生成物の水溶性に基づくものである。この分解生成物の溶解度については今まで報告がない。そこで適当な浸出条件を見出すために温度および時間を変化させて、これらの MgO および酸化鉄の溶出率におよぼす影響を検討した。なおこの試験は前述の焙焼試験の結果からおおむね適当と思われる条件、すなわち配合モル比 1:3 の混合物を 450°C で 2 hr. 焙焼した試料について行なった。

図-7 は MgO および酸化鉄の溶出量におよぼす浸出温度の影響を示す。これより MgO の

溶出率は温度の上昇とともに増加し高温浸出の必要なことが知られる。また酸化鉄の溶出率も MgO と同様の傾向を示し、著者らが予測した鉄塩の高温における加水分解の可能性を否定する結果になっている。これは過剰の硫酸が  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  や  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  となって残留し浸出液を酸性にするので鉄塩の加水分解が起り得なかったためと思われる。

つぎに  $40^\circ\text{C}$  および  $80^\circ\text{C}$  の浸出温度について浸出時間を変化させてみた。その結果を図-8, 9 に示す。両温度とも MgO の溶出は 30 min 以内にほぼ終了し、その後はわずかの上昇を示すのみである。 $40^\circ\text{C}$  の低温浸出では 2 hr. 浸出した場合でも  $80^\circ\text{C}$  の 30 min 浸出より相当低い溶出率を示し、高温の場合と同程度の溶出率を得るにはさらに長時間浸出せねばならぬことが知られる。ついで図-9 について酸化鉄の溶出率の浸出時間による変化をみるとこれも MgO の場合とほぼ同様の傾向を示す。ただ  $40^\circ\text{C}$  浸出の場合は溶出率が 30 min 以後もかなり上昇しており、1 hr. 以上になってようやく上昇度が小さくなる。

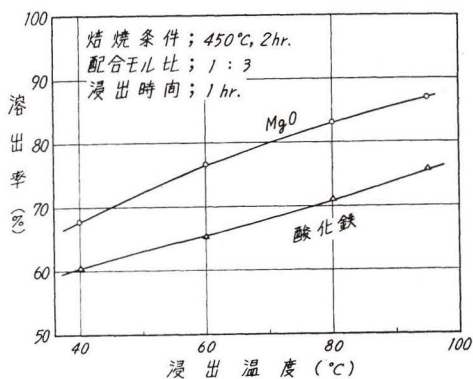


図-7 MgO および酸化鉄の溶出率におよぼす浸出温度の影響

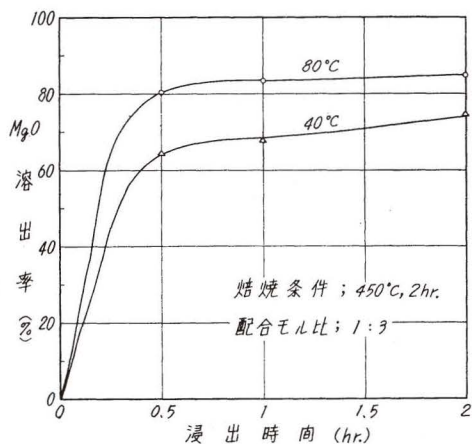


図-8 MgO 溶出率におよぼす浸出時間の影響

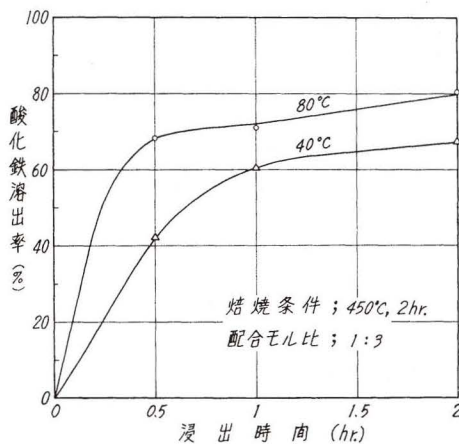


図-9 酸化鉄の溶出率におよぼす浸出時間の影響

以上より MgO の浸出には  $80^\circ\text{C}$  以上の高温が望ましく、また浸出時間は 30 min 程度の短時間で十分であり、これ以上の長時間浸出はたとえ低温浸出の場合でも溶出率がほとんど上昇せず無意味であることが知られた。また酸化鉄も MgO と類似の溶出挙動を示し、浸出条件の変化によるだけでは MgO を選択的に溶出せしめることは不可能と思われる。



#### 4. 硫安の損失について

配合硫安は蛇紋岩中の MgO と反応する以外に他の介在成分と反応したり、分解揮散したりして消費される。とくに後者による硫安の損失は前報の結果から 400°C 以上では相当大きいものと予想されたので、本実験では配合硫安量対比の重量減少率により硫安の揮発損失を推定することとした。ただし焙焼重量減は硫安の分解揮散以外に蛇紋岩が硫安と反応する結果として構造水が遊離し、また MgO として結合している酸素も水となって蒸発する減量分を含んでいるので、これによって硫安の損失を調査するのは必ずしも妥当ではない。したがって厳密には分析などの手段によって硫安の損失量を決定すべきであるが、ここでは以上を考慮しながらとりあえず重量減によって結果の考察を行なうこととする。

図-10 は焙焼温度による硫安量対比の重量減の変化を示す。硫安の配合モル比は 1:2 および 1:3、焙焼時間 2 hr. の場合の結果である。図示されるように焙焼間の重量減は温度の上昇とともに大きくなり、とくに 450°~500°C の間における変化が著しい。

焙焼時間を変化させた場合の実験結果は図-11 に示す。各温度とも最初急激に減量し、その後なかば鈍る傾向を示しつつ硫安が消費しつくされるまではたえず蒸発し続けるものと思われる。

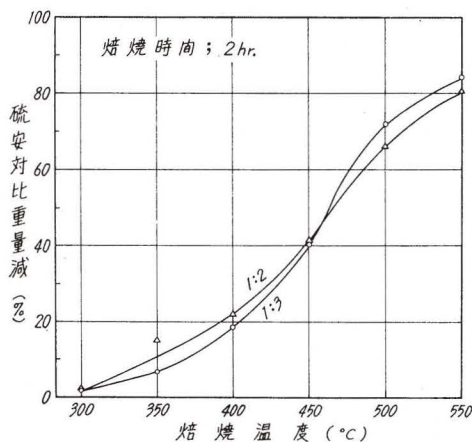


図-10 硫安消費量におよぼす焙焼温度の影響

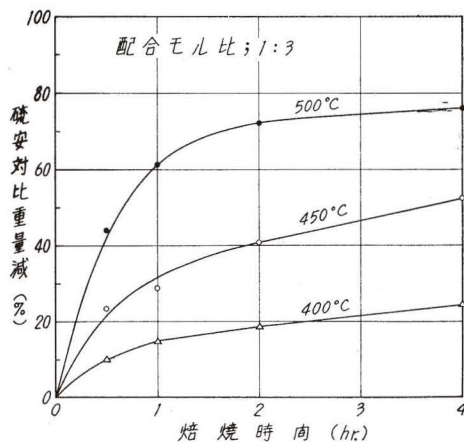


図-11 硫安消費量におよぼす焙焼時間の影響

図-10において硫安の配合モル比が 1:2 と 1:3 では、硫安量対比の重量減に幾分の相違がみられたので、硫安配合比による変化についても測定を行なった。その結果は図-12 に示す。これをみると焙焼温度によって曲線の傾向が異なっている。すなわち 400°, 450° C の温度では硫安配合量を増やすにつれてその損失量は減少しているが、500°C の場合は逆に増加している。これは次のような原因によると思われる。硫安の熱分解生成物である  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  の融点は 146.9°C とされている。したがって硫安の配合量が多い場合は混合物全体が溶融状態になり、



その蒸発は融体試料の表面のみから起るが、配合量が少ないと熔融は局部に限られ、その表面積が大きく、蒸発しやすい状態にあると考えられる。この推論は焙焼後の試料の観察結果からもある程度裏付けされた。これに対して 500°C では  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  の分解速度が早く熔融状態からも速やかに蒸発し、余剰の硫安はほとんど残留しないものと思われる。

以上、硫安の損失について各条件の影響を述べてきたが MgO 抽出率の上から適当と考えられる条件、すなわち配合モル比 1:3、450°C、1~2 hr. の焙焼においては硫安量対比の重量減

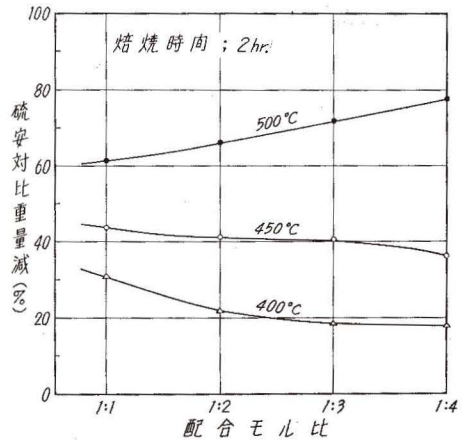
で 30~40% の損失があり、この数字から硫安正味の損失を推定すると 20% 以上になる。硫安中の 1 分子の  $\text{NH}_3$  は J. W. Fetterman ら<sup>2)</sup> も指摘しているが、ほとんど分解しない状態で放出されるので容易に回収し得る。しかしその他は前報で述べたように  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{N}_2$  の形で分解揮散すると思われ、これらの混合ガスから硫安を再製するのは容易でない。したがってこの種の分解反応をいかにして防止するかが重要な問題になると思われる。

#### IV. 結 言

前報にひきつづき、本報では蛇紋岩に硫安焙焼、温水浸出法を適用する場合の諸条件の変化が MgO および酸化鉄の抽出率ならびに硫安の損失量にいかに関与するかを報告した。得られた結果を要約すると次のようである。

- 1) MgO 抽出率の上から最適の焙焼条件は 450°C、1~2 hr. である。これより高温では抽出率が幾分低下し、また長時間焙焼はあまり効果がない。
- 2) 硫安は蛇紋岩中の MgO に対し 1:3 あるいはさらに少なく 1:2.5 程度のモル比に配合するのが適当でこれ以上の配合はむしろ不利である。
- 3) 浸出時間は 30 min 程度で十分であるが、80°C 以上の高温浸出が必要である。
- 4) 酸化鉄は 500°C 以上の高温焙焼では溶出率が相当低下するが、これより低温では MgO と類似の溶出挙動を示しその分離は困難である。
- 5) 一般に硫安の揮散損失は激しくこの防止にはできるかぎりの低温、短時間焙焼が有効である。

以上総括すると最高の MgO 抽出率を示す条件では酸化鉄の溶出率も高く、その分離のために MgO 抽出率を幾分犠牲にして高温焙焼を行なうと硫安の消費量が多くなる。したがって



図—12 硫安消費量におよぼす硫安配合量の影響

鉄の分離は浸出液の中和によるほかはなく、これには焙焼時に発生する  $\text{NH}_3$  の回収、利用が最も有利と考えられる。また硫安の損失の防止策としては焙焼雰囲気調節なども考えられるが著者らの簡単な試験、すなわち焙焼温度を約  $300^\circ\text{C}$  から徐々に上昇させ最高の  $450^\circ\text{C}$  付近で数十分保持した場合には  $\text{MgO}$  抽出率をほとんど低下させることなく硫安の消費量を相当低減せしめることができたのでこれが最も有効な方法と考えられる。

終りに本研究の諸測定を担当した工学士鈴木定男君に謝意を表す。

(昭和42年4月30日受理)

#### 文 献

- 1) 田中章彦・片山 博・田中弘史：室工大研報，本号。
- 2) J. W. Fetterman and Shiou-Chuan Sun：A. I. M. E. Special Rept. Extractive Metallurgy of Aluminium, Vol. I Alumina, p. 333 (1963).