

【 297 】

氏 名	原 一 輝 はら かず てる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 143 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	イルメナイトの処理に関する研究

論文調査委員 (主査) 授 教 西 原 清 廉 授 教 森 山 徐 一 郎 授 教 近 藤 良 夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、二酸化チタン顔料をイルメナイト鉱から製造する際の諸問題に関して基礎的な検討を行ない、その結果を実際操業に適用した経過についてまとめたもので、緒言、本文5章、総括よりなっている。

緒言ではイルメナイト鉱から二酸化チタンを製造する際、経済的にはイルメナイト鉱からのチタン分の溶解率を向上させることが、また品質的には最適の条件で二酸化チタンを生成させることが重要であることを述べている。

第1章ではイルメナイト鉱を鉱物学的に分類し、国内産イルメナイト鉱は $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系に属するのに対し、外国産イルメナイト鉱は $\text{FeTi}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5$ 系に近い組成を有することを明らかにしている。

外国産イルメナイト鉱のなかには顕微鏡下において硫酸腐蝕像に白色縞状の組織が多くみだされるオーストラリア産イルメナイト鉱系のものと、これら白色縞状組織が見られないかまたは少ないマレー産イルメナイト鉱系のものがあり、前者は硫酸によるチタン分の溶解率が劣り、後者は硫酸によるチタン分の溶解率が優れていることを明らかにしている。

またこれら各地産イルメナイト鉱について濃度50%の稀硫酸による溶解試験を行ない、その溶解性の難易は鉱石中の Fe_2O_3 含有率と相関があり、溶解率は鉱石中の全 Fe に対する Fe (II) の比に比例して増大すると述べている。溶解の半減期で表現される相対的溶解速度定数は硫酸の濃度が80%付近まではその濃度に比例して増加するが、それ以上では逆に減少することをみだしている。また、溶解温度が1°C上昇する毎に溶解速度は5~6%増加し、溶解反応のみかけの活性化エネルギーとして 19.5 kcal/mole を得ている。

以上の現象を解析してこの溶解の機構は表面反応であることを推定している。

この結果を用いて、溶解速度におよぼす粒度の影響を論じ、溶解速度定数を求め、粉体の粒度分布と溶解速度との関係を理論的に追求している。

第2章では各地産イルメナイト鉱を濃硫酸を用いる固化法で溶解する場合について研究している。

FeTiO₃に近い組成の鉱石ほど発泡現象が盛んでチタン分の収率が高いことは、反応の途中で生成する化合物 ($r \cdot \text{TiOSO}_4 - l \cdot \text{FeSO}_4 - m \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - n \cdot \text{H}_2\text{O}$) の生成速度が遅いことによるとしている。

この化合物の生成条件および諸性質をX線回折、吸光光度法で詳細に検討して、工業的には全鉄に対する Fe (II) の割合が70%以上の鉱石に対し92%硫酸を12%過剰に加えて、加熱し、240°C に上昇して発泡するまでの前期過程が終れば、直ちに冷却して 180°C 付近に保持した後浸出するのが最適溶解条件であるとしている。

この際の反応は、化学反応が律速する前期過程と拡散が律速する後期過程とより成り、前期過程でのチタン分の溶解率は60~70%であり、後期過程ではチタン分の溶解率はさらに20~30%上昇することを明らかにしている。

第3章はイルメナイト鉱の前処理の効果について研究したものである。イルメナイト鉱を 900°C 以下で酸化焙焼すると酸化の進行につれて硫酸への溶解性は低下するが、900°C 以上で酸化焙焼すると新相の生成が顕著となり、またこの新相の生成がイルメナイトおよび酸化の過程で一度生成したルチルの割合を減少させること、ならびにこの新相は稀硫酸に溶け易いことをみだしている。つぎにイルメナイト鉱の還元焙焼を行なうと Fe (III) が Fe (II) に還元され、鉱石の組成が FeTiO₃ に近づくとつれて溶解性が増加するが、さらに 550°C 以上で還元焙焼し還元が進行して FeTiO₃ が金属鉄とルチルになると溶解率は再び低下することを認めている。

窒素ガス雰囲気中でイルメナイト鉱を加熱すると、TiO₂-FeO-Fe₂O₃三成分系において FeTiO₃-FeTi₂O₅-Fe₂TiO₅ に囲まれた領域内の成分のイルメナイト鉱の場合にのみ 900°C 以上で新相が生成することをみだしている。この新相は酸化焙焼に於いて認められた新相と全く同じものであり、新相が生成するにつれてイルメナイトとルチルは減少してくる。新相の生成率は原鉱中の全鉄に対する Fe (II) の割合が35%付近で最大であり、これよりも全鉄に対する Fe (II) の割合の小さい鉱石ではルチルの生成が顕著となり新相は減少する。すなわちイルメナイト鉱を不活性ガス中で加熱して新相が析出し硫酸溶解性が向上する鉱石はつぎの条件を満足するものでなくてはならないことを平衡論的に導いている。

$$\frac{(2a-2b-c)}{(2b+c)} \geq \text{Fe (II)} / (\text{全-Fe}) \geq \frac{(2a-2b-c)}{3(2b+c)}$$

a : イルメナイト鉱中の TiO₂ のモル数

b : イルメナイト鉱中の Fe₂O₃ のモル数

c : イルメナイト鉱中の FeO のモル数

Fe (II) / (全-Fe) : 全 Fe に対する Fe (II) の重量比

さらにチタン分が稀硫酸に溶け難い種子島産イルメナイト鉱は酸化焙焼によって、またカイロン産イルメナイト鉱は還元焙焼によって上記の条件式を満足させた後に不活性ガス雰囲気中で 900°C 以上で加熱すると硫酸に溶け易くなり、このことは、ルチルが減少して新相が生成するためであることを確かめている。

また新相についてX線回折その他の手法によって検討し新相は FeTi₂O₅-Fe₂TiO₅ の固溶体であることを確かめている。

つぎに、生鉱のままではチタン分の溶解率が88%位であるイルメナイト鉱について低温還元、不活性ガス雰囲気中加熱を行ない、固化法により工業的規模の溶解試験を行なった結果、不活性ガス中で加熱した鉱石中には $\text{FeTi}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5$ 固溶体が生成し、粉碎も溶解残渣の濾過も著しく容易となり、チタン分の溶解率は98%にまで向上することを実証し、この処理により二酸化チタンの製造原価を著しく低減出来たことを述べている。

第4章では硫酸チタニール溶液の加水分解におよぼす諸因子について検討している。添加する核の結晶子径の大きい場合には生成する水和二酸化チタンの結晶子径は大きく、ルチル核、アナターゼ核ともほとんど $20\sim 50 \text{ \AA}$ の無定形の微細粒子であるが、これらの核を焼成するとルチル核は 600°C で100%のルチル転化率を示し、アナターゼ核はほとんどルチルには転化しない結果を得ている。

鉄分の濃度変化が加水分解速度に対して負の効果を示すのは、鉄分の濃度が増加すれば硫酸チタニール溶液の粘度が増加するためであると説明されていたが、この反応の活性化エネルギーは $36\sim 38 \text{ kcal/mole}$ であることから上記の説明では不充分であることを指摘している。

著者は硫酸チタニール溶液中には $\text{Ti}:\text{Fe}=1:1$ の錯体が生じ、この安定度定数は3.1、分子吸光係数は7.37であることを明らかにし、鉄濃度の増加は錯体の濃度を増加して、加水分解速度に正の効果を持つチタン分の濃度を減少させるため結果的に鉄分が加水分解速度に負の効果を与えると述べている。

以上の結果から分解速度の表式化を試み、測定結果とよく一致する分解速度式を得ている。

第5章では二酸化チタンの乾式製造法として近年注目を集めている四塩化チタンの酸素分解法の基本的諸条件を検討し、またこの方法によって得られた二酸化チタンと硫酸法によって得られた二酸化チタンとについて、その顔料としての適性について比較している。

二酸化チタンの乾式製造法の基礎となる気固相系反応の諸条件を正確に把握するための試験装置の検討を行ない、横型の他に縦型反応装置を作成して成果を挙げている。

すなわち、 $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$ の反応開始温度は 700°C であり、反応を完結するためには O_2/TiCl_4 のモル比が1.5以上であることが必要で、反応ガス分圧が低くなると生成した TiO_2 の粒径は小となり、四塩化チタン濃度の2乗に比例して生成した二酸化チタンの粒径は増大し、 V_R/F (V_R : 反応管容積, F : 混合ガス供給モル速度) が $8 \times 10^2 \text{ l}\cdot\text{sec/mole}$ 以下の範囲では、反応ガスの F が小になるにつれて生成する二酸化チタンの収率は上昇し、粒径は小となり、一方 V_R/F が $8 \times 10^2 \text{ l}\cdot\text{sec/mole}$ 以上の範囲では F が小になるにつれて二酸化チタンの収率は低下し、粒径は大となることなどをみだしている。

反応管装入ガスを別々に 900°C 以上に予熱した後に反応管内で反応させると、反応温度 900°C に於いてもルチル型二酸化チタンを50%以上含有するものが出来ることを示し、乾式法の場合も湿式法の場合と同様に生成二酸化チタンの結晶形と粒子の大きさは核の結晶形とその数とに支配されるという結果を得ている。横型反応器の場合には生成する二酸化チタンの形状は正方板状又は十字状で粒度は大きくルチル型の含有率は30%以下であって、顔料としての適性に乏しい。一方、縦型反応器の場合に生成する二酸化チタンの形状は球状に近く、粒度も小さく、ルチル型の含有率は80%にまで上昇し、顔料としての適性が高い。したがって顔料適性を持つ二酸化チタンを得るには反応ガスの混合が充分に行なわれる縦型反応塔が望ましいとしている。

この反応は2次反応であり、そのみかけの活性化エネルギーは 27~30 kcal/mole であることから活性化状態の $TiCl_4$ と O が反応して分散度の大きい二酸化チタンを生成する過程がこの反応を律速するとしている。

ルチル型の含有率の低い試料を熱処理してアナターゼ型をルチル型へ転化せしめる際に内部応力を与えられたアナターゼ型は速かにルチル型に転化するが、転化速度を支配するものは主として固体内拡散であることをみだし、その活性化エネルギーとして約 80 kcal/mole の値を得ている。

なお四塩化ケイ素を四塩化チタンに添加すると、微細な球状の二酸化チタンを生成し、ルチル型の含有率を低下する作用があり、塩化アルミニウムを四塩化チタンに添加すると生成した二酸化チタン中のルチル型の含有率を著しく高める結果を得ている。

総括は以上の研究結果をまとめたものであり、付録はこの研究で用いた分析法について記述している。

論文審査の結果の要旨

イルメナイト鉱から二酸化チタンを製造する方法としては在来から行なわれている硫酸浸出法と新たに台頭してきた四塩化チタンの酸素分解法とがある。これらの工程にはなお多くの改善されるべき問題が残されている。湿式法では原鉱からのチタン分の浸出率の向上と分離工程における化学操作の適正化による品質の向上とが主要な問題であり、乾式法においては分解反応条件の確立が重要である。この論文は上記の諸問題について基礎的に検討を行ない、さらにその研究結果の工業的応用についての成果を述べている。

イルメナイト鉱にはその産地および成因によって組成および物理的性質を著しく異にするものがある。

著者は産地の異なるイルメナイト鉱の特性を鉱物学的に分類し硫酸との反応性に影響する因子を定め、さらにこれらを顕微鏡観察で識別する方法を示している。

ついで産地別イルメナイト鉱について固化法による溶解反応の機構を検討し、この際生成するチタン・鉄系高次化合物を確かめ、固化法による硫酸溶解の収率はこの化合物の生成の速度と生成量とによって影響されることを明らかにし、この生成量を制御する方法を示した。さらにイルメナイト鉱はその産地と成因によってチタン分の硫酸浸出率が著しく異なる点に着目し、各種イルメナイト鉱を酸化雰囲気のもとで高温に加熱したときの酸素の変化とルチル生成の過程について詳細に検討している。ついで酸化性または不活性ガス雰囲気中で、900°C 以上の温度にイルメナイト鉱を加熱すると新相が形成され、この新相は硫酸に易溶であることをみだしている。この新相を生成させるためにはイルメナイト鉱の組成が $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$ 系において、 $FeTiO_3$ 、 Fe_2TiO_5 、 $FeTi_2O_7$ を端成分とする三角図中に存在することが必要条件であることを平衡論的に求め、さらにこの新相は $FeTi_2O_7$ と Fe_2TiO_5 との固溶体であることを確認している。ついでこの結果の応用としてオーストラリア産イルメナイト鉱などは一般にそのチタン分の硫酸浸出率が低く経済的にも工業的に処理する上にも好ましくないものとされていたが、そのチタン分を新相に変化させる処理法を行なうことにより硫酸に溶解易いマレー産鉱石と全く同様に硫酸浸出ができることを工業的規模で実証するなどきわめて大きな成果を挙げている。

ついでイルメナイト鉱を浸出した硫酸チタニール溶液の加水分解機構について検討し、加水分解に関与するとは考えられない鉄の濃度の変化が硫酸チタニールの加水分解速度に対し負の効果を示すのは硫酸チ

タニール溶液中で鉄の硫酸塩とチタンの硫酸塩とが 1:1 の錯塩を形成しているためであることを明らかにしている。

著者はまた四塩化チタンの酸素分解法について研究をすすめる、この反応の開始温度、反応を完結するための酸素と四塩化チタンとの混合比、核の発生条件とルチル型二酸化チタンの生成率との関係などを詳細に検討し、これらの条件を適確に充足する場合には 0.1μ の表面積径を有する球状ルチル型二酸化チタンの製造が可能であることをみいだしたのみでなく、これらの結果を利用して中間規模の装置による球状サブミクロン径のルチル型二酸化チタンの製造に成功している。

これを要するにこの論文は産地および成因によりその鉱物学的性質を異にするイルメナイト鉱から二酸化チタン顔料を製造する工程を基礎的に究明し、その結果を工業に応用して資源の有効な利用の方法を提示したもので、学術上、工業上寄与するところが多い。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。