



Title	北海道産砂鉄の性状並びに化学組成に関する研究（第1報）
Author(s)	平社, 敬之助; Hirakoso, Keinosuke; 田中, 時昭 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 14, 19-47
Issue Date	1956-06-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40582
Type	departmental bulletin paper
File Information	14_19-48.pdf



北海道産砂鉄の性状並びに化学 組成に関する研究 (第1報)

平 社 敬 之 助
田 中 時 昭
栗 原 二 郎

(昭和31年2月29日受理)

Fundamental Studies on Structure and Composition of Titaniferous Iron Sands in Hokkaido (Report I.)

Keinosuke HIRAKOSO
Tokiaki TANAKA
Jiro KURIHARA

Abstract

In connection with the utilization of titanium the problem of iron sands reserved abundantly in Hokkaido has become to have great importance. The purpose of this investigation is to enlighten the structure and the composition of the titaniferous iron sands in Hokkaido with respect to iron, titanium and chromium. Examinations were made by microscope, roasting test, X-ray analysis, thermomagnetic separation and chemical analysis. The results obtained are as follows.

i) Iron sands along the coast of Funka bay

The samples selected for this investigation were non-magnetic portions of table concentrates obtained from Crockett tailings.

From microscopic features these concentrates may be classified into following three types.

- a) homogeneous structure
- b) spongy structure
- c) fine Widmannstätten structure

It was ascertained from X-ray analysis and roasting examinations that "a" type mineral was a solid solution of much Fe_2O_3 in ilmenite, "b" type was hematite formed as a result of secondary oxidation of titaniferous magnetite in nature and "c" type was hematite with fine lamellae of pseudobrookite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, derived also by secondary oxidation from magnetite containing inter-grown ilmenite.

The crystallographic parameters of "a" type ilmenite determined from X-ray analysis by "Norelco" with Fe target were $a_{rh} = 5.508 \text{ \AA}$, $\alpha = 54^\circ 53'$.

ii) Iron sands occurred on the north-east coast of Hokkaido

a) non-magnetic portion

Titanium in non-magnetic portion is present in the form of solid solution of small amount of Fe_2O_3 in ilmenite.

By heating in air at temperature between $750^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ this non-magnetic ilmenite changed to a strongly magnetic variety but at temperatures higher than 900°C it changed again to a non-magnetic mineral. X-ray powder photographs of oxidized magnetic ilmenite showed only ilmenite lines. These experimental results indicated that strongly increase in magnetic intensity was not caused by the formation of new compound but by the partially oxidation of ferrous ion in ilmenite. The chemical composition of this strong magnetic product corresponded approximately to $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot 3\text{TiO}_2$.

On microscopic examination of ilmenite roasted in air above 900°C the formation of new compounds was clearly observed and on a base of X-ray measurements it was concluded that this new phase was a mixture of rutile TiO_2 and pseudobrookite $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$.

On the literature regarding minerals of $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$ series the existence of following three compounds has been reported.

pseudobrookite	$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$
arizonite	$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$
	$2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$

X-ray analysis on synthesized samples obtained from mixtures of Fe_2O_3 and TiO_2 gave only a pattern of pseudobrookite $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$ and diffraction lines of arizonite $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ and ferric titanate $2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ were not detected. By the X-ray measurements the crystal structure of this compound and the crystal parameter were also determined and the following result was obtained.

$$\text{Tetragonal } a = 4.911\text{\AA}, c = 6.660\text{\AA}$$

$$c/a = 1.356$$

It will be a remarkable fact that the result of this did not agree with data reported hitherto.

b) magnetic portions

From thermomagnetic separation it was found that the strongly magnetic portion of these iron sands consisted mainly of different two minerals. The curie point of the one was nearly in accordance with that of magnetite and that of the other was very low.

The results of X-ray analysis lead to a conclusion that the high curie point mineral was magnetite and low curie point mineral was magnetic ilmenite. The polished sections of this strong magnetic ilmenite showed homogeneous structure and chemical composition of this were confined within a fairly limited region and corresponded approximately $2(\text{FeTiO}_3)\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, the crystal parameter being $a_{rh} = 5.497\text{\AA}$, $\alpha = 54^\circ 57'$. From these facts it may be inferred that the increase of magnetic in-

tensity of ilmenite was caused by dissolution of Fe_2O_3 in ilmenite.

The results of these experiments indicate that the existence of two different magnetic ilmenite can be considered. The one is a solid solution of Fe_2O_3 in ilmenite and its chemical composition corresponds to $2(\text{FeTiO}_3) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ and the other is ilmenite derived by simple oxidation with air and its composition corresponds to $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{TiO}_2$.

iii) Chromium in the iron sands from north-east coast of Hokkaido

From microscopic examination, roasting test and X-ray analysis it was ascertained that chromium in the iron sands was present in the form of chromite.

目 次

1. 緒 言	3
2. 北海道噴火湾沿岸産磨砂中の鉄及びチタンの存在状態	4
(1) 顕微鏡試験	4
(2) 水素による還元試験	7
(3) 空気焙焼試験	7
(4) X線廻折試験	8
3. オホーツク海沿岸産砂鉄中のチタンの存在状態について	10
(1) 非磁性部分	10
(2) 能取産テーブル精鉱非磁性部分の高温酸化焙焼産物について	15
(3) 磁性部分	21
4. オホーツク海沿岸産 Ilmenite 精鉱中のクロムの存在状態について	25
(1) 顕微鏡試験	25
(2) 磁化焙焼試験及び X 線廻折試験	26
5. 総 括	27
(1) 噴火湾沿岸産磨砂	27
(2) オホーツク海沿岸産砂鉄	28
(3) オホーツク海沿岸産砂鉄中のクロム	29
参考文献	29

1. 緒 言

最近チタンが非常な注目をあびるようになったが、これは金属チタンが金属材料として他金属に見られない優れた性質を持つてることが確認された為であり、従つてチタンの多量生産が実現すれば過去において鋼鉄がまた近代においてアルミニウムが人類文化に飛躍的進歩をもたらしたと同様チタンも現在の金属文明に一大エポックを齎らすものと思われる。

かかる状態から現在日本のチタン資源について種々検討が加えられつつあるが、北海道においては噴火湾沿岸一帯に豊富な含チタン砂鉄の存在が明らかにされ、またオホーツク海沿岸地方及びその他の地方にも広範な ilmenite 鉱床が賦存している。

このうちオホーツク海沿岸のものは鉱石としての原鉱平均成分は低いが、精鉱として得られる

チタンの含量は水洗精鉱で 35% 以上あり、選鉱の如何に依つては 40% 以上の精鉱が得られ、従つてチタン工業用原料として有力な国内資源と考えられるが、反面チタン白の製造で最も嫌はれるクロムを比較的少量に含むため未だ一般に利用されるに至っていない。

噴火湾一帯の砂鉄はチタン含有量が TiO_2 として 7~10% でその産額は日本で最大であり、全国砂鉄産額の約 70% を占め製鉄原料として重要な役割を果しつつある。

然しながらこれら低チタン砂鉄は鉄の製錬に対しては有害無益であり、製鉄原料としての含チタン砂鉄の利用は TiO_2 含有量の低いものに限られ、しかもその使用量も熔鉱炉製錬では一定限度以下に抑えられ、また鉱滓中のチタン分も有害成分として廃棄されつつあるのが現状である。

このような理由から従来の砂鉄利用の研究は主としてチタンの除去により、如何にして優良な製鉄原料を得るかが目的で、積極的にチタンの回収利用を目的とした研究は余り行われていなかった。

然るに今次大戦後新金属としてチタニウムが登場しその性能の優秀なことが明らかになり、また酸化チタンとしての需要量も増加して来たためチタン資源に恵まれない日本としては高チタン砂鉄及び低チタン砂鉄を全面的に利用して鉄とチタンを同時に回収し、鉄とチタンの資源難を解決しようとする方向に向つている。

北海道においてもこれら資源の有効利用の問題が重要視されつつあるが、北海道産砂鉄よりチタン及び鉄を濃取するためには先ず砂鉄中のチタンの存在状態を知ることが必要であり、これによつて砂鉄の最も適切なる処理法も確立されると考えられる。然しながら北海道産砂鉄の性状並びに化学組成については現在までのところあまり研究が行われていない。

それ故、本研究では砂鉄処理の基礎的研究として砂鉄中の鉄及びチタンの存在状態を明らかにする目的で顕微鏡試験、焙焼試験、X線廻折試験等種々の試験を実施したので以下これらの結果について報告する。

2. 北海道噴火湾沿岸産廃砂中の鉄及びチタンの存在状態

(1) 顕微鏡試験

実験に供した試料は噴火湾産クロケット廃砂をテーブル選鉱機にかけて得られる精鉱を更に磁力選鉱にかけて磁性部分を除去したものである。顕微鏡下で観察した結果大別して次の三つの組織を有するものからなつているのが見られた。

- (i) 均質組織を有する粒子
 - (ii) 海綿状組織を有する粒子
 - (iii) 緻密なヴィドマンステッテン組織の発達せる粒子
- (i) 均質組織を有する粒子

これに属するものは第1図に示す如く晶面をもつて囲まれた六辺形を持つものが多く、また磁

鉄鉱では 800°C で空気焙焼を行うことによりヴィドマンステッテン組織が現われるが、実験の結果この組織は得られなかつた。また 800°C で1時間水素還元したものの組織を調べたところ第2図からも明らかな如く他の粒子は殆んど大部分金属鉄の状態まで還元されているのに対して均質組織を有する粒子は殆んど還元作用を受けなかつた。



×80

Fig. 1 Non-magnetic portion of waste sands from Nakanosawa.

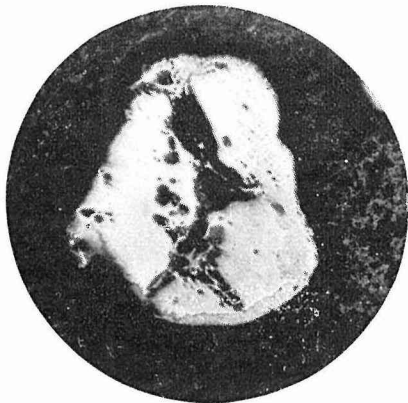


×80

Fig. 2 Roasted product obtained by reducing non-magnetic portion of waste sands from Kunnui in H_2 gas at 800°C for 1 hr.

また純粹の ilmenite を 900°C 以上の温度で空気焙焼すると第3図に見られるように ilmenite 粒子の表面部に ferric titanate の生成するのが見られるが、廃砂精鉱を 900°C で1時間空気焙焼したところ第4図の如く均質粒子の表面にやはりこれと同様の組織が認められた。

以上の諸実験結果から考えて(1)に属する均質粒子は ilmenite と判断された。



×120

Fig. 3 Roasted product obtained by heating ilmenite from Malay in air at 900°C for 1 hr.

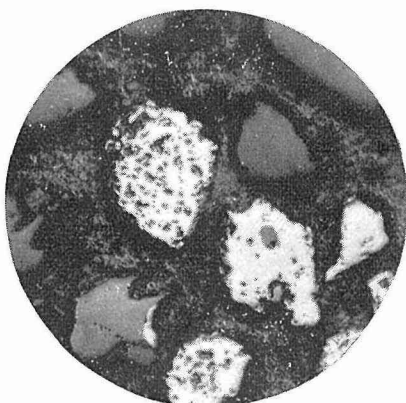


×200

Fig. 4 Roasted product obtained by heating non-magnetic portion of waste sands from Kunnui in air at 900°C for 1 hr.

(ii) 海綿状組織を有する粒子

第 5~6 図からも明らかな如くこれに属する組織を有するものは国産の含チタン磁鉄鉱を 1150°C で 1 時間空気焙焼したものに酷似した組織を有することから magnetite が自然界における二次的な酸化作用を受けて hematite に変り磁性を失つたものと考えられる。なお海綿状組織中には ferric titanate と思われる部分が所々に粒状をなして存在しているのが認められた。



×80

Fig. 5 Non-magnetic portion of waste sands from Yakumo.

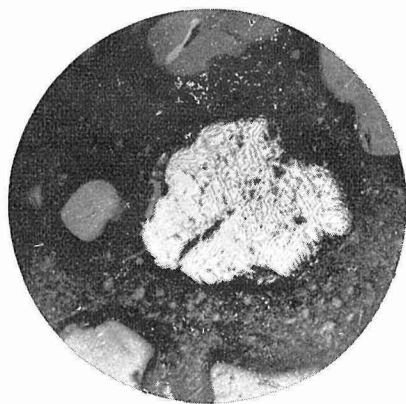


×80

Fig. 6 Roasted product obtained by heating magnetite from Kun-nui in air at 1150°C for 1 hr.

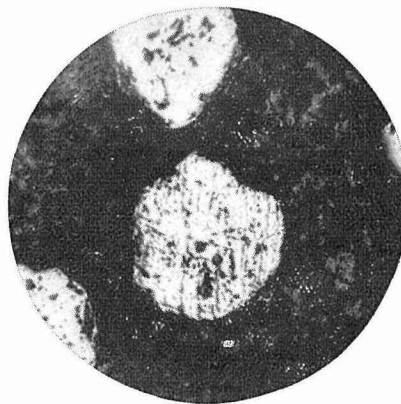
(iii) 緻密なヴィドマンステッテン組織の発達せる粒子

この組織の著しい特長は lamella の部分の硬度が matrix の部分より著しく低く、その間に高低の差を示し、且つ matrix の部分が hematite に類似の明るさを示している点である。(第 7 図参照) しかもこの種粒子は第 7 図と第 8 図の比較から明らかな如くヴィドマンステッテン組



×80

Fig. 7 Non-magnetic portion of waste sands from Hokuto.



×120

Fig. 8 Roasted product obtained by heating magnetite from Kun-nui in air at 1100°C for 1 hr.

織を示す天然産含チタン磁鉄鉱を 1100°C で 1 時間空気焙焼したものに非常に良く似ていることから判断して matrix は magnetite が hematite 化したものであり、これに対して lamella 部分は ilmenite の酸化によつて生じた ferric titanate ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) であると考えられる。

上記の如く廃砂テーブル精鉱の顕微鏡組織からは magnetite が自然界の二次的な酸化作用を受けて hematite 化したもの及び ilmenite の二種の鉱物から主としてなつていることがわかつたが、このことは次の二つの焙焼試験からも確認された。

(2) 水素による還元試験

hematite は magnetite よりも還元され易い性質を持つており 600°C ~ 700°C の比較的低温度で金属鉄まで還元されるが ilmenite 中の鉄は比較的還元しにくく metallic の鉄があらわれるのは 900°C 以上である。それ故もしも廃砂テーブル精鉱が ilmenite と hematite よりなるものとすれば 700°C ~ 800°C で水素還元を行うことにより hematite を金属鉄化し、これを磁力選鉱により分離すると同時にチタン含量の高い ilmenite を非磁性部分に濃収することができるはずである。かような理由から廃砂精鉱 2 gr について 750°C で 1 時間水素還元を行つたが、実験結果は次表の通りで、明らかに廃砂精鉱が hematite 及び ilmenite の二つの部分からなつてることがうかがわれる。

Table 1. Analysis of roasted products obtained by reducing non-magnetic portion of waste sands from Kunnui in H_2 gas at temp. 750°C for 1 hr.

Magnetic fraction			Non-magnetic fraction	
T. Fe	TiO ₂	M. Fe	T. Fe	TiO ₂
72.22	13.53	58.26	33.55	34.28

(3) 空気焙焼試験

後節において詳述する如く ilmenite を 800°C で空気焙焼すると著しく磁性を増す性質を持つている。従つて廃砂精鉱が ilmenite と hematite よりなるものとすれば 800°C で空気焙焼後磁選することにより水素還元の場合と同様 ilmenite と hematite の二つに分けることが出来るはずである。廃砂精鉱 2 gr を 800°C で 1 時間空気焙焼後磁選した場合の実験結果を示すと次表の如くなり、この実験からも ilmenite と hematite よりなることが明らかにわかる。

Table 2. Analysis of roasted products obtained by heating non-magnetic portion of waste sands from Kunnui in air at temp. 800°C for 1 hr.

Magnetic fraction		Non-magnetic fraction	
Wt. %	TiO ₂ %	Wt. %	TiO ₂ %
50.6	32.04	49.4	10.29

以上顕微鏡及び焙焼の面試験結果から噴火湾産廃砂の主成分は ilmenite と hematite なることはほぼ確実であるが、ここに疑問に思われるのは ilmenite と見られる部分のチタンの含有量が前掲の第 1~2 表の分析値よりも明らかな如く純粋の ilmenite に比較して著しく少ないことである。水素還元の場合はチタン含量の高い部分は非磁性部分中に来るから gangue mineral の影響も一応考へられるが、空気焙焼の場合の分析値では gangue による影響は比較的少ないと考えられる。これに対して空気焙焼の分析値では酸素による影響も考えられるが 800°C で 1 時間空気焙焼した場合の重量増加は 0.85% でこれもチタン含量に大なる影響を及ぼすとは考えられない。それ故更にこの点を確めるため X 線廻折試験を実施した。

(4) X 線廻折試験

第 9 図は純粋な hematite と廃砂テーブル精鉱をそのまま X 線にかけたものを比較対照したもので両者は良い一致を示しており、廃砂中に hematite が存在していることが確認された。また ilmenite の存在に関しては前述の水素による還元試験において 750°C、1 時間還元したものの非磁性部分と Notoro 産 ilmenite の廻折線を比較したのが第 10 図でこれもまた良い一致を示しており、非磁性部の大部分が ilmenite よりなることを証明している。

然しながら廃砂中の ilmenite 廻折線は純粋 ilmenite に比較し high angle 側に幾分ずれていることが観察されたため、更にこの ilmenite について格子常数の精密測定を行い、人工的に合成せる ilmenite と比較して見たところ次の結果を得た。

人工 ilmenite	$a_{rh}=5.528 \text{ \AA}$	$\alpha=54^{\circ}48'$
廃砂中の ilmenite	$a_{rh}=5.508 \text{ \AA}$	$\alpha=54^{\circ}53'$

更にこの ilmenite の化学組成を知るため廃砂テーブル精鉱を 2000 Oe の磁場にて磁選せる試料について TiO₂、FeO 及び Fe₂O₃ を分析せるところ次の結果を得た。

Table 3. Chemical composition of ilmenite in waste sands

T. Fe %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %
42.74	26.96	31.14	33.60

上表の分析結果から明らかな如く廃砂中の ilmenite は多量の Fe₂O₃ を含有していることがわかつたので、その含有状態を知るため顕微鏡組織を更に調べて見たところ第 11 図を得た。図よりも明らかな如く大部分の粒子は固溶体型の均質組織を示している。

以上の実験結果よりすれば廻折線のずれは ilmenite 中に固溶せる Fe₂O₃ に原因するものであり、従つて廃砂中に存在する ilmenite は普通の ilmenite とは異なり TiO₂ 含量がかなり低くなり、且つ多量の Fe₂O₃ を固溶せる ilmenite-hematite 系の鉱物なることが明らかになつた。

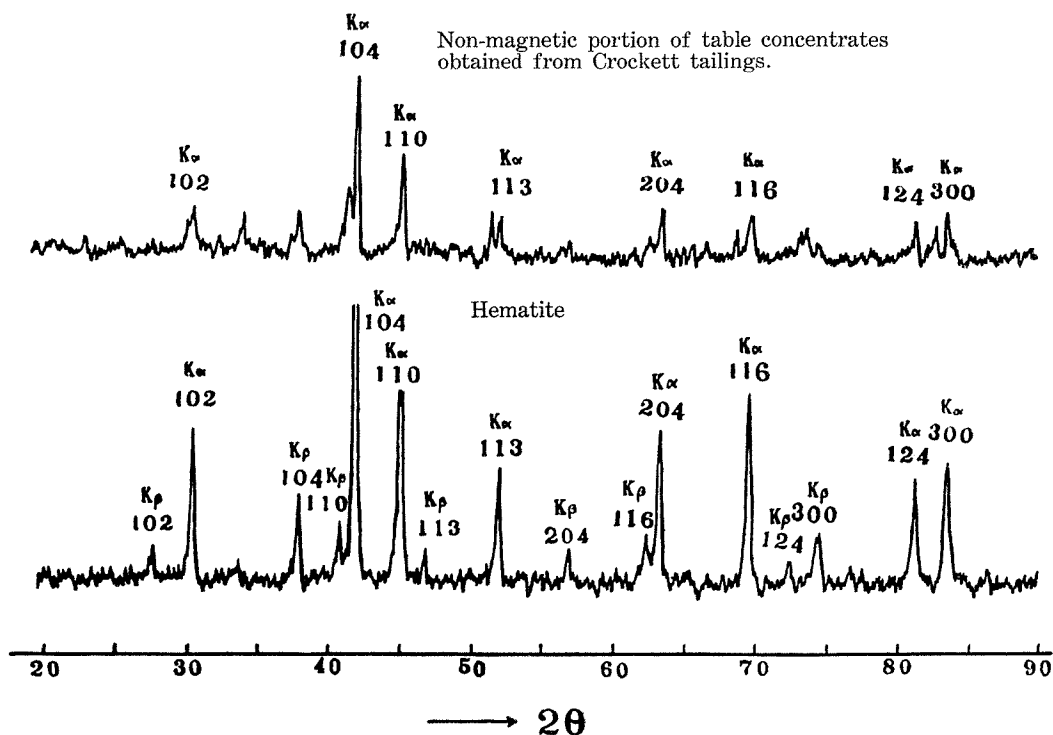


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of pure hematite and waste sands from Kunnuui.
Conditions: by "Norelco" x-ray Geiger-counter spectrometer with Fe target, 30 KV,
10 mA, scanning, 2°/min.

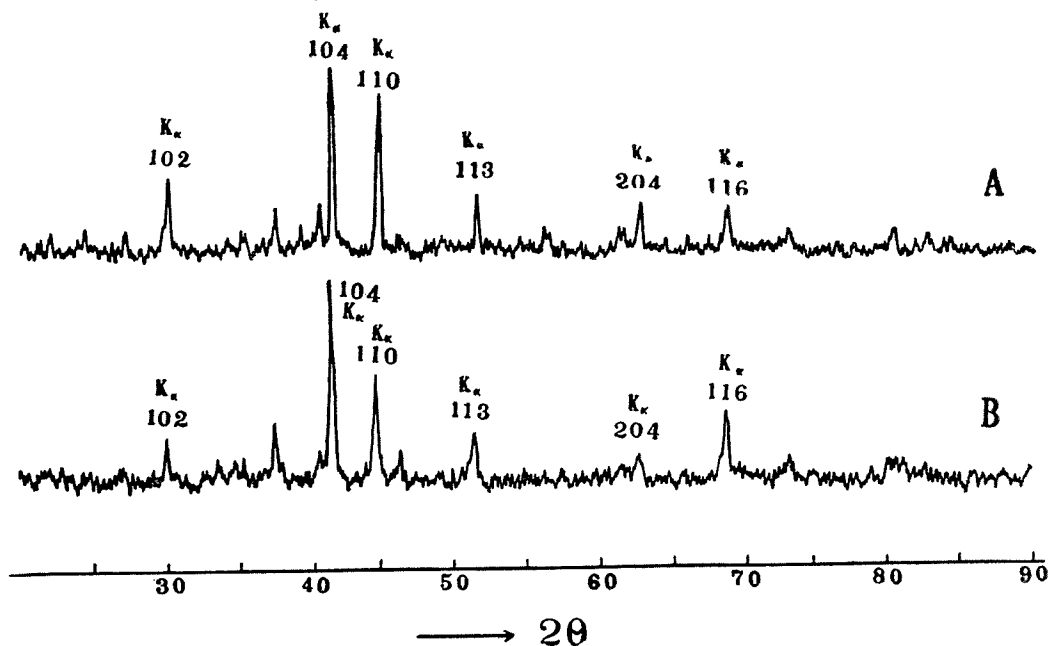
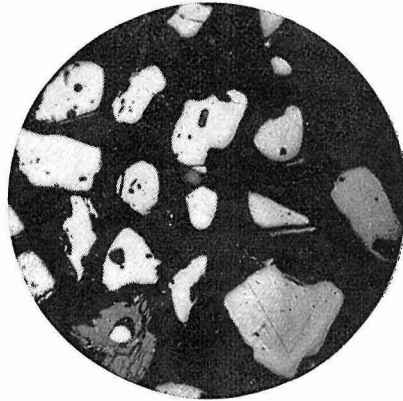


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of ilmenite from Notoro and waste sands from Kunnuui.
A: non-magnetic portion of roasted products obtained by heating non-magnetic
table concentrate of waste sands from Kunnuui in hydrogen at 750°C for 1 hr.
B: ilmenite from Notoro.
Conditions: Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning 2°/min.



×80

Fig. 11 Ilmenite in waste sands from Kunnui obtained by high magnetic separator

3. オホーツク海沿岸産砂鉄中のチタンの存在状態について

(1) 非磁性部分

実験に供せる試料は能取，雄武，渚滑，興部産の砂鉄でこれより磁石により磁性部分を除去せるものである。これらの砂鉄は第 12 図よりも明らかな如く一般に自形粒多く，晶面をもつて囲まれた六辺形の輪廓を示すものが多い。研磨面の光沢及び色彩は各粒殆んど同一で僅かに赤色を加味せる白色である。粒内には包裹鉱物が多く鏡下においては暗黒色を呈し円味を帯びたものが多い。腐蝕剤に対する反応は濃塩酸及び弗酸に対してはかなり強い耐蝕性を示す。



×120

Fig. 12 Ilmenite from Ōmu.



×80

Fig. 13 Ilmenite from Okoppe.



×80

Fig. 14 Ilmenite from Okoppe.



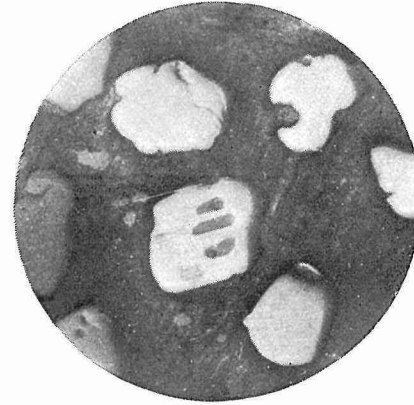
×80

Fig. 15 Ilmenite from Shokotzu.



×80

Fig. 16 Ilmenite from Shibun.



×80

Fig. 17 Ilmenite from Notoro.

今雄武産及び能取産の分析結果の一例を挙げると下表の通りで、これを mol% に換算して $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 三元系のグラフ上に plott すると第 18 図の如くなり、ilmenite 中の ferrous の一部を ferric で置換したものに相当することがわかる。

Table 4. Chemical composition of ilmenite from Notoro and Ōmu

Samples	Analysis, percent			
	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₃
Ilmenite from Notoro	32.13	30.38	12.17	39.38
Ilmenite from Ōmu	34.20	32.48	12.80	34.26

かかる組成を有する ilmenite を空気中にて焙焼すると第 20 図より明らかな如く 800°C まではその形及び色彩には殆んど変化が認められないが、ただ 750°~800°C にて加熱せるものは著しく感磁性を増した亀裂も発達する傾向が見られた。これに対して 900°C 以上にて加熱せ

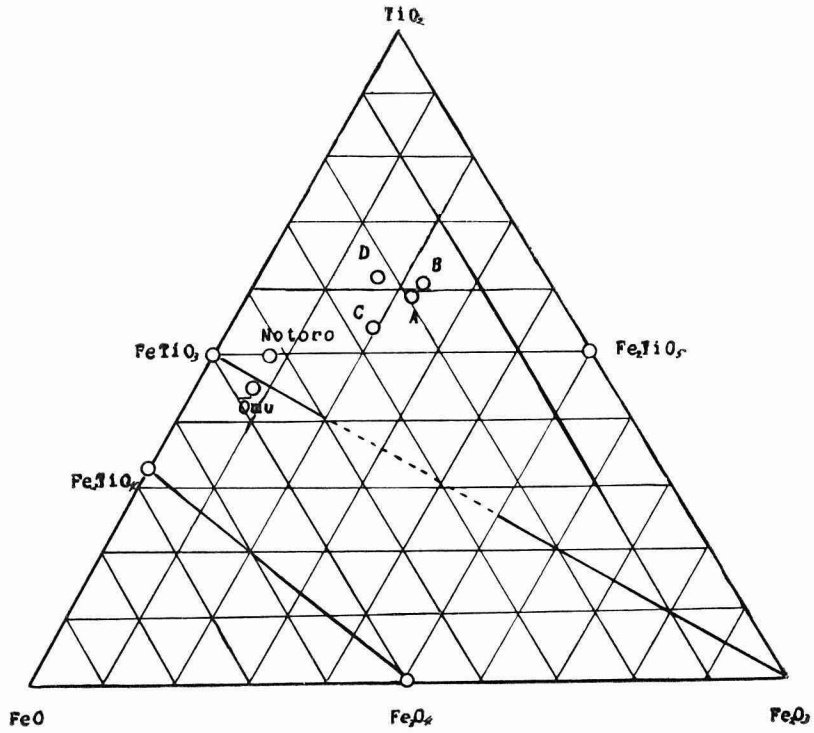


Fig. 18 Chemical composition of iron sand concentrates from Notoro and Ōmu and roasting products obtained by air roasting at 800°C.

るものは色彩やや steel gray となり光沢を失い感磁性も大体原鉱と同様弱磁性体になる。また顕微鏡下にて観察すると 900°C で1時間焙焼せるものは第 21 図に示す如く砂鉄粒の表面部に明らかに新たな化合物の存在が認められ、また 1000°C で1時間焙焼せるものでは第 22 図の如く殆んど大部分がこの化合物よりなつているのが見られた。



×120

Fig. 19 Ilmenite from Ōmu.



×80

Fig. 20 Roasted product obtained by heating ilmenite from Ōmu in air at 800°C for 1 hr.



×80

Fig. 21 Roasted product obtained by heating ilmenite from Ōmu in air at 900°C for 1 hr.



×80

Fig. 22 Roasted product obtained by heating ilmenite from Ōmu in air at 1000°C for 1 hr.

ilmenite を空气中に於いて 800°C 附近で焙焼した際見られる感磁性の増加は hematite 或は magnetite には認められない特性の一つでこの特性を利用することにより ilmenite の磁力選鉱の可能性も考えられこの点からいつて極めて重要な性質の一つである。

かかる特性はただにオホーツク海沿岸の砂鉄のみならず純粹の人工 ilmenite においても明らかに認められた それ故この現象は ilmenite 中の ferrous の酸化に原因していることは疑う余地がない。しかも磁性は ferrous の酸化が充分進行すると消失することから考えて磁化に対しては一定量の ferrous の存在が必要なが推測される。かかる結果から考えると磁化焙焼産物は本質的には ilmenite と同じものなのか或いは一定の化学組成を持つた別個の化合物と看做されるものが問題になる。

それ故どの程度まで ferrous の酸化が進行した時磁性が現われてくるかを調べるため能取産のテーブル精鉱中の非磁性部分を 750°~800°C で1時間空気焙焼後の磁性部分について FeO, Fe₂O₃ 及び TiO₂ を分析し次表及び第 18 図の結果を得た。

Table 5. Analysis of roasted products obtained by magnetizing roasting of ilmenites.
(Roasting conditions: wt. of sample, 2 grs. roasting in air for 1 hr.)

Roasting		Analysis wt. percent			Analysis mol. percent		
Sample	Temp. °C	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Ilmenite concentrate from Notoro		30.38	12.17	39.38	42.63	7.68	49.69
"	800°	14.34	34.91	47.97	19.60	21.47	58.93
"	800°	11.56	38.26	48.51	15.98	23.77	60.25
"	750°	19.98	33.23	45.30	26.41	19.75	53.84
Ilmenite from Malay	800°	16.85	27.78	54.51	21.51	15.95	62.54

上表の結果から ilmenite の磁化焙焼産物は組成的にはほぼ FeO·Fe₂O₃·3TiO₂ に相当する。

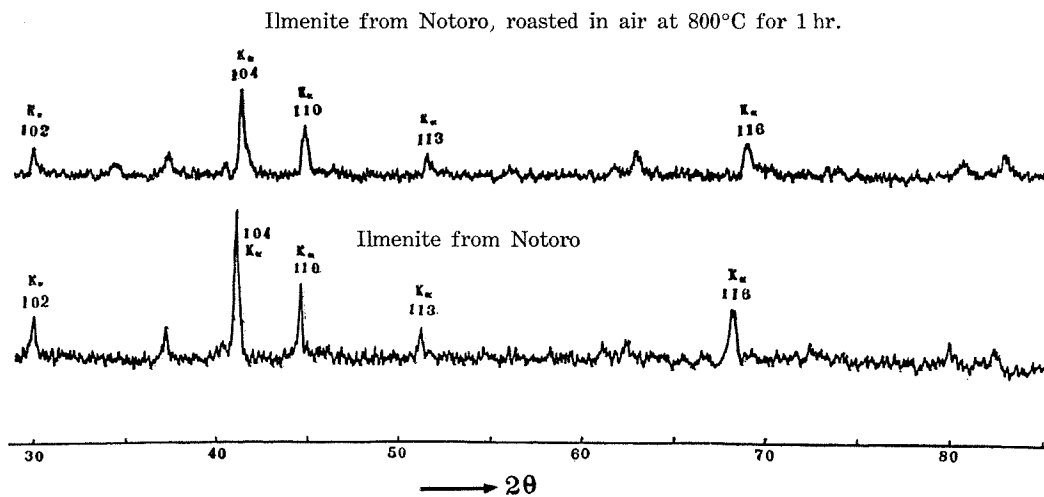


Fig. 23 X-ray diffraction patterns of ilmenite and its roasted product from Notoro obtained by oxidizing roasting. Conditions: Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning 1°/min.

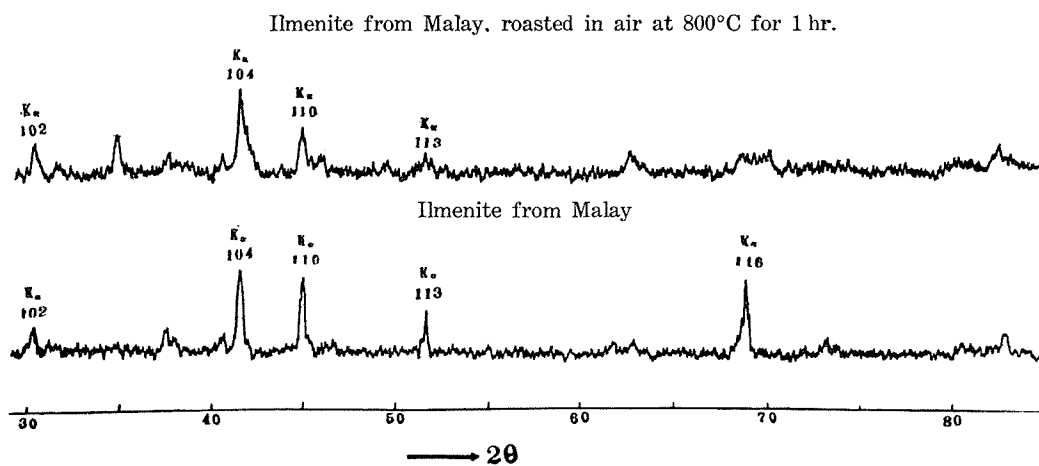


Fig. 24 X-ray diffraction patterns of ilmenite and its roasted product from Malay obtained by oxidizing roasting. Conditions: Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning 1°/min.

よつて $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 三元系において $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 附近の区域には磁性を有するものが存在することは明らかであるが、磁性の原因が ilmenite とは全然別個の新しい化合物の生成によるのか或は magnetite の生成によるのか不明のため磁化焙焼の結果得られた試料について X 線廻折試験を実施したが第 23~24 図よりも明らかな如く新たな化合物或は magnetite の生成は全然認められず、ilmenite の廻折線のみしか得られなかつた。

従つて純粹の ilmenite は組成的には FeTiO_3 なる一定の分子式を有するもこの中の Ferrous イオンは結晶構造を変えずにある程度まで ferric イオンへ変移することが可能である。即ち磁性の現われる原因としては pure な ilmenite の場合には相反する方向を有し、然も大きさの相等しい Fe^{++} イオンのスピンの同数存在するため全体として外部に現われなかつた自発磁気が Fe^{+++} イオンの生成によつて相反する方向のスピンの大きさに差を生じこの結果磁性が現われるものと思われる。なおこの場合酸化が過度に進行して Fe^{++} イオンが減少すると $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}$ なる組成を有する別の化合物が現われることが後述の X 線廻折試験により確認されたが、このことから考へて $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ の比が 2 に相当する $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ なる組成区域で磁性が最も強くなるものと思われる。

(2) 能取産テーブル精鉱非磁性部分の高温酸化焙焼産物について

能取産テーブル精鉱中の非磁性部分を 900°C 以上の温度にて空气中で酸化焙焼すると第 25 図の顕微鏡写真に見られる如く砂鉄粒の表面部より暗灰色を呈せる物質が次第に発達して行くのが見られる。この暗灰色の部分は微晶の集合でその硬度は内部の均質部より低く良好な研磨面を得ることが困難である。しかもこの暗灰色部は焙焼温度の上昇するにつれて次第に発達し 1000°C で 1 時間焙焼せるものについては粒子の殆んど全面がこの生成物よりなつているのが見られた。(第 26 図参照)



×80

Fig. 25 Roasted product obtained by heating ilmenite from Notoro in air at 900°C for 1 hr.

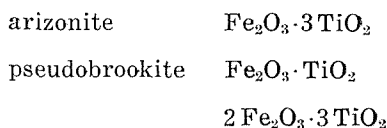


×120

Fig. 26 Roasted product obtained by heating ilmenite from Notoro in air at 1000°C for 1 hr.

この暗灰色の生成物については従来種々の説が発表されているが、未だその本質に関しては明確なる結論が下されていない。かかる理由から本研究においては実際の焙焼試料及び人工合成試料につき X 線廻折試験を行い次の結果を得た。

即ち上述の生成物は空气中で高温焙焼した際にのみ現われる事実より考えて ilmenite 中の ferrous の酸化に原因していることが推測される。従つてこの生成物は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系の化合物であることが当然予想される。然るに $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 間の化合物としては従来次の三つの化合物の存在が報告されている。



この中 arizonite については 1909 年に Palmer が $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ に相当する化学組成を有する鉱物を発表し結晶系は monoclinic に属することを述べている¹⁾。また G. Vanx 及び J. L. Rodda によれば²⁾ arizonite の X 線廻折データとして次の数値を与えている。

Table 6. X-ray diffraction data on Arizonite
(After G. Vanx & J.L. Rodda)

d	I/I_1	d	I/I_1
3.87	0.30	1.687	0.70
3.67	0.40	1.660	0.30
3.50	1.00	1.624	0.05
3.23	0.30	1.595	0.10
2.96	0.10	1.478	0.30
2.66	0.90	1.449	0.20
2.51	0.80	1.359	0.10
2.48	0.01	1.334	0.10
2.419	0.05	1.308	0.01
2.370	0.10	1.261	0.20
2.196	0.20	1.162	0.05
2.180	0.01	1.137	0.10
2.080	0.01	1.101	0.05
1.885	0.10	1.088	0.05
1.863	0.01	1.052	0.05
1.833	0.20	1.042	0.05

これに対して Pesce³⁾及び Ernst⁴⁾によればこれら成分酸化物の混合物からは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ に相当する化合物は合成出来ず pseudobrookite ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) のみ得られることを報告している。また Dana によれば⁵⁾ pseudobrookite の結晶形及び格子常数について次の値が報告されている。

Fe_2TiO_5 , pseudobrookite, orthorhombic,

$$a_0 = 9.79 \text{ \AA}, b_0 = 9.93, c_0 = 3.725$$

また一方 Pouillard の $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系についての実験結果によれば⁶⁾ arizonite や $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ に相当する化合物は得られず $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系では唯一つの化合物 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ のみが得られ、またその結晶形は face-centered tetragonal に属し格子常数は

$$a = 9.30 \text{ \AA}, c = 9.50 \text{ \AA}, c/a = 1.02,$$

となり、また Fe K₂ による X 線廻折データとして第7表の値を報告している。

Table 7. X-ray diffraction data on $\text{Fe}_3(\text{TiO}_4)_3$

(After Pouillard)

No. of peak	<i>I</i>	<i>d</i> (obs.)	<i>d</i> (calc.)	hkl
1	m	4.60	4.57	100(2)
2	F	3.33	3.24	110(2)
3	f	2.68	2.67	111(2)
4	f	2.38	2.37	001(4)
5	f	2.32	2.29	100(4)
6	m	2.13	2.13	133
7	m	1.91	1.91	112
8	F	1.81	1.77	151
9	f	1.73	1.74	115
10	m	1.645	1.645	101(4)
11	m	1.616	1.616	110(4)
12	F	1.52	1.53	221(2)
13	m	1.43	1.44	130(2)

かように $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系の化合物に対しては種々異なつた報告が発表されている為本実験においてはこれら化合物存在の有無及び結晶形等を明らかにする目的をもつて純粋な Fe_2O_3 及び TiO_2 を種々の成分比に混合してこれを空気中にて 1100°C にて5時間焙焼せる試料についてX線廻折試験を実施し焙焼生成物を調べた結果第27図の廻折線を得た。

これによれば $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ に相当する組成において成分酸化物たる Fe_2O_3 及び rutile の廻折線とは全然異なる廻折線が現われているのが明瞭に認められた。しかもこの組成の前後においてもやはり同一の廻折線が見られ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ よりも TiO_2 過剰の区域では rutile がまた Fe_2O_3 側では hematite の線が同時に現われており、従つて $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 及び $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ に相当する組成では free の rutile が存在することが判明した。

以上の実験結果から $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ の化合物としては pseudobrookite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ に相当するものが得られたが、更にこの化合物の結晶系格子常数等を求めるため精密測定を実施し、第8表の結果を得た。

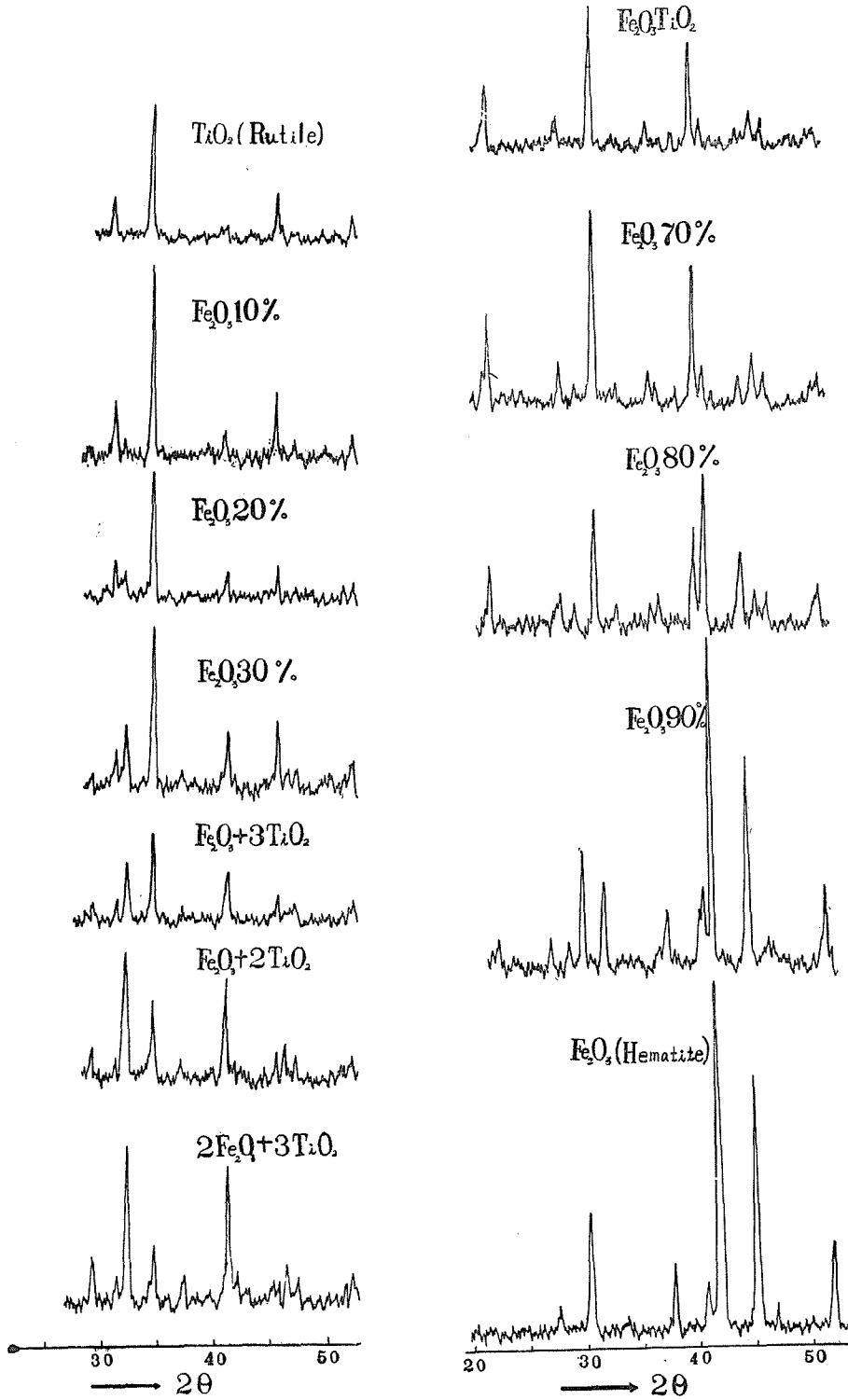


Fig. 27 X-ray diffraction patterns of synthesized samples of $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ series.
Conditions: Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning $2^\circ/\text{min}$.

Table 8. The result of x-ray analysis for synthesized Fe_2TiO_5

No.	<i>I</i>	<i>d</i> (obs.)	<i>d</i> (calc.)	hkl
1	S	4.89	4.91	(100)
2	SS	3.48	3.47	(110)
3	S	2.75	2.76	(102)
4	W	2.45	2.46	(100)(2)
5	WW	2.41	2.40	(112)
6	W	2.22	2.22	(001)(3)
7	WW	2.20	2.20	(120)
8	W	1.97	1.98	(101)(2)
9	W	1.87	1.87	(113)
10	W	1.54	1.55	(130)
11	W	1.53	1.54	(111)(2)

測定は Norelco の Geiger-counter X-ray spectrometer により Fe target を使用して行つた。露出条件は電圧 30 KV, 電流 10 mA goniometer の回転速度は $0.25^\circ/\text{min}$ である。なお反射角の補正には silicon を使用した。各廻折線より反射角 θ を求め $\sin \theta$ の値より Hull の図を利用して結晶形を求めると tetragonal の軸率 1.36 でよく一致することが分つた。今 Hull の図より求めた面指数と上述の廻折データより格子常数を求めると次の如くなる。

$$a = 4.911 \text{ \AA} \quad c = 6.660 \text{ \AA} \quad c/a = 1.356$$

これら実験結果と前掲の第6表とを比較して見ると両者の間には一致は見られず、また組成的にも異なる故 arizonite とは考えられない。また前述の Pesce 及び Ernst の結果とは組成とともに $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ で一致したが、結晶系については orthorhombic と記載されている。

また Pouillard のデータによれば $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系にはただ一つの化合物 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ のみが形成されるとあり、これとも異なる結果が得られた。なお Pouillard によれば $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ の合成に際し湿式法を採用しているため高純度硫酸第二鉄アンモン及硫酸チタン溶液を過剰の濃アンモニア水中に滴下することにより得られた沈澱を洗滌乾燥後 1100°C で3時間空气中で焙焼した試料について X 線廻折試験を実施したが、第 28 図の廻折線より明らかな如く乾式法より得られたと全く同様の廻折線しか得られなかつた。

かかる実験結果よりすれば前述の ilmenite の高温酸化焙焼時に現われる暗灰色の生成物は

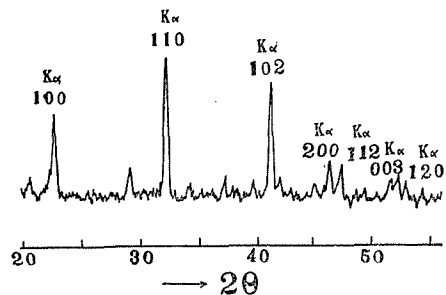
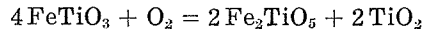


Fig. 28 X-ray diffraction pattern of synthesized $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ prepared by wet method.

Conditions: Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning $2^\circ/\text{min}$.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ならずやと想像されるので実際に能取産 ilmenite を 1100°C で 2 時間空気焙焼し、これと上記の $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の廻折線を比較せるところ第 29 図の如く両者は完全に一致することが判明した。

更にこの化合物の存在と関連して考えられることは rutile の存在である。即ち $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ なる化合物については鉄と TiO_2 のモル比は $1:1/2$ で純粹の ilmenite においては $1:1$ である。それ故 ilmenite 中の ferrous が全部 ferric に変化した場合、生成化合物として $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ を考えれば当然 $1/2$ モルに相当する過剰の TiO_2 が存在しにしなければならない。即ち ilmenite の高温酸化焙焼においては次の反応が起きているものと考えられる。



この反応式に相当する反応が若しも起つているならば Fe_2TiO_5 すなわち $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ なる化合物の外に当然 free の rutile が存在しなければならない筈である。

かかる理由から Malay 産 ilmenite 及び人工 ilmenite を 1100°C で 2 時間焙焼せるものについてその廻折線を調べたところ、第 30 図の結果を得た。図よりも明らかな如く試料は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ に変化しており、しかもこの化合物のほか rutile の廻折線の存在が明瞭に認められた。

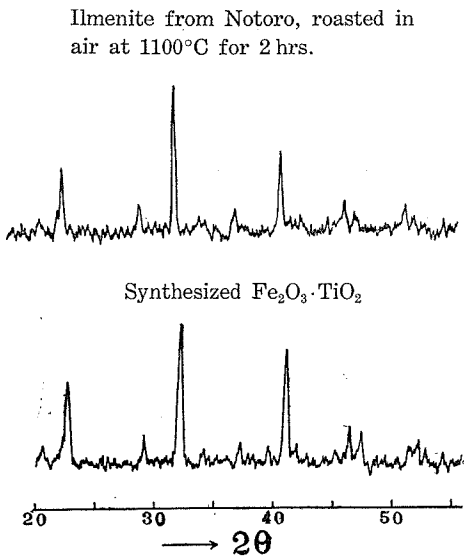


Fig. 29 X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ and roasted ilmenite at higher temperatures.

Conditions: Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning $2^\circ/\text{min}$.

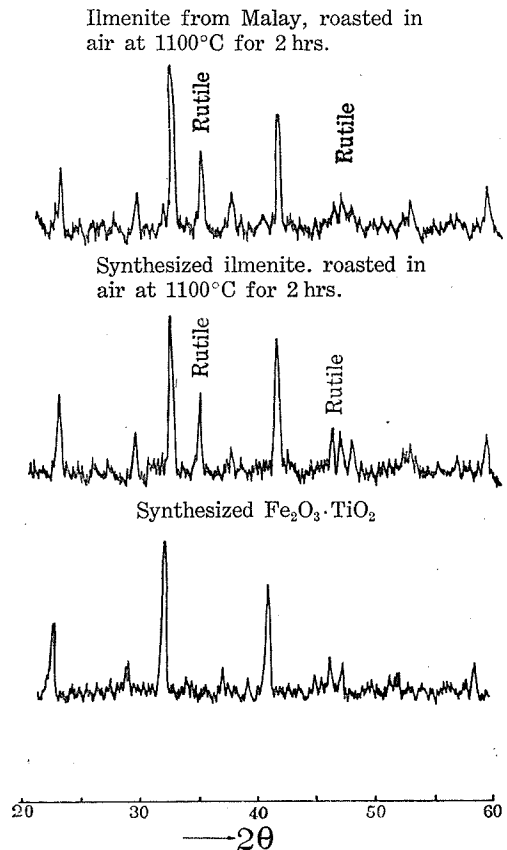


Fig. 30 X-ray diffraction patterns of roasted ilmenites at higher temperature.

Conditions: Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning $2^\circ/\text{min}$.

従つて ilmenite の高温酸化焙焼の際得られる生成物は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ なる化合物と free の rutile との混合物であることが確認された。

(3) 磁性部分

北海道オホーツク海沿岸産砂鉄原砂中には重量百分率で5~50%の強磁性砂鉄が含有されており、その分析結果の一例を挙げると第9表の如くなる。

Table 9. Analysis of magnetic portion in table concentrates of beach sands from Notoro

T. Fe %	FeO %	Fe_2O_3 %	TiO_2 %
54.86	32.10	42.76	21.15

強磁性砂鉄としては普通 magnetite の存在が考えられるが一般に広く分布している含チタン magnetite 中の TiO_2 の量は7~10%程度で上記の分析結果から見ると著しく大きくなつており、T. Fe の量も少くない。また TiO_2 含量の多い magnetite としては ulvöspinel Fe_2TiO_4 の存在も予想されるが FeO の分析値が Fe_3O_4 及び Fe_2TiO_4 の二つの形で存在すると仮定して計算した量よりもかなり少くなる事実等より考えて磁性部分が如何なる鉱物よりなるかが問題になつて来る。それ故この磁性部分を X 線廻折試験によつて調べた所、第31図から明らかな如く magnetite の外に ilmenite の廻折線が認められた。従つて能取産砂鉄の強磁性部分は magnetite と磁性を有する ilmenite の混合物であることが判明した。

然し磁性 ilmenite の組成についての知識を得るためには magnetite と磁性 ilmenite を分離する必要がある。然るに砂鉄の Curie point は TiO_2 含量により著しく変化することが考えられ、 Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 系の砂鉄では TiO_2 の高いものほど Curie point が低くなる特性を有しているから⁷⁾ この性質を利用することにより magnetite と磁性 ilmenite の分離の可能性があるように想像された。かかる理由から能取産砂鉄中の磁性部分について下記の如き熱磁分離試

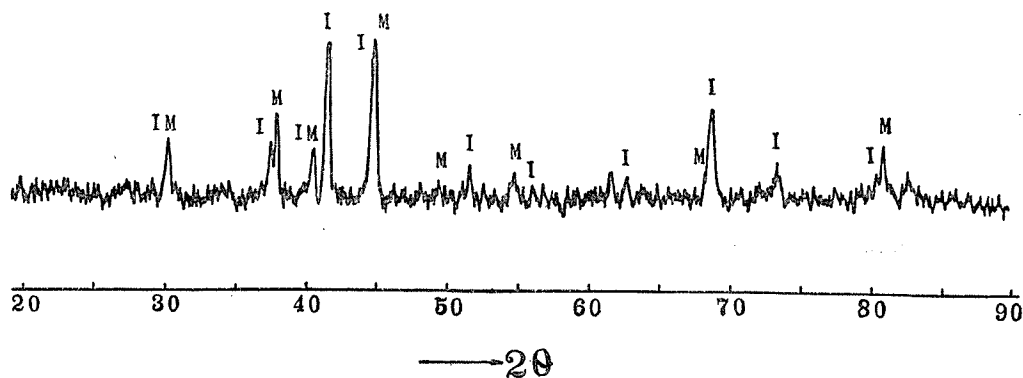


Fig. 31 X-ray diffraction pattern of magnetic portion in beach sands from Notoro.

M: Magnetite, I: Ilmenite

Conditions: Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning $2^\circ/\text{min}$.

験を実施した。

使用せる装置の概略を示すと第 32 図の如くなる。ポンベ中に貯えられている市販圧縮 N_2 ガスを先弁バルブにより減圧し、これを $400^\circ C$ に加熱した銅網中を通じて酸素ガスを除去する。なおこの銅網は使用の前後それぞれ $850^\circ \sim 900^\circ C$ に加熱し、水素ガスを通じて約 1 時間還元を行つた。水素発生は 30% 苛性カリ溶液をニッケル電極を使用し電解により発生せしめた。銅網により脱酸した窒素ガスは次にピロガロール溶液の入つたガス洗滌壺中を通じて後熱磁分離装置中に送られる。窒素ガスの流量は 40 cc/min. 程度で着磁砂鉄を装置外に取出す時は約 200 cc/min. 程度を通じた。

磁選部分は厚さ 0.3 mm 位の真鍮板を曲げた台で脚部に小孔があり、この中に挿入された熱電対の保護管を保持するようになってゐる。この上に直径 30 mm 、深さ 2 mm の白金皿を置きその中に試料を入れる。装入量は 0.7 gr でこれを出来るだけ白金皿上に均一に分布せしめる。C は硬質ガラス管で内径 40 mm 、一部管壁を凹ませ平面とし磁選に都合のよいようにしてある。このガラス管の一端に枝管がついており、内径 15 mm で着磁砂鉄の排出口になる。D は thermo-couple でゴム栓を貫通しており、白金皿 B の直下に保持するようになってゐる。E はカマボコ状の加熱用炉で長さ 26 cm 、直径 15 cm の寸法を有する。

実験に際しては磁選管内を窒素ガスで置換後電気炉により試料を所定の最高温度まで加熱し、

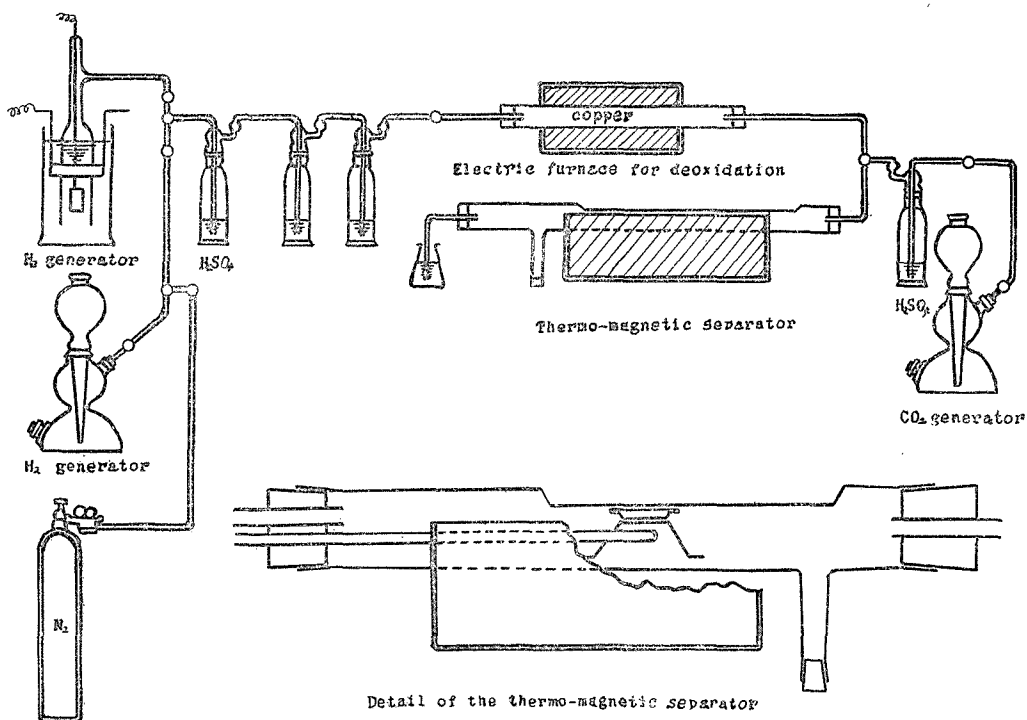


Fig. 32 Schematic View of thermo-magnetic Separator

順次温度を下げつつ一定温度において磁石を磁選管壁につけたまま試料上を往復させ着磁部分を枝管の直上まで持ちきたつて磁石をとり分離を行った。

得られた実験結果は 10 表の通りである。

右記の実験結果よりも明らかな如く磁性部分中には427°C以下の Curie point の低い砂鉄が非常に多く含有され、ほぼ全量の 1/2 がこれよりなつている。しかもこの部分の TiO₂ も他の部分に比較し非常に高くなつている。更にこの部分について 427°C 以下に分離温度を下げて吸着状態を観察すると 180°C 位までは吸着量は殆んど零で温度がこれ以下になると着磁部分が急激に増加して来、Curie point の著しく低いことが分つた。

かかる実験結果から第 10 表の Res. は ilmenite なるやに想像されたので、磁選温度 427°C 以上のものとそれ以下の Res. について X線廻折試験を実施し第 33~34 図の結果を得た。

Table 10. The results of thermomagnetic separation tests on magnetic portion of beach sands from Notoro.

Temperature of separation °C	Wt. %	TiO ₂ %
535	4.2	8.15
519	4.4	—
502	6.4	8.16
485	10.2	9.04
466	12.2	
447	9.0	—
427	2.7	9.59
Residue	51.0	36.59

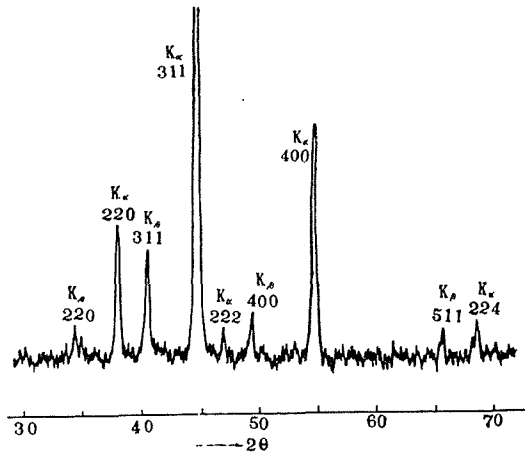


Fig. 33 X-ray diffraction pattern of magnetic portion from Notoro obtained by thermomagnetic separation at 427°C. Conditions: Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning 2°/min.

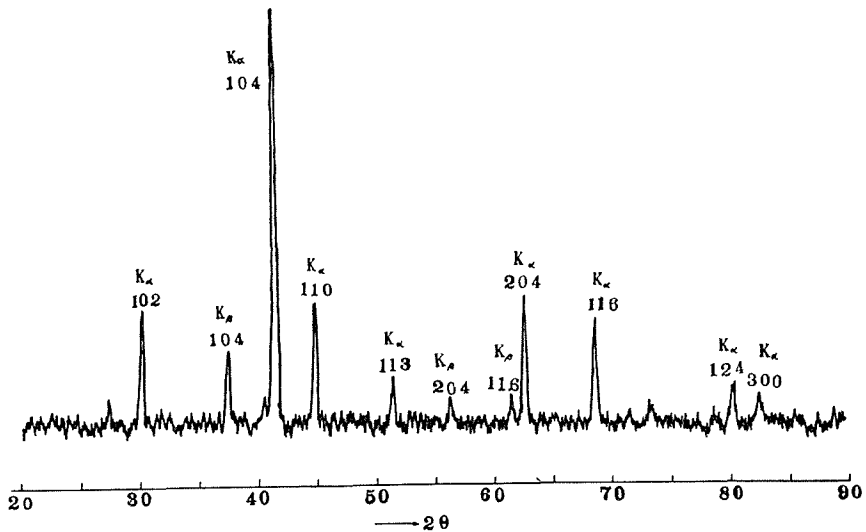


Fig. 34 X-ray diffraction pattern of magnetic ilmenite from Notoro. Conditions: Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning 2°/min.

図より明らかな如く磁選温度が 427°C 以上のものは magnetite の廻折線と完全に一致したが Res. の方はこれとは全然別個の ilmenite の廻折線なることが明瞭に認められた。ただこの廻折線を純粹の ilmenite と比較して見ると各 peak の位置が著しく high angle 側にずれているため、更に精密な格子常数の測定を行い第 11 表の結果を得た。参考のため、人工 ilmenite との比較を掲げたが磁性を有する ilmenite の格子常数は pure な ilmenite に比べかなり小さくなっていることが分る。

また組成に関しては分析により第 12 表の結果を得 $\text{FeO}-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元系状態図ではほぼ $2\text{FeTiO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 附近の区域に相当するものであることが分つた。



Fig. 35 Magnetic ilmenite from Notoro. ×120

Table 11. The results of x-ray analysis on magnetic ilmenite from Notoro.

Sample	Crystal parameter	
	$a_{7\%}$ Å	$\alpha_{7\%}$
Synthesized ilmenite	5.528	54°48'
Magnetic ilmenite from Notoro	5.497	54°57'

Table 12. Chemical composition of magnetic ilmenite from Notoro.

T.Fe %	FeO %	Fe_2O_3 %	TiO_2 %
44.07	29.09	30.68	36.59

更に顕微鏡組織については第 35 図に見られる如く均質組織を有する単一相からなっている。

これら三つの実験結果から判断すると ilmenite の磁性の原因は Fe_2O_3 の固溶に基くもので、従つて $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の砂鉄では $2\text{FeTiO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 附近の組成を持つ固溶体が強磁性になることがいえる。

なお以上の実験結果及び 3-(1) の実験結果を比較検討

して見ると第 18 図からも明らかな如く磁性 ilmenite には二種あり、その一つは ilmenite の単純酸化焙焼によつて得られるものでほぼ $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{TiO}_2$ なる組成区域に相当し、もう一つは ilmenite 中への Fe_2O_3 の固溶によつて形成されたもので $2(\text{FeTiO}_3) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ なる組成を有するものである。従つて両者とも同じ磁性 ilmenite であるが組成的には全然異なるものであることが判明した。

以上能取産砂鉄中の磁性部分は magnetite と磁性 ilmenite の全然別個の二つの鉱物よりなっていることは明らかであり、従つて磁性部分全体としての TiO_2 含量はかなり高くなる。この結果能取産砂鉄中の磁性部分はそのままでは熔鉱炉用製鉄原料として使用することは不可能で、magnetite と磁性 ilmenite を分離する何らかの適当な方法を用いぬ限りこれが直接製鉄原料への利用は困難のように考えられる。

4. オホーツク海沿岸産 Ilmenite 精鉱中の クロムの存在状態について

能取産 ilmenite テーブル精鉱の分析結果によれば酸化クロムとして 2~3% のクロムが含有されていることが判明した。今世界各地産の ilmenite 鉱中のクロム含有量を調べて見ると⁸⁾ カナダ, アジア, ヨーロッパ産のものが酸化クロムとして 0.1% 以下でマレー及びノールウエー産の ilmenite では 0.02~0.07% 程度である。また特に高いと思われるブラジル産のものが 0.5%, アメリカの Piney River 産のもので 0.27%, アフリカの Senegal 産のもので 0.2~0.3% である。これに対して本邦産の ilmenite 鉱石中のクロム分は⁹⁾ 宮城県気仙沼産のもので 0.108%, 福島県中村産のもので 0.122% で大体 0.1% 前後である。(第 13 表参照)

Table 13. Chemical composition of various ilmenites.

Locality	Analysis, wt. percent					
	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
Piney River (U.S.A.)	44.3	35.9	13.8	2.0	0.16	0.27
California (U. S. A.)	48.2	39.1	10.4	1.4	0.05	0.03
Ivry (Canada)	42.5	31.1	20.7	0.88	0.36	0.15
Brazil	48.3	32.4	16.6	1.4	0.06	0.5
Travancore (India)	54.3	26.0	15.5	1.40	0.20	0.07
Malay	51.7	38.5	3.77	1.00	0.04	0.02
Norway	37.0	32.6	23.0	0.62	0.48	0.07
Senegal (Africa)	54.7	7.3	30.3	1.30	0.27	0.23
Kesenuma (Japan)	42.20	36.83	14.63	—	0.194	0.108
Nakamura (Japan)	39.30	29.30	24.30	1.41	0.237	0.122
Notoro (Japan)	39.4	30.4	12.2	—	0.43	2.92

従つてオホーツク海沿岸産の ilmenite 中のクロムは他地方産のものに比べて著しく高いことが分る。然もかようなクロム含量の高い ilmenite をチタン白の製造原料として使用するとチタン白の着色を引起すためチタン含量の比較的高いに拘らず現在のところ未だ利用されるに到っていない。

それ故オホーツク海沿岸産 ilmenite の積極的な開発利用を計るためには是非とも脱クロム法に関し有効な選鉱学的或は冶金学的処理法を見出す必要があり、これが解決の第一段階として砂鉄中におけるクロムの存在状態が問題になる。

(1) 顕微鏡試験結果

ilmenite 精鉱中のクロムの存在状態を知るため能取産の研磨試料につき顕微鏡試験を実施した。その結果クロムはクロム鉄鉱の形で含有されていることが明らかになった。即ちクロム鉄鉱の研磨面の明るさは ilmenite よりも暗く、脈石よりも明るく淡暗色を帯びているから研磨せる

ままにて何等処理を行わなくても見分け得るが、 900°C で1時間空気焙焼を行うと更によくこれを識別することができる。即ち 900°C で1時間空気焙焼を行うと ilmenite は酸化によつて粒子表面に淡灰色輪状の ferric titanate $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ を形成し、しかも粒子の内部には著しい亀裂の発達が見られる。これに対してクロム鉄鉱は組織の上では殆んど変化を受けず、研磨面の明るさも焙焼前と同様 ilmenite と脈石の中間の明るさを保持している。また亀裂も認められず、ilmenite に比較して極めて緻密でガスの拡散も悪く、従つて酸化及び還元作用も不活潑のように観察された。(第 35~37 図参照)



Fig. 36 Roasted product obtained by heating ilmenite from Notoro in air at 900°C for 1 hr.



Fig. 37 Roasted product obtained by heating ilmenite from Notoro in air at 900°C for 1 hr.

(2) 磁化焙焼試験及び X 線廻折試験

ilmenite 精鉱中のクロムがクロム鉄鉱の形で存在することは磁化焙焼試験及び X 線廻折試験からも確認することができた。

前述の如く ilmenite を 800°C で空気焙焼すると帯磁性を附与することができるから、もしもクロムがクロム鉄鉱の形で含有されているものとすれば 800°C で磁化焙焼後磁選すれば非磁性部分中にはクロム鉄鉱が濃縮してくるはずである。かかる理由から能取産 ilmenite 精鉱を 800°C で1時間空気焙焼し、得られた非磁性部分中のクロム分を分析せるところ、 Cr_2O_3 として 7.67% なる値を得た。この値は原精鉱の Cr_2O_3 2.92% に比し非磁性部分に著しくクロムが濃縮されたことを示している。更にこの試料を X 線分析にかけ、その廻折線と純粹のクロム鉄鉱のそれとの比較を掲げると第 38 図の如くなり、クロムはクロム鉄鉱の形で存在することが明らかに認められた。

以上の試験結果から能取産 ilmenite 精鉱中のクロムはクロム鉄鉱の形で ilmenite 中に混在していることが確認されたが、このことは精鉱中のクロム分を機械的選鉱法により除去濃収し得る可能性のあることを示すものである。

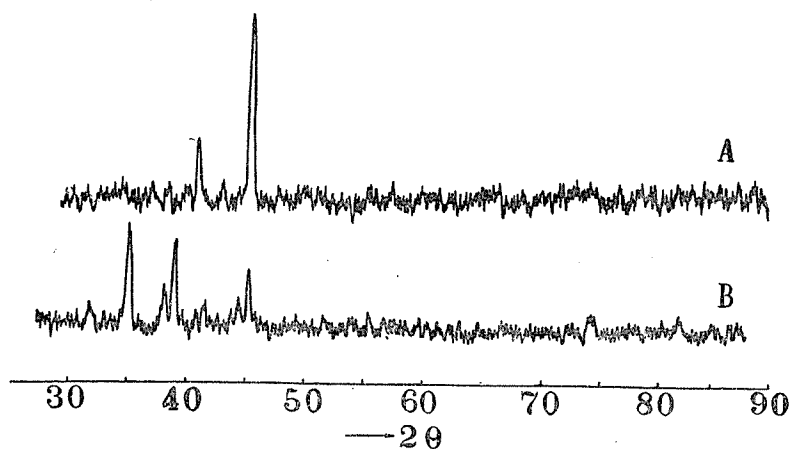


Fig. 38 Comparison of chromite and non-magnetic portion obtained by magnetizing roasting of table concentrate from Notoro for x-ray diffraction patterns.

A: chromite.

B: non-magnetic portion of roasted product obtained by heating table concentrate from Notoro in air at 800°C for 1 hr.

Conditions: Fe target, 30 KV, 10 mA, scanning 2°/min.

5. 総 括

北海道産砂鉄処理法確立の基礎的研究として本道各地産砂鉄中の鉄、チタン及びクロムの存在状態を明らかにするため顕微鏡試験、焙焼試験、X線廻折試験、熱磁分離試験及び化学分析試験等を実施し次の結果を得た。

(1) 噴火湾沿岸産廃砂

噴火湾沿岸産クロケット廃砂テーブル精鉱中の非磁性部分は顕微鏡組織の上から次の三つに分類することができる。

- (i) 均質組織を有するもの
- (ii) 海綿状組織を有するもの
- (iii) 微細なヴィドマンステッテン組織を有するもの

このうち(i)に属するものは各種の実験から多量の Fe_2O_3 を固溶せる ilmenite なることが確認された。なおこの ilmenite の格子定数としては X 線廻折試験から rhombohedral とし、次の結果を得た。

$$a_n = 5.508 \text{ \AA}, \quad \alpha = 54^\circ 53'$$

また(ii)に属するものは普通の含チタン磁鉄鉱が自然界における二次的な酸化作用を受けて hematite 化したものであり、(iii)の組織を有するものは matrix は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ でヴィドマン状 lamellae は ferric titanate $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ と考えられ、含チタン磁鉄鉱中にヴィドマン状

に存在せる ilmenite が (ii) と同様二次的酸化作用を受けてかような状態に到達したことが含チタン磁鉄鉱の空気焙焼から判明した。

以上の実験結果から噴火湾沿岸産クロケット廃砂より機械的選鉱法によりチタン及び鉄分を分離濃取する可能性があることが明らかになつたが上述の如く廃砂中の ilmenite は多量の Fe_2O_3 を固溶せるため機械的選鉱法のみでは高品位の ilmenite 精鉱を得ることは困難である。

(2) オホーツク海沿岸産砂鉄

(i) 非磁性部分

非磁性部分中のチタンは少量の hematite を固溶せるチタン鉄鉱粒の形で存在する。

このチタン鉄鉱を空気中にて酸化焙焼すると 800°C 附近にて殆んど非磁性の ilmenite が強磁性に変化するの認められ、更に温度を上昇せしめると 900°C 附近にて再び磁性は急激に低下する。

この強磁性焙焼物の X 線廻折試験結果によれば ilmenite 以外には何等別個の化合物の生成は認められなかつた。従つて磁性の増加する原因としては ilmenite 中の ferrous の一部分が空気によつて酸化され ferric に変化するためと考えられ、特に $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{TiO}_2$ 附近の組成を有するものが磁性が一番強くなるの認められた。

これに対して ilmenite を 900°C 以上で空気焙焼すると顕微鏡組織から新たな化合物の生成が明らかに認められた。この化合物に関しては従来種々の説が行われていたが $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系の人工試料についての X 線廻折試験との比較からこの化合物は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ と rutile の混合物なることが判明した。

なお $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系の鉱物としては $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 等の存在が報告されているが、本実験ではただ一つの化合物即ち $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ の生成のみしか認められなかつた。またこの化合物の結晶系並びに格子常数に関しては X 線廻折試験より従来の結果とは異なる次の結果を得た。

$$\text{Tetragonal} \quad a = 4.911 \text{ \AA}, \quad c = 6.660 \text{ \AA}$$

$$c/a = 1.356$$

(ii) 磁性部分

能取産砂鉄中の磁性部分についての熱磁分離試験の結果これら磁性砂鉄は普通の magnetite に近似の Curie point を示すものともう一つは 100°C 附近の非常に低い Curie point を持ったものとの二つの部分よりなることが分つた。更に各々について X 線廻折試験を行つた結果 Curie point の高い部分は前述の含チタン磁鉄鉱と同種類のものなることが判明したが Curie point の低い部分は強磁性を有する ilmenite なることが確認された。然し格子常数の測定結果では rhombohedral として

$$a_r/h = 5.497 \text{ \AA} \quad \alpha = 54^\circ 57'$$

で純粋の ilmenite に比較してかなりのづれが見られるため更に顕微鏡試験及分析試験を行つたところ、ほぼ $2\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ なる組成を有する ilmenite-hematite 系の固溶体型砂鉄なることが分つた。この実験結果からすれば ilmenite の磁性の増加は Fe_2O_3 の固溶に基くもので組成的には $2\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 附近でかかる現象を生ずるものと考えられ、従つてこの磁性 ilmenite は前述の単純酸化焙焼によつて得られた磁性 ilmenite とは組成的には全然異なるものである。

(3) オホーツク海沿岸産砂鉄中のクロム

オホーツク海沿岸産砂鉄中のクロムの存在状態については chromite 粒子として ilmenite 粒子と混在していることが判明した。

参 考 文 献

- 1) Chase Palmer: Arizonite, Ferric Metatitanate. American Journal of Science, Ser. 4, 28, No. 166, pp. 353-356. (1909)
- 2) G. Vanx & J. L. Rodda: Am. Mineral., 35, 118, (1950)
- 3) B. Pesce: Concerning the titanates of Iron. Gazz. Chim. Ital. 61, pp. 107-111. (1931)
- 4) T. Ernst: Fusion Equilibria in the System $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ and Notes on the Minerals Arizonite and Pseudobrookite. Ztsch. Angew. Min. 4, pp. 394-409. (1943)
- 5) Dana: A System of Mineralogy.
- 6) E. Pouillard: Ann. de Chimie, 5, pp. 191-193. (1950)
- 7) S. Akimoto: Magnetic Properties of Ferromagnetic Minerals Contained in Igneous Rocks. Japanese Journ. of Geophysics. Vol. 1, No. 2, p. 19.
- 8) Barksdale: Titanium p. 33. (1949)
- 9) K. Iwase: 砂鉄の研究, p. 646.