



Title	ズン岩の炭素による還元
Author(s)	新谷, 光二; Atarashiya, Kōji
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 55-70
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40868
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_55-70.pdf



ズン岩の炭素による還元

新谷 光二*

(昭和43年1月16日受理)

Reduction of Dunite with Carbon

Kōji ATARASHIYA*

(Received January 16, 1968)

Abstract

Dunite from the Horoman mines, Hokkaido consist of about 47 percent magnesia and about 43 percent silica. At present dunite is crushed and used as foundry sand generally referred to as "Olivine Sand". An attempt was made to separate magnesia from dunite as part of an attempt to find a higher usage for dunite. Previous investigations on the separation of magnesia from dunite or serpentine have been dealt almost exclusively with wet methods or acid dissolving treatments. But, in the present work dry methods alone were used.

Dunite, coke and burnt lime which was needed as a flux to form a slag were mixed. This was placed in an electric furnace, and the dunite was reduced with coke. The magnesium vapour and carbon monoxide gas were burnt off in the air. A finely divided powder of magnesia was formed in the form of fumes. Hence the fumes were led into a cyclone and bag filter trapping the magnesia powder. As a by product silica-lime slag and ferrosilicon were obtained by tapping.

The materials balance and the heat balance of this method were discussed. Various properties of the obtained magnesia such as chemical composition, specific gravity together with water soluble and acid insoluble components, adsorbed and combined moisture, BET-specific surface area, shapes and sizes of the powder and lattice constant were described.

1. 緒 言

本邦にひろく産出するカンラン岩 (peridotite) およびジャモン岩 (serpentine) などのケイ酸マグネシウム系の鉱石は古くからマグネシウム資源として注目されている。しかし、現時点ではこれらの鉱石はニッケル原料、耐火物原料および溶成燐肥配合原料などとして少量が用いられているほかは未利用資源といってもよい。

本研究はこのようなケイ酸マグネシウム系の鉱石から完全な乾式法によってマグネシアを

* 金属化学研究施設

* Metals Research Institute

分離採取して活用しようという新しい試みである。これまでの他の研究者の研究では、このような鉱石を酸またはアルカリで分解するいわゆる湿式法による化学処理でマグネシアを抽出分離する方法が提案されている¹⁾。しかし、乾式法によるものは報告されていない。ただ僅かにこれらの鉱石に塩基性成分を加えて高温焙焼する乾式分解法が試みられたが、そのままではマグネシアを分離採取できず、やはりその後で酸溶出法や重液分離法を行なわねばならなかった²⁾。すなわち、これらの方法では鉱石の焙焼や微粉碎をはじめ沈殿濾過などの処理が必要で、作業工程がかなり煩雑でありあまり良い方法ではない。

本研究の方法はケイ酸マグネシウム系の鉱石に造滓剤として生石灰、石灰石などと還元剤のコークスとを混合してエルー式電気炉で還元製錬するものである。この際発生するマグネシウムの蒸気を空気で酸化し、生成する微粒マグネシアのフェームを冷却しながらサイクロンおよびバッグ・フィルターで捕集するようにした。この方法は全工程が完全な乾式法で簡略なため工業化が容易で、しかも得られるマグネシアが極めて特有用なものであるため用途面からみても有効であると考えられる。すなわち、用途としては耐火物、レンガ、マグネシア・セメント、粉末電気絶縁材料、塗料充填材、ネオプレンゴム充填材、各種マグネシウム塩類の原料などとしての活用が考えられる。なお、このような微粒マグネシアを原料とする高純度マグネシア耐火物の製造法については特許権が与えられた³⁾。また、副生するスラグはセメント材料、肥料などとして活用が考えられ、さらに副生フェロ・シリコンは活用価値のあるものである。

2. 原料としてのケイ酸マグネシウム系鉱石

本研究の原料鉱石はズン岩 (dunite) であるが、ケイ酸マグネシウム系の鉱石は同様に処理可能である。本章ではカンラン岩、ジャモン岩で代表されるケイ酸マグネシウム系鉱石について述べる。

カンラン岩はカンラン石族鉱物群 (chrysolite) を主成分とする岩石である。このカンラン石の語源はこれらの鉱物が olive tree の実の油の色に似た色彩をもつことに発し、狭義にはオリビン (olivine) といわれる鉱物である。カンラン石は一般化学式で示すと、 $(\text{Mg, Fe})_2 \text{SiO}_4$ であり、苦土カンラン石 (forsterite) と鉄カンラン石 (fayalite) との固溶体といってもよい。カンラン岩のなかでとくに苦土カンラン石の高いカンラン石からなる岩石をズン岩またはダン岩 (いずれも dunite の音訳) といっている。その語源はこの岩石の産出地ニュージーランドの Mt. Dun に発し、この岩石の世界的産出地としてはノールウェー西海岸が知られている。本邦に産出するズン岩としては北海道日高幌満産および愛媛県赤石産のものが知られている。ズン岩は粉碎分級されてオリビン・サンドとして鋳物工業に用いられる。一方、近年塊状ズン岩は製鋼工場における均熱炉炉床に用いられて良好な結果が得られている。

ジャモン岩はマグネシア質に富むケイ酸塩の原岩がジャモン石化作用 (熱水変質) をうけて生成した岩石で、その原岩は主としてカンラン岩である。その代表的鉱物種はアンティゴラ

イト (antigorite) であり、これは化学式 $H_4Mg_3Si_2O_9$ で示される。ジャモン岩は全国的に産出し、もっとも豊富なマグネシア資源である。

ズン岩には苦土カンラン石含有率が 95% に達する純良な鉱石があり、また良いものは灼熱減量も 1% 以下である。一方、ジャモン岩は普通 MgO 37% 以上、 SiO_2 38% 前後、灼熱減量 5~13% (標準 8% 位) のような組成である。したがって、本研究の目的にはズン岩が適しているが、ズン岩は原岩のままでの用途もひろげてきているので、むしろジャモン岩の活用が本

Table 1. Composition of dunite (%)

mineral composition	
olivine	88 up
pyroxene, rhombic	8
monoclinic	2
spinel	2
chemical composition	
MgO	40~49
SiO_2	40~44
CaO	7~ 8
Al_2O_3	0.2~0.5
Cr_2O_3	0.1~0.3
NiO	0.1~0.3
ignition loss	0.5~1.5

研究の窮極の目的と考えてよい。なお、ジャモン岩の化学的利用については荒井、永井⁴⁾の総説がある。

北海道日高幌満産のズン岩は Table 1 のような組成をもつ。カンラン石含有率 90%、灼熱減量が低いことから明らかなように、この鉱石はジャモン石化していない純良な苦土カンラン石が主体と考えてよい。他にこのなかには輝石 (pyroxene) が約 10%、尖晶石 (spinel) が少量存在する。オリビン・サンドとして利用されるものはマグネシア含有率が約 50% あり、灼熱減量が 1% 以下のものが

よい。すべての採掘鉱石がこの条件を満足するわけではないので、不良品が発生した場合とか、微粉碎による規格外微粉などでも本研究の方法の原料鉱石として用いることは可能である。

3. 実 験

3.1 実験装置

実験装置を photo 1 に示す。電気炉は 70 kVA 三相エルー式電気炉である。炉壁ライニングは黒鉛およびマグネシアの両方を試みた。3本の電極は約 75 mm 径の丸棒固型黒鉛である。二次電圧は 47 V、常時平均負荷 50~60 kW で操炉した。この電気炉に天蓋をとりつけ、発生するフュームを2基のサイクロン、1基のバッグ・フィルターによって捕集した。バッグ・フィルターはナイロン製漏布チューブ 24 本をもち、漏布面積は 25 m²、風量 25 m³/min、風圧 100 mm aq. のような仕様である。吸引はバッグ・フィルター通過後に設置されたファンによりおこなった。マグネシアが漏布に附着して圧損が大きくなった場合、チューブを振動させてマグネシアを落とし、圧損を小さくすることができるようになっている。天蓋のすき間より吸引される空気によってマグネシウム蒸気の酸化冷却がなされる。バッグ・フィルターの風量は十分大きいので捕集中に天蓋のすき間から逆にフュームが吹き出すことはなかった。前置サイクロンの主な目的は粗い不純物を分離することである。しかし、2基のうち1基は水冷してフュー

ムの温度を下げる目的にも用いた。またバッグ・フィルターの入口に近いダクトに冷却用空気導入口をもうけるとともに、天蓋の直後のダクトについているダンパーで風量の調節をおこなって、バッグフィルターに入るフェームの温度を 170°C 以下に管理した。この装置で発生ガス、フェームはほぼ完全に捕集系に導かれる。原料投入は天蓋につけた扉からおこなったが、投入時やポーキングの時などに粗いゴミが飛散したり、石灰なども混入することが多いのでこのような時は別のダクトから捕集系を経ずに排気されるようになって

いる。副生スラグとフェロ・シリコンはタッピングにより黒鉛製受器および铸铁製鑄型に受けた。

3.2 実験方法

北海道幌満産のズン岩 30~40 kg および生石灰 30~40 kg を 20 mm 程度の大きさに破碎し、粒状コークス 5~7 kg と共によく混合して原料とした。あらかじめ木炭などを用いて予熱

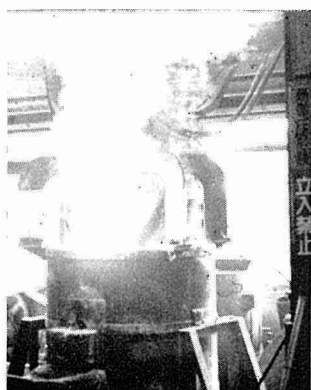


Photo. 2. The electric furnace was working without operating the fume-captured apparatus. The white fumes which raised into the air were finely divided magnesia.

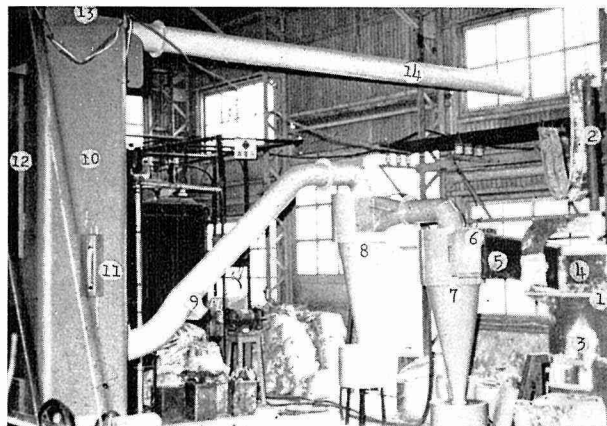


Photo. 1. Experimental apparatus

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 1 electric furnace (75 kVA) | 8 air-cooled cyclone |
| 2 electrode | 9 inlet of cooling air |
| 3 tapping hole | 10 bag filter |
| 4 raw material's inlet | 11 manometer |
| 5 duct of fumes | 12 door of bag house |
| 6 damper | 13 fan |
| 7 water-cooled cyclone | 14 duct of exhaust gas |

した三相エール式電気炉に、用意した原料の約半量を投入すると同時に 47 V, 1,000~1,200 A 程度の負荷をかけ、10 分後にはフェームの捕集を開始した。フェーム発生の様相を photo 2 に示す。ほぼ 1 時間経過後捕集を一旦停止して残りの原料を投入し、その後さらに 1 時間フェームを捕集しながら操炉した。投入原料は完全に熔融状態となる。ダッピングによりスラグとフェロ・シリコンの一部を炉外へとり出して止電した。連続操炉は勿論可能であるが、種々の条件把握のためほとんどこのようなバッチ式の試験をおこなった。スラグの約 7 割はタッピングにより炉外へとり出せるが、約 3 割は炉内へ残るので止電後炉掘りをおこなってとり出した。また、フェロ・シリコンも生成されるが少量でありまた小型炉であることも手伝って炉外へとり出せるものは極く僅かである。フェロ・シリコンの大部分は

炉底にたまるが、このフェロ・シリコンを毎回完全に炉掘りをしてとり出すと炉底をいためるので、5~6操炉毎に1回、ほぼ4~5 kgの量を得た。

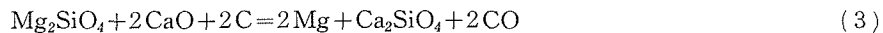
炉内における反応は次のように考えられる。ズン岩中の苦土カンラン石はマグネシアとシリカの結合が強固でいわゆる島状構造をなしている。したがって加熱のみでは(1)の分解反応は起りづらい。



しかし、 Mg_2SiO_4 と CaO が共存した場合には、 MgO-SiO_2 の結合よりも CaO-SiO_2 の結合が強固であるために



で示される置換反応が起ることになる。この反応は、永井、荒井²⁾によると、 $\text{CaO/SiO}_2 = 1.87 \sim 2.24$ (質量比, 以下すべて質量比を用いる), $1,000 \sim 1,100^\circ\text{C}$ の温度下で MgO 遊離率が高くなると報告されている。これより高温ではメルビナイト (merwinite) またはモンチセライト (monticellite) が生成されるとされている。しかし、本研究における炉内温度はこれらの融点以上であり、融体は CaO-SiO_2 の結合は切れずに融解し、 MgO-SiO_2 の結合は弱くなっていると考えられる。したがって



のような全反応が考えられる。この反応の ΔG° は⁵⁾,

$$\Delta G^\circ = 294,720 + 7.37 T \log T - 194.50 T \quad (4)$$

であり、 $1,450^\circ\text{C}$ 以上で $\Delta G^\circ < 0$ となるから、反応(3)は電気炉内では極めて容易に起る反応である。 Ca_2SiO_4 はそのままスラグとなり、 Mg は蒸気となって揮散し、炉内原料面で空気とあって酸化され MgO のフェームを生じる。一方、鉄カンラン石は同様な還元反応をうけるが Fe の蒸気圧が Mg に比較して低いので、融解金属となって炉底にたまり、一部還元された Si と Fe-Si 合金をつくる。

3.3 実験結果

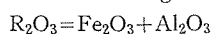
原料使用状況、得られた微粒マグネシアおよび生成スラグについて化学組成、生成量を Table 2 に示した。生成スラグの CaO/SiO_2 は $2.0 \sim 2.8$ の広範囲をねらって実験した。 Ca_2SiO_4 を生じる CaO/SiO_2 の理論値は 1.87 である。ここで述べた CaO/SiO_2 は CaO , SiO_2 の装入全量がスラグになることを仮定したものであるが、実際には SiO_2 の優先還元があるので生成スラグの CaO/SiO_2 の数値は増加することになる。還元剤は実験 No. 1~13 ではやや過剰, No. 14~18 ではやや不足, No. 19 以下ではほぼ理論値とした。実験 No. 2 では生石灰の代りに石灰石を用いた。実験 No. 20~24 は原料が完全融解直前に操炉を停止したものであり、得られた微粒マグネシアの組成で CaO が低くなっているのが特徴である。実験 No. 25 は長時間連続操炉の結果であって、他に比して特別に変ったことは生起していない。連続操炉は十分可能

Table 2. Experimental results

experimental No.	raw materials				powder magnesia						slag					
	dunite (kg)	burnt lime (kg)	coke (kg)	power (kWh)	weight (kg)	composition (%)					weight (kg)	composition (%)				CaO/SiO ₂
						MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	ignition loss		CaO	SiO ₂	MgO	R ₂ O ₃	
1	30	40	7	258	7.5	96.9	0.55	2.40	0.32	0.70		66.22	23.58	2.52	1.40	2.81
2	30	70*	7	186	5.4	92.7	1.48	3.58	0.48	0.45		60.48	26.50	6.65	3.90	2.28
3	30	40	7	291	8.7	97.5	0.70	1.79	0.32	0.81		63.42	25.20	3.73	1.50	2.52
4	30	40	7	231	8.5	97.5	0.48	2.88	0.40	0.87	56	68.04	22.55	1.81	3.80	3.02
5	30	40	7	213	8.7	95.9	0.65	2.58	0.24	1.26	62	66.08	23.40	2.69	2.15	2.82
6	30	40	7	201	6.4	92.9	0.35	1.68	0.24	1.39	60	64.12	22.15	4.92	1.70	2.89
7	30	40	7	240	8.0	96.7	0.70	2.63	0.40	0.91	61	65.24	22.25	4.03	1.74	2.93
8	30	40	7	276	9.0	97.3	0.52	2.42	0.24	1.05	57	66.50	21.05	1.71	2.30	3.16
9	30	40	7	210	8.8	96.1	0.72	2.46	0.24	0.99	56	66.64	24.25	2.42	1.70	2.75
10	30	40	7	240	10.2	96.3	0.96	2.86	0.16	0.86	60	67.48	25.20	0.60	0.16	2.68
11	40	40	7	267	10.9	96.9	0.68	1.17	0.24	0.77	69	58.50	28.25	6.15	4.10	2.07
12	20	15	3.7	171	6.6	96.6	2.22	1.31	0.28	0.40	25	56.70	32.90	5.04	10.00	1.72
13	40	40	7	249	8.7	94.5	0.58	1.23	0.20	0.10	68	59.50	29.40	5.35	3.05	2.02
14	30	30	3.5	261	9.3	95.7	1.24	1.34	0.40	0.43	41	66.36	27.50	1.41	2.25	2.41
15	30	30	3.5	261	9.0	96.1	0.76	1.57	0.24	0.72	52	64.82	26.60	2.12	3.55	2.44
16	30	30	3.5	270	9.2	97.4	0.97	1.51	0.29	0.54	51	66.08	25.65	5.04	1.70	2.58
17	30	30	3.5	246	7.8	95.9	0.46	1.74	0.24	0.41	51	62.72	25.00	6.25	4.85	2.51
18	30	30	3.5	261	9.3	94.6	1.00	1.85	0.40	0.72	47	63.23	27.45	2.02	3.40	2.31
19	30	27	5	255	8.6	96.0	0.91	1.12	0.32	0.61	43	60.48	28.35	3.38	5.40	2.13
20	30	27	5	147	6.4	97.2	0.87	0.36	0.32	1.01	48	59.36	29.25	1.61	9.00	2.03
21	30	27	5	162	6.3	97.2	0.75	0.09	0.28	0.50	50	59.64	29.70	6.35	1.15	2.01
22	30	27	5	231	6.1	95.3	1.76	0.55	0.15	0.39	45	55.64	31.30	5.24	1.40	1.78
23	30	27	5	246	4.1	96.7	1.16	0.78	0.16	0.96	48	60.20	28.40	5.04	4.85	2.12
24	30	27	5	234	6.8	95.3	1.07	0.95	0.15	0.69	46	56.00	29.75	6.95	4.85	1.88
25	120	108	20	738	24.8	96.9	0.16	0.81	0.14	0.57	186	55.35	30.10	9.34	1.55	1.84
26	30	27	5	192	8.4	96.4	1.15	1.38	0.16	0.47	48	59.50	29.00	4.13	5.70	2.05
27	30	27	5	186	8.4	94.9	2.37	1.90	0.14	0.31	44	56.00	31.30	7.05	2.25	1.79
28	30	27	5	186	6.7	96.7	0.67	0.87	0.13	1.13	48	55.58	27.25	9.16	5.00	2.04
29	30	27	5	144	6.6	96.9	0.46	0.95	0.11	0.94	52	56.70	29.75	8.36	3.00	1.91
30	30	27	5	168	6.4	96.7	0.84	0.84	0.11	0.94	47	56.28	29.75	8.82	1.50	1.89
31	20	21	6.1	225	9.9	97.9	0.70	0.64	0.14	0.39	52	58.80	26.40	10.61	3.00	2.23
		21.7**														
32	35.5	5.5	7.3	186	11.8	89.5	1.70	3.16	1.58	4.36						

* lime stone

** commercial magnesia



であることが実証された。実験 No. 31 はマグネシア・クリンカーを原料に添加した結果であるが、他と変わらない結果が得られた。実験 No. 32 は原料にマグネシア・クリンカーのみを使用した結果である。SiO₂ を低くする目的で生石灰を少量使ったが、むしろ製品の CaO を高くすることになった。総括的に、配合はズン岩 30 kg に対して生石灰 27 kg としたものが良い結果であった。これはスラグの CaO/SiO₂≒2.0 である場合に相当する。実験結果は CaO/SiO₂=1.8~2.1 であった。

操炉中のデーターについて述べる。通電中は電極の周囲などを中心にフェームが赤熱されて吹き上げるようになるが、光高温計、熱電対などによって、この付近の温度を実測したところ約 1,200°C であった (photo 2 参照)。水冷サイクロン通過後の 2 基目サイクロン入口では 270~300°C、バッグ・フィルター入口では 140~170°C、最終端排風口では 55~60°C まで温度は下っている。(3)式にもとづいて発生する CO ガス量はズン岩 30 kg に対して約 10 Nm³ である。これが 2 時間で発生すると、毎分あたり約 0.1 Nm³ になる。これを燃焼させるに必要な空気量は毎分あたり約 0.25 Nm³ である。しかし、バッグ・フィルターの排風量は実測 10 Nm³/min. であった。これは、Mg の酸化のため必要な空気量を考え、冷却用の空気をダクトの途中から入れていることを考慮しても大過剰の空気量と考えてよい。

電力原単位は 27,000~28,000 kWh に達しているが、本実験は小型炉を用いており、かつバッチ式操炉であるため熱効率が良くないので、実際大型炉 (少なくとも 1,500 kVA) で連続操炉をすれば非常に向上すると考えられる。他のフェロ・アロイのこの小型炉を用いた製造実績と現場大型炉の場合との比較から、本方法の電力原単位は、大型炉の場合、この 1/3~1/4 になると考えられる。MgO の収率は最高 60% 程度であるが、これは反応の性質、製品の性状から考えてやむを得ないとも考えられるが、さらに向上の目論見はある。Table 2 に示されるようにスラグ中の MgO がまだかなり高いものもあり、これが 1% 内外まではマグネシアの捕集は可能である。ただスラグ中の MgO があまり低くなると微粒マグネシアの CaO が高くなる傾向があるので注意を要する (実験 No. 10 参照)。

スラグはズン岩 30 kg あたり 50~60 kg 発生する。冷却時、粉塵化現象 (dusting) を示すスラグが多かった。スラグの用途によってはこれを防ぐ工夫が必要である。

製品微粒マグネシアの純度は MgO 94~98% である。SiO₂、CaO がおもな不純物であるが、これらは還元、気化、再酸化の工程を経たものもあると思われる。しかし CaO は機械的飛散が多いと考えられる。これは前置サイクロンの取得物分析結果を示した Table 3 から明らかである。しかし、山口ら⁶⁾によると MgO は CaO を重量 % で 2.79% までは固溶するといわれ、機械的混入ではなく固溶体を生じているのかも知れない。これら不純物の存在形態については今のところ不明確である。灼熱減量は酸化冷却のされ方で異なる。急冷したものは粒子が細かく灼熱減量が高くなると考えられる。すなわち、酸化冷却の仕方では粒子の大きさは調整可能と考えられる。

Table 3. Chemical composition of magnesia captured by cyclone (%)

exp. No.	first cyclone					second cyclone				
	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	I. L.	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	I. L.
1	65.9	4.33	21.00	0.06	3.57	86.2	1.77	6.72	0.36	7.31
2	79.2	3.02	7.06	0.64	2.09	91.9	1.47	3.92	0.88	2.59
3	86.6	1.95	5.49	0.48	1.06	90.3	1.15	3.29	1.27	3.21
4	90.5	2.14	7.08	0.40	0.63	95.5	0.85	3.30	0.56	1.19
5	91.5	1.58	5.77	0.32	1.44	92.1	0.86	3.19	0.32	2.68
6	88.7	1.47	9.63	0.40	1.23	90.1	0.78	3.36	0.59	2.44
7	90.1	0.98	9.24	0.32	1.93	91.3	0.63	3.13	0.32	1.94
8	86.8	1.18	10.84	0.40	1.95	91.7	0.78	3.44	0.48	2.86
9	90.3	1.46	5.88	0.40	1.33	94.1	0.73	3.00	0.48	1.87
10	88.5	2.18	9.18	0.40	1.46	90.7	0.90	3.42	0.32	2.93
11	93.5	1.43	4.45	0.32	1.31	95.3	0.82	1.90	0.32	2.50
12	93.9	2.77	3.68	0.40	0.72	95.9	1.87	1.66	0.32	1.29
13	80.0	1.91	13.00	0.48	0.94	94.1	1.91	0.87	0.32	0.41
14	87.9	3.59	7.90	0.32	0.57	94.5	1.35	2.41	0.32	0.63
15	86.5	2.15	9.10	0.36	0.70	93.9	1.22	3.08	0.28	0.63
16	91.9	1.99	4.09	0.49	0.52	92.7	0.80	2.18	0.49	2.42
17	79.6	1.71	15.34	0.48	1.70	92.5	0.64	3.89	0.24	0.79
18	90.9	2.53	5.43	0.40	0.44	94.3	1.05	2.13	0.32	0.99
19	89.7	2.05	7.00	0.36	0.82	95.2	0.93	1.46	0.32	0.54
20	87.9	2.85	7.84	0.40	0.73	96.6	0.94	1.51	0.32	0.67
21	90.3	2.48	5.88	0.40	0.58	96.8	0.76	1.04	0.28	0.42
22	85.4	2.28	9.26	0.35	1.32	94.3	1.26	1.61	0.52	0.99
23	90.1	1.77	6.30	0.24	1.19	97.1	0.67	0.84	0.14	0.63
24	92.3	1.48	4.20	0.21	0.72	94.7	0.97	1.90	0.15	0.97
25	89.3	1.26	7.56	0.23		95.9	0.76	1.68	0.16	
26	90.4	2.28	5.57	0.26	0.75	96.4	0.90	1.30	0.15	0.78
27	90.1	3.20	5.21	0.22	0.47	94.9	1.92	1.62	0.14	1.04
28	93.5	1.26	3.19	0.16	0.94	95.7	0.93	1.12	0.13	1.59
29	94.0	0.98	3.36	0.15	0.68	95.7	0.56	1.04	0.14	1.68
30	91.3	2.84	5.32	0.21	0.51	96.3	0.92	1.06	0.14	1.33
31	94.9	2.54	2.16	0.47	0.28	96.1	1.17	1.54	0.26	0.55
32	84.2	3.56	6.16	1.72	0.35	79.0	5.04	9.38	2.59	0.75

Table 4. Composition of ferrosilicon (%)

Fe	Si	Ca	Mg	Al	Ni	Cr
73.3	20.8	—	0.13	0.42	2.56	2.52
69.0	24.7	0.03	0.03	0.11	2.44	3.03

副生フェロ・シリコンの分析結果の1例を Table 4 に示す。Ni および Cr が相当量還元されている。

4. 考 察

4.1 物質収支と熱収支の想定

本研究に用いられた原材料および得られた微粒マグネシア、スラグ、フェロシリコンなどの化学分析値の平均値を Table 5 に示す。これに従って以下に考察をすすめる。

MgO 収率 80% が達成できたと仮定して、物質収支一覧表をつくり Table 6 に示す。装入中、生石灰量はズン岩原単位から (3) 式にもとずくとして $\text{CaO/SiO}_2=1.87$ となるように決定

Table 5. Chemical analyses of raw materials and products (wt. %, gas; vol. %)

		MgO	SiO ₂	CaO	FeO	F. C	O ₂	N ₂	CO ₂
in put	dunite	45.6	43.3	0.58	8.65				
	burnt lime		0.63	94.0					
	coke		5.1	1.0		87.8			
	electrode					98.0			
	air						20	80	
out put	powder magnesia	97.0	0.84	1.0	0.28				
	slag	3.24	30.6	61.2	2.71				
	metal		Si 22.7		Fe 71.1				
	exhaust gas						18.2	79.9	1.9
	evaporated loss	84.4	12.2	3.26					

Table 6. Materials balance (unit; kg)

		quantity	MgO	SiO ₂	CaO	FeO	F. C	O ₂	N ₂	CO ₂
in put	dunite	2,660	1,210	1,150	15.4	230				
	burnt lime	2,340		14.8	2,195					
	coke	480		24	4.8		422			
	electrode	100					98			
	air	50,000m ³						10,000m ³	40,000m ³	
	power	6,600kWh								
	total		1,210	1,189	2,215	230	520			
out put	powder magnesia	1,000	970	8.4	10	2.8				
	slag	3,600	116	1,100	2,200	97.5				
	metal	130		Si 29.5		Fe 92.5				
	exhaust gas	50,150m ³						9,180m ³	40,000m ³	970m ³
	evaporated loss	147	124	17.4	4.8					
	total		1,210	1,189	2,215	230				

した。しかし、生成するスラグでは $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2.0$ となっている。還元剤はほぼ理論値であり、電極原単位は他のフェロ・アロイの電気炉の実績に準じて考えた。装入中、空気量は理論値の12倍とした。空気量は熱収支では極めて大切である。生成中、フェロ・シリコン量は微粒マグネシア、スラグ、揮散ロスを考慮して求めた。

この物質収支は本研究の結果から考えるとかなりかけ離れた数字であるが、電力原単位について前述したように、実際工業化した場合かなりの原単位向上が期待できるので不可能の数

Table 7. Heat balance

remarks column		basis of calculation		heat quantity $\times 10^3$ kcal	percentage (%)		
		temperature	quantity (kg)				
in put	power used per net ton of powder magnesia		6,600 kWh	5,705	100		
out put	heat in products	heat in metal	1,625 $^{\circ}$ →25 $^{\circ}$ C	Fe 92.5 Si 92.5	53	0.9	
		heat in slag	"		3,600	1,960	34.4
		heat in magnesia	425 $^{\circ}$ →25 $^{\circ}$ C		1,094	120	2.1
		evolved gas	"	CO ₂ 970m ³	180	3.1	
		total			2,313	40.5	
	utilized heat	heat of formation and decomposition	decomposition of olivine		Mg ₂ SiO ₄ 2,360	250	4.4
			formation of metal		Fe 59.0 Si 29.5	-20	-0.3
			formation of slag		Ca ₂ SiO ₄ 3,300	-393	-6.9
			total			-163	-2.8
	heat of reaction	MgO→Mg		MgO 1,094	3,900	68.5	
		SiO ₂ →Si		Si 29.5	221	3.9	
		FeO→Fe		Fe 92.5	104	1.8	
		C+O ₂ →CO ₂		CO ₂ 970m ³	-4,080	-71.5	
		Mg→MgO		MgO 1,094	-3,900	-68.5	
		total			-3,755	-65.8	
	total utilized heat				-1,605	-28.1	
	lost heat	heat in oxidizing and cooling air	425 $^{\circ}$ →25 $^{\circ}$ C	N ₂ 40,000m ³ O ₂ 9,180m ³	6,310	110.5	
		radiation from furnace wall, etc			1,000	17.6	
		total lost heat			7,310	128.1	
	total output				5,705	100	

字ではない。また本方法が工業的に成り立つためにはこの程度の実単位におちつかなければならないと考えられる。

次に熱収支について述べる。その結果は、Table 7 の通りであるが、電力原単位を 6,600 kWh とした。算定の基準はフェロ・アロイ協会ヒート・バランス委員会の方法に準じて計算をおこなった。ヒート・バランス委員会の方法では、フェロ・マンガン炉などの場合、炉内原料面でのガスの燃焼は考えていないが、本研究の場合はこれを無視することはできないのでこれを収支のなかに入れてある。すなわち、炉内原料表面でのマグネシウムの酸化による発熱、CO ガスの酸化による発熱が大きく、かつその熱量以上のものを冷却用空気顕熱として持ち去られるなどのことがあるためである。微粒マグネシア、炉頂ガス、冷却用空気の熱交換後の温度をいずれも 425°C としたが、これは最初のサイクロン入口の温度で代表させたものである。この熱収支の結果の特徴は、全体として反応は発熱反応といえるが、損失熱がかなり大きく電力原単位を上まわるので、結局、6,600 kWh 程度の実単位となることである。炉体熱損失 $1,000 \times 10^3$ kcal は他の炉の実績を考慮して決めた。

4.2 生成する微粒マグネシアの諸性質

製品を緒言で述べたような各種用途に用いる場合、その性状が明らかにされていることが好ましく、またいろいろな性状を明らかにすることから新用途の開発もなされる可能性がある。以下にいくつかの性質について述べる。

(1) カサ比重および真比重 微粒体の性質のなかで基本的で重要な性質の一つである比重の測定をおこなった。とくに真比重の測定によって微粒体の粒子 1 個 1 個が完全に死焼された状態の不活性なマグネシアであるのかどうかの判定ができる。測定方法は次の通りである。

カサ比重は試料 10 g をはかりとり、これを 100 ml メスシリンダーに静かにそそぎ入れてその容積を測定した。真比重はピクノ・メーターを用いて測定した。マグネシアは水溶性があるので、アセトンに懸濁させる方法をとった。

結果の 1 例を化学分析値と対照して Table 8 に示す。No. 1, 2 は予備実験で得た試料である。カサ比重は 0.2~0.3 程度であった。真比重は測定値がかなりばらついており、化学分析値や灼熱減量などと因果関係がありそうに考えられるが、いまのところこれは明瞭でない。真比重は理論密度からはかけ離れており、不活性のマグネシアとは云えない。実際水に対する溶解

Table 8. Specific gravity

No.	exp. No.	chemical composition (%)					volume	specific gravity	
		MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	I. L.		volumetric	intrinsic
1	pre.	97.7	1.33	1.83	0.12	0.85	32 ml/10 g	0.31	2.60
2	pre.	94.3	1.75	1.26	0.23	1.33	33 ml/10 g	0.30	3.05
3	1	96.9	0.55	2.04	0.32	0.70	39 ml/10 g	0.25	3.02
4	3	97.5	0.70	1.79	0.32	0.81	40 ml/10 g	0.25	2.92

度をもっている。

(2) 水溶性成分と酸不溶解成分 試料 2 g を水 100 ml 中に入れ、沸騰させる。これを濾過して、濾液が再び 100 ml となるよう冷水を加えて、この中から 25 ml をピペットで秤量ビンにとる。これを乾燥器中で完全に蒸発させて残渣を秤量し、水溶性成分とした。結果の 1 例を化学分析値と共に Table 9 に示す。この結果からは必ずしも明瞭ではないが、CaO の高い

Table 9. Water soluble component and acid insoluble component (%)

No.	exp. No.	chemical composition					water soluble component	acid insoluble component
		MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	I. L.		
1	pre.	94.1	0.83	0.42	0.08	2.24	2.18	0.32
2	pre.	97.7	1.33	1.83	0.12	0.85	0.75	0.17
3	pre.	94.8	1.58	2.63	0.23	0.85	1.20	0.34
4	pre.	96.1	1.10	1.57	0.22	1.21	0.87	0.15
5	pre.	94.3	1.75	1.26	0.23	1.33	1.90	0.33
6	pre.	94.8	1.69	1.96	0.36	1.46	1.95	0.23
7	1	96.9	0.55	2.04	0.32	0.70	1.22	0.14
8	2	92.7	1.48	3.58	0.48	0.45	2.04	0.79
9	3	97.5	0.70	1.79	0.32	0.81	1.01	0.50

ものが水溶性成分が高いのでなかろうかと思われる。水溶解処理後のマグネシアを化学分析したところ CaO がかなり低くなっており、これから CaO が選択的に水に溶解すると考えられるからである。このことはまた CaO の機械的混入を支持する現象である。なお、試料 0.5 g を純水 100 ml 中に入れ 1 分間沸騰させた場合の pH の変化を測定した。結果は純水の pH 8.3、溶解後の pH 10.1~10.7 であった。電融マグネシアの微粉を同様処理したものは pH 9.7 であった。これから電融マグネシアよりは本研究の微粒マグネシアが活性であることがわかる。これは粒子の大きさの相異によるものであろう。

次に酸不溶解成分を求めた。これは不純物の混入度合を判断する目安となる。5 g の試料を 75 ml の水の中に入れ、塩酸を加えて溶解する。5 分間沸騰させたのち濾過する。残渣に Cl⁻ がなくなるまで洗滌し、濾紙ごと焼いて秤量する。この場合、測定にかからない不純物たとえば炭素などは検出できないが、残渣中に含まれるものはほとんどが酸不溶性のシリカであるのでこの方法をとった。しかし Table 9 に示されるように必ずしも SiO₂ 含有量と酸不溶解成分は関連をもつとはいえない。酸不溶解成分はほぼ 0.5% 以下といってよい。

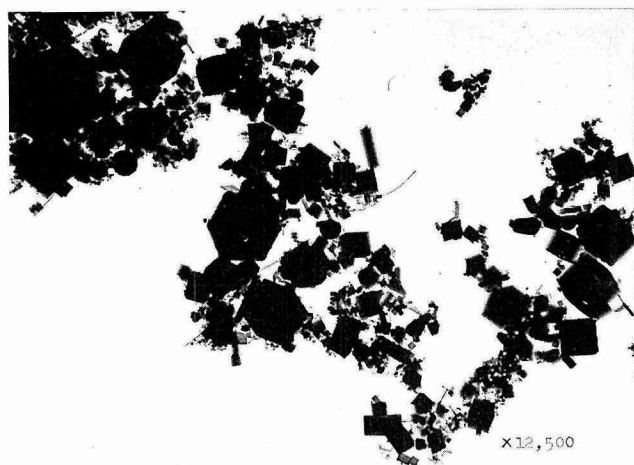
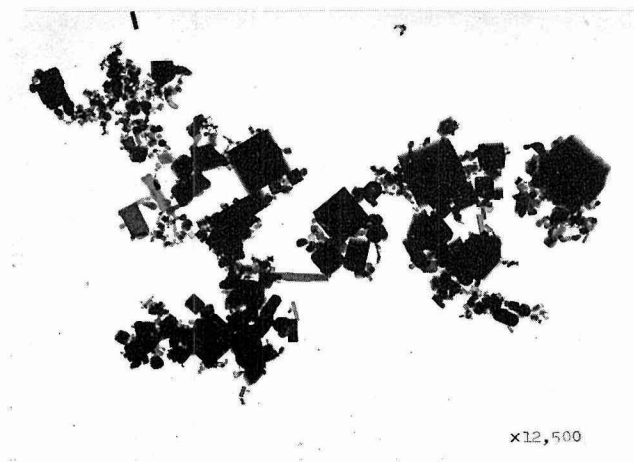
(3) 吸水率の時間的变化 試料約 200 g をホウロウびきバットにとり、平にのばしておく。これを 25°C、湿度 60% のほぼ恒温恒湿に保って放置する。24 時間までは測定時間毎に全体を攪拌して代表試料をとり、24 時間以降は毎日 1 回攪拌しながら放置して試料をとり分析に供した。吸着水分は乾燥器中で 110°C に保ち、恒量が得られるまで保って秤量した。あわせて灼熱減量を測定した。

Table 10. Change of adsorbed and combined moisture with the lapse of time

lapse of time (hrs)	0	1	4	24	168	2.5 (month)			
adsorbed moisture (%)		1.0	1.2	0.9	1.5	3.6			
combined moisture (ignition loss) (%)	3.6	4.0	4.1	4.3	6.7	28.0			
chemical composition of sample (%)									
MgO	94.2	SiO ₂	0.91	CaO	0.91	Fe ₂ O ₃	0.24	I. L.	3.6

Table 10 に示すように 1 週間までは大差のない結果であったが、2.5 カ月も放置すれば吸着水分、灼熱減量ともに大きくなる。水酸化マグネシウムの灼熱減量は約 30% であるので、2.5 カ月で水和が完了していると考えられる。

(4) 電子顕微鏡写真 試料をコロジオン膜上に分散させて撮影したものである。代表的写真を示した。photo 3 は実験 No. 3 の試料である。結晶が立体的に観察でき、各粒子はほぼ単

**Photo. 3.** Powder magnesia (exp. No. 3)**Photo. 4.** Powder magnesia (exp. No. 20)

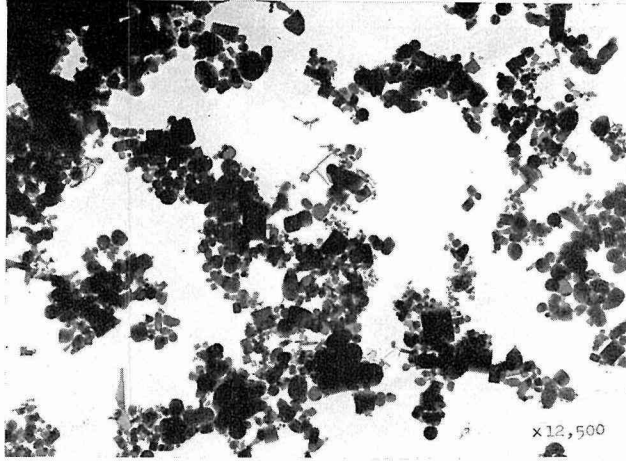


Photo. 5. Powder magnesia (exp. No. 31)

結晶と考えてよい。粒子は小さいものは一辺 $10\sim 20\text{ m}\mu$ から大は $1\text{ }\mu$ 程度までである。photo 4 は同様な写真で実験 No. 20 の試料である。photo 5 は実験 No. 31 の試料であり、これは前 2 者との差として、結晶が細いものが多く、形も丸みをおびたものが多いといえる。この試料はマグネシア・クリンカーを原料に用いたものであり、還元発生するマグネシウム蒸気の量、温度また酸化させる空気との接触や酸化反応の状態などが異なったために、マグネシアの粒度や形に変化が起きたと考えられる。これについては定量的には明確でない。

(5) **BET 法比表面積** 以上述べてきたように、この微粒マグネシアは極めて微粉を含むので、BET 法によって比表面積の測定をおこなった。その結果は Table 11 の通りである。

Table 11. BET-specific surface area

No.	exp. No.	chemical composition (%)					D*	specific surface area
		MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	I. L.		
1	pre.	95.9	0.69	0.66	0.48	3.20	0.34 μ	5.9 m ² /g
2	pre.	96.8	1.02	1.57	0.24	0.92	0.95	2.1
3	1	96.9	0.55	2.04	0.32	0.70	0.28	7.1
4	2	92.7	1.48	3.58	0.48	0.45	0.43	4.7

* diameter calculated from specific surface area

これらは微粉体としてはあまり大きな比表面積を有するものとはいえない結果である。このことはこの微粒マグネシアがかなり細いにも拘らず、電子顕微鏡写真からも明らかなように、結晶表面が平滑であり、ポーアがほとんどないことに起因すると考えられる。また、立方体粒子の場合、比表面積 S と比表面積径 D との関係は、 ρ をその物質の比重とすると、

$$S = 6/\rho D \quad (5)$$

として与えられるから、 S が求められれば、 D を計算できる。今 $\rho=3.0$ と仮定して、測定さ

れた比表面積を用いた D の値を Table 11 に示した。この比表面積径 D は粒子が立方体で、粒子表面が平滑でポーアなどが無いと考えた場合の平均の1辺の長さを意味する。各粒子が立方体であるとの仮定は必ずしも正しくないが、電子顕微鏡写真とこの D の値とは矛盾しない結果といえる。

(6) X線回折と格子定数 X線回折によると試料はいずれも MgO の5本の強いピークが得られるだけで、他のピークは全く現われない。これを Fig. 1 に示した。不純物は微量である

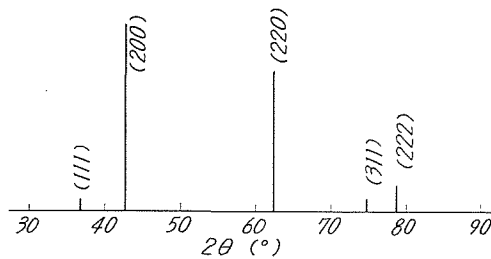


Fig. 1. X-ray diffraction of powder magnesia (Cu $K\alpha$, 30 kV, 20 mA)

のために X線回折では同定できない。つぎに (422) のピークについて精密な測定を行なった。線源は $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1.54050 \text{ \AA}$ を使用し、Si による補正を行なった。これから求められるマグネシアの格子定数は Table 12 の通りである。Eubank, W. R.⁷⁾ の測定値 $a_0 = 4.201 \text{ \AA}$ よりは大きな値が得られた。かつ、これは Eubank, W. R. の求めた軽焼マグネシアの格子定数 $a_0 = 4.211 \text{ \AA}$ に近い。しかし、これは本研究のマグネシアの活性度と一義的には結びつかない。すなわち、この微粒マグネシアを $1,600^\circ\text{C}$ 以上に焼成した焼結体についても、 $a_0 = 4.212 \sim 4.213 \text{ \AA}$ のような値が求められているからである。これは不純物の固溶による格子の延びと考えられる。

Table 12. Lattice constant

No.	exp. No.	2θ	d (\AA)	a_0 (\AA)
1	pre.	$127^\circ 14'$	0.85980	4.212
2	21	$127^\circ 14'$	0.85980	4.212
3	commercial	$127^\circ 18'$	0.85943	4.210

5. 結 言

(1) 北海道幌満産のズン岩は MgO 約 47%, SiO_2 約 43% からなる。現在はこれを粉碎分級してオリビン・サンドとして用いるか、原岩のまま炉床などに活用しているにすぎない。そこでこれのより高度な利用を目的としてマグネシア分離採取について研究を行なった。

(2) ズン岩を生石灰、コークスと共に、70 kVA 三相エルー式電気炉に装入し、還元製錬して発生する蒸気、ガスを空气中で燃焼させ、この際生じるマグネシアのフェームをサイクロンおよびバッグ・フィルターで捕集した。反応完了後タッピングにより $CaO-SiO_2$ 系スラグとフェロ・シリコンを副製品として得た。

(3) 本方法の物質収支、熱収支について検討した。

(4) 得られた微粒マグネシアについて、諸性質を明らかにした。粒度は $10 \text{ m}\mu \sim 2 \mu$, 結晶

はほとんどが平板状単結晶で、格子定数は X 線回折から 4.212 \AA と求められた。カサ比重は $0.2 \sim 0.3$ 、真比重は 3.0 前後、比表面積 $5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、水溶性成分 $0.7 \sim 2.0\%$ 、酸不溶解成分 $0.1 \sim 0.5\%$ と求められた。吸水率は空気中に放置した場合、時間と共に増大することが判った。

(5) この微粒マグネシアは耐火物、レンガ、マグネシア・セメント、粉末電気絶縁材料、塗料充填材、ネオプレン・ゴム充填材、各種マグネシウム塩類原料などのひろい用途の開発が期待できる。

(6) スラグは CaO 約 60% 、 SiO_2 約 30% でセメント原料、肥料などとしての活用が考えられ、フェロシリコンは Si 約 20% 、 Fe 約 75% を含有する。

(7) この微粒マグネシアは極めて焼結性に優れ、これを原料とする多孔質焼結体など新材料が得られており^{3),8)}、これらの応用面については別途発表したい。

本研究の一部は著者が日本電工(株)に在職中、同社研究室でなされたものである。研究に協力された同社社員宗田誉氏に感謝する。また、化学分析については同社社員高槻松夫氏の労を多とする。

なお、この微粒マグネシアの焼結については昭和 41 年度および昭和 42 年度の北海道科学研究費補助金の援助をうけて研究続行中であることを附記する。

参 考 文 献

- 1) たとえば、MacIntire, W. H., Hardin, L. J. & Johnson, H. S., *Ind. Eng. Chem.* **41** (1949), p. 1079, 間瀬判蔵, *工化* **58** (1955), p. 92, p. 656, 坂本千秋, *工化* **63** (1960), p. 1172, など.
- 2) 永井彰一郎・荒井康夫: 石膏と石灰, **59** (1962), p. 169.
- 3) 浅田一雄・新谷光二: 日特公, 昭 42-3100 (1967).
- 4) 荒井康夫・永井彰一郎: 化学と工業, **16** (1963), p. 23.
- 5) Kubaschewski, O. & Evans, E. L., *Metallurgical Thermochemistry* (1958) Pergamon, London 所載のデータから計算した.
- 6) 山口悟郎・白須賀公平: 学振報告 第 124 委, No. 27 (1954).
- 7) Eubank, W. R., *J. Amer. Cer. Soc.* **34** (1951), p. 225.
- 8) 新谷光二: 北海道科学研究費自由課題による研究報告書 第 9 集 (1967), p. 141.