

## 海水マグネシアより得た人工ドロマイトのFe-Si還元について

池田正夫・寺山清志

On the Reduction of the Artificial Dolomite obtained from Sea-water  
Magnesia by Fe-Si

Masao IKEDA and Kiyoshi TERAYAMA

Having Studied on the reduction of artificial dolomite from sea-water magnesia, we obtained following results.

- 1) The effects of Si content and CaO/MgO in briquette on the yield of Mg show no difference between artificial and natural dolomite.
- 2) Sufficient washing of sediment of  $Mg(OH)_2$  is essential to get suitable raw materials for the thermal reduction of Mg.
- 3) It is required to take off undissolved  $Mg(OH)_2$  in briquette before reduction by preheating and dehydration.
- 4) There are not so large differences between artificial and natural dolomite, so far as reduction rate and purity of Mg are concerned.

## 1. 緒言

マグネシウム製錬法として今日工業的に採用されているのは I.G. 法とDow法に大別される電解法<sup>(1)~(3)</sup>と熱還元法である。熱還元法としてはMgOをCによって還元するHansging 法<sup>(4),(5)</sup>、 $CaC_2$ によって還元するMurex法<sup>(6),(7)</sup>などが過去におこなわれたが、現在はPidgeon レトルトを使用してドロマイトをFe-Siで還元するPidgeon 法<sup>(8)</sup>だけがおこなわれている。

熱還元法の主流であるPidgeon 法は1942年カナダにおいて年産5,000tの工場が建設され、アメリカにも導入された。我国においても1957年栃木県小山市に古河マグネシウム株式会社が工場を建設し、増産を重ねて今日に至っている。

一方無尽蔵な海水中に約50mg Mol/l 含まれるマグ

ネシウムイオンを石灰、ドロマイト、カーバイドカスなどのアルカリ添加によって沈澱回収し、これより得た人工ドロマイトのFe-Si還元による金属マグネシウムの製造が考えられる。天然ドロマイトのFe-Si還元に関する研究は数多くあるが、海水マグネシアの還元としては永井らによる  $CaSi_3$  還元<sup>(9)</sup>が報告されているだけである。

海水マグネシアを利用した人工ドロマイトの還元による金属マグネシウムの製造は宇部化学株式会社によって工業化されているけれども、この方面に関する研究報告は全く認められない。本報は先に述べた海水マグネシアの性質、人工ドロマイトの製法ならびにFe-Si還元上の諸問題に続くFe-Siの還元に関する報告である。

## 2. 試料ならびに実験方法

天然海水より工業的に得た  $Mg(OH)_2$  ならびにこれを煏焼して得た  $MgO$  の化学組成を表-1に示す。

表-1 天然海水より得た  $Mg(OH)_2$ 、 $MgO$  の化学組成 (%)

試料	料	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ig. Loss
水酸化物	A	69.5	0.8	0.25	0.30	31.5
	B	49.2	1.0	1.54	0.54	45.9
煏焼物	A	96.0	1.2	0.34	0.49	0.40
	B	92.2	0.9	5.45	0.69	0.70
	C	89.3	1.5	3.08	1.21	3.76

$MgO$  に添加して人工ドロマイトを製造するために使用した  $CaO$  の化学組成を表-2に、還元剤として使用した  $Fe-Si$  の化学組成を表-3に、天然ドロマイトの化学組成を表-4に示す。

表-2 人工ドロマイトの製造のために使用した  $CaO$  の化学組成 (%)

試料	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ig. Loss
D	93.71	0.01	0.09	0.01	0.01	5.80
E	89.70	7.30	0.14	0.06	—	2.70
F	62.65	2.99	4.19	2.44	0.11	26.71

表-3  $Fe-Si$  の化学組成 (%)

Si	Fe	Al	Ca	Mn
78.99	15.12	2.73	1.29	0.14

表-4 天然ドロマイトの化学組成 (%)

試料の種類	MgO	CaO	SiC <sub>2</sub>	Fl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
生 鉱	19.32	35.13	0.22	0.38
煏 鉱	34.83	63.69	0.32	0.51

実験に使用した装置は図-1に示すようなPidgeon レトルトに類似した外径60mmの一端を溶封したNi35%、Cr15%の耐熱鋼製である。これに  $MgO/Si$  (モル比)、 $CaO/MgO$  (モル比) が所定の割合になるように配合して乾式法あるいは水分を添加した湿式法によって作製したブリケットを装入する。

レトルトの他端はゴムパッキングのついたフランジをボルトによって気密に取付け、真空計をへて内

部を  $10^{-1} \sim 10^{-2}$  mmHg 程度の真空にし、予め所定の温度に保持したシリコニット電気炉を移動させて加熱する。レトルト内にはスリーブ、アルカリコンデンサーを挿入し、水冷ジャケットに水を循環させて外側を冷却する。所定条件の加熱をおこなった後炉を移動させて真空下で常温まで冷却する。スリーブに附着した金属マグネシウムを剝離秤量して、 $Mg$  の収率 (%)、 $Si$  の利用率 (%)、ブリケット単位あたりの金属マグネシウムの生成量を求める。

### 3. 実験結果ならびに考察

実験に使用したA、C二種類の海水  $Mg(OH)_2$  試

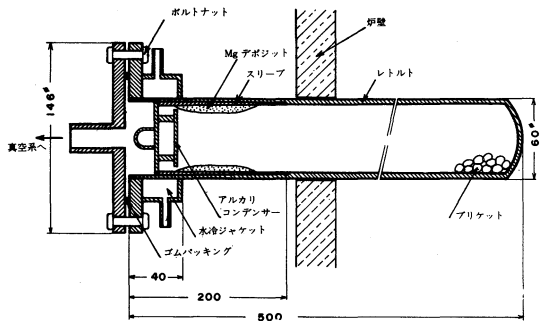


図-1 実験装置

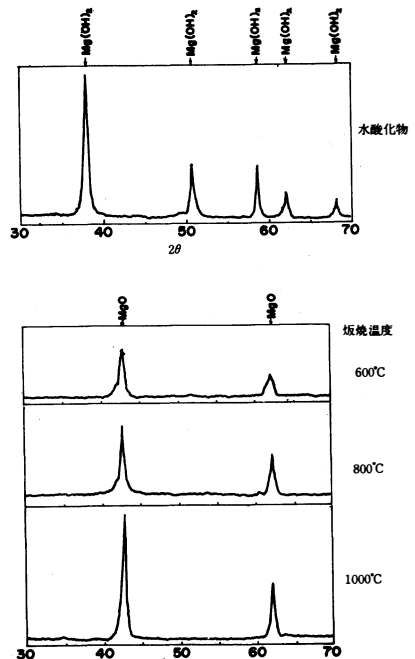


図-2 A試料のX線回折図

海水マグネシアより得た人口ドロマイトのFe-Si還元について

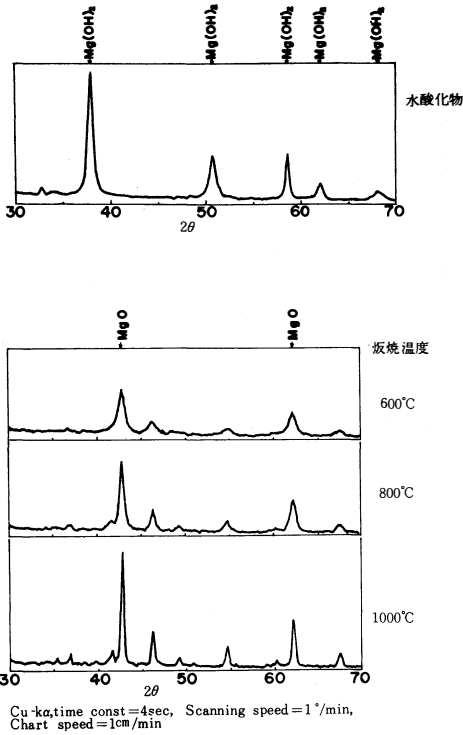


図-3 C試料のX線回折図

料および600、800、1000°Cで煅焼して得たMgOのX線回折結果を図-2、図-3に示す。もっとも品位の高いA試料の場合はMg(OH)<sub>2</sub>、MgOのみで煅焼温度が上昇するにつれてMgO結晶が発達するのが認められる。低品位でSiO<sub>2</sub>の高いC試料の場合にはMg(OH)<sub>2</sub>、MgOのほかにもMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を主体とする珪酸塩が存在し、煅焼温度の上昇とともに発達する。

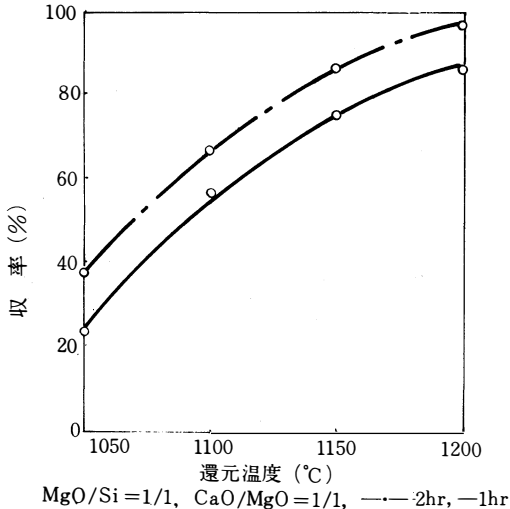


図-4 還元温度と収率の関係

図-4にMgO/Si=1/1、CaO/MgO=1/1になるようにC、D試料、Fe-Siを混合した乾式ブリケットの還元温度と収率の関係を示す。収率は還元温度の上昇とともに増加し、1150、1200°C、2hrの還元では

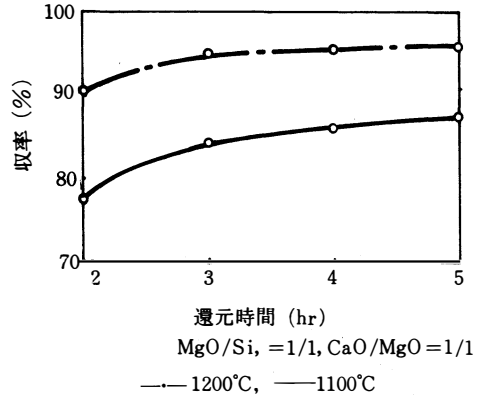


図-5 還元時間と収率の関係

それぞれ87.2、97.3%の収率が得られる。

図-5に図-4と同一条件で混合したA、D試料、Fe-Siからなるブリケットを1100、1200°Cで還元した場合の収率におよぼす還元時間の影響を示す。還元時間が3hr以上では収率があまり変化しないことがわかる。

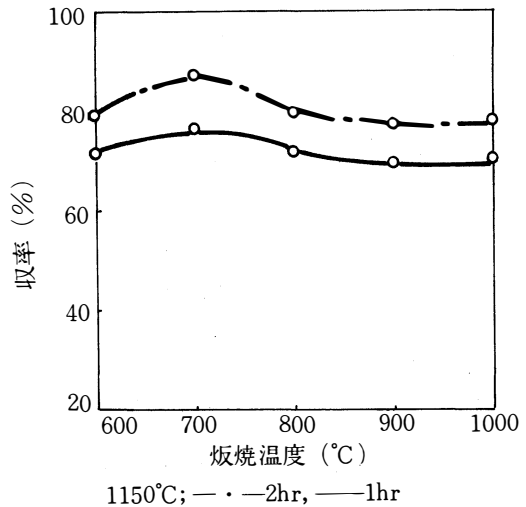


図-6 煅焼温度(°C)と収率の関係

図-6に種々の温度で煅焼したC試料を使用した図-4と同一条件のブリケットを還元した場合の煅焼温度が収率におよぼす影響を示す。

700℃で煅焼した場合に収率は最高になり、この結果はサーミスターによる熱量測定装置を使用して測定したA、B試料による湿式法の人工ドロマイトの煅焼物の水和反応による温度上昇値が最高になる煅焼温度と一致している<sup>(26)</sup>

天然ドロマイト中のCaOとMgOの比は焼鉱の場合1.33にも達し、CaOが理論量よりも過剰に存在する。この過剰なCaOを有効に利用して単位レトルトあたりのマグネシウムの収量を増加させることが考えられる。このような目的で天然ドロマイトに海水マグネシアC試料を5、10%添加する場合、C試料の煅焼温度が収率におよぼす影響を示した結果が図-7

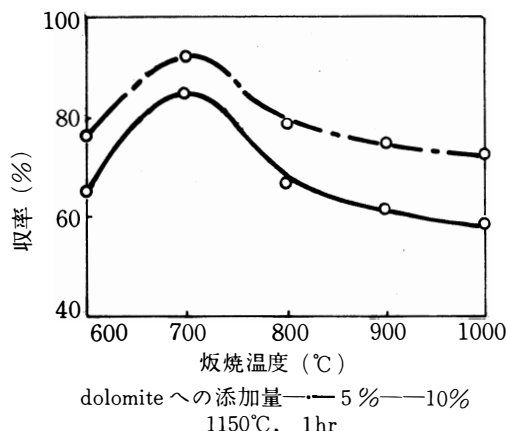


図-7 C試料の煅焼温度と収率の関係

である。最高の収率を得るための煅焼温度は図-6と同じく700℃で、5%添加の場合の方が10%添加の場合より高い収率を示す。

以上の結果からブリケットの作製過程において僅かに残留している未分解のMg(OH)<sub>2</sub>の影響が考えられる。すなわち700℃以下ではブリケットのMg(OH)<sub>2</sub>の分解が不十分なために収率は低く、700℃以上ではSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などとMgOが反応するために収率は低下し、還元に先立って真空下のレトルト中で十分に予熱脱水する必要があることを示している。

図-8にB、E試料およびC、D試料をそれぞれCaO/MgO=1/1に混合し、Siの添加量を変化させて作製したブリケットを1150℃に2hr還元した場合のMgの収率、Siの利用率および金属Mg/ブリケット重量におよぼすSiの添加割合の影響を示す。

いずれの場合においてもSiの添加量が増すにつれ

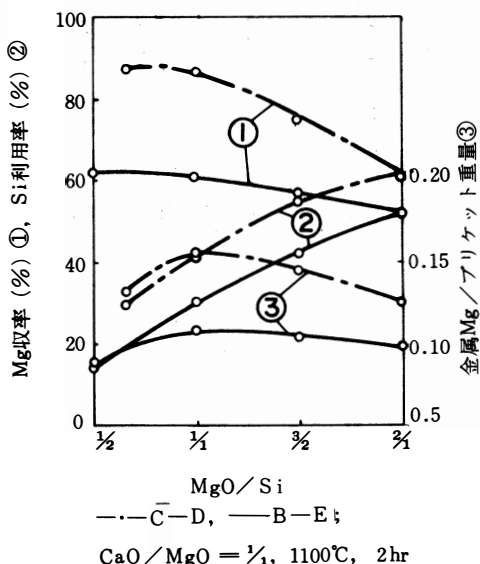


図-8 Mgの収率、Siの利用率、金属Mg/ブリケット重量とMgO/Siの関係  
Mgの収率は増すが、Siの利用率は逆に減少を示す。天然ドロマイトのFe-Si還元の場合に指摘したように、理論比MgO/Si=2よりも過剰にSiが存在すればMgの収率は高く、MgOが過剰に存在すればSiの利用率は高くなるが、未反応のままで残留するMgOが多くなる<sup>(23)</sup>。工業の見地からすればMgの収率のほかにSiの利用率、金属Mg/ブリケット重量をも問題にすべきで、それにはMgO/Siの理論比よりも幾分過剰にSiを加えれば良いことになる。

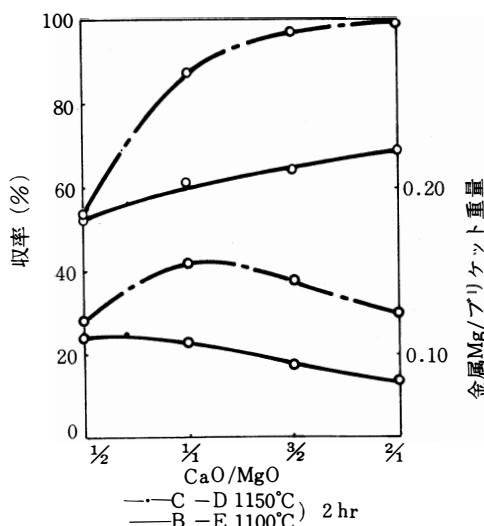


図-9 収率、金属Mg/ブリケット重量とCaO/MgOの関係

海水マグネシアより得た人工ドロマイトのFe-Si還元について

図-9にB, E試料およびC, D試料にそれぞれFe-Siを添加し、MgO/Si=1/1、1150°C、2hr還元した場合の収率、金属Mg/ブリケット重量におよぼすCaO/MgOの影響を示す。いずれの場合においてもCaO/MgOが増すにつれて収率は上昇する。金属Mg/ブリケット重量もCaO/MgO=1/1附近で最大になり、天然ドロマイトのFe-Si還元の場合と同様な傾向を示す。

天然ドロマイトの煅焼物のCaO/MgOは1.1~1.3のものが多く、従ってB試料を使用した人工ドロマイトの1150°C、2hrの還元では90%前後の収率が得られることになる。また図-8、図-9から海水マグネシアの品位よりもむしろ人工ドロマイトを得るために使用するCaOが還元収率を著しく左右することがわかる。

還元収率におよぼす湿式ブリケット法の影響をしらべるためにC, F試料から湿式法によって作製したブリケットの還元結果を図-10に示す。図-9とは全く逆にCaO/MgOが増すにつれて収率が著しく低下する。

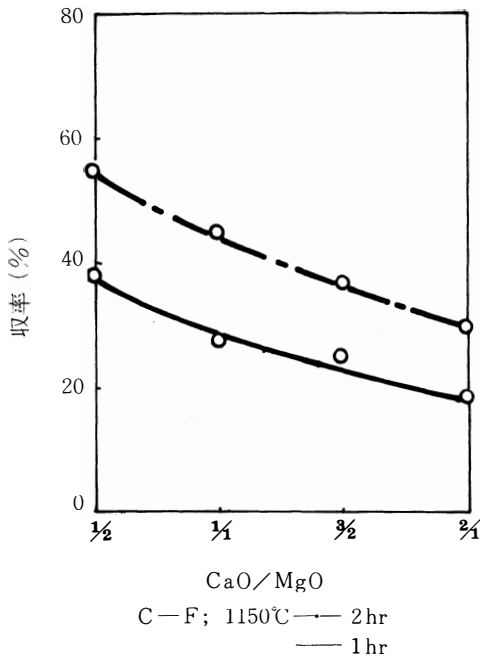


図-10 湿式ブリケットにおけるCaO/MgOと収率の関係

Fig. Lossの大きなC試料中に残存する水溶性の塩類の影響が考えられるので、十分浸出してから煅焼

して作製した乾式ブリケットでは収率の上昇が認められるが、湿式ブリケットの場合には浸出の如何にかかわらず乾式ブリケットよりも収率の低い結果が得られる。

これは天然ドロマイトのFe-Si還元の場合湿式法で製造したブリケットを還元で先立ってレトルト内で脱水する方が、同一条件下での乾式ブリケットの還元よりも収率が高くなる傾向とは全く異っている。このようにC試料の場合湿式ブリケットの方が収率が低くなる理由は、浸出によって完全に除去されないCl<sub>2</sub>が水あるいは水蒸気と反応することによるものと考えられる。

B, E試料を使用してMgO/Si=1/1, CaO/MgO=1/1に混合したブリケットを1050, 1100, 1150, 1200°Cの各温度に所定時間加熱して収率(X%)を求め、 $(1 - \sqrt[3]{1-X/100})^2$ と時間の関係を示した結果は図-11のような直線関係が得られ、Janderの式 $(1 - \sqrt[3]{1-X/100})^2 = kt$ が成立する。

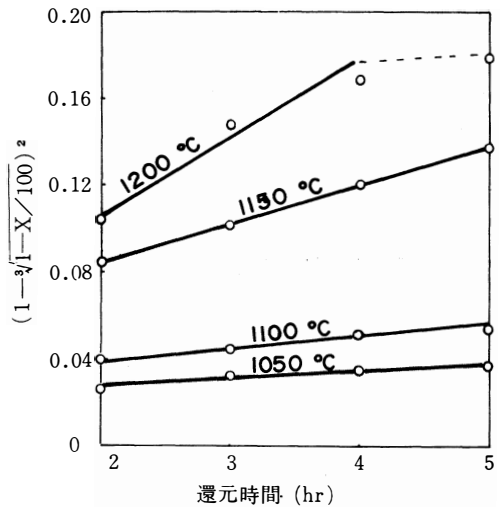
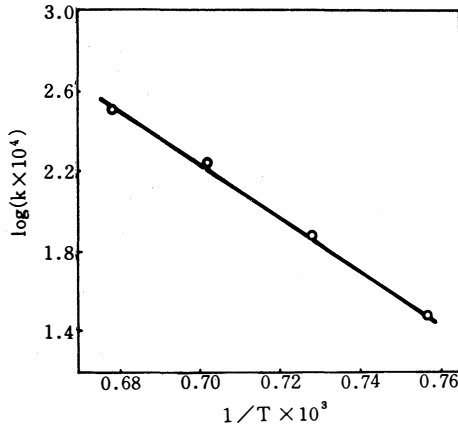


図-11  $(1 - \sqrt[3]{1-X/100})^2$ と還元時間の関係

$\log k - 1/T$ の関係から図-12が得られ、この直線の傾斜から還元反応の活性化エネルギーを求めると $Q=58,000$  cal/molの値が得られる。B, E試料より品位の高いA, D試料を使用した場合は活性化エネルギー $Q=53,000$  cal/molの値を得る。これらの値は天然ドロマイトのFe-Si還元の活性化エネルギー $Q=56,000$  cal/molの値と大差がない。すなわち海水マグネシアより得た人工ドロマイトのFe-Si還元

図—12  $\log k$  と  $1/t$  の関係

元の速度は、天然ドロマイトのFe-Si還元速度とほとんど差がないことになる。

海水より電解によって得た金属マグネシウムの品位は比較的lowく99.8%程度であるが、熱還元によって得たものは99.97%以上にも達するとされている。A, B二種類の海水マグネシアを使用した人工ドロマイトの熱還元によって得た金属マグネシウムの化学分析は表-5に示すようにA試料の場合には天然

表-5 熱還元による生成金属マグネシウムの化学分析 (%)

試料	Si	Mn	Fe	Zn	Al	Cu	Ni
A	0.001	0.002	0.008	0.014	0.001	<0.0005	tr.
B	0.001	0.027	0.003	0.018	0.003	<0.0005	tr.

## 文 献

- 1) C.J.P.Ball,
- 2) F.O.Case,
- 3) R.M.Hunter,
- 4) F.T.Hansgirg,
- 5) K.C.Dean, D.A.Elkins, B.H.Clemmons,
- 6) 松浦,
- 7) 石橋,
- 8) L.M.Pidgeon, W.A.Alexander,
- 9) W.B.Humes,
- 10) W.M.Peirce, R.K.Waring, L.D.Fetterolf,
- 11) F.G.Coriolis,
- 12) 池田,
- 13) 池田,

ドロマイトの熱還元によるマグネシウムに比較してあまり遜色はないものと考えられる。

## 4. 総 括

海水マグネシアより得た人工ドロマイトのFe-Si還元をおこなってつぎの結果を得た。

- 1) 人工ドロマイトを還元する場合ブリケット中のSi含有量、CaO/MgOの収率におよぼす影響は天然ドロマイトのFe-Si還元の場合と同様な傾向を示す。
- 2) ブリケットの作製過程において僅かに残留している未分解のMg(OH)<sub>2</sub>の影響を除くために還元前先立ってレトルト中で予熱脱水する必要がある。
- 3) 水溶性の塩類を含むマグネシアより得た人工ドロマイトを還元する場合、天然ドロマイトの還元とは全く逆に湿式ブリケット法の方が乾式ブリケット法よりも収率が低くなる。
- 4) Mg(OH)<sub>2</sub>の沈澱を濾過する場合、十分洗滌することが熱還元用原料を得るために必要な条件である。
- 5) 人工ドロマイトのFe-Si還元反応速度、得られる金属マグネシウムの純度は天然ドロマイトの還元の場合と大差がない。

本実験をおこなうにあたって種々御便宜を与えられた古河マグネシウム株式会社の御厚情に対し深甚なる感謝の意を表したい。また費用の一部は昭和40, 41年度ならびに47, 48年度の文部省科学試験研究費の援助によった。記して謝意を表したい。

- Trans, AIME, **159**, 285 (1944).  
 Trans. AIME, **159**, 293 (1944).  
 J,Electrochem. Soc., **86**, 42 (1944).  
 Iron Age, **152**, Nov.56, 52(1943).  
 J. Metals, **16**, 564 (1964).  
 工業化学雑誌, **45**, 758 (1942).  
 電気化学, **10**, 464 (1942).  
 Trans. AIME, **159**, 315 (1944).  
 Trans. AIME, **159**, 353 (1944).  
 Trans. AIME, **159**, 377 (1944).  
 Trans. AIME, **182**, 93 (1947).  
 日本金属学会誌, **22**, 560 (1958).  
 日本金属学会誌, **23**, 152 (1959).

海水マグネシアより得た人口ドロマイトのFe-Si還元について

- |                     |                              |            |              |
|---------------------|------------------------------|------------|--------------|
| 14) 池田,             | 日本金属学会誌,                     | <b>23,</b> | 437 (1959).  |
| 15) 池田,             | 軽金属,                         | <b>9,</b>  | 5 (1959).    |
| 16) A.Schneider,    | Z. Metallk,                  | <b>41,</b> | 205 (1960).  |
| 17) 伊藤, 池田,         | 日本金属学会誌,                     | <b>24,</b> | 549 (1960).  |
| 18) 小松,             | 日本鉱業会誌,                      | <b>77,</b> | 899 (1961).  |
| 19) 小松, 千田,         | 日本鉱業会誌,                      | <b>77,</b> | 1004 (1961). |
| 20) 小松, 千田,         | 日本鉱業会誌,                      | <b>78,</b> | 113 (1962).  |
| 21) 小松, 千田,         | 日本鉱業会誌,                      | <b>78,</b> | 341 (1962).  |
| 22) 大山, 小松, 千田,     | 水旺会誌,                        | <b>14,</b> | 471 (1962).  |
| 23) 永井, 大野, 米山,     | 軽金属,                         | <b>24,</b> | 60 (1957).   |
| 24) 部坂,             | 日本鉱業会誌,                      | <b>84,</b> | 954 (1968).  |
| 25) H.G.Warrington, | "Progress in Metal physics," | <b>2,</b>  | 121 (1950).  |
| 26) 池田, 寺山,         | 軽金属,                         | <b>25,</b> | 96 (1975).   |