攪拌槽内における酸化第二鉄の塩酸水溶液 による浸出速度

松本克才 谷口尚司 菊池 淳

東北大学工学部金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 3 (1994), pp. 297-302

Leaching Rate of Hematite in Hydrochloric Acid Solutions in Agitated Vessel

Katsutoshi Matsumoto, Shoji Taniguchi and Atsushi Kikuchi

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

A kinetic study on the leaching of Fe_2O_3 in HCl solutions has been made by using agitated vessel to clarify the mechanism of the rate acceleration which was found in the previous study for Fe_2O_3 - HNO_3 system. Powder specimens with various sizes were prepared by a wet classification of ground powder obtained from pellets sintered at 1623 K (I) and 1523 K (II). The specific areas of these specimens were measured before and after the leaching experiments. Leaching rates were found to be independent of the agitation speed. Leaching rates under various conditions were correlated by the following relationship:

$$r = 20.0(1 + 5.4\alpha^{1.6})S_{w0} \exp(-94000/RT)C_{\text{H}^+}C_{\text{Cl}^-},$$

where α is the fraction dissolved, S_{w0} the initial specific area of the specimen, T temperature, C concentration of ionic species. As seen in the above correlation, the leaching rate increased with increasing α . In order to clarify the mechanism of the rate acceleration, a leaching experiment was carried out by using a sintered Fe_2O_3 disk of which surface was polished and exposed to a HCl solution. Same as the previous study, only the (0001) oriented crystal planes were found to dissolve and its dissolution rate increased with time. The fractional area of the (0001) plane was about 25%. Assuming the same fractional area for the powder specimen, the increase in the overall surface area was well estimated.

(Received September 30, 1993)

Keywords: leaching, hematite, hydrochloric acid, specific area, anisotropic dissolution, rate acceleration, chemical reaction rate

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において著者らは攪拌槽を用いて Fe_2O_3 粉末の硝酸水溶液への浸出実験を行い、浸出の化学反応速度に対する諸因子の影響を検討した。また、浸出の進行に伴って浸出速度が増加する現象を(0001)面の優先溶解によって定性的に説明した。しかし、硝酸水溶液による浸出速度は極めて小さく、高浸出率にわたる浸出速度の解析は困難であった。

そこで本報では浸出速度の比較的大きい Fe_2O_3 -塩酸水溶液系に着目し、その浸出速度、特に浸出の加速現象について定量的に検討することを目的とした。

Fe_2O_3 -塩酸水溶液系の浸出速度に関する研究は、Azuma と Kametani⁽²⁾⁽³⁾、Warren と Roach⁽⁴⁾、Majima ら⁽⁵⁾、および亀谷⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾によって行われている。Azuma と Kametani⁽²⁾⁽³⁾は粉末試料の浸出速度が浸出の進行とともに加速する現象を初めて見出し、後に、亀谷⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾はこの原因が試料の分裂によるものと考えた。Warren と Roach⁽⁴⁾は粒子内に存在する結晶粒界が加速現象に関係すると述べている。このように本系でも硝酸水溶液による浸出と同様に浸出の加速現象が認められている

が、この現象について定量的な説明はいまだ為されていない。

本報では前報⁽¹⁾と同様、粉末状および平板状試料の浸出実験を行い、浸出速度の諸因子依存性を検討するとともに、浸出の加速現象を定量的に考察する。

II. 実験方法

1. 試料

本実験で用いた試料は以下のように調整した。

試料 I：市販の酸化第二鉄(特級試薬)を静水圧加圧成形し、空气中で 1623 K、8 h 焼結したものを粉碎後、 -325 M にふるい分けし、それを湿式沈降分級法にて整粒した。得られた試料の平均粒径は $(9.4, 14.8, 19.8) \times 10^{-6} \text{ m}$ の 3 種類である。

試料 II：焼結温度を 1523 K とし、他は試料 I と同様に調整した。平均粒径は $(4.8, 9.0, 12.6) \times 10^{-6} \text{ m}$ である。

平板状試料：試料 II と同じ焼結条件で得た焼結体を樹脂に埋め込み、切断、研磨して表面を平滑にした。

2. 実験装置および方法

(1) 粉末試料の浸出実験

実験装置は前報⁽¹⁾と同様である。実験は次のように行った。恒温水槽内に設置した反応器に、 $0.75 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ の塩酸水溶液を入れ、攪拌羽根で攪拌する。所定温度に到達後、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$ の粉末試料を投入して浸出を開始する。適当な時間間隔で反応器内の液を少量採取し、チオシアン酸塩法またはプラズマ発光分光分析法により液中の Fe^{3+} 濃度を求めた。実験条件は以下の通りである。液温度 $T=333, 343, 353 \text{ K}$ 、攪拌数 $n=4.17 \sim 16.7 \text{ s}^{-1}$ 、塩酸濃度 $C_{\text{HCl}}=(0.5 \sim 2) \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NaCl 濃度 $C_{\text{NaCl}}=(0 \sim 1) \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

なお、粉末試料は前報⁽¹⁾と同様にその比表面積を測定した。本実験で用いた試料は緻密で、内部に空隙を含まないので比表面積は透過法で測定した。

(2) 平板状試料の溶解実験

実験装置は前報⁽¹⁾と同様である。表面を平滑にした試料を 343 K に保った容器内の塩酸水溶液 ($C_{\text{HCl}}=2 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$, $V_L=20 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) 中に浸漬する。塩酸水溶液はマグネチックスターラーで攪拌する。所定時間ごとに試料を取り出し、光学顕微鏡により表面を観察した。浸出液はチオシアン酸塩法により分析し、 Fe^{3+} 濃度を求めた。表面観察後の試料は新しい塩酸水溶液で置換した容器内に戻し、溶解実験を続けた。

III. 実験結果および考察

1. 粉末試料の浸出実験

本実験の浸出の総括反応式は次式で示される。

この反応の浸出率 α は液中 Fe^{3+} 濃度より次式で算出した。

$$\alpha = \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} V_L}{2W_0} C_{\text{Fe}^{3+}} \quad (2)$$

(1) 浸出率の経時変化

Fig. 1 に浸出率の経時変化を粒子径をパラメータとして示した。図より浸出率 α はいずれの粒子径の場合も時間の経過とともに曲線的に増加しており、前報⁽¹⁾と同様の加速現象が認

Fig. 1 Change in fraction extracted with time.

められる。また α は粒子径が小さいほど大きくなっている。

本報では、種々の α における浸出速度を式(3)を用いて算出した。

$$r = \frac{dC_{\text{Fe}^{3+}}}{dt} \frac{V_L}{W} \quad [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3)$$

ここに W は任意の浸出時間における試料質量で、 $\alpha \leq 5\%$ の条件では前報⁽¹⁾と同様に初期試料質量 W_0 とし、 $\alpha > 5\%$ では浸出による質量減少を考慮して $W=(1-\alpha)W_0$ とした。

(2) 浸出速度の攪拌数、濃度および温度依存性

まず、攪拌羽根の回転数 n を $4.17 \sim 16.7 \text{ s}^{-1}$ の範囲で変化させて浸出速度を求めたところ、浸出速度は n に依存しなかった。そこで以後の実験では $n=8.33 \text{ s}^{-1}$ に固定した。

次に浸出速度と塩酸濃度との関係を浸出率 α をパラメータとして Fig. 2 に示した。図より浸出速度は α の増加につれて大きくなっているが、いずれの α の場合も、浸出速度は塩酸濃度に対して二次の依存性を示している。

Fig. 3 に浸出速度の対数と液温度 T の逆数との関係を α を

Fig. 2 Relation between leaching rate and HCl concentration for different fraction extracted.

Fig. 3 Arrhenius plots of leaching rate for different fraction extracted.

パラメータとして示した。図よりいずれの α の場合も、浸出速度の温度依存性は同様で、見かけの活性化エネルギーとして約 94 kJ/mol が得られた。

以上の攪拌数依存性、濃度依存性および温度依存性より本実験条件下の浸出反応は界面化学反応律速であると考えられる。また、浸出速度の諸因子依存性が浸出率によって変化しないことより、反応の進行による化学反応機構の変化はないと考えられる。

浸出速度に対する液濃度依存性をさらに詳細に検討するために、塩酸水溶液に所定量の NaCl を加え、 H^+ および Cl^- 濃度を独立に変化させて浸出速度を測定した。その結果をそれぞれ Fig. 4 および 5 に示した。図より、いずれの α における浸出速度も H^+ および Cl^- イオン濃度に対して若干のばらつきはみられるものの、ほぼ一次の依存性を示している。これより、Fig. 2 の塩酸濃度依存性は 2 種のイオンの濃度依存性が複合した結果得られたものと考えられる。このような濃度依存性は、

Fig. 4 Relation between leaching rate and H^+ concentration.

Fig. 5 Relation between leaching rate and Cl^- concentration.

既に固体表面への H^+ イオンおよび陰イオンの吸着過程を考慮した化学反応機構に基づいて説明されている⁽⁹⁾。

(3) 初期浸出速度の比表面積依存性

試料の比表面積と初期浸出速度との関係を、焼結温度の異なる 2 種の試料(I)および(II)について Fig. 6 に示した。図中の初期浸出速度は、既に明確となっている塩酸濃度および液温度依存性を除去してある。図より、初期浸出速度は試料の焼結温度には無関係で、比表面積にはほぼ比例していることがわかる。一般に試料の焼結温度が高い方が結晶成長が進み、試料粒子中の結晶が大きくなると考えられる。この場合、粒子表面の結晶粒界は焼結温度が高い方が少ないはずである。Fig. 6 の結果は、結晶粒界の優先溶解の影響が小さいことを示している。

(4) 浸出速度と α との関係

様々な浸出率における浸出速度 r を、初期浸出速度 r_0 で除して規格化し、浸出率 α との関係を見たものを Fig. 7 に示した。図には本実験におけるすべての条件で得られたデータを一括して示してある。図より、 r/r_0 は実験条件によらず α のみで一義的に決定されており、その関係は次式で近似できることがわかった。

$$r/r_0 = 1 + 5.4\alpha^{1.6} \quad (4)$$

Fig. 6 Relation between leaching rate and specific surface area.

Fig. 7 Change in r/r_0 and S_w/S_{w0} with α .

$\alpha=0.0$ $\alpha=0.64$ 5 μm Sample I $d=9.35 \times 10^{-6} \text{ m}$ Fig. 8 Scanning electron micrographs of Fe_2O_3 samples.

種々の α で測定した試料の比表面積 S_w を初期値で規格化した S_w/S_{w0} を図中に示した. この値は $\alpha > 10\%$ で 1 より大きくなっているが, その増加の程度は r/r_0 のそれと比較するとかなり小さい. これより浸出速度の加速現象は比表面積の変化のみでは説明できず, 単位表面積当たりの浸出速度は, 浸出率の増加とともに大きくなっていることがわかる. このことは前報⁽¹⁾の結果と同様である.

以上の実験結果をまとめると, 最終的に式(5)のような実験式が得られる.

$$r = 20.0(1 + 5.4\alpha^{1.6})S_{w0} \exp(-94000/RT)C_{\text{H}^+}C_{\text{Cl}^-} \quad (5)$$

Fig. 9 に, 浸出前後における試料の走査電子顕微鏡写真の一例を示した. 試料粒子の表面は初めは滑らかであるが, 浸出後には細かい凹凸が見られる. また一部の面は初期と同様に滑らかとなっている. これは浸出が試料表面で不均一に進行していることを示しており, 前報⁽¹⁾で指摘した異方性溶解が起こっていることを示唆している.

2. 平板状試料の溶解実験

(1) 実験結果

Fig. 9 に浸出後の試料表面の光学顕微鏡写真を示した. 試料表面には焼結過程で残された空隙とともに, 明らかに溶解が進行して細かい凹凸を成した結晶面が認められる. この優先溶

Fig. 9 Photomicrograph of Fe_2O_3 sample.
 $T=343 \text{ K}$, $C_{\text{HCl}}=2.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$, $t=86.4 \text{ ks}$.

解している結晶面を15視野について, ECP(Electron Channeling Pattern)によって同定したところ, (0001)面であることが判明した. この結果は前報⁽¹⁾の結果と同様であり, また Warren ら⁽¹⁰⁾の報告[†]とも一致している.

次に, Fig. 10 に液中 Fe^{3+} 濃度の測定値より算出した浸出速度の経時変化を示した. 図より浸出速度は時間の経過とともに増加しており, 平板試料の浸出の場合にも加速現象が存在することがわかった.

(2) 粉末状試料の浸出速度との比較

Table 1 に粉末状および平板状試料で実測した初期浸出速度を, Warren ら⁽¹⁰⁾によって報告されている Fe_2O_3 結晶の(0001)面の溶解速度と比較して示した. いずれの速度も単位表面積当たりの速度に変換してある. また Warren の測定値は, 本研究で得た濃度依存性と活性化エネルギーとを考慮して, 343 K , $2 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ の条件に換算した. さらに平板試料表面の画像解析より, 全表面に対する溶解面の割合が約25%であったので, (0001)面以外の溶解速度を無視することにより Warren の速度を単位固-液界面積当たりの速度に換算したデータも表中に示した.

表より単位固-液界面積当たりの速度は3者のデータのオーダーが一致しており, 初期浸出速度に関しては(0001)面の溶解速度によって定量的に説明できることがわかる.

なお, 本実験による平板状試料の浸出速度が他より2倍程度大きい[†], これは試料表面の空隙内でも浸出が進行するため

Table 1 The dissolution rate of Fe_2O_3 in HCl.

Present study	Powder	$0.45 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$		
	Plate	1.1×10^{-6}		
Warren <i>et al.</i> ⁽¹⁰⁾	(0001) plane	2.2×10^{-6}	Overall surface	0.55×10^{-6}

($T=343 \text{ K}$, $C_{\text{HCl}}=2 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

[†] Warren ら⁽¹⁰⁾は Fe_2O_3 単結晶の各結晶面の塩酸水溶液への溶解速度を実測し, (0001)面の溶解速度が他の面に比して著しく大きいことを報告している.

Fig. 10 Change in leaching rate with time.

と考えられる。

Fig. 10 より約 75 ks 後の平板状試料の溶解速度は、初期速度の1.5倍に加速している。同一の実験条件に対応する粉末試料の浸出(試料 I, 平均粒径 $14.8 \times 10^{-6} \text{ m}$)においては、75 ks 経過後に浸出率は約50%に達している。この時の浸出速度(Fe^{3+} 濃度の経時変化の勾配)は初期に比べて約1.4倍になっており、平板状試料の加速の程度とよく対応している。これより、浸出速度の加速現象は試料の形状によらず同じ機構で起きるものと考えられる。

3. 浸出の加速現象に関する考察

前報⁽¹⁾では、 Fe_2O_3 粉末の硝酸水溶液への浸出において認められた加速現象を、(0001)面の優先溶解に伴う表面の凹凸による面積増加で説明した。 Fe_2O_3 粉末の塩酸水溶液への浸出でも同様の機構が考えられるが、本報ではこの機構をより定量的に考察してみる。

いま、浸出は(0001)面でのみ進行し、浸出によって他の面に面積変化が起こらないと仮定する。また粉末状試料においても全表面に占める(0001)面の初期面積率は、平板状試料と同様に25%とし、この面積増加が加速を支配するものと仮定する[†]。これらの仮定のもとに、Fig. 7 に示された浸出速度変化より、全比表面積(S_w/S_{w0})の変化を推定すると、図中の破線が得られた。

図より(S_w/S_{w0})の推定値は透過法による実測値と大略一致している。これより、本実験系の浸出における加速現象は、(0001)面の優先溶解に伴う(0001)面の面積増加によって定量的に説明することができた。

IV. 結 論

本報では攪拌槽内における Fe_2O_3 -塩酸水溶液系の浸出反応について実験的に検討し、以下の結果を得た。

[†] この面の凹凸の程度が時間で変化している。

1. 粉末状試料の浸出実験

- (1) 浸出速度は攪拌数に依存しなかった。
- (2) 種々の浸出率における浸出速度は、塩酸濃度に対して2次の依存性を示し、見かけの活性化エネルギーとして約 94 kJ/mol が得られた。以上の結果より、本実験条件下の浸出は化学反応律速と結論された。
- (3) 浸出速度は H^+ イオン濃度、 Cl^- イオン濃度のそれぞれに対し、1 次の依存性を示した。
- (4) 初期浸出速度は試料の焼結条件の相違によらず、比表面積に比例した。
- (5) 浸出速度は浸出率の増加とともに加速した。一方、試料の比表面積も浸出率の増加とともに大きくなったが、その増加の割合は浸出速度の加速の程度より小さかった。

2. 平板状試料の浸出実験

- (1) 試料表面の特定の結晶面が優先的に溶解し、その面に細かい凹凸が形成された。ECP により、優先溶解を示す面が(0001)面であることが示された。
- (2) 水溶液中の Fe^{3+} 濃度より算出した浸出速度は時間の経過とともに加速した。
- (3) 粉末状および平板状試料の単位面積当たりの初期浸出速度は、(0001)面の溶解速度の既往のデータから得た値と同じオーダーとなった。
- (4) 画像解析で得た(0001)面の面積率を用いて、粉末状試料の浸出に伴う全比表面積の変化を定量的に予測することができた。

以上の知見に基づき、本実験条件下の浸出の加速現象を(0001)面の優先溶解と、その面の凹凸による面積増加によって説明した。

終わりに、本研究の遂行に御協力頂いた竹内伸一氏(現：トヨタ自動車㈱)、寺嶋吉孝氏(現：トヨタ自動車㈱)、松倉良徳氏(現：住友金属工業㈱)、荒井秀幸氏(現：東北大学大学院前期課程2年)に深謝するとともに、ECP による試料結晶面の同定に御協力頂いた本学材料物性学科、渡辺忠雄助教授に深謝する。

記 号

C_i	: 化学種 i の濃度	[$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
d_0	: 初期粒径	[m]
k_R	: 見かけの反応速度定数	[$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	: 分子量	[$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]
n	: 攪拌羽根の回転数	[s^{-1}]
R	: ガス定数	[$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
r	: 浸出速度	[$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
S_w	: 比表面積	[$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$]
T	: 液温度	[K]
t	: 時間	[s]
V_L	: 溶液の体積	[m^3]
W_0	: 試料初期質量	[kg]

W : 試料質量 [kg]
 α : 浸出率 [-]

文 献

- (1) 松本克才, 谷口尚司, 菊池 淳: 日本金属学会誌, **58**(1994), 291.
- (2) K. Azuma and H. Kametani: Trans. Metall. Soc. AIME, (1964), 853.
- (3) K. Azuma and H. Kametani: Trans. Metall. Soc. AIME, (1968), 1025.
- (4) I. H. Warren and G. I. D. Roach: Trans. Instn. Min. Metall., **80**(1971), C152.
- (5) H. Majima, Y. Awakura and T. Mishima: Metall. Trans. B. **16B**(1985), 23.
- (6) 亀谷 博: 日本鉱業会春期大会講演要旨集, (1988), 257.
- (7) 亀谷 博: 日本鉱業会春期大会講演要旨集, (1988), 259.
- (8) 亀谷 博: 資源素材学会研究・業績講演会講演要旨集, (1989), 143.
- (9) 矢沢 彬, 江口元徳: 湿式製錬と廃水处理, (1975), 78.
- (10) I. H. Warren, M. D. Bath, A. P. Prosser and J. T. Armstrong: Trans. Instn. Min. Metall., **78**(1969), c21.