特集・廃棄物の再資源化 ——日独廃棄物再資源化シンポジウム報告を中心として——

副製硫酸鉄よりの湿式スピネルフェライト合成法の応用

高 田 利 夫*

1. 緒 言

副製硫酸鉄は(i)製鉄工業における鉄板の酸洗廃液から、さらに(ii)酸化チタン(チタン白)をイルミナト鉱石を出発物として製造する工程で、工業的に大量に副産物と発生する。

硫酸鉄水溶液から沈澱としてスピネル型フェライトを合成する技術は、種々の分野で利用されている。この湿式法の利用の最近の話題を紹介する。沈澱フェライトは磁気コアー、磁気ヘッドコアー、磁気記録媒体磁気トナー、焼結電極、顔料等に利用される。一方、フェライト沈澱法それ自体は、廃水から重金属を除去するのに有効に利用されている。

水溶液よりのスピネル型フェライトの合成は、第1回国際フェライト会議(1970年)¹⁾で報告した。それ以来、この方法は基礎的、実用的両方の見地から研究された。利用分野はエレクトロニクスから一般産業にまで及んでおり、このような利用拡大は第1回国際フェライト会議の時代の予測をはるかに上回るものとなった。利用における最近の話題を紹介していく。

スピネル型フェライトの沈澱物は、第1鉄イオンと他の2価金属イオンを含む水溶液から合成される。pHを適切な値に保ち、50℃以上で懸濁液を空気酸化することによって得られる。この合成技術には次のような利点がある。

- (1) $M(II)O \cdot Fe_2O_3 - Fe_3O_4$ の希望する組成をもつフェライト沈澱が得られる。
- (2) 粒子の大きさを500~5000Åの範囲においてコントロールすることが可能であり、粒度分布は非常に狭い。
- (3) 沈澱は通常の乾式方法で得られたよりも高純であり、反応性、分散性が優れている。

この技術の利用は2つに分類できる。1つは顔料²⁾、

磁気トナー、焼結フェライト原料としてのフェライト沈澱粉末の利用であり³⁻⁵⁾、もう一つは廃水からの重金属除去のためにフェライト生成反応過程に、その重金属除去のためにフェライト生成反応過程に、その反応自体を利用するものである^{6,7)}。

2. フェライト沈澱物の種々の適用例

(1) 磁気コアー

この方法で合成したフェライト沈澱物の最初の応用例は、日本電気株式会社グループ(明石氏他³⁾)によって開発された高性能焼結Mn-Znフェライトコアーの原料粉であった。すでに1970年、第1回国際フェライト会議において、本原料を用いたMn-Znフェライトコアーの特性が述べられてあるので、ここではこれ以上触れないことにするが、 Mn^{+2} と Zn^{+2} および Fe^{+2} を含む水溶液から沈澱させたMn-Znフェライトは、高純度粒度調整が自由で、且つ組成ぶれが殆どない点等から焼結コアーの原料として用いられた。

(2) 磁気ヘッドコアー

本法で合成したMn-Znフェライト粒子は、高純度で且つ粒度が均一である。このような特徴は、高透磁率と制御された微細構造が求められる磁気ヘッド用の焼結フェライトを作るために必要であり、磁気ヘッド用フェライトの原料として利用されている。すぐれた結果は松下電器工業株式会社グループ(釘宮氏、広田氏⁴⁾)や、住友特殊金属株式会社グループ(高間氏、他⁵⁾)で得られている。なおフェライト沈澱物から作られたヘッドコアーをFig. 1に示す。

(3) 磁気記録媒体

表面をコバルトフェライトで被覆した $\gamma-Fe_2O_3$ 粒子(Fig. 2)は磁気記録材料としてすぐれた品質を持つ。これらの粒子は、オーディオ・ビデオテープ用として広く利用されている。この粒子は次の方法で合成される。まず必要な粒度の針状 $\gamma-Fe_2O_3$ 粒子をコバルトイオンと水酸化第一鉄を含む懸濁液に加える。懸濁液

* 京都大学化学研究所 教授 Toshio TAKADA

Fig. 1 Magnetic recording head.

Fig. 2 γ - Fe_2O_3 particles coated by Co-ferrite. Fig. 3 Synthetic procedure of γ - Fe_2O_3 particles coated by Co-ferrite.

を酸化することによって、 γ - Fe_2O_3 粒子の表面は沈澱したコバルトフェライト属でおおわれる(Fig. 3)。この過程において、湿式法によるスピネル型フェライト生成の技術が巧みに利用されている。

(4) 磁気トナー及び焼結電極

この合成方法で粒度分布が狭く、希望する大きさの微細 Fe_3O_4 粒子が作れるようになった。また Fe_3O_4 粒子の酸化程度もコントロールできるようになった。これらの利点を活して、最近、かなりの量の Fe_3O_4 粉が磁気トナーとして用いられるようになった(Fig. 4)。また沈澱物を焼結することで、耐食性電極がつい最近作られるようになった(Fig 5)。

(5) 黒色顔料

この方法で合成された Fe_3O_4 粒子は黒色顔料²⁾として広く利用されている。色調は粒子の大きさと酸化の

(a)

(b)

Fig. 4 (a) Fe_3O_4 particle used as magnetic toner. (b) Magnetic toner prepared with Fe_3O_4 . Fig. 5 Sintered Fe_3O_4 electrode.

Fig. 6 The particles of black iron oxide Pigment (Fe_3O_4).

程度によって異なる (Fig. 6)。本合成法はこれらの要因のコントロールが可能である。希望する大きさと酸化の程度を有する粒子を合成でき、再現性がある。現在日本の一万円札はこの黒色顔料を用いて印刷されている。

(6) 赤色顔料

日本では長い間 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の赤色顔料は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Fig. 7 The particles of iron red pigment ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

を焙焼させて合成していた。しかしながらこの方法は、 SO_2 , SO_3 有害ガス発生のため、量産が不可能となった。そこで、さまざまな色調の赤色顔料を合成する方法として上記の $\text{Fe}_3\text{O}_{4+x}$ 沈澱物を焙焼する方法が開発された (Fig. 7²⁾)。

3. 廃水からの重金属の除去

この反応を利用して、廃水中の重金属除去技術を日本電気工業株式会社 (辻氏他⁶⁾) と京都大学 (高田⁷⁾, 木山⁸⁾) の協同で確立した。反応過程を図式的に Fig. 8 に示した。重金属を含んでいる廃水に最初硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を加え、そののち H 調整のため NaOH のようなアルカリを加える。そののち溶液を 50°C 以上に加熱して、空気を吹き込んで酸化する。このようにして得られたフェライト沈澱物は殆どの重金属イオンを結晶中にくみ込んで沈澱する。このようにしてフ

Fig. 8 Procedure of removal of heavy metal ions from waste water.

Fig. 9 The facility for removal of heavy metal ions from waste water in Kyoto University.

Table 1 Removing of heavy metals from a waste water.

Element	Concentration of heavy metal(ppm)	
	In initial water	After treatment
Hg	7	0.001
Cd	240	0.008
Cu	10	0.01
Zn	18	0.016
Cr	10	0.01
Ni	1000	0.2
Mn	12	0.007
Fe	600	0.06
Bi	240	0.1
Pb	475	0.01

Batch size: 1 m³.

ェライト沈澱物ときれいな水とは、磁場によって分離することができる。

この技術を用いることにより、多種類の重金属イオンを含む溶液より、重金属を廃水から除去することができる。この効率をTable 1に示す。この方法による廃水の処理システムは日本の多くの大学、企業に取り入れられている。Fig. 9には、京都大学の設備を示した。フェライト沈澱物は非常に溶けにくく、一度沈澱した重金属は水に溶解しない。このフェライト沈澱粉

は、例えば電子波吸収の材料として使われる。また、振動防止板としてこのフェライトを分散させたプラスチック板が用いられる。一方このフェライトは電波探知ができるので、盲人の誘導材、無人運搬車の誘導材あるいは、地下掘蔵ガス管、水道管等の探知材としても用いる可能性が出ている。

文 献

- 1) T. Takada, M. Kiyama, Ferrites, eds. Y. Hoshino, S. Iida, and M. Sugimoto (University of Tokyo Press, Tokyo, 1971) p. 69.
- 2) K. Toda, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 24 (1979) 235.
- 3) T. Akashi, I. Sugano, T. Okuda, and T. Tsuji, Ferrites, eds. T. Hoshino, S. Iida, and M. Sugimoto (University of Tokyo Press, Tokyo, 1971) p. 96.
- 4) K. Kugimiya, E. Hirota, IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1977) 1472.
- 5) E. Takama, S. Mishima, and S. Kawahara, J. Phys. (Paris) (1977) C1-349.
- 6) T. Tsuji, I. Sugano, M. Shimizu, and N. Sakakibara, Kankyogijutsu 4 (1975) 8.
- 7) T. Takada, J. Jpn. Prytol. Indy. 19 (1976) 275.
- 8) M. Kiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47 (1974) 1646.

「大気汚染研究協会第11回近畿支部総会」開催のお知らせ

主催 大気汚染研究協会近畿支部

後援 滋賀県、大津市

今回の講演会は、雨水の汚染、滋賀県下の大気汚染、複雑地形上の汚染および、ビデオ画面にてパタゴニア氷陸上の気候に関して、お話しいたぐことになりました。多数の方々の参加を期待しております。

なお、当日の資料は会員には前もってお送りしますので、当日御持参願います。非会員の方々には当日、会場にて資料をお分け（実費徴収）します。

＜日時＞ 昭和59年9月14日（金）12：30～

＜会場＞ 滋賀県琵琶湖研究所

（大津市打出浜1の10 Tel 0775-26-4800）

＜内容＞

12：30～13：30 近畿支部総会、部会報告

13：30～17：00 講演会

1. 酸性雨の現状とその汚染機構の解明

兵庫県公害研究所 玉置 元則

2. 滋賀県下の大気汚染状況について

滋賀県衛生環境センター 西村 秀作

3. 地形による汚染と山越え気流

神戸山手女子短期大学 斉藤 行正

4. パタゴニア氷陸周辺の気候環境

京都大学防災研究所 中島暢太郎

17：30～ 懇親会

＜参加費＞ 無料。なお懇親会参加者には実費を当日申し受けます。

＜問合せ先＞ 〒543 大阪市天王寺区東上町21

大阪市立環境科学研究所内 大阪生活衛生協会 金子 ふさ

Tel. 06-771-8331 (内247)

大気汚染研究協会近畿支部長

渡辺 弘