カ焼ジャモン岩の塩化アンモニウム溶液による分解^{*1}

(昭和43年5月13日受理)

山田 保^{*2}・熊沢 雅雄^{*3}・永井 彰一郎^{*4}

カ焼ジャモン岩からマグネシアを分解溶出させる方法として、酸分解によらず、強酸と弱塩基の塩の溶液による分解方法について、本報では塩化アンモニウム溶液による抽出を検討した。

ジャモン岩は愛知県吉川産のものを用いた。熱分析によって脱水およびホルステライト化のおこる温度をしらべ、610~950°Cでカ焼した。このカ焼物を塩化アンモニウム溶液中で沸点付近の温度で分解し、溶出したマグネシアから分解率を求めた。

カ焼温度 730°C で分解率約 80% を得た。分解速度は塩化アンモニウム溶液の濃度およびカ焼物の粉末度とともに大となり、その分解速度式を求めた。溶出のときスラリー濃度をあげると分解率は塩化マグネシウムの濃度上昇のため低下する。

X線分析からジャモン岩を脱水温度範囲でカ焼したものは非晶質構造となってマグネシアが溶出する。さらに高温でカ焼するとホルステライトへ再結晶してマグネシアが溶出しなくなって分解率を低下させることがわかった。

溶出した塩化マグネシウムは純度高くアンモニアを添加しても沈殿を生ぜず、Fe, Al, SiO₂ は定量できない。

1 緒 言

ジャモン岩は含水ケイ酸マグネシウムを主成分とする岩石であり、わが国ではマグネシア資源として重要な鉱物である。溶成リン肥の製造に利用されており、また肥料への利用^{1,2)}、マグネシアとしての利用^{3,4)} などについて研究されている。

著者らはジャモン岩からマグネシアを採取する方法として、従来の研究で行なわれた酸分解のかわりに、カ焼ジャモン岩を塩化アンモニウム溶液で分解溶出させる方法を研究したので報告する。

2 実 験

2.1 供試ジャモン岩

本研究には愛知県新城市吉川産のジャモン岩を用いた。吉川から鳳来町にかけてジャモン岩を産出するがジャモン岩化度は一定しない。供試した試料はX線分析から見て典型的なジャモン岩とみなしうるものである。

供試ジャモン岩の示差熱分析は図1に示すように680°Cの吸熱ピークはジャモン岩の結晶から脱水する反応であり、780°Cの発熱ピークは脱水ジャモン岩がホルステライトに再結晶するピークである。また、熱天秤による分析結果は図2である。脱水は600°C付近からはじまり、次第に脱水速度を増加して680~740°Cの間で速やかに脱水する。

つぎに、試料ジャモン岩の化学成分と比重は表1に示すようにマグネシア36.87%を含むものである。ニッケルはほとんど含まれない。実験には試料をボールミルで粉碎し、タイラーフルイで-160, -160+170, -230+250, -325メッシュの各粉末度についていわたたものを実験目的に従って適当に用いた。

図1 ジャモン岩の示差熱分析

図2 ジャモン岩の熱分析

表1 供試ジャモン岩の化学成分(%)および比重

強熱減量	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	NiO	Total	比重
11.87	40.58	8.77	1.71	0.33	36.87	trace	100.13	2.66

2.2 カ 焼

ジャモン岩はカ焼し脱水すると化学的に活性になることが報告されている^{5,6-7)}。これらはいずれも酸に対する反応性に関するものであるが、本研究はカ焼物の塩化アンモニウム溶液に対する反応性をしらべたもので、カ焼は次のように行なった。

粉碎試料を磁製皿にとり所定温度に加熱した電気炉中へ入れて

*1 この報文を「カ焼ジャモン岩の塩溶液による分解(第1報)」とする。

*2 Tamotsu YAMADA 名古屋工業大学工業化学科：名古屋市中昭和区御器所町。

*3 Masao KUMAZAWA 伊奈製陶株式会社：上野市緑ヶ丘。

*4 Shoichiro NAGAI 日本大学理工学部：東京都千代田区神田駿河台。

1) 大野良雄, 石膏と石灰, 27, 1302 (1957)。

2) 荒井康夫, 永井彰一郎, 工化, 65, 1945 (1962)。

3) 開田文夫, 千足一弘, 工化, 60, 518 (1957)。

4) 坂本千秋, 堀田 敬, 傍土一郎, 工化, 64, 2105 (1961)。

5) 大野良雄, 井ノ口幸雄, 石膏と石灰, 23, 1205 (1956)。

6) 池野亮当, 鷲尾重昭, 工化, 62, 1953 (1959)。

7) 大野良雄, 石膏と石灰, 26, 1258 (1957)。

所定時間加熱する。カ焼終了後とり出して空中で放冷させる。カ焼温度は上述の熱分析結果から脱水域の 610, 670, 730 および再結晶のおこる 780°C, 完全にホルステライト化と思われる 950°C の各温度とした。

2.3 塩化アンモニウム溶液による分解と分解率

分解溶出は、カキマゼ器、還流冷却器および温度計を付けた 100 ml の三つ口フラスコ中へカ焼物 1 g をとり、油浴中で所定温度に加熱しながら、100 ml の塩化アンモニウム溶液を加えて一定時間かきまぜてマグネシアを分解溶出する。分解温度は沸騰点に近い 99±1°C にして反応によって発生するアンモニアを放出させて分解速度を向上させるようにした。分解時間は約 2 時間でマグネシア溶出がほぼ完了するのであるが、本実験では 3 時間分解させて完全を期した。溶出したマグネシアの量は BT を指示薬にして EDTA で滴定し定量した⁸⁾。

分解率とは上記の方法によって抽出溶解させたマグネシアのカ焼ジャモン岩中のマグネシアにたいする 100 分率で示した溶出率である。

2.4 分解速度の測定

カ焼ジャモン岩の塩化アンモニウム溶液による分解速度は上記の装置を用い、カ焼物を入れ温浴で所定時間にしておき、これへ 100°C に加熱した塩化アンモニウム溶液を加えて分解を開始し、一定時間ごとに溶液 1 ml をとり、溶出マグネシアを上記のように定量して求めた。

3 実験結果と考察

3.1 カ焼条件と分解率

カ焼条件と分解率との関係をしらべるため -160 および -325 メッシュの試料を温度および時間をかけてカ焼して脱水による減量を求める。このカ焼物を上記の方法で分解し、分解率を求めてカ焼条件を検討した。

カ焼温度 610, 670, 730, 780 および 950°C に 20~180 分間カ焼したカ焼物の強熱減量をその残存水量と考え、そのカ焼物の脱水率を $[(\text{強熱減量} - \text{残存水量}) / \text{強熱減量}] \times 100\%$ から求め、その場合の分解率とを表 2 に示した。

各カ焼条件の分解率を脱水率にたいして図示すると図 3 のようになる。ジャモン岩は 610~730°C のカ焼では分解率は脱水率にほぼ比例する。しかしホルステライト化がおこる 780°C にカ焼すると分解率は低下してゆく。そして 950°C のカ焼では脱水は完全になるがマグネシアは不溶性となってしまう。この場合粉末度の影響は、-160 メッシュおよび -325 メッシュでは後者が分解速度は大であるが、十分分解させたときの分解率はあまり変わらないようである。

表 2 カ焼温度、時間、粉末度と脱水率および分解率

カ焼条件 粉末度 (タイラー メッシュ)	脱水率 (%)						分解率 (%)					
	-160			-325			-160			-325		
	610	670	730	780	950	730	610	670	730	780	950	730
時間 (min)												
20	15.0	10.0	21.0	—	—	—	11.7	11.3	26.6	—	—	—
40	23.0	47.5	84.8	97.2	100	—	21.7	48.3	72.8	61.4	2.90	—
80	23.7	68.8	90.2	100	—	85.6	22.4	68.0	75.7	63.3	—	80.0
120	40.8	78.4	83.0	—	—	96.6	38.0	73.3	73.9	—	—	79.9
180	66.3	87.9	97.8	—	—	100	63.9	76.2	77.2	—	—	78.5

図 3 脱水率と分解率

カ焼温度
160 メッシュ全通 △: 610°C, ○: 670°C, ×: 730°C, ■: 780°C, ●: 950°C
325 メッシュ全通 ▲: 730°C

図 4 カ焼温度および時間と分解率

カ焼温度 △: 610°C, ×: 680°C, ●: 730°C

カ焼時間と分解率との関係は図 4 であって、610°C では脱水速度が低いため 3 時間加熱では不十分であるが、730°C で加熱すると 30 分でほぼ完全にカ焼されるようである。

カ焼温度によって分解率が変化する原因を X 線分析で調べた。ジャモン岩のなまの試料、730°C, 3 時間カ焼物、および 950°C, 1 時間カ焼物の X 線回折の結果からジャモン岩は 730°C 以下で脱水してジャモン岩結晶がこわれて X 線的に非晶質になっている。このときマグネシアは塩化アンモニウムと反応して分解し溶出する。780°C 以上の高温焼成ではホルステライトに転化している。そのためマグネシアは分解しなくなるものと考えた。

3.2 カ焼ジャモン岩の分解速度

カ焼ジャモン岩中のマグネシアが塩化アンモニウム溶液へ溶解する反応は

と考えられ、カ焼ジャモン岩を塩化アンモニウムで分解するとアンモニアを発生する。アンモニアは加熱して系外へ放出させる。

このカ焼ジャモン岩の分解速度を調べ

8) 上野景平, “キレート滴定法”, 南江堂 (1960) p. 274.

た。また、この反応は固体内拡散が律速段階と考えられるので粉末度の影響も調べた。

粉末度 $-160+170$ および $-230+250$ メッシュのジャモン岩の 730°C 、3時間カ焼物 1g を分解装置へとり、そのマグネシア量にたいして当量にあたる 0.7g および 4 倍量の 2.8g、16 倍量の 11.2g の塩化アンモニウムを含む溶液 100 ml を加えて t 時間かきまぜて分解溶出させたときの溶出マグネシア量を x とする。また、このカ焼物を十分に長時間分解溶出させたときの溶出マグネシア量を可溶性マグネシアの全量 a とする。 $(a-x)/a$ の対数値を t にたいしてプロットした分解速度図から分解速度を調べた。

粉末度の小なる $-160+170$ メッシュのカ焼物を分解したときの分解速度図は図 5 であって、塩化アンモニウムの量を増大すると分解速度は大となるが、一方塩化マグネシウムの溶解度の低下をきたすためその効果は比較的小である。

つぎに、粉末度の影響を調べるため $-160+170$ および $-230+250$ メッシュのカ焼物を 4 倍当量の塩化アンモニウムで分解して図 6 が得られた。粉末度をあげれば分解速度が向上する。これはカ焼物への塩化アンモニウムの拡散および生成塩化マグネシウムの拡散が律速と考えられるから当然であるが、本実験結果からみると 160 メッシュ以上の微粉碎物ではその影響は比較的小さ

図 5 分解速度 ($-160+170$ メッシュ, スラリー濃度: 1g/100 ml) (塩化アンモニウム濃度の影響)

カ焼ジャモン岩: NH_4Cl
 $\bigcirc$ 1:0.7, $\triangle$ 1:2.8, $\times$ 1:11.2
 a : 可溶性 MgO 全量, x : 溶出 MgO 量

図 6 分解速度 (粉末度の影響)

カ焼ジャモン岩: $\text{NH}_4\text{Cl}=1:2.8$
 $\triangle$: $-160+170$ メッシュ, $\times$: $-230+250$ メッシュ

い。

これらの分解速度曲線において、初期速度はカ焼物粒子の表面反応が支配的と考えられるので非常に大である。しかしそれ以後の分解は分解時間にたいして直線の関係が得られるのでつぎの分解速度式が成立する。 K , C を試料や分解条件による常数とする、

$$x = a(1 - e^{-Kt}) + C$$

つぎに、分解溶出操作上において重要なスラリー濃度と分解速度の関係を調べた。実験はカ焼ジャモン岩を上の実験の 8 倍多く 8g とり、これをそのマグネシアにたいし 2, 3, 4 倍当量にあたる 12, 18, 24g の塩化マグネシウムを含む溶液 100 ml で分解した。このときの分解速度を図 7 に示す。分解速度が塩化アンモニウム濃度とともに増大することは上の低スラリー濃度のときと同様であるが、スラリー濃度を大にするとある程度分解したあとは分解速度は低下するため分解に長時間を要し操作上有利とはならない。これはスラリー濃度を増大すると分解初期の急速な粒子表面の分解によって溶出液中の塩化マグネシウム濃度が高くなってその後の溶出速度を低下させるためと考える。これにたいして向流式抽出法の経済的方法を検討している。

図 7 高スラリー濃度による分解速度 (スラリー濃度 8g/100 ml)

160 メッシュ全通, カ焼ジャモン岩: NH_4Cl
 $\bigcirc$ 8:12, $\triangle$ 8:18, $\times$ 8:24

3.3 溶出塩化マグネシウムの純度

吉川産のジャモン岩を上のようにカ焼したのち塩化アンモニウム溶液で分解溶出した塩化マグネシウム溶液の純度をつぎの方法で調べた。まず、溶液を pH 3 にして Cu-PAN 指示薬を加えたが Al による呈色はみられない。また溶液を pH 2.5 にしてバリアミンブルー B 指示薬を加えたが Fe による呈色はみられなかった。したがって抽出溶液中の Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} は EDTA キレート滴定法による定量が不可能の程度の微量である。つぎに、 SiO_2 については常法の重量分析法による定量にかからない程度であった。

これらの理由は本法がカ焼ジャモン岩を酸やアルカリによって分解するのとは異なり、アンモニアの発生をとまなう塩の溶液による分解であって Al, Fe および SiO_2 が溶出しなためと考える。

4 総 括

カ焼ジャモン岩を塩化アンモニウム溶液で分解しマグネシアを利用するためジャモン岩化の高い愛知県吉川産のジャモン岩につ

いて実験した。

1. カ焼は分解率に決定的影響を与える。熱分析からカ焼温度を想定してカ焼し分解率を測定した。730°C 付近でカ焼すると約 80% が分解できた。

2. X線分析から分解しうるカ焼ジャモン岩は非晶質構造であり、780°C 以上にカ焼するとホルステライト化が行なわれて分解率が低下し、980°C カ焼ではほとんど分解しない。

3. カ焼物の粉末度が大きくなるほど、また塩化アンモニウム溶液濃度とともに分解速度は大になる。実験的に分解速度式を求めた。

4. 分解時のスラリー濃度が大きくなると初期分解速度は大であるが次第に低下して分解にかえて長時間が必要になる。

5. 得られた塩化マグネシウム溶液は純度が高く、Fe, Al, SiO₂ は検出できない。これは本法の一つの特色である。

6. 得られた塩化マグネシウム溶液へアンモニアを加えて水酸化マグネシウムを採取し、またはアンモニアとリン酸を加えてリン酸アンモニウムマグネシウムを採取した母液の塩化アンモニウムは分解用に循環使用が可能である。

(昭和 42 年 3 月 31 日, 日本化学会第 20 年会講演)

ニッケル基板表面の活物質化による焼結式アルカリ蓄電池陽極板の製法^{*1}

(昭和 43 年 4 月 30 日 受理)

山下 大二郎・大 秦 勲^{*2}

アルカリに対して耐食性が大きいと考えられているニッケルは、カセイカリ水溶液中で電解酸化還元をくり返すと次第に活物質化する。この事実から、ニッケル焼結基板に活物質を含浸することなく、電解的な処理により基板そのものを活物質化し、焼結式アルカリ蓄電池陽極板を製造するための条件および方法を検討し、また X 線回折、電子回折および顕微鏡などにより、ニッケル基板の活物質化機構について考察した。

ニッケル基板 (大きさ 30×30 mm, ニッケル粉末 2.2~2.7 g) の活物質化は電解液の温度が高く濃度が大なるほど促進され、電解電流は 3 A が最適である。また、この基板から約 20 時間の電解処理により 0.2~0.3 Ah の容量が得られ、電解酸化還元処理および 400 サイクルの充放電によっても何ら損傷は受けない。

焼結ニッケル基板はカセイカリ水溶液中で電解酸化還元をくり返すことによって結晶に変化が起こり、その程度はアルカリの濃度に比例する。また活物質化は電解還元によって促進されることを認めた。

1 緒 言

焼結式アルカリ蓄電池陽極板は従来ニッケル焼結基板中に所要量の活物質を含浸することによって製造されている。近時、多孔性ニッケル基板を重炭酸ナトリウム水溶液中で陽極酸化する方法が Schneider¹⁾ によって報告されているが、この方法は溶液の pH 調節および炭酸ガスの補給などの操作が繁雑である。著者らは先に²⁾ アルカリ蓄電池のニッケル基板が充放電により活物質化することを報告したが、一般にアルカリに対して耐食性が大きいと考えられているニッケルは、25% カセイカリ水溶液中で電解酸化還元をくり返すと次第に活物質化することがわかった。そこで本研究ではニッケル基板に活物質を含浸することなく、電解的な処理により基板そのものを活物質化し、これを焼結式アルカリ蓄電池陽極板とする目的で電解処理の方法および条件などについて検討し、同時にニッケルの活物質化機構などについて考察した。

2 実験 方 法

2.1 ニッケル焼結基板

大きさ 30×30 mm の 50 メッシュニッケル金網に、カーボニ

ル・ニッケル粉末を木炭粉中で 90°C, 15 分間焼結した。焼結されたニッケルの重量は 2.2~2.7 g であった。

2.2 基板の活物質化

ニッケル焼結基板 3 板を組み合わせる電池を構成し、中央の 1 枚を活物質化すべき試験極板とした。対極も同じ極板であるから同時に活物質化することができる。電解液は 7%, 25% および 45% カセイカリ水溶液を用い、電解条件は陽極酸化 (充電)、陰極還元 (強制放電) の時間比を 2:1^{*3} として交互にくり返し、陽極酸化時間の合計を最高 15 時間とした。電流は 0.3 A, 0.5 A, 2 A, 3 A および 4 A を用いた。これらの処理によって得た極板を 2 枚の焼結式カドミウム陰極板と組み合わせる電池を構成し、0.3 A で充電した後 0.1 A で放電し、端子電圧が 0.5 V に降下するまで放電して容量を測定した。また活物質化におよぼす温度の影響をも検討した。

3 実験 結 果

3.1 電流密度の影響

種々の電流により酸化時間の合計が 10 時間のものについて容量を測定しこれを図 1 (a) に示す。これによると電流密度が大となるにつれて活物質化が進むが 3 A 以上では低下している。この低下は電解中に活物質化により生成された水酸化ニッケルが脱落するためと思われる。

3.2 温度の影響

25% カセイカリ水溶液中で 20, 30 および 40°C にそれぞれ温

^{*3} 電解時間は容量増加にともない段階的に増加せしめた。

^{*1} 本報文を「焼結式アルカリ蓄電池に関する研究 (第 10 報)」とする。

^{*2} Daijiro YAMASHITA, Isao OHATA 立命館大学理工学部化学科: 京都市北区等持院北町。

1) F. A. Schneider, *Proc. Ann. Power Sources. Conf.*, No. 21, 309 (1966).

2) 山下, 立石, 電化, 34, 974 (1966).