

## 塩素ガスによる金属の選択的精錬



永田 和宏\*

## Selective Refining of Metals by Chlorine Gas

Kazuhiro NAGATA

## 1. 緒 言

金属製錬工程で塩素ガスを用いて不純物を塩化物として除去したり、中間生成物として金属塩化物を生成させそれを還元して金属を得る方法がある。高純度のチタンやシリコンの精錬はこの方法によっている。たとえば、 $\text{TiO}_2$  を塩素ガスとコークスに反応させ、生成した  $\text{TiCl}_4$  ガスを  $\text{Mg}$  で還元して金属  $\text{Ti}$  を得る方法は良く知られた工程である。

一般に金属塩化物は酸化物や硫化物に比べ融点が高く、蒸気圧が高いので容易にガスの状態にすることができ、分別蒸留により高純度の塩化物を得ることができる。さらに、金属塩化物を活性な金属、水素、熔融塩電解で還元することにより酸素含有量の非常に少ない金属を得ることができる。あるいは酸素と反応させて高純度の金属酸化物微粉末を得ることができる。このような製錬方法は塩素製錬“Chlorine Metallurgy”と呼ばれている<sup>1)</sup>。

塩素を用いる製錬のもう一つの特徴は目的とする金属酸化物を選択的に塩化物にすることができることにある。ボーキサイトやラテライトをカーボンと混合し、塩素ガスと反応させると酸化物はすべて塩化され  $\text{AlCl}_3$  や  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  になりガス化される。この反応工程では選択性はなく、金属塩化物は分溜により分けられる。一方、 $\text{CO-SO}_2$  混合ガスでこれらの鉱石を処理すると  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  だけが  $\text{FeS}$  になり、その後塩素ガスと反応させると  $\text{FeS}$  が選択的に  $\text{FeCl}_3$  に塩化され  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  と分離される<sup>2)</sup>。酸化ばい焼したイルメナイトをグラファイトと塩素ガスで塩化すると  $\text{TiO}_2$  を残り鉄成分を  $\text{FeCl}_3$  ガスとして分離できる<sup>3,4)</sup>。カオリナイト中のアルミナを硫酸塩に変化させた後、塩素ガスで処理すると  $\text{SiO}_2$  を残して選択的に  $\text{AlCl}_3$  ガスを分離することができる<sup>5)</sup>。塩素ガスではないが硫酸塩に  $\text{CaCl}_2$  を混合してばい焼すると  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$  を塩化物として鉄に優先して塩化揮発させることができる<sup>6)</sup>。

このように鉱石中の目的とする酸化物を熱力学的に不

安定な化合物にした後に塩素ガスと反応させると選択的に塩化物のガスとして分離することができる。本報告ではこのような塩素ガスを用いた金属の選択的な精錬法の現状を紹介する。

## 2. 金属酸化物と硫化物の塩化の熱力学

Fig. 1<sup>7)</sup> に示すように一般に金属塩化物の蒸気圧は酸化物や硫化物に比べて大きい。そして、その蒸気圧は種類によつて非常に異なる。したがって、数種類の金属塩化物混合ガスを分溜によつて分離することができる。

金属酸化物  $\text{MO}$  を塩素ガスと反応させて塩化物を生成させる反応は次式で表される。

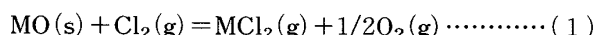
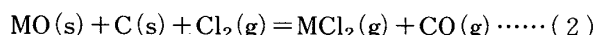


Fig. 2 には数種類の金属酸化物と硫化物の塩化反応の標準自由エネルギー  $\Delta G^\circ$  を温度の関数で示した<sup>7,8)</sup>。いずれも塩化物ガス 1 mol を生成する際の値である。

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は他の酸化物、硫化物と比較して上記塩化反応の  $\Delta G^\circ$  が非常に大きい。したがって、塩素ガスとはほとんど反応しないことが分かる。これらの酸化物にカーボンを混ぜ、塩素と反応させると次式により反応が進行する。



反応の  $\Delta G^\circ$  は (1) 式に比べ約 400 kJ/mol 低い値になり

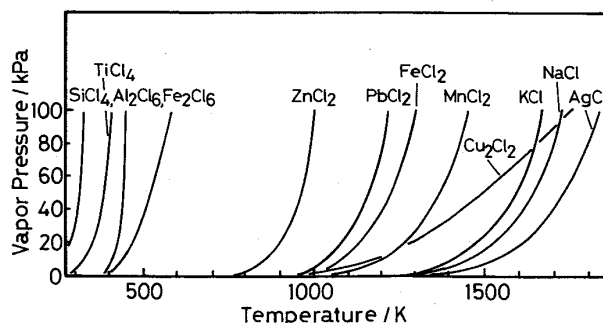


Fig. 1. Vapor pressures of metal chlorides.

昭和 61 年 10 月 3 日受付 (Received Oct. 3, 1986) (依頼解説)

\* 東京工業大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

Key words: chlorine metallurgy; selective refining illmenite; bauxite; kaorinite; laterite.

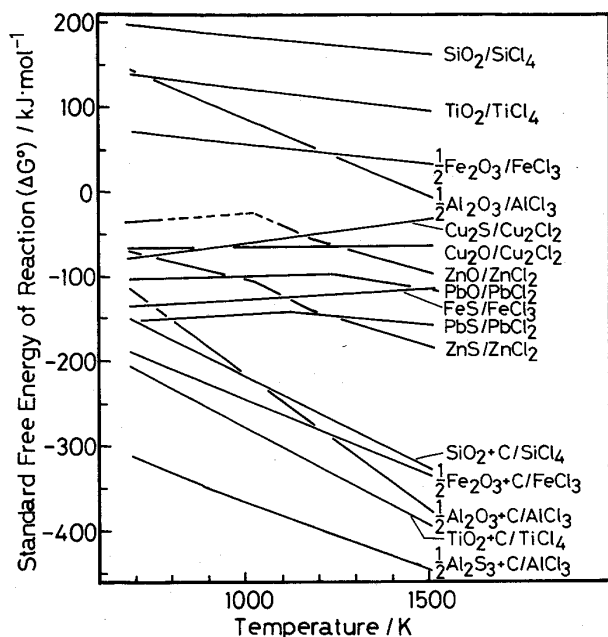
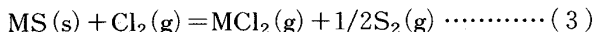


Fig. 2. Standard free energies of chlorination for metal oxides and metal sulfides.

金属酸化物は容易に塩化することが分かる。これらの酸化物が混合しているような鉱物ではどの酸化物も塩化物になり特定の酸化物だけを塩化することはできない。しかし、化合物の中により安定に存在する酸化物があればその酸化物は塩化されにくくなるであろう。

一方、金属硫化物との反応は



で表される。銅、亜鉛、鉛、鉄、アルミニウムについて酸化物と硫化物の塩化反応の  $\Delta G^\circ$  を比較するといずれも 1000 K 以上では硫化物の方が低く塩化しやすいことが分かる。特に鉄とアルミニウムは顕著である。

そこで鉱物中の一つの酸化物成分を硫化物にした上で塩素ガスと反応させるとその成分を選択的に塩化物ガスとして抽出することができる。

### 3. イルメナイト中の鉄成分の選択除去と $TiO_2$ の製造

イルメナイト ( $FeTiO_3$ ) から人工ルチル ( $TiO_2$ ) を製造する場合、鉄だけを選択的に塩化して除去する方法が 1971 年以来、三菱金属(株)中央研究所の木村、不破、福島<sup>34)</sup>により研究された。この方法はイルメナイトを空气中 1223 K で酸化ばい焼した後、コークスと混合して 1153 K の流動層で塩素ガスと反応させて鉄成分を塩化鉄 ( $FeCl_3$ ) として揮発させ、残った  $TiO_2$  を粒状にして得るものである。イルメナイトは酸化ばい焼により  $Fe_2O_3$  と  $TiO_2$  およびシュードブルーカイト ( $Fe_2TiO_5$ ) に分離するが高温ほど  $Fe_2O_3$  が  $TiO_2$  と反応し 1123 K ではシュードブルーカイトと  $TiO_2$  になる。酸化ばい焼

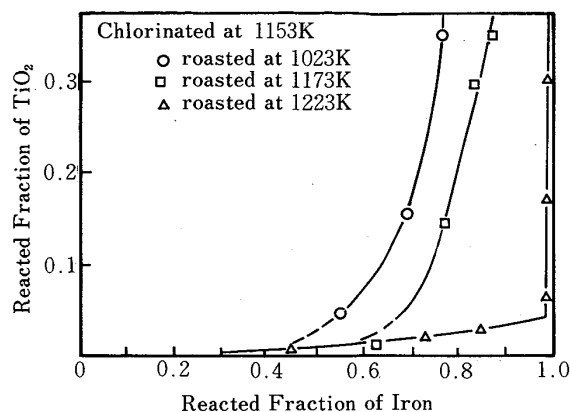
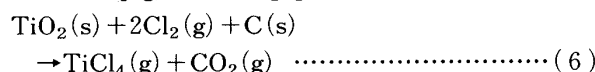
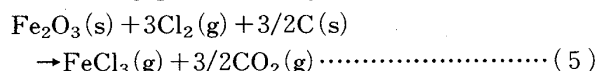
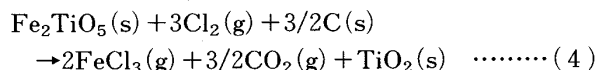


Fig. 3. Reacted fractions of iron and  $TiO_2$  in roasted illmenite ore by chlorination<sup>3)</sup>.

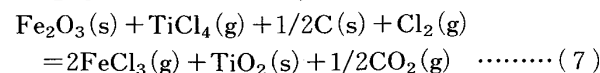
により粒度および表面積に大きな変化は無い。

これらの酸化物とコークスの混合物を塩素ガスと反応させると塩化物の他に  $CO_2$  ガスが発生し、 $CO$  ガスは検出されなかった。したがって、反応は次式で表される。

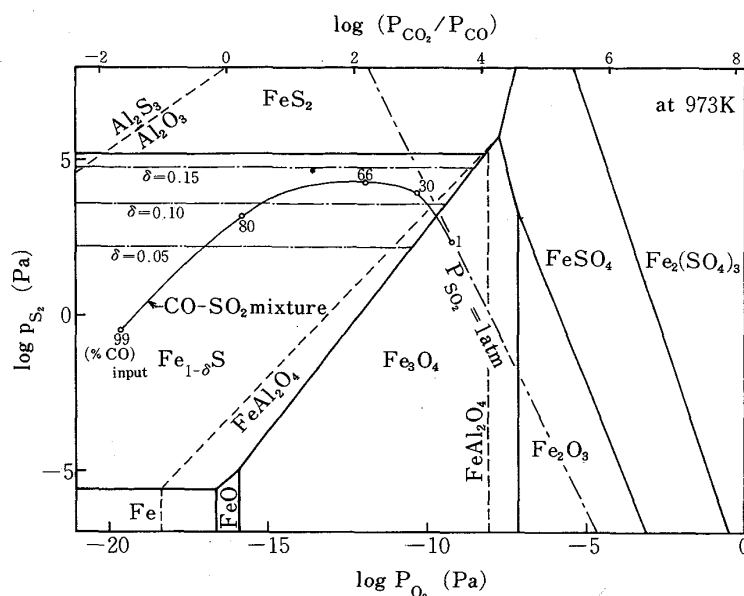


酸化ばい焼を行うのはイルメナイトのままコークスと塩素ガスに反応させると液体の  $FeCl_2$  が生成し、粉体の流動を妨げることになるためであるが、さらに反応に選択性を付与することにある。Fig. 3 にさまざまな酸化ばい焼温度で 2400 から 3600 s 処理した鉱物の塩化反応について反応した鉄成分の割合と反応した  $TiO_2$  の割合を示した。線の傾きが小さい方が鉄成分がより多く除去されていることを示している。1223 K の酸化ばい焼では鉄成分がほとんどすべて塩化した後に  $TiO_2$  が塩化されている。すなわち酸化ばい焼温度の高い方が鉄は塩化反応により選択的に除去される。反応はシュードブルーカイトの表面に  $TiO_2$  の殻を作るように進行する。塩化反応の温度は選択性にはほとんど影響しない。

(5)式と(6)式の 1200 K での  $\Delta G^\circ$  はそれぞれ  $-250$  kJ/mol と  $-280$  kJ/mol であり、塩化ばい焼の温度が低い場合は  $TiO_2$  も  $Fe_2O_3$  も共に塩化され選択性はない。ばい焼温度が高い場合は  $TiO_2$  も減少するが  $Fe_2O_3$  はシュードブルーカイト中に存在する。この場合、(6)式により生成した  $TiCl_4$  ガスはシュードブルーカイト中の  $Fe_2O_3$  と反応して  $FeCl_3$  ガスを生成する。

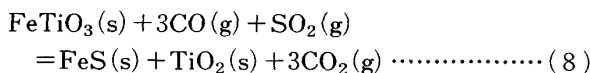


この反応の  $\Delta G^\circ$  は  $-220$  kJ/mol であり  $Fe_2O_3$  の選択的塩化が進むことが分かる。実際、この反応に酸素ガス

Fig. 4. Fe-Al-O-S stability diagram at 973 K<sup>2)</sup>.

を混入するとカーボンが燃焼して  $\text{CO}_2$  ガス分圧が高くなるので(7)式の反応が押さえられ選択性が悪くなる。

イルメナイト中の鉄の選択的除去のもう一つの方法は次に述べる方法である<sup>2)12)</sup>。すなわち、イルメナイトを一酸化炭素ガスと亜硫酸ガスとに反応させるとイルメナイトの表面に硫化鉄が殻状に析出し中に  $\text{TiO}_2$  が生成する。

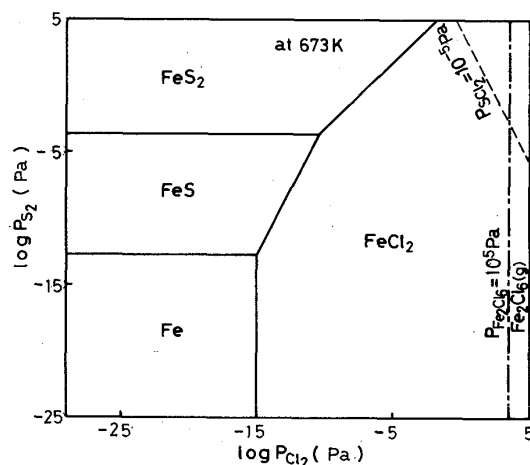


この反応の  $\Delta G^\circ$  は  $-180 \text{ kJ/mol}$  であり鉄の選択的硫化が進む。析出した  $\text{FeS}$  は塩素ガスと反応して  $\text{FeCl}_3$  ガスとして容易に除去される。

#### 4. ボーキサイトとラテライトからの鉄成分の選択除去

ボーキサイトはアルミニウム製造の原料であるアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の原鉱石であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の他、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および少量の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  からなる。ラテライトは熱帯から亜熱帯に分布する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に富む鉱石で  $\text{SiO}_2$  の他、 $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ti}$  の含有量も一般に高い。ボーキサイトをカーボンと混合して塩素ガスと反応させ  $\text{AlCl}_3$  を得る方法は 1929 年 Gulf Oil Co. 法として発表された<sup>9)</sup>。この方法ではすべての金属酸化物が塩化されて  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  がガスで得られる。 $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  および他の塩化物はそれぞれ沸点が異なるため、分溜によつて分離できるが、 $\text{AlCl}_3$  と  $\text{FeCl}_3$  は  $\text{FeAlCl}_6$  を生成するため分離が非常に困難である。

ボーキサイトから鉄成分だけを選択的に分離除去する研究は 1938 年に FINK と DeMARCHI<sup>10)</sup> が最初に行つた。彼らは硫黄で酸化鉄を硫化鉄に変え、その後塩素ガスと反応させ酸化鉄を  $\text{FeCl}_3$  ガスとして除去した。1975 年に HOLLIDAY と MILNE<sup>11)</sup> は硫化反応に  $\text{CO-SO}_2$  ガスを用

Fig. 5. Fe-S-Cl stability diagram at 673 K<sup>2)</sup>.

いた。同様な方法は 1974 年に WELCH<sup>12)</sup> がイルメナイトからの鉄成分の除去に、1973 年に STEVENS, MILLER, GOELLER<sup>13)</sup> がニッケル鉱石からの  $\text{Ni}$  の精錬に用いた。また、BOLSAITIS と NAGATA<sup>14)</sup> は 1978 年にラテライトからの鉄成分の分離を研究した。

硫黄ポテンシャルの高い  $\text{CO-SO}_2$  混合ガスに 873 K から 1073 K の温度に約 600 s さらすと  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の硫化が起こる。その反応は 2 段階で起こる。

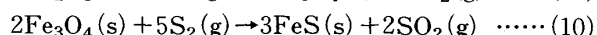
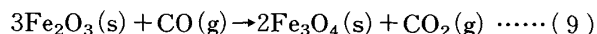


Fig. 4 には Fe-Al-O-S 系の状態図を示した。 $\text{SO}_2$  分圧の高い範囲を除いて鉄は  $\text{FeS}$  が熱力学的に安定であり、アルミニウムは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が安定であることが分かる。同様にこの条件下では  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  も安定である。このように鉄成分だけを硫化したラテライトに 673 K で塩素ガスを反応させると硫化鉄が次式のように塩化す

Table 1. Compositions (wt%) of laterite samples, those of residual and condensate after carbo-sulphurization and chlorination, and % of iron removed from mineral sample<sup>2)</sup>.

|  | Laterite |  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | TiFeO <sub>3</sub> | Particle size |  |  |  |
|--|----------|--|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------|---------------|--|--|--|
|  | NSC      |  | 30.3                           | 30.3                           | 19.4             | 20.8               | 100-500 μm    |  |  |  |
|  | ASC      |  | 52.1                           | 37.9                           | 1.2              | 8.9                | 200-500 μm    |  |  |  |

| Run No. | Cl <sub>2</sub> (%) | Time (min) | Residual composition (%)       |                                              |                      |                  |      | Condensate Comp |      |     | %Fe rem'd |     |    |
|---------|---------------------|------------|--------------------------------|----------------------------------------------|----------------------|------------------|------|-----------------|------|-----|-----------|-----|----|
|         |                     |            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | SiO <sub>2</sub>     | TiO <sub>2</sub> | Fe   | Al              | Si   | Ti  |           |     |    |
| NSC-8   | 28                  | 10         | 40.1                           | 18.2                                         | T=623 K, v=0.034 m/s |                  | 14.6 | 98.6            | 0.4  | 0.6 | 0.4       | 60  |    |
| NSC-11  | 30                  | 10         | 46.3                           | 16.5                                         | 27.8                 |                  | 10.4 | 98.4            | 0.1  | 1.0 | 0.5       | 84  |    |
| NSC-3   | 20                  | 20         | 44.5                           | 12.4                                         | T=673 K, v=0.034 m/s |                  | 15.9 | 99.2            | 0.6  | —   | 0.1       | 79  |    |
| NSC-5   | 40                  | 10         | 45.2                           | 11.1                                         | 26.9                 |                  | 18.4 | 99.2            | 0.7  | —   | 0.1       | 82  |    |
| NSC-2   | 53                  | 10         | 46.1                           | 7.5                                          | 30.1                 |                  | 16.3 | 98.1            | 1.7  | 0.2 | 0.1       | 88  |    |
| NSC-4   | 84                  | 10         | 48.0                           | 10.0                                         | 28.9                 |                  | 14.1 | 98.8            | 1.0  | —   | 0.2       | 93  |    |
| NSC-1   | 100                 | 10         | 46.0                           | 8.1                                          | 32.5                 |                  | 15.1 | 96.5            | 3.0  | 0.2 | 0.4       | 89  |    |
| NSC-26  | 100                 | 3          | 39.5                           | 16.2                                         | T=773 K, v=0.034 m/s |                  | 15.8 | 92.9            | 5.7  | 0.2 | 1.2       | 62  |    |
| NSC-25  | 100                 | 5          | 48.2                           | 10.6                                         | 30.7                 |                  | 10.3 | 93.6            | 4.9  | 0.8 | 0.7       | 95  |    |
| NSC-24  | 100                 | 15         | 42.6                           | 11.9                                         | 31.8                 |                  | 14.1 | 90.9            | 7.8  | 0.6 | 0.7       | 79  |    |
| NSC-28  | 100                 | 20         | 47.1                           | 10.0                                         | 31.7                 |                  | 11.3 | 95.5            | 2.5  | —   | 2.0       | 88  |    |
| NSC-33  | 100                 | 30         | 48.4                           | 7.2                                          | 29.9                 |                  | 15.1 | 93.9            | 4.5  | —   | 1.7       | 95  |    |
| NSC-18  | 30                  | 20         | 47.3                           | Mineral concentrated by magnetic separation: |                      |                  |      |                 | 98.7 | 1.0 | 0.1       | 0.2 | NC |
| NSC-22  | 30                  | 20         | 44.0                           | 3.4                                          | 48.0                 |                  | 0.7  | 93.6            | 4.6  | 0.4 | 1.4       | NC  |    |
| ASC-7   | 30                  | 5          | 78.6                           | 10.9                                         | T=773 K, v=0.034 m/s |                  | 8.5  | 96.1            | 3.0  | —   | 0.6       | 83  |    |
| ASC-6   | 30                  | 10         | 83.3                           | 7.0                                          | 3.5                  |                  | 6.2  | 92.9            | 4.7  | 1.7 | 0.8       | 93  |    |
| ASC-9   | 30                  | 15         | 77.4                           | 7.4                                          | 2.2                  |                  | 13.9 | 97.3            | 1.3  | 1.3 | 0.1       | 79  |    |
| ASC-1   | 30                  | 20         | 85.3                           | 4.5                                          | 4.9                  |                  | 3.7  | 92.9            | 6.2  | 0.6 | 0.3       | 95  |    |
| ASC-24  | 30                  | 15         | 84.2                           | Pelletized mineral : T=873 K, v=0.034 m/s    |                      |                  |      |                 |      |     |           | 68  |    |
| ASC-20  | 30                  | 20         | 85.5                           | 6.0                                          | 5.3                  |                  | 2.9  | noanalysis      |      |     | 84        |     |    |
|         |                     |            |                                | 5.5                                          | 4.4                  |                  | 3.8  | noanalysis      |      |     |           |     |    |

る。



Fig. 5 には Fe-S-Cl 系の状態図を示した。塩素ガス分圧が約 10 kPa 以上であれば FeS は Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ガスに転化することが分かる。小型流動層を用いた実験ではこの反応は非常に速く、100% の塩素ガスでは 60 s 程度で反応が終了した。

Table 1 にはベネズエラのグアイアナ地方で産出したラテライトの成分組成と硫化後、塩化処理した試料の成分組成と揮発分離した FeCl<sub>3</sub> 中の不純物の濃度を示す。鉄の除去率は 90% 程度であるがこれは流動層中のデッドボリュームのためである。FeCl<sub>3</sub> は約 99% であり、不純物として Al, Si, Ti があるのはわずかながら活性な SCl<sub>2</sub> ガスがこれらの酸化物と反応したためである。

## 5. カオリナイトからのアルミ成分の選択的抽出

カオリナイトは Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> を主成分とする鉱石で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や SiO<sub>2</sub> の他に不純物として少量の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> を含む。高陵石とも呼ばれる。これをカーボンと塩素ガスに反応させると Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も SiO<sub>2</sub> も共に塩化物としてガス化する。

そこで GROB と RICHARZ<sup>5)</sup> は硫酸アンモニウム ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) と乾燥したカオリナイトを当量比で混

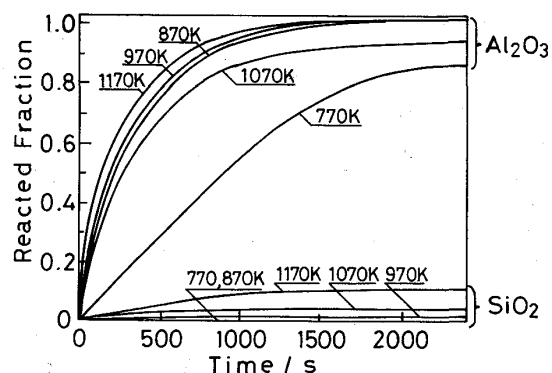
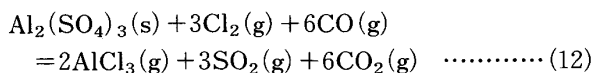


Fig. 6. Chlorination of sulfating treated kaolinite with Cl<sub>2</sub>/CO as a function of the reaction temperature<sup>5)</sup>.

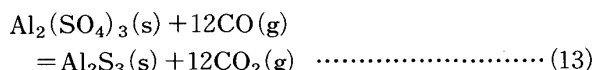
合し、大気圧下約 680 K で 21.6 ks (6 h) 加熱して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> にした。他の方法はカオリナイトと SO<sub>3</sub> ガスを 670 K, 9 MPa のオートクレーブ中で 900 s 反応させ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> にした。これらの処理により生ずる副産物は揮発性であり容易に除去できる。また、NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> は 1000 K 以上で分解する。

これらの処理を施した鉱石を 770 K から 970 K の温度で Cl<sub>2</sub> と CO の混合ガスと反応させると Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が選

択的に塩化され  $\text{AlCl}_3$  ガスになる。この時  $\text{SiO}_2$  の  $\text{SiCl}_4$  への塩化反応は無視し得た。Fig. 6 は 770 K から 1270 K で塩化させた時の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の塩化物への転化率を反応時間に対してプロットした図である。考えられる反応は



あるいは

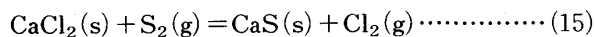


である。いずれにしても Table 1 より  $\text{SiO}_2$  に優先して (12) ~ (14) 式の反応が起こることが分かる。

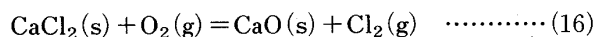
## 6. $\text{CaCl}_2$ による硫酸滓からの Cu, Pb, Zn の塩化揮発

硫酸を製造する際生成する硫酸滓はほとんどが酸化鉄であるが、その中に金、銀、銅等の非鉄有価金属が含まれているためその回収が研究されてきた。野口、植田、工藤、永末<sup>6)</sup>は硫酸滓に塩化カルシウムを添加して焼結させ、銅、鉛、亜鉛を塩化物として揮発回収する方法、いわゆる和光法を開発した。

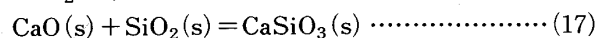
973 K 以上に加熱すると塩素ガスが発生する。この硫酸滓には 0.4 から 0.7% 程度の硫黄が含まれているので塩素ガスの発生機構は塩化カルシウムが硫黄と反応して塩素ガスを発生する場合、



と酸素ガスとの反応により発生する場合

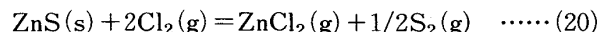
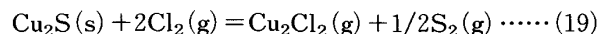
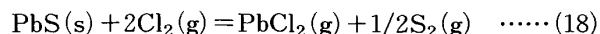


が考えられる。1000 K での反応の  $\Delta G^\circ$  を比較すると (15) 式は 206 kJ/mol, (16) 式は 118 kJ/mol でありいずれも起こりにくい。反応後の試料の分析によると  $\text{CaO}$  は  $\text{SiO}_2$  と化合物を構成している。たとえば、



の反応を考えると  $\text{CaSiO}_3$  が  $\text{SiO}_2$  と平衡している時、 $\text{CaO}$  の活量は 1000 K で  $2.3 \times 10^{-5}$  になる。酸素分圧を 21 kPa とすると (16) 式による塩素ガス分圧は 1.3 kPa になる。1300 K では 3.6 kPa になる。すなわち、(16) 式により塩素ガスが発生すると考えられる。

この塩素ガスが銅、鉛、亜鉛を塩化し気化させる。その結果、1373 K 以上で塩化処理すると鉛が最も良く塩化揮発し、Pb: 0.02%, Cu: 0.05%, Zn: 0.05% 以下の不純物の少ない鉄焼成ベレットになる。また、残留する硫黄や塩素は 1273 K 以上で急激に少なくなる。この鉱石中の銅は酸化銅や黄銅鉱から成る。鉛と亜鉛の形態は不明であるが、Fig. 2 に示したように熱力学的には硫化物として塩素ガスと反応する方が有利である。



これらの反応のうち反応の  $\Delta G^\circ$  が最も低いのは (20) 式であり、Fig. 1 に示すように蒸気圧は  $\text{ZnCl}_2$  が最も高いので亜鉛が最も塩化揮発しやすいはずである。亜鉛が亜鉛フェライトのような化合物を作っている場合は  $\text{ZnO}$  は熱力学的に安定になり、かわつて鉛の塩化揮発が顕著になる。

## 7. 結 言

塩素ガスとの反応で、金属酸化物や硫化物の鉱石から目的とする元素を塩化物として選択的に分離する方法は、表面積や表面の状態など物理的な要因よりもむしろ鉱石中の酸化物や硫化物の化合物の塩素ガスに対する熱力学的安定性から説明できる。したがって、塩化反応に先立つて鉱石の前処理が非常に重要である。

塩素ガスを用いた精錬反応は比較的低温で行うことができ、エネルギー的にも有利であるが、このことは反応容器の腐食を小さくするためにも重要なことであり今後の発展が期待される。

本報告を執筆するに当たり資料収集に御協力いただいた早稲田大学理工学部金属工学科不破章雄助教授に感謝致します。

## 文 献

- 1) 谷内研太郎: 金属学会会報, 20 (1981), p. 899
- 2) K. NAGATA and P. BOLSAITIS: Proc. Intern. Semi. on Laterite, ed. by Y. OGURA, MMIJ, Room B, Tokyo (1985 年 10 月), p. 317
- 3) A. FUWA, E. KIMURA and S. FUKUSHIMA: Metall. Trans. B, 9 (1978), p. 643
- 4) 木村悦治, 不破章雄, 福島清太郎: 日本鉱業会誌, 95 (1979), p. 821
- 5) B. GROB and W. RICHARZ: Metall. Trans. B, 15 (1984), p. 529
- 6) 野口文男, 植田安昭, 工藤 通, 永末浩彦: 日本鉱業会誌, 95 (1979), p. 219
- 7) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metall. Thermochemistry, 5th ed. (1979) [Pergamon Press]
- 8) H. H. KELLOGG: J. Met., Trans. AIME, 188 (1950), p. 862
- 9) A. M. MCAFEE: Ind. Chem. Eng., 21 (1929), p. 670
- 10) C. G. FINK and V. S. DEMARCHI: Trans. Electrochem. Soc., 74 (1938), p. 496
- 11) R. D. HOLLIDAY and R. D. MILNE: Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 14 (1975), p. 447
- 12) A. J. E. WELCH: British Pat. (1974 年 1 月), No. 1, 344, 076
- 13) L. G. STEVENS, M. MILLER and L. A. GOELLER: French Pat. (1973 年 9 月), No. 2, 164, 781
- 14) K. NAGATA and P. BOLSAITIS: Proc. 5th Intern. Conf. on Materials Processing, San Paulo, Brazil (1978), p. 1