

汀砂の資源的利用の基礎研究

山 本 作 次 郎

(昭和32年11月26日)

Sakujiro YAMAMOTO: Fundamental Studies on the
Utilities of Sea Sand.

(概要) 海洋化学の一部面として海岸漂砂即ち汀砂の資源的研究, 即ち金属或は非金属としての利用研究中浜砂鉄以外は殆ど未着手の現状であるが, 茲に本県及び和歌山県の汀砂につき行つた基礎的調査研究を報告する。即ち本県の汀砂については金属的には砂鉄以外には他の有用金属なき事は従来明かであるので, 砂鉄中の含チタン量を調査し, 併せて之を四塩化チタンとなし, 次に水素還元にて金属チタンを製する試みを行つた。また和歌山県の汀砂は砂鉄及びチタン共に含量少くバナデンやジルコンも皆無であつた。

(研究過程) 先ず本県の浜砂鉄については概ね二種ある。

(1) 西部高津川, 中部江川, 東部斐伊川より流下されたものが波浪により沿岸に漂積分布したものの。

(2) 久手, 鳥井海岸の如き海汀に迫る山丘自体波浪により破碎推積したものの。

前者は一般に粒子大で, 後者は小である。磁選は後者が容易である。その磁選に際し粒子が大きい時は機械的に砂を混入し易い。磁選した砂鉄は大略強磁性部分が70%, 弱磁性部分が30%前後である。而して後者の方はチタン含量大きく, チタン鉄又はチタン鉄と酸化鉄の固溶体である。何れも塩酸で加熱分解される。尚山砂鉄との相違はその中の分解し易い部分或は不純物が長年の淘汰により洗い去られ, 従つて堅硬部分のみが遺存することである。浜砂鉄も山砂鉄と同様に産地及び同一産地でも場所によりチタン含量に相当の差がある。この調査した浜砂鉄も益田緑カ丘, 浜田松原湾浜, 江川下口, 琴力浜, 久手の浜等に於けるチタン含量の異なるは勿論, 同一産地でもその採取場所により若干の相違を発見された。次表は同一産地に於ける浜砂鉄の分析による酸化チタン含量の平均値である。

益田緑カ丘	浜田松原湾	江川下口	琴 浜	久手浜
7.8%	2.9%	4.2%	10.5%	5.6%

之を要するに金属チタン製錬原料として考える時は弱磁性部のみを選別すれば20~30%チタンに濃縮しうる故に, 之を原料として製鉄を行い, 鉍滓中のチタンを40%以上にする事は可能と思われる。

この研究は浜砂鉄より直ちに塩素化により四塩化チタンを製するか, 或は製鉄滓を処理して

四塩化チタンとし、この四塩化チタンを比較的低温で水素還元して金属チタンを製出せんとする基礎的段階である。

(1) 浜砂鉄よりチタンの分類

(a) 砂鉄の塩素化

管状電炉の石英管中に琴浜砂鉄を分布し、 300°C で乾燥塩素を通じ、鉄分を塩化鉄として殆ど溜出せしめ、次に温度を 550°C ~ 650°C にして四塩化チタンを還流冷却器附フラスコ中に溜出せしめる。⁽¹⁾ 定量的操作は未だ困難であるが、生成物の分析の結果は不純物として微量の珪素及び鉄を含んでいて、淡黄色液状四塩化チタンである。

(b) 砂鉄の塩酸溶液より抽出法にて鉄分除去せるものより四塩化チタン。

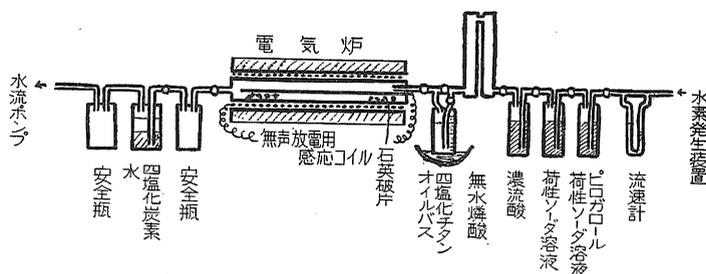
砂鉄を塩酸で加熱分解し、 5.75 N-HCl 酸性で(4:1)のエーテル・酢酸ブチル混液で三回連続抽出を行つて塩化鉄を殆ど完全除去した後、⁽²⁾ 常法によりチオ硫酸ソーダでメタチタン酸を沈降せしめ、⁽³⁾ 之を煅焼して純粋な酸化チタンを作る。

この酸化チタンに白糖製純炭素の理論値の倍量を混合したものを上記の石英管中に分布し、之に乾燥塩素を 500°C で通ずる。溜出液は殆ど無色であるが、之をフラスコに取り、冷却管にて再蒸溜して無色の四塩化チタンを得た。損失は大きく、操作も余り容易ではない。

(2) 四塩化チタンより水素還元により金属チタン。

市販一級品の液状四塩化チタンを $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ で気相となし、之を水素還元で金属チタンとする。従来二塩化チタンを 1100°C で水素還元してチタンが得られ、⁽⁴⁾ 又四塩化チタンと水素の混合気体を 900°C で鉄管中に通じてチタンを得んとしたが、チタンは鉄管と合金を作つた事が報ぜられている。⁽⁵⁾ 最近電弧炉中で 2000°C 近い高温で四塩化チタンを水素還元して金属チタンを得た事が報ぜられているが原文献を参照しても詳しい実験データではない。⁽⁶⁾

然るに著者等は図の如き装置で石英管を用い(殊に石英管の破片を両端近い場所に挿入、中央部は効果少し)、過剰の水素と四塩化チタンの混合気体を加熱すれば 500°C 附近で発火的に反応開始し、 900°C を最高温度として行つた。



即ち、この市販四塩化チタンはスペクトル分析によれば、珪素・カルシウム・マグネシウムナトリウムの痕跡をみとめた。また両端の石英破片の新しい破面には特に銀鏡の如き光沢薄片として得られ、石英管内壁には灰青黒色粉状(海綿状)として附着する。次に空気に触れる事

沿岸の方にむしろ関心がある。

表中銅・バナデン・ゲルコンについてスペクトルグラフを撮つた結果により T は痕跡を示し、T' 及び T'' はその強さの順次大きい事を示す。

白浜と臨海浜は同一鉛山群層でありながら組成が著しく異なるのは前者が石英砂岩、後者が石灰質砂岩に胚胎するためと考えられる。

和歌山群層である処の加太は石灰が多量に含まれる事も上と同様に貝殻と泥質岩の影響とみられる。楚都浜の組成が他の汀砂の組成に較べて珪酸量に対してアルミナが少く、マグネシヤが多くなっているのは、その東部にある塩基性侵入岩類の影響があるともみられる。

楚都浜の護岸に使用されている堅硬な緑色岩の薄片検鏡によれば結晶片岩質緑泥岩の石英及び長石が混在する変成岩で、同様に塩基性侵入岩に由来するものの様である。大引の砂の組成中石灰が比較的多いのは附近に石灰岩があるためである。之を要するに沿岸の汀砂は砂鉄及びチタン含量共に少く、他の金属も認められない。金属資源的には無価値である。

以上本県及び和歌山県汀砂の金属資源的調査の一端を簡単に記した。終りにこの研究の一部は国内ユネスコの研究費によつたもので厚く謝意を表すると共に、鉱石の薄片検鏡を頂いた本学地学教室北原助教授及びスペクトルを撮つて頂いた県警察鑑識課永田技官に深謝するし、また角田幸雄君その他協力された田中（静）、宇屋、田中（幹）、竹中の諸君の努力を多とすることを表意する次第である。

文 献

- (1) G. Carteret and M. Devarx, Brit. Pat. No.18 4132 etc.
- (2) 山本作次郎, 日化, 74, 292, (1953)
- (3) 俵国一, 鉄鋼の化学分析全書, 下巻, 第290頁, (昭29)
- (4), (5) A. Stahler and F. Bachmann, Ber., 44, 2906. (1912)
- (6) F. D. Jaffe and R. K. Pilster, J. Metals, 188, (1950)