

研究 速 報

海底砂鉄中に含まれる燐分の存在状態について

坂田 武彦*・八木貞之助**

On the Constitution of Phosphor Contained in Undersea Iron Sand.

Takehiko SAKATA and Teinosuke YAGI

Synopsis:

In view of very high content of phosphor found in a part of undersea iron sand which is recently developed in Japan as an unused mineral, enthusiastic efforts are being made at each research institute concerned to discover phosphor-containing minerals mixed in iron sand as the basic study of dephosphorization method.

Since the author discovered experimentally, in connection with this, an interesting instance of surface adsorption of phosphor, he will report here on it.

1) When iron sand concentrate was burned unground and daubed on its surface with ammonium molybdate solution, plenty of phosphor was observed to get separated from the surface of iron sand.

2) When concentrate was boiled unground in 5% HNO₃ solution, the value of the greater part of phosphor could be obtained from the solution.

3) There are various kinds of phosphorous compounds at sea bottom, which seem to have been adsorbed on the surface of iron sand that has strong affinity by nature.

(Received 20 Feb. 1964)

I. 緒 言

近時末利用鉱物として調査開発中である海底砂鉄の一部には、山砂鉄と比較して燐含有量の相当高い所があるため、業界ならびに関係の各研究機関においては、その脱燐法の基礎研究として砂鉄中に含まれる含燐鉱物の発見について相当の苦心がはらわれているものと思う。筆者らも0.1mm大の砂鉄の中より、100~1,000粒中1粒程度と思われる含燐鉱物を顕微鏡により探したが、まだそれらしい鉱物を発見していない。また仮りに探し出したとしても充分な判定試料を得るためには非常な努力と手数を要するであろう。しかるに筆者らは、海底砂鉄中の燐分存在状態につき興味ある実験結果を得たので、一日も早く周知せしめその目的である砂鉄脱燐法の研究に資したいと思い、ここに研究速報として公表する次第である。

II. 実験方法および結果

1) 試料は有明海海底砂鉄の磁選精鉱を使用し、この精鉱中より弱磁性の珪酸塩鉱物と非磁性の含燐鉱物とを排除するため、研究用として特殊な選鉱機を造り、有明の磁選精鉱を更に選鉱し、極めて高品位の精鉱を得ることが出来た。その精鉱を更に顕微鏡を使用し、手選により砂鉄でないと思う鉱物を残らず除去した。この試料をJIS法により燐分を定量した結果は、有明製鉄の磁選精鉱より更に高い燐の値を得た。この実験により含燐鉱物は強磁性であつて、精鉱中に含有されていることがわかった。

2) 精鉱を1:1の塩酸溶液で約3min間煮沸し、こ

れを顕微鏡によりいろいろ色別に分離し、それぞれを判定したところ、どれも含燐鉱物でないことがわかった。含燐鉱物の燐含有量を30%とすれば、原砂鉄中0.3%の燐含有量は砂鉄100粒のうち1粒の含燐鉱物の割合となるので、これを探し出すことは並々ならぬ苦勞を要する。

3) 砂鉄精鉱中より含燐鉱物を探し出す方法として、モリブデン酸法による着色を試みた。砂鉄の精鉱を焼き含燐鉱物の表面を脱水し、これにモリブデン酸アンモニウムの溶液を作用せしめ、含燐鉱物の表面に黄色の沈澱を発生させ、特に多く発生する鉱物について、その正体を確かめることにした。ところが全精鉱の表面または窪から黄色の沈澱物が多量発生していることを認め、砂鉄に含有される燐の真相を大体究明することが出来た。

4) 砂鉄表面または窪みに吸着している燐の確認法
砂鉄は粒状のまま砕かず、磁製ルツボに1g秤量し、これを低温で焼き、砂鉄の表面に吸着していると思われる燐化合物の脱水酸化を行ない、更に5%硝酸溶液100cc中で数分間煮沸し、砂鉄表面の燐を燐酸として抽出しこれをろ過し、ろ液にモリブデン酸アンモニウムの溶液を加え黄色沈澱を造り、燐の値を求めた結果JIS法による完全試料溶融法の値の大半に近い値を求めることが出来た。つぎは、表面に吸着している燐の化学式が不明の

* 九州大学工学部鉄鋼冶金学教室

** 工博

昭和39年2月20日受付

ため試料を焼かず前回と同様の硝酸5%を溶液で処理した分析値もほぼ前回と同様な値を得た。酸処理を行なった砂鉄を200メッシュ以下に砕き、前回と同様な方法で燐を求めたが、これは微々たる沈澱であつて磁鉄鉱の結晶粒境界に残留する燐は、5%の硝酸溶液では試料が溶解しないため出ていないわけである。

以上の実験により、海底砂鉄の中に含有される燐の大半はその表面または窪に何らかの燐化合物の形で吸着されているものと思われ、特に砂鉄中に非磁性である含燐鉱物が、燐の値を左右する程混入しているとは思われない。

III. 結 言

山砂鉄も海底砂鉄も、成因は火成岩中に晶出して出来た磁鉄鉱の粒子であつて、砂鉄の成因は、海と山とに区別されない性質のものである。海底砂鉄でも場所によつて燐含有量に相当の差があるのは、海底の地形などによる潮流の関係で砂鉄の表面がお互いの摩擦などにより、燐が何らかの形で附着しても自然淘汰の作用を受け剝離されるとかまたは潮流などの条件により、附着し難いな

どとも考えられる。またよどんでいる海底では、砂鉄の表面に附着し易いとか、よどみには附着する燐の量が多く蓄積されているとか、いろいろの条件に差があることも考えられる。非磁性である石英の単体粒子が、磁選精鉱の砂鉄中に巻き込まれているから、非磁性である含燐鉱物も巻き込まれていないとは言えない。しかしそれは砂の数程多くないと石英の数程巻き込まれないため、砂鉄中に含燐鉱物を発見することはなかなか困難と思われる。さらにつけ加えて、海底砂鉄で青味の光沢をしているもの程燐の含有量が高いと言われている。このことは砂鉄の表面に吸着されている燐の作用とも考えられる。青味の砂鉄を5%硝酸溶液で煮沸すると、この青い光沢は除去される。すなわち、燐含有量の低い山砂鉄と同一色になすことが出来るからである。ただし、この青い光沢を出すものが何であるか、燐がどのような化学式で砂鉄に吸着されているかについての研究はこれからである。最後に、この研究に当り九州大学工学部採鉱学教室の向山博士には、含燐鉱物について数々の御教示をいただいた。これを記し、深く感謝致します。