

### 4.2.3 給鉄量と還元率

またガス流速、流動層高さをそれぞれ一定にして給鉄量のみを変えた時の給鉄量と還元率との関係は、ガス流速 50 cm/sec, 流動層高さ 150mm にて給鉄量を 2000 g/hr にした時の実験 No. 3 では還元率が溢流鉄で 68.43% の低い値に対して、給鉄量を 1500 g/hr にした No. 4 の実験では 80.03%, さらに給鉄量を 1200 g/hr に減少した時の実験 No. 10 では 87.74% と還元率が上昇した。またガス流速 60 cm/sec, 流動層高さ 150mm にて給鉄量 1800 g/hr の No. 9 の実験では還元率は溢流鉄で 78.29%, 給鉄量を 1500 g/hr に減少した実験 No. 5 では 88.08% と上昇した。これらの実験の結果ガス流速、流動層高さをおのおの一定にした時給鉄量は還元率に著しい影響をあたえ、給鉄量が増加すると還元率は大きく低下することがわかった。

以上のように、連続還元においては、ガス流量、給鉄量が成品の還元率に与える影響は大きく、流動層高さの影響は実験範囲内の変化ではわずかであったが、一応ガス流速を 60 cm/sec とすると、この流動炉においては給鉄量 1.5~1.6 kg/hr 程度までは還元率 85% 以上の海綿鉄を支障なく連続的に得られることがわかった。なお、これらの実験では飛出し鉄はかなり大量であり、還元率も低いのでくりかえし還元するか、微粉用の流動炉によつて還元を行なわせる必要があると思われる。また連続実験においても還元温度 850°C では流動を阻害する焼結現象はみられなかった。

### 5. 結 言

以上インドネシア産ラテライトを内径 100mm, 高さ 1400mm の 2 段流動還元炉を使用し、水性ガスにて強還元して海綿鉄を製造する実験を行なつた結果、給鉄量、ガス流量は還元率に大きな影響を有すること、またこの炉ではガス流速 60 cm/sec にて給鉄量 1.5~1.6 kg/hr 程度までは還元率 85% 以上の海綿鉄を連続的に得ることができることがわかった。

また還元温度 850°C では流動を阻害する焼結現象はみられなかった。

### 文 献

- 1) 田中, 永野: 鉄と鋼, 48 (1962) 13, p. 1641
- 2) 田中, 森川: 鉄と鋼, 49 (1963) 1, p. 16

## (30) 種子島砂鉄原砂についての検討

(砂鉄の熱磁選に関する基礎研究—II)

八幡製鉄所, 技術研究所 工博 石 光 章 利  
菅原欣一・○仲田泰三

### Studies for Sandy Iron Ore from Tanegashima.

(Studies on the thermo-magnetic separation for iron sand—II)

Dr. Akitoshi ISHIMITSU, Kinichi SUGAWARA and Taizō NAKATA.

### 1. 緒 言

砂鉄の脱 Ti 法として開発され、すでに中間工業規模

の試験においても効果の確認されている方法に砂鉄を熱間で磁選する熱磁選法がある。前回にも報告した通り、熱磁選法は砂鉄を構成する組成および磁性の全く異なつた 2 種の強磁性砂鉄の分離を行なうもので、2 種の強磁性砂鉄とは、 $Fe_3O_4$  系の砂鉄と、 $FeO \cdot TiO_2 - \alpha Fe_2O_3$  系の砂鉄である。両者はそれぞれ  $TiO_2$  を選択的に固溶することが知られており、しかも両砂鉄は比較的単体の形で混在する。両者は常温では共に強磁性を示し、常温での磁選分離は困難視されているが、温度上昇に伴う磁気特性、すなわちキューリー点が相異し、200~300°C に熱せられた状態での磁選分離は可能である。

前回の報告では、九州地方 4 銘柄の砂鉄の性状を種々の基礎試験によつて定性的に検討し、熱磁選での砂鉄の脱 Ti 機構の一端を明らかにした。

今回の報告では、種子島砂鉄原砂を種々の選鉄処理によつて順次分離し、各分離産物の性状を定量的に把握する目的で試験を行なつた。またそのような試験の過程から、砂鉄の 2 種の強磁性砂鉄の生成の機構を検討し、熱磁選での脱 Ti 処理における効果と限界をさらに詳しく検討した。

### 2. 試験方法

試験は Fig. 1 に示す手順にしたがつて行なつた。まず種子島砂鉄原砂をウィルフレーテーブルにかけ、比重差を利用して鉄精鉄と砂分を分離した。次に鉄精鉄を 1790 ガウスまでの磁束密度範囲で 6 段階に磁選分離した。さらにそれら 6 種類の分離産物を 100°, 200°C で熱磁選を行ない、着磁物、非着磁物に分離した。以上の磁選産物については、いずれも重量分離率、粒度分布、化学分析、磁気分析、X線回折などの試験を行ない、それらの性状を検討した。

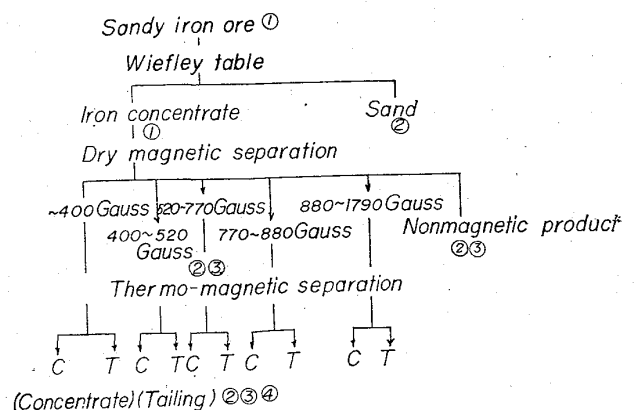
### 3. 試験結果

#### 3.1 砂鉄原砂

本試験に用いた砂鉄は種子島砂鉄原砂である。試料の化学分析値を Table 1 に示す。

#### 3.2 ウィルフレーテーブル選鉄処理

種子島砂鉄原砂をウィルフレーテーブルで選鉄し、原砂を鉄精鉄と砂分に分離した。ウィルフレーテーブル選鉄後の鉄精鉄および砂分の分離率、化学分析値を Table 1 に示す。鉄精鉄の T. Fe は約 40%  $TiO_2$  は約 11% であつて回収率は 10% 強である。この結果で注目され



① Sieve analysis ② Chemical analysis ③ Magnetic balance method ④ X-ray analysis

Fig. 1. Flow sheet of experiment.

Table 1. Separation ratio and chemical analysis of sand iron ore and products separated by Wilfley table.

	Separation ratio (%)	Chemical composition (%)		
		T. Fe	FeO	TiO <sub>2</sub>
Sand iron	100.0	8.422	n. d	1.491
W. T. concentrate	11.5	44.219	24.840	11.005
W. T. tailing	88.5	3.879	n. d	0.0545

Table 2. Separation ratio and chemical analysis of products separated by dry magnetic separation.

No.	Intensity of magnetization (Gauss)	Separation ratio (%)	Chemical analysis		
			T. Fe	FeO	TiO <sub>2</sub>
1	~ 400	0.78	58.523	33.003	12.549
4	400~ 520	42.69	51.864	32.336	13.180
9	520~ 770	8.47	55.742	33.074	13.645
14	770~ 880	10.04	57.072	32.860	10.605
19	880~ 1790	0.77	54.967	31.363	15.544
R	Tailing	37.23	29.367	12.118	10.605

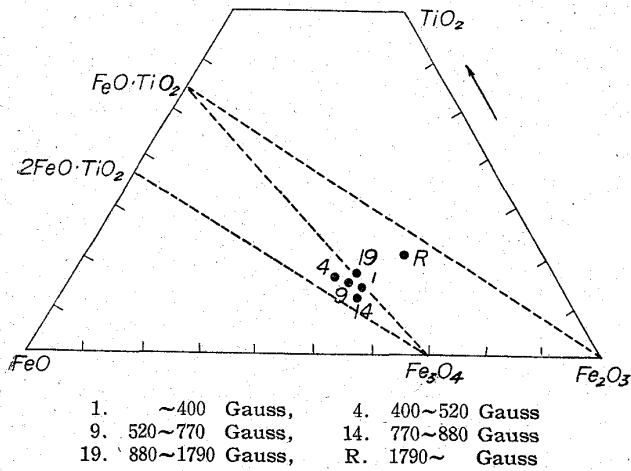


Fig. 2. Chemical compositions of dry magnetic separation products.

るのは鉄精鉱中に入る TiO<sub>2</sub> の多いことで、原砂中の TiO<sub>2</sub> の挙動を示すものとして興味深い。

3.3 乾式磁選処理

日本磁力選鉱 K. K. 製ドラム型磁選機で磁選を行なった。ドラムの磁束密度は 1790 ガウスまでとし、6 種類の分離産物を得た。分離産物の分離率および化学組成を Table 2 および Fig. 2 に示す。各着磁産物はほぼ似かよった性状を示し、1790 ガウスでの非着磁物との間は明らかに不連続である。

以上の結果によれば、T. Fe 50~60%, TiO<sub>2</sub> 10~15% である。

高品位鉄精鉱のほぼ全量が、1800 ガウス程度の磁束密度範囲で着磁する比較的均一な強磁性砂鉄である。

3.4 熱磁選処理

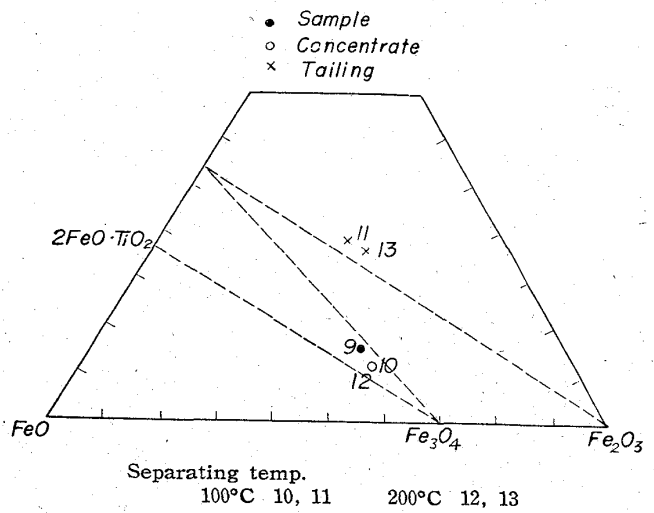


Fig. 3. Chemical composition of thermo-magnetic separation products from 520~720 Gauss magnetic separation concentrate sample.

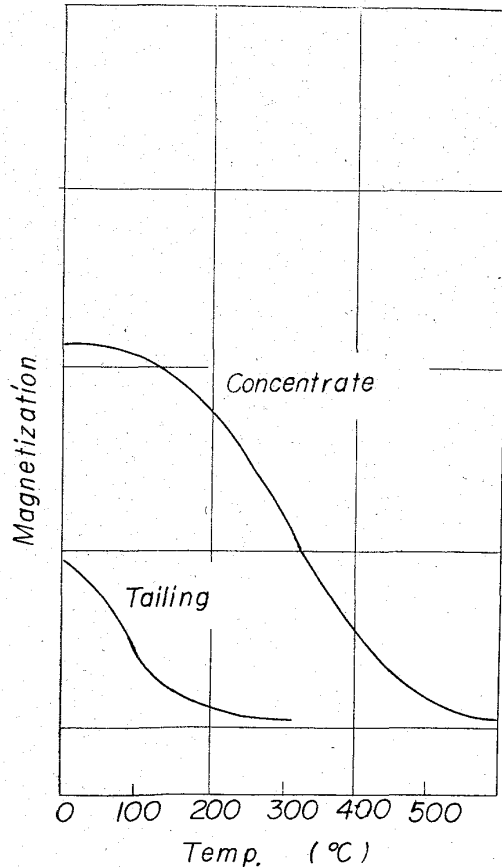


Fig. 4. Magnetization - temperature relation of thermo-magnetic separation products from magnetic separation concentrate sample.

乾式磁選で分離された5種類の常温強磁性砂鉄について、100, 200°C で熱磁選処理を行なった。Table 3 は分離産物の分離率と化学分析値である。Fig. 3 は 520~770 ガウスの磁束密度範囲で常温磁選された試料を熱磁選した産物の組成位置を示したものであるが、精鉱は

Table 3. Separation ratio and chemical composition of products separated by the thermo-magnetic separation.

Samples		Thermo-magnetic separation						
No.	Intensity of magnetization (Gauss)	Temperature (°C)	No.	Products separated	Separation ratio (%)	Chemical composition (%)		
						T. Fe	FeO	TiO <sub>2</sub>
1	~ 400	100						
		200	2 3	Concent. Tail.	77.2 22.8	59.301 42.276	32.997 26.667	8.472 32.630
4	400~ 520	100	5 6	Concent. Tail.	98.3 1.7	58.958 39.420	33.145 24.877	11.864 35.022
		200	7 8	Concent. Tail.	91.2 8.8	59.187 42.042	33.364 26.383	10.274 32.627
9	520~ 770	100	10 11	Concent. Tail.	95.0 5.0	58.844 41.705	33.502 26.603	10.647 34.666
		200	12 13	Concent. Tail.	92.7 7.3	59.187 42.962	33.364 23.958	10.059 33.568
14	770~ 880	100	15 16	Concent. Tail.	91.0 9.0	58.958 40.791	33.291 25.795	10.725 32.862
		200	17 18	Concent. Tail.	88.6 11.4	58.958 41.134	33.364 26.309	10.353 33.411
19	880~1750	100		Concent. Tail.				
		200	20 21	Concent. Tail.	78.0 22.0	58.615 41.70	33.364 26.447	9.314 31.294

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeO·TiO<sub>2</sub>またはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-2FeO·TiO<sub>2</sub>固溶線上のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に近い組成を示し、尾鉱はFeO·TiO<sub>2</sub>-αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶線上のややFeO·TiO<sub>2</sub>側の組成を示す。この結果は他の常温磁選産物についても全く同様である。Fig. 4は磁気天秤による磁気分析の結果であるが、精鉱はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のキューリー点に近い500°C前後のキューリー点を示し、尾鉱は150~200°Cのキューリー点を示す。

以上の結果から、常温で5種類に磁選分離された砂鉄の性状は化学組成、磁気性状において大きい差異の認められないことがわかる。

この他X線回折、示差熱分析などの諸試験を合わせ行なつたが、いずれも上記結果を裏付けている。

#### 8. 考 察

種子島砂鉄原砂を各種選鉱処理によつて段階的に順次分離し、各分離産物の性状を検討した。その結果、明らかにされたことを列挙すると、

(1) 砂鉄原砂をウィルフレートブル選鉱処理することによつてT. Fe 40%, TiO<sub>2</sub> 11%程度の鉄精鉱を10%強得ることができる。

(2) 上記鉄精鉱の5種類の常温磁選分離産物は、組成および磁性において、ほぼ似かよつた性状を示す。

(3) 上記5種の常温磁選産物を100, 200°Cで熱磁選するとほぼ似かよつた分離状態である。

などである。

以上の結果は、選鉱処理による砂鉄の脱Tiの効果と限界に対して重要な意味を持つている。すなわち、(1)常温での低磁選によつて高品位鉄精鉱の大部分が回収される。(2)常温での磁選処理による脱Tiは期待できない。(3)熱磁選によつて2種類の強磁性砂鉄に分離されることである。

前回にも報告した通り、熱磁選は砂鉄を構成する2種類の強磁性砂鉄の分離を目的とするものである。したがつて熱磁選の効果を最大限に期待するためには、2種の強磁性体がそれぞれ単体で存在することが最も重要な条件である。本試験結果からみる限りでは、この条件は比較的よく満たされている。しかし常温での磁選効果が期待できないということは、一方からみれば2種の強磁性体のおのおのに含まれているTiO<sub>2</sub>、すなわち具体的にはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>系砂鉄中に含まれている9%程度のTiO<sub>2</sub>は分離できないということ、ここに熱磁選の限界が存在するわけである。

また以上の試験結果は、2種の強磁性砂鉄生成の機構に関しても注目すべき事実を含んでいる。すなわち、熱磁選で着磁物として回収されるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>系砂鉄中には必ず9%程度のTiO<sub>2</sub>が含まれているということ、いま一つは、熱磁選で分離される2種類の強磁性砂鉄が比較

的単体の形で存在することである。詳説はさけるが、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  系砂鉄中における  $\text{TiO}_2$  固溶限の設定、いま1つは、砂鉄中に  $\text{TiO}_2$  の多く含まれる場合における結晶構造の変換である。具体的に言えば、スピネル型の結晶構造を有する  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  系砂鉄中には  $\text{TiO}_2$  は 9% 程度しか固溶できず、それ以上  $\text{TiO}_2$  を含む場合には、菱面体の結晶構造を有する  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 - \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  系砂鉄に変換するという仮定である。そして後者における  $\text{TiO}_2$  の固溶容易範囲が  $\text{TiO}_2$  35~40% であるとするものである。この仮定にたてば、比較的2種類の強磁性砂鉄生成の機構ならびに熱磁選の効果と限界を説明できる。

### 5. 結 言

(1) 砂鉄の常温磁選処理における脱 Ti 処理はきわめて困難である。

(2) 熱磁選によれば、 $\text{TiO}_2$  9% 程度を含む精鉱をきわめて高い収率で回収できる。

(3) 熱磁選の効果は、砂鉄を構成する2種類の強磁性砂鉄が比較的単体で存在することに依存する。

(4) 2種類の強磁性体砂鉄生成の機構は、スピネル型の結晶構造を有する  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  系砂鉄への  $\text{TiO}_2$  の固溶限の設定と、 $\text{TiO}_2$  の多く含まれる場合における  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 - \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  系砂鉄への結晶格子変換によつて、比較的良好に説明される。

### 文 献

- 1) 石光, 菅原, 仲田: 鉄と鋼, 51(1965) 4, p. 659

## (31) 海底砂鉄中に含まれる磷分の存在状態について

九州大学工学部 ○坂田 武彦

工博 八木 貞之助

### On the Condition of Phosphor Contained in Undersea Iron Sand.

Takehiko SAKATA and Dr. Teinosuke YAGI.

#### 1. 緒 言

前報<sup>1)2)</sup>において、海底砂鉄中に含まれる磷分は、

磷化合物として砂鉄精鉱の表面に存在することを確認し、その磷化合物の希酸に対する溶解度と溶液 pH 値との関係、ならびに砂鉄表面への磷化合物の吸着条件と溶液 pH 値との関係などについての実験結果を報告した。本報では引き続き砂鉄表面の磷化合物の形態を確認するために、砂鉄表面の磷化合物を遊離し補集する方法を研究し、表面磷化合物の X 線回折による同定に成功した。また研究過程において、砂鉄精鉱中にも、粒子表面にモリブデン酸アンモニウム溶液を反応させてもまったく黄色反応を呈さない鉱物が存在することを発見し、これらの鉱物を分離し、X 線回折によつて同定を行なつた。本報においては、これら2つの研究結果について報告する。

#### 2. 実験方法ならびに結果

##### (1) X線回折による塩素磷酸カルシウムの確認

前報にひきつづき砂鉄表面の磷化合物を遊離して補集する方法を研究したが、薄い表面層のみを分離することは非常に困難を極め、多くの失敗の後、次に述べるイ)ロ)2方法によつてこれを分離することに成功した。

イ) 海底砂鉄の精鉱を使用し、その表面層をスタンプ・ミルにて剝離する。剝離された粉末は磁性によつてもとの砂鉄に付着して、容易に分離できないので、両者をともに容器に入れ、これに適量の水を加えて十分攪拌した後約 1 hr 放置し、砂鉄を沈澱させ、上ずみ液中に浮遊している磷化合物を No. 5 C の沓紙にて沓過し、灰白色の残渣を得た。これを乾燥した後沓紙により分離し、乳鉢にて再び粉末になし、この粉末の X 線回折を行なつた。X 線回折の結果、Fig. 1 に示すように砂鉄表面の磷化合物は、塩素磷酸カルシウム  $\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$  であることが判明した。

なお、塩素磷酸カルシウムは  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$  なる化学式でも表わされ、六方晶形の結晶で、普通板状、柱状、繊維状、ウロコ状の形状を示し、色は無色、白色、灰色、青色でガラスの絹糸状光沢をもち、脆く、硬度は 5 で酸に良く溶解する。

ロ) 砂鉄の精鉱をドラム型剝離機に入れ、稀薄な硝酸の溶液を加えてドラムを回転して磷化合物を化学的に剝離する。この溶液をドラムより出して沓過し、その溶液を加熱して濃縮、乾固する。濃縮乾固中  $\text{NO}_2$  ガスを徐々に発生して、溶液中の硝酸カルシウムは再び磷酸カルシウムになる。これを粉砕して粉末となし、金型にて加圧成形し電気炉中にて  $1400^\circ\text{C}$  で約 24 hr 保つて、塩素磷酸カルシウムの再結晶を行なわせた。これを粉砕して X 線回折に供した。その結果 Fig. 1 よりも一層鮮明な塩素磷酸カルシウムのピークが得られた。以上の結果より、砂鉄表面に吸着している磷化合物は塩素酸カルシウムであり、これは硝酸あるいは硫酸に次の反応式によつて溶解する。

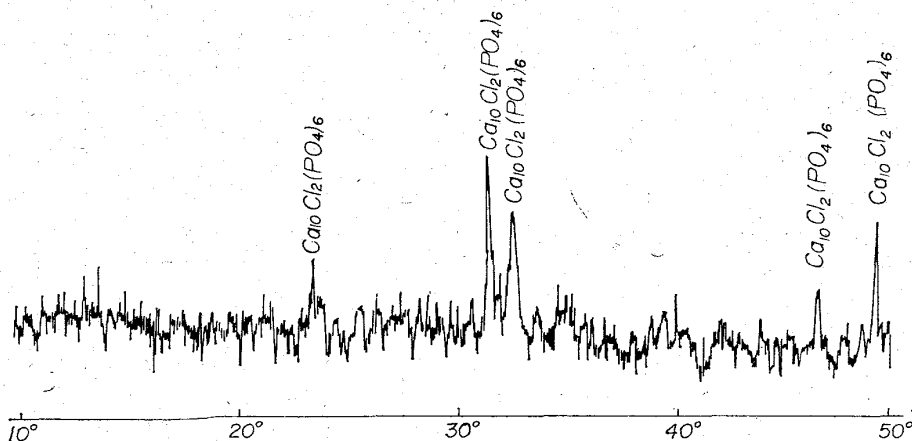


Fig. 1. X-ray-diffraction pattern of surface matter scraped from iron sand concentrate.