

的単体の形で存在することである。詳説はさけるが、 Fe_3O_4 系砂鉄中における TiO_2 固溶限の設定、いま1つは、砂鉄中に 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 Fe_3O_4 系砂鉄中には TiO_2 は 9% 程度しか固溶できず、それ以上 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 TiO_2 の固溶容易範囲が 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、 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 Fe_3O_4 系砂鉄への TiO_2 の固溶限の設定と、 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、比較的よく説明される。

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¹⁾²⁾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 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°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。

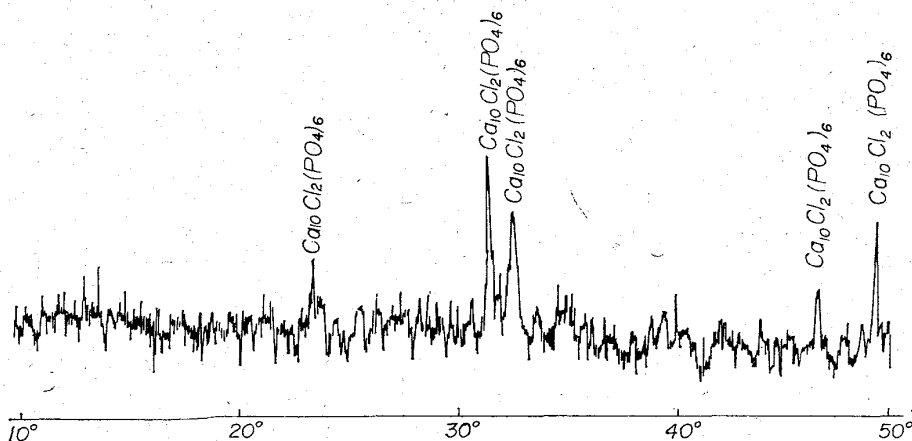


Fig. 1. X-ray-diffraction pattern of surface matter scraped from iron sand concentrate.

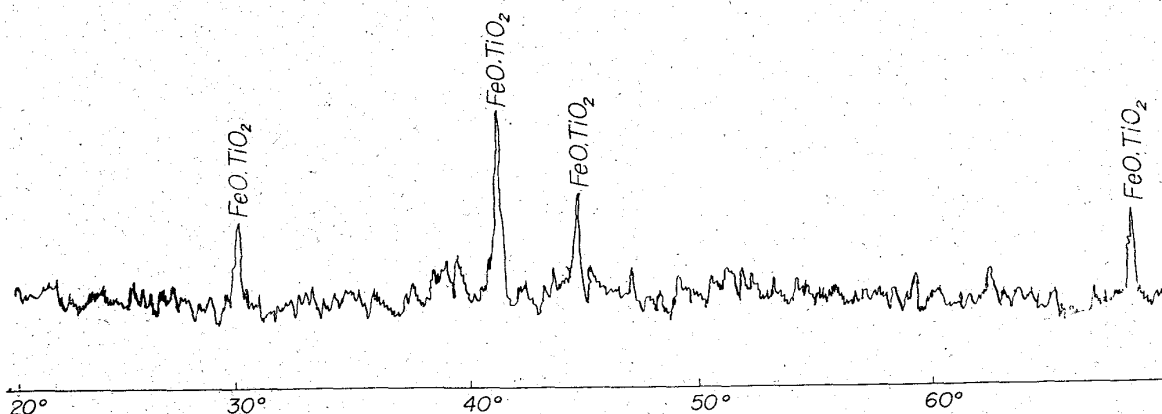


Fig. 2. X-ray-diffraction pattern of mineral, which does not show yellow reaction.

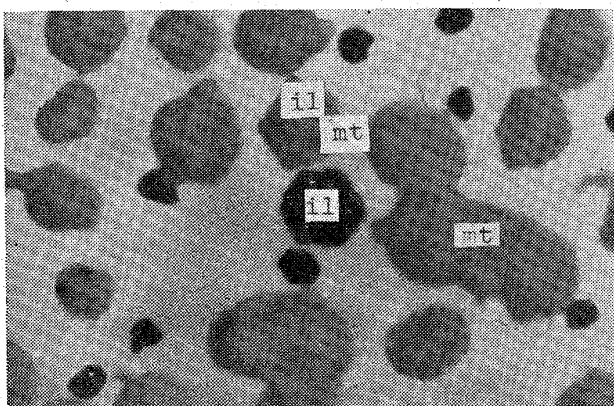


Photo. 1. Ilmenite (il) and magnetite (mt) in iron sand. Hexagonal crystals are ilmenite. All the magnetite (mt) particles are completely coated with phosphomolybdate precipitate, which shows that abundant phosphate adheres to the magnetite surface.

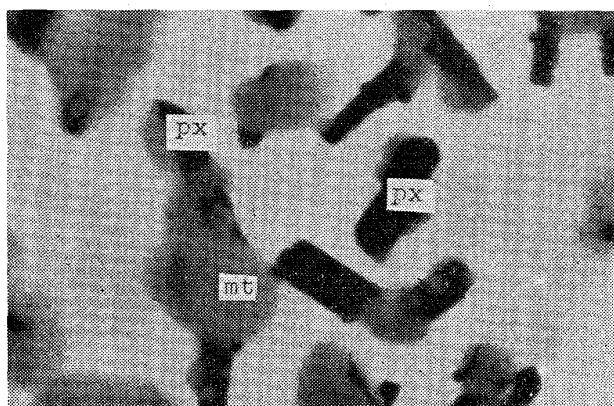
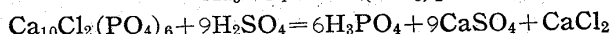
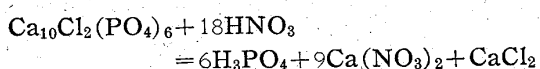


Photo. 2. Pyroxenes (px) and magnetite in iron sand. The pyroxene having no phosphate reaction is clearly outlined (px). Magnetite contained in pyroxene are coated with phosphomolybdate precipitate.



(2) 砂鉄精鉱中に含まれる燐化合物を吸着していない鉄物について

研究の過程において砂鉄精鉱中の粒子で表面に燐モリブデン酸アンモニウムの黄色反応を全く示さない鉄物を分離して研究した。

イ) 10 cm f の培養皿を使用し、これに適量の砂鉄を散布し、これにゼラチン入りモリブデン酸アンモニウムの溶液を加え、鉄物表面に全く燐反応を示さない鉄物を顕微鏡下にて1粒ずつ入念に手選して、この粒子を集め粉碎してX線回折にかけた。その結果、Fig. 2 に示すようにこれはチタン鉄鉱であることが判明した。なお顕微鏡下にて、燐化合物の吸着していない鉄物中には、独特な六角形のチタン鉄鉱があることを確認することができた。

ロ) 上記方法にて顕微鏡でさらに入念に観察した結果、チタン鉄鉱だけでなく角閃石、輝石(シソ輝石がほとんどで一部透輝石を含む)もその粒子中に磁鉄鉱の粒子を包有物として表面に含まぬものは、全く表面に燐

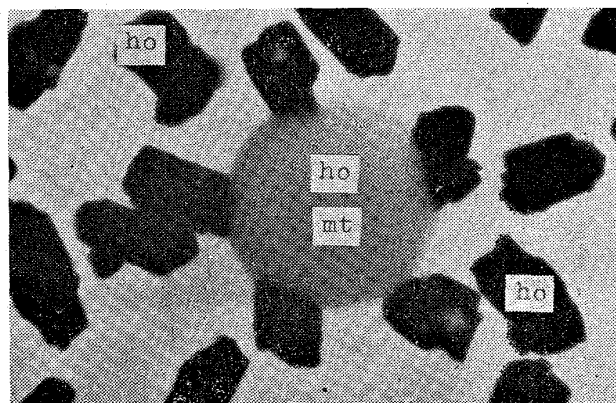


Photo. 3. Hornblende (ho) and magnetite in iron sand. Clearly outlined black particles are hornblende (ho). Phosphomolybdate precipitating on the magnetite surface, included in hornblende, forms a gray-white ball (mt).

化合物を吸着していないことを確認することができた (Photo. 1, 2, 3).

(3) チタン鉄鉱, 角閃石, 輝石, 石英の各種粒子中

に、その表面に磁鉄鉱の粒子を含むものは、ゼラチン入りモリブデン酸アンモニウム溶液を作用させると、その砂鉄鉱表面に吸着している燐化合物とモリブデン酸アンモニウムとの間に反応が徐々に進行し、反応生成物が磁鉄鉱表面から次第に拡散していつて遂には粒子全体を包囲してしまうことがわかった。

(4) ゼラチンを溶解していないモリブデン酸アンモニウムでは反応が急激に起り、燐化合物はモリブデン酸アンモニウムと反応して飛散し、その周囲において燐モリブデン酸アンモニウムの結晶を晶出するため、磁鉄鉱の粒子の包有物を多く持つている角閃石や輝石では、その表面に燐モリブデン酸アンモニウムの結晶が晶出し、角閃石や輝石の表面にあたかも燐化合物が吸着しているかのごとく誤認する。筆者考案のゼラチン入りモリブデン酸アンモニウム溶液を使用すると、溶液中のゼラチンは反応生成物の結晶の拡散を極度に抑制し、極めて微細な粒子においても、その表面における反応を局部的に観察することを可能にした。

3. 結 言

海底砂鉄中に含まれている燐分の存在状態について、顕微鏡ならびにX線的に研究し、次の結論を得た。

(1) 砂鉄中の燐分は、その大部分が砂鉄粒子の表面に吸着している。

(2) 砂鉄粒子の表面に吸着している燐化合物は塩素燐酸カルシウム $\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$ である。

(3) 燐化合物は、砂鉄中の磁鉄鉱の表面にのみ吸着しており、チタン鉄鉱、角閃石、輝石、石英などの表面には吸着していない。

(4) チタン鉄鉱、角閃石、輝石などでも燐反応を示すものもあるが、それはそれらの鉱物の粒子の表面に磁鉄鉱の粒子が包有物としてあるため、磁鉄鉱粒子を全く含まないチタン鉄鉱、角閃石、輝石などの表面には、ほとんど燐の黄色反応は認められない。なお、これら鉱物中その粒子の表面に繊維状に黄色反応を呈するものが認められるが、これは火成岩中にて鉱物の生成時にすでに粒子の中深く燐化合物が繊維状に晶出していたものと推定される。輝石を破砕してその粒子内部に燐酸カルシウムの繊維状の結晶を発見することは、顕微鏡下にては容易であるため、二次的に吸着したのか、始めからあった一次的燐化合物がその線にそつて内部から溶出して、黄色反応を示すのか明らかでない。

文 献

- 1) 坂田, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 5, p. 830
- 2) 坂田, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 656

(32) ペレットの通気性について

八幡製鉄所, 技術研究所 工博 小 菅 高
工博 児 玉 惟 孝
八幡製造所 斧 勝 也
技術研究所 彼島秀雄・○肥田行博

On the Permeability of Pellet in the Blast Furnace.

Dr. Takashi KOSUGE, Dr. Koretaka KODAMA,
Katsuya ONO, Hideo KANOSHIMA
and Yukihiko HIDA.

1. 緒 言

周知のごとく、高炉の鉄原料としてペレットを使用しの際に出鉄量の増加、コークス比の低下などのメリットが認められており、今後ペレットの使用量が急増する方向にある。一方これに反し、ペレット多量使用による外部操業の結果、冷却板破損の激増などの問題が生じ、これに処する対策を考える必要がある。当所ではペレット装入時の通気性に関して高炉模型、充填層を用いて検討した結果、ペレットは安息角が焼結鉄などに比較して小さく炉軸部に流入しやすいために炉軸部の通気性が劣化し炉周辺流が助長されることを認めた。この対策の1つとして装入方法の変更が考えられるが、当所で研究した結果では中心流を増加させる一方法として

(1) コークスペースを減少させ鉄石の単位装入量を減少させる¹⁾。

(2) 装入レベルを降下させる²⁾ことが有効であるということが認められた。

しかしこれらの方法は、ガスの熱利用あるいは還元面よりみて不利であるので、さらに本質的な問題として下ベル径および傾斜角度を変化させた場合、装入物分布すなわち炉内通気性にいかに影響を与えるか高炉炉頂部模型を使用し検討した。その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

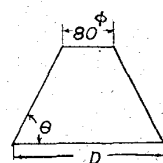
実験に使用した高炉炉頂部模型を Fig. 1 に示す。この模型は既報²⁾の当所洞岡第2高炉の1/15縮尺模型で、装入物の均一降下、装入面の観察、試料採取が容易に行なわれるように改造したものである。

2.2 下ベルの形状寸法

ベルは鋳物製でその形状寸法を Table 1 に示す。この表中ベル径 270mm, ベル傾斜角度 53°が実用高炉の場合に対応するものであり、ベルの形状寸法の影響を明確にするために、現状のベルとの差を比較的大きくとり検討した。

Table 1. Variation of bell dia. and angle.

	D (mm)	θ, degree		
		1	2	3
A	220	46	53	60
B	270	46	53	60
C	320	46	53	60



D : bell dia.
θ : bell angle