

Fig. 5. Optimum slag composition at 1500°C.

Table 1. Optimum slag compositions

| Titania(%) | Lime(%) | Silica(%) | Lime/Silica ratio |
|------------|---------|-----------|-------------------|
| 20 | 30—42 | 38—50 | 0.60—1.10 |
| 30 | 27—36 | 34—43 | 0.63—1.06 |
| 40 | 24—32 | 28—36 | 0.66—1.14 |

をはじめ。今炉から鉬滓が4hrおきに流出されるとすれば鉬滓の炉床における滞在時間を平均して2hrと仮定することができる。

さらにここではN₂ガス雰囲気中で黒鉛坩堝を用いて行なった粘性変化に関する実験の資料が、溶鉬炉内でのコークスと接触する際の粘性変化に対して、そのまま応用できるとし、炉の操業温度は鉬滓の融点より100°C以上であるべきとする。最適組成の鉬滓の初期粘性を2 poises 以下、2hr還元後の粘性を5 poises 以下のものとすれば各温度においてFig. 5に示すような状態図が得られる。Fig. 5は1500°Cにおける最適鉬滓組成を示すもので、ここで斜線を施した領域は1400°C以下の融点を有する鉬滓で、TiO₂の低い方の限界は初期粘性2 poises のそして高い方の限界は還元中に鉬滓がFig. 2に示したごとく急激に粘性変化を起す点をとつた。同様の図を1550°Cおよび1600°Cで作成するとこれらの温度ではTiO₂の低い方の限界はのびるが還元による粘稠化がすみやかになり最適組成領域は狭い塩基度の高い方に片よる。また1450°Cでは仮定にしたがって鉬滓の融点は1350°C以下でなければならぬのでその領域は著しく狭くなる。したがってこのような仮定のもとで最も広い最適鉬滓組成領域は1500°Cで得られる。そしてこの温度での最適鉬滓組成は第1表に示すごとくである。

この組成はさらにFeO、MnOの添加によつて広まるものと考えられるがそれらについては後の研究にゆずる。

7. 結 言

CaO-SiO₂-Al₂O₃-TiO₂系状態図における低融点領域の組成を有する鉬滓の中性雰囲気における粘性測定を行ない、さらに還元条件下でのその粘性の変化に及ぼすTiO₂、Al₂O₃、塩基度、およびN₂ガスの影響をしらべた。

最後に仮定を設けて含チタン鉄鉬の溶鉬炉製錬のための最適鉬滓組成および操業温度をきめた。

文 献

- HARTMAN, V. F., Stahl und Eisen, 58 (1938), p. 1029
- VOLAROVICH, M. P., and ZVEREV, L. V. Viscosity of Molten Titanium Slags, Domez. (1934) 5, p. 22
- Endell, Kurd, and Brinkman, Stahl und Eisen, 58, (1938), p. 1319
- BEHRENDT, G., and KOOTZ, T. Stahl und Eisen, 69, (1949), p. 399
- ROSENQUIST, T., Institute of Metallurgy, Tech. University of Norway, Trondheim-Private communication
- MIKHAILOV and BELYKOVA, Ural Met., (1939) 6, p. 7
- OHNO, A., and ROSS, H. U., Can. Met. Quart., 2, No. 3
- KOZAKEVITCH, P. P., Revue de Metallurgie, 51, (1954), p. 17
- Kagakubinran, Chemical Handbook, Japan (1956), p. 358
- JANSSON, S., Jernkontorets Annaler, 124, (1940), p. 274
- CHIPMAN, J., Basic Open Herth Smelting, (1951), p. 539

(30) 海底砂鉄中に含まれる燐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 Constitution of Phosphor contained in Undersea Iron Sand.

Takehiko SAKATA and Dr. Teinosuke YAGI

1. 緒 言

海底砂鉄の表面には、燐化合物が付着していることを発見し、これを研究速報¹⁾で報告した。筆者らは、さらに脱燐法の基礎的な研究としての、1) 砂鉄表面に付着している燐化合物の化学分析による決定。2) 砂鉄表面を機械的に剝離し得られた粉末のX線的研究。3) 砂鉄表面の燐分の溶解ならびに吸着の条件などについて、研究を試みたのでそれらの結果について報告する。

2. 試料および装置

試料は、北海道函館産、福岡県津屋崎産、熊本県玉名産、鹿児島県産、大分県産のいずれも、海底砂鉄を使用した。装置は、電気定温振盪装置を使用し、酸の稀薄溶液により、表面剝離の実験を行なった。剝離用の酸はいずれも特級の試薬を使用した。別に、X線回折用に砂鉄の表面粉末を得るため電動式の砂鉄表面剝離機械を試作してこれを使用した。

3. 実 験

3.1 実験(1)

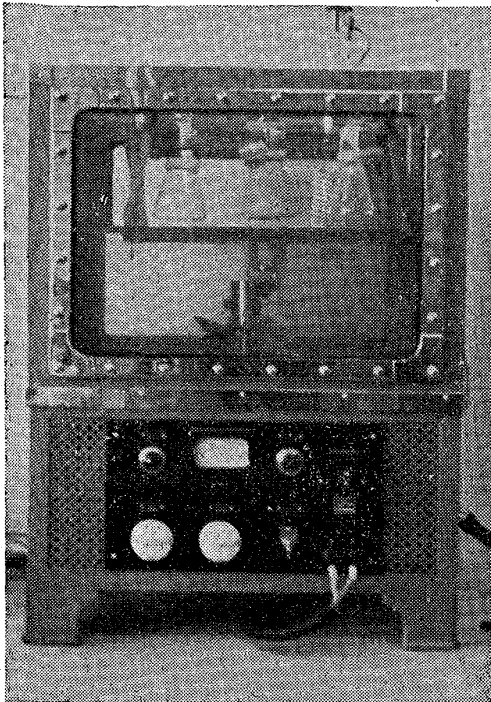


Photo. 1. Incubator.

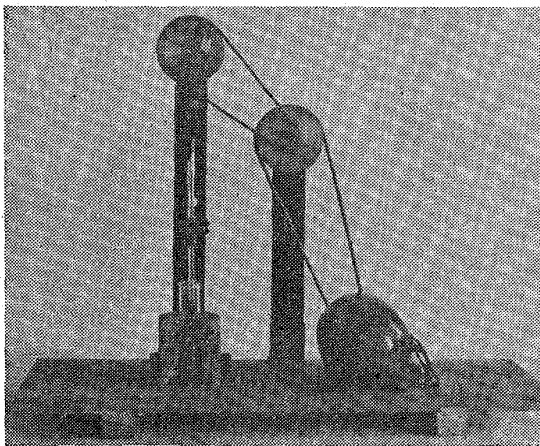


Photo. 2. Stamp-mill.

実験の方法は、次の通りである。まず砂鉄の表面に吸着している燐化合物の化学式を求めるため、電気定温振盪器内を一定の温度に保ち、この容器内で共栓つき 150 cc の三角フラスコに試料を 0.25 g 秤量装入し、硝酸の 2, 3, 4% 溶液を各フラスコに 50 cc ずつ加え、常温で約 2 hr 振盪を続けた後、砂鉄と溶液とをろ過分離、洗滌して、その溶液について日本標準規格法にしたがい、溶液中に溶出している、燐とカルシウムの値を求めた。計算式は省略する。

以上の分析値により表面吸着の燐化合物は、最も燐酸カルシウムとして安定である第 3 燐酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の化学式にほぼ等しいことを確認することができた。なお、 HNO_3 2~3% 溶液を使用し常温にて燐酸カルシウムの剝離を行なったその溶液の中に溶解する鉄の量はきわめて微量である。

3.2 実験(2)

砂鉄表面をきわめて薄く機械的に剝離し、その粉

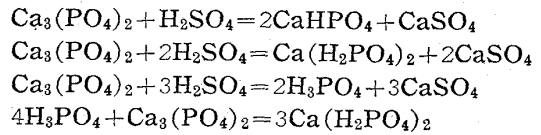
末を使用し X 線回折法により第 3 燐酸カルシウムの結晶の有無について検討を試みた。すなわち電動式の表面剝離機械を試作し、これにより $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ として 27% の値を有する表面剝離粉末を得て X 線回折にかけたが、Fig. 1 に示すように今日まで第 3 燐酸カルシウムの結晶のピークはつかめない。しかし、これについてはさらに研究の必要があると思われる。

3.3 実験(3)

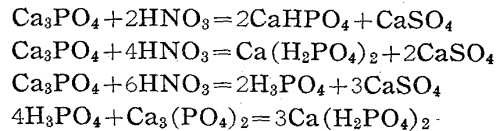
pH 値と砂鉄表面の剝離。

以上の確認により、第 3 燐酸カルシウムと酸との反応は大体次のことが考えられる。

硫酸との反応



硝酸との反応



$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ …… 第 1 燐酸カルシウム …… 水に溶解。

CaHPO_4 …… 第 2 “ K. Na の燐酸塩は水に溶解。

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ …… 第 3 “ 水に不溶解。

つぎに $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の pH 差による溶解度について検討を試みた。剝離には電気定温振盪装置を使用し、前回と同様に一定常温に保ち、共栓付三角フラスコの 150 cc を使用し、精鉱 0.250 g を秤量してその中に入れ、pH 1~3.5 による剝離値を求めて Fig. 2 を得た。pH 2.5 までは正しい値として容量分析が可能であるが、2.5 以下については酸の濃度が低いため、燐の溶出量も低くモリブデン酸アンモニウムの溶液を加えても溶液が黄色く着色するのみで、容量分析として値を求めることは困難であつた。ただし、pH 値としてどこまで溶解するかについてはさらに研究の余地がある。

この実験により、燐の化合物は自然の微酸により地質

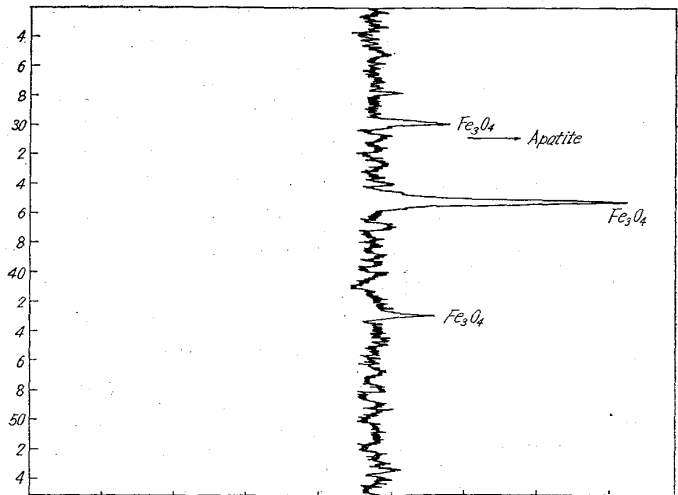


Fig. 1. X-ray diffraction diagram of the sample taken from the surface of iron sand.

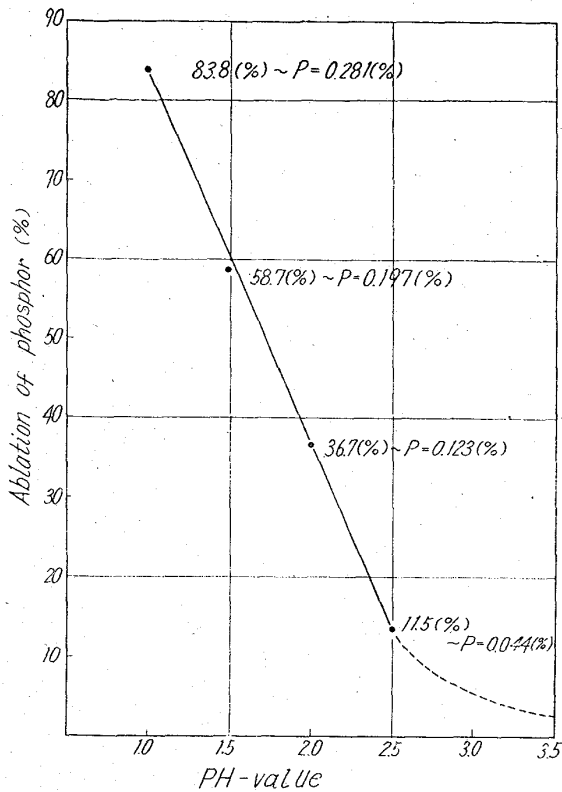


Fig. 2. Relation between ablation of phosphorus and pH-value.

学的年代においては、かなり溶解するものと考えられる。実験例として未風化の花崗岩と完全風化に近い花崗岩中の磷を分析により比較したところ岩石中に含まれる磷酸カルシウムの量は、風化が進むに比例して減少していることを実験により実証することができた。

分析値は省略する。

○花崗岩風化採取地

- 福岡市須恵町佐谷
 - 福岡県糸島郡の火成岩
 - 熊本県玉名市小袋山の火成岩
- } 花崗岩について

特に砂鉄の母岩は火成岩であるため、この検討を行なった次第である。

3.4 実験(4)

pH 値と可溶性磷酸カルシウムの人工吸着について。

火成岩の風化に比例して天然のアシパータイトは、地質学的年代を経て、それは徐々に溶解する。砂鉄の表面からも当然付着している磷分は、同様に溶解しているものと考えられる。しかし、なぜ山砂鉄には磷分が低く海底砂鉄には高いか、以上の結果から判断して、当然二次的に吸着しているものと推定することができる。海水の pH は、8~8.2 位である。(博多湾内の pH 値として測定した。) 以上の結果から推測して、次の実験を試みた。砂鉄の精鉱を微酸により、完全に除磷し、その試料を 1 g ずつ 500cc の三角フラスコに装入し、これに水 400 cc 第 1 磷酸カルシウム 1/10 N 5 cc を加え、アンモニア水で中和し、pH 6 から 0.2 ごとに 7.0 までの溶液を調整して砂鉄精鉱の表面に磷が再び吸着するかどうかについて実験を試みた。その結果は Fig. 3 の通りであ

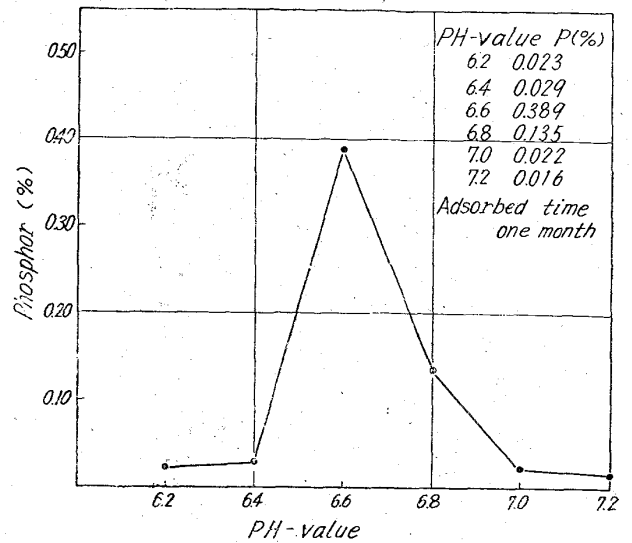


Fig. 3. Relation between phosphorus adsorbed on the surface of iron sand and pH-value of solution.

る。この実験により、pH 値いかににより磷は砂鉄の表面より剝離され、あるいは吸着もすることが立証された。海水の pH が 8 である以上、これは絶対吸着の方向に進むものと考えられる。

4. 考 察

以上の実験の結果により、陸上では天然の酸度により徐々に溶解するが、海洋中において磷は、安定なる析出沈殿のコースを辿るものと思われる。pH 7 になるとピーカー中の可溶性磷はその一部を残してほとんど白沈するからである。可溶性の磷は、酸性により中性に近づくにつれ、肉眼では見ることのできない細かい粒子に成長し、それが砂鉄の表面に吸着するものと考えられる。海に接する河口付近において、河水は、海水に合流して、pH 値に差を生じ河水中に含まれる可溶性磷の一部は河口付近で特に析出して、砂鉄の表面に吸着するものと考えられる。なぜ砂鉄の表面に吸着するかについては、いろいろ考えられるが、水晶を砂鉄大に砕いたものと、砂鉄中の輝石、角閃石(輝石、角閃石中にはほとんどそれよりさらに細かい磁鉄鉱を含有している。) きわめて精鉱の砂鉄とを 4% の HNO₃ 溶液で表面の脱磷を均一に行ない再度おのおのについて同一の吸着反応を試みたところ水晶には、全く吸着されず、磁鉄鉱には多量の磷が吸着した。この結果から、天然の酸に晒されると磁鉄鉱の表面は活性化されるものと考えられる。すなわち、NH₄OH で中和すれば、溶液中の磷は残らず析出した水酸化鉄中に含まれている事実から推定して、両者間にはこれで容易に吸着しあう性質があるともいえる。さらにこれらの諸条件を基礎に物理化学的に吸着の理論についてはさらに研究を進めたいと思う。可溶性磷酸塩の自然界での存在状態については、前述のごとく、火成岩中の磷化合物は天然の酸によつて、きわめて徐々に溶出している。また自然界における生物はアーミバーに至るまで、磷を生元素の一部にしているためこれらの有機磷や無機磷は分解し、さらに可溶性磷酸となつて幾回となく生物に吸収され固定され、さらに分解されている磷のサ

ークル活動は、あまりにも有名である。これは常時陸地海洋をとわず生産されて、絶えず補給されているわけである。また pH 8 の海水中において P は析出沈殿を行なうが、常に一部の磷は海水中に可溶性磷として溶存していることも地球化学で明らかである。海底には特に生物が死亡推積して、分解されるため、これに比例して海底にはかなりの可溶性磷があるものと思われる。

5. 結 言

- 1) 現在までの実験研究によつて、海底砂鉄の表面には、顕微鏡でも確認することのできない程、きわめて薄く、磷が燐酸カルシウムとして吸着していることがわかった。
- 2) その化合物は稀薄な酸によつても、砂鉄の表面から剝離することができる。
- 3) 磷分を剝離した砂鉄精鉄の表面に人工的に再び燐酸カルシウムを吸着させることもできた。
- 4) 以上の実験を基礎に、合理的な剝離法と、剝離された燐酸カルシウムを肥料源としての回収法などについて、さらに研究を進める予定である。

文 献

- 1) 坂田, 八木, 鉄と鋼 50 (1964) 5, p. 830

622.341.1-492:622.998

(31) 砂鉄の熱磁選に関する基礎研究

八幡製鉄, 技術研究所

工博 石光章利・菅原欣一・〇仲田泰三

Studies on Thermo-Magnetic Separation for Iron Sand.

Dr. Toshiaki ISHIMITSU, Kinichi SUGAWARA and Taizō NAKATA.

1. 緒 言

国内鉄資源に乏しい本邦で、約7億トンの資源量を有するといわれる砂鉄の有効利用を図ることの重要さは論を俟たないが、そのためには原料予備処理の段階で Ti 含量を下げるのが前提として必要であり、古くからその処理法に関していろいろ報告されている。

しかし砂鉄のチタンは、Ti 鉱物の形で鉄鉱物とは別に存在する例は少く、ヘマタイト、あるいはマグネタイト中に固溶もしくは複雑な形で存在し、たとえ極度の破碎を行なつて、機械的に単体分離を試みても、ほとんど不可能に近いため、現在なおこれといった決定的な方法は開発されていない。

しかし砂鉄の強磁性鉱物は、magnetite を母体とする鉱物のみに限らず、hematite 系の鉱物としても存在

するという報告¹⁾は、砂鉄の Ti 分離に活路を開いた。

砂鉄中の Ti 分の大部分が、鉄鉱物中に、固溶または共析していることは前述の通りであるが、上記の両強磁性体中へのチタン分の固溶はきわめて選択的である。すなわち、magnetite 系への TiO₂ の固溶は 8~10% であるが、hematite 系へは 35~40% 固溶している。したがつて何らかの方法で、Ti 分の高い hematite 系砂鉄を分離できれば、TiO₂ 含有量をかなり低めることができるはずである。

その分離には、両鉱物のキューリー点の差を利用できるのではないかという予測が成立する。magnetite 系砂鉄のキューリー点は約 580°C、hematite 系砂鉄のキューリー点が 150~200°C である。したがつて後者のキューリー点付近の温度に熱せられた砂鉄を磁選すれば、磁着物として magnetite 系砂鉄を、非磁着物として、hematite 系砂鉄をそれぞれ分離できる。

最近八幡製鉄技術研究所では、熱磁選に関して、東邦金属KKと共同で、pilot plant 規模の操業試験を行なつた。

本報告では、上記操業の結果の概要と、その試験の選別産物について行なつた基礎試験の結果を述べる。

2. パイロットプラント操業試験

パイロットプラント試験は、東邦金属KK所有の設備を使用して行なつた。設備の概要は Fig. 1 に示す通りで、原料装入用バケットコンベアー、ロータリーキルン本体および磁選機よりなつている。

原料には Table 1 に示す化学成分の九州地方4銘柄砂鉄を使用し、まず原料を①に示すバケットコンベアーに装入する。②に示すキルン本体に入つた砂鉄は 100~300°C の所定の温度に加熱され、③に示す磁選機中に給鉱され、磁選を受ける。

Fig. 2 に磁選産物の TiO₂ 品位を示すが、使用した

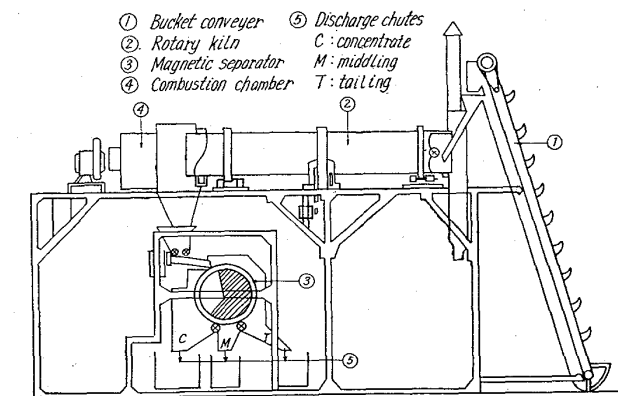


Fig. 1. The Pilot plant in Toho Kinzoku K. K.

Table 1. Chemical component and sieve analysis of sandy iron ores.

| The place of production | Chemical component (%) | | | | | Sieve analysis (%) | | | |
|-------------------------|------------------------|------------------|-------|-------|------------------|--------------------|--------|---------|-------|
| | Fe | SiO ₂ | P | FeO | TiO ₂ | +48# | 48~65# | 65~100# | -100# |
| Tanegasima | 56.05 | 4.11 | 0.168 | 31.51 | 11.48 | 20 | 38 | 32 | 10 |
| Onejime | 53.80 | 6.99 | 0.168 | 28.29 | 8.56 | 16 | 11 | 43 | 30 |
| Ariake | 54.80 | 3.74 | 0.255 | 29.19 | 10.46 | 46 | 29 | 21 | 4 |
| Kunisaki | 53.05 | 2.01 | 0.120 | 30.22 | 18.22 | 76 | 13 | 10 | 1 |