

Table 5. Results of segregation roast-flotation test on Homonhon, Wakasa and Miyagawa laterites overflow.

Laterite	Product	Wt %	Ni %	Ni Re-cov. %	Co %	Fe %	C %
Homonhon	Clean. conc	10.3	7.53	77.6	0.21	32.41	35.24
	Clean. tail	10.4	0.46	4.8	0.06	61.57	—
	Scav. tail	79.3	0.22	17.6	0.06	62.61	—
Wakasa	Clean. conc	6.2	4.25	74.0	0.27	14.63	65.95
	Clean. tail	4.1	0.30	3.4	0.11	56.92	—
	Scav. tail	89.7	0.09	22.6	0.10	57.26	—
Miyagawa	Clean. conc	7.9	8.80	83.2	0.23	28.87	41.28
	Clean. tail	12.2	0.36	5.3	0.04	56.68	—
	Scav. tail	79.9	0.12	11.5	0.04	56.68	—

た。すなわち Table 2 の Test No. 4, 8, 21, 22, について浮選試験を行なった。焙焼鉱 100 g を取り鉱液濃度 40%, 鉱液温度 60°C とし, 硫酸銅 10 kg/t を加えて 2hr 攪拌して条件付与を行ない浮選機に移して, 鉱液濃度 5%, 鉱液温度 40°C で硫化ソーダ 5 kg/t を添加して 5 min 攪拌後, HCl にて pH 6 に調節, イソアミルザンセット 3 kg/t, パイン油 2 滴を加えて浮選した。No. 8 および No. 22 はその尾鉱にさらにザンセット 2 kg/t を加えて清掃浮選を行なった。それらの浮選結果を Table 4 に示す。

この結果に見られるごとく浮選による Ni 歩留は焙焼温度とともに著しく向上し, 85~90% に達していると同時に清掃尾鉱の Ni が 0.2% 台に低下していることは注目すべき結果である。この結果から見ると焙焼温度をさらに高めればより良好な結果が得られそうであるが, 1,000°C を越すと Fe の塩化反応, あるいは脈石分の焼結などが認められあまり現実的な方法でないように思われる。これらの試料について X 線解析を行なったところ, No. 4 ではほとんど磁鉄鉱であるのに対して, No. 8 や No. 21 ではヴスタイトの回折ピークが顕著になり, No. 22 では磁鉄鉱のピークがほとんど消えているのが観察された。ヴスタイトは弱磁性であるので磁選による Ni の濃縮の可能性についても検討したが, その選別は困難であった。

以上の検討結果にもとずいて, さらにオモンホン, 若狭, 宮川の O. F. を用い, CaCl₂·2H₂O 4.6%, コークス 5.8% を添加し, 950°C において 1hr 焙焼し, それを上記と同様の方法で浮選した。ただしこの場合には硫酸銅 1 kg/t, 30 min 攪拌の条件付与, 硫化ソーダ 1 kg/t, イソアミルザンセット 500 g/t と現実的な値に近づけて行なった。その結果を Table 5 に示す。

この結果に見られるごとく, 精鉱の Ni 品位は向上してオモンホン, 宮川の場合には 8% 前後となっており, 試薬添加量を大巾に減らしたのにもかかわらず比較的良好な歩留が得られている。

5. 結 言

以上述べた結果はまだ概括的な大筋であつて, 焙焼条件, 浮選条件その他の問題についてさらに詳細に検討し

て行くことが必要であるが, 従来選鉱によつて分離することがほとんど不可能であるとみなされていたラテライトの中の Ni の回収を, セグレゲーション焙焼-浮選処理によつて非常に高い Ni 品位と Ni 歩留で回収できたことは, 経済的見地から考えても非常に有望なラテライト処理の道を開いたといえよう。ラテライトの中の Ni は珪苦土ニッケル鉱として含有されていることはよく知られているところであり, まず珪苦土ニッケル鉱石を対象としてこの方法の開発も行なわれ, その一部は近く発表される予定である⁵⁾。さらに Ni 精鉱の活用方法, などについても研究中である。また先に発表された Cr の回収や Cr, Al₂O₃ の除去の方法とも組合わせてラテライトを総合的に有効に利用する方法についても検討している。

文 献

- 1) 小野: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 923
- 2) 高橋, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1782
- 3) 高橋, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 287
- 4) 岡元: 日本鉱業会誌, 79 (1963), p. 204
- 5) 1966 年 AIME Annual Meeting および日本鉱業会昭和 41 年春季大会に発表の予定

622,341,1-492:546.18

(27) 海底砂鉄に含まれる燐分の存在状態と燐分の状態分析について

九州大学, 工学部

工博 八木貞之助・○坂田 武彦

State of Existence of Phosphor Contained in Iron Sand at Sea Bottom and Analysis of the State of Phosphor.

Dr. Teinosuke YAGI and Takehiko SAKATA.

1. 結 言

海底砂鉄の表面には, 燐分が塩素燐酸カルシウムとして吸着結晶としていることについて「鉄と鋼」¹⁻³⁾ に報告を行なった。現在まで行なわれた海底砂鉄中の燐の分析法としては, まず砂鉄精鉱の四分法を行ない, これを完全に粉碎し, 試料を酸にて溶解し, さらに残留物のアルカリ溶融を行ない, 完全に試料を溶解して, その燐量を求めていた。

この燐量は, 砂鉄表面に吸着する燐量と砂鉄粒子内部に含まれる燐量の合量であることが, 著者らの研究によつて確認することができた。現在までは, 砂鉄に含まれる燐分の存在状態が判明しなかつたために, これら内外の燐化合物を区別することなく砂鉄中の燐分としてその値は求められたが, 表面に吸着する燐化合物は砂鉄製錬の際, 化学的前処理により十分粒状の表面より剝離することが可能なために, これはおのおの区別して定量することによつて, その燐量を知る必要があると考えられる。

2. 稀酸溶液中で煮沸による燐化合物の溶解剝離と分析法 (1)

2.1 操 作

試料は砂鉄精鉱の四分法を行ない, これを砕くことな

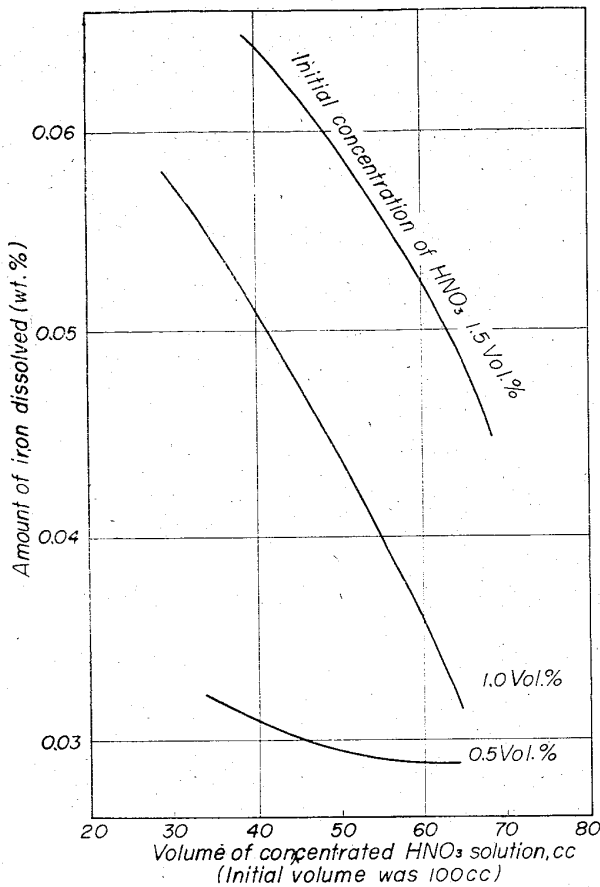


Fig. 1. Amounts of iron dissolved in dilute HNO₃ solution from the surface of iron sand.

く粒状のままその 2.0 g を使用する。溶液は 0.5%, 1.0%, 1.5% の各硝酸の稀薄溶液 100 cc をおのおの使用する。試料 2.0 g を 3 個用意しおのおの 300 cc のビーカーに入れ、これに各硝酸溶液 100 cc を加えた後、徐々に煮沸を行ない、砂鉄表面の燐化合物の稀酸による溶解を行なった。各溶液の濃縮と燐分の溶解状態については、一定時間毎に磁化した細いビニール皮ふくの鉄線でビーカー中より約 10 粒単位に砂鉄を取り出し、これをモリブデン酸アンモニウムの発色法により粒子表面の残留燐分の有無を顕微鏡下で調べて、燐分の剝離完了時の濃縮された溶液量と、この濃縮溶液中に溶解したと思われる鉄の量とについて比較検討を行なった。

2.2 実験結果

0.5% HNO₃ 溶液 100 cc を約 40 cc まで濃縮したが、燐化合物の剝離は不完全である。1.0% HNO₃ 溶液 100 cc を約 55 cc になるまで濃縮を行なうと完全に剝離が完了した。1.5% HNO₃ 溶液 100 cc を約 70 cc になるまで濃縮を行なうと、これも完全に剝離が完了した。これで燐化合物の溶解は、加熱の条件、燐の吸着量、産出砂鉄の形状差などにより、多少の結果は異なるが砂鉄 2.0 g、硝酸 1%、溶液 100 cc を使用し、これを 300 cc のビーカー中で煮沸し、溶液量が約 50 cc になるまで濃縮することによつて、砂鉄表面の燐化合物は、ほとんど剝離されるという結果が得られた。

3. 考 察

砂鉄粒子内部に含まれる燐分は、その外部に吸着している燐分と比較すると極めて少量であつて、砂鉄粒子中の鉄の一部が溶解しても燐の値に大なる誤差は招来しない。また 1.5% の硝酸溶液で燐化合物の剝離を行ない 100 cc の溶液を 50 cc まで濃縮しても、その溶液中に溶解する鉄の量は 0.01% に過ぎない。その鉄中に含まれる燐分量は、実験誤差の範囲内であることを確認することができた。

4. 稀酸溶液中で透析による燐化合物の溶解剝離と分析法 (2)

4.1 装置

透析チューブの大きさ 36/32, 300 cc ビーカー、マグネチックスター各 1 個。

4.2 操作

試料は前回と同様に、四分法を行なつて得た砂鉄の精鉱を砕くことなく、2.0 g を粒状のまま使用する。そしてこの 2.0 g の試料を透析用のチューブに入れ、300 cc のビーカー中にその両端を吊す。溶液は 2% の硝酸溶液 200 cc を使用し、ビーカー中に約 150 cc、透析チューブの中に約 50 cc を加え、このビーカーをマグネチックスター上にて徐々に攪拌し、一定時間ごとにチューブより磁性を帯びたビニール皮ふくの針金で約 10 粒位の砂鉄を取り出しモリブデン酸アンモニウム溶液に浸し、それら粒子表面の剝離状態を顕微鏡下で検討を行ない、分離した溶液中の燐分は日本標準規格に準じ定量を行なった。

4.3 実験結果

透析時間	2hr, 3hr, 4hr
試料	2.0 g
溶液	2% 硝酸 200 cc
温度	常温 (23°C)

2hr の結果では可成りの残留を認む。

3hr の結果では、粒子のくぼみに一部残留する。

4hr の結果では、全表面に全く燐反応なし。

透析時間 4hr で砂鉄表面の燐化合物は完全に剝離することができた。透析時間 4hr の剝離溶液については溶液中の燐の定量ならびに鉄の溶解量について分析を行なったが、鉄分の溶出量としては確認することができなかつた。

4.4 考察

透析法による燐化合物の表面剝離法は、時間はかかるが、剝離期間中の手間が省ける。砂鉄表面に全く機械的摩擦を与えることがなく、砂鉄は透析チューブ内で全く静置の状態でも表面の燐化合物を溶解することができる。常温剝離のための温度調節の必要がない。液量に変化がなく剝離時間が少々経過しても必配がない。

以上のような利点がある。また剝離された砂鉄は、鉄鉱石中の燐分析法に準じて定量を行なった。

5. 稀酸溶液中で透析による砂鉄中の鉄の溶解量の検討

5.1 操作

稀酸によつてもゲル状の水酸化鉄は、容易に溶解するものである。砂鉄は、磁鉄鉱が主成分であつて、その粒子の中には他にいろいろの成分が含まれているのを顕微

鏡下で見ることができると、砂鉄精鉱がどの位常温の稀酸に溶解するかについて次の実験を試みた。

透析時間 72hr
 砂鉄精鉱 10.0g
 硝酸 2%~500cc 使用

鉄の溶解量は分析の結果、72hr 透析を行なつて 0.06% の値を得ることができた。すなわち剝離時間当りの鉄の溶出量は 0.06/72% であると言える。

5.2 実験結果

透析法により溶出した鉄量については、砂鉄粒子中に含まれる中でどんな性質の鉄が溶出してきたものであるかは不明である。砂鉄精鉱の中には、中心に磁鉄鉱の粒子を包有した水酸化鉄等も一部存在するために、それらが溶解したものであるとも考えられる。しかし、海底砂鉄の表面には、常温で稀酸に溶解する鉄分は、極めて微量であることを確認した。この鉄量の分析は、日本標準規格に準じて行なつたものである。

6. 海底砂鉄粒子内外に含まれる 燐分の分析値 (実験例)

産地	外部燐量	内部燐分	合量
函館	0.146	0.011	0.157
玉名	0.311	0.007	0.318
長崎鼻	0.373	0.110	0.483
大根占	0.197	0.011	0.208
指宿	0.108	0.009	0.117

7. 結 言

海底砂鉄に含まれる燐化合物は、砂鉄粒子の外部に吸着している燐分と、粒子内部に含まれる燐分とがあつて砂鉄の外部に存在する燐化合物は、砂鉄を粒状のまま稀酸にて溶解し、その燐量を求めることができる。粒子内部の燐量は、鉄鉱石中の燐の定量法に準じて定量し、砂鉄に含まれる燐分の外部と内部とに分けて、その定量値として表わすことができる。また表面吸着の燐分の定量法(1),(2)として、1.5~2.0% の硝酸溶液約 100~200 cc を使用し、溶液中で砂鉄を粒状のまま 2.0g を使用し、燐化合物を煮沸溶解する方法と透析による溶解剝離法によつて、各々その溶出した溶液について表面吸着の燐量を求めることができた。実験(1),(2)において、稀酸に対する砂鉄中の鉄の溶解量は、極めて微量なために、粒子内の燐分の溶出量としては、実験値の誤差範囲内であることと思われる。なお、砂鉄中燐分の状態分析法は、砂鉄製錬の前処理として行なわれる脱燐法の見地から非常に有意義なものとして考えられる。

文 献

- 1) 坂田, 八木: 鉄と鋼, 50 (1964) 5, p. 830
- 2) 坂田, 八木: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 656
- 3) 坂田, 八木: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1792