

Table 2. Chemical composition of metallic pellets and pellet fine.

	T. Fe	M. Fe	Zn	S	C
Metallic pellets	70 ~80	60~76	0.03 ~0.50	0.5 ~1.4	1.4 ~5.0
Pellet fine	34 ~63	23~60	0.08 ~0.40	0.6 ~2.0	14~30

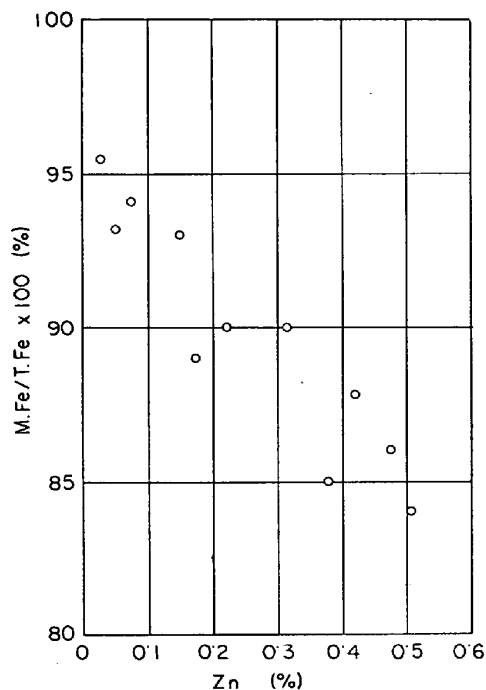


Fig. 3. Relation between Fe metallization ratio and zinc content in metallic pellet.

ンブラー指数(−5 mm)は7%以下、圧壊強度は200~300 kgである。SはS含有量の少ない転炉ダストの使用量の増加とともに低下してきた。平炉ダストのみ使用のときはメタリックペレットのSは1.0~1.4%、ペレット粉のSは1.0~2.0%であり、転炉ダストを使用するようになってからはメタリックペレットのSは0.5~0.7%、ペレット粉のSは0.6~1.0%である。ペレット粉の化学組成の変動が大きいのは、コークスの装入率の変動およびキルン装入グリーンボールの粉化の変動などによるものである。

Fig. 3にメタリックペレットのFe金属化率と亜鉛含有量との関係を示す。図に示すようにFe金属化率と脱亜鉛との間には高度の関係があり、Fe金属化率85%であればメタリックペレットの亜鉛含有量は0.5%以下におさえることができる。メタリックペレット中の亜鉛含有量をさらに減少させるにはFe金属化率を高める必要がある。このために、キルン装入ボールの粉化を少なくし、キルン内温度を管理することが重要である。キルン加熱用重油バーナーの重油噴霧角度を広げることによって、キルン内温度を装入口で250°C以下にし、低温帯を長くすると、出鋼口は1150°Cに管理目標をおいてい

る。

#### 4. 総 括

1965年3月にロータリーキルン1基操業、10月に2基操業に入つた製鋼ダスト処理設備およびその操業概況について述べた。操業も12月以降からは安定し、高炉の使用に耐える品質のメタリックペレットが得られているが、若干の問題も残されている。目下のところ高炉使用量の関係から、メタリックペレットの亜鉛含有量の基準を0.5%以下にしているが、これをさらに低下させるためには、サーマルショックなどによる炉内粉化の問題がある。これについては、グリーンボールの原料配合およびキルン操業の両面からの解決を検討している。またコークス消費量を下げるために篩下(−5 mm)の磁選を行ない、回収コークスの再使用を計画している。

なお、共同研究者として千葉製鉄所佐々木健二氏、春富夫氏、その他の原料処理関係者多数が参加した。

#### 文 献

- 1) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1342
- 2) 山崎, 浜田, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 9, p. 1677

### (15) 磷酸塩の吸着機構

(海底砂鉄中に含まれる磷分の存在状態—V)

九州大学, 工学部 ○坂田 武彦  
The Mechanism of Absorption of Phosphate.  
(On the constitution of phosphorus contained in undersea iron sand—V)

Takehiko SAKATA.

#### 1. 緒 言

海底砂鉄中に含まれる磷分について、すでに数報<sup>1)~4)</sup>にわたって報告を行なつた。前々報においては、これらの磷化合物は磁鉄鉱粒子の表面にのみ、そのほとんどが吸着していて、チタン鉄鉱、角閃石、輝石などの表面にはほとんど吸着していないことを、カラーのスライド写真によつて報告を行なつた。

当報告では、なぜ磷化合物が磁鉄鉱の粒子の表面にのみ吸着するのか、磁鉄鉱粒子表面の化学性と、海洋中に溶存している磷酸イオンとの関係について、その理論的な解析を行ない報告する。

#### 2. 山砂鉄粒子表面の化学組成

海底砂鉄の表面に磷化合物が吸着する以前に、海底砂鉄のほとんどは山砂鉄が川を流されて海底砂鉄となつたものとされている。それで山砂鉄の表面についてこれらを顕微鏡によつて調べた結果、これら山砂鉄の表面には多くの水酸化鉄が存在しているのを確認することができた。これらの表面は地質学的年代の酸化作用を受けているものと考えられる。この酸化物が何であるかをX線回折によつて判定した。試料の山砂鉄をビーカーに入れ数回水洗いを行ない、赤褐色を呈する洗液の置換を行なつたのち最終の洗液を一定の容器に集めて沈降せしめ、これをNo. 5 Aの濾紙にて濾過し、沈殿を乾燥してX線回折により判定した結果、曲線は市販のゲル状含水酸化鉄Fe(OH)<sub>3</sub>とほぼ等しいピークを示し、針鉄鉱、鱗鉄

鉱としてのピークは示さなかつた。

磁鉄鉱粒子表面の酸化については、鉱山などの露頭を焼けと称していることでもその酸化状態は容易に推定することができる。これらはいろいろな酸化過程を経て褐鉄鉱である針鉄鉱や鱗鉄鉱の斜方晶形よりさらに最終のゲル状まで酸化が行なわれたもので、これらが砂鉄粒子の表面に存在していることが判明した。

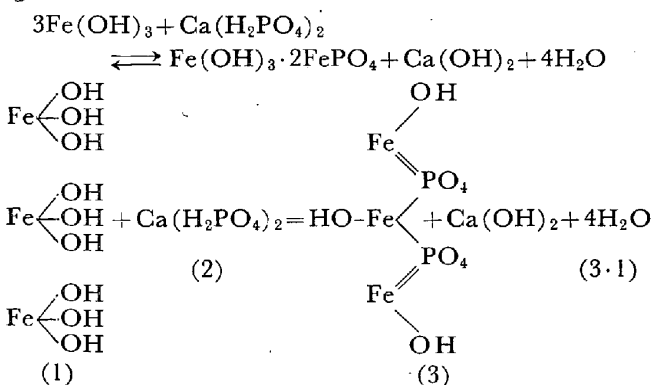
この性質を有する山砂鉄が川を流されて海に達したものが海底砂鉄であることは前に述べたとおりである。

### 3. 吸着機構の基礎的な考え方

磁鉄鉱粒子の表面酸化は、その表面積を非常に大きくしているものと考えられる。さらに表面酸化によつて表面の結晶形が変化して表面に複雑な結晶面をつくつていだろうとも推定される。これら砂鉄粒子表面の複雑な結晶面や表面に存在するゲル状の含水酸化鉄にたいし、海洋中に溶存しているリン酸イオンが含水酸化鉄中の  $\text{OH}^-$  イオンと置換して除々に多分子層の吸着から結晶が形づくられたものと推定することができる。pH 8.2 前後の海洋中に溶存する可溶性リン酸イオンとしては  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  と  $\text{HPO}_4^{2-}$  イオンの存在が最も多いものとされている。2) 報において pH 値とリン酸塩の砂鉄に対する人工吸着の結果から推定して、この吸着溶液中に適量の  $\text{CaCl}_2$  の溶液を加えることにより、磷化合物は塩素磷酸カルシウムとして結晶吸着するであろうと考えた。しかし磁鉄鉱粒子は、磁鉄鉱、赤鉄鉱、含水酸化鉄ならびにその他の鉱物を含有しているために、これらの表面に塩素磷酸カルシウムとして結晶吸着を行なわしめ、これを再度微酸により剝離定量しても、その結果から磷化合物の吸着機構を知ることは困難なため、塩素磷酸カルシウムとしての人工的吸着実験は行なっていない。

#### 3.1 ゲル状含水酸化鉄に対するリン酸塩の吸着

海底砂鉄の表面に存在するゲル状含水酸化鉄に対する海洋中の水溶性リン酸塩に対する作用は (3.1) 式に示す通りと考えられ、鉄はリン酸イオンと不溶性の塩をつくる。



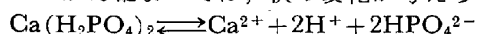
(1) …海底砂鉄の表面

(2) …海洋中に溶存するリン酸イオンの一例

(3) …両者の結合状態

#### 3.2 陰イオンの置換状況について

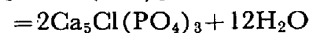
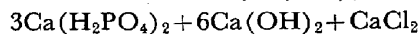
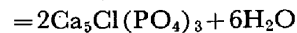
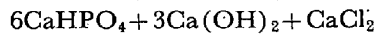
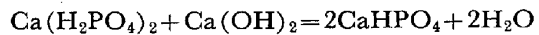
pH のいかによつては、次の変化が考えられる。



このようにして電離した  $\text{H}^+$  イオンは磁鉄鉱粒子面に存在する  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  や  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の  $\text{OH}^-$  イオンと結合して  $\text{H}_2\text{O}$  をつくることはこれまで述べた通りである。

海洋中に溶存するリン酸イオンは、自己の解離によつて生ずる  $\text{H}^+$  イオンと、磁鉄鉱粒子表面に存在する含水酸化鉄中の  $\text{OH}^-$  イオンと結合して水をつくり、リン酸イオンは  $\text{OH}^-$  イオンの空になったところにはいりこむものと考えることができる。こうしてリン酸イオンは磁鉄鉱表面に存在する陰イオンと置換を行ない吸着したものと推定することができる。

さらにリン酸イオンの吸着にともない次のことが考えられる。



海洋中に溶存するリン酸カルシウムの析出にともない、近くの水酸化カルシウムや塩化カルシウムが規則正しい配列をしながら塩素磷酸カルシウムに結晶化したものと考えることができる。

### 4. その他

海底では貝殻などが海流によつて動きまわっている間に、リンを濃縮した大きなかたまりとなることがある。そのようなリン粒は海岸線に近い大陸だなで発見されているが、この生成機構についても海底砂鉄に吸着する磷化合物に関連しているものと考えられる。

### 5. 結 言

磷化合物の砂鉄に対する吸着機構について検討した結果、これを実験によつて立証することは容易なことではないことを知り、化学反応式をもとにして検討した。

最後に、この研究に当たり九州大学理学部無機化学教室の大橋理博（無機化学全書リンの編集者）には磷化合物の吸着機構について数々のご教示をいただいた。これを記し、深く感謝いたします。

### 文 献

- 1) By-J. D. COLWELL: 1958 Soil Sci. (37), p. 95
- 2) L. E. ALLISON: 1942 Soil Sci. (55-4), p. 333
- 3) J. B. KELLY and A. R. MIDGLEY: 1942 Soil Sci. (55), p. 167
- 4) Alan. WILD: 1942 Soil Sci. (55), p. 221
- 5) H. G. DION: 1943 Pro. Soil Sci. Soc. Amer. (8), p. 167
- 6) H. G. DION: 1944 Soil Sci. (58), p. 411
- 7) H. G. DION: 1945 Soil Sci. (68), p. 480
- 8) H. G. DION: 1946 Soil Sci. (62), p. 293
- 9) A. T. PERKINS and H. H. KING: 1944 Soil Sci. (58), p. 243
- 10) E. S. DANA and W. E. FORD: 1965, A Textbook of Mineralogy
- 11) 坂田, 八木: 鉄と鋼, 50 (1964) 5, p. 830
- 12) 坂田, 八木: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 656
- 13) 坂田, 八木: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1792
- 14) 坂田, 八木: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 292