

論 文

UDC 543.062 : 622.341.1-188 : 669.779

ハマスレーペレット中のりんの存在形態について*

佐藤 公隆**・鈴木 堅市***

The State of Presence of Phosphor in Hamersley Pellet

Kimitaka SATO and Ken'ichi SUZUKI

Synopsis:

There were differences among the 29 analytical values of phosphor in the Hamersley pellet obtained in nine laboratories by means of the JIS M 8216 (1964) method; the values obtained were classified to either $0.050 \pm 0.005\%$ or $0.019 \pm 0.004\%$. By the investigation of the cause of the difference, it was made clear that the analytical value of phosphor became about 0.050% when the residues after acid dissolution were treated by an alkali fusion process, about 60% of the total phosphor in the pellet remained in the residue insoluble with inorganic acids.

In this paper, the process by which the phosphor in Hamersley iron ore became insoluble in inorganic acids during firing the pellet was especially investigated by the combined use of chemical and X-ray analyses. It was shown that the phosphor in Hamersley iron ore became soluble into the α -cristobalite formed at high temperature, which then formed stable glass insoluble in inorganic acids together with the elements of Al, Ca, and Fe. There were no other examples which gave an anomalous value except the Hamersley pellet.

(Received July 20, 1972)

1. 緒 言

鉄鉱石中のりんは通常 JIS 法¹⁾に基づいて分析されており、また近年製鉄原料として賞用されているペレットに対してもこの分析法が準用されている。この方法は、Fig. 1 に示すような手順で操作されるが、鉄鉱石の場合と同様にペレットの分析においても、これまで酸分解後の不溶解残さ処理の部分が経験的に省略されることが多かつた。

ところで、ペレットの分析において、たまたまハマスレーペレットのりん分析値に所間差があることが見い出され、9 分析所のあわせて 29 分析値を分類した結果、興味深いことに $0.050 \pm 0.005\%$ および $0.019 \pm 0.004\%$ の二者に層別された²⁾。そこでその原因を詳細に追求したところ、分析操作の手順の中で酸分解後の残さ処理をアルカリ熔融法によつて行なうとりんの分析値は 0.050% 前後となり、一方その不溶解残さ中にりんが全量の約 60% も含まれていることがわかり、酸不溶解残さも必ず回収処理しなければならないことが明らかになった。

著者らはこのハマスレーペレット中のりんの挙動に興味をもち、これを明らかにすることによつて分析操作の

改善やペレット焼成条件の設定などに関して有効な知見が得られるものと考え、とくにペレット焼成時においてりんが酸不溶解化していく過程を解明することを目的として、化学分析や X 線分析の諸手法を活用して検討を行なった。

2. 実 験

2.1 試 料

諸実験には八幡製鉄所のハマスレー鉄鉱石ヤードから採取した 6 種の鉱塊 (重さは 5~50 g) および君津製鉄所に入荷した見かけ比重³⁾の異なる 6 種のハマスレーペレットを用いた。それらの化学組成を Table 1 に、またとくにハマスレー原鉱石の外観を Photo. 1 に示す。

2.2 測 定

酸不溶解残さ中の元素構成は写真測光法により Jarrel-Ash 社製 3.4 m grating emission spectrograph を用いて発光分光分析で調べた。原鉱石、ペレットおよびそれ

* 昭和46年10月本会講演大会にて発表
昭和47年7月20日受付

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所

Table 1. Chemical composition of Hamersley iron ores and pellets.

Sample	Symbol	Apparent specific gravity*	Analytical values (%)					
			Total Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	sol. P**	insol. P***
Iron ores	Y-8-0		69.37	0.65	0.26	<0.1	0.016	<0.003
	Y-8-1		64.48	3.59	2.51	<0.1	0.046	0.004
	Y-8-3		68.70	1.18	0.47	<0.1	0.016	0.006
	Y-8-5		46.68	28.21	1.02	<0.1	0.036	0.005
	Y-8-6		23.80	29.35	24.0	<0.3	0.044	<0.003
	Y-8-7		9.88	53.90	11.6	<0.3	0.074	<0.003
Pellets	HK2-1	3.25	64.24	5.03	2.43	0.31	0.034	0.016
	HK2-2	3.40	64.69	4.21	2.63	0.26	0.018	0.031
	HK2-3	3.55	64.85	4.27	2.42	0.21	0.021	0.036
	HK2-4	3.70	64.35	4.08	2.48	0.57	0.018	0.032
	HK2-5	3.85	64.60	4.16	2.42	0.43	0.014	0.034
	HK2-6	3.95	64.32	4.26	2.63	0.53	0.018	0.031

* Reference (3).

** sol. P: Phosphor soluble with inorganic acid.

*** insol. P: Phosphor insoluble with inorganic acid.

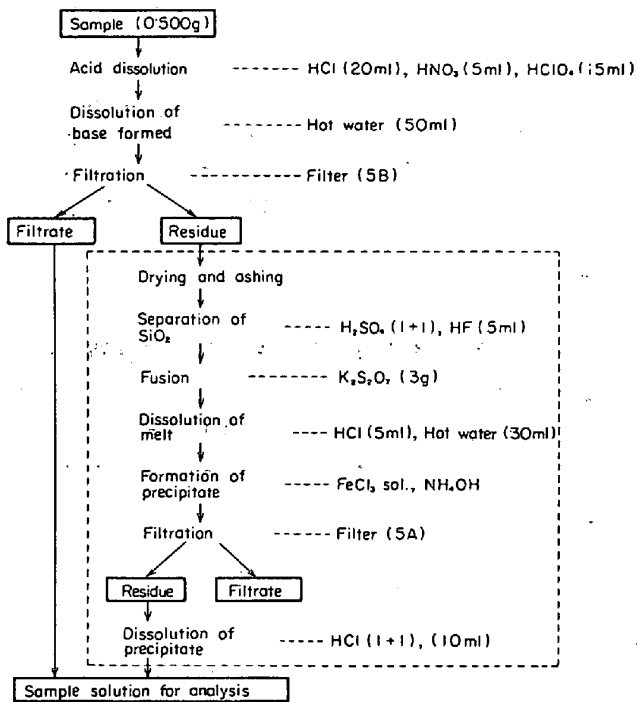


Fig. 1. Acid dissolution method of sample in the analysis of phosphor in iron ore. (JIS M8216-1964)

それぞれの酸不溶解残さの物質同定は、理学電機製 D-II 型ガイガーフレックスを用いて X 線回折分析によつて行なつた。また、酸不溶解残さ中の諸元素の挙動は ARL 社製 EMX 型 X 線マイクロアナライザーを用いて特性 X 線走査像によつて調べた。

3. 実験結果および考察

ハマスレーペレットのりん定量値を 9 分析所の 29 分

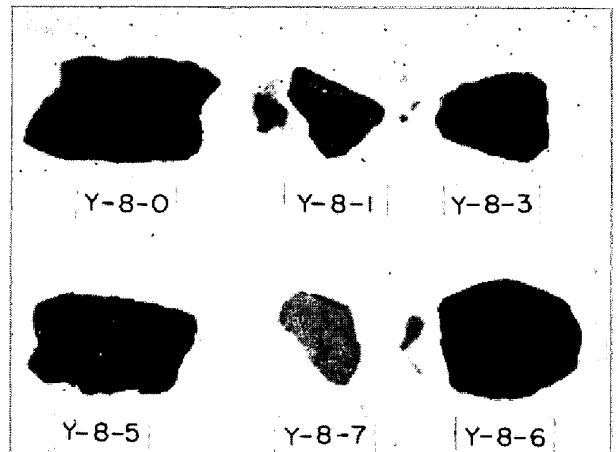


Photo. 1. Outward appearance of Hamersley iron ores used in this investigation.

Table 2. Analytical results of phosphor in Hamersley pellet.

	A	B
Number of analytical laboratories*	2	8
Number of analytical values	8	21
Analytical value	0.050 ± 0.005%	0.019 ± 0.004%

* Total laboratories were nine, but both higher and lower values were shown in one laboratory.

析値についてまとめてみると Table 2 のように分類され、低値は高値の約 4 割程度にしかならないことがわかつた。その原因について種々の観点から検討した結果、酸不溶解残さ中にりんが全りん量の約 60% も含まれているのに、大部分の分析所が残さを回収処理していない

Table 3. Analytical results of residues extracted from Hamersley iron ores and pellets.

Sample	Ratio of residue (%)	Insoluble P (%) found in residue	Emission spectrochemical analysis of residue									X-ray diffraction analysis*		
			Na	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Mn	Fe	Sample	Residue	Residue after heating**
Y-8-0	0.75	<0.4	±	±	+	###	-	±	+	±	##	H	Q, H	
Y-8-1	3.65	0.11	±	±	++	###	-	±	+	±	++	H	H	
Y-8-3	1.23	0.49	+	±	++	###	-	±	+	±	++	H	Q, C	
Y-8-5	28.6	0.02	±	±	±	###	-	±	++	±	++	H, Q	Q	Q, C
Y-8-6	34.7	<0.01	±	±	##	###	-	±	++	±	++	H, D, G	D	C, M
Y-8-7	56.2	<0.01	±	±	±	###	-	±	++	±	+	Q, D	Q	C, Q
HK2-1	6.82	0.23	±	±	###	###	-	++	+	+	##	H	C, Q, H	
HK2-3	5.52	0.65	±	+	###	###	+	##	+	++	##	H	C	
HK2-6	6.40	0.49	++	+	###	###	+	##	+	++	##	H	C, Q, H	

* H: hematite, α -Fe₂O₃. G: goethite, α -FeOOH. Q: quartz, α -SiO₂. C: cristobalite, α -SiO₂. M: mullite, 3Al₂O₃·2SiO₂. D: kaolin (dickite), Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O.

** Residues were heated till 1330°C in air at the speed of 10°C/min and were cooled in a oven.

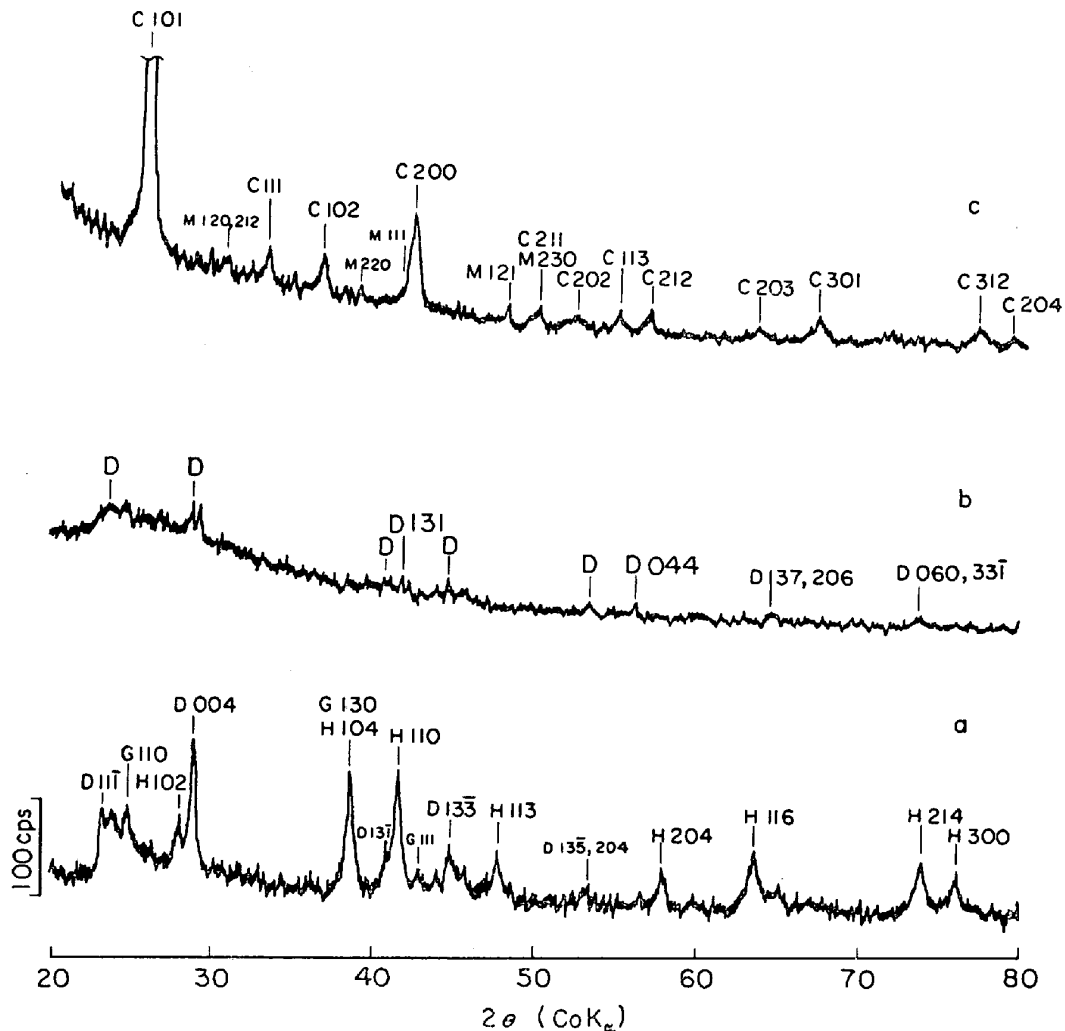


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Hamersley iron ore (Y-8-6). (a) Original iron ore, (b) Residue insoluble with inorganic acid, (c) Residue after heating. The measurements were carried out at the voltage of 20kV and the current of 9mA. Symbol; see Table 3.

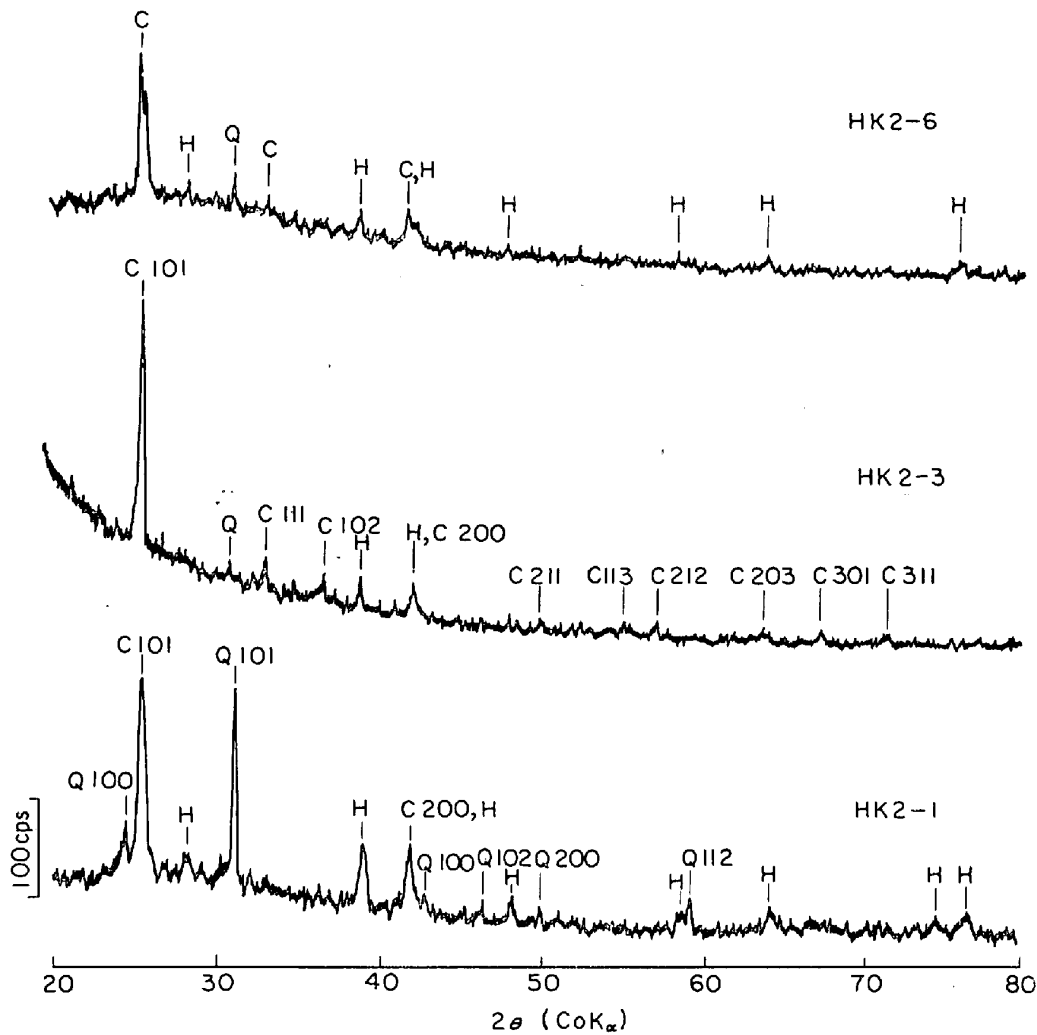


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of residues insoluble with inorganic acid in Hamersley pellets. The measurement were carried out at the voltage of 20 kV and the current of 9mA. Symbol; see Table 3.

ことが明らかになった。したがって、分析値の所間差が酸不溶解残さ中のりんによるとすれば、この異常値の原因をよく説明することができる。そこで、本研究ではこの酸不溶解残さ中の約 60% におよぶりんがどのようにして酸不溶化して行くかについて、とくに化学分析及 X 線分析の諸手法を併用して詳細な検討を行なった。

3.1 供試料の化学組成

ハマスレー原鉱石およびペレット中に含まれているりんの酸可溶分および酸不溶分の値を、主要成分の分析結果とともに Table 1 に示す。その値を比較すると、ハマスレー原鉱石の中には試料 Y-8-5~Y-8-7 のようにシリカ、アルミナなどの脈石成分を非常に多く含んでいる鉱塊があり、これらはりんも多く含んでいてそのほとんどが酸可溶性であることは注目し値する。

一方、ペレット中のりんは酸不溶分が酸可溶分の約 2 倍で、原鉱石とは反対の傾向を示している。ただし、見

かけ比重の小さいペレット HK 2-1 だけはその逆で、酸可溶性りん分の方が高値を与えた。

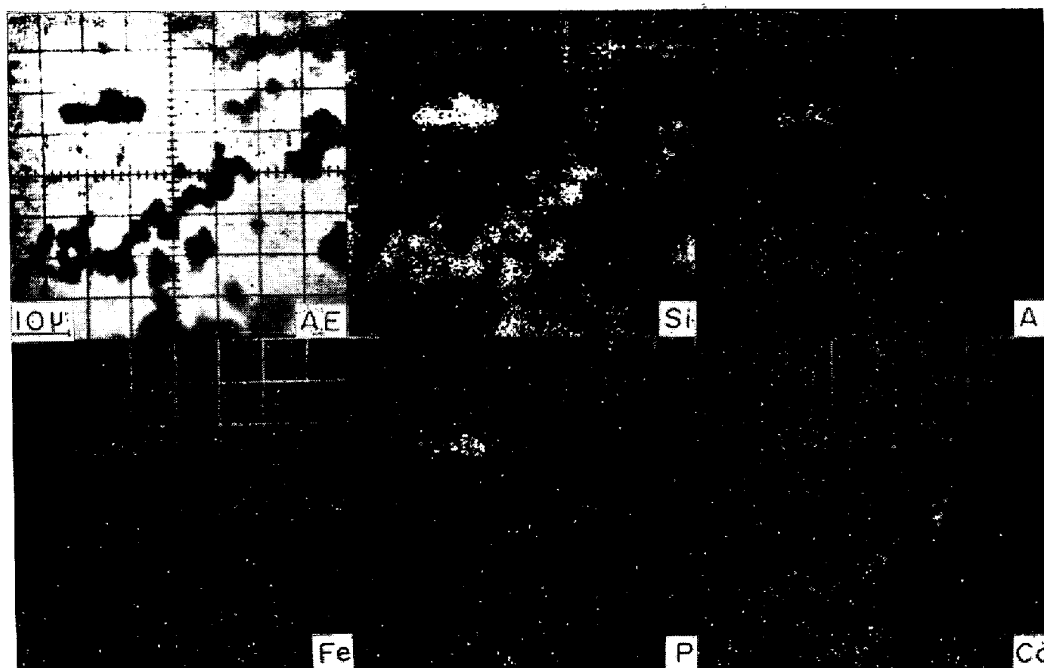
3.2 酸不溶解残さの組成

ハマスレー原鉱石およびペレットの一部を JIS 法¹⁾にしたがって塩酸、硝酸、過塩素酸で約 2 hr 加熱分解し、不溶解残さを孔径 0.5 μm のマイクロフィルターで捕集し、乾燥処理したのち秤量して残さ率を求めた。さらに発光分光分析法によつて定性分析を行なつてその元素構成を調べた。

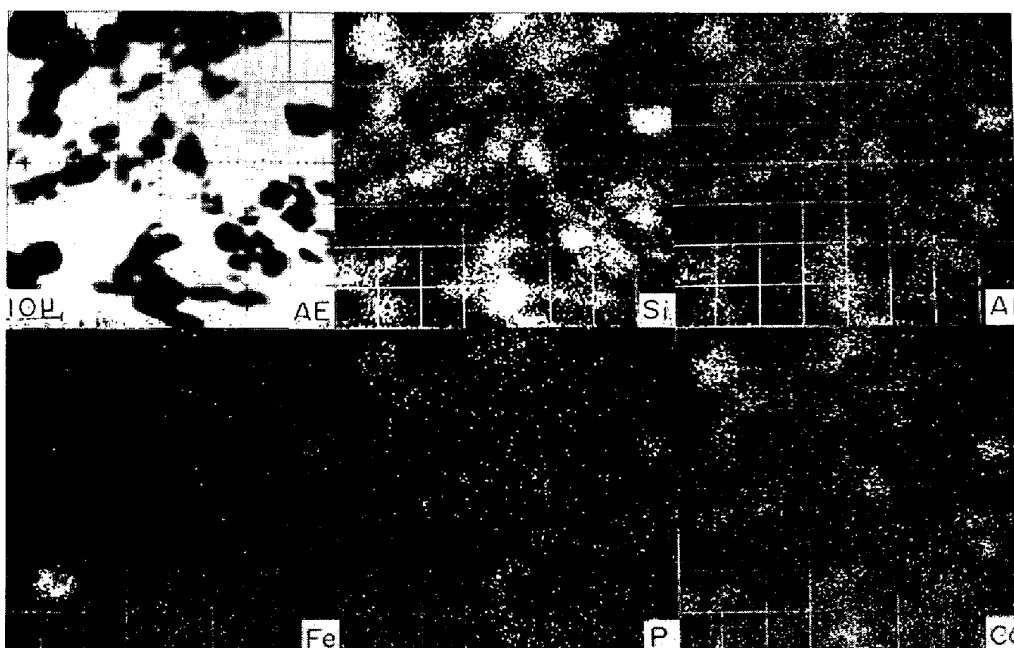
その結果は Table 3 に示すように残さの大部分はけい素であるが、原鉱石と比較してペレットの残さにはアルミニウムやカルシウム分が多くなつており、とくにペレット HK 2-3 および HK 2-6 の残さからはりんも検出され、残さ中にりんが比較的多いことがわかつた。

3.3 X線回折分析による検討

ハマスレー原鉱石、ペレットおよびそれらの酸不溶解



(A) HK 2-3



(B) HK 2-6

Photo. 2. EPMA scanning images of residues extracted from Hamersley pellet.

残さをX線回折分析して含有物質の同定を行なった。その同定結果を Table 3 に、また、回折パターンの一例を Fig. 2~3 に示す。

この結果をみると、一般に脈石成分を多く含む原鉱石からは α -quartz(SiO_2) あるいは kaolin(dickite; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が、またそれらの酸不溶解残さからも同じような物質が同定された。一方、ペレットからは量的な問題があつて hematite(Fe_2O_3) 以外の不純物成分は検出されなかつたが、その残さからは α -quartz のほかに

結晶性のよい α -cristobalite(SiO_2) が同定され、原鉱石の残さとの間に明らかに相違があることが認められた。

そこで、この α -cristobalite の生成過程を究明するために、脈石成分の多い原鉱石の残さ 100~200mg を白金セルにとり、大気中 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 1330°C まで加熱し、そのまま炉冷した試料を X 線回折分析したところ、もともと残さ中に存在していた α -quartz のほかに α -cristobalite が同定された。とくに、kaolin の多い原鉱石 Y-8-6 の残さの加熱処理後の試料からは

α -cristobalite のほかに mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) も同定され、kaolin は検出されなかつた。したがって、この現象は加熱処理によつて kaolin が α -cristobalite と mullite に分解するため生ずるものと解釈することができる。

3.4 酸不溶解残さの X 線マイクロアナリシス

ペレットの酸不溶解残さを鏡面仕上げしたベリリウム板⁴⁾上に分散し、X 線マイクロアナライザー (EPMA) によつて各粉末粒子から検出される特性 X 線の対応を調べた。その結果は Photo. 2 に示す特性 X 線走査像からわかるように、りんを含む粒子の主成分はいずれもけい素になつており、そのほかにアルミニウムと若干のカルシウムおよび鉄が含まれていることがわかつた。

3.5 ペレット焼成過程の考察

以上の検討結果をもとにして、ハマスレー鉄鉱石中のりんがペレット焼成時にどのような挙動を示すかについて考察する。

ハマスレー原鉱石中でけい素を主成分とする結晶性鉱物は X 線回折分析によれば α -quartz と kaolin であるが、ペレット中ではそれが α -quartz と α -cristobalite になつている。kaolin は 1000°C 付近から mullite 化するが、その傾向は温度の上昇とともに進行する。これにともなつて、遊離するシリカ分も結晶化して cristobalite になる⁵⁾が、この cristobalite は β 型で不安定であるため、その周囲に存在するアルミニウム、カルシウムおよび鉄などの不純成分が溶剤となつてガラス化するようになる。原鉱石中のガラス相は一般に酸可溶分が多いが、ペレット中に生成したガラスには酸不溶分も存在する。ペレットの酸不溶解残さの EPMA 分析結果から、その高温で生成した酸不溶性ガラス中にりんが固溶していくものと解釈される。

Kaolin のガラス化の進む割合およびこのガラスにりんが固溶する割合はペレットの焼成条件によつて異なり、加熱温度とその時間によつてその進行度合が決まることは容易に推定できる。近藤ら⁶⁾によると、ペレットの品質は焼成条件によつて異なり、見かけ比重分布を測定すればそれを把握できるとしている。すなわち、それによると、八幡、広畑および君津の各製鉄所に入荷したハマスレーペレットの平均見かけ比重を調べたところ、 $3.6 \sim 3.8$ であり、 3.4 以下の分布率は数%以下となつている。今回の検討結果によると、りんの酸可溶分が酸不溶解分より多いペレットは試料 HK 2-1 だけであるが、その見かけ比重は 3.25 で他に比べてきわめて小さく、焼成不十分なペレットといえるものである。したがって、この HK 2-1 ペレットにおいては kaolin のガラス化が十分進行していないため、ガラスへのりんの固溶量も少

なく酸可溶性りんが多くなつていていると考えれば、見かけ比重が小さい理由も容易に理解できよう。さらに、焼成されたペレットの見かけ比重が $3.40 \sim 3.95$ の範囲にあるときは、りんの酸不溶解分と酸可溶分の比は $1.7 \sim 2.4$ で大きな差がないが、その理由は kaolin のガラス化が十分進行して、ガラス中へのりんの固溶が平衡に達していることにあると解釈される。

以上の考察から、とくにハマスレーペレットのりんの分析において異常値を示す現象は、原鉱石中に脈石成分が比較的多いことに起因するもので、このようなペレットは他にその類をみない特異なものであるといえよう。したがって、鉄鉱石やペレットの分析においては、目的成分のいかんにかかわらず脈石成分をも考慮に入れ、高温で生成する酸不溶性ガラスへの固溶成分の回収を常に心がけなければならない。

なお、本研究の結果から、ハマスレーペレットの焼成の度合は見かけ比重のみならず、酸可溶あるいは酸不溶のりんの値によつても評価できることもわかつた。

4. 結 言

ハマスレーペレットのりん分析値として得られた、 0.019 ± 0.004 および $0.050 \pm 0.005\%$ の差の原因について、とくにペレット焼成時のりんの挙動に注目して検討を行ない、つぎのような諸点を明らかにした。

(1) ハマスレー原鉱石の中にはシリカ、アルミナなどの脈石成分を多く含んだ鉱塊があり、それらの中にはりんも多く含まれており、そのほとんどが酸可溶性である。

(2) ハマスレーペレット中のりんは、とくに見かけ比重の小さいペレットを除いて、酸不溶解分が酸可溶分の約 2 倍である。

(3) 定性発光分光分析によると、原鉱石の酸不溶解残さの大部分はけい素であるが、ペレットの場合はけい素のほかにアルミニウム、カルシウム、鉄も存在し、かつりんも検出された。

(4) 脈石成分の多い原鉱石からは α -quartz あるいは kaolin (dickite; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が、またペレットからは hematite が X 線回折分析により同定された。しかし、ペレットの酸不溶解残さからは α -quartz のほかに α -cristobalite が見い出され、原鉱石との間に明りような差がみられた。

(5) 酸不溶解残さの X 線マイクロアナリシス (EPMA) によると、りんはけい素が主成分でほかにアルミニウム、カルシウム、鉄などを含む部分に介在していることが認められた。

(6) したがって、ハマスレー原鉱石中のりんは、ペレット焼成時に高温で生成した α -cristobalite 中に固溶してガラス化しており、それにはアルミニウム、カルシウム、鉄も含まれていて安定になつているために酸不溶化しているものと解釈される。そのため、ハマスレーペレットのりんの分析にあつて、酸不溶解残さを回収処理をしないと分析値はその含有りん分（全量の約 60%）だけ低値を与えることになる。いずれにしてもこのような現象は他のペレットに対しては見られないもので、ハマスレーペレットのみの特異的な現象であるといえよう。

終わりに、本研究を行なうにあたり試料を提供され、また貴重なご助言をいただいた当所佐々木稔博士ならび

に中沢孝夫研究員に深甚なる謝意を表す。

また、本研究は当社広畑製鉄所における検討がもとになつて提起され進展したものであり、ここに同所分析担当者にもあわせて感謝したい。

文 献

- 1) JIS M8216 (1964)
- 2) 新日本製鉄，社内製鉄分析分科会資料 (1970)。
- 3) 近藤，佐々木，中沢，伊藤：鉄と鋼，56(1970)，S 366
- 4) 佐藤，船木：分析化学，21(1972)，p. 1017
X線分析の進歩Ⅳ，(1972)，p. 161 [科学技術社]
- 5) 吉木：鉱物工学，(1959)，p. 427 [技報堂]