

たものは極めて層がうすく硫化層の検鏡には適しなかつた。硫化層は村上、長崎両氏の報告の如く内外2層に分れているが、外層部は結晶粒の緻密の部分と粗なる部分とに分けることも出来る。特に、950°C以上の高温で腐蝕したもののの中に硫化鉄の大きな結晶が認められた。

## VI. 結 論

アームコ鉄を硫黄蒸気中で腐蝕せしめて次の如き結論を得た。

- (1) 硫化層の厚さと硫化時間との間には Pilling & Bedworth による拋物線法則が成立する。
- (2) 拡散恒数と反応温度との間には Dushman & Langmuir による指数函数法則が大体適用される。
- (3) 硫化層の結晶粒子は高温ほど大きくなるが、特に 950°C 以上でその傾向が著しい。

### (101) 硫酸滓中のタリウム及びカドミウムについて

(Study on Thallium and Cadmium in Pyrite Cinders.)

Takahiro Morimune Dr. Eng. Lecturer, at alii.

富山大学教授 工博○森 棟 隆 弘  
前不二越鋳業技師 工 佐 藤 恒 義  
富山大学助手 工 平 沢 良 介  
古河農機株式会社 工 広 羽 忠 夫

## I. 緒 言

硫酸滓中には鉄分が高く、Cu 及び Co が存在することは広く知られ、その利用も吾国で次第に實際化しつつあるが、その稀有元素及び少量含有せられている有価元素について研究が発表されていない。

著者は脱銅については各種の研究を行い、浮遊選鉱を用いる方法<sup>1)</sup>、その組織<sup>2)</sup>、各種溶液に依る浸出<sup>3)</sup>、焙焼に依る変化<sup>4)</sup>、銅鋳物の定量方法<sup>5)</sup>、2, 3 の脱銅法の提案、各種の脱銅法<sup>7)</sup>、脱銅試験工場成績<sup>8)</sup>等により脱銅について諸研究を終り、又その脱銅鉄鋳を輸入鉄石と比較して<sup>9)</sup>、それが国産鉄鋳よりは良く、輸入鉄石の中位に位する事を報告した。

又之等の実験或いは分析を行いつつある間に数種の元素が認められ、又それが不明なものもあつたが、次第に闡明せられその研究を終つたものも又研究中のものもある。

本報告は之等の内 Tl 及び Cd についてのものであつて、何れも工学的に有用な金属及び化合物であつて、之等の回収研究は金属増産の面に於いて必要な事であるし、又脱銅廃液処理を有利にする。従つて硫酸滓の脱銅処理と相伴つて研究して行かざるべき事である。

又従来から塩化焙焼法では各種の元素が海外に於いては採取されている所もあるが、塩の入手等の関係で吾国では難かしいとも思えるので、著者の研究して来た硫酸を用いる方法を完成する為には何うしても之等稀有及び少量含まれる元素の研究を終らねばならない。

## II. タリウムに関する研究

### (1) 一般のタリウム抽出法

普通タリウム源となるものは鉛室泥で、これを中和し温水で抽出し、塩酸で沈澱するもの<sup>10)</sup>、硫酸処理し亜鉛で沈澱するもの<sup>11)</sup>、硫酸化焙焼して稀酸で浸出し硫化水素処理せるもの等<sup>12)</sup>があり、又独乙のラーメン工場では Cu, Co を除いた液から Zn で Ni, Cd, Tl を沈澱させ之から硫酸タリウムを造つている<sup>13)</sup>。

之等の事から硫酸を用うる場合でも副産物として Tl が得られる事が明らかであり、又著者も針状結晶が廃液中に出る事があるのに永く判定する事が出来なかつた様な事もあつた。

### (2) 分析法

定量分析法としてはチオ尿素過塩素酸法、ルーテオ塩法、チオナリド法、過マンガン酸カリ法、電気分析法等があり、之等の内チオ尿素法<sup>14)</sup>を使つた。

即ち中性又は酸性溶液に HClO<sub>4</sub> 及び尿素を加え Tl を難溶性の TlClO<sub>4</sub>・4(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS となして沈澱し、Ag, Hg, Pb, Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Ba, Sr, Ca, As 等と定量的に分離する。又之に先立つて妨害元素である Cu をエーテルで除去したが、これに伴つて Ag, Pb, Zn は除かれた。この様にして沈澱したタリウムはヨード法で定量した。

### (3) 硫酸滓中の Tl の分析結果

5種の硫酸滓についてタリウムの定量を行つた結果は Table 1 の様なものであつて、採取試料も色々の量を取つたので、それを記載し、又数回の分析結果を示し、その平均を求めた。

即ち Table 1 の如く硫酸滓中の Tl は 0.006~0.015 %含まれ、微量ではあるが之等は吾国の主要な硫化鉄鋳を原料とした硫酸滓であるから、他の殆んど総ての硫酸滓中に Tl が含まれる事が解る。

Table 1. Thallium contents in samples

Sample	No.	Sample wt (g)	Tl%	No.	Sample wt (g)	Tl%
Hitachi	1	2.5	0.015	5	5.0	0.018
	2	3.0	0.020	6	5.0	0.015
	3	3.0	0.013	7	5.0	0.011
	4	5.0	0.018	average	4.1	0.0157
Yanahara (Kōno-shima)	1	3.2	0.020	5	5.0	0.014
	2	4.9	0.014	6	4.0	0.011
	3	4.7	0.011	7	5.0	0.015
	4	5.5	0.013	average	4.6	0.0140
Nissan	1	4.2	0.016	5	3.6	0.010
	2	3.5	0.021	6	4.0	0.013
	3	4.4	0.014	7	5.2	0.015
	4	6.2	0.018	average	4.4	0.0153
Tōyō-kōatsu (Hokkaidō)	1	8.2	0.007	5	8.0	0.011
	2	3.5	0.009	6	5.0	0.007
	3	6.4	0.009	7	7.0	0.004
	4	6.2	0.006	average	6.3	0.0075
Befu Kagaku	1	3.5	0.004	4	5.0	0.008
	2	3.5	0.006	5	6.2	0.005
	3	4.2	0.008	average	3.9	0.0062

III. カドミウムに関する研究

硫酸滓に Cd があることは分析その他によつて認められ、又之を廃液から回収する計画があると聞いているがこれに関する文献が無いので、研究する必要がある様に思う。

(1) 分析法

分析の概要を示せば次の通りとなる。即ち試料を王水に溶かして、HCl で 1 類を除き、次に弱酸性液に硫化水素を通じ、Cd を他の硫化水素金属と共に沈澱させ、次に Sn 族を硫化ソーダで除く。この沈澱から Pb, Bi を除き後は Cd と Cu を含んでいるので、醋酸と醋酸ソーダを用いて pH を調節し、アルコールオキシソ<sup>15)</sup>により Cu と Cd を分離定量した。

此の方法により Cd の値は日立硫酸滓で 0.04%、東洋高圧 (北海道) のもので 0.05% であつた。

又滓中の Cd の形は水溶性の Cd は全体の 10% 以下であるから硫酸塩は少なく、殆んど酸溶性であるから、酸化物 (CdO) が大多数であると推定される。

(2) 浸出実験

日立試料を各種の濃度の酸液により浸出してその浸出率を求めた。この実験の浸出には温度を加えた場合には還流コンデenser を使い浸出液の濃度の変化を防いだ。

即ち浸出には Table 2 に示す様な粒度の日立滓について実験した。

Table 2. Screening test of the pyrite cinder (Hitachi)

Mesh	Weight %
120	7.5
150	16.0
200	14.4
250	53.6
270	3.0
-270	5.5

そして Cd の浸出率は Table 3 に示す様に 48~53°C では 69~96% で硫酸濃度が低いと、浸出率が 69.5% で高くないが、液温を 70~75°C にすると特に酸が低い部分の浸出率が上り 3% 硫酸で 80% に上る。5% 硫

Table 3. Relation between the leaching degree of Cd and the acid concentration

Conc. of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	temperature °C	Time of leaching (h)	Percent. of leaching %
3	48~53	3	69.5
5	//	//	80.8
7	//	//	90.0
9	//	//	96.0
3	70~75	3	80.2
5	//	//	90.1
7	//	//	95.0
9	//	//	98.2
3	13~15	24	60.5
5	//	//	64.3
7	//	//	75.6
9	//	//	81.3

酸で 90.1% になるから液温はこの浸出に好結果を与える。

IV. 結 論

以上の実験を行つて次の結論を得た。

- (1) 硫酸滓の処理を完成するためには滓中に含まれる各種の元素を良く調べ、その全部を抽出及び回収を行う完全利用について充分研究を行わねばならない。
- (2) 硫酸に依る場合はその文献は外国に無いから研究せねばならない。
- (3) 脱銅処理は一般のタリウム抽出法に似ている。
- (4) Tl の分析はチオ尿素過塩素酸法で行つた。
- (5) 滓中の Tl の含有量は 0.006~0.015% であつた。
- (6) Cd の分析はアルコールオキシソ法に依つた。
- (7) 滓中の Cd の浸出率は 3~9% の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用い 48~53°C で 69~96%、なお加温すれば浸出率はかなり上昇する。特に 3 及び 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に依る浸出が良くなる。

引用文献

- 1) 著者: 鉄と鋼, 昭和 15 年 689~693 頁及び昭和 21 年 (10~12 月) 5 頁

- 2) 著者：鉄と鋼，昭和 16 年 731~743 頁及び昭和 17 年，607~613 頁
- 3) 著者：鉄と鋼，昭和 17 年，899~905 頁
- 4) 著者：鉄と鋼，昭和 18 年，581~592 頁
- 5) 著者：鉄と鋼，昭和 18 年，883~887 頁
- 6) 著者：鉄と鋼，昭和 21 年 (10~12 月) 5~11 頁
- 7) 著者：日本學術振興会 第 54 委員会資料，54 委 239 号，昭和 28 年 4 月
- 8) 著者：日本學術振興会 第 54 委員会資料，54 委 238 号 28 年 4 月
- 9) 著者：富山大学工学部紀要，28 年 2 月，1~7 頁
- 10) A. Lamy: Mellor, Vol.V, P. 409
- 11) R. Böttger: Mellor, Vol.V, P. 409
- 12) 松原，桑原：日本鋳業会誌 20 年 1 月，8 頁
- 13) 宗宮博士：日本學術振興会 第 54 委員会製鉄部会 28 年 4 月
- 14) 木村健次郎，植村 琢：稀元素の化学分析，67 頁
- 15) 後藤秀弘：有機試薬とその金属分析への応用，8 頁

### (102) 木炭銑のガス脱炭 (I)

(Gas Decarburisation of Granulated Charcoal Pig Iron (I))

Tamotsu Yasumoto

帝国製鉄株式会社 保 本 保

#### I. 緒 言

鋼を造るには熱銑法，酸化鉄法の他に冷銑をガスで脱炭する方法がある。本実験は工業的規模で木炭熔銑を粒状固体としたものを CO+CO<sub>2</sub> 混合ガスで脱炭して鋼とし，それを特殊鋼原料とするのを目的とする為の予備実験として電気炉を用いて行つた。

#### II. 実験結果並に考察

##### (1) 粒度による炭素量の変化

試料は 3.85% C のもので，ガス成分は CO<sub>2</sub> 35%，CO 65%，ガス流量は 330 cc/mn，温度は 950°C とし

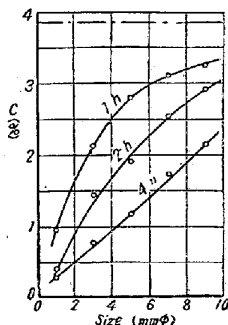


Fig. 1. Change of the C contents according to size.

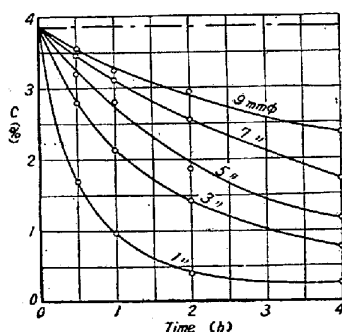


Fig. 2. Change of the C contents according to the time passed

た。その結果は Fig. 1 の如くで，粒度の小さいものは時間的に早く脱炭される。

##### (2) 時間による炭素量の変化

条件は (1) と同じで，その結果は Fig. 2 の如くである。即ち粒度の大きいものは時間を費しても脱炭速度は遅い。

##### (3) ガス成分による炭素量の変化

試料は 3.85% C，5mmφ のもので，時間は 4 h，温度は 950°C，その他の条件は前記と同じで行つた。その結果は Fig. 3 の如くであるが，CO<sub>2</sub> が約 3% 以下の場合には脱炭せずに寧ろ滲炭して C を増加する。3~10% では比較的緩慢に，10~30% では急激に脱炭するが，CO<sub>2</sub> が之以上になると変化はない。

之等の事實は Fe-C-O 平衡図 (又は Fe-C 平衡図) より説明され得ることで，CO<sub>2</sub> は約 3% 以上では Fe<sub>3</sub>C + CO<sub>2</sub> ⇌ 3Fe + 2CO は左から右に進んで脱炭するが，それ以下になると逆に滲炭する。又 3~10% では 3FeO + 5CO ⇌ Fe<sub>3</sub>C + 4CO<sub>2</sub> が左辺から右辺に進むので脱炭速度は遅いが，10~30% では前式は左辺から右辺に，後式は右から左に進行するので脱炭は次第に急速になり，30% CO<sub>2</sub> 附近では FeO + CO ⇌ Fe + CO<sub>2</sub> となる。それ以上に CO<sub>2</sub> が増加すると Fe は急激に酸化する。

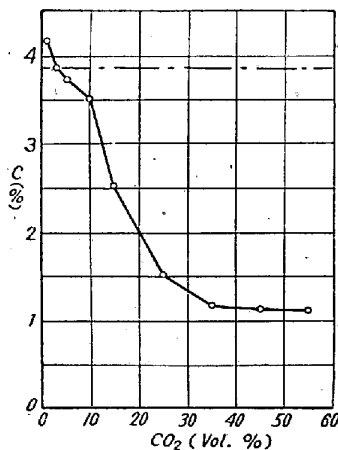


Fig. 3. Change of the C contents with the CO<sub>2</sub> (Vol. %) gas components.

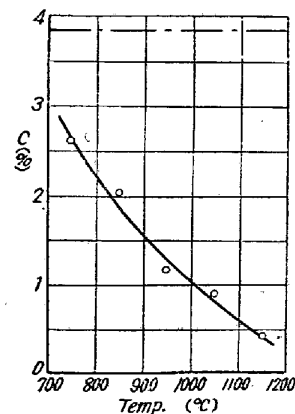


Fig. 4. Change of the C contents with the Temp. (°C) temperature.

##### (4) 温度による炭素量の変化

条件は (3) と同じで，その結果は Fig. 4 の如くである。之に依れば耐火材料及び装置を考慮して温度を高めた方がよいこととなる。

##### (5) Dünwald und Wagner の式の検討

C の拡散係数を R. F. Mehl の  $3.7 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  (1000°C) に採つて実験結果より脱炭速度を計算したが，