

Fig. 3. Relation between  $\Delta C\%$  and atomic number of elements,  $X_i$ .

べる諸点からさして誤りのない所と考えられる。

次に Fe-N-X<sub>i</sub> 三元溶液の N% に対する X<sub>i</sub> の影響は Fe-C-X<sub>i</sub> 系の C に対する X<sub>i</sub> の影響と極めて一致した傾向を示し、両溶液の構造上の類似性が窺われる。C, N共に熔鉄中に侵入型に配列するものであり、かかる類似性が生ずるものと見做される。CoはNi-Mnの中間に位し、従つてC溶解度に関しても Fig. 3 の如き位置であろう。なお Fig. 3 において作図上多少の誤差を含むと考えられ、●でかかる意味を表した。

更に  $i$  元素の活量係数におよぼす  $j$  元素の影響を  $e_{ij}^c = \partial \ln f_i / \partial N_j$  を用い求めるとこの場合は特殊系で次式が導かれる。

$$e_{ij}^c = -\partial \ln N_c / \partial N_j \dots\dots\dots (1)$$

Fig. 2 より (1) 式を用い  $e_{ij}^c$  を求めると Table 1 の如くなる。

表中下段は Chipman の求めた値である。Table 1 より⊕のものはすべてCの活量を増大せしめ、⊖のものは逆に減少の効果を持ち、その強弱の程度は一応その値の大小による。Co, Cu, Mo, W はデータ不足のため定量的数値を求める事ができないが、上述諸点よりその程度を既知の諸元素に較べて定性的に示した。

Table 1 Effect of  $X_i$  on activity coefficient of C in Fe-C- $X_i$  ternary solution at about 1,540°C

| X          | S    | P    | Si                         | Al   | Ni   | Co         | Mn    | Cr    | V     | Cu       | Mo       | W        |
|------------|------|------|----------------------------|------|------|------------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|
| $e_{ij}^c$ | 5.54 | 5.24 | 4.23                       | 2.70 | 0.48 | ⊕<br>small | -0.47 | -1.40 | -2.25 | ⊕<br>>Ni | ⊖<br>=Mn | ⊖<br>>Mo |
| "          | —    | —    | 10(high Si)<br>3.7(low Si) | —    | —    | —          | -0.5  | -4.30 | —     | —        | -0.8     | —        |

更に黒鉛化を促進或いは妨害するものと見做される諸元素と上表の⊕, ⊖の符号はよく一致する。

以上 Fe-C-X<sub>i</sub> 三元溶液の C 飽和溶解度に関し実測或いは従来の実測値を含めて考察し、週期表との規則性、Fe-N-X<sub>i</sub> 三元溶液と構造上の類似性、黒鉛化におよぼす影響等によれ、Cの活量係数におよぼす X<sub>i</sub> の影響につき定量化し、その関係を明らかにした。

### (5) フリュオソリッドシンダーより銅沈澱剤としてスポンジー鉄粉の製造に関する研究

(The Study on the Production of Spongy Iron Powders by Reduction of the "Fluosolid Cinders" as the Precipitant of Copper from Copper Sulphate Solutions)

大阪府立工業奨励館 工博 高瀬 孝夫  
工 浅村 均・○小林 一恵  
同和鉱業株式会社尼崎選鉱所  
馬場 一郎・佐藤 新一

#### I. 緒 論

本研究の目的はフリユソリッドシンダー並びに硫化鉄鉱石焙焼時のコットレルダストより銅沈澱剤としてのスポンジー鉄粉の還元製造に関する基礎的事項を検討するにある。

A鉱山におけるフリユソリッドシンダー並びにB鉱山におけるコットレルダストは Table 1 (次頁)に示す如く約 40% 前後の鉄分を含有し大部分がヘマタイトとして存在する。収塵状態では大体 200 目篩程度であるのでこれを還元磁選してスポンジー状鉄粉として硫酸銅溶液より金属銅の沈澱剤として従来の鉄板に代えうる事が可能であると予想せられ、A, B 両鉱山の煙塵を試料としてスポンジー鉄粉の製造試験を行つた。

硫酸銅溶液より銅を沈澱分離するに Anaconda にお

いては既にスポンジ鉄粉を用いている。F. F. Frederick によれば硫酸滓を石炭と共に廻転炉中にて還元し約 50% 金属鉄の鉄粉として用いている。この方法では固体還元剤によるので反応生成物たるコーク、灰、非金属物等の分離が厄介である。

A, B 両鉱山の試料をガス還元したる結果は略々満足な鉄粉が得られかつ磁選による非磁性分の尾鉱が非常に少く実用上は還元のみにて磁選は必要としないであろう、従つて本実験はすべて還元にはガスを使用した。

### II. 原 鉱 石

還元試験に使用した原鉱石は A 鉱山におけるフリュオソリッドシンダーと B 鉱山におけるコットレルダストである。鉱石の粒度は約 200 目篩程度の微粉状でこれ等はフリュオソリッド法による銅鉱の焙焼時の煙塵としてまた硫化鉄鉱焙焼時のコットレルで収塵されたそのままの状態である。

色状は何れもヘマタイトの赤褐色で B 産のコットレルダストの方が少し色が濃く吸湿潮解性を有している。

これらの両試料の化学分析値は Table 1 に示す如くであり A 試料は B 試料に比して鉄、銅、亜鉛、鉛が多く特にバリウムが 8・90% 存在する。

Table 1. Chemical analysis of two kinds of samples.

| Samples | Fe    | Cu   | Zn   | Pb   | SiO <sub>2</sub> |
|---------|-------|------|------|------|------------------|
| A       | 47・79 | 1・66 | 1・75 | 3・73 | 3・50             |
| B       | 38・02 | 0・97 | 0・44 | tr   | 4・96             |

| Samples | MgO  | BaSO <sub>4</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  |
|---------|------|-------------------|--------------------------------|------|
| A       | 0・71 | 8・90              | 2・92                           | 0・52 |
| B       | 0・83 | —                 | 2・26                           | 0・48 |

### III. 再 焙 焼

水湿物の測定を兼ね両試料を空气中で 1000°C 迄加熱し灼熱時の重量変化を熱天秤にて測定すると Table 2~3 の如くである。

Table 2 は 120°C に加熱し水湿分を除去した場合の重量変化であり、これによると B 試料は A 試料の約 9 倍の水湿分を有している。これは B 試料は吸湿性の硫酸第 2 鉄の多い事より首肯できる。

Table 3 は 1000°C に加熱し亜鉛、鉛、セレン等の蒸発し易い金属塩の揮発による重量減を測定した結果である。この場合も B 試料は約 41% で A 試料の約 7 倍の重量減を見ている。これも B 試料においては硫酸第 2 鉄

Table 2. Humidity of the two samples.

| Samples | Initial weight (gr) | Weight after drying (gr) | Weight loss (gr) | Percentage of water content (%) |
|---------|---------------------|--------------------------|------------------|---------------------------------|
| A       | 1・2701              | 1・2598                   | 0・0103           | 0・81                            |
| B       | 1・2108              | 1・1214                   | 0・0894           | 7・36                            |

Table 3. Weight loss of two samples by heating.

| Samples | Initial weight (gr) | Weight during heating (gr) | Weight loss (gr) | Weight loss ratio (%) |
|---------|---------------------|----------------------------|------------------|-----------------------|
| A       | 1・036               | 0・976                      | 0・060            | 5・79                  |
| B       | 1・269               | 0・740                      | 0・529            | 41・70                 |

が多量に含有しているためにこの加熱による変化が著しく重量減が多くなるものと思われる。

### 3. 還 元

還元ガスとしては一般に CO, H<sub>2</sub>, CO-H<sub>2</sub> 混合ガス等種々考えられるが本実験においては H<sub>2</sub>, CO, 変成都市ガス, 水成ガス, 木炭ガスを使用した。

変成都市ガスは都市ガスを 1000°C に加熱したレトルト内で変成したものでありその組成は Table 4 に示す如くである。

Table 4. Composition of modified town gas.

| CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | CO    | CmHn | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|-----------------|----------------|-------|------|-----------------|----------------|----------------|
| 0・1             | 0・1            | 16~20 | 0    | 2~5             | 50~60          | bal.           |

水成ガスは 1000°C に加熱した木炭炉中に水蒸気を導入して得られたものでありその組成は Table 5 に示す。

Table 5. Composition of water gas.

| CO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | CO   | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|-----------------|----------------|------|-----------------|----------------|----------------|
| 3・5             | 0・1            | 46・4 | 1・7             | 45・3           | bal.           |

木炭ガスは水成ガスと同様な装置により唯水蒸気の代わりに空気を導入して得られたものである。その組成は、CO: 35・0, N<sub>2</sub>: 64・8% である。

還元試験は A, B 両試料を熱天秤により還元速度を測定すると共に、その焼結性も併せて検討した。還元温度としては 800~1000°C とし還元雰囲気としては前述の 5 種のガスを使用した。

まず還元温度について検討して見ると A, B 両試料共熱天秤にて測定した結果によると還元温度が上昇するに従い還元速度は大きくなる。しかるに焼結性の点から見ると 1000°C においては還元中に焼結がかなり進行し還

元後の粉碎に困難を伴う。9000°C 以下では著しい焼結は見られず粉碎は容易である。以上の如き点、および加熱の経済性、加熱装置の寿命等を考え併せると還元温度としては 900°C が最も適当であると思われる。

次に還元ガスと還元速度について見ると Fig. 1~2の如くである。この結果によると H<sub>2</sub> は CO に比して還

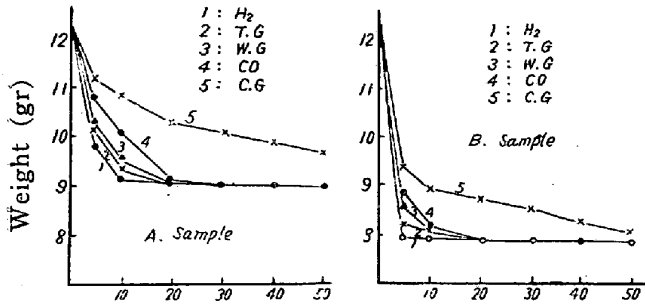


Fig. 1. Relation of reduction time and weight loss for different gases (900°C)  
Fig. 2.

元速度は速かであり、両者の混合ガスである変成都市ガス、水成ガスの還元速度は両者の中間にある。一般に CO-H<sub>2</sub> 系のガスにおいては水素の含有量に比例して還元速度が決まるものと思われる。CO と N<sub>2</sub> の混合ガスである水炭ガスは以上の 4 者に比して著しく還元速度は遅い。

IV. 結 論

以上の如くにして製造した還元鉄粉の銅沈澱剤として使用した場合の力価、また銅イオンの還元速度についても検討した。これらの試験を要約すれば次の如き結論が得られる。

- (1) 還元温度は還元速度、還元中の焼結性の点より考えれば 900°C が最適である。
- (2) 還元ガスとしては H<sub>2</sub> が最も有効であるが工業的には CO-H<sub>2</sub> 系のガスが最も好ましい。
- (3) 沈澱剤としての銅に対する当量は金属鉄が約70~75% であるために当量よりも余分の鉄粉を必要とする。
- (4) 還元鉄粉は表面活性度高く銅イオンの還元速度はスタンプして製作せる電解鉄粉に比して著しく大である。

(6) 鉍滓中の TiO<sub>2</sub> の挙動  
(Behavior of TiO<sub>2</sub> in Slags)

九州工業大学 沢村 企 好

現在高炉装入原料として砂鉄が相当量使用されているが、装入物中或いは鉍滓中の TiO<sub>2</sub> が銑鉄中の諸元素、就中 S や Si に対して如何なる挙動をなすか明らかでない。TiO<sub>2</sub> はその化学式の形から見て酸性成分の様に見える。実験では CaO/SiO<sub>2</sub> のモル比 0.6 から 1.4 までの鉍滓について行つたがここでは塩基度 1.4 のものについて報告する。

実験に用いた材料としては、銑鉄には純鉄を黒鉛坩堝内で C を溶解させたものを用い、これに S 粉末を添加した。C 3.88%, Si 0.03%, S 0.801% で、S をこの様に高めたのは影響を容易に認め得る様にするためであつた。また鉍滓には市販試薬の無水珪酸、水酸化カルシウム、およびアルミナを用い、これを銑鉄同様に電極より作製せる黒鉛坩堝を使用して SiO<sub>2</sub> 33.35%, CaO 46.60%, 残部 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の鉍滓を熔製し、これに更に TiO<sub>2</sub> を種々の割合に加えたものを用いた。鉍滓の塩基度は約 1.4 で、ここに述べる実験では全てこの一定塩基度の鉍滓を用いた。

実験方法としては 2 つの方法を採用した。1 つは TiO<sub>2</sub> 添加量と温度との影響の場合で、1450°C, 1500°C および 1550°C の 3 つの温度において、他の条件は全て同一とし、電極より作製せる黒鉛坩堝内に 2 時間半静置し、その場合の鉍滓および銑鉄より直ちに試料を採取し分析に供した。今一つの方法は脱硫速度に対する影響をしらべたもので、逐次ある時間経過後鉍滓および銑鉄より試料を採取した。炉には高周波電気炉の炉体に黒鉛管を入れ、この中で反応を行わしめた。何れにしても炉温の保持には特に意を用い、炉温の測定には純 Ni および純 Cu にて検定した Pt-Pt, Rh 熱電対を使用し、なお試料の採取には銑鉄に石英管、鉍滓に銅棒を用い、各時刻の瞬間における試料を採取した。

次に実験結果の例を示す。Fig. 1 は 2 時間半静置したものの結果で、銑鉄 30g, 鉍滓 15g を用いて行つたものである。図は縦に銑鉄中の S, 横には鉍滓中に加えた TiO<sub>2</sub> 量を示す。これを見ると幾分脱硫作用を促進する事が分る。しかも 1450°C の如く低温の方が TiO<sub>2</sub> の影響が著しい。なおこの図では 3% 前後に脱硫効果の最大なる所があり、それ

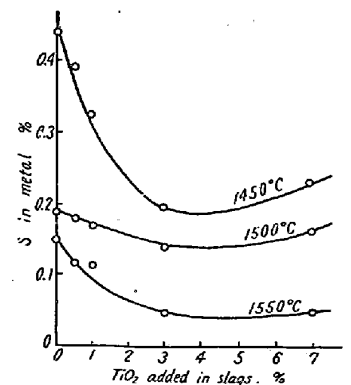


Fig. 1. TiO<sub>2</sub> added in slags, %