

ある。これに反してⅧ属元素の左側に位置する諸元素群は窒素の飽和溶解度を増大させ、相互作用母係数値は負を示す。相互作用助係数と原子番号の間にも密接な関係があることは当然であるが、これについては省略する。

Fe-H-X系についても同様の考察を加え、規則性に関して一つの試みとして略類似の関係を提案した。

SCHENCK 教授<sup>4)</sup>によれば Fe-N-X に関し Fig. 1 と同様の図面を提案し、それを基礎にいろいろの系について補足実験を遂行の由、 $\epsilon_N^{(X)}$  の値に多少のずれはあるが、大綱においてまったく同一で、図面はたがい

に交換済であり、同教授のものは未発表であるが、たがいに独立に考案の行なわれたことをとくに記したい。

周期性からの推定値として求めた相互作用母係数、助係数値を Table 1 に示した。同表より溶鉄中に溶けた窒素、水素におよぼす第3元素の影響の程度を近似的に知ることができる。

### III. 結 言

数多くの研究者により測定された Fe-N-X 系の窒素溶解度より導かれる相互作用係数と X 元素の原子番号との間に密接な関係が存在することを提案した。Fe-H-X 系についても同様である。かかる関係より未知元素の N, H におよぼす影響について予測することができ、あるいは実測結果の妥当性を考察する上に一つの指針ともなるであろう。

### 文 献

- 1) 三本木, 大谷: 選研彙, 11 (1955), 217  
三本木, 大谷, 戸板: Sci. Rep. RITU. A-9 (1957), 147
- 2) E. T. TURKDOGAN, R. HANCOCK, S. HERLITZ and J. CENTAN: J. Iron & Steel Inst.(U.K), 183 (1956), 69
- 3) F. NEUMANN, H. SCHENCK und W. PATTERSON: Giesserei, 23 (1959), 1217  
F. NEUMANN und H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), 477
- 4) Private Communication of Prof. SCHENCK

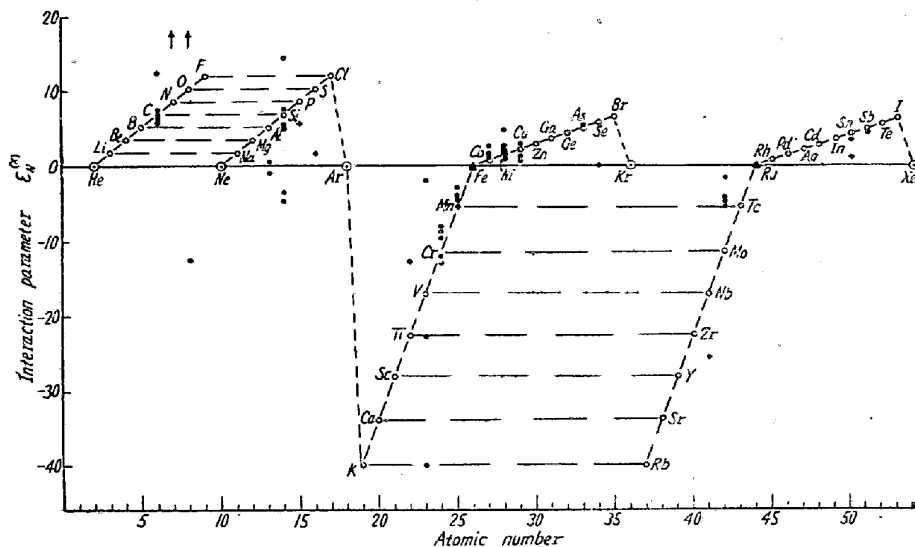


Fig. 1. Relation between interaction parameter and atomic number of X element.

## (36) 平炉ダストの塩化焙焼による脱亜鉛について

(製鉄ダスト処理に関する研究—II)

神戸製鋼所中央研究所

工博 下瀬 高明・国井 和扶

○垣内 勝美・西田礼次郎

On the Removal of Zinc in Dust from an Open Hearth Furnace by Chlorinating Roasting.

(Research on the treatment of iron industry dust—II)

Dr. Takaaki SIMOSE, Kazuo KUNII

Katsumi KAKIUCHI and Reijirō NISHIDA.

### I. 緒 言

先に報告<sup>1)</sup>したように酸素製鋼の際に大量に発生する平炉ダストは相当量の亜鉛を含むものもあり、そのままでは製鉄原料として利用できない。

そこでまず平炉ダストの脱亜鉛法として塩化焙焼を選び、ダスト中の亜鉛を塩化亜鉛として抽出または揮散せしめ亜鉛分を除去する実験を行なった。

塩化法としては直接塩素ガスと反応せしめる方法と塩化カルシウムのごとき塩化物にて塩化せしめる方法が考えられるが、後者についてまず実験を行なった。

### II. 塩化焙焼による脱亜鉛の可能性

平炉ダスト中の亜鉛は ZnO ならびに  $Fe_2O_3 \cdot ZnO$  なる形態で存在し鉄分はほとんどが  $Fe_2O_3$  であり、また PbO, SnO<sub>2</sub>, CuO が少量宛含有されている。こ

のような平炉ダストに塩化物を加えて焙焼した場合これらの酸化物が塩化に対してどのような挙動を示すかという事を熱力学的に検討した。

塩化焙焼の機構は現在のところ明確でないが、一応塩化物が空気あるいは結晶水と作用し塩素または塩酸が発生するとして、平炉ダスト中の各種酸化物とこれらの反応についての自由エネルギーの値を調べた。Table 1, 2<sup>o</sup> に示すように塩化焙焼によつて、亜鉛のほか鉛、銅、ニッケル、鉄の酸化物が塩化される可能性のあることが

Table 1. Standard free energy of reaction between 2) oxyde and chlorine gas.

Reactions	$\Delta G_0$ cal/mol at 500°C	$\Delta G_0$ cal/mol at 1,000°C
$FeO + Cl_2 = FeCl_2 + 1/2O_2$	- 7,600	- 5,200
$1/3Fe_2O_3 + Cl_2 = 2/3FeCl_3 + 1/2O_2$	- 2,830	- 10,870
$ZnO + Cl_2 = ZnCl_2 + 1/2O_2$	- 8,500	- 16,600
$PbO + Cl_2 = PbCl_2 + 1/2O_2$	- 24,100	- 25,000
$Cu_2O + 2Cl_2 = 2CuCl_2 + 1/2O_2$	- 15,000	- 12,500
$1/2SnO_2 + Cl_2 = 1/2SnCl_4 + 1/2O_2$	+ 7,600	+ 15,000
$NiO + Cl_2 = NiCl_2 + 1/2O_2$	- 9,100	- 6,400

Table 2. Standard free energy of reaction between 2) oxyde and chloric acid.

Reactions	$\Delta G_0$ cal/mol at 500°C	$\Delta G_0$ cal/mol at 1,000°C
$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$ (g)	- 9,200	+ 1,400
$1/3Fe_2O_3 + 2HCl = 2/3FeCl_2 + H_2O$ (g)	- 4,430	- 4,270
$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$ (g)	- 10,500	- 11,000
$PbO + 2HCl = PbCl_2 + H_2O$ (g)	- 25,700	- 18,400
$Cu_2O + 2HCl = Cu_2Cl_2 + H_2O$ (g)	- 16,600	- 5,900
$1/2SnO_2 + 2HCl = 1/2SnCl_2 + H_2O$ (g)	+ 6,000	+ 22,300
$NiO + 2HCl = NiCl_2 + H_2O$ (g)	- 10,800	+ 200

Table 4. Results of chlorinating roasting test.

Roasting temperature (°C)	T. Zn (%)			T. Fe (%)			CaO (%)			Removal of zinc (%)			Iron loss (%)		
	CaCl <sub>2</sub> chem. eq. ad-dition	CaCl <sub>2</sub> chem. eq. + charcoal ad-dition	MgCl <sub>2</sub> chem. eq. ad-dition	CaCl <sub>2</sub> chem. eq. ad-dition	CaCl <sub>2</sub> chem. eq. + charcoal ad-dition	MgCl <sub>2</sub> chem. eq. ad-dition	CaCl <sub>2</sub> chem. eq. ad-dition	CaCl <sub>2</sub> chem. eq. + charcoal ad-dition	MgCl <sub>2</sub> chem. eq. ad-dition	CaCl <sub>2</sub> chem. eq. ad-dition	CaCl <sub>2</sub> chem. eq. + charcoal ad-dition	MgCl <sub>2</sub> chem. eq. ad-dition	CaCl <sub>2</sub> chem. eq. ad-dition	CaCl <sub>2</sub> chem. eq. + charcoal ad-dition	MgCl <sub>2</sub> chem. eq. ad-dition
300	25.0	24.3	22.3	45.7	40.1	42.4	tr.	tr.	MgO 3.2	0	0	0	0	0	0
400	24.8	25.9	17.8	45.7	45.4	44.1	//	//	7.2	//	//	14.3	//	//	//
500	24.4	25.7	14.6	46.1	45.7	44.8	//	//	11.5	//	//	34.1	//	//	//
600	26.0	26.5	15.8	45.7	44.9	45.5	//	//	12.4	//	//	39.0	//	//	//
700	25.7	25.1	15.8	45.4	46.8	46.1	2.0	1.4	13.2	//	//	40.9	//	//	//
800	21.8*	25.1	14.5	46.3	47.5	46.0	2.5	2.4	13.5	**	//	47.1	//	//	//
900	17.9	22.7*	14.4	36.1	48.9	46.0	13.5	1.1	14.2	17.0	**	50.2	1.0	//	5.4
1000	17.0	16.9	13.7	35.8	48.7	47.1	13.9	9.8	14.3	22.0	25.3	52.6	5.9	//	3.2
1100	15.7	7.7	15.1	38.9	45.3	46.5	13.9	14.2	13.6	27.4	71.8	47.2	11.1	//	4.4
1200	8.5	2.5	13.8	37.0	43.2	46.1	14.8	12.2	14.8	60.7	94.7	52.0	15.5	1.3	5.2

\* Removal of zinc % is zero, because there has been no change in weight.

Table 3. Physical and chemical properties of metal chloride.

Metal chloride	Solubility in water (g/100 cc water)		Melting point (°C)	Boiling point (1 atm) (°C)
	0°C	100°C		
ZnCl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	208 g	615 g	283	732
PbCl <sub>2</sub>	0.637 g (10°C)	3.34 g	501	954
FeCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	64.4 g	106 g	670~674*	—
CuCl <sub>2</sub>	110.4 g (20°C)	192.4 g	498	650
NiCl <sub>2</sub>	64.2 g	87.6 g	973*	—

\* Sublimation.

分る。ただし錫は塩化されない。

またこれらの塩化反応の反応速度は現在不明であるが過去の試験例<sup>3)</sup>より推定すれば余り遅くないものと思われ、塩化物を加えて焙焼することによつて平炉ダスト中の酸化亜鉛は塩化亜鉛になるものと考えられ(ダスト中の酸化亜鉛の約 65% は ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として存在しているが、これが塩化されるかどうかは熱力学的データがないので不明である。)また同時に鉛・銅などの酸化物も塩化されると思われる。

これらの塩化物の物性値を Table 3 に示すが、塩化亜鉛の沸点は 732°C であるから、これ以上の温度で塩化焙焼すれば生成塩化亜鉛は揮散し脱亜鉛が行なわれ、これ以下の場合には焙焼後水によつて塩化亜鉛を浸出すればやはり脱亜鉛が可能である。このほか鉛、銅、ニッケルなども同様な操作により除去されることが分る。

### III. 実験方法およびその結果

#### 1) 供試平炉ダスト

試験に使用した平炉ダストは平炉工場電気集塵器より

採取したもので、亜鉛分のもつとも高いものを選んだ。その主要化学成分は  $T \cdot Fe = 43.77\%$ ,  $ZnO = 25.97\%$ ,  $Pb = 3.9\%$  であるが、酸化亜鉛の約 65% は  $ZnO \cdot Fe_2O_3$  として存在している。

## 2) 塩化焙焼による脱亜鉛試験

塩化剤として塩化カルシウムおよび塩化マグネシウムを選び平炉ダスト 20g にそれぞれ単味で塩化当量混合したものと、塩化カルシウム塩化当量と木炭を平炉ダストに対し 10% を同時に混合したものを調製し、磁性皿に入れ大気雰囲気中にて 300~1200°C にそれぞれ 1h 焙焼した。焙焼後重量の変化を調べ、焙焼温度が 300~800°C のものは室温の蒸留水で浸出したのちに、また 900°C 以上のものについてはそのまま全鉄分、全亜鉛分、鉛分および石灰分を定量し塩化焙焼による脱亜鉛、および鉄損失率を求めた。これらの結果を Table 4 に示す。

脱亜鉛の結果を Fig. 1 に示すが、塩化カルシウムの場合は焙焼温度 800°C 以下では脱亜鉛はまったく認められないが、900°C 以上では焙焼温度の上昇とともに脱亜鉛率が上昇し 1200°C では 60.7% に達する。またこれに木炭を 10% 配合したものは 1000°C 以上で脱亜鉛が行なわれるが、木炭を配合しないものに比べて脱亜鉛率は全般に高く 1200°C では 94.7% に達する。

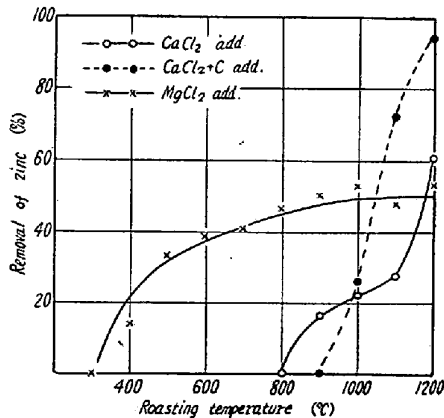


Fig. 1 Relation between roasting temperature and removal of zinc by chlorinating roasting (various chlorinating reagents).

一方塩化マグネシウムの場合は前者と異なり、400°C から脱亜鉛が行なわれ、脱亜鉛率は焙焼温度の上昇とともに徐々に向上し、900°C で約 50% に達し爾後はほとんど変化しない。

また鉄損失率は脱亜鉛と平行して認められるが、木炭を配合したものでは脱亜鉛率が向上するにもかかわらず非常に少ない。

脱鉛については 1000°C 以上の焙焼によつていずれの場合も 90% 以上の脱鉛率が得られた。

なお石灰含有量は脱亜鉛率とほぼ比例しており、塩化によつて脱亜鉛が行なわれたことを示しているが、木炭を配合した場合には石灰含有量が一般に少なく、脱亜鉛が塩化以外の機構（配合木炭による酸化亜鉛の還元揮散が考えられる）によつて行なわれていることが予想される。

## IV. 結 言

平炉ダスト中の亜鉛を塩化カルシウム、塩化マグネシウムを用い、塩化焙焼によつて除去する実験を行なった結果

1) 塩化カルシウムの場合は焙焼温度が 900~1200°C に上昇するにしたがい脱亜鉛率は 17.0~60.7% に向上する。また木炭を併用すれば脱亜鉛が促進され 1200°C では 95% 程度の脱亜鉛率が得られた。

2) 塩化マグネシウムの場合は焙焼温度 400°C より 1000°C まで温度上昇とともに脱亜鉛率は徐々に増加するが、1000°C 以上では変化せず 50% 程度である。

3) 塩化焙焼の塩化剤としては塩化マグネシウムより塩化カルシウムの方が有効であり、木炭を併用すれば脱亜鉛が促進されることを知つた。

4) 平炉ダスト中の鉛も焙焼温度 1000°C 以上では 90% 以上除去される。

## 文 献

- 1) 下瀬, 国井, 垣内, 西田, 桜田: 鉄と鋼 46(1960), 9, p. 1177
- 2) H. HORN, et al.: Investigation on the chlorination of non-ferrous metal ore (International Mineral Dressing Congress, Stockholm 1957).
- 3) H. NEUHANS, et al: Stahl. u. Eisen, 78 (1958), 23, p. 1662

## (37) 粒鉄および海綿鉄の顕微鏡組織について

富山大学工学部

工博 森棟隆弘・○佐藤恭一・平沢良介  
On the Microscopic Structure of  
Luppe and Sponge Iron.

Dr. Takahiro MORIMUNE, Kyoichi SATO  
and Ryosuke HIRASAWA.

## I. 緒 言

塩基度の低い製鉄法で代表的なクルップーレン法は、きわめてすぐれた貧鉄処理法で選択還元も行なえ、かつては作業も各所で行なわれたが、その基礎的研究の発表