

Fig. 2. Relation between charcoal addition and T. FeO contents of roasted material.

焙焼後の成品の状況は Photo. 1 に代表例を示すように木炭配合量の増加とともに表面ないしルッボの壁に白～黄色の物質が析出し、かつその量が多くなる。分析によればこのものはほとんどが酸化亜鉛で少量の酸化鉛を含んでいる。これはダスト中の酸化亜鉛、酸化鉛が木炭によつていつたん還元され金属状となつて揮発されるが焙焼層表面に出ると大気に触れふたたび酸化され酸化亜鉛、酸化鉛となり析出するものと考えられる。

2) 焙焼成品の含鉄量および歩留

Table 1 および Fig. 2 に示すように成品中の鉄分は木炭配合量の増加、焙焼温度の上昇にともなつて上昇するがこれは亜鉛などの減少により鉄分が富化するためと後に述べるように酸化鉄が一部還元される結果である。

また成品中の FeO も木炭配合量が 5.0% になると急増し 62～63% になり爾後 10% まで徐々に増加し木炭配合量 5.0% 以上ではダスト中の酸化鉄 (Fe_2O_3) が一部還元されることがわかる。

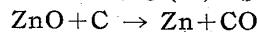
成品の歩留は焙焼温度 1100°C では木炭配合量 2.5% で 90% 程度から 10% 配合では 73%，1200°C では 88% 程度から 67% 近くまで低下するがこれは亜鉛、鉛などの除去や酸化鉄の一部還元による重量減のためである。

III. 考察

1) 酸化亜鉛、酸化鉛の還元除去について

ダスト中の亜鉛の除去はさきに述べたように木炭による酸化亜鉛の還元揮発によるものと考えられるがこの点について若干考察した。

酸化亜鉛の還元は C および CO によって起りこれらの反応の自由エネルギーの温度変化は次式によつて与えられている。すなわち(1)の反応は $>862^{\circ}\text{C}$ ，(2) の反



$$\Delta F_1 = 84,060 - 74.06 T \text{ cal/mol} \quad (1)^2$$



$$\Delta F_2 = 43,240 - 31.86 T \text{ cal/mol} \quad (2)^2$$

応は $>1084^{\circ}\text{C}$ で起り得ることを示している。しかし平炉ダストはさきに報告³⁾したように酸化亜鉛のほとんどが $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ として存在しており、これは ZnO に比べて難還元性であり、また酸化鉄が共存する場合には酸化鉄がある程度還元されるまでは酸化亜鉛の還元は起

らないことも考えられる⁴⁾。したがつて平炉ダスト中の酸化亜鉛を還元揮発せしめるには還元剤である木炭を当量（本実験の場合 4.2%）以上を要しその配合量の多いほど有効でききに示した Fig. 1 に示すように脱亜鉛率は木炭配合量の増加とともにほぼ直線的に上昇するようになる。

また脱鉛の場合も脱亜鉛の場合と全く同様に説明できるが含有量が少ないためと沸点が 1750°C で亜鉛の 930°C に比べ相当高いため除去率は亜鉛の場合より低いものと解される。

IV. 結言

平炉ダストの脱亜鉛法の一つとして木炭による還元揮発の実験を行なつたが焙焼温度 1200°C の場合木炭配合量 10% で脱亜鉛率は 77% に達し同時に鉛分の除去、鉄分の増加も認められた。

この方法をさきに報告¹⁾した塩化焙焼（塩化剤：塩化カルシウム）による脱亜鉛と比較すると経済的には有利であるが脱亜鉛生成物である酸化亜鉛が焙焼容器に付着するので成品に混入するおそれがある。これを防ぐには焙焼雰囲気を非酸化性にするか酸化亜鉛のヒュームを吸引する必要があるが実際問題として非常に重要であるがこの点については次報において述べたい。

文献

- 1) 下瀬、国井、垣内、西田：鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 286.
- 2) F. D. RICHARDSON & J. H. E. JEFFES: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 160 (1948) p. 261, 163 (1949) p. 397, 166 (1950) p. 213, 171 (1952) p. 338
- 3) 下瀬、国井、垣内、西田、桜田：鉄と鋼, 46 (1960), p. 1177
- 4) O. W. HOPKINS & A. G. ADCINGTON: Bull. Inst. Min. Met. 530 (1951), p. 101

16. 6. 2069
69. 183. 4. 054. 23. 167. 53

(67) 平炉ダストの脱亜鉛法について (製鉄ダスト処理に関する研究Ⅳ)

神戸製鋼所神戸工場 松浦 実

〃 中央研究所 ○国井 和扶

Process of Zinc Removal from Open Herth Furnace Dust. P. 453 ~ 455

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

Minoru MATSUURA and Kazuo KUNII.

I. 緒言

平炉ダストの脱亜鉛に関しては現在まで塩化焙焼による方法、還元揮発による方法について試験を行なつたが後者の方法が経済的にも技術的にも有利であると判断し中間試験に踏切つた。

しかし工業化にあたつては次のような問題がある。

- 1) 電気集塵機（乾式）にて捕集されるダストは第 1 報¹⁾において示したように大部分が $0.1 \sim 0.5 \mu$ の微粒子でかつ嵩比重が約 0.3 と非常に低くそのままでは工業

的規模で取り扱うことはほとんど不可能である。

2) 還元焙焼のさいの霧囲気が酸化性であると還元揮発した金属亜鉛、金属鉛などはただちに酸化し微細な酸化物となるがこれらは沸点が極めて高いため焙焼容器あるいは成品に付着する恐れがある。したがつて脱亜鉛、脱鉛などを有効に行なわしめるには焙焼霧囲気を還元性に保ち金属蒸気の状態で逸出せしめるが、酸化物のヒュームを極力排氣する必要がある。

そこでこれらの問題点を中心にして解決策を検討し最終的にはダストにコークス粉を配合しペレットに造粒し回転炉によって焙焼試験を実施したが亜鉛の外鉛、スズの除去が十分に行なわれこれらの含有量が少なくかつ金属鉄を含む優良な成品が得られ同時に排氣から粗酸化亜鉛を回収し得る見込みが立ち平炉ダストの脱亜鉛法としてほぼ満足すべき方法を確立することができた。以下その経過について簡単に報告したい。

II. 試験経過

1) 使用平炉ダスト

試験に用いた平炉ダストは平炉電気集塵機(乾式)によつて捕集されたものの内亜鉛分の多いものを用いたがその主要化学成分をTable 1に示す。

2) 造粒

試験用ペレタイザー(ディスク型径1m)により前記平炉ダストに粉コークスを10%配合し径20mmのペレットに造粒したが造粒は比較的容易に行なわれ得られた生ペレットは通常の運搬に十分耐える強度を有している。乾燥ペレットの性状をTable 2に示す。

3) 焙焼

焙焼はさきに述べたよろ回転炉を用いるがこれはFig. 1に示すごとく炉体は紡錘型で全長4m中心の平行部は内径1.2mでシャモット系の耐火材でライニングしている。炉体はガースギアを介しギアードモーターによつて長軸を中心に回転しかつ傾動可能のもので加熱は重油バーナーによつて行なう。

バーナーおよび煙道口はそれぞれ台車に積載され移動するようになつておらず操業にさいしてはまずバーナー台車、煙道台車を炉体より離なし炉体を傾けて原料を装入した後それを元にもどしバーナーに点火し操業を開始する。焙焼が終ればバーナーおよび煙道を離なし炉体を回転しつつ傾けて成品を排出する。

3) 試験結果

前報の基礎試験結果から焙焼温度は1200°Cとしたが予備試験の経過から焙焼時間は2hとした。

また還元剤には粉コークスを用い配合量は前報と同様10%とし全量をペレットに含ましめたが焙焼に当つては成品の還元度を上げその品質を向上せしめる目的でコークスブリーズを0, 5, 10%さらに配合した。試験には

Table 1. Chemical composition of dust (%)

T·Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Zn	Pb	Sn
35·18	0·68	39·04	21·71	3·40	0·65

Table 2. Properties of dried pellets.

Mean dia. (mm)	Apparent density	Void (%)	Strength (kg)	Shock temp. (°C)
19·8	2·58	50·4	40·2	700

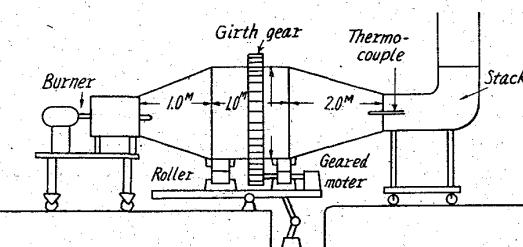


Fig. 1. Conical type roasting rotor with slow rotation.

ペレット200kg使用した。焙焼条件、成品の性状および収率をTable 3に示す。

コークスブリーズを5%配合することによつて脱亜鉛率は74·1%から91·3%に上昇し成品中の亜鉛量も3·42%に低下する。また鉛、スズの除去も相当行なわれそれぞれ2·83%, 0·168%に低下する。一方成品中の鉄分も増加しとくに金属鉄が25·90%認められダスト中の酸化鉄もかなり還元されている。コークスブリーズ配合量10%では亜鉛、鉛、スズの除去が一層活発になり鉄分の増加、金属鉄の還元量もさらに多くなり成品の化学成分としてはTable 3に示すようにZn; 2·80%, Pb; 2·64%, Sn; 0·168%, T.Fe; 66·48%, Met Fe; 39·47%という品位の高い成品が得られる。

一方成品の収率はコークス・ブリーズ配合量の増加とともに低下するがこれはダスト中の亜鉛、鉛などの除去、鉄分の還元などによる重量減によるもので鉄分の損失は認められない。

また操業は終始順調に行なわれリングの形成、成品の粘着は全く認められなかつた。

焙焼中炉内温度が800°C付近に達すると煙突から大量の白煙が排出されるようになるがこれを分析した処ZnO; 86·5%, PbO; 11·3%, SnO₂; 0·36%, Fe₂O₃; 0·50%で粗酸化亜鉛として価値を有することがわかり大気汚染防止の見地からも回収する必要があるので排気の含塵量を測定したがコークスブリーズ10%配合の場合

Table 3. Results of roasting test.

Coke-breeze addition (%)	Chemical composition of roasted product							Removal rate of zinc, lead and tin (%)			Yield of roasted product (%)
	T·Fe	FeO	M·Fe	Zn	Pb	Sn	C	Zn	Pb	Sn	
0	58·31	52·21	8·56	10·27	—	—	0·12	74·1	—	—	60·0
5	69·84	62·12	25·90	3·42	2·83	0·175	0·06	91·3	51·8	84·3	52·5
10	66·48	76·50	39·47	2·80	2·64	0·168	0·08	93·2	58·8	98·6	47·5

19.19 g/Nm³, また排気量は 740 Nm³/h でバッゲィルターによつて十分捕集できるものと考えられる。

次に今回の試験結果から焙焼の諸原単位を求めたが成品 t 当り燃料 (B重油) 120 l, 電力 34.4 kWh, 還元剤 (コークス) 400 kg である。また副成品として粗酸化亜鉛 262 kg が得られる。

III. 結 言

本方式による平炉ダストの脱亜鉛法によつて鉄分<60% (金属鉄約 40%) 亜鉛分 <3.0% の半還元されたルッペ状の成品と副成品として酸化亜鉛 85% 程度の粗酸化亜鉛が得られこれらをそれぞれ有効利用することによつて十分採算が取れることが判明した。

本法が成功したものとも大きい原因は回転炉を用いたことである。すなわち焙焼中ペレットを転動せしめることによつてペレット同志の粘着を防止し得たことと、焙焼層の通気がよくなつたこと、および炉長が短いため排気が高温のまま炉外に排出され脱亜鉛生成物である酸化亜鉛などが効率よく排除される結果と考えられる。

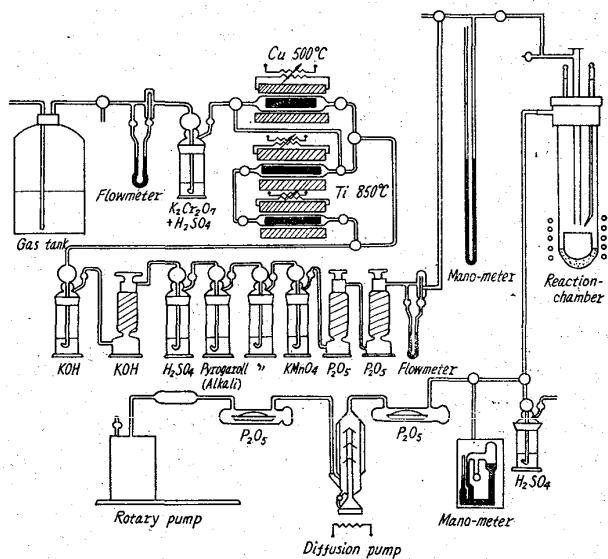


Fig. 1. Apparatus used for experiment.

C, 0.20 0.40 0.60 0.80 1.00%

iii) 実験温度

1550, 1600 および 1650°C の三段階とし、実験中は補正した光高温計により測定を行なつた。

iv) 分析方法

O は真空溶融法で、また C, Si は学振法によりそれを行なつた。

III. 実験装置

実験装置はガス洗浄系、反応系および真空系の三系列から成つている。

IV. 操作および分析試料採取方法

不透明石英坩堝中に約 250 g の試料をおさめ、いつたん装置内を真空としたのち、CO ガスで満す。毎分約 100cc の割合で通しながら試料を溶解する。

分析試料は所定温度に到達直後から 10 分間隔で 120 分間にわたり、内径約 3mm の不透明石英管で採取した。採取時にはガス流量を多くし大気からの空気の侵入を極力防止した。

V. 実験結果

i) 溶鋼中の C, Si および O 量の変化

各溶解とも反応の進行とともに C は減少し、また Si および O は増加している。また C の減少および Si, O の増加の割合は各実験温度および初期の O 量により異なる。

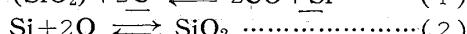
すなわち温度が高いほど Si のもどりがいちじるしく O はかなり増加する傾向を示している。

ii) 溶鋼中の C 減少量と Si 増加量との関係

C が減少し Si が増加するのは(1)式の反応のみによる結果とすれば、C の減少量と Si の増加量との比、 $\Delta \text{Si}/\Delta \text{C}$ は 28/24 となる。実際の ΔC と ΔSi との関係をみると 1550°C では ΔC に対し ΔSi が稍々低値にバラつくが、1600, および 1650°C ではほぼ $\Delta \text{Si}/\Delta \text{C} = 28/24$ の直線に近い値を示し、C と Si の増減の関係は略々 (1) 式にしたがつて進行しているものとみられる。

I. 緒 言

従来、酸性平炉の精錬末期において、炉床および鋼滓からの Si のもどりにより、自己脱酸が行なわれるといわれている。



として脱酸が行なわれるを考えられている。

しかし、C の共存下において(2)の反応の進行が可能であるか否かは疑問である。

これらの関係を明らかにするには(1), (2)および C-O 反応について反応速度論的な解析が必要であるが、本研究ではまず溶鋼中に C, Si, O が共存する純粋系において(1), (2)の反応が連続的に進行し得るか否かについて実験室的に調べた結果の概要を報告する。

II. 実験要領

i) 概要

まず電解鉄に所定の C を配合した試料を石英坩堝におさめ CO ガス中 (1 atm) で溶解し、一定温度における溶鋼中の C, Si, O の変化から前記 2 反応の進行状況を調べた。

ii) 供試料

電解鉄に炭素 (真空溶融法で使用する純度のよいもの) を添加し下記の組成になるとく溶解した。