

第 2 会場 (原料処理・製鉄・焼結・その他)

(25) 平炉ダストの性状および種々な脱亜鉛法について

(平炉ダストの脱亜鉛に関する研究-I)

富士製鉄, 技術開発部 理博 池野輝夫  
室蘭製鉄所 太田満喜雄  
中央研究所 山田光二・○永野恭一

On the Characteristics of Open Hearth Furnace Dust and Various Zinc Removal Processes.

(The study of zink removal from open hearth furnace dust-I)

Dr. Teruo IKENO, Makio ŌTA,  
Kōji YAMADA and Kyōichi NAGANO.

1. 緒言

平炉の酸素製鋼時に発生する平炉ダストは微粉状でも 1~5% の Zn および 0.3~0.4% の S を含有しているために、高炉装入原料としてもまた平炉装入鉱石としても使用することが難しくほとんど排棄されているのが現状である。そこで平炉ダストの有効利用を目的としてまず平炉ダストの性状を調査し、さらにいろいろの脱 Zn 法を試みた。

2. 供試々料および実験装置

この研究は平炉に集塵装置が設置される以前に行なつたので試験用小型ベンチュリースクラバーによつて捕集したダストを実験に供した。Table 1 に供試々料の化学組成を示す。

ダストの浸出実験は 300 ml のビーカーにダスト 5g と浸出液 250 ml を入れ恒温槽で所定温度に保ちながらプロペラ攪拌機で攪拌して行なつた。またダストの焙焼実験はダストを磁製ボートに入れ内径 50mm φ 長さ 900 mm の電氣管状炉に挿入して行なつた。脱 Zn 処理前後のダストの Zn 含有量を化学分析し次式によつて見かけの脱 Zn 率を求めた。

$$\text{脱 Zn 率} = \frac{(\text{原試料の Zn \%}) - (\text{脱 Zn 処理後試料の Zn \%})}{(\text{原試料の Zn \%})} \times 100 (\%)$$

3. 実験結果

3.1 平炉ダストの性状

平炉ダストの外観は赤褐色を呈し電子顕微鏡観察によると直径 0.2 μ 内径のほぼ球状の形状をした微粉であり、従来微粉と考えられていたペレタイジング原料よりもさらに細かい粒度である。Table 1 の化学組成を見ると Zn および S の含有量が多く脈石分の少ないことが

Table 1. Chemical composition of open hearth furnace dust sample.

	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn	S	P	C
A	66.39	—	1.98	92.73	1.31	0.031	—	—
B	64.44	0.278	1.07	90.55	1.24	0.329	0.152	0.151

特徴的である。化学組成からは平炉ダストは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主体とするものであるが、磁性を有し X 線回折の結果では α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回折線はみられずむしろ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に対応するものが多いことから、供試試料は γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主体としているようである。また Zn の存在形態は X 線回折および限界視野電子線回折の結果からその極く一部は ZnO の形であるが大部分はジंकフェライト (ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の形であることが明らかになった。

3.2 湿式冶金法による脱亜鉛

3.2.1 硫酸浸出法

Zn 含有量 1.35% の平炉ダスト 5g に硫酸溶液 250 cc を加えて 50°C で攪拌浸出した結果を Table 2 に示す。また同じ平炉ダスト 10g を磁製ボートに入れ所定温度に保持した管状炉に挿入して所定時間焙焼後取出して冷却して 5g を同じ方法で浸出した結果を Table 3 に示す。平炉ダスト中の Zn はジंकフェライトの形で存在しているため、水や酸によつて簡単に浸出されるとは考えられなかつたが、はたして 5% 硫酸で 5 hr 浸出しても 15% しか脱 Zn されなかつた。硫酸滓の脱 Cu の場合には直接浸出法では脱 Cu されなくても一度焙焼すればかなりよく脱 Cu されるという報告があるので平炉ダストに応用してみた結果は直接浸出法よりも高い脱 Zn 率が得られたが、それでも脱 Zn 率は 60% 程度

Table 2. Zinc removal by sulfuric acid leaching. (%)

Time (hr)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)		
	0	2	5
1	3.6	3.6	7.5
2	11.1	7.5	14.8

Zn in dust: 1.35%

Table 3. Zinc removal by leaching after roasting. (%)

Roasting time (min)	Leaching time (hr)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Roasting temperature (°C)		
			500	600	700
30	1	0	0	0	0
		2	—	7.5	22.2
		5	11.1	15.0	26.0
	5	0	11.1	7.5	7.5
		2	15.0	7.5	41.0
		5	26.0	18.5	63.0
60	1	0	3.6	3.6	3.6
		2	11.1	7.5	26.0
		5	18.5	7.5	26.0
	5	0	7.5	3.6	0
		2	11.1	15.0	44.5
		5	22.2	11.1	48.1

Zn in dust: 1.35%

にしか過ぎず、硫酸浸出法は脱 Zn 法としては適当ではないと考えられる。

3.2.2 硫酸化焙焼法

Zn 含有量 3.85% の平炉ダスト 5g に水 0.15g および硫酸第二鉄 (FeSO<sub>4</sub>) を配合して磁製ボートに入れて所定温度に保持した管状炉で焙焼後に取り出して冷却し 250 cc の硫酸溶液で 50°C で攪拌浸出した結果を Table 4 に示す。脱 Zn 率はせいぜい 67% 程度であり硫酸化焙焼法も平炉ダストの脱 Zn 法として十分ではないと考えられる。

3.2.3 塩化焙焼法

Zn 含有量 3.85% の平炉ダスト 5g に塩化カルシウム水溶液を加え、ダスト水分 30% として磁製ボートに入れ所定温度に保持した管状炉に挿入し、5 min 焙焼後に冷却して 250cc の水で 50°C で 30min 攪拌浸出した結果を Table 5 に示す。脱 Zn 率は湿式冶金法のなかでは最も高いがそれでも 75% 程度であり平炉ダストの

Table 4. Zinc removal by sulphatizing roasting. (%)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	FeSO <sub>4</sub> (%)	①		600		700	
		③	②	30	60	30	60
2	5	30		5.0	6.5	6.5	9.0
		60		4.0	9.0	4.0	2.5
6	30	30		55.8	59.8	23.3	15.5
		60		53.3	62.4	28.5	20.8
6	5	30		5.0	6.5	7.6	7.6
		60		7.6	—	7.6	9.0
6	30	30		64.9	6.5	20.8	52.0
		60		64.9	19.4	19.4	67.5

Zn in dust: 3.85% ①: Roasting temp. (°C)  
②: Roasting time(min) ③: Leaching time(min)

Table 5. Zinc removal by chloridizing roasting. (%)

CaCl <sub>2</sub> (%)	Roasting temp. (°C)		
	600	700	800
5	9.0	11.6	9.0
10	1.0	19.5	35.0
30	10.4	49.4	75.4

Zn in dust: 3.85%

Table 6. Zinc removal by chloride volatilization process. (%)

CaCl <sub>2</sub> (%)	Roasting temp. (°C)		
	1,000	1,100	1,200
7.5	18.6	41.0	34.3
15.0	64.1	73.0	62.9
22.5	86.2	92.4	91.4

Zn in dust: 3.85%

脱亜鉛法としては十分ではないと考えられる。

3.3 乾式冶金法による脱亜鉛

3.3.1 塩化揮発法

Zn 含有量 3.85% の平炉ダスト 5g に塩化カルシウム水溶液を加えてダスト水分 30% として磁製ボートに入れて所定温度に保持した管状炉に挿入し空気を 600~700 ml/min 流しながら 5min 間焙焼して Zn を揮発除去した結果を Table 6 に示す。硫酸滓の脱 Cu, 脱 Zn 法として塩化揮発法が有効なことが知られているが<sup>23)</sup>, 平炉ダストの脱 Zn 法としても 90% 以上の脱 Zn 率が得られ良好な方法であることが明らかになったが、塩素発生によるトラブルや脱 Zn 後の残留塩化物が高炉煉瓦に悪影響をおよぼす懸念もあり、なを検討が必要である。

3.3.2 還元揮発法

平炉ダスト 5g に水分 30% および木炭粉 2% を配合し磁製ボートに入れて 950°C に保持した管状炉に挿入し、CO 30%, N<sub>2</sub> 70% のガスを 200 ml/min 流しながら所定時間還元し、そのまま 150°C まで炉冷して脱 Zn した結果を Table 7 に示す。Zn の製煉法として還元揮発法は広く行なわれているが、平炉ダスト中のジnkフェライトの形で存在する Zn も還元によつて容易に揮発除去され、塩化揮発法と同様に良好な脱 Zn 法であり、塩素トラブルや残留塩素の問題がないので平炉ダストの脱 Zn 法としては塩化揮発法よりも還元揮発法の方がすぐれていると考えられるので、以後還元揮発法について詳しく実験を行なつた。

平炉ダストを還元する場合微粉状では工業的に処理が困難であろうと考えられるので、ペレットにして還元する実験を行なつた。平炉ダストに 15~20% の水を加えて手でまるめ約 20mm φ のペレットにし、乾燥後磁製ボートに入れて所定温度に保持した管状炉に挿入し、C.O.G. を 200 ml/min 流しながら 2 hr 還元しそのまま炉冷して脱 Zn した結果を Table 8 に示す。900°C

Table 7. Zinc removal by reduction roasting.

Charcoal addition (%)	Reduction time (hr)	Zn % before reduction	Zn % after reduction	Zn removal (%)
0	2	3.85	0.40	89.0
2	2	3.85	0.20	94.5
2	2	2.00	0.075	96.3
2	2	1.93	0.13	93.5
2	0.5	3.85	1.93	50.0
2	1	1.93	0.085	95.6

Table 8. Zinc removal by C. O. G. reduction of dust pellet. (Sample A)

Reduction temp. (°C)	Chemical composition of Zn removed dust (%)						Zn removal (%)
	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn	Zn/T. Fe × 100	
700	74.61	9.75	81.07	1.53	1.49	1.99	0
800	79.55	33.63	58.17	1.01	1.53	1.92	2.5
900	91.56	76.58	17.82	1.62	0.19	0.21	89.3
1,000	89.44	84.07	1.82	5.66	tr	—	100.0
1,100	91.17	86.93	2.91	2.83	tr	—	100.0

Table 9. Zinc removal of dust pellet by coke breeze reduction. (Sample B)

Coke % mixed in dust	Coke % coexist with pellet	Chemical composition of Zn removed dust (%)								Zn removal (%)
		T. Fe	M. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S	C	Zn	
0	10	71.80	7.36	69.32	15.09	0.181	0.318	0.083	0.721	47.9
0	15	75.41	22.22	61.46	7.74	0.200	0.380	0.120	0.459	68.4
0	20	76.10	23.33	63.42	4.96	0.183	0.380	0.120	0.439	70.2
0	30	84.30	55.97	34.66	1.98	0.190	0.399	0.166	0.262	83.9
0	40	88.05	73.47	18.76	tr	0.189	0.527	0.185	0.085	95.0
10	0	74.30	15.55	72.53	3.37	0.188	0.353	0.239	0.197	86.2
15	0	73.88	25.55	58.42	4.17	0.177	0.397	1.53	0.393	72.4
20	0	81.94	54.99	34.66	tr	0.197	0.415	0.147	0.039	97.5

以上の温度で還元すれば Zn が揮発除去されることがわかる。これは Zn の沸点が 907°C であることと一致している。

還元揮発法によつて脱 Zn を行なうには揮発した Zn を反応系外に運び去らなければならず、シャフト炉では揮発した Zn が低温の炉頂で冷却されて凝縮する恐れがあるので、工業的還元装置としてはロータリーキルンが適当ではないかと考えられたので、ダストをペレットにしてコークスなどの固体還元剤によつて脱 Zn する方法について実験した。

平炉ダストに水 15~20% を加えて手でまるめ約 20 mm φ のペレットを作り、100 メッシュ以下の粉コークスをペレット中に混入したりあるいはペレットを粉コークスで被覆したりして乾燥したペレットを磁製ボートに入れて管状炉で還元した結果を Table 9 に示す。加熱は 1,100°C まで 3 hr で昇温し 1,100°C に 2 hr 保持した後常温まで炉冷した。ガス雰囲気はロータリーキルンの燃焼生成ガスを想定して CO<sub>2</sub> 10%, O<sub>2</sub> 10%, N<sub>2</sub> 80% のガスを 200 ml/min 流した。90% 以上の脱 Zn 率を得るには平炉ダストペレットと 40% 以上の粉コークスとを混合するかあるいは 20% 以上の粉コークスを平炉ダストペレット中に混入することが必要である。脱 Zn したダストペレットは P, S の含有量が多いため高炉装入原料としてしか使えないであろう。

#### 4. 結 言

(1) 平炉ダストは粒径 0.2 μ 程度の微粉で γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主体として亜鉛をジnkフエライトの形で含有している。

(2) 平炉ダストは湿式冶金法では 60~75% 以上脱亜鉛することは困難である。

(3) 平炉ダストは塩化揮発法および還元揮発法によれば 90% 以上脱亜鉛され、塩素トラブルのない還元揮発法が脱亜鉛法として適当であると考えられる。

(4) 平炉ダストを還元揮発法によつて脱亜鉛するには 900°C 以上の温度で還元することが必要であり、1,100°C で酸化性雰囲気中で還元して脱亜鉛するには平炉ダストペレットと 40% 以上の粉コークスとを混合するかあるいは 20% 以上の粉コークスを平炉ダストペレット中に混入することが必要である。

#### 文 献

- 1) 梅津, 他: 日鉄誌, 68 (1952), p. 163
- 2) K. MEYER: Stahl u. Eisen, 76 (1956), p. 588
- 3) 岡元, 他: 九鉄誌: 27 (1959), p. 290

## (26) 塩化揮発ばい焼法による鉄錫の脱スズ

九州工業大学 工博○岡元敬蔵・植田安昭  
Detinning of Iron Ores by Volatilization  
Roasting with Chlorides.

Keizo OKAMOTO and Yasuaki UEDA.

### 1. 緒 言

鉄錫にはごく微量ではあるが、きわめて有害な非鉄金属を含むものがある。Sn はとくに有害な元素であるにもかかわらず、その除去に関してはあまり研究されていないようである。マレー地方にはかなり量の含スズ鉄錫があるが、Sn 除去法がないために、採掘されないまま空しく放置されているようである。

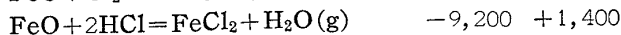
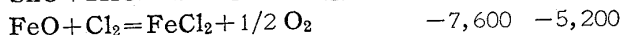
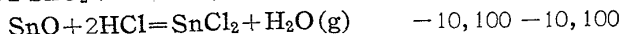
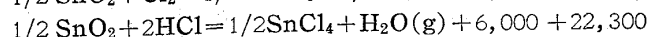
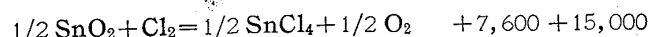
筆者は古くから、硫酸焼錫の脱銅、その他に塩化揮発ばい焼を応用した非鉄金属の分離採取法を研究しているが<sup>1)</sup>、近年低品位 Sn 錫、Sn カラミから Sn を回収する方法についても検討中である。還元炭と塩化カルシウムを加えて 1000°C 前後に加熱して、塩化スズを揮発せしめ、この揮発ガスを酸化燃焼して煙灰状捕集物とする方法である。

### 2. スズ錫の塩化揮発

鉄錫中のスズは SnO<sub>2</sub> と考えられるが、きわめて安定な酸化物で、1000°C 前後では Cl<sub>2</sub> にも HCl にもおかされない。しかし還元雰囲気中で SnO にすれば HCl(g) でさえも容易に反応して SnCl<sub>2</sub> とすることができる。一方、酸化鉄の塩化反応は、低温ほど容易であり、逆に高温の還元雰囲気ではいくらか起こりにくい。塩化反応に伴う自由エネルギー変化を示せば、つぎの通りである。

ΔF<sub>0</sub>

500°C 1000°C



しかも SnCl<sub>2</sub> の沸点は 630°C の低温であるから、HCl, Cl<sub>2</sub> を生ずるような塩化剤と還元炭をまぜて、1000°C 前後に加熱すれば、鉄錫中のスズは優先的に SnCl<sub>2</sub> となつて揮発するはずである。

なお、塩化剤としては、塩化カルシウムが適当で、そ