

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 ₂ O ₃	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 CO₂ 10%, O₂ 10%, N₂ 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-Fe₂O₃ 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鉱があるが、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。

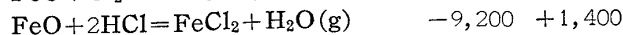
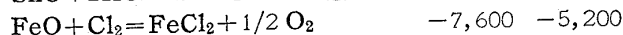
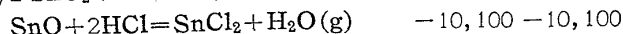
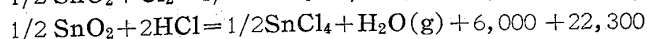
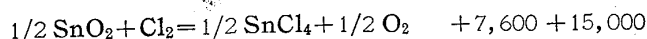
筆者は古くから、硫酸焼鉱の脱銅、その他に塩化揮発ばい焼を応用した非鉄金属の分離採取法を研究しているが¹⁾、近年低品位 Sn 鉱、Sn カラミから Sn を回収する方法についても検討中である。還元炭と塩化カルシウムを加えて 1000°C 前後に加熱して、塩化スズを揮発せしめ、この揮発ガスを酸化燃焼して煙灰状捕集物とする方法である。

2. スズ錫の塩化揮発

鉄錫中のスズは SnO₂ と考えられるが、きわめて安定な酸化物で、1000°C 前後では Cl₂ 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 SnCl₂ 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づらか起こりにくい。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。

ΔF₀

500°C 1000°C



しかも SnCl₂ の沸点は 630°C の低温であるから、HCl, Cl₂ 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 SnCl₂ 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

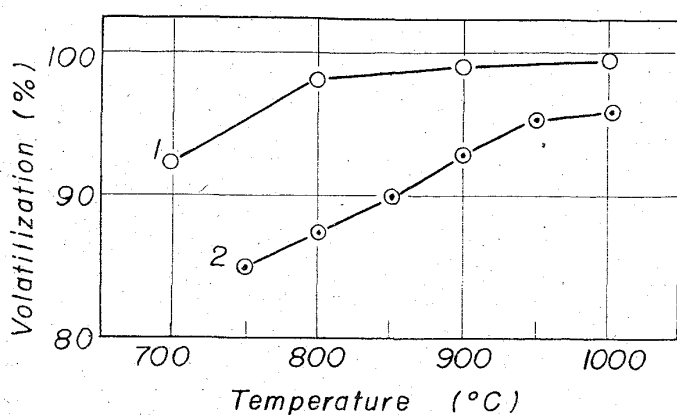


Fig. 1. Effect of roasting temperatures on volatilization of tin.

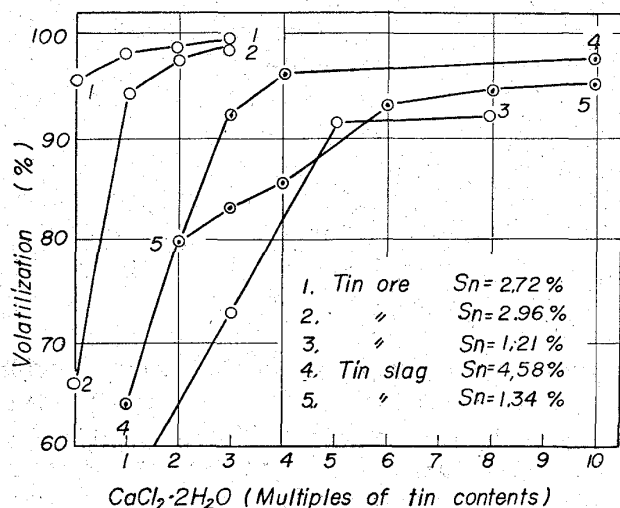


Fig. 2. Relations between the amount of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ added and volatilization of tin.

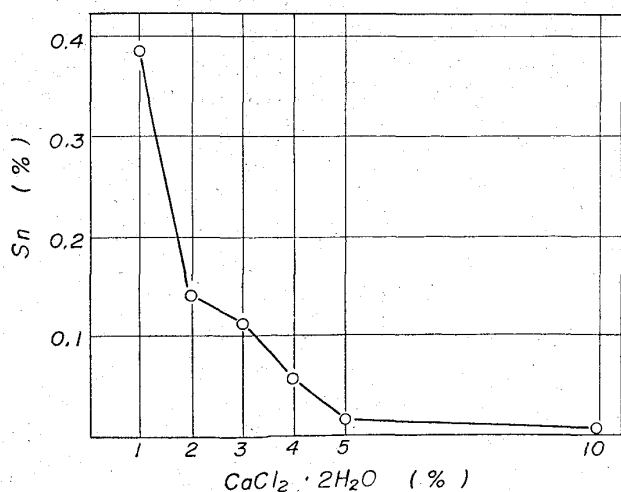


Fig. 3. Relations between $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ added and Sn% after roasting for 30 min at 950°C.

の分解や塩化機構に関する報告²⁾もあるが、とくに還元雰囲気中の場合については別に検討中である。

3. 実験方法

試料は所定粒度に摩滅し、必要な塩化カルシウム液と還元炭をまぜ、110°C で乾燥して附着水をのぞく(塩化カルシウム $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は 250°~300°C で無水物になるが、配合率はすべてこの2水加物で、後の文中では塩カルと略記する)。これを磁製ボートにとり、管状電気炉の反応管におさめ、ゆるやかに Ar を流して揮発ガスをおし出すようにした。大量の試料やペレットの処理は、シリット炉内に予熱してある黒鉛るつばに投入して迅速昇温、自由揮発せしめた。種々の温度で所定時間加熱するが、一般に揮発分離の反応は 30min 前後で完了する。いずれの場合にも焼減りを求め、Sn% を分析して Sn の揮発率や残留品位などで比較した。もちろん、Sn の分離採取実験では揮発ガスの捕集装置を別に使用した。

4. 実験結果

Sn 鉱の選鉱実収率は、よくて 70~80%、複雑鉱や旧磨滓の再処理では 10~20% の例もあるほどむづかしいものとされている。Sn の低品鉱、複雑鉱、カラミなどを 1200°C の回転炉や、1400°~1500°C 溶融の揮発炉 (Slag Fuming 炉) でコークス粉と黄鉄鉱粉を加えて処理し、SnS として揮発させる方法では、90% 以上分離できるともいわれるが、特殊な炉と高温操作が必要である。塩化還元揮発法は、この2点を改善し、より低温で、より効率よく SnCl_2 の形で分離しようとするものである。数種のカラミ (Sn=0.42~5.05%)、10 余種の鉱石 (Sn=0.20~3.47%) および 2 種の含 Sn 鉄鉱 (Sn=0.71%, Sn=0.08%) について分離と脱 Sn を検討したものである。

4.1 Sn の鉱石とカラミの場合

鉄鉱の脱 Sn は後でのべることとして、はじめに、鉱石とカラミについては、揮発率と加熱温度の関係 Fig. 1 と塩カル添加量の影響 Fig. 2 だけを示しておく。

揮発製錬は高温ほど有利であるが、いちおうの目標を 95% 以上としてみると、鉱石で 800°C、カラミで 950°C 加熱でよいこと、950°C にすれば塩カルなしでもよい鉱石があること(これは硫化物を多く含むため)、塩カルはおよそ Sn% の数倍加えればよいこと、鉱石によつて揮発の難易があり、カラミの方がやや揮発させにくいこと、などがわかった。いずれにしても、原料に対して適当な塩カル、還元炭の配合と処理温度がきまれば、鉱石やカラミ中の Sn をほとんど完全に揮発分離できること、したがって鉄鉱中の Sn についても溶鉱炉装入に差しつかえない程度まで除き得ると考えられるので、つぎの鉄鉱 2 種に應用してみた。

4.2 マレー産含 Sn 鉄鉱の場合

Sn 0.6% といわれるマレー産鉄鉱(産地不詳)を入手したので、その1部を 6 メッシュ、20 メッシュにふるった。+6 の組粒部からさらに磁石でわけたものは、Fe=53.4%, Sn=0.183% で、+20 は Fe=57.4%, Sn=0.484%、そして -20 は Fe=47.6%, Sn=0.656% であつた。磁鉄鉱床に錫石をまじえるものらしく、Sn は微粉部に多いことがわかった。そこで半量余りが 100-メッシュを通るように軽く摩滅して、この網下を後の実

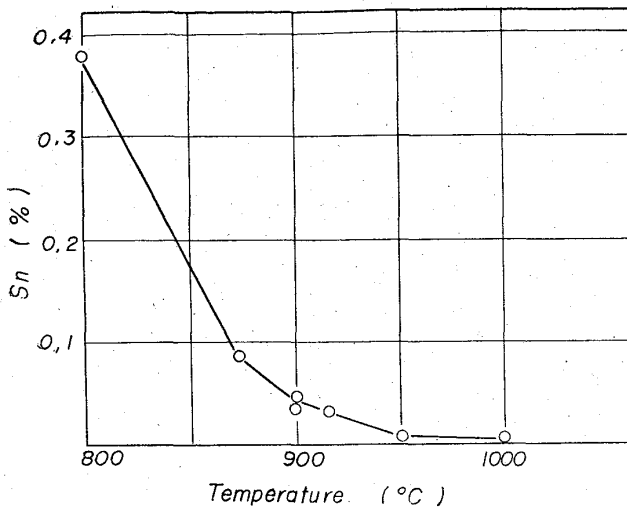


Fig. 4. Tin contents of final iron ores roasted at different temperatures for 30 min with 10% of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Malayan ore; $\text{Sn}=0.714\%$).

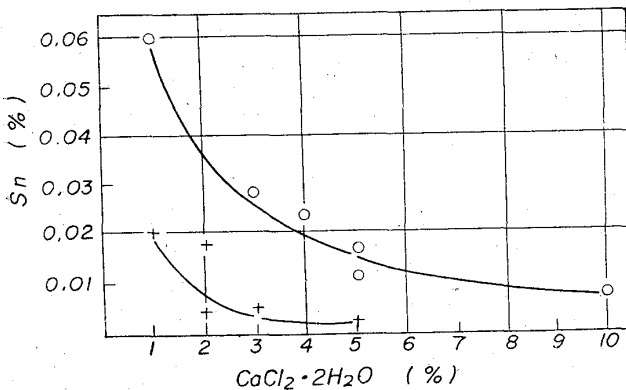


Fig. 5. Relations between $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ % added and Sn % of roasted iron ores at two different temperatures for 30 min. (○ 950°C, + 1000°C) (Hongkong ore; $\text{Sn}=0.08\%$)

験に供した。その分析は $\text{Fe}=48.02\%$, $\text{Sn}=0.714\%$ であった。

4.2.1 塩化カルシウムの必要量

あらかじめ炭末 10% 配合したものに、塩カル液 1~5% 配合のものを 950°C × 30min 加熱した。Fig. 3 に示したように、塩カル 5% のものが残留 $\text{Sn}=0.018\%$ で、脱 Sn 率は 97% をこえた。なお、塩カル 10% の点は別の実験でシリット炉中加熱であるが、残留 $\text{Sn}=0.008\%$ にすぎない。

4.2.2 揮発に必要な加熱温度

Fig. 4 には加熱温度と残留 Sn% の関係を示した。炭末、塩カルとも 10% のものを、それぞれの温度で 30 min 加熱であるが、このように塩カルが多いと 950°C でもよく揮発し、1000°C では 0.001% Sn で、ほとんど完全に除去できた。

4.2.3 脱 Sn ペレットについて

以上の、主として磁製ボート、反応管内の少量試料の

実験では、塩カル 5~10%, 950°C~1000°C × 30min でよいことがわかったので、炭末、塩カルともに 5% 配合、径 10mm 造粒の試料 300g を一括処理してみた。シリット炉内で 950°C に予熱してある黒鉛るつばに投入し、ペレットがこの温度に戻ってから 30min 保持、ついで直ちに昇温して 1100°C になつてから、るつばを取り出した。このように迅速昇温、短時間処理としたのは、ペレット焼成炉の場合に近づけるためである。冷却後のペレットはきわめて硬く、るつば壁に焼着いたものはとくに硬かつた。ペレットの圧潰強度は 162~448 kg, 平均 358 kg を示した。Sn の分析をみると、大部分の粒が 0.010~0.017% の範囲で、焼着いたものには例外的に高い 0.03% があつた。

硫酸鉄鉱の場合には、脱銅には 1050°C ぐらいの低温、ペレット強度からは 1250°C 以上の高温が必要で、この 2 条件をみたす操作が難しい。脱 Sn の方が、1100°C~1000°C の低温で理想的な除去とペレット焼成が同時にすすめられることは好都合である。ひとしく、鉄鉱の塩化、焼成であるが、前者が酸化、後者が還元雰囲気であること、 SnCl_2 が CuCl_2 よりもはるかに低い沸点であるからにはほかならない。

4.3 馬鞍山磁鉄鉱の場合

30メッシュで混入物をのぞき、60メッシュでわけてみると、網上の 17% は、 $\text{Fe}=47.4\%$ $\text{Sn}=0.084\%$, 網下の 83% は $\text{Fe}=58.8\%$ $\text{Sn}=0.080\%$ であつた。この網下を実験に供した。

4.3.1 塩化カルシウムの量と揮発温度

前例と同じく、炭末 3~10% のほか種々の割合の塩カルをまぜた試料を、950°C の管状炉、1050°C のシリット炉で揮発処理した結果をまとめて Fig. 5 に示した。

950°C では塩カル 1.0%, 1000°C 以上では 3~5% 塩カルで 0.00n% まで脱 Sn できる。1000°C の上と下で若干差があるので、別に炭末 3%, 塩カル 5% のものを用意し、シリット炉で 970°C~1100°C × 30min 焼成した。残留 Sn をみると、970°C が 0.022%, 1050°C が 0.002%, 1100°C も 0.002% そして 1150°C は 0.001% で、1000°C 以上とすれば、完全脱 Sn できることがわかつた。

4.3.2 ペレットの焼成

640g の磁鉄鉱原料を上記と同じ配合とし、径 5~15 mm ペレットとして乾燥後、1100°C に予熱の #8 りつばに一挙に投入して、揮発、焼成せしめた。装入したペレットの熱電対は、10min 後に 1100°C に戻り、猛烈にフュームが発散した。約 40min 保持してからのるつばごと取出し、冷後秤ると約 590g のきわめて硬いペレットが得られた。数粒を別々に分析すると、Fe は平均 59% あつて、Sn は 0.012%, 0.016%, 0.004%, 0.029% であつた。最後の 0.029% は焼着きを起こしかけた粒であるが、Sn 鉱処理でも、1150°C をこえて焼結融着したものは、揮発分離がよくなかつた。揮発分離では、短時間に焼着きを起こすほど高温で装入することは禁物である。

馬鞍山磁鉄鉱は Sn が 0.06~0.08% で、単味装入は不適当であるが、以上でわかるように数% の塩カルを加え 1100°C で焼けば、 $\text{Sn}=0.01\%$ 前後の硬いペレットにできる。

5. 結 言

0.20~5.05% Sn の鉍石, カラミに CaCl₂ を加え, 1000°C 前後の還元塩化揮発で, ほぼ完全に Sn を分離できた. マレー鉄鉍 0.714% Sn と馬鞍山磁鉄鉍 0.08% Sn の脱 Sn に応用して, 0.00n% まで除いた硬いペレットにすることができた. 本法を, Sn 産地に放置されている含 Sn 鉄鉍や難処理の Sn 鉍, Sn カラミに適用するならば, ブリキと鉄鉍石の原料問題に, 若干の寄与をするであろう.

文 献

- 1) 日本鉍業会: 昭 40 春季分科研究会資料
- 2) 岡本, 植田: 九州鉍山学会誌, 5(1957), p. 517, 26 (1958), p. 46, 27 (1959), p. 290, 30 (1962), p. 355
岡本, 植田: 日本鉍業会誌, 79 (1963), p. 707
- 3) 矢沢, 亀田: 日本鉍業会誌, 81 (1965), p. 35
岡本, 植田: 日本鉍業会誌, 昭 38 秋季分科研究会資料

(27) ラテライトの脱クロム試験ならびにクロマイトの鉍物学的性状について

富士製鉄, 中央研究所
工博 高橋愛和・工博 岩崎 巖
○加畑 長・小口哲夫

On Separation of Chromium from Laterite and Mineralogical Properties of Chromite.

Dr. Yoshikazu TAKAHASHI, Dr. Iwao IWASAKI, Hisashi KAHATA and Tetuo OGUCHI.

1. 結 言

ラテライト中の Cr は主として比較的粗粒のクロマイトとして存在しているので, 分級操作に引き続きさらに選鉍処理を施すことによつて Cr の品位を向上させ, Fe-Cr の原料とすることが考えられる.

ここではいろいろ異なつたラテライトを湿式サイクロンで分級し, 分級による脱 Cr 効果を検討するとともに, クロマイト精鉍をさらに比重選鉍・磁選処理して Fe-Cr 原料とする可能性について調べ, 次にこのようにして得られた精選クロマイトの性状について検討した結果を報告する.

2. 供試試料および実験結果

供試試料はオモンホン, スリガオ, 若狭の 3 種類のラテライトである. 選鉍試験に先だつてまず若狭, スリガオラテライトを沈降法により粒度別に分け粒度分布とともにその化学組成を調べた. その結果を Table 1 に示す. これよりラテライト中の Cr 分は粗粒部分に偏析しており, 36 μ で分離した場合若狭ラテライトでは 75.7% スリガオでは 78.6% の脱 Cr 率でおのおの 0.56% Cr, 1.24% Cr の脱 Cr 精鉍が得られることが明らかとなつた.

2.1 選鉍試験

2.1.1 湿式サイクロンによる選鉍処理

上述の基礎試験結果より分級操作により脱 Cr の効果が期待されることがわかつたので, 湿式サイクロンを使用し分級粒度を 36 μ とすることを目標として脱 Cr 連続操業の検討を行なつた. 使用したサイクロンは内径 50 mm, 頂角 18° 給液ノズル断面 7 \times 12mm, また操業条件を種々変化させ実験を行なつた結果, Vortex finder 20mm, Apex 8mm, 鉍液濃度 10%, 給鉍圧力 0.5 kg/cm² で処理し, さらに 1 次サイクロンのアンダーフロー (U. F) を再びサイクロンにかけ 2 次サイクロンのオーバーフロー (O. F) と 1 次 O. F を一緒にする場合に良好な成績が得られることが判明した. オモンホン・若狭ラテライトを上述の実験条件で選鉍した結果をフローシートとして Fig. 1, Fig. 2 に示す.

2.1.2 2 次アンダーフロー (U. F) のテーブルによる Cr 分濃縮試験

湿式サイクロンによる分級で Cr 分を濃縮できることが示されたが, Cr の品位は 2 次 U. F でも 8~11% 程度にしか達しない. しかしその中には相当量の脈石粒子が混入しているのが観察されたので, ウイルフレテーブ

Table 1. Chemical analyses of laterites size fraction classified by sedimentation.

Samples	Size distribution					
	Ore	+36 μ	36/18	18/9	-9 μ	
Wakasa laterite	Wt%	100	12.3	6.5	3.8	77.4
	Fe	43.98	42.57	57.39	50.80	43.04
	Cr	2.32	12.42	1.16	0.79	0.50
	Al ₂ O ₃	9.83	4.58	4.03	6.07	10.76
Surigao laterite	Wt%	100	34.9	7.6	3.0	54.5
	Fe	51.62	50.57	57.34	50.80	51.27
	Cr	3.18	5.75	1.58	1.97	1.12
	Al ₂ O ₃	3.33	4.78	1.94	2.55	3.87

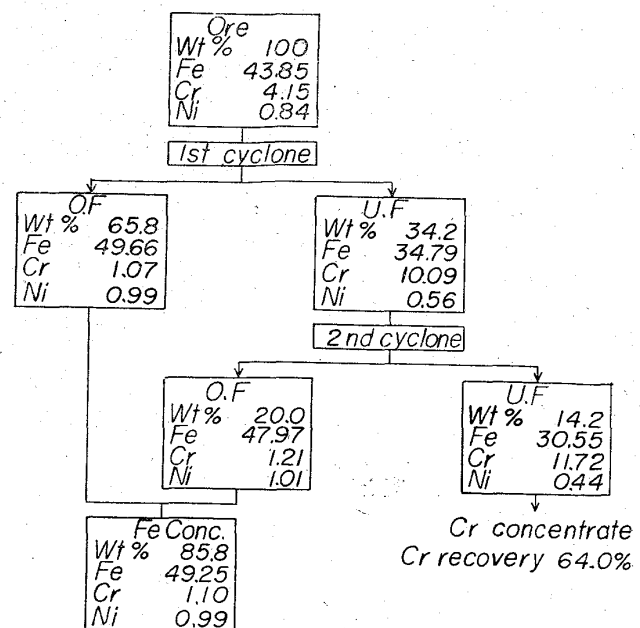


Fig. 1. Results of hydraulic cyclone classifying of homonhon laterite.