

(a) First stage, (b) Middle stage, (c) Last stage
Fig. 4. Observed figure in electric furnace.

各酸化度のペレット溶解試験に当つて炉内雰囲気を一
定に保つことが必要であるがその目安を Slag の FeO
3~4% に一定とすることを条件とした。しかし実験
に不馴れなことも伴ない炉内雰囲気は各酸化度の溶解試
験において必ずしも一致しないこともあつたが酸化度
25, 40, 55% の試験にないて安定した操業が得られた。

Fig. 2 に見られるごとく C% は酸化度 100~25% ま
ではあまり変化なく 4% 以上の 滲炭を示し酸化度 15%
で急激な減少がみられた。酸化度 15% については Tap
回数も少なく C% のバラツキが多いためもつと実験回数
が必要と思われる。垣内氏らの試験によれば酸化度が
低くなるにつれ製造せる銑鉄の C% は下ると報告されて
いるが、Table 4 に示すごとく電力原単位が酸化度に
比例して低下していることより還元の高度に進んだ原料
でも高い炭素含有量を得る操業方法について検討される
余地があると思われる。

また、Si, Mn, Ti, V その他の成分については大型
炉の数字よりかなりずれがあるが酸化度 15% につい
ては他の溶解試験よりとくに低温であつたと思われる。

硫黄含有量は還元が進む程還元剤より硫黄分が入るた
め絶対値が大きくなるので能率のよい脱硫が必要であ
る。

4.3 FC 効率, および生産能率について

還元剤の効率は非常に小さいものと推測されたが Fig.
3 に見られるごとく酸化度 40 および 25% では極端に
良好な結果が得られた。還元ペレットは 5 mm を中心に
3 mm 以上とし、またコークスも 8~4 mm を若干とし
4~1 mm を主体として使用したので炉内発生ガスの通
気性がよく間接還元が行なわれたものと思われる。

電力原単位が低下すれば生産性が向上するのは勿論で
あるがこれは入力電力が一定でなければならない。Fig.
3 に時間当りの出銑量を生産能率として示したが酸化度
15% および 55% については幾分早い溶解であつたと
思われる。

5. 結 言

本実験において小型電気炉のため還元剤の適正範囲は
きわめて狭く安定した操業をおこなうことが困難であつ
たが酸化度 25, 40, 55% において良好な操業が得られ
たのでこれよりつぎのごとく結論しうる。

1. 還元度の高いペレットにおいても低い電力原単位
において比較的高い炭素含有量をもつ銑鉄の操業方法の
可能性がある。

2. 還元度の向上とともに還元ペレット中に硫黄分が
増加するので低い硫黄含有量の還元剤の使用、または炉

外脱硫の考慮が必要である。

3. 還元度の上昇とともに FC 効率の向上およ
び生産性の増加が期待される。

文 献

- 1) 垣内富士雄外: 鉄と鋼, 44 (1958), p.967

669.162.275.38:669.548.5
1669.1764.83

(35) 製鉄溶鋳炉煙灰中の亜鉛, ビス
マスの回収

日本磁力選鉱

清水 肇・○原田明久・吉森寿太郎

On the Recovery of Zinc and Bismuth
in Blast Furnace Dust.

Hajime SIMIZU, Akihisa HARADA
and Jutarō YOSHIMORI.

1. 緒 言

溶鋳炉から出る荒ガスはいろいろの清浄を行なつて燃
料として使用する。各清浄装置で収塵されるダストは粒
度, 組成が異なる。便宜上各ダストを収塵場所にしたが
つて除塵器 (ガス灰), プレクーラー (シクナー滓),
コットレル (コットレル滓) のごとく分類する。このう
ちガス灰は磁選を行ない, Fe, C を分離回収し製鉄原
料としているが, シクナー滓, コットレル滓の処理は
行なわれていない。しかしコットレル滓は Zn, Pb, Bi
を相当な量含有している。分析例を Table 1 に示す。
これは高炉内で還元を受けた Zn, Bi が気化し, ガスに
運ばれてコットレル付近に濃縮されることを示す。Bi
は現在鉛製錬の副産物として生産されている。したがつ
て溶鋳炉ダストよりの Bi 生産が可能ならば資源の活用
としてきわめて価値があると思われるのでコットレル滓
の湿式処理による Bi, Zn の回収の可能性について検
討した。

2. 実験方法

コットレル滓の処理のフローシートを Fig. 1 に示す。
あらかじめ基礎実験として以下の試験を行なつた。

- (A) 一次浸出 (Zn 浸出) 酸濃度の影響。コットレル滓の焙焼処理。逆流傾斜浸出法。
- (B) Bi 浸出 酸および食塩水の Bi 浸出能力の検討
- (C) Bi 回収 中和法。稀釈法。鉄との置換析出法。
- (D) Bi 還元 温度, 還元剤, 溶剤の検討。

最後にコットレル滓 1 kg を原料とし一貫処理を行ない,
Bi 回収率を求めた。

Table 1. Chemical composition of the dust(%).

Sample	Fe	Zn	C	Pb	Bi
Dust catcher dust	41.1	0.18	26.5	0.05	0.07
Pre-cooler dust	35.0	1.02	22.4	0.10	0.11
Cottrell dust	14.5	19.7	6.74	3.23	3.35

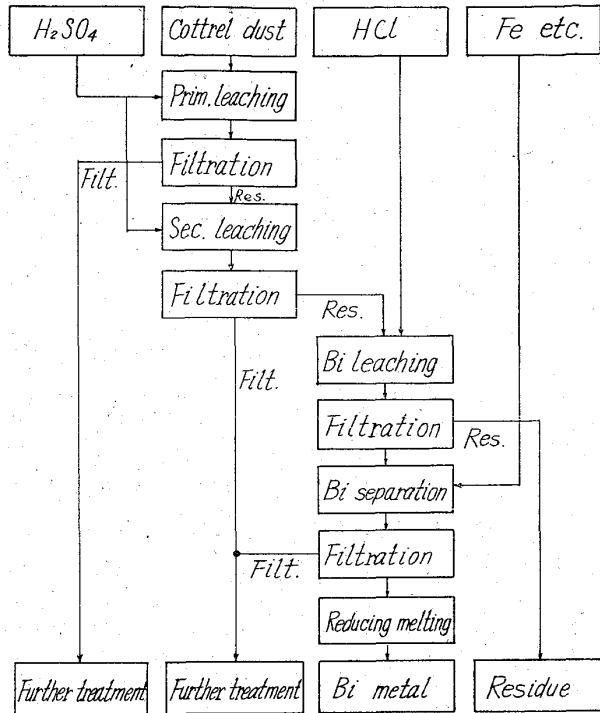


Fig. 1. The flow sheet of wet treatment of cottrell dust.

Table 2. Results of primary leaching.

	Leaching ratio (%)		H ₂ SO ₄ consumed	
	Zn	Fe	Concentration (mol)	efficiency (%)
1	64.2	9.08	0.75	58.8
2	77.0	20.2	1.00	52.9
3	87.5	36.2	1.25	48.1
4	92.4	49.9	1.50	42.3

Pulp density 16.7%

Cottrell dust Zn 22.45%, Fe 11.13%

3. 実験結果

(A) 一次浸出¹⁾ 一定量の硫酸で効率よく Zn を浸出し、しかも不純物を溶解せぬことが望ましい。コットレル滓中の Fe はすべて Fe(II) であるため単に硫酸浸出すれば容易に溶解して浸出液を不純にする。このため予備処理として酸化焙焼したが好結果は得られなかった。逆流傾斜法による浸出結果を Table 2 に示す。

硫酸使用量がまずにつれて、Fe 浸出率は急激に大となり、硫酸が Zn 浸出に使われる割合（硫酸有効率）も低下する。一次浸出残渣はかなりの量の Fe, Zn を含み Bi 浸出には不適なので硫酸で二次浸出する。二次浸出残渣の組成の一例をあげるとつぎの通りである。

Zn 1.53%, Fe 10.28%, Pb 5.00%, Bi 3.29%
(原鉱) Zn 18.93%, Fe 10.77%, Pb 3.32%, Bi 2.78%

(B) Bi 浸出 各種浸出剤による結果を Table 3 に示す。

Table 3 から明らかなごとく硫酸+食塩、もしくは塩酸単味が有効な浸出剤であり、硫酸、硝酸の浸出能力は低い。このことはコットレル滓中の Bi が金属ではなく

Table 3. Results of Bi leaching.

	Leaching Solution	Leaching efficiency
1	NaCl 2N, H ₂ SO ₄ 2N	66.5(%)
2	NaCl 2N, H ₂ SO ₄ 1N	91.5
3	NaCl 1N, H ₂ SO ₄ 2N	88.7
4	NaCl 1N, H ₂ SO ₄ 1N	94.5
5	NaCl 2N, H ₂ SO ₄ 1N	84.0
6	HCl 1N	91.5
7	HNO ₃ 1N	10.0
8	H ₂ SO ₄ 1N	12.7
9	HCl 0.5N, HNO ₃ 0.5N	52.3
10	HCl 0.5N, H ₂ SO ₄ 0.5N	40.2
11	HNO ₃ 0.5N, H ₂ SO ₄ 0.5N	11.5

Pulp density is 16.7% except for Ex. No. 5 28.6%

Table 4. Effect of HCl % and pulp density on the leaching efficiency.

	Hydrochloric acid concentration	Pulp density	Bi leaching efficiency
1	0.2N	16.7%	0.24
2	0.5N	16.7	8.5
3	1.0N	16.7	83.0
4	1.0N	28.6	37.6
5	1.0N	37.5	18.7
6	0.5N	28.6	2.7
7	0.5N	37.5	2.7

酸化物であることを示す。塩酸濃度およびパルプ濃度を変えて Bi 浸出率を測定した結果を Table 4 に示す。この様に Bi 浸出率は塩酸濃度、パルプ濃度と密接な関係がある。ある程度以上塩酸濃度が低下すると Bi 浸出能力はほとんどなくなる。なお以上の Bi 浸出残渣には鉛が 3~7% 存在している。

(C) 浸出液からのビスマスの分離 各方法による分離濃物中のビスマスの品位は次の程度である。

- (イ) ソーダ灰で pH 2 とする。 約 50%
- (ロ) カセイソーダで中和する。 約 20%
- (ハ) 鉄片で置換析出させる。 約 80%
- (ニ) 水で稀釈する。 約 70%

いずれの場合も Bi の回収率はほとんど 100% に近く、炉液中には Bi はみとめがたい。

(D) 地金製造 鉄置換法によって得た濃物（品位 84%）を原料として次の条件で還元溶融して Bi 地金を得た。

鉄置換濃物 (84%)	20 g
小麦粉	2 g
ホウ砂	3 g
溶融温度	800°C

この場合の Bi 収率は 92.2% であつた。地金を発光分光分析した結果は、Pb, Cu が痕跡程度で、Fe, Si, Zn, Al, Mg, Ca, Ti, Ag, Sb, As は存在が認められなかった。

(E) 総合試験 コットレル滓 1 kg の処理を行なつた。その操作条件は次の通り。

一次浸出	硫酸	500 g
二次浸出	硫酸	336 g

Table 5. Result of Experiment E.

Wt. or Vol.	Chemical Composition % or g/l					
	Zn	Fe	Pb	Bi	Bi distribution	
Cottrell dust	1000 g	18.93	10.77	3.32	2.78	100.0
Primary leaching residue	845 g	5.25	11.31	4.56	3.23	98.0
Primary leaching solution	5.0 l	27.84	4.02	tr	tr	0
Secondary leaching solution	3.74 l	8.61	6.19	—	—	—
Secondary leaching residue	778 g	1.53	10.28	5.00	3.29	95.5
Bi leaching solution	4.41 l	1.60	3.10	0.10	5.29	83.9
Bi leaching residue	725 g	tr	8.75	3.14	0.46	11.6
Recovered Bi	32.4 g	tr	1.03	0.38	70.40	82.0

Bi 浸出 塩酸 305 g

Bi 回収 稀釈法

測定結果を Table 5 に示す。この試験は操作上の損失が多く、Bi の回収率は 82.0% にすぎなかった。

4. 考察

コットレル滓は鉄、酸溶性珪酸塩、石灰を含んでおり一次浸出で Zn のみを浸出することは困難である。一次浸出では Zn 浸出率 70%、硫酸有効率 60% 程度で最適条件であろう。Bi 浸出では硫酸+食塩の場合には塩酸より有効である。回収 Bi は鉄片との置換による場合が品位も高く地金製造も容易である。しかも濃物中には Pb, Fe, Zn, 等がかなり存在するにもかかわらず地金の純度は高い。

5. 結 言

コットレル滓中に Bi が濃縮されていることを発見し湿式処理を行なった。かなり面倒な処理を必要とするが、Zn, Bi の分離回収に成功し分光分析的にみてかなり純粋な Bi 地金を得た。

文 献

- 1) 宮坂, 植田, 岡元, 九州工業大学研究報告, 昭和 34 年, p. 24

(36) 高炉ガス灰の塊化機構について

八幡製鉄, 技術研究所

工博 石光章利・菅原欣一・仲田泰三

Studies on Bonding Mechanism of Briquetts from Blast Furnace Blue Dust.

Dr. Akitoshi ISHIMITSU, Kinichi SUGAWARA and Taizō NAKATA

1. 緒 言

粉状鉍石の塊化法として現在最も広く用いられているのは焼結法とペレット法である。これらの方法は、原料に熱を加えることにより鉍石中鉄鉍物粒子を再結晶化して結合せしめるか、あるいは低融点スラグを生成せしめて、この流動状スラグで鉍石粒子を結合せんとするもので、熱エネルギーの利用により高い塊化強度の得られるのが特徴である。

これに対して熱を加えることなしに塊化を行わんとするいわゆる冷間団鉍法も幾つか知られている。その大部

分は原料中に結合剤を配合しこれによつて鉍石粒子を結合し強度を得んとするものである。結合剤には多くの種類のものが用いられるが、その中で、金属鉄粉を用い、その酸化生成物によつて原料粒子を結合せしめる方法は、日本磁力選鉍 KK によつて開発せられ、既に八幡製鉄所内に於て多年の製造実績を持つている。

その製造方法は高炉ガス灰と転炉スラグとを水を加えて混練して製団し、さらに水を散布養生して堅固な団鉍を得ようとするものである。

この団鉍が比較的高い強度をもつのは、原料となる高炉ガス灰中に含有される金属鉄分が添加水によつて水酸化され、生成される水酸化鉄分が鉍石粒子を結合するものと解釈されていた。沢村氏も、これと同様の方法で製造した団鉍の示差熱分析および光学顕微鏡観察を行ない、団鉍の固結は膠状の非晶質水酸化鉄により行なわれ、これはやがて結晶質の Goethite に変ずることを結論している。

しかし、団鉍の固結がすべて水酸化鉄のみに依存するものであれば、400°C 以上の加熱により水酸化鉄は分解して酸化第二鉄に変ずるため、団鉍構成粒子間の結合は弱まり、団鉍の熱間強度の低下が起ることが考えられ、製鉄原料として問題である。

たまたま高炉ガス灰中の金属鉄分の低下から団鉍の強度が低下すると云う事態が生じたので、上記の疑いとも関連してガス灰団鉍の性状と本質、特に塊化機構の解明を行なった。

2. 実験方法

原料には A, B 2 種を用いた。A は高炉ガス灰を低磁力磁選したもの、B はガス灰還元鉍 (高炉ガス灰と転炉スラグとを混じて製団し、800~900°C で還元後粉碎磁選したもの) で、M. Fe 分は、A: 10%, B: 36% である。

これらの原料を少量の水と混じて内径 12mm φ の金型により約 10mm の高さに成型し団鉍類似物を作る。これを水中に瞬時全浸して放置すると含有される金属鉄が酸化されて発熱し試料は乾燥状態となるので再び水に浸し、これを繰返す。これは実際製造工程の養生期に相当する。こうして得た試料について強度試験および顕微鏡観察を行なった。

3. 試験結果

3.1 常温耐圧強度

各原料による成型試料の養生日数と耐圧強度の関係を Fig. 1 に示した。各原料とも不規則ながら養生日数と