

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しめるもので、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

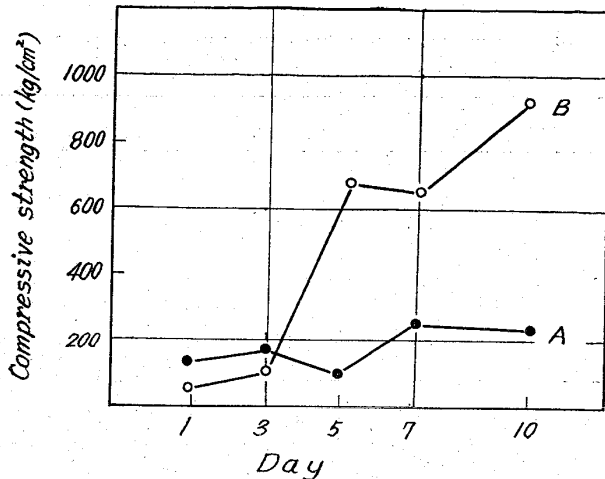


Fig. 1. Relations between oxidizing period and compressive strength in room temperature.

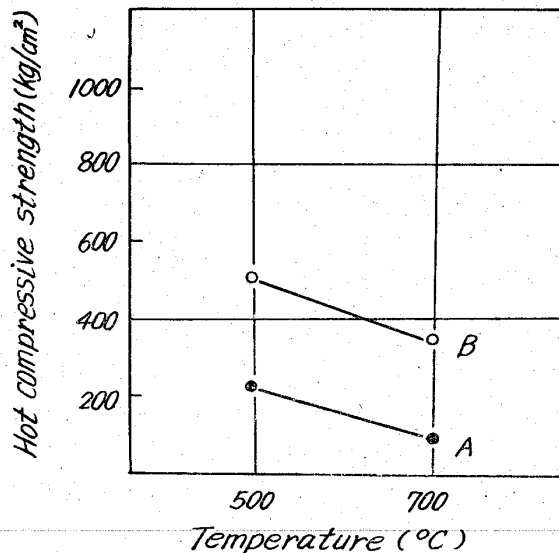


Fig. 2. Compressive strength of briquette in elevated temperature.

ともに強度を上昇する。成型圧力の低い場合は養生日数のいかににかかわらず強度は低い。

3.2 熱間強度

Fig. 2 に熱間耐圧強度測定結果を示す。A, B 両原料使用の団鉱はいずれも高温の強度を低下する。この結果は普通鉄石が一般に、温度とともに強度が向上すること。ならびに焼結鉄が 800°C 付近において強度の最高値を示すことと相違し、ガス灰団鉄の固結機構を鉄石、焼結鉄などと異なつたものに求めねばならないことを示している。

3.3 示差熱分析

Fig. 3 本試験試料の示差熱分析曲線と沢村氏の報告した同種の団鉄の示差熱分析曲線を示す。

両者のもつとも大きな違いは、初めの吸熱反応温度が 100°C 近くずれていることと、本試験試料で 500°C 付近にはなほだしい発熱反応のみられる点である。本試験試料にみられる 150°C 前後の吸熱ピークは付着水の脱

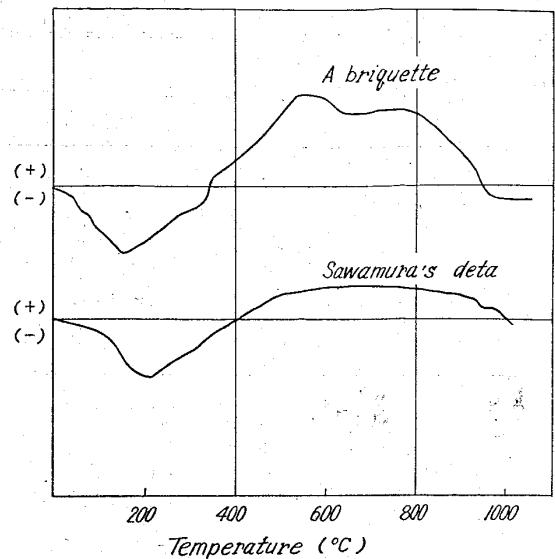


Fig. 3. Results of differential thermal analysis.

水によるものであるが、それ以降 400°C 位までの吸熱反応は水酸化鉄の固有反応が含まれているものと考えられる。

GOETHITE は 300°C 付近から吸熱反応、すなわち脱水反応が起り 400°C 付近に著しい吸熱ピークを生ずるが、Lepidocrocite はこれより低く 350°C 付近に吸熱ピークが生じるといわれている。

また、沢村氏の行なつた結果では、220°C 付近に非晶質水酸化鉄の吸熱ピークが現われている。したがつてこれらの結果から考えて、本試験試料中には Goethite はほとんどないか、またはあつてもごく少量で、むしろ非晶質水酸化鉄の形で少量が生成されていると考えられる。

3.4 X線解析

A, B 両原料使用団鉄の X 線解析を行なつた。A 原料使用のものでは、 α -Fe, FeO, Fe₃O₄, α -Fe₂O₃, および α -FeO(OH) の 5 成分の回折線が認められている。B 原料使用のものでは上記 5 成分の内、 α -Fe₂O₃ と α -FeO(OH) の現出がない。

以上の結果から、原料中の M·Fe の低い場合は成型団鉄中に水酸化鉄が生成されるが、M·Fe の高い原料を用いると水酸化鉄の生成は起りにくいといえる。

3.5 顕微鏡観察

写真 1 に A, B 両原料使用団鉄の顕微鏡組織を示す。いずれの試料とも、金属鉄粒が残留し、ウスタイトが網状に発達している。水酸化鉄は鏡下では認められないが、仮に生成されているとしても、膠状の極微細粒であるから、集团的に生成されなかり光学顕微鏡で捕えることは困難であろう。

4. 考察および結論

以上の実験結果を要約すると、

- (1) 原料中の M·Fe の含有量の多いほど、強度(常温, 高温強度)は増大する。
- (2) 高温強度は温度の上昇とともに低下する傾向がある。
- (3) 製団圧力の高いほど、養生後の強度は高い。



A. briquette B. briquette

Photo. 1. Micro-structure of Briquette.

(4) 示差熱分析の結果では、M・Fe の比較的低い原料を用いた場合に、非晶質、もしくは微晶質の水酸化鉄の生成を認め得る。

(5) X線解析の結果からも同様なことが裏付けられ、さらに M・Fe の多い原料を用いた場合は、M・Fe がかなり残存し、FeO も多量に存在することが示された。

(6) 顕微鏡観察の結果からは、非晶質水酸化鉄の確認は困難であるが、ウスタイトの網状組織が認められ、これが固結に大きい役割を果すであろうと推論された。

これらの結果および結論から、ガス灰団鉄の固結機構は次のように考えられる、すなわち団鉄の原料中に残存する金属鉄粒は、製団時、および製団後の水添加によつて酸化されるが、この酸化はウスタイトの段階までで、これが網状組織を形成して構成粒子間をつなぐ役割を果している。恐らく強度のかなりの部分はこれに依存するものと推察された。

しかし X線、および示差熱分析にも明らかにされているように、水酸化鉄の生成されていることも疑いのない事実であり、これは網状ウスタイトの末端部に非晶質、もしくは微晶質のものとして生成されているようである。そしてこの水酸化鉄は、原料中金属鉄の含有量の少ないほど生成されているようである。

以上のことから、団鉄の固結は従来考えられていたような水酸化鉄のみによつて行われるものではなく、M・Fe の酸化によつて生成されるウスタイトによつて占められる割合が大きいと結論される。したがってガス灰団鉄の強度向上には、こうしたウスタイトによる固結を目ざす方向に向うべきであろう。

文 献

- 1) 鉄と鋼, 40 (1954) 9, p. 339
- 2) 九州工業大学研究報告(工学)第12号, 昭和37年3月

(37) 鉄鉱石の CO 還元におよぼす析出炭素の影響

九州大学工学部

工博 八木貞之助・小野 陽一

住友金属工業, 鋼管製造所

末 安 正 信

Effects of Deposited Carbon on the Reduction of Iron Ore by CO.

Dr. Teinosuke YAGI, Yōichi ONO
and Masanobu SUEYASU

1. 結 言

鉄鉱石の CO による還元の際に、比較的低温において還元鉄を触媒とする CO の分解反応、いわゆる carbon deposition が起ることはよく知られており、この反応については従来多くの報告がなされている。溶鉱炉内ではこの低温部で析出した炭素が鉱石の下降にともなつて高温部に到つたとき直接還元にはたらいて鉄鉱石の還元を促進するといわれているが、このことについてはまだ不明な点が多い。そこで著者らは高温における CO による鉄鉱石の還元におよぼす析出炭素の影響について簡単な実験をこころみためたので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試鉄石

供試鉄石は均質、高品位で揮発分の少ないものとしてアフリカ赤鉄鉱 (Fe_2O_3 93.09%, FeO 0.11%) を選び 2.4~4.8 mm に破碎整粒して用いた。なお予備実験として試料 4 g をとり、1000°C、 N_2 気流中でいろいろの時間加熱して試料の重量減を調べた結果、加熱時間が 20 min を越えると減量がほぼ一定(試料の 0.5%) となることがわかつたので、上記の予備処理を施した試料を使用することにより揮発分の影響を無視することにした。

2.2 装置

装置の概略を Fig. 1 に示す。加熱炉は横型の左右に移動可能なエレマ電気炉で、自動温度調節計によつて反応管内試料直上の温度を所定温度の $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内に保つことができる。反応管は内径 28 mm、長さ 420 mm の枝管つき不透明石英管で、試料は磁性ポートに入れて装入する。CO は硫酸に蟻酸を滴下して発生させたものを、 N_2 は市販ボンベ入りを用い、ともに清浄系を通して反応管に導びく。反応管を出たガスは苛性ソーダーとシリカゲルの細粒を混合したものを充填した U 字管 2 本を通して反応によつて生成した CO_2 を捕促する。なお U 字管は N_2 気流中に 60 min 保つた後の重量とさらに 30 min 保つた後の重量の差が 10 mg 以内に入つたものを使用した。

2.3 方法

試料 4 g を 500°C でいろいろの時間 CO 気流 (500 N ml/min) 中に保持して炭素析出反応を行なわせ、さらに N_2 気流中で 4~5°C/min の速度で昇温し、1000°C に達した後この温度でふたたび CO 気流 (500 N ml/min) 中に保持して還元反応を行なわせ、所定の時間後に N_2 にきりかえ炉を移動させて扇風機にて反応管を急冷し、常温に達してから試料をとりだして重量を秤り、