

3. 還元過程における析出炭素量の変化

$\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ ガス中における CO ガスはその解離に必要な温度濃度が得られると、鉄鉱石の還元によって生じた金属鉄、酸化鉄の触媒作用によって $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ なる炭素析出反応が起る。

本実験においても各種鉄鉱石の温度-析出炭素量との関係を調べてみた。

4. 還元過程における鉱物組成の変化

鉄鉱石を還元する場合、その中の鉄系鉱物は還元プロセスに応じて低次酸化物に変って行くことが考えられるが、本実験では、各還元段階の試料の X 線回折を試みて Table 3 のごとき結果を得た。

Temangan 鉱石のごとき被還元性大なる鉱石は低次酸化物になりやすいが、Larap 鉱石のごとき難還元性のものは高温においても高次酸化物の形で存在するこ

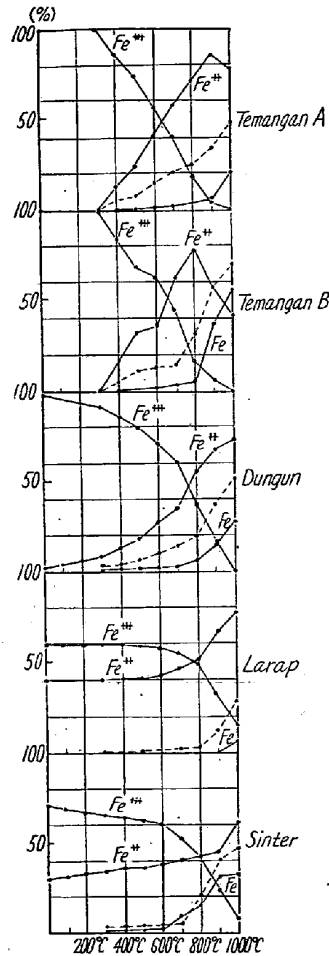


Fig. 3 Temp.-reduction curves of iron ores.

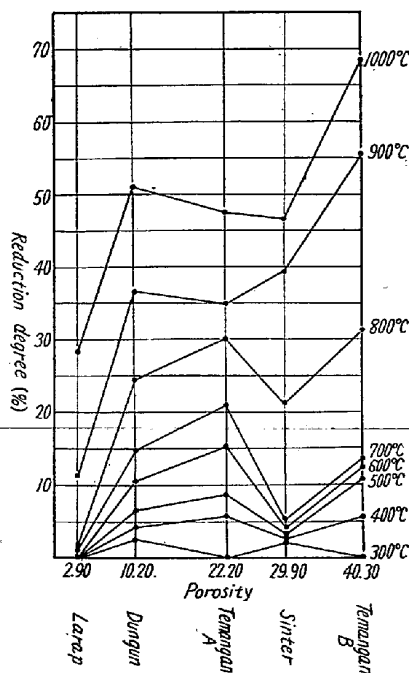


Fig. 4. Effect of porosity in ore reduction.

とが分る。

IV. 結 語

1. 鉱石の膨脹収縮は鉱石種によつて大きく異なり、 200°C 付近からその差が顕著になる。
2. 1000°C における被還元性の大小はつぎのごとし。
 - (i) Temangan limonite B (ii) Dungun hematite- (iii) Temangan limonite A (iv) Sinter (v) Larap magnetite
3. 鉱石の気孔率の大小は被還元性の大小と大略一致した。
4. 析出炭素量は鉱石によつても異なるが 600°C 前後で最大となり高温になるにつれて漸次減少する。
5. 各還元段階における鉱物組成の変化が X 線回折によつて確認できた。

(4) 鉄明礬石から製鉄原料をうる方法

(鉄明礬石処理法に関する研究—I)

熊本大学工学部

工博 松塚 清人・○白根 義則

Studies on Jarosite as Iron Resource.

(Studies on the treatments of jarosite—I)

Kiyoto Matsuzuka and Yoshinori Shirane.

I. 緒 言

我国の火山地方には鉱泉から沈澱した褐鉄鉱の鉱床が多く、戦後はカリ、燐および砒素などの潜在資源としても興味が持たれてきた。群馬、諏訪、阿蘇地方の褐鉄鉱には鉄明礬石を随伴し、これを鉄原料とする場合にはカリおよび硫黄が有害であるが、もしこの経済的除去ができれば鉄品位高く優秀な鉄資源となりうる。

一般に鉄明礬石は $\text{K Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ で表わされる成分を有し、加熱すれば $400\sim 500^\circ\text{C}$ でまず結晶水を放出して構造が壊れ、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ で酸性硫酸根を失なつて硫酸カリ (K_2SO_4) と赤鉄鉱 (Fe_2O_3) の混合物に分解する。したがつて約 900°C にて焙焼すればカリ成分のほぼ 100% を溶出しうる事が知られている^{1)~4)}。

本研究はこれらの鉄明礬石の熱的特性を利用し、まず石灰を添加してペレットを作り、焙焼によつて酸性硫酸根と反応せしめた後これを水または炭酸アンモニア溶液に投じてカリおよび硫黄分を溶出せしめ、残渣に自溶性鉄ペレットをうるとともに、一方抽出液からカリおよび硫安を回収せんとするものである。

II. 試 料

試料は阿蘇明神山産の鉄明礬石であつて、その成分は Fe_2O_3 50.69%, K_2O 7.00%, SO_3 27.55%, 外に少量の Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO および約 10% の結晶水を含むものである。

III. 実験装置および方法

1. 基礎実験

試料は良く乾燥して全部を -100mesh とし、直径 12 mm, 長さ 17 mm の円柱状ペレットに圧縮成型し、その約 100 g ずつをとつて焙焼温度 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C の各温度に対し焙焼時間を 30mn, 45mn, 60mn, 90mn の 4 種について実験した。ただし加熱は電気炉で行ない加熱速度は 20°C/mn であつた。つぎに焼成ペレットは冷却後 70°C の温水 500cc にて 1 h 攪拌抽出した。抽出率は抽出液のカリを定量して、ペレットに含まれる全カリ量に対する百分率で表わした。一方残留カリ、硫黄および鉄量は抽出後のペレットを乾燥し、-100 mesh に粉砕して分析を行なつた。分析法はカリは過塩素酸法と炎光分析法を併用し、硫黄は重量分析法、Fe は過マンガン酸カリ法によつた。また焙焼時間を 60mn として各焙焼温度に対するペレットの耐圧強度を圧縮試験機によつて測定した。

つぎに市販の消石灰を 0%, 20%, 30% 添加し充分良く混合した後、少量の水を加えて直径 10~15 mm のペレットを作りその約 10 g ずつをとつて加熱温度 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C の各温度にていずれも 30mn 焙焼した。焼鉱は 200cc の沸騰水によつて各 30mn 抽出し、抽出液の硫黄、カリおよび抽出残渣の硫黄を常法によつて定量し試料に含まれる全量に対する百分率をそれぞれ求め揮発性硫黄は 100% - (水溶性硫黄 + 不溶性硫黄) によつて算出した。

2. 堅型炉による試験

基礎実験の結果により 500 g 容量の堅型炉による試験を行なつた。試料は鉄明礬石を乾燥し、フレットミルによつて磨鉱して全部を -30 mesh とした。消石灰添加量は 0%, 20%, 30% の 3 種とし皿型造粒機によつて水分を添加しつつ 10~15 mm dia のペレットを造つた。それらのペレットから 500 g ずつをとつて炉に装入し、加熱温度 1000~1050°C にて 2 h 焙焼した。発生するガスの全部を一定量の苛性ソーダ溶液に吸収した後塩酸によつて中和滴定を行ない、発生ガスによる苛性ソーダ消費量から全硫黄量を算出した。また SO_2 量を沃素滴定によつて定量し全硫黄量からその値を差引き SO_3 量とした。

つぎに焼成ペレットの一部をとつて熱湯抽出を行ないカリ分を溶出せしめた後炭酸性アンモニア溶液による抽出を行ない抽出液および残渣の硫黄を常法によつて定量し、原鉱に含まれる全硫黄量に対する百分率を求めた。

つぎに母液を汙別して蒸発し、炭酸アンモンの過剰分を分解回収した後硫酸を晶出せしめた。カリは母液を汙別し蒸発して硫酸カリの結晶を得た。実験装置省略。

IV. 実験結果および考察

1. 鉄明礬石単味ペレットの抽出

Fig. 1 は焙焼時間および温度に対する抽出率を示し、また焙焼温度 1000°C における各焙焼時間に対する抽出後の残留カリ、硫黄および鉄品位を示したものである。実験結果によれば 900~1000°C の加熱によつてほぼ 90% 以上の抽出を期待でき、一方抽出後のペレットは、カリ 0.35%, S 0.13% でしかも強度大で製鉄原料として適当である。かくのごとくペレットから抽出率が良いのは加熱による結晶水および硫酸根の蒸発によりいくぶん多孔性になるためである。

鉄明礬石を工業的規模で焙焼すれば多量の SO_2 ガスを発生して煙害を惹起する。またこの焙焼過程を考察するに結合水および酸化硫黄が脱出して硫酸を作り、鉱石成分との反応によつて硫酸塩を生成し、塊状となつて焙

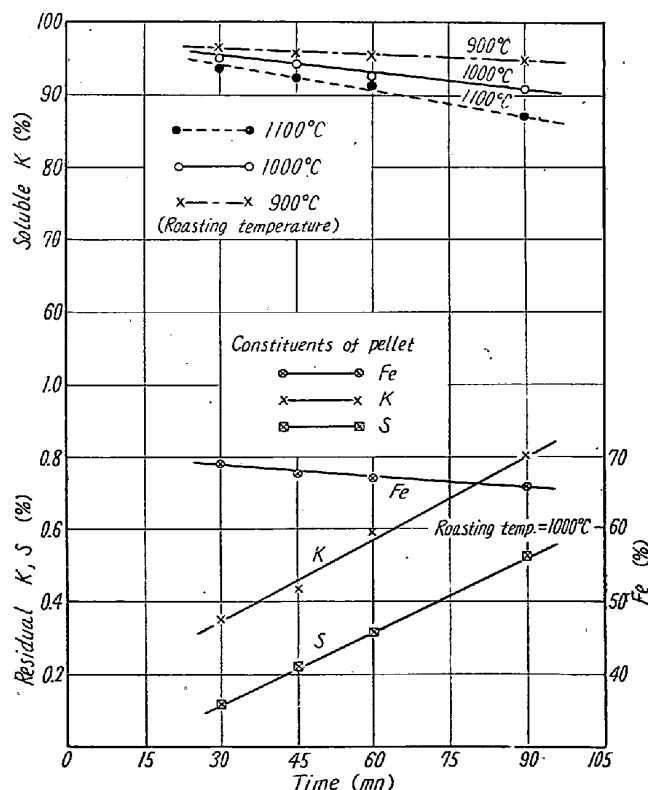


Fig. 1. Effect of roasting time and temperature on K extraction and residual K, S and Fe.

焼の進行を妨げかつ通気を阻害し、とくに堅型炉の操業をいちじるしく困難ならしめる。そこで一步進めて硫黄問題解決のために新しい考案を試みほぼその目的を達した。それは一定量の石灰を混合してペレットを造るという簡単な方法である。

2. 石灰による揮発性硫黄の固定

鉱石に消石灰を混合したペレットを、各温度にて焙焼した後焼成物の硫黄の性状を単味の場合と比較検討した結果を Fig. 2 に示す。消石灰は鉱石中の酸性硫酸根に選択的に作用して酸化硫黄ガスの脱出を防止しようとともに、一方硫黄はペレットにいちじるしく捉えられる。しかも 800~1000°C の焙焼では硫酸カリの生成にほとんど影響を認めない。実験結果によれば消石灰の30%を混合すれば酸化硫黄の脱出を5%以下に押えうるとともに、90%以上のカリ抽出を期待でき、一方60%以上の硫黄を捉えることができる。

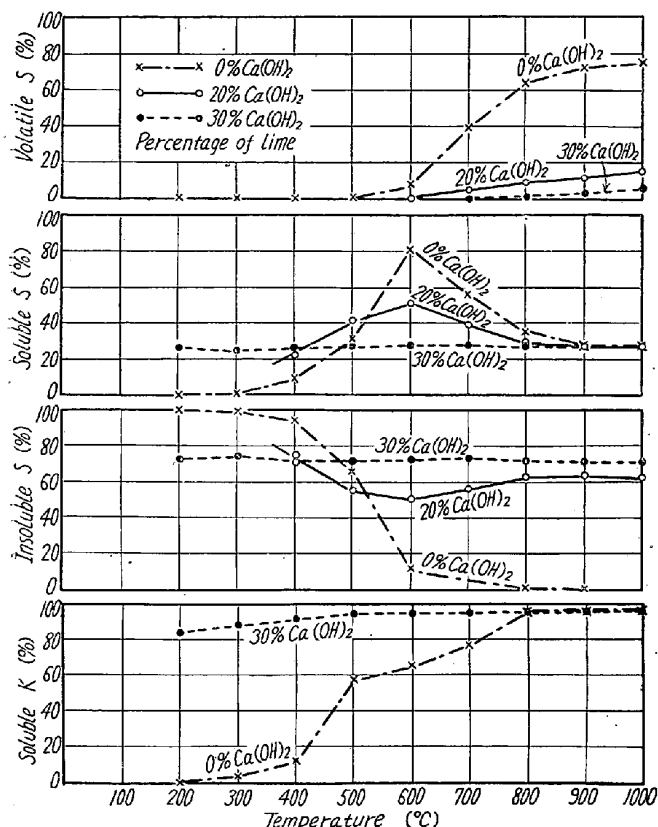


Fig. 2. Relation between the nature of sulphur and temperature by lime roasting of jarosite.

3. 堅型炉による試験

(2)項の揮発性硫黄はすべて全硫黄から水溶性硫黄と不溶性硫黄を差引いた計算値であつた。つぎに堅型炉による試験を試みて放出ガスを苛性ソーダに吸収定量すれば単味—40.56g, 20%Ca(OH)₂—7.26g, 30%Ca(OH)₂—4.06gとなる。これは硫黄揮発率, 23.74%, 15.86%,

9.61%に相当し(2)項 Fig. 2 にほぼ一致する。また試験において単味では鉱石層に棚造りを引起したが、消石灰を添加することによつて防止することができた。

4. ライムペレットの抽出

反応生成物は焙焼の終点(900~1000°C)ではおよそ K₂SO₄·3Fe₂O₃·3CaSO₄ の混合物であるから水で抽出すれば硫酸カリの全部を回収することができる。つぎにその残渣を水中に投じアンモニアと炭酸ガスを吹き込んで 40~60°C に保てば複分解して 3Fe₂O₃·3CaCO₃ と 3(NH₄)₂SO₄ を生じ硫安は溶液に入つて回収しうる。抽出後のペレットは Fe₂O₃·CaCO₃ の混合物である。つぎに抽出を2段に行なう代りに焼鉱を水中に投じて直にアンモニアと炭酸ガスを吹き込んで分解抽出すれば、硫酸カリと硫安は溶液に入つて硫安カリを回収しうる。抽出後のペレットは Fe₂O₃·CaCO₃ の混合物で製鉄原料となる。つぎに目下実施中の抽出実験の1例を示す。

① 30%ライムペレットを焼成し、その 5.94g を沸騰水で 2h 抽出すれば抽出率 93.20% で抽出液は K₂SO₄ である。

② 硫酸カリを抽出後のペレット 10.5g を 10% (NH₄)₂CO₃ 溶液 200cc をもつて 2h ずつ4回(新液と取り替)抽出すれば、硫黄抽出率, 88.44% で抽出液は (NH₄)₂SO₄ である。

③ 硫酸カリを抽出後のペレット 10.5g を炭酸ガスを吹き込みつつ 13% NH₄OH, 6.5% (NH₄)₂CO₃ 混合溶液 100cc をもつて 2h ずつ4回(新液と取り替)抽出すれば、硫黄抽出率 96.18% で抽出後のペレットに 0.018g の S を残留した。百分率で 0.2% に過ぎない。

④ 抽出後の母液から硫酸カリと硫安を晶出し 95% K₂SO₄, 90% (NH₄)₂SO₄ をえた。一方ペレットの成分は 30%—ライムペレットで Fe₂O₃ 55.48%, CaCO₃ 40.52%, K₂O 0.05%, S 0.2% と 20%—ライムペレットで Fe₂O₃ 65.18%, CaCO₃ 30.82%, K₂O 0.05%, S 0.3% をえた。外に少量の Al₂O₃, SiO₂ を含みともに CaCO₃ を除けば Fe₂O₃ 95% 程度のものである。

V. 結 言

今後ペレットの焙焼ならびに抽出法、抽出液の処理法につき実験を行なう予定であるが、今回の実験結果から鉄明礬石に酸性硫酸根に反応して硫酸カルシウムを生成するに充分の石灰を加えて、皿型造粒機にてペレットを造り 900~1000°C にて焙焼すれば、亜硫酸ガスの脱出を防止しようとともに焙焼鉱を水または炭酸性アンモニア液にて抽出し残渣にカリおよび硫黄を含みぬ自溶性鉄原料をうる。一方抽出液からカリおよび硫安を回収する

ことができる。(文献省略)

(5) ガス還元による砂鉄よりチタン 滓および銑鉄の製造

(工業化試験)

富士製鉄室蘭製鉄所研究所 理博 池 野 輝 夫

〇萩 原 友 郎

On the Manufacture of Titan Slag and
Pig Iron from the Iron Sand by Gas
Reduction. (Pilot plant test)

Teruo Ikeno and Tomorō Hagiwara.

I. 緒 言

TiO₂ 10~15% の砂鉄を精選，ガス還元後，電気炉で熔解することにより，成品銑鉄の品質を下げることなく高チタン滓を製造する方法は，既報¹⁾のごとく机上実験および小規模の工業用設備による実験に成功し，工業的手段で実施可能な方法であることが確かめられた。そこでこれを基礎に試験工場を建設し，砂鉄処理量 3t/日の中間工業化試験を行なつて，工業化に対する諸問題を検討した。

II. 試 験 工 程

砂鉄は函館市湯の川産，T.Fe 56~57%，TiO₂ 12~14% のものを使用した。処理工程は原料，還元，熔解の 3 工程に大別され，基礎試験と異なる主な点は，ペレットを焙焼して強度および還元性の向上をはかつたのと，還元用ガスにコークス炉ガスをそのまま使用したことである。原料工程は砂鉄の精選および製団の工程であつて，1530φ×560mm のコニカルボールミルによる粉碎，600φ×600mm，1000 ガウスのグレンダール磁選機による磁選，1.8mφ×1 枚のディスクフィルターによる濾過脱水を行なつた後，返鉱，結合剤を配合してパグミルで混合し，800φ×4000mm，27r/m のドラムで生ペレットを作り，さらに 600×600mm のパレット 11 枚をもつ半連続式移動格子形焙焼機で焙焼，篩別を行なつて +6mm の焙焼ペレットを得る。還元工程は，砂鉄のガス還元を行なう部分で，焙焼ペレットをコークスとともに煉瓦積外熱式たて型還元炉に間歇的に装入し，コークス炉ガスで加熱しつつ炉底部より脱硫コークス炉ガスを送つて還元する。装入物は約 24h で炉内を降下して炉底から間歇的に取り出され，磁選によりコークスを分

離し，コークスは再び装入される。炉頂から排出される還元廃ガスは冷却脱水脱硫後再び還元用ガスとして循環使用され，還元により失なわれた分だけ新しいコークス炉ガスが補給される。熔解工程は還元ペレットを熔解して鉄と鉍滓を分離し，さらに鉍滓を処理してチタン滓をうる工程で熔解には公称 3t，1200 kVA のエルー式電気炉を使用し，鉄は砂型に鑄込み，鉍滓は -100 mesh に砕いて磁選し，非磁性分としてチタン滓を得る。

III. 原料工程試験結果

砂鉄の粉碎は片刃分離と，ペレット製造に適する粒度をうることが目的であるが，後者のためには少なくとも -200 mesh 50% 以上の粉碎度が必要であつた。磁選による精選はほぼ良好で，最終成品のチタン滓中の TiO₂ を 60~70% にし得たが，脱磷は不十分で，磁選による脱磷は P 0.06% が限度と考えられた。精鉍歩留は 85% で尾鉍を再磁選すれば 90% となる。粉碎磁選脱水された砂鉄に対し返鉍 188% を加え水分を調節してから結合剤としてパルプ廃液(リグ糊)を固形分として約 2% 加えてペレットとするが，ボーリングドラムには内部に前後方向に揺動する自動スクレーパーと，手動式の補助スクレーパー，および保温バーナーを取り付けドラム内面に付着する原料を一定の厚さに保つことが必要であつた。ドラム出鉍量に対する +6mm 生ペレットの歩留は 49% で，-6mm の粉は生返鉍として循環装入される。焙焼はコークス炉ガスにより 1100°C で 20mn 行なわれるが，結合剤が内部燃料となるため実際の焙焼温度は 1300°C 付近と考えられる。層厚は生ペレットの強度が低いので 100mm 以上にできなかった。焙焼ペレット中 +6mm 成品の歩留は 81.6% 同生産量 0.684t/h 落下強度 83%，酸化度 97.6% であるが，焼きすぎると FeO が増加して酸化度が下がった。加熱用ガスは +6mm 成品 t 当り 41.5 万 kcal を要した。

IV. 還元工程試験結果

還元炉はシャモット煉瓦製で，初め (240~660)×400×5320mm の還元室 3 室をもつ炉であつたが装入物の降下不良のため，(240~660)×900×5320mm 1 室の炉に改造した。焙焼ペレットは通気を保つため，等容積のコークスとともに装入される。還元室内の温度は約 800°C，還元ガス量は 100~120 m³/h である。還元ガスにコークス炉ガスをそのまま使用すると還元率は 60~65% にすぎないが，炉頂ガスを循環使用し，還元による減量だけ新ガスを補給すると，ガス中のメタンが減つて水素がまし，還元率は 80~85% まで向上する。改造した炉