

砂鉄の低塩基度製に関する研究

森 棟 隆 弘
平 沢 良 介

Study on the Production of Iron Granule with
Iron Sand by Means of Low Degrees of Base in
the Furnace of Carbon Lining.

Takahiro MORIMUNE
Ryosuke HIRASAWA

Synopsis : On the production of iron granule with iron sand, the smelting in graphite crucible and the tests on basic degree of 0.077 to 0.373 were tried.

In this investigation, chemical and theoretical conditions of Carbon, Silicon, manganese, Phosphorous, and Sulphur were observed.

In these tests, the recovery of iron from ores have been reached about 95%.

I 緒 言

クルップ法は塩基度 0.1~0.2 附近で、熔鉄炉に直接使用出来ない貧鉄を回転炉中で、コークス粉無煙炭、等により還元して製鉄する方法であって、貧鉄処理法としては、すぐれた方法の一つであると考へられる。この方法によると、回転炉を使用するため、耐火物の損傷が多い傾向はあるが出来る粒鉄はC, Si, 等の低いものとなる。又装入物中の SiO₂ が高いので、製煉温度も低く、大体 1250°C 前後で行なわれている。唯スラグの粘性が強く、粒鉄中に混入することもあるが、F. Johansen⁽¹⁾ は逆にこの粘性を利用して鉄の歩留を上げることを報告している。

F. Johansen⁽¹⁾, 垣内氏⁽²⁾, 柳田氏⁽³⁾ 等は粉コークス、無煙炭等を用いて、低品位褐鉄鉱、磁鉄鉱についての操業結果を報告している。H. Lehmkuiler⁽⁴⁾ は赤鉄鉱、褐鉄鉱、含チタン鉄等をクルップ法で処理し、高収率をあげうることを示している。又 F. W. Strarratt⁽⁵⁾ 等は粒鉄の高炉への利用について研究を行なっている。最近 J. W. Gilles⁽⁶⁾ はシャフト炉による粒鉄製造について研究を行なっている。しかし、クルップ法については、その使用する炉やその他の基礎的なデータがあまり発表されていないので、我々は数年前より、之についての基礎的条件を明らかにするために純物質を用いカーボンライニングで研究を行ない、これ迄にその結の一部を発表して来たが⁽⁷⁾、更に続いて砂鉄の低塩基度製鉄について基礎的な実験を行なったのでその結果の一部を報告する次第である。

II 試料及び実験方法

実験に用いた試料は第 1 表に示す成分の砂砂であるが、砂鉄中の CaO, Al₂O₃ が低く、MgO が高いので、塩基度を調整するためアルミナ、石灰石等を使用した。又之等のアルミナは、Al₂O₃ 94.42% CaO 1.82% SiO₂ 0.62%, 石灰石は CaO 55.00% SiO₂ 0.45% Al₂O₃+Fe₂O₃ 0.2% のものである。

表一 使用 鉍石 分析 結果

T.Fe %	SiO ₂ %	LiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Cr ₂ O ₃ %	MnO %	CaO %	MgO %	V %	S %	P %
51.09	11.90	8.54	1.92	0.029	0.62	0.21	4.60	0.16	0.043	0.150

還元剤としては 120メッシュ位のコークス粉を用いたが、これは固定炭素 81.00% 灰分 17.00% S.0.44% P. 0.019% のものである。各塩基度を調整した試料は黒鉛ルツボ（研研 1号 S.0.10% P. 0.018%）に入れクリプトル炉で熔融状態にし50分間保持した。炉中で反応を行なわせたのち、とり出し、大きい粒鉄を除き、ボールミル中で約 10分間粉碎し、節分けと磁選を行なって、粒鉄、磁性酸化物及びスラグとに分けた。又温度はアスカニア、パイロメーター及びオプティカル、パイロメーターで測定したが各塩基度により、熔融点異なるが我々の実験範囲では 1250~1320°C であった。塩基度は $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ⁽⁸⁾ によって計算し 0.077~0.373 迄順次変化させた。

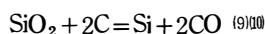
III 実験結果と考察

実験によって得られた粒鉄は表一 2 に示す成分のものであった。本実験では黒鉛ルツボを使用している⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾ので、回転炉によって得られた粒鉄が 1% 前後の C を含んでいるのに対し、はるかに高く 3.30~4.15% となっている。

表一 2 粒鉄の分析結果

$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}$	C %	Si %	Mn %	P %	S %	m.Fe%	FeO %
0.114	4.15	1.84	0.099	0.425	0.189	91.58	1.41
0.139	3.65	0.16	0.044	0.383	0.195	92.90	2.58
0.181	3.65	0.17	0.037	0.403	0.165	93.65	1.76
0.210	3.75	0.11	0.037	0.374	0.172	92.80	1.29
0.256	3.90	0.13	0.088	0.351	0.234	94.38	1.40
0.260	3.75	0.13	0.037	0.344	0.195	93.87	1.90
0.331	3.35	0.12	0.037	0.327	0.185	93.90	1.30
0.373	3.60	0.33	0.110	0.315	0.196	92.60	1.32
0.216	3.30	0.26	0.051	0.329	0.170	94.12	1.08
0.187	3.50	0.12	0.040	0.343	0.179	94.46	1.29
0.167	3.60	0.10	0.040	0.333	0.172	94.00	1.50
0.150	3.70	0.14	0.066	0.342	0.188	94.04	1.25
0.131	3.65	0.14	0.040	0.342	0.206	93.81	1.52
0.104	4.30	1.45	0.110	0.430	0.277	91.91	1.29
0.087	4.15	1.38	0.075	0.451	0.266	92.17	1.17
0.077	3.85	1.40	0.073	0.462	0.105	92.20	1.63

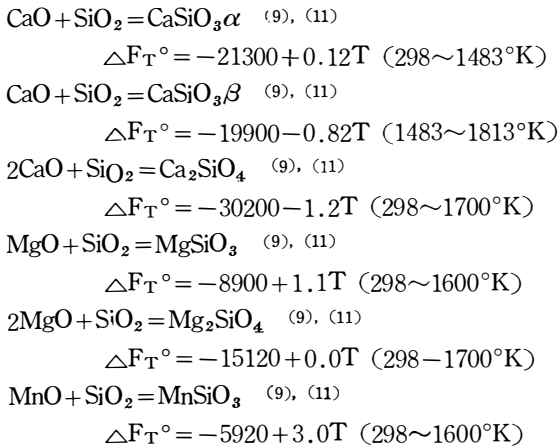
粒鉄中の Si は多くは 0.1~0.2% 位で低いが、塩基度が 0.1 以下のものでは 1~2% に及ぶものも見られた。之は塩基度が 0.1 以下になるとスラグの粘性が増大するため、スラグが混入したものと考えられる。一般に Si は次の式によって還元せられると考えられるので、本実験の温度範囲では殆んど還元されないと考えられる。



$$\Delta F_T^\circ = 151865 - 83.73T$$

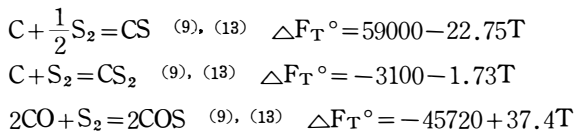
なお粒鉄中の Si は塩基度が高くなるにつれて、製煉温度も高くなるので、増加の傾向が見られる。この様子を示すと図一 1 の様になる。

粒鉄中の S は多くは 0.2% 前後であって、これは鉍石は勿論、コークス、造滓剤、ルツボ等より入って来たものであろう。しかし之は普通回転炉で造られている粒鉄に比してやや低い傾向にある。粒鉄は普通低塩基度で造られるので装入物中に SiO₂ が多く、この SiO₂ が次の如く CaO, MgO, MnO, 等と反応するため、遊離の CaO が殆んどなく、SiO₂ 飽和の状態にあるので、スラグによる脱硫はそれほど考えられない。



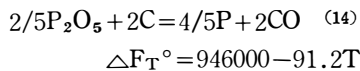
黒鉛ルツボを用いて、粒鉄を造る際の S の分配については、すでに一部報告した通りであるが、⁽¹²⁾ H. Lehmkuhler は全装入物中の S の内、50% 前後はガス化して除去されることを示している。⁽⁴⁾

本実験の場合に於ても、黒鉛ルツボを使用しており還元性雰囲気がつよいと推定されるので、製煉途中で一部ガス化によって脱硫が行なわれたものであろうと推定される。



なお粒鉄中の S は塩基度が高くなるにつれて、減少する傾向にあるが、これは、ガスによる脱硫の他にスラグの脱硫能が増加するためである。この様子を示すと図-2 の通りである。

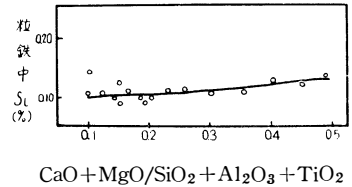
粒鉄中の P は大体 0.3~0.45% 位であって、特に塩基度が 0.10 以下のものでは高く、0.45~0.50% 位である。これは炭素飽和の状態では装入物中の P が次の様に還元されて粒鉄中に入るものと考えられる。



装入物中には CaO, MgO, MnO, 等の成分が少いので、殆んどスラグによって脱磷が行なわれず大部分還元されて粒鉄中に入るものと考えられる。なお粒鉄中の P は塩基度が高くなると減少する傾向にあるが、S の場合程著るしくはない。

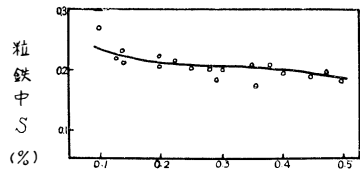
粒鉄中の Mn は低く大体 0.10% 以下のものが多いが、これは製入物中は Mn 含有量の少ないことにもよるが、普通炭素飽和の状態に於ては次の式により還元されて粒鉄中に入るものと考えられ

図-1
粒鉄中の Si と塩基度の関係



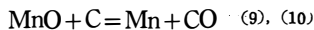
CaO+MgO/SiO₂+Al₂O₃+TiO₂

図-2
粒鉄中の S と塩基度との関係



CaO+MgO/SiO₂+Al₂O₃+TiO₂

るので、本実験の場合、その製練温度の関係から還元されることが、大変少ないためである。



$$\Delta F_T^\circ = 65250 - 38.26T$$

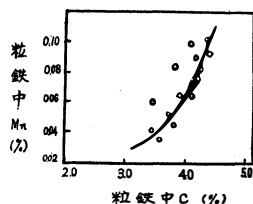
なお Mn. は C. の高い粒鉄に多く含まれているが、Mn. は次式により、炭化物を作り易い傾向があるので、本実験の場合の様に黒鉛ルツボを用いて、炭素飽和の状態では、炭化物となって粒鉄中に入るものと推定される。



$$\Delta F_T^\circ = 57583 - 38.393T$$

なお粒鉄中の Mn 含有量と C 含有量との関係を示すと図-3 の通りである。

図-3
粒鉄中の Mn と C 含有量との関係



本実験で得られた磁性酸化物の分析結果を示すと第3表の通りである。磁性酸化物は、 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , 等のスラグ成分が高く、T.Fe も又大体 30~50 %位含まれている。磁性酸化物は還元途中の状態のものであって、m.Fe もかなり高いものがあるので、くり返して利用することは、鉄の歩留を上げる上に於て大切なことと考えられる。

なお磁性酸化物に含まれる鉄は塩基度に関係があり塩基度が高く、スラグの粘性が小さくなると低下する傾向が認められた。

表-3 磁性酸化物分析結果

$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}$	SiO_2 %	Al_2O_3 %	TiO_2 %	FeO %	m.Fe %
0.114	28.60	5.93	7.45	14.48	39.64
0.139	36.55	7.17	10.35	14.71	27.92
0.181	29.40	7.73	3.81	14.30	31.27
0.210	25.00	5.37	7.54	14.35	40.72
0.256	35.10	5.47	8.44	14.29	21.22
0.260	29.42	19.57	8.75	14.21	25.75
0.331	29.55	5.68	8.96	11.79	31.27
0.373	34.24	7.35	8.24	12.81	22.10

粒鉄及び磁性酸化物の X 線回折は図-4, 図-5 に示す通りであって、粒鉄ではCが高いために Fe, Fe_3C , 及びグラハイト等が認められる。又磁性酸化物ではスラグの主成分である SiO_2 , の他に、 $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$, FeOTiO_2 , Fe, Fe_3O_4 , 等が認められる。還元途中で生成される FeO は大部分 SiO_2 , TiO_2 , 等と結合しているものと考えられる。

図-4
磁性酸化物の X 線回折図

CoK α , 25KV, 8mA
スリット巾 1°, 0.2mm
20/min 400Count/sec

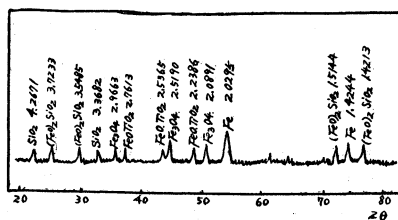


図-5
粒鉄の X 線回折図

COKα 25KV 8mA
スリット巾 1° 0.2mm
20/min 400count/sec

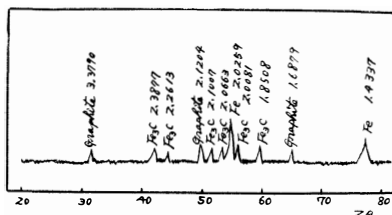
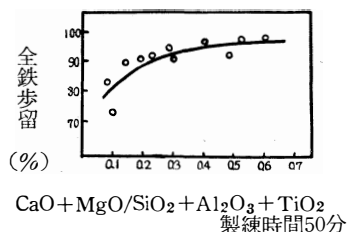


図-6
全鉄歩留と塩基度との関係



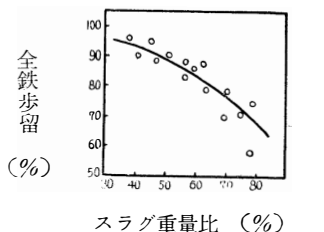
CaO+MgO/SiO₂+Al₂O₃+TiO₂
製煉時間50分

全鉄歩留と塩基度との関係は図-6 に示す通りであって、製煉時間を 50分にすると、塩基度が 0.10 以下のものでは、90%以下のものが多いが、0.10以上の塩基度では 90~95%位である。

又一方造滓剤の添加量も大切であって造滓剤を極端に多くすると、装入物中の T.Fe %が低下し、スラグの熔融点は低下するが鉄歩留は低下し、製煉時間を長くしても、その効果が大変

少くなって来る。即ちスラグの量が多くなり、鉄のロスが大きくなることになる。図-7 はスラグ重量比と全鉄歩留の関係を示したものである。

図-7
全鉄歩留とスラグ重量比の関係

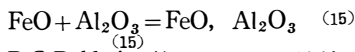


装入物中の SiO₂, Al₂O₃, の割合と全鉄歩留とは何らかの関係をもっている様である。図-8 は装入物中の SiO₂/Al₂O₃Ratio, と全鉄歩留との関係を示すものであって、SiO₂/Al₂O₃, の比が 1.4~1.6 の所で鉄の歩留が最も大きい。

これは鉄鉱石還元の中で生成された FeO が SiO₂ や Al₂O₃ 等と反応し、Fayalite, や Hercynite. を形成することに関係があると考えられる。



$$\Delta F_T^\circ = -6500 + 0.59T$$



なお、B.G.Baldwin 等によると、鉄鉱石と SiO₂, を密接させたときは容易に m.p 以下で Fayalite, を形成し、特に Al₂O₃ の存在が之に影響を与えることが報告されているが、本実験の場合に於ても、装入物中の SiO₂, が大変多いので、Fayalite, Hercynite, の形成が十分に考えられ製煉途中で出来る磁性酸化物のX線回折によっても Fayalite の存在が認められた。スラグの分析結果を示すと表-4 の通りである。

スラグ成分は始めに調整した塩基度と多少変っているが、之は黒鉛ルツボの材質、コークス灰分等によるものであろう。又スラグ中の FeOは大体 4~10%位であるが、塩基度が高くなるにつれて低下する傾向が認められたが、之は装入物中の CaO が多くなるにつれて前述の Fayalite, や Hercynite, の生成が妨害されたり、分解されたりし、スラグの粘性が減少するので鉄歩留が増加するためであると考えられる。スラグ中の m.Fe は多くの場合 0.1~0.5%であって、粒鉄が粘性のつよいスラグ中に混入してスラグ中へ逃げる金属鉄は比較的少ない様である。しかし塩基度が低くても、造滓剤を適当に少くし、装入物の割合をうまく調整すると、スラグへの鉄損失を 5%以下に抑

図-8
全鉄歩留と SiO₂/Al₂O₃RatiOの関係

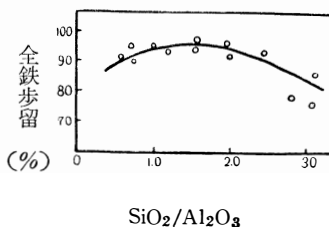


表-4 スラグ分析結果

$\frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2}$	$\text{SiO}_2\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{TiO}_2\%$	$\text{CaO}\%$	$\text{MgO}\%$	$\text{MnO}\%$	$\text{FeO}\%$
0.104	50.24	20.26	12.86	1.54	5.26	0.56	3.95
0.150	29.84	28.12	20.75	2.89	7.24	0.72	8.98
0.181	36.87	23.87	10.43	7.30	6.79	1.45	10.99
0.210	42.81	12.48	16.01	8.40	4.59	0.69	5.54
0.256	40.00	16.20	13.41	6.72	4.86	1.12	10.79
0.260	24.65	30.85	16.97	10.08	6.85	1.03	8.26
0.373	29.64	23.40	19.78	10.36	7.60	1.03	4.01
0.114	51.86	18.32	6.82	4.32	4.56	0.89	9.51
0.077	58.45	13.75	9.94	1.12	4.69	0.70	6.46

へることが出来る。

得られた粒鉄の組織は塩基度が 0.1~0.4 の範囲では殆んど白鉄の組織が表われている。なお塩基度が 0.10 前後の所ではスラグの粘性が強いので粒鉄中にスラグが混入しているのが、認められた。塩基度が高くなるにつれて鑄鉄の組織に近くなり、黒鉛の存在が認められた。

Ⅳ 結 言

以上の実験を行なって次の結論を得た。

- (1) 粒鉄中の C, Si, Mn, は塩基度が高くなると増加の傾向にあるが, P, S は減少の傾向にある。
- (2) 粒鉄中の C は黒鉛ルツボを用いたので 3~4%位となり, 回転炉で造られたものに比して高い。
- (3) 粒鉄中の si は塩基度が 0.1~0.4 の範囲では殆んど 0.1~0.2%位であるが, 塩基度 0.1 前後のものでは, スラグの混入のため 1~2%に達するものも認められた。
- (4) 粒鉄中の Mn は 0.04~0.1%位で C の高いものに多い。
- (5) 粒鉄中の m.Fe は 92~94%位である。
- (6) 磁性酸化物は T.Fe 32~46%位で, SiO_2 , $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$, FeOTiO_2 及び混入スラグ等より成っている。
- (7) 製煉時間を一定にすると, 全鉄歩留は塩基度の高い程増加する。又造滓剤はあまり多いと全鉄歩留を低下させる。
- (8) スラグには 2~10%の T.Fe が含まれており, 造滓剤により SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , 等が高い。
- (9) 全鉄歩留は装入物中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が 1.4~1.6 のときに最大である。
- (10) 粒鉄の組織は多くは白鉄であるが, 塩基度が高くなると鑄鉄の組織に近づいて行く。

なお本実験に助力された割沢康二君に感謝致します。

文 献

- (1) F.Johansen : Stahl u. Eisen. 59 (1939) 37. P. 1041~1046
" : AIME. BfCO ϕ RM, comitte, (1932) P. 75~100
- (2) 垣 内 : 海線鉄及び粒鉄, 山海堂 (1943)
" : 鉄と鋼 23 (1937) 8, P. 737~747
- (3) 柳 田 : 27 (1941) 7, P. 455~462
- (4) H. Lehmkuiler : stahl u. Eisen, 59 (1939) 48, P. 1281~1288
- (5) F.W. starratt : J. Metals, 11 (1959) 12, P. 830~833

- A. Stewart. H. K. Work : J. Metals, 10 (1958) 7, P. 460~464
- (6) J. W. Gilles : Stahl. u. Eisen, 80 (1960) 14, P. 943~948
- (7) 森練, 平沢, 古谷 : 学振 54委, 561
森練, 平沢, 佐藤 : 学振 54委, 582
" : 鉄と鋼, 46 (1960) 10, P. 1132~1134
" : " 47 (1961) 3, P. 288~290
- (8) 例えば ポヤルコフ (阿部, 青木訳) : 製鋼法, 丸善 (1956) P. 26
- (9) O. Kulaschewski, E. L. L. Evans : Metallurgical thermo chemistry, Pergamon (1951) P. 336~342
- (10) 電気化学協会 : 電気化学便覧, 丸善 (1957) P. 96~98
- (11) 沢 村 : 理論鉄冶金学, 丸善 (1955) P. 111
- (12) 森練, 平沢 : 富山大学工学部紀要, 13 (1951) 1.2, P. 120~124
- (13) 鶴野, 本間 : 鉄と鋼, 37 (1951) 12, P. 1~6
- (14) 日本金属学会 : 新制金属講座, 製鋼(Ⅱ) (1957) P. 235~237
- (15) B. G. Baldwin : J. Iron and Steel Inst. 177 (1954) P. 312~316
" : " 179 (1955) P. 142~146
- F. D. Richardson, Jaffes, Withers : J. Iron and Steel Inst., 166 (1950) P. 213~234

(昭和37年10月30日受付)