

座長 次は『含チタン可溶性鑛滓の研究』に就て福田さんに御講演を願ひます。

## 含チタン可溶性鑛滓に就て

(昭和6年4月5日 砂鐵研究部會に於ける講演の要旨)

福田 連

大正12年、予が砂鐵に關して調査研究を初めた當時は、常盤商會では山の上の設備を久慈町に移し、札幌から鑛鑪を買つて建てるなど、盛んに研究の準備をして居り、下北半島の野牛では製鐵所の長谷川氏が砂鐵を採掘して選鑛の試験をして居た。當時砂鐵製鍊に關する大きい問題は、砂鐵の粉末状なることの處理法と、鑛滓に甚だしい難熔解物が出来る事を避ける方法の二つであつた。前者は團鑛法、燒結法又は鐵該炭(ferro-coke)等により解決されんとして居たが、後者は甚だ研究が少く、或る程度に成功した製鍊法に就て一つの鑛滓成分が發表されて居るのみで、一般的な、或は總括的な理論や法則は未だ知られて居なかつた。そこで我社の河村博士から、含チタン鑛滓の熔け易いものを探せといふ命を受けて此の研究を初めたのである。

其後この仕事に従ふこと6年、昭和5年の春に大體完成し、半工業的試験も濟み、可なり廣い範圍に亘る成分で、 $1,200^{\circ}\sim 1,350^{\circ}\text{C}$ に熔融する鑛滓成分を見付け得て、砂鐵製鍊の際の鑛滓配合に或る方針を授け得たと信ずる。次はその大要である。

砂鐵の鑛滓が熔解困難な理由は、チタンウムを含有するからで、此の點に就ては砂鐵を、含チタン磁鐵鑛の粉末と考へてよい。北アメリカやスカンデナヴィア等に多量に埋藏さるゝ含チタン磁鐵鑛は、同様に難熔解な鑛滓を生じ、古來研究されて居るもので、今回研究に着手した可溶性鑛滓の

研究は、砂鐵及び含チタン磁鐵鑛に對し、共通の問題である。

古來の砂鐵或は含チタン磁鐵鑛製鍊の跡を調べてみると、此等の鑛石を單味で製鍊するのと、普通の鐵鑛に混合して使用するのと、二つの方法がある普通鑛石と混合する方の研究は Cone, Bachman, Simmerback, 長谷川氏等によつて行はれた。元來鑛鑪では、鑛滓中に  $\text{TiO}_2$  1~2% が含有されて居る場合は、殆んど障碍を來さぬらしい。けれども  $\text{TiO}_2$  が 2~3% を越すと、羽口ヨゴシ(dirty hearth)の現象を來し、熔解困難な鑛滓を生じて故障を起すから、鑛滓の配合に多少の加減をし、又は螢石を加へ、或は一時含チタン鑛石の混入を中止せねばならぬ。鑛石中の  $\text{TiO}_2$  7~8% が此の方法の極限で、10% 以上は到底操業不可能とされて居る。

砂鐵又は含チタン磁鐵鑛單味で製鍊する場合には、普通鑛鑪の鑛滓配合法では  $\text{TiO}_2$  が 10% より多くなり、直ちに故障を起すから、根本的に鑛滓の配合を變へねばならぬ、北米 Adirondack 及び英國 Norton<sup>3</sup>製鐵所等は、古來煉瓦や附近の岩石を媒熔劑として混和装入し、技術的には成功して居る。當時媒熔劑といへば石灰岩と定まつて居た時代に古煉瓦や附近の岩石を鑪に装入したのは驚歎に値すると思ふ。Norton では D. Forb. s の研究により、樞石(titanite)を標準として鑛滓の配合を行ひ、北米 A. J. Rossi 氏は更に此の樞石鑛

滓を土臺として出發し、礬土及び苦土を加へた礬滓で技術的に成功した、其後種々の人が種々の礬滓を配合して、研究製錬を行つて居る。此等の礬滓の化學成分を一括して第1表に示す。

て相互を比較すると、礬滓を數種の型に分つことが出来る。

(1) Norton 型、第1圖は英國 Norton に於て D. Forbes が用ひた礬滓で、礬石の成分を標準

第 1 表

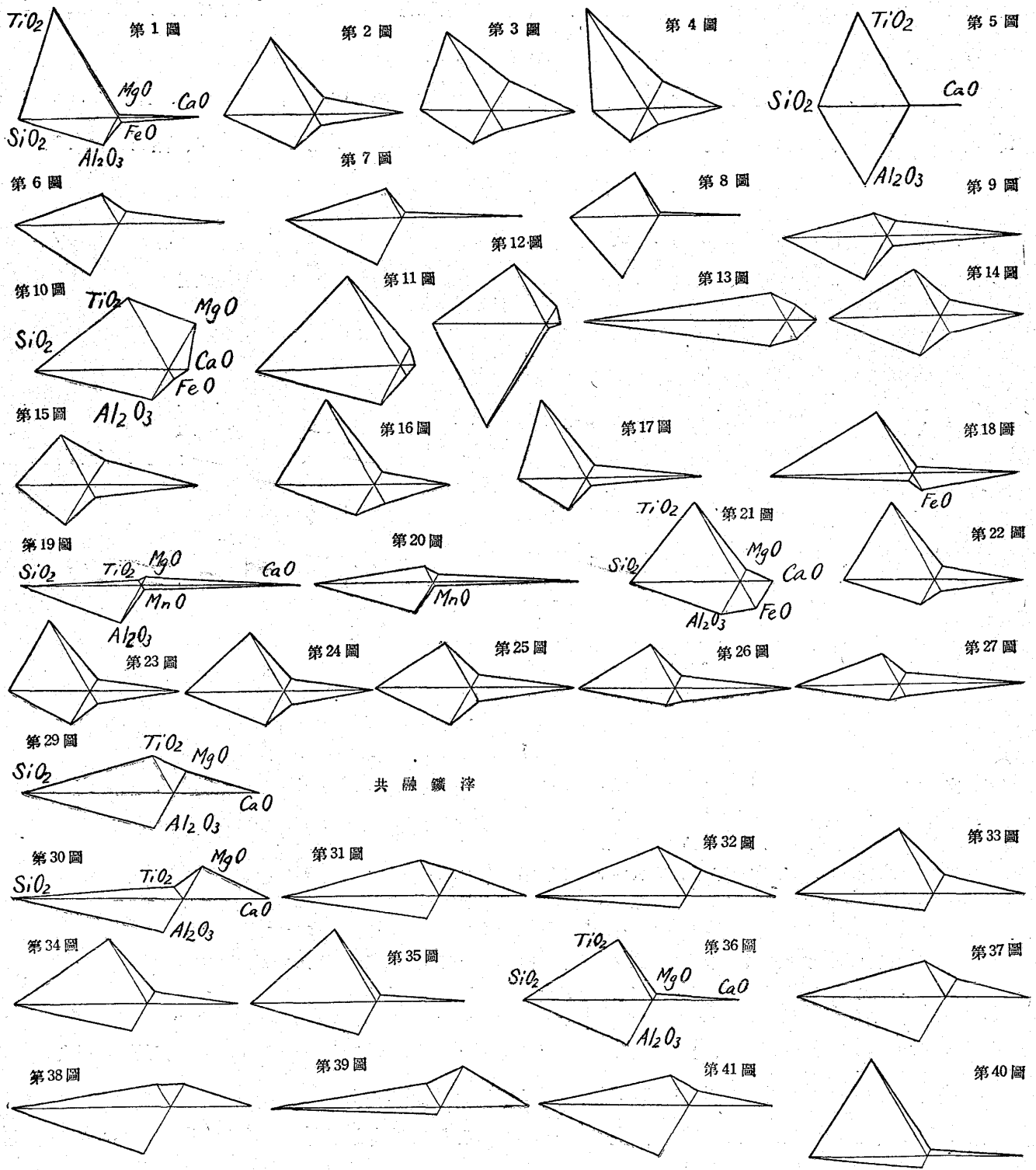
地、人名	$S.O_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$FeO$	合計	備考
1. Norton	27.83	36.18	9.18	24.35	0.60	1.85	100.00	礬滓爐
2. Adirondack	26.72	25.11	11.86	25.81	5.99	3.46	98.95	〃
3. Rossi	20.59	26.81	10.17	23.60	10.24	6.90	98.31	〃
〃	15.90	34.38	11.23	22.10	9.70	6.40	99.71	〃
4. Lodyguine	14.77	17.07	14.55	8.27		<u>22.46</u>	77.12?	電 爐
5. Heskett	30.7	10.2	17.6	31.2	4.1		93.8	礬滓爐
〃	33.3	9.9	15.6	34.6	2.1		95.5	〃 出銑後、不良、冷後上層
〃	26.1	13.7	21.4	23.5	0.9	<u>11.3</u>	96.9	〃 〃 〃 〃 下層
6. Aubel	31.29	7.72	13.90	37.97	6.28	2.75	99.91	〃
7. Goodwin	39.43	23.83	10.29	5.97	16.64	2.83	98.96	電 爐
〃	42.83	30.57	12.87	3.62	5.56	2.75	98.11	〃
〃	33.40	19.16	35.05	3.80	6.12	1.19	98.72	〃
〃	60.20	8.71	8.23	7.95	5.52	6.91	97.52	〃
8. 門多、郡司(1)	32.75	16.00	12.83	23.40	6.02	6.42	97.42	〃
〃 (19)	22.15	17.05	13.77	31.98	8.08	3.67	96.70	〃
〃 (2)	29.70	28.10	10.70	22.30	4.06	7.15	102.10	〃
〃 (20)	19.84	26.00	11.00	33.93	4.18	2.46	97.41	〃
9. 向 山	41.85	20.70	2.26	30.01	2.60	4.50	101.92	〃
10. 長谷川 (A)	32.43	26.75	11.76	9.39	3.26	8.78	92.37	〃
〃 (B)	26.82	26.13	8.22	25.20	4.45	2.98	93.90	〃
〃 (C)	23.77	23.62	11.82	26.74	4.32	3.80	94.07	〃
〃 (D)	28.53	19.83	12.08	26.33	4.36	3.91	95.04	〃
〃 (E1)	27.92	15.96	12.50	30.89	4.86	2.98	95.11	〃
〃 (E2)	28.57	14.89	5.65	33.18	4.37	3.45	90.00	〃
〃 (F)	30.53	10.45	6.04	36.94	3.86	3.68	91.50	〃
11. 長 谷 川	34.72	1.12	12.16	46.94	2.67	+1.48	99.09	礬滓爐
〃	35.92	6.12	10.68	43.05	2.49	+1.34	99.60	〃 出銑後、不良

+印を附したのは  $MnO$  で、數字の下に線が引いてあるは金屬鐵である。

第1表の成分を概觀的に比較する便宜の爲め、六放射軸の上に成分品位をとり、之を結び合せた圖を用ひる。此の圖では中心から各放射線の長さが % を表なすので、多角形の面積には意味が無い。左側を大體酸性として、左中央を硅酸、左上をチタン酸、左下を礬土とし、右中央を石灰、右上を苦土、右下を酸化鐵とした。此等の圖を見と

として配合し、第2圖は北米 Adirondack に於ける礬滓で、前者に酷似して少しく礬土及び苦土を増して居る。共に礬滓爐で含チタン磁鐵礬の單味製錬に成功し、不溶解礬滓を作らぬ。

(2) Rossi 型、前者に似て居るが、更に礬土と苦土とを増した。第3, 4圖は其の例である。礬滓爐製錬に良結果を得、何等の故障を経験しな



い。

(3) Lodyguine 型、第 5 圖に示したもので、  
 熔解温度高く、電爐に使用されたが、其の結果は  
 良好と認め難い。

(4) New Zealand 型、Heskett 及び Aubel  
 兩氏により銻鑛爐で使用された型で、第 6、9 圖

に示した。爐底に不溶解物を固結し、餘り良好の  
 ものとは考へられぬ。出銑後に引續いて流出する  
 鑛滓は殊に流れ悪く、之を孔の中に入れて冷却さ  
 した所が上下 2 層に分れた。上層は第 7 圖に示  
 してある通り、第 6 圖に似た鐵滓であるが、下層  
 は第 8 圖にある様に前の Lodyguine 型に類し、

不良なる鑛滓である。第 6 圖は H 氏の鑛滓、第 9 圖は A 氏のである。

(5) Goodwin 型、甚だしく石灰の少い事は他に例を見ない。此の爲めに殆んど全部の Vanadium を還元して、銑に結合させたと稱するものである。けれども多量の鐵分を鑛滓中に逸失して居る。優良な鑛滓とは考へられない。尙ほ V の還元も此の鑛滓成分と必然的關係ありや否や、頗る疑はしい。第 10, 11 圖に示すものは、割合に熔融點も低く、流れもよかつたが、第 12, 13 圖に示すものは熔融點高く、不良の鑛滓である。

(6) 臺灣型、門多、郡司兩氏の研究によるもので、第 14, 15 圖の様に  $TiO_2$  と礬土とが略々等しいのを甲型、第 16, 17 圖の様に  $TiO_2$  が多いのを乙型とする。電爐に使用して好成績を示した。

(7) 三菱型、向山氏の研究による特許第 509 85 號の一例で、第 18 圖に示した。電爐に使用して良好な結果を得。

(8) 鑛鑪型 之は普通鑛滓型で、第 19 圖は長谷川氏の鑛鑪に於ける砂鐵混用試験の鑛滓であるが、順調の際の成分を示し、第 20 圖は出銑後に續いて流出する所の、粘稠不良の鑛滓である。前に述べた様に  $TiO_2$  が鑛滓成分として 2~3% 以上になれば、羽口ヨゴシが出来たり、不溶解物が出るが、此の第 18, 19 兩圖を比較して、その相違を知ることが出来る。

長谷川氏は鑛鑪實驗に入る豫備として電爐製錬を行ひ、62 回の装入をなし、第 1 表に示す A, B, C, D, E1, E2, F 等の鑛滓配合を用ひたが、之れを順次第 21~27 圖に示す。第 21 圖は Goodwin 型、第 22, 23 圖は臺灣乙型、第 24, 25 圖は同甲

型に酷似し、第 26, 27 圖は氏の言へる如く、鑛鑪製錬に移る爲め鑛鑪型に接近する。

斯く種々の含チタン鑛滓を並べて見ると、化學成分としては硅酸、チタン酸、礬土、石灰、苦土の 5 者を含有し、各成分の品位は大體第 2 表に示す如く、可なり廣い範圍に亘つて居る。硅酸は特例として 60% のものが有るが、之は不良であつた。礬土が 12~13% を越えてるものは、何れも不良の場合に限られる様である。石灰は Goodwin の場合に甚だしく、10% 以下で有るけれども、之は寧ろ特別の例である。

第 2 表

		普通の場合 (%)	特 例 (%)
硅	酸	14.77~42.83	60.20
チ	タ	7.72~36.18	1.12 鑛鑪型
タ	ン	5.65~17.6	35.05
酸	土	22.10~38.0	4 及 46.9
礬	土	0.6~10.24	16.64

そこで、新たに研究せんとする含チタン鑛滓は、前記の 5 成分を含有することが適當で、尙ほ實際的に考へて、各成分の微量或は甚だしい多量は、鑪の装入物調合上不適當である。例令へば、硅酸や石灰は 10~15% 以下又は 60~70% 以上は不適當である。礬土や苦土が 20~30% 以上のものや、チタン酸 50% 以上のもの等は、實際装入に當り配合困難であるから、此等の品位のものは研究をする必要もあるまい。

次に含チタン鑛滓の研究方法を考へてみるに、5 成分に就て 5 元系を作るとは不可能であり、4 元系でも表示法が随分厄介である。故に成るべくは 3 元系とし、且つ各成分の品位も 1~100% を必要とせず、前項に記した程度の範圍で熔け易い鑛滓を見付けたい。斯くて 5 成分中、その 2,

3 成分を含有する種々の鑛物を取り調べた結果、  
灰長石(anorthite)透輝石(diopside)梶石 titanite

第 3 表

組 成	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
灰長石 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	43.25	36.65	.....	20.11	
透輝石 $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	55.58	.....	.....	25.84	18.58
梶石 $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$	30.69	.....	40.77	28.54	.....

の 3 つを採り、此等人工

鑛物の 3 元系を研究する

ことにした。此等の鑛物

は第 3 表の成分を有し 3

角圖を作れば、硅酸 30.69

~55.58%, チタン酸 0~

40.77%, 礬土 0~36.65%, 石灰 20.11~28.54,

苦土 0~18.58% の成分範囲となり、大體に於て

希望に添ふことになる。而して灰長石は 1,150°C,

透輝石は 1,392°C, 梶石は舊式測定法で 1,230°C と

いふ熔融點であるから、此等 3 鑛物の 3 元系

の平衡を研究すれば、含チタン可溶性鑛滓を得べき  
目的は達せられる。

此の研究は白金抵抗電爐内で、白金坩堝を以て  
Kahlbaum 製造の藥品を熔かし、白金ロヂウム熱  
電對を裸のまま挿入して溫度を測り、急冷法によ  
り、施行された(岩石鑛物鑛床學第 3 卷、第 6  
號、第 4 卷、第 1, 2 號、昭和 5 年 6-7-8 月及

第 4 表

共 融 點	鑛 物 成 分 (%)	溫度 °C	化 學 成 分				
			硅酸	チタ ン酸	礬土	石灰	苦土
灰長石-透輝石系	灰 42: 透 58	1,270	50.40	—	15.39	23.43	10.78
灰長石-梶石系	灰 37.5: 梶 62.5	1,298	35.40	25.48	13.74	25.38	—
透輝石-梶石系	透 47: 梶 53	1,295	42.39	21.61	—	27.27	8.73
3 元 系	灰 32.5: 透 37.5: 梶 30.0	1,213	44.10	12.23	11.91	24.79	6.97

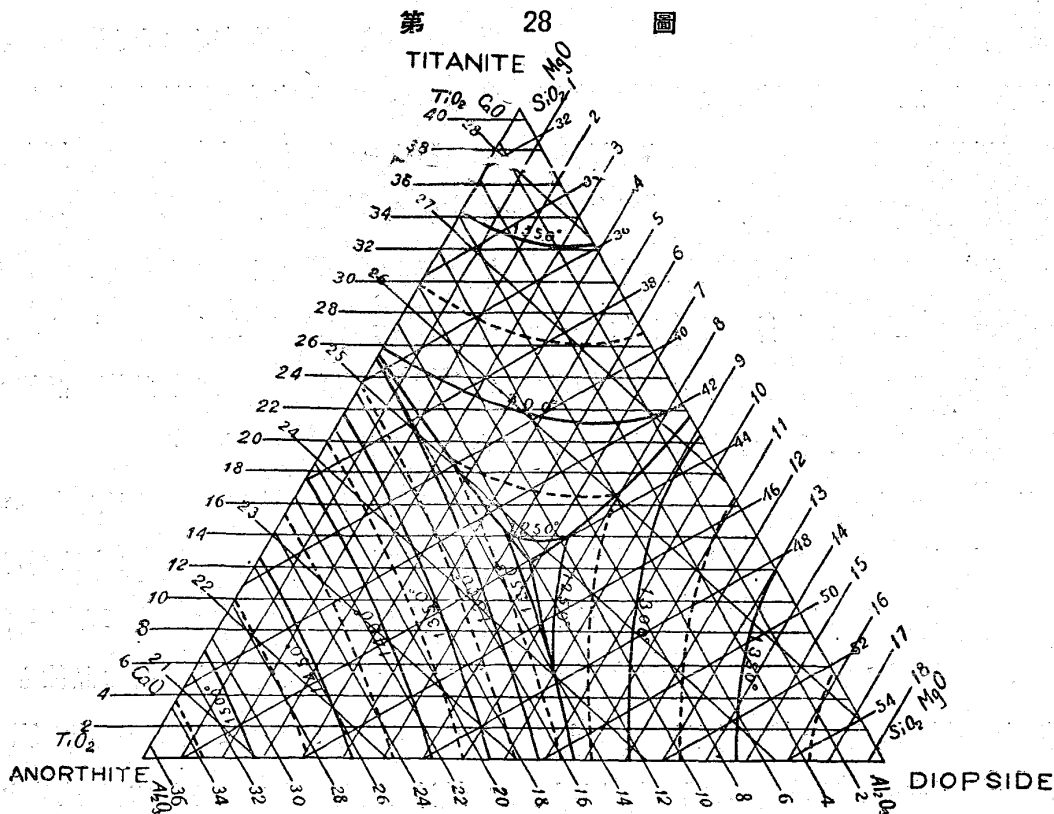
び第 5 卷、第 1 號、昭和 6 年 1 月、参照) 3

つの 2 元系も 3 元系も、共に最も簡単な共融系

である。共融點の成分と溫度は第 4 表に示す。

鑛物成分を示す 3 角圖では化學成分が不明であ

るから、第 28 圖を組み立てた。各成分品位を示



す線の引き方は次の通りである。圖に於て灰長石-透輝石の線は  $TiO_2$  を含有せず、楯鑛頂點に進むに従つて  $TiO_2$  を増し、頂點では最大の値 40.77% を含むから、3 角形の此の高さを 40.77 に等分して  $TiO_2$  の品位を示した。礬土、苦土を表はす線は同様な方法で引いた。硅酸に就ては、灰長石頂點では 43.25%，透輝石頂點では 55.58% で其の間は透輝石側に向つて硅酸の含量を漸次増加するから、兩點間を  $55.58 - 43.25 = 12.33$  に等分し、各等分點を以て硅酸の品位を表はす點とする。楯石頂點と灰長石頂點間は  $43.25 - 30.69 = 12.56$  に等分し、楯石頂點と透輝石頂點の間は  $55.58 - 30.69 = 24.89$  に分ち、各分點を硅酸の品位を表はす點とする。そして 3 角形の 3 邊上に於て等品位の點を結べば第 28 圖の  $SiO_2$  を示す線となる。石灰成分に就ても同様な方法をなし、第 28 圖を作つた。これで此の 3 元系の化學成分と等温線との關係が明かになつた。

前に鑛滓の成分を 6 放射軸上に表はしたと同様な圖式を用ひ、3 元共融點を示せば第 29 圖となる。此の成分は鑛滓として、從來未だ何人も使用して居らぬもので、「共融鑛滓」と命名することにした。同様の圖式を以て、3 角圖中の實驗した點の中から、 $1,300^\circ$  等温線に近いものを、透輝石側から 3 點を擇び、第 30, 31, 32 圖に示した。同様に楯石側の 3 點を第 33, 34, 35 圖とし、灰長石側の 3 點を第 36, 37, 38 圖に示した。尙ほ  $1,350^\circ$  等温線の成る可く中央に近く、透輝石側から第 39 圖を、楯石側から第 40 圖を、灰長石側から第 41 圖を示した。第 30 乃至第 41 圖に示した諸點の化學成分と、結晶の始發温度を第 5 表に表示する。

前に説明した所の、既往研究者の鑛滓圖を此等の圖と比較して見ると、Norton 型は極めてよく楯石側の第 40 圖に似、New Zealand 型は灰長石側の第 41 圖に類するが更に石灰分に富み、臺灣型の或者は第 34, 35, 36 圖に似、三菱型は第 33 圖に似て礬土を減じて居る。

含チタン鑛滓の成分中には、第 1 表に示した如く常に多少の酸化鐵を含むで居る。それで試みに第 31 圖の成分の試料に 2% の酸化第二鐵を加へて、其の結晶點を測定した所が  $42^\circ C$  だけ低下した。他の一二の成分でも鐵分の加入によつて略々同様程度に温度が低下した。

第 5 表

挿圖 番號	3 角圖 の位置	結晶始 發温度 ( $^\circ C$ )	化 學 成 分				
			硅酸	チタ ン酸	礬土	石灰	苦土
30	透輝石側	1,298	49.39	4.08	10.99	24.39	11.15
31	〃	〃	45.65	12.23	7.33	25.50	9.29
32	〃	1,308	41.39	16.31	3.67	26.35	9.29
33	楯石側	1,297	40.66	21.40	5.50	26.40	6.04
34	〃	1,298	38.81	22.42	9.16	25.89	3.72
35	〃	1,308	36.95	24.46	10.99	25.74	1.86
36	灰長石側	1,313	38.20	20.39	14.66	24.90	1.86
37	〃	1,298	43.18	12.23	14.66	24.36	5.58
38	〃	1,303	45.98	7.14	15.58	23.88	7.43
39	透輝石側	1,353	49.68	8.15	2.75	25.95	13.74
40	楯石側	1,348	34.44	32.62	3.67	27.43	1.86
41	灰長石側	1,347	43.50	10.19	17.41	23.79	5.11

砂鐵鑛の分析表を見たならば、先づ如何なる成分に配合装入す可きかを考へねばならぬ。鑛石が若し礬土に富むときは、第 28 圖を見て灰長石側の第 36, 37, 38, 41 圖等の成分に配合すれば、鑛滓の量が少く燃料も少くて済む、若し鑛石がチタン酸に富む時は、第 28 圖により楯石側の成分、即ち第 33, 34, 35, 40 圖等の成分に配合し、又た若し硅酸に富む鑛石ならば、第 28 圖によつて透輝石側に片寄せた成分即ち 30, 31, 32, 39 圖

に示す如く配合すれば、最も適當であらう。

第 29 圖乃至第 41 圖等の此の 3 元系に屬する鑛滓成分を見るに、その石灰は 23~27%、硅酸は 34~49% で割合に石灰が少く硅酸が多い。之れは實際上甚だ都合のよい事で、鑛石中の硅酸は相當多くてもよいのである。何處に産する砂鐵でも不純物の主位は大概硅酸であるから、場合によつ

ては未選鑛のままで装入に適し、餘り硅酸が多い場合にも簡単な選鑛でよいのである。

共融鑛滓及び 3 角圖に於ける 1,300° 等温線附近の成分なる鑛滓は、昭和 4, 5 年度に亘り、共同研究者向山技師により、半工業的電氣製鍊に用ひられ、至極満足の結果を得たのである。

座長 其次に『主として砂鐵中の諸雜物に就て』梅津、前田兩君に御願ひ致します。

## 主として砂鐵中の諸雜物に就て

(第 1 回砂鐵研究部會講演の大要)

梅 津 七 藏  
前 田 六 郎

砂鐵中の諸雜物中主なる物は  $TiO_2$  であるそれで  $TiO_2$  の事に就て話したいと思つて居りますが之は今迄の報告でわかつて居るから結論だけをお話し致します。

Basic rock から來た砂鐵には  $TiO_2$  が多い、その  $TiO_2$  は如何に還元に影響するかと云ふと鑛鑪の様な場合と電氣爐の様な場合では異ひます私は主として鑛鑪の場合に  $TiO_2$  は如何に關係するかを簡單にお話致します。一般に  $TiO_2$  は低温度にて餘程含有状態、温度、還元劑等に關係致します。我國の basic rock より出る砂鐵の  $TiO_2$  15% 位迄を考へると  $TiO_2$  は低温度では前述の factor が影響するが 1,200°C 附近では殆んど  $TiO_2$  の影響は少くて主として他の雜物の影響は多い様であります。そして此  $TiO_2$  が鑛鑪の様な場合には非常に全ての瓦斯(普通  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ ) が低い温度で影響すると考へて居る。又悉しい事は前田君より話してもらひます。(梅津)

砂鐵鑛の主要部分には磁鐵鑛、チタン鐵鑛、赤鐵鑛で約 120 種の砂鐵試料の分析結果から成分鑛物量を 3 角圖に記入して見た酸化チタン量は 0.3% から 50% に及び 12% 前後のものが最も多い、鐵とチタン含有量との間には一定の關係は無い。海外の含チタン鑛石中には  $Sn$ 、 $Ni$ 、 $Cr$ 、 $V$ 、 $C$ 、 $Ta$ 、 $Nb$ 、 $Cu$ 、稀に  $U$  等があるが本邦産砂鐵中でも  $Cr$ 、 $V$ 、 $Cu$  等がある。 $V$  は殆んど全ての砂鐵に含有し  $V_2O_5$  として 0.3% 前後のものも少くない  $Cr$  は  $V$  の多いもの程含有量多く  $V$  量少ない場合は殆んど含まれない。酸化チタン量と  $V$ 、 $Cr$  等の間には何等一定の關係は無い。

砂鐵は高温度でも硅酸鹽チタン酸鹽等の形態のものは最も還元困難である。純粹の酸化鐵に  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、等を混合し各温度に還元實驗の結果この事實を確めた。(鐵と鋼、第 16 年、第 11 號及第 17 年、第 4 號参照)(前田)

座長 もう時間もありませんから是で講演を終わります。(午後零時 10 分休憩)