

翻 譯

獨逸國產原鑛によるバナヂウムの製造法

(Hans Zieler: Stahl und Eisen, 58 (1938) s. 749-756)

野村盛文* 譯

要 旨

1. バナヂウムの重要性と用途
1. 外國から得たる原鑛を以てする従來の製造法
1. 國內の原料特に鐵鑛石に含まれるバナヂウム
1. v. Sethsche 法
1. Völklinger 製鐵所の古い試験
1. バナヂウムの擔體たる轉爐の噴出物
1. 轉爐の噴出物を高爐に裝入し錫鐵中のバナヂウムを高める

I. Röckling 製鐵工場のバナヂウム製造法

バナヂウムは、前世紀の末葉から現世紀にかけて、特に製鐵製鋼並に化學工業方面に於て、次第に重要性を加へ、工具鋼及構造用鋼として需要が増加しつつある。普通の良質の高速度鋼¹⁾は、總て他の合金元素タングステン、モリブデン、クロム及コバルトと共に1~2%のバナヂウムを含有してゐる。バナヂウムは鋼の粒子を一層微細ならしめ、その靱性を増大する。バナヂウムを含む合金たる肌燒鋼は、核心部が靱く、表面がガラス位の硬さを有する部分に適す。更にバナヂウムは鋼の過熱に對する感受性を少くするものであつて、例へばクロム-バナヂウムはね鋼に於て、これが最もよく立證せられる。最後にバナヂウムは多量の酸素、一酸化炭素及窒素と結合し得るため、最良の脱酸及脱ガス剤の一つである。否恐らく絶體最良のものであらう。化學工業方面では、久しい以前から既に、バナヂウムは觸媒の目的、殊に酸化用觸媒として利用せられてゐる。バナヂウムは、値段の上では、普通合金用金屬の最上に位するものであるから、多少使用に制限が加へられた。これが従來タングステン、ニッケル、コバルト等の代りに、バナヂウムが餘り廣範圍に使用せられなかつた理由であると言つても過言ではない。例へば各種の高速度鋼に於ては、元素比較的少量のバナヂウムの添加に依つて、品質を害することなく或程度のタングステン分を代用することが出来ると同様に、各種ニッケル-クロム鋼に於て、餘り肉厚のものでなければ、ニッケルの一部は一層少量のバナヂウムを以て適宜置換へることが出来る。

タングステンとニッケルとは専ら輸入に仰がねばならぬに對し、バナヂウムは獨逸で處理せられる鐵鑛石の大部分と、更に獨逸で生産せられる鐵鑛石、例へば南部温泉地方のドツガーの鑛石は、バナヂウムの含有量は少量であるが、いくらでも多量に使用する事が出来ると云ふ事情から、獨逸に於ては最近この問題が益々重要性を帯びて來たのである。

II. バナヂウム鑛によるバナヂウムの製造

従來獨逸に於てフェロバナヂウムの形で(40~80% V)使用せら

れてゐたバナヂウムは、殆ど總て外國産の鑛石から得たものでバナヂウムの製造のため、特に問題となつた鑛物は次の三つである。

1. **パトロナイト** これは約20% Vと云ふ高率のバナヂウム硫化物であつてペルー (Mina Ragra) から産出する。

2. **ガルノタイト** これは2% V約を含む鑛石として、コロラド及ユタ州から、砂岩系統をなして産出するバナヂン酸カリウムウラニールである。

3. **デスクロイツアイト** これはバナヂン酸鉛亜鉛として、南アフリカ (Otavi) から10% Vの品位の鑛石として産出せられる。

その他のバナヂウム鑛石は、褐鐵鑛(西班牙、墨耳古、亞爾然丁、アリゾナ)及バナヂン雲母であつて、然もこれ等は前記の三つのバナヂウム鑛石のために、殆ど盡く市場から驅逐せられて仕舞つた。次にバナヂウムを含有する原料は、後に詳細に記述する鐵鑛石を除いては、鑛土製造の際、發生するボーキサイトの殘滓及或アメリカ産の石油を蒸溜及燃焼する際殘留するペトロールコークス、或はペトロールアツシエに就いて述べねばならない。

最も主なるバナヂウム製造者は、従來ブリツヂビル所在の米國バナヂウム組合(ペルーや北米にある鑛坑を所有す)、Rohdesia Broken Hill Development Company (南阿の鑛坑を所有す)及西南アフリカの諸坑を所有する Otavi 鑛山鐵道會社の搬出による鑛石の殆ど全部が、従來獨逸のバナヂウムの生産に對する需要を満してゐた。次表は1920~1927年に至る主要生産國のバナヂウム鑛石の搬出量をもによつて示す²⁾。

	ペルー	北 米	北 ロ デジャ	西南ア フリカ
1920	1158	472	4	28
1925	171	196	107	251
1926	857	300	19	576
1927	661	—	24	311

1934年の獨逸のバナヂウム消費量は、フェロバナヂウムの形で推算して、純粹バナヂウム約150tとなり、1937年には300~400tに達したから、1938年としてはその消費が尙根本的に増大するものと見られる。

その儘のバナヂウム鑛石をバナヂウムに仕上げるには、その含有量が相當多くても、費用が随分嵩むものである。値段に就いては、單にバナヂウムの含有量のみならず、該鑛物或は濃縮物の化學的性質も亦重要である。バナヂウム含有量が極高い鑛石、即ちパトロナイトに限つて、直接精鍊が問題になるが、この場合一般にバナヂウムの多いスラグの形でバナヂウムを採るのである。その他のバナヂウム鑛に對しては、その儘溶ける様にしたバナヂウムの浸出法と、

* 日本鋼管株式會社技術研究部

相關聯する多くの溶解法及浸出法があつて、礦石の成分に應じてアルカリとも或は酸とも溶解する。焙焼法は曹達、食鹽、硫酸或は他の添加物を加へて行ひ、同時に溶解せられた異物の浸出及分離の後、バナヂウムがバナヂン酸、或は鐵、カリウム、又アンモニヤのバナヂウム酸鹽として沈澱せられる。フェロバナヂウムを得るためのバナヂン酸その他の處理には、以下3方法が取上げられる。即ちテルジツト法による還元、弧光電氣爐に於て珪素或は珪素鐵に依る還元、及弧光電氣爐に於て炭素を用ひて行ふ還元法等である。

カルシウムを用ふる還元法と、ナトリウムによる還元法とは、電解法による製法と同様、技術的意義が全然ない。テルミット還元法は、その歴史最も古く、且最廣範圍に普及し歐洲に於ては専らこの方法のみが行はれてゐて、極めて純粹なるフェロバナヂンを提供し、且歩留の最も良好な點が保證せられてゐる。珪素による還元は、テルミット法と共にアメリカバナヂウム組合 (Vanadium Corporation of America) が實施してゐる。こゝでは、この場合發生する珪酸と結び付けるため、相當量の石灰が加へられ、同時にフェクロムの製造と同様に、先づ若干パーセントの珪素を含む合金を造り、スラグから出来る限り完全なバナヂン酸の還元が行はれる様にし、且その珪素の含量に相當するだけの新鮮なるバナヂン酸を加へて、一緒に溶解すれば、この金屬が精鍊せられる。炭素による還元は、本質的には最も經濟的なものであらう。現世紀になる頃から、既に試験が行はれてゐるけれども、或程度炭素の乏しいフェロバナヂウムに漕ぎ付ける事が困難であり、一度合金の内に入り込んだ炭素を、同時に起るバナヂウムの酸化を伴はずして、再びこれを分離する事が實際上不可能であるために、從來未だ技術的目的に到達し得ないものである。

III. 鐵鑛石から造るバナヂウム

前述の如き本來のバナヂウム鑛石は、何時か必ず採り盡くされる時が来るであらうが、鐵鑛石によるバナヂウム資源は正に無盡藏である。然もその含有量は稀には 0.5% V に達することもある。このバナヂウムは殆ど常にチタン (北米、スカンジナビヤ、隣) ロートリンゲン、南バーデン州)、或は砒素 (ケルチ) 等を一緒に含有してゐる。

第 1 表 各種鑛石の成分

品名	産地	Fe %	V %	Ti %	P %
チタンを含む各種鐵鑛石	北米	25>27	0.1>0.3	6>12	痕跡>0.2
ミネソタ産 Tucker Lake	"	49	0.8	3	痕跡
チタンを含む各種鐵鑛石	カナダ	43>65	0.2>0.3	5>10	痕跡>0.05
ターベルグ産 チタン鐵	瑞典	38>41	0.15>0.30	4>10	痕跡
クレムスタ産 チタン鐵	"	25	0.22	3	"
キルナ産 鐵鑛石	"	70	0.08>0.11	痕跡>0.5	痕跡>3
グレンゲスバルグ産 鐵鑛石	"	60	0.05	0.1	0.4
クリスチャニヤ、スピーゲルウェル	ノルウェー	63	0.5	1.5	0.03
ウラル磁鐵鑛	ソ聯	—	>0.7	—	—
ケルチ産鐵鑛石	"	—	0.08>0.10	—	—
ミネツテ(石灰質)	ロートリンゲン	30>33	0.07	0.05	0.6
" (砂礫質)	"	30>35	0.07	0.05	0.7
ドツガー鑛	南バーデン	19>22	0.10	—	0.45

第 1 表には R. v. Seth⁷⁾ の報告に従ひ、アメリカ及スカンジナビヤの鑛石若干と、ロートリンゲンのミネツテ鑛(平均値によつて) 及南バーデン州のドツゲル鑛を掲げてゐる。

これを對照して見れば、バナヂウム含有量が 0.5% 以上のものは、唯二三のチタン磁鐵鑛だけである事が判る。目下ソ聯では適當な選鑛によつて、このチタン磁鐵鑛からバナヂウムの多いものを抽出する事を工夫してゐる。M. N. Ssobolew 及 K. A. Bolschakow⁸⁾ は、水性ガス又は一酸化炭素を用ひ、チタン磁鐵鑛を直接還元し様とした處が、バナヂウムとチタンとが鑛滓の中に残留して海綿鐵が得られた。脈石の配合が少ないため、この方法によつて鑛滓中のバナヂウムを 2.2% に引上げることが同じく M. N. Ssobolew と K. A. Bolschakow⁹⁾ とは Jubreschkin Kamenj 産の磁鐵鑛に於て、磁力選鑛により、バナヂウムの質質増加を計り、濃縮物として 1% V に到達せしめた。これと類似の試験が、瑞典の磁鐵鑛¹⁰⁾ を用ひて行はれた。南バーデンのドツゲル鑛の選鑛の際にも、亦 0.08~0.15% V を 0.20% に達せしむる事が出来た。その他 1934 年から 35 年にかけて、Völkling の製鐵所に於ても、これに關する試験が行はれた。この場合にはバナヂウムは、主に鐵を含んだ筋狀岩(Oolithe) と結合してゐるのである。兎に角、この場合、量的に見てバナヂウムの大部分が鐵分乏しき中間製品や屑となつて仕舞つた。鐵鑛石内のバナヂウムを富化するための普ゆる方法は、兎に角バナヂウムの製造を經濟的に可能ならしめるために、精鍊のバナヂウム含有量が餘りにも尠な過ぎるために、化學的方法によるこのバナヂウムの直接浸出法を行はんとしても、問題にならない。鐵鑛石に含まれるバナヂウムを實際に利用し得る方法で製造する方法は、事實上唯一つあるのみであつて、銑鐵を通じて行ふ方法である。これは鐵鑛石の製鍊にあたり、これに含まれてゐるバナヂウムの 60~90% を銑鐵へ移行せしめる方法である。トーマス爐で銑鐵を吹鍊する際には、バナヂウムは大部分スラグの中に入つて行き、全く無價値なものになつて了ふ。熔鍊爐の働きは、熔銑とスラグの比を度外視しても、高爐内のバナヂウムの歩留に對しては大切なものである。爐の熱度が高く、絲を餘り引かない高爐の熔滓ならば、バナヂウムの歩留をよくするに有利である。この間の消息は、高爐作業に最も重要なバナヂン酸が低く、且鹽基性であつて、尙鹽基性の高爐スラグが酸性のものゝ如く、容易に滓化する事によつて説明が付く。先づ Völkling で行はれた多數の實驗に於ては、普通より多少酸性の強い高爐スラグを使用したために起る歩留の減少は、高爐の熱度を適宜に増加し、一層熱くすれば、平均がとれるものである事が明かにせられた。

約 0.5% V のトーマス鑛滓からバナヂウムを製造する事は失敗しなかつたのである。既に 1870 年代には Le Creusot¹¹⁾ に於て、前大戰中には Dillinger 製鐵所に於てトーマス滓を鹽酸を以て分解し、バナヂウムを製造する試験を行ひ、數 t のバナヂウムを得た。現今では、この方法は全く不經濟なものであり、且鹽酸で處理したトーマス滓を用ひ、トーマス肥料の粉末を製造するには、不適當であるから、これも何時とはなしに忘れられて行くであらう。

故に他の方法でバナヂウムの多いスラグを造る試験が行はれた。即ち銑鐵の吹鍊の際、バナヂウムは珪素の後に酸化されると云ふ事實を利用したのである。J. L. Dixon¹²⁾ はチタン磁鐵鑛から製造せられる 0.93% V, 1.2% Si の銑鐵を、先づ珪素が 0.2% に下るまで精鍊し、このスラグを抽出し、更に引續いて必要ならば、多少の石灰及鐵石を加へて、行ふ事が出来る第 2 の精鍊によつて、バナヂ

ウムを一番多く含むスラグを作れば良い、との提案をなした。W. L. Goodwin と W. P. Firth とは、バナヂウムの多い鉄錠（例へばチタン鉄錠）を製鍊せんとし、ここで得た鉄錠を精鍊して出来た鑛滓を、更に鑛石と一緒にして熔かし、かくて得たるバナヂウム高き鉄錠が、フェロバナヂウムの程度になる迄精鍊を續けるのである。これでは一般に非常に炭素の多い製品が出来ることが、その目的とする。所は専らマンガンを磷とを含めぬ鑛石にあるので、これは差支へない。

IV. Seth 式バナヂウム製造法

前述の酸化精鍊法は、バナヂウムの多い鑛滓を造るには經濟上不適當である。特に磷を含む鑛石の場合には尙更である。分けても、鑛滓製造法を製鋼過程に（轉爐平爐）組入れる事は、先づ許されない事である。そこで R. v. Seth¹⁴⁾ が、初めてバナヂウムガトーマス法に於ては、特に早く滓化する事を認め、先づ分別精鍊に依つて鉄錠のバナヂウムをその質質の多い鑛滓の形で分離する方法を發表し、次にかくして處理した鉄錠を鋼、特にトーマス鋼にするため、更に加工する方法を示したのである。特に Seth が認めた事は¹⁴⁾ 既にずつと以前に炭素の燃焼が終り、且開始期の明瞭な磷の燃焼も終つて仕舞つた遙か以前に、バナヂウムの燃焼が済んでゐる事であつた。彼は酸性轉爐で豫備精鍊にかける事が、この操作の實施に最も適當であると獻策したのであつた。この方法に依れば、珪素バナヂウム、マンガンは殆ど完全に鑛滓の中に入り、唯炭素のみが一部燃焼する必要がある。これを行ふには、生成せられたバナヂウムマンガニ珪酸滓が抽出せられ、次に先づ豫備精鍊を行ひたる鉄錠をトーマス轉爐に入れ、石灰を加へて、仕上の吹鍊を行ふのである。

Seth の意見に依れば、既に述べた如く、マンガンがバナヂウム滓の中に入り、これがトーマス滓の中で無價値のものとなつて失はれるのを保護する點が、鉄錠の豫備精鍊實施上の更に大なる利益として加へられる點である。次に詳述する焙燒濾過法によつて、バナヂウム滓以外の成分を本質的に變ずる事なくしてバナヂウムのみをこれから浸出せしめ得るから、バナヂウムから見れば、バナヂウム滓はこれ迄に失はれた原料そのもので、これがマンガン鑛の代りに再び熔鍊爐に返戻する事も出来る。但し制限以内の磷が殘留することは免れ難い。

この方法は極めて簡單で、15 年以來人のよく知つてゐる方法であるに拘らず、初めに述べた外國産のバナヂウム鑛石から、何時も必要量のバナヂウムを製造する事を一般が好むため、數年前迄 Seth の方法は何處の製鐵所に於ても採用せられなかつた。

その理由は轉爐の容積が減少しつゝある事と、鉄錠を一つの轉爐から他の轉爐に全部移す事が多くの工場で不可能である以外、豫め酸化精鍊し、殆どマンガンのない (0.05>0.10% Mn) 鉄錠は、最早價値の高いトーマス鋼とはなるまいと云ふ杞憂からであつた。然もフェロマンガンによる脱酸前には、トーマス鋼は何時も多量のマンガン (約 0.15~0.25% Mn) を含有する事はなく、且約 0.1% 位の低マンガンは少しく高いフェロマンガンを添加すれば、容易に調整せられ得る事も、この場合顯みられなかつたのである。然るに最近漸くマンガンの意義を、從來餘り買ひ被つてゐた事が判り、マンガンの少ない鉄錠が製造せられたとき、これを用ひても、マンガンの多い鉄錠と全く同程度の品質よきトーマス鋼を生産し得る事が明かになつた。Seth の意見によれば、豫め酸化精鍊せられた鉄錠が、うまく吹鍊せられないと云ふ非難は、若し鉄錠の一部が十分豫備精鍊せられ、これが次に残りのトーマス鉄錠と十分混合せられたとす

れば、それだけその非難は當らないのである。これに關してバナヂウム滓の生産が同時に多くなると、混合せられた鉄錠のマンガンを直ちに 0.5~1.0% Mn に止める事が出来るが、然し現在ではもつとずつと低下してゐる。

V. 瑞典及諾威に於ける v. Seth 法の實施

v. Seth 法は、先づ 1925 及 26 年に瑞典の Bångbro の Bångbro 製管會社¹⁶⁾ のトーマス工場で實驗せられた。

同工場では、18h の間に 4t の轉爐で 8 チャージ經續的に吹鍊を行つた。唯第 1 回のチャージの前は、熱風が吹き付けられるだけであつた。作業の進行は次の通りであつた。即ち高爐から來た鉄錠は、最初酸性轉爐にあげられて、こゝで 2,3mn 前吹きせられ、それから熔銑は取鋼にあげられ、且鉄錠は鹼基性轉爐に移される。その後、鑛滓は豫め抽出される。仕上吹きは普通の方法で行はれるが、恐らく珪素が存在しないためであらう。その経過が非常に靜かであるから、特に他と區別せられる。出来たトーマス鋼の性質は普通である。前吹きの前後に於ける鉄錠の成分は平均次の如くである。

	C%	Si%	Mn%	P%	V%
前吹き前	2.70	0.40	1.10	2.20	0.17
前吹き後	2.00	0.01	0.10	最良の際 ナシ	0.02

生成せるバナヂウム滓は、4.8~6.4% V を含有し、平均成分は 31.80% SiO₂, 17.27% FeO, 33.80% MnO, 2.40% P₂O₅, 5.30% V と、これに Al₂O₃, TiO₂, CaO 及 MgO 等の少量が加はつてゐる。この鑛滓は鉄錠の重量の 2.5~3.0% の重きであつた。熔銑の温度は、前吹きのために 100~125° だけ上昇したけれども、Bångbro では工場が閉鎖したので、獨特の生産が出来なくなつた。

v. Seth 法を工業化するため、オスローの Christiania Spigerverk が、その機構の擴充を實施したが、この多額の費用を費した實驗及基礎的研究によつても、1927 年~30 年には、遂に満足なる成果を得るに至らなかつたのである。尙同地では 1931 年以來、絶えずバナヂウム滓の製造が續けられてゐる。Tysland-Hole-Spigerverk-Ofen に於ては、約 0.5% V を有するチタン磁鐵鑛を用ひ、次の如き成分の電氣鉄錠が吹鍊せられてゐる。0.3>0.6% Si, 0.2% Mn, 0.65>0.7% V, 0.015% S, 0.3>0.5% Ti, 0.02% P.

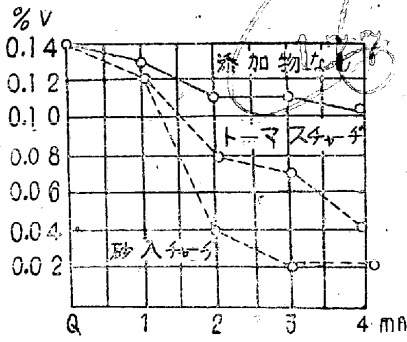
Christiania Spigerverk では、酸化精鍊をなすに轉爐の底から送風せず、側方から行ふ設備を具へてゐる。轉爐の充填は、送風口の傍にするノズルが大體鉄浴の表面の少し下になる程度である。かくて得たる鑛滓の成分は、10>12% V, 8>12% TiO₂, 30>35% SiO₂, 30>40% FeO, 3.0>4.5% MnO である。その熔融體は 8~9 t に達した、前吹きせられた鐵を更に加工する事は、少しも困難ではない。唯製鋼用電氣爐に裝入せられるだけである。

10>12% V のバナヂウム滓は、磷が痕跡に過ぎぬ場合に、バナヂウム製造用の原料として満點である。バナヂウム滓製造により、1932 年には鑛滓の形でバナヂウムが 40t 生産せられ、間もなく飛躍して、1937 年には 75t に達した。1938 年には 100t の生産は當然豫想出来る。

VI. Völklinger 製鐵所の舊式精鍊試驗

既に 1925-26 年には v. Seth 法の第 1 回試驗が行はれたが、酸性轉爐が存在しなかつたので、石灰を用ひずにトーマス轉爐で試驗が行はれた。この場合吹鍊せられた鉄錠は、0.10>0.12% V, 0.30>0.35% Si, 0.8>1.2% Mn, 1.7>1.9% P, 3.5% C を含んでゐた。結局この鉄錠は Bångbro で製鍊せられたものと同一組成であり、

換言すれば比較的磷が低く、炭素が高くなる迄は、これと同一の成分であつた、意外にも送風時間が7mnの場合ですら(Bangbroでは僅か2~8mnであつた)、バナヂウムは吹鍊によつて0.10%以下にしてはならないことが明かにせられた、更に2mn吹鍊の後には、バナヂウムの含有量は低下するが、若し珪素が滓化せられれば、その儘變化はない。この注目すべき作用に對して、當時は説明が與へられなかつたが、何れにせよ、この試験はその後直ぐ中断せられて仕舞つた。1930年及31年に至つて、漸く又復活せられたが、同様に成果を見るに至らなかつた。ミネツテの銑鐵を用ひた場合に



第1圖 バナヂウムの燃焼

も、やはり砂を加へて漸く3mn以内に、このバナヂウムが0.02%Vになる迄滓化する事に成功した。(第1圖参照)その説明は次の如くであつた。

鹽基性滓又は中性滓からよりも、酸性滓からのバナヂウムの弱い鹽基性酸化は容易

に行はれるものであつて、この弱い鹽基性酸化の階梯に限つて、バナヂウムは還元作用中の銑浴と相接觸するものである。これに反して、鹽基性或は中性滓は石灰を加へなくとも、鹽滓が少量の場合トーマス滓の殘滓や、轉爐の裏付けによつて重くなつた不純物のために、轉爐の中に發生するものである。バナヂウムは餘り固く結合しないので、銑滓の流動性によつて、いつも平衡が起り、銑滓中に約2%V、銑鐵中に0.1%Vが存在する。砂を添加すれば、始めて銑滓の酸性を増し、同時に流動性が加はる。且これに依つて酸化バナヂウムは一層固く結合する。これに對して普通の鹽基性轉爐に於ては、バナヂウムは相當急速且完全に燃焼するが、これは主として5~10倍の銑滓量があるからであつて、酸化バナヂウムの一部分が酸化を續け、バナヂン酸となり、これが石灰の餘剩のために、バナヂン酸カルシウムとして結合すると、相次いで他の酸化バナヂウムが後から酸化し得る様になり、結局總てのバナヂウムが皆バナヂン酸又はバナヂン酸カルシウムの形で存在するに至る。

この試験による當時の收穫は、唯迅速且完全なるバナヂウムの滓化が酸性轉爐に於て可能であると云ふ點であつて、v. Sethが第2の特許申請の目的として陳上したのもこの點である。その他酸性轉爐の作用は、石灰のない銑滓が得られると云ふ利益があつて、これが經濟的に見て加工の上に重要な事である。その後Völklinger製鐵所及他の二三の製鐵所がドルトムンドの株式會社Hoeschと同様、ある他の條件、就中鹽基性轉爐に於ても、又實際に利用可能なバナヂウム滓を製造したのである。

VII. バナヂウムの擔體としての轉爐噴出物

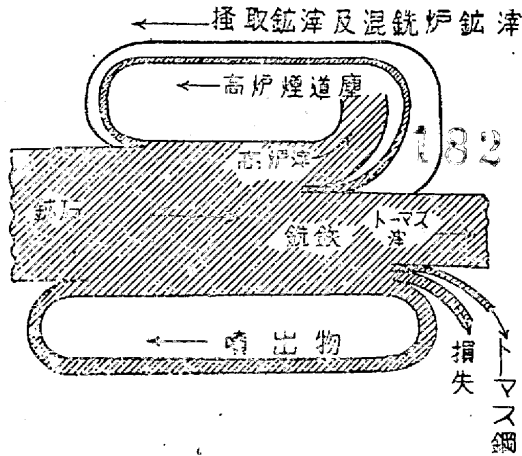
バナヂウムが獨逸の製鐵業にとつて重大な意義を認められてからは、このバナヂウムが製鐵所の製鍊中に於て、個々の生産階梯及原料に對して、如何様に配分せられてゐるかを突止めることが重要であつた。これは第2表と第2圖のバナヂウム收支圖に示されてゐる。

第2圖は、既述の如く、鐵鑄石製鍊の際、これに含まれるバナヂウム約70%が銑鐵に入つて來ることを示す。取銅滓や混銑爐の滓となつて失はれた僅かの損失を除いても、吹鍊の際燃焼するバナヂウムは90%を超え、その大部分がトーマス滓の中に移行するのである。轉爐の噴出物の中に逃避した部分は、以前は全く顧みられなかつたが、全く無視することは出来ない(約10~15%V)。比較的細かい屋上塵は富化せられてゐて、轉爐の近くに落ちた粗大な屑片よりもバナヂウムに富む。

噴出物中のバナヂウムの富化は次に説明する通りである。即ち既に述べた如く、バナヂウムの滓化は、主として磷の燃焼前に行はれる送風の最初に起り、そのとき主に石灰は未だ全く熔解せず、湯の上に粗大なる片となつて浮遊してゐて、この石灰片の間を、バナヂウムに富む滓の一部が轉爐の噴出物となつて飛び出る。この時比較的軽く、純粹なバナヂウム滓の一部は、微細なる屋上塵となつて(1.1~1.2%V)周囲の屋根に飛散するが、鐵屑の混つた粗大な部分は、太なる噴出物として、(0.5~0.8%V)轉爐の近傍に落下する。その數量は0.15~0.20%Vのトーマス銑鐵に匹敵する。この大なる噴出物は、再び篩及磁氣分離器によつて選鍊せられて、1%Vと云ふ屋上塵に等しいバナヂウム分の豊富な小塊となり、0.5~0.8%Vを有する5~30mmの粒子は、中位の片となる。又最後に粒子の大きさが30~100mmと云ふ大きなもので、主として鐵

第2表 ミネツテ銑を處理したる製鐵工場バナヂウム勘定

A 高 爐		高 爐 の 装 入 物		0.08% V を 有 す		= 1000 t バナヂウム	
125 000 t	高 爐 の 装 入 物	0.08% V	を 有 す	= 1000 t	バナヂウム		
45 000 t	トーマス銑鐵	0.15% V	"	= 670 t	"	= 67% の歩留	
45 000 t	高 爐 滓	0.07% V	"	= 300 t	"		
3 000 t	煙 道 塵	0.10% V	"	= 30 t	"		
				1000 t	バナヂウム		
B 製 鋼		トーマス銑鐵		0.15% V を 有 す		= 670 t バナヂウム	
45 000 t	トーマス銑鐵	0.15% V	を 有 す	= 670 t	バナヂウム		
4000 t	掻き落し銑滓	0.25% V	"	= 10 t	"		
700 t	混 銑 爐 銑 滓	0.40% V	"	= 3 t	"		
9 000 t	トーマス銑滓	0.50% V	"	= 450 t	"	= バナヂウムの 67%	
4500 t	粗大噴出物	0.30% V	"	= 13 t	"	} バナヂウムの 15%	
1 3000 t	微細噴出物	0.60% V	"	= 78 t	"		
1000 t	屋 上 塵	1.00% V	"	= 10 t	"		
39 000 t	トーマス鋼	0.01% V	"	= 39 t	"		
	脱落量(發散せるもの)		"	= 67 t	"		
				670 t	バナヂウム		



第2圖 バナヂウムの收支圖

層よりなり、0.2~0.4% V を含むものも出来る。若し屋上塵に似た配合物を他の轉爐噴出物から取り去れば、バナヂウム分の高い屋上塵の量を著しく増加せしめる事が出来る。銑鐵の2~3%が噴出物の合計であつて、その1/4~1/3が鐵分が多く、バナヂウム分の乏しく、且粒子の大きさが30mm以上の噴出物として分離せられる。この數量、特に各片の分配率は、勿論轉爐の大きさ、就中轉爐の煙道の笠の除去と極めて關係が深い、これに反して轉爐の噴出物と同時に出るバナヂウムの全部は、何處でも大概熔銑中のバナヂウム含有量の10%である。

かくの如くバナヂウムが噴出物の中で富化せられる事實は、バナヂウムの生産に、その高い含有量を、利用する誘因となつた。これに就いて二つの方法が問題となる。

1. バナヂウムの最も豊富な段階にある處、即ち1%以上バナヂウムを含む屋上塵を直接化學的に處理する方法
2. 轉爐の噴出物を單獨に製鍊するか、又は高級の製鍊法に依つてバナヂウムの多き銑鐵を製造する方法。

屋上塵によるバナヂウムの製造¹⁷⁾は、1931年及同32年に Völklinger 製鐵所の實驗室に於て實施せられた。屋上塵は搗き碎き、40~50%のソーダと混ぜ、半ばマツフルにせられた約3m²の焙燒面を有する手動式反射爐に於て、3~4h 900°C に加熱せられた。この際約2/3のバナヂウムがバナヂン酸ナトリウムの中に移行したが、相當量の磷も又磷酸ナトリウムに移行した。この焙燒物は攪拌器内に於て熱湯と攪拌して浸出せられ、且アルカリ液から先づ磷が磷酸カルシウムとして分離せられ、磷分の絶無なるアルカリ液、或は8~10g V/lの磷の少ないアルカリ液が鹽酸と共に残ると、バナヂウムはバナヂン酸として線維狀乃至粒狀の赤色沈澱となつて分離せられた。この方法によつて數百kgのバナヂン酸(50%V=90%V₂O₅、餘アルカリと燒減り)が得られたが、これは高級鋼製鋼工場で加工殘が施された。

バナヂウム分多き銑鐵を通じてバナヂウムを製造する第2の方法¹⁸⁾は、噴出物とその鐵の含有量から見れば、鐵鑛石と相等しいから、直ちにこれを實行に移すことが出来る。これに反して噴出物はマンガが多く、特別に磷が高いために、鐵鑛石と區別せられる。銑鐵の成分を急激に変化せしめて、トマス法を害せぬためには、普通總ての熔鍊爐に分配せられる噴出物をバナヂウムと磷の多い銑鐵を造る高爐に集め、これを Seth 法によつて加工し、バナヂウム滓にし、豫備精鍊せられた銑鐵を、再び他の高爐の銑鐵と共に混銑爐で混合する様に指導せねばならない。更に一つの別な方法は、

轉爐の噴出物の包含する高き石灰分を分離するため、豫め砂或は酸性鑛石を加へて、轉爐の純粹なる噴出物を適當に燒結し、高爐に於て製鍊し、かくしてバナヂウムの多い銑鐵を生産する方法もある。噴出物のバナヂウム含有量に依つては、2% V 以下の銑鐵を造ることが出来る。更に豫備精鍊の済んだ10%以下、又はこれ以上の磷分を有する銑鐵は、これを混銑爐に添加し得ない間は適宜鑄床に注入し、後漸次全部の製鍊のために配分せられる。

バナヂウム鐵を製造するには、勿論その他尙特徴あるバナヂウム供給體、特にバナヂウムに富む鑛石、及混銑爐滓採取滓、平爐滓などの如き製鍊作業の副産物が何時もそれぞれ一定の高爐に於て同時に製鍊せられる。

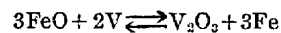
VIII. Völklinger 製鐵所のバナヂウム製造

物製鍊の向上によつて、銑鐵のバナヂウム分を富化すべき既述の方法に基き、バナヂウムを含む銑鐵の豫備精鍊を行ひ、比較的多量のバナヂウム製造が開始せられた。前に述べた屋上塵を直接化學的に加工する最初に行つた方法は、經濟價値が乏しく、且材料が十分でないため、再び廢止せられて仕舞つた。

酸性轉爐がないときは、特に轉爐で豫備精鍊せられた銑鐵を、再び混銑爐又はトマス轉爐に入れる事が極めて困難であるから、酸化鐵を用ふる精鍊は、先づ取鍋に於て試験せられた。この操作の技術的の應用に關しては、先づ M. N. Ssobolew¹⁹⁾ が説明を加へたが、ケルチの銑鐵を Kriwoirog 鐵を以て處理するためであつて、この場合0.5~1.5% V のバナヂウム滓を得たと謂ふ。Völklinger では、これに用ふる鐵分多き原料として、Kriwoirog 鐵、紫鐵、濃縮フオスターレン鐵、ミルスケール等の如きものが利用せられて、その内最後に述べたミルスケールは、鐵分高く、同時に不純物、特に硫黄が少なければ、最も利用の可能性が多い事が立證せられた。

取鍋精鍊滓を原料とした Völklinger のバナヂウム製造は、1933年以後は小規模であつたが、1935年1月以來技術上大規模に操業せられてゐるが、これと相並んで、この期間にトマス轉爐による前吹き、及びその加工に依つてバナヂウム滓の生産が、次に向上せられた。取鍋精鍊滓を造るため、加工せられた銑鐵は、バナヂウムの歩留が悪いため、僅か0.20~0.30% V に富化せられたに過ぎぬけれども、吹鍊せられたバナヂウム滓用の銑鐵は、バナヂウム含有量を0.8~1.6% V に引上げられたのである。これは轉爐の容積が狭小なるために起つたのであるが、之によつて比較的少量の銑鐵を吹鍊して、バナヂウム含有量高きバナヂウム滓を多量に生産する事が可能になつたからである。

轉爐精鍊に依つて生産せられた鐵滓は、同じバナヂウム含有量を有する銑鐵が造られたる取鍋精鍊の鐵滓よりも、そのバナヂウム含有量が何時も著しく高かつた。これは轉爐精鍊の場合、特に脆き鐵滓が存在するとき



の平衡が大いに犯される、即ち、この反應は殆ど完全に左から右に向つて進行する事に關係がある。これに反して酸化鐵の精鍊の際は、上記の反應は未だ一度も平衡状態に到達してゐないのは、銑鐵と鑛石の混合が餘りに不完全なためである。この理由により、酸化鐵の精鍊に依つて生産せられたバナヂウム滓は、轉爐精鍊によつて得られたものよりも、酸化第一鐵が數倍多く含まれてゐる場合が屢である。これによつて酸化鐵を以て精鍊せられた鐵滓のバナヂウム含有量は無理に適當量迄下げられるのである。

Völklinger に於ては、0.20% V, 0.20~0.30% Si, 0.50~0.80%

Mn のトーマス銑鐵から轉爐精鍊によつて得たバナヂウム滓は、取鋼精鍊に依つて得られた同滓の 2 倍、即ち 4~6% V を含有してゐた。この他トーマス轉爐に於ける精鍊では 2~3mm にバナヂウムが約 90% も滓化せられるに反し、取鋼精鍊では、僅か 50% が滓中に入つただけであつた。以前同地の轉爐精鍊は、既に述べた通り、特に豫備精鍊の済んだ銑鐵を混銑爐に逆輸送することが困難なため、兎角多くの手數がかゝつたが、現今の操作に依れば、バナヂウム滓をトーマス轉爐で生産するには最早何等困難はない。

取鋼精鍊に於ては、銑鐵の冷却が尠くないから、當然これを認めなければならなかつたが、更にこの取鋼精鍊滓のバナヂウムが、只その半分の時、これを純粹バナヂウムに精製するには 2 倍の費用がかかる。

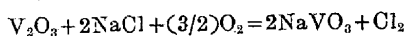
前記の諸理由、分けても各バナヂウム製造方法の利用の必要性に對しては、經濟性の乏しい取鋼精鍊法を持続する傍ら、主に富化せられた銑鐵を用ふる轉爐精鍊法が運用されねばならぬ。銑鐵の吹鍊は、鹽基性轉爐、或は特にバナヂウム滓製造用として構築せられた精鍊用ドラムに於て、連続法に依つて實施せられた。銑鐵の規則正しき流動を保證せんがためには、高爐に於て周期的に熔解せられ、先づ鑄床に注入せられたバナヂウム銑鐵を、後にキューポラ爐に於て再び熔解せられて、20~30t/h の流動速度を以て精鍊用ドラムを通過せしめられる。

前吹せられ、磷分は高いが(噴出物の配合に従へば 5~8% P) 事實上バナヂウム、マンガン、シリコン等を含め銑鐵は鑄床に注がれた後、次第に銑鐵の製品全部に、その磷分が平均して配合せられる様に、この高磷の銑鐵を高爐に於て再び熔解せられる。精鍊用ドラムの中に發生したバナヂウム滓の量は、銑鐵の 6~8% に達し、8~12% V が含まれてゐた。この滓の成分は、大體トーマス轉爐に於て吹鍊せられた滓と一致する。トーマス轉爐に於けると同様、精鍊用ドラムに於ける吹鍊に際し脆い滓を得ることを目的として作業が進められたのは、唯その場合、如何にしてバナヂウムの極めて廣範圍の燃焼が行はれ乍ら、如何にして銑鐵からバナヂウムの豊富な滓が生成せられたか、上記の平衡を超した受應を進行せしめ得る理由であるからである。

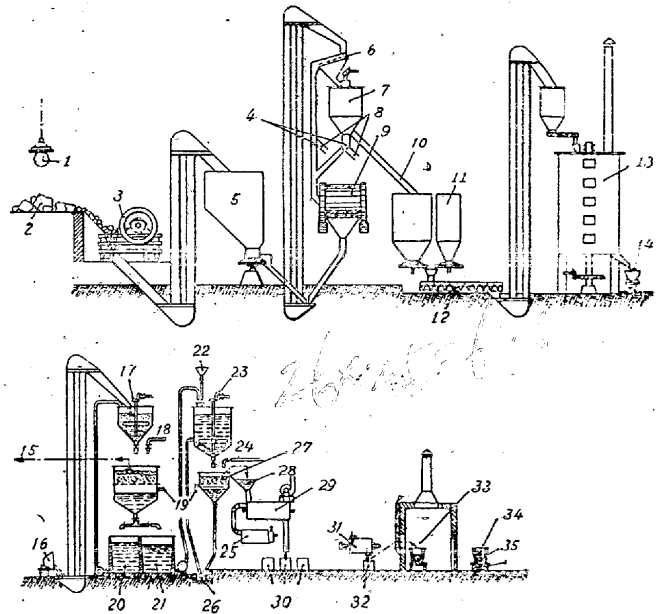
取鋼、轉爐精鍊用ドラム等に於て行ふ前記 3 精鍊方法に依つて造られたるバナヂウム滓は、加工せられて共にバナヂン酸及金屬バナヂウムとなることは、第 4 圖に掲げたる略圖に依つて明かである。

バナヂウムは破碎せられ、Pfeiffer 式風力選別粉碎装置に入れて扱われるのである。この破碎装置に於て粒鐵は滓粉と分離せられて別々に引出し、これを再び高爐に導く、この滓粉は、取鋼滓と轉爐滓の混合割合によつて 2~8% V を含有する。

この滓粉は、適當に粉碎した場合に、含有する金屬鐵の含有量は微量に過ぎないが、10~15% の食鹽を混合し、二つの Lurgi-Etagen 焙燒爐に於て酸化せしめつゝ焙燒するのである。この場合、不溶解の形で滓中に含まれる酸化バナヂウムは、溶解せるバナヂン酸ナトリウムの中に移行する。その方程式を示せば



焙燒の操作は徹底せる送風攪拌を行ひつゝ、極めて念入りに實施せられねばならぬ。然らざれば酸化作用の前に燒結が起り易く、これがためにバナヂウムが酸化して 4 價のバナヂウムとならず、且又可溶性にする事が出来ないからである。このバナヂウムは次に全く消失して仕舞つたこれは恐らく燒結物が再び粉碎せられ、更に焙燒に廻されたからである。焙燒爐の加熱はコークス爐ガスを用ひて行ひ、



第 4 圖 バナヂウム滓加工の略圖

- | | |
|----------------|---------------------------------|
| 1. 破碎用落球 | 19. 眞空ポンプに至る |
| 2. バナヂウム滓 | 20. 貧液 |
| 3. 碎碎器 | 21. 富液 |
| 4. 變更瓣 | 22. 酸 |
| 5. 搗き碎かれたる滓 | 23. 攪拌機 II |
| 6. 篩 | 24. 水 |
| 7. 風力選別器 | 25. 燃焼 |
| 8. 高爐に至る鐵粒 | 26. 浸出液 |
| 9. ボールミル | 27. バナヂン酸泥 |
| 10. 滓粉 | 28. 洗滌せるバナヂン酸 |
| 11. 鹽 | 29. 乾燥機 |
| 12. ねじコンベア | 30. 乾燥せるバナヂン酸 |
| 13. 焙燒爐 | 31. 混合ドラム (バナヂン酸 + アルミニウム + 槌打) |
| 14. 焙燒物 | 32. テルミット混合物 |
| 15. 高爐に送らるべき浸出 | 33. テルミットチャーヂ |
| 16. 焙燒物 | 34. テルミット滓 |
| 17. 攪拌機 I | 35. フェロバナヂウム |

土間が何時も發生する焙燒物の冷却場として使用せられ、且燃焼用空氣の豫熱に役立つ。

この脆き粒狀の焙燒物は、浸出所に入り、こゝで水又は薄いバナヂンのアルカリ溶液と攪拌しつゝ、薄いパルプになる迄混合せられ、吸引漏斗に入れられ、この中で總てのバナヂン酸ナトリウムが溶液になつて仕舞ふ迄水に浸される。この浸出せられた焙燒物は、この加工せられた滓のバナヂウム含有量とは無關係に、大體 0.5~1% V を含有する。燒結及浸出の際、バナヂウム以外に尠少量の磷及痕跡程度の珪素が溶液の中に入つて來るから、浸出せる焙燒物は、主としてバナヂウム分が無い事と、最早溶液中に入つて來ない處のナトリウムの含有量が尠い事を除けば、他の成分は大體加工せる滓と大體同成分である。浸出せる焙燒物は高爐に戻されるから、その鐵分は事實に全く其儘であつて、マンガン分は 30~50% と云ふ普通の含有量になる迄、再び消費せられるのである。

焙燒物の浸出の際、得られたバナヂン濾液は、今度はポンプに依つて攪拌工場に行き、こゝでバナヂウムが脱落する。このとき朱色のバナヂウムから次第に洋紅色の斑點、或は粒狀のバナヂン酸の沈澱が 90~95% V₂O₅ と共に發生する。(滓は概ねアルカリである)

沈澱の際問題となるのは、正しき作業条件である。これを守る事に依つて、バナヂン酸が濾過し易い粒状をなすと共に、見掛比重が大となつて出て来る。この操作を正しく行ふときは、見掛比重 0.7~1.2 なるに、然らざるときは、僅か 0.2 である。同様に注意せねばならぬ事は、沈澱を出来るだけ完全に行ひ、且最も完全に沈澱せしめる點を超えぬことである。何とならば、バナヂン酸は何時も溶液に還元するからである。

沈澱したバナヂン酸は、可溶性アルカリの全部を出来るだけ多く分離するため、念入りに洗滌したる後乾燥爐に入れて乾燥する。かくて得たる乾燥せるバナヂン酸は電気爐鋼の製造のために、直接弧光電気爐に入れて還元せしめるか、又はバナヂン酸の如く、テルミット法によつて金屬バナヂウム或はフェロバナヂウムに製造せられる。

バナヂウム合金鋼の直接製造のため、酸化バナヂウムを電気弧光爐に使用する方法は、1931 年以後 Völklinger に於て一般に行はれてゐる。バナヂウムの含有量の少い合金を造るに何よりも適してゐたので、10% V の Spigerverk の鍍滓を使用したのが初めて、その後は早速バナヂン酸の利用に變つて終つた。これに依れば、その操作さへ正しければ、合金に 2% 迄のバナヂウムを含ませる事は出来た。フェロバナヂンとしては添加する量を多くした方が適當である。これに反して平爐鋼の製造には、従来フェロバナヂンが使用せられたただけであつた。然し恐らく事情によつては、此處でも又バナヂン酸を用ひる作業も可能であると見て良からう。

IX. 總 括

これを要するに、外國のバナヂウム鑛石から、バナヂウムを製造する従來の方法を簡単に論じた後、自國の原料を用ひて獨逸に於けるバナヂウムの需要を充たす事の緊要なる事に論及した、後にバナヂウムを含む種々の鐵鑛石の成分を發表これから生ずるバナヂウム製造の可能性、特にミネツテ鍍及ミネツテ銑鐵を原料とした場合が述べられた。銑鐵からバナヂウムを製造する種々な方法が論せられ、就中従來人に知られ、實際上使用せられてゐる唯一の方法は v. Seth の方法に限る、これは製鋼の仕上前に若しもバナヂウムの全部又は一部が滓化し、この鍍滓が湯から引出されるならば、酸化精鍊が中止せられると云ふ點にある。この方法は、最初 1925~1926 年に瑞典に就て試みられ、後間もなく Völklinger 製鐵所に於て實驗せられた。この 12 年以上にも渉る多數の試験成績を綜合するに、結局豊富にバナヂウムを含む鍍滓を製造するための轉爐精鍊は、脆い鍍滓が生成するやうに注意しきへすれば、同時に銑鐵からのバナヂウムの歩留が高くなり、酸性轉爐に於ても、鹽基性轉爐に於ても、同様に工合よく實施する事が出来ると云ふ結論に達した。

更にバナヂウムの供給體として轉爐の噴出物の重要性を論じ、且この中にあるバナヂウムは、部分的に見て銑鐵に存在するバナヂウムの濃度の殆ど 10 倍にも富化せられる事を明かにした。數量的にはトーマス銑鐵に含まれるバナヂウムの 10% 以下又はこれ以上を轉爐の噴出物が含有してゐるのであつて、同時に噴出物の鐵分のために鐵鑛石と看做されるので、主にこの噴出物のみを含む高爐の裝

原料からを、1~1.5 V 有する銑鐵を熔し出す方法が判つた。次にその如き銑鐵から、v. Seth 法により精鍊して、10~15% V のバナヂウム滓が製造せられることを述べ、最後に 1935 年 1 月以來運轉せられてゐる Völklinger のバナヂウム製造装置に就いて簡単な説明を行つたのである。

文 獻 (譯文中及脚註の數字による)

- 1) R. Hohage und A. Grützner: Stahl u. Eisen 45 (1925) S. 1126/30; E. Houdremont und H. Schrader: Techn. Mitt. Krupp 5 (1937) S. 227/39; Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 1317/22 参照; R. Scherer: Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 1355/59
- 2) H. Manz: Metall u. Erz 10 (1913) S. 379/84; E. Stahl: Metallbörse 18 (1928) S. 2833/34; K. Th. Kürten: Cbl. Hütten Walzw. 32 (1928) S. 343/46; P. Krusch: Die Metallischen Rohstoffe. Stuttgart 1937 Heft 1
- 3) H. Carlborg: Jernkont. Ann. 114 (1930) S. 51/76; Vgl. Stahl u. Eisen 50 (1930) S. 1408/09.
- 4) H. A. Doerner: Chem. Metall. Engng. 31 (1924) S. 429 W. Baughnan: Trans. electrochem. Soc. 43 (1923) S. 281/315.
- 5) B. D. Saklatwalla: Trans. electrochem. Soc. 37 (1920) S. 341/57; R. T. Anderson: Trans. electrochem. Soc. 37 (1920) S. 265/97; N. Ozako: Gießereiztg. 23 (1926) S. 89/94; R. Sevin: J. Four electr. 39 (1930) S. 32.
- 6) J. W. Marden und M. N. Rich: Industr. Engng. Chem. 19 (1927) S. 786/88.
- 7) Metall u. Erz 22 (1925) S. 219/22; Engng. Min. J. Press 120(1925) S. 51/61; Terk Ann 108(1924) S. 561/83.
- 8) Redkie Metally 2 (1933) Nr. 6, S. 29/30; Stahl u. Eisen 55 (1935) S. 962/64. 参照
- 9) Redkie Metally 2 (1933) Nr. 6, S. 36/42.
- 10) P. Krusch: Die metallischen Rohstoffe, Heft 1.
- 11) G. Witz und F. Osmond: C. R. Acad., Paris, 95, S. 42; Stahl und Eisen 2 (1832) S. 509 及 595/99 参照.
- 12) アメリカ特許 1,521,607 (1922)
- 13) 獨逸國特許 339,950 (1919).
- 14) " 409,487 (1924 年 1 月 24 日發表) 瑞典特許法 1923 年 2 月 9 日發令; Stahl u. Eisen 47 (1927) S. 839/41 脚註 7 を参照.
- 15) Stahl u. Eisen 47 (1927) S. 839/41. 及 R. v. Seth の未發表報告.
- 16) Stahl u. Eisen 55 (1935) S. 962/64.
- 17) 獨逸國特許 594,116; 1932 年 4 月 7 日公表.
- 18) " 616,597; 1931 年 7 月 19 日公表.
- 19) Sozial Rekonstruktion u. Wissenschaft (1932) Nr. 3, S. 99/105.