

技 術 資 料

高チタン磁滓の製造に就て

六 城 雅 悌*

PRODUCTION OF HIGH TITANIUM SLAG

Tsuneyoshi Rokujo

Description was made on the development of titaniferous magnetite smelting, and the properties of high titanium slag. The present states of high titanium slag making were also mentioned.

I. 緒 言

最近チタニウム工業の進歩と共にその原料として高チタン磁滓の製造が論議されている。従来チタン白、金属チタン及びフェロチタンの原料として次の鉱石が利用されている。

- (a) 金紅石 (Rutile)
- (b) チタン鉄鉱 (Ilmenite)
- (c) 含チタン磁鉄鉱 (Titaniferrous magnetite)

(b) 及び (c) は本質的に異なるものでなく、(c) はイルメナイトが磁鉄鉱中に固溶体又は混晶として含有され酸化チタン含有量の低い鉱石である。

チタン白顔料としては殆どイルメナイトが使用されて居り、ルチルは硫酸と反応が難しく、又含チタン磁鉄鉱はチタン品位が低いので何れもそのままでは経済的処理が困難である。

金属チタン工業に於てはクロール法の原料として $TiCl_4$ を製造するに当り、主にルチル又は粗 TiO_2 が使用されている。塩素は著しく反応力が大なるため、Fe, Al, Si 等の不純物も総て塩化されてしまうので、イルメナイトや含チタン磁鉄鉱の如く酸化鉄含有の多い鉱石は不利であり、 $TiO_2 > 92\%$ のルチル精鉱や硫酸法によつて製造した酸化チタンが使用されるのである。

チタニウムは地殻を構成する金属元素としてはマグネシウムに次ぎ第4位にあり資源的には豊富な金属であるが、実際の鉱床としては良質のルチルやイルメナイトは比較的少く、必然的に含チタン磁鉄鉱の如き貧鉄を処理することが問題となる。含チタン磁鉄鉱は酸化鉄を多量

に随伴せる低品位イルメナイトと考えることが出来、その鉱床は世界的に相当豊富であり、我が国の砂鉄鉱床も之に属することはいう迄もない。

従来含チタン磁鉄鉱はその製錬が困難であり、製鉄原料としての価値にも乏しかつたが、良質の鉄鉱石資源に乏しい我が国としてはこの鉄源としての利用が種々研究されていた所へ、チタン工業の進歩とも相俟つて、これの完全利用が重大なる問題となつた。即ち TiO_2 含有量はイルメナイトより遙かに低く、8~30% であるが、之を製錬して銑鉄を回収すると同時に TiO_2 を磁滓中に富化せしめ、この高チタン磁滓をチタン原料として利用する試みが研究されるに至つた。勿論初期の目的はチタン白顔料の原料として略々イルメナイトに匹敵する TiO_2 約 45%~50% の硫酸処理の可能なる磁滓の製造にあつたが、最近では TiO_2 65~75% の磁滓を $TiCl_4$ の製造原料として供給することも重要な問題と考えられ、高チタン磁滓製造の企業化が真剣に論議されている。本稿は斯る事情に鑑み高チタン磁滓の発達過程とその技術上の諸問題を略述し、併せて本邦に於ける高チタン磁滓製造及び研究の現状を紹介するものである。

II. 含チタン磁鉄礦の製錬に就て

1. 含チタン磁鉄礦

含チタン磁鉄鉱は岩漿の冷却に当り Fe 及び Ti の酸化物が優先的に晶出し、その間隙を脈石が充填して招来されるもので、岩漿の成分、冷却速度、母岩の性状等に

* 工業技術院通産技官

より組成を異にする。TiO₂ はイルメナイト FeO·TiO₂ の形で磁鉄鉱中に固溶し、或は混晶として磁鉄鉱マトリックス中に格子状に介在する。斯る鉱石は磁石成分として少量のイルメナイト及び磁鉄鉱の単体粒子を含むが、多くはイルメナイトと磁鉄鉱の固溶体又は混晶であり、磁鉄鉱の一部は酸化が進行して赤鉄鉱化するものも多く、TiO₂ 量も8~30%の如く鉄床により著しく異なる。本邦砂鉄鉄床も全く同様の成因によるもので、その母岩が風化崩壊し天水の作用により流出し脈石との比重差により自然に富化され集積されたものである。

斯る鉱石は後述の如く製鉄作業に著しく障害をもたらすため製鉄原料としての価値に乏しく、一方角閃石、柘榴石、輝石等の如くイルメナイトの比重(4.4~4.6)及び磁性に近接する金属珪酸塩を含有する機会が多いので選鉱によるイルメナイトの富化に種々の困難が伴い、その完全利用を阻害されていたことは否めない。高チタン鉄床の製造は斯くの如き含チタン磁鉄鉱即ち磁鉄鉱に富む低品位酸化チタン鉄石の処理に対する一方法ということが出来る。

2. 含チタン磁鉄礦製煉の歴史的變遷

含チタン磁鉄礦の製煉には著しい困難を伴う。A. J. Rossi²⁾ は鉄床中の塩基含有量が僅かに変化しても鉄床の融点が著しく変化し、含チタン鉄床中の酸性成分と塩基性成分(Al₂O₃ は塩基として取扱う)の酸素の比が4:3の場合にのみ低融点の鉄床を得るとしている。O. Simmerbach は5~10%TiO₂ の磁鉄礦の製煉に於てこの鉄石を30%使用せるに、2~2.5%のTiが鉄床中に還元され、ドロマイトを添加せるも鉄床の溶融状態が不良であり、ワークス比を上昇せしめて温度の上昇を計れば必然的にTiの還元が増加し高炉製煉に著しい障害を伴うことを報じている。又鉄床中のTiO₂が2%以下ならば何等支障なく高炉操業を行い得るといふ。又斯くの如き正常操業に於けるTiO₂の還元は僅少であり、通例のワークス比では鉄床中に0.2~0.3%Tiが含有されるにすぎず³⁾、Tiの還元が増加するときは必ず高炉操業に困難を伴うことは周知の事実であつた⁴⁾。

我が國に於ける含チタン磁鉄礦の製煉は砂鉄製煉と密接不離の関係にあることはいう迄もない。タタラ吹と称せられる古代製鉄法はTiO₂、P₂O₅、Cr₂O₃等の少い酸性母岩に胚胎せる所謂酸注砂鉄を原料とし冷風木炭還元を行う直接製鉄法であつた。この時代はTiO₂含有量が多く、P₂O₅、Cr₂O₃等の有害不純物を含む塩基性砂鉄は無価値の存在であつた⁵⁾。大正年間にはタタラ吹を改

良した小型木炭高炉による製煉が行われるに到つたが、タタラ吹と同様酸性鉄床による木炭還元であり、塩基性砂鉄の処理は困難であつた。

塩基性砂鉄は安山岩、斑岩等の如く塩基性母岩に胚胎したものでTiO₂含有量が8~30%に達し、含チタン磁鉄礦の性状を呈するものである。本邦に於ける塩基性砂鉄の製煉は比較的最近のことであり、假炭高炉への混装入や電気炉製煉等の方法が大戦前より実施されているが、何れも操業に多少の困難を伴つていた。

要するに高炉製煉に於てはTiO₂含有の故にシャフトに於ける間接還元が著しく困難であり⁶⁾、更に朝顔部以下の高温に於て溶滓中のTiO₂の一部が還元されてTiC又はTiNの如き高融点の化合物を生成し、鉄床の流動性を低下せしめ所謂“Bear”と称する半溶融物を作り炉床が上り遂には操業不能となるのである⁷⁻⁹⁾。斯る現象は塩基性砂鉄の電気炉製煉に於ても同様であり、熔銑と溶滓の境界附近に半溶融状態の炭化物を生成して操業困難となる。過去の砂鉄製煉の電力消費量は4000~5000KWH/t Pigを示した。

3. 含チタン磁鉄礦製煉の現状

TiO₂を含有する鉄礦石の製煉に於ける上述の如き困難の解決について種々の研究が行われているが、本邦砂鉄製煉の現況を主体にして最近に於ける製煉技術の進歩を略述しよう。塩基性砂鉄の製煉について組織的発達過程が見られるのは電気炉製煉である。“Bear”の生成を防ぐため低融点の含TiO₂鉄床の研究が盛んに行われたが、岩瀬氏¹⁰⁾は鉄床中のTiO₂を高めてチタン白顔料の原料に使用すると共に安定に熔銑と共存せしめ得る低融点の鉄床として

TiO₂ 55.1%, SiO₂ 15.7%, CaO 12.74%,

MnO 5.37%, FeO 2.71%, Al₂O₃ 7.15%

の鉄床組成を得ており、又次の組成範囲で低融点鉄床の組成範囲を与えている。

SiO ₂	TiO ₂	CaO
27.35~43.22	14.48~20.70	28.85~31.84

FeO	Al ₂ O ₃
3.77~4.92	2.26~3.96

その外梅津、垣内、向山、長谷川の諸氏¹⁰⁾も低融点鉄床組成として類似の組成を与えて居り、一方この問題に関連して含チタン鉄床の平衡状態¹¹⁾の研究も多数報告されている。戦後鉄礦石輸入の困難であつた時代に電気炉製煉は著しい進歩を遂げ、鉄床と熔銑の反応に関する化学冶金学的解析が行われる一方砂鉄の団結、焼結、

レタイジング等の事前処理の研究も行われ、漸く安定な連続製錬が可能となつた。

熔滓中の TiO_2 は CaO 及び SiO_2 の何れにも結合する両性成分であり、特に SiO_2 との結合が著しい。従つて CaO/SiO_2 が 0.8~1.2 程度 (Al_2O_3 5~15%) の範囲では SiO_2 のアクティビティーは TiO_2 のために著しく小となり、 SiO_2 の還元は防止され Si 0.1~0.3% の低珪素銑を得る。この場合鉄滓中の FeO は 3~6% であり、一方 SiO_2 が TiO_2 によつて固定されるために完全な塩基性鉄滓として作用し充分の脱硫能力を有している。 $CaO/SiO_2 > 1.2$ となると遊離状態の TiO_2 が増加し TiO_2 の還元が進み“Bear”の生成を見、操業が困難になる。又 $CaO/SiO_2 < 0.8$ となると安定操業は可能であるが脱硫能力が減殺され銑中の S が増加する。即ち砂鉄の電気炉製錬は CaO/SiO_2 0.8~1.2 に選定して行われている。小型高炉製錬の場合もこの傾向が成り立つ様であるが、幾分低塩基度範囲に安定製錬条件が存在し、脱硫率が劣る様である。

現在本邦に於て行われている砂鉄 (TiO_2 8~14%) の電気炉製錬は還元剤としてコークス (灰分 15~20%) を使用する場合次の如き鉄滓組成を目標として行われており、

CaO/SiO_2 0.8~1.2%, Al_2O_3 5~12%,
 TiO_2 25~35%

電力消費量も 3000KWH 以下に合理化されている。昭和 26 年度の銑鉄生産と砂鉄消費量の関係は第 1 表の通り。

第 1 表

	砂鉄 消費量	銑鉄 生産量	内、特 殊銑	銑鉄 t 當り 消費量	備 考
電気爐銑	98,485	111,679	61,479	1,340	珪砂鉄単味によ る銑鉄は約 5.7 萬噸
木炭高爐銑	13,615	25,015	19,548	695	
廻轉爐銑	13,275	4,082	4,082	3,252	鐵分低き砂鉄 使用
大型熔鐵 爐銑	232,598	約316 萬噸	—	73	裝入の約 5% の砂鉄を燒結 して使用

然しながら今迄のべて来たことは $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系鉄滓に TiO_2 が溶質として存在することを前提とするもので恐らく $TiO_2 < 45%$ の鉄滓に限られよう。チタニウム工業の原料としての高チタン滓を考える場合には、今迄以上の TiO_2 含有量の鉄滓について考えねばならず、更に硫酸、塩素等との反応性についても考慮する必要が

あると思われる。これ等の点に就ては次章で取扱うが、本章は次章への足がかりとして鉄分のみを回収する従来の製錬法について略述したわけである。

III. 高チタン鉄滓の性状

1. 高チタン鉄滓とチタン工業

含チタン鉄滓と熔銑との反応が次第に明かになり安定な製錬が可能となるにつれて鉄滓中のチタン含有量高め之をチタン工業に利用せんとする試みが企図されることは当然である。特に TiO_2 含有量がイルメナイトに較べて低い含チタン磁鉄銑を原料として高チタン鉄滓と銑鉄を製造することは資源的に豊富なこの鉄石の完全利用の一方策として重要である。然しながらチタン工業の原料としての高チタン鉄滓を考えると単にチタン含有量のみならず、硫酸、塩素との反応性が良好であらねばならないという点にも問題がのこるわけである。

2. 高チタン鉄滓の融點

含チタン鉄滓に関する二元系、三元系平衡状態図の研究も前述の如く相当多いが、H. Sigurdson 及び S. S. Cole¹³⁾ は $TiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3$ 系の融點に就て従来の $MgO-TiO_2$ ¹⁴⁾ 系、 $Al_2O_3-TiO_2$ ¹⁴⁾ 系、 $CaO-TiO_2$ ¹⁵⁾ 系の研究を参照し $MgO-TiO_2$ 、 $CaO-TiO_2$ 、 $Al_2O_3-TiO_2$ 及び TiO_2 を四成分にとり融點状態図の概略を決定している。本研究は四元系に於ける初晶面の概略を決定せるにすぎないが、直接高チタン鉄滓の融點推定の一助となる。第 1 図~第 4 図は夫々 $CaO-TiO_2-MgO-TiO_2$ 、 $Al_2O_3-TiO_2-TiO_2$ 系四面体に於ける $Al_2O_3-TiO_2$ 0, 5, 10, 20 モル% に於ける融點状態図を示し、各座標軸は

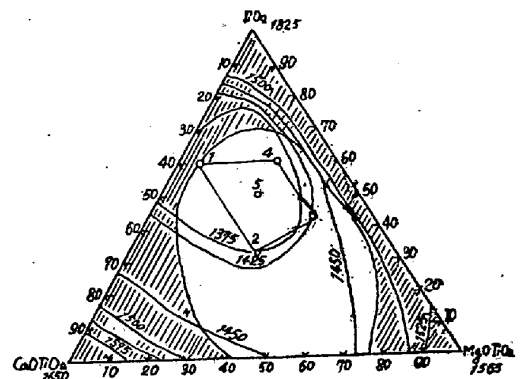


Fig. 1—Melting equilibria for system $CaO-TiO_2-MgO-TiO_2$
Clear area; Fluid zone
Cross hatched area; Viscous zone
Areas 1, 2, 3, 4; Normal slag zone

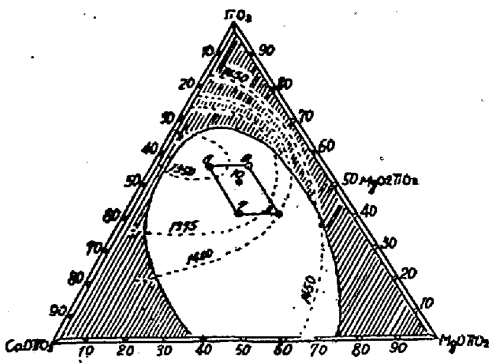


Fig 2—Melting equilibria for system CaO·TiO₂-MgO·TiO₂-TiO₂-Al₂O₃·TiO₂ (5 mol pct Al₂O₃·TiO₂ layer) interpolated from Fig 1 and 3.

Clear area; Fluid zone
 Cross hatched area; Viscous zone
 Areas 6, 7, 8, 9; Normal slag zone

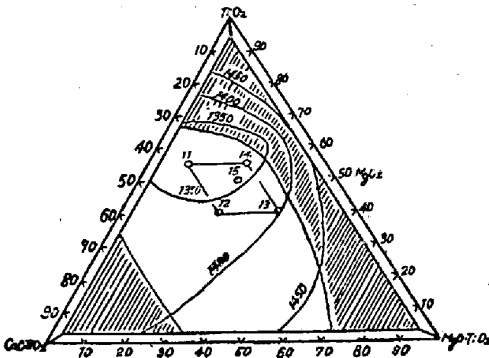


Fig 3—Melting equilibria for system CaO·TiO₂-MgO·TiO₂-TiO₂-Al₂O₃·TiO₂ (10 mol pct Al₂O₃·TiO₂ layer).

Clear area; Fluid zone
 Cross hatched area; Viscous zone
 Areas 11, 12, 13, 14; Normal slag zone

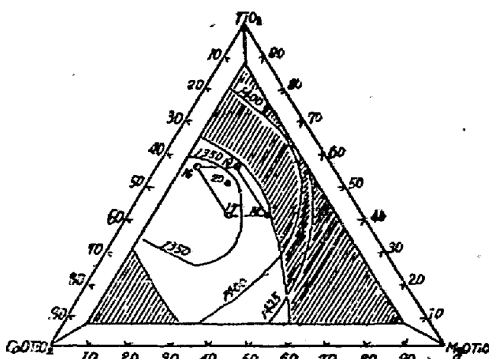


Fig 4—Melting equilibria for system CaO·TiO₂-MgO·TiO₂-TiO₂-Al₂O₃·TiO₂ (20 mol pct Al₂O₃·TiO₂ layer).

Clear area; Fluid zone
 Cross hatched area; Viscous zone
 Areas 16, 17, 18, 19; Normal slag zone

すべてモル%にて示してある。各図に於ける 1, 2, 3, 4 の四辺形は D. L. Armant 及び S. S. Cole¹⁶⁾ が高チタン鉍滓の製造に関する実験より正常なる高チタン鉍滓の組織範囲として附記したものである。図より MgO の添加は明かに融点を低下せしめ流動性に富む高チタン鉍滓に有利であるが、Al₂O₃ の存在は Al₂O₃·TiO₂ 30% 迄特に著しい影響は与えないが CaO·TiO₂ 側の融点の変化が極めて著しいことが知れるであろう。しかしながらこの結果は酸化性雰囲気に於ける融点の測定であるので実際の高チタン滓製造の如く還元性雰囲気で行われ、しかも硫酸、塩素との反応性を考慮せねばならぬものについては別に組成を決定する必要があるかもしれない。

3. 高チタン鉍滓の組織成分

高チタン鉍滓の顕微鏡組織に関する研究は極めて少く如何なる鉍物が現われるか詳細は今後の研究に俟たねばならぬ。通例の冶金鉍滓と異り硫酸処理又は塩化処理の如き過程を経てチタン工業に利用される高チタン鉍滓にとって鉍滓中の化合物の析出状況はそのまゝ硫酸又は塩素との反応性を支配することが当然予想され最も重要な研究課題の一つであろう。

C. H. Moore 及び H. Sigurdson¹⁷⁾ は D. L. Armant 及び S. S. Cole¹⁶⁾ 等の 4 ポンド高周波炉及び 50 ポンド電弧炉による高チタン鉍滓の製造試験に於て得られた高チタン鉍滓の組成について顕微鏡及び X 線分析により考察し、この問題に或る程度の結論を得ている。高周波炉溶解の試料は最終鉍滓のみであるが、電弧炉溶解からは 10 分毎に鉍滓試料を採取し還元の進行を追跡している。何れも黒鉛ライニングを施した炉であり、原料として Baie St. Paul のイルメナイト (TiO₂ 39.7%, FeO 28.6%, Fe₂O₃ 20.6%) を使用した。供試鉍滓の代表的組成は次の如くである。

TiO ₂	Ti ⁺⁺⁺	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S
68.5	5.1	3.1	9.5	7.2	5.4	5.1	0.91
V ₂ O ₅	C						
0.32	0.06						

両氏の研究によればイルメナイトを還元剤と共に加熱すれば約 1000°C で還元が始り、FeO·2TiO₂ が組織に現れ初め、1150°C では約 70% が FeO·2TiO₂ に変化して FeO·TiO₂-FeO·2TiO₂ の共晶により鉍滓は糊状となる。更に還元を続ければ 1450°C で FeO·TiO₂, (Fe, Mg) O·2TiO₂, Ca 又は Mg のシリケートの共存組織となり熔融する。即ち還元の進行につれて FeO·2TiO₂ の Fe の一部は Mg で置換され (Fe, Mg) O·2TiO₂ の形

となり、この程度の還元に於て鍍滓中の FeO は 11~14% である。

更に還元を継続すればイルメナイト $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ は全く消失し $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ と CaTiO_3 及び珪酸塩硝子の共存組織となり FeO 含有量は 7~8% を示す。この場合 $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ は一次組織、 CaTiO_3 は二次組織であり、その間隙に珪酸塩硝子が現れる。然しこれ以上還元が進行し鍍滓中の TiO_2 が 3% 以下となると TiO_2 の還元が起り、 MgTi_2O_3 或いは MgTi_2O_4 の如き低級酸化チタンの化合物を作り鍍滓の粘性が著しく大となり、更に還元が甚しい場合には $\text{Ti}(\text{OC})$ 、遂には TiO の如く炭化物を生成し鍍滓は全く凝固する。かかる還元され過ぎた鍍滓は硫酸に難溶性であるという。又 CaTiO_3 はすべての還元期間を通じて不変の組織を示すという。上述の各組織の分子式は Moore 等が前後の事情より推定して表現したものである。更にこれら各相の反射及び偏光顕微鏡に於ける識別に就て略述しておく。

$\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ から $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ への変化は FeO の還元により FeO の一部を MgO が置換する変化であり、結晶系が同一なるため決定は困難であるが、 Fe が少くなるにつれて暗灰色から灰色に色調が変化するという。 MgTi_2O_3 と仮定した化合物も X線分析による識別は困難であるが、反射顕微鏡下で赤色を帯びた明灰色に見え、 MgTi_2O_4 と仮定せる化合物は暗赤色から紫色に現われ、方形の結晶を示すため識別が容易であるという。

又人工合成により MgO と TiO_2 の比を種々に変化せる鍍滓を作製したが酸化気流中では $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ 以上のチタネートは不可能であり、それ以上 TiO_2 を多量に配合しても $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ とルチルの組織を得るにすぎない。一方還元性気流のもとでは $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ の組織に TiO が良く溶解し $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 12\text{TiO}_2$ に相当する均一組織も得られ、斯くの如く TiO_2 を多量に固溶した $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ は X線分析に於ける d/n が $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ より大となり、 $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ 又は $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ の $d/n=1,876\text{\AA}$ の線が $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 12\text{TiO}_2$ では $1,894\text{\AA}$ を示した。更に斯くの如く 12モルの TiO_2 を含む化合物を 500°C で 2~3hr 酸化すると Fe_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の共存組織に分解するという。

又 Al_2O_3 は還元性雰囲気では 20 重量%位迄 $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ 中に固溶し、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ は組織中に現われず、 Al_2O_3 の固溶につれて、例えば $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ に於

ける $d/n=1,876\text{\AA}$ の干渉線が 20% Al_2O_3 の固溶により $1,854\text{\AA}$ の如く多少小さくなるという。20% 以上の Al_2O_3 を添加すれば $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ が組織中に現われてくる。

CaTiO_3 は常に正方形の結晶をとり、冷却速度の速かなる場合には珪酸塩硝子中に骨格状に現われ、酸化性、還元性を問わず固溶体の生成する如き様子は認められなかつた。珪酸塩はおそらく鍍滓の流動性を助長すると考えられる。

要するに Moore 及び Sigurdson の検鏡した如き鍍滓については、イルメナイトが還元され、 $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ を生成し之に Al_2O_3 及び TiO_2 が相当量固溶し、更に $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ の方形の結晶と珪酸塩硝子が正常な鍍滓組織であり、それ以上還元が進み MgTi_2O_3 、 MgTi_2O_4 が生成すると粘性が著しく、 $\text{Ti}(\text{OC})$ 、 TiO の如く炭化物を析出するに至れば鍍滓は凝固し、斯くの如き還元され過ぎた鍍滓は硫酸処理が困難なることが知られる。又 TiO_2 がチタネートとして鍍滓中に多量に固溶し得るのは $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ の格子の O の不足と置換するためと考えられている。

4. 高チタン鍍滓の電気伝導度

含チタン磁鉄鍍の製錬を電気炉で行う場合熔融鍍滓の電気伝導度が重要な問題となる。熔融鍍滓の電気伝導度の測定は 1940 年以降盛んに研究されているが、従来の研究は鍍滓にイオン溶液の電導度理論を適用し熔融鍍滓の構造の一端を知る目的のために行われたものが多く、二元系三元系等の基礎熔滓系を取扱つて居り、実際の高チタン鍍滓に対しては J. L. Wyatt¹⁸⁾ の研究があるのみであり、最近森氏¹⁹⁾ も含チタン鍍滓に就て測定しているが尙今後の測定に期待せざるを得ない現状である。本稿では高炉鍍滓と高チタン鍍滓の電気伝導度を比較し、J. L. Wyatt の結果を紹介するに留める。

Martin 及び Derge²⁰⁾ は CaO_2 、 SiO 、 Al_2O_3 を純窒素気流の下で黒鉛ルツボで熔融し略々高炉鍍滓と同程度

第 2 表

No.	鍍滓組成			$\kappa \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$			
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	$^\circ\text{C}$ 1600	$^\circ\text{C}$ 1550	$^\circ\text{C}$ 1500	$^\circ\text{C}$ 1450
1	41.7	46.7	11.6	0.817	0.671	0.551	0.442
4	45.0	50.0	5.0	0.730	0.560	0.424	0.327
5	50.0	45.0	5.0	0.671	0.543	0.459	0.350
11	35.15	45.15	19.7	0.383	0.290	0.194	0.129
13	40.15	40.15	19.7	0.297	0.209	0.144	0.098
15	45.1	40.1	14.8	0.248	0.175	0.135	0.090

の組成として、その電気伝導度を黒鉛電極を用い Wheatstone Bridge で測定した。第2表はその結果の一例を示す。電気伝導度は温度の上升、塩基度の増加と共に大となり、Martin は之より脱硫率と流動性の関係、存在するイオン等に就て考察を加えている。

次に J.L. Wyatt¹⁶ は同様に黒鉛ルツボ及び黒鉛電極を用い、0~30,000 ∞ のオッシレーターを使用し交流法により高チタン鉍滓の電導度を測定した。第3表に示す如きイルメナイト、ドロマイト、石灰石、コークスを第4表の如く配合し、実際の高チタン鉍滓に近いものを製造した。高チタン鉍滓の顕微鏡組織は前節でのべた如く (Fe, Mg)O \cdot 2TiO₂ (TiO₂ を固溶)、と CaO \cdot TiO₂ 及び硝子より成つている。

第3表

イルメナイト (%)	ドロマイト (%)	石灰石 (%)	コークス (%)
TiO ₂ 38.70	MgO 1.9	MgO 1.6	F. O 81.5
FeO 28.20	CaO 29.8	CaO 53.1	V. M 11.4
Fe ₂ O ₃ 19.90	SiO ₂ 2.3	SiO ₂ 0.8	Ash 4.1
CaO 0.47	R ₂ O ₃ 2.0	R ₂ O ₃ 0.8	H ₂ O 1.2
MgO 4.00	CO ₂ 44.6	CO ₂ 43.5	S 1.9
SiO ₂ 4.10	H ₂ O 0.4	H ₂ O 0.2	
Al ₂ O ₃ 2.43			
其の他 2.20			

第4表 装入物及び鉍滓分析

装入物	鉍滓組成 (%)	硝子組成 (%)	鉍滓組織 (%)
イルメナイト 100	硝子 16.8	Al ₂ O ₃ 26.2	(Fe, Mg)O \cdot 2TiO ₂ + TiO ₂ 67.6
石灰石 11.1	MgO 7.5	CaO 30.3	CaO \cdot TiO ₂ 15.6
ドロマイト 0.88	CaO 6.5	SiO ₂ 43.5	硝子 16.8
コークス 12.4	TiO ₂ 67.3		
	FeO 1.9		
	計 100	計 100	

第5表は高チタン鉍滓の熔融に於ける温度範囲とFeO%との関係を示し、これより高チタン鉍滓については一定の温度で広範囲の鉍滓組成の測定が困難なることが知られる。第6表は斯かる温度範囲に於ける電気抵抗の測定結果を示し、温度変化に対して最小の変化を示す群は概して FeO% の高い高チタン鉍滓であり、最大の変化を示す群は FeO% の低い群であることが知られる。第2表の高炉鉍滓に比すれば著しく温度による変化が少い。第5図は高チタン鉍滓の FeO 含有量と比抵抗 ρ ohm-cm との関係を示し、FeO 24~35% 及び FeO

8~12% に最大抵抗があり、3~8%FeO では急激に ρ が減少する。

第5表 FeO% と測定温度範囲

FeO (%)	熔融點 (°C)	蒸發點 (°C)	FeO (%)	熔融點 (°C)	蒸發點 (°C)
30~35	1300	1370	12~14	1400	1535
27~30	1305	1395	10~12	1425	1540
24~27	1350	1435	8~10	1440	1600
21~24	1350	1475	6~8	1450	1600
18~21	1385	1505	4~6	1460	1700
16~18	1385	1520	2~4	1460	1700
14~16	1390	1525	0~2		

第6表 高チタン鉍滓の電気抵抗に及ぼす温度の影響

FeO (%)	最小変化		最大変化		電気抵抗
	温度 (°C)	電気抵抗	温度 (°C)	電気抵抗	
20.32	1458	0.799	10.46	1498	0.823
	1450	0.798		1484	0.824
	1437	0.799		1475	0.826
	1423	0.792		1471	0.833
	1418	0.794		1458	0.842
	1416	0.797		1448	0.854
	1411	0.799		1440	0.865
	1408	0.798		1432	0.862
	1405	0.798		1420	0.859
	1403	0.796		1408	0.858
19.89	1399	0.798	9.50		

第5図の比抵抗 ρ ohm-cm を電導度 κ ohm⁻¹cm⁻¹ に換算し第2表と比較すれば容易に知られる如く高チタン鉍滓は熔融状態に於て通例の製鉄鉍滓に比し著しく電導度が高く、少くとも5~50倍の値を示すことが推定される。換言すれば電気炉にて高チタン鉍滓を製造するに当つては普通の TiO₂ を含まない鉍石の場合にくらべて低電圧若しくは電極間隔の延長が合理的なることが推察されるであろう。然しながら Wyatt の測定は黒鉛ルツボ及び黒鉛電極を使用しイルメナイト

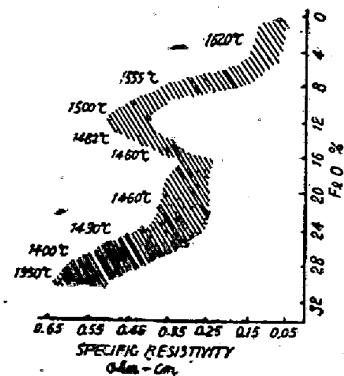


Fig 5—Specific resistivity of titanium slags as a function of FeO content.

と造滓剤及び還元剤を装入し、生成せる鍍滓を直接測定の対象とするもので、かくの如き還元性雰囲気にて FeO 含有量の相当大なる鍍滓を取扱つており、完全に信頼し得るや否や問題であり、今後の詳細な研究が要望される。

5. 高チタン鍍滓と硫酸の反応性

従来チタン白の製造には専らイルメナイトが使用されているが、これは濃硫酸と反応せしむる際 FeO が硫酸に侵されて気孔性に富む様になり水を加えた場合よくチタンが溶出するためである。ルチルは純 TiO_2 鍍滓であるが、かかる作用が無く反応時間の延長と硫酸消費の増大をもたらす。高チタン鍍滓の硫酸に対する溶解性に就ては、一、二の研究が報告され、又後述の如く酸化チタン業者と電気鋳業者に於ても研究されつゝある。

尾崎、藤原両氏²¹⁾は砂鉄を還元し第7表の如く TiO_2 40~50% 及び 65~70% の高チタン鍍滓を熔製し硫酸に対する溶解性を実験した。

第 7 表

	No.	SiO ₂	T.Te	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
TiO_2 40~50% 鍍滓	1	14.67	7.69	6.03	5.45	5.07
	4	14.10	22.75	8.94	2.41	5.09
	6	16.08	9.97	7.95	2.32	4.82
TiO_2 65~70% 鍍滓	11	9.87	2.51	6.23	0.65	4.85
	12	9.82	3.63	—	—	—
	13	—	2.51	—	—	—

	No.	MnO	TiO_2	$V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$
TiO_2 40~50% 鍍滓	1	1.61	48.90	0.65
	4	2.11	31.85	0.87
	6	—	45.60	—
TiO_2 65~70% 鍍滓	11	—	72.31	0.24
	12	—	69.11	—
	13	—	65.92	—

TiO_2 40~50% 鍍滓では一般に 80% 硫酸に最もよく溶け、90% 硫酸では逆に溶解率が低下し、80% 硫酸の場合 8hr で 86.02% TiO_2 の溶解率を得た。又粒子の小なる程初期の溶解速度が速であり、硫酸の温度は高い程よいが 160°C 以上になると多少発煙し Ti が加水分解してチタン酸を析出する恐れがあり、120°C を最適としている。しかしイルメナイトの溶解率 96~100% に比すれば溶解率は低い。

TiO_2 65~70% 鍍滓は著しく難溶性であり、75% 及び 94% 硫酸に対し 7hr 後 60~64% の溶解率を示すにすぎず温度の上昇も効果が少い。この鍍滓に磁硫鉄鍍を 10~30% 添加し 500~700°C に酸化焙焼するも効果が

なく、 Na_2SO_4 10~30%、900~1000°C の加熱では逆に溶解率が低下し、 $NaCl$ 10~20%、900~1000°C の処理も無益だつた。しかし Na_2CO_3 は著しい効果を示し、 Na_2CO_3 30%、900°C × 2hr の加熱では 95.93% の溶解率を示した。

北越電化(株)は青森県産砂鉄 (TiO_2 28.5~32.9 Fe 37.5~43.5 SiO_2 3.5~10.5) より TiO_2 50~75% 鍍滓を熔製し硫酸に対する溶解率をしらべたが、鍍滓中の TiO_2 % は溶解率に相関性を示さず、鍍滓の酸化増量%と溶解率の間に高度の関係を有することを報じている。酸化増量とは鍍滓 5g を磨細後磁性ルツボに入れ 5kW マツフル炉にて 900°C ± 20°C × 4hr 加熱後の増量で、鍍滓中に含有される Ti 低級酸化物の量に関係する量であるが、この酸化増量の多いもの程溶解性が不良であるという。

又チタンスラグ技術懇談会(昭和 28 年 4 月 8 日)に於ける発表²²⁾によれば、小山氏は米国の高チタン鍍滓使用状況につき、 Ti_2O_3 の形のもものが初めから鍍滓中に存在すると溶解が困難になるが収率が高くなる。即ちニュージャーシージンク会社の研究結果によれば Ti_2O_3 20% 以上のものゝ収率は 98% であるといつている。これに反し有山氏は国内の高チタン鍍滓使用の結果として、 Ti_2O_3 20% 以上あるものは実際問題として溶かすににくい、又 TiO_2 % が高くなると硫酸の消費量は減ずるが 65% 以上になると溶解しにくくなるといつている。しかしながら鍍滓の製造方法が異なるかもしれず、又組織学的の比較がなされていないので、このまゝを信ぜられるか否かは疑問であろう。

高チタン鍍滓が硫酸とよく反応しイルメナイトに匹敵する溶解率を示し、磷、クロームの如き有害元素含有が少ければチタン白原料として拒否される理由は無く、問題は単に価格の問題にならう。初期の高チタン鍍滓がきらわれた理由は安定なる製鋳作業の困難なることは勿論、その溶解性が不良でしかも変動の甚だしいことに起因することは明かである。我が国に於ても現在の高チタン鍍滓は溶解性の不同その他品質が不良の例が多い。

高チタン鍍滓と硫酸の反応性に関する基礎概念を要約すれば次の如くい得るようである。

(1) TiO_2 は還元性雰囲気にてのみチタネートとして鍍滓中に多量に固溶し、酸化性雰囲気の下では $MgO \cdot 2TiO_2$ の如きチタネートの他にルチル又はアナターゼとして遊離の TiO_2 が組織中に現われ、これが硫酸と反応し難い。即ち鍍滓組織中にルチル或はアナターゼが現われてはならぬ。

(2) 溶解性の良好なる高チタン鉱滓は $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ の組織を主体としこの中に多量の TiO_2 が固溶せる状態にあり、若干の $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 及び珪酸塩ガラスを含む。成分的には FeO 含有量が 4~8% の如くやゝ高く、 Ti^{+++} がある程度存在する方が良いといふ。

(3) 鉱滓中の FeO が減少し Ti^{+++} が著しく増加すれば鉱滓の粘性が大となり操業上の困難が多く、炭化物を生成し硫酸と反応し難くなる。即ち還元され過ぎは不可。 FeO , MnO 等の鉱滓成分は鉱滓の過還元を防ぐと共に硫酸と反応し多孔質になるため、或る程度の含有は Ti の溶解率を高めるものと考えられる。

(4) シリケートは鉱滓の流動性を助長するが、多量の存在はチタネート粒子間隙を充填し凡らく硫酸との反応性を害するであろう。 MgO の添加は鉱滓の融点の低下と安定なるチタネートを作るために必要なようである。

以上の概念は勿論諸文献、諸発表よりの推論であり、高チタン鉱滓の性状と反応性との関係については尙今後の詳細なる研究に俟たねば完全なる説明は困難である。しかし何れにせよ高チタン鉱滓は Na_2CO_3 処理の如く高価な中間処理を行わず直接そのまゝ硫酸と反応しうる状態で製造される傾向にある。又鉱滓の急冷等の処理は鉱滓の粒度調節等には有利と考えられるが、硫酸との反応性についても研究が進められることが望ましい。

6. 高チタン鉱滓と鹽素の反応性

塩素は著しく反応力が強く Fe , Si , Al , Mg , Ca 等殆どすべての不純物は塩化物を作り、 TiCl_4 と凝縮温度を異にするため反応容器やパイプを閉塞する恐れがあり、又塩素の消費量を増加させる。従つて TiCl_4 の原料としてはルチル精鉱又は粗製酸化チタンを用いる場合が多い。

従つて高チタン鉱滓を直接塩化することの可否は塩化炉の操業に支障のない程度の不純物含有量なるや否や、塩化反応がルチル程度に進行し得るや否やにより定まり、主として TiO_2 含有量の出来るだけ高い鉱滓の製造が重要な問題となるであろう。勿論塩化速度が速に低温で進行することが望ましい。

TiO_2 の塩化は 700°C 以上の高温を必要とし塩化装置の浸蝕が著しい。従つて TiO の如く低級酸化物を製造し²³⁾、これがルチルに比し化学的にアクティブな点を利用し低温塩化を企図せる例があり、或は又 TiC が塩化容易なることよりルチルを O で還元して使用することも

研究されている。

C. H. Gorski²⁴⁾ は 76.19% TiO_2 , 5.65% Fe_2O_3 , 4.18% SiO_2 , 2.88% Al_2O_3 のルチルを石油コークスと混合し水と糖蜜を粘着剤としてペーストを作り、黒鉛ルツボを用いて高周波電気炉で $1050\sim 1400^\circ\text{C}$ に 30 分加熱し、空気を絶つて冷却し、之を塩化して還元程度と塩化難易の関係を実験している。

第 8 表 還元後のルチル成分

No.	還元温度 ($^\circ\text{C}$)	Ti%	Fe%	結合炭素 (%)	遊離炭素 (%)
1	1400 $^\circ\text{C}$	52.0	5.8	2.8	2.2
2	1300	51.5	4.5	2.4	1.4
3	1200	49.8	4.4	2.1	3.8
4	1100	48.7	4.7	1.7	4.2

第 9 表 鹽化試験結果

No.	還元条件	鹽化条件	残渣分析			TiCl_4 収率 (%)
			Ti (%)	Fe (%)	T. C. (%)	
10	1300 $^\circ\text{C}$	500 $^\circ\text{C}$ 7hr	2.0	0.9	59.1	98.3
	13% 過剰 コークス					
11	1200 $^\circ\text{C}$ 75% "	200 $^\circ\text{C}$ 5hr 20min	8.1		48.8	91.1
12	1400 $^\circ\text{C}$ 11.2% "	500 $^\circ\text{C}$ 5hr	1.6	2.8	38.7	98.2
13	1000 $^\circ\text{C}$ 13% "	500 $^\circ\text{C}$ 3hr	15.2		43.2	79.9
14	1200 $^\circ\text{C}$ 13% "	500 $^\circ\text{C}$ 7hr 20min	4.0	1.7	49.5	96.3

コークスの量はルチル中の TiO_2 が TiO に還元されるに必要な固定炭素の当量を算出しコークス中の灰分を考慮してその量を定め、それ以上の添加量を過剰コークスと名づけた。第 8 表より知られる通りルチルは還元により酸素を失い、 Ti の%は還元温度の高い程僅かに高く、結合炭素も増加している。塩化試験結果は第 9 表の如く還元温度が高い程 TiCl_4 の収率は良好であるが、過剰コークスの添加はあまり影響を示していない。何れにせよルチルを O で還元すれば 500° 以下の低温塩化が可能であり 200°C に於ても 90% 以上の収率を示すことがわかる。

高チタン鉱滓の組織成分と塩化反応の関係に就ては尙今後の詳細な研究を必要とするが、諸研究より TiCl_4 の製造原料として高チタン鉱滓の具備すべき条件は次の如く考え得るであろう。

- (1) TiO_2 含有量が高い程不純塩化物の生成が少く、塩素消費量も節約し得る。又 Ti の酸化物は低級酸化物程塩素と反応し易い。
- (2) $\text{Ti}(\text{OC})$, TiC の如く炭化物の生成は何等塩化反

応の障害とならず、逆に塩化速度が大となる。即ち過還元は $TiCl_4$ の製造に有利である。しかし製錬の難易は別問題である。又過還元磁滓程塩化温度が低下し、一般に高チタン磁滓はルチルよりも還元が進行せる状態で製造されるため、ルチルより低温で塩化が可能であろう。(大阪チタン(株)は高チタン磁滓の直接塩化を $200\sim 300^\circ C$ で行っていると聞く。)

(3) CaO 、 MgO 等の磁滓成分は $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ としてレトルト内に残留し、塩化温度の低い場合には $AlCl_3$ にも同様の作用が考えられる。これ等の塩化物に就ては必要に応じレトルトより流出せしむるか、適当な掻出装置を附する等の装置上の工夫が必要であろう。 CaO 、 MgO は高チタン磁滓に対する融点の低下、チタネートの生成に不可欠であるが、之等の不純物の塩化による操業上の煩雑さは考慮しておかねばならぬ。磁滓の組織成分と塩化温度の低下等により不純物の塩化がどの程度防止しうるかは未だ明かではない。

7. チタニウムマットによる $TiCl_4$ 及び TiO_2 の製造

高チタン磁滓と趣を異にするがチタンの硫化物より成るマットを製造し、これより $TiCl_4$ 、 TiO_2 を製造せんとする試みが報告されているので、工業化されているわけではないが概略を紹介しておこう。

Ti と S の化合物が極めて低温で塩素と反応することは M. Picon²⁵⁾ により早くから認められている。Knickerbocker, Gorski, Kenworthy 及び Starliper²⁶⁾ は低品位ルチルの一処理法として之にパイライトとコークスを加えて熔融し、 TiS_2 を主成分とするマットと S 含有の高い銑鉄とを製造し、これを原料とする $TiCl_4$ 、 TiO_2 の製造法について実験している。ルチル 35~55%、パイライト 55~35%、コークス 10% の配合で $1500\sim 1550^\circ C$ でチタンマットが得られる。

このマットに塩素を反応せしめて粗 $TiCl_4$ が製造されるが、レトルトとしては 25%Cr、12%Ni の不銹鋼がよく、又炭素粒を配合する必要はない。反応は $200\sim 220^\circ C$ 4hr で充分という。粗 $TiCl_4$ は $TiCl_4$ と $TiCl_4 \cdot SCl_4$ の混合物と考えられ黄色を呈し、Ti 17~21%、S 4~6%、 C_2 67~75% の分析値を示した。第 10 表はマット分析例と塩化試験結果の一例を示す。又マットの下に生成する銑鉄は次の組成を有する。

2.5~2.7% C 、1.3~2.0% Ti 、1.8~2.7% S 、相当量の S が粗 $TiCl_4$ 中に含まれるが、 $TiCl_4$ と SCl_4 の沸点の差は僅かに $0.8^\circ C$ のため分離がむづかしく、能局

第 10 表 チタニウムマットの塩化試験結果

	マット成分				マット製造に於ける 配合比と反応条件	鹽化に於ける收率	
	Ti	Fe	S	C		Ti	Fe
5	33.5	26.0	31.4	2.8	ルチル35, パイライト55, コークス10 反応 $1550^\circ \times 1hr$, 在爐7hr	65.8	82.9
6	48.5	8.6	19.6	2.4	ルチル55, パイライト35, コークス10 反応 $1550^\circ \times 1hr$, 在爐7hr	63.7	90.4
7	39.5	17.1	22.8	3.1	ルチル49.4, パイライト38, コークス12.6 反応 $1550^\circ \times 1hr$, 在爐 $4\frac{1}{2}hr$	66.0	88.5

バルミチン酸、ヤシ油脂脂肪酸、オイレン酸等と混合し徐々に加熱し、脂肪酸が SCl_4 により塩化され遊離の S を生成し、この塩化生成物の沸点が相当高いことを利用して蒸溜し $S < 0.02\%$ の $TiCl_4$ を製造し得たという。

更にチタンマット中に鉄の多いことも塩素消費の原因となつてはいるが、これに対しては溶解中に Si を添加しマット中に SiS_2 を生成せしめ Fe を低下せしむる方法が効果ありといつている。

斯くの如きチタンマットの処理は塩化温度が僅か $200^\circ C$ にすぎず、反応が強い発熱反応なる点で有利であるが、 $TiCl_4$ の収率が 65~81% の如く著しく低く、精製に特殊の方法を必要とする点に不利があり、特にクロール法による金属チタン中の微量な S が如何に影響するか注意を払う必要がある。

チタンマット (43.0% Ti , 16.11% Fe , 20.2% S , 4.8% O) を $200\sim 250^\circ C$ で 1~2hr, 100% 硫酸と混合加熱し冷却後水で浸出した所 98.6% のチタン回収率を得た。Knickerbocker 等はチタンマットはイルメナイトに比し鉄分が少なく鉄は銑鉄として利用可能であり、抽出液からの $FeSO_4$ 除去の工程が省れるのでイルメナイトの硫酸処理より経済的に有利であるといつている。

IV. 高チタン磁滓の製造と技術上の諸問題

1. 高チタン磁滓の製錬反応

高チタン磁滓は極めて最近の所産であり之の製造に関する基礎研究に乏しく製錬反応に対する明確なる説明は困難である。含チタン磁鉄磁の製錬について第 II 章で述べたことは銑鉄の製造を目的とするものである。最近 TiO_2 65~75% の高チタン滓の製造が論議されているがこれは銑鉄よりもむしろ磁滓の製造に重点を置くもので

ある。

D. L. Armant 及び S. S. Cole¹⁶⁾ は 6kW 高周波炉

第 11 表 鐵滓の性状に及ぼす Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ の影響

装 入 物		Baie St. Paul ore 100, CaO 5, MgO 1, C 15				
熔 解 No.		206 ~4	212 ~4	208 ~3	210 ~3	211 ~3
TiO ₂	%	58.7	63.2	95.8	67.5	66.4
Fe ⁺⁺	%	9.2	8.3	4.5	2.5	0.7
Ti ⁺⁺⁺	%	0	0.4	3.3	7.8	8.9
鐵滓組成	CaO·TiO ₂	25	25	30	20	10
	(Fe, Mg)O·2TiO ₂	45	65	60	40	30
	FeO·TiO ₂	20	0	0	0	0
	Ti (O, C)	0	0	0	5	5
	硝子	10	10	10	10	10
	MgO·TiO ₂	0	0	0	25	45

第 12 表 CaO 添加の影響

装 入 物		Baie St. Paul Ore 100, CaO 3~7, MgO 1, C 15	
CaO 添加量		3	4
鐵滓分析	TiO ₂ %	70.5	68.9
	Fe ⁺⁺ %	2.5	2.0
流動性	觀 測	Cinder	Viscous
	豫 想	Sinter	Viscous
鐵物組成	CaO·TiO ₂	10	20
	(Fe, Mg)O·2TiO ₂	80	70
	硝子	10	10
鐵滓計算成分	TiO ₂ %	70.3	69.0
	Fe ⁺⁺	2.5	2.5
	CaO	7.1	8.7
	MgO	8.7	8.5
	Al ₂ O ₃	5.1	5.0

装 入 物		Baie St. Paul Ore 100, CaO 3~7, MgO 1, C 15		
CaO 添加量		5	6	7
鐵滓分析	TiO ₂ %	67.5	62.0	61.0
	Fe ⁺⁺ %	2.5	5.0	4.6
流動性	觀 測	V. Fluid	V. Fluid	V. Fluid
	豫 想	Fluid	Fluid	Fluid
鐵物組成	CaO·TiO ₂	30	40	45
	(Fe, Mg)O·2TiO ₂	60	50	45
	硝子	10	10	10
鐵滓計算成分	TiO ₂ %	67.8	65.0	63.9
	Fe ⁺⁺	2.4	4.9	4.8
	CaO	10.3	11.6	12.7
	MgO	8.4	8.0	7.9
	Al ₂ O ₃	4.9	4.7	4.6

及び 40KVA 電弧炉により高チタン鉄滓の製造試験を行つた。先ず融点の低い鉄滓組成の選定を企図し、H. Sigurdson 及び S. S. Cole¹²⁾ による CaO·TiO₂-MgO·TiO₂-Al₂O₃·TiO₂-TiO₂ 四元系融点の研究を利用した。

第 1 図~第 4 図の 1, 2, 3, 4 の示す四辺形は流動性の良好な製鉄鉄滓の範囲を示し、特に Al₂O₃·TiO₂ が 5, 10 モル%に於ける (第 2, 3 図) 範圍は含チタン磁鉄鉄を原料とする場合の最も典型的な鉄滓である。黒鉛ノツボを用いた高周波炉溶解より第 11~13 表の結果を得た。第 11 表より鉄物組成の変化は Ti⁺⁺⁺ と密接な關係を有し、Ti⁺⁺⁺ が増加する程 MgO·Ti₂O₃ が増加し、更に過還元を受けると Ti (OC) が生成する。鉄滓の流動性は Ti⁺⁺⁺ が増加しても著しい影響は見られないが、Ti (OC) が生成されると急激に粘性を増し凝固する恐れがある。第 12 表は CaO 添加と流動性の關係を示し第 1 図~第 4 図の結果の如く CaO のある程度の添加は融点の低下に不可欠である。第 13 表は之等の実験より決定せる熔剤添加量の最大値及び最小値を示す。之等の結果より鉄滓中に FeO を多少残留せしむることが炭化物の生成の防止即ち鉄滓の流動性の保持に必要なであらう。

第 13 表 流動性鉄滓の生成に對する熔剤の添加範圍

鐵 石		MacIntyre Ore (TiO ₂ 44.6%)		Baie St. Paul Ore (TiO ₂ 38.8%)	
		最 小	最 大	最 小	最 大
装 入 物 配 合	鐵 石	100	100	100	100
	CaC	6	8	4	7
	MgO	1	5	0	3
鐵滓分析	TiO ₂ %	70.8	63.5	67.4	59.2
	Fe ⁺⁺	4.9	4.0	4.2	5.5
	鐵物組成				
鐵滓計算成分	CaO·TiO ₂ %	20	50	25	40
	(Fe, Mg)O·2TiO ₂	70	40	65	50
	硝子	10	10	10	10
鐵滓計算成分	TiO ₂ %	68.9	62.8	69.0	61.8
	Fe ⁺⁺	4.3	3.9	4.3	4.6
	CaO	10.2	12.4	8.7	12.3
	MgO	5.5	10.7	6.8	10.8
	Al ₂ O ₃	4.8	4.5	5.0	4.5
	SiO ₂	6.1	5.6	6.2	5.6

前々章に於て TiO₂ 0~35% 鉄滓に就ては CaO/SiO₂ を低下せしめ TiO₂ と SiO₂ の結合を利用し鉄滓中の FeO 3~7% を保有せしめ、Ti 炭化物の生成を妨げ C 4~4.5% の熔洗が安定に共存し、遊離の CaO により脱

硫も支障なく行い得ることをつべたが、この説明は鉱滓中の Ti が TiO_2 として安定に共存することを仮定としており、 Ti_2O_3 、 TiO の如き低級酸化物の生成に就ては考慮しなかつた。 TiO_2 60~75% の高チタン鉱滓に於ては CaO 、 SiO_2 等が極めて少く一率に上述の如き説明を適用することは困難であり、今後の詳細な研究を必要とするが、従来の研究結果より高チタン鉱滓の製造に就ては次の如き説明が概念的に行い得るであろう。

- (1) TiO_2 60~75% の如き鉱滓は鉱滓の製造に主目的を置くもので銑鉄の品質は第二義的になる。
- (2) SiO_2 の多量の存在は鉱滓の硫酸及び塩酸との反応性に対し不利である。
- (3) 高チタン鉱滓は主として MgO 、 CaO の添加により融点を低下せしめ $(Fe, Mg)O \cdot 2TiO_2$ が還元性雰囲気の下で多量に TiO_2 を溶解し得る点を利用する。即ち FeO が還元されるにつれて MgO が之と置換し次第に $(Fe, Mg)O \cdot 2TiO_2$ を生成しこれが TiO_2 を比較的安定に固定する。
- (4) あまり還元が進行するとチタン炭化物を生成するため FeO をある程度鉱滓中に残留せしめねばならぬ。しかしこの FeO は TiO_2 0~35% 鉱滓の如く安定に 4~4.5% の熔銑と共存することは困難のようであり、又鉱滓の融点が相当高い点からも 0.15~2% 程度の熔銑を得る如き操業を余儀なくされるものとする。従つて還元性雰囲気の高さも TiO_2 0~35% 鉱滓の場合より劣り、且つ CaO の如き脱硫成分も少く脱硫反応の進行はあまり期待し得ないであろう。
- (5) 更に高チタン鉱滓をチタン白及び四塩化チタンの何れに利用するかにより III-5、III-6 にのべた条件を考慮して製錬を行わねばならぬ。

要するに高チタン鉱滓の製錬反応は尙今後の詳細な研究を必要とし、特にその熔銑との反応は如何なる成分の熔銑の製造が可能なるかを決定する重要な問題であり、これにより高チタン鉱滓の経済的価値が大きく支配されることは明かである。

2. 高チタン鉱滓製造上の諸問題

高チタン鉱滓を製造するに当つては今迄のべて来た鉱滓と熔銑との反応についての解析的研究、並びに鉱滓の組織性状と硫酸、塩素との反応性に就ての研究が一番重要である。この徹底的究明がなければ何噸試作しても問題の本質的解明とはならず進歩発展は望めまい。而してこれ等の解決をみた時現場技術的には尙次の如き問題が存在しよう。

ライニングを如何にすべきかは最も困難な問題である。即ち高チタン鉱滓の融点は従来の製鉄鉱滓より高い故に多分操業温度は 1600~1750°C に達するであろう。これに堪える耐火物は仲々見出し難い。マグネシヤやドロモイトは勿論侵蝕に堪えることは不可能であり、黒鉛さえもおかされよう。又黒鉛を用いると熔銑中の炭素が上昇して融点を下げ、高チタン鉱滓と共存出来なくなる恐れもあるかもしれぬ。熔融物とライニングとの反応を防ぐため絶えず装入物を炉壁に沿つて落し所謂セルフライニングの方法も考慮される必要がある。或る文献によれば電炉炉殻中にマグネサイトスタンプし内面に粘度の高い高チタン滓 ($Ti(CO)$ と考えられる) を焼付けクルーシブルを形成せしめて操業、以後電力及炭材を調節し鉱滓によるセルフライニングを施す方法があり、又別の方法として炉側壁にのみカーボンを使い、炉底は蠟石レンガの上に高チタン滓を焼付け、以後電力、炭材量を調節して炉底の厚さを調節しながら操業する方法がある。

我が国で試作されている高チタン鉱滓は電気銑用の開放型エール電弧炉によつてゐるが、或いは高チタン鉱滓の製造に最適か否かは疑問である。従つて電気伝導度に関する基礎研究とも相俟つて、入力、二次電流、二次電圧、電極面間距離、電極炉壁間距離、炉体の設計等の電炉諸元を実験の結果きめる必要があると思われる。

装入物については出来るだけ品位の高いものを使用する必要がある。鉱滓中のチタン含有を高めるためには原鉱石中の不純物を除きチタン品位を高めておくと共に、灰分の少いコークス又は無煙炭、木炭等の使用が大切である。装入物中の TiO_2 % の 2.5~3 倍に鉱滓中に濃縮することが限度であるから、鉱石の TiO_2 % は 25~30% 以上にしておく必要がある。かゝる鉱石はざらにあるものではないから、低品位鉱よりの選鉱の重要性は高チタン鉱滓の製造研究に劣らない。選鉱については従来簡単な磁選或いは比重選鉱と磁選の組合せ等が行われているが鉱石を鉱物組織学的に充分調査の上、比重選鉱、磁選、浮選、静電分離等あらゆる選鉱法について研究し、イルメナイトと鉄を能率よく分離し品位を高める方法を早急に確立しておく必要がある。

諸文献より推察すれば高チタン鉱滓を主目的に製錬する場合は副産物として出てくる銑鉄の品位は硫黄が高くこのまゝでは使用に堪えぬようである。未利用資源の完全利用という点からも、又高チタン鉱滓のコストを下げるためにも銑鉄の回収が重要であり、出来るだけ一次銑でも使用に堪えるものを作る努力をすると共に、簡単な

二次精製法を考える必要があると思われる。

結局これ等の点に留意して安定なる連続製錬を可能とならしめ、チタン白用と直接塩化用と別々に考えて製錬をすべきであろう。

V. 高チタン鑛滓製造の現況

1. 海外に於ける製造の現況

70%TiO₂ 鉍滓の製造を工業化した例はカナダのケベック・アイアン・アンド・チタニウム会社²⁷⁾である。これはセントローレンス河畔のソレルに位し、1948年より約3500万ドルを以てラック・リオ鉍山の開発から鉄道、船舶、送電線、製錬所の設置に至る大建設を行っている。ソレル製錬所にはラック・リオ鉍山の含チタン磁鉄鉍 (Fe 40%, TiO₂ 35%) を処理する一日の処理能力300噸の電気弧光炉5基を有しており、銑鉄と高チタン鉍滓 (TiO₂ 70%) を製造している。この電気炉(24000 KW)は短形型(54'×25')で24'の電極が6本、6¹/₂'おきに一列にならび、220~440ボルトの電力が供給され約3000°Fで製錬がなされる。一基で一日に300噸の鉍石より100噸の銑鉄と130噸の鉍滓が製造される。

鉍石は5/8"以下に破砕され、鉍石100に対し還元剤として無煙炭15の割合で配合され、石灰は使用しない。炉内の銑鉄の深さは12'、熔滓は30~40'である。銑鉄は12時間毎、鉍滓は4時間毎にタップする。銑鉄のS量は非常に高く、熔洗のまま精銑炉に運ばれて石灰石その他のフラックスを窒素ガスと共に添加せしめて脱硫を行っている。窒素は熔剤の加速剤として働き攪拌を充分ならしめて熔洗と鉍滓との反応を親密ならしめるのに役立つという。高チタン鉍滓はすべての耐火物を侵蝕するため装入物を炉壁に沿って装入し(連続装入口76ヶ)塩基性炉壁の保護に務めている。この操業法は1949年に親会社のニュー・ジャーシー・ジンク会社が特許をとつている。鉍石、鉍滓、銑鉄の分析値を次に示す。鉍滓はチタン白原料として販売されている。

鉍石	TiO ₂	T. Fe	P ₂ O ₅	S	Cu	V
	34.8	40.3	0.015	0.32	0.02	0.16
	Mn	Ni	Cr	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
	0.11	0.02	0.08	0.48	2.9	2.8
	SiO ₂					
	3.4					
鉍滓	TiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MnO	
	71.9	8.9	0.25	0.52	0.19	
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S		
	5.2	6.2	5.7	0.22		
精銑鉄	C	Si	P	S	Mn	Ti
	1.13	0.03	0.030	0.61	Tr	Tr

	V	Cr				
	None	0.05				
精銑鉄	C	Si	P	S	Mn	Cr
	1.19	0.15	0.030	0.040	Tr	0.08

小山氏の規察報告²²⁾によれば米国ではチタン白用にソレルの高チタン鉍滓が盛んに使われており、グリデン社は27年6月より、デュポン社は27年10月より使用している。45~46%TiO₂ イルメナイトに比し、71%チタン鉍滓は次の利点がありコスト引下げに役立つしており、Titanium-rich illumenite と呼ばれ賞用されているという。

	原料	硫酸	電力	スチーム用石炭
イルメナイトの場合	2.5 t	3.8 t	940kWH	2.5 t
高チタン鉍滓の場合	1.5 t	2.4 t	780kWH	2 t

2. 我が國に於ける高チタン鉍滓製造の現況

現在電気銑業界の数社が砂鉄よりの高チタン鉍滓の製造研究に着手し一部は販売もされている。第14表に27年度生産実績を示す。3604tなる数字は多すぎるように思えるが、これは試作品を含んだ量であり、全部が出荷されたわけではない。殆どいずれもが試験製造段階であり、高チタン鉍滓の製造に適した炉体の設計、耐火材料の研究等操業技術の確立までには一層の研究が必要であろう。思うに本年初めまでは所謂チタン景気に氣をとられ、各社とも先ぼしりの傾向があり単に高チタン鉍滓を作つてみたというところではあるまいか、酸化チタン業者で高チタン滓を原料としているものは一社に過ぎず、他は品位不同と難溶性の理由で全面的に輸入イルメナイトにたよつている時、出荷の見透しなく多量の高チタン滓を作つたことは賢明とはいひ難いと思われる。

第14表 昭和27年度高チタン鉍滓生産実績
單位 噸

會社工場名	生産実績					
	1/4	2/4	3/4	4/4	計	
日本高周波銅業	八	70	46	18	3	137
盛岡電化	〃	119	158	118	79	474
日曹製鋼	直江津	19	36	17	—	72
北越電化工業	藏王	—	—	189	209	398
東北電化工業	大間々	—	—	56	—	56
新報國製鐵	富山	579	596	441	307	1,925
大阪チタニウム	尼崎	21	26	53	37	139
立正製鐵	〃	—	10	80	—	90
土佐電氣製鋼	高知	—	50	90	173	313
計		808	926	1,062		3,604

第 15 表 高チタン鉍滓サンプル化学成分

チタン鉍滓 メーカー名	チ タ ン 鉍 滓 化 学 成 分 (%)											
	TiO ₂	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
日本高周波 鋼業 八戸	79.87	1.13	5.36	0.63	3.35	5.54			0.118			
盛岡電化	(A) 68.31	11.75	10.40	0.19	4.72	3.79	1.07	0.03	0.12			酸化チタン 中の Ti ₂ O ₃ 9.47%
	(B) 67.74	7.31	8.05	3.37	3.70	4.97	1.58	0.01	1.12			6.25%
北越電化工業 蔵王	73.24	8.71	5.76	tr	5.90	6.35	1.47			0.057	0.410	
	71.94	9.72	6.50	tr	6.50	5.25	1.67			0.108	0.390	
	71.40	8.07	6.82	tr	7.90							
日曹製鋼 岩瀬	66.00	6.94	15.96	4.21	10.10	5.07					0.32	
	66.51	5.30	18.42	2.80	6.85	6.48					0.20	
新報国製鉄 富山	67.32	2.71	7.63	4.88	3.21	6.57	0.94			0.097	0.19	3.45 酸化チタン 中の Ti ₂ O ₃ 17.28%
ケベックの鉍滓成分 (電気銑會社にての分析)	75.68	7.06	5.79	0.51	7.44	6.04			0.215			

る。しかしながら本年4月8日電気銑業者とチタン白業者間にチタンスラグ技術懇談会が設置され、電気銑各社はチタン白業者にサンプル(第15表)を提供し、又ケベック・スラグのサンプル輸入によつて比較検討を行う計画が樹てられて以来、着実なる歩みを示すようになった。この結果は未だ公表されていないが興味ある問題である。尙電気銑業者の中には高チタン鉍滓の研究と並行或いは先行して高チタン精鉍と鉄精鉍を得べく砂鉄の選鉍法の確立をめざして研究が行われ出したのは喜ばしい現象である。

以下簡単に各社別の状況を述べよう。

新報国製鉄(株)(富山工場)

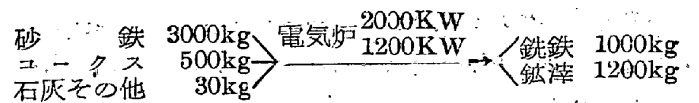
電気銑業界で最も早く高チタン鉍滓(チタライト)を製造し(月産200噸程度)、チタン白用として日本チタニウム(株)に販売している。製品のTiO₂は45%前後であり、TiO₂15%以上の砂鉄より製造している。製錬に石灰石、コークスをなるべく少量使用し少量のソーダ灰と螢石を鉍滓の流動性をますために使用し低温還元の特徴を有する特許(昭和24年、特許番号2411671号)を有している。最近ではTiO₂70%以上の鉍滓の製造も行っている。

同社は青森県小湊鉍山の山砂鉄の開発を計画し、この選鉍方式として特殊の振動汰盤と湿式磁選機による二段選鉍を研究中である。又高チタン鉍滓の製造に電力を節

約する意味から月産500噸能力のトンネルキルンを設置して鉄とチタンを濃縮したスポンジを作り、これを密閉式電気炉で製錬して低炭素銑と高チタン鉍滓を製造せんとしている。

北越電化工業(株)(蔵王工場)

青森県是川砂鉄(Fe 41, TiO₂ 30)を使用しTiO₂70%の鉍滓を27年10月より製造している。配合割合下記のとおり。



電力消費は銑鉄t当り6900KWH要し、2000KW炉による一日の鉍滓生産13tの能率である。還元剤としてはオイルコークス(F.C 86%, 灰分1%, 水分6%)を使用しており、又炭材の形状、粒度、比重、電気伝導度、結晶状態と製錬の関係について研究している。硫酸に対する反応性についてはチタンの低級酸化物に基づくと思われる鉍滓の酸化増量の少ないもの程溶解率が良好であるという。28年度通産省応用研究補助金の交付を受け高チタン鉍滓製造の電炉諸元と硫酸に対する反応性の試験を行う予定である。

日曹製鋼(株)(直江津工場)

高チタン鉍滓の試作も行ったが同社が一番力を入れているのは砂鉄の選鉍方式の確立に関する問題であり、現

在鶴見研究所に於て広範囲な基礎研究を行つている。米国ナショナル・レッド会社の選鉱方式を参考として比重選鉱、浮遊選鉱も考慮中である。

日本高周波鋼業(株)(八戸工場)

同社も高チタン鉍滓の生産の前に砂鉄の選鉱法の確立を心がけ比重選鉱、磁選、静電分離法の組合せを考慮している様である。

大阪チタニウム(株)(尼崎工場)

スポンジチタンを工業化した(月産6t)本邦に於ける唯一の会社であるが、同社は九州地区のTiO₂ 30%以上の砂鉄から木炭を還元剤として高チタン鉍滓をつくり、これを直接塩化している。塩化温度が200~300°Cという低温なところに特徴があり、粗四塩化チタンより四塩化珪素とバナジウムを回収していると聞く。砂鉄及び鉍滓の組成の一例は次の如し。

砂鉄	T. Fe	TiO ₂	SiO ₂	P	Cu	Cr	V ₂ O ₅
	35.34	37.52	7.00	0.07	Tr	0.03	0.25
鉍滓	TiO ₂	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	
	62.69	8.20	4.50	5.63	1.27	2.85	
	CaO	V	P ₂ O ₅				
	4.99	0.54	0.034				

(28年4月平均)

VI. 結 言

チタニウム工業の進歩にともないその原料として高チタン鉍滓の製造が盛んに論議されているので、含チタン磁鉄鉱よりの製錬の方法につき歴史的に述べ、又高チタン鉍滓の性状と製造法について諸文献を要約説明し、最後に現在の製造状況について簡単に紹介した。しかし乍らTiO₂ 60~75%、高チタン滓の製造については熔銑と鉍滓の反応論的研究が不充分であり、又硫酸と塩素に対する反応性についても充分なる基礎研究がない。高チタン鉍滓の製造のためにはこれ等の基礎研究を徹底的に行うことが急務である。更に現場技術に於てはライニング、炉型、電炉操業諸元等今後の研究に俟つべきものが非常に多い。又製錬方式の決定と併行して含チタン磁鉄鉱の選鉱方式の究明により最初からチタニウム含有の多い精鉱を得んとする研究も重要であるし、更に積極的にチタニウム資源の徹底的探鉱を行つて品位の一層高いチタニウム資源を見出すことも必要であらう。

砂鉄は我が国にはめぐまれた資源であるにもかかわらず従来はチタン含有のためにその利用が妨げられていたが、これを鉄源及びチタン源として完全利用することが出来れば、従来の未利用資源は一石二鳥的に重要な価値をもつに到るであらう。

しかし金属チタンという言葉の華かきにつれて唯めくら減産に研究することは避け、問題の本質を腰を落ちつけてちつくり研究する態度が必要である。

最後に本稿をまとめるに当つては充分なる文献のないために幾分の推論を加えざるを得ず、或いは今後の研究の進行につれては間違いとなるものが出るかもしれない事は御了承を請う次第である。

文献の所在その他につき有益な御指導を受けた佐藤良吉氏に感謝する。(昭和28年7月寄稿)

文 献

- 1) J. R. Linney; *Min & Met.* 24 (1949) 480-487.
- 2) A. J. Rossi; *Iron Age* 57 (1896) 354, 464.
- 3) O. Simmerbach; *Stahl u. Eisen* 34 (1914) 672.
- 4) E. Bahlens; *Stahl u. Eisen* 22 (1902) 361.
F. E. Bachmann; *Stahl u. Eisen* 35 (1915) 615.
- 5) W. M. Goodwin; *Trans. Roy. Can. Inst.* 13 (1921) 35.
W. Tillmann; *Stahl u. Eisen* 60 (1940) 469-474.
C. E. Wood, T. L. Joseph & S. S. Cole; *U.S. Bur. of Mines. Rept. of Invest.* 3679(1943)1.
R. Durrer; *Stahl u. Eisen* 40 (1920) 938.
- 6) 依國一; 古來の砂鉄製錬法(昭8)...
- 7) 前田六郎; 和鋼和鐵(昭18).
- 8) 岩瀬慶三; 砂鉄の研究(昭17) 54.
梅津七藏; 鐵と鋼 16 (1930) 297.
- 9) 岩瀬慶三; 砂鉄の研究(昭18).
- 10) 梅津七藏; 鐵と鋼(昭6~7).
垣内富士夫; 鐵と鋼(昭6).
向山幹夫; 鐵と鋼 17 (1931) 595.
長谷川熊彦; 製鐵所研究所研究報告 No. 6
- 11) 西岡卯三郎; 人工鑛物状態圖集.
- 12) H. Sigurdson & S. S. Cole; *Trans. AIME* 185 (1949) 905.
- 13) H. V. Wartenburg & E. Prophet; *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 208 (1932) 373.
- 14) E. N. Bur. *Standards Jnl. Research.* 11(1933) 725.
- 15) H. V. Wartenburg; H. J. Reusch & E. Saran; *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 330(1936-37)257.
- 16) D. L. Armant & S. S. Cole; *Trans. AIME* 185 (1949) 909.
- 17) C. H. Moore & H. Sigurdson; *Trans. AIME.* 185 (1949) 914.

- 18) J. L. Wyatt; Trans. AIME. 188 (1950)989.
- 19) 森一美; 鐵鋼協會 昭 28, 4, 講演.
- 20) Martin & Derg; Trans. AIME. 154 (1949)105.
- 21) 尾崎, 藤原; 電氣化學 12 (1944) 317.
- 22) 特殊製鐵情報 No. 130. 昭 28, 4, 11.
- 23) A. Langier; Ann. Chim. Phys. 89 (1814) (1) 306.
W. Dawihl & K. Schröter; Z. anorg. u. allgem. Chem. 233 (1937) 178—183.
- 24) C. H. Gorski; Trans AIME. 191 (1951). J. of Metals 131
- 25) M. Picon; Compt. Rend. (1933) 197. 1415~1417.
- 26) R. G. Knickerbocker; C. H. Gorski, H. Kenworthy & A. G. Starliper; Trans. AIME, 185 (1949) 785.
- 27) D. I. Brown; Iron Age (1951), Nov. 8. 129. Alvin W. Knoerr; Eng. & Min. JI. (1952) March, 72.

論説御寄稿に際してお願い

御寄稿の際寄稿規程を無視されたものが往々ありまして編集に手間取りますので必ず規程に従つてお書き願います。(寄稿規程は本會所定の原稿用紙に印刷添付)。尙下記の點特に御配慮願います。

1. 原稿用紙は必ず本會所定の用紙又は同一寸法の 400 字詰用紙を御使用のこと。
2. 専門家以外の印刷工, 文選工にも判るように原稿は明瞭に, 特に符号, 数式, ギリシヤ文字等は丁寧明確に御執筆のこと。従つて普通の事務員に清書を命ぜられた時は必ず御点検の上御寄稿のこと。
3. 論文中図表の挿入個所は必ず御指定のこと。
4. 鉄と鋼は國際的なものでありますので英文シノプシスは外人が読んで判るように御推敲御執筆のこと尙, 邦文の**標題及び要約**と英文の**標題及びシノプシス**とは成るべく一致するように訳出のこと。
5. 学位所有の方は原稿に附記されたし。
6. 別刷御必要の方は御寄稿の際原稿に其の旨記載されたし, 発行後の御要求には応し兼ねます。尙, 別刷は実費のお支払を要します。