

d. 挿入方法を改善した試験 3 および 4 では計数率の現われ方がほぼ似ているようである。この結果の解釈は挿入前の出銑の状況などを考慮に入れて検討せねばならない。

IV. 炉体煉瓦の浸蝕の測定

高炉の煉瓦積の際、R I を埋込んでおき、火入後外部より放射能を計測して、煉瓦の浸蝕状況を測定することも最近各所で行われたいるが、当所の例について報告する。

(1) 埋込方法

当所の第 2 高炉（昭和 34 年 3 月 12 日火入）のシャフト部に 4 段にわたって 16 カ所に ^{60}Co が埋込まれた。その位置は Fig. 2 に示す。位置の決定にはつぎの事項が考慮された。

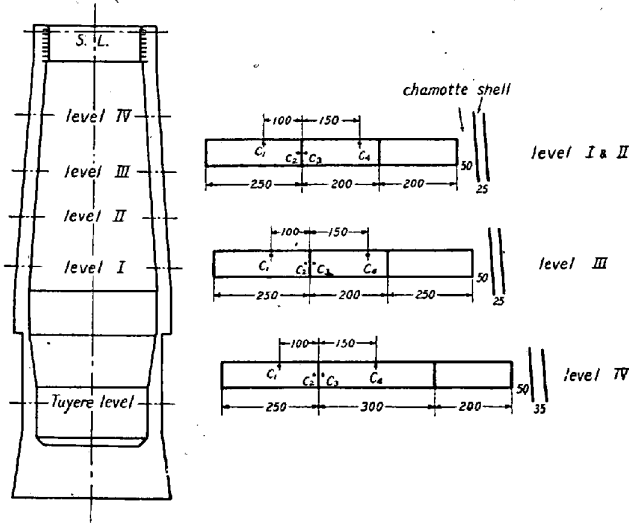


Fig. 2. Position of specimens labelled by ^{60}Co in the brickwork.

a 高さ……作業床より測定し易く、1 段目は煉瓦の熔損する可能性が強い位置であり、2 段および 3 段目は磨耗とガス接触および化学反応を大きく受ける位置であり、4 段目は磨耗と水蒸気の影響を大きく受ける位置である。

b 方向……各段、東西南北。

c 深さ……内壁よりの距離を 4 段階とし、炉内に近いものは冷却箱先の煉瓦の脱落を知るためであり、炉内より遠いものは冷却箱の効果を知るためである。

以上の 3 条件を満たす 4×4 のラテン方格法により位置が決定された。埋込量については研究所において煉瓦の吸収係数および埋込位置の back ground の強さを考慮に入れて、検討した結果 1 mc ということになり、針状の ^{60}Co を 5 mm 径の silica tube に入れ、さらにアルミナの保護管に入れて、煉瓦の孔の中に水ガラスで

もつて封じ込んだ。

(2) 測定結果

R I 埋込場所には煉瓦積の際、鉄皮の外側に印をつけておき、火入後携帯用の scintillation counter を用いて測定を開始した。現在まで煉瓦の熱膨張のため、その位置がずれてはいるが、いまだに脱落したものはない。

V. 総 括

以上当所の高炉の操業や炉体の浸蝕調査などに R I を利用した実例を報告したが、これらの結果を総括するとつぎのごとくになる。

a 炉体の壁付については、成長の測定はできないが R I を用いれば、一たん成長した壁付の脱落を知ることができる。

b 湯留内熔銑分布の測定はまだ予備試験の段階であるが、現在までにも相当興味ある結果が得られており、熔銑の拡散などの研究などに関してかなりの成果が期待できる。

c 炉体煉瓦の浸蝕の調査に R I を用いるのは非常に有効である。

d 今後当所では以上の測定を継続発展させる他に、炉頂ガス中ダスト濃度の測定、その他についても大いに R I を利用すべく研究中である。

(6) ガス還元による砂鉄よりチタン滓および銑鉄の製造(基礎試験)

富士製鉄, 室蘭製鉄所

理博 池野 輝夫・○ 萩原 友郎

On the Manufacturing of Titan Slag and Pig Iron from the Iron Sand with Gas Reduction (Fundamental Test)

Teruo Ikeno, Tomorō Hagiwara.

I. 緒 言

TiO_2 10% 台の砂鉄を電気炉で精錬すると、鉍滓中の TiO_2 は最高 50% 程度で、チタン工業原料用として十分な品質のチタン滓は得られない。もしこれらの砂鉄から品質のよい銑鉄と TiO_2 分 70% 程度のチタン滓とを同時に製造しうるならば、資源活用上きわめて有意義である。

砂鉄中の Ti は titanomagnetite, ilmenite などの形で入っており、磁選すると尾鉍中に ilmenite らが得られ、再選鉍により Ti 源として回収されるのは周知の通りである。一方精鉍中には magnetite, titanoma-

gnetite, 磁性 ilmenite などが入り, TiO_2 分としては最高 15~16% である. しかしこれを粉碎後再磁選し片刃等として含まれる Fe, Ti 分以外の不純物を極力除いた後, 熔剤を加えずに鉄を分離できたとすると, 鉍滓中の TiO_2 は計算上原鉍中の 5 倍以上に濃縮され, TiO_2 12~14% の砂鉄を使用すれば TiO_2 60~70% のチタン滓が得られることになる. ここに問題となるのは脈石類の磁選除去により, 鉍滓の熔融点および熔融時の粘度が高まり, 通常の電気炉精錬法では, 還元中発生するガスの逸出および生成金属鉄の分離が容易に行なわれず, 精錬が困難となることである. しかし製鉄所で多量に得られるコークス炉ガスなどを用いて砂鉄をあらかじめ還元してから熔解すれば, この難点は大部分除かれよう. 以上の観点から筆者らは TiO_2 分の低い砂鉄から高チタン滓と品質のよい銑鉄を同時に製造する方法について, 基礎研究ならびに工業化試験を行い, おおむね目的を達したので, 本報においてその基礎試験について報告する.

II. 基礎実験

砂鉄を粉碎後デビス磁選試験機にかけると, 乾式磁選では 100mesh 程度の粉碎度が適し, 湿式磁選では 200 mesh 程度が最良の成績を示す. また乾式よりも湿式の方が精鉍品位, 同歩留共に良好である. 成分的には, SiO_2 , CaO は容易に 1% 以下に下げられたが, MgO , Al_2O_3 はわずかししか除かれず, P は若干低下した. つぎに工業用磁選機としてグレンダール型を用いて磁選すると, デビス試験機の時に近い成績が得られたが, 2 回くり返して磁選することは効果がなく, 給鉍量を少くして丁寧に 1 回磁選する方が有利であることがわかった.

この磁選精鉍をガス還元するのであるが, 粒度が細かいのでペレット化した. 結合剤には添加による不純物の増加を防ぐため可燃性成分を主体とするものとして糖蜜または製紙パルプの廃液(主成分リグニン)を使用し,

10~15 mm に製団した. これを熱天秤式還元試験機により, 1 kg 宛 20 l/mn の水素で還元試験を行つたところ, TiO_2 10% 以下の比較的 TiO_2 の低い砂鉄では 900°C 2 h の還元で, 90% 以上の還元率が得られたが, TiO_2 10% 以上の砂鉄では 80% しか還元されなかつた. しかし酸化焙焼すると還元性は向上し, 800°C, 2 h の還元で 90% の還元率が得られ, 700~800°C における還元速度の向上が顕著である.

以上は H_2 による還元結果であるが, コークス炉ガスで還元する場合には, 含まれる炭化水素類が還元力弱く, かつ分解して炭素を析出し悪影響をおよぼすので, このままでは使用し難く, Ni 触媒を用いて変成した. すなわち, コークス炉ガスに水蒸気を加え, 800~850°C で触媒層を通過させると, H_2 65~70, CO 20~23, CO_2 <1, CH_4 <2, $CmHn$ <0.2, bal. N_2 の変成ガスが得られる. このガスで前記砂鉄ペレットを還元した所, H_2 の場合に近い成績が得られた. 還元された砂鉄は, 含まれる鉄分の 80~90% が金属鉄となつてゐるが, 温度が低いので凝集せず, 形態は原形のままである. したがつて機械的に分離することは不可能で, 熔解せねばならない. TiO_2 10% 程度の砂鉄を原粒度で磁選し, H_2 還元後単味で熔解すると, 1400~1450°C で容易に熔融分離し, 鉍滓中の TiO_2 は 40~50%, 熔融点は 1350°C 付近である. ところがこの砂鉄を粉碎後再磁選し, 同様の方法で熔解すると, 1500°C 以上に加熱しても熔融しなくなる. そこでペレット中に炭素を含ませておき, 鉍滓は熔融せぬまま, 鉄のみ滲炭により融点を下げて流出分離させる方法をとつた. すなわち精選砂鉄に 5% のコークス粉を加えてペレットとし, 水素または変成コークス炉ガスで 1000°C 2 h のガス還元を行い, 黒鉛ルツボ中で 1450~1550°C に加熱すると, 還元ペレットは収縮しつつ鉄を流出させ, 鉍滓は球状となつて湯面に浮ぶ,

Table 1. Experimental results

	Raw ore		treatment	Fine ore		Reduction gas	Pig iron				Slag	
	T. Fe	TiO_2		T. Fe	TiO_2		C	P	S	Ti	TiO_2	FeO
Hokuto	49.84	10.15	DM*	57.82	11.13	R**	4.82	0.359	0.028	0.144	46.57	6.83
"	"	"	"	"	"	H	4.86	0.362	0.018	0.148	48.13	8.24
"	"	"	GWM	60.15	11.28	R	5.19	0.129	0.015	0.265	63.22	8.24
"	"	"	"	"	"	H	5.16	0.084	0.015	0.488	63.22	6.83
Yunokawa	57.32	13.90	GWM	—	—	H	—	0.095	0.012	0.338	67.08	10.01
"	51.21	14.00	"	—	—	H	—	0.103	0.008	0.338	67.85	10.20
Yunohama	39.93	12.00	DM	54.47	16.10	H	—	0.168	0.013	0.222	67.08	11.86
"	"	"	GWM	58.95	16.90	H	—	0.084	0.013	0.456	75.56	13.72
Ohata	58.13	9.60	GWM	—	—	H	—	0.105	0.098	0.080	73.44	8.16

* D=dry, W=wet, M=magnetic separating, G=grinding.

** R=reformed coke oven gas, H=hydrogen.

これを取り出しふたたび黒鉛ルツボ中で 1600°C 以上に加熱熔融させた後粉碎磁選すると、非磁性分として高チタン滓が得られた。実験結果を Table 1. に示す。これにより TiO₂ 10~15% の砂鉄を用いれば TiO₂ 60~75% の高チタン滓が得られ、かつ砂鉄中の TiO₂ が比較的低くても他の不純物が少なければ十分高品位のチタン滓が得られることが実証された。

III. 100kg/day 規模試験

前記試験はいずれも少量の試料による机上試験であつて、収率などは正確に知られない、また工業化の場合連続還元を条件を求めておく必要があるので、工業化試験に移る準備段階として 100 kg/day 規模の連続還元試験を行つた。還元炉の炉管は外部から加熱される内径 120×190 mm、長さ 1.9 m の高 Cr 鋳鋼管で、砂鉄ペレットは上部から 3~4.5 kg/h の割合で装入され、被加熱帯を約 8 h で降下しつつ、下部から送られる還元用ガスで還元される。還元用ガスはコークス炉ガスに水蒸気を添加して Ni 触媒により変成製造し、その平均組成は H₂ 70~73, CO 12~17, CO₂ 5~8, CH₄ < 3, C_mH_n < 0.2 O₂ < 0.5 bal. N₂ であつた。供試砂鉄は基礎実験結果を参照して湯の浜産砂鉄を選び、粉碎磁選後 5% のコーク

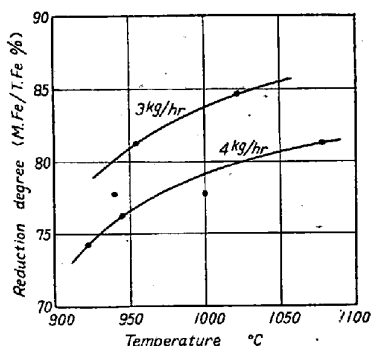


Fig. 1. Relation of reduction degree and heating temperature.

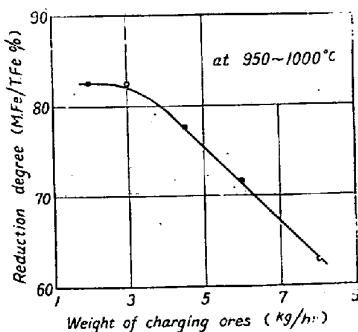


Fig. 2. Relation of reduction degree and weight of charging ores.

スと 3~4% のパルプ廃液を加え、径 450 mm、長さ 5 m のドラムで製団、乾燥してペレットとした。加熱温度、装入量と還元率の関係を Fig. 1, 2 に示す。炉管内の温度は炉温より約 100°C 低いので、加熱温度を 1000~1050°C とし炉内が 900°C 以上になるようにしたところ、M.Fe/T.Fe 還元率で 75~80% 酸素重量還元率に換算して 80~85% の還元率で、4.5 kg/h の装入量まで処理できた。

還元ペレットの平均成分は T.Fe 66.47, M.Fe 51.64, TiO₂ 17.16, P 0.084, S 0.136, C 3.24 であつた。炉頂ガス組成は送入ガスに比し CO₂ が増し、H₂ が減つたが、ガス量に換算すると、CO, CO₂ は大きな変化なく、H₂ のみ減少して、還元に役立つのは H₂ のみであることが知られた。したがつて炉頂ガスを冷却洗条後循環使用する方法が考えられ、その実験を行つた所、可能性が認められた。

つぎに得られた還元ペレットを 500 kg エル式電気炉で熔解した。この炉は炉型に比して電極が太かつたため、炉壁温度が高くなりがちで、鉍滓によるセルフライニングを試みても成功せず、ライニングには黒鉛を使用した。装入物は嵩比重が小さいので 1 時に多量装入できず、熔落を待つて徐々に追装入し、約 500 kg 熔解後除滓出銑し、引続き 500 kg を装入熔装して合計 1 t ずつの還元ペレットを処理した。熔解温度は 1550~1600°C で、鉍滓は 1520°C 以上で流動した。1 t の還元ペレットの熔解時間は約 4 h、成品銑鉄量 670 kg、鉍滓量 230 kg、除滓 1520~1550°C、出銑 1450~1500°C、所要電力銑トン当り 1900~200 kWh で、Fe 歩留は 94% の良好なものであつたが、鉍滓の飛散、付着などによる損失が多かつたため Ti 歩留は 75% であつた。銑鉄の成分は C 3~4.5, Mn 0.4~0.5, Si 0.7~1.4, P 0.07~0.24, S 0.03~0.12, Ti 0.04~0.5 で、鉍滓は破碎磁選により非磁性分としてチタン滓が得られ、その成分は TiO₂ 60~70, 平均 64.3 FeO 7~12, 平均 11.0 であつた。基礎実験の際と異り鉍滓が熔融し得たのは、加熱方法が違つたため、鉍滓自身の温度が十分あがつた故と考えられる。

以上の試験により、変成コークス炉ガスによる砂鉄ペレットの連続還元条件と、同還元ペレットの密閉型電気炉による熔解条件が求められ、工業化試験の計画資料が得られた。

IV. 結 言

TiO₂ 10~15% の砂鉄を粉碎後磁選して、Fe, Ti 分以外の不純物を極力除いた後、ガス還元し、無熔剤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について、基礎実験を行つた所 TiO₂ 60~75% のチタン滓を得ることができ、その可能性を確かめた。つぎに工業化試験に移る準備段階として変成コース炉ガスによる連続還元試験、および 500 kg エル炉による熔解試験を行い、TiO₂ 64% のチタン滓と銑鉄を良好な歩留で製造し得て、おおむねその目的を達した。