

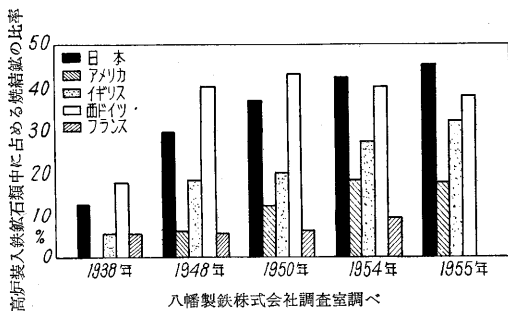
含チタン焼結配合試験について

鈴木 吉 哉

1. この試験の意義

戦後の鉄鋼生産高の急上昇につれて、これまで鉄鋼業中心地周辺にあった富鉄石は、いずれの国でも枯渇化の傾向を示し、したがってこれを輸入に頼るようになっていくが、わが国では従来から鉄鉱資源に恵まれず、輸入依存度は最も高い。1956 年における各国の輸入依存度は（鉄分換算）。日本：72%，西ドイツ：70%，英国：65%，アメリカ：26%，フランス：3% となっており、今後鉄鋼生産の増大とともに上昇の一途をたどるとみられる。

このような情勢のもとで、わが国で注目される鉄鉱資源は硫酸滓と砂鉄である。これら二つはともに鉄分 50% 以上を含み（第 2 表）、有力な鉄源であるが、いずれも粉状で得られる。したがって高炉の装入物として使用するためには、ペレタイジングまたは焼結などの塊成処理を必要とする。このことはこれらの原料のもっている技術的問題点（後述）とともに、これまでその大量使用を停滞させた一つの原因であった。しかし高炉操業の能



第 1 図 主要国における高炉装入鉄鉱石類中に占める焼結鉄の比率

第 1 表 砂鉄および硫酸滓消費高

(単位：1,000 トン)

年次	総 量		焼 結 用	
	砂 鉄	硫酸滓	砂 鉄	硫酸滓
1943	208.7	699.5	20.6	680.7
1948	27.0	179.4	14.5	179.1
1950	121.5	399.1	57.9	392.9
1955	694.5	1,277.2	460.1	1,272.4
1956	857.3	1,191.8	508.1	1,184.5
1957	1,007.3	1,250.1	544.3	1,245.8

「製鉄業参考資料」, 「鉄鋼統計年報」1958 年による

第 2 表 日本における使用砂鉄および硫酸滓成分の例

(単位：%)

品 名	Fe	SiO ₂	S	Cu	TiO ₂
砂 鉄 (国内)	58.10	5.90	0.04		8.10
硫 酸 滓 (国内)	57.9	9.00	2.30	0.22	

率化のため、原料の粉碎、篩分け、粉の焼結化などの予備処理が重視され、焼結鉄の配合率が全世界的に増大するにつれて（第 1 図）、これらの資源の意義が再認識されるようになり、その消費量は第 1 表のように年々増大の一途をたどっている。

もっとも硫酸滓の消費量の増加には、鉄鋼材料に含有されることを好まれない Cu を湿式処理して取り除く、いわゆる脱銅技術が完成されたことが背景になっている。これにたいして砂鉄は第 2 表に示すように TiO₂ をかなり多量に（4~20%）含み、また僅かながら V をも含有している。これらのうち TiO₂ は高炉内で後に述べるような障害をひきおこすとされており、そのため焼結原料としての消費は抑制される傾向を示しているが、一方では電気炉などで TiO₂ の還元を抑えつつ鉄鉄をつくり、副産物として得られる高チタン滓から、TiO₂ ないし金属チタンを回収するといった方向の製錬法も行なわれ、この方面での砂鉄消費量はかなり多いものになっている。

ところで前述のように砂鉄は粉状で得られるため、高炉に多量に使用するためには、これを塊成しなければならないという問題がある（わが国古来の「たたら」製錬法や電気炉による製錬では粉状のまま使用される）。したがってたとえば砂鉄単味でよい焼結ができるかという問題はあるが、たとえこの問題が解決されたとしても、なお技術上問題となる点がある。それは前に述べた TiO₂ による障害である。

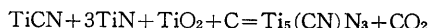
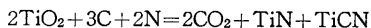
砂鉄中の TiO₂ は Fe·TiO₃ の形で存在し、この中の Fe 分の還元にあたっては、まず FeO·TiO₂ のように分解し、次いで FeO と還元剤との反応が起こるはずである。このさい化合物状態にある TiO₂ は Fe の還元を阻害するとされている。Fe·TiO₃ が固溶体として存在する場合には（Fe₃O₄ と共晶している場合より）さらに還元が遅れる。したがって砂鉄は通常の鉄石よりも還元性が悪いことになる。このことも TiO₂ による、障害の一種ではあるが、このような還元性の低下は現代の高炉操業

にとって致命的なものではない。

砂鉄を（焼結として）多量に高炉へ装入すると、炉底に難溶性付着物がついて隆起し、溶銑浴のレベルが上がるため鉍滓羽口（銅製水冷）から溶銑が流出して、羽口が破れ、爆発を招くなどの事故がおこる。これが砂鉄を使用する上で最大の難点である。この原因についてはこれまで多くの研究が行なわれているが、まだ十分解明されたとはいえない。

当初は TiO_2 が $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系の鉍滓に入ると、その粘性を高めるのではないかと考えられていたが、実験の結果 TiO_2 がかなり多量に鉍滓に入っても流動性の低下は認められないことがわかった。そして流動性を悪化させるものは TiO_2 ではなく、 TiO_2 から還元生成された低次酸化物、炭化物、窒化物、シアン化物であろうと推定されている。

事実 TiO_2 は SiO_2 と極めて類似してはいるが、還元過程において Ti_2O_3 または TiO を形成しうる点で異なっており、これらの低次酸化物はたしかに難溶性で鉍滓流動性を低下させることが考えられる。またさらに還元が進むと TiC なる炭化物を生成し、 C と N の存在の下に次のように窒化物、シアン化物も生成される。



これらの化合物もまた難溶性で流動性を害することは確実である。

しかしこうした推定を裏づける実験的、実際操業的な研究はなお不十分であり、上述した諸化合物のいずれがどの程度に Ti による障害を招く原因になっているかは明らかでない。わずかに流動性の悪くなった含チタン滓に酸素を吹きこめば、流動性がよくなるという実験的観察があるにすぎない。また実際操業で Ti の障害が現われる場合は必ず Ti の出入バランスにおいて discharge が不足した場合に対応しているという事実は疑う余地のないものとされている。

それゆえ現在高炉操業では鉍滓中の TiO_2 が 2~3% 以下となるよう、装入量を少なくし (TiO_2 として銑鉄トンあたり 10~15 kg まで)、しかも必要に応じて随時 TiO_2 の出入バランスをとって、discharge 不足の傾向ができれば、装入量を減らすよう処置している。こうした処

置にとどまる限り TiO_2 の装入量、すなわち砂鉄使用量を大幅に増加することは期待できないことは当然である。しかし、もし Ti の障害が TiO_2 の種々の程度での還元生成物によるものとすれば、還元を抑制するような処置によってこの障害をも防ぐ可能性があるはずである。実際このことは酸性低温操業によって Ti の障害を克服したという報告によって裏付けられている。われわれがこの試験を企図したのもこの観点に立ったものであった。

2. 試験の方法

以上述べたところに基づいて、この試験を次のように実施した。

(1) 予備操業 (第7次操業) まず Ti による障害が、1 トン炉の通常操業条件において (鉍滓量が多いため TiO_2 が稀釈されるとみられる) どの程度の TiO_2 装入量 (kg/t pig) で現われるかを調べるため、装入量を 10kg/t 程度から 15, 20, 25, 30 kg/t と順序に増加させて、炉況、鉍滓流動性などの変化を調べる。

(2) 本操業 (第8次操業) 予備操業においてたしかめた TiO_2 装入量において、炉の熱的状態のわずかの变化、鉍滓塩基度の変化などによって Ti の還元状態、したがって Ti による障害が制御ないし克服しうるかを調べる。

しかし後に述べるように予備操業においては、 TiO_2 装入量を 30 kg/t まで増加させたにもかかわらず、障害らしいものは現われず、したがって TiO_2 装入量を確定できなかった。そこで本操業では TiO_2 装入量を焼結配合量からみて適当と思われる程度 (後述) とし、高熱操業による TiO_2 還元の促進と低熱操業による還元の抑制とを行ない、これによって Ti の障害を調節できるか否かを調べることに主眼をおいた。第3表に使用原料を示した。

3. 試験結果

(1) 予備操業 TiO_2 装入量を増すため、普通焼結を順次含チタン焼結におきかえ、次いで焼結配合量を増加させた。しかし鉍滓の流動性はこれによって少しも悪化せず、むしろよくなりさえした。もちろん出滓孔からの溶銑の流出も、炉底上りの傾向もみられなかった。ただしこの場合 TiO_2 装入量の増加は焼結配合量の増加を伴い、これが炉熱を低下させたであろうことが、銑鉄中

第3表 各種原料分析値

銘柄	成分										
	T. Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	P	S	Cu	TiO ₂
イン ド 鉍	60.54	0.93	4.50	2.57	0.07	0.10	0.26	0.15	0.035	0.01	0.10
焼 結 鉍	57.00	17 ~18	7.10	2.34	3.00	1.7 ~1.8	0.35 0.44	0.18	0.05	0.09	1.75
含チタン焼結鉍 (8次)	56.75		5.46	2.56	2.00	2.12	(MnO) 0.47	0.103	0.04	t r	5.20
含チタン焼結鉍 (7次)	57.00	7.66	7.50	2.29	2.79	3.09	0.47	0.176	0.04	0.02	5.40
マ ン ガ ン 鉍	21.33		7.22	5.86	0.06	0.06	31.72	0.068	0.016		

第 4 表 高熱操作時と低熱操作時の成績

日付	装入物配合割合 kg							装入回数	送風			高周波電力 kW	出銹量 kg/d	出滓量 kg/d
	コークス	印度	含チタン焼結	焼結	マンガン鉱	石灰石	珪石		量 Nm ³ /min	温度 °C	圧力 mmAq			
3.23	20	11	6.0	0.91	0.4	4.20	0.35	88	3.88	624	1126	22.5	971	647
3.28	20	11	6.0	1.0	0.4	3.85	0.20	88	3.83	527	1040	20.0	934	668

コークス比	出銹成分 %					鉍滓成分 %					CaO	還元率 %			
	C	Si	Mn	S	Ti	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	SiO ₂	Si	Mn	Ti	
1.81	4.27	1.86	1.05	0.041	0.28	32.5	44.0	15.2	0.75	4.69	1.35	16.0	57.1	15.0	
1.88	4.16	1.24	0.89	0.073	0.27	30.4	42.3	14.8	0.83	6.02	1.39	11.1	49.0	13.5	

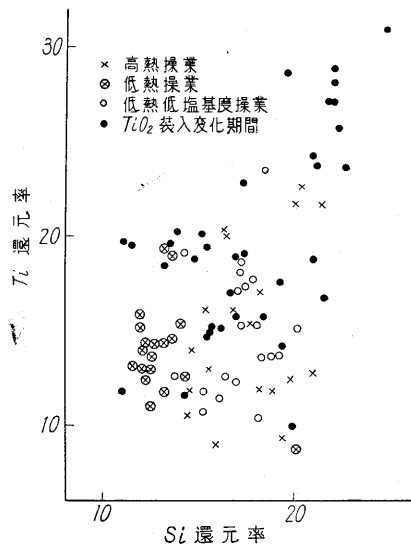
Si の漸時低下によって知られ、このことがまた TiO₂ の還元を抑制することになったのではないかと考えられた。

(2) 本操作 それゆえ本操作の実施にあたっては、まず TiO₂ の還元を促進してその障害を意識的にひきおこすようつとめた。すなわち Ti の還元を進行程度を表わすパラメータとして、銹鉄中に入る Ti の還元率をとり、この還元率が大型炉におけるその値、30% 付近となるために必要な炉熱の程度を、銹鉄中の Si によって規制することを考え、予備操作の成績から外挿法によって銹鉄中の [Si] が 1.8~2.0% となれば、Ti の還元率が 30% 付近になるものと推定した。TiO₂ 装入量については、焼結配合率を 30% 程度にすれば炉熱の低下を案じないですむところから、25~30 kg/t pig を目標とした。次に TiO₂ 装入量を一定に保ったまま、荷の重さと送風温度を調節して、[Si] を 1.2~1.3% に下げて、やや炉熱を低下させ、これが Ti の障害にたいしてどのような効果を与えるかを調べた。第 4 表にこれらの結果を示した。

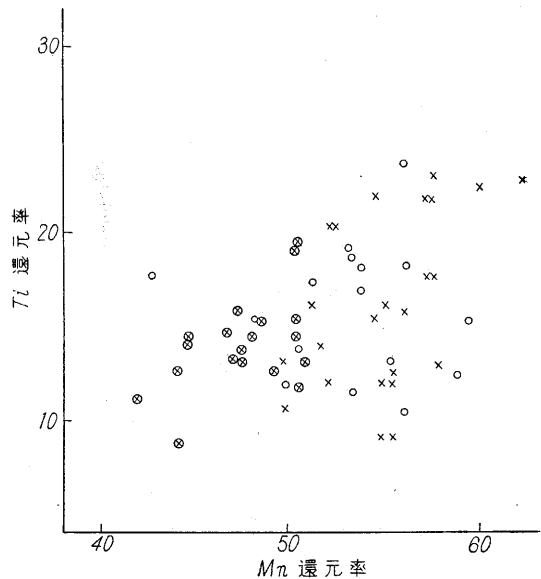
高熱操作についていえば、種々の処置によって、[Si] を高くすることはできたが、[Ti] の還元率は 15~20% にとどまり、目標を実現することはできなかった。鉍滓の流動性も予備操作と同様に良好であり、この意味での Ti の影響をみることはできなかった。したがってまた低熱操作において [Si] が低下した場合に、顕著な変化が現われなかったのも当然であるにもかかわらず高熱、低熱両期間を通じて出滓孔から溶銹が多量に流出する傾向は顕著に現われ、明らかに湯溜り壁に付着物がついたことが推定され、また測温用炭素管の取換えのさいこれを肉眼で観察することができた。さらに吹精によって付着物を取り除いた後しばらくは流出現象がなかったこともこれを裏付けている。

4. 考 察

(1) Ti 還元率 前述のように Ti の還元率を 30%



第 2 図 Ti 還元率—Si 還元率



第 3 図 Ti 還元率—Mn 還元率

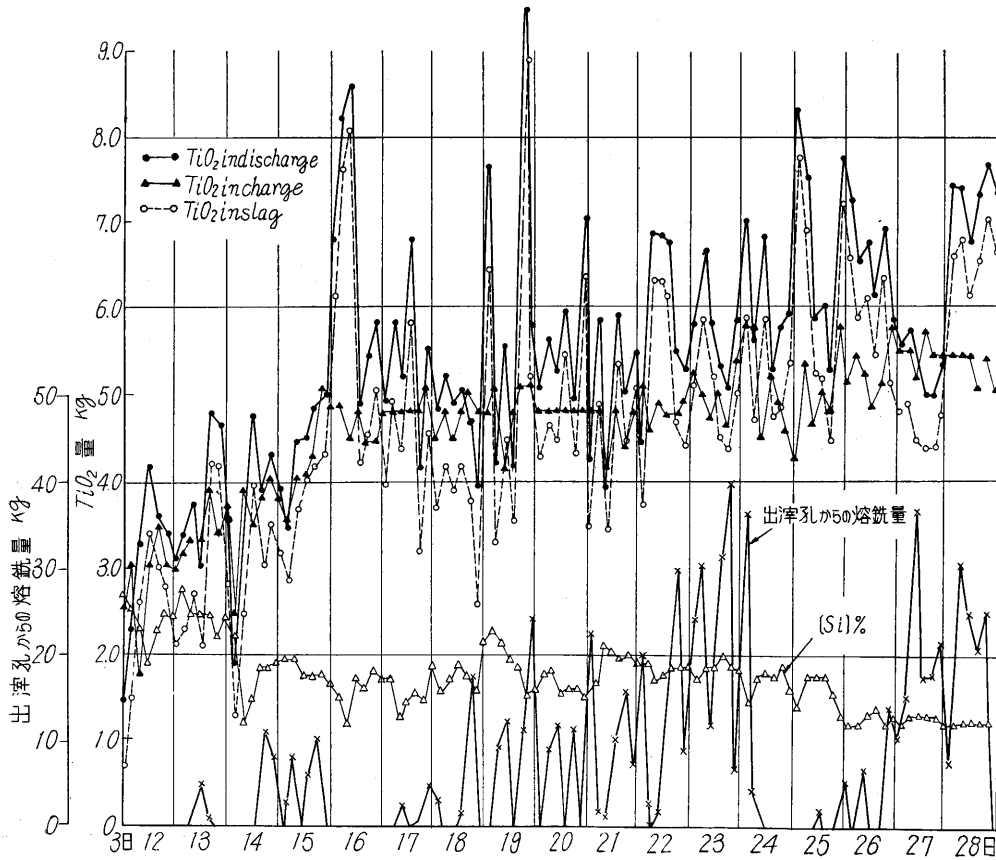
とすることは失敗した。そこでこれと二三の因子との関係を調べてみると、第 2, 3 図のようになっている。すなわち Ti の還元率は Si や Mn とくに後者のそれと関係があり、Mn 還元率が 70% 程度となった場合に Ti も 30% 程度還元されることが知られる。しかし 1 トン炉のこれまでの実績では Mn 還元率が 70% に達したことがなく、この点で 70% の Mn 還元率が普通とされている大型炉とは熱的条件がかなり異なることがわかる。この事情を考慮して Si 還元率との関係をみれば、ここでもやはり 1 トン炉のそれが 10~20% で大型炉のそれ (30% 前後とみられる) に比べて小さいことが、Ti 還元率を低いものにしていくことが推測される。ただ 1 トン炉ではコークス比が高く、したがって銑鉄トンのあたりの鉍滓量 (すなわち SiO₂ 量) が多いため、Si の還元率は低くても、[Si]% は高くなっている。それゆえ 1 トン炉で Ti 還元率を 30% とするためには [Si]% をさらにいっそう大きくしなければならないが、その場合銑鉄の流動性が悪くなる傾向があり、これが Ti による障害と重なる恐れがある。

(2) 溶銑流出現象 [Ti] の還元率が低いにもかかわらず出滓孔から溶銑が流出する現象がみられたことは前述の通りであるが、この現象は第 4 図の示すように、

TiO₂ バランスの変動と関係がある。すなわち流出現象は TiO₂ の discharge が減少して、炉内に残ったとみられるときにおこっている。ところがこの TiO₂ の排出量は銑鉄の Si% と TiO₂ 還元率の変動とともに変動する。したがって流出現象は、やはりこれらによって表わされる炉熱の変動によって支配されているものと考えられることができる。にもかかわらず銑鉄の [Si]% を 2.0% から 1.2~1.3% に下げたときに、流出現象が解消しなかったのは、[Si] の低下に伴う [Ti] 還元率の低下がほとんどなかったことと対応するものように思われる。

一方流出現象の原因となった湯溜り付着物については、湯溜り吹精によって、いったんこれを流出させることができたが、このさい付着物の実体が極めて流動性の悪い鉍滓である (しかし成分的にはやや塩基度が高いという程度で普通の鉍滓と大差がない) ことが確かめられた。ところがこの試験期間中炉外に自然に流出した鉍滓の流動性は極めて良好であったから、このような付着物が、Ti の還元が余り進まない条件のもとで、いつ、どこで、どのようにして形成されたかが問題になってくる。

このような事実を統一的に説明する方向は、いまのところ、鉍滓流動性を悪化させるような TiO₂ の還元生成物が炉熱の微妙な変動と不均一な炉内条件にしたがってその生成に



第 4 図

とって、有利な条件のある場所と時を選んで、すなわち場所的には局部的に、時間的には非定期的に生成され、これがある程度蓄積されたときに流出現象を招くとみる以外にはないようと思われる。しかしこれを確認するためには Ti の還元生成物の形態とその機構を具体的に説明する基礎的研究が必要である。

(1960. 8. 8)