

赤泥より銑鉄とセメント用鉍滓の製造について

三 次 隆*

Studies on the Production of Pig Iron and Cement Slag from Red Mud. By Takashi MITSUGI.

1) Factors in the pelletizing of red mud which was the residue of alumina production from bauxite were statistically analysed. Recovery of pellet with a diameter of 10~25 mm was 35% and its compressive strength was 1.5~2.2kg.

2) In the designated composition range of slag for producing cement (CaO/SiO_2 1.7~2.3, Al_2O_3 18~28%), chemical reactions occurring in the 150 KVA furnace used for the experiment were statistically analysed. P and S in pig iron decreased with the increase of FeO and decrease of $(\Delta\text{FeO})(\text{Na}_2\text{S})/[(\text{T}\cdot\text{Na}_2\text{O})-(\text{Na}_2\text{O})_s]$ in the slag respectively. Also, FeO in slag rapidly decreased with rise of temperature of molten slag. This was related with CaO and Na_2O in the slag.

3) Both low P and S in pig iron and slag for cement were produced from red mud by the electric furnace under the following conditions: unit consumption of gas-coke 250 kg/t of Fe in red mud, CaO/SiO_2 1.8~2.0, total Na_2O in slag 5~6%, and voltage between poles 1.6V/cm, the ratio of area hearth to total sectional area of poles 7.9 was established. The composition of pig iron produced was C 4.05%, Si 0.02%, Mn 0.02%, P 0.018~0.024%, S 0.010~0.021%, Ti 0.002%.

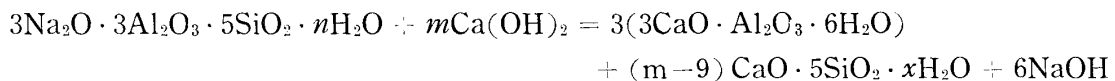
4) The molten slag was atomized by water-jet and quenched in water. When \bar{u} r was more than 100cm/sec, the glass content in quenched slag was over 85% and was satisfactory as raw material of cement. \bar{u} and r are velocity of water from nozzle (cm/sec) and the ratio of amount of water to slag respectively. (Received Nov. 11, 1961)

1. 序 言

バイヤー法によりボーキサイトからアルミナを製造する際に排出される残渣、いわゆる赤泥の量(乾燥重量)はアルミナ生産量のほぼ $1/2$ に相当する。赤泥の化学組成は東南アジアのボーキサイトを原料とした時、通常 Fe_2O_3 33~42%, Al_2O_3 18~20%, SiO_2 17~18%, Na_2O 9~11%, Ig. Loss 約10%で、その鉍物組成はボーキサイト中の珪酸塩とアルミン酸ソーダ溶液との反応により生じたソチウム・アルミニウム・シリケート ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$) とヘマタイトを主体としてこれにゲーサイト、石英、酸化チタン、アルミナ水和物等が混合したものである。赤泥の単体は $1\sim 3\mu$ の微粒子でバイヤー工程から湿潤状態で排出される。

赤泥の利用に関しては従来多くの研究がなされてきたが一般に利用価値のないものとして棄てられている。

赤泥と消石灰を温水中で反応させる時は次式に示すようにソチウム・アルミニウム・シリケートは分解して $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を生成し苛性ソーダを遊離し、ソーダ分の少ない赤泥が得られる。



上記の反応を工業的に行つた場合、得られる赤泥の化学組成は Fe_2O_3 22~31%, Al_2O_3 14~

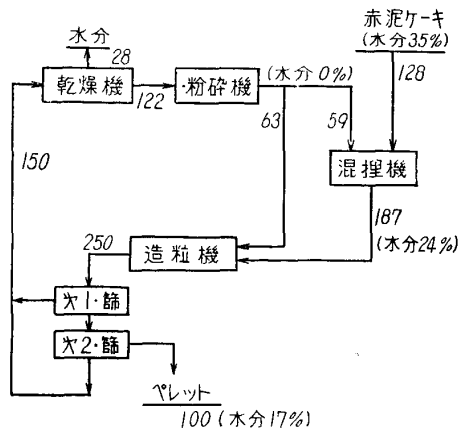
* 日本軽金属株式会社清水工場

15%, SiO₂ 12~13%, CaO 24~30%, TiO₂ 約 2%, Na₂O 約 2%, Ig. loss 14~16% である。

上記のようにパイヤー工程から排出される赤泥またはソーダを回収した赤泥を原料として鉄鉄とセメント用鋳滓を同時に製造した時、スラグ比は 3~4 と極めて高くなるがこの鋳滓は CaO/SiO₂ 1.7~2.3, Al₂O₃ 18~28% の組成においてこれを高炉セメントに20%程度配合する時は高炉セメントの欠点である弱い初期強度を飛躍的に増進させることができる等の特性のあることが伊藤, 小林, 田中¹⁾等により見いだされたので, この鋳滓をセメント原料とすることを前提として赤泥より鉄鉄製造に関する研究を行つたのでその概要を報告する。

2. 赤泥のペレタイジング

赤泥の塊状化について団鋳法, 焼結法およびペレタイジングを試みた。後述の電気炉による製鉄試験では主として団鋳を使用したか, 工業的塊状化法としては後述するようにペレタイジングが優れた結果を示した。



第 1 図 赤泥のペレタイジング工程図

原料赤泥は加圧濾過ケーキで附着水分約35%であり, ペレタイジングには水分過剰である。予備実験の結果, 筆者はペレタイジングと乾燥工程を第 1 図のように想定して実験をすすめることにした。この工程において回転ドラムによるペレタイジングに影響を及ぼす因子を考えると第 1 表に示すようになる。このような諸因子のうちから最適条件を求めるには直交配列表による交絡法が有効であるので第 1 表に示すような 8 因子をえらび, その他の因子は表に附記したように一定にして L₂₇ (3⁸) 型直交配列に割当てた。

原料はソーダを回収した赤泥 (SiO₂ 13.1%, CaO 23.7%, Al₂O₃ 17.4%, Fe₂O₃ 27.9%) を使用したが赤泥のペレタイジングには化学組成の多少の変動よりも赤泥の物理的性質が影響するところ大で

第 1 表 ペレタイジングに関する因子

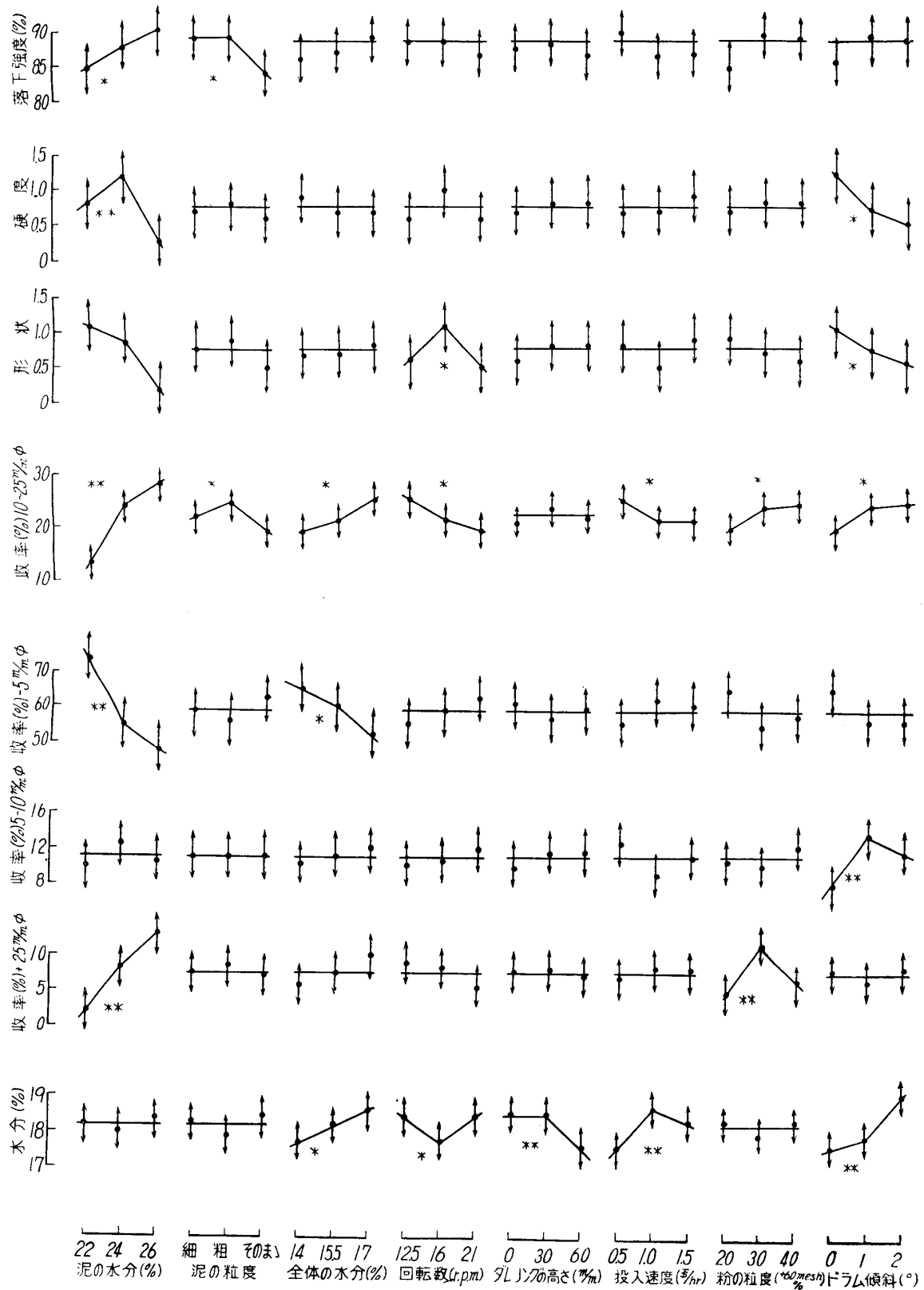
		考えられる因子	採用した因子(丸印)および固定した条件
原料関係	1	乾燥赤泥の水分	水分 1% 以下に乾燥
	2	ニイダー排出赤泥の水分	①
	3	乾燥赤泥の粒度	②
	4	ニイダー排出赤泥の粒度	③
	5	ドラム内全体の赤泥水分	④
操業関係	6	ドラムへの供給速度	⑤
	7	供給位置	乾燥赤泥とニイダー排出泥を同位置へ
	8	種子の循環	循環せず
	9	操業温度	常 温
装置関係	10	ドラム径	1 mφ
	11	ドラム長	4 m
	12	ドラム傾斜	⑥
	13	回転数	⑦
	14	ドラム内面状態	モルタルをペンキで塗布
	15	ダムリングの高さ	⑧

註) 表中 1 を粉, 2 を泥と呼ぶ。以下同様

ある。測定値は 10~25m/mφ のペレットで製品収率を表わし, ペレットの形状および硬度は簡

1) 赤泥より石膏スラグセメント製造に関する研究: 水滓委員会報告 (日本セメント技術協会), 昭30.4.8 (発表), 03 (昭31.4).
赤泥より水滓の高炉セメントへの活用: 水滓委員会報告 (昭32.5), 水滓研究会 (昭33.5).

便法として2点満点でランキングし、ペレットの硬さを代表する値として落下強度をとり製品を



1.5 m の高さより鉄板上に投下し 5 m/m 以上の収率で落下強度を表わした。

実験結果を分散分析した結果を第2図に示す。図中 *印は5%有意, **印は1%有意相関を示

す。第2図から次の事項を総括することができる。

1) 泥の水分が22%から26%に増加すると収率と落下強度は向上するが、形状は悪くなり、硬度は水分24%で最高となる。

2) 泥に大きな塊があると収率と落下強度が低下する傾向がある。

3) ドラム内の赤泥の水分は14%から17%まで増加するに従い硬度、形状および落下強度に関係なく収率が向上する。この場合ペレット水分も増加するので余りドラム内赤泥の水分を増加することはさけねばならないが、少なくとも水分17%よりある程度増加させることはさらにより結果が期待できる。

4) ドラムの回転数はペレットの形状をよくするには 16 r.p.m. が最適であるが、収率は回転数と負相関がある。

5) ダムリングの高さ 60 m/m までは収率、形状、硬度および落下強度には影響を与えないが、60 m/m のダムリングはペレットの水分を低下させる。

6) 4mφドラムにおいて原料供給速度 1t/hr 以上で収率がやや低下し、製品の水分は多少増加するが、工業的にはさらに相当の能力増大を期待できる。

7) 原料の乾燥赤泥粉の粒度は+60メッシュ 20~40%では殆どペレットの成績に影響を与えない。

8) ドラムは、傾斜する程製品の収率と水分は増加するが製品の硬さは弱くなる。

以上の結果から製品ペレットの硬度と形状に主眼をおき、その最適条件を実験範囲内から求め第2表に示す。この条件で期待値とその精度を算出し、またこの条件で確認のため行つた実験結果を第3表に示す。実験値と期待値は表に示すように誤差範囲で一致している。

さらに収率を増加させるため、ドラム内の赤泥全体の水分を17%以上とし、その他の条件を第2表に示した最適条件として実験した結果を第3図に示す。すなわちドラム内全体の水分の増加はペレット収率を向上させるだけでなく、硬度および落下強度も向上させる傾向が認められたが、一方形状は次第に悪くなり製品ペレットの水分は増加して行く。これらの点からドラム内全体の水分は19%程度が適当と考えられる。この条件ならば収率も35%を越える。

なお製造直後の赤泥の団鋳は 40 cm の高さより団鋳群

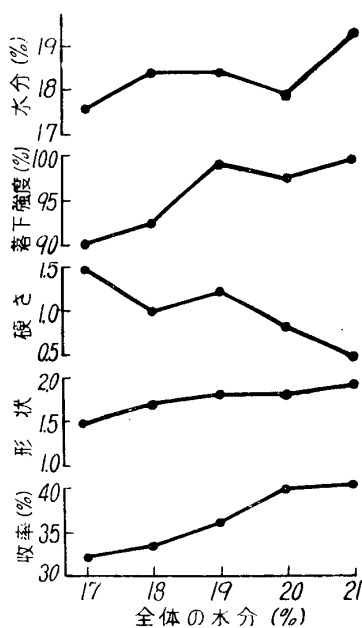
の上に投下した時10%以上が破壊したが、このペレットは2%が破壊したにすぎなかつた。従つ

第2表 実験計画法から得られた最適条件

	最適条件
泥の水分(%)	24
泥の粒度(-)	粗
全体の水分(%)	17
廻転数(r.p.m)	16
ダムリングの高さ(%)	30
供給速度(t/hr)	1.5
粉の粒度(+60mesh)	40%
ドラム傾斜角	0

第3表 期待値と実験値の比較

	期待値	精度 P=5%	実験値
収率	26.3%	5.8%	32.2%
形状	1.7	0.5	1.5
硬度	1.6	0.5	1.5
落下強度	89.0%	4%	90.2%
水分	18.4%	0.8%	17.6%



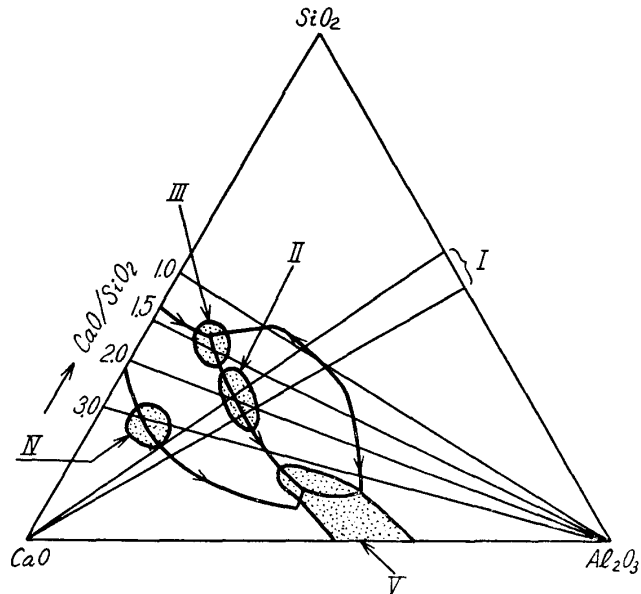
第3図 全体の水分を増加した時の収率、硬度形状の変化

て運搬や乾燥、焼結炉へ投入するさいも赤泥ペレットは円鉍よりも取扱いやすい性質をもっている。なおその耐圧強度（点接触における値）は泥の混捏を人力によつた場合 1.5 kg，機械力によつた場合 2.2 kg であつた。

3. 鉍 滓 組 成

前述のような組成の赤泥から銑鉄およびセメント用鉍滓を製造する場合、一般の鉄製錬よりもスラグ比がかなり大きくなることはまぬがれない。この赤泥利用法では鉍滓利用もかねるとはいへスラグ比を可及的に小さくすること（工業的にはさらに若干の鉄鉍石を加えてスラグ比を2~2.5まで低下させる必要がある）が経済的に必須条件である。この見地から第4図の SiO_2 - CaO - Al_2O_3 系状態図において赤泥の組成と CaO を結ぶ線上にセメント用鉍滓の適切な組成が求められた。

小林により研究された赤泥よりセメント用鉍滓組成は第4図の区域に限定される。この区域はその長軸がゲーレンイトと $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の共晶線上にあり、 Al_2O_3 18~20%で高炉鉍滓またはポルトランドセメントより遙かに高アルミナであり、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.7 \sim 2.3$ の範囲で、これは高炉鉍滓とポルトランドセメント



第4図 SiO_2 - CaO - Al_2O_3 系からみた赤泥鉍滓の範囲
 I: 赤泥 II: 赤泥鉍滓 III: 高炉鉍滓
 IV: ポルトランドセメント V: アルミナセメント

の中間に位置する。従つて消石灰によつてソーダを回収した赤泥を原料とする時には上述の三成分系において他の造滓物を添加することなくセメント用鉍滓組成を満足することができる。

なお本法に類似した製錬が独乙において高炉に赤泥を添加して行われ Al_2O_3 15%の鉍滓において CaO/SiO_2 1.4以上で操業すれば粘度の上昇はさげられ、銑鉄中の S は 0~0.04%に低下し、また鉍滓のセメントモルタル試験で初期強度が増進したという²⁾。

4. 製銑用電気炉の電流特性

赤泥を製錬した場合の製造される銑鉄およびセメント用鉍滓の品位並びに熔滓の水砕方法を検討するため、まず 20 KVA 電炉による試験、続いて 150 KVA 電炉による製造試験を行つた。自家製 150 KVA 電炉の概要を第5図に示す。

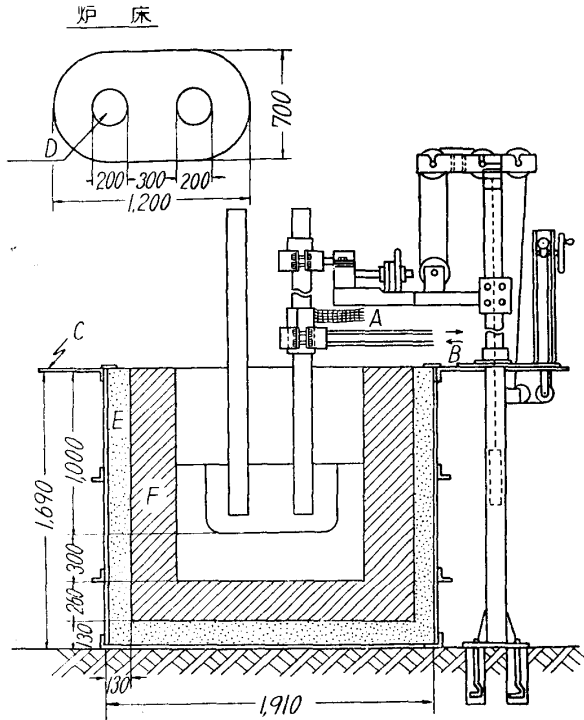
150 KVA 電炉設計にあたり 20 KVA 電炉の電流特性をしらべさらに水溶液模型実験から製銑用電気炉の抵抗特性を解析した。

20 KVA シローカにおいて天井を設け、炉内原料はすべて熔融し、測定中熔体の増加や温度変化をさけて電極の位置と電流の関係をみたものを第6図に示す。なほ鉍滓組成は SiO_2 19.9%， CaO 41.9%， Al_2O_3 22.6%， TiO_2 3.8%， Na_2O 7.9%で電流測定時の熔滓温度は $1450^\circ\text{C} \pm 30$

2) Vorwerk O.: Zement-Kalk-Gips, 6 (1953), 319.

°C であつた。炉は 120 m/mφ でアルミニウム電解炉用スタンプマスで構築し、電極は 65 m/m

の人造黒鉛電極を使つた。二次電圧は 100 V, 直列に入れた水抵抗器は 0.14 Ω であつた。図に示すように電極先端が熔滓面より上に位置する時は電弧を発生し電流は、その特性を示すが、電極が熔滓に浸かると電弧は殆ど消滅する。熔滓面より電極先端の浸入長が 0.5~1 cm において電流は急激に増大する。筆者はこの現象を電流と熱の相似則を仮定して解析してみた。すなわち工学的に熱抵抗を計算する場合次の仮定をおいている。



第 5 図 150 KVA 炉構造

A: 電纜 B: 冷却水 C: 作業台 D: 電極
E: イソライト F: シャモット焼

1) 物体中の等温面は内表面および外表面に平行なること。

2) 等温面上の熱流密度は均一なること。

この仮定は厳密には球面以外には成立しないが、一般にこの仮定にもとずいて有効な計算が行われている。この仮定を電流にあてはめてみる。

1) 熔滓または水溶液中の等電位面は炉底または炉壁面に平行なこと。

2) 等電位面上の電流密度は均一なること。

150 KVA 電圧内の溶滓の抵抗を第 7 図のように幾何学的に分割してみる。

R_1 ; 電極間だけの抵抗

R_2 ; 電極下部と炉底間の抵抗

R_3 ; 電極と炉壁間の抵抗

とすれば各部の電気抵抗は幾何学的に簡単に取扱われ次の一般式が得られる。

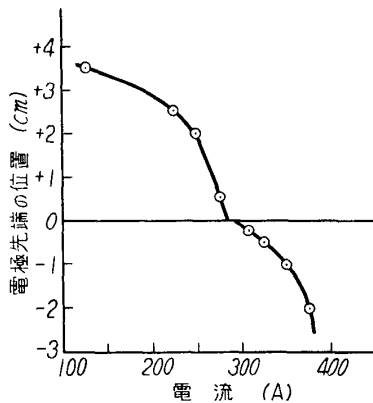
ただし

θ ; 角度 (ラジアン)

D_p ; 電極径 (cm)

D ; 炉床径 (この場合小判型の短軸) (cm)

h ; 熔体の深さ (cm)



第 6 図 電極先端位置と電流との関係
溶滓の深さ: 11 cm

h_0 ; 電極の熔体に浸る深さ (cm)

ρ ; 熔体の比抵抗

x ; 電極の消耗係数 (初めの径の $1/x$ に消耗したことを示す)

とすれば, R_1, R_2, R_3 はそれぞれ次式で示すことができる。

R_1 ;

$$a = \pi (D_p/x) (\theta_1/2\pi) = D_p \theta_1/2x$$

$$L = (D/2) (1 - a/D)$$

$$R_1 = \rho \int_0^L dl / \left(h_0 + \frac{h-h_0}{L} l \right) \left(a + \frac{D-a}{L} l \right)$$

$$= \left[\rho L / (ah - Dh_0) \right] \ln (ah / Dh_0)$$

R_2 ;

$$R_2 = (2\rho/\theta_2) \int_0^{h-h_0} dH / \left(\frac{D_p}{2x} + \frac{Dx - D_p}{2x(h-h_0)} H \right)^2$$

$$= \rho \left(\frac{8x}{\theta_2} \right) \left(\frac{h-h_0}{D_p D} \right)$$

R_3' ;

$$R_3' = (\rho/\theta_3) \int_{D_p/2x}^{D/2} dr / \left[\frac{2(h-h_0)}{D - D_p/x} r + h_0 - \frac{(h-h_0)D_p}{(D - D_p/x)x} \right] r$$

$$= (\rho/\theta_3) \left[(Dx - D_p) / (h_0 Dx - hD_p) \right] \ln (h_0 Dx / hD_p)$$

R_3'' ;

$$R_3'' = (\rho/\theta_4) \int_0^{2 - \frac{D_p}{2x}} dl / \left(h_0 + \frac{2x(h-h_0)}{Dx - D_p} l \right) \left(\frac{D_p}{2x} + l \right)$$

$$= (\rho/\theta_4) \left[(Dx - D_p) / (h_0 Dx - hD_p) \right] \ln (h_0 Dx / hD_p)$$

ただし $\theta_3 = \theta_4$ ならば $R_3' = R_3''$

$h_0 Dx = hD_p$ ならば

$$\lim_{h_0 Dx \rightarrow hD_p} \frac{\ln (h_0 Dx / hD_p)}{h_0 Dx - hD_p} = \frac{1}{h_0 Dx} = \frac{1}{hD_p}$$

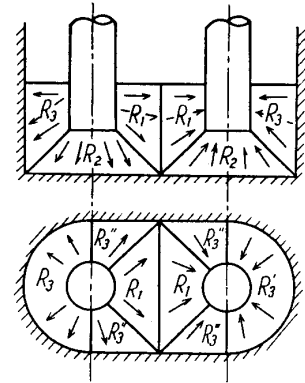
以上から熔滓全体の合成抵抗 R_c はこれ等の部分抵抗が並列に入ったと考えればよいため次式が成立する。

$$2/R = 1/K(1/R_1 + 1/R_2 + 1/R_3' + 2/R_3'')$$

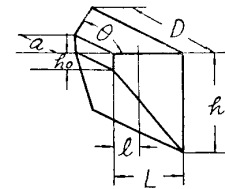
ただし K は補正係数

上式を実験的に確かめるにあたり，高温冶金実験の困難をさけて熔滓の代わりに水溶液として 0.001 N・KCl 標準溶液を用い，150 KVA 電炉々体の代わりに縮尺模型として第12図に示す銅板製水槽を，また黒鉛電極の代わりに真鍮製丸棒を使った装置を使うことにした。測定は 25°C の恒温水槽中で1,000 サイクルのコールラウシュブリッジを用いて水溶液の深さ 1~4 cm，電極径 0.6~2.5 cm また電極を溶液中に浸入する深さを変えて電気抵抗を測定した。

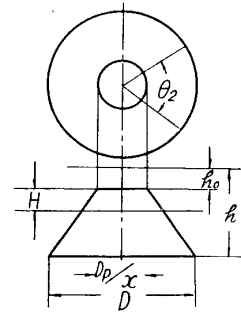
$h = 4.0$ cm, $D_p = 1.9$ cm の時 h_0 を変化した場合の実測値と計算により求めた部分抵抗お



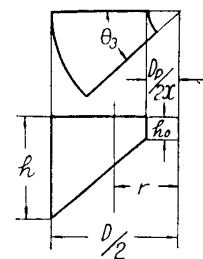
第7図 方形内電流分布模型図



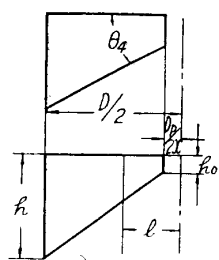
第8図 R_1 の模型図



第9図 R_2 の模型図



第10図 R_3' の模型図



第11図 R_3'' の模型図

よび合成抵抗の値を第13図に示す．実測値は計算により求めた合成抵抗に較べ液面における値を

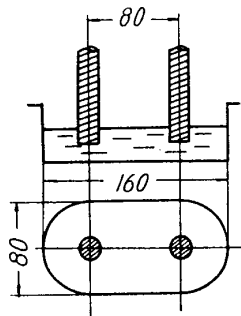
除いては一般に若干高い値を示しているが両者は h_0 に対して同一傾向を示しているのでこれから補正係数 K を求めれば実測値にはほぼ一致する値を上記の式から計算できことを示している．

このような計算と実測を各条件について求め K は h の函数として次式で示すことができた．

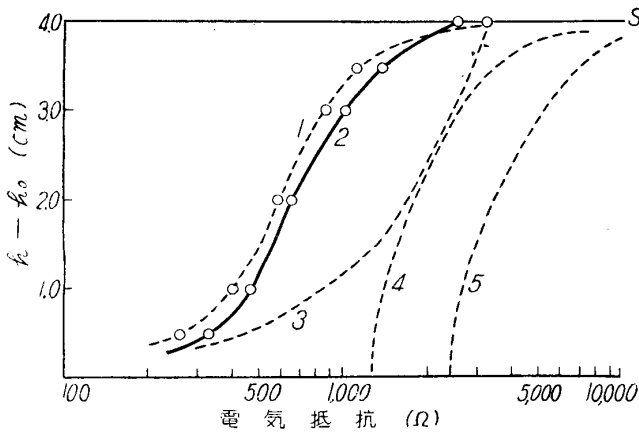
$$K = 0.075 h^2 - 0.52 h + 2.08$$

前述の 20 KVA ジロー炉の電極の移動と炉電流の変化を上記の式から求め、実測値と比較して第14図に示す．配線容量と電極許容電流密度の関係で $h_0 > 2\text{cm}$ の測定は出来なかつたがこの範囲では計算によつても電極を熔滓に挿入して数 cm の所まで電流

の変化が大きいかを示している．これは R_1 すなわち電極と炉壁間の抵抗の変化によるものであることを知ることができる．

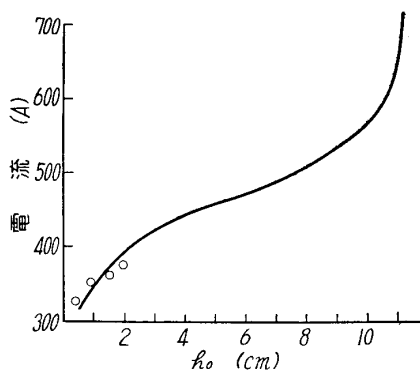


第12図 抵抗測定用の炉の模型



第13図 計算結果と実測値の1例

- 1: $R_c = \left(\frac{1}{2R_1} + \frac{1}{2R_2} + \frac{1}{2R_3'} + \frac{1}{R_3''} \right)^{-1}$
- 2: 実測値 (R_0)
- 3: $2R_2$
- 4: $2R_3'$
- 5: $2R_1$ & R_3''
- S: 液面



第14図 ジロー炉の電流の実測値と計算曲線の比較

○印は実測値、曲線は計算値

位置を示し、実線は二次電圧が 40 V と 50 V の場合について求めた回帰線であり両線の間隔から電極の先端は熔滓に 5 ~ 10 m/m 挿入され、挿入長は熔滓の深さが増すにつれ多少増加して

5. 電炉操業の電氣的解析

一般に炉電圧 E は熔滓の抵抗 R による電圧 IR と電弧電圧 e により構成される．

$$E = IR + e$$

電弧は第15図に示す電圧電流特性を示すから E の特性は図中実線で示すようになる．すなわち電流を増大して $V \sim A$ 曲線が直線に近似すればこれを延長して e を求めることができる．150 KVA 炉についてこの関係を求め第16図に示す．測定値はほぼ直線とみなされるのでこれを電圧軸まで延長すると原点に一致し安定操業においては $e \approx 0$ とみることができる．

また二次電圧 50 V で安定操業している際、電極を移動させて電流の変化をしらべた結果を第17図に示す．図中縦軸の O 位置は安定操業をしている際の電極先端の位置を示す．電流の急激に変化する位置は O 位置の約 10 mm 上方である．(したがつて安定操業においては電極は熔滓に約 10 m/m 挿入されていることがわかる．

この関係を熔滓の深さが変化した場合に実測した結果を第18図に示す．図中点線は電極先端が熔滓面に接する位置

いることがわかる。60 V 操業においては図からわかるように電極先端位置は熔滓表面より上部にあり電極と熔滓間で電弧が発生しており、この状態を続けると炉底隆起がおこる。

上述のように 40 V および 50 V における 2,000 A 定電流操業では電極の熔滓への挿入長は熔滓の深さによりあまり変化せず、熔滓量の増加とともに電極は上昇する。この関係は前述の水溶液による模型実験からも確かめられる。すなわち溶液の深さと電極の挿入長を本炉の場合と幾何学的に比例させて溶液の比電導度一定のもとに計算した結果は第19図に示すように溶液の深さに比例して電極を引上げて行く時は電気抵抗は余り変化しない。試験用電炉の場合熔滓の温度上昇にともなう熔滓の比電導度の低下をみこめば第19図は定電流操業における試験炉の熔滓の深さに応ずる電極の移動をほぼ説明しているとみることができる。

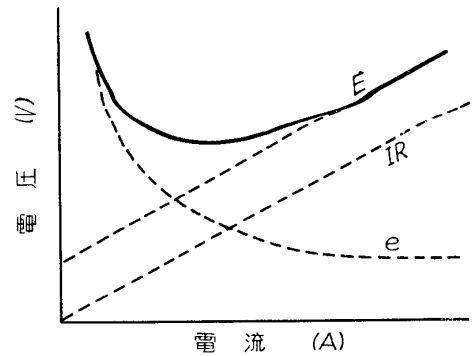
6. 炉内反応の解析

a) 銑鉄中の Si について

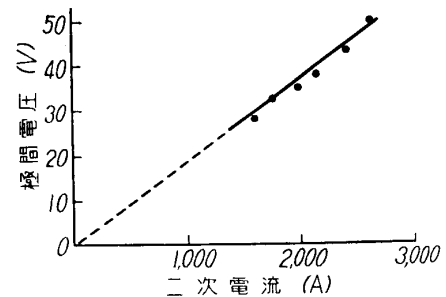
前述のように赤泥製錬においては鉍滓をセメント原料とするために $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.7 \sim 2.3$ (本実験においては $2.0 \sim 2.3$) に制限されるため鉍滓中の SiO_2 の活量は小さく、銑中の Si 含有率は一般銑に較べ遙かに低い値を示すことが予想される。実験結果を第20図に示す。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0 \sim 2.3$ において Si は出銑温度と 5% 有意で正相関が認められた。

b) 銑鉄中の P について

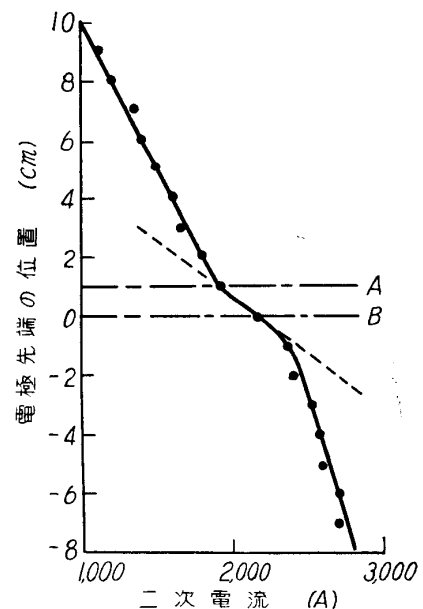
向山³⁾は低磷銑製造法において P 0.066% の銑鉍石 (Fe 55%) から低磷銑をうる条件として $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.2 \sim 1.4$, $(\Sigma\text{FeO})^{4)} > 2.5\%$ としている。本実験における [P] と (ΣFeO) との関係を示す。[P] と (ΣFeO) とは高度に負相関があり、炉内の還元性雰囲気にあつても (ΣFeO) が原料中の磷の還元を抑制する作用の強いことがわかる。原料中の磷がさらに増大すれば図の直線は上方へ移動しようが、P 0.01% 程度の鉍滓を使用すれば $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0 \sim 2.3$ において $(\Sigma\text{FeO}) > 2\%$ ならば [P] < 0.025% を得ることがきる。



第15図 炉電圧と電流の関係



第16図 実験炉の炉電圧と電流の関係



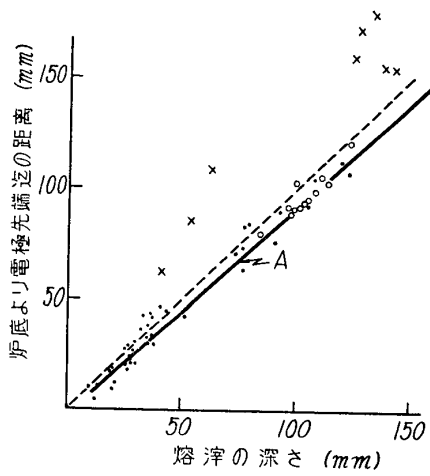
第17図 電極位置の変化にともなう電流の変化

A: 熔滓面 B: 安定操業位置

3) 特許公告 昭25-1160.

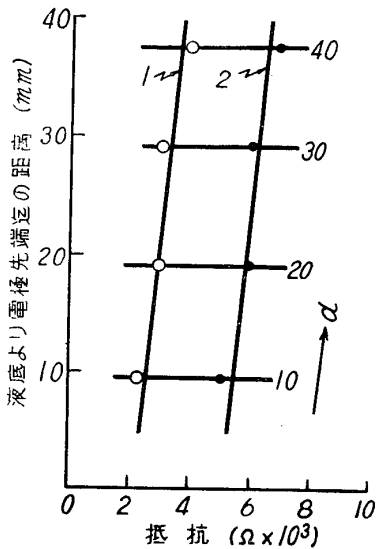
4) () は鉍滓中の成分, ΣFeO は2価の酸化銑の全量を, また [] は銑中の成分を示す。

c) 銑鉄中の S について



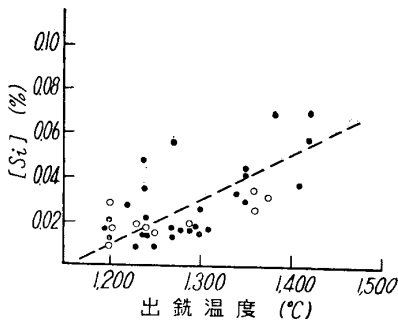
第 18 図 熔滓の深さと電極先端位置の関係

A: 回帰線 ○: 40V
●: 50V ×: 60V



第 19 図 模型実験による電極先端位置と抵抗値の関係

1: $x = 1/2$ 2: $x = 1/4$
x: 操業中の電極径/最初の電極径
d: 1, 2 熔滓の深さ (mm)



第 20 図 出銑温度と [Si] の関係
CaO/SiO₂ ● > 2.1 ○ ≤ 2.1

本法においてはスラグ比 3~3.5, CaO/SiO₂ = 1.7~2.3, (T·Na₂O) = 1~7% であるため銑滓は強い脱硫能をもつことは容易に予想される. この試験においてはスラグ比 3.2~3.4, CaO/SiO₂ = 2.0~2.3 であつたので [S] は主として (Na₂O) により支配されると仮定して次式の脱硫反応を想定して操業データを解析してみた.

$$\begin{aligned} &[\text{FeS}] + (\text{Na}_2\text{O}) = (\text{FeO}) + (\text{Na}_2\text{S}) \\ &K = \frac{(\text{FeO})(\text{Na}_2\text{S})}{[\text{S}](\text{Na}_2\text{O})} \\ &\log [\text{S}] = \log \left[\frac{(\text{FeO})(\text{Na}_2\text{S})}{(\text{Na}_2\text{O})} \right] - k \\ &\dots\dots\dots(1) \end{aligned}$$

上式において (FeO) は銑滓組成がほぼ一定であるので (ΣFeO) で表わし, 銑滓中の S はすべてソーダと結合して Na₂S を形成し, S と結合した以外のソーダの活量を 1 と仮定する. 全ソーダを (T·Na₂O), S と結合したソーダを (Na₂O)_s とすると (1) 式は (2) 式のように書きかえられる.

$$\log [\text{S}] = \log \frac{(\Sigma\text{FeO})(\text{Na}_2\text{S})}{(\text{T}\cdot\text{Na}_2\text{O}) - (\text{Na}_2\text{O})_s} - k \dots(2)$$

(2) 式により実験結果を整理して第 22 図に示す. すなわち CaO/SiO₂ = 2.0~2.3 において [S] は (ΣFeO)(Na₂S)/[(T·Na₂O) - (Na₂O)_s] と 1% 有意で正相関が認められた. この関係は図に示すように出銑温度 1,200~1,400 °C において差が認められない. 本実験では Na₂S はすべて 1% 前後であつたので (ΣFeO) < 0.3[(T·Na₂O) - 1] において [S] < 0.025% を期待することができる.

一般にソーダで炉外脱硫する場合も上述の事項からみると (ΣFeO) に注意する必要がある.

d) 銑鉄中のその他の成分

赤泥は Mn, Cu, Cr 等の含量が微少なため得られた銑鉄中の含量は Mn 0.01~0.05%, Cu 0.02~0.03%, Cr 0.01~0.02%, As 0.007~0.012%, Ti 0.004~0.1%, V 0.01% 以下であつた.

e) (ΣFeO) の調節

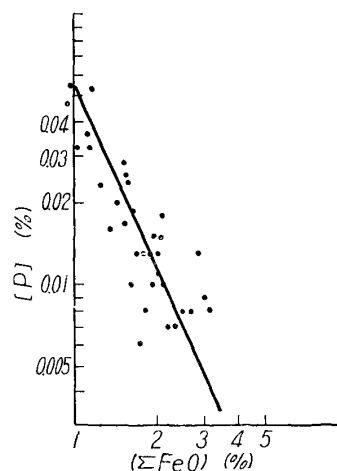
上述の工業的意味での解析により赤泥製錬において銑滓組成をセメント原料として要求される組成にしたとき銑鉄中の P および S を調整する共通因子として (ΣFeO) を挙げる事ができた. そこでさらに (ΣFeO) に影響を与える因子をしらべこれが

(ΣFeO) を挙げる事ができた. そこでさらに (ΣFeO) に影響を与える因子をしらべこれが

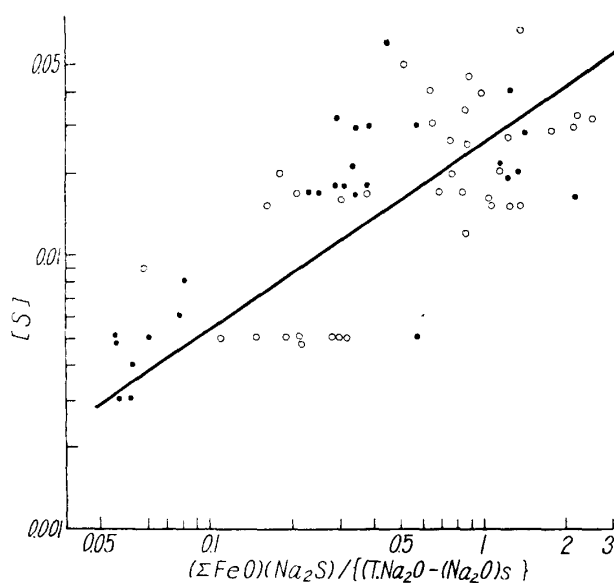
出滓温度と相関のあることが見出された．すなわち操業データから出滓温度と (ΣFeO) との関係を求め第23図に示す．この場合通常出滓間隔は3時間で多くの点は (SiO_2) = 20~22%, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.0 \sim 2.3$ の範囲にある．図にみるように熔滓温度の上昇とともに鉍滓中の FeO の還元が急速にすすむことがわかる．

なほこれ等の操業データはすべて還元材の添加量を赤泥中の銑屯当りカーボン 350 kg とした場合であるが (ΣFeO) は還元材添加量とも関係があるのでこれについては後述する．

次に出滓温度を調節する因子についてしらべた．電極電流密度については $5 \sim 7 \text{ A/cm}^2$ の範囲でしか変えられなかつたのでその影響は見出せなかつた．次に鉍滓組成についてみると前述のようにその指定区域がゲーレンナイトと $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の共晶線を長軸としているので， $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 三成分系において CaO が50%以上では鉍滓の融点が急激に上昇する筈である．この見地から操業データより CaO % と出滓温度との関係を求め第24図に示した．図にみるように ($\text{T}\cdot\text{Na}_2\text{O}$) 2~6%の変動があるにかかわらず CaO 50%以上において CaO % は出滓温度と高度の正相関があることが認められた．また同様に ($\text{T}\cdot\text{Na}_2\text{O}$) と出滓温度との関係を求め第25図に示す．図にみるように CaO % で層別した ($\text{T}\cdot\text{Na}_2\text{O}$) と出滓温度との関係は求められなかつたが， CaO 50~53%において出滓温度は ($\text{T}\cdot\text{Na}_2\text{O}$) と高温の負相関のあることが認められた．



第21図 (ΣFeO) と [P] との関係
 閉鉍の P 0.015%
 鉍滓組成
 SiO_2 22~22% CaO 43~47%
 Al_2O_3 22~23% $\text{T}\cdot\text{Na}_2\text{O}$ 2~6%

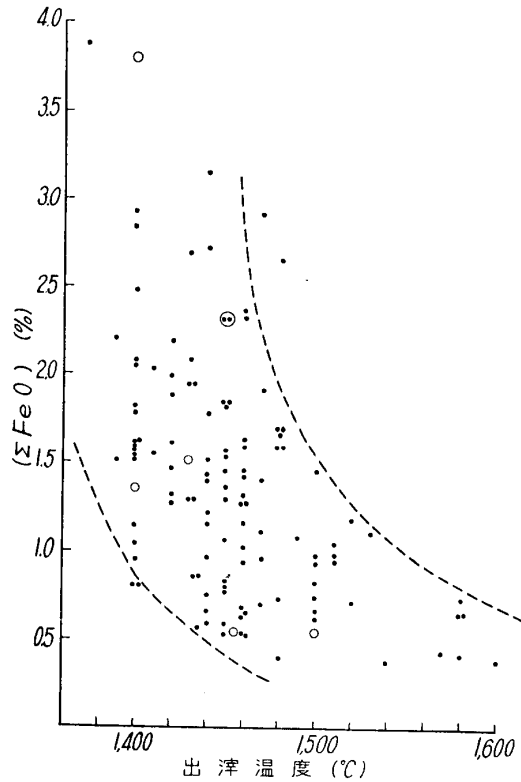


第22図 [S] と鉍滓組成との関係
 $< 1,300^\circ\text{C}$ ● $\geq 1,300^\circ\text{C}$ ○

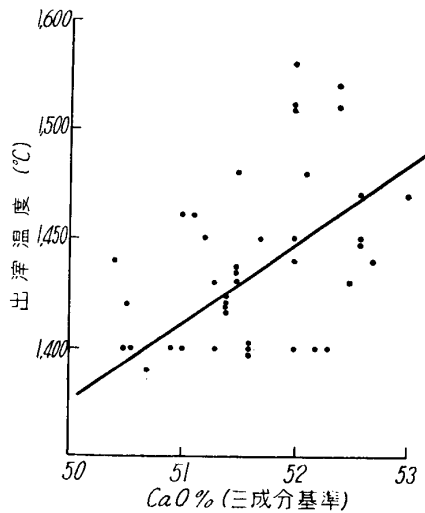
7. 赤泥より低磷銑の製造

前述の解析から鉍滓の指定区域内において， CaO と Na_2O を考慮して (ΣFeO) を調節すれば赤泥より低磷低硫銑の製造が期待できたので，さらに実験をすすめて還元材にガスコックスを用い還元剤添加量，炉電圧，炉床面積等を検討して赤泥より低磷銑製造条件を見出すことにつとめた．炉電圧 50 V における予備実験の結果，還元材添加量は赤泥中の銑屯当りカーボン 250 kg まで低下できることとまたそれにより (ΣFeO) は 1.2~1.4 に増大し P は 0.03~0.06% まで低下した．さらに脱磷脱硫反応を旺盛にするため炉床面積を電極総断面積の 7.9 倍にまで拡大

して還元材添加量を $C\ 250\text{ kg/t}\cdot\text{Fe}$ として操炉電圧の影響をしらべてみた。原料組成および円



第23図 出滓温度と(ΣFeO)との関係
 $\text{SiO}_2=20\sim30\%$ $\text{CaO/SiO}_2=1.4\sim2.4$



第24図 $\text{CaO}\%$ と出滓温度との関係
 $\text{T}\cdot\text{Na}_2\text{O}\ 2\sim6\%$ 電流密度 $5\sim7\text{ A/cm}^2$

鋳の配合割合を第4表に示し、操炉電圧を変え、 (ΣFeO) , $[\text{P}]$ および $[\text{S}]$ の値を各電圧に対して分散分析した結果を第26図に示す。 (ΣFeO) は電圧の上昇とともに原料の熔解速度が速くなる結果増大しその結果 $[\text{P}]$ は低下して 60 V 以上で低磷銑規格 0.03% 以下の値が得られた。なお $(\text{T}\cdot\text{Na}_2\text{O})$ は $5\sim6$ であり脱硫も完全であつた。以上の実験からガスコックスを還元材として赤泥から低磷銑を製造することができた。

なお上述の実験においては $\text{CaO/SiO}_2=2.0$ であつたが CaO/SiO_2 を低下した時の限界を知るために行つた実験結果は第27図に示すようであり、 $\text{CaO/SiO}_2\ 1.8$ 以下においては (ΣFeO) の増加にかかわらず $[\text{P}]$, $[\text{S}]$ ともに増大する。したがつて前述の低磷銑製造では $\text{CaO/SiO}_2\ 1.8$ 以上に保つ必要がある。

8. 熔滓の水滓

普通高シリカ低アルミナ熔滓は単に水槽中に急冷したのみで軽石状のガラス質にとむ水砕物が得られるが本法のように塩基度が高く高アルミナの熔滓はこの方法では有色不透明な結晶を晶出してセメント用の溶解速度の大きい非晶質にとむ水砕物はえられない。本法では水ジェットにより水砕を行うこととした。水砕物の外観は次の4種類に分類される。

1) 無色繊維状水砕物

グラスウール状で収量は僅少。ガラス質 $90\sim100\%$ 、モルタルの耐圧強度 300 kg/cm^2 。

2) 半透明ガラス状水砕物

水砕方法良好な場合に生成する。ガラス質 $90\sim100\%$ 、モルタルの耐圧強度 250 kg/cm^2 。

3) 不透明クリーム色水砕物

冷却速度が多少遅い場合に生成する。ガラス質 $60\sim70\%$ 、モルタルの耐圧強度 100 kg/cm^2 。

4) 黒色不透明水砕物

単に水中に落下して冷却した時生成する。ガラス質約 10%

ガラス質の検定は Parker⁵⁾ により提案された方法により測定した。ガラス質にとむ水砕物を得るには熔滓は充分にアトマイズされその微粒熔滓が塑性をもっているうちに衝突合体して大粒

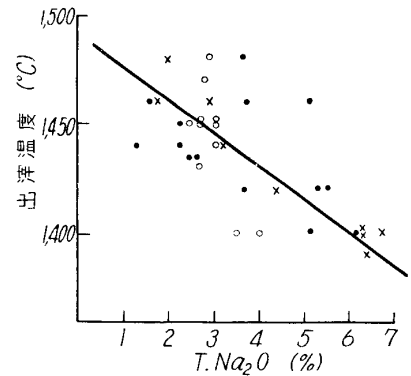
5) Nat. Build Studies Tech. Paper No. 3 (1949).

子を生成することのないよう十分な分散面積を与える必要がある。これ等の条件が与えられたとき水砕効果すなわち水砕物のガラス質含有量は単位重量の熔滓に対して使用した冷却水量 (r) と噴水速度 (\bar{u}) との積 $r \cdot \bar{u}$ で表わすことができる。 $r \cdot \bar{u}$ の単位は下記のように単位時間に流出する熔滓に衝突する水力に等しい。

$$\left(\frac{\text{Kg of Water}}{\text{Kg of Slag}} \right) \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right)$$

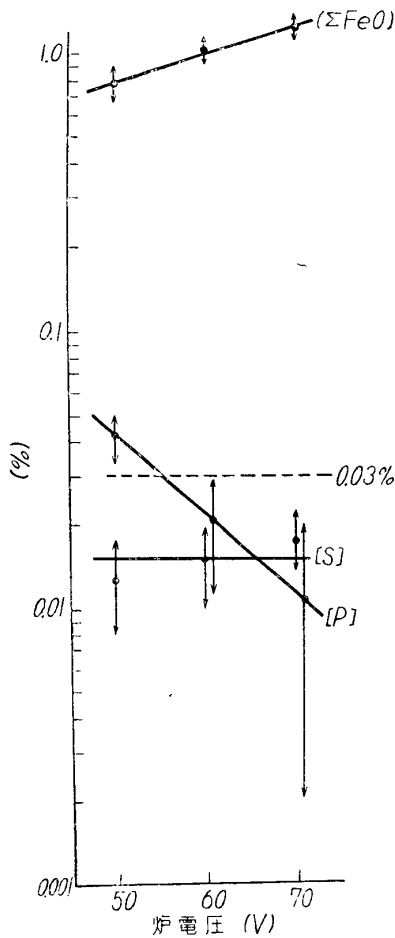
$$= (\text{Kg of Water}) \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}^2} \right) / \left(\frac{\text{Kg of Slag}}{\text{sec}} \right)$$

150 KVA 電炉試験においては第28図に示す蓋付水槽を製作し、これに工業用水を満たし 90° の広角ノズルから水面に平行に $2.0 \sim 2.5 \text{ kg/cm}^2$ の圧力の水をスキンマーから流下する熔滓に噴射し水砕した。この水砕のガラス質は $r \cdot \bar{u} > 100$ において $85 \sim 100\%$ で良質の水砕鉍滓が得ら

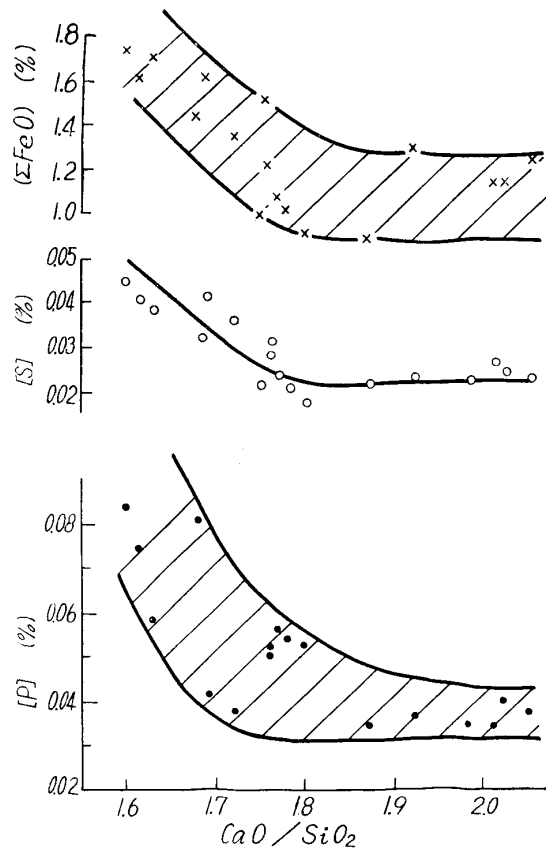


第25図 (T.Na₂O) と出滓温度の関係

CaO% 50.0~50.6 ×
 51.0~51.9 ●
 52.0~52.9 ○



第26図 炉電圧の [P], [S] および (ΣFeO) の関係
 $\alpha = 0.05$

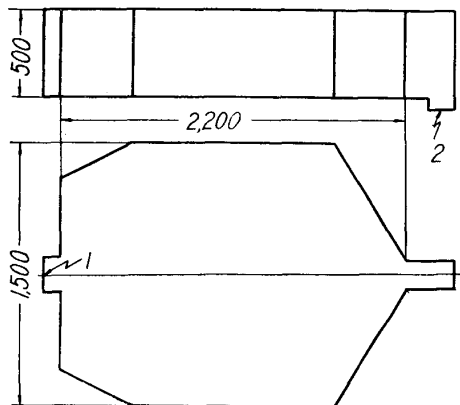


第27図 CaO/SiO₂ と [P], [S] および (ΣFeO) との関係

れた。

9. 総 括

アルミナ工場から排出される赤泥の利用に関する一連の研究のうち赤泥より銑鉄とセメント用



第28図 水砕用水槽
1: ジェット位置 2: 排水口
単位: mm

銑鉄の同時製造に関する研究を行い以下の結論を得た。

1) 回転ドラムによる赤泥のペレタイジングを統計的に実験し、その製造条件を明らかにした。ペレットは直径 10~25 mm のものの収率35%でその製造直後の耐圧強度は 1.5~2.2 kg であつた。

2) 熔滓抵抗式電気炉の電流特性を水溶液を使った模型実験から解析し試験用電気炉の電気的特性を明らかにした。

3) 150 KVA 試験用電気炉によりセメント用銑滓の指定区域 (CaO/SiO_2 1.7~2.3, Al_2O_3 18~28%) 内で赤泥製錬を炉内反応を統計的に解析し、銑

鉄中の P および S と銑滓中の FeO との関係性を明らかにし、後者と熔滓温度との相関を見出し、熔滓温度と銑滓中の CaO および Na_2O との関係性を求めた。

第4表 原料組成および配合比

	配合比	Ig. Loss (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	P (%)
ソーダ回収後の赤沼	1,000	13.54	13.27	14.97	30.23	2.19	18.85	2.45	0.032
ソーダ回収前の赤泥	300	—	15.37	20.30	38.02	1.41	—	9.14	0.038
カーバイド滓	380	31.70	0.89	0.68	1.92	—	61.09	—	0.000
ガスコークス	114	13.5	5.5	2.9	1.8	0.2	0.9	—	0.031

4) 150 KVA 試験用電気炉により還元剤の使用量、燥炉電圧および塩基度等を検討しガスコークスを還元剤として赤泥より低燐低硫銑の製造条件を把握した。

5) セメント用銑滓の水砕法を検討し $\bar{u} \cdot r > 100$ でガラス質85%以上の水砕物を得た。