



# 重金屬研究所報告

第一輯

## 目次

第1報 含ニッケル・クロム・鐵鐵の性状に就て……………(1~12)

第2報 比島に於ける含ニッケル・クロム・鐵鐵の現地調査報告……………(13~24)

第3報 乳化選鐵に関する研究……………(25~30)

第4報 泥鐵の凝結に関する研究……………(31~35)

第5報 土質による硫酸化焙燒の研究……………(36~39)

第6報 高壓釜によるニッケル・コバルト溶解試験……………(40~42)

第7報 含ニッケル海草鐵の製造……………(43~48)

第8報 砂鐵の選鐵……………(49~52)

第9報 泥鐵の浸出還元法による高ニッケル・コバルト鐵の製造……………(53~59)

昭和十九年十二月

財團法人 重金屬研究所

始



秘 1

165

566  
J87

### 重金屬研究所報告發刊に際して

財團法人重金屬研究所は昭和十七年十二月十四日創立以來前東京工業大學長八木秀次博士を理事長に載き主として技術院の研究指合に基き含ニッケル・クロム・鐵鐵の利用に關する研究を行つてゐる。東京研究室に於ては東京工業大學助教授小島武、同講師向正夫、同助手佐藤正雄等編託が主體となり基礎的研究をなしつゝあり、四日市實驗所に於ては同實驗所長高桑徳一が主體となり半工業的研究を行ひつゝある。

研究に着手して以來今月迄の約二ケ年間に世の情勢の變化に應じて本研究の研究方針も一部變換を余儀なくされたのであるが、最近に到り含ニッケル・クロム・鐵鐵の利用に關する新しい工業的方法の半工業的實驗も一部完了したので茲に重金屬研究所報告第一輯を發刊するに到つた次第である。研究の進行次第更に第2輯以下を發刊する豫定である。

本研究では研究を綜合的に行つてゐる。従つて各研究報告に對して研究擔任者の判然しない場合が多い。因つて本報告には特に研究擔任者の明瞭な場合以外は研究者の氏名を記載しないことにした。

又、現下の非常時局下に於ては用紙の節約並に印刷負擔の軽減が特に緊要である關係上、本報告には差當り關係方面に報告して特に参考となると考へられる研究のみを掲載することにした。尙研究の詳細を發表することを止め、研究の概要又は要點のみを簡潔に記載することにした。研究の詳細を希望せらるゝ方は直接本研究所に御問合せ下さらん事を御願ひする。

本報告には不完全な點が少くないと思ふ。それには研究が未だ充分に完了してゐない爲のものもある。不完全なものには極力研究を進めて完全なものを報告したいと念じてゐる。尙本報告を御高覽の上誤點等を御氣付の際には何卒御指示下され度く、更に重金屬研究所の研究に對して御鞭撻御教示を得ば誠に幸である。

昭和十九年十二月

重金屬研究所長 武 井 武



財団法人 重金屬研究所研究員一覽

東京研究室	小島武(囑託)	向正夫(囑託)	佐藤正雄(囑託)
	月館良吉	萩原明子	大島義夫
	大須賀榮		
四日市實驗所	高桑徳一	村松光三郎	鈴木進
	武田三夫	吉田克己	今井計一
	桂幸三郎	緒方宰	西浦俊一
	吉田始		
入營又ハ應召中	春日袈裟治	小林猛雄	山梨常夫
	田口正治	大塚秀三	瀧澤鄰
	山本道太郎	辻凡夫	小山實
	高島甚左久	鈴木敏夫	川口清吾
	中野寛	富永廣	坂田正秀
	山田孝		

第 1 報

含ニッケル・クロム・鐵鑛の性状に就て

1. 緒 言

重金屬研究所が政府の指令の下に研究してゐる含ニッケル・クロム・鐵鑛はラテライト(Laterite)の一種である。これは含水酸化第二鐵，含水アルミナ，珪酸を主成分とし，これに少量のクロム鐵鑛，磁鐵鑛，ニッケル鹽，コバルト鹽等が混在したものである。

本鑛石は世界各地に産出する。特に大東亞に莫大賦存する。而して鐵，ニッケル，コバルト資源に乏しい大東亞に於てはこれら金屬の資源として將來大いに注目すべきものである。唯その品位低きが故に最近に到るまで，注目されながらも大規模に利用されるに到らなかつた。決戦下の今日では極めて重要な資源となり，次第に利用されるに到つた。重金屬研究所は本鑛石の有効なる製鍊法を各方面から検討し研究してゐる。その研究結果を報告するに先だちて製鍊方法を吟味する基礎たる鑛石の性状に就て研究した結果の概要を報告する。

2. 産 地

本鑛石の産地として日本内地では丹後の大江山鑛山，若狭の大島鑛山，信州の宮川鑛山等有名である。委任統治領なるヤップ島の鑛石も既に利用されてゐる。

比島ではスリガオ州各地，例へばレッドヒル，ノノック島，ヒニツアン島等のものがその埋藏量の大きな點で有名である。又ザンバレス州北部のクロム鑛床地帯に於ける表土も本鑛石でありその埋藏量も莫大に昇る。本地帯のものは本研究所の調査に依りて最近發見されたものである。

ニューカレドニア島にも本鑛石が多量に埋藏されてゐる。戦前その一部は我國で開發してゐた。ボルネオのラウト島にも本鑛石が多量に埋藏され，其他西南太平洋島々の各地にも，馬來半島にも存在する。大東亞以外の地としては中央アメリカのキューバに産するものが有名である。これ等各地に産するものを合計すればその埋藏量は實に莫大である。

3. 組 成

鑛石の組成は産地に依つて異なる。後に述べる様に本鑛石は地表に近い岩石が風化して出來たものであるから，母岩の組成に依つて異なるは勿論，風化の程度によつても異なる。従つて地表面に近い上層部と下層部とでも組成が異なる。又風化に依つて出來たものである關係上必ず水分を含有する。水分の内一部は化合水であり，一部は附着水である。附着水の含有量は産地によつても異なるが鑛石採取の場所と時期とで異なる。雨後には多く乾期には上層部では少い如きである。

概して鑛石埋藏の儘の状態では化合水が10~15%，附着水が20~30%である。従つて水分は全量として30~50%である。採掘鑛石は採掘後の状態で水分量が非常に異なる。乾燥状態と見えるもので全水分20%附近，普通稍濕つた状態と思はれる程度のもので40%附近である。

第1表は各地産鑛石の組成例を示すものである。この表の結果は鑛石を100°C位に暫くの間加熱して附着水の大部分と化合水の一部を除去したものに就て得られたものである。特に水分として記

入なきものは水分10%内外を含有すると見ればよい。

第1表 含ニッケル・クロム・鐵礦の組成例

産地	組成(%)	Fe	Ni	Co	Cr	Mn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P	S	H <sub>2</sub> O
ニューカレドニア		52	0.8	0.27	2.6	0.8	3.6	6.1	0.7	0.03	0.3	--
比島		47	1.13		6.6	0.8	--	4.0	2.0	--	0.2	--
ノノック		55	1.2		2.6	1.2	4.3	3.9	0.3	--	--	3.6
レッドヒル		51	0.8	--	2.9	--	1.5	7.6	0.06	0.03	0.25	11.9
ザンパレス		40	0.8	--	7.2	0.9	8.7	5.8	0.8	--	--	3.8
フォリビナス		50	0.6	--	2.1	1.1	4.9	7.1	0.5	--	--	3.2
若狭大島		40	0.55	0.11	2.6	1.4	5.9	10.1	3.3	0.04	0.7	--
大江山		38	0.61	--	1.9	0.6	15.3	--	1.1	0.005	1.2	--

主成分たるFeの含量50%附近のものが品位上位である。併し最近Fe含量少きものもニッケル資源として活用されてゐる。これに対応してNi 0.6%附近、Cr 2~5%、Mn 1%内外が普通である。Ni 1%以上のものは特に品位よきものである。Coの含有量は大概Niの數分の一である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量は普通數%であり、これ以上を含有するものは歓迎されてゐない。珪酸も少き程よく10%程度を普通限度とする。Pは一般に少く0.03~0.05%なるに對しSは多く0.2~0.5%を普通とする。

勿論各地に産する含ニッケル・クロム・鐵礦にはこれより品位低きものが種々ある。併しそれ等は有用資源として注目されるに到つてゐないのである。

#### 4. 成 因

本鐵石は赤色表土をなすが故に岩石の風化に依りて生じたものと認められてゐる。この表土の内表面の最もよく風化せる部分は赤色を呈するも下層となるに及んで黄色を帯びるに到る。而して更に下層となれば稍綠色を帯び、所々に蛇紋岩を混する。更にその下部には風化甚しき多孔質の蛇紋岩存在し、その下層には眞正の蛇紋岩がある。この蛇紋岩の下部には更に橄欖岩又は輝石の存在する場合が多い。第1圖は筆者が比島ザンパレスに於て含ニッケル・クロム・鐵礦層中に見出した蛇紋岩の風化状況を示すものである。この岩石の中心は灰黒色の橄欖岩であり、その周囲が風化して黄色の蛇紋岩となれる有様が明瞭である。



第 1 圖

斯かる事實から推して本鐵石の母岩は磁鐵礦又はクロム鐵礦を混する橄欖岩又は輝石であり之が變質して珪酸マグネシウムに當る蛇紋岩と磁鐵礦、クロム鐵礦、赤鐵礦等に分れ、更に風化して含水酸化鐵(針鐵礦)、ボーキサイト、珪酸、マグネシヤ等をも生じ、その内で可溶性なるマグネシヤと珪酸とが流出して遂に含水酸化鐵、磁鐵礦、クロム鐵礦、ボーキサイトを主とするに到つたものと考へられる。風化が不充分であればマグネシヤ及び珪酸の含量多く、磁鐵礦をなす部分も多い。ニッケル及びコバルトは風化の間に一部下層部に移行するらしいが、クロム鐵礦は安定であり殆んど流

出しないやうである。アルミナも流出し難いやうである。従つて本鐵石は風化が充分であれば主として鐵、クロム、アルミナを含むわけで、その割合は母岩の組成によつて定まるのである。

#### 5. 粒 度 と 組 成

本鐵石は上記の成因から推して各種化合物の微粒混合體であると考へられるが實際に表土の字が示す如く土状をなす。その一部は塊状をなすが大部分は粉末状である。塊状をなすものと雖も風化體であるから極めて脆く容易に崩解するものが多い。併し崩解し難い結晶質も混在してゐる。即ち化合物の種類によつて粒度が異なる。

これ等各種の化合物の正體を確め、その粒度を知ることは本鐵石製鍊上重要であるから、先づ鐵石をアルカリ性水溶液中にて充分に崩解せしめ、それを篩分して各粒度に於ける組成を調べた。その結果を第2表に示す。

第2表 a. 篩分試験(試料比島ヒイツアン鐵石)

篩目(メッシュ)	鐵石(%)	Fe(%)	Ni+Co(%)	Cr(%)	Mn(%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO(%)	S(%)	P(%)
原 鐵	100	46.7	1.13	6.64	0.76*	3.96	2.02	0.59	--
+ 80	4.7	17.7	0.24	20.5	0.59	11.4	7.56	0.17	--
80~100	1.4	13.1	0.84	23.8	0.68	5.76	4.50	0.19	--
100~170	4.2	20.5	0.72	26.5	0.63	6.92	6.96	0.15	--
170~250	1.5	32.5	0.55	22.7	0.84	10.88	2.12	0.15	--
250~300	2.3	37.6	0.60	16.8	0.17	3.42	2.69	0.16	--
- 300	85.9	51.6	1.30	2.8	0.69	3.48	1.01	0.66	--

第2表 b. 篩分試験(試料ニューカレドニア鐵石)

篩目(メッシュ)	鐵量(%)	Fe(%)	Ni+Co(%)	Cr(%)	Mn(%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO(%)	S(%)	P(%)
原 鐵	100	52.0	1.18	2.64	1.20	5.86	1.24	0.22	0.018
+ 100	9.7	46.2	1.25	6.06	1.68	7.72	0.78	0.31	0.022
100~170	6.7	38.5	1.34	10.9	2.10	9.80	2.85	0.14	0.013
170~250	4.5	42.5	1.05	7.91	1.77	5.07	2.40	0.21	0.016
250~300	5.1	42.2	0.90	12.0	1.35	6.11	3.09	0.22	0.017
- 300	74.0	53.0	1.08	1.08	0.55	3.89	0.30	0.46	0.015

第2表を觀察すれば、

(イ) 微粒部分にはFe, Ni+Co, Sが比較的集中する。

(ロ) Crは80~300メッシュ範圍に集中し微粒部分には少い。

(ハ) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は中粒部分は稍集中し、MgOは微粒部分に甚だ少い。

となる。これ等の結論は本鐵石の組織を推定する上に役立つのみならず、製鍊上にも重要である。

#### 6. 乳 化 選 鐵 と 組 成

本鐵石にアルカリ又は酸の水溶液を加へてPHを適當に調節し崩解を促進すれば微粒子部分はコロイド状に分散して所謂“乳化”が起る。乳化が起ればコロイド状微粒子は浮游してなかなか沈降せず、その間に大粒及び砂分、結晶片は沈降するからこれによつて選別を行ふことが出来る。この選別法を本研究所では乳化選鐵法と呼んでゐる。

乳化選礦によつて原礦を大粒即ち粒礦と砂結晶分即ち砂礦と、浮游粒子即ち泥礦とに分別し、各々の組成を定量した結果は第3表の様である。

第3表 乳化選礦各選分の分量と組成  
A (試料=ニューカレドニヤ鐵石)

種別	量 (%)	Fe (%)	Ni+Co (%)	Cr (%)	Mn (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	S (%)	P (%)
原 礦	100	52	1.1	2.6	1.2	5.9	1.2	0.36	0.018
粒 礦	13	49	0.5	2.7	1.4	6.1	0.7	—	—
砂 礦	16	32	0.9	10.1	1.7	7.2	2.3	0.21	0.017
泥 礦	71	53	1.2	1.1	0.6	3.9	0.3	0.46	0.015

B (試料若狭大島鐵石)

種別	量 (%)	Fe (%)	Ni+Co (%)	Cr (%)	Mn (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	S (%)	P (%)
泥 礦	59	36.0	0.43	0.63	0.33	11.13	1.6	0.09	0.025
砂 礦	6	34.3	0.37	11.4	1.34	3.3	2.7	0.10	0.029
粒 礦	35	25.3	0.36	0.52	0.31	2.6	13.9	0.13	0.023

この結果を觀るに泥礦には Fe, Ni+Co, S が集中し、砂礦には Cr が集中する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 MgO は砂礦に稍多くなつてゐる。粒礦の組成は原礦と大差はない。併しニューカレドニヤ鐵石の粒礦中には Ni+Co が特に少いことが目立つ。

### 7. 砂 礦 の 選 別

前項で述べた砂礦は一部分砂を混するが、大部分は黒褐色の光澤ある結晶よりなる。これは一見クロマイトの如くである。これを選別分析する目的で砂礦に篩分分別とテーブル選礦を施した。然る所これによつて肉眼上では全く砂を含まないと思はれる程度の黒褐色結晶部分を得た。各選分について定量分析を行った結果は第4表の通りである。表に於てテーブル區分1が最も比重大きく黒色結晶より成り2が次に位し、3は軽く、4は多量の砂を含む。分析結果を觀るに黒色結晶も決して純なるクロマイト又は磁鐵礦ではないことが分る。但し粒の細かきもの程 Cr 含量大なることが知られる。

次にこの黒色結晶を特別な方法で選別して定量分析した結果が第5表である。

第4表 砂礦の篩分テーブル選礦

粒 度	區 分	量 (%)	Ni+Co (%)	Fe (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Cr (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	S (%)
+ 80	原 礦	100	0.51	46	7.9	1.7	7.0	0.56
	1	21	0.43	46	4.3	1.5	5.4	0.43
	2	28	0.61	43	12.2	1.8	8.4	0.60
	3	50	0.51	47	7.7	2.0	7.6	0.50
80~170	原 礦	100	0.52	30	6.7	6.6	3.5	0.32
	1	17	0.22	33	0.7	24.5	2.5	0.34

(1) 乳化選礦に關しては第3報に詳細を發表する。

— 170	2	49	0.46	45	3.5	6.8	6.4	0.19
	3	34	0.75	35	15.1	3.0	3.4	0.31
	原 礦	100	0.46	37	4.0	17.9	4.2	0.35
	1	6	0.23	33	2.0	24.8	1.8	0.34
	2	19	0.27	34	2.3	19.1	3.6	0.32
	3	31	0.44	35	2.2	20.7	3.0	0.38
	4	44	0.57	47	4.4	16.8	4.4	0.18

第5表 砂礦の特別選礦

種別	選 礦 法	Fe (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)	MgO (%)	備 考
A	大形黒色結晶手選	57	9.6	8.4	1.6	1.8	ニューカレドニヤ品
B	酸處理にて泥礦を除去しテーブル選礦にて砂分を去り磁鐵選礦にて磁鐵除去、比重選礦にて更に輕きものを除去す。	17.9	51.0	20.9	0.6	3.9	ノ
C	酸處理にて泥礦分別、テーブル選礦にて砂分除去。	18	49	16	1.2	1.4	比 島 ザンパレス品

第5表の結果を觀察するにニューカレドニヤ産鐵石では大粒の黒色結晶は極めて品位の低いクロマイトである。これは寧ろ磁鐵礦に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等が固溶したものと見た方がよいであらう。これは比較的弱い強磁性を有する。

酸で處理してコロイド状の部分を中心に除去し、テーブル選礦で砂分を除去し、磁氣分離によつて磁鐵礦を分離し、更に沃化水銀加里を主體とする溶液中に浸して比重 3.0 以下のものを除去した試料 B さへも Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の品位は 51% 程度であり、多量の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含有する。尚その他に MgO 及び MnO が含有されてゐる。このことはクロマイトに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO 等が固溶されてゐることを想像せしめる。

比島ザンパレス州アコへ鐵礦の結晶も大體同様である。これから推察するに本鐵石中に含有される黒色結晶は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・FeO を基體とする結晶であるが、その内或るものには多量の鐵が固溶され、或るものには Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO 等が固溶されてゐると思はれる。

### 8. 脱 水 試 験

本鐵石は蛇紋岩の風化したもので含水酸化鐵を主體とするものであるが、その他に含水アルミナ等結晶水を有するものがあるので、熱天秤を用ひて脱水試験を行ひ、脱水の状況を觀察した。第2圖の曲線は比島ヒニアン島産の鐵石をその儘使用せる場合の脱水曲線である。この試料の組成は Fe 50.6%, Cr 2.2%, Ni 0.73%, SiO<sub>2</sub> 1.7%, Mn 1.3%, Co 0.25%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.7%, H<sub>2</sub>O 11.8% であつた。これ以外の鐵石を用ひても大體同様の結果が得られる。

脱水曲線を觀察するに 180°C 迄は除々に重量が減少してゐる。これは附着水の脱離によると考へられる。この減量は約 3.5% である。次に 180~250°C に急激なる重量の減少が認められる。これは化合物水の脱離によると考へられる。この脱水量は約 8% である。250°C 以上に於ては大なる重量

變化がない。尙試料の色が 180°~250°C に於て褐色より赤色に變る。

本鑛石の主體をなすものは酸化第二鐵であるから、前記熱天秤に感ずる結着水も酸化第二鐵に結着するものと考へられる。ゲル状含水酸化第二鐵に結着する水分は温度上昇に應じて次第に脱離する。而して約 300°C に到りて略全部脱水される。然るに褐鐵鑛 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) に結合する水は約 130°C に於て一部脱水され  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  となり、更に 180°~250°C に於て無水物となる。第 2 圖の結果をこの事實より判斷するに原鑛石中には多量の  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が存在すると思はれる。尙この化合物の量を計算するに鑛石中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が全部  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の形にあり、これが脱水されたとすれば脱水量は原鑛の 8.1% となる。これから推察するに酸化第二鐵の殆んど全部が  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の形であることが判る。勿論本鑛石の生因から考へて多少のゲル状含水酸化鐵も  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  も存在すると思ふが、熱天秤分析の上からはその量は判定出來ない。

アルミナも含水物として存在する部分が多いであらう。従來の研究に従へばアルミナの過半は  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の形で存在し、一部が  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  として存在する。又他の一部は珪酸鹽である。而して  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の脱水温度は 210°~250°C にして  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の脱水温度に接近してゐる。従つて  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の含量大なる本鑛石中に於ける  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の脱水状況を熱天秤分析によつて確認するのは困難であつた。又  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の脱水温度は 550°C~600°C であるが熱天秤分析は 500°C 附近迄行つたのみであるから  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の存在を確認することも出來なかつた。併し他の種々な試験結果から本鑛石中に或る程度  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  或は  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の存在することが想像出來た。

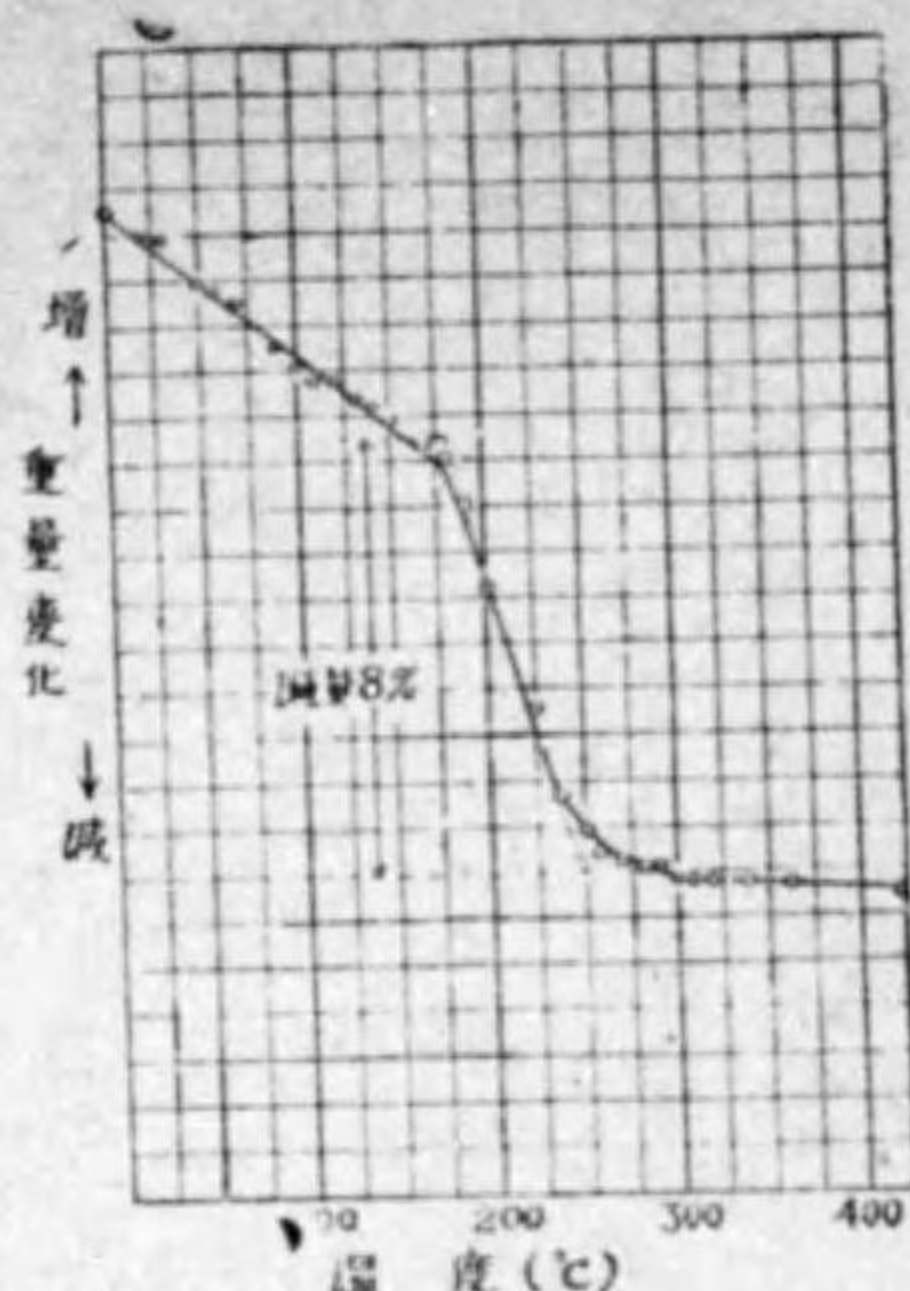
後に述べるやうに X 線分析の結果は本鑛石中に多量の針鐵鑛 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) の存在することが確認されてゐる。従つて化合物は大部分針鐵鑛に依るものであり、一部が  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  として存在すると思はれる。

泥鑛の熱天秤分析に於ても略同様の結果が得られた。これより乳化選鑛に際しても針鐵鑛 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) は大體變化を受けないものと想像される。

### 9. X 線分析<sup>(2)</sup>

本鑛石は粉末状をなすから、主として粉末法によつて X 線分析を行つた。先づ原鑛石の粉末部分をそのまゝ分析に處した。その結果は X 線寫眞 1 の如くであり、これを解析すれば第 6 表の如くである。これを従來の文獻に徴するに同表右欄に附記した如く略針鐵鑛 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) に一致する。泥鑛に就ても略同様の X 線寫眞が得られる。従つて泥鑛に於ても酸化鐵は主として  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の状態にあることが判る。

(2) X 線分析に關しては後に詳細を發表する。



第 2 圖 熱天秤分析  
(試料ファイリッピン鑛石)

第 6 表 原鑛の X 線分析

原 鑛		針 鐵 鑛	
強 度	d/n	強 度	d/n
10	4.22	10	4.21
3	3.39	1	3.39
8	2.70	4	2.70
9	2.44	8	2.45
3	2.25	2	2.25
3	2.03	2	2.19
3	1.92	1	1.92
3	1.81	1	1.81
7	1.72	4	1.72
2	1.61	1	1.60
5	1.56	3	1.56
4	1.51	2	1.50
3	1.45	1	1.46
2	1.36	1	1.36
3	1.32	1	1.32

文獻: J. D. Hanwalt, H. W. Pinz & L. K. Frevell; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)

10 (1938) 457.

次に原鑛石又は泥鑛を約 300°C に加熱して脱水を行ひその X 線寫眞を撮影せるにその結果は殆ど脱水せざる前の状態と變らな。針鐵鑛に關する文獻に徴するに針鐵鑛は脱水しても加熱脱水温度低き場合にはその結晶構造に變化少く、X 線的には變化を認められなとされてゐる。本研究の結果もこの文獻の結果と一致する。

原鑛石又は泥鑛を更に高温度に加熱し 700°C 程度となせば、本鑛石は X 線寫眞 No. 2 に示す如く X 線的にも明瞭な變化を起し、赤鐵鑛となる。又原鑛石及び泥鑛を CO gases を以て 600°C 以下に於て適當時間還元すれば X 線寫眞 No. 3 に示す如くに磁鐵鑛 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) が生成される。この還元鑛石を更に 600°C 以下の温度で酸化すれば鑛石は黑色より赤色に變じて明かに酸化は起るのであるが、依然として磁性強く、X 線寫眞 No. 4 に示す如く X 線的には殆んど變化を認めることが出來ない。これは磁鐵鑛がそれと殆んど原子格子の等しい強磁性酸化第二鐵に變つたためである。

還元鑛石の酸化を更に高温度 (700°C 以上) で行へば磁鐵鑛は容易に赤鐵鑛に變る。このことも X 線的に容易に觀察出來る。

以上の如く原鑛又は泥鑛に種々な處理を施せば針鐵鑛→無水針鐵鑛→赤鐵鑛→磁鐵鑛→強磁性酸化第二鐵→赤鐵鑛等の變化が X 線的に觀察される。このことは本鑛石製鍊に際して大なる参考となる。

尙原鑛石にも泥鑛にも他の成分が存在する。クロマイト、アルミナ、珪酸等はその主なるものであるが、その含有量が比較的少いから本研究程度の粉末法ではそれ等の成分の干渉線は明瞭に現はれない。

既に述べたやうに本鑛石には磁鐵鑛及びクロマイトが少量ながら存在すると推定されてゐるので、これの X 線分析を行ふ目的で砂鑛を原料とし、これより黑色結晶を分別してその X 線分析を行

つた。その結果鐵分多く、クロム分少き磁鐵礦に近いものはX線寫眞 No.3 と略々同様の干渉線を現はす。又クロム分多く稍クロマイトに近い組成を有するものも磁鐵礦のものと同等しく何れもスピネル型の干渉線を現はす。但し格子恒数は組成に依りて僅かながら異なる。特に第5表の試料 B に示す如き  $Al_2O_3$  を固溶するものの格子恒数は純クロマイトの其れとは相當異なる。これの詳細は後日 X 線的研究のみを取纏めて發表する際に譲るが結論としてスピネル型の結晶中にはその組成に應じて格子恒数の種々異なるものが存在することが判つた。

## X 線 寫 眞

No.1 原 鑛 石



No.2 700°C 加熱

No.3 600°C にて  
3 時間還元No.4 600°C にて  
3 時間還元,  
500°C にて 2 時  
間酸化

## 10. 化學的 試 驗

本鑛石に化學的試驗即ち各種藥品に對する化學作用試驗を施して鑛石の性状を推定することが出來た。

## (イ) クロムに對する化學的試驗

クロムは既に述べた通り大部分クロマイト  $FeO \cdot Cr_2O_3$  の状態で存在すると推定されてゐるが、このクロマイトには  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Al_2O_3$  等が或は少量或は多量固溶されてゐる。固溶體となつてもならなくてもこのクロマイトは大體弱酸及びアルカリ水溶液には溶解しない。HCl,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  の普通強酸にも溶解しない。然るに本鑛石又は泥鑛を醋酸水溶液又は苛性アルカリ水溶液で處理すると明かにクロム酸鹽が抽出される。例へばニューカレドニア産鑛石から得られた泥鑛に就いて試験した結果は次の如くである。

第 7 表 ニューカレドニア鑛石中の可溶性クロム

處 理 溶 液	温 度	時 間	可溶クロム(泥鑛中の全クロムに對する%)
2% 醋酸水溶液	100°C	24	1.9
5% "	"	"	5.0
10% "	"	"	5.8
1% 苛性ソーダ水溶液	"	"	3.2
5% "	"	"	4.4
10% "	"	"	5.8

比島並に日本内地に産する鑛石にも略同様のことが認められる。即ちクロムの一部分は弱酸又は苛性アルカリに可溶性なるクロム酸鹽(例へばクロム酸石灰)として存在することが判る。

## (ロ) 硫黄分に對する化學的試驗

本鑛石には硫黄分が比較的多く、これが製練上屢々問題となる。この硫黄分が如何なる状態で存在するかを知るために種々の化學的試験を行つた。

先づ蒸溜水を用ひて泥鑛並に原鑛石を處理した所一部の硫黄分が硫酸鹽として抽出された。例へば硫黄含量 0.58% なる若狭大島原鑛石では全硫黄の約 9% が抽出され、同泥鑛では約 25% が抽出された。次に醋酸アモニウム水溶液を用ひて抽出を行つた所、更に多量の硫酸鹽が抽出された。例へば上記の原鑛では 7.5% 醋酸アモニウム水溶液に依つて約 48% 抽出され、泥鑛では 57% 抽出された。

これより鑛石及び泥鑛中の硫黄分は約その半分は稍可溶性の硫酸鹽例へば  $CaSO_4$  又は鐵及びアルミニウムの鹽基性硫酸鹽等として存在することが推定される。因に HCl 水溶液を用ひて處理すれば硫黄分の大部分が溶解する。従つて残りの硫黄分も鐵酸に犯され易い状態にあるものと考へられる。

## (ハ) ニッケルに對する化學的試驗

ニッケルに對しては化學的試験以外に適當な試験法がないので、この化學試験には相當重點を置いたのであるが、ニッケルの状態が十分に判つたとは云へない。本鑛石が風化する前にはニッケルは母岩中に珪酸鹽又は硫化物として存在する場合が多く、風化に際してニッケルは地表より次第に下層部に移行することが一般に認められてゐる。又母岩中にも風化鑛中にも珪ニッケル鑛の小片又は脈が認められる點より考察してニッケルは主として珪酸鹽の微粒子例へばゲルとして存在するものと考へられる。

この點に就いて見當をつけるために本鑛石を微粉にせる後  $NH_4OH + NH_4Cl$  水溶液で長時間處理し酸化物として存在する量を測定せんとした。併し何れの鑛石又は泥鑛を用ひてもこの方法では殆んどニッケルが抽出されない。即ち遊離酸化物状態のニッケルは極く少量らしい。酸に對する溶解作用からは性状判定困難であるが、第 8 表を參考とする。砂鑛にニッケルが相當量存在する點より考察するもニッケルは大部分珪酸鹽として存在すると想像される。

尚ニッケルを溶解するために酸溶液處理を行へば必ず鐵が溶解し、鐵の溶解量とニッケルの溶解量とは平行する。ニッケルを完全に溶解せんとすれば鐵をも大部分溶解しなくてはならない。その例を第 9 表に示す。このことは鐵分粒子とニッケル分粒子とが極めて密接に結着してゐることを想像せしめる。

次に鑛石又は泥鑛に苛性アルカリを加へて 700°C 位に加熱し、然る後酸で處理すると容易に

第8表 酸によるニッケルの溶解 (ニューカレドニア鐵石)

酸種	濃度	反応温度	時間(分)	溶解率(全ニッケルに対する%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5N 水溶液	沸點	50	36 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 量多量)
〃	1 N 〃	〃	〃	46 ( 〃 )
〃	5 N 〃	〃	〃	79 ( 〃 )
CH <sub>3</sub> COOH	5% 〃	〃	〃	殆んど溶解せず
〃	28% 〃	沸點	〃	〃
HCl	0.5N 水溶液	〃	〃	24 (HCl 量多量)
〃	1 N 〃	〃	〃	88 ( 〃 )
HF	20% 〃	〃	〃	98 (HF 量多量)

第9表 鐵及びニッケルの溶解 (泥鐵の場合)

抽出液	抽出率(全量に対する%)	
	Ni	Fe
0.5NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液	36	41
1N 〃	46	47
3N 〃	70	81
5N 〃	84	92
7N 〃	略 100	略 100 (クロマイト中のFeを除外して)
10N 〃	〃	〃

ニッケルの殆んど大部分が溶出する。これは珪酸鹽と思はれる難溶性ニッケル鹽が苛性アルカリに依り分解したためと思はれる。

## (ニ) コバルトに対する化学的試験

コバルトの存在状態も略ニッケルと同様である。アムモニヤ性鹽化アムモニウム溶液で処理しても殆んど抽出されないが、一旦鐵石を還元酸化焙焼すれば一部分抽出される。これはコバルトの大部分が遊離酸化物として存在しないことを示す。酸に対する反応、溶出状況も殆んどニッケルと同様である。コバルトを全部抽出せんとすればやはり鐵及びニッケルを大部分一旦溶解しなければならぬやうである。

## (ホ) アルミナに対する化学的試験

化学的試験からアルミナの性状を判定するのは寧ろ困難であるが、多少の見當はつく。先づ苛性アルカリ溶液で処理すると極く一部が溶解する。例へば5% NaOH水溶液で軽く沸騰すれば全量の約10%が溶解する。酸で処理しても一部分が溶出するに過ぎない。併し酸濃度を大となし、長時間反応せしむれば反応は相當に進行する。硫酸の高濃度反応によれば大部分が溶出する。これ等の結果からアルミナの一部が比較的易溶性の含水酸化物の形であると想像される。

## (ヘ) 珪酸に対する化学的試験

珪酸の一部は珪酸鹽として存在し他は珪砂及びゲル状珪酸と想像される。先づ苛性アルカリ溶液で処理するとゲル状の珪酸が溶解する。これを定量すればゲル状珪酸の量が判るわけであるが、全部のゲル状珪酸が溶解するとは限らないので、この定量法も正確ではないと思ふ。次

にこの例を示す。

第10表 珪酸の溶解

溶解液	溶解条件	溶解率(全珪酸=対スル%)
5% NaOH	20分間沸騰	1.8

## (ト) マンガンに対する化学的試験

マンガンは一部酸化物、一部珪酸鹽として存在するやうである。アムモニヤ性鹽化アムモニウム溶液で処理してもマンガン分は極く少量溶解するに過ぎない。併し鐵石を還元焙焼した後上記溶液で処理すればマンガンの過半が溶解する。醋酸水溶液では原鐵石中のマンガンは極く少量溶解するに過ぎないが、鐵酸では比較的容易に抽出される。これ等の事實からマンガンは大部分珪酸鹽微粒子であると想像される。

## (チ) 鐵に対する化学的試験

鐵に対する化学的試験に就ては硫酸化焙焼並に高濃度溶解の報告に於て詳細を述べるが、性状判定の基礎となる事項だけを列挙すれば次の通りである。

既に述べた通り鐵の大部分はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O状態で存在するが、この他に一部は磁鐵礦FeO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、クロム鐵礦Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・FeOとして存在する。磁鐵礦又はクロム鐵礦にアルミナ、マグネシヤ等の固溶した固溶體としても存在する。更にその他に二價の鐵が考へられるが、二三の鐵石及泥鐵に就いて定量した結果遊離状態の第一鐵の量は微量であることが分つた。併し定量は鐵石を水に崩解し、酸化を防止し乍らH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で処理して行つたのであるが、本鐵石中にはマンガン酸化物、クロム酸鹽等が存在してゐるからこれが溶解処理中にFe<sup>++</sup>を酸化することも考へられるので、實際に鐵石中にFe<sup>++</sup>が有るか無いかは確定し難い。

以上の外に稍注目すべき成分としてマグネシヤ、石灰、磷等がある。マグネシヤは水、アルカリ溶液等に相當溶解する點から考へて過半遊離マグネシヤの状態にあり、極く一部が珪酸鹽の様である。石灰は一部硫酸鹽、一部含水酸化物の様である。磷の状態ははつきりしない。

## 11. 結 論

以上述べた各種の試験から含ニッケル・クロム・鐵礦の性状が或る程度判明した。その結果を要約すると次の如くである。

(イ) 鐵は大部分針鐵礦(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O)の形で存在し、微粒子をなす。水中には容易に膠状化する。

(ロ) ニッケル及びコバルトは大部分珪酸鹽の微粒子として存在する。ゲル状をなし針鐵礦粒子と強固に結着してゐるものもあると思はれる。

(ハ) クロムは主としてクロマイト(FeO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の結晶として存在するが、一部はクロム酸鹽として存在する。又クロマイト中にはFe<sup>++</sup>、Fe<sup>+++</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、MnOが固溶してゐる場合が多い。特にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶量は大である。

(ニ) 珪酸は大部分珪酸鹽、一部ゲル状遊離珪酸として存在する。マンガン及びアルミナも大部分珪酸鹽として存在するらしく、一部が遊離酸化物として存在する。

(ホ) 硫黄は過半比較的易溶性の硫酸鹽として存在する。残餘の部分も鹽酸の如き強酸には易溶性である。



又試験中見出された現象としては次の如きものがある。

(へ) 本鑛石の脱水は約 300°C に於て略完結する。

(ト) 本鑛石は乳化剤の援助を得て容易に水中に乳化する。乳化すれば  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の微粒子とクロマイトの微粒子とは容易に分離する。

以上の結果は本鑛石の製鍊法と密接なる關係を有する。

## 第 2 報

比島に於ける含ニッケル・クロム・鐵鑛の  
現地調査報告

## 1. 緒 言

比島ミンダナオ島に極めて豊富に埋蔵される含ニッケル・クロム・鐵鑛は既に世人の注目する所にして比島隨一の地下資源たるのみならず大東亞に於ける最も注目すべき資源の一なり。又ルソン島ザンパレス地方のアコヘクロム鑛區附近にも多量の含ニッケル・クロム・鐵鑛存在するが如しとの報告ありと雖も未だ本格的調査を行へる者なし。

本鐵鑛を製鍊すれば決戦下最も必要なるニッケル・クロム・鋼を得べきが故に本鐵鑛の開発は正に緊急事なり。技術院はこゝに着目し、財團法人重金屬研究所に指令して専ら本鐵鑛の製鍊に關する研究を行はしめつゝありしところ、幸にして最近現地に適すると考へらるる製鍊方法を略完成したるを以て陸軍省整備局の命に依り武井所長並に高桑實驗所長は昭和18年11月26日より約3ヶ月間に亘り主としてルソン島ザンパレス地方並にミンダナオ島スリガオ地方に於て含ニッケル・クロム・鐵鑛の調査を行ひたり。

比島に於ける含ニッケル・クロム・鐵鑛は品位優良なるを以てその開発を要望する事大なりと雖も輸送力拂底せる今日、本鑛石を日本内地に運びて製鍊するは難事なり。現地製鍊可能なりとすれば誠に幸なり。本調査の目的は實にこの現地製鍊の可能性判定にあり。

現地製鍊をなすには採鑛、貯鑛の難易、選鑛場建設の難易、選鑛用水の量と質、製鍊場建設の難易、製鍊用補助原料並に資材獲得の難易、交通運輸の難易、従業員募集並に居住の難易、天候風土の適否等を考慮するを要すべし。本調査はこれ等の點に重きを置けり。

## 2. 調査の結果

(イ) 鑛石賦存の状態。含ニッケル・クロム・鐵鑛は母岩たる橄欖岩が風化して生成されたるものなるが故に、一般に地表近くに存在す。所謂赤色表土として存在するもの多し。第1圖、第2圖及び第3圖は本報告者等が踏破せる経路とその際採取せる試料の番號を示せるものなり。

スリガオ州レッドヒル、チヌーガスポート、ノノック島、ヒニツアン島等に存するものは既に知らるる如く遠くより望見するも明かに判別出来る程明かなる赤色表土をなす。而してこの方面に於て賦存地區の殆んど全部がこの赤土を以て蔽はれ鑛層の厚さ數米より20米以上にも及ぶ。母岩並に風化不完全なるもの殆んど見當らず。

唯粉狀をなすものと塊狀をなすものとの別あり。寫眞第1はチヌーガスポート鑛床地帯を望見せる一例なり。又大雨の爲に崖崩れ狀をなせる部分も少なからず。寫眞第2はレッドヒルに於けるもの、寫眞第3はノノック島に於けるそれを示す。この表土には樹木繁茂し雜草が如く僅かに灌木散立する所多し。草も又充分繁らず。寫眞第4はノノック島に於けるその狀況を、寫眞第5はレッドヒルに於けるその狀況を示す。

ザンパレス州に於ける本鑛石の賦存狀況もスリガオ州に於けるものと殆んど同様なり。第1圖に示せる如くアコヘクロム鑛區、ルソンコンソリデーテッドクロム鑛區、フィリッピナスクロム鑛區、ザンパレスクロム鑛區、米國保有鑛區其他殆んど總てのクロム鑛區及びその附近は大部分本鑛石表土を以て蔽はると認められたり。鑛層の厚さは所に依りて差あるも數米より10數米に及ぶべく、

更にこれよりも大なるものもあるべし。而して最表面は風化充分なる赤土なるも少しく下部となれば風化不充分的所あり。容易に母岩に連す。寫眞第6はアコへ鐵區クロム鐵床に於ける赤表土を示し、寫眞第7はフィリッピナス鐵區クロム鐵床に於ける赤土狀況を示す。又寫眞第8はアコへ鐵區で見られたる母岩風化の進行狀況を示すものなり。本地方に於ても赤表土上には樹木繁茂し難きがに於て如く灌木地帯又は寫眞第9に見る如く松林地帯をなす場合多し。併しアコへ鐵區の一部にはアピトンの巨木密生する場所もあり、寫眞第6に示す如し。

(ロ) 鐵石の品位。鐵石の品位は場所に依り異り、又表面よりの深さに依りて異る。クロム鐵床に近き部分にはクロム含有量大なるもの多く、風化不充分なる地帯に於けるものはマグネシヤ及び珪酸の含有量大なり。又表面に近きものは風化充分なるを以て品位良く、鐵に富むと雖も下層に産するもの程石灰、マグネシヤ珪酸等を増す。ニッケル及びコバルトは地表より稍下層部に於て含量大なる如し。第1表はザンパレス州の各地に於て採取せる試料の分析結果を示すものなり。試料番號は第1圖に於ける番號と符合す。本表を通覽するに本地方に於て勝手に採取せる試料は何れもニッケルを含有し、その含有量は0.5~1%程度のもの多く、含有量特に多きものは2%以上に及ぶことを知る。又母岩にはマグネシヤ及び石灰非常に多く鐵少し。クロム含量は大體2~5%を普通とす。これの特に多きものはクロム鐵床に近く多量のクロマイトを含有す。鐵分は多きは50%に及ぶと雖も、概して大ならず。珪酸量は數%のもの多く、マグネシヤ及び石灰は一般に少なきもアルミナ含有量大なるものあり。風化に依りてマグネシヤ、珪酸及び石灰は減少するを以て吾々の採取せる試料は風化の進行著しきものと思はる。2の如きはアルミナ含有量多く一種のボーキサイトとも見做し得べし。6の如きはニッケル鐵として注目すべきものなるべし。

第2表はノノック島に於て採取せる試料の分析結果なり、2の如きは優良なる含ニッケル・クロム鐵鐵なり。ノノック島に於ける表土も風化の進行著しきが故にマグネシヤ、石灰、珪酸等何れも比較的少し。

第3表はレッドヒル地方にて採取せる試料の分析結果なり。8なる母岩以外は何れも鐵含有量の大きに注目すべく、ニッケル含有量又大なるものあり。マグネシヤ及び珪酸も少きもの多く、含ニッケル鐵鐵として注目すべきものなり。

(ハ) 鐵量。スリガオ地方の含ニッケル・クロム・鐵鐵量に關しては詳細なる報告既に發表されたり。本報告者等の簡單なる調査に依りて鐵量を推定するは困難なり。唯一見全山赤土を以て蔽はるゝが故に鐵量莫大なるべしとの結論を得るのみなり。因に從來の報告に依ればレッドヒル地區に於ける鐵量は數億噸、ノノック島に於ける鐵量は約一億噸、ヒニツアン島に於ける鐵量は約一千萬噸、其他ブーカス島にもデナガット島にも品位稍低きもの多量埋藏さると稱せられたり。

ザンパレス地方に於ける鐵量も莫大なるべし。本報告者等は鐵量の推定を次の如き概算を以て行へり。含ニッケル・クロム・鐵鐵はアコへ鐵區、ルソンコンソリデーテツド鐵區、ザンパレスクロマイト鐵區、フィリッピナス鐵區、米國保有ユナイテツドクロマイトグループ等の殆んど全地域に亘る。この地域は約一萬ヘクタールに當る。この地域に平均厚さ2米に鐵石存在するとし、これの比重を2とすれば鐵量實に4億噸なり。

この地域には河あり、谷あり、又品位悪しき地ありて實際に利用し得べき鐵量は前記算定量より少しとするも前記地域以外にも各所に赤色表土あり。例へばマシンロック方面の米國保有クロマイト地區の如し。斯る地方の鐵石をも合計すれば埋藏量は決して少なからざるべし。而して品位優良なる鐵石埋藏量如何は詳細なる探鐵に依りて判明せらるべし。

(ニ) 探鐵の難易。本鐵石は總て表土をなすが故に探鐵は容易なり。而して本鐵石の存在する地

第1表 ザンパレス州に於ける含ニッケル・クロム・鐵鐵(100°Cに一時間乾燥せる後分析せるもの)

番號	Fe (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mn (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	水分 (%)
1	39.8	0.59	1.34	0.41	1.82	3.94	0.27	16.50	5.5
2	46.4	0.95	1.97	0.53	30.72	0.4	0.41	4.81	P. 0.006 S. 0.54
3母岩	7.0	0.88	1.16	0.22	1.41	26.3	16.1	32.01	P. 0.004 S. 0.81
4	19.8	0.55	1.66	—	8.20	—	—	—	—
5	31.7	0.93	1.05	—	31.03	1.11	0.29	7.32	—
6	46.3	1.23	2.91	—	5.45	—	—	—	—
7	23.5	0.06	28.98	0.74	5.01	0.92	0.39	12.9	—
8	42.1	2.30	2.46	0.58	1.77	3.98	0.85	5.38	P. 0.005 S. 0.60
9	44.9	1.06	5.46	1.26	3.54	4.58	0.60	6.36	—
10	34.9	0.53	16.04	—	4.52	—	—	—	—
11	29.2	0.95	3.30	—	2.49	—	—	—	—
12	30.6	0.70	21.30	—	3.79	—	—	—	—
13	40.4	0.83	7.18	0.88	5.75	0.84	0.19	8.74	3.8
14	38.5	0.57	1.79	—	11.66	1.13	0.47	14.11	—
15	50.4	0.62	2.07	1.07	7.05	0.45	0.18	4.78	3.2
16	18.9	0.21	11.87	—	14.92	—	—	—	—
17	22.5	0.09	2.04	—	7.95	—	—	—	—
18	45.1	1.00	2.41	—	10.56	—	—	—	—
19	45.4	1.19	6.48	1.09	3.69	1.27	0.32	2.37	—

第2表 ノノック島の含ニッケル・クロム・鐵鐵

番號	Fe (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mn (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	水分 (%)
1	57.3	0.49	1.49	1.18	8.8	0.09	0.21	2.7	2.5
2	54.8	1.21	2.62	1.16	3.94	0.39	0.17	4.3	3.6
3	51.8	0.60	1.94	1.20	9.13	0.84	0.36	1.69	3.1

第3表 レッドヒル地方に於ける含ニッケル・クロム・鐵鐵

番號	Fe (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mn (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	水分 (%)
1	52.4	0.41	2.05	1.44	8.65	0.27	0.40	1.36	2.2
2	56.4	0.66	2.11	0.83	72.8	0.42	0.31	1.31	2.5
3	55.1	0.74	3.62	4.08	1.24	1.26	0.09	1.59	2.4
4	55.1	1.74	3.57	1.15	1.37	0.98	0.15	4.56	3.9
5	33.3	0.21	1.51	—	5.52	—	—	—	—
6	59.4	0.12	3.81	—	3.34	—	—	—	—
7	54.5	0.46	0.98	1.15	7.76	0.24	0.15	8.42	2.5
8母岩	7.9	0.51	0.37	0.38	1.90	34.75	14.58	37.70	—

には巨木密生する場合少く灌木地帯をなす場合多きが故に探鐵には特に便なりと信ず。

ザンパレス地方の如くクロム鐵を採鐵する場所に於てはクロム鐵採掘の際の廢土が即ち本鐵石た

るべく、一石二鳥となることあるべし。

スリガオ州に於ては海岸迄この鑛石の丘連なるが故に海岸に碇泊せしめたる運搬船に直接鑛石を流し積みすることを得べし。

ヒニツアン島及びグヒカン灣に於ては既にかゝる計畫行はれたり。寫眞第1はグヒカン灣附近の海岸丘に赤土の露出せる状況を示す。

(ホ) 現地選鑛の適度。本鑛石を現地製鍊するとすれば先づこれを選鑛するを可とすべし。選鑛法には種々あれども本報告者等はこれに關して研究を重ね現狀現地に適する所謂乳化選鑛法を完成せり。これは極めて簡單なる水選鑛法の一にして資材藥品を使用する事極めて少く、鑛石中のクロム分並に砂分を分別し、鐵及びニッケルの品位を向上せしめ得るものなり。

この乳化選鑛法を行はんとすれば軟質淡水を必要とす。而してその使用量は鑛石1噸に對して約15噸なり。又選鑛には選鑛場並に沈澱池を必要とす。本報告者はこれ等の點に注目して調査せり。

先づ選鑛用水として河川に注目せり。ザンパレス州に於てはアコヘ鑛區にはライス河上流あり、フィリピナス鑛區にはナヨム河流れ、ザンパレスクロマイト鑛區にはカバルアン河あり。寫眞第9は鑛床附近を流れるカバルアン河を示し、寫眞第10はアコヘ鑛區より約1軒下流に於けるライス河上流を示す。ザンパレス州は雨期、乾期の差甚しく、乾期には河水著しく減少すると雖もこれ等の河に於ける水量は毎日鑛石數十噸處理の程度ならば不足なかるべしと認められたり。

スリガオ地方のノフック島にも小河多く清水流る。寫眞第11は本報告者等の踏破せる地域に流れたる小河なり。この地方も雨期、乾期の差著しく、乾期には水量少しと雖もこの地域にて毎日數十噸程度の選鑛を行ふには水量充分なりと推定されたり。レッドヒル地域にも又小河多し。而して各小河に清水流る。特に本報告者等の踏破せるカラスカル灣側には第3圖に示せる如く製鍊場として適當なる地域附近に三本の小河あり。これを使用すれば日産數十噸の選鑛には支障なかるべし。

日産數十噸程度の處理ならば選鑛場並に沈澱池も極めて小規模のものにて差支へなく、これに要する場所は隨所に認められたり。本報告者等が調査したる地域内で選鑛場として適當と認めたる場所は第1圖乃至第3圖の△印點なり。何れも河の近くの斜面地にしてこの近傍に製鍊所を建設することを可とすべし。

(ヘ) 製鍊所建設の適否。本鑛石の製鍊所は選鑛場、貯鑛場、製鍊場、機械工場、副原料工場、倉庫、荷役場、事務所等を主體とすべし。この内選鑛場に對しては既に述べたる如し。荷役場は船舶の繫留に便なるか、陸上運輸に便なる地なるを要す。

ザンパレス地方に對しては既に述べたる如く選鑛場として適當なる△印點に製鍊所を建設し得べし。アコヘ鑛區に對しては現在古河鑛業會社の作業せるザンパレス鑛業所中に或は之に隣接して製鍊所を建設し得べく、ザンパレス鑛區に對しては△印點に斜面と平地とを持ち極めて好適と思はるる地域あり。

レッドヒル地帯に於ては選鑛に便なる△印點が製鍊所建設に極めて好適なり。この地方は水深大なる灣に面し緩慢なる斜面地多く、甚だ好都合なり。又グヒカン灣は水深大なるが故に同灣岸に建設する事も可なり。寫眞第12はカラスカル灣に面する製鍊所建設候補地をレッドヒルより望見せるものにして、寫眞第13はグヒカン灣に面する製鍊所建設候補地を望見せるものなり。ノフック島に於ても△印點に製鍊所を建設する事を得べし。而して兩所を比較するに北に位する運河に面する場所を勝れりとする。ヒニツアン島は清水に乏しきが故にこの地に製鍊所を建設するは困難なり。

(ト) 補助原材料獲得の難易。製鍊用補助原材料中最も重要なるは燃料及び還元剤なり。これにはコークスを第一とするも比島の狀態より考へてこれを求むることは困難なるが故に石炭、木炭及び薪を調査の對象とせり。

ザンパレス州のクロム鑛區地帯には一面にアビトンの巨木密生する所ありと雖も概して木材に乏し。又石炭の産出を見ず。併しこの地帯の東部タルラック州境方面には密林極めて多し。故にザンパレス州に於ては差當りこの木材を原料とし、木炭又は薪として利用するを可とすべし。

レッドヒル地帯にも概して木材少きもその奥には密林多し。又カラスカル灣よりカンチラン平原方面海岸地帯にはマングローブ樹密生す。故にこの地方に於ても木炭又は薪を利用するを可とすべし。尙スリガオ州の沿岸には各地に石炭の露頭あり、産出の可能性あるを以て石炭産出の際にはこの石炭を利用するも可なり。

ノフック島の沿岸には寫眞第14に見る如くマングローブ極めて多し。又デナガット島の南部にも巨木密生す。故にノフック島に於ても差當り木炭又は薪を用ひ得べし。

補助原料なる石灰は比島各地に産す。故にこれに不自由することは少なかるべし。築爐材料たる煉瓦の自給には深甚なる考慮を要すべし。ザンパレス地方に於ても、スリガオ地方に於ても未だ耐火度良き煉瓦材料の發見されたるを聞かず。一般に比島には良質の耐火材料少し。製鍊の副産物として産出さる砂鑛よりクロム煉瓦を製造しこれを用ふることも一策たるべし。

(チ) 交通運輸の狀況。ザンパレス地方の鑛床は大體海岸より20~30軒の距離にあり。この間の輸送は貨物自動車に依るべし。アコヘ鑛區には輕便鐵道敷設の計畫あり。これを利用すれば一層可なり。交通運輸上大なる不便を伴はず。

レッドヒル地帯に於てはグヒカン灣並にカラスカル灣とも水深極めて大なるが故に巨船を直接利用し得て極めて好都合なり。製鍊所は海岸に建設さるべき故陸上運輸には問題なし。

ノフック島に於ては北部の運河稍々水深大なるを以てこの地に輸送船を碇泊せしむる事となるべし。

ヒニツアン島の周縁には珊瑚礁少きが故に大型船舶の碇泊に便なり。

(リ) 滞在の適度。ザンパレス州に於てはアコヘ鑛區に現在古河鑛業會社作業しつゝあり。居住に不便少し。その他の鑛區に於ても居住に大なる故障ありとは考へられず。飯料水も豊富なり。但しノフック島には生活必需品の大部分を船便にてスリガオ町方面より供給せざるべからず。

レッドヒル附近には適當なる住宅地帯あり。飯料水も豊富なり。尙この地は農産地なるカンチラン平原に連るを以て食料品の確保に便なり。

(ヌ) 氣候、天候の適否。ザンパレス地方は雨期、乾期の著しき所なるも鑛床地帯は概して高所にあり涼しく極めて凌ぎ易し。

アコヘ鑛業所には殆んどマラリヤの發生を見ず。居住及び作業に支障ありとも考へられず。

スリガオ地方も海に面するが故に風多く居住及び作業に適すと云ふ。雨期には雨量相當に多しと雖も作業に特に困難するとは考へられず。

### 3. 製鍊の方法

含ニッケル・クロム・鐵鐵の製鍊には種々の方法ありと雖も左記の方法を現下本調査現地に最も適當するものと考へたり。

(イ) 鑛石を先づ崩解し之に乳化選鑛を施して原鑛中に存在するクロム鐵鐵の大部分を除去す。この精鑛を海綿鐵製造室にて木炭を還元剤とし、薪を加熱剤として海綿鐵となす。この海綿鐵はその儘日本内地に送り、直接ニッケル鋼製造の原料となす。

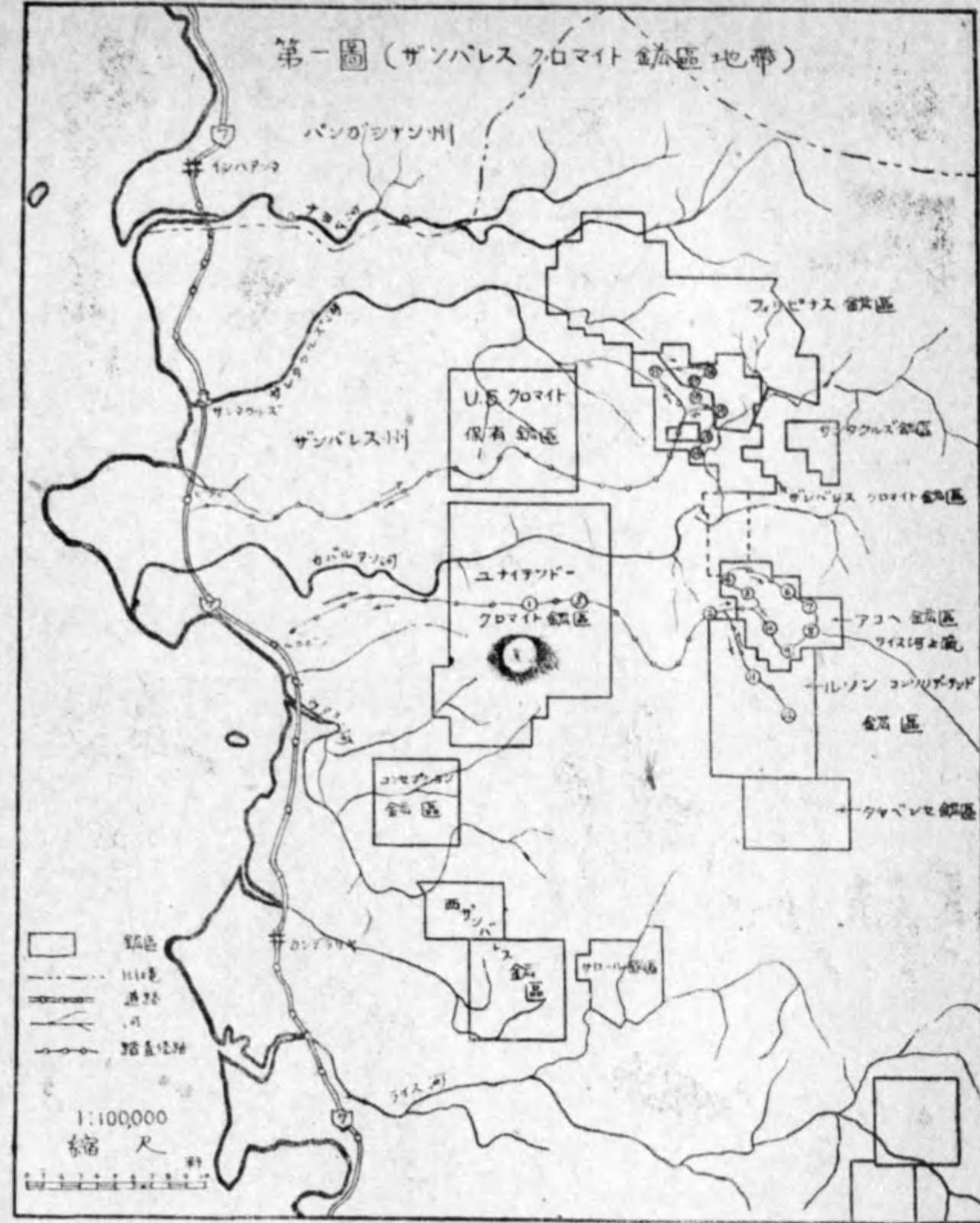
海綿鐵製造の容量は各製鍊所に於て一日5噸乃至10噸程度たるべし。海綿鐵1噸製造に要する木炭量は200~300噸、薪は1噸乃至3噸たるべし。使用量に大なる差あるは製造規模の大小に依

- る。規模大ならば製品適當の副原料消費量小なり。
- 本方法は現地に於て比較的耐火度良き煉瓦を得られざる場合にも大なる支障なく行はるべし。
- (ロ) 耐火度良き煉瓦の得らるる場合には焙煉爐を建設し木炭を用ひて木炭ニッケル鉄を製造し得べし。製造容量は各製鍊所に於て日産10噸以下程度たるべし。木炭使用量は鉄鐵適當り1.5 噸程度たるべし。
- (ハ) 石炭の入手可能なる場合には石炭と薪を燃料として海綿鐵を製造するを可とす。若し廻轉窯入手可能ならばこれを用ひ、石炭を副原料としてニッケル粒鐵を製造するも可なり。
- (ニ) 電力を現地に得らるゝならば海綿鐵を更に製鍊してニッケル銅塊又はニッケル鑄塊となすを可とすべし。1000キロワットの電力を得れば一日平均約20噸の製品を得べし。
- 電力更に豊富とならば選礦精礦を直接電氣爐にて製鍊し高ニッケル鐵、ニッケル・クロム・鐵又はニッケル・クロム・鋼となすべし。又副産物なるクロム鐵よりはクロム鐵を製造し得べし。

4. 結 言

- 以上述べたる調査並に研究結果を綜合して考案すれば次の如し。
- (イ) スリガオ地方には勿論、ザンバレス州クロム礦床地帯にも莫大量の含ニッケル・クロム・鐵礦存在す。
- (ロ) この鐵礦は品位良きもの多く採礦極めて便なる状態にあり。
- (ハ) この鐵礦の現地製鍊は可能なり。現状より推察するに製鍊の規模は各製鍊所に於て處理礦石毎日數十噸程度たるべし。
- (ニ) 製鍊の方法は資材及び副原料の獲得困難なる現状より推して先づ選礦に依りてクロム鐵礦の大部分を除去し、木炭及び薪に依りて加熱還元を行ふ海綿鐵製造法なるべし。
- (ホ) スリガオ州其他に埋藏さるゝ石炭を開發し、これを利用し得るに至らば石炭、木炭、薪を混用する海綿鐵製造を有効に行ひ得べし。廻轉窯を利用し得るに至らば粒鐵の製造も有利に行はるべし。
- (ヘ) 耐火煉瓦の自給をなし得れば木炭焙煉爐に依りて木炭ニッケル鉄を製造するも可なり。
- (ト) 電力の補助を得れば本鐵礦の製鍊は還元劑を極度に節約し極めて有利に行はるべし。ラナウ湖利用の發電計劃實現され、その電力を利用するに至らばスリガオ州の本鐵礦は始めて大規模に利用さるゝこととなるべし。

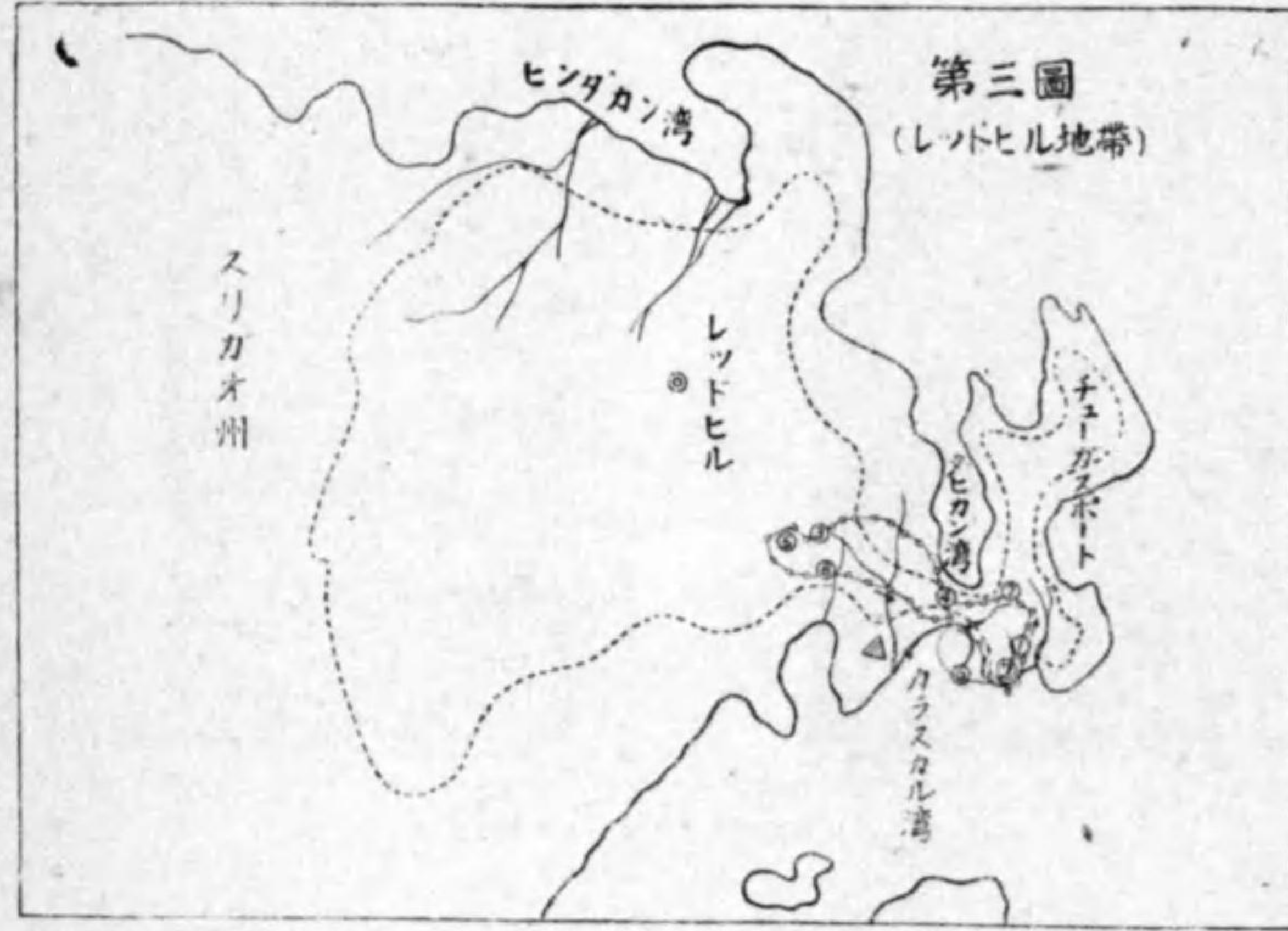
本調査は陸軍省整備局佐藤大佐、富塚少佐、石原産業株式会社、古河鐵業株式会社等の御斡旋御指導に依り成就せるものにして茲に謹みて深謝の意を表すると同時に、現地軍官民各位の特別なる御援助に對し深厚なる謝意を表す。



第 1 圖 ザンバレス州クロマイト礦區地帯



第2圖 ノゾキ島鐵區地帯



第3圖 スリガオ州レッドヒル鐵區地帯



第1 スリガオ州チエトガスポート鐵床赤土露頭



第2 スリガオ州レッドヒル地帯鐵床崩壊



第3 スリガオ州ノゾキ島鐵床崩壊



第4 スリガオ州ノゾキ島鐵床地帯崩壊



第5 スリガオ州レッドヒル鐵床地帯雜草



第6 ザンパレス州アコヘ鐵區クロム鐵床上の赤土



第7 ザンパレス州アイリビナス鐵區クロム鐵床上の赤土



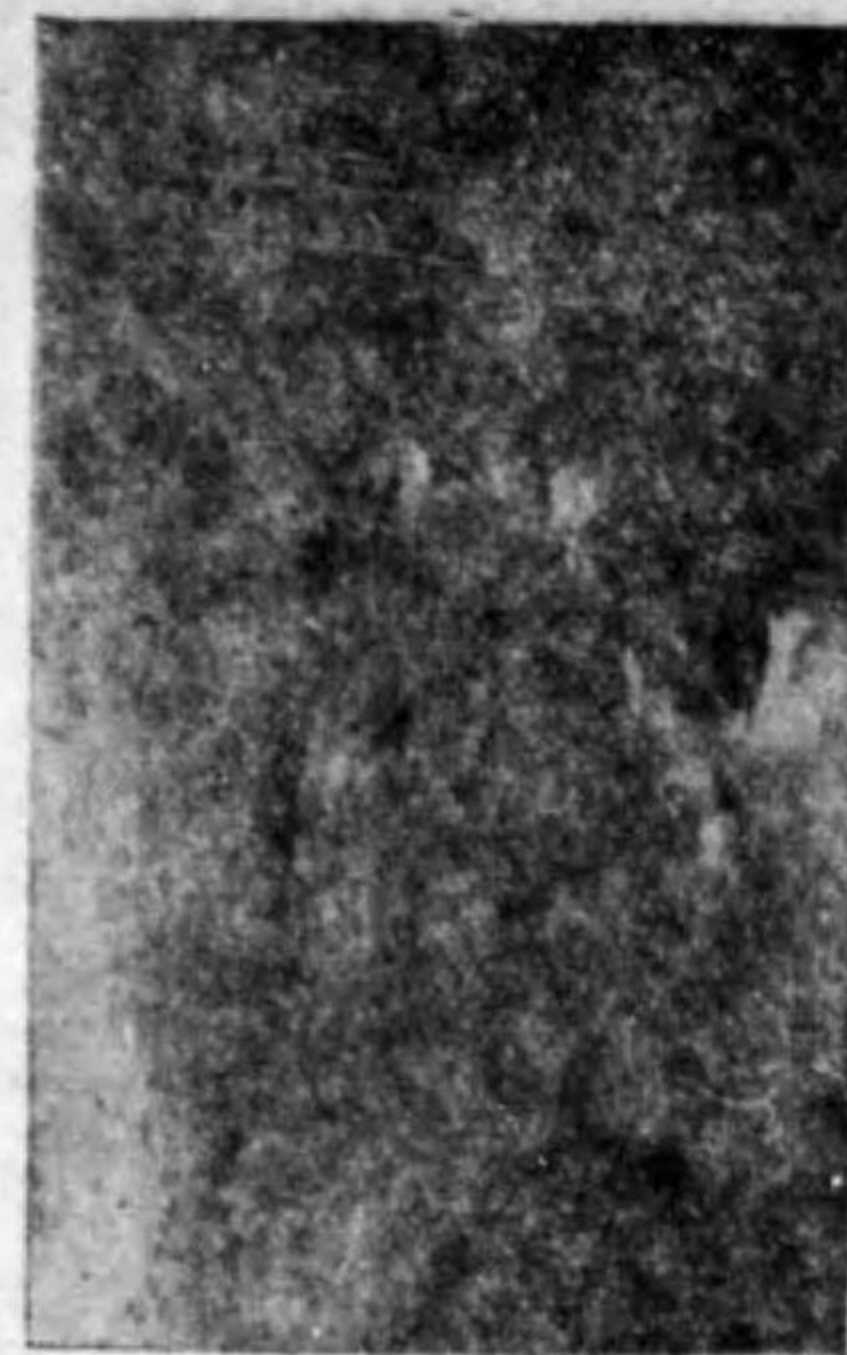
第8 ザンパレス州アコヘ鐵區母岩



第11 スリガオ州ノック島の小河



第12 スリガオ州レッドヒル鐵床よりカリカスカス湖望見



第9 ザンパレス州ザンパレス鐵區附近を流れるカペルアン河



第10 ザンパレス州アコヘ鐵區附近のクライス河



第13 スリガガ州レドヒル礦床よりダヒカン薄望見



第14 スリガガ州ノノック海岸のマンングローブ

第3報

乳化選礦に関する研究

1. 緒言

含ニッケル・クロム粉鐵礦を水中に崩解せしめ、これに乳化剤を添加すれば礦石中の主要部分は微粒状となり浮游し、砂、クロマイト其他の大粒が沈下する。この現象を利用すれば本礦石の選礦が出来る。この選礦法を乳化選礦法と呼ぶ。

乳化選礦法は含ニッケル・クロム・鐵礦中のクロム分、砂等を除去するに有効な手段であり、本礦石利用上極めて重要なものと考へられる。重金属研究所ではこの選礦法を重視して、この原理並に方法を研究し、既に半工業的試験を終了し、工業的に行ひ得る見透しを得るに到つた。因つて理論的にも實際的にも研究は未だ完了してゐないのであるが、茲に現在迄の結果を報告する。

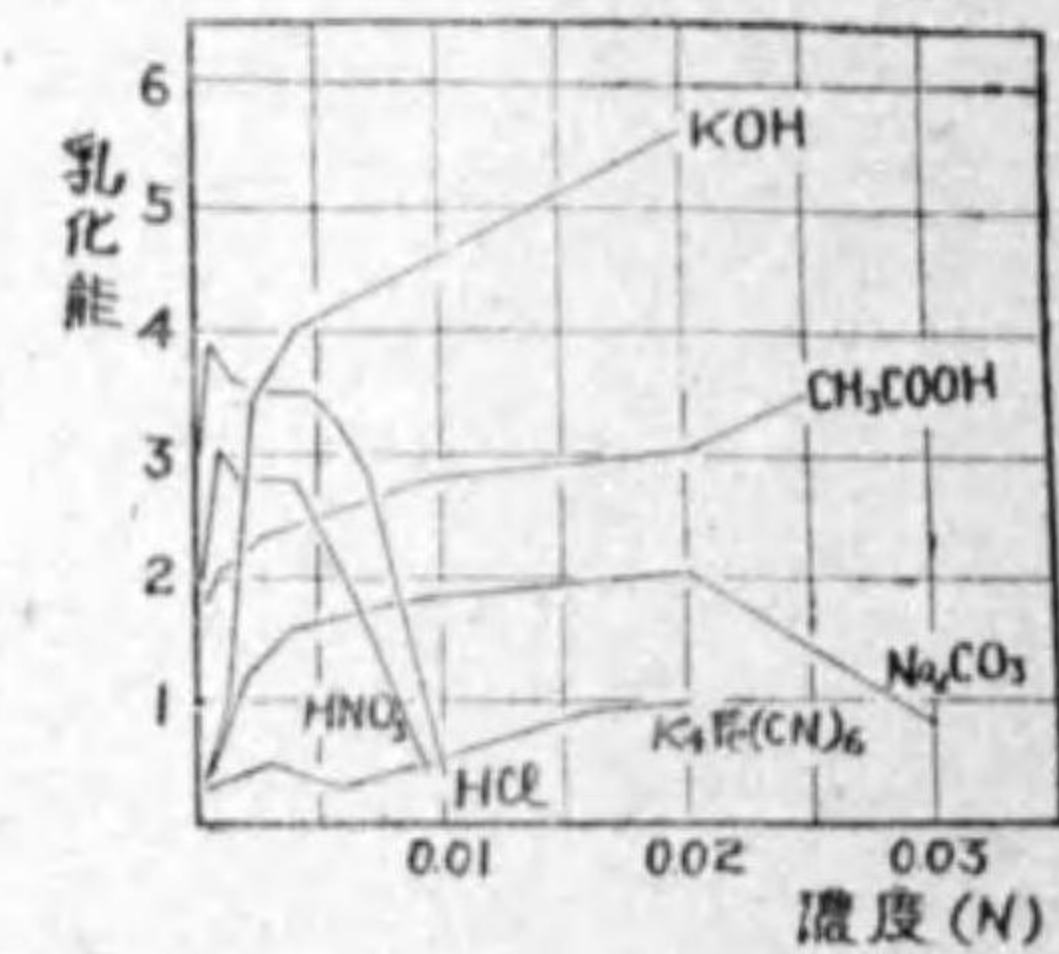
2. 乳化と共に關する基礎實驗

i 乳化 含ニッケル・クロム・鐵礦の粉末を水中に投入すれば容易に崩解する。併し大部分の粉末は容易に沈下して仕舞ふ、所がこの崩解液に少量の苛性アルカリを加へて溶液のPHを7.5程度とすれば、液の色が黄色を増し前には容易に沈下した粉末粒子が乳状に散亂する。そしてこの散亂粒子の大部分は最早容易に沈下しない。このやうなる現象を乳化と呼ぶ。粉末粒子が乳化剤によつて膠状に散亂せしめられて乳化が起るのであらうと想像する。

ii 乳化剤 乳化を起させる添加剤即ち乳化剤は苛性アルカリとは限らない。併し乳化には特定の乳化剤が必要である。第1表に各種の試薬に就いて乳化能を試験した結果を示す。これによれば苛性アルカリ、HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOHが乳化剤として適當の様である。NaClは乳化に妨害物となる。従つて海水では乳化が起らない。

第1表 乳化剤の乳化能

乳化試薬	乳化状況
NaOH	乳化容易
HCl	〃
KOH	〃
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	乳化稍容易
HNO <sub>3</sub>	乳化容易
CH <sub>3</sub> COOH	〃
Ba(OH) <sub>2</sub>	乳化せず
Ca(OH) <sub>2</sub>	〃
NH <sub>4</sub> OH	〃
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	〃
NaCl	〃
KCNS	〃
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	一部乳化



第1圖 各種乳化剤の乳化能

次に乳化の量は乳化剤の種類とその使用量で異なる。第1圖は主なる乳化剤の添加量と乳化能との關係を示す。HCl, HNO<sub>3</sub>の如き強酸では添加少量にして乳化著しく、多量となるに及んで乳化量は減ずる。醋酸の如き弱酸では添加量稍多くとも乳化は盛である。之に反してアルカリには多量を添加して初めて乳化顯著となる。

酸、アルカリ以外ではK<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>が僅かに乳化の役をなす程度である。このことより乳化と溶液のPHとは特別の關係にあると思はれるが、酸又はアルカリが必ずしも乳化を起させるとは限らないのであるから、PHのみが乳化の必要條件でもない。吾々は乳化は鑛石中の各種粒子に乳化剤のイオンが撰擇的に吸着されるために起る界面電氣化學的現象であると推論してゐる。

iii 乳化粒子の帶電狀態。乳化液に電場を與へると乳化粒子は電氣泳動をなす。これは乳化粒子が帶電してゐることを示す。帶電狀態は乳化剤の種類に依つて異なる。酸性乳化剤を用いた場合には粒子は+に帶電するもの多く、アルカリ性乳化剤を用いた場合には-に帶電するものが多い。

乳化粒子の帶電狀況を動界面法に依つて測定すれば溶液が酸性の場合には境界面は全體として陰極に移動し、アルカリ性の場合に陽極に移動する。この移動速度から粒子の平均電位が測定出来る。第2表に乳化極大狀態に於ける粒子の見掛平均電位を示した。乳化液は電解質を少量含有する。従つて本測定値には誤差が相當にあると思ふ。

第2表 乳化粒子の平均電位

乳化剤	濃度(N)	電位(mV)
KOH	0.02	-15.5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.02	-19.8
HCl	0.001	+13.9
HNO <sub>3</sub>	0.005	+15.5
CH <sub>3</sub> COOH	0.1	+15.5

上表から平均電位は±15~20 mVであることが判る。併し本乳化液には各種の粒子が存在する。因つて各粒子の帶電狀態を別々に検討するために顕微鏡を用いて粒子の電氣泳動狀況を觀察した。その結果、溶液が酸性でも、アルカリ性でも+に荷電した粒子も-に荷電した粒子も存在することが判つた。唯酸性液の場合には+に荷電した粒子の数が多く、アルカリ性液の場合には-に荷電した粒子の数が多いためである。而して粒子中には電位の高いものと低いものとが存在する。

本鑛石の主成分がFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>Oである點から考へるに、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O粒子が乳化粒子の主體である筈である。して見れば酸性液中で+に荷電し、アルカリ液中で-に荷電する粒子がFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O粒子と考へられる。即ちFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O粒子の電位は酸性液中では+であり、アルカリ性液中では-であり、等電點は中性附近にあるものと想像される。

iv 夾雜物分離の機構。このやうな界面電氣化學的性質を有する本鑛石を水に崩解すれば、主成分たるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>Oの粒子は等電點附近に置かれるので容易に凝集沈下する。この際に共存してゐたクロマイト微粒子を電氣的に或は機械的に包含して仕舞ふ。そのために水に崩解したのでは乳化は起り難く、又クロマイトの分離も困難である。然るに液を酸性又はアルカリ性にしてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O粒子を分散せしむればクロマイト粒子は裸状態となり沈下する。酸性又はアルカリ性にしても乳化の起らない場合があるのは、乳化剤中のイオンがFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O粒子に特別の撰擇的吸着を行ふためであらう。クロマイト以外の微粒子、例へば砂粒子も同様にして沈下すると思はれる。含水アルミナ粒子は寧ろ界面化學的にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O粒子と類似してゐるらしく、沈下比較的困難である。粘土即ち珪酸アルミニウム粒子も沈下比較的困難である。併しこれ等の粒子も嚴密にはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O粒子と界面電氣化學的に性質を異にする筈であるから、適當な條件を選べば分離も可能であらう。

v 沈澱劑。乳化液に沈澱劑を加へると、微粒子は凝集して容易に沈下する。この沈澱劑には種々あ

る。一般に液をアルカリ性として乳化せしめた場合には、酸が沈澱劑となり、酸を用ひて乳化せしめた場合には、アルカリが沈澱劑となる。又鹽、特にイオン價の大なる鹽及び膠質液も沈澱劑となる。これ等の沈澱劑が分散粒子を凝集沈下せしめるのは主としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O粒子にイオン又は膠質粒子が吸着して、これの電位が低下するためであらう。

### 3 乳化選鑛と其に関する二三の實驗

以上のやうな界面化學的性質を有する含ニッケル・クロム粉鐵鑛に乳化選鑛を施す順序は次の通りである。先づ原鑛石を粉砕し崩解せしめて不崩解部分を分別する。この不崩解部分を粒鑛と呼ぶ。崩解液には乳化剤を加へて乳化せしめ、これを比重選鑛機にて選鑛を行ふ。然るときは比重大なるクロマイト粒、砂等は沈下分別される。これを砂鑛と呼ぶ。乳化上液には沈澱劑を加へて乳化粒子を沈下せしめる。この沈下泥を泥鑛と呼ぶ。極めて小規模に行つた乳化選鑛成績例を第3表a, b, cに示した。この結果からこの選鑛に依つてクロマイト、珪酸、マグネシヤ、マンガン等が泥鑛から相當分別されることが判る。又砂鑛にはクロマイトが集中する。併しアルミナは内地鑛石の場合には却つて泥鑛に集る形跡がある。硫黄分も寧ろ泥鑛に集中する傾向がある。Ni+Co分が泥鑛に稍集中することもある。このやうに選鑛成績が鑛石の種類に依つて異なるのは鑛石の性状がそれぞれ異り、各粒子の界面電氣化學的性質が異なるためと思ふ。因に乳化選鑛を行はず、單に水篩選鑛を行つ

第3表 a ニューカレドニア鑛石乳化選鑛結果

種別	收率(%)	組成(%)							
		Fe	Ni+Co	Cr	Mn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P	S
原鑛	100	52.0	1.08	2.64	1.2	5.9	1.2	0.02	0.22
泥鑛	71	53.0	1.18	1.08	0.6	3.9	0.3	0.015	0.46
砂鑛	16	32.1	0.49	10.1	1.7	7.2	2.3	0.017	0.21
粒鑛	13	48.7	0.93	2.73	1.4	6.1	0.7	-	-

第3表 b 大江山ニッケル鑛山鑛石乳化選鑛結果

種別	收率(%)	組成(%)								
		Fe	Ni+Co	Cr	Mn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P	S
泥鑛	59	24.3	0.54	0.63	0.25	20.5	9.4	3.3	0.04	-
砂鑛	18	16.1	0.70	1.48	0.70	24.2	7.7	7.5	0.03	-
粒鑛	23	16.7	0.54	0.60	0.20	52.2	5.1	5.9	0.03	-

第3表 c 若狭大島鑛山鑛石乳化選鑛結果

種別	收率(%)	組成(%)								
		Fe	Ni+Co	Cr	Mn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P	S
泥鑛	59	36.0	0.43	0.63	0.33	22.4	11.1	1.6	0.03	0.09
砂鑛	6	34.3	0.37	11.4	1.34	20.2	3.3	2.7	0.03	0.10
粒鑛	35	25.3	0.36	0.52	0.31	39.8	2.6	14.0	0.02	0.13



たのみでは微粒クロマイトの分別甚だ困難である。珪酸及びマンガン、マグネシヤの分別も不充分である。例へば第3表aに例示した原鑛を単に水選したのみではCrの含量を泥鑛中に1.3%以下とすることは困難である。又砂鑛中のCrを3.5%以上に上げることも困難である。後の第5表に示す如く同質の原鑛を用ひても乳化選鑛に熟練すれば泥鑛中のCrを0.9%程度迄下げ得るのであるから、この乳化選鑛は邪魔物たるクロマイトの分離に相當有效なるものと認められる。又砂鑛にはクロマイトが收率よく集中するから、これよりクロマイトを回収利用することも出来る。

尙乳化選鑛の成績は乳化の條件、選鑛装置如何によつて著しく異なる。以下選鑛成績を向上すべく行つた實驗二三の概要を挙げる。

(イ) 乳化劑の影響 乳化劑の種類に依つて乳化状態が異り、その結果泥鑛の組成が變化することも考へられるので各種乳化劑を用ひて乳化せしめ、出來た泥鑛の組成を調べた。併し大なる差はなかつた。特にニッケル又はコバルトを濃縮することも、アルミナを沈下せしむることも困難であつた。これは乳化が $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  粒子の分散を主體とするのに轉因するのであらう。依つて工業的には使用容易で多量且つ安價に入手出来る苛性ソーダを乳化劑として用ひるのが適當であらう。

(ロ) 沈澱劑の影響 乳化溶液から沈澱せしむる際に沈澱劑が異ると泥鑛の組成も部分的に變化するかとも思はれたので各種の沈澱劑について、PHを種々に調整し乍ら沈澱状況を觀察し、沈下泥鑛の組成を調べた。何れの沈澱劑を用ひても出來た泥鑛の組成に大差なく、又最初に沈下する部分と後に沈下する部分とも大差がない。PHを變へて沈下を行はせても大なる差が認められない。唯何れの場合に於ても先に沈澱する部分には、稍ニッケルが濃縮される様である。次表にその例を示す。

第4表 沈澱劑の影響

沈 澱 方 法	Ni(%)	Fe(%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	珪砂(%)
原 泥 鑛 平 均 組 成	0.77	47.5	5.25	2.86
澱粉にて一部沈澱せしめたる沈澱	0.89	50.1	3.54	3.04
同果にて一部沈澱せしめたる沈澱	0.79	49.2	3.87	2.80
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> にて一部沈澱せしめたる沈澱	0.84	49.6	5.3	3.5

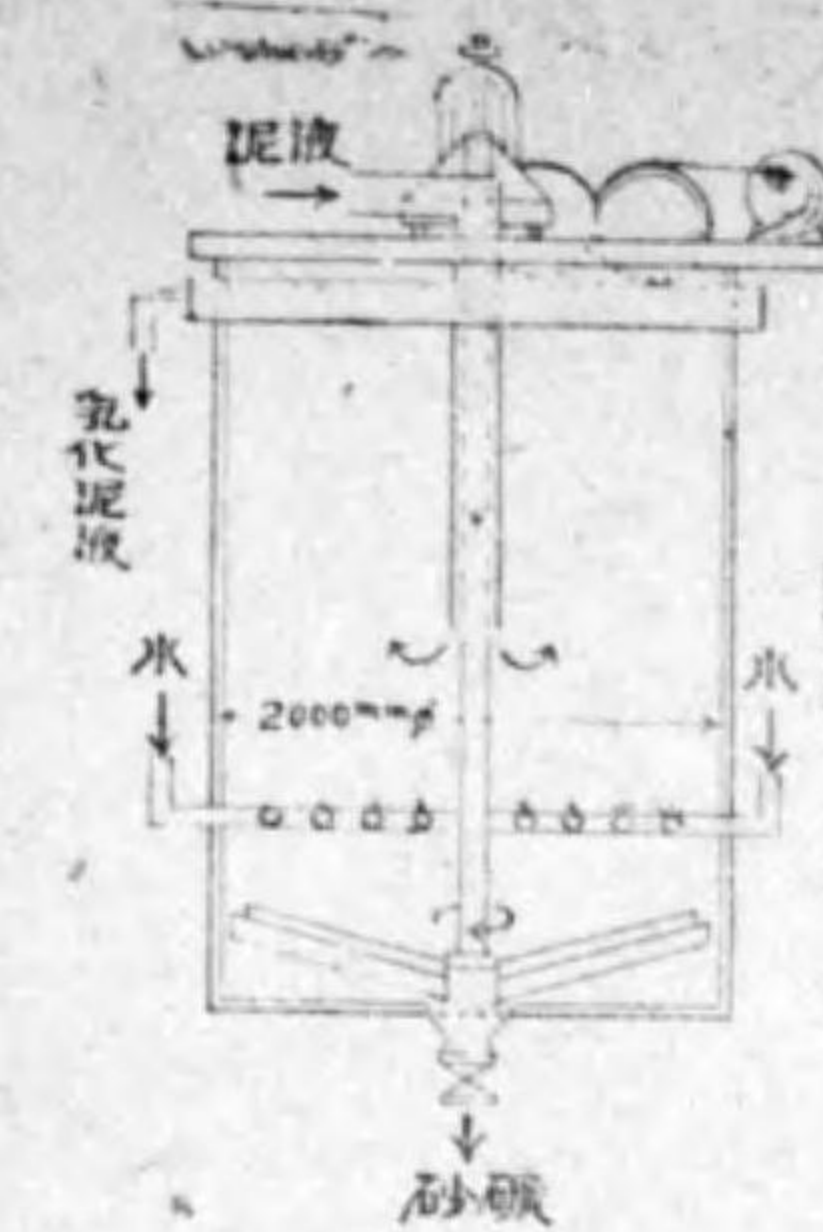
温度を上昇させて沈澱を起させても、遠心分離器を用ひて分別を行つても沈澱組成に大差がない。

以上の結果より沈澱劑としては安價なH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が適當と思はれる。

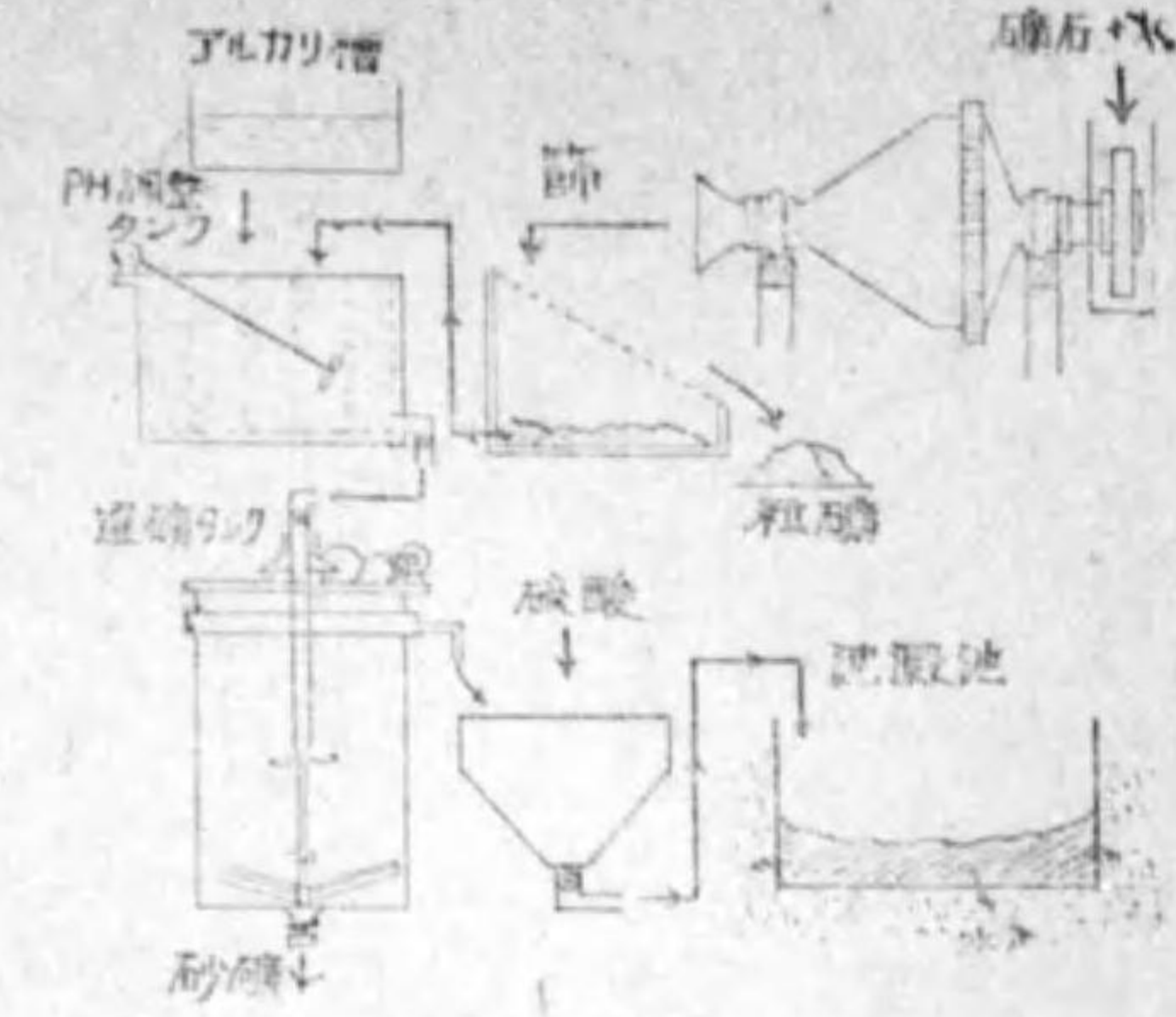
4. 半工業的實驗

基礎實驗で乳化選鑛に関する大體の見當をつけたので、次に各種の半工業的設備を試用して乳化選鑛の半工業的實驗を行つた。先づ鑛石の崩解に關しては各種の粉碎機を試用した。普通の粉碎機、例へばボールミル、エッチランナーの如きものは珪酸並にクロマイトの粒子をも粉碎して仕舞ふので不適當である。困つた揚句ゴムボールを用ひる湿式ボールミルを用ひて略目的を達した。

乳化劑としては曹達灰、苛性ソーダ、鹽酸、硫酸等を試用したが、結局工業的には使用容易にして安價なる苛性ソーダを用ひることが有利なる結論に達した。乳化液の比重選鑛装置に就いても各種の型に就いて實驗を行つたが、遂に第2圖に示す様な攪拌連続式のものを採用することにした。又沈澱劑としては安價な硫酸を用ひることにした。而して沈澱劑に依つて凝固した粒子を含む液は直ちに沈澱池に送られ、こゝで沈澱が行はれる。



第2圖 比重選鑛機



第3圖 作業系統圖

本研究所では第3圖に示す様な運轉装置を用ひて一日約20tの鑛石を乳化選鑛し選鑛成績を吟味し、その向上を計つた。その成績の例を第5表に示す。

第5表 乳化選鑛成績

日 附	原 鑛 石 使 用 量 (t/日)	ボ ー ル ミ ル 排 出 泥 液 の 濃 度 (g/100CC)	乳 化 泥 液 濃 度 (g/100CC)	乳 化 泥 液 の PH	泥 鑛 中 の Cr (%)	砂 礫	
						收 量 (t/H)	Cr (%)
1	16.5	41.8	11	10	0.9	1.9	9.0
2	10.1	38.5	19	10	1.0	1.5	7.8
3	5.5	58.5	17	10	0.8	1.8	7.8
4	16.5	47.3	17	10	0.9	1.5	9.0
5	24.0	42.7	17	10	0.9	3.8	9.1
6	5.5	42.5	17	10	1.0	1.2	8.9
7	20.5	45.6	18	10	0.9	2.8	7.1
8	5.5	47.8	16	10	0.9	1.1	8.1
9	23.4	47.6	16	10	0.8	2.2	8.5
10	7.5	46.7	17	10	0.7	1.8	8.0
11	15.0	46.8	16	10	0.8	2.8	8.0
12	25.5	49.8	17	10	0.8	3.5	9.0
13	12.0	42.8	18	10	0.8	2.7	8.9
14	22.5	45.6	21	10	1.0	3.3	9.4
15	21.5	46.9	16	10	0.8	3.6	9.1

第5表の成績表から乳化選鑛が順調に進行したことが観取出来る。5ヶ月間に亘り約1200噸のニューカレドニヤ鑛石を乳化選鑛した綜合結果を観るに粒鑛の收量14%、砂礫の收量20%、泥鑛の收量66%であつた。又原鑛中のクロム約2.8%に對して粒鑛中のクロムは平均2.7%、砂礫中のクロムは8.5%、泥鑛中のクロムは0.86%であつた。而して砂礫中へのクロム收率は約71%である。第3圖

に示す様な小型のボールミルにても一日20tの鑛石を処理することは容易であるから、大型のボールミルを用ひれば一日に多量の鑛石を処理することも又容易であると思ふ。乳化状況の判定は乳化液の一部を試験管に採り出し肉眼で観察したのであるが、工員でも少し熟練すると容易に判定することが出来るやうになる。同様にして硫酸による凝集判定も容易に行はれる。沈澱池に導かれた沈澱はそこで容易に沈降する。而して上澄液は流出する。沈澱池に沈澱が充分溜れば液の導入を止めて天日乾燥をなす。天候順調であれば沈澱は容易に乾燥する。沈澱にひびが入る程度まで一旦乾燥された泥鑛は雨に曝されても舊の泥状には戻り難い。これは泥鑛が乾燥に際して収縮して外部から水分を透し難くなるためと思ふ。天日乾燥で約一ヶ月も経過すれば水分30%程度の泥鑛塊が得られる。これは取扱ひに極めて便利なものである。これを更に乾燥すれば水分25%程度のものとなる。(1)これは粉末状になり易い。

砂鑛にはCr 10%程度含有されてゐるが、これを更に適當な方法で粉碎し篩分すれば、Cr含量を10%以上30%程度まで昇げることが出来る。従つて砂鑛はクロムの原鑛として充分に利用される。

粒鑛は大體原鑛石と近似の組成を有し粒の集合体である。これを更に粉碎して乳化選鑛しても差支へないが、その成績は良好ではない。従つて粒鑛はその儘又は焼結して直接製錬に利用するを適當と考へる。

乳化選鑛には上記の如く苛性ソーダと硫酸とを必要とするが、その量は少量である。大體製品泥鑛適量り苛性ソーダ1疋、硫酸2.5疋程度である。又淡水を必要とするが、その量は大體泥鑛適量り15疋程度である。従つて乳化選鑛は極めて安價に行はれやう。筆者等の概算に依れば少し大規模にこの選鑛を行へば乳化選鑛費は泥鑛適量り4圓程度である。

#### 4. 結 言

含ニッケル・クロム粉鐵鑛には乳化選鑛を行ふことが出来る。乳化選鑛の要點は次の如くである。

- (イ) 鑛石の崩解にはゴムボールを用ひる濕式ボールミルの如きものが有効であらう。
- (ロ) 乳化剤には苛性ソーダ、沈澱剤には硫酸が良い。
- (ハ) 比重選鑛機は廻轉連続式のもので差支へない。
- (ニ) 沈澱の捕集乾燥には沈澱池を用ひるが良い。
- (ホ) 乳化選鑛は淡水のある地域ならば現地に於て極めて容易に安價に行はれるであらう。
- (ヘ) 副産物たる砂鑛はクロム原料として有効に利用される。

(1) 砂鑛利用の詳細は後報に於て發表する。

## 第 4 報

### 泥鑛の燒結に関する研究

#### 1. 緒 言

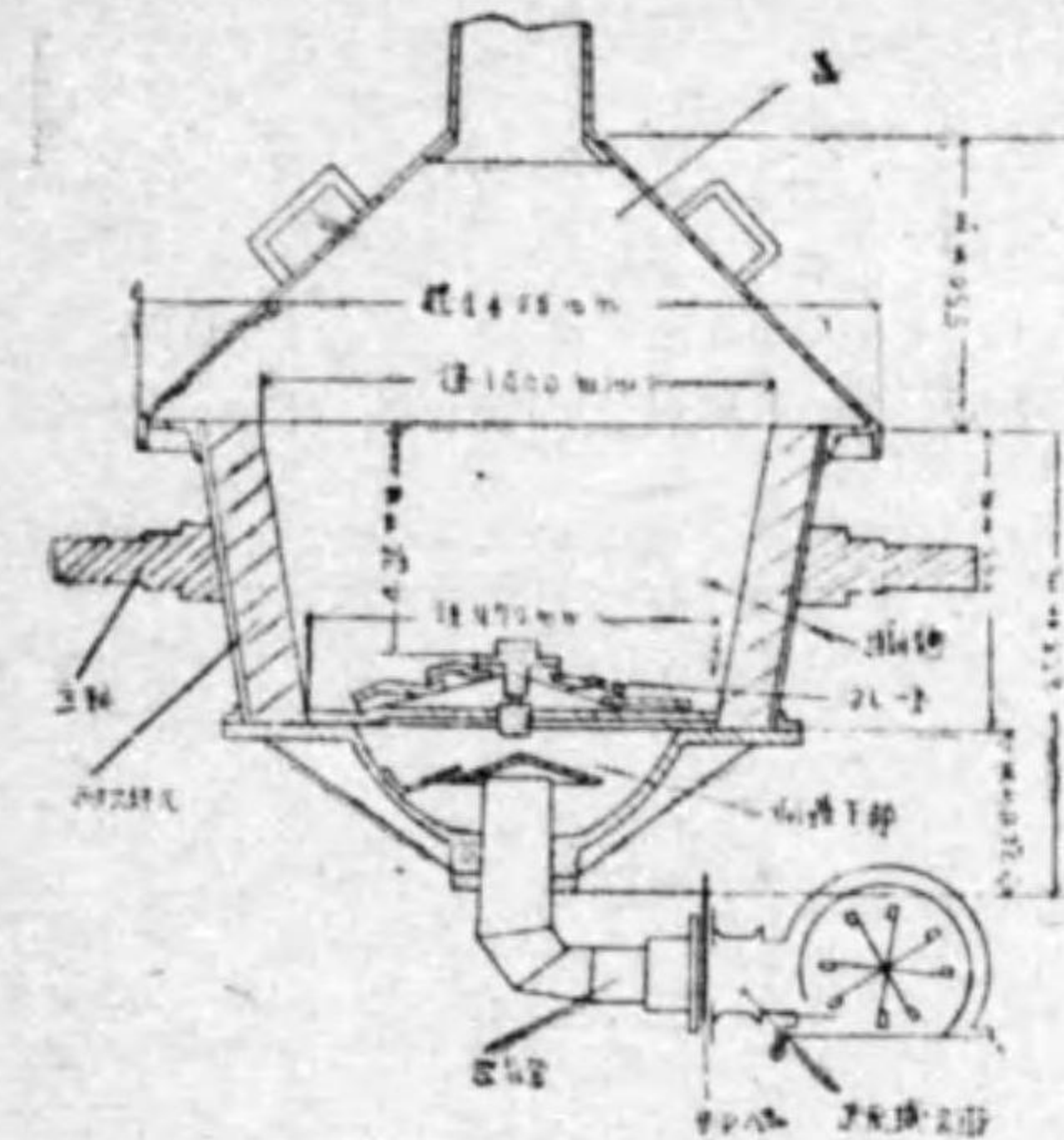
乳化選鑛によつて得られる泥鑛は粉末となり易く之を直接熔鑛爐に使用することは困難である。熔鑛爐に使用する爲にはこの泥鑛に適當な處理を施して團塊となす必要がある。その處理の一方法として燒結法が考へられる。本研究の目的は泥鑛を容易に安價に燒結してこれを熔鑛爐等の原料たらしめんとするにある。

#### 2. 實驗方法及び試料

本研究に使用した燒結爐は第1圖に示した如く耐火煉瓦を裏打した内徑約1米高さ約50圓の重型のもので下部より冷風を送つて配合燃料を燃焼せしめ燒結を行ふものである。

燃料としては石炭、木炭、コークス及び木材等を用ひ、之等を種々に配合してその優劣を判定した。

使用した泥鑛の平均化學組成は第1表の如くである。



第1圖 燒結爐

第1表 泥鑛の化學組成(%)

Cr	Ni+Co	Mn	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S	SiO <sub>2</sub>	Fe	灼熱減量	水分
0.9	0.9	1.0	0.8	3.5	0.012	0.5	5.1	51.3	10.7	14

又使用した木炭及びコークスの品位は第2表の如くである。

第2表 木炭及びコークスの品位

種 別	P(%)	S(%)	SiO <sub>2</sub> (%)	灰分(%)
木 炭	0.024	0.21	0.91	0.9
コークス	0.038	0.52	10.9	18.4

#### 3. 木炭による燒結

中粉に粉碎した泥鑛に若干の水を加へ、之に所要の木炭を混合し試料となす。先づ爐底に藁、木片等を装入し之に點火し、次いで木炭を装入し爐底全面に火が廻りたる時、シャベルにて混合試料を装入し始む。

種々實驗の結果木炭は微粉となし、抽入水分を鑛石 150 kg に對し、30~35立として好成績を得た。又試料の装入速度を速くして、150 kg の鑛石を 35分~55分間に装入する程度で好成績を得た。送風の壓力は 20 mm 乃至 15 mm (水柱) が最適でこれ以上の場合は木炭粉が風力により飛散し、操業も困難となる。

燒結成績例を第3表に示した。

第3表 木炭燒結操業成績例

鑛石量 (kg)	木炭量 (kg)	抽入水分 (立)	風壓 (mm)		装入時間 (分)	装入後の送風時間 (分)	結塊量 (kg)	結塊率 (%)	減量 (kg)	硬さ	有孔度
			最高	最低							
150	37.5	28	10	4	75	60	93	80	33	硬	大
〃	30	〃	〃	5	65	30	68	60	37	脆	中
〃	〃	35	12	4	45	40	109	82	17	硬	大
〃	22.5	21	15	5	60	60	68	52	〃	〃	〃
〃	〃	35	20	4	65	65	98	72	〃	中	〃
〃	15	30	16	〃	35	35	50	34	16	脆	〃
〃	〃	37	18	2	40	30	89	83	44	中	〃

尙燒結鑛の品位は配合木炭量を増す程低下するが、木炭配合15%で燒結成績の良好なるものに就て Fe 60%, SiO<sub>2</sub> 8%, P 0.017%, S 0.96% 程度である。

又、木燒結鑛を 2 米の高さよりコンクリート床上に 1 回落し、之を 15 mm 篩にて篩分して得 15 mm 以上の重量百分率で落下衝撃強度を求めた所約 90 となり、衝撃強度大なることを示した。

木炭を使用して燒結鑛 1 噸を得るには木炭約 160 kg を必要とする。今 1 kg の單價を 6 錢とすれば燃料費は 9 圓 60 錢となる。然れども 1 kg 6 錢の木炭は極めて高價であるから更に燃料費を低下することはさほど至難ではない。殊に木炭は粉碎して使用するので木材の豊富なる南方に於て木炭焙燒爐を設け、之に使用する木炭の粉末をこの燒結に用ふることは一石二鳥の策と考へられる。

4. 木炭、コークス混合による燒結

前項記載の方法と同様にして木炭、コークス混合による燒結試験を行つた。

第4表 木炭、コークス混合燒結操業成績例

鑛石量 (kg)	木炭量 (kg)	コークス量 (kg)	抽入水分 (立)	風壓 (mm)		装入時間 (分)	装入後の送風時間 (分)	結塊量 (kg)	結塊率 (%)	減量 (kg)	硬さ	有孔度
				最高	最低							
150	30	12	21	15	4	65	40	83	75	40	硬	大
〃	15	〃	〃	20	〃	〃	35	〃	67	25	〃	〃
〃	30	9	28	16	〃	70	50	99	74	17	〃	〃
〃	22.5	〃	〃	15	〃	85	〃	105	82	22	〃	〃
〃	15	〃	〃	8	〃	50	45	102	79	21	〃	〃
〃	22.5	6	32	10	2	40	40	106	84	25	〃	〃
〃	15	3	35	16	4	45	〃	88	70	23	〃	〃

尙燒結鑛の品位は木炭 10%, コークス 4% 混合のものに於て Fe 60%, SiO<sub>2</sub> 14%, P 0.018%,

S 0.74% 程度である。又、落下衝撃強度は約 96 であり甚だ大である。

5. 木材による燒結

同様の試験方法によつて木材のみに依る燒結試験を行つた。その成績は第5表に示す如く良好ではない。此の原因として木材の熱量不足、高温度持続困難等が挙げられる。

第5表 木材燒結操業成績例

鑛石量 (kg)	木材量 (kg)	抽入水分 (立)	風壓 (mm)		装入時間 (分)	装入後の送風時間 (分)	結塊量 (kg)	結塊率 (%)	減量 (kg)	硬さ	有孔度
			最高	最低							
150	75	21	16	6	55	50	35	26	18	脆	大
〃	60	〃	25	4	30	35	63	55	35	〃	〃
〃	〃	〃	16	6	50	30	64	57	37	〃	〃

尙燒結鑛の品位は木材 30% 配合で Fe 54%, SiO<sub>2</sub> 10%, P 0.012%, S 0.90% 程度である。又落下衝撃強度は約 90 である。

6. 木材、コークス混合による燒結

次に木材とコークスとの混合による燒結を同様の方法で行つた。その燒結成績は第6表に示す如く略良好である。

第6表 木材、コークス混合燒結操業成績例

鑛石量 (kg)	木材量 (kg)	コークス量 (kg)	抽入水分 (立)	風壓 (mm)		装入時間 (分)	装入後の送風時間 (分)	結塊量 (kg)	結塊率 (%)	減量 (kg)	硬さ	有孔度
				最高	最低							
150	75	12	25	20	2	65	60	97	82	32	硬	大
〃	〃	9	〃	12	4	60	65	101	83	26	中	〃
〃	60	〃	〃	18	〃	55	80	110	78	12	〃	〃
〃	45	〃	28	8	〃	65	〃	107	76	11	〃	〃
〃	75	6	21	14	〃	45	70	91	80	37	〃	〃
〃	60	〃	28	15	2	35	60	87	〃	42	〃	〃
〃	45	〃	〃	18	〃	40	65	86	78	41	〃	〃

尙燒結鑛の品位は木材 30%, コークス 6% 混合のもので、Fe 54%, SiO<sub>2</sub> 10%, P 0.014%, S 0.66% 程度である。落下衝撃強度は約 95 で、木材のみのものより大きい。

7. 不燒結鑛の木炭及び木炭コークス混合による燒結

最初の燒結處理で燒結しなかつた部分即ち不燒結鑛に就て、これに木炭又は木炭とコークスとを混合して同様の燒結試験を行つた。その成績は第7表に示す如く良好である。

第7表 不焼結鐵の木炭、及び木炭・コークス混合焼結操業成績例

鐵石量 (kg)	木炭量 (kg)	コークス 量(kg)	抽入水分 (立)	風壓(mm)		裝入時間 (分)	裝入後の 送風時間 (分)	結塊量 (kg)	結塊率 (%)	減量 (kg)	硬さ	有孔度
				最高	最低							
150	22.5	0	24	40	6	45	45	97	85	37	硬	小
200	"	6	"	"	4	70	90	158	87	24	"	中
150	15	3	28	20	"	60	60	127	"	4	"	"

8. 石炭、コークス混合による焼結

石炭とコークスを配合した焼結試験をも行つた。その成績は第8表に示す如く良好である。

第8表 石炭、コークス混合焼結操業成績例

鐵石量 (kg)	石炭量 (kg)	コークス 量(kg)	抽入水分 (立)	風壓(mm)		裝入時間 (分)	裝入後の 送風時間 (分)	結塊量 (kg)	結塊率 (%)	減量 (kg)	硬さ	有孔度
				最高	最低							
350	35	45.5	63	40	4	115	70	223	81	76	硬	中
"	"	"	"	30	"	215	60	218	93	117	"	"
"	"	42	"	34	"	"	80	226	84	84	"	"
"	"	38.5	48	20	"	195	90	250	88	65	"	"
"	"	35	54	24	6	125	55	221	84	88	"	"
"	"	33.5	"	30	"	165	95	243	87	73	"	"
"	28	28	25	38	4	170	50	242	90	83	"	"

尚、焼結鐵の品位は全體的に SiO<sub>2</sub> が多く石炭 10%、コークス 10% 混合のものに於て Fe 53%、SiO<sub>2</sub> 18%、P 0.019%、S 0.90% 程度である。又落下衝撃程度は約 98 であり甚だ大である。

9. 實驗結果の考察

一般に焼結鐵は品位良く、硬度大にして有孔度大なるを可とする。又焼結に際しては操業容易にして多量生産に適することが必要であり、且つ焼結費の低廉なることが要求される。

本實驗結果を通覽するに焼結鐵の品位は不純物含量少き燃料例へば木炭、木材等を用ひたる場合に良い。硬度は石炭又はコークスを主體として用ひた場合に大であるが、有孔度は逆に木炭又は木材を多く用ひた場合に大である。

操業の點から考察するに木炭又は木材を用ひる場合の方が裝入時間も短く、製品の取出も容易である。焼結費は安價なる燃料を少量使用する場合に最も低廉なるは勿論にして、この點より考ふれば石炭又は木材を用ひるが適當である。併しこの焼結を原鐵石生産現地に於て行ふとすれば、その現地に於て如何なる燃料が最も取得し易きかによつて燃料選擇の條件が異つて仕舞ふ。比島の如き石炭少く殆んどコークスを入手出来ない土地に於ては勢ひ木材又は木炭によつて焼結を行ふこととなる。多量生産に適するか否かはこの燃料を多量に入手出来るか否かに依ることとなる。

焼結成績に就いて吟味するに木材のみを用ひる場合には焼結率低く良好でないが、木材・コークス混合、木炭・コークス混合等が良い成績を示してゐる。石炭及びコークスを主とすれば勿論焼結成績は良好である。

以上の諸結果を綜合すれば石炭とコークスの得易い場合にはこの兩者を配合して焼結を行ふのが得策であらう。これで安價に多量生産出来ると思ふ。併しこれ等の得難い場合には木炭を用ひて焼結したら良い。コークスが少量乍ら入手出来る場合には木材を主體となし、又は木炭を主體としてこれに僅かのコークスを配合して焼結を行ふが有利と思はれる。

石炭及びコークスを主燃料とする場合これの配合量は全體燒結鐵に對して10%程度たるべく、この場合の焼結費は燒結鐵適當り10圓見當と考へられる。木炭を主燃料とする場合にはその配合量は燒結鐵に對して15%程度たるべく、木材・コークス、木炭・コークスの場合には各々木材40%、コークス5%、木炭10%、コークス5%程度であらう。斯る場合の焼結費は石炭及びコークスを主體とする場合の其よりも大となることが多いであらう。

10. 結 言

含ニッケル・クロム粉鐵鐵を乳化選鐵して得られる泥鐵を壺型燒結爐で燒結試験を行つた。その結果次の結論を得た。

- i) 燒結は石炭及びコークスを燃料として配合した場合に容易に行はれる。
- ii) 木炭を燃料として用ひる場合にも燒結成績良好である。
- iii) 木炭にコークスを配合しても、或は木材にコークスを配合しても燒結成績良好である。併し木材のみの場合は燒結率低く結果良好とは云へない。
- iv) 本泥鐵の燒結は石炭及びコークスの得られる場所ならば、之等を用ひて安價に行はれるであらう。
- v) 石炭及びコークスの入手不自由なる場所ならば木炭を主燃料として焼結を行ふことが出来やう。
- vi) コークスの入手僅かながら可能なる場合には木材にコークス又は木炭にコークスを少量配合して焼結を行へば良いと思ふ。

(四日市實驗所に於ける研究)

第 5 報

土窯による硫酸化焙焼の研究

1 緒 言

泥鍍よりニッケル及びコバルトを抽出する目的で本研究は硫酸化焙焼の基礎的実験を行った。添加剤の種類と量、加熱速度と加熱温度、硫酸の添加量と混合方法、泥鍍の前処理方法等を種々に変更して焙焼最適条件を探究せる結果、工業的見地より泥鍍（水分20%程度）に對して硫酸（ $H_2SO_4$ として）約20%、芒硝（ $Na_2SO_4$ ）10~15%を配合して650°~700°Cに加熱することの有効なるを見出した。

この焙焼を工業的に行ふには各種の加熱窯が考へられるが、今回本研究が海綿鐵製造の實驗に供する窯業用土窯を建設せるを以て、先づこれにより本焙焼の半工業的試験を行った。土窯が焙焼に最適と云ふ譯でもなく、又焙焼成績が満足すべきものであつた譯でもないが、焙焼に關する各種の示唆を得たるを以てこゝにその概要を發表する。焙焼試験は尙繼續中である。

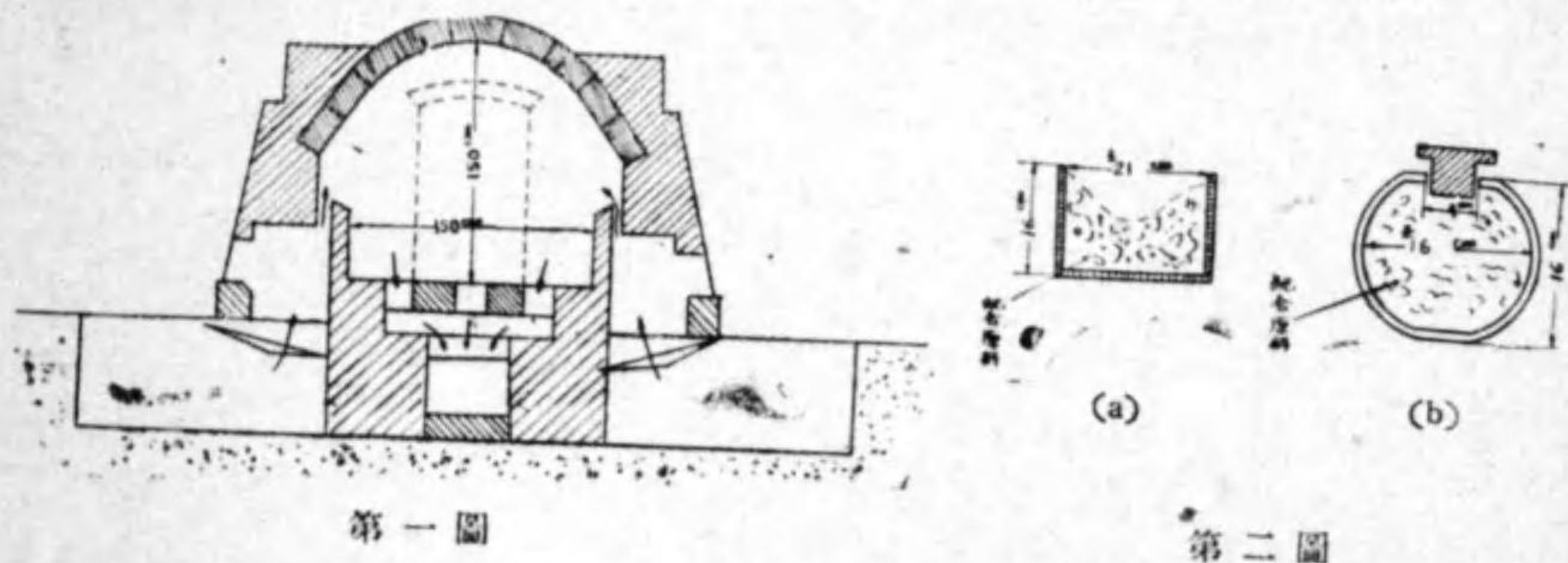
2 試料の調製

泥鍍又は之を還元酸化焙焼した原料に芒硝及び硫酸の適當量を加へて泥狀となし、之をそのまま或は一度乾燥して粉末となし試料となす。尙混合を充分に行ふために土煉器を使用した。

3 爐の構造と試料の装填方法

使用せる土窯は兩端に焚口2個を有する角型爐で第一圖に示せる如く奥行4尺、巾5尺、高さ最高5尺の小型窯である。この窯に試料を充填した匣鉢を恰も陶磁器を焼く場合の如く積み重ね、密封の上加熱焙焼する。

匣鉢には第二圖に示せる如き丸型品2種を用ひた。aは圓筒型であり、bは球型である。



匣鉢一個當り約5.5kgの試料を充填し、これを1回に240個窯に装填した。これで一回に約650kgの焙焼品が得られる。

4 加 熱

加熱は主として石炭で行つた。加熱時間は平均6時間であり、加熱温度は匣鉢外で700~750°Cで

ある。而して加熱一回に要する石炭使用量は約200kgであつた。従つて焙焼品t當り石炭使用量は約340kgである。勿論石炭使用量は試料の乾燥度と加熱条件とで相當異なる。上記値は天日乾燥せる泥鍍（水分25~30%）を普通條件で焙焼する場合のものである。

5 抽出試験

焙焼品を多量の温水にて處理してFe, Ni, Co 其他の可溶成分を充分に溶出せしめ、可溶性 $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ , Ni+Coの焙焼品に對する%及び焙焼品中の全Fe及び全Ni+Coを定量して焙焼成績を判定した。

6 焙 焼 結 果

焙焼成績は泥鍍の前處理方法、窯内に於ける匣鉢の位置、匣鉢の種類、混合試料の處理方法、芒硝添加量、加熱温度等によつて著しく異なる。次にその影響の概要を列擧する。

(i) 泥鍍は其儘よりも、これを豫め還元酸化焙焼せるものが抽出され易い。次表にその例を示す。

第 1 表 泥鍍の還元酸化焙焼處理の影響 \*

原 料	匣 鉢 位 置	焙 焼 成 績			
		可溶 $Fe^{++}$ (%)	可溶 $Fe^{+++}$ (%)	可溶Ni+Co(%)	Ni+Co抽出率(%)
泥 鍍 其 儘	中 天	0.05	0.33	0.55	65
還元酸化焙焼泥鍍	〃 〃	0.05	0.44	0.63	79

\* 配合： $H_2SO_4$  20%,  $Na_2SO_4$  15%, 加熱温度：750°C

(ii) 窯内の匣鉢の位置によりて温度異なる。加熱方法未熟練の内はこの差200°C以上に及んだが、次第に焚き方上手になり、温度差50°C程度となつた。概して天(窯の上部)の方が根(窯の下部)よりも温度が高い。温度差があるから匣鉢の位置によつて抽出率が異なる。第2表にその例を示す。

第 2 表 匣鉢位置に依る抽出率の變動 \*

匣 鉢 位 置	温 度(°C)	焙 焼 成 績				
		可溶 $Fe^{++}$ (%)	可溶 $Fe^{+++}$ (%)	可溶Ni+Co(%)	全Ni+Co(%)	Ni+Co抽出率(%)
火 前 天	750	0.05	0.33	0.52	0.85	61
同 根	800	〃	0.22	0.53	0.74	72
次 中 天	750	〃	0.22	0.55	0.76	72
同 根	700	〃	0.33	0.49	0.84	58
中 立 天	750	〃	0.28	0.55	0.83	66
同 根	700	〃	0.66	0.45	0.82	56

\* 配合 $H_2SO_4$  20%,  $Na_2SO_4$  15%, 原料：泥鍍其儘。最高加熱時間：4時間

(iii) 芒硝添加量大なる程抽出量も又大である、その例を次に示す。

第3表 芒硝添加の影響 ※

芒硝添加量 (%)	焙 燒 爐				
	可溶Fe <sup>++</sup> (%)	可溶Fe <sup>+++</sup> (%)	可溶Ni+Co(%)	全Ni+Co(%)	Ni+Co抽出率(%)
5	0.009	0.002	0.43	0.71	61
15	0.07	0.13	0.67	0.81	82

※ 配合: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%, 原料: 泥鍍其儘, 加熱時間: 7時間, 加熱温度: 750°C

(iv) 試料は配合後之を乾燥粉砕するを可とす. 次にその例を示す.

第4表 試料粉砕処理の効果 ※

試料処理法	焙 燒 爐				
	可溶Fe <sup>++</sup> (%)	可溶Fe <sup>+++</sup> (%)	可溶Ni+Co(%)	全Ni+Co(%)	Ni+Co抽出率(%)
泥状のまま	0.05	0.33	0.55	0.83	66
乾燥後粉砕	0.05	0.27	0.53	0.73	72

※ 配合: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15%, 加熱温度 750°C, 加熱時間 9時間

(v) 匣鉢は球型を可とす. その理由は球型のものの方がよく密閉されるが故に SO<sub>2</sub> のガスが充分もるためと思はれる. 次表に匣鉢の形による影響例を示す.

第5表 匣鉢の形による影響 ※

匣鉢の型	焙 燒 爐				
	可溶Fe <sup>++</sup> (%)	可溶Fe <sup>+++</sup> (%)	可溶Ni+Co(%)	全Ni+Co(%)	Ni+Co抽出率(%)
圓筒型	0.05	0.28	0.55	0.83	66
球型	0.05	0.28	0.59	0.80	74

※ 配合 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15%, 加熱温度 750°C

(vi) 硫酸の配合量を増せば抽出率も増すがその影響は比較的小である. 次表にその例を示す.

第6表 硫酸添加量の影響

硫酸添加量 (%)	焙 燒 爐				
	可溶Fe <sup>++</sup> (%)	可溶Fe <sup>+++</sup> (%)	可溶Ni+Co(%)	全Ni+Co(%)	Ni+Co抽出率(%)
20	0.06	0.26	0.49	0.77	64
25	0.09	0.46	0.51	#	66
30	0.11	0.66	0.53	#	69

(vii) 次表に昭和19年8月及び9月實施せる操業成績の代表例を示す.

第7表 操業成績例

鐵石	硫酸配合量(%)	芒硝配合量(%)	加熱温度(°C)	加熱時間(時)	石炭使用量(kg)	焙 燒 爐		
						量(kg)	NiCo抽出率	可溶Ni+Co 可溶Fe <sup>++</sup> +Fe <sup>+++</sup>
泥鍍	20	5	700	10	192	720	61	2.6
"	"	15	"	"	280	700	76	1.6
"	"	"	750	8	250	750	71	3.1
"	"	"	"	9	240	700	66	1.5
"	"	"	750	8	192	720	72	1.7
"	"	"	760	6	192	700	72	1.7
"	"	"	750	10	200	650	65	0.35
"	"	"	"	8	210	710	78	0.9
還元酸化泥鍍	"	"	760	10	200	780	84	0.6

7 結 言

以上の實驗結果を綜合すれば大體次の如くである.

(i) 硫酸は理論上必要な量よりは遙に過剰に配合されてゐる. 又芒硝も相等多量に配合されてゐる. それにも拘らず Ni+Co の抽出率は低く, これを以て満足な結果と云ふことは出来ない. 特に泥鍍そのままを使用せる場合には成績一般に不良である. これは既に第一報にも述べたやうに泥鍍中のニッケル及びコバルトが主として珪酸鹽として存在するのに基因すると思ふ. 泥鍍を還元酸化焙燒すればニッケル及びコバルトの珪酸鹽は分解されて遊離酸化物となるために硫酸化焙燒に依つて可溶性となり易いのであらう. 還元酸化焙燒を充分に行へばニッケル及びコバルトは更に一層可溶性になると思はれる. 併し還元酸化焙燒を充分に行はんとすれば, 燃料を多量に要し不經濟である. 簡單なる處理に依つて抽出率を増す研究が必要である.

(ii) 芒硝はニッケル及びコバルトの珪酸鹽を分解する役目と SO<sub>2</sub> と酸化ニッケル及び酸化コバルトより硫酸鹽を生ずる際の觸媒の役目と出來た硫酸鹽の熱分解を防止する役目とをなすので有效な添加劑であるが, これを回収することは寧ろ困難である. 従つてなるべくこれの配合量を少なくし度いのである. 出來得ればこれの配合を行はないうで Ni+Co の抽出率を増し度いのである. これ等の點に關して更に研究を要する.

(iii) 窯内の温度均一性を更に良好ならしめれば匣鉢の位置による抽出率の差は少くなると思ふ.

(iv) 匣鉢の型狀に就いて更に一層研究をして匣鉢内に SO<sub>2</sub> のガスが充分籠り, 然も鉢内の温度が出来るだけ均一になるやうに研究を要する.

(v) 配合試料泥鍍を乾燥粉砕することは混合を充分ならしめて有效であるがこれには相當の勞力を必要とする. なるべく簡單な方法で抽出率を増す後處理法を研究する必要がある.

(vi) 硫酸量を増すことは單に不經濟なるのみならず, 鐵, アルミニウム, マグネシウム, マンガン等の諸成分の溶出を増すので, 硫酸量も可及的少量たるを要する. 硫酸量を更に減少して Ni+Co の抽出率を増す様な焙燒條件があると思ふ.

以上の諸點に就いては現在研究中である. 尙連続式焙燒法に就いても研究中である.

第6報

高壓釜によるニッケル・コバルト溶解試験

1 緒言

前重金屬研究所は含ニッケル・クロム・鐵鏽に還元酸化焙焼を施し、これを高壓釜にて硫酸処理してニッケル及びコバルトの溶解試験を行った<sup>(1)</sup>。この鏽石を還元酸化焙焼するには多量の燃料と労力を必要とし甚だ不経済である。因りて本重金屬研究所は本鏽石に乳化選鑛を施してクロム分を略除去せる泥鏽を直接高壓釜にて硫酸処理してニッケル及びコバルトを溶解抽出せんとした。幾多の小規模基礎実験を経て後稍大型の高壓釜を用ひて実験を行つた結果は未だ満足すべきものではない。併し色々の現象を發見して居り、これは一般高壓釜處理上に示唆を與へることが多いと信じ、半工業的實驗結果の概要を茲に發表する。

2 試験方法

含ニッケル・クロム・鐵鏽に乳化選鑛を施して製造せる泥鏽を第1圖に示す容量四立方メートルの堅型高壓釜に泥状にして装入し、之に稀硫酸を添加し、外部より蒸氣に依りて加熱を行ひ溶解反應を促進せしめた。前重金屬研究所の實驗に於ては更に酸素ガスを壓入したが、本研究に於てはこれを行はない。加熱温度は蒸氣源汽罐の容量の關係上最高175°C程度であつたから、釜内の全壓力は8氣壓程度以下であつた。原料として使用した泥鏽の平均組成は次の通りである。

第1表 泥鏽の平均組成(乾燥状態)

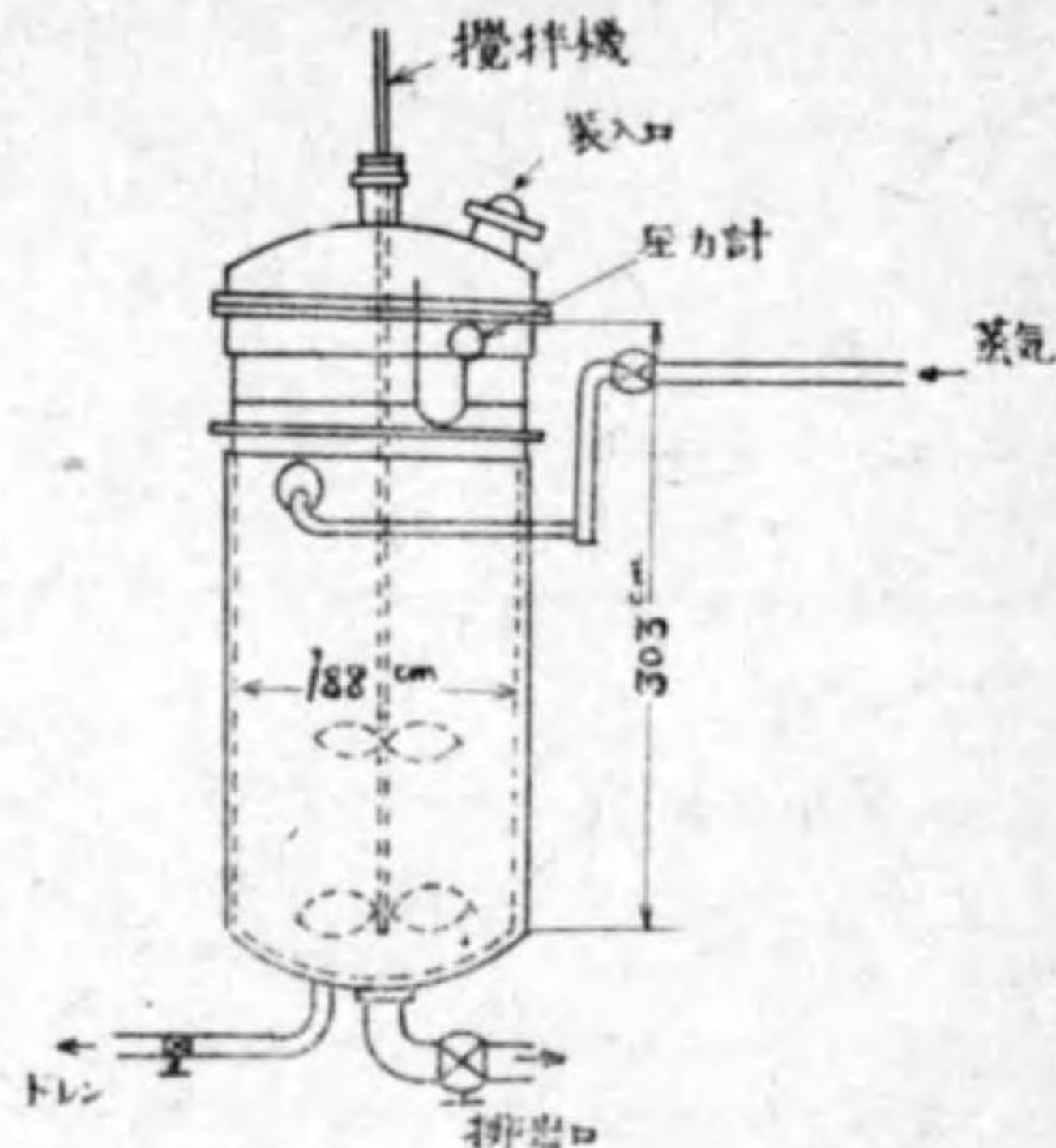
原料	Fe	Ni+Co	Cr	Mn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P	S
泥鏽	51%	0.95%	0.85%	0.88%	3.5%	0.75%	0.02%	0.45%

反應を終へた泥鏽はこれを段階的に並置された三個の木製槽に移し、可溶成分の浸出を行つた。殘渣泥は最後にこれを遠心分離機にて脱水した。溶液は之を粗ニッケル製造工程に移した。

3 試験結果

昭和十九年六月及び七月兩月に互り行つた作業成績の代表例を第2表に示す。

- (1) 鐵と鋼29(昭和18), 1
- (2) これの詳細は別報にて發表する。



第1圖 堅型高壓釜(容量四立方メートル)

第2表 操業成績例

泥鏽使用量(kg)	水使用量(l)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 使用量(kg)	加熱時間(時)	最高加熱温度(°C)	最大壓力(kg/cm <sup>2</sup> )	液量		反應			Ni+Co溶解率(%)
						(m <sup>3</sup> )	(g/100cc)	Ni <sup>++</sup> +Co <sup>++</sup> (%)	Fe <sup>++</sup> (%)	Fe <sup>+++</sup> (%)	
860	2540	230	5	177	8.2	3.4	0.26	0.12	0.42	0.20	60
500	2200	150	11	174	7.6	2.7	0.23	0.11	0.50	0.23	69
720	2280	180	10	174	7.8	3.0	0.24	0.13	0.62	0.14	67
800	2100	200	5	172	7.5	3.0	0.26	0.12	0.64	0.26	53
900	2100	225	22	173	7.6	3.5	—	0.12	0.54	0.21	55
550	2450	175	12	173	7.5	3.0	0.18	0.075	0.38	0.06	49
900	2100	200	15	172	7.4	3.5	0.17	0.14	0.52	0.18	71
700	2300	230	37	175	8.2	3.0	0.29	0.17	0.41	0.17	91
2400	1600	520	16	169	6.5	4.0	0.18	0.13	0.50	1.14	50
1800	2200	391	19	170	7.3	4.0	0.18	0.18	0.74	0.54	69
1130	2187	252	15.2	172	7.5	3.3	0.21	0.13	0.52	0.32	63

マンガン、マグネシウム、アルミニウムの溶解量は毎回之を定量しなかつたから表中に記載することを止めたが、時々定量した結果から判断するにMn<sup>++</sup>の溶解量は略Ni<sup>++</sup>+Co<sup>++</sup>と等量位、Al<sup>+++</sup>の量はNi<sup>++</sup>+Co<sup>++</sup>の5倍位、Mg<sup>++</sup>の量はNi<sup>++</sup>+Co<sup>++</sup>の1/5程度である。尙本試験によつて生じた浸出液並に浸出殘渣泥の平均組成は第3表のやうである。

第3表 浸出液及浸出殘渣泥の平均組成

種別	Fe	Ni+Co	Cr	Mn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	S	P
浸出液	0.72%	0.13%	0.02%	0.15%	0.62%	0.02%	—	—
浸出殘渣泥	55.2%	0.38%	0.95%	0.38%	1.72%	0.71%	1.03%	0.05%

4 考察

前項に述べた實驗結果を考察すれば次の如くである。

(i) 硫酸の配合量は前重金屬研究所が還元酸化鏽に就いて行つたと同程度であり、Ni+Coの溶解に充分な筈である。それにも拘らず泥鏽を直接原料とした場合のNi+Coの溶解率は概して低く、平均として70%以下である。その原因は泥鏽中のニッケル及びコバルトが大部分珪酸鹽として存在するためと思はれる。硫酸處理を施した泥を乳化せしめて、その乳化部分につきニッケル及びコバルト含量を定量したるに乳化しない部分と略同量のニッケル及びコバルトを含有してゐた。即ちこの珪酸鹽は微粒状態に在つても尙硫酸に溶解し難いのであらう。

泥鏽を還元酸化焙焼すればニッケル及びコバルトの溶解率は90%以上にも及ぶやうになる<sup>(2)</sup>。これは上記のニッケル及びコバルトの珪酸鹽が還元酸化焙焼のために分解したためであらう。故に高壓釜硫酸處理のみから考へれば泥鏽に還元酸化焙焼を施すことは有効であるが、この處理には多量の燃料を必要とする。

(ii) 本實驗では最高加熱温度は175°C程度であつた。これは蒸氣の壓力に限度があつてそれ以上温度を昇げることが困難であつたためである。基礎實驗に於ては、更に温度を上昇すればNi+Coの溶解率は増し、鐵の溶解率は減少する結果が得られてゐるから、この半工業的試験に於ても温度

- (1) 第2表に示した程度の操業條件で操業してNi+Coの抽出率は85~90%である。

を更に上昇し185~190°Cとすれば前項に於けるよりは勝れる結果が得られると思ふ。

(iii) 溶解液中に  $Fe^{++}$  の含量大なるは種々の原因に依る。使用せる硫酸中に亜硫酸の含有されること、泥鑛中に有機質物の混在すること等が主原因のやうである。可溶  $Fe^{++}$  を減少することが後の溶液処理工程に於て極めて重要となる。高壓釜中に豫め酸素ガスを壓入することも一案であるが、酸素の多量使用には困難が伴ふ。

(vi) 本研究では泥鑛にその約3倍量の水を加へて泥状となし高壓釜に装入してゐる場合が多いが、略等量の水を用ひる程度でも操業可能であり、成績も悪くない。これに依れば一回に2吨程度を処理することが出来る。實際工業化に際してはどの程度迄容量大なる高壓釜が製造可能であり、運轉可能であるかに問題があると思ふ。

(v) 反應泥液を木製槽に移して可溶部分の浸出を行ひ沈降法に依りて溶液と泥とを分離する工程には大なる困難はないが、可及的に溶液中の  $Ni+Co$  の濃度を大となし、然も溶解收率を増すところに技術的重點があるやうである。第3表に示した程度の浸出液濃度では後の処理に液量が多過ぎる。

又、沈降法に依つて分別した泥を更に遠心分離機にかけて脱水することは比較的容易に行はれる。本處理はオリバー・フィルターの如きものを用ひるよりも有効のやうである。

## 5 結 言

本實驗の要點を總括すれば次の如くである。

(i) 泥鑛を原料とする高壓釜硫酸處理實驗の結果は  $Ni+Co$  の溶解率充分高からず満足なるものではなかつた。泥鑛の前處理、加熱條件等を更に研究する必要がある。

(ii) 泥鑛に還元酸化焙燒を施せば  $Ni+Co$  の溶解率増し有效である。併しこの處理には多量の燃料を要するから、工業的見地からは充分検討を要する。

(iii) 加熱溫度を更に上昇することは  $Ni+Co$  の溶解率を増し、鐵の溶解率を減少せしめるから有效である。これに關しては機會の有り次第實驗する豫定である。

(iv) 溶解液中に  $Fe^{++}$  の部分が少くない。これの出来る原因を探究し、 $Fe^{++}$  の生成を極力防止する研究が必要である。

(v) 工業化的見地からはどの程度迄容量大なる高壓釜が製造可能であり運轉可能であるかに問題がある。高壓釜法は燃料の經濟なる點に於て他の方法例へば硫酸化焙燒法よりも遙に勝るのであるから、大容量の高壓釜が建造され使用される様になれば工業化多量生産への希望が濃厚となる。大容量の高壓釜を製造し、これを運轉する方面に更に研究を必要とするであらう。

## 第 7 報

### 含ニッケル海綿鐵の製造

#### 1. 緒 言

泥鑛利用の一方法として海綿鐵の製造が考へられる。海綿鐵製造には種々なる方法あるも泥鑛のやうな粉末状のものを原料とする場合には固定窯式が多く採用されてゐる。土窯法並にリングキルン法はその例である。斯る窯に燃料として石炭を用ひるのは勿論差支へないが薪を用ひることも出来る。還元劑としては木炭を用ひることも出来る。

輸送力の拂底せる今日南方外地は勿論内地でさへも石炭及びコークスの入手が困難である。この際に各地に産する含ニッケル・クロム・鐵鑛を現地に於て乳化選礦して泥鑛となし木炭を還元劑となし薪を燃料として海綿鐵となすことが出来れば誠に好都合である。比島のやうな石炭の無い地でさへもこれならば製鐵が行はれることとなる。この點に着目して本研究所では木炭と薪を副原料とすることを考慮して泥鑛から海綿鐵を製造する研究を行つた。茲に現在迄の研究成績を報告する。

#### 2. 製造方法

窯内法長さ5尺、巾4尺高さ5尺の第1圖(次頁)に示した如き試驗用小型大正窯を構築し、これに泥鑛と還元劑を裝填した匣鉢を積み重ね密封して加熱を行ひ海綿鐵を製造した。匣鉢は第2圖に示すやうに外徑21寸、高さ16寸の圓筒形をなすもので、これを700°Cに素焼した後使用した。而して匣鉢内には成形泥鑛塊、自然泥鑛塊又は泥鑛粉約3kgと木炭又は石炭約1.5kgを第2圖(次頁)に示すやうに裝填した。このやうに裝填を終へた匣鉢を窯内に積み重ね、最上部の匣鉢には蓋をなし充分匣鉢内が還元性になるやうにした。

加熱は石炭又は木材に依つた。本大正窯は元來石炭を燃料とする如く築造されたものであるから薪を燃料とすることは不便であり調子が悪いのであるが、緒言に於て述べた主旨に基き薪を燃料とする場合の研究をも行つたのである。加熱溫度と加熱時間が海綿鐵製造上の最重要因子であるから、これ等を種々に變更して研究を進めたのであるが、研究が進行するに應じて略次の標準に近い加熱方法を採用することとなつた。即ち常溫より1000°C迄の加熱時間7~8時間、1000~1100°Cの加熱時間4~5時間、1100~1200°Cの加熱時間3~4時間、1200~1250°Cの加熱時間1~4時間であり、火止め後約12時間密閉自然放冷し、後戸前を切り取り更に6時間放冷する。匣鉢238個を使用して一回の海綿鐵生産量250kg程度である。

#### 3. 試驗結果

原料裝入方法、加熱方法を種々變更し澤山の實驗を行つた。その内の代表的なものを第1表に示した。



第1表の成績例を観察すれば 1200° C以上に小時間保つ程度に加熱すれば還元剤は石炭でも無煙炭でも木炭でも鐵の還元率を90%以上になし得ることが判る。ここに1200° Cと云ふのは室内で匣鉢外に挿入した温度計の指示する温度であるから實際匣鉢内の試料が加熱される温度はこれよりも或程度(約50° C)低い。1000° C程度に加熱したのでは表に見る如く還元率は70%以下である。このやうな還元率の難易は大體褐鐵礦の場合と同様であると考へられる。唯本研究に用いた泥鐵中には乳化選鐵の際に附着した微量のアルカリが存在するから、これが幾分還元を促進するとも考へられる。次に少しく詳細に検討する。

i. 泥鐵の状態 原料泥鐵を如何なる状態にして使用したら良いかに就いては各種の實驗を行つてゐるが、結局天日乾燥した水分25%程度の塊状品が適當であると云ふことになつた。これを用ひると還元の際に塊が引きしまつて極めて良質の塊状海綿鐵が得られる。第3圖 a にこれの顯微鏡寫眞を示した。圖に見る如く殆んど氣孔を有しない。團子型又は棒状に練り固めたものも勿論良質の海綿鐵となり(第3圖b)使用に便利であるが、このやうな形に練り上げることは人手を要し不經濟となり多量生産に向かない。粉末泥鐵を團鐵機で固めたものも還元は充分されるが、製品に小さいヒビが澤山入り保存上或は使用上稍都合悪いのではないと思ふ。第4圖に各種状態の泥鐵を用いた場合の海綿鐵の寫眞を示した。

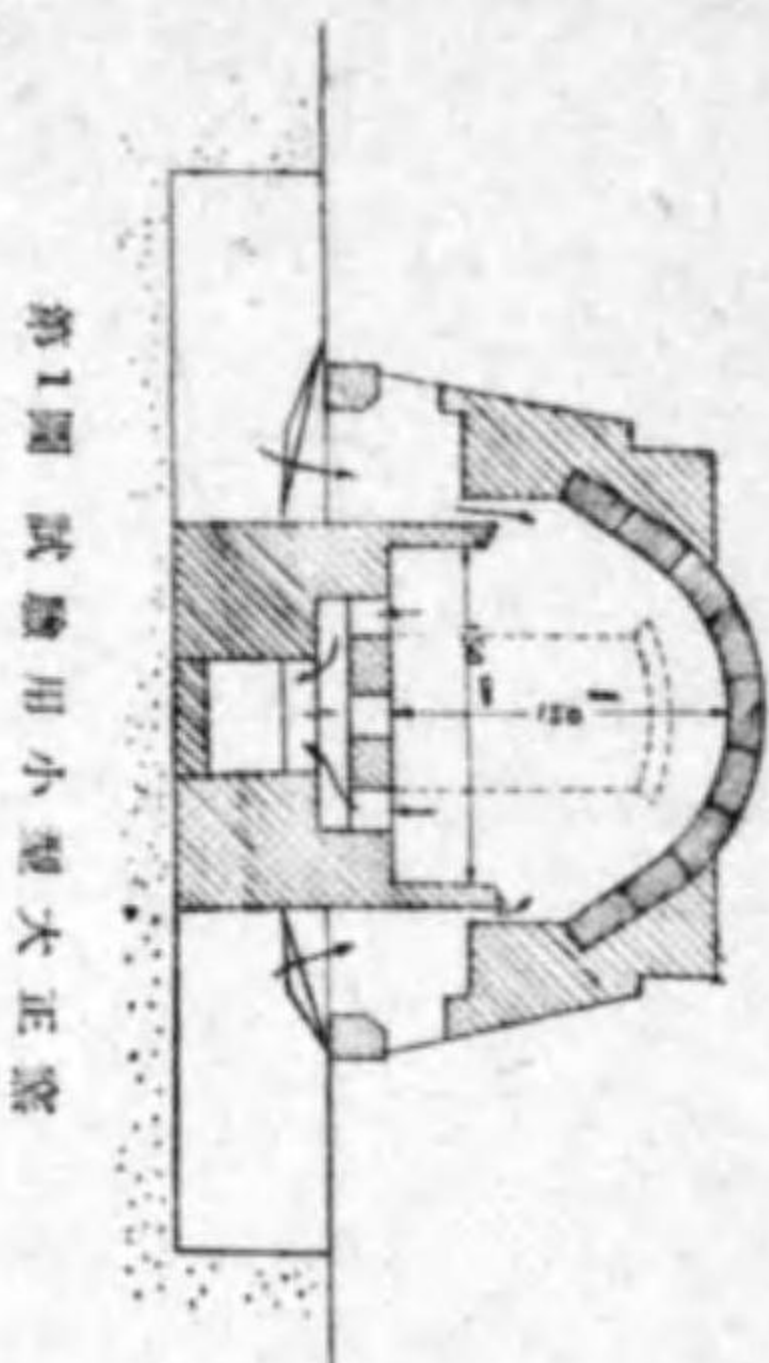
ii. 還元率 鐵の還元率は表に示したやうに條件が良ければ98%以上にも及ぶが、これは平均値であつて、還元率は匣鉢の位置と匣鉢内に於ける原料の位置とで異なる。例へば或場合の試驗に於て、匣鉢の位置が焚口直前のものは還元率80%なるに對して二列目のものは77%、三列目のものは84%なる結果を得てゐる。三列目即ち中央に位するものが最も良く還元されてゐた。又匣鉢内に於ては外側に近い温度の高い部分のものがよく還元され中央部のものは還元率が低い。又上層に積んだ匣鉢内では屢々再酸化が認められた。再酸化防止には匣鉢を充分密閉することが必要であり、還元率を均一にし高めるためには窯の構造を一層改良し、匣鉢の形状を改良し、更に加熱方法を研究する必要がある。

ニッケルもコバルトも鐵よりは還元され易いものであるから、この還元率は鐵よりも大であると豫想される。この點を確めるために還元率の異なる各種の海綿鐵を硫酸銅水溶液で處理して鐵及びニッケルの還元率を比較検討した。實驗結果は第2表の如く鐵の還元率低きものに於てもニッケル及びコバルトの還元率は充分高い。

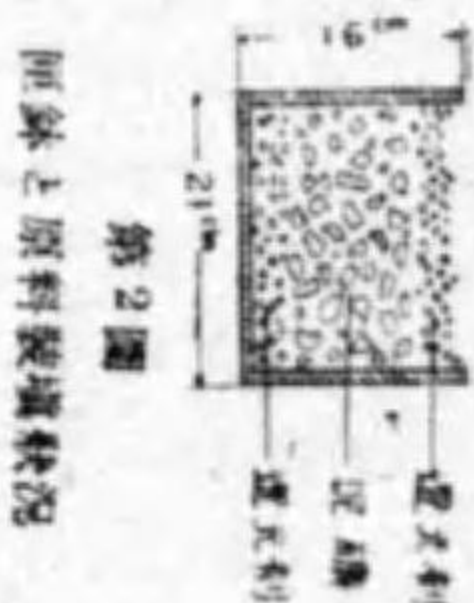
第2表 鐵とニッケル及びコバルトとの還元率比較

試料番號	鐵還元率(%)	ニッケル及びコバルトの還元率(%)
1	45.3	86.0
2	67.4	96.8
3	86.8	97.2
4	97.3	97.7
5	98.5	99.0

クロム及びマンガンは鐵よりも還元され難い金屬である。従つて海綿鐵に於てはクロム及びマンガンは大部分未還元の状態にある。これに関する實測の結果を第3表に示した。



第1圖 試應用小型大正窯



第2圖 匣鉢と原料製塊状況

第1表 海綿鐵製造試驗成績例

原料	泥鐵 使用量(kg)	種別	還元		燃料使用量(kg)		加熱時間		製品			
			配合量(kg)	殘量(kg)	石炭	割木	1000° C迄	1200° C以上	收量(kg)	全鐵(%) 鐵還元率(%)		
乾燥天日乾燥	600	石炭	300	≈120	736	370	3	27	2	176	67.0	87
塊状	420	木炭	84	≈95	750	50	6	7	5	220	60.0	90
同上	同上	コークス	126	≈38	700	90	4	4	7	280	62.9	85
同上	同上	コークス	210	≈105	700	40	4	4	9	283	54.8	72
同上	同上	コークス	210	≈105	700	40	5	4	8	283	54.8	72
同上	700	石炭	350	≈170	500	44	11	7	—	284	66.6	67
同上	同上	無煙炭	350	—	0	2100	6	7	5	279	74.3	98.6
同上	同上	石炭	350	—	788	100	8	8	1	247	67.6	93
同上	同上	同上	350	—	770	120	10	5	2	239	68.7	98.7
同上	同上	同上	350	—	—	—	10	5	2	—	70.9	96.2
同上	同上	同上	350	—	—	—	10	5	2	—	73.6	95.5
同上	同上	同上	350	—	660	200	8	7	3	221	—	—

\* 古コークス使用

第3表 ニッケル、鐵、クロム、マンガンの還元率比較

ニッケル還元率 (%)	鐵還元率 (%)	クロム還元率 (%)	マンガン還元率 (%)
94	84	3.1	8.6

斯の如く本海綿鐵に於てニッケル及びコバルトは殆んど全部が還元されて居り、クロム及びマンガンは大部分還元されておかないことは本品を溶解利用する上に極めて好都合である。

iii.還元剤 配合還元剤は一部消耗するが30~50%程度残留する。これは再度使用可能であるが、古還元剤を用ひると還元が幾分困難である。表には一度還元で使用した古コークスを用ひた例を一つ挙げて置いたが、この例の示すやうに古コークスでは還元率を80%以上とすることは困難であつた。石炭を還元剤とすればコークスが残留する。併しこのコークスは質が不良でこれを海綿鐵製造用に供するのは困難のやうである。

還元剤の形状は後の製品別に支障の起らない程度に粉状となすがよい。又この還元剤を泥鐵になるべくよく接するやうにするがよい。微粉とするのは却つて不適當であり、適當な大きさ(5~10mm)の粒とするがよいと思ふ。

本試験では還元剤の量を泥鐵の40~50%としてゐるが、この量は幾分減少し得ると思ふ。又コークスを還元剤とすることは不適當と思はれる。

iv.匣鉢 匣鉢には種々な形状のものがある。本試験では主として圓筒型のもの(第2圖)を用ひたのであるが、矩形型のものをも一時使用した。兩者を比較するに次のやうな點で圓筒型のものが勝るやうである。

(イ)還元率均一なること、(ロ)加熱が均一に行はれること、(ハ)匣内に多數裝入出来ること、(ニ)損耗少きこと、(ホ)取扱に便なること

匣鉢の損傷程度如何は海綿鐵製造上に重大なる影響がある。破損率大ならば生産費大となるばかりでなく、匣鉢補給に原料、勞力を要し多量生産に支障となる。因つて本研究所では匣鉢の破損率測定を行つた。新しく素焼した233個の匣鉢を使用して既に記した方法で海綿鐵製造を5回繰返した所、その間の匣鉢破損は次の通りであつた。

第4表 匣鉢の破損試験

試験回	第1回	第2回	第3回	第4回	第5回
匣鉢破損数	0	0	0	6	19

試験は第5回で打切つたので、それ迄の結果から破損率を次の如く推定する。即ち第4回以後に公差13なる等差級数的に破損が増大するものと假定すれば第9回に於て全部が破損することとなるこの間の匣鉢延使用数は1566となるから、結局匣鉢の破損率は、約15%となる。匣鉢の破損状況を觀察するに破損は主として焚口直前の上部匣鉢に起る。従つてこの點に留意し破損され易き部分は新しき匣鉢を配置する等の手段を講ずれば、上記の如く等差級数的に破損が進行する迄とはならないと思ふ。上記假定は寧ろ破損過大評價に近く、實際の破損率は10%程度であらうと思ふ。匣鉢の破損率は匣鉢取扱ひ方如何で非常に異なるのである。

v.燃料 本試験に用ひた窯は元來石炭を焚くやうに出来たものであるから主として石炭を主燃料としたが、高い溫度を保持する目的で割木を少量補助剤として用ひた。實際にもこのやうな操業が

良いと思ふ。併しこの窯は試験用の小窯であるから燃料の使用量が非常に多い。實際には焚口4個以上を有する大型の窯を用ひ、然も隣の窯の排ガスで800°C位迄豫熱するから燃料は非常に節約され海綿鐵1甕當り1甕乃至1甕半程度となるであらう。第5表に本研究製泥鐵を用ひて四日市市萬古燒窯(焚口6個型)を用ひて行つた試験成績を示したが、これでは燃料の使用量が製品甕當り約1甕程度となつてゐる。この時に使用した石炭は良質のものでなく發熱量5000カロリー程度のものであつたから使用量も比較的多いが、石炭が良質ならば更に使用量は低下すると思ふ。

南方現地等の石炭使用困難な所では割木を用ひて加熱を行はなければならないから、試験的に割木のみを用ひた試験を行つた。製品は優良であるが第1表に見るやうに多量の割木を消費した。内地ではとてもこのやうな操業は許されない。割木を用ひるならば割木に適した窯例へば登り窯を用ひるがよいと思ふ。

第5表 大型大正窯による製造試験成績

原料	還元剤	燃料	加熱時間	製品				
				收量(kg)	全鐵(%)	還元率(%)	p(%)	s(%)
泥鐵7000kg (水分29%)	木炭900kg	石炭4750kg	1000°C以下 24時間	4000	71.8	90	0.058	0.168
	無煙炭 1550kg	割木 100kg	1000°C以上 14時間					

vi.加熱及冷却の方法 本泥鐵の如く珪酸、アルミナ等を比較的少量に含有する原料の場合には還元率を充分上げないと、使用上不適當である。又還元率を充分上げるにはやはり1200°C以上に加熱することが必要となる。併し1200°Cともなれば反應速度は大であるから、この高溫度を長時間保持する必要はない。要は匣鉢の内部迄速にこの高溫度とすれば良いのである。實際問題としてなるべく小型の匣鉢を用ひて1200°C以上に1時間程度保つたならば充分であると考へる。低溫度に特に長時間保つ必要はないやうである。

冷却は可及的速に行ふが經濟的であるが、空氣を導入して冷却を行へば酸化の惧あり、已むを得ず密閉冷却を行つてゐる。何等か他に良い方法はないかと探究してゐる。

#### 附1. 海綿鐵の選別試験

海綿鐵を適當に選別したならば鐵含量大なる部分或はニッケル、コバルト含量特に大なる部分が得られるかも知れないと云ふ希望があつたので、比較的還元率の悪い海綿鐵(還元率45%)に就いて次の試験を行つた。

即ち海綿鐵を先づ粉碎して80目篩を全部通過せしめた。次に之を更に粉碎して250目篩を通過せしめやうとした。併し試料の一部は粉碎され難く遂に250目篩を通過し得なかつた。因つて250目篩で分別して兩者に就いて鐵及びニッケル、コバルトを定量したところ第6表の如き結果を得た。これを觀ると粉碎され難い部分には還元された鐵が集中し尙僅かながらニッケル、コバルトも集中してゐることが判る。

第6表 海綿鐵の節分分離

種別	收量	鐵含量(%)	ニッケル+コバルト含量(%)
250目篩以上	20	68.4	1.35
同以下	50	54.3	1.18

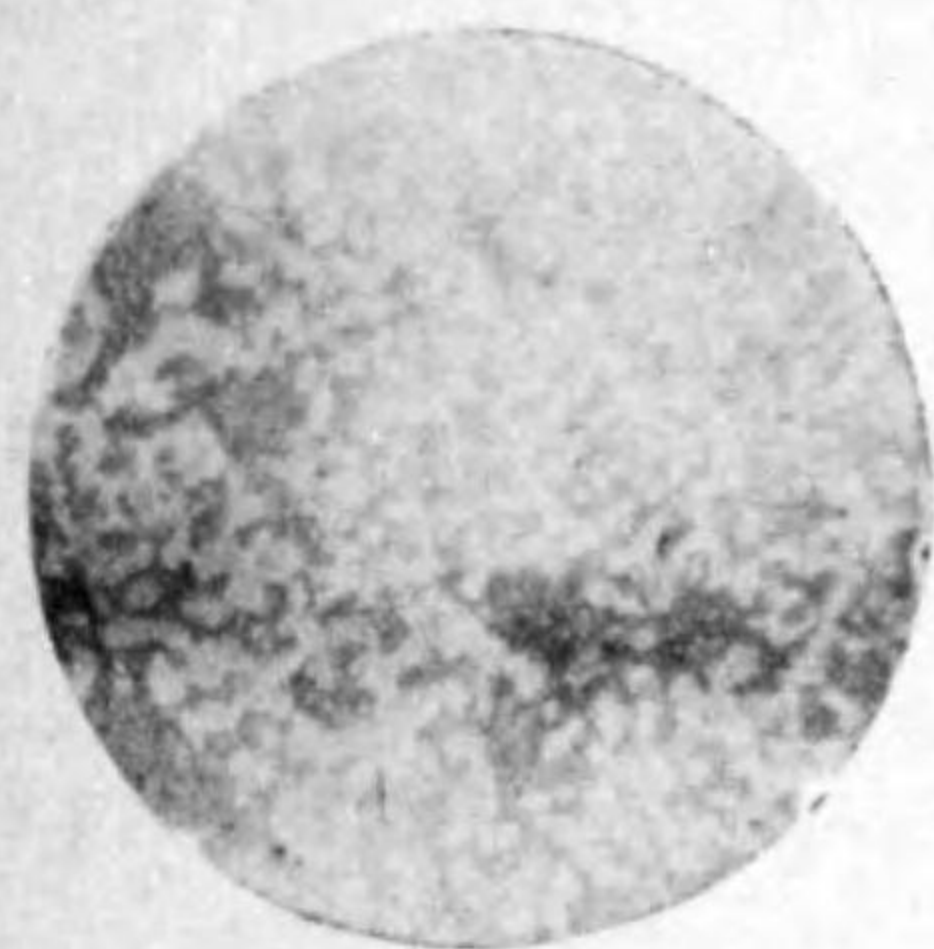
上記の方法で得られた細粉部分(250目篩以下)にテーブル選鑛を施してこれを4種に分別、各に就いて鐵及びニッケル、コバルトを定量したるに大差を認めることは出来なかつた。

以上の結果から含ニッケル海綿鐵はこれを適當に粉砕して篩分すれば鐵及びニッケル、コバルトの稍濃縮されたるものが得られることが判る。

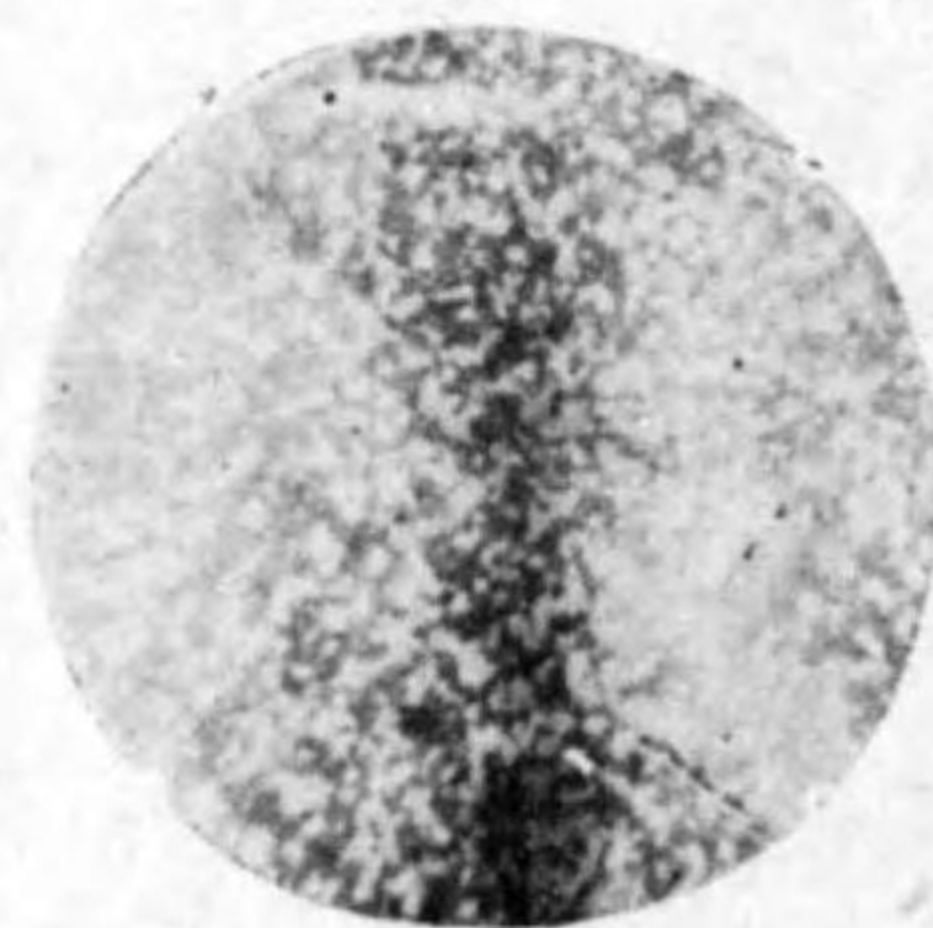
結 言

小型土窯を使用し、泥鑛を原料、石炭を主燃料として海綿鐵の製造を行つた。その結果次の結論に達した。

- i 石炭又は木炭を還元劑として使用すれば優良な海綿鐵が得られる。
- ii 泥鑛は天日乾燥塊状のものが適當である。
- iii 匣鉢は圓筒型が適當である。又匣鉢の破損率は10乃至15%と推定された。
- iv 燃料石炭の使用量は本試験の如き小型窯では少くない。割木のみにて加熱を行ふことも出来るが割木の使用量は甚だ多い。
- v ニッケルの還元率は鐵よりも大であるが、クロムの還元率は鐵よりも遙に低い。



第3圖 a  
自然塊泥鑛使用海綿鐵の顯微鏡寫眞



第3圖 b  
棒状に練り上げた泥鑛を使用した海綿鐵の顯微鏡寫眞



第4圖 a  
自然塊泥鑛使用海綿鐵



第4圖 b  
棒状成形泥鑛使用海綿鐵

第 8 報

砂 鑛 の 選 鑛

1. 緒 言

乳化選鑛法に依つて得られる砂鑛はクロマイトに富むのであるが、未だ他の不純物を含むこと多くこれをそのままクロム鐵製造又はクロム酸製造の原料とすることは困難である。従つて砂鑛を簡單に選鑛してクロムの品位を向上することが必要となる。

因つて本研究では砂鑛の選鑛に關し種々の方法を試験した。その結果篩分法とテーブル選鑛法とが簡便にして有効であることが分つた。磁選法も有効であるが、操業が稍々複雑である。茲にこれ等に關する研究經過の概要を報告する。

2. 篩 分 選 別

砂鑛の組成は原料鑛石の種類に依つて異なる。組成例を示すと第1表のやうである。

第1表 砂 鑛 の 組 成 例

原 鑛 種 別	砂 鑛 組 成 (%)									
	Cr	Ni+Co	Fe	Mn	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S	CaO
ニューカレドニア産	12.4	0.79	39.3	1.9	4.7	4.6	12.1	0.008	0.32	0.4
同	10.1	0.93	32.0	1.7	—	2.3	7.2	0.017	0.21	0.6
大江山産	1.5	0.70	16.1	0.7	24.2	7.5	7.7	0.029	—	0.5
若狭大島産	11.4	0.37	34.3	1.3	20.2	2.7	3.3	0.029	0.10	0.4

この砂鑛中にはクロマイトらしき結晶の外に砂もあり、泥も混在してゐる。而して大粒もあり微粒もある。これをそのまま篩分けした處興味あることには中粒部分にクロムが濃縮されることが判つた。第2表に澤山實驗を行つた内の代表例を示す。

第2表 砂鑛の篩分析代表例(ニューカレドニア産鑛石より得られたる砂鑛を原料とす)

粒 度 (目)	a		b		c		d	
	鑛量分布 (%)	Cr 含量 (%)	鑛量分布 (%)	Cr 含量 (%)	鑛量分布 (%)	Cr 含量 (%)	鑛量分布 (%)	Cr 含量 (%)
+30	17	2.9	13	2.8	4	2.2	16	2.9
30~80	12	6.0	8	7.4	6	5.6	8	10.4
80~100	2	7.6	2	11.4	2	9.3	2	7.5
100~170	12	9.2	7	13.9	7	13.3	9	13.7
170~250	12	10.7	5	12.9	8	14.3	6	11.6
250~300	12	8.5	8	10.5	12	10.4	13	15.4
-300	33	2.2	57	1.5	61	1.8	46	2.4

第2表を觀察すればクロムが中粒部分に集中してゐることが判る。微粒部分の量が多く、然もこの中にはクロムの含量が少ないのは、この部分には洗滌不完全のために針鐵礦微粒が多量に混在してゐるためである。他の成分も夫々特定の粒度部分に或る程度集中する。その有様を第3表に示す。

第3表 砂鐵の篩分別

粒 度 (目 篩)	組 成 (%)								
	Cr	Ni+Co	Fe	Mn	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S
+80	1.2	0.51	46.9	3.6	7.9	1.3	7.0	0.021	0.56
80~170	9.9	0.52	40.1	2.5	6.7	1.5	3.5	0.009	0.32
-170	17.9	0.46	34.5	2.5	5.0	1.3	4.2	0.013	0.35

第3表より鐵が粗粒部分に濃縮されることが注目される。粗粒部分にはクロムが少ないのであるから、この部分に集中する鐵は主として磁鐵礦又は針鐵礦であると想像される。後にも述べるやうにこの部分は大部分黑色の結晶體より成り、針鐵礦が多量に存在するとは見えない。又磁選を行つてもそのまゝでは磁場に殆んど感じない。これ等の事實から觀察するに粗粒部分の結晶は少量の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と稍多量の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を固溶する磁鐵礦であらうと想像される。Ni+Co は何れの部分にも略平均に分布されてゐるが、MnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は稍粗粒部分に多い。SiO<sub>2</sub>、P、S も僅かながら粗粒部分に多い。これ等の結果は砂鐵の篩分別を工業的に行ふ際に有利なる事項で注目すべきものである。

## 3. テーブル選鐵

クロマイトは比重が大であるからテーブル選鐵に依つても砂鐵の選鐵を行ふことが出来ると豫想される。本研究は實驗用の小型デーラムステーブルを購入したので早速この砂鐵テーブル選鐵を試みた。その結果、砂鐵中の黑色結晶が容易に精鐵部に集中することを認めた。併し砂鐵には粒度の非常に異なるものがあるので、このまゝでは選別不充分であり、豫め篩分別を行つて粒度を揃へると、結果良好であることが判つた。ニューカレドニヤ産鐵石を使用した場合の實驗結果を第4表に例示した。

第4表 砂鐵のテーブル選鐵

篩分区分 (目篩)	テー ブル 選鐵 区分	收 量 (g)	品 位 (%)								
			Cr	Ni+Co	Fe	Mn	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S
+80	1	500	1.5	0.43	46.1	6.9	4.3	1.0	5.4	0.019	0.43
	2	659	1.8	0.61	42.6	3.5	12.2	1.9	8.4	0.023	0.61
	3	1160	2.0	0.51	46.7	2.7	7.7	0.9	7.6	0.023	0.54
80~170	1	407	24.5	0.22	32.8	0.7	0.6	0.4	2.5	0.008	0.34
	2	1160	6.8	0.46	44.7	3.8	3.5	0.6	6.4	0.009	0.19
	3	805	3.0	0.75	34.7	2.5	15.1	2.1	3.4	0.009	0.31
-170	1	105	24.8	0.23	33.4	1.4	3.0	0.4	1.8	0.010	0.34
	2	335	19.1	0.27	34.0	2.8	2.3	1.1	3.6	0.016	0.32
	3	580	20.7	0.44	34.6	4.9	2.2	0.8	3.0	0.010	0.38
	4	800	16.8	0.57	36.7	3.5	4.4	1.5	4.4	0.011	0.18

第4表の結果を觀るに中粒並に細粒部分の精鐵部にはクロム25%程度のものが得られる。而して之に對するものの鐵含有量は33%程度である。外觀は殆んど全部が黑色の結晶より成る。組成より考へるにこれは鐵の多量に固溶したクロマイトと思はれる。尚微粒部分は一般にクロム含量多く20%程度であり、鐵の含量は少ないが、デーブル選鐵効果はあまり現はれてゐない。粗粒部分では殆んどクロムのデーブル選鐵効果が認められない。鐵には殆んど選鐵効果が認められないが、Ni+Co は概して輕き部分に集中するやうである。而して SiO<sub>2</sub> が著しい選鐵効果を現はすが、SiO<sub>2</sub> の濃縮される區分と Ni+Co の濃縮される區分とが略一致してゐる。このことは Ni+Co が主として珪酸鹽として存在することを想像せしめる興味ある事項である。其他の成分例へば Mn、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P、S 等には明瞭な選鐵効果が認められない。

## 4. 磁 力 選 鐵

砂鐵中にはその儘でも僅かながら磁力に感ずるものがある。併しその感度極めて小であるから砂鐵をそのまゝで磁力選鐵に處することは困難である。然るに砂鐵を還元性氣流中で加熱すると、砂鐵中に強い磁性を有するものが生ずる。本研究ではこの現象を應用して砂鐵の磁力選鐵を試験した。

先づ還元はガスを用ひて之を行つた。還元温度は低くても還元は相當容易に進行し目的の強磁性物質が容易に生成される。砂鐵は全體として極めてさらさらしたものであるから磁力選鐵操作も極めて樂である。第5表に500°C に於て H<sub>2</sub> ガスで還元した場合の選鐵結果を例として挙げた。

第5表 磁 力 選 鐵

種 別	收率(%)	Cr(%)	Ni+Co(%)	Fe(%)	Mn(%)	MgO(%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	P(%)	S(%)
強磁性部分	67	4.9	1.04	70.9	2.5	2.1	7.1	5.9	0.021	0.82
非強磁性部分	33	24.5	0.18	14.4	2.9	1.9	16.9	9.5	0.009	0.78

上表の結果を觀るにクロムは著しく非強磁性部分に集中し、鐵は却つて強磁性部分に集中してゐる。これは極めて注目すべき現象であるが、このやうになるのはクロマイトは還元を受けずして非強磁性體として残留し、大部分の鐵分は金屬鐵となつて強磁性を示す爲であると考へられる。元來砂鐵中には既に述べたやうに磁鐵礦が相當量含まれてゐるのであるが、それは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 又は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等を固溶してゐるためにそのまゝでは磁性が甚だ弱いのである。併し、これが還元を受けると容易に金屬鐵が生成され磁性が大となるのであらう。

Ni+Co は強磁性部分に集中する。これは還元の際に珪酸鹽が分解して金屬狀ニッケル及びコバルトとなり強磁性を有するに至つたためである。SiO<sub>2</sub> 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は非強磁性部分に集中してゐるが、強磁性部分にも相當量残留してゐる。これは微粒として吸着されてゐるのであらう。P が比較的強磁性部分に集中してゐる。理由は判然しない。

## 5. 考 察

以上三種の選別法を総合して考察するに磁力選鐵が最も選鐵効果大である。鐵、ニッケル、コバルト、クロムの選別が相當收率よく行はれる。併し磁力選鐵には豫備處理として還元焙燒が必要である。これは相當な勞力と燃料、還元剤を必要とする。

之に反して篩分選別は選鐵効果はそれ程大でないが、操作極めて簡單である。又テーブル選鐵は砂分の分離には有效であるがニッケル及びクロムの選鐵効果は比較的少く操作もそれ程簡單ではな

5.

これ等の事項を考へ合せると、砂鑛を利用するための選鑛法として次の二通りが考へられる。

(i) 還元焙焼を施し磁力選鑛を行ふ。而して強磁性部分よりは含ニッケル、クロム鐵を製造し、非強磁性部分よりはクロム鐵又はクロム酸を製造する。

(ii) 篩分選別を行ひクロム含有量4%程度のものとクロム含有量10%程度のものとに区分する。これには大體60~80%目篩を使用すればよい。クロム4%のものよりはニッケル・クロム鐵を製造し、クロム10%のものはクロム鐵鐵又はクロム酸の製造原料とする。

これ等の内その何れを採用するかはその場合の情況に依ると思ふ。(本研究では上記各品位の選別品の利用法に關して夫々研究を行つてゐる。その詳細は別報告に於て發表する。)

## 6. 結 言

砂鑛の選鑛法を種々研究した結果、ニューカレドニア産鑛石原料の場合には次の結論に達した。

(イ) 簡単な篩分選鑛でクロムの品位10%程度のものと4%程度のものに分別出来る。クロム品位高き部分はクロム鐵の原料に適し、品位低きものはニッケル、クロム鐵の原料に適する。

(ロ) 還元焙焼を施したる後磁力選鑛を行へばクロム25%程度の非強磁性部分とクロム4%、鐵70%、ニッケル1%程度の強磁性部分とに分別出来る。非強磁性部分はクロム鐵の原料として使用し得べく、強磁性部分はニッケル、クロム鐵の原料として利用出来る。

(ハ) テーブル選鑛を施せば砂分の分別を行ふことが出来る。併しこの選鑛ではクロム、鐵、ニッケル等はあまり濃縮されない。

(ニ) 砂鑛利用に際しては先づ簡単な篩分選鑛でクロム品位高き部分と低き部分に大別するを適當と考へる。還元焙焼装置並に磁氣分離装置を保有し得る場合には磁力選鑛を行ふも又有效である。

## 第 9 報

### 泥鑛の優先還元法による高ニッケル・コバルト鐵の製造

#### 1. 緒 言

泥鑛を炭素又は其他の還元劑で還元すればニッケルとコバルトが優先的に還元され、次いで鐵が還元されると豫想される。マンガン及びクロムは鐵よりも稍還元され難い。従つて泥鑛の還元を適當に調節すればニッケル及びコバルトの含量大なる鐵合金が得られる筈である。高ニッケル・コバルト鐵は重要な合金であり、これの生産は目下非常に要望されてゐるから、本研究ではこれの製造試験を試みた。種々實驗を重ねた結果大體所要の合金を製造する方法の見透しをつけることが出来た。この方法を本研究では泥鑛の優先還元法と呼んでゐる。實驗は未だ終了したのではなく幾多研究吟味を要する事項を残してゐるのであるが、非常時下参考になる點多しと考へて現在までの研究概要を發表する。

#### 2. 抵抗電氣爐による豫備實驗

果してニッケル及びコバルトが優先的に還元されるや否やを確認する目的で、最初炭素管抵抗爐を用ひた電氣爐で試料を加熱して還元状況を觀察した。試料としては泥鑛を主體とし、之に次表に示す如く、石膏、石灰、螢石、珪砂、コークス等を適當に配合した。而して配合品を充分混合した上、水にて煉り團塊となし、耐火坩堝又は黒鉛坩堝中に装入して加熱した。加熱は之を二段に行つたこともある。第一段は還元加熱期であり、この間に還元が進行する。第二段は分離加熱期である。この間に出来た金屬微粒が集合して滓と分離する。配合比、加熱温度、加熱時間を種々に變更して行つた數多くの實驗から代表的の例を取出して第1表に示した。

第1表 豫備實驗結果 (1)

配合比	還元期		分離期		製品金屬		滓		備 考
	温度(°C)	時間(時)	温度(°C)	時間(時)	Ni+Co (%)	形 狀	Ni+Co (%)	Fe(%)	
泥 鑛 100 コークス 10 煨石膏 22 珪 砂 26	110)	1	1400	3	1.5	大 粒	0.1	3.7	黒鉛坩堝使用 木炭充填
"	"	"	"	"	3.17	微 粒	0.08	24.2	耐火坩堝使用
"	—	—	1300	1	3.2	"	痕 跡	38.	"
"	—	—	1400	1	6.1	"	"	39.	"
泥 鑛 100 コークス 9 煨石膏 19 珪 砂 16	—	—	1300	1	4.7	"	0.12	32.	"
"	—	—	1400	1	5.2	"	痕 跡	29.	"
泥 鑛 100 コークス 4.5 煨石膏 19 珪 砂 16	—	—	1400	1	44.5	微 粒	0.38	41.3	"

泥 鐵 100	—	1400	1	7.9	痕跡	37	坩堝
コークス 4.5							
石灰石 15							
珪砂 16							
泥 鐵 100	—	"	"	4.9	"	38	坩堝
コークス 4.5							
石灰石 10							
珪砂 16							

第1表の結果を觀るに還元剤を無くし直ちに1400°Cに加熱しても高ニッケル・コバルト鐵が得られる。配合剤として石膏を用いた場合の方が製造容易であるが製品金屬中にSが1~2%混入するが故に不都合である。石灰分の補給源としては石灰石又は螢石を用ふべきである。

第1表の結果から數%程度の高ニッケル・コバルト鐵の得られることが判つたが、この實驗は全試料40瓦程度の小規模のものであるから、次に試料分量を増して200瓦程度となし、黒鉛坩堝中に直接試料を装入して加熱時間を調節し乍ら還元の進行状況を觀察した。その結果は第2表の通りである。

第2表 豫備實驗結果

配合比	加熱温度	加熱時間	製品金屬		滓		備考
			Ni+Co(%)	形状	Ni+Co(%)	Fe(%)	
泥 鐵 100 石灰石 6.4 螢石 1.3 珪砂 10	1400	20分	11.3	粒狀	痕跡	46	黒鉛坩堝使用
"	"	25分	9.9	"	"	46	"
"	"	35分	3.7	"	"	34	"
"	"	45分	1.9	"	"	—	"

第2表から加熱時間が長過ぎると周圍より還元性ガスが侵入して、還元が進行し過ぎニッケル・コバルトの含量低下することが分る。このことは工業的生產を行ふ場合に重要である。

以上の豫備實驗を通覽して還元程度を適當に調節すればニッケル及びコバルトを充分優先的に還元せしめて收率よく高ニッケル・コバルト鐵の得らるべきことを知る。而して滓はこれを製鐵原料として使用し得る。

### 3. ジロー式弧光爐に依る中間試験

ジロー式弧光爐では爐底温度を高く、且つ滓中の粒鐵を集中せしめる様に操業が出来ると考へられたので、最初この型の爐を用ひて中間試験を行つた。使用した爐は炭素裏打を行へる6吋電極使用單相60V、60kVA固定式のものであつた。これの操業成績例を次表に示す。

第3表 ジロー式電氣爐操業成績例

原料使用量(kg)				通電時間(分)	製品金屬			
泥鐵	コークス	石灰石	珪石		收量(kg)	Ni+Co(%)	P(%)	S(%)
50	2.5	4.1	5	130	5.5	3.2	—	—
"	"	"	"	120	1.0	8.5	0.011	0.06

この結果から高ニッケル・コバルト鐵の得られることは判るが、その收率は極めて低い。特に珪石を配合したのは滓の電氣傳導度を低下して弧光の發生を防止するためである。この珪石配合は滓の品位を低下する點から感心しないのである。

### 4. 無蓋エルー式電氣爐に依る中間試験

ジロー式電氣爐に依る試験で高ニッケル鐵製造可能の見透しを得たので、次に稍大規模の中間試験を行ふ目的でエルー式電氣爐を用ひて試験を行つた。本製錬に於ては滓の電氣傳導度が大きいため弧光を生じ易く、且つ電氣が滓の上部を流れ易いので爐底温度が下降し過ぎるのではないかと云ふ心配があつた。この點を確め爐底温度が下らず製品金屬が容易に抽出造塊出来るやうな操業條件を探究するのが本試験の主目的であつた。使用電氣爐は炭素裏打、6吋電極使用3相90V、250kVA固定式爐である。實驗の結果この程度の電氣爐では爐底部が冷却され易く毎回出来る少量の製品金屬を抽出することの困難なるを認めた。滓の粘度を下げて滓中に浮遊する粒鐵を下部に集めんとすれば滓の電氣傳導度高くなり、弧光を生じ易く操業に困難を感じた。これ等の困難に打ち勝つ様に種々實驗した結果結局装入物配合を泥鐵100、コークス8、石灰石8、珪石15又は燒結鐵100、コークス8、石灰石8、珪石10に定めてNi+Co含量8~10%、C0.5%、Cr0.5%程度の高ニッケル・コバルト鐵をNi+Co收率80%程度にて製造することが出来た。但し製品金屬は毎回抽出することを得ず、爐底に相當量集積したる時機に一時に抽出する。滓の組成は平均としてNi0.2%、Fe45%、SiO<sub>2</sub>22%程度であつた。又電力使用量は成品屯當り15,000kWh程度と推定された。

この方法で缺點と思はれるのは操業調節のために珪石の配合を餘儀なくされ、そのために滓の量増し品位低下すること、爐底冷却するために製品金屬抽出困難となること、爐壁の浸蝕稍甚しきこと、滓中に粒狀成品が或る程度混在すること等である。

### 5. 有蓋エルー式電氣爐による中間試験

次に有蓋式のエルー爐を用ひて同様の試験を行つた。今回は燒結泥鐵と泥鐵とを併用し、これにコークスと珪石を配合して配合原料となし、之を90V、250kV.A3相有蓋回轉式エルー爐に装入して通電し、適量の滓が出来る毎に滓を排出し、更に配合原料を装入して操業を繼續し、最後に製品金屬を抽出した。操業結果の例を示すと燒結鐵900kg、泥鐵500kg、コークス91kg、珪石107kgを装入してNi+Co含量10.4%なる金屬103kg、Ni+Co含量5.5%なる金屬84kg、Ni+Co含量平均0.16%なる滓約960kgを得た。Ni+Coの收率を略算すると略90%となる。この實驗結果から滓は毎回排出し、金屬を爐底に蓄積する操業法に依つても高ニッケル・コバルト鐵が製造されることを知つた。併し本回の實驗では珪石を配合し酸性滓を製造してゐるから、滓の鐵含量は稍低い。珪石を配合せずにこの操業が樂に行へれば興味深い。

### 6. 單相式高速製錬法に依る試験

ニッケル及びコバルトの優先的還元は比較的迅速に進行することがこれまでの實驗で推定されたから、次に高速製錬法を採用した。最初は單相固定電極式となし、初通電用として細鐵線を用ひた。この方法では配合試料が充分乾燥してゐる場合には還元順調に行はれ容易に高ニッケル・コバルト鐵が得られる。次表に小規模に行つた操業成績の例を示す。

第4表 単相式高速製錬試験成績例

原料配合	通電時間(分)	製品金属		滓		Ni+Co 歩留%
		量(kg)	Ni+Co(%)	量(kg)	Ni+Co(%)	
{ 泥 鋼 100 { コークス 12	9	3.5	2.1	3.8	0.24	86
{ 泥 鋼 100 { コークス 10	10	1.5	3.3	3.6	0.20	88
{ 泥 鋼 100 { コークス 9	4	1.1	4.9	3.9	0.19	88

7. 3相式高速製錬法に依る試験

単相式高速製錬法では規模少く多量生産困難であるから次に3相式の製錬法を試みた。60V, 1500A 程度の3相式電気爐を用ひ、初通電用として海綿鐵又はコークス少量を用ひ電極を僅かに移動し乍ら製錬を行つた所、爐底、爐壁を損傷することなく還元が順調に進行した。間歇法による實驗成績の例を第5表に示す。

第5表 3相式高速製錬試験成績例

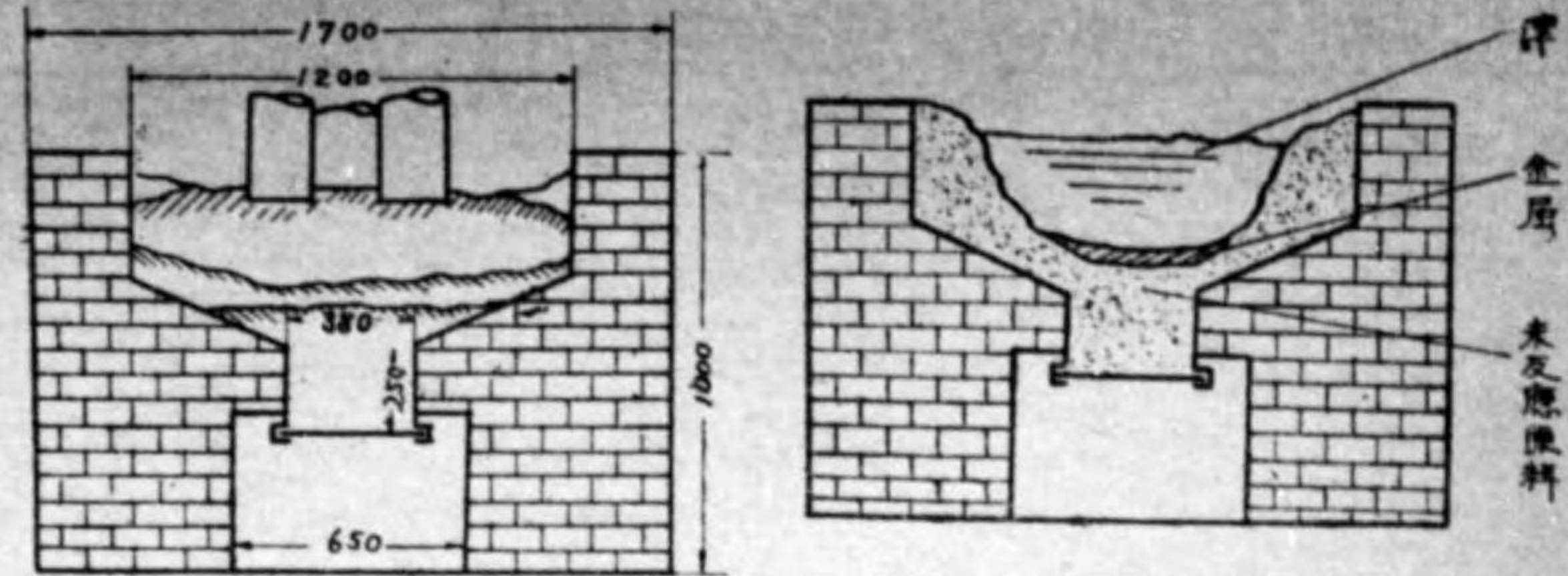
原料配合	製錬時間(分)	製品金属		滓			Ni+Co 收率(%)(製品中)
		收量(kg)	Ni+Co(%)	量(kg)	Ni+Co(%)	Fe(%)	
泥鋼 100 生鋼 100	40	{塊 3.4 {粒 0.9	13.3	磁性6.4 非磁性23	0.81 0.11	60 52	87
" 100	60	4.5	8.2	43	—	—	—
泥鋼 100	41	9.3	6.3	51	0.23	—	84
" 100	40	6.0	10.8	36	0.21	—	89
" 100	47	3	12.1	磁性7.5 非磁性21.5	0.36 0.06	—	91

この實驗で得られる滓を粉碎して磁選を行ふと、一部は強磁性を有する。強磁性のものは磁鐵鐵並に粒鐵を含有すると考へられる。而してこの強磁性部分には未だ Ni+Co が比較的少量に残存してゐる。非強磁性部分は Ni+Co の品位低く多くの實驗結果より 0.1% 程度と推察された。反應が充分に進行すればこれ以下になるべきであらうと思ふが、各部均一に反應進行しないために平均としてこの程度 Ni+Co が残留するのであらう。強磁性部分と非強磁性部分とを分別せずに平均すると大體 Ni+Co の含有量が 0.2% 程度である。これも操作が上手になり次第更に低下すると思ふ。30 回程度行つた試験から推論するに製錬用電力は Ni 10% 内外のものを 1 吨製造するのに 13,000 kWh 位である。又 Ni+Co の收率は製品中に約 90% となる。操作に熟練し、更に操作規模を大とすれば電力は低下し、收率は更に上昇するものと思ふ。

8. 底部抽出式電気爐に依る實驗

前節記載の高速製錬法では製品の生成は迅速に行はれるが、爐の稼働率が低く結局多量生産に不適當な缺點がある。依つて次に爐中に出來た製品を直ちに爐底から抽出し、速かに次の作業を行ひ得る底部抽出式の電気爐を試作し、これを用ひて試験を行つた。

電気爐の構造は第1圖に示すやうに普通の三相弧光爐に取外し自由の爐底板を備へたものである。この電気爐に圖に示すやうに豫め配合原料を充填する。次に電極を3本稍近づけて原料上に裝備し、電極間に少量の海綿鐵を加へて初期導電用となし通電を開始する。熔解が進行するに應じて充填原料は侵蝕され熔融體は爐中に溜る。配合原料を適量外部より補給し暫く製錬を行へば爐内の



第1圖 爐底抽出式電気爐と原料裝入状況

第2圖 製錬後の状況

情況は恰度第2圖のやうになるから、この時機に側面の排出口から滓を取出す。然る後爐底板を取去れば爐底にあつた配合原料と一緒に熔融成品と殘餘の滓が落下する。落ち終つたならば直ちに爐底板を再び入れて配合原料を第1圖のやうに充填し次の操作を開始する。

落下した混合物からは金属成品を取出し滓を分別し、殘部は原料として使用に供する。この方法で 250 kVA の電気爐の場合に滓排出より次回操作開始迄に約 10 分を要する。従つて爐の稼働率は良好である。

このやうな底部抽出式電気爐で行つた實驗結果の一部を第6表に示す。

第6表 底部抽出式電気爐に依る實驗成績例

原料使用量(kg)	製錬時間(時分)	電力(kWh)	製品金属					滓						
			收量(kg)	Ni+Co(%)	Cr(%)	S(%)	P(%)	Ni+Co收率(%)	量(kg)	Ni+Co(%)	Fe(%)			
200	16	—	—	0.55	105	5.1	25.4	0.65	0.10	0.014	71	150	0.35	51.7
200	20	20	—	2.5	339	10.5	13.8	0.10	0.12	0.015	91	100	0.14	50.2
200	20	20	—	2.0	250	7.0	18.5	—	0.16	0.013	86	125	0.17	50.3
300	20	17.5	—	1.45	100	13.3	7.4	—	—	—	67	210	0.23	57.0
240	22	—	24	2.0	310	15.3	12.4	0.09	—	—	78	208	0.19	54.0
200	18	—	20	1.35	250	17.2	7.4	0.12	—	—	95	145	0.04	52.7
200	18	—	20	1.35	280	8.0	12.6	—	0.08	—	83	175	0.12	58.0
200	18	—	20	1.45	340	20.5	12.5	0.05	0.10	0.014	88	150	0.24	53.1
200	20	—	15	1.35	280	15.4	9.4	—	—	—	84	170	0.16	44.2
200	20	—	15	1.50	310	28.7	9.7	—	—	—	88	100	0.20	51.6
20回操作平均														
4290	346.5	71.5	315	29.40	5030	289	13.4	—	—	—	89.5	3258	0.14	55.3

第6表の結果を観察するに底部抽出式電気爐を用ひて連続式に操作を行つても略前項で述べた普通型3相式電気爐で間歇式に行ふ場合と同等の成績の得られることが判る。即ち Ni+Co 含有量 13% 程度の粗鋼を得るのに電力として 15,000kWh 程度を必要とする。而して Ni+Co の收率は 90% 程度に及ぶ。Ni+Co 10% 程度の製品を得るには電力 12,000kWh 程度と相像される。第6表には製品金属の平均品位を示さなかつた。その理由は總ての製品に就いて分析を行つたのでなく、代表試料についてのみ完全分析を行つたためである。完全分析を行つた試料について得られた平均値即ち筆者等の平均と思考する平均品位は次表のやうである。

第7表 高ニッケル鐵の平均品位(%)

Ni+Co	Mn	Si	C	P	S
13.4	0.45	0.34	0.25	0.013	0.11

尙 Ni+Co 中の Ni と Co との割合に就いては屢々分析を行つてそれを調べた。原鐵石には大體コバルトがニッケルの數分の一程度含有されてゐる。製品高ニッケル鐵中のニッケルとコバルトの割合は大體原鐵中の兩者の割合と同様のやうである。第8表に各種製品に就きて分析した結果を示す。

第8表 ニッケルとコバルトの含量比

試料番號	Ni (%)	Co (%)	試料番號	Ni (%)	Co (%)
1	10.59	1.87	3	29.3	2.01
2	21.3	1.93	—	—	—

又副産物なる滓には Fe が 55% 程度含有されてゐる。製鍊に際して砂を配合した場合にはこの滓中の  $\text{SiO}_2$  含有量は平均 10% に及び酸性を呈するが、現状より考へればこの滓は鐵滓として充分使用し得ると思ふ。この滓中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含有量は 4% 程度である。熔鐵爐にこの滓を用ひるとすればこのクロムも多少邪魔となるかも知れないが、この滓を一部配合する原料とするには差支へないであらう。尙原料として乳化解選を行つた泥鐵を用ひれば滓中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は 1.5% 程度に止るから、この滓は充分熔鐵爐に使用出来ると思ふ。この意味からも乳化解選を原鐵に施すことは有利であると考へられる。

## 9. 總 括

以上の諸實驗結果を總括するに含ニッケル・クロム・鐵鐵を少量の炭素質還元剤にて還元すればニッケル及びコバルトが優先的に還元されて高ニッケル・コバルト鐵の得られることが判つた。この高ニッケル・コバルト鐵を工業的に生産するに際しての要點として次の事項が考へられる。

(イ) ニッケル及びコバルトが還元される温度は低いのであるが出來た高品位品を滓と分別する必要があるので、操業温度は成品並に滓の融點附近としなければならない。即ち 1500°C 附近まで加熱を行ふ必要がある。

(ロ) 原料としては乳化解選に依つてクロマイトを分離した泥鐵を使用するがよい。

(ハ) 滓には大部分の鐵分が未還元の状態であるから滓を鐵鐵として利用するが有利である。而して製鍊の方法はなるべくこの滓中の鐵分を増し、尙滓が塊状として副産されるが好都合である。

(ニ) 滓は酸化鐵に富むが故にこれは爐壁を侵蝕し易い。この滓に對して耐蝕性大なる爐を使用する必要がある。

(ホ) 成品金屬の量は滓の十分の一程度であり、然も成品の融點は高い。故に成品は滓中に混じり易く抽出には相當の困難を伴ふ。抽出に便なる爐を使用しなくてはならない。

(ヘ) 原鐵石中には硫黄分比較的大である。製鍊に際してこの硫黄が成品中に移り易い。硫黄含量少き成品を得ることと製鍊條件を考慮する必要がある。

これ等諸點の内第一に問題となるのは加熱の方法である。加熱方法としては電氣爐法、反射爐法、廻轉窯法、坩堝法等が考へられる。廻轉窯を用ひて成品を粒狀に得る方法は多量生産に適する

と考へられるが、重金屬研究所では主として電氣爐加熱法を對象として研究したのである。研究の結果は次のやうに觀られる。

(イ) 抵抗式電氣爐を用ひ、爐中に坩堝を埋めて加熱を行ふことも出来るが、耐久度大なる坩堝の供給に困る。

(ロ) 爐床電極式弧光爐を用ひても製造は容易に行はれるが、この場合には爐壁の侵蝕著しく、且つ爐床の電極が邪魔になる。

(ハ) 爐上電極式普通型弧光爐を用ひても製造をなすことが出来る。併しこの場合にも爐壁の侵蝕著しく、且つ爐底が冷却され易く成品の抽出に困難し連続作業不可能に陥り易い。

(ニ) 有蓋式弧光爐を用ふれば爐内温度上昇し、製造に好都合であるが、爐壁の侵蝕は特に著しい。

(ホ) 電撃式爐を用ひても製造容易である。特に移動電極式を採用すれば操業容易である。併しこの方法では爐の稼働率低く、又多量生産に不適當である。

(ヘ) 以上各種の電氣爐が一長一短を有し工業的に使用困難であることが判つたので、當研究所が試作して試験したのが底部抽出式電氣爐である。この方法によれば不連続式ではあるが、休止時間短く稼働率大である、又大型の爐とすることも出来る。爐壁は配合原料であるから爐壁侵蝕の惧れもない。

併しこの爐底抽出式にも缺點が少くない。その第一は成品と滓との分離が不充分なことである。又毎回未反應原料をも排出して仕舞ふので操作が稍複雑である。製品の形状が一定しないことも缺點である。これ等の缺點は爐の構造並に製鍊の方法を改善すれば逐次除かれると思ふ。本研究所はこれ等に関して研究中である。



昭和19年12月20日印刷

昭和19年12月25日發行

編輯兼  
發行者 中 川 海 平  
東京都南多摩郡稻城村1717番地

印刷者 岸 田 武 男  
東京都大森區北千束町772番地

印刷所 合資  
會社 昭 興 社  
東京都大森區北千束町772番地  
電話荏原4476番 會員番號554

發行所 財團  
法人 重金屬研究所  
東京都目黒區大圓山1番地  
東京工業大學內 電話荏原7873

566-J87ウ



1200500746840

566

J87

終