

貧ニツケル鐵鑛より高ニツケル鐵の製造

(日本鐵鋼協會昭和 17 年度第 7 回講演會講演 昭 17)

藤田守太郎*・有山 恭藏*・野呂 留吉*

PRODUCTION OF NICKEL-RICH IRON FROM ORES OF LOW-NICKEL CONTENT

Moritārō Hazita, Kyōzō Ariyama, and Tomekiti Noro.

SYNOPSIS:—Method of producing nickel-rich iron from ores containing 20~50% Fe, 0.2~0.1% Ni, 0.05~0.3% Co, 1~3% Cr was studied. It was found that by partial reduction most of the Ni and Co were collected in a small amount of reduced iron. By this method iron containing 5~10% Ni, 1~2% Co was easily produced. The present paper gives suitable range of temperature, duration of reduction, as well as the slag composition necessary for obtaining nickel-rich iron. Finally considerations on the type of furnaces used to carry this process on an industrial scale were given.

I 緒 言

本邦丹波大江山地方或は若狹大島方面には、鐵分 20~40%, ニツケル 0.5~1.0% 程度の鐵黃土が多量に賦存してゐるが、これ等を處理してニツケル 2% 内外を含有する粒鐵を製造することは、既に工業的規模に於て實施せられてゐる。これ等従來の方法による時は、含有鐵分を全部還元して金屬鐵となし、これにニツケル分を吸収せしめて採取するのであるから、成品となる粒鐵中のニツケルの分量は鑛石中の鐵とニツケルとの分量割合によつて決定せられる。例へば原鑛中のニツケル分が、鐵分の 2% に及ばない様な原料を使用して、2% 以上のニツケルを含有する粒鐵を製造する事は困難であつて、今日迄成功してゐない様である。若し原鑛中の鐵分とニツケル分の割合に拘らず、ニツケルを 4% 以上 10% 内外含有する粒鐵を製造することが出来れば、甚だ好都合である。各種含ニツケル強靱鋼中、最も用途の廣いものはニツケル 3~5% 程度のものであつて、これが製造に上記の如き高ニツケル原鐵を原料とすることになれば、この目的のために使用してゐた高ニツケル鐵合金を、他に流用することが出来、今日我國に於て最も不足してゐるこの種資材の補給に役立つこと大であると考へる。ニツケルを 4% 以上 10% 内外含有する粒鐵を製造する方法として考へられるものには、

(1) 貧ニツケル粒鐵を酸化して、可及的多量の鐵を除去する方法

(2) 鑛石處理に當り多量の珪酸を添加して、可及的多量の鐵分を滓化除去する方法

(3) ニツケルの優先還元方法等がある。

これ等の方法の中、筆者等は(3)の方法を研究した。この(3)の方法の狙ひ所は、ニツケルと鐵との還元性の違ひを利用し、原鑛石中の鐵の極小部分を還元し、これにニツケルの大部分を吸収せしめて採別せんとするものである。この方法に就て色々實驗を行つた結果、大體高品位の含ニツケル粒鐵を得ることが出来たので、實驗の経過を述べて参考に供する。

II 優先還元法

大體従來の様な方法で、この貧ニツケル鐵鑛を處理すると、鐵もニツケルも共に還元されるから、鑛石中にある鐵とニツケルとの割合のものしか出来ないと言ふことになる。所で酸化ニツケルと酸化鐵の生成熱の比較から、容易に理解出来るやうに、(第 1 表参照) 酸化ニツケルは酸化鐵に比べて還元され易い。従つてニツケルを早く還元させて、鐵の還元が極く僅か進行した時この鐵とニツケルを採取す

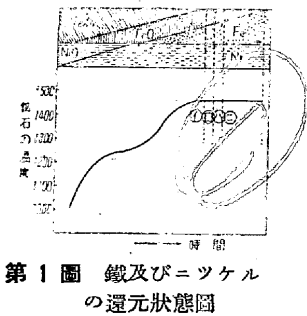
第 1 表

酸化物	生成熱 cal	酸化物	生成熱 cal
Al ₂ O ₃	3849	FeO	913
MgO	3585	MoO ₃	1215
SiO ₂	3267	MoO	1116
TiO ₂	2730	CoO	855
CaO	2348	WO ₃	846
V ₂ O ₅	2355	WO ₂	620
VO	1557	NiO	826
Cr ₂ O ₃	1605	Sb ₂ O ₃	580
CrO ₃	1400	SnO	527
MnO ₂	1440	CuO	474
MnO	1280	Cu ₂ O	306
Fe ₂ O ₃	1223	PbO	228
Fe ₃ O ₄	1167		

るならば、鑛石中のニツケルと鐵との比以上の比を持つた

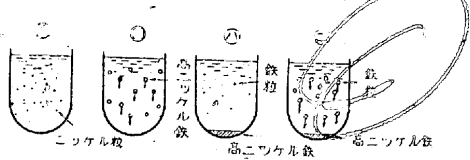
* 昭和製鋼所研究所

高品位の=ツケル原鐵が出来るのではないかと考へて、種々實驗を行つて見た。その結果鑛滓に適當な成分範圍を選び、還元方法を適當にするならば、以上の考へを確實に實施し得ると云ふことが明かとなつた。これ等の實驗によつて明かとなつた=ツケルの優先還元を機構を更にわかり易く説明するために、第1圖及び第2圖を畫いて見た。



第1圖 鐵及び=ツケルの還元状態圖

第1圖は處理溫度を 1450°C とした場合の例である。先づ鑛石が所定の溫度、即ち 1450°C に上昇する迄に、弱還元性雰囲気にて加熱熔融し、その間に鑛石中の NiO は金屬=ツケルに還元され、Fe₂O₃ は FeO とな



第2圖 高=ツケル鐵製造機構

り、一部金屬鐵迄還元する。この際若し鑛滓成分が適當に調節されて居れば、鑛石は 1450°C で非常に流動性の良い熔融體となる。更に時間が経過すると、鑛石中の金屬=ツケルを核として、鐵が一部分還元し、=ツケルを包んで融體中を容器の底に沈降する。更に還元時間が長くなると、融體中に金屬鐵が生成して、次第に集合しつゝ沈降し、容器の底にある高=ツケル鐵に合流して、=ツケルの品位は次第に低下する。この様な順序で鐵と=ツケルとの還元を進行させる様に、加熱溫度時間等の調節が可能であれば、高=ツケル粒鐵を造り得ることになる。即ち還元が丁度第1圖及び第2圖の(ハ)に相當する時、含=ツケル鐵を爐床から流出させれば、この鐵中には=ツケルが多量に含まれて居る譯である。この方法で成品たる粒鐵中の=ツケルの品位を、鑛石中の=ツケル量の 10 倍以上に増加させることは、大して困難ではないことは、實驗の結果確める事が出来た。

III 實驗に使用した鑛石

本實驗に使用した鑛石は次の3種で、その化學成分は第

第2表 自然に乾燥した鑛石の成分

産地	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Ni	燒減り
大島	46.3	5.10	7.32	痕跡	1.05	3.58	0.53	15.10
大江山	31.3	15.13	12.71	0.965	6.60	—	0.70	13.30
スリガオ	52.32	1.70	6.16	—	0.95	2.55	0.53	11.96

2表の通りである。

原鑛石は産出の状態に於ては、水分を 50% 程度含有してゐるが、これを自然に乾燥した状態に於ても、第2表の如く結合水を 10% 以上含有してゐる。この結合水は 600°C 以上加熱しなければ、完全に除去することが困難である。今これ等鑛石を 600°C 以上で焙焼し、水分を除去した場合の分析表を示すと、第3表の如くなる。

第3表 600°C にて 30mm 間加熱したもの

産地	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Ni	Co
大島	54.6	6.00	8.65	—	1.24	4.73	0.63	0.15
大江山	36.1	17.47	14.68	1.95	7.52	—	0.81	—
スリガオ	59.4	1.94	7.00	—	1.08	2.90	0.61	—

これ等の鑛石中、比島ミンダナオ島スリガオ地方産の鑛石が、一番珪酸分が低く、2% 以下であつて、丹波大江山産の鑛石が 10% 以上に達してゐる。若狭の大島産の鑛石は、珪酸はその中間に位してゐるが、これ等鑛石を適當割合に混合すれば、成分の調節も出来るので、本實驗にはその様な混合鑛石も使用した。

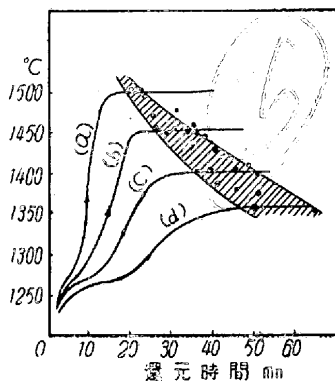
IV 實驗の方法

本實驗に於ては、鑛石の熔融前迄の加熱用としては、クリプトル電氣抵抗爐、又はガス爐を使用し、鑛石は毎回 0.5~5kg を、豫め 600°C 以上に加熱して、水分を除去したものを使つた。鑛石を 600~1100°C 位迄豫熱する場合に、還元劑を鑛石に混合すれば、結果は良くない様である。然し鑛石が微弱なる還元性雰囲気中で加熱せられる事は差支なく、反つて強い酸化性氣流中で加熱せられる場合よりも、優先還元を満足に行ひ易い様に思はれる。かく 1000°C 近く迄豫熱せられた鑛石を、還元爐に移し還元を行ふわけであるが、還元爐としてはクリプトル電氣抵抗爐を使用した。即ち 1000°C 近く迄豫熱した鑛石を、黒鉛坩堝に入れ豫め 1300~1400°C に加熱された爐中に、これを裝入して短時間に溫度を上昇せしめる。この際還元作用は、黒鉛坩堝の炭素から發生する CO ガスに依るのみで十分である。かくて鑛石が熔融して後、更に 1450°C 近く迄加熱すると數 mm にして高=ツケル鐵が生成せられて、坩堝の底に沈降するから、その時坩堝を爐から取り出し、融體を鑄型に鑄込んで、金屬分と鑛滓分とを分離するのであるが、この方法に於て最も重要な點は、生成した高=ツケル鐵を最も急速に容器の底に沈降集合せしめることであつて、これのためには熔融鑛石が處理溫度に於て、流動性の非常に良い

事を必要とする。又生成した高ニツケル鐵が、早く炭素を吸収して熔融點の低い金屬となり、集合して沈降することを早く行へば、それだけ高品位のニツケル粒鐵が得られる譯である。熔融鑛石の流動性を良好ならしめるには、その成分に依つて適當な媒熔劑を適當量添加すれば良い。

V 處理温度と還元時間との關係

前述の方法で大島鑛石に、重量で5%の珪石を添加したものに就き、高ニツケル鐵を得るに要する處理温度と還元時間との關係を調べた。その結果は第3圖の通りである。珪石を以上の割合に混合し、約1000°C近くに豫熱し、黒鉛坩堝に入れ、これを豫め約1300°Cに加熱した電氣爐中に装入する。第3圖はこの装入後、取出し迄の時間を横軸



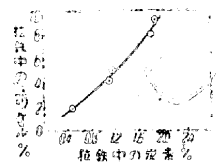
第3圖

に、取出時の温度を縦軸に取つて畫いたものである。圖中(a), (b), (c), (d) 曲線は、最高温度、1500, 1450, 1400, 1350°C迄に加熱する場合の加熱曲線を示したもので線上の點は高ニツケル粒鐵を得た時間を示すものである、尙これ等の線上外の點は、矢張り高ニツケル粒鐵を得た點であつて、結局本實驗に於て高ニツケル粒鐵を得る條件は、圖中斜線を引いた範囲に入るものが具備して居ることになる。即ち鑛石の處理温度が高い程、還元時間は短くて、高ニツケル鐵を得られることがわかるが、處理温度が1500°C以上になると鐵が還元されて析出して來る速度が早くなるから、高ニツケル鐵を取得する時間範囲が狭くなり、操業が甚だしく困難となる。一番處理し易い温度は、1400°Cから1450°Cの間であつて、この範囲に於ては、鑛石中の鐵分とニツケルとの割合如何に拘はらず、鑛石中のニツケル含有量の10倍のニツケルを含有する粒鐵を製造することは、さして困難ではない。尙この第3圖の關係は、100回に近い實驗の結果を要約したものである。

VI ニツケル鐵の炭素量とニツケルの品位との關係

上述の第1圖及び第3圖から想像される如く、高ニツケル鐵中のニツケル含有量は、還元時間によつて大いに左右

されるのであるが、還元時間を略一定とした場合に於ては、他の條件の相違によつて多少の變化のあることが、幾多の實驗の結果から明かとなつた。還元に影響を與へる幾多の要素中で、その結果が最も判然と現れるのは、粒鐵中の炭素量である。大島鑛石に重量で5%珪石を混合し、優先還元處理法を行つた場合に得られた鐵中のニツケルと、炭素量との含有量の關係を圖示すると、第4圖の如くなる。



第4圖

この圖に於て明かな如く、鐵中にニツケル量が高くなつた時は、又その中に炭素も高くなつてゐる。而して鐵中に炭素含有量の高くなるのは、一般に處理温度が高い場合、或は還元時間の長い場合に起る傾向があるが、高ニツケル鐵を得る目的では、第3圖の斜線を施した範囲に於て云はるべきは勿論である。鐵中に炭素が高い場合に、ニツケル量も高くなると云ふことは、先づ還元生成せられた、微小の含ニツケル粒鐵が、早く炭素を吸収して、熔け易いものとなり、流動性よく、従つて微粒鐵の集合を容易ならしめ、鐵の未還元部分の多い間に、坩堝の底に沈降することによるのではないかと思はれる。

第4圖は5番、8番の坩堝を用ひた場合の結果であるが20番の坩堝を用ひると、第5圖の如き結果となり、粒鐵中のニツケルの多い時、炭素量が高いと云ふ傾向は同様であるが、その結果は、第4圖に比して甚だしく不揃である。これは鑛石量が多くなつたため、處理温度に達する迄の時間が長く掛ると、加熱が均一に行かないのが、大きな原因だと考へられるから、本方法を工業化する場合には、この様な點を注意して、加熱爐の設計をなすべきである。

VII ニツケルの回収率

ニツケルの回収率は、生成せられた高ニツケル鐵中の、ニツケル含有量の多少には殆ど關係なく、良好であつて、鑛滓流動性の良否が、その歩留りを決定する大きな條件である。例へば大島鑛石の様な鐵分46%、ニツケル0.53%程度の鑛石から、ニツケルの含有量3%以上の高ニツケル鐵を得とすれば、その鑛滓成分を後述の通り選定しなければならぬ。この點に注意すれば、ニツケル粒鐵中へのニツケルの回収率を90~100%とすることは、然程困難ではない。この事は粒鐵中の含有ニツケル量と、ニツケル回収率との關係を示す、第6圖から容易に認め得るのであつ

て、これに依つて大島鐵石を原料として、品位 9% 内外の鐵を=ツケル回收率 95% 程度で製造し得ることの可能性が豫想出来るのである。而してこれを實現し、常時の作業となすには、還元温度、溶解温度、加熱、還元、溶解等に要する時間及び鑛滓成分その他の條件を、組織的に研究することに依つてのみ、達成し得られるのであるから、今後はこの様な點に就て詳細に實驗する必要があると思ふ。以上は主として大島産鐵石に就て行つた結果であるが、大江山産鐵石、比島スリガオ産鐵石に就ても、同様の實驗を行つて、同様に高=ツケル鐵を製造することが出來た。大江山鐵石より得た、=ツケル鐵中の=ツケル含有量は、5.47~7.85% で、回收率は 93~97% であつて、原鑛中の鐵分が低いためか、大島鐵石に比較して、容易に高品位に含

=ツケル鐵が、然も高い回收率で得られる様である。又比島スリガオ産鐵石に就ては、=ツケル品位 3.82~9.0% のものが得られたが、鐵中への=ツケル回收率は、大體 100% に近かつた。

VIII 鑛滓成分の選定

本報告に述べて居る結果は、主として大島鐵石に就て實驗したものであるが、大江山鐵石或はスリガオ鐵石に就て二三行つた結果から見て、この優先還元法を行ふには、それ等の鐵石に適合する、流動性の良い鑛滓成分を選ばねばならない事は勿論である。大江山鐵石は造滓劑を添加することなしに、良好な結果を得ることが出来るが、スリガオ鐵石は、その成分表で判る通り、珪酸分が少いから、造滓劑として珪石を、重量にて 7~15% 添加しなければならぬ。又アルミナも數% 添加する必要がある。結局何れにしても、熔融した際の鑛滓成分中、特に珪酸とアルミナとをそれぞれ 20~40%、10~25% になる様に適當に加減した。實驗に於ては、黒鉛坩堝中から多少アルミナが溶出する傾向があるので、實際に得られた鑛滓に就て、FeO, SiO₂, Al₂O₃ を分析したが、その結果を圖示すれば、第 7 圖の如

第 4 表 鑛 滓 成 分

FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
51.0	23.0	15.0	6.5	2.5	1.0

くであつて、第 4 表は大島鐵石 4kg に珪石 0.12 kg を加

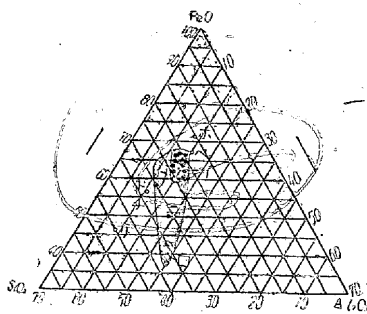
へて、=ツケル 5~9% の高=ツケル鐵を得た場合の鑛滓成分の 1 例を示したものである。

FeO-SiO₂-Al₂O₃ の 3 元状態圖に關しては、完全なものが見當らないが、FeO の多い所では、950°C と云ふ低い熔融點を持つ組成もある、といふことであるから、鑛滓の成分を適當に選ぶことにより、十分熔融點の低い、流動性の良いものを得ることが出来るわけである。第 7 圖中の(イ),(ロ),(ハ),(ニ)は總て鑛滓の流動性良く、且=ツケル品位の高いもので、その回收率 90% 以上のものの鑛滓成分の範圍を表したもので、(イ)は大島産のもの、(ロ)は大江山産(ハ)はスリガオ産の鐵石を原料とした場合であつて、(ニ)は大島産と大江山産とを、8:10 の割合に混合したものの場合である。何れも圖示の 3 元以外の成分は無視して、この 3 成分を加へたものを 100% として、圖に表したものである。無視した成分の内、他のものはさして多く含まないが大江山鐵石の場合のみは、MgO を 8% も含んで居るのでこの圖上に表して、他と比較するのは當を得たものではないが、多少の参考になると考へて、ここに示したものである。

この圖で判斷すると、鑛滓中に MgO が入れれば、FeO の量が減じて居るから、鐵分の多い鑛石で MgO を多量に含んで居れば、高=ツケル鐵は、得難いのではないだらうかと考へられる。幸に大江山産の鐵石は、鐵分が比較的少いので、MgO を 8% 程度含んで居ても、十分高=ツケル鐵が得られるのである。

然しこの關係が高=ツケル鐵の收得に、幾何の影響を有するかは、今後十分研究の餘地がある。然し前述した様に大江山鐵石は、他のものに比し、鑛石中の鐵分が少くて、

=ツケル分の多いこと、即ち鐵に對する=ツケルの含有比率が大であることは、高=ツケル鐵を得るに就て、最大の好條件たることは、論のない處である。圖中(ホ)、(ヘ)は鑛滓の流動性悪く、=ツケル歩留り 75~85%、(ト)、(チ)は=ツケル 3~7% のものを得たが、矢張り流動性が悪いので歩留りは 40~80% であつて、(リ)附近は品位 9% のものを得た事もあるが、これも流動性の悪いためか、歩留りは 25~40% であつた。従つて作業も容易で、



第 7 圖 鑛 滓 の 成 分

高ニツケル鉄を、歩留り 90% 以上で得られる、鑛滓範圍を考へれば、(イ)(ロ)は大體似た鑛石であるし、大島のもので大江山のもので混合したものは、(ニ)の成分を持つて居たのであるから、今述べた MgO のことはあるにしても圖で示した斜線の範圍の成分を狙つて作業すれば、處期の結果が得られるのではないかと思考される。

IX 高ニツケル粒鐵中のコバルト及び他の元素に就て

高ニツケル鐵中のニツケルの含有量に就ては、以上の通りであるが、ニツケルと共にコバルトも、鐵に比べてより還元され易いから、コバルトの優先還元も同時に行はれて居る譯で、實際に得られた高ニツケル鐵中に、コバルトはニツケルの品位の上昇した割合で、上昇してゐる。この關係は第 5 表に示す二三の例によつて見られる通りであるが、これは大島鑛石に就て行つた結果である。

第 5 表

實驗 番號	原 鑛		高ニツケル鐵	
	Ni%	Co%	Ni%	Co%
1	0.63	0.15	7.80	1.8
2	0.63	0.15	5.59	1.26
3	0.63	0.15	4.70	1.10

かくの如くコバルトが、1% 以上 2% 近くも含有されてゐるから、若しこの方法が工業的に實施された場合は、コバルトの回収と云ふことも、十分考慮されなければならないと思ふ。

又使用黒鉛坩堝中の硫黄及び燐は、坩堝の種類によつて多少の相違があるが、大體硫黄が 0.04% 内外で、燐は殆ど入つて居らない。参考のために使用した黒鉛坩堝の分析を示すと、第 6 表の通りである。

第 6 表 黒鉛坩堝の成分

産 地	水分	灰 分	揮發分	固定炭素	全硫黄
彦 島	1.46	54.69	6.18	39.13	0.078
奉 天	3.74	87.44	7.75	4.81	0.144

X 優先還元處理法の工業化に就て

以上の實驗に於ては、0.5~5kg 程度の鑛石を黒鉛坩堝で處理したのであるが、これを工業的規模に於て實施する

に、一番問題となるのは、處理爐の型式であつて、その設計に當つては、次の諸點を考慮する必要がある。即ち

- (1) 多量の鑛石を處理し得ること。
- (2) 微粉狀、且水分を含有する鑛石を處理し得る様な設備を有すること。
- (3) 鑛石は豫め中性窒素圍氣で 1000°C 位迄加熱し得ること。
- (4) 還元帯では短時間に温度を 1450°C 以上に上昇せしめ得ること。

等である。これ等の點を考慮して見ると、結局鑛石の適當なる豫熱設計を附屬する、反射爐がよいのではないかと考へられるのであるが、果して反射爐で十分優先還元法を成功せしめ得るか否かは、實際に實行して検討すべきものである。更にこの優先還元法を工業的規模にて實施する場合考ふべきは、鑛滓よりの鐵の回收である。大島或はスリガオ等の如き鐵分高き鑛石を處理する場合は、鑛滓中に非常に還元し易い状態の FeO が、70% 前後残るのであり、且これが熔融状態にあるのであるから、この熱を利用して鐵を還元回收することは、是非必要であると思はれる。又その方法も色々と考へられるが、ここにはこれに就ては言及しないこととする。

XI 結 論

以上を要約すると次の如くなる。

- (1) 本邦産含ニツケル鐵鑛は、普通の處理方法では、原鑛中の鐵とニツケルとの割合以上に、ニツケル量の高い粒鐵を得ることは困難であるが、優先還元處理法による時は容易に高ニツケル鐵を得ることが出来る。
- (2) 本方法によつて原鑛中のニツケル及び鐵の割合如何に係はらず、ニツケル 5% 以上、コバルト 1~2% を含む高ニツケル鐵を製造し得た。
- (3) 適當な條件の下では、高ニツケル鐵中へのニツケルの回収率は、95% 内外である。
- (4) ニツケルの優先還元處理を成功せしむるに必要な條件、即ち處理温度、時間及び鑛滓成分範圍等を決定した。

低炭素鋼材の引張り並に繰返し曲げ應力による内構變化

(平田秀樹, 野重憲二郎: 金屬學會, 7 の 6, 昭 18 6, 267 頁)
繰返して曲げると結晶格子が純鐵の格子近く迄縮む。引張り應力ではそんなことはなかつた。

タイロックス脱硫法に就て 池田三郎, 燃料協會, 22 の 251

1. タイロックスに依るガス脱硫法の紹介
2. 石炭ガス
3. 脱硫法を列挙, 特質を比較し, 化學變化を検討
4. タイロックス脱硫, 操業費の 1 例 1000 m³ につき 9.4 錢, 處理能力 1 日 42 0000~160 0000 m³