

鐵と鋼

第30年 第5號 昭和19年5月

論 說	
低品位ニッケル鑛の製鍊に關する試験(II)	佐野正夫 138
酸化鐵と酸化マンガンの固體反應に關する研究(II)	有山恭藏 141
コークス燃焼率に就て	藤井寛 144
鐵鑛石の浮游選鑛に關する研究(III)	後藤有彦 148
鍛造ハンマーの仕事量測定方法に就て	佐賀二郎 150
Cr-Mn 系耐熱鋼に就て	河合正吉 153
耐火煉瓦の常溫に於ける耐壓強度と熱間に於ける耐壓強度に就て	河越智通 157
雜 錄	159 協會記事 160

低品位ニッケル鑛の製鍊に關する試験(II)

(含ニッケル磁硫鐵鑛の浮游選鑛試験その2)

佐野正夫*

北海道日高國様似郡幌滿、十勝國廣尾郡音調津及び天鹽國上川郡上士別の3地方に多量埋藏する含銅磁硫鐵鑛中に、平均0.3%のNiを含有する事を、北海道工業試験場資源調査部員によりて發見並に調査されたり。このNi貧鑛は硫化鑛なれば容易に選鑛され、且若干のCoを含有し經濟價値を認めらるゝを以て、これよりNiの選鑛製鍊並にCoの抽出分離法を確定し、南方資源と相俟ち、國內貧鑛の移行價値を決定すべく、昭和14年1月より本研究に着手せり。

日高、十勝兩地方の1部の鑛石に就て選鑛試験を了へ、第I報として昭和15年春季大會に報告せり。第II報には主として各地の露頭及び坑道別の鑛石に就ての選鑛試験結果を述べんとす。

幌滿鑛山に於て著者が採取したる鑛染狀鑛石に就て、浮游選鑛試験を行ひ、第1表に示す成績を得たり。浮選方法は試験前の鑛液のpH價を約1.5となし、選鑛油は住友製エーロフロート15號を用ひ、M.S.150g浮游選鑛試験機を以て粗選と精選とを行ひたり。第1表左項は原鑛の化學成分を、右項は精鑛の化學成分を示すものとす。國富坑は最も探鑛の進みたる鑛床にして2,3,4號の坑道あり、50mの深さ迄試錐を行ひたり。國寶坑も50m以上の試錐を行ひ、共に鑛染鑛とムク鑛が交互に交りて連續せるを知りたり。本地帯に存する多數の露頭中大勝坑、國富4號坑、月天、日天、木下等の鑛石は浮選によりて2%Ni以上の精鑛が得らるゝ事が判明せり。

同一鑛床の鑛石を同一條件にて浮選を行ひ、その精鑛のNi含有量(精鑛の最高品位)に上記の如き差違を生ずる理由を考究せ

るに、第1表中項に示すNi/Fe×100、即ち鑛石中に含まるゝFe中のNi%が精鑛のNi%に及ぼす關係を示すものにして、Ni/Fe×100の大なるものが選鑛によりてNi%の大なる精鑛が得らるゝなり。假令鑛石中のNi%が大にても、Fe%も大なるムク鑛及び牛ムク鑛等は、Fe中に含まるゝNiが少量なる故、選鑛によりてNi含有量の大なる精鑛を造る事は困難なり。原鑛のNi/Fe×1002位のもの精鑛のNi%は1.5程度となり、3位のもの精鑛の品位2%以上となる事を知りたり。

幌滿鑛山のムク鑛の化學成分は第2表に示す如し。木下鑛は2.48%-Niなる優秀なる鑛石なり。ムク鑛は0.3%前後のCoを含有する事は注目すべき點なり。天滿坑はCu%大なるが故にCu鑛として採掘すべきなり。

第3表は十勝ニッケル鑛山鑛石の選鑛試験結果にして、左項は原鑛の化學成分、右項は精鑛の化學成分を示す。

勝之澤、秀之澤、蔭之澤第3坑の鑛石は浮選により2.5%Ni以上の優秀なる精鑛となし得る事を知りたり。この鑛床地帯の鑛石は幌滿鑛床に比し、一般にCuの含有量大なり。未探鑛露頭として界之澤、鼓之澤1號、2號、3號等有望なるものあり。これ等鑛石の浮選試験は目下續行中なる故、次報を以て報告すべし。これ等の露頭への道路は目下開鑿中なれば、完成後は本格的の探鑛を行ふ豫定なり。

美幌鑛山に於ける有望なる鑛床は、特號鑛區1號坑、2號坑及び新大露頭の三者なり。1號坑及び新大露頭の鑛石に就て行ひた

1) 低品位ニッケル鑛の製鍊に關する研究(1)北海道工業試験場報告第84號 昭和16年4月

* 北海道工業試験所

第1表 幌滿鐵山鑛石選鑛試驗

番 號	露頭及び坑道名	原鑛化學成分 %				Ni/Fe × 100	精鑛化學成分 %	
		Ni	Fe	Cu	S		Ni	Fe
1	天 照	0.20	16.58	0.039	3.94	1.21	1.22	52.53
2	國 富 2 號 坑	0.23	16.63	0.064	4.93	1.38	1.52	53.21
3	大 神	0.27	17.55	0.071	9.45	1.54	1.28	54.58
4	乃 木	0.26	15.74	0.343	7.64	1.65	1.13	56.35
5	岩 戸	0.23	13.76	0.069	2.68	1.67	0.94	51.48
6	東 神	0.32	17.14	0.099	4.44	1.84	0.95	51.48
7	國 富 3 號 坑	0.29	15.51	0.042	2.99	1.87	1.51	53.45
8	毘 沙 門	0.17	9.01	0.086	3.19	1.88	1.88	52.81
9	金 時	0.27	14.08	0.043	2.86	1.92	1.20	52.48
10	國 寶	0.27	13.14	0.063	3.16	2.05	1.19	53.54
11	國 富 3 號 坑	0.36	17.55	0.065	3.53	2.05	1.49	54.54
12	同	0.26	12.57	0.053	1.93	2.07	1.71	52.75
13	國富4號坑(引立)	0.28	12.72	0.051	3.37	2.20	2.23	53.54
14	同 (中頃)	0.32	13.24	0.056	2.56	2.42	1.37	55.19
15	仁 德	0.25	9.59	0.274	4.86	2.61	1.55	52.50
16	大 勝 坑	0.28	9.94	0.150	4.22	2.81	2.39	50.32
17	月 天 (1)	0.40	14.08	0.096	2.86	2.84	3.35	55.36
18	同 (2)	0.34	11.47	0.075	1.22	2.96	3.96	55.58
19	日 天	0.49	16.58	0.056	6.30	2.96	1.92	51.32
20	山 根	0.51	17.10	0.039	5.51	2.98	1.80	53.07
21	月 天 (3)	0.39	13.03	0.076	2.06	2.99	2.50	41.84
23	木 下	0.81	21.43	0.120	—	3.78	2.37	55.18

第2表 幌滿鐵山ムク鑛化學成分 (%)

番 號	露頭及び坑道名	Ni	Fe	Cu	Co	S	番 號	露頭及び坑道名	Ni	Fe	Cu	Co	S
1	國 寶	1.66	53.68	0.34	0.38	32.72	5	仁 德 2 號	1.05	43.82	—	0.26	26.70
2	同	1.26	54.07	0.17	0.34	33.38	6	乃 木	1.11	51.24	—	0.24	33.37
3	國富3號坑	1.09	51.16	0.02	0.35	31.82	7	木 下	2.48	49.85	0.38	—	—
4	近 道	1.02	44.96	0.01	0.37	33.94	8	天 滿 坑	痕跡	56.90	3.57	—	—

第3表 十勝ニッケル鑛山鑛石選鑛試驗

	原鑛化學成分 (%)			精鑛化學成分 (%)				露 頭 名
	Ni	Fe	Cu	Ni	Fe	Cu	SiO ₂	
1	0.40	7.83	0.34	3.12	43.11	5.94	—	蔭之澤第3坑
2	0.79	34.99	0.77	1.38	50.81	1.51	—	〃
3	0.62	11.89	—	2.87	—	—	—	〃
4	0.23	8.71	0.47	1.73	59.00	1.36	3.04	勝之澤 1 號
5	0.25	8.57	0.25	3.43	44.46	1.99	—	〃 2 號
6	0.34	11.56	0.55	2.45	46.25	—	2.46	秀之澤
7	0.31	11.94	—	1.81	—	—	—	堺之澤
8	0.26	8.35	—	2.76	—	—	—	鼓之澤 1 號
9	0.38	10.39	—	2.16	—	—	—	〃 2 號

る二、三の試験を記述せん。

浮選に於て石部抑制劑として用ふるタンニン酸の、含ニッケル磁硫鐵鑛の Ni 浮選に及ぼす影響を試験したるに、鑛液の酸性側に於ては、タンニン酸の添加量の増加に従ひ、精鑛の Ni 含有量及び Ni 實收率が減少し、鹽基性側に於ても同様の傾向を認むるを以て、タンニン酸は Ni 浮選に於て、選鑛油としてエーロフロート 15 號を用ふる場合は、好影響を與へざる事を認めたり。

第 I 報に於て含ニッケル磁硫鐵鑛の Ni 浮選に於て、試験前の鑛液 pH 價が 2 以上の酸性水溶液の場合に、精鑛の品位高く、且 Ni 實收率が大なる事を報告せり。然るにこの酸性側に於て、pH 價測定器の僅かの度盛の差違により、鑛液中の硫酸含有量に大なる差違を生ずるが故に、pH 價と共に鑛液中の H₂SO₄ % を明かにして、Ni 浮選に及ぼす硫酸の影響を試験し、第 4 表の結

果を得たり。原鑛の化學成分は Ni 0.68%、Fe 16.56%、Cu 0.58% なり。グリナワルド 2kg 浮選試験機を使用し、試料 2kg (—120 目篩) を、夫々所要の溶液に入れ、エーロフロート 15 號を選鑛油として添加し粗選、精選、清掃と 3 回選鑛し、そのフロスを乾燥して Ni 精鑛とせり。Ni 實收率は 90% の近似値を示し、精鑛の Ni 含有量は鑛液中の H₂SO₄ 含有量が大なる時、即ち強酸性溶液は弱酸性溶液に比し、精鑛の Ni 含有量が減ずるものなり。又 H₂SO₄ 含有量著しく少き弱酸性溶液は、精鑛の Ni 含有量が減ずるものなり。本實驗により H₂SO₄ 0.04~0.14% の水溶液を用ひて浮選すれば、精鑛の品位高く、且 Ni 實收率を大になし得る事を知りたり。精鑛の Fe も同様の傾向を示す。原鑛の Ni/Fe × 100 は 4.11 なりしが、精鑛は 6.8 となる、即ち Fe は相當抑制せらるゝを以て Fe に対する Ni の比が大となるな

第4表 鑛液の酸性度の影響

番號	鑛液硫酸含有量 (%)	鑛液 pH 價		精鑛化學成分 (%)				
		試験前	試験後	Ni	Fe	Cu	Co	S
1	0.009	3.4	5.9	2.44	40.24	7.53	0.132	28.91
2	0.023	1.9	5.3	3.34	48.03	3.09	0.306	34.30
3	0.046	1.6	3.8	3.66	49.52	2.35	0.338	35.37
4	0.138	1.4	3.4	3.56	50.43	2.54	0.323	36.09
5	0.23	1.4	3.2	3.45	50.18	—	—	—
6	0.46	1.25	3.0	3.43	49.68	—	—	—
7	0.69	1.2	1.9	3.27	47.91	—	—	—
8	0.92	1.1	1.4	3.18	46.80	—	—	—

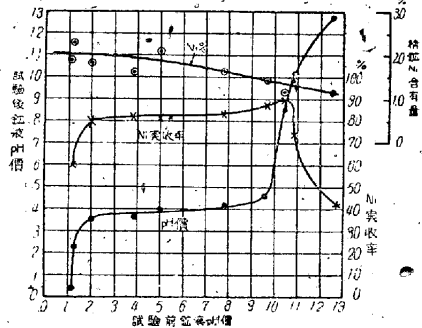
第5表 美幌鑛山鑛石選鑛試験

番號	産地	原鑛化學成分 (%)					精鑛化學成分 (%)					
		Ni	Fe	Cu	Co	S	Ni	Fe	Cu	Co	S	Zn
1	1 號 坑	0.66	14.10	0.53	—	9.41	2.54	45.80	2.04	—	33.58	—
2	"	0.63	15.01	0.31	0.06	11.08	5.03	44.32	2.51	0.53	24.74	—
3	"	0.76	14.91	0.57	0.11	6.35	3.83	50.11	3.16	0.62	35.52	—
4	新大露頭	0.54	8.28	0.63	0.04	3.31	5.50	39.12	8.90	0.40	29.03	—
5	"	0.67	16.51	0.58	—	—	3.45	50.05	2.08	0.48	33.22	5.66

り、尙一層 Fe を抑制し得れば高 Ni の精鑛を造る事を得べし。

含ニッケル磁硫鐵鑛の Ni 浮選に於けるオレイン酸の影響に関する試験は、第 I 報に於てオレイン酸を少量加へ、選鑛油としてエーロフロート 15 號を用ふれば、微酸性溶液に於て精鑛の Ni % 高く、且その實收率も大なる事を認め、引續き試験を行ひ、次の結果を得たり。試料は新大露頭の鑛染狀鑛石 (-150 目篩) を用ひ M.S. 150g 浮選試験機にて選鑛し、pH 價の異なる溶液 10 種類造り、各 pH 價の鑛液の浮選状態を比較したるに、第 1 圖に示す結果を得たり。

選鑛油はオレイン酸 1 滴、エーロフロート 15 號 5 滴を加へたり。第 1 圖は試験前の鑛液の pH 價と試験後の鑛液の pH 價との關係及び Ni 實收率、精鑛の品位と pH 價との關係等を示すものにして、試験前の pH

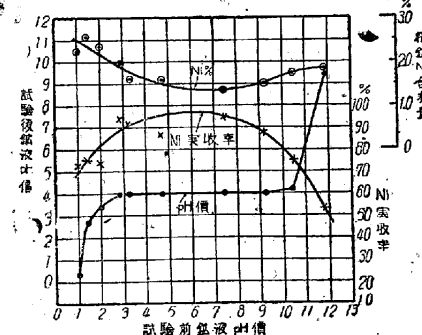


第 1 圖

價 2~8 は試験後は pH 價約 3.8 の一定値となり、試験前の pH 價 9 位より試験後の pH 價は次第に増加す。Ni 實收率は圖にて明かなる如く pH 價 7.6 に於て 90% の最高を示し、更に pH 價が増す時は、Ni 實收率は減少す。即ち試験後の pH 價約 3.8 の一定値に於て、Ni 實收率は大體等しき事を認めたり。

Ni 含有量は pH 價 1.2 にて、2.29% の最高を示す。本試験は粗選 1 回なるが故に精鑛の Ni% は最高に非ざれども大體の傾向を知る事を得。

第 2 圖はオレイン酸及びエーロフロート 25 號を添加せし時の鑛液の pH 價と Ni



第 2 圖

實收率及び精鑛の Ni 含有量との關係を示すものにして、試験前の pH 價 2.8~9.2 は試験後の pH 價 4.0 の一定値を示し、pH 價 9.2 以上のアルカリ性溶液に於ては試験後の pH 價は順次大となり、試験前の pH 價 2.8 以下の酸性側に於ては試験後の pH 價が著しく減少す。試験後の pH 價 4.0 の一定値に於ける Ni 實收率 90% 以上にして、これより酸性側及びアルカリ性側に至れば急激に實收率が減少す。Ni 含有量は酸性側が大にして、中性溶液は小なり。試験前の pH 價 3~4 の微酸性の時に、精鑛の Ni 含有量及びその實收率が大なるを以て、オレイン酸と、エーロフロート 25 號を使用する Ni 浮選に於ては、鑛液を微酸性にすれば好成绩なり。

第 5 表は弱酸性溶液を以て、選鑛油としてエーロフロート 15 號及びオレイン酸を使用する浮選によりて造りたる、Ni 精鑛の化學成分を示すものにして、左項は原鑛の化學成分、右項は精鑛の化學成分なり。

最後に北海道産出低品位硫化ニッケル鑛の處理方策に就て考察し、諸賢の御批判御指導を仰ぎたし。

幌満鑛山の 0.20~0.51% Ni, 9.94~18.50% Fe, 0.04~0.15% Cu, 1.22~6.30% S なる鑛染鑛石を浮選して、0.9~4.5% Ni, 41.84~55.88% Fe の Ni 精鑛を得、美幌鑛山の 0.54~0.76% Ni, 8.28~16.51% Fe, 0.31~0.63% Cu, 0.04~0.11% Co, 3.31~11.08% S なる鑛染鑛を浮選して、2.54~5.50% Ni, 39.12~50.11% Fe, 2.04~8.90% Cu, 0.4~0.62% Co, 24.74~35.52% S なる Ni 精鑛を、又十勝ニッケル鑛山の 0.23~0.79% Ni, 8.57~34.99% Fe, 0.25~0.77% Cu なる鑛染鑛石を浮選して、1.38~3.43% Ni, 44.46~59.00% Fe, 1.36~1.99% Cu なる化學成分の Ni 精鑛を造りたり。これ等の Ni 精鑛はカナダサドベリー産の Ni 鑛に類似の化學成分を有するを以て、乾式製鍊法による金屬 Ni 製造に好適の原料なり。尙 Ni 精鑛中に Co を 0.4~1.0% 含有するを以て、Co 資源に乏しき本邦としては、この Co を分離抽出して活用する事は緊急事にして、これに関する研究は目下試験中なり。

南方 Ni 資源の主なるものは、ニューカレドニアとセレベスにして、前者の Ni 鑛の埋藏は 4% Ni 以上のもの 1500 萬 t, 2% Ni 以上のものは 2 億 t 以上と云はる。1939 年に約 4% Ni 鑛石 35 萬 t 産出し居れり。後者は 3.5% Ni のもの 100~200 萬 t,

2.5% Ni のものは 1500 萬 t の推定^{2), 3)} 鑛量を示す故に、これ等諸島の Ni 鑛は將來本邦の Ni 需要を満足せしむる位置にあり。南方 Ni 資源を開発する場合は、現地に於て製鍊して Ni ベッセマー鑛を造りて、内地に輸送するを原則とするも、燃料その他媒劑等の關係上、現地に於て全部製鍊する事は不可能なるを以て、2~3.5% の鑛石を現地に於て製鍊し、3.5% Ni 以上の高品位鑛を内地製鍊所に向け輸送するを可とす。南方産 Ni 鑛は酸化鑛なる故、この鑛石を原料とするフェロニッケル製造法は、原鑛を電氣爐に裝入して還元すれば良きも、乾式製鍊法によりて金屬 Ni を造るには、硫化劑を要す。北海道産低品位鑛より造りたる Ni 精鑛は、前記の如く、Fe 及び S 含有量大なるを以て、この Ni 精鑛を原料として Ni 鑛を造るには、精鑛を一度焙燒して、S の一部分を除きて、Fe の一部分を Fe₂O₃ に變化したる後、熔

鑛爐或は反射爐を用ひて溶解し Ni 粗鑛を造るなり。然るに南方産 Ni 鑛を製鍊する際に硫化劑として Ni 精鑛を添加すれば、精鑛のみを原料とする場合に行ふ焙燒の一工程を省略し、且 S 及び Fe を有効に使ふ事を得。又 Ni を含まざる硫化劑を用ふるに比し、Ni, Co, Cu が同時に採收さるゝ利點あり。

北海道の豊富なる石炭産地に Ni 製鍊所を設備すれば、Ni 製鍊は經濟的に稼行せらるべし。

尙 Ni 鑛製造試験及び Ni, Co の分離抽出に關する試験は、次報を以て報告の豫定なり。

²⁾ 佛領=ニューカレドニヤ島の地質及び鑛業に就て、水曜會誌 第 10 卷 3 號 昭和 15 年 3 月

³⁾ セレベス、ニューカレドニヤ、ニッケル鑛業に就て、日本鑛業會誌 第 58 卷 684 號 昭和 17 年 4 月

酸化鐵と酸化マンガンの固體反應に關する研究 (II)

(日本鐵鋼協會第 29 回講演大會講演 昭 18.4. 於東京)

有 山 恭 藏*

I 緒 言

曩の報告¹⁾ に於て、酸化鐵と酸化マンガンの固體反應によつて強磁性結合物が生成せられるが、その強磁性結合物には Curie Point その他の性質から判斷して、1000°C 以上で定安な β 相と 950°C 以下で定安な α 相との二相のあることを豫言した。而してこれ等結合物に就て、固體反應進行の模様を磁氣分析その他の手段によつて研究したのであるが、固體反應の状態は酸化マンガンの酸化度によつて、非常に左右されるものであることが、その後の研究で明かとなつたので、この點に就て詳細なる實驗を行つた。更に反應生成物の冶金學的性質に就て調べ、又他の化合物の存在が如何に固體反應に影響するか等の點に就き、二三の實驗を行つたので、本報告ではこれ等の結果に就て述べる。

II 固體反應に及ぼす酸化マンガンの酸化度の影響

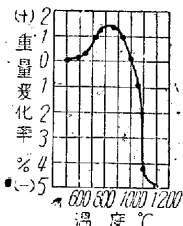
1 二酸化マンガンと分解酸化物に就て 過量の鹽化アムモニウムを含むアムモニヤ鹽基性のマンガン溶液に、過酸化水素又は過硫酸アムモニウムを加へれば、含水二酸化マンガンを生澱する。



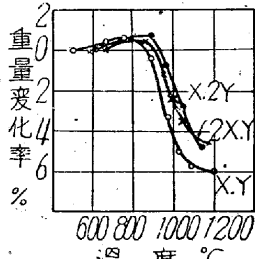
第 1 圖

MnO₂ を加熱せる場合の重量變化

(200°C で 30mn 加熱した試料の重量を基準) とした場合の各加熱温度に於ける重量減少率

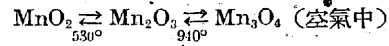


第 2 圖

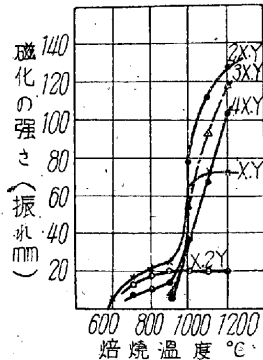


第 3 圖

而してこの二酸化物 MnO(OH)₂ は 600~800°C の間の加熱により MnO₂ となるが更に高温度に加熱すると 2MnO₂=Mn₂O₃+O, 3Mn₂O₃=2Mn₃O₄+O に従つて Mn₃O₄ に變ずる。これは上記の如くして得られた MnO(OH)₂ を 200°C で 30mn 乾燥した試料の重量を基準として各温度に 30mn 保持した際の重量の減少を、百分率で表した曲線即ち第 1 圖によつて明かに示されてゐる。R. J. Meyer and K. Rötgers²⁾ に依れば



である。含水二酸化マンガンを約 950°C で 1h 加熱して後、冷却しこれを 500°C より 1200°C 迄、各温度に 10mn 保持して後冷却し、その重量を測定してその變化を圖示すると第 2 圖の如くなる。圖で見られる通り一度重量は増加し 1000°C 以上になつて再び重量は減少する。重量の増加は 900°C 以上に加熱されて、生成した Mn₃O₄ 又は Mn₂O₃ が再び MnO₂ に變化することによるものと考えらるることにより説明し得る。又同じく 950°C に加熱された



第 4 圖 磁化の強さと焙燒温度との關係

酸化マンガン (一應 Mn₂O₃ と考へて) と酸化鐵 Fe₂O₃ と混合した場合の重量變化曲線は第 3 圖の如くなる。これ等の重量變化曲線に於て、900°C より 1000°C の間で重量減少が激しいことが認められるが、この點に於て磁性の増加が急に激しくなることは第 4 圖に見られる通りである(第 1 報第 1 圖参照)。

MnO₂ を 1200°C で 1h 以上加熱すると可逆的變化を起さない Mn₃O₄ となる。斯の如き Mn₃O₄ (Y) と Fe₂O₃ (X) に就きそれ等の混合物 2X·Y, X·Y, 及び X·2Y の試料に就き重量變化を測定すると第 5 圖の如くなる。これ等の圖で明かな如く、酸化鐵も酸化マンガンも、それ單獨では全然重量變化のない物も、混合して加熱すると更に重量を減少す

* 滿洲製鐵株式會社