論文・報告

ラテライトの処理に関する研究 (第1報)* ——アンモニア法脱ニッケルの還元焙焼について——

正 会 員 白 根 義 則**

正 会 員 松 塚 清 人***

Studies on the Treating of Laterite (1st Report)

—On the reducing roasting of laterite for separation of nickel by ammonia leaching—

Yoshinori SHIRANE and Kiyoto MATSUZUKA

In order to separate nickel from laterite by ammonia leaching, the selective reducing roasting was studied from several points of view, and we considered the foundation of reduction.

Some of results obtained are as follows:

- 1) In the reduction of laterite, the reducing power of H_2-H_2O gas and that of coal gas are equally weak and available, but that of hydrogen is too strong to be available.
- 2) The results of (1) are ascertained theoretically from the equilibrium diagrams of Fe-O-H system and Ni-O-H system.
- 3) The reduction speed of ironoxide is faster than that of nickel oxide in the starting period of reduction, and this can be also explained from thermodynamic considerations.
- 4) If the reducing conditions in which iron is reduced largely to magnetite, partly to wüstite and nickel to metallic nickel, by weak reducing gas such as coal gas, are selected, nickel can be separated from laterite industrially.
- 5) The optimum reducing temperature of laterite by coal gas is about $700^\circ C$, and this is $100^\circ C \sim 200^\circ C$ lower than that of garnierite.

1. 緒 言

製鉄原料の分野では、ラテライトの開発が重要な課題となっており、従来産学協同の研究によりその技術的基礎が確立されつつある¹⁾。この研究はその脱ニッケルに関するものの一部である。

Maccormack 法、Nicaro 法、INCO 法、Moa 法、Scherritt Gordon 法等を初めとした既往の研究および特許は、Ni 回収に関するものが多く、ラテライトを高炉原料に供給するための予備処理として Ni 分離を図る本研究とは、その目的に差異がある。従来これに関する多くの処理法が検討されたが²⁾、アンモニア法もその有力な処理法の一つと考えられる。この方法については、すでに Caron による詳細な研究³⁾と Dorr, Nicaro, I NCO の特許等があり、キューバのガーニェライト型ラテライトの Ni 精錬に工業的規模で利用されたことは周知のところである⁴⁾。

本報告は 0.5% 前後の Ni を酸化物あるいは水酸化物等として含有するフィリピン産ラテライトの、アンモ

ニア法 Ni 分離の選択還元焙焼を検討しその理論的背景を考察したものであり、対象原料と処理目的の相違による処理条件の差異が認められた。還元焙焼の要諦は Fe 分を酸化物に止め Ni 分を金属 Ni に還元し、アンモニアにより酸化鉄から Ni を優先抽出するにあるが、この場合生成酸化物の組成と酸化物および金属の量的関係を明らかにすることが重要である。このような見地から検討した結果を述べる。

2. 試料および実験方法

試料はオモンホン鉱およびマニカニ鉱で、その成分は次のようである。還元には H_2 ガス、 H_2-H_2O ガス、石炭ガスを用い、 H_2-H_2O ガスは水素ガスを水をくぐらせて水蒸気で飽和し作製した。 H_2-H_2O 混合比と水温の関係は、モル湿度 $H = p/760 - p$ (p : 水蒸気分圧) に各温度の蒸気圧を入れて計算すると第2表のようになる。これにより水温 $91^\circ C$ と $86.5^\circ C$ を選べば、30% H_2 -70% H_2O と 40% H_2 -60% H_2O の混合ガスが得られるはずである。本研究では主としてこれらの混合ガスを用いた。第1図に実験装置を示す。これは(1)水蒸気発生器を炉に接近して設けたこと、(2)反応管に鉄管を用い加熱と冷却を簡便にしたこと、(3) CO_2 容器を試料とり出し口

* 昭和39年9月7日受理

** 熊本大学助教授 工学部金属工学科

*** 工博 前熊本大学教授

第1表 試料の分析値

銘 柄	Fe (%)	Ni (%)	Cr (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	rg. loss (%)
オモンホン	50.1	0.4	2.0	1.9	7.5	1.8	12.5
マニカニ	51.0	0.8	2.3	3.3	4.6	0.8	12.2

第2表 H₂-H₂O 混合比と水温の関係

温度 (°C)	混 合 比		温度 (°C)	混 合 比		温度 (°C)	混 合 比	
	H ₂ (%)	H ₂ O (%)		H ₂ (%)	H ₂ O (%)		H ₂ (%)	H ₂ O (%)
55	84.39	15.61	70	69.27	30.73	85	42.96	57.04
60	80.37	19.63	75	61.97	38.03	90	30.84	69.16
65	75.33	24.67	80	53.53	46.47	95	16.59	83.41

に設けたことの3点を特徴とする。試料は-200meshに粉砕後10gと5gを鉄製ボートに薄く拡げシリコニット電気炉に挿入する。上記ガスの200cc/minを導入しつつ常温から所定温度まで20°C/minで加熱し、所定温度で所定時間経過後、試料をガス出口に相当距離引出し、同雰囲気中で外部から冷却水を注ぎ40°C/minで急冷した。焼鉱は常温まで冷却後あらかじめCO₂を満した容器にとり出し、アンモニア炭酸アンモン液と昇汞液に別々に投入した。次に昇汞液より常法により鉄を、アンモニア液で抽出を終えた抽出液より光電比色法によつてニッケルを定量し、焼鉱の組成とNi抽出率の関係を検討した。それらの結果と結果に対する若干の考察を次に述べる。

3. 実験結果および考察

3.1 酸化鉄のH₂ガス、H₂-H₂Oガス、石炭ガスによる還元曲線

第2, 3, 4図はオモンホン鉱の各ガスによる還元曲線を示す。これは各温度に30min保持した還元鉱の化学分析から得た金属鉄、酸化第1鉄、酸化第2鉄の百分率を、全鉄=100%として換算した数値を縦軸にとり温度を横軸にとつて作図した。これによると還元曲線には使用ガスによる著しい差異があるが、大きく見ると第2鉄から第

第1図 実験装置

1鉄の還元は金属鉄に優先して比較的低温度からはじまり、各ガスとも大差ない。しかしこれを仔細に観るとH₂ガスの曲線は約200°C低温にあつて、このガスの還元力が強いことを表わしている。これに水蒸気を混ぜれば曲線は高温に移行し金属鉄の還元が押えられる。石炭ガスの曲線はH₂-H₂Oガスに類似し、その還元力はH₂>石炭ガス>H₂-H₂Oのように、H₂ガスとH₂-H₂Oガスの中間に位する。

3.2 ラテライトの被還元性

還元率=焼鉱のO₂減量/原鉱のO₂量で表わすことにし、計算式

$$1 - \frac{[(Fe^{2+} + \text{分析値} \times O/Fe) + (Fe^{3+} + \text{分析値} \times 30/2Fe)]}{(Fe \text{分析値} \times 30/2Fe)}$$
により算出すれば、H₂ガスによる300°Cの還元率は、14.95%になる。この計算を3.1項の分析値により同様に行ない、算出した数値を一括して第5図に図示した。付記するAB, CD線はそれぞれFe₃O₄, FeOに相当する還元率を示す。もちろん焼鉱は部分的に組成を異にするが、近似的に平均組成がFe₃O₄, FeOに相当する水平線を付記したものである。

酸化鉄の還元についてはすでに多くの報告があり、ラ

第2図 H₂によるオモンホン鉱の還元曲線 第3図 30%H₂-70%H₂Oによるオモンホン鉱の還元曲線

第4図 石炭ガスによるオモンホン鉱の還元曲線

第5図 各ガスによるラテライトの被還元性

テライトの還元も次の6反応で行なわれ、さらにCOの解離反応を伴うものと思われる。

H₂ ガス還元は、図から判断すると 250°~350°C にてマグネタイトの還元が完了し、400°C 付近からウースタイトの還元速度が増大するが、500°C になるとこれもほ

 第6図 ラテライトのNi還元温度と鉄還元度の関係 (H₂ ガス還元)

 第7図 40%H₂-60%H₂O ガスによる還元時間とFe, Ni還元度の関係 (加熱速度20°C/min, 加熱温度700°C)

 第8図 40%H₂-60%H₂O ガスによる還元時間と鉄組成の関係 (加熱速度20°C/min, 加熱温度=700°C)

ぼ終了し、この付近から金属鉄の還元が盛んになる。石炭ガス還元は、マグネタイトの還元が450°~650°Cまで移行し、700°C 付近からウースタイトの還元が急速に増加する。一方ガス成分中のCOは500°C 付近から解離が著しく、微細な黒鉛の析出が見られる。これは鉱石を被いガスとの接触を妨げ、かつ析出反応にCOを消費するため、還元速度を減じて曲線に停止点を与えるが、その後は析出炭素による直接還元も伴い、700°C からの著しい還元はそれによるものと推定される。H₂-H₂O ガス還元は、マグネタイト生成はさらに600°~700°Cまで上昇し、この付近よりウースタイトの還元が徐々にじま

3.3 ラテライトのニッケル還元温度

H₂ ガスを用いてNiの還元温度を検討した。第6図はオモンホン鉱を300°~800°Cの各温度で30min還元し、アンモニア炭酸アンモン6.5% NH₃, 3.75% CO₂ 溶液を用いて120min抽出した結果である。抽出はパルプ濃度1/30, 温度43°C, 急速攪拌(ペラ翼端速度=45cm/sec)にて行ない、空気吹込は実施しなかつた。これによるとNiは300°Cの27.5%より400°Cの59.5%まで急速に抽出率を増加し、450°Cの75.0%をピークにして600°~700°Cの高温になればむしろ減少する傾向が見える。この傾向は450°Cより急速に金属鉄が現われる鉄の還元傾向と対称的であり、注目される。またNiの最適還元温度における焼鉱の鉄還元度は、マグネタイトより進みウースタイトに達しない。450°Cにおいて約9.5%の金属鉄が見られるのは、H₂ ガスのような強還元性ガスの選択還元不良によるものと考えられる。

3.4 鉄とニッケルの還元速度

第7,8図は40%H₂-60%H₂O ガスを用いてFeとNiの還元速度を比較したものである。オモンホン鉱を700°Cで還元すれば速やかに鉄還元率16%に達し、生成酸化物は少量のウースタイトを含むマグネタイトと考えられ

る。一方 Ni 還元率は初め57%, 5 min 後95%, 15min 後96%のように時間とともに増加する。これは還元初期において酸化鉄の還元速度が酸化ニッケルの還元速度に優先することを示し, Benton らの述べるところ⁷⁾にも一致する。

3.5 還元焙焼の考察

Kelley, Coughlin, Kubaschewski らの熱力学的数値⁶⁾から, Fe および Ni の各酸化物と水蒸気生成の自由エネルギー変化を求め, それらを組合わせて各酸化物の水素還元の自由エネルギー変化の近似式として

$$2\text{NiO} + 2\text{H}_2 = 2\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} \\ \Delta G^\circ = -2960 - 17.94T \dots\dots\dots(8)$$

$$6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \\ \Delta G^\circ = -7640 - 34.76T \dots\dots\dots(9)$$

$$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2 = 6\text{FeO} + 2\text{H}_2\text{O} \\ \Delta G^\circ = 34420 - 34.58T \dots\dots\dots(10)$$

$$2\text{FeO} + 2\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \\ \Delta G^\circ = 8700 - 4.70T \dots\dots\dots(11)$$

を得た。これらにより反応の $\Delta G^\circ - T$ 図を作ると第9図のようにになる。この曲線から所定温度の ΔG° を求め,

第3表 各酸化物の水素還元平衡恒数

反 応 式	400	500	600	700
$2\text{NiO} + 2\text{H}_2 = 2\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	2.76×10^2	5.41×10^2	10.57×10^2	17.68×10^2
$6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.10×10^5	4.03×10^5	13.48×10^5	54.21×10^5
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2 = 6\text{FeO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.55×10^{-2}	5.74×10^{-2}	20.58×10^{-2}	74.96×10^{-2}
$2\text{FeO} + 2\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	14.16×10^{-2}	16.89×10^{-2}	20.14×10^{-2}	24.00×10^{-2}

$\Delta G^\circ = -4.575T \log (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^2$ により平衡恒数を計算すると, (8) 式の 400°C における水蒸気分圧と水素分圧の比は 2.76×10^2 となる。

上の計算を 400°C, 500°C, 600°C, 700°C の各温度で各反応につき行ない, 算出した数値を一括して第3表に示す。

第9図
各酸化物の
H₂ 還元 の 標
準自由エネ
ルギー温度図

これは各酸化物の被還元性を表わす数値であり, これによって還元の進行度が判る。ラテライトの Fe 成分は多くは針鉄鉱であり, これは 300°~350°C にて結晶水を失い, 容易にヘマタイト化することが知られている¹⁾。Ni 成分を NiO と仮定すれば, 還元気中で温度を上昇してゆくとき速やかに還元されるのは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ であり, 次いで $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$, 700°C から $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ が僅かに現われ, $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ はさらに少ないと考えられる。これは前項に述べた実験結果に良く一致する。

3.6 水素還元に及ぼす水蒸気の影響

(1) 30% H₂ - 70% H₂O ガスによる還元 30% H₂ - 70% H₂O ガスを用いて還元抽出を3.3項に準じて行ない, 水蒸気の影響を検討した結果を第10図に示す。これによると最高 Ni 抽出率を表わす温度は, H₂ ガス還元の場合より約 300°C 高温へ移行し, 73.5% から 95.0% に増加した。90% 程度の Ni 抽出を期待できる温度範囲が 600°~900°C に広がるのは有利である。これらの温度において焼鉱成分は少量のウースタイトを含むマグネタイトであり, 金属鉄はほとんど見られず 0.1~0.2% に過ぎない (マグネタイト 78.08%, ウースタイト 21.63%)。

第10図
オモンホン鉱
の各温度による
H₂-H₂O 還
元鉱を構成す
る Fe 成分と
Ni 抽出率の
関係 (30% H₂-
70% H₂O ガス)

第11図
Fe₂O₃, NiO
の H₂ 還元
の温度-平衡ガ
ス組成図 (選択
還元の説明図)

第12図 Fe, Ni-H₂-H₂O 平衡と Ni 抽出率の関係 (抽出時間 2hr)

この結果水蒸気は Ni の選択還元を良好にすることが明らかである。

(2) 選択還元の考察 第11図は酸化鉄と酸化ニッケルの H₂-H₂O ガス還元、温度—平衡ガス組成図を示す。これは Wöhler の Fe-O-H 系平衡図⁷⁾を用いて温度と平衡ガス成分の関係を作図し、これに Pearce の NiO/Ni 平衡値⁸⁾を計算記入したもので、第3表からも得られるはずである。図中 aE 曲線は Fe₃O₄-Fe, bE 曲線および cE 曲線はそれぞれ Fe₃O₄-FeO, FeO-Fe の平衡を表わすことは周知のところであつて、NiO-Ni の平衡は水素分圧の極めて小さい下方に存在することが明らかとなつた。この図において Fe₂O₃-Fe₃O₄ 平衡線は、はるか下方に存在するはずであるから、NiO-Ni 平衡線の上方の温度ガス成分の領域Ⅲを選び還元すれば、Fe も FeO も Fe₂O₃ も全部 Fe₃O₄ になつてしまい、NiO は Ni に変化して選択還元を目的を達するものと考えられる。付記した水平線 ef は 30% H₂-70% H₂O ガスに相当する分圧を示し、g 点を越えれば FeO の領域に入る。その温度は 830°C であるから、第10図の H₂-H₂O ガスによる曲線は、大体この平衡論的考察に一致する還元度を示している。

(3) 操業領域 第12図は各種混合ガスによる結果を、水素—水蒸気平衡図上にプロットしたものである。数値は Ni 抽出率、括弧の数値は金属鉄分析値を示す。これによると Ni 抽出良好なのはマグネタイトとウースタイトの領域であり、そのうち最も良いのは Fe₃O₄-FeO 線上もしくはややマグネタイト側であると思われる。図中点線は水温と水素含量の関係を示し、水温 t₁ に保つた混

第13図
Ni 抽出速度に
及ぼす焼鉱中の
金属鉄の影響
(オモンホン鉱)

合ガスを用いて還元温度 t₂ 以下で処理すればマグネタイトになり、還元温度 t₂ 以上で処理すればウースタイトになる。金属鉄の生成はできる限り避けるべきであり、そのためには混合ガスの水素含量は70%を越えてはならない。結局不安なく用いられる温度は水温 85°C (H₂=42.96%) で加熱温度は 700°C を規準とし、図中ハッチングを施したのは操業領域を予想した部分である。

3.7 ラテライトのニッケル抽出速度

第13図は H₂ ガスと H₂-H₂O ガスによるオモンホン還元鉱の抽出曲線を示す。これは常法により 120min 抽出後、抽出液を取替えさらに 120min ずつ2回抽出を行ない、それらを加算した数値を縦軸に時間を横軸にとつて作図したものである。還元ガスは Ni 抽出速度に影響し、還元温度が高いほど著しく、700°C 還元鉱における Ni 抽出率と Fe 溶解率の关系到注目すべきである。分析値によると、H₂ ガス還元鉱は金属鉄36.13%であり、H₂-H₂O ガス還元鉱は金属鉄0.16%に過ぎない。H₂ ガス還元鉱の Ni 抽出速度が著しく遅れるのは、この金属鉄によるもので、還元に際し金属鉄は Ni と合金し⁹⁾、また金属 Ni 粒子に被着し、Ni 抽出を抑止すると考えられる。還元鉱は抽出液で処理される場合

なる式にしたがつて溶解する¹⁰⁾から、金属鉄が存在すれば抽出工程を複雑にする。これはまず可溶性第1鉄錯化合物に変化し、次いで酸化されて不溶性水酸化第2鉄に

第14図

オモンホン鉱の各温度による石炭ガス還元鉱を構成する Fe 成分と Ni 抽出率の関係

変換し、ついにアンモニア性溶液から沈殿する。この金属鉄が溶解かつ沈殿されるとき、その抑止作用が失われて金属 Ni はアンモニア性溶液に容易に溶解されると考えられる。 H_2-H_2O 還元鉱は金属鉄をほとんど認めなくて抽出時間を短縮しうるのは有利である。

3・8 石炭ガスによる還元

(1) 石炭ガスによる選択還元 Ni 抽出を目的とするラテライトの還元焙焼は、弱還元性ガスを用いてマグネタイトあるいは少量のウェスタイトを含むマグネタイトを造り金属鉄の生成を抑える還元条件を選ぶべきである。石炭ガスは34~37% H_2 、14~16%H.C., 4~7% CO 、7~8% O_2 、32~35% N_2 のような組成で、酸化性および中性ガスを適度に含有し、 H_2-H_2O ガス類似の還元作用を表わす。工業化の場合を考慮し、石炭ガスを用いて常法により還元抽出を行なった結果は第14図のようになる。最高 Ni 抽出率を示す温度は、 H_2-H_2O ガス還元の場合より約50°C低下するが、抽出率は94.5%でありほとんど変わらない。ただ90%程度の Ni 抽出を期待できる温度範囲が650~750°Cに狭まるのは不利である。これらの焼鉱の鉄成分は H_2-H_2O ガスの場合より過還元(700°C=過還元率23.11%, ウェスタイト26.62%, マグネタイト66.77%)になり2~5%の金属鉄が見られる。以上の結果を総合すれば、石炭ガスの還元力は H_2 ガスと H_2-H_2O ガスの中間に位するが、これは3・1項の結果と一致した。

オモンホン鉱の石炭ガスによる最適還元温度は700°Cでキューバ鉱に比し100~200°C低い。これは Ni 成分の相違によるものと考えられる。本鉱石は、ガーニェライトの風化が進み SiO_2 、 MgO などの大部分が溶出した残留物であるから、Ni は弱い結合の含水珪酸塩もしくは不確定の混合酸化物を形成し、焙焼に当りガーニェ

第15図 石炭ガスによるオモンホン鉱とマニカニ鉱の還元比較

第16図 石炭ガス還元に及ぼす水蒸気の影響

ライトとして含有されるキューバ鉱に比して異なつた挙動を示すものと考えられる。

第15図はマニカニ鉱とオモンホン鉱を比較したもので、最適還元温度はマニカニ鉱が少し高く730°Cである。これは銘柄による風化の差異に起因すると考えられる。抽出率と抽出残渣の成分例をあげれば、オモンホン鉱は Ni 抽出率94.48%, Fe 溶解率0.10%であり、抽出残渣 Ni 0.02%, T. Fe 60.34%, Fe^{2+} 29.49%, Fe^{3+} 26.86%, MFe 3.99%のような品位になる。

(2) 石炭ガスに及ぼす水蒸気の影響 水蒸気の影響

を H_2 ガスと比較して検討すると第16図ようになる。 H_2 ガスは水蒸気の混合量とともに Ni 抽出率を上昇し、30~70%にて90~95%(2hr 抽出), 98~97%(4hr 抽出)の最高値が見られ、以後は急速に抽出率を低下する。石炭ガスは単味が良く、96%(2hr 抽出), 98%(4hr 抽出)の最高値を示すが、水蒸気を混合すればその量とともに Ni 抽出率を低下する。その低下曲線は H_2-H_2O ガスの低下曲線に相似し、これは石炭ガスが前記分析値に見るように酸化性、中性ガスを適度に含有し、 H_2-H_2O ガスの 50:50~40:60 程度の還元作用を有しこれ以上の水蒸気添加の必要なことを示している。Nicaro の工業化試験において、Ni 抽出率が予想より低かつた原因の一つが、ガス中の水蒸気によつたと報ぜられているが、実験結果はこれを証明している。

4. 結 言

酸化物あるいは水酸化物等の形で 0.5% 前後の Ni を含有するラテライトの、アンモニア法 Ni 分離の還元焙焼につき検討し、次の結果を得た。

(1) 弱還元性ガスによる、少量のウェスタイトを含むマグネタイトをつくる還元条件を選ぶべきであり、これによつて Ni 成分は選択的に金属 Ni に還元し、Ni 抽出率を最大にし Fe 溶解率を最小に押えることができる。

(2) 上の理論的根拠を熱力学的に考察し、 H_2-H_2O ガス還元により実験的に証明した。還元はガス成分と温度を適当に調節することが最重要である。

(3) Ni 抽出率を酸化鉄の水素還元平衡図上にプロットすれば、最適条件は水温 85°C ($H_2=42.96\%$, $H_2O=57.04\%$) で加熱温度は 700°C である。

(4) 混合ガスの水素含量が70%を越えれば、過還元となつて金属鉄を生じ易く、これは Ni 抽出を抑制し抽出率を減少させる。それは Ni と合金をつくり、Fe の複雑な溶解沈殿作用によると考えられる。

(5) 石炭ガスの還元力は、 H_2-H_2O ガスに類似し弱還元性を示す。これにより上記還元条件を選べば、Ni 抽出率 94.5%, Fe 溶解率 0.1% が得られる。したがつて石炭ガスは工業的に有利に用いうと考えられる。

(6) 石炭ガスは、 H_2-H_2O ガスの 50:50~40:60 程度の還元作用を有し、これに水蒸気を混合すればその量とともに Ni 抽出率を低下する。

(7) 石炭ガスによる最適還元温度は、700°C 付近にあつてガーニェライト型ラテライトに比較すると100~200°C 低い。

謝辞 本研究は、八幡製鉄所の委託研究費により実施したもので、記して感謝の意を表するとともに、実験の一部に助力された西尾昭二教官、渡辺常安君、松塚真治君に感謝する。また絶えず御激励と有益な御助言を戴いた桃崎順二郎教授に謹んで謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 和田亀吉：日本金属学会会報 1 683 (1962)
和田亀吉・石光章利・古井健夫：製鉄研究第 239号 (1962) 3703
小管 高・古井健夫：鉄と鋼 50 (1964) 196
- 2) 谷村照・伊藤尚・八木真之助，外：鉄と鋼 48 (1962) 434
古井健夫・諏訪 章：日本鉱業会誌 79 No. 899 (1963) 319
松塚清人・白根義則：鉄と鋼 48 (1962) 1301
谷村 照・酒井 進：鉄と鋼 50 (1964) 1656
- 3) N.H. Coron: Tr ans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 188 (1951) 67
- 4) H. A. Tobelmann and H. J. Morgan: "Review of the Nicaro Nickel Project" Plancor., 690 (2948)
- 5) A. F. Benton & P. H. Emmett: J. Am. Chem. Soc., 46 (1924) 2728
- 6) K. K. Kelley: U. S. Bureau of Mines, Bull. No. 383 (1935) No. 406 (1937)
J. P. Coughlin: U. S. Bureau of Mines, Bull. No. 542 (1954)
O. Kubaschewski & E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry., (1955) London
- 7) Wöhler u. Günther: Z. Elektrochem., Bd. 29(1923)276
F. Saverwald: Physikalische Chemie der Metallurgischen Reaktionen., (1930) Berlin
- 8) R. N. Pearce & R. S. Cook: J. Iron & Steel Inst., 160 (1948) 261
- 9) U. S. A. Patent: No. 2,400,098 (1946) Nicaro Nickel Co.