製鉄鉍滓等を溶剤とする銅鉍, ニッケル鉍等の溶解実験 (第2報)*

——硫化ニッケル鉍について——

正 会 員 徳 元 清 二**

正 会 員 金 彩 奎***

Fluxing Effect of Iron Blastfurnace Slag and others in Laboratory Test on Smelting of Copper and Nickel Ores (2nd Report)

—— On sulfide ore of nickel ——

Seiji TOKUMOTO and Chekyn KIM

The iron blast furnace slag and others was employed as a flux in laboratory test on smelting of nickel sulfide ore.

Results obtained were as follows: (1) Desirable smelting temperature was above 1,350°C. (2) Nickel yield was about 99.7% at temperature of 1,350°C, and even for a short time of 10 minutes using 30% of furnace slag. (3) Effect of Al_2O_3 and MgO on slag loss of Ni was studied using artificial fluxes of following systems; $SiO_2(35\%)-CaO-Al_2O_3$ and $SiO_2(35\%)-CaO-MgO$. It was ascertained that Al_2O_3 decreased slag loss but MgO increased it.

1. 緒 言

先に銅鉍の実験室のカワ溶錬に製鉄高炉鉍滓等を溶剤として適用し、前報¹⁾のような興味ある成果を得たので、今回はニッケル硫化鉍のカワ溶錬に適用を試みた。ニッケル硫化鉍溶錬には銅鉍の場合のように溶剤として石灰石と、時により数%のケイ石が用いられ、産出するカラミ中にニッケルが0.11~0.20%含まれるのが普通である。本報では先の銅鉍の場合と同様にまず主として各種条件下の溶解によるカラミ中のニッケル損失を求め、ついで合成溶剤を用いて溶剤中の Al_2O_3 , MgO 成分のニッケルカラミ損失に及ぼす影響をしらべた。

2. 実験方法と使用原料

使用した硫化ニッケル鉍、製鉄高炉鉍滓、ピジョン法マグネシウム製錬鉍滓(前報と同様にそれぞれ鉄鉍滓、ピジョン鉍滓と略称)、石灰石の分析値は第1表のとおりで、これらの溶剤類は前報と同様のものである。

鉍石、溶剤はすべて -12mesh にして用いた。

実験は前報と全く同様にした。すなわち、加熱はエレマ電気炉を、溶解容器には黒鉛ルツボを用い、所定の条

第1表 鉍石、溶剤の主成分(%)

原料	成文(%)	Ni	Cu	Fe	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	S
硫 化 鉍		9.78	4.36	25.47	20.30	0.80	1.95	3.69	22.68
鉄 鉍 滓	(Co 0.53)			1.12	31.80	41.57	11.05	6.54	0.94
ピジョン鉍滓				2.52	33.12	53.49	1.90	3.99	
石灰石				0.03	0.29	54.97			

件下で溶解後空冷し、カワとカラミをよく分離し、それぞれ重量を秤り、カラミ中の Ni を光電比色法²⁾(ジメチルグリオキシム法)により分析し、次式によりニッケル収率を求めた。使用した比色計は島津ボシュロム回折格子形光電比色計である。

$$Ni \text{ 収率} = \frac{\text{鉍石中の Ni 量} - \text{カラミ中の Ni 量}}{\text{鉍石中の Ni 量}} \times 100$$

カラミ中の Ni 量 = カラミ量(g) × カラミ中の Ni (%)

カラミ中の Cu の分析はジエチルカルバミン酸ソーダによる光電比色法³⁾によつたが次式⁴⁾(1), (2) からわかるようにニッケルカラミ中の Cu は常に Ni より低く、非常に少ないので代表例の分析にとどめた。

3. 実験結果および考察

* 昭和42年9月16日受理

** 工博 大阪大学助教授 工学部冶金学科

*** 大阪大学工学部研究生

第1図 溶剤量の影響

第2図 溶錬温度の影響

3.1 鉄鉍滓の使用量

毎回の鉍石使用量は 100 g とし、これに鉄鉍滓 10～40 % 調合し、それぞれ 1,350°C で、10 分間溶解して得られた結果を第 1 図に示す。カラミ中の Ni は溶剤が 10%、20% ではそれぞれ 1.04%、0.64% のように多いが、溶剤が 30%、40% ではそれぞれ 0.04%、0.03% のように非常に低く、Ni 収率は 99.7% 以上に達した。カラミ率はそれぞれ 48.6%、51.7% である。溶剤量が 20% 以下のとき、カラミ中の Ni の多いのは溶解状態がおとるため溶剤を使用しない場合および 5% 使用の場合いずれも 1,400°C でも溶解しない。溶剤量 40% の時が僅かに収率がよいが生成するカラミ量を考慮すると 30% 使用が適当である。この時のカワの品位は約 17% で、カラミの成分は SiO_2 47.21%、 T.Fe 6.83%、 Al_2O_3 8.32%、 CaO 20.99%、 MgO 8.93% でこれらの主成分から計算したケイ酸度は 1.62 である。

カラミ中の Cu は、溶剤 20% の時 0.35%、30%、40% の時はいずれも 0.02% 以下であった。

3.2 溶錬温度、時間の影響

溶剤 30% の調合物を 1,300°C、1,350°C、1,400°C、1,450°C におおの 10 分間溶解して得られた結果を第 2 図に示す。

おおのの溶錬温度におけるカラミ中の Ni はそれぞれ 0.29、0.04、0.03、0.02(%) で、1,300°C では温度が不充分で、1,350°C になると急に減少し、それ以上温度を上昇してもその効果は少ない。

1,350°C、10 分の溶錬でもカラミ中の Ni は 0.04% と非常に少ないのであるが、5 分ではカワを分離しない。20 分、30 分ではカラミ中の Ni は両者とも 0.02% で変わりなく、カワ生成反応は 1,350°C では 10 分あまりでほぼ完了した。

このように溶剤量は 30% で満足な成果が得られたが、

20% に減じると温度をあげ、時間を延長してもカラミ中に Ni が多く、たとえば 1,350°C では 60 分でも 0.45% の Ni が含まれ、ニッケル収率は 98% 以下であった。

3.3 各種溶剤の効果

溶剤の効果は鉍石成分にしたがつてそれぞれ適量があり、簡単にその適否を比較することができないが、本節では溶剤の構成成分の影響をみるために鉍石に対し、一定量の各種溶剤を採用し、その効果をしらべた。鉍石 100 g に対し、つぎの各種の溶剤 (a) 鉄鉍滓 30 g、(b) ピジョン鉍滓 30 g、(c) 石灰石 22.7 g とケイ砂 9.5 g (それぞれ鉄鉍滓 30 g 中の CaO 、 SiO_2 量に相当する量) を使用し、1,350°C および 1,400°C で 30 分溶解し、得られた結果を第 3 図に示す。

以上 3 種のうち、鉄鉍滓を用いた (a) はカラミ中の Ni が 0.03～0.02% で非常に少ない。

これらの溶剤を用いてできるカラミのケイ酸度を比較

第3図 溶剤の種類による Ni のカラミ損失

第2表 各種カラミの主成分とケイ酸度

カラミ 成分%	SiO ₂	Fe	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	ケイ酸度
a	47.21	6.83	20.99	8.32	8.93	1.62
b	48.21	7.46	26.87	4.01	7.79	1.73
c	54.08	5.22	24.13	3.53	6.69	2.26

してみると、1,350℃でできるカラミのケイ酸度は第2表の主成分から(a) 1.62, (b) 1.73, (c) 2.26でこれからみると(c)はケイ酸度が高く不適当であるが、(a)と(b)は大きな差はない。

したがって(a)と(b)のカラミ中のNi量の差はケイ酸度に帰因しないといえる。(a), (b)溶剤の成分中大きな差があるのは第1表にあるようにAl₂O₃で、鉄鉍滓中のCaOとAl₂O₃の合計は52.6%でピジョン鉍滓中のCaOは53.49%である。すなわち前者は後者のCaOの一部をAl₂O₃で置換したようなものであり、このAl₂O₃の影響が考えられるので次章でこれについて述べた。冷却したカラミをみると、(a)のカラミは完全にガラス状化しているが、(b), (c)では多孔質でガラス状化していない。カラミ率は(a)と(b)では差がなく(c)より数パーセント多い。

4. 合成溶剤によるAl₂O₃, MgOの カラミ中のNi損失におよぼす影響

前節にあげたように鉄鉍滓、ピジョン鉍滓、石灰石とケイ砂の3種の溶剤の使用によりカラミ中Ni損失に大きな差がみられた。この原因をさぐるために、SiO₂-CaO-Al₂O₃系、SiO₂-CaO-MgO系、SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO系の各種溶剤を合成し、これら各溶剤を用い、これまでと同様に鉍石を溶解して溶剤成分とカラミ中のNi損失との関係を求めた。これらのカラミの粘性、融点などは後報の予定である。溶剤の作成に用いたSiO₂, Al₂O₃, CaO及びMgOはいずれも試薬一級品で

 第4図 SiO₂-CaO-Al₂O₃系溶剤によるAl₂O₃のNi損失等によぼす影響

ある。これらの所定量を黒鉛ルツボ中で1,350~1,550℃にて溶解合成し、冷却後12 meshに粉碎して用いた。

4.1 SiO₂-CaO-Al₂O₃系溶剤について

鉄鉍滓中のSiO₂, CaO, Al₂O₃の3成分のみの合計を100%にとり、その量比を換算するとそれぞれ37.5%, 49.5%, 13%になる。実験の便宜上この数値を整理してSiO₂ 35%, CaO 50%, Al₂O₃ 15%とし、これを基本としてCaO 60%から20%まで10%ずつAl₂O₃で置換した第3表に示す5種の溶剤およびAl₂O₃を含まないCaO 65%, SiO₂ 35%を合成して用いた。

 第3表 SiO₂-CaO-Al₂O₃系合成溶剤

No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
成分%					
SiO ₂	35	35	35	35	35
CaO	60	50	40	30	20
Al ₂ O ₃	5	15	25	35	45

これらの溶剤をそれぞれ鉍石の30%使用し、1,350℃

で30分溶融し、得られた結果を第4図に示す。これらのアルミナを含む溶剤は非常に有効で、とくに鉄溶剤と割合のSiO₂, CaO, Al₂O₃を含むNo. 2がすぐれ、No. 3もこれに近い。No. 1, No. 4, No. 5はカラミ中Niをわずかに増すが、いずれも0.2%以下

 第5図 SiO₂-CaO-Al₂O₃状態図

第6図 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの等粘度線 (1,800°C)

で Al_2O_3 を含まない CaO 65%, SiO_2 35% の溶剤より
良結果を示す。

このようにアルミナ系溶剤のすぐれた効果の原因は第5図の $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 状態図⁹⁾ および第6図の粘度図⁹⁾ から説明がつく。すなわち、第5図で SiO_2 35%、 CaO 65% 2成分の融点は $2,000^\circ\text{C}$ 以上であるが、この CaO を Al_2O_3 で置換した No. 2~No. 5 溶剤は融点の低いA($1,315^\circ\text{C}$)ないしB($1,380^\circ\text{C}$)に近い範囲に属し、実験カラムはこれにさらに鉍石成分から酸化鉄その他の少量成分がはいるので、その融点はさらに低下し極めて易溶性となることが推察される。

つぎに粘度について第6図をみると、No. 2~No. 5 溶剤は2.0~0.7ポアーズの範囲に属し、さらに Al_2O_3 の増加によつても粘度は上昇しないことが示されている。この第6図は1,800°Cにおける粘度図で本実験により高温におけるものであるが、傾向は示されている。以上のように融点、粘性の点から $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系において、溶剤として Al_2O_3 は有用な作用をして、これがلامي損失を減ずるとみられる。

No. 1~No. 5 溶剤使用による生成カラミの比重(室温)は2.96~2.70でいずれも3.0以下である。

ビジ ョン 鈹滓中の SiO_2 , CaO , MgO の 3 成分のみの合計を 100% にとり, その量比を換算し, 整理すると SiO_2 35%, CaO 60%, MgO 5% となる。これを基本として CaO 60% から 40% まで 5% ずつ MgO で置換して第 4 表の 5 種類の溶剤を合成した。

第4表 $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ 系合成溶劑

No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
成分%					
SiO ₂	35	35	35	35	35
CaO	60	55	50	45	40
MgO	5	10	15	20	25

さきの Al_2O_3 系では Al_2O_3 45%まで採用したがこの MgO 系では難溶性であつたので MgO を 25% までにとどめた。

これらの溶剤の融点を第7図の状態図⁷⁾からみると、2,050°C(No. 1)~1,800°C(No. 5)で $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系に比し高融点である。これらの No. 1~No. 5 の各溶剤を用いて得られた結果を第8図に示す。

これは先の $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系溶剤を使用した場合と比較するとカラミ中 Ni が多い。また CaO を置換すると MgO 量が多くなる程、カラミ中 Ni は増加する。すなわち、MgO 5% から 25% に増加するにつれて、カラ

第8図
SiO₂-CaO-MgO系溶剤
によるMgOのNi²⁺損失
等によぼす影響

第7図
SiO₂-CaO-MgO 状態図

ミ中Niは0.37%から0.59%に増加した。MgOを含まないCaO 65%, SiO₂ 35%溶剤使用時のカラミ中Niは0.34%である。MgO 25%以上ではカワとカラミの分離が不完全となる。

状態図ではMgO 5% (図中A点, ~2,050°C)の成分よりMgO 25%(図中B点, ~1,800°C)の成分の融点が少し低いようであるが、実際にこれらと鉍石を溶解した場合、後者の方が難溶性で、カラミはガラス化せず、肉眼的に微粒のカワ粒がみとめられる。これはMgOの少ない溶剤を使用した場合は鉍石中の酸化鉄、アルミナなどの影響により、調合物全体としては、MgOの多い溶剤を用いた場合より、融点が低いためである。

No. 1~No. 4の使用により生成するカラミの比重(室温)は3.13~3.11で、CaOをMgOで置換してもほとんど変わらないが先のSiO₂-CaO-Al₂O₃系溶剤を使用の場合のカラミの比重よりわずかに高い。No. 5カラミの比重は多孔質で測定することができなかった。

以上のように、ニッケル硫化鉍には、MgOは溶剤成分として好ましくないものである。

4.3 SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO系溶剤について

これまでAl₂O₃系およびMgO系の各溶剤についてAl₂O₃とMgOの影響を個々にしらべたものであるが、鉄鉍滓にはAl₂O₃、MgOを併せて含有する。それでAl₂O₃、MgO共存下のおおのの影響について調べた。鉄鉍滓中のSiO₂、CaO、Al₂O₃、MgOの4成分だけの合計を100%にとり、換算し整理すると、ほぼSiO₂ 35%, CaO 46%, MgO 7%, Al₂O₃ 12%となる。これを基本としてつぎの第5表の各種溶剤を合成した。すなわち、(a)系はSiO₂、MgOは基本のものと同じく、それぞれ35%, 7%の一定とし、CaOを5%ずつAl₂O₃で置換し、(b)系はSiO₂、Al₂O₃は基本のものと同じく、それぞれ35%, 12%の一定としCaOをMgOで置換したものである。

第5表 SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO系合成溶剤

系	成分(%)	No.			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
(a)	SiO ₂	35	35	35	35
	CaO	51	46	41	36
	MgO	7	7	7	7
	Al ₂ O ₃	7	12	17	22
(b)	SiO ₂	35	35	35	35
	CaO	53	46	41	36
	MgO	0	7	12	17
	Al ₂ O ₃	12	12	12	12

これらの溶剤を使用して得られた結果は第9図および第10図のとおりで、SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO系溶剤中のCaOをAl₂O₃あるいはMgOで置換すると、当然ながらSiO₂-CaO-Al₂O₃系とSiO₂-CaO-MgO系の両者の影響をあわせた結果があらわれ、Niのカラミ損失に対するAl₂O₃の効果はMgOにより減損される。すなわち、(a)のAl₂O₃系では、Al₂O₃の増加とともに、カラミ中Niは

減少するが、これはMgOを含まない前出のSiO₂-CaO-Al₂O₃系よりはおとる。(b)のMgO系はMgOの増加とともに、カラミ中Niは増すがAl₂O₃を含むので前出のSiO₂-CaO-MgO系よりはカラミ中Niは低い。しかしMgO 17%になると、MgOの影響が強くあらわれて、カラミ中Niは0.45%に増加した。これらカラミの比重(室温)は3.06~2.95で(1),(2)両系の中間値を示す。以上のとおり、鉄鉍滓が溶剤として有効であるのは主として約11%含まれるAl₂O₃によるものであることが確かめられた。

5. 結 び

(1) ニッケル硫化鉍の実験室的カワ溶錬における溶剤として製鉄高炉鉍滓は非常に有効で、ニッケルのカラミ損失は非常に少ない。処理温度は銅鉍の場合より高く、1,350°C以上、溶剂量は30%が適当である。

(2) 鉍石に対し鉄高炉鉍滓30%を溶剤として1,350°C、10分の処理で生成するカラミ中のNiは0.04%、収率は99.7%に達した。

(3) SiO₂ 35%のSiO₂-CaO-Al₂O₃系およびSiO₂-CaO-MgO系合成溶剤を鉍石に対し30%使用し、1,350°Cで30分処理したとき、前者ではAl₂O₃ 15~25%の時、

カラミ中のニッケルは、0.1%以下であるが、後者ではMgOの多い程カラミ中のニッケルは増加し、MgOの25%の時0.59%に達した。すなわちSiO₂-CaO-Al₂O₃系溶剤中のAl₂O₃はカラミを易溶性としてカラミ損失を減少するが、SiO₂-CaO-MgO系溶剤中のMgOの著増はカラミ損失を増加する傾向がある。

謝 辞 鉱石試料を寄贈された住友金属鉱山株式会社別子鉱業所、ならびに代表的数個のカラミのNiを比較分析された関西電気製鉄株式会社小林研究課長に感謝す。

参 考 文 献

- 1) 徳元清二・他：製鉄鉱滓等を溶剤とする銅鉱，ニッケル鉱等の溶解実験，日本鉱業会誌，83巻，953号（1967）
- 2) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Trace of Metals", Interscience Publishers, Inc., New York. p. 668, (1959)
- 3) 須藤恵美子：ジェチールカルバミン酸ソーダによる銅の定量について，日本化学雑誌，10号，753～4頁（昭和27年）
- 4) 非鉄金属製錬：57頁，昭和39年，日本金属学会
- 5) E. M. Levin et al, Phase Diag. Cera., (1964), p. 219 (Am. Cera. Soc.,)
- 6) P. Kozokevitch et al, Viscosité et Structure des Laitiers Liquides. Centre d'Etudes Supérieures de la Siderurgie, Metz France (1954)
- 7) E. M. Levin et al, 前出 p. 210

“ドルは金ほど悪くない”

米週聞紙タイム本年1月15日号に上記表題の論説がジョンソン大統領の元旦の声明等と共に記載されている。東京商工会議所月刊誌，東商，第248号（2月号）には，宇佐美日本銀行総裁が本年初の常議員会で講演された“最近の内外経済情勢について”の要旨が載っている。論説のあらましと，講演の一部を紹介する。なお，昭和37年11月，一橋大学名誉教授，経済学博士，赤松要一氏の“世界貿易の動向と輸出振興策”という講演の記録が，日本学術振興会会報第146号，第147号および第148号に記載されているので，併せてかいつまんで紹介する。

◇タイム誌論説

“ドルは金ほど悪くない”

食物と愛とお金の3つの欲求をもつて暮している大多数の人々が，お金（通貨など）についてはあまりよく理解していない。お金は金と同じ値うちなんだというさきげない納得も，国際的には，すでに現在では，どこか具合の悪いところがあるのだということに心を止めねばならない。事実，最近，通貨に関して国際的に面白くないことが起こっているが徴候も後を絶たない。そうしてアメリカも，いわゆるドル危機に見舞われている。かつてレーニンは金を解放できると言った。内外の専門家の多くは現在のような金本位制が行詰つてきていることを認めている。問題は何で埋合せするかということである。

アメリカは，まごまごしているうちに，金流出の増加という憂き目にあわされている。一体誰が金を買ひあさるのか。投機家が大部分なのだ。金に全くの信頼をかけている層。フランス人も金を愛している。インフレや平価切下げに出合った人々はもちろん紙幣よりは金が安全だ

と考える。金を鉱山の深い地下から掘り出し，貨幣価値が下つても，金なら何でも何処でも買えるとして退蔵することに一生をかける人々。アメリカの経済学者シドニー・ロルフ氏は言う，アメリカ人はドル紙幣を100%信頼し，ヨーロッパ人は金を，である。

最近，金の需要が有史以来の増加となり，金の生産が追いつかない。大部分のアメリカの産金業者は，1オンス35弗では引合わないとしている。1967会計年度において需要と生産の差，3億弗分の大部分はアメリカから，いわゆるロンドン金自由市場へ売込まれた。これで1オンス35弗の線は守れたが，アメリカの準備金はそれだけ減つた。

◇どんな議論が交されているか（ドル防衛）

その1……アメリカは金の価格を引き上げ，準備金の価値を上げるべきだ。そうすれば金生産に拍車をかけ，退蔵されている金も表に出てくる。しかしこれはドル平価切下げにつながる。また，それは金を買入れている投機家の思うつぽにはまることだし，ドルを金と交換しないで協力している友好国を裏切ることになる。いずれにしても現在金を握っている者が漁夫の利を占めることになる。

その2……ロンドンの金自由市場に金を供給しないことにして，別途3本立の価格，たとえば35弗，45弗50弗，をそれぞれ，国際間，医一貴金属一工業向，投機向として，アメリカが売り出してはどうか。この説も，アメリカの地固めのために要する数年の時を稼げるかどうか，問題である。

その3……在庫の金をはたいてしまい，金売りは全廃することとし，ドル1本にする。加・英およびラテンア

メリカ・アジア・アフリカの中で少数国ではあるが現在ドル1本に近い。

アメリカは，手持の金を全部売つてしまえ。そして再び金を買うな。金に飢えた連中の，のど元に金を流し込んでやれ。また，アメリカはドルでなければ，アメリカの資材もサービスも供給しない，つまり金ボイコットを宣言しろ。この手で行くと金は6弗位に下つて投機家どもは立往生することになるだろう。

いずれの説も魅力はあるが，そううまくばかり行くとは誰しも確信が持てない。専門家の間でも，お金と金の結び付きを無くせば，金の価値が下ると思う者と上ると思う者と半々である。いずれにしても極端な方策は国際交流を乱し有害無益に終り，国際間の信用を破壊してしまうものであることを忘れてはならない。

しからばどうすればよいのか。

現在アメリカが実行できるし，またしなければならぬ国際金融政策は一步一步と進めて行かねばならない。国内について，金の裏付けが100億弗あるが，これを外して外国に対する支払準備に当てる。これについてはジョンソン大統領の手続きも間もなく終り，議会通過もまず間違いないまい。

長期にわたる方策については各国と協議の上，金の比重を薄める方向に進むよう努力する。すでに最近のIMFの会議で第1歩を踏出した。

最重点……アメリカ経済の実力は長期的には充分力強いが，対外短期に関しては，ジョンソン元旦声明のような措置が必要である。現在の赤字35～40億弗/年が，赤字10億弗/年になれば，ドル防衛が成る。いろいろと難関はあるがやがて，金を保有することは意味がなくなり，ドルを保有することこそ充分となる。

アメリカは金自由市場を去り，ウィリアム・マーチン氏のいわゆる“原始的金属”と別れることができ

（60ページへつづく）