

砂鐵礦の構成—主としてクローム及び ヴァナジウムの含有に就て

(日本鐵鋼協會 第6回講演大會講演)

梅 津 七 藏
前 田 六 郎

Chromium and Vanadium in Japanese Titaniferous Iron Sands.

By Shichizo Umezu and Rokuro Maeda, KOGAKUSHI.

ABSTRACT

From the results of analyses of 30 specimens the author concluded as the following with some discussions:-

1. Chromic oxide is not detected remarkably in general.
2. Few thousandths of one percent of vanadium oxide are always contained.
3. Ratio Ti/Fe being 0·051-0·869, but generally it lies between 0·1-0·4.
4. Ratio TiO_2/V_2O_3 lies within 11-47 in most case.
5. The existence of chromium and vanadium in the titaniferous iron sand is no more characteristic feature; there lies nothing relations between titanium, chromium and vanadium contents.

緒 言

砂鐵礦の化學成分、礦物成分等に就ては頻々報告¹⁾せる處であるが、製鍊研究の進歩と共に、更に一層この點を明確とする必要を痛感する次第である。

本邦各地の洪積層、沖積層は多量の砂鐵礦を胚胎し、廣く海岸に散布して砂丘或は丘陵を形成し、時に膨大な層厚を有するものあるは既に著名の事實であり、その品位、夾雜成分の多寡は實に千態萬様である。

前報告に於ては砂鐵礦はその主要成分の上から $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$ の三成分系に屬し、大部分は TiO_2 、20%以下、 FeO 20-45%、 Fe_2O_3 、40-70%の間にあり、礦物成分の上からは磁鐵礦—チタン鐵礦系中磁鐵礦に富める部分にあり、高チタン含有量のものがチタン鐵礦—赤鐵礦系に包含される。この外、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CuO 、 MgO 、 MnO 、

P_2O_5 、 S 等の 10% 以下が含有され、時に $C_{r_2}O_3$ 、 V_2O_3 、 Cu 等の小量が検出される。且つ是等の中には、酸性、鹽基性の成因に依つてその量の變動ある等の點を述べた處である。一般の鐵礦石に比して特に砂鐵礦の注意される點は酸化チタンの含有量比較的大なること、クローム、ヴァナジウム等の若干%の存在であり、製鍊上にもその關係淺からざるものである。

砂鐵礦の構成

F. W. Clarke²⁾氏の計算に依れば、地圖の平均成分中 TiO_2 は第10番目に位し、その量は 1·03% である。火成岩の平均成分では又 1·05% TiO_2 を示してゐる。殆んど大部分の火成岩はチタンを含有し、その賦存の廣さ、量等から考へる時は 2-3% TiO_2 以下の砂鐵礦を特に "Titaniferous" と稱することは困難であり、且粉鐵礦と見做し得べき可能性は少くない。又含鐵品位 20% 以下の如

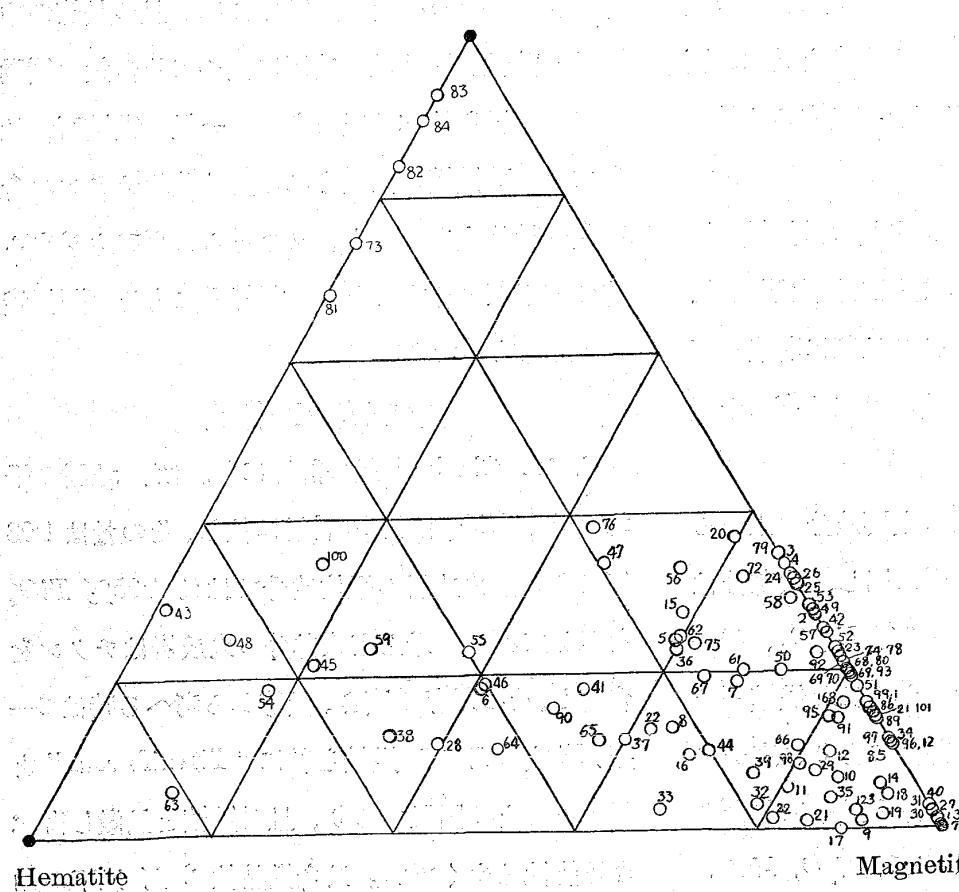
きものは、目下の處砂利と何等撰ぶところはない。本邦産砂鐵礦は大體、磁鐵礦を主礦物とし、これに若干のチタン鐵礦を共存せるものと言へやう。兩礦物は混晶及び機械的混合の兩形態を探るが、磁鐵礦—赤鐵礦の混晶は先づ存在しない。赤鐵礦の共存の根據はチタン鐵礦と混晶又は連晶する場合のみである。換言すれば酸化チタンの含有量大なるもの程、赤鐵礦は含有される機會が多いのである。

天產する酸化鐵礦物には、磁鐵礦—赤鐵礦の混晶は殆んどなく、大部分磁鐵礦又は赤鐵礦の形を探るものである。この奇妙な現像は多くの礦物學者の認めた處で、³⁾その理由は酸化鐵の熱解離⁴⁾で説明されるのである。

第1圖は砂鐵礦の礦物成分を三角圖で示したものである。

第 1 圖

Ilmenite



ので、大部分のものは磁鐵礦—チタン鐵礦系にあるが、チタン鐵礦量も40%を越えるものは少ない。

圖中赤鐵礦に富むものは變質砂鐵が大部分である。これを圖中に示すのは違ひであるが、便宜上除いてない。新鮮な試料に就ての分析結果を輯錄すべきは勿論である。(圖中の試料番號 1~101 は著者報文、鐵と鋼昭 5—2, p. 15 にあり。)

CuO , MgO , MnO 等はチタン酸をなし、又はチタン鐵礦の類質同像として天產する。 SiO_2 は TiO_2 と共に $CaO SiO_2 TiO_2$ なる榍石を構成する。この礦物の硅酸が他の鹽基と結合し猶酸性度大なる時に生づるらしい。従つて酸性礦床では多量に發見され、弱酸性又は中性礦床ではペロフスカイト $CaOTiO_2$ が生づるし、鹽基性礦床では鐵、満倅、苦土等のチタン酸礦物に富み、猶金紅石として、丁度鋼玉と同様な過程を探るものである。

含チタン鐵礦の成因、地質等に就ては、J. H. L. Vogt 氏に依つて充分研究、討議され、その結果は Zeit. für praktische Geologie 誌に 1893 年來 20 餘年に亘つて隨時發表されてゐる。

同氏に依れば、Gabbro, Labradorfel, Augit, Nephelin, Syenite 等より胚胎された鐵礦は、例外なく多量のチタンを含有し、その量も 4—5% を下ることは少い。ヴァナジウムは V_2O_3

として存し Cr_2O_3 , NiO ,

CoO 等も亦少量を時に含有される。満倅量は一般に低く、燐灰石も少ない。硫化物も少ない。稀に石墨の形を採つた炭素が検出されると云ふ。含チタン砂鐵中には錫石を混じて 1% 内外の SnO_2 を有するもの⁵⁾ Strüvenite を混じてニオブ、タンタル等を含有する場合⁶⁾ あり、稀にはウラン⁷⁾ の數%を見ることがある。

本邦産砂鐵中には上記の稀有元素は検出されたものがないが、その構成は一般含チタン鐵鐵と何等異なる處はない。夾雜成分中鐵礦形成化合物たる SiO_2 , Al_2O_3 , CuO , MgO , MnO 等は製鍊の目的上殆んど問題にならない。 TiO_2 , P_2O_5 , S , Cr_2O_3 , V_2O_3 等に就ては以下若干記述しやう。

1. チタン Vogt 氏の報告では、全世界のこの種の鐵石の分析結果から $Ti/Fe=0.063\sim 1$ の關係があり、0.1~0.67 の比以外の例は稀なりと云ひ、Gabbro, Anorthite 等より凝縮した、鐵苦土硅酸鐵物に富む鐵石は 0.111~0.250 の間にあると云ふ。Singewald⁸⁾ 氏は米國産含チタン鐵鐵を分析せる結果、この比が 0.1323~0.17.7 の間にあるを示したが、多くは 0.16 以下である。Iron Mt., Wyo. の鐵石は Anorthite 中にあり、比較的鐵苦土鐵物に富んでゐないが、この比は 0.3199 の如く高い。この點も亦 Vogt 氏の説ける處である。

本邦産砂鐵は、その賦存の状態から見ても、母岩の判定が困難であり、成因と、成分との関係を求め得られないのは遺憾であるが、主要鐵床の Ti/Fe の比は第 2 表中に示す如く 0.051~0.869 の間にある。 TiO_2 量 6% 以下、又は 20% 以上のものはこの比は廣い範囲内で變化するが、それ以外の含チタン磁鐵鐵の形態をなすものは、大略 0.058~0.208 であり、一般には 0.1~0.4 の間にある。

2. 燐及び硫黃 Clarke 氏の計算に依る火成岩の平均成分では次の如くである。

TiO_2	1.05%	FeO	3.80%
S	0.52	Fe_2O_3	3.08
P_2O_5	0.299	Ti/Fe	0.123
Cr_2O_3	0.055	TiO_2/Cr_2O_3	19.09
V_2O_3	0.026	TiO_2/V_2O_3	40.38

Gabbro 質岩石中の含チタン鐵石の平均燐及び硫黃含有量は、是等より一般に高く、Vogt 氏は最小 0.46% P_2O_5 , 0.15% S とした。硫黃は硫化物として燐は燐灰石として多量に含まれる場合がある。例へば米國ヴァージニアの Nelsonite⁹⁾ (Nelson Co., Va. に産するチタン鐵鐵—金紅石—燐灰石系岩石) の如くである。併し一般に岩漿の平均成分よりは低く、鐵、チタン等を凝縮し易い條件の際は、燐、硫黃等の析出は困難であると説明されてゐる。本邦産砂鐵鐵の化學成分を通覽するに、大部分は火成岩の平均成分より低く、これ等の含有量は製鍊上別段の問題とはならない。磁力選別に依つて燐灰石は又容易に鐵尾中に移行する場合も少くない。

3. クローム 著者は約 30 種の本邦各地産砂鐵鐵を分析したが、クロームの含有量は比較的微量で、大部分のものに含まれない様である。(第 1 表参照) 併し、一般の含チタン鐵鐵では最も普遍的な含有元素の一つである。Watson¹⁰⁾ 氏は米國ヴァージニア州ネルソン地方のチタン鐵鐵及び金紅石中にクロームを検出し、Hasselberg¹¹⁾ 氏は 12 種の金紅石中、その 10 種にクロームを發見した。Kemp¹²⁾ 氏は加奈陀オンタリオ地方の含チタン鐵鐵を分析せる結果“殆んど全部の含チタン鐵鐵はクロームの痕跡以上を含有する”と述べてゐる。Bayley¹³⁾ 氏に依れば、米國北カロライナ州の含ク

第 1 表

產 地	T.Fe	FeO	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	P_2O_5
1 岩手縣九戸郡久慈5番坑	57.11	31.17	46.97	14.77	2.78	0.77	0.84	0.22	1.78	0.028
2 青森縣下北郡地内	60.57	27.52	55.99	11.10	1.92	1.08	0.90	0.50	1.17	0.028
3 同 東通村野牛(赤)	46.37	21.78	42.10	9.35	—	—	—	—	—	—
4 秋田縣山本郡鹿渡村	55.18	28.71	46.97	19.05	0.95	0.57	1.81	0.52	1.52	0.017
5 同 仙北郡田澤村玉川	47.66	—	—	10.10	10.27	10.03	0.74	0.82	2.26	—
6 宮城縣本吉郡氣仙沼	34.58	34.47	11.13	48.23	—	—	—	—	—	—
7 同 加美郡邑麻村四釜荒川	46.96	23.17	41.39	2.62	—	—	—	—	—	—
8 福島縣相馬郡小高町	41.08	31.25	23.96	38.02	0.46	0.89	tr.	4.42	1.22	0.140
9 岐阜縣苗木地方	44.40	30.05	30.07	34.44	0.76	1.83	1.43	0.45	1.21	0.026
10 同	32.69	35.25	7.57	45.15	—	—	—	—	—	—
11 福岡縣糸島郡北崎村	67.24	28.87	63.99	0.78	2.49	1.72	0.28	1.15	0.70	0.11
12 同 築上郡高濱海岸	50.75	27.81	41.67	9.41	—	—	—	—	—	—
13 鹿兒島縣熊毛郡北種子村熊野濱	57.39	39.37	38.31	14.01	2.54	1.39	1.15	1.89	2.87	0.211
14 大分縣下毛郡大楠村東海部	57.74	28.54	50.85	9.71	—	—	—	—	—	—
15 熊本縣天草郡本戸海岸	53.59	28.73	44.70	6.42	—	—	—	—	—	—
16 島根縣(眞砂)	61.15	31.87	51.98	6.27	3.47	3.60	1.04	0.67	0.77	tr.
17 同 飯石郡吉田村	50.50	23.35	46.26	10.80	—	—	—	—	—	—
18 鳥取縣日野郡黒板村上菅人向	66.09	22.80	69.16	1.02	—	—	—	—	—	—
19 廣島縣比婆郡小城可村	60.42	22.56	61.31	5.79	5.42	1.60	1.01	1.59	1.56	0.386
20 北海道膽振國山越郡石倉村	54.33	33.24	40.73	9.23	3.88	3.60	0.82	3.30	4.34	0.203
21 同 天鹽國雄信内村	42.42	29.35	28.04	37.19	6.52	—	—	—	—	—
22 同 上 強磁性分	35.47	27.24	20.44	29.71	—	—	—	—	—	—
23 千葉縣君津郡佐貫町	60.76	32.48	50.74	10.16	1.98	1.44	0.90	0.28	1.87	0.376
24 北海道室蘭海岸	64.44	33.50	54.91	8.59	—	—	—	—	—	—
25 伊豆國神津島海岸	62.09	32.25	47.65	5.33	—	—	—	—	—	—
26 新潟縣刈羽郡石地町	53.07	21.87	51.58	7.62	—	—	—	—	—	—
27 群馬縣吾妻郡上毛	55.72	24.10	52.89	7.08	—	—	—	—	—	—
28 支 那	44.38	29.23	30.86	35.28	0.28	0.68	0.28	tr.	2.56	tr.
29 南 洋	60.57	27.24	56.34	8.05	—	—	—	—	—	—
30 Kragerö, Kristiansund, Norway	31.00	31.35	9.43	44.90	—	—	—	—	—	—

クローム鐵礦にはチタンを含まないとの事であるが、希臘の Mt. Poon のものは 47.5~49.1% Fe, 2.19~2.45% Cr, 0.45~0.60% TiO_2 の如く、クロームはチタンと共に存するに何等差支へない。北カロライナ地方の含チタン磁鐵礦中には 0.84~1.19% Cr_2O_3 を含有し、Fe 100 に対し、0.007~2.3 の比率を探る。Robinson¹⁴⁾ 氏に依れば、加奈陀 Quebec 地方のものは 0.07~0.39% Cr_2O_3 , Ontario 及び Alberta 地方のものは、痕跡~0.1% Cr_2O_3 なりと云ふ。

以上の報文を通覧するも、クロームの含有が含チタン鐵礦の特性であり、且つ鐵量と一定比率を探ること考へることは困難である。

クロームは Cr_2O_3 として Fe_2O_3 の類質同像をなすことは最早問題でない。近年 Wretblad¹⁵⁾

氏は $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ 系の研究を行い、本系が完全混晶をなすことを明かとしてゐる。従つて磁鐵礦に富むものはクロームが含有され易い形態にあるが、 Fe_2O_3 と混晶をなす關係上、チタン鐵礦 ($Fe TiO_3+nFe_2O_3$) 中にも入る可き事は容易に思考される處である。Genth¹⁶⁾ 氏は McCuiston, Tuscarora, U. S. A. 産の試料を磁選し、クロームの 97% が強磁性分中に入ること認めた。

著者は北海道、天鹽國雄信内村産の試料を磁選し、次の結果を得た。(第 2 表)

即ち Cr_2O_3 は殆んど全部弱磁性分に入り、 V_2O_3 は強磁性分に入ることが判明した。従つて Cr_2O_3 は金紅石と共に存するの外、磁鐵礦、チタン鐵礦中にも入ること明かである。

要之、本邦砂鐵中のクロームは、その含有量も

S ₈	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ti/Fe	TiO ₂ /V ₂ O ₃
0.023	nil	0.377	0.138	39.2
0.008	nil	0.366	0.138	30.3
—	0.033	0.314	0.120	29.8
0.004	nil	0.208	—	
—	n.d.	0.61	0.210	16.6
—	nil	0.838	—	
—	nil	0.327	0.033	8.0
0.055	0.09	0.198	0.556	192.0
0.036	nil	0.191	0.466	181.0
—	nil	0.102	0.829	442.0
0.015	nil	0.204	0.007	38.2
—	nil	0.384	0.111	24.5
0.034	nil	0.472	0.142	29.8
—	nil	0.208	0.101	46.7
—	nil	0.346	0.072	18.5
0.014	nil	0.261	0.062	24.0
—	nil	0.327	0.129	33.0
—	nil	tr.	0.019	—
0.159	nil	0.211	0.058	27.5
0.039	nil	0.230	0.102	40.1
—	9.10	0.041	0.053	907.1
—	2.04	0.527	0.051	56.5
0.033	nil	nil	0.100	—
—	nil	0.261	0.080	33.1
—	nil	nil	0.051	—
—	nil	0.481	0.087	15.8
—	nil	0.384	0.074	18.5
0.009	0.021	0.038	0.478	928.4
—	nil	0.769	0.080	10.5
—	0.637	0.384	0.869	116.9

第 2 表

	分析 (%)					分布 (%)	
	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃
原 鑿	29.35	28.08	37.19	9.10	0.041	100.0	100.0
強磁分	27.24	20.44	29.71	2.04	0.527	0.6	100.0
弱磁分	—	—	—	9.82	0	99.4	0
							92

一般に低く、賦存の廣さも極めて狭い爲めに製錬上考慮の必要はないと云へやう。

4. ヴァナジウム ヴァナジウムも亦最も普遍的な含有元素の一つである。一般にその量は 0.5 % V₂O₃ 前後と稱され、チタンとの含有量との間に一定比率の存在するものと考へられてゐた。

ヴァナジウムが如何なる形態であるかは充分明かとされてゐないが、V₂O₃ として Fe₂O₃ の類質同像と考へられる根據は少くない。

含チタン鐵礦中にヴァナジウムの發見¹⁷⁾された

のは、瑞典 Taberg の鐵礦石を製錬して得た銑鐵中に検出せるに原因し、その歴史も相當古い。一般的の鐵礦石には多く含有されないが、然らざる場合も少くない。佛國の Minette 鐵礦石、英國ヨークシャーの磁鐵礦など、その適例である。J. E. Stead¹⁸⁾ 氏の分析結果では Cleveland, Yorkshire の磁鐵礦は 0.40% TiO₂, 0.09% V₂O₅ を示してゐる。又金紅石の着色¹⁹⁾(赤、黒等)は V₂O₃ の含有量に比例して深まる場合もあると云ふ。Syrokowsky²⁰⁾ 氏に依れば ural の含チタン磁鐵礦中に V₂O₅ 1.25%, TiO₂ 17.20% が検出され、Hasselberg²¹⁾ 氏は 12 種の金紅石中全部にヴァナジウムを見出でる。

米國 ヴアージニア州ネルソン地方の鐵石には V₂O₃ は Cr₂O₃ より多量に含有され、ニュージャージー州の含チタン磁鐵礦は V₂O₅/TiO₂ = 1/2

— 1/12 の關係あるも、定つた比率を探らない。²²⁾ Pope²³⁾ 氏がオンタリオ地方の鐵石が 1/28 の比率を有すと述べ、Alderman²⁴⁾ 氏が南オーストラリアの鐵石が V₃O₅/TiO₂ = 1/60 なりと報告せると異なるものである。

著者が本邦産砂鐵礦の約 30 種に就て分析せる結果は第 2 表中に示す如くである。即ちヴァナジウムは大部分のものに含有され、その量も大體 0.3 % V₂O₃ 前後ものが少くない。就中秋田縣田澤村玉川產の砂鐵は V₂O₃ 0.6% に達する。

TiO₂/V₂O₃ の比は 11~47 の間にあり、高チタン砂鐵のみこの比は 100 以上に達し、何れの場合も一定關係は認められない。併しクローム量に

比して甚だ高い。

磁選結果(第2表)は、全部のヴァナジウムが強磁性分中に入るを明かとしてゐる。一般にヴァナジウムが磁選別に依つて、精鑛中に入ることは、既に New Zealand 砂鐵に就て Donavan²⁶⁾ 氏、米國 Sanford 鑛石に就て Bachman²⁷⁾ 氏等に依つて報告されてゐる。

以上述べた如く、ヴァナジウムの含有は含チタン鑛石の特性には相違ないが、含有チタンと直接的な關係はない様である。併し火成岩の平均成分(V_2O_3 0.026%)よりは優かに大である事は確實である。

斯くの如くヴァナジウムは含チタン鐵鑛に多少にかゝわらず含有されてゐる。

従つて是れより、ヴァナジウム鋼の製造は頻々企劃された處である。

約 50 年前米國ニュー・ジャージーの Church 鑛山がこれを實施したのが最初で²⁸⁾あらう。不幸この製鍊は失敗に歸した。1921年には瑞典 Taberg の舊高爐鑛滓中よりヴァナジウムを回収せんとする會社²⁹⁾が設立されたが、その後の發達を見ない様である。

鎔鑛爐でこの種の鑛石を製鍊すれば、ヴァナジウムの一部は鑛滓に、一部は銑鐵中に入り、これを加減すべき方法は明かとされてゐない。Bachman³⁰⁾ 氏が Port Henry, N. Y. で製鍊研究を行つた結果では、銑鐵中に入るヴァナジウムは大體裝入物中のヴァナジウム量に比例する様であるが、例外が少くない。即ち操業法なり、鑛滓成分なりの因子が明かとされなかつた爲めである。Goodwin³¹⁾ 氏は電氣爐製鍊研究の際、鑛滓を CuO の代り、 SiO_2 に豐むものとして、ヴァナジウムの 90% を鐵中に還元し得たと報告してゐる。通常の製鋼作業では、銑鐵中のヴァナジウムは悉く滓化せらるものである。

以上述べた如く、砂鐵鑛中のヴァナジウムは平均 0.3% V_2O_3 のもの多きこと明かであり、これを如何に有利に回収し、活用するかは、少くとも興味ある問題たるを失はないであらう。

終りに臨み斷えず御指導を賜はつた俵教授に厚く感謝すると共に、分析に當つて宮山巖氏の御助力を深く感謝する次第である。

(昭和 6 年 3 月 於砂鐵研究室)

- (1) 梅津、前田、鐵と鋼 16, 昭 5, 151-162; 1, 159-1, 160
- (2) U. S. Geol. Surv., Bull. 770, 1924, 34
- (3) J. W. Gruner; Econ. Geol. 21, 1926, 375
G. Gilbert; Econ. Geol. 14, 1919, 353; 20, 1925, 587
T. M. Broderick; Econ. Geol. 14, 1919, 353; 20, 1925, 587
- (4) R. B. Sosman & T. C. Hostetter; J. Am. Chem. Soc. 38, 1916, 807
- (5) W. P. Headden; Am. J. Sci. (3) 41, 1891, 245
- (6) G. v. Hevesy; Zeit. anorg. Chem. 181, 1929, 95
- (7) A. C. Broughton; Tr. Proc. Roy. Soc. S-Australia, 49, 1925, 101
- (8) J. T. Singewald; U. S. Bur. Mines, Bull. 64, 1913, 35
- (9) T. L. Watson & S. Taber; Virginia Geol. Surv. Bull. III-A, 1913, 203-213
- (10) 同上 107, 119, 194
- (11) T. L. Watson; J. Wash. Acad. Sci. 2, 1912, 431; B. Hasselberg; Chem. News, 76, 1897, 102
- (12) J. F. Kemp; U. S. Geol. Surv. 19th Ann. Rept., 3, 1899, 387-388, 390
- (13) W. S. Bayley; Econ. Geol. 18, 1923, 382-392
- (14) A. H. A. Robinson; Can. Dept. Mines, Mines Br. No. 579, 1922, 33-36
- (15) P. E. Wretblad; Zeit. anorg. Chem. 189, 1930, 329-336
- (16) F. A. Gent; Rept. Geol. Surv. N-Carolina, 1, 1875, 245
- (17) G. Gia; Trans. Am. Electrochem. Soc. 16, 1909, 393
- (18) Rept. Dept. Sci. Ind. Res., Adv. Coun. London, 1918, 16
- (19) T. L. Watson & S. Taber; 前掲 227-229
- (20) Syrokowsky; "Miner. Res.", No. 5, Moscow, 1926, 416
- (21) 前掲
- (22) T. L. Watson & S. Taber 前掲; J. T. Singewald 前掲
- (23) F. J. Pope; Trans. Am. Inst. Min. Eng. 29, 1899, 380
- (24) A. R. Alderman; Tr. Proc. Roy. Soc. S-Australia, 49, 1925, 88
- (25) 前掲
- (26) W. Donavan & others; 49th Ann. Rept. Dominion Lab., New Zealand
- (27) F. E. Bachman; Year Book Am. Iron Steel Inst., 1914, 370-419
- (28) J. E. Johnson; "Principles, operation and products of blast furnace" 1918, p. 259
- (29) Min. J. 1921, 14
- (30) F. E. Bachman; 前掲
- (31) W. M. Goodwin; Hon. Adv. Coun. Sci. Ind. Res. No. 8, Ottawa, 1921