

## 論 說

## 含ニッケル-クロム鐵鑛處理の研究 (III)

## 高壓淨液工程の研究

向山 幹夫\*

STUDY OF TREATING IRON ORE CONTAINING NICKEL AND CHROMIUM (III).  
STUDY OF THE HIGH-PRESSURE CLEANING OF THE SOLUTION.

Mikiwo Mukaiyama, Kōgakuhakushi

SYNOPSIS:—The author studied the separation of Fe, Al, etc. from the Ni, Co and Mn in the solution which had been extracted from Ni-Cr bearing iron ore with a dilute sulphuric acid. The separation process was conducted under high pressure, and the chemical reactions and its preparation were described

## 目 次

- I. 緒 言
- II. 淨液工程の要項
- III. 基礎實驗
  - 1. 酸化作用
  - 2. 加水分解
- IV. 工業化試験
- V. 總 括

## I. 緒 言

既に數々力説せる如く、含ニッケル-クロム鐵鑛は、未だ拓かれざる天與の一大資源にして、之が開發進行の如何は大東亞共榮圈の確立と其の繁榮とに影響する所あらん。之其の測り知れざる埋藏量と、含有する有用組成分の多きに依る。

此の重要資源の分布、埋藏量、性状、組成等につきては曩に説明せる所あり。再び之を詳細に記録するの煩をなされども、其の分布は汎く南洋及び我國に涉り、自然状態に於ける組成は Fe 30~50%, Ni 0.2~1.0%, Co 0~0.3% Cr 2~7%, Mn 1~3%,  $Al_2O_3$  2~15% にして、産地により著しき相違あり。

此種鑛石の處理に關しては、得たる溶液の處理に關し高壓を應用せる研究結果の一を報告せんとす。

## II. 高壓淨液工程の要項

此處に高壓淨液工程と名付けたるは、溶液中に不純分と

して混入溶解せる鐵、クロム、礬土等をニッケル、コバルト、マンガン等抽出を目的とせる金屬鹽より、高壓下にて化學的に分離する工程を言ふ。

今含ニッケル-クロム鐵鑛を其儘熔融還元して、銑又はルッペとなす場合は暫く措く。ニッケル、コバルト、マンガン等を鐵鑛より個別的に分離抽出せんとせば、其の變成工程に乾式法（例へば硫酸化焙焼、鹽化焙焼の如き）を採用するも、又濕式法（例へば常壓下に於ける硫酸溶出法、亞硫酸溶出法又は高温高壓液化法の如き）を適用するも、多量の鑛石分主として酸化鐵より可溶性ニッケル、コバルト、マンガン等の鹽類を浸出分離するを要するなり。

此の浸出液は上記の諸方法によれば、大概の場合必ず、ニッケル等目的金屬の外に、不純分(?)として鐵、アルミニウム、クロム等幾何量かを相伴隨するを免れ得ざるなり。時には之等不純分の量著しく大となり。苦心して溶液となすも、此の内より有用成分を分離抽出するに困却する事あり。或は不純分僅少なりと雖も、純粹なる酸化物其他の金屬鹽を作りて、單體金屬を製造するためには、前記諸成分より不純分を分離抽出せざる可からざるなり。従つて此の混溶し來れる不純分の種類と量とは、其の除去方法に至大の關係をもち、引いては此の工業の成立をも支配するに至るべし。寔に淨液工程は重要なり。

浸出液中に混溶する不純分の主なるものは、鐵、アルミニウム及びマグネシウムなり。而して其の量は原料鑛石の組織と組成並に物理的性質に關係す。一般に南洋産含ニツ

\* 大東亞省囑託

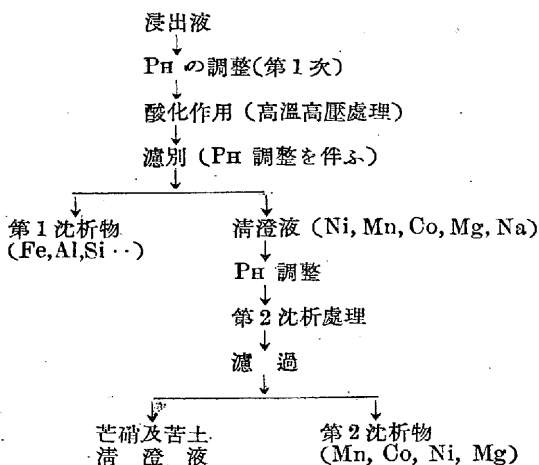
ケルクロム鐵礦には礬土多く、珪酸アルカリ土類鹽は僅少なれども、内地産のものは礬土のみならず、珪酸及苦土も著しくその量を増す。

筆者は主として内地及び南洋産原礦石を使用し、且浸出に硫酸を用ゐたる爲、浸出液中の不純分としては、鐵最も多く次に礬土なり。此の鐵鹽には常に2價と3價との2種ありて、 $FeSO_4$  及  $Fe_2(SO_4)_3$  となる。此の内  $FeSO_4$  の Fe は、 $NiSO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $CoSO_4$  等の金屬鹽に似て、中々に加水分解をおこさざれども、 $Fe_2(SO_4)_3$  は中性に近づけば容易に加水分解をなし、 $NiSO_4$ ,  $MnSO_4$  等よりも速かに沈澱となりて、液より析出せらる。之によりてニツケル鹽等より分離し得らるるなり。本淨液工程にてはこの理を應用す。故に浸出液中の Fe はすべて  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  なる變化をなさしむるを要す。この作用を一般に做ひて酸化作用と稱し、この工程にて重要な一工程なり。又前記の  $Fe^{3+}$  の鹽類が加水分解して水酸化物を生ずるには、溶液の水素イオン濃度を變化せしむる事 (PH の調整) を要し、之を沈析作用と名付けたり。

この加水分解は鐵のみならずアルミニウム及クロムの硫酸鹽にも惹起せらる。(第1沈析作用)第1沈析作用を行へる清澄液を、再び苛性化して PH を高めて、目的とする抽出金屬の酸化物 (又は水酸化物) を得る事を第2沈析作用と稱す。

その研究に於ける淨液工程は次の如し。これに従ふて順

第1表 淨液行程



次中和、沈析等を行ひて、不純分を濾別して、除去するなり。而して目的とする金屬水酸化物の混合體を作るなり。

### III. 基礎實驗

#### 1. 酸化作用

ニツケルと鐵とが硫酸溶液にて共存する場合、鐵が悉く

2價ならば、中和して PH を昂むれば、ニツケルと殆んど同時に水酸化第2鐵となり、兩者は分離せず。又鐵が悉く3價なれば、PH の昂進と共に速かに加水分解をおこし、ニツケル鹽は液中に残留する事はよく知られたる事實なり。故にこの共存する鐵鹽を、迅速且容易に悉く3價となす事——換言すれば2價の鐵鹽の酸化が實際的に重要な問題となる。

この酸化を有効に行はす爲に、空氣を溶液中に吹きこみ、その酸素にて酸化させる事は汎く行はるゝも、この反應速度遅きを大なる缺點とす。又種々なる酸化剤を加ふる場合あれども、これは副反應を伴ふとか、經濟的に不利なる等の嘆きあり。依つて筆者等は常壓下に於ける操作をさけて、高温高壓下にて、酸素を酸化剤となす事を研究せり。

基礎的條件を定むるためには、通常の実験室用加壓窯(内容 11)を用ゐて、温度、壓等を調節して行ひたり。

先づ安定なる硫酸第1鐵鹽より第2鹽を生ずる條件を求むるために、純粹にして安定なる鐵明礬  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$  を採りて、其の一定量(約 2g)を加壓室内に裝填し、酸素と共に加熱せる結果の1例を第2表に示す。これ

第2表 鐵鹽酸化表

加熱處理	温度°C	定温度に於ける時間 h	酸化率%
大氣壓	150	1	17.20
加壓窯内(完全乾燥)	150	1	27.30
" (添水3倍)(6cc)	150	1	93.50
" (" 5倍)(10cc)	150	1	98.80
" ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )(6cc)	150	1	94.30

に依れば酸素と水分と共存すれば、著しく酸化しやすき事を示すを以つて、溶液に於ては更に確實に進行するものと考へたり。

#### 2. 加水分解(第1沈析)

酸素壓：——一般に安定なりと信ぜらるゝ、鐵アンモニア明礬も加壓下にて水及酸素と共存すれば、極めてよく酸化する事を知れり。依つてニツケル及鐵(2價及3價)の共存する溶液に於て、この酸化作用を行はしむると共に、加水分解が如何に進行するやを確めたり。

此の研究にて酸化剤として主に酸素を使用せるは、反應終了後、循環的に氣相を轉位せしめ得る事と、酸化に必要な酸素の消費に、其の量を止め得る可能性大なる等に依る。

酸素壓大なれば大なる程、同温度に於ける液中への酸素の溶解量大となるを以て、液内に於ける酸化作用を活潑な

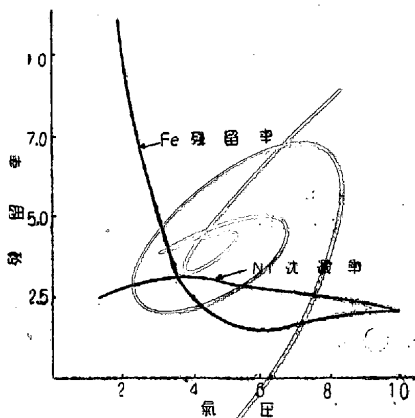
らしめんとせば、或程度に加圧力を必要とす。但しこの圧には自ら有効なる制限あるべし。

更にこの研究に於ては、鐵の酸化及加水分解による沈析によりて、溶液硫酸鹽と分離する事を必要とするを以て、この適當なる壓力を定むる爲に、ニツケル 0.511%、鐵 0.3415% (内第 2 鐵 0.16%) 及芒硝若干を含む溶液を作りて、試料とせり。又この試料は加壓釜に裝填前 PH を 4.6 とし、冷却取出し後、4.4 に再調整して速かに濾別して變化を検出せり。

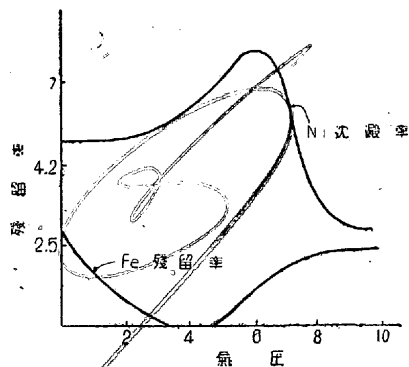
酸素壓を變化して沈澱率を求めたる 1 例は次の第 3 表、第 1~2 圖の如し。

第 3 表 酸素裝填壓と鐵及ニツケル沈澱率

酸素壓 atm	Fe 殘留率	ニツケル沈澱率
2	11.40	2.89
4	2.97	3.26
6	1.48	3.85
8	1.85	2.65
9	2.21	2.64
11	1.84	1.84



第 1 圖 Fe, Ni 沈澱率



第 2 圖 Fe 殘留率と壓

この圖及表より明かなる如く、5~6atm 以上となせば有効なる事を知る (第 2 圖は溶液中全鐵 0.5255%, 第 2 鐵 0.1485%)

加熱溫度:—次に溫度 (從つて壓力) 高き程反應は迅速に進行すべしと豫想せらるれども、工業的に行ふ場合に

は、裝置、加熱方式、操業法等に重大なる關係あるを以て、有効なる溫度を求むる事とす。PH の調整は前と同一とす。酸素初壓 3atm とし、0.15% の硫酸第 2 鐵を含む溶液を採りて、其の溫度に於ける加熱時間 1h の場合の變化次の如し。この實驗によれば 140°C 内外に於て沈澱の狀況濾過

第 4 表 加熱溫度と鐵殘留率並に濾過速度

溫度°C	全氣壓 (計器)	色調	濾過時間 mn	Fe <sup>++</sup> 殘留率	反應後 PH
100	4.5	黄	12	39	2.0
120	5.5	橙	10	痕跡	1.8
140	8.5	赤褐	7	"	1.8
160	11.0	"	18	"	1.8
180	15.2	"	12	"	1.8

に適し、且鐵鹽の酸化も完全に進行するを知る。

PH の調整: 水酸化物を沈澱せしむるに液の PH によりて、鐵、礬土、クロム、マンガ、ニツケル等の順序による事は周知の事實なり。即ち第 2 鐵鹽は PH 2.5~3 より礬土は 3~4 より、ニツケル、コバルト等は 6 以上にてよく水酸化物となるなり。故に酸化及び沈析反應は、PH の調整を行ふ事の適否によりて、一層工合よく進行す。第 2 鐵鹽、アルミナ等とニツケル等の溶液とを容易に分離し得らるべし。

依つてニツケル 1.054% 全鐵 0.7% (内第 1 鐵 0.297%) 芒硝若干の溶液一定量を採り、酸素壓 5atm. 溫度 150°C にて處理せる結果の 1 例は第 4 表、第 4 圖の如し。これに

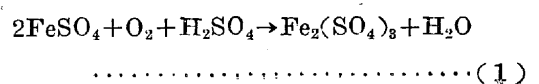
第 4 表 PH と分別率

當初の PH	反應後 PH	加熱時全壓	Fe <sup>++</sup> 殘留率%	Ni 沈澱率%
1	1→小	12.0	1.6	痕跡
2	2→1.2(以下)	12.3	1.2	"
3.4	3.4~1.8	12.0	0	1.635
4.4	4.4~1.8	12.0	0	6.349
5.3	5.2~2.0	11.8	0	8.305
6.2	6.2~3.2	12.0	0	14.88

依りて最初 PH は 3~4 とし後再調整してこの程度に保たしむるを可とす。

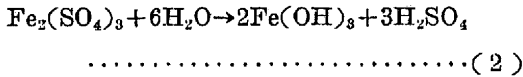
次に溶液中より所謂不純分を除去するためには、酸化作用と加水分解作用—— PH の調節とを不可分の條件とす。PH 調整劑としては、NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等なれば、比較的容易なれども、Ca(OH)<sub>2</sub> にても大なる變化なし。たゞこの場合は生成する CaSO<sub>4</sub> が排泥中に至るを以つて、後續する操作に慎重なる研究を要するなり。

以上は基礎的實驗の數例なり。此の實驗に於ける反應を要約すれば次の如し。

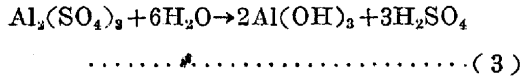


6 4

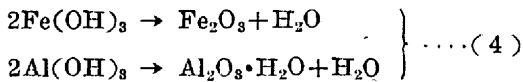
(1) なる反應は酸素による酸化作用を示す。この際作用する硫酸は硫酸鹽の加水分解によつて生ずるものとなす。



(2) なる反應は PH 4.5 以上にて生成しやすし。又共存するアルミニウム等に就きては(3)なる反應生ず。



こゝに生じたる水酸化物は、高温高壓下にては、容易に一部脱水して、膠狀狀態よりやゝ固着せるものとなるなり。



(4) なるものの化學組成は未だ確定せざれども、其の色調及び物理的性質の變化より當然惹起さるべき一變化と考へらるゝなり。之等の反應は相伴隨しておこるものならん。即ち高温高壓反應に依れば、第3表にて想像し得らるゝ如く、加水分解に依りて生じたる沈析物は、常壓下にて生成せる水酸化物と、その物理的化學的性狀を異にするなり。例へば常壓にて液中に生成せる含水珪酸は、極めて濾過し難く、水酸化アルミ、水酸化鐵等もこれに似たる所あり。されども乾涸すれば稍々良好となる。之と相似て高壓下にては容易に濾過し得る如き形態となるなり。今珪酸ソーダ

ツケル、コバルト、マンガンの外、鐵、マグネシウム、アルミニウム等の鍍酸鹽類を含有するを免れざる事は、すでに述べたる如し。今大規模浸出による浸出液の1例を示せば次の如し。

第5表 浸出液組成例

成分	Ni	Co	Fe+	Fe <sup>+++</sup>	Mn	Ca	Mg	Cr	Al	SiO <sub>2</sub>
1%	0.14	0.03	0.23	0.19	0.20	0.04	0.10	0.01	0.18	0.07
2	0.20	0.05	0.28	0.27	0.23	—	0.13	0.01	0.18	0.08
3	0.18	0.05	0.19	0.18	0.25	0.06	0.13	0.01	0.19	0.07

この溶液より Fe<sup>+</sup>, Cr, Al 等を完全に除去し、且つ Ni, Co 等は完全に溶液中に残留せしめんとするが此工程の目的なり。

この溶液の一定量をとり(約 2m<sup>3</sup>)これに炭酸ソーダ、石灰等を加へて PH を 4.5~5 に調節す。液温は 60~80°C とす。これを 3m<sup>3</sup> 容積の高壓反應槽に移し、酸素を加へ 6atm となして 150°C に加熱し、約 1h にして酸化、加水分解及脱水反應を進行せしめ得。

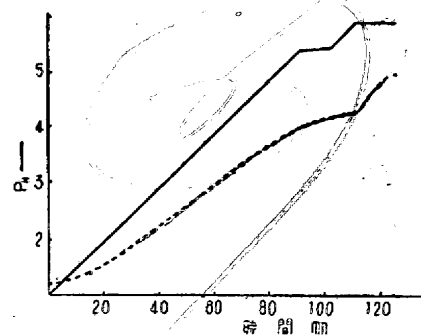
高壓反應槽内にて處理すれば、初めに PH を 5 に調整するも、反應後は PH 2~3 に低下するを以て、再び PH を 5 に調整して濾過するを要す。今反應終了後得たる濾液及殘渣物の組成を例示すれば、第6表の如し。

第6表 淨液操作結果表

組成	Ni	Co	Fe <sup>+++</sup>	Fe <sup>+</sup>	Mn	Ca	Mg	Cr	Al	SiO <sub>2</sub>
濃液	0.114	0.025	0	0.002	0.178	0.003	0.09	0.003	0.008	0.002
殘渣	0.10	0.20	27.64		0.60	2.63	0	1.64	19.68	6.38

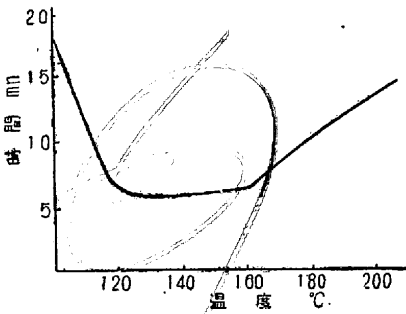
此の濾液中にマンガン多量に残存するを以つて、Ni 及 Co のみを得るために更にマンガンとの分離操作を施行するを要す。これには硫酸鹽等の酸化を行ひて、マンガンを適當なる PH (6 内外) に於て二酸化マンガンとして沈析せしむるも1方法なり。この際使用する酸化劑としては KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> 等マンガン酸鹽を別に作りて添加すると共に、之等の酸化劑は生成せる二酸化マンガンより更に製造する等の方法を講ずべきならん。

先に述べたる如く、PH 調節用中和劑としては NaOH,



第4圖 石灰による PH 變化例

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> 等を使用するも、Ca(OH)<sub>2</sub> の場合には CaSO<sub>4</sub> を生成すると、Ca(OH)<sub>2</sub> の溶解度小なるために、取扱ふ液は比較的稀薄なるを



第3圖 SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O 濾過速度と温度

液より、高温高壓下にて珪酸沈澱物を作りて濾過したるによく此の事實を立證せり。即ち1%珪酸ソーダ溶液に水を加へ芒硝の少量を共存せしめて加壓釜内にて温度を變化して加熱

せる場合の實驗例は第3圖の如し。之に依れば 120~160°C にて加熱すれば、最も濾過しやすき状態となる事を知る。此の如き現象は加水分解にて生成せる水酸化鐵、水酸化アルミニウム等につきても相似のものとなるべしと考へらるる所なり。

### IV. 工業化試験

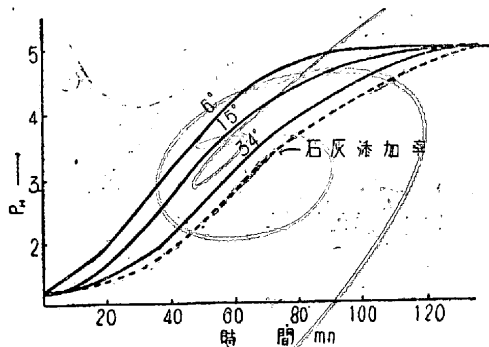
含ニツケルクロム鐵石の液化處理による浸出液にはニ

要求さる。又  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の添加にもやゝ時間をかけて徐々になす事を必要とし、実験によるに次圖の如き場合を良好とす。此の際の原液析出物、濾液等の組成は次の如し。

第 6 表 石灰による PH 調整と高壓處理

種液等	Fe <sup>II</sup>	Fe <sup>I</sup>	Ni	Mn	Cr	Al	SiO <sub>2</sub>	自由酸 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
浸出原液	0.0807	0.1078	0.0213	0.0323	0.0014	0.0705	0.018	0.0198
調整液	0.0301	0.0801	0.0204	0.0323	tr	0.0092	—	痕跡
調整時の沈析物	—	12.96	0.48	—	0.93	32.24	—	—
同上濾液	0.0026	0.0026	0.0201	0.0321	痕跡	0.0016	—	—
同上析出物	—	28.96	0.77	0.11	—	25.74	—	—

勿論 PH の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  による調節にあつては、温度によつて相當の差異がおこるも、一般に低温度の方好結果なるが如し。第 5 圖は一定の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  投入條件に於ける PH の變化を測定したるものなり。第 6 表にても明かなる如く、淨液工程に於ては Ni の損失若干を伴ふは免れざるところなり。工業化程度の規模に於ける中和劑と Ni の損失



第 5 圖 温度により PH 變化率

との關係の 1 例は第 7 表の如し。たゞこれ等迄に使用するにあたりて中和作用と經濟的成果との間にその孰れを採るべきかを決定する鍵あり。

第 7 表 PH 調整劑の比較例

調整劑	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
條件			
Ni の實際損失	4.6%	5.1%	5.2%
調整時間	15mn	30mn	50mn
調整時必要温度	40~50°C	60~70°C	5~30°C
高壓槽酸化率	97~99%	95~98%	94~98%
高壓槽温度	140°C	140°C	140°C

即ち高壓濾液法は大規模に行ふも、よく目的を達成し得るを知る。

## V. 總 括

1. 浸出液中の不純分を検出し、其の主要なるものの除去に關しての基礎的條件を探究せり。
2. 其の結果高温高壓下に於ける酸化及加水分解作用が、最も都合よく淨化の目的を達成する事を明かにせり。
3. 此の場合 PH 4.5 以上となすを要し、中和劑による PH 調整の狀況を例示し、比較的級品(?) にても十分に目的を達し得る事を示せり。
4. マンガンの溶出大なる場合には、淨液として Ni, Co, Mn を含む溶液を作り、これより Mn, Ni, Co の順序にて分別するを要する事を示し、マンガン除去は特に重要なものを示せり。

# 普通銑を原料とする低燐銑の製造法に就て (II)

澤 村 宏・何 澤 明

## MANUFACTURE OF THE LOW-PHOSPHOR PIG FROM THE ORDINARY PIG IRON (II)

Hiroshi Sawamura, Kōgakuhakushi, and Akira Kazawa

SYNOPSIS:—One of the authors informed in the former report of the theoretical assumption of the slag composition necessary for the low-phosphor pig manufacture from the ordinary pig iron. In the present report, the authors measured the melting temperature of the FeO-SiO<sub>2</sub>-CaO slag (containing some quantity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), obtaining the range of slag composition suitable for refining the low-phosphor pig.

### I. 緒 言

熔銑を原料として低燐銑を製造するには、成る可く低い温度に於て精鍊を行ふ事が必要で、鑛滓の成分はこの方面から制限を受ける事は、第 I 報<sup>1)</sup> に述べた如くである。第

I 報にはこの事を H. O. Hofman<sup>2)</sup> の FeO-SiO<sub>2</sub>-CaO 系鑛滓の生成温度に關する研究結果を引用して、論じたのであるが、その場合に斷つて置いた様に、Hofman の實驗結果は鑛滓の眞の熔解温度を表はすものとは考へられない。

そこで著者等は Hofman の實驗結果を参考として、FeO,

\* 京都帝國大學, \*\* 京都帝國大學大學院  
1) 水曜會誌, 11 (昭 17)

2) T.A.I.M.E., 29 (1900) 682. 同上 31 (1902) 858.