

第 57 回講演大会講演大要

Preprints of the 57th Grand Lecture Meeting of the Iron and Steel Institute of Japan

(1) ラテライトの利用に関する研究

(ニッケルの回収について—3)

Study on Utilization of Laterite.

(On recovery of nickel in laterite—3)

Kyoichi Nagano, et alius.

資源技術試験所

工 田中 稔・工〇永野 恭一

I. 緒 言

第1報, 第2報では還元焙焼—アンモニヤ浸出法によるラテライト中の Ni の回収について報告した. この方法は Ni の抽出率はよく, Fe はほとんど溶解せずすぐれた方法であるが, アンモニヤを使用するため工業的にはコスト高になるという難点をもっている. そこで筆者らはコストの安い硫酸化焙焼—水浸出法について実験し良好な結果を得たので報告する.

一般に硫酸化焙焼は硫酸塩の解離温度以下でおこなわれ, Ni および Fe ではこの解離温度に約 100°C の差があり, 適当な温度で硫酸化焙焼すれば Ni のみを選択的に水溶性の硫酸塩にすることができると考えられる. しかしながら, ラテライト中の Ni は非常に硫酸化が困難であり筆者らが供試したラテライトでは SO₂ および O₂ 雰囲気中における硫酸化焙焼でも, また磁硫鉄鉱などを添加した硫酸化焙焼でもいずれの場合にも脱 Ni には成功しなかつた. このように硫酸化の困難なラテライト中の Ni を硫酸化するため, 八幡製鉄の特許 (特許公報 33,1,10, II-401-6) では前処理として 800~900°C の水蒸気焙焼をおこない, さらに添加剤として硫酸塩を加えて硫酸化焙焼している. 筆者らは硫酸化を積極的に促進する方法として焙焼雰囲気中の SO₃ の分圧を高めて焙焼をおこなうことを考えた. SO₃ の分圧を高める方

法として触媒を使つて SO₃ を作り, この SO₃ の雰囲気中で硫酸化焙焼をおこなつた. 以下これについて報告する.

II. 実験概要

(1) 実験試料, 装置, および実験方法

実験に供した鉱石は前報 (Vol. 43, Mar., 1957, p.269) と同一の A, B 二種類の南方産ラテライトである. 実験装置の概要を Fig. 1 に示す. SO₃ コンバーターの触媒は日本触媒製のバナジン触媒の錠剤でその成分を Table 1, 活性を Table 2 に示す.

Table 2 の測定条件はガス濃度 SO₂ 7%, O₂ 19.57% N₂ バランスで触媒量 15cc および 10cc である.

硫酸化焙焼の方法は試料 2g を精秤して磁製ボートに入れ, これを硫酸化炉に挿入し空気およびポンベより SO₂ を送つて所定温度で焙焼した. 焙焼後ただちにボートを

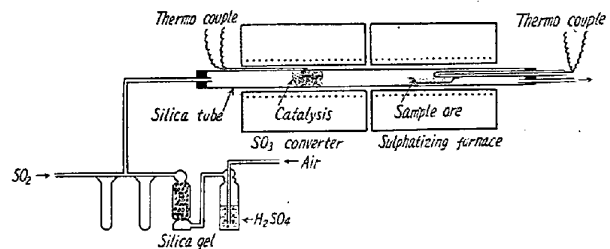


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of catalysers.

SiO ₂	66.98	Al ₂ O ₃	2.56
V ₂ O ₅	7.50	SO ₃	11.14
K ₂ O	10.88	CaO	0.20
Fe ₂ O ₃	0.56		

Table 2. Rate of conversion to SO₃.

SV \ Temp. °C	200	400	600	800	1,000	1,200
400	90.0%	78.7	70.0	62.1	52.8	43.5
425	98.7	98.6	97.3	95.7	89.4	76.4
450	98.2	98.0	97.7	96.8	93.7	88.1
475	97.2	96.6	96.2	95.7	91.4	86.7
500	95.8	95.5	95.4	94.8	90.4	85.0
550		88.5	87.7	86.7	85.7	

Gas concentration
SO₂ 7%
O₂ 19.57%
N₂ balance
Catalyser volume
10cc and 15cc

引き出し、冷却後一定量の水中に投入し浸出をおこなつた。浸出は 300cc コニカルビーカーを用い、湯煎上でガラス製二枚羽根攪拌棒で攪拌しておこなつた。濾過後浸出液中の Ni および Fe を分析し、原鉱石に対する浸出率を算出した。

(2) 焙焼温度の影響

まず適当な焙焼温度を見出すため炉のガス通過量を空気 200cc/mn, SO₂ 100cc/mn とし、触媒炉の温度は 450°C とし 60mn 焙焼した。浸出は H₂O 150cc, 100°C, 60mn 攪拌とした。Fig. 2 は A, B 両鉱石の種々な焙焼温度における Ni および Fe の浸出率を示した。Ni 浸出率は両鉱石ともに 620°C において最高値を示しているが B 鉱石は 70% を越えない。また Fe の溶解率は A 鉱石では 620°C で 38.8% というかなり高い値になっている。A 鉱石には Fe の溶解を抑える処理が必要であり、後述する。Fig. 2 に見るごとく同じラテライトと称しながら両鉱石間には硫酸化の難易、Fe との分離などにかなりの差が見られ、ラテライトの多様性と性質の複雑さを示している。

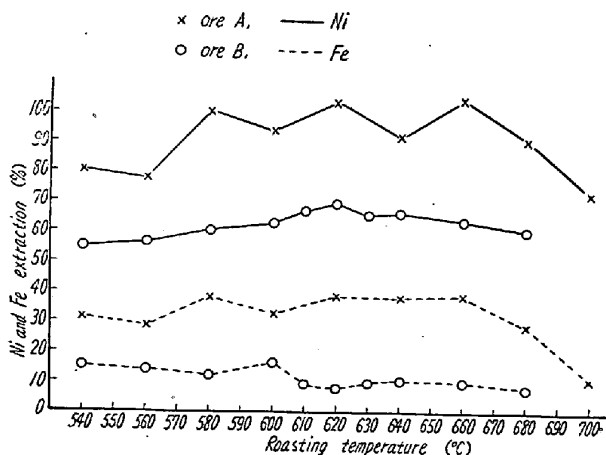


Fig. 2. Effect of roasting temperature on Ni and Fe extraction.

(3) 焙焼時間の影響

Fig. 3 は B 鉱石について焙焼時間の影響を実験した結果を示したものである。焙焼温度は 600°C であり、その他の条件は上記と同一である。焙焼時間 90mn で Ni 浸出率は最高値に達し、それ以後はたいした変化はない。また Fe の溶解率は 60mn 以後下る傾向にある。これは一度できた Fe 硫酸塩が長時間の焙焼によつて分解するためと考えられる。Ni 硫酸塩の生成が最高値に達して以後も、Fe 硫酸塩を分解して不溶性とするに必要なだけの焙焼時間をかけなければならない。

(4) 空気焙焼による Fe 硫酸塩の分解

Fe の溶解を抑える方法として、一度硫酸化焙焼した

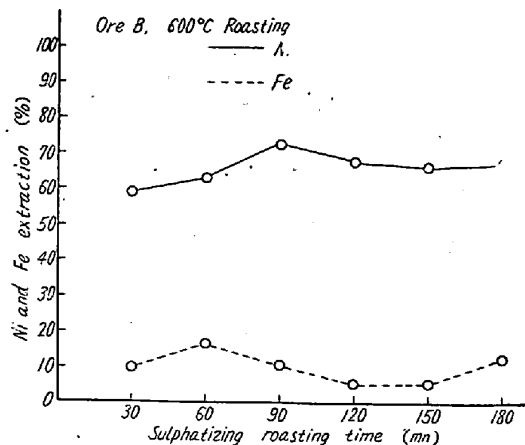


Fig. 3. Effect of roasting time on Ni and Fe extraction.

ものを空气中で焙焼して Fe の硫酸塩を分解させる実験をおこなつた、A 鉱石をまず 620°C で 60mn 硫酸化焙焼をおこない、これを別の電気炉に挿入し空気流中で種々な温度で 15mn, 30mn, 60mn 焙焼し浸出した結果を Fig. 4 に示す。空気焙焼温度が高くなつた、時間

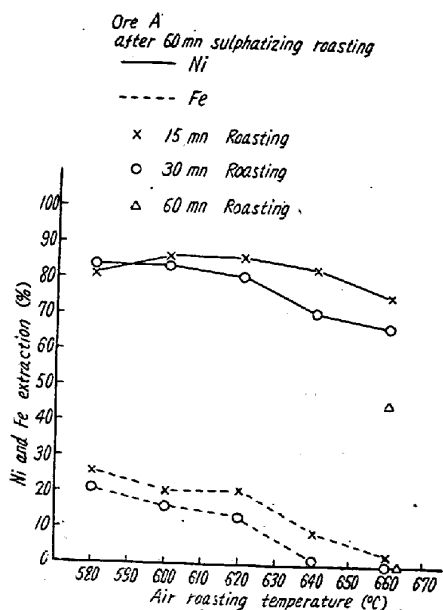


Fig. 4. Effect of air roasting on Ni and Fe extraction.

の長いほど Fe の溶解率は小さくなり 640°C, 30mn では 1.23%, 660°C 15mn では trace となつた。また Ni の浸出率も Fe と同じく低下しているが、その割合は Fe の方が大きい。A 鉱石では硫酸化焙焼後適当な温度および時間で空気焙焼すれば Ni の浸出率をそれほど低下させることなく Fe の溶解を抑えることができる。

(5) パナジン触媒の寿命

この硫酸化焙焼に使用したバナジン触媒の寿命は実験室的にはほとんど半永久的であり、工業的にもさして問題は無いと考えられる。

その他の実験については続行中であるので講演の時に報告する。

(2) 二段流動炉による砂鉄の還元について

Study on the Reduction of Iron Sand by Double Fluidized Beds.

Minoru Tanaka, et alii.

資源技術試験所

工〇田中 稔・工 永野恭一・工 清 廉平

I. 緒 言

電気鉄製造の時におけるガスの発生量は鉄鉄 t 当り約 700 m³ に達し一部アンモニヤ合成用原料ガスとして利用されているが、大部分のガスは無駄に放出されている。この廃ガスの組成は CO 70%, CO₂ 15%, H₂ 7% CH₄ 2%, 程度で熱量も比較的大で還元ガスとしても有用なものである。このガスの還元剤としての利用については F. C. Collin がロータリーキルンを使用して前処理をおこない鉄鉄 t 当りの電力原単位の低下について報告している。流動炉による還元について我々はすでにくつかの報告をおこなったが流動炉による還元の有利であることは H-iron process などによつて明らかである。ここにおいて我々は廃ガスを利用して砂鉄を予備還元する目的で流動還元炉による実験をおこなった。また砂鉄などのマグネタイトよりヘマタイトの還元性が良い点より同一炉において酸化還元をおこなう二段流動還元炉を試作して実験したので、これらの結果について報告する。

II. 実験概要

試料は天間林、飯岡、大畑産の鉄精鉱でこれらの化学分析値、粒度分布は Table 1 に示す。

Table 1. Chemical analysis and size distribution.

	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	T.Fe	TiO ₂	SiO ₂	
Tenmabayashi	22.41	35.62	58.03	9.94	3.84	
Ohata	20.50	32.91	53.41	8.82	11.41	
Ioka	19.69	33.75	53.44	11.22	9.63	
Mesh:	+35	35~65	65~100	100~150	150~200	-200
Tenmabayashi	1.7	28.6	45.1	18.8	2.0	3.8
Ohata	1.3	25.6	23.4	44.9	2.8	1.9
Ioka	—	0.9	3.8	34.6	32.6	28.1

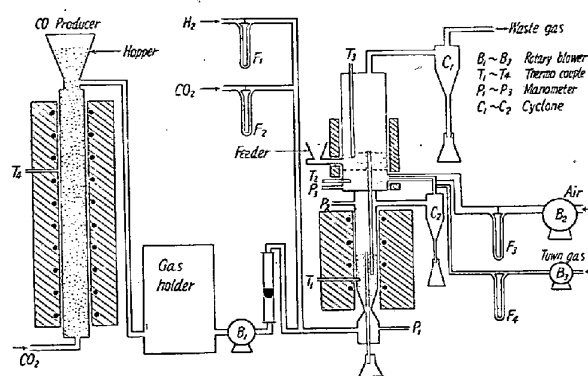


Fig. 1. Experimental apparatus.

(1) 実験装置および方法

実験装置は Fig. 1 に示す。CO 発生炉はステンレス製の内径 100 mm, 長さ 1250 mm の円筒中に直径約 20 mm 位の木炭をつめエレマにより 1000°C に加熱し下方より CO₂ を約 15 l/mn 入れ CO 90%, CO₂ 10% 程度のガスをつくりブロアー B₁ により送入する。途中で H₂, CO₂ を発生ガス流量に応じて混合し電気炉廃ガス成分になるように調節した。流動炉は二段のステンレス製で上段は内径 200 mm, 高さ 600 mm でグレートの下は燃焼室でバーナーは切線方向についている。燃焼ガスは下段で還元を終ったガスと若干の都市ガスである。空気は 40~50% 過剰に入れ酸化反応を起さしめる。酸化した鉱石は溢流管により下段に落ちる。下段は内径 90 mm, 高さ 900 mm でグレートはなく頂角 30 度の円錐型である。実験方法としてはまず下段のみを使用して砂鉄 1 kg をバッチ試験して還元速度を求めこれにもとづいて連続還元試験をおこなった。分析試料は温度、圧力、給鉱が定常状態になつて一定時間経過後溢流鉱、飛び出し鉱を採取しアルコール中に保存した。分析方法は JIS による方法が Fe⁺⁺ の分析値に誤差を生ずるために中止し昇汞一沃度アルコール法によつて分析した。また還元鉱の再酸化についても実験した。

(2) バッチ試験

この結果は Fig. 2 に示す。還元ガスは CO 76%, CO₂ 16.4%, H₂ 7.6% である。850°C, 900°C で還元