

Table 4. Lattice spacings of refractory inclusions in sample 4.

Electron diffraction				$\alpha$ -quartz <sup>3)</sup> (SiO <sub>2</sub> )	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
4.29	m.	1.29	W.	4.26	35
3.44	m.			3.343	100
2.54	V. S.	1.23	S.	2.458	12
				2.283	12
2.21	W.			2.237	6
				2.128	9
1.97	W.			1.980	6
1.71	V. S.	1.15	m.	1.817	17
				1.801	<1
1.61	W.			1.672	7
		1.08	m.	1.659	3
				1.608	<1
1.51	W.			1.541	15
1.45	W.			1.453	3
				1.418	<1
		1.02	m.	1.382	7
		0.994	m.	1.375	11
				1.372	9

ズ、またはこれに関連する非金属物質の粉砕試料について、制限視野電子回折を試みた数例を記述した。X線回折法にくらべて得られる回折線の数も少なく、面間隔値の測定精度も良好ではないが、抽出可能性が微量で、X線回折を行なうことができないときには、試料に関する予備的知識、および他の方法による同定結果と組み合わせ、試料の結晶相に関する情報が得られる。次に問題点を列記する。

(1) 回折図形から  $\gamma$  を測定するとき、回折斑点、または環がそれぞれ大きさ、または巾をもつので 0.1mm 程度の誤差を生じ得る。したがって、 $\gamma$  の小さいところでは算出した面間隔値 ( $d$ ) の有効数字の 2 桁目にすでに誤差が入る。このことは同定上かなりの困難をひきおこす。

(2) 特に薄片となりやすい結晶相から選択的に回折図形の得られる可能性があり、同定にかたよりを生ずるおそれがある。

(3) 極力多数の部位から回折像を得て、検討しなければならない。

文 献

- 1) 出口, 西村, 須山: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 705~712
- 2) 成田, 森: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 757~762
- 3) A.S.T.M.: ASTM X-Ray Powder Data File.
- 4) 神戸製鋼所: 鉄鋼中の非金属介在物, 第 2 部
- 5) J. R. RAITE, H. W. PINDER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 154 (1946), p. 371~398

622,341,14:669,243:622,782  
(51) ラテライトのアンモニア法脱ニッケルの還元焙焼について

(ラテライトの完全利用の研究—Ⅲ)  
熊本大学工学部

6223/  
工博 松塚 清人・○白根 義則

On the Reducing Roasting of Laterite for Separation of Nickel by Ammonia Leaching.

1301~1303  
(Studies on the utilization of laterite—Ⅲ)  
Dr. Kiyoto MATSUZUKA and Yoshinori SHIRANE.

I. 緒 言

既に第 2 報において、ラテライトの稀薄亜硫酸水による脱ニッケルに関して報告したが、今回はアンモニア法による脱ニッケル就き検討した結果を報告する。

ラテライトを弱還元性ガスで還元し、これをアンモニア、炭酸アンモン水溶液で処理すると、Ni は高い抽出率を以て鉄から優先抽出されるので、この方法も可成り期待される処理法である。その要点はおよそ次の 3 点にあると考えられる。

(1) 鉄分を Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に Ni, CO のみを金属状態にまで還元する優先還元法

(2) 還元焙焼鉱をアンモニア抽出液に移すための非酸化気中の冷却法

(3) アンモニア抽出液中空気酸化によるニッケルの優先抽出法

第 3 報においては第 (1) 項の優先還元法について報告する。

II. 試料および実験方

試料はオモンホン鉱 (T.Fe 50.08%, Ni 0.38%) を -150 mesh に粉砕し 120°C で良く乾燥して用いた。

横型の小型管状炉により試料 15g を 2 個のポートに 10g と 5g 宛採つて約 20mm の厚さに薄く拡げて装入し、一定流速の所定の還元ガスを送りつつ加熱還元する。次に鉄管中の焼鉱を外部から撤水急冷して、CO<sub>2</sub> ガスを満した箱にとり出し、所定の抽出液と金属鉄分析用昇汞液中に投入する。

鉄の還元度を化学分析により求め、一方抽出液の Ni, Fe を定量して Ni 抽出率と鉄溶解率を検討するものでおおよそ次のとき条件で実験を行なつた。

- (1) 還元ガス 乾燥水素ガス・石炭ガス, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガス
- (2) 還元温度 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C の各温度
- (3) 還元時間 5mn, 15mn, 30mn, 45mn, 60mn, 90mn, 120mn の各時間
- (4) 加熱速度 急熱
- (5) 冷却速度 急冷
- (6) 還元ガス量 200cc, 500cc, 1000cc, 1500cc, 2000cc の各容量
- (7) 加熱雰囲気 空気, N<sub>2</sub> ガス, 水素ガス, 石炭ガス, 混合ガス
- (8) 抽出液組成 13% NH<sub>3</sub> 6.5% CO<sub>2</sub>, 6.5% NH<sub>3</sub> 3.75% CO<sub>2</sub> の各溶液
- (9) 抽出温度 45°C

- (10) 抽出時間 6h (2h 毎に新液と取替)
- (11) パルプ濃度 1/30
- (12) 攪拌 空気吹込, 急速攪拌

III. 実験結果および考察

(1) Ni の優先還元温度

水素ガスと石炭ガスによる還元実験を行なつて, Ni の選択還元温度を比較検討したが, 例えば Fig. 1 はオモンホン鉱の抽出率と還元温度の関係を示したものである。

Ni の優先還元温度は水素ガスの場合 450°C, 石炭ガスの場合 700°C であつた。水素ガスのとき強還元性ガスの還元は Ni の抽出不良であるが, 石炭ガスのとき弱還元性ガスによる還元は Ni の抽出が良好である。それは還元によつて生ずる金属鉄と金属ニッケルが固溶体を作り, また金属に水素を吸水するに起因するものと考えられる。

金属鉄はアンモニア抽出においてはアンモニアを消耗し, 空気吹込によつて水酸化第 2 鉄に酸化して沈殿除去され, 一方アンモニアを遊離するとされているが<sup>1)</sup>, 本実験においても第 2 鉄の酸化による水酸化第 2 鉄の沈殿が見られ, その生成量の多い場合は Ni の抽出が遅れて且不良である。Fig.1において還元によつて金属鉄が生ずるときは Ni 抽出率を減少する傾向が顕著に見られる。

(2) 還元雰囲気の影響

水素ガスに所定比の水蒸気を混合した混合ガスによつて優先還元性を調べたものである。混合ガスは乾燥ガスを水をくぐらせて水蒸気を飽和せしめる方法によつて作り種々の還元温度における Ni 抽出率を実験的に求める。それらの数値をよく知られている鉄-酸素-水素系平衡図上にプロットして検討すれば, 最高 Ni 抽出率を示す範囲は FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 曲線の近くにあることが判明したが, これは水素-水蒸気混合ガスを用いてマグネタイト

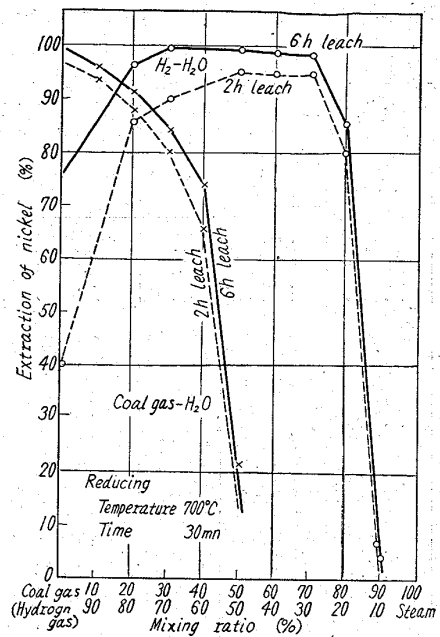


Fig. 2. Effect of steam during reduction.

を作るごとく平衡図上の温度を選べば最高 Ni 抽出率が得られることを示している。また鉄の溶解率を求めて図面上にプロットすると, マグネタイトおよびグニスタイトの領域では小さく, 一方金属鉄の領域では大きい。結局還元焙焼に際して金属鉄を作らぬことがこの方法の最も重要な点であることを示している。

次にアンモニア法の工業化の場合を考慮して石炭ガス-水蒸気混合ガスによる実験を行なつたが, 例えば Fig. 2 はオモンホン鉱の抽出率と混合比の関係を表わしたものである。

石炭ガスは単味が最も良好であつて, 水蒸気を混合するときはその量と共に抽出率を減少する。水素-水蒸気処理の結果を比較のため併記して示したが, 水素ガスの場合は水蒸気の混合量と共に抽出率を増加し 30~70% にて最大値が見られ, 以後は急速に抽出率を減少する。この減少の曲線は石炭ガス-水蒸気混合ガスの曲線と相似の関係を示し, これより石炭ガスは酸化性ガス, 中性ガスを適度に含有して単味で水素-水蒸気の 50-50%~30-70% 程度の作用を有するもので, これ以上の水蒸気の添加の必要なことが判る。

(3) 抽出率におよぼす加熱条件

a. 加熱速度

加熱に際して所定の温度に到達する迄の加熱の速度が Ni の抽出におよぼす影響を検討し徐熱は急熱に比して効果なく所定温度迄急速に上昇させあるいは所定温度に投入しても同一効果が得られる。この点に関して CARON は laterite type と garnierite type の鉱石を用い比較研究して, NiO→Ni への還元は G-type は徐熱, L-type は徐熱, 急熱何れも良いと報告しているが<sup>2)</sup>, 本実験の結果と一致する。

b. 加熱雰囲気

工業化の場合を考慮し還元温度に到達する迄の雰囲気に関して検討した。Ni 成分は N<sub>2</sub> ガス, 水蒸気のとき非還元ガス中で加熱すれば, 還元に対して幾分安定

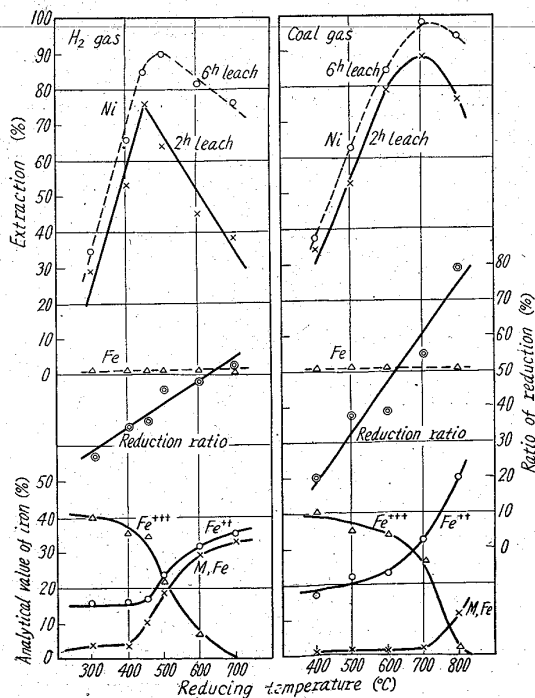


Fig. 1. Effect of reducing temperature.

な型に変化して還元し難くなるが、鉄成分には変化はない。また加熱気を N<sub>2</sub> ガスとしても還元ガスに切替える温度如何では Ni の抽出率は改善される。

酸化焙焼鉱も Ni 抽出には変化なく良好な結果が得られた。

IV. 結 言

以上の結果を要約すればおよそ次のごとくである。

(1) Laterite-type の鉱石は、還元の際して急速加熱を適用しうる。

(2) 加熱の気圏は還元ガスが良いが、中性、弱酸化性ガスでも差支ない。

(3) 酸化焙焼鉱も使用が可能である。

(4) 水素ガスのごとき強還元性ガスによる還元は、Ni の抽出が不良であるが、石炭ガスのごとき弱還元性ガスによる還元は、Ni の抽出が良好である。

(5) (4) 項の理由を実験的に検討して鉄-酸素-水素系平衡図上に最高 Ni 抽出率を示す範囲を求め、還元焙焼の際して金属鉄を作らぬことがアンモニア法の最も重要な点であると論じた。

(6) 還元の際して水蒸気の影響を検討し、石炭ガスに水蒸気を混合すればその量と共に Ni 抽出率を減少することが判る。これによつて、石炭ガスは酸化性、中性ガスを適度に含有し、これ以上の水蒸気の添加の必要はない。

622,341.4:669.243

(52) ラテライトのアンモニア法脱ニッケルの焼鉱冷却について

(ラテライトの完全利用の研究—IV)

熊本大学工学部

62232

工博 松塚 清人・白根義則

Methods of Cooling of Roasted Laterite for Separation of Nickel by Ammonia Leaching.

(Studies on the utilization of laterite—IV)

Dr. Kiyoto MATSUZUKA and Yoshinori SHIRANE.

I. 緒 言

すでに述べたごとく、アンモニア法の第2の問題点は、還元焙焼鉱の冷却法である。還元焙焼鉱は活性がきわ

て強くて、弱酸化気に触れても急速に不活性化として、抽出率を低下する特性がある。したがつて焙焼鉱は、還元終了後直にアンモニア抽出液に投入し、つぎに積極的に空気吹込によつて、液を酸化することが必要である。実験室においては、鉄管中の焼鉱を外部から水冷し、また焼鉱を水中に投入して、急冷することができるが、これを工業的に実施する場合は障害が予想される。

本報告では、かような見地にたつていろいろの処理法を検討するとともに、焼鉱冷却法によつても興味ある結果をえたので、爰に報告する。

II. 実験方法

実験に用いた装置は、第Ⅲ報と同一のものであるが、冷却速度を調節するために、別に移動式加熱炉を整備し千野製電位差計式自動温度調節装置によつて、あらかじめ所定速度にて冷却しつつ、焼鉱をその炉中に引出して冷却する。また急冷の場合は、鉄管の外部から撒水により約 15mn で常温になる。焼鉱の取出に際しての取扱法は第Ⅲ報に準じて行ない、焼鉱が直接空気に触れるのを極力避けるようにした。

III. 実験結果および考察

(1) 冷却法

a. 還元—酸化—再還元法

まづ鉱石を過還元し、次に酸化性ガスをもつて幾分酸化し、最初の還元温度以下の温度で再び還元を行なつて、最初 Ni とともに還元した Fe の相当量を除去するという INCO の特許<sup>3)</sup>を実験検討したが、再還元後は徐冷が可能となるので、焼鉱の冷却が工業的に有利である。しかし焼鉱の酸素吸着による Ni の不働化を防ぐ効果はない。

b. 還元—酸化法

まづ鉱石を還元し、次に酸化性ガスをもつて最初 Ni とともに還元した Fe の大部分を選択的に酸化除去せんとする NICARO の特許<sup>4)</sup>を検討したが、これまた焼鉱の冷却後工業的に有利となるが、酸化の程度および方法に問題がある。

c. 急冷—徐冷法

鉱石を石炭ガスにより還元温度 700°C で 30mn 還元した後、4つの冷却法を試みて Table 1 のごとき結果がえられた。

上の実験結果を考察すると、700°C より 400°C までの温度間に焼鉱の酸化鉄成分の酸化が見られる。これは

Table 1. Cooling methods. (Coal gas at 700°C, 30mn for reduction)

Methods	Constituents of roasted ore (%)				Precipitation of Fe(OH) <sub>3</sub>	Recovery of nickel (%)	Amounts of soluble iron (%)
	T. Fe	M. Fe	Fe <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>			
Slow cool to room temperature	64.20	14.38	44.83	5.00	Strong	44.00	2.49
Rapid cool to room temperature	60.34	3.99	29.49	26.86	Weak	94.48	0.10
Slow cool to 400°C, then rapid cool to room temperature	62.59	12.87	43.18	6.54	Strong	59.67	2.03
Rapid cool to 400°C, then slow cool to room temperature	58.45	3.12	28.86	26.40	Weak	91.33	0.15