

を強化せしめなければ、たとえ団鉄としても高 As のため使用できない。

(8) なお経済的価値については今後検討を加える予定である。

622.34/14:622.788:669.263

(54) ラテライトのペレタイジングを利用する脱クロム

(ラテライトの完全利用の研究—I)

熊本大学工学部

工博 松塚 清人・○白根 義則

Separation of Chromium from Laterite by Means of Pelletizing.

(Studies on the utilization of laterite—I)

Dr. Kiyoto MATUZUKA and Yoshinori SHIRANE.

I. 緒 言

ラテライトは、その豊富なる埋蔵量と鉄分品位高きことにより、有望なる製鉄原料であるが、Cr, Ni を含有するため、その使用が限定されている。著者らは、脱 Cr, Ni を実施してこれを回収するとともに、一方製鉄原料をうる研究に従事したが、ここでは脱 Cr に関する基礎研究の一部について述べる。

ラテライトのソーダ焙焼により、脱 Cr を実施する方法は周知であるが、本法の目的は工業的焙焼、抽出、乾燥の各作業を容易にし、かつ粒度の適切なる溶鉄炉原料をうるために、原料にあらかじめソーダを混合してペレットとするにあつて、ここではそのための基礎資料をうるにある。

II. 試料および実験方法

(1) 試料

実験に供したラテライトは主としてフィリピン産のものであつて、その組成は産地によつて多少相違があるが、Fe 50.0~53.0%, Cr 2.0~3.0%, Ni 0.3~1.0%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5~8.0%, SiO<sub>2</sub> 1.0~4.0%, ig. loss 10.0~12.0%である。

(2) 実験方法

ラテライトからペレットを作るにあたり、あらかじめ原料に炭酸ソーダおよび石灰を添加して、所謂ソーダペレットとして酸化焙焼すれば、鉱石中の Cr 分はクロム酸ソーダに変わるから、出来たペレットを温水抽出すれば、ほとんど Cr を含まぬペレットを得て、製鉄原料になるとともに、一方抽出されたソーダ塩類は重クロム酸ソーダその他のクロム酸塩、アルミナの製造原料になる。

すなわち、まづ原鉄を乾燥して -100 mesh に粉碎し、その 100 g をとつて、炭酸ソーダ、消石灰の所定量および水を良く混合して、extrusion によりペレットを作る。ペレットは Ni 板上に並べて、酸化雰囲気にて 1000 °C ~ 1100 °C で焙焼し、焼成したペレットは直ちに 60 °C ~ 70 °C の温湯に投じて、加熱しつつ攪拌抽出を行なう。抽出液とペレットは分別し、それぞれの Cr を定量して、それらの結果を検討する。抽出を終えたペレット

を 2 m の高さからコンクリート床上に落し、またペレットの端面を研磨して圧縮試験機にかけ、ペレットの強度を検討する。

以上によつてペレタイジングを利用する脱 Cr の工業化に必要と考えられる技術的基礎条件を求めた。

III. 実験結果および考察

まづ、各種の大きさのペレットにつき比較して、酸化反応がよく内部まで浸透している事実を確かめ、大きさを直径 20 mm × 高さ 10 mm 円柱状ペレットに定め、次にペレットの焙焼、抽出条件を予備実験により、焙焼を 1100 °C, 1 h, 抽出を 60 °C 2 h (1 h 毎に新しい液と取替える。) ペレット対水量 1 : 10 (重量比) に定める。

Fig. 1 は、上の規準により実施するとき、原鉄に対する炭酸ソーダと消石灰の添加量が Cr などの抽出におよぼす影響と、抽出を終えたペレットの成分の 1 例を示したものである。Cr の抽出率につき見ると、炭酸ソーダを原鉄の 125% 加えたときの抽出率は 80% 程度であり、同様に炭酸ソーダ 15% のときは 85% を越えるが 90% 以上の抽出率を期待するときは炭酸ソーダを 20% 以上加える必要がある。原鉄の分析値 (T. Fe 50.08%, Cr 2.09%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.52%, SiO<sub>2</sub> 1.93%) によつて、添加炭酸ソーダの当量数を計算すれば、炭酸ソーダ 12.5%, 15%, 20%, 25% は夫々 1.04 当量, 1.24 当量, 1.66 当量, 2.07 当量になる。したがつて炭酸ソーダの Cr 分に対する作用のいちじるしいことが明かである。

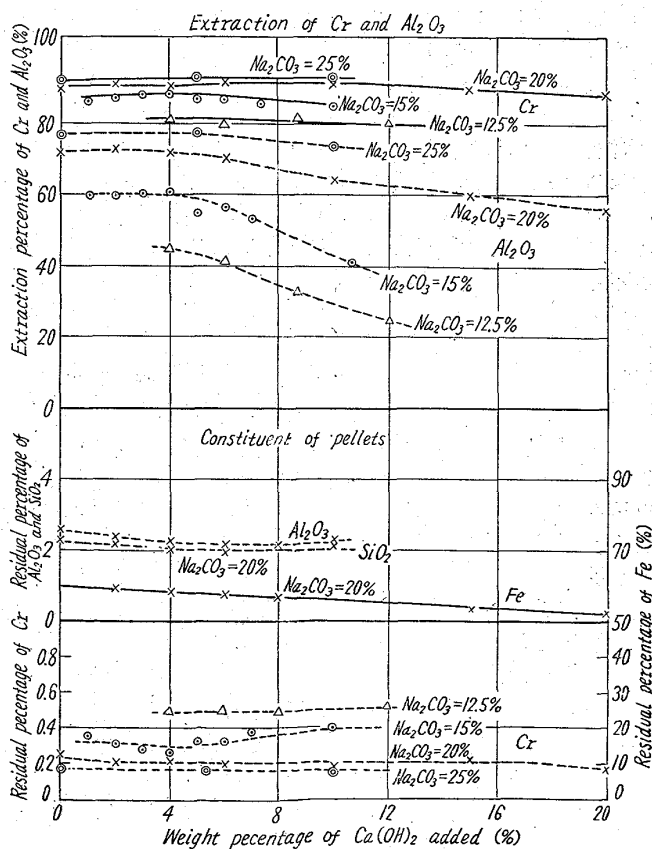


Fig. 1. Extraction of Cr and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and constituent of pellets in soda-pellet process.

Cr に附随して除かれる  $Al_2O_3$  は、炭酸ソーダの添加量に比例して、抽出量を増加する傾向が Cr より顕著である。

次に得られるペレットの成分は、Cr について見ると炭酸ソーダ 12.5%, 15%, 20%, 25% のとき、残留 Cr 量は 0.5%, 0.3~0.4%, 0.2~0.25%, 0.2% 以下となつて、炭酸ソーダの増加とともに Cr が良く除かれていることを示すが、その低減率は炭酸ソーダの増加量に比較して小さくなる。

炭酸ソーダの増加とともに、ペレットの強度が弱くなるから、強度の不足を補うために消石灰を増加したり、混合を変える必要がある場合もある。抽出率だけで一方的に炭酸ソーダ、消石灰の添加量を決定することは実際的でない。ペレットの強度におよぼす消石灰添加量の影響について研究したが、一般に強度とクロム抽出率の観点から、適当なる消石灰の添加量は、炭酸ソーダ添加量の 1/4~1/2 と考えられる。

以上の実際結果から、工業化に必要と考えられる技術的基礎条件について述べたいとおもう。

#### IV. ペレットの残留クロム

以上の実験結果は、Cr の抽出に重点を置き結果の判定はすべて抽出 Cr の全量あるいはペレットに残留する Cr の全量であつた。ここではペレットに残留する Cr の性状を追究し、抽出率向上の手段を見出さんとした。この目的を以て実施せる方法は、焼成ペレットから所定の方法でクロム酸ソーダを抽出した後、ペレットを粉碎してこの内部にふくまれる全 Cr 成分を、水溶性、酸溶性、不溶性の3種の成分に分類してそれぞれの量を求め、それらの示性値によつて焙焼条件を再検討するものである。

水溶性 Cr とは、クロム酸ソーダの Cr であつて鉱粒の間に包みこまれ、粉碎とともに溶解されるものである。

酸溶性 Cr とは水溶性成分を除去したる後、12N HCl に溶解したものである。

不溶性 Cr とは、12N HCl にも不溶であつて、おそらく炭酸ソーダと作用する機会をもたなかつたものか、あるいは作用しがたいクロマイト Cr と推定される。

Fig. 2 は、上の方針をもつて実施せる実験結果の一例を示すものである。Cr の3成分中不溶性 Cr は、750°C までいじりしい変化は見られないが、800°C 以上となれば炭酸ソーダと作用しはじめ、1050~1100°C にてその作用を略完了するものと思われる。水溶性 Cr は、抽出時間の延長により完全に除去出来る性質のものであつて、3成分中最も問題となるのは酸溶性 Cr である。元来ラテライトにも酸溶性と不溶性の Cr が見られ(原鉱分析値、酸溶性 1.3%, 不溶性 0.79%) 不溶性の成分はクロマイトであるが、酸溶性成分の鉱物組成は明かではなく、Cr の珪酸塩またはその他の塩類と言われる。これは比較的低温でアルカリに作用するが、850°C ~ 900°C にて作用を停止し以後は少しく増加の傾向を示している。

3成分の量に大きく影響する因子は焙焼温度であつて、ペレットの残留 Cr を最低ならしむる最適焙焼温度は、1050°C であると言える。

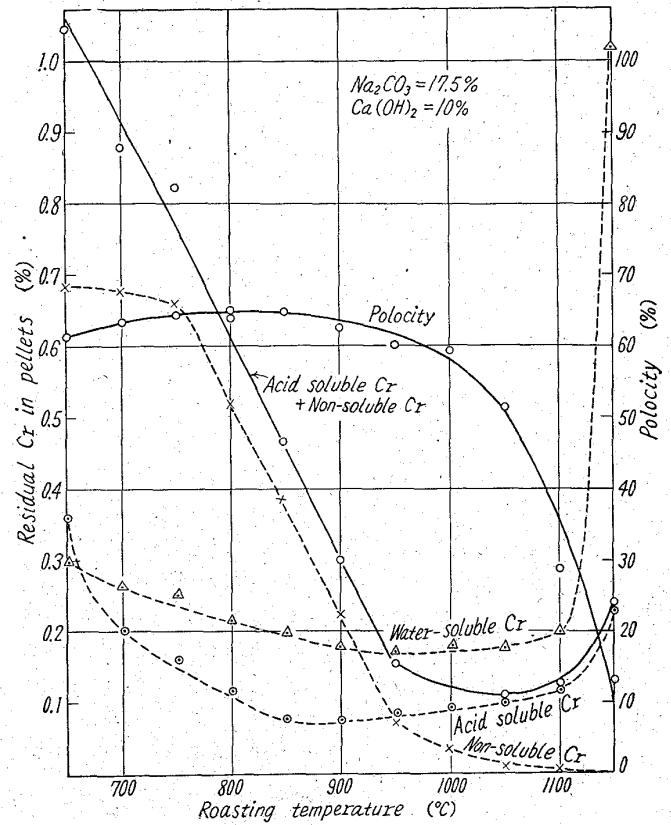


Fig. 2. Effect of roasting temperature on residual Cr in pellets.

#### V. 石灰の影響

Ⅲ項にてのべたごとく、ペレットに消石灰を添加すれば、強度を増すが抽出率を減ずる欠点がある。ペレットに必要な強度を与るとともに、抽出率を減少させず、かつ抽出時間を短縮させることは、工業的に重要であると思う。

抽出率と強度を同時に満足する方法として cylindrical pellets の中心に孔を貫通させた holed pellets を作れば、抽出時間を短縮することが出来る。

また炭酸石灰は焙焼に際して  $CO_2$  を発生して気孔度を増し、抽出率を増大させる性質があり、ペレットに残留する酸溶性と不溶性の Cr に対する影響は、消石灰と略同一であるが、水溶性 Cr をいじりしく減少する効果がある。唯この添加により強度が減ることが欠点である。

ペレットに所要の強度と抽出率を同時に要求する場合消石灰と炭酸石灰を適当に混合添加することによつて、その目的を達しようと考えられるので、かかる見地になつて石灰の影響を検討した結果を述べる。

#### IV. 結 言

(1) ラテライトの脱クロムのためのソーダ焙焼を、容易かつ経済的にするため、原料にソーダを混合してペレットとする方法を考案し、その基礎実験を行なつて工業化のための技術的基礎条件をえた。

(2) ペレットに残留する Cr を、水溶性、酸溶性、不溶性の3種に分類し、それらの示性値により焙焼条件を検討した。その結果最適焙焼温度は、1050°C であつ

た。

(3) ペレットの消石灰の一部を炭酸石灰で置き換えるときは、Cr の抽出率を増大し、抽出時間を短縮し、ペレットに所要の強度を与へ、焙焼温度許容領域を拡大して、作業を容易にする。この添加作業は、極めて簡単であるから工業的に有利な方法であると思われる。

622.38 / 0.14 : 669.243.27  
P. 431 ~ 432

(55) ラテライトの稀薄亜硫酸水による脱ニッケル

(ラテライトの完全利用の研究—II)

熊本大学工学部

工博 松塚 清人・工博○桃崎順二郎

Separation of Nickel from Laterite with Dilute Aqueous SO<sub>2</sub> Solution.

(Studies on the utilization of laterite—II)

Dr. Kiyoto MATUZUKA  
and Dr. Junjiro MOMOSAKI.

I. 緒言

本研究はラテライトを還元焙焼して、Ni 成分を金属 Ni とし、酸化鉄をマグネタイトまで還元し、これを稀薄亜硫酸水溶液で処理して、Ni を抽出し、残渣を製鉄原料とする方法について検討したものである。

ラテライト還元鉱を稀薄亜硫酸水 (1~3%) で処理すると、Ni は硫酸抽出などに見られないいちじるしい優先浸出性と高い抽出率を示すので、ラテライトの処理法としては、かなり期待のもてる方法である。

しかしながら、浸出に際して、なお、10%前後の鉄が Ni とともに浸出溶解するので、亜硫酸抽出液の脱鉄という問題も、本抽出法の重要な位置を占めている。

本報告では種々の抽出実験とともに、抽出液の脱鉄処理についても興味ある結果をえたので、これらについて報告する。

II. 抽出実験

抽出については、亜硫酸濃度、抽出時間、パルプ濃度などについて検討したが、例えば Fig. 1 はスリガオ還元鉱の抽出率と亜硫酸濃との関係を示す。

結局、ラテライト還元鉱の亜硫酸抽出特性として、Ni は、低亜硫酸濃度において、常温でかつ短時間に、高い抽出率で抽出される特長をもっているが、一方、種々の抽出条件においても、鉄が 10% 前後抽出される。

III. 抽出液の脱鉄処理実験

(i) 空気酸化による脱硫、脱鉄

この方法は抽出液を 70~90°C に加温して空気吹込みを行なう方法である。抽出液中に存在する鉄は主として亜硫酸第一鉄の形であるが、これに空気吹込みを行なつて酸化すると、鉄は酸化されて亜硫酸第二鉄となり、褐色を帯びてくる。この場合、溶液を加温状態にして空気吹込みを行なうと、亜硫酸第二鉄は SO<sub>2</sub> を放ちながら分解して、塩基性硫酸鉄と沈澱する。

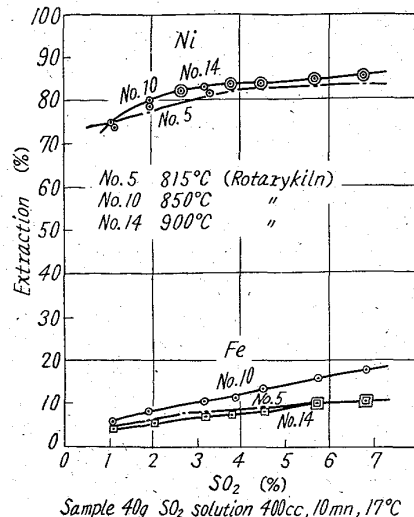
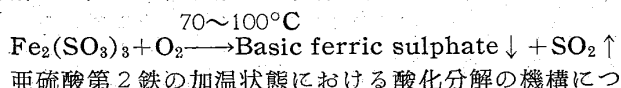


Fig. 1. Effect of concentration of SO<sub>2</sub>.

いては不明であるが、KÖNE<sup>1)</sup>らによると、ferric octoxysulphite 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>·7H<sub>2</sub>O が形成されることを報告している。本実験で得た沈澱鉄の分析組成も大体これに近いことが認められた。

この空気酸化によつて、浸出液は脱鉄と脱硫を受けることになるが、この処理で SO<sub>2</sub> が分離出来ることは、SO<sub>2</sub> の回収が出来るのみならず、次の加酸化の行程で、溶液の酸濃度の増大を防止する効果をも持っている。

この空気酸化の 1 例を Fig. 2 に示した。

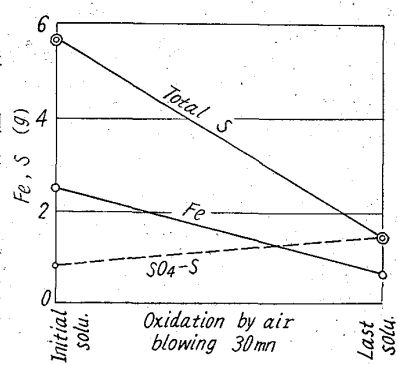


Fig. 2. Removal of Fe and S by air flowing.

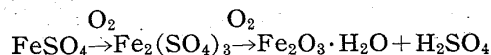
これより、抽出液の空気酸化によつて、脱鉄率 50%、脱硫率 80% 程度が可能である。

(ii) 加圧酸化による脱鉄

空気酸化により脱硫、脱鉄した抽出液中には、なお、鉄が 1g/l 程度存在するので、この液をオートクレーブ中で加圧酸化沈澱させ、その脱鉄効果を検討した。

硫酸鉄溶液の加圧酸化については、K. A. KOBE<sup>2)</sup>、向山幹夫<sup>3)</sup>らの研究があるが、いずれも Fe<sup>++</sup>→Fe<sup>+++</sup>への酸化は困難であり、高温高圧で、しかもかなりの時間をかけて起ると述べており、かつ溶液の硫酸濃度の増大とともに酸化率が急激に低下することを報告している。

この加圧による酸化沈澱法は、良く知られているように、一定の酸素分圧の下で加圧して行くと、



の反応の下に鉄が沈澱する。この沈澱鉄は hydrated oxide で、非常に煩過しやすい性質のものである。一方 Ni は溶液中に残存するので、これより鉄と Ni, Co と