

Partial pressure of O<sub>2</sub> 5 kg/cm<sup>2</sup>, 2h  
Fig. 3. Removal of Fe by pressure-precipitation.

の分離が可能になってくる。

本実験における加圧酸化の一例を Fig. 3 に示したが、全圧 20 kg/cm<sup>2</sup> で 0.06 g/l となり、一方 Ni は処理圧力の増加とともにわずかに減少の傾向を示している。この場合、空気酸化を行なった液と行なわない液の加圧酸化による脱鉄効果を比較すると、両者にはかなりの差があらわれ、空気酸化を行なった液がいちじるしい脱鉄効果を示す。これは、空気酸化による脱流によつて、溶液中の total S が減少し、加圧処理における流酸生成量が少いことによるものと思われる。

IV. 結 言

ラテライトを還元焙焼して稀薄亜硫酸水 (1%~3%) により Ni を抽出する実験を実施したが、この場合常温で極めて短時間に抽出される点は、この方法の長所であるが、種々の抽出条件においても、鉄が 10% 前後抽出されるのは欠点である。

したがつて抽出液からの脱鉄が重要となるが、この目的のために、最後の加圧酸化による最終脱鉄の前に、空気吹込みによる中間酸化の方法を考案した。

この方法は抽出液を 70~90°C に加温して、空気を吹込む簡単な方法であるが、脱鉄率 50%、脱硫率 80% にもおよび、この方法を実施した液を加圧酸化すれば、容易に脱鉄を実施出来た。

文 献

- 1) J. W. MELLOR: Inorg. Theor. Chem. vol. X 1930
- 2) K. A. KOBE: Ind. Eng. Chem. vol. I 37, I, 1945
- 3) 向山幹夫: 鉄と鋼, 第 29 年, 第 4 号

(56) 含ニッケル鉄鉱石の選択塩化焙焼について

八幡製鉄所技術研究所

石光章利・古井健夫・諏訪 章

On Selective Chlorination of Nickel-Bearing Iron Ore.

Akitoshi ISHIMITU, Takeo FURUI and Akira SUWA.

I. 緒 言

酸化物あるいは珪酸塩の形で 1% 前後の Ni を含む鉄鉱石から、Ni を分離する方法の一つに選択塩化焙焼法がある<sup>1)</sup>。この方法は Fe と Ni それぞれの酸化物の塩素に対する親和力の差、並びに塩化ニッケルが高温で気化する性質を利用して、Ni のみを気化分離するものである。すなわち F. D. RICHARDSON<sup>2)</sup> および H. H. KELLOGE<sup>3)</sup> の Fe と Ni に関する酸化物および塩化物生成の標準エネルギー曲線から、それぞれの酸化物から塩化物生成の際のそれ

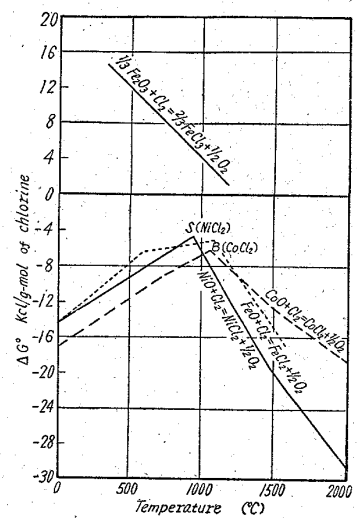
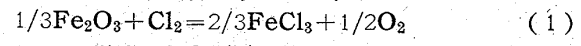
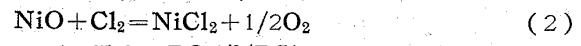


Fig. 1. Standard free energies of formation of metal chlorides from metal oxides as a function of temperature.

を求めると Fig. 1 のごとくで、NiO から NiCl<sub>2</sub> の生成と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から FeCl<sub>3</sub> の場合とはかなりの差が認められる。図より NiCl<sub>2</sub> の昇華点 973°C 直上の 1000°C における平衡恒数を求めると、

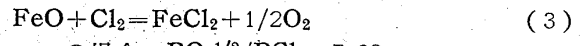


の場合  $\text{PO}_2^{1/2}/\text{PCl}_2 = 0.206$



の場合  $\text{PO}_2^{1/2}/\text{PCl}_2 = 12.80$

また参考までに



の場合  $\text{PO}_2^{1/2}/\text{PCl}_2 = 7.80$

となる。すなわち 1000°C において Fe よりも Ni が塩化されやすく、また FeO よりも Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が塩化され難いことを示している。またおのおのの平衡雰囲気はその他のガスを考慮しないものとすれば (1) 式で Cl<sub>2</sub> 96%、O<sub>2</sub> 4%、(2) 式で Cl<sub>2</sub> 7.5%、O<sub>2</sub> 92.5%、(3) 式で Cl<sub>2</sub> 12%、O<sub>2</sub> 88% となり、Cl<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> 混合気中のそれぞれの分圧を適当なものとするによつて Ni のみを選択的に塩化・気化せしめ、鉄から分離することが出来るはずである。

もつとも試料とした Ni・Cr 含鉄鉱石中の Fe は大部分水酸化鉄の形態であるが、磁鉄鉱、赤鉄鉱またクロム鉄鉱なども存在し、Ni 鉱物は確認していないが酸化物および珪酸塩の形で含まれるものと考えられる。この

ような複雑な組成の鉱石に対して、前記の化学式から求めた考察では全てを満足させることは出来ないであろう。そこで上記の考察がどの程度妥当なものであるかを調査し、あわせて南方産試料に対する選択塩化焙焼条件と効果を求める目的で、基礎実験並びに簡単な流動焙焼実験を行なった。

### II. 実験方法

ボート実験は 60 mesh 以下に粉碎し、120°C で乾燥した比島産含 Ni・Cr 鉄鉱石 (T.Fe 52.93%, Ni 1.132%) 2g を磁製ボートに採り、小型管状電気炉を有する焙焼試験装置で行なった。常温より所定温度までの速度を 100°C/15mn とし、この間脱酸 N<sub>2</sub> ガスを通じ、昇温後切換えて、Cl<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> をおのおのボンベより流量計を経て所定割合で炉内に送入了。焙焼終了後はふたたび N<sub>2</sub> に切換えて冷却し、試料を秤量し分析に供した。なお、混合ガスの流量は 800cc/mn で、排気は苛性ソーダ吸収瓶を通し、未反応の Cl<sub>2</sub> などを吸収させた。

また流動焙焼の実験装置は内径 90mm、長さ 1.500mm の鋼管を用い、そのほぼ中央部に径 2mm の小孔を多数有するプレートを設け、これに径 20mm φ のオーバーフローパイプを取付けたもので、炉体の加熱はエレマ電気炉で行なった。

### III. 実験結果および考察

加熱雰囲気の影響: Fig. 2 は 1000°C、3h の一定条件下で、Cl<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の混合比を 0~100% まで変化させた際の Fe、Ni 気化率の影響を求めたものである。

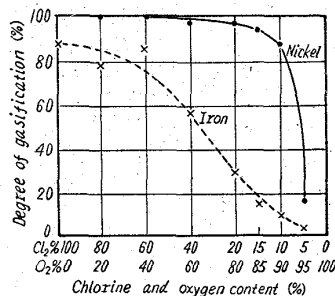


Fig. 2. Effects of atmosphere on gasification of nickel and iron by chlorination.

で、Fe と Ni の最も高い分離を示した。また Cl<sub>2</sub> 10% 以下では Ni 気化率は急減している。以上は前述の NiO + Cl<sub>2</sub> = NiCl<sub>2</sub> + 1/2O<sub>2</sub> の 1000°C における平衡雰囲気と良く一致する。もつとも Fe は大部分が Fe<sup>II</sup> で存在するにかかわらず、Cl<sub>2</sub> の減少後もかなりの塩化が認められ、試料中の Fe の塩化は前記の反応式のみでは表現出来ない模様である。

加熱温度の影響: Fig. 3 に温度と NiCl<sub>2</sub> 蒸気圧並びに Cl<sub>2</sub> 15% O<sub>2</sub> 85% の際の加熱温度と Fe、Ni 気化率との関係を示した。

試料中の Ni の気化は 700~800°C から徐々に行なわれ、NiCl<sub>2</sub> の蒸気圧が 1 気圧以上となる 1000°C で 95% 以上に達し、ほぼ塩化を完了している。気化する Ni 化合物の確認は行なっていないが、実験データなどから NiCl<sub>2</sub> と推測される。

一方 Fe の塩化は 900°C から 1100°C まで温度とともに増加する。したがって本法においては、この雰囲気中で 1000°C 前後が適当である。

焙焼時間並びに CO<sub>2</sub> 添加雰囲気の影響: 仮に工業的規模で選択塩化焙焼を行なう場合には、Cl<sub>2</sub> に空気を混合して間接加熱を行なうとか、あるいは過剰空気による燃焼ガスに Cl<sub>2</sub> を混じて直接用いるなどいくつかの方法が考えられるが、その際ガス中には CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> などが混入することになる。そこで CO<sub>2</sub> の影響について焙焼時間とともに検討を加えた。

Fig. 4 は Cl<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> = 15:85 を基準とし、これに雰囲気中 CO<sub>2</sub> を 0~50% 加え、1000°C で焙焼したものである。Ni 気化率はいつれの雰囲気でも 95% 程度が限度であり、CO<sub>2</sub> の増大はこの Ni 気化曲線が平衡に達するまでの時間を延引する。

要するに CO<sub>2</sub> 添加による Cl<sub>2</sub> および O<sub>2</sub> 分圧の低下は単に Ni 化塩の反応速度に影響する模様である。Fe についても同様のことがいえるが、本実験範囲内では気化曲線は平衡に達しなかつた。

小型流動焙焼装置による選択塩化焙焼: 以上の結果 1000°C で Cl<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> = 10~15:90~85 の雰囲気中で Ni 気化率がほぼ平衡に達するまでの時間焙焼することが望ましく、CO<sub>2</sub> 添加は焙焼時間の延長をもたらし得ることが判つた。

流動焙焼実験では Cl<sub>2</sub> と空気で Cl<sub>2</sub> 2%, O<sub>2</sub> 20.5% N<sub>2</sub> 77.5% の雰囲気となし、プレート直上の温度を 1000~1030°C に保ち、混合ガス流量 30 NI/mn で 1 回の試料量を 600g として間湯操作により焙焼時間の影響を調査した。実験結果を Fig. 5 (図略) に示す。焼鉱中の Ni 量は 60 分以上の焙焼で 0.15% に低下し、Ni 分離率は 90% であつた。しかし over-flow の歩留は 50~60% で試料の均熱減量および気化物を考慮しても試料中 25~30% のものが carry over として炉外に飛散している。これらは cyclone によつて大部分捕集されるものの Ni 含有量はほとんど低下していない。

over-flow と carry-over の粒度は前者が +100 mesh 82.5%, -150 mesh 2.0% に対して後者は +100 mesh 4%, -150 mesh 70.8% で 150 mesh を境として粒度分布が分れており、あらかじめ装入鉱石を整粒するか、あるいは carry over を再焙焼する必要がある。

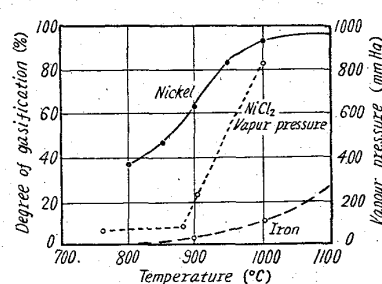


Fig. 3. Relation between heating temperature vs. degree of gasification of nickel and iron, and vapour pressure of nickel chloride.

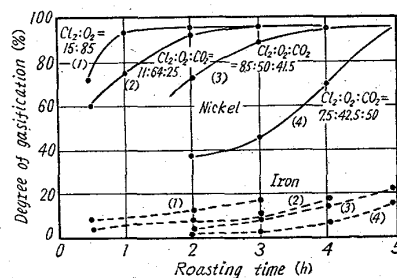


Fig. 4. Effects of roasting time and gas composition on gasification of nickel and iron by chlorination.

IV. 結 言

比島産の含 Ni-Cr 鉄鉱石の選択塩化焙焼による Ni の気化分離について実験を行ない、NiCl<sub>2</sub> の昇華点直上 1000°C の前後で、Cl<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 10~15 : 90~85 の雰囲気下にて焙焼することにより 90% 以上の Ni 分離率と鉄収率の得られることが判つた。

CO<sub>2</sub> または N<sub>2</sub> の存在による Cl<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> 濃度の低下による Ni 気化率の減少は焙焼時間の延長によつて補なうことが出来る。また Ni 気化の傾向は熱力学的計算から求めたものと良く一致した。もつとも Fe は組成が複雑なためか、O<sub>2</sub> 分圧の高い処でもかなりの気化が行なわれ必ずしも一致していない。

文 献

- 1) H. H. VAUGHAN: U. S. Patent 2,797,455 June. 25, 1957
- 2) F. D. RICHARDSON & J. H. E. JEFFES J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 160 (1948), 261
- 3) H. H. KELLOGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 191(1951), 137

622.391.14:669.243

(57) 硫酸化焙焼法によるラテライト 鉱石の脱ニッケルの研究

八幡製鉄 工博○谷 村 潤  
九州大学工学部 P. 434~435  
工博 伊藤 尚・工博 八木貞之助  
帝国製鉄安浦工場 大 守 明  
九州大学工学部 桑野 禄郎・溝口 数一

Research on Nickel Leaching from Laterite Ore by Sulphation Roasting.

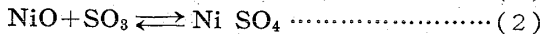
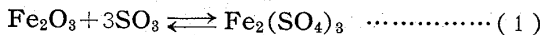
Dr. Hiromu TANIMURA, Dr. Hisashi ITOH,  
Dr. Teinosuke YAGI, Akira OOMORI,  
Rokuro KUWANO and Kazuichi MIZOGUCHI.

I. 緒 言

ラテライトを鉄資源として利用するためにはまずこれに含まれる少量のニッケルを鉱石の状態では分離除去するのが最良の方法である。筆者らは研究班を組織し約 8 年この研究を進めて来た。湿式と乾式の両方法を研究して来たが現在これを発表する段階に来了ので今回は硫酸化焙焼によりニッケルを除去する方法に関する基本条件につき第 1 報として報告する。

II. 硫酸化焙焼法の原理

ラテライト中の Ni と Fe は主として酸化物の形で存在する。これに硫酸を加えて焼くと



のような反応で各々が硫酸塩となり、これは高温では分解して酸化物となる。この反応の分解圧については WILLARD, FOWLER 等の Fig. 1 の関係図がある。この図からわかることは Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の方は NiSO<sub>4</sub> よりも高温で不安定であるから焙焼温度や時間を適当にとるならば Ni だけが NiSO<sub>4</sub> の形となり Fe の方は酸化物となるのでこれを水か、または適当に弱い酸性水溶液で

浸出すれば Ni は溶液に抽出せられ Fe は残渣に鉱石のまま残り Ni の分離が出来る。

III. 実験方法

この研究には各地産出のラテライトを用いたが本報告の実験には主としてフィリッピンのおモンホン産の鉱石を用いた。その成分は Fe 48.4%, Cr 2.12%, Ni 0.41% であつた。鉱石はまず 200 メッシュに砕いて粒を揃え 110~120°C に乾燥しデシケーターに保存してから使用する。

基礎実験では初め試料 10g に水 4cc と濃硫酸を一定量 (0.5~4cc) を加えて磁製ルツボに入れ堅型電気中で焙焼をした。焙焼後の鉱石は水または 1% の硫酸水で煮沸して浸出した。浸出液と残渣を分別してから液と残渣試料それぞれの Ni, Cr, Fe の分析を行ない Ni と Fe の除去率を求めた。

次に横型電気炉で密封した耐火管内の磁性ボートに試料 5mm 厚さに入れ亜硫酸ガスと空気を送つて焙焼する実験を行ないつづいて小型廻転炉、小型流動焙焼炉でも試験を行なつたが今回は基礎実験結果のみについて述べる。

IV. 硫酸化焙焼の諸条件について

硫酸化焙焼をラテライトに適用して見ると中々理論のようにはいかない。ニッケルの抽出率(除去率)を高くしようとすると鉄の溶出(除去率)が多くなり利用すべき残渣鉱石の Fe の歩留りが悪くなる。硫酸化焙焼法の研究目的としてはまずいかにして Ni の除去率を高く Fe の除去率を低くするかということである。

まず最適の焙焼温度が何度かということこれは他の諸条件が関連してくるし、またラテライトの種類によつても変化して単純ではないが大体として 500~600°C の間に Ni の除去率の高いところがある。これより温度が高くなれば Fig. 1 の理論が示すように Ni の除去率が悪くなる。一方 Fe の方からいえば焙焼温度が低いと FeSO<sub>4</sub> の形のものが残るので溶出し易い。したがつて焙焼温度が高い方が望ましい。ラテライトに添加物を加えない条件で実験すると Fe の除去率は 600°C 以上でいちじるしく少くなる。

その実験結果の 1 例を Table 1 に示す。

焙焼のとき加える硫酸量が多くなれば Ni の除去率が高くなるが Fe の除去率も高い。Table 2 に 1 例を示す。

Ni の除去率を高くし一方 Fe の除去率を抑制する手段として考えられる方法は適当な塩類を加えることである。焙焼温度を 600°C に一定し硫酸量 2cc/10g ore, 浸出液 1% 稀硫酸の一定条件で各種添加剤を加えた場合の Ni, Fe の除去率の 1 例を示すと Table 3 のごとくなる。

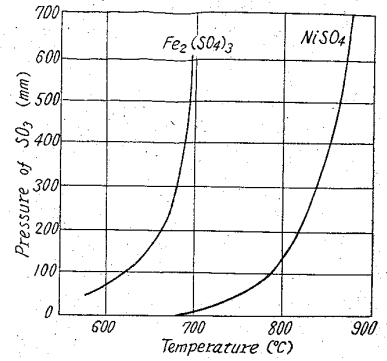


Fig. 1. Decomposition pressure of iron and nickel sulphate.