

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、NiCl₂ の昇華点直上 1000°C の前後で、Cl₂ : O₂ = 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。

CO₂ または N₂ の存在による Cl₂ と O₂ 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、O₂ 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.

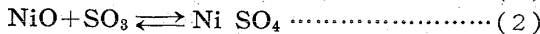
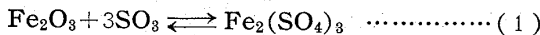
Dr. Hiromu TANIMURA, Dr. Hisashi ITOH,
Dr. Teinosuke YAGI, Akira OOMORI,
Rokuro KUWANO and Kazuichi MIZOGUCHI.

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から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 Fe₂(SO₄)₃ の方は NiSO₄ 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 NiSO₄ 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 FeSO₄ 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。

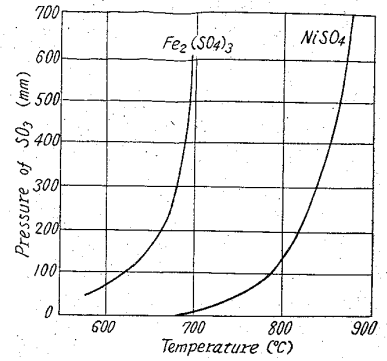


Fig. 1. Decomposition pressure of iron and nickel sulphate.

Table 1. Roasting temperature and percentage of extraction.

Roasting temperature °C	Extraction % of Ni	Extraction % of Fe
400	56.8	13.7
450	46.0	14.0
500	55.9	16.2
550	61.1	10.2
600	46.5	1.5

Remarks: Roasting time: 2h. Amount of conc. H_2SO_4 : 2cc/10^g ore. Leaching solution: 1% H_2SO_4 .

Table 2. Amount of H_2SO_4 and percentage of extraction.

Roasting temperature	Amount of H_2SO_4 cc/10g ore	Extraction % of Ni	Extraction % of Fe
600°C	0.5	26.8	14.3
〃	1.0	26.8	9.1
〃	2.0	51.2	10.0
〃	4.0	73.2	15.7

Table 3. Influence of some salt addition on the percentage of extraction.

Roasting temperature	Amount of salt added g/10 ^g ore	Extraction % of Ni	Extraction % of Fe
600°C	NaCl 1	68.3	4.6
〃	CaCl ₂ 1	61.0	12.8
〃	MgCl ₂ 1	70.7	12.8
〃	Na ₂ SO ₄ 1	78.1	8.8

これらの結果を見ると塩類の添加は Ni の除去率を上げるのに確かに有効である。Fe の除去率は促進されるものとしからざるものがある。塩類のうちで、芒硝は最も有効でしかも Fe の除去率を抑制する。価格も安いので最も利用価値があると考えられる。K₂SO₄ も芒硝に似て有効であるが経済的に見て利用出来ない。

今芒硝を鉱石の 10% 加えて焙焼温度を変化した場合の Ni, Fe の除去率の成績の 1 例を示すと Table 4 のごとくで Table 1 の添加剤無しの場合に比べて Ni の除去率が高いことが分る。

今一つの有効な手段は硫酸化焙焼に先だち予備焙焼を行うことである。この予備焙焼を空気中で行なう代りに水蒸気を通して行なうとある種のラテライトに対しては Ni の除去率がいちじるしく上昇した。Table 5 にオモンホン産ラテライトに対し予備焙焼の効果の 1 例を示す。

V. 亜硫酸ガスによる焙焼

硫酸化焙焼を工業的に行なつた場合に鉱石に硫酸を混合するよりも SO₂ ガスを空気とともに焙焼炉に送り込む方が操業上からもまた経済上にも有利と考えられるので次の段階としてガスによる硫酸化焙焼法の研究を行なつた。

Table 4. Influence of roasting temperature on the percentage of extraction, in the case of Na₂SO₄ addition.

Roasting temperature	Roasting time hrs	Amount of Na ₂ SO ₄ added %	Extraction % of Ni	Extraction % of Fe
400	7	10	62.2	13.7
500	〃	〃	79.5	15.9
525	〃	〃	75.6	15.4
550	〃	〃	80.4	13.9
575	〃	〃	80.4	12.5
600	〃	〃	78.1	8.8
700	〃	〃	37.2	0.6
800	〃	〃	18.6	0.8

Table 5. Effect of pre-roasting on the percentage of extraction.

Pre-roasting			Sulphate roasting		Extraction % of Ni	Extraction % of Fe
Atmosphere	Temp. °C	Time mn	Temp °C	Time mn		
air	700°	30	550°	7	70.7	12.0
〃	800	〃	〃	〃	85.4	13.5
〃	900	〃	〃	〃	80.4	15.3
Steam	700	〃	〃	〃	92.7	13.1
〃	800	〃	〃	〃	97.5	12.7
〃	900	〃	〃	〃	95.2	14.0
〃	700	〃	570°	〃	90.3	8.0
〃	800	〃	〃	〃	100	7.9
〃	900	〃	〃	〃	97.5	7.8

Remarks: H_2SO_4 used 1 cc/5 g ore, Na₂SO₄ added 10%.

SO₂ を空気中の O₂ と混合して SO₂ に酸化するためには一般に触媒が使われる。ところがラテライトの焙焼の場合には酸化似自身が触媒作用をするので単に SO₂ と O₂ とを通じて焼くだけ硫酸化焙焼の目的が達せられる。筆者等は SO₂ ガス焙焼の場合にも焙焼温度、時、芒硝添加の効果、予備焙焼の影響等につき広汎な研究を行つた。その結果さきの基本条件の研究で得た結果に近いものを得た。

VI. 結 果

ラテライトに含まれる Ni は硫酸化焙焼法によりその Ni の 70% 以上を除去し得ることを知つた。しかしこの場合ラテライト中の Fe の溶出を抑制する必要がある。本研究はこれらの関係を明かにした。