

a) Magnetic products, Pyrrohotite : 10%
 b) Magnetic products, Pyrrohotite : 10%
 c) Magnetic products, Pyrrohotite : 10% or 5%
 d) Non-magnetic products, Pyrrohotite : 10% or 5%
 Py : Pyrrohotite addition % Ch : Charcoal addition %

Fig. 5. Results of X-ray analysis of products separated by test 3.

ピロタイト 10% 添加で、木炭を十分添加し 900~1200°C で焙焼すればラテライトから 75~91% の Fe 実収率で 0.04~0.05% の Ni 品位の鉄精鉱がえられた。ただし、これには 2~3% の S が残留している。これが塊成化の工程で除去されるならば製鉄原料として利用しうるであろう。一方、ニッケル精鉱の Ni 品位は 3.8~9.9%, Fe 75~65% でフェロニッケルとともかなりの量の Wüstite を含有する以外には、不純物がほとんどないから特殊鋼の原料として期待し得るものと考ええる。

669.046.423
 669.243:669.263:622.341.14
 (42) 含クロム・ニッケル鉄鉱石の
 選択塩化焙焼について

金属材料技術研究所 No. 6420K
 工博 郡司 好喜・石塚 隆一

On Selective Chlorination of the Iron Ores Containing Chromium and Nickel.

Dr. Kōki GUNJI and Ryūichi ISHIZUKA.

I. 緒 言

少量の Cr および Ni を含む、いわゆるラテライト鉱を鉄鉱石として利用しようとする試みは従来数多く行なわれており、塩化焙焼による脱ニッケルの研究も 2, 3 見られる¹⁾²⁾。この方法は Fe および Ni の塩素に対する親和力の差とおのおの塩化物の蒸気圧の差を利用するものであるが、現在までの研究では Fe の塩化も相当認められ工業的方法としては適宜でないといわれている。

本研究は 2, 3 のラテライトの塩化試験を行なうとともに、Fe の塩化を阻止するための中間焙焼の意味においても 2, 3 の試みを行なつたものである。

Fe および Ni の酸化物から生成する塩化物は FeCl₂,

Table 1 Standard free energies and theoretical gas ratio on the chlorination of various oxides.

Reaction	Standard Free energy (cal)				Cl ₂ (vol %) in PO ₂ +Pcl ₂ =latm			
	800°C	900°C	1000°C	1100°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
FeO _(s) +Cl ₂ =FeCl _{2(l)} +1/2O ₂	-6110	-6080	-6060	—	5.53	7.08	8.72	—
FeO _(s) +Cl ₂ =FeCl _{2(g)} +1/2O ₂	—	—	—	-7730	—	—	—	5.71
2/3FeO _(s) +Cl ₂ =2/3FeCl _{3(g)} +1/3O ₂	-5330	-5820	-6320	-6820	8.05	8.05	8.05	8.05
2/9Fe ₃ O _{4(s)} +Cl ₂ =2/3FeCl _{3(g)} +4/9O ₂	+4130	+2970	+1810	+640	98.8	94.8	85.7	71.9
1/3Fe ₂ O _{3(s)} +Cl ₂ =2/3FeCl _{3(g)} +1/2O ₂	+6750	+5220	+3680	+2150	99.7	98.8	95.0	85.1
NiO _(s) +Cl ₂ =NiCl _{2(s)} +1/2O ₂	-6550	-5800	—	—	4.53	7.96	—	—
NiO _(s) +Cl ₂ =NiCl _{2(g)} +1/2O ₂	—	—	-5580	-8580	—	—	10.41	4.21

FeCl₃ および NiCl₂ であるが、沸点および昇華温度はおのおの、319°C、1026°C および 970°C と知られている。すなわち、1000°C 前後の塩化によつて生成する塩化物は Fe、Ni のいずれも非常に揮発しやすく、原鉱石から直ちに分離されるものと推定される。

一方各酸化物の塩化に関する自由エネルギーは酸化物および塩化物の生成自由エネルギー³⁾⁴⁾⁵⁾から計算できるので、これを用いて各温度の PO₂+Pcl₂=1 における Pcl₂ と PO₂ の平衡組成を求めると Table 1 のようになる。

Table 1 の数値はこれらの反応を直接測定したものでないし、さらに組合せに用いる熱力学的数値はその測定者によつて相当の相異がある。したがつて得られた平衡ガスが必ずしも正確なものでないことは当然である。塩化物の揮発除去に必要な温度として 1000°C 前後を想定し各酸化物の反応性を推定すると、Fe₂O₃、Fe₃O₄ は非常に塩化しがたい反面、FeO、NiO は Cl₂ 約 10% の混合ガスによつて容易に塩化できることが明らかである一方、ラテライト鉱中の Fe は大部分が水酸化鉄であり、Ni は大体 NiO として存在すると推定されているので、温度 1000°C 付近では上記の反応に近い経過で塩化が進行すると推測される。

また固体塩化物による焙焼についても 2, 3 実験を行ないその可能性について検討した。

II. 実験方法

実験に供した含クロム・ニッケル鉄鉱石は L-G (日本, 神宝産), L-N (ニューカレドニア産) および L-I (インドネシア産) の各鉱石でこれらを 100 mesh 以下に粉砕し、600°C 前後で焙焼したものとまた L-G 鉱については 250°C で乾燥したもの (L-G') とを用いた。その主成分は L-G 鉱, T・Fe 46.6% (43.7%), Ni 1.62% (1.42%), L-N 鉱, T・Fe 59.7%, Ni 0.63%, L-I 鉱, T・Fe 55.3%, Ni 0.22% である。また、FeO、Fe₃O₄ および L-G' 鉱還元試料 (L-G'') は、希望組成の CO-CO₂ 混合ガスにより試薬 Fe₂O₃ および L-G 鉱をそれぞれ還元して炉内で十分冷却した後取り出した。

実験はすべて試料 3 g を磁性ボートに採り、石英管状電気炉装置で所定量の Cl₂ および O₂ ガスを流通させながら所定温度、所定時間焙焼した後冷却して試料を秤量し分析に供した。なお固体塩化物による実験は主に L-G 鉱を用いて行ない、所定温度に達した後 O₂ ガスのみを 30 cc/min の速度で流通させ所定時間焙焼した。

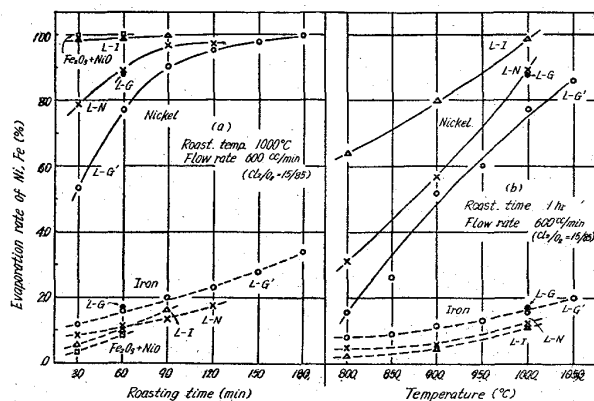


Fig. 1. Effects of roasting time and temperature on evaporation rate of nickel and iron by chlorination of various ores.

III. 実験結果および考察

(1) ラテライト鉱の O₂-Cl₂ 混合ガスによる塩化焙焼

3種のラテライト鉱石について O₂-Cl₂ 混合ガスにより撰択塩化焙焼をする場合の影響因子を 2, 3 検討した。

(a) 時間の影響. Fig. 1(a) は 1000°C, Cl₂ 15% の混合ガスによる焙焼時間の影響を示す。ニッケル揮発率についていえば Ni 含有量の少ない L-I 鉱は他の 2 種類に比して脱ニッケル速度が非常に大きいし、試薬を混合して造つたものはさらに速やかに Ni の塩化揮発が起る。また L-G 鉱に見られるように同じ鉱石でも塩化前の熱処理によつて相当異なるようである。このことは脱ニッケル速度を律する因子が Cl₂ ガスの供給速度または塩化の化学反応ではなく、塩化の起る反応界面への Ni の移動速度が律速因子であることを示すものであろう。したがつて鉱石中における Ni の結合状態が Ni の揮発除去速度を律する大きな因子となることが推測され、鉱石の種類および熱処理による結合状態の修正などが主要な問題となつてくる。一方 Fe の塩化揮発は時間に比例して起つており、Fe の量が非常に多いために反応界面への Fe の移動は速かた律速因子としての意味は非常に弱い、各鉱石によつて若干の差のあるのは結合状態の差による移動速度の変化を示すものであろう。しかし大きな因子はガス側にあると推測される。

(b) 温度の影響. Fig. 1(b) は 800~1050°C における塩化揮発率を示すが、各鉱石ともほぼ温度に比例し

て増加している。すなわち Ni の塩化揮発が温度に比例するのは、Ni とガス相の親和力の変化、NiCl₂ の揮発速度または反応界面へ Ni の移動速度の差のいずれかに起因するものであり、各鉱石および熱処理によつて異なるのは反応界面への Ni の移動速度の差によるものと考えられる。いずれにしても 90% 以上の脱ニッケルを行なうためには約 1000°C の温度を必要とすることがわかる。

Fe の塩化も温度に比例して上昇しており、この場合はガス相と鉱石の親和力の変化が大きな因子となつてゐることを示している。

(c) Cl₂ 量の影響。Fig. 2(a) は Cl₂ 40% までの O₂-Cl₂ 混合比の変化と塩化揮発率を各鉱石について比較したものである。基本的には鉱石とガス相の親和力の差が大きな意味を有するはずであるが、各鉱石の間には

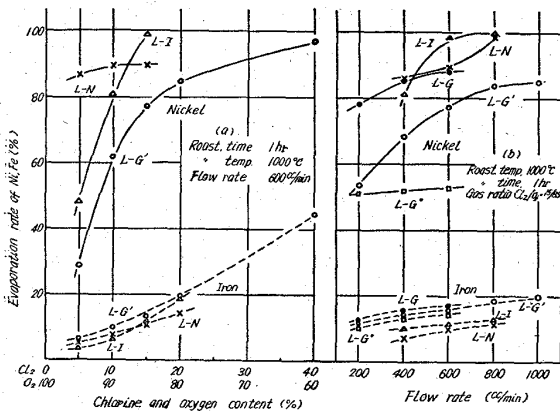


Fig. 2. Effects of gas composition and flow rate on evaporation rate of nickel and iron by chlorination of various ores.

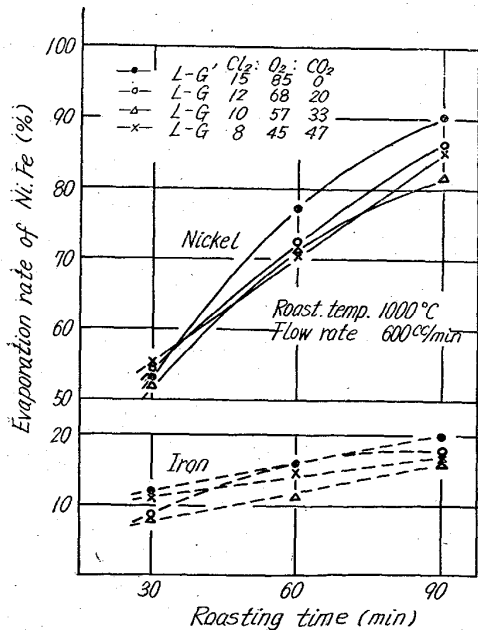


Fig. 3. Effects of roasting time and gas composition on evaporation rate of nickel and iron by chlorination of L-G ore.

相当の差が見られるのは単純にそれのみでは説明できないことを示している。Cl₂ 15% 以上では塩化揮発率がほぼ一定してくる反面、それ以下の Cl₂ では各鉱石で相当の差が見られるのは、ガス相の親和力と鉱石中の Ni の移動速度の相対的關係が相当大きい意味をもつてゐることを示すものであろう。また相当高い Cl₂ でも除去されない Ni のあることは鉱石によつて特殊な Ni 化合物の存在することを示している。Fe の塩化揮発は Cl₂ の増加とともに増してゐり、ガス相との親和力の増加を意味している。

(d) 流量の影響。Fig. 2(b) はガス流速の影響を示したもので約 600cc/min から各鉱石の塩化揮発がほぼ一定し、しかも各鉱石によつて相当の差が見られるのは各鉱石の結合状態が塩化速度を律していることを意味するものである。一方 Fe の塩化が流量に比例して増加しているのは、ガス相に律速因子のあることを示しているものと考えられる。

(e) CO₂ 混合の影響。工業的操業を考慮して CO₂ 混合の影響を検討した結果を Fig. 3 に示す。Cl₂ 量も多少変化したものであるが、この結果からは CO₂ の影響は顕著に認めることができなかつた。理論的には CO₂ の混合によつて O₂ の分圧が低下するので塩化反応は進むはずであるが、そうした傾向は認められなかつた。

(f) 塩化前の予備処理の影響。Ni の塩化揮発速度を律する大きな因子は鉱石から反応界面への Ni の移動速度であることが明らかにされた。したがつて鉱石の結合状態を変化させる予備処理を行なえば、当然塩化揮発速度は異なつてくるはずである。L-G 鉱についての Fig. 1(a), Fig. (b) および Fig. (2)b の結果を見ると 600°C で焙焼したものが乾燥鉱よりも塩化揮発率が非常によいことがわかる。一方 Fig. 2(b) に見るように同じ鉱石を CO-CO₂ 混合ガスで Magnetite まで還元したものは塩化揮発が極端に悪くなる。これは酸化焙焼をすれば、Ni は Fe₂O₃ 格子から分離し、Fe₂O₃ を Fe₃O₄ に還元すれば Ni が Fe₃O₄ 格子中に溶解することを示すものであろう。しかし焙焼温度および還元温度によつて差のあることが考えられるので今後検討を要する問題である。Table 1 から見れば Fe の塩化は起らないはずであるが、実際には相当の塩化が起つてゐる。Fe の塩化揮発は主にガス相によつて支配されるが、Fe の移動速度にも若干の差が認められるので、2, 3 の検討を行なつたがその結果を Fig. 4 に示す。FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ の塩化速度は相当異なり、FeO は当初 Fe₂O₃ と同じ程度に塩化されるが、その後は Fe₂O₃ よりも早く塩化される。Fe₃O₄ は当初の塩化が非常に遅く約半分であり、次第に Fe₂O₃ の塩化速度に近づいて行くが、これは Fe₃O₄ が Spinel 型の結晶で稠密なため Fe の移動を遅らせるためと推測される。L-G 鉱については、顕著な差はなかつたが、Fe₃O₄ 焙焼による Ni 塩化の問題とともに今後検討する必要がある。

(2) FeS+NaCl によるラテライト鉱の塩化焙焼

O₂-Cl₂ 混合ガスによる撰択塩化法と比較するために Cu のラーメン法をラテライト鉱に適用した結果を Fig. 5 に示す。鉱石の種類、添加硫化物の形によつて塩化率は非常に異なり、S の多い硫化物が効果的なことを示し

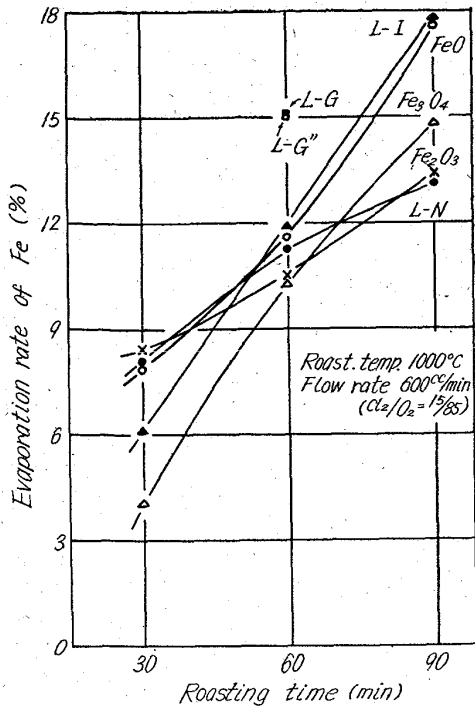


Fig. 4. Relations between roasting time and evaporation rate of iron on chlorination of various iron oxides and ores.

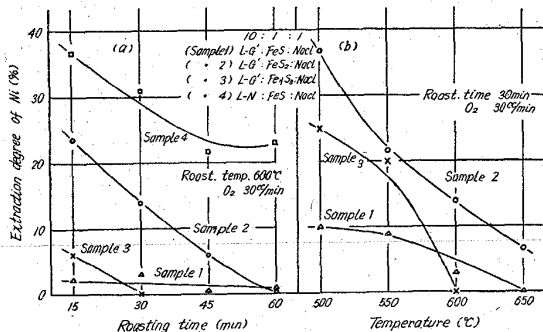


Fig. 5. Effects of various iron sulfide and NaCl addition on extraction degree of nickel by roasting time and temperature.

ている。また焙焼時間の増加とともに塩化率が減少し、温度の上昇も塩化を妨げているが、いずれにしてもこの方法では、脱ニッケル率 50% 以上にすることが困難であることを示している。

IV. 結 言

O₂-Cl₂ 混合ガスを用い、800~1050°C において 2, 3 のラテライト鉱を塩化焙焼した結果、Ni の塩化は 90% 以上容易にできるが、同時に Fe の 5~15% も塩化される。塩化前の予備処理について検討したが、酸化焙焼は Ni の塩化を助長し、還元焙焼は Fe および Ni の塩化を抑制する傾向のあることがわかった。また、NaCl による塩化の効果は非常に少なかった。

文 献

- 1) 佐野幸吉: 鉄と鋼 48 (1962), p. 990
- 2) 石光, 古井, 諏訪: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 261

- 3) F. D. RICHARDSON, J. H. E. JEFFES: J. S. I. 190 (1948), p. 261
- 4) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS: metallurgical
- 5) C. J. OSBORN: J. metals 2 (1950), p. 600

622,341,1-185,669,046,462,539,562

(43) 焼結鉱の還元粉化について

八幡製鉄所, 技術研究所 No. 64205
工博 児玉惟孝・斧 勝也・堀尾竹弘

On Degradation of Sinter during Chemical Reduction. pp. 1662-1664

Dr. Koretaka KODAMA, Katsuya ONO and Takehiro HORIO.

I. 緒 言

焼結鉱の性状が高炉操業におよぼす影響の大きいことは、高炉原料中焼結鉱の占める割合からも論をまたない。焼結鉱の高炉炉内性状に関しては、これまでも多数の報告があり、多くの見地から研究されている。

当所戸畑各高炉において、昨年12月、一時的に荷下りの不調をきたしたことがあり、その一原因と考えられる還元粉化性と焼結鉱品質との関係について調査した。

II. 実験装置および実験条件

最初、学振法の還元試験装置により、400°C にて実験を行なつたが、実験途中においてカーボン・デポジションによりかなり発熱し、温度が上昇し、温度制御ができないことがわかつた。そこで、本実験では内径 24mm の石英反応管を有する還元試験装置を使用した。試料は磁製ポートにのせて炉内挿入した。還元条件は次に示す通りである。

ガス成分: CO 30%, N₂ 70%

ガス流量: 1 l/min

試料粒度: 13mm ± 1 mm

試料量: 5ヶ (約 20g)

析出炭素および鉄分の分析は試料全量を微粉碎して行なつた。還元粉化性の表示として本実験試料を 12, 10, 8, 6, 4, 2, 1 mm の篩で篩分け、平均粒度を求めた。また析出炭素量は試料の量が厳密に一定でないので、試料 20g 当りに換算した。

III. 実験結果

(1) 高炉炉況と還元粉化との関係

まず戸畑高炉の炉況と還元粉化との関係を調査するために下記の焼結鉱試料につき、還元時間、還元温度を変えて還元粉化性を調査した。

No. 1.....S. 38. 11 製造の焼結鉱 (高炉操業良好時)
FeO=12.76% C=3.6%

No. 2.....S. 38. 12 中旬製造の焼結鉱 (高炉操業不調時)
FeO=10.70% C=3.3%

その結果を Fig. 1 に示す。この図から明らかなように、両者の焼結鉱は 2 時間以上、500°C 以下において粉化性にはつきりした差が認められた。この両者の焼結鉱の性状について比較すると、原料配合が若干異なっており、シャッター強度が上昇してきたのでカーボン配合量を減らしており、そのため焼結鉱中の FeO が約 2% 低