

文 献

- (1) N. SCHAPIRO, R. J. GRAY, and G. R. EUSNER: Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Committee, Proceedings 20 (1961), p. 89~112
- (2) J. A. HARRISON: Proceedings of the Illinois Mining Institute, 69th Year (1961), p.17~43
- (3) 石炭組織研究会: 燃協誌 37 (1958), No. 378, p.597~600
- (4) J. K. BROWN: British Coal Utilisation Research Association 23 (1959) No. 1, p.11~15
- (5) J. D. DOHERTY, E. J. HODDER and L. N. ANTHONY: "Some Effects of Moisture in Coking Coal", 第 36 回コークス特別会資料

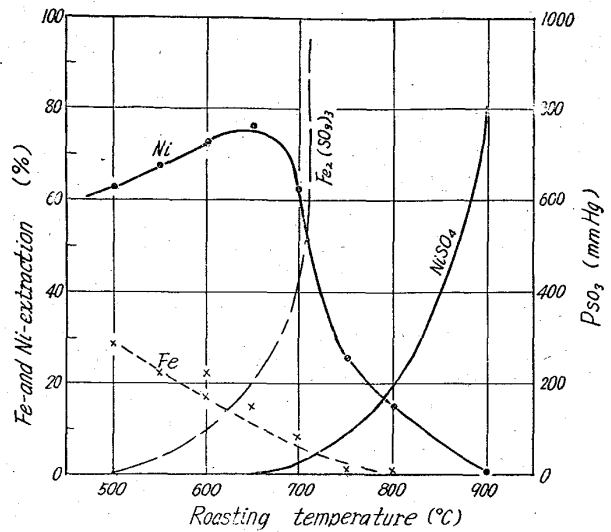


Fig. 2. Effects of roasting temperature on the Ni and Fe-extraction.

(4) 多重段式焙焼炉によるラテライトの選択硫酸化焙焼について

八幡製鉄所, 技術研究所

古井健夫・○諏訪 章

Selective Sulphation of Lateritic Iron Ore by Herreshoff Type Furnace.

Takeo FURUI and Akira SUWA.

I. 緒 言

選択硫酸化焙焼抽出法によるラテライトの Ni 分離に関しては, これまでにも二三の机上実験の結果が報告さ

れている。

当所においては従来よりも若干規模の大きい 50 kg/hr 程度の能力を有する連続式多重段焙焼炉を製作し, これによつて比島産ラテライトの硫酸化焙焼を行ない, 焙焼条件, 特に SO₂ 濃度, 温度および添加剤などが Ni および Fe 抽出率におよぼす影響を調査した。

II. 工程および装置

Fig. 1 に設備工程を示す。ラテライト乾燥鉱を粉砕篩分して整粒し, これに芒硝飽和溶液を加えて混合し焙焼した。炉は多量重段焙焼炉 (Herreshoff-type) で 6 段床を有し, 内径 1000mm, 1 段床高 200mm, 全炉高 4,870mm で中央部に垂直シャフトがあり, これでレーキを回転し装入物を炉周あるいは中央部に交互に移動させ, 順次炉下部より排出する。なお炉の各段には SO₂ 吹込み用ノズルを取付け, 常時は 5 段目から吹込み, また下段部分に燃焼室を設置して 5, 6 段目にある羽口から炉内に C.O.G. 燃焼ガスを吹込み加熱を行なつた。排出焼鉱は整粒後, 内径 480×高 950 m/m, 内容積 0.1 m³ の攪拌抽出機で水または温水により抽出後, シックナーで洗滌し遠心脱水機で処理した。シックナー洗滌水は抽出槽に移し, 抽出後の上澄液を抽出液とした。また焼鉱の一部について小型オートクレーブによる抽出実験も行なつた。

III. 実験結果および考察

1. 焙焼温度の影響

Fig. 2 に Fe および Ni 硫酸塩の解離圧曲線と焙焼温度と Ni および Fe 抽出率との関係を対比して示した。Ni 抽出率は 600~650°C で最高値を示し, Fe 抽出率は温度上昇とともに減少する。これは解離圧曲線の傾向とよく一致する。選択硫酸化焙焼においては Ni を硫酸化し, Fe は酸化物に止めることが重要であり, この点から焙焼温度は 600~650°C が適当と考えられる。

2. SO₂ 濃度の影響

焙焼温度を 600~625°C とし炉内 5 段目の

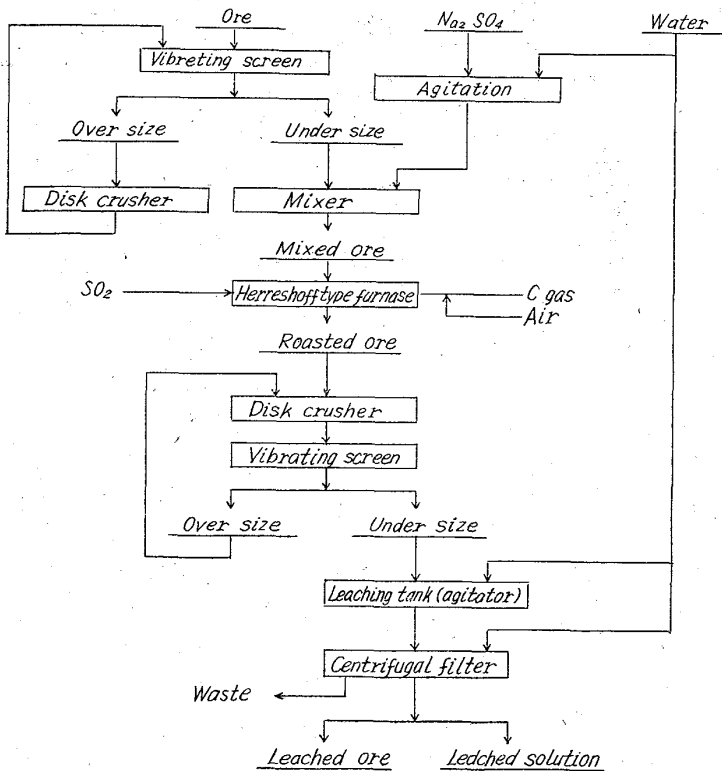


Fig. 1 Engineering flow sheet.

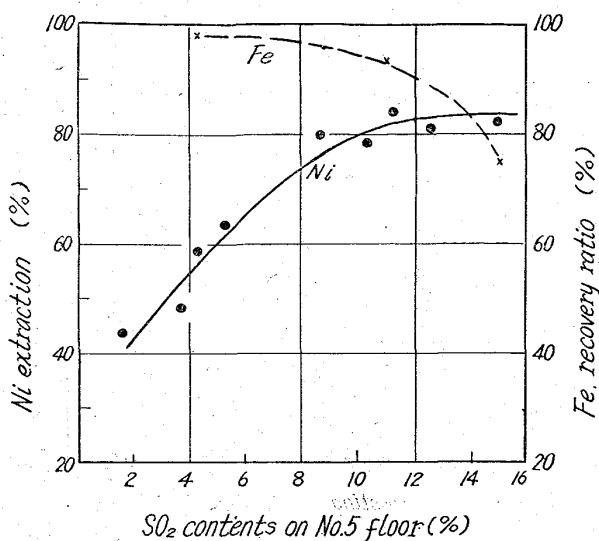


Fig. 3. Effects of SO₂ content on No. 5 floor of furnace on Fe- and Ni-extraction

SO₂ 濃度を 1~15% に変更した際の、SO₂ 濃度と Ni 抽出率および Fe 収率との関係を Fig. 3 に示した。SO₂

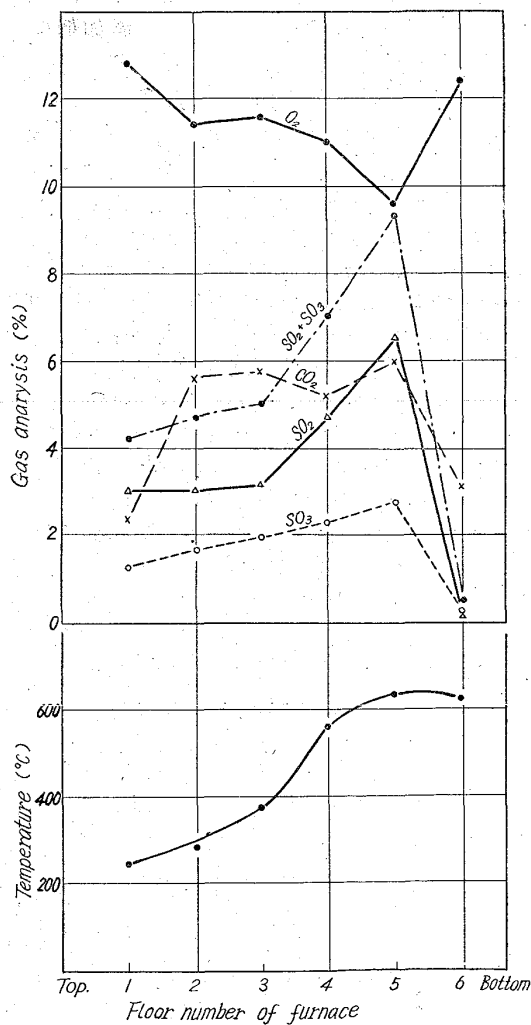


Fig. 4. Distribution of temperature and Gas component on each floor of furnace.

の増加にしたがつて硫酸化は活発となり Ni および Fe 抽出率ともに増すが、SO₂ 11% 以上では Ni 抽出率はほぼ平衡に達し、Fe 収率がしじめるしく減少する。したがって SO₂ 濃度は 10~12% 程度が適当であり、またこの範囲は硫化鉄の焙焼で発生するガス組成に相当するので工業的にも好都合である。この条件で Ni 抽出率 80%、Fe 収率 95% の結果が得られたが、机上実験と比較して Fe 収率がかなり高い好成績であった。従来 Fe の溶損を防止する手段として、焼鉄の空气中における再焙焼による硫酸鉄の分解、すなわち $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3]$ による酸化鉄の生成が知られているが、本実験の焼鉄を再焙焼を行なつても効果は認められない。そこで炉内温度と各段床の雰囲気気を調査した結果、Fig. 4 に示す通り 6 段目が、SO₂ を吹込んでいる 5 段目に比較して SO₂ 分圧が極めて低いことが判明した。すなわち 6 段目では 600°C 前後で空気焙焼が行なわれており、その結果 5 段目以上で生成された硫酸鉄の一部は分解して酸化鉄となり Fe の溶損が減るものと解される。また Fig. 4 の炉内ガス分析の結果によれば SO₂+SO₃ の含有率は 5 段目から 3 段目に到る間で大巾に減少し、2 段目以上では差が少い。炉内温度は 3~5 段で 400~600°C であり、この間で硫酸化反応が主に行なわれる模様である。なお本条件での炉内装入物滞留時間は 3 hr 30min であり、したがって 3~5 段での反応時間はほぼ 1 hr 30min 程度であろう。シャフト回転数を落して滞留時間を 5 hr 50min まで延長したが、ほとんど影響は認められなかつた。

3. 無水芒硝配合率の影響

無水芒硝の飽和溶液を作り、これをラテライトに 0~10% まで加てパグミルで混合し、10% SO₂ 雰囲気中で 600°C にて焙焼抽出した結果を Fig. 5 に示した。試料は比島産の M 鉄および H 鉄である。いずれの場合も芒硝添加により Ni 抽出率は向上する。しかも M 鉄では芒硝量とともに増加するが、H 鉄では 2.5% ですでに最高に達し、それ以上芒硝を添加しても効果は認め難い。おそらく混和条件の影響によるものと考えられるが、混和

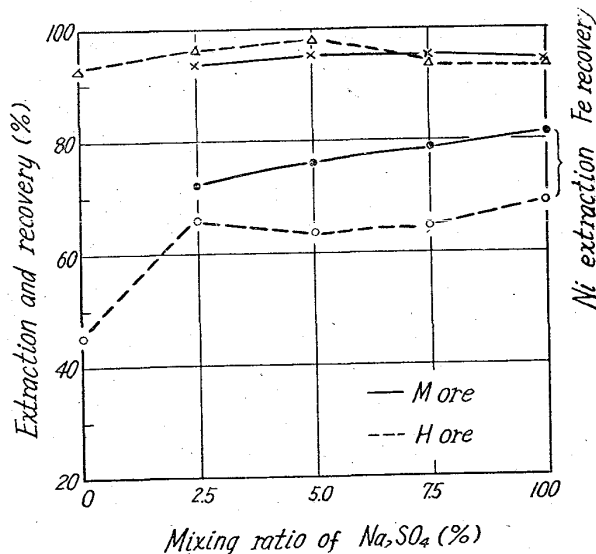


Fig. 5. Relation between Ni-extraction and Na₂SO₄ mixing ratio.

が、充分に行なわれるならば芒硝添加量は比較的僅少でもかなりの効果は期待できそうである。Fe 収率については M 鉱ではほとんど影響なく、H 鉱の場合芒硝 5% 配合の処に最高値があった。

4. 試料銘柄および抽出法の影響

焙焼温度 600~620°C, SO₂ 濃度 11%, O₂ 濃度 5~7% 炉内滞留時間 3 時間 30 分の条件で 4 銘柄の試料を焙焼し、抽出機およびオートクレーブで抽出した。Ni 抽出率は M 鉱が最も高く、S 鉱, H 鉱の順となるが、抽出鉱の Ni 品位は原鉱品位の最も低い H 鉱が、0.13%, M 鉱で 0.17%, 原鉱 Ni 品位の高い S 鉱では 0.26% であった。以上の結果は机上実験に比較してむしろ良好な成績を示している。オートクレーブで 10kg/cm², 30 分抽出した結果はいずれも Ni 抽出率は向上し、鉄の溶損も減少して収率は増加した。

IV. 結 言

若干規模の大きい多重段焙焼炉を使用して選択硫酸化焙焼抽出法によるラテライトの Ni 分離に関する研究を行ない次の結論を得た。

1. 焙焼条件は温度 600~620°C, SO₂ 濃度 10~20%, 芒硝添加量 2.5~5.0% が適当である。
2. 多重段焙焼炉では 5 段目から SO₂ を吹込むと下の 6 段目では酸化焙焼が行なわれ、鉄の溶損を減ずることができる。
3. 焼鉱の抽出を加圧状態で行なうと鉄の溶損が減少し、Ni 抽出率は向上する。

文 献

- 1) 谷村 潤他: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p.434~435

(5) 酸素富化空気による硫酸化焙焼について

(加圧硫酸化焙焼法による磁硫鉄鉱石と混合した含 Ni-Cr 鉄鉱石中の Ni の抽出に関する研究—II)

資源技術試験所 ○森 川 薫 淳
金属材料技術研究所 工博 田 中 稔

On Sulphate Roasting by Oxygen-Enriched Air.

(Studies on extraction of Ni from Ni-Cr-containing iron ores mixed with pyrrhotite by sulphate roasting method under high pressures—II)

Masakiyo MORIKAWA and Dr. Minoru TANAKA.

I. 緒 言

含 Ni-Cr 鉄鉱石中の Ni 除去法についてはいろいろの方法が報告され、そのうち硫酸化焙焼後、水で抽出する方法についてもすでにいくつかの実験結果が発表されている。含 Ni-Cr 鉄鉱石中の Ni の硫酸化はかなり困難であつて、硫酸化を促進するためには焙焼雰囲気中の SO₃ 分圧を高めることが必要であるが、われわれは雰囲気全体を加圧することによつて硫酸化を促進する方法を試み、さきにボート実験ではあるが、ラテライト試料を

磁硫鉄鉱石と混合し、炉内に加圧空気を導入しつつ硫酸化焙焼する実験を行ない、加圧が Ni 抽出率の向上に効果があることを報告したり。その後さらに SO₃ の合成を十分ならしめることを目的として、酸素富化空気を用いる焙焼実験を行なったのでその結果について報告する。

II. 試 料

前の実験では南方産の A, B 二種類のラテライトを用いたが、今回はそのうち B 鉱石を用い、前回と同様に—48 メツシュに粉碎し、100~110°C で約 2 hr 乾燥したものを試料とした。磁硫鉄鉱石も前回と同じ柵原鉱山産の鉱石を—200 メツシュに粉碎して使用した。これらの化学成分および粒度分布は、Table 1, 2 のとおりである。

Table 1. Chemical composition of laterite and pyrrhotite.

Ores	Fe	Ni	Cr	S	Cu	Ignition loss
Laterite	38.46	0.57	2.77	0.10	0.02	16.04
Pyrrhotite	54.08	—	—	34.93	0.40	—

Table 2. Size analysis of laterite.

48~65	65~100	100~150	150~200	200~250	—250
16.5	18.1	20.7	7.5	11.5	25.7

III. 実験装置および実験方法

実験装置 および実験方法も前回と全く同様である。ただし空気の代りに使用した酸素富化空気は、ボンベに空気を圧縮充填後さらに市販の酸素ボンベから酸素を混合充填して、所定濃度の ±0.5% の範囲に入るとよく調整して使用した。また酸素濃度 100% と記したのは、酸素ボンベから直接炉内に送入した場合である。

今回は Ni, Fe 抽出率におよぼす酸素濃度、焙焼温度、圧力、焙焼時間などの影響を検討した。なお炉温は炉心管外側に接して熱電対を挿入し、±5°C の範囲に自動調節した。

IV. 実験結果

試料ラテライト 2g に磁硫鉄鉱 6g を混合し、空気 (O₂=20~21%) を用い、通気量 200 cm³/min で 2 hr 焙焼した結果を Fig. 1 に示す。図のごとく 0 kg/cm² (大気圧) での Ni 最高抽出率は 43% 程度であるが、圧力を高くすほど、抽出率は増加し、5 kg/cm² では最高 65%, 12 kg/cm² では 70% くらいとなり、前報で述べたごとく、加圧が Ni 抽出に有効であることを示している。一方、鉄の溶解損失も、圧力とともに大きくなるが、この点は、前回報告したように、硫酸化焙焼した鉱石をさらに少し高い温度で大気圧下で空気焙焼することによつて解決でき、Ni 抽出率を大して下げずに鉄損失を低下させ得る。なお、各圧力での Ni, Fe の最高抽出率を示す焙焼温度は、加圧するほど高くなることが認められる。

酸素富化空気による実験も上の結果と比較するため、ラテライトおよび磁硫鉄鉱は同量を用い、通気量は酸素