

Table 5. Microhardness of chromites, magnetites, hematite and limonite.

Samples		Microhardness			
		Max.	Min.	Av.	
Chromites in laterites	Homonhon	1.00% Magnetite* 0.325% -content*	1,256 1,187	953 907	1,109 1,077
	Wakasa	1.19% Magnetite* 0.27% -content*	1,197 1,272	1,003 981	1,114 1,140
Magnetic separation concentrates of table- concentrates	Homonhon		882	368	623
	Wakasa		894	387	610
Magnetites	Hidaka		51	42	48
	Kamaishi		599	448	526
	Texada		757	560	653
Iron sand	Yasuki		630	468	535
Hematite	Brazil		981	864	908
Limonite	Robe river		743	589	658

\* Concentrates of isodynamic separation.

wt% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.30%, 0.4~0.5 Å で着磁 10.4 wt% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.27% であった. なお分離試験に供した試料の磁鉄鉱含有量はオモンホン 0.85%, 若狭 1.20% であった.

## 2.2.2 化学組成および格子定数

2.2.1 で得られたオモンホン, 若狭において最も含有磁鉄鉱%の少ないものについて化学組成, 格子定数を調べた. 化学組成を Table 4 に示した.

また, それぞれのクロマイトについてX線解析を行ない, 主要ピークより算出した格子定数は, オモンホンで 8.27Å, 若狭 8.28Å であった. 文献に示されている他のクロマイトの格子定数例<sup>1)</sup>を 2, 3 あげれば, フィリピン 8.21Å, ロードシア 8.26Å, トルコ 8.28Å, トランスバール 8.30Å また磁鉄鉱は 8.40Å である.

## 2.2.3 微小硬度

クロマイトと磁鉄鉱, 赤鉄鉱, 褐鉄鉱を識別する方法の一助としてこれらの鉱物の微小硬度を, 明石製マイクロビッカース硬度計を用いて測定した. その結果を Table 5 に示す. クロマイトの硬度は他のいずれよりも高いようで, ことに磁鉄鉱の 500~700 に対して 1,000~1,200 となっており, これらの識別に用いることがわかる. なおクロマイトの磁性と微小硬度の間に特に関係がみられていないことは, 特に磁鉄鉱はクロマイトに固溶していないことを示唆しているものと考えられる.

## 3. 結 言

ラテライトに含まれる Cr 分は主として粗粒のクロマイトとして存在しており, 湿式サイクロンを使用して分級すれば 64~70% の Cr 分を除去して脱 Cr 精鉱中の Cr を 1% 前後とすることが可能である. クロマイトを含む粗粒部分はテーブル処理により 20~25% Cr 程度

の粗精鉱とし, さらにこれを磁選すれば Cr 30% 以上の精鉱とすることができ, これは Fe-Cr の原料となる.

このようにして得られたクロマイト精鉱は高磁力選鉱によりさらに純度を高められ, その化学組成, 格子定数, 微小硬度などの鉱物学的性質を調査し, 今後のラテライト処理の研究に対する基礎資料を得た.

## 文 献

- 1) W. S. TREFFNER: J. Amer. Cer. Soc., 44 (1961) 12, p. 583

(28) カルボニル法によるラテライト  
鉱石の脱ニッケルの研究

八幡製鉄, 東京研究所 理博 近藤 真一

松本竜太郎・○中村正和

On the Extraction of Nickel as  
Nickelcarbonyl from Lateritic Ore.Dr. Shin-ich KONDŌ, Ryūtarō MATSUMOTO  
and Masakazu NAKAMURA.

## 1. 緒 言

ラテライト鉱石の脱ニッケル処理法に関して, 乾式処理法のひとつでありながら比較的低温の操作工程からなる点で有利とみられるニッケルカルボニル法<sup>1)2)</sup>について実験を行なったので報告する.

## 2. 試料および実験の方法

方法の概略は, まず H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, または CO+CO<sub>2</sub> の混合ガスでラテライト鉱石を予備還元したのち, 純一酸化炭素ガスに切換えて, 鉱石中の還元されたニッケルをニッケルカルボニルとし, その低沸点であることを利用して揮散回収しようとするものである.

実験に使用した鉱石はマニカニ産のラテライトで分析値を Table 1 に示す.

実験装置の概略を Fig. 1 に示す. 反応器は直径 2cm の石英管で, 試料鉱石をその中部の焼結皿の上に配置した. 一回の使用量は 3g で層高は約 8mm であった. 石英反応管の周囲にはニクロム線を巻き加熱を行ない所定温度に保った.

実験はまず所定温度に加熱した試料鉱石に水素ガスを送って還元を行なうが, 還元後のカルボニル反応の際の鉄損失を防ぐためには, ニッケルのみを選択還元することが望ましく, 水分飽和器で水素に水蒸気を添加して還元力を調節した. 還元終了後, 還元ガスを止め窒素ガスで置換しながら反応器の温度をカルボニル反応に適した温度まで下げ, 所定の温度に到ってから一酸化炭素ガスに切り換えてカルボニル反応を行なった.

カルボニルとなつて揮散してきたニッケルと鉄の一部は反応管の後半部を 200°C に加熱して分解し金属として析出せしめ, 反応終了後これを回収して物質収支をと

Table 1. Chemical composition of ore. (wt.%)

	T. Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	Cr	P	S
Manicani	47.16	2.18	9.99	0.68	1.98	0.03	0.07

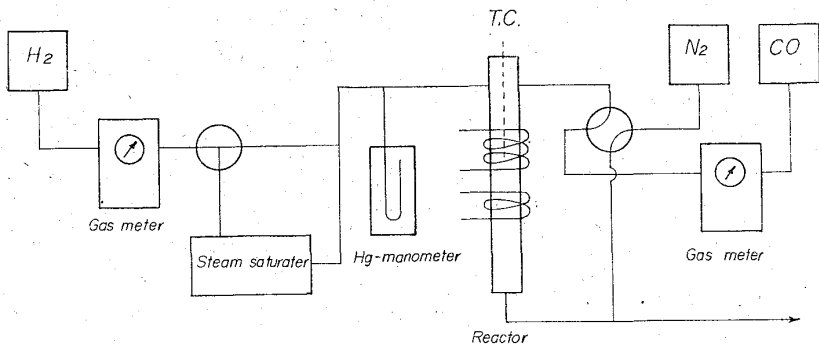


Fig. 1. Flow sheet of reaction apparatus.

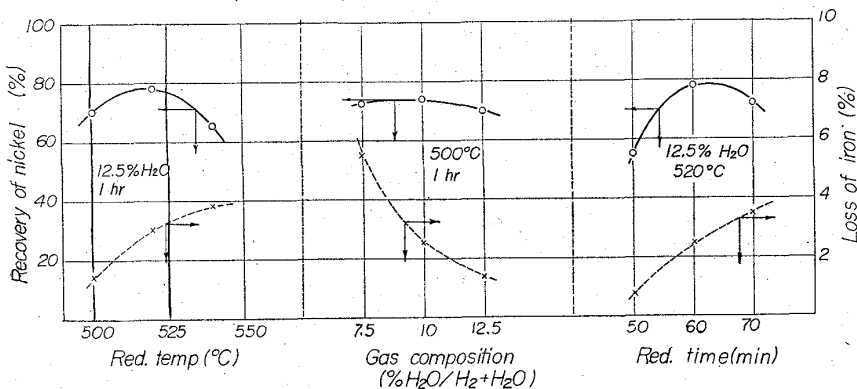


Fig. 2. Effect of reduction condition carbonyl reaction; 65°C, 2hr.

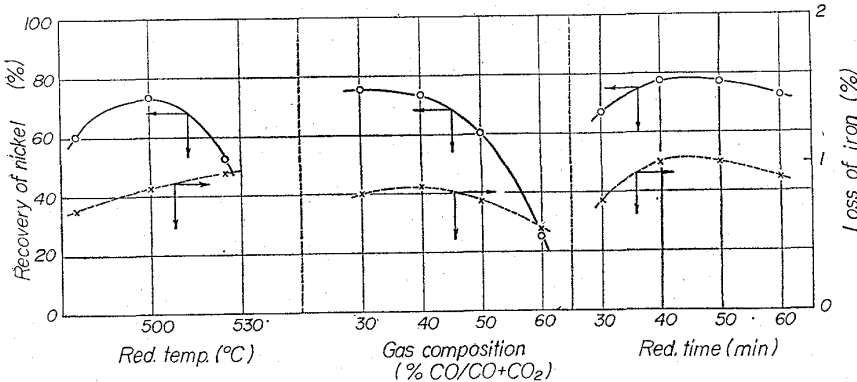


Fig. 3. Effect of reduction condition carbonyl reaction; 65°C, 2hr.

り、脱ニッケル率、鉄損失を求めた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 カルボニル反応条件

最適のカルボニル化反応条件を求めるため還元条件を一定として温度、反応時間などを変えて実験を行なった結果、65°C 付近に最適反応温度が存在することが明らかとなった。また反応時間は、ほぼ 2 hr で脱ニッケル率が頭打ちになることがわかったので、以後の実験ではカルボニル反応条件として 65°C、2 hr を選び、その他の条件、すなわち還元条件などの脱ニッケル率におよぼす影響を検討した。

#### 3.2 還元条件の影響

カルボニル反応に先行する還元反応の条件を変えて、これが脱ニッケル率におよぼす影響を検討した結果、

Fig. 2 に示すように還元温度、ガス組成、反応時間に関して最適値が存在することがわかった。すなわち還元は過度でも不足でも脱ニッケル率の低下をもたらすが、これは単に還元率といった値で規定できるものではなく、還元進行中の機構、あるいは還元終了時の表面状態によつて決定されるものと思われる。鉄損失と対比させて考察すると、還元進行にしたがつて、還元速度の差のためにまずニッケルが選択的に還元されて金属となるので、カルボニル反応が可能となり脱ニッケル率が上昇するが、さらに鉄の還元が進んでニッケルが金属鉄のマトリックスの中へ固溶すると、固体内の拡散が困難であるために、ニッケルが反応して離脱することが困難となり、脱ニッケル率は再び低下してくるものと推測される。

他方、鉍石種や粒度を変えて行なった実験結果と、電子顕微鏡での観察、BET法による表面積測定などで得た知見から、一般的には粒度が小さく、結晶性の悪い鉍石試料ほど脱ニッケルが容易であり、焼結処理などによつて結晶成長の進んだものはまったく反応しないことがわかった。したがつて脱ニッケルが鉍石のごく表層付近に限定されていることが予想される。電子顕微鏡の観察から鉍石単粒子の大きさを仮定し、脱ニッケル率から反応層の厚みを計算すると 10~20Å となり上記推論の傍証となる。また、試料表面の吸着ガスが大きな影響を与えるため還元終了後の雰囲気には細心の注意を要する。

#### 3.3 還元ガスの種類

還元を CO+CO<sub>2</sub> 混合ガスで行なった実験結果を Fig. 3 に示す。この場合も水素系ガスの場合と同様に最適還元条件が存在するが、異なる点は、ガス組成の最適条件が水素系の場合に比してやや酸化性であるために、鉄は金属状態まで還元されず鉄損失が小さくなることである。

3.4 加圧下のカルボニル反応

カルボニル反応を一酸化炭素加圧の下で行なうと平衡はニッケルカルボニル側に有利となることが平衡論から計算される。常圧の場合に反応温度が最適温度を越えると脱ニッケル率が低下してくる現象があつたが、この温度上昇によつて平衡が分解側へずれるのを、一酸化炭素加圧にすることで補償しようとするのがこの実験の目的である<sup>3)</sup>。その結果、6 kg/cm<sup>2</sup> において、カルボニル反応の最適温度条件は約 20 度上昇して 85°C となつた。また反応速度の増加にともなつて反応時間も 1 hr で脱ニッケル率は頭打ちとなつた。

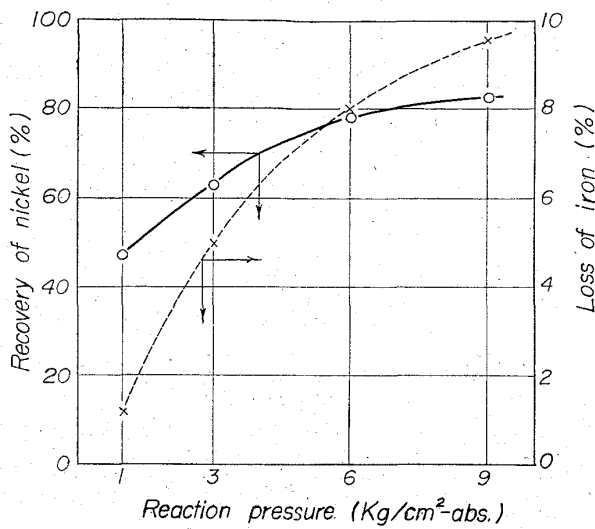


Fig. 4. Effect of reaction pressure  
Red. condition; 500°C, 10% -H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub> 1hr.  
Carbonyl reaction; 85°C, 2hr.

Fig. 4 に脱ニッケル率の反応圧変化による影響を示した。なお、高圧の実験は装置を異にしたため、常圧での値が Fig. 2 のものと同一でない。また平衡は試料表面に吸着している一酸化炭素ガスと反応生成物であるカルボニルとの平衡であり、流通しているガスとの平衡ではないように思われる。

4. 結 言

ラテライト鉱石をまず予備還元し、鉱石中のニッケルを選択的に金属ニッケルとなし、ついで一酸化炭素との反応でカルボニル化合物として揮散回収する実験を行ない、反応条件の厳密な選択により鉄損失を1%内外に抑えながら、80%程度の脱ニッケルが可能であることを見出した。

文 献

- 1) U. S. PAT: 855, 544
- 2) R. M. LEWIS et ali.: J. Metals, 10 (1958), p. 419
- 3) J. E. SPICE et ali.: J. Am. Chem. Soc., 77 (1955), p. 100

(29) 水性ガスによるラテライトの流動還元について

金属材料技術研究所 工博 田 中 稔  
資源技術試験所

森川薫淳・○浜田善久・奥山連勝

On the Reduction of Laterite by Water Gas in a Fluidized Bed.

Dr. Minoru TANAKA, Masakiyo MORIKAWA,  
Yoshihisa HAMADA and Masakatsu OKUYAMA.

1. 緒 言

近年、直接製鉄法の発展にともない鉄鉱石を H<sub>2</sub> ガス、コークス炉ガス、天然ガスを変成したガスなどにより各

種の還元炉を使用して還元を行なった多くの報告があり、また一方、ラテライトを製鉄資源として利用するための処理法についても各種の方法が報告されている。

本研究においては、ラテライト利用法の一つの試みとして、インドネシア産ラテライトを当所試作の2段流動還元炉によつて水性ガスにて還元し、海綿鉄を製造する実験を行なったので、その結果について報告する。

なお2段流動炉の試作にあつては、筆者らの硫酸滓の流動実験において問題となつた下段のダストによる上段目皿の閉塞、また上段溢流管の鉱石による閉塞の問題をとくに考慮し、ブローアを用いて下段のガスをひき、排ガス中のダストをサイクロンで除去し、目皿の閉塞を防止すると同時に上段・下段の圧力差を少なくすることによつて溢流管の鉱石による閉塞を防止した。

2. 実 験 試 料

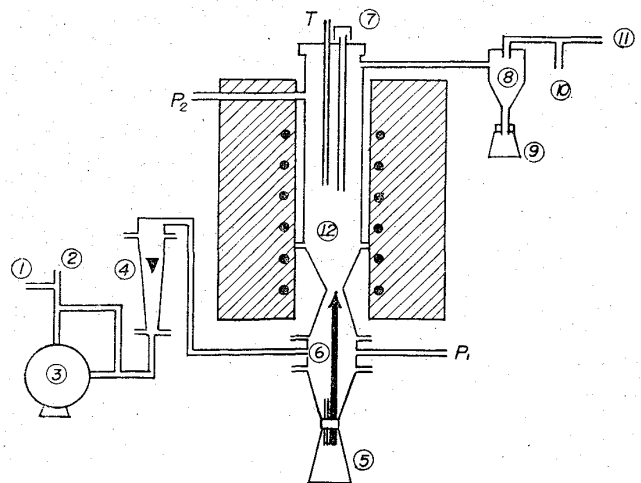
実験試料はインドネシア産ラテライトで、多孔質・茶褐色の塊鉄を -20 mesh に粉碎し、110±5°C で乾燥して使用した。その粒度分布および化学組成、粒度別の Fe の分析結果は Table 1 に示すとおりである。

Table 1. Size distribution and chemical composition.

Mesh	20~35	35~48	48~100	100~150	150~200	200~250	-250
%	36.93	11.89	18.67	13.92	5.32	6.17	7.11

Composition	T. Fe	Ni	Cr	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	50.46	0.22	1.54	1.84	9.68

Mesh	20~35	35~48	48~100	100~150	150~250	-250
T. Fe %	51.07	51.43	49.50	50.51	49.80	49.10



① Inlet of gas ② Sampling hole of waste gas ③ Blower  
④ Rotameter ⑤ Sampler ⑥ Stopper ⑦ Inlet of ore  
⑧ Cyclone ⑨ Dust Sampler ⑩ Sampling hole of waste gas ⑪ Outlet of waste gas ⑫ Reduction bed  
T: Thermocouple P: Manometer

Fig. 1. Experimental apparatus used for batch operation.