

21.0%, H₂ 19.0% の還元ガスを生成した。はじめ 5.0 kg の鉱石を充填しておき還元温度 650°C で 100min 還元した。この結果を Fig. 2 に示す。この図からわかるごとく Fe 還元率は 20min で約 13% となり、還元時間が長くてもだいたい還元率 15% 程度にとどまる。Ni 抽出率は還元時間とともに高くなり、だいたい 60min で抽出率約 60% となり、以後時間がたつても同じであつた。ボートによる実験に比して還元の進行のおそいのは鉱石当りのガス量の少ないこと、還元ガス中に含有される水蒸気が原因であると思われた。以上のバッチ実験の結果、水性ガス 8 m³/hr, 空気 7 m³/hr で Ni 抽出率約 60% がえられ、還元温度 650°C を保つために外熱は全然必要なく、むしろ炉を開いて冷却しなければならなかつた。つぎにこの結果にもとづいて連続実験を行なつた。

4.2 連続実験

実験結果を Table 1 に示す。

4.2.1 隔壁を使用しない場合。

まず No. 1 は還元温度 600°C, 炉内充填鉱石量 10 kg, 給鉱量 10 kg/hr 隔壁を使用せずに実験を行なつた。この結果 Fe の還元率は溢流鉱で 12.0%, 飛出し鉱で 11.2% で Ni 抽出率も溢流鉱で 21.0% と悪かつた。これは還元温度が低かつたことに原因すると考えられたので還元温度 650°C の実験 No. 2 を行なつた。その結果 Fe 還元率は溢流鉱で 12.3%, 飛出し鉱で 12.2% とわずかにあがり、Ni 抽出率も溢流鉱で 28.1% とわずかがあつたがなお低い値を示した。

4.2.2 隔壁の開孔位置がグレートの直上にある場合。

以上の実験の結果 Ni 抽出率が低いのは還元温度の影響とともに還元ガス中の CO 含有量の低いこと、給鉱量が多いために炉内滞留時間が短いことなどに原因していると考えられたので隔壁を用いて未還元鉱の排出を少なくするための実験を行なつた。なお隔壁の開孔はグレートの直上に横 100mm, 縦 25mm の短形状にあけた。まず還元温度 650°C, 給鉱量 5.0 kg/hr, また水性ガスを 8.0 m³/hr, 空気を減少させて 7.0 m³/hr として生成ガスの H₂, CO 含有量を大にして No. 3 の実験を行なつた。この結果 Fe 還元率は溢流鉱で 13.7%, 飛出し鉱で 12.1% を示し、Ni 抽出率も溢流鉱で 54.3% と No. 2 で行なつた実験より高い値を示した。そこでさらに Fe 還元率を高くし Ni 抽出率を高くするため給鉱量を 3.0 kg/hr として No. 4 の実験を行なつた。この結果、Fe 還元率は溢流鉱で 17.4%, 飛出し鉱で 13.0% となり、Ni 抽出率はそれぞれ 65.7%, 39.3% となつた。つぎに No. 4 の実験の結果、目的に近い Ni 抽出率がえられたので No. 5 の実験を行なつた。No. 5 の実験は給鉱量 3.0 kg/hr の実験 No. 4 と条件を全く同じにして還元鉱を 6~7kg 大量処理して金属ニッケルおよびニッケル抽出残渣をうるために実験したものである。したがつて実験結果も No. 4 とほとんど変化はない。

4.2.3 隔壁の開孔位置が流動層と同じ高さにある場合。

以上の No. 3, No. 4 の実験の結果、給鉱側と排出鉱側の Fe 還元率を比較すると Table 1 からわかるこ

とくその差は非常に少ない。これは開孔面積と開孔の位置が不適當であつたために隔壁の効果が十分でなかつたためであると思われたので、未還元鉱排出防止のため開孔位置が流動層と同じ高さにある直径 14mm の孔を隔壁にあげ、また水性ガスを 9.0 m³/hr, 空気を 8.0 m³/hr とし、給鉱量 5.2 kg/hr, 還元温度 700°C で No. 6 の実験を行なつた。この結果 Fe 還元率は溢流鉱で 15.4%, 飛出し鉱で 13.3% となり、Ni 抽出率はそれぞれ 65.3%, 37.6% となつた。また給鉱側と排出鉱側の Fe 還元率もそれぞれ 13.4%, 15.4% で差を示した。さらに給鉱量を 8.0 kg/hr にまし、水性ガス 9.6 m³/hr, 空気 8.4 m³/hr で No. 7 の実験を行なつた。この結果 Fe 還元率は溢流鉱で 14.7%, 飛出し鉱で 11.9% となり、Ni 抽出率はそれぞれ 61.2%, 21.7% であり、充填量 10kg の場合給鉱量 8.0 kg/hr 程度までは増加できることがわかつた。しかしガス量、空気量をあまり増加すると、飛出し鉱がかなりふえることに注意しなければならない。なお連続実験ではガスの燃焼のみでは熱量が不足したため電気炉で加熱した。バッチのときは熱量が十分であつたのに連続実験で不足したのは、排出鉱の持去る熱量が大きいためであるが、炉の保温をよくし排ガスの利用などによつて電力を不要とすることは可能と考えられる。

つぎに No. 5 の連続実験によつてえた還元鉱 6.61 kg を 26.4 l の浸出液 (7% NH₃-1% CO₃²⁻) で攪拌、浸出した結果、Ni 抽出率約 60% で炭酸ニッケルをえた。抽出残渣の化学組成は、T. Fe 58.26%, Fe⁺⁺ 23.12%, Ni 0.10%, Cr 1.79% であつた。

5. 結 言

以上内熱式流動還元炉による実験の結果、水性ガスを不完全燃焼することによつてラテライト中の Ni を抽出するための還元とそれに必要な加熱を行なうことがわかつた。ただ水素の燃焼によつて生成する H₂O が還元進行をおそくするので、使用ガス中には CO の多いこと、また CH₄ などを含有するものがよいと思われる。なお充填鉱石量、給鉱量、ガスおよび空気使用量などの関係については検討の余地はあると考えられる。

(73) ラテライト鉱石の脱ニッケルの研究

京都大学工学部 工博 盛 利 貞
三菱重工業、広島研究所〇下 里 省 夫

Investigation of Nickel Leaching from Laterite Ores.

Dr. Toshisada MORI and Yoshio SHIMOZATO.

1. 緒 言

ラテライトを鉄鉱石資源として利用する一方法として、Ni を分離回収するいろいろの方法が考えられている。その中で硫酸化焙焼-水抽出法はコスト的に有望と考えられ、すでに本学会でも田中¹⁾、谷村²⁾ などから発表されている。

一般的に本方法では Ni の抽出率の高いときは Fe 抽

Table 1. Chemical analysis of samples.

	Chemical analysis (%)			
	T · Fe	Ni	Cr	Na
A	50.22	0.76	1.38	—
B	49.69	1.12	1.52	—
C	42.41	0.38	1.05	—
A. S. R*	45.25	0.76	0.19	2.77

* Soda roasted A ore.

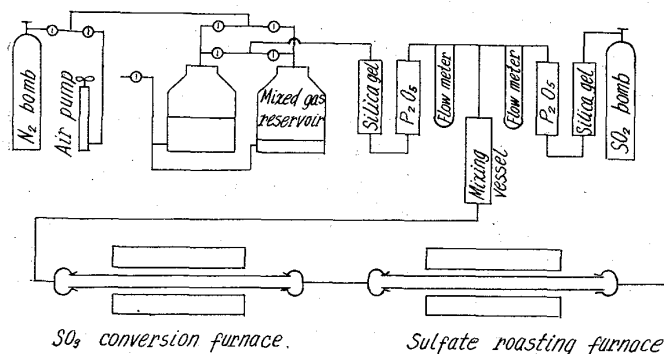


Fig. 1. Experimental apparatus for sulfate roasting.

出率も高いことが欠点であり、これを補うために前処理としての水蒸気焙焼、後処理として空気焙焼などが研究されているが、筆者らは SO₂(SO₃) を積極的に利用するために密閉焙焼を行なつて良好な結果を得たので以下に報告する。

2. 試料

試料としては原鉱石を湿式サイクロン処理した溢流鉱 3 種とソーダ焙焼後水抽出を行なつたソーダ焙焼鉱 1 種を使用した。その化学組成を Table 1 に示す。

3. 試験方法および試験装置

3.1 硫酸化焙焼

装置を Fig. 1 に示す。

ガス組成は SO₂ 10%, O₂ 10%, N₂ 80% で全流量は 350 cc/min である。予備試験の結果から、Ni 抽出率を最大とする条件として、V₂O₅ 触媒を充填した転化炉を使用し、鉱石の添加剤として芒硝 (Na₂SO₄ · 10H₂O) を 15% 添加し、焙焼条件としては 625°C × 40 min × 3 (ボートの位置を 3 段階に中央へ移動して計 120 min) とした。

3.2 空気焙焼

硫酸化焙焼鉱を空気気流中で焙焼するもので、硫酸化焙焼条件は上記のとおりでこれを 10 数回分混合したものから 1 回分 (3g) ずつ秤取した。空気焙焼の条件としては 700°C × 45 min とし、空気流量を変化して流量による Ni, Fe 抽出率の変化を調べた。

3.3 混合密閉焙焼

硫酸化焙焼鉱と未処理鉱とを乳鉢で混合して密閉焙焼を行なつたが、硫酸化焙焼鉱は 2) と同様に 10 数回分を混合したものを使用し、未処理鉱はあらかじめ芒硝を添加したものを使用した。密閉焙焼は一端を閉じ、一端

を小径のガラス管で空瓶に接続した状態で行なつた。

3.4 短時間硫酸化焙焼-密閉焙焼

硫酸化焙焼のほかの条件をかえることなく、時間だけを 15 min × 3 および 20 min × 3 に短縮し、引続いて密閉焙焼を行なつた。

3.5 ソーダ焙焼鉱の硫酸化焙焼

ソーダ焙焼鉱は Table 1 に示すように Na が高いので、この場合は Ni, Fe 抽出率以外に残留 Na についても調査した。

3.6 ニッケルの抽出法

Ni の抽出は 3g の試料を 200 ml の水で、75°C 60 min の攪拌後濾過抽出した。

4. 試験結果および考察

4.1 空気焙焼

A 鉱石についての試験結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 をみると 50 cc/min 以下の流量において Ni 抽出率が硫酸化焙焼しただけのときより向上し、流量 0 の場合は 95.5% となっている。この原因は Fe₂(SO₄)₃ が解離し、発生した SO₃ が未反応の Ni を硫酸化するためと思われる。すなわち前述のような送入ガス成分で、SO₂ → SO₃ の転化率を 96% とすると SO₃ 圧は 76.6 mm Hg となる。一方 Fe₂(SO₄)₃ の 700°C での解離圧は約 500 mmHg³⁾ である。したがって空気流量の少ない場合は SO₃ 圧はこの解離圧に近づき、一方 NiSO₄ の解離圧はきわめて小であるため Ni の硫酸化が起るものと考えられる。

4.2 混合密閉焙焼

4.2.1 密閉焙焼の温度と時間の Ni, Fe 抽出率におよぼす影響

A 鉱石について硫酸化焙焼鉱と未処理鉱との混合割合を 1:1 とし、温度を 700, 720, 740°C とした場合の Ni, Fe 抽出率を Fig. 3 に示す。

この結果をみると予想されたように Ni 抽出率は向上し、Fe 抽出率は抑制された。700, 720, 740°C における Ni 抽出率は 88.6%, 90.6%, 89.8% であり時間に対する Ni 抽出率の変化が小さく実際操業に適してい

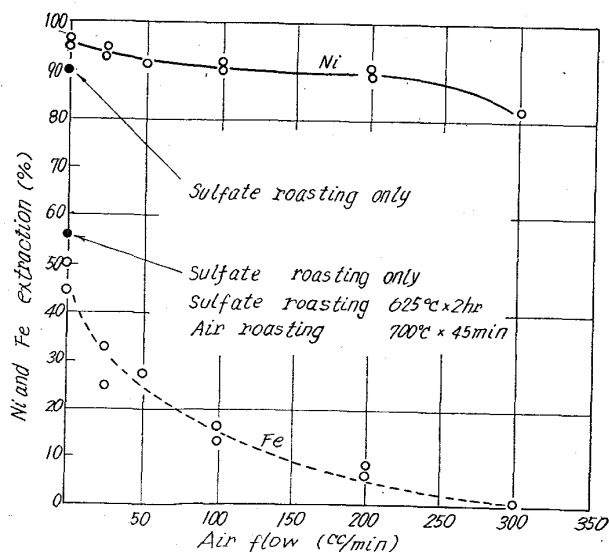


Fig. 2. Effect of air flow on Ni and Fe extraction.

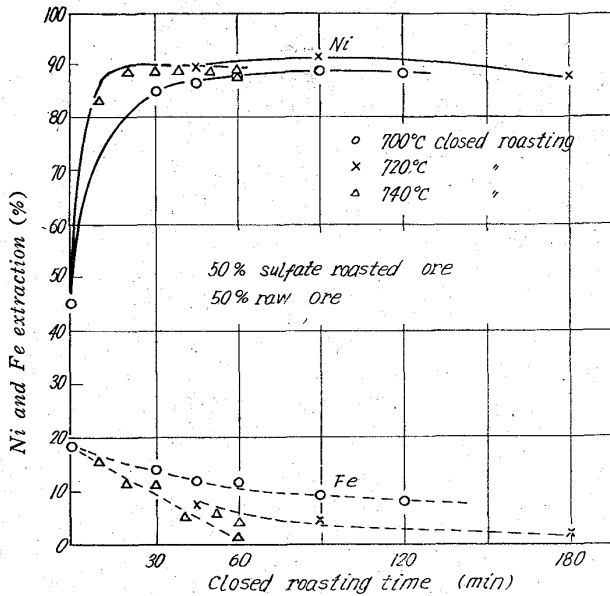


Fig. 3. Effect of closed roasting temperature and time on Ni and Fe extraction (A ore).

ると考えられる。

4.2.2 硫酸化焙焼鉱の配合割合の Ni, Fe 抽出率におよぼす影響

(1) と同様な試料で硫酸化焙焼鉱の配合割合を 40, 33.3, 25%としたときの Ni, Fe 抽出率の変化を Fig. 4 に示す。このときの密閉焙焼条件は 720°C×45 min および 720°C×90 min である。

この結果をみると硫酸化焙焼鉱の配合率の低下とともに Ni, Fe 抽出率ともに低下するが、40, 33.3%のときの Ni 抽出率は 50%のそれに比してほとんど遜色がない。

4.2.3 鉱石銘柄の差による Ni, Fe 抽出率の差

以上 A 鉱石についての結果であるが、鉱石が異なれば当然 Ni, Fe 抽出率は異なる。各鉱石の硫酸化焙焼鉱および密閉焙焼鉱の Ni, Fe 抽出率を Table 2 に示す。なお芒硝添加、硫酸化焙焼条件などは前述と同様である。

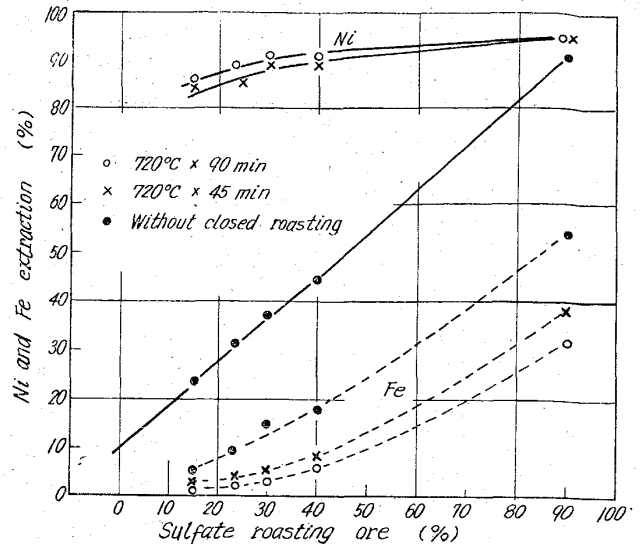


Fig. 4. Effect of sulfate roasted ore ratio on Ni and Fe extraction (A ore)

この結果をみると密閉焙焼によつて各銘柄の Ni 抽出率の差がかなり縮小されているが、やはり Ni 抽出率の順位は A>B>C と変らない。

4.3 短時間硫酸化焙焼-密閉焙焼

硫酸化焙焼鉱と未処理鉱を混合すれば上述のように良好な結果が得られたが、工程を簡単にするために、予備的な、Ni の硫酸化としては不十分な時間で硫酸化焙焼を行ない、そのまま密閉焙焼し Ni の硫酸化を向上することが考えられる。A 鉱石について硫酸化焙焼時間を 15 min×3 および 20 min×3 とし、これを密閉焙焼した結果を Fig. 5 に示す。

この結果をみると密閉焙焼前の Ni 抽出率が硫酸化焙焼鉱と未処理鉱を混合した場合よりかなり高い (625°C×20 min×3 で Ni 抽出率は 76.5% であるのに対して、50% 配合では 45%) が、密閉焙焼鉱の Ni 抽出率はほとんど差はない。

4.4 ソーダ焙焼鉱の硫酸化焙焼

ラテライト中の Cr, Al を分離する方法としてソーダ焙焼法があるが⁴⁾、水抽出鉱中の Na 含有量が高くな

Table 2. Comparison of Ni and Fe extraction % of various ores.

Experimental condition		extraction (%)					
Sulfate roasted ore (%)	Closed roasting (°C×min)	A		B		C	
		Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe
100	—	90.7	54.3	86.6	46.7	83.7	43.3
100	720×45	95.2*	50.0*	63.7	19.0	90.2	29.0
		95.7*	43.8*	91.8	34.4	90.2	38.7
50	720×45	89.0	7.46	86.6	3.90	85.5	6.01
				88.2	6.87	84.8	5.37
50	720×90	90.6	6.02	89.2	4.27	83.8	2.50
				89.0	3.16	84.0	2.67

* Closed roasting : 700×40 min.

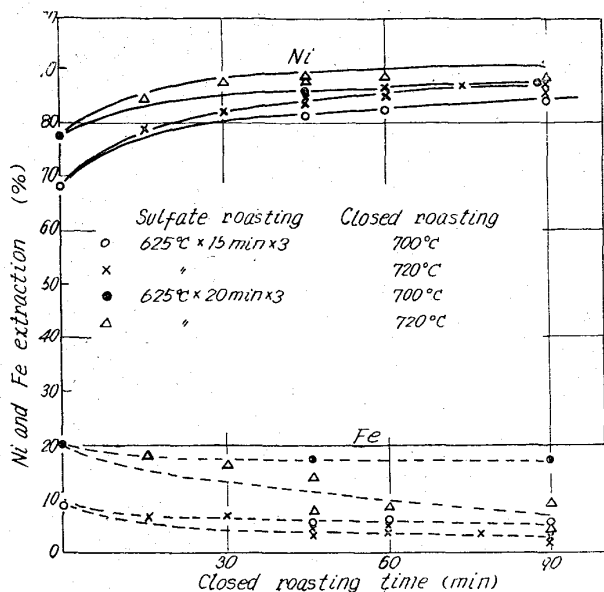


Fig. 5. Ni and Fe extraction in the case of short time sulfate roasting closed roasting (A ore)

Table 3. Experimental results.

Condition	Extraction (%)		Residual Na (%)
	Ni	Fe	
Sulfate roasting* 625°C × 40 min × 3 Without closed R*	56.7	8.74	0.57
	56.1	9.31	0.47
Closed R. after* sulfate R. 720°C × 45 min	91.2	3.14	0.64
	92.8	1.59	—
ibidem + Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O 15%	91.6	10.33	0.45
	92.5	9.05	0.64
	91.4	11.41	—

* No Na₂SO₄ addition.

る欠点がある。この対策としてソーダ焙焼後に硫酸化焙焼を行なえば、Na が硫酸化し、Na の水抽出が容易となりさらに Na₂SO₄ は脱 Ni に有効に作用すると思われるのでソーダ焙焼鉱の硫酸化焙焼実験を行なった。

Table 1 に示す試料 A. S. R. を用いて硫酸化焙焼、密閉焙焼したときの Ni, Fe 抽出率, 残留 Na 量を Table 3 に示す。

ソーダ焙焼鉱を硫酸化焙焼しただけでは Ni, Fe 抽出率は著しく低い。したがって未処理鉱を混合することは考えられず、そのまま密閉焙焼したが密閉焙焼によつて Ni 抽出率は著しく向上した。残留 Na についてはやや高いが、これを吸引滷過した場合には 0.31% まで低下した。芒硝添加は Ni 抽出率に対しては効果は認められず、残留 Na が Na₂SO₄ として十分役立つものと思われる。

5. 結 言

硫酸化焙焼によるラテライト鉱の脱 Ni において、Ni 抽出率の向上、Fe 抽出率の抑制、SO₂(SO₃) の有効利用の見地から硫酸化焙焼後の密閉焙焼法を案出し、い

る試験を行ない以下の結果を得た。

i) 使用した A, B, C およびソーダ焙焼鉱いずれの鉱石においても硫酸化焙焼と未処理鉱とを適当に混合し、密閉焙焼することにより Fe 抽出率を 5% 以下にして、Ni 抽出率を 85~95% にすることが容易である。

ii) ソーダ焙焼鉱を硫酸化焙焼することにより残留 Na を約 0.3% 程度とすることは可能であり、Na は芒硝となり、Ni 抽出率を向上させるのに役立つ。

文 献

- 1) 田中, 永野: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 175
- 2) 谷村, 他: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 434
- 3) J. W. MELLOR: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry (1930)
- 4) 小菅, 古井: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 196

(74) 酸化鉄による基礎研究

(ラテライトのソーダペレット法脱クロムにおける亜鉄酸ソーダ生成の影響—I)

熊本大学工学部

○白根 義則・工博 松塚 清人

Fundamental Studies by Iron Oxide.
(Effect of formation of Na-ferrite in separation of chromium from laterite by soda-pellet-method—I)

Yoshinori SHIRANE and Dr. Kiyoto MATUZUKA.

1. 緒 言

ラテライトからクロム成分を分離する目的を以てソーダ焙焼を行なう場合、経済的には添加ソーダ灰の節減、製鉄原料としては残留ソーダの除去の問題は極めて重要である。

ここではラテライトの主成分である酸化鉄そのものと、ソーダ灰並びに石灰との作用による ferrite の生成に着目し、この方面から問題解決の手段を検討するものである。

Na-ferrite については、従来松井によつて酸化鉄から苛性ソーダの製造 (Löwig 法) の研究において検討されたが¹⁾、ソーダペレット法とは目的の相異による可成りの差異が見られる。

次に酸化鉄による基礎研究によつて得られた結果を報告する。

2. 実験試料および実験方法

酸化鉄は、化学用一級品 Fe(OH)₃ を 600°C にて 6 時間加熱分解し、-100 mesh に粉碎して用いた (Fe₂O₃ 96.1%)。Na₂CO₃, Ca(OH)₂, CaCO₃ はいずれも化学用一級品を使用した。

これらを目的に応じ所要量を精秤し、硝子製乳鉢にて十分混合し、混合物を白金のつぼにとつて所定温度 (常法は 1000°C, 1 hr) で焙焼し、焙焼終了すれば CaO を入れたデシケーターにて冷却保存する。

焼成品は所定温度 (常法は 80°C, 1 hr) で攪拌抽出し、ガラスフィルターで滷過洗滌し、滷液と残渣について Na 分析を行ない、抽出率を求めた。分析は HCl に