

が残留している程度である。PおよびSは元来原鉱中に少ないので精鉱中の含有量も少ない。

上述の実験では還元装置の昇温限界が1000°Cであつたために還元試料を粒子成長のためにさらに高温に加熱する2段処理を行なつたが、工業的には還元を行ないながら加熱処理する一段処理の方法が有利であろうと考えられる。

5. 結 言

1) ラテライトを湿式サイクロンによつて脱Cr処理した後に磁鉄鉱の状態に還元し高温で処理して粒子成長させて磁選する方法ではCrおよびAl₂O₃の除去率は50%以下であり、脱Crおよび脱Al₂O₃ともに困難である。

2) ラテライトを湿式サイクロンによつて脱Cr処理した後にクロマイトを還元しない還元条件で金属鉄の状態に還元し、1200~1250°Cで加熱処理して粒子成長させて磁選するとCrの95~97%、Al₂O₃の60~80%、SiO₂の71~85%が除去され、T. Fe 88~89%、Cr 0.4~0.5%、Al₂O₃ 1.2~3.0%、SiO₂ 1.5~3.1%の精鉱が得られる。

3) 上記の処理法による除去率は南方産のオモンホンラテライトよりも国内産の若狭および宮川ラテライトの方が高い。

文 献

- 1) 高橋他: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 102
- 2) O. KUBASCHEWSKI: Metallurgical Thermochemistry, p. 336
- 3) 向山: 鉄と鋼, 29 (1943) 2, p. 153
- 4) 三橋, 他: 機械試験所報, 8 (1952), p. 211

622,341.14 : 669,046.46 : 622.765
: 669.243

(26) セグレーション焙焼—浮選処理によるラテライトからのニッケルの回収について

富士製鉄, 中央研究所

工博○高橋 愛和・工博 岩崎 巖
加畑 長・小口 哲夫

On Extraction of Nickel from Iron Laterites by Segregation Roasting-Flotation Process.

Dr. Yoshikazu TAKAHASHI, Dr. Iwao IWASAKI,
Hisashi KAHATA and Tetsuo OGUCHI.

1. 緒 言

最近の世界的な鉄鉱資源の発見や開発は鉄鉱石としてのラテライトの魅力の失なわせてしまったように見える。しかしながらラテライトはFeのみならず、Ni, Cr, Al, Coなどを含有しており、それらを有効に金属の形として回収できれば、おのおの鉄に匹敵する有価物となるので、ラテライトの今後の研究はそれらの有効利用とあわせて鉄を利用して行く方向に指向されよう。これら随伴元素の中で最も魅力的なものはNiであろう。われわれの研究室においてもラテライトを完全利用の観点から研究を進め、Crについては先に報告したごとく²⁾、Cr 30%以上のクロマイト精鉱として回収できることを

見出し、また脱Cr精鉱を選択還元-磁選処理によつてCrを0.5%以下にAl₂O₃を3%以下に低下し得ることも見出した³⁾。本報告においては銅鉱石の処理法として開発されつつあるセグレーション(Segregation)-浮選処理によつて、ラテライト中のNiを80~90%以上の回収率で回収できる方法を見出したので、その処理方法の概要を報告し、かつラテライトから有効にNi, Cr, Feを回収する方法についても報告する。

2. 供試試料および実験方法

供試試料としては、フィリッピンのおモンホン(Homonhon)と国内の若狭および宮川の鉱石を対象として、それらを湿式サイクロンを用いて約35μで分級し、そのオーバーフロー(O.F.)を乾燥後48 mesh以下に粉碎して使用した。その化学分析値をTable 1に示す。

-48 meshの鉱石に予定した配合割合で-48 meshのコークス(固定炭素85.14%)と塩化物(CaCl₂·2H₂Oなど)を加えてV型混合器で混合し、石炭坩堝(内径35 mm, 深さ400 mm)に装入し密閉炉の中でN₂ガスを通しながら加熱し、所定温度に1hr保持して焙焼、炉中で冷却して取り出した。

3. アンモニア浸出試験

ラテライトの中のNiに対するセグレーション焙焼の諸条件、すなわち焙焼温度、塩化物およびコークス配合量・粒度、塩化物の種類、焙焼保持時間などを予備的に調査するため、アンモニア浸出試験を行なつた⁴⁾。

Table 1. Chemical composition of laterites (cyclone overflow).

Laterite (O.F.)	T. Fe	Ni	Co	Cr	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Homonhon	50.01	1.13	0.08	1.11	6.46	2.24
Wakasa	47.90	0.44	0.10	0.90	7.09	6.36
Miyagawa	47.55	0.85	0.06	0.84	2.78	9.68

Table 2. Results of ammonia leach tests on roasted products of Homonhon laterite overflow.

Test No.	Amount of additives*		Roast temp. °C	Ni Conc. of leach liq. mg/l			% Ni in residue	% Extraction
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	Coke		1hr.	2hrs.	3hrs.		
1	8 g	5 g	800	426	454	474	0.76	42.8
3	8	10	800	674	714	727	0.35	71.5
2	8	15	800	650	674	715	0.33	71.6
3	8	10	800	674	714	727	0.35	71.5
4	16	10	800	370	417	434	0.57	47.8
5	32	10	800	236	250	240	0.69	29.4
24	4	10	900	740	790	—	0.26	90.5
23	8	10	900	706	770	—	0.29	76.3
8	16	10	900	900	866	943	0.09	92.8
28	24	10	900	607	610	—	0.46	61.4
6	16	10	600	20	13	23	1.11	2.5
7	16	10	700	23	23	37	1.08	3.9
4	16	10	800	370	417	434	0.57	47.8
8	16	10	900	900	866	943	0.09	92.8
21	16	10	950	638	670	700	0.41	66.7
22	16	10	1000	446	490	—	0.59	50.0

* Amount of additives per 155 g of laterite overflow.

まずオモンホン O. F. 155 g に対し $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4~32 g, コークス 5~15 g を配合し, 600~1,000°C で焙焼した。アンモニア浸出条件としては $\text{NH}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ の比 2:1 の混合液を用い全 NH_3 濃度を 10%, 液温を 70°C, PO_2 を 10 atm を選んだ。焙焼鉱 25 g を 300 cc のアンモニア混合液に入れ, 1 l 容量のオートクレーブを用いて浸出試験を行なった。その結果を Table 2 に示す。

Table 2 に見られるごとく, これらの焙焼条件のうちで最も大きな影響を持つものは焙焼温度のようで, 600~700°C での焙焼試料は赤鉄鉱を相当含んで赤味がかつており, 抽出率もきわめて悪い。この結果は予備的段階と云うべきものであつてデータのばらつきも大きい, これらの結果から焙焼温度は 900°C 前後, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は 8~16 g, コークスは 10 g 程度のところが焙焼条件としては良さそうに思われる。

塩化物として $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の代りに NaCl を添加した場合, さらに塩化物のみではなく類似の化学的性質を持つと考えられる KBr , CaF_2 などを添加した場合についても実験し, それらの場合も適正の焙焼温度では同様の浸出効果が得られたが, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が最も良好であるように思われたので, その後の実験は $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を中心として行なった。

次いで焙焼温度を 900°C にして保持時間を 30 min, 1hr, 2hr と変えて行なった結果, 1hr が適当であると考えられた。またコークス粒度を -48; -100; -200 mesh に変えて実験したが, -48 mesh が一番良い結果を与えているようであり, また -48 mesh の木炭もコークスに代替できる有力な還元剤と考えられた。

これらの検討結果よりオモンホン, 若狭, 宮川, ノノックの O. F. について $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 16 g, コークス 10 g を配合し 900°C, 1hr 焙焼して浸出試験を行なった結果, オモンホンの場合 90% の抽出率を示したのもあつたが, 全般的には 70% の抽出率であつた。

4. 浮選試験

4.1 銅イオンによる活性化の効果

硫化鉱石をザンセートなどのサルフィドリル系捕収剤を用いて浮選する場合, 硫化ニッケル鉱は比較的浮選させ難く, したがって金属ニッケルは金属銅と異なり, さらに浮選の困難であることが想像される。一方, 銅山の坑内廃水中含まれる Cu イオンは屑鉄によつて置換させ, セメント銅として回収されることはよく知られている。これは, Cu のイオン化傾向が Fe より小さいため, Fe と共存する Cu^{++} は還元され Fe 表面に析出するものであり, 化学銅メッキの原理と同じである。これらのことから金属 Ni を Cu イオンによつて置換させ, その表面に金属 Cu の皮膜を形成させ浮選を可能にすることが考えられるので, このような見解にもとづいてラテライトより Ni を回収することを試みた。

始めに Ni 4% 程度の珪苦土ニッケル鉱を -65 mesh に粉碎し, それに $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8%, コークス 5% を配合して 950°C で 1hr 焙焼した。その焙焼鉱を二分して一方は Cu^{++} による活性化を行わず, 他方は Cu^{++} で活性化して浮選試験を行なった。浮選試験は 100 g の試料をファーガーグレン浮選機 (Fagergren, WEMCO 製)

に入れ鉱液濃度 5%, 鉱液温度 40°C, pH 5~6, イソamilザンセートおよびパイン油を用いて 5 min 浮選した。さらに尾鉱をもう一度浮選し, その尾鉱を念のためもう一度浮選して, 3 回のフロスを集めて精選浮選を行ない精選精鉱, 精選尾鉱, 清掃尾鉱を得た。 Cu^{++} で活性化するには鉱液濃度 40%, 鉱液温度 60°C とし, 硫酸銅を加えて 30 min 条件付与を行ない, 浮選の場合にはさらに硫化ソーダを添加して攪拌し, Ni 表面の Cu 皮膜を硫化させて浮選性を増加させると共に, 置換により液中に溶出した Ni を硫化ニッケルとして沈澱させた。これらの浮選結果を Table 3 に示す。

なお Cu^{++} で活性化した場合の清掃尾鉱を -150 mesh に粉碎し, 上記と同様の方法でもう一度硫酸銅, 硫化ソーダを添加して浮選した結果 Ni 4.33% の精鉱を 10 wt % 回収することができ 64.1% 歩留を 76.3% まで向上させることができ, 焙焼後の粉碎の効果のあることが示された。

Cu^{++} の活性化に関連して, Ni よりもイオン化傾向の小さい, Ag , Hg , Pb などのイオンによる Ni の置換速度の検討や, 焙焼鉱中に残存するコークスによる Cu^{++} および捕集剤の吸着などについて, 添加試薬の効率に関連し検討された。

4.2 ラテライトの浮選試験

オモンホン O. F. を用いて焙焼温度の検討を行なつ

Table 3. Effect of copper sulfate activation on flotation of garnierite samples.

	Products	% Wt	% Ni	Ni Recovery
without activation	Cleaner conc	5.75	7.17	10.2
	Cleaner tail	12.15	5.56	16.8
	Scavenger tail	82.10	3.58	73.0
with activation	Cleaner conc	9.6	24.54	57.5
	Cleaner tail	11.0	2.45	6.6
	Scavenger tail	79.4	1.85	35.9

Roast condition : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8% Coke 5% 950°C

Table 4. Effect of roast temp. on segregation roast-flotation results of Homonhon laterite overflow.

Test No.	Roast temp.	Products	% Wt	% Ni	Ni Recovery
4	800°C	Rougher conc	13.1	1.30	16.8
		Rougher tail	86.9	0.97	83.2
8	900°C	Rougher conc	23.6	2.34	55.0
		Rougher tail	76.4	0.59	45.0
		Scavenger conc	7.1	3.89	28.0
		Scavenger tail	69.3	0.25	17.0
21	950°C	Rougher conc	29.6	3.00	73.5
		Rougher tail	70.4	0.45	26.5
22	1000°C	Rougher conc	26.5	3.88	85.2
		Rougher tail	73.5	0.25	14.8
		Scavenger conc	4.2	0.81	2.4
		Scavenger tail	69.3	0.22	12.4

Table 5. Results of segregation roast-flotation test on Homonhon, Wakasa and Miyagawa laterites overflow.

Laterite	Product	Wt %	Ni %	Ni Re-cov. %	Co %	Fe %	C %
Homonhon	Clean. conc	10.3	7.53	77.6	0.21	32.41	35.24
	Clean. tail	10.4	0.46	4.8	0.06	61.57	—
	Scav. tail	79.3	0.22	17.6	0.06	62.61	—
Wakasa	Clean. conc	6.2	4.25	74.0	0.27	14.63	65.95
	Clean. tail	4.1	0.30	3.4	0.11	56.92	—
	Scav. tail	89.7	0.09	22.6	0.10	57.26	—
Miyagawa	Clean. conc	7.9	8.80	83.2	0.23	28.87	41.28
	Clean. tail	12.2	0.36	5.3	0.04	56.68	—
	Scav. tail	79.9	0.12	11.5	0.04	56.68	—

た。すなわち Table 2 の Test No. 4, 8, 21, 22, について浮選試験を行なった。焙焼鉱 100 g を取り鉱液濃度 40%, 鉱液温度 60°C とし, 硫酸銅 10 kg/t を加えて 2hr 攪拌して条件付与を行ない浮選機に移して, 鉱液濃度 5%, 鉱液温度 40°C で硫化ソーダ 5 kg/t を添加して 5 min 攪拌後, HCl にて pH 6 に調節, イソアミルザンセット 3 kg/t, パイン油 2 滴を加えて浮選した。No. 8 および No. 22 はその尾鉱にさらにザンセット 2 kg/t を加えて清掃浮選を行なった。それらの浮選結果を Table 4 に示す。

この結果に見られるごとく浮選による Ni 歩留は焙焼温度とともに著しく向上し, 85~90% に達していると同時に清掃尾鉱の Ni が 0.2% 台に低下していることは注目すべき結果である。この結果から見ると焙焼温度をさらに高めればより良好な結果が得られそうであるが, 1,000°C を越すと Fe の塩化反応, あるいは脈石分の焼結などが認められあまり現実的な方法でないように思われる。これらの試料について X 線解析を行なったところ, No. 4 ではほとんど磁鉄鉱であるのに対して, No. 8 や No. 21 ではヴスタイトの回折ピークが顕著になり, No. 22 では磁鉄鉱のピークがほとんど消えているのが観察された。ヴスタイトは弱磁性であるので磁選による Ni の濃縮の可能性についても検討したが, その選別は困難であった。

以上の検討結果にもとずいて, さらにオモンホン, 若狭, 宮川の O. F. を用い, CaCl₂·2H₂O 4.6%, コークス 5.8% を添加し, 950°C において 1hr 焙焼し, それを上記と同様の方法で浮選した。ただしこの場合には硫酸銅 1 kg/t, 30 min 攪拌の条件付与, 硫化ソーダ 1 kg/t, イソアミルザンセット 500 g/t と現実的な値に近づけて行なった。その結果を Table 5 に示す。

この結果に見られるごとく, 精鉱の Ni 品位は向上してオモンホン, 宮川の場合には 8% 前後となっており, 試薬添加量を大巾に減らしたのにもかかわらず比較的良好な歩留が得られている。

5. 結 言

以上述べた結果はまだ概括的な大筋であつて, 焙焼条件, 浮選条件その他の問題についてさらに詳細に検討し

て行くことが必要であるが, 従来選鉱によつて分離することがほとんど不可能であるとみなされていたラテライトの中の Ni の回収を, セグレーション焙焼-浮選処理によつて非常に高い Ni 品位と Ni 歩留で回収できたことは, 経済的見地から考えても非常に有望なラテライト処理の道を開いたといえよう。ラテライトの中の Ni は珪苦土ニッケル鉱として含有されていることはよく知られているところであり, まず珪苦土ニッケル鉱石を対象としてこの方法の開発も行なわれ, その一部は近く発表される予定である⁵⁾。さらに Ni 精鉱の活用方法, などについても研究中である。また先に発表された Cr の回収や Cr, Al₂O₃ の除去の方法とも組合わせてラテライトを総合的に有効に利用する方法についても検討している。

文 献

- 1) 小野: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 923
- 2) 高橋, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1782
- 3) 高橋, 他: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 287
- 4) 岡元: 日本鉱業会誌, 79 (1963), p. 204
- 5) 1966 年 AIME Annual Meeting および日本鉱業会昭和 41 年春季大会に発表の予定

622,341,1-492:546.18

(27) 海底砂鉄に含まれる燐分の存在状態と燐分の状態分析について

九州大学, 工学部

工博 八木貞之助・○坂田 武彦

State of Existence of Phosphor Contained in Iron Sand at Sea Bottom and Analysis of the State of Phosphor.

Dr. Teinosuke YAGI and Takehiko SAKATA.

1. 結 言

海底砂鉄の表面には, 燐分が塩素燐酸カルシウムとして吸着結晶としていることについて「鉄と鋼」¹⁻³⁾ に報告を行なった。現在まで行なわれた海底砂鉄中の燐の分析法としては, まず砂鉄精鉱の四分法を行ない, これを完全に粉碎し, 試料を酸にて溶解し, さらに残留物のアルカリ溶融を行ない, 完全に試料を溶解して, その燐量を求めていた。

この燐量は, 砂鉄表面に吸着する燐量と砂鉄粒子内部に含まれる燐量の含量であることが, 著者らの研究によつて確認することができた。現在までは, 砂鉄に含まれる燐分の存在状態が判明しなかつたために, これら内外の燐化合物を区別することなく砂鉄中の燐分としてその値は求められたが, 表面に吸着する燐化合物は砂鉄製錬の際, 化学的前処理により十分粒状の表面より剝離することが可能なために, これはおのおの区別して定量することによつて, その燐量を知る必要があると考えられる。

2. 稀酸溶液中で煮沸による燐化合物の溶解剝離と分析法 (1)

2.1 操 作

試料は砂鉄精鉱の四分法を行ない, これを砕くことな