

(17) ニッケル鉱石のセグリゲーション焙焼反応について

富士製鉄, 中央研究所

工博 高橋愛和・工博 小島鴻次郎

○加畑 長

On Segregation Roasting Reactions of Nickel Ores.

Dr. Yoshikazu TAKAHASHI, Dr. Koujiro Kojima and Hisashi KAHATA.

1. 緒 言

前報¹⁾²⁾³⁾において, ラテライトあるいはガーネットなどの含 Ni 鉱より Ni を回収するために, セグリゲーション焙焼-浮選法を適用するならば, 高い品位・回収率で Ni 精鉱が得られることを示すとともに, その結果は焙焼および浮選条件の適否に支配されることを指摘した. 塩化カルシウム (CaCl₂) とコークスを添加剤として配合し, セグリゲーション焙焼を行なうときの焙焼を行なうときの焙焼温度, 添加剤の配合量の影響などについてはすでに報告³⁾したので, ここではとくにガーネットを用い, セグリゲーション焙焼におよぼすハロゲン化合物の種類の影響, CaCl₂ を用いた場合の焙焼排ガス中の HCl および Cl₂ ガス分析の結果, ならびに焙焼鉱中の金属 Ni 粒子の顕微鏡的観察, X 線解析結果を中心にし

て, セグリゲーション焙焼に関してこれまでに得られた 1, 2 の知見について報告する.

2. 供 試 試 料

供試試料はニューカレドニア産ガーネットでありこれを 110°C にて乾燥, -48 mesh に粉碎したのち 900°C で 1hr 仮焼処理を行なったものである. -48 mesh に粉碎した乾燥鉱の化学組成を Table 1 に示す. またこのかさ比重は 1.0, 真比重は 2.80 であった.

3. 実験方法および実験結果

3.1 各種ハロゲン化合物によるセグリゲーション焙焼

2. に示した仮焼鉱へ -48 mesh に粉碎したコークス 3.5%, 市販特級の無水塩化カルシウム (CaCl₂) の粉末 10%, あるいは塩化アンモニウム (NH₄Cl) 10%, 塩化マグネシウム (MgCl₂) 17%, 塩化ナトリウム (NaCl) 10.6%, NaCl 5.3%+CaCl₂ 5%, 弗化カルシウム (CaF₂) 12%, CaF₂ 6%+CaCl₂ 5%, および臭化カリウム (KBr) 8.7% (これらはいずれもハロゲン当量を一定に保つように配合) を添加し, 卓上 V 型混合機にて 30 min 間混合して試料の調整を行なった. このとき, 調整試料の空気

Table 1. Chemical composition of garnierite.

Fe	Ni	Co	Cr	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CW
12.02	2.89	0.11	0.71	0.75	40.80	24.34	11.63

Table 2. Effect of various halides on segregation roasting-flotation results.

Halide	Product	Wt %	Ni %	Ni Recov.	Fe %	C %
CaCl ₂ 10.0%	Clean. conc.	12.07	19.35	86.90	26.05	18.02
	Clean. tail	12.49	0.75	3.50	10.58	0.33
	Scav. tail	75.44	0.341	9.60	8.80	0.02
NH ₄ Cl 10.0%	Clean. conc.	10.80	19.61	80.30	27.31	20.36
	Clean. tail	13.99	0.90	4.77	11.47	1.27
	Scav. tail	75.21	0.523	14.93	9.55	0.041
MgCl ₂ 17.0%	Clean. conc.	6.70	21.20	54.80	20.42	27.93
	Clean. tail	12.32	3.97	18.92	13.27	2.00
	Scav. tail	80.98	0.84	26.28	10.71	0.100
NaCl 10.6%	Clean. conc.	11.80	11.84	53.20	16.55	17.86
	Clean. tail	13.00	1.29	11.33	13.33	0.31
	Scav. tail	75.20	1.24	35.47	11.96	0.21
NaCl 5.3% CaCl ₂ 5.0%	Clean. conc.	10.75	11.23	49.10	11.77	25.26
	Clean. tail	16.28	1.71	11.26	12.62	0.35
	Scav. tail	72.97	1.34	39.64	9.87	0.031
CaF ₂ 12.0%	Clean. conc.	14.78	4.91	29.40	12.09	13.20
	Clean. tail	18.06	2.57	18.84	12.22	3.35
	Scav. tail	67.16	1.90	51.76	9.97	0.039
CaF ₂ 6.0% CaCl ₂ 5.0%	Clean. conc.	5.00	18.44	39.95	13.35	25.35
	Clean. tail	12.03	3.24	15.36	11.25	8.16
	Scav. tail	82.97	1.48	44.69	10.39	0.709
KBr 8.7%	Clean. conc.	6.33	9.15	20.55	11.15	26.12
	Clean. tail	9.71	4.68	16.17	14.63	2.17
	Scav. tail	83.96	2.12	63.28	11.33	0.103

Roast condition: Coke 3.5%; 950°C, N₂ 200 ml/min.

The gram equivalent of halogen kept constant.

中からの吸湿をさけることはできず、0.5~1%程度の吸着水分があつた。

次にこの調整試料の 290 g を石英ルツボに充填、これを内径 65 mm ϕ 、長さ 800 mm の石英製型焙焼炉に挿入して、200 ml/min の N_2 あるいは CO_2 を流しつつ、ルツボ型電気炉を用い外熱加熱でセグリゲーション焙焼を行なつた。

この場合の焙焼温度は 950°C、保持時間 1 hr、加熱速度は 950°C/100 min と一定に保ち、またハロゲン化合物の添加グラム当量数は $CaCl_2$ 10% に相当するようにしたが、この焙焼条件は $CaCl_2$ を用いる場合の適正条件である。

焙焼鉱は炉内において室温まで冷却したのちに取り出し、前報までに述べたと同じ浮選方法により Ni の回収試験を行なつた。前述のように、焙焼条件を一定に保つた場合のハロゲン化合物の種類と Ni 回収率との関係を Table 2 に示す。表にみられるように、Ni のセグリゲーション反応は塩化物、とくに $CaCl_2$ を使用するとき最もよく進行し、弗化物あるいは臭化物を使用する場合は効果的に行なわれないようである。

3.2 焙焼排ガス中の Cl_2 および HCl

焙焼排ガスの分析は、焙焼装置のガス取出口に沃化カリ (KI) 溶液を満した吸収瓶をつなぎ、 Cl_2 および HCl を吸収させ、一定時間ごとに吸収瓶を取り換えると同時に、溶液中に吸収されたガス量を滴定法によつて定量し、焙焼時間 (温度) と発生ガス量の関係を調べた。このとき Cl_2 は吸収液中で Cl の形で捕集され、KI と次式のように反応して I_2 を遊離し、この I_2 を 0.1N $Na_2S_2O_3$ 標準溶液で、デンプン水溶液を指示薬として滴定することにより算出される。

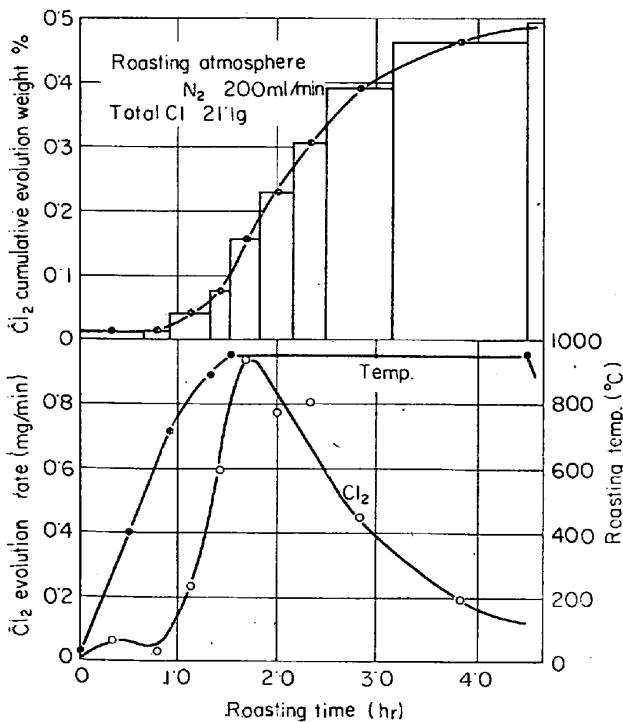


Fig. 1. Relation between Cl_2 evolution and roasting time.

また HCl は、KI 溶液で Cl_2 を吸収させると同時に HCl も吸収させ、溶液を Na_2CO_3 の標準溶液で中和滴定することにより定量した。 N_2 あるいは CO_2 ガス雰囲気における焙焼時間と Cl_2 ガス発生量の関係を Fig. 1, Fig. 2 に、HCl との関係を Fig. 3, Fig. 4 に温度上昇曲線とともに示した。

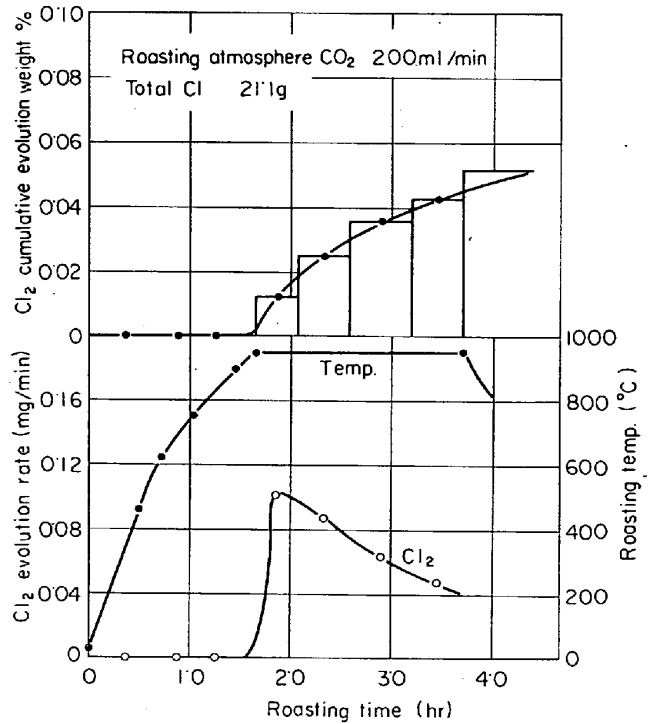


Fig. 2. Relation between Cl_2 evolution and roasting time.

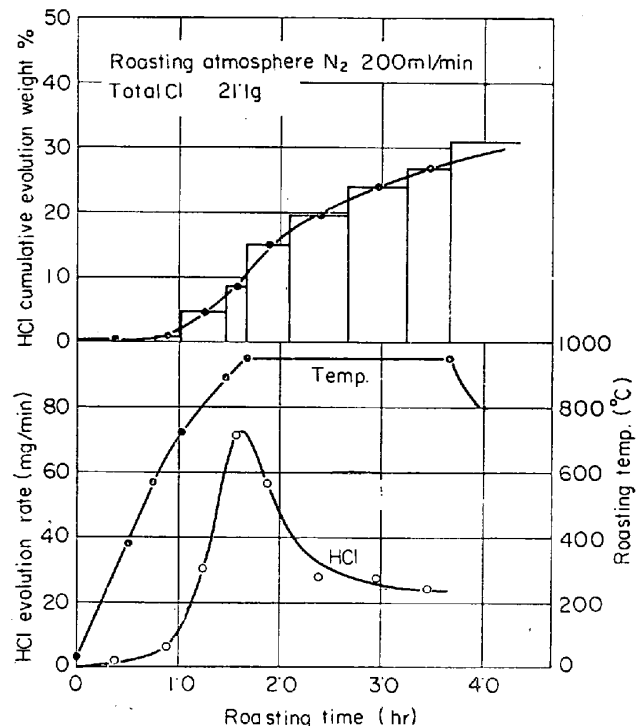


Fig. 3. Relation between HCl evolution and roasting time.

Table 3. Effect of atmosphere on segregation roasting-flotation results.

Atmosphere	Product	Wt %	Ni %	Ni Recov.	Fe %	FeO %	C %
N ₂ 200 ml/min	Clean. conc.	10.05	22.80	88.25	25.46	29.75	23.63
	Clean. tail	10.30	0.48	1.93	9.26	6.05	0.212
	Scav. tail	79.65	0.32	9.82	8.73	5.40	0.012
CO ₂ 200 ml/min	Clean. conc.	7.75	27.70	86.75	14.88	18.35	28.54
	Clean. tail	10.20	0.41	1.70	11.01	7.72	0.102
	Scav. tail	82.05	0.35	11.55	10.37	8.15	0.008

Roast condition : CaCl₂ 10.0%, Coke 3.5% ; 950°C

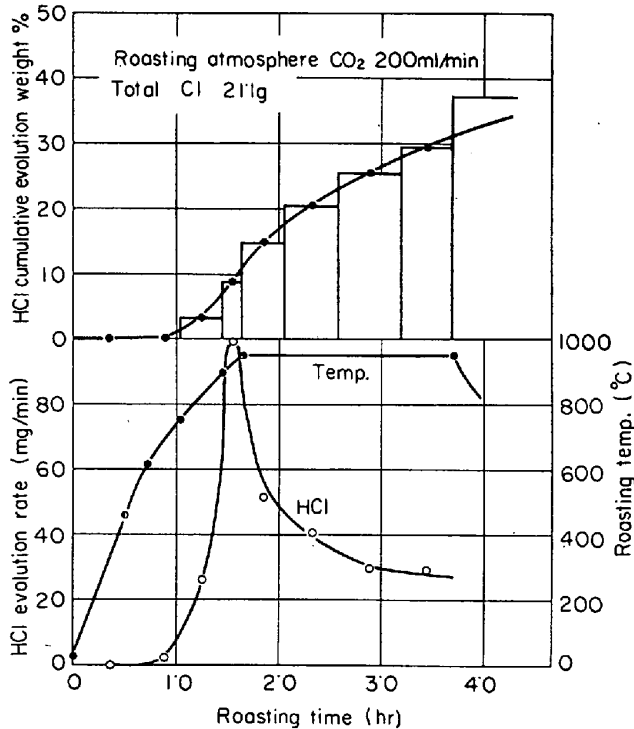


Fig. 4. Relation between HCl evolution and roasting time.

図においてヒストグラムの巾(上の図)は、ガス吸収に要した時間を、その高さは積算発生量を全塩素量に対する重量パーセントで示してある。また発生速度は発生ガス量を吸収時間で割った値であり、その時間中における単位時間当りの平均発生量を示すものである。

図から明らかのように、ガス取出口で捕集される Cl₂ の量はきわめて少ない。また雰囲気によっても相当に影響されるようであつて、CO₂ の場合では 900°C 以上に到つてはじめて Cl₂ が検出された。

HCl の発生は、N₂ 雰囲気では比較的低温付近から認められるのに対し、CO₂ の場合では 600°C 以上で発生がみられ、それ以上の温度では N₂ の場合とほぼ同じように発生してくる。HCl 発生速度と温度の関係についてみると、950°C に達する直前に最大となり、950°C に保持することによつて発生速度は減少して行く。

次に排ガスの分析を行なつた焙焼鉱を室温まで冷却後取り出し、これまでと同じ浮選方法により Ni の回収試験を行なつた。その結果は Table 3 に示す通りである。

表より CO₂ 雰囲気焙焼した場合、わずかながら Ni の回収率が低下するのが認められる。もちろん本実験では、N₂ あるいは CO₂ ガスは試料充填層の上部を流れているため、この実験結果は CO₂ の影響を定量的に表現するものではない。

また表には、CO₂ 雰囲気において得た Ni 精鉱の Fe 品位は低く、この結果重量歩留は低く、相対的に Ni 品位を上げていること、焙焼時のコークス消費量を増大させることなどが示されている。

4. 考 察

Table 2 に示されている C% を基として、ハロゲン化合物の種類とコークス消費量の関係を見ると、950°C において分解速度が大きいと思われる KBr, NH₄Cl を添加した場合にコークスの消費量は大きく、分解の遅い CaF₂ での消費量は小さいことから、ハロゲン化合物の分解機構とコークス消費量の間、相関関係が存在することが明らかとなつた。ただし、KBr, MgCl₂ の例でみられるように、分解量が大きいほどセグリゲーション反応は良好に行なわれるというものでなく、これは分解温度、分解生成物の反応性が重要な因子であることを示すものであろう。

Cl₂, HCl 発生量と N₂, CO₂ 雰囲気の関係は、HCl 発生量であり差がみられないのに対し、Cl₂ 発生が CO₂ 雰囲気著しく抑制されることが示されている。CO₂ 雰囲気が Cl₂ の分圧を減少させる反応に関しては現在検討中である。

なお、焙焼鉱の顕微鏡観察の結果、焙焼条件の差異によつて金属 Ni がコークス表面に析出する場合、あるいは微粒となつて焙焼鉱中に一樣に分散して析出する場合などがあることが明らかとなつた。また焙焼鉱の X 線解析、化学分析の結果、焙焼前の鉱石にはじや紋石が、焙焼鉱中にはこれが分解して生成したかんらん石、輝石類が認められ、焙焼鉱中の Fe 分はほとんど 2 価の Fe の形で、これらの鉱石類の構成成分として含まれていることがわかつた。焙焼雰囲気とこれらの関係についても、現在あわせて検討している。

文 献

- 1) 高橋, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 290
- 2) 高橋, 他: 日本鉱業会誌, 82 (1966), p. 230
- 3) I. IWASAKI, et al.: Preprint No. 66 B 36 of AIME Annual Meeting, New York, 1966