

Fig. 5. The effect of holding time on Ni recovery when roasting pellets. (roasting temperature : 950°C, heating rate : 950°C/90 min)

Table 2. The results of optimum roasting condition.

Product	Wt. (%)	Ni (%)	Ni recovery (%)
Cl-conc	14.07	14.25	70.77
Cl-tail	17.05	2.15	12.94
S-tail	68.88	0.67	16.29
Cl-conc	15.16	15.42	77.99
Cl-tail	15.23	1.27	6.45
S-tail	69.61	0.67	15.56

解離する反応などが関係し、これらがある条件にマッチした場合に Ni 粒子が成長して浮選によつて良好な回収成績が得られるものと推定される。塩化ニッケルの生成反応は反応温度および塩化ガス分圧によつて支配され、塩化ガス分圧は焙焼装置、試料形状、塩化物配合比、昇温速度、雰囲気ガスおよび共存成分によつて支配されると考えられる。Fig. 3, 4 に示すように粉状焙焼の方が昇温速度の影響に対して鋭敏であるのは、塩化ガスの反応系外への逸出がレトルトよりも回転炉の方が大きく、またペレット状よりも粉状の方が大きいためと考えられ、粉状の場合にはペレット状の場合よりも昇温速度を大きくして塩化ガスの発生速度を大きくしなければならないものと考えられる。雰囲気ガスの影響のうち CO₂ については前報²⁾ に報告したとおりであるが、O₂, CO などの他の雰囲気ガスの影響および鉱石成分や水分などの影響についてはまだ明らかではない。金属ニッケルの析出は塩化ニッケルがコークス周辺へ拡散して直接還元あるいは間接還元されてコークス周辺部に集中すれば理想的と考えられ、還元ガス分圧が大きい場合には塩化ニッケルがコークス周辺へ拡散する前に還元されて Ni は分散して析出し、また拡散速度が小さい場合にも分散して析出すると推定される。なお添加物の配合比は前報²⁾ のレトルト焙焼の場合に良好であつた配合比で実験して

Table 3. An example of segregation roasting-flotation results of laterite.

Products	Wt. (%)	Ni (%)	Ni recovery (%)
Cl-conc	14.07	6.42	75.41
Cl-tail	22.54	0.66	12.42
S-tail	63.39	0.23	12.17

おり、回転炉の場合の配合比の影響は検討中である。

以上、小型回転炉によるガーニヤライトのセグレゲーション焙焼について検討した結果を述べたが、ラテライトに関しても Table 3 に一例を示すように良好な結果が得られている。

Table 3 は Ni 0.97%, T. Fe 50.94%, Cr 0.35% のオモンホン産ラテライトの湿式サイクロンによる脱 Cr 精鉱に CaCl₂ 4% および粉コークス 3.5% を配合し、6.73~9.52 mm φ のペレットに造粒して 110°C で乾燥し、小型回転炉によつて焙焼温度 1050°C, 昇温速度 1000°C/3 hr, 保持時間 60 min で焙焼して浮選した結果を示す。尾鉱すなわち鉄精鉱中の Ni は 0.23% に低下しており、前報¹⁾ のレトルト焙焼結果と同様の良好な結果が得られている。

前報¹⁾²⁾ のレトルト焙焼と小型回転炉焙焼結果の比較より、セグレゲーション焙焼では焙焼方法によつて焙焼諸条件が変化することが明らかであるが、次報に報告予定の 1200 mm φ の大型回転炉による実験で得られた最適焙焼条件は、小型回転炉実験によるものとほぼ一致しており、セグレゲーション焙焼条件は焙焼装置によつてほぼ定まるものと考えられる。

文 献

- 1) 高橋, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 290
- 2) 高橋, 他: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1310

(24) クロム、アルミニウムなどの分離について

(ラテライトのソーダ焙焼抽出法に関する研究—I)

八幡製鉄, 技術研究所

古井 健夫・○三井田万穹

On the Extraction of Chromium and Aluminium from Lateritic Iron Ore

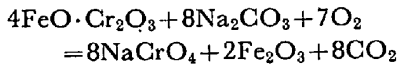
(Study on the sodium roasting of lateritic iron ore—I)

Takeo FURUI and Kazuhiro MIIDA

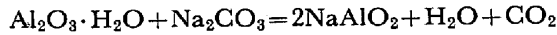
1. 緒 言

ラテライトを中間工業的規模の選鉱処理によつて原鉱石中の Cr の約 60% を Cr 品位 8% 以上の Cr 精鉱として分級分離することが可能であり、他方、鉄精鉱の Cr 品位は原鉱石の 2.3% に対し 1.0~1.5% に減少することを報告した¹⁾²⁾。しかし製鉄原料としてラテライトを高炉に装入するという点では十分な Cr 品位とはいえない。

したがって、第2次のCr分離をおこなうため、ソーダ灰添加による焙焼抽出法を採用した。このソーダ焙焼抽出法はラテライトにソーダ灰を配合し酸化雰囲気中で焙焼して鉱石中の主要Cr鉱物であるchromiteを



により、また同時に主要Al鉱物であるgibbsiteも



により、それぞれ水溶性のNa塩となし、その焙焼鉱を水抽出してFeとCrおよびAlを分離するものである。

比島マニカニ島産ラテライトの生鉱石および選鉱処理したオーバーフロー鉱石を用いた工業試験結果を報告する。

2. 設備および試験方法

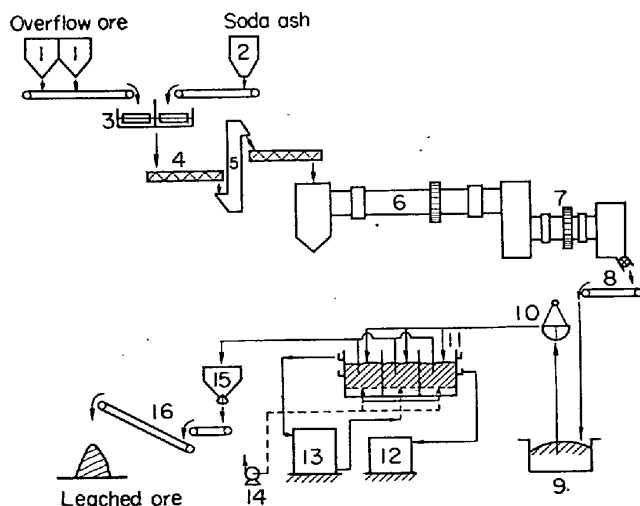
ソーダ焙焼抽出法の設備概要はFig. 1に示す通りであり、原料輸送および混和、焙焼、抽出の3工程から成り立っている。

2.1 原料輸送および混和

選鉱処理によるオーバーフローの乾燥鉱または生鉱石を10m³容量の2基の貯鉱槽に受入れ、ベルトフィーダーにより定量に切り出し、他のホッパーよりソーダ灰を同じく定量切り出しフレットミル(パン寸法2000mmφ×300mmH)に装入し混和する。このフレットミルの混和能力はR.Iを用いての試験結果によると実用上、十分であることを認めた。配合原料はS.C, B.E, S.Fを経てロータリーキルンに連続装入する。

2.2 焙 焼

ロータリーキルンは長さ17m、有効内径1156mmφ、傾斜3/100、キルン回転数0.2~1.0rpmであり、加熱用燃料はC.O.Gを用い、向流式でバーナー先端は炉内に4800mm突出している。配合原料は炉尻部の低温



- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1 Hopper | 9 Bin |
| 2 Hopper | 10 Hoist |
| 3 Fret mill | 11 Extraction bin |
| 4 Screw conveyer | 12 Tank |
| 5 Bucket elevator | 13 Tank |
| 6 Rotary kiln | 14 Vacuum pump |
| 7 Rotary cooler | 15 Scale hopper |
| 8 Pan conveyer | 16 Belt conveyer |

Fig. 1. Schematic arrangement of the pilot plant.

帯にて予熱乾燥され、炉頭部の所定温度帯で焙焼しシュートを經てロータリークーラーにて冷却し排出される。

ロータリークーラーは長さ5mで長さ方向に60°間隔で高さ60mmのリフターを有し、冷風を吹き込むことにより焼鉱を冷却した。焼鉱はロータリーフィーダー、パンコンベアーを経て次の抽出工程の鉱石受槽に輸送される。

2.3 抽 出

焼鉱はグラブパケットつきホイストにて角型(2000×2000×2000mmで容量約10t)抽出槽に搬入し、底部の濾布を通つて送り込まれる水により半向流式に抽出され、オーバーフロー液を抽出液とした。さらに、多量の水により洗滌作業をおこなつたのち、槽内残留液および附着水を真空ポンプにて脱水し、濾過後の抽出鉱はホイストで取り出しホッパースケールにて秤量の後、切り出し貯鉱した。

この抽出工程では濃厚抽出液をうるため抽出液をフレッシュな焼鉱に繰返し接触させる抽出法についても検討した。

3. 原 料

原料は比島マニカニ島産ラテライトの生鉱石および選鉱処理したサイクロンオーバーフロー鉱を使用した。生鉱石の成分はT.Fe 49.8%, Cr 2.30%, Ni 0.72%, SiO₂ 1.82%, Al₂O₃ 8.10%であり、オーバーフローの成分はT.Fe 47.8~50.5%, Cr 1.2~1.8%, Al₂O₃ 5.8~8.8%, SiO₂ 1.6~2.2%である。そしてソーダ焙焼にあつて原料水分が15%以上になるとソーダ灰の配合時に団塊を形成し、混和および輸送がまったく困難となるので生鉱石もオーバーフロー鉱石もラピッド・ドライヤーで水分3~5%程度に乾燥した。その乾燥後の粒度は生鉱石のとき代表粒径(R-R-B線図による)は1.4mm、オーバーフロー鉱石が1.1~1.3mmと若干、オーバーフローが小さいが微小粒径(-48 mesh)の鉱石量は生鉱石の方が多い。

副原料のソーダ灰成分は全アルカリ99.35~99.40%, NaCl 0.43~0.47%であり、見掛比重は0.75~0.76である。

4. 試 験 結 果

4.1 炉内における反応の進行状況

ロータリーキルンによるラテライトのソーダ焙焼に際して、キルンの長さ方向について原料とソーダ灰との反応がどのように進行するかを調査した。すなわち定常状態で操業中のある時点において原料装入およびキルンを停止し、冷却後炉内に入り熱電対(T.C)の位置9カ所(No. 1~No. 9)から試料を採取し、それぞれCr, Al, Na抽出率を測定し、炉内温度分布との関係を求めFig. 2に示した。

キルン停止時の操業条件は次の通りである。

焙焼温度	1100°C (No. 8 熱電対指示温度)
ソーダ灰配合量	372 kg/t of ore
キルン回転数	0.5 rpm
給鉱量	700 kg/hr

その結果、炉内温度(雰囲気温度)はNo. 8 T.C位置で最高を示しNo. 9 T.Cでは若干低下した。クロム酸ソーダ、アルミン酸ソーダの生成は600°C付近から

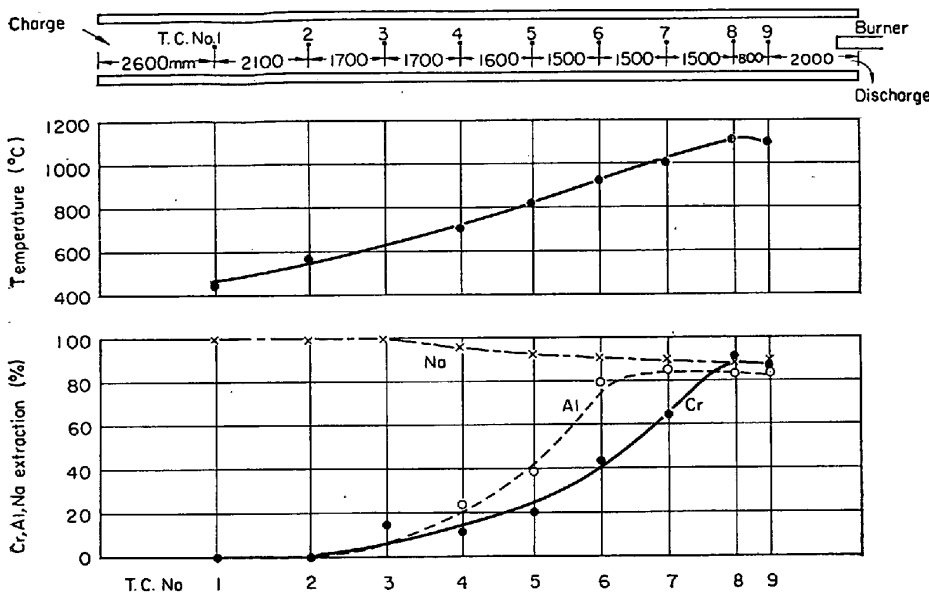


Fig. 2. Cr, Al, Na extraction and temperature in kiln.

Cr および Al 抽出率におよぼす焙焼温度およびソーダ灰配合量の影響は机上実験結果とほとんど同様な結果がえられた。当プラントではソーダ焙焼抽出法の目的とする Cr 分離の点から抽出鉱の Cr 品位が重要な実験特性値であり Fig. 3 に示すような結果をえた。

生鉱石とオーバーフロー鉱石を比較すると焙焼温度に関しては生鉱石の場合は 1150°C 付近、オーバーフロー鉱石は 1050°C 付近に最高 Cr 抽出率がえられ、その温度域に約 100°C の差がある。クリンカー生成などの操業面、低温ほど C. O. G 使用量の少ないというコスト面よりオーバーフローの生鉱石に対する有利性は明らかである。

またソーダ灰配合量に関しても同一 Cr 品位の抽出鉱をうるために約 200 kg/t of ore 以上の差があり、ソーダ灰消費量の面からもオーバーフローが有利と思われる。しかも生鉱石の場合、抽出鉱 Cr 品位を 0.2% 以下とするため Cr 抽出率 94% 以上を得ることはかなり難しい。

Al および Na 抽出率 (オーバーフロー鉱における) に及ぼす影響に関して Fig. 4 に示した。Al 抽出率はソ

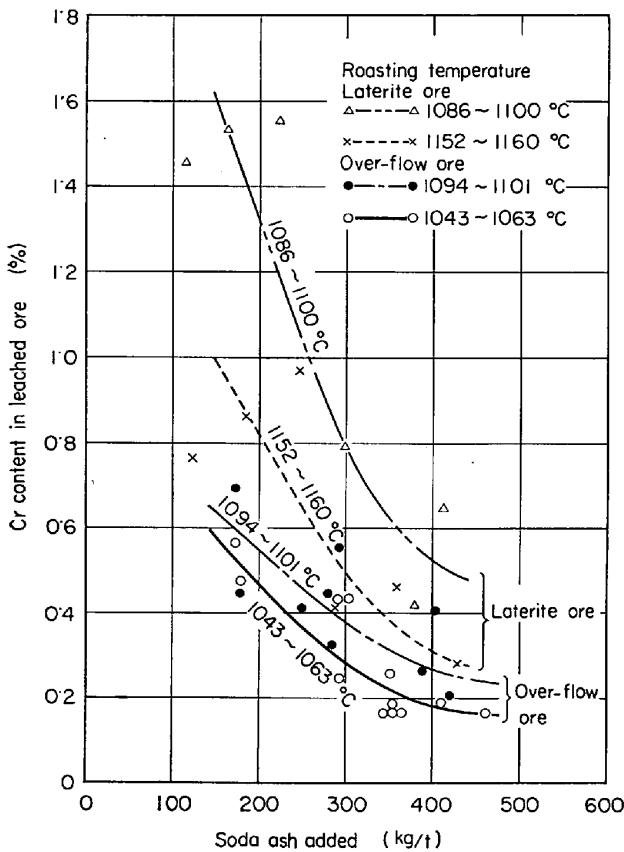


Fig. 3. Effect of soda ash added and roasting temperature on Cr extraction.

開始し昇温とともに進行し Al については 900~1000°C で平衡に達し、Cr は 1100°C の最高指示温度で最大の抽出率がえられ No. 9 ではわずかに低下を示した。Na は 600°C までは 100% 抽出されるが、Cr などの反応開始に伴って不溶性化合物が生成され抽出率は漸減した。

4.2 焙焼温度およびソーダ灰配合量

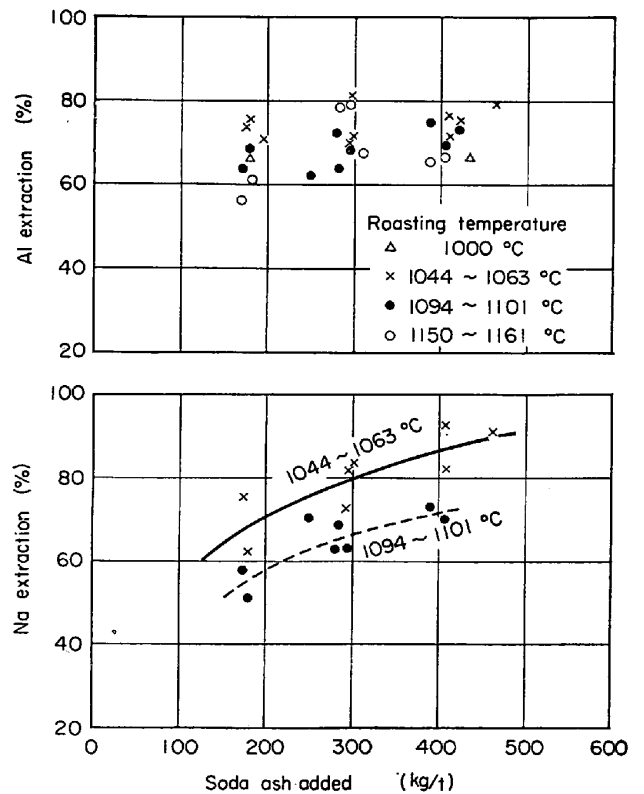


Fig. 4. Effect of soda ash added and roasting temperature on Al, Na extraction.

ーダ灰配合量が 200 kg/t of ore 以上ではすでに平衡に達し、焙焼温度は低い方が若干、抽出率が高いように思われる。Na 抽出率は 1050°C 付近の低温域が 1100°C の高温域よりも有利であり抽出率はソーダ灰配合量の増加により 90% 以上にも達するが、抽出鉱中の Na 品位はソーダ灰配合量とともに増加する。抽出鉱中に残留する Na について X 線にて調査した結果、高温焙焼抽出鉱には carnegieite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) およびナトリウム・フェライト ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) の水に難溶性の化合物の生成が認められさらにこの生成量は焙焼温度の上昇とともに著増する³⁾。したがって抽出鉱中の Na 品位を低くし Na 損失を減少させるにはソーダ灰配合量を必要最小限にし、できる限り低温にて焙焼する方がよいと思われる。

4.3 キルン回転数および給鉱量

キルン回転数の増加によつて Cr 抽出率は減少し、Al 抽出率にはほとんど影響がないことが認められた。ロータリーキルンの回転数の主効果は炉内鉱石滞留時間と一定給鉱量の場合には装入物層厚に影響すると考えられる。

炉内鉱石滞留時間とキルン回転数の関係は 0.9 rpm から 0.3 rpm へ回転数を低下させると滞留時間すなわち反応時間は約 2 倍に延長されることが認められている。したがってキルン回転数の減少による Cr 抽出率の向上は反応時間の増加による効果であり、装入物層厚の

増加によつて空気配比が阻害されると考えられる負効果を打ち消したものと解される。

給鉱量と Cr および Al 抽出率の関係はキルン回転数の場合と同じく給鉱量の増加に比例して Cr 抽出率は減少するが、Al 抽出率に対しては影響は小さい。

4.4 R. I による炉内鉱石滞留時間測定結果

ロータリーキルン装入原料の炉内滞留時間を ^{198}Au を使用して調査を行なった。 ^{198}Au で標識した 2 kg の配合原料を 1 度にキルン装入直前のスクリュウコンベアー入口に添加し、ロータリークーラー後のパンコンベアー上に排出される焼鉱から 5 min ごとに約 700 g づつ 71 個採取しそれぞれの放射能を測つた。

その応答曲線および標識原料の ^{198}Au 投入全量に対する排出量の時間的推移を調査した結果、キルン回転数 0.5 rpm, 給鉱量 700 kg/hr, ソーダ灰配合量 372 kg/t of ore のときロータリーキルンおよびクーラーを含み $3\frac{1}{2}$ hr で投入量の 50% が排出される。50% 排出点を平均滞留時間とみなすとロータリーキルンだけの鉱石滞留時間は約 $2\frac{2}{3}$ hr 程度であり、これは計算値と比較的よく一致した。

5. 適正操業条件と成績

マニカニ鉱石の選鉱処理したオーバーフロー鉱が生鉱石に比し作業性が良好であり、成品の品質面でも確実に秀れたものが得られ、かつソーダ灰消費量などの経済性の点でも有利であることが認められた。そこで Table 1

Table 1. Operating condition and results.

Condition and results				Standard deviation
Operation data	Roasting	Roasting temperature Soda ash Feed ore Revolution rate C. O. G. Air Excess air ratio	1050°C 350 kg/t of ore 500 kg/hr 0.3 rpm 142 m ³ /hr 914 m ³ /hr 1.4 (μ)	3.2°C 7.24 kg/t 6.31 kg/hr — 6.20 m ³ /hr 37 m ³ /hr —
	Leaching	Extraction ratio Water temperature Extraction temperature	1.6 (m ³ of water/ dry ore · t) 30°C 78°C	— — —
Chemical analysis	Overflow ore	T. Fe Cr Al ₂ O ₃	49.6% 1.31% 8.20%	1.13% 0.36% 0.49%
	Roasted ore	Na	11.84%	1.00%
	Leached ore	T. Fe Cr Al ₂ O ₃ Na	56.85% 0.15% 3.24% 3.99%	1.03% 0.05% 0.45% 0.43%
	Leached liquor	T. Fe Cr Al ₂ O ₃ Na	7.04 g/l 26.11 g/l 62.04 g/l 0.70 g/l	0.55 g/l 2.0 g/l 8.4 g/l 0.15 g/l
Cr extraction			89.8%	
Al extraction			65.8%	
Na extraction			77.6%	

にオーバフロー鉱を原料として Cr 品位 0.1% 台の鉄精鉱をうるための長期操業によつて得た操業成績を一括して示した。操業条件のパラッキも十分小さく管理され、成成品質も十分満足すべき結果となつた。

6. 結 言

製鉄資源としてラテライトを利用するため、ソーダ灰添加による焙焼抽出法に関して工業的規模の実験を行なつた。その結果を要約すると次の通りである。

1. 焙焼温度には原料によつて最適温度があり、またソーダ灰配合量は最終成品の品質の要求にしたがふ必要最小量でよいと思われる。
2. 炉内鉱石滞留時間は長く、給鉱量は小さい方が Cr 抽出率は大きい。しかしこの両者の Al 抽出率に及ぼす影響は小さい。
3. 適正条件による長期操業の結果、得られた抽出液の成分は Fe 56.85%, Cr 0.15%, Al₂O₃ 3.24%, Na 3.99% で Cr 抽出率 89.8%, Al 抽出率 65.8% で十分に脱 Cr の目的を達することができた。

文 献

- 1) 吉井, 首藤, 三井田: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 284
- 2) 吉井, 三井田, 首藤: 鉄と鋼, 52 (1966) 11, p. 8
- 3) 白根, 松塚: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 767

(25) 抽出液中のクロム, アルミニウムおよびナトリウムの回収

(ラテライトのソーダ焙焼抽出法に関する研究—II)

八幡製鉄所, 技術研究所

○古井健夫・酒井完五・西 政文
Recoveries of Chromium, Aluminium and Natrium from Leached Liquor
(Study on the sodium roasting of lateritic iron ore—II)

Takeo FURUI, Kango SAKAI and Masabumi NISHI

1. 緒 言

前報¹⁾の抽出液には焼鉱中の Na₂CrO₄, NaAlO₂, NaSiO₃, NaOH, Na₂CO₃ などが溶解している。この抽出液から Al, Cr および Na などの比較的少量に存在する有価成分を利用度の高い形態で回収するために、幾多の Process について基礎的な検討を加え Fig. 1 に

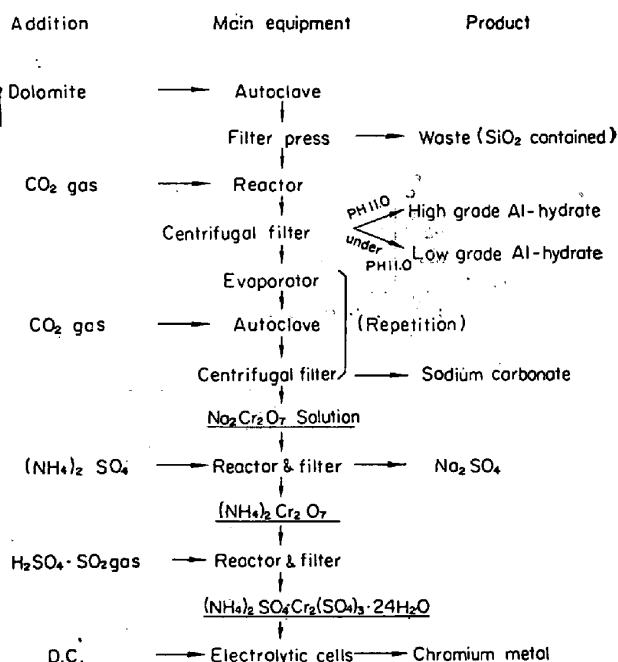


Fig. 1. Flow sheet for recoveries of Al, Na and Cr.

示すような flow sheet を作成した。

この flow sheet について机上実験により、副産物の品質・収量に及ぼす諸要因の影響を調査して適正条件を求め、次いで 1 m³/batch 程度に scale up した試験設備で中間工業化試験を実施した。これらの実験の結果、Bayer 法相当品質のアルミ水合物とソーダ焙焼に循環使用が可能な炭酸ソーダならびにかなりの純度の金属クロムが製造可能なことを確認し、それらの製造技術ならびに経済性について 2, 3 の知見を得ることができた。

本稿ではソーダ焙焼抽出液から高純度アルミ水合物の製造までの process に関する中間工業化試験結果をおもに記載する。

2. 抽出液組成

抽出液の組成は主に焙焼時の原料、ソーダ灰配合量、温度および抽出比によつて変動し、また若干の経時変化も認められるが、Manicani 鉱石の適正焙焼条件で得られた抽出液および Surigao 鉱石のソーダ灰配合量を変更した際の液組成を Table 1 に示した。

Bayer 法の赤泥分離後の液組成に比較して Na₂O/Al₂O₃, SiO₂/Al₂O₃ および CO₃²⁻ が高く、Al₂O₃ 濃度は低く、かつ CrO₃ をかなり含むために、Bayer 法のような加水分解による析出とアルカリ液の連続循環を適用することは困難である。そこで flow sheet に示す通り

Table 1. Chemical composition of leached solutions.

Ore	Roasting condition		SiO ₂ g/l	Al ₂ O ₃ g/l	CrO ₃ g/l	MgO g/l	T. NaO g/l	Na ₂ CO ₃ g/l	NaOH g/l	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ ×100	Na ₂ O/ Al ₂ O ₃
	Soda ash	Temp.									
Manicani	350 kg/t	1050°C	0.67	29.3	10.8	tr.	68.6	33.0	63.7	2.34	2.28
Surigao	150	1100	0.12	18.4	9.9	n. d.	24.4	23.4	13.8	0.65	1.32
"	300	"	1.52	49.2	14.9	n. d.	69.0	39.8	58.9	3.10	1.40
"	500	"	1.83	54.3	14.9	n. d.	99.9	42.7	96.7	3.37	1.84