

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

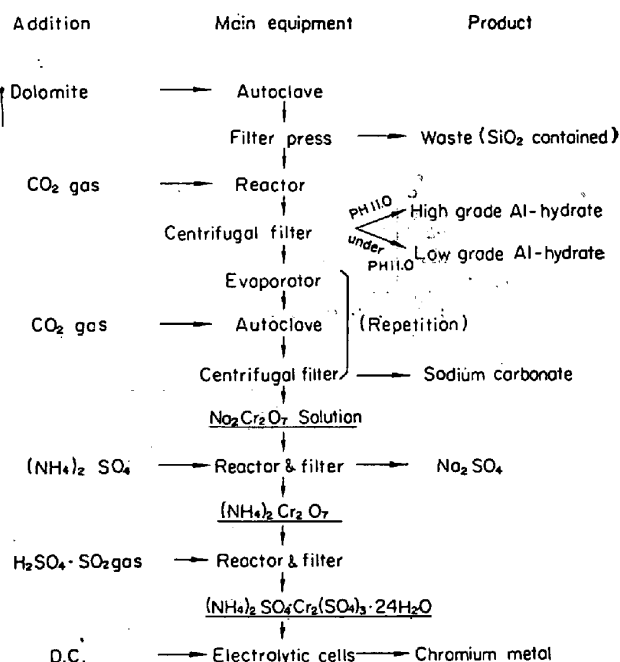


Fig. 1. Flow sheet for recoveries of Al, Na and Cr.

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

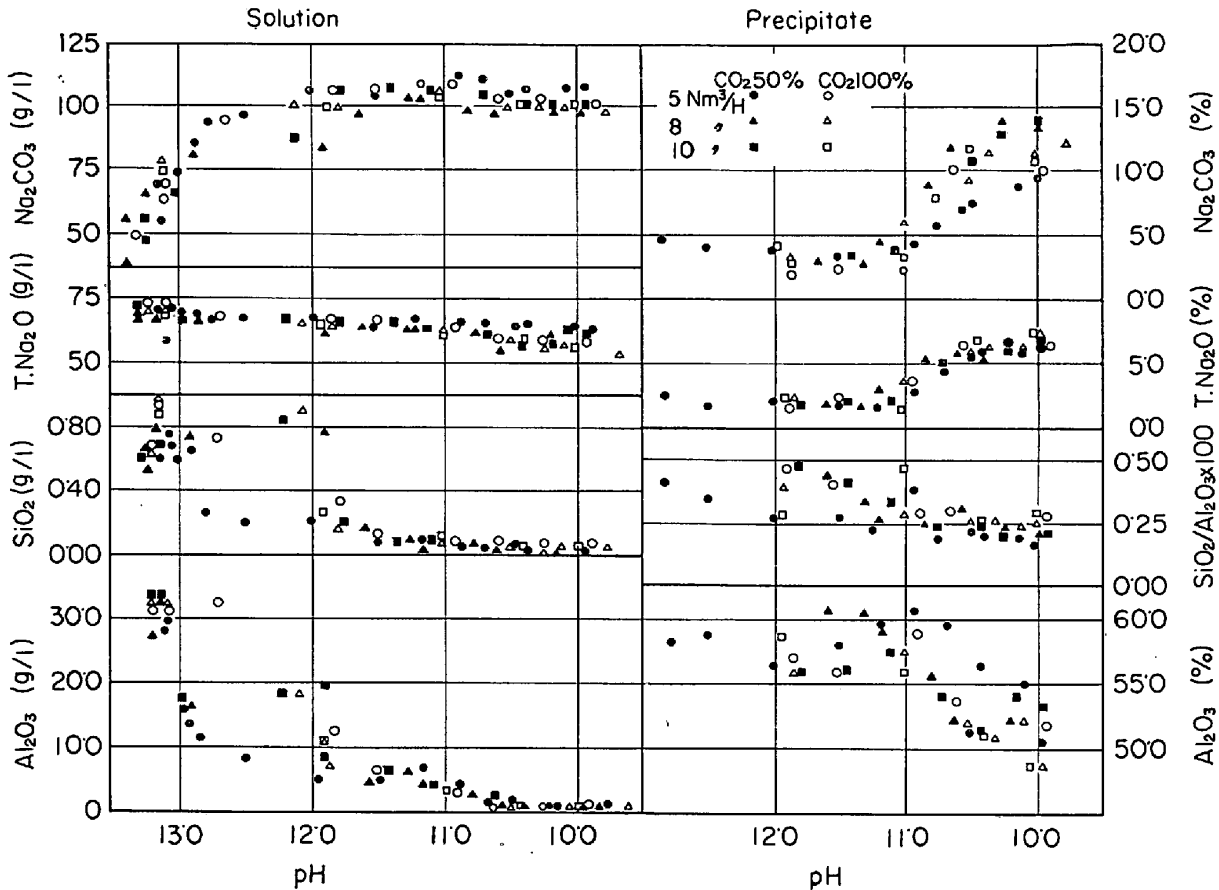


Fig. 2. Decomposition of leached solution by CO₂ injection at 70°C.

CO₂ 分解法を採用して Al₂O₃ を分離し、濃縮後加圧炭酸化法によつて重炭酸ソーダを反復析出分離して得られる重クロム酸ソーダ溶液を処理し硫酸クロムアンモニウム明礬を得て、これを原料として隔膜電解採取法により金属クロムを製造することにした。

なお回収するアルミ水和物は Bayer 法相当品の製造を目標とし、その目標品質は次の通りである。

Na₂O/Al₂O₃ × 100 0.6 以下

SiO₂/Al₂O₃ × 100 0.03 以下

粒径 < 400 mesh 15% 以下

3. CO₂ 分解による各成分の挙動

CO₂ 濃度および流量を変えて抽出液の CO₂ 分解を行なった際の濾液と沈澱の組成変化を Fig. 2 に示す。液 pH 値で整理することにより組成変動はかなり近似したものとなる。

CrO₃ は変動が少なくほとんど液中に残留するので除外した。

液中の Al₂O₃ と SiO₂ は同様の挙動を示し、pH 13.0 付近から析出を始め pH 10 では分解を完了している。CO₂ 濃度および流量の少ない、要するに分解速度の遅い場合に高い pH 値から析出を開始し、かつ SiO₂、Na₂O などの不純成分の少ない高品位アルミ水和物が得られている。沈澱中の SiO₂/Al₂O₃ は抽出原液使用のためにきわめて高いが、分解の進むにしたがつて低下する傾向を示し、Al₂O₃ に若干優先して SiO₂ が析出するようであるが、分解速度と pH の調節で Al₂O₃ と SiO₂ を分離することは困難であろう。

液中の CO₃²⁻ (図中 Na₂CO₃ で示す.) は pH 11.5 程度で飽和し、それ以下の pH 値では析出物中に顕著な増加が示され、同時に Na₂O% の増加と Al₂O₃% の減少が認められる。したがつてを含む CO₃²⁻ Na 化合物の生成には限界 pH 値が存在する模様であるが、その pH 値に達するまでに液中の Al₂O₃ は 90% 程度析出するので、分解条件ならびに終点 pH の選択によつて Na₂O の低いアルミ水和物を得ることは可能であろう。

4. 抽出液の脱珪酸

抽出液中の SiO₂ が Al₂O₃ と挙動を共にすることから、CO₂ 分解に先立つて、母液中の SiO₂ を目標値 (SiO₂/Al₂O₃ × 100 = 0.03 以下) にする必要がある。

高温加圧処理によつて抽出液中の Si を不溶性となし、析出分離するために数種のソーダ焙焼条件で得られた抽出液について温度・時間の影響を調査したが、その結果の一例を Fig. 3 に示した。ソーダ灰配合量 375 kg/t ore 以下の場合に温度上昇とともに脱珪率は向上し、脱珪温度は 160~170°C、時間は 120 min 程度が適当であることを認めた。またソーダ灰配合量の少ない抽出液ほど脱珪率は高く、SiO₂/Al₂O₃ は低下するがいずれの場合にも目標値には達していない。

そこで抽出液中の Si の溶解度も減じ、あるいは soda-lime や calcium silicate などの溶解度の小さい化合物としての析出、また固形物への吸着などの効果を検討するために、各種の試薬、鉱物、工産物などを脱珪用添加剤に使用した。結果は Table 2 に示す通り、5% 苦汁溶液を添加した場合に脱珪率 95% 以上となつたと最も目標値

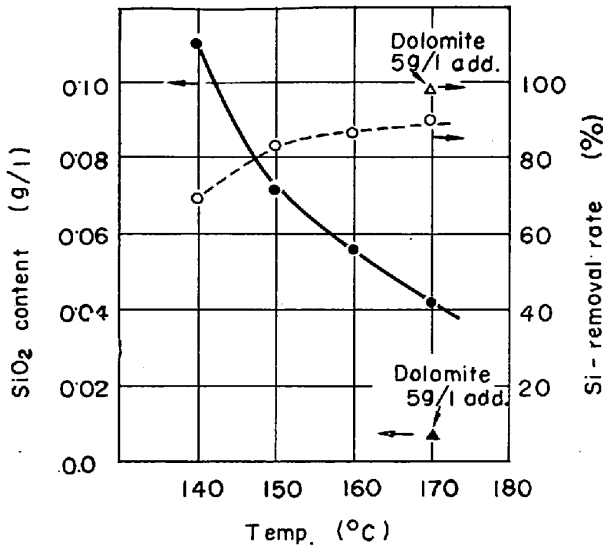


Fig. 3. Results of Si-removal on the leached solution of soda ash 370 kg/ore T added roasted ore.

に接近したが、沈澱に伴われる Al₂O₃ 損失率が 20% 以上に達した。

その後九州大学においてドロマイト添加脱珪酸²⁾が開発され、その成果に基づいて試験工場で実施した結果を Table 3 に示した。抽出液は Manicani 鉍石の最適ソーダ焙焼条件で得られたもの 6.5 m³ を使用し、これを 10 回処理した結果の平均値であるが、処理液中の SiO₂/Al₂O₃ × 100 は 0.03 以下となり Al₂O₃ の損失も少なくきわめて良好な成績が得られた。

なお基礎的研究の結果によれば、ドロマイト添加脱珪酸においてもソーダ灰配合量の少ない要するに母液の Na₂O/Al₂O₃ および SiO₂ の低い場合に処理液中の SiO₂/

Al₂O₃ が目標に達し、かつ Al₂O₃ 損失率が低い。またドロマイトの添加量は 5g/l 以上、粒径は 100 mesh 以下ならば結果に差のないことが示された。ドロマイトにミル・スケールを添加し 1600°C に焼成したものはことに良好な脱珪酸が行なわれた。析出物の X 線回折の結果によれば dolomite の回折線の他に calcium silicate hydrate, calcium aluminium hydroxide の強い回折線を認めた。

5. アルミ水和物の析出

ドロマイト添加脱珪酸により処理液中の SiO₂/Al₂O₃ が目標値以下となり、また CrO₃ は析出物の結晶性が良好ならば、ほとんど随伴されることはないので、CO₂ 分解による析出アルミ水和物中の不純成分としては Na₂O にしぼることができる。Na₂O が Na₂CO₃ · nH₂O あるいは NaHCO₃ のように可溶性の場合には水洗で容易に除去はできるが Na 損失となり、また難溶性の場合には損失だけでなく回収物の品質を低下させることになる。前述の通り CO₂ 分解母液の pH が 11.0 以下において沈澱中の Na および CO₃ が急激に増加し、CO₂ 分解速度が小なる場合はその増加率は低くなるものの、目標の品質をはるかに上廻る Na が析出物に伴われている。分解速度の小さい場合 (CO₂ 濃度 30%, 流量 6 Nm³/hr) に分解終了時の pH が 11.0 以上の析出物では[温水洗滌により Na₂O/Al₂O₃ が 2.0 から 0.6 まで減少するが、pH 10.0 まで CO₂ 分解を行なつた沈澱後も Na₂O/Al₂O₃ が 10% 以上を示した。この沈澱を X 線回折した結果 dawsonite NaAl(CO₃)(OH)₂ が確認されたが、これはアルミナ水和物の上に晶出し、高温では極端な繊維状の生長を示している。dawsonite の析出には限界 pH があり、その値は母液の Na⁺ 濃度によつて変化し、Na₂O/Al₂O₃ が 2 の場合は pH 11.0, 1 の場合には pH 10.0 となり、Na⁺ 濃度の小さいほど限界

Table 2. Effects of various addition-agents for Si removal.

Addition-agent	Effect (expected)	Addition	Si removal
Al(OH) ₃	decrease of Si-solubility	5~20 g/l	75~80%
Fe(OH) ₃	adsorption of Si-compound	10~20	50~55
FeSO ₄	"	1~7	85~90
Ca(OH) ₂	formation of Ca-Silicate	1~10	50~80
Mg(OH) ₂	formation of Ma-Silicate	5~10	75~80
5% Bittern Solu.	"	1~4 (asMg(OH) ₂)	90~98
Mg Cl ₂	"	1~4	86
Mg(SO ₄)	"	2~6	75~80
Active-Carbon	adsorption of Si-compound	1~5	70~80

	Al removal*	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Autoclave condition
Al(OH) ₃	+40 %	0.2 ~0.4	120 min at 160×180°C
Fe(OH) ₃	-15~20	0.4 ~0.5	60 " 150×180 "
FeSO ₄	- 5~10	0.1 ~0.2	120 " 160×180 "
Ca(OH) ₂	- 2~ 5	0.2 ~0.5	120 " 150 "
Mg(OH) ₂	-10~15	0.2 ~0.4	120 " 160, 180×200 "
5% Bittern Solu.	-20~30	0.03~0.1	120 " 160 "
Mg Cl ₂	-20~40	0.2 ~0.6	90 " 160 "
Mg(SO ₄)	- 5	0.2 ~0.4	120 " 180 "
Active-Carbon	- 1~ 5	0.2 ~0.4	120 " 150×170 "

* Increase (+) or decrease (-) rate of Al₂O₃ contents in Si removed liquor

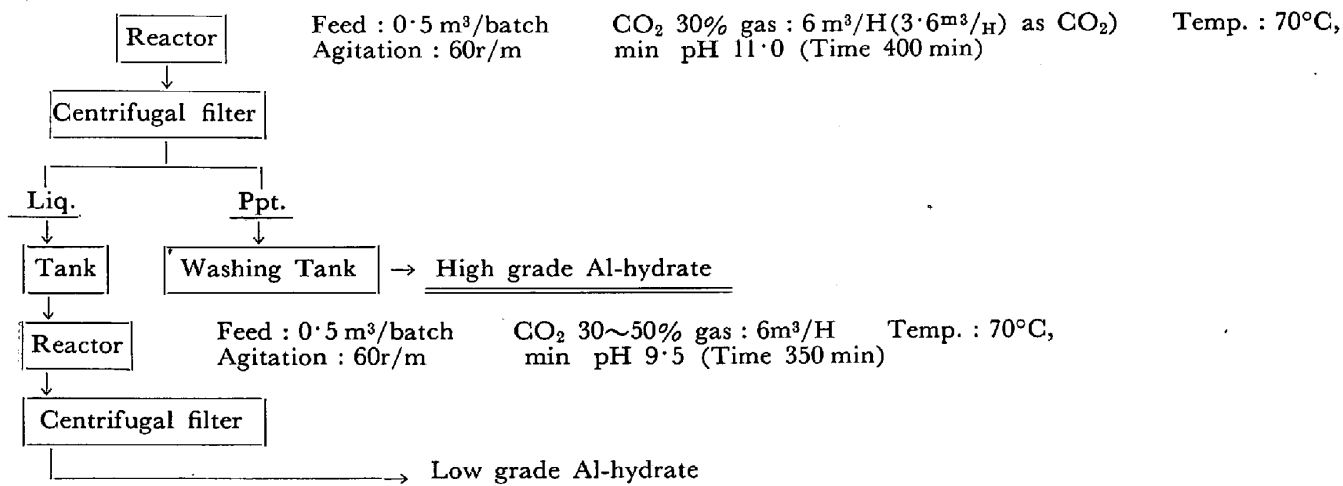
Table 3. Result of Si-removal with dolomite addition.

	Leached Sol.	Si-removed sol.	ppt	Si-removal condition	
Al ₂ O ₃	29.3 g/l	30.5 g/l	17.1%	Pre-heating tank	Temp. 180°C Time 15 min
SiO ₂	0.67 "	0.01 > "	6.26%		
T. Na ₂ O	68.6 "	79.5 "	8.75%	Autoclave	Temp. 170°C Time 120 min
CrO ₃	10.8 "	12.4 "	1.52%		
MgO	Tr "	Tr "	10.7%		
CaO	n. d. "	n. d. "	22.0%		
Fe ₂ O ₃	n. d. "	n. d. "	3.2%		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ × 100	2.28%	0.03 > %	—	Cooling tank	Temp. 34~30°C Time 50~60 min
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	2.34	2.72	—		
Si-distribution		1.0 > %	99.0% <	Filter press	
Al-distribution		97.5	2.5%		
Handling amount	6.5 m ³	5.3 m ³	58.3 kg		

Table 4. Production of high grade Aluminium hydrate.

Componet	Mather liq. Si-removed Sol.	Deposit of high grade Al-hydrate (pH-11.0)			Removal of residual Al(pH 9.5)	
		Al-removed Sol.	ppt (Al-hydrate)	washed product	Al-removed Sol.	ppt
Al ₂ O ₃	30.5 f/l	1.3 g/l	56.8 %	59.2 %	0.07 g/l	21.5 %
SiO ₂	0.01 "	0.01 "	0.014 "	0.014 "	0.01 "	0.04 "
T. Na ₂ CO ₃	80.3 "	75.1 "	1.1 "	0.40 "	72.3 "	21.8 "
Na ₂ CO ₃	38.2 "	122.8 "	—	—	124.4 "	37.2 "
NaOH	74.7 "	3.6 "	—	—	0 "	—
CrO ₃	11.3 "	11.3 "	tr "	tr "	12.0 "	tr "
Na ₂ O/Al ₂ O ₃ × 100			2.0	0.6		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ × 100			0.024	0.023		
Handling amount	5.1 m ³	4.8 m ³		2.21 kg	4.1 m ³	26.1 kg

Al-removal condition



pH 値は低い。また分解速度ならびに温度が高い場合に dawsonite 生成量が大きいことを認めた³⁾。

析出物の粒径および分布曲線は温度、分解速度および種子添加の影響が大きい。分解時の温度を 40~80°C に変更し、dawsonite の析出しない限界 pH まで CO₂ 分解を行なった場合の析出物粒径は、温度上昇によって粗粒となり 70°C 以上では種子無添加でも <400 mesh が 20% 以下で、分布曲線のピークは 60 μ 以上となり、か

つピークの中は広がった。

低温では微粒子の発生が多くなり、また分解速度が速いと、分解の初期に生じた粒子の成長速度よりも、新しい粒子の発生速度が速くて分解の途中で新しい粒子が生ずるためか、粒度分布はブロードになる。しかしピークを示す粒径はあまり変わらない。種子添加が粒度分布に及ぼす影響は顕著であり Al₂O₃ 30 g/l の抽出液にその約 20% に当たるアルミ水合物の種子 9 g/l を添加し

CO₂ 分解を pH 11.0 まで行なった結果 400 mesh 通過割合が無添加の場合の 20% から 9% に減じかつ分布の中は狭くピークが立つことを認めた。また X 線回折の結果析出アルミ水和物は 40°C では bayerite および pseudoböhmite, 70°C では bayerite および hydragillite, 80°C では hydragillite であった。

以上の結果 Na₂O/SiO₂ が 2 程度の脱珪酸液から良質のアルミ水和物を製造するには CO₂ 50% 以下の低濃度ガスを 70°C 程度で徐々に吹き込み (試験工場では CO₂ 3.6 Nm³/hr·m³ 脱珪液), pH 11.0 で吹き込みを中止して濾別することが重要である。前記の脱珪酸液 5.1 m³ を使用して試験工場において一定条件の下に 10 回の操業を行なった結果を Table 4 に示した。

脱珪酸液 0.5 m³ を反応槽に仕込み 60 r/m で攪拌しながら、70°C に昇温してから CO₂+N₂ 混合ガス (CO₂ 30%) を 6 Nm³/hr·0.5 m³ の一定流量で吹き込み、pH 11.0 まで約 400 min の分解を行なった。吹き込み停止後スラリーを中継槽に移した後に遠心脱水機で濾過し、附着母液を十分に振り切った後、ケーキを取出しこれを別の攪拌槽で洗滌し高純度水酸化アルミとして回収した。液中 Al₂O₃ 析出率は 95.6% で、その品位は Bayer 法に比較すると Na₂O, SiO₂ などの不純物は若干多いが、いずれも許容限界内にあり、また CrO₃ についてはほとんど問題はない。粒径については種子添加を行なわなかつたので、<400 mesh 29% とかなり細粒であったが、種子添加で品質の低下なしに Bayer 法相当の粒径を得ることは可能であろう。

またアルミ水和物を 1200°C で 2.5 hr 間焼成したアルミナの X 線回折の結果では CO₂ 分解法, Bayer 法ともに α-Al₂O₃ であり粒度の面でも両者ともに同様の傾向を示した。

以上の高純度アルミ水和物の分離濾液には、なお 1.3 g/l の Al₂O₃ が含まれるので、この濾液を再度 CO₂ 分解して pH 9.5 まで 340 min 間処理を行なった。Al₂O₃ 析出率 95% で濾液中 Al₂O₃ は 0.07 g/l に低下し、この濾液は Na 回収工程に移される。

析出物は dawsonite の生成領域で分解を行なうために、Al₂O₃ は低く、Na₂O は 21% に達しており、脱珪酸の工程に循環使用されるべきものである。

6. 結 言

ラテライトのソーダ焙焼抽出液より Al, Cr および Na などを回収する一連の処理法を開発し、Al 回収については dolomite 添加による脱珪酸法と CO₂ 分解によるアルミ水和物の析出法によつて、高純度の水酸化アルミを製造できることを認め、その適正条件を求めた。Na および Cr の回収については次回に報告する。

文 献

- 1) 古井, 三井田: 鉄と鋼, 53 (1967)
- 2) 伊藤, 柳瀬, 宮本, 酒井: 特許出願中
- 3) 清山: 九州大学未発表論文

(26) 広畑第 1 高炉第 5 次改修とその後の操業

富士製鉄, 広畑製鉄所

小田部精一・○島田 駿作・長谷川 晟

The Fifth Remodelling Program of Hirohata No. 1 Blast Furnace and Subsequents Operations

Seiiti OTABE, Shunsaku SHIMADA and Akira HASEGAWA

1. 緒 言

広畑第 1 高炉 (第 1 次) は昭和 41 年 2 月 1 日に吹止め、直ちに改修工事に入り 83 日の短期間で工事を完成し、4 月 27 日火入れ、その後順調な操業を続けている。第 5 次第 1 高炉は先に改修の第 5 次第 2 高炉 (昭和 39 年 8 月 24 日火入れ) とほとんど同じで、高圧操業を行なうことができ、バルブシール型装入装置、鉍石切出しにスケールホッパー・コンベヤのほか、ガス清浄に 2 段ベンチュリースクラバーなどを採用した。

2. 設 備 概 要

第 1 高炉および付属設備の改修方法と規模は、第 5 次第 2 高炉改修とほとんど同じである。本報告では第 5 次第 1 高炉改修の特長点を述べる。

2.1 原料切出しおよび装入設備

従来の秤量車切出し方式を取りやめ、鉍石切出しスケールホッパー・コンベヤ方式を採用し、捲揚運転室からの遠隔自動切出しを可能とした。装入装置はバルブシール型を採用したが、特に磨耗の激しい小ベルについては、シート面を haynes 合金で肉盛溶接し寿命の延長化をはかった。また、大小ベル磨耗状況を容易に知り得るよう、ベルのシート面数カ所に ⁶⁰Co を埋込んでいる。捲揚制御はマスタータイマー方式を採用し、鉍石切出しより炉頂装入までの一連の自動化をはかった。高圧操業のシーケンスはバルブシール型装入装置の特長を生かし、ノルマルシーケンスのみを採用した。

2.2 高炉設備

2.2.1 炉 体

プロフィールの決定にあたっては、既設 8 本柱、鉄皮、炉体基礎および炉頂装置の諸点から可能なかぎり大きくするように考慮し、内容積は第 4 次の 1273 m³ より 1407 m³ に拡大した。Fig. 1 に第 5 次第 1 高炉のプロフィールを示す。

羽口数 20 本・出銃口 2 コ・出滓口 2 コの配置、炉底・朝顔部の外部注水方式の採用、シャフト部の密閉型銅製冷却板 832 枚の取付け、炉底基礎部への強制冷却装置の設置、各部炉壁浸食状況調査のための ⁶⁰Co の埋込みなどは第 5 次第 2 高炉と同様である。

炉底部にはカーボン煉瓦を使用し、朝顔鉄皮にはプロフィールと同じ傾斜をつけ、粘土質煉瓦を積んだ。冷却板にはガス漏れ防止のため冷却板ロック装置を設け、パッキンによるシール方法を採用した。

2.2.2 炉体付属設備

ガス捕集管、下降管、除塵器の更新、およびブリーダ管の改造を行ない、高圧可能なようにしたが、特にブリーダ管より下降管に至る配管構造は、熱膨張および高圧