Ni₃S₂ の 焙 焼 機 構 (第 2 報)*

正 会 員 久 島 亥 三 雄**

正 会 員 浅 野 檐 一 郎***

Roasting of Nickel Sulfide (2nd Report)

Isao KUSHIMA and Naraichiro ASANO

Nickel sulfate, oxide and residual sulfide in roastig products of Ni₃S₂ were estimated and soluble nickel in roasted products by dilute sulfuric acid were determined. These results indicate the furnace temperature higher than 900°C and long time are needed to achieve a perfect oxidation of Ni₃S₂. Rate of dissolution of dead roasted products by dilute sulfuric acid is slower than that of oxides prepared at low temperatures. The decrease of NiSO₄ in roasted products at about 700°C is attributed to the mutual reaction between Ni₃S₂ and NiSO₄.

1. 緒 論

第1報¹⁾においてニッケル濃銹の主体をなす Ni₃S₂ の焙焼反応について種々の実験方法により得た結果を報告した。本報にてはさらに焙焼生成物の組成、浸出試験等についての概要を報告する。実験に使用した試料は第1報に報告したものと同一のものである。

2. 焙焼生成物の組成

第1報の熱力学的考察において述べたように Ni₃S₂ を焙焼する時生成されるものは NiSO₄ と NiO とであり金属 Ni の生成は考慮する必要がないようである。したがって焙焼物中の Ni と S との分析値より NiSO₄ と NiO ならびに未反応の Ni₃S₂ の含有量を次式により計算出来、焙焼によつて Ni₃S₂ がいかなる過程を経て最終目的たる NiO に酸化されるかという焙焼機構が量的に明らかになる。

$$[\text{Ni}\%] = \frac{[3\text{Ni}]}{[\text{Ni}_3\text{S}_2]} (\text{Ni}_3\text{S}_2\%) + \frac{[\text{Ni}]}{[\text{NiSO}_4]} (\text{NiSO}_4\%) + \frac{[\text{Ni}]}{[\text{NiO}]} (\text{NiO}\%) \quad (1)$$

$$[\text{S}\%] = \frac{[2\text{S}]}{[\text{Ni}_3\text{S}_2]} (\text{Ni}_3\text{S}_2\%) + \frac{[\text{S}]}{[\text{NiSO}_4]} (\text{NiSO}_4\%) \quad (2)$$

$$(100\%) = (\text{Ni}_3\text{S}_2\%) + (\text{NiSO}_4\%) + (\text{NiO}\%) \quad (3)$$

ただし [] は分子量, (%) は焙焼生成物中の各化合物の重量%, [] は焙焼物中の分析値を示す。

(1), (2), (3) より次の関係式が導かれる。

$$(\text{Ni}_3\text{S}_2\%) = 2.1265[\text{Ni}\%] + 4.1731[\text{S}\%] - 167.105 \quad (4)$$

$$(\text{Ni}_3\text{S}_2\%) = -2.7444[\text{Ni}\%] - 0.5460[\text{S}\%] + 215.656 \quad (5)$$

$$(\text{NiO}\%) = 100 - (\text{Ni}_3\text{S}_2\%) - (\text{NiSO}_4\%) \quad (6)$$

G. A. Shakhov 及び M. M. Voskresenskaya²⁾ は NiO, Ni₃S₂ (これは恐らく Ni₃S₂ の誤植であろう) 及び NiSiO₃ の組成分析法を発表し混合試料を AcOH + H₂O₂ で Ni₃S₂ を浸出し、残渣を 10% H₂SO₄ で処理して NiSiO₃ を溶解し最終残渣を NiO としているがその詳細が不明であり後述するように H₂SO₄ により NiO の浸出は避けられないので組成分析は行わなかった。

2.1 実験方法

使用した焙焼炉は模型管状電気炉であり、これを少しく傾斜をつけて自然通風をよくし炉内よりの SO₂ をともなう排ガスは常に一方の出口より排気されるようにした。粒度 -200mesh の試料 3g を磁製ボートに均一に盛つて精秤して一定温度に保持した炉内に装入し所定時間焙焼し、炉内より取出してデシケーターにて冷却後重量変化を測定し、乳鉢にて充分よく混合し 1g を分離、残部を再び同一のボートに盛つて焙焼を続行した。分離した試料は 2 分して 1 部は分析試料とし他の 1 部は後述の浸出実験の試料とした。

焙焼時間は実際操作における条件を参考とし最長時間を 10hr としこの間 1hr, 5hr にも試料を採取した。第1報における実験結果より Ni₃S₂ は 500°C 以下の低温では酸化が極めて緩慢で 900°C 以上ではほぼ完全に酸化することがわかつたので焙焼温度は 500~900°C とした。試料の熔融をさけるために 750°C 以上の温度に対してはあらかじめ 700°C に 30min 保持冷却後粉砕してさらに所定温度に 30min 保持したものを便宜上 1hr 焙焼とした。その後の処理法は 700°C 以下と同様である。Ni₃S₂ は 792°C で熔融するが含銅濃銹すなわち Ni₃S₂-Cu₂S 系の試料は 730°C に共晶点がある³⁾ 故この

* 昭和31年7月16日受理 昭和29年4月本会春季講演会にて発表

** 工博, 京都大学教授 冶金学教授

*** 愛媛大学助教授 冶金学教室

第1図 Ni₃S₂ 焙焼生成物中の Ni 含有量

場合と比較するために予備処理を 700°C に統一した。

2.2 実験結果並びに考察

第1図および第2図に焙焼生成物の Ni 及び S の分析値を示した。第3図～第5図はこれら Ni および S の分析値より (4)～(5) 式により Ni₃S₂, NiSO₄ および NiO の含有量を計算した結果を示したものであり、重量変化の実測値と各化合物の含有量より求めた計算値とを付記した。この重量変化の実測値と計算値とは良好な一致を示しており焙焼生成物の推定が正しいことを証明する尺度となつている。第1図によれば Ni% は 650°C において最少値となつている。Ni% の低下は NiSO₄ の生成によるものと考えられるから 650°C までは時間

第2図 Ni₃S₂ 焙焼生成物中の S 含有量

とともに NiSO₄ が次第に増加し 650°C で NiSO₄ は最大になる。650°C 以上では Ni% は次第に増加し 800°C 以上、5hr 以上の焙焼ではほとんど NiO に近くなる。著しい脱硫が開始される温度は第2図によると 1hr 焙焼では 650～700°C であり 5hr 以上の焙焼では 600～650°C である。ほとんど完全に脱硫するには 800°C 以上に長時間焙焼することが必要である。第3図～第5図によると上述のことが一層明瞭になる。1hr 焙焼の場合には 600°C より NiSO₄ の生成が著しくなり、650～700°C ではその含有量は約12%に達するがそれ以上の高温では NiSO₄ は分解して 900°C ではほとんど存在しない。Ni₃S₂ の減少、NiO の増加は 650°C 以上の温度で激しくなるが 900°C に至るも未反応の Ni₃S₂ はなお10%以上残存する。

第3図 Ni₃S₂ の1時間焙焼後における組成 第4図 Ni₃S₂ の5時間焙焼後における組成

5hr 焙焼の場合には NiSO_4 の生成は 550°C より著しくなり 650°C にて約 22.5% に達しそれ以上高温では分解している。 NiO の生成量は 600°C まではあまり激しくないがこれより急激に増加している。 800°C 以上ではほとんど完全に NiO となり Ni_3S_2 および NiSO_4 は極めて僅かである。

10hr 焙焼では NiSO_4 の生成はさらに低温より起り 650°C で約 27% に達するが 700°C では約 6.5%, 750°C では約 1.6% に減少している。

これを要するに Ni_3S_2 を焙焼すれば低温において生成されるものは主として NiSO_4 でありこれは約 650°C までは温度、時間とともに増加するがさらに高温になるとある時間後には減少する。この際の NiSO_4 の減少は主として Ni_3S_2 との相互反応であり NiSO_4 単独の分解によるものではない。 NiO の生成量は低温においては NiSO_4 のそれよりも少ないが 650°C 以上では温度および時間とともに増加し 750°C 以上においては NiSO_4 の熱分解も起り長時間焙焼すれば 800°C 以上ではほとんど完全に NiO となる。次に参考のために焙焼生

第1表 焙焼生成物の色

焙焼時間 (hr)	焙 焼 温 度 $^\circ\text{C}$								
	500	550	600	650	700	750	800	850	900
1	表面青 紫色内 部黄色	表面青 紫色内 部黄色	暗褐色 紫色内 部黄色	黒色	黒色	黒色	黒緑色	暗緑色	黄緑色
5	〃	〃	暗褐色 紫色内 部黄色	黒色	〃	〃	暗緑色	〃	〃
10	〃	〃	黒色	〃	〃	〃	〃	〃	〃

第5図 Ni_3S_2 の10時間焙焼後における組成

成物の色を第1表に示す。

ただし未焙焼の試料は黄色である。なお $800\sim 850^\circ\text{C}$ における焙焼物の色は時間とともに次第に美しくなってくる。

3. 浸出試験

無銅あるいは脱銅濃鈹を焙焼後稀酸で浸出することはないが含銅濃鈹を焙焼後稀硫酸で銅を浸出し NiO を残渣として両者の分離を行うことはセベネット法および旧モンド法で実施せられた方法である。この際 Ni の浸出量を最小限度に止めなければならぬことはもちろんであり含銅濃鈹は無銅或いは脱銅濃鈹とその焙焼機構も大部異なり、したがって前者と後の2者の場合の焙焼生成物中の Ni の稀硫酸に対する作用も当然異なってくるが参考のため前章において焙焼した試料の浸出試験を行つた。

3.1 浸出条件

浸出液は 10% H_2SO_4 100ml. でこれをあらかじめ湯煎上に加熱し試料約 0.5g を投入しモーターにて 1hr. 連続攪拌した。濾過はグラスフィルターにて 1~2min 間にて行つた。

3.2 予備試験(1)

予備試験として第1報において調製した Ni の化合物を本浸出条件により浸出した結果を第2表に示す。

第2表 Ni 化合物の浸出率

化 合 物	Ni_3S_2	NiSO_4	NiO
Ni 浸出率 %	72.51	100.00	3.82

第2表よりわかるように本浸出条件では NiSO_4 は完全に浸出され、 Ni_3S_2 は約 72% が浸出される。さらに高温にて長時間浸出を続行すれば浸出率は増加して 100% に近づくものと考えられる。次の熱力学数値はこのことを暗示している。

NiO の浸出率は試料が NiSO_4 の高温、長時間の分解によつたものでありその浸出率は当然低くなつてゐる。各種温度において生成した NiO の浸出率については次項において述べる。

3.3 予備実験(2) NiO の浸出率

一般に金属酸化物の物理的、化学的性質がその生成履歴によつて種々変化することは広く認められた事実であり⁶⁾ NiO についても低温で生成した黒色酸化物は活性であり高温で生成された黄緑色酸化物は不活性であるとされている^{7)~9)}。Prasad および Tendulkar⁹⁾ が最も純粋な NiO が得られると認めた $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を試料としこれを加熱後の重量が約 0.5g になるように磁製ボートに秤量し $500\sim 900^\circ\text{C}$ に一定時間加熱後急冷し試料の色の変化および NiO 0.2g に対し 1% H_2SO_4 100ml. 30

第6図
Ni(NO₃)₂ を空
気中で加熱して
生成したNiOを
10% H₂SO₄ で浸
出した場合、加
熱温度と溶解し
たNiOとの関係

min 浸出による浸出率を検討した。

加熱後の試料の色は第3表に示すようである。

第3表 NiO の 色

加 熱 時 間 (hr)	加 熱 温 度 °C					
	400	500	600	700	800	900
2	—	黒色	黒灰色	灰黒色	灰 黄 色	黄 緑 色
10	—	黒色	黒灰色	灰黒色	灰 黄 緑 色	黄 緑 色
P.T.	Black	Grey	—	—	Greyish -green	Greenish -yellow

ただし P. T. は Prasad 等の得たるものにして加熱時間は明記されていない。

Ni の浸出率は第6図に示すようである。ただし第6図中の記号Hは湯煎上加熱，Rは室温保持，Aは連続攪拌，Bは静置，2および10は試料作成時間を示す。なお P. T. は Prasad 等が試料 0.2g を当量の 0.1N-H₂SO₄ にて 80°C 連続攪拌を行つた結果を示すものであるが浸出時間は明記されていない。

第3表および第6図より低温で生成した黒色酸化物は稀硫酸に対し易溶性であるが 700~800°C の間より生成される黄緑色の酸化物は加熱温度，時間とともに次第に難溶性になることがわかる。

なお浸出における攪拌の影響よりも浸出温度の影響の方がはるかに大であり，室温で連続攪拌を行つてもその浸出速度は著しく遅いことが認められる。黒色酸化物および黄緑色酸化物の本質については割愛する。

3.4 浸出結果及び考察

Ni₃S₂ の焙焼生成物の浸出結果を第7図に示す。予備実験の結果本浸出条件では NiSO₄ は 100%，Ni₃S₂ は大部分，低温で生成された直後の NiO も比較的容易に浸出されるが高温で生成された NiO は難溶性であることがわかった。このことと第3図~第5図に示した焙焼物の組成とよりして 1hr 焙焼物の Ni 浸出率が長時間焙焼物のそれより大であることならびに 5hr 焙焼では 500~550°C，10hr 焙焼では 500°C における試料の Ni 浸出率が大きいことは主として未反応の Ni₃S₂ によるものであることがわかる。600~700°C，5~10hr 焙焼生成物の Ni 浸出率が大きくなるのは主として NiSO₄ によるものであるが，第7図中に付記したように浸出 Ni 量は組成計算による NiSO₄ 中の Ni よりも多くまた必

第7図 Ni₃S₂ の溶解生成物の浸出試験

ずしも NiSO₄ の量に比例していないので残留 Ni₃S₂ と比較的低温で生成された直後の NiO の浸出をも考慮に入れる必要がある。750°C 以上，5hr 以上焙焼した場合の Ni 浸出率は約 2.5% 以下に減少しているがこれは高温，長時間焙焼により生成された NiO が稀硫酸にほとんど浸出されないことと一致している。なお Ni の浸出率を 1% 以下にするためには 900°C にて 5hr 以上焙焼しておく必要がある。

4 結 論

Ni₃S₂ の焙焼により生成されるものの組成を決定し次に稀硫酸による浸出率を求めた。その結果より Ni₃S₂ を焙焼すると 650°C までの低温では NiSO₄ の生成が大であるがそれより高温になると NiSO₄ は Ni₃S₂ との相互反応により分解し始めまた 750°C 以上では NiSO₄ の熱分解も起り 800°C，5hr 以上焙焼すると NiO になる。ただし実際操作では炉内滞留時間等を考慮しなければならず炉内最高温度は 900°C 以上を必要とするであろう。稀硫酸に対し NiSO₄ の浸出率は 100% で，未反応の Ni₃S₂ 及び低温で生成された NiO の浸出率も高いから焙焼生成物の Ni 浸出率を低くするためには高温長時間の焙焼により不活性の NiO に酸化しておく必要がある。

参 考 文 献

- 1) 久島玄三郎および浅野裕一郎 本誌 73 (1957) 103.
- 2) G. A. Shakhov and M. M. Voskresenskaya: Zavodskaya Lab. 13 (1947) 156. C. A. 42 (1938) 485.
- 3) 久島玄三郎および浅野裕一郎: 本誌 66 (1950) 377.
- 4) 須藤欽吾: 選鉱製錬 7 (1951) 79.
- 5) W. Lange: "Die Thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde" (1949) Springer, Berlin.
- 6) J. A. Hedvall: "Reaktionsfähigkeit fester Stoffe" (1938) Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
- 7) M. le Blanc and H. Sacsche: Z. Elektrochem 32 (1926) 202.
- 8) A. F. Benton and P. H. Emmett: J. A. C. S. 46 (1924) 2730.
- 9) M. Prasad and M. G. Tendulkar: J. C. S. Lond. (1931) 1403.