溶融鉍中塩素吹き込みによりニッケルと コバルトとを分離する研究*

正 会 員 嶋 谷 敬 夫**

Study on the Separation of Cobalt from Nickel by means of Blowing Chlorine into the Molten Matte

Yoshio SHIMAGAYA

The purpose of this study is to separate Co from Ni by means of blowing Cl_2 gas into the molten Ni-Co-sulphide.

The results obtained were as follows:

(1) In the laboratory research, influences of temperature, quantity and flow rate of Cl_2 , and Ni : Co of matte on the separation were investigated. For example, 740g of the treated matte of which composition was Ni 69.15%, Co 1.49% and S 29.16% were obtained from 1,000g of matte contained Ni 63.00%, Co 10.80% and S 24.67% at the following conditions: reaction temperature $-1,100^\circ\text{C}$, quantity of Cl_2 —two equivalent, flow rate of Cl_2 —1l/min., Most of Co and a small amount of Ni were sublimated as chloride.

(2) The constitutions of mattes before and after blowing Cl_2 were investigated by X-ray diffraction and microscopic examination.

(3) The semi-pilot tests (one batch 23kg Mattes) were performed on the basis of the laboratory research.

1. 結 言

ニッケルとコバルトとは鉍石中に随伴することが多くこの両者の分離が必要となることがしばしばある。これらの金属の製錬においては一般に乾式製錬工程において硫化物の中間体すなわち鉍を経由することは周知のことである。さらに近時ラテライト鉍の湿式製錬法がキューバなどで工業化され、この場合も中間物としてニッケル、コバルトの硫化物が採取されている。したがってニッケル、コバルトを硫化物の状態で分離することはニッケル製錬、コバルト製錬においては非常に重要なことである。従来は転炉作業においてコバルトをカラミ化する方法やオートクレーブによる湿式加圧処理等で両者の分離を行なってきたのであり、その他分離に関しては数多くの方法が提案されているが十分満足すべき方法はない。

筆者は硫化ニッケルと硫化コバルトとを溶融状態に保持し、これに塩素ガスを吹き込み両者を分離する方法を見出したのでその実験結果を報告する。

ニッケル、コバルトの塩化物の蒸気圧は類似した値で760mmHgとなる温度は NiCl_2 が 987°C , CoCl_2 が

$1,050^\circ\text{C}$ であり蒸気圧の差を利用して両者を分離することは困難である。一方硫化ニッケル、硫化コバルトを溶融状態に保持し、これに塩素ガスあるいは塩素と空気との混合ガスを吹き込む時は NiCl_2 , CoCl_2 が生成するが CoCl_2 の生成の遊離エネルギーの差が NiCl_2 のそれより大であるので、コバルトの塩化の方がおこり易い。実験は実験室規模のものと中間規模試験のものに分けて行ない、比較的高温度における塩素取扱いに対する材質の問題をも検討した。

2. 反応の遊離エネルギー

鉍中へ塩素ガスを吹き込んだ時の反応の遊離エネルギーを計算して示したのが第1図である。計算はそれぞれ次の式によつた。

$$\Delta F = -31,910 - 43.07T + 12.42T \log T (\text{Kellog}^{23})$$

$$(1323 \sim 1763^\circ\text{K})$$

$$\Delta F = -76,140 + 47.40T - 0.83T^2 \times 10^{-3}$$

$$(626 \sim 1,260^\circ\text{K})$$

$$-4.15T \log T (\text{Kellog}^{23})$$

* 昭和36年10月30日受理

昭和36年秋季大会にて講演

** 住友金属鉱山株式会社東京研究所

第1図 塩化の遊離エネルギー

$$\Delta F = -19,840 - 35.91T + 7.97T \log T \text{ (Kellog}^{22}) \\ (1,260 \sim 1,725^\circ\text{K})$$

$$\Delta F = -61,900 + 23.21T \text{ (金属工学講座基礎編II, p. 78)} \\ (1,048 \sim 1,153^\circ\text{K})$$

$$\textcircled{2} - \textcircled{1} \times \frac{3}{8}$$

$$\Delta F = -70,020 + 30.52T \text{ (浅野}^{23}) \\ (1,065 \sim 1,725^\circ\text{K})$$

$$\textcircled{4} - \textcircled{3} \times \frac{1}{3}$$

第1図より明らかなように CoCl_2 となる反応の方が起り易い。

3. 実験室規模試験

3.1 実験方法

試料の硫化ニッケル、硫化コバルトはそれぞれ電気ニッケル(住友別子産)、コバルトロンデル(カタンガ産)に硫黄粉を加え黒鉛ルツボ中で溶融して造った。この硫化ニッケルと硫化コバルトとを所定のNi:Coの割合となるように調合して再溶融し試験試料とした。実験はクリプトル炉を使用し上記の鉍1kgを黒鉛ルツボ中に入れて溶融し、このルツボには温度計用、ガス吹き込み用、排ガス用の三つの穴をあけた蓋をし、ガスは外径10mmの磁製管を使用して湯湯中に吹き込む。しかる時は塩化されたコバルト及びニッケルは揮発し排ガス中へ入る。この排ガスは外径35mmの磁製管より取り出され容量8lの収塵器をへて8lの洗浄ビン4個を直列に通じ、ア

スピレタにより吸引される。洗浄ビン中には水を満しておく。ほとんど大部分の CoCl_2 、 NiCl_2 は収塵器の中へ回収される。塩素ガスはポンプより流量計をへて吹き込まれる。実験前、後の鉍の試料をとり化学分析する。実験の途中分析試料を採取するのであるが、表中の値は分析試料として採取した量を補正した数値である。

3.2 実験結果

(1) 塩素量、塩素の流量、空気混合の有無の影響

a. 実験条件

鉍の品位 Ni 63.00%, Co 10.80%, S 24.67%, 温度 $1,100^\circ\text{C}$, 塩素量/空気量及び時間, 第1表の通り。

b. 実験結果

実験結果を第1表に示す。第1表中塩素倍率とは CoCl_2 となるに必要な理論量に対する倍率である。以下同様である。

第1表 塩素量、塩素の流量、空気混合の有無の影響

塩素流量 l/min	空気流量 l/min	吹込時間 min	塩素倍率	残 留 鉍				煙 灰		
				量 g	Ni %	Co %	S %	Ni %	Co %	S %
0.5	0	90	1.0	869	66.98	4.86	27.01	17.80	25.28	1.64
0.5	0	108	1.2	843	67.85	3.38	27.91	18.02	24.81	0.96
0.5	0	144	1.6	801	68.15	2.41	28.61	29.32	13.01	0.85
0.5	0	180	2.0	745	68.92	1.45	29.26	32.26	8.55	0.62
1	0	45	1.0	865	66.89	4.98	27.24	19.58	24.66	1.24
1	0	54	1.2	838	67.95	3.51	27.97	19.81	23.67	1.13
1	0	72	1.6	799	68.20	2.54	28.62	28.62	13.30	1.06
1	0	90	2.0	743	69.07	1.51	28.89	32.16	10.18	0.88
1	2	45	1.0	860	67.51	4.92	26.95	17.58	26.17	1.53
1	2	54	1.2	830	68.40	3.40	27.18	20.20	21.43	0.59
1	2	72	1.6	792	68.78	2.45	28.19	28.50	12.92	0.58
1	2	90	2.0	740	69.15	1.49	29.16	33.14	8.55	0.51
2	0	22.5	1.0	875	66.28	5.04	26.84	19.11	24.75	1.01
2	0	27	1.2	847	67.25	3.69	27.79	19.05	24.10	1.12
2	0	36	1.6	809	67.95	2.61	28.05	28.80	13.52	0.93
2	0	45	2.0	748	68.72	1.82	28.12	33.51	8.57	0.92
4	0	11.2	1.0	881	66.41	5.51	26.75	18.38	24.13	0.59
4	0	13.5	1.2	851	67.31	3.88	27.80	18.92	23.91	0.82
4	0	18	1.6	812	68.05	2.79	27.99	27.10	14.95	0.58
4	0	22.5	2.0	760	68.83	1.98	28.01	33.37	9.17	0.72

(2) 反応温度の影響

a. 実験条件

鉍の品位 Ni 63.00%, Co 10.80%, S 24.67%, 塩素量 当量の2倍, 塩素の流量 1l/min, ガス 塩素ガスのみ, 反応温度の範囲 $1,000 \sim 1,200^\circ\text{C}$, 時間 90min。

b. 実験結果

実験結果を第2表に示す。

第2表 反応温度の影響

反応温度 度 $^\circ\text{C}$	残 留 鉍				煙 灰		
	量 g	Ni %	Co %	S %	Ni %	Co %	S %
1,000	752	68.92	1.72	28.51	22.95	19.12	0.96
1,100	743	69.07	1.51	28.89	22.82	19.31	1.18
1,200	739	69.12	1.62	28.92	22.85	19.51	1.06

(3) 鉍のNi:Coの影響

a. 実験条件

反応温度 1,100°C, 塩素の流量 1l/min, ガス
塩素ガスのみ, Ni : Co 第 3 表の通り。

b. 実験結果

実験結果を第 3 表に示す。

第 3 表 Ni : Co の影響

最初の 鍍品位			塩素 倍率	残 留 鍍			煙 灰		
Ni %	Co %	S %		Ni %	Co %	S %	Ni %	Co %	S %
50.06	24.48	23.01	1.0	749	59.13	11.19	28.26	11.79	30.29
			1.2	650	62.08	7.72	29.17	15.22	26.98
			1.6	565	66.31	3.63	29.58	25.51	17.12
			2.0	445	68.29	1.97	29.32	36.10	5.92
63.00	10.80	24.67	1.0	865	66.89	4.98	27.24	19.58	24.66
			1.2	838	67.95	3.51	27.97	19.81	23.67
			1.6	799	68.20	2.54	28.08	28.62	13.30
			2.0	743	69.07	1.51	28.89	32.16	10.18
69.30	3.01	27.22	1.0	963	69.52	2.24	27.62	29.36	11.40
			1.2	952	69.66	1.98	27.67	32.50	8.70
			1.6	935	69.69	1.69	27.69	32.86	8.50
			2.0	926	69.24	1.40	27.80	33.01	8.01

3.3 実験結果のまとめ

Ni : Co=約 6 : 1 の鍍を溶融しこれに塩素ガス或いは塩素ガス+空気の混合ガスを当量の 2 倍程度吹き込むことにより Co 品位を 1.5 % 程度に減少せしめ得ることを知った。この程度の Co 含有量は普通のニッケル鉱石より製造したニッケル濃鍍の Co 含有量と同程度であつて電解・浄液の工程でほとんど完全に除去できる。一方揮発した煙灰中には NiCl_2 , CoCl_2 を含有しているが、これは溶媒抽出法, イオン交換樹脂法等を採用することによりそれぞれの金属を分離回収することができる。本実験においては Ni, Co の分離効率に影響を及ぼすと思われる諸条件の影響を調査したのであるがその結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 反応温度については 1,000, 1,100, 1,200°C の間ではたいした差異は認められない。

(2) 鍍の Co を 1.5 % 以下にするには塩素量は Co を CoCl_2 にするのに必要な量の約 2 倍を必要とする。

(3) 塩素の流量は小さい方がよく、大となるにしたがい未反応の塩素が多くなる。適当な流量は 1l/min・kg 鍍程度である。

(4) 塩素ガスの場合と塩素に空気を混入した場合とでは差異は認められない。

(5) 原料鍍の Ni : Co の値を変えた場合についても実験を行なつたがこの値が 2 : 1 というように Co 含量の多いものでは残留鍍中の Ni 量が全体として少なくなることや、比較的高価な塩素を多く消費することなどのために工業的には不利と思われる。したがつて本法は Ni : Co=4 : 1~10 : 1 の範囲の鍍へ適用することにより妙味を発揮すると思われる。

4. 鍍の X 線回折及び検鏡

溶融鍍に塩素を吹き込んで Co 或いは Ni を塩化揮発

させると残留鍍中の S % は上昇して行く。一部の S は煙灰中に入るが大部分は鍍中に残り鍍中の S は 28~29% というように高くなる。このような鍍の組成を知るために鍍の X 線回折と検鏡を行なつた。

溶融鍍中に塩素ガスを吹き込み脱コバルトを行なう場合、吹き込み時間を変えて次のような組成の試料を作成した。

記 号	Ni %	Co %	S %
CC-0 (原料)	64.98	11.16	23.28
CC-1	69.00	6.38	24.00
CC-2	69.80	2.05	27.46
CC-3	69.30	1.43	28.62
CC-4	69.90	0.85	28.63

X 線回折の結果を図示したのが第 2 図である。

原料マツトは Ni は Ni_3S_2 の形で Co は Co_9S_8 の形で存在する。このものは純粋な形というより Ni_3S_2 にはコバルト硫化物が固溶し Co_9S_8 にはニッケル硫化物が固溶しているものと考えられる。 Co_9S_8 は 833°C 以下で存在しこれ以上の温度では Co_7S_6 で存在するものと考えられる。塩素ガスで吹製するにつれて硫化コバルトの相は減少し CC-2 以降では認められない。 Ni_3S_2 の S % は 26.78% で CC-3, CC-4 のように S が 28.6% と高くなると Ni_3S_2 に見合う S より多いものは NiS の形で存在することが X 線回折の結果より明瞭である。検鏡の結果原料中には金属の相があるが S が高くなるにつれ金属の相は見られなくなる。

第 2 図 鍍の X 線回折

第3図 中間規模試験装置

5. 中間規模試験

5.1 試験装置及び実験方法

試験装置の略図を第3図に示す。反応炉としては150#黒鉛ルツボを上下2個重ね合せて作った单相電気炉を使用し排ガスは耐熱性不浸透性カーボンパイプ（日本カーボン製，商品名 耐熱性レスボン）→普通のレスボンパイプ→洗浄槽→ファンを通つて排出される。耐熱性レスボンパイプは内径 55mm，長さ 1.7m で外部より水を散布し冷却する。普通のレスボンパイプは内径 110mm，長さ 2m のもの 2 本を直列に使用し同様外部より水を散布しガスを冷却すると同時に収塵室の役目を行なえるようにした。洗浄槽は径 50cm，高さ 50cm，の硬質塩ビ製，ファンは 500mm/Aq.， $1\text{m}^3/\text{min}$ のゴムライニング製である。塩素ガスは水道機工(株)の壁掛型容量 10kg/h の流量計を通して反応炉中に内径 20mm，長さ 1m の磁製管を用いて吹き込んだ。実験はニッケル，コバルト鉍を規定量装入し溶解し溶融鉍が所定温度に達してから塩素ガスを吹き込みファンを運転し冷却水を散布する。

5.2 実験結果

実験は数回行なつたが次に代表的な実験結果を示す。原料鉍 23kg，温度 $1,100^\circ\text{C}$ ，塩素の流量 5kg/h の条件で第4表に示すような結果を得た。40min，60min 後のものはそれぞれ実験途中において採取した鉍の分析品位である。煙灰は実験装置よりできるだけ十分に採取したが，少量装置に付着し残つたものもあると思われる。

第4表 中間規模試験結果

試料名	塩素倍率	量	分 析 品 位 (%)				
			Ni	Co	S	Fe	C
原料鉍	—	23kg	67.60	11.39	18.75	0.72	0.21
40min後鉍	1.06	—	71.29	5.92	20.96	0.25	0.25
60min後鉍	1.59	—	72.51	3.89	21.89	0.20	0.24
80min後	2.12	残留鉍	73.92	1.50	22.45	0.16	0.17
		煙灰	18.44	17.11	0.44	1.61	—
		洗浄水	11.52g/l	10.11g/l	0.72g/l	0.74g/l	—

実験中炉出口の温度は $670\sim 750^\circ\text{C}$ ，洗浄槽入口の温度は $40\sim 50^\circ\text{C}$ であった。耐熱性レスボンは少しも損傷はなかつた。ただ実験途中煙灰が詰まることが時々あったので，これを防止するような設計を考えなければならぬと思う。

6. 結 言

含ニッケル・コバルト溶融鉍に塩素ガスを吹き込むことによりニッケルとコバルトを分離する研究を行なつた。その結果を要約すれば，

- (1) まず熱力学的計算によりコバルトの塩化の方がニッケルの塩化より起り易いことを明らかにした。
- (2) つぎに実験室規模試験においてニッケルとコバルトとの分離効率に影響を及ぼすと思われる各種要因についての実験を行ない，つぎの結果を得た。

(i) 反応温度については $1,000, 1,100, 1,200^\circ\text{C}$ の間ではあまり差異は認められない。

(ii) Ni 63.00%，Co 10.80% のような組成の鉍に塩素ガスを Co に対する当量の 2 倍程度吹込むことにより鉍中の品位を 1.5% 程度に減少させることができる。

(iii) 塩素の流量は小さい方がよく，大となると未反応の塩素が多くなる。

(iv) 塩素ガスのみと塩素に空気を混入した場合とでは差異は認められない。

(v) 本分離法は原料鉍の Ni : Co = 4 : 1 ~ 10 : 1 の範囲のものへ適用して妙味を発揮する。

(3) 塩素を吹き込んだ後の残留鉍中の S 品位は上昇する。この場合の鉍の X 線回折と検鏡とを行ない原料鉍中のニッケルは主として Ni_3S_2 ，コバルトは Co_9S_8 の形で存在しその他にニッケルは金属の状態の一部存在する。塩素吹製につれ硫化コバルトの相は X 線的に認められなくなり，ニッケルは Ni_3S_2 の他 NiS の形のものが現われてくる。

(4) 実験室規模試験の結果を基とし中間規模試験を行ない，ほぼ同じような成績を得た。この場合比較的高温において塩素に耐える材質として耐熱性レスボンは充分使用に耐えることがわかつた。

(5) 以上の方法で得た Co 1.5% 程度のニッケル鉍は電解・浄液の工程を経て高純度ニッケルを得ることができる。一方含ニッケル・コバルト煙灰は適当な処理法を施すことにより各金属を回収することができる。

参 考 文 献

- 1) E. T. Carlson, C. S. Simons: J. Metals March 1960 p.206 ~213
- 2) Herbert H. Kellog: J. Metals, June 1950 p.862.
- 3) 浅野権一郎：愛媛大紀要 III Vol. 3 No. 1 1956 p.70.
- 4) N. A. Anisheva: Zhurnal Neorganicheskoi Khimii Vol. 3 1958 p.916