ラテライトの選択塩化焙焼について

正 会 員 古 井 健 夫**
 諺 訪 章**

On Selective Chlorination of Lateritic Iron Ores

Takeo FURUI, and Akira SUWA

The authors have studied on the selective chlorination roasting for the elimination of nickel from lateritic iron ores. Basic roasting condition for nickel removal was obtained by preliminary experiment and this result was applied to fluidizing bed roaster of laboratory scale.

The results obtained were as follows:

- (1) Under the atmosphere of 15% Cl₂ and 85% O₂, and the roasting temperature of 1000°C, the elimination rate of nickel was higher than 90%, and iron loss was about 10%. The effect of particle size and the kind of ores on the nickel elimination could not be recognized.
- (2) There was good coincidence between the result of nickel elimination and the thermodynamical consideration. However the result of iron showed on coincidence, and some amounts of iron were always eliminated in the above atmosphere.
- (3) By the use of fluidized bed roaster, high nickel elimination rate of 95% was Obtained under the roasting atmosphere of 2% Cl₂ in air. In this case, however, elimination rate of iron increased considerably by the dusting of fine ore as compared with preliminary experiment.

1. 緒 言

酸化物あるいは珪酸塩等の形で1%前後のNiを含有するラテライトから、Niを分離する方法の一つに選択塩化焙焼法¹⁾が考えられる。これは鉱石中のFeとNiとの塩素に対する反応性の差、ならびに塩化物の蒸気圧が大なることを利用してFeは酸化物に留め、Niを選択的に塩化物として気化分離する方法である。本法は最近硫酸焼鉱の脱銅研究^{2,3)}に適用されてかなりの成績の得られたことが報ぜられており、また材料方面の発達に伴う腐食問題の解決によつて、実用化への手がかりを見出しつつある⁴⁾。

本研究ではラテライトの選択塩化焙焼法によるNi分離に関する基礎的諸条件を求め、さらにkg単位の流動炉による実験も行ない、Ni分離の可能性を検討した。

2. 金属酸化物の塩化反応について

Kellogg⁵⁾, Osborn⁶⁾, Richardson⁷⁾, 佐野⁸⁾等の図表からFe, NiおよびCoの各酸化物および塩化物生成自由エネルギー変化がしられているので、それらよりそれぞれの酸化物から塩化物生成の自由エネルギー(ΔG°)を求めると第1図のとおりである。

NiCl₂の昇華温度が973°Cとされているので、1,000°Cでの ΔG° および平衡恒数を求めると

第1図 各金属酸化物より塩化物生成の標準自由エネルギー曲線

- (1) $\frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{FeCl}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
 $\Delta G^\circ = +4,000 \text{ cal/g. mol. Cl}_2, P_{\text{O}_2}^{1/2}/P_{\text{Cl}_2} = 0.206$
- (2) $\text{FeO} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
 $\Delta G^\circ = -5,200 \text{ cal/g. mol. Cl}_2, P_{\text{O}_2}^{1/2}/P_{\text{Cl}_2} = 7.80$
- (3) $\text{NiO} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
 $\Delta G^\circ = -6,400 \text{ cal/g. mol. Cl}_2, P_{\text{O}_2}^{1/2}/P_{\text{Cl}_2} = 12.80$
- (4) $\text{CoO} + \text{Cl}_2 = \text{CoCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
 $\Delta G^\circ = -6,800 \text{ cal/g. mol. Cl}_2, P_{\text{O}_2}^{1/2}/P_{\text{Cl}_2} = 13.30$

である。

ラテライト中のFeは98%程度がⅢ価であり、その多くは goethite の形で存在しているが⁹⁾、これは比較的

* 昭和38年3月5日受理

** 八幡製鉄株式会社 八幡製鉄所 技術研究所

第2図 金属塩化物の蒸気圧曲線

低温度で分解し容易に hematite 化することが知られている。したがってラテライト中の Fe は Ni, Co よりも塩化され難いことが推測される。

次に加熱雰囲気には Cl_2 および O_2 以外の気体は存在しないものと仮定して、各成分の $1,000^\circ\text{C}$ における平衡雰囲気を求めると、(1) 式で Cl_2 96%, O_2 4%, (2) 式で Cl_2 12%, O_2 88%, (3) 式で Cl_2 7.5%, O_2 92.5% となる。また塩化物は酸化物と異なり蒸気圧は第2図に示すとおり極めて大である。したがって混合雰囲気中の Cl_2 および O_2 の分圧を適当にとれば、Ni を選択的に塩化し気化させ、Fe と分離することは可能なのである。

3. ポート実験による選択塩化焙焼

3.1 実験方法

実験に用いたラテライトの化学分析値を次に示す。

第1表 各地産ラテライトの化学分析値

銘柄	T. Fe	FeO	Ni	Cr	SiO_2	Al_2O_3	CaO	C.W.
Surigao	52.53	0.92	1.10	2.38	2.56	8.70	0.20	13.63
Manicani	49.63	0.48	0.92	3.01	3.17	5.12	0.08	12.51
Homonhon	44.64	0.84	0.42	1.72	1.66	10.85	2.27	12.77
New Caledonia	53.60	—	0.39	2.46	0.83	4.93	—	11.07
若狭	30.85	—	0.37	1.50	—	—	—	—

実験は主に Surigao 鉱石について行ない、粒径に関する実験以外は試料粒度を 60mesh 以下としている。

実験装置を第3図に示す。試料は乾燥後 3g を磁製ポートに軽く載せ、電気炉に挿入する。常温から所定温度までは脱酸した N_2 ガスを通じ、所定温度到達後 Cl_2 および O_2 混合ガスに切替える。所定時間経過後は再び N_2 ガスに切替えて試料を冷却した。

Fe および Ni 気化率ならびに Fe・Ni 分離率の算出は次式にしたがつた。気化率 $= (1 - W_{II}/W_I \times \text{Fe}_{II} \text{ or } \text{Ni}_{II}/\text{Fe}_I \text{ or } \text{Ni}_I) \times 100\%$

ただし W_I : 原試料重量 g, W_{II} : 焼鉱重量 g, Fe_I or Ni_I : 原試料中 Fe または Ni%, Fe_{II} or Ni_{II} : 焼鉱中

第3図 ポート実験装置

Fe または Ni %

$$\text{Fe} \cdot \text{Ni 分離率} = \text{Ni 気化率} - \text{Fe 気化率} \%$$

3.2 実験結果および考察

(1) Cl_2 と O_2 分圧の影響 NiCl_2 の昇華温度直上の $1,000^\circ\text{C}$ で、 Cl_2 と O_2 との混合比を 0~100% まで変更した。結果は第4図に示すとおり Cl_2 分圧の減少に伴ない Fe および Ni 気化率は低下するが、両者の差、すなわち Fe・Ni 分離率は Cl_2 15~10%, O_2 85~90% で最大となり80%に達した。

Ni 気化率は Cl_2 10% 以下では激減し、前述の熱力学的数値とよく一致する。一方 Fe_2 は塩化し難いはずであるが、 Cl_2 分圧をかなり低くした場合でも気化するものが相当量あり、必ずしも推論と一致していない。

(2) 温度の影響 Cl_2 15%, O_2 85% の条件で加熱温度を変更し第5図の結果を得た。Ni の気化は 700°C 前後から始まり、 NiCl_2 の蒸気圧が1気圧に達するほ

第4図 Cl_2 および O_2 混合比と気化率との関係 (焙焼条件 $1,000^\circ\text{C}$, 3hr, 混合ガス流量 800cc/min)

第5図 雰囲気温度と気化率との関係
(Cl₂ 15%, O₂ 85%混合)

第6図 焙焼時間ならびに CO₂ 添加雰囲気と気化率との関係

第2表 各地産ラテライトの選択塩化焙焼結果

銘柄	原鉱品位(%)		焼鉱歩留(%)	焼鉱品位(%)		気化率(%)		Fe・Ni 分離率(%)
	T.Fe	Ni		T.Fe	Ni	Fe	Ni	
Surigao	52.53	1.10	77.0	58.81	0.04	14.4	97.0	82.6
Manicani	49.63	0.92	76.2	59.53	0.07	8.7	94.2	85.5
Homonhon	44.64	0.42	75.8	58.03	0.04	6.3	92.4	86.1
New Caledonia	53.60	0.39	78.5	60.30	0.05	11.4	89.9	78.5
若狭	30.85	0.37	76.3	34.63	0.138	14.1	71.5	57.4

第3表 Manicani 鉱石粉碎後の粒度分布

粒 径	分布率(%)	網上積算分布率(%)	網下積算分布率(%)
mesh	μ		
+28	-577	2.0	2.0
28~48	577~295	15.2	17.2
48~65	295~203	18.6	35.8
65~100	203~140	16.8	52.6
100~150	140~104	12.5	65.1
150~200	104~74	10.3	75.4
-200	-74	24.6	100.0

ば 1,000°C で95%以上の気化率となる。一方 Fe は 900°C 以上で温度上昇とともに塩化が活発となり、気化率は増加する。したがって Fe・Ni 分離率は 1,000°C を最高とし、それ以上の温度では減少の傾向を示した。

(3) 焙焼時間と CO₂ 添加の影響 工業的な炉では、Cl₂ と空気との混合ガスを間接加熱し、あるいは燃料を過剰空気で燃焼させた高温ガスに Cl₂ を混ぜて使用するなどの方法が考えられる。したがって N₂, CO₂ が混在する可能性が大きいので、CO₂ の影響について焙焼時間とともに検討を加えた。Cl₂ 15%, O₂ 85% を基準として、これに CO₂ を 0~50% 加えて 1,000°C で焙焼した結果を第6図に示す。Ni 気化率はいずれの場合も95%程度であり、CO₂ の増大による Cl₂ と O₂ 分圧の減少は Ni 気化率の曲線が平衡に達するに必要な時間を延長する。要するに Cl₂ と O₂ が適当な比率に保持されていれば、CO₂ の添加で稀釈されても Ni 塩化の反応速度が影響されるだけで、最終的に得られる Ni 気化率は変わらない。Fe 気化率は平衡に達することがなく、時間とともに増加する。したがって焙焼時間は Ni 気化率が最高値に達した時を限度とすべきである。

(4) 試料粒度の影響 28mesh 以下に粉碎した Surigao 鉱石を、更に 48, 100 および 200mesh でふるい分けして4種類の粒度に調整し、焙焼した結果を第7図

に示す。48mesh 以上では気化率が若干低下し、焼鉱の Ni 品位は 0.19% になるが、それ以下の粒度では Ni 気化率への影響はほとんどない。ラテライトの粉鉱を湿式ふるい分けすると、48mesh 以上のものは通常数%以下の分布率であり、したがって選択塩化焙焼による Ni 分離の場合には、ラテライトの粒径にあまりこだわる必要はない模様である。

(5) 銘柄による影響 銘柄別の選択塩化焙焼結果を第2表に示す。

Surigao, Manicani, Homonhon, New Caledonia 鉱石は Ni 気化率 90~97%, 焼鉱 Ni 品位は 0.04~0.07% で製鉄原料として十分満足できるものである。若狭鉱

第7図 試料粒度と Ni 気化率、焼鉱 Ni 品位との関係

石は原鉱 Ni 品位が低いので、焼鉱のそれも 0.1% であったが、Ni 気化率は 71% で他銘柄に比較して低い。Ni 存在形態の差異に由来するものであろう。Fe 気化率は Homonhon, Manicani が低く、他もおおむね 11~14% である。

3.3 要 約

基礎的な実験により次の点を確認した。

(1) NiCl_2 の昇華点以上の温度、要するに 1,000°C 前後で、 Cl_2 15%, O_2 85% の雰囲気中で焙焼し、90% 以上の Ni 気化率を得た。Fe の気化率は 10% 前後である。

(2) CO_2 の存在による Cl_2 と O_2 分圧の減少に伴ない、Ni 気化率は低下するが、焙焼時間の延長で十分に補うことができる。

(3) 若狭を除けば銘柄による Ni 気化率の差は少なく、焼鉱 Ni 品位は 0.04~0.07%, Fe・Ni 分離率は 78~86% でかなり良好な Ni 分離が行なわれる。試料粒度は 48mesh 以下では気化率への影響は少ない。

(4) Ni 気化の傾向は熱力学的な計算からの推測とよく一致したが、Fe は原鉱中の組成が複雑なためか、 O_2 分圧がかなり高いところでも気化するものが多く、必ずしも推論とは一致しない。

4. 流動焙焼炉による選択塩化焙焼

4.1 実験方法

試料は Manicani 鉱石の粉砕鉱で、その粒度分布は第 3 表のとおりである。

焙焼装置は第 8 図のように内径 90mm、長さ 1,500mm の特殊鋼管を本体とし、これの下部に径 2mm の小孔を多数穿ったグレートに固定し、それに溢流管を取付けている。加熱はエレマ発熱体による外部加熱である。焙焼実験は回分操作でのみ行なつた。まず乾燥試料の少量を充填し、これに空気のみを通しながら昇温し、炉内温度を 1,000~1,030°C にする。次に Cl_2 : O_2 = 15 : 85 となるように Cl_2 を加え、混合ガス組成を Cl_2 2%, O_2 20.5%, N_2 77.5% にした。ここで鉱石 1,600g を装入する。所定時間後溢流管から出た焼鉱は全量を秤量して歩留を求め、また鉱石装入後初期に溢流管に詰つたとみられる分を除き、分析試料を採取した。

溢流鉱の歩留および Fe と Ni 除去率は次式で求めた。

歩留 = $W_{II}/W_I \times 0.855 \times 100\%$ ただし W_I : 装入鉱石量 (g), W_{II} : 溢流焼鉱量 (g), 試料の灼熱減量 14.5%。

Ni 除去率は前記 Ni 気化率および飛散ダストの伴なう Ni を含むもので、Ni 除去率 = $(1 - \text{Ni}_{II}/\text{Ni}_I) \times 100\%$ ただし Ni_I : 装入鉱石中 Ni 量 (g), Ni_{II} : 溢流焼鉱中 Ni 量 (g) である。Fe 除去率についても同様である。

第 8 図 選択塩化流動焙焼実験装置

第 9 図 流速と圧力降下との関係

第 10 図 焙焼時間と焼鉱の Fe および Ni 品位および溢流鉱歩留との関係

4.2 圧力降下

流動炉内における鉱石の流動状態は、流速に対応する

第11図 焙焼時間と Fe および Ni 除去率との関係

の結果を第9図に示した。曲線の屈折点から見掛上の流動開始速度 U_{mf} を求めると、室温で約 20 l/min、流速に換算してほぼ 5 cm/sec、また 1,000°C ではそれよりも流量の小さい方に屈折点が移動しており、10 l/min 以下で流動が始まる模様である。また 5 l/min 付近では焼結し、再び流速を大としても結果は再現できない。なお流動開始後 ΔP は一定値をとるはずであるが、本試料の場合 U_{mf} 以上の流量でも ΔP は若干増加の傾向を示した。

4.3 焙 焼 結 果

ガス流量は 30 l/min で、見掛上の U_{mf} よりも十分に大とした。試料装入量は 1,600 g であり、充填層高 L_c は 150 mm、管径 D_T は 90 mm であるから $L_c/D_T = 1.6$ となり、スラギングは抑制され¹⁰⁾、沸騰層または浮遊層の状態にあるものと思われる。第10図に歩留および焼鉱の Fe・Ni 品位と焙焼時間との関係を示した。歩留は時間とともに減少するが、これは気化物および飛散物量の増加によるもので、60 min で歩留60%に減じた。

第11図は Fe および Ni 除去率ならびに Fe・Ni 分離率と時間との関係である。Ni 除去率は 60 min で 95% に達しほぼ平衡となる。Fe 除去率は歩留の減少により逐次増加するが、Fe・Ni 分離率は 45~60 min の焙焼時間において 60% の最高値を示した。以上の結果ポット実験に匹敵する成分の焼鉱が得られたが、Fe 除去率は比較的高く 35~40% であった。これは歩留の低下に起因し、気化物を除いても 25~30% の鉄石が管外に飛散している。サイ

压力降下の測定によつて知ることができる。炉内にまず少量の試料を装入して、室温および 1,000°C で空気を流し、その際の压力降下 (10 mm 以下) を測定し、次に乾燥試料 1,600 g を装入して流速の大なる方から順次压力降下をはかり、両者の差を ΔP としてそ

第12図 比重 2.0 の鉄石の粒径と限界ガス流速との関係
クロンで捕集されたダストを洗浄し、塩化物を除去後その残渣を分析したところ Ni はほとんど減少していない。すなわち装入原料中の微細粒は装入直後に炉外に飛散し、反応時間が短いためほとんど塩化されていないと解される。水洗後のサイクロン・ダストおよび溢流管から得られる焼鉱の粒度は第4表に示すとおりで、150 mesh を境として分布が異なっている。したがってあらかじめ装入鉄石を整粒するか、あるいはダストを再焙焼する必要がある。

4.4 考 察

流動炉による塩化焙焼で T.Fe 58%, Ni 0.1% の焼鉱が得られ、また Cl_2 消費量は理論量の 6 倍に過ぎず、効果的な焙焼を行ない得たが、Fe 除去率が高く Fe・Ni 分離率がポット実験に比較してかなり低い欠点がみられる。流量 30 l/min のとき歩留は 60~65% であり、塩化気化物を除いても飛散物は焙焼鉱の 25~30% に達し、ダストに伴われる鉄量は塩化気化するものよりも大である。したがって Fe 除去率を減少させるには、ダスト発生量を減じ歩留の向上を計る必要がある。

充填塔において粒子が管外に飛出す限界流速には、粒径・粒子密度ならびに気体の密度、粘度等が関係するが、いま Stokes の式から比重 2.0 の粒子について常温および 1,000°C の空気中での限界流速を求めると第12図のとおりである。実験流量 30 l/min は 1,000°C で管内流速 33.5 cm/sec に相当する。図からこの際の粒径を求めると 0.110 mm (ほぼ 150 mesh) に当たり、これ以下の粒径のものは管外に飛び出すことになる。試料中 150 mesh 以下の分布率は第3表から 34.9% で、発生ダスト量とはほぼ等量でありまた焼鉱とダストの粒径からみても 150 mesh 以下の粒子は、確実に飛散している。したがって歩留の向上には流速を減ずるかあるいは粒径を 150

第4表 焼鉱およびダストの粒度分布

銘 柄	粒 度 分 布		
	+100mesh	100~150	-150
キャリーオーバーダスト	4.0	25.2	70.8
オーバーフロー焼鉱	82.5	15.5	2.0

mesh 以上に整粒するか的手段が必要である。もつとも流速は流量と圧力降下との関係図（第9図）から明らかのように、流動開始速度に相当する流量付近では装入物が焼結するので、これ以下とすることはできない。 U_{mf} に相当する流量のところで、限界粒子径を求めると0.06 mm であり、流速を減じて歩留向上に対する効果は期待できそうにない。したがって装入鉱石をあらかじめ0.1mm 以上の粒径に整粒するか、あるいは粉碎鉱石を分級して150mesh 以下の部分を別途に焙焼するかの方法を採るべきであろう。

4.5 要 約

管径 90mm の流動炉を製作し、Manicani 鉱石の選択塩化焙焼による Ni 分離試験を行ない次の結果を得た。

(1) Cl_2 2% 混合空気中で 1,000°C に焙焼して、焼鉱中 Ni 0.1%, Ni 除去率 95% を得た。Fe-Ni 分離率は60%で、ポート実験よりも低い、これは 150mesh 以下の鉱石が炉外に飛散し、歩留の低下を招くことによるものである。

(2) 歩留の向上には、装入物を整粒して 150mesh 以上となし、それ以下の鉱石とは別途に焙焼する必要がある。

(3) 流動炉による問題点はダスト発生量の抑制と連続操作にあり、これらが解決されれば、 Cl_2 消費量が少

なく、効果的な塩化焙焼の行なわれることが判つた。

5. 結 言

選択塩化焙焼法によるラテライトの Ni 分離について、ポート実験および流動焙焼炉による実験を行ない、Ni 分離の面で良好な成績の得られることが判明した。これらの結果は硫酸化焙焼抽出法あるいは還元焙焼抽出法などのその他の Ni 分離法⁹⁾に比較して、かなり高い Ni 分離率を示した。しかし、 Cl_2 の価格および材料の腐蝕ならびに人体に対する有害性から工業化以前に解決を計らねばならぬ問題を多数含んでいる。

終りに本研究に当たって御指導を賜った八幡製鉄技術研究所長工博和田亀吉氏、ならびに御助言を戴いた同所鉱石研究室長工博石光章利氏に謹んで謝意を表する。

文 献

- 1) H. H. Vaughan : U.S. Patent 414,409 (1957)
- 2) 吾妻 潔 : 日本鉱業誌 **72** (1956) 241
- 3) 佐野幸吉 : 鉄と鋼 **48** (1962) 960
- 4) W. J. Kroll : Metal Industry **81** (1952) 234
- 5) H. H. Kellogg : Trans. AIME **191** (1951) 137.
- 6) C. J. Osborn : Trans. AIME **188** (1950) 599
- 7) F. D. Richardson & J. H. E. Jeffes : J. Iron & Steel Inst. **160** (1948) 261
- 8) 名古屋大学工学部金属学科化学冶金教室報告 (1962)
- 9) 和田亀吉・石光章利・古井健夫 : 製鉄研究 (1962)
- 10) 矢木栄・高木香住 : 化学機械 **15** (1951) 218

浮 選 理 論 の 分 野 に お け る 新 事 実

いろいろな浮選試薬によつて鉱物表面が疎水性に変わる過程の法則性を見出すために、放射性同位元素を用いたいわゆるマイクロラジオグラフィ法により、鉱物表面における浮選試薬の分布を調べる研究が行なわれている。この種の研究の結果、一個の鉱物についても試薬被膜の分布は非常に異なる場合があり、隙間のない多分子層吸着膜を有するところから、モザイク状に分布したところ、さらには捕収剤が全然ない部分まであることが判明した。このような吸着特性の不規則性は粒子表面の半導体としての性質から説明することが可能である。

すなわち、ある特定の表面部分について考えると、そのエネルギー的性質は結晶格子欠陥、ならびに結晶格子を変えずにこれに入りこんでいる異質鉱物によつて、大きく影響される。半導体における電気伝導の担体としては、自由電子（電子型半導体）および正孔（正孔型半導体）がある。自由電子の密度が高いほど、捕収剤陰イオンは鉱物表面に定着しにくい。方鉛鉱についての実験結果によれば、ゼンセートイオンはあらかじめ正孔型半導体に変つているところに限つて吸着する。このような変換は多くの硫化鉱物の場合、たとえば酸素の中で新しい表面を作つた

場合に起こる。これと同時に固液界面における鉱物表面の電気化学的電位が低下し、鉱物表面の水和度が低下する。このように、鉱物粒子の疎水性はその表面の電場の強さと水分子のエネルギー状態によつて説明することができる。水分子が疎水性の粒子表面の弱い電場のところに来ると、水分子相互の結合力が強くなり、水分子とイオンおよび気体、無極性物質、捕収剤分子のような電荷率の低いイオンとが置換する条件が生まれる。

(Erzmetall, Märg 1963, 135~136. I. N. Plaksin u. R. Š. Šafěev : Neues an dem Gebiet der Flotationstheorie —白ロシアカリ岩塩利用会議に発表された論文—による) (井上)