クルップ・レン法による

ガーニエライト鉍製錬についての考察*

——回転炉内における反応について——

正 会 員 築 正 男**

On Smelting of the Garnierite by Krupp-Renn Process

——Reactions in the rotary kiln——

Masao YANA

Some reactions in the rotary kiln by Krupp-Renn process using the garnierite of New Caledonia were investigated. The results obtained are as follows: —

1. Combined water of the ore vaporizes completely at 800°C in the preheating zone.
2. Reducibility of nickel oxide and iron oxide into metal by carbon mono-oxide are very low in the reduction zone.
3. Reducibility of nickel oxide and iron oxide into metal by solid carbon are promoted at 1,300°C.
4. Luppe grows also by agitation under reducing atmosphere in the luppen zone.
5. Slag composition was discussed and obtained an adequate point for the garnierite.

1. 緒 言

クルップ・レン法は西独のクルップ会社の Dr. Johannsen により開発された技術¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾で、戦前勢力圏を含む日本に導入された。この技術の最も大きな利点の一つとして高珪酸質の粉鉍を使用することができ、含ニッケル鉄鉍石の製錬も可能であることがあげられている。その一例としてガーニエライト鉍を使用してフェロニッケル・ルッペを生産することができるとされている。しかしながらクルップ会社がフランケンシュタインの含ニッケル貧鉍を処理していた⁷⁾以外には、日本における大江山ニッケル鉍の利用⁹⁾¹⁰⁾があっただけでフェロニッケル・ルッペの製錬に関する詳しい文献は見当たらない。戦後ギリシャではヒ素を含有するニッケル鉍石が試験された¹¹⁾が、脱ヒ素ができず試験が中止された¹²⁾。現在ソ連圏のポーランド国シレジア地区で 3.6mφ×50m の回転炉が 1 基稼動してフェロニッケル・ルッペの生産が行なわれている¹³⁾が、その技術的文献も見当たらない。

著者は 3.6mφ×70m の回転炉 3 基を実際に運転しガーニエライト鉍を使用してフェロニッケル・ルッペを生産する場合に起る種々の現象を捉え、Dr. Johannsen の物理化学的理論と対照し、これを解明し、ニューカレドニア産ガーニエライト鉍の処理方法を改善し生産能力

の向上による工業の発展を企図した。

クルップ・レン法における炉内反応機構の説明は主として鉄鉍石についてであり、組成の極めて複雑なガーニエライト鉍⁸⁾についてはその理論が同様にあてはまるとは必ずしも考えられないので、ガーニエライト鉍についての炉内反応の考察がフェロニッケル・ルッペを生産する上に必要性を生じた。

2. クルップ・レン法の反応機構^{1)~8)13)14)}

クルップ・レン法の工程は、まず鉍石に還元剤（無煙炭またはコークス）を加え適当な溶剤（石灰石、珪砂など）を添加して混合原料をつくり、これを回転炉に装入する。この混合原料は炉の出口から吹きこんでいるバーナー（微粉炭または重油を使用）によって炉内でガスの流れにさらつて加熱されながら出口の方に移動し、予熱—還元—ルッペ成長を順に行なつて脈石部はスラグとなり半熔融状態のまま成長したルッペとともに炉外に排出される。最後にこの熔成物を破碎粉碎してルッペを選別する。Dr. Johannsen によって示された回転炉内部における反応機構は第 1 図のようである。

3. 予熱帯反応について

ニューカレドニア産ガーニエライト鉍には付着水分が 20~25%あるのが普通であるが結晶水分も含んでいる。鉍石の組成は複雑で正確には把握し難いが、その分子数

* 昭和38年7月27日受理

** 日本冶金工業株式会社大江山製造所所長

第1図 キルン内における反応機構

の比より $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_8(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_6\text{O}_{23} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ といわれる¹⁵⁾。ル・ニッケル会社のドニアンボ工場においては「ニューカレドニアのニッケル鉱石は鉄および MgO の含水珪酸塩であり、 Ni は FeO , MgO の一部と置換した状態で存在する」と表現し、「 Ni は結晶内に飽和しているの、工業的に富化することは困難な状態にある」と説明している。同工場においては鉱石の前処理としてまず付着水分を除きこれを乾燥砕と呼び、さらに 700°C に加熱して結晶水を除いたものを脱水鉱と呼んで製錬に使用している¹⁶⁾。

著者はニューカレドニア産の5種類のニッケル鉱石に

第1表 試料の成分表 (%)

No.	鉱山名	Ig. Loss	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	Cr_2O_3	NiO	CoO
1	Poum	13.31	37.40	16.25	1.56	26.45	0.99	3.61	0.06
2	Teoudie	11.80	43.20	14.69	1.32	23.94	0.79	4.07	0.04
3	Thio	12.01	40.02	15.80	1.75	25.80	0.91	3.56	0.13
4	Thio	10.95	41.12	14.61	1.32	26.25	1.03	4.50	0.13
5	Teoudie	11.07	44.96	20.25	1.52	15.52	1.73	3.89	0.09

第2図 試料 No. 1 の重量変化

第3図 試料 No. 2 の重量変化

第4図 試料 No. 3 の重量変化

第5図 試料 No. 4 の重量変化

第6図 試料 No. 5 の重量変化

について本多式熱天秤を用いて $1,000^\circ\text{C}$ までの温度上昇および下降における重量変化を測定した結果、結晶水の完全除去温度を明らかにした。

3-1 熱天秤によるガーニエライト鉱の加熱変化について

試料は 150mesh 以下に粉碎し実験には 0.5g を用い、温度の上昇および下降は $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度でおこなった。実験に先立ち熱天秤の感度を CaCO_3 試薬によ

って確認しておいた。
 5試料の産地ならびに成分を第1表に示す。この5試料は地域的にみてニューカレドニア産ニッケル鉱石を代表するものとみなして差支えない。

実験の結果を第2図～第6図に示す。

3-2 結果および考察

実験の結果は第2図～第6図にみるとおり分解完了温度は No. 1 が約 660°C 、No. 2 が 850°C 、ル・ニッケル会社の Thio 産の No. 3 および No. 4 は $750\sim 830^\circ\text{C}$ で No. 5 は約 850°C である。熱天秤によるこの実験により回転炉内部の予熱帯におけるガーニエライト鉱の挙動をすることができた。すなわち結晶水は予期以上の高温でなければ除去できないし除去完了温度は概して 800°C 付近とみるのが妥当であると思われる。

クルップ・レン法においては装入原料は炉の 20% に相当する予熱帯を通過して脱水と予熱が行なわれ、原料の温度は 600°C まで上昇され次の還元帯に移動すると説明している。さらに還元帯に遊離の酸素が少ないときは還元帯は炉の出口の方に移動し、遊離の酸素が多いときは装入口の方に移動するとしている。この説明は予熱帯の長さや操作法により変化するものであることを示唆しているが、鉱石の種類によっても被還元性が異なり原料水分によっても還元開始時期が異なるので還元が始まるまでの区間を予熱帯と定義するのが妥当であると考えられる。

第7図 CO ガス発生装置

第8図 還元実験装置

あとの還元実験において述べるが還元反応は微弱ながら低温部で起っていることから鉱石の結晶水の完全除去が行なわれないうちに還元が開始するものとみられる。

4. 還元帯反応について

クルップ・レン法における還元帯反応については第1図に紹介したとおりであるが、ガーニエライト鉱を還元する場合、著者はCOガスによる還元実験とコークス固体による還元実験とを別個に行なつて反応機構の解明を試みた。実験に用いたガーニエライト鉱の成分は第2表のとおりでCOガスは第7図に示す装置により捕集し純度99%のものを得た。

第2表 試料鉱石分析値

	産地	Ig. Loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	NiO	CoO
ガーニエライト	Poum	12.20	36.03	16.40	1.80	0.06	29.01	3.26	0.07

また使用したコークスの分析値を第3表に示す。

第3表 使用コークス分析値

	灰分	揮発分	固定炭素	硫黄
コークス	15.61	4.35	80.04	1.94

4.1 COガスによる還元実験

(1) 実験装置 実験装置を第8図に示す。ただし本実験においてはN₂ガスは使用しない。

(2) 実験方法 鉱石は70mesh以下に粉碎し1回の実験に試料を5g用い、実験値は2回の平均値を採った。800°C付近以下の温度においてCOガスはBoudouard反応により分解し炭素を析出するおそれがあるため実験温度の下限を800°Cとし、上限は鉱石が熔融しない1,200°Cとした。実験は100°Cごとに行ないCOガス流量は10l/hrとし、還元時間を1時間とした。実験終了とともにポートを直ちに水中に投入し試料の酸化を防ぐようにした。

(3) 還元率の測定 還元率は鉄については化学分析により求めた還元実験前後の試料のFe²⁺、Fe³⁺、M. Feの変化から次式により算出した。

$$R = \frac{(e + C \times 0.259)}{d} \times 100$$

ここにRは還元率、CはFe²⁺%, eはM. Fe%, dはT. Fe%である。またNiについては

$$R(\text{Ni}) = \frac{\text{M. Ni}}{\text{T. Ni}} \times 100$$

より還元率を求めた。

金属鉄(M. Fe)の定量は、試料をCO₂雰囲気中でHgCl₂溶液を用いて処理するWilner-Merckの方法¹⁷⁾を採用した。第一鉄(Fe²⁺)の定量は試料をCO₂雰囲気中でHF+H₂SO₄溶液を用いて行なうPlattの方法¹⁸⁾を用いてM. Fe+Fe²⁺を定量しこれよりM. Feを差引いてFe²⁺を求めた。第二鉄(Fe³⁺)は試料をHF+H₂SO₄溶液を用いて分解し、Zimmermann-Reinhardtの方法¹⁹⁾で全鉄を定量し、それよりM. Fe+Fe²⁺を差引いて求めた。

また金属ニッケル(M. Ni)は試料をHgCl₂溶液で処理したのち汙過し、H₂Sを用いて汙液中の水銀などを除いたのちKCN滴定で定量した。全ニッケル(T. Ni)は試料をHCl, HNO₃およびHClO₄を用いて分解し、KCN滴定で求めた。

(4) 実験結果および考察 実験結果は第9図に示すとおりである。

第9図より次のことをいい得る。

- ガーニエライト鉱中のFe₂O₃の還元進行状況は800~1,200°Cの範囲では還元物中にM. Feは2%程度しか検出し得なかつたところからCO-CO₂雰囲気中でのCOによる還元はFeOまでの還元にとどまるようである。
- M. Niは1,000°Cにおいて2%, 1,200°Cにおいて3%程度しか検出されなかつたところからNiOのCOによる被還元性は低い。

a, bよりニューカレドニア産ガーニエライト鉱はCOガス単独ではM. FeまたはM. Niへの被還元性が1,200°Cまでの範囲で極めて低いことを明らかにした。

試料のガーニエライト鉱は前述のようにその組成が複雑であり酸化鉄が一部還元されてFeOになると2FeO・SiO₂を形成し以後の還元が困難になる²⁰⁾ものと思われる。また一般にCOガス還元の場合赤鉄鉱は900°C程度の還元温度がよいとされているがガーニエライト鉱

の CO ガスによる還元の場合はその組成の複雑さが被還元性を悪くしているものと解釈される。

ここに CO ガスの分解による C 析出の問題がある。Boudouard 反応よりしられるようにガス相の CO の分圧がその温度の平衡値以上である場合 $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ の反応が進行して C が析出するが、この反応も比較的低温部で起るものであり、還元された金属鉄がこの分解反応に触媒作用を呈することが知られている。ガーニエライト鉱の場合は低温部で M・Fe にまでは極く微量しか還元されないで C の析出も極く微々たるものであると推論される。参考として第10図²¹⁾に Boudouard 曲線を示す。第10図において AD 線の左側は $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ の起る範囲であり、右側は $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ の反応が起る。AD は P が小さくなるにつれて左側に移動して C の関与しない平衡関係の成立する範囲は広がる。

4.2 コークス固体による還元実験

(1) 実験装置 第6図に示したとおりであるが本実験においては CO ガスは使用しない。

(2) 実験方法、鉱石は 70mesh 以下に粉砕し 1 回の実験に試料 5g を用い実験値は 2 回の平均値をとった。コークス添加量は鉱石に対して 30%、還元時間は 1 時間とし 500~1,300°C で、100°C 毎に 2 回ずつ実験を行なった。

第6図において N₂ ガスを通じながら実験温度まで管状炉の温度を上昇させ、試料を入れたボートを管中に挿入し暫らく N₂ ガスを通して管内の O₂ ガスを追い出した後 N₂ ガスのコック A を閉じ還元を所定温度で行ない実験終了とともにボートを水中に投入し試料の酸化を防ぐようにした。還元率の測定ならびに分析方法は 4.1(3) と同様である。

(3) 実験結果および考察 実験の結果は第11図に示すとおりで、500~700°C で M・Ni はほとんど検出されなかった。

第9図 CO ガス 10L/hr における Fe³⁺, Fe²⁺, M・Fe, 還元率 R と還元温度の関係

第10図 Boudouard 線

第11図より次のようなことをい得る。

a. ニューカレドニア産ガーニエライト鉱は 1,200°C 以下におけるコークス固体還元による還元率, Fe³⁺, Fe²⁺, M・Fe, M・Ni などの傾向曲線は CO ガス還元の場合と同様であるが、1,300°C 付近においては FeO → M・Fe および NiO → M・Ni の反応が著しく進行する。

b. 1,300°C において Ni 還元率は Fe 還元率より大きい傾向を示す。

a, b から 1,200~1,300°C においてガーニエライト鉱中の金属酸化物は SiO₂ や MgO などの結合が破壊され金属酸化物単体の形となり金属へ還元され易い状態となるものと考えられる。換言すれば、1,200°C 以下の温度においては金属酸化物は SiO₂ や MgO などと固く結合しており破壊され難いために金属への還元率が低いものと推論される。

5. ルッペ帯反応について

著者はルッペ帯反応についてクルップ・レンの説明だけが全部ではないとかねてから考えていたのでルッペ成長の機構に関して解明を行なうため、半熔融スラグ中の還元された金属が還元性雰囲気中であつて攪拌によりどのような状態になつて行くかを実験した。

5.1 実験方法

原料として Poum 鉱山産ガーニエライト鉱 100g, 無煙炭 20g, 消石灰 20g, 珪砂 5g を混合し、クリプトル炉の中に二重のつぼを設け内側のつぼに原料を入れ外側のつぼにレンガの蓋を施し外気と可及的完全に遮断するようにした。レンガ蓋の中央には 2cmφ の孔をあけ鉄棒で内側のつぼの中の原料をときどき攪拌し得るようにしておき攪拌時以外はこの孔に更に蓋を施した。つぼは黒鉛製で外側のつぼの内部は完全に還元性雰囲気に保

第11図 コークス30%混合還元時間1hr における Fe³⁺, Fe²⁺, M・Fe, 還元率 R と還元温度の関係

写真1 ルーペ成長と保持時間 (1,350°C)

たれた。加熱温度は1,350°Cとし温度の調節は抵抗器によつて行なつた。保持時間は1,2,4時間の3種類とした。

実験終了とともに、るつぽのまま試料を水中に投じて水砕し、乾燥後粉砕して磁選し、磁着物中から100mesh以上のものだけを取り出して秤量し分析を行なつた。

5.2 実験結果および考察

実験の結果は第4表に示すとおりで、得たルーペの大きさと量を写真1に示す。また保持時間とルーペの成長度は第5表のとおりであつた。

第4表および第5表より1,350°Cで還元性雰囲気中にあるルーペは攪拌によつて成長して行くという事実は重視される。なんとすればクルップ・レン法のルーペ成長の機構として「回転炉内部のルーペの外皮部が酸化を受けそれらが凝集し、それが原料内部に移動したときに再び還元される」という説明と矛盾するからである。

第4表のルーペ中のC分析値からもわかるようにルーペ成長の機構は滲炭により表面張力が増大し小粒のルーペが互いに鍛接されて行くものであると考えられる。

いま5mm以下のルーペについて顕微鏡的に断面を観察すると写真2のように大部分がレデブライトである。写真2において内部の丸い部分はマルテンサイトであり、マルテンサイトの核の周囲に共晶組織レデブライトが認められるところから、C含有量は内部より外部に向うに従つて増加していることを意味し操業中に加炭されていることを示している。

第4表 るつぽによる実験結果

実験番号	保持時間 (hr)	+100mesh のルーペ重量 (g)	ルーペ分析値 (%)		
			C	Ni	Fe
1	1	0.2414	0.15	22.75	77.18
2	2	1.4319	0.40	21.13	78.67
3	4	20.9500	0.44	20.02	79.75

第5表 保持時間とルーペの成長 (1,350°C)

番 号	保持時間 (hr)	100~48mesh (%)	48~20mesh (%)	20~10mesh (%)
1	1	100	0	0
2	2	59	41	0
3	4	24	40	36

6. ルーペ帯におけるスラグについて

クルップ・レン法のルーペ帯におけるスラグの粘度に関し Dr. Johannsen および H. Brunion が Al_2O_3 13~24% を含有するスラグについてクルップ・レン法に適するスラグは次式の Z の値が 0.24~0.32 が最も望ましいと報告している²²⁾。

$$Z = \frac{\text{CaO} + 1.4\text{MgO} + 0.8 \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{(\text{FeO} + \text{MnO}) + 0.7\text{TiO}_2}$$

ザルツギッター工場の場合においてスラグ中の Al_2O_3 は 19.6% であり、スペインの Avilès 工場の場合は Al_2O_3 が 12.0% であるので、この Z 指数が上述の報告通りに適用されるであろう。これらの工場における使用鉱石には Al_2O_3 がザルツギッターの場合 7~8%、Avilès の場合 5~7% 含まれている¹³⁾。

しかるにガーニエライト鉱には Al_2O_3 が 0.6~1.0% 程度しか含有されていない。それゆえにスラグの Al_2O_3 を 13~24% にするためには多量の添加物を必要とすることになる。

適当な操業温度すなわち最高部において1,300~1,400°Cを保つてスラグが適当な粘稠性を持つていなければならない理由は、成長したルーペが沈降しないようにするためである。公知のようにガーニエライト鉱には MgO の含有量が多い。スラグの粘稠性に与える MgO の効果は CaO とほぼ同様であるとされているがガーニエライト鉱の回転炉製錬の場合、スラグの粘稠性と温度との関係から適当な組成を求めようとするれば、考え方として四元的な検討を行なわなければならないと考える。スラグの粘稠性の調節につき E. F. Osborn, R. C. Devries

写真2 ルーペ内部組織 (×60)

らの発表している $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の四元系を引用して検討することしよう。

この四成分系において SiO_2 は珪砂により、 CaO は石灰石によって調節ができるが原料的にみて MgO と Al_2O_3 は調節が困難である。特別にアルミナ源を加えなくともスラグ中の Al_2O_3 は原料配合から 4~5% とほぼ一定しており、 MgO は鉍区によって変化があるので第12図は Al_2O_3 5% のセクションにおける CaO-MgO-SiO_2 の状態図を引用したものである。

鉍石と還元用無煙炭（対鉍石 20% 配合の場合）のみからなるスラグの成分は SiO_2 約 40%、 MgO 約 23% を含むので、その含量を 100% に拡大すると、

$$\text{SiO}_2 : \text{MgO} = 63.5 : 36.5$$

となる。第12図において SiO_2 63.5% の線は AB 線、 MgO 36.5% の線は CD 線であつてその交点 (O 点) は $\text{CaO}=0\%$ 、すなわち $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 線上にある。O 点におけるスラグの融点は図から 1,520°C であつて、ルッペの融点 (約 1,450°C) より高い。しかるに a, b, c, d, e, f, g で囲まれた範囲は融点が 1,400°C 以下の範囲であつてこの範囲に近づくことによってスラグの粘稠性調節の目的を達することができると考えられ CaO を高めればよいことになる。1,400°C の等温線に達するには CaO 約 15% を必要とすることになるが、実際には石灰石中の不純物やスラグ中の FeO , NiO , Cr_2O_3 その他微量のアルカリなどの影響で CaO を最低 5% 添加することにより融点は 1,400°C まで低下する。

以上の検討によってスラグ組成の一例を次表に示す。

第6表 スラグ組成の一例

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	$\text{FeO, NiO, Cr}_2\text{O}_3$ など 残部
55%	5%	28%	5%	

この場合 $\text{SiO}_2 : \text{MgO} : \text{CaO} = 62.5 : 31.8 : 5.7$ であり P 点がこれに相当する。P 点付近においては MgO の増加は融点の上昇を意味し、 SiO_2 の増加は融点の上昇となるが MgO ほど著しくはない。また CaO の増加は融点の低下をきたしてスラグの粘性を減ずることになる。

以上スラグについて考察を行なってきたが、クルップ・レン法によりニューカレドニア産ガーニエライト鉍を製錬する場合に指数 Z を適用することは困難である。

ルッペの成長には温度、炉内滞留時間数、回転炉の回転速度、溶剤の添加率などがスラグの融点などが影響を及ぼすが Ni 3%、 Fe 12% 程度の金属分含量 15% 位しか含有していないガーニエライト鉍の回転炉による製錬の場合、ルッペ相互の接合の機会が富鉍に較べて少ないのでルッペの粒の大きさは富鉍の場合に較べて概して小さい傾向にある。

第12図 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系における 5% アルミナ面の液相線状態図

7. 結 論

本報の要約は次のとおりである。

- (1) 回転炉の子熱帯においてニューカレドニア産ガーニエライト鉍は 800°C において結晶水除去が完了する。
- (2) 還元帯において CO ガスのみによる Fe および Ni の被還元性は極めて低い。
- (3) コークス固体による還元状況は 1,300°C 付近において金属 (M. Fe 及び M. Ni) への還元が著しく進行する。
- (4) ルッペは還元性雰囲気下において時間の経過とともに攪拌により成長して行くことを明らかにした。
- (5) ニューカレドニア産ガーニエライト鉍の回転炉による製錬に際して、スラグ組成について考察を加え目標を得た。

なお次の機会には、炉内に付着するリングと雰囲気の関係およびニッケル収率に及ぼす諸因子を追求したい。

参 考 文 献

- 1) F. Johannsen: Stahl u. Eisen, **54**, (1934) 969
- 2) F. Johannsen: Stahl u. Eisen, **58**, (1939) 1041
- 3) F. Johannsen: Metall u. Erz, **36**, (1939) 325
- 4) F. Johannsen: Stahl u. Eisen, **60**, (1940) 910
- 5) F. Johannsen: Stahl u. Eisen, **61**, (1941) 229
- 6) H. Lehmkuhler: Stahl u. Eisen, **59**, (1939) 1281
- 7) D. Fastje: Stahl u. Eisen, **69**, (1949) 319
- 8) G. F. Rom: Spezielle Metallurgie der Ferrolegierungen
- 9) 日本鉍業会編：ニッケルとコバルト (昭和26年)
- 10) アルム出版社編：ニッケル工業 (昭和32年)
- 11) F. Krupp Industriebau: Krupp-Renn Process (1958)
- 12) 鑛正男：クルップ社技師対談報告 (社内)
- 13) D. Fastje: Stahl u. Eisen, **78**, (1958)
- 14) Mining World Nov. (1958) 44
- 15) 富田源一：日本鉍業会誌 **77**, 872号 昭和36年2月, 109頁
- 16) C. G. Thurneysen: Journ. of Metal, Mar. (1960)
- 17) 学振19小委編：鉄鋼化学分析全書, 下巻 598
- 18) 〃 : 〃 〃 597
- 19) 日本分析化学会編：新分析化学講座, 7 巻, 昭和34年12月, 87頁
- 20) 日本金属学会編：新制金属講座, 鉄鋼製錬 (II), 211頁
- 21) 〃 : 〃 〃 207頁
- 22) F. Johannsen, H. Brunion: Erzmetall, Bd. **12**, (1959) 272