論文・報告

珪ニッケル鉱のセグレゲーション法に関する
基礎的研究*正 会 員 三 村 晴 夫^{*1}正 会 員 今 井 直^{*2}正 会 員 菅 原 泰 造^{*3}正 会 員 鈴 木 隆 三^{*4}

On the Application of the Segregation Process to Garnierite

Haruo MIMURA, Choku IMAI, Taizo SUGAWARA, and Ryuzo SUZUKI

The purpose of this study is to find fundamental conditions for treating garnierite by segregation process. The results of experiments carried out are as follows.

(1) The reducing and chloridizing temperatures of NiO, NiCl₂, MgO and high grade nickel ore with H₂, CO or HCl were determined by thermogravimetric method. The starting temperatures of these reactions are: NiO+H₂, 310°C; NiO+CO, 480°C; NiO+C (in N₂), 750°C; NiCl₂+H₂, 340°C; NiO+HCl, +370°C; MgO+HCl, 250°C; ore+H₂, 450°C; ore+CO, 650°C; ore+HCl, 390°C.

(2) The forms of nickel and iron in the ore during the roasting under various conditions were examined by means of X-ray diffraction. NiO was detected in the calcined ore which was heated above 750°C without any additional reagents and together with NaCl, it was above 550°C. Metallic Ni was found in the ore which was heated above 750°C with carbon. Both NiO and metallic Ni were detected in the ore calcined above 550°C together with NaCl and carbon. However, above 800°C NiO disappears and only the metallic Ni remains in the ore. Reduction of iron occurs at about 700°C when the ore is roasted with NaCl and carbon and iron alloy is formed. Metallic Ni was found in the ore calcined above 650°C in the atmosphere of CO or H₂. With NaCl, this reducing temperature is lowered to 550°C.

1. 緒 言

セグレゲーション法は浮選の困難な酸化銅鉱の処理法としてかなり古くから知られている¹⁾。最近、この方法を珪ニッケル鉱あるいはラテライト鉱などの酸化ニッケル鉱に応用しようとする研究がなされ、すでに1963年3月以来、相次いで興味ある研究結果が発表されている²⁾³⁾⁴⁾。酸化銅鉱のセグレゲーション反応の機構については、Rampacek⁵⁾は次のように説明している。すなわちまず添加食塩と鉱石中の結晶水とが反応してHClが生成される。次にこのHClが鉱石中の銅分を塩化して塩化銅とする。塩化銅はいつた揮発し、炭素と水分との反応によつて生じる H₂ によつて、とくに炭素の表面で還元凝集し、いわゆるセグレゲーションがおこる。酸化ニッケル鉱のセグレゲーション反応についても、一般には銅鉱の場合と同様な過程が考えられているが、実験的な検討はまだ充分になされていない。

本研究はセグレゲーション法を珪ニッケル鉱に適用してニッケルを回収しようとする際の焙焼条件について基礎的にしらべることを目的としているが、この報告ではニッケルのセグレゲーション現象を解明するためにおこなつた二、三の実験結果について述べる。

2. 熱天秤によるセグレゲーション
基礎反応の検討

鉱石中のニッケルがセグレゲーション処理により比較的低温で金属ニッケルまで還元されるには、一般にNiOからの直接還元とNiCl₂をへて還元される塩化・還元とが考えられる。セグレゲーションの基本反応としてこれら2つの場合を想定し、それらに関与すると思われる主な反応、ここではNiO, NiCl₂, MgO, 珪ニッケル鉱等とHCl, H₂, CO, C等との間の塩化または還元反応について熱天秤によつてしらべた。

2.1 試料および実験方法

試料NiOおよびMgOは試薬1級品を、NiCl₂はNiCl₂・6H₂OをN₂気流中で加熱脱水したものを、鉱石試料はニューカレドニア産の高品位珪ニッケル鉱(Ni 12.89%, Fe 0.56%, SiO₂ 43.42%, MgO 15.94%)を、またCは木炭(NiO重量に対し20%添加)をいずれも乳鉢でよ

* 昭和41年1月8日受理 昭和40年3月、日本鉱業会春季大会において一部発表

*1 工博 熊本大学工学部教授 金属工学科

*2 日本鉱業株式会社中央研究所副所長

*3 日本鉱業株式会社中央研究所

*4 東京大学工学部冶金学科

第1図 NiO, NiCl₂ の還元曲線

第2図 NiO, MgO, 珪ニッケル鉱の塩化・還元曲線

くすりつぶして使用した。H₂ および N₂ ガスは市販のボンベ入りのもの、CO ガスおよび HCl ガスは熱濃硫酸にそれぞれ蟻酸および濃塩酸を滴下して発生させたものを用いた。

試料 100~200mg を熱天秤用石英皿にとり炉内空気を予め各使用ガスによって置換したのち、所要ガスを 100 cc/min の割合で通じながら平均約 4°C/min の加熱速度で連続加熱昇温させ、温度に対する増減量曲線を求めた。

2.2 実験結果および考察

得られた昇温加熱曲線を第1図および第2図に示す。これらの曲線から各物質の還元または塩化開始温度（反応が急速に進行しはじめる温度）は大体次のようであることがわかった。NiO+H₂: 310°C, NiO+CO: 480°C, NiO+C+N₂: 750°C, NiCl₂+H₂: 340°C, NiO+HCl: 370°C, MgO+HCl: 250°C NiO の CO ガスによる還元では生成金属ニッケルが CO を分解し、その際析出した C によって曲線が減量から増量へ変化した。NiCl₂+CO の曲線は NiCl₂+N₂ の曲線（NiCl₂ の揮発曲線）とほとんど一致還元のおこなわれなことを示す。Ore+H₂ の反応は Ore+N₂ の脱水曲線との比較によつて 450°C 付近から、また Ore+CO では 650°C 付近から顕著となる。Ore+C+N₂ の曲線は、鉱石中結晶水と C との反応によつて H₂, CO が生成されるのでこれらのガスによる還元の影響が考えられる。Ore+HCl では 400°C 付近から塩化による増量がみられるが、温度上昇にともない MgCl₂, NiCl₂ が揮発し減量となる。

これらの結果から、鉱石の塩化については、含有量から考えて MgO の影響が 250°C 位から現われてもよいが、NiO の塩化とはほぼ同温度の 400°C 程度で反応が進行するが、還元では NiO の場合よりも高く 450~650°C であることがわかる。したがって、セグレゲーション焙焼の際、もし 400°C 程度の低温で水分と NaCl または C が反応して

充分な分圧の HCl, H₂, CO ガスが生成されるならば、鉱石中のニッケルは直接還元される前に塩化されることも可能となる。しかし、実際には NaCl+H₂O の反応による HCl の分圧はかなり高温においても極めて微小であるので⁶⁾⁷⁾、それによつてニッケルの塩化が充分におこなわれるとは考えられない。

3. 珪ニッケル鉱のセグレゲーション焙焼の際のニッケルならびに鉄成分の還元過程

セグレゲーション焙焼の際の温度上昇過程において、鉱石中のニッケルならびに鉄がいかなる反応をへて金属まで還元されるかを知るため、実際の鉱石につき各種塩化または還元剤およびガスによつて低温から高温にいたる各温度で焙焼し、焼鉱を X 線回折にてニッケルならびに鉄の形態の変化についてしらべた。

3.1 試料および実験方法

3.1.1 試料 鉱石試料は第1表に示すように鉄含有率の極めて低いものとある程度高いものの2種類とした。いずれも実験に好都合なニッケルの高品位鉱であつて、多量の鉱石中から選出したものである。塩化剤としての NaCl, CaCl₂ 等は試薬1級品、還元剤としての炭素には実際の鉱石処理との関連から無煙炭（固定炭素 69.3% 揮発分 7.4%, 灰分 21.3%）を用いた。H₂, N₂, CO ガスについては前記実験の場合に同じである。

第1表 鉱石試料の分析値 (%)

試料	Ni	Fe	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	結晶水
A (ニューカレドニア産)	15.56	1.26	49.80	12.76	0.84	5.85	4.75
B (セレベス産)	8.49	9.54	36.50	21.60	2.70	0.02	12.01

3・1・2 実験方法 鉱石および添加物試料はバイブレーティング・ディスク・ミルによつて-200meshに粉碎したのち乳鉢でよくすりつぶしたものをを用いた。1回の加熱に供した鉱石量は200mg, 添加物は鉱石量に対し各10%とした。それらの鉱石または混合物を石英製の小皿(内径約15mm, 深さ5mm)にとつて管状電気炉内に入れ, 炉内の空気をあらかじめ送入すべきガスで置換したのち, 流量100cc/minでガスを通じながら所定温度まで加熱した。その際の加熱速度は平均 20°C/min 程度である。所定の温度において1時間保持したのち N₂ ガスを通じながら冷却し, 50°C以下となつたとき焼鉱を炉内から取り出してX線分析試料とした。

3・2 実験結果および考察

3・2・1 ニッケル成分の変化過程 鉄含有率の低い鉱石

試料Aについて各条件で加熱し鉱石中ニッケルの形態をX線でしらべた。成分形態の同定にはA. S. T. M.の資料を利用した。また, その形態の現出する温度は, X線回折値の強度順位で第2位までのピークがチャート上に明瞭に現われるようになったときとしたが, 正確にはしらべていない。

(1) N₂ 気流加熱 鉱石単味, 各塩化物 (NaCl, CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl) 添加, C (無煙炭) 添加および NaCl と C の同時添加の4条件をもつて 400°~900°C の範囲で加熱した結果次の事実が判明した。X線回折結果の一例を第3図に示す。(i) 鉱石をそのまま N₂ 気流中で加熱すると 750°C 付近から鉱石中の Ni 成分が NiO として現出してくる。(ii) NaCl などの塩化物を添加して加熱すると, 塩化物の種類により多少の温度差が認め

第3図-1 N₂ 気流加熱の際の鉱石中ニッケルの形態(700°C)

第3図-2 N₂ 気流加熱の際の鉱石中ニッケルの形態(800°C)

第4図-1 密閉加熱の際の鉱石中ニッケルの形態 (700°C, 800°C)

第4図-2 密閉加熱の際の鉱石中ニッケルの形態 (850°C)

られるが、NaCl(またはNH₄Cl)の場合約550°C(CaCl₂, MgCl₂の場合約500°C)の比較的低温からNiOが現出しはじめる。その際NiCl₂は検出されない。回折線の強度は温度の上昇にともなう急激に増大するが、同一温度においてNaCl添加の場合は無添加の場合に較べて遙かに大である。(iii)C(無煙炭)添加の場合は750°C付近から金属ニッケルが現出する。(iv)NaClとCとを同時に添加したいわゆるセグレゲーション焙焼に相当する場合では、550°C付近からNiOと同時に金属Niが現出しはじめるが、800°C以上となるとNiOは消失し金属Niだけとなる。

(2) 密閉加熱 珪ニッケル鉱中には一般に微量の有機質分の炭素が含まれているが²⁾、ここで用いた鉱石試料については分析していない。この炭素は、鉱石を空

気遮断して密閉状態で加熱すると、水分と反応して還元ガスが生成し、これによつて鉱石中のニッケルが還元されるといわれる。この実験では鉱石試料約250mgを小さな磁製ボートにとつて内容積190ccの反応管に入れ、管内の空気をN₂で置換したのち一端を水封として加熱した。主として鉱石単味の場合とNaCl添加の場合について比較したが、いずれの場合も大体800°C以上において一部のニッケルの還元がみとめられた。X線回折結果の一例を第4図に示す。

(3) H₂およびCOガス気流加熱 鉱石のこれらのガスによる還元については、すでに2.において一部実験を行なっているが、前述の実験で塩化物添加加熱によるNiO析出現象がわかつたのでH₂、CO両ガスの還元性の差異ならびにそれに対するNaCl添加の影響などについて

第5図-1 H₂、CO気流加熱の際の鉱石中ニッケルの形態(600°C)

第5図-2 H₂、CO気流加熱の際の鉱石中ニッケルの形態(700°C)

第6図 C添加加熱の際の温度によるNi形態の変化

第7図 NaCl、C添加加熱の際の温度によるNi、Fe形態の変化

第2表 フェロニッケル合金試料のX線回折値 (Fe-K α , 2 θ 値)

電 解 ニ ッ ケ ル			フ エ ロ ニ ッ ケ ル 合 金 試 料 *									電 解 鉄			*フェロニッケル合金試料の分析値			
2 θ	d	I	I			II			III			2 θ	d	I	試料	Ni%	Fe%	C%
			2 θ	d	I	2 θ	d	I	2 θ	d	I							
56.8	2.04	180	56.4	2.05	108	55.7	2.07	96	57.0	2.03	117	55.4	2.08	17	I	79.84	19.95	0.02
59.7	1.95	27	59.2	1.96	15	58.5	1.98	13	85.1	1.43	18	57.1	2.03	109	II	49.88	49.77	0.02
66.6	1.76	70	66.1	1.78	45	65.3	1.80	44	111.5	1.17	29	58.4	1.99	10	III	20.02	79.59	0.02
102.0	1.25	35	101.0	1.26	28	99.5	1.27	26	-	-	-	85.2	1.43	13				
131.4	1.06	45	129.7	1.07	28	127.0	1.08	26	-	-	-	111.9	1.17	27				
144.4	1.02	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

てしらべた。結果は次のようである。X線回折図の一部を第5図に示す。(i) NaClを添加しない場合は, H₂, CO いずれのガスによつても 650°C 付近から金属 Ni が現出する。その際, CO ガスの場合回折線のピークの位置が格子面間隔の大きくなる方向へ 0.3~0.4° ずれて出現する。(ii) NaCl を添加した場合は両ガスとも大体 550°C 付近から金属 Ni が現出するが, CO ガスの方が H₂ ガスよりも若干低温度のようである。

3・2・2 ニッケルおよび鉄成分の変化過程 ニッケルとはほぼ同量の鉄を含有する鉱石試料Bについて, 焙焼の際のニッケルの還元過程に対して鉄がどのように影響するかについてしらべた。X線回折結果の一部を第6図および第7図に示す。鉱石中に鉄がある場合は焙焼の条件により鉄-ニッケル合金が形成されるが, Fe-Ni に関するX線回折値の適当なデータがみあたらないため標準となる合金試料をつくつてX線回折値を求めそれによつて比較した。標準としたFe-Ni合金の分析値とその主要X線回折値を第2表に示す。実験の結果次のことがわかった。

(1) N₂ 気流加熱 (i) NaCl の NiO 現出に対する効果は前述の場合と同じである。鉄成分についてはNaClの添加によりFe₂O₃らしいと思われる回折線が低温から明瞭に現出する。(ii) Cのみの添加加熱では700°C 付近から Fe₂O₃らしいもののピークが現われる。900°C で還元された金属は金属 Ni に極めて近い(第6図)。(iii) NaCl と C を同時に添加した場合(第7図)では600°C において Ni, Ni O および Fe₂O₃らしいものの三者が現出し, 700°C 付近から高温になるにつれて Ni と同時に Fe も還元され Fe-Ni が形成される。この場合の生成 Fe-Ni は第2表の数値との比較から Ni% の比較的高いものである。

(2) H₂ および CO ガス気流加熱 (i) NaCl 添加, H₂ 還元の場合は 400°C 付近から Ni よりさきにまず Fe が還元され, 温度の上昇につれて Ni が還元され Fe-Ni が形成される。したがつてこの場合の生成 Fe-Ni は Ni% が低い。(ii) NaCl を添加しない場合は, はじめに現出した金属 Fe に近いメタルとおくれて形成された Fe-

Ni とが分離して存在し, しかも 700°C 以上になると一度現出した Fe-Ni が再び消失する傾向を示す。(iii) CO 還元の場合は 550°C 付近から Ni% の比較的高いと思われる Fe-Ni が現出し温度上昇とともに増大する。

4. 結 言

珪ニッケル鉱のセグレージョン焙焼の際の焙焼条件と焼鉱中のニッケルの形態の変化との関係をX線によつてしらべた結果, ニッケルのいわゆるセグレージョン反応においては次の過程の存在することがわかつた。焙焼が比較的低温からの温度上昇過程をへておこなわれるならば, まず500~550°C において食塩などの塩化物と鉱石とが作用して鉱石中のニッケルが NiO となつて析出し, これが鉱石中結晶水分と添加炭素との反応によつて生じる H₂, CO ガスによつて金属ニッケルに還元される。また, 鉱石中の鉄はニッケルよりもやや高温において還元され, 700°C 付近から 鉄-ニッケル合金 が形成される。

謝 辞

本研究の誌上発表をご承諾下さつた日本鉱業取締役鶴本多門中央研究所長をはじめ会社上層部の方々の御理解に対し厚く御礼申し上げる。また, 実験研究に際し種々御協力を頂いた日本鉱業中央研究所米沢利明副所長, 同所第1研究室田島義信技師, 伊藤琢磨氏ならびに直接実験を担当された第2研究室吉田又男氏, 青木秀夫氏に対し深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) M. Maurice Rey: Rev. Metall., Vol. 33, 1936, p. 295~302
- 2) 岡元: 日鉱誌 Vol. 79, No. 897, p. 204, 1963年3月
同: 日本鉱業会分科研究会資料 p. 11~15, 1963年秋季
同: 日鉱誌 Vol. 80, No. 909, p. 330~331, 1964年3月
同: 日鉱誌 Vol. 80, No. 915, p. 850~852, 1964年9月
- 3) 吾妻・後藤・斎藤: 学振69小委員会資料 昭和38年
- 4) 菅原・加賀谷: 特許公報 昭和39-16773
加賀谷・菅原・伊藤: 同上 昭和39-16774
同: 同上 昭和39-16775
- 5) C. Rampacek et al: U.S.B.M. Rep. Invest. No. 5501, 1959
- 6) 吾妻・後藤・斎藤: 日本鉱業会分科研究会資料 p. 16~24, 1963年秋季
- 7) 伊藤・柳ヶ瀬・宮本: 日鉱誌 Vol. 80, No. 915, p. 848~850, 1964年9月