ラテライト事前処理に関する研究 (第2報)

— 脱クロームについて* —

正 会 員 大 山 正^{*1} 正 会 員 下飯坂 潤 三^{*2}
正 会 員 松 岡 功^{*3} 正 会 員 上和野 満 雄^{*4}

On the Pretreatment of Laterite Ores for using as Iron Raw Materials (2nd Report)

— On the removal of chromium mineral —

Tadashi ŌYAMA, Junzo SHIMOIZAKA, Isao MATSUOKA and Mitsuo KAMIWANO

For the purpose of using laterite ores as raw materials of iron production, it is necessary to remove nickel and chromium minerals from the ores. In the previous paper, denickelizing of laterite ores was investigated by means of sulfuric acid leaching after the selective reduction.

The present paper is concerned with the removal of chromium mineral from laterite ores by means of selective grinding followed by classification and magnetic roasting followed by magnetic separation.

The results obtained are as follows.

- 1) Chromium mineral contained in laterite ores is chromite replaced by aluminum ion for chromium ion and is insoluble in hot solution of concentrated hydrochloric acid. 70 to 80 percent of its particles is in the size range of 35 to 200 mesh.
- 2) For the preferential size reduction mineral of iron mineral particles to that of chromite particles, an attrition machine is more effective than a ball mill. When the ores ground by attrition machine are sized by a sieve of 200 mesh, about 80 percent of iron is recovered into a fine size fraction and about 50 percent of chromium is removed into a coarse size fraction.
- 3) The magnetization of the magnetic roasted samples of laterite ores is lower than those of goethite and limonite. This low magnetization may be due to the solid solution replacement of impurity such as aluminum ion.
- 4) In the magnetic separation of the magnetic roasted samples of laterite ores, using a ferrogum magnetic separator, 90 to 95 percent of iron is recovered into magnetic product and 40 to 45 percent of chromium is removed into nonmagnetic product. This unsatisfactory results are explained by the fact that the magnetization of the magnetic roasted samples of laterite ores is low.

1. 緒 言

南洋方面に莫大に埋蔵されているラテライトを鉄鉱資源として活用するためには、それに含有するニッケルおよびクロームを除去しなければならない。

筆者らは本研究の第1報として、硫酸浸出法による脱ニッケルについて報告したが¹⁾、今回は脱ニッケルの前工程としての脱クロームについて、鉄成分とクローム成分の粉碎性の差異を利用しての粉碎—分級による分離と磁化焙焼鉱に対する磁選分離の可能性をフィリッピン産、マニカニ鉱 (T. Fe : 47.20%, Ni : 0.70%, Cr : 1.80%) を用いて検討した結果を本研究の第2報として報告する。

2. ラテライト中のクローム鉱物の性状

ラテライト中に含有するクローム鉱物は、その70~80%がクロマイトとして分布しているが、その他鉱物名が不明である酸溶性のクローム鉱物も若干存在するといわれている²⁾。

本試料に含有するクローム鉱物の性状について明らかにするために、塊状試料を濃塩酸で煮沸し、酸化鉄^{a)}のほとんどを溶解し、クローム鉱物の酸に対する溶解性ならびに不溶解のクローム鉱物の組成および粒度分布について検討を行なった。その結果、本試料に含有するクローム鉱物は酸に対してほとんど溶解せず^{b)}、不溶解残渣中に残存しているものと考えられる。不溶解残渣は黒色

* 昭和42年6月20日受理 昭和40年度日本鉱業会春季大会にて講演

*1 理博, 工博 元東北大学教授

*2 工博 東北大学教授 工学部資源工学科

*3 東北大学講師 工学部資源工学科

*4 横浜国立大学講師 工学部化学工学科

a) ラテライト中の鉄成分の大部分はゲーサイトとして存在し、他にマグネタイト、ヘマタイトなどが存在するといわれているが、本試料のX線回折の結果からは、鉄成分の大部分はゲーサイトとして存在するものようである。

b) 溶解しているクローム成分は原試料のクローム分の0.03%以下である。

を呈する重鉬物と石英、粘土鉬物などより成っており、この不溶解残渣から黒色鉬物以外の不純物を水籤および手選により除去し、粒度分析と化学分析を行なった。それらの結果を第1図と第1表に示すが、クローム鉬物の70~80%程度は35~200meshに分布していることがわかる。第2図はこれらの試料についてのX線回折の結果を、クロマイト $[\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3]$ 、アルミウムを固溶したクロマイト $[\text{FeO}(\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)]$ のそれら³⁾と対比して示しているが、本試料のクローム鉬物は純粋なクロマイトとして存在するのではなく、アルミニウムを固溶したようなクロマイトとして存在するものと推察される⁴⁾。なお200meshより粗い産物からさらにたんねんに不純物を除去したものについての化学分析値を第2表に示すが、かなり多量の Al_2O_3 が認められ、上記X線回折の結果と対応している⁴⁾。

第1図 黒色鉬物(クロマイト)の粒度分布

* おそらく粘土質のものであると考えられる

第2図 塩酸処理残渣のX線回折図

- c) スリガオ鉬についても以上と同様の結果を得た。
d) 第2表の化学分析値から Cr/Fe のモル比を求めると 1.78 となり、クロマイトの2に比して小さな値となっている。

第1表 黒色鉬物の化学分析値(I)

粒 度 mesh(μ)	粉 碎 産 物 重量 (%)	クローム成分		T. Fe (%)
		品 位 (%)	分布率(%)	
>200(+74)	54.16	29.72	73.69	18.58
<200(-74)	45.84	13.49	26.31	10.54
計	100.00		100.00	

第2表 黒色鉬物の化学分析(II)

T. Fe (%)	Cr (%)	Al_2O_3 (%)	MgO (%)	SiO_2 (%)
19.72	32.75	23.04	1.85	1.74

3. 粉碎—分級による脱クローム

以上のことから、ラテライト鉬石中のクローム鉬物は主としてアルミニウムを固溶したようなクロマイトとして存在し、その70~80%は200meshより粗い比較的大粒部に分布していることがわかった。ラテライトの鉬石粒子は本質的には土壌質の微細鉬であるが、粗鉬はその大部分が塊状に集合体をなしているため、これを適当な粉碎手段により、クローム鉬物を粉碎せずに酸化鉄のみを選択的に粉碎することが出来れば、クローム鉬物の大部分は分級などにより、除去され得るものと考えられる⁵⁾。この選択粉碎の可能性について、ボールミルおよびアトリションマシンを用いて検討を行なった。

3.1 ボールミルによる場合

ボールミルとして鉄製(145mmφ×164mm)のものをを用いた。その粉碎結果を第3表に示すが、粉碎産物を200meshで分級すると、クローム鉬物の50%程度は粗粒部分に濃縮除去が可能であるが、その場合の鉄の回収率は63%程度と低く、また、そのクローム品位は原鉬品位1.80%に対し、1.65%とあまり低くなつておらず、ボールミル粉碎による選択粉碎はかなり困難であることが予想される。

第3表 ボールミル産物の粒度分布およびクローム分布

粒 度 mesh (μ)	粉 碎 産 物 重量 (%)	クローム成分		鉄 成 分	
		品位 (%)	分布率 (%)	品位 (%)	分布率 (%)
>35(+417)	-	-	-	-	-
35/65(417/208)	12.31	1.54	9.88	34.78	9.11
65/200(208/74)	27.42	2.69	38.37	47.49	27.69
<200(-74)	60.27	1.65	51.75	49.30	63.20
計	100.00		100.00		100.00

3.2 アトリションマシンによる場合

アトリションマシンはステンレス製(150mmφ×215mm、攪拌羽根3段、攪拌回転数1,470rpm)のものをを用いた。アトリションマシンは通常粒子相互の同体摩擦により、その表面を清浄にする目的に用いられるものであ

- e) クロマイトの分級分離については、八幡製鉄(株)委員会において検討がなされたようであるが⁶⁾、その詳細については報告されていない。

るが、本試料のように粒子がゆるい集合体をなしている場合には、それをともみほぐすこと、いわゆるディスインテグレーションに有効に作用するものと考えられる。

第4表はアトリッシュンマシンによる粉碎結果を示す。この場合、200mesh で分級すると、脱クローム率は50%程度であつて、ボールミルの場合とほぼ同様の値を示すが、鉄成分の回収率は85%と高く、そのクローム品位も1.08%と低くなつてゐる。したがつてボールミルに比して、アトリッシュンマシンの方が酸化鉄粒子の選択粉碎を有効に行なうものと思われ、この場合、分級のみによつてもある程度の脱クロームが可能になつてくるものと推察される⁹⁾。

第4表 アトリッシュンマシン産物の粒度分布およびクローム分布

粒 度 mesh (μ)	粉碎産物		クローム成分		鉄 成 分	
	重量(%)	品位(%)	分布率(%)	品位(%)	分布率(%)	
>35(+417)	9.13	3.36	16.82	29.04	5.66	
35/63($\frac{417}{208}$)	6.33	5.69	20.01	40.21	5.45	
63/200($\frac{208}{74}$)	5.01	5.50	15.37	43.33	4.63	
<200(-74)	79.53	1.08	47.80	49.61	84.26	
計	100.00		100.00		100.00	

4. 磁選による脱クローム

つぎに、ラテライトの鉄成分が強磁性のマグネタイトになるまで還元焙焼し、磁選により、非磁性のクローム成分と分離する可能性を検討した⁹⁾。

4.1 磁化焙焼鉱の磁性

磁選を行なうに当つて、磁化焙焼鉱の磁性の強さが問

*1. Fe_3O_4 *2. Fe_3O_4 と Fe_2O_3 *3. FeO と Fe_3O_4 少々

*4. ラテライト中に含有された有機物質により若干還元されるものと思われる

第3図 鉱種別による磁化焙焼産物の磁性

f) 湿式サイクロンを用いて分級した場合、ふるい分けによる場合とはほぼ同様の結果を得た。

g) 第1報において、ラテライトの還元焙焼鉱に対して、硫酸浸出による脱ニッケルを行なう場合、鉄成分がマグネタイトと少量のヴェスタイトになるように還元されたとき、すなわち磁性が最大値より、わずかに低下した時に、ニッケルの選択浸出が行なわれることを報告したが、このような還元焙焼鉱に対して磁選による脱クロームが可能となれば、操業上有利であると思われる。

題となる。筆者らは第1報において、ラテライトの磁化焙焼鉱の磁性は天然のマグネタイトのそれに比してかなり低いことを報告したが⁹⁾、ラテライトの磁化焙焼鉱の磁性を検討するために、花岡鉱山産リモナイト、人工ゲーサイトの磁化焙焼産物についての磁性測定を行なつた。磁性測定は弾動検流計法により行ない、磁性の強さは外部磁場 860 Oe における単位重量当りの磁気能率 I (gauss/g) で示す。

第3図は各試料を種々の木炭配合率において、900°C、3hr 焙焼して得られた産物の磁性を示している。いずれの試料に対しても 2~3% の少量の木炭配合率によつて磁性は最大となつてゐるが、各試料に対して得られる磁性の最大値を比較すると、ゲーサイト (60gauss/g) <リモナイト (40gauss/g)> ラテライト (30gauss/g) となつており、これら試料の Fe 品位のみでは説明できないほど、ラテライトの磁性はかなり低い。ラテライトの磁化焙焼鉱のキュリー温度の測定結果を第5表に示すがマグネタイトのそれに比べてかなり低いことから、ラテライトの磁化焙焼鉱の磁性の低いのは、アルミニウムなどの不純物の固溶によるものと推察される。

第5表 磁化焙焼鉱のキュリー温度

試 料	金 石 産 マ グ ネ タ イ ト *	マ ニ カ ニ 鉱	ス リ ガ オ 鉱
キュリー温度 (°C)	573	483	488

* マグネタイトの文献値は 578°C である。

4.2 磁選結果

ラテライトの鉱石粒子はかなり微細であり、また、その磁化焙焼鉱の磁性が低いことより、通常用いられている誘導ロール式磁選機では有効な磁選分離が困難であると考えられるので、本実験においては、微細粒子の磁選分離にすぐれた性能を有するといわれる乾式のB型移動磁界型交流磁選機および湿式のフェロガム磁選機⁹⁾を用いた。磁選試料は八幡製鉄(株)において磁化焙焼されたものを使用した。本試料の分析結果を第6表に示す。

第6表 磁選試料の分析結果

試 料	T. Fe(%)	M. Fe(%)	FeO(%)	Ni(%)	Cr(%)
No. 1	56.12	1.02	34.57	0.90	2.16
No. 2	57.12	5.56	34.87	0.94	2.03

本試料中には、少量の金属鉄が存在し、磁選試料としては還元されすぎたきらいがある¹⁰⁾。また、本試料はかなり焼結されており、本来の粒度分布を示さず、48mesh 付近の粗粒部分に集中しており、顕微鏡観察の結果から(第4図)、クロマイトの単体分離が不完全であることが認められたので、磁性ボールミルを用いて、-200mesh 40~50%、-400mesh 20~30% 程度に粉碎した後、磁

h) 大量の試料を必要とするため、止むを得ず、本試料を使用した。

B : ベース(樹脂面) Cr : クロマイト
(1) クロマイト単体粒子

B : ベース(樹脂面) Fe : マグネタイトの部分 G : 脈石
(2) 磁化焙焼鉍の原鉍

B : ベース(樹脂面) Cr : クロマイト
Fe : マグネタイトの部分
(3) 磁化焙焼鉍中のクロマイト粒子

B : ベース(樹脂面) Cr : クロマイト
Fe : マグネタイトの部分 (Fe部分は塩酸でエッチングされている)
(4) フェロガム磁選機の精鉱中のクロマイト単体粒子と片刃

第4図 顕微鏡写真

第7表 B型交流磁選機によるクローム分離結果

試料	磁選産物	重量 (%)	鉄成分		クローム成分	
			品位 (%)	分布率 (%)	品位 (%)	分布率 (%)
No. 1	St mag.	95.21	57.17	97.22	1.64	83.83
	Non mag.	4.79	33.64	2.78	10.60	16.17
	計	100.00	55.99	100.00	1.86	100.00
No. 2	St mag.	95.13	60.99	96.97	1.51	79.50
	Non mag.	4.87	36.63	3.03	8.27	20.50
	計	100.00	59.83	100.00	1.96	100.00

St mag. : 強磁性部分, Non mag. : 非磁性部分。

ただし, Feb mag. : 弱磁性部分は Non mag. に加算した。

使用条件 200V, 15A 乾式分離

給鉱速度 50g/min.

第8表 フェロガム磁選機によるクローム分離結果(1)

試料	磁選産物	重量 (%)	鉄成分		クローム成分	
			品位 (%)	分布率 (%)	品位 (%)	分布率 (%)
No. 1	Conc.	88.97	56.28	92.17	1.39	54.99
	Tail	11.03	38.56	7.83	9.18	45.01
	計	100.00	54.33	100.00	2.25	100.00
No. 2	Conc.	91.44	61.08	95.51	1.39	60.23
	Tail	8.56	30.34	4.41	9.69	39.77
	計	100.00	58.42	100.00	2.11	100.00

使用条件 ベルトスピード 4.5m/min, ベルト傾斜角 45°
給鉱濃度 3.7% 給鉱速度 500g/min.

選を行なつた。第7表からわかるように、乾式であるB型交流磁選機を用いた場合には、クローム成分の80%程度が鉄精鉍中に混入しており、脱クロームは非常に困難である。一方、湿式のフェロガム磁選機の場合は第8表に示すように脱クローム率は40~45%に向上し、鉄の回収率は90~95%で、そのクローム品位は1.39%と低くなつており、ある程度の脱クロームは期待できる。磁選産物の顕微鏡観察の結果から(第4図)、鉄精鉍中に混入してくるクロマイトは、単体粒子のものもあるが、酸化鉄との片刃粒子のものが相当量あることが認められたので、さらに単体分離を良好にするために、試料を磁性ボールミルにより、-400mesh 80%程度に粉碎した後、磁選を行なつた。その結果を第9表に示す。同表から脱クローム率は49%と向上し、鉄精鉍中のクローム品位は1.35%と低くなるが、鉄回収率が88%に低下することが指摘される。

第9表 フェロガム磁選機によるクローム分離結果(2)

試料	磁選産物	重量 (%)	クローム成分		鉄成分		備考
			品位 (%)	分布率 (%)	品位 (%)	分布率 (%)	
No. 1	Conc.	83.22	1.35	51.14	56.60	87.55	元鉍 % T. Fe: 53.68, Cr: 2.16 粒度 <400mesh 80%
	Tail	16.78	6.40	48.86	39.93	12.45	
	計	100.00	2.20	100.00	53.80	100.00	

分離条件第8表と同じ

したがってクロマイト粒子の単体分離を完全にするために、さらに粉碎しても、その本来の磁性が弱いために鉄回収率の低下を来とし、クロマイトの良好な分離は行なわれないものと考えられる。

i) 釜石産マグネタイトを <400mesh に粉碎し、フェロガム磁選機により、磁選した結果、鉄成分はほとんど流出されない。

5. 総 括

以上の結果をまとめると、

(1) ラテライト中に存在しているクローム鉱物は、X線回折、化学分析の結果、アルミニウムを固溶したクロマイトであることがわかり、その鉱物は濃塩酸には不溶性であった。また、このクロマイト粒子の70~80%は-200meshの粒度のものからなっている。

(2) ラテライトをボールミルならびにアトリッシュンマシンの粉砕実験をした結果、クロマイトを粗粒部分として残し酸化鉄粒子のみを選択的に粉砕するためには、アトリッシュンマシンの方が効果的であり、200 meshで分級するときは鉄回収率約80%で、50%程度のクロームの除去が可能である。

(3) ラテライトの磁化焙焼の際、2~3%の少量の木炭配合率によって十分に磁化される(マグネタイトまで

還元される)。ラテライトの磁化焙焼鉱の磁性はゲーサイト、リモナイトのそれに比べて低いが、これはアルミニウムなど不純物の固溶によるものと推察される。

(4) 磁化焙焼鉱をフェログラム磁選機によつて磁選した結果、鉄回収率90~95%で、40~45%のクロームを除去できる。

最後に本研究遂行に当り、終始多大の御援助を賜つた八幡製鉄株式会社の関係各位に深謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) 大山正・下飯坂潤三・松岡功・上和野満雄・菅田裕一：日鉱誌83, 813 (1967)
- 2) 木下亀城・本田庸夫・田中信也・宮久三千年・木村孔明：鉱山地質, 13, 278 (1963)
- 3) 久保輝一郎・加藤誠軌：X線回折による化学分析, 日刊工業新聞社, (1955)
- 4) 和田亀吉：日本金属学会会報, 1, 683 (1962)
- 5) Nagata: Rock Magnetism, Maruzen, pp 81 (1961)
- 6) 小林敏夫：東北鉱山, 10, 54 (1963)

オーストラリア広報局ニュース

鉄鉱石視察団渡豪

オーストラリアの鉄鉱石開発に資本参加している日本の会社の関係者が現地視察のため9月5日シドニーに渡豪した。一行は、住友金属工業社長の日向方齊氏を団長としており、タスマニア州サビッジ河鉄鉱山の開発状況を視察した。

この開発計画は、今年の11月に完成することになっているが、世界でも珍らしいもので峻しい山地を露天掘で行ない、採掘された鉄鉱石を現地で粉状に粉砕して53mile(約85km)離れた海岸町のポートラッタまでパイプラインで送る。そこで、これを粒状に変えて、日本向けのバラ荷船に積み込むという仕組みになっている。

この計画には248億円の投資がなされたが、住友商事と三菱商事が提携しているダリヤ鉱業会社が、その5割を分担し、残りを豪米合併会社であるノースウェスト製鋼会社が分担している。このサビッジ河鉄鉱山に対する住友・三菱系の投資は、オーストラリアの鉄鉱山開発計画に対する日本からの資本参加としては最大のものである。

なお、視察団の一行は、このほか北部特別地域のフランシス・クリークにできた鉄鉱山の開所式に出席す

るほか、日豪間の通商の拡大について、連邦政府と協議することになっている。

クィーンズランド炭 対日輸出量増加の見通し

クィーンズランド州のニクソン首相は、6月26日同州を訪問した八幡製鉄の使節団と会談したが、翌日、同州政府首脳に対し大要次のような説明を行なった。

『八幡製鉄の使節団との会談の結果、日本に輸出されるクィーンズランド州産の石炭が増加する見通しが強くなった。日本側がクィーンズランド産石炭の買付量を拡大するか、しないかは、まず、値段、それからどの炭田からどの程度の量を手でできるか、さらに、石炭の陸上及び海上運輸の便宜などにかかっている。』

この点に関して、ラジオ・オーストラリアの記者がブリスベンから伝えるところによれば、クィーンズランド州のモーラ炭田からの対日輸出量は1970年までには、年間500万tの規模に達するものと見られており、さらに同州のブラック炭田およびブラック・ウォータ炭田では目下対日輸出のための準備を大掛りで行なっているが、1970年までには完全に軌道に乗るものと見られている。

日本向け石炭の山築かる

クィーンズランド州中部にあるブラック・ウォータ炭田と、その積出港であるグラッド・ストーン港には、日本向けの大量輸出にそなえて石炭貯蔵の山が築かれている。

同炭田の採掘に当たっているのはユタ開発会社だが、今年の暮から10年間にわたって合計2,140万tの石炭を日本に輸出する契約を履行するため、来年度中に70万t、昭和44年には150万t、その後は年間240万tの生産目標を立ててがんばっている。

試掘船日本に発注

西オーストラリア州と北部特別地域の境に近いヨセフ・ボナバル湾で、近く海底油田の調査が行なわれるが、そのための試掘船が日本に発注されることになった。

これは、オーストラリアのアルコ社の発注によるもので、その総額は40億円に達する。アルコ社の副社長は、「こんど日本で造られる試掘船は水深40mのところまでなら海底に支柱を打ち込んで固定できる。最初の油田を来年の末頃に掘る予定で、会社は、ヨセフ・ボナバル湾内26万平方kmの油田試掘権をもっている。」と語つた。