



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	北海道日高幌満産含ニッケル磁硫鐵鑛よりニッケル抽出に関する研究
Author(s)	平社, 敬之助; Hirakoso, Keinosuke; 田中, 時昭 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 7, 44-67
Issue Date	1952-09-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40515">https://hdl.handle.net/2115/40515</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_44-67.pdf



# 北海道日高幌満産含ニッケル磁硫鐵鑛 よりニッケル抽出に關する研究

平 社 敬 之 助

田 中 時 昭

馬 場 利 一

(May. 16. 1952)

## Researches on the Hydrometallurgical Extraction of Nickel from Pyrrhotite in the Horoman Region

Keinosuke HIRAKOSO

Tokiaki TANAKA

Riichi BABA

### Abstract

The purpose of this investigation is to recover nickel from pyrrhotite in the Horoman region by selective sulphatizing roasting. The experiments were made in the current of air and oxygen. And then the sulphatizing roasting was carried out in the closed vessel with oxygen. The ore used contains 52.43% Fe, 1.11% Ni, 31.84% S and 0.15% Co.

In the current of air, maximum extraction of nickel by water was obtained at 570°C. The extraction was only 23% as water soluble nickel. In the case in oxygen, however, the extraction was increased up to 43%.

But sulphatizing roasting in the closed vessel with oxygen gave better results. In the above comparison, the extraction of nickel by water was 62% at 665°C. The contamination of iron in the solution was only 2% at the same temperature.

In these conditions of roasting, decomposition of nickel sulphate was found to be promoted by the presence of  $Fe_2O_3$ .

The further experiments in advancing in our laboratory will be expected more improvements for sulphatizing roasting.

Moreover, desulpharization from pyrrhotite was observed under various conditions. From these observations, it may be concluded that pyrrhotite in the Horoman region has tendency to be desulpharized more easily than common pyrrhotite.

## 目 次

I. 緒 言	45
II. 試 料	45
III. 空氣による通氣焙燒試験	46
a) 實驗装置及實驗方法	46
b) 實驗結果	48
1. ニッケル抽出率に及ぼす焙燒温度の影響	48
2. 鐵の溶出量と焙燒温度との關係	51
3. 硫酸ニッケルの分解に及ぼす酸化第二鐵の影響	54
IV. 酸素による通氣焙燒試験	55
a) 實驗装置及實驗方法	55
b) 實驗結果	56
1. ニッケルの抽出率と焙燒温度との關係	56
2. 鐵の溶出量と焙燒温度との關係	58
V. 密閉酸素焙燒試験	59
a) 實驗装置及實驗方法	59
b) 實驗結果	60
1. ニッケルの抽出率に就て	60
2. 鐵の溶出量と焙燒温度との關係	61
VI. 磁硫鐵礦の脱硫状態に就て	63
a) 脱硫に及ぼす焙燒温度の影響	63
b) 残留硫黄量と焙燒時間との關係	64
c) 送風量と残留硫黄量との關係	65
VII. 總 括	66

## I. 緒 言

わが國にはニッケル資源として見るべきものなく従来殆んどその大部分を國外に依存して來た。従つて第二次世界大戦中におけるニッケル資材の匱乏の著しかつた事は衆知の事實である。終戦後漸く國外依存の道が開かれたが最近再びその事情が逼迫し再度一般消費への統制が行われるに至つてゐる。

斯る現状から國內資源よりのニッケルの回収は極めて重要且つ緊急を要する問題である。然るに北海道の日高幌満及び天鹽地方にはニッケル、コバルト及び銅等の有價金屬を含有した磁硫鐵礦が相當量存在する事が明かにされている。しかもこれ等鐵石の製鍊法に就ては今までに充分な研究對策が講じられていない。

本研究はこれ等鐵石を焙燒浸出により處理し含有成分を組織的に抽出すると共に併せて残渣より製鐵原料として利用し得る良質の酸化鐵を得んとするのがその目的である。

## II. 試 料

實驗に使用せる試料は北海道日高國様似郡の幌満川上流域に産する所謂「ムク」と稱せら

れているもので分析の結果第1表の如き化学組成を有している事が分つた。

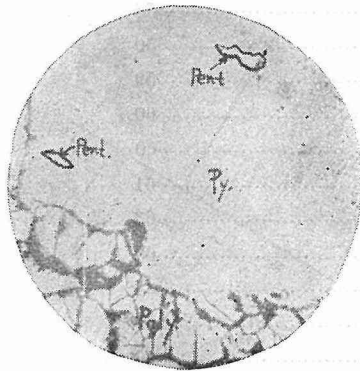
第1表 幌満産ピロタイトの分析結果

Fe	Ni	S	Co
52.43%	1.11%	31.84%	0.15%

上表からも明らかな如く本鉱石中には1%前後のニッケルと0.15%程度のコバルトが含有されている。

なお磁硫鉄鉱の硫酸化焙焼によるニッケルの抽出に際しては鉱石中に含有されているニッケルの存在状態が問題になるのでその顕微鏡組織を調べて見たが、この結果ニッケルは硫鉄ニッケル

鉄 (Pentlandite  $NiFeS$ ) と Polydymite ( $Ni_3S_4$ ) の二つの鉱物として含有されている事が分つた。第1図は本鉱石の顕微鏡組織を示したものである。ニッケル鉱物中硫鉄ニッケル鉄は顕微鏡下では白色を呈し磁硫鉄鉱よりも遙かに強い反射力を有しているため容易に磁硫鉄鉱と區別する事が出来る。形は粒状をなすものが多く認められた。これに對して Polydymite の反射色は磁硫鉄鉱よりも暗く龜裂に富み磁硫鉄鉱中に浮上りを示している。



第1圖

北海道日高幌満産磁硫鉄鉱の顕微鏡組織

× 175

Poly : Polydymite

Pent : Pentlandite

Py : Pyrrhotite.

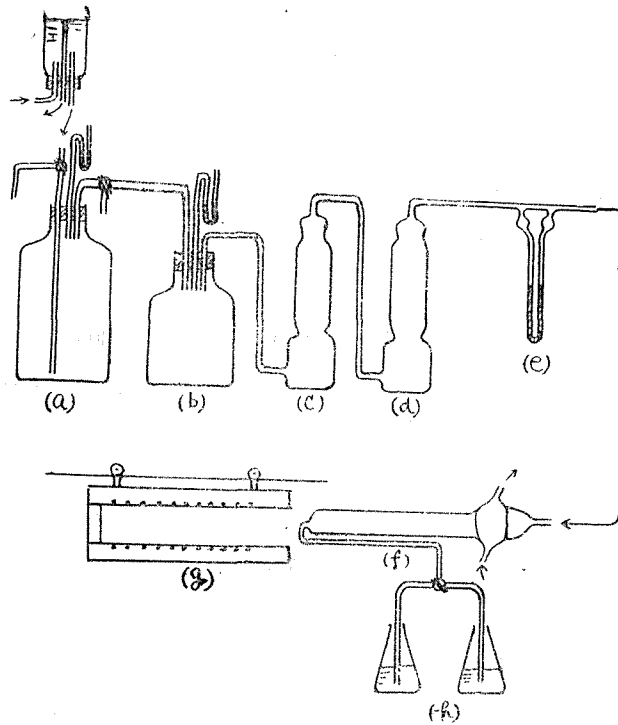
コバルトに就ては分析により鉱石中に0.15%程度含有されている事が判明したが顕微鏡組織からはコバルト鉱物は識別出来なかつた。

### III. 空気による通氣焙焼試験

#### a) 實驗装置及び實驗方法

空気による通氣焙焼用實驗装置を第2圖に示した。(a)は硝子製空氣送用恒壓タンクである。此所から爐中に送込まれる空氣は(b)の空氣貯槽を経て鹽化カルシウム中に導入し水分を除去後更に固體苛性カリ中を通して微量の炭酸ガスを吸収除去し透明石英製反應管(f)に導いた。なお空氣の流量は反應管の前にとりつけたフローメーター(c)によつて測定した。試料容器としては高アルミナ製ボートをを用いた。電氣爐(g)はニクロム式抵抗電氣爐で爐の温度は1Vタップの可變變壓器によつて調節した。又電氣爐は懸垂させてあり左右に移動可能である。温度はアルメルクロメル熱電高温度計によつて測定した。

實驗方法としては試料約0.5瓦をボートに入れてこれを固定した透明石英管中に装入し上記



第 2 圖 空氣焙燒用實驗裝置

- |                |              |
|----------------|--------------|
| (a) 空氣送入用恒壓タンク | (e) 流量計      |
| (b) 空氣貯槽       | (f) 反應管      |
| (c) 乾燥用鹽化カルシウム | (g) 可動電氣爐    |
| (d) 苛性カリ       | (h) 亞硫酸ガス吸收壺 |

の装置によつて空氣を反應管内に導入する。一方電氣爐を加熱し所定の溫度に達せしめたならば電氣爐を移動せしめて反應管を電氣爐中に入れ、出来るだけ急速に試料を希望の溫度まで持つて行き一定時間焙燒を行う。焙燒終了後は直ちに電氣爐を移動せしめて反應管を空氣中に出し急冷せしめた。

焙燒中に發生せる亞硫酸ガスは 5%過酸化水素に吸収せしめて一定濃度の苛性ソーダ溶液で滴定し脱硫量を求めた。

焙燒を終つた試料は冷却後秤量し重量變化を測定せる後 300cc のエルレンマイヤーフラスコ中にとり 80cc の蒸留水を加えて 30 分間煮沸せる後濾過して濾液を 100cc に稀釋した。又殘渣は更に 300cc のエルレンマイヤーフラスコに入れこれに 10%硫酸 100cc を加えて 30 分煮沸せる後濾過洗滌し 200cc に稀釋後酸溶ニッケル及び鐵の定量に供した。

抽出液中のニッケルは比色法によつて定量を行つた。乃ち抽出液 10cc に對して臭素飽和溶液 10cc を加え攪拌せる後アンモニア水 (1:1) を臭素の色が退色するまで加える。次でジメチルグリオキシムの 1%酒精溶液を充分加え水にて 30cc まで稀釋し鐵の水酸化物の沈澱を濾過せる

後デュボスクの比色計によつて標準溶液と比較定量した。

又抽出液中の鉄は金屬亜鉛によつて第一鐵まで還元後一定濃度の過マンガン酸カリ溶液によつて定量を行つた。

## b) 實驗結果

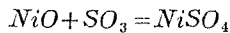
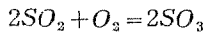
### 1. ニツケルの抽出率と焙焼温度との關係

實驗結果を第2表及び第3圖に示した。

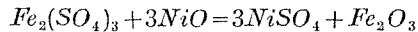
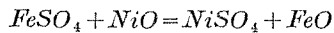
#### 水溶ニツケル

水に溶解するニツケルは第3圖に示す如く400°Cから始まり430°C附近より急激に増加して約570°Cで極大に達する。更に温度を上昇せしめると急激に落下して800°Cにては殆んど溶出を見なくなる。しかも抽出率は極大點において僅かに23%程度である。

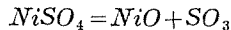
水溶ニツケルは硫酸ニツケル  $NiSO_4$  にして焙焼初期の生成反應は先づ磁硫鐵礦の燃焼によつて生じた亞硫酸ガスと送入空氣中の酸素との間の反應によつて生成された  $SO_3$  が同じニツケルの硫化物の酸化によつて生じた酸化ニツケル  $NiO$  に作用して生じたものと考えられる。



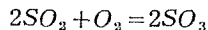
又この間同時に形成される硫酸第一鐵乃至硫酸第二鐵と酸化ニツケルの相互反應による硫酸ニツケルの生成も考えられる。



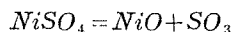
570°Cにて極大點を作る原因としては鹽基性硫酸ニツケルの生成或は硫酸ニツケルの分解等<sup>(1)</sup>が考えられるが從來までに發表されている熱天秤による重量變化曲線を見てもかかる低温度に於ては鹽基性鹽の形成による變化は見出されない。又次の反應による硫酸ニツケルの分解に就ても後述の如く最も盛んに起る温度は740°C



附近で570°C前後の低温度において分解が起るとは考えられない。従つてこれが原因としては次の如く考えられる。乃ち先づ最初に磁硫鐵礦の燃焼によつて生じた亞硫酸ガスと空氣中の酸素間に次の反應が起り  $SO_3$  が形成される。



本實驗の如き焙焼においては酸化第二鐵  $Fe_2O_3$  が上記の反應に對して大きな觸媒作用をなすことは既に知られている通りである。又硫酸ニツケルは次の反應により酸化ニツケルと無水硫酸に解離し一定温度においては一定の大きさの無水硫酸の分壓を示す事は相律よりも明らかである。



従つて  $2SO_3 + O_2 = 2SO_2$  の反應によつて生じた氣相中の無水硫酸の分壓がその温度におけ

る硫酸ニッケルの解離壓よりも大きければニッケルの硫酸鹽化が進行し逆に小さければニッケルの硫酸鹽化は起きない事になる。従つて氣相中における無水硫酸の分壓と硫酸ニッケルの生成とは密接なる關係を有している事になる。

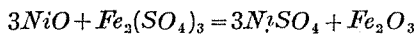
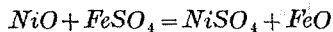
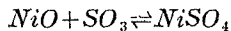
然るに B. Neumann 及び C. Heintkel によれば<sup>(2)</sup>  $Fe_2O_3$  による無水硫酸への觸媒作用は  $580^{\circ}C$  附近が最大になりこれ以上の温度に於いては低下する事が報告されている。

以上の事實から硫酸ニッケルの抽出率が  $570^{\circ}C$  以上において降下するのは酸化第二鐵の觸媒作用の低下による雰圍氣中の無水硫酸の分壓の減少によつて、酸化ニッケルの硫酸化が著しく妨げられるためによるものと考えれる。

#### 酸溶ニッケル

上述の水浸出後の殘渣中のニッケルを 10% 硫酸によつて浸出した場合に溶出するニッケルの量は第 3 圖に示す如く  $250^{\circ}C$  で既に 35.9% に達している。斯る低温度において磁硫鐵礦の焙燒反應は未だ起きないことは後述の脱硫曲線からも明らかで従つて低温度における溶出ニッケルは磁硫鐵礦中のポリデイマイト或はペントラングイトの硫酸による直接溶解と見なさなければならぬ。試みに焙燒せざる試料をその儘硫酸に溶解せしめて溶出するニッケルの量を測定したが矢張り 37.8% 程度のニッケルが硫酸によつて抽出されることが分つた。

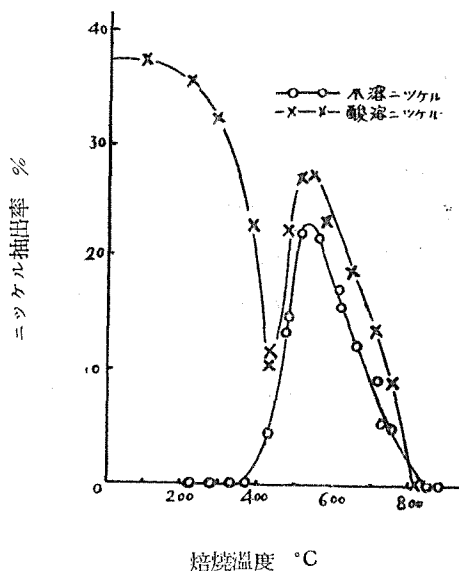
然るに焙燒温度が上昇して  $350^{\circ}C$  附近なると硫酸に溶解するニッケルは急激に減少し  $430^{\circ}C$  で一つの極小を作る。この理由としては次のように考えられる。即ちニッケルの硫化物の酸化物への移行過程においては  $Ni_2O$  の生成が考えられるが、この  $Ni_2O$  が硫酸に難溶性のためにニッケルの抽出率が  $370^{\circ}C$  附近で急激に低下して來る事が考えられる。そして極小になる温度の  $430^{\circ}C$  よりも少し低い温度から  $Ni_2O$  から  $NiO$  への變化が盛んになり、しかも  $NiO$  は硫酸に可溶性であるため硫酸ニッケルの抽出率は  $430^{\circ}C$  を境として今度は逆に上昇を始める。然るに水溶ニッケルの生成が現れ始めると



等の反應により酸化ニッケルは減少する。これがために酸溶ニッケルは  $515^{\circ}C$  を頂點として急激に減少を始める。更に焙燒温度が上昇して  $670^{\circ}C$  附近になると硫酸ニッケルの分解によつて生じた  $NiO$  と磁硫鐵礦の酸化によつて生じた  $Fe_2O_3$  との間に反應を起し、フェライトの生成が始る。これによつて硫酸ニッケルの分解は一層促進され、しかもフェライトは硫酸に難溶なるため硫酸による抽出は更に減少して最後に  $800^{\circ}C$  附近では全く酸溶ニッケルは消失するに至るのである。

第 2 表 通氣焙焼に於るニッケルの抽出率  
(焙焼時間 1 時間, 送風量 1.4 oL/hr.)

焙焼温度 °C	水溶ニッケル抽出率%	酸溶ニッケル抽出率%	合計抽出率 %
864	0	0	0
820	0	0	0
753	5.04	9.34	14.38
715	9.44	13.71	23.15
665	12.13	—	—
640	—	18.81	—
617	15.83	—	—
567	22.73	22.31	45.04
515	22.50	27.03	49.53
470	13.71	23.02	36.73
430	4.99	9.50	13.99
425	—	10.18	—
375	0	23.21	23.21
320	0	31.88	31.88
270	0	36.66	36.66
220	0	35.89	35.89
未焙焼	0	37.75	37.75



第 3 圖 空氣焙焼に於けるニッケルの抽出率と焙焼温度との關係

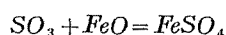
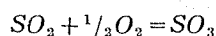
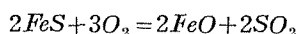
## 2. 鐵の溶出量と焙燒溫度との關係

實驗結果は第3表及び第4圖の如くである。

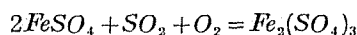
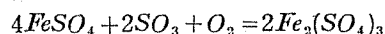
## 水 溶 鐵

焙燒物中の水に可溶性の鐵分は第4圖に示す如く400°C附近から始まり溫度上昇するにつれ初め徐々に増加し次に急に上昇して470°C附近で極大に達し次に降下して670°C附近にては殆んど消滅する。極大點における水溶鐵の量は約14%である。

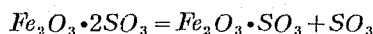
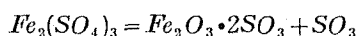
焙燒溫度低き場合に形成される水溶鐵は主として硫酸第一鐵 $FeSO_4$ にしてこれは硫化物の酸化によつて生じた酸化第一鐵 $FeO$ と無水硫酸の間に次の反應を起して生成されたものである。



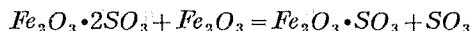
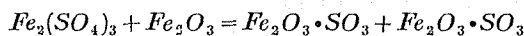
この硫酸第一鐵は溫度の上昇するに従い第4圖の如く上昇して470°C附近で極大に達する。しかるに一面この極大に達するに先だち硫酸第一鐵は酸化の程度を増加し



なる反應により硫酸第二鐵となる。硫酸第二鐵は水に對する溶解度比較的小なる故その大部分は酸溶鐵中に入り水溶鐵は減少し始める。殊に次の硫酸第二鐵の分解反應



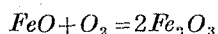
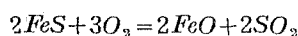
或は次の磁硫鐵鐵の焙燒によつて生じた酸化第二鐵と硫酸第二鐵間の反應等によつて水に不溶性の鹽基性硫酸鐵を生ずるに至るとますます降下して遂に消滅する。



## 酸 溶 鐵

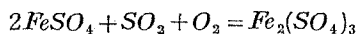
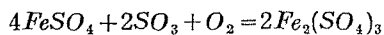
硫酸に可溶性の鐵分は常溫より存在し第4圖に示す如く未焙燒にては元鐵中の鐵の約92%は酸浸出液に行く。

しかるに焙燒溫度が300°C附近になると水浸出後の焙燒殘渣中の酸溶鐵の量は急激に減少し始める。これが原因としては酸化第二鐵の生成が考えられる。即ち磁硫鐵鐵の燃燒反應としては次の二つの段階が考えられるが



燃燒物の色から判斷して第一鐵の第二鐵への酸化も磁硫鐵鐵の焙燒の場合には比較的低温から進行すると考えられる。しかもこの酸化第二鐵は硫酸に難溶性なる故鐵の硫酸による溶出は著しく制限を受けここに抽出曲線は急激なる低下をあらわす。

一方前述の水溶鐵が極大に達する少し以前より硫酸第一鐵は酸化の度を増し次の反應によつて硫酸第二鐵に變化する。



しかるに硫酸第二鐵は水に對する溶解度小なる故其大部分は酸溶鐵中に入り酸溶鐵は増加を始め, 抽出曲線は 430°C を極小として上昇に移る。

更に焙燒温度が高くなると硫酸第二鐵の酸化第二鐵への分解反應が盛んになり, しかも酸化第二鐵は硫酸に難溶性なる故酸溶鐵は 490°C を極大として減少し始める。

第 3 表 通氣焙燒に於ける鐵の溶出率

a) 風 量 2.78 L/hr.

焙 燒 温 度 °C	水 溶 鐵 溶 出 率 %	酸 溶 鐵 溶 出 率 %	合 計 溶 出 率 %
825	0	0	0
775	tr.	0	0
715	0.13	6.30	6.43
665	0.11	5.29	5.40
615	1.06	—	—
565	5.95	—	—
515	8.71	39.04	47.75
470	14.61	45.11	59.72
440	14.03	32.62	46.65
400	1.04	16.64	17.68
375	0.35	41.31	41.66

b) 風 量 2.34 L/hr.

焙 燒 温 度 °C	水 溶 鐵 溶 出 率 %
615	1.13
565	7.89
515	11.82

c) 風 量 1.40 L/hr.

焙 燒 温 度 °C	水 溶 鐵 溶 出 率 %	酸 溶 鐵 溶 出 率 %	合 計 溶 出 率 %
864	0.11	—	—
820	0.06	2.68	2.74
753	0.10	5.43	5.53
715	0.11	5.77	5.88
665	0.22	—	—
617	0.23	—	—
567	2.58	16.66	19.24

c) 風 量 1.40L/hr (續き)

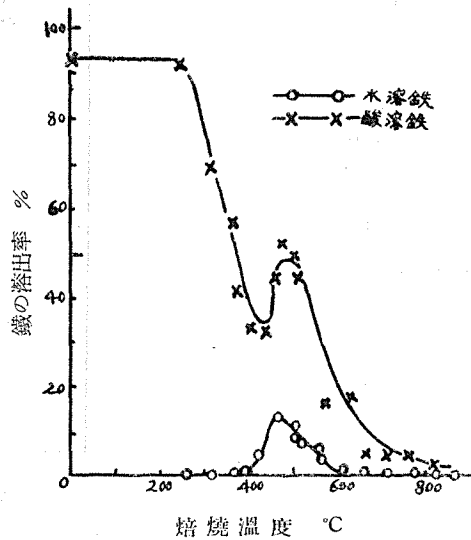
焙 燒 温 度 °C	水 溶 鐵 溶 出 率 %	酸 溶 鐵 溶 出 率 %	合 計 溶 出 率 %
515	7.80	51.47	59.27
470	12.54	54.43	66.97
430	4.31	40.43	44.74
425	—	32.70	—
375	0.26	57.45	57.71
320	0.29	69.02	69.31
270	0.27	92.26	92.53
250	0.31	92.75	93.06

d) 風 量 1.20 L/hr.

焙 燒 温 度 °C	水 溶 鐵 溶 出 率 %
815	0
775	0
715	0
665	0.11
615	0.63
565	1.75
515	9.41
470	12.78
420	1.58
375	0.71

e) 風 量 0.96 L/hr

焙 燒 温 度 °C	水 溶 鐵 溶 出 率 %
730	0.25
665	0.77
615	2.20
565	5.19
515	12.05



第 4 圖 空氣焙燒に於ける鐵の溶出率と焙燒温度との關係

3. 硫酸ニッケルの分解に及ぼす酸化第二鉄の影響

前述の實驗結果からも明らかなように磁硫鐵鍍の硫酸化焙焼におけるニッケルの抽出率は硫酸ニッケルの分解壓から推測されるよりも低い温度から急激な減少をみせている。硫酸鹽の分解壓の温度變化は夾雜物質の存在によつて可成變化することは Schenck<sup>(3)</sup> などによつても指摘されている。

斯る現象のあらわれる一原因としてはニッケルの酸化物と酸化第二鉄間の相互反應によつて形成されるフェライトに關聯性があるように考えられるので次のような實驗を行つた。

先ず硫酸ニッケル單獨で存在する場合の分解狀況を觀察するため、ニッケルとして約20mgrに相當する硫酸ニッケルを乳鉢で粉碎後高アルミナ製ボートに採りこれを前述の焙焼と同じ條件のもとで1時間加熱焙焼後水で浸出を行い30分間煮沸せる後水溶性のニッケルを同じくジメチルグリオキシムによつて定量した。

次に硫酸ニッケルに對する酸化第二鉄の影響を檢するため微粉碎せる硫酸ニッケル、及び水酸化第二鉄の沈澱を加熱することによつて得られた酸化第二鉄をモル比で 1:3 の割合によく混合して高アルミナ製ボートにとり一定温度に加熱後水で浸出して水溶ニッケルを同じくジメチルグリオキシムにより定量した。

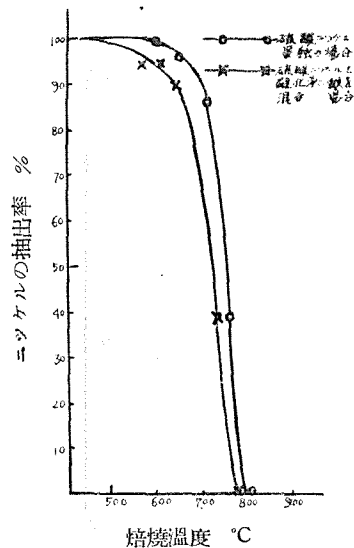
實驗結果は第4表、第5表及び第5圖の如くである。

第4表 硫酸ニッケル單獨の場合に於ける分解狀況

焙 焼 温 度 °C	水 溶 ニ ッ ケ ル %
600	100.0
665	94.5
715	86.0
765	38.5
815	0.0

第5表 硫酸ニッケルと酸化第二鉄の混合物を焙焼せる場合の硫酸ニッケルの分解狀況

焙 焼 温 度 °C	水 溶 ニ ッ ケ ル %
588	94.2
615	95.0
665	90.1
735	39.5
785	0.0



第5圖 硫酸ニッケルの分解に及ぼす酸化第二鉄の影響

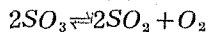
第5圖からも明らかなように硫酸ニッケル單獨の場合には600°Cまでは安定で分解反應はほとんどみられなかつたが酸化第二鐵と共存するときは615°Cで抽出率は早くも95%まで低下して居る。しかしながら650°C前後においては硫酸ニッケルの分解反應は末だ遅く抽出率に及ぼす影響も僅少であるが焙焼温度が700°C附近になると分解は急激に活潑となり、殊に735°Cにおいては抽出曲線はほとんど垂直に近い下降を示し、焙焼温度785°C、1時間焙焼後の實驗結果では水溶ニッケルは全く認められなかつた。

これに對して硫酸ニッケル單獨の場合の分解狀況は大體前の曲線と平行しているが分解の現われ始めるのは650°C附近からで810°Cで完全に終了している。

以上の事實から酸化第二鐵の存在は硫酸ニッケルの分解をかなり促進することが窺われる。又これが原因としては前掲の酸溶ニッケルの抽出曲線の低下から判断してニッケルフェライトの生成によるものと考えられる。

#### IV. 酸素による通氣焙焼試験

一般に金屬硫化物の焙焼時における金屬硫酸鹽の生成機構としては次の如き過程を経て起るものと考えられている。即ち先ず金屬硫化物が酸素と反應して金屬酸化物と亞硫酸ガスを形成する。次いでこの亞硫酸ガスがさらに酸素と結びついて無水硫酸となり、この無水硫酸が前述の硫化物の酸化によつて生じた金屬酸化物と結びついて金屬硫酸鹽を形成する。しかるに金屬酸化物と無水硫酸から金屬の硫酸鹽を形成する反應は可逆反應であるため金屬硫酸鹽の解離反應とも考え得る。今金屬硫酸鹽と金屬酸化物は相互に溶解度を有しないものと假定すれば相律から自由度は1となり従つて一定の温度に對しては一定の分解壓が對應する。従つて若しも雰囲気中の $SO_3$ の分壓がその温度における金屬硫酸鹽の解離壓よりも大きければ金屬酸化物の硫酸化が進行し逆に分解壓よりも低ければ硫酸鹽の生成は行われなことになる。しかも雰囲気中の $SO_3$ 分壓は次の反應によつて亞硫酸ガス及び酸素と平衡關係にある。



この反應も可逆的で質量作用の法則から無水硫酸、酸素及び亞硫酸ガスの分壓間には次の關係が成立する。

$$\frac{P_{SO_3}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{SO_2}^2} = K$$

$$\text{従つて } P_{SO_3} = P_{SO_2} \sqrt{\frac{P_{O_2}}{K}}$$

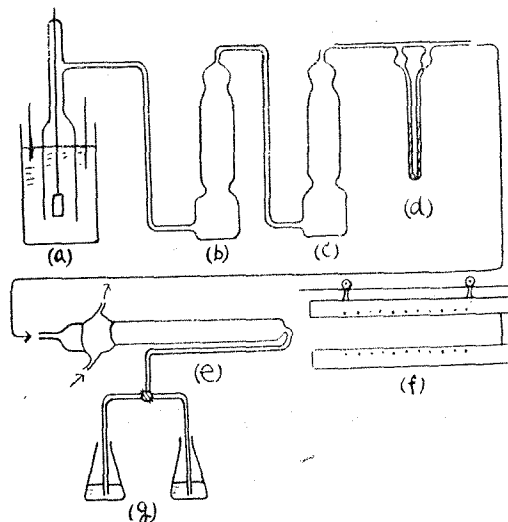
上式からも明らかな如く酸素分壓の増加は無水硫酸の分壓を増大せしめこの結果金屬硫酸鹽の生成を促進せしめ得ることが想像される。

かかる意圖から酸素のみによる硫酸化焙焼を実施しニッケル抽出率の向上を調べてみた。

##### a) 實驗装置及び實驗方法

第6圖は酸素による通気焙焼用実験装置の概略を示したものである。

第6圖 酸素焙焼用試験装置



- |             |             |              |
|-------------|-------------|--------------|
| (a) 電解槽     | (d) フローメーター | (g) 亜硫酸ガス吸収壇 |
| (b) 鹽化カルシウム | (e) 透明石英管   |              |
| (c) 苛性カリ    | (f) 電氣爐     |              |

焙焼用酸素は30%苛性カリ溶液を純ニッケル電極を用いて電解発生せしめ、鹽化カルシウム及び固体苛性カリを通過せしめて水分を除去せる後反應管内に導入した。使用せる反應管及び電氣爐は前節に述べたものと全く同様のものである。酸素の流量は電解電流を増減せしめることによつて適當に調節した。又實驗中はレオスタットを用い電解電流を一定値に保つことにより常に一定量の酸素を流すことができる。酸素流量は電流計により間接的に求めた。

實驗方法、抽出液中のニッケル及び鐵の定量方法は總べて前節と同様である。

## b) 實驗結果

### 1. ニッケルの抽出率と焙焼温度との關係

實驗結果を第6表及び第7圖に掲げた。

水溶ニッケル

水溶ニッケルの出現温度は400°C附近からで空氣焙焼の場合と比較して變化はみられなかつたが450°C前後からの水溶ニッケルの増加は空氣の場合よりも急激で抽出曲線もほとんど垂直に近い上昇を示し570°Cで極大に達している。極大点における抽出率は約43%で空氣焙焼において得られた値のほぼ倍に相當するが抽出率は依然として低い。

さらに焙焼温度が高くなると抽出曲線は低下を始め上昇時と同様急激に降下し760°Cで消失する。空氣焙焼における水溶ニッケル消失点は820°C前後であるから酸素焙焼ではその消失點

が空気の場合よりも約60°C低温部にづれることになる。

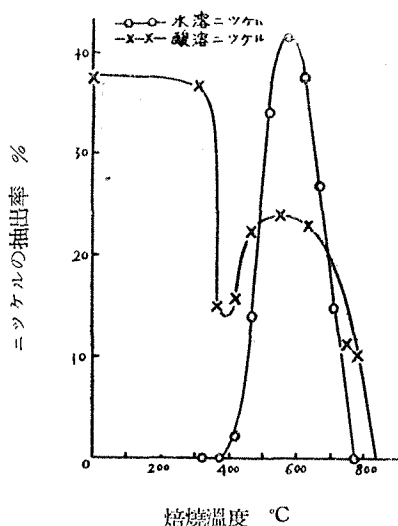
酸溶ニッケル

空気が焙焼の際みられた 370°C 附近における抽出曲線の急激な降下及び酸化ニッケルの生成による酸溶ニッケルの増加傾向も空気の場合と同様に現われるが極大点における抽出率は空気の場合と比較してやや低くなつてゐる。これはこの附近の温度における酸化ニッケルの硫酸鹽化が空気の場合よりも激しいため大部分の酸化ニッケルが硫酸化されることに原因する。

極大点以上の温度においては酸溶ニッケルはほぼ水溶ニッケルの減少に平行して減少する。

第 6 表 酸素焙焼に於けるニッケルの抽出率と焙焼温度との關係

焙 焼 温 度 °C	水溶ニッケル抽出率%	酸溶ニッケル抽出率%	合 計 抽 出 率 %
790	0	11.04	11.04
760	0	—	—
715	15.52	11.70	27.22
665	27.02	—	—
640	—	22.24	—
615	37.63	—	—
570	42.83	23.99	66.82
520	30.54	—	—
515	34.30	—	—
470	14.14	23.33	37.47
420	2.08	15.85	17.93
375	0	—	—
370	0	15.03	15.03
320	0	37.89	37.89



第 7 圖 酸素焙焼に於けるニッケルの抽出率と焙焼温度との關係

## 2. 酸素焙焼における鐵の溶出量と焙焼温度との關係

實驗結果は第7表及び第8圖の如くなる。

## 水 溶 鐵

水溶鐵は空氣焙焼の場合と同温度即ち 400°C 附近から現われ始める。又極大値に達するのも同様 470°C 附近でその量は空氣に比して幾分減少をみせている。かように部分的には水溶鐵は空氣の場合より幾分減少する傾向もみられるが總體的には兩者間には大なる差は認められなかつた。

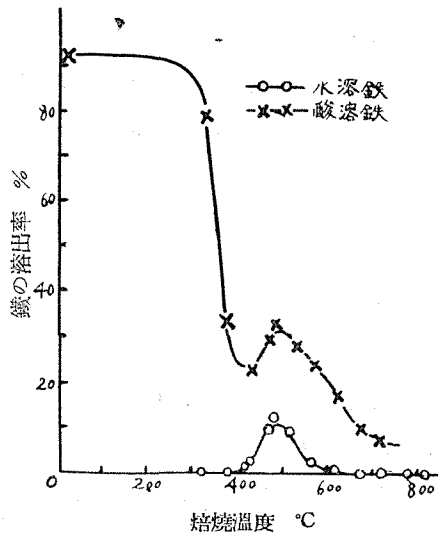
## 酸 溶 鐵

第8圖からも明らかな如く低温部における酸溶鐵の急激な減少は酸素焙焼においても認められたが減少の度が空氣の場合に比してさらに著しい。又極小點における鐵の抽出率も空氣よりも10%ほど低くなつてゐる。

硫酸第二鐵の生成による酸溶鐵の増加も空氣焙焼の場合と同様曲線上に明瞭に出現している。但しこの場合の上昇程度は酸素の方が少くなり、極大點では約30%で空氣よりも20%低い。

第7表 酸素通氣焙焼による鐵の溶出状態

焙 焼 温 度 °C	水 溶 鐵 溶 出 率 %	酸 溶 鐵 溶 出 率 %	合 計 溶 出 率 %
810	0	0	0
775	0	0	0
715	0.10	9.82	9.92
665	0.36	9.52	9.88
615	0.62	17.48	18.10
568	2.23	24.30	30.53
515	9.63	28.25	37.88
470	11.25	31.61	42.86
430	2.69	22.41	23.10
420	1.50	34.37	35.87
375	0.58	12.70	13.28
370	0.37	33.96	34.33
320	1.58	78.42	80.00



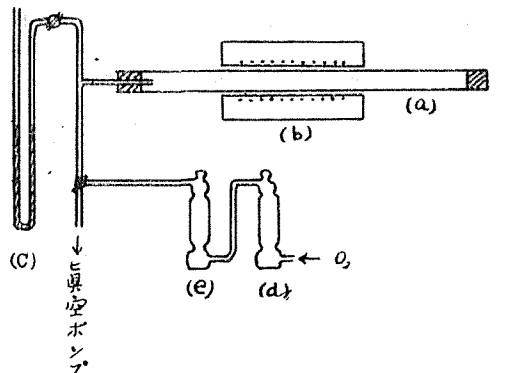
第 8 圖 酸素焙燒に於ける鐵の溶出量と焙燒溫度との關係

### V. 密閉酸素焙燒試驗

#### a) 實驗裝置及び實驗方法

第 9 圖は酸素による密閉焙燒試驗裝置の大略を示したものである。(a) は内徑20mm, 長さ 1 米の磁製反應管で一端はゴム栓にて閉じ他端は直接マンメーター(c), 眞空ポンプ及び酸素ガス洗滌裝置に接続せしめた。(d)及び(e)はガス洗滌壺でそれぞれ鹽化カルシウム及び苛性カリが充填してあり酸素ポンプよりの酸素ガスの洗滌用に使用する。

實驗操作としては高アルミナ製ボートに試料約 0.5 瓦を採取しこれを反應管の中央部に挿入せしめて後眞空ポンプにより反應管内の空氣を除去する。次に酸素ポンプより(d)及び(e)を経て酸素を反應管内に導入後さらに眞空ポンプで排氣を行う。かかる操作を回線返して反應管内の空氣を酸素と置換してから反應管の連結をマンメーターに切換え電氣爐に通電を開始し所定



(a) 反應管 (c) 壓力計 (e) 苛性カリ  
(b) 電氣爐 (d) 鹽化カルシウム

第 9 圖 密閉酸素焙燒試驗裝置

の温度まで爐温を上昇せしめる。焙焼温度までに達せしめるに要する時間は總べて1時間とした。この間管内の壓力變化を一定時間ごとに測定する。希望の温度に達せる後は引續き壓力變化の測定を行うとともに變壓器の調節により爐温をその温度に1時間保持焙焼後電氣爐の電氣を切り反應管を自然冷却せしめた。焙焼後における焙焼物の處理及び抽出液中のニッケル及び鐵の分析方法などは總べて前節で實施せる方法と同様である。

## b) 實驗結果

### 1. ニッケルの抽出率について

#### 水溶ニッケル

酸素による密閉焙焼においては水溶ニッケルは400°C附近から現われ温度の上昇に従いその抽出率は焙焼温度に比例して直線的に増加している。しかもその増加の傾向は前述の空氣及酸素の通氣焙焼に見られる如く570°Cで停止せず、依然として増加を續け665°Cで極大に達している。この極大點におけるニッケルの抽出率は約62%で空氣焙焼の約三倍、酸素の約1.5倍になる。

665°C以上における抽出曲線の降下は硫酸ニッケルの分解に原因するものと考えられる。

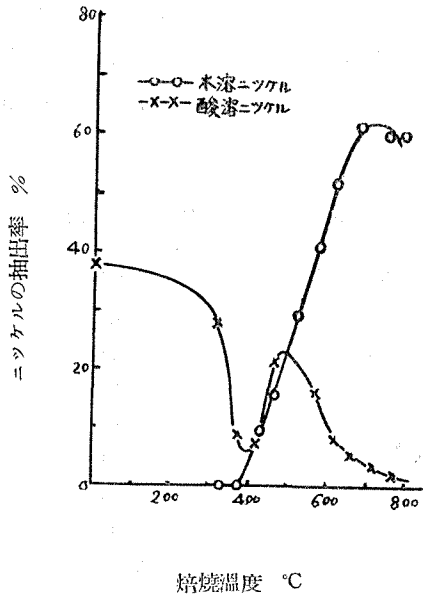
#### 酸溶ニッケル

常温より存在する酸溶ニッケルは通氣焙焼におけると同様300°C附近よりその量を減じ始め400°C附近で極小點を作る。その後は酸化ニッケルの生成により抽出率は上昇し始める。しかしながらこの附近の温度においては硫酸ニッケルの生成が通氣焙焼の場合に比べて極めて盛んなるためニッケルの硫化物の酸化によつて生じた酸化ニッケルはその大部分が硫酸鹽化する。従つて一旦上昇せる抽出率は再び470°Cを頂點として減少し始める。しかも極大點におけるニッケルの抽出率は22%程度で通氣焙焼に比べて著しく低くなつている。

又抽出曲線は940°C附近でその降下度を急變するがこれは水溶ニッケルの曲線から考へてニッケルの硫酸鹽の酸化ニッケルへの分解に關聯性があるように考えられる。

第8表 密閉酸素焙焼に於けるニッケルの抽出率

焙 焼 温 度 °C	水溶ニッケル抽出率%	酸溶ニッケル抽出率%	合 計 抽 出 率 %
765	60.34	5.40	65.74
715	58.88	7.29	66.17
665	61.80	8.97	70.77
615	53.05	9.78	62.83
568	41.84	15.61	57.45
515	28.71	15.23	43.94
470	15.60	21.74	37.54
430	9.48	7.85	16.83
375	0	6.08	6.08
320	0	28.23	28.23



第 10 圖 密閉酸素焙焼に於けるニッケルの抽出率と焙焼温度との關係

## 2. 鐵の溶出量と焙焼温度との關係

第12圖は密閉酸素焙焼における温度～壓力間の關係を示せるものである。圖より明らかな如く低温度における壓力～温度間の關係は直線になるからこの部分の壓力増加は反應には關係なく反應管中の酸素の單なる膨脹によるものと考えられる。従つて直線部分を外挿することによつて反應が全然起らない場合の氣相の高温度における壓力増加を求めることが出来る。今此外挿値を標準にとり、これよりの壓力變化と焙焼温度との關係を圖示すると第13圖の如き曲線が得られる。斯様にして得られた圖と鐵の溶出率曲線とを比較對照して見ると次の如くなる。

抽出率曲線中に水溶鐵の現われ始めるのは 320°C 附近からであるがこの程度の温度では第13圖の曲線からも明らかな如く磁硫鉄礦と酸素間には反應による壓力變化は殆んど認められないから水溶鐵の量も極めて僅かしか存在しない。しかるに温度が上昇して 430°C 附近になると急激な壓力の減少が起り水溶鐵も著しく増加する。水溶鐵の増加が硫酸第一鐵の生成に基ずくことは空氣及酸素の通氣焙焼の場合と同様である。更に温度が高くなると酸化第一鐵の硫酸第一鐵への變化と共に硫酸第一鐵の硫酸第二鐵への變化も同時に起り温度の上昇につれてその反應は活潑化する。しかるに硫酸第二鐵は水に對する溶解度小なる故水溶鐵は 470°C を頂點として減少し始める。これに對して酸溶鐵は 400°C を極小點として逆に上昇する。なお第13圖の壓力變化曲線も 480°C 附近にて一つの折點を示している。

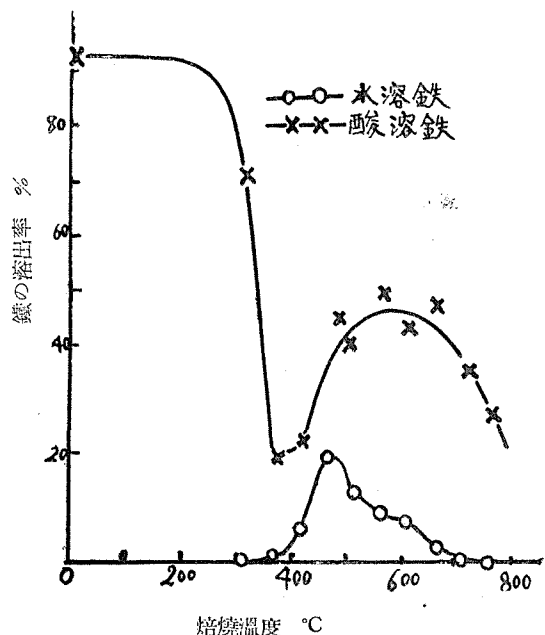
通氣焙焼においては水溶鐵の極大點以後における減少の割合は比較的速く硫酸第二鐵の鹽基性鹽の變化並びに、これが分解によつて、水溶鐵は急激に減少消滅しているが密閉焙焼の場合には鐵の硫酸鹽は可成高温度まで安定で 600°C 附近でも未だ 8% 程度の溶出率を示している。

これは密閉焙焼では気相中の  $SO_3$  の分圧が高温度でも高いことに原因すると考えられる。

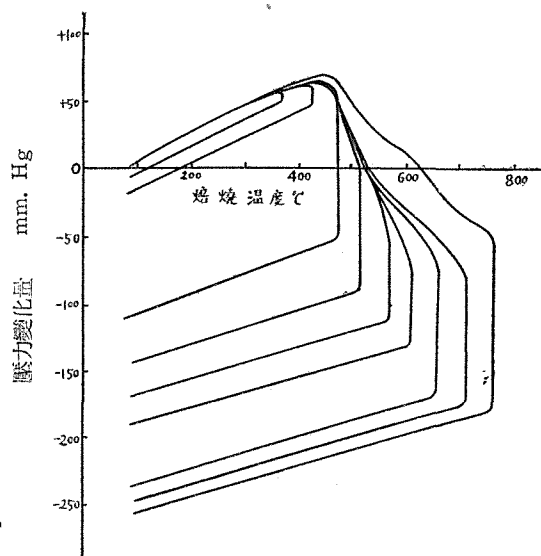
しかしながら  $620^\circ\text{C}$  前後になると硫酸第二鉄の酸化第二鉄への分解反応が起きてくるため水溶鉄及酸溶鉄共に急激に減少して来る。このことは第13圖の壓力變化曲線が  $650^\circ\text{C}$  で一つの折點を示していることから明らかである。

第 9 表 密閉酸素焙焼に於ける鐵の溶出率

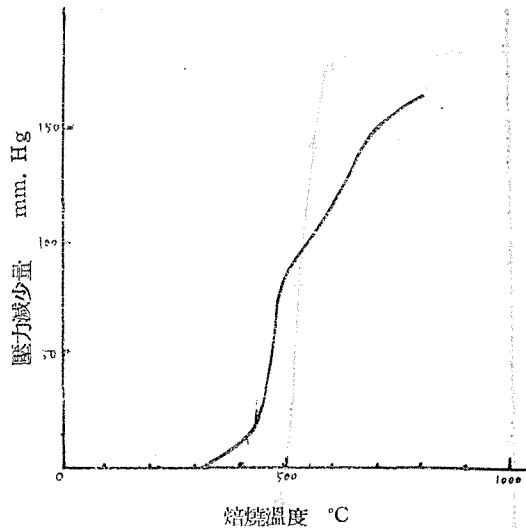
焙 焼 温 度 $^\circ\text{C}$	水 溶 鐵 抽 出 率 %	酸 溶 鐵 抽 出 率 %	合 計 抽 出 率 %
765	0.56	27.68	28.24
715	0.83	35.14	35.97
665	2.47	47.57	50.04
615	7.88	40.62	48.50
568	8.74	50.31	59.05
515	12.56	38.54	51.10
470	19.38	44.48	63.86
430	5.99	22.85	28.84
375	0.97	19.20	20.17
320	0.69	70.40	71.09



第 11 圖 密閉酸素焙焼に於ける  
鐵の溶出率と焙焼温度  
との關係



第 12 圖 密閉酸素焙焼に於ける焙焼温度と  
壓力との關係



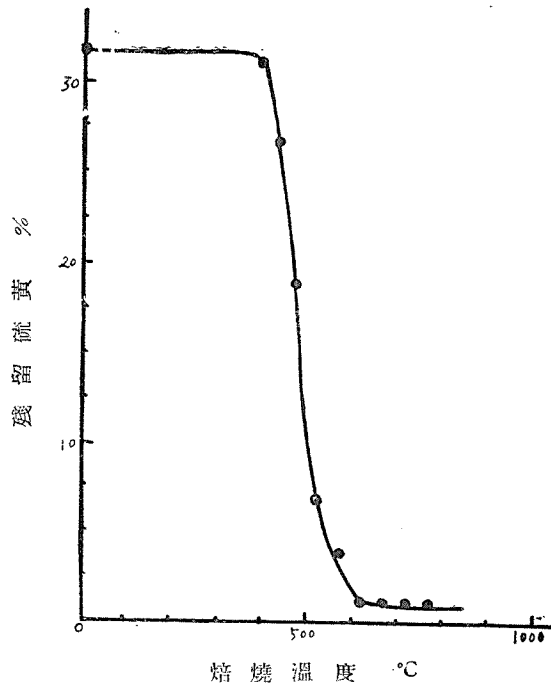
第 13 圖 密閉酸素焙燒に於ける壓力減少量と焙燒溫度との關係

## VI. 磁硫鐵鑛の脱硫状態に就て

磁硫鐵鑛は硫化鐵鑛に比べて硫黄の含有量が稍底く脱硫にも長時間を要する等の理由から従來硫酸の製造原料としては餘り利用されていないがその賦存量が可成多いのと焙燒後の鐵の含有量が一般の硫化鐵の場合では55%前後であるのに對して磁硫鐵鑛では66%以上となり製鐵原料として極めて有望なことが考えられるので本研究ではこれ等地下資源の積極的活用を計る意味で磁硫鐵鑛を硫酸原料として利用すると同時に焙燒殘渣を製鐵原料として活用出来るや否やを焙燒時における脱硫状態から検討してみた。

### a) 脱硫に及ぼす焙燒溫度の影響

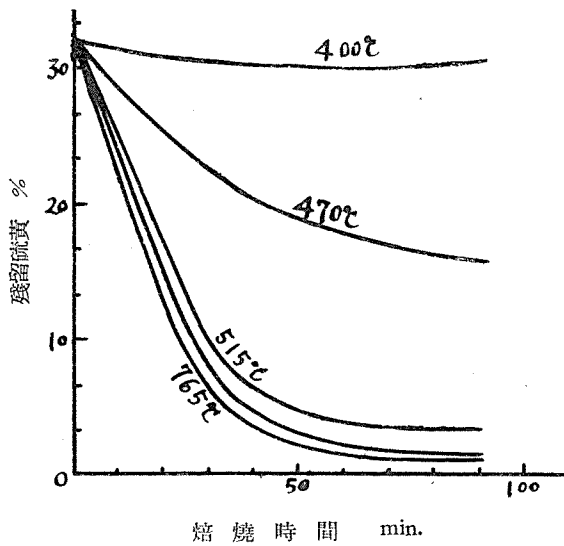
第14圖は送風量2.78 L/hr, 焙燒時間1時間の時の焙燒溫度の脱硫に及ぼす影響をあらわしたものである。400°Cまでは亞硫酸ガスの發生は極僅かしか見られず脱硫は殆んど行われないが430°C 附近から漸次磁硫鐵鑛の酸化が認知された。しかしながらこの程度の溫度では脱硫反應は充分でなく未だ大部分の硫黄が殘留している。しかし焙燒溫度が更に上昇して570°C 附近になると磁硫鐵鑛は急速に燃焼し元鑛中の硫黄の90%程度が除去されてしまう。これ以上の焙燒溫度では脱硫率に及ぼす溫度の影響は餘り認められず殊に600°C 以上では脱硫曲線は水平軸に殆んど平行になる。今この曲線と従來までに發表されているパイライトに就ての脱硫曲線<sup>(4)</sup>を比較して見ると兩者には可成の類似が見られる。従つて幌満産の磁硫鐵鑛は一般に見られる磁硫鐵鑛に比較して非常に脱硫し易い特性を有している様に判断された。



第 14 圖 脱硫に及ぼす焙焼温度の影響

## b) 残留硫黄と焙焼時間との関係

第15圖は種々の焙焼温度における残留硫黄と焙焼時間との関係をあらわしたものである。



第 15 圖 脱硫に及ぼす焙焼時間の影響

圖からも明らかなように焙焼時間30分までは各温度において残留硫黄の量は時間に比例し直線的に減少するがこれ以上の時間の経過においては脱硫速度は急激に減少し60分以上では脱硫は停止に近い状態になる。しかも脱硫速度の急激に減少する時間は焙焼温度には無関係で常に同一の値を示している。

第 10 表 残留硫黄%と焙焼時間との關係

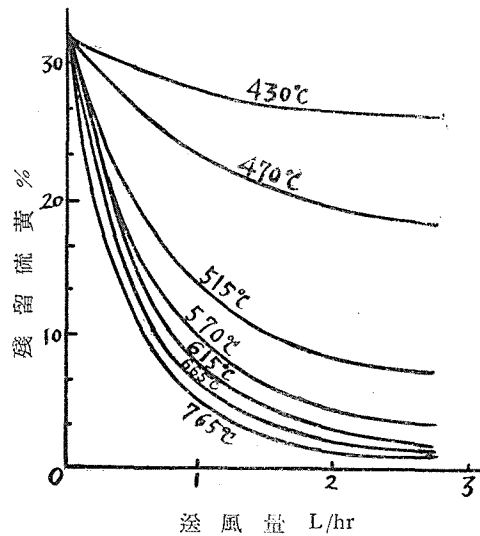
焙焼時間 焙焼温度°C	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	75 min.	90 min.
765	17.0	6.0	2.2	0.8	0.8	0.8
715	17.1	6.3	2.3	0.9	0.8	0.8
665	17.7	6.3	2.3	0.9	0.9	0.8
615	17.9	6.5	2.3	1.0	0.9	0.9
515	20.8	8.3	4.4	4.3	3.2	3.2
470	28.6	21.0	19.8	17.8	—	—
430	30.6	29.5	27.5	25.9	—	—
400	31.7	31.3	30.9	30.9	—	—

c) 送風量と残留硫黄との關係

第16圖及第11表は送風量と残留硫黄との關係をあらわしたものである。圖より明らかな如く430°C及び470°C程度の低温度の焙焼においては送風量の脱硫に及ぼす影響は僅少であるが500°C以上では可成大きな影響を與える。これは焙焼によつて磁硫鐵礦の表面に形成された酸化被膜中における酸素の擴散速度が500°C以下の低温度では未だ遅いことに原因する。しかるに焙焼温度が500°C以上になると風量は脱硫に對して大きな影響を與え始め615°Cのデータでは0.46L/hrで残留硫黄が13%程度のものが2.78L/hrでは約1%まで低下している。又圖からも分る如く2L/hr以上の送風量の増加は脱硫に對して餘り効果がない。

第 11 表 送風量と残留黄との關係

送風量 焙焼温度°C	0.46L/hr.	0.96L/hr.	1.40L/hr.	1.86L/hr.	2.34L/hr.	2.78L/hr.
430	30.0	30.0	27.3	27.3	27.3	26.3
470	—	23.0	21.9	21.9	20.2	18.7
515	17.7	13.9	9.0	8.9	8.8	6.6
570	—	8.8	—	—	3.3	3.6
615	—	6.5	4.5	2.7	1.3	0.9
665	—	6.0	2.7	2.2	1.2	0.9
715	—	—	2.0	1.9	1.0	0.9
765	—	—	1.9	1.5	1.0	0.8



第 16 圖 送風量と残留硫黄との関係 (焙焼時間 1 時間)

## VII. 總 括

北海道日高幌満産磁硫鉄鑛中のニッケル回収を目的として硫酸化焙焼試験を実施し次の結果を得た。

(1) 空気による通気焙焼試験においては水溶ニッケルは 570°C で最大になり抽出率は約 23% でニッケルと共に溶出する鉄の溶出率は 4% である。

水溶鉄は 470°C で最大となり溶出率は 13% である。従つて水溶ニッケルと水溶鉄の最大抽出率間には約 100°C の差が存在する。

酸溶ニッケルの最も多く出現する温度は 515°C で抽出率は 27%、又同温度における酸溶鉄は 45% である。

酸溶鉄の最大なる温度は 470°C で元鑛中の鉄の略二分の一が酸浸出液中に行く。

幌満産磁硫鉄鑛は未焙焼にても 10% 硫酸によく溶解し全鉄分の 92% が酸液中に行く。この場合ニッケルも 38% 程度同時に溶出するが大部分は不溶性残渣中に入る。

又硫酸ニッケルの分解に及ぼす酸化第二鉄の影響を知る爲、硫酸ニッケルと酸化第二鉄の混合物を焙焼した。その結果酸化第二鉄の存在は硫酸ニッケルの分解を促進することを知つた。

(2) 酸素による通気焙焼においては水溶ニッケルは 570°C で最大となり抽出率は 43% になる。この値は空気の場合の略 2 倍に相当するが依然として低い値しか得られなかつた。なおこの点における水溶鉄の抽出率は約 2% で空気の場合に比較して稍減少を示している。

酸溶ニッケルは 570°C で最大になり抽出率は 24%、又同時に溶出する鉄は全鉄分の 25% である。

酸素通気焙焼における水溶鉄と焙焼温度との関係は高温部において空気の場合よりも幾分早

く減少する傾向は認められるが空気の場合と略同じ傾向にあり最大抽出率も兩者間には大なる差が認められなかつた。

酸溶鐵は空気の場合に比し著しく少く 470°C における最大値は 32% である。

(3) 密閉酸素焙焼試験における水溶ニッケルの抽出率は、焙焼温度と共に直線的に増加し、665°C で最大値に達する。この時の抽出率は 62% で空気焙焼の約 3 倍、酸素通氣焙焼の約 1.5 倍に相當する。なお同時に溶出する鐵は全鐵分の 2% である。

酸溶ニッケルの最大點は 470°C でその抽出率は 22% である。

水溶鐵は 470°C で最大となり抽出率は 20% である。

酸溶鐵の最大は 500°C で抽出率は 45% である。

(4) 幌満産磁硫鐵礦の空氣焙焼における脱硫状態を調べ次の結果を得た。

磁硫鐵礦の燃焼が急激に進行するのは 500°C 附近で 600°C 以上では殘留硫黄量に對する焙焼温度の影響は餘り認められず風量の方が大きな影響を及ぼす。しかし 2 L/hr. 以上の風量増加は脱硫に對して餘り効果がない。

殘留硫黄に對する焙焼時間の影響は 30 分までは温度の如何に關せず直線的に進行するが 1 時間以上では脱硫は停滯に近い状態になる。

上述の脱硫状態から幌満産磁硫鐵礦は一般のものに比べ可成脱硫し易い性質を有している様に判斷された。

なお本研究におけるニッケル抽出率の向上に關しては更に研究を進める豫定である。

#### 参考文献

- 1) 菊地：日本化學會誌，46卷，(1928)，p. 289
- 2) B. Neumann & C. Heintzel：Zeit. f. Elektrochem. 43, 4, (1937)
- 3) Schenck：Phys. chemie der Eisenhüttenproz. I. (1932)，S. 282.
- 4) 矢木，高木，下山：工業化學雜誌 54卷 (1951)，No. 621，p. 2.