

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	辻 均
論文題目	ロータリーキルンによるサプロライトNi鉱石の製錬における還元とリング付着のメカニズムに関する研究		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、ロータリーキルンによるサプロライトNi鉱石の製錬反応における軟化・還元・微粒メタルの凝集と成長、および、キルン操業でのスラグリング付着について、実機キルン・試験キルン及び急冷落下炉を用いた実験結果に基づく鉱物学的解析を論じた結果をまとめたもので、7章からなっている。</p>			
<p>第1章では、超塩基性岩が風化作用を受けて、サプロライトNi鉱石が生成される過程とその製錬法について、適切な文献を引用して記述している。サプロライトNi鉱石が生成する地質学的な背景、蛇紋岩化作用によって発生した一次蛇紋岩が風化作用によって二次蛇紋岩、つまりNi鉱石に変質する過程、下降水のpH条件によってNiが二次的に富化・濃縮される過程が述べられている。大江山法によるサプロライトNi鉱石の製錬では、Ni回収率が低いこと、キルン炉内にリング状の付着物が生成して生産性が低下する問題があることを指摘し、ミクロな立場から調査してこれらの問題を解決する手段を見出すことを本論文の目的としている。</p>			
<p>第2章では、ロータリーキルンでNi鉱石を製錬する過程で起こる原料の軟化・熔融・還元・メタルの粒成長・リング付着等の炉内反応を議論するために必要なNi鉱石の基本的な特性を記述している。主な結論は以下の通りである。風化作用でMgOが溶出して結晶内部に点欠陥が発生すると結晶格子が乱れ、Fe<sup>3+</sup>とNi<sup>2+</sup>によるMg<sup>2+</sup>の置換が促進される。その程度の大小によって低MgO-高FeO型と高MgO-低FeO型のサプロライトNi鉱石に分けられる。Ni鉱石の主要な鉱物である蛇紋岩は陽イオン部のモル数が量論値より少ない非化学量論的な鉱物である。また、鉱石の荷重軟化温度はMgO濃度と共に上昇し、Fe濃度と共に低下することを明らかにしている。</p>			
<p>第3章では、サプロライトNi鉱石をロータリーキルンで製錬して、フェロニッケルを製造する工程において、鉱石に含まれる鉱物、副原料(炭材、石灰石)、鉱石の再結晶反応が原料の軟化挙動に与える影響について述べている。鉱石+炭材+石灰石内装ペレットを急冷落下炉で焼成して、化学組成の測定と鉱物相の同定、荷重軟化温度の測定を行った。低MgO型と高MgO型の蛇紋岩について、再結晶過程、液相生成過程</p>			

の違いを結晶学および平衡状態図に基づいて記述している。また、鉍石の泥部（微粉部）はMgOが低くFeOやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が高いため、液相が低温で生成しやすく、軟化を促進することを明らかにしている。

第4章では、実機キルン炉内でのサンプリング・試験キルン実験、急冷落下炉実験を行い、ロータリーキルン法によるNi鉍石の還元とメタル成長のメカニズムの解明を試みている。Ni鉍石が還元されるメカニズムについて、珪酸塩中の結晶格子中のNi<sup>2+</sup>やFe<sup>2+</sup>は、Schmalzriedが提唱している「負荷を帯びた空孔+正孔対」によって還元されることを述べている。風化作用で発生した点欠陥やFe<sup>3+</sup>の還元で生成した酸素空孔等の欠陥を介した拡散経路によって、原子状の金属Niが凝集したり、原子状のOが形外に除去されると推定している。

第5章では、実機キルンからサンプリングしたスラグリング片について分析結果を示してスラグリングの付着メカニズムの解明を行っており、以下のように説明している。キルンの炉壁温度は原料温度よりも高く、特に原料層に潜り込む直前で最も高い。その付近で生成する二次液相からは、炉壁・付着物表面に固相が析出し、冷却によって付着力が強化される。リング付加位置から原料排出側へわずかに移動すると、付着量が急激に低下するが、これは粒子が粗大化したためにOstwald ripeningによる液相への溶け込み量と炉壁への析出量が減ったためである。その結果、局部的なスラグリングが形成される。また、低MgO-高Fe型鉍石の微粉部は点欠陥濃度が高いため、融点が低く、スラグリング付着が発生する可能性が高いことを示している。

第6章では、ロータリーキルンにスラグリングが付着するメカニズムを試験キルン実験で検証している。リング付着による温度低下、還元率の急速な上昇、COガス濃度の急増の三つの現象が同時に起こる実験結果は、Ostwald ripeningによるスラグリング付着メカニズムと整合していることを示している。また粉体発生を抑えるためブリケットを焼結するとスラグリングが付着しないことを述べている。

第7章は結論であり、第1章から第6章までの要約である。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

熱帯地方で超塩基性岩が風化作用を受けて生成されたサブロライトニッケル鉱石は、製錬され、フィロニッケルとして主にステンレス鋼のニッケル源として使用されている。クルップレン法を改良した「日本冶金大江山法」では、鉱石を微粉炭バーナーと無煙炭の燃焼熱によって最高温度約1400℃まで焼成して、ルッペと呼ばれる粒状のフェロニッケルとして回収する。このプロセスは電気エネルギーを使わない利点がある一方、ニッケル収率が低いことや、原料がロータリーキルンの壁に付着してスラグリングが発生し、操業トラブルを起こすことなどが課題である。本論文は、より生産性の高い操業を行うことを目的に、各種機器分析結果に基づく鉱石の鉱物学的解析、実機キルン・試験キルン及び急冷落下炉実験によるニッケル還元及びスラグリング成長のメカニズムについて研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

Ni鉱石を製錬する過程で起こる原料の軟化、熔融、付着、還元、メタル粒成長等の炉内反応を議論するために必要なNi鉱石の基本的な特性を明らかにした。MgOの溶出による点欠陥及びFe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>によるMg<sup>2+</sup>の置換によって非化学量論的なサブロライトニッケル鉱石が生成する。その程度によって低MgO-高Fe型と高MgO-低Fe型に分けられるが、鉱石の荷重軟化温度はMgO濃度増加と共に上昇し、Fe濃度増加と共に減少することを明らかにした。

実機でのサンプリング、試験機及び落下炉での実験により、Ni鉱石の軟化挙動と還元メカニズムの解明を試みた。蛇紋岩の再結晶で残渣として放出された低MgO・高SiO<sub>2</sub>・FeO・NiO silicateが昇温と共に一次液相になり、そこにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaOが溶け込んで二次液相が生成する。またNi鉱石のケイ酸塩に含まれるNi、Feの還元の素反応は「負電荷を帯びた空孔+正孔」対と金属酸化物との間の電荷の授受によって起こると考えることが妥当であることを示した。

実機サンプルの機器分析を行い、スラグリングの付着メカニズムを解明した。キルンの炉壁温度は原料温度よりも高く、特に原料層に潜り込む直前で最も高い。その付近で生成する二次液相からは、炉壁・付着物表面に固相が析出し、冷却によって付着力が強化される。リング付加位置から原料排出側へわずかに移動すると、付着量が急激に低下するが、これは粒子が粗大化したためにOstwald ripeningによる液相への溶け込み量と炉壁への析出量が減ったためである。その結果、局所的なスラグリングが形成される。

以上、本論文では電気エネルギーを使わないことを特徴とするフェロニッケル製造プロセスにおけるニッケル鉱石の還元、キルン操業時のリング付着に関して、鉱物学的な解析および試験機・実機による検討を行い、得られた成果はその操業改善に有用な知見を与えている。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年3月18日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降